

모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트의 합성

곽혜성, 리금룡, 백학룡

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《화학공업부문에서는 농촌경리의 화학화에 필요한 효능이 높은 살초제와 살충제, 성장촉진제, 성장억제제를 비롯한 여러가지 농약들을 더 많이 생산하여야 하겠습니다.》

(《김일성전집》 제66권 82페이지)

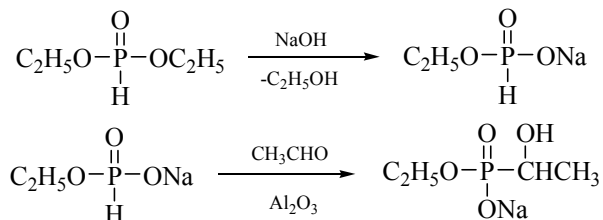
모노알킬포스포나트와 모노알킬-1-히드록시알킬포스포나트는 여러가지 생리활성을 가진 화합물합성에서 중간체로 널리 이용되고있다.[1-3] 또한 그자체로도 식물성장조절제와 같은 독특한 생리활성을 나타낸다는것이 알려져있다.[4, 5] 일반적으로 모노알킬-1-히드록시알킬포스포나트는 디알킬-1-히드록시알킬포스포나트로부터 합성되지만 요드화나트리움과 같은 비싼 시약을 쓰는 결함이 있다.[5] 또한 모노알킬포스포나트로부터의 합성법이 제기되었지만 구체적인 합성조건은 밝혀진것이 없다.

우리는 디에틸포스포나트를 알카리분해[6]하여 모노에틸포스포나트를 합성하고 그로부터 모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트를 합성하는 반응의 합리적조건과 분리분석법을 연구하였다.

실험 방법

시약으로는 삼염화린(분석순), 초산알데히드(분석순), 가성소다(분석순), 에틸알콜(분석순), 알루미늄(공업순)를, 장치로는 푸리에변환적외선분광기(《FT IR-8101》), 교반기를 이용하였다.

모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트의 합성반응식은 다음과 같다.



모노에틸포스포나트(MEHP)는 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 합성하였다.

MEHP 0.1mol과 에틸알콜 100mL를 교반기가 설치된 플라스크에 넣은 다음 건조제로 염화칼슘 5g을 첨가한다. 반응촉매인 알루미늄을 넣고 교반하면서 초산알데히드를 적하 깔때기로 적하한다. 반응이 끝난 다음 촉매와 건조제를 분리하고 감압증류하여 용매를 제거한다. 거둬물은 질량법으로 계산하였다. 모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트(MEHEP)를 에틸알콜로 재결정화하고 적외선분석으로 동정하였다.

실험결과 및 해석

반응물물질량비의 영향 반응온도 40℃, 반응시간 5h, 촉매량 20g의 조건에서 MEHP와 초산알데히드의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응물물질량비(MEHP : CH₃CHO)가 1.5인 경우 MEHP의 거둬들이 88%로서 가장 높으며 그 이상에서는 증가하지 않는다.

반응온도의 영향 반응물물질량비 1.5, 반응시간 5h, 촉매량 20g의 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 2와 같다.

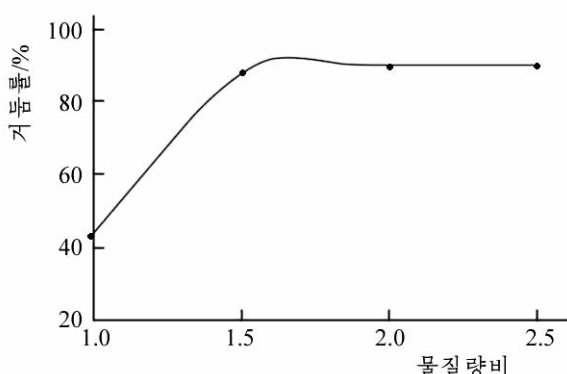


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

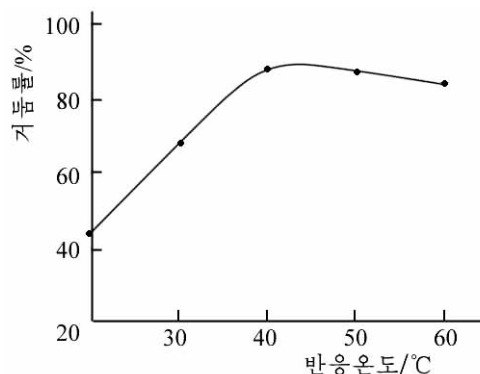


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 40℃일 때 MEHP의 거둬들이 88%로서 가장 높고 반응온도를 더 높이면 거둬들이 감소한다. 이것은 반응온도를 40℃이상으로 올릴 때 생성물의 산화반응을 비롯하여 부반응이 일어나기 때문이다.

