三フッ化ホウ素・水系触媒によるイソブテン-イソペンタン、一酸化炭素 および水からの分枝脂肪酸合成 (その1)

(昭和44年1月29日受理)

松原 睦哉^{*1}・後藤 政弘^{*2}・青村 和夫^{*2}・大塚 博^{*2}

三フッ化ホウ素-水系触媒を用い、イソブテン、イソペンタン、一酸化炭素および水より、特に hydride ion transfer 機構によりイソペンタンから 2,2-ジメチル酪酸 (DMBA) を合成する場合の反応温度、時間など種々の条件の変化による脂肪酸収率および DMBA 生成の選択性の変化について検討し、またその生成機構について考察した。

反応は攪拌式オートクレープにより、イソペンタン、触媒混合物中にイソブテンを圧入して行ない、反応後、全生成物を氷水中に注ぎ有機層部分を分離した。この有機層部より常法により脂肪酸を分離した。

触媒中の BF_3 と H_2O 二成分のモル比 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.8$ とし、 BF_3 量 0.6~0.4 mol 用い、イソブテンに対しイソペンタン量を2倍 (モル比) 用い、反応温度 75°C 、一酸化炭素圧 20 kg/cm^2 、反応時間 4 時間で DMBA 収率 (イソブテン量基準) が最も大きく、40 mol% 以上であり、この他にイソブテンよりのトリメチル酪酸が約 18 mol%、重合酸が約 4% 生成した。

また、反応時間と全脂肪酸収率および DMBA 収率の関係から DMBA の生成機構について若干の考察を加えた。

1 緒 言

最近、Koch ら^{1,2)}は、直鎖状あるいは分枝状の脂肪族オレフィンや脂環族オレフィンに対し強酸性触媒 (濃硫酸、濃硫酸-三フッ化ホウ素錯合体など) を用い、1~100 atm の反応圧力下で一酸化炭素および水を付加させ、分枝状脂肪酸 (主成分は第二あるいは第三級脂肪酸) を合成する方法について報告している。また、著者ら³⁾は濃硫酸を用いオレイン酸から二塩基脂肪酸を合成するときの反応温度、オレイン酸導入速度などの種々の反応条件、とくに硫酸濃度のカルボキシル化率におよぼす影響を詳細に検討し、さきに報告した。これらの結果からも、この反応の過程では不飽和炭化水素からカルボニウムイオンを経て、一酸化炭素が付加するものと考えられ、また他の報告によれば、この段階が律速段階であると説明されている⁴⁾。したがって反応途中でカルボニウムイオンと同時に存在する化学成分のカルボキシル化反応におよぼす影響は大きく、特定の脂肪酸の生成選択率にも影響するものと考えられる。

不飽和炭化水素にプロトンが付加し生成したカルボニウムイオンは hydride ion 受容体の一種となり、これに対し飽和炭化水素は hydride ion 供与体の一種であり、この両者の反応には、たとえばイソブテンとイソブタンよりイソオクタンを合成する反応がある。Deno ら⁵⁾は種々の反応例を示し、この hydride ion transfer 現象を説明している。

Haaf ら⁶⁾はこの方法により、プロペンや *tert*-ブチルアルコールなどと種々のイソパラフィン (シクロパラフィンも含めて) よ

りギ酸法により、イソパラフィンに由来すると考えられる脂肪酸が得られたと報告している。すなわち、イソパラフィンの第三級水素が、反応の初期においてオレフィン (アルコール) より生成したカルボニウムイオン R_1^+ に hydride ion として移動し、イソパラフィンより生成した新しいカルボニウムイオン R_2^+ に一酸化炭素と水が付加して脂肪酸が生成する。

この反応によってイソパラフィンから生成する脂肪酸の構造は、しばしば原料イソパラフィンの炭素骨格と異なる。とくにギ酸法によるときは第三級脂肪酸のみで、たとえば 2-メチルペンタンからは、2,2-ジメチル吉草酸のほかに 2-メチル、2-エチル酪酸も生成すると報告している。

