

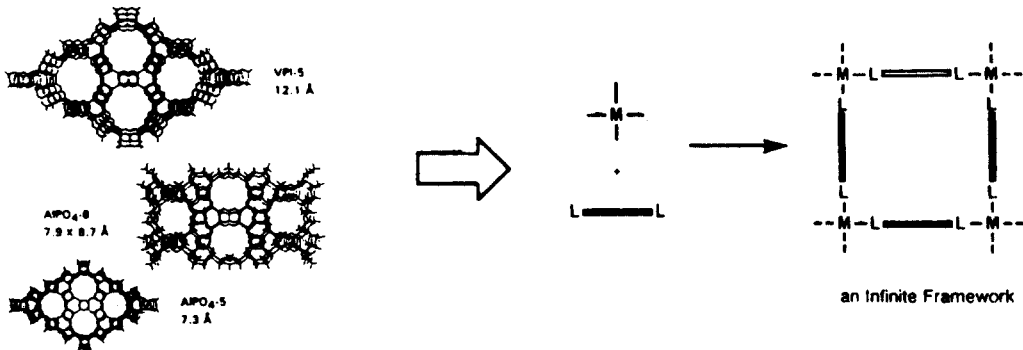
# 비피리딘 기능성물질의 알데히드의 시아노시릴화반응 촉진현상에 관한 연구

권 윤 정

건국대학교 공과대학 섬유공학과

## 1. 서론

제얼라이트와 같은 다공성의 무기물질은 유기화합물을 그 공공 내에 형상특이적으로 포접한다. 또한 그 공공에 있어서 각종의 유기반응에 대한 특이적인 촉매기능을 갖고 이러한 반응에서는 위치선택성, 입체선택성 또는 형상선택성이 발현된다<sup>1-12</sup>. 그러나, 이러한 무기물질은 뛰어난 기능을 갖는 반면 자유로이 설계하여 합성하는 것은 곤란하다<sup>13-20</sup>. 이러한 문제를 해결하기 위하여 고다공성물질을 견고한 무기골격과 자유로이 설계하여 합성할 수 있는 유기골격과의 조합으로 합성하고자 생각하게 되었다. 즉, 전이금속과 유기배위자로부터, 내부공공을 가진 무기골격을 만들면 이러한 제얼라이트와 비슷한 기능을 가진 물질을 얻을 수 있으며 또한 이용하는 배위자의 선택에 따라 그 기능을 자유로이 설계할 수 있다고 생각했다.(그림 1) 그리고, 이와 같은 착체로 2가 카드뮴 이온과 4,4'-비피리딘으로 부터 만들 수 있는 무한골격착체  $[Cd(bpy)_2](NO_3)_2$ 에 주목하여 그 촉매기능을 검토했다.



제얼라이트 등의  
다공성무기물질

전이금속과 유기배위자로 형성된  
다공성 무한골격 착체

그림1 개념도

## 2. 실험

[Cd(bpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 촉매로 하는 1-나프토알데히드의 시아노시릴화반응

전형적인 실험예: [Cd(bpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(54 mg, 0.1 mmol)을 염화메칠렌(1.5 mL)에 현탁하여, 1-나프토알데히드(78 mg, 0.5 mmol)을 시안화트리메틸시릴(248 mg, 2.5 mmol)에 첨가해 40 °C에서 24시간 교반한 후 반응물에 1규정염산/메탄올(0.5 mL)를 적하하여 0 °C에서 1시간 교반하였다. 그 후 반응액에 물 (20 mL)를 첨가해 유기층을 분취했다. 수층을 염화메칠렌(20 mL)에서 3회 추출한 후 유기층을 합하여 무수황산마그네슘을 첨가해 건조했다. 용액을 진압 농축한 후 생성물을 칼럼크로마토그래피 (실리카겔, 염화메칠렌)에 의해 정제하여 2-히드록시-2-(1-나프틸)아세트니트릴을 무색의 결정으로 얻었다. (77 mg, 84%)

mp 69 °C; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 2.92(brs, 1 H), 6.16(d, 1H, J = 4.9 Hz), 7.47-7.65 (m, 3 H), 7.82(d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.90-7.95(m, 2H), 8.14(d-like, 1H J = 8.5 Hz); IR(KBr) 3380, 3050, 2250, 1680, 1508, 1240, 1170, 1080, 1041, 1023, 928, 793, 772, 618 Cm<sup>-1</sup>; 고분해능 질량분석 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON(M<sup>+</sup>)로서의 계산치: 183.0684, 실측치: 183.0686.

2-히드록시-2-(2-나프틸)아세트니트릴: mp 45-47 °C; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 2.92(brs, 1 H), 5.66(d, 1H, J = 4.9 Hz), 7.51-7.60 (m, 3 H), 7.83-7.87(m, 3H), 7.99; IR(KBr) 3430, 2950, 2250, 1600, 1512, 1241, 1173, 1045, 932, 698 Cm<sup>-1</sup>; 고분해능 질량분석 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON(M<sup>+</sup>)로서의 계산치: 183.0684, 실측치: 183.0681.

