

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

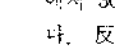
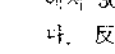
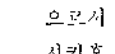
金屬錯物의 存在下에 *p*-aminophenol 의 水溶液中에 酸素 또는 空氣를 送入市키면, 酸化的 重縮合反應이 能率의 由로 進行되어 *p*-aminophenol 의 4量體以上의 oligomer 가 生成되며 pH 8 程度에서 最高收率을 나타냄을

第 I 報에서 밝힌바 있고, 아울러 이 重合體는 quinone 核을 가지며, 同時에 amino 및 hydroxyl group 을 含有하고있음을 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.

Aminophenol 에는 NH₂ 基과 OH 基가 있어 酸化에

* 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

의하여 脫水素反應으로 free radical 이 生成되는 경우 (1*)는 NH₂ 基中の H 가 脫離되는 경우와 OH 基中の H 가 脫離되는 두가지 경우가 可能하며, 前者에서 生成된 radical 은 酸性側에서 比較的 安定化되고, 後者에서 生成된 radical 은 알칼리側에서 安定化되지만(2), Fe-EDTA 錯物의 觸媒作用으로 free radical 이 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 反應이 可能한 *o*-aminophenol 과 *p*-aminophenol (*m*-異性體는 전혀 反應하지 않음)에 있어서 *o*-異性體는 NH₂ 基와 OH 基가 隣接하고 있어 中心金屬인 Fe 에 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 活性化되기 때문에 그 混合錯物의 組成 및 構造決定은 反應機構 究明에 重要한 參考가 된다.

한편 *p*-aminophenol 이 水溶液中에 溶存할 때 pH 에 따라 그의 溶存種이 다르다. 卽, 酸性側에서는 HO--NH₂, 中性側에서는 HO--NH₂, 알칼리側에서는 O--NH₂ 가 各各 主溶存種이 되고 있으며, 어느 構造의 것이 混合錯物을 形成하는가 같은 反應機構 究明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하여 活性化되는 機構, 單量體의 溶存種들중에서 中性分子가 主로 混合錯物에 關與하는 事實 및 生成重合體의 酸化 및 還元反應을 통한 酸化型 및 還元型의 構造檢査를 總하여 Fe-EDTA 型 錯物의 觸媒作用으로 인한 *p*-aminophenol 의 重合反應機構와 生成重合體의 構造를 檢討하였다.

實驗方法

1. 原料

o-, *m*-, *p*-Aminophenol 은 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 후 眞空乾燥시킨 것을 使用하였다.

p-Phenylenediamine 및 *p*-anisidine 은 日本 和光純藥會社製 試藥 1 級品을 aminophenol 의 경우와 마찬가지로 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 測定裝置를 使用하여 測定하였다.

3. 酸化 및 還元反應

生成重合體의 構造確證을 위해서 다음과 같은 方法

으로 酸化 및 還元시각 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 ml 에 溶解시킨 후 10 % -H₂O₂ 를 攪拌하면서 滴下하면 酸化反應이 일어나면서 점차로 脫色된다. 反應完了後 dil. HCl 로서 pH 6.8 로 調節한 후 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 methanol 에 溶解시키고 激烈히 攪拌하면서, sodium hydrosulfite 의 水溶液을 滴下하면 서서히 脫色된다. 이 還元反應에서 生成된 還元型은 不安定하기 때문에 單離가 困難하다.

4. 重合體의 3,5-Dinitrobenzoyl chloride 誘導體

Acetone 可溶部 67.5 mg 에 3,5-dinitrobenzoyl chloride 35 mg 을 加하고 無水 pyridine 中에서 鹽化칼슘管을 使用하여 外部로부터의 濕氣를 차단하면서 50~55°C 에서 30 分間 加溫한 후 一夜放置시켜 反應을 完結시킨다. 反應物을 pyridine 을 溶去시키고, 無水 benzene 으로서 3~4 回 洗滌, 無水 ether 中에 添加하여 還流시킨 후 濾過하고, 最後로 benzene, ether 로 洗滌후 乾燥시킨다.

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

Acetone 可溶部 4.5 mg 을 少量의 methanol 에 溶解시킨 후 sodium hydrosulfite 水溶液을 加하여 還元시킨다. methanol 溜去 후, 窒素氣流中에서 眞空乾燥시키고, 無水狀態에서 3,5-dinitrobenzoyl chloride 30 mg 을 加하고 無水 pyridine 中에서 50~55°C 에서 30 分間 加溫한 후 一夜放置하고 pyridine 을 溜去한다. 無水 benzene 으로서 3 回 洗滌, 無水 ether 中에서 20 分間 還流시킨 후 濾過, benzene 으로서 洗滌한 후 純水로서 數回 洗滌, 最後에 眞空乾燥시킨다.

