

# 水素化ホウ素ナトリウムの存在下における エチレンジアミン・コバルト(II)錯体 と塩化ベンジルとの反応

新井 義 夫\*  
見 陣 章 彦\*

(昭和54年4月18日受理)

## Reaction of Benzyl Chloride with Ethylenediamine Cobalt(II) Complex in the presence of Sodium Borohydride

by Yoshio ARAI and Akihiko MIJIN

The reaction of benzyl chloride with ethylenediamine cobalt(II) complex was studied in the presence of sodium borohydride in alcohol under nitrogen atmosphere. Dibenzyl was produced selectively. Since molar ratio of converted benzyl chloride to the cobalt complex was nearly one, it was considered that the cobalt(I) species generated by the reduction with sodium borohydride react with benzyl chloride to give benzyl radical which could couple to dibenzyl.

### 1. 緒 言

低原子価状態にある Cu, Cr, Fe, Co などの金属塩またはその錯体が有機ハロゲン化合物を還元し、i) 金属と有機基質との結合をつくること、あるいは ii) 有機基質部同志のカップリング反応を行なうことが知られている<sup>1)</sup>。いくつかのコバルト(II)錯体が有機ハロゲン化合物との反応の際に上記 i) の反応を生じ、Co-C 結合をもつ有機コバルト化合物をつくることが報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら脂肪族ポリアミンを配位子とするコバルト錯体と有機ハロゲン化合物との反応についての報告はまだ極めて少ない。さきに筆者ら<sup>3)</sup>はエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンを配位子とするポリアミン・コバルト(II)錯体と塩化ベンジルとの反応を試みたところ、水素化ホウ素ナトリウムの存在下では ii) の反応が生じ、ジベンジルが得られたことを報告した。本報ではエチレンジアミン・コバルト(II)錯体と塩化ベンジルとの反応について引き続き検討した結果について述べる。

\* 北見工業大学工業化学科

## 2. 実験方法

### 2.1 反応操作

代表的な反応操作はつぎのとおりである。ゴム製セラムキャップをつけた枝付き 50 cm<sup>3</sup> フラスコ中に予め 6×10<sup>-3</sup> mol の水素化ホウ素ナトリウムをいれておく。反応系内の空気を窒素で置換したのち、エチレンジアミン(en と略記) 4×10<sup>-3</sup> mol および塩化ベンジル(PhCH<sub>2</sub>Cl と略記) 6×10<sup>-3</sup> mol を注射器を用いてセラムキャップより注入する。直ちに無水塩化コバルト(II) 2×10<sup>-3</sup> mol をとかしたエタノール 20 cm<sup>3</sup> を同様に注入し、電磁搅拌をしながら反応を行なう。反応温度 30°C, 反応時間 90 min。所定時間反応後水 10 cm<sup>3</sup> を加えて減圧蒸留により溶媒のアルコールを除去する。エチルエーテル 30 cm<sup>3</sup> で反応生成物を抽出し、一夜放置した後にガスクロマトグラフで分析した。カラムは SE-30, 長さ 2 m。生成物がジベンジルであることは紫外吸収スペクトル, 融点測定によっても確認した。塩化ベンジルとエチレンジアミンは減圧蒸留により精製した。メチルアルコールとエチルアルコールは塩化カルシウムで乾燥し蒸留を 2 回繰返したものを使用した。無水塩化コバルト(II) と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通して脱酸素したものを使用した。

### 2.2 水素化ホウ素ナトリウム消費量測定

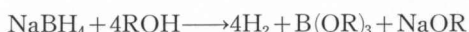
水素化ホウ素ナトリウムの分析は Lyttle ら<sup>4)</sup> の方法に準じて行なった。代表的な操作は次のとおりである。反応器に予め水素化ホウ素ナトリウム 6×10<sup>-3</sup> mol をいれておく。塩化コバルト(II) 2×10<sup>-3</sup> mol をとかしたアルコール溶液 50 cm<sup>3</sup> を入れたツンベル管を反応器に取付け、系内の空気を窒素置換したのちエチレンジアミン 4×10<sup>-3</sup> mol, 塩化ベンジル 6×10<sup>-3</sup> mol を添加する。電磁搅拌しながらツンベル管の塩化コバルトアルコール溶液を加えて反応を開始する。反応温度は 30°C とした。

