

할로옥탄과 알루미나에 흡착된 친핵제와의 치환반응

朴永勳* · 金鳳培†

상지대학교 이공과대학 화학과

†단국대학교 문리과대학 화학과

(1995. 3. 11 접수)

Substitution Reaction between Haloctane and Nucleophiles Adsorbed on Alumina

Yeong Hoon Park* and Chang Bae Kim†

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

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

(Received March 11, 1995)

알루미나와 같은 표면적이 큰 지지체에 시약을 흡착시켜 여러 부류의 유기물질과 반응시키면 반응성을 증대시킬 수 있고, 후처리도 간편함이 알려진 후 많은 연구가 행해졌다. 그 중에서 할로젠화 알킬의 친핵성 치환반응에 관한 반응의 부류들로는 티오시안화,¹ 시안화,²⁻⁴ 아지드화,⁵ 요오드화의 상대적 반응속도,⁶ 아세트산음이온화⁷⁻¹¹ 및 황화반응¹² 등을 들 수 있다.

알루미나를 이용한 친핵성 치환반응 연구는 궁극적으로는 알루미나의 존재로 인해 메카니즘이 어떻게 달라지는지, 또는 어떤 물리화학적 인자가 반응을 촉진시키는 요인인지를 파악하는 것이지만, 현재까지는 잘 알려져 있지 않다. 또한 반응의 촉진만을 믿고 다양한 조건에서 여러가지 규격의 알루미나를 이용하는 산발적인 연구 결과 때문에 일관된 경향을 검토하기가 어렵다. 이미 문헌에 지적된 바¹³와 같이 앞으로의 이러한 반응 연구는 알루미나의 규격을 명시하도록 권장하고 있다.

Regen¹⁴은 1-브로모옥탄과 I⁻, Cl⁻, CN⁻, OAc⁻ 등의 친핵제와의 반응성이 I⁻ > CN⁻ > Cl⁻ > OAc⁻ 순으로 감소한다고 보고한 바 있다. 이 실험은 친핵제를 알루미나에 흡착시키지 않고 단순히 혼합 가열하여 알루미나, 친핵제 염, 물투연-출발물질이 관여하는 소위 triphase catalysis로 취급하여 얻은

결과이다.

균일용액 반응과는 달리 알루미나와 같은 지지체가 존재하는 비균일상의 친핵성 치환반응에서 친핵성도가 어떻게 변화하는가를 조사하는 것은 이러한 반응에서 알루미나의 역할을 규명하는 중요한 한 부분일 것이라 여겨진다. 잘 알려진 바와 같이 친핵성도는 용매가 양성자성인지 또는 비양성자성인지에 따라 달라질 수 있다.¹⁵ 친핵성 치환을 촉진하는 또 하나의 방법인 상이동 촉매 반응에서도 H₂O가 분명히 존재하지만 친핵성 순위는 일반적으로 비양성자성 용매에서 관찰되는 경향을 따른다.^{16,17}

본 연구에서는 1-브로모와 1-클로로옥탄을 출발 물질로 하여 이를 알루미나에 흡착된 SCN⁻, CN⁻, N₃⁻, I⁻, Br⁻ (또는 Cl⁻), OAc⁻ 등과 반응시켜 반응율을 조사하여 이들의 친핵성도를 비교 고찰하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 알루미나는 Merck사제 컬럼크로 마토그래피용 Aluminium Oxide 90(Neutral, activity I, 입자크기: 0.063~0.200 nm, 70~230 mesh ASTM)을 그대로 사용하였다. 친핵제 염은 시제품을 정제하지 않고 이용하였으며, 1-브로모옥탄과 1-클

로오옥탄은 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.

친핵제 염을 알루미늄에 흡착시키는 방법은 문헌⁵에 따라 실시하였다. 즉, 잔류 수분을 제거하기 위한 단순 흡착, 회전 증발기로 감압하에서의 수분제거, 120°C에서 24시간 건조시키는 순서로 친핵제 시약이 흡착된 알루미늄 시료를 제조하여 사용하였는데, 이와 같은 방법으로 모든 친핵제는 1.5 mmol/1 g alumina가 되게 혼합 제조하여 사용하였다.

