

Amberlite IR-120를 사용한 숙신산의 화학적 전환과 촉매의 재 사용성

이병욱 · 김항민 · 김영운[†] · 김영준*

충남대학교 자연과학대학 화학과

[†]한국화학연구원 산업바이오화학연구센터

(접수 2011. 8. 10; 게재확정 2011. 9. 28)

Chemical Transformation of Succinic Acid by Using Amberlite IR-120 and the Reusability of Catalyst

Byong-Wook Lee, Hwang-min Kim, Young-Wun Kim[†], and Yeong-Joon Kim*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea. *E-mail: y2kim@cnu.ac.kr

[†]Chemical Biotechnology Research Center for Green Chemistry Catalyst, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107 Yuseong, Daejeon Korea

(Received August 10, 2011; Accepted September 28, 2011)

요 약. 숙신산을 시작물질로 Amberlite IR-120을 이용하여 다이옥틸숙시네이트와 무수숙신산을 합성했다. 양이온 교환 수지를 촉매로 사용했을 때, 숙신산과 옥탄올을 이용한 다이옥틸숙시네이트의 합성은 환류조건에서 18시간의 반응 시간이 요구되었고, 무수숙신산의 합성도 숙신산, Amberlite IR-120, isopropenyl acetate의 존재하에 반응을 진행하였을 때, 18 시간 이상의 긴 반응 시간이 요구되었다. 그러나, 마이크로파를 이용하게 되면 반응시간은 10분 이내로 획기적으로 줄어 들었다. 80% 이상의 높은 수득률을 유지하는 상태로 촉매는 최소 4회 이상 재사용 할 수 있었다.

주제어: 마이크로웨이브, 숙신산 무수물, 에스테르화 반응, 재사용, 양이온교환수지

ABSTRACT. Dioctyl succinates and succinic anhydride were synthesized from succinic acid in the presence of a cation exchange resin, Amberlite IR-120. The synthesis of dioctyl succinate from succinic acid and octanol was performed in 18 h reflux condition with Amberlite IR-120 and the isolated yield of product was over 90%. For the synthesis of succinic anhydride, succinic acid was refluxed in isopropenyl acetate for 18 h with Amberlite IR-120 as a catalyst. The long reaction time was significantly reduced to less than 10 min under microwave irradiation. The catalyst was reusable at least 4 times with keeping product yield of higher than 80%.

Key words: Microwave irradiation, Succinic anhydride, Esterification, Reuseability, Cation exchange resin

서 론

숙신산(succinic acid)은 지금까지는 석유자원을 기반으로 하여 고순도의 원료와 엄격한 공정제어에 바탕을 둔 화학적 방법에 의해 생산되고 있으나, 최근에 석유자원의 고갈 등으로 생물 공정에 기초한 환경친화적 대안공정의 연구가 요구됨에 따라 박테리아 등 미생물을 이용한 숙신산 생산에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴ 숙신산으로부터 화학적 공정을 통하여 다양한 숙신산 유도체로 전환될 수 있으며, 숙신산 유도체는 정밀화학 산업에 다양하게 이용되고 있다.⁵⁻⁷ 숙신산 유도체 중의 하나인 다이알킬숙시네이트(dialkyl succinate)는 윤활제 및 방청제 등으로 사용가능하며 기존 광유계 윤활기유보다 윤활 성능 및 생분해 성능이 우수하여 광유계 윤활기유를 대

체할 수 있을 것으로 기대된다.⁸

에스테르화 반응은 주로 산 촉매를 사용하여 진행하는데, H₂SO₄, HF과 H₃PO₄ 또는 메조 포러스한 물질(mesoporous materials)과^{9,10} 제올라이트를 촉매로 사용된 예가 보고되고 있지만 장비에 대한 부식성, 많은 부산물, 환경적 위험성, 장비와의 흡착성 등의 단점이 있다. 그리고 최근에 개발된 이온성 액체(ionic liquids)는^{13,14} 낮은 휘발성, 우수한 열 안정성, 좋은 용해도 등의 장점으로 에스테르화 반응의 촉매로 사용된 바가 있으나 산업화하기에는 가격이 비싸다는 단점이 있다. 한편, 무수 숙신산(succinic anhydride)의 합성에 일반적으로 사용하는 acetyl chloride, triphosgene, trichloroacetonitrile/triphenylphosphine 등은 비싼 가격, 독성, 재사용이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 이처럼 알킬숙시네이트와 무수숙신산이 고부가 범용 화학물질

로서의 잠재력을 가지고 있지만 현재 이들의 제조에 사용되는 화학공정은 촉매의 재사용성, 환경 친화성, 무독성 및 경제적 측면에서 개선되어야 할 여지가 남아있는 것이 현실이다.

