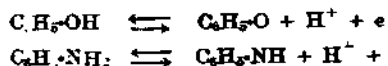


Phenol類 및 Amine類의 酸化에 對한 置換基의 影響

李 泰 圭 崔 相 業

(I) 序 論

Phenol 또는 Amine이 酸化될 때에는 다음과 같이 먼저 그들의 Free radical이 생긴다.



(여기서 e는 電子를 表示한다.) 이와같은 酸化를 일으킬 수 있는 Ferrocyanide-Ferricyanide 系의 最大의 酸化還元電位를 Phenol 또는 Amine의 臨界酸化電位(Critical oxidation potential)라고 한다. [電位差의 符號를 G. N. Lewis의 規約에 依하여 붙이면 酸化還元電位가 큰 것은 그 系의 酸化力이 弱한 것을 意味한다. G. N. Lewis and Randall, Thermodynamics and Free Energy of Chem. Substances (Mc Graw-Hill) P. 402, (1923)]

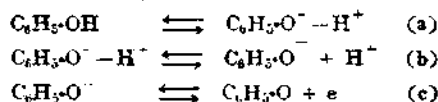
Fieser(L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 52, 5204 (1930))는 Phenol類 및 Amine類의 臨界酸化電位에 對하여 많은 實驗的研究을 하였고 특히 置換基의 影響에 關한 研究을 많이 하였다. 그러나 이에 對한 說明은 되어 있지 않다.

著者の 한 사람 (李泰圭, 物理化學의 進歩, 17, 1, 16, 32(1943), 本會誌 P79)은 反應性에 對한 有機置換基의 影響에 關한 理論을 내고 그것을 쓰면 여러 有機反應에 對한 置換基의 影響을 잘 說明할 수 있을 뿐만 아니라 反應機構도 說明할 수 있음을 알았다. 本報에서는 이 理論을 利用하여 Phenol類와 Amine類의 酸化機構와 臨界酸化電位에 對한 置換基의 影響을 定量的으로 考察하고자 한다.

(II) 臨界酸化電位에 對한 置換基의 影響

(1) 酸化의 機構

Phenol이 酸化되어 Free radical로 되는 反應을 다음의 3階段으로 나누어 생각한다.



이와 같이 생각하면 酸化反應이 일어날 때에 그 系가 하는 일(Work) 卽 Free energy의 減少 $-\Delta G$ 는 (a), (b), (c)의 各 反應의 그것을 합하면 된다. 그러나 (a)는 電子의 分子內移動만으로 일어나므로 置換基의 影響을 받지 않는다고 생각된다. 그러므로 이 系가 하는 일에 對한 置換基의 影響은 (b)와 (c)에 局限된다고 假定한다. 그리고 Amine類의 酸化에 對하여서도 이와 똑 같은 假定을 한다. 이러한 假定을 計算結果로 보거나 實驗的事實으로 보아 妥當한 것으로 생각된다.

(2) 置換基의 影響

Phenol類 또는 Amine類의 置換體 및 非置換體의 臨界酸化電位를 각각 E_X^C , E_H^C 라고 하고, 그들의 Free radical로 酸化될 때의 Free energy의 變化를 각각 ΔG_X , ΔG_H 라고 하면

$$nF(E_X^C - E_H^C) = -(\Delta G_X - \Delta G_H)$$

이다. 여기서 n은 酸化反應에 關與하는 電子의 數를 意味하고 F는 Faraday const.이다.

먼저 Phenol類에 對하여 생각하기로 하고 여기에 著者の 한 사람 (李, 文獻前出)의 理論을 適用하면 다음 式이 成立된다.

$$\begin{aligned} \Delta G_X - \Delta G_H &= -\frac{C\langle(H^+) \rangle(O)}{r_{OH}} - \frac{C_{e_1}(O)}{r_{Oe}} \\ &\quad - \frac{C_{e_2}(O)}{r_{Oe}} \left\{ \frac{1}{r_{OH}} - \frac{1}{r_{Oe}} \right\} \\ \therefore E_X^C - E_H^C &= -\frac{C_{e_2}(O)}{nFD} \left\{ \frac{1}{r_{OH}} - \frac{1}{r_{Oe}} \right\} \end{aligned}$$

