



Title	ハイドロポレーションに関する研究（予報）
Author(s)	荒瀬, 晃; Arase, Akira; 伊藤, 光臣 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 41, 283-292
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40791">https://hdl.handle.net/2115/40791</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_283-292.pdf



# ハイドロボレーションに関する研究 (予報)

荒瀬 晃 伊藤光臣

佐々木 輝 鈴木 章

(昭和41年5月9日受理)

## Studies on Hydroboration

(Preliminary Report)

Akira ARASE, Mitsuomi ITOH, Akira SASAKI

and Akira SUZUKI

(Received May 9, 1966)

### Abstract

As a preliminary examination of the studies on synthesis of  $\alpha$ -olefin from its internal isomers by means of hydroboration technique, the preparation of starting materials such as pentene, diborane and 1-pentylborane, and the analysis of alkylboranes were studied.

(1) Pentene was prepared by dehydration of pentanol-1 in the presence of bentonite and molecularsieve-13 X as catalyst. The pentene mixture thus obtained was analyzed by vapor phase chromatography. Although bentonite gave lower yields of pentene and lower contents of 2-pentene than molecularsieve-13 X, the former was superior in a point of inertness to isomerize the carbon skeletons.

(2) The vapor phase chromatographic analysis of alcohols which should be obtained in the alkaline hydrogenperoxide oxidation of alkylboranes was examined in detail. Sufficient accuracies were obtained for propanol-1, propanol-2, pentanol-1 and pentanol-2, and it was also found that the method was effective for the analysis of alkylboranes.

(3) A mixture of pentenes (1-pentene 26.2%, 2-pentene 73.8%) was quantitatively hydroborated to pentylboranes with diborane in THF. Finally, it was demonstrated that 95.2 per cent of the borane is found in the 1-position with 4.8 per cent in the 2-position by heating the pentylborane mixture at 185°C.

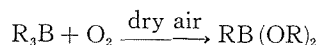
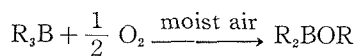
### 1. 緒 言

有機金属化合物に関する研究は先ず19世紀の末にヒ素や亜鉛等の少数の金属について行なわれたが、それから60余年を経た今日では各種の有機金属化合物の研究が急速な発展を遂げ、化学工業の分野においても  $\text{TiCl}_4$ - $\text{AlEt}_3$  触媒によるエチレンの低圧重合をはじめ多くの利用がなされている。著者等の研究室で有機ホウ素化合物の研究の一環として hydroboration を利用した  $\alpha$ -オレフィンの合成を検討している。そのうちの基礎的なものとして 2-pentene から 1-pentene の合成を行なった。即ち、2-pentene を hydroboration によって 1-pentylborane と

し、これから 1-pentene を得たのであるが、本報告はこの研究実施上附随する原料の合成、分析法についてまとめたものである。

(1) 原料 2-pentene は pentanol-1 を脱水して得られる pentene 混合物から精密分取する。この脱水条件を検討した。

(2) アルキルボランは非常に酸素酸化を受け易く空気中では下の様な反応が進行する<sup>1)</sup>。



そのためにアルキルボランを直接ガスクロマトグラフィーによって分析することは正確を期し難い<sup>2)</sup>。アルキルボランはその構造の如何を問わず、アルカリ水溶液中で過酸化水素分解を受けて定量的に炭素-ホウ素結合がそのまま炭素-OH 結合になる<sup>3)</sup>。従ってアルキルボランの定性、定量は間接的に過酸化水素分解後生成アルコールのガスクロマトグラフィーにより行なった。ここでは propylborane 及び pentyborane から生成すべき propanol, pentanol 類についてガスクロマトグラフィーによる分析法及びその精度を検討した。

(3) 1-pentyborane の合成は Brown 等が 1-pentene を diborane によって hydroboration して 1-pentylborane を得ている<sup>4)</sup>。著者等は先ず diborane を合成し、これを用いて pentene 混合物の hydroboration 及び生成 pentyborane 混合物の 1-pentylborane への異性化を検討した。

