

## 4,4'-이소프로필리덴-비스(살리칠산페놀에스테르)의 합성

김신혁, 장금주

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는 데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

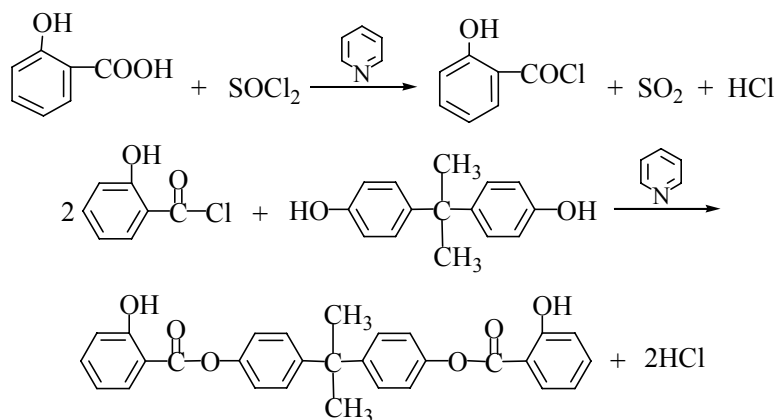
4,4'-이소프로필리덴-비스(살리칠산페놀에스테르)는 살리칠산에스테르계 자외선 흡수제로서 여러가지 올레핀계합성수지들과 합성섬유, 합성고무제품들의 빛안정제로 널리 이용되고있다.[1-3] 이 물질은 현재 무수염화알루미늄을 촉매로 하여 살리칠산을 염화티오닐로 염소화하고 비스페놀A와 에스테르화하는 방법[4]으로 만들고있다. 이 방법은 거둠률이 그리 높지 못하다.

우리는 촉매로 무수피리딘을 이용하여 4,4'-이소프로필리덴-비스(살리칠산페놀에스테르)의 거둠률을 높이기 위한 연구를 진행하고 합리적인 합성조건을 확립하였다.

### 실험 방법

기구 및 시약 기구로는 3구플라스크(250mL), 항온수욕, 자석교반기, 푸리에변환적외선 분광기(《Nicolet 6700》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 기체배기관, 회전증발기를, 시약으로 살리칠산(순), 클로로벤졸(분석순), 염화티오닐(분석순), 무수피리딘(분석순), 비스페놀A(분석순), 초산(분석순)을 이용하였다.

합성방법 합성반응식은 다음과 같다.



반응을 두단계로 진행하였다.

기체배기관이 달린 3구플라스크에 살리칠산 20g(0.145mol), 클로로벤졸 54mL, 무수피리딘 0.68g, 염화티오닐 21.56g(0.181mol)을 넣고 65℃에서 2.5h 교반하면서 반응시켰다.(1단계반응) 계속하여 온도를 80℃로 올리고 비스페놀A 14g(0.061mol)을 첨가한 다음 95~

100℃에서 염화수소기체가 생성되지 않을 때까지 교반하면서 반응시켰다.(2단계반응)

반응이 끝난 후 회전증발기로 클로로벤졸과 미반응염화티오닐을 제거하고 초산으로 처리하여 생성물을 려과분리한 다음 세척 및 재결정화를 하여 생성물을 얻어냈다.

## 실험결과 및 해석

2단계반응의 조건이 생성물의 거둢률에 영향을 크게 미치지 않으므로 1단계반응조건이 생성물의 거둢률에 미치는 영향을 고찰하였다.

촉매의 영향 반응온도 70℃, 반응시간 3h, 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비 1.3의 조건에서 촉매(무수피리딘)량에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 1과 같다.

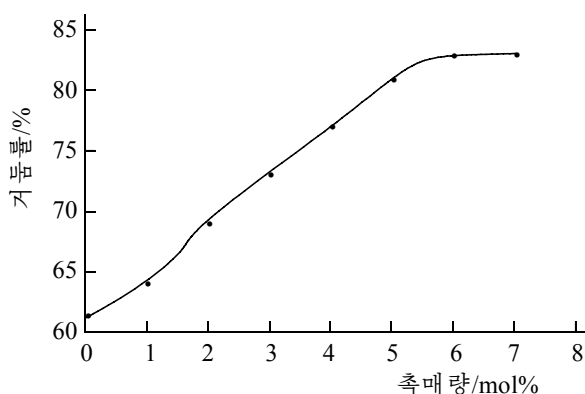


그림 1. 촉매량에 따르는 생성물의 거둢률변화

그림 1에서 보는바와 같이 촉매량(살리칠산에 대한 mol%)이 증가함에 따라 생성물의 거둢률이 증가하다가 촉매량 6.0mol%에서 거둢률(83%)이 최대로 되고 그 이상에서는 변화가 없었다. 그러므로 촉매의 양은 6.0mol%로 하는것이 합리적이다.

