

## 하이드로 퀴논류의 티-부틸화 반응에 관한 연구

김성덕\* · 이경희 · 김영걸

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소

\*세첼화학 중앙연구소

(1991년 7월 23일 접수, 1991년 11월 15일 채택)

## A Study on the *tert*-butylation of Hydroquinones

Sung Duck Kim\*, Kyung Hee Lee and Young Gul Kim

Department of Chemical Engineering, POSTECH/RIST,

\*Central Research Institute, KOSCO

(Received 23 July 1991; accepted 15 November 1991)

### 요 약

Methylhydroquinone, phenylhydroquinone, 그리고 *tert*-butylhydroquinone들과 같은 수산기로 치환된 벤젠류들을 이소부틸렌이나 티-부탄올과 같은 알킬화제로 산촉매하에서 목적하는 2,5-substituted hydroquinones를 생산하기 위한 제반조건들을 연구하였다. 양이온으로 교환된 수지촉매로서 Amberlyst-15 또는 70% 황산을 촉매로 사용하여 회분식 반응기에서 알킬화 반응을 하였는데, 용매로서 사이클로헥산과 2-헵타논(혹은 에틸 아세테이트)이 훌륭한 것으로 알 수 있었다. 액체산 촉매인 70% 황산보다 고체산 촉매인 Amberlyst-15를 사용할 경우 목적하는 2,5-substituted hydroquinones의 선택성이 상대적으로 더 좋음을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 고체산 촉매인 Amberlyst-15에서 활성점인 고정된 양이온들에 의한 입체 장애(steric hindrance)로 인하여 원하는 2,5-substituted hydroquinones의 선택도가 더 높음을 알 수 있었다. 다른 관점으로 선택도의 변화를 볼 때 다양한 hydroquinone류에 치환된 기(group)에 의해 역시 영향을 받는데, *tert*-butyl, phenyl 그리고 methylhydroquinones의 순으로 원하는 2,5-substituted hydroquinones의 선택도가 감소함을 알 수 있었다. 한편 반응후 생성물로부터 주생성물인 2,5-substituted hydroquinones를 얻기 위하여 추출 및 결정화방법을 사용하여 성공적으로 분리할 수 있었다.

**Abstract**—The alkylation of hydroxy-benzenes, such as methylhydroquinone, phenylhydroquinone, and *tert*-butylhydroquinone, was studied utilizing isobutylene or *tert*-butanol as the alkylating agent to obtain 2,5-substituted hydroquinones. The alkylation was carried out in the presence of acid catalysts such as Amberlyst-15 or 70% sulfuric acid in a batch reactor. As reaction solvent, a mixture of cyclohexane and 2-heptanone or ethyl acetate was found to be a good solvent system. The cation exchange resin catalyst Amberlyst-15 offered better selectivity to 2,5-substituted hydroquinones than 70% sulfuric acid. A steric hindrance imposed on fixed protons in solid acid catalyst such as Amberlyst-15 caused higher selectivity toward less-hindered position. It was also found that the selectivity was affected by groups substituted on hydroquinones; the selectivity of 2,5-substituted hydroquinones was in the descending order of *tert*-butyl, phenyl, and methylhydroquinones. The separation of 2,5-substituted hydroquinones from the reaction mixture was successfully accomplished by utilizing extraction and crystallization.

## 1. 서 론

정밀화학공업에서 중요하게 이용되고 있는 반응 중의 하나인 알킬화반응을 이용하여 산촉매 존재하에서 수산기로 치환된 방향족 화합물들을 보다 고부가가치의 물질로 창출할 수 있다[1-9].

특히 hydroquinone으로부터 산촉매 존재하에서 식품의 산화방지제로 사용되는 *tert*-butylhydroquinone(TBHQ)을 제조하는 공정은 미국 및 일본의 특허로서 보고[1-5]되어 있지만, 알킬기가 치환되어 있는 다양한 hydroquinone류의 선택적인 *tert*-butylation에 대한 근본적인 이해를 위한 논문은 거의 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구는 methylhydroquinone(MHQ), *tert*-butylhydroquinone(TBHQ), 그리고 phenylhydroquinone(PHQ)을 액체산 및 고체산 촉매하에서 이소부틸렌 또는 티부탄올을 알킬화제로 하여 2,5-substituted hydroquinones를 제조하는데, 반응조건에 따라 선택적으로 이성체인 2,6-substituted hydroquinones가 생성되는 것에 대한 여러 가지 변수와 현상들에 대해서 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

촉매로서 Amberlyst-15와 Amberlite IR 120은 Rohm and Haas 사의 제품을 사용했으며, 황산(95-98%), 인산(85%), triflic acid[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H](98%)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 액체산 촉매로 사용한 70% 황산은 HPLC용 증류수에 98% 황산을 넣어서 알곤을 투입하면서 만들었다. 그리고 고체산 수지 촉매인 Amberlyst-15는 아세톤에 3회 정도 세척한 후 진공오븐에 약 80℃에서 4시간동안 건조시켜 사용했다.