## 2. 実験の部

### 2-1 pentanol-1 の脱水反応

#### 試 薬

pentanol-1; 和光特級試薬を用い、ガスクロマトグラフィーによって 99% の純度であると確めた。

#### 触 媒

- 1) モレキュラーシーブ-13 X (直径 3 mm, 高さ 4 mm の円筒状)
- 2) 成型ベントナイト (直径 3 mm, 高さ 4 mm の円筒状)

#### 実験方法

流通式反応装置を用い、反応生成物及び未反応アルコールは氷冷した受器に捕集した。この受器の出口は  $-70^{\circ}\text{C}$  に保って pentene の逃散を防いだ。反応後水を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥後、単蒸留によって pentene (b.p.  $31^{\circ}\sim 39^{\circ}\text{C}$ ) を留出させた。

#### ガスクロマトグラフィーの条件

機 器; 日立 KGL-2 型ガスクロマトグラフ

カラム; U-45 (Squalane, 45 m,  $\phi$  0.25 mm)

Temp.  $25^{\circ}\text{C}$

Carrier Gas  $H_2$  0.4 kg/cm<sup>2</sup>

## 2-2 アルキルボランの分析法

### 試 薬

propanol-1, propanol-2, pentanol-3 は、和光 1 級品, butanol-1, pentanol-1, 3-methylbutanol-1 は和光特級品を用いた。

### 検 量 線

butanol-1 を内部標準物質とし、面積は peak の半値幅と高さの積で求めた。検量線は Fig. 5 に示す如く良い直線性を示した。

### 分析精度の検定

下の組成の検定溶液をつくり、これを炭酸カリウムで飽和させてその上澄液を分析した。

### 検定液の組成

組成既知のアルコール混合物; 3 ml

30%-過酸化水素水; 1 ml

3 N-NaOH 水溶液; 3 ml

DG (diethylene glycol dimethyl ether); 2 ml

### ガスクロマトグラフィーの条件

機 器; 大倉 GT-360 型ガスクロマトグラフ

カラム; Carbowax 20 M-15% (Diasolid M)

2 m,  $\phi$  4 mm

Temp. 100°C

Carrier Gas  $H_2$  50 ml/min.

## 2-3 diborane の合成及び pentene 混合物の hydroboration

### 試 薬

$BF_3 \cdot Et_2O$ ;  $BF_3$  は ethylether と反応してモル比が 1 対 1 の比較的安定な錯合体をつくる。市販(橋本化成工業 KK 製)の  $BF_3$  をポンベより取り出し、硫酸洗滌後氷冷した ethylether 中に導いた。最早や  $BF_3$  の吸収がみられなくなったところで重量増は、1 対 1 の組成に相当するものであった。このものは使用直前に減圧蒸留して用いた (75°~85°/40 mm)。

DG; 金属ナトリウムを加えて還流後、更に  $LiAlH_4$  で乾燥、蒸留して用いた (62~63°/15 mm)。

THF; DG と同様にして精製した (b.p. 64~65°)。

$BF_3 : DG$ ; DG 250 ml と  $BF_3 \cdot Et_2O$  125 ml (141 g, 0.99 mole) をクライゼンフラスコにとり液温を 25°C に保って 30 分間減圧 (5 mm) にして ethylether を除いて 275 ml の  $BF_3 : DG$  を得た。

