

# 피리딘-테트라히드로푸란 용매중에서 수소화붕소 나트륨에 의한 몇 가지 작용기를 갖는 유기화합물들의 환원반응

咸 喜 錫

광주서원전문학교 영양과

## Reduction of Organic Compounds Containing Some Functional Groups with Sodium Borohydride in Pyridine Tetrahydrofuran Solvent

Heui Suk Ham

*Department of Nutrition Science, Gwang Ju Seowon Junior College.*

### —Abstract—

The reduction of aliphatic and aromatic alcohols, aldehydes, ketones, styrene and carboxylic acids were examined with sodium borohydride in 2:1 pyridine-tetrahydrofuran. Octyl alcohol and phenol were consumed 1 equivalent of hydride for hydrogen evolution in 24 hr. and 3 hr., and butyraldehyde, benzaldehyde, cyclohexanone, benzophenone, acetophenone, 2-heptanone and styrene were consumed 1 equivalent of hydride for reduction without evolution of hydrogen. Ethylacetate and ethylbenzoate were consumed 2 equivalents. Caproic acid and benzoic acid were required 4 equivalents of hydride, 1 equivalent for hydrogen evolution and 3 for reduction.

### 서 론

수소화알루미늄 리튬 나트륨은 무극성용매에 잘 녹으며 모든 유기화합물들의 작용기들을 잘 환원하는 강력한 환원제이지만<sup>1)</sup> 수소화붕소 나트륨은 물, 메틸알코올 및 에틸알코올과 같은 극성용매에 잘 녹으나 이들 용매와 반응하여 수소를 발생한다. 이소프로필알코올에 녹히면 수소를 발생시키지 않으나 용해도가 적은 것이 단점이다. 또한 디그림 (DG) 이나 트리그림 (TG) 에는 상당히 잘 녹지만 값이 비싼 단점이 있다.<sup>2,3)</sup>

수소화붕소 나트륨은 이들 용매중에서 카르보닐 작용기는 잘 환원하지 마는 그 외의 작용기들은 환원하지 못하는 약한 환원제이다.<sup>4)</sup> 한편 H.C. Brown은 용매의 선정에 따라 환원성을 증감시킬 수 있다는 것을 지적 하고있다.<sup>5)</sup>

$\alpha$ ,  $\beta$ 불포화케톤을 피리딘 용매중에서 수소화붕소 나트륨으로 환원하면 100% 수득율로 포화알코올을 얻을 수 있었다는 보고가 있다.<sup>6,7)</sup> 이러한 사실은 LAH-THF 혹은  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{AlH}_3$ -THF

피리딘-테트라히드로푸란 용매 중에서 수소화붕소나트륨계의 한 몇 가지 작용기를 갖는 유기화합물들의 환원반응

F.  $\text{NaBH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ , DG 또는 THF 용액이 이중결합을 환원하지 못하는데<sup>8,9</sup> 비해서  $\text{NaBH}_4\text{-Pyridine}$  용액에서는 환원성이 증가된다는 사실은 아주 주목할만 하다.

따라서 본 실험에서는 1차적인 시도로써 유기화합물들의 피리딘에 대한 용해도를 고려하여 몇 가지 대표적인 작용기를 갖는 유기화합물들을 골라 pyridine-THF (2:1v/v) 용매 중에서 환원성을 체계적으로 탐색하려고 하였다.

## 실 험

### 시 약

수소화붕소나트륨: Ventron제를 사용하였으며 Pyridine-THF (2:1v/v) 용매에 녹여서 수소화붕소 나트륨 용액을 만들어 2N 황산용액에서 가수분해 하였을 때 발생하는 수소의 양으로부터 계산한 순도는 92.55%였다.

옥틸알코올, 페놀, 에틸벤조산, 에틸아세트산, 벤즈알데히드, 부틸알데히드, 2-헥사탄, 시클로헥산, 아세트페논, 벤조페논, 카프르산, 벤조산, 스티렌, 피리딘 및 테트라히드로푸란; 일체 1급시약을 사용하였으며 끓는점, 녹는점의 물리정수가 일치하는 것은 그대로 사용하고 틀린 것은 재증류 또는 재결정하여 물리정수가 맞는 것을 사용하였다.