사용한 시약중 MHQ(99%), TBHQ(99%), PHQ(97%), 2-헵타논, 이소부틸렌(99%) 등은 Aldrich사의 제품이며, 증류수, 메탄올, 아세톤, 에틸아세테이트, 헵탄, 헥산 등은 Mallinckrodt사의 제품을 사용하였다. 그리고 티부탄올은 Junsei사의 제품을 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 분석기기

실험장치의 전체적 개요는 Fig. 1과 같다. 가열 및 교반은 1과 같은 hot plate로 했으며, 반응물인 hydroquinone류들은 공기하에서 쉽게 산화되므로 10과 같은 진공 펌프로 공기의 존재를 없애고 대신 알곤분위기로 만들어 실험하였다. 알킬화제로서 이소부틸렌으로 반응할 경우 정량적인 계산이 어려우므로 7과 같은 pre-chamber를 두어 압력을 변수로서 정량하였다.

반응기는 유리로 된 Parr bottle(250 ml)을 사용하여

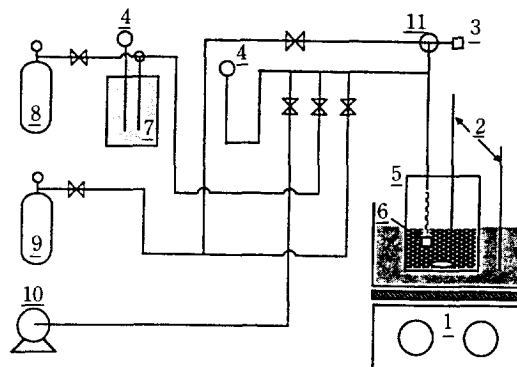


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction apparatus.

- |                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 1. Hot plate     | 2. Thermometer    |
| 3. Sampling tube | 4. Pressure gauge |
| 5. Reactor       | 6. Filter         |
| 7. Pre-chamber   | 8. Isobutylene    |
| 9. Argon         | 10. Vacuum pump   |
| 11. 3-Way valve  |                   |

제작했는데 이 반응기는 보론 실리케이트 성분이 많이 함유된, 약 8 Kg/cm<sup>2</sup>까지 견딜 수 있는 것으로써 슬러리반응일 경우 반응 중의 상황을 가시적으로 확인할 수 있는 장점을 지니고 있다. 반응 중에 압력이 어느정도 존재하기 때문에 시료를 채취하기가 용이하지 않으므로 6.35 mm의 유리관에 3.18 mm의 테프론튜브를 넣어 펌프효과를 이용하여 시료를 채취하였다. 즉 3-way valve를 sampling 튜브 방향으로 열어 미량의 반응물을 gas tight syringe로 채취하고, 이 밸브를 알곤 방향으로 회전하여 테프론튜브 내의 반응물을 반응기 내로 주입시켜 반응물에 대한 dead volume을 최소한으로 줄였다. 필터는 유리로 제작한 것으로 세공 크기가 약 50 μm 정도되는데 고체산 수지 촉매를 사용할 때 촉매가 sampling 튜브로 역류하는 것을 방지하며 간단한 baffle 역할을 하도록 하였다.

본 연구에서 생성물에 대한 정량 및 정성적인 분석은 Waters사의 HPLC(high performance liquid chromatography)를 사용했으며 UV 분광기로 검출하였다. 그리고 <sup>1</sup>H과 <sup>13</sup>C 핵자기 공명스펙트럼은 Bruker-300 MHz FT-NMR 분광기를 사용하여 얻었는데 CDCl<sub>3</sub>와 DMSO-d<sub>6</sub>를 용매로 내부표준 tetramethylsilane(TMS)의 δ(ppm)을 기준으로 하여 기록하였다. 질량분석 스펙트럼은 KRATOS MS 25 RFA(70 eV, EI) 기종을 사용하여 얻었다.

### 2-3. 실험방법

촉매에 대한 선택도의 영향을 알아보기 위해 용매는

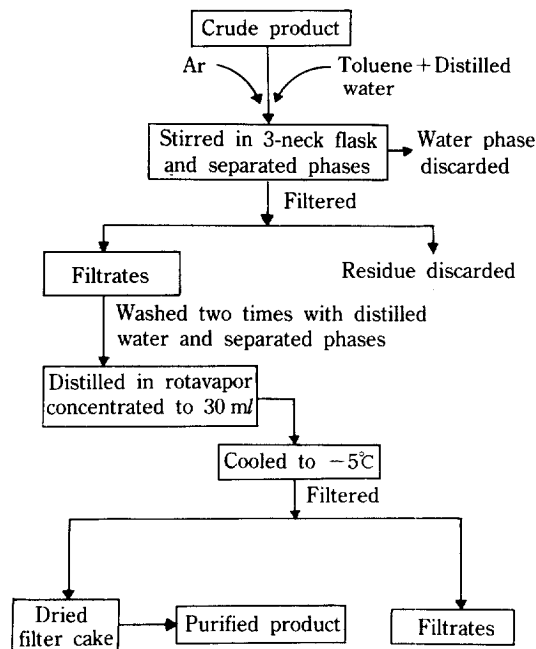


Fig. 2. Isolation flow chart using liquid acid catalyst.

