

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
Vol. 12, Number 3, 1968
Printed in Republic of Korea

金屬킬레이트 化合物의 觸媒作用에 依한 Aminophenol 類의 酸化的 重縮合反應(Ⅲ)*

異性體의 反應, 反應機構 및 生成物의 構造*

漢陽大學校 工科大學

崔 奎 碩

(1968. 7. 25. 受理)

Dehydropolycondensation of Aminophenols under the Catalytic Action of Metallic Chelate Compounds (Ⅲ)

Reactions of the Isomers, Reaction Mechanisms,
and the Structures of the Oligomers

by

KYU SUCK CHOI

College of Engineering, Hanyang University, Seoul

(Received July 25, 1968)

ABSTRACT

In the oligomerization of *p*-aminophenol by the catalytic action of Fe-EDTA complex in the aqueous medium, the mixed complex intermediate, Fe-EDTA-M type, is considered to be formed, from which active radicals of the monomer are produced.

In this system, polymerization is presumed to proceed as follows:

Free radical formation → Coupling → Activation → Coupling, and so on.

In this study, the form of the monomer and coordination state in the mixed complex, the catalytic action of Fe-EDTA complex, the reaction mechanism, and the structure of the oligomers are discussed.

序 論

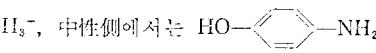
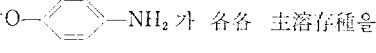
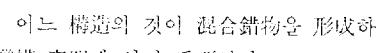
金屬錯物의 存在下에 *p*-aminophenol 的 水溶液中에
酸素 또는 空氣를 送入시키면, 酸化的 重縮合反應이 能率의 으로 進行되어 *p*-aminophenol의 4量體以上의 oligomer 가 生成되며 pH 8 程度에서 最高收率을 나타냄을

第 I 報에서 밝힌 바 있고, 아울러 이 重合體는 quinone 核을 가지며, 同시에 amino 및 hydroxyl group 을 含有하고 있음을 報告하였다. 또한 pH 5~8 領域에서는 規則的인 重合反應이 일어나며, 初期段階에서는 Fe-EDTA-monomer 型의 混合錯物을 이루어 이 中間體를 거쳐 free radical 이 生成되어 重合反應이 進行됨을 第 II 報에서 報告하였다.

* 日本化學會 第21回年會(1968. 4),
日本高分子化學會 第17回年會(1968. 5)에서 發表

Aminophenol에는 NH₂ 基와 OH 基가 있어 酸化에

의하여 脱水素反應上로 free radical이生成되는 경우⁽¹⁻³⁾는 NH₂基中의 H가 脱離되는 경우와 OH基中의 H가 脱離되는 두가지 경우가 可能하며, 前者에서 生成된 radical은 酸性側에서 比較的 安定化되고, 後者에서 生成된 radical은 알칼리側에서 安定化되지만⁽⁴⁾, Fe-EDTA錯物의 触媒作用으로 free radical이生成되는反應系에서는 먼저錯物과 單量體의 配位가 問題가 된다. 이 配位에는 單量體의 構造가 關連되는데 本重合系에서 reaction이 可能한 *o*-aminophenol과 *p*-aminophenol (*m*-異性體는 전혀 reaction하지 않음)에 있어서 *o*-異性體는 NH₂基와 OH基가 隣接하고 있어 中心金屬인 Fe에 配位하기 쉬운 構造이나, *p*-異性體의 경우는 어느 한쪽만이 配位하게 되고, 또 配位하는 基만이 活性화되기 때문에 그混合錯物의 組成 및 構造決定은 reaction機構究明에 重要한 參考가 된다.

한편 *p*-aminophenol이 水溶液中에 溶存할 때 pH에 따라 그의 溶存種이 变る다. 即, 酸性側에서는 HO——NH₂⁺, 中性側에서는 HO——NH₂, 알칼리側에서는 —O——NH₂가 각각 主溶存種을 이루고 있으며, 어느 構造의 것이混合錯物을 形成하는가를 研究에 있어 重要하다.

本報에서는 NH₂基 및 OH基들이混合錯物中에서 配位에 關與되어 活性化되는 機構, 單量體의 溶存種들中에서 中性分子가 主로混合錯物에 關與되는事實 및 生成重合體의 酸化 및 還元反應等을 通한 酸化型 및 還元型의 構造檢討를 通하여 Fe-EDTA型錯物의 触媒作用으로 因한 *p*-aminophenol의 重合反應機構에 生成重合體의 構造를 檢討하였다.

實驗方法

1. 原 料

o-, *m*-, *p*-Aminophenol은 日本和光純藥會社製試藥1級品을 純水를 使用하여 窒素氣流中에서 再結晶한 後 真空乾燥시킨 것을 使用하였다.

p-Phenylenediamine 및 *p*-anisidine은 日本和光純藥會社製試藥1級品을 aminophenol의 경우와 마찬가지 方式으로 精製한 것을 使用하였다.

2. 酸素吸收量測定

第I報에서 使用한 恒壓恒溫 酸素吸收量 测定裝置를 使用하여 测定하였다.

3. 酸化 및 還元反應

生成重合體의 構造確認을 위해 다음과 같은 方法

으로 酸化 및 還元시켜 檢討하였다.

1). 酸化反應: Acetone 可溶部 및 不溶部를 各各 100 mg 取하고 5% NaOH 水溶液 16 ml에 溶解시킨 후 10% H₂O₂를 攪拌하면서 滴下하면 酸化反應이 일어나면 시 점차로 脱色된다. 反應完了後 dil. HCl로서 pH 6.8로 調節한 後 酸化生成物은 吸引濾過後, 水洗 乾燥시킨다.

2). 還元反應: 重合體中 acetone 可溶部를 少量의 methanol에 溶解시키고 激烈히 攪拌하면서, sodium hydrosulfite의 水溶液을 滴下하면 서서히 脱色된다. 이 還元反應에서 生成된 還元型은 不安定하기 때문에 单離가 困難하다.

