

푸마르산모노에틸에스테르의 합성

김명국, 장금주

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《공기와 물을 비롯한 환경을 보호하기 위한 연구사업을 잘하여야 인민들의 건강을 보호하고 그들에게 보다 위생문화적인 생활조건을 마련하여줄수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 42페이지)

실내공기중의 불쾌한 냄새를 없애는것은 실내환경을 개선하는데서 중요한 요구로 나선다. 현재 세계적으로 여러가지 냄새제거제들을 개발[1]하고있는데 여기서 중요한것은 독성이 없고 인체에 영향이 없는 물질을 개발하는것이다.

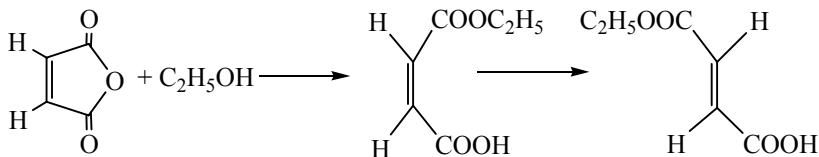
푸마르산에틸에스테르는 독성이 약하고 넓은 pH구간에서 안정하며 곰팡이를 억제하여 곰팡이에 의해 발생하는 불쾌한 냄새를 제거한다.[2, 4, 5] 현재 푸마르산모노에틸에스테르 합성[3]에 리용되는 무기산촉매들은 거둬들이 낮은 결합이 있다.

우리는 무수염화알루미늄을 이성화촉매로 리용하여 푸마르산모노에틸에스테르의 거둬들이 높였다.

실험 방법

시약으로는 말레인산무수물(분석순), 에틸알콜(분석순), 무수염화알루미늄, 37% 염산을, 기구로는 온도계, 교반기, 항온조가 달린 3구플라스크, 모세관녹음점측정장치, 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하였다.

푸마르산모노에틸에스테르의 합성반응식은 다음과 같다.



말레인산무수물 19.6g(0.2mol/L)과 에타놀 9.20g(0.2mol/L)을 3구플라스크에 넣고 60℃에서 일정한 시간동안 교반하면서 이성화촉매를 넣어 이성화시킨다. 반응후 석유에테르로 5~10min동안 환류시키고 뜨거운 상태에서 려과한 다음 방온도까지 식히고 다시 려과한다. 석유에테르로 재결정화하고 40~50℃에서 진공건조시킨다.

생성물의 녹음점은 62.5~68.5℃(62.5~68.0℃[2])이며 흰색의 판상결정상태이다.

실험결과 및 고찰

물질량비의 영향 말레인산과 에타놀의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들이변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 말레인산무수물과 에타놀의 물질량비가 1.0 : 1.0일 때 생성물

표 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임률변화

물질량비	거둬들임률/%	물질량비	거둬들임률/%
1.0 : 0.5	10.0	1.0 : 1.2	83.5
1.0 : 0.7	45.6	1.0 : 1.5	80.3
1.0 : 1.0	87.0		

그림 1에서 보는바와 같이 에스테르화반응온도가 60℃일 때 생성물의 거둬들임률이 제일 높고 그 이상에서의 변화가 거의 없으며 에스테르화반응시간은 120min이면 충분하다는것을 알수 있다.

이성화촉매의 영향 이성화촉매로 무수알루미늄염과 염산을 리용할 때 촉매량에 따르는 생성물의 거둬들임률변화는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 이성화촉매로 염산을 리용하는것보다 무수염화알루미늄염을 리용하면 생성물의 거둬들임률을 더 높일수 있으며 그 량은 말레인산무수물 1mol에 대하여 0.019mol정도이다.

이성화반응온도와 시간의 영향 이성화반응온도와 시간에 따르는 생성물의 거둬들임률변화는 그림 2와 같다.

표 2. 촉매량에 따르는 생성물의 거둬들임률변화

촉매	촉매량/(mol · L ⁻¹)	거둬들임률/%
염산	0.16	33.2
	0.20	55.8
	0.23	69.7
	0.015	66.0
무수염화알루미늄염	0.019	87.2
	0.023	87.1

그림 2에서 보는바와 같이 푸마르산모노에틸에스테르거둬들임률에 미치는 이성화반응온도와 시간을 각각 85℃, 140min으로 할 때 제일 합리적이라는것을 알수 있다.

생성물의 IR흡수스펙트르는 그림 3과 같다.

