第三ホスフィン変性コバルトカルボニルによるエステル基またはフェニル基置換エチレン結合のヒドロホルミル化反応

(昭和 46 年 2 月 12 日 受理)

織 方 郁 映^{*1}・浅 川 敏 男^{*2}

オレフィン類のヒドロホルミル化反応におけるホルミル基の付加の方向や副反応の併発を制御する因子について考察するために、アクリル酸エチル (EA), スチレン (St), マレイン酸エチル (EM) またはケイ皮酸メチル (MC) の 50% ベンゼン溶液と合成ガス (CO/H₂=1) との反応を初圧 100 atm, それぞれ 125~145°C, 124~162°C, 185~195°C または 170~180°C において、[Co(CO)₃L]₂ の形の触媒の存在下に行なった。ただし L は CO, PPh₃ [I], P(n-Bu)₃ [II] または P(cyclo-C₆H₁₁)₃ [III] である。

Co(CO)₄ 残基の 1 個の CO を PR₃ で置換することにより、反応温度は I > III ≥ II の順で高まり、また II > III > I の順で触媒を安定化させた。α-オレフィンのオキシ反応の場合と異なり、EA や St の C=C 結合への CHO-基の付加の方向は PR₃ によってまったく影響されなかったが、PR₃ は St の水素化および EM のフマル酸エチルへの著しい異性化を促進した。反応系に過剰の II を加えると EA と St のオキシ反応は極端に阻害された。MC は II の有無にかかわらず水素化反応のみを受けた。

以上の結果を次のことがらをもとにして説明した。1) ホスフィン配位子は C-C 結合、特にエステル基が付いている結合に対する水素化コバルト触媒種の付加を助長する。2) エステル基に隣接する位置への CHO-基の付加は禁じられる。3) フェニル基は水素化を促進する。4) エステルを含有する系は式 (1) によるイオン形錯体の生成を促進し、そのため式 (2) による水素化を妨げる。

1 緒 言

適量の第三ホスフィン類、特に第三アルキルホスフィンを含有するコバルトカルボニル触媒系は、α-オレフィンのヒドロホルミル化反応において多量の直鎖型“Oxo-生成物”を与える¹⁾ことから、多くの注目を集めており²⁻⁵⁾、この場合の第三ホスフィンの添加効果は次のように解釈されている。すなわち、電子供与性の強い第三ホスフィン配位子によって、この場合の実効触媒種たる HCo(CO)₃L (L は PR₃, 以下同じ) の水素のアニオン性が高められるために、エチレン結合に対して anti-Markownikoff 付加し易く、さらに、それによって生成した直鎖のアルキルコバルト錯体の炭素-コバルト結合の安定性もホスフィン配位子によって高められるために分岐体への異性化が起こり難いという“electronic”な効果、および、ホスフィン配位子の嵩が大きいために、この付加反応は立体障害がより小さな直鎖型を与えるように起こると考える“steric”な効果とである。

しかしこの触媒系を用いてアクリル酸エチル、スチレン (以下それぞれ EA および St と略記する) などのヒドロホルミル化反応を行なったという報告はまだない。これらのように、エチレン結合がエステル基、フェニル基などの置換基を有する場合のホルミル基の付加の方向は、単純なヒドリド付加またはプロトン付加では説明できず、また水素化反応も併発し易く、この場合の反応

の選択性を左右する因子についてはまだ不明な点が多い^{6,7)}。一方、著者らはさきにこの種の触媒、[Co(CO)₃L]₂ を用いて各種活性エチレン結合の水素化を行なったさい、フェニル基、エステル基などの電子受容性が大きい置換基を有するものほど、また、配位子の塩基性が強い場合ほど、水素化が起こり易いことを認めている⁸⁾。したがって、ヒドロホルミル化反応の条件においてもエチレン結合の置換基およびホスフィン配位子の種類が反応結果にどのような影響をおよぼすかをしらべ、水素化反応の場合と対比することにより、反応機構に関するより詳細な知見が得られるものと考え、本研究を行なった。

2 実 験

原 料: EA および St は試薬特級品を減圧蒸留し、重合防止剤を加えずに窒素下冷暗所に保ったものを用い、マレイン酸エチルはフマル酸エチル含量 7.8% の試薬一級品を、ケイ皮酸メチルは試薬特級品をそのまま反応に供した。

