琉球大学学術リポジトリ

2,2′-Diamno-4,4'-dimethylbipheny l の銅[2]錯体の研究

メタデータ	言語:
	出版者: 琉球大学理工学部
	公開日: 2012-02-28
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 森, 厳, Mori, Iwao
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23503

2,2′-Diamno-4,4′-dimethylbiphenylの銅〔Ⅱ〕錯体の研究

森　　巌*

Cu〔Ⅱ〕 Complex with 2,2'-Diamino-4,4'-dimethylbiphenyl.

by IWAO MORI

SUMMARY

A new copper〔II〕complex with 2,2'-diamino-4,4'-dimethylbiphenyl was synthesized under normal conditions and the structure of this complex was determined to be〔C〕.

キレート環錯化合物は安定な五員環，六員環化合物に比べて七員環化合物は非常に数すくない。特にbiphenyl体を配位子とした錯化合物は2～3しか報告がない。

著者は3-nitro-4-aminotolueneを出発物質として2,2'-diamino-4, 4'-dimethyl biphenylを合成し，その新化合物である銅錯体を合成した。

§1　配位子　2,2'-diamino-4,4'-dimethyl-biphenylの合成

3-nitro-4-aminotoluene (1) を濃硫酸に完全に溶解し，氷上に注ぎ，さらに寒剤を用いて冷却しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下し，ジアゾ化した。ジアゾ化合物を，30°Cに温めたヨウ化カリウム水溶液に少量ずつ徐々に加えると3-nitro-4-iodotoluene (2) がただちに沈澱してくる。このものを濾取し水洗する。mp. 53°C，黄色針晶，収率93%。

3-nitro-4-iodotoluene (2) に活性化した銅粉末を加え210～220°Cで約3時間加熱反応させ，反応後，減圧蒸留によって未反応物を除いた。残留物をメタノールで再結晶を繰返して，2,2'-dinitro-4,4'-dimethylbiphenyl (3)を得た。mp. 98°C，収率68%。

(3) に塩酸処理して活性化した還元鉄粉を加えて5時間加熱還元した。反応物を減圧昇華しさらにメタノールで数回再結晶して最終目的である2,2'-diamino-4,4'-dimethylbiphenyl (4)を得た。mp.124°C，白色針晶，収率77%。

