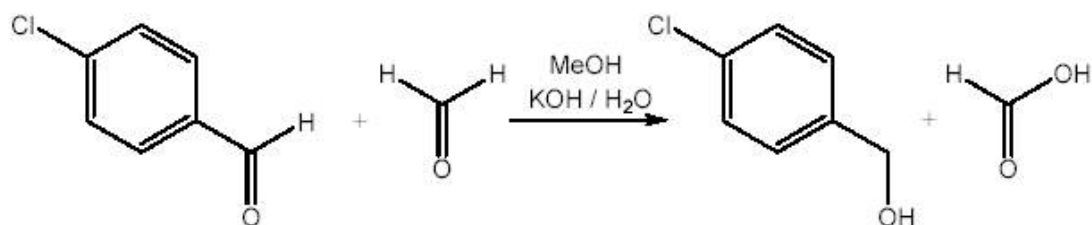


## 문제 39: 파라-클로로벤질 알코올의 합성-칸니자로 (Cannizzaro) 반응의 예

### 서론

이태리 과학자 스파니스라오 칸니자로 (1826-1910) 는 알렉산드리아 대학 (1851) 및 제노바 대학(1855), 팔메로 대학 (1861), 로마 대학 (1871) 등에서 교수로 재직하였다. 로마 대학에서는 공교육 협의회 위원으로도 활동하였다. 그는 시안아미드(cyanamide)를 발견한 공로와, 알데히드로부터 알코올을 얻은 것과 -그의 이름이 붙은 유기 반응- 분자와 원자량을 구분한 공로자로 알려져 있다.

칸니자로 반응은 염기 하에서 알파-위치에 수소가 없는 방향족 및 지방족 알데히드의 불균등화 반응(disproportionation)을 통하여 대응되는 산과 알코올을 생성시킨다. 이 불균등화 반응에서 알데히드의 한 분자는 산화되어 산이 되고 다른 한 분자의 알데히드는 일차 알코올로 환원된다. 알파-위치에 수소가 존재하는 알데히드는 이런 방법으로 반응이 진행되지 않고, 알돌 축합반응이 훨씬 더 빠르게 진행된다.



2개의 다른 알데히드를 사용하여 반응시키는 경우를 교차 칸니자로 반응(cross-Cannizzaro)이라 한다. 파라-클로로벤즈 알데히드와 포름알데히드의 반응에서 파라-클로로벤즈 알데히드는 빠르게 대응되는 알코올인, 파라-클로로벤질 알코올로 환원되며, 포름알데히드는 개미산으로 산화된다.

### 실험 장치 목록

세가지 달린 플라스크(Three-neck flask, 250 mL)	환류 냉각기(reflux condenser)
적하기(dropping funnel)	온도계(internal thermometer)
자석 젓개(magnetic stirrer with heating plate)	자석 막대(magnetic stirrer bar)
물 중탕기(water bath on heating plate)	비이커(beaker, 500 mL, 250 mL)
히팅 맨틀(heating mantle, 250 mL)	모래 중탕(sand bath on heating plate)
진공 여과 직경 5 cm 또는 허쉬 깔때기 (vacuum filter (φ 5 cm), or Hirsch funnel)	
진공여과 장치(vacuum filtration apparatus)	유리 막대(glass rod)
크로마토그래피 용기(chromatography tank)	시험관(test tube)
분선 버너 (Bunsen burner)	모세관(capillary tubes)

## 시약 목록

파라-클로로벤즈 알데히드(p-chlorobenzaldehyde)	메탄올(methanol)
수산화 칼륨(potassium hydroxide)	에탄올(ethanol)
증류수(distilled water)	에틸 아세테이트(ethyl acetate)
포르말린(aqueous formaldehyde solution, 37%)	
석유 에터(light petroleum ether)	
얇은 막 크로마토그래피 판(TLC plate (silica gel 60 F 254))	

