

푸란카르본산메틸에스테르의 합성

김광주, 김명복

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

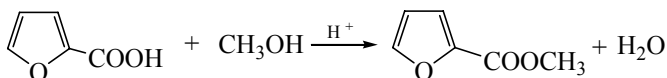
푸란카르본산메틸에스테르는 냄새가 독특한것으로 하여 다른 푸란계향료들에 비하여 리용가치가 대단히 크다. 이것은 과일향기가 나는 물질로서 화장품생산과 식료품생산에서 널리 리용되고있는 향료물질이다.[1-3]

우리는 푸란카르본산과 메타놀로부터 푸란카르본산메틸에스테르를 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 자체로 합성한 푸란카르본산, 메타놀(99%이상, 분석순), 류산(98%이상, 분석순), 벤졸(98%이상, 순), 10% 탄산소다수용액, 포화식염수, 무수류산나트륨을, 기구로는 100mL 둥근밀플라스크와 구관랭각기, 분액깔때기, 100mL 삼각플라스크, 자동온도조절식자석교반기(《DF-101S》)와 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 수류뿔프(《SHZ-D(III)》)를 리용하였다.

푸란카르본산메틸에스테르의 합성반응식은 다음과 같다.



실험에서는 20mL(0.5mol)의 메타놀을 100mL 둥근밀플라스크에 넣고 여기에 푸란카르본산에 대하여 5질량%에 해당하는 류산을 천천히 적하하였다. 다음 11.2g(0.1mol)의 푸란카르본산을 둥근밀플라스크에 넣고 구관랭각기를 설치하고 랭각수를 통과시키면서 자동온도조절식자석교반기를 리용하여 가열교반을 진행하였다.

반응용액이 끓기 시작하여 3~4h정도 환류하면서 반응시킨 다음 반응용액을 방온도까지 식히고 50mL 찬물이 들어있는 100mL 삼각플라스크에 쏟아부었다.

분액깔때기를 리용하여 유기층을 갈라내고 물층을 20mL의 벤졸로 3차에 걸쳐 추출하였다. 유기층을 모두 합치고 10% 탄산소다수용액을 리용하여 약알칼리성에 도달할 때까지 세척하였다. 다시 포화식염수를 리용하여 중성에 이를 때까지 세척하였다. 이 유기층을 일정한 량의 무수류산나트륨이 들어있는 시약병에 넣고 마개를 막은 다음 1h동안 방치하였다. 여과법을 리용하여 건조제를 제거한 다음 분별증류법으로 푸란카르본산메틸에스테르를 분별증류하였다. 분별증류에서는 178~181℃에서 나오는 류분을 받는데 진한 누런색의 투명한 액체였다. 비중측정법과 굴절률측정법, 적외선투과스펙트럼을 리용하여 얻어진 생성물에 대한 분석을 진행하였다.

실험결과 및 고찰

푸란카르본산메틸에스테르합성에 미치는 물질량비, 반응시간, 촉매첨가량의 영향을 검토하였다.

물질량비의 영향 환류반응조건에서 반응시간을 1h, 촉매인 류산의 첨가량을 5질량%로 고정하고 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀)를 변화시키면서 생성물의 거둬들변화를 고찰한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀)에 따르는 생성물의 거둬들변화

물질량비(푸란카르본산 : 메타놀)	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
거둬들/%	10.4	23.1	35.0	42.3	46.3	46.3

표 1에서 보는바와 같이 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀)가 1 : 5일 때 생성물의 거둬들이 46.3%로 높았으며 그 이상에서는 거의나 변화가 없었다. 산촉매조건에서 카르본산과 알콜사이에 진행되는 에스테르화반응은 가역반응이다. 주어진 반응에서 목적생성물인 푸란카르본산메틸에스테르와 부생성물인 물을 빼내지 못하는 조건에서 반응평형을 목적생성물쪽으로 이동시켜 거둬들을 높이자면 반응물의 농도를 높여야 한다. 따라서 물질량비가 1 : 5보다 작을 때 거둬들이 낮은것은 에스테르화반응이 충분히 진행되지 못하였기때문이라고 볼수 있으며 물질량비 1 : 5이상일 때에만 에스테르화반응이 충분히 진행된다는것을 알수 있다. 이로부터 푸란카르본산메틸에스테르합성에 합리적인 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀)는 1 : 5이다.

반응시간의 영향 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀) 1 : 5, 촉매인 류산의 첨가량이 5질량%인 조건에서 고정하고 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둬들은 점차 증가하다가 반응시간 3h이상부터는 62%정도로서 거의 변화가 없다. 이로부터 3h이하에서는 에스테르화반응이 완전한 평형에 도달하지 못하여 목적생성물의 거둬들이 낮지만 3h 이상에서는 반응이 평형상태에 도달하면서 목적생성물의 거둬들이 높아진다는것을 알수 있다. 따라서 적합한 반응시간은 3h이다.

