

## 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트의 합성

김진명, 리순영

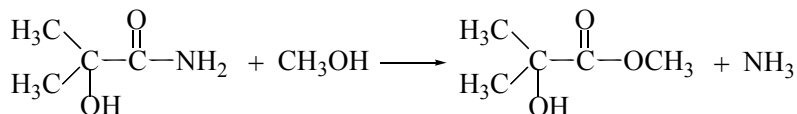
메틸메타크릴라트는 의료용재료뿐만아니라 인민경제의 여러 부문에서 광범히 리용되는 고분자물질의 단량체이다.

메틸메타크릴라트는 현재 아세톤으로부터 합성하는 아세톤시안히드린법과 프로필렌으로부터 합성하는 방법이 기본적인 생산방법으로 되고있다.[1-3] 아세톤시안히드린법은 발연류를 쓰지 않고 아세톤시안히드린의 수화반응을 리용하는 방법으로서 여러 단계의 반응과정을 거치나 단계별거둠률이 높아 기본적인 합성방법으로 되고있다.

우리는 아세톤시안히드린법에 의한 메틸메타크릴라트합성공정의 반응중간물질인 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트를 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트의 합성반응식은 다음과 같다.



교반기가 달린 100mL 가압반응기에 계산된 량의  $\alpha$ -히드록시이소부틸아미드( $\alpha$ -HBA)와 메타놀, 나트륨메틸라트를 넣고( $\alpha$ -히드록시이소부틸아미드에 대하여 1%) 반응시간과 반응온도를 변화시키면서 반응시킨다. 얻어진 반응생성물을 식히고 염산용액으로 나트륨알콜라트를 중화한 다음 용액을 리과한다. 다음 70℃이하에서 가열하여 미반응 메타놀과 암모니아를 제거하고 흡인리과하여 촉매와 미반응  $\alpha$ -히드록시이소부틸아미드를 제거한 후 0.01MPa의 감압조건에서 진공증류하는데 초기에 나오는 류분을 버리고 95~101℃에서 생성물을 받는다.

### 실험결과 및 고찰

메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트의 합성반응은 반응온도에서 메타놀이 기체상태이므로 가압반응조건에서 진행된다. 가압반응기는 메타놀증기와 생성되는 암모니아기체의 압력에 견딜수 있어야 한다. 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트의 합성반응시 형성되는 자체압력은 2MPa(20atm)정도이다.

반응물들의 물질량비의 영향 반응온도 190℃, 반응시간 2h, 촉매(나트륨메틸라트)함량 1%일 때 메타놀/ $\alpha$ -히드록시이소부틸아미드의 물질량비에 따르는 거둠률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 증가하는데 따라 거둠률도 증가하는데 물질량비 1까지는 급격히 변하고 1이상에서는 완만하게 변하였다. 이것은 이 반응이 가압조건의 단단계에서 진행되는것만큼 메타놀의 함량이 커지면 증기압이 높아지면서 반응생성물

인 암모니아의 형성을 억제(반응평형이 반대쪽으로 이동)하기때문이다. 이로부터 합리적인 물질량비를 1.0으로 정하였다.

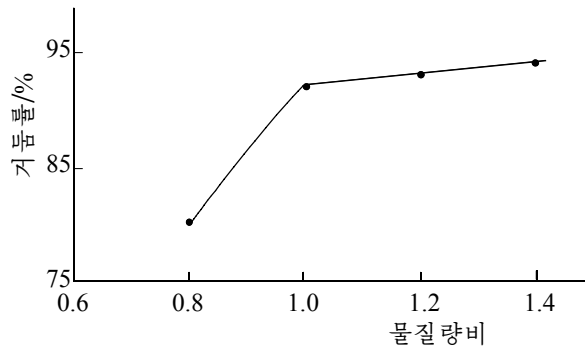


그림 1. 반응물들의 물질량비에 따르는 거둠률변화

반응온도의 영향 반응물들의 물질량비 1.0, 반응시간 2h, 촉매함량 1%(반응물에 대하여)일 때 반응온도를 170~210°C에서 변화시키면서 거둠률변화를 고찰하였다.(그림 2)

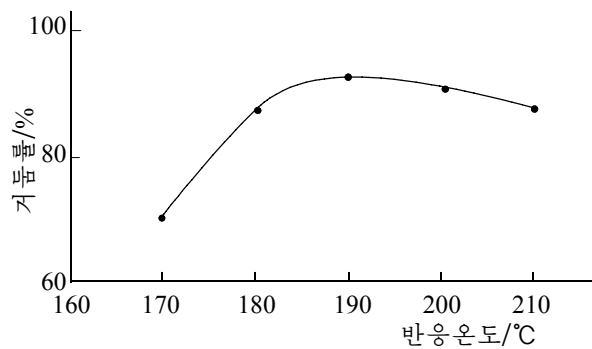


그림 2. 반응온도에 따르는 거둠률변화

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 올라감에 따라 거둠률은 증가하다가 190°C이상부터는 점차 감소하였다. 이것은 반응온도 190°C이상에서는 반응생성물의 분해와 탄화가 일어나면서 부반응생성물이 형성되기때문이다. 그러므로 적합한 반응온도는 190°C이다.

