

第四級암모늄鹽의 存在下에서 니트로벤젠 및
니트로페놀의 플라로그래프의 舉動

文 壽 贊
부산대학교 물리과학대학 화학과

(1973, 1, 22 접수)

The Polarographic Behavior of Nitrobenzene and
Nitrophenols in the Presence of Quaternary Ammonium Salt

Su-Chan Moon

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Busan National University, Busan

(Received Jan. 22, 1973)

Abstract The polarographic behavior of nitrobenzene and nitrophenols in the presence of a commercial quaternary ammonium salt {zephirol; $(C_nH_{2n+1} \cdot N^+(CH_3)_2(CH_2C_6H_5))Cl^-$, $n=8\sim 18$, Mol wt; 335} were examined. In the aqueous solution of $5 \times 10^{-4} M$ zephirol and 8 % ethanol, the half-wave potentials of these compounds were shifted 0~0.15 V more negative than those in the absence of the quaternary ammonium salt. The plot of the half-wave potential against the pH values of the solution is found to be linear, and the slope of these straight lines are equal to each other. The difference in half-wave potentials of *o*- and *p*-nitrophenol is ca 0.23 V at pH 1~8, allowing the waves of the two compounds to be well-resolved in the presence of the quaternary ammonium salt.

要 約 陽이온界面活性劑인 zephirol의 存在下에서 니트로벤젠 및 니트로페놀의 플라로그래프의 舉動을 조사했다. $5 \times 10^{-4} M$ zephirol, 8 % 에탄올 용액에서 pH의 變化에 따른 이들 化合物의 半波電位の 값은 서로 같은 기울기의 直線性을 나타내었으며, zephirol이 存在하지 않을때에 比하여 0~0.15 V 負電位쪽으로 移動했다. 니트로페놀의 오르토와 파라 異性體間에는 pH 1~8 사이에서 半波電位の 差가 約 0.23 V가 되어 이들의 혼합용액에서 分離된 波를 얻을수 있었다.

序 論

니트로벤젠 및 니트로페놀의 플라로그래피에 關係서는 J. Pearson에 依해서 詳細히 研究되었 다.^{1,2} 그러나 그 測定條件에서 陽이온界面活性劑인 zephirol을 少量 添加함으로써 그 還元波의 모양이 매우 달라졌으므로, 여러가지 pH에서 이들 化合物의 半波電位와 波高를 測定하여 zep-

hirol이 存在하지 않을때의 것과 서로 比較했다.

實 驗

1. 試 藥

第四級암모늄鹽. U.S.P級인 zephirol $\{C_nH_{2n+1} \cdot N^+(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)\}Cl^-$, $n=8\sim 18$, 平均分子量 約 335}은 아세톤中에서 結晶이 되지 않았으므로 에틸에테르로서 두번 씻어낸 다음 건

조시커 約 $5 \times 10^{-2} M$ 의 용액으로 만들어 使用時 必要에 따라 適當히 희석하여 썼다. 正確한 濃度는 窒酸銀滴定³ 및 옥시아니드철 (III) 산칼륨침전-요오드法滴定⁴으로 決定하였으며, 表面張力の 測定으로 求한 臨界미센濃度(C. M. C.)는 $7.2 \times 10^{-4} M$ (25°C)이었다. 本品의 水溶液은 폴라로그라프의 純粹했으며 界面活性劑의 水溶液에서 볼 수 있는 滴水水銀電極의 毛管零電位에서의 脫離現象^{5,6}은 나타나지 않았다.

니트로벤젠 및 니트로페놀. *m*-니트로페놀은 *m*-니트로아닐린으로부터 合成⁷하였으며 *o*- 및 *p*-니트로페놀과 니트로벤젠은 市販一級시약을 그대로 썼다. 니트로페놀溶液의 濃度는 수산화나트륨標準液으로 電位差滴定法에 依하여 測定했다.

그밖의 시약은 市販化學用的 것을 그대로 썼다.

