

폴리에틸렌글리콜 상이동 촉매를 이용한 디페닐메탄의 산화반응

이 화 수 · 문 정 열 · 박 대 원 · 박 상 옥 · 신 정 호

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 4월 21일 접수, 1993년 7월 5일 채택)

Oxidation of Diphenylmethane Using Polyethylene glycols as Phase Transfer Catalysts

Hwa-Soo Lee, Jeong-Yeol Moon, Dae-Won Park, Sang-Wook Park, and Jung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 21, 1993, Accepted July 5, 1993)

요 약: 보통의 산화조건에서는 산화되기 어려운 diphenylmethane ($pK_a = 33.4$) 을 상이동 촉매와 고체인 potassium tert-butoxide 를 염기로 사용하여 상온과 상압에서 산화시켜 benzophenone 을 합성하였다. 4급염인 benzylytriethylammonium chloride, tetrabutyl ammonium bisulphate, tetrabutylphosponium chloride 등은 이 반응에 활성이 없었으나 18-crown-6 와 폴리에틸렌글리콜은 촉매활성을 나타내었다. 같은 무게나 같은 몰수의 폴리에틸렌글리콜을 상이동 촉매로 사용한 경우 모두에서 diphenylmethane 의 전화율은 폴리에틸렌글리콜의 사슬길이가 길수록 증가하였다. Diphenylmethane 의 반응속도는 교반속도가 클수록 증가하였고, 비양성자성 용매인 DMF 를 사용한 경우가 벤젠을 용매로 사용한 경우보다 높은 반응속도를 나타내었다.

Abstract: Diphenylmethane ($pK_a = 33.4$), which is difficult to be oxidized in normal oxidation conditions, was oxidized to produce benzophenone at ambient temperature and atmospheric pressure by using phase transfer catalysts and solid potassium tert-butoxide as base. Quaternary salt such as benzylytriethylammonium chloride, tetrabutyl ammonium bisulfate, tetrabutylphosponium chloride, are ineffective catalysts for this reaction, but 18-crown-6 and polyethylene glycols showed catalytic activity. The conversion of diphenylmethane was increased with increasing chain length of PEG molecules when they are used as phase transfer catalysts both in equal molar and equal weight basis. The conversion of diphenylmethane was increased with the agitation speed, and aprotic solvent like DMF showed higher reaction rate compared with benzene.

1. 서 론

상이동 촉매는 반응물 중의 하나를 다른 상의 반응물로 이동하여 줌으로써 반응속도 및 수율을 크게 증가시키는 역할을 하고 있고, 상이동 촉매 공정은 에너지 절감과 값싼 용매와 산화제를 사용할 수 있다는

것 외에도 상업화가 쉽다는 장점을 가지고 있다[1]. 상이동 촉매의 중요한 응용분야의 하나는 수산화 이온의 이동이 관여하는 반응이다. 따라서 상이동 촉매는 간단하고 값싼 염기인 NaOH 나 KOH 를 여러 가지 염기-촉매 반응에 사용하는 것을 가능하게 해준다[2, 3]. 그러나 상이동 촉매 존재하에서의 염기-촉

매 산화반응은 비교적 강한 탄소산 ($pK_a < 25$)의 경우에 국한되었고[2-4], 약한 탄소산의 산화반응에 관한 연구는 매우 드문 실정이며, 또한 이 경우에도 값비싼 비양성자성 용매를 주로 사용하였다. Bartok 등[5]은 potassium tert-butoxide를 염기로 사용하여 피콜린 ($pK_a \approx 30$)을 산화하는 반응에 dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하였고, Russel 등[6]과 Hofmann 등[7]은 diphenylmethane ($pK_a \approx 33.4$)과 triphenyl methane ($pK_a \approx 32$)의 산화에 각각 dimethylsulfoxide (DMSO)와 hexamethyl phosphoramide (HMPA)를 사용하였다.

