

시클로올레핀류의 오존 산화 반응에 의한 ω -formyl Carboxylic Acid의 합성

김 봉 만 · 양 현 수

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1994년 3월 2일 접수, 1994년 5월 23일 채택)

Synthesis of ω -formyl Carboxylic Acid by Ozone Oxidation of Cycloolefins

Bong M. Kim and Hyun S. Yang

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry,
College of Eng., Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea
(Received March 2, 1994, Accepted May 23, 1994)

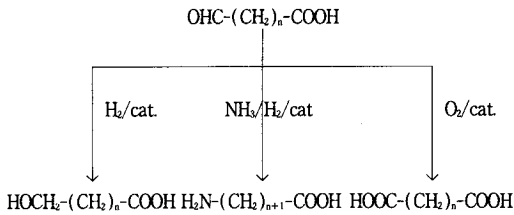
요 약: Pyridine 촉매 존재하에서 고리형 올레핀류의 오존 산화 반응에 의해 ω -formyl carboxylic acid를 합성하고 합성시 온도와 용매가 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰하였다. 사용한 시클로올레핀의 종류에 관계없이 반응온도가 증가할수록 α, ω -dicarboxylic acid의 수율은 증가하는데 비하여 α, ω -dialdehyde는 감소하였다. 그리고 용매의 극성이 클수록 ω -formyl carboxylic acid의 수율은 증가하였으며 원하지 않는 polymeric ozonide의 수율은 감소하였다. 반응온도 0°C와 methylene chloride 용매를 사용할 경우 cyclohexene, cyclooctene 그리고 cyclododecene의 오존 산화 반응으로부터 생성된 ω -formyl carboxylic acid의 수율은 각각 59.30%, 55.20% 그리고 36.72%이었다.

Abstract: The ω -formyl carboxylic acid was produced by ozone oxidation of cycloolefins in the presence of pyridine and its production yield was examined by varying temperature and solvent. As the reaction temperature increased, the yield of α, ω -dicarboxylic acid increased whereas that of α, ω -dialdehyde decreased. As the polarity of solvent increased, a higher yield of desired ω -formyl carboxylic acid was obtained, whereas the yield of unwanted polymeric ozonide decreased. The yields of ω -formyl carboxylic acid from ozone oxidation of cyclohexene, cyclooctene and cyclododecene at 0°C and in methylene chloride solvent were 59.30%, 55.20%, and 36.72%, respectively.

1. 서 론

오존 산화 반응은 오존의 강력한 산화력으로 인해 유기합성의 단위반응에 있어서 매우 중요한 위치를 차지하고 있으나 반응 후의 생성물이 매우 불안정하여 자주 이용되지 않았으며, 따라서 반응 후의 과산화물을 안정화 시켜주는 촉매 혹은 혼합용매 개발을 위해서 많은 연구가 오랫동안 수행되어 왔다.

1958년 Slomp와 Johnson[1]이 stigmastrol을 성 호르몬이나 cortisone 제조의 중간체인 progesterone으로 전환시키기 위해 pyridine을 사용하여 오존산화 반응을 하였으며 이때 과산화물 대신 높은 수율의 알데히드 화합물을 얻었고 그들은 이러한 결과를 바탕으로 pyridine의 redox 반응을 제안하였다. 그리고 1962년 Pryde 등[2]은 pyridine이 환원작용을 하기 보다는 zwitterion과 비교적 안정한 착물을 형성한다



Scheme 1. Bifunctional molecules prepared from ω -formyl carboxylic acid.

고 보고하였다. 그 이후 Griesbaum[3-4]은 올레핀의 오존 산화 반응을 통하여 pyridine이 oxygen acceptor나 zwitterion의 환원체로 작용하지 않고 pyridine이 zwitterion에 부가되어 카르복시산으로 자리 옮김되도록 유도한다는 새로운 설명을 시도하였다. 같은 해에 Peck 등[5]은 비닐기를 가진 올레핀을 pyridine 존재하에서 오존을 반응시켜서 2 몰의 카르복시산으로 전환시키는 특허를 획득하였다. 1973년 Odinokov등[6]은 pyridine-AcOH 혼합용매를 사용한 cyclohexene의 오존 산화 반응에서 약 30%의 α , ω -dicarboxylic acid와 알데히드기를 확인하기 위한 시약으로써 2, 4-dinitrophenylhydrazine을 사용하여 35~40%의 ω -formyl carboxylic acid를 얻었다고 보고하였으며 또한, cyclohexene의 pyridine 촉매 존재하 오존 산화 반응으로부터 NMR을 사용하여 6%의 α , ω -dicarboxylic acid, 82%의 ω -formyl carboxylic acid와 12%의 α , ω -dialdehyde를 얻었음을 발표[7]하였다.

ω -formyl carboxylic acid는 알데히드기의 다양한 반응성으로 인하여 폴리아미드의 원료물질 외에도 다른 여러 가지 유용한 이관능기성 분자들을 제조할 수 있다. 다음 Scheme 1은 ω -formyl carboxylic acid의 다양한 반응성으로 제조되는 분자들을 나타내었다. 즉, 환원에 의해서 ω -hydroxy carboxylic acid를, 환원성 아미노화 반응에 의해서 ω -amino acid를, 그리고 산화반응에 의해서 α , ω -dicarboxylic acid를 제조할 수 있다[8-10].

그러므로, 본 연구의 목적은 이러한 유용한 이관능기성 분자인 ω -formyl carboxylic acid를 pyridine 촉매 존재하에서 다양한 시클로올레핀류의 오존 산화 반응을 이용하여 합성하고 이것을 합성하는데 있어서 생성물의 수율에 미치는 용매와 온도의 영향을 검토하는 것이다.

