

폴리에틸렌글리콜 상이동 촉매상에서 니트로벤젠과 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 로부터의 아닐린 합성

오 소 영 · 천 승 우 · 박 대 원 · 박 상 욱 · 신 정 호

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 6월 4일 접수, 1992년 8월 24일 채택)

Synthesis of Aniline from Nitrobenzene and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with Polyethyleneglycol as Phase Transfer Catalyst

So-Young Oh, Sung-Woo Chun, Dae-Won Park, Sang-Wook Park, and Jung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
(Received June 4, 1992, Accepted August 24, 1992)

요 약 : Ironpentacarbonyl에 의한 니트로벤젠의 환원반응에 PEG를 상이동 촉매로 사용한 결과 상온에서 90% 이상의 아닐린 수율을 얻을 수 있었다. 니트로벤젠의 반응속도는 PEG의 사슬길이와 결합점의 수에 의존하였으며 NaOH의 농도가 높고 용매의 극성이 커질수록 증가하였다. 그러나 아닐린의 수율은 NaOH농도가 2N일때 최대였으며 그 이상의 농도에서는 감소하였다.

Abstract: PEG phase transfer catalyzed reduction of nitrobenzene with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ afforded aniline up to over 90% yield at room temperature. The reaction rate of nitrobenzene was dependent on the chain length and number of binding sites of PEG, and it was increased with the concentration of NaOH and solvent polarity. But the yield of aniline was maximum with 2N NaOH solution and it was decreased at higher concentrations.

1. 서 론

일반적으로 불균일계에서의 화학반응은 균일계 화학 반응보다 반응속도 또는 전하율이 저조하고 반응조건이 복잡하다. 불균일 반응계에서 반응물의 접촉방법, 용매의 선택등 반응조건을 개선하기 위한 연구는 이론적 고찰 및 공업적 견지에서 매우 중요한 분야이다.

특히 액체-액체, 액체-고체 또는 기체-액체-고체간의 접촉에서 화학반응이 일어나는 경우 반응속도를 증가시키기 위하여 서로 불용인 두 반응물이 동시에 용해될 수 있는 용제를 사용하여 복잡한 불균일계 반응조건을 개선하기도 하나 용제선택이 용이하지

않고 선택범위도 제한되어 있어 일반적인 방법모색이 필요하게 되었다. 상호 불용인 불균일계를 동시에 이동할 수 있는 상이동 촉매(Phase transfer catalyst, 이하 PTC라 칭함)를 사용하여 유기용매에 불용인 음이온 친핵체 또는 염기를 가용화시키는 효과를 증가시키는 상이동 과정에 대한 연구가 70년대 이후부터 시작되어 이에 관한 새로운 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있는 실정이다[1].

상이동 촉매는 반응물중의 하나를 다른 상의 반응물로 이동하여 줌으로써 반응속도 및 수율을 크게 증가시키는 역할을 하고 있고, 에너지 절감과 값싼 용매와 산화제를 사용할 수 있다는 것 외에도 상업화가

쉽다는 장점을 가지고 있다. 상이동 촉매에 관한 연구는 초기에는 주로 4급 암모늄염을 상간 이동물질로 선택하여 친핵 할로젠 이온을 염소 이온과 치환시키는 SN₂치환반응에 관하여 많이 시도되었고[1] 그 이후로는 액체-액체반응 뿐만아니라 기체-액체 반응[2-4] 및 고체-액체반응[5, 6]에 대해서도 많은 연구가 추진되고 있는 실정이다.

그리고 최근에는 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 상이동 촉매로 사용하는데 관한 연구도 많이 진행되고 있는데[7, 8] 이것은 PEG가 용해도가 높고 반응이 끝난 후 회수가 용이하며 가격이 저렴하기 때문이다. 한편 전이금속 착물과 상이동 촉매를 함께 유기합성 반응에 도입하여 촉매 효과를 증진시키는 것에 관한 연구도 시도되었다[9-11].

