

살리칠산- n -아밀의 합성

김태문, 박수정

살리칠산아밀과 그 유도체들은 생리활성물질로서 벌레 및 곤충들에서 세포의 단백질 응고, 핵산 및 다른 물질의 합성을 저해하고 항균, 항비루스작용에서 매우 중요한 역할을 하므로 식료, 의약품 및 일용품공업에서 좋은 방부제로 리용되고있다.

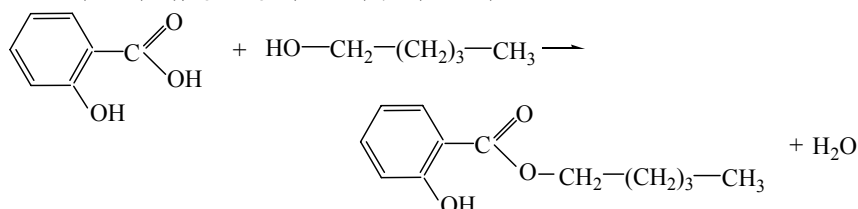
일반적으로 살리칠산의 메틸, 에틸, 프로필에스테르에 대해서는 많이 알려져있지만[1-3] 살리칠산- n -아밀과 그 유도체의 합성과 분리분석에 대해서는 구체적인 조건들은 알려져있지 않다.

우리는 류산과 류산철(III)을 촉매로 리용하여 살리칠산- n -아밀을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 살리칠산(분석순), n -아밀알콜(분석순), 98% 류산($d_4^{20}=1.84$, 분석순), 무수 $MgSO_4$ (분석순), Na_2CO_3 (분석순), 류산철(III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 를, 기구로는 250mL 둥근밑3구 플라스크, 물분리관, 구관랭각기, 교반장치, 비커, 메스실린더, 가열기, 교반기, 온도계, 분액깔때기, 평량병, 흡인려과장치, 항온건조로, 전자천평, 진공뿔프, 기체크로마토그래프(《GC-14B(FIB)》), 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)를 리용하였다.

살리칠산- n -아밀의 합성반응식은 다음과 같다.



온도계, 물분리관, 구관랭각기, 교반장치가 설치된 250mL 둥근밑3구플라스크에 살리칠산 40.0g(0.29mol)을 넣고 여기에 일정한 량의 n -아밀알콜을 넣은 다음 계산된 량의 류산과 류산철(III)을 넣고 주어진 온도에서 일정한 시간동안 반응시켰다.

반응전기간 반응물의 교반속도를 700r/min으로 고정시켰다. 반응종점은 물분리관에서 물의 높이가 변하지 않을 때까지로 결정하였다.

살리칠산- n -아밀의 거들름은 기체크로마토그래프법으로 반응혼합물에서 살리칠산- n -아밀의 함량으로부터 결정하고 구조동정은 적외선흡수스펙트럼법으로 진행하였다.

기체크로마토그램은 기체크로마토그래프 《GC-14B(FIB)》를 리용하여 다음의 조건에서 얻었다.

분리탑; 폴리에틸렌글리콜-20M(PEG-20M) 3m×3mm, 탑온도; 초기온도 50℃(2min), 승온속도 10℃/min, 최대온도 200℃, 검출기온도 200℃, 수송기체 N_2 , 60kPa.

실험결과 및 분석

류산과 류산철(Ⅲ)촉매의 존재하에서 살리칠산과 *n*-아밀알코올을 반응시켜 살리칠산-*n*-아밀을 합성할 때 합성반응에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 최적반응 조건에서 류산과 함께 류산철(Ⅲ)촉매를 리용할 때의 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률을 검토하였다.

물질량비의 영향 반응물의 환류온도 139℃, 반응시간 2.5h, 촉매(H₂SO₄)의 량 1.0%, 류산철(Ⅲ)의 량 1.5%인 조건에서 물질량비에 따르는 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 커짐에 따라 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률은 급격히 증가하지만 물질량비 4.0 이상에서는 거둠률변화가 거의 없었다. 이것은 아밀알코올의 량이 살리칠산의 량에 비하여 4배정도 큰 조건에서 에스테르화반응이 아밀알콜분자들사이의 에테르화반응에 비하여 유리하기때문이라고 볼수 있다.

