

삼염화린에 의한 시클로헥실페닐케톤의 합성

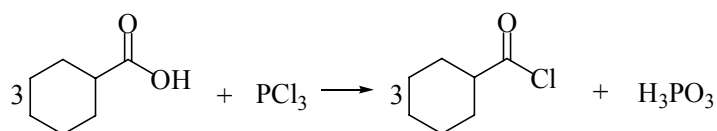
길효심, 배응재

시클로헥실페닐케톤은 자외선빛경화재료로 쓰이는 빛개시제의 하나인 1-히드록시시클로헥실페닐케톤의 중간체이다. 지난 시기 시클로헥실페닐케톤의 합성에 염화티오닐[1]을 리용하였는데 반응과정에 유독성가스들(SO_2 , HCl)이 방출되어 환경문제에 영향을 주고있다.

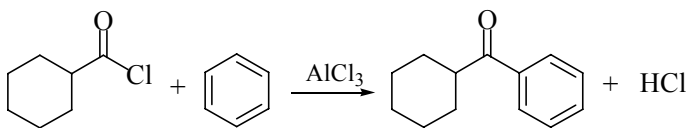
논문에서는 유독성가스가 방출되지 않는 합성방법을 설계하고 합성에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

시클로헥산카르본산염소무수물($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$)의 합성 시클로헥산카르본산($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$)을 용융시켜 (30.5°C) 반응계의 온도가 55°C 를 넘지 않도록 조절하면서 삼염화린을 약 30min동안 적하한 후 반응온도를 올리고 일정한 시간동안 반응시킨다.[2] 방온도까지 식히고 중화한 후 분액깔때기를 리용하여 시클로헥산카르본산염소무수물을 갈라낸다.



시클로헥실페닐케톤($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$)의 합성 벤졸과 무수염화알루미늄을 넣고 10°C 에서 교반하면서 시클로헥산카르본산염소무수물을 1h동안 적하한다. 적하를 끝낸 다음 일정한 온도에서 일정한 시간동안 반응시킨다. 반응을 끝낸 후 시클로헥실페닐케톤을 분리정제하고 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)로 생성물을 확인하였다.



실험결과 및 해석

시클로헥산카르본산을 출발물질로 한 시클로헥실페닐케톤의 합성과정이 두단계로 진행되므로 매 단계의 반응들에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

1) 시클로헥산카르본산염소무수물합성에 미치는 인자들의 영향

물질량비의 영향 시클로헥산카르본산과 삼염화린의 물질량비를 변화시키면서 거둬들변화를 고찰해보면 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 0.4:1로 증가할 때까지 거둬들은 증가하고

그 이상부터는 약간씩 감소하였다. 그것은 물질량비가 커지는데 따라 결반응이 일어나기때 문이라고 볼수 있다. 그러므로 합리적인 물질량비는 0.4:1이다.

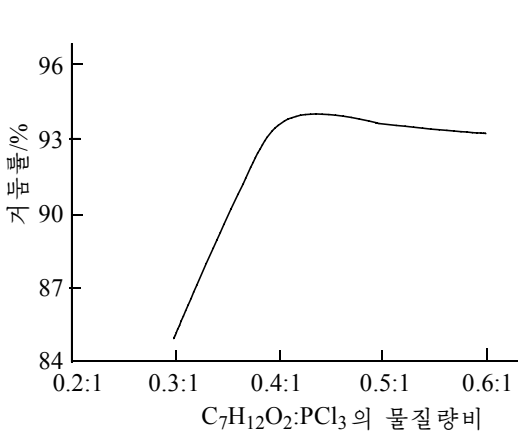


그림 1. 시클로헥산카르보산:삼염화린의
물질량비에 따르는 거둬들임변화
반응온도 70°C, 반응시간 4h

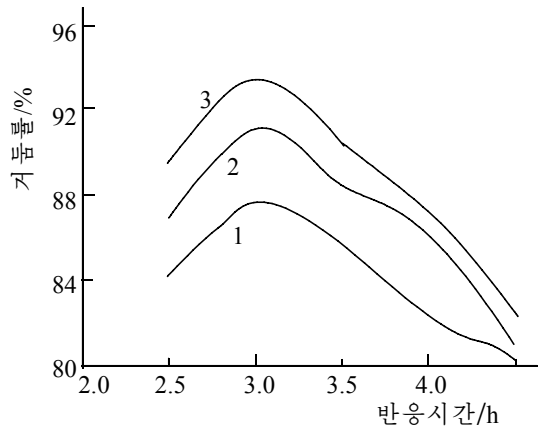


그림 2. 반응온도와 시간에 따르는
거둬들임변화
1-3은 반응온도가 각각 55, 65, 75°C인 경우

반응온도와 시간의 영향 반응온도는 55~75°C에서, 반응시간은 30min간격으로 2.5~4.5h로 변화시키면서 거둬들임변화를 고찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 거둬들임은 반응온도가 높을수록 증가하며 반응시간 3h까지는 증가하다가 그 이상부터는 감소하였다. 따라서 시클로헥산카르보산염소무수물의 거둬들임은 반응온도가 75°C이고 반응시간이 3h일 때 가장 높았다.

