

# 銅-アミン錯体を触媒とする フェノール類の自動酸化 (第2報)

## —銅(II)-エチレンジアミン系錯体—

串 岡 慶 子

Autoxidation of Phenols catalysed by Copper-Amine Complexes (Part II)

—Copper(II)-Ethylenediamine Complexes—

Keiko Kushioka

前報<sup>1)</sup>でモルホリンの酸化活性が高いのは、この配位子が2座配位子として、銅(II)に窒素原子と酸素原子の両方でキレート錯体を形成すること、およびピペラジンに比べ、銅(II)への配位力が弱いことが原因であろうと指摘した。

そこで、本報では、銅(II)と2座配位することが知られているエチレンジアミン類を用いて、エチレンジアミンの窒素原子に結合した水素原子をエチル基で順次置換した場合、キレート錯体の形成および酸化活性がどのように影響されるかを検討した。また、この反応系での酸素の反応様式についても調べた。

### I 結果と考察

#### (1) 銅(II)-エチレンジアミン系錯体の酸化活性

エチレンジアミンは、酸化活性をほとんど現わさないが、窒素原子に結合した水素原子をエチル基で順次置換したとき、置換基の数が酸化活性といかに関わるかを調べた。結果は表Iに示す。

反応条件は、エチレンジアミン2分子が銅(II)と平面4配位の錯体を形成することが知られている<sup>2)</sup>ので、エチレンジアミンと銅(II)イオンのモル比は、2:1とした。基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール  $4.85 \times 10^{-4}$  モルと、触媒としての塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルおよびエチレンジアミン類  $1.94 \times 10^{-5}$  モルをメタノールで溶かして10mlにし、25°Cで30分間、1気圧の酸素を通じた。この反応の主生成物は、前報<sup>1)</sup>と同じで2,2'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチルビフェニル (以下DHTBBと略す)であった。その他の生成物については、最も酸化活性が高かったN,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンを用いて上記反応

条件の他、前報<sup>1)</sup>同様、反応時間、触媒濃度、反応温度を別々に変化させて検討した。反応温度は3時間に延長し、触媒濃度は2倍、また、反応温度は35°Cにした。その結果、すべての場合に副生成物として、DHTBBがさらに酸化された2,4,7,9-テトラ-tert-ブチル-オキセピノ [2,3-b] ベンゾフランが、かなりの量(10~60%)得られたが、3,5-ジ-tert-ブチル-1,2-ベンゾキノンをはじめその他の生成物は認められなかった。そこで、このDHTBBの生成量から酸化活性を比較した。

表Iに示すようにエチレンジアミンは、ほとんど酸化活性を現わさず、1個あるいは2個エチル置換したエチレンジアミン類の酸化活性も低い。3個置換すると急に高い酸化活性を現わし、4個ではさらに倍増した。

表I 銅(II)-エチレンジアミン系錯体存在下におけるDHTBBの生成量

ジ ア ミ ン	DHTBBの生成量 ×10 <sup>6</sup> (モル)
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.6
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	8.3
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41.5
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	93.5

反応条件

基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール  $4.85 \times 10^{-4}$ モル  
 触媒 (塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$ モル  
 ジアミン  $1.94 \times 10^{-5}$ モル)  
 溶媒 メタノール10ml 反応温度 25°C  
 酸素圧 1気圧 反応時間 30分

これは、類似のフェノール類の酸化実験で、これまで通常用いられてきたモルホリンの約5倍に相当する。DHTBBの生成量は、このようにジアミンの種類によって大きく支配される。次に、この反応系で重要な役割を果たしている酸素が、どのように関わるかを高い酸化活性を現わしたN,N,N'-トリエチル-, N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンを用いて検討した。反応条件は、酸素と窒素の混合気体を使用し、酸素の分圧を、0, 1/8, 1/4, 1/2, 1気圧の5種類に変化させ、反応時間を10分とした以外は上記と同一である。結果は表IIに示す。

