

i-아밀알콜의 간접전해산화에 의한 *i*-발레리안산의 합성

김준혁, 리용철, 엄철이, 장수철

정애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

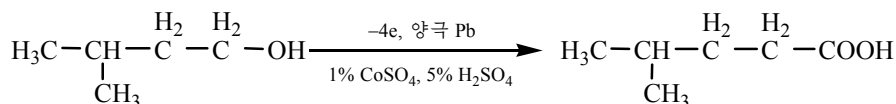
우리는 향료부문에서 널리 리용되고있는 *i*-발레리안산을 *i*-아밀알콜로부터 간접전해법[3]으로 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

KMnO₄, K₂Cr₂O₇과 같은 산화제를 리용하여 *i*-아밀알콜로부터 *i*-발레리안산을 합성한 자료[2, 3]는 발표되었지만 간접전해법에 의하여 합성한 연구결과는 발표된것이 없다.

론문에서는 Pb양극을 리용하여 CoSO₄을 매개자로 하는 간접전해산화에 의하여 *i*-발레리안산을 합성한 연구결과를 서술하였다.

실험 방법

전극반응방정식은 다음과 같다.



반응물림새는 그림 1과 같다.

음극과 양극을 Pb로 한 전해조를 리용하였는데 음극과 양극의 면적비는 1 : 1이며 양극전류밀도는 20mA/cm²로, 전해온도는 40~45℃로, 통과시킨 전기량은 리론량의 1.2배로 하였다.

전해액은 5% H₂SO₄용액을 리용하고

여기에 CoSO₄을 1%정도 첨가하였으며 *i*-아밀알콜과 5% H₂SO₄의 체적비는 1 : 5로 하고 균일상을 보장하기 위하여 맹렬히 교반시켰다. 반응후 용액을 려과하고 증류수로 2회 세척한 후 Na₂SO₄으로 건조시킨 다음 진공증류하여 기체크로마토그래프로 분석하였다.

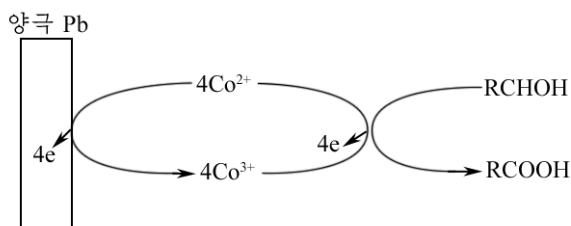


그림 1. 간접전극산화반응물림새

실험결과 및 해석

전해생성물의 함량분석과 물성자료 전해생성물을 정류의 방법으로 분리하여 그 함량을 계산하고 물성자료를 측정 한 결과는 표 1과 같다. 여기서 팔호안의 수는 선행연구결과[1]

이다. 이때 전해온도는 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$, 전류밀도는 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ 이며 양극으로는 Pb를, 전해액으로는 15% H_2SO_4 을, 매개자로는 CoSO_4 을 1%정도 리용하였다.

표 1. 정류법에 의한 전해생성물의 함량분석과 물성자료

전해방법	<i>i</i> -아밀알콜		<i>i</i> -발레리안산- <i>i</i> -아미에스테르		<i>i</i> -발레리안산		전류효율/%
	함량/%	n_D^{20}	함량/%	n_D^{20}	함량/%	n_D^{20}	
직접전해산화법	42.8	1.408 2 (1.408 5)	26.6	1.412 7 (1.413 0)	30.6	1.402 8 (1.403 3)	50.3
간접전해산화법	27.3	1.408 3 (1.408 5)	35.3	1.412 9 (1.413 0)	37.4	1.402 8 (1.403 3)	63.4

표 1에서 보는바와 같이 간접전해산화할 때 전류효율이 10%이상 높으며 생성되는 *i*-발레리안산-*i*-아미에스테르의 생성량도 9%이상 더 높다는것을 알수 있다.

또한 전해하여 얻은 생성물들의 굴절률값은 선행연구결과[2]와 일치하였다.

