

알코올과 헤테로다중산의 반응

白 建 鎭 · 蘇 玄 秀

서강대학교 이공대학 화학과
(1975. 12. 6 접수)

Reaction of Alcohols with a Heteropoly Acid

Gern Ho Back and Hyunsoo So

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul, Korea
(Received Dec. 6, 1975)

헤테로다중산과 알코올의 광화학 반응을 조사하는 중에 알코올의 탈수소와 탈수가 함께 일어나는 것을 발견하였다. 이 중 탈수소는 광화학적으로, 탈수는 열적으로 일어나는 것으로 보인다. 그러나 헤테로다중산 중 $H_3PMO_3W_9O_{40}$ 와 같이 산화력이 강한 것은 알코올을 열적으로도 산화하였다. 탈수소반응과 탈수반응의 생성물들을 구별하기 위하여 우리는 산화력이 약한 헤테로다중산을 사용하여 순수한 열적 반응들을 조사하였다.

여러가지 알코올들을 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 와 열적으로 반응시키니, 에테르, 올레핀 몇 분자량이 큰 탄화수소가 얻어졌다. 이 탄화수소는 생성된 올레핀이 중합하여 생긴 것으로 보인다. 벤질알코올을 같은 방식으로 반응시키니, 벤질에테르를 거쳐 다중벤질(polybenzyl) 중합체로 변하였다. 본 보문에서는 헤테로다중산과 1-헥산을 및 벤질알코올과의 반응을 자세히 기술하고자 한다.

실 험

$H_4SiW_{12}O_{40}$ (이하 다중산이라 부름)는 Kauffman 등의 방법으로 합성하였다¹. 이 산의 수용액에 KCl을 가해 침전 시킨후 1N 황산에서 재결정하여 $K_4SiW_{12}O_{40}$ 를 합성하였다. 칼륨을 제거하기 위해, 신코린 용액을 가해 침전 시키고, 침전을 30분간 익힌 후 820°C에서 태워 SiO_2 +

WO_3 의 무게로 정량하였다. H_2O 는 시료를 200°C에서 2시간 동안 유지하여 감소된 무게로부터 정량하였다. $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ 에 대한 계산: $SiO_2 + WO_3$ 87.5, H_2O 6.7. 실측: $SiO_2 + WO_3$ 87.6, H_2O 6.9. 유기화합물들은 상품을 증류하여 사용하였다.

1-헥산올과의 반응. (1) 1-헥산올 10g에 다중산 0.4g을 녹이고 200°C에서 5시간 동안 환류하였다. 생성된 수분을 제거하고 분별 증류하여 얻은 첫 증류분은 주로 반응하지 않은 헥산올이었으며, 그 중에서 브롬 시험으로 올레핀을 검출하였다. 기체크로마토그래피로 1-헥센을 확인하고 정량하였다.² 잔류분을 decant하여 침전으로 가라앉은 다중산으로부터 분리하고, 물로 몇번 추출하여 다중산을 제거하였다. 다시 분별 증류하여 얻은 증류분은 적외선 스펙트럼과 굴절률로서 헥실에테르($n-C_6H_{13}$)₂O임을 확인하였다. $n_D^{22}=1.4209$ (문헌치 $n_D^{20}=1.4204$). 잔류분은 그 적외선 스펙트럼이 nujol의 스펙트럼과 흡사하고 굴절률이 $n_D^{20}=1.4585$ 이므로 탄화수소의 혼합물로 추측된다.

무게 %로 나타낸 생성물의 수득률은 다음과 같았다. 헥실에테르 20%, 1-헥센 1%, 탄화수소 1.5%.

(2) 위에서와 같은 시료의 혼합물을 증류장치에 넣고, 생성되는 물을 제거하며 150°C에서

2시간 동안 가열하였다. 알코올과 올레핀을 분별증류한 뒤, 잔류분을 (1)에서와 같이 분리하였다. 생성물의 수득률은 다음과 같았다. 헥실에테르 40%, 탄화수소 1%.

(3) $K_4SiW_{12}O_{40}$ 를 촉매로 사용하고 (2)와 같은 조건하에서 반응시켰으나 반응이 일어나지 않았다.

1-옥텐과의 반응. 1-옥텐 10g에 가루로 만든 다중산 0.5g을 가하고(다중산은 옥텐에 녹지 않음), 200°C 에서 1시간 동안 환류하였다. 분별증류하여 1-옥텐을 제거하고, 잔류분을 decant하여 다중산으로부터 분리하였다. 생성물의 적외선 스펙트럼은 nujol의 스펙트럼과 흡사하였다. 수득률 17%.