액체산을 사용하여 반응할 경우 주로 사이클로헥산을 사용했으며, 고체산 수지 촉매인 경우에는 다양한 hydroquinone류의 용해도를 높이기 위해 에틸아세테이트나 2-헥타논을 같은 부피비율로 사용하였다. 항상 동일한 조건을 유지하도록 일정량의 용매를 사용하였고, 촉매의 충전은 2.5-100%(w/w)로 하여 반응실험을 하였다.

다양한 용매에 따른 영향을 보기 위해 사이클로헥산, 톨루엔, 2-헥타논, 에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, THF 등을 사용하였다. 반응온도는 28-81°C, 압력은 게이지 압으로 0.1-1.3 Kg/cm<sup>2</sup> 정도로 비교적 완만한 조건에서 반응하였다.

반응실험 과정은 알곤 분위기하에서 다양한 hydroquinone류들을 정량하여 반응기에 넣고 난 후 촉매와 용매를 주입하여 약 30분동안 예열했다. 일정한 온도를 유지한 것을 확인한 후 이소부틸렌이나 타-부탄올을 투입하여 일정한 시간(30 min)에 따라 100  $\mu$ 를 취하여 5 ml의 메탄올과 섞어 HPLC로 분석하였다.

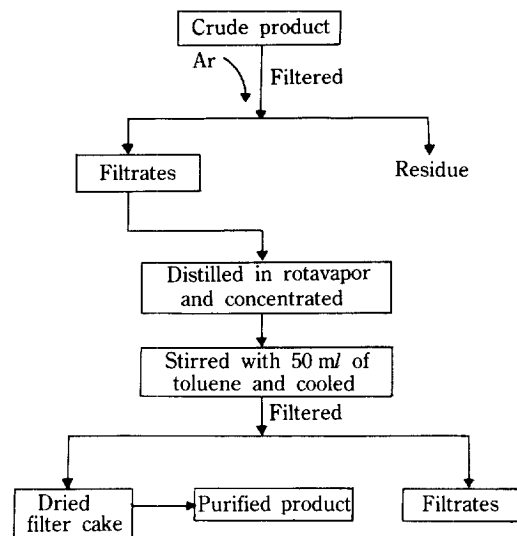


Fig. 3. Isolation flow chart using solid acid catalyst.

본 실험에 Amberlyst-15를 사용함에 있어서 교반속도를 증가시켜도 반응속도가 증가하지 않는 영역, 즉 외부물질전달제한(external mass transfer limitation)이 존재하지 않는 범위에서 실험하였다.

액체산을 촉매로 하여 반응했을 경우 분리 및 정제 방법은 Fig. 2와 같다. 여기서 촉매인 황산을 추출하기 위해 알곤 분위기하에서 톨루엔과 증류수를 반응물에 섞어 약 65°C에서 30분정도 교반하고 난 후, 분액 깔대기에 넣어 물층을 분리하고 톨루엔층을 얻는데, 여기에 다시 증류수로 2-3회 정도 황산을 씻어내고 rotavapor로 약 30 ml까지 농축시킨다. 그리고 난 후 약 -5~-10°C까지 서서히 냉각시켜 결정을 얻는다.

고체산을 촉매로 사용해서 반응한 경우에는 액체산 촉매를 사용했을 경우보다 분리 및 정제가 훨씬 용이하다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응물을 여과하면 촉매는 여과 케이크로서 분리가 가능하며, 여과된 물질을 rotavapor로 농축시키고 톨루엔을 섞어 냉각시키면 결정을 얻게 된다. 이렇게 하여 얻어진 생성물들을 FT-NMR과 MS로 구조 및 성분을 규명하였다.

본 연구에서 정의한 % selectivity는 다음과 같다. 이는 반응후 생성된 물질들을 기준(mole basis)으로 하였다.

$$\begin{aligned} \% \text{ Selectivity of 2,5-substituted hydroquinones} &= \frac{2,5\text{-substituted hydroquinones}}{2,6\text{-substituted hydroquinones} + 2,5\text{-substituted hydroquinones}} \\ \% \text{ Selectivity of 2,6-substituted hydroquinones} &= \frac{2,6\text{-substituted hydroquinones}}{2,6\text{-substituted hydroquinones} + 2,5\text{-substituted hydroquinones}} \end{aligned}$$