N,N,N'-トリエチル-, N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンどちらの場合も、酸素の分圧が大きくなるにしたがい、DHTBBの生成量が増加した。すなわち、酸素の分圧が反応速度に影響を与えることがわかった。

そこで、酸素の分圧が反応速度を左右する因子としていかに関与するかを知るために、反応速度式  $V = K[O_2]^p$  の式を仮定し、Kには反応速度定数の他、酸素以外の反応速度に影響を与える因子すべてを含ませた。これは、初期段階ではフェノール濃度、触媒濃度は一定とみなしてよいからである。反応速度Vは、反応開始後10分間は、反応時間とDHTBBの生成量がほぼ直線関係にあるので、単位時間(分)あたりのDHTBBの濃度変化を用い、また酸素のモル濃度の項は酸素の分圧を用いた。酸素の分圧および反応速度は、それぞれその対数を取りプロットすると図1となる。この結果よりpを求めると、いずれの場合もほぼ1/2となり、酸素は触媒の種類にかかわらず一定の反応様式で関与していることを示す。

エチレンジアミン類が、銅(II)と安定な5員環キレートをつくって配位する時、エチル置換基は次の2つの作用をする。

1つは置換基による電子的な効果で、アルキル基の電子供与性のため、アミンの塩基性は  $1 < 2 < 3$  級ア

ミンの順に高くなる。しかし、水溶液中では溶媒との水素結合の効果が加わり、水のプロトンを酸とすると  $1 < 2 \gg 3$  級アミンの順になる<sup>3)</sup>。本反応の溶媒はメタノールなので、水と同様に水素結合の効果が加わり、同じ順序になることが推測される。もう1つはエチル置換基による立体的な効果で、これは  $1 < 2 < 3$  級アミンの順で大きくなる。エチル置換したエチレンジアミン類が、メタノール中で銅(II)に配位する場合、塩基性の強さで支配されるなら配位の強さは  $1 < 2 \gg 3$  級アミンの順になる。一方、立体的な効果によるならば  $1 > 2 > 3$  級アミンの順になる。その結果、3級アミンが最も銅(II)に配位しにくくなるが、どちらの効果がより支配的であるかを知るために、次の実験を行った。

まず、塩基性の強さについて、両極端の酸化活性が現われたエチレンジアミンとN,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンを用いて、前報<sup>1)</sup>のモノアミンの場合と同様に、ジアミンのメタノール溶液と、これに銅(II)イオンを添加した溶液のpH値を測定した。反応溶液のpH値と酸化活性との相関関係を検討するとともに、銅(II)イオンを加えた場合のpH値の変化から銅(II)とジアミンの配位についても調べた。

表II 酸素分圧とDHTBBの生成量

ジアミン	酸素分圧(気圧)	DHTBBの生成量 ×10 <sup>6</sup> (モル)				
		0	1/8	1/4	1/2	1
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	10.9	16.4	22.5	33.5	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	19.2	26.2	36.9	53.9	

