

いくつかの遷移金属錯体と 水素化ホウ素ナトリウムによる ニトロベンゼンの選択還元*

新井 義夫**

見陣 章彦**

(昭和48年3月22日受理)

Selective Reduction of Nitrobenzene by Sodium Borohydride in the presence of several Transition Metal Complexes

by Yoshio ARAI and Akihiko MIJIN

The selective reduction of nitrobenzene to azoxybenzene by NaBH_4 in the presence of several transition metal complexes was investigated at 25°C in an aqueous solution in a nitrogen atmosphere. The transition metals used were Ni, Cu, Fe (II), Fe (III), Mn, Cr and Zn. The ligands used were pyridine, CN^- , acetylacetone, dimethylglyoxime, EDTA and polyamine, which were En, Dien, Trien and Tetren. Ni and Cu were excellent in conversion but inferior to Co, the result of which was reported previously. The reactivity increased in the following order: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe (II)}$. No reaction occurred in the other metals. Polyamine was superior to other ligands in selectivity. In the case of CN^- , azoxybenzene was obtained at $60\sim 70^\circ\text{C}$. Phenylhydroxylamine was produced in the case of the Cu complex of pyridine or Trien.

1. 緒 言

水素化ホウ素ナトリウムを用いて水溶液中でニトロベンゼンを還元することは、常温では困難であり、 100°C 付近の高温でようやくアゾキシベンゼンが生成する。しかしこれに遷移金属塩を加えると、容易にアニリンが得られることは周知されている¹⁾。

著者らは、ここで単なる遷移金属塩の代りにその錯塩を用いることによって、ニトロベンゼン還元の際に反応経路の選択性があらわれることを予想した。まず、各種のコバルト錯塩水溶液を用いて常温で実験を行なったところ、アニリンとアゾキシベンゼンの混合物が得られた。このうち、エチレンジアミン配位子とする場合には、アゾキシベンゼンの選択生成が著しいことを見いだした²⁾。

* 1972年8月、日本化学会北海道支部研究発表会講演

** 北見工業大学工業化学科

さらにジエチレントリアミン，トリエチレンテトラミン，テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミンがコバルトに配位されると，配位子の窒素原子の増加に伴ってアゾキシベンゼン生成の選択性が増大し，アニリン生成がほとんど抑制されることを見いだした³⁾。

以上の結果より類推すると，コバルトに限らず他の遷移金属錯体を用いても，その配位子の影響によりアゾキシベンゼン生成に対する選択性の現われることが予想される。

本報では鉄，ニッケル，銅，マンガン，クロム，亜鉛についてこれまでの実験と同一条件^{2,3)}で反応を行ない，得られた知見について報告する。

2. 実 験

2.1 方 法

代表的な実験方法は次のとおりである。500 ml 反応容器内にあらかじめ水素化ホウ素ナトリウム 5 m mol とニトロベンゼン 0.5 m mol をいれておく。反応系内を窒素置換したのちに電磁攪拌しながら遷移金属錯体水溶液 50 ml を滴下ロートより加えた。反応温度 25°C，反応時間 60 分。反応物をエチルエーテル 40 ml で抽出し，エーテル蒸発後ガスクロマトグラフ（カラム SE-30，長さ 2 m）で内部標準物質にトルエンを用いて定量分析を行なった。この際，フェニルヒドロキシルアミンはトルエンに溶解しないので，ニトロベンゼン，アニリンおよびアゾキシベンゼンのそれぞれの百分率を加えたときに 100% に達しない不足分をフェニルヒドロキシルアミンとした。錯体は遷移金属 1.67 m mol の 25 ml 水溶液と配位子の 25 ml 水溶液を空气中で混合攪拌したものを直ちに反応に使用した。

遷移金属として塩化ニッケル，塩化第二銅，塩化亜鉛，塩化第二クロム，塩化マンガン，硫酸第一鉄および塩化第二鉄を用いた。

配位子としてシアン化カリウム (CN⁻)，ピリジン (Py)，アセチルアセトン (AcAc)，ジメチルグリオキシム (DG)，エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 (EDTA)，エチレンジアミン (En)，ジエチレントリアミン (Dein)，トリエチレンテトラミン (Trien) およびテトラエチレンペンタミン (Tetren) を用いた。これらの試薬はいづれも市販品をそのまま使用した。

