

## PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이동 촉매상에서 니트로벤젠과 Fe(CO)<sub>5</sub>로부터의 아닐린 합성

오소영 · 이화수 · 박대원 · 박상욱 · 신정호

부산대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 11월 17일 접수, 1992년 12월 28일 채택)

### Synthesis of Aniline from Nitrobenzene and Fe(CO)<sub>5</sub> with PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Phase Transfer Catalyst

So-Young Oh, Hwa-Su Lee, Dae-Won Park, Sang-Wook Park, and Jung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received November 17, 1992, Accepted December 28, 1992)

**요 약 :**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등에 고정화된 폴리에틸렌글리콜을 Fe(CO)<sub>5</sub>에 의한 니트로벤젠의 상온 환원반응에 상이동 촉매로 사용하였다. 고정화된 PEG의 몰수는 담체의 비표면적에 따라 증가하였고 PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 좋은 활성을 나타내었다. PEG의 사슬길이가 길고 NaOH 농도가 높을수록 반응속도가 증가하였다. 적외선분광기를 이용하여 반응기구에 대한 고찰도 함께 실시하였으며 폴리에틸렌글리콜 상이동 촉매는 본 반응의 활성물질로 알려진 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 생성과 이의 유기상으로의 이동을 촉진시키는 것으로 판단되었다.

**Abstract:** Immobilized polyethylene glycols onto metal oxides such as  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> were used as phase transfer catalysts for the room temperature synthesis of aniline from nitrobenzene and ironpentacarbonyl. The amount of attached PEG molecules increased with specific surface area of metal oxides. Among the immobilized catalysts tested PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed the highest activity. The reaction rate increased with the chain length of PEG molecules and the aqueous NaOH concentration. Mechanistic study carried out using infrared spectrometer revealed that the role of PEG was to increase the formation of HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> ion, which is known as active species, and its movement from aqueous to organic phase.

#### 1. 서 론

아닐린은 고분자공업, 고무제품, 농업, 염료 및 안료산업 등에 많이 이용되고 있는 중요한 원료물질로서 현재 상업적으로 이용되고 있는 제조공정은 니트로벤젠의 수소환원법[1-3]과 페놀의 아미노화법[4-6]이 있다. 한편, 상이동 촉매를 사용하여 상온에서 액상반응에 의하여 아닐린을 제조하는 방법의 개발에 관한 노력이 BTEAC를 상이동 촉매로 사용하여 triiron dodecacarbonyl에 의하여 니트로벤젠의 환원

탈산소 반응을 수행한 Alper 등의 연구를 시작으로 활발히 진행되고 있다[7-8].

상이동 촉매는 반응물 중의 하나를 다른 상으로 이동하여 줌으로써 반응속도 및 수율을 크게 증가시키는 역할을 하고 있고, 에너지 절감과 값싼 용매와 산화제를 사용할 수 있다는 것 외에도 상업화가 쉽다는 장점을 가지고 있다. 상이동 촉매에 관한 연구는 초기에는 주로 4급 암모늄염을 상간 이동물질로 선택하여 친핵 할로젠이온을 염소 이온과 치환시키는 SN<sub>2</sub> 치환반응에 관하여 많이 시도되었고[9] 그 이후로는

액-액 반응 뿐만 아니라 기-액 반응[10-12] 및 고-액 반응[13-14]에 대해서도 많은 연구가 추진되고 있는 실정이다. 현재까지 사용되고 있는 상업적인 상이동 촉매로는 polyethylene glycol(PEG), tributylmethylammonium chloride(TBM-AC), benzyltriethylammonium chloride(BTEAC), tetrabutylphosphonium chloride(TBPC), tricaprylmethylammonium chloride(Aliquat 336), tetrabutylammonium hydrogensulphate(TBAB), 18-crown-6 등이 있다[15]. 최근에는 18-crown-6가 매우 고가이기 때문에 이를 PEG로 대체하는 노력이 시도되고 있다[16-18]. 이것은 PEG가 가격이 저렴하고 용해도가 높으며 회수가 용이하고 독성이 적은 특징을 지니고 있기 때문이다. 특히 상이동 촉매를 고분자 물질이나[19-21] 금속산화물[22] 고정화시켜 분리 및 회수과정을 단순화시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 본 연구자들은 아닐린의 상온 합성법으로 PEG를 상이동 촉매로 사용하여 Fe(CO)<sub>5</sub>에 의한 니트로벤젠의 환원반응에 대하여 연구를 수행한 바 있다[23]. 따라서 이번의 연구에서는 PEG를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 담체에 고정화시켜서 부착된 PEG의 특성과 담체의 종류 및 크기, PEG 사슬길이, NaOH 농도 등이 니트로벤젠의 소멸 속도와 아닐린의 생성 속도에 미치는 영향에 대하여 조사하고 적외선 분광 분석기를 사용하여 반응기구에 대한 고찰을 함께 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서 사용한 PEG(Yakuri), Fe(CO)<sub>5</sub>(Aldrich), 니트로벤젠(Junsei)은 각각 특급시약이며 전처리 없이 사용하였고 PEG를 고정화시키기 위해서 사용한 담체로는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fluka), SiO<sub>2</sub>(JRC-SIO-5, JRC-SIO-7), TiO<sub>2</sub>(JRC-TIO-5) 등의 금속산화물을 사용하였다.

