

VO²⁺ 촉매 존재하에서 과산화수소에 의한 n-부틸아민의 산화반응속도와 메카니즘

金昌洙[†]·朱建洪

大邱大學校 師範大學 化學教育科

(1989, 11, 20 접수)

Kinetics and Mechanism of the Oxidation of n-Butylamine with Hydrogen Peroxide in the Presence of V (IV)

Chang-Su Kim[†] and Keun-Hong Ju

Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received November, 20, 1989)

요 약. VO²⁺ 촉매가 존재하는 수용매에서 과산화수소에 의한 n-부틸아민의 산화반응은 n-부틸아민, 산 및 촉매인 VO²⁺ 농도에 대해서 각각 일차의존성을 보여주었다. 이 산화반응은 처음에는 이민중간 물질이 생성된 다음에 가수분해되어 부틸알데히드와 암모니아를 생성한다. 이 반응의 속도결정단계는 n-부틸아민의 탈수소화반응이 일어나 이민이 생성되는 과정을 제시한다.

ABSTRACT. VO²⁺-catalyzed oxidation of n-butylamine by hydrogen peroxide shows that the reaction is a first order in the concentrations of n-butylamine, acid added, and VO²⁺ as catalyst, respectively. The reactions involve the initial formation of an imine intermediate, followed by hydrolysis to butyraldehyde and ammonia. It is suggested that the rate-determining step is a process dehydrogenation of n-butylamine.

서 론

아민은 촉매, 산화제 및 아민의 종류에 따라서 서로 다른 화합물로 산화된다. FeO₄²⁻를 이용해서 일차아민을 산화시키면 반응초기에는 고리형의 전이상태를 통한 이민중간체가 생성되었다가 알데히드로 가수분해되지만 RuO₄²⁻를 산화제로 사용한 경우에는 이민으로 산화되었다가 니트릴로 더 산화된다. 테트라알킬암모늄을 이용한 상이동 촉매조건하에서 차아염소산나트륨은 일차아민을 니트릴로 산화시킨다. RuCl₃를 촉매 존재하에서 n-부틸아민을 산소로 산화시키면 부틸로니트릴을 얻을³수 있다. 아민기가 삼차탄소원자에 결합된 일차아민은 텅스텐산나트륨 촉매 존재하에서 과산화수소에 의해 니트로화합물로 산화¹된다. 그러나 질산은과 S₂O₈²⁻가 존재하는 알칼리성 수용액에서 일차아민은 이민중간체를 거쳐서 알데히드로 산화²된다.

다. t-부틸알코올 수용매에서 과망간산칼륨은 사슬형 이민과 반응하여 알데히드를 생성⁵한다.

바나듐(IV)종인 VO²⁺는 t-butyl hydroperoxide에 의한 삼차아민이나 아닐린을 산화시켜서 높은 수득물의 산화아민을 얻는데 촉매로 사용되어 연구^{7,8}된 바 있으나 이 촉매 존재하에서 과산화수소에 의한 이들 아민의 산화반응에 대한 연구는 잘 이루어져 있지 않았다.

그러므로, 본 연구에서는 VO²⁺ 촉매 존재하에서 과산화수소에 의한 일차아민인 n-부틸아민의 산화반응속도를 수용액과 에탄올-수용액에서 iodometry 법⁹⁻¹¹으로 측정하고 이 결과에서부터 가능한 메카니즘을 제시하고자 한다.

실 험

시 약. 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급

시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 물은 과망간산칼륨 존재하에서 재증류한 것을 사용하였다. 이온세기 조절을 위해 사용된 과염소산나트륨의 농도는 Dowex-X2 H형의 양이온교환수지(100-200메쉬)에 흡착된 나트륨이온을 수소이온으로 바꾼 용액을 0.01 M의 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여 결정하였다. 요오드는 승화법으로 정제하여 사용하였다. 촉매로 사용된 $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ 는 산성용액에서 NaVO_3 를 에탄올로 환원시켰다. 이 용액을 Dowex-X2 H형의 양이온교환수지에 VO^{2+} 를 흡착시킨 다음 1 M 과염소산으로 용리하였다. VO^{2+} 농도는 760nm ($\epsilon_{\text{max}} = 18.7\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹²에서 결정하였다.

