DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 15, Number 3 1971
Printed in Republic of Korea

Cyclitol 유도체 합성에 관한 연구(제 3 보)

—*myo*-Inositol의 전해 산화—

인하공과대학 화학공학과 손 주 환·남 종 우·김 유 옥

(1971. 1. 18 接受)

Synthesis of Cyclitol Derivatives (III). Electrolytic Oxidation of *myo*-Inositol

Joo Hwan Sohn*, Chong Woo Nam*, and Yu Ok Kim*
**Department of Chemical Engineering, Inha Institute of Technology, Inchon, Korea.*

(Received Jan. 18, 1971)

Abstract To obtain the various kinds of inosose stereomers, the process of electrochemical oxidation is more effective than chemical oxidation of *myo*-inositol. So that *myo*-inositol aqueous solution was electrolyzed by platinum and lead peroxide anode to confirming the occurrence of electrochemical oxidation.

The result is that *myo*-inosose-2 is producing with high yield comparatively by electrolytic oxidation of *myo*-inositol. Also we studied about the relation between the electrolytic current fficiency and electrolytic temperature and anodic current density. The current efficiency is rising with lowering of electrolytic temperature identically in both anode such as platinum and lead peroxide and also rising with increasing of anodic current density in platinum anode, but inversely in lead peroxide.

1. 서 론

유기화합물의 전해산화는 유기산의 양극산화인 이른바 Kolbe반응[1]으로 발전되었고 cyclohexane에서 1. 2-cyclohexanediol에 도달시킨 Yokoyama의 연구[2], 그리고 수산기의 양극산화에 관한 약간의 정리된 문헌[3]이 있을 뿐이다. 저자들은 inositol stereomer 가운데 현재 시판되고 있는 *myo*-inositol(이하 *my*-I로 약함)을 출발원료로 택하여 이것을 산화하여 얻을 수 있는 inosose를 다시 환원하므로써 inositol stereomer의 합성을 시도하였던바 서로 다른 inosose stereomer가 필요하였다. 따라서 inositol의 화학적 산화에 의한 inosose 합성의 몇가지 예는 이미 보고[4)5)] 된바와 같으며, 산화조건을 달리함에 따라 몇가지 stereomer의 생성이 가능함을 알았다. 그리하여 더욱 여러종류의 inosose를 합성하기에는 화학적 산화에 의한 종래의 방법보다는 오히려 전해산화법을 적용함으로써 가능할것임을 예상하여 우선 본 연구에서는 과연 *my*-I의 전해산화반응이 일어날것인가의 여부를 확인코져 시도하였으며 또한 약간의 전해조건 및 전극반응에 관하여서도 검토코져 한다.

2. 실 험

2-1. 시약 : 출발원료인 *my*-I은 E. Merck제

(GR)를 120°C에서 12시간 건조하여 사용하였다. mp. 223°C.

2-2. 장치 : 전류전위 측정은 fig. 1(a)와 같은 장치를 사용하였고 직류전원은 최대출력 30V, 5Amp.의 정전류전원장치를 자작하여 사용하였으며 전해장치는 fig 1. (b)와 같다.

2-3. 전해질용액 : *my*-I은 수용성이므로 물을 용매로 선정하였으나 순수한 수용액상태로는 전도성의 결핍으로 말미아마 전해액으로서 적당치 못하다. 그리하여 별도로 양극 한계전위가 높은 지지 전해질을 사용하여야 할것이나 우선 본 실험에서는 공기에 의한 화학적산화[5]가 이루어진다는 점을 참작하여 산소발생이 비교적 쉽게 전극반응에 관여할 수 있는 전해질용액으로서 1규정농도인 수산화칼륨 수용액을 *my*-I의 용매로 택하였다. 이와같이 전해액이 수용액이므로 반드시 목적하는 산화반응뿐만아니라 산소발생반응도 동시에 일어날 수 있기 때문에 산소과전압이 크고 불활성전극인 백금과 과산화납전극을 양극으로서 사용하였으며 음극으로는 18-8 stainless steel을 사용하였다. 전해조는 따로 환원방지제를 사용하지 않으므로 양극측에서 생성된 전해산화물의 음극측에서의 환원을 방지할 목적으로 fig. 1에 도시한바와 같은 H-type 전해