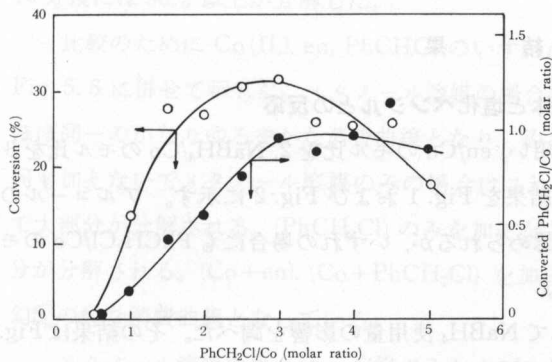
三角フラスコに予め 0.5 N 水酸化ナトリウム 25 cm<sup>3</sup>, 0.25 N ヨウ素酸カリウム 5 cm<sup>3</sup> をいれておく。反応器から試料 1.5 cm<sup>3</sup> を採取して三角フラスコに入れ、30 秒間激しく搅拌する。ヨウ化カリウム 2 g, 4 N 硫酸 20 cm<sup>3</sup> を加えたのち、フラスコを 2~3 分間暗所に放置する。その後遊離したヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。水素化ホウ素ナトリウムの重量はつぎの式から求める。

$$\text{NaBH}_4 (\times 10^{-3} \text{ g}) = \left[ \left\{ \text{KIO} (\text{cm}^3) \times \text{規定度} \right\} - \left\{ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (\text{cm}^3) \times \text{規定度} \right\} \right] \times 4.731$$

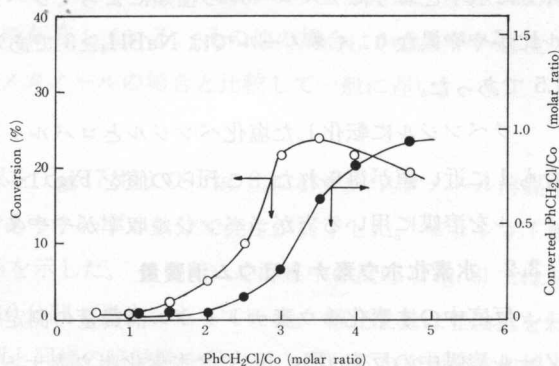
### 2.3 水素発生量測定

前項の水素化ホウ素ナトリウム消費量測定と同様の反応を行ない、発生する水素量をビュレットで測定する。1 mol の水素化ホウ素ナトリウムは理論的につぎの式により 4 mol の水素を発生する。

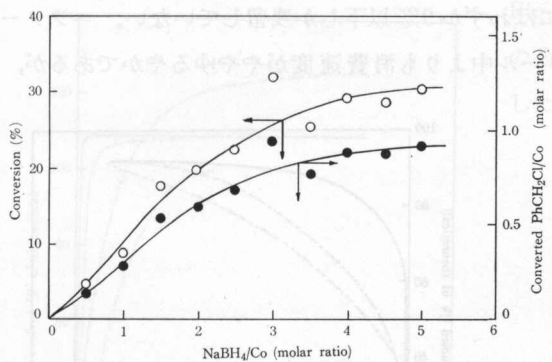




**Fig. 1.** Conversion vs molar ratio of benzylchloride to cobalt complex in methanol.  $\text{CoCl}_2$ : 2 mmol, en: 4 mmol,  $\text{NaBH}_4$ : 6 mmol, methanol:  $20 \text{ cm}^3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 90 min.