반응시간의 영향 반응물물질량비 1.5, 반응온도 40℃, 촉매량 20g의 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 4h일 때 생성물의 거둬들이 88%로서 가장 높고 그 이상에서는 거둬들이 증가하지 않는다.

촉매량의 영향 반응물물질량비 1.5, 반응온도 40℃, 반응시간 5h의 조건에서 촉매량에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 4와 같다.

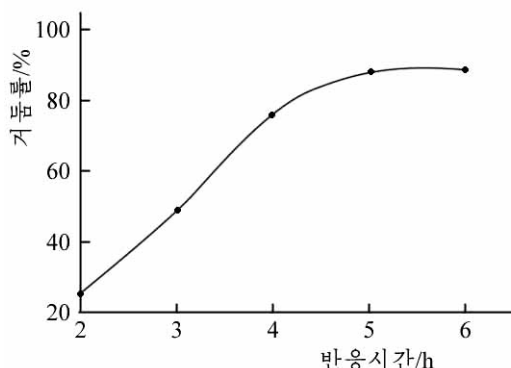


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

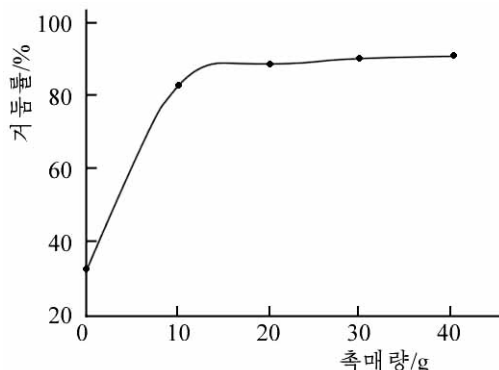


그림 4. 촉매량에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 4에서 보는바와 같이 촉매량이 20g일 때 생성물의 거둬들이 88%에 달하며 그 이상에서는 변화가 거의 없다.

생성물의 동정 실험 녹음점 측정 장치로 측정한 모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트의 녹음점은 245~246°C(245°C[4])이다.

적외선 흡수 스펙트럼 분석 결과에 의하면 3 416cm⁻¹에서 O-H의 신축진동에 의한 흡수띠가, 1 183cm⁻¹에서 P=O신축진동에 의한 흡수띠가, 1 058cm⁻¹에서 P-O-C결합의 흡수띠가, 763cm⁻¹에서 P-O신축진동 흡수띠가 나타났다. 분석결과 모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트가 정확히 합성되었다는 것을 알 수 있다.

맺는 말

반응촉매로 알루미나를 리용한 모노에틸-1-히드록시에틸포스포나트 합성의 합리적 조건은 모노에틸포스포나트와 초산알데히드의 물질량비 1.5, 반응온도 40°C, 반응시간 5h, 촉매량 20g이다. 이때 거둬들이는 88%이다.

참고 문헌

- [1] 김일성 종합대학 학보(자연과학), 53, 7, 105, 주체 96(2007).
- [2] Nathalie Galeotti et al.; Tetrahedron Letters, 37, 23, 3997, 1996.
- [3] Zhao Zhengxiang et al.; Chem. Asian J., 8, 713, 2013.
- [4] Liao Guihong et al.; Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 13, 1, 25, 2005.
- [5] K. D. Troev; H-Phosphonate, Springer, 221~223, 2000.
- [6] 陈杰 等; 现代农药, 4, 5, 10, 2005.

주체 104(2015)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of Sodium Monoethyl-1-hydroxyethyl Phosphonate

Kwak Hye Song, Ri Kum Ryong and Paek Hak Ryong

We synthesized sodium monoethyl-1-hydroxyethyl phosphonate by alkali hydrolytic dealkylation of diethyl phosphonate.

When molar ratio of sodium monoethyl phosphonate and acetaldehyde is 1.5, reaction temperature is 40 °C, reaction time is 5h and the amount of catalyst is 20g, the yield of sodium monoethyl-1-hydroxyethyl phosphonate is the best.

Key words: sodium monoethyl-1-hydroxyethyl phosphonate, alkali hydrolytic dealkylation