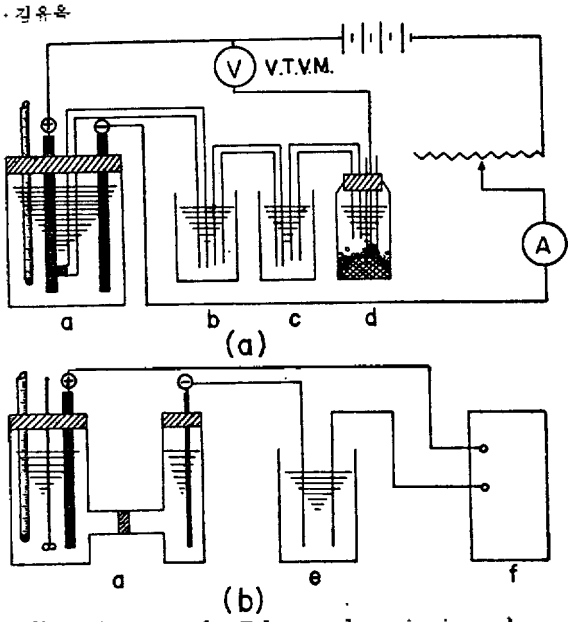


Fig. 1 Apparatus for E-I curve determination and electrolysis.
a : cell, *b* : 0.1N-KOH, *c* : 0.1N-NaOH
d : reference electrodes(Hg/HgO-NaOH)
e : Cu-coulometer.
f : constant current electrolyser.

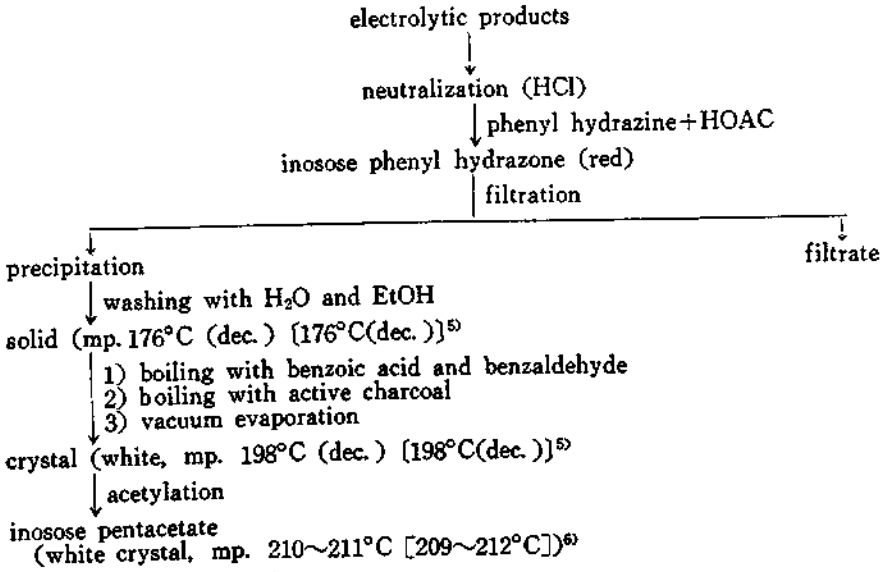


Fig. 2. Separation and purification of inosose.

조를 사용하였다.

2-4. 전해생성물의 분리 및 정제

2-4-1. inosose의 분리 및 정제 : 전해생성물에서 inosose를 분리하여 정제한 방법은 이미 보고한 방법[4]에 따랐고, fig. 2에 일괄하여 표시하였다. 즉 inosose를 phenyl hydrazone으로 만들어 일단 분리한 다음 재생시켰고, 황산산성에서 무수초산으로 acetylation하였다. 그리고 이때 생성한 물질들의 용융점을 각각 문헌치와 비교하였다.