반응속도 측정. 용매는 용액을 만들기 전에 산소와 수분이 없는 질소를 통과시킨 다음에 사용하였다. 또 공기중의 산소에 의한 환원생성물의 산화를 막도록 모든 실험은 질소분위기에서 행하였다. 반응온도는 일정한 온도의 물을 반응용기에 순환시켜서 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절하였다. $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ 촉매 존재하에서 과산화수소에 의한 부틸아민의 산화반응의 속도는 반응하고 남아있는 과산화수소를 iodometry 법으로 시간에 따라 측정하여 얻었다. 이들 데이터는 Daewoo Pro-2000 전자계산기를 이용하여 최소제곱법으로 처리하였다.

생성물의 확인. 반응용액과 평형에 도달한 용액을 진공증류하여 얻은 *n*-부틸아민의 산화물을 Shimadzu IR-440 적외선 분광광도계를 사용하여 반응물의 변화과정을 조사하였다. 생성물로 예상되는 부틸알데히드는 반응용액에 Fehling 시약¹³을 가하여 반응용액의 색변화와, 메탄올 100 ml에 2,4-디니트로페닐히드라진 2.0 g을 녹인 용액에 반응용액을 70°C에서 증류한 화합물을 혼합하여 얻은 부틸알데히드 2,4-디니트로페닐히드라존¹³을 얻어 이 화합물의 녹는점과 적외선스펙트럼으로 확인하였다.

결과 및 고찰

유기아민은 산이나 촉매가 존재하지 않고 산화제인 과산화물만의 존재하에서는 알데히드나 산화아민 혹은 니트릴로 쉽게 산화되지 않는다. 그러

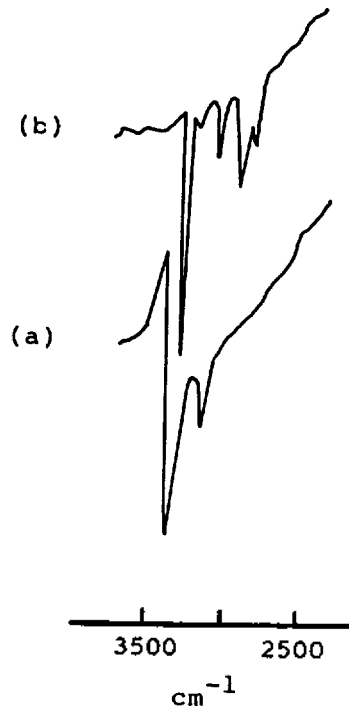


Fig. 1. Infrared spectra of 2,4-dinitrophenylaldehyde (a) and butyraldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone (b).

나 산화수용액에 촉매를 사용하므로써 아민은 실온에서도 쉽게 산화된다. 실제로, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 6.10 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2] = 1.03\text{M}$ 이고 온도가 25°C 일 때 과산화수소에 의한 *n*-부틸아민의 산화반응은 관찰되지 않았다. 그러나 이와 같은 조건에서 VO^{2+} 를 촉매로 하면 쉽게 이민으로 산화시킬 수 있다. 이 이민은 부틸알데히드로 가수분해되었다. 이 가수분해된 생성물이 부틸알데히드인지를 확인하기 위해서 생성물에 Fehling 시약을 가해보니 노란색을 띤 빨간색¹³으로 변화하였다. 이 결과에서 알데히드가 생성됨을 알 수 있다. 다른 확인 방법으로 생성물을 2,4-디니트로페닐히드라진과 반응시켜 부틸알데히드 2,4-디니트로페닐히드라존을 얻었다. 이 화합물의 녹는점을 측정한 결과 $121 \sim 124^\circ\text{C}$ 로 문헌값¹⁴과 일치하였다. Fig. 1은 2,4-디니트로페닐알데히드와 반응용액을 78°C 에서 증류한 액체의 반응에서 얻어진 화합물과 2,4-디니트로페닐알데히드