여기서 $\langle(O)$ 는 置換基X에 依하여 O原子에 생기게 된 電氣量을 表示하고, $\langle(H^+) \rangle$ 는 各 各 H^+ , 電子의 電氣量을 表示한다. 그리고 r_{OH} , r_{Oe} 는 各 各 O原子와 H 또는 電子사이의

距離를 意味하여 이들은 各各 O-H의 共有結合距離(Pauling, The Nature of the Chemical Bond (Cornell) P. 164(1940))의 1.3 倍(討論參照)와, O原子的 共有結合半徑(Pauling, 文獻前出)으로 表示한다. D는 媒質의 透電恒數이며 이것은 1(李, 文獻前出)로 생각한다. 그리고 C는 O原子以外의 다른 原子的 電荷에 依한 影響을 考慮한 補正이며 이것은 1.2로 생각한다.

$$\therefore E_x^c - E_H^c = -2.59 \epsilon(O) \times 10^{10}$$

Amine類에 對하여서도 이와 마찬가지로 생각하면

$$E_x^c - E_H^c = -2.39 \epsilon(N) \times 10^{10}$$

로 된다. 여기서 $\epsilon(N)$ 은 置換基에 依하여 N 原子에 생기게 된 電氣量을 意味한다.

(3) 計算結果

$\epsilon(O)$ 와 $\epsilon(N)$ 은 이미 著者의 前 文章(李, 文獻前出)이 發表된 바와 같은 計算法에 依하여 計算하였다. 이 때 Phenol類의 C-O結合은 純粹한 單一結合이 아니고 多少 二重結合의 性質을 가져고 있으므로(討論參照) C-O結合이 電荷를 傳達하는 能力을 0.55라고 하였다. 그리고 附加的共鳴效果(李, 文獻前出)는 無視하였다.

이와 같은 計算法에 依하여 計算된 結果는 第1表-第5表와 같다. 表를 보건대 計算值와 實測值사이에는 滿足할만 한 一致를 보인다. 置換基가 C₆H₅인 때가 例外로 되는데 이에 對한 定量的인 考察은 將次 解決될 問題라고 생각된다.

Table 1 Critical oxidation potential of p-X-C₆H₄-OH

X	E _x ^c (mv)	E _x ^c - E _H ^c (mv)	
		obs.	calc.
H	-1089	-	-
NO ₂	-1433	-344	-348
COOH	-1357	-268	-181
Cl	-1094	-5	-21
CH ₃	-1037	52	60
OCH ₃	-848	241	207
NH ₂	-673	416	158

Table 2 Critical oxidation potential of p-X-C₆H₄-NH₂

X	E _x ^c (mv)	E _x ^c - E _H ^c (mv)	
		obs.	calc.
H	-1135	-	-
CH ₃	-1077	58	50
OCH ₃	-892	243	162
NH ₂	-710	425	120
OH	-673	462	254

Table 3 Critical oxidation potential of p-X-CH₂-C₆H₄-OH

X	E _x ^c (mv)	E _x ^c - E _H ^c (mv)	
		obs.	calc.
H	-1037	-	-
OH	-1052	-15	-11
C ₆ H ₅	-1052	-15	-5
COOH	-1051	-14	-31

Table 4 Critical oxidation potential of C₆H₅-NHX

X	E _x ^c (mv)	E _x ^c - E _H ^c (mv)	
		obs.	calc.
H	-1135	-	-
CH ₃	-1053	82	74
C ₆ H ₅	-1008	127	-277

Table 5 Critical oxidation potential of C₆H₅-NH-CH₂X

X	E _x ^c (mv)	E _x ^c - E _H ^c (mv)	
		obs.	calc.
H	-1053	-	-
CH ₃	-1033	15	19
C ₆ H ₅	-1057	-4	-70

表中 E_x^c 値는 Fieser(文獻前出)에 依함

(4) 討論

(i) O-H結合의 距離

O-H結合이 共有結合을 하고 있을 때는 이 原子의 共有結合半徑(Pauling, 前出)을 합하면 O-H結合의 距離가 되지만 여기서는 分極하고 있으므로 그 距離는 길어졌을 것이다. 그러므로 本報에서는 約 30% 길어졌다고 假定한다.