2. 실험

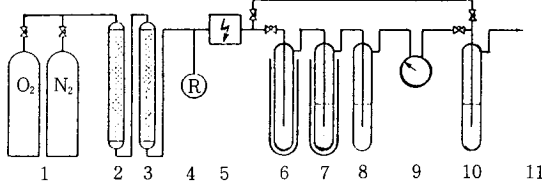
2.1 시약 및 실험장치

2.1.1. 시약

본 실험에 사용한 오존 산화 반응의 반응물로는 Fluka회사의 cyclohexene (>99% GC), Aldrich회사의 cyclooctene(>95%)과 cyclododecene (>95%)을, 용매 영향을 알기 위해서 동양화학의 ethylether(EE : 95%), methylene chloride(MC : 95%)와 ethylacetate(EA : 95%)를, 촉매 영향을 알기 위해서 Kanto화학의 pyridine(96%)을, 오존 산화 반응 후에 pyridine 촉매를 제거하기 위해서 동양화학의 cupric sulfate(>99%)를, 표준 물질 합성을 위해서 Aldrich회사의 cyclohexanediol (>99%), cyclohexanolone(>99%)과 lead tetraacetate(>99%), 덕산화학의 benzene(>99.5%), potassium carbonate(>99%), sodium sulfate(>99%)와 acetic acid(99%)를, 오존의 정량적 분석을 위해서 덕산화학의 potassium iodide(KI : >99%)를, 반응 생성물의 처리를 위해서 덕산화학의 sodium bicarbonate(>99%)를, 시제품의 표준물질로 Fluka회사의 adipic acid(99%), suberic acid(99%)를, 컬럼 크로마토그래피를 위해서 덕산화학의 petroleum ether(PE : >99%)를 사용하였다.

2.1.2. 실험장치

오존 산화 반응을 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 오존을 발생시키는 데 사용되는 산소와 세정가스로 사용되는 질소를 실리카겔과 염화칼슘이 채워진 건조관(2, 3)을 통과하도록 하여 이들 기체들이 함유하고 있는 수분을 제거시켰다. 그리고, (2)와 (3)을 통과하여 수분이 제거된 기체는 오존 발생기(5)로 공급 되도록 하였다. 이 때 유량계(0~5.0 l/min)(4)를 사용하여 산소의 주입속도를 조절하고, 오존 생성에 필요한 전류(0~300mA)를 조절하여 원하는 오존농도가 얻어지도록 하였으며, 오존 발생기는 독일의 Sander사와 Fischer사의 Model 500을 사용하였다. 오존 발생기의 전기화학적 반응에 의해 O_3 가 발생하게 되어 O_3/O_2 의 혼합기체가 배출되는데 배출된 혼합기체는 -78°C 의 냉각관(6)으로 통과시켜 다시 수분을 제거하였으며 반응기(7)로 주입된 후에 반응의 완료도와 반응에 참여하지 않은 오존의 정량적 계산을 위해 KI용액병(8)을 설치하였다. 반응에 참여



1. Gas bomb (O₂, N₂)
2. Drying tube (silicagel)
3. Drying tube (CaCl₂)
4. Manometer
5. Ozone generator
6. Cool trap (-78°C)
7. Reactor
8. KI solution bottle (0.1 N)
9. Gas meter
10. NaOH solution bottle (10wt%)
11. Hood

Fig. 1. Experimental apparatus of ozonolysis.

하지 않은 오존의 처리를 위해 10wt % -NaOH수용액(10)을 통과시킨 후, hood를 통해 배출시켰다.

2. 2. 분석

2. 2. 1. NMR 분석

반응 생성물의 구조 확인과 생성물의 분포를 예측하기 위해서 Bruker FT 80A NMR Spectrometer를 사용하여 ¹H-NMR 분석을 행하였으며 기준물질은 tetramethylsilane(TMS)을 사용하였고 용매는 acetone-d₆를 사용하였다.

* 내부 기준물질을 사용하지 않은 경우의 분석[11]

생성물 X의 몰수(n_x)는

$$n_x = \frac{G \times I_x}{\sum_i (I_i/H_i) \times H_x \times M_x} \quad \text{이고}$$

생성물의 수율은,

$$\text{Yield}(\%) = \frac{G \times I_x \times 100}{\sum_i (I_i/H_i) \times H_x \times M_x \times n_{\text{initial}}} \quad \text{이다.}$$

여기서, G : 총 생성물의 무게

I_x : 생성물 X에 대한 적분값의 합

I_i : 생성물 i에 대한 적분값의 합

H_x : 생성물 x의 수소 원자수의 합

H_i : 생성물 i의 수소 원자수의 합

M_x : 생성물 x의 분자량

n_{initial} : 반응물의 몰수

ω -formyl carboxylic acid와 α, ω -dicarboxylic acid의 혼합물 상태로 분석할 때 두 가지 물질뿐이므

로 NMR 분석으로부터 얻어진 알데히드와 카르복시기의 적분비를 그대로 적용하면 각각의 물질의 portion이 나오게 되므로 이것을 이용하여 I_x항을 결정할 수 있다.

2. 2. 2. IR 분석

반응 생성물의 구조 확인을 위해서 Perkin Elmer 1600 Series FT-IR Spectrometer와 Philips PU 9700을 사용하였다.

2. 3. 실험방법

2. 3. 1. Cyclohexene의 오존 산화 반응

1.2g(14.5 mmole)의 cyclohexene을 100ml의 용매에 녹여 주어진 온도에서 오존과 반응시켰다. 이때 촉매의 양은 반응물 올레핀의 양을 기준으로 동일 몰수의 pyridine 1.15g(14.5mmole)을 사용하였다. 그리고, 반응기 내에 습기가 들어가지 않도록 반응기 전 단계에 dryice trap을 설치하였으며 오존과 반응물과의 접촉이 잘 되도록 반응시키는 동안 반응물을 교반시켜주었다. 반응은 분당 0.25mmole의 오존이 생성되도록 고정을 하여 진행시켰으며 과잉 오존에 의한 과산화(over-oxidation)를 방지하기 위하여 반응물의 몰수만큼의 오존이 반응기로 도입되도록 하였고 반응 종료 직후 반응기 내에 잔존하는 오존을 완전히 제거하기 위하여 질소가스로 약 20 분간 세정하였다. 반응 후에 용매를 감압하에서 회전식 진공 증발기로 제거시키고 n-pentane을 가하여 실온에서 교반시켜 주면 용액상에는 액상 생성물만이 남고 polymeric ozonide는 플라스크 바닥으로 가라앉게 된다. 그런 다음 상층액을 분리하여 감압하에서 회전식 진공 증발기로 농축시켜 분리하였고 가라앉은 polymeric ozonide는 여과하였다.

가. Polymeric ozonide의 분리[12]

Polymeric ozonide가 n-pentane에 녹지 않는 특성을 이용하여 1차 분리작업을 행하였다. 즉, 용매인 MC를 감압하에서 회전식 진공증발기로 제거하고 n-pentane을 가하여 액상 생성물과 polymeric ozonide가 잘 분리되도록 교반시켜 준 다음 정지시킨다. 그리고, 상층액을 따라낸 후 그 잔여물을 여과시키고 감압하에서 회전식 진공 증발기로 농축시켜서 액상 생성물을 분리하였으며 남은 끈끈한 점성을 갖는 대부분의 물질들을 메탄올로 추출한 후, 감압하에서 회

전식 진공증발기로 메탄올을 제거하여 순수한 polymeric ozonide만을 얻었다. 특히, 이들은 에테르나 아세톤에는 일부만이 용해되지만 메탄올에는 매우 잘 용해되는 특성을 갖는다고 사료된다.