Table 1. Observed rate constants of the reaction of CH₃(CH₂)₃NH₂ with H₂O₂ at 25 °C

[CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂], M	[H ₂ O ₂], M	[VO(ClO ₄) ₂], × 10 ² , M	[HClO ₄], × 10 ² , M	[NaClO ₄], × 10 ² , M	<i>k</i> _{obsd} × 10 ⁵ sec ⁻¹
1.40	0.10	1.02	6.10		2.81 ± 0.21
1.60	0.10	1.02	6.10		3.33 ± 0.64
1.81	0.10	1.02	6.10		3.85 ± 0.20
2.03	0.10	1.02	6.10		4.34 ± 0.32
2.21	0.10	1.02	6.10		4.84 ± 0.65
2.41	0.10	1.02	6.10		5.32 ± 0.61
1.03	0.10	0.29	6.10	18.61	0.91 ± 0.05
1.03	0.10	0.36	6.10	16.75	1.11 ± 0.12
1.03	0.10	0.44	6.10	14.89	1.25 ± 0.15
1.03	0.10	0.58	6.10	11.17	1.60 ± 0.11
1.03	0.10	0.73	6.10	7.45	1.87 ± 0.01
1.03	0.10	0.80	6.10	5.58	2.14 ± 0.24
1.03	0.10	0.87	6.10	3.72	2.56 ± 0.17
1.03	0.10	1.02	1.14	4.96	0.91 ± 0.05
1.03	0.10	1.02	1.91	4.20	1.38 ± 0.16
1.03	0.10	1.02	2.67	3.43	1.87 ± 0.01
1.03	0.10	1.02	3.05	3.05	2.14 ± 0.24
1.03	0.10	1.02	3.81	2.29	2.60 ± 0.48
1.03	0.10	1.02	4.58	1.53	3.07 ± 0.21
1.03	0.10	1.02	5.34	0.76	3.68 ± 0.24
1.03	0.10	1.02	6.10	0.00	4.35 ± 0.35
1.03	0.10	0.58	6.10	11.17	1.02 ± 0.15 ^a
1.03	0.10	0.58	6.10	11.17	1.56 ± 0.11 ^b
1.03	0.10	0.58	6.10	11.17	2.18 ± 0.01 ^c
1.03	0.10	0.58	6.10	11.17	3.17 ± 0.39 ^d

^{a-c} and ^d are 20, 25, 30 and 35 °C, respectively. ± Values are the 95% confidence limits.

에 대한 적외선스펙트럼을 KBr 원판법으로 얻은 것이다. 이 결과에서 보면 2,4-디니트로페닐히드라진에서 나타나지 않는 위치인 2800 cm⁻¹ 부근에서 알데히드에 해당되는 약한 두 띠의 C-H의 신축진동¹³이 일어났음을 알 수 있다. 여기에서 얻어진 녹는점과 적외선스펙트럼의 결과에서 부틸아민이 부틸알데히드로 산화되었음을 알 수 있다.

반응물의 N-H 신축진동은 3360과 3250 cm⁻¹ 부근에서 두 띠¹⁵가 나타났으나 20시간 동안 반응시킨 용액에서는 이 위치에서의 신축진동이 사라졌다. 이러한 결과는 아민이 다른 화합물로 산화되었기 때문이다. *n*-부틸아민이 니트릴로 산화되었는가를 알기 위해서 2200 cm⁻¹ 부근에서 CN 신축진동이 일어나는가를 알아보았다. 그러나, 이 위치에서의 띠가 나타나지 않았다. 이것은 *n*-부

틸아민이 니트릴로 산화되지 않았음을 보여준다. 이러한 결과에서 RuO₄²⁻를 촉매로 사용한 아민류의 산화반응에서와 같이 니트릴로 산화되지 않고 FeO₄²⁻ 경우에서와 같이¹ 이민으로 산화되었다가 가수분해되어 부틸알데히드와 암모니아를 생성함을 알 수 있다. 이 때 생성되는 암모니아는 네슬러 시약이 노란색을 띠는 갈색¹⁶으로 변한 사실로 확인하였다.