따라서 본 연구에서는 중요한 정밀화학 중간원료의 하나인 아닐린의 합성반응에 Fe(CO)₅와 상이동 촉매인 PEG를 사용하여 교반속도, PEG의 사슬길이, 유기용매, NaOH농도 등이 반응속도와 아닐린의 수율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 촉매는 benzyltriethylammonium chloride (BTEAC, Aldrich), tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336, Aldrich), tetrabutylammonium bisulphate (TBAB, Sigma), tetrabutylphosphonium chloride (TBPC, Aldrich), tributylmethylammonium chloride (TBAC, Fluka), polyethylene glycol (PEG, Yakuri)이고 이들 촉매는 시판용 특급 시약이며 전처리를 하지 않고 그대로 사용하였다. 부피 50ml의 자석 교반식 회분반응기에 5mmol의 Fe(CO)₅ (Aldrich)를 벤젠에 녹인 용액 10ml를 넣은 후 0.25-5N의 NaOH수용액 10ml에 상이동 촉매 1-20mmol정도를 녹인 용액을 첨가하였다. 반응물인 니트로벤젠 5mmol을 반응기에 분리한 다음 FID가 부착된 G. C. (HP 5890 A)로 분석하였다. 이때 사용한 칼럼은 10% Apiezon L/Chromosorb W이었다. 한편 Fe(CO)₅의 산화반응이 일어나지 않게 하기 위하여 모든 실험은 질소 분위기에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상이동 촉매의 영향

니트로벤젠과 Fe(CO)₅로부터 아닐린을 합성하는 반응에 있어서 상이동 촉매와 5mmol의 Fe(CO)₅를 각각 2N NaOH수용액과 벤젠 용액에 녹인 후 5mmol의 니트로벤젠을 반응기에 유입하면서 시간에 따라 니트로벤젠과 아닐린의 농도를 분석하였다. 반응온도는 25℃이고 반응압력은 1기압이며 질소 분위기에서 실험을 수행하였다. 이때 상이동 촉매로는 TBAB, TBAC, TBPC, BTEAC, Aliquat 336, PEG-600등을 사용하였다.

실험 결과를 종합하여 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1은 반응시간에 대한 니트로벤젠 농도(C_{NB})의 변화이고 Fig. 2는 아닐린 농도(C_{AN})의 변화이다. 니트로벤젠의 소멸속도는 PEG-600<BTEAC<TBAC<TBAB<TBPC=Aliquat 336의 순서로 증가함을 알 수 있고, 아닐린의 생성속도는 BTEAC와 TBAC가 가장 낮고 PEG-600이 중간 정도이며 Aliquat 336, TBAB, TBPC등이 가장 높은 값을 나타내고 있다. 4급암모늄염이나 4급포스트늄염이 서로 다른 상 사이에서 음이온을 전달하여 촉매 작용을 하는 것은 잘 알려져 있으며[1] PEG는 crown ether와 같이 금속 양이온과 착화합물을 형성하여 상을 이동하며 촉매작용을 하는 물질이다. 한편 4급암모늄염이나 인산염은

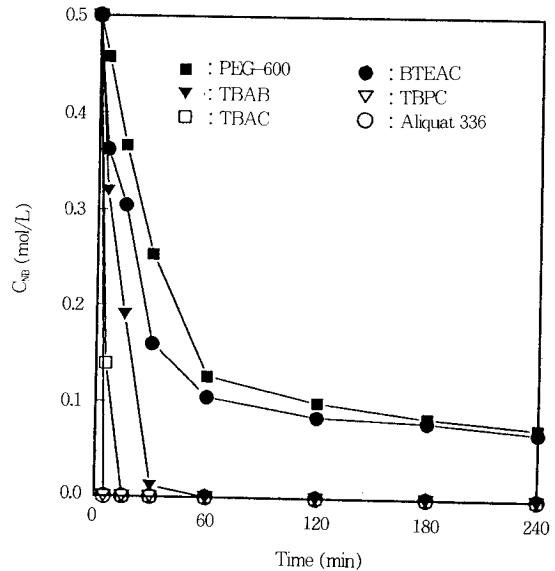


Fig. 1. Effect of phase transfer catalysts on C_{NB}.

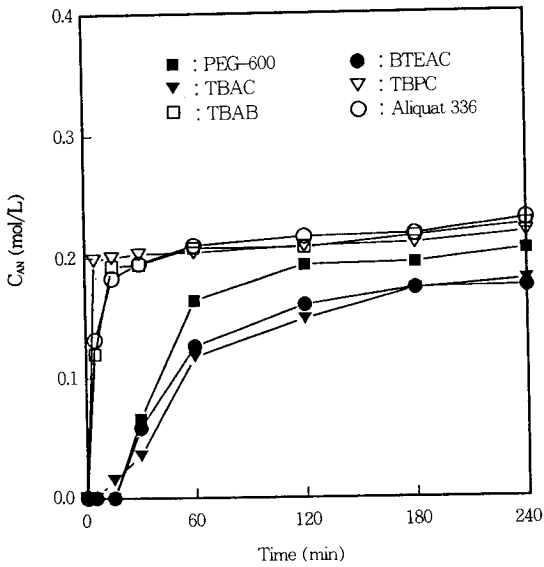


Fig. 2. Effect of phase transfer catalysts on C_{AN} .