### 実 験 方 法

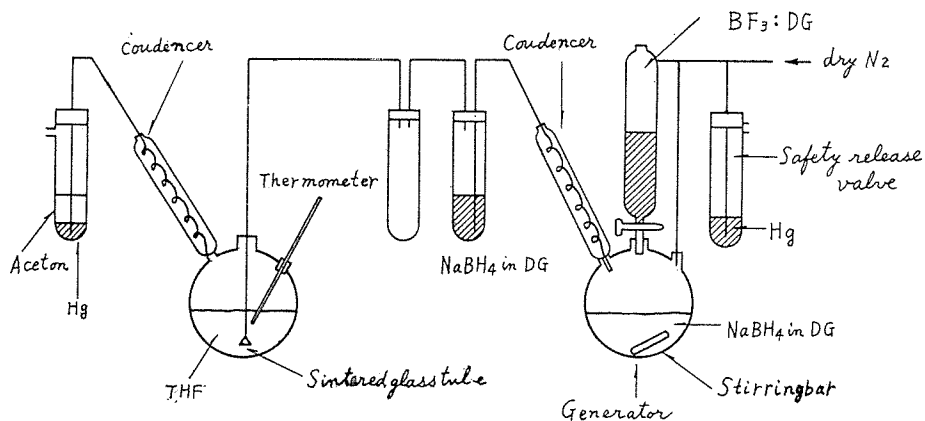


Fig. 1 Apparatus for the preparation of  $BH_3$ -THF solution.

1)  $B_2H_6$  の合成とその THF 溶液の調製

反応装置は Fig. 1 に示す反応に先立って系内を乾燥窒素を通じながら十分に乾燥した後、マグネチックスターラーによる攪拌下  $20^\circ C$  に保った  $NaBH_4$  の DG 溶液 ( $NaBH_4$  18.7 g, 0.495 mole, DG 50 ml) に  $BF_3 \cdot DG$  ( $BF_3$  0.99 mole, 50% excess) を滴下した。発生した  $B_2H_6$  は  $NaBH_4$  DG 溶液を通して随拌した  $BF_3$  を除き  $0^\circ C$  に保った THF に吸収させた。滴下終了後、反応容器温度を  $100^\circ C$  に 2 時間加熱して反応を完結させた。THF 溶液はセラムキャップを付して冷所に保存しておき、使用に際してはセラムキャップを通して注射器によって取り出した。

2)  $B_2H_6$ -THF 溶液の標定

Fig. 2 のような装置を用いて発生した  $H_2$  の体積を測定した。セラムキャップを付した

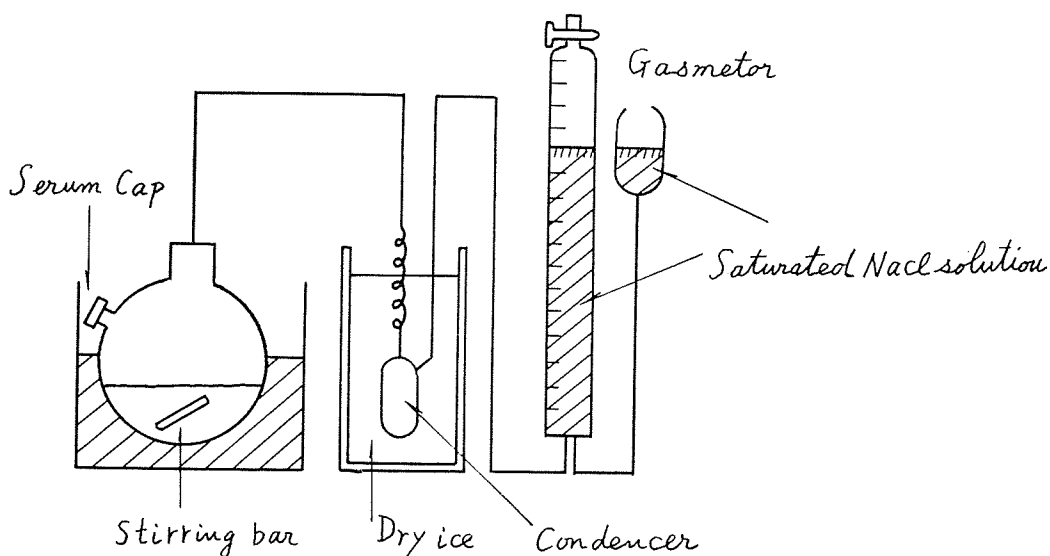


Fig. 2 Apparatus for the standardization of  $BH_3$ -THF Solution.