VO²⁺가 존재하는 수용액에서 과산화수소에 의한 *n*-부틸아민의 산화반응속도를 측정된 결과는 Table 1과 같다.

[HClO₄] = 6.10 × 10⁻² M, [VO²⁺] = 1.02 × 10⁻² M, [H₂O₂] = 0.10 M 이고 온도가 25 °C일 때 *n*-부틸아민의 농도변화에 따른 속도상수의 변화는 Fig. 2와 같이 아주 좋은 직선성을 보여주었

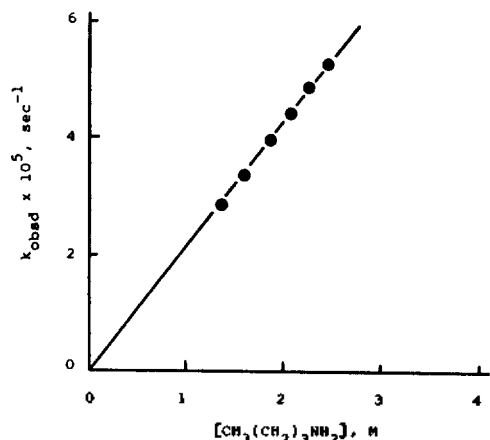


Fig. 2. Dependence of the rate constants on the concentration of *n*-butylamine for the reaction of *n*-butylamine with H_2O_2 at 25°C . $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$, $[\text{VO}(\text{ClO}_4)_2] = 1.02 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]_{\text{added}} = 6.10 \times 10^{-2}\text{M}$.

다. 이 결과에서 속도상수는 다음과 같이 *n*-부틸아민의 농도에 대해서 일차의존성을 보여주었다.

$$k_{\text{obsd}} = k[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$$

여기에서 *n*-부틸아민의 농도가 1.40~2.50 M 범위에서 부틸아민이 부틸알데히드로 산화되나 이보다 작은 농도에서는 *n*-부틸아민은 산화되지 않았다. 본 실험범위에서 *n*-부틸아민이 산화되는 관찰된 속도상수를 부틸아민 농도에 따라 그린 그림의 기울기에서부터 얻은 *k* 값은 $(2.47 \pm 0.23) \times 10^{-5} \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다. 이 그림에서 작은 절편값은 실험오차로 인해 얻어진 값이므로 무시할 수 있다.

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2] = 1.03\text{M}$, $[\text{VO}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$ 일 때 25°C 에서 *n*-부틸아민과 과산화수소와의 반응에 대한 속도상수를 가한 과염소산 농도에 따라 그린 결과는 Fig. 3과 같이 산의 농도에 대해서 일차의존성을 보여주었다. 가한 산의 농도에 의존하는 항의 속도상수, k_{H} 는 Fig. 3의 기울기에서부터 구하였는데 그 결과는 $(6.80 \pm 0.17) \times 10^{-4} \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다. 또, 이 그림의 절편에서부터 가한 산농도에 의존하지 않는 속도상수는 $(6.70 \pm 0.28) \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ 로서 실험오차범위내의 값이 얻어졌다. 이러