나. Adipaldehyde의 합성[13]

1, 2-cyclohexanediol 20g(0.17 mole)을 200ml의 무수 벤젠에 녹여서 여기에 무수 potassium carbonate 50g을 가한다. 그 혼합물은 잘 교반시켜 주고 1시간 이상 동안 lead tetraacetate 76g(0.17 mole)을 5g씩 천천히 가한다. 부가와 뒤에 이어지는 증류는 질소 분위기에서 수행되어야 한다. 부가가 끝난 후, 1시간 더 교반시켜 주고 이것을 여과한다. 염 혼합물은 벤젠으로 추출하고 얻은 여과액은 바로 sodium sulfate로 건조시킨다. 그리고, 감압하에서 회전식 진공 증발기로 벤젠을 제거한 후 생성물을 얻는다.

다. 6-Oxoheptanoic Acid의 합성 [14, 15, 16]

1.71g의 1, 2-cyclohexanol(2-hydroxy-cyclohexanone)을 20ml의 90% 아세트산에 녹인 후, 6.64g의 lead tetraacetate를 가해 반응을 진행시킨다. 그 뒤다음, 15분 후 용액을 황화 수소로 포화시키고 여과한다. 여액은 감압 (bath 40°C, 8mm)하에서 농축되었으며 다시 무수 EE로 추출한 후 증류하였다. 이 화합물은 얼마간의 시간이 지난 후 semi-crystalline paste로 변화했다.

2.3.1.1. 반응온도의 영향

1.2g(14.5 mmole)의 cyclohexene을 100ml의 MC에 녹여서 반응 올레핀을 기준으로 동일 몰수의 pyridine 촉매 존재하에서 -78°C, -15°C, 0°C, 20°C의 온도에서 오존 산화 반응시켰다.

2.3.1.2. 용매의 영향

비양자성 non-participating 용매 중에서 많이 사용되고 있는 것들 중에서 용매의 극성이 서로 다른 EE($\mu=1.15D$), MC($\mu=1.65D$), EA($\mu=1.78D$) [17]를 선택하였으며 1.2g(14.5mmole)의 cyclohexene을 선택된 100ml의 용매에 녹여 반응 올레핀과 동일 몰수의 pyridine 촉매 존재하에 0°C에서 오존 산화 반응을 진행하였다.

2.3.2. Cyclooctene의 오존 산화 반응

1.6(14.5 mmole)의 cyclooctene을 100ml의 용매에 녹여 주어진 온도에서 오존 산화 반응시켰으며 기타 자세한 반응조건과 처리과정은 2.3.1과 동일하다.

가. 8-Oxooctanoic Acid의 합성

Cyclooctene 1g을 cyclohexane과 아세트산 8:1의 비율로 섞은 용매에 녹여 10°C에서 오존 산화 반응을 시킨다. 반응 후 감압하에서 회전식 진공증발기로 용매를 제거시키고 남아 있는 생성물에 무수 아세트산 8.4g과 sodium acetate 0.08g을 가하고 증탕 온도 50°C에서 하루밤 동안 방치시킨다. 여기에 증류수 10ml를 가하고 30분 이상 동안 환류시킨다. 이렇게 하여 얻은 생성물을 EE로 추출한 후 sodium sulfate로 건조시킨다.

2.3.2.1. 반응온도의 영향

1.6g(14.5 mmole)의 cyclooctene에 용매로 MC를 사용하였고 반응 올레핀을 기준으로 동일 몰수의 pyridine 촉매 존재하에서 -78°C, -15°C, 0°C, 20°C의 온도에서 오존 산화 반응시켰다.

2.3.2.2. 용매의 영향

비양자성 non-participating 용매 중에서 많이 사용되고 있는 것들 중에서 용매의 극성이 다른 EE, MC, EA를 선택하였고 1.6g(14.5mmole)의 cyclooctene을 선택된 100ml의 용매에 녹여서 올레핀과 동일 몰수의 pyridine 촉매 존재하에 0°C에서 오존 산화 반응을 진행하였다.

2.3.3. Cyclododecene의 오존 산화 반응

2.41g(14.5 mmole)의 cyclododecene을 100ml의 용매에 녹여 주어진 온도에서 오존 산화 반응시켰으며 기타 자세한 반응조건과 처리과정은 2.3.1과 동일하다.

2.3.3.1. 반응온도의 영향

2.41g(14.5 mmole)의 cyclododecene에 용매로 MC를 사용하였고 반응 올레핀을 기준으로 동일 몰수의 pyridine 촉매 존재하에 -78°C, -15°C, 0°C, 20°C의 온도에서 오존 산화 반응시켰다.

2.3.3.2. 용매의 영향

비양자성 non-participating 용매 중에서 많이 사용되고 있는 것들 중에서 용매의 극성이 다른 EE, MC, EA를 선택하였고 2.41g(14.5mmole)의 cyclo-dodecene을 선택된 100ml의 용매에 녹여서 반응 올레핀과 동일 몰수의 pyridine 촉매 존재하에 0°C에서 오존 산화 반응을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Cyclohexene

3. 1. 1. 반응온도의 영향

1.2g(14.5 mmole)의 cyclohexene을 100ml의 MC에 녹여서 반응 올레핀을 기준으로 동일 몰수의 pyridine촉매 존재하에 -78, -15, 0, 20°C의 온도에서 오존 산화 반응을 시킴으로써 반응온도가 생성물의 수율에 미치는 영향을 검토하였다.

