

알루미나에 흡착된 리튬 염을 이용한 1-클로로옥탄의 치환반응

朴永勳* · 趙範俊† · 金昌培†

상지대학교 이공과대학 화학과

† 단국대학교 문리과대학 화학과

(1995. 8. 16 접수)

Substitution Reaction of 1-Chlorooctane by Lithium Salts Adsorbed on Alumina

Yeong Hoon Park*, Beom Jun Cho†, and Chang Bae Kim†

Department of Chemistry, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

† Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received August 16, 1995)

치환반응을 이용하는 많은 유기 제조법에서 가장 흔히 이용되는 할로젠화 알킬은 브롬화 알킬이다. 염화 알킬류는 쉽게 구입할 수 있고 저렴하지만 반응성이 훨씬 낮기 때문이다. 따라서 염화 알킬로부터 브롬화 알킬로 전환하는 효과적인 방법의 개발은 매우 중요하다. 지금까지 활용된 방법 중에서는 염화 알킬과 금속 브롬화물을 극성용매에서 가열하는 방법(Finkelstein 반응)이 가장 흔하게 이용되는 일반적인 반응이다. 또 다른 방법으로는 상이동 촉매를 사용하는 것을 들 수 있다.²⁻⁴ 두 방법 모두 K나 Na 염이 주로 이용되지만 Ca나 Li 염이 더 효과적임을 발표한 연구도 있다.^{5,6}

그리고 알루미나에 흡착시킨 금속 염도 치환반응에 매우 효과적임이 알려져 있다. 시안화,⁷ 티오시안화,⁸ 아지드화⁹ 외에도 많은 다른 기능기와의 교환반응에 있어서 알루미나에 흡착시킨 시약의 이용도는 매우 높은 편이다.^{10,11} 그러나 할로젠화 알킬의 치환반응 중 브롬-염소 이온의 교환반응에 관한 연구는 드문 실정이다. Regen과 Quici¹²는 알루미나 상에서 1-브로모옥탄과 금속 염화물과의 반응을 실시하고 90°C에서 68시간의 반응으로 15%의 1-클로로옥탄을 얻었다고 보고하였으나 이것의 역반응은 시도하지 않았다. 또한, Tundo¹³는 두 가지의 유기 할로겐 화합물의 혼합물을 기체상 상태에서 알루미나로

채워진 관속에서 가열하는 실험을 실행하고, 이때 포스포늄 염이 첨가될 때 교환반응이 더 잘 일어난다고 보고한 바 있다.

염화이온(Cl⁻)은 친핵성이 매우 낮은 화학종이다. 그렇지만 알루미나에 흡착된 금속 염화물은 상이동 촉매반응과 비견될 수 있을 만큼 쓸모가 있다는 것이 1-브로모옥탄과의 치환반응에서 밝혀졌다.¹⁴ 그 대신 약한 친핵체이기 때문인지는 몰라도 부산물로 가수분해 생성물이 생성된다는 사실도 지적한 바 있다.

할로젠화 알킬의 치환반응에서 주로 사용되는 염은 Na나 K 염이지만, 본 연구에서는 알루미나를 이용할 때 지금까지 거의 사용한 적이 없는 LiBr를 이용하고 이를 알루미나에 흡착시킨 시약(이하 LiBr/Al₂O₃로 표기함)을 이용하여 이 시약이 1-클로로옥탄을 1-브로모옥탄으로 전환하는데 매우 효과적으로 쓰일 수 있음을 보고하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 알루미나는 Merck사제 킬럼크로 마토그래피용 Aluminium Oxide 90(Neutral, activity I, 입자크기: 0.063~0.200 nm, 70~230 mesh ASTM)을 그대로 사용하였다. 금속염은 시제품을 정제하지 않고 이용하였으며, 1-클로로옥탄은 1회

단순증류하여 사용하였다.

Gas chromatograph는 Varian Star 3400 A를 이용하여 기록하였으며, 이때 컬럼은 2 m×1/8" ss, 10% SE-30/Chromosorb 80/100을 충전제로 사용하였다.

