

프로피온산이소부틸 및 프로피온산이소아밀의 합성

엄철이, 김정주, 리용철

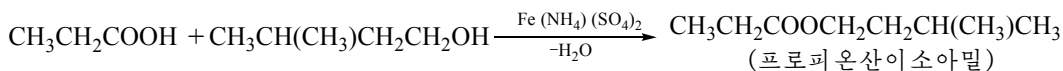
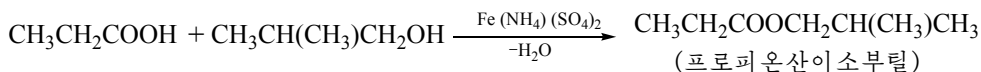
프로피온산이소부틸과 프로피온산이소아밀은 바나나향, 배향, 포도향, 복숭아향 등과 과일향들의 기본조성으로 포함되는 중요한 에스테르이다.[1]

일반적으로 카르본산의 에스테르화반응촉매로는 주로 류산이 리용되어왔는데 이 촉매는 높은 반응온도에서 반응물들을 탈수시켜 여러가지 부산물들을 생성하며 반응기를 심하게 부식시키는 결함을 가지고있다.[2] 최근 카르본산의 에스테르화반응에서 부산물을 적게 생성하며 반응기를 부식시키지 않는 류산암모니움철(Ⅲ)을 촉매로 리용하기 위한 연구[3]가 널리 진행되고있다.

우리는 류산암모니움철(Ⅲ)을 촉매로 리용하여 프로피온산(PA)과 이소부틸알콜(IBA) 및 이소아밀알콜(IAA)을 반응시켜 프로피온산이소부틸(IBP)과 프로피온산이소아밀(IAP)을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

시약으로는 분석순의 프로피온산과 이소부틸알콜, 이소아밀알콜, 류산암모니움철(Ⅲ)을 리용하였다. 합성반응식은 다음과 같다.



랭각기가 달린 물분리관, 온도계가 설치된 2구플라스크에 프로피온산과 이소부틸알콜(혹은 이소아밀알콜), 촉매를 넣고 자석교반하면서 환류온도에서 일정한 시간 반응시킨다. 에스테르화반응의 종점은 물분리가 더는 나타나지 않는 시각으로 정하였다.

반응이 끝난 후 생성물을 려과하여 촉매를 분리하고 려액을 증류수로 세척한 다음 5% 탄산수소나트륨용액으로 중화시켰다. 중화된 생성물을 소금포화용액으로 세척한 다음 상등액을 갈라내어 류산나트륨으로 건조시키고 증류하여 프로피온산이소부틸은 137~138℃에서, 프로피온산이소아밀은 160~161℃에서 나오는 류분으로 취하였다. 아베굴절계로 화합물과 생성물의 굴절률을 비교확인하였다.

실험결과 및 고찰

촉매량의 영향 물질량비(IBA/PA) 1.3, 환류온도 107~161℃, 반응시간 4h인 조건에서 촉매로 리용한 류산암모니움철(Ⅲ)의 량에 따르는 프로피온산에스테르들의 거뭇름변화는 그림 1과 같다.