이 중에서 0°C의 온도와 MC 용매를 사용한 오존 산화 반응에서 2.3.1에서 전술한 것처럼 처리하여 얻은 polymeric ozonide의 수율은 2.5%이었다. 무촉매 오존 산화 반응에서는 주로 말단 zwitterion과 알데히드 기간의 분자간 반응으로 대부분 polymeric ozonide가 생성되었으나[18], 반응 올레핀을 기준으로 동일 몰수의 pyridine을 첨가한 반응에서는 끈끈한 점성의 polymeric ozonide가 현저히 감소하였으며 polymeric ozonide를 분리하고 난 나머지 여과액을 10 wt% NaHCO₃ 수용액으로 처리한 후 MC로 유기물을 추출하여 얻은 adipaldehyde가 14.7%이었으며, 물층을 진한 염산으로 산성화(acidification) 시켜 MC로 추출하여 얻은 결과는 6-oxo-hexanoic acid가 59.3%, adipic acid가 23.5%이었다. 여기에서, 6-oxohexanoic acid는 pyridine 촉매에 의한 zwitterion의 자리옮김 반응에 의해 생성된 것이고, adipaldehyde는 zwitterion간의 peroxy결합을 형성한 후 adipaldehyde와 O₂로 분해되어 생성된 것으로 사료된다[19-20]. 다음 Fig. 2와 3은 물층을 진한 염산으로 산성화시켜 MC로 추출하여 얻은 유기물의 ¹H-NMR과 IR 스펙트럼이다. Fig. 2로부터, δ=9~10ppm에서는 카르복시기와 알데히드기의 양성자, δ=1.3~1.9ppm에서는 가장 중앙에 위치하는 메틸렌기의 양성자, δ=2.1~2.6ppm에서는 카르복시기와 알데히드기에 인접해 있는 메틸렌기의 양성자가 나타났다. Fig. 3으로부터, 930cm⁻¹ 부근에서 수소 결합한 O-H

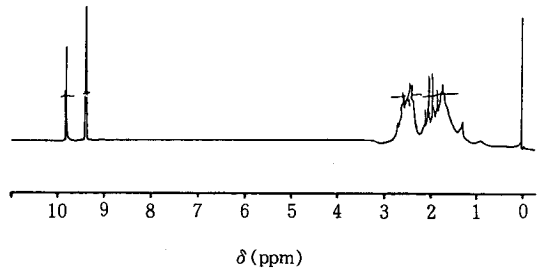


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum(80MHz, acetone-d₆/TMS) of extracts after acidifying water layer treated in aqueous NaHCO₃ solution of raw products obtained from the ozonolysis of cyclohexene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ at 0°C.

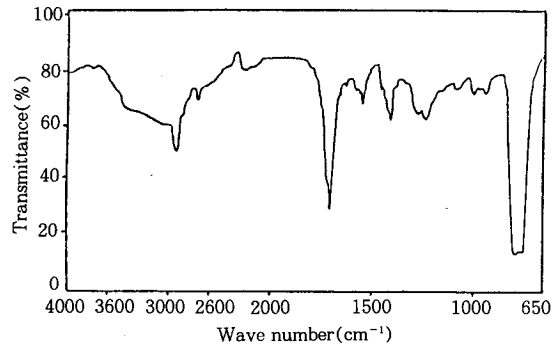


Fig. 3. IR spectrum of extracts after acidifying water layer treated in aqueous NaHCO₃ solution of raw products obtained from the ozonolysis of cyclohexene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ at 0°C.

의 변자 진동 흡수, 1210~1320cm⁻¹에서 C-O의 신축 진동 흡수, 1715cm⁻¹ 부근에서 C=O의 신축 진동 흡수, 2960~2850cm⁻¹ 부근에서 알데히드 기의 C-H 신축 진동 흡수, 2900~3400cm⁻¹ 부근에서 O-H의 넓은 신축 진동 흡수 피크 등이 나타나는 것으로 보아 생성물의 구조가 6-oxohexanoic acid라고 사료된다. Fig. 4는 반응온도의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 4로부터, 온도가 상승함에 따라 adipaldehyde의 수율은 감소하고 이에 반해 adipic acid의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있으며 0°C에서 목적 물질인 6-oxohexanoic acid의 수율이 최대가 됨을

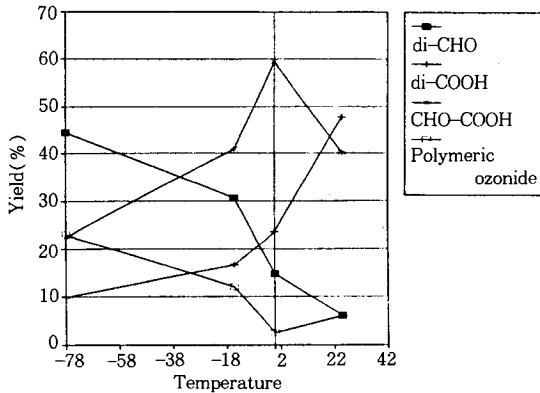


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the yields of products obtained from ozonolysis of cyclohexene in the presence of equimolar pyridine in CH_2Cl_2 (based on the $^1\text{H-NMR}$ analysis).

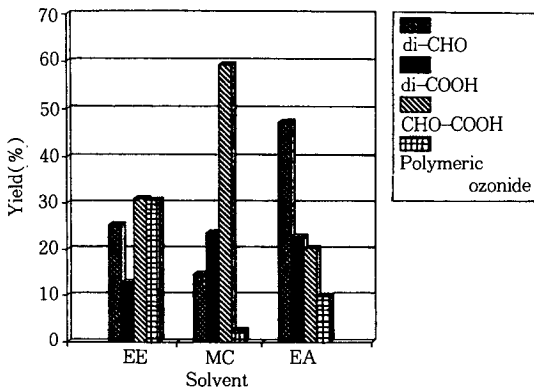


Fig. 5. Solvent effects on the yields of products obtained from ozonolysis of cyclohexene in the presence of equimolar pyridine in CH_2Cl_2 (based on the $^1\text{H-NMR}$ analysis).

알 수 있다. 따라서, 최적 온도는 0°C 가 된다고 사료된다. 만일 adipaldehyde를 더 많이 얻고자 할 때는 가능한 한 낮은 온도에서 반응을 진행시키고, adipic acid를 더 많이 얻고자 할 때는 가능한 한 높은 온도에서 반응을 진행시키는 것이 유리하다고 사료된다.

