

쿠마린의 열분해에 관한 연구 (제 1보)

— 질소기류, 500°C에서 쿠마린의 열분해 산물 동정 —

박 준 영 · 김 옥 찬 · 박 진 우 *

한국인삼연초연구소 향료연구실, * 분석연구실

A Study on the Pyrolysis of Coumarin (I)

Identification of Coumarin Pyrolyzates in a Stream of Nitrogen at 500°C

Jun Young Park, Ok Chan Kim and Jeen Woo Park *

Lab. of Flavors, * Lab. of Analysis

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Seoul 110, Korea

(Received for Publication, August 15, 1982)

ABSTRACT

Coumarin was pyrolyzed at 500°C in a stream of nitrogen. The pyrolyzates of coumarin were adsorbed on the activated charcoal and then eluted by carbon disulfide. The eluted pyrolyzates were identified using a gas chromatography/mass spectrometry. Benzene, toluene, phenylacetylene, styrene, benzofuran and naphthalene were detected from the pyrolyzates of coumarin on the basis of their mass spectra. The pyrolytic mechanism of coumarin was also discussed.

서 론

1956년 北島, 野国 등 (1)이 천연물중 terpene 류에 대한 열분해 (pyrolysis) 연구를 시도한 이래 담배와 관련된 화합물에 대한 열분해가 활발히 연구되었다. Kato 등 (7, 8)은 glucose와 vanilline을 열분해하여 열분해 생성물을 동정하였으며 Higman 등 (5)은 담배첨가물로서 tonka bean 가루, deertongue 잎가루등을 850°C에서 열분해하여 naphthalene과 그밖에 9종의 화합물을 확인하였다. 또한 Smith 등 (16)은 아미노산을 온도변화 (650~850°C)를 시켜 열분해 하였을 때 온도에 따라 그 분해산물이 각각 차이가 있음을 보고하였다.

향료로 사용되는 coumarin은 풀냄새 및 담배

냄새 등 향의 여러 특성을 나타낼뿐 아니라 perfume oil에 대한 용해성이 우수하고 향기를 장기간 지속시키는 특성을 나타내며 (2, 13, 14) tonka bean, melilotus 등 천연물의 주요 성분으로 함유되어 있다 (12, 17, 18). 그러므로 coumarin의 열분해에 의한 분해산물 추적은 담배의 향료가 첨가되는 coumarin 또는 그 유도체들의 깎연시 열분해 경로 및 열분해 생성물의 추정에 유용한 정보를 제공하여 줄 것이다. 그러나 coumarin에 대해서는 Brent 등 (3)이 900~1000°C에서의 열분해 산물은 benzofuran이 주성분임을 동정하였을뿐 그밖에 이에 관한 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 기존의 열분해 장치를 다소 수정한 것을 사용하여 coumarin을 500°C에서 열

분해시킨후 그 분해생성물을 GC/MS에 의해 분리확인하고 분해생성물로부터 열분해 경로를 추적하였다.

재료 및 방법

시 약

열분해 시료인 coumarin은 Tokyo Kasei의 GR급 시약을, 열분해물의 흡착제로서 charcoal은 Alltech Assoc. (USA) 제 40/60 mesh의 것을 150°C, 500 torr에서 4시간 동안 활성화한 것을 사용하였고, 흡착물의 추출용매인 CS₂는 Merck 제 GR급 시약을 이용하였다.

열분해장치

열분해 장치는 Fig. 1과 같은 quartz tube를 이용하였고 charcoal tube는 NIOSH에서 공해물질의 포집을 위해 사용하는 것 (10)을 다소 수

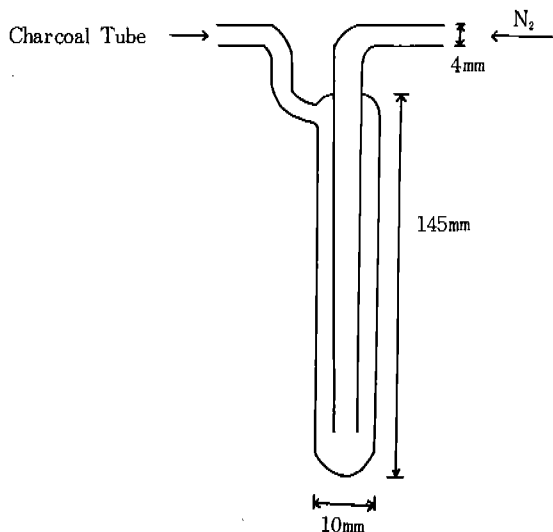


Fig. 1. Diagram for quartz tube.

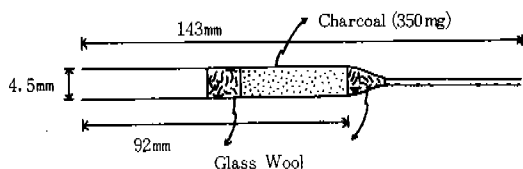


Fig. 2. Diagram for charcoal tube.