2-4-2. 전해생성물의 동정 : 전해가 끝난 전해액은 0.1% 초산납용액으로 saccharic acid의 부생여부를 시험[5]한바 음성이었고, Lappin법[7]을 적용하여 2.4-dinitrophenyl hydrazine에 의한 carbonyl test에 양성이고 Fehling시약을 환원한다. 전해생성물을 fig. 2와 같이 정제하여 paper chromatogrpahy로 분석하여 문헌상의 R_f값[5]과 비교하였고, 더욱 Posternak법[9]에 의하여 알칼리성 과망간산칼륨으로 산화하여 얻은 syrup상태의 물질을 Behrend법[10]을 적용하여 phenyl hydrazine과 반응시켰던바 물, alcohol, 그리고 ether에 불용성인 황색물질[mp. 217°C (dec.)]을 얻었다.

Inositol 및 inosose를 분석하기 위한 paper chromatograpy는 Angyal의 방법[8]을 이용하였고, SpO_4^{2-}의 검출은 Trevelyan의 방법[11]에 따랐다. 이 결과는 table 1에 표시하였다.

2-4-3. inosose의 정량 : inosose의 정량은 Heyns 및 Paulsen이 정량한 방법[5]을 이용하였다. 즉 전해액 1*ml*를 취하여 Fehling시약 10*ml*를 가하고 5시간 방치하여 생성한 적색침전(Cu_2O)을 원심분리하여 물 5*ml*로 5회 세척하고 황산 200g에 $Fe_2(SO_4)_3$ 50g을 가하고 물을 가하여 1*l*로 만든 용액 3*ml*에 용해하여 0.1N-$KMnO_4$로 적정하여 0.1N-$KMnO_4$ 1 *ml* ⇌ 8.9mg inosose에 의하여 inosose의 양을 산출하였다.

2-5. 전류전위곡선 측정방법 : 전류전위 곡선의 측정은 부측에서 정측방향으로 양극 전위를 일정시간 설정한 후의 전류를 독취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 전류전위곡선 측정 : 백금 및 과산화납 양극에 의하여 1규정농도 수산화칼륨 및 이 용액에 0.303mole/*l*의 *my*-I을 용해한 전해질용액의 전류전위곡선을 각각 측정하여 fig. 3, 4에 도시하였다.

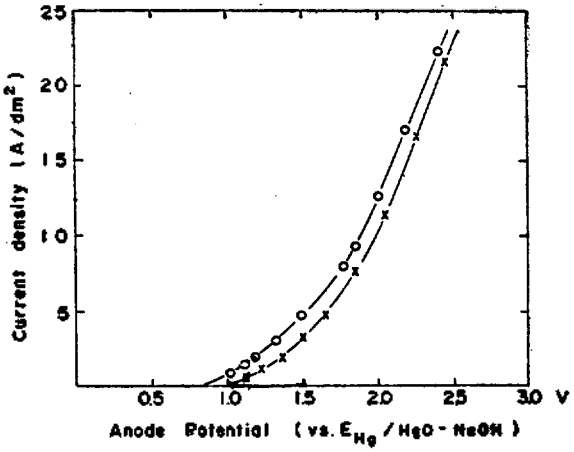


Fig. 3. E-I curve by platinum anode.
—×—×— : 0.1N-KOH solution,
—○—○— : 0.303mole *my*-I and 0.1N-KOH per liter

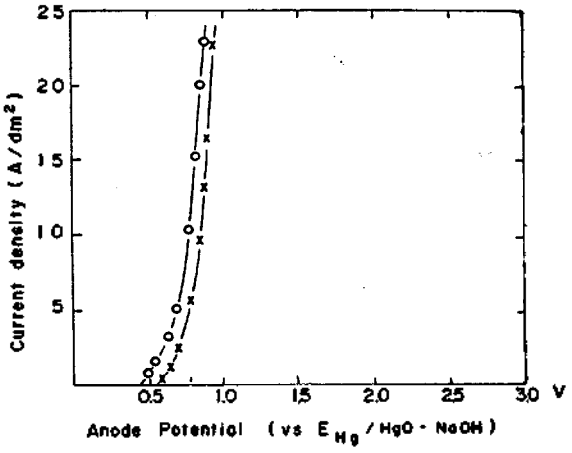


Fig. 4. E-I curve by lead peroxide anode.
—×—×— : 0.1N-KOH solution
—○—○— : 0.303 mole *my*-I and 0.1N-KOH per liter.