フラスコに、水 5, THF 2, グリセリン 5 の体積比の混合液 10 ml を入れ、ガスマーターに連結してからセラムキャップを通して注射器中の  $B_2H_6$  THF 溶液を注入し、発生する  $H_2$  をガスマーターに導いた。

### 3) pentene 混合物の hydroboration

容量 500 cc のオートクレーブを用いた。先ず内部を 10 mm 程度の減圧にした後脱酸素した乾燥窒素を充して常圧に戻すことを 4 度繰り返して窒素雰囲気にした。弱い減圧下で  $B_2H_6$  THF 溶液 (0.03 mole 50% excess) をセラムキャップを通して注入した後、溶媒 DG 10 ml, pentene 混合物 6.4 ml (0.6 mole) を同様の方法で注入し、窒素で常圧にしてから攪拌反応させた。1 時間の攪拌後、オートクレーブ開き、ガスクロマトグラフィーの内部標準物質としての butanol-1 を 0.06 mole 加え、十分に攪拌してからフラスコに移し入れ、Org. Reac 記載の方法で過酸化水素分解した<sup>3)</sup>。分解後炭酸カリウムで塩析してから、ガスクロマトグラフィーに供した。

### 4) 1-pentylborane の合成

3) の方法で得た pentylborane をそのまま 185°C に 2 時間加熱した。反応後オートクレーブ内に生成したガスを取り出し分析した。次にオートクレーブを開き、3) の場合と同様に処理した。反応温度 250°C の場合も全く同様にした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 pentanol-1 から pentene の合成

pentanol-1 は酸性触媒の作用で脱水し pentene を生成することが知られている<sup>5)</sup>。著者等は触媒としてモレキュラシーブ-13 X, 及び成型ペントナイトを用いて pentanol-1 を脱水し、pentene 収率, pentene 異性体の組成について両触媒の比較反応温度, SV の影響を検討した。異性体の分析はガスクロマトグラフィーによって行なった<sup>6)</sup>。ガスクロマトグラムの一例を Fig. 3 に示す。

実験結果を Table 1 に示す。

Table 1. Dehydration data of pentanol-1.

No.	Cat.	Temp. (°C)	LSV	Yield	1-pentene	2-pentene (cis, trans)	2-methyl butene-1	3-methyl butene-1	2-methyl butene-2	lowboiling materials
1	モレキュラシーブ	300	0.2	8.9	44.4	50.0	—	—	5.6	—
2	"	350	0.2	81.4	16.2	70.9	2.9	—	8.8	1.2
3	"	400	0.2	84.5	9.1	78.8	2.7	—	8.5	0.9
4	ペントナイト	380	0.3	32.9	33.7	59.5	—	—	4.9	1.0
5	"	380	0.2	46.2	26.9	67.8	0.9	0.4	4.0	
6	"	420	0.2	47.1	30.6	63.2	2.9	—	3.1	0.2

