

## Aliquat 336 상이동 촉매하에서 디페닐메탄의 산화반응에 관한 속도론적 연구

이 화 수 · 문 정 열 · 나 석 은 · 박 대 원

부산대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 11월 6일 접수, 1994년 1월 31일 채택)

### A Kinetic Study on the Oxidation of Diphenylmethane under Aliquat 336 Phase Transfer Catalyst

Hwa-Soo Lee, Jeong-Yeol Moon, Suk-En Na, and Dae-Won Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea  
(Received November 6, 1993, Accepted January 31, 1994)

**요 약 :** 본 연구는 Aliquat 336 상이동 촉매하에서 디페닐메탄을 산화시켜 벤조페논을 합성하는 반응의 메카니즘을 고찰한 것이다. 벤조페논의 생성속도는 Aliquat 336 촉매와 potassium tert-butoxide의 양이 많을수록 증가하였고, 반응의 부산물인 tert-butyl alcohol은 반응을 억제하였다. 반응차수는 디페닐메탄과 산소의 농도가 낮을 때는 각각에 대하여 1차로 나타났고, 이들의 농도가 높을 때는 0차로 나타났다. 실험으로 측정된 벤조페논의 초기반응속도는 반응 메카니즘으로부터 유도한 다음의 반응 속도식과 비교적 잘 일치하였다.

$$(r_{BP})_0 = \frac{k_1 k_3 k_5 [QCl]_0 [DPM]_0 [PTB]_0 [O_2]_0}{k_2 k_4 [TBA]_0 + k_2 k_5 [O_2]_0 + k_3 k_5 [O_2]_0 [DPM]_0}$$

**Abstract:** A mechanism for the synthesis of benzophenone from oxidation of diphenylmethane under Aliquat 336 phase transfer catalyst is investigated in this study. The production rate of benzophenone increased with the increasing amount of Aliquat 336 and potassium tert-butoxide. At low concentrations of diphenylmethane and oxygen, the reaction order was first with the concentrations of diphenylmethane and oxygen respectively, but it approached to zero order at high concentrations. Tert-butyl alcohol, by-product of the reaction, inhibited the formation of benzophenone. Experimental results fit fairly well to the following initial reaction rate equation derived from reaction mechanism.

$$(r_{BP})_0 = \frac{k_1 k_3 k_5 [QCl]_0 [DPM]_0 [PTB]_0 [O_2]_0}{k_2 k_4 [TBA]_0 + k_2 k_5 [O_2]_0 + k_3 k_5 [O_2]_0 [DPM]_0}$$

#### 1. 서 론

상이동 촉매를 이용하여 탄소산을 산화시키는 반응은 최근까지도 주로 비교적 강한 탄소산(pKa <

25)에 관하여 연구되었으며[1, 2] 약한 탄소산의 산화에 관한 연구는 매우 드문 실정이다[3, 4]. 그리고 약한 탄소산의 산화반응에 활성이 있는 상이동 촉매로 현재까지 알려진 것도 몇 가지에 지나지 않는다.

예를 들면 Feldman 등[3]은 diphenylmethane(DPM) 및 xanthen의 상이동 촉매를 이용한 산화반응에서 tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate((Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 만이 촉매 활성을 나타내었고 15-crown-5나 기타 4급염들은 아주 낮은 수율을 나타냄을 보고하였다. 또한 potassium tert-butoxide(PTB)를 염기로 사용하여 약한 탄소산인 피콜린(pKa=29~31), DPM(pKa=34), 트리페닐메탄(pKa=32) 등을 산화시킨 결과 상이동 촉매중에서 potassium과 착화합물을 잘 형성하는 18-crown-6와 폴리에틸렌 글리콜만 비교적 높은 전화율을 나타내었고 4급염인 TBAB와 Aliquat 336은 거의 반응이 일어나지 않았다고 보고되었다[4].