3. 1. 2. 용매의 영향

용매로는 각기 다른 쌍극자 모멘트를 가지고 있는 3개의 비양자성 non-participating 용매들, 즉 EE(μ

=1.15D), MC(μ =1.65D), EA(μ =1.78D)를 선택하였으며 각각의 용매가 생성물의 수율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 5에 이들의 결과를 나타내었다. 일반적으로 용매의 극성이 클수록 polymeric ozonide의 생성량이 감소하였으며 그러한 이유로는 불안정한 primary ozonide가 분해되면서 생성한 zwitterion과 aldehyde moiety는 용매의 극성이 클수록 더욱 쉽게 확산될 수 있으므로 solvent cage 내에서 polymeric ozonide로의 재결합보다는 자리옮김 반응의 기회를 더 많이 가질 수 있기 때문으로 사료된다. 또한, 쌍극자 모멘트가 EA보다 작은 MC를 용매로 사용한 경우 polymeric ozonide의 수율은 최소이었고 원하는 6-hexanoic acid의 수율이 최대이었던 이유는 많은 분자가 상호작용을 하는 액체의 극성을 나타내는 척도가 되는 유전상수(dielectric constant)의 값이 MC가 EA보다 크므로 전체 용매의 극성은 MC가 더 크기 때문인 것으로 사료된다[17].

결과적으로, 반응온도가 0°C , 반응용매로서 MC를 사용한 pyridine 촉매 존재하의 오존 산화 반응에서 원하지 않는 polymeric ozonide의 수율이 최소이었으며 목적물질인 6-oxohexanoic acid의 수율은 최대이었음을 알 수 있다.

3. 2. Cyclooctene

3. 2. 1. 반응온도의 영향

Cyclooctene의 오존 산화 반응에서 반응온도가 생성물의 수율에 미치는 영향을 검토하였다.

Cyclooctene을 3.1.1에서 전술한 바와 같이 반응을 진행시키고 처리과정을 행하였으며 이렇게 하여 얻은 끈끈한 점성을 가진 polymeric ozonide의 수율은 8.3%이었다. Polymeric ozonide를 제외한 나머지 여과액을 10wt.% NaHCO_3 수용액으로 처리한 후 MC로 유기물을 추출하여 얻은 1, 8-octanedialdehyde가 16.20%이었으며, 물층을 진한 염산으로 산성화시켜 MC로 유기물을 추출하여 얻은 결과는 8-oxooctanoic acid가 55.2%, suberic acid가 20.3%이었다. 이것들 중에서 8-oxooctanoic acid와 1, 8-octanedialdehyde의 생성 이유는 3.1에서 전술한 내용과 동일하게 되는 것으로 사료된다. 다음 Fig. 6과 7은 물층을 진한 염산으로 산성화시켜 MC로 추출하여 얻은 유기물의 $^1\text{H-NMR}$ 과 IR 스펙트럼이다. Fig. 6으로부터, $\delta=9\sim 10\text{ppm}$ 부근에서 카르복시기와 알데히드기의 양성자, $\delta=1.2\sim 1.4\text{ppm}$ 부근에서 중앙

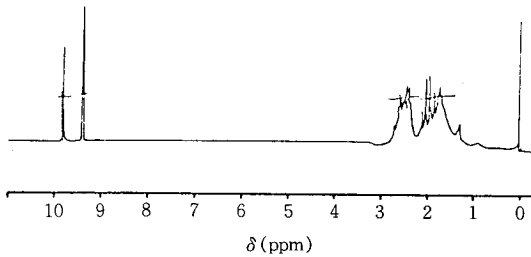


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum(80MHz, acetone-d₆/TMS) of extracts after acidifying water layer treated in aqueous NaHCO₃ solution of raw products obtained from the ozonolysis of cyclooctene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ at 0°C.

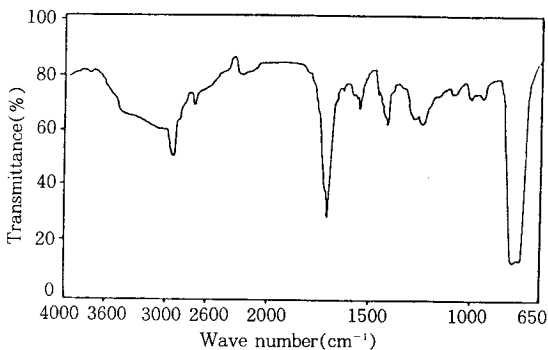


Fig. 7. IR spectrum of extracts after acidifying water layer treated in aqueous NaHCO₃ solution of raw products obtained from the ozonolysis of cyclooctene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ at 0°C.

에 위치하는 메틸렌기의 양성자, $\delta=2.2\sim 3.0\text{ppm}$ 부근에서 카르복시기와 알데히드기에 인접해 있는 메틸렌기의 양성자, $\delta=1.5\sim 1.6\text{ppm}$ 부근에서 나머지 메틸렌기의 양성자가 나타났다. Fig. 7로부터, 1720cm^{-1} 부근에서 C=O의 신축 진동 흡수, 2700cm^{-1} 부근에서 알데히드기의 약한 C-H 신축 진동 흡수, $2900\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 부근에서 O-H의 넓은 신축 진동 흡수 피크 등이 나타난 것으로 보아 생성물의 구조가 8-oxooctanoic acid로 예측할 수 있다고 사료된다. Fig. 8은 반응온도가 수율에 미치는 영향을 나타냈으며 Fig. 8로부터, 온도가 상승함에 따라 1, 8-octanedialdehyde의 수율은 감소하고 이에 반해 suberic acid

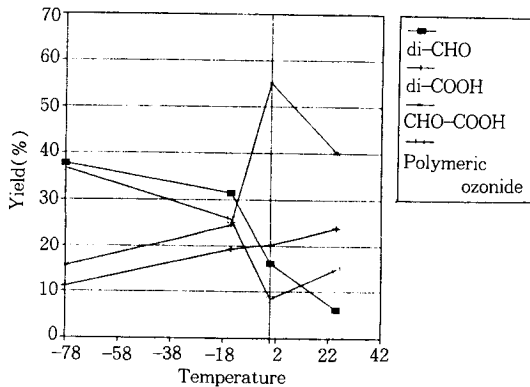


Fig. 8. Effects of reaction temperature on the yields of products obtained from ozonolysis of cyclooctene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂(based on the ¹H-NMR analysis).

