

6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시 초산나트륨)의 합성

최광명, 양정혁, 박시문

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 현실발전의 요구에 맞게 나라의 과학기술을 빨리 발전시켜야 하겠습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 134페이지)

6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)과 그 유도체들은 여러가지 곰팡이류들과 벌레들에 대한 살균, 살충작용이 강하므로 고성능살균, 살충제와 소독제로 리용[1]되고있으며 많은 독해물들에 대한 해독작용이 세고 린과 류황을 제거하는 포집제로도 널리 리용[2]되고있다.

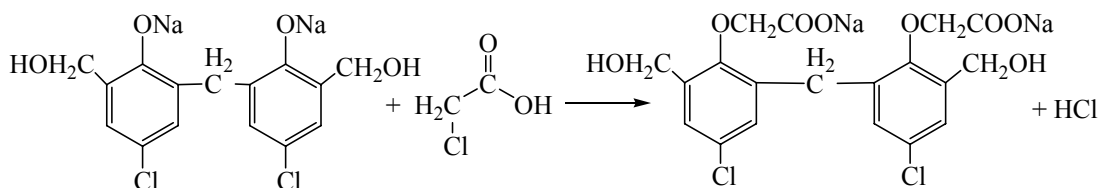
지금까지 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)은 4-클로로페놀라트와 포르말린을 반응시키고 여기에 클로로히드린을 작용시킨 다음 산화제로 산화시켜 합성하였다.[3]

우리는 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산을 직접 반응시켜 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)을 합성하였다.

실 험 방 법

시약으로는 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)(순, 녹음점 176°C), 모노클로로초산(순, 녹음점 56.3°C, 끓음점 189.5°C, d_4^{20} 1.581), 초산에틸에스테르(분석순, 끓음점 77.15°C, d_4^{20} 0.906), *n*-부타놀(분석순, 끓음점 117.7°C, d_4^{20} 0.813), 클로로포름(분석순, 끓음점 61.2°C, d_4^{20} 1.489), 에타놀(순, 끓음점 78.5°C, d_4^{20} 0.789)을, 기구로는 3구플라스크, 교반장치, 역류랭각기, 온도계, 물분리관, 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)를 리용하였다.

6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)의 합성반응식은 다음과 같다.



온도계, 역류랭각기, 교반장치가 설치된 3구플라스크에 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트) 25.0g과 일정한 량의 모노클로로초산을 넣고 교반하면서 탄산소다를 첨가한 다음 일정한 온도에서 반응시켰다. 반응이 끝난 다음 반응물을 200mL들이 비커에 옮기고 2~5°C에서 하루동안 방치시켜 생성물을 결정으로 석출시켰다.

생성물 10g을 초산에틸에스테르 30mL로 세척하고 94% 에타놀로 2번 재결정화하여 정제하였다. 생성물은 흰색결정이며 녹음점은 214~216°C로서 선행연구결과(216°C[3])와 일치하였다. 생성물의 거름률은 84.6%이다.

합성한 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀)을 얇은층크로마토그래프로 분리하고 IR흡수스펙트럼으로 동정하였다.

실험결과 및 고찰

반응온도의 영향 반응시간 2h, 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비 2.0, Na_2CO_3 첨가량 3.0%일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거름률변화는 그림 1과 같다.

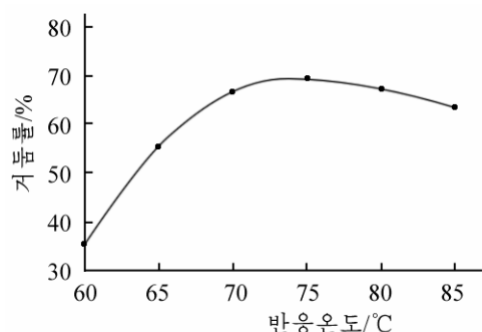


그림 1. 반응온도에 따르는 생성물의 거름률변화

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 생성물의 거름률은 증가하다가 75°C 이상에서는 점차 감소하였다. 이것은 반응온도가 너무 높아지면 탄산소다의 영향으로 축합반응을 비롯한 여러가지 부반응생성물이 형성되기때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 75°C이다.

반응시간의 영향 반응온도 75°C, Na_2CO_3 첨가량 3.0%, 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비 2.0일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거름률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거름률은 증가하다가 3h 후에는 점차 감소하였다. 이것은 반응시간이 길어지면 Na_2CO_3 에 의한 축합반응을 비롯한 여러가지 부반응들이 일어나는것과 관련된다고 본다. 따라서 반응시간을 3h으로 정하였다.

물질량비의 영향 반응온도 75°C, 반응시간 3h, Na_2CO_3 첨가량 3.0%일 때 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비에 따르는 생성물의 거름률변화는 그림 3과 같다.