著者らはイソパラフィンとして、石油系 C_8 留分中に相当量含有されるイソペンタンを用い、一酸化炭素加圧下で三フッ化ホウ素-水系錯合体を触媒として、hydride ion transfer に起因し、イソペンタンから生成される 2,2-ジメチル酪酸 (DMBA)、およびイソブテンよりのトリメチル酪酸 (TMAA) 収率などにおよぼす種々の反応条件の影響について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

(1) 一酸化炭素は 95% 硫酸中に 80% ギ酸を滴下し、分解して得られたものを 35% 水酸化カリウム水溶液で洗浄し、ボンベに充填した。この原料一酸化炭素の組成はガスクロマトグラフィーによると、 $\text{CO}=93.4\%$ 、 $\text{N}_2=6.1\%$ 、 $\text{O}_2=0.5\%$ (vol) であった。

(2) イソペンタンは和光純薬工業製試薬 1 級品を用いた。純度はガスクロマトグラフィーで不純物が検出されない程度であった。

(3) イソブテンはベントナイトを触媒とし *tert*-ブチルアルコールの脱水により生成したガス状イソブテンをシリカゲル、モレキュラーシーブで乾燥し、ボンベ中に液化充填した。このイソブテンはガスクロマトグラフィーによると微量の空気とイソブタンを含むが、その純度は 98% 以上であった。

*1 Mutsuya MATSUBARA 北海道立工業試験場：札幌市琴似八軒。

*2 Masahiro GOTO, Kazuo AOMURA, Hiroshi OHTSUKA 北海道大学工学部応用化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) H. Koch, *Brenn. Chem.*, 36, 321 (1955).

2) K. E. Möller, *Brenn. Chem.*, 45, 129 (1964).

3) 松原睦哉, 佐々木 誠, 大塚 博, 工化, 71, 1179(1968).

4) Y. Takezaki, Y. Fuchigami, H. Teranishi, N. Sugita, K. Kudo, *Bull. Jap. Pet. Institute*, 8, 31 (1966).

5) N. C. Deno, H. J. Peterson, G. S. Saines, *Chem. Rev.*, 60, 7 (1960).

6) W. Haaf, H. Koch, *Ann.*, 638, 122 (1960).

2.2 触媒

触媒として三フッ化ホウ素・水系錯体を用いた。これは吸収ビンに一定量の蒸留水を取り、水冷(あるいは氷冷)しつつ、ポンプより三フッ化ホウ素を所定の濃度に達するまで吹き込み、吸収させた。吸収の終期の温度は $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ とした。三フッ化ホウ素の吸収量はその重量増加から求めた。このとき吸収の初期で発熱するので水の蒸発損失を少なくするため、三フッ化ホウ素の吹き込み速度を調節した。触媒の調製はそれぞれの反応の直前に行なった。

触媒中の三フッ化ホウ素の濃度は、この実験では H_2O と BF_3 のモル比で表わした。三フッ化ホウ素・水系錯体の性質、構造に関しては Wamser^{7,8)}, Pawlenko⁹⁾ らの詳細な報告があるが、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.5$ (モル比) 以下では三フッ化ホウ素が水により加水分解され、 H_2O , H_3BO_3 , HBF_3OH , HBF_4 などが共存し、 0.5 で $\text{BF}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ すなわち $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ となり、 0.5 以上の領域では $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ と HBF_3OH の2成分がそれぞれ独立した構造を有して、錯合体混合物として存在し、したがって BF_3 の加水分解は進まないと考えられる。

2.3 実験方法

実験はイソブテン圧入用耐圧ガラス液面計に連結された電磁上下かきまぜ式オートクレーブ(内容積約 300 ml)で行なった。触媒およびイソペンタンの所定量をオートクレーブに装入後、なかの空気を一酸化炭素で置換し、反応温度で所定圧力を示すような初圧とし、上下かきまぜしつつ、 40 分間で反応温度まで昇温した。反応温度に達した後、イソブテン所定量を一度にオートクレーブ中に圧入し、反応を開始した。反応初期で一酸化炭素圧の減少があるので、一定圧力を保つよう一酸化炭素を補給した。一定時間反応後、オートクレーブを水中で冷却し(約 60 分)、排ガスを採取し、また液状生成物を図1に示すような方法で処理し、生成脂肪酸を抽出した。