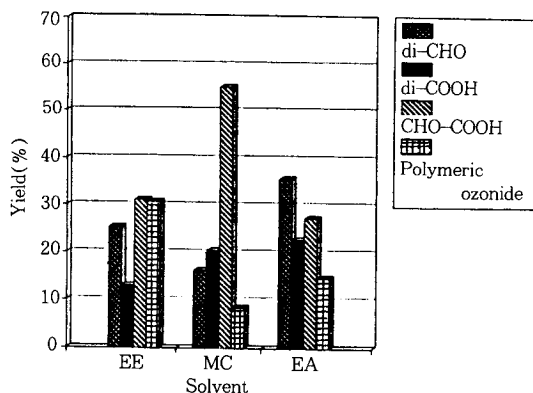


Fig. 9. Solvent effects on the yields of products obtained from ozonolysis of cyclooctene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ (based on the ¹H-NMR analysis).

acid의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있으며 역시 0°C에서 목적물질인 8-oxooctanoic acid의 수율이 최대가 됨을 알 수 있다. 따라서, 최적온도는 0°C가 된다고 사료된다. 만일, 1, 8-octanedialdehyde를 더 많이 얻고자 할 때는 가능한 한 낮은 온도에서 반응을 진행시키고, suberic acid를 더 많이 얻고자 할 때는 가능한 한 높은 온도에서 반응을 진행시키는 것이 유리하다고 사료된다.

3. 2. 2. 용매의 영향

용매로는 3.1.2의 경우와 동일하게 EE, MC, EA를 선택하였으며 각각의 용매가 생성물의 수율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 9에 이들의 결과를 나타내었다. 그리고, Fig. 9로부터 알 수 있듯이 용매의 극성이 클 수록 polymeric ozonide의 생성량이 감소하는 이유와 쌍극자 모멘트가 EA보다 작은 MC를 용매로 사용한 경우 polymeric ozonide의 수율은 최소이었고 원하는 8-oxooctanoic acid의 수율이 최대이었던 이유는 3.1.2에서 전술한 바와 같다.

결과적으로, 반응온도가 0°C, 반응용매가 MC를 사용한 pyridine 촉매 존재하의 오존 산화 반응에서 원하지 않는 polymeric ozonide의 수율이 최소이었으며 목적물질인 8-oxooctanoic acid의 수율은 최대이었음을 알 수 있다.

3. 3. Cyclododecene

3. 3. 1. 반응온도의 영향

Cyclododecene의 오존 산화 반응에서 반응온도가 생성물의 수율에 미치는 영향을 검토하였다.

반응 후의 혼합 생성물을 3. 1에서 전술한 바와 같이 처리하여 얻은 polymeric ozonide가 10.25%이었으며 물론 기타 자세한 반응조건과 처리과정은 3.1.1과 동일하다. 그리고, 1, 12-dodecenedialdehyde는 26.72%, 1, 12-dodecanedioic acid는 26.31%, 12-oxododecanoic acid는 36.72%를 얻었다. 다음 Fig. 10과 11은 pyridine 촉매 존재하 오존 산화 반응의 생성 혼합물을 10wt.% NaHCO₃ 수용액으로 처리한 후의 물층을 진한 염산으로 산성화(acidify)시켜 MC로 추출하여 얻은 유기물의 ¹H-NMR과 IR 스펙트럼이다. Fig. 10으로부터, 9.3ppm에서 카르복시기의 양성자, 9.8ppm 부근에서 알데히드기의 양성자, 0.9~1.2ppm 부근에서 가장 중앙에 위치하는 메틸렌기의 양성자, 2.4~2.7ppm 부근에서 알데히드에 인접한 메틸렌기의 양성자, 2.1~2.2ppm 부근에서 카르복시기에 인접한 메틸렌기의 양성자, 1.2~1.8ppm 부근에서 나머지 메틸렌기의 양성자 등이 나타났으며 Fig. 11로부터, 2900~3600cm⁻¹ 부근에서 O-H, 2700cm⁻¹ 부근에서 알데히드의 C-H, 1725cm⁻¹ 부근에서 C=O의 특성치 등이 나타난 것으로 보아 12-oxododecanoic acid이라고 사료된다. Fig. 12는 반응 온도가 수율에 미치는 영향을 나타냈으며 Fig. 12로부터, 온도가 상승함에 따라 1, 12-dodecenedialdehyde의 수율은 감소하고 이에 반해 1,12-dodecanedioic acid

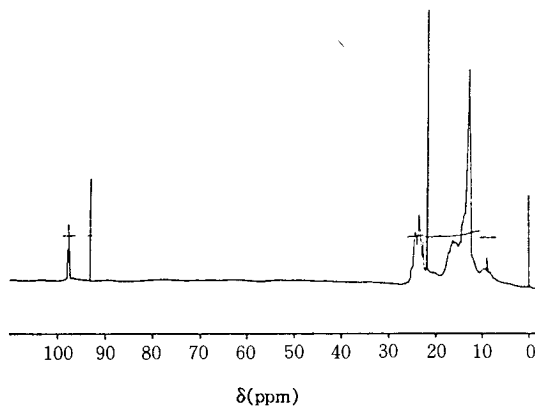


Fig. 10. ¹H-NMR spectrum(80MHz, acetone-d₆/TMS) of extracts after acidifying water layer treated aqueous NaHCO₃ solution of raw products obtained from the ozonolysis of cyclododecene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ at 0°C.

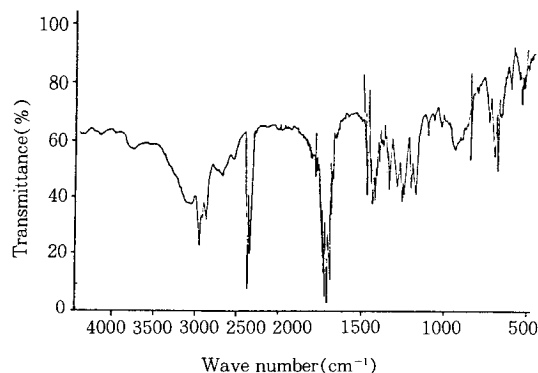


Fig. 11. IR spectrum of extracts after acidifying water layer treated aqueous NaHCO₃ solution of raw products obtained from the ozonolysis of cyclododecene in the presence of equimolar pyridine in CH₂Cl₂ at 0°C.