4. 重合體의 3,5-Dinitrobenzyl chloride誘導體

Acetone 可溶部 67.5 mg에 3,5-dinitrobenzoyl chloride 35 mg을 加하고 無水 pyridine 중에서 鹽化氯化管을 使用하여 外部로부터의 濕氣를 차단하면서 50~55°C에서 30分間 加熱한 후 一夜放置시켜 反應을 完結시킨다. 反應物은 pyridine을 滴去시키고, 無水 benzene으로서 3~4回 洗滌, 無水 ether 중에 添加하여 還流시킨 후 滴過하고, 最後로 benzene, ether로洗滌한 後 乾燥시킨다.

5. 還元型의 3,5-Dinitrobenzoyl chloride誘導體

Acetone 可溶部 4.5 mg을 少量의 methanol에 溶解시킨 후 sodium hydrosulfite 水溶液을 加하여 還元시킨다. methanol滴去后, 窒素氣流中에서 真空乾燥시킨다. 無水狀態에서 3,5-dinitrobenzoyl chloride 30 mg을 加하고 無水 pyridine 중에서 50~55°C에서 30分間 加熱한 후 一夜放置하고 pyridine을滴去한다. 無水 benzene으로 3回洗滌, 無水 ether 중에서 20分間 還流시킨 후 滴過, benzene으로洗滌한 後 純水로서 數回洗滌, 最後에 真空乾燥시킨다.

6. 異性體의 重合反應

o-Aminophenol 1.25×10^{-2} mole에 Fe(III)-EDTA 1.25×10^{-3} mole(鐵암모늄白礬 1.25×10^{-3} mole 및 EDTA·2Na·2H₂O 1.25×10^{-3} mole로서 製造)을 添加하고, 물 250 ml를 加한 후, pH 8로 調節(dil. NaOH 水溶液으로서)하고, 21°C에서 22時間 空氣를 送入시킨 後 反應시킨다. 生成物은 pH 6.8로 調節한 後 吸引濾過, 水洗, 乾燥시킨다. 生成物의 acetone 處理에서 分離한 acetone 可溶部은 融點 262~7°C의 赤褐色固體로서 元素分析結果는 다음과 같다. C 64.01, H 3.61, N 10.66%(收率 32%). Acetone 不溶部은 融點 300°C以上이며 元素分析結果는 C 59.85, H 3.47, N 10.57%이다(收率 34.0%). *m*-Aminophenol은 전혀 反應하지

않는다.

7. 測 定

元素分析 및 赤外線スペクトル은 第 I 報에서와 같은 裝置 및 方法으로 測定하였다.

Electron spin resonance (ESR): JES-3, No. 319 를 使用하여 ESR 測定用 molybdenum 管中에 넣어 真空封管하여 測定하였다.

結果 및 考察

1. 混合錯物에 關與되는 Ion 種

p-Aminophenol의 重合體에 대한 構造確認 및 Fe-EDTA 錯物의 融媒作用을 究明함에 있어서는 初期段階에서 Fe-EDTA 및 單量體로 構成되는 混合錯物의 構造가 問題가 되는데 前報에서 이와 같은 混合錯物은 Fe-EDTA-monomer型임을 밝힌바 있으나, 이 混合錯物에서 單量體中の NH₂基와 OH基中 어느쪽이 配位에 關與하고 있느냐 하는 點과 pH에 따라 *p*-aminophenol의 水溶液中에서의 溶存種은 H₃N⁺-Oc1ccc(N)cc1-OH (酸性季), H₂N-Oc1ccc(N)cc1-OH(中性季), H₂N-Oc1ccc(N)cc1-O⁻(alkaline季)등이나, 이들 중에서 어느것이 主로 配位에 關與되는가 問題가 된다.

먼저 前者의 경우의 究明을 위해서는 같은 條件下에서 *p*-phenylenediamine, *p*-aminophenol, *p*-anisidine의 反應性을 酸素吸收量으로 부터 檢計하였다(Table 1, Fig. 1). *p*-phenylenediamine은 Fe-EDTA系錯物中에서 混合錯物形成을 거쳐 semiquinone이 生成되어 이로부터 重合하여 *p*-phenylenediamine의 oligomer가 生成되는事實은 究明되어 있는 바이지만⁽⁵⁾, *p*-aminophenol은, Fig. 1에서 알수 있는바와 같이 同 pH에 있어서 *p*-phenylenediamine보다 吸收量이 더 크다. 이事實은 NH₂基뿐만 아니라 OH基 역시 錯物形成에 關與함을 나타내며 OH基의 H를 CH₃基로 置換한 *p*-anisidine에서는 거의 酸素의 吸收가 일어나지 않는것은 *p*-aminophenol 中의 OH의 活性水素도 同重合反應에 관여하고 있음을 提示한다.

後者の 경우에 대하여는 *p*-aminophenol의 K₁=[H⁺](RNH₂OH)/[RNH₃⁺OH]=10⁻⁵⁽⁶⁾ 및 K₂=[H⁺](RNH₂O⁻)/[RNH₂OH]=6.6×10⁻⁹⁽⁷⁾로 부터 각 pH에 대하여

Table 1. Comparison of oxygen uptake among *p*-aminophenol, *p*-phenylenediamine, and *p*-anisidine
Monomer: 2.5×10⁻² mole, Fe-EDTA: 2.5×10⁻³ mole, H₂O: 250ml, 18°C, pH=6.0

| Material* | Time(min.) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 |
|-----------|------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PAP(ml) | | 42.2 | 73.4 | 136.4 | 190.5 | 234.2 | 300.4 | 362.0 | 394.0 | 417.4 | 432.6 | 444.3 | 451.0 |
| PPD(ml) | | 20.0 | 40.5 | 81.4 | 138.8 | 170.0 | 233.0 | 300.5 | 324.0 | 338.0 | 350.0 | 356.0 | 363.0 |
| PAS(ml) | | 16.5 | 20.3 | 23.8 | 27.0 | — | 33.0 | — | 37.0 | — | 40.0 | — | 43.5 |

* PAP: *p*-aminophenol, PPD: *p*-phenylenediamine, PAS: *p*-anisidine

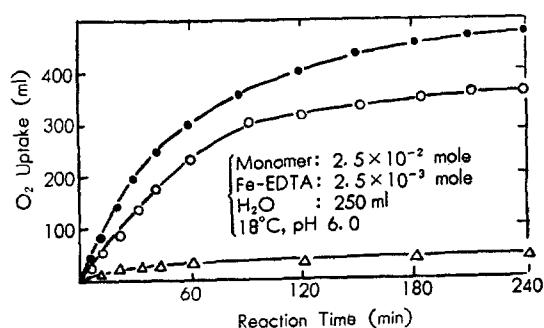


Figure 1. Comparison of oxygen uptake among *p*-aminophenol, *p*-phenylenediamine, and *p*-anisidine
●; *p*-aminophenol, ○; *p*-phenylenediamine,
△; *p*-anisidine

