

아세토니트릴 용매중에서 수소화붕소 나트륨에 의한 몇 가지 작용기를 갖는 유기화합물들의 환원

방사선과

조교수 威 喜 錫

I. 서 론

수소화 금속착제인 수소화 알루미늄 리튬과 수소화붕소 나트륨에 관한 환원성에 대해서 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔으며 특히 수소화 알루미늄 리튬은 무극성 용매에 잘 녹아 모든 유기화합물들의 작용기들을 잘 환원하는 강력한 환원제이나,¹ 수소화붕소 나트륨은 물, 메탄올, 같은 극성용매에 잘 녹는 반면 이들 용매와 반응하여 수소를 발생한다.²

그리고 이소프로필 알코올에 녹히면 수소가 발생되지 않으나 용해도가 적은것이 단점이다. 그리고 디그림(DG)이나 트리그림(TG)은 용해도가 크고 수소의 발생이 적으나 값이 비싸며 환원력을 환원시키는 단점이 있다.³

수소화붕소 나트륨은 이들 용매중에서 카르보닐 작용기는 잘 환원시키나 그외의 작용기들을 환원시키지 못한다. 그러나 H.C Brown은 용매의 선정에 따라서 환원력이 증감된다는 것을 지적한바 있다.⁴

불포화케톤을 피리딘 용매중에서 수소화붕소 나트륨으로 환원하면 100%로 포화알코올을 얻을 수 있었다는 보고^{5,6}에 따라 피리딘-테트라히드로 푸란(2:1V/V) 혼합용매중에서 알데히드, 케톤, 카르복실산, 에스텔 및 스티렌을 수소화붕소 나트륨으로 환원시킨바 있다.⁷

따라서 본 실험에서는 아세토니트릴 용매하에서 카르보닐화합물, 에스텔, 알코올 카르복실산, 스티렌 및 니트로 화합물들의 환원에 대한 탐색실험을 하였다.

II. 실험

II-1. 시 약

수소화붕소 나트륨: Ventron제를 그대로 사용하였으며 2N 황산에서 가수분해 시켰을 때 발생한 수소의 양으로 부터 계산한 순도는 99.6%였다.

벤즈알데히드, 부틸알데히드, 2-헵타논, 시클로헥사논, 아세토페논, 벤조페논, 에틸 아세테이트, 페닐아세테이트, 카프로익에시드, 벤조익에시드, 스티렌, 니트로푸로판 및 피리딘, 테트라히드로푸란 일제1급시약을 사용하였으며 끓는점, 녹는점의 물리정수가 일치한 것은 그대로 사용하고 일치하지 않는것은 재증류 또는 재결정해서 사용하였다.

수소화붕소 나트륨의 아세토 니트릴 용액의 조제 : 수소화붕소 나트륨 131.7m mole(4.975g)을 용량 후라스크에 넣고 아세토 니트릴 용액을 가하여 1,000ml가 되게 하였다. 이 용액은 0.1317M 수소화붕소 나트륨 용액에 해당하며 하이드리드로 환산하면 0.5298M 용액이 된다. 31°C, 745mmHg에서 이 용액 2ml를 주사기로 취하여 2N 황산에 주입, 가수분해 시켰을때 발생한 수소 가스는 28ml였다. 이 수소의 양으로 부터 환산한 하이드리드 농도는 0.525M에 해당한다. 그러므로 수소화붕소 나트륨 용액의 실제적인 농도는 0.13125M에 해당되며 수소화붕소 나트륨용액의 실제적인 순도는 $0.525 \times 100 / 0.5268 = 99.6\%$ 이다.

유기화합물 용액의 조제: 대표적인 예로서 벤즈알데히드를 들면 벤즈알데히드 25mmole (2.633g)을 25ml 용량 후라스크에 넣고 테트라 히드로푸란 용매를 넣어서 녹인후 표선을 맞추었다. (1M벤즈알데히드 용액)

II-2. 환원반응

대표적인 예로 벤즈알데히드를 들면: 자석교반기, 가스미터, 환류냉각기, 100ml 후라스크를 연결한 장치 두벌을 준비하여 각 후라스크에 0.1317M의 수소화붕소 나트륨용액 30ml (15.75mmole 하이드리드에 해당)를 각각 주사기로 주입한 후 가스뷰렛의 수위를 영으로 맞추었다.⁸ 그리고 각 후라스크를 자석교반기에 의하여 교반하면서 하나의 후라스크에 1M 벤조알데히드-테트라 히드로푸란 용액 10ml(10mmole의 벤즈알데히드에 해당)를 주사기로 취하여 주입하였다. 다른 후라스크에는 테트라히드로푸란 용매 10ml만을 주입하여 공시험(Blank test)으로 사용하였다.

한시간후에 공시험장치의 가스뷰렛에 발생한 가스는 10ml였으며 벤즈알데히드가 든 반응장치의 가스뷰렛에도 10ml가 생겼다. 이 결과는 3시간후에도 같은 양을 나타냈다.

