

초산멘틸의 합성

리정학, 최성준, 리광혁

멘톨은 청량감을 주는 특성으로 하여 식료공업과 의약품공업에서 많이 리용[6, 8]되고있지만 보관과 가공과정에 환경오염이 생길수 있다. 이로부터 멘톨유도체들을 합성하거나 미크로교합화하는 등 여러가지 방법들이 개발되고있다.[1-5, 7] 여기서 중요한것은 열안정성이 좋고 열이나 효소의 작용으로 분해되면서 멘톨을 방출하는 멘톨유도체들을 개발하는것이다.

우리는 멘톨유도체로 널리 리용되고있는 초산멘틸을 합성하고 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

시약으로는 초산무수물(95%), 무수초산나트륨(95%), 류산(95%), 염산(30%), *L*-멘톨(95%), 증류수를, 기구로는 분석천평(《Precisa XT 120A》), 사관랭각기, 교반기, 가열기, 수온온도계(200℃), 분액깔때기, 진공증류장치를 리용하였다.

교반기와 사관랭각기, 온도계가 설치된 3구플라스크에 초산무수물과 멘톨, 촉매를 일정한 량 넣고 일정한 온도에서 가열환류시키면서 교반하였다. 반응이 끝나면 얼음물 200mL에 반응물을 넣고 약 30min후 분액깔때기로 유기층을 분리하였다. 유기층을 증류수 300mL로 3회 세척하고 감압증류(200Pa)하여 80~82℃류분을 받았다.

얻은 초산멘틸의 량을 평량하여 다음식으로 거둬들(%)을 계산하였다.

$$\text{거둬들} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} \times 100$$

여기서 M_1 은 멘톨의 분자량, M_2 는 초산멘틸의 분자량, m_1 은 멘톨의 첨가량, m_2 는 초산멘틸의 생성량이다.

실험결과 및 고찰

실험에서는 단인자법으로 촉매와 반응온도, 반응시간, 멘톨과 초산무수물의 물질량비의 영향을 검토하고 실험계획법에 기초하여 최적반응조건을 확립하였다.

촉매의 영향 멘톨과 초산무수물의 물질량비 1 : 1.4, 반응시간 4h, 반응온도 110℃일 때 촉매종류에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 1과 같다. 이때 촉매첨가량은 0.05mol이다.

표 1. 촉매종류에 따르는 생성물의 거둬들변화

촉매	거둬들/%	성상
염산	72.7	흰색흐림
류산	75.6	검은색
무수초산나트륨	91.5	무색
없음	91.2	무색

표 1에서 보는바와 같이 무수초산나트륨을 리용하거나 촉매를 리용하지 않을 때 초산멘틸의 거둬들이 제일 높으며 염산이나 류산을 리용할 때 색이 나타난다. 따라서 촉매를 리용하지 않고 초산멘틸을 합성하는것이 생성물의 순도를 보장하는데 좋다.

반응온도의 영향 멘톨과 초산무수물의 물질량비 1 : 1.4, 반응시간 4h일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 반응온도가 110℃일 때 생성물의 거둬들이 최대이다. 반응온도가 너무 높으면 축합물이나 탄화물과 같은 부반응생성물들이 생성되면서 생성물의 거둬들이 감소하게 된다. 따라서 합리적인 반응온도는

표 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화

반응온도/℃	65	85	110	120	135
거둬들/%	61.4	74.4	98.3	92.8	87.3

110℃정도이다.

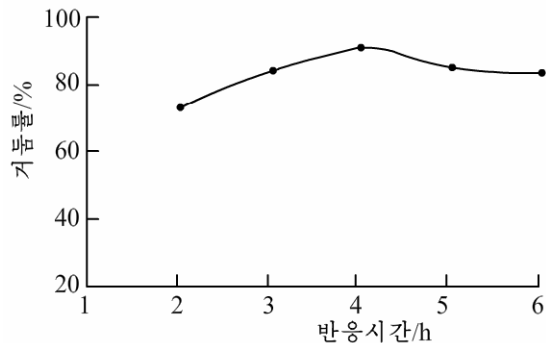


그림. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

반응시간의 영향 초산무수물과 멘톨의 물질량비 1 : 1.4, 반응온도 110℃일 때 반응시간에 따르는 초산멘틸의 거둬들변화는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 반응시간 4h일 때 생성물의 거둬들이 최대로 된다. 이것은 반응시간이 길어지면 부반응생성물들이 많아지면서 거둬들이 낮아지기때문이다. 따라서 반응시간을 4h로 하는것이 합리적이다.

반응물들의 물질량비의 영향 멘톨과 초산무수물의 이론적인 물질량비는 1 : 1이지만 멘톨이 완전히 반응하려면 초산무수물이 과잉으로 첨가되어야 한다.