이들 곡선에서 *my*-I 이 존재한 경우가 존재하지 아니한 순수한 수산화칼륨용액인 경우보다 약간 부측에 있다. 이 결과는 전극자체의 재현성의 불량에서 이거나, 또는 수산화칼륨수용액에서의 산소 발생반응보다 *my*-I 분자내의 수산기가 산화되어 carbonyl radical이 생성되는 반응이 약간 우세한 반응일것으로 추측된다. 그러나 과산화납양극을 사용했을때와 비교하여 백금 양극인 경우가 10A/dm^{2}의 양극전류 밀도에서 양극전위가 약 1V 이상 정측에 있는 것으로 미루어 보아 산소에 의한 간접산화반응도 일어날 수 있으리라는 것이 예상된다. 이와같이 간접산화반응만으로 inosose가 생성한다면 fig. 2 및 3에서 보는바 *my*-I 이 존재할 경우와 존재하지 않는 경우의 전류전위곡선이 일치하지 않는 것은 전극자체의 재현성의 불량으로 인한것이라고 생각할 수 있다. 따라서 이들 전류전위곡선으로부터 *my*-I 분자내의 수산기가 직접 산화된다는 것보다는 앞에서 말한바와 같은 산소에 의한 간접산화를 생각한다면 정전류전해에 의한 inosose 생성효율은 일정한 전해조건하에서는 백금의 경우보다 과산화납의 경우가 커질것이라는 것도 생각할 수 있다.

3-2 전해 : 백금 및 과산화납 전극에 의한 전해결과를 table 1에 표시하였다.

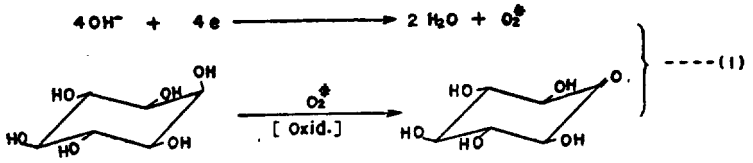
Table 1. Electrolysis of *myo*-Inositol by Platinum and Lead Peroxide Anode.

electrolytic condition		platinum anode	lead peroxide anode
electrolyte concentration,	mole/*l**	1.347	1.347
current density,	A/dm^2	18	18
electrolytic temperature,	°C	30	30
current concentration,	A/*l*	30	30
yield,	%	6.3	5.1
current efficiency,	%	13.1	9.22

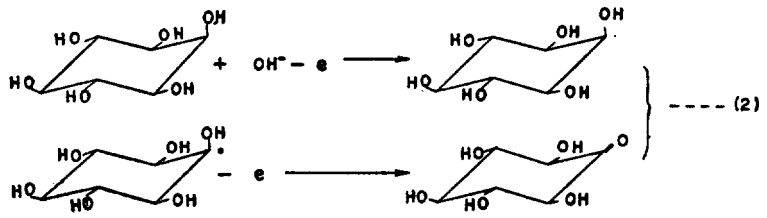
* solvent; 1 N-KOH

이때 inosose의 분리와 정제 및 분석은 2-4와 같고, 이로부터 *my*-I의 전해산화에 의한 inosose의 생성반응이 비교적 쉽게 진행된다는 사실이 명백하며 전류전위곡선에서 예상하였던 바와는 서로 반대되는 결과가 얻어짐을 알수 있다. 즉 전극으로부터 발생되는 산소에 의하야 간접적으로 *my*-I을 산화시킨다고 가정하면 전극종류와는 관계없이 전류효율이 일정하거나 또는 백금의 경우가 오히려 전류효율이 저하되어야 하겠으나 이와같은 예상과는 반대로 백금의 경우가 과산화납양극의 경우보다 전류효율이 높아졌다. 이러한 결과로부터 우선 전극반응으로 다음과 같은 두가지 과정의 산화반응을 가정할 수 있겠다.

a) 간 접 산 화



b) 직 접 산 화



이들 두가지 반응가운데 산소과전압이 큰 백금양극인 경우가 inosose의 생성전류효율이 크다는 것은 (2)와 같은 *my-I*의 직접산화에 의한 inosose 생성반응이 더욱 우세할 것이라는 것을 생각할 수 있다. 그러나 전해액이 수용액이므로 (1)과 같은 반응이 전혀 일어나지 않는다고 무시할 수도 없다. 따라서 위와 같은 실험결과만으로 이들 반응율을 규명하기에는 불충분하기 때문에 이 점에 관하여는 더욱 연구해야 할 것으로 생각한다.