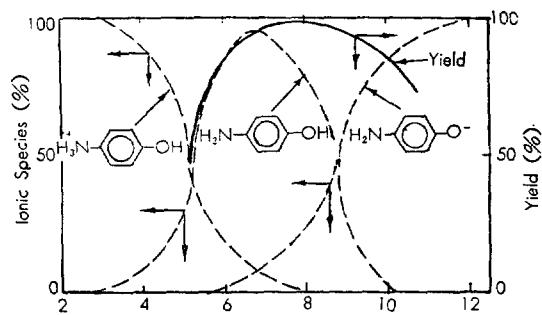


Figure 2. Relationship between percentage of ionic species and percentage of yield

RNH_3^+OH , RNH_2OH , RNH_2O^- 의 含量을 計算하여 plot 하면 Fig. 2 와 같다. 이 그라프에 pH 와 收率의 그라프를 同時に plot 하여 보면 中性分子인

$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 의 濃度增加와 함께 收率이 增加되어감을 알 수 있다. 이로부터 初期段階에 있어서 混合錯物에 關與하는 形態는 荷電을 떤 이온種이 아니고 中性分子임을 알 수 있다.

2. ESR 스펙트럼과 電導度

ESR (Fig. 3)에서는 $\Delta H_{mst}=7\sim12$ gauss에서 singlet의 吸收를 나타내며, 이것은 非局在化된 radical의 存在를 나타내며, 또한 共軛系의 存在와 이로 因한 canonical forms의 增加와 더부터 radical이 一部 安定化된 結果로 觀測된다. 또한 電導度測定結果는 $10^{-10}\sim10^{-12}\Omega\text{cm}^{-1}$ 의 電導度를 나타낸다. 이와 같은 free radical의 確認과 電導度로부터 本重合反應이 radical reaction임에 대한 間接的인 證明이 된다.

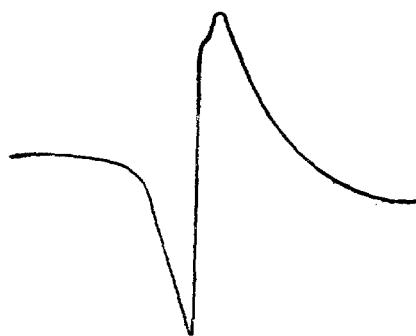


Figure 3. ESR absorption spectrum
JES-3, No. 319,
Power 10 μA , Mod. width 1~80
Response 1, Sweep velocity 3~5
Gain 0 db, Bias sweep 2

3. 異性體의 反應生成物

한편 異性體인 *o*-aminophenol은 Fe-EDTA 水溶液中 pH 8, 21°C에서 22時間反應시켜 일은 生成物中 acetone 可溶部는 融點 262~7°C의 phenoxazine 構造을 가진 2量體(M. W. 205, VPO)이며, 이 2量體는 Musso⁽⁸⁾等이 合成한 것과 赤外線스펙트럼이 完全히一致하고 있다(Fig. 4, A).

Acetone 不溶部는 그 構造가 明確치 않으나 赤外線스펙트럼으로부터 推定하면 phenoxazine 類似構造物이 中心金屬인 Fe 와 配位化合物을 이루고 있는 錯物이라 推定된다(Fig. 4, B). 그러나 *m*-異性體는 *o*-, *p*-異性

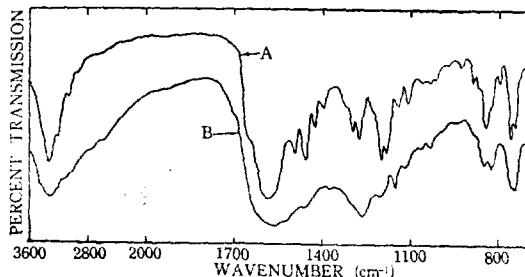
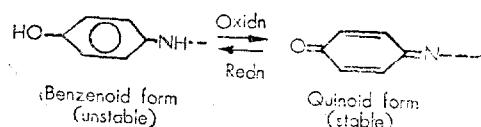


Figure 4. IR spectra of the products obtained from *o*-aminophenol
A: Acetone sol. fraction
B: Acetone insol. fraction

體가 重合하는 同條件下에서는 전혀 反應하지 않는다. 이것은 *o*-, *p*-異性體는 脱水素로 quinoid型을 취할 수 있으나, *m*-異性體는 quinoid型을 취할 수 없는 構造上의 差異에 基因되는 것으로 생각된다.

4. 還元型과 酸化型

p-Aminophenol에서 生成된 oligomer는 有機溶媒에 溶解시킨 후 sodium hydrosulfite의 水溶液을 添加하면서 激烈히 搅拌하면 黑褐色이 점차로 脱色되어 淡黃色을 띤 還元型 oligomer의 溶液으로 变하나, 이 還元型은 牢시 不安定하여 空氣酸化로 쉽게 原色으로 着色되며, 即 還元型에서 sodium hydrosulfite를 除去하고 精製後 乾燥시킨 生成物은 原重合體와 完全히 一致하는 赤外線스펙트럼을 나타내고 있다. 이와 같은 事實로부터 이 還元型은 benzenoid型이고 生成重合體(酸化型)는 quinoid型이며, 다음과 같은 關係에 있는 것으로 推定된다.