2.2 ニッケル

ポリアミン配位子の実験結果を Table 1 に示す。ポリアミン分子の増大すなわち窒素原子数の増加とともに選択性も増加する傾向を示した。ニッケルに対する配位子のモル比を増すと未反応のニトロベンゼンを回収するのみであったが，反応温度 70°C ではアゾキシベンゼンを選択的に生成した。しかしさきの Co-ポリアミン系と比較する³⁾とこれらの選択性は劣る。

2.2.2 シア ン

シアンを配位子に用いると CN⁻/Ni のモル比の増大とともにアニリン生成が抑制されて，アゾキシベンゼンが生成するようになる。70°C で 5 時間反応させるとアゾキシベンゼンの収量が増大し，さきの花屋らの報告⁴⁾を確認した。結果を Table 2 に示す。

Table 1. Polyamine-Ni Series

Ligand	Ligand/Ni (mol ratio)	NaBH ₄ /Ni (mol ratio)	Temp. (°C)	Time (hr)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
En	1	3	25	1	19.2	14.7
	2	3	25	1	2.7	11.4
	3	3	25	1	—	trace
	3	3	70	3	5.8	51.0
Dien	1	3	25	1	5.3	24.6
	2	3	25	1	—	trace
	2	3	70	3	28.9	44.1
	1	4	25	1	7.6	37.7
	1	5	25	1	54.1	7.7
Trien	1	4	25	5	15.0	60.0
	1	3	25	1	28.5	20.2
	2	3	25	1	trace	—
	2	3	70	3	—	21.3
Tetren	1	3	25	1	7.2	22.4
	2	3	25	1	—	—
	2	3	70	3	—	31.7

Table 2. CN⁻-Ni Series.NaBH₄/Ni ratio. 3.

CN ⁻ /Ni (mol ratio)	Temp. (°C)	Time (hr)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
1	25	1	24.9	5.0
2	25	1	16.6	5.8
3	25	1	1.5	9.6
4	25	1	trace	14.7
5	25	1	trace	5.0
1	70	5	20.5	44.0
2	70	5	12.4	61.4
3	70	5	13.8	63.4
4	70	5	13.0	65.0
5	70	5	13.0	64.0

2.2.3 その他の配位子

アセチルアセトンでは、ニッケルのすべての配位座が配位子で占められたと思われる場合でも、無配位子の場合と比較して生成物に著しい変化が認められないので、アセチルアセトンによる効果はほとんどないものとする。結果を Table 3 に示す。

Table 3. Acetylacetone-Ni Series.NaBH₄/Ni ratio 3, Temp. 25°C, Time 1 hr.

AcAc/Ni (mol ratio)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
0	15.4	4.7
1	13.7	2.2
2	11.2	3.5
3	11.5	3.6

ジメチルグリオキシムは水に対する溶解度が小さいために配位子のない裸のニッケルイオンが存在し、このためアニリンが主に生成してアゾキシベンゼン生成量は少ないことを予想した。しかし Table 4 に示すようにこの予想に反して DG/Ni の比の増加に従ってアゾキシベンゼン生成の選択性増加が認められた。

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩では、EDTA/Ni のモル比 1 で未反応のニトロベンゼンを回収したのみであったが、モル比が 1 より小さくなると Table 5 に示すように主としてアニリンが得られた。

2.3 銅

アセチルアセトン, EDTA, CN⁻, ピリジンおよびポリアミンについて実験を行なった。

アセチルアセトン, EDTA では Table 6, 7 に示すようにアニリンのみが得られて、反応経路の選択性に対する効果は認められなかった。

CN⁻ では反応活性が極めて乏しいが、70°C では Table 8 に示すようにアゾキシベンゼンを選択的に生成した。

ピリジンでは Py/Cu 比の増大に従って Table 9 に示すようにアニリン生成が抑制され、フェニルヒドロキシルアミンの生成が認められた。Py/Cu=4 では反応性を示さなくなるが、さらにこの比を増すと再び反応性が現われたことは興味のあることである。

Table 6. Acetylacetone-Cu Series.NaBH₄/Cu ratio 3, Temp. 25°C, Time 1 hr.

AcAc/Cu (mol ratio)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
0	14.9	—
1	12.6	—
2	9.6	—
3	7.6	—

Table 4. Dimethylglyoxime-Ni Series.NaBH₄/Ni ratio 3, Temp. 25°C, Time 1 hr.

DG/Ni (mol ratio)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
0	15.4	4.7
1	16.9	18.3
2	31.2	12.9
3	9.3	17.5

Table 5. EDTA-Ni Series.NaBH₄/Ni ratio 3, Temp. 25°C, Time 1 hr.

