

PINANE의 열 이성화 반응에 관한 연구

이정복[†] · 김창배
국립공업기술원 화학부
단국대학교 화학과
(1992.9.15 접수)

The Study on the Thermal Isomerization of Pinane

Jung-Bock Lee[†] and Chang-Bae Kim

Department of Chemistry, National Industrial Technology Institute, Kwacheon 427-010, Korea
Department of Chemistry, Dan Kook University, Seoul 140-714, Korea

(Received Sept. 15, 1992)

요약. 피난의 열 이성화반응 생성물에 관한 연구를 위하여 열분해 조건을 가스크로마토그래피와 질량분석기에 장치된 전기로형 및 curie-point 열분해기를 이용하여 실험을 행하였다. 그 결과, 최적 조건하에서 전기로형보다는 curie-point 열분해기에 의해서 피난으로부터 주 이성화 생성물인 citronellen (70%)을 얻었다.

본 연구에서 열분해 최적 조건은 590°C, 4 Sec이고, 확인된 열분해 주 생성물은 citronellene, m-Menth-6-ene, m-Menth-1-ene, 1-Methyl-4-(1-methyl-ethylidene) cyclohexane이었다.

Abstract. The pyrolysis conditions for the thermal isomerization products of pinane were carried out by the furnace type pyrolyzer and the curie-point pyrolyzer equipped with gas chromatograph and mass spectrometer.

It was confirmed that curie-point type is much better furnace type, and high yield (70%) of citronellene was obtained from pinane as the main isomerization product under the best conditions by curie-point type.

The optimum conditions of pyrolysis are 590°C for 4 sec. and the major products were indentified as citronellene, m-Menth-6-ene, m-Menth-1-ene and 1-Methyl-4-(1-methylethylidene) cyclohexane.

Key Words : citronellene, curie-point pyrolysis of pinane.

1. 서 론

향료의 출발 물질로서 피넨은 松柏植物에 다량 함유되어 있는 터펜틴유¹의 주요 성분이고 pinene 화합물

의 자원으로 그 중요성은 날로 증대하고 있다.^{2,3} 또한 피넨은 중요한 aroma로서 테르펜알코올류, 에스테르류, 알데히드류 등 각종 유도체 합성에 광범위하게 이용되고 있다. 특히 citronellol, hydroxycitronellal

및 mentol 등의 합성원료로서 중요하다⁴⁻⁹. 국내에서는 제지용 펄프 제조시에 황산염 혹은 크라프트 공정에서 다량의 부산물로 나오는 터펜티유의 활용 연구가 이루어져야 하기 때문에 이 연구를 수행하게 되었다.

본 연구에서는 우수한 방향성을 갖는 테르펜알코올을 합성하기 위해서는 우선 테르펜유로부터 α , β -피넨을 감압 분별증류와 수소 첨가 등에 의한 전처리에서 얻어진 중간체인 피난을 최적 조건하에서 열분해시켰다. 여기에서 열 이성화반응은 공업적으로 중요한 여러가지 알코올, 멘톨 등의 중요한 출발물질인 2,6-dimethyl-2,7-octadiene(citronellene)을 얻는 데 목적이 있다. 열 이성화반응은 감압, 고압 촉매하에서¹⁰⁻¹⁴ 또는 용매하에서 고온가압반응¹²⁻¹⁴ 및 합성제올라이트 촉매에 의한¹⁵⁻¹⁷ 선택적 열 이성화반응, 그리고 전기로형 열분해기(furnace type pyrolyzer)의 이용 등²¹⁻²³ 이들에 대한 다수의 연구보고와 특허가 있다. 그러나 아직 열 이성화반응에 있어서 고주파에 의한 순간온도 접촉이 가능한 curie-point형 열분해기(curie-point pyrolyzer)^{24,25}를 이용한 바가 없으므로, 본 연구에서는 오래 전부터 공업적으로 사용되고 있는 furnace형과 curie-point형 열분해기를 이용하여 각각의 온도별 최적 열분해 조건을 확립하고 그 중에서도 주생성물인 citronellene과 부생성물의 미량 성분에 대해서도 열분해기-가스크로마토그래피-질량분석기 [Py-GC/MS(pyrolyzer-gas chromatography-mass spectrometry)] 등에 의해서 분리 확인하고자 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시료

실험에 쓰여질 피난을 얻기 위해서 일본 시판품인(安原油脂工業製品)의 테르펜유를 감압 분별증류 등 상법에 의해 정제하여 80% 피넨유를^{26,27} 얻어 사용하였다. GLC(gas liquid chromatography)에 의한 터펜티유의 크로마토그램은 Fig. 1에 나타냈다.