### 2.2. 실험

폴리에틸렌글리콜의 히드록시 관능기를 금속산화물 표면의 OH 기나 산소와의 반응에 의하여 고정화시키기 위해 문헌[22]에 소개된 방법을 참조하였다. PEG를 담체와 함께 톨루엔 환류 분위기에서 3시간 동안 가열하면서 물-톨루엔 공비혼합물을 계속적으

로 제거하고 여과한 다음 생성된 흰색 분말을 Soxlet 장치로 12시간 동안 톨루엔으로 추출하고 진공건조기에서 건조시킨다. 이렇게 하여 고정화된 PEG 촉매를 원소분석기(Carlo Erba E.A. 1108)에서 성분분석을 수행한 다음 탄소 성분을 이용하여 단위무게당의 고정화된 PEG의 물수를 계산하였다.

반응실험은 부피 50ml의 자석 교반식 회분반응기에서 수행하였다. Fe(CO)<sub>5</sub>를 변성시키는 산소를 없애고 불활성 분위기에서 반응시키기 위해서 분자체로 충전된 탈습트랩과 탈산소트랩(Alltech)을 거친 질소를 먼저 반응기에 유입하였다. 다중 항온교반조(Advantec SR-306)의 온도가 25°C에 이르면 반응기에 5mmol의 Fe(CO)<sub>5</sub>를 벤젠에 녹인 용액 10ml를 넣은 후 일정 농도의 NaOH 수용액에 고정화된 상이동 촉매를 첨가하였다. 반응물인 니트로벤젠 5mmol을 반응기에 주입시키면서 자석교반기를 이용하여 교반하면서 반응을 시작하였다. 반응시간에 따라 시료를 채취하여 유기상을 분리한 다음 FID가 부착된 G.C.(HP 5890 A)로 분석하였다. 분석에 사용한 칼럼은 10% Apiezon L/Chromosorb W이었다. 반응이 진행되는 동안 시간에 따른 니트로벤젠과 아닐린의 농도변화를 관찰하였다. 그리고 반응물 및 생성물의 구조를 조사하기 위하여 유기상의 시료에 대한 적외선 분광분석(Shimadzu IR 435)을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 담체 종류의 영향

PEG를 고정화시키기 위하여 사용한 담체가 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 금속산화물에 고정화된 PEG-600의 원소분석을 수행하여 탄소의 양과 이로부터 계산된 PEG-600의 물수를 Table 1에 나타내었다. 담체의

Table 1. Amount of Carbon and Attached PEG-600 Molecules onto Various Metal Oxides

Support	Specific Area (m <sup>2</sup> /g)	% C	Amount of PEG (mmol/g-support)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	2.81	0.090
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	0.15	0.005
SiO <sub>2</sub> -1	192	2.88	0.092
SiO <sub>2</sub> -2	82	1.64	0.053
TiO <sub>2</sub>	2.7	0.10	0.003

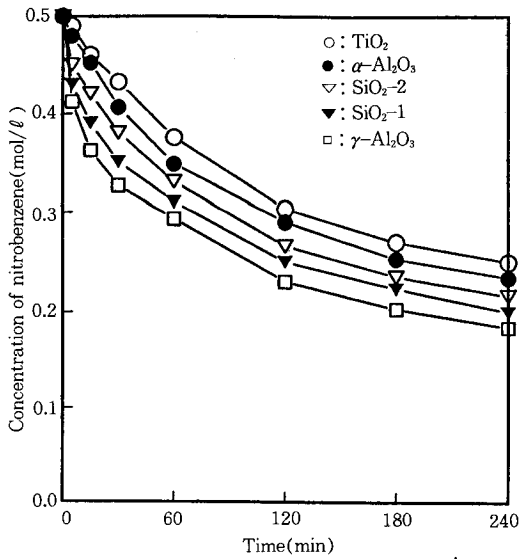


Fig. 1. Effects of support on the variation of nitrobenzene concentration (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of  $Fe(CO)_5$ , 1g of PEG/support, 10ml of benzene, 10ml of 2 N NaOH solution, 25 °C).