Table 1. Effect of various acid catalysts on selectivity

Catalysts	% (w/w) of MHQ	Reaction time (hr)	Conversion (%) of MHQ	Selectivity (%)	
				2,5-MTBHQ <sup>a</sup>	2,6-MTBHQ <sup>b</sup>
Amberlite IR 120	100	3	1.6	100	-
Amberlyst-15	10	4	30.7	93.8	6.2
Phosphoric acid(85%)	100	3	15.6	85.5	14.5
Sulfuric acid(98%)	10	3	26.9	82.2	17.8
Sulfuric acid(70%)	10	3	20.0	82.3	17.7
Triflic acid(98%)	5	2	36.8	82.9	17.1

Reaction conditions : Initial mole ratio of MHQ : isobutylene, 1 : 1 ; temperature, 338 K ; solvent system, cyclohexane(15 ml) and 2-heptanone(15 ml)

<sup>a</sup> 2-methyl-5-tert-butylhydroquinone, <sup>b</sup> 2-methyl-6-tert-butylhydroquinone

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Methyl hydroquinone의 tert-butylation에 대한 연구

##### 3-1-1. 다양한 산촉매에 대한 영향

Amberlyst-15와 Amberlite IR-120과 같은 고체산 수지 촉매와 황산, 인산 그리고 triflic 산과 같은 액체산 촉매를 이용하여 MHQ를 이소부틸렌과 반응하였다. 여기에 대한 결과는 Table 1에 나타냈는데 Amberlyst-15와 같은 고체산 수지 촉매를 사용할 경우 주생성물인 2,5-MTBHQ와 부산물인 2,6-MTBHQ의 선택비율이 약 15 : 1인데 반해, 액체산 촉매인 경우는 약 5 : 1에서 6 : 1의 비율을 보여주고 있다.

고체산 수지 촉매로서 Amberlyst-15와 Amberlite IR-120과 같은 촉매를 사용하여 반응한 결과를 보면, Amberlite IR-120인 경우에는 주어진 반응조건에서 거의 반응이 진행되지 않았음을 보여주었으나, Amberlyst-15인 경우에는 비교적 좋은 전환율을 나타내고 있다. 그 이유는 Amberlite IR-120은 nonporous한 촉매로서 반응물이 활성점으로 접근할 수 있는 조건인 팽윤이 되지 않고 촉매표면에서만 반응이 일어난다고 생각된다. 그러나 Amberlyst-15를 촉매로 하여 반응했을 때는 거대세공과 미세세공을 함께 가지고 있으므로 용매 내에서 반응물들이 활성점으로 쉽게 접근하여 반응이 일어났다고 생각된다[10].

액체산 촉매를 사용하여 반응할 경우 triflic 산을 촉매로 할 때 가장 높은 전환율을 볼 수 있었다. Triflic산은 본 실험에서 사용한 다른 액체산보다 강한 산성을 나타내고 있으나, 경제성과 취급상의 문제를 고려할 때 부적절한 촉매로 판단된다.

##### 3-1-2. 다양한 용매에 대한 영향

MHQ 3.575g(0.029 mol)과 이소부틸렌 1.62g(0.029 mol)을 55°C에서 MHQ에 대한 무게비로 100%의 Amberlyst-15를 촉매로 사용하여 다양한 용매하에서 2시간

Table 2. Effect of solvents on the tert-butylation of MHQ with isobutylene using Amberlyst-15

Solvent <sup>a</sup>	Conversion of MHQ (%)	% Selectivity	
		2,5-MTBHQ	2,6-MTBHQ
Ethylene glycol	52.9	89.7	10.3
dimethyl ether			
Acetone + CH <sup>a</sup>	24.8	-	-
Cyclohexane	n.r. <sup>c</sup>	-	-
EtOAc + CH <sup>b</sup>	68.2	91.6	8.4
2-Heptanone	75.0	92.2	7.8
THF + CH <sup>b</sup>	44.0	88.6	11.4
MEK + CH <sup>b</sup>	66.1	-	-
2-Heptanone + CH <sup>b</sup>	80.4	92.9	7.1

Reaction conditions : Initial mole ratio of MHQ : isobutylene, 1 : 1 ; temperature, 338 K ; Amberlyst-15, 100% (w/w) MHQ

<sup>a</sup> Solvent system, 30 ml, <sup>b</sup> Solvent ratio, 1 : 1, <sup>c</sup> No reaction

정도 반응시켰다. 용매로는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 아세톤과 사이클로헥산, 에틸 아세테이트와 사이클로헥산, 메틸 에틸 케톤(MEK)과 사이클로헥산, 그리고 2-헵타논과 사이클로헥산 등을 1 : 1 무피비로 혼합하거나 단일용매를 사용하였다. Table 2와 3은 다양한 용매하에서 고체산 수지 촉매와 액체산 촉매를 사용한 경우를 비교한 것인데, 용매에 따라서 MHQ의 전환율과 주생성물인 2,5-MTBHQ와 부산물인 2,6-MTBHQ의 % 선택도를 나타내고 있다. Table 2에서와 같이 고체산 수지 촉매를 사용할 경우에 있어서, 2-헵타논과 사이클로헥산을 1 : 1 부 비로 혼합한 용매를 사용할 때 가장 좋은 전환율을 보여주고 있다. 같은 케톤류로서 아세톤과 MEK를 용매로 사용할 경우에는 용매자체가 산 촉매하에서 tertiary carbonium ion(TCI)과 반응하므로 부적합한 용매로 생각된다. 여기서 용매자체가 반응하여 생성된 물질들이 HPLC 피크상에서 2,5-MTBHQ와 2,6-MTBHQ가 나타나는 영역에 넓게 분포하므로 %선택