수소화붕소 나트륨의 피리딘-테트라히드로푸란 용액의 조제; 수소화붕소 나트륨 137.5mmol e (5,203g) 을 용량 후라스크에 넣고 피리딘-테트라히드로푸란 (2:1v/v) 용액을 가하여 500ml 가 되게 하였다. 이 용액은 0.275M 수소화붕소 나트륨 용액에 해당하며 하이드리드로 환산하면 1.10M 용액이 된다. 20°C, 761mmHg에서 이 용액 1ml를 2N 황산에서 가수분해 시켰을 때 발생한 수소가스는 25ml이었다. 이 수소의 양을 하이드리드로 환산하면 1.018mmole 하이드리드에 해당한다. 수소화붕소 나트륨 용액의 실제적인 농도는 0.2545M에 해당한다. 따라서 수소화붕소 나트륨의 순도는  $1.018 \times 100 / 1.100 = 92.55\%$ 에 해당한다.

유기화합물의 피리딘-테트라히드로푸란 용액 (2:1v/v) 의 조제: 대표적인 예로써 벤조산을 들면 벤조산 25mmole (3.0530g) 을 25ml 용량 후라스크에 넣고 피리딘-테트라히드로푸란 (2:1v/v) 용매를 넣어서 녹였다. (1M 벤조산 용액)

**환원반응의 진행:** 대표적인 예로써

(1) 벤조산의 환원: 고무마개 (Syringe rubber cap)를 끼운 짧은 가지가 달린 100ml 후라스크, 환류냉각기, 자석교반기와 가스부렛을 연결한 장치 두 벌을 각각 장치해서 각 후라스크에 0.275M 수소화붕소 나트륨 용액 44ml (44.79mmole 하이드리드에 해당) 를 후라스크에 주사기로 주입한 다음 가스부렛의 수위를 영 (Zero) 으로 맞추었다. 그리하여 이들 후라스크를 교반하면서 이들 중 하나의 후라스크에 1M 벤조산 용액 10ml (10mmole 벤조산에 해당) 를 주사기로 취하여, 고무마개를 통하여 주입하였다. 나머지의 후라스크에는 피리딘-테트라히드로푸란 (2:1v/v) 용매만 10ml 를 주입하여 공시험 (Blank) 으로 사용하였다. 한 시간 후에 공시험 장치의 가스부렛에 발생한 가스는 10ml 였으며 반응 장치의 가스부렛에는 263ml 가 된다. 이 값을 하이드리드로 환산하면 10.3021mmole 하이드리드에 해당하며 벤조산 매 mmole 당 1.03 당량의 하이드리드에 해당한다. 이것을 Table 1 에 Hydrogen evolved"로 표시하였다.

다음에 2N 황산 15ml 를 반응 후라스크에 주입하여 반응물 전체를 가수분해 시켰더니 83ml 의 수소가스가 발생되었다. 이 값으로부터 주입한 황산의 양 15ml 를 제하면 68ml 가 된다,

Table 1. Reaction of Representative Organic Compounds with Sodium Borohydride in 2:1 Pyridine Tetrahydrofuran Solvent

Compound <sup>a</sup>	Time (hr.)	Hydrogen evolved <sup>b, c</sup>	Hydride used <sup>b</sup>	Hydride used for Reduction <sup>b</sup>
Octyl alcohol	1.00	0.21	0.21	0.00
	3.00	0.50	0.50	0.00
	6.00	0.75	0.75	0.00
	12.00	0.94	0.94	0.00
	24.00	1.00	1.00	0.00
Phenol	1.00	0.65	0.65	0.00
	3.00	0.96	0.96	0.00
Butyraldehyde	1.00	0.02	0.78	0.76
	3.00	0.02	1.10	1.03
Benzaldehyde	1.00	0.02	1.10	1.08
2-Heptanone	1.00	0.00	0.38	0.38
	3.00	0.00	0.58	0.58
	6.00	0.00	0.70	0.70
	12.00	0.00	0.76	0.79
	24.00	0.00	0.94	0.94
Acetophenone	4.00	0.00	0.99	0.99
	1.00	0.00	0.38	0.38
	3.00	0.00	0.48	0.48
	6.00	0.00	0.68	0.68
Benzophenone	12.00	0.00	0.99	0.99
	1.00	0.00	0.42	0.42
	3.00	0.00	0.48	0.48
	6.00	0.00	0.85	0.85
Cyclohexanone	12.00	0.00	1.06	1.06
	1.00	0.00	0.52	0.52
	3.00	0.00	0.74	0.74
	6.00	0.00	0.85	0.85
Caproic acid <sup>a</sup>	12.00	0.00	1.06	1.06
	1.00	0.97	4.18	3.21
	1.00	1.03	4.20	3.17
Benzoic acid <sup>a</sup>	1.00	0.0	1.07	1.07
	1.00	0.00	1.56	1.56
Ethylacetate <sup>e</sup>	6.00	0.00	2.05	2.05
	1.00	0.00	0.30	0.30
	3.00	0.00	0.72	0.72
	6.00	0.00	0.99	0.96
	12.00	0.00	1.40	1.40
Styrene	15.00	0.00	2.06	2.06
	1.00	0.00	0.44	0.44
	3.00	0.00	0.54	0.54
	6.00	0.00	0.64	0.64
	12.00	0.00	0.74	0.74
Nitropropane <sup>a</sup>	24.00	0.00	0.84	0.84
	48.00	0.00	1.04	1.04
	6.00	0.51	2.16	1.68
	12.00	0.76	3.39	2.63
	24.00	0.80	5.01	4.21