한편 약한 탄소산을 강하고 값비싼 염기나 비양성자성 용매를 사용하지 않고 산화한다는 것은 거의 알려져 있지 않다. 1980년대에 이르러 Neumann 등[8]이 5기압하에서 폴리에틸렌글리콜 (PEG)을 상이동 촉매로 사용하여 diphenylmethane을 산화하여 benzophenone을 합성하였음을 발표하였고, Clark 등[9]은 알루미늄에 담지된 potassium permanganate를 사용하여 150°C 에서 diphenylmethane의 산화반응을 수행하였다. 따라서 본 연구에서는 상온과 상압하에서 상이동 촉매와 potassium tert-butoxide를 사용하여 diphenylmethane을 산화하여 benzophenone를 합성하는 반응에 대하여 상이동 촉매의 종류, 교반속도, PEG의 사슬길이, 유기용매 등이 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 PEG (Yakuri), 18-crown-6 (Sigma), benzyltriethylammonium chloride (Aldrich), tetrabutylammonium bisulfate (Fluka), tetrabutylphosphonium chloride (Aldrich) 등의 상이동 촉매와 diphenylmethane (Aldrich), potassium tert-butoxide (Fluka), DMF (Katayama) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 전처리 없이 사용하였다.

반응실험은 부피 100ml의 자석교반식 회분반응기에서 수행하였다. 한 가지 예를 들면, 먼저 6.25mmol의 diphenylmethane, 12.5mmol의 potassium tert-butoxide를 30ml의 벤젠에 넣고, 상이동 촉매로 사용한 0.083mmol의 PEG-6000을 반응기에 넣은 후 산소를 몇 차례 통과시키고 반응기의 입구와 출구를 차단하였다. 다중 항온교반조 (Advantec SR-306)의 온도가 25°C 에 이르르면 자석 교반기를 이용하여

교반하면서 반응을 시작하고, 임의의 반응시간이 지나면 반응을 중지하고 내용물을 5% 황산 수용액으로 중화한 다음 분석을 실시하였다. 분석은 불꽃이온검출기가 부착된 가스크로마토그래프 (HP 5890A)에서 실시하였고 이때 사용한 칼럼은 10% OV-17/Chromosorb AW이었다.

한편 전화율과 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{없어진 diphenylmethane의 몰수}}{\text{사용한 diphenylmethane의 몰수}} \times 100$$

$$\text{선택도}(\%) = \frac{\text{생성된 benzophenone의 몰수}}{\text{없어진 diphenylmethane의 몰수}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 상이동 촉매의 영향

상이동 촉매가 diphenylmethane의 산화반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 상이동 촉매로 많이 사용하고 있는 4급 암모늄염, 4급 인산염, 18-crown-6, PEG 등을 촉매로 사용한 결과를 Table 1에 나타내었다. 상이동 촉매를 사용하지 않는 실험에서는 반응이 전혀 일어나지 않았다. 서로 다른 상 사이에서 음이온을 전달하여 촉매작용을 하는 4급 암모늄염이나 4급 인산염의 경우 diphenylmethane의 전화율이 1% 미만으로 아주 낮았다. 이것은 이들 4급염이 potassium tert-butoxide의 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 이온과의 치환 반응속도가 아주 느리고 Hoffmann 분해현상을 일으키기 때문인 것으로 판단된다[8].

그러나 18-crown-6나 PEG의 경우는 4급염과는 달리 이들이 먼저 potassium tert-butoxide의 K^+ 이온과 착염을 형성함으로써 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 이온의 이동을 용이하게 하여 주기 때문에 본 반응의 전화율 상승에 기여하는 것으로 생각된다. K^+ 이온의 직경은 0.266nm로 크기가 0.26~0.32nm 정도인 18-crown-6과 착체를 잘 형성하는 것으로 알려져 있으며[10], PEG는 K^+ 이온과 착체를 잘 형성한다($\text{PEG} + \text{K}^+ \rightarrow [\text{PEG}-\text{K}]^+$)[11]. 18-crown-6는 분자량이 낮은 PEG-600보다는 전화율이 높지만 분자량이 2000이상의 PEG보다는 전화율이 낮다. 이것은 PEG의 사슬길이가 증가함에 따라 K^+ 이온과의 착염 형성이 증가하는 데 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 PEG의 분자량이 너무 크면 PEG의 히드록시 그룹이 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 이온에 의하여 이온화되어 용해도가 감

