

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

溶媒의 效果와 生成重合體의 特性

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(I)*

Effects of the Solvents and Characteristics of the Oligomers Obtained

by

KYU SUCK CHOI

College of Engineering, Hanyang University, Seoul

(Received July 25, 1968)

ABSTRACT

Fe-EDTA complex, which is easily formed when Fe salt and EDTA · 2Na are mixed in the aqueous medium, is found to be a very effective catalyst in the dehydropolycondensation of aminophenols.

In the dehydropolycondensation of aminophenols, the catalyst, Fe(III)-EDTA complex (higher oxidation state) is reduced to less stable Fe(II)-EDTA complex (lower oxidation state), and the latter is easily oxidized by air to the original higher oxidation state complex, therefore the catalytic action of Fe-EDTA complex is found to be recycled effectively.

Under the catalytic action of the above mentioned complex, *p*-aminophenol is polymerized in the aqueous medium to form the oligomers of *p*-aminophenol, which the degree of polymerization to be 5 or more. The oligomers formed contain partly quinone nucleus as well as amino and hydroxyl groups.

In this study, the effects of the solvents and characteristics of the oligomers are discussed.

These types of polymerizations catalyzed by the metallic chelate compounds are considered to be very closely related to the reactions in the living matters.

序 論

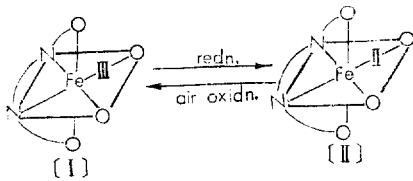
芳香族 amines 이나 phenols 의 自動酸化 現象⁽¹⁻⁷⁾ 은 오래전 부터 알려져 있으나 反應機構나 生成物의 構造는 아직까지도 明確히 究明되어 있지 않다. 銅-pyridine 錯物이 이와 같은 芳香族 amines 이나 phenols 의

酸化的 重縮合反應에 있어서 有効한 觸媒作用을 나타낸 것이 알려져 있으며⁽⁸⁻¹¹⁾, 이 錯物을 利用하여 芳香族 diamine 의 酸化的 重縮合反應으로 polyazo 體의 生成⁽¹²⁾ 및 phenol (예를 들면 2,6-dimethyl phenol)의 酸化的 重縮合反應으로 polyether 體의 生成^(10,11) 에 關한 研究內容이 最近 몇사람에 의해서 發表되고 있다.⁽⁸⁻¹²⁾

Fe 를 中心金屬으로 하고 EDTA 를 ligand 로 하여

* 日本化學會 第21回 年會(1968年 4月)에서 發表

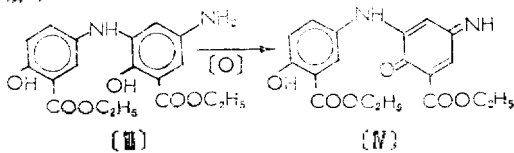
이루어진 Fe-EDTA 錯物은 이와같은 酸化的 重縮合反應에 있어서의 촉매作用이 期待되나 아직도 촉매作用機構⁽¹³⁾가 究明되지 않았으며, 더우기 Fe-EDTA 錯物을 利用한 芳香族 amines 이나 phenols 의 酸化的 重縮合反應에 關한 研究는 전혀 發表되어 있지 않다. 이 錯物은 比較的 安價이며 그 製造가 簡便하고 水溶性이기 때문에 水溶液中에서 (I)의 錯物의 脫水素(酸化)作用으로



單量體가 酸化되며 錯物은 不安定한 (II)型의 錯物로 還元되고 이것은 空氣酸化로 容易하게 (I)型의 原錯物로 되돌아 가기 때문에 有效한 촉매作用이 期待된다.

p-Aminophenol 을 酸化하면 quinone 이 生成되는 反應⁽¹⁴⁾은 잘 알려져 있는 事實이나, 가끔 酸化過程에서 構造未知의 重合體가 생기는 事實은 認定되고 있지만 이들의 生成機構나 構造 등은 전혀 밝혀져 있지 않다.

