

2-히드록시-4-옥톡시벤조페논의 합성

신충혁, 맹대원, 김명희

2-히드록시-4-옥톡시벤조페논을 비롯한 2,4-디히드록시벤조페논의 유도체들은 자외선흡수특성이 좋은 자외선흡수제로 알려져있으며 여러가지 올레핀계합성수지들과 합성 고무, 물감 그리고 기름제품들의 자외선흡수제로 널리 리용되고있다.[1-3] 현재 여러가지 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논합성방법[4, 5]들이 알려져있지만 거둬들이 높지 못하다.

우리는 아세톤을 리용하여 가압법으로 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논을 합성하였다.

실험 방법

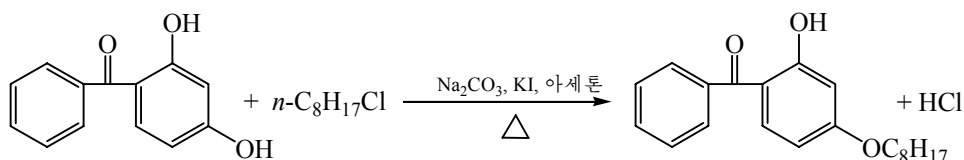
시약으로는 2,4-디히드록시벤조페논(순), 1-클로로-*n*-옥탄(순), KI(분석순), Na_2CO_3 (순), 아세톤(순)을 리용하였다.

압력계와 온도계가 달린 300mL들이 불수강가압반응기에 아세톤 100mL를 넣고 일정한 량의 2,4-디히드록시벤조페논과 1-클로로-*n*-옥탄, Na_2CO_3 , KI를 첨가하였다. 가열식자석교반기로 교반하면서 150°C 에서 5h동안 반응시킨 다음 증류하여 용매와 미반응 1-클로로-*n*-옥탄을 분리하였다.

뜨거운 증류수로 여러번 러과세척하고 메틸알콜로 재결정화한 다음 건조시켜 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논을 얻었다.

모세관기체크로마토그래프(《GC-14A》)로 생성물의 순도를, 모세관법으로 녹음점을 측정하였다. 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)와 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)로 생성물의 구조를 확인하였다.

2-히드록시-4-옥톡시벤조페논의 합성반응식은 다음과 같다.



실험결과 및 해석

실험에서는 2,4-디히드록시벤조페논의 농도를 0.1mol/L, 아세톤의 량을 100mL, Na_2CO_3 의 농도를 0.125mol/L로 고정하고 거둬들이에 미치는 인자들의 영향을 검토하였다.

촉매의 영향 촉매인 KI농도에 따르는 생성물의 거둬들이변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 촉매농도가 증가함에 따라 생성물의 거둬들이는 증가하다가 6.0mol%에서 91.2%로서 최대로 되고 그 이상에서는 변화가 거의 없다. 따라서 촉매농도를 6.0mol%로 하는것이 좋다.

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들이변화는 그림 2와 같다.