Table 1. Conversion of Diphenylmethane with Various Phase Transfer Catalysts

Catalyst	Conversion (%)
without catalyst	0
benzyltriethylammonium chloride	<1
tetrabutylphosphonium chloride	<1
tetrabutylammonium bisulphate	<1
18-crown-6	16.0
PEG-600	4.0
PEG-2000	16.8
PEG-4000	21.5
PEG-6000	25.8
PEG-8000	26.0

Reaction condition : T=25°C, time=2hr, P=14.7psi, rpm =900, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.5mmol of potassium *tert*-butoxide, 0.083 mmol of catalyst, and 30ml of benzene

소하고 [8] 용액의 점도도 증가하여 상이동 효과가 감소하기 때문에 분자량에 비례하여 전화율이 증가하지는 않고 PEG-6000 이상에서는 거의 같은 전화율을 나타내었다.

3. 2. PEG 사슬 길이의 영향

PEG 사슬 길이의 영향을 좀 더 고찰하기 위하여 같은 무게 (0.5g) 의 PEG 를 사용한 실험결과를 Table 2 에 나타내었다. PEG 의 사슬길이가 증가할수록 diphenylmethane 의 전화율이 증가함을 보이고 있다. 같은 무게를 사용한 경우이므로 사슬길이가 길수록 PEG 의 몰농도가 감소하는 것을 감안할 때 사슬 길이에 따른 전화율의 증가는 상당히 크다고 할 수 있다. PEG 는 중간 정도의 극성을 갖는 CH₂-CH₂- 그룹을 보유하고 있으며 이 그룹은 하나씩의 극성 산소 원자를 가지고 있기 때문에 18-crown-6 와 같이 6 개 의 산소와 결합되는 최소단위인 -(CH₂OCH₂)₆- (MW = 264) 하나마다 한 개의 K⁺ 이온과 착염을 형성한다고 가정하면 전체 무게가 동일한 경우 같은 개수의 결합점을 보유하므로 같은 전화율을 나타낼 것으로 예상되지만 실험결과와 일치하지 않는다. 따라서 분자량이 큰 PEG 가 높은 전화율을 나타내는 것은 PEG 와 K⁺ 이온간의 착염 형성이 PEG 의 특정한 형태의 코일형성 (coiling) 능력에 의존하기 때문인 것으로 판단된다. Harris 등 [11] 은 고-액 반응계인 benzyl bromide 와 potassium acetate 의 반응에 같은 무게의 PEG 를 상이동 촉매로 사용한 결과 분자량이 큰 PEG 가 높은 반응속도를 나타냄을 발견하였

Table 2. Conversion and Selectivity for the Oxidation of Diphenylmethane with Polyethylene glycols of Various Molecular Weights

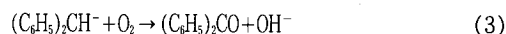
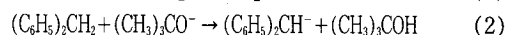
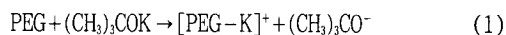
Catalyst		Conversion (%)	Selectivity (%)
type	amount (mmol)		
PEG-600	0.83	12.8	72.5
PEG-2000	0.25	21.6	64.4
PEG-4000	0.125	24.0	46.7
PEG-6000	0.083	25.8	22.4

Reaction condition : T=25°C, time=2hr, P=14.7psi, rpm =900, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.5mmol of potassium *tert*-butoxide, 30ml of benzene, and 0.5 g of catalyst

고 methylene chloride 와 물 계에서 potassium picrate 가 물에서 methylene chloride 로 상이동 되는 정도를 같은 무게의 PEG-1000 과 PEG-6800 을 상이동 촉매로 사용하여 측정한 결과 분자량이 큰 PEG-6800 의 경우가 PEG-1000 보다 상이동 능력이 우수함을 밝힌 바 있다.