Stegmann 과 Scheffler 등은 *p*-aminophenol 을 알코올 중에서 PbO₂ 로서 酸化하면 常溫에서 數時間동안이나 安定한 free radical 이 生成되며 이것을 ESR 에서 檢出한 結果를 報告⁽¹⁵⁾ 하고 있으며, Euler 와 그의 共同研究者들은 *p*-aminophenol 의 誘導體로서 ethyl 5-amino salicylate 를 使用하고 벤젠중에서 Ag₂O 로서 酸化하여 다음과 같은 dimer (III)와 그의 酸化型인 quinonimine 核을 含有하는 dimer (IV)를 生成하는 內容을 發表하고 있다⁽¹⁶⁾



그러나 aminophenols 의 酸化的 重縮合反應에 關해선 아직 전혀 研究되고 있지 않다.

著者は 水溶液系에서 *p*-aminophenol 이 Fe-EDTA 錯物의 觸媒作用에 의하여 容易하게 重合하여 *p*-aminophenol 의 oligomer 를 生成하는 새로운 事實을 發見하고 本重合反應에 關한 初期段階에 있어서의 活性中間體인 Fe-EDTA 錯物과 單量體로 이루어진 混合錯物의 構造, 反應機構 및 生成物의 構造를 確認하기 위한 理論的 檢討를 行했다.

本報에서는 이 重縮合反應系에 있어서의 溶媒의 影響 및 Warburg 檢壓計에 의한 初期段階에서의 酸素吸收量으로부터 單量體와 觸媒錯物의 物比變化에 따른 影響,

生成重合體의 特性 등을 檢討했다.

本重合系는 常溫常壓下 水溶液中에서 金屬과 킬레이 트劑로 形成되는 錯物의 觸媒作用이 有效하게 循環되는 系이며, 生體反應과도 많은 關聯性을 가지는 것으로 생각된다.

實驗方法

1. 原料

(1) 第1鐵鹽으로서는 純度 99.0% 以上인 日本和光純藥會社製 試藥特級の 黃酸第1鐵 (FeSO₄·7H₂O)을 使用하였다.

(2) 第2鐵鹽으로서는, 黃酸第2鐵은 Fe₂(SO₄)₃·xH₂O 에서 x 의 값이 一定치 못하고 定量키 어려우므로 安定한 複鹽인 鐵암모늄白礬을 擇하였으며 試藥特級을 그대로 使用하였다.

(3) EDTA 는 日本和光純藥會社製의 Dotite chelate 適定用 試藥을 使用하였다.

(4) 물은 일반적인 加熱式 蒸溜水製造裝置에서 얻은 純水を 유리裝置를 使用하여 再蒸溜하여 使用하였다.

(5) 單量體인 *p*-aminophenol 은 日本和光純藥會社製 試藥 1級을 窒素氣流中에서 純水 (4項에서 얻은것) 로서 2회 再結晶시킨후 減壓乾燥시켜서 使用하였다.

2. 重 合

(1) 恒溫恒壓 酸素吸收量 測定裝置: 原理적으로는 Warburg 檢壓計와 同一한 것이며, 다음과 같은 點들을 考慮하여 設計한것을 使用하였다. ① 容量이 比較的 크고 1~2g 程度의 單量體를 反應시킬 수 있고, ② 理論吸收量의 1.5~2 倍의 酸素容量을 가지며, ③ 간단히 恒溫恒壓이 유지되고, ④ 感도가 높고, ⑤ 酸素吸收量을 바로 읽을 수 있고, ⑥ 激烈히 攪拌할 수 있을것 等等. 卽 酸素槽는 뷰렛 및 manometer 와 連結하고 反應槽는 4口플라스크를 使用하여 水銀封 攪拌裝置, 滴下漏斗를 달고 反應槽와 酸素槽는 恒溫으로 유지한다.

(2) 酸素吸收量 測定方法: 酸素槽는 물로서 채운 다음, 酸素로서 置換하고 反應槽에는 單量體와 溶媒를 注加하고 滴下漏斗에 觸媒溶液을 加한 다음 全裝置를 酸素로서 完全히 置換하고 反應槽 및 酸素槽는 一定히 恒溫으로 유지한다. 두 槽를 連結시키고 反應槽의 攪拌 開始와 더불어 觸媒溶液을 滴下하여 酸素槽에 連結한 物 manometer 의 head level 이 水柱을 유지하도록 뷰렛으로부터 純水(酸素로 飽和시킨)를 滴下하여 이 純水의 滴下量으로부터 一定時間에서의 酸素吸收量을 求한다.