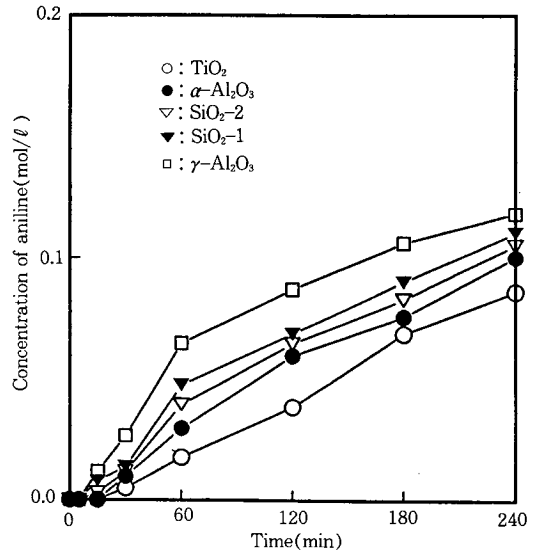


Fig. 2. Effects of support on the variation of aniline concentration (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of  $Fe(CO)_5$ , 1g of PEG/support, 10ml of benzene, 10ml of 2 N NaOH solution, 25 °C).

표면적이 증가할수록 고정화되는 PEG-600의 물수가 증가함을 보이고 있으나 표면적에 비례하지는 않았다.

고정화된 촉매를 사용한 반응실험은 5mmol의  $Fe(CO)_5$ 와 5mmol의 니트로벤젠을 사용하여 벤젠과 2N의 NaOH 수용액에서 고정화된 PEG 촉매 1g 씩을 넣어서 25°C에서 수행한 것을 기준조건으로 삼았다. 각각의 담체에 고정된 PEG-600을 촉매로 사용한 반응실험을 실시하여 시간에 따른 니트로벤젠과 아닐린의 농도변화를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 같은 무게의 담체된 촉매를 사용한 결과 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도는  $\gamma-Al_2O_3 > SiO_2-1 > SiO_2-2 > \alpha-Al_2O_3 > TiO_2$  순으로 감소하였다. 순수한 PEG-600만의 물수를 고려할 때  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $TiO_2$ 는 그 양이 매우 작기 때문에 반응속도가 느린 것으로 나타났다.  $\gamma-Al_2O_3$ 와  $SiO_2-1$ 은 PEG-600만의 물 수는 비슷하였으나  $\gamma-Al_2O_3$ 를 담체로 사용한 촉매의 반응속도가 약간 높음을 알 수 있으므로 PEG/ $\gamma-Al_2O_3$  촉매에 대하여 중점적으로 고찰하였다.

담체된 촉매와 담체시키지 않은 PEG-600 촉매에 대하여 순수한 PEG의 양이 0.09mmol로 동일하게

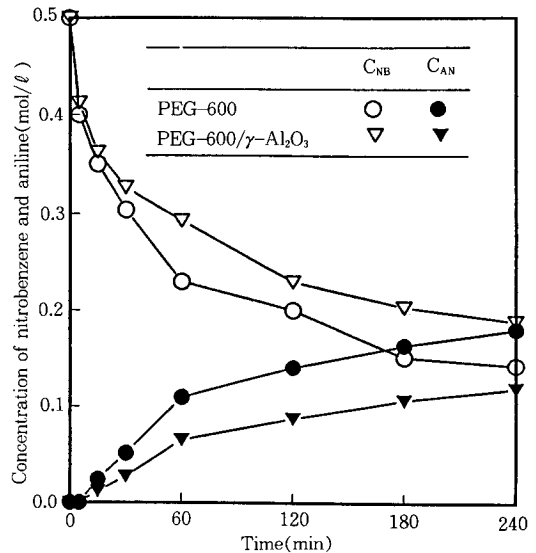


Fig. 3. Comparison of the variation of nitrobenzene and aniline concentrations versus time with immobilized and liquid PEG-600 catalysts (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of  $Fe(CO)_5$ , 0.09 mmol of net PEG-600, 10ml of benzene, 10ml of 2 N NaOH solution, 25 °C).

실험한 결과를 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 담지된 촉매가 담지되지 않은 촉매에 비하여 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 느린 것을 알 수 있다. 이것은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 고정화된 PEG-600의 경우는 액체상태의 PEG-600에 비하여 유기상이나 수용액상과의 접촉 면적이 작아서 수용액상에서 생성되어 유기상과 접촉되는 본 반응의 활성물질인 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온[24]의 생성량이나 반응속도가 느리기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. PEG 사슬 길이의 영향

담지된 PEG 촉매에 대한 PEG 사슬길이의 영향을 고찰하기 위하여 PEG-200, 400, 600, 2000, 4000을 각각  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지시킨 촉매에 대한 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 담체에 고정되는 총 탄소량은 PEG-200과 PEG-400의 경우 약간 낮은 값을 보이고 있으나 PEG의 사슬 길이에 크게 영향을 받지않는 것으로 나타났다. 따라서 고정화된 PEG의 몰수는 PEG의 분자량이 증가할 수록 크게 감소함을 알 수 있다.