일반적 친핵성 치환반응. 1-할로옥탄 3 mmol을 친핵제가 흡착된 알루미늄 6 g(9 mmol의 친핵제에 해당)와 혼합하여 80°C에서 가열 교반하였다. 헵탄 10 mL를 가해 반응시킬 때에는 둥근 바닥 플라스크를 사용할 수도 있다. 그러나 몇 방울의 헵탄을 써서 거의 마른 상태에서 반응시킬 때는 자체 제작한 Cold-finger형의 반응기를 이용하였다. 이것은 일정한 온도를 유지하도록 하고, 건조된 상태에서 발생하는 혼탁을 방지하기 위해서였다. 일정시간 반응 후 내용물을 분액 깔대기에 넣고 소량의 물을 가한 뒤 에테르로 3회 추출하였다. 반응물은 크로마토그램에 나타나는 모든 피크의 신호 세기와 생성물의 신호세기와를 비를 계산하여 얻었다.

결과 및 고찰

알루미늄에 흡착된 시약은 흡착량에 따라 반응성이 다르다. SCN⁻과 N₃⁻를 대상으로 조사한 바에 의하면 1~3 mmol/1 g alumina가 최적이고, 10 mmol 이상이면 효과가 없었다.^{1,7} 본 실험에서는 기존의 방법에 따라 1.5 mmol의 시약이 흡착된 것을 이용하였다.

1-브로모옥탄 3 mmol과 9 mmol의 친핵제를 흡착시킨 6 g의 알루미늄을 10 mL의 헵탄에 가한 후 80°C에서 막대자석으로 교반하여 2시간 후 반응 내용물을 처리하고, 미반응 출발물질과 생성물의 비를 GC로 구하였으며 이를 Table 1에 실었다.

Table 1은 통상적인 수득물이나 반응이 완결되는데 필요한 시간을 기재한 것이 아니라 여러 친핵제의

Table 1. Reactivity of nucleophiles supported on alumina toward 1-bromooctane in heptane at 80°C

Nucleophile (Nu)	Reaction time (hr)	C ₈ H ₁₇ -Nu Yield (%)	C ₈ H ₁₇ -OH Yield (%)
SCN ⁻	2.0	71.6	—
N ₃ ⁻	2.0	69.5	6.6
I ⁻	2.0	48.9 ^b	14.0
CN ⁻	2.0	32.5	12.2
Cl ⁻	2.0	29.3	8.9
OAc ⁻	2.0	— ^c	—

^a1-Bromooctane (0.6 g, 3.1 mmol) was reacted with 6 g of nucleophilic salt adsorbed alumina (9 mmol) in 10 mL heptane. ^bReaction of 1-bromooctane with KI in heptane in the absence of alumina gave 5% 1-iodooctane. ^cNegligible.

상대적 친핵성도를 비교하기 위해 임의로 미완결된 반응을 상호 비교한 것이다. GC를 이용하여 최종 수득물을 조사하려면 내부 기준시약을 첨가하여 분리된 생성물(isolated product)의 수득물과 근접시킬 필요가 있다. 그러나 생성물과 출발물질이 공존하면 이러한 번거로움 없이도 여러 친핵제를 상호비교할 수 있다.

NaSCN, NaN₃는 헵탄을 용매로 한 반응에서 알루미늄을 이용하면 4~5시간 내에 반응을 완료할 수 있다. 후술하겠지만 이 반응을 용매없이 실시하면 더욱 빠른 시간내에 반응을 완결할 수 있다. 친핵제는 모두 Na염을 이용하였지만, 알루미늄에 흡착된 NaI는 120°C에서 24시간 건조할 시에는 NaI가 산화되어 착색되므로 친핵제 I⁻의 경우는 KI를 흡착시킨 알루미늄을 이용하였다. K⁺, Na⁺의 염 종류에 따라 반응성이 다를 것이라고 생각되나 K⁺와 Na⁺ 염간의 반응성이 친핵성도가 바뀌어질 정도로 크지 않을 것이라 보고 KI를 흡착시킨 알루미늄을 이용하여 같은 조건에서 헵탄 용매내에서 반응시킨 결과 KI만의 경우는 2시간내에 불과 5%의 1-요오도옥탄이 생기지만, 알루미늄에 흡착된 KI의 경우는 동일 시간 반응에 수득물은 거의 50%에 가깝다. 따라서 알루미늄에 흡착된 시약의 반응성이 훨씬 높음을 확인할 수 있었다.

그러나 예측과는 달리 NaOAc가 흡착된 알루미늄과 1-브로모옥탄의 반응에서는 4시간의 반응 후

에도 생성물을 감지하기가 어려웠다. SCN⁻을 취한 모든 친핵체와 똑같은 조건하에서 비교하기엔 친핵성도가 너무 낮았다. OAc⁻의 경우, 톨루엔을 용매로 사용하고 92시간을 반응시킨 결과 66% 생성물을 얻었다는 보고¹¹가 있으며, 용매없이 실시하면 더 빠른 반응을 한다는 논문^{9,10}도 있다.

