Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 6, 1991
Printed in the Republic of Korea

단 신

할로겐화 알킬과 알루미나에 흡착된 아지드화 나트륨의 반응

朴永勳* · 金鍾奎 · 金昌培†
단국대학교 문리과대학 화학과
*상지대학교 자연과학대학 화학과
(1991. 7. 18 접수)

Reaction of Alkyl Halides with Adsorbed NaN_3 on Alumina

Yeong-Hoon Park*, Jong-Kyn Kim, and Chang-Bae Kim†
Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
**Department of Chemistry, Sangji University, Wonju 220-702, Korea*
(Received July 18, 1991)

알루미나와 실리카 겔과 같은 표면적이 큰 고체에 시약을 흡착시켜 유기반응성을 높이는 연구는 오래 전부터 시작되었고 유기반응의 거의 모든 종류에 적용되고 있다[1~4].

그러나 치환반응을 연구한 예는 그 수가 많지 않다. KCN[3]이나 KSCN[2]을 실리카나 알루미나에 흡착시켜 각각 유기시안화물과 티오시안화물을 합성한 예 및 NaN_3을 흡착시켜 옥시란고리 열림을 연구한 논문이 있다[4]. 특히 아지드화의 경우는 HN_3를 알루미나에 흡착시켜 실온에서 반응을 실시한 논문도 있다[5]. 유기 황화물을 만들기 위해서도 알루미나에 흡착시킨 Na_2S를 이용하였다[6].

이상의 치환반응은 무기시약이 알루미나나 실리카겔에 흡착되어 음이온과 금속이온간의 결합이 느슨해져 결과적으로 친핵성 음이온의 반응성이 높아진다는 것을 착안하여 실시한 합성이다. 이의 증거로 IR에서 CN, SCN, N_3 등의 특수 흡수띠(약 2000 cm^{-1})가 흡착된 후에는 약간 이동한다는 것을 들 수 있다[2~4].

지금까지 발표된 할로겐화 알킬과 흡착된 시약간에 일어나는 치환반응은 그 수가 적을 뿐 아니라, 주로 일차 할로겐화물에 대해서만 다루워졌다.

이차 또는 삼차 할로겐화물의 치환에 대해서도 연구가 시행됨도 바람직 하거니와 치환에 수반되는 다른 관찰들이 발표된 바 없다.

이 논문에서는 할로겐화 알킬이 알루미나에 흡착된 NaN_3에 의해 치환되는 반응을 조사하고, 특히 이차 할로겐화물에도 적용하였다. 알루미나(Merk, neutral, 70~230 mesh column chromatograph용)에 g당 0.8 mmol과 1.6 mmol의 NaN_3를 기존의 방법[2] 대로 흡착시킨 후 140℃에서 감량이 없을 때까지 (약 24시간) 건조시켰다. 본 실험에서는 알루미나에 잔존하는 물의 양에 대해서는 조사하지 않았다. 각각의 IR을 *Fig.* 1에 보였다. 2100 cm^{-1}는 NaN_3에 의한 것이며 2020 cm^{-1}(문헌치 2060 cm^{-1})[4]는 흡착

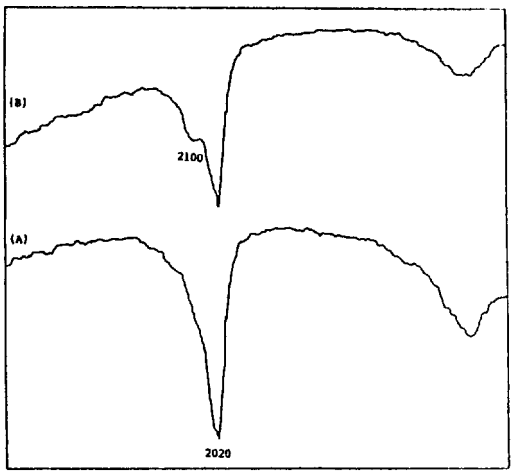

Fig. 1. IR Spectra of NaN_3 on Alumina. (A) 0.8 mmol NaN_3 per gram of Al_2O_3, (B) 1.6 mmol NaN_3 per gram of Al_2O_3.