벤질알코올과의 반응. (1) 벤질알코올 10g에 다중산 0.4g을 가하고, 180°C 에서 가열하였다. 처음에는 서서히 반응하다가 마지막 단계에서는 격렬히 반응하여 적갈색의 수지(resin) 같은 물질이 생성되었다. 이것은 벤젠, 사염화탄소, 디옥산 등에 용해하였다. 이들 용매로부터 결정화를 시도하였으나, 언제나 비결정질의(amorphous) 물질이 얻어졌다.

(2) 위와 같은 시료의 혼합물을 증류장치 내에서 생성되는 물을 제거하면서 130°C 에서 약 30분 동안 가열하였다. 용액이 흐려지면(벤질

알코올에 녹아있던 다중산이 벤질알코올이 반응해서 사라짐에 따라 석출하기 때문) 가열을 중단하고 생성물을 decant하여 다중산으로부터 분리한 후 녹아 있는 다중산을 제거하기 위해 묽은 NaOH 용액으로 여러번 추출하였다. 이 과정에서 남아 있던 벤질알코올도 제거되었다. 생성물의 적외선 스펙트럼은 벤질에테르의 스펙트럼과 흡사하였으나, NMR 스펙트럼에는 벤질에테르의 두 띠($\delta=7.2$ 및 4.4) 외에 불순물의 약한 띠들이 보였다. 굴절률도 $n_D^{20}=1.5630$ 으로서 분헌치³ 1.5591보다 큰 값을 나타냈다.

이 중간생성물을 진공증류하는 중에 130°C 에서 반응이 일어나 대부분은 (1)의 생성물과 같은 중합체로 변하고(전체적 수득률 60%), 소량이 증류되어 나왔다. 이 증류된 물질로부터 수분을 제거하고 적외선 스펙트럼을 조사하여 보니, 주로 벤질알코올과 벤질에테르로 구성된 혼합물이었다.

중합체를 벤젠에 녹인 뒤 물로 여러번 추출하였다. 물을 제거하고 벤젠을 증발시킨 뒤, 일정량을 벤젠에 녹여 Cottrell 끓는점 장치로 중합체의 평균 분자량을 측정할 결과 1080을 얻었다. 이 중합체를 사염화탄소에 녹여 NMR을 측정하였더니, $\delta=7.0$ 및 3.8 에서 나비가 비교적 큰 두 띠가 2.1:1.0의 비로 나타났다. 이것의

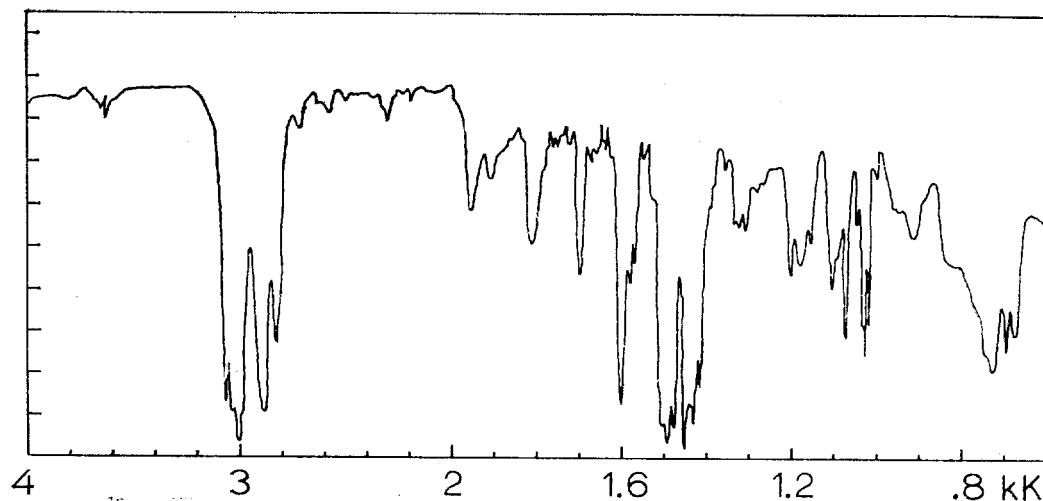


Fig. 1. Infrared spectrum of the polybenzyl polymer.

적외선 스펙트럼은 Fig. 1 과 같았다.

(3) $K_4SiW_{12}O_{40}$ 를 촉매로 사용하여 (2)와 같은 조건하에서 반응시켰으나 반응이 일어나지 않았다.

측 정. 적외선 스펙트럼은 Beckman IR 33 분광기로 기록하였다. 액체 탄화수소와 중합체는 NaCl 판 위에 막을 만들어, 기타는 액체 cell 에 넣어 스펙트럼을 측정하였다.