α-히드록시-α-(o-메톡시페닐)아세트니트릴: mp 73 °C; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 3.55(d, 1H, J = 8.6 Hz), 3.94(s, 3 H), 5.66(d, 1H, J = 8.6 Hz), 6.95-7.04 (m, 2 H), 7.37-7.43(s, 2H); IR(KBr) 3400, 2250, 1600, 1490, 1465, 1433, 1303, 1287, 1250, 1191, 1055, 1020, 907, 755, 720, 645 Cm<sup>-1</sup>; 고분해능 질량분석 C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>(M<sup>+</sup>)로서의 계산치: 163.0633, 실측치: 163.0633.

α-히드록시-α-(m-메톡시페닐)아세트니트릴: <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 2.22(s, 1H), 3.8(s, 3H), 5.56(s, 1H), 6.98-7.52 (m, 4 H); IR(neat) 3430, 2950, 2840, 2250, 1700, 1598, 1487, 1460, 1435, 1261, 1150, 1037, 853, 788, 695 Cm<sup>-1</sup>; 고분해능 질량분석 C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>(M<sup>+</sup>)로서의 계산치: 163.0633, 실측치: 163.0633.

2-히드록시-3-벤질부티로니트릴: <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 1.48(m, 3H), 2.60(brs, 1H), 3.14-3.19(dt, 1H), 4.48-4.50(dd-like, 1H), 7.29-7.40(m, 5H); IR(neat) 3340, 2975, 2250, 1600, 1495, 1450, 1378, 1068, 1043, 1013, 975, 945, 758, 700 Cm<sup>-1</sup>; 고분해능 질량분석 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NO(M<sup>+</sup>)로서의 계산치: 162.0919, 실측치: 162.0911.

o-클로로만델로니트릴: mp 46-47 °C; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 5.87(s, 1H), 7.25(s, 1H) 7.35-7.73(m, 4H); IR(KBr) 3400, 2910, 1588, 1572, 1468, 1440, 1410, 1238, 1190, 1125, 1051, 1028, 940, 860, 810, 743, 725, 700 Cm<sup>-1</sup>

만델로니트릴: <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz) δ 2.95-3.35(brs, 1H), 5.42(s, 1H) 7.38-7.80(m, 5H); IR(KBr) 3040, 3075, 3045, 2250, 1697, 1493, 1455, 1400, 1195, 1040, 1025, 935, 698, 647 Cm<sup>-1</sup>

### 3. 결과와 고찰

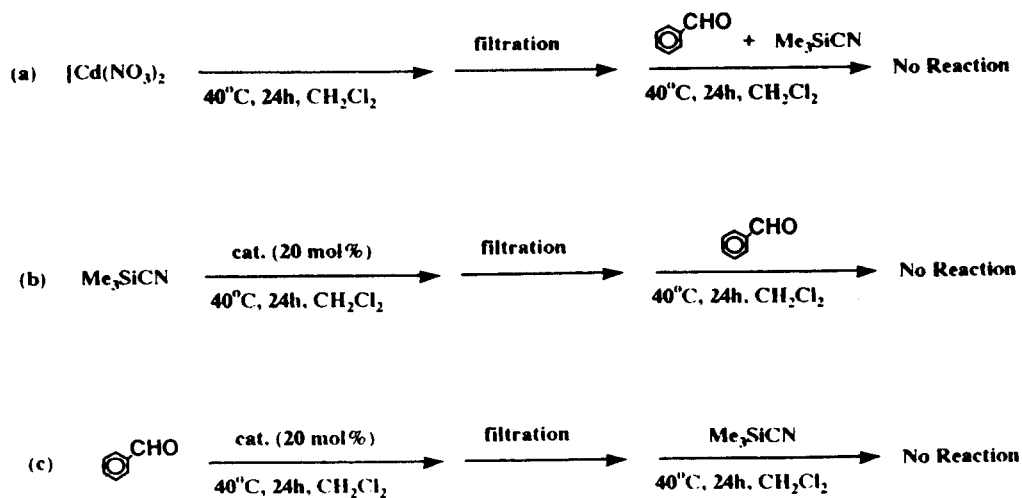
벤즈알데히드와 시아노트리메틸실란을 염화메틸렌 중에서  $Cd^{2+}$ -bpy 착체의 불균일 계 촉매 능력

벤즈알데히드와 시아노트리메틸실란을 염화메틸렌 중에서  $Cd^{2+}$ -bpy 존재 하에 40°C로 24시간 반응시켰을 때 시아노시릴화[ $\alpha$ -히드록시- $\alpha$ -페닐아세트니트릴]가 77%의 수율로 얻을 수 있다는 것을 알았다. 표 1에서는 각종 시약이 촉매능을 비교한 결과를 종합했다. 이 반응은 촉매를 사용하지 않은 경우나 무수질산 카드름 또는 비피리딘만에서는 진행되지 않았다. 그러나, 촉매활성을 갖는 성분이 반응 조건하에서 가용화하여 실제의 반응이 균일계에서 진행되고 있을 가능성을 생각할 수 있다. 그래서 반응이 불균일계 촉매작용에 의해 진행되고 있다는 것을 확인하기 위해,

