

## 피난으로부터 피난-2-히드로과산화물의 합성

김일진, 박용성, 윤혁

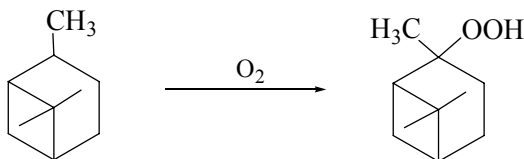
피난-2-히드로과산화물의 합성반응은  $\alpha$ -피넨으로부터 은방울꽃향기인 리날롤합성과정의 중요한 단계반응이다.[1]

지난 시기 피난으로부터 피난-2-히드로과산화물을 합성하기 위한 연구[2, 3]가 진행되었지만 구체적인 반응조건이 밝혀져있지 않고 생성물의 거둬들어도 낮다.

이로부터 우리는 가압산소에 의한 산화반응으로 피난으로부터 피난-2-히드로과산화물을 높은 거둬들도로 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

피난으로부터 피난-2-히드로과산화물을 합성하는 반응식은 다음과 같다.



압력계와 기체주입관이 달린 불수강가압반응기에 98% 피난을 넣고 온도를 일정하게 보장한 조건에서 자석교반기로 교반(500~600r/min)하면서 산소를 일정한 압력으로 주입하고 반응을 진행시킨다. 반응축대로는 1,4,7-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난을 배위자로 하는 망간착화합물(반응물의 3%)을 리용하였다.

반응이 끝난 후 얻어진 생성물(피난-2-히드로과산화물)의 함량은 요드적정법으로 결정한다. 합성한 피난-2-히드로과산화물을 0.5mL 분취하여 삼각플라스크에 넣고 여기에 96% 에타놀을 첨가한 후 10% 초산용액을 더 넣는다.

다음 25% KI용액을 넣고 건조로(60℃)에 10min동안 놓아두었다가 방온도에서 식힌 다음 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>용액으로 적정하여 피난-2-히드로과산화물의 함량을 결정한다.

### 실험결과 및 고찰

피난-2-히드로과산화물의 합성에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 고찰하고 합리적인 반응조건을 검토하였다.

물질량비의 영향 반응온도 75℃, 반응시간 6h, 압력 0.7MPa일 때 산소:피난의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응물의 물질량비가 증가하는데 따라 생성물의 거둬들도는 증가하다가 물질량비 1.7이상부터는 일정하게 감소하였다.

이것은 산소의 물질량비가 1.7이상에서는 여러가지 부반응들이 일어나면서 생성물의 거둬들도에 영향을 주기때문이라고 볼수 있다.

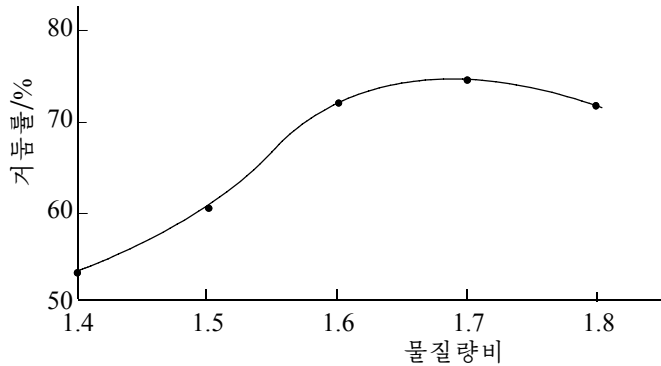


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거одук률변화

반응온도의 영향 물질량비 1.7, 반응시간 6h, 압력 0.65MPa일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거одук률변화는 그림 2와 같다.