한편 PEG 사슬 길이가 반응에 미치는 영향에 관하여 반대되는 결과도 발표된 바 있다. 저자들이 이전에 실시한 Fe(CO)₅ 와 니트로벤젠에 의한 아닐린의 합성반응에서 같은 무게의 PEG 를 사용한 결과 PEG 의 분자량이 작은 것이 더 높은 반응속도를 나타냄을 밝혔고 [12], Gokel 등 [13] 도 같은 무게의 PEG 를 1-chlorooctane 의 치환반응에 사용한 결과 작은 분자량을 갖는 PEG 의 경우 반응속도가 현저히 증가하였다고 보고하였다. 그러나 이들 두 가지 반응은 액-액 계면을 통한 물질전달을 수반하는 것으로 고체 반응물인 potassium acetate 나 potassium *tert*-butoxide 를 사용한 고-액 반응과는 다른 형태이다. 따라서 PEG 가 K⁺ 나 Na⁺ 이온과 착염을 형성하여 음이온을 상이동시키는 능력은 반응의 형태나 음이온의 종류에 따라 PEG 의 코일 형성이 다르게 나타날 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

상이동 촉매의 존재하에서 diphenylmethane 의 산화에 의한 benzophenone 의 합성반응은 다음과 같은 반응기구를 갖는 것으로 추측된다 [8].



먼저 PEG 가 potassium *tert*-butoxide 의 K⁺ 이온과 착염을 형성하여 (CH₃)₃CO⁻ 이온을 형성하고 diph-

enylmethane이 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 이온과 반응하여 반응중 간물질인 카르보 음이온과 *tert*-butyl alcohol을 형성한 후, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^-$ 가 산소와 반응하여 benzophenone이 생성된다. 여기서 식 (3)의 반응은 간단히 표시된 것으로서 실제로는 카르보 음이온과 산소가 반응하여 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot$ 라디칼을 형성하고 이것이 다시 과산화 라디칼인 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOO} \cdot$ 를 거쳐서 중간생성물인 과산화물이 되고 최종적으로 benzophenone이 형성되는 것으로 판단된다[14]. 따라서 본 반응의 경우 PEG는 potassium *tert*-butoxide와 diphenylmethane의 계면에서 K^+ 이온과 착체를 형성하여 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 이온의 계면에서의 물질전달을 촉진시키는 역할을 함으로써 반응 (2)에 의하여 diphenylmethane의 전환율을 증가시키는 것으로 판단된다. 한편 Table 2에서 PEG의 분자량이 클수록 선택도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 분자량이 큰 PEG를 사용한 경우 용액의 점도가 증가하여 산소와 용액간의 기-액 계면에서의 확산계수가 감소하여 반응 (3)의 속도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

3. 3. 교반속도의 영향

교반속도가 diphenylmethane의 전환율과 benzophenon의 선택도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 PEG-6000을 상이동 촉매로 사용하고 교반속도를 300, 500, 700, 900, 1100, 1300rpm으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 교반속도가 증가함에 따라 전환율이 계속 증가함을 보이고 있다. 한편 일정한 교반속도(약 300-500rpm) 이상에서 교반속도가 증가하여도 반응속도의 변화가 거의 없는 경우는 추출 반응기구가 잘 적용되고, 반응속도가 교반속도에 따라 계속 증가하는 반응의 경우 계면 반응기구가 잘 적용되는 것으로 알려져 있다(1). 본 반응의 경우에도 (1)과 (2)의 반응은 고-액 계면에서 (3)의 반응은 기-액 계면에서 일어나는 것으로 판단되므로 교반속도가 증가함에 따라 계면에서의 접촉효과를 증대시켜 물질전달속도가 증가하기 때문에 전환율이 증가한 것이다. 그러나 benzophenone의 선택도도 rpm 이 낮은 영역에서는 교반속도 증가에 따라 증가하는 추세를 나타내고 있으나 900rpm 이상에서는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이것은 기-액 간의 확산계수가 액-액 간의 확산계수보다 일반적으로 10^4 배 정도 크기 때문에 반응 (3)의 경우 어느 정도 rpm 이상에서는 반응속도에 미치는 확산의 영향이