(ii) 化學結合의 二重結合性

Pauling(The Nature of the Chemical Bond, P. 175) 이 提唱한 바에 依하면 化學結合의 二重結合性 x 는 다음과 같다.

$$R = R_1 - (R_1 - R_2) \times \frac{3x}{2x+1}$$

여기서 R 은 實際의 化學結合距離를 表示하고, R_1, R_2 는 各各 그 結合이 純粹한 單一結合, 二重結合인 때의 距離를 表示한다. 그러므로 R_1 및 R_2 보다는 各各 單一結合 및 二重結合을 하였던 때의 C 와 O 의 共有結合半徑을 합한 것이다. 그리고 R 은 Resorcinol의 $C-O$ 結合距離(Branch and Calvin, The Theory of Organic Chemistry (Prentice-Hall), P.109

(1941)) 1.36Å 에 가까운 것으로 생각하고 그 數值를 그대로 썼다. 이러한 近似計算에 依하면 $x=0.14$ 이다. 따라서 Phenol 類의 $C-O$ 結合에 依하여 電荷가 傳達되는 比率는 0.55로 생각된다.

(III) 總 括

- (1) Phenol 類 및 Amine 類의 酸化反應은 3階段을 밟아서 일어난다고 假定하였다.
- (2) 置換基의 影響에 關한 李의 理論을 써서 $E_x^C - E_M^C$ 를 計算한 結果는 實驗値와 滿足할만한 一致를 보인다.
- (3) 이 計算에서 Phenol 類의 $C-O$ 結合이 二重結合性을 가지고 있음을 考慮하였다.

(中央工業研究所 無機化學科) (4282. 10. 10受理)

「텅스텐」冶金에 關한 研究

金 在 元

Colin J. Smithells: Tungsten (1936)

序 論

「텅스텐」의 冶金은 酸化「텅스텐」을 原料로 하여 適當한 還元劑를 高溫下에서 作用시켜 粉末狀態의 金屬「텅스텐」으로 하는 方法을 採用하고 있고 其他 電解式도 있으나 이는 아직 工業的實施에까지 이르지 못하고 있다. 純粹한 金屬「텅스텐」을 얻는 方法은 今日에 있어서는 水素還元法이 第一適合하다. 前者는 此法에 關하여 純粹하고 均一한 微粉狀態의 「텅스텐」을 얻는 가장 適正한 條件을 發見코저하여 實驗하였다.

此報告에서는 「텅스텐」酸 H_2WO_4 를 高溫에서 直接還元하여 「텅스텐」酸의 脫水과 三酸化「텅스텐」 WO_3 의 還元을 同時에 實施함으로써 「텅스텐」의 脫水工程을 용하고 또 一「煨燒된 三酸化「텅스텐」보다 一層活性化된 三酸化「텅스텐」을 還元시키코저 하는 意圖下에서 여러 가지 比較實驗한 바를 報告하고저 한다

此實驗實施에 있어서 下記諸條를 參考로 하였다.

試料及還元方法

使用한 試料는 「텅스텐」酸의 黃色微粉末이며 試料의 純度는 化學分析誤差範圍內에서 純品이라고 看做할수 있으며 實驗時와 같은 方法으로 110°C에 一時間乾燥하여 800°C에서 一時間加熱後의 脫水減量은 7.52% 인데 「텅스텐」酸이 三酸化「텅스텐」으로 轉變의 理論的脫水減量은 7.21% 이니 0.31%의 揮發의 不純分이 있다고도 볼수 있으나 三酸化「텅스텐」이 800°C에서 一部分解하여 低級鹽化物이 되는에因한 重量減少도 있을 것이다. 如何間本實驗에서는 絕對的純粹한 金屬「텅스텐」을 얻을려는 것이 目的이 아니므로 極少量의 不純分存在은 이를 無視하기로 하였다.

實驗方法은 다음과 같다 試料를 試料에서 發生되는 水素瓦斯는 充分脫水하여 電氣爐內에 導入하고 水素瓦斯量은 途中 濃硫酸瓶을 通過時의 氣泡數로써 測定하였다 電氣爐에는 通電開始前約二時間 水素瓦斯를 通함으로써 爐內의 空氣를 完全히 驅逐하였다 使用試料는 恒常約