

## 푸란카르본산에틸에스테르의 합성

김명복, 박광호

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 주체적인 립장에 튼튼히 서서 과학연구사업을 하여야 합니다. 그리하여 우리 나라의 공업을 주체화하는데서 절실하게 나서는 과학기술적문제들을 풀어야 합니다.》(《김일성전집》 제77권 262페이지)

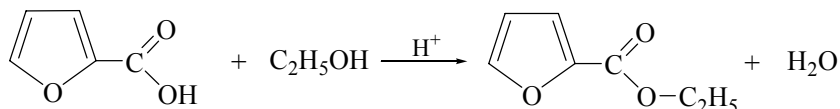
푸란카르본산알킬에스테르는 식품생산에 널리 리용되고있는 향료물질로서 이 물질에 대한 연구[2, 3]가 많이 진행되고있다.

우리는 국내원료인 푸르푸롤로부터 자체로 합성한 푸란카르본산과 에틸알콜로부터 푸란카르본산에틸에스테르를 합성하기 위한 연구를 진행하고 푸란카르본산에틸에스테르의 합성에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

### 실험 방법

기구 및 장치로는 250mL 둥근밀플라스크와 구관랭각기, 물분리관, 분액깔때기, 100mL 삼각플라스크, 자동온도조절자석교반기(《DF-101S》), 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 기체크로마토그래프(《GC-1690》)를, 시약으로는 자체로 합성하고 승화법으로 정제한 푸란카르본산과 무수에틸알콜, 류산(98%이상), 벤졸(98%이상), 탄산나트륨포화수용액, 염화나트륨포화수용액, 무수류산나트륨을 리용하였다.

푸란카르본산과 에틸알콜로부터 푸란카르본산에틸에스테르를 합성하는 반응식은 다음과 같다.



먼저 250mL 둥근밀플라스크에 자석교반자를 넣고 여기에 푸란카르본산과 벤졸, 무수에틸알콜, 20방울정도의 질은 류산을 넣는다.

다음 자동온도조절자석교반기와 물분리관, 구관랭각기를 련결하고 교반하면서 온도를 서서히 높인다. 이때 반응과정에 형성되는 부반응생성물인 물은 벤졸(74.1%)—에틸알콜(18.5%)—물(7.4%)의 3성분겨끓음혼합물(겨끓음점 64.9°C)로 되어 물분리관으로 류출된다. 반응과정에 유기층은 물분리관을 리용하여 계속 반응계제로 되돌려보낸다. 환류온도 조건에서 2~4h동안 반응시킨 다음 가열교반을 멈추고 반응물을 방온도까지 식힌다. 이 반응물을 100mL의 물에 넣고 분층이 생기면 분액깔때기를 리용하여 유기층을 분리한 다음 물층을 벤졸로 3회(벤졸 25mL씩 분취하여) 세척한다. 유기층들을 모두 합치고 일정한 량의 탄산나트륨포화수용액으로 액성이 약알카리성으로 될 때까지 세척하고 다시 20mL의 염화나트륨포화수용액으로 세척하여 액성을 중성으로 맞춘다. 모든 세척조작은 분액깔때기를 리용하여 진행한다.

다음 유기층을 100mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 일정한 량의 무수류산나트륨을 첨가한 후 2~3h동안 방치하여 충분히 건조시키고 러파법으로 건조제를 제거한다.

얻어진 유기층을 증류플라스크에 넣고 상압증류법으로 대부분의 벤졸을 제거한 후 벤졸이 제거된 용액의 온도를 서서히 방온도까지 낮추어 생성된 푸란카르본산에틸에스테르를 결정으로 석출시킨다. 석출된 결정을 리파하여 20mL의 무수에틸알콜이 들어있는 100mL 삼각플라스크에 넣고 방온도조건에서 완전히 풀릴 때까지 교반해준 다음 저온랭각액순환뿔프를 리용하여  $-10^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 온도조건에서 하루밤동안 방치시킨다. 이때 순수한 푸란카르본산에틸에스테르가 무색의 침상결정으로 석출된다. 얻어진 결정을 리파건조하고 기체크로마토그래프를 리용하여 순도를 결정하였으며 푸리에변환적외선분광기로 생성물의 구조를 확인하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 1) 푸란카르본산에틸에스테르의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜)의 영향 반응시간 2h, 촉매첨가량 1질량%(에틸알콜질량에 대한)일 때 푸란카르본산 : 에틸알콜의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화는 표와 같다.

표. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜)	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	1 : 3.5
거둠률/%	16.7	24.2	32.1	40.4	45.1	45.1

표에서 보는바와 같이 생성물의 거둠률은 물질량비가 증가함에 따라 증가하다가 1 : 3이상에서는 변화가 없었다. 생성물의 거둠률이 이론적인 물질량비보다 상당히 큰 1 : 3까지 높아지는것은 반응과정에 형성되는 부반응생성물인 물이 벤졸-에틸알콜-물의 3성분계꺾음혼합물형태로 제거되기때문에 반응물인 에틸알콜의 일부가 소비되기때문이다. 이로부터 합성반응에 적합한 물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜)는 1 : 3이라는것을 알수 있다.