그러나 본 연구자들은 이전의 연구[5]에서 상이동 촉매로 Aliquat 336을, 염기로 PTB를 사용하여 벤젠 용매에서 DPM을 산화시킨 결과 Neumann 등[4]의 연구 결과와는 대조적으로 benzophenone(BP)이 잘 합성됨을 발견하였다. 따라서 본 연구는 이 연구 결과를 토대로 반응 메커니즘을 제시하고 반응속도식을 도출하여 각각의 실험변수가 DPM의 산화반응에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 Aliquat 336(tricaprylmethylammonium chloride, Fluka), DPM(Aldrich), PTB(Fluka), benzene(Junsei) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다. 반응기로는 부피 300ml의 autoclave(Parr 4841)를 사용하였다. 먼저 PTB와 DPM을 반응기에 넣고 산소를 흘려 보낸 다음 벤젠과 Aliquat 336의 혼합액을 유입하고 교반을 시작하면서 반응을 수행하여 시간에 따른 DPM, BP, tert-butyl alcohol(TBA) 등의 농도변화를 관찰하였다. 기준 조건으로는 DPM 0.208M, PTB 0.416M, Aliquat 336 0.0083M을 선정하였고 유기용매로는 30ml의 벤젠을 사용하였으며 rpm=600의 교반속도로 25℃에서 순수한 산소 1기압하에서 실험을 실시하였다. 반응조건에 따라 시료를 채취하여 5%의 황산 수용액으로 중화한 다음 분석을 실시하였다. 생성물의 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래피(HP 5890A)를 사용하여 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10wt% OV-17/Chromosorb AW이었다.

## 3. 결과 및 고찰

반응시간에 따른 BP의 농도변화를 관찰하기 위하여 기준조건에서 10분간 반응시킨 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 BP의 생성이 증가함을 보이고 있고 10분 후의 BP의 수율은 13%로 나타나 Aliquat 336 상이동 촉매를 사용할 경우 Neumann 등[4]의 실험 결과와는 달리 약한 탄소산인 DPM의 산화반응이 잘 일어남을 알 수 있다. 또한 Fig. 1에는 기준조건에서 DPM의 농도를 0.104M과 0.416M로 변화시킨 경우의 BP의 농도변화를 나타내었는데 DPM의 농도가 증가할수록 생성되는 BP의 농도가 증가함을 보이고 있다.

반응속도에 미치는 PTB의 영향을 고찰하기 위하여 PTB를 0.208M~0.832M로 변화시켜서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서도 PTB의 양이 증가함에 따라 생성되는 BP의 농도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 DPM과 PTB의 초기 농도를 일정하게 유지하면서 촉매의 양과 산소의 분압을 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 생성되는 BP의 농도는 촉매의 양이 많고 산소 분압이 높을수록 증가함을 알 수 있다.

한편 DPM의 산화과정에서 부산물로 tert-butyl alcohol(TBA)이 생성되므로 TBA가 반응에 미치는

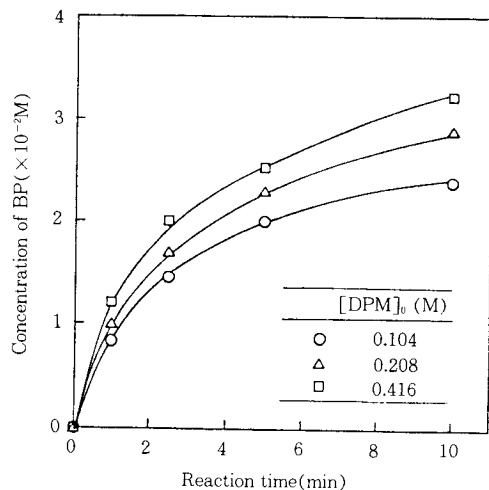


Fig. 1. Effect of the initial concentration of diphenylmethane on the concentration of benzophenone at 25 °C ([Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.0083M, [PTB]<sub>0</sub> = 0.416M, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1atm).

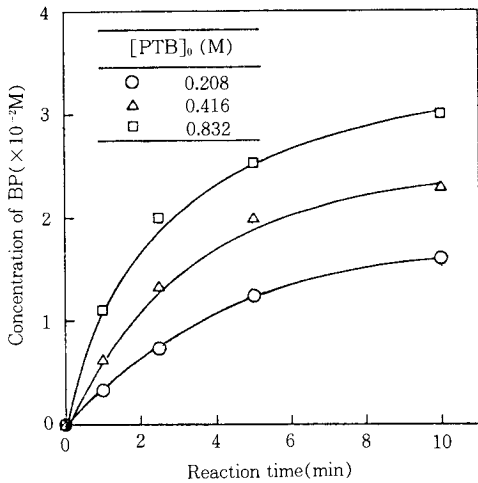


Fig. 2. Effect of the initial concentration of potassium tert-butoxide on the concentration of benzophenone at 25 °C. ([QCl]₀ = 0.0083M, [DPM]₀ = 0.208M, P<sub>O₂</sub> = 1atm).

