

## 고분자상간이동촉매를 리용한 3-메틸부타놀의 간접전해산화에 대한 연구

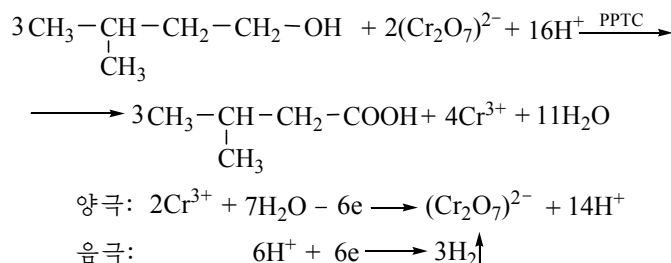
안충혁, 엄철이

사과향, 배향 등 에스테르계 향료의 기본합성원료로 되는 3-메틸버터산은 주로 산화제를 리용하는 화학적산화법과 산매질속에서 전기화학적으로 산화하는 직접전해산화법으로 합성하는데 모두 거둬들이 낮다.[1, 2] 일부 연구자들은 류산매질에서  $K_2Cr_2O_7$ 을 산화제로, 테트라부틸류산수소암모니움을 상간이동촉매로 써서 3-메틸부타놀을 간접전해산화하여 3-메틸버터산의 거둬들이를 훨씬 높였는데 이 방법은 반응후 상간이동촉매를 생성물로부터 분리하기 힘든 결함을 가지고있다.[3]

우리는  $K_2Cr_2O_7$ 에 의한 3-메틸부타놀의 간접전해산화반응계에 고분자상간이동촉매(PPTC)를 첨가하여 3-메틸버터산을 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

간접전해산화반응식은 다음과 같다.



원통형  $\text{PbO}_2/\text{Pb}$ 판을 양극으로,  $\text{Pb}$ 판을 음극으로 리용한 원통형무격막전해조안에 3-메틸부타놀(MBOH)과 전해질로 류산을, 매개자로  $K_2Cr_2O_7$ 을, PPTC로 강염기성음이온교환수지인 가교폴리스티롤의  $p$ -위치에  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 형태의 4급암모니움염기를 가진 다이아 이온SA10(이온교환용량 1.3mg/g, 립도 0.3~0.5mm)을 넣고 극간전압 2~3V인 조건에서 전해액을 세게 교반하면서 전해산화반응을 진행하였다.

전해산화반응후 상등액을 분리하고 류산나트륨으로 건조시킨 다음 증류하여 176~177°C에서 나오는 류분(3-메틸버터산의 끓음점 176.5°C[4])을 받는다.

아빠굴절계로 측정한 3-메틸버터산의 굴절률값은  $n_D^{20}=1.403$  2인데 선행연구[4]값  $n_D^{20}=1.403$  3과 거의 일치한다.

### 실험결과 및 고찰

전해온도의 영향 전해조의 온도변화에 따르는 3-메틸버터산의 거둬들이변화는 표 1과 같다.

표 1. 전해온도에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화

전해 온도/°C	10	20	30	40	50
거동률/%	64.1	60.4	58.3	56.2	53.6

류산농도 15%,  $K_2Cr_2O_7$ /MBOH 0.01, PPTC/15%  $H_2SO_4$  1질량%, 전류밀도  $80mA/cm^2$ ,  
15%  $H_2SO_4/i-AmOH$  5, 전기량 4F/mol

표 1에서 보는바와 같이 전해온도가 높아짐에 따라 3-메틸버터산의 거동률이 점차 감소한다. 그것은 전해온도가 높아짐에 따라 부반응인 에스테르화반응이 촉진되어 전해산화 반응에 참가해야 할 알콜량이 감소되기때문이다. 그러므로 합리적인 전해온도는 20°C이다.

물질량비의 영향 전해온도 20°C에서  $K_2Cr_2O_7$ /MBOH의 물질량비에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화는 표 2와 같다.

표 2.  $K_2Cr_2O_7$ /MBOH의 물질량비에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화

$K_2Cr_2O_7$ /MBOH(물질량비)	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
거동률/%	40.3	60.4	64.1	68.5	68.7	68.7

조건은 표 1과 같음

표 2에서 보는바와 같이 매개자를 전혀 넣지 않은 경우에는 3-메틸버터산거동률이 매우 낮았으나 물질량비가 증가함에 따라 거동률이 증가하는데 0.03이상부터는 변화가 없다. 그러므로 합리적인  $K_2Cr_2O_7$ /MBOH의 물질량비는 0.03이다.

고분자상간이동촉매량의 영향 고분자상간이동촉매량에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화는 표 3과 같다.

