

## 유기초음파화학 · 초음파가 $BaMnO_4$ 및 $KMnO_4-CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를 이용한 알코올의 산화반응에 미치는 영향

柳義相 · 申大鉉 · 韓秉熙†

충남대학교 자연과학대학 화학과

(1987. 3. 3 접수)

## The Effects of Sonic Waves on the Oxidation Reaction of Alcohols Using $BaMnO_4$ and $KMnO_4-CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Eui Sang Ryoo, Dae Hyun Shin, and Byung Hee Han†

The Department of Chemistry, College of Natural Science, Chungnam

National University, Daejeon 300-31, Korea

(Received March 3, 1987)

**요 약.** 초음파(50KHz)가 상온 상압하에서  $BaMnO_4$  및  $KMnO_4-CuSO_4 \cdot 5H_2O$  를 이용한 1차, 벤질, 2차 알코올의 알데히드 및 케톤 생성반응을 가속 완결시켰으며 고속교반이나 가열 환류반응보다 높은 산화율을 주었다.

**ABSTRACT.** Sonic waves (50KHz) was accelerated the oxidation reaction of primary, benzyl and secondary alcohol with  $BaMnO_4$  and  $KMnO_4-CuSO_4 \cdot 5H_2O$  to give the corresponding aldehyde and ketone at  $30^\circ C/1$  atm. in high yields compared to stirring or refluxing condition.

### 서 론

초음파를 액체인 매질에 통과시킬때 매질내에 “cavitation”이라고 하는 “cold boiling” 현상이 일어난다. Cavitation이란 초음파에 의한 액체내에서의 순간적인 기포의 생성 및 소멸현상을 말한다. 그 원인은 소밀파인 초음파에 의하여 매질내에는 고압인 부분과 저압인 부분이 교대로 발생 전파되어 나가며 이때 저압인 부분에서 기포가 생성되는 것으로 믿어진다. 기포는 공기, 증기 등으로 채워지거나 또는 거의 완전한 진공의 상태로 되며 cavitation에 의해 생성된 기포가 파괴될 때에는 그 주변 특히 인접한 고체의 표면에 역학적인 힘을 미치게 된다.

이상적인 조건하에서 cavitation에 의해 생긴 기포가 파괴될 때 수백 기압의 압력이 발생됨이 알려져 있고<sup>1</sup> 또한 El'Piner<sup>2</sup> 등의 연구에 의하면

압축된 기포내의 순간적인 온도는  $2000^\circ K$  이상 된다고 보고 한바 있다. 이와같이 cavitation에 의해 생긴 기포가 파괴되면서 발생되는 순간적인 고온 고압에 의한 화학반응은 일반적인 반응에 있어서 요구되는 교반이나 가열 등의 조건을 필요하지 않게 해주며 반응시간의 단축과 수율의 향상을 기할 수 있게 해준다. 또한 초음파조사에 의하면 일반적인 고속교반 환류방법에 의해서 일어나지 않는 반응도 관찰할 수 있다는 예도 보고되어 있다<sup>3</sup>. 80년대 초부터 본 연구자가 보고해 오고 있는 상온 상압하에서 유기용매를 이용한 불균일 유기 초음파반응<sup>4</sup>은 고전적 방법인 고속교반이나 가열환류반응 조건과는 다른 특징<sup>5</sup>이 있다.

최근 화학반응에서의 초음파 이용에 관한 연구<sup>6</sup>가 급증하고 있으며 같은 조건하에서 초음파를 조사할 경우 다른 생성물을 주는 보고<sup>3C</sup>도

있으며 대부분 높은 생성을 온화한 반응조건 부 반응의 감소 등을 보여주고 있다. 이와 같은 장점을 이용하여 알코올의 초음파적 산화반응을 연구하였다.

알코올의 산화반응은  $MnO_2$ <sup>7</sup>,  $KMnO_4$ <sup>8</sup>,  $CrO_3$ <sup>9</sup> 활성탄에 흡착시킨 활성  $MnO_2$ <sup>10</sup>, 분자체  $KMnO_4$ <sup>11</sup>, 실리카겔  $H_2CrO_4$ <sup>12</sup>,  $Cu_2O$ <sup>13</sup>, Ferrate ion<sup>14</sup> 등이 대체로 높은 산화력을 보여주고 있고  $K_2FeO_4-Al_2O_3-CuSO_4 \cdot 5H_2O$  등이 선택적으로 알코올을 산화시킨다는 연구가 보고<sup>15</sup> 된바 있다.