다음에 주사기로 반응물 2ml를 끄집어 내어서 2N 황산에 가수분해 시켰더니 5.5ml의 가스가 발생하였다. 이것은 주입한 2ml를 제하면 실제 3.5ml가 발생된 것이다.

이 값은 31°C, 745mmHg에서 5.25mmole하이드리드에 해당한다. 따라서 환원에 사용된 하이드리드는 처음에 주입된 15.75mmole하이드리드에서 5.25mmole 하이드리드를 제하면 10.5mmole 하이드리드가 되는데 이 값이 실제 환원에 사용된 것으로 벤즈알데히드 매몰당 1.05당량의 하이드리드에 해당하며 이것을 Table 1에 "Hydride used"와 "Hydride used of Reduction"으로 표시했다. 이와 같은 방법으로 3, 6, 12,시간마다 되풀이 했으며 다른 화합물들도 같은 방법으로 실험하였다.

Table 1. Reaction of Representative Organic Compound with Sodium Borohydride in Acetonitrile Solvent

Compound a)	Time (hr)	Hydrogen evolved b.c)	Hydride used b)	Hydride used for reduction b)
Octyl alcohol	1.00	0.03	0.03	0.00
	3.00	0.04	0.04	0.00
	6.00	0.04	0.04	0.00
	12.00	0.04	0.04	0.00 (0.00) d
Phenol	1.00	0.65	0.65	0.00
	3.00	0.85	0.85	0.00
	6.00	0.94	0.94	0.00
	12.00	1.04	1.04	0.00 (0.00)
Ethyl acetate	1.00	0.00	0.09	0.09
	3.00	0.00	0.22	0.22
	6.00	0.00	0.35	0.35 (2.05)
	12.00	0.00	0.35	0.35
Ethylbenzoate	1.00	0.00	0.04	0.04
	3.00	0.00	0.22	0.22
	6.00	0.00	0.22	0.22
	12.00	0.00	0.22	0.22 (1.40)
Butyraldehyde	1.00	0.00	0.82	0.82 (1.08)
	3.00	0.00	1.05	1.05
	6.00	0.00	1.05	1.05
Benzaldehyde	1.00	0.00	1.05	1.05 (1.08)
	3.00	0.00	1.05	1.05
2-Heptanone	1.00	0.00	0.15	0.15
	3.00	0.00	0.30	0.30
	6.00	0.00	0.38	0.38
	12.00	0.00	0.49	0.49
	24.00	0.00	0.64	0.64
	48.00	0.00	0.82	0.82 (0.99)
Cyclohexanone	1.00	0.00	0.43	0.44
	3.00	0.00	0.50	0.50
	6.00	0.00	0.66	0.66
	12.00	0.00	0.81	0.81 (1.06)
	24.00	0.00	0.81	0.81

Compound a)	Time (hr)	Hydrogen evolved b.c)	Hydride used b)	Hydride used for reductio b)
Acetophenone	1.00	0.00	0.30	0.30
	3.00	0.00	0.38	0.38
	6.00	0.00	0.50	0.50
	12.00	0.00	0.65	0.65 (0.99)
	24.00	0.00	0.75	0.75
	48.00	0.00	1.01	1.01
Benzophenone	1.00	0.00	0.38	0.38
	3.00	0.00	0.45	0.45
	6.00	0.00	0.67	0.67
	12.00	0.00	0.75	0.75 (1.06)
	24.00	0.00	1.05	1.05
Caproic acide	1.00	1.24	3.23	1.99
	3.00	1.29	3.47	2.18 (3.21)
	6.00	1.29	3.98	2.69
	12.00	1.29	4.23	2.94
	24.00	1.29	4.23	2.94
Bonzoic acide	1.00	1.13	3.24	2.11 (3.17)
	3.00	1.14	3.49	2.35
	6.00	1.14	3.99	2.85
	12.00	1.14	3.99	2.85
Styrene	1.00	0.00	0.23	0.23
	3.00	0.00	0.30	0.30
	6.00	0.00	0.42	0.42
	12.00	0.00	0.53	0.53
	24.00	0.00	0.68	0.68
	48.00	0.00	0.87	0.87 (1.04)
	72.00	0.00	1.02	1.02

a) 10 mmoles of Compound (10ml of 1M solution) was reduced with 15 mmoles of sodium borohydride in acetonitrile

b) mmoles per mmoles of compound

c) Hydrogen evolved on reduction mixture minus hydrogen evolved from blank

d) In pyridine-tetrahydrofuran(2:1 V/V)

e) 10mmoles of compound (10ml of 1M solution) was reduced with 45 mmoles of sodium borohydride in acetonitrile.

III. 결과 및 고찰

알데히드: 벤즈알데히드와 부틸알데히드는 거의 수소를 발생시키지 않으며 벤즈알데히드는 1시간에 부틸알데히드는 3시간에 1당량의 하이드리드가 환원에 쓰였다. 부틸알데히드가 보다 느리게 환원되는 것은 푸로필기의 +I효과에 의한 카르보닐탄소에 전자밀도가 증가되기 때문이다.