- (1) 촉매를  $CH_2Cl_2$  중에서 40°C로 24시간 현탁시킨 후 그 상부의 액에 기질 (PhCHO+TMSCN)을 첨가해 소정시간 반응을 행한 것,
- (2) 촉매를 벤즈알데히드와 함께 현탁시킨 후 그 상부액에 TMSCN을 첨가해 반응시킨 것,
- (3) 촉매를 TMSCN과 현탁시킨 후 그 상부액에 벤즈알데히드를 반응시킨 것

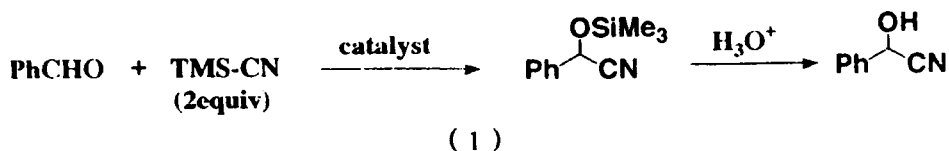
3가지의 실험을 행하였다. 어느 실험에서도 반응은 거의 진행되지 않았으므로 반응은 촉매와 기질이 불균일계에서 접하는 것이 필수라는 것을 알 수 있었다.

반응은  $[Cd(bpy)_2.5](NO_3)_2$ 에 의해서도 촉매능력을 갖고 반응을 촉진하였다. 또한 사용한 시아노트리메틸실란을 2당량에서 5당량까지 올리는 것에 의해 수율이 20%에서 77%로 향상한다는 것을 알았다. 이 반응을 벤젠이나 클로로포름 중에서 행하여도 각각 31% 및 42%의 수율로 반응이 진행되었다.



각종 알데히드의 시아노시릴화에 대하여  $\text{Cd}^{2+}$ -bpy 착체의 불균일계 촉매능력을 검토한 결과를 나타냈다. *o*-아니스알데히드(19%) 및 *m*-아니스알데히드(80%)와의 반응에서는 형상선택성이 보여 *m*-체에서 현저한 반응성의 저하가 보였다. 또한  $\alpha$  및  $\beta$ -나프토알데히드에서는 높은 수율로 시아노시릴화가 진행된 것에 반해(84%, 62%), 보다 벌키한 9-안트라알데히드에서는 전혀 반응이 진행되지 않았다.

이상, 질산카드뮴과 4,4'-비피리딘으로부터 얻을 수 있는 무한골격착체는 각종의 알데히드의 시아노시릴화반응에 현저한 촉매작용을 나타낸다는 것을 알았다. 이 촉매반응은 형상선택성을 갖으면서 불균일계에서 진행된다는 것이 명백해졌다.



entry	catalyst	solvent	temp	time	yield
1	none	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$40^\circ\text{C}$	24h	0-4%
2	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(20\text{mol}\%)$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$40^\circ\text{C}$	24h	3%
3	bpy	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$40^\circ\text{C}$	24h	4%
4	$[\text{Cd}(\text{bpy})_{2.5}](\text{NO})_2$ (20mol%)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$40^\circ\text{C}$	24h	19%
5	$[\text{Cd}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$40^\circ\text{C}$	24h	20%
6	(20mol%)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$40^\circ\text{C}$	24h	77% *
7		$\text{C}_6\text{H}_6$	$40^\circ\text{C}$	24h	32%
8		$\text{CHCl}_3$	$40^\circ\text{C}$	24h	42%

\* ; TMS-CN (5 equiv)

## 참고문헌

1. N. Herron, "Inclusion Compounds" pp. 90-103, Academic Press, Oxford, 1991.
2. S. L. Suib, *Chem. Rev.*, 803(1993).
3. P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 32, 696(1993).
4. W. Hölderich, M. Hesse, and F. Näumann, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 27, 226(1989).
5. J. M. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.* 27, 1673(1988).
6. B. M. Choudary, G. V. M. Sharma, and P. Bharathi, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 28, 465(1989).
7. V. Ramamurthy, D. R Sandetson, *Tetrahedron Lett.*, 33, 2757(1992).
8. B. M. Choudary, P. Bharathi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1505(1987).
9. V. K. Valli, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 3778(1993).
10. M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5646(1990).
11. M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, *Chem. Lett.*, 1031(1991).
12. M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, *Tetrahedron Lett.*, 32, 5589(1991).
13. B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5962(1989).
14. B. F. Hoskins, J. Liu, and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3045(1991).
15. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3606(1991).
16. S. B. Copp, S. Subramanianm, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8719(1992).
17. K. M. Park, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72(1992).
18. K. M. Park, R. Kuroda, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.* 32, 884(1993).
19. U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yünlü, and R. D. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 32, 82(1993).
20. G. D. Munno, M. Julve, F. Nicolo, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, and E. Sinn, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 32, 613(1993).