**Table 3. Effect of solvents on the *tert*-butylation of MHQ with isobutylene using 70% sulfuric acid**

Solvent <sup>a</sup>	Conversion of MHQ (%)	% Selectivity	
		2,5-MTBHQ	2,6-MTBHQ
Ethylene glycol dimethyl ether	25.2	83.6	16.4
Acetone + CH <sup>b</sup>	55.3	-	-
Cyclohexane	97.3	72.3	27.7
EtOAc + CH <sup>b</sup>	74.2	84.3	15.7
2-Heptanone	80.0	83.9	16.1
THF + CH <sup>b</sup>	41.2	82.6	17.4
MEK + CH <sup>b</sup>	57.8	-	-
2-Heptanone + CH <sup>b</sup>	84.5	87.2	12.8
Toluene	91.0	74.1	25.9

Reaction conditions : Initial mole ratio of MHQ : isobutylene, 1 : 1 ; temperature, 338 K ; 70% sulfuric acid, 100% (w/w)/MHQ

<sup>a</sup> Solvent system, 30 ml, <sup>b</sup> Solvent ratio, 1 : 1

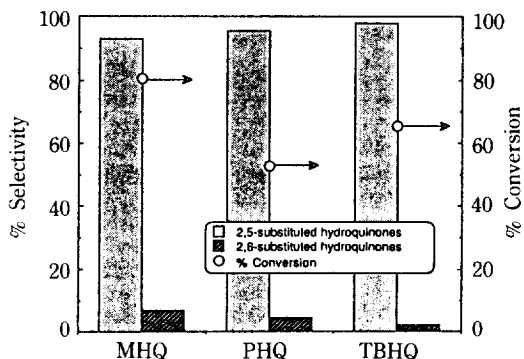
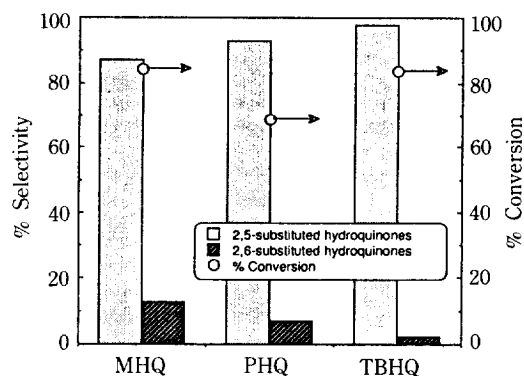
도는 해석하기가 어려웠다. 그러나 2-헵타논과 같이 탄소수가 7개이상의 케톤류인 용매는 이 반응조건에서 용매는 반응에 참가하지 않으므로 적합한 용매로 사용할 수 있는데 보다 높은 온도에서 반응할 경우에는 문제가 될 것 같다. 에틸 아세테이트와 사이클로헥산을 혼합하여 사용할 경우 비교적 좋은 전화율을 보여주고 있다. 선택도에 있어서는 2-헵타논과 사이클로헥산을 혼합한 용매를 사용할 경우 주생성물인 2,5-MTBHQ가 가장 크게 나타났다. 한편 사이클로헥산만을 용매로 사용할 경우 반응물이 용해되지 않고 고체상 촉매 표면에 미반응된 상태로 둘러 쌓여져서 반응이 진전되지 않았다.

Table 3에서와 같이 액체상 촉매를 사용할 경우에는 단일 비극성계 용매에서 가장 좋은 전화율을 보여주는 반면, 선택도는 낮아짐을 알 수 있었다. 단일 비극성계 용매에서는 MHQ의 용해도가 낮기 때문에 슬러리상태에서 반응이 진행되었다. 그러나 2-헵타논과 사이클로헥산을 혼합한 용매를 사용했을 때에는 단일 비극성계 용매인 사이클로헥산보다 전화율은 떨어지지만 선택도는 높게 나타남을 알 수 있었다.

결론적으로 고체상 수지 촉매와 액체상 촉매를 다양한 용매에 적용할 때 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 즉 단일 비극성계 용매에서 액체상 촉매를 사용할 경우 전화율은 좋으나 선택도가 떨어진다. 그리고 액체상 촉매보다 고체상 수지 촉매를 사용할 경우 선택도에 대한 용매의 영향이 비교적 적게 나타났다.