EDTA/Ni (mol ratio)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
0	15.4	4.7
0.25	21.2	3.4
0.5	14.1	trace
0.75	10.0	trace
1	—	—

Table 7. EDTA-Cu Series.NaBH₄/Cu ratio 3, Temp. 25°C, Time 1 hr.

DETA/Cu (mol ratio)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
0	14.9	—
1	8.6	—
2	8.4	—

Table 8. CN⁻-Cu Series.NaBH₄/Cu ratio 3.

CN ⁻ /Cu (mol ratio)	Temp. (°C)	Time (hr)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
1	25	1	—	—
2	25	1	trace	trace
3	25	1	trace	trace
4	25	1	trace	trace
5	25	1	trace	trace
4	70	1	8.9	50.5

Table 9. Pyridine-Cu Series.NaBH₄/Cu ratio 3, Temp. 25°C, Time 1 hr.

Py/Cu (mol ratio)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)	Phenylhydroxylamine (wt%)
1	8.6	—	17.3
2	7.6	—	17.6
3	5.0	—	2.6
4	—	—	—
5	1.0	12.5	14.9
6	3.0	—	10.0
7	—	—	3.0

Table 10. Polyamine-Cu Series.NaBH₄/Cu ratio 3

Ligand	Ligand/Cu (mol ratio)	Temp. (°C)	Time (hr)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)	Phenylhydroxyl amine (wt%)
En	1	25	1	13.0	—	—
	2	25	1	13.0	—	—
	3	25	1	10.0	—	—
	4	25	1	4.3	—	—
	5	70	3	68.7	—	—
Dien	1	25	1	11.0	—	—
	2	25	1	—	1.5	—
	3	25	1	trace	trace	—
	2	70	3	5.5	—	—
Trien	1	25	1	—	6.6	25.4
	2	25	1	0.6	21.0	2.4
	3	25	1	4.2	24.0	21.5
	4	25	1	9.3	39.0	11.0
	5	25	1	6.7	37.7	19.7
	6	25	1	4.9	31.2	33.4
Tetren	1	25	1	—	trace	—
	2	25	1	trace	trace	trace
	1	70	3	11.7	—	—

ポリアミン系配位子では En, Dien, Tetren は選択性が乏しく反応温度を 70°C に高めてもアニリンを得たのみであった。Trien のみが選択性を示し、Trien/Cu の比の増加に従ってアニリン生成が抑制されアゾキシベンゼンを生成するが、同時にフェニルヒドロキシルアミンの生成も認められた。結果を Table 10 に示す。

2.4 鉄, マンガン, クロム, 亜鉛

ポリアミン配位子を用いて実験を行なった。マンガン, クロム, 亜鉛については本実験条件ではいずれも未反応のニトロベンゼンを回収したのみであった。

鉄についても三価の場合は反応性を示さなかったが、二価の場合は反応性が現われて少量のアニリンと微量のアゾキシベンゼンおよびフェニルヒドロキシルアミンが生成した。選択性の向上をはかるために水素化ホウ素ナトリウムの使用量を倍増したり、あるいは反応温度を 60°C に高めてもその効果は現われなかった。結果を Table 11 に示す。

Table 11. Polyamine-Fe (II) Series.

Ligand	Ligand/Fe (II) (mol ratio)	NaBH ₄ /Fe (II) (mol ratio)	Temp. (°C)	Time (hr)	Aniline (wt%)	Azoxybenzene (wt%)
En	1	3	25	1	6.0	1.3
	2	3	25	1	5.3	1.7
	3	3	25	1	4.3	3.4
	4	3	25	1	4.0	2.5
	1	6	25	1	12.5	3.5
	2	6	25	1	28.6	5.2
	3	6	25	1	5.4	—
	1	3	60	3	23.0	10.8
	3	3	60	3	30.0	1.8
	Dien	1	3	25	1	5.5
2		3	25	1	4.8	trace
3		3	25	1	3.7	2.6
4		3	25	1	3.8	2.4
1		6	25	1	8.1	—
2		6	25	1	6.3	—
3		3	60	3	4.2	—
Trien	1	3	25	1	5.9	—
	2	3	25	1	6.2	—
	3	3	25	1	4.6	—
	1	6	25	1	25.4	—
	2	6	25	1	14.6	—
Tetren	1	3	25	1	trace	—
	2	3	25	1	trace	—