정하여 Fig. 2와 같이 제작 이용하였다. Furnace는 Shimatzu(Japan)제 glass capillary drawing machine GDM-IB에 부착된 자동온도조절 장치 및 pyrometer가 있는 furnace를 사용하였다.

열분해 방법

250mg의 coumarin을 quartz tube의 하단에 넣고 gas (nitrogen) line과 charcoal tube를 연결한 후 quartz tube의 시료가 놓여있는 부분이 furnace의 중앙에 오도록 고정시킨 후 500, 600 700°C에서 nitrogen gas를 10ml/min의 유속으로 통과시켜 열분해 하였고 열분해물을 charcoal filter에 흡착시켰다. 흡착된 열분해물의 추출은 charcoal tube를 CS₂ 5ml로 3회 반복 추출하였으며 추출물을 GC 및 GC/MS로 분리확인 하였다.

GC에 의한 열분해물의 분석

GC는 flame ionization detector가 장착된 Hewlett-Packard Model 5880A GC와 부착된 microprocessor를 사용하였다. Column은 Carbowax 20M fused silica capillary (50m×0.2mm i. d)를 이용하였고 분석조건으로 injector 온도는 230°C, detector 온도는 250°C, column 온도는 40°C에서 3min. 머문후 200°C까지 3°C/min의 속도로 증가시켰다. 그리고 injection은 1μl를 splitless mode로 주입하였으며 carrier gas인 nitrogen의 flow rate는 0.8ml/min였다.

GC/MS에 의한 열분해물의 확인

GC/MS는 Varian 3700 GC에 open split로 연결된 Varian MAT212 MS를 사용하였다. GC/MS에서의 GC 조건으로는 column은 SE-54 Glass capillary (20m×0.25mm i. d), carrier gas인 helium의 flow rate는 1ml/min, column 온도는 50°C에서 240°C까지 5°C/min로 증가시켰다. Injection은 1μl를 splitless mode로 주입하였다. MS 조건으로 ion source pressure는 1.8×10⁻⁶ torr, ionizing voltage는 70ev

emission current는 1mA, ion source의 온도는 250°C 등을 이용하였다.

결과 및 고찰

Volatile liquid와 gases의 열분해 방법으로는 Keuleman 등(6)이 quartz reactor를 이용한 방법외에 여러가지 변형된 장치들(15~18)이 있으나 본 연구에서는 micro scale로서의 실험 및 furnace에의 효과적인 설치를 위하여 Keuleman 등이 고안한 quartz reactor를 다소 수정한 장치를 사용하였다. 휘발성이 큰 열분해산물을 포집하기 위한 방법으로는 head space sampling 방법도 생각할수 있으나 이 방법을 응용하기 위해서는 GC의 cryogenic oven등의 부수적인 장치가 필요하므로 여기서는 간단한 방법으로 일단 charcoal에 흡착된 열분해물을 용출한후 분석시료로 이용하였다. 용출용매로는 용출범위가 넓은 CS₂를 이용하였다. 일반적으로 껌연시 담배의 온도변화는 비교적 광범위한 것으로 알려져 있어 500°C, 600°C, 700°C에서 각각 그 분해산물을 추적하였다. 그 결과 이 온도범위에서 열분해 생성물의 정성적인 차이는 GC Profile 상에서 발견할 수 없었고 온도가 증가할수록 b. p.가 낮은 열분해물의 상대적인 농도가 증가하였다. 그래서 500°C에서의 열분해산물을 GC/MS로 확인하였다.

GC/MS의 total ion current chromatogram을 Fig. 3.에서 볼수있다. 각 peak의 mass spectrum을 토대로 6종의 열분해 산물을 확인하였다. (Table1). 여기서 볼수 있듯이 coumarin fragment ions들과 열분해 생성물들의 molecular ions이 일치하는 것이 많아 thermal degradation(pyrolysis)와 electron impact에 의해 유도된 fragmentation의 bond breaking character 상의 유사점을 추정할 수 있었다.

열분해 산물로 확인된 benzene, toluene, phenylacetylene, styrene, benzofuran 및 naphthalene 등 화합물의 생성 mechanism을 Fig. 4와 같이 추정할 수 있다. 즉 생성물중 benzofuran은 coumarin에서 CO가 유리되면서, toluene은

Table 1. Identified pyrolyzates of coumarin at 500°C

Peak No. (Fig. 3)	Pyrolyzate	Retention time(min:sec)	Prominent ions (m/e)
1	Benzene	1:36	78 (M), 76
2	Toluene	2:07	92 (M), 91
3	Phenylacetylene	3:28	102 (M), 76
4	Styrene	3:37	104 (M), 103, 76
5	Benzofuran	4:28	118 (M), 90, 63
6	Naphthalene	6:36	128 (M), 102
7	Coumarin	9:42	146 (M), 118, 90

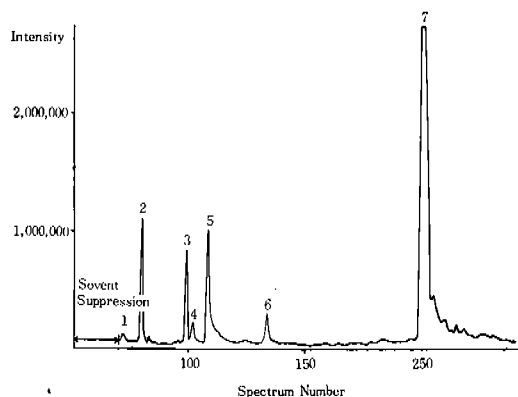


Fig. 3. Total ion current chromatogram for the pyrolyzates of coumarin.