열에 대하여 불안정하고 60% 이상의 NaOH 농도에서는 일부가 분해된다고 알려져 있고[1], 본 실험 결과에서 PEG-600이 다른 상이동 촉매에 비해서 아닐린의 수율이 좋으며, 가격이 저렴하고 용매에 잘 녹으면서 ethyl ether 등으로 쉽게 침전시킬 수 있어서 회수가 용이한 특성을 지니고 있으므로[12] 이후의 연구결과는 PEG를 상이동 촉매로 사용한 경우에 대하여 중점적으로 기술하였다.

3. 2. 교반 속도의 영향

교반 속도가 니트로벤젠과 $Fe(CO)_5$ 의 환원 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PEG-600을 상이동 촉매로 사용하여 각각 5mmol의 $Fe(CO)_5$ 와 니트로벤젠을 2N NaOH 수용액-벤젠 계에서 25°C에서 반응을 수행하였다. 교반 속도를 300, 500, 700, 900, 1100rpm의 범위에서 변화시켜서 실험한 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 교반 속도가 300rpm에서 700rpm으로 증가하면 니트로벤젠의 소멸속도나 아닐린의 생성속도가 증가함을 나타내고 있어서 상이동 촉매 반응이 계면과 수용액상 및 유기상 내에서의 물질 전달 현상에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나 교반 속도가 700rpm 이상에서는 반응속도가 크게 증가하지 않았으므로 차후의 반응실험은 교반속도를 900rpm으로 고정시켜 실험하였다.

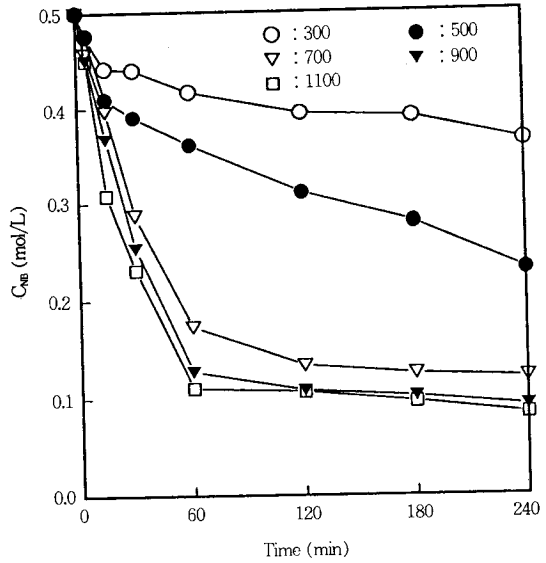


Fig. 3. Effect of agitation speeds on C_{NB} .

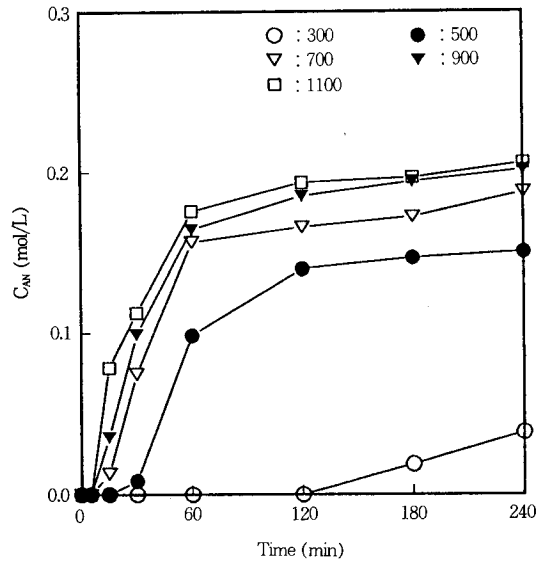


Fig. 4. Effect of agitation speeds on C_{AN} .