의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있으며 역시 0°C에서 목적물질인 12-oxododecanoic acid의 수율이 최대가 됨을 알 수 있다. 따라서, 최적 온도는 0°C가 된다고 사료된다. 만일, 1, 12-dodecane-dial-dehyde를 더 많이 얻고자 할 때는 가능한 한 낮은 온도에서 반응을 진행시키고, 1, 12-dodecanedioic acid를 더 많이 얻고자 할 때는 가능한 한 높은 온도에서 반응을

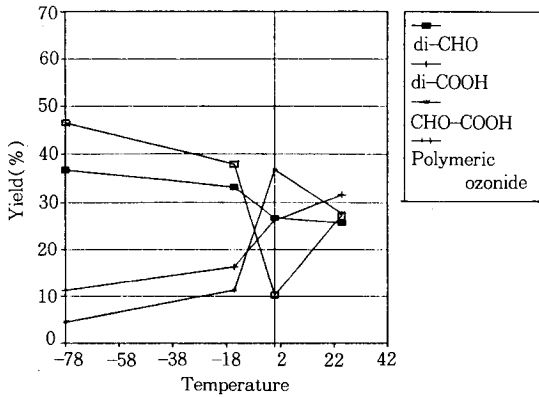


Fig. 12. Effects of reaction temperature on the yields of products obtained from ozonolysis of cyclododecene in the presence of equimolar pyridine in CH_2Cl_2 (based on the 1H -NMR analysis).

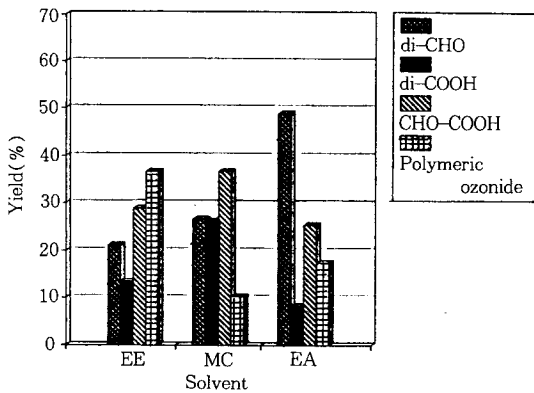


Fig. 13. Solvent effects on the yields of products obtained from ozonolysis of cyclododecene in the presence of equimolar pyridine in CH_2Cl_2 (based on the 1H -NMR analysis).

진행시키는 것이 유리하다고 사료된다.

3. 3. 2. 용매의 영향

역시 용매는 cyclohexene, cyclooctene과 동일한 용매들을 사용하였으며 3.1.2와 3.2.2에 전술한 내용과 같이 검토하였으며 역시 용매로는 MC가 가장 적합하다고 판단된다. 결과는 Fig. 13에 나타내었다.

결과적으로, 반응온도가 0°C, 반응용매가 MC를 사용한 pyridine 촉매 존재하의 오존 산화 반응에서 원

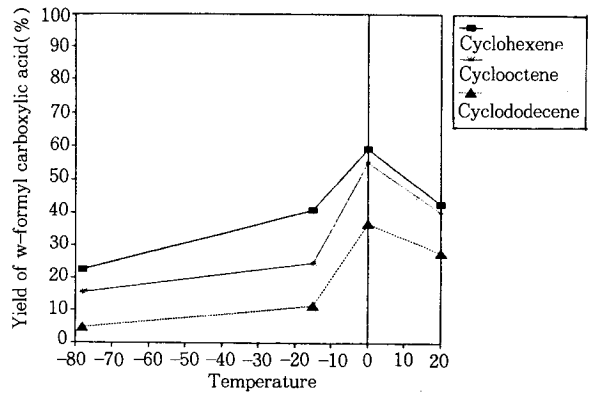


Fig. 14. Temperature effects of the yield of *w*-formyl carboxylic acid obtained from the ozonolysis of cycloolefins(cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene) in the presence of pyridine catalyst and in MC solvent.

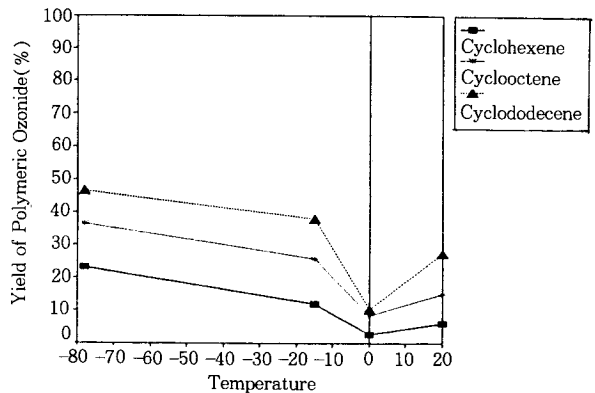


Fig. 15. Temperature effects on the yield of polymeric ozonide obtained from the ozonolysis of cycloolefins(cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene) in the presence of pyridine catalyst and in MC solvent.

하지 않는 polymeric ozonide의 수율이 최소이었으며 목적물질인 12-oxododecanoic acid의 수율은 최대이었음을 알 수 있다.

3. 4. Cycloolefin류의 종류에 따른 오존 산화 반응의 특성 비교

3. 4. 1. 반응온도의 영향

반응물들(cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene)

의 pyridine 촉매하 오존 산화 반응으로부터 여러 반응온도(-78, -15, 0, 20°C)에 따라 변화되는 ω -formyl carboxylic acid와 polymeric ozonide의 수율을 Fig. 14와 15에 나타내었다. Fig. 14, 15로부터, 모든 반응물에 있어 반응 온도가 0°C에 접근하면서 탄소 고리의 탄소수가 감소할수록 ω -formyl carboxylic acid의 수율이 증가하는데 비하여 polymeric ozonide의 수율은 감소함을 알 수 있다. 이것은 반응물의 탄소 고리의 탄소수가 감소할수록 입체 장애가 적고 오존 산화 반응으로부터 생성된 zwitterion과 aldehyde moiety가 solvent cage 내에서 재결합을 하여 polymeric ozonide로 되는 것보다는 그 zwitterion에 pyridine이 부가되어 카르복시산으로의 자리옮김 반응을 유도하여 ω -formyl carboxylic acid를 생성하기에는 0°C 부근이 가장 적당하기 때문에 사료된다. 즉, 오존 산화 반응으로부터 생성되는 ω -formyl carboxylic acid의 수율은 cyclohexene > cyclooctene > cyclododecene의 순서가 된다.