6. 異性體의 重合反應

o-Aminophenol 1.25 × 10⁻³ mole 에 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 mole 로서 製造)을 添加하고, 물 250 ml 를 加한 후, pH 8 로 調節(dil. NaOH 水溶液으로서)하고, 21°C 에서 22 時間 空氣를 送入市키면서 反應시킨다. 生成物은 pH 6.8 로 調節한 후 吸引濾過, 水洗, 乾燥시킨다. 生成物의 acetone 處理에서 分離한 acetone 可溶部는 融點 262~7°C 의 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는 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*-Aminophenol 은 전혀 反應하지

않는다.

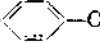
7. 測 定

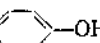

元素分析 및 赤外線스펙트럼은 第 I 報에서의 같은 裝置 및 方法으로 測定하였다.

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

結 果 및 考 察

1. 混合錯물에 關與되는 Ion 種

p-Aminophenol 의 重合體에 대한 構造確證 및 Fe-EDTA 錯物의 觸媒作用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 이와같은 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 pH 에 따라 *p*-aminophenol 의 水溶液中에서의 溶存種은 H₃N⁺--OH (酸

性種), H₂N--OH(中性種), H₂N--O⁻(알칼리種)등이나, 이들 중에서 어느것이 主로 配位에 關與되는가 問題가 된다.

먼저 前報의 경우의 究明을 위해서는 같은 條件下에서 *p*-phenylenediamine, *p*-aminophenol, *p*-anisidine 의 反應性을 酸素吸收量으로 부터 檢計하였다(Table 1, Fig. 1). *p*-phenylenediamine 은 Fe-EDTA 系 錯物中에서 混合錯物形成을 거쳐 semiquinone 이 生成되어 이로부터 重合하여 *p*-phenylenediamine 의 oligomer 가 生成되는 事實은 究明되어 있는 바이지만⁽⁵⁾, *p*-aminophenol 은, Fig. 1 에서 알수 있는바와 같이 同 pH 에 있어서 *p*-phenylenediamine 보다 吸收량이 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 H 를 CH₃ 基로 置換한 *p*-anisidine 에서는 거의 酸素의 吸收가 일어나지 않는것은 *p*-aminophenol 中の OH 의 活性水素도 同重合反應에 關與하고 있음을 提示한다.

後者の 경우에 대하여는 *p*-aminophenol 이 $K_1 = [H^+](RNH_2OH)/(RNH_3^+OH) = 10^{-5}$ ⁽⁶⁾ 및 $K_2 = [H^+](RNH_2O^-)/(RNH_2OH) = 6.6 \times 10^{-9}$ ⁽⁷⁾로부터 各 pH 에 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

Time(min.)	5	10	20	30	40	60	90	120	150	180	210	240
Material*												
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

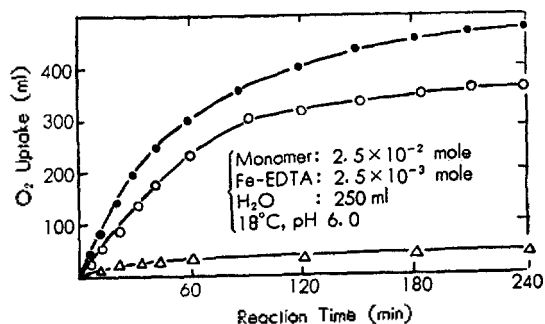


Figure 1. Comparison of oxygen uptake among *p*-aminophenol, *p*-phenylenediamine, and *p*-anisidine

●; *p*-aminophenol, ○; *p*-phenylenediamine,
△; *p*-anisidine

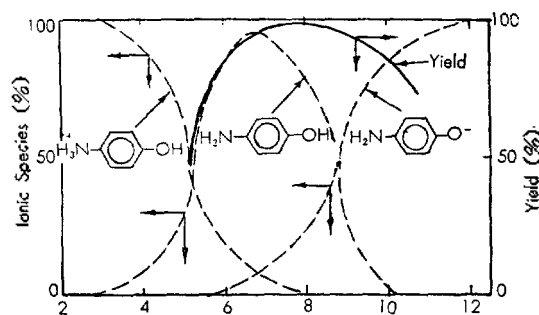


Figure 2. Relationship between percentage of ionic species and percentage of yield

$\text{RNH}_2 \cdot \text{OH}$, RNH_2OH , RNH_2O^- 의 含量을 計算하여 plot 하면 Fig. 2와 같다. 이 그래프에 pH와 收率의 그래프를 同時에 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 띤 이온種이 아니고 中性分子임을 알 수 있다.