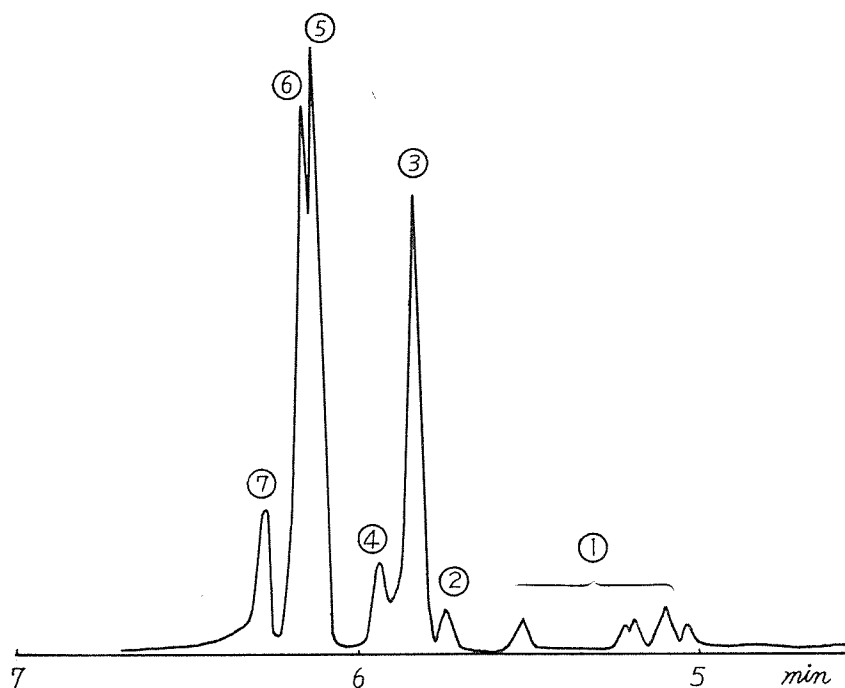


Fig. 3 Gaschromatogram of the dehydration product of pentanol-1.

- |                         |  |
|-------------------------|--|
| ① low boiling materials | ⑥ cis-pentene-1                                    |
| ② 3-methyl pentene-1    | ⑦ 2-methyl butene-2                                |
| ③ pentene-1             | Column; U-45 (squarane $\phi$ 0.25 mm, 45 m)       |
| ④ 2-methyl butene-1     | Column Temp; 25°C                                  |
| ⑤ trans-pentene-2       | Carrier gas; H <sub>2</sub> 0.4 kg/cm <sup>2</sup> |

モレキュラーブ-13 X を触媒にした場合は実験 2, 3 に示されるように比較的低温でも好収率が得られるが, pentene の組成は高温になるに従って 1-pentene の減少, 2-pentene の増加が顕著で 2-methyl butene-2 の生成量も増加している。このことは脱水反応後に 1-pentene から 2-pentene への異性化に伴って 2-methyl butene-2 への骨格の異性化が進行することを意味している。ペントナイト触媒は実験 4, 6 に示されるように比較的高温でも収率は 50% 以下で, 組成については 2-pentene への異性化も又少ない。LSV について, 実験 4, 5 で示されるように LSV が小さいと収率及び 2-pentene の含有率は増大するが 0.2~0.3 程度では炭素骨格の異性化には余り影響がない。又 450° の反応温度では触媒の劣化が激しく実用には耐えない。

### 3-2 アルキルボランの定量法

アルキルボランを過酸化水素分解して生成するアルコールを定量するのであるが, 一般にアルコールのガスクロマトグラムはテーリングを示し定量分析には不適当なことが多い。著者等は Carbowax 20 M-15% (Diasolid M) カラムを用いて極めて対称性の優れたものを得た。ガスクロマトグラムの一例を Fig. 4 に示す。butanol-1 を内部標準物質とすることにし, これに対する propanol, pentanol の検量線を求めたが Fig. 5 に示す如くに直線性の良いものが得