触 媒: [Co(CO)₄]₂ は常法により脱水炭酸コバルトの n-ヘキサン懸濁液と合成ガスとより合成、その濃縮口液を徐冷して晶出させた針状結晶物を、また [Co(CO)₃L]₂ は文献⁹⁾にはば従って、[Co(CO)₄]₂ のエーテル溶液に 0~10°C で理論の 2 倍量の第三ホスフィンの溶液を加え、一酸化炭素の発生が止んだ後に口過し、エーテル洗浄後イソオクタンを加え、再びガスの発生が止むまで約 3 時間還流して調製した。その分析値などを表 1 に示す。

ガ ス: 水素および一酸化炭素は純度がそれぞれ 99.99% および 98~99% の市販ボンベ詰のものをそのまま使用した。

*1 Ikuei OGATA 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

*2 Toshio ASAKAWA 東海大学工学部: 神奈川県平塚市北金目。

- 1) Shell Oil Co., U. S. P., 3, 274, 263 (Sept. 20, 1966).
- 2) W. Kniese, H. J. Nienburg, R. Fischer, *J. Organometall. Chem.*, 17, 133 (1969).
- 3) E. R. Tucci, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 7, 32, 125, 227 (1968); 8, 215, 286 (1969).
- 4) F. Asinger, B. Fell, W. Rupilius, *ibid.*, 8, 214 (1969).
- 5) F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti, P. Frediani, *J. Organometall. Chem.*, 23, 257 (1970).

- 6) A. J. Chark, J. F. Harrod, “Advances in Organometallic Chemistry”, Vol. 6, Academic Press (1968), p. 124~128.
- 7) 若松八郎, 佐藤治良, 第 6 回油化学討論会講演要旨集, p. 50 (1967), 名古屋.
- 8) 織方郁映, 工化, 72, 1710 (1969).
- 9) W. Hieber, E. Lindner, *Chem. Ber.*, 94, 1417 (1961); W. Hieber, W. Freyer, *ibid.*, 93, 462 (1960).

表 1 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ の分析値と性状

L	元素分析値(%) ^{a)}		mp (°C)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (cm^{-1})	状 態
	C	H			
PPh ₃	61.07 (62.24)	4.05 (3.70)	157 ^{c)}	1950	カッ色粉末
PBu ₃ ^{a)}	52.31 (52.20)	7.86 (7.88)	122	1945	暗赤色結晶
PCy ₃ ^{d)}	58.63 (59.61)	7.81 (7.85)	158	1943	橙カッ色粉末

a) カッコ内は計算値。

b) KBr-Disk, 島津製作所 IR-27 G.

c) 徐々に分解する。

d) Cy は cyclo-C₆H₁₁ の略, 以下同じ。

反応装置：30 ml 容の SUS-27 製シュレンク管型耐圧反応器（総内容積 46 ml）を用い、攪拌はテフロン被覆磁気ローターにより、測温は反応液中に挿入した熱電対保護管を通して行なった。

反応方法：窒素置換した反応器に、特記しない限り原料 3 ml、溶媒としてのベンゼン 3 ml、および触媒 0.07 mmol の混合液を注射筒を用いて注入し（触媒が溶媒に難溶な場合はこれを前以て反応器に採取し、密閉、窒素置換後、溶媒および原料を注入する）、一酸化炭素および水素（ $\text{H}_2/\text{CO}=1$ ）を特記しない限り全圧 100 kg/cm^2 になるように圧入した後、かきまぜながら 150°C まで 1 時間、さらに 200°C まで 1 時間の昇温速度で加熱し、反応器内圧の低下が認められる温度よりも 5~15°C 高目を反応温度とし、反応終了まで同温度に保った。ただし、ガスの吸収が認められない場合でも最高加熱温度は 200°C とした。

生成物の分析：生成物混合液をそのままガスクロマトグラフィーにかけた。装置は島津 GC-4 A を用い、EA の反応生成物の分析には DEGS 15%/Neopak-AS*³, 60~80 mesh 充填カラム（3 mmφ×3 m）を用い、カラム温度は 70°C から 190°C まで、10°C/min の昇温速度で行ない、St およびマレイン酸エチルについても同じカラムを用いて、それぞれ 165°C および 130°C の定温で、一方ケイ皮酸メチルについては Silicon-OV-17 3%/Chromosorb AW-DMCS*³, 60~80 mesh 充填カラム（3 mmφ×3 m）を用い、150°C から 250°C まで 6°C/min の昇温速度で行なった。