반응온도의 영향 반응시간 3h, 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비 1.3, 촉매량 6.0mol%의 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 2와 같다.

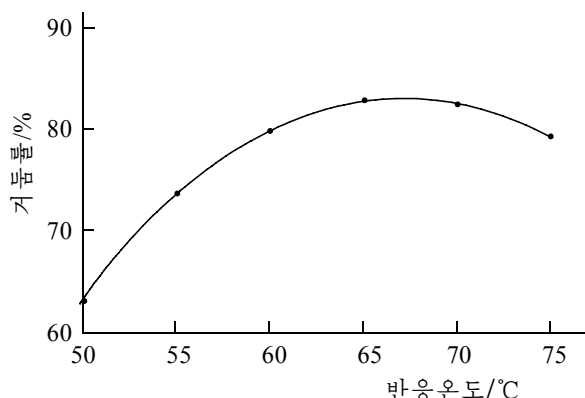


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 거둢률이 증가하다가 65℃에서 최대로 되고 그 이상에서는 감소한다는것을 알수 있다. 거둢률이 감소하는 이유는 반응온

도가 염화티오닐의 끓음점( $78.8^{\circ}\text{C}$ )근방에 이르면서 염화티오닐이 류출되기때문이다. 따라서 반응온도를  $65^{\circ}\text{C}$ 로 하는것이 적합하다.

반응시간의 영향 반응온도  $65^{\circ}\text{C}$ , 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비 1.3, 촉매량 6.0mol%의 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 3과 같다.

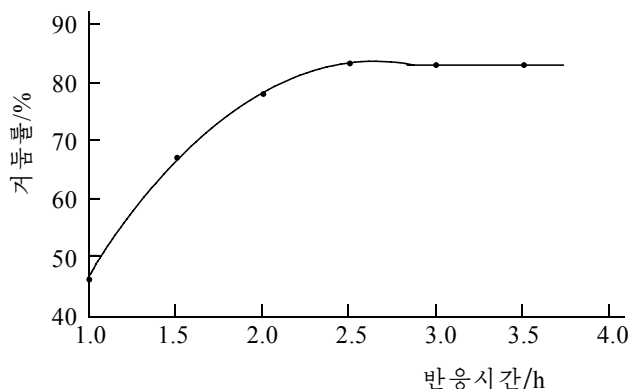


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 거둢률이 증가하다가 2.5h에서 최대값에 이르며 그 이상에서는 변화가 없다. 따라서 반응시간을 2.5h로 하는것이 적합하다.

염화티오닐의 영향 반응온도  $65^{\circ}\text{C}$ , 반응시간 2.5h, 촉매량 6.0mol%의 조건에서 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 4와 같다.

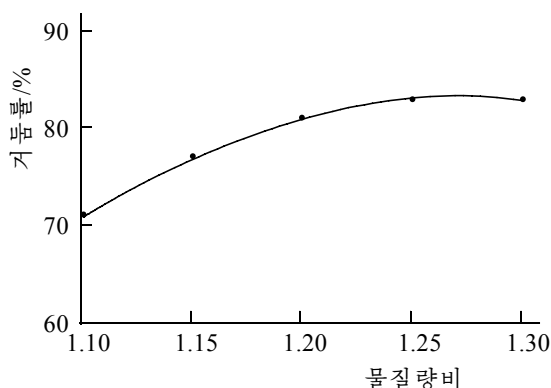


그림 4. 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화

그림 4에서 보는바와 같이 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비가 증가함에 따라 거둢률이 증가하다가 물질량비 1.25에서 최대로 되며 그 이상에서는 변화가 없다. 따라서 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비는 1.25로 하는것이 적합하다.

생성물확인 모세관법으로 생성물의 녹음점을 측정하고 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)와 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)로 생성물을 확인하였다.

녹음점측정결과  $158\sim 161^{\circ}\text{C}$ 로서 선행연구결과[4]와 일치하였다.

그림 5에서 보는바와 같이  $3\ 224\text{cm}^{-1}$ (-OH의 신축진동흡수봉우리),  $2\ 964\text{cm}^{-1}$ 와  $1\ 400\text{cm}^{-1}$ (-CH<sub>3</sub>의 신축진동 및 대칭변각진동흡수봉우리),  $1\ 692\text{cm}^{-1}$ (C=O의 신축진동흡수)

수봉우리),  $1\,512\sim1\,468\text{cm}^{-1}$ (벤질의 C-C신축진동흡수봉우리들),  $1\,204\text{cm}^{-1}$ (-C(CH<sub>3</sub>)-에서 메틸기의 흔들이진동흡수봉우리),  $1\,016\text{cm}^{-1}$ (C-O의 신축진동흡수봉우리),  $890\sim800\text{cm}^{-1}$ (벤졸고리의 파라치환체에 해당하는 봉우리),  $756, 700\text{cm}^{-1}$ (벤졸고리의 오르토치환체에 해당하는 봉우리)에서 특성흡수띠들이 나타났다. 이로부터 생성물이 4,4'-이소프로필리덴-비스(살리칠산페놀에스테르)라는것을 확인하였다.