표 3. PPTC의 량에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화

PPTC/15% $H_2SO_4$ (질량%)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
거동률/%	41.4	57.8	68.5	68.6	68.6

조건은 표 1과 같음

표 3에서 보는바와 같이 PPTC를 넣지 않은 경우 거동률은 매우 낮지만 그 량이 증가함에 따라 거동률은 급격히 높아지다가 1질량%이상부터는 거의 변화가 없다. 그러므로 합리적인 PPTC함량은 1질량%이다.

류산농도의 영향 류산농도에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화는 표 4와 같다.

표 4. 류산농도에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화

류산농도/%	5	10	15	20	25
거동률/%	59.2	63.6	68.5	64.7	58.1

조건은 표 1과 같음

표 4에서 보는바와 같이 3-메틸버터산거동률은 류산농도가 높아짐에 따라 점차 높아지다가 15%일 때 최대값을 가진다. 류산농도가 15%이상일 때 거동률이 떨어지는것은 산의 농도가 높아짐에 따라 부반응인 에스테르화반응이 촉진되기때문이다. 그러므로 합리적인 류산농도는 15%이다.

전류밀도의 영향 전류밀도에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화는 표 5와 같다.

표 5. 전류밀도에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화

전류밀도/(mA·cm <sup>-2</sup> )	60	70	80	90	100	110
거동률/%	58.8	62.7	68.5	75.3	73.4	72.1

조건은 표 1과 같음

표 5에서 보는바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 3-메틸버터산의 거동률은 증가하다가 90mA/cm<sup>2</sup>이상에서는 다시 감소한다. 그러므로 합리적인 전류밀도는 90mA/cm<sup>2</sup>이다.

알콜과 류산용액질량비의 영향 알콜과 류산용액의 질량비에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화는 표 6과 같다.

표 6. 알콜과 류산용액의 질량비에 따르는 3-메틸버터산의 거동률변화

15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /i-AmOH(질량비)	1	2	3	4	5	6
거동률/%	72.5	75.1	77.8	76.7	75.3	73.4

조건은 표 1과 같음

표 6에서 보는바와 같이 질량비가 증가함에 따라 3-메틸버터산의 거동률은 증가하다가 질량비 3이상부터는 서서히 감소한다. 질량비가 증가하면 류산용액에 풀리는 3-메틸부타놀의 양이 많아져 거동률이 증가하지만 높은 질량비에서는 류산량이 증가하여 에스테르화반응이 촉진되는 결과 거동률이 감소한다. 그러므로 합리적인 알콜과 류산용액질량비는 3이다.

전기량(전해시간)의 영향 3-메틸부타놀 1mol에 대한 통과전기량에 따르는 3-메틸버터산의 거동률과 전류효율변화는 표 7과 같다.

표 7. 통과전기량에 따르는 3-메틸버터산의 거동률과 전류효율변화

통과전기량/(F·mol <sup>-1</sup> )	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
거동률/%	77.8	84.1	85.3	86.6	86.8	86.3
전류효율/%	77.8	70.1	60.9	54.1	48.2	43.1

조건은 표 1과 같음

표 7에서 보는바와 같이 통과전기량이 증가함에 따라 3-메틸버터산의 거동률은 증가하지만 전기량이 4.8F/mol부터는 큰 변화가 없으며 전류효율은 급격히 작아진다. 그러므로 3-메틸버터산의 거동률과 전류효율을 동시에 고려할 때 합리적인 통과전기량은 4.8F/mol(이때 거동률은 84.1%, 전류효율은 70.1%)이다.

## 맺는 말

류산매질에서 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 매개자로 한 3-메틸부타놀의 간접전해산화계에 고분자상간이동촉매를 첨가하여 3-메틸버터산을 높은 거동률로 합성하기 위한 반응조건을 결정하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] Zheng Hui Ding; J. Cant. South. Univ., 1, 50, 2013.
- [2] G. W. Gokel; Dean's Handbook of Organic Chemistry, Marcel Dekker, 1043, 2004.
- [3] 赵崇涛; 应用化学, 14, 6, 88, 1997.
- [4] 刘树文; 合成香料技术手册, 化学工业出版社, 735, 2009.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

### **On the Indirect Electrolytic Oxidation of 3-Methyl Butanol Using Polymer Phase Transfer Catalyst**

*An Chung Hyok, Om Chol I*

We determined the reaction condition for synthesizing 3-methyl butyric acid with a high yield by adding polymer phase transfer catalyst to the indirect electrolytic oxidation system of 3-methyl butanol using  $K_2Cr_2O_7$  as mediator in sulfuric acid medium.

Key words: polymer phase transfer catalyst, 3-methyl butanol