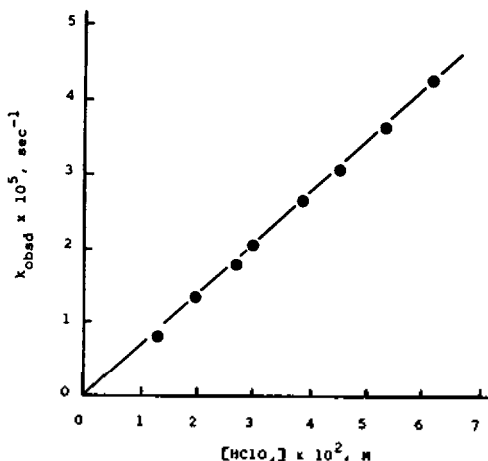


Fig. 3. Dependence of the rate constants on the concentration of perchloric acid added for the reaction of *n*-butylamine with H_2O_2 at 25°C . $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2] = 1.03\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$, $[\text{VO}(\text{ClO}_4)_2] = 1.02 \times 10^{-2}\text{M}$.

한 결과는 이 반응용액에 산을 가하지 않으면 *n*-부틸아민의 산화반응이 관찰되지 않는 사실과도 잘 일치한다. 이러한 실험사실에서 과산화수소의 산소나 *n*-부틸아민의 질소에는 비공유전자쌍이 존재하므로 양성자 첨가가 일어나 H_3O_2^+ 나 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ 가 각각 생성되는 빠른 평형이 속도 결정단계 이전에 존재함을 알 수 있다. 만약 *n*-부틸아민에 양성자가 첨가된다면 과산화수소에 의한 산화가 억제될¹⁷ 것이다. 이러한 추정은 과망간산이온에 의한 벤질암모늄의 산화가 벤질아민의 산화보다 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 배 느리다¹⁸는 사실이 뒷받침 해 주고 있다. 그러나, 수소이온농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가되었다. 이러한 결과는 양성자 첨가가 부틸아민보다는 과산화수소가 되기 때문임을 알 수 있다. 실제로 H_3O_2^+ 는 H_2O_2 보다 친핵시약에 OH^+ 의 이동이 더 쉽게 일어난다^{19,20}.

축매로 이용된 VO^{2+} 가 과산화수소에 의한 *n*-부틸아민의 산화반응에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해서 VO^{2+} 농도에 대한 속도상수의 변화를 그린 결과 Fig. 4와 같이 관찰된 속도상수는 축매농도에 대해서 일차의존성을 보여주었다. 축매의 영향을 받는 속도상수, k_{cat} 는 Fig. 4의 직선의 기울기에서 얻었으며 그 값은 $(2.60 \pm 0.19) \times$

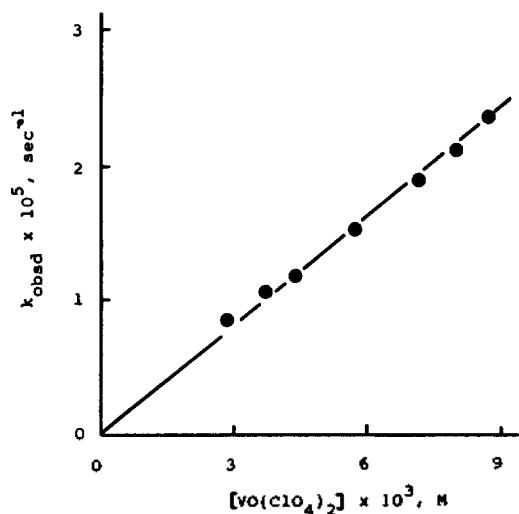


Fig. 4. Dependence of the rate constants on $[\text{VO}(\text{ClO}_4)_2]$ for the reaction of *n*-butylamine with H_2O_2 at 25°C . $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2] = 1.03\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 6.10 \times 10^{-2}\text{M}$.