2.2. 시험 기기

피난의 열분해는 일본 분석 기기사의 모델 JHP-2 curie-point형 열분해기, 그리고 Rummelsburg 등이 실험한 것을 응용하여 시린지펌프에 의한 시료 주입, 액체질소에 의한 cold trap장치, 온도조절을 할 수 있

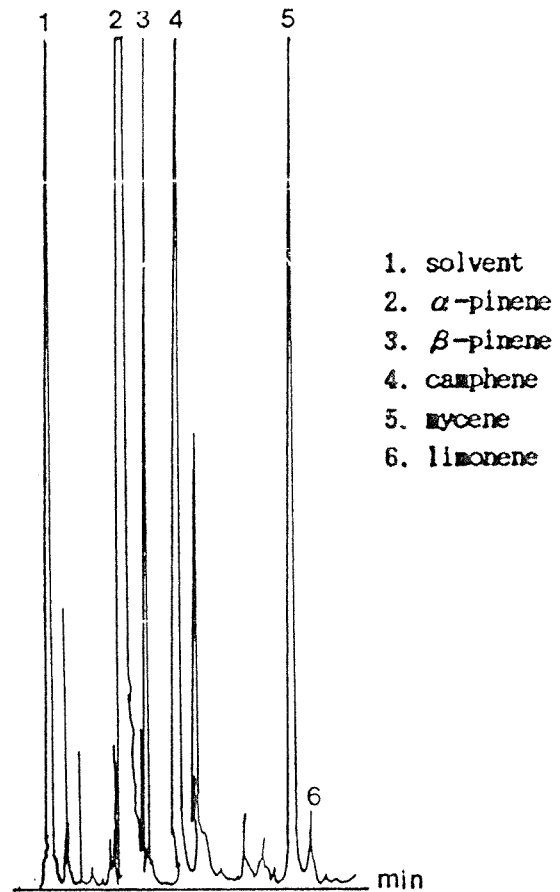


Figure 1. Gas Chromatogram of Turpentine Oil

Detector	: FID
Column	: Carbowax 20M Capillary (60m \times 0.25mm)
Temp.	: Oven 60 C
Detector	: 230 C
Carrier Gas	: N ₂ (10ml /min)

는 전기로형 열분해기를 사용하였다. 이들 열분해된 토막의 분리 및 확인에는 일본 JEOL사의 JMS-DX 303의 질량분석기에 미국 Hewlett-Packard 5890의 가스크로마토그래피가 장착된 GC/MS을 사용하였다.

2.3. 수소 첨가반응에 의한 피난의 제조

정제한 피넨을 Nomura의 실험방법¹⁵에 따라 수소 첨가반응을 시켰다. 고압반응기에서 2% 중량당 1.2g

의 raney nikel(W-6)를 첨가하여 온도 150~160°C, 수소압력 15Kg/Cm²하에서 4시간 교반하면서 반응시켰다. 반응 후 촉매를 여과하여 감압증류에 의해서 피난을 얻었다^{28,29}. GLC에서 분리확인 결과 순도가 95%이고 b.p 163~164°C였다.

2.4. 피난의 열분해

피난의 열분해에 있어서는 이제까지 많이 이용해온 전기로형 열분해기와 새롭게 열분해를 시도하고자 하는 curie-point pyrolyzer(CPP)를 사용하였다. 열분해 온도는 445, 590 및 670°C에서 생성된 물질을 각각 비교, 검토하였다. 실험에 이용한 전기로형은 Rummelsburg 등이 실험한 것을 응용하여²² 액체인 시료 피난을 질소 기류하에서 시린지 펌프를 사용하여 2~3ml/min를 스테인레스 관(1/4 inch)에 통과시켜 온도별로 분리된 가스 크로마토그램을 얻었다. 또한 고주파를 이용하여 열분해 및 확인에는 curie-point형 Py-GC/MS를 사용하였다. 이 실험법은 액체인 피난을 시린지에 소량을 취해 석용관에 넣어 둔 강자성 포일(ferromagnetic foil)에 묻혀 1분 동안 질소가스를 흘려서 씻으면서 공기를 제거시킨다. 이때 곧바로 유도코일에 의해 강자성 포일이 curie-point 온도에 도달하게 된다. 약 4초간 curie-point 온도는 445, 590 및 670°C로 유지하면서 분해가 일어난다. 분해된 물질은 연속적인 분해 없이 컬럼으로 나아가 분해토막이 분리되었고 분리된 토막 성분은 질량분석기에 의하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피난의 열분해 온도와 분석조건