2) 시클로헥실페닐케톤합성에 미치는 인자들의 영향

무수염화알루미늄과 시클로헥산카르보산염소무수물의 물질량비의 영향 염화알루미늄과 시클로헥산카르보산염소무수물의 물질량비에 따르는 거둬들임변화를 보면 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 물질량비가 증가하는데 따라 거둬들임이 증가하다가 1.2:1(93.5%)이상부터는 거의나 변화가 없었다. 이로부터 합리적인 물질량비는 1.2:1이라는 것을 알수 있다.

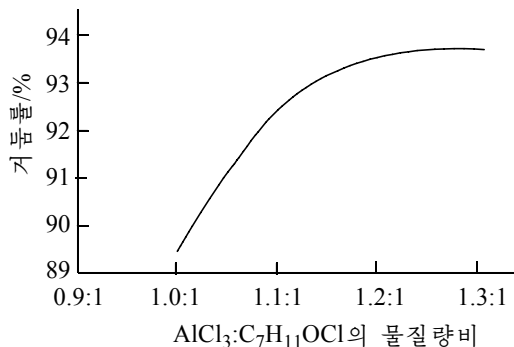


그림 3. 염화알루미늄과 시클로헥산카르보산염소
무수물의 물질량비에 따르는 거둬들임변화
시클로헥산카르보산염소무수물:벤졸=1:4,
반응온도 75°C, 반응시간 3h

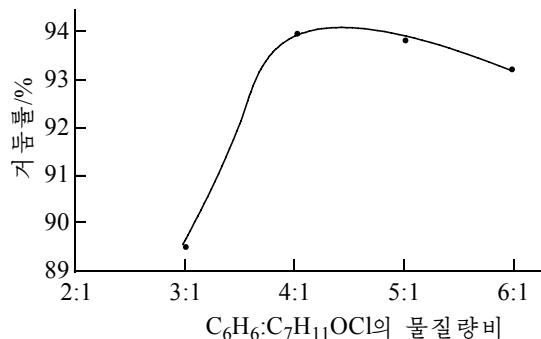


그림 4. 벤졸과 시클로헥산카르보산염소무수물의
물질량비에 따르는 거둬들임변화
시클로헥산카르보산염소무수물:염화알루미늄=1:1.2,
반응온도 75°C, 반응시간 3h

벤졸과 시클로헥산카르본산염소무수물의 물질량비의 영향 벤졸(C_6H_6)과 시클로헥산카르본산염소무수물의 물질량비에 따르는 거둢률변화를 고찰해보면 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 벤졸과 시클로헥산카르본산염소무수물의 물질량비가 증가

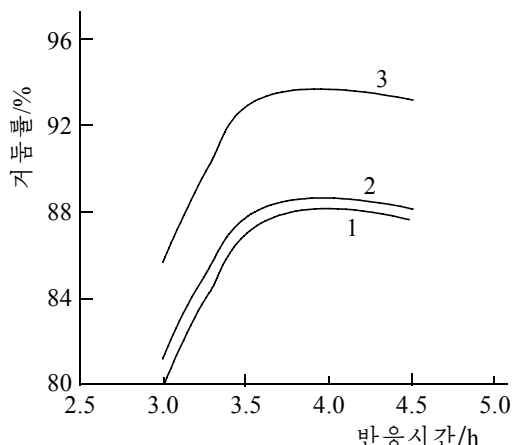


그림 5. 반응온도와 시간에 따르는 거둢률변화
시클로헥산카르본산염소무수물:염화알루미늄=1:1.2,
시클로헥산카르본산염소무수물:벤졸=1:4
1-3은 반응온도가 각각 60, 70, 80°C인 경우

하는데 따라 거둢률이 증가하다가 물질량비 4:1이상부터는 감소하는 경향성을 보여주었는데 이것은 결반응들이 진행되어 기본반응의 거둢률에 영향을 주기때문이라고 보아진다. 그러므로 합리적인 물질량비는 4:1이라는 것을 알수 있다.

