

## *p*-Toluenesulfonic Acid 촉매를 이용한 1,4-Sorbitan 제조

임근길, 류화원<sup>1,2</sup>, 이종일<sup>1,2</sup>, 박돈희<sup>1,2,3</sup>, 김인홍<sup>4</sup>, 이광연<sup>5</sup>, 김혜성<sup>6</sup>

전남대학교 생물화학공학과, 화학공학부<sup>1</sup>, 생물산업기술연구소<sup>2</sup>, 촉매연구소<sup>3</sup>, 대한진공사<sup>4</sup>,

동아인재대학 안경광학과<sup>5</sup>, 명지대학교 세라믹화학공학부<sup>6</sup>

전화 (062)530-0232, Fax (062)530-1849

### Abstract

This experiment was to determine the optimum conditions for D-sorbitol cyclization in the presence of *p*-toluenesulfonic acid(*p*-TSA) as acid catalyst before the esterification of sorbitol with fatty acids. The optimum conditions of hydration reaction to obtain maximum yield of 1,4-sorbitan were at 130°C, 200mmHg reduced pressure, after 150min and 1%(w/w) *p*-TSA. In this condition the yield of 1,4-sorbitan was approximately 90%.

### 서론

당 분자의 수산기가 지방산의 카르복실기와 아실화하여 에스테르 결합을 이룬 당 지방산에스테르(sugar fatty acid esters)는 식품 및 의약품 등을 비롯한 다양한 용도의 계면활성제와 첨가제로 이용할 수 있고(1), 기능성 관능기를 당 분자의 다양한 입체적 결합 방식으로 배당화하면 고기능성 복합소재를 필요로 하는 의용공학 분야의 광학재료와 생체분야에 이용이 가능하다(2, 3). 당알콜인 sorbitol을 이용한 sorbitan fatty acid ester를 합성할 경우 부산물을 만들게 되어 mono-, di-, trifatty acid esters의 혼합물을 생성하게 된다. 따라서 본 연구에서는 D-sorbitol을 *p*-TSA를 산촉매로 하여 1,4-sorbitan을 최대로 얻을 수 있는 조건을 찾고자 하였다.

### 재료 및 방법

D-Sorbitol를 산촉매 *p*-toluenesulfonic acid(*p*-TSA)를 이용하여 1,4-sorbitan을 제조하기 위한 장치는 Fig. 1에 나타내었다. D-sorbitol 1g을 반응기에 넣고 기름중탕에서 120°C~150°C로 가열하여 충분히 녹은 것을 확인한 후 반응기에 산촉매 *p*-TSA를 0.5%~2%(w/w)를 가하여 반응을 개시하였다. 반응종료 후 Magnesium ethoxide를 무수메탄올에 녹여 산촉매 첨가량과 1:1몰비로 가하여 산촉매를 중화시켰다.

### 온도의 변화

위와 동일한 실험 과정으로 반응온도를 120°C, 130°C, 140°C, 150°C로 변화시켜 각 온도에서 1,4-sorbitan 생성량에 미치는 영향을 조사하였다.

### 진공도의 변화

위와 동일한 실험 과정으로 반응기에 100mmHg, 200mmHg의 진공을 걸어 감압에 따른 1,4-sorbitan의 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 산촉매량의 변화

위와 동일한 실험 과정으로 130℃, 200mmHg의 감압하에서 산촉매 *p*-TSA의 첨가량을 0.5%, 1%, 2%(w/w)로 변화시켜 1,4-sorbitan 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 1,4-Sorbitan 농도 분석

채취한 시료는 HPLC(Waters, USA)를 이용하여 SUGAR PAK column을 이용하여 컬럼 온도 90℃에서 0.5% calcium EDTA 용액을 이동상으로 유속 0.5mL/min로 하여 20 $\mu$ L의 시료를 주입하고 RI detector를 이용하여 생성물을 분석하였다.