$10^{-3}\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다. 촉매의 농도가 0일 때는 과산화수소의 분해반응이 관찰되지 않았다. 이것은 Fig. 4의 절편 $(1.21 \pm 0.64) \times 10^{-6}\text{sec}^{-1}$ 의 무시할 수 있을 정도의 작은 값이 얻어진 결과로도 알 수 있다. 이것은 VO²⁺의 빈 *d* 배도함수와 과산화수소가 결합하여²¹ 바나듐-과산화수소 착물이 생성된다. 이 과산화수소 착물이 *n*-부틸아민과 반응하여 다음과 같은 RuCl₃ 존재하에서 O₂에 의한 2-아미노알칸의 산화반응이나 질산제이철의 촉매하에서 차아염소산나트륨에 의한 일차아민의 산화반응의 중간체²²와 비슷한 부틸아미노바나듐-과산화수소화합물의 중간체를 거쳐 이민을 생성한다. 이민은 가수분해되어 최종생성물인 *n*-부틸알데히드를 생성한다.

이상의 결과에서 얻어진 실험속도식을 나타내면 다음과 같다.

$$-d[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]/dt = k k_{\text{H}} k_{\text{cat}} [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}_2][\text{VO}^{2+}][\text{H}^+]$$

에탄올과 에탄올의 농도에 따라 얻어진 속도상수는 Table 2와 같다. 이 결과에서 메탄올-과 에탄올-수용액의 알코올 부피퍼센트가 증가됨에 따

Table 2. Observed rate constants for the reaction of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ with H_2O_2 in aqueous organic solvents at 25°C . $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2] = 1.40\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$, $[\text{VO}(\text{ClO}_4)_2] = 7.49 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.21\text{M}$

Organic component	% (V/V)	$1/\epsilon \times 10^2$	$k_{\text{obsd}} \times 10^5, \text{sec}^{-1}$
Methanol	30	1.54	1.55 ± 0.54
	40	1.65	1.83 ± 0.54
	50	1.78	2.39 ± 0.07
Ethanol	30	1.60	1.17 ± 0.19
	40	1.76	1.24 ± 0.27
	50	1.94	1.44 ± 0.32

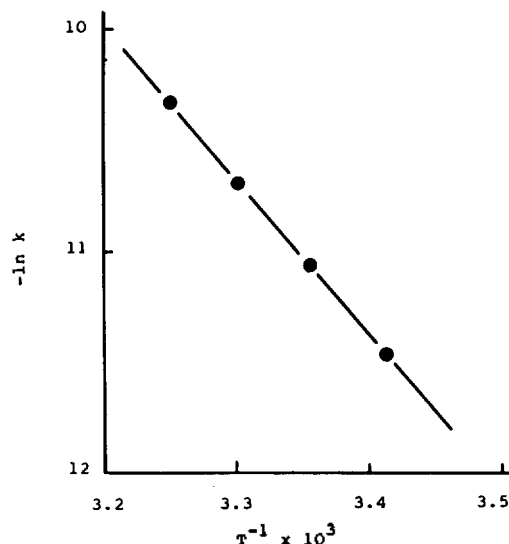
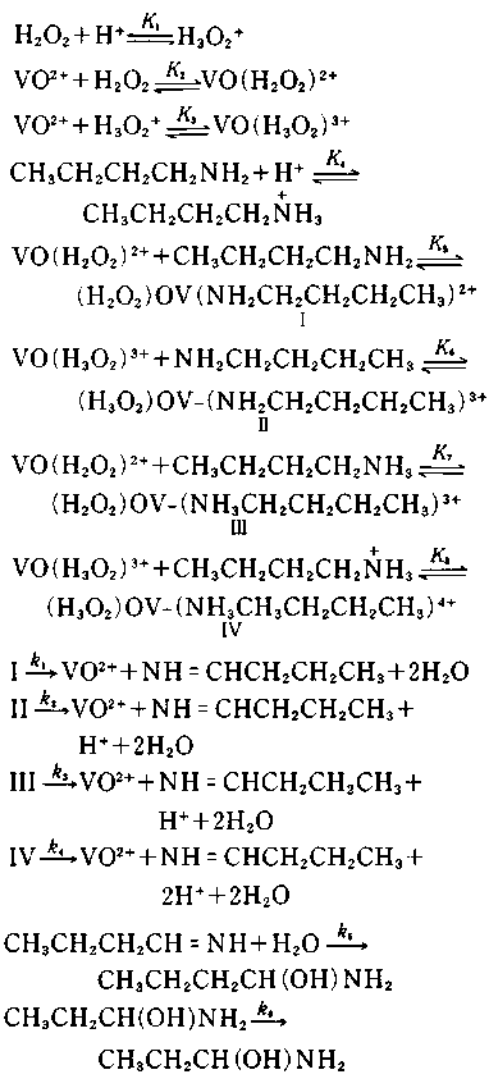