Table 1에서 친핵성의 세기 순서는 SCN⁻>N₃⁻>I⁻>CN⁻>Cl⁻임을 알 수 있다. 여기서 지적할 수 있는 것은 I⁻>Cl⁻이다. 이 순서는 치환반응이 양성자성 용매에서 일어나는 순서와 같다. 흡착된 알루미늄과의 반응에서 H₂O는 존재하지 않는다. 단지 보통의 방법으로는 제거되지 않는 잔류 수분이 예상될 뿐이다. 이 밖에도 알루미늄의 표면은 IR을 이용한 연구로 알려진 바와 같이 --Al-OH 부분이 존재한다.^{13,18,19} 알루미늄의 역할을 지적하는 물리화학적 파라메타는 없는 실정이지만 본 실험의 결과는 알루미늄 표면에서 일어나는 치환반응에서 히드록실기와 친핵체와의 상호작용의 중요성을 추정하게 한다.

다음으로, 1-브로모옥탄과 1-클로로옥탄의 친핵성 치환을 헵탄 용매없이 실시할 때는 실험조작이 단 순치 않다. 막대자석으로 교반시 일어나는 알루미늄의 흡탈림과 온도조절이 재현성을 떨어트리기 쉽기 때문이다. 따라서 이를 해결하기 위하여 헵탄 수 방울을 첨가하였다. 이를 heptane-wet condition이라 일컬었고 그 치환반응의 결과를 Table 2에 나타 냈다.

Table 2를 Table 1과 비교해 볼 때 지적할 수 있는 점은 친핵성 치환반응이 용매없이도 더 빠르게 진행됨을 알 수 있다는 것이다. 가장 강한 친핵체인 SCN⁻의 경우를 살펴보아도 1-브로모옥탄은 헵탄에서 최소 4시간을 요하면서 티오시안화되지만 heptane-wet 조건에서는 한두 시간 사이 반응을 종결할 수 있었다. 1-클로로옥탄도 용매없이 4시간이 넘으면 수득률이 높게 나타났다. 이러한 향상된 반응성은 이 두 반응물이 알루미늄의 극성 표면에서 가까이 인접해 있을 때 가능하며, 이것은 알루미늄의 역할이라는 가설²⁰을 본 실험 결과가 뒷받침한다고 본다.

친핵성도의 상대적 비교도 Table 1에서 얻은 결과와 같이 SCN⁻>N₃⁻>I⁻>Cl⁻>OAc⁻이고, 1-클로로옥탄의 반응에서 I⁻>Br⁻이 관찰되었다. 그러나

Table 2. Reactivity of nucleophiles supported on alumina toward 1-halooctane under heptane wet condition at 80 °C^a

C ₈ H ₁₇ -X (X=Br, Cl)	Nucleophile (Nu)	Reaction time (hr)	C ₈ H ₁₇ -Nu Yield (%)	C ₈ H ₁₇ -OH Yield (%)
C ₈ H ₁₇ -Br	SCN ⁻	1.0	~95	-
	N ₃ ⁻	1.0	90.1	9.9
	I ⁻	1.0	72.0	14.0
	CN ⁻	1.0	84.5	7.2
	Cl ⁻	1.0	16.0	16.0
C ₈ H ₁₇ -Cl	SCN ⁻	4.0	90.7	4.5
	N ₃ ⁻	4.0	87.4	6.0
	I ⁻	4.0	62.5	14.0
	CN ⁻	4.0	32.5	8.5
	Br ⁻	4.0	22.7	27.0

^aReactions were carried out with several drops of added heptane to prevent the possible condensation of reactant on the condenser. Even under this condition, alumina was free-flowing.

의외로 1-브로모옥탄의 반응에서는 CN⁻이 I⁻보다 약간 강한 친핵체로 나타났다.

1-할로옥탄의 친핵성 치환에서 치환반응 생성물 외에 해당하는 알코올이 GC로 확인되었다. S_N2형의 반응에서는 수용액을 용매로 쓰지 않는 한 무수용매에서는 해당하는 알코올은 관찰되지 않거나 무시된다. H₂O는 상기한 친핵체에 비해 친핵성이 낮기 때문이다. 알루미늄을 지지체로 이용하는 경우에는 잔류 수분이 존재하고, 이것은 알루미늄의 역할에 의해 무시되지 않을 정도의 가수분해 생성물을 만든다고 본다. Ando 등⁷은 1-브로모옥탄과 AcO⁻와의 반응에서 잔여 수분에 의한 알코올 생성은 10% 정도라고 기술한 바 있다.