(3) 重合方法: 酸素를 使用할때는 (1)의 裝置로서 (2)의 測定方法에 準했으며, 空氣를 使用할때는 air pump 로부터 空氣를 送入市켜 反應시키나, 이때의 空氣는 重合에 使用하는 溶媒로서 飽和시킨 것을 送入市킴으로써 凝縮과 蒸發의 平衡을 유지시켜 反應液의 濃度變化를 없게 하고 一定溫度에서 一定時間동안 反應시킨다. 單量體 및 觸媒錯物은 各各 一定한 濃度の 溶液으로 만든 것을 使用한다.

3. 重合體의 分離 및 精製

生成重合體는 微細한 黑褐色의 粒子이며 일반적인 濾紙에 의해서나 glass filter 에 의한 吸引方法等으로서는 濾過가 困難하기 때문에 遠心分離方法으로 分離하고 純水로서 5~6회 洗滌(역시 遠心分離方法으로)한 후 眞空乾燥시키고, 아세톤 液으로 可溶部와 不溶部로 分離한다.

生成重合體의 精製法으로서는 아세톤 可溶部는 메타놀이 溶解시킨후 純水에 滴下하여 生成되는 沈澱을 遠心分離器에서 分離 乾燥시키는 方法으로 精製하고 아세톤 不溶部는 ① dimethylformamide (DMF)에 溶解시킨 후 CCl_4 에 滴下시키는 方法, ② DMF에 溶解시킨후 少量의 EDTA 水溶液을 加하여 殘存하는 少量의 Fe를 EDTA와 錯物을 形成케하여 水相으로 移動시켜 除去精製하는 方式, ③ DMF에 溶解시켜 純水에 滴下하는 方式등을 擇하였으나 위 세가지 方式중에서 ①의 方式이 가장 能率의이었다.

4. 誘導體生成反應⁽¹⁹⁾

重合體의 構造確認을 위한 誘導體生成反應中 amino 基와 hydroxyl 基의 確認을 위한 反應으로서는 50ml의 無水 pyridine 에 10^{-2} mole 의 重合體와 3×10^{-2} mole 의 phenyl isocyanate 또는 3,5-dinitrobenzoyl chloride 를 各各 加하고, 鹽化칼슘管을 連結한 다음, $50^\circ C$ 에서 30 分間 加溫하고 一夜放置하여 反應을 完結시킨다. pyri-

dine 을 減壓溜去시킨 다음, 無水 benzene 으로 3회 洗滌後 無水 ether 중에 注加하고 還流시켜 殘存하는 微量의 phenyl isocyanate 또는 3,5-dinitrobenzoyl chloride 를 完全히 除去하고 다시 無水 benzene 및 ether 로서 2~3회 洗滌한 후 減壓乾燥시킨다.

5. 測定

(1) 融點: 日本 柳本會社製의 微量融點測定裝置에 의해서, 또는 capillary tube (dia. 1 mm length 12cm)에 試料를 注入한 후 眞空狀態에서 封管하고 融點測定管을 使用하여 silicone oil bath 中에서 測定하였다.

(2) 元素分析: 日本 柳本會社製 高速 CHN CODER MT-2 型에 의해서 測定하였다.

(3) 赤外線스펙트럼: 日本分光會社製 IRS-5B 型을 使用하고 主로 KBr 錠劑法에 의해서 試料濃度は 색깔이 짙은 것은 約 1%, 通常은 1.5% 程度로서 測定하였다.

(4) 紫外 및 可視스펙트럼: 日本 島津會社製 MPS-50 L型 紫外·可視自記分光光度計를 使用하여, 濃度は 吸光度 $\log I_0/I$ 가 0~1 의 範圍內에 들도록 調製하고 cell은 1.00cm 의 石英製를, 溶媒는 Dotite spectrosoil 級의 것을 使用하여 測定하였다.

(5) 分子量: Acetone, methanol, tetrahydrofuran 등의 溶媒를 使用하여 Vapor pressure osmometer (VPO) 및 Ebulliometer 에 의해서 測定하였다. 이 分子量은 數平均分子量에 해당된다.

(6) 初期段階에서의 酸素吸收量 및 吸收速度: Warburg 檢壓計에 의해서 測定하였다. 測定時는 主室에 單量體溶液을, 側室에 觸媒溶液을 加하였으며 一定 pH에서의 反應에 대하여는 NH_4Cl-NH_4OH buffer 를 使用하였다.