기준 조건에서 담지된 촉매 1g을 사용하여 실험을 수행하여 시간에 따른 니트로벤젠과 아닐린의 농도 변화를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. PEG-200에서 PEG-4000으로 분자량이 증가할수록 고정화된 PEG의 몰수가 0.243에서 0.021로 크게 감소하고 있음에도 불구하고 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 증가하고 있어서 PEG 사슬이 길수록 반응이 촉진됨을 알 수 있다. 그러나 같은 무게의 담지되지 않은 PEG를 사용한 실험[23]에서는 PEG가 Na<sup>+</sup>이온과 착염을 형성하여 활성물질인 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>를 수용액상에서 유기상으로 이동을 시킬 때 짧은 사슬의 길이를 갖는 것이 긴 사슬길이를 갖는 PEG에 비하여 효율이 높아 니트로벤젠의 초기

Table 2. Amount of Carbon and Attached PEG Molecules on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalyst	% C	Amount of PEG (mmol/g -support)
PEG- 200/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.34	0.243
PEG- 400/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	0.112
PEG- 600/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.81	0.090
PEG-2000/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.83	0.036
PEG-4000/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.74	0.021

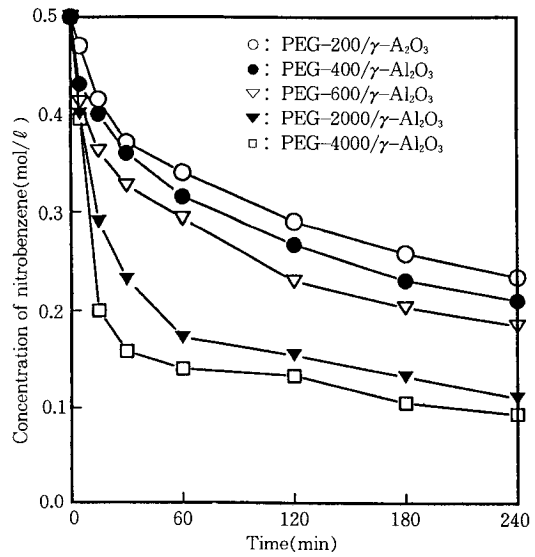


Fig. 4. Effects of immobilized PEG chain length on the variation of nitrobenzene concentration (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of Fe(CO)<sub>5</sub>, 1 g of PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10ml of benzene, 10ml of 2 N NaOH solution, 25 °C).

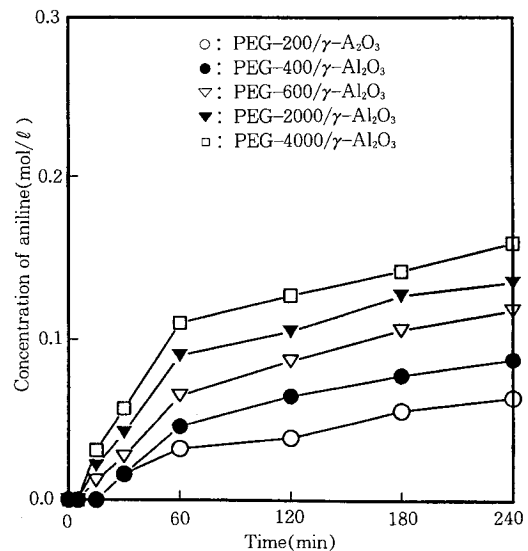
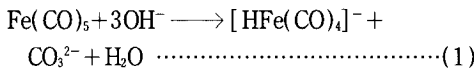


Fig. 5. Effects of immobilized PEG chain length on the variation of aniline concentration (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of Fe(CO)<sub>5</sub>, 1 g of PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10ml of benzene, 10ml of 2 N NaOH solution, 25 °C).

반응 속도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 이와 같이 반대되는 경향을 보이고 있는 것은 담체표면에 PEG가 고정되어 있는 PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 PEG 사슬이 긴 것이 수용액상과의 접촉효과가 좋아서 [PEG·Na]<sup>+</sup>[HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>의 생성이 증가하고 또한 유기상과 접촉할 때도 이것과 니트로벤젠의 접촉이 원활하여 반응속도가 증가하기 때문으로 생각된다.

3.3. NaOH 농도의 영향

수용액 중의 NaOH 농도가 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 PEG-600/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 NaOH 농도를 1, 2, 3.5, 5 N로 변화시키면서 실험을 수행하여 시간에 따른 니트로벤젠과 아닐린의 농도를 Fig. 6과 7에 나타내었다. NaOH 수용액의 농도가 1 N에서 5 N로 증가함에 따라 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 모두 증가함을 보이고 있다. Fe(CO)<sub>5</sub>는 OH<sup>-</sup>이온과 반응하여 다음과 같이 니트로벤젠 환원반응의 활성물질로 알려진 [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>



를 형성한다[25]. 따라서 OH<sup>-</sup>이온의 농도가 증가하면 [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>이온의 농도가 증가하여 니트로벤젠의 반응속도가 증가할 것으로 예상된다.