그러나 대부분의 반응이 완결되지 않아 알데히드 및 케톤을 알코올에서부터 분리해야 함으로 합성 특히 다단계 합성의 경우에 애로가 있고 비교적 격렬한 반응조건이 필요하기 때문에 온화한 반응조건에서의 초음파조사에 의한 알코올의 산화반응을 연구하였다.

## 실 험

### 시약 및 기기

초음파 반응기구는 보통 실험실에서 사용해 오고 있는 초음파세척기 (Bransonic Model 220, 117V, 125W, 50KHz, 50/60 Hz)를 사용하였고 반응시 수조의 온도를 조절하기 위하여 Fig.1과 같이 수조안에 유리 냉각관을 설치하여 사용하였다.

반응에 사용한 알코올은 수입 화학상회를 통하여 구입한 후 단순증류 하였으며  $BaMnO_4$ 와  $KMnO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 는 이미 알려진 방법<sup>16,17</sup>에 의하여 제조하여 진공건조기에 보관하고 사용하였다.

생성물의 확인에 사용한 NMR은 varian EM 360 A Model 로써  $CDCl_3$ ,  $CCl_4$  등을 용매로 하고 TMS를 internal standard로 하였으며 IR은 Jasco A-1 Model을 이용하였고 반응 생성물질의 물리 화학적인 비교는 Aldrich Library of Infrared Spectra (3rd, edition) 및 NMR spectra, Merck Index(10th edition), The dictionary of Organic Compounds Volume I(5th edition, Chapman and Hall, 1982) 등의 자료를 기초로 확인하였다.

### 실험 방법

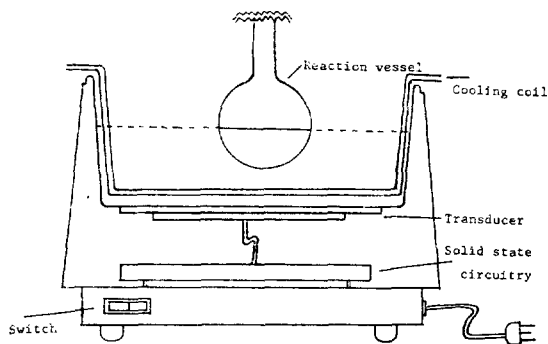


Fig. 1. Ultrasound Laboratory Cleaner.

### (1) $BaMnO_4$ 에 의한 알코올의 산화

잘 건조된 100 ml 둥근바닥 one neck 플라스크에 dichloromethane 30ml,  $BaMnO_4$  0.02mole (5.08g), benzylalcohol 0.01 mole (1.08g)을 차례로 넣었다. Heating mantle을 이용하여 끓는점까지 반응물을 가열하여 환류시키면서 고속교발하여 반응시키거나 상온에서 sonication 하였다. 여기에서 sonication이라 함은 그림 Fig.1.과 같이 초음파 발생기 내에서 반응물의 액면의 높이를 sonicator의 수면과 일치시킨 후 반응 플라스크의 위치를 조절하여 최대의 agitation이 일어나도록 초음파를 조사하는 것이다. 시간별로 반응을 점검하여 더 이상의 반응이 진행되지 않을 때까지 반응을 시켰다. 반응 종료후 반응물을 여과하고 여액을 회전 증발기를 이용하여 감압증발시켜 용매를 제거하였다.

NMR 로써 생성물을 확인하고 수율을 결정하였다.

1-octanol에 대해서도 동일하게 실시하였고, 2-butanol에 대해서는 2-butanol 0.005 mole (0.30g),  $BaMnO_4$  0.02 mole (5.08 g), 용매로써 dichloromethane 30ml를 사용하였고 *p*-methoxybenzylalcohol에 대해서는 *p*-methoxybenzylalcohol 0.01 mole (1.38 g),  $BaMnO_4$  0.02 mole (5.08 g), 그리고 용매로써 벤젠을 30 ml를 사용하였다. 이들의 반응조건과 생성물의 분리 및 확인은 benzylalcohol의 경우와 동일하게 실시하였다.