3. 3. PEG 사슬 길이의 영향

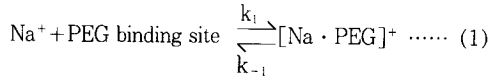
PEG의 분자량이 니트로벤젠의 환원반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 PEG의 분자량을 200, 400, 600, 2000, 4000으로 변화시켜 앞의 실험과 같은 조건에서 실험을 수행하고 니트로벤젠의 초기 반응속도 $[(-r_{NB})_0]$ 를 구하여 Table 1에 나타내었다. PEG의

Table 1. Effects of PEG on the Initial Reaction Rate of Nitrobenzene

Catalyst	Amount, g(mmol)	(-r _{NB}) ₀ , mol/L. hr
PEG-200	0.4 (2.0)	0.33
PEG-400	0.8 (2.0)	0.42
	8.0 (20.0)	6.02
PEG-600	1.2 (2.0)	0.60
	8.0 (13.3)	5.82
PEG-2000	4.0 (2.0)	0.94
PEG-4000	8.0 (2.0)	1.55

분자량이 증가함에 따라 니트로벤젠의 초기 반응속도가 증가함을 나타내고 있으나 분자량에 정확히 비례하지는 않았다.

균일 용액내에서 PEG와 Na⁺이온과의 결합 및 해리 과정은 다음과 같이 표현된다.



여기서 평형상수인 $k_1/k_{-1} = K_s$ 라 두면 K_s 는 결합상수 혹은 안정화 상수로 알려져 있는데 Gokel등[8]의 결과에 의하면 무수 메탄올 용액에서 log K_s 와 log[분자량]의 상관관계에서 기울기가 1.4인 직선이 얻어졌고 결합력의 갑작스런 증감이 없던 점으로 미루어보아 "size-selective wrapping"현상은 없다고 판단된다[12]. PEG는 산소주개(oxygen donor)그룹을 많이 포함하고 있고, 이 루이스 염기가 많을수록 양이온 결합력이 더 강하다. 또한 양이온을 함유한 용액에서 리간드가 존재하는 경우와 없을 경우의 전기전도도를 측정 한 실험에서도 PEG와 양이온의 결합은 고분자 사슬의 수에 관계하는 것이 아니고 전체 결합점의 수에 비례한다고 발표되었다[13].

따라서 전체 결합점의 수는 PEG의 총 무게에 비례함을 알 수 있다. 그러나 Table 1의 실험 결과에서 8g씩의 같은 무게를 사용한 PEG-400, 600, 4000의 경우를 비교하면 이들이 같은 갯수의 결합자리를 갖고 있지만 전체 분자의 갯수가 많은 PEG-400이 니트로벤젠의 초기 반응속도가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Gokel등[8]의 실험에서도 확인된 바 있다. 이들은 분자량이 서로 다른 PEG를 총 결합점의 수가 같도록 같은 무게만큼 사용하여 1-chlorooctane의 치환반응을 수행한 결과 작은 분자량을 갖는 PEG의 경우가 전체 분자의 수가 커서 반응속도가 현저하게 증가하였다고 보고하였다. PEG 분

자량과 사슬의 길이에 따른 반응활성의 변화에 대해서는 반대 주장도 발표된 바 있는데 Harris등[12]은 고체-액체간의 상이동 반응인 benzyl bromide와 potassium acetate의 반응에서 같은 무게의 PEG-3400과 PEG-6800을 비교한 결과 분자량이 큰 PEG-6800의 반응속도가 PEG-3400보다 1.5배 정도 더 크다고 주장하였다.

일반적으로 Na⁺양이온은 6개의 산소주개 그룹과 용매화된다고 알려져 있는데[14] 이것은 ethylenoxy unit가 6개인 18-crown-6(MW=264)와 유사한 분자량을 갖고 있다. 따라서 Na⁺이온의 이동이 6개의 산소와 결합되는 최소단위인 PEG-238 [CH₂O(CH₂OCH₂)₆OCH₃]을 기준으로 하여 분자량이 더 큰 PEG는 6개의 산소 그룹의 정수 배에 해당하는 분자량마다 반응속도가 정수배로 증가할 것으로 예측된다. 그러나 Table 1의 실험결과 PEG-200에서 PEG-4000까지의 니트로벤젠 반응속도는 정수배로 증가하지 않았다.