3-3. 전해액 분석결과 : 출발원료인 *my*-I 및 전해생성물인 inosose의 paper chromatography에 의한 R_f값은 table 2에 표시한바와 같다.

Table 2. R_f Values of *myo*-Inositol and Inosose.

	Mobile Phase		
	A	B	C
myo-Inositol	0.19	0.08	0.11
Inosose	0.20		0.13

filter paper; Whatman No. 1 for chromatography, 2×25cm
A; acetone-water(4 : 1, v/v)
B; butanol-acetic acid-water (4:1:1, v/v)
C; pyridine-amylalcohol-water(7:7:6, v/v)

이 결과는 이론바 *myo*-inosose-2의 문헌상의 R_f값[10]과 잘 일치되었으며 fig. 2에서의 각 물질의 용융점도 문헌상의 값과 잘 일치되었고, 화학적 방법으로 얻었던 *myo*-inosose-2와의 혼용시험에서 용융점의 강하가 없다. 그리고 *my*-I의전해산화생성물을 알칼리성 과망강산칼륨으로 산화한 것을 phenyl hydrazine과 반응시켜서 얻은 황색물질은 *myo*-inosose-2가 산화개열되어서 생성할 것으로 예측되는 DL-idosaccharic acid-*bis*-phenyl hydrazide의 문헌상[10]의 성질과 잘 일치된다. 따라서 본 실험에서 얻은 inosose는 필연 *my*-I 분자내의 유일한 axial hydroxyl radical이 산화된 *myo*-inosose-2로 추측된다.

3-4. 전해온도의 영향 : 전해온도에 다른 inosose 생성효율에 미치는 영향을 검토하기 위하야 *my*-I의 진한 용액을 백금 및 과산화납양극을 사용하여 전해한 결과를 fig. 5에 도시하였다. 이들 결과로 부터 전해온도가 높아짐에 따라 전류효율은 약간 낮아지는 경향이 관찰되었다.

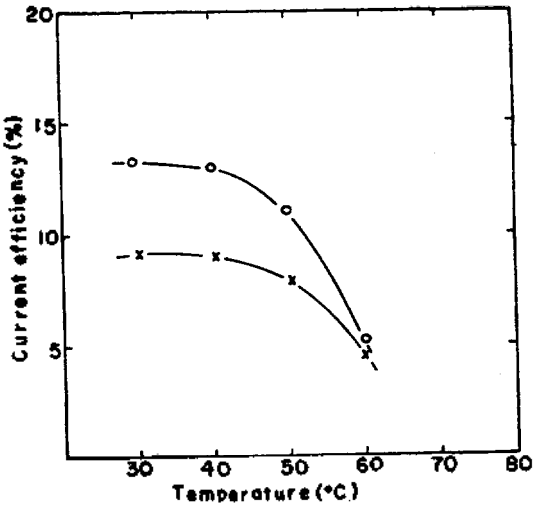


Fig. 5. Relation between current efficiency and electrolytic temperature.
—○—○— : platinum anode
—×—×— : lead peroxide anode

3-5. *my*-I의 농도 및 양극전류밀도의 영향; 수산화칼륨 수용액중의 *my*-I의 농도 및 양극전류 밀도의 영향을 고찰하기 위하야 0.303mole/*l* 및 1.347 mole/*l*의 *my*-I 용액을 사용하여 전해한 결과를 fig. 6 및 7에 도시하였다. 일반적인 전해규칙에 따라 전해질 즉 *my*-I의 농도가 큰 경우가 전류효율이 높아진다는 것이 관찰되었다. 한편 전류밀도가 커질수록 백금의 경우