結果 및 考察

1. 溶媒의 影響

Table 1. Yield of the oligomer in organic solvents

Exp. No.	p-Amino-phenol(mol)	Fe-EDTA (mol)	Solvent (mol)	Air bubbling time (hrs)	Reaction temp.	Yield of oligomer* (%)		
						Acetone sol. fraction	Acetone insol. fraction	Total
1	10^{-2}	10^{-3}	DMF (0.5)	22	Room temp.	28	11	39
2	"	"	Pyridine (0.5)	"	"	20	3	23
3	"	"	DMF (0.5) H ₂ O (0.5)	"	"	58	28	86
4	"	"	Pyridine (0.5) H ₂ O (0.5)	"	"	28	60	88
5	"	"	MEK (0.5) H ₂ O (0.5)	"	"	59	10	69
6	"	"	DMF (0.5) H ₂ O (0.5)	"	85°C, 2 hrs. Room temp.	57	41	98
7	"	"	Pyridine (0.5) H ₂ O (0.5)	"	"	30	68	98

* Weight percentage based on the weight of the monomer used.

單量體와 Fe-EDTA 錯물을 다 같이 녹여주는 有機 溶媒로서 DMF 및 pyridine 을 擇하여 이들을 純溶媒 中, 室溫에서 22時間동안 空氣를 送入시키면서 反應시 켜 얻은 *p*-aminophenol의 重縮合 收率은 몹게 낮고 全 收率이 40% 以下이나(Table 1. Exp. No. 1, 2), 이와같 은 反應系에 少量의 純水를 添加함으로써 收率은 約90% 程度까지 上昇한다(Exp. No. 3, 4). 또 물이 共存하는 溶 媒系에서 反應初期段階에서만 85°C에서 2時間 加熱하 면 收率은 거의 100%까지 上昇한다. Methyl ethyl ketone

(MEK) 中에서의 反應은 少量의 물을 添加한 경우도 收率은 그다지 높지 않다(70%以下). 少量의 물의 添加 로 因한 收率增加는 Fe-EDTA 錯물의 溶解作用 및 錯 物形成에 關聯되는것으로 생각되며 純粹한 水溶媒中에 서의 觸媒作用의 可能性을 提示하고 있다.

2. 水溶液中에서의 反應

Fe-EDTA 錯물의 觸媒作用에 의한 水溶液中에서의 *p*-aminophenol의 重縮合反應의 結果는 Table 2 에 나타 낸다.

Table 2. Yield of the oligomers in the aqueous solution

Exp. No.	<i>p</i> -Aminophenol (mole)	Fe-EDTA* (mole)	H ₂ O [†] (ml)	pH	Reaction time (hrs.)	O ₂ Uptake** (ml)	Yield of oligomers (%)		
							Acetone sol. fraction	Acetone insol. fraction	Total
8	1.2 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	250	5.0	6	177	38.5	28	66.5
9	"	"	"	6.0	"	228	55.1	35	90.1
10	"	"	"	6.5	"	242	41.1	59.2	91.3
11	"	"	"	7.7	"	250	23.2	76.8	100
12	"	"	"	10.0	"	—	18	49	67

* Fe(II)-EDTA (Ferrous sulfate is used)

** Results obtained from the O₂ uptake determination apparatus at 18°C

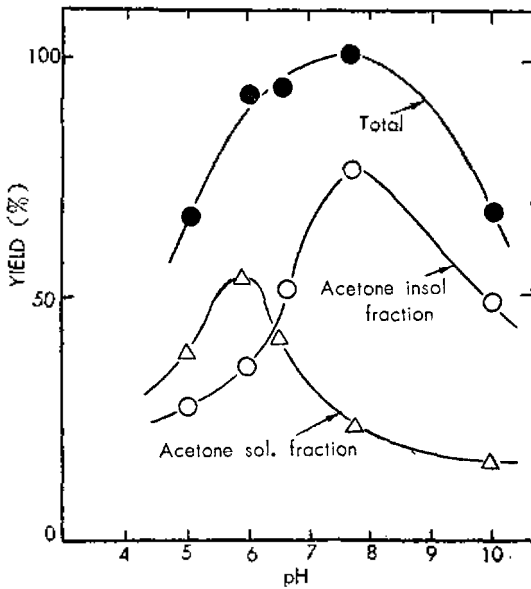


Figure 1. Effect of pH to the yield

p-Aminophenol 은 水溶液中에서도 能率的으로 重縮合 反應이 進行되며 이때는 pH의 依存度가 높다. Fig. 1에 서 알 수 있는 바와 같이 acetone 可溶部는 pH 6에 서 最大收率을, acetone 不溶部는 pH 8에서 最大收率 을 나타내며 全收率은 pH 8에서 最大値를 나타내고 있다.