2. 機 器

폴라로그라프는 Yanagimoto PA 202 polarograph로서 記錄하였으며, 測定 cell은 S. C. E. 기준전극을 붙인 H型的 것을 썼다. 文獻의 測定值^{1,2}와 比較하기 위하여 zephirol을 加하는것 外에는 같은 條件에서 測定했다. 卽 시약의 濃도 0.1 ~ 1mM, 8% 에틸알코올 용액에서, 완충용액은 초산, 인산 및 붕산의 等 Mol 混合溶液에, pH-meter를 사용하여, 수산화나트륨을 加하여 pH-1.7~12.0의 여러가지 것을 調製한 후 全酸基 및 酸의 최종濃도가 0.05M이 되도록 加하여 25 ± 0.2°C에서 測定했다. 本實驗에서 滴水水銀電極의 特性은 水銀柱높이 65 cm, $t=3.30$ sec., $m=0.970$ mg/sec(零加電壓時)였다.

結果 및 考察

水溶液에서 滴水水銀電極에 依한 니트로벤젠 및 니트로페놀의 還元波는 zephirol을 加함으로써 良好한 還元波형을 나타내었으며 第一波의 半波電位가 zephirol을 加하지 않았을때보다 一般的으로 負電位쪽으로 移動했다. 擴散電流는 약간 감소하며 水銀柱높이의 平方根과는 直線關係를 나타내었다. 半波電位가 음의 쪽으로 移動하는 程度는 化合物의 種類와 pH에 따라 差가

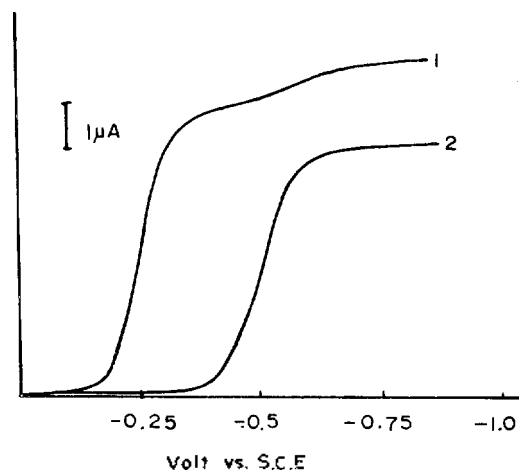


Fig. 1. The polarograms of *p*-nitrophenol at pH 2.5. Curve 1: In the absence of zephirol. Curve 2: In the presence of $4.82 \times 10^{-4} M$ zephirol.

있으며 一定하지 않았다. Fig. 1에 *p*-니트로페놀을 例로서 그 폴라로그라프를 나타내었으며 各 各 pH~ $E_{1/2}$ 의 關係를 zephirol을 加하지 않았을때와 比較하여 Fig. 2에 圖示했다.

니트로벤젠의 半波電位의 移動은 pH 1~8 사이에서는 거의 같은 程度(約 0.035V)이나 pH 8 以上에서는 pH에 關係없이 半波電位가 一定한 값이 되었다.

o-니트로페놀의 경우는 半波電位의 移動이 가장 微小하며 산성측에서는 負電位쪽으로 移動하나 알칼리측에서는 약간 正의 쪽으로 移動했다. *m*- 및 *p*-니트로페놀의 경우도 알칼리성에서보다 산성측에서 더 음의 쪽으로 移動했으며, *p*-니트로페놀의 경우 pH 8 以上の 알칼리성에서는 明確하게 區分할수없는 두개의 파가 重첩되어 나타났으며 따라서 새로운 pH~ $E_{1/2}$ 의 直線關係를 이루었다.

滴水水銀電極에서 니트로化合物의 還元半波電位는 電極表面과 접촉된 溶液層의 수소이온 및 被還元性物質의 活量에 依存된다. 따라서 같은 pH의 緩衝溶液에서 zephirol을 添加함으로써 그 半波電位가 負로 移動된다는 事實은 니트로化合物이 zephirol과 結合하여 그 活量이 依下되기 때문이며, 特히 니트로페놀의 半波電位의