NMR 스펙트럼은 Varian T 60 NMR 분광기로 기록하였다. 벤질알코올과의 반응에서 생긴 중간 생성물은 시료 자체의 스펙트럼을, 그리고 중합체는 사염화탄소 용액의 스펙트럼을 측정하였다. 내부 기준물질로 TMS 를 사용하였다.

기체크로마토그램은 Carbowax 20M 판을 써서 F.M. 720 기체크로마토그래피 장치로 측정하였다.

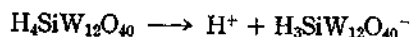
결과 및 고찰

알코올이 산에 의해 탈수되는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 1차 알코올은 대칭 에테르로 잘 변하나 2차 및 3차 알코올은 올레핀으로 변하는 경향이 크다. 헥테로다중산의 존재하에서도 알코올은 같은 방식으로 행동하였다. 1-헥산올의 경우에는 에테르가 올레핀보다 훨씬 많이 생겼으나, 2-프로판올의 경우에는 대부분이 올레핀으로 변하고 이소프로필에테르는 소량만 얻을 수 있었다. 2-펜탄올과 *n*-부틸알코올의 경우에는 에테르를 얻을 수 없었다.

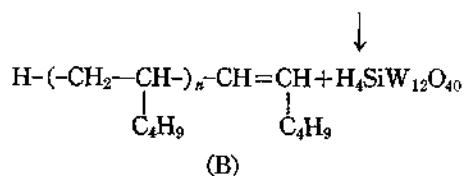
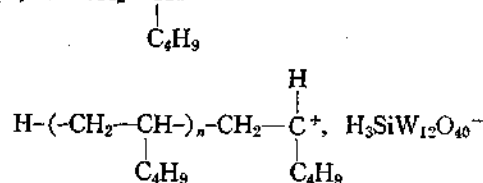
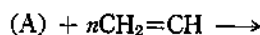
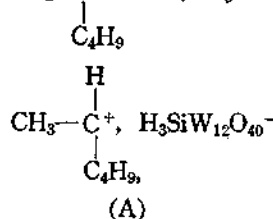
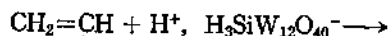
$K_4SiW_{12}O_{40}$ 를 촉매로 사용했을 때 1-헥산올이 탈수되지 않은 것은 탈수 반응이 산성수소 때문에 일어나는 것임을 보여준다. 다중 이온과 비슷한 구조를 갖고 있는 $MoO_3 \cdot 2H_2O$ 의 존재하에서도 1차 알코올은 탈수되지 않는다.⁵ 그러나 2차 및 3차 알코올은 탈수되어 올레핀으로 변하는 것으로 보고되었다.⁵

소량의 탄화수소는 탈수반응에 의해 생성된 올레핀이 중합하여 된 것으로 보인다. 올레핀이 산의 존재하에서 중합하는 것은 잘 알려져 있으며, 1-옥텐과의 반응에서도 헥테로다중산이 효과적인 중합 촉매로 작용하였으므로, 1-헥산올로부터 생긴 1-헥센이 중합하여 탄화수소가

되었을 것이다. 헥테로다중산이 알코올 중에서 다음과 같이 해리한다고 가정하면,



중합반응의 메카니즘은



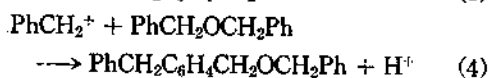
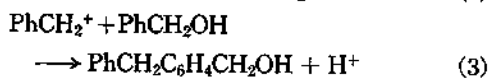
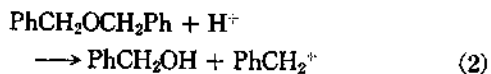
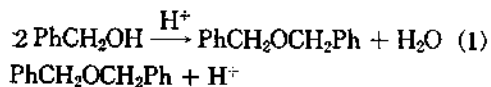
로 생각할 수 있다. 이중결합을 무시하면 (B)는 nujol 과 같은 형의 적외선 스펙트럼을 나타낼 것으로 기대된다.

벤질알코올로부터 얻은 중합체의 NMR 스펙트럼은 보고된 다중벤질의 스펙트럼 ($\delta=7.05$ 와 3.80 , 세기 2 : 1)⁶ 과 일치한다. 이 생성물의 적외선 스펙트럼(Fig. 1)은 디페닐메탄의 스펙트럼⁷ 과 비슷하게 페닐고리와 메틸렌기에 속하는 띠들로 구성되어 있다. 그러나 1300 cm^{-1} 이하의 자세한 스펙트럼은 보고된 선형 다중 벤질의 스펙트럼들과 일치하지 않는다.^{8,9} 따라서 이 중합체는 가지가 있는 다중벤질로 추측된다.