### 3-2. 치환기에 따른 선택도 변화

메틸기, 페닐기, 그리고 티-부틸기가 치환된 hydro-

**Fig. 4. Effect of substituted groups on selectivity using Amberlyst-15.****Fig. 5. Effect of substituted groups on selectivity using 70 % sulfuric acid.**

quinone류들을 고체상 수지 촉매인 Amberlyst-15 및 액체상 촉매인 70% 황산에서 *tert*-butylation할 때 주생성물과 부산물의 분포가 다르게 나타났다. 반응조건으로는 MHQ(3.575g), PHQ(5.363g) 그리고 PHQ(4.787g)에 1.62g의 이소부틸렌을 알킬화제로 하여 각각 반응시켰다. 용매는 사이클로헥산(15 ml)과 2-헵타논(15 ml)을 혼합하여 사용하였고 촉매는 대상물질에 대한 무게비로 100%의 Amberlyst-15(or 70% 황산)을 사용하였다.

Fig. 4는 다양한 hydroquinone류를 고체상 수지 촉매인 Amberlyst-15를 사용하여 반응했을 때 2,5-substituted hydroquinones와 2,6-substituted hydroquinones의 선택도의 분포를 비교하여 나타내었다. 메틸기가 치환되어 있을 경우 부산물인 2,6-substituted hydroquinones가 가장 많이 생성됨을 보여주었고, 그 다음에 페닐기, 티-부틸기 순으로 크기의 변화를 알 수 있었다. 한편 Fig. 5처럼 액체산을 사용했을 경우에도 비슷한 분포를 보여주고 있었다.

Fig. 4와 5를 비교하여 보면 다음과 같은 중요한 사

실험을 알 수 있었다. 메틸기가 치환되어 있는 hydroquinone을 고체산 수지 또는 액체산 촉매에서 반응할 때, 주생성물과 부산물의 비율이 약 13:1과 7:1로 비교적 크게 차이가 남을 알 수 있었다. 페닐기가 치환된 경우에는 약 20:1과 13:1로서 메틸기가 치환된 경우보다 차이가 비교적 작게 나타났으며, *tert*-부틸기가 치환된 경우에는 약 49:1과 47:1로서 거의 차이가 나지 않음을 알 수 있었다. 이런 사실로 미루어 보아 주생성물인 2,5-substituted hydroquinones와 부산물인 2,6-substituted hydroquinones의 생성은 다음의 인자들에 영향을 받는다고 생각된다. 즉 치환된 기의 체적에 의한 것인데 메틸기, 페닐기, 그리고 *tert*-부틸기 순으로 2,6-substituted hydroquinone생성이 감소된다. 한편 사용하는 촉매에 따른 것으로 고체산 수지 촉매인 Amberlyst-15를 촉매로 반응할 경우 활성점이 고분자체 표면에 존재하므로 입체 장애 때문에 2,6-substituted hydroquinones의 생성이 감소한다. 액체산 촉매인 70% 황산을 촉매로 사용할 경우에는 상대적으로 입체 장애가 일어나지 않는 상태이며,  $H^+$  (or  $H_3O^+$ )이 알킬화제인 이소부틸렌과 만나서 TCI를 형성하게 된다. 형성된 TCI는 용매 내에서 자유로운 운동성을 가지게 되며 상대적으로 2,6-substituted hydroquinones의 생성이 고체산 수지 촉매를 사용했을 경우보다 높게 나타난다고 할 수 있다.

이상의 결과로부터 액체산 촉매인 70% 황산을 촉매로 사용할 경우, 다양한 hydroquinone류에 대한 *tert*-butylation의 반응 경로는 Fig. 6에 표시된 경로에 의하여 이루어진다고 생각된다. 이소부틸렌이나 *tert*-부탄올이  $H^+$  (or  $H_3O^+$ )에 의해 TCI가 형성되며, 두 가지 경로에 의해 2,5-substituted hydroquinones와 2,6-substituted hydroquinones의 생성이 예상된다. 경로 **a**는 TCI가 1의 -OH나 2의 -OH에 공격하여 에테르류를 형성하고, *ortho*-위치로 이동이 일어난다고 생각된다. 한편 1의 -OH에 TCI가 공격할 경우에는 다양한 -R 치환체에 의해 입체 장애가 일어나므로 1의 -OH에 공격할 수 있는 가능성이 상대적으로 적어진다. 즉 -R의 치환체의 체적에 따라 그 정도가 차이가 날 것으로 생각된다. 생성된 에테르류는 산촉매하에서 불안정하므로 반응물인 hydroquinone류와 알킬화제로 분해되는 역반응의 가능성 또한 배제할 수 없다. 또한 생성된 에테르류와 TCI가 반응하여 경로 **b**를 따라 di-substituted hydroquinone류가 생성될 수도 있다. 따라서 반응경로 **a**에 의한 di-substituted hydroquinone류의 생성에 대해서는 연구를 계속하여 규명해야 될 과제라고 생각된다. 경로 **b**는 전형적인 친핵 방향족 치환반응이다.

