

ポリアミンコバルト錯体と水素化ホウ素ナトリウム による塩化ベンジルの脱塩素反応*

見 陣 章 彦**

新 井 義 夫**

(昭和49年10月30日受理)

Dechlorination of Benzyl Chloride in the Presence of Sodium Borohydride and Polyamine Cobalt Complexes

by Akihiko MIJIN and Yoshio ARAI

The reaction of benzyl chloride in the presence of NaBH_4 and polyamine Co(II) complexes in ethanol under nitrogen atmosphere was investigated. Ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine and tetraethylenepentamine were used as polyamines in the complexes. Dibenzyl was produced selectively. The product was present in greater quantities when the molar ratio of polyamine to cobalt was 2 or more.

1. 緒 言

ある種の遷移金属錯体、特に2価のコバルト錯体が溶液あるいは固体の状態と酸素と反応し、Co-O結合をつくることはかなり古くから知られている¹⁾。コバラミン、コバロキシム、ペントシアノコバルト、Schiff塩基、アミノ酸およびジペプチドキレート、アミンおよびポリアミン錯体などのコバルト錯体がこの特性を示す²⁾。またこれらのコバルト錯体のうちのあるものは、ニトロベンゼンとの反応によりアゾキシベンゼンを生成することが最近報告されている³⁾。さらにいくつかのコバルト錯体は有機ハロゲン化合物と反応し、Co-C結合を有する有機コバルト化合物をつくることも知られている⁴⁾。以上のように2価のコバルト錯体は類似する性質を示すので、ポリアミンコバルト錯体も有機ハロゲン化合物と反応しCo-C結合を有する有機金属化合物を生成することが類推できる。

筆者らはポリアミンコバルト錯体と塩化ベンジルの反応を試みた。この際に水素化ホウ素ナトリウムを添加するとビベンジルが生成することを見いだした。一般にハロゲン化合物のハロゲンは水素化ホウ素ナトリウムと反応しない⁵⁾。またコバルトイオンを添加すると水素化ホウ素ナトリウムの還元作用が促進されるので、ハロゲン基に何らかの変化のおこることが期待

* 1974年7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

される。しかしコバルトイオンの存在下で水素化ホウ素ナトリウムと塩化ベンジルの反応を試みた結果は、未反応物を回収したのみであった。以上のことから水素化ホウ素ナトリウムがポリアミンコバルト錯体の存在のもとで始めて塩化ベンジルと反応してビベンジルを生成することは明らかである。このことは水素化ホウ素ナトリウムのまだ知られていない還元作用であると思われる。これまでに得られた知見について報告する。

2. 実験方法

反応容器中に予め水素化ホウ素ナトリウムをいれておく。反応系内を窒素置換したのちにポリアミンおよび塩化コバルトエタノール溶液を加えてポリアミンコバルト錯体溶液を調製し、これに塩化ベンジルを注入して反応を行なう。使用したポリアミンはエチレンジアミン(en), ジエチレントリアミン(dien), 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)である。塩化ベンジルおよびポリアミンは減圧蒸留により精製した。エチルアルコールは塩化カルシウムで乾そう, 蒸留したものを使用した。無水塩化コバルトおよび水素化ホウ素ナトリウムは特級試薬をそのまま使用した。窒素は熱した銅網をとおして脱酸素したものを使用した。反応生成物は, マイクロシリンジで反応溶液を採取してガスクロマトグラフで分析, または溶媒のエチルアルコールを減圧留去したのちにエーテルで抽出したものをガスクロマトグラフで分析した。カラムはSE-30, 長さ2mである。また生成物がビベンジルであることは紫外外部吸収スペクトルでも確認した。

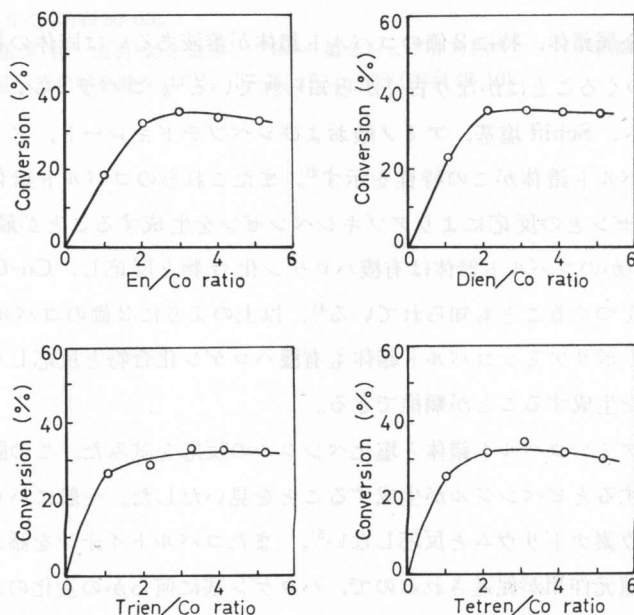


図1 ジベンジルへの転化率に対するポリアミン/Coの比の影響

Fig. 1. The effect of polyamine/Co ratio on the conversion to dibenzyl.

