

LiBr와 CaBr₂가 흡착된 알루미나상에서 일어나는 염화 알킬의 브롬화반응

박 영 훈* · 신 영 문 · 조 범 준 · 김 창 배

단국대학교 화학과, *상지대학교 화학과
(1996년 4월 17일 접수, 1996년 7월 16일 채택)

Bromination of Alkyl Chlorides by LiBr and CaBr₂ adsorbed on Alumina

Yeong Hoon Park*, Young Mun Shin, Beom Jun Cho, and Chang Bae Kim

Dept. of Chemistry, Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Chemistry, Sangji Univ., Wonju 220-702, Korea

(Received April 17, 1996, Accepted July 16, 1996)

요 약 : 알루미나에 LiBr와 CaBr₂를 각각 흡착시켜 용매가 없는 상태에서 여러 가지 염화 알킬과 반응시켜 좋은 수득률로 해당하는 브롬화 생성물을 얻을 수 있었다. 이러한 높은 반응성은 알루미나에 흡착되어 있는 극소량의 물과 브롬화 금속간의 상호작용이 알루미나 상에서 일어날 수 있기 때문이라는 것을 Differential scanning calorimetry (DSC) 열분석 실험과 문헌을 통하여 고찰하였다.

Abstract: Several alkyl chlorides were brominated using LiBr and CaBr₂ adsorbed on alumina in the absence of solvent. The yields of alkyl bromides were fairly high. Such a high reactivity by these bromide salts might be due to the interaction of minute amount of water and the salt on alumina. Differential scanning calorimetry (DSC) thermogram was provided and discussed.

1. 서 론

유기 할로젠화물(RX)은 다른 작용기를 가진 화합물을 제조하는데 쓰이는 중요한 출발물질이고, 그중 염화물은 흔하여 쉽게 구입할 수 있는 대신에 반응성은 비교적 낮다. 그에 비해 브롬화물이나 요오드화물의 반응성은 보다 커서 여러 반응에서 필요한 경우가 많다. 이런 점에서 값싼 염화물로부터 브롬화물들을 만드는 방법의 개발은 매우 중요하다. 이런 할로젠 교환반응에 전통적으로 이용되어 왔던 방법은 Finkelstein 반응인데 균일액 상태에서 유기 염화물을 브롬화 금속(MBr)과 반응시키는 것이다[1a,

1b]. 이 방법의 취약점은 평형반응이기 때문에 과량의 MBr을 써야 한다는 것이다. 근년에는 DMF와 같은 비프로톤성 용매를 쓰는 방법[2]도 있어 많이 개선 되었고, 특히 상이동 촉매를 이용한 할로젠 교환 반응이나 다른 작용기와와의 치환반응이 많이 연구 되었다[3a,3b].

할로젠화 금속을 친핵체 염으로 사용한 반응에서는 용매의 극성이 높을 때는 금속의 종류에 별 영향을 받지 않는다. 따라서 가장 흔히 쓰이는 MBr은 나트륨이나 칼륨 염이다. 그러나 용매의 극성이 낮아 염을 용해하지 않거나, 물을 극소량 사용하는 상이동 촉매반응의 경우에는 M의 종류에 큰 영향을 받는다.

이 때는 Li염이 이용되기도 한다.

Sasson 등[4]은 염화 알킬을 브롬화 시킬 때, 촉매로서 사차암모늄 염과 친핵제로 CaBr_2 을 이용하면 물이 없을 때도 좋은 수득률을 얻을 수 있었다. 또한, Sasson 등[5]은 MBr 중의 M의 종류에 따르는 영향을 조사하여, 반응성이 $\text{Ca} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ 의 순으로 감소함을 알았다. Li염에 관한 연구는 Loupy 등[6]이 유기 염화물의 브롬화를 통해 발표한 바 있다.