테르펜유를 감압 분별증류에 의하여 얻어진 피넨류를 2.3의 실험방법에 따라 수소첨가 및 감압 분별증류에 의하여 피난을 얻었다. 피난의 ¹H NMR의 스펙트럼은 Fig. 2에서 보여주는 것과 같이, 여기서 주로 피이크가 1~2ppm 사이에 집중되어 있으므로 포화탄화수소임을 알 수 있고 H₂, H₄, -CH₃^a, -CH₃^b(6개의 양성자)는 전자를 밀어 주는 메틸기에 의해 영향을 받아서 upfield(1.1ppm 부근), -CH₃^c는 1.3ppm, 그외 양성자는 이웃탄소에 있는 프로톤들에 영향을 받아서 multiplet(1.7~2.6ppm)됨을 알 수 있다.

여기서 얻어진 피난은 멘톨 등을 합성하는 데 가장

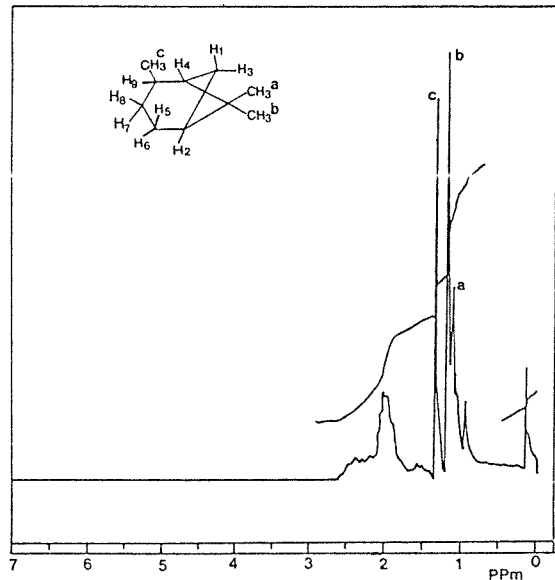


Figure 2. ¹H-NMR Spectra of Pinane in CDCl₃.

간단한 경로를 제공해 주는 물질로 400~600°C 범위에서 시크로부탄의 고리가 깨지면서 비고리화합물(acyclic compound)인 2,6-dimethyl-2,7-octadiene(citronellene)을 얻는다.

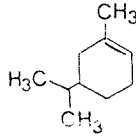
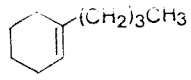
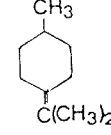
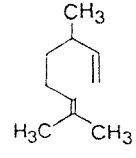
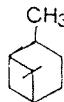
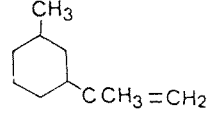
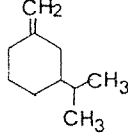
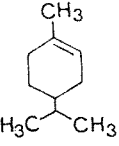
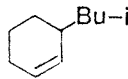
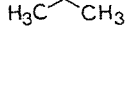
피넨은 구조에서도 알 수 있듯이²² C₁-C₇과 C₅-C₆ 깨지면서 dihydro acyclic terpene인 2,6-dimethyl-2,7-octadiene(citronellene)을 형성하나 피난인 경우는 2중결합의 영향이 없으므로 시크로부탄고리가 계속적인 과열로 다른 dihydro acyclic을 얻는다. 이와 같이 분해되어 생성되는 물질을 Table 1에 실었다.

3.2. 전기로형 열분해기를 이용한 분해

실험에서 확립한 분석결과에 따라 445°C, 590°C, 670°C에서 분석해 본 결과 전기로형에서는 같은 조건하에서도 재현성이 힘들었고 온도가 높아짐에 따라 연속적인 분해가 계속 일어나 열분해 토막이 매우 많았다. 이런 열분해 토막은 온도별로 Fig. 3에 실었다.