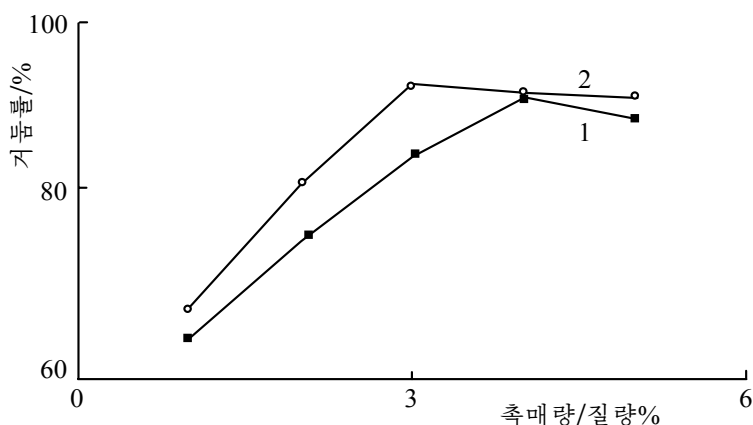


그림 1. 촉매량에 따르는 프로피온산에스테르들의 거둠률변화
1-IBP, 2-IAP

그림 1에서 보는바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 프로피온산에스테르들의 거둠률은 높아지는데 프로피온산이소부틸의 경우에는 촉매량 4질량%에서, 프로피온산이소아밀의 경우에는 촉매량 3질량%에서 최대로 되고 그 이상에서는 약간 감소한다. 따라서 합리적인 촉매량은 프로피온산이소부틸의 경우 4질량%, 프로피온산이소아밀의 경우 3질량%이다.

물질량비의 영향 환류온도 107~161℃, 반응시간 4h인 조건에서 이소부틸알콜 및 이소아밀알콜과 프로피온산의 물질량비에 따르는 프로피온산에스테르들의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

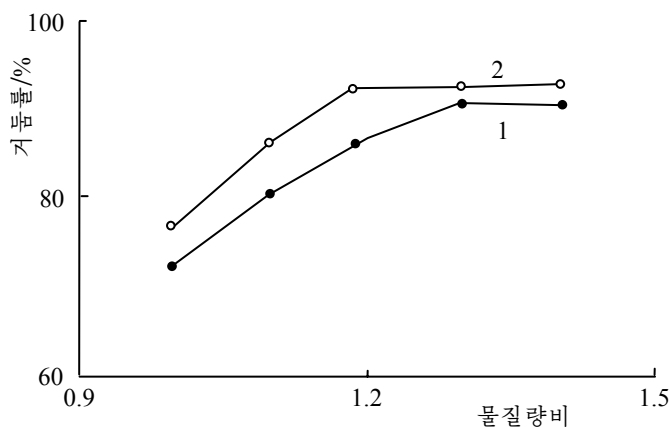


그림 2. 물질량비에 따르는 프로피온산에스테르들의 거둠률변화
1, 2는 그림 1과 같음.

그림 2에서 보는바와 같이 물질량비가 증가함에 따라 프로피온산에스테르들의 거둠률이 증가하는데 프로피온산이소부틸의 경우에는 물질량비 1.3이상부터, 프로피온산이소아밀의 경우에는 물질량비 1.2이상부터 거둠률이 일정해진다. 따라서 합리적인 물질량비는 프로피온산이소부틸의 경우 1.3, 프로피온산이소아밀의 경우 1.2이다.

반응시간의 영향 환류온도 107~161℃, 반응시간 4h, 촉매량은 3~4질량%인 조건에서 반응시간에 따르는 프로피온산에스테르들의 거둠률변화는 그림 3과 같다.

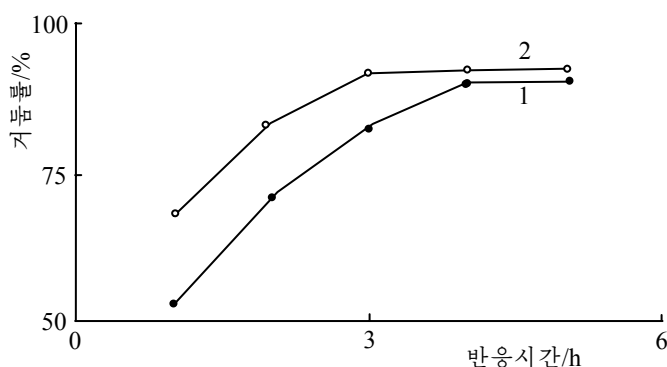


그림 3. 반응시간에 따르는 프로피온산에스테르들의 거품률변화
1, 2는 그림 1과 같음.

