

## Benzaldehyde 와 Semicarbazide 의 縮合에 미치는 pH 値의 影響

李吉相·金仁慈

Kil Sang Lee,\* In Ja Kim\*: The Effect of pH on the  
Condensation Reaction of Benzaldehyde and Semicarbazide

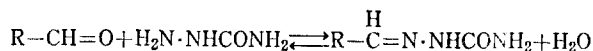
(\*College of Science and Engineering, Yonsei University)

Like the condensation reaction of general aldehyde, that of benzaldehyde with semicarbazide also depends upon the concentration of carbonium ion that is produced by hydrogen ion. The lower pH value is the facility of the formation of carbonium ion in the condensation reaction, while the reactivity of semicarbazide as a reactant is reduced. In this paper, therefore we want to find out the optimum pH value in the condensation reaction of benzaldehyde with semicarbazide. This optimum pH value was determined by using the simple paper-chromatographic method. According to the result of this experiment, the condensation reaction between benzaldehyde and semicarbazide reacts with its highest point at 3.5 pH value. It seems clear that at this point the benzaldehyde acquires the most suitable amount of carbonium ion for the condensation reaction with semicarbazide, and the semicarbazide also has the optimum reactivity.

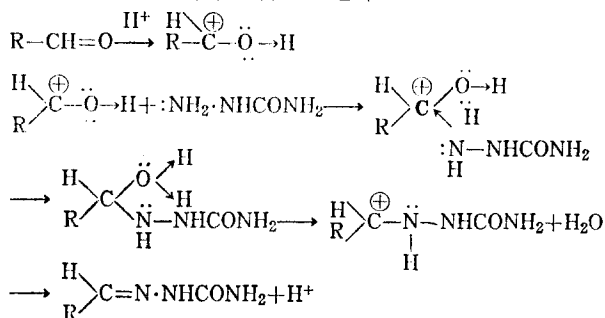
(Received December 2, 1961)

## I. 緒論

CO 基를 가지고 있는 化合物은 semicarbazide 와 다음과 같이 反應하는 것은 우리가 잘 아는 事實이다.



이 反應은 H<sup>+</sup>에 依하여 觸媒의 으로 行해지는 것으로 본다.



그러므로 이 反應은 H<sup>+</sup>의 濃도에 左右되고 酸의 濃度の 增加는 Carbonium cation의 增加를 招來하므로 이 反應은 잘 되어진 것이다. 그러나 酸의 濃도가 增加하면 그 反面에 Semicarbazide의 N의 lonepair가 H<sup>+</sup>에 附加하는 反應이 일어나 加해준 試藥의 濃度を 減少시킬 것이다.

Conaut 및 Bartlett<sup>2)</sup>는 0.5M phosphate acetate buffer에서 furfural과 Semicarbazide의 縮合速度를 測定하여 그 最適 pH 値가 3.13이라고 하였는데 本研究에 있어서는 Benzaldehyde와 Semicarbazide의 縮合에 미치는 pH 値의 影響을 paperchromatography 方法으로 調査해 보려는 것이다.

## II. 實 驗

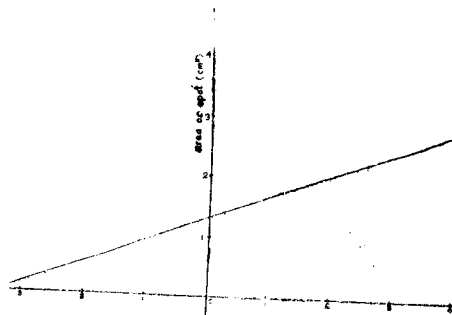
## 1. 器 具

溶媒展開作業은 室溫에서 유리탱크를 使用하며, pH는 Beckmann model pH meter 를 使用하였다. 濾過紙는 whattmann No. 1을 使用하였고 檢體의 採取는 AGLA 의 micrometer syringe 를 使用하였다.

## 2. 標準曲線作成

Semicarbazide hydrochloride 의 2.0%, 1.8%, 1.6%, 1.4%, 1.2%, 1.0%의 溶液을 만든 다음 micrometer syringe 로서 各溶液의 5滴을 濾過紙片에 두고 잘 말린 다음 다음과 같은 組成의 溶媒로서 上昇法에 依하여 12時間 展開시킨다. chromatogram 은 이것을 꺼내고 40°C에서 乾燥시킨後 Nin-chromin 試藥을 spray 하고 50~60°C로 15分間 加溫하여 發色시킨다. 이때 形成되는 黃色의 斑點의 크기를 測定하여 各濃度의 對數와 斑點의 面積(任意單位)으로 Fisher 氏<sup>3)</sup>의 法에 依하여 標準曲線(第1圖)을 作成하였다.

3.5% Semicarbazide hydrochloride 液 10cc를 取하여 HCl 또는 NaOH 液으로 溶液의 pH를 大體로 1로부터 11까지 調節하고 各液에 蒸溜水를 加하여 15cc로 하고 正確하게 各溶液의 pH를 pH meter 로 測定하여 다음과 같은 番號를 부친다.