Park 등[7, 8]은 알루미늄에 친핵제 염을 흡착하여 브롬화 알킬과의 티오시안화, 시안화, 아지드화 등을 발표한 바 있는데 무용매 상태에서 극소량의 물이 존재하는 흡착된 알루미늄과 염화 옥틸과의 반응에서 NaBr 이나 KBr 을 친핵제로 알루미늄에 흡착시켜 사용하면 예상되는 생성물 브롬화 옥틸은 약간 뿐이고, 가수분해 생성물과 디옥틸에테르가 많이 생긴다는 것을 보고한 바 있다. 이러한 점을 극복하기 위해 본 논문에서는 알루미늄에 LiBr 나 CaBr_2 를 흡착시켜 친핵제로 사용하여 여러가지 염화 알킬과의 브롬화반응을 실험하였고, DSC (Differential scanning calorimetry) 열분석실험을 통해 극소량 흡착된 물의 역할을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

알루미늄은 Merck사제 칼럼 크로마토그래피용 aluminum oxide 90(neutral, activity I, 0.063~0.2nm, 70~230mesh)을 사용하였다. LiBr 과 CaBr_2 중에서 전자는 시제품이 있지만, 모두 실험실에서 LiOH 와 Ca(OH)_2 를 48% HBr 수용액과 반응시켜 약 50% 수용액으로 만든 후 이를 알루미늄에 흡착시켜 흡착된 친핵제 LiBr , CaBr_2 염으로 사용하였다. 염화 1-아다만틸을 포함한 기타 모든 유기 염화물은 Aldrich 사 제품을 구입하여 사용하였다.

생성물의 확인과 수득률 계산은 Gas Chromatograph (Varian star 3400 A)를 이용하여 얻었으며, 10% SE 30/Chromosorb 80/100을 칼럼 충전제로 썼다. 흡착된 알루미늄의 물의 역할을 조사하기 위해 Mettler TC 11 TAProcessor로 DSC thermograms을 얻었다.

2.2. 알루미늄 시료의 제조

한 예로 20g의 알루미늄을 소량의 물로 적시고 3.

48g(6.9g의 약 50% 수용액)의 LiBr 를 가한후 교반하고 회전 증발기에서 원래 상태의 알루미늄 분말 상태가 될 때 까지 감압증류 하였다. 이렇게 건조한 시료는 120°C의 항온조에서 최소 24시간 이상 더 건조시켰고, 이 때 얻은 시료는 g당 알루미늄에 2mmol의 LiBr 가 흡착된 것에 해당하도록 하였다.

2.3. 브롬화반응의 예

4.5g의 알루미늄 시료(9mmol의 LiBr 에 해당)를 cold-finger형의 용기에 담아 막대자석으로 저으면서 5분 동안 100°C로 가열한 후 3mmol의 염화 1-옥틸(0.442g)을 가했다. 6시간 후 알루미늄 분말을 에테르로 3회 추출하고, 추출액을 농축한 후 기체 크로마토그램을 얻었다. 염화 알킬의 종류에 따라 반응시간과 온도를 변화시켰고 특히 염화 1-아다만틸의 경우에는 승화성 때문에 소량의 헵탄을 가하여 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

Regen 등[9]의 연구로 할로젠화 알킬의 친핵성 치환이 활성 표면을 가진 실리카나 알루미늄과 친핵제 염, MX을 섞어 실시하면 더욱 잘 일어난다는 것이 밝혀졌다. 이 연구 초기에는 톨루엔을 용매로 사용하고 반응시간도 길었지만 점차 알루미늄과 MX간의 근접한 물리접촉이 반응을 촉진한다는 것을 밝힌 것이다. 이후 알루미늄과 MX를 단순 혼합하여 사용하는 방법 외에 MX를 알루미늄에 흡착하여 이용한 예도 보고된 바 있다[10, 11].

할로젠화 알킬의 브롬화제로는 NaBr 과 KBr 이 주로 쓰인다. LiBr 은 가끔 쓰이지만 실용성이 떨어지며 CaBr_2 는 전혀 쓰이지 않는다. 그러나, 극성 용매를 사용하지 않은 반응에서는 NaBr 이나 KBr 은 거의 쓸모가 없다[11].