1-브로모옥탄과 NaNO₂의 반응은 NO₂⁻의 낮은 친핵성 때문에 OAc⁻와 마찬가지로 다른 친핵체와 상호 비교하기가 어렵다. 더욱이 NO₂⁻는 양쪽자리성으로서 두 가지 화합물 니트로옥탄(C₈H₁₇NO₂)과 니트로소옥시옥탄(C₈H₁₇ONO)을 생성하는데, 후자는 열적 안정성이 낮아 80 °C에서는 분해한다. DMSO를 사용하여 60% 정도의 니트로옥탄을 만든 Kornblum의 연구^{21,22}를 개선하기 위해 알루미늄을 이용한 실험을 계속 진행중에 있다.

결 론

1-브로모옥탄, 1-클로로옥탄과 여러가지 친핵제를 흡착시킨 알루미늄과의 치환반응을 헵탄 용매에서와 무용매 상태에서 실시하였다. 친핵성 치환은 용매없이도 빠르게 진행되었으므로 실험실 제조 방법에 응용이 가능하리라 생각된다.

반응율을 관찰한 결과 친핵성도의 순위는 $SCN^- > N_3^- > I^- \approx CN^- > Cl^-$ (또는 Br^-) $\gg OAc^-$ 이고, CN^- 는 I^- 와 순서가 뒤바뀌기도 하였다. 이 순위는 치환반응이 양성자성 용매에서 일어날 때의 순서와 일치한다. 따라서 이 친핵제의 세기는 용매화가 없을 때 나타나는 것이 아니고, 알루미늄 표면에서 $-Al-OH$ 의 히드록실기가 적극 참여하는 메카니즘에 영향을 받는다고 여겨진다.

또 한편으로는 흡착된 잔류 H_2O 가 친핵성에 영향을 미친다고 볼 수 있다. 헵탄을 사용했을 때의 반응보다는 무용매 상태에서 더 빠른 반응이 일어난다는 것은 알루미늄의 표면에서 두 반응물이 근접할 수 있고, 이러한 근접을 가능케 하는 것이 알루미늄의 역할임을 뒷받침한다고 본다.

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

인 용 문 헌

1. Ando, T.; Clark, J. H.; Cork, D. G.; Fujita, M.; Kimura, T. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 681.
2. Regen, S. L.; Quici, S.; Liaw, S.-J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2029.
3. Clark, J. H.; Duke, C. V. A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1330.
4. Ando, T.; Sumi, S.; Kawate, T.; Ichihara, J.; Hanafusa, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 439.
5. Park, Y. H.; Kim, C. B. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*(6), 765.
6. Clark, J. H.; Jones, C. W. *J. Chem. Res.(s)* **1990**, *2*, 39.
7. Ando, T.; Kawate, T.; Ichihara, J.; Hanafusa, T. *Chem. Lett.* **1984**, 725.
8. Bram, G.; Loupy, A.; Majdoub, M. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5167.
9. Gutierrez, E.; Loupy, A.; Bram, G.; Ruiz-Hitzky, E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 945.
10. Bram, G.; Decodts, G. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 5011.
11. Ando, T.; Kawate, T.; Yamawaki, J.; Hanafusa, T. *Chem. Lett.* **1982**, 935.
12. Czech, B.; Quici, S.; Regen, S. L. *Synthesis* **1980**, 113.
13. *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*; Laszlo, P., Ed.; Academic Press: New York, U. S. A., 1987; Chap. 3, 16, and 17.
14. Quici, S.; Regen, S. L. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3436.
15. Park, A. J.; Ko, E. C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6497.
16. a) Landini, D.; Maia, A.; Montanari, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2796. b) Landini, D.; Maia, A.; Ponda, G. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2264.
17. Onaka, M.; Sugita, K.; Izumi, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1116.
18. Peri, J. B. *J. Phy. Chem.* **1965**, *69*, 220.
19. Dufour, P.; Houtman, C.; Santini, C. C.; Nedez, C.; Basset, J. M.; Hsu, L. Y.; Shore, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4248.
20. Posner, G. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 1.
21. Kornblum, N.; Tau, B.; Ungnade, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3209.
22. Kornblum, N.; Power, J. W. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 455.