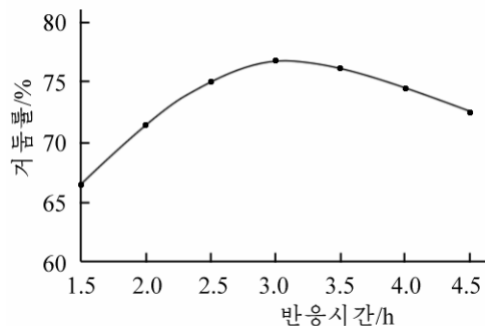


그림 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거름률변화

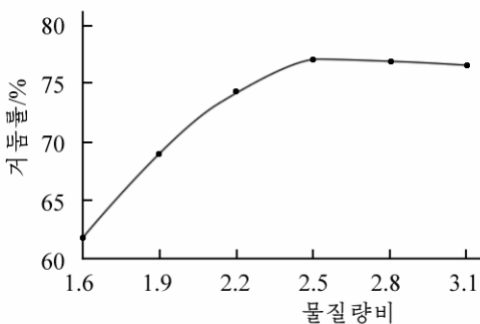


그림 3. 물질량비에 따르는 생성물의 거름률변화

그림 3에서 보는바와 같이 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비가 커짐에 따라 생성물의 거름률은 급격히 증가하다가 2.5이상

서는 변화가 거의 없었다. 따라서 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비를 2.5로 정하였다.

촉매첨가량의 영향 반응온도 75°C, 반응시간 3h, 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비 2.5일 때 촉매첨가량에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 촉매첨가량이 많아짐에 따라 생성물의 거둠률은 증가하다가 3.0% 이상에서는 오히려 감소하였다. 이것은 촉매인 탄산소다의 양이 너무 많으면 탄산소다에 의한 여러가지 부반응들이 일어나는 것과 관련된다고 볼수 있다. 따라서 촉매첨가량을 3.0%로 정하였다.

생성물의 분리분석 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)을 얇은층 크로마토그래프로 분리하였다.

이때 판으로는 30mm×200mm크기의 《sillufol》

을, 전개용매로는 초산에틸 : 에타놀 : *i*-프로파놀=1 : 3 : 1인 혼합용매를, 현색제로는 I₂기체를 리용하였다.

6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)의 R_f 값은 0.81로서 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)(0.74), 모노클로로초산(0.69)과 완전히 분리정제할수 있다.

다음으로 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)의 IR흡수스펙트르를 측정하였다. 결과 3 473cm⁻¹에서 OH기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 2 881cm⁻¹에서 CH₂의 C-H기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 3 106cm⁻¹에서 벤질핵의 C-H기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 648cm⁻¹에서 C=C기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 891cm⁻¹에서 C-H기의 면외진동에 해당하는 흡수띠가, 1 236cm⁻¹에서 C-O기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 759cm⁻¹에서 C-Cl기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 745cm⁻¹에서 C=O기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 이것은 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)이 정확히 합성되고 분리정제되었다는것을 보여준다.

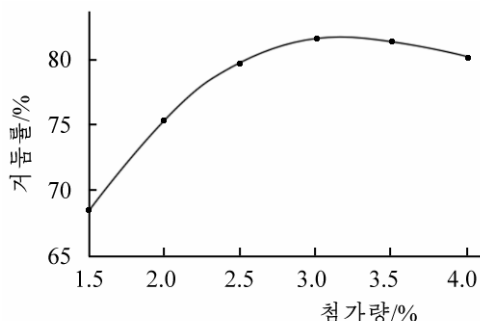


그림 4. 촉매첨가량에 따르는 생성물의 거둠률변화

맺는 말

Na₂CO₃촉매를 리용하여 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)을 합성하였다. 합리적인 합성조건은 다음과 같다.

반응온도 75°C, 반응시간 3h, 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페놀라트)와 모노클로로초산의 물질량비 2.5, 촉매인 Na₂CO₃의 첨가량 3.0%.

이 조건에서 6,6'-메틸렌비스(4-클로로-2-히드록시메틸페녹시초산나트륨)의 거둠률은 84.6%이다.

참 고 문 헌

[1] L. M. Estinner et al.; J. Org. Chem., 7, 475, 2015.

[2] R. F. Hanstoc et al.; Chem. Rev., 3, 281, 2014.

[3] 吕志平等; 化学通报, 7, 126, 2015.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of 6,6'-Methylenebis(4-Chloro-2-Hydroxymethylphenoxyacetic Acid Sodium)

Choe Kwang Myong, Yang Jong Hyok and Pak Si Mun

6,6'-methylenebis(4-chloro-2-hydroxymethylphenoxyacetic acid sodium) was newly synthesized by reacting 6,6'-methylenebis(4-chloro-2-hydroxymethylphenolate) and mono-chloroacetic acid with Na_2CO_3 catalyst, and then synthetic conditions were established.

We separated and purified 6,6'-methylenebis(4-chloro-2-hydroxymethylphenoxyacetic acid sodium) and determined its structure by IR spectroscopy.

Key word: 6,6'-methylenebis(4-chloro-2-hydroxymethylphenoxyacetic acid sodium)