PEG는 수용액 상에서 Na<sup>+</sup> 이온과 착이온을 형성하여 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>를 함께 유기상으로 전달하는 역할을 하고 있기 때문에 반응의 평형상 (1)식의 반응을 오른쪽으로 진행시킬 것이다. 따라서 PEG를 상이동 촉매로 사용하면 NaOH 농도가 증가할수록 Fe(CO)<sub>5</sub>와 OH<sup>-</sup>이온에 의한 [PEG·Na]<sup>+</sup>[HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 착물의 생성을 촉진시키고 유기상의 니트로벤젠과의 접촉이 증가하여 반응속도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.4. 담체 크기와 유기용매의 영향

담체로 사용된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자의 크기를 0.10mm와 1.65mm로 변화시켜 PEG-600을 고정시킨 촉매에 대해 실험한 결과와 유기용매로서 벤젠과 비양성자성 용매인 아세톤을 사용한 실험결과를 비교하여 Table 3에 나타내었다.

담체의 입자크기가 큰 것이 니트로벤젠의 전화율과 아닐린의 생성속도가 낮음을 알 수 있다. 이것은 입자가 클수록 유기상과 수용액상에 접촉되는 촉매의

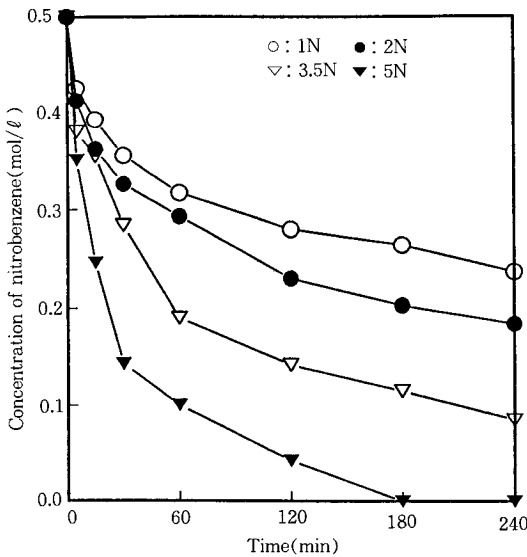


Fig. 6. Effects of NaOH concentration on the variation of nitrobenzene concentration (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of Fe(CO)<sub>5</sub>, 1g of PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10ml of benzene, 10ml of aqueous NaOH solution, 25°C).

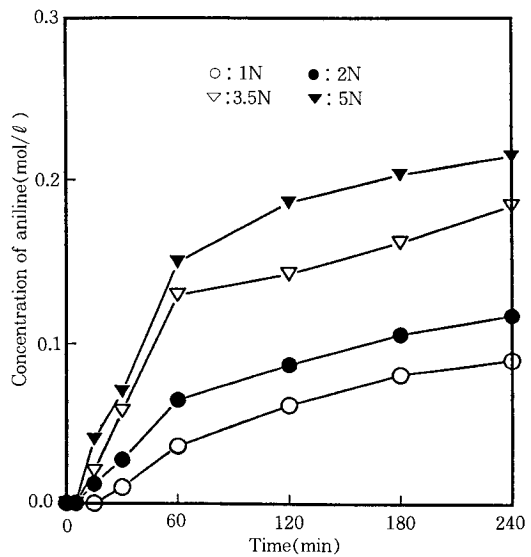


Fig. 7. Effects of NaOH concentration on the variation of aniline concentration (5mmol of nitrobenzene, 5mmol of Fe(CO)<sub>5</sub>, 1g of PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10ml of benzene, 10ml of aqueous NaOH solution, 25°C).

**Table 3.** Yield of Aniline at Different Experimental Conditions with PEG-600/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

Run	Size of $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mm)	Solvent	Time (hr)	Yield of Aniline (%)
1	0.10	Benzene	0.5	16
2	0.10	Benzene	4.0	37
3	1.65	Benzene	0.5	13
4	1.65	Benzene	4.0	32
5	0.10	Acetone	0.5	58
6	0.10	Acetone	4.0	63

유효표면적이 작기 때문인 것으로 판단된다. 한편 비양자성 용매인 아세톤을 사용한 경우 벤젠에 비하여 반응 속도가 빠르고 아닐린의 수율이 높음을 알 수 있다. 이것은 아세톤이 비공유전자쌍을 가지고 있는 산소원자가 분자의 외부에 노출되어 음극을 형성하여 양이온과 잘 결합하므로 아닐린 합성반응의 활성물질인 [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 음이온의 이동이 용이해지기 때문으로 판단된다.