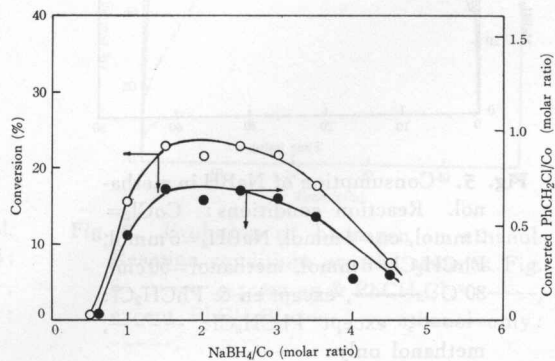


**Fig. 2.** Conversion vs molar ratio of benzylchloride to cobalt complex in ethanol.  $\text{CoCl}_2$ : 2 mmol, en: 4 mmol,  $\text{NaBH}_4$ : 6 mmol, ethanol:  $20 \text{ cm}^3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 90 min.



**Fig. 3.** Conversion vs molar ratio of  $\text{NaBH}_4$  to cobalt complex in methanol.  $\text{CoCl}_2$ : 2 mmol, en: 4 mmol,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : 6 mmol, methanol:  $20 \text{ cm}^3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 90 min.

**Fig. 4.** Conversion vs molar ratio of  $\text{NaBH}_4$  to cobalt complex in ethanol.  $\text{CoCl}_2$ : 2 mmol, en: 4 mmol,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : 6 mmol, ethanol:  $20 \text{ cm}^3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 90 min.



### 3. 結 果

#### 3.1 エチレンジアミン・コバルト(II) 錯体と塩化ベンジルとの反応

溶媒としてメタノールとエタノールを用い、en/Co のモル比を 2,  $\text{NaBH}_4/\text{Co}$  のモル比を 3 とし、塩化ベンジル添加量の影響を調べた結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。アルコールの種類によってジベンジル収率に多少の差が認められるが、いずれの場合にも  $\text{PhCH}_2\text{Cl}/\text{Co}$  のモル比が 3 の付近で最大転化率となっている。

つぎに  $\text{PhCH}_2\text{Cl}/\text{Co}$  のモル比を 3 として  $\text{NaBH}_4$  使用量の影響を調べた。その結果は Fig. 3, 4 に示すとおりアルコールの種類によってジベンジル収率が最大となる  $\text{NaBH}_4/\text{Co}$  のモル比がやや異なり、メタノールでは  $\text{NaBH}_4 \geq 3$  であるが、エタノールの場合は  $3 \geq \text{NaBH}_4/\text{Co} \geq 1.5$  であった。

ジベンジルに転化した塩化ベンジルとコバルト(II) 錯体とのモル比を求めるといずれの場合も 1 に近い値が得られた。これらの値を Fig. 1~4 に併せて示した。エタノールよりもメタノールを溶媒に用いる方がジベンジル収率がやや多い傾向を示している。

#### 3.2 水素化ホウ素ナトリウム消費量

反応中の水素化ホウ素ナトリウム消費量の測定結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。メタノール溶媒中の反応 (Fig. 5) では水素化ホウ素ナトリウムが急激に消費されて、反応開始後 5 分以内に 91% 以上が分解し、反応溶液中にはわずか 9% 以下しか残留していない。エタノール溶媒中の反応 (Fig. 6) ではさきのエタノール中よりも消費速度がややゆるやかであるが、

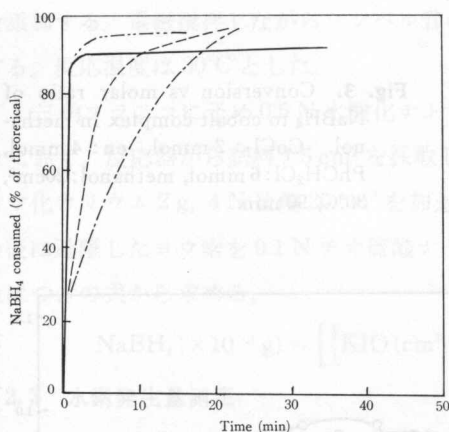


Fig. 5. Consumption of  $\text{NaBH}_4$  in methanol. Reaction conditions:  $\text{CoCl}_2 = 2$  mmol, en = 4 mmol,  $\text{NaBH}_4 = 6$  mmol,  $\text{PhCH}_2\text{Cl} = 6$  mmol, methanol = 50  $\text{cm}^3$ , 30°C: —, except en &  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : — — —, except  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : - - - -, methanol only: - · - · -.

