

3급부틸알콜로부터 3급부틸히드로키논의 합성

김은희, 리금룡, 백학룡

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 우리 나라에 있는 원료, 연료를 개발리용하기 위한 연구사업을 힘 있게 벌려야 하겠습니까.》(《김일성전집》 제83권 79페이지)

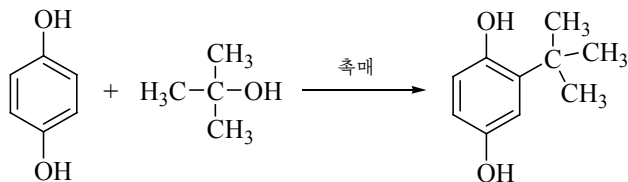
3급부틸히드로키논을 비롯한 페놀계항산화제들은 독특한 항산화작용을 하는것으로 하여 식료품과 화장품 및 의약품생산에 광범히 리용되고있다.[1-3] 부틸히드록시톨루올의 합성과 이소부틸렌에 의한 부틸화에 대하여서는 구체적으로 연구되였지만 3급부틸히드로키논의 합성방법과 분리분석방법에 대한 연구결과는 발표된것이 적다.

우리는 3급부틸히드로키논을 히드로키논과 3급부틸알콜로부터 합성하고 분리분석하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 3급부틸알콜(분석순), 히드로키논(분석순), 85% 린산(공업순), 95% 류산(공업순), γ -알루미나(분석순), 톨루올(분석순), 벤졸(분석순), *p*-크실롤(분석순)을, 기구로는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 기체크로마토그래프(《GC-14B》)를 리용하였다.

3급부틸히드로키논의 합성반응식은 다음과 같다.



강력교반기와 구관랭각기, 방울깔때기가 달린 3구플라스크에 히드로키논 1mol과 용매(톨루올, 벤졸, *p*-크실롤) 100mL, 촉매를 적당한 량 넣고 교반하면서 80℃까지 예열한다. 여기에 3급부틸알콜을 20방울/min의 속도로 적하한다. 적하가 끝난 다음 온도를 높여 용매의 끓음점에서 반응시킨다. 5~6h동안 반응시킨 다음 온도를 60℃까지 낮추고 여기에 50~60℃의 더운 증류수 150mL를 첨가한다.

층분리가 되면 더운 상태에서 분액깔때기로 상분리한다. 다음 두 모액을 랭각시키면 물상과 용매상에서 앙금이 형성된다.

물상에서 형성된 앙금은 히드로키논으로서 반응물로 다시 리용한다. 용매를 제거한 앙금을 증류수와 탄산나트륨포화용액으로 세척한다.

이것을 적당한 량의 증류수에 넣고 80℃에서 30min동안 교반하여 미반응히드로키논을 제거한 다음 톨루올로 재결정화하여 순수한 3급부틸히드로키논(TBHQ)을 얻었다.

얻어진 3급부틸히드로키논은 적외선분광기와 기체크로마토그래프로 분석하였다.

기체크로마토그래프분석조건은 다음과 같다.

탑: 실리콘 GESE-30, 수송기체: 질소, 탑온도: 40~250℃

실험결과 및 고찰

촉매의 영향 3급부틸알콜을 부틸화제로, γ -알루미나, 린산, 류산을 촉매로 리용하였다. 반응온도 110°C, 반응시간 3h, 3급부틸알콜과 히드로키논의 물질량비 1.2인 조건에서 TBHQ의 거둠률에 미치는 촉매의 영향은 표 1과 같다.

표 1. TBHQ의 거둠률에 미치는 촉매의 영향(%)

촉매	촉매량/%				
	1	2	3	4	5
γ -알루미나	12	16	19	19	19
85% 린산	37	43	50	51	52
95% 류산	45	51	59	59	60

표 1에서 보는바와 같이 린산과 류산의 량이 3%이상일 때 TBHQ의 거둠률이 제일 높으며 γ -알루미나촉매에서는 다른 두 촉매보다 거둠률이 낮다는것을 알수 있다. 류산촉매에서는 린산촉매보다 거둠률이 8%정도 더 높지만 생성물이 색을 띠므로 린산을 기본촉매로 리용하였다. 이것은 류산에 의하여 히드로키논과 3급부틸히드로키논이 부분적으로 산화되기때문이라고 볼수 있다.

반응시간의 영향 반응온도 110°C, 촉매(85% 린산)량 3%, 3급부틸알콜과 히드로키논의 물질량비 1.2, 용매 톨루올인 조건에서 반응시간에 따르는 TBHQ의 거둠률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응시간에 따르는 TBHQ의 거둠률변화

반응시간/h	2	3	4	5	6
거둠률/%	35	48	59	64	65

표 2에서 보는바와 같이 5h후에는 거둠률이 거의 변하지 않는다는것을 알수 있다. 즉 5h후에는 반응이 평형상태에 놓인다는것을 알수 있다.

반응온도와 용매의 영향 반응시간 5h, 촉매(85% 린산)량 3%, 3급부틸알콜과 히드로키논의 물질량비 1.2인 조건에서 반응온도와 용매에 따르는 TBHQ의 거둠률변화는 표 3과 같다.