알루미나에 흡착시킨 염의 제조 방법은 문헌¹⁵에 따라 실시하였다. 즉, 4.96 g의 53% LiBr 수용액을 20 g의 활성 알루미나에 가하고 소량의 물로 완전히 적신 후 회전 증발기로 감압하에서 건조하였다. 이후 추가로 진공펌프로 건조시키고, 항온건조기에서 120 °C로 보관하여 사용하였다.

치환반응. 1-클로로옥탄 3 mmol과 9 mmol의 LiBr이 흡착된 9 g의 알루미나 시약을 Cold-finger 형의 용기에 넣고 막대자석으로 저어면서 100 °C에서 반응시켰다. 4시간 후 반응을 정지시키고, 소량의 물로서 알루미나를 적신 후 에테르로 유기물을 2회 추출하였다. 에테르 용액을 농축시키고 기체크로마토법으로 생성비율 측정하였다.

결과 및 고찰

1-클로로옥탄을 NaBr/Al₂O₃와 100 °C에서 가열하면 8시간 후에 출발물질은 완전히 없어진다. 그러나 주 생성물은 예측한 1-브로모옥탄이 아니라 1-옥탄올이 가장 많이 생성되었으며, 또한 상당량의 디옥틸에테르가 부산물로 관찰되었다. 이러한 결과와 유사한 다른 치환반응들의 실험 결과를 Table 1에 나

타내었다.

Table 1의 치환반응은 원래 친핵체 염의 양이온 효과를 조사하기 위해 시작한 것이었다. 따라서 반응을 완결하는데 소요되는 시간을 관찰하기 보다는 모든 반응을 일정 시간내로 한정하였다. 1-클로로옥탄의 티오시아나화는 알루미나에 흡착된 해당 금속 염으로 용매없이도 쉽게 일어났다. 용매없이 일어날 수 있는 치환반응은 본 실험실에서 1-클로로옥탄의 아지드화¹⁴ 연구에서 관찰된 바 있다. 두 반응의 경우 금속 염 중의 금속이온의 영향은 크게 부각되지 않았지만 Li 염이 좋은 시약이 될 수 있음을 알 수 있다.

이 연구에서 다루어진 중요한 관찰은 Table 1의 상단부에 나타나있는 1-클로로옥탄의 브롬화이다. SCN⁻, N₃⁻ 등에 비해 Br⁻은 약한 친핵체이고, 특히 1-클로로옥탄의 염화이온은 좋지않은 이탈기이다. 이와 같이 반응의 모든 여건이 좋지 않은 상황에서 1-클로로옥탄의 브롬화는 NaBr/Al₂O₃를 이용해서는 치환을 도모할 수 없음이 관찰되었다. 아마도 이런 관찰은 알루미나에 흡착된 시약의 활용에 한계를 지적하는 실험일 수도 있다고 본다. 또 한편으로는 NaBr/Al₂O₃ 대신 LiBr/Al₂O₃를 사용하면 부산물 없이 우수한 치환반응을 이룰 수 있음을 Table 1을 통해 나타내 보였다.

염이 흡착된 알루미나에는 잔유 수분이 존재한다.¹⁶ 알루미나에 흡착된 시약을 제조하는 통상적인 방법으로는 이 잔유 수분을 완전히 제거하지 못한다.

Table 1. Nucleophilic substitution reactions of 1-chlorooctane and adsorbed reagents on alumina^a

Nucleophile	Temp. (°C)	Time (hr)	Products (%)				
			C ₈ H ₁₇ Cl ^b	C ₈ H ₁₇ Br	C ₈ H ₁₇ SCN	C ₈ H ₁₇ OH	(C ₈ H ₁₇) ₂ O
LiBr	100	4	14.7	83.2	—	—	—
NaBr ^c	100	4	10.4	14.8	—	54.4	20.0
NaBr ^d	100	4	6.0	8.1	—	70.0	15.9
NaBr ^e	100	4	8.1	8.4	—	66.6	16.8
KBr	100	4	37.8	17.3	—	36.8	8.4
LiSCN	80	2	17.5	—	82.5	—	—
NaSCN	80	2(4)	23.0(14.0)	—	77.0(86.0)	—	—
KSCN	80	2(4)	37.5	—	67.5(87.2)	—	—