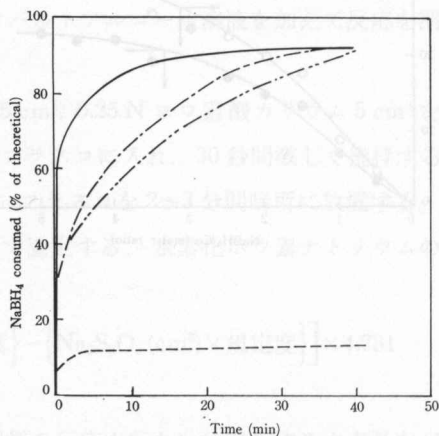


Fig. 6. Consumption of  $\text{NaBH}_4$  in ethanol. Reaction conditions:  $\text{CoCl}_2 = 2$  mmol, en = 4 mmol,  $\text{NaBH}_4 = 6$  mmol,  $\text{PhCH}_2\text{Cl} = 6$  mmol, ethanol = 50  $\text{cm}^3$ , 30°C: —, except en &  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : — — —, except  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : - - - -, ethanol only: - · - · -.

10分後には90%以上が分解した。

比較のために Co(II), en, PhCHCl のいずれかを除いて暗試験を行ない, これらの結果も Fig. 5, 6 に併せて示した。メタノール溶媒の場合に (en), (en+PhCH<sub>2</sub>Cl) のみを加えたときはほぼ同一のかなりゆるやかな消費曲線となり, 約20分で大部分の NaBH<sub>4</sub> が分解されている。何も加えないでメタノール溶媒のみの場合はこれよりやや急な曲線となるが, 同様に約20分で大部分が分解される。(PhCH<sub>2</sub>Cl) のみを加えたときはさらに急な曲線となり, 約5分で大部分が分解される。(Co+en), (Co+PhCH<sub>2</sub>Cl) を加えたときはジベンジル生成反応と同様の最も勾配の急な消費曲線となっている。

エタノール溶媒の場合は, 溶媒のみおよびこれに (PhCH<sub>2</sub>Cl) のみを加えたときに NaBH<sub>4</sub> がほとんど消費されず, 大部分が溶媒中に存在している。その他の場合はかなり早い速度で NaBH<sub>4</sub> が消費されるが, その消費速度はメタノールの場合と比較して一般に遅い。

### 3.3 水素発生量

反応の際の水素発生量を測定した結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。メタノール溶媒中の反応 (Fig. 7) では水素発生速度が急激であり, わずか数分で発生が終了した。ビュレット測定による総発生量は理論量をやや上廻る値を示した。エタノール溶媒中の反応 (Fig. 8) では前者よりも水素発生速度はやや遅いが, 約10分間で発生が止まっている。総発生量は理論量をわずかに下廻る値を示した。比較のために前項と同様の暗試験を行ない, それらの水素発生曲線も