열분해 결과로부터 얻고자 하는 citronellene은 4번째 피이크로서 590°C에서 가장 많이 분해되어 나옴을 알 수 있고 질량분석기로 확인한 결과 1-10 피이크 모두가 C₁₀H₁₈(MW. 138)로서 서로가 이성체임을 알 수

Table 1. Pyrolysis Products of Pinane(at 590°C for 3 min)

Peak Number	Compound	Formula
1	Unkown	
2	m-Menth-6-ene	
3	1-Butyl-cyclohexene	
4	2, 6-Dimethyl-2, 7-octadiene (Citronellene)	
5	1-Methyl-4-(1-methylethylidene) cyclohexane	
6	Unreacted (Pinane)	
7	1-Methyl-3-(1-methylethenyl) cyclohexane	
8	m-Menth-1-ene	
9	1-Methyl-4-(1-methylethenyl) cyclohexene	
10	3-(2-Methylpropyl) cyclohexene	

있다. 2번째 피이크는 m-Menth-1-ene으로서 670°C에서 가장 많이 분해되며, 445°C에서 분해된 물질은 590°C에서 더 많이 얻을 수 있었고, 670°C에서는 이미 분해되어 나오는 것의 양은 적어지는 반면, 재분해가 일어나 분해토막이 많아진다. 한편, 10번째 피이크는 3-(2-methylpropyl) cyclohexene으로 590°C, 670°C에서 새로 확인된 분해 생성물이다.

이 결과로부터 비고리 테르펜이 열분해에 의해 dihydro acyclic terpene화하지만 온도가 높아짐에 따라 다시 이 dihydro acyclic이 재고리화되어 새로운 이성체가 생성됨을 알 수 있다. 전기로를 이용한 분해 조건과 수율을 Table 2에 실었다.

3.3. Curie-Point 열분해기를 이용한 분해

고분자물질 연구에 많이 응용되고 있는 이 CPP법은 소량의 피난을 본 실험에서 정립한 분석조건에 의해

분해한 결과 피난의 pyrogram은 Fig. 4와 같다. 이 그림에서 보듯이 앞의 전기로형보다 열분해 토막이 훨씬 적으며 질소 가스하에서 순간 접촉형이므로 일정 온도가 지속되어 분해를 적게 할 수 있는 큰 장점이 있음을 확인하였다.

한편, citronellene의 양은 전기로형과 같이 590°C에서 많은 양을 보이고 있고 계속되는 분해가 거의 없음을 확인하였다.

Table 3은 CPP는 열분해 조건과 생성물의 수율을 표시하였다. 그리고 이에 대한 열분해 결과 주생성물이 citronellene인 것을 질량분석기에 확인 결과를 Fig. 5에 실었다.

4. 결 론

피난의 열이성화 반응을 연구하기 위하여 CPP법과

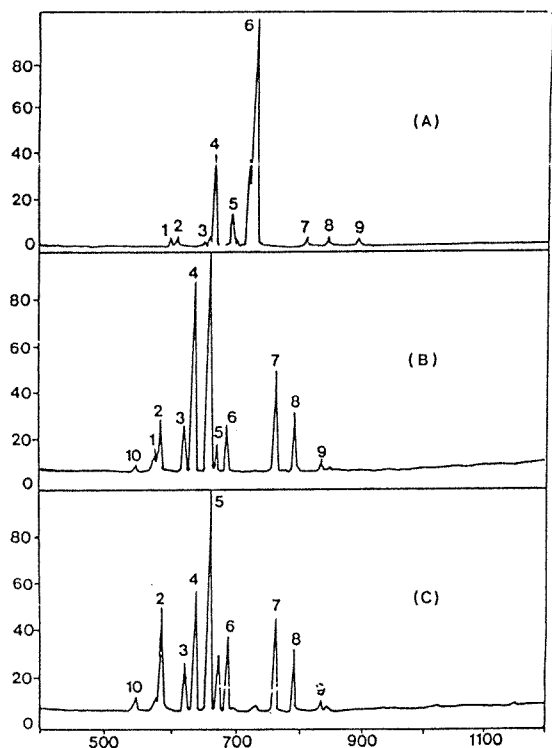


Figure 3. Pyrogram of Pinane in furnace(the numbers correspond to the number at Table 1.)
(A) 445°C (B) 590°C (C) 670°C

