

N-(히드록시메틸)글리신의 합성

김성혁, 김성운, 장영만

위대한 령도자 김정일 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《농촌에 살초제와 여러가지 농약을 많이 생산하여 보내주기 위한 대책도 세워야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제11권 451페이지)

우리는 효능이 높고 잔류독성이 적은 살초제를 우리 식으로 합성하기 위한 연구를 하였다.

N-(히드록시메틸)글리신은 세계적으로 효능이 높고 잔류독성이 매우 적은것으로 하여 수요가 높은 N-(포스포노메틸)글리신(글리포사트)을 합성하기 위한 중간체로서 1단계 반응생성물이다.[2]

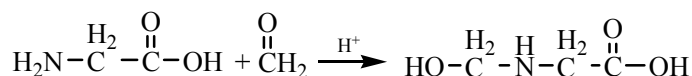
그러나 트리에틸아민과 같은 유기염기를 촉매로 하고 메타놀매질에서 파라포름알데히드와 글리신을 반응시키므로[1, 3] 원가가 비싸고 수입산시약을 리용하여야 하는 부족점이 있다.

논문에서는 촉매를 리용하지 않고 수용성매질에서 포르말린을 글리신과 반응시키는 방법으로 N-(히드록시메틸)글리신을 합성함으로써 생산원가를 줄이면서도 국산화할수 있는 기초적문제를 서술하였다.

실험 방법

시약으로 글리신(99%), 염산(30%), 포르말린(30%)을 리용하였다. 합성된 생성물에 대한 확인은 녹음점측정과 적외선흡수스펙트르분석으로 하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



교반기, 환류냉각기, 온도수감부가 설치된 500mL들이 4구플라스크를 자동온도조절가열기에 설치하고 온도를 30℃로 설정하였다. 해당한 량의 포르말린용액과 염산을 넣은 다음 온도를 70~80℃로 올리고 여기에 글리신용액을 적하하였다.

온도를 환류온도로 올리고 이 온도에서 적당한 시간동안 반응시키고 반응물을 회전증발기에서(132.5kPa) 해당한 량의 류출물을 뽑은 다음 팽각방치하였다. 이때 얻어진 결정을 흡인려과하고 건조시켜 생성물을 얻었다.

조품을 다시 2배의 물에 가열용해시켰다가 팽각시켜 재결정화하였다.

생성물의 녹음점은 215~217℃이며 선행연구[2]에서와 일치하였다.

실험결과 및 해석

물질량비의 영향 반응온도 80℃, 반응시간 1h, 포름알데히드에 대한 촉매인 HCl의 물질량비가 1.0일 때 글리신과 포름알데히드의 물질량비에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화는 그림 1과 같다. 이때 거둬들임은 주원료인 글리신을 기준으로 하여 계산한 리론량에 대한 생성물의 실제량의 백분율로 하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 글리신과 포름알데히드의 물질량비가 1.1일 때 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임이 가장 크며 그 이상에서는 변화가 거의 없으며 1.4이상에서는 다시 감소하였다. 이것은 포름알데히드가 자체축합되면서 손실되기때문이라고 볼수 있다.

따라서 합리적인 물질량비는 1.1이다.

촉매량의 영향 반응온도 80℃, 반응시간 1h, 글리신과 포름알데히드의 물질량비 1.1일 때 포름알데히드와 HCl의 물질량비에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화는 그림 2와 같다.

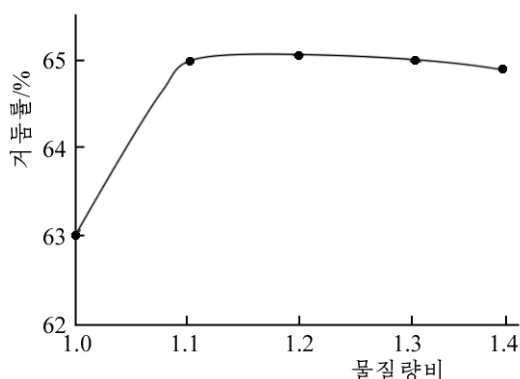


그림 1. 글리신과 포름알데히드의 물질량비에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화

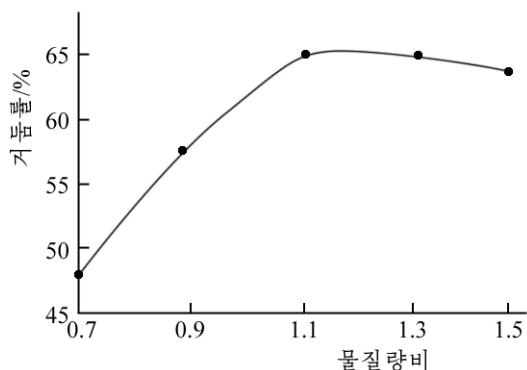
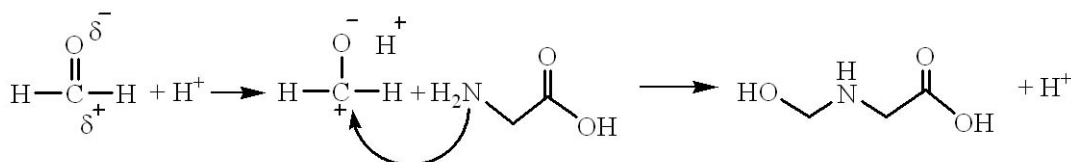


그림 2. 포름알데히드와 HCl의 물질량비에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화

그림 2에서 보는바와 같이 포름알데히드와 HCl의 물질량비가 1.1일 때 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임이 가장 높으며 그 이상에서는 오히려 감소하였다.