Fig. 7 および Fig. 8 に併せて示した。これらの曲線はさきの NaBH<sub>4</sub> 消費曲線とほぼ一致した。

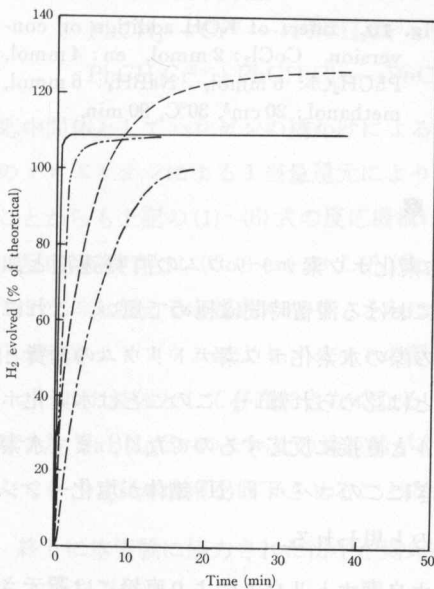


Fig. 7. Evolution of hydrogen in methanol. Reaction condition are the same as Fig. 5: —, except Co & PhCH<sub>2</sub>Cl: ----, except PhCH<sub>2</sub>Cl: - · - ·, methanol only: · · · ·.

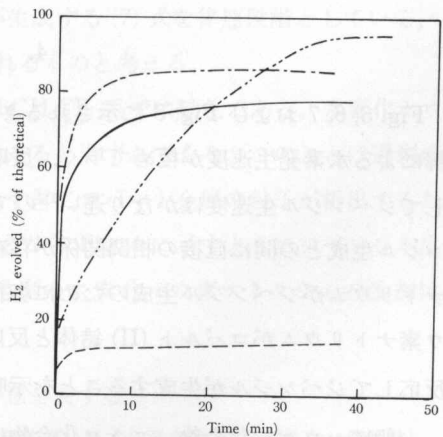


Fig. 8. Evolution of hydrogen in ethanol. Reaction conditions are the same as Fig. 6: —, except en & PhCH<sub>2</sub>Cl: ----, except PhCH<sub>2</sub>Cl: - · - ·, ethanol only: · · · ·.

### 3.4 アルカリ添加の影響

水素化ホウ素ナトリウムの加水分解はアルカリ添加により抑制されることが知られている<sup>4)</sup>。反応の際に水素化ホウ素ナトリウムの分解を抑えて反応溶液中の滞留時間を延長し、ジベンジル収率の向上をはかる目的で、メタノール溶媒による反応に水酸化カリウムを添加した。この効果を水素発生速度 (Fig. 9) とジベンジル収量 (Fig. 10) で調べた。達素発生速度は少量添加 ( $\text{KOH}/\text{Co} < 2$ ) の場合にはほとんど効果が認められず、多量に添加 ( $\text{KOH}/\text{Co} > 2$ ) したとき

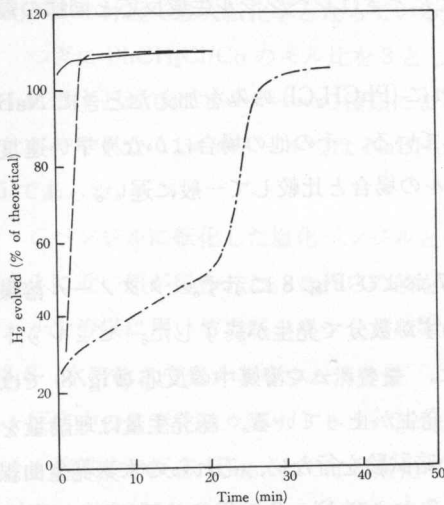


Fig. 9. Effect of KOH addition on evolution of hydrogen. Reaction conditions are the same as Fig. 7. KOH/Co ratios: 0 —, 1.8 — — —, 2.46 — · — · —.

のみ発生速度を遅らせることができた。ジベンジル収量は KOH 添加量の増加に逆比例して減少した。

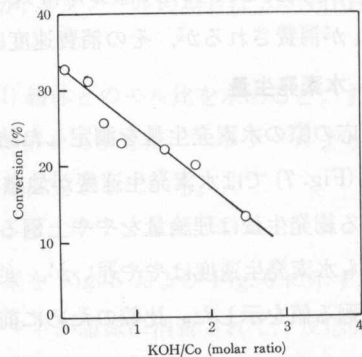


Fig. 10. Effect of KOH addition on conversion.  $\text{CoCl}_2$ : 2 mmol, en: 4 mmol,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ : 6 mmol,  $\text{NaBH}_4$ : 6 mmol, methanol: 20  $\text{cm}^3$ , 30°C, 90 min.

