

상 이동 촉매를 이용한 할로겐화옥틸의 아지드화 반응

崔世千 · 金鍾奎 · 金昌培†

단국대학교 문리과대학 화학과

(1986. 7. 5 접수)

Reaction of Octyl Halides and Azide Ion in the Presence of Phase Transfer Catalysts

Sae Chun Choi, Jong Kyu Kim, and Chang Bae Kim†

Department of Chemistry, Dan Kook University, Seoul, 140, Korea

(Received July 5, 1986)

상 이동 촉매를 이용한 유기화합물의 치환반응과 메카니즘 연구는 시안화이온에 의한 할로겐화알킬의 치환을 위시하여 많이 이루어졌고 단행본<sup>1,2</sup>을 통해 잘 정리되어 있다.

배후공격이 차단된 아다만틸 유도체의 아지드화를 실시하면서 사차 암모늄 또는 포스포늄염을 상 이동 촉매로 쓰는 아지드화에 관한 기초적 자료가 필요함을 알았다. 여러가지 친핵성 치환반응 중 아지드화에 대한 상 이동 촉매반응에는 많지 않다. 이를 위해 할로겐화옥틸의 아지드화 속도를 측정하고 비교 검토하고자한다.

Reeves와 Bahr<sup>3</sup>는 간단한 할로겐화알킬과  $\text{NaN}_3$ 와의 반응을 염화메틸트리옥틸암모늄 촉매의 존재하에서 실시하여 대략 70% 이상의 수득률로 아지드화물을 얻었다. 또한 시클로헥실 유도체의 경우에도 제거반응 생성물이 10%미만인 그치는 치환생성물을 얻었다. 근년에는 고분자체에 고정시킨 상 이동 촉매를 사용하여  $\text{NaN}_3$ 로 부터 아지드화물을 합성하는 연구가 활발하다<sup>4-6</sup>.

브롬화 n-옥틸과  $\text{NaN}_3$ 와의 반응속도를 염화테트라부틸암모늄의 촉매의 존재하에서 측정하였으며 속도상수와 반응조건을 Table 1에 적었다.

반응속도는 기체크로마토그래프법으로 1-브로모옥틸 피이크의 감소로부터 일차식을 써서 계산하였고 대칸을 내부표준물질로 사용하였다.

Table 1. Rate constants for the reaction of 1-bromooctane and  $\text{NaN}_3$  in the presence of a catalyst, tetrabutylammonium chloride at 99°C

moles of $\text{NaN}_3$	rate constants $k \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$
0.08	0.51
0.16	1.83
0.32	2.67
0.64	8.16

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ , 0.082mol;  $\text{H}_2\text{O}$ , 100ml; Decane, 0.02mol Catalyst, 0.004mol.

반응중 일정 시간마다 정기를 중지하고 수용액과 유기층의 분리가 생긴 후 유기층에서 시료를 채취하였으며, 측정은 2회이상, 반응이 75%이상 진행할 때 까지 측정하였다. 브롬화 n-옥틸의 아지드화는 브롬화 옥틸의 농도에 대해 1차임을 알수 있었다. 또한  $k_1$ 값은  $\text{NaN}_3$ 의 양에 따라 많이 증가하고 있다. 보통의 2차반응과는 달리 상 이동 촉매반응에서는 브롬화 n-옥틸과 반응하는 친핵체의 농도는 실제로 가한  $\text{NaN}_3$ 의 양이 아니며 또한 촉매의 농도도 증가할 수 없다. 이 반응은 촉매 없이는 거의 진행하지 않는다. 만약 음이온교환이 매우 빠르다면 2차속도상수는  $k_1$ 을 촉매의 농도로 나눈 값과 같다. 그렇지 않은 경우에는 아래의 식에 준해 구하는 보정항을 고려하여 계산해야한다<sup>7</sup>.

$$\ln \left( \frac{RX}{RX_0} \right) = - \left( \frac{kK}{r+K} \right) Q_{0t} = -k_1 t$$

여기서  $k, r, Q_0$ 는 각각 이차속도상수, 수용액에 있는 두 음이온의 비, 사차암모늄 농도이며,  $K$ 는 유기층에 존재하는 두가지 사차 암모늄염의 비를 나타내는 상수이다.

염화 n-옥틸의 아지드화를 헥실트리페닐포스포늄염의 존재하에서 실시하였다. 여기서는  $\text{NaN}_3$ 의 양을 일정하게 유지하고 촉매의 농도를 변화시켜 속도를 측정하였다(Table 2). 이 반응도 염화 n-옥틸에 대해 일차임을 알 수 있었으며  $k_1$  값들은 촉매의 농도에 비례하였다. 이 반응에서는 촉매의 농도를 약 6배 늘렸을 때 약 6배의 속도증가를 나타내었다(Fig. 1). 이것은 포스포늄염과  $\text{NaN}_3$ 간에 음이온교환이 잘 일어난다는

Table 2. Rate Constants for the reaction of 1-chlorooctane and  $\text{NaN}_3$  in the presence of the catalyst, triphenylheptyl phosphonium bromide at 99°C

Mol of catalyst	Rate constant $k \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$
0.0014	1.62
0.0026	2.67
0.0045	5.23
0.0090	10.3

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ , 0.08mol;  $\text{NaN}_3$ , 0.16mol;  $\text{H}_2\text{O}$  30ml; Decane, 0.08mol.

