(日本化学会誌, 1975, (2), p.242~245)

ジフェニルメタンイミンの酸化的カップリングにおける 銅-ケチミン錯体のレドックス挙動¹⁾²⁾

(1974 年 9 月 11 日 受理)

林 弘・川崎 賢悟・岡崎 達也*

ジフェニルメタンイミン (Im) と塩化銅(I) の (1:1)-錯体 $\text{CuCl} \cdot \text{Im}$ [1] は溶液中で 1/4 mol の酸素を吸収して含酸素銅(II)錯体 [5] を生成し (図 1), Im の酸化的カップリングの中間体となる。錯体 [5] には配位 Im の N-H が認められるので, [5] の生成段階では Im の水素引き抜きは起こっていない。窒素雰囲気下に [5] の昇温分解を行なうとベンゾフェノンアジン (Az) が生成し, このさい Cu(II) は Cu(I) に還元された。同様の還元は酸素中でも起こり, 120°C 付近より高温側で Az が生成した。Az の生成によって再生した銅塩はふたたび Im 錯体を形成してレドックスをくり返し, 触媒的に酸化を進行させる。120°C では Az の生成速度は酸素圧によらないが, 200°C では酸素圧の 1 次に比例した。したがって, 低温域では 錯体 [1] + 1/4 $\text{O}_2 \rightleftharpoons$ 錯体 [5] の平衡が [5] の側に片寄っており, [5] の分解律速であるが, 200°C 付近の高温域では [5] の生成平衡が [5] に不利で, 酸素圧に比例して [5] の濃度が増加し, 分解による Az への変換は十分はやいと結論される。最後に, 以上のような銅-ケチミン錯体のレドックス挙動と Az 生成との関連について, ベンゾフェノン, アンモニアおよび酸素を出発原料とする Az の液相合成プロセスの条件選定への応用に言及した。

1 緒 言

ケタジンを經由するヒドラジン合成に関して, すでに著者らは ThO_2 ³⁾ または $\text{ThO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ⁴⁾ を触媒とする気相ケチミン合成とケチミンの液相酸化⁵⁾ の組み合わせによる二段プロセスあるいは $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CuCl}$ ⁶⁾, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CuCl}$ ⁷⁾ などの二元触媒系を用いる液相一段プロセスによってベンゾフェノン, アンモニアおよび酸素から良好な収率でベンゾフェノンアジン ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CPh}_2$; 以下 Az と略記する) が収得できることを報告した。ジフェニルメタンイミン $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$; 以下 Im と略記する) の酸化的カップリングはこれらのプロセスに共通の反応段階である。

塩化銅(I) および (II) と Im は $\text{CuCl} \cdot \text{Im}$ [1], $\text{CuCl} \cdot 2\text{Im}$ [2], $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Im}$ [3] および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Im}$ [4] を形成するが⁸⁾⁹⁾, 著者らは, これらの錯体のうち Az の生成に有効な中間体としては [1] のみを考えればよく, これが酸素を吸収して生ずる含酸素銅(II)錯体 [5] を経て Az が生成することを明らかにした⁵⁾。この場合, 錯体 [1] は溶液中で分子状酸素を吸収するが, 室温

では [5] の段階にとどまり Az は収得できない⁵⁾。

本報では, 錯体 [5] の赤外吸収スペクトルおよび分解挙動を調べた結果に基づき, 銅-Im 錯体における銅のレドックス挙動と Az 生成との関連について報告し, あわせて Az の液相一段合成における条件選定への応用に言及する。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

2.1.1 錯体 [1] の酸素吸収量: 2.8 g の錯体 [1] を 50 ml のクロロホルムまたはジフェニルメタンに添加し, マグネチックスターラーではげしくかきまぜながら定圧容量法により吸収経過を測定した。封液にはジブチルフタレートを用いた。

2.1.2 Im の酸化的カップリング: 既報⁵⁾ と同じ方法により 200°C における酸素圧の影響を調べた。

2.1.3 錯体 [5] の昇温分解: 室温で調製した錯体 [5] の 3.1 g を 16.4 g のジフェニルメタンに添加し, 窒素雰囲気下に 80~200°C の所定温度の油浴に浸したのち, 空気または酸素に切り替えて 2 l/hr で 1 時間通気し, Az の生成量および遊離, 沈殿した銅塩の価数⁵⁾ を調べた。