### 결과 및 고찰

대기압 조건에서 각 온도에서의 탈수반응의 생성율은 Fig. 2와 같다. 온도가 높을수록 생성율이 높음을 알 수 있었다. 하지만 150℃에서는 90분이 지난 후부터는 반응액의 갈변이 심하여 짙은 갈색으로 변하여 더 이상 반응을 진행할 수 없었다. 150℃이하에서는 시간이 지남에 따라 생성량이 증가하지만 부산물이 생성되어 진공을 걸어 낮은 온도에서 최대의 생성량을 보이는 조건을 찾기 위하여 100mmHg(Fig.3)와 200mmHg의 진공을 걸어 동일 조건에서 탈수반응의 생성율을 조사한 결과 200mmHg의 진공, 130℃, 150min 경과 후 가장 많은 양의 전환율을 얻을 수 있었다(Fig.4). 130℃, 200mmHg의 진공의 조건에서 산촉매 *p*-TSA를 0.5%, 1%, 2%(w/w)로 달리하여 실험한 결과 1%의 산촉매를 첨가했을 때 가장 높은 전환율을 얻을 수 있었다(Fig.5). 최대의 전환율을 보이는 각 조건에서 1,4-sorbitan의 생성율을 HPLC를 이용하여 분석한 결과 대기압 조건의 낮은 온도에서는 미반응의 D-sorbitol이 남아 있고 높은 온도에서는 부산물로 1,4-3,6-isosorbide(1,4;3,6-dianhydro-D-sorbitol)이 상당량 생성됨을 알 수 있었다(Fig.6). 하지만 200mmHg 감압 하에서는 1,4-3,6-isosorbide의 생성량이 줄어들어 130℃, 150min 경과 후 *p*-TSA 1%를 이용한 D-sorbitol의 탈수 반응의 최적조건으로 주 생성물은 1,4-sorbitan으로 약 90%의 생성율을 얻을 수 있었다(Fig.7).

### 사사

본 연구는 2001년도 전남대학교 연구년 교수 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Heo, J. H. and H. S. Kim (1998), Enzymatic Synthesis of Fructose-based

Sugar Fatty acid Using Methyl Fructoside, *Korean J. Biotechnol. Bioeng*, **13**(6), 706-717.

2. Choo, D. J. (1985), Contact lens Materials, *Polymer(Korea)*, **9**(4), 253-260.
3. Park, D. H. and H. S. Kim (2001), Enzymatic Glcosylation of Acrylic acid and Methacrylic acid, *Korean J. Biotechnol. Bioeng*, **16**(1), 82-86.
4. Giacometti, J., C. Milin, N. Wolf, and F. Giacometti (1996), Process for Preparing Nonionic Surfactant Sorbitan Fatty Acid Esters with and without Previous Sorbitol Cyclization, *J. Agric. Food Chem*, **44**, 3950-3954.

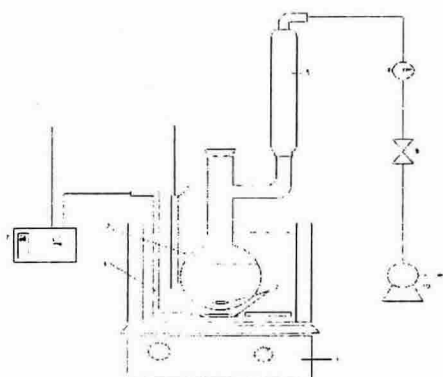


Fig 1. Schematic diagram of experimental apparatus:1. magnetic stirrer; 2. reactor; 3. magnetic bar; 4. heating coil; 5. bottle containing silica gel; 6. thermocouple;7. PID temperature controller; 8.vacuum guage; 9. needle valve; 10. vacuum pump.

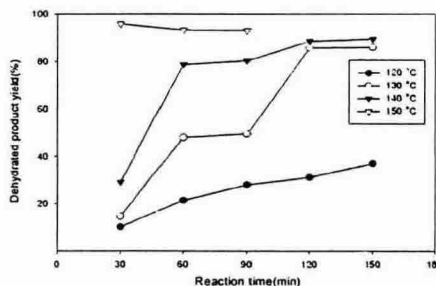


Fig 2. Effect of different temperatures at atmospheric pressure.