3. 考 察

本実験結果をまとめるとつぎのようになる。金属についてはニッケル、銅がかなりの選択性を示したが、さきに報告したコバルトの場合³⁾と比べると劣るものであり、その順序はつぎのとおりとなった。



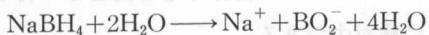
配位子についてはポリアミン系が一般に良好な選択性を示した。CN⁻は60~70°Cの高温になると選択性を現わした。また、銅-ピリジンまたは-Trien系ではフェニルドロキシルアミンの生成が認められた。

これまでのNaBH₄によるニトロベンゼン還元についての文献はつぎのようである。

NaBH₄は類似の強力な還元剤であるLiAlH₄と比べて、水、メタノール等のヒドロキシル溶媒中で反応が行なえることと、還元力が弱いため応用範囲は狭くなるが、そのためかえて還元を選択性にすぐれていることが利点となっている⁵⁾。

ニトロ基は一般にNaBH₄により還元され難く、従ってニトロベンゼンもふつうの方法ではNaBH₄により還元されない⁶⁾。しかしジグリム中、90~100°Cで6時間還元すると収率66%でアゾキシベンゼンを得たとの報告⁷⁾がある。

触媒を使用すると容易に還元反応が行なわれる。ヒドロキシル溶媒中でパラジウム炭、塩化パラジウムなどを添加してNaBH₄で還元すると、芳香族ニトロ化合物はアミンまで一挙に還元されるが^{8,9,10)}、アゾ化合物、ヒドラゾ化合物は捕捉できなかったと報告されている⁸⁾。NaBH₄は水中では安定であるが、常温では酸、遷移金属イオンの存在により加水分解が促進されて4 molの水素を発生する¹¹⁾。



この発生機の水素によるニトロベンゼンがアニリンに還元される。この際、遷移金属塩類はNaBH₄により還元されてコロイド状の沈澱をつくり、これがNaBH₄の加水分解を促進し¹²⁾、さらにこれらの沈澱は水素化触媒作用も有し^{13,14)}、特にニッケルから作られるホウ化ニッケル触媒はラネーニッケル触媒にほぼ匹敵する水素化活性を示すことが知られている¹⁵⁾。

しかるに錯塩を用いるとアゾ化合物が生成するとの報告がある。少量のコバルトジピリジル錯塩の存在する水溶液中でニトロ化合物はアゾキシ化合物を生成し、さらにヒドロキシルアミンまたはアミンまで還元されたとの報告がある¹⁶⁾。一方、50%エタノール水溶液中で酢酸コバルト(II)とジメチルグリオキマトを混合し、直ちにNaBH₄で処理するとコバルトは1価に還元されてビス(ジメチルグリオキマト)コバルト(I)が得られ、同じようにトリス(ジピリジル)コバルト(III)はNaBH₄により還元されてビス(ジピリジル)コバルト(I)が得られ、これらの錯体は亜酸化窒素をほぼ中性の水溶液中でBH₄⁻により容易に窒素に還元すると報告されて

いる¹⁷⁾。メソ-テトラフェニルポルフィリン・コバルト (II) はエタノール、アセトニトリルまたはピリジン中で NaBH_4 により還元されてコバルトが 1 価となり、この低原子価状態のコバルト (I) 錯体はニトロベンゼンを NaBH_4 により還元してアゾキシベンゼンを 34%、フェルヒドロキシルアミンを 34% の収率で得たとの報告がある¹⁸⁾。

以上の文献より NaBH_4 によるニトロベンゼンの還元についてはつぎの特徴があると考えられる。

(1) ビドロキシル溶媒中でニトロベンゼンは普通の方法では還元されない。

(2) 遷移金属イオンの存在により NaBH_4 は加水分解をうけて発生機の水素を発生しアミンに還元する。

(3) 金属イオンが配位子と結合して錯体をつくると NaBH_4 は中心金属を還元する。

(4) 還元された中心金属の低原子価状態は配位子によって保持される。

(5) この還元状態の遷移金属錯体がニトロベンゼンを選択的にアゾキシベンゼンに還元する能力を有する。

これらを本実験結果と比較すると、金属の活性順序 $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe}$ (II) は (3) 項の金属イオンの還元されやすさを示し、配位子中でポリアミン系が良好な選択性を示すのは (4) 項の能力をもつものと考えられる。選択性を示す配位子は窒素原子を有し且つキレート環をつくる。窒素原子と金属の間には逆配位 (back donation) も存在するために低原子価状態が安定する¹⁹⁾といわれているのと同様である。