2. ESR 스펙트럼과 電導度

ESR (Fig. 3)에서는 $\Delta H_{m,1} = 7 \sim 12$ 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 인한 canonical forms의 增加와 더불어 radical이 一部 安定化된 結果로 觀測된다. 또한 電導度測定結果는 $10^{-10} \sim 10^{-12} \Omega \text{cm}^{-1}$ 의 電導도를 나타낸다. 이와 같은 free radical의 確認과 電導도로부터 本重縮合反應이 radical reaction임에 대한 間接的인 證明이 된다.

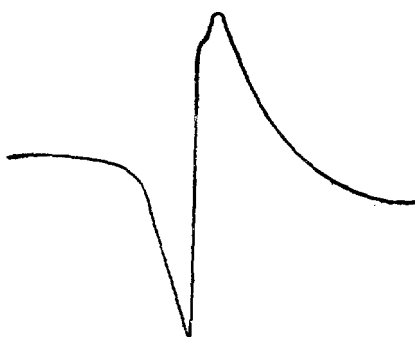


Figure 3. ESR absorption spectrum
JES-3, No. 319.
Power 10 μ A, Mod. width 1~80
Response 1, Sweep velocity 3~5
Gain 0 db, Bias sweep 2

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시키면 얻은 生成物中 acetone 可溶部는 融點 262~7°C의 phenoxazine 構造를 가진 2量體(M. W. 205, VPO)이며, 이 2量體는 Musso⁽⁸⁾ 등이 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 Fe와 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

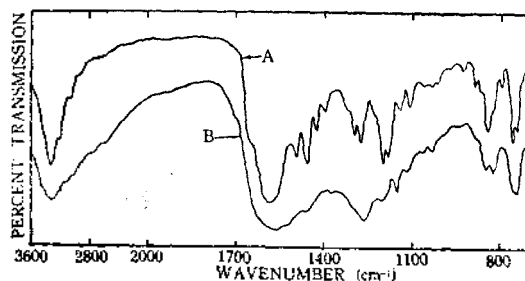


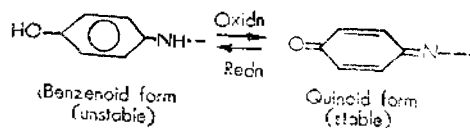
Figure 4. IR spectra of the products obtained from *o*-aminophenol

A: Acetone sol. fraction
B: Acetone insol. fraction

體가 重縮하는 同條件下에서는 전혀 反應하지 않는다. 이것은 *o*-, *p*-, 異性體는 脫水素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 滴加하면서 激烈히 攪拌하면 검은 黑褐色이 점차로 脫色되어 淡黃色을 띤 還元型 oligomer의 溶液으로 變하나, 이 還元型은 몹시 不安定하여 空氣酸化로 쉽게 原色으로 着色되며, 卽 還元型에서 sodium hydrosulfite를 除去하고 精製後 乾燥시킨 生成物은 原重縮合體와 完全히 一致하는 赤外線스펙트럼을 나타내고 있다. 이와같은 事實로부터 이 還元型은 benzenoid型이고 生成重縮合體(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시키면 얻은 還元型을 窒素氣流中에서 溶媒를 滴去시킨 후 眞空乾燥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(生成重縮合體)의 誘導體와 比較해 보면 (Fig. 5), 還元型의 誘導體의 스펙트럼에서는 酸化型의 것보다 NO_2 基에 歸屬되는 $\nu_{\text{asym}} \text{NO}_2$ 1530 cm^{-1} 및 $\nu_{\text{sym}} \text{NO}_2$ 1350 cm^{-1} 가 相對的으로 더 強함을 알 수 있다.

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키는 困難하나 後者에 比해서 前者에서는 導入된 數가 더 많을것은 알 수 있다. 이것으로도 生成重合體中에는 一部 quinone核이 含有되었고 (第1報), 이核은 쉽게 還元되어 phenyl核이 再生되는 構造임이 明白하다.

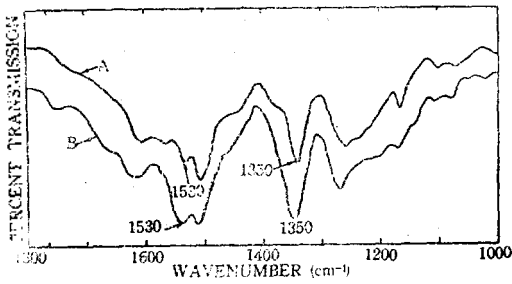


Figure 5. IR spectra of the 3,5-dinitrobenzoyl chloride derivatives of the reduced and oxidized forms. A: Oxidized form, B: Reduced form