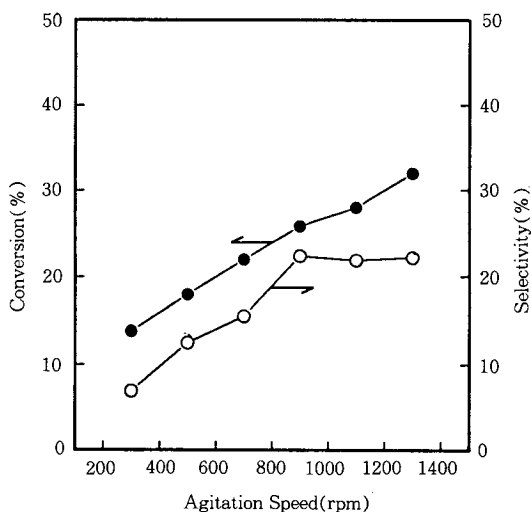


Fig. 1. Effect of agitation speed on the conversion (●) and selectivity (○).

Reaction condition : $T=25^\circ\text{C}$, time=2hr, $P=14.7\text{psi}$, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.5mmol of potassium *tert*-butoxide, 0.083mmol of PEG-6000, 30ml of benzene

반응 (1), (2)에 비하여 상대적으로 작게 나타나기 때문으로 판단된다.

3. 4. 반응물 조성 및 촉매 양의 영향

반응물로 사용되는 diphenylmethane(DPM)과 potassium *tert*-butoxide(PTB)의 조성을 각각 3.13-18.75mmol과 6.25-25.0mmol의 범위에서 변화시켜 실험한 결과를 Table 3에 나타내었다. 일정한 diphenylmethane의 농도에서는 potassium *tert*-butoxide의 농도가 증가할수록 전환율이 증가하는 경향을 보이고 있으나 $\text{PTB/DPM}=3$ 이상에서는 계속하여 비례적으로 증가하지는 않았다. 그리고 DPM의 농도가 PTB 농도보다 높을 때는 11% 이하의 낮은 전환율을 보이고 있다.

앞에서 제시한 반응기구에 의하면 diphenylmethane과 *tert*-butoxide 이온이 1:1의 몰비로 반응하므로 PTB가 DPM보다 농도가 높을 경우 전환율에 큰 변화가 없을 것으로 예상되지만 PEG-6000은 용매인 벤젠에 아주 소량 용해하여 K^+ 이온과 착염을 형성하므로 반응에 사용한 모든 PTB가 *tert*-butoxide 이온을 형성할 수는 없으므로 당량비 이상의

Table 3. Conversion of Diphenylmethane at Various Reactant Compositions

Diphenylmethane (mmol)	Potassium tert-butoxide (mmol)	Conversion (%)
3.13	6.25	24.7
	12.5	45.2
	18.75	55.8
6.25	6.25	23.5
	12.5	25.8
	18.75	44.9
	25.0	45.5
12.5	6.25	10.2
	12.5	11.8
	18.75	17.4
18.75	6.25	6.4
	12.5	11.0
	18.75	2.9

Reaction condition : T=25°C, time=2hr, P=14.7psi, rpm=900, 0.083mmol of PEG-6000, and 30ml of benzene

의 PTB가 필요한 것으로 생각된다. PTB의 농도가 증가할수록 [K-PEG]⁺가 많이 생겨서 이 이온의 형성이 증가되기 때문에 PTB의 농도가 DPM의 농도보다 높을수록 더 높은 전화율을 보이고 있는 것으로 판단된다. 그러나 DPM과 PTB의 농도가 모두 높은 경우 전화율이 낮았고 특히 DPM과 PTB를 각각 18.75mmol 사용한 경우에는 2.9%의 아주 낮은 전화율을 나타내었다.

