

Friedel-Crafts 알킬화 반응을 이용한 나프탈렌류의 선택적 이소프로필화 반응

강경보 · 양오봉* · 김시환** · 송재활* · 이경희

포항공과대학 화학공학과
*산업과학기술연구소 화공분야, **기초과학분야
(1992년 10월 30일 접수, 1993년 4월 27일 채택)

Selective Isopropylation of Naphthalene by Friedel-Crafts Alkylation

Gyung-Bo Kang, O-Bong Yang*, Si-Hwan Kim**, Jae-Hwal Song* and Kyung-Hee Lee

Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science & Technology(POSTECH),
Pohang P.O. Box 125, Pohang 790-600, Korea

*Chemical Engineering Division and **Basic Science Division, Research Institute
of Industrial Science & Technology(RIST), Pohang P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea
(Received 30 October 1992; accepted 27 April 1993)

요 약

AlCl_3 촉매를 이용한 나프탈렌과 2-methylnaphthalene(2-MN)의 선택적 이소프로필화 반응에서 반응활성과 2,6-체에 대한 선택도는 용액의 극성, 알킬화제의 종류 및 반응시간과 온도에 큰 영향을 받았다. 비극성용매(헥산 또는 이소옥탄)에 반응물(나프탈렌 또는 2-MN)의 2배 정도의 isopropylbromide를 알킬화제로 사용하였을 때 반응활성과 2,6-dialkylnaphthalene의 선택성이 우수하게 나타났다. 또한 반응시간과 반응온도(4°C - 60°C 사이에서)가 증가하면 반응활성과 2,6-DIPN에 대한 선택도가 증가하였다. 반응물로서 2-MN을 사용한 경우가 나프탈렌을 사용한 경우보다 2,6-체에 대한 선택도가 2배 이상 높았다.

Abstract—The reactivity and selectivity to 2,6-dialkylnaphthalene were affected by the polarity of solvent, alkylating agent, reaction time and reaction temperature in the selective isopropylation of naphthalene or 2-methylnaphthalene(2-MN) with AlCl_3 catalyst. Reaction with isopropylbromide as an alkylating agent in non-polar solvents(hexane or isooctane) was found to be a good system for the higher activity and selectivity to 2,6-dialkylnaphthalene. The reactivity and selectivity were increased as increasing the reaction time and temperature(between 4°C and 60°C). When 2-MN was used as a substrate, the selectivity to 2,6-DIPN was 2 times higher than naphthalene was used.

1. 서 론

석탄을 열처리할 때 나오는 액상물질인 콜타르유분에는 여러 종류의 방향족 화합물이 포함되어 있으며, 이

중 약 5-15% 정도가 나프탈렌유분으로, 나프탈렌은 현재 가소제, 농약, 염료중간체, 합성수지 원료 등의 합성에 이용되며, 이들의 유도체는 매우 광범위하다. 한편 methylnaphthalene(MN)은 용매, 계면활성제 등에 일부