PEG는 중간 정도의 극성을 가지고 있고 많은 -CH₂-CH₂- 그룹을 가지고 있으며 이 그룹은 하나씩의 극성 산소원자를 보유하고 있다. 용매에 따라 다소 차이가 있기는 하지만 decane같은 경우는 하나의 양이온이 PEG와 결합된 착물을 용매화시킬 수는 있으나 두개 이상의 전하가 사슬에 존재하는 경우는 용매화시킬 수 없다고 보고된 바 있다[13]. 그러므로 너무 분자량이 큰 PEG는 상대적으로 불필요한 사슬이 많다는 결론을 얻을 수 있다. 한편 한개의 분자는 사슬의 길이에 무관하게 하나의 Na⁺이온을 이동한다면 PEG-238 보다 분자량이 더 큰 PEG의 경우 모두가 같은 반응속도를 가질 것이다. 이와 같은 경우에는 같은 무게의 PEG를 사용하면 전체 몰수가 많은 저분자량의 PEG의 반응속도가 큰 분자량의 PEG보다 몰 수에 비례하여 증가할 것이다. 그러나 본 실험의 경우 니트로벤젠의 초기 반응속도는 PEG의 분자량에 대해서도 약간 증가하였고, 같은 무게를 사용했을때 분자수에 따라서도 약간 증가하였다. 따라서 두가지 가정의 복합적인 양상을 나타내고 있다. 이것은 상이동 반응이 양이온뿐만 아니라 음이온이나 cation-solvating ligand의 상 경계를 통한 이동을 수반하는 복잡한 특성을 지니고 있기 때문으로 생각된다.

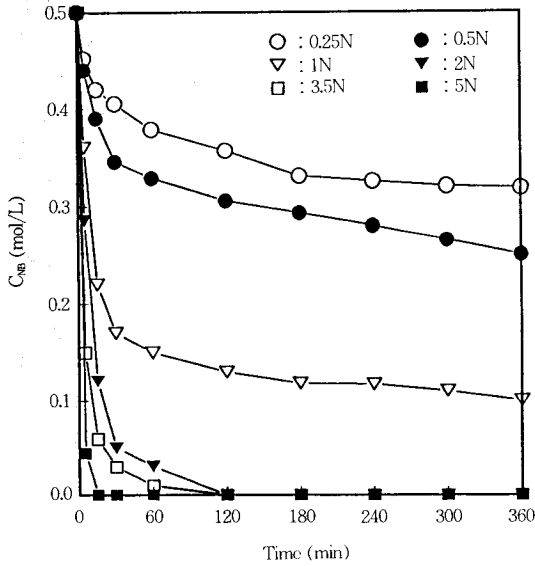


Fig. 5. Effect of NaOH concentrations on C_{NB} .

3. 4. NaOH 농도의 영향

용액 중의 NaOH 농도가 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 PEG-4000을 상이동 촉매로 사용하여 NaOH농도를 0.25N, 0.5N, 1N, 2N, 3.5N, 5N로 변화시키면서 실험을 수행하여 시간에 따른 니트로벤젠과 아닐린의 농도를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 니트로벤젠의 소멸속도는 수용액 중의 NaOH 농도가 증가할수록 크게 증가하는 경향을 보이고 있으나 아닐린의 생성량은 2N NaOH일때가 최대이며 5N NaOH에서는 크게 감소함을 나타내고 있다. $Fe(CO)_5$ 는 상이동 촉매가 없을 때도 OH^- 이온과 반응하여 다음과 같이 니트로벤젠 환원 반응의 활성물질로 알려진 iron carbonyl hydride를 형성한다[15].



따라서 OH^- 이온의 농도가 증가하면 $[HFe(CO)_4]^-$ 이온의 농도가 증가하여 니트로벤젠의 반응속도가 증가할 것으로 예상된다.

또한 PEG는 수용액 상에서 Na^+ 이온과 착이온을 형성하여 OH^- 를 함께 유기상으로 전달하는 역할을 하고 있기 때문에 NaOH농도가 증가할수록 $Fe(CO)_5$ 와 OH^- 이온에 의한 $[NaPEG]^-[HFe(CO)_4]^-$ 착물의 생성을 촉진시켜 니트로벤젠의 반응속도가 증가한다. 그러나 이 활성물질과 니트로벤젠의 반응에 의하여