술폰화폴리스티렌(sulfonated polystyrene) 구조를 가지고 있는 양이온 교환 수지로 잘 알려진 Amberlite IR-120¹⁸은 일반적인 유기 반응에서 산 촉매로 사용된다.¹⁹ Amberlite IR-120이 산 촉매로 작용하여 포름산과 1차 또는 2차 아민의 N-포르밀레이션 반응에 사용되었고, 이의 재사용성에 관하여 보고되었다. 최근에 Amberlite IR-120의 반응 속도론 연구를 통하여 Amberlite IR-120이 효과적으로 에스테르화 반응에 촉매로 사용될 수 있다는 연구 결과가 보고되었다.²⁰

마이크로파를 이용한 유기반응 연구는 Gedye가 에스테르화 반응에 응용된 이후로 많은 유기 반응에 응용되고 있다.²¹ 카르복실 그룹을 포함하는 화합물과 알코올의 에스테르화 반응, Williamson ether synthesis, Diels-Alder reaction, [3,3]-sigmatropic rearrangements, oxidation, hydrolysis, substitutions, deprotection 등 매우 다양한 유기반응들이 마이크로웨이브를 이용하여 수행되었으며, 마이크로웨이브를 이용한 유기반응 연구에 대한 관심이 매우 커지고 있다.²²

본 논문에서는 환경적으로 무해하고 재사용이 가능하며 독성이 없는 Amberlite IR-120을 사용하여 숙신산 유도체인 다이옥틸숙시네이트와 무수숙신산에 대한 합성의 최적화된 환류조건을 보고하고자 한다. 또한 이 환류조건을 응용하여 마이크로파를 이용한 반응 조건을 찾고자 하였으며 환류 조건에서는 수십 시간이 필요했던 반응시간이 마이크로파를 이용하게 되면 수분 내에 반응이 종결된다는 것을 보여 주고자 한다.

실 험

기기 및 시약

본 실험에서 사용된 숙신산(Aldrich, 99%), isopropenyl acetate(Aldrich, 99%), 옥탄올(Junsei, 98%), 다이도데실숙시네이트(TCI, 99%), Amberlite IR-120(Oriental chemical industries)은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

반응에 사용된 마이크로파 기기는 Biotage사의 Initiator를 사용하였다. 반응은 Initiator용 5.0 ml 튜브를 사용하였고, 튜브에 stirring bar를 넣어 교반하면서 반응을 진행하였다. 수득률 분석을 위해 사용된 Gas chromatography는 Agilent 사의 7890A를 사용하였고, 컬럼은 HP-5 30 m×0.53 mm를 사용하였다. 컬럼 온도는 50 °C에서 320 °C까지 1분당 10 °C씩 증가하도록 설정하였다. 핵자기 공명

스펙트럼은 JEOL 400Mz 모델을 사용했다.

Amberlite IR-120의 전처리

지름 4 cm 컬럼관(IWAKI 500 ml)의 입구를 솜으로 막고, Amberlite IR-120 400 g을 채운 후 8% 묽은 황산 수용액 400 ml를 중력으로 30분 동안 천천히 통과시킨다. 3차 증류수를 이용해 중성이 될 때까지 씻어준 후 250 ml 유리병에 옮겨 담고, 상온에서 진공 펌프를 이용해 건조시켰다.

다이옥틸숙시네이트의 합성

환류조건: 100 ml 둥근 플라스크에 톨루엔 30 ml를 넣고, 숙신산 0.3 g(2.25 mmol)과 옥탄올을 0.782 ml(4.95 mmol) 넣은 후 활성화 시킨 Amberlite IR-120 1 g을 넣었다. 환류 콘덴서와 디스탁을 설치하여 환류조건에서 18시간 동안 교반하였다. Amberlite IR-120을 여과하여 분리하고 여과액을 감압증류하여 오일을 얻었으며 이는 깨끗한 ¹H-NMR 스펙트럼을 보여주었다.