케톤: 케톤들도 수소를 발생하지 않으며 환원속도는 알데히드에 비해 훨씬 느려 벤조페논과 시클로헥사논은 24시간, 아세토펜논은 48시간, 2-헵타논은 72시간에 각각 1당량의 하이드리드가 환원에 쓰였다. 2-헵타논은 카르보닐 양쪽에 있는 메틸기와 아밀기의 +I효과로 환원이 가장 느리고 아세토펜논은 메틸기의 +I효과와 페닐기에 -M효과로 헵타논 보다 환원이 더 빠르게 일어나며 벤조페논은 카르보닐 양쪽 페닐기의 -M효과로 환원이 가장 빠르게 일어난다.

카르복시산: 벤조산과 카프릴산은 6시간과 12시간에 각각 1당량의 하이드리드가 수소로 발생하고 같은시간에 3당량의 하이드리드가 환원에 쓰였다. 벤조산이 카프릴산 보다 환원속도가 빠른것도 +I효과에 의한다.

에스테르: 에틸 아세테이트나 에틸벤조에이트는 다같이 피리딘-테트라히드로푸란(2:1 V/V) 용액에서는 6시간과 12시간에 환원이 일어났으나 아세트오니트릴 용매에서는 수소의 발생이 거의 없으며 환원이 약간 일어났다.

스티렌: 강력한 환원제인 수소화 알루미늄 리튬의 에테르 용액에서 환원되지 않으나 수소화붕소 알루미늄의 디그림(DG)용액 또는 수소화붕소 나트륨의 피리딘-테트라히드로푸란(2:1V/V)용액에서는 48시간에 환원되는데^{8~10} 비해서 아세트오니트릴 용매에서는 더욱 느려 72시간에 1당량의 하이드리드가 환원에 쓰였다.

옥틸알코올과 페놀은 피리딘-테트라히드로푸란(2:1V/V)용매에서와 같이 아세트오니트릴 용매에서도 환원이 일어나지 않으며 페놀은 12시간에 1당량의 하이드리드가 수소로 발생한다.

본 실험을 통해서 용매의 선정이 환원에 미치는 영향은 컸으며 아세트오니트릴 용매는 피리딘-테트라히드로푸란(2:1V/V)용매에서 보다 환원력에 미치는 용매의 효과는 대체적으로 환원력을 저하시킨다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

일반적으로 알려져 있는 금속착체인 수소화붕소 나트륨과 수소화 알루미늄 리튬의 환원성은 용매에 큰 영향을 받는다.

본 연구에서 사용된 용매 아세토니트릴이 실험시 다루기 쉽고 사용하기에 편리한 점이 많으나 의도한 대로 만족한 결과를 얻지 못하는 결과와 고찰에서 밝힌바다. 그러나 용매 아세토니트릴과 다른 용매의 혼합으로 환원에 사용하면 상당히 좋은 결과를 얻을 수 있으리라는 가능성이 열 보인다. 계속해서 혼합용매의 좋은점을 밝힐수 있는 연구를 계속해 보고자 한다.

參 考 文 獻

1. N.G.Gaylord, "Reduction with complex Metal Hydride" Interscience Publishers, Inc., New York, (1956)
2. H.I.Senlesinger, H.C. Brown, Hoekstra and L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 199 (1953)
3. R. E. Davis and J.A.Gottbrath, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 895 (1962)
4. Progress in Chemistry and Chemical Industry, *Korean Chemical Society*, **255**, (1969)
5. W.R.Jackson, A. Zurguyah, *J. Chem. Soc.*, **5280** (1965)
6. K. Iqbal and W. R. Jackeon, *J. Chem. Soc.*, **616** (1968)
7. Heui Suk Ham, *Gwang-Ju Seowon Junior College*, **3**, 45 (1976)
8. Jin Soon Chung, *J. Nat. Soc., Chonnam Univ.*, **6**, 77 (1975)
9. H. C. Brown, "Hydroboration," W. A. Benjamin, Inc, New York, P. 252 (1962)
10. H. C. Brown and Nung Nin Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1964 (1969)

Reduction of Organic Compounds Containing Some Functional Groups with Sodium Borohydride in Acetonitrile Solvent

Heui-Suk Ham

*Dept. of Radiological Technology
Seowon Health Junior College*

>Abstract<

The reduction of aliphatic and aromatic aldehydes, ketones, styrene, alcohols and carboxylic acids were examined with sodium borohydride in acetonitrile solvent.

Benzaldehyde and butyraldehyde were consumed 1 equivalent of hydride for reduction without evolution of hydrogen in 1 hr. and 3 hr.

Benzophenone and cyclohexanone, acetophenone, 2-heptanone and styrene were consumed 1 equivalent of hydride for reduction without evolution of hydrogen in 24hr. 48hr and 72hr.

Benzoic acid and caproic acid were consumed 1 equivalent of hydride for hydrogen evolution and 3 for reduction in 12hr. and 24hr.

Ethylacetate and ethylbenzoate were reduced slightly without evolution of hydrogen.

Octyl alcohol and phenol were not reduced and consumed 1 equivalent for evolution of hydrogen in 12hr.