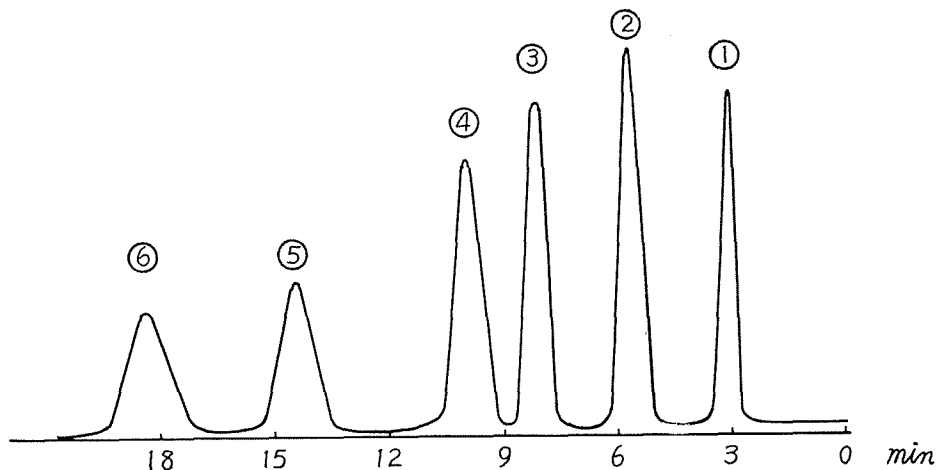


Fig. 4 Gaschromatogram of the alcohols.

- |                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| ① propanol-2        | ⑥ pentanol-1              |
| ② propanol-1        | Column; Carbowax 20 M-15% |
| ③ pentanol-3        | (Diasolid M)              |
| ④ butanol-1         | Column Temp.; 10°C        |
| ⑤ 3-methylbutanol-1 | Carrier gas; 50 ml/min    |

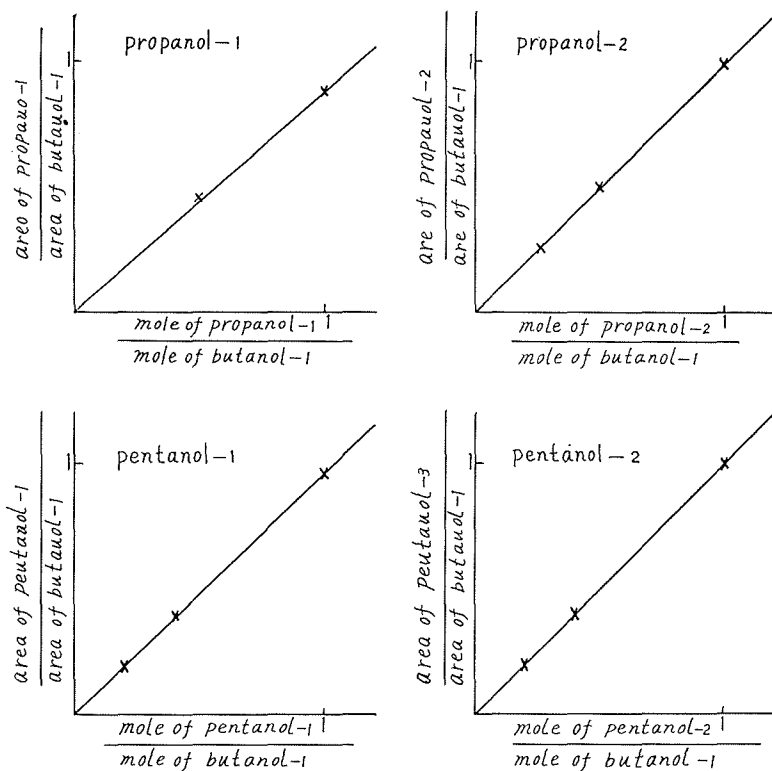


Fig. 5. Working curves of alcohols in the cases using butanol-1 as the internal standard.

られた。

分析精度の検定溶液は実際にアルキルボランを分析するときと同じ状態のものを調製して用いた。実際の溶液は過酸化水素分解生成アルコールの他に過剰の過酸化水素, NaOH, 水, それに溶媒として加えてある DG が共存している。これに炭酸カリウムを飽和させてアルコールを塩析し, その上澄液を分析するのである。従って検定溶液として組成既知のアルコール混合物に上記の諸物質を適量加えた後, 炭酸カリウムで塩析し分析を行なった。結果は Table 2 に示す如くに計算値と実験値は可成り良く一致している。

Table 2. Reproducibility of the analytical data.