마이크로파 조건 최적화: 5 ml 마이크로파용 튜브에 숙신산 0.3 g(2.25 mmol), 옥탄올 4 ml(25.3 mmol)를 넣은 후 톨루엔을 표시선까지 채우고, Amberlite IR-120 1g을 넣은 후 반응 용기를 밀봉하여 반응 온도(100, 110, 120, 130, 140 °C)와 시간(1, 2, 5, 10 min)에 따라 반응을 진행하였다. 반응 후 Amberlite IR-120을 걸러내고 여과된 용액에 1당량(2.25 mmol)의 다이도데실숙시네이트를 넣고 GC를 이용해 수득률을 계산하였다.

¹H NMR(CDCl₃) δ 0.8(t, 6H, 7.0Hz), 1.2-1.3(m, 20H), 1.5-1.6(q, 4H, 7.3Hz), 2.6(s, 4H), 4.0(t, 4H, 7.3Hz). GC analysis *t_R*(다이옥틸숙시네이트) = 21.7분, *t_R*(다이도데실숙시네이트) = 27.3분.

무수숙신산의 합성

환류조건: 10 ml 둥근플라스크에 환류콘덴서를 설치하고, 숙신산 0.3 g(2.25 mmol)과 Amberlite IR-120 1 g, isopropenyl acetate 5 ml를 넣고 5분간 교반 후 서서히 온도를 올리며 환류온도에서 18시간 동안 교반했다. 반응이 종료되면 Amberlite IR-120을 여과하여 분리하고 3차 증류수와 dichloromethane을 이용해 씻은 후 40 °C 진공오븐에서 24 시간 건조시켜 재사용했다. 거른 후 남은 여액을 감압하여 용매를 제거한 후 hexane/chloroform 또는 dichloromethane에서 재결정하여 89% 수득률로 흰색 고체를 얻었다.

마이크로파 조건 최적화: 환류 조건과 같은 양의 숙신산과 Amberlite IR-120, isopropenyl acetate를 마이크로파용 튜브에 넣고 10초간 교반시킨 후 반응 온도(110, 120, 130, 140 °C)와 시간(5, 10, 15 min)에 따라 반응이 진행했

다. 반응 후 Amberlite IR-120을 여과하여 분리하고 3차 증류수와 dichloromethane을 이용해 씻은 후 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 재사용했다. 무수 숙신산의 정제과정은 환류 조건과 동일하다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 3.01(s, 4H)

Amberlite IR-120의 재사용

촉매로 사용된 Amberlite IR-120를 반응이 완료된 후 여과하고, 3차 증류수 30 ml와 dichloromethane 30 ml로 여러 차례 나누어 씻어준다. 여과된 Amberlite IR-120을 샬렛에 옮겨 담은 후 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후 재사용하였다. 각 재사용 사이클당 10-20%의 촉매 손실이 있었다.

결과 및 고찰

Amberlite IR-120을 촉매로 사용하여 숙신산과 옥탄올의 에스테르화 반응을 진행하였다. 최적의 조건을 찾기 위해 당량, 온도, 시간을 변화시키면서 실험하였다. 환류조건에서 18시간 반응을 진행하였을 때, 옥탄올 1당량을 사용하였을 경우에는 88%의 수득률로 생성물을 얻었고, 1.1 당량 이후부터는 93% 이상의 수득률을 보였다. 옥탄올의 당량은 숙신산이 카르복실 그룹이 2개인 이염기산이므로 반응하는 옥탄올 2분자가 1당량에 해당하는 것으로 계산하였다.

Fig. 1은 마이크로파 조건에서 반응 온도와 시간에 따른 수득률 변화에 대한 그래프이다. 반응 온도는 100 °C에서 140 °C까지 10 °C씩 변화를 시켰고, 반응 시간은 1,

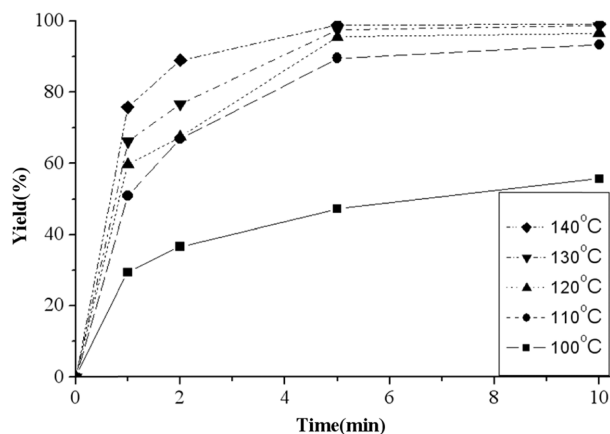


Fig. 1. The dependence of the yield of dioctyl succinate on different reaction time and temperature in the microwave irradiation condition (succinic acid 0.3 g (1 eq.); octanol 4 ml (5 eq); Amberlite IR-120 1 g; toluene 0.5 ml).