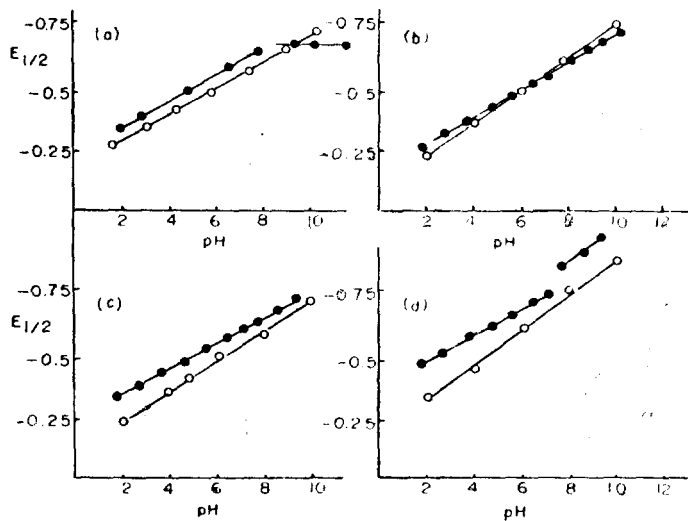


Fig. 2. Effect of zephirol on the $E_{1/2}$ of nitrobenzene and nitrophenols in various pH of 8% ethanol solution.

(a): Nitrobenzene; (b): *o*-Nitrophenol; (c): *m*-Nitrophenol; (d): *p*-Nitrophenol; ○: In the absence of zephirol from ref. 1, 2; ●: In the presence of zephirol; Concentration of sample: $5.0 \times 10^{-4} M$; Concentration of zephirol: $4.82 \times 10^{-4} M$

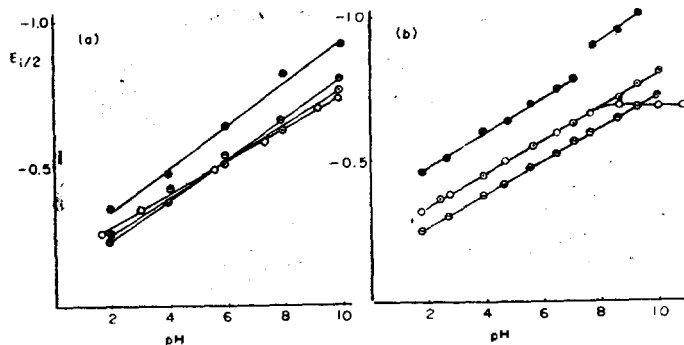


Fig. 3. The plots $E_{1/2}$ vs. pH in 8% ethanol solution. (a): In the absence of zephirol from ref. 1, 2; (b): In the presence of zephirol. ○: Nitrobenzene; ⊖: *o*-Nitrophenol; ⊙: *m*-Nitrophenol; ●: *p*-Nitrophenol; Sample: $5.0 \times 10^{-4} M$

移動하는 程度가 알칼리성에서보다 산성측에서 더 크다는 것은 니트로페놀의 해리된 이온種보다 中性分子가 zephirol 과 더 强하게 結合하는 것으로 해석된다.

Fig. 2에서 圖示한 이들 化合物의 $E_{1/2} \sim pH$

의 關係를, zephirol 이 存在하지 않을때와 存在할때의 것을 兩分하여 各各 Fig 3a와 Fig 3b에 圖示했다. Fig. 3b에서 各化合物에 對한 $pH \sim E_{1/2}$ 의 直線은 서로 같은 기울기를 가지며 最小自乘法으로 求한 기울기 및 그 절편은 Table 1에 表示한바와 같았다.

여러가지 pH에서 各化合物에 對한 $E \sim \log(i/i_0)$ 를 plot하여 얻어지는 直線의 기울기의 逆數는 Table 2에 表示한바와 같으며, 各化合物 모두 산성측에서 보다 알칼리성측에서 還元波의 기울기가 急하여지며 pH 9 이상에서는 서로 거의 같은 값이 된다. 但 *p*-니트로페놀의 경우는 前述한바와 같이 알칼리성에서는 두개의 파가 중첩되어 直線이 되지 않았다.

여러가지 pH에서 波高를 測定한 結果 Fig. 4에 圖示한바와 같이 니트로벤젠은 pH의 영향을 거의 받지 않으나 *o*-및 *p*-니트로페놀은 pH가 증가함에 따라 그 波高가 현저하게 증가하는 反面, *m*-니트로페놀은 減少했다.