**3.5. 반응 기구**

Fe(CO)<sub>5</sub>에 의한 니트로벤젠의 환원반응으로 부터 아닐린을 합성하는 경우에 대한 반응기구를 고찰하기 위하여 PEG의 존재 유무에 따라 반응전과 반응후의 유기상 시료에 대하여 적외선 분광분석을 실시하였다. Fig. 8은 벤젠에 Fe(CO)<sub>5</sub>를 녹인 유기용액과 2 N의 NaOH 수용액을 섞은 후 반응물인 니트로벤젠을 주입하기 전의 IR 분석결과이고 Fig. 9는 니트로벤젠을 주입한 후 약 10초 후의 IR 분석결과이다. IR 분석스펙트럼상의 일정한 파장에 해당하는 각종의 피크에 대한 화학물질이나 원자의 결합상태를 Table 4에 정리하였는데 어떤 피크는 두 가지 이상의 물질에서 공통으로 관찰되는 수도 있으므로 주된 물질을 중심으로 기록하였다. Fig. 9에서 진동수가 1360과 1535cm<sup>-1</sup>에 니트로벤젠이 존재함을 알 수 있고 2000cm<sup>-1</sup> 근처에 Fe(CO)<sub>5</sub>와 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온이 관찰된다. 특히 1610~1625cm<sup>-1</sup>에 아닐린이 생성됨을 알 수 있고 Fig. 8에 비하여 620~680cm<sup>-1</sup> 영역에서 관찰되는 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온에 해당하는 특성 피크가 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 니트로벤젠이 주입되면서 수용액상에서 생성되는 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온이 유기상으로 더 많이 이동되기 때문으로 판단된다.

**Table 4.** Infrared Absorption Bands

Species or bond type	Frequency (cm <sup>-1</sup> )
=C-H stretch (aromatic)	3,060 3,120
=C-H out-of-plane (aromatic)	800 860
C=C ring stretch (aromatic)	1,485
N=O stretch (nitro)	1,360 1,535
N-H bend (primary amine)	1,610 1,625
Fe(CO) <sub>5</sub>	1,980~2,100
HFe(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	620 648 680 1,980~2,100
Fe(CO) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,720

한편 생성된 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온은 식(2)에 의하여 Fe(CO)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 생성시키므로 Fig. 9에서 1720cm<sup>-1</sup>에 해당하는 특성 피크가 관찰됨을 알 수 있다.

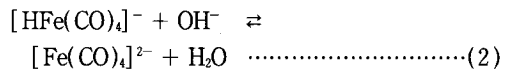


Fig. 10은 니트로벤젠을 유입하여 1시간 동안 반응을 진행시킨 유기상의 시료에 대한 IR 분석결과이다. 반응시간이 경과함에 따라서 반응초기에 해당하는 Fig. 9에 비해서 니트로벤젠의 피크 세기가 감소하고 아닐린 피크가 증가함을 나타내고 있다. 또한 620~680cm<sup>-1</sup> 영역에서 관찰되는 반응활성 물질인 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>는 니트로벤젠과 반응하여 아닐린 생성과정에 소모되므로 그 양이 감소하였음을 나타내고 있다. 여기서 Fe(CO)<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 해당하는 피크도 감소하였으나 Watanabe 등 [26]의 KHF<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>를 사용한 실험과 Gans 등 [24]의 PPN<sup>+</sup>HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>를 사용한 실험에서 니트로벤젠의 환원반응에서는 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>가 활성 물질이라고 보고되고 있으므로 본 실험에서 Fe(CO)<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> 등을 생성하거나 니트로벤젠과 부반응을 일으키고 2가나 3가의 ferrate로 산화되는 것으로 판단된다.

한편 상이동 촉매인 PEG의 영향을 고찰하기 위하여 다른 조건은 Fig. 10과 동일하게 유지하고 PEG를 첨가하여 1시간 동안 반응시킨 시료에 대한 IR 스펙트럼을 Fig. 11에 나타내었다. PEG가 존재하는 경우 니트로벤젠의 피크가 감소하고 아닐린의 피크가 증가하는 경향을 알 수 있다. PEG는 (3)식에 의하여 PEG·Na<sup>+</sup>가 되고 이것이 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>와 결합하여 [Na·PEG]<sup>+</sup>[HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>를 형성하여 유기상으로 이동되기 때문에 니트로벤젠의 반응속도를 증가시킨다.