이용된다. 이 나프탈렌과 MN을 효율적으로 이용하여 부가 가치를 높이는 방법의 하나가 현재 일본을 비롯하여 여러 나라에서 활발한 연구가 진행되고 있는 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(2,6-NDCA)의 제조 공정 연구이다[1, 2]. 이 2,6-NDCA는 polyethylene naphthalate (PEN)수지의 단량체이며, 고분자 액정(liquid crystal polymers)의 원료로서 알려져 있다. PEN수지는 현재 널리 쓰이는 PET(polyethylene terephthalate)수지보다 내열성, 인장 강도, 충격 강도, 가스 차단성 등에서 앞서는 것으로 알려져 있으며, 이러한 우수한 성질의 PEN계 수지의 원료로서 2,6-NDCA의 용도가 계속 증가할 전망이다. 그러나 현재 PEN계 수지는 PET계 수지보다 가격면에서 비싸 그 단량체인 2,6-NDCA를 값싸게 얻는 제조공정의 개발은 매우 흥미있는 연구 과제라 하겠다. 2,6-NDCA 합성공정은 나프탈렌과 MN을 출발물질로 사용하여 알킬화 혹은 아실화를 거쳐 2,6-dialkynaphthalene(2,6-DAN) 또는 2-acyl-6-alkynaphthalene 중간체를 거친 다음 산화반응에 의하여 2,6-NDCA를 제조하는 두 가지 방법이 주류를 이루고 있으며 본 논문에서는 그 하나로서 나프탈렌류의 알킬화에 국한하여 연구를 진행하였다. 알킬화 반응은 Friedel-Crafts형 촉매($\text{AlCl}_3 \leq \text{FeCl}_3 \leq \text{SnCl}_4 \leq \text{BF}_3$, ZnCl_2 등)나 액체산(HF , H_2SO_4 등), 또는 고체산 촉매(제올라이트, borosilicate 등)를 사용하여 진행시킬 수 있다. 대체적으로 Friedel-Crafts 촉매를 쓰는 경우가 고체산 촉매를 사용하는 경우보다 반응압력과 온도가 낮으나, 용매가 필요하다는 점, 장치의 부식문제, 불균일 촉매를 사용할 때의 촉매 및 생성물 분리의 이점이 있다는 점을 고려할 때 어떤 촉매가 더 유리할 지는 미지수이다. 따라서 우리들은 먼저 본 연구에서 Friedel-Crafts 촉매(AlCl_3)를 사용한 연구를 진행하였으며 고체산(제올라이트)을 사용한 알킬화 반응연구에 대해서는 별도의 논문에서 발표하고자 한다[3].

본 알킬화 연구에 있어서 나프탈렌고리의 여러 위치 중에 2,6-위치에 선택적으로 알킬기를 도입시키는 것이 가장 핵심적인 사항이다. Friedel-Crafts 알킬화 반응은 방향족 고리에 알킬사슬을 붙여주는 중요한 반응으로써 기본적으로 벤젠계 탄화수소와 같이 친전자성 치환반응을 하지만, 나프탈렌은 반응위치가 많아서 다수의 이성질체가 생성될 가능성이 있다. Olah의 연구[4]에 의하면 나프탈렌의 알킬화 반응에서 α, β 이성체의 비율은 Table 1에서처럼 알킬화제의 입체적 크기에 따라서 달라지는데, 평형시의 β/α 비율은 메틸 < 에틸 < 이소프로필 < tert-부틸 순으로 증가한다고 보고한 바 있다. 이러한 평형상의 차이는 반응선택성에 관계되어, 알킬화제가 입체적으로 커지면 선택성이 개선된다고 알려져 있다[4].

Table 1. Equilibrium composition of monoalkynaphthalene[4]

	α , %	β , %
Methyl	24.5	75.5
Ethyl	9.5	90.5
Isopropyl	1.5	98.5
Tert-Butyl	0	100

Table 2. Polarity index of solvent[5]

Solvent	Polarity index
Isooctane	-0.4
Hexane	0.0
Dichloromethane	3.4
Nitrobenzene	4.5

메틸화인 경우는 반응중간체인 methyl carbonium ion이 불안정하여, 2,6-체의 선택적 합성을 위한 반응에는 적합치 않고, 탄소수가 5 이상일 경우는 알킬화 반응 이후에 2,6-NDCA를 제조하는 산화공정상에서 다량의 반응열이 발생되어 반응의 제어가 어렵다고 보고된 바 있다[1]. 이러한 관점에서 최근에 나프탈렌의 알킬화 반응에 주류를 이루고 있는 이소프로필기의 도입이 가장 적당한 알킬화 방법이라 생각된다. 이것은 primary알킬기보다 반응성이 개선될 것이며 분자가 큰 이소프로필기의 도입으로 α/β 의 비율은 물론 생성되는 이성질체의 수를 줄일 수 있는 장점을 가진다. 본 연구에서도 이소프로필기의 도입을 목적으로 프로필렌, isopropyl halide, 이소프로필 알콜 등을 알킬화제로 사용하였다. 이러한 알킬화제로 나프탈렌과 2-methylnaphthalene(2-MN)을 알킬화시키는데 촉매로써는 AlCl_3 를 사용하였다. 용매의 극성, 반응온도 및 시간 그리고 알킬화제의 종류가 반응성 및 선택성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서는 촉매로 AlCl_3 (Aldrich, 99.99%), 알킬화제로 isopropylbromide, isopropylchloride, 이소프로필알콜 및 프로필렌, 용매로 Table 2와 같이 극성차이를 보이는 이소옥탄, 헥산, dichloromethane 및 nitrobenzene을 사용하였다.