alcohols	mole of alc. s/mole of butanol-1			
	I		II	
	calcd.	found	calcd.	found
propanol-2	1.00	1.06	0.25	0.28
propanol-1	2.00	2.06	0.50	0.50
pentanol-3	2.00	2.10	0.50	0.51
pentanol-1	2.00	2.00	0.50	0.49

pentanol-2 は保持容量が pentanol-3 のそれと近い値いであるので pentanol-3 の検量線を代用しても大差ないものと思われる。

上述のように炭酸カリウムで飽和させた場合に好結果を得たが, 飽和には可成り多量の炭酸カリウムを要し (溶解度; 112<sup>20</sup>), 又上澄液を得るには長時間持たねばならない。この操作を短縮する手掛りを得るために, propanol-1 及び pentanol が 0.5, butanol が 1 のモル比の混合液を用いて前述の如き実際の分析溶液と同様のものをつくり, 炭酸カリウム量と塩析効果を検討した。分析値と炭酸カリウム添加量の関係を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 の結果では必ずしも飽和溶液にならなくても塩析効果は十分に認められ, 分析に当

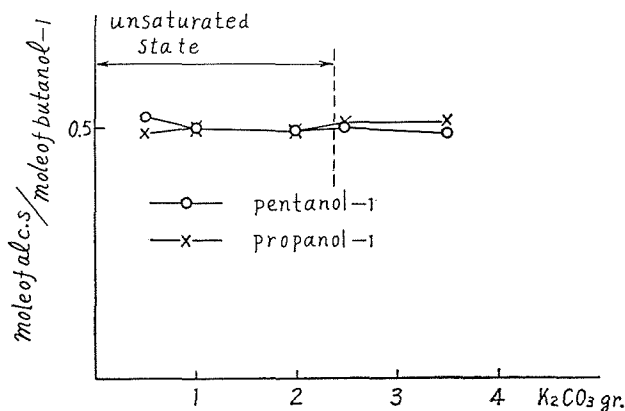


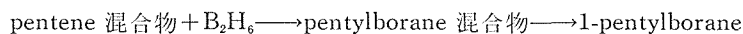
Fig. 6 Effect of the amount of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the separation of alcohols from water.

って添加する炭酸カリウムの量は厳密を要しないと考えられる。又塩析水層中の溶存アルコールはガスクロマトグラフィーの結果殆んど無視出来る量であった。

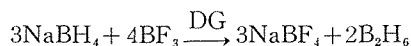
以上の事からアルキルボランの分析は分解生成アルコールを炭酸カリウムで塩析し、上澄液をガスクロマトグラフィーにかけることによって十分成し得るものであると考えられる。

### 3-3 diborane の合成及び pentene 混合物の hydroboration

前述したように著者等は現在、内部オレフィンから  $\alpha$ -オレフィンを合成する一連の研究を計画しているが、その一つとして比較的手軽に 1-pentylborane を得る方法を下式のようにして試みた。



diborane の合成は幾つかの方法があるが、原料の得やすさを考慮して下式の方法を用いた<sup>7)</sup>。



発生した  $\text{B}_2\text{H}_6$  は THF 中に導き溶液として保存した。この溶液の濃度は、 $\text{B}_2\text{H}_6$  が下式のように水と反応して定量的に水素を発生するので、この水素の容量から求めたところ  $\text{BH}_3$  として 2.3~2.5 mole 溶液が得られた。



pentene 混合物として 1-pentene 26.2%, 2-pentene 73.8% の組成のものを用い、オートクレーブ中で 50% 過剰の diborane と反応させた。反応後 Org. Reac., 記載の方法<sup>3)</sup> で過酸化水素分解し生成アルコールを分析した。次にこれと同様にして pentyborane を合成した後、直ちに加熱処理をして 1-pentylborane への異性化を試みた。生成物の分析は上と同様にした。結果を Table 3 に示した。

Table 3. Composition of alcohols obtained by hydroboration and isomerization.