따라서 이 還元型의 誘導體生成反應은 酸化를 防止하고 注意깊게 行하지 않으면 안된다. 一例로서 sodium hydrosulfite로서 還元시켜 얻은 還元型을 窒素氣流中에서 溶媒을 滴去시킨 후 真空乾燥시키고, 無水狀態에서 3,5-dinitrobenzoyl chloride와 反應시키고 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 共存狀態에서), 過剩의 3,5-dinitrobenzoyl chloride를前述한 5의 方式에 따라 除去한 후 最後에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 水洗除去하여 얻은 誘導體에 대한 赤外線스펙트럼을 酸化型(生成重合體)의 誘導體와 比較해 보면 (Fig. 5), 還元型의 誘導體의 스펙트럼에서는 酸化型의 것에 比하여 NO_2 基에 彙屬되는 $\nu_{asym}\text{NO}_2$ 1530 cm^{-1} 및 $\nu_{sym}\text{NO}_2$ 1350 cm^{-1} 가 相對적으로 더 強함을 알 수 있

다. 本誘導體들의 元素分析結果가 固定值를 나타내지 않는 결함으로 因하여 還元型 및 酸化型誘導體에 導入된 3,5-dinitrobenzoyl chloride의 正確한 數를 比較하는 困難하나 後者에 比해서 前者에서는 導入된 數가 더 많을 것은 알 수 있다. 이것으로도 生成重合體中에는 一部 quinone核이 含有되었고 (第 I 輯), 이 核은 쉽게 還元되어 phenyl核이 再生되는 構造임이 明白하다.

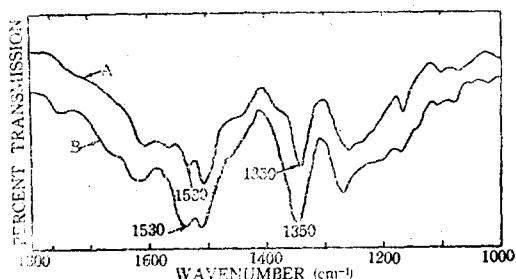


Figure 5. IR spectra of the 3,5-dinitrobenzoyl chloride derivatives of the reduced and oxidized forms.
A: Oxidized form, B: Reduced form

또한 이 酸化型을 10% H_2O_2 로서 酸化하여 얻은 酸化生成物의 赤外線스페트럼 (Fig. 6)에서는 quinone의 $\nu_{c=0}$ 1660 cm^{-1} 吸收가 둡시 強해지는 것이 觀測되는데, 이로 부터 残存 phenyl核이 quinone核으로 變化할 수 있다.

5. 反應機構 및 重合體의 構造

本重合反應은 다음과 같은 段階를 거쳐 進行되는 것으로 推定된다.

- (1) Semiquinone formation (initiation)
- (2) Coupling (dimer formation)
- (3) Activation

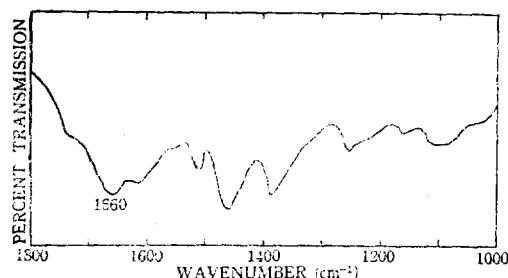


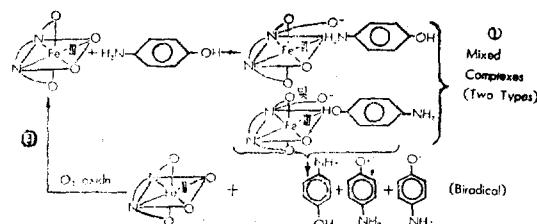
Figure 6. IR spectrum of the oxidation product of the oligomer

■, Free radical formation → Coupling → Acti-

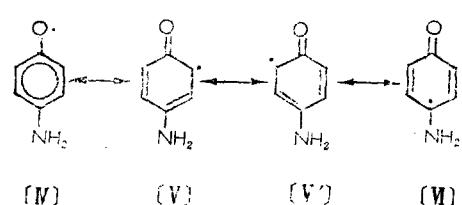
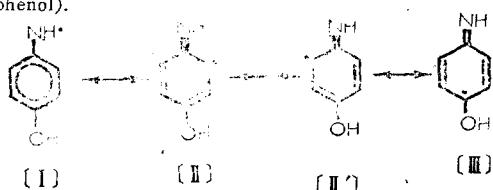
vation → Coupling 을 反覆하여 進行하게 된다. 이를 反應을 각 段階別로 생각해 보면 다음과 같다.

(1) Semiquinone formation (initiation)

ρ -Aminophenol의 中性分子는 水溶液中에서 Fe(III)-EDTA錯物에 接近하여 다음과 같은 mixed錯物을 形成하여 이 活性中間體에서 脱水素反應을 받아, free radical (semiquinone)이 生成된다.



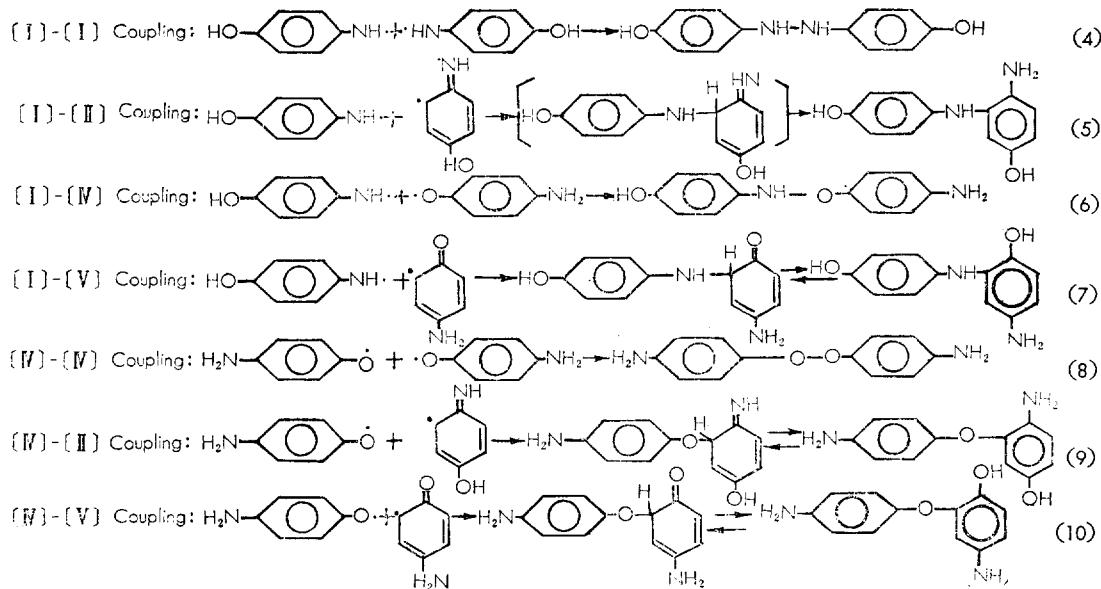
이 경우의 biradical은 대단히 不安定하고 즉시 電子의 再配列로 安定한 quinonimine으로 變化될 것이다. 이 段階에서의 主生成物인 semiquinone을 생각해 보면 다음과 같은 canonical forms이 main contribution을 할 것이다. (Semiquinone에는 SH_2^+ , SH, S^- 型이 있으나, 本重合系에서는 SH型이 主로 關與되기 때문. 但, $SH=\rho$ -aminophenol).



