상이동 촉매를 이용한 β-피콜린의 산화에 관한 연구

문 정열(학), 양 정규(학), 박 대원(정)
부산대학교 공과대학 화학공학과

Phase Transfer Catalyzed Oxidation of β-Picoline

J. Y. Moon, J. G. Yang, D. W. Park
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

서론

염기 촉매를 사용하여 탄소산을 산화시키는 것에 관한 연구는 오래전부터 실시되어 왔으나 주로 값비싼 비양자성 용매인 dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethyl formide(DMF) 등을 사용하였고 반응 시간이 길고 반응 온도가 높아 상업화가 쉽지 않았다. 한편 상이동 촉매의 개발로 인하여 상온, 상압의 조건에서 탄소산을 산화시키는데 관한 연구가 활성화되었지만, 주로 강한 탄소산(pKa<25)에 국한되었고 약한 탄소산의 산화에 관한 연구는 매우 드문 실정이다. 따라서 본 연구에서는 보통의 조건에서는 산화가 아주 어렵다고 알려진 β-picoline(pKa=30)을 산화시켜 nicotinic acid 를 합성하는 반응에 대하여 폴리에틸렌글리콜과 quaternary onium 염을 상이동 촉매로 사용하여 상온, 상압의 조건에서 반응을 수행하였다. 상이동촉매의 구조 및 양, 교반속도, 용매의 종류, 무기염의 농도, 산소 분압등이 반응에 미치는 영향을 고찰하고 반응 메카니즘을 제시하였다.

실험

본 실험에 사용한 tetrabutylammonium hydrogensulfate, tricaprylmethylammonium chloride(Aliquat336), tetraoctylammonium bromide, tetrabutylphosphonium chloride 등의 여러가지 4급염 상이동 촉매와 PEG, crown ether 촉매 그리고 β-picoline, potassium tert-butoxide(PTB), benzene등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다. 반응기로는 부피 300mL의 autoclave(Parr4841)를 사용하였다. 반응실험은 먼저 β-picoline과 PTB 를 반응기에 넣고 산소를 흘려 보낸 다음 벤젠과 상이동 촉매의 혼합액을 유입하고 교반을 시작하면서 반응을 수행하여 시간에 따른 β-picoline의 농도 변화를 관찰하였다. 기준조건에서는 β-picoline 25 mmol, PTB 50 mmol, 상이동 촉매 0.33 mmol, 유기용매로는 60mL 의 벤젠을 사용하였으며 rpm=300 의 교반속도로 25℃ 에서 순수한 산소 1 기압하에서 실험을 실시하였다. 반응조건에 따라 시료를 채취하여 5% 의 황산 수용액으로 중화한 다음 분석을 실시하였다. 생성물의 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프 (HP5890A)를 사용하였고, 이때 사용한 칼럼은 OV-101/Chro- mosorb AW 이었다.

결과 및 고찰

PEG, 4급 암모늄염 및 인산염, 18-crown-6 등의 여러가지 상이동 촉매를 사용한 결과 상온, 상압에서 반응시작 2시간 후에 10-40 %의 β-picoline 전화율을 얻을 수 있었다. 음이온과 치환되어 상을 이동하는 4급암모늄 촉매의 경우 alkyl chain의 길이가 Pr_4N^+< Hex_4N^+< Oct_4N^+ 의 순으로 증가할수록 활성 성분의 유기상에서의 분배가 증대되어 β-picoline 전화율이 증가하였다. 그러나 tetradodecyl ammonium염 촉매의 경우에는 전화율이 오히려 감소하였는데 이것은 친유성이 너무 강하여 계면으로의 접촉이 어렵게 되므로 anion transfer 속도에 제한을 받기 때문으로 판단된다 (Table 1). 일반적으로 4급 onium cation의 골격구조가 큰 상이동 촉매는 음이온과의 거리가 멀어서 anion activating 능력이 좋은 것으로 보고되어 있다. 한편 crown ether류와 PEG는 양이온과 complex를 형성하여 상을 이동하는 것으로 알려져있다. PEG를 상이동 촉매로 사용한 경우 Table 2에 나타난 바와 같이 PEG의 사슬 길이가 길수록 전화율이 증가하였으나 비례관계는 성립하지 않았다. PEG가 금속 양이온과 착체를 형성하는 능력은 결합점의 수가 많을수록 큰 것으로 보고되어 있다. 상기의 연구외에도 촉매량, 반응물의 조성, tert-butyl alcohol의 첨가, 산소의 압력등을 변화시킨 실험을 통하여 상이동 촉매에 의한 tert-butoxide 음이온의 생성, 이것과 β-picoline과의 반응에 의한 intermediate의 생성, Q^+OH^-의 촉매작용등을 포함하는 반응 메카니즘을 제시하였다. 그리고 PTB 대신에 KOH 수용액을 사용한 실험에서도 상온, 상압에서 nicotinic acid가 합성됨을 알수 있었다.

참고 문헌

(1). D. Feldman and M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.*, 53, 3779 (1988)

(2). R. Neumann and Y. Sasson, *J. Org. Chem.*, 49, 1282 (1984)

(3). E. V. Dehmlow and S. S. Demhlow, " Phase Transfer Catalysis ", VCH, Weinheim (1993).

(4). J. M. Harris, N. H. Hundley, T. G. Shannon and E. C. Struck, J. Org. Chem., 47, 4789 (1981).

(5). H. S. Lee, J. Y. Moon, D. W. Park, S. W. Park and J. H. Shin, J. of Kor. Ind. & Eng. Chem., 5(2), 373 (1994).

(6). C. M. Starks, C. L. Liotta and M. Halpern, " Phase Transfer Catalysis ", Chapman & Hall, N. Y. (1994).

Table 1. Effect of quaternary ammonium cation size on the conversion of β-picoline. T=25 ℃, P=1 atm, reaction time=2 hr, 25 mmol of β-picoline, 50 mmol of PTB, 0.33 mmol of PTC and 60 mL of benzene.

Phase Transfer Catalysts	Conversion (%)
Pr_4NBr	11.2
Hex_4NBr	26.9
Oct_4NBr	37.9
Dod_4NBr	18.3

$$Q^+X^- + (CH_3)_3COK \rightleftharpoons Q^+[\ (CH_3)_3CO\ ]^- + KX \quad (1)$$

$$Q^+[\ (CH_3)_3CO\ ]^- + C_6H_7N \rightleftharpoons Q^+[\ C_6H_6N]^- + (CH_3)_3COH \quad (2)$$

$$Q^+[\ C_6H_6N]^- + 3/2\ O_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + Q^+OH^- \quad (3)$$

$$Q^+OH^- + (CH_3)_3COK \rightleftharpoons Q^+[\ (CH_3)_3CO\ ]^- + KOH \quad (4)$$

Scheme 1. Reaction scheme of phase transfer catalyzed oxidation of β-picoline to nicotinic acid.

Table 2. Effect of PEG chain length on the conversion of β-picoline. T=25 ℃, P=1 atm, reaction time=2 hr, 25mmol of β-picoline, 50 mmol of PTB, 0.33 mmol of PEG and 60 mL of benzene.

Phase Transfer Catalyst	Conversion (%)
PEG-400	7.7
PEG-1000	11.3
PEG-2000	13.1
PEG-4000	14.5