

## 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에 미치는 몇가지 유기염기들의 영향

리상룡, 맹래원, 김영미

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

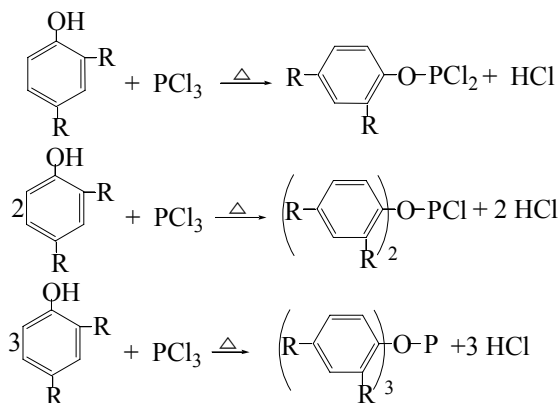
《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성 연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》

선행연구[1, 2]들에서는 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에 여러가지 유기염기들을 리용하였다.

우리는 4종의 유기염기를 선택하고 그것이 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에 미치는 영향을 고찰하였다.

### 실 험 방 법

2,4-디3급부틸페놀과 삼염화린으로부터 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트를 합성하는 반응식은 다음과 같다.



여기서 R는 3급부틸기이다.

온도계, 응축기, 방울깔때기가 설치된 3구플라스크에 1mol의 2,4-디3급부틸페놀, 적당한 량의 유기염기를 넣고 교반하면서 60℃까지 온도를 올리였다. 다음 0.4mol의 삼염화린을 20min동안 적하하였다. 2,4-디3급부틸페놀과 삼염화린과의 반응은 센 발열반응이므로 삼염화린을 천천히 적하하고 센 교반속도(900r/min)를 보장하면서 반응을 진행시켰다. 반응과정에 생성되는 HCl기체는 기체유도관을 통하여 뽑아내였다.

적하후에 온도를 150℃까지 올리고 일정한 시간동안 반응시켰다.

반응이 끝나면 진공증류장치를 리용하여 1.05kPa에서 진공증류하여 미반응물, 부생성물을 제거하고 남은 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트를 조생성물로 얻었다. 얻은 조생

성물을 이소프로필알콜로 세척하여 미량의 부생성물을 제거하고 흰색의 결정분말로 된 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트를 얻었다.

트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 녹음점은 모세관측정법으로, 적외선스펙트르분석은 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로, 질량스펙트르분석은 초고성능액체크로마토그래프-질량분석기(《SQD-2》)를 리용하여 진행하였다.

## 실험결과 및 고찰

트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거동률에 미치는 유기염기들의 영향 먼저 4종의 유기염기를 선택하고 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거동률에 미치는 유기염기들의 영향을 고찰하였다.(표)

표. 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거동률에 미치는 유기염기들의 영향

No.	유기염기들	거동률/%
1	디메틸포름아미드	90.5
2	시클로헥실아민	84.2
3	N,N-디메틸벤질아민	77.6
4	피리딘	89.4

2,4-디3급부틸페놀과 삼염화린의 물질량비 3:1.2, 반응온도 150℃, 반응시간 5h, 유기염기의 함량은 2,4-디3급부틸페놀에 대하여 7질량%

표에서 보는바와 같이 4종의 유기염기를 리용하였을 때 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거동률은 리용한 유기염기에 따라 서로 다르다.

트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거동률이 가장 높은 유기염기로는 디메틸포름아미드이다. 그러므로 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에서 디메틸포름아미드를 리용하였다.

반경험적분자궤도법(AM1)으로 디메틸포름아미드, 시클로헥실아민, N,N-디메틸벤질아민, 피리딘에서 질소원자의 전자밀도들을 계산한 결과는 그림 1과 같다.

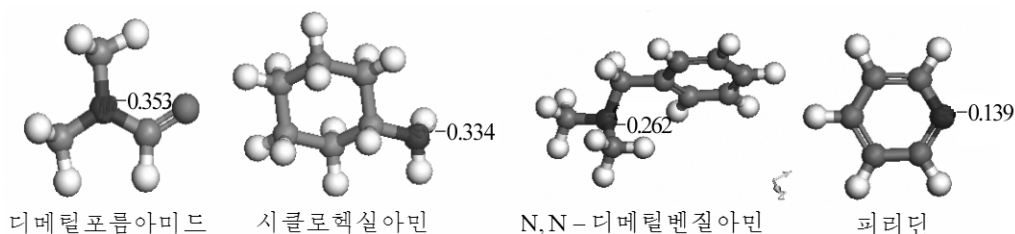
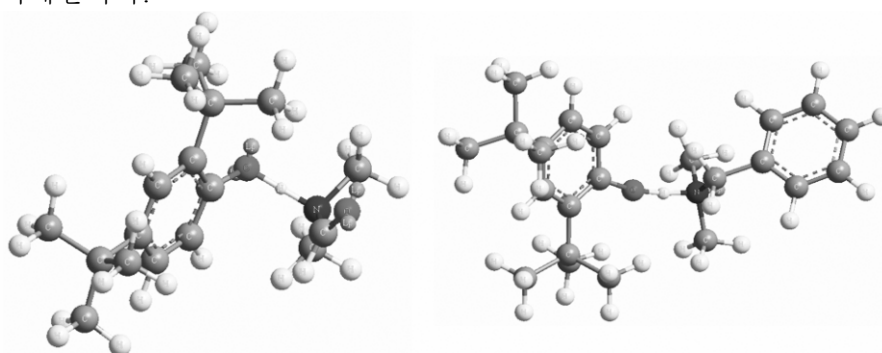