촉매첨가량의 영향 물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜) 1 : 3, 반응시간 2h인 조건에서  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 을 촉매로 쓸 때 촉매첨가량에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

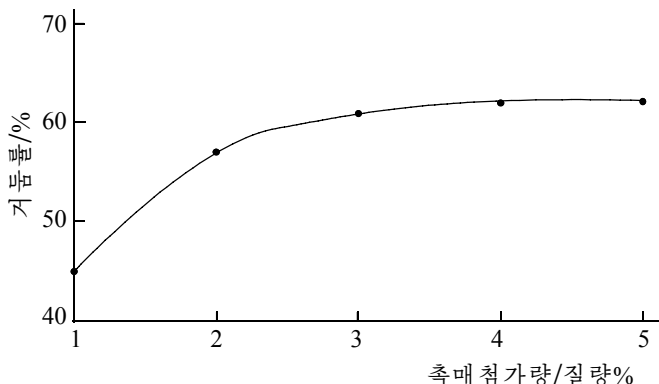


그림 1. 촉매첨가량에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 1에서 보는바와 같이 촉매첨가량이 증가함에 따라 에스테르화반응속도가 빨라지면서 주어진 시간에 생성되는 생성물의 거둠률이 증가하였다. 촉매첨가량 3질량%이상에서는 생성물의 거둠률변화가 거의 없으므로 적합한 촉매첨가량은 3질량%이다.

반응시간의 영향 일반적으로 물분리관을 리용하는 에스테르합성반응에서는 물분리관에서의 물높이가 더는 변하지 않을 때를 반응종점으로 판단하기때문에 반응시간의 영향을 검토하지 않는다. 그러나 우리가 진행한 실험에서는 반응과정에 부반응생성물로 형성되는 물을 벤졸-에틸알콜-물의 3성분겨끓음혼합물형태로 분리하기때문에 물과 함께 일정한 량의 에틸알콜이 함께 나오게 된다. 또한 반응이 종결된 다음에도 벤졸-에틸알콜의 2성분겨끓음혼합물이 계속 나오며 반응계로부터 나온 에틸알콜은 물과 잘 섞이므로 물높이는 계속 변하게 된다. 따라서 물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜) 1 : 3, 촉매( $H_2SO_4$ ) 첨가량 3질량%일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화를 고찰하였다.(그림 2)

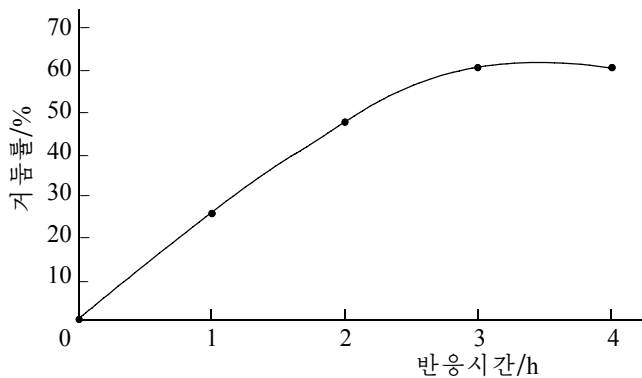


그림 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 2에서 보는데와 같이 생성물의 거둬들은 반응시간이 증가함에 따라 증가하다가 3h후에는 변화가 거의 없었다. 이로부터 합리적인 반응시간은 3h이다.

이상의 결과로부터 푸란카르본산으로부터 푸란카르본산에틸에스테르를 합성하는 합리적인 반응조건은 물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜) 1 : 3, 류산촉매의 첨가량 3질량%, 반응시간 3h이며 이때 푸란카르본산에틸에스테르의 거둬들은 67%정도이다.

## 2) 생성물의 순도 및 적외선스펙트럼분석

기체크로마토그래프에 의한 순도분석 무수에틸알콜을 리용한 재결정화법으로 얻어진 생성물의 순도분석을 기체크로마토그래프(《GC-1690》)를 리용하여 진행한 결과는 그림 3과 같다. 이때 분석조건은 탑온도  $80^{\circ}C$ , 주입기온도  $200^{\circ}C$ , 검출기(TCD)온도  $250^{\circ}C$ , 이온화불길온도  $250^{\circ}C$ 이다.