또한 이 酸化型을 10% H₂O₂로서 酸化하여 얻은 酸化生成物의 赤外線스펙트럼(Fig. 6)에서는 quinone의 ν_{C=O} 1660cm⁻¹ 吸收가 몹시 強해지는 것이 觀測되는데, 이로 부터 殘存 phenyl核이 quinone核으로 變함을 알 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

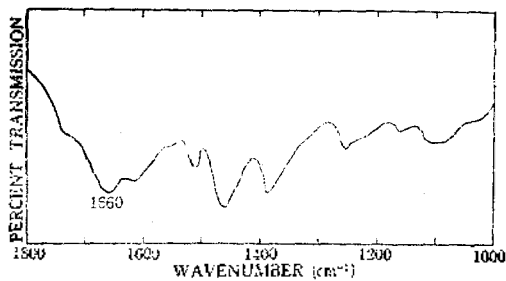


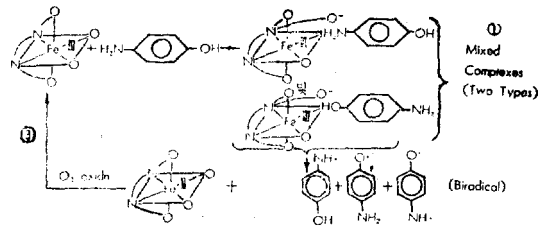
Figure 6. IR spectrum of the oxidation product of the oligomer

④, Free radical formation → Coupling → Acti-

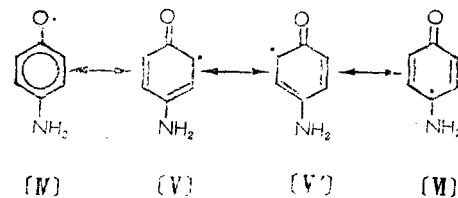
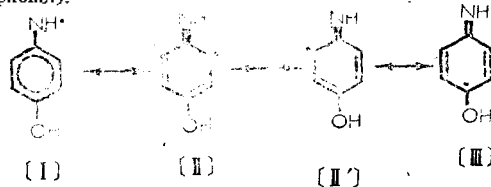
vation → Coupling을 反覆하여 進行하게 된다. 이들 反應을 各 段階別로 생각해 보면 다음과 같다.

(1) Semiquinone formation (initiation)

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



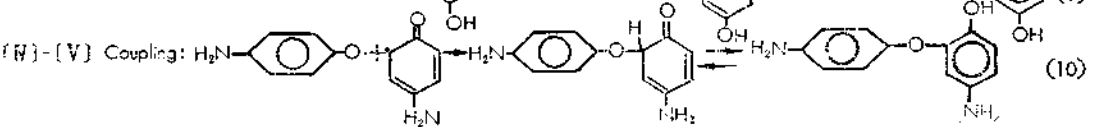
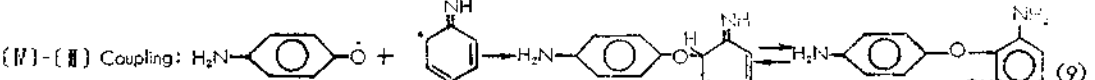
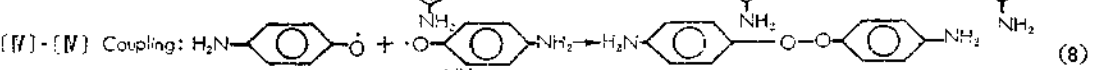
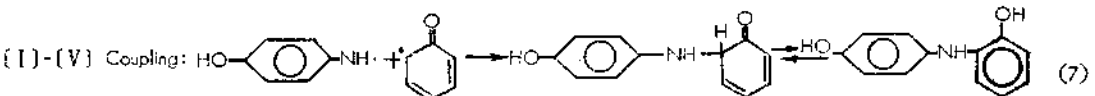
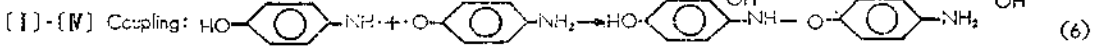
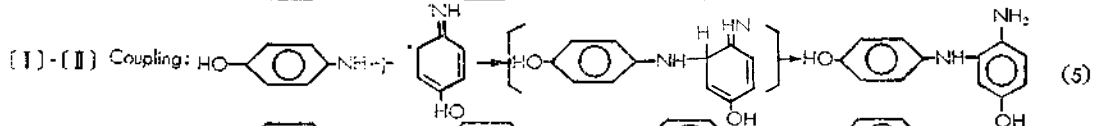
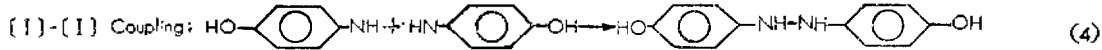
이 경우의 biradical은 대단히 不安定하고 즉시 電子의 再配列로 安定한 quinonimine으로 變化될 것이다. 이 段階에서의 主 生成物인 semiquinone을 생각해 보면 다음과 같은 canonical forms가 main contribution을 할 것이다. (Semiquinone에는 SH₂⁺, SH, S⁻型이 있으나, 本重合系에서는 SH型이 主로 關與되기 때문. 但, SH=p-aminophenol).