Table 1. Ultrasound promoted oxidation of alcohols with BaMnO<sub>4</sub> and with KMnO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O\*

Alcohols	Oxidant <sup>b</sup>	Solvent	Condition	Time(hr) <sup>c</sup>	Yields(%) <sup>d</sup>
Benzylalcohol	BaMnO <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ultrasound	0.5	90
Benzylalcohol	BaMnO <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Reflux	1.5	90
2-Butanol	BaMnO <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ultrasound	3	20
2-Butanol	BaMnO <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Reflux	3	5
2-Butanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ultrasound	3	100
2-Butanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Reflux	3	82
2-Butanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Stirring	3	54
Benzylalcohol	KMnO <sub>2</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ultrasound	3	100(95) <sup>e</sup>
Benzylalcohol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Stirring	4	75
Benzhydrol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ultrasound	3	100
Benzhydrol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Stirring	4	80
2-Octanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ultrasound	3	67
2-Octanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Stirring	3	44
1-Butanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ultrasound	3	100
1-Butanol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Stirring	3	44
<i>p</i> -Methoxybenzyl alcohol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ultrasound	3	100(95)
<i>p</i> -Methoxybenzyl alcohol	KMnO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Stirring	3	44
<i>p</i> -Methoxybenzyl alcohol	BaMnO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ultrasound	1	100
<i>p</i> -Methoxybenzyl alcohol	BaMnO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Stirring	1	50
<i>p</i> -Methylbenzyl alcohol	BaMnO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ultrasound	1	100
<i>p</i> -Methylbenzyl alcohol	BaMnO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Stirring	1	60

\* All alcohols above are oxidized to their corresponding aldehyde or ketone. <sup>b</sup> The exact preparation and reaction condition are presented at the experimental section. <sup>c</sup> Reaction times are not optimized. <sup>d</sup> NMR yields. <sup>e</sup> Yields in parentheses are isolated ones.

#### (2) KMnO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O에 의한 알코올의 산화

잘 건조된 100 ml 둥근바닥 one neck 플라스크에 용매로써 벤젠을 15 ml를 넣고 KMnO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 1 : 1 혼합물 0.0158 mole(5g)을 가하고 benzylalcohol 0.005 mole(0.54 g)을 가하였다. 상온에서 고속교반 하거나 sonication하면서 반응시켰다. 시간별로 반응을 점검하여 더 이상의 반응이 진행되지 않을때까지 반응을 실시하였다. 반응 종료후 반응물을 여과하고 이때 여액에 갈색이 나타나면 활성탄소 1g을 여액에 가하여 탈색한 후 다시 여과하였다. 이후의 과정은 BaMnO<sub>4</sub>에 의한 산화반응의 과정과 동일하게 하였다. 2-butanol과 *p*-methoxybenzylal-

cohol에 대해서도 동일하게 실시하였고 1-butanol과 2-octanol에 대해서는 용매단 dichloromethane으로 바꾸어 동일하게 실시하였다.

#### 결과 및 고찰

초음파를 조사시킨 여러가지 알코올의 산화반응의 결과를 정리하여 보면 Table 1과 같다. BaMnO<sub>4</sub>에 의한 알코올의 산화반응에서 초음파 조사에 의한 반응은 환류 조건에서의 반응에 비해 간편하면서 더 높은 수율을 보여주었다.

즉 Firouzabadi<sup>16</sup>에 의하면 BaMnO<sub>4</sub>를 사용한 benzylalcohol의 산화반응에서 환류반응에 의해서 1.5시간에 90%의 반응수율을 보였으나 본 초음파 반응에서는 0.5시간 동안에 90%의 반응수

율을 보여 주었다. 이 경우 산화제를 활성화시킨  $MnO_2$ 를 쓰면 3시간의 환류반응에서도 오직 16.3%의 반응수율을 보일 뿐이다<sup>10</sup>.

*p*-Methoxybenzylalcohol에 대해서도 산화제로써  $BaMnO_4$ 를 사용할 때 초음파 반응에서는 1시간의 반응으로 100%의 반응수율을 보였음에 비해 일반적인 교반방법에 의한 반응에서는 같은 시간에 오직 50%의 반응수율을 보였을 뿐이다.