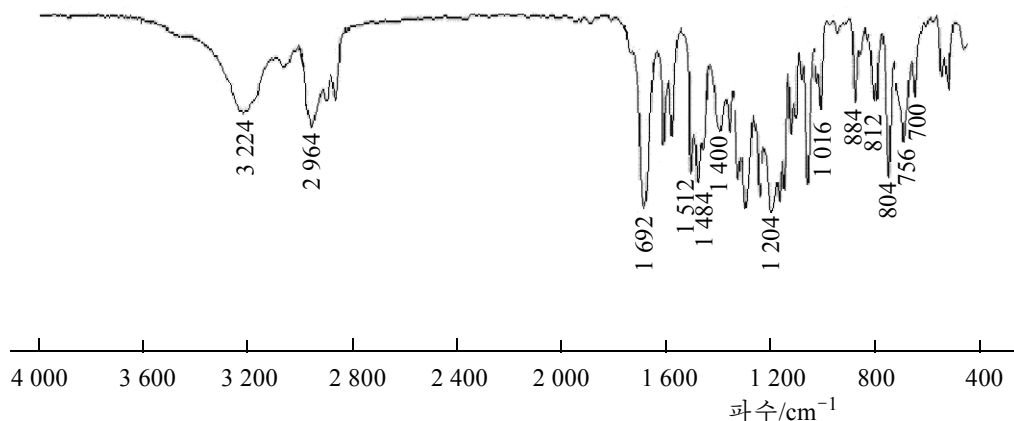


그림 5. 생성물의 IR흡수스펙트르

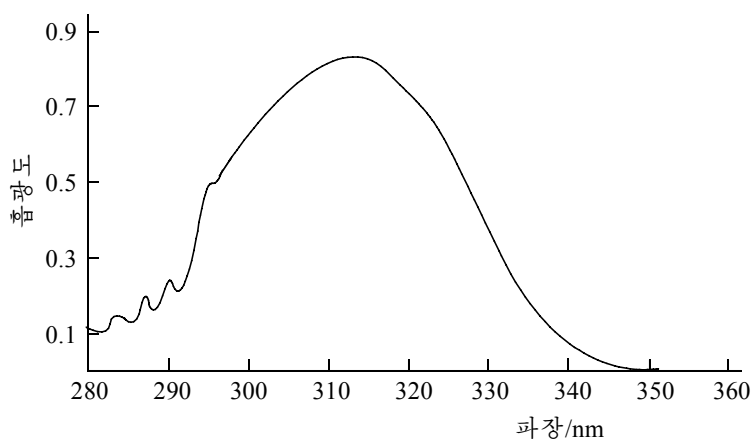


그림 6. 생성물의 자외선흡수스펙트르

그림 6에서 보는바와 같이 생성물은 선행연구[4]에서와 같은 350nm이하의 자외선을 흡수한다. 최대흡수파장은 313nm이다.

이상의 결과들로부터 생성물이 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

## 맺는 말

실험결과들로부터 무수피리딘을 촉매로 리용한 4,4'-이소프로필리덴-비스(살리칠산페놀에스테르)합성의 1단계반응 최적조건은 촉매(무수피리딘)량 6.0mol%, 반응온도 65°C, 반응시간 2.5h, 살리칠산에 대한 염화티오닐의 물질량비 1.25이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 高洪福 等; 合成化学, 22, 4, 535, 2014.
- [2] 胡应喜 等; 化学与生物工程, 31, 1, 36, 2014.
- [3] 高鹏飞 等; 精细化工, 31, 7, 830, 2014.
- [4] 树清 等; 料助剂, 4, 27, 2007

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

## Synthesis of 4,4'-Isopropylidene-Bis(Phenol Salicylate)

*Kim Sin Hyok, Jang Kum Ju*

We synthesized 4,4'-isopropylidene-bis(phenol salicylate). The optimum conditions of the first stage synthetic reaction are as follows : the amount of catalyst(pyridine anhydride) is 6.0mol%, the reaction temperature is 65 °C, the reaction time is 2.5h and the molar ratio of salicylic acid and thionyl chloride is 1.25.

Key words : UV-BAD, UV-absorbent, salicylate, bisphenol A