반응장치(Fig. 1)에 먼저 용매 12 ml, 반응물(나프탈렌 혹은 2-MN) 0.007 mole, 촉매 AlCl_3 0.22당량을 넣고 교반시키면서 반응온도로 유지시킨다. 온도가 맞추어지면 알킬화제 1.06당량을 주사기로 넣으면서 반응을 시작한다. 반응중간에 원하는 시간마다 시료를 채취하였

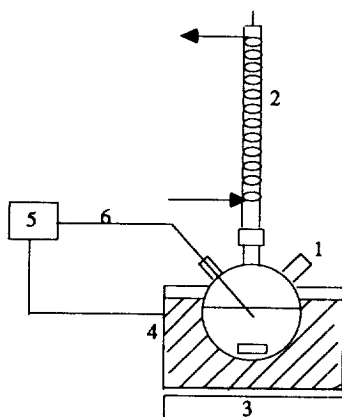


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus.

1. Alkylating agents
2. Reflux condenser
3. Magnetic stirrer
4. Water bath inlet and sampling
5. Temperature controller
6. Thermocouple

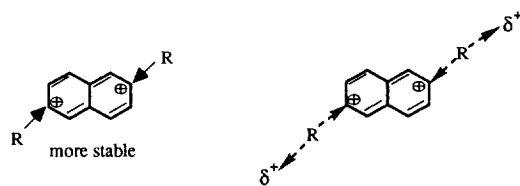
으며, 최종 반응시간이 경과하면 물로써 촉매를 비활성화시켜 반응을 종결시켰다. 생성물은 2-3번의 추출을 거친 후 FID detector와 25 m CBP-5 capillary 컬럼이 부착된 HP 5890 G.C.로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 나프탈렌의 이소프로필화 반응

3-1-1. 용매의 영향

반응 4시간 경과후 각 용매별 반응결과(Table 3)를 보면 용매의 극성이 반응성과 선택성에 밀접하게 연관되어 있음을 알 수 있다. 극성이 다른 4가지 용매에서 반응성은 헥산>이소옥탄>dichloromethane>nitrobenzene의 순서이고 DIPN 중에서 2,6-체에 대한 선택성(2,6-/Di)은 이소옥탄>헥산>dichloromethane>nitrobenzene의 순서이다. 용매의 극성이 증가할수록 나프탈렌의

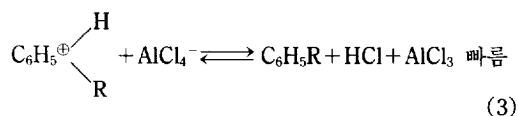
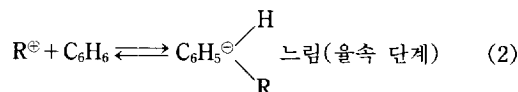
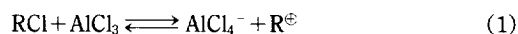


Scheme I (in nonpolar solvent)

Scheme II (in polar solvent)

반응성과 2,6-DIPN에 대한 선택도가 감소함을 잘 나타내주는 결과이다.

방향족 화합물의 Friedel-Crafts 알킬화 반응기구는 아래와 같다[6].



나프탈렌도 벤젠과 유사한 반응기구를 갖는다고 생각하면 본 나프탈렌의 이소프로필화 반응에서도 울속단계는 isopropyl carbonium ion이 나프탈렌고리의 π 전자를 공격하여 naphthalenium ion이라는 carbocation을 형성하는 (2)단계라고 할 수 있다. 비극성용매에서 반응활성이 우수한 것은 극성용매가 반응할 자리와 강하게 상호 작용을 하거나 반응해야 할 알킬기를 안정화시켜 반응성이 떨어지는 것으로 설명할 수 있겠다. 또한 2,6-DIPN이 생성되기 위하여 가장 안정한 형태의 중간체는 Scheme 1과 같다고 할 수 있다. 즉 naphthalenium carbocation ring에 알킬그룹 R이 전자를 주어서 가장 안정한 형태를 이룰 수 있으나 극성용매에서는(Scheme 2) 용매의 극성때문에 이러한 전자의 흐름을 방해하여 불안정하다고 생각할 수 있다. 따라서 극성용매보다는