## 안전 도구: 위험 표시 안전 수칙

파라-클로로벤즈 알데히드(p-chlorobenzaldehyde)	위험도 Xn, 환경위험 N R 22, 36/38; S 22, 26, 37/39
메탄올(methanol)	높은 가연성 F, 독성 T R 11,23/25; S 7, 16, 37/39
수산화 칼륨(Potassium hydroxide)	부식성 C R22, 35; S 26,26, 36/37/39, 45
에탄올(ethanol)	높은 가연성 F R 11; S 7, 16
에틸 아세테이트(ethyl acetate)	높은 가연성 F, 가려움 증 Xi R 11, 36, 66,67; S 16, 26, 33
포르말린(aqueous formaldehyde solution, 37%)	독성 T R 23/24/25, 34, 39, 40, 43; S 26, 36/37/45, 51
석유 에터(light petroleum ether)	높은 가연성 F, 위험도 Xn, 환경위험 N R 11, 20, 38, 51/53, 62, 65, 67; S 26, 36/37/45, 51
파라-클로로벤즈 알코올(p-chlorobenzalcohol)	위험도 Xn, 환경위험 N R 22, 36/38, 51, 53; S 23, 26, 61

## 실험 방법

28.1 g 의 파라-클로로벤즈 알데히드를 250 mL의 세 가지 달린 플라스크에 자석 막대, 환류냉각기, 온도계, 33.7 g의 수산화 칼륨이 25 mL의 증류수에 녹아 있는 용액이 들어 있는 적하기가 장치된 플라스크에 넣는다. 50 mL의 메탄올과 21g의 포르말린을 넣어준다. 플라스크를 물중탕에 넣는다. 이때 플라스크에 담긴 반응액과 같은 높이로 물의 높이를 조절하여 물중탕에 고정한다. 반응액을 가열하면서 저어 준다. 반응액 내부의 온도가 65°C 도달하면 가열을 중지하고 수산화 칼륨 용액을 천천히 가한다. 이때 반응액의 온도가 65-75°C를 유지하도록 하여야 한다. 필요하면 얼음물에 반응액을 담구어 반응액이 위의 온도를 유지하도록 조절하여야 한다. 모든 시약을 가한 후, 반응액을 40분 더 70°C에서 가열하고, 20분 더 환류 교반한다. 필요하다면 물중탕 대신 히팅 멘틀이나 모래 중탕을 사용하여도 된다.

반응액을 상온까지 천천히 식힌 후 적당한 비이커에 옮기고 물 100 mL를 가하여 결정이 생성되도록 한다. 감압 여과(vacuum filter)하여 1차 생성물을 모은다. 모은 1차 생성물을 차가운 증류수로 여러 차례 씻는다. TLC 측정과 녹는 점 측정을 위하여 1차 생성물중 작은 일부를 보관한다. 나머지 1차 생성물을 적당한 용매에서 재결정하고 순수한 결정을 감압 여과하여 모은다. 건조시키고 녹는점을 측정한다. 재결정을 위한 적당한 용매를 찾는 방법은 시험관에 생성물을 조금 넣고 다음 용매에서 재결정을 시도한다.

1. 물
2. 물 : 에탄올 (5:1)
3. 에틸아세테이트 : 석유 에터 (1:5)

에틸아세테이트 / 석유 에터 용매에서 재결정하는 방법은 표준 방법과는 조금 다르다. 1차 생성물 샘플을 먼저 상온에서 에틸 아세테이트에 녹이고 천천히 석유 에터(부피 5배)를 가한다. 1차 생성물과 재결정된 생성물의 순도는 석유 에터와 에틸 아세테이트 또는 이들 혼합액을 전개용액을 사용하여 얇은 막 크로마토그래피 판(실리카겔 60 F254)을 사용하여 측정한다. 참고 물질로 출발 물질을 동일한 판에서 전개시킨다.

#### 잘못이 발생할 수 있는 곳

출발물질인 파라-클로로벤즈알데히드는 고체이며 이를 액체로 변환시키려면 병 전체를 따뜻한 물중탕에 넣어서 녹인다. 파라-클로로벤즈알데히드의 녹는점은 47.5°C 이다. 만약 결정이 생기지 않거나 수용액상의 에멀전이나 기름과 같은 상태가 되면 비이커의 기벽을 유리 막대로 긁어주어서 재결정이 진행되도록 유도하여야 한다.

39.1 재결정을 위한 가장 적당한 용매나 용매 혼합액은 어떤 것이 있는가?

39.2 생성된 결정의 색과 모양을 쓰시오.

39.3 건조한 1차 생성물과 재결정 생성물의 녹는점을 측정하시오.

39.4 생성물을 TLC로 전개할 때  $R_f$  값이 0.3 에서 0.7 사이에서 나타나도록 하는 용매나 용매 혼합액은 어떤 것이 가장 적합할까?

39.5 각  $R_f$  값을 측정하시오.

39.6 반응메카니즘을 그리시오.