본 연구에서는 LiBr 과 CaBr_2 를 알루미늄에 흡착하여 여러 가지 염화 알킬과 반응 시켰고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에는 1차, 2차, 3차 염화 알킬이 알루미늄에 흡착된 LiBr 나 CaBr_2 에 의해 분말 상태에서 용매없이도 반응하여 해당하는 브롬화물로 변한다는 사실을 보여주고있다. 반응 시간도 상이동 촉매반응에서와 거의 같다. 따라서 이 반응을 이용하면 값비싼 상이동 촉매를 사용하지 않고서도 수득률이 높은 브롬화반응이 가능하였다. 그리고 이 Table 1의 수득률

Table 1. Conversion of Alkyl Chlorides by MBr/Al₂O₃^a

R (of R-Cl)	Metal bromide (MBr)	Temp. (°C)	Reaction time(hr)	Yield (%)
1-octyl	LiBr	100	4	83.2
	CaBr ₂	100	4	91.2
1-butyl	LiBr	80	7	86.4
2-butyl	LiBr	80	8	88.6
benzyl	LiBr	100	4	92.4
cyclohexyl	LiBr	70	6	71.0
	CaBr ₂	70	6	91.0
1-adamantyl ^b	LiBr	100	6	66.7
	CaBr ₂	100	6	77.2
3-chloropropyl ^c	LiBr	100	5.5	47.8
	CaBr ₂	100	5.5	50.0

^a reaction conducted using 3mmol of alkyl chloride and 9mmol MBr adsorbed on neutral alumina (4.5g).

^b 2ml of n-heptane added to avoid condensation by sublimation.

^c intended for the selective monobromination. unreacted dichloride(35.7%) and dibromide (16.4%) observed with LiBr. similar result obtained with CaBr₂.

은 용매를 쓰지않고 얻은 것이며, 이를 기초로 하여 칼럼내에 알루미나에 흡착된 시료를 충전하여 연속적으로 반응을 시킨다면 g단위 또는 더 큰 규모의 브롬화 알킬 또는 다른 작용기를 가진 물질들을 제조할 수 있다고 본다.

이 반응에서는 염화 알킬과 알루미나에 흡착된 시약간에 일어나는 액체-고체 반응이지만 외견상으로는 고체 분말의 혼합처럼 보이며, 반응물을 보다 잘 혼합하기 위해서는 헵탄과 같은 무극성 용매를 소량 가해 실시할 수도 있다. 그리고 Table 1의 반응은 출발물질과 친핵체와의 몰비를 1:3 정도로 택한 경우지만 친핵체의 농도 비율을 높이면 보다 짧은 시간에 반응을 종결할 수도 있다. 단지 Loupy 등[6]이 염화 옥틸, LiBr, 사차염 촉매계의 반응에서 LiBr의 몰수가 출발물질의 몰수와 같은 적은 친핵체로도 좋은 수득률을 올린 것에 비하면 본 실험의 반응에서는 촉매를 쓰지않은 대신 과량의 친핵체를 사용하였다는 것이 다른 점이다.

염화 1-아다만틸의 브롬화의 경우는 몇가지 점에서 특기할 만 하다. 이 실험에서 처음으로 시도한 것이지만 알루미나에 흡착된 LiBr나 CaBr₂로도 비교적

Table 2. Substitution of 1-Octyl Chloride by LiBr Adsorbed on Alumina at 100°C^a

H ₂ O (mmol)	C ₈ H ₁₇ -Cl (recov.,%)	C ₈ H ₁₇ -Br (%)
0	28.0	65.5(73.2) ^b
6	36.0	58.2
12	40.0	57.0
24	76.4	21.2

^a reaction run using 3mmol of 1-octyl chloride, 6mmol LiBr and varied amount of H₂O indicated in the presence of 2ml of n-heptane.

^b yield obtained when vacuum dried LiBr/Al₂O₃ was used.