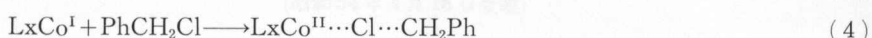
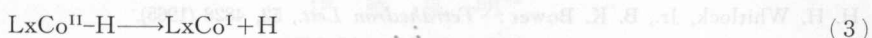
## 4. 考 察

Fig. 5, 6, 7 および Fig. 8 に示されるように、水素化ホウ素ナトリウムの消費速度と加水分解による水素発生速度が極めて早く、反応溶液中における滞留時間は極めて短い。これに比較してジベンジル生成速度はかなり遅い<sup>3)</sup>ので、反応の際の水素化ホウ素ナトリウムの消費とジベンジル生成との間に直接の相関関係が存在することは認められ難い。このことは水素化ホウ素ナトリウムがジベンジル生成のために塩化ベンジルと直接に反応するのでなく、まず水素化ホウ素ナトリウムがコバルト (II) 錯体と反応し、つぎにこのコバルト (II) 錯体が塩化ベンジルと反応してジベンジルが生成することを示唆するものと思われる。

一般にハロゲン化合物、ニトロ化合物は水素化ホウ素ナトリウムにより直接には還元されないことが知られている<sup>5)</sup>。Whitlock ら<sup>6)</sup>はエタノール溶媒中のメソ・テトラフェニルポルフィリン・コバルト (II) 錯体と水素化ホウ素ナトリウムの存在下におけるニトロベンゼンの反応について、まず錯体の中心金属であるコバルトが1価に還元され、この低原子価のコバルト錯

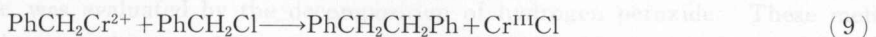
体がニトロベンゼンを還元してアゾキシベンゼンとフェニルヒドロキシルアミンを生成すると述べている。これらのことは上記の反応機構に対する推定を支持するものと思われる。

Fig. 1~4 に示すようにジベンジルに転化した塩化ベンジルとコバルト錯体とのモル比はほぼ1であった。以上のことから水素化ホウ素ナトリウムにより1価に還元されて活性化されたコバルト錯体と塩化ベンジルとの反応によりジベンジルが生成すると考えて、つぎのとおり反応機構を推定した。



さきに塩化ベンジルについての反応次数が1次<sup>3)</sup>と求められているので、律速段階は(5)式であり、生成したベンジルラジカルは直ちにカップリングするものと思われる。

Kochi ら<sup>1)</sup> はハロゲン化ベンジルと2価クロムイオンとの反応によるジベンジル生成について、つぎの機構を提唱している。



反応中間体としてハロゲンの橋かけによる活性錯合体 ( $\text{PhCH}_2 \cdots \text{Cl} \cdots \text{Cr}^{2+}$ ) をつくり、有機基質のクロムイオンによる1当量還元により遊離基が生成する(7)式を律速段階としている。このことから上記の(1)~(6)式の反応機構は支持されるものとする。

反応溶液の色は (Co+en) および (Co+en+PhCH<sub>2</sub>Cl) 系では緑色である。水素化ホウ素ナトリウムを加えると褐色になり、さらに過剰に加えると黒ずんでくる。このことは過剰の水素化ホウ素ナトリウムによりコバルトの還元が進みすぎてコバルト金属の粒子が析出するために、コバルト錯体として存在できなくなる。このことから Fig. 4 に示すようにジベンジル生成に対する NaBH<sub>4</sub>/Co のモル比の適正值が存在し、過剰の水素化ホウ素ナトリウムの添加はかえってジベンジル収率を低下させることになる。

終りに本実験に協力された田中正則氏に厚く謝意を表す。

(昭和50年4月, 日本化学会第32春季年会一部講演)

