

류산암모니움철(Ⅲ)촉매에 의한 이소버터산 이소아밀에스테르의 합성

리권일, 엄철이, 장수철, 황영수

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리 나라에 없는 원료와 연료를 다른 나라에서 사다쓰려고만 하지 말고 어떻게 하나 대용할수 있는것을 연구해내야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 135페이지)

이소버터산이소아밀에스테르는 배향, 바나나향, 파이내풀향과 같은 식용향료들의 기본 조성으로 포함되는 중요한 에스테르이다.[1, 2]

이소버터산이소아밀에스테르는 주로 류산촉매의 존재하에서 이소버터산과 이소아밀알콜의 에스테르화반응에 의하여 합성[3]되는데 이때 여러가지 부산물이 생기므로 거둢률이 높지 못하다.

최근 부산물생성이 적고 선택성이 높은 류산암모니움철(Ⅲ)을 초산에틸, 초산이소아밀에스테르와 같은 초산에스테르합성반응의 촉매로 리용한 연구결과[4]가 발표되었지만 이소버터산에스테르의 합성에 리용한 연구결과는 발표되지 않았다.

우리는 류산암모니움철(Ⅲ)을 촉매로 리용하여 이소버터산이소아밀에스테르를 합성하였다.

실험 방법

시약으로는 이소버터산(끓음점 154°C), 이소아밀알콜(끓음점 132°C), 98% 류산, 류산암모니움철(Ⅲ)(분석순)을 리용하였다.

온도계와 물분리관, 랭각기가 설치된 2구플라스크에 이소버터산과 이소아밀알콜을 넣고 여기에 98% 류산 또는 류산암모니움철(Ⅲ)을 첨가한다. 반응물을 가열환류시키면서 물분리관에서 물분리가 나타나지 않을 때까지 반응시킨다.

5% 탄산나트륨용액으로 용액의 pH를 7까지 중화시키고 물로 세척한 다음 상등액을 분리한다. 다음 류산나트륨으로 건조시키고 감압증류한 후 다시 상압증류하여 168~169°C의 류분을 받는다. 아베굴절계로 20°C에서 측정한 굴절률값은 1.411 2(1.411 0[2])이다.

실험결과 및 해석

촉매의 영향 촉매량(이소버터산에 대한 질량%)에 따르는 이소버터산이소아밀에스테르의 거둢률변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 촉매로 류산을 리용하는 경우 촉매량이 증가함에 따라 이소버터산이소아밀에스테르의 거둠률은 증가하다가 3% 이상에서는 감소한다. 이것은 류산량이 많아지면서 반응물들이 심하게 탄화되는것과 관련된다.

그러나 류산암모니움철(Ⅲ)을 촉매로 리용하는 경우 류산에 비하여 이소버터산이소아밀에스테르의 거둠률이 훨씬 더 높으며 3%이상에서는 변화가 거의 없다.

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

온도/℃	110	120	130	140
거둠률/%	33.5	62.5	90.5	91.3

류산암모니움철(Ⅲ) 3%, 반응시간 4h, 이소버터산 : 이소아밀알콜(물질량비) 1 : 1

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 3h이상에서는 변화가 거의 없다.

물질량비의 영향 이소버터산과 이소아밀알콜의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표 4와 같다.

표 4. 이소버터산과 이소아밀알콜의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

물질량비	1 : 1.0	1 : 1.1	1 : 1.2	1 : 1.3	1 : 1.4
거둠률/%	90.5	92.7	95.6	95.4	95.7

반응온도 130℃, 반응시간 3h, 류산암모니움철(Ⅲ) 3%

표 4에서 보는바와 같이 물질량비가 커짐에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 1 : 1.2 이상에서는 변화가 거의 없다.

맺 는 말

이소버터산과 이소아밀알콜의 에스테르화에 의한 이소버터산이소아밀에스테르의 합성 반응에서 촉매로 류산을 리용할 때보다 류산암모니움철(Ⅲ)을 리용할 때 생성물의 거둠률이 훨씬 더 높다. 합리적인 반응조건은 이소아밀알콜과 이소버터산의 물질량비 1 : 1.2, 류산암모니움철(Ⅲ) 3%(이소버터산에 대하여), 반응온도 130℃, 반응시간 3h이며 이때 생성물의 거둠률은 95.6%이다.

표 1. 촉매량에 따르는 이소버터산이소아밀에스테르의 거둠률변화(%)

촉매종류	촉매량/%				
	1	2	3	4	5
98% 류산	43.2	57.6	65.2	51.2	47.3
류산암모니움철(Ⅲ)	51.5	77.3	90.5	90.7	90.6

반응온도 130℃, 반응시간 4h, 이소버터산 : 이소아밀알콜(물질량비) 1 : 1

표 2에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둠률은 급격히 증가하다가 130℃ 이상에서는 천천히 증가한다. 반응물의 끓음점이 130~140℃이므로 반응온도를 더 높일수 없다. 따라서 합리적인 반응온도는 130℃이다.

표 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

시간/h	1	2	3	4	5
거둠률/%	53.6	72.8	90.3	90.5	90.4

류산암모니움철(Ⅲ) 3%, 반응온도 130℃, 이소버터산 : 이소아밀알콜(물질량비) 1 : 1

참 고 문 헌

- [1] Zhenghui Ding; J. Cent. South. Univ., 1, 50, 2013.
[2] 刘树文; 合成香料技术手册, 中国轻工业出版社, 455~470, 2009.
[3] 舒宏福; 新合成食用香料手册, 化学工业出版社, 323~328, 2005.
[4] 刘华亭; 合成化学, 8, 6, 550, 2000.

주체104(2015)년 11월 5일 원고접수

**Synthesis of Isoamyl Isobutyrate by Ammonium Ferric(Ⅲ)
Sulfate Catalyst**

Ri Kwon Il, Om Chol I, Jang Su Chol and Hwang Yong Su

We confirmed that the yield of product is more higher using ammonium ferric(Ⅲ) sulfate than sulfuric acid as catalyst in the synthesis of isoamyl isobutyrate by the esterification of isobutyric acid with isoamyl alcohol. The reasonable conditions are as follows: the molar ratio of isoamyl alcohol and isobutyric acid is 1 : 1.2, the amount of ammonium ferric(Ⅲ) sulfate is 3%(by isobutyric acid), the reaction temperature is 130°C, reaction time is 3h. Under this condition, the yield of product is 95.6%.

Key words: isobutyric acid, isoamyl alcohol, isoamyl isobutyrate, ammonium ferric(Ⅲ) sulfate