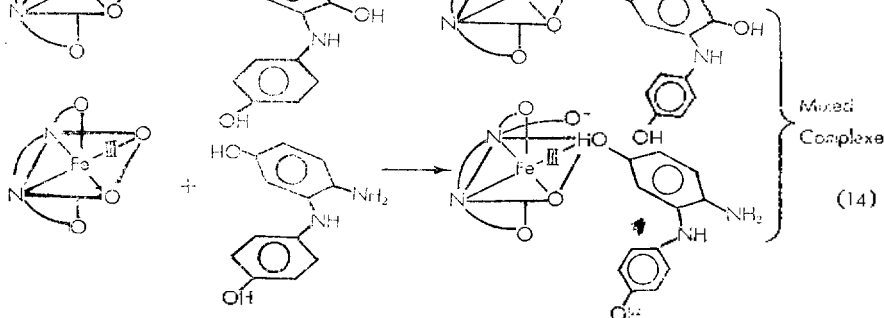
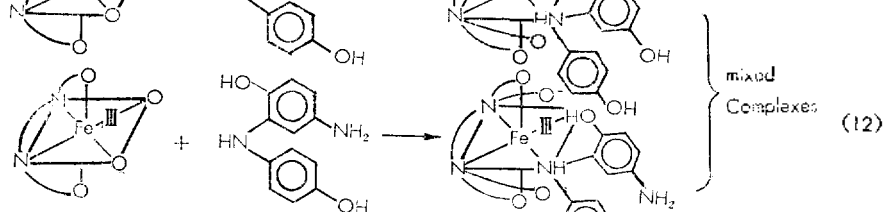
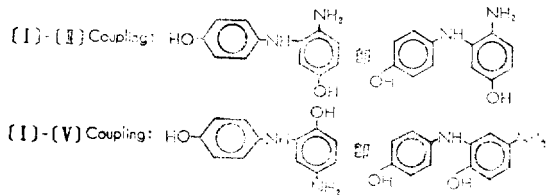
(2) coupling (dimer formation)

上述한 semiquinones 중에서 (II)와 (II') 및 (V)와 (V')는 各各 同一構造의 것이며, (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(次面上部).

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) coupling 도 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) coupling 은 認定되지 않는다. 따라서 (I)-(II) 및 (I)-(V) coupling 으로 限定된다. 卽, 右側에 나타낸바와 같다.



Mixed Complexes

여기서 前者의 경우는 semiquinone HO-C6H3(NH)-

이 이웃分子的 NH₂ 基의 ortho 位에 coupling 한 경우에 해당되며, 後者는 OH 基의 ortho 位에 coupling 한 dimer 이다.

(3) Activation

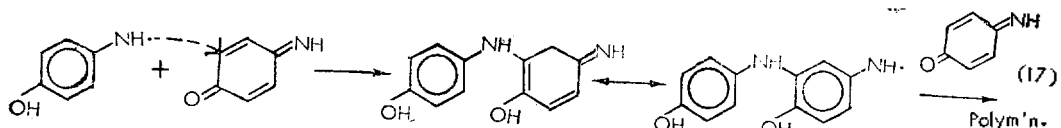
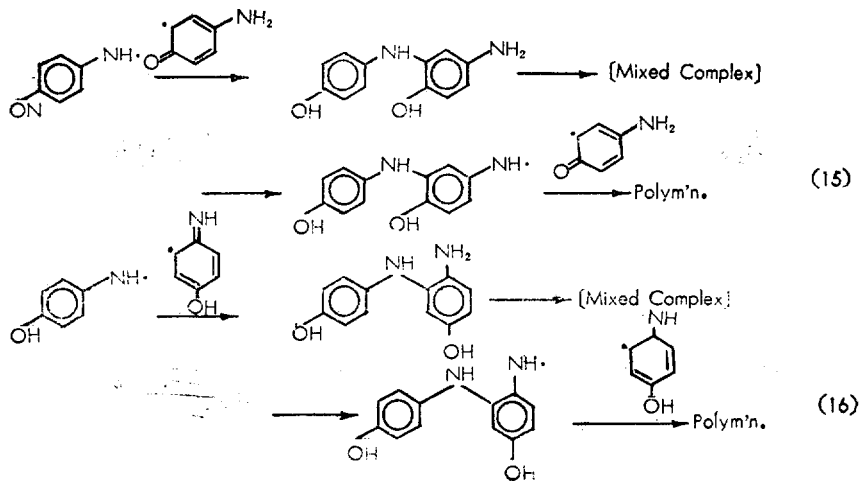
이와같이 生成된 dimer 는 다시 Fe-EDTA에 配位하여 dimer radical 이 生成되는데, 이때는 다음과 같은 두가지 경우를 생각할수 있다(前面下部).