Table 1. Reaction of alkyl halides with NaN_3 adsorbed on Alumina

R-X[a]	Loading, mmol/g.Alumina (amount of solids, g)	Sovent	Temp. (℃)	Time (hr)	Alkyl azide[b] Yield(%)(% alkene)
n-butyl iodide	0.8(4.5)	hexane	70	2.6	80
	1.6(〃)	cyclohexane	80	3.0	90
	1.6(〃)	none	90	3.0	89
benzyl chloride	0.8(〃)	heptane	80	10	85
	1.6(6.89)	cyclohexane	80	10	93
cyclohexyl iodide	0.8(4.5)	hexane	70	4	53(20)
cyclohexyl bromide	0.8(〃)	hexane	70	10	76(19)
	1.6(5.27)	cyclohexane	80	10	95
cyclohexyl chloride	1.6(7.75)	cyclohexane	80	18	90
n-octyl iodide	0.8(4.5)	hexane	70	4	86
	1.6(〃)	cyclohexane	80	2	74
	1.6(〃)	none	100	2	86
n-octyl bromide	1.6(〃)	heptane	95	6	85
	1.6(〃)	none	100	6	95
n-octyl chloride	0.8(〃)	hexane	70	14	91
	1.6(8.5)	none	100	10	88
2-octyl iodide	0.8(4.5)	hexane	70	4.2	72(13)
2-octyl bromide	0.8(〃)	hexane	70	9.3	76(19)
	1.6(〃)	cyclohexane	80	3.0	90

[a]1 mmol in about 8 ml of solvent with solid reagent was magnetically shaken; [b]determined by GLC (15% SE-30 on Chromosorb W).

된 NaN_3에 기인된 것이다.

1.6 mmol/g Al_2O_3의 경우에는 두 가지 N_3 피이크가 나타나며 0.8 mmol/g Al_2O_3에서는 한 개의 이동된 N_3-피크만이 나타났다. 후자의 경우 대략 mono layer의 NaN_3에 흡착 되었다고도 한다[2].

요오드화 *n*-부틸(1.0 mmol)과 3.6배 몰의 NaN_3/Al_2O_3을 무극성 용매를 써서 약 80℃로 가열하면 2~4시간 이내에 반응이 종결 되었다. 이 반응과 여러 가지 다른 할로겐화 알킬을 대상으로 하여 실시한 결과를 *Table* 1에 실었다. *Table* 1에 있는 수득율은 반응종료 후 용매를 따라내고 알루미나를 소량의 에테르로 세번 씻은 다음 농축시켜 기체크로마토법으로 얻은 값이다.

일차 할로겐화 알킬은 흡착된 NaN_3와 반응하여 높은 수득율의 해당하는 아지드화물을 생성하였다. 반응시간이나 실험의 용이성에 있어서 이 방법은 아지드화물의 제조에 우수한 방법이 된다고 본다. 0.8이나 1.6 mmol이 흡착된 NaN_3를 쓸 때 별다른 차이가 없으나 후자의 경우 반응시간이 약간 느릴 뿐이다. 활성화된 N_3-(IR 상으로 이동된 피이크가 많은)가 반응에 참여한다는 증거가 될 수 있다. 근년에 아지드화 알킬은 상 이동촉매법으로 자주 만들어지고 있다. *n*-부틸이나 시클로헥실[7,8] 그리고 sec-옥틸화합물[9]이 그 예가 되는데, 100℃에서 2~16시간 가열하여 만드는 방법과 비교할 때 본 실험의 흡착 된 NaN_3법도 반응시간이나 실험의 간편성에서 볼 때 우수한 제법이 될 수 있다.

