

## 버터산알데히드로부터 2-에틸-3-히드록시헥산알의 합성

리 혜 순

우리는 2-에틸헥산디올-1, 3합성의 중간체인 2-에틸-3-히드록시헥산알을 합성하는 기초실험을 하였다.

2-에틸-3-히드록시헥산알은 버터산알데히드의 알돌축합반응을 리용하여 합성한다.[1] 합성에서는 알돌축합반응촉매로 알칼리촉매인 KOH나 NaOH를 리용하는것이 보편적인것으로 되어왔다. 그런데 이러한 촉매들을 리용하면 생성물의 분리과정에 거둬들이 떨어지는 결함이 있다. 염기성촉매로 강염기성음이온교환수지를 리용한 자료들이 알려져있지만 구체적인 실험자료는 거의나 알려져있지 않다.

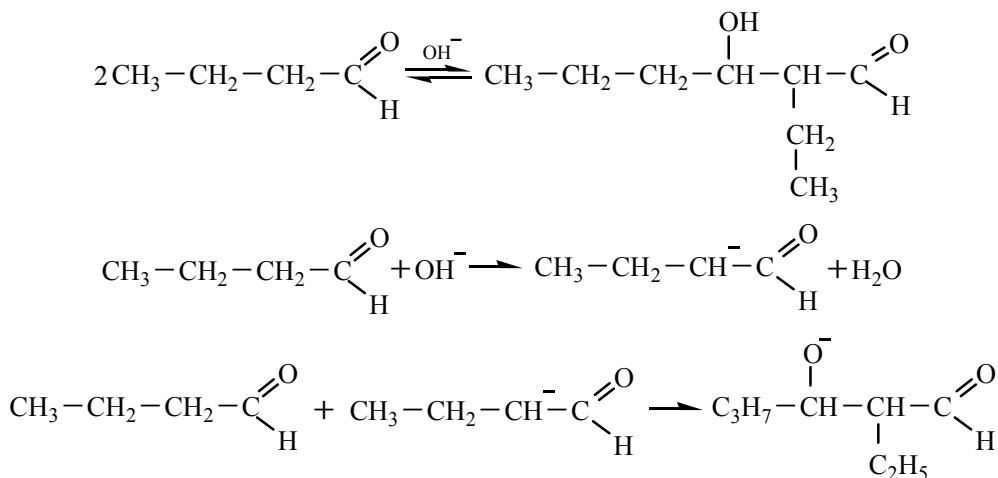
우리는 촉매로 강염기성음이온교환수지[3]를 선택하여 생성물분리가 쉽고 거둬들이도 높일수 있게 하였다.

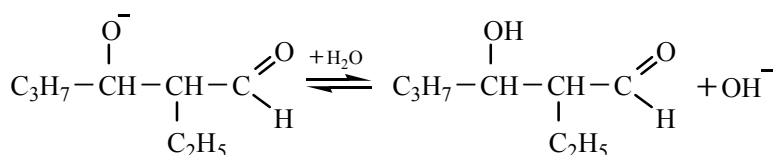
## 실험 방법

시약으로는 버터산알데히드(시약순), 강염기성음이온교환수지, 디에틸에테르(시약순)를, 기구로는 3구플라스크, 교반기, 온도계, 수욕조를 리용하였다.

알돌축합반응의 첫단계에서 알칼리촉매의  $\text{OH}^-$ 이 버터산알데히드의  $\alpha$ -탄소원자에서 수소원자를 떼내어 음이온을 형성하게 된다. 형성된 음이온은 두번째 알데히드분자와 호상작용하여 양성으로 대전된 탄소원자와 결합하여  $\beta$ -옥시알데히드로 변화되는데 이때 수산음이온  $\text{OH}^-$ 이 재생되게 된다.

반응물립새는 다음과 같다.