Table 3. Effect of solvent on the isopropylation of naphthalene with isopropylbromide

Solvent	Temp.(°C)	Conv.(%)	Yield(%)				2,6-/Di ^r
			Mono ^a	Di ^b	Poly ^c	2,6-DIPN ^d	
Hexane	27	99	21	45	30	17	0.38
	60	99	14	47	30	18	0.38
Isooctane	27	97	28	39	28	17	0.43
	60	99	13	51	34	20	0.39
Dichloromethane	27	84	27	30	27	9	0.30
Nitrobenzene	27	24	21	3	-	-	-
	60	93	21	35	37	10	0.28

^a Mono : monoisopropyl naphthalene, ^b Di : diisopropyl naphthalene, ^c Poly : polyisopropyl naphthalene, ^d 2,6-DIPN : 2,6-diisopropyl naphthalene, ^e 2,6-/Di : 2,6-DIPN/Di

Table 4. Effect of alkylating agent on the isopropylation of naphthalene in hexane

Alkylating agent	Conv. (%)	Yield (%)				
		Mono	Di	Poly	2,6-DIPN	2,6-/Di
Isopropylbromide	99	21	45	30	17	0.38
Isopropylchloride	95	28	42	25	16	0.38
Isopropylalcohol	2	—	—	—	—	—
Propylene	54	32	13	9	2	0.15

Table 5. Effect of the amount of isopropylbromide on the isopropylation of naphthalene in hexane

Quantity (Equivalent)	Conv. (%)	Yield (%)				
		Mono	Di	Poly	2,6-DIPN	2,6-/Di
0.75	66	42	13	5	6	0.46
1.5	93	32	39	20	17	0.43
2.12	99	21	45	30	17	0.38
2.44	99	15	38	42	13	0.34

Table 6. Effect of reaction time on the isopropylation of naphthalene with isopropylbromide

Solvent	Time (h)	Conv. (%)	Yield (%)				
			Mono	Di	Poly	2,6-DIPN	2,6-/Di
Hexane	1	91	34	36	20	10	0.28
	4	99	21	45	30	17	0.38
	6	99	16	41	40	15	0.37
Dichloromethane	1	76	22	26	17	7	0.27
	4	84	27	30	27	9	0.30
	24	93	17	36	39	14	0.39
Nitrobenzene	1	13	10	2	—	—	—
	3	24	29	3	—	—	—
	24	35	29	7	—	—	—

비극성용매인 이소옥탄이나 헥산(Scheme 1)에서 반응성과 2,6-DIPN의 선택도가 높다고 설명할 수 있다.

3-1-2. 알킬화제의 영향

알킬화제의 종류에 따른 나프탈렌의 이소프로필화 반응결과(Table 4)를 보면 반응성과 2,6-DIPN에 대한 선택성이 isopropylbromide > isopropylchloride > 프로필렌 > 이소프로필 알콜의 순서로 감소한다. 일반적으로 방향족 화합물의 알킬화 반응에는 산 촉매 존재하에 halide, olefin, 알콜 또는 ether를 알킬화제로 사용하는데, 나프탈렌의 이소프로필화 반응에서는 알킬화제의 형태가 halide > olefin > 알콜의 순서로 반응성이 우수하였다. 이것은 이소프로필 carbonium ion의 형성이 halide > olefin > 알콜의 순서로 쉽기 때문으로 생각된다. 알킬화제가 isopropylbromide인 경우 당량변화에 따른 실험결과를 Table 5에 나타냈다. Isopropylbromide양을 증가시키면 전환율이 증가하나 나프탈렌의 2배 이상되면 전환율이 90% 이상으로써 변화가 거의 없다. Isopropyl-