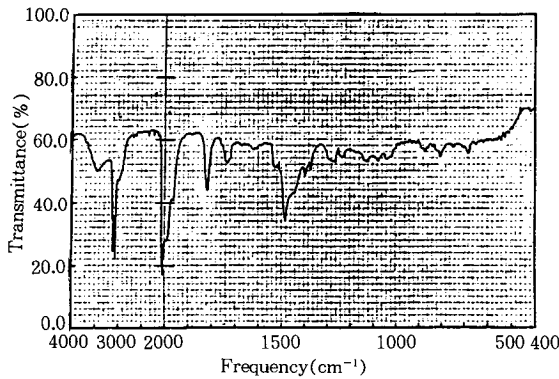


Fig. 8. The infrared spectrum of organic phase before introduction of nitrobenzene.

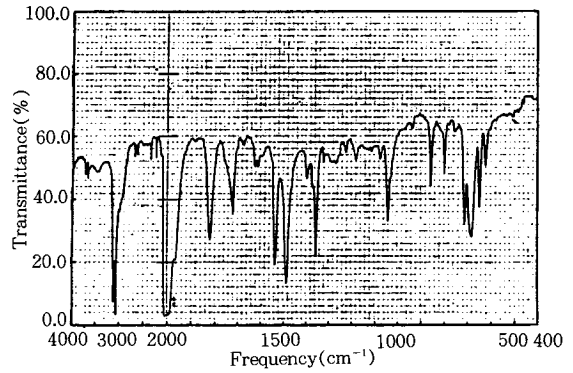


Fig. 9. The infrared spectrum of organic phase after 10 seconds of reaction without PEG.

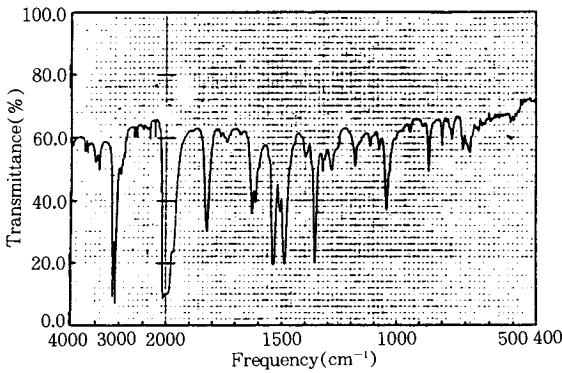


Fig. 10. The infrared spectrum of organic phase after one hour of reaction without PEG.

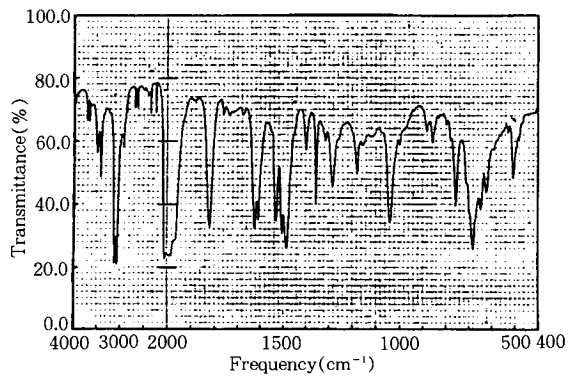
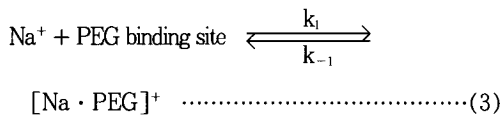


Fig. 11. The infrared spectrum of organic phase after one hour of reaction with PEG as phase transfer catalyst.



따라서 Fig. 11의 경우에 나타나는  $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$  이온의 피크가 Fig. 10 보다 큰 것도 같은 이유로 설명될 수 있다고 판단된다.

상기의 결과를 토대로  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 에 의한 니트로벤젠의 환원반응으로 부터 아닐린을 합성하는 경우에 대한 반응기구를 Fig. 12에 제시하였다. 상이동 촉매를 사용하지 않는 경우에도 수용액상에 소량 녹아 있는  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 가 수용액상의  $\text{OH}^-$ 이온과 반응하여  $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$  이온을 형성하고 이것이 유기상에 분배되어 니트로벤젠과 반응하여 여러 단계의 중간 생성물을

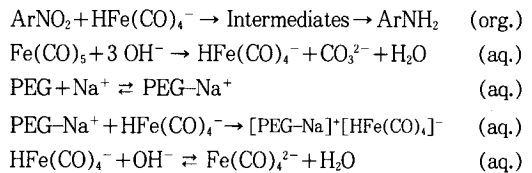
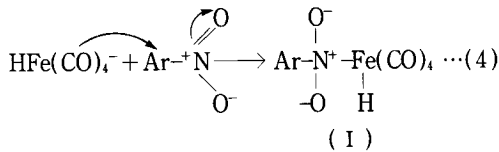


Fig. 12. Reaction mechanism.

거쳐서 최종적으로 아닐린이 생성된다. 니트로벤젠의  $-\text{NO}_2$ 중에서 하나의 산소는 CO 리간드의 산화에 사용되어  $\text{CO}_2$ 를 생성시키고 또 다른 하나는 철산화물을 생성하는데 소비되면서  $\text{H}^+$ 이온을 받아서 아닐린이 생성된다고 판단된다[7].