1-Octanol, 2-butanol 등을  $BaMnO_4$ 에 의한 산화반응이 잘 진행되지 않았으나 이들 경우에도 초음파 반응은 일반적인 반응방법에 비해 높은 반응수율을 보여 주었다.

한편  $KMnO_4$ 는 역시 강력한 산화제이나 그 이용에 있어서는 용해도 문제와 관련하여 큰 제약 받고 있었다. 최근에 들어와서  $KMnO_4$ 가 dicyclohexyl-18-crown-6<sup>18</sup> 등과 안정한 착화합물을 만들고 이는 많은 유기용매에 대해서 상당한 정도의 용해도를 보여 줌으로써 이용도가 증대되어 왔다. 그러나 균일반응에서는 생성물의 분리가 항상 문제가 된다.

이에 대응하여 분자체에 흡착시킨  $KMnO_4$ 가  $KMnO_4$  단독으로 사용될 때보다 알코올의 산화에 있어 더 높은 반응성을 보인다는 연구가 Regen에 의해 보고 되었고<sup>19</sup> 이때 미량의  $H_2O$ 가 필수적이라는 사실이 밝혀져 분자체대신  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 와의 착화합물을 사용하면 산화제로써의 효율성이 더욱 증대된다는 사실도 연구보고 되었다<sup>17b</sup>. 그럼에도 불구하고 그 반응성은 만족할 만한 것은 아니다. 즉 환류조건에서의 반응, 긴 반응시간 등은 여전히 반응을 지루하게 한다. 그러나 그러한 반응에도 초음파를 사용하면 그 반응조건을 완화시킬 뿐 아니라 반응의 수율을 향상시킬 수 있었다. 즉  $KMnO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 에 의한 산화반응에서 2-butanol이 3시간의 반응으로 초음파반응일 경우 100%의 반응수율을 보였으나 일반적인 교반의 반응에서는 53.9%의 낮은 반응수율을 보였다. 또한 *p*-methoxybenzylalcohol은 초음파반응으로 1시간에 100% 산화되었으나 교반반응에서는 1시간에 오직 44%의 낮은 반응 수율을 보였다. 이외에 benzylalcohol, 1-butanol, 등에 대해서도 초음파반응이 일반적인

교반반응에 비해 온화한 반응조건에서 짧은 반응시간에 높은 반응수율을 보여 주었다.

한편 2-octanol는 방향족 알코올에 대해서  $BaMnO_4 \cdot KMnO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 는 지방족 알코올에 대해서 각각 보다 높은 산화력을 보여 주고 알코올에 상응하는 알데히드 또는 케톤으로 산화시키지만 더 이상의 산화는 보여주지 않았다.

초음파를 초음파 세척기를 이용하여 유기반응에 조사시 유의해야 할 점은 sweet spot (strong cavitation mount area)에 반응용기를 설치해야 한다는 것이다. 같은 조건에서의 반응결과가 다른 이유는 반응중 sweet spot의 이동 때문이며 최근 Boudjouk 및 본 연구자가 개발<sup>4a,b</sup>한 3상 초음파반응<sup>4a</sup>은 이러한 단점을 보완한 probe형 반응기로 앞으로 유기 초음파반응은 초음파세척기를 이용하는 방법에서 전환하는 경향이 학계의 추세이다.

본인도 이미 알려진 산화제의 probe를 이용한 알코올의 초음파 산화반응이나 새로운 산화제의 개발과 초음파를 이용한 작용기의 전환 그리고 진동수-watt에 따른 유기 초음파반응 등에 집중 연구를 진행중에 있다.

이 연구는 1985년도 한국과학재단의 연구지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드린다.