Log percentage of Semicarbazide Concentration  
Fig. 1 Standard Curve of spot-size vs. Semicarbazide concentration

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH值	1.1	1.9	2	2.5	3.5	4	5	6	8	9.5	10.7	11.2

4. 各番號의 溶液에 0.33cc의 Benzaldehyde를 加하고 잘 混들어주면서 6時間 放置한 다음 生成하는 白色 沈澱을 完結시킨다. 上澄液 5cc를 取하여 pH를 2.2~2.4로 調節하고 pH 2.2의 緩衝液(0.2mol KCl 5cc + 0.2N-HCl 6.7cc)을 加하여 全量을 6cc로 稀釋한다.

4. micrometer syringe 로 各溶液 5滴을 濾過紙片에 놓고 標準曲線 作成時와 꼭 같은 方法으로 操作하여 chromatogram을 作成하고 斑點의 面積을 標準曲線과 꼭 같은 單位로 測定하여 다음과 같은 値를 얻었다.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
面積 cm <sup>2</sup>	2.59	2.4	1.96	1.65	1	1.4	1.76	1.66	2.4	2.59	2.6	2.6
標準曲線에 依한 log值	0.342	0.294	0.17	0.094	0.085	0.024	0.122	0.17	0.294	0.342	0.348	0.348

## Ⅲ. 考 察

實驗4에 依한 log 値를 標準曲線에 依해 %로 換算하면 다음과 같은 値를 얻을 수 있다.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
%	2.2	1.97	1.48	1.24	0.82	1.06	1.33	1.48	1.97	2.2	2.23	2.23

이와 같은 値를 A로 하고 各溶液中에 남아 있는 semicarbazide의 眞%로 換算하면 다음과 같다.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6/5 × A %	2.64	2.364	1.776	1.488	0.984	0.272	1.598	1.776	2.364	2.64	2.676	2.676

實驗3에 依한 各溶液의 Semicarbazide와 Benzaldehyde와의 反應前의 semicarbazide의 %는 3.33%이므로 上記 計算値를 때면 殘高는 Benzaldehyde와 反應한 Semicarbazide의 量이 된다.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Benzaldehyde와 反應한 semicarbazide의 量	0.69	0.97	1.56	1.845	2.35	2.061	1.735	1.56	0.97	0.69	0.657	0.657

이 結果로서 보면 Benzaldehyde 와 Semicarbazide 와의 反應은 No. 5 即 pH=3.5附近에서 가장 그 反應이 잘 되는 것임을 알 수 있다. 따라서 上記値를 曲線으로 그리면 다음과 같은 模樣(第2圖)으로 되는데 그 最適 pH 値는 3~4임이 確實하다.

#### IV. 結 論

Benzaldehyde 와 Semicarbazide 와의 縮合反應은 一般 aldehyde 와 같이  $H^+$ 에 依한 Carboniumion의 生成에 依하여 되어 지는데 이 Carboniumion의 生成率은  $H^+$ 의 濃度가 클수록 커 가지만 거꾸로 semicarbazide의 反應試藥으로서의 活動度는 적어지게 되는 것은 理論上 考察되어지는 것이다. 그러므로 本實驗에서 Benzaldehyde가 Semicarbazide 와 縮合反應을 할때 가장 適當한 pH 領域을 찾아 볼 수가 있었다. 또한 第2圖의 曲線으로 볼 수 있는바와 같이 pH=3.5까지는 反應量이 漸次로 增加하고 pH=3.5를 넘어서는 反應量이 漸次로 減少하는 것도 結論에서 말한바와 같이  $H^+$ 에 依해 Carbonium cation의 濃度가 漸次로 增加하는 것이며 또한 pH=3.5를 지나면 試藥의 Semicarbazide의 N의 lonepair 에  $H^+$ 이 結合되어 試藥으로서의 濃度가 減少되는 까닭이라는 것을 알 수 있다. 本研究은 paper-chromatography를 通하여 極히 簡單하게 Benzaldehyde 와 Semicarbazide의 縮合反應의 機構 및 그 結合에 미치는 pH 値의 影響을 調査하여 最適 pH 領域을 發見한 것이라고 볼 수 있다.

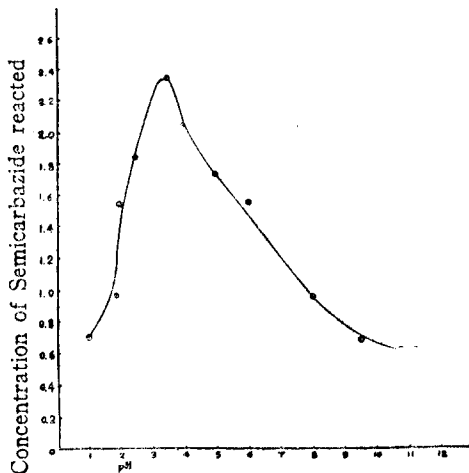


Fig. 2 Reaction amount of Benzaldehyde and Semicarbazide

(延世大學校 理工大學)

#### 文 獻

1. Whitmore. Ind, Eng. Chem., News Ed., 26, 669(1948)
2. Conant and Bantlett, J. Am. Chem, Soc. 54, 2893(1932), 54, 2881(1932)
3. Fisher R., Parson D., Morrison G., Nature 161, 764(1948)