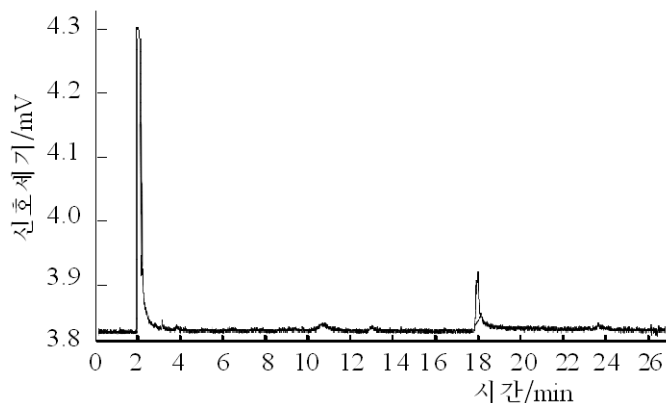


그림 3. 생성물의 기체크로마토그램

그림 3에서 보는바와 같이 생성물의 순도는 98%이상에 달하였다.

적외선스펙트르분석 재결정화법으로 분리정제한 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림 4와 같다.

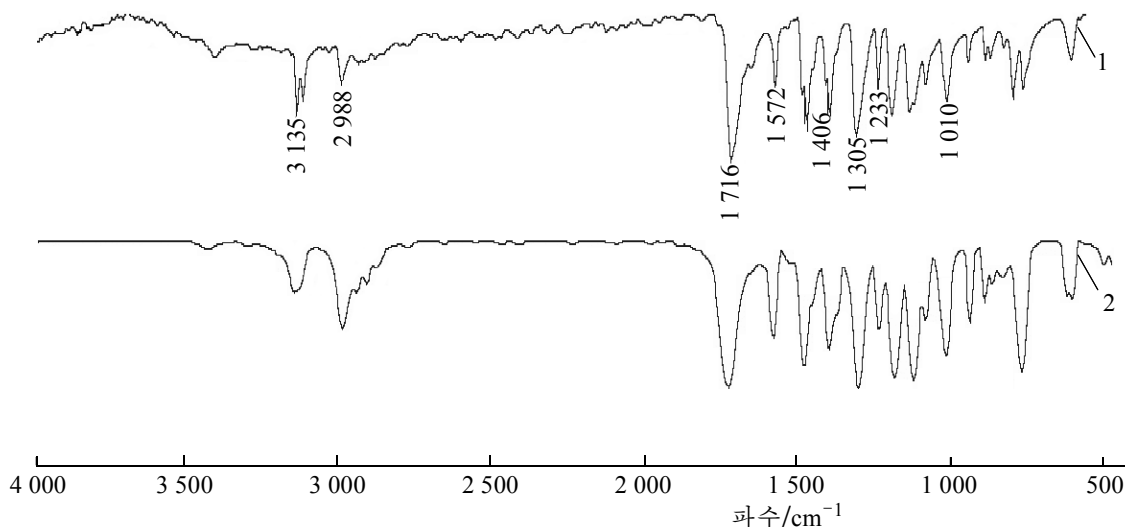


그림 4. 생성물의 적외선투과스펙트르

1—생성물, 2—표준물질

그림 4에서 보는바와 같이 분리정제한 생성물과 표준물질의 적외선투과스펙트르[1]가 잘 일치한다. 특히 푸란고리의 C—H신축진동흡수띠와 에틸기에서의 C—H신축진동흡수띠, C=O신축진동흡수띠들이 3 135, 2 988, 1 716 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며 푸란고리의 골격진동과 관련한 흡수띠와 푸란고리의 C—O—C신축진동흡수띠들이 1 572, 1 010 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 또한 에틸기의  $\text{CH}_3$ 기능단에 해당하는 비대칭변각진동흡수띠가 1 406 $\text{cm}^{-1}$ 에서, CO—O결합의 비대칭신축진동흡수띠가 1 233~1 305 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다.

이상의 결과로부터 푸란카르본산에틸에스테르가 정확히 합성되었으며 무수에틸알콜에 의한 재결정화법으로 이 물질을 비교적 순수하게 분리정제할수 있다는것을 확인하였다.

## 맺는 말

푸란카르본산과 에틸알콜로부터 푸란카르본산에틸에스테르를 합성하기 위한 합리적인 반응조건은 물질량비(푸란카르본산 : 에틸알콜) 1 : 3, 류산촉매첨가량 3질량%, 반응시간 3h이다.

## 참고 문헌

- [1] 김동근; 스펙트르에 의한 유기화합물의 구조해석편람, 의학과학출판사, 172, 주체104(2015).
- [2] Xinli Tong et al.; The Royal Society of Chemistry, 51, 3674, 2015.
- [3] Maela Manzoli et al.; Journal of Catalysis, 330, 465, 2015.

## Synthesis of Ethyl Furoate

*Kim Myong Bok, Pak Kwang Ho*

Ethyl furoate was synthesized from furoic acid and ethyl alcohol. The suitable synthesis conditions of ethyl furoate are as follows: the molar ratio of furoic acid and ethyl alcohol is 1 : 3, the adding amount of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  catalyst is 3wt% and the reaction time is 3h.

Keywords: ethyl furoate, furoic acid, ethyl alcohol