受付：1972年11月20日
*琉球大学教養部

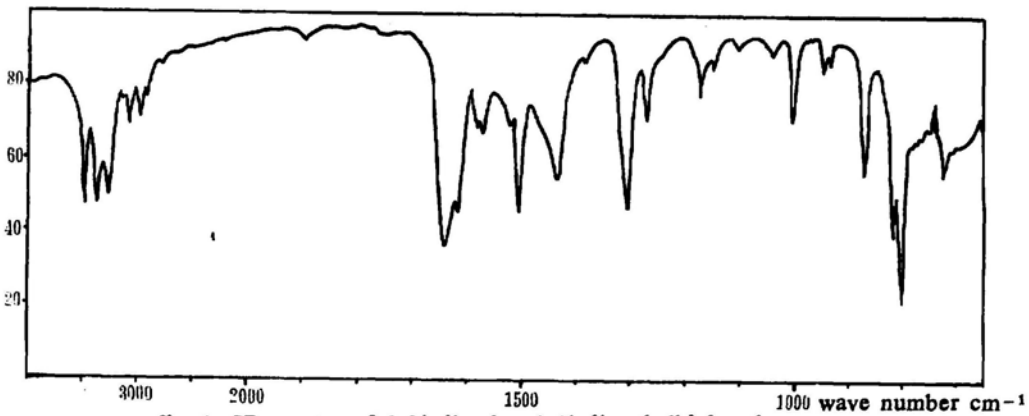


fig. 1　IR spectra of 2,2′-diamino-4,4′-dimethylbiphenyl

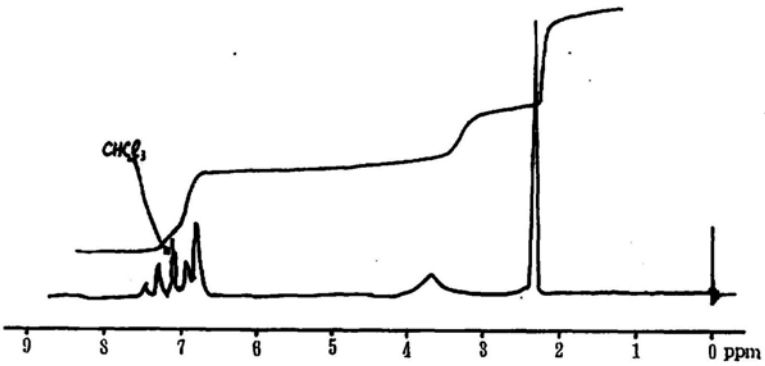


fig. 2　NMR spectra of 2,2′-diamino-4,4′dimethylbiphenyl

このものは，元素分析，IRスペクトルおよびNMRスペクトルで確認した。

NMRスペクトル

$CDCl_3$ 中，60MHz，内部標準TMSで測定。7ppm 付近のベンゼン核の6個のプロトンシグナルに対し，2.35ppmに6個のメチルプロン，3.72ppmにアミンの4個のプロトンに相当するシグナルが見られる。

IRスペクトル

KB_r 法で測定。3450cm^{-1}と3340cm^{-1}にAr—NH_2 のピークが特徴的に現われ，1640cm^{-1}の$-NH_2$ 面内変角振動，1300cm^{-1}の C_{arom} −Nの伸縮振動がある。2960cm^{-1} と1430cm^{-1}に$-CH_3$ の伸縮振動が観測される。3030cm^{-1}，1600cm^{-1}，1500cm^{-1}にベンゼンの骨格振動，810〜800cm^{-1}にベンゼンの隣接H 3個の吸収が強く現われている。

以上結果は，2,2'diamino-4,4'-dimethylbiphenylの構造を支持するものである。

§ 2　2,2'-diamino-4,4'-dimethylbiphenyl-Cu〔Ⅱ〕の合成

配位子(4)の一定量をアセトンに溶解し，これに計算量の酢酸銅水溶液を加え，室温に放置す

れば徐々に，美麗な緑色小針状結晶の錯化合物が析出する。

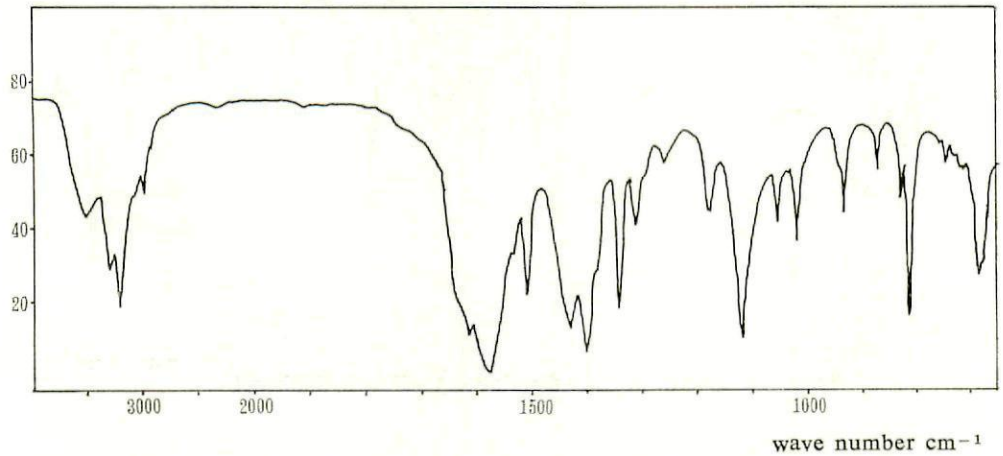
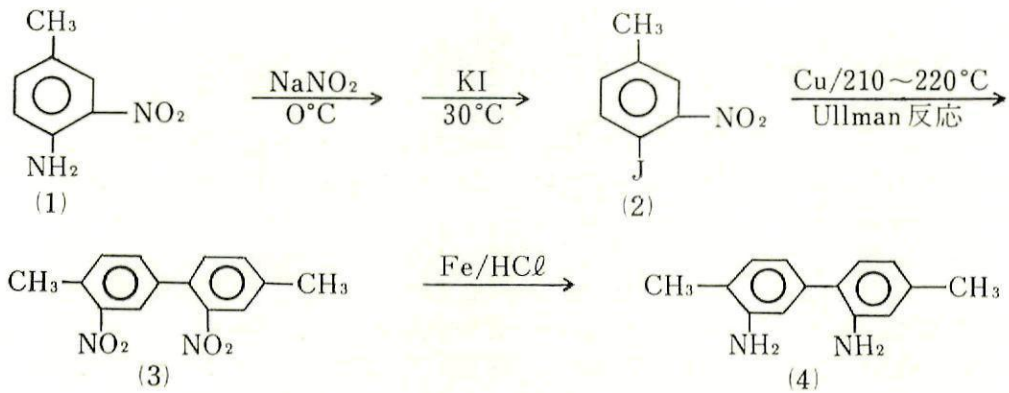