反応条件：酸素分圧を0, 1/8, 1/4, 1/2, 1気圧とし、反応時間を10分とした以外は表Iに同じ。

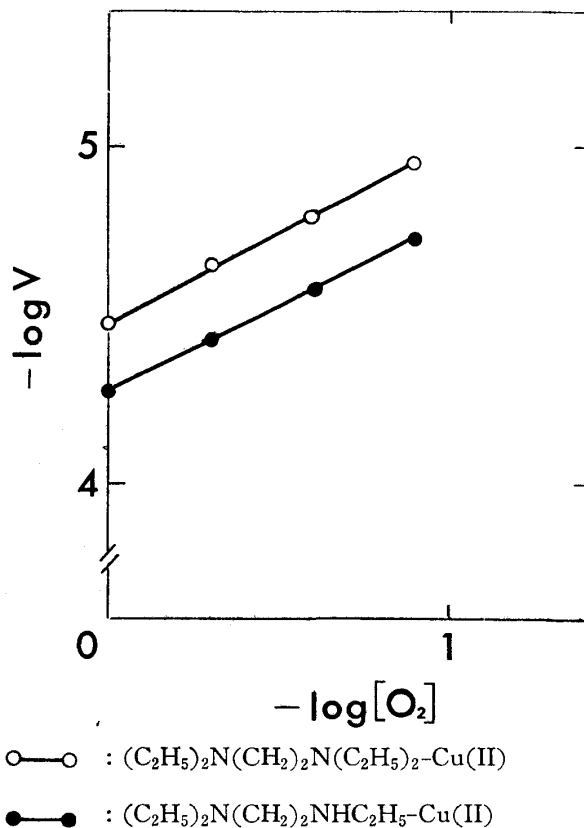


図1 反応速度に及ぼす酸素分圧の影響

pH 値の測定は、 $9.7 \times 10^{-6}$ モルのジアミンを1単位とし、1, 2, 3, 4, 8 単位のアミンをそれぞれメタノールで 10 ml に溶かした液、および上の各ジアミンに塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$ モルを加え、メタノールで 10 ml に溶かした液について行った。結果は図2に示す。

図2から pH 値は、どの点においてもエチレンジアミンの方がやや高いが大差はない。これは、両者の塩基性の強さがほぼ同程度であることを示している。銅(II)イオンが存在すると、両者の差異は明らかになる。エチレンジアミンの場合、pH 値はエチレンジアミン単独のときに比べて大きく低下するが、ジアミンのモル

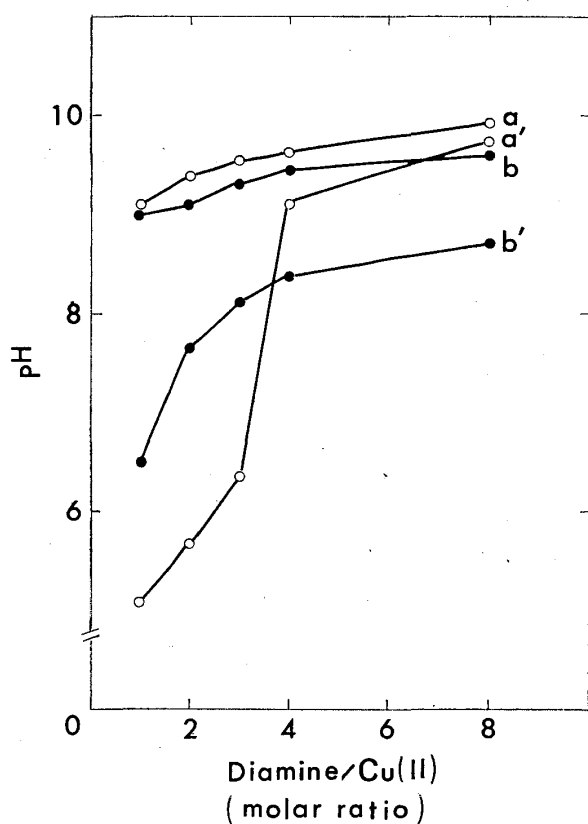


図2 ジアミンのメタノール溶液およびジアミン-銅(II)メタノール溶液のpH値

$a$ :  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ;  $b$ :  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  
 $a'$ :  $a + \text{CuCl}_2$ ;  $b'$ :  $b + \text{CuCl}_2$

測定条件:

- i) ジアミンのメタノール溶液  
 ジアミン  $9.7 \times 10^{-6}$ モルを1単位とし、1, 2, 3, 4, 8 単位の5種類をメタノールで 10ml に溶かした。
- ii) ジアミン+銅(II)メタノール溶液  
 上記の各ジアミンに塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$ モルを加えメタノールで 10ml に溶かした。
- iii) 銅(II)メタノール溶液  
 塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$ モルをメタノールで 10ml に溶かした。液の pH 値は2.98であった。