한편 130°C 에서 가열하다가 용액이 흐려지는 점에서 얻은 중간 생성물의 NMR 스펙트럼을 보면, $\delta=7.2$ 및 4.4 의 두 강한 띠는 벤질에테르의 페닐고리 수소와 $-CH_2-$ 의 화학적 이동과 일치한다. 이 띠들 외에 $\delta=3.8$ 및 3.9 에 두 약한 띠들이 나타나는데, 이들의 세기의 합은 $\delta=$

4.4 띠의 세기의 약 10분의 1이 있다. 이 작은 띠들이 마지막 중합체에서와 같이 두 패널기 사이에 있는 $-\text{CH}_2-$ 로부터 생긴다면, 불순물 중에 $\text{PhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ 와 같은 물질이 들어 있음을 암시한다. 띠가 두 개로 분리된 것은 벤질기가 에테르의 패널고리에 첨가될 때 오르토 및 파라 위치에 붙기 때문일 것이다.

이 중간생성물을 계속 가열하면 마지막 중합체가 얻어지는 것을 보아, 벤질알코올의 탈수일단 벤질에테르가 형성되고, 벤질에테르로부터 벤질 양이온이 생겨 패널 고리를 공격하는 다음과 같은 반응 메커니즘을 생각할 수 있다.



반응 (1)은 산의 존재하에서 알코올이 탈수되어 에테르가 되는 이미 잘 알려진 반응이다. 반응 (2)는 벤질 양이온이 생기는 과정이다. 벤질에테르로부터도 다중벤질이 생성되므로¹⁰, 이러한 반응이 일어남에 틀림없다. 또한 벤질에테르가 주성분인 중간 생성물을 진공증류할 때 120°C에서 반응하여 증류되어 나오는 벤질알코올은 물로 추출할 때 제거되지 않은 것일 수도 있으나 반응 (2)에 의해 에테르로부터 생성되었을 가능성도 있다. 반응 (3)과 (4)는 벤질 양이온이 패널 고리를 공격하는 반응으로써, 이러한 형의 반응은 이미 잘 알려져 있다.¹¹

(3)과 (4)와 같은 반응이 계속되면, 다중벤질에테르나 다중벤질 알코올이 형성될 것이다. Shriner 등은 벤질알코올과 진한 황산을 반응시켜 얻은 다중벤질 알코올이 선형인 것으로 가정하였으나¹², 우리가 얻은 중합체는 위에서 언급한 바와 같이 그 적외선 스펙트럼을 보아 선형

중합체가 아닌 것 같다. 이 중합체에 대해서는 앞으로 보다 자세히 연구하고자 한다.

또한 중간 생성물인 벤질에테르의 수득률이 좋으므로, 이것으로부터 다중산을 쉽게 분리할 수 있으면 벤질에테르의 합성법으로 이용할 수 있을 것이나 아직 분리법을 발견하지 못하였다.

끝으로 이 연구를 지원하여 준 산학협동재단에 심심한 감사를 드립니다.

인용 문헌

1. G. B. Kauffman and P. F. Vartanian, *J. Chem. Ed.*, **47**, 212 (1970).
2. 기준 물질로 1-헥센만을 사용했기 때문에, 사용한 Carbowax 20M 관에서 핵센 이성질체들이 분리되지 않는다면, 생성물은 핵센들의 혼합물일 가능성이 있다. *n*-부탄올을 황산과 반응시키면 올레핀의 혼합물이 생긴다; J. Dostrovsky and F. S. Klein, *J. Chem. Soc.*, 4401 (1955).
3. C. J. Pouchert, "Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd Ed., P. 480, 1975.
4. F. A. Cotton, "Advanced Inorg. Chem.," 3rd Ed., P. 947, Interscience, New York, U. S. A., 1972.
5. P. Mastagli and C. De Fournas, *Compte. Rend.*, **250**, 3192 (1960).
6. J. P. Kennedy and R. B. Isaacson, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 541 (1966).
7. C. J. Pouchert, "Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd Ed., P. 422, 1975.
8. G. Montaudo, F. Bottino, S. Caccamese, P. Finocchiaro, and G. Bruno, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 2453 (1970).
9. P. R. Young and J. E. Fernandez, *J. Polym. Sci.*, A-1, **9**, 1771 (1971).
10. H. C. Haas, D. I. Livingston and M. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **15**, 503 (1955).
11. D. B. V. Parker, W. G. Davies and K. D. South, *J. Chem. Soc. (B)*, 471 (1967).
12. R. L. Shriner and A. Berger, *J. Org. Chem.*, **6**, 305 (1941).