半波電位에 미치는 zephirol 濃度の 영향은, $10^{-4} M$ 이상에서는 거의 없으며, 擴散電流에 미치는 zephirol 濃度の 영향을 조사한 結果 Fig. 5에 圖示한 바와 같이 별로 뚜렷한 영향은 없었으며 zephirol 濃도가 커짐에 따라 波高가 약간 減少하는 현상은 용액의 粘度가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

臨界미셀濃도(約 $7.2 \times 10^{-4} M$) 근처에서 半波電位 및 擴散電流에 아무런 變化를 볼수없는 것은, zephirol의 作用이, 擴散層에서보다, 그것이 吸着된 界面二重層에서 더 크기때문인 것으로 생각된다.

지금까지 如何한 組成의 溶液에서도 *o*- 및 *p*-

Table 1. Slopes and intercepts for the plots of $E_{1/2}$ vs. pH, $E_{1/2}=b-m \cdot \text{pH}$

	NitroBz.	<i>o</i> -N P.	<i>m</i> -N P.	<i>p</i> -N P.
<i>m</i>	0.0567	0.0577	0.0552	0.0562
<i>b</i>	-0.231	-0.158	-0.238	-0.384

Table 2. The reciprocal of the slopes for the plots of E vs. $\log(i/i_d - i)$ in various pH (-mV/pH)

pH	NitroBz.	Nitrophenols		
		<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
1.8	75.5	74	77.5	73.5
2.7	83	71	75	77.5
4.8	87	72	73	71
6.5	75.5	67.5	73	86
7.7	75	65.5	72	—
9.3	56	60	59	—
10.1	56.5	59.5	60	—

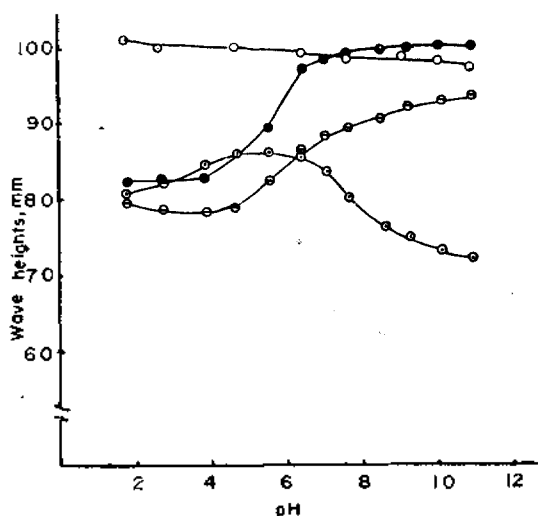


Fig. 4. Effect of pH on the wave heights of nitrobenzene and nitrophenols in the presence of zephirol at 25°C. Zephirol: $4.82 \times 10^{-4} M$; Sample: $5.0 \times 10^{-4} M$; Recorder sens.: $0.06 \mu A/mm$; ○: Nitrobenzene; ⊖: *o*-Nitrophenol; ⊙: *m*-Nitrophenol; ●: *p*-Nitrophenol.

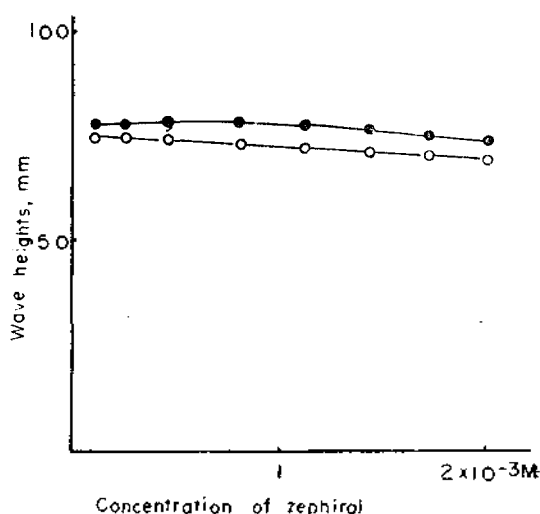


Fig. 5. The influence of the concentration of zephirol on the wave heights of *o*- and *p*-nitrophenol. (25°C). Sample: $5.0 \times 10^{-4} M$ in 8% ethanol solution at pH 2.5; ○: *o*-Nitrophenol; ●: *p*-Nitrophenol; Recorder sens: $0.08 \mu A/mm$