オートクレーブより取り出された液状生成物は、生成脂肪酸、未反応パラフィン、イソブテン重合物、触媒などの混合物であり、この混合物は通常油層(イソペンタン層)と触媒層とに分離して

いるが、触媒層中に脂肪酸が溶解していて、イソペンタン中へは抽出されてこないゆえ、 200 g の氷水中に生成物を注ぎ、触媒を希釈すると、脂肪酸は触媒層より遊離し、イソペンタン層中へ移動する。また希釈された触媒層より n -ヘキサンで抽出を行ない、この両者についてアルカリ抽出、塩酸処理、エーテル抽出、洗浄、脱水し、エーテルを留去して生成脂肪酸を得た。

2.4 分析法

2.3 に述べた分離法により得られた脂肪酸は、種々の炭素数の脂肪酸混合物である。この全重量を得量(g)とし、脂肪酸試料の中和滴定によってカルボキシル基のモル数を求め、イソブテンの装入モル数を基礎に全脂肪酸収率を算出した。また同時に酸価も測定した。

全脂肪酸収率(mol%) :

$$\text{生成脂肪酸得量}(\text{g}) \times 0.1 f \times \text{KOH Ethanol sol}(\text{ml}) /$$

$$\text{脂肪酸試料}(\text{g}) \times \text{イソブテン}(\text{mol}) \times 10$$

$$f : 0.1 \text{ N KOH} \cdot \text{エタノール溶液の factor}$$

生成脂肪酸中に含有されるトリメチル酢酸(TMAA)と2,2-ジメチル酪酸(DMBA)の定量はガスクロマトグラフィーの絶対検量線法により行なった。得られた各脂肪酸含有率と酸得量から、各脂肪酸の絶対量のモル数を算出し、イソブテンモル数を基礎に脂肪酸収率を mol% で算出した。この脂肪酸含有率を求めるときのガスクロマトグラフィーの条件は

カラム : シリコーン DC 550, $4\text{ mm}\phi \times 3\text{ m}$, 温度 : 150°C ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$), キャリヤガス : H_2 45 ml/min

であった。

2.5 2,2-ジメチル酪酸の同定

この反応によって生成する脂肪酸混合物には主成分として、2成分が含有されている。2.4 で示されたガスクロマトグラフィーの条件では保持時間 3.18 分と 5.96 分に主成分のピークが得られ、また精留によりそれぞれのピーク成分を分離し得た。またガスクロマトグラフィーで単一成分と考えられる留分の酸価はそれぞれ 535.4 (C_8 脂肪酸の理論酸価 $= 549.3$), 482.6 (C_6 脂肪酸の理論酸価 $= 483.0$) であった。前者は室温で無色固体であり、トリメチル酢酸である。後者は無色液体であり、この赤外吸収スペクトルを図2に示したが Sadtler の標準スペクトル (No. 18782)

図2 留分IIの赤外吸収スペクトル

と比較し、すべての吸収位置および強度から、この成分を2,2-ジメチル酪酸と同定した。

3 実験結果および考察

3.1 反応温度の影響

強酸性触媒による不飽和炭化水素、一酸化炭素および水よりの脂肪酸の合成における反応温度は、濃硫酸を用いる場合、一般に

図1 液状生成物からの生成脂肪酸抽出

- 7) C. A. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1209 (1948).
- 8) C. A. Wamser, *ibid.* **73**, 409 (1951).
- 9) S. Pawlenko, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **300**, 154 (1959).