2.1.4 錯体の赤外吸収スペクトル: 日立 EPI-G 2 型の回折格子赤外分光光度計により KBr 錠剤法で測定した。

2.2 試 料

錯体 [1] および [5] については, すでに溶媒, 温度, 雰囲気など各種の生成条件を記載したが⁵⁾, 本報ではベンゾフェノンを溶媒として $\text{CuCl}/\text{Im}=1/1$ (モル比), 120°C の条件で 1 時間酸素を通じて [1] を合成し, そのクロロホルム溶液に室温で酸素を吹き込んだのち溶媒を蒸発除去して得た [5] を用いた。Im

1) この報文を“アンモニア-ヒドラジン変換プロセスの反応工学的研究 (第 7 報)”とする。

2) 前報 (第 6 報), H. Hayashi, K. Kawasaki, T. Murata, *Chem. Lett.*, 1974, 1079.

* 徳島大学工学部化学工学教室, 770 徳島市南常三島町

3) 林 弘, 西 博義, 安倍敏行, 日化, 1973, 1392.

4) 林 弘, 横瀬 潔, 日化, 1974, 2216.

5) 林 弘, 西 博義, 川崎賢悟, 日化, 1973, 1949.

6) H. Hayashi, K. Kawasaki, T. Murata, *Chem. Lett.*, 1974, 89.

7) A. Misono, T. Osa, S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, 373(1968).

は既報⁵⁾と同様にペンゾフェノノキシムの熱分解で合成したものである。塩化銅(Ⅰ)は和光純薬製の特級品をそのまま用いた。

3 実験結果および考察

3.1 酸素の存在における銅(Ⅰ)錯体 $\text{CuCl} \cdot \text{Im}$ [1] の挙動

3.1.1 錯体 [1] の酸素吸収量：塩化銅(Ⅰ)および(Ⅱ)が Im と [1]~[4] のような錯体を形成し、銅(Ⅰ)錯体が酸素を吸収して酸化的カップリングの中間体となることは塩化銅-ピリジン系または塩化銅-アニリン系の挙動とよく対応している。たとえば、ジメチルアニリン-塩化銅(Ⅱ)の 1:1 錯体⁸⁾、ビスピリジン塩化銅(Ⅱ)錯体⁹⁾、塩化銅(Ⅰ)-ピリジン系の空気処理で生ずる“Oxidant A”¹⁰⁾ はそれぞれ錯体 [3], [4], [5] に相当するものとみなすことができる。塩化銅(Ⅰ)-ピリジン系触媒はアニリンの酸化的カップリング¹⁰⁾やフェノール類の酸化重合¹¹⁾に用いられているが、Finkbeiner ら¹¹⁾によれば、この触媒系の酸素吸収量は $\text{O}_2/\text{CuCl}=1/4$ という。

錯体 [5] に関して、著者ら⁵⁾は、錯体 [1] の溶液が酸素に触れた場合に回収される錯体が炭素、水素、窒素、銅、塩素以外の元素を含み、系内に存在する元素としては酸素しか考えられないので、 CuCl または CuCl_2 と Im のみからなる錯体 [1]~[4] と区別して含酸素錯体 [5] と呼んだ。[5] の銅は 2 価であるが $\text{Cu}/\text{Cl}=1/1$ (原子比) で、組成分析の不足値をすべて酸素に割りつけると錯体 [1] が酸素ほぼ 1 分子を吸収したことになり、ピリジン系と比較して過大のように思われる。[5] の組成は、既報⁵⁾の表 2 に掲げたとおり、処理条件によってかなりのばらつきがあり、不足値のすべてを酸素に割りつけることには問題がある。

そこで、錯体 [1] の酸素吸収経過を調べてみたところ、図 1 のような結果を得た。出発原料の [1] が均一に溶解しているクロロホルム中では上に凸の吸収曲線となるのに対し、はじめ [1] が懸濁していて酸素の吸収とともに溶解していくジフェニルメタン溶媒では S 字形となるが、いずれも酸素吸収量のモル比は $\text{O}_2/\text{CuCl}=1/4$ であることが示されており、塩化銅(Ⅰ)-ピリジン系¹¹⁾とよく一致することがわかった。