なお、本実験においては錯体合成をすべて空気中で行なったので、金属イオンと配位子を混合する際に空気中の酸素を吸収して安定な酸化錯体をつくり、このために NaBH_4 により還元され難い不活性種となることも考えられる。

本実験はいくつかの遷移金属と配位子の組合せについて篩分けを目的として行なったものであり、反応機構などの詳細についてはさらに検討中である。

終りに本実験に協力された小野寺英明、永井領治、東 祐次、鈴木 広および宮崎信三の諸氏に謝意を表する。

文 献

- 1) たとえば、山田俊一：有合成，28，1080 (1970)。
- 2) 新井義夫・見陣章彦・井上正道・大須田 勉：日化，1972，164。
- 3) Y. Arai, A. Mijin, Y. Takahashi: *Chem. Lett.*, 1972, 743.
- 4) 花屋 馨・大野民夫：日化，92，1225 (1971)。
- 5) たとえば、小六芳郎：“有機化合物の酸化と還元”，南江堂 (1963)，p. 853。
- 6) H. S. Shine, H. E. Mallory: *J. Org. Chem.*, 27, 2390 (1962)。
- 7) C. E. Weill, G. S. Panson: *ibid*, 21, 803 (1956)。
- 8) T. Neilson, H. C. S. Woods, A. G. Wylie: *J. Chem. Soc.*, 1962, 371.
- 9) H. C. Brown, K. Sivasankaran: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2828 (1962)。

- 10) R. L. Edwards, N. Kales: *J. Chem. Soc.*, **1962**, 371.
- 11) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 215 (1953).
- 12) H. C. Brown, C. A. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1493, 1494, 1495 (1962).
- 13) H. C. Brown, C. A. Brown: *ibid*, **85**, 1003, 1005 (1964).
- 14) R. Paul, P. Buisson, N. Joseph: *I.E.C.*, **44**, 1006 (1952).
- 15) たとえば, 触媒学会編: “触媒便覧”, 地人館 (1967), p. 504.
- 16) A. A. Vlček: *Nature*, **180**, 753 (1957). A. A. Vlček, A. Rusina: *Proc. Chem. Soc.*, 161 (1961).
- 17) R. G. S. Banks, R. J. Henderson, J. M. Pratt: *Chem. Commun.*, 387 (1967).
- 18) H. W. Whitlock, Jr., B. K. Bower: *Tetrahedron Lett.*, **52**, 4827 (1965).
- 19) たとえば, 上野景平: “入門キレート化学”, 南江堂 (1969), p. 151.

— General Properties of Kitami Clay —

by Satoshi SAWAKI

The sensitive clay layers were found along the margin of Kitami basin, Hokkaido. Kitami clay is very sensitive, and changes into fluidal mud by a little shearing. The direct shearing test proved the sensitivity ratio as 50~120 which is almost to those of extra quick clay groups. The properties of Kitami clay are as follows:

The physical properties of this clay are similar to those of the “quick clay” in southern Scandinavia Peninsula and eastern Canada.

The clay layers are interbedded in the Kutcharo volcanic ash formations.

The diatoms contained in the clay, the diatoms show that the sedimentational environment was fresh water, and further half of the specimens are high land lacustrine.

The radiocarbon (C^{14}) dating for wood fragments in this clay proved that the formation of this clay dates from 23,000 to 26,800 years B.P.

This sensitive clay (Kitami clay) resembles to the varved clay with its sedimentary, fresh water diatoms, and lamina of summer layer and winter layer.

The observation by scanning electron microscopy proves that the sensitivity of Kitami clay is caused by its “chain structure”.

The clay minerals in Kitami Clay are identified as halloysite and kaolinite by X-ray diffraction, electron microscopy, and differential thermal analysis.

結 言

昭和47年7月下旬、北見地方の火山灰層の調査中北見市小泉東9号において特殊な性状を有する粘土を発見した。この粘土は外力あるいは振動に対して極めて敏感な挙動を示し、スカンジナビア半島のクイック・クレイ (quick clay) に比すべき鋭敏性粘土であった。

北米、東部カナダに産するクイック・クレイはその鋭敏性によって地沈り等が頻発し、見

* 日本粘土学会討論会で一部発表 (1972年12月、松山市)

** 北見工業大学附属工学科