

레조르신디포스포로테트라염화물의 합성

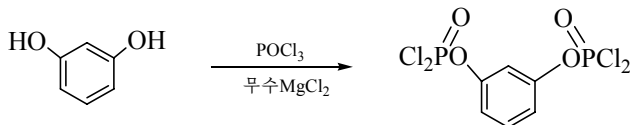
최충국, 장영만

현재 세계적으로 난연성이 높으면서도 환경에 영향을 주지 않는 무할로젠유기린계난연제에 대한 연구[3, 4]가 광범히 진행되고있다. 레조르신디포스포로테트라염화물은 유기린계난연제인 레조르신디페닐포스파트를 합성하기 위한 중간생성물로서 그 합성방법에 대하여서는 주로 특허[1, 2]로만 소개되었을뿐 구체적인 내용은 알려진것이 없다.

우리는 레조르신과 옥시염화린으로부터 레조르신디포스포로테트라염화물을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

레조르신디포스포로테트라염화물의 합성반응식은 다음과 같다.



온도계, 교반기, 냉각기가 설치된 1L 4구플라스크에 무수염화마그네시움 1.2g, 옥시염화린 550.82g, 레조르신 88.05g을 넣고 90℃에서 5h동안 교반하면서 반응시켰다. 반응후 먼저 상압증류하여 미반응옥시염화린을 제거한 다음 계속하여 150℃에서 감압(진공도 0.095Pa) 증류하여 연황색액체로 된 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 합성거둬율은 86.7%이다.

얻어진 생성물의 구조는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)로 확인하였다.

실험결과 및 고찰

촉매종류의 영향 촉매량 2.5질량%, 물질량비(레조르신 : 옥시염화린) 3, 반응온도 80℃, 반응시간 5h에서 촉매종류에 따르는 생성물의 거둬율변화를 고찰한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 4가지 촉매들중에서 AlCl₃인 경우 거둬율이 가장 높지만 착색되어 색을 띠는 경우가 많으므로 MgCl₂을 촉매로 리용하는것이 합리적이라는것을 알수 있다.

촉매량의 영향 물질량비(레조르신 : 옥시염화린) 3, 반응온도 75~80℃, 반응시간 5h에서 MgCl₂ 촉매량에 따르는 생성물의 거둬율변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 촉매량이 2.0~2.5 질량%일 때 거둬율이 가장 높다. 따라서 합리적인

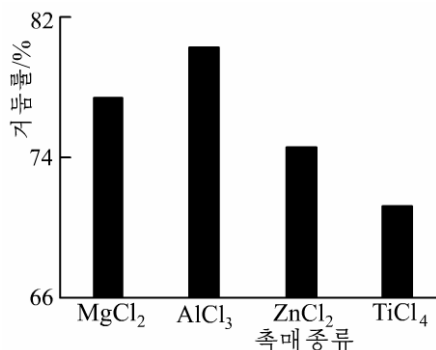


그림 1. 촉매종류에 따르는 거둬율변화

촉매량은 2.0%질량이다.

물질량비의 영향 촉매량 2.0질량%, 반응온도 80℃, 반응시간 5h에서 레조르신디포스포로테트라염화물의 거둠률에 미치는 레조르신 : 옥시염화린물질량비의 영향은 그림 3과 같다. 물질량비는 레조르신을 기준으로 하여 정하고 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화를 검토하였다.

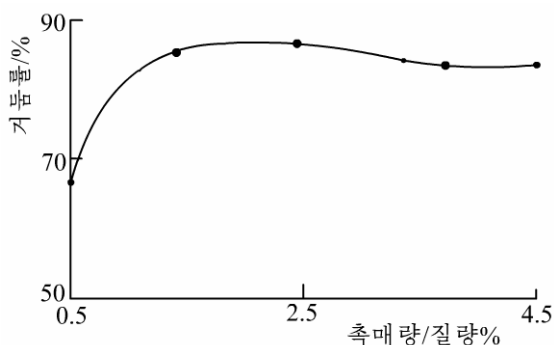


그림 2. 촉매량에 따르는 생성물의 거둠률변화

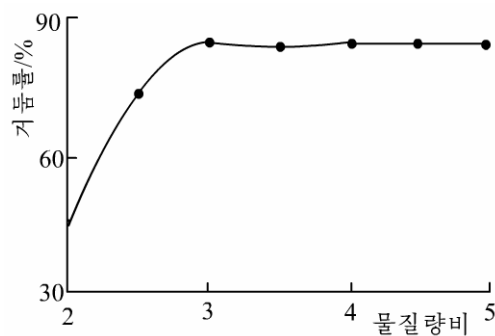


그림 3. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 3에서 보는바와 같이 물질량비(레조르신 : 옥시염화린)가 3일 때 생성물의 거둠률이 가장 높다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 물질량비는 3이다.

반응온도의 영향 촉매량 2.0질량%, 레조르신 : 옥시염화린의 물질량비 3, 반응시간 5h에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 반응온도 90℃일 때 거둠률이 가장 높다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 반응온도는 90℃이다.

반응시간의 영향 촉매량 2.0질량%, 레조르신 : 옥시염화린의 물질량비 3, 반응온도 90℃에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 5와 같다.

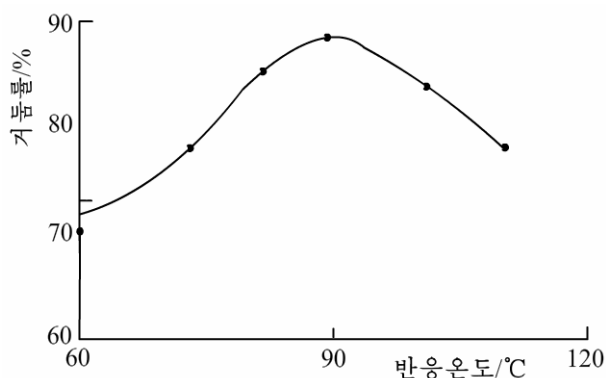


그림 4. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