알돌축합반응에서는 촉매선택이 매우 중요하며 요구되는 제품의 선택성이 높아야 한다. 알돌축합촉매로 NaOH를 리용할 때와 KOH를 리용할 때 반응온도, 알칼리농도 등이 생성물조성에 많은 영향을 미치고있다. 즉 NaOH를 리용하면 반응온도(80~100℃)를 높여야 하며 이때 반응과정에 크로톤화가 일어나므로 알돌축합반응에 상당한 영향을 미친다.

또한 KOH와 NaOH를 촉매로 리용하면 분리분석에서 난문제들이 제기되며 반응생성물의 거둬를 높일수 없다.

따라서 우리는 강염기성음이온교환수지(《암베라이트-400》)를 촉매로 리용하여 알돌축합반응시켰다.

1L들이 3구플라스크에 버터산알데히드 150g(2.1mol)과 용매로 디에틸에테르 150mL를 넣는다. 플라스크에 교반기와 온도계를 설치하고 강염기성음이온교환수지를 첨가한다. 반응온도를 80~100℃로 유지하면서 교반하였다.

얻어진 생성물과 촉매를 분리한 다음 증류장치에서 에테르를 회수제거하고 248~249℃에서 생성물을 얻었다. 이때 거둬율은 83%정도이다.

## 실험결과 및 해석

알돌축합반응에 영향을 미치는 중요한 인자는 촉매인 강염기성음이온교환수지의 첨가량, 반응온도, 반응시간, 교반속도이며 매 인자들을 변화시키면서 생성물의 거둬율변화를 보았다.

촉매종류에 따르는 생성물의 거둬율변화 생성물의 거둬율에 미치는 촉매의 영향을 보기 위하여 KOH촉매와 강염기성음이온교환수지촉매를 비교하였다.

선행연구[2, 4]에 기초하여 KOH의 농도 20%, 반응온도 10℃, 반응시간 3h의 조건에서 교반을 충분히 하면서 촉매량에 따르는 생성물의 거둬율변화를 본 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 KOH의 양이 많아짐에 따라 생성물의 거둬율이 증가하다가 80mL이상에서는 변화가 없었다. 이것은 촉매량 80mL이상에서는 생성물의 생성에 영향을 미치지 않기때문이다. 따라서 가장 합리적인 KOH의 첨가량은 80mL이다.

음이온교환수지를 촉매로 리용하면 KOH나 NaOH를 촉매로 리용할 때보다 부반응물질이 생기지 않으므로 생성물의 분리가 매우 쉬우며 따라서 거둬율도 높아진다. 또한 촉매를 재생하여 계속 쓸수 있는 우점이 있다.

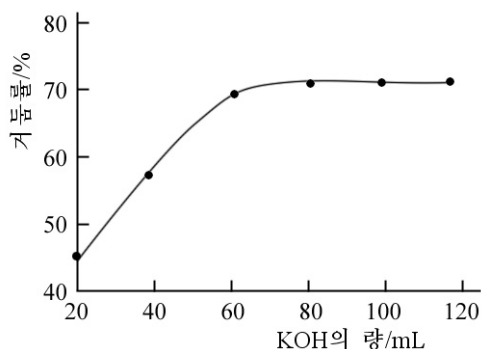


그림 1. KOH의 양에 따르는 생성물의 거둬율변화

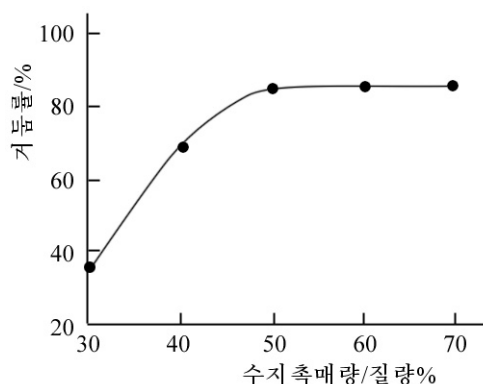


그림 2. 음이온수지 촉매량에 따른 생성물의 거둠률변화

25% NaOH로 처리한 음이온교환수지를 리용하여 수지촉매량에 따르는 생성물의 거둠률변화를 본 결과는 그림 2와 같다. 음이온수지촉매의량은 반응물에 대한 수지촉매의 질량%로 환산하였다.