(i)의 경우는 secondary amine 의 steric effect 로 인

해서 配位가 困難한 것으로 推定되며, 結局 2 量體의 activation 은 (ii)의 경우와 같은 末端 OH 基나 NH₂ 基가 配位하여 free radical 을 生成하는 方式의 可能性이 더 크다.

以上을 綜合하여 HO-C6H3(NH)- radical 의 攻撃

으로 이웃分子的 OH 基의 ortho position 에서만이 일어나는 oxidative coupling 과 NH₂ 基의 ortho position 에서만 일어나는 oxidative coupling 을 생각해보면 다음과 같다.



이밖에 NH₂ 基의 ortho position 에서의 oxidative coupling 과 OH 基의 ortho position 에서의 oxidative coupling 이 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 可能性이 있다.

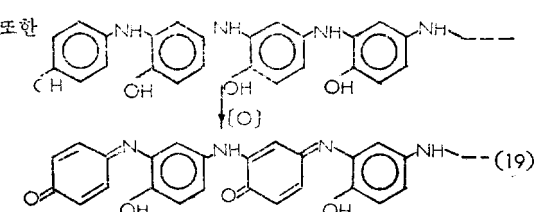
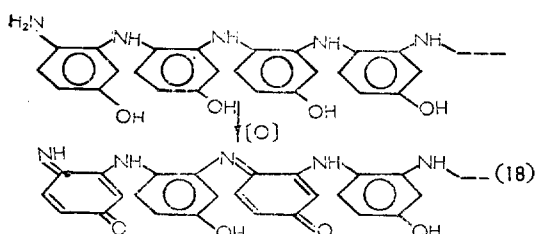
또한 可能한 反應機構로서 semiquinone 이 quinonimine 을 攻撃하여 dimer radical 이 生成되는 위와 같은 方式(17)도 생각할 수 있다.

그러나, quinonimine 과 semiquinone 의 反應性を 比較하여 後者가 훨씬 活性이 큰 事實에 비추어 보면 이 機構는 可能性이 희박하다.

本重合系에서는 生成物 (coupling 으로 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, 輻射 活性化는 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 oligomer 가 酸化되어

部分的으로 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적으로 存在하는 다음과 같은 構造들이 可能할 것이다(前面下部).

生成重合體가 이와같은 構造, 또는 이와 類似한 規則적인 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 以上の 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 의 $\nu_{C=O}$ 에 歸屬하는 1650cm^{-1} 의 吸收^(16,17)가 觀測된다.

(d) Sodium hydrosulfite 還元에 의해서 脫色現象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 $\nu_{2,3,5M}$ NO₂ 및 $\nu_{1,3,5M}$ NO₂ 에 歸屬되는 1530cm^{-1} 및 1350cm^{-1} 의 吸收가 각각 相對적으로 더 強해진다. 이것은 quinone 核이 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은,

(f) —NH—, —NH₂, —OH group 은 auxochromic group 이며, 이들로 因해서 3,5-dinitrobenzoyl chloride 또는 phenyl isocyanate 와 誘導體를 만든다.

(g) H₂O₂ 酸化에 의해서 脫色되고, 酸化生成物은 赤外線스펙트럼에서 $\nu_{C=O}$ 에 歸屬되는 1660cm^{-1} 의 吸收가 훨씬 強해지는데, 이것은 auxochromic group 이 酸化됨과 同時에 phenyl 核이 quinone 核으로 變함으로 因해서 觀測되는 結果라 推定된다.