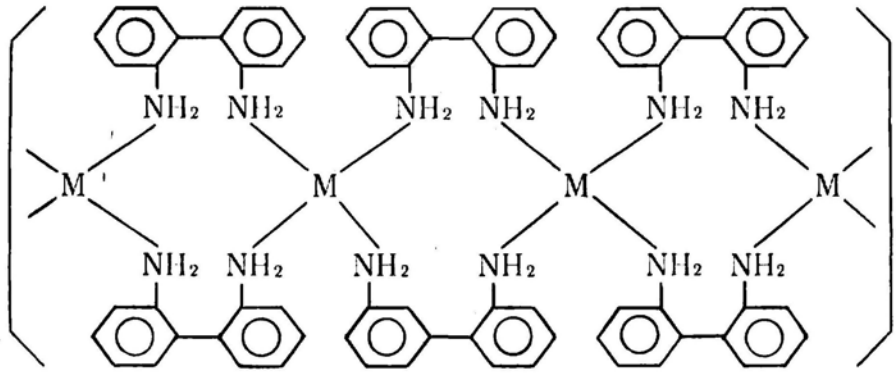
fig. 3　IR spectra of 2,2′-diamino-4,4′-dimethylbiphenyl-Cu〔Ⅱ〕

この錯体はアルコール，アセトンその他の有機溶媒に可溶。アンモニア性酢酸銅とは錯体を形成しない。biphenyl 錯体の基本体である 2,2'-diaminobiphenylの錯化合物については S, Onaka[1]のPd〔Ⅱ〕錯体，T. Habuら[2]，F. Heinら[3]，S. Onaka[4]らのNi〔Ⅱ〕錯体が報告されているが，その錯化合物は〔A〕，〔B〕のような構造をとるものとしているが，2,2'-diamino-4, 4'-dimethyl-biphenyl-Cu〔Ⅱ〕の構造は〔C〕であると考えられる。このことは，元素分析結果からとIRスペクトルからも支持される。すなわち分子式は $C_{14}H_{16}N_2 \cdot Cu \cdot (O \cdot COCH_3)_2$ を与え，IRスペクトルでは，$-NH_2$ の特性吸収に特別な変化はなく 1610cm^{-1}とあらたに 1400cm^{-1}にカルボキシレートによる特性吸収が現われCH_3COO^- が付加したものと判断される。また1300cm^{-1}のC_{arom}-Nの伸縮振動が高波数側1340cm^{-1}に移動している。



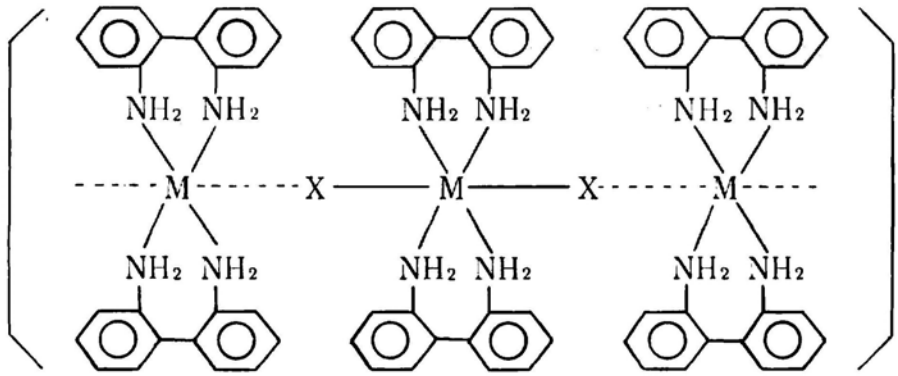
1) S, Onaka : Bull. Chem. Soc. Japam, 44, 2154 (1971)
2) T. Habu ; J. C. Bailar. jr. ; J. Am. Chem. Soc., 88, 1128(1966)
3) F. Hein W. Jehn ; Z. Anorg. Allg. Chem., 341, 244 (1965)
4) S. Onaka et al Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1398 (1967)