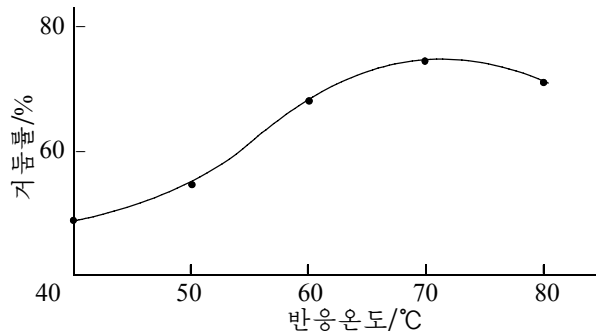


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거одук률변화

그림 2에서 보는바와 같이 생성물의 거одук률은 반응온도가 증가하는데 따라 증가하다가 반응온도 70°C이상에서는 감소하였다. 이것은 일정한 반응온도한계내에서는 생성물의 형성속도가 증가하지만 그 이상의 온도에서는 부반응생성물의 형성속도가 증가하면서 반응의 거одук률에 영향을 미치기때문이라고 볼수 있다.

반응시간의 영향 물질량비 1.7, 반응온도 70°C, 압력 0.65MPa일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거одук률변화는 그림 3과 같다.

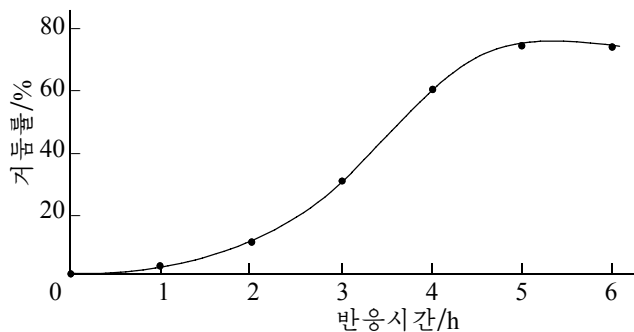


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거одук률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 경과하는데 따라 생성물의 거одук률은 증가하다가 5h이후부터는 거의 일정하였다. 그러므로 합리적인 반응시간은 5h이다.

반응압력의 영향 물질량비 1.7, 반응온도 70℃, 반응시간 5h일 때 반응압력에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 4와 같다.

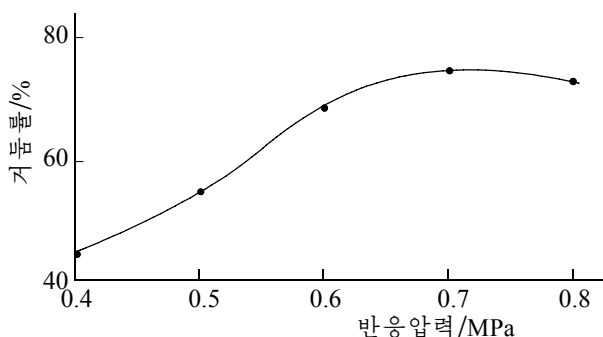


그림 4. 반응압력에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 4에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 반응압력이 증가하는데 따라 증가하다가 0.7MPa이상부터는 감소하였다. 이것은 0.7MPa이상의 반응압력에서는 부반응생성물의 부정적인 영향으로 거둬들에 영향을 미친다는것을 알수 있다. 따라서 반응압력을 0.7MPa로 보장하는것이 가장 합리적이다.

### 맺 는 말

피난으로부터 가압산소에 의한 산화반응으로 피난-2-히드로과산화물을 합성하고 합리적인 반응조건을 확립하였다. 반응조건은 산소:피난의 물질량비 1.7, 반응온도 70℃, 반응시간 5h, 반응압력 0.7MPa이다.

### 참 고 문 헌

- [1] Xie Lihua et al.; Royal Society of Chemistry, 7, 51452, 2017.
- [2] Y. Li et al.; Catalysis Today, 174, 97, 2011.
- [3] I. I. Ilina et al.; Kinetics and Catalysis, 42, 1, 41, 2001.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

## Synthesis of Pinane-2-Hydroperoxide from Pinane

Kim Il Jin, Pak Yong Song and Yun Hyok

We synthesized pinane-2-hydroperoxide by oxidating pinane with pressure oxygen and established the suitable reaction conditions. The reaction conditions are as follows: the molar ratio of O<sub>2</sub> and pinane is 1.7, the reaction temperature is 70℃, the reaction time is 5h and the reaction pressure is 0.7MPa.

Keywords: pinane, pinane-2-hydroperoxide, oxidation