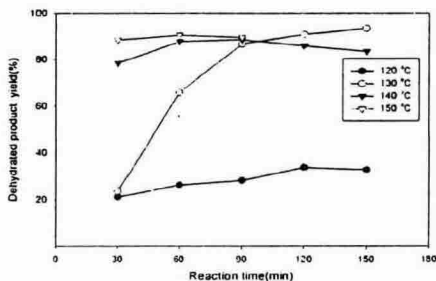


Fig. 3. Yield of hydrated product by p-TSA under 100mmHg vacuum.

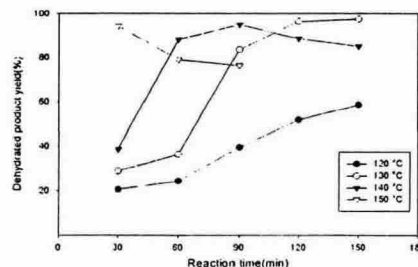


Fig. 4. Yield of hydrated product by p-TSA under 200mmHg vacuum.

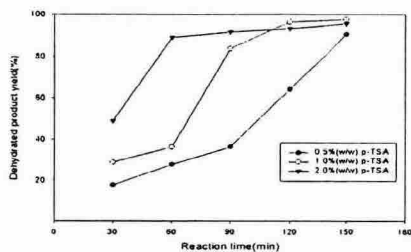


Fig. 5. Effect of various acid catalyst concentrations on the yield of hydrated product at 130°C temperature under 200mmHg vacuum.

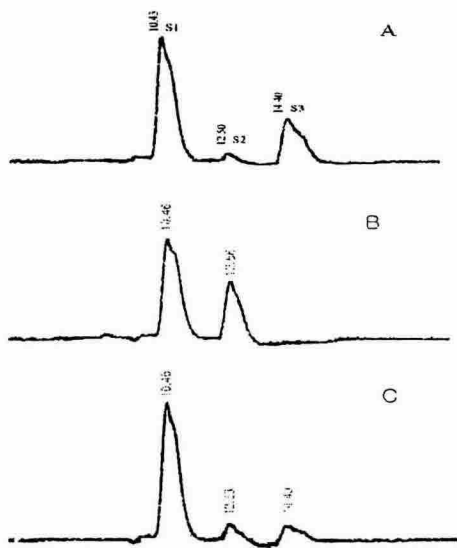


Fig. 6. Chromatogram of products by p-TSA at atmospheric pressure: S1; 1,4-sorbitan: S2; 1,4-3,6-isosorbide: S3; D-Sorbitol. A; at 130°C after 150min; B; at 140°C after 150min; C; at 150°C after 30min.

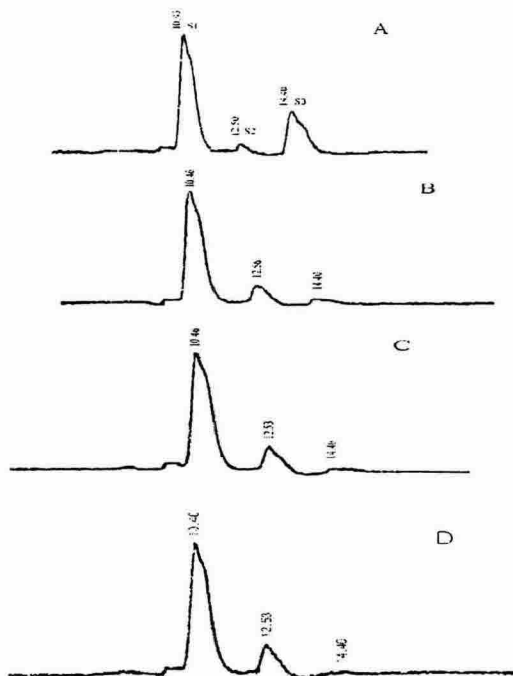


Fig. 7. Chromatogram of products by p-TSA at 200mmHg reduced pressure: A; at 120°C after 150min; B; at 130°C after 150min; C; at 140°C after 90min; D; at 150°C after 30min.