좋은 수득률로 브롬화 1-아다만틸을 얻을 수 있었다. 수용액을 쓰는 전형적인 상이동 촉매반응에서는 염화 알킬과 친핵체 염의 반응은 유기 매체내에서 일어나며, 따라서 거의 S_N2형의 반응을 따른다. 그렇지만 1-아다만틸 유도체들은 배후 공격의 가능성이 없어 S_N2형의 반응을 하지 않는다[12a, 12b]. 그러므로 전형적인 상이동 촉매반응에서 1-아다만틸의 치환기 교환반응의 예는 없는 실정이다. 브롬화 1-아다만틸의 생성은 알루미나 상에서 염과의 상호작용으로 인한 이온화의 촉진과 LiBr의 Li에 의한 친전자성 도움이 관련되는 듯 하나 현재로서는 명확하게 밝히기 어렵다.

Table 2에는 LiBr/Al₂O₃와 염화 1-옥틸과의 반응에서 물을 첨가한 경우의 실험 결과를 나타내었다. 이 실험에서 0.108g 내지 0.216g 등의 소량의 물을 3g의 알루미나에 가해 골고루 섞는 조작은 매우 어려워 2ml의 무극성 용매인 헵탄을 사용하여 교반시키는 방법을 택하였다. 물의 양이 증가할 수록 반응성이 떨어짐을 관찰할 수 있다. 따라서 극소량의 물의 역할은 중요하며, 이는 물의 양이 증가하면 흡착된 MX가 용해하여 Al₂O₃에서 탈리되기 때문이라고 생각할 수 있다.

알루미나 뿐 아니라 LiBr이나 CaBr₂를 흡착한 알루미나 시료는 간단한 건조법으로는 극소량의 물의 존재를 피하기 어렵다. 이 물은 골고루 분산된 친핵체 염을 수화하여 반응을 촉진시키거나 결정화 에너지를 극복하여 결정들을 분자 단위 또는 이온으로 알루미나에 분산시키는 역할을 한다고 지적되고 있다 [13, 14]. 그리고 알루미나에 있는 극소량의 물은 여러 가지 상태로 존재한다. 이들에 관한 규명은 극히

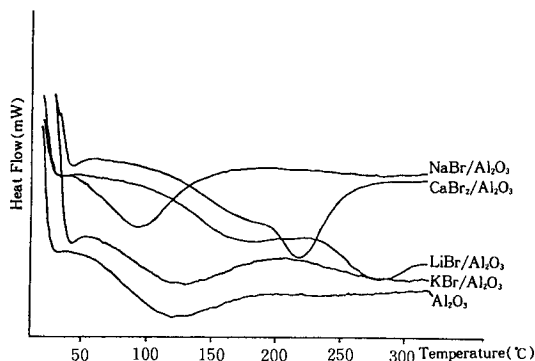


Fig. 1. DSC thermograms of alumina impregnated by MBr.

적은 수의 열분석 연구에 의하면, 100°C 근처에서는 물리흡착된 물이, 300°C 이하에서 무기염과 complex된 물이, 그리고 300°C 이상에서는 화학흡착된 물이 탈수된다고 보고되어 있다[15, 16]. 네 가지 MBr(M = Ca, Li, Na, K)이 알루미늄에 흡착된 시료들과 흡착시키지 않은 알루미늄의 DSC 열분석을 Fig. 1에 종합하여 나타내었다.

Fig. 1에서 알루미늄을 가열할 때 감량되는 요인은 물 때문이고, 화학흡착된 물과 반응성의 관계를 규명하는 표면화학적 연구는 본 연구와 큰 연관이 없다고 보고, 물리 내지는 염과 물이 가지는 관계를 알기 위해 350°C까지의 열분석을 조사하였다. 그 결과 친핵제 염이 흡착 안된 순수 알루미늄 시료와 NaBr과 KBr이 흡착된 시료는 100~120°C사이에서 흡수대를 나타내고 있다. 이는 물리흡착된 물의 탈수라고 볼 수 있지만 LiBr과 CaBr₂가 흡착된 시료에서는 이 흡열띠가 200°C와 300°C사이에서 나타난다. 즉 흡습성이 강한 두 염에서는 물리흡착이라고 여기는 물의 탈수가 없는 대신 염과 강하게 결합된 물이 탈수되고 있다고 볼 수 있다. 그리고 NaBr과 KBr이 흡착된 염에서 염화 옥틸의 치환이 잘 일어나지 않은 이유와 LiBr와 CaBr₂ 경우에서는 반응이 잘 일어나는 이유는 극소량의 물에 의한 MBr의 수화, 이온화가 알루미늄 상에서 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 알루미늄에 물리흡착된 물은 M^+Br^- 또는 Br^- 의 생성과 같은 NaBr과 KBr의 활성화에 큰 기여를 하지 못한다고 해석된다.