酸素吸收量과 收率關係는 Fig. 2에서 알 수 있는 바

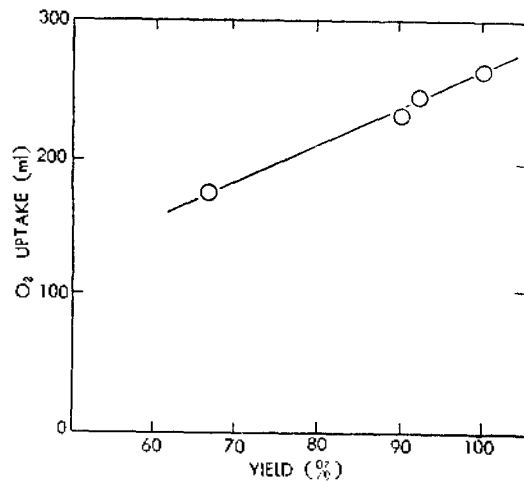


Figure 2. Linear relationship between the yield and O₂ uptake (pH 5~8)

와 같이 pH 5~8의 領域에서는 直線關係가 成立한다. 이것은 이 pH 領域에서는 酸素吸收量을 測定함으로써 反應速度나 收率을 比較檢討할 수 있음을 提示하고 있 다.

3. Fe-EDTA/*p*-Aminophenol 몰比變化에 따른 酸素 吸收量 比較

Warburg 檢壓計에 의해서 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ buffer 를 사용하여 pH 8, 25°C 에서 Fe-EDTA/*p*-aminophenol 의 몰비를變化시켜 酸素吸收量을測定한結果는 Table 3, Fig. 3 에 나타낸다. 여기서 Table 3 의數值 및 Fig. 3 의縱軸値는 Warburg 檢壓計에서 manometer 의 눈금을 나타내며 이것은 任意尺度의 酸素吸收量에 해당한다. Fig. 3 에서 알수 있는 바와 같이 觸媒鎂物/單量體의 몰비가 커짐에 따라서 酸素吸收量도 커지지만 0.1, 0.5, 1.0 에서는 그다지 큰 差가 없음을 알수 있다.

4. 生成物의 特性

Acetone 可溶部와 不溶部의 特性의 一例를 Table 4

Table 3. Oxygen uptake for different molar ratio (Fe-EDTA/*p*-aminophenol)

[in Warburg Apparatus, Monomer conc. = 0.0133 mole/l at pH 8 ($\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ buffer is used), 25°C]

Mol. ratio	0.05	0.1	0.5	1.0
Time. (min.)				
5	1.20	1.50	1.80	1.90
10	2.00	2.75	3.10	3.55
20	3.55	5.40	5.90	6.45
30	4.45	7.40	8.25	9.00
40	5.60	9.80	10.65	11.70
60	7.10	13.30	14.60	15.65
90	8.65	17.65	19.80	19.95
120	9.50	21.30	21.90	22.90

N.B. Data in the table refer to the readings of the manometer in Warburg apparatus at the corresponding time.

Table 4. Characteristics of the products

Products	Color	M. W. (Ebullio. (VPO))	M. P. ($^\circ\text{C}$) [*]	λ_{max} (m μ)	Elementary analysis (%)			
					C	H	N	Ash
Acet. sol. part	Dark brown	450~550	282~6	370	65.59	4.36	12.06	1
Acet. insol. part	"	—	>300	"	61.84	3.10	10.69	7

* Values obtained by the sealed tube method.

融點이 $282^\circ\sim 286^\circ\text{C}$ 이며 不溶部는 이 封管法에 의해서도 300°C 以上の 融點을 나타낸다. Fig. 4 에 acetone 可溶部, 不溶部의 赤外線스펙트럼을, Fig. 5, 6 에는 이들의 熱處理(酸存在下)한 것의 赤外線스펙트럼을 나타낸다. Fig. 5, 6 에서 300°C 에서 一定時間 熱處理한 것의 吸收스펙트럼이 broad 하게 되는 事實 및 後述하는 바와같이 (Table 5) 300°C 로 熱處理한 것은 不溶 不融인 事實등을 考慮하여, 加熱에 의해서 構造變化를 招來함을 알수 있다.