3.1.2 含酸素錯体 [5] の赤外吸収スペクトル：錯体 [5] において配位子が Im の構造を保持しているかどうかは、Az の生

Fig. 1 Oxygen-absorption curves of complex [1] in solution

Temperature : 30°C, Complex [1] : 2.8 g

Solvent —

○ : Chloroform 50 ml, ● : Diphenylmethane 50 ml

成条件を明らかにする上で重要な問題である。すなわち、錯体 [1] が酸素を吸収して [5] に移行した場合、[5] が Im 錯体であればもちろん遊離の Az は取得できないが、すでに Im の N 位の水素引き抜きが起こっていても Az 錯体のような形で安定化されておれば Az が取得されない点では同様であろう。この両者を化学組成によって識別することは困難であるが、後者であれば赤外吸収スペクトルに N-H の吸収は現われないことになる。

錯体 [1] および [4] の赤外吸収スペクトルについては Misono ら⁷⁾の報告があり、著者らの測定結果もよく一致したので、錯体 [5] のスペクトルを図 2 に示した。銅(Ⅰ)錯体 $\text{CuCl} \cdot \text{Im}$ [1] の場合、N-H の吸収は $3200, 1399, 1256 \text{ cm}^{-1}$ に認められるが、銅(Ⅱ)錯体 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Im}$ [4] では $3281, 1390, 1241 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Im}$ [3] では $3280, 1382, 1230 \text{ cm}^{-1}$ にシフトし、[1] が部分的に酸素を吸収すると [1], [4] の N-H と同じ位置に 6 本の吸収が現われる。

錯体 [5] については、図 2 に示されているように、N-H の吸収が認められるので、まず配位 Im の水素引き抜きは起っていないこと、すなわち Im 錯体であることがわかる。錯体 [5] の銅は 2 価であるが⁵⁾、N-H の吸収は銅(Ⅱ)錯体 [3], [4] のうち塩化銅(Ⅱ)と Im の 1:1 錯体 [3] より 1:2 錯体 [4] とよく一致している。[5] の組成分析の結果には、すでに前項で

Fig. 2 IR spectrum of complex [5] (KBr)

8) J. R. Lindsay-Smith, R. O. C. Norman, W. M. Walker, *J. Chem. Soc., (B)*, 1968, 269.

9) J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, 10, 307(1957).

10) K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 777(1959).

11) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, *J. Org. Chem.*, 31, 549(1966).

述べたような問題があるが、1価の錯体〔1〕が1/4 molの酸素を吸収して生ずることから考えると、組成としては $\text{CuCl} \cdot \text{Im} \cdot 1/4 \text{O}_2$ 、すなわち $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Im} \cdot \text{CuO}$ が推定され、(1)銅は2価で、(2)Cu/Cl=1/1(原子比)、かつ、(3)酸素を含有しているにもかかわらず、(4)赤外吸収スペクトルは酸素を含まない銅(II)-Im錯体、なかんずく〔4〕に酷似しているなど一連の特性がよく理解できる。なお、含酸素錯体〔5〕において酸素がどのような形で取り込まれているかは興味ある問題であるが、Cu-OについてはCu-Cl、Cu-Nとともに遠赤外領域での検討が必要であろう。錯体〔5〕の融点は135°Cで⁵⁾、クロロホルムによく溶ける(10 g/100 ml; 室温)に対し、錯体〔4〕の融点は180°C⁵⁾、クロロホルムに対する溶解度も小さい(0.7 g/100 ml; 室温)ので、〔5〕が〔4〕とCuOの1:1の機械的混合物とは考えられない。また、〔4〕、〔5〕の赤外吸収スペクトルの一致はN-Hだけでなく4000~400 cm⁻¹の全領域に認められるので、〔5〕の含有酸素は配位Imと直接的に相互作用をもつ位置には配位していないものと思われる。

3.2 錯体〔5〕の昇温分解とケタジンの生成

室温では錯体〔5〕の溶液に酸素を吹き込んでもAzは得られないが、120°Cでは触媒量の塩化銅(I)の存在でImの酸化的カップリングが進行しAzが生成する⁵⁾。したがって、〔5〕の配位Imの水素引き抜きには加熱が必要である。

そこで、まず錯体〔5〕のジフェニルメタン溶液に窒素を通じながら室温から200°Cまで昇温したところ、Azが生成(収率16%)し、それにとまって沈殿した銅は1価であることがわかった。