3 結 果

本反応系の触媒種および反応中間体、 $\text{RCo}(\text{CO})_3\text{L}$ （ただし R はヒドリド、アルキルまたはアシル配位子）のコバルトとカルボニル配位子間の結合は、第三ホスフィンによって強められているため、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ を触媒とする場合と異なって、一酸化炭素分圧が相当低い条件下でも Oxo 反応を行なうことができるとされており、実際に約 5 atm の一酸化炭素分圧下でプロピレンの反応を行なった例⁹⁾もあるが、EA の場合は、エステル基による酸化分解から触媒種を守るために、高い圧力を必要とした。たとえば表 2 に示すように、全圧 100 atm において一酸化炭素分圧が低いと触媒の分解が速く反応は途中で停止した。未反応物量が多いほど触媒種の分解が速かったと考えてよいから、ホスフィンの触媒安定化能力の順位は $\text{PBu}_3^* > \text{PCy}_3 > \text{PPh}_3$ となる。一方、一酸化炭素分圧が高いと反応速度は著しく低下し、結局は $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ を触媒にする場合と同様に、 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ のときに反応速度、転化率共に最高値を示した。全圧 50 atm では触媒は容易に不活性化され、転化率は 6~15% に止まった。

*³ 西尾工業(株)製。

表 2 アクリル酸エチルの反応

触媒 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ L	mg	反 応		反 応 時 間 (min)	圧 力 下 降 (%)	生成物組成(%) ^{b)}		
		初 期 (kg/cm^2) H_2	圧 力 (kg/cm^2) CO			未 反 応	全 Oxo- 生 成 物	Oxo- 生 成 物
CO	25	75 50 25	25 50 75	120	20	25 100 65	92 34 77	8 64 23
PPh ₃	60	75 50 25	25 50 75	137	120	55 330 480	73 ~0 ~0	27 ~100 ~100
PBu ₃ ^{a)}	50	75 50 25	25 50 75	130	70 170 430	70 100 100	29 ~0 ~0	71 ~100 ~100
PCy ₃	60	75 50 25	25 50 75	130	120 240 500	~0 100 100	93 ~0 2	2 ~100 98

a) 理論ガス吸収量に対する割合。

b) 高沸点物の分析は省略した。

c) 圧力低下開始から停止までの時間。

表 3 過剰のホスフィンによるアクリル酸エチルおよびスチレンのヒドロホルミル化反応の阻害

基質	触媒 $\text{PBu}_3^*/[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3^*]_2$ mg/mg P/Co	反 応		生成物組成(%)				
		時 間 (min)	温 度 (°C)	水 素 化	未 反 応	全 Oxo- 生 成 物	高 沸 点	沸 物
EA	0/50	1	170	130	~0	0	~100	0
	35/50	2	210	100→192 ^{a)}	0	60	4	36 ^{b)}
	170/50	5	170	100→200 ^{a)}	0	26	5	69 ^{b)}
St	0/50	1	120	170	36	0	23	41
	35/50	2	110	180	44	0	6	50

a) 圧力低下は認められない。

b) IR-および NMR-スペクトルは、このものが 2,4-ジエトキシカルボニル-1-ブテンであることを示す。

表 4 アクリル酸エチルの反応^{a)}

触媒 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ L	mg	反 応		生成物組成(%)				
		時 間 (min)	温 度 (°C)	水 素 化	Oxo-アルデヒド ^{b)} n	全 Oxo- アルコー ル	高 沸 点	沸 物
CO	25	110	125	2	80	8	0	10
PPh ₃	60	190	145	4	70	~0	2	24
PBu ₃ ^{a)}	50	100	138	4	86	2	0	8
PCy ₃	60	70	145	3	74	0	0	23

a) 高沸点物計算用内部標準として *o*-キシレン 1 ml を添加して反応を行なった。b) n: β -ホルミルプロピオン酸エチル, b: α -ホルミル化物