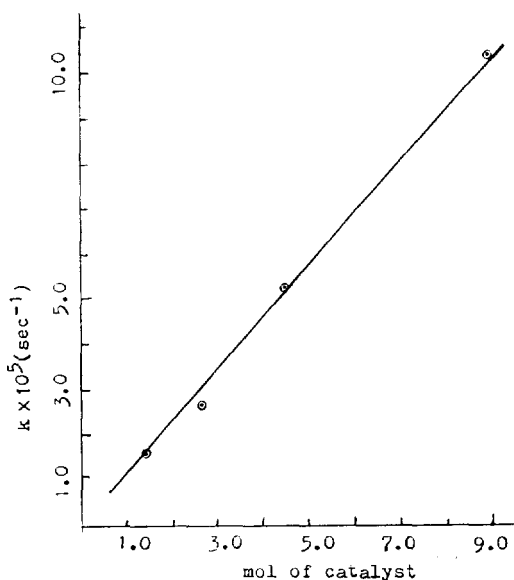


Fig. 1. Effect of Catalyst Concentration on the Reaction of 1-Chlorooctane and  $\text{NaN}_3$ .

Table 3. Evaluation of Catalysts for the Reaction of 1-Chlorooctane and  $\text{NaN}_3$  in the Presence of 0.004 mol of Catalyst

Catalysts	$k \times 10^4 (\text{sec}^{-1})$
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$	0.003 <sup>a</sup>
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$	0.478
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	0.512
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_2\text{Cl}$	7.7779 <sup>a</sup>
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.051
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.207
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	1.492
$\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$	0.550
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$	1.093 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> obtained by interpolating rate to 0.004mol of catalyst.

것을 지적한다고 볼 수 있다.

사차 암모늄과 포스포늄염의 상 이동촉매효과는 각각 질소와 인에 붙어있는 기의 구조와 관련이 있다고 알려졌다<sup>8,9</sup>. 본 실험에서는 9가지의 촉매를 써서 염화 n-옥틸의 아지드화를 조사하였고  $k_1$  값들을 Table 3에 종합하였다.

이 표는 사차암모늄의 경우 알킬기의 사슬이 길수록 메틸기와 같은 작은 사슬이 없을수록 반응속도가 빠르다는 것을 지적한다. 특히 메틸트리옥틸암모늄염은 특출한 상 이동 촉매인데 이의 우수성은 할로젠화알킬의 티오패녹시화<sup>9</sup>와 시안화<sup>8</sup>에서도 밝혀졌다. 포스포늄염의 경우에는 메틸기가 있는 경우에도 비슷한 탄소수의 암모늄염 보다 좋은 촉매인 것으로 나타났다. 일례로 테트라부틸암모늄 보다는  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  더 우수하다.

본 단신에서 기술한 할로젠화옥틸의 아지드화를 응용하여 아다만틸 유도체의 아지드화에 적용하고자한다. 이 화합물들은 알코올성 수용액과 같은 혼합액에서는 가용분해를 잘 하지만 여기에 친핵성이 높은  $\text{NaN}_3$ 를 가해도 아지드화물은 미량만 생긴다<sup>10</sup>. 이 화합물을 반양자성용매에서  $\text{NaN}_3$ 와 반응시켜도 용해성 때문에 아지드화물은 잘 생기지 않는다<sup>11</sup>.

본 연구는 1984년 과학재단이 주관한 주식회사 피어리스 연구비로 일부 이루어졌으며 이에 감사한다.

## 인용문헌

1. C.M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Acad. Press, New York, 1978.
2. E.V. Dehmlow and S.S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis" Monograph in Modern Chemistry, 2nd Ed, Verlag Chemie, 1983.
3. W.P. Reeves and M.L. Bahr, *Synthesis*, 823, (1976).
4. M.S. Chiles, D.D. Jackson, and P.C. Reeves, *J. Org. Chem.*, **45**, 2915 (1980).
5. H. Molinari, F. Montanari, S. Quici, and P. Tundo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3920 (1979).
6. M. Takeishi, R. Kawashima, and M. Okawara, *Makromol. Chem.*, **167**, 26 (1973).
7. C.M. Starks and R.M. Owens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3613 (1973).
8. C.M. Starks, *ibid.*, **93**, 195 (1971).
9. A.W. Herriot and D. Picker, *ibid.*, **97**, 2345 (1975).
10. D.J. Raber, J.M. Harris, R.E. Hall, and P. v.R. Schleyer, *ibid.*, **93**, 4821 (1971).
11. D.N. Kevill and C.B. Kim, *J. Org. Chem.*, **39**, 3085 (1974).