한편 생성된 tert-butoxide 이온이 DPM과 모두 반응한다면 실제로 tert-butoxide이온의 양이 DPM보다 적으므로 반응에 참여할 수 있는 DPM의 양은 한계가 있게 되며 따라서 DPM의 초기농도가 어느 정도 이상이면 이론적인 최대 전화율은 감소할 것으로 예상된다. Table 3에 나타낸 바와 같이 PTB의 농도가 일정할 때 DPM의 농도가 증가할수록 전화율이 감소하고 있으므로 대략적인 경향을 설명할 수 있다고 판단된다. 그러나 앞에서 실시한 PEG 사슬 길이의 영향에 관한 실험에서 관찰한 바와 같이 착염의 형성과 tert-butoxide 이온의 이동은 PEG의 특정한 형태의 코일형성 능력에 의존하고 DPM과 PTB의 조성에 따라 용액의 점도나 물질전달 속도 등 여러 가지 요소에 영향을 주기 때문에 반응물의 조성이 반응에 미치는 영향은 복잡하다고 판단된다.

Table 4에는 PEG-6000의 양을 0.5, 1, 2, 3g으로

Table 4. Conversion and Selectivity for the Oxidation of Diphenylmethane at Various Amount of PEG-6000

Cat. weight (g)	Conversion (%)	Selectivity (%)
0.5	25.8	22.4
1.0	27.0	10.3
2.0	28.8	9.4
3.10	32.3	9.0

Reaction condition : T=25°C, time=2hr, P=14.7psi, rpm=900, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.5mmol of potassium tert-butoxide, and 30ml of benzene

변화시켜 실험한 결과를 나타내었다. 촉매 양이 증가함에 따라 DPM의 전화율이 증가하고 있는데 이것은 촉매의 증가로 PEG와 K⁺이온과의 착염 형성이 증가하여 tert-butoxide 이온이 많이 생성되기 때문이다. 그러나 전화율이 촉매 양에 비례하여 증가하지 않는 것은 촉매의 증가에 따라 PEG의 용해도가 감소하고 점도가 증가하여 생성된 tert-butoxide 이온의 양과 이의 상이동 능력이 무계에 비례하지는 않기 때문으로 생각된다.

한편 촉매의 양이 증가할수록 선택도는 감소하는 경향을 보이고 있는데 이것은 촉매 양의 증가로 용액의 점도가 상승하여 산소의 확산계수가 감소함으로써 산소와 (C₆H₅)₂CH⁻와의 접촉효과가 나빠졌기 때문으로 판단된다. 따라서 높은 전화율과 선택도를 얻기 위해서는 촉매 양의 증가에 부응하도록 산소 분압을 높이든지 교반속도를 증가하는 등의 방법으로 반응(3)을 촉진시키는 일이 필요한 것으로 생각된다.

3.5. 유기용매의 영향

비양자성 용매인 dimethylformamide(DMF)와 본 실험에서 주로 사용한 벤젠과의 반응 특성을 비교하기 위하여 각 용매에 대하여 반응시간에 따른 diphenylmethane의 농도 변화를 Fig. 2에 도시하였다. DMF를 용매로 사용한 경우 반응이 1분 내에 거의 완결되고 전화율도 벤젠의 경우보다 높게 나타났다. 이것은 DMF내의 비공유 전자쌍을 가지고 있는 산소원자가 분자의 외부에 노출되어 음극을 형성하여 양이온과 잘 결합하므로 본 반응의 활성물질인 (CH₃)₃CO⁻ 이온의 이동을 촉진시키기 때문에 나타나는 현상으로 판단되며, PEG의 용해도가 벤젠보다 DMF에서 더 높은 것에도 기인한다고 생각된다.