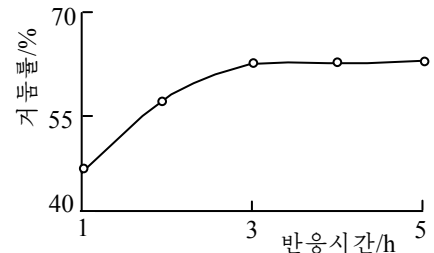


그림 1. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

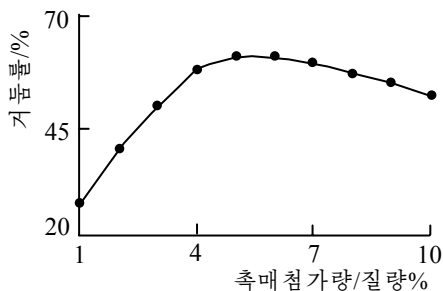


그림 2. 촉매첨가량에 따르는 생성물의 거둬들변화

촉매첨가량의 영향 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀) 1 : 5, 반응시간이 3h인 조건에서 촉매인 류산의 첨가량에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 촉매첨가량이 1질량%로부터 5질량%로 높이는데 따라 생성물의 거둬들이 증가하였으며 촉매첨가량을 5질량%이상에서는 점차 감소하였다. 그것은 촉매첨가량이 너무 적은 경우에는 반응이 불충분하게 진행되며 촉매첨가량이 지내 많을 때에는 푸란카르본산분자에서 푸란고리가 파괴

되면서 여러가지 부반응이 진행되기때문이다.

생성물의 분석 분별증류법으로 정제한 생성물의 비중과 굴절률을 측정한 결과 선행연구[2]결과와 잘 일치하였다.(표 2)

표 2. 푸란카르본산메틸에스테르의 비중과 굴절률측정결과

물성	실험회수			선행연구[2]값
	1	2	3	
밀도/(g·cm ⁻³)	1.176 4	1.176 1	1.176 2	1.176 0
굴절률	1.486 5	1.486 5	1.486 4	1.486 4

얻어진 생성물에 대한 적외선투과스펙트르분석을 진행한 결과는 그림 3과 같다.

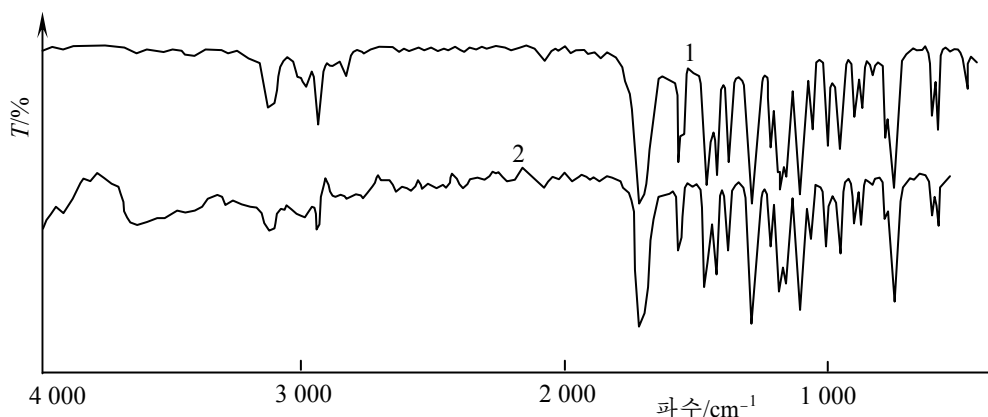


그림 3. 생성물의 적외선투과스펙트르

1—표준물질, 2—생성물

그림 3에서 보는바와 같이 생성물과 표준물질의 적외선투과스펙트르가 잘 일치하였다. 특히 =CH신축진동과 C=O신축진동에 해당하는 흡수봉우리들이 1 722, 1 299, 1 015cm⁻¹에서 뚜렷하게 나타났다. 따라서 합성한 물질이 푸란카르본산메틸에스테르라는것을 알수 있다.

맺 는 말

푸란카르본산과 메타놀로부터 푸란카르본산메틸에스테르를 합성하기 위한 기초연구를 진행하고 푸란카르본산메틸에스테르의 거둢물에 미치는 인자들의 영향을 검토하였으며 합리적인 반응조건을 밝혔다.

합리적인 반응조건은 물질량비(푸란카르본산 : 메타놀) 1 : 5, 반응시간 3h, 류산촉매 첨가량 5질량%이다.

참 고 문 헌

- [1] 郭贞贞 等; 福建师范大学学报, 27, 5, 579, 2015.
- [2] 陈钢 等; 河南科学, 25, 3, 386, 2014.
- [3] 王学松 等; 淮海工学院学报, 3, 45, 2013.

Synthesis of Methyl Furoate

Kim Kwang Ju, Kim Myong Bok

We synthesized methyl furoate from furoic acid and methanol. The suitable synthesis conditions of methyl furoate are as follows; the molar ratio of furoic acid and methanol is 1 : 5, the reaction time is 3h and the addition amount of H_2SO_4 catalyst is 5wt%.

Keywords: methyl furoate, furoic acid, methanol