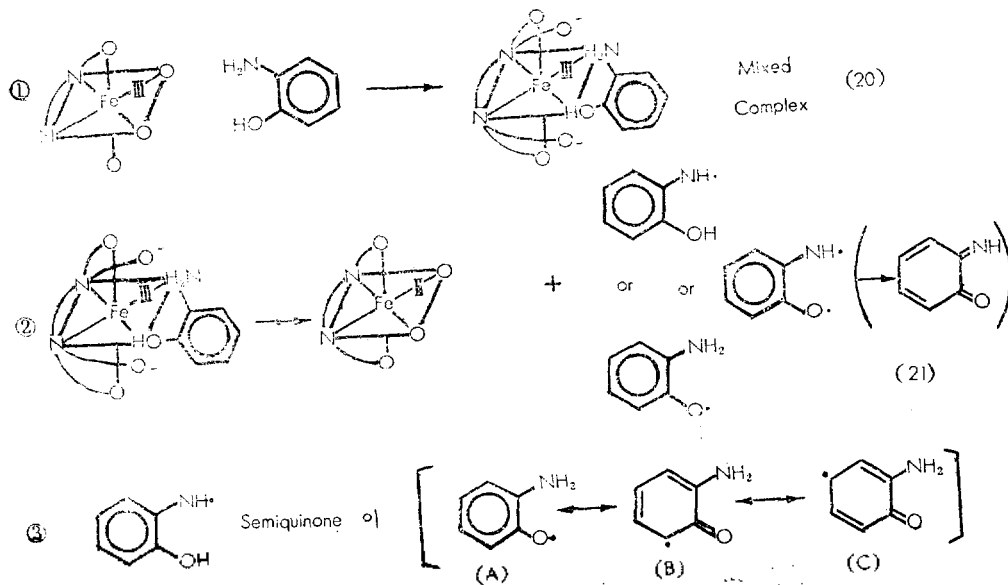
이와같은 結果로부터 Fe-EDTA 錯物の 作用은, 芳香族 diamine (例 *p*-phenylenediamine)에서 polyazo 體가 生成되고, phenol 誘導體(例, 2,6-dimethyl phenol)에서 polyether 體가 生成되는 Cu-pyridine 錯物과 比較할 때 脫水素反應의 觸媒란 點에서 共通되나, 이때 pyridine 은 溶媒임과 同時에 單座配位의 ligand 이지만, EDTA 는 킬레이트劑로서 正常的인 6座配位와 反應途中 一時的인 4~5座配位를 通하여 單量體를 活性化시키는 點에서 Cu-pyridine 錯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