고체산 수지 촉매인 Amberlyst-15를 사용할 경우에는 액체산 촉매로 반응했을 때와 반응경로에서는 크게 차

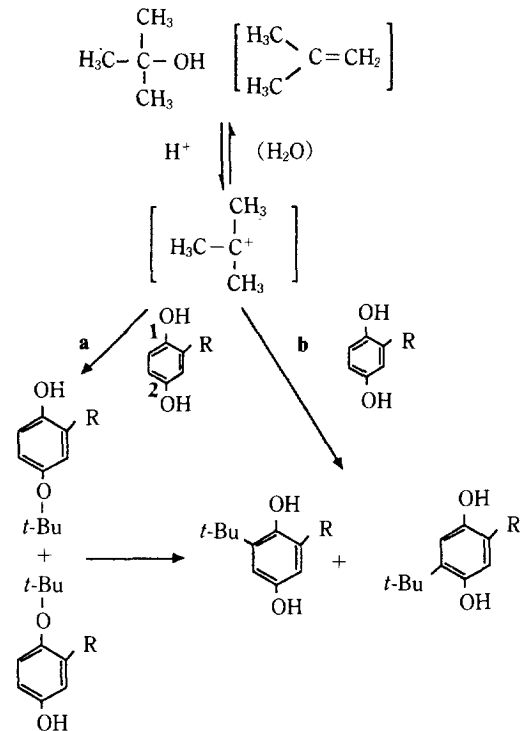


Fig. 6. Reaction network on the *tert*-butylation using liquid acid catalyst.

이가 없지만, 활성점이 고체표면에 존재하기 때문에 Fig. 7처럼 촉매와 반응 대상물질들의 입체 장애가 상호 존재함을 생각할 수 있다. (I)에서 보는 바와 같이 이소부틸렌이 고분자체 표면의 활성점에 있는  $H^+$ 를 공격하여, (II)에서처럼 TCI가 형성된다. 여기서 활성점은 음전하를 띠게 되는데, 다양한 hydroquinone류들은 Ar-OH의 수소와 활성점의 산소와 수소결합을 하는 형태로 존재할 것이 예상된다. Hydroquinone류들이 활성점으로 접근하는 형태는 -R이 **a**나 **b**의 위치에 치환되어 있을 때인데, 만약 **a**에 치환된 형태로 접근한다면 치환체의 체적에 의해 간섭을 받게 될 것이다. 결론적으로 다양한 hydroquinone류들은 대부분 **b**의 위치에 치환체를 가지고 고분자체 표면에 접근하여 생성된 TCI와 2가지 경로로 반응이 이루어진다고 볼 수 있다.

## 4. 결 론

다양한 hydroquinone류들을 산촉매하에서 반응한 결과 주생성물인 2,5-substituted hydroquinones와 부산물인 2,6-substituted hydroquinones를 얻을 수 있었다.

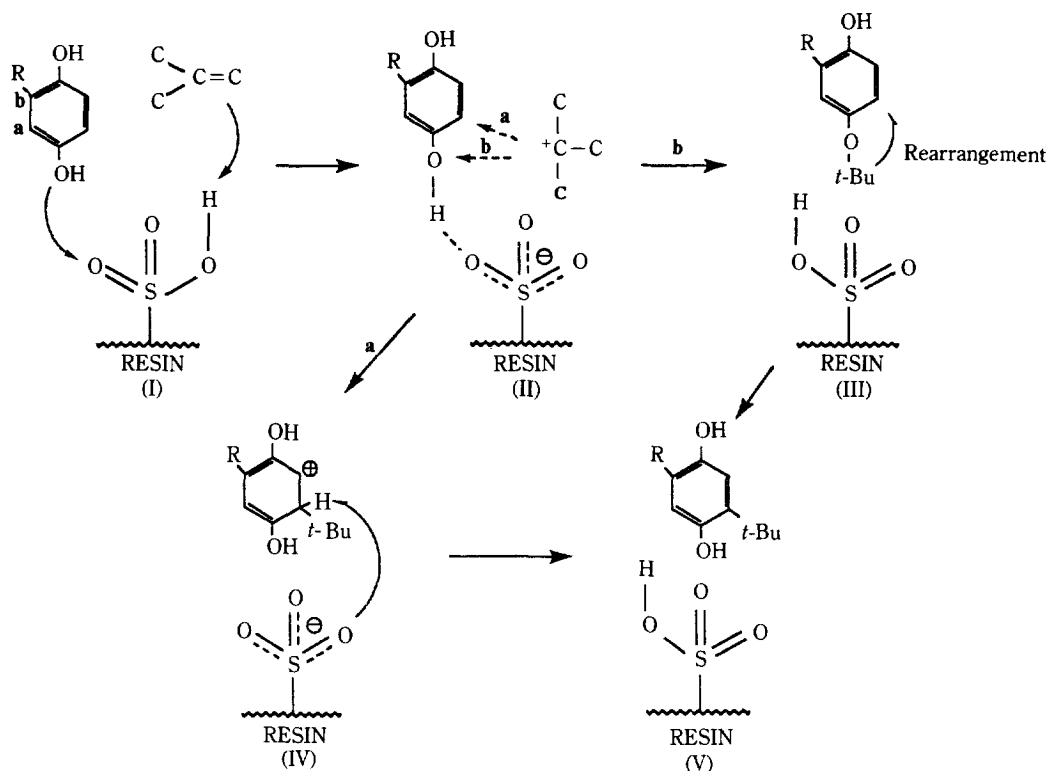


Fig. 7. Reaction network on the *tert*-butylation using solid acid catalyst.