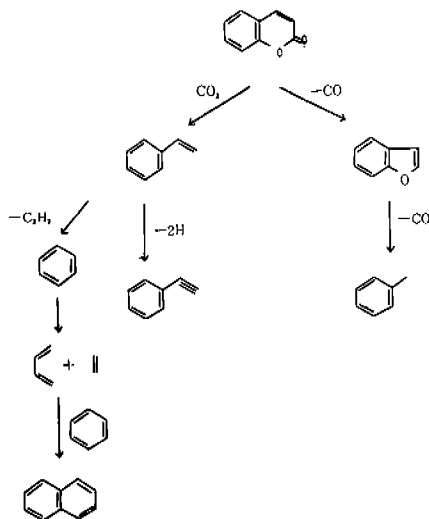


Fig. 4. Proposed pyrolytic mechanism of coumarin.

benzofuran에서 다시 CO가 유리되면서 생성된 것으로 생각할 수 있다. 또한 styrene은 coumarin에서 CO₂가 유리되면서, phenylacetylene은 styrene의 dehydrogenation에 의해 생성되었고 styrene에서 다시 acetylene이 유리되면서 benzene이 생성되며 benzene은 butadiene 및 ethylene으로 분해되어 Diels-Alder (thermal cycloaddition) 반응과 유사한 mechanism으로 benzene radical과 butadiene이 결합함으로써 naphthalene이 생성된다고 추정할 수 있다. Benzene은 MS의 electron impact ionization에서 butadiene 및 ethylene으로 분해됨이 알려져있고 또한 상당량의 benzene이 생성 될것으로 생각되지만 정량적으로 benzene의 양이 매우 적은 것으로 보아 유리 benzene 중 대부분이 naphthalene 생성을 위한 반응물로 참여함으로써 매우 적은 유리 benzene만을 확인할 수 있었던 것으로 생각된다. 또한 naphthalene이 생성된 많은 유리 radical들이 반응하여 polynuclear aromatic hydrocarbons 또는 그 유도체들을 생성할수 있을 것으로 생각된다.

앞으로 이에 대한 연구와 benzene보다 b. p. 및 분자량이 적은 열분해물의 확인에 관한 보고가 뒷받침 되어야 할것이다.

참 고 문 헌

1. 北島正榮, 野口正雄, 日本專賣研報 95:53-58 (1956).
2. Akehurst B. C., Tobacco, Longman, 474 (1970).
3. Brent D. A., Hriber J. D. and Dejongh D. C., J. O. C., 35, 1:135-137 (1970)
4. Cramers C. A. M. and Keulemans A. I. M., J. Gas Chromatog., 5, 68 (1967).
5. Higman H. C., Higman E. B. and Chortyk D. T., Tob. Sci., 18:136-138 (1974).
6. Keulemans A. I. M. and Perry S. G., in 'Gas Chromatography 1962, 'ed. Van Swaay, M., Butterworths, London, (1962).
7. Kunio Kato, Toshiko Doihara, Hukumi Sakai and Nobuko Takahashi, 日本專賣研報, 103:361-364 (1966).
8. Kunio Kato and Yasuko Shibayama, 日本專賣研報, 104:115-121 (1962).
9. Levy E. J. and Paul D. J., J. Gas Chromatog., 5, 136 (1967).
10. McCammon C. S., Jr., The NIOSH Charcoal Tube and other Solid Sorbent Sampling Tube Certification Program, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 37, 489 (1976).
11. Merritt C. and DiPietro C., Analgt. Chem., 44, 57 (1972).
12. Schimmel and Co., Chem. Zentralbl., 2, 969, 1900;1, 1986 (1903).
13. Steffen Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1:704 (1969).
14. Toichi Matsukura, 香料, 117:49 (1977).
15. Walker J. Q. and Wolf C. J., in Gas Chromatography 1968, ed. Harbourn C. L. A. and Stock, R., Institut of Petroleum, London, 385 (1969).
16. Walter T. Smith, JR., Nabeel F. Haidar and John M. Patterson, Tob. Sci., 19:142-144 (1975).
17. Vogel and Gilberts, Ann. Phys. (Leipzig), 64:163 (1820).
18. Zwenger and Bodenbender, Ann. Chem., 126:257 (1863).