比が4になると急に高くなり、銅(II)イオンが存在しないときとほとんど変りがなくなる。N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンでは、ジアミン/銅(II)のモル比1ではpH値はかなり低下するが、2以上では低下の割合は小さい。この両者の違いは、エチレンジアミンでは、ジアミン/銅(II)のモル比3までは、ジアミンがほとんど全部銅(II)に配位し、一方、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンでは、ジアミン/銅(II)のモル比2になると、エチル置換基による立体障害は著しく大きくなり、銅(II)への配位が妨げられるものと解釈できる。

次に、反応溶液のpH値と酸化活性との関係について考察する。反応溶液のpH値が高いと、基質であるフェノール類がフェノレートアニオンに解離しやすくなり、このフェノレートアニオンの濃度が高いことが、反応を支配している可能性がある。また、酸化還元電位のうえからもpH値が高い方が有利である<sup>4)</sup>。この酸化反応は、ジアミン/銅(II)のモル比2で行っているので、まず図2から、このモル比でのpH値を読みとると、エチレンジアミンでは5.67、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンでは7.68と後者の方が高い。ジアミン/銅(II)のモル比2の場合には、高い酸化活性を現わすN,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンのpH値の方が高いので、あたかも塩基性が強いことにより、この高い酸化活性を現わすように思われる。しかし、次にジアミン/銅(II)のモル比が4のときのpH値は、エチレンジアミンでは9.10、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンでは8.37で、モル比2の場合とは逆に、エチレンジアミンの方が塩基性が強くなる。この条件下でも、エチレンジアミンは全く酸化活性を示さずN,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンは高い酸化活性を現わす。これは、酸化活性と反応溶液のpH値とは、直接関係がないことを示している。この実験結果から、反応溶液中のジアミンと銅(II)は錯体を形成し、アミンの塩基性の大小よりも、置換基の立体障害の程度に応じて、その安定性が変わることがわかった。この安定性の比較的小さいものが、高い酸化活性を示している。

## (2) 可視部吸収スペクトル

銅(II)-エチレンジアミン系錯体の形成を明確に知るために、可視部吸収スペクトルを25°Cで測定した。塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$ モルに対し、ジアミンの量は、銅(II)とのモル比が0.5, 1, 2, 3, 4になる様にし、メタノールで10mlにして測定溶液とした。

スペクトル的には、いずれも錯体の形成が認められ

た。その一例を図3に示す。

1 : 1 錯体および 1 : 2 錯体を形成するもの、また、1 : 1 錯体と 1 : 2 錯体の形成の区別が不可能なものもあるが、可視部極大吸収の波長を表IIIにまとめた。

一般に、ジアミン/銅(II)のモル比が1および2になると、新しい吸収がそれぞれ現われた(図3)。モル比2の極大吸収の方が短波長側で、銅(II)にジアミンが2個キレート配位した1 : 2 錯体が安定であることを示している。この錯体は、すべてのジアミンで観察することができたが、1 : 1 錯体については、1 : 2 錯体と区別することが出来なかったものもある。ジアミンのモル比を2以上にしても、極大吸収の波長および吸光度には、ほとんど変化はなかった<sup>5)</sup>。

ここで、1 : 2 錯体の極大吸収の波長に注目すると、エチレンジアミン-銅(II)錯体が、最も短波長側にあり、ついで、N-エチルエチレンジアミンとなる。その他のジアミンは、ほぼ一定である。高い酸化活性を現わしたN,N,N'-トリエチル-, N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン-銅(II)錯体の極大吸収波長が、その他のジアミンに比べ、特に長波長側にくることは認められなかった。一般に、極大吸収が短波長側に現われる錯体ほど安定である。このスペクトルデータから推定した安定性と酸化活性とは、極端に活性の異なる場合については、対応関係がみられたが、細部についてはみられなかった。