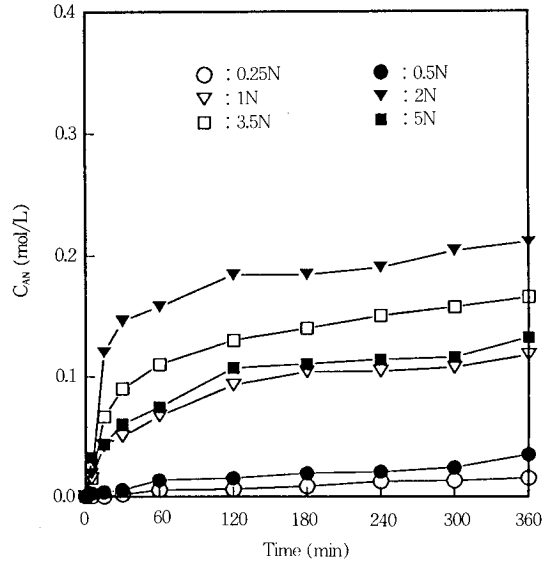
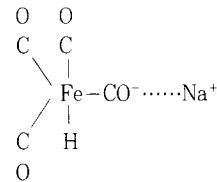
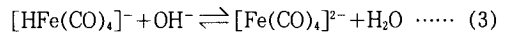


Fig. 6. Effect of NaOH concentrations on C_{AN} .

아닐린이 생성되는 과정이 여러단계의 중간물질을 형성하게 되고 부반응도 일어날 수 있기때문에 니트로벤젠의 소멸속도가 큰 5N NaOH의 경우에도 아닐린의 생성속도가 2N NaOH보다 작을 수 있다고 판단된다. 또한 iron carbonyl hydride이온중의 산소와 Na^+ 와의 상호작용에 의하여 다음과 같은 물질이 생성되어[16] 아닐린 생성반응에 좋지 않은 영향을 미칠



수도 있고, OH^- 이온과 반응하여 $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 가 생성되기도 한다. $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 는 alkyl halide로부터



의 ketone생성반응[10]이나 benzyl halide에서 acrylacetic acid로의 carbonylation 반응[17]과 같이 촉매반응의 개시제 역할을 하는 예도 있으나 니트로벤젠의 환원반응에는 $[HFe(CO)_4]^-$ 가 활성물질로 알려져 있다[18]. 따라서 아닐린의 생성량이 NaOH농도에 대하여 증가하다가 감소하는 이유는 여러 가지 현상이 복합된 것으로 판단된다.

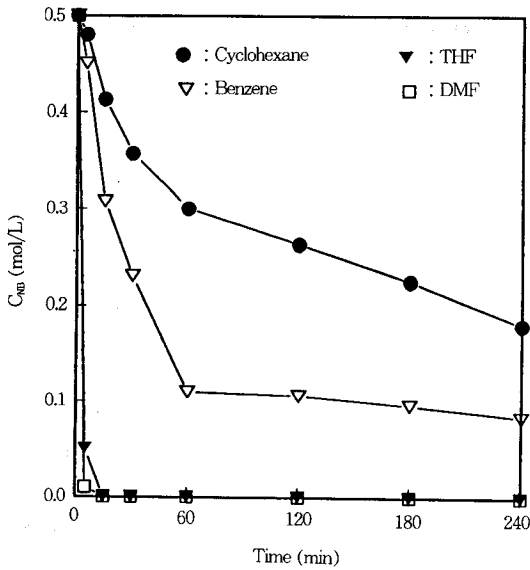


Fig. 7. Effect of solvents on C_{NB}.

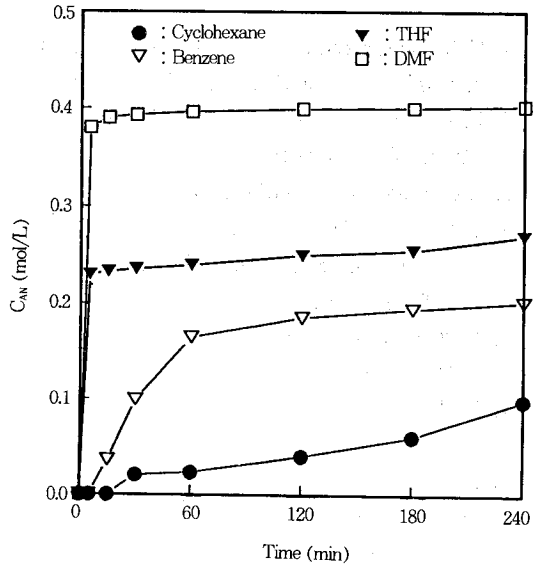


Fig. 8. Effect of solvents on C_{AN}.

