

氏 名	相 馬 芳 枝 そう ま よし え
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1019 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	銅(1), 銀(1)カルボニル触媒によるカルボニル化反応

論文調査委員 (主査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 庄 野 達 哉 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は強酸中における銅(1)カルボニル、銀(1)カルボニルの形成と性質、ならびに、これらカルボニルを触媒としたアルコール、飽和炭化水素、ジエンおよびジオール等のカルボニル化反応に関する研究をまとめたもので、緒言および4章からなっている。

第1章では、本研究の端緒となった硫酸中における一価の銅化合物による一酸化炭素の常圧下における吸収をのべ、ついで、硫酸、三フッ化ホウ素一水錯体、フッ化水素、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの強酸中における銅(1)カルボニルイオンおよび銀(1)カルボニルイオンの形成をあきらかにし、さらに、それらの赤外吸収スペクトルにおける $\nu_{\text{C=O}}$ や ^{13}C NMR のケミカルシフトについてしらべている。銅(1)トリカルボニルイオン、 $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ は80%以上の濃硫酸中で形成され、通常 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ との平衡混合物として存在し、温度の低下および一酸化炭素圧の上昇によってその割合は増大する。銅(I)テトラカルボニルは、硫酸以外の上記強酸中で生成し、 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ と平衡にある。酸化銀も強酸中で一酸化炭素を常圧下に吸収して、銀(I)ジカルボニル、 $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ を形成するが、これは、不安定で、低温(たとえば -10°C 以下)でのみ安定に存在する。また、銅(I)カルボニルと銀(I)カルボニルとの相違は、前者では一酸化炭素の配位数が1, 3, 4であるのに対して後者では2である点である。また、この両者を他の遷移金属カルボニルや遊離の一酸化炭素とくらべると、赤外吸収スペクトルの $\nu_{\text{C=O}}$ において、炭素一炭素間の結合次数が高く、又、 ^{13}C NMR においては、その化学シフトがより高磁場にみられた。

第2章では、硫酸中における銅(I)、銀(I)化合物を触媒とした、常温常圧下のカルボニル反応をのべている。オレフィンおよびアルコールは80%以上の濃硫酸中酸化銅や酸化銀の存在下、一酸化炭素と容易に反応して炭素数が一つ多い第三カルボン酸の混合物を与える。第三炭素原子をもつ飽和炭化水素は、同じ条件下オレフィンやアルコールの共存下で、ハイドライド引抜きをうけたのち、カルボニル化をおこし、第三カルボン酸となる。ジエンおよびジオールは、同様の反応によって、モノカルボン酸、

ジカルボン酸、ラクトンの混合物を与える。銀（I）触媒は銅（I）にくらべて、一酸化炭素の保持能が小さいため、触媒活性は劣る。

第3章においては銅（I）および銀（I）カルボニル触媒を用いた特殊強酸中におけるカルボニル化をのべている。三フッ化ホウ素一水錯体（ $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ のモル比は1.0と2.0との間）中で、オレフィン、第二アルコール、第三アルコールは容易にカルボニル化を受けて、炭素数の1つ多い第三カルボン酸となる。第一アルコールはカルボニル化の速度がおそい。飽和炭化水素は超強酸系 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 系中で直接にカルボカチオンとなり、一酸化炭素と反応する。飽和炭化水素のうち、第三炭素原子を含むものは、カルボニル化をうけ易いが、第三炭素原子を含まないものでもカルボニル化をうける。

第4章では、濃硫酸触媒溶液のくりかえし使用に関する研究結果をのべている。本研究の反応の工業化にあたっては、公害防止の立場から、多量に使用する強酸溶液の廃棄量を少なくする必要がある。反応後、生成物を炭化水素または塩素化炭化水素で抽出するのであるが、この抽出の際には、硫酸液の濃度は低い程都合である。一方、硫酸液を再使用する時には、その濃度は高いことが望ましい。両者のバランスを考え、1—オクテンのカルボニル化では硫酸濃度を86—92%に維持し、生ずる第三カルボン酸をヘキサンで抽出したあと、触媒溶液を再び使用することによって、約10回のくりかえし使用が可能であった。カルボニル化物の平均収率は55%である。三フッ化ホウ素一水錯体中では、生成物が反応液の上層に浮上分離するので分別が容易であり、触媒液は15回以上の反覆使用が可能であった。