반응온도 110℃, 반응시간 4h일 때 멘톨과 초산무수물의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 멘톨이 완전히 반응하자면 멘톨과 초산무수물의 물질량비를 1 : 1.4로 하는것이 적합하다.

표 3. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

물질량비	1 : 1.3	1 : 1.4	1 : 1.5
거둬들/%	97.9	98.3	97.6

최적반응조건 단인자실험에 기초하여 반응온도와 반응시간, 반응물들의 물질량비를 인

자로 하여 표 4와 같이 인자배치하여 직교실험을 하였다.

표 4. 인자수준표

인자	수준		
	1	2	3
A(반응온도/℃)	100	110	120
B(반응시간/h)	3	4	5
C(멘톨과 초산무수물의 물질량비)	1 : 1.3	1 : 1.4	1 : 1.5

인자들사이에 호상작용이 없다고 보고 직교표 $L_9(3^4)$ 에 따라 실험배치를 진행하고 실험을 진행하였다. 실험배치와 결과는 표 5와 같다.

표 5. 초산멘틸반응조건검토를 위한 실험배치와 실험결과

No.	인자				거둬들/%	No.	인자				거둬들/%
	A	B	C	e			A	B	C	e	
1	1	1	2	1	87.8	6	3	2	2	2	92.8
2	2	1	1	2	92.6	7	1	3	3	2	83.7
3	3	1	3	3	88.2	8	2	3	2	3	92.9
4	1	2	1	3	89.4	9	3	3	1	1	85.9
5	2	2	3	1	97.5						

표 5에서 보는바와 같이 3개 렬에 반응온도와 반응시간, 멘톨과 초산무수물의 물질량비를 인자로 배치하고 4번째 렬은 오차렬로 하였다.

보조표와 분산분석표는 표 6, 7과 같다.

표 6. 보조표

수 준	인자		
	A	B	C
1	260.90	268.60	267.90
2	283.00	279.70	273.50
3	266.90	262.50	269.40

표 7. 분산분석표

인자	변동	자유도	분산	F	F
A	87.1	2	43.5	114.230	3 $F_{0.05(2,2)}=19$
B	50.7	2	25.3	66.510	2 $F_{0.01(2,2)}=99$
C	5.6	2	2.8	7.349	854
e	0.8	2	0.4		
총합	144.1	8			

표 7에서 보는바와 같이 믿음확률 95%에서 A(반응온도), B(반응시간)인자의 영향이 유의하며 물질량비의 영향은 유의하지 않다. 한편 생성물의 거둬들에 영향을 미치는 인자들의 순서는 A>B>C로서 반응온도가 제일 큰 영향을 미치고 다음은 반응시간이며 물질량비의 영향은 제일 작다.

이로부터 초산멘틸반응의 최적조건은 A₂B₂C₂ 즉 반응온도 110°C, 반응시간 4h, 멘톨과 초산무수물의 물질량비 1 : 1.4이라는것을 알수 있다.

우와 같은 조건에서 초산멘틸을 합성하고 거둬들음을 측정한 결과 (98.3±0.2)%였다.

합성한 초산멘틸은 무색의 액체로서 약간 달큰하면서 청량감이 있는 냄새가 있었다.

맺는말

초산무수물과 멘톨로부터 초산멘틸을 합성하고 실험계획법으로 최적반응조건을 확정하였다. 초산멘틸의 최적합성조건은 반응온도 110°C, 반응시간 4h, 멘톨과 초산무수물의 물질량비 1 : 1.4이다.

참고문헌

- [1] A. J. Borschke; Recent Advances in Tobacco Science, 19, 10, 47, 1993.
- [2] Isao Sakata et al.; Agric. Bio. Chem., 43, 2, 307, 1979.
- [3] Hiroyaki Nakagawa et al.; J. Bioscience and Bioengineering, 89, 2, 138, 2000.
- [4] A. C. Philip et al.; EP0389945 A2, 1990.
- [5] 宋瑜冰 等; 香料香精化妆品, 6, 3, 25, 2005.
- [6] 章平毅 等; CN101575270A, 2009.
- [7] 章平毅 等; CN101200415A, 2006.
- [8] 天野章 等; 2002-128720, 2002.

Synthesis of Menthyl Acetate

Ri Jong Hak, Choe Song Jup and Ri Kwang Hyok

We synthesized menthyl acetate from menthol and acetic anhydride and confirmed the optimum reaction conditions by design of experiment. The optimum conditions are as follows: the reaction temperature is 110°C, the reaction time is 4h and the molar ratio of menthol and acetic anhydride is 1 : 1.4.

Key words: menthyl acetate, synthesis, cooling agent