

## 캄파키논합성반응에 대한 계산화학적연구

최영일, 김옥순

최근에 치과수복림상에 빛경화형복합재료들이 적용되면서 중요한 구성성분의 하나인 보임빛중합개시제들에 대한 연구가 심화되고있으며 그가운데서 캄파키논이 제일 많이 리용되고있다.[1-3]

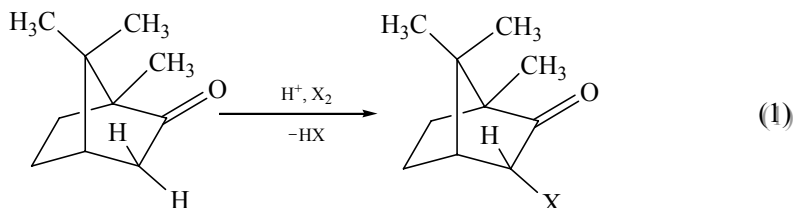
캄파키논(CQ)은 흡수파장이 465nm로서 보임빛광원으로 널리 리용되고있는 할로젠등의 파장과 거의 일치할뿐아니라 그자체가 약리활성을 나타내는것으로 하여 생체무독성 보임빛중합개시제로 리용되고있으며 합성방법들도 개선되고있다.[4-6]

우리는 캄파키논의 합성반응에 대한 계산화학적연구를 하였다.

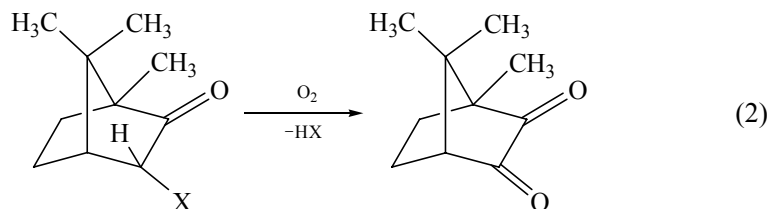
### 1. 캄파할로겐화반응(1단계)에 대한 고찰

일반적으로 캄파키논합성은 다음과 같이 두 단계로 진행되는데 할로젠과 산화방법의 선택이 반응거듭됨에 큰 영향을 준다.

- 1단계: 캄파의 할로겐화반응



- 2단계: 캄파할로겐화물의 산화반응



캄파키논의 합리적인 합성방법을 선택하기 위하여 매 단계반응들을 계산화학적으로 해석하였다.

먼저 캄파의 각이한 위치에서의 할로겐치환반응성을 평가하기 위하여 캄파분자의 분자궤도결수들을 계산하고 이로부터 HOMO에서 매개 탄소원자들의 전자밀도를 계산하였다. 전자밀도는 MS Modeling 5.5에 있는 밀도범함수범계산프로그램 DMol<sup>3</sup>으로 계산하였다. 이때 GGA/BLYP범함수로 구조최적화를 진행하고 에너지를 계산하였다.

캄파의 HOMO에서 탄소 및 산소원자들의 전자밀도를 계산한 결과는 그림과 같다.

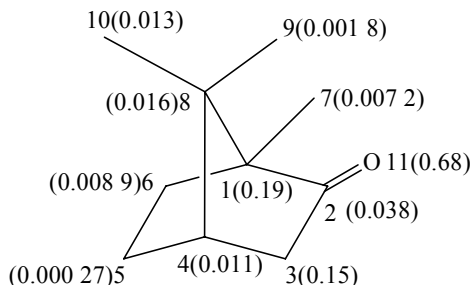


그림. 캄파의 HOMO에서 탄소 및 산소 원자들의 전자밀도계산결과

그림에서 보는바와 같이 HOMO에서 카르보닐기와 직접 결합된  $\alpha$ -탄소원자들인 1번과 3번 탄소원자들에서 전자밀도는 다른 탄소원자들에서보다 매우 크므로 이 탄소원자들과 결합한 수소원자들의 할로겐치환가능성이 크다. 한편 1번 위치에는 치환될 수소원자가 없으므로 할로겐치환반응은 3번 탄소원자에서만 일어나게 된다.

할로겐의 종류에 따르는 캄파할로겐화반응의 표준조건에서의 열역학적특성값들을 DMol<sup>3</sup>을 리용하여 계산한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 1단계반응의 열역학적특성값계산결과

X	$\Delta S^{298}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^{298}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^{298}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Cl <sub>2</sub>	-0.389	+12.04	+12.15
Br <sub>2</sub>	+16.06	+2.30	-2.49
I <sub>2</sub>	+41.96	+17.36	+4.85

표 1에서 보는바와 같이 캄파의 할로겐화반응은 모두 흡열반응으로서 온도를 높일 때 잘 일어나며  $\Delta S < 0$ 인 염소화반응은 일어나기 힘들다는것을 알수 있다.

브롬화반응과 요드화반응에 대하여 톨속단계에서의 활성화에너지를 계산한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 브롬화반응과 요드화반응의 활성화에너지

X <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$E^*/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	240.9	273.7

표 2에서 보는바와 같이 브롬화반응과 요드화반응의 활성화에너지는 200~300kJ/mol로서 비교적 크므로 반응속도를 빠르게 하자면 반응온도를 높이거나 촉매를 작용시켜야 한다는것을 알수 있다. 또한 브롬화반응의 활성화에너지가 요드화반응에 비하여 30kJ/mol이상 작으므로 할로겐화제로는 브롬을 쓰는것이 더 좋다고 볼수 있다.