^a3 mmols of 1-chlorooctane with MBr (M=Na, K, Li) support (9 mmols of MBr) magnetically stirred in the absence of solvent. ^bRecovered 1-chlorooctane. ^cConventional NaBr/Al₂O₃. ^dPretreated NaBr/Al₂O₃ at 200 °C for 4 hours. ^eNaBr/Al₂O₃ vacuum dried for 6 hours under 3 torr and at 70 °C before use.

Table 2. Product analysis for the reaction of 1-chlorooctane and NaBr/Al₂O₃ as a function of time at 100 °C

Time (hr)	C ₈ H ₁₇ Cl (recovered %)	C ₈ H ₁₇ Br (%)	C ₈ H ₁₇ OH (%)	(C ₈ H ₁₇) ₂ O (%)
0.25	58.5	26.6	14.3	0.6
0.5	46.1	27.6	23.1	3.8
1.0	35.9	25.1	33.3	5.5
2.0	23.9	22.2	39.9	14.1
3.0	20.1	20.1	46.8	13.0
4.0	10.4	14.8	54.4	20.0
6.0	8.1	11.6	61.3	19.0

그렇지만 치환반응에서 친핵체가 강하면 잔류 수분은 반응에 임하지 않으나, 약한 친핵체가 간여할 때는 가수분해가 중요한 반응으로 나타난다. Ando¹⁷ 등은 1-브로모옥탄과 KOAc/Al₂O₃와의 반응에서 소량의 가수분해 생성물을 관찰한 바 있다. 또한 Sukata는 KCN/Al₂O₃와 염화벤질과의 반응에서도 비슷한 가수분해를 관찰한 바 있다. CN⁻ 자체는 좋은 친핵체이지만 알루미늄에 흡착된 것은 SCN⁻, N₃⁻ 보다는 훨씬 약하다.¹⁸

본 실험에서는 1-클로로옥탄과 NaBr/Al₂O₃와의 반응에서 생성되는 1-옥탄올과 해당하는 에테르의 생성을 파악하는 것이 중요하다고 보고 시간에 따른 생성물 분포를 조사하였다(Table 2).

1-브로모옥탄의 생성을 조사한 결과 시간에 따라 점진적으로 증가하는 것이 아니라 어느 시점까지는 증가하다가 그 이후는 오히려 감소함이 관찰되었다. 따라서 1-옥탄올은 반응에서 생긴 초기 1-브로모옥탄이 가수분해되어 생성된 것으로 판단되어진다. 1-클로로옥탄도 가수분해 되겠지만 두 물질의 반응성을 비교해 볼 때 1-브로모옥탄이 1-옥탄올 생성의 주물질이다. 또한, 디옥틸에테르의 생성도 가수분해되어 생긴 1-브로모옥탄과 1-옥탄올과의 반응 생성물임을 알 수 있다. 즉 1-옥탄올을 만들 NaBr/Al₂O₃와 같은 온도에서 가열했을 때는 디옥틸에테르가 전혀 생기지 않았기 때문이다. 알루미늄은 고온에서 알코올류의 탈수에 사용되는 촉매제로 알려져있다.¹⁹ 한편, 1-클로로옥탄과 1-브로모옥탄은 잘 건조된 알루미늄 상에서 100 °C로 가열한 결과 1-옥탄올 외에도 각각 9.5%, 17%씩 디옥틸에테르를 얻을 수

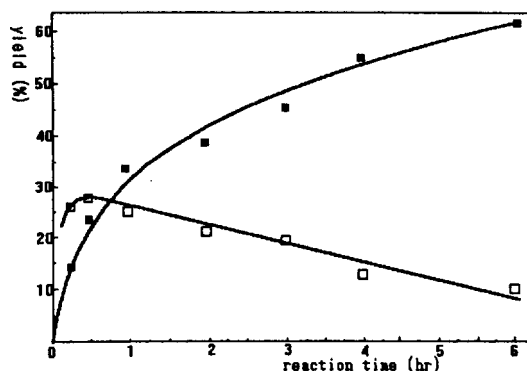


Fig. 1. Plot of reaction time vs. yield in the reaction of 1-chlorooctane and NaBr/Al₂O₃ at 100 °C (■, yield of C₈H₁₇OH; □, yield of C₈H₁₇Br).