HCl은 친핵반응중심인 포름알데히드를 활성화시켜 반응을 촉진하는데 그 물질량은 다음과 같다.



HCl은 일반적인 촉매와 같이 적은 양으로 첨가되는것이 아니라 포름알데히드와 같은 물질량으로 반응에 리용되므로 지나치게 과잉으로 들어가면 포름알데히드의 자체축합을 일으키는 부반응이 우세하게 일어나게 하기때문에 거둬들임이 감소하게 된다.

따라서 합리적인 포름알데히드와 HCl의 물질량비는 1.1이다.

반응온도의 영향 반응시간 1h, 포름알데히드와 HCl의 물질량비 1.1, 글리신과 포름알데히드의 물질량비 1.1일 때 반응온도에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도 90℃일 때 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임이 가장 높으며 그 이상에서는 오히려 감소한다. 90℃이상에서는 반응혼합물의 색이 밤색으로 짙어지는데 이것은 히드록시메틸기의 탈수반응에 의하여 이민이 생기고 그것들이 호상축합되면서 부반응이 일어나 거둬들임이 떨어지기때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 90℃이다.

반응시간의 영향 반응온도 90℃, 포름알데히드와 HCl의 물질량비 1.1, 글리신과 포름알데히드의 물질량비 1.1일 때 반응시간에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화는 그림 4와 같다.

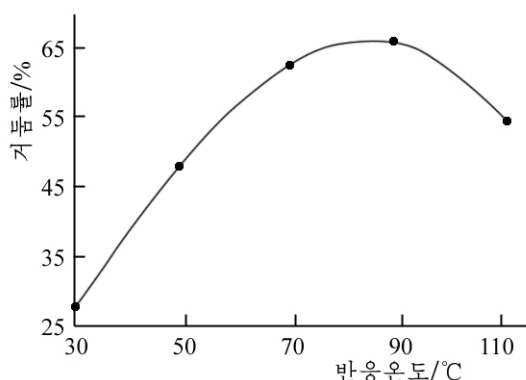


그림 3. 반응온도에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화

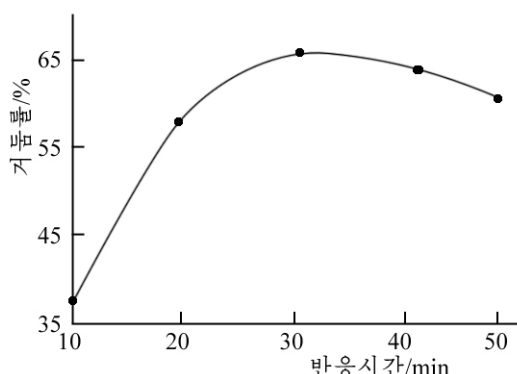


그림 4. 반응시간에 따르는 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임변화

그림 4에서 보는바와 같이 반응시간이 30min일 때 N-(히드록시메틸)글리신의 거둬들임이 가장 높으며 그 이상에서는 오히려 감소한다. 반응시간 30min이상에서는 반응혼합물의 색이 점차 짙어지면서 암갈색으로 넘어가는데 이것은 축합반응에 의하여 수지상의 부반응생성물이 생성되어 반응거둬들임이 감소하기때문이다.

따라서 합리적인 반응시간은 30min이다.

맺 는 말

글리신과 포름알데히드로부터 N-(히드록시메틸)글리신을 합성하였다.

합성반응의 합리적인 조건은 다음과 같다.

글리신과 포름알데히드의 물질량비 1.1, 포름알데히드와 HCl의 물질량비 1.1, 반응온도 90℃, 반응시간 30min.

참 고 문 헌

[1] Catherine Pinel et al.; Journal of Catalyst, 182, 515, 1999.

[2] 李坚; CN 101619076 A, 2010.

[3] 王梅花 等; CN 102396521 A, 2012.

주체104(2015)년 3월 5일 원고접수

Synthesis of N-(Hydroxymethyl)-Glycine

Kim Song Hyok, Kim Song Un and Jang Yong Man

We studied the method for synthesis of N-(hydroxymethyl)glycine, an intermediate of a powerful herbicide-glyphosate, from glycine and formaldehyde.

The reasonable conditions of this reaction are as follows: the molar ratio of formaldehyde and glycine is 1.1, the molar ratio of hydrochloric acid and formaldehyde is 1.1, reaction temperature is 90°C and reaction time is 30min.

Key words: N-(hydroxymethyl)glycine, glyphosate, herbicide