전해생성물의 기체크로마토그래프분석 기체크로마토그래프(《GC-9A》, 분리탑 PEG-60, 높이 2m, 내경 3mm, 주입온도 270°C , 수송가스 N_2 , 류속 $40\text{mL}/\text{min}$)로 생성물의 함량을 분석한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 생성물의 기체크로마토그래프분석결과

전해방법	성분함량/%			
	<i>i</i> -아밀알콜	<i>i</i> -발레리안산- <i>i</i> -아미에스테르	<i>i</i> -발레리안산	기타
직접전해산화방법	44.7	20.6	32.4	2.3
간접전해산화방법	28.5	36.7	33.1	1.7

CoSO_4 1%, 전해액 15% H_2SO_4 , 양극 Pb, 전류밀도 $90\text{mA}/\text{cm}^2$, 전해온도 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$

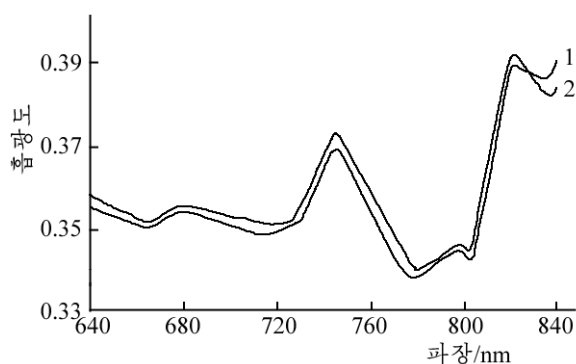
표 2에서 보는바와 같이 간접전해산화할 때 *i*-발레리안산-*i*-아미에스테르의 생성량은 15%이상 증가하고 부산물의 함량은 0.6% 감소하였다. 즉 생성물의 량은 20%정도 증가하였다.

전해생성물의 UV스펙트르분석 *i*-발레리안산의 UV스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 *i*-발레리안산의 UV스펙트르는 선행연구결과[1]와 완전히 일치하였다.

이상의 실험결과로부터 합성된 물질이 *i*-발레리안산이라는것을 알수 있다.

전류밀도에 따르는 전극의 부식 무격막전해조에서는 음극과 양극이 모두 Pb이고 전해액은 H_2SO_4 수용액이므로 전해과정에 Pb가 PbSO_4 (흰색)으로 부식되게 된다. 전류밀도에 따르는 전극의 질량감소변화는 표 3과 같다.

그림 2. *i*-발레리안산의 UV스펙트르

1-선행연구결과[1], 2-실험자료

CoSO_4 1%, 전해액 15% H_2SO_4 , 양극 Pb, 전류밀도 $90\text{mA}/\text{cm}^2$, 전해온도 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$

표 3. 전극의 부식속도의 영향

전류밀도/(mA · cm ⁻²)	10	20	30	40	50	60
전극의 질량감소/%	0.12	0.17	0.21	0.34	0.51	0.94

반응시간 48h, 온도 40~45°C, 15% H₂SO₄, CoSO₄ 1%

표 3에서 보는바와 같이 H₂SO₄수용액에서 전극으로 Pb를 리용할 때 전류밀도가 증가함에 따라 전극의 부식속도가 빨라진다는것을 알수 있다.

맺 는 말

i-아밀알콜의 간접전해산화에 의한 *i*-발레리안산의 합성에서 양극과 음극을 Pb로 하고 15% 류산수용액에 류산코발트를 1% 첨가하면 생성물의 거둬들이 20% 더 높아진다.

참 고 문 헌

- [1] Jerry Workman; Hoodbook of Organic Compound, McGraw-Hill, 104, 2000.
- [2] C. Cominellis; J. Appl. Electrochem., 3, 22, 1987.
- [3] S. F. Peeren; Understanding the Principle of Organic Chemistry, Brooks-Cole, 230~240, 2011.

주체104(2015)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of *i*-Valeric Acid by Indirect Electrolytic Oxidation of *i*-Amylalccohol

Kim Jun Hyok, Ri Yong Chol, Om Chol I and Jang Su Chol

We studied the method of indirect electrolytic oxidation of *i*-amylacohol using Pb anode and cathode. The yield of the product increases by 20%, when CoSO₄ of 1% is added to 15% H₂SO₄.

Key word: *i*-valeric acid