니트로페놀의 플라로그래프分離波를 얻을수 없었으나 zephirol을 添加함으로써 良好하게 分離되는 波를 얻을수 있으며 그 半波電位の 差는

約 0.23 V이다. 可逆性이 좋은 無機이온의 경우에는 이 程度의 半波電位の 差로서도 充分히 分離定량이 可能하나 *o*- 및 *p*-니트로페놀의 경우

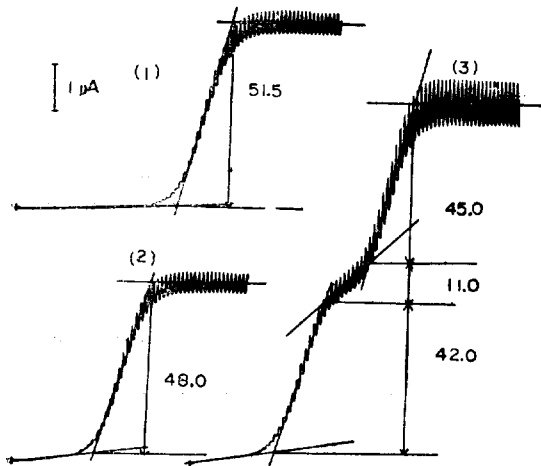


Fig. 6. The polarograms of *o*- and *p*-nitrophenol in the presence of zephirol, at pH 2.5 (25°C). (1): *p*-Nitrophenol; (2): *o*-Nitrophenol; (3): Mixture of *o*- and *p*-nitrophenol. Recorder sens: 0.08 μA/mm

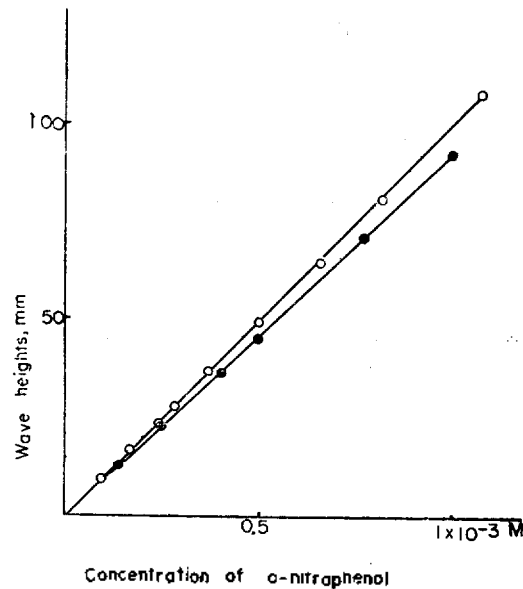


Fig. 8. Calibration curves of *o*-nitrophenol in the presence of *p*-nitrophenol at pH 2.5. Zephirol: $4.82 \times 10^{-4} M$; Recorder sens.: $0.1 \mu A/mm$; *p*-Nitrophenol: $5.0 \times 10^{-4} M$; ●: by conventional method; ○: by calibrated method.

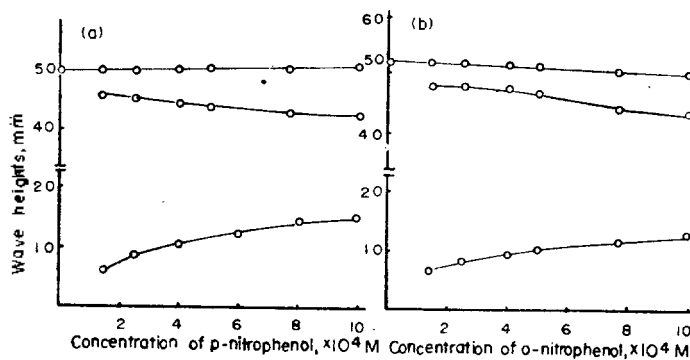


Fig. 7. The wave heights of *o*- and *p*-nitrophenol in their mixed solution (25°C).