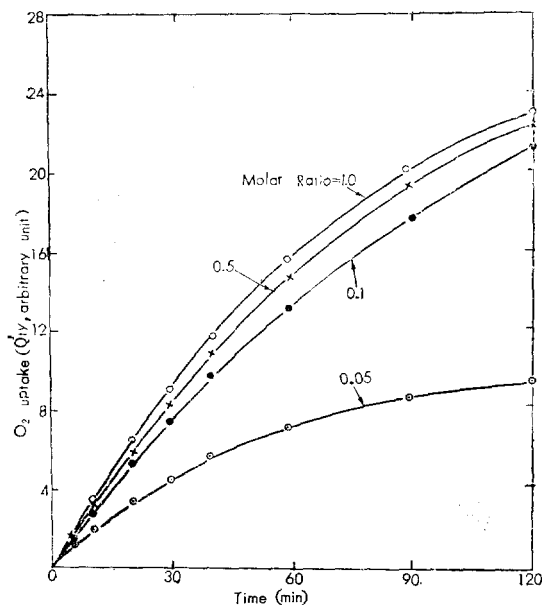


Figure 3. Oxygen uptake plotted against time for different molar ratio (Fe-EDTA/*p*-aminophenol) at pH 8 ($\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ buffer) and 25°C

에 나타내었다. Table 4 에서 알 수 있는바와 같이 acetone 可溶部는 4~5 量體에 해당하는 oligomer 이나 融點은 일반적인 融點測定裝置에 의한 方法에서는 300°C 에서도 不融이지만 300°C 로 加熱한 板上에 놓으면 녹는다. 卽 加熱에 의해서 重合體의 構造變化를 초래한다. Acetone 不溶部 역시 加熱에 의해서 構造變化를 초래하나, 이 경우는, 300°C 로 加熱한 板上에 놓아도 不融이다. 그러나 封管法에 의해서는 acetone 可溶部는

元素分析結果는 可溶部, 不溶部 共히 測定値에 多少 變動性이 있어 이 結果만에 의존한 分子式 및 構造推定은 不適當한 것으로 생각된다.

Acetone 不溶部에 대한 元素分析結果의 灰分은 大部分이, 含有된 少量의 金屬(Fe)에 基因되는 것이며, 3 에 說明한 精製方法을 2~3 回 反覆해도 除去되지 않는다. 또한 精製後 稀鹽酸에 溶解시킨 후 酸으로 中和하든지 또는 그 逆方法에 의해서도 含有金屬은 除去되지 않는 것으로 보아, 이 acetone 不溶部에 含有되는

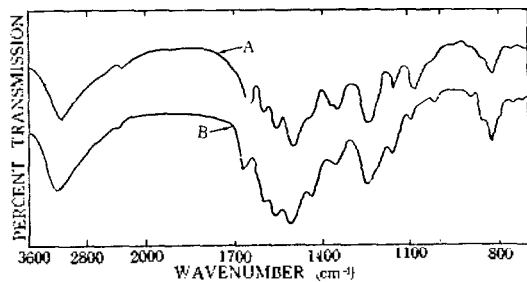


Figure 4. IR spectra of the oligomers
A; Acetone insoluble fraction
B; Acetone soluble fraction

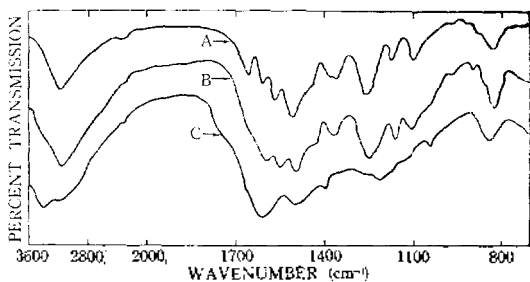


Figure 5. IR spectra of the heat-treated and untreated acetone soluble oligomers
A; Acetone soluble fraction (untreated)
B; Heat-treated at 300°C for a few seconds
C; Heat-treated at 300°C for five minutes