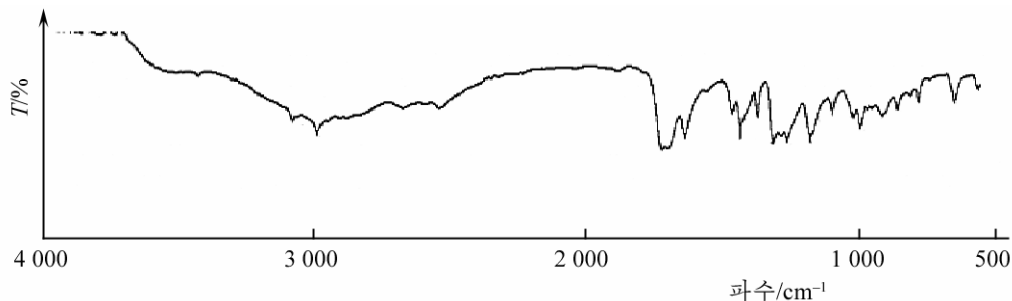


그림 3. 생성물의 IR흡수스펙트르

의 거둬들임률이 제일 높다. 즉 말레인산무수물과 에타놀은 1 : 1로 반응한다는것을 알수 있다.

에스테르화반응온도와 시간의 영향 에스테르화반응온도와 시간에 따르는 생성물의 거둬들임률변화는 그림 1과 같다.

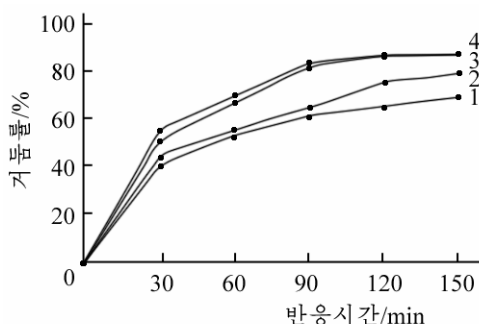


그림 1. 에스테르화반응시간과 온도에 따르는 생성물의 거둬들임률변화
1-4는 온도가 각각 45, 50, 60, 65℃인 경우

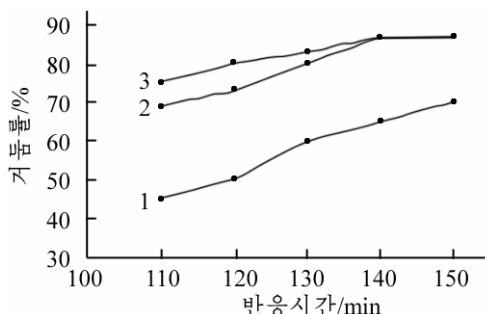


그림 2. 이성화반응온도와 시간에 따르는 생성물의 거둬들임률변화
1-3은 온도가 각각 80, 85, 90℃인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 1 313.3, 2 988.2 cm^{-1} 에서 CH_3 기에 해당하는 흡수띠가, 1 721.1 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ 기에 해당하는 흡수띠가, 1 700.6 cm^{-1} 에서 유리카르본산의 특성흡수띠가, 1 637.6 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{C}$ 기에 해당하는 흡수띠가, 1 434.6 cm^{-1} 에서 CH_3O 기에 해당하는 흡수띠가, 1 176.6, 993.9 cm^{-1} 에서 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 기에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 이것은 선행연구결과[2]와 일치한다. 따라서 합성한 물질이 푸마르산모노에틸에스테르라는것을 알수 있다.

맺 는 말

말레인산무수물과 에틸알콜과의 물질량비가 1 : 1, 에스테르화반응온도와 시간이 각각 60 $^{\circ}\text{C}$, 120min이고 구조이성화촉매로서 무수염화알루미늄첨가량을 2.59g/mol, 이성화반응온도와 시간을 각각 85 $^{\circ}\text{C}$, 140min으로 할 때 푸마르산모노에틸에스테르를 87%의 거둬물로 얻을수 있다.

참 고 문 헌

- [1] M. Dymicky et al.; Org. Prep. Proced. Int., 17, 2, 121, 1985.
- [2] 郑大贵 等; 化学试剂, 34, 4, 361, 2012.
- [3] 旷春桃 等; 食品科技, 10, 123, 2008.
- [4] 解谷声; 辽宁丝绸, 2, 35, 2002.
- [5] 按庆大 等; 大连轻工业学院学报, 13, 4, 67, 1994.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Mono Ethyl Fumarate

Kim Myong Guk, Jang Kum Ju

The optimum reaction conditions of synthesis of mono ethyl fumarate are as follows: the molar ratio of mono ethyl fumarate and maleic anhydride is 1 : 1, the concentration of isomerization catalyst is 0.019mol/L, the esterification reaction temperature and time are 60 $^{\circ}\text{C}$ and 120min and the isomerization reaction temperature and time are 85 $^{\circ}\text{C}$ and 140min.

Key words: mono ethyl fumarate, AlCl_3