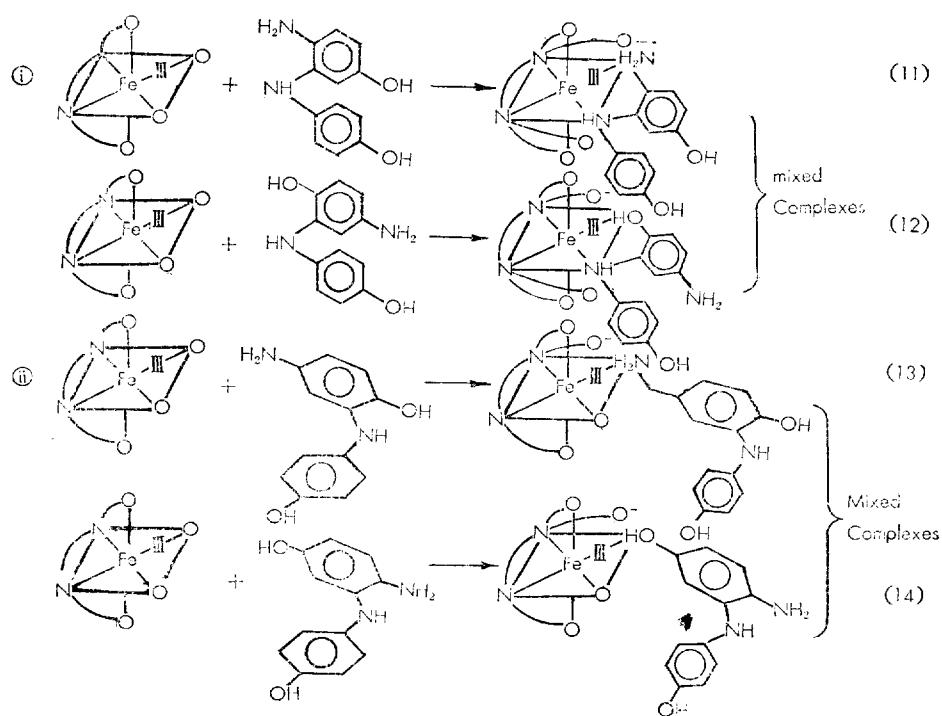
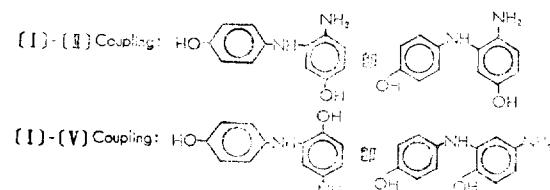
(2) coupling (dimer formation)

上述한 semiquinones 중에서 (II)와 (II') 및 (V)와 (V')는 각各 同一構造의 것이다. (III)과 (VI)型은 steric hindrance로 因해서 coupling이 困難하다. 따라서 (I), (II) 및 (IV), (V)의 semiquinones이 中心이 되며, 이들로부터의 coupling을 고려해 보면 다음과 같다(次上面部).

生成物의 特性으로부터 hydrazo結合($-NH-NH-$) 및 peroxide結合($-O-O-$)은 認定되지 않으며, 따라서 (I)–(I) coupling으로 因한 ④의 生成 및 (IV)–(IV) coupling으로 부터의 ⑧의 生成은 認定되지 않



는다. —N—O—結合의 不安定性으로부터 (I)—(IV) coupling도 생각할 수 없으며, 또한 重合體에 ether結合이 認定되지 않을 뿐만 아니라, 酸化로 因하여 quinone環生成을 고려해도 (IV)—(II) 및 (IV)—(V) coupling은 認定되지 않는다. 따라서 (I)—(II) 및 (I)—(V) coupling으로 限定된다. 即, 右側에 나타낸바와 같다.



여기서 前者의 경우는 semiquinone $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}\cdot$

이 이웃分子의 NH_2 基의 ortho 位에 coupling 한 경우에 해당되며, 後者는 OH 基의 ortho 位에 coupling 한 dimer 이다.

(3) Activation

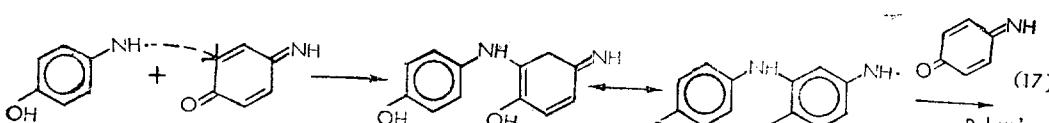
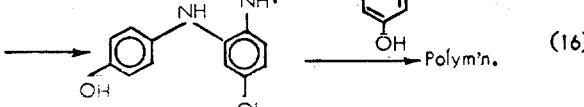
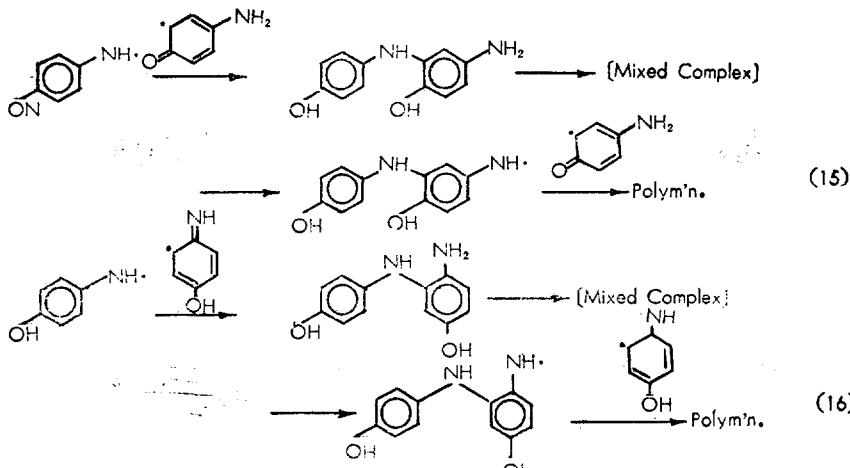
이와같이生成된 dimer는 다시 Fe-EDTA에 配位하여 dimer radical이生成되는데, 이때는 다음과 같은 두가지 경우를 생각할수 있다(前面下部).