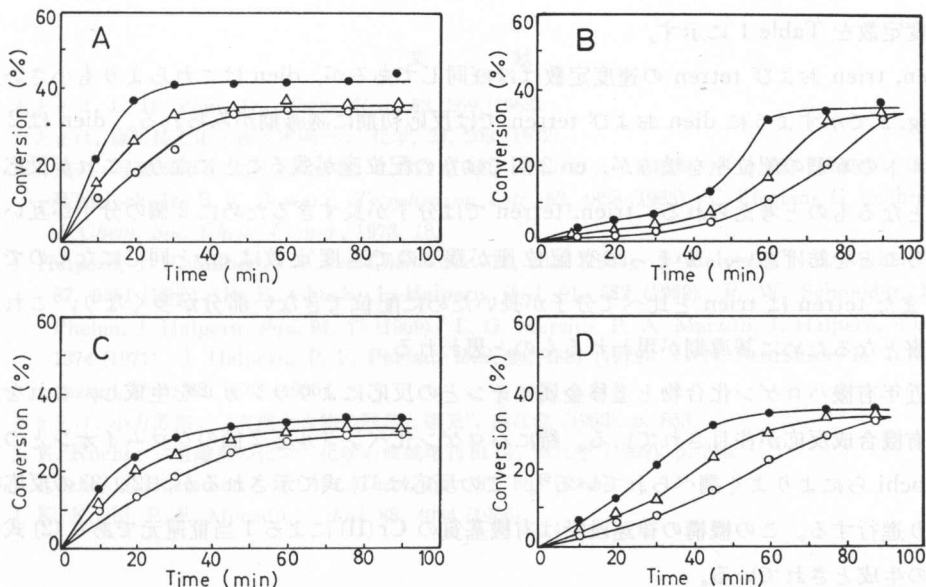


図2 塩化ベンジル対錯体の種々の比率下における反応時間によるジベンジルへの転化率の変化

Fig. 2. The change of conversion to dibenzyl with reaction time in various ratio of benzyl chloride to complex.

A: En, B: Dien, C: Trien, D: Tetren Ratio of benzyl chloride to complex: —○— 3, —△— 4, —●— 5.

3. 結果および考察

塩化コバルト 1 m mol, 塩化ベンジル 3 m mol, 水素化ホウ素ナトリウム 3 m mol, エタノール 10 ml, 反応温度 48°C として 60 分間反応を行ない, ポリアミン対コバルトのモル比の効果を調べた。結果を Fig. 1 に示す。いずれの場合もポリアミン対コバルトの比が 2 以上でジベンジル生成量が一定となる結果を得た。トルエンの生成は認められなかった。

つぎにポリアミン対コバルトの比を 2 としてジベンジルの生成速度を調べた。反応条件は同じであるが, 塩化ベンジルは 3 m mol のほかに 4 m mol, 5 m mol についても測定した。結果を Fig. 2 に示した。塩化ベンジルを増すとジベンジル生成速度も早くなるが, いずれの場合も生成量が一定のところまで反応が停止することを認めた。

Fig. 2 の結果を用いて塩化ベンジルについての反応次数を求めた。積分法で 1 次と仮定して直線関係が得られ, 微分法でもほぼ 1 に近い値が得られた。これより本反応は塩化ベンジルについて 1 次とみなせる。ポリアミン対コバルトの比 2, 水素化ホウ素ナトリウム対コバルトの比 3, 温度 48°C にお

表 1 速度定数 (擬一次)

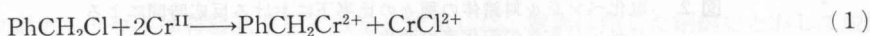
Table 1. Rate constant (pseudo first order)

Ligand	k (1/min)
En	2.20×10^{-2}
Dien	5.76×10^{-3}
Trien	2.25×10^{-2}
Tetren	2.18×10^{-2}

る速度定数を Table 1 に示す。

en, trien および tetren の速度定数はほぼ同じであるが, dien はこれらよりも小さい。また Fig. 2 で示すように dien および tetren では反応初期に誘導期がみられる。dien は 2 個でコバルトの 6 個の配位座を被うが, en 2 個では空の配位座が残ることになり, これが反応の活性座となるものと考えられる。trien, tetren では分子が長すぎるために 2 個の分子が互いに配位することを妨げあい, かえって空配位座が残るので速度定数は en と同じになるのであらう。また tetren は trien と比べて分子が長いために配位できない部分が多くなり, これが立体障害となるために誘導期が現われるものと思われる。

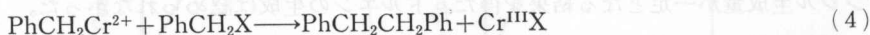
近年有機ハロゲン化合物と遷移金属イオンとの反応によりラジカルを生成し, これを利用する有機合成反応が注目されている。特にハロゲン化ベンジルと 2 価のクロムイオンとの反応が Kochi らによりよく調べられている⁶⁾。この反応は (1) 式で示されるが, (2), (3) の反応機構により進行する。この機構の律速段階は有機基質の Cr(II) による 1 当量還元であり (2) 式の遊離基の生成とされている。



この反応は中間体としてハロゲンが橋かけした活性錯合体をとっていることが提案されている。



またこの反応中にベンジルクロムイオン ($\text{PhCH}_2\text{Cr}^{2+}$) が生成し, さらにこれは反応性のハロゲン化物と容易に反応して (4) 式のように結合生成物をつくるといわれている⁷⁾。



以上のことより (2) 式で生成するベンジルラジカルのカップリングによるものか, あるいは (4) 式に従って本実験においてもピベンジルが生成したのであらう。またこれらの機構のいずれによらないとしても, これらに極めてよく似た機構をとおるにちがいないと考えられる。

簡単なモノハロゲン化アルキルは Cr(II) に対して一般に不活性である。しかし多種のエチレンジアミンやそのオリゴマーなどの 2 官能性アミンおよびエタノールアミンとその誘導体との Cr(II) 錯体は, ハロゲン化アルキルを相当するアルカンに還元する活性な試剤であるといわれている⁸⁾。このことはポリアミン配位子の本反応の活性に対する寄与を示すものとして興味がある。

終わりに本実験に協力された平野孝二氏に謝意を表す。