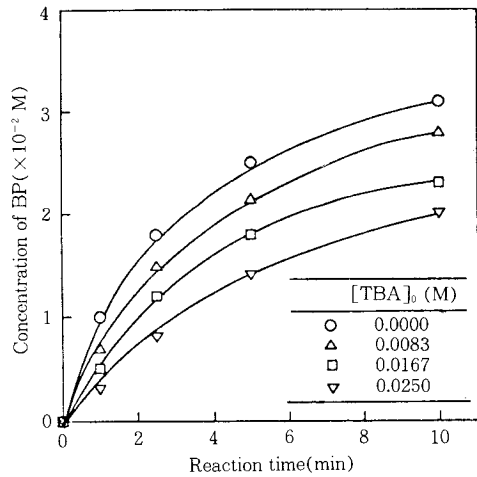


Fig. 4. Effect of tert-butyl alcohol on the concentration of benzophenone at 25 °C ([QCl]₀ = 0.0083M, [DPM]₀ = 0.208M, [PTB]₀ = 0.416M, P<sub>O₂</sub> = 1atm).

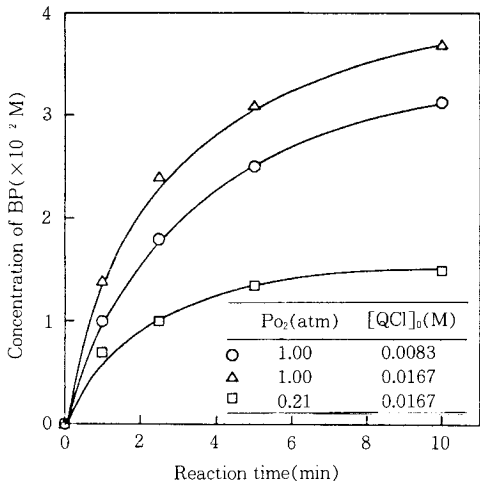
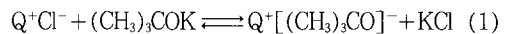


Fig. 3. Effect of catalyst concentration and partial pressure oxygen on the concentration of benzophenone at 25 °C. ([DPM]₀ = 0.208M, [PTB]₀ = 0.416M).

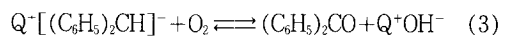
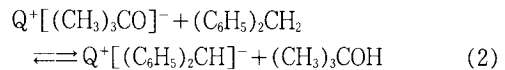
영향을 조사하기 위하여 반응물과 함께 미리 TBA를 반응기에 소량 첨가해 놓은 상태에서 생성되는 BP의 농도 변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 첨가하는 TBA의 양이 증가할수록 BP의

농도가 감소하는 것으로 나타나 TBA는 반응을 억제하는 것을 알 수 있다.

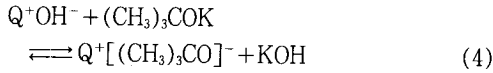
상기의 결과를 토대로 상이동 촉매인 Aliquat 336 존재하에서 PTB를 염기로 사용하여 DPM을 산화시켜 BP를 합성하는 반응의 메커니즘을 다음과 같이 가정하였다[5]. 여기서 4급염인 Aliquat 336은 Q<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>로 표시하였다. 먼저 Q<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 염소이온이 PTB의 TB 음이온과 치환되어 식 (1)의 반응이 진행된다.



따라서 이때 활성화된 TB 음이온이 DPM과 반응하여 식 (2)와 같이 반응 중간물질인 Q<sup>+</sup>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH]<sup>-</sup>를 생성하고 이것이 벤젠에 용해된 산소와 반응하여 식 (3)과 같이 BP가 합성되고 또한 Q<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>가 생성된다.

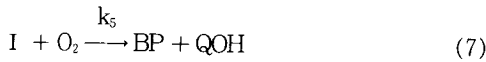
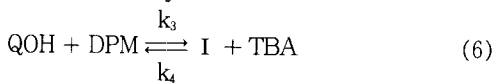
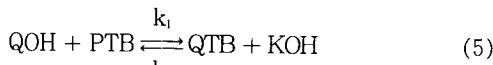


이렇게 생성된 Q<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>는 (4) 식의 반응에 의하여 Q<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO]<sup>-</sup>를 형성한 후 (2), (3)의 반응에 의하여 다시 Q<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>를 만들어 촉매가 재순환되는 것으로 판단된다.