그림 2에서 보는바와 같이 수지촉매량 50질량% 이상에서는 생성물의 거둠률에서 변화가 없었다. 또한 촉매로 KOH를 리용할 때보다 생성물의 거둠률이 83%로서 현저히 높아졌다.

반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화 알돌축합 반응은 온도에 매우 예민하다. 반응시간 3h, 음이온수지촉매량 50질량%의 조건에서 교반을 충분히 하면서 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화를

본 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 80°C 이상에서는 거둠률이 떨어진다. 이것은 반응온도가 너무 높으면 부반응물질인 불포화알데히드가 생성되기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 가장 합리적인 반응온도는 80°C이다.

반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화 반응온도 80°C, 음이온수지촉매량 50질량%의 조건에서 교반을 충분히 하면서 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화를 본 결과는 그림 4와 같다.

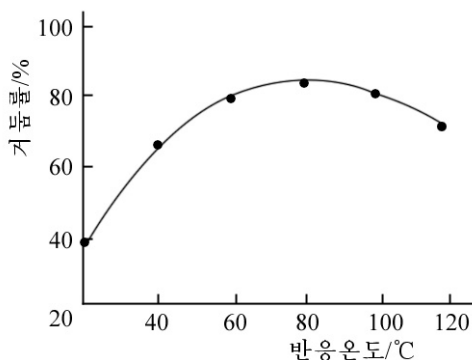


그림 3. 반응온도에 따른 생성물의 거둠률변화

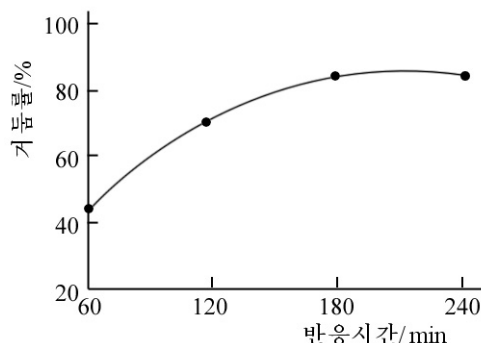


그림 4. 반응시간에 따른 생성물의 거둠률변화

그림 4에서 보는바와 같이 반응시간 180min 이상에서는 생성물의 거둠률변화가 거의 없었다. 따라서 가장 합리적인 반응시간은 180min이라는것을 알수 있다.

## 맺는 말

우리는 버터산알데히드로부터 알돌축합반응을 리용하여 2-에틸-3-히드록시헥산알을 합성하였다. 합성반응의 최적조건은 다음과 같다.

강염기성음이온교환수지의량 50질량%, 반응시간 3h, 반응온도 80°C.

## 참 고 문 헌

- [1] 김도주 등; 화학대사전 1, 과학기술출판사, 70~80, 주체96(2007).
- [2] Janice Gorzynski Smith; Organic Chemistry, McGraw-Hill, 568~659, 2008.
- [3] V. Serra Holm; Applied Catalysis, A 198, 207, 2000.
- [4] 李玉林 等; 有机化学, 3, 247, 2004.

주체103(2014)년 7월 5일 원고접수

## Synthesis of 2-ethyl-3-hydroxyhexanal from Butyric Acid Aldehyde

*Ri Hye Sun*

We synthesized 2-ethyl-3-hydroxyhexanal from butyric acid aldehyde using the aldol condensation reaction. In this reaction we used the strong basic anion exchange resin instead of kalium hydroxide as catalyst. The optimum conditions of this reaction are as follows: weight of anion exchange resin is 50wt%, reaction time 3h, reaction temperature 80°C.

Key words: 2-ethyl-3-hydroxyhexanal, aldol condensation reaction