Fig. 5. Arrhenius plot for the reaction of *n*-butylamine with H_2O_2 . $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2] = 1.03\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{M}$, $[\text{VO}(\text{ClO}_4)_2] = 5.81 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 6.10 \times 10^{-2}\text{M}$.

라서 속도상수가 증가함을 알 수 있다. 이것은 알코올의 알킬기가 히드록시기의 산소쪽에 전자를 밀어주게 되어 바나듐에 결합된 과산화수소의 수소와 효과적으로 수소결합이 물에서 보다 더 잘 이루어져 전이상태의 활성화물이 안정화되기 때문으로 생각된다. 또, 이러한 결과는 전이상태에서 전하의 분리보다는 전하의 분산이 일어나는 활성화착물^{21,22}이 생성됨을 보여준다.

이 반응의 온도의존성을 알기 위해서 속도상수의 대수값을 $1/T$ 에 대하여 그린 결과는 Fig. 5와 같다. 이 결과에서 활성화에너지를 구하고 이

값에서부터 H^* 와 S^* 를 각각 얻은 결과는 $(12.73 \pm 0.57) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 과 $(-37.86 \pm 0.16) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었다. 여기에서 큰 음의 활성화엔트로피 값을 보여준 것은 활성화상태에서 양성자시약으로서 양성자성 용매분자나 여분의 과산화수소가 관여한 활성화 착물이 형성되기^{21,22} 때문이다. 이와 같은 전이상태 착물은 유전상수(ϵ)의 증가에 따라 반응속도가 감소하는 현상과도 일치한다. 이상의 실험결과와 일치하는 메커니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 메커니즘에서부터 속도식은 다음과 같이 주어

진다.

$$\begin{aligned} -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt &= \{k_1[\text{H}_2\text{O}_2] + k_2[\text{H}_3\text{O}_2^+]\}[\text{R-NH}_2][\text{VO}^{2+}] \\ &+ \{k_3[\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{H}_3\text{O}_2^+]\}[\text{R-NH}_3^+][\text{VO}_2^{3+}] \end{aligned}$$

여기서 $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{H}_3\text{O}_2^+] + [\text{I}] + [\text{II}] + [\text{III}] + [\text{IV}]$ 이고 $[\text{R-NH}_2]_t = [\text{R-NH}_2] + [\overset{+}{\text{R}}\text{-NH}_3] + [\text{I}] + [\text{II}] + [\text{III}] + [\text{IV}]$ 이므로 위 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 R은 부틸기이다.

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= \left\{ \frac{k_1 + k_2 K_1 [\text{H}^+] + k_3 K_4 [\text{H}^+] + k_4 K_1 K_4 [\text{H}^+]^2}{A \cdot B} \right\} \\ & \quad (\text{R-NH}_2)_t [\text{VO}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]_t \end{aligned}$$

이 속도식에서 $A = 1 + K_1[\text{H}^+] + K_2 K_5 [\text{VO}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + K_1 K_3 K_6 [\text{VO}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+] + K_2 K_4 K_7 [\text{VO}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+] + K_1 K_3 K_4 K_6 [\text{VO}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2$ 이고 $B = 1 + K_1[\text{H}^+] + K_2 K_5 [\text{R-NH}_2][\text{VO}^{2+}] + K_1 K_3 K_6 [\text{R-NH}_2][\text{VO}^{2+}][\text{H}^+] + K_2 K_4 K_7 [\text{R-NH}_2][\text{H}^+][\text{VO}^{2+}] + K_1 K_3 K_4 K_6 [\text{R-NH}_2][\text{H}^+]^2 [\text{VO}^{2+}]$ 이다. 낮은 산과 VO^{2+} 의 농도에 A와 B의 각각의 값이 1보다 아주 작은 값이고 n-부틸암모늄염의 산화반응이 n-부틸아민보다 느리고 실제로 가정하기 어려운 단계이므로 K_7 , K_8 , k_3 및 k_4 단계를 무시하면 위의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = \{k_1 + k_2 K_1 [\text{H}^+]\}[\text{R-NH}_2]_t [\text{VO}^{2+}]$$