#### 인용 문헌

- (a) H. B. Briggs, J. B. Johnson and W. P. Mason, *J. Acoust. Soc. Am.*, **19**, 664 (1947); (b) J. C. Fisher, *Phys. J. Appl.*, **19**, 1062 (1948); (c) R. B. Linda, *Science*, 409 (1954); (d) E. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2392 (1939).
- (a) El'Piner, "Ultrasound" Consultants Bureau, N. Y. (1964); (b) L. D. Rozenberg, "Application of Ultrasound". Izd. Akad. Nauk. SSSR (1957).
- (a) B. H. Han and P. Boudjouk, *Organometallics*, **2**, 269 (1983); (b) B. H. Han and P. Boujouk, *J. Org. Chem.*, **47**, 751 (1982); (c) R. Neumann and Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 616 (1985).
- (a) B. H. Han and P. Boudjouk, *J. Org.*

- Chem.*, in Press (1987); *ibid.*, Vol. 51, No. 14, 2818 (1986); (b) B. H. Han and P. Boudjouk, *Organometallics*, in Press (1987); *ibid.*, Vol. 5, No. 6, 1257 (1986); (c) B. H. Han, D. H. Shin and S. Y. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 320 (1985); *ibid.*, **6**, 251 (1985); (d) B. H. Han, *Daean Hwahak Hwojee*, Vol. 29, No. 5, 557 (1985); *ibid.*, **29**, 559 (1985); *ibid.*, **30**, 105 (1986); (e) B. H. Han, *Progress in Chemistry and Chemical Industry*, **23**, 624 (1983) and other earlier work references cited.
5. B. H. Han and M. G. Baek, *Chungnam J. Sciences*, **12**, 79 (1985).
  6. (a) For recent review of Ultrasound reactions, see. K. S. Suslick, *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, 73 (1986) and 261 references therein; (b) P. H. Yang and Y. T. Lin, *J. Organomet. Chem.*, **307**, 273 (1986); (c) R. S. Verma and G. W. Kabalka, *Heterocycles*, **23**, 139 (1985); (d) J. Einhorn and J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1793, 1791 (1986); (e) S. V. Ley, C. R. Low and A. D. White, *J. Organomet. Chem.*, **302**, C13 (1986); (f) A. K. Bose, K. Gupta and M. S. Manhas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 86 (1984); (g) P. Boudjouk and J. H. So, *Syn. Commun.*, **16**(7), 775 (1986); (h) T. J. Mason, J. P. Lorimer and B. P. Mistry, *Tetrahedron*, **41**, 5201 (1985). (i) C. Petrier, J. C. S. Barbosa, C. Dupuy and J. L. Luche, *J. Org. Chem.*, **50**, 5761 (1985); (j) J. Yamashita, Y. Inoue, T. Kando and H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 2709 (1985); (k) J. Bremman and H. S. Hussain, *Synthesis*, 749 (1985); (l) T. Ando, T. Kawate, J. Ichihara, T. Hanafusa, *Chem. Lett.*, 725 (1984).
  7. A. J. Fatiadi, *Synthesis*, **65**, 133 (1976).
  8. L. F. Fieser and M. Fieser, "Reagent for Organic Syntheses" Wiley, N. Y. Vol. 1 (1967).
  9. (a) G. Cainelli, G. Cardilo, M. Orena and S. Sandri, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6737 (1976). (b) J. M. Lalancette, G. Rolline, P. and P. Dumas, *Can. J. Chem.*, **50**, 3058 (1972).
  10. A. C. Louis, *J. Org. Chem.*, **35**, 3971 (1970).
  11. S. S. Regen and C. Koteel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3837 (1977).
  12. (a) E. Santaniello, F. Pinti and A. Monsocchi, *Synthesis*, 534 (1978). (b) R. P. Singh, H. N. Subbarav and S. Dev, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1789 (1979).
  13. M. Y. Sheikh, *ibid.*, 257 (1972).
  14. R. J. Auddette, J. W. Quail and P. J. Smith, *ibid.*, 279 (1971).
  15. K. S. Kim, Y. H. Song, N. H. Lee and C. S. Hahn, *ibid.*, **27**, 2875 (1966). and other references cited.
  16. (a) H. Firouzabadi and E. Ghaderi, *ibid.*, 839 (1978); (b) H. Firouzabadi and Z. Mostafavipoor, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 914 (1983).
  17. (a) F. M. Menger and C. See, *J. Org. Chem.*, **44**, 3446 (1979); (b) D. G. Lee and N. A. Noureldin, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3188 (1983).
  18. L. J. Sam and H. E. Simmons, *ibid.*, **94**, 4024 (1972).
  19. T. Sitazume and N. Ishikawa, *Chem. Lett.*, 1679 (1981).