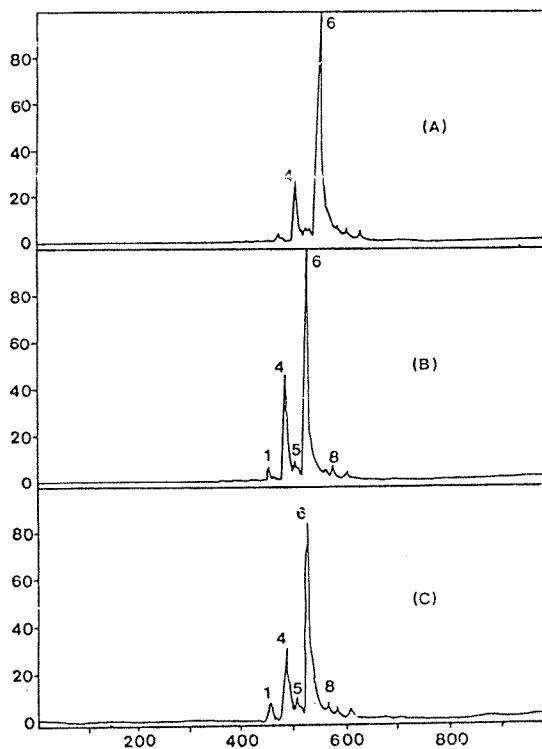


Figure 4. Pyrograms of Pinane in curie-point pyrolyzer (the numbers correspond to the number at Table 1.)
(A) 445°C (B) 590°C (C) 670°C

전기로형 열분해법을 응용하여 열분해하여서 얻은 연구결과는 다음과 같다.

(1) 피난의 열분해 온도는 590°C~600°C 부근에서의 분해가 가장 적절하며 테르펜 알코올 합성에 필요한 citronellene 물질을 얻을 수 있었다.

(2) 본 실험에서 새롭게 시도해본 순간온도 접촉형 (4sec) curi-point형이 종전의 전기로형보다 열분해도막이 적고 또한 연구 목적에 필요한 citronellen의 수율도 높은 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2. Conditions of Isomerization and Yields in Furnace

Sample	Temp. (°C)	Press (mmHg)	Flux (ml/min)	Yield (%)	Products Composition (%)								
					2	3	4	5	7	8	9	10	—
Pinane	445	8	2	60	3	1.7	45	5	3.3	6.7	3.3	—	33
	590	12	2	92	8.7	6	57	3	12	7	4	1	—
	670	20	2	98	17	7	41	5	10	6	4	3	—

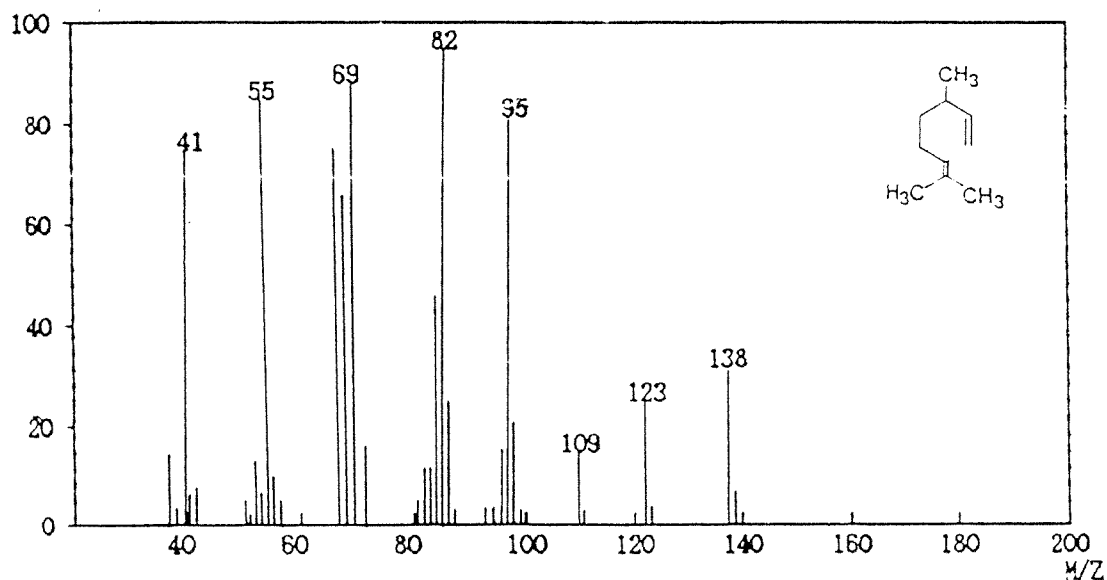


Figure 5. Mass spectrum of citronellene in pyrolyzed major products of pinane at 590°C