(3) 錯体の活性と安定度定数

そこで、今までにのべてきた錯体の酸化活性と安定

性との関係を、銅(II)錯体の安定度定数の報告(表IVに示す)から詳しく検討した。

まず、表IVのうち右側の  $\begin{matrix} R'' \\ | \\ H \\ | \\ R \\ | \\ R' \end{matrix} N$  部分が同一の 1, 2, 4 に注目する。左側の  $\begin{matrix} R \\ | \\ R' \end{matrix} N$  の部分をみると、1 は 1 級、2 は 2 級、4 は 3 級アミンである。これら 3 者の安定度定数を比較すると、 $1 > 2 \gg 3$  級アミンの順で 3 級アミンになると極端に小さくなる。アミンの塩基性より、むしろ立体的な効果が大きく影響し、立体的な障害が最も大きい 3 級アミンは、銅(II)と不安定な錯体しか形成できないことになる。次に、3, 4 を較べると、N,N'-ジエチルの方が N,N'-ジエチル

表III 銅(II)-エチレンジアミン系錯体の可視部極大吸収波長

ジ ア ミ ン	1 : 1 錯体(nm)	1 : 2 錯体(nm)
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	680	555
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	685	580
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—*	630
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	—*	635
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	715	635
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—*	630

\* 1 : 2 錯体と区別できない。

測定条件：上記のジアミン類を用い、図3に示したと同じ条件で測定した。

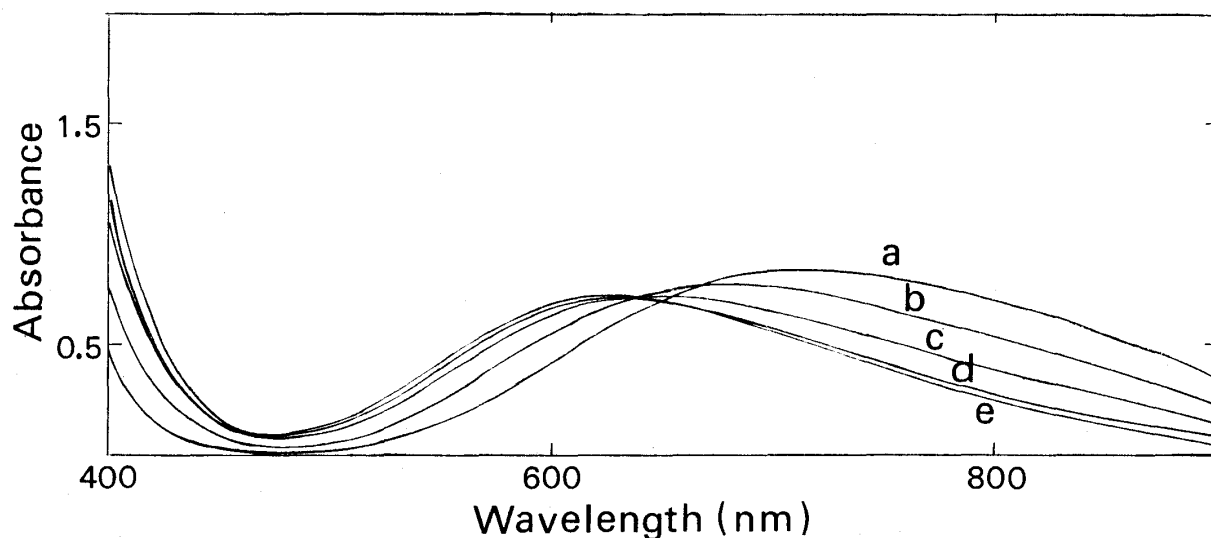


図3 銅(II)-N,N,N'-トリエチルエチレンジアミン錯体の可視部吸収スペクトル

測定条件：塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルに対し、N,N,N'-トリエチルエチレンジアミンの量は銅(II)とのモル比が0.5, 1, 2, 3, 4になる様にメタノールで10mlに溶かした。ジアミンの濃度の低い方から a, b, c, d, e とし、光路の長さ0.5cmの石英セルを用い、25°Cで測定した。