$M(C_{12}H_{12}N_2)_2$



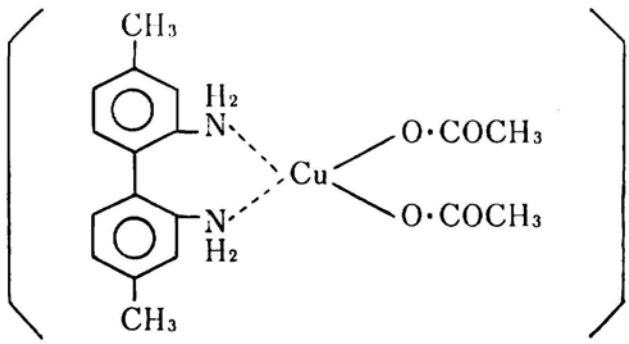
構造〔A〕

$[M(C_{12}H_{12}N_2)_2]X_2$ (X…Cℓ)



構造〔B〕

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot Cu \cdot (O.COCH_3)_2$



構造〔C〕

実　験　の　部

§　1　3-nitro-4-iodotoluene (2) の合成

3-nitro-4-aminotoluene　100gを濃硫酸150gに完全に溶解し，1kgの砕氷上に注ぐ。この混合物を寒剤を用いて0°Cに保ちながら，亜硝酸ナトリウム水溶液（50gの$NaNO_2$を水200mlに溶解したもの）を少量ずつ，時間をかけて滴下し，ジアゾ化する。

30°Cに加温したヨウ化カリウム水溶液（KI　200gを水800mlに溶解したもの）に，ジアゾ化物を攪拌しながら少量ずつ滴下すると化合物(2)がただちに沈澱する。沈澱物を濾取し充分水洗し，乾燥する。mp.53°C，黄色針晶，収率93%。

§　2　2,2'-dinittro-4,4'-dimethylbiphenye(3)の合成

銅粉末100gを20%ヨウ素—アセトン溶液中で5～10分間，浸漬し活性化したのちアセトンで充分洗い減圧で乾燥する。3-nitro-4-iodo-toluene　(2)　100gに先に処理した銅粉末100gを還流冷却器をつけた三口フラスコに入れ，攪拌しながら210°～220°Cで約3時間反応させる。反応後，内容物をベンゼンに溶解し，ヨウ化銅を完全に除去する。ベンゼンを留去し，ついで減圧下に未反応物を蒸留した。残留物は黒褐色油状で室温では固化する。このものをメタノールで再結晶を繰返し 2,2'-dinitro-4,4'-dimethylbiphenye　(3)を得た。　mp.98°C，　黄褐色針晶，収率68%。

§　3　2,2'-diamino-4,4'-dimethylbiphenyl(4 の合成

(3)　の20gを500mlの三口フラスコに入れ，メタノールを少量加えて溶解し，5mlの塩酸を加える。還流冷却器を付け，湯浴上で加熱しながら還元鉄※30gを少量ずつ加える。還元鉄を加え終ってから5時間攪拌下に加熱反応させる。反応後，メタノールを追加し，吸引濾過で鉄分を除去。さらに濾液にアンモニア水を加え，弱アリカリ性とし，析出する鉄分を完全に除去する。溶媒を回収して得た残留物は減圧乾燥したのち減圧昇華する。昇華した針状結晶をさらにメタノールで再結晶した。mp.124°C，白色針晶。収率77%。

※市販の還元鉄50gに対し濃塩酸10mlを少しずつ攪拌しながら加え，減圧乾燥したものを使用した。

元素分析

	C%	78.96	H%	7.59	N%	13.17
$C_{14}H_{16}N_2$ として	C%	79.20	H%	7.60	N%	13.20

§　4　銅錯体〔C〕の合成

(4)　の10mgをアセトン少量に溶解し，これに計算量の酢酸銅水酸液を加え，室温に放置すると徐々に銅錯化合物が美麗な深緑色針状結晶となって析出する。水洗し乾燥する。収率92%。この錯化合物は有機溶媒に可溶である。

元素分析

	C%	54.57	H%	5.52	N%	6.98	Cu%	15.43
$C_{18}H_{22}N_2O_4Cu$ として	C%	54.88	H%	5.63	N%	7.13	Cu%	16.13

2,2′-diamino-4,4′-dimethylbiphenyl〔3〕はアンモニア性酢酸銅と錯塩をつくらない。また，ニッケル，カドミウム，パラジウムなどとは常圧下では錯塩をつくらない。

本研究にあたって終始，御指導をたまわった九州大学　山口　勝教授に心から厚く感謝致します。