	yield of total alcohol	1-pentanol	2-pentanol 3-pentanol
hydroboration product at 20°C	94.7	28.6	71.4
isomerization product at 185°C	91.4	95.2	4.8
isomerization product at 250°C	91.2	93.1	6.9

原料の pentene 混合物には 2-methyl butene-1, 2-methyl-butene-2, 3-methyl butene-1 が全体で 13% 含まれていたが、hydroboration 及び生成したアルキルボランの異性化反応 (例えば 2-pentene  $\longrightarrow$  1-pentene) においては、炭素骨格の異性化が起きないことが知られているので<sup>8),9)</sup> 直鎖状のものについてのみ考慮する。Brown 等は 1-pentene を 20°C で hydroboration して 94% の pentanol-1, 6% の pentanol-2 を、又 2-pentene からは 55~51% の pentanol-2,

45~49%の 3-pentanol を得ている<sup>3)</sup>。著者等の用いた pentene 混合物についてこれと同じ割合で反応が進むとすると pentanol-1 が 24.9%, pentanol-2 と pentanol-3 の合計が 75.1% と云う値になる。Table 3 の値はこの値と大差がないので、Brown 等の云う割合で反応したものと考えられる。又この場合の収率は 94.7% であるが、アルキルボランの過酸化水素分解は普通 97% 程度のアアルコール収率であるので、この値は hydroboration がほぼ定量的に行なわれていることを示している。加熱処理をした場合 185°C で 95.2%, 250°C で 93.1% の 1-pentanol の生成をみたが、これは加熱処理によって 93~95% の 1-pentylborane となることが判る。収率は僅かであるが減少している。この原因は反応後オートクレーブ内に ethylene propylene が僅か生成していた事及び過酸化水素分解生成アルコール中にこれも少量の ethanol, propanol の認められたことから、pentylborane が分解したためと考えられる。

以上の結果から pentene 混合物から割合に手軽に 1-pentylborane を合成することが出来、pentylborane の組成は 1-pentene の hydroboration で得た場合とほぼ同様のものであると結論することが出来る。

## 総 括

hydroboration を利用して内部オレフィンから、 $\alpha$ -オレフィンを合成する研究の一環として、これに附随する原料オレフィン (ペンテン) の合成、アルキルボランの定量法、diborane の合成とこれを用いた hydroboration について検討した。即ち、

(1) pentanol-1 を脱水して pentene を得たが、触媒としてベントナイトはモレキュラシーブ-13 X に比して収率は劣るが炭素骨格の異性化が少ないと云う点で優れている。

(2) アルキルボラン類を過酸化水素分解して生成するアルコールの分析は炭酸カリウムで塩析し、その上澄液を butanol-1 を内部標準物質とするガスクロマトグラフィーによって十分に分析が可能であることがわかった。

(3) diborane の THF 溶液を用いて pentene 混合物の hydroboration を行ない、ほぼ定量的に pentylborane 混合物を得た。又この pentylborane を加熱して異性化させて 1-pentylborane 含量 93~95% のものを得た。

## 文 献

- 1) J. R. Johnson and M. G. Van Campen, Jr., J. Am. Chem. Soc., **60**, 121 (1938).
- 2) G. Schomburg, R. Köster and D. Henneberg, Z. Analyt. Chem., **170**, 285 (1959).
- 3) G. Zweifel and H. C. Brown, "Org. Reaction", Vol 13, 23 (1963).
- 4) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6434 (1959).
- 5) L. Kh. Freidlin, V. Z. Sharf, and Z. T. Tukhtamuradov, Neftekhimiya **1**, 749 (1961).
- 6) 徳田昌生: 卒業論文 (北大・工・合成).
- 7) H. C. Brown and P. A. Tierney, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1552 (1958).
- 8) R. Köster, W. Larbig and G. W. Rotermund, Ann., **682**, 21 (1965).
- 9) H. C. Brown and G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., **82** 4708 (1960).