3.5. 용매의 영향

유기상으로 사용된 용매의 영향을 고찰하기 위하여 벤젠외에 싸이클로헥산, tetrahydrofuran(THF), N, N-dimethylformamide(DMF) 등을 용매로 사용하여 1N의 NaOH 수용액과 접촉시켜 앞의 경우와 같은 조건에서 실험을 수행하였다. Fig. 7과 8에 네가지 용매를 사용하였을때의 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 매우 느림을 알 수 있었고 아닐린의 수율은 싸이클로헥산<벤젠<THF<DMF의 순서로 증가하였다. 따라서 본 실험에 사용한 용매의 극성이 증가할수록 아닐린의 수율이 증가함을 알 수 있다. 특히 THF와 DMF의 경우 니트로벤젠의 소멸속도가 대단히 빨라서 1분 이내에 니트로벤젠이 거의 소멸됨을 보이고 있다. 이것은 이들 용매가 비공유 전자쌍을 가지고 있는 산소 원자가 분자의 외부에 노출되어 음극을 형성하여 양이온과 잘 결합하므로 아닐린 합성반응의 활성물질인 [HFe(CO)₄]⁻ 음이온의 이동이 용이해지기 때문으로 판단된다. 비양자성 용매는 경우에 따라 알코올이나 알코올-물 혼합물을 용매로 사용하는 것보다 수백만배 정도의 빠른 반응속도를 나타내기도 하는 것으로 알려져 있다[19].

4. 결 론

1. 니트로벤젠과 Fe(CO)₅와의 환원반응에 가격이 저렴하고 회수가 용이한 PEG를 사이딩 촉매로 사용한 결과 상온에서 90%이상의 높은 아닐린 수율을 얻을 수 있었다.
2. 같은 몰 수의 PEG를 사용한 경우 PEG의 사슬 길이가 증가할수록 니트로벤젠의 반응속도가 다소 증가하였고, 같은 양의 무게를 사용했을 때는 분자량이 작은 PEG를 사용하였을 때의 반응속도가 증가하였다.
3. 수용액상의 NaOH농도가 증가함에 따라 니트로벤젠의 소멸속도가 증가하였다. 그러나 아닐린의 생성은 NaOH농도가 2N일때까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다.
4. 유기 용매로 사용한 벤젠, 싸이클로헥산, THF, DMF의 경우 용매의 극성이 증가할수록 아닐린의 수율이 높았다. 특히 비양자성 용매인 THF와 DMF를 사용하였을 때에는 니트로벤젠의 반응속도가 매우 빨랐다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 주신 한국과학재단(과제번호:90-03-00-09)에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York(1978).
2. E. Ageletti, P. Tundo, and P. J. Venturello, *Org. Chem.*, **48**, 4106(1983).
3. Ger Offen. DE 3,334,8776(1984).
4. T. L. Evans, *Synth. Commun.*, **14**, 435(1984).
5. B. R. Cho and S. D. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**, 126(1984).
6. Y. Kimura and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **48**, 1533(1983).
7. H. H. Freedman, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 857(1986).
8. G. W. Gokel, P. M. Goli, and R. A. Schultz, *J. Org. Chem.*, **48**, 2837(1983).
9. H. Abbayes and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 98(1977).
10. Y. Kimura, Y. Tomita, S. Nakanishi, and Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, 321(1979).
11. K. Y. Hui and B. L. Shaw, *J. Organometal Chem.*, **124**, 262(1977).
12. J. M. Harris, N. H. Hundley, T. G. Shannon, and E. C. Struck, *J. Org. Chem.*, **47**, 4789(1982).
13. C. M. Starks, ACS symposium series 326, p 27, ACS, Washington(1987).
14. R. A. Schultz, D. M. Dishong, and G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 625(1982).
15. M. Laszlo, A. R. Mazin and O. Irma, *J. Org. Chem.*, **218**, 369(1981).
16. M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, and H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, **17**, 297(1978).
17. G. Tanguy, B. Weinberg, and H. Abbayas, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4005(1983).
18. P. L. Gans, W. G. Samuel and M. J. Patrick, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5083(1988).
19. C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2nd ed, P 407-410, VCH Publishers, Weinheim(1988).