50°C 以下の比較的低温が望ましく^{1,9)}, HF-H₂O 触媒によるプロペンからの脂肪酸合成^{4,10)}においては 75~100°C で脂肪酸収率が大きいと報告されているが, Hydride ion transfer を含む脂肪酸合成における反応温度の影響についてはまだ明らかでない点が多いゆえ, つぎのように検討した。

反応条件は イソブテン/イソペンタン=0.25 mol/0.50 mol, 触媒量は BF₃ として 0.6 mol, また組成は BF₃/H₂O=0.8 を用い, 一酸化炭素圧力 20 kg/cm², 反応時間 4 時間であった。この結果を図 3 に示す。すなわち, 反応温度の変化に対する全脂肪酸収率 (mol%), 酸価, TMAA および DMBA 含有率よりイソブテン量を基礎に算出した TMAA および DMBA 収率 (mol%) の変化を図示した。

図 3 からわかるように, DMBA は収率, 含有率ともに約 75°C 付近で, また全脂肪酸, TMAA 収率は約 55°C で最大値が得られ, 25°C では酸価, 重合酸含有率から明かなように, イソブテンの重合などにより生成した脂肪酸量が増加した。どの反応温度においても, 反応後ガスの分析から, 排ガス中にイソブテンは認められず, また一酸化炭素付加反応の速度は温度が低いほど小さい。反応開始後, 反応による一酸化炭素の吸収が認められなくなるまでの時間を比較すると, 25°C で約 60 分であるが, 95°C では約 10 分で, とくに 95°C のときは反応時間の後半で温度一定でも圧力が増すことが観察された。これは一度, 一酸化炭素が付加し, 生成した脂肪酸あるいはアシル陽イオンが反応後半において脱カルボニル化を受け, 一酸化炭素を脱離したと考えられ, したがって, すべての脂肪酸収率が低下したのであろう。また, 95°C で TMAA 含有率が増加したのは, DMBA に比較し TMAA あるいは *tert*-ブチルアシル陽イオンなどが, この温度でも BF₃-

H₂O 錯合体触媒中で安定に存在しうるためと考えられる。100°C 前後の温度では, 生成した第三級脂肪酸の Decarbonylation-Recarbonylation 機構も一部進むと考えられるが, これについては別報で述べる。

3.2 一酸化炭素圧力の影響

強酸性触媒による不飽和炭化水素からの分枝脂肪酸合成, いわゆる Koch 反応においては, 一般に一酸化炭素圧力が大きいほど生成物中における, 原料より炭素数が 1 個多い単量体脂肪酸および第二級脂肪酸含有率が大きいと報告されている¹⁾が, Hydride ion transfer に起因するイソペンタンよりの DMBA 生成反応における一酸化炭素圧力の影響についてはまだ明らかでない点が多いゆえ, つぎのような実験を行ない, 結果を検討した。

反応条件はイソブテン/イソペンタン=0.25 mol/0.5 mol, 触媒量は BF₃ として 0.4 mol, 組成 BF₃/H₂O=0.8 を用い, 3.1 の結果から反応温度を 75°C とし, 反応時間 4 時間で 10~70 kg/cm² の反応圧力の範囲で反応を行なった。この結果を図 4 に示す。

これらの結果から, DMBA 収率, 含有率とも一酸化炭素圧 20 kg/cm² 付近に最大値があり, TMAA は圧の増加とともにほぼ直線的に増加した。また全脂肪酸収率は 10 kg/cm² ではわずかに小さいが 20 kg/cm² 以上ではほぼ一定で 60~70 mol% であった。このように Hydride ion transfer を経て生成する DMBA の収率が一酸化炭素圧約 20 kg/cm² で最も大きくなる理由は明らかでないが, 20 kg/cm² 以下の低圧では, イソブテンの重合により生成する炭素数の多い炭素陽イオンに一酸化炭素は比較的容易に付加し重合脂肪酸が生成する。また一度生成した脂肪酸の脱カルボニル化も進み, 二次的に生成した炭素陽イオンとイソペンタンとの間の Hydride ion transfer は進んでも, 生成する *tert*-ペンチル陽イオンへの一酸化炭素の付加反応は遅く, その結果 DMBA 含有率および収率が減少すると考えられる。また反応圧

図 3 反応温度による収率, 含有率の変化

○: 全脂肪酸, ●: TMAA, □: 重合酸, ◇: DMBA, ×: 酸価

図 4 一酸化炭素圧力による収率, 含有率の変化

○: 全脂肪酸, ●: TMAA, □: 重合酸, ◇: DMBA, ×: 酸価

10) B. S. Friedman, S. M. Cotton, *J. Org. Chem.*, 26, 3751 (1961).