(i)의 경우는 secondary amine의 steric effect로 因

해서 配位가 困難한 것으로推定되며, 結局 2量體의 activation은 (ii)의 경우와 같은 末端 OH 基나 NH_2 基가配位하여 free radical을 生成하는 方式의 可能性이 더크다.

以上을 綜合하여 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}\cdot$ radical의 攻擊

으로 이웃分子의 OH 基의 ortho position에서만 일어나는 oxidative coupling과 NH_2 基의 ortho position에서만 일어나는 oxidative coupling을 생각해보면 다음과 같다.



이밖에 NH_2 基의 ortho position에서의 oxidative coupling과 OH 基의 ortho position에서의 oxidative coupling이交替的으로 일어난構造 및 上述한 (15)와 (16)反應에서 生成되는兩構造의混合物 등도可能성이 있다.

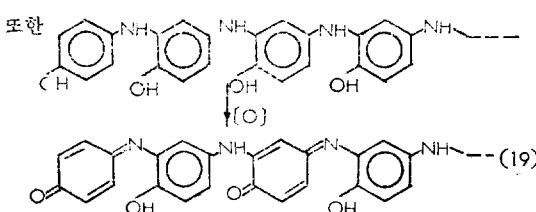
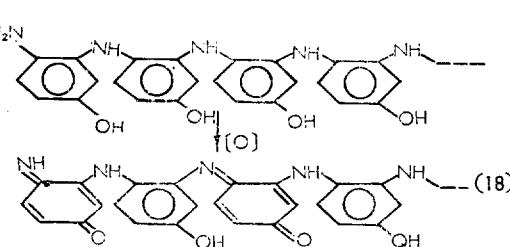
또한可能한反應機構로서 semiquinone의 quinonimine을 攻擊하여 dimer radical이 生成되는 方式(17)도 생각할 수 있다.

그러나, quinonimine과 semiquinone의 反應性을比較하여 後者가 훨씬活性이 큰事實에 비추어 보면 이機構는 可能성이 희박하다.

本重合系에서는 生成物(coupling으로 이루어진)이觸媒錯物과錯形成이不可能할 때, 및 生成物의溶解度가 작아져서沈澱으로析出될 때, 選시活性화는中止될 것이며, 따라서溶媒도重要한因子가 될 것으로 생각된다.

(15) 및 (16)式에서 生成되는 oligomer가酸化되어

部分적으로 quinone核을 含有하는構造로서는兩末端이 quinone核으로酸化된構造나 또는 quinone核이



交替的으로 存在하는 다음과 같은 構造들이 可能할 것 이다(前面下部).

生成重合體가 이와같은 構造, 또는 이와 類似한 規則的 構造를 하고 있다고 推定되는 것은 다음과 같은 實驗的事實에 의존된다.

(a) 生成重合體는 4量體와 5量體 또는 그 以上的 oligomer 가 모두 同一構造로 이루어져 있다.

(b) 可視部에서의 λ_{max} 는 分子量에 關係없이 一致하고 있다.

나아가서, 生成重合體가 部分的으로 quinone 核을 含有하고 있음은 다음과 같은 實驗的事實과 一致하고 있다.

(c) 生成重合體의 赤外線스펙트럼에서 quinone 的 $\nu_{c=0}$ 에 歸屬하는 1650cm^{-1} 의 吸收^(16,17)가 觀測된다.

(d) Sodium hydrosulfite 還元에 의해 脱色現象이 觀測되는데, 이것은 chromophore 인 quinone 核이 還元되어 phenyl核으로 變함으로 因해서 chromophoric group 이 없어지는데 基因되는 것으로 생각된다.

(e) 還元型의 3,5-dinitrobenzoyl chloride 誘導體의 赤外線스펙트럼에서는 酸化型의 것에 比하여 $\nu_{asym}\text{NO}_2$ 및 $\nu_{sym}\text{NO}_2$ 에 歸屬되는 1530cm^{-1} 및 1350cm^{-1} 의 吸收가 각각 相對的으로 더 強해진다. 이것은 quinone 核의 phenyl核으로 還元되었기 때문에 還元型에서는 酸化型에 比하여 3,5-dinitrobenzoyl chloride 가 더 많이 導入되었음을 뜻하며 (d)의 事實과 一致한다.

그밖에 生成重合體가 上述한 型 및 그와 類似한 構造를 갖는다는 實驗的事實을,

(f) $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ group 은 auxochromic group이며, 이들로 因해서 3,5-dinitrobenzoyl chloride 또는 phenyl isocyanate 와 誘導體를 만든다.

(g) H_2O_2 酸化에 의해 脱色되고, 酸化生成物은 赤外線스펙트럼에서 $\nu_{c=0}$ 에 歸屬되는 1660cm^{-1} 의 吸收가 훨씬 強해지는데, 이것은 auxochromic group이 酸化됨과 同時に phenyl核이 quinone核으로 變함으로 因해서 觀測되는 結果라 推定된다.