그림 1. 반경험적분자궤도법(AM1)으로 계산한 질소원자의 전자밀도

그림 1에서 보는바와 같이 전자밀도순서를 보면 디메틸포름아미드(0.353) > 시클로헥실아민(0.334) > N,N-디메틸벤질아민(0.262) > 피리딘(0.139)으로서 디메틸포름아미드가 제일 크다.

유기염기의 종류에 따라 거동률에서 차이가 생기는 원인을 구체적으로 따져보기 위하여 디메틸포름아미드와 N,N-디메틸벤질아민이 반응물인 2,4-디3급부틸페놀성OH기의 수소원자를 떼여내는 반응에서 과도상태의 공간구조를 최적화하였다. 그리고 이 반응의 활성화에너지를 최신반경험적분자궤도법인 PM7법으로 계산하였다.(그림 2) 계산결과

에 의하면 디메틸포름아미드를 유기염기로 리용한 경우에 탈수소반응의 활성화에너지는  $-0.210 \text{ kJ/mol}$ 이고 N,N-디메틸벤질아민을 리용한 경우에는  $97.529 \text{ kJ/mol}$ 이었다. 이것은 디메틸포름아미드를 리용하면 N,N-디메틸벤질아민을 리용한것보다 거둬들이는 실험적사실과 잘 맞는다. 이로부터 유기염기의 종류에 따라 거둬들이는 차이가 생기는것은 유기염기의 종류에 따라 반응물의 OH기에서 수소원자를 떼어내는 능력이 차이 나기때문이다.



디메틸포름아미드

N,N-디메틸벤질아민

그림 2. 염기의 종류에 따르는 탈수소반응의 과도상태

트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에 미치는 디메틸포름아미드함량의 영향 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에서 디메틸포름아미드의 함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요하다.

선행연구[3]에는 디메틸포름아미드의 함량을 반응에 들어가는 2,4-디3급부틸페놀을 기준으로 하여 3~7질량%라고만 지적되어있다.

반응에 들어가는 디메틸포름아미드의 함량을 정확히 결정하기 위하여 2,4-디3급부틸페놀과 삼염화린의 물질량비 3:1.2, 반응온도  $150^{\circ}\text{C}$ , 반응시간 5h에서 2,4-디3급부틸페놀에 대하여 디메틸포름아미드의 함량을 2~9질량%까지 변화시키면서 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거둬들이는 실험적사실과 잘 맞는다. 이로부터 유기염기의 종류에 따라 반응물의 OH기에서 수소원자를 떼어내는 능력이 차이 나기때문이다.

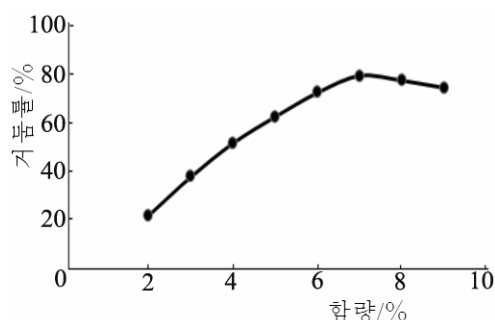


그림 3. 디메틸포름아미드의 함량에 따르는 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거둬들이는 실험적사실과 잘 맞는다. 이로부터 유기염기의 종류에 따라 반응물의 OH기에서 수소원자를 떼어내는 능력이 차이 나기때문이다.

그림 3에서 보는바와 같이 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거둬들이는 실험적사실과 잘 맞는다. 이로부터 유기염기의 종류에 따라 반응물의 OH기에서 수소원자를 떼어내는 능력이 차이 나기때문이다.

## 맺 는 말

1) 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 거둠률이 가장 높은 유기염기로는 디메틸포름아미드이다.

2) 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트의 합성에서 거둠률을 최대로 높일수 있는 디메틸포름아미드의 함량은 2,4-디3급부틸페놀에 대하여 7질량%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 赵芸 等; 应用化学, 20, 1, 382, 2003.
- [2] 翠芳 等; 兰化科技, 10, 2, 99, 1992.
- [3] 王军 等; 山东化工, 45, 10, 20, 2016.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

## Effect of Some Organic Bases on the Synthesis of Tris(2,4-di-tert-Butylphenyl)Phosphite

*Ri Sang Ryong, Maeng Thae Won and Kim Yong Mi*

Organic base capable of increasing the yield of tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite is dimethylformamide.

When the content of dimethylformamide is 7wt% of 2,4-di-tert-butylphenol, the yield of tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite is the highest.

Keywords: tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, organic base