이상의 계산결과로부터 1단계반응에는 브롬을 리용하며 반응온도를 높이거나 촉매를 작용시키는것이 좋다는것을 알수 있다.

## 2. 캄파할로겐화물의 산화반응(2단계)에 대한 고찰

공기중의 산소를 리용하여 캄파할로겐화물을 산화시키기 위하여 할로겐종류에 따르는 2단계반응의 열역학적특성값들을 계산한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 2단계반응의 열역학적특성값계산결과

X	$\Delta S^{298}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^{298}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^{298}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
-Cl	-3.51	-9.84	-8.80
-Br	-20.4	+2.12	+8.20
-I	+20.8	-7.04	-13.2

표 3에서 보는바와 같이 브롬화물의 산화반응은 흡열반응이고 엔트로피가 감소하므로 열역학적으로 아주 불리하다. 또한 염화물과 요드화물의 산화반응은 발열반응이며 그중에서도 요드화물의 산화반응은 엔트로피가 증가하는 반응으로서 열역학적으로 아주 유리하다. 그러므로 1단계반응에서 얻은 브롬화물을 직접 산화시키는것보다 요드화물로 넘겨 산화시키는것이 더 좋다.

이로부터 반응 (3)과 (4)에서 톨속단계의 반응물과 생성물의 구조모형을 작성하고 1단계반응에서와 같은 방법으로 파도상태탐색을 진행하여 활성화에너지를 계산하였다.(표 4)

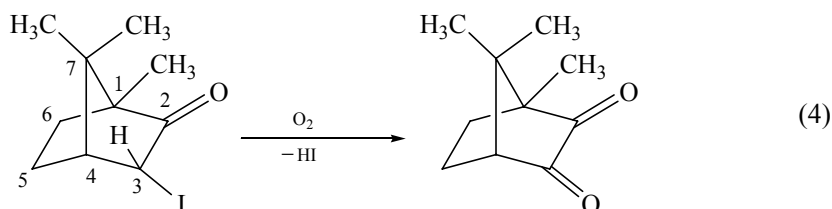
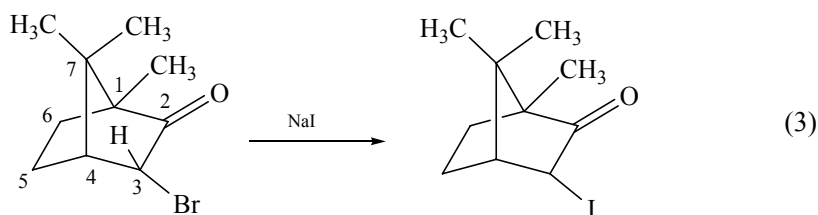


표 4에서 보는바와 같이 브로모캄파의 요드치환반응의 활성화에너지는 97.22kJ/mol로서 쉽게 일어난다. 한편 요도캄파산화반응의 활성화에너지는 393.9kJ/mol로서 매우 힘들게 진행되며 따라서 반응온도를 높이는것과 함께 산화촉매들을 작용시키는것이 필요하다는것을 알수 있다.

이상의 계산화학적연구를 통하여 할로겐화물의 산화에 의한 캄파키논합성에서 요도캄파산화반응이 열역학적으로 제일 유리하고 브로모캄파를 요도캄파로 넘기는 반응의 활성화에너지가 아주 작으므로 캄파키논합성은 브로모캄파를 직접 산화시키는것보다 요드화물로 넘겨 산화시키는것이 유리하다는것을 알수 있다. 요도캄파산화반응의 활성화에너지가 아주 크므로 반응속도를 높이기 위하여서는 반응온도를 높여주는것과 함께 촉매를 리용하여야 한다.

표 4. 활성화에너지계산결과

반응종류	반응 (3)	반응 (4)
$E^{\ddagger}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	97.22	393.9

## 맺 는 말

캄파로부터 캄파키논을 합성하는 반응은 캄파로부터 브로모캄파를 합성하고 그것을 직접 산화시키는것보다 요드화한 후에 산화시키는 방법이 보다 유리하며 반응속도와 거동률을 높이기 위하여 브로모캄파합성반응(1단계)에서는 반응온도를 높이며 요도캄파의 산화반응(2단계)에서는 반응온도를 높이는것과 함께 촉매를 작용시켜야 한다.

## 참 고 문 헌

- [1] Jian-Min Han et al.; Dental Materials Journal, 33, 6, 725, 2014.
- [2] 吴刚强 等; 感光科学与光化学, 25, 2, 130, 2007.
- [3] 吴刚强 等; 中国感光学会第七次学术文献要集, 298, 2007.
- [4] 邪光建 等; 厦门大学学报(自然科学版), 38, 10, 548, 1999.
- [5] 陈用烈 等; 辐射固化材料及其应用, 北京化学工业出版社, 106~110, 2011.
- [6] 张浩波 等; 江苏化工, 33, 5, 35, 2005.

## **Computational Chemical Study on the Synthetic Reaction of Camphorquinone**

*Choe Yong Il, Kim Ok Sun*

In the synthesis of camphorquinone, it is more favourable that bromocamphor is synthesized from camphor and then oxidized after iodonization.

Keywords: camphorquinone, synthesis