2, 5, 10분 간격으로 실험을 진행하였다. 마이크로파 반응은 옥탄올을 4 ml(5 당량) 사용하여 넣고, 톨루엔을 사용하여 표시선까지 채우고 반응을 진행시켰다. 100 °C에서는 반응 시간을 10분까지 증가시켜도 56%의 낮은 수득률을 보였다. 반응 온도가 110 °C 이상의 온도로 증가하면 수득률이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 110 °C 5분은 90%의 수득률로 100 °C와 비교하여 상당히 증가했다. 110 °C에서 10분간 반응하면 94% 정도의 수득률이 얻어지고, 120 °C에서 5분간 반응시킨 결과와 비슷한 수득률을 가졌다. 120 °C에서 5분을 기준으로 반응 온도 혹은 반응 시간을 증가시켜도 약 96% 정도의 수준으로 볼 수 있으며, 결과적으로 120 °C에서 5분을 적당한 반응 조건으로 설정했다. 마이크로파의 적당한 반응 조건에서 옥탄올의 당량을 조사하기 위해 옥탄올을 1.1, 1.5, 2.0, 3.0 당량으로 넣고, 톨루엔을 반응 용기의 표시선까지 넣고 실험을 진행하였다. 실험 결과 옥탄올이 각각 1.1, 1.5, 2.0, 3.0 당량 일 때 53, 83, 97, 97%의 수득률로 생성물을 얻었으며, 마이크로파를 이용한 반응은 알코올이 2당량 이상 요구되었다.

숙신산의 에스테르화 반응과 마찬가지로 무수숙신산의 합성도 Amberlite IR-120을 사용하여 성공적으로 수행하였다. 환류 조건에서 숙신산 0.3 g과 3 ml의 isopropenyl acetate를 넣고, Amberlite IR-120을 1 g을 사용하였으며, 환류 조건에서는 18시간 이상 반응이 진행되면 90% 정도의 수득률을 얻을 수 있었다. 무수숙신산의 합성에 isopropenyl acetate를 용매로 사용하는 이유는 반응의 부생성물인 물을 제거 할 수 있기 때문이다. 실제로 다이카르복실산으로부터 무수숙신산을 isopropenyl acetate를 사용하고 마이크로파 조사 조건에서 성공적으로 합성한 예가 보고되었다.²³ 촉매로는 clay 촉매의 일종인 Montmorillonite KSF

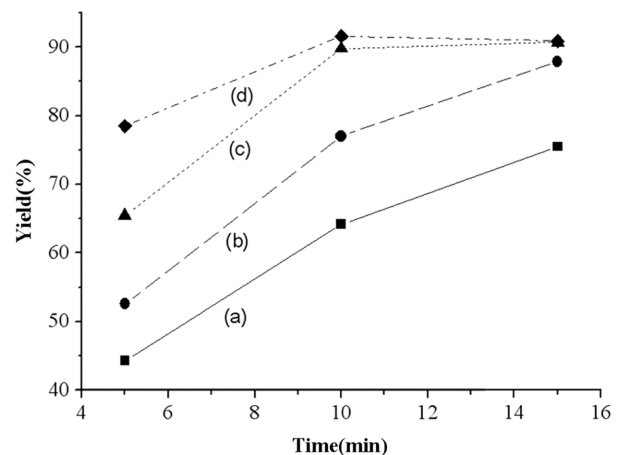


Fig. 2. The dependence of the yield of succinic anhydride on different reaction time and temperature in the microwave irradiation condition ((a) 110 °C, (b) 120 °C, (c) 130 °C, (d) 140 °C; succinic acid 0.3 g (1 eq.); Amberlite IR-120 1 g; isopropenyl acetate 3 ml).

를 사용하였으나 본 논문에서는 보다 재사용이 용이한 Amberlite IR-120를 사용하였으며 합성조건의 최적화를 달성하고자 하였다.