力が 40 kg/cm^2 以上になると DMBA 収率が次第に減少する理由としては、全脂肪酸収率がほとんど増加していないこと、重合脂肪酸含有率が増加していることなどから、一度生成した脂肪酸の脱カルボニル化が一酸化炭素圧の上昇とともに遅くなり、したがって、脱カルボニル化によって二次的に生成する炭素陽イオンとイソペンタンとの間の Hydride ion transfer が抑えられ、DMBA 収率が減少すると考えられる。

3.3 反応時間の影響

3.1 あるいは 3.2 で触れたように、イソブテンあるいはこの重合物から生成した種々の第三級脂肪酸は強酸性触媒中で、条件により一部脱カルボニル化し、種々の炭素数の炭素陽イオンを生成する傾向がある。したがって、反応系中にあるイソペンタンはこれらの変化の影響を受けると考える。ここでは、反応時間を $0.17 \sim 8.0$ 時間の範囲で変化させ、この影響を検討した。

反応条件はイソブテン/イソペンタン = $0.25 \text{ mol}/0.5 \text{ mol}$ 、触媒量は BF_3 として 0.4 mol 、組成 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O} = 0.8$ を用い、反応温度 75°C 、また 3.2 の結果から一酸化炭素圧 20 kg/cm^2 とし反応を行なった。この結果を図 5 に示す。

図 5 より、全脂肪酸収率は、反応開始後一酸化炭素の吸収が認められなくなる約 10 分間で約 $60 \text{ mol}\%$ となり、その後反応時間が増してもほぼ一定値を示しているが、DMBA については、反応時間 10 分で収率は $20.2 \text{ mol}\%$ であったが、反応時間の経過とともに次第に増加し、8 時間では 2 倍以上の $45.1 \text{ mol}\%$ になった。また TMAA 収率は 2 時間まで減少するが、これ以上の反応時間では約 $18 \text{ mol}\%$ とほぼ一定の値を示した。重合脂肪酸は反応時間の経過とともに減少した。このように、反応初期で一酸化炭素の吸収が終わり、その後、圧はほとんど変化しないにもかかわらず、生成脂肪酸の組成が反応時間の経過とともに変化することから、反応の過程で生成した TMAA あるいは重合脂肪酸 ($\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒中では大部分 RCOOH_2^+ の形でイオン対を形成し

ていると考えられる) が一部脱カルボニル化し、Hydride ion transfer などを経るため生成脂肪酸組成が変化すると考えられる。すなわち、第三級脂肪酸はつぎに示すように可逆的に変化する。

したがって、この反応で生成する脂肪酸は、反応条件によっては脱カルボニル化し、二次的に炭素陽イオンとなる。この結果から DMBA の生成過程を考察すると、二段に考えられる。第一段は反応初期 (反応開始より約 10 分間) に生成する DMBA である。これはイソブテンから重合、解重合、不均化分解反応も含めて、反応初期に生成した炭素陽イオンとイソペンタンとの間の Hydride ion transfer により生成する *tert*-ペンチル陽イオンに一酸化炭素および水が付加して生成したものと考えられる。この反応開始後 10 分における DMBA と TMAA の収率 ($\text{mol}\%$) を比較すると DMBA 収率は TMAA のそれより約 5% 低いことから、この反応条件では反応初期における *tert*-ブチル陽イオンへの一酸化炭素の付加と *tert*-ブチル陽イオンによるイソペンタンからの Hydride ion transfer および生成する *tert*-ペンチル陽イオンへの一酸化炭素の付加反応がほぼ並行して進むと考えられる。この場合、反応の初期で Hydride ion 供与体であるイソペンタンがイソブテンの 2 倍量 (モル比) 存在するため、Hydride ion transfer がはやく進み、DMBA 収率が TMAA 収率に近い値になったと考えられる¹¹⁾。第二段は反応後半 (反応開始後約 10 分以降) に生成する DMBA である。これは反応初期に生成した種々の第三級脂肪酸あるいはプロトンの付加した脂肪酸が反応時間の経過とともに、脱カルボニル化し、二次的に生成した炭素陽イオンとイソペンタン間での Hydride ion transfer に起因し生成したと考える。もちろん DMBA も含めて存在する第三級脂肪酸はすべて脱カルボニル化するが、反応系中にはイソペンタンが多量に存在するから Hydride ion transfer はイソペンタンとの間ではやく進むため生成脂肪酸中の DMBA 含有率が増加し、TMAA、重合脂肪酸量は減少すると考えられる。