3. 4. 2 반응용매의 영향

반응물들(cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene)의 pyridine 촉매하 오존 산화 반응으로부터 여러 반응용매(EE, EA, MC)에 따라 변화되는 ω -formyl carboxylic acid와 polymeric ozonide의 수율을 Fig. 16과 17에 나타내었다. Fig. 16, 17로부터, 모든 반응물에 있어 반응용매가 MC인 경우에 polymeric ozonide의 수율이 최소이고 ω -formyl carboxylic acid의 수율은 최대임을 알 수 있다. 이것은 오존 산화 반응의 생성물인 서로 다른 극성을 띠고 있는 zwitterion과 aldehyde moiety가 용매의 극성이 더 큰 반응용매 내에서 더욱 쉽게 확산 용매화되어 질 수 있으므로 polymeric ozonide로의 재결합 반응을 하기 보다는 카르복시산으로의 자리옮김 반응이나 그밖의 부반응 등을 진행할 기회가 더 커지기 때문으로 사료된다. 즉, polymeric ozonide의 수율이 감소하는 세기는 EE < EA < MC의 순서이고 ω -formyl carboxylic acid의 수율이 증가하는 세기는 EA < EE < MC의 순서임을 알 수 있다. 또한, 쌍극자 모멘트의 세기는 EE < MC < EA의 순서이지만, 많은 분자가 상호 작용을 하는 용매하에서 극성의 척도가 되는 유전상수(dielectric constant)의 세기는 EE < EA < MC의

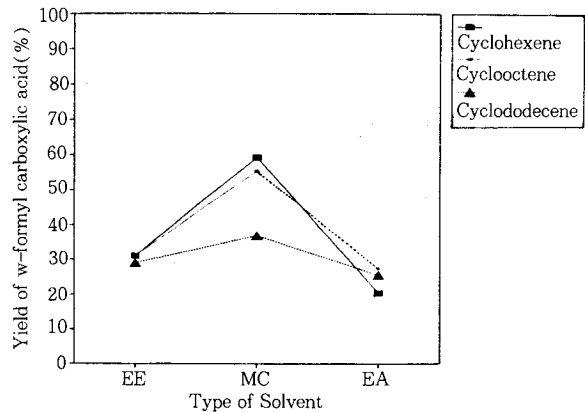


Fig. 16. Solvent effects on the yield of ω -formyl carboxylic acid obtained from the ozonolysis of cycloolefins(cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene) in the presence of pyridine catalyst and in MC solvent.

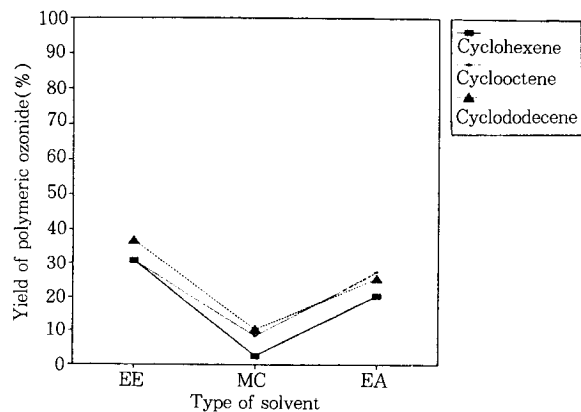


Fig. 17. Solvent effects on the yield of polymeric ozonide obtained from the ozonolysis of cycloolefins(cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene) in the presence of pyridine catalyst and in MC solvent.

순서이기 때문에 polymeric ozonide의 수율이 EE < EA < MC의 순서로 감소하게 되고 전반적으로 탄소 고리의 탄소수가 증가될수록 입체장애가 커져서 오존 산화 반응으로부터 생성된 zwitterion과 aldehyde moiety를 용매화시키는 것을 방해하여 분자 자체 내의 자리옮김반응의 유도보다는 polymeric ozonide로 유도하는 반응의 기회가 증가되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

시클로올레핀류를 pyridine 촉매 존재하의 오존 산화 반응으로 양 말단 이관능기성 화합물로 전환시켜 목적으로 하는 ω -formyl carboxylic acid를 합성하고 이것을 합성할 때 생성물의 수율에 미치는 온도와 용매의 영향을 검토하는 본 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 낮을수록 α, ω -dialdehyde의 수율이 증가한데 반해, 반응온도가 높을수록 α, ω -dicarboxylic acid의 수율이 증가하였다.
2. 반응용매의 극성이 클수록 polymeric ozonide의 수율은 감소하였으며 ω -formyl carboxylic acid의 수율은 증가하였다.
3. 반응물의 탄소 고리의 탄소수가 감소할수록 ω -formyl carboxylic acid의 수율은 증가하는데 반해 polymeric ozonide의 수율은 감소하였다.
4. 온도와 용매 조건들을 변화시켜 가면서 생성물의 분포를 검토한 결과, 최적 조건으로는 온도가 0 °C, 용매가 MC, 올레핀을 기준으로 동일 몰수의 pyridine 촉매가 존재할 때가 된다고 사료된다. 이상의 최적 조건하의 오존 산화 반응으로 얻은 결과는 cyclohexene, cyclooctene, cyclododecene으로부터 ω -formyl carboxylic acid의 수율이 각각 59.30%, 55.20%, 36.72% 이었다.

감 사

본 연구는 1993년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다(Project No.: 911-1002-011-2).

참고문헌

1. G. Slomp, Jr and J. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 915 (1958).
2. E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, *J. Org. Chem.*, **27**, 3055 (1962).
3. K. Griesbaum, *Chem. Commun.*, 920 (1966).
4. K. Griesbaum and G. W. Burton, Preprints of Paper, *A. C. S Petroleum Chemistry Division*, **13**, 216 (1968).
5. D. W. Peck and L. W. Newton, U. S. Pat. 3,383, 398 (1968).
6. V. N. Odnikov, A. I. Odinkova, and G. A. Tolstikov, *Zh. Org. Khim.*, **9**, 671 (1973).
7. 김철규, 박사학위논문, 충남대학교 대학원(1990).
8. F. A. Corey and R. J. Sundbery, "Advanced Organic Chemistry", Part A, 9267, Plenum, New York and London (1984).
9. M. I. Fremery and E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, **29**, 2240 (1964).
10. I. E. Pokrovskaya, A. K. Ryzhankova, A. T. Menyailo, and L. S. Mishina, *Neftekhimiya*, **11**, 873 (1971).
11. I. C. Jung, Dissertation, University Karlsruhe (1989).
12. Chul G. Kim and Won P. Hong, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 579 (1992).
13. James English and George W. Barber, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3360 (1949).
14. Wohl and Schweitzer, *Chem. Ber.*, **39**, 890 (1906).
15. Erich Baer, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1416 (1942).
16. Harries and Hans von Splawa Neymann, *Chem. Ber.*, **41**, 3552 (1908).
17. C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2nd, 69-71, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988).
18. 김봉만, 석사학위논문, 충남대학교 대학원(1994).
19. R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **583**, 1 (1953).
20. R. C. Slagel, *J. Org. Chem.*, **31**, 593 (1966).