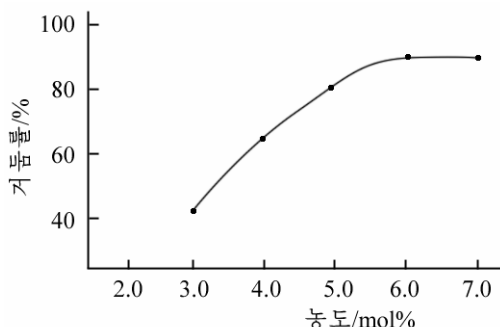


그림 1. 촉매농도에 따르는 생성물의
거듭률변화

반응온도 150°C, 반응시간 5h, 2,4-디히드록시
벤조페논과 1-클로로-*n*-옥탄의 물질량비 1.25

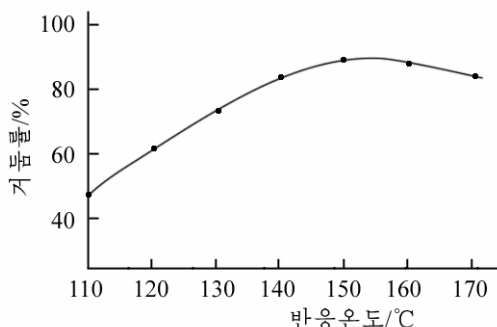


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의
거듭률변화

촉매농도 6.0mol%, 반응시간 5h, 2,4-디히드록시
벤조페논과 1-클로로-*n*-옥탄의 물질량비 1.25

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 생성물의 거듭률은 증가하다가 150°C에서 91.2%로서 최대이며 그 이상에서는 감소한다. 이것은 150°C이상에서 2,4-디히드록시벤조페논이 분해되어 안식향산이 생기고 *n*-옥타놀이 안식향산과 반응하여 안식향산옥틸 에스테르가 생기기때문이다. 따라서 반응온도를 150°C로 하는것이 적합하다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 생성물의 거듭률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거듭률은 증가하다가 5h 후에는 변화가 거의 없다. 따라서 합리적인 반응시간은 5h이다.

반응물들의 물질량비의 영향 2,4-디히드록시벤조페논과 1-클로로-*n*-옥탄의 물질량비에 따르는 생성물의 거듭률변화는 그림 4와 같다.

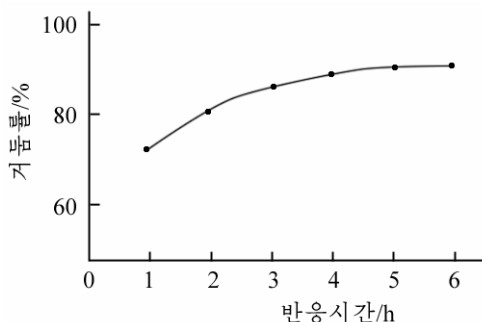


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의
거듭률변화

촉매농도 6.0mol%, 반응온도 150°C,
2,4-디히드록시벤조페논과 1-클로로-
n-옥탄의 물질량비 1.25

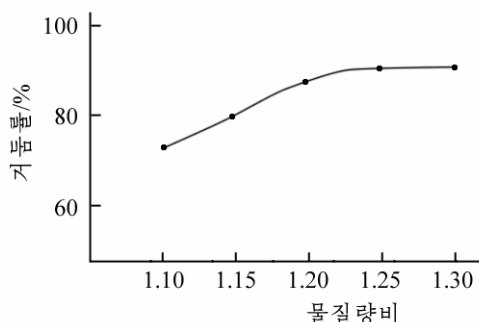


그림 4. 물질량비에 따르는 생성물의
거듭률변화

반응온도 150°C, 반응시간 5h,
촉매농도 6.0mol%

그림 4에서 보는바와 같이 2,4-디히드록시벤조페논과 1-클로로-*n*-옥탄의 물질량비가 커짐에 따라 생성물의 거듭률이 증가하다가 1.25에서 최대로 되고 그 이상에서는 변하지 않는다. 따라서 합리적인 물질량비는 1.25이다.

생성물의 녹음점은 $(47 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 로서 선행연구결과[4, 5]와 일치하며 순도는 99.13%이다. 생성물과 표준물질의 IR흡수스펙트르는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 생성물과 표준물질의 IR흡수스펙트르는 잘 일치한다. 3 177,