반응온도와 시간의 영향 반응온도는 60, 70, 80°C로, 반응시간은 30min간격으로 3~4.5h에서 변화시키면서 거둢률을 고찰하여보면 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 시클로헥실페닐케톤의 거둢률은 반응온도가 높을수록 높으며 반응시간 4h까지는 증가하다가 그 이상에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 적합한 반응온도는 80°C, 반응시간은 4h이라고 볼수 있다.

생성물의 확인 생성물의 적외선흡수스펙트르를 보면 그림 6과 같다.

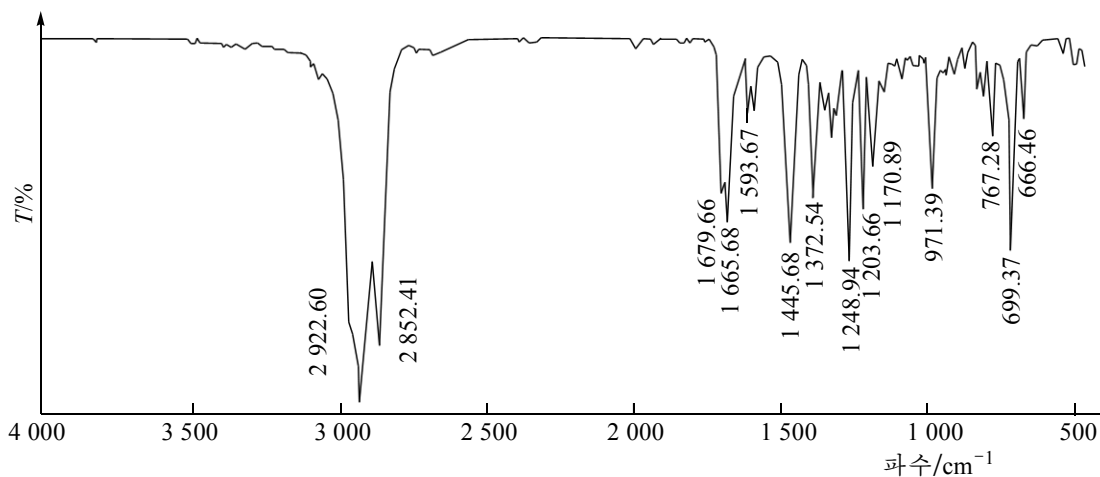


그림 6. 생성물의 적외선흡수스펙트르

그림 6에서 보는바와 같이 $-CH_2-$ 에서의 C-H의 대칭 및 비대칭신축진동에 의한 흡수띠($2852.41, 2922.60cm^{-1}$), 케톤기에서의 신축진동흡수띠($1679.66cm^{-1}$), 벤졸고리에서의 골격진동흡수띠($1665.68, 1593.67cm^{-1}$), $-CH_2-$ 의 비대칭변각진동흡수띠($1445.68, 1372.54cm^{-1}$), 방향족고리에서 C-H의 면내변각진동흡수띠($1248.94, 1203.66, 1170.89cm^{-1}$), 시클로헥실기에서의 C-C의 신축진동흡수띠($971.39cm^{-1}$), 방향족탄화수소에서 C-H의 면외변각진동흡수띠($767.28, 699.37, 666.46cm^{-1}$)가 나타났다. 이로부터 합성된 생성물이 시클로헥실페닐케톤이라는것을 확인하였다.

맺 는 말

시클로헥산카르본산염소무수물과 시클로헥실페닐케톤의 합성에 미치는 인자들의 영향을 밝히고 최적조건을 결정하였다. 두단계의 합성에서 1단계반응의 최적조건은 시클로헥산카르본산:삼염화린의 물질량비 0.4:1, 반응온도 75°C, 반응시간 3h이며 2단계반응의 최적조건은 시클로헥산카르본산염소무수물과 염화알루미늄의 물질량비 1:1.2, 시클로헥산카르본산염소무수물과 벤졸의 물질량비 1:4, 반응온도 80°C, 반응시간 4h이다.

참 고 문 헌

- [1] 韦苇 等; 广西轻工业, 9, 17, 2010.
- [2] 黄崇杏 等; 食品科技, 36, 6, 310, 2011.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of Cyclohexylphenylketone by Phosphorus Trichloride

Kil Hyo Sim, Pae Ung Jae

Cyclohexylphenylketone is an intermediate for 1-hydroxycyclohexylphenylketone, one of UV-photoinitiator. Cyclohexanecarboxylic acid was chlorinated by phosphorus trichloride, and cyclohexylphenylketone was synthesized through Friedel-Crafts reaction.

Key words: cyclohexylphenylketone, UV-photoinitiator