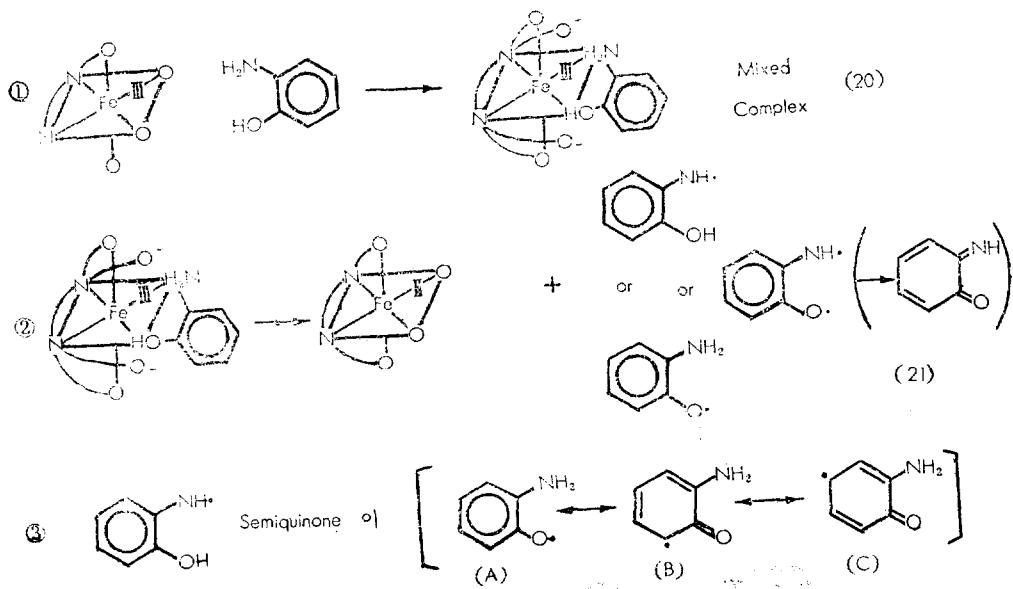
이와같은 結果로부터 Fe-EDTA 錯物의 作用은, 芳香族 diamine (例 *p*-phenylenediamine)에서 polyazo體가 生成되고, phenol 誘導體(例, 2,6-dimethyl phenol)에서 polyether體가 生成되는 Cu-pyridine 錯物과 比較할 때 脱水素反應의 觸媒란 點에서 共通되나, 이때 pyridine은 溶媒임과 同時に 單座配位의 ligand 이지만, EDTA는 칼레이트劑로서 正常的인 6座配位와 反應途中 一時的인 4~5座配位를 通하여 單量體를 活性화시키는 點에서 Cu-pyridine 錯物과 그 作用이 다르다.

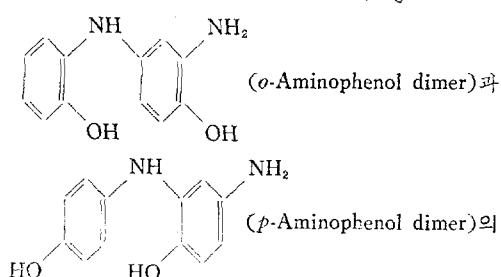
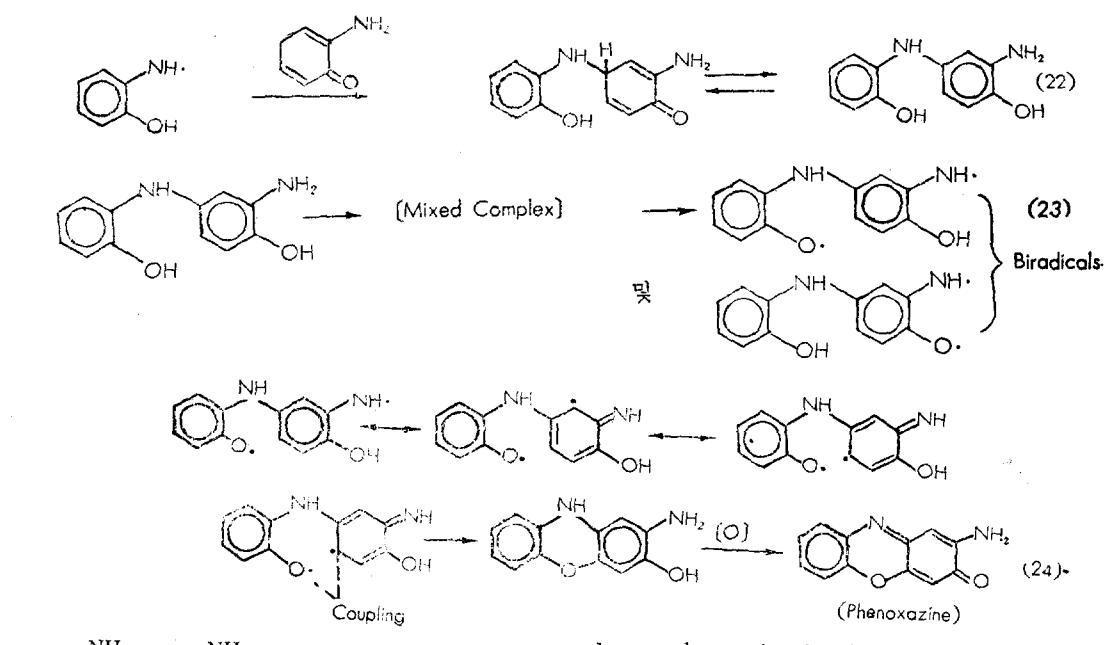
6. *o*-Aminophenol의 反應機構

o-異性體에서는 *p*-異性體와는 달리 NH₂基 및 OH基가 ortho position에 있기 때문에 Fe-EDTA 錯物과의 混合錯物形成은 더욱 더 容易하며, 다음과 같은 段階를 거쳐 進行되는 것으로 推定된다(前面下部).

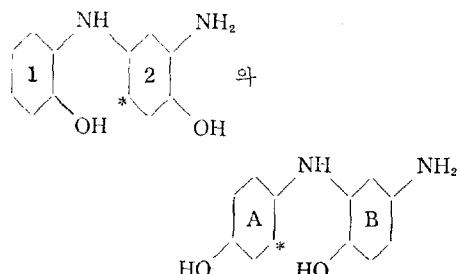
構造[C]와 coupling 하면, 다음 (22)와 같이 된다.(次面上部).

i) 2量體가 錯物의 觸媒作用으로 biradical을 生成하고 最終的으로 酸化되면, 다음과 같은 phenoxazine을 生成한다[次面上部(24)].