처음 반응에 사용한 Q<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>은 일단 (1) 식에 의하여 Q<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO]<sup>-</sup>만 생성시키고 그 다음부터는 Q<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>의 형태로 반응에 참여하기 때문에 반응물보다 훨씬 적은 양의 촉매를 사용하더라도 반응이 충분히 진행되는 것이다. 따라서 상이동 촉매 반응의 메카니즘을 (2), (3), (4)의 반응을 이용하여 고찰하고자 한다.

여기서 Q<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO]<sup>-</sup>를 QTB, Q<sup>+</sup>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH]<sup>-</sup>를 I 로하고 (2)~(4) 식을 다시 쓰면 식 (5)~(7) 이 된다.



중간물질인 I 와 QTB에 대하여 정상상태 근사법을 적용하여 BP의 생성속도  $R_{BP} = k_5[I][O_2]$ 에 대입하면 (8) 식이 구해진다.

$$R_{BP} = \frac{k_1 k_3 k_5 [QOH][DPM][PTB][O_2]}{k_2 k_4 [TBA] + k_2 k_5 [O_2][KOH] + k_3 k_5 [O_2][DPM]} \quad (8)$$

따라서 BP의 생성속도는 [QOH]와 [PTB]에 비례하고, [DPM]과 벤젠에 용해된 산소의 농도에 대해서는 이들의 농도가 낮을 때는 거의 1차에 가깝고 높을 때는 거의 0차에 가까울 것으로 판단된다. 또한 BP의 생성속도는 TBA에 의하여 억제되는 것으로 나타나는데 이것은 반응물에 TBA를 소량 첨가한 실험에서 확인되었다.

한편 반응의 초기에는 [QOH]<sub>0</sub> ≅ [QCl]<sub>0</sub>라고 가정하고 [KOH]는 고체이기 때문에 활동도(activity)를 1로 둘 수 있으므로 초기반응속도식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$(R_{BP}) = \frac{k_1 k_3 k_5 [QCl]_0 [DPM]_0 [PTB]_0 [O_2]_0}{k_2 k_4 [TBA]_0 + k_2 k_5 [O_2]_0 + k_3 k_5 [O_2]_0 [DPM]_0} \quad (9)$$

따라서 이 반응 메카니즘의 타당성을 검토하기 위하여 앞에서 실시한 실험외에도 여러 가지 반응조건을 변

Table 1. Initial Reaction Rate of BP at 25°C

Run No	QCl×10 <sup>2</sup> (M)	DPM×10 <sup>2</sup> (M)	PTB×10 <sup>2</sup> (M)	O <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup> (M)	TBA×10 <sup>2</sup> (M)	(R <sub>BP</sub> )×10 <sup>2</sup> (M/min)
1	0.42	1.04	4.16	45.00	0.00	5.33
2	0.42	2.08	2.08	45.00	0.00	4.00
3	0.42	2.08	4.16	45.00	0.00	7.00
4	0.42	2.08	8.33	45.00	0.00	14.33
5	0.42	4.16	4.16	45.00	0.00	7.67
6	0.83	1.04	4.16	45.00	0.00	10.00
7	0.83	1.04	4.16	45.00	8.33	5.67
8	0.83	1.04	4.16	45.00	16.67	4.33
9	0.83	1.04	4.16	45.00	25.00	6.33
10	0.83	2.08	2.08	45.00	0.00	12.00
11	0.83	2.08	4.16	45.00	0.00	9.67
12	0.83	2.08	4.16	45.00	8.33	6.33
13	0.83	2.08	4.16	45.00	16.67	5.33
14	0.83	20.8	4.16	45.00	25.00	13.33
15	0.83	4.16	4.16	45.00	0.00	10.67
16	0.83	4.16	4.16	45.00	8.33	8.00
17	0.83	4.16	4.16	45.00	16.67	4.33
18	0.83	4.16	4.16	45.00	25.00	15.00
19	1.67	1.04	4.16	45.00	0.00	11.00
20	1.67	1.04	4.16	45.00	8.33	7.00
21	1.67	1.04	4.16	45.00	16.67	7.00
22	1.67	1.04	4.16	9.50	0.33	4.67
23	1.67	1.04	4.16	9.50	16.67	3.67
24	1.67	2.08	2.08	45.00	0.00	10.00
25	1.67	2.08	4.16	45.00	0.00	18.33
26	1.67	2.08	4.16	45.00	8.33	15.00
27	1.67	2.08	4.16	45.00	16.67	9.33
28	1.67	4.16	4.16	45.00	0.00	20.67