표 3. 반응온도와 용매에 따르는 TBHQ의 거둠률변화

벤 졸		톨루올		p-크실롤	
반응온도/°C	거둠률/%	반응온도/°C	거둠률/%	반응온도/°C	거둠률/%
60	5	90	38	120	56
65	13	95	48	125	60
70	18	100	54	130	60
75	21	105	60	135	58
80	23	110	64	140	56

표 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 TBHQ의 거둠률이 증가한다는것을 알수 있다. 그러나 벤졸을 용매로 리용할 때에는 끓음점근방에서 TBHQ의 거둠률이 23%이다. 즉 벤졸은 TBHQ합성반응용매로는 적합치 않다. 용매로 톨루올을 리용할 때에는 환류온도에서 TBHQ의 거둠률이 64%이다.

p-크실톨을 용매로 리용할 때에는 125~130℃에서 TBHQ의 거둠률이 60%정도이며 환류온도에서는 오히려 TBHQ의 거둠률이 떨어진다. 이것은 높은 온도(135℃이상)와 *p*-크실톨의 존재하에서 여러가지 부반응이 일어난다는것을 보여준다. 따라서 용매로 톨루올을 리용하는것이 적합하다.

물질량비의 영향 반응온도 110℃, 반응시간 5h, 촉매(85% 린산)량 3%인 조건에서 3급 부틸알콜과 히드로키논의 물질량비에 따르는 TBHQ의 거둠률변화는 표 4와 같다.

표 4. 물질량비에 따르는 TBHQ의 거둠률변화

물질량비		1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
거둠률/%	모노체	32	46	59	64	61	49
	디체	5.4	6.9	8.1	10.3	14.5	24.7

표 4에서 보는바와 같이 물질량비가 증가함에 따라 TBHQ의 거둠률이 증가하다가 1.3 일 때 최대로 되며 그 이상에서는 감소한다는것을 알수 있다. 그것은 3급부틸알콜의 량이 많아짐에 따라 디체형성반응이 촉진되기때문이다. 따라서 3급부틸알콜과 히드로키논의 물질량비를 1.3으로 하는것이 합리적이다.

생성물의 구조분석 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림과 같다.

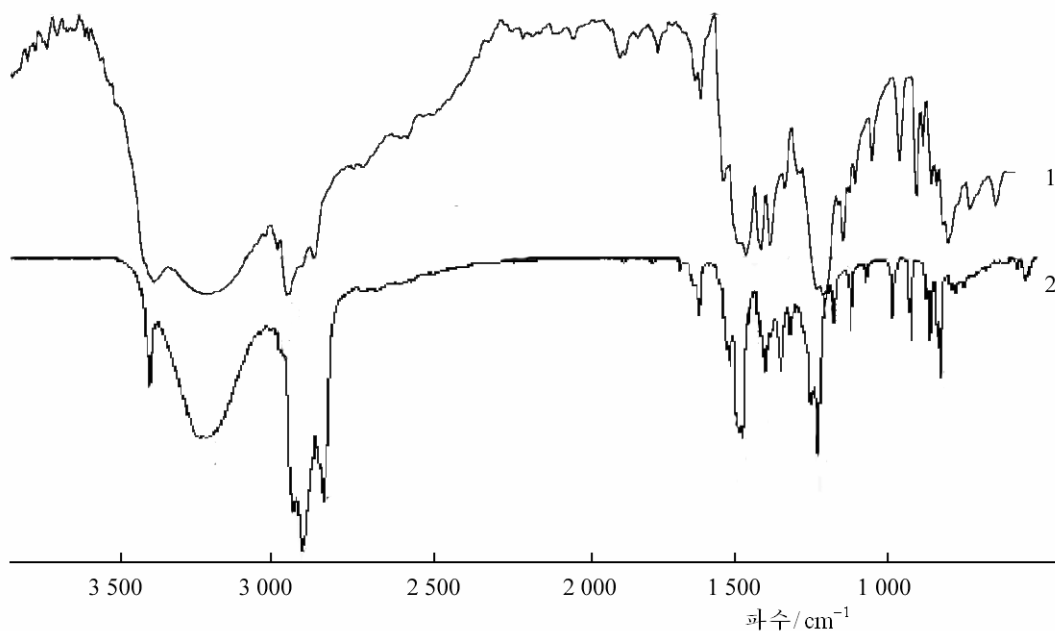


그림. 생성물의 적외선투과스펙트르
1—생성물, 2—표준물질

그림에서 보는바와 같이 생성물의 적외선투과스펙트르는 표준물질과 일치한다. 따라서 생성물이 3급부틸히드로키논이라는것을 알수 있다.

생성물을 기체크로마토그래프로 분석한 결과 유지시간이 22.9min으로서 표준물질과 일치하였다. 즉 생성물은 3급부틸히드로키논이다.

맺 는 말

3급부틸알콜과 히드로키논으로부터 3급부틸히드로키논을 합성하기 위한 반응의 최적 조건은 반응온도 110°C, 반응시간 5h, 3급부틸알콜과 히드로키논의 물질량비 1.3, 촉매(85% 린산)량 3%이다.

참 고 문 헌

- [1] 리동국 등; 화학공업, 4, 30, 주체96(2007).
- [2] Zhengbo Zhang et al.; Catal. Lett., 119, 271, 2007.
- [3] Wageeh A. Yehye et al.; Molecules, 17, 7645, 2012.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Tert-Butyl Hydroquinone from Tert-Butyl Alcohol

Kim Un Hui, Ri Kum Ryong and Paek Hak Ryong

The optimum reaction conditions for synthesizing TBHQ from hydroquinone and tert-butyl alcohol are as follows: the reaction temperature is 110°C, the reaction time is 5h, the molar ratio of tert-butyl alcohol and hydroquinone is 1.3 and the amount of catalyst(85% phosphorus acid) is 3%.

Keywords: antioxidant, TBHQ, synthesis