a. 10 mmoles of Compound (10mℓ of 1M solution) was reduced with 3.75 mmoles of sodium borohydride in pyridine-tetrahydrofuran (2:1v/v)

b. mmoles per mmoles of compound

c. Hydrogen evolved on reaction mixture minus hydrogen evolved from blank.

d. 10 mmoles of compound (10mℓ of 1M solution) was reduced with 11.25mmoles of sodium borohydride in pyridine-tetrahydrofuran (2:1v/v).

e. 10 mmoles of compound (10mℓ of 1M solution) was reduced with 7.50 mmoles of sodium borohydride in pyridine-tetrahydrofuran (2:1v/v).

피리딘-테트라히드로푸란 용매중에서 수소화붕소나트륨에 의한 몇가지 작용기를 갖는 유기화합물들의 환원반응

이것은 20° C, 761mm Hg의 조건하에서 하이드리드로 환산하면 2.77mmole 하이드리드에 해당한다. 따라서 사용한 하이드리드의 총량 44.79 mmole 하이드리드에서 2.77 mmole 하이드리드를 제하면 42.02 mmole 하이드리드가 반응에 소비되었다. 이 값은 벤조산매 mmole당 4.20당량의 하이드리드에 해당한다. 이 값을 Table 1에 "Hydride used" 로 표시하였다. 또한 42.02 mmole 중에서 반응하는 동안 수소로 방출된 10.301 mmole 하이드리드 (Hydrogen evolved) 를 제하면 31.72mmole 하이드리드가 환원에 소비되었다. 이 값은 벤조산매 mmole당 3.17 당량의 하이드리드에 해당한다. 이것을 Table 1에 "Hydride used for reduction" 으로 표시한다.

(2) 에틸벤조산의 환원 : (1)에서와 동일한 장치를 사용하여 1.0N 하이드리드용액 44ml (44.79mmole 하이드리드에 해당) 를 두개의 후라스크에 넣고 하나의 후라스크에는 1M 에틸벤조산용액 10ml (10mmole 벤조산에 해당) 를 넣어서 반응시켰으며 다른 하나의 후라스크에는 피리딘-테트라히드로푸란 (2:1v/v) 용매만 10ml 주입하여 공시험으로 사용하였다. 한시간 후에 공시험 장치의 가스뷰렛에 발생한 가스는 10ml 였으며 반응장치의 가스뷰렛에도 10ml 가스가 발생하였다. 따라서 공시험 가스뷰렛에 발생한 양을 제하면 반응하는 동안 수소가스가 발생하지 않았다는 사실을 알 수 있다. 즉 Hydrogen evolved 값은 없다. 그리고 반응물 1ml 을 꺼내서 2N 황산에서 가수분해 시켰더니 19ml 의 수소가스가 발생하였다. 이 값은 20° C, 761mm Hg에서 0.77mmole 하이드리드에 해당한다. 따라서 반응에 쓰이지 않는 전체 하이드리드는 41.78mmole 하이드리드이다. 처음에 사용한 총 하이드리드 55.79mmole 하이드리드에서 이 값을 제하면 3.01 mmole 하이드리드이다. 이 값은 에틸벤조산 매 mmole당 0.30 당량의 하이드리드에 해당한다. 이 값을 Table 1에 "Hydride used"가 되며 또한 Hydride used for reduction에 해당한다. 이와 같은 방법으로 3, 6, 12, 24시간마다 되풀이 하였다.