Fig. 2는 마이크로파 반응에서 반응 온도와 시간에 따른 무수숙신산의 수득률 변화에 대한 그래프이다. 반응 온도는 110 °C에서 140 °C까지 10 °C씩 증가시켜 변화를 주었으며, 반응 시간은 5, 10, 15분으로 설정하여 실험을 진행하였다. 반응시간 15분에서 110 °C는 75%의 수득률을 얻었고 온도를 높여 120 °C 이상이 되면 90% 정도의 만족스러운 결과를 얻었다. 반응시간을 10분으로 단축시키면 130 °C에서 90% 이상의 높은 수득률을 얻을 수 있었으며 반응시간 5분에서는 140 °C에서도 80% 이하의 낮은 수득률을 실험 결과로 얻었다. 결과적으로 마이크로파 반응에서 130 °C에서 10분이 최적인 조건으로 판단하였다.

에스테르화 반응과 무수숙신산의 합성 반응에서 최적의 조건으로 판단되는 반응 조건에서 촉매의 재사용성에 관하여 고찰해 보기로 하였다. 다이옥틸숙시네이트는 옥탄올 2당량에 120 °C, 5분의 실험 조건으로 실험을 진행하였고, 무수숙신산의 합성은 130 °C, 10분 동안 실험을 진행하였다. Fig. 3은 Amberlite IR-120의 재사용 횟수에 따른 수득률 변화를 나타내는 그래프이다.

다이옥틸숙시네이트의 합성은 Amberlite IR-120의 재사용이 4회까지는 높은 수득률로 90% 이상의 수득률을

유지했고, 5회째 재사용시 50% 이하로 수득률이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 무수 숙신산의 합성 과정에 사용된 Amberlite IR-120은 5회까지는 비교적 높은 수득률로 재사용 할 수 있었다. 그리고 6회째부터는 수득률이 천천히 감소하여 8회째가 되면 60% 이하로 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이 결과 Amberlite IR-120의 재사용성은 다이옥틸숙시네이트의 합성에서 4회, 무수숙신산의 합성에서 5회까지 높은 수득률을 유지하는 것을 관측하였다. 활성이 떨어진 Amberlite IR-120은 전처리 과정에서 실시하였던 묽은 황산의 통관 과정을 거치게 되면 다시 활성을 회복하였는데 이런 일련의 실험결과는 양이온 교환 수지가 함유하고 있는 수소 양이온의 개수가 촉매의 양을 결정한다는 가설과 일치하는 결과이다.

도식 1은 Amberlite IR-120을 촉매로 이용한 다이알킬숙시네이트와 무수숙신산의 합성을 모식도로 표현한 그림이다. Amberlite IR-120 양이온 교환 수지를 촉매로 사용했고, Amberlite IR-120은 촉매로 효과적으로 작용했다. 위의 두 반응은 환류조건과 마이크로파 반응에서 실험을 진행하였으며, 마이크로파를 이용하면 반응 시간이 현저하게 줄어들었다. 이 실험에 사용된 Amberlite IR-120은 간단히 물과 dichloromethane을 이용해 씻은 후 건조시켜 재사용했으며 최소 4회까지 촉매특성을 유지하였다.

결론

Amberlite IR-120을 이용하여 마이크로파 반응에서 숙신산 유도체인 다이알킬숙시네이트와 무수숙신산을 합성하였다. Amberlite IR-120은 촉매로 작용하여 환류조건과 마이크로파 조건 모두에서 높은 수득률로 생성물을 얻을 수 있었으며, 마이크로파 반응은 환류 조건에서 요구되는 긴 반응 시간을 수분으로 단축시킬 수 있었다. 에스테르화 반응에서 반응 온도 120 °C와 반응 시간 5분, 무수숙신산의 합성에서는 130 °C에서 10분이 마이크로파 반응의 최적 조건으로 판단하였다. 최적 반응 조건에서 Amberlite IR-120의 재사용성 실험을 한 결과, 다이옥틸숙시네이트의 합성은 4회, 무수숙신산의 합성은 5회까지 높은 수득률로 재사용 할 수 있었다. 무수 숙신산의 실험