bromide양이 증가함에 따라 monoisopropyl naphthalene(IPN)의 분율은 계속 감소하며 상대적으로 diisopropyl naphthalene(DIPN)이나 polyisopropyl naphthalene(PIPn)의 분율이 증가하였다. 본 반응결과를 보면 치환기의 수가 계속 증가하지 않고 일정수에서 멈추었는데, 치환기가 이소프로필기인 경우 5개 이상의 치환기가 붙은 나프탈렌 유도체를 본 반응조건에서 얻을 수 없었다. 특히 DIPN에서 2,6-체에 대한 선택도는 알킬화제의 양이 증가함에 따라 오히려 감소하는 현상을 보였으며, 2,6-체의 수율을 최적으로 하기 위해서는 알킬화제인 isopropylbromide의 양이 나프탈렌의 2배 정도가 적절함을 알 수 있었다.

3-1-3. 반응시간 및 온도의 영향

Table 6은 알킬화제로 isopropylbromide를 사용한 경우 반응시간에 따른 실험결과를 나타냈다. 반응시간이 경과하면서 다수의 치환기를 갖는 PIPN의 분율이 증가하는데 이것은 전자주개인 이소프로필기가 나프탈렌

Table 7. Effect of reaction temperature on the isopropylation of naphthalene with isopropylbromide in hexane

Temp. (°C)	Conv. (%)	Yield(%)				
		Mono	Di	Poly	2,6-DIPN	2,6-/Di
4	86	38	35	13	9	0.26
27	99	21	45	30	17	0.38
40	99	19	51	28	19	0.37
60	99	14	47	30	18	0.38

고리를 더욱 활성화시키는 것을 시사해 주고 있다. 또한 반응시간이 경과하면서 2,6-DIPN의 선택도(2,6-/Di)가 증가함을 알 수 있다. 비극성용매인 헥산인 경우 4시간 정도면 거의 평형에 도달하여 더 이상의 반응성과 선택도변화가 나타나지 않으나 극성용매인 nitrobenzene인 경우 반응시간이 24시간 경과해도 전환율과 선택도가 평형에 도달되지 않았음을 알 수 있다. 이것은 용매의 극성차이가 열역학적 평형에의 도달 속도를 좌우함을 나타내준다.

반응온도에 따른 반응결과(용매: 헥산, 알킬화제: isopropylbromide)를 Table 7에 나타냈다. 반응온도가 27°C, 40°C 그리고 60°C에서는 활성이나 선택도의 변화가 없이 거의 동일하였다. 그러나 상대적으로 저온인 4°C에서는 활성이 낮을 뿐 아니라 2,6-DIPN의 선택도도 낮았다. 4°C 반응온도에서는 monoisopropyl naphthalene (IPN)이 주된 생성물이고 반응온도가 증가하면서 IPN은 감소하며 상대적으로 DIPN이나 PIPN형태가 증가하는 경향을 보인다. 반응초기(Table 6)와 저온(Table 7)에서 2,6-DIPN의 분율이 낮고, 반응시간이 경과하거나 상대적으로 고온에서 반응을 시키면 2,6-체에 대한 선택도가 증가하는 것은 다음과 같은 반응경로로 잘 설명될 수 있겠다. 즉 반응초기나 저온에서는 반응속도론적으로 우세한 α 형태의 monoisopropyl naphthalene이 형성되고 반응시간이 경과하거나 고온반응으로 되면서 열역학적으로 안정한 β 형태의 DIPN이 형성되고 계속해서 PIPN의 분율이 증가하는 반응경로를 생각할 수 있겠다.

3-2. 2-methylnaphthalene(2-MN)의 이소프로필화 반응

극성이 다른 용매, 반응시간과 온도에 따른 2-MN의 반응결과를 Table 8과 9에 나타냈다. 반응시간과 온도가 증가하면서 2,6-체에 대한 선택도가 증가하는 것은 나프탈렌 경우와 같은 경향을 보였다. 또한 용매의 극성이 커질수록 반응성과 2,6-체에 대한 선택성이 감소하는 경향도 나프탈렌경우와 유사하였다. 2-MN이 반응물인 경우 나프탈렌을 사용할 때 보다 2,6-체에 대한 선택도가