同様に、錯体〔5〕から酸素雰囲気下にAzが生成する温度域を調べた結果、図3のように、120°C付近から急激にAzの収量が増加し、135°Cで極大を示したのちふたたび低下した。ちなみに、極大温度135°Cは錯体〔1〕および〔5〕の融点⁵⁾にあたる。また、Azの生成にとまって沈殿した銅塩は酸素中150°Cまでは2価であるが、200°Cでは1価と2価の混合物、空気中では120°Cまでが2価、150°Cでは1価と2価、200°Cでは1価で、酸素の存在においても銅の還元をとまっていることが確かめられた。

以上のように、低温域では錯体〔1〕の銅が酸化されやすいため含酸素銅(II)錯体〔5〕が安定であるが、高温域では銅が還元されやすくなり、〔5〕が配位Imの水素引き抜きによってH₂O

Fig. 3 Decomposition of complex〔5〕 in solution under the atmosphere of oxygen to form Az at various temperature

Complex〔5〕: 3.1 g, Diphenylmethane (solvent): 16.4 g, O₂: 2 l/hr × 1 hr

として含有酸素を放出するとともにAzが生成する。この場合、回収銅塩の価数が示すように、酸素圧が低いほど低温で還元が起こることから錯体〔1〕+1/4 O₂ ⇌ 錯体〔5〕の平衡が存在すると思われる。室温において容易に〔5〕が得られることからみて、この平衡は十分はやく、図3の極大温度以下の低温域では〔5〕の側に片寄っていると考えてよい。120°C付近からAzが生成しはじめるが、空気中と酸素中でAz生成速度に差異がない⁵⁾ので〔5〕の分解律速であろう。高温域では〔5〕の分解速度は大きくなるが、〔5〕の生成平衡は不利になると考えられる。この予測はつぎに述べる反応結果からも確かめられた。

3.3 ジフェニルメタンイミンの酸化的カップリングにおける銅-ケチミン錯体の酸化還元サイクル

Imの酸化的カップリングによるAzの生成が、その中間体である銅-Im錯体の酸化還元サイクルによって進行することは錯体〔5〕の還元分解の結果が示すとおりである。錯体〔5〕においてはCuCl/Im=1/1(モル比)であるが、Im過剰の条件では再生された塩化銅がくり返し錯体を形成し、触媒的に酸化を進行させることになる。

錯体〔5〕の生成平衡が〔5〕に有利とみられる120°Cでは、既報⁵⁾のようにAzの生成速度に酸素圧依存性は認められなかったが、200°Cでは、図4(a)のように、CuCl/Im=1/7(モル比)、空気吹き込みにおいて120°C(破線)⁵⁾よりAz生成速度が小さくなり、酸素圧を上げるにしたがって速度は増加した。S字曲線

Fig. 4 Effect of partial pressure of O₂ on the rate of formation of Az (b) in the oxidative coupling of Im (a)

Temperature: 200°C, Im: 6.4 g, CuCl: 0.5 g, Flow rate: 2 l/hr

O₂ (atm) —

○: 0.2, △: 0.5, □: 1.0

▲: CuCl was added as CuCl·Im〔1〕(1.4 g), the other conditions are same as △.

---: Results for air and O₂ at 120°C⁵⁾, the others same as ○ & □.

の最大傾斜は (b) のように酸素圧の 1 次比例している。この結果は、高温域において銅(II)が還元されやすい状態にあるため酸素圧に比例して錯体 [5] の濃度が増加し、[5] の分解による Az への移行は十分はやいことを示すものと思われる。

なお、200°C、50% O₂/N₂ の条件において CuCl/Im=1/7 となるように銅を錯体 [1] の形で添加して Az の生成経過を追跡したところ、図 4 (a) にみられるとおり、CuCl とまったく同じ経過となり、再生 CuCl と遊離 Im による錯体 [1] の形成は十分はやいことが確かめられた。

3.4 ベンゾフェノン、アンモニアおよび酸素を出発原料とするケタジンの液相合成プロセスとその条件選定

ケトンとアンモニアの脱水縮合で生成する Im の酸化的カップリングで Az が合成されると、Az は酸加水分解によって定量的にヒドラジンを与え¹²⁾、ケトンが再生するので、ケトンを循環体としてアンモニアを連続的にヒドラジンに変換する空気酸化プロセスが可能となる³⁾⁶⁾。