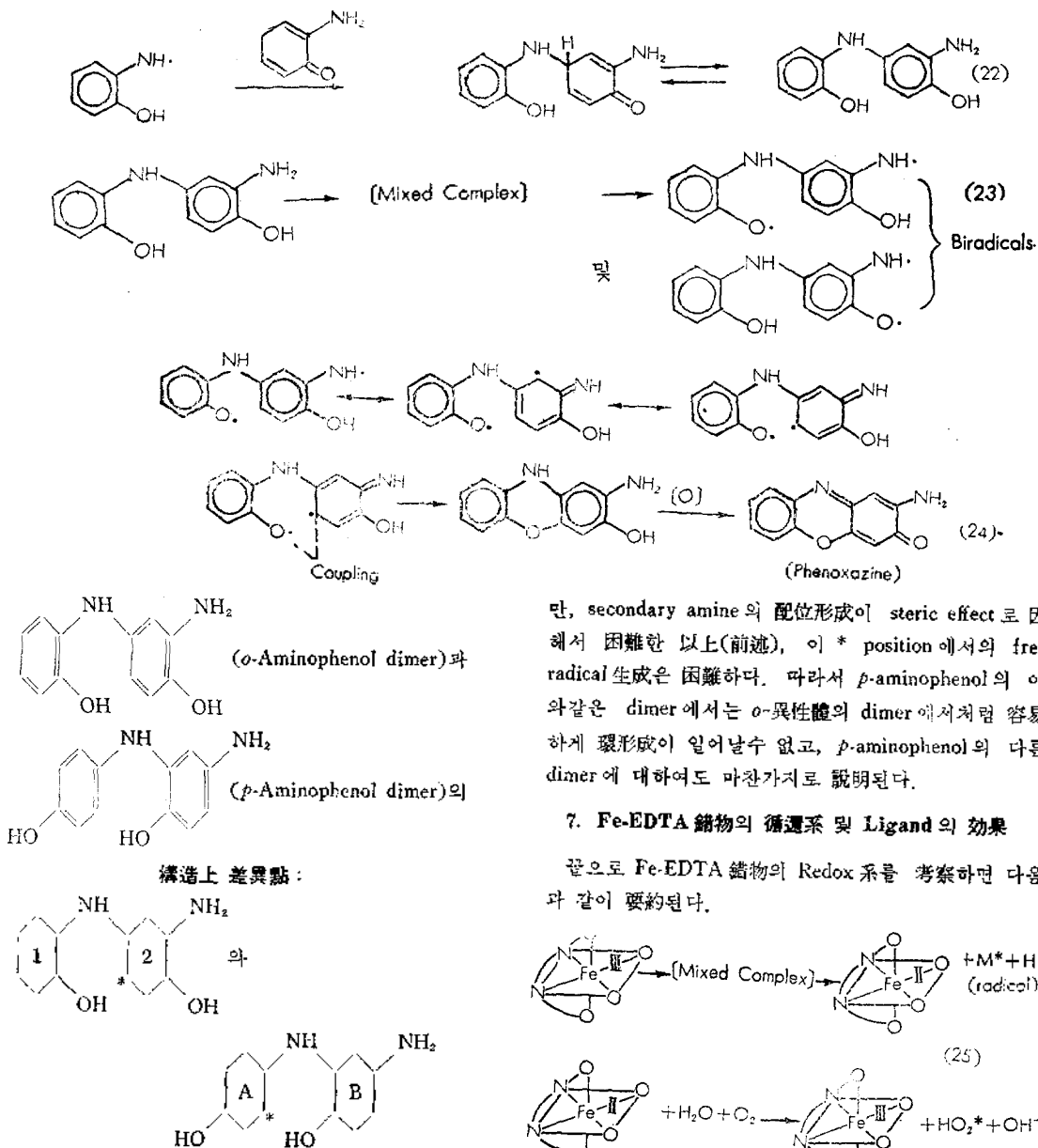
6. *o*-Aminophenol 의 反應機構

o-異性體에서는 *p*-異性體와는 달리 NH₂ 基 및 OH 基가 ortho position 에 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).

이 2 量體가 錯物の 觸媒作用으로 biradical 을 生成하고 最終적으로 酸化되면, 다음과 같이 phenoxazine 을 生成한다(次面上部(24)).

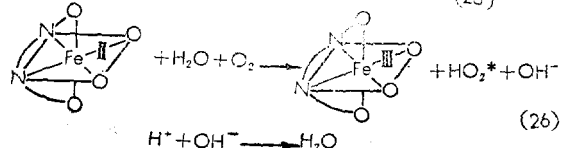
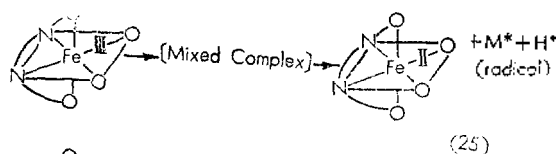




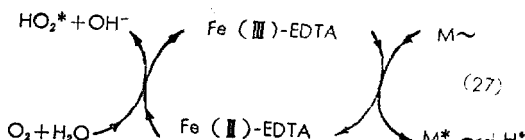
만, secondary amine의 配位形成이 steric effect로 因해서 困難한 以上(前述), 이 * position에서의 free radical生成은 困難하다. 따라서 *p*-aminophenol의 이와같은 dimer에서는 *o*-異性體의 dimer에서처럼 容易하게 環形成이 일어날수 없고, *p*-aminophenol의 다른 dimer에 대하여도 마찬가지로 說明된다.

7. Fe-EDTA 錯物의 循環系 및 Ligand의 效果

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



따라서



에서 前者의 1核의 OH와 後者의 B核의 OH는 配位上 條件이 類似하며 -O radical이 生成될수 있으나, 2核의 * position과 A核의 * position은 전혀 다르다. 前者는 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 形成하여 -NH·radical生成으로 이것의 *p*-position即 * position에 lone electron을 가진 free radical이 容易하게 生成될수 있으나 後者의 경우는 A核의 * position이 lone electron을 가지는 free radical을 生成할려면 secondary amine의 H가 脫却된 -N· radical에서만이 生成可能하지

여기서 ligand인 EDTA의 作用은, 錯物形成에 因해서 中心金屬에 影響을 미치는 點 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를 포획할수 있다. 단지 이때는 非可逆적으로 酸化되어서 hematin 이 되어버리기 때문에 globin 蛋白質 이것을 防止하고 可逆적으로 酸素分壓의 變化에 應해서 酸素分子를 脫着하도록 heme 錯物의 外圍을 支配하고 있는 것^(16,17)과 같이, EDTA 는 Fe(III)→Fe(II)의 作用을 可逆적으로 變化시키는 作用도 하게된다.

總 括

Fe-EDTA 錯物存在下에서의 aminophenols 의 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

p-Aminophenol 에서의 生成物中 acetone 可溶部는 部分的으로 quinone 核을 가지는 4~5 量體인 p-aminophenol 의 oligomer 이며, 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 p-aminophenol 의 oligomer 로 推定된다.

o-Aminophenol 에서의 生成物中 acetone 可溶部는 分子량 205 인 phenoxazine 構造의 2 量體인데, 이것은 NH₂ 基 및 OH 基가 ortho 位에 있기 때문에 특히 coupling 에서 생긴 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적으로 循環可能하므로 有効한 觸媒 作用이 期待된다.

끝으로 本研究을 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 秀實博士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, 森啓, 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) Veley, *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. Pshenitsyna, *Vysokomolekul. Soedin.*, **5**, 1069 (1963)
- 17) B. L. 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.*, **89**, 1109 (1958)
- 19) A. Nakahara, J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6526 (1958)