構造上 差異點 :

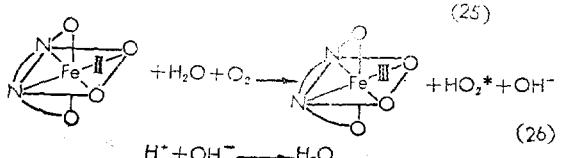
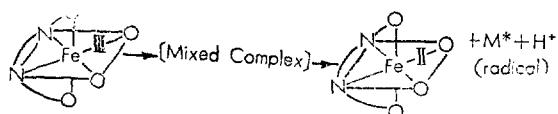


에서 前者의 1核의 OH와 後者의 B核의 OH는 配位上 條件이 類似하며 $\text{O}_2\text{ radical}$ 이 生成될 수 있으나, 2核의 * position과 A核의 * position은 전히 다르다. 前者は 2核에 있는 서로가 *o*-position의 NH₂, OH基들로 因해서比較的 強하게 Fe-EDTA錯物과 混合錯物을 生成하여 $-\text{NH}\cdot\text{radical}$ 生成으로 이것의 *p*-position即* position에 lone electron을 가진 free radical이 容易하게 生成될 수 있으나 後者の 경우는 A核의 * position이 lone electron을 가지는 free radical을 生成할 라면 secondary amine의 H가 脫却된 $-\dot{\text{N}}-$ radical에서만이 生成可能하지

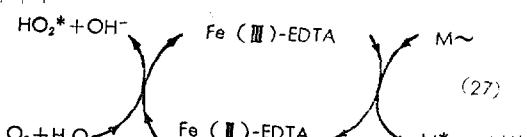
만, secondary amine의 配位形成의 steric effect로 因해서 困難한 以上(前述), 이 * position에서의 free radical 生成은 困難하다. 따라서 *p*-aminophenol의 이와같은 dimer에서는 *o*-異性體의 dimer에서처럼 容易하게 環形成이 일어날 수 없고, *p*-aminophenol의 다른 dimer에 대하여도 마찬가지로 說明된다.

7. Fe-EDTA錯物의 Redox系 및 Ligand의 効果

끌으로 Fe-EDTA錯物의 Redox系를 考察하면 다음과 같이 要約된다.



따라서



여기서 ligand인 EDTA의 作用은, 錯物形成에 与해서 中心金屬에 영향을 미치는 잘 알려진 hemoglobin의 例에서와多少 關聯性을 가지는 것으로 豫測된다. Heme은 hemoglobin의 補缺分子族이지만 單獨으로도

酸素을 포획할 수 있다. 단지 이때는 非可逆的으로 酸化되어서 hematin 이 되어버리기 때문에 globin 蛋白은 이것을 防止하고 可逆的으로 酸素分離의 變化에 應해서 酸素分子를 脫着하도록 heme 錯物의 外圈을 支配하고 있는 것^(16,17)과 같아, EDTA 는 Fe(III)=Fe(II)의作用을 可逆的으로 變化시키는 作用도 하게 된다.

總 括

Fe-EDTA 錯物存在下에서의 aminophenols 的 oxidative coupling 은 單量體(M)의 中性分子가 攻擊하여 初期段階에 Fe-EDTA-M 型 混合錯物을 形成하고 이로부터 free radical 이 生成되어 다음과 같은 過程으로進行되는 것으로 推定된다.

Free radical → Coupling → Activation → Coupling → 등등
 ρ -Aminophenol 에서의 生成物中 acetone 可溶部는 部分의으로 quinone 核을 가지는 4~5 量體인 ρ -aminophenol 的 oligomer이며, acetone 不溶部는 從來의 分子量測定方法으로는 不可能하여 確實치는 않으나 可溶部보다 多小 重合度가 더 큰 ρ -aminophenol 的 oligomer로 推定된다.

σ -Aminophenol 에서의 生成物中 acetone 可溶部는 分子量 205 일 phenoxazine 構造의 2 量體인데, 이것은 NH₂ 基 및 OH 基가 ortho 位에 있기 때문에 特히 coupling에서 生긴 2 量體에서 Fe 와 두 基의 配位가 可能하고 그 結果 生成되는 biradical 이 coupling 한후 酸化되는 機構로 進行되리라 推定된다.

Fe-EDTA 錯物은 Fe(III)-EDTA 型인 高酸化狀態와 Fe(II)-EDTA 型인 低酸化狀態間에 可逆的으로 循還可能함으로 有効한 觸媒作用이 期待된다.

끝으로 本研究를 遂行함에 있어 實驗의 편의를 提供하여 주신 早稻田大學當局과 指導와 實驗의 便宜를 提供하여 주시고 많은 後援을 하여 주신 同大學 高分子化學研究室 主任教授 篠原 功博士 및 助教授 土田 英俊博士에게 또 錯物에 關하여 論議를 하여 주신 日本 茨城大學 教養學部 栗村 芳實博士에게, 結果論議로 많은 指導를 하여 주신 漢陽大學校 教授 安東赫博士 및 原子力廳長 成佐慶博士들에게 深深한 謝意를 表하는 바입니다.

引用文獻

- 1) J. B. Conant, M. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 3182-5 (1926)
- 2) J. E. LuValle, D. B. Glass, and A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2224-5 (1948)
- 3) J. E. LuValle, A. Weissberger, *ibid.*, **69**, 1576 (1947)
- 4) M. A. Adams, M. S. Blois Jr., R. H. Sands, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1774 (1958)
- 5) 土田英俊, 篠原功, 日工化誌 投稿中
- 6) J. B. Conant, M. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 3186 (1926)
- 7) Velye, *J. Chem. Soc.*, **93**, 2131
- 8) H. Musso, H. G. Matties, *Chem. Ber.*, **90**, 8-9, 1814-27 (1957)
- 9) A. P. Terentev, Y. D. Mogilyanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **103**, 91 (1955)
- 10) Keizo Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 777, 780, 783 (1959)
- 11) I. L. Kotlyarevskii, M. P. Terpugova, E. K. Andrievskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **1964**(10), 1854
- 12) H. C. Bach, *A.C.S. Polymer Preprints*, **7**, 576 (1966)
- 13) A. S. Hay, H. S. Blanchard, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959)
- 14) G. F. Endres, A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **28**, 1300 (1963)
- 15) A. S. Hay, G. F. Endres, *Polymer Letters*, **3**, 887 (1965)
- 16) Y. U. Kissin, G. M. Pschenitsyna, *Vysokomolekul. Soedin.*, **5**, 1069 (1963)
- 17) B. I. Liogonkii, A. V. Ragimov, Y. G. Aseev and A. A. Berlin, *Vysokomolekul. Soedin.*, **7**, 6638 (1965)
- 18) J. H. Wang, A. Nakahara, and E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1109 (1958)
- 19) A. Nakahara, J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6526 (1958)