MASS SPECTRUM Data File : NO 6

21-DEC-89 10:05

Sample : (-)-BETA-CITRONELLENE

RT 10'34" EI(Pos.) GC 1.4c BP : m/z 82.0000Int. 180.0115Lv 0.40

Scan # (635)-(628, 645) [coef. 1.00]

Table 3. Condition of Pyrolysis and Yield of Citronellene in CPP

Sample	Temp. (°C)	Purging gas(N ₂)	Yield of Citronellene(%)
Pinane	445	1ml /min	30
	590	1ml /min	70
	670	1ml /min	42

(3) 피난의 열 이성화 과정에서 이미 확인된 Citronellene, m-Menth-1-ene, 이외에 1-Butyl-cyclohexene, 3-(2-Methylpropyl) cyclohexene, m-Menth-6-ene, 1-Methyl-4-(1-methylethenyl) cyclohexene, 1-Methyl-3-(1-methylethenyl)-cyclohexane, 1-Methyl-4-(1-methylethylidene) cyclohexane 등을 분리, 확인하게 되었다.

5.참고문헌

1. D. V. Banthorpe and D. Whittaker, *Chem. Rev.*, **66**, 643-654(1966).
2. H. R. Ansari, *The Flavour Industry*, 252-262 (1970).
3. H. B. Gordon, *Chem. Eng. News*, **42**, 24 (1964).
4. W. D. Fordham and A. Boake, *British Patent*, 938,763(1962).
5. R. L. Webb, *United State Patent*, 3,325,553 (1962).
6. J. M. Deerer, *United State Patent*, 3,264,362 (1962).
7. R. L. Webb, *United State Patent*, 2,995,600 (1950).
8. E. Alder, G. Lucius and I. Otto, *British Patent*, 1,159,188(1969).
9. C. Robert, Palmer, *Ind. and Eng. Chem.*, **34**, 1028(1942).

10. G. Ohloff and Klein, *Tetrahedron*, **18**, 37 (1962).
11. G. Ohloff, *Tetrahedron Lett.*, **2**, 10(1960).
12. Kyoichi Suga, Shoji Watanabe and Tsutomu Fujita, *油化學*, **22**, 738(1973).
13. J. B. Hall and L. K. Lala, *J. Org. Chem.*, **37**, 920(1972).
14. Yoshihito Fujihara, Chuta Hata and Yoshiharu Matsubara, *油化學*, **23**, 61(1974).
15. Masto Nomura and Yoshihito Fujihara, *Nippon Nogeikagaka kaishi*, **57**(12), 1227(1983).
16. Yoshihito Fujihara, Chuta Hata and Yoshiharu Matsubara, *油化學*, **24**, 314(1975).
17. Masato Nomura, Yoshihito Fujihara and Yoshiharu Matsubara, *油化學*, **12**, 919(1979).
18. Yoshihito Fujihara, Yoshiharu Matsubara and Chuta Hata, *有機合成化學*, **31**, 928(1973).
19. M. Williams and Whittaker, *J. Chem. Soc.*, **67**, 668(1971).
20. Masato Nomura and Yoshihito Fujihara., *工業化學會誌*, **31**, 107(1982).
21. A. L. Rummelsburg and Del Wilmington, *United State Patent*, 2388,084(1943).
22. A. L. Rummelsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1718(1944).
23. Glidden Company, *British Patent*, 981,466 (1965).
24. 김풍작, 홍사문, 김종혁, *분석학회지*, **2**, 115 (1989).
25. R. F. C. Brown, *Pure and Appl. Chem.*, **62** (10), 1981(1990).
26. F. H. Thurber and L. J. Roll, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 739(1927).
27. A. E. Comyms and H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4339(1957).
28. E. Van. Tamelen and R. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1067(1962).
29. G. Zweifel and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 393(1964).