論文審査の結果の要旨

オレフィンを一酸化炭素と反応させて、カルボン酸を合成する方法は、従来、Reppe 法（遷移金属カルボニル触媒）と Koch 反応（強酸中）が知られ、これらは、目的とする生成物に応じて用いられる。しかし、いずれも、一酸化炭素を高圧下に反応させる必要がある。本研究は、強酸中、銅や銀の化合物が一酸化炭素を常圧下でも容易に吸収し、相当する金属のカルボニルを形成することを見出し、さらに、その知見を有機合成に応用し、アルコール、オレフィン、飽和炭化水素、ジエン、ジオール等を常温常圧下で一酸化炭素と反応させる新しいカルボニル化反応を開拓したものである。得られたおもな成果はつぎの通りである。

1. 80%以上の濃硫酸、三フッ化ホウ素一水錯体、フッ化水素、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの強酸中、銅（I）化合物（たとえば酸化第一銅）は、常温、常圧下に一酸化炭素を吸収し、銅（I）カルボニルイオンを形成する。80%以上の濃硫酸中では、銅（I）トリカルボニルイオン、 $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ が形成され、それは、モノカルボニルイオン、 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ 、と平衡混合物として存在する。硫酸以外の前記強酸中では、銅（I）テトラカルボニル、 $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ が $\text{Cu}(\text{CO})^+$ との平衡下に生成する。一方、銀（I）化合物も強酸中で常圧下に一酸化炭素を吸収して、銀（I）ジカルボニル、 $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ を形成するが、これは低温（たとえば、 -10°C 以下）でのみ安定である。

2. 前記の銅（I）、銀（I）カルボニルの結合状態を他の遷移金属カルボニルと比較するため、赤外吸収スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルをしらべ、これらは $\nu_{\text{C=O}}$ において、炭素—酸素間の結合次数が高く、かつ、 ^{13}C の化学シフトがより高磁場にあられることを見出した。

3. 80%以上の硫酸中、銅（I）化合物（酸化第一銅）を触媒としたアルコール、オレフィン、第三炭素原子を有する飽和炭化水素の常温常圧のカルボニル化反応を見出した。生成物は、原料より炭素数が多い第三カルボン酸の混合物である。また、ジエンやジオールのカルボン化では、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ラク톤の混合物を与える。銀（I）化合物（酸化銀）の触媒は、銅（I）触媒よりも活性が劣る。一酸化炭素の保持能が小さいためと考えられている。

4. 前項の濃硫酸のかわりに、三フッ化ホウ素一水錯体を用いたアルコール、オレフィンのカルボニル化反応を見出した。触媒は酸化第一銅や酸化銀である。

5. 超強酸系 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 中、酸化第一銅が一酸化炭素を吸収して $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ を形成することおよび、この系を用いる飽和炭化水素の常温常圧下のカルボニル化反応を見出した。

6. 硫酸中のカルボニル化において、強酸反応溶液の反覆使用を確立した。カルボニル化反応後、生成物の第三カルボン酸混合物を炭化水素や塩素化水素で抽出採取したあと、反応液を再び使用することが出来ること、また、1-オクテンのカルボニル化で最適濃酸濃度が86—92%であることを明らかにし、硫酸溶液を10回反覆使用する実験を行なっている。また、三フッ化ホウ素一水錯体中の反応においても、反応液の15回の反覆使用を行なっている。この結果は、工業化に際して、公害防止、省資源の立場から極めて重要である。

以上要するに本論文は強酸中銅（I）、銀（I）化合物が一酸化炭素を吸収して、相当する金属カルボニルイオンを形成することを見出し、それを応用して、アルコール、オレフィン、飽和炭化水素の常温常圧下でのカルボニル化反応を開拓したものである。この方法は、現在工業化の可能性が検討されており、炭素資源の有効利用の立場からも重要な意義をもつもので学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。