실험결과에서 산을 가하지 않은 조건에서는 반응이 일어나지 않았으므로 $[\text{H}^+]$ 이 없는 항인 k_2 항은 실제로 0이 된다. 따라서 이 메커니즘에서부터 유도된 속도식에서 $k_2 K_1 = k k_{\text{H}} k_{\text{cat}}$ 라면 실험속도식과 일치하게 된다. 만약 이민생성 이후의 단계가 속도결정단계라고 가정하면 물의 농도가 클수록 부틸아민의 산화반응속도가 빠르게 될 것이다. 그러나, Table 2에서 보여주는 바와 같이 물의 농도가 감소됨에 따라 반응속도는 증가하였다. 따라서 이

메카니즘의 속도결정단계는 부틸아민이 이민으로 산화되는 단계임을 추정할 수 있다.

본 연구의 일부는 1989학년도 영남대학교 기초 과학연구소에 지원된 문교부의 기초과학육성연구비로 수행되었으며 이에 감사드리는 바이다. 아울러 모든 편의를 제공해준 영남대 화학과에도 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", pp.387-392, Academic Press, New York, U.S.A., 1981.
2. G. A. Lee and H. H. Freeman, *Tetrahedron Lett.*, 1641 (1961).
3. R. Tang, S. E. Diamond, N. Neary, and F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 562 (1978).
4. Y. Ogata and Y. Sawaki, "Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds", W. J. Mijs and C. R. H. I. de Jonge Ed., pp.839-859, Plenum Press, New York, U.S.A., 1986.
5. S. S. Rawalay and H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **32**, 3130 (1968).
6. A. A. Oswald and D. L. Guertin, *J. Org. Chem.*, **28**, 651 (1963).
7. G. R. Howe and R. R. Hiatt, *J. Org. Chem.*, **35**, 4007 (1970).
8. M. N. Sheng and J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.*, **33**, 588 (1968).
9. V. R. Kokanur and M. Telling, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1432 (1941).
10. S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1484 (1946).
11. E. P. Greenspan and D. G. Mackella, *Anal. Chem.*, **20**, 1062 (1984).
12. J. D. Rush and B. M. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1524 (1985).
13. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, and A. R. Tatchell, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry including Qualitative Organic Analysis", 4th ed., pp.1070-1072, Longman, London, England, 1978.
14. S. S. Rawalay and H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **32**, 3130 (1968).
15. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, "Spectrophotometric Identification of Organic Compounds", 4th ed., pp.127-130, John Wiley & Sons, New York, U. S. A., 1981.
16. J. Basett, R. C. Denney, G. H. Jeffery and J. Mendham, "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4th ed., p.730, Longman, London, England, 1978.
17. A. J. Fatiadi, *Chem. Rev.*, 85 (1987).
18. M. M. Wei and R. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1974 (1966).
19. J. O. Edwards, "Inorganic Reaction Mechanisms", p.79, W. A. Benjamin, New York, U.S.A., 1962.
20. S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1484 (1946).
21. R. Curci, F. D. Furia, R. Testi, and G. Modena, *J.6 C. S. Perkin II*, 752 (1974).
22. M. A. P. Dankleff, R. Curci, J. O. Edwards and H.-Y. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3209 (1968).
23. R. Tang, S. E. Diamond, N. Neary and F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 562 (1978).