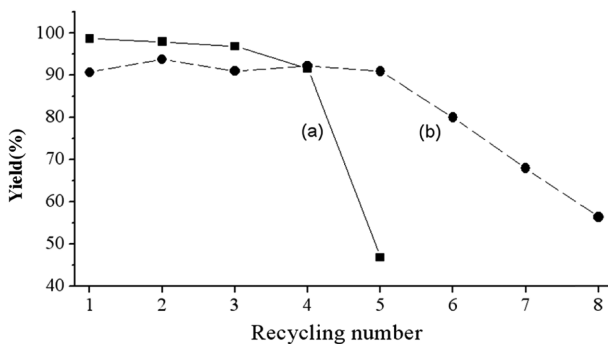
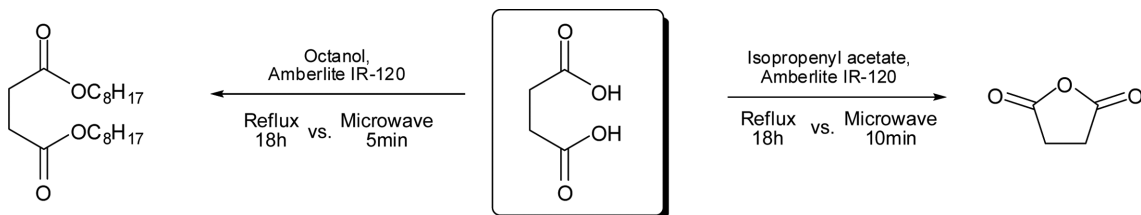


Fig. 3. The change of the yield after recyclization of Amberlite IR-120 ((a) diethyl succinate: succinic acid 0.3 g, octanol 2 eq, Amberlite IR-120 1 g, 120 °C, 5 min; (b) succinic anhydride: succinic acid 0.3 g, Amberlite IR-120 1 g, isopropenyl acetate 3 ml, 130 °C, 10 min).



Scheme 1. Comparison of reflux and microwave reaction condition for the synthesis of succinic acid derivatives.

에서 재사용 5회가 지나고 난 후 천천히 수득률은 감소하였고, 8회 이상이 되면 60% 이하의 수득률로 감소한 결과를 알 수 있었다. 본 논문에서 밝혀낸 최적조건은 산업화를 위한 스케일 업 실험의 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 기대하며 저가의 Amberlite IR-120을 재사용하는 경제적인 공정 개발에 중요한 역할을 할 것으로 기대한다.

Acknowledgement. 이 논문은 지식경제부 산업원천연구개발사업(숙신산계 정밀화학중간체 개발, 과제번호 10033530)에서 지원되었음.

REFERENCES

- Hong, S. H. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2007**, *12*, 73.
- Zeikus, J. G.; Jain, M. K.; Elankovan, P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51*, 545.
- Song, H.; Lee, S. Y. *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, *39*, 352.
- Hong, S. H.; Kim, J. S.; Lee, S. Y.; In, Y. H.; Choi, S. S.; Rih, J.-K.; Kim, C. H.; Jeong, H.; Hur, C. G.; Kim, J. J. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 1275.
- Fujita, A.; Kaneko, H.; Nagakari, M.; Ohtsu, H.; Otsuka, A. PCT Int. Appl. WO 2011070141, June 16, 2011.
- Leimenstoll, S.; Blaul, A.; Stier, R.; Lange, I.; Larem, D. Eur. Pat. Appl. EP 2312019, April 20, 2011.
- Jung, Y. K.; Lee, S. Y. *J. Biotechnol.* **2011**, *151*(1), 94.
- Baek, S.-Y.; Kim, Y.-W.; Chung, K.-W.; Yoo, S.-H.; Park, S.-J. *Appl. Chem. Eng.* **2011**, *22*, 196.
- Zheng, Y.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92*, 195.
- Su, X.; Li, J.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3685.
- Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Murthy, K. V. V. S. B. S. R.; Narayanan, S. *Appl. Catal., A* **2002**, *226*, 175.
- Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Chary, K. V. R.; Narayanan, S. *Appl. Catal., A* **2003**, *248*, 161.
- Zhang, H.; Xu, F.; Zhou, X.; Zhang, G.; Wang, C. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1208.
- Xu, Z.; Wan, H.; Miao, J.; Han, M.; Yang, C.; Guan, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *332*, 152.
- Kikionis, S.; McKee, V.; Markopoulos, J.; Igglessi-Markopoulou, O. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3711.
- Kocz, R.; Roestamadji, J.; Mobashery, S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2913.
- Kim, J.; Jang, D. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 395.
- Christensen, G. M. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1442.
- Muthukur Bhojgowd, M. R.; Nizam, A.; Pasha, M. A. *J. Catal. (China)* **2010**, *31*, 518.
- AltIokka, M. R.; Citak, A. *Appl. Catal., A* **2003**, *239*, 141.
- Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- Majetich, G.; Hicks, R. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 61.
- Villemin, D.; Labiad, B.; Loupy, A. *Synthetic Communications* **1993**, *23*, 419.