원하는 생성물에 대해서 액체산 촉매보다 고체산 수지 촉매에서 더 좋은 선택도가 나타남을 알 수 있었는데 그것은 크게 다음의 인자들에 의한 것으로 생각된다. 고체산 수지 촉매인 경우 입체 장애의 영향으로 2,5-substituted hydroquinones가 더 많이 생성되며, 상대적으로 액체산 촉매인 경우에는  $H^+$  (or  $H_3O^+$ )이 알킬화제와 만나서 TCI를 형성하게 되는데 여기서 형성된 TCI는 용매 내에서 자유로운 운동성에 의해 상대적으로 2,6-substituted hydroquinones의 생성이 고체산 수지 촉매를 사용했을 경우보다 더 높은 것을 알 수 있었다.

다양한 용매들을 선택하여 반응할 경우 선택도와 전환율에 변화가 있음을 알 수 있었다. 즉 액체산과 고체산 수지 촉매에서 용매에 따른 선택도를 보면, 고체산 수지 촉매인 경우 선택도에 대한 용매의 영향이 비교적 적게 나타났다.

본 연구를 통하여 고체산 수지 촉매인 Amberlyst-15와 액체산 촉매인 황산을 다양한 hydroquinone류의 *tert*-butylation에 효과적으로 적용가능함을 알 수 있었다. 그리고 2,5-substituted hydroquinones와 2,6-substituted hydroquinones를 적절히 분리 및 정제할 수 있는 방안을 제시하였다.

## 감 사

본 연구는 산업과학기술연구소 연구비(과제번호: 0224F) 지원으로 수행한 연구결과의 일부입니다.

## NOMENCLATURE

MHQ	: methylhydroquinone
PHQ	: phenylhydroquinone
TBHQ	: <i>tert</i> -butylhydroquinone
TCI	: tertiary carbonium ion
t-Bu	: <i>tert</i> -butyl group
HPLC	: high performance liquid chromatography
MS	: mass spectrometer
FT-NMR	: Fourier transform-nuclear magnetic resonance
UV	: ultraviolet
DMSO- $d_6$	: dimethyl- $d_6$ sulfoxide
$CDCl_3$	: chloroform-d
EtOAc	: ethyl acetate

THF : tetrahydrofuran  
 2,5-MTBHQ : 2-methyl-5-*tert*-butylhydroquinone  
 2,5-PTBHQ : 2-phenyl-5-*tert*-butylhydroquinone  
 2,5-DTBHQ : 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone  
 $\delta$  : chemical shift  
 triflic acid : trifluoromethanesulfonic acid ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )  
 MEK : methyl ethyl ketone  
 CH : cyclohexane  
 2-H : 2-heptanone  
 EtGDmE : ethylene glycol dimethyl ether  
 -R : alkyl group

## REFERENCES

- Engel, D. J.: U. S. Patent, 4323713(April 6, 1982).
- Malloy, T. P. and Engel, D. J.: U. S. Patent, 4323714 (April 6, 1982).
- Engel, D. J. and Malloy, T. P.: U. S. Patent, 4323714 (April 6, 1982).
- Bellas, M., Eardley, S. and Morley, R. A.: U. K. Patent, 1359290(July 10, 1974).
- 中村仁至 : 日本特許公報, 昭 62-81338(1987).
- Rajadhyaksha, R. A. and Chaudhari, D. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1276(1986).
- Ajit, A. P. and Sharma, M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 29(1990).
- Velo, H., Puigjaner, L. and Recasens, F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2224(1988).
- Levins, D. M. and Glastonbury, J. R.: *Chem. Engng. Sci.*, **27**, 537(1972).
- Lee, J. S., Lee, C. W., Lee, S. M., Park, T. K. and Park, K. I.: *Applied Catalysis*, in Press(1990).
- Huang, J. -X., Stuart, J. D., Melanler, W. R. and Horvath, Cs.: *J. Chromatogr.*, **316**, 151(1984).
- Lisa, B., Kotulak, L., Petranek, J. and Pospisil, J.: *European Polymer Journal*, **8**, 501(1972).
- Christian, R.: "Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry", 2nd, revised and enlarged edn, VCH(1988).
- Lowry, T. H. and Richardson, K. S.: "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", 2nd edn, Harper & Row, New York(1981).