pH: 2.5; Zephirol: $4.82 \times 10^{-4} M$; Recorder sens.: $0.1 \mu A/mm$

- (a): The influence of *p*-nitrophenol on the wave heights of *o*-nitrophenol. 1: Calibrated wave heights of *o*-nitrophenol; 2: Apparent wave heights of *o*-nitrophenol; 3: That of sloped parts.
- (b): The influence of *o*-nitrophenol on the wave heights of *p*-nitrophenol. 1: Calibrated wave heights of *p*-nitrophenol; 2: Apparent wave heights of *p*-nitrophenol; 3: That of sloped parts.

는 波의 傾斜가 多少 緩慢하기 때문에 兩波가 약간 重첩된다 (Fig. 6) 따라서 一般의 作圖法에 依하여 波高를 測定할 경우 이중첩된 部分

때문에 各已 單獨으로 存在할때의 波高보다 적은 값이 되며 그 減少하는 程度도 相對的인 濃度의 比에 따라 若干 變한다. 여기서 하나의 便法으로서, 重첩되어 傾斜된 部分의 波高를 測定하여, 그 半을 各各 前 및 後波의 높이에 加算해 본 結果 各已 單獨溶液에서의 波高와 적은 誤差內에서 一致했으며, 여러가지 濃度比의 混合溶液으로부터 測定한 結果는 Fig. 7에 圖示한바와 같다. 그리고 *p*-니트로페놀의 共存時 *o*-니트로페놀에 對하여 이 方法과 一般의 作圖法에 依하여 作成한 檢量線을 Fig. 8에 圖示했다.

끝으로 本測定條件에서는 既報^{1,2}

의 測定値와 比較檢討키 爲하여 8%의 에탄올용액에서 波高를 測定하였으며, 波高에 미치는 에탄올농도의 影響을 조사한 結果 Fig. 9와 같았다. 既報의 測定에서는 니트로化合物의 溶解

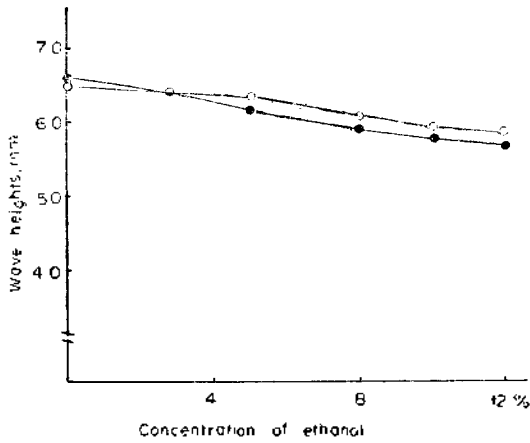


Fig. 9. The influence of ethanol on the wave heights of *o*- and *p*-nitrophenol in the presence of zephirol (25°C). Sample: $5.0 \times 10^{-4} M$; pH: 2.5; Zephirol: $4.82 \times 10^{-4} M$; Recorder sens.: 0.08; A/mm; ○: *o*-Nitrophenol; ●: *p*-Nitrophenol.

를 돕기 위하여 에탄올을 가한것으로 생각되나 zephirol을 가할 경우 니트로化合物의 溶解度가 증가함으로 定量目的에서는 에탄올을 가할 必要性이 없으며, 萬若 에탄올을 가했을 경우에는 그 농도를 一定하게 할 必要性이 있다고 생각된다.

引用 文 獻

1. J. Pearson, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 683 (1948).
2. J. Pearson, *ibid.*, **44**, 692 (1948).
3. Allen. B. Scott and H. V. Tartar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 692 (1943).
4. 李根茂, 本誌, **13**, 1 (1969).
5. L. M. Chamber, *Anal. Chem.*, **36**, 2431 (1964).
6. N. Shinozuka, H. Suzuki and S. Hayano, *Japan Analyst*, **21**, 517 (1972).
7. Bamberger, *Organic Synthesis*, **3**, 87 (1923).