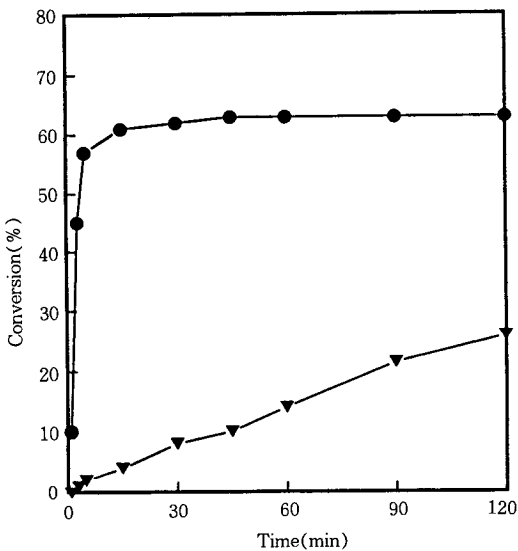


Fig. 2. Conversion of diphenylmethane as a function of reaction time using dimethylformamide (●) and benzene (▼) as organic solvent. Reaction condition: $T=25^{\circ}\text{C}$, $P=14.7\text{psi}$, rpm=900, 6.25mmol of diphenylmethane, 12.5mmol of potassium tert-butoxide, 0.083mmol of PEG-6000, and 30ml of solvent.

4. 결 론

Potassium tert-butoxide를 염기로 사용하여 상이동 촉매 존재하에서 상온과 상압에서 diphenylmethane의 산화반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 4급염인 benzylytriethylammonium chloride, tetrabutylphosponium chloride, tetrabutyl ammonium bisulphate 등은 본 반응에서 활성이 없었고, 18-crown-6와 폴리에틸렌글리콜은 촉매로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 동일 몰수의 폴리에틸렌글리콜을 사용한 경우 diphenylmethane의 전화율은 사슬 길이에 따라 증가하였다. 같은 무게의 PEG를 사용한 경우에도 전체 몰수가 작음에도 불구하고 사슬 길이가 길수록 전화율이 증가하였다.

3. PTB/DPM의 비율이 높고 촉매량이 많을수록 전화율이 증가하였으나 촉매의 양이 많은 경우 benzophenone의 선택도가 감소하였다.

4. 교반속도가 증가함에 따라 diphenylmethane의

전화율이 증가하였고, 비양자성 용매인 DMF를 사용한 경우에는 벤젠을 사용한 경우보다 반응속도가 훨씬 빠르게 나타났다.

감 사

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

참고문헌

1. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York(1978).
2. M. Makosza, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 439(1975).
3. M. Rabinovitz, Y. Cohen, and M. Halpern, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 960(1986).
4. B. Dietrich and J. Lehn, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 1225(1973).
5. W. Bartok, D. D. Rosenfeld, and A. Schriesheim, *J. Org. Chem.*, **28**, 410(1963).
6. G. A. Russell, E. G. Janzen, H. D. Becker, and F. J. Smentowsky, *J. Am. Chem.*, **84**, 2652(1962).
7. J. E. Hofmann, D. D. Rosenfeld, and A. Schriesheim, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **10**, 183(1965).
8. R. Neumann and Y. Sasson, *J. Org. Chem.*, **49**, 1282(1984).
9. J. H. Clack, A. P. Kybett, P. Landon, D. J. Macquarrie, and K. Martin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **85**, 1355(1989).
10. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600(1971).
11. J. M. Harris, N. H. Hundley, T. G. Shannon, and E. C. Struck, *J. Org. Chem.*, **47**, 4789(1981).
12. 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).
13. G. W. Gokel, D. M. Goli, and R.A. Schultz, *J. Org. Chem.*, **48**, 2837(1983).
14. T. J. Wallace, A. Schriesheim, and N. Jacobson, *J. Org. Chem.*, **29**, 2907(1964).