表IV  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R' \end{matrix} - CH_2 - CH_2 - \begin{matrix} R'' \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$  を配位子とする銅(II)錯体の安定度定数 (25°C) とDHTBBの生成量

	R	R'	R''	銅 (II) 錯 体		DHTBB の生成量×10 <sup>6</sup> (モル)
				log K <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>	
1	H	H	H	10.76 <sup>a)</sup>	9.37 <sup>a)</sup>	0.4
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	10.19 <sup>a)</sup>	8.38 <sup>a)</sup>	1.7
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.30 <sup>b)</sup>	6.32 <sup>b)</sup>	5.6
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	8.17 <sup>c)</sup>	5.55 <sup>c)</sup>	8.3

a) F. Basolo, R.K. Murmann, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5243 (1952).

b) F. Basolo, R.K. Murmann, J. Am. Chem. Soc., **76**, 211 (1954).

c) H. Irving, J.M.M. Griffiths, J. Chem. Soc., **1954**, 213.

エチレンジアミンより不安定である。ここでも、3級アミンが、いかに不安定な配位しかできないかが示されている。

安定度定数のデータと、DHTBBの生成量を較べると、非常によい相関関係がある。

安定度定数が大きい錯体の酸化活性は小さい。N, N, N'-トリエチル-, および N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン-銅(II)錯体の安定度定数は、文献に見当たらないが、この両者の安定度定数は、極端に小さいものと推定できる。この2つの錯体の異常に大きい酸化活性は、この不安定さと密接に関連するものと結論できる。

#### (4) 競争反応

以上のように、キレート剤の安定性と酸化活性は、密接に関係しているため、これをさらに確かめるために、次の実験を行なった。

この実験は、前記の実験からキレート生成能の異なることが明らかとなったエチレンジアミンと、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミンについて競争的に反応を試みたものである。結果は表Vに示す。

反応条件は、基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール 4.85×10<sup>-4</sup> モルと、触媒として塩化銅(II) 9.7×10<sup>-6</sup> モルとジアミン類 1.94×10<sup>-5</sup> モルをメタノールに溶かして10mlとし、25°Cで30分間、1気圧の酸素を通じた。ジアミンの種類は表Vの注に示す。

表Vの結果から、今までのべてきたようにエチレンジアミンがほとんど酸化活性を現わさないのは、銅(II)と非常に安定なキレートを形成するためであることが明らかになった。

エチレンジアミンと、非常に高い酸化活性を現わす N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミンとが共存している溶液の中に、銅(II)イオンを入れると、銅

(II)イオンは選択的にエチレンジアミンと安定な錯体を形成し、酸化活性を現わさない(反応3)。また、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン-銅(II)錯体を用いて10分間反応させ、その後、エチレンジアミンを添加すると、これまで酸化活性を現わしていた N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン-銅(II)錯体はこわれ、代わりに、エチレンジアミン-銅(II)錯体が形成され、酸化活性は消失する(反応4および5)。この結果もまた、ジアミン類が酸化活性を現わすには、置換基の立体障害によるかなり不安定な錯体の形成が必要であることを示している。

#### (5) 結 論

以上すべての結果から、エチレンジアミン類のエチル基置換の効果は、アミンの塩基性を高めて銅(II)への配位を強めるより、むしろ、置換基による立体的な障害のため銅(II)への配位を妨げ、錯体の安定性を減

表V DHTBB の生成量 (競争反応)

反 応 条 件	DHTBB の生成量×10 <sup>6</sup> (モル)
1	0.4
2	93.5
3	1.5
4	51.7
5	52.4

#### 反応条件

1. H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (A)
  2. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (B)
  3. (A)+(B)共存
  4. (B)のみ10分間反応後(A)を加えてさらに20分間反応
  5. (B)10分で反応打ち切り
- その他は表Iの反応条件に同じ。