상이동 촉매로서 PEG를 사용한 경우에는 수용액

상에 분배된 PEG의 결합점에 Na<sup>+</sup>이온이 결합하여 PEG · Na<sup>+</sup> 착체를 형성하고, 이것이 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온과 [PEG · Na]<sup>+</sup>[HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>를 이루어 유기상으로의 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 전달을 촉진시키는 것으로 판단된다. 따라서 PEG를 상이동 촉매로 사용하였을 때의 니트로벤젠의 반응속도와 아닐린의 생성속도가 이를 사용하지 않았을 때보다 증가하는 것은 PEG가 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>의 유기상으로의 이동을 증진시키는 작용과 다음과 같이 생성되는 반응중간 물질인 (I)의 환원반응에 필요한 H<sup>+</sup>를 잘 공급해줄 수 있기 때문인 것으로 생각된다.



한편 식 (1)의 반응으로 생성된 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>는 NaOH 농도와 유기용매의 성질에 따라 유기상으로의 전달 속도가 다르며 [PEG · Na]<sup>+</sup>[HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 착체 형성과정도 이들의 영향을 받음을 알 수 있고 PEG의 양이나 사슬의 길이에도 영향을 받는 것으로 사료된다. 그러나 Fe(CO)<sub>5</sub><sup>2-</sup> 이온의 생성, HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>의 반응[27], 니트로벤젠의 부반응 및 여러 가지 반응단계 등이 포함될 수 있기 때문에 정량적인 속도론적 고찰은 매우 복잡하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

1. 담체로 사용한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 금속산화물은 비표면적이 증가할수록 고정화시키는 PEG의 물 수가 증가하였고 PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 좋은 반응 활성을 나타내었다.
2. PEG/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 PEG의 사슬길이가 길 수록 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 증가하였는데 이것은 PEG의 사슬길이가 길 수록 수용액상과 유기상과의 접촉이 원활하기 때문으로 판단된다.
3. PEG-600/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용한 실험결과 수용액상의 NaOH 농도가 증가함에 따라 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 증가하였다.
4. 적외선 분광분석기를 사용하여 반응기구를 고찰한 결과 PEG는 Na<sup>+</sup>이온과 착이온을 형성하여 Fe(CO)<sub>5</sub>에 의한 니트로벤젠의 환원탈산소반응의 활성

물질인 HFe(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 상이동을 촉진시키기 때문에 반응속도를 증진시키는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 주신 한국과학재단(과제번호:90-03-00-09)에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Ger. Offen. 2, 320, 658 (1975).
2. Ger. Offen. 2, 244, 401 (1970).
3. U.S. Patent 3, 136, 818 (1964).
4. Ger. Offen. 2, 208, 829 (1972).
5. Ger. Offen. 2, 026, 053 (1970).
6. M. Becker and J.L. Russell, *Chem. Eng.*, **80**, 42 (1973).
7. H. des Abbayes and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 98 (1977).
8. H. Alper and S. Amaratunga, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2603 (1980).
9. C.M. Starcks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, N.Y. (1978).
10. E. Ageletti, P. Tundo and P.J. Venturello, *Org. Chem.*, **48**, 4106 (1983).
11. Ger Offen. DE 3, 334, 876 (1984).
12. T.L. Evans, *Synth. Commun.*, **14**, 435 (1984).
13. B.R. Cho and S.D. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**, 126 (1984).
14. Y. Kimura and S.L. Regen, *J. Org. Chem.*, **48**, 1533 (1983).
15. G.W. Gokel, P.M. Goli and R.A. Schultz, *J. Org. Chem.*, **48**, 2837 (1983).
16. H.H. Freedman, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 857 (1986).
17. M.L. Wang and K.R. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 40 (1990).
18. Y. Shan, R.H. Kang and W. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1289 (1989).
19. S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3838 (1977).
20. W.T. Ford, *Adv. Polym. Sci.*, **55**, 49 (1984).
21. W.M. Mackenzie and D.C. Scherrington, *Polymer*, **22**, 431 (1981).



22. R.A. Sawicki, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2249 (1982).
23. S.Y. Oh, S.W. Chun, D.W. Park, S.W. Park and J.H. Shin, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 620 (1992).
24. P.L. Gans, W.G. Samuel and M.J. Patrick, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5083 (1988).
25. M. Laszlo, A.R. Mazin and O. Irma, *J. Org. Chem.*, **218**, 369 (1981).
26. Y. Watanabe, T. Mitsudo, M. Yamashita and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **48**, 1478 (1975).
27. M.Y. Darensbourg, D.J. Darensbourg and H.L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, **17**, 298 (1978).