4. 결 론

염화 1-옥틸을 위시하여 6가지 염화 알킬의 브롬화를 알루미늄에 흡착시킨 LiBr와 CaBr₂를 사용하여 용매없이 실시하였다. 그 결과 NaBr을 쓸때 나타나는 가수분해나 디알킬에테르 생성과 같은 부반응 없이 좋은 수득률로 브롬화 알킬을 제조할 수 있었다. 그리고 이 방법으로 칼럼내에서 연속적으로 반응시키면 중소 규모의 브롬화물을 만들수 있는 기초 반응이 될수 있음을 지적하였다.

그리고, 염화 1-아다만틸의 브롬화는 S_N2 형의 반응을 일으킬 수 없는 물질임에도 불구하고 처음으로 시도하여 LiBr와 CaBr₂가 흡착된 알루미늄 상에서 브롬화를 달성하였다.

또한, 알루미늄에 남아 있는 극소량의 물은 브롬화에 큰 도움을 주는데, 이는 LiBr와 CaBr₂의 결정을 깨고 알루미늄에 골고루 분산되도록 도움을 주거나, MBr의 이온화에 이바지함으로써 치환반응성을 높여주는 것으로 해석된다. 그리고 물 흡착 상태를 알아보기 위해 DSC 열분석을 실시한 결과에 의하면 NaBr은 KBr과는 달리 LiBr와 CaBr₂가 흡착된 알루미늄에서는 탈수 endotherm이 보다 높은 온도에서 일어났고, 이것으로 미루어 볼 때 후자의 두 염과 극소량의 물 사이에 Br^- 을 활성화하는 상호작용이 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. a) J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed., 381, Wiley-Interscience, New York (1985). b) J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4rd Ed., 430, Wiley-Interscience, New York(1992).
2. J. H. Babler and K. P. Spina, *Synth. Commun.*, **14**, 1313(1984).
3. a) C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", 91, Academic Press, New York (1978). b) E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", Chap. 3, VCH Publishers, Inc., New York(1993).
4. M. Yonovich-Weiss and Y. Sasson, *Synthesis*, **34** (1984).
5. Y. Sasson, M. Weiss, A. Loupy, G. Bram, and

- C. Pardo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1250 (1986).
6. A. Loupy and C. Pardo, *Synth. Commun.*, **18**, 1275(1988).
7. Y. H. Park and C. B. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 765(1991).
8. Y. H. Park and C. B. Kim, *ibid.*, **39**, 585(1995).
9. S. Quici and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **44**, 3436(1979).
10. Y. H. Park, C. B. Cho, and C. B. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 955(1995).
11. M. Onaka, K. Sugita, and Y. Izumi, *J. Org. Chem.*, **54**, 1116(1989).
12. a) March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed., p.148 and 258, Wiley-Interscience, New York(1985). a) March, "Advanced Organic Chemistry", 4rd Ed., p.340 and 360, Wiley-Interscience, New York(1992).
13. Ando, T. Kawate, J. Yamawaki, and T. Hanafusa, *Chem. Lett.*, 935(1982).
14. K. Sukata, *J. Org. Chem.*, **50**, 4388(1985).
15. J. H. Clark, "Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents", Chap. 1 and 2, VCH Publishers, Inc., New York(1994).
16. T. Ando, S. J. Brown, J. H. Clark, D. G. Cork, T. Hanafusa, J. Ichihara, J. M. Miller, and M. S. Robertson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1113 (1986).