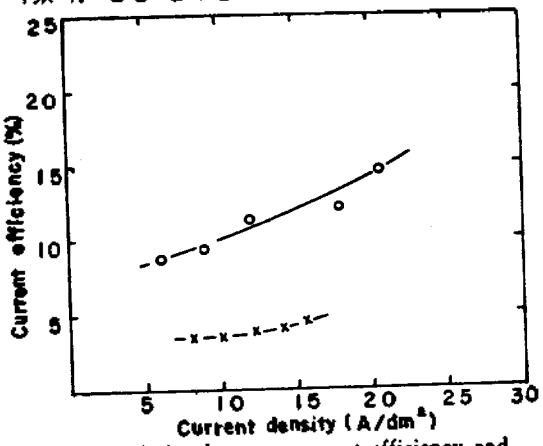


Fig. 6. Relation between current efficiency and current density with platinum anode.
—○—○— : 1.347mole/*l*, —×—×— : 0.303mole/*l*.

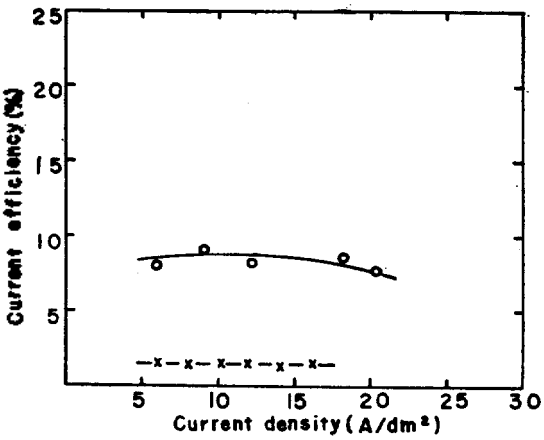


Fig. 7. Relation between current efficiency and current density with lead peroxide anode.
—○—○—; 1.347mole/*l*, —×—×—; 0.303mole/*l*

전류효율이 상승되는 경향이 나타났으나, 과산화납인 경우에는 반대로 낮아지는 경향이 관찰되었다. 이는 전극 자체의 전도성이 백금에 비하야 좋지 않으므로 전류밀도가 커질수록 전극표면의 온도가 높아지기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

1 N-KOH 수용액 및 *my*-I이 함유된 1 N-KOH 수용액의 전류전위곡선으로부터 inosose 생성반응이 진행되다면 다음 두가지 과정에 의한 *my*-I의 산화에 의한 inosose 생성을 추정할 수 있다.

첫째로 전극반응으로서 주로 산소발생이 일어나 *my*-I을 간접산화시키는 과정과, 둘째로 *my*-I의 직접산화에 의한 inosose 생성반응을 예상할 수 있었다. 지지전해질로서 수산화칼륨을 사용하여 *my*-I의 수용액을 전해한 결과 inosose 생성이 명백하고 과산화납양극에 비하면 백금 양극인 경우가 모든 경우 생성효율이 약간 높다. 이로부터 앞에서 말한 두가지 형의 전해산화과정중 *my*-I의 직접산화에 의한 반응이 더욱 우세할 것이라는 추정을 할수 있었으며 이상의 여러 전해결과로부터 *my*-I의 전해산화에 의한 inosose의 생성반응이 진행됨이 명확하여졌다.

이 연구는 인하산업과학기술연구소 연구 조성비에 이루어졌기에 이에 감사한다.

인 용 문 헌

1) H. Kolbe, *Ann.*, 69, 257(1849).
2) M. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc., Japan.* 8, 71(1933).
3) N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, 68, 623(1968).
4) 손, 한국농화학회지 13(3), 197(1970).
5) K. Heyns, H. Paulsen, *Chem. Ber.*, 86, 833 (1953).
6) Everette L May, *J. Org. Chem.*, 17, 286(1952).
7) G. R. Lappin, L. C. Cark, *Anal. Chem.*, 23, 541 (1951).
8) S. J. Angyal, D. J. McHugh. P. T. Gilham. *J. Chem. Soc.*, 1432(1957).
9) T. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, 33, 350(1950).
10) Behrend, Heyer, *Ann.*, 418, 308, 315(1919).
11) W. E. Trevelyan, D. P. Proctor, J. S. Harrison, *Nature*, 166, 444(1950).