## 결과 및 고찰

**알코올 :** 옥틸알코올은 24시간에 약 1 당량의 하이드리드, 페놀은 3시간에 약 1 당량의 하이드리드에 해당하는 수소를 발생하였으며 환원에는 하이드리드가 쓰이지 않았다.

**알데히드 및 케톤 :** 알데히드들은 거의 수소를 발생시키지 않고 아주 빠르게 환원되어 1시간에 1 당량의 하이드리드가 쓰였으며 아세톤페논, 시클로헥사논과 벤조페논은 좀 느리게 환원되어 12시간에 1 당량의 하이드리드가 쓰이었다. 그러나 2-헥사논은 아밀기와 메틸기의 +1 효과때문에 반응이 느려져서 48시간에 1 당량의 하이드리드가 쓰이었다.

**에스테르 :** 에틸아세트산과 에틸벤조산은 반응하는 동안 수소를 발생시키지 않고 느리게 6시간 및 12시간에 2 당량의 하이드리드가 쓰이었다. 이 에스테르들은 메틸알코올, 메틸알코올 디그림 및 이소프로필알코올 용매에서 환원되지 않으나<sup>4)</sup> 피리딘-테트라히드로푸란 용매에서는 현저하게 환원력이 증가되었다.

**스티렌 :** 올레핀들은 강력한 환원제인 수소화알루미늄 리튬-에테르 용액에서도 환원되지 않으며 수소화붕소 알루미늄-디그림 용액에서 환원될 뿐이다.<sup>9,10)</sup> 그런데 수소화붕소 나트륨을 피리딘-테트라히드로푸란 (2:1v/v) 용매에서는 강력한 환원성을 나타냈다.

**카르복시산 :** 지방족 및 방향족 카르복시산들이 수소화알루미늄-테트라히드로푸란 용액에서 1 당량의 하이드리드에 해당하는 수소가 발생되고 2 당량의 하이드리드가 환원에 쓰이는데<sup>10)</sup> 비해서 수소화붕소 나트륨은 알코올 용매에서<sup>3)</sup> 또는 알칼리성 수소화붕소나트륨 수용액에 유

기화합물의 에테르 용액을 가한 2액이상 환원에서 카르복시산은 환원되지 않았다.<sup>11)</sup> 그러나 피리딘-테트라히드로푸란 용매에서는 1당량의 하이드리드에 해당하는 수소를 발생시키며 3당량의 하이드리드가 환원에 쓰이었다. 이 3당량의 하이드리드의 행방은 카르복시산을 알칸까지 환원하거나 또는 피리딘을 피페리딘으로 환원시키는 것 같다.

본 실험을 통해서 올레핀, 에스테르 및 카르복시산이 환원된다는 것이 탐색되었으므로 이들 생성물에 대한 연구와 확인을 다음 실험으로 밝히코자 한다.

※본논문은 1976학년도 광주 서원전문학교 학술연구개발 계획에 의한 것임.

#### 참 고 문 헌

1. N. G. Gaylord, "Reduction with Complex Metal Hydrides" Interscience Publishers, Inc., New York, 1956,
2. H.I. Schlesinger, H.C. Brown, Hoekstra and L.R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, 75. 199 (1953)
3. R.E. Davis and J.A. Cottbrath, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 895 (1962)
4. S.W. Chailin and W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 122(1949)
5. Progress in Chemistry and Chemical Industry, *Korean Chemical Society, Vol.* .255, (1969)
6. W.R. Jackson A. Zurquyah, *J. Chem. Soc.*, 5280(1965)
7. K. Iqbal and W.R. Jackeon, *ibid.*, 616(1968)
8. H.C. Brown, "Hydroboration", W.A Benjamin, Inc. Now York, p.252, (1962.)
9. H.C. Brown and Nung Min Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1964 (1966)
10. H.C. Brown, P.M. Weissman and Nung Min Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1458 (1966)
11. Jin Soon Chung, *J. Nat. Soc., Chonnam Univ.*, 6. 77 (1975)