이차 할로겐화물의 아지드화는 일차 화합물에 비해 수득율이 떨어지고 제거반응이 수반되었다. 아지드화물의 수득률은 50%를 상회하였다. 그러나 비균일 반응이기 때문에 알켄 양의 재현성이 좋은 편은 아니다. 그리고 시클로헥실의 경우에서 보듯 알켄의 생성율 I>Br>Cl도 관찰되지 않았다. 이것은 균일반응에서 정립된 이탈기효과 보다는 알루미나 시료와 밀접한 관계가 있다고 본다. 일예로 70℃에서 염화시클로헥실을 NaN_3가 흡착되지않은 알루미나와 반응 시켰을 때 상당량의 시클로헥센이 생겼음을 관찰 하였다. 따라서 제거반응은 NaN_3의 염기성에

기인하기도 하지만 알루미나의 제거 능력과도 관계가 있다고 생각된다.

아지드화 반응을 용매를 쓰지 않고 실시해 보았다. 이 방법은 2-브로모펜에틸의 SCN과의 반응에서 실시한 예가 있는데 용매를 쓴 경우와 비교해 매우 반응성이 느린 것으로 보고 되어 있다[2].

본 실험에서는 옥틸계를 써서 같은 조건하에서 용매를 쓴 것과 쓰지않은 반응을 수차 비교 조사하였다. 그결과 보고된 바와는 달리 용매를 쓰지않을 때 반응시간도 비슷할 뿐 아니라 오히려 아지드화물의 수득율이 약간 높다는 것을 관찰하였다.

활성화된 고체에 흡착된 시약의 반응성은 무극성 용매에서 보다 잘 일어난다. 즉 반응은 고체 표면에서 일어나며, 용매에 녹아 있는 친핵체와 반응하는 것이 아니다. 따라서 극성용매를 쓸 때는 친핵제를 용해하거나 출발물질을 분산시켜 친핵제와 반응하는 빈도를 낮춰 반응성을 떨어뜨린다고 생각된다. 요오도화 *n*-부틸을 써서 용매에 따라 변화하는 대략적인 반응시간은 기체크로마토법으로 다음과 같음을 관찰하였다.

헥산≃헵탄≃시클로헥산(약 3 hr)>에테르(5 hr)>벤젠≃디클로로 밴젠(6 hr)>아세토니트릴(16 hr).

흡착된 시약을 사용하는 방법에는 한 가지 제약이 따른다. 활성화된 시약을 얻기 위해서 mmol 단위의 시약이 쓰이므로 큰 규모의 제법이 어렵다. 2~3 g의 최종 화합물을 얻으려면 수백 g의 알루미나를 요한다. 그러나 용매 없이도 반응이 잘 일어난다는 결과를 이용하면 일예로 관 크로마토 그래프법을 연속적으로 실시하여 규모를 크게 할 수도 있으며, 현재 연구 중이다.

본 연구는 1990년도 학술진흥재단의 지원과 단국대학교 교수 장기 연구비로 이루어진 것이며, 이에 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

1. G. H. Posner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **78**, 487 (1978).
2. T. Ando, J. H. Clark, D. G. Cork, M. Fujita, and T. Kimura, *J. Org. Chem.*, **52**, 681 (1987).
3. J. H. Clark and C. V. A. Duke, *J. Org. Chem.*, **50**, 1330 (1985).
4. M. Onaka, K. Sugita, and Y. Izumi, *J. Org. Chem.*, **54**, 1116 (1989).
5. M. Hudlicky, *J. Org. Chem.*, **39**, 3460 (1974).
6. B. Czech, S. Quici, and S. L. Regen, *Synthesis*, 113 (1980).
7. P. Reeves and M. L. Bahr, *Synthesis*, 823 (1976).
8. C. B. Kim, J. K. Kim, and S. C. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 556 (1986).
9. F. Rolla, *J. Org. Chem.*, **47**, 4327 (1982).