表 5 スチレンの反応

触媒 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ L	mg	反 応		生成物組成(%)				
		時 間 (min)	温 度 (°C)	水 素 化	Oxo-アルデヒド ^{a)} n	Oxo-アル コー ル	高 沸 点 物 ^{b)}	沸 物
CO	17	140	124	23	25	25	0	26
PPh ₃	54	280	154	42	10	6	0	38
PBu ₃ ^{a)}	46	200	162	53	3	2	2	34

a) n: ヒドロケイ皮アルデヒド, b: ヒドロアトロパアルデヒド

b) 減圧蒸留釜残の秤量により測定。

このほか、表 2 から明らかなように、ホスフィンの配位によって反応温度は一律に高くなるが、反応速度が大きく、しかも触媒安定化能力が大きい点でトリ-*n*-ブチルホスフィンが最も適している。

α -オレフィンの反応では、反応系中の P/Co 比が 2 またはこれ以上になるように、過剰のホスフィンを添加して行なった例が多い^{8,9)}が、表 3 に示すように EA と St では $\text{P/Co} \geq 2$ ではヒドロホルミル化が顕著に阻止された。このさい、St では水素化がやや促進され、EA では熱二量化が著しく起こった。

EA および St についてさらに詳細に検討した結果を表 4 および表 5 に示す。

びマレイン配エチルが水素化されない理由を説明せねばならない。この点は、Xがフェニル基よりもさらに電子吸引性の強いエステル基であるために、 $k_2 > k_{-2}$ であり、かつ $k_2 > k_1$ となって、式(4)の過程に十分な濃度の[2]が存在せず、しかも極性が大きなエステルが存在するために式(5)の平衡は右傾しており、式(1)による[2]の生成に不利なためであるとすれば説明できる。このことは次のことからほぼ確実と思われる。すなわち、このイオン型錯体[5]はアルコール、エステル類に易溶、ベンゼンなどの炭化水素に難溶であり、 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ とホスフィ

[5]

ン類とから合成するさいにも、極性溶媒中では[5]が、無極性溶媒中では[1]が生成し易いこと⁹⁾からエステルの存在下において式(5)の平衡が右傾していることが推定できる。さらに式(5)は高圧一酸化炭素下では溶媒の種類によっては相当高温でも右進することが報告されている¹⁶⁾。著者らもこのことを確認するためにトリ-*n*-ブチルホスフィン錯体[1]をマレイン酸エチル-シクロヘキサン等容混合物に溶解し、これを当報告の実験とまったく同一の条件で140°Cまで加熱し、その淡黄色の反応液のIR-スペクトルを測定したところ、錯体[5]のマレイン酸エチル-シクロヘキサン溶液と全く同様に*4、1992 および 1891 cm⁻¹に顕著な吸収が認められるのみで、[1]および[2]の存在を示

す 1945 および 1967 cm⁻¹ 付近の吸収はまったく認められなかった¹⁰⁾。これに反しスチレンを用いた場合の反応液は淡橙赤色を呈しており[1]の存在を示した。このようにしてマレイン酸エチルでは水素化も Oxo 反応も進行し難く、式(2)の可逆反応のみが起こってフマル酸エチルに異性化したものと考えられる。ただし高温では水素化が顕著になっており、式(5)が左進したことがわかる。

最後に、 α -オレフィンならば大過剰のホスフィンの存在下においても反応するのに、EA と St はわずか 100% 過剰のホスフィンの添加によっても Oxo 反応が顕著に阻止された事実について考察したい。一般的には、触媒種[2]がエチレン結合に付加する際に一時的に配位不飽和の状態 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ をとるとされているが、このさいのホスフィンの脱離はエチレン結合の π -電子による求核的置換反応であるとするれば、EA と St の二重結合の求核性は α -オレフィンのそれに比して弱いために、過剰のホスフィンの存在に対して敏感なのであろうと考えるのが妥当であろう。しかし一方、式(2)による付加中間体[3]が、電子受容性の強い置換基Xの影響によって、 π -受容性の強い一酸化炭素を追い出し、式(6)のようにして中間体[6]を与え、この炭素-コバルト結合への一酸化炭素の挿入が困難な場合も考えねばならない。これらの点についてはさらに検討中である。

[3]

[6]

(本研究の一部は、当時明治大学工学部学生永井敬行氏が担当した)

16) 若松八郎, 富永健治, “有機金属化合物討論会講演要旨集”, p. 178 (1968) 東京.

*4 ただし 1992 cm⁻¹ の吸収はやや強く, $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{PBU}^n_3$ (P. Szalo, L. Fekete, G. Bor, *J. Organometall. Chem.*, 12, 245 (1968)) の共存を示す.