화시켜서 실험한 28개의 실험자료에 대하여 각 조건에서 구한 BP의 초기 생성속도를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 여기서 산소의 농도는 벤젠에 포화된 산소의 농도를 Henry 상수[6]를 이용하여 계산한 값이다.

이 값들을 이용하여 비선형 회기법으로 식 (9)의 속도상수 값을 계산한 결과  $k_1 = 3.7\ell / (\text{mol min})$ ,  $k_2 = 38.3\ell / (\text{mol min})$ ,  $k_3 = 24.3\ell / (\text{mol min})$ ,  $k_4 = 45.7\ell / (\text{mol min})$ ,  $k_5 = 4.49\ell / (\text{mol min})$ 이었다. 이로부터 계산한 BP의 초기 생성속도를 y축의 값으로 택하고 실험에 의하여 관찰된 값을 x축의 값으로 취하여 Fig. 5에 나타내었다. 상관계수의 값이 0.95로 나타나 실험조건 전 범위에 대하여 두 값이 비교적 잘 일치하고 있어 제시된 반응 메카니즘이 타당성이 있는 것으로 판단된다.

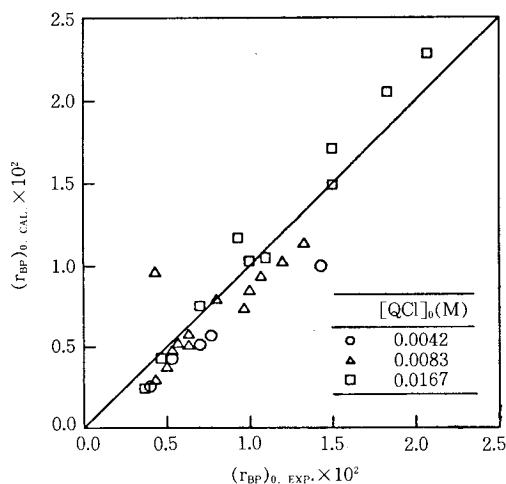


Fig. 5. Comparison of experimental and calculated initial reaction rates of benzophenone at 25°C.

## 5. 결 론

Aliquat 336을 상이동 촉매로 사용하여 디페닐메탄을 산화시킨 결과 상온에서 벤조페논이 잘 합성됨을 알 수 있었다. 벤조페논의 생성속도는 촉매와 PTB의 양에 따라 증가하였고, 디페닐메탄과 산소에 대해서는 이들의 농도가 낮을 때는 1차 반응의 양상을 보이다가 그 농도가 높아지면 0차 반응에 수렴하였다. 또한 반응의 부산물인 TBA는 반응을 억제함을 알 수 있었다. 반응 메카니즘으로부터 유도한 초

기 반응속도식은 다음과 같이 표현할 수 있었으며 이 반응식에 의한 계산치와 실험치가 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

$$(r_{BP})_0 = \frac{k_1 k_3 k_5 [QCl]_0 [DPM]_0 [PTB]_0 [O_2]_0}{k_2 k_4 [TBA]_0 + k_2 k_5 [O_2]_0 + k_3 k_5 [O_2]_0 [DPM]_0}$$

## 감 사

본 연구의 수행을 위해서 연구비를 지원해 주신 한국과학재단(과제번호: 90-03-00-09)과 부산대학교 산·학·연 지역컨소시엄에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. B. Dietrich and J. M. Lehn, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 1225(1973).
2. E. Alneri, G. Bollaccio, and U. Carletti, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2117(1977).
3. D. Feldman and M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.*, **53**, 3779(1988).
4. R. Neumann and Y. Sasson, *J. Org. Chem.*, **49**, 1282(1984).
5. D. W. Park, H. S. Lee, J. Y. Moon, S. W. Park, and J. H. Shin, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 74(1994).
6. 高松武一郎, “化學工學便覽”, 丸善株式會社, 60 (1988).