Table 8. Effect of solvents on the isopropylation of 2-MN with isopropylbromide

Solvent	Temp. (°C)	Conv. (%)	Yield(%)		2,6-/MMIPN ^b (%)
			MMIPN ^a	2,6-MMIPN	
Hexane	25	94	39	32	0.82
	60	95	40	34	0.85
Isooctane	25	87	45	36	0.80
Dichloro- methane	25	81	37	26	0.70
Nitro- benzene	25	29	24	11	0.46
	60	71	38	20	0.53

^a MMIPN : methylmonoisopropyl naphthalene

^b 2,6-/MMIPN : 2,6-MMIPN/MMIPN

Table 9. Effect of reaction time on the isopropylation of 2-MN with isopropylbromide

Solvent	Time (h)	Conv. (%)	Yield(%)		2,6-/MMIPN (%)
			MMIPN	2,6-MMIPN	
Hexane	1	63	32	21	0.65
	2	78	38	27	0.71
	4	94	39	32	0.82
Isooctane	1	65	38	26	0.68
	2	79	47	34	0.72
	7	92	40	31	0.79
Dichloro- methane	1	71	38	25	0.66
	4	81	37	26	0.70
	12	85	45	34	0.76
Nitro- benzene	1	15	24	3	0.21
	12	45	2	12	0.38
	24	51	37	15	0.41

2배 정도 높았다. 2-MN 경우 전자주개인 메틸기에 의해서 나프탈렌고리가 공명효과에 의해 더욱 안정화되고 para-위치에 치환되려는 경향 때문에 2,6-체에 대한 선택율이 높다고 알려져 있다[1]. 반응온도와 시간이 증가함에 따라 2,6-체에 대한 선택도가 증가하고 나프탈렌 경우보다 선택도가 2배 이상 높은 것은 상당히 중요한 결과이다. 왜냐하면 2-MN(β 체)이 α -체(1-MN)보다 궁극적으로 불안정한 형태라면 반응시간이 경과하거나 온도가 증가하면서 α -체로 rearrangement하여 2,6체(β , β -체) 분율이 감소하거나 증가하지 않을 것이다. 따라서 이러한 결과로써 열역학적으로 더욱 안정한 β -체의 나프탈렌유도체는 반응시간과 온도를 증가시킴으로써 그 선택도를 높일 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

Friedel-Crafts 알킬화 반응촉매 $AlCl_3$ 를 사용하여 나

프탈렌이나 2-methylnaphthalene의 선택적 이소프로필화 반응연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(1) 비극성 용매일수록 반응성 및 2,6-체에 대한 선택성이 증가하였다. 즉 사용한 용매에서 이소옥탄>헥산>dichloromethane>nitrobenzene순으로 반응성 및 선택성이 감소하였다.

(2) 알킬화제로는 halide형태가 반응성과 2,6-체에 대한 선택성에 우수하였으며 isopropylbromide>isopropylchloride>프로필렌>이소프로필 알콜순으로 감소하였다. 알킬화제의 양은 반응물의 2배 정도일 때 2,6-체에 대한 선택성과 반응성이 우수하였다.

(3) 반응온도(4℃ - 60℃ 사이에서)와 시간이 증가하면 2,6-체에 대한 선택성이 증가하였다.

(4) 2-MN을 반응물로 사용하였을 경우 나프탈렌을 사용한 경우보다 2,6-체에 대한 선택도가 2배 이상 높았다.

감 사

본 연구는 포항제철 계약과제(2121A)에 의해 수행된 연구결과 중 일부이며, 연구비를 지원해 주신 포항제철(주)와 산업과학기술연구소에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jpn. Pat. 63-211243 to Kawasaki Steel Co.
2. Jpn. Pat. 63-112527, 60-172937 and 50-108246 to Teijin Petrochemical Industries.
3. Kang, G. B., Yang, O. B., Song, J. H. and Lee, K. H. : in preparation.
4. Olah, G. A. and Olah, J. A. : *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1839(1976).
5. Godfrey, N. B. : CHEMTECH, 359(1972).
6. Morrison, R. T. and Boyd, R. N. : *Organic Chemistry*, 4th ed, Allyn and Bacon(1983).