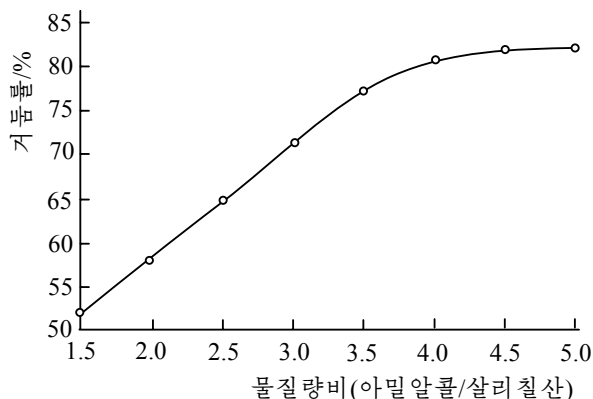


그림 1. 물질량비에 따르는 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률변화

반응시간의 영향 반응온도 139℃, 물질량비 4.0, 촉매(H₂SO₄)량 1.0%, 류산철(Ⅲ)의 량 1.5%인 조건에서 반응시간에 따르는 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

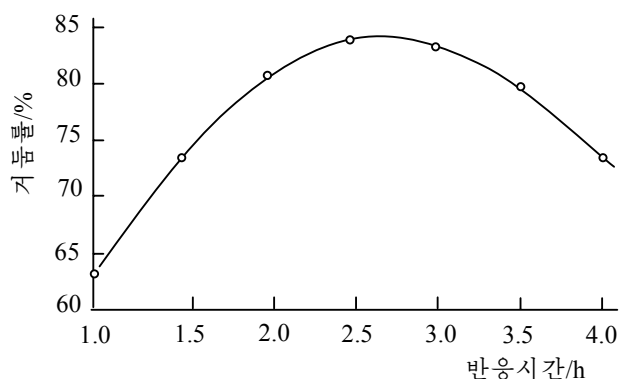


그림 2. 반응시간에 따르는 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률변화

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률은 증가하다가 반응시간 2.5h 이상에서는 오히려 감소하는 현상이 나타났다.

이것은 반응시간이 증가하면 촉매인 류산에 의한 에스테르의 탄화와 아밀알콜분자들사이의 에테르화반응이 에스테르화반응보다 더 우세하기때문이라고 볼수 있다.

촉매량의 영향 반응온도 139℃, 물질량비 4.0, 반응시간 2.5h인 조건에서 촉매(H₂SO₄)의 량은 1.0%로 고정시키고 류산철(Ⅲ)의 량에 따르는 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률변화를 고찰한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 촉매인 류산철(Ⅲ)의 량이 증가함에 따라 살리칠산-*n*-아밀의 거둠률은 현저히 증가하다가 1.5%이상에서는 거의 변하지 않았고 2.1%이상에서는 오히려 감소하였다. 이것은 루이스산인 류산철(Ⅲ)의 량이 증가하면 가역반응인 에스테르

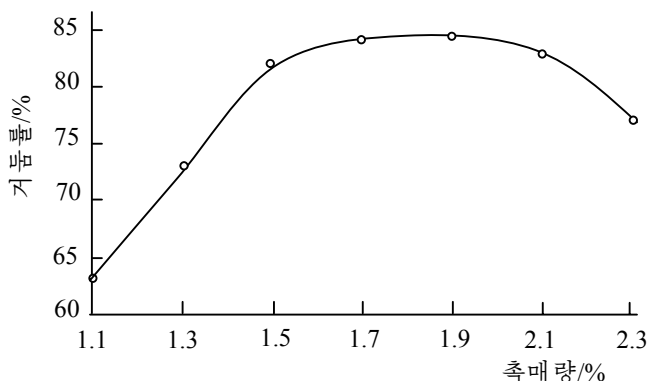


그림 3. 촉매량에 따르는 살리칠산-*n*-아밀의 거듭률변화

화반응에서 역반응과 아밀알콜로부터 올레핀의 형성반응과 같은 부반응들이 우세하게 진행되기때문이라고 볼 수 있다.

따라서 류산과 류산철(Ⅲ)촉매의 존재하에서 살리칠산-*n*-아밀의 합성 반응조건은 환류온도 139℃에서 물질량비(살리칠산/아밀알콜) 4.0, 반응시간 2.5h, 촉매로서 H₂SO₄ 1%와 류산철(Ⅲ) 1.5%이며 이때 살리칠산-*n*-아밀의 거듭률은 84.6%였다.

맺는 말

살리칠산-*n*-아밀의 합성반응에서 촉매로 류산과 류산철(Ⅲ)을 리용할 때 에스테르의 합성거듭률이 증가한다.

참고 문헌

- [1] 표성준 등, 화학공업, 3, 31, 주체90(2001).
- [2] J. A. Vinsen et al.; J. Org. Chem., 65, 7, 941, 2010.
- [3] T. R. Rama et al.; Annals of Agricultural Science, 59, 01, 89, 2014.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of *n*-Amyl Salicylate

Kim Thae Mun, Pak Su Jong

In the synthesis of *n*-amyl salicylate, the yield increases when using sulfuric acid and ferric sulfate as catalyst.

Key words: salicylic acid, amylalcohol, ester