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 프로피온산에스테르들의 거품률이 증가하는데 프로피온산이소부틸의 경우에는 반응시간 4h이후부터, 프로피온산이소아밀의 경우에는 반응시간 3h이후부터 일정해진다. 따라서 합리적인 반응시간은 프로피온산이소부틸의 경우 4h, 프로피온산이소아밀의 경우 3h이다.

생성물들의 적외선스펙트럼분석 생성물들의 적외선투과스펙트르는 그림 4와 같다.

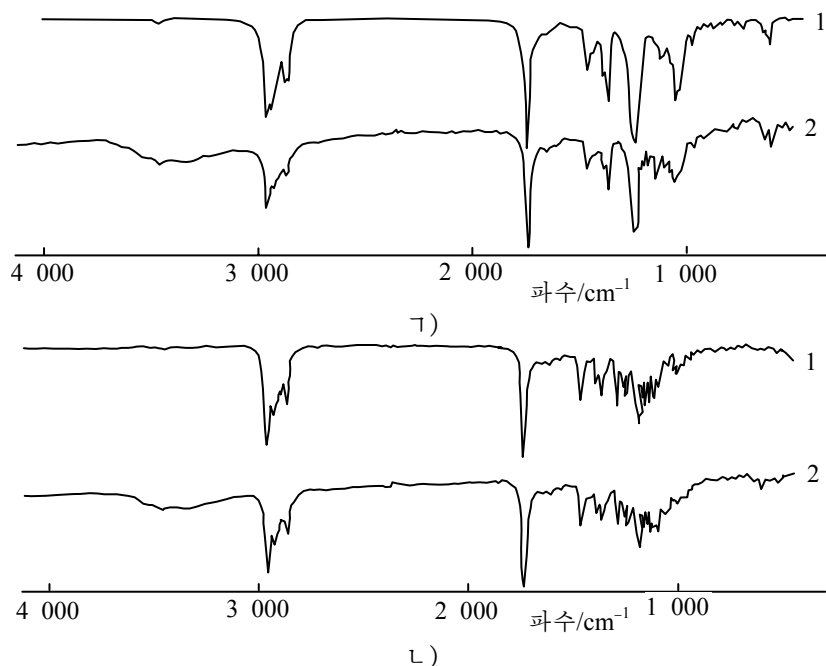


그림 5. 생성물들의 적외선투과스펙트르

1) 프로피온산이소부틸, 2) 프로피온산이소아밀, 1, 2는 표품과 생성물

그림 4에서 보는바와 같이 프로피온산에스테르생성물들의 적외선투과스펙트르는 표품스펙트르와 일치한다. 따라서 생성물이 프로피온산에스테르들이라는것을 알수 있다.

생성물들의 굴절률측정 아베굴절계로 20°C에서 측정한 프로피온산이소부틸의 굴절률은 n_D^{20} 1.397 3(1.397 5[4])이고 프로피온산이소아밀의 굴절률은 n_D^{20} 1.405 2(1.405[4])로서 생성물들이 프로피온산에스테르들이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

류산암모니움철(Ⅲ)촉매하에서 프로피온산과 이소부틸알콜 및 이소아밀알콜을 반응시켜 프로피온산이소부틸과 프로피온산이소아밀(IAP)을 높은 거둢률로 합성하기 위한 반응조건을 결정하였다.

참 고 문 헌

- [1] 위철 등; 향료편람, 공업출판사, 399, 주체106(2017).
- [2] 舒宏福; 新合成食用香料手册, 化学工业出版社, 466, 2005.
- [3] 刘华亭 等; 合成化学, 8, 6, 550, 2000.
- [4] 刘树文; 合成香料技术手册, 中国轻工业出版社, 735, 2009.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of Isobutyl Propionate and Isoamyl Propionate

Om Chol I, Kim Jong Ju and Ri Yong Chol

We determined the reaction conditions for synthesizing isobutyl propionate and isoamyl propionate with the high yield by reacting propionic acid with isobutyl alcohol and isoamyl alcohol, using ammonium iron(Ⅲ) sulphate as the catalyst.

Keywords: isobutyl propionate, isoamyl propionate