このように decarbonylation-hydride ion transfer-recarbonylation 過程による $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒下でのイソブテン-イソペンタン系よりの DMBA 生成反応時の収率は温度 75°C 、一酸化炭素圧 20 kg/cm^2 などの条件で長時間反応する場合、大きくなることが認められた。

3.4 その他の反応条件

(1) かきまぜ方式の影響 この反応実験では、気液の接触を有効に行なうため電磁上下かきまぜを行ってきたが、かきまぜ方式の違いによる影響を比較するため、電磁回転かきまぜで反応を行なった。上下かきまぜ (60 回/分) との比較も含め、結果を表 1 に示す。この表から、回転かきまぜの場合、 300 rpm では収率は低いが、 700 rpm と 1000 rpm とではほぼ同じであった。したがって、 700 rpm 以上のかきまぜ速度では、均一系反応で、主に触媒の界面で反応が進み、化学反応自体に律速段階があると考えられる。たとえば、竹崎⁴⁾は $\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 系触媒を用い、プロペンと一酸化炭素および水よりイソ酪酸を生成する反応の速度解析の結果、プロペン、一酸化炭素が触媒中に溶解し、均一系反応

図 5 反応時間による収率、含有率の変化

○: 全脂肪酸, ●: TMAA, ⊙: 重合酸, ⊕: DMBA, ⊗: 酸価

11) G. M. Kramer, *J. Org. Chem.*, 39, 2671 (1965).

が進むとして速度式を導き、プロピル陽イオンへの溶解一酸化炭素の付加が律速段階であると報告している。また、Kramer¹¹⁾ は硫酸触媒を用い *tert*-ブチル陽イオンとメチルシクロペンタンとの間の Hydride ion transfer 反応の速度解析を行ない、反応は主として硫酸と炭化水素との界面で進む界面反応であり、その速度は *tert*-ブチル陽イオンとメチルシクロペンタンの濃度のそれぞれ 1 次比例すると報告している。

ここで回転かきまぜによる反応の結果と上下かきまぜのときの結果と比較すると、いずれの脂肪酸収率についても上下かきまぜによるほうがわずかに大きい。さ

きに述べた説明からは、両者はほぼ同じ値となると考えるが、この程度の差があった理由については明らかでない。これは気液の接触の効果による差と推定される。この実験の反応系では、さきに述べた一酸化炭素付加反応と Hydride ion transfer を含み、さらに重合、不均化分解などの副反応も加わって複雑であり、律速段階は明らかでない。しかし、DMBA 生成最適反応条件では反応時間 10 分位でも DMBA 収率が約 20 mol% 程度で、TMAA 収率とはほぼ同じであることから、反応初期では一酸化炭素付加反応と Hydride ion transfer が競争反応として進むと考えられる。

(2) イソブテン/イソペンタン モル比の影響 前述したように、この反応では重合、不均化分解などの副反応が進み、したがって、反応生成物は種々の炭素数の脂肪酸混合物である。そこで、Hydride ion 供与体であるイソペンタンを用いず、*n*-ヘキサンを溶媒として、反応を行なった。また、イソブテン/イソペンタンモル比を変化させ反応を行なった。その結果を表 2 に示す。表 2 より *n*-ヘキサンを溶媒とした場合にも、3 mol% 以下の DMBA 収率が得られた。この少量の DMBA は Hydride ion transfer に起因しないものと考えられ、Hofmann ら¹²⁾ が報告しているように、イソブテンの三量体が不均化分解し、*tert*-ペンチル陽イオンを生成し、これに一酸化炭素と水が付加し、生成したと考えられる。しかし、この量は僅少であるゆえ、Hydride ion transfer による反応結果の考察のなかでは無視した。