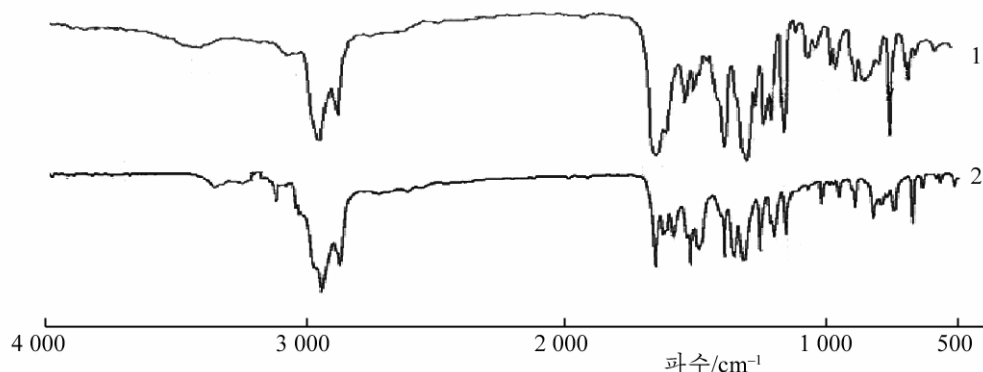


그림 5. 생성물(2)과 표준물질(1)의 IR 흡수스펙트럼

1 282, 1 319 cm^{-1} 에서 페놀성 OH기의 변각진동에 해당하는 흡수띠가, 1 600~1 450 cm^{-1} 에서 벤졸고리의 결합진동에 해당하는 흡수띠가, 778, 696 cm^{-1} 에서 벤졸고리의 비대칭트리치환기와 모노치환기에 해당하는 흡수띠들이 나타난다. 또한 1 458 cm^{-1} 에서 $-\text{OCH}_2-$ 기의 특성 흡수띠가, 2 924, 1 458 cm^{-1} 에서 옥틸기의 메틸렌기의 특성 흡수띠가, 2 854 cm^{-1} 에서 옥틸기의 $-\text{CH}_3$ 기의 특성 흡수띠가 나타난다.

카르보닐기($\text{C}=\text{O}$)의 특성 흡수띠는 벤졸고리와 결합에 의하여 표준물질(1 730~1 700 cm^{-1})로부터 1 626 cm^{-1} 로 변위된다. 결과 생성물이 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논이라는 것을 알 수 있다.

생성물의 자외선 흡수스펙트럼은 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 생성물의 극대 흡수 파장은 290, 320nm로서 선행연구결과[1]와 일치한다.

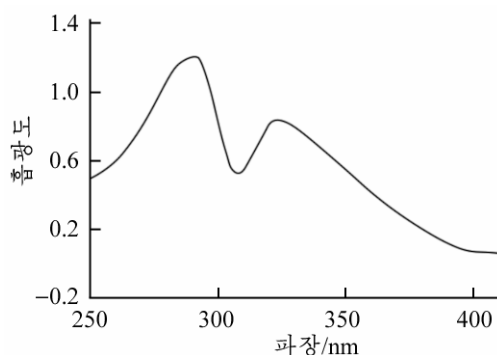


그림 6. 생성물의 자외선 흡수스펙트럼

맺는 말

아세톤을 용매로 하여 2,4-디히드록시벤조페논과 1-클로로-n-옥탄으로부터 자외선 흡수제인 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논을 합성하였다.

합리적인 반응조건은 촉매농도 6.0mol%, 반응온도 150 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간 5h, 2,4-디히드록시벤조페논과 1-클로로-n-옥탄의 물질량비 1.25이며 이때 거둬들은 91%이상이다.

참고 문헌

- [1] 高洪福 等; 合成化学, 22, 4, 535, 2014.
- [2] 胡应喜 等; 化学与生物工程, 31, 1, 36, 2014.
- [3] 高鹏飞 等; 精细化工, 31, 7, 830, 2014.
- [4] 苏宏镇 等; CN102503795A, 2012.
- [5] 姜恒 等; CN101161623A, 2008.

Synthesis of 2-Hydroxy-4-Octoxybenzophenone

Sin Chung Hyok, Maeng Thae Won and Kim Myong Hui

We synthesized 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone from the 2,4-dihydroxybenzophenone and 1-chloro-*n*-octane by using acetone as the solvent.

The reasonable conditions are as follows: the concentration of catalyst is 6.0mol%, the reaction temperature is 150°C, the reaction time is 5h, the molar ratio of 2,4-dihydroxybenzophenone and 1-chloro-*n*-octane is 1.25.

Key words: 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, ultraviolet absorber