この場合、反応段階 (1) の Im 合成も液相で行なうことができれば、Im を単離することなく *in situ* で酸化的カップリングを起こさせることにより単一反応器内で破線内の反応 (1)、(2) を進行させ、ケトンから一段で Az が得られるはずである。

そこで、著者らは、ZnCl₂-CuCl の二元触媒系を用いて一段法を試み、200°C においてベンゾフェノンに NH₃ 50%、空気 50% の混合ガスを吹き込んだところ、反応時間 8 時間で Az 収率 9%、中間生成物の Im 収率 26% という結果が得られ、わずかながら

一段で Az を取得できた。しかし、前項 3.3 で明らかにされたように、酸化中間体である錯体 [5] の銅は 200°C 付近においては還元されやすい状態にあり、Im の酸化速度は酸素圧に比例するから (図 4)、空気 50%、すなわち酸素 10% の条件では生成 Im を効率よく Az に変換し得なかったと思われる。事実、著者らは、NH₄Cl-CuCl²⁾ または ZnCl₂-CuCl⁶⁾ 系による Az の一段合成において空気のかわりに酸素を用いると良好な収率で Az が取得できることを確かめた。たとえば、ZnCl₂-CuCl 系では 4 時間で Az 収率 51% に達し⁶⁾、酸化が十分はやいので中間生成物である Im はまったく検出されなかった²⁾。さらに、酸素のかわりに窒素を用い、酸化触媒である CuCl を加えずに Im 合成を行なった場合と Az の一段合成の結果を比較してみると、NH₄Cl、ZnCl₂ のいずれにおいても Im の見かけの生成速度を上回る Az が得られる²⁾⁶⁾。Az が一つの反応器内で一挙に合成されることは、それだけでも工業的に有望であるが、反応段階 (1) の Im 生成は可逆であるから、Im を単離することなくただちに Az に変換できる一段プロセスは、H₂O を系外に除くと同様の効果も Im から Az への変換そのものによって達成するという特質をもつことが、本報に述べた錯体の挙動、とくに含酸素錯体の形成における酸素圧の影響と Az 生成速度との関連にてらしてよく理解される。

本研究の実験の一部に協力された村田 勉 (現在日本ポリエステル株式会社)、西 博義 (現在和歌山工業高等専門学校) の両君、ならびに御討論いただいた森本史郎教授、小西義昭助教授に深く感謝の意を表します。

12) R. Meyer, Brit. P., 843,587 (Aug. 4, 1960).

(1974 年 11 月, 第 8 回酸化反応討論会発表)

Redox Behavior of Copper-Ketimine Complexes in the Oxidative Coupling of Diphenylmethanimine†

Hiromu HAYASHI, Kengo KAWASAKI and Tatsuya OKAZAKI

Department of Chemical Engineering, Tokushima University;
Minamijosanjima, Tokushima-shi 770 Japan

A complex of diphenylmethanimine (Im) with cuprous chloride, CuCl·Im [1], absorbs 1/4 mol of O₂ in solution to form an oxygen-containing copper(II) complex [5], which acts as an intermediate of the oxidative coupling of Im. Complex [5] contains N-H bond of coordinated Im, which implies that the dehydrogenation of Im does not occur in the formation of [5]. The decomposition of [5] in solution under the atmosphere of N₂ by heating up to 200°C resulted in conversion of [5] to benzophenone azine (Az) accompanied by the reduction of Cu(II) to Cu(I). Similar behavior was observed both in air and in O₂, where Az was formed above 120°C (Fig. 3). The rate of formation of Az was proportional to the partial pressure of O₂ at 200°C (Fig. 4), whereas independent of the oxygen pressure up to 120°C. It has been concluded that the equilibrium, Complex [1] + 1/4 O₂ ⇌ Complex [5], favors the formation of [5] at lower temperature, and the decomposition of [5] should be rate-determining in the oxidative coupling of Im, while at higher temperature, where the decomposition of [5] is fast enough, the equilibrium shifts to the opposite side and the concentration of [5] proportionally increases with partial pressure of O₂. The results obtained were applied to settle the optimum condition for the direct synthesis of Az starting from benzophenone, ammonia and oxygen in liquid-phase.

† Reaction Engineering Studies on Ammonia-Hydrazine Conversion Processes. VII.