반응시간의 영향 반응온도 190°C, 반응물들의 물질량비 1.0, 촉매함량 1%일 때 반응시간에 따르는 거둠률변화를 고찰하였다.(그림 3)

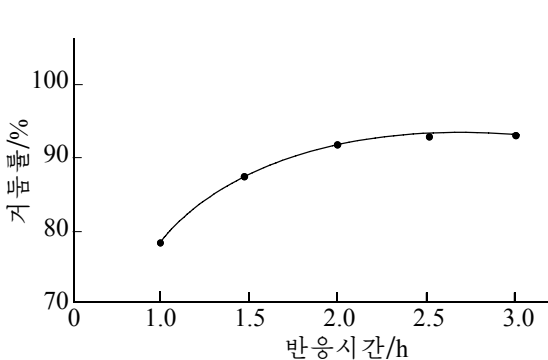


그림 3. 반응시간에 따르는 거둠률변화

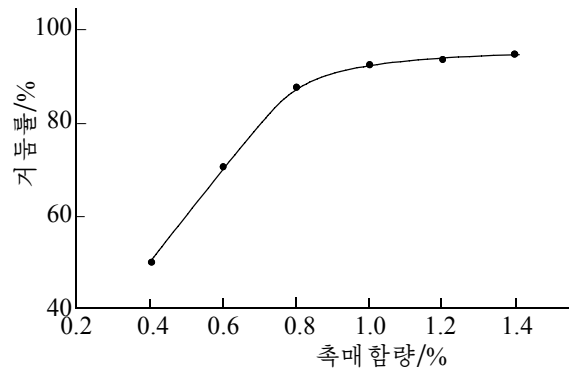


그림 4. 촉매함량에 따르는 거둠률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 거둢률은 점차 증가하다가 반응시간 2h이후부터는 크게 변하지 않았다. 그러므로 반응시간을 2h로 하는것이 적합하다.

촉매의 영향 반응물들의 물질량비 1.0, 반응온도 190℃, 반응시간 2h일 때 촉매함량에 따르는 거둢률변화를 고찰하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 촉매함량이 증가함에 따라 거둢률은 증가하다가 1.0%이상 부터는 거의 변화가 없었다. 그것은 촉매함량이 1.0%이하에서는 반응속도가 충분히 보장 되지 못하여(평형상태에 도달하지 못하여) 생성물의 거둢률에 영향을 주는것과 관련된다.

생성물(메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트)의 구조확인 합성된 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트는 맑은 무색의 액체이다. 정제한 생성물과 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트의 적외선투과스펙트르는 그림 5와 같다.

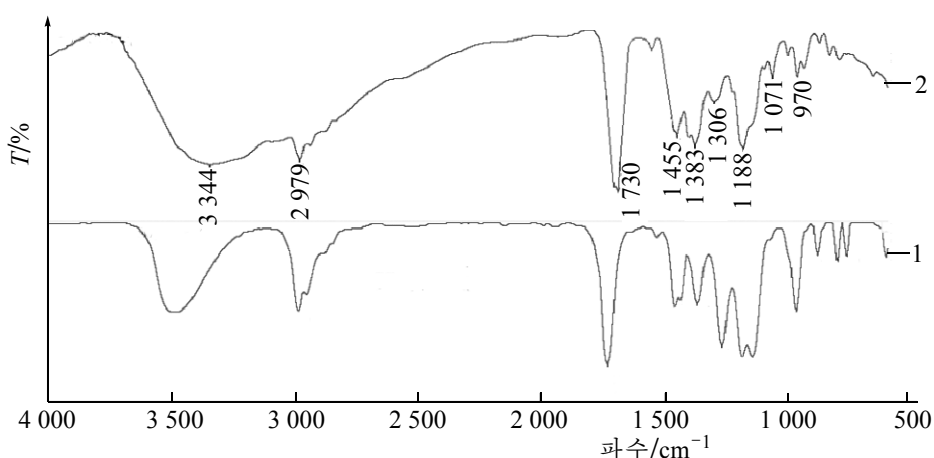


그림 5. 생성물과 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트의 적외선투과스펙트르  
1-생성물, 2-메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트

그림 5에서 보는바와 같이 합성된 생성물과 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트(표준자료기지)의 적외선투과스펙트르는 거의 일치하였다. 따라서 합성된 생성물이 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트로서 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

가압조건에서  $\alpha$ -히드록시이소부틸아미드를 메틸에스테르화하여 메틸- $\alpha$ -히드록시이소부틸라트를 제조하였다. 합리적인 반응조건은  $\alpha$ -히드록시이소부틸아미드에 대한 메타놀의 물질량비가 1.0, 반응온도 190℃, 촉매함량 1.0%, 반응시간 2h이며 이때 거둢률은 80%정도이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Koichi Nagai; Applied Catalysis A: General, 221, 367, 2001.
- [2] Ruiyi Yan et al.; American Institute of Chemical Engineers, 57, 2388, 2011.
- [3] Seiji Kouno et al.; USP 5360926, 1994.

## Synthesis of Methyl- $\alpha$ -Hydroxyisobutylate

*Kim Jin Myong, Ri Sun Yong*

We prepared methyl- $\alpha$ -hydroxyisobutylate by esterification of  $\alpha$ -hydroxyisobutylamide in the pressure condition. The reasonable reaction conditions are the molar ratio of  $\alpha$ -hydroxyisobutylamide and methyl alcohol 1 : 1, the reaction temperature 190°C, the content of catalyst 5% and the reaction time 2h, and then the yield is about 80%.

Keywords: acetonecyanhydrine method, methyl methacrylate