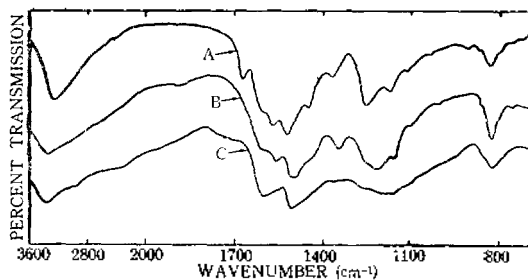


Figure 6. IR spectra of the heat-treated and untreated acetone insoluble oligomers
A; Acetone insoluble fraction (untreated)
B; Heated to 200°C
C; Heated to 300°C

少量의 鐵은 錯物形成狀態로 존재하는 것으로 생각된다. 따라서 不溶部에 대한 正確한 分子量測定方法은 從來의 方法으로는 困難하다.

Acetone 可溶部와 不溶部는 다같이 可視部의 370m μ (methanol solvent)에서 λ_{max} 을 나타내며 赤外線스펙트럼역시 兩者가 거의 一致하고 있으며(Fig. 4), 1650cm $^{-1}$

Table 5. Solubilities of the products

Solvents	Acetone soluble part	Acetone insoluble part	Heat-treated*
Methanol	○	△	×
Ethanol	○	△	×
n-Propanol	○	△	×
n-Butanol	○	△	×
Ether	×	×	×
THF	○	⊗	×
Dioxane	○	×	×
Petroleum ether	×	×	×
Benzene	×	×	×
Toluene	×	×	×
Xylene	×	×	×
Chloroform	×	×	×
CCl ₄	×	×	×
CS ₂	×	×	×
Monoethanolamine	○	○	⊗
Triethanolamine	○	△	×
Pyridine	○	△	×
Acetic acid	○	△	×
Acetophenone	○	△	×
DMF	○	○	×

* Heat-treated at 300°C for 5 min.

○: Sol. △: Sparingly sol. ×: Insol.

⊗: Sol. only a minute quantity

에서 quinone 핵의 $\nu_{C=O}$ 에 歸屬하는 比較的 強한 吸收(17, 18)가 觀測된다. 이들 重合體의 溶解性을 보면 (Table 5), 可溶部 不溶部 共히 炭化水素系列의 溶媒에 不溶이나 含酸素 내지 含窒素溶媒에는 可溶 (acetone 可溶部) 내지 一部 可溶 (acetone 不溶部)이다. 以上을 綜合하면 acetone 可溶部와 不溶部の 差는 重合度의 差로 因한 것으로 推定된다.

重合體를 無水pyridine 中에서 3,5-dinitrobenzoyl chloride와 反應시켜 얻은 誘導體 및 同條件에서 3,5-dinitrobenzoyl chloride 대신에 phenyl isocyanate를 反應시켜 얻은 誘導體의 赤外線스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 3,5-dinitrobenzoyl chloride 誘導體의 스펙트럼에서는 amide I에 歸屬하는 $\nu_{C=O}$ 1660cm $^{-1}$, amide II에 歸屬하는 δ_{NH} 1540 cm $^{-1}$, amide III에 歸屬하는 ν_{C-N} 1260 cm $^{-1}$ 의 吸收 등이 觀測된다. 1660cm $^{-1}$ 의 吸收는 quinone 핵으로 因한 $\nu_{C=O}$ 와 1540 cm $^{-1}$ 의 吸收는 nitro基로 因한 $\nu_{asym} NO_2$ 의 吸收들과 겹치기 때문에 明確하지 않으나 3,5-dinitrobenzoyl group의 導入으로 因한 $\nu_{asym} NO_2$ 1540 cm $^{-1}$ 및 $\nu_{sym} NO_2$ 1350cm $^{-1}$ 의 吸收는 明確히 觀測되며 따라서 amino group 및 hydroxyl group이 含有함은 明白하다.

phenyl isocyanate 誘導體의 스펙트럼에서도 urethan 中の $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} 의 강한 吸收가 觀測된다. 以上으로부터 重合體에는 amino group 과 hydroxyl group 을 含有하고 있음이 明白하다.

總 括

Fe-EDTA 錯物의 觸媒作用에 의하여 *p*-aminophenol 은 容易하게 重合하여 oligomer 를 生成한다. 이 重合反應은 DMF, Pyridine 같은 純粹한 有機溶媒中에서도 進行되나 收率은 낮으며(40% 以下), 少量의 물의 添加로 收率은 顯著히 增加된다(90% 程度).