있었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 디옥틸에테르는 1-옥탄올 두 분자간의 탈수로 인해 생긴 것이 아니라 1-옥탄올과 1-브로모옥탄과의 반응으로 인해 생성되었음을 알 수 있다(Fig. 1).

결과적으로 저렴한 1-클로로옥탄으로부터 반응성이 높은 1-브로모옥탄으로의 염소-브롬 교환반응에는 알루미늄에 흡착된 친핵체 염의 이용에 한계가 있음을 지적하였다. 이러한 한계성을 해소하기 위해 Li염을 사용한 결과 다행히도 매우 좋은 친핵성 치환반응을 도모할 수 있었다. LiBr/Al₂O₃는 수분의 함량이 매우 낮은 조건에서 다른 알카리 금속 염보다 치환반응에서 월등히 좋은 친핵체 역할을 한다고 본다.

1-클로로옥탄은 Table 1에 지적한 실험 조건하에서 LiBr/Al₂O₃와 6시간 이내에 반응이 종결된다. 이것은 Loupy 등이 같은 화합물을 상이동 촉매인 5% Aliquat-336을 사용한 반응과 거의 비슷하다.⁶ LiBr가 친핵체로서 효과가 매우 높은 것은 LiBr/LiCl의 활동도계수가 큰 값을 가지며, 이 때문에 진한 수용액에서 LiCl이 석출되어 역반응에 관여하지 못하기 때문인 것이다.³⁶ 또 다른 요인은 Li이 C-Cl 결합의 절단에 친전자성으로 참여할 수 있음을 의미하는 것이라 여겨진다.

본 연구는 한국과학재단 연구비(과제번호 931-0800-029-2)의 일부로 이루어졌으며, 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Babler, J. H.; Spina, K. P. *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 1313 and refernces therein.
2. Startks, C. M.; Liotta, C. In *Phase Transfer Catalysis*; Academic press: New York, 1978; Chap. 4.
3. Sasson, Y.; Weiss, M.; Loupy, A.; Gram, G.; Pardo, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1250.
4. Furukawa, N.; Kishimoto, K.; Ogawa, S.; Kawai, T.; Fujihara, H. ; Oae, S. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4409.
5. Yonovich-Weiss, M.; Sasson, Y. *Synthesis* **1984**, 34.
6. Loupy, A.; Pardo, C. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1275.
7. Clark, J. H.; Duke, C. V. A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1330.
8. Ando, T.; Clark, J. H.; Cork, D. G.; Fujita, M.; Kimura, T. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 681.
9. Park, Y. H.; Kim, C. B. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 765.
10. Posner, G. H.; Foucaud, A.; Bram, G.; Loupy, A. In *Preparative Chemistry using Supported Reagents*; Laszlo, P., Ed.; Academic press: New York, U. S. A., 1987; p 287.
11. Clack, J. H. *Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents*; VCH Publisher Inc.: New York, U. S. A., 1994; p 103.
12. Quici, S.; Regen, S. L. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3436.
13. Angeletti, E.; Tundo, P.; Venturello, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1127.
14. Park, Y. H.; Kim, C. B. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 585.
15. Onaka, M.; Sugita, K.; Izumi, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1116.
16. Peri, J. B. *J. Phy. Chem.* **1965**, *69*, 220.
17. Ando, T.; Kawate, T.; Yamawaki, J.; Hanafusa, T. *Chem. Lett.* **1982**, 935.
18. Sukata, K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4388.
19. Germain, G. E. In *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*; Academic press: New York, U. S. A., 1969; p 94.