小さくすることにある。この錯体の安定性と酸化活性は、相関関係を示し、立体的な障害の大きいN,N,N'-トリエチル-, N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンは、銅(II)と非常に不安定な錯体を形成し、驚くほど高い酸化活性を現わしている。また、フェノール類の酸化反応において、重要な因子となる酸素は、触媒のアミンを変えても、常に同一の反応様式で、反応に関与していることが明らかとなった。

## II 実 験

### (1) 試 薬

エチレンジアミン、N-エチル-, N,N'-ジエチル-, N,N-ジエチル-, N,N,N'-トリエチルエチレンジアミンは、市販品(1級あるいは特級)を蒸留し、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンは、文献<sup>6)</sup>記載の方法により合成して、bp 82°C/25mmHg(文献値<sup>6)</sup> 89°C/31.5mmHg)の留分を使用した。また、酸素と窒素ガス、あるいはそれらの混合気体は、製鉄工業株式会社から購入し用いた。その他の試薬は、前報<sup>1)</sup>と同様である。

(2) 装置はすべて前報<sup>1)</sup>と同様である。

### (3) 反応条件および測定条件

#### i) 酸化反応

基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール  $4.85 \times 10^{-4}$  モルと、触媒として塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルおよびジアミン  $1.94 \times 10^{-5}$  モルをメタノールで溶かして10mlにし、25°Cで30分間、1気圧の酸素を通した。反応後、反応溶液中の主生成物DHTBBを、ガスクロマトグラフィーにより定量した。

#### ii) いろいろの酸素分圧下における酸化反応

反応装置中の空気をアスピレーターで除去後、窒素ガスを充填するという操作を、3度繰り返す。次に、窒素ガスを通じたまま、基質 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール  $4.85 \times 10^{-4}$  モルとジアミン  $1.94 \times 10^{-5}$  モルを、メタノールで10mlに溶かした液を反応容器に入れ、反応溶液に10分間窒素ガスを通じる。その後、塩化銅(II)  $9.7 \times 10^{-6}$  モルを含むメタノール溶液を0.1ml加え、酸素と窒素の混合ガスを10分間通して酸化反応を行なう。反応後は、i)の酸化反応に準ずる。混合ガスの割合は、酸素のモル分率で表わすと、0,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,

1の5種類である。

#### iii) pH値の測定

エチレンジアミンと N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンを用い、 $9.7 \times 10^{-6}$  モルのジアミンを1単位とし、1, 2, 3, 4, 8単位のアミンをそれぞれメタノールで溶かして10mlとし測定した。その他は、前報<sup>1)</sup>と同様である。

#### iv) 可視部吸収スペクトルの測定

アミンとして、エチレンジアミン、N-エチル-, N,N'-ジエチル-, N,N-ジエチル-, N,N,N'-トリエチル-, N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミンを使用した他は、すべて前報<sup>1)</sup>と同様である。

本研究にあたり、多大な御指導を賜りました京都大学理学部丸山和博教授および本学家政学部谷本岩夫教授に深く感謝いたします。

また、測定面で御協力いただきました一本松妙子さんに、深く感謝いたします。

## 文献および注

- 1) 串岡慶子, 谷本岩夫: 京都女子大学食物学会誌, **36**, 23 (1981).
- 2) A. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem., **21**, 201 (1899); H. Grossmann, B. Schück, *ibid.*, **50**, 1 (1906); D. Pfeiffer, H. Glaser, J. Prakt. Chem., **151**, 134 (1938); R.D. Ball, D. Hall, C.E.F. Rickard, T.N. Waters, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1436.
- 3) H.C. Brown, H. Bartholomay, Jr., M.D. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **66**, 435 (1944).
- 4) G.E. Penketh, J. Appl. Chem., **7**, 512 (1957).
- 5) N,N'-ジアルキルエチレンジアミン-銅(II)錯体のスペクトルをエチル基以外のメチル基, n-プロピル基, iso-プロピル基, n-ブチル基, iso-ブチル基, sec-ブチル基, tert-ブチル基の場合にも測定したが、いずれも同様の結果であった。
- 6) T.M. Laakso, D.D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3518 (1951).