また、表 2 のイソブテン/イソペンタンモル比の変化の影響から、DMBA 生成の選択率を増すためには、イソペンタンが過剰であることが望ましい。この結果は、Kramer¹¹⁾ の塩化 *tert*-ブチルとメチルシクロペンタンとの反応の結果と軌を一にしている

表 1 かきまぜ方式の違いによる影響

IB/IP=0.25 mol/0.50 mol, BF₃=0.4 mol, BF₃/H₂O=0.80
反応温度: 75°C, 一酸化炭素圧: 20 kg/cm², 反応時間: 2 時間

実験番号	かきまぜ 速 度	得 量 (g)	全酸収率 (mol%)	酸 価	含 有 率 (vol%)			収 率 (mol%)	
					TMAA	DMBA	重 合 酸	TMAA	DMBA
27*	60 rpm	18.0	60.7	473	25.7	56.2	18.1	17.7	35.0
39**	300 "	12.9	40.3	440	15.9	45.4	38.7	8.2	20.2
40**	700 "	14.4	46.6	454	20.1	55.4	24.5	11.3	27.5
38**	1000 "	15.0	50.0	469	20.0	56.5	23.5	11.7	29.2

*: 上下攪拌, **: 回転攪拌

表 2 イソブテン/イソペンタンモル比の影響

BF₃=0.4 mol, BF₃/H₂O=0.80, 反応温度: 75°C, 一酸化炭素圧: 20 kg/cm², 反応時間: 4 時間

実験番号	IB/IP モ ル 比	得 量 (g)	全酸収率 (mol%)	酸 価	含 有 率 (vol%)			収 率 (mol%)	
					TMAA	DMBA	重 合 酸	TMAA	DMBA
32*		18.1	56.0	434.0	30.0	4.7	65.3	21.3	2.9
15	0.25/0.50	17.7	61.0	483.1	23.7	65.6	10.7	16.5	40.1
90	0.50/0.50	32.5	53.8	464.8	26.8	54.4	18.8	17.1	30.4

*: イソブテン 0.25 mol に対し *n*-ヘキサン 60 ml 使用

といえよう。

4 総 括

三フッ化ホウ素・水系触媒を用い、イソブテン、イソペンタンおよび一酸化炭素、水から分枝脂肪酸を合成する反応において、とくに Hydride ion transfer を利用し、イソペンタンから 2,2-ジメチル酪酸を合成する反応において、種々の反応条件の影響を検討し、またその生成機構について考察した。

三フッ化ホウ素・水系触媒の BF₃ と H₂O 二成分のモル比を BF₃/H₂O=0.8 とし、BF₃ 量で 0.4 あるいは 0.6 mol 用いたとき、反応温度 75°C, 一酸化炭素圧 20 kg/cm² で 2,2-ジメチル酪酸収率 (イソブテン量基準) が大きく、また、イソブテンに対しイソペンタンの量を 2 倍 (モル比) 程度用いるとき収率が大きく、反応時間の長いほど収率は増加した。たとえば、イソブテン/イソペンタン=1/2 (モル比) で反応時間 4 時間のとき、2,2-ジメチル酪酸収率は 40 mol% 以上であり、この他にイソブテンからのトリメチル酪酸が約 18%, 重合酸が約 4% 生成した。

同一反応条件で、*n*-ヘキサンを溶媒としてイソペンタンを用いず、イソブテンのカルボキシル化反応の結果、トリメチル酪酸収率 21 mol%, 重合酸 32%, この他に約 3% の 2,2-ジメチル酪酸が生成した。この結果によると、重合酸の生成が著しく、トリメチル酪酸収率は比較的小さい。したがって、適当量のイソパラフィンを反応系に加えることにより、一酸化炭素圧が比較的低くても、イソブテンからのトリメチル酪酸とイソペンタンからの Hydride ion transfer による 2,2-ジメチル酪酸生成の選択率を高くし、重合酸の副生をおさえることが可能である。

12) J. E. Hofmann, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 953 (1962).

(昭和 43 年 10 月, 化学関係学会連合秋季大会一部発表)