Fe-EDTA 錯物의 觸媒作用은 水溶液中에서 더욱 有效性이 發揮되며 單量體에 대하여 1/10 물의 錯物을 作用시켰을때, pH 8 程度에서 거의 100% 의 收率을 나타낸다.

生成重合體는 acetone 可溶部가 4 또는 5 量體의 oligomer 이며, acetone 不溶部는 重合度 5 以上の oligomer 로 推定되나 正確한 分子量測定은 從來의 方法들로는 困難하다.

이 重合體는 熱處理에 의해서 構造變化를 초래하는데, 例를 들면, 重合體를 酸素存在下에서 300°C 까지 加熱하면 거의 大部分의 有機溶媒에 不溶이며 300°C 以上の 融點을 나타낸다.

生成重合體는 部分的으로 quinone 核을 가지며 同時에 amino group 과 hydroxyl group 을 갖는 *p*-aminophenol 의 oligomer 이며 本重合系에서 Fe-EDTA 錯物

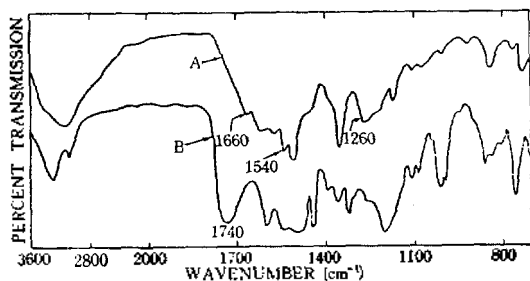


Figure 7. IR spectra of the derivatives

A; 3, 5-Dinitrobenzoyl chloride derivative
B; Phenyl isocyanate derivative

은 高酸化狀態의 Ee(III)-EDTA 型과 低酸化狀態의 Fe(II)-EDTA 型間에서 有效하게 循環되는 것으로 推定된다.

끝으로 本研究을 遂行함에 있어 實驗의 便宜를 提供하여 주신 日本 早稻田大學 當局과, 많은 指導와 實驗에 대한 便宜를 提供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,

Warburg 檢壓計에 대한 便宜제공 및 錯物에 관한 論議를 하여 주신 日本 茨城大學 栗村 芳實博士께, 또한 結果檢討에 대하여 많은 論議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들께 深深한 謝意를 表하는 바입니다.

引用文獻

- 1) L. Horner, J. Dehnert, *Chem. Ber.*, **96**, 786 (1963)
- 2) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2652 (1962)
- 3) A. P. Terentjew, *J. Allg. Chem. (USSR)*, **28**, 1959 (1958)
- 4) J. E. LuValle, A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1576 (1947), J. E. LuValle, D. B. Glass, A. Weissberger, *ibid.*, **70**, 2223-33 (1948)
- 5) V. A. Simanov, et al, *Zh. Obsh. Khim.*, **32**, (9) 2914 (1962)
- 6) A. S. Hay, H. S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959)
- 7) G. F. Endres, A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **28**, 1300 (1963)
- 8) Keizo Kinoshita, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **32**, 777-83 (1959)
- 9) A. P. Terentev, *Zh. Obsh. Khim.*, **31**, 326 (1961)
- 10) A. S. Hay, *J. Polymer Sci.*, **58**, 585 (1962)
- 11) G. F. Endres, et al, *J. Polymer Sci.*, **58**, 593 (1962)
- 12) H. C. Bach, *A. C. S. Polymer Preprints*, **7**, 576 (1966)
- 13) G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 339 (1948)
- 14) J. B. Conant, M. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 3178-93 (1926)
- 15) H. B. Stegmann, K. Scheffler, *Z. Naturforsch.*, **19b** (6), 537-8 (1964)
- 16) H. V. Euler, H. Hasselquist, *Arbiv. Kemi., Mineral Geol.*, **25A**, (14) 12 (1948)
- 17) Y. U. Kissin, G. M. Pshenitsyna, *Vysokomolekul. Soedin.*, **5**, 1069 (1963)
- 18) B. I. Liogonkii, A. V. Ragimov, Y. G. Aseev and A. A. Berlin, *Vysokomolekul. Soedin.*, **7**, 663-8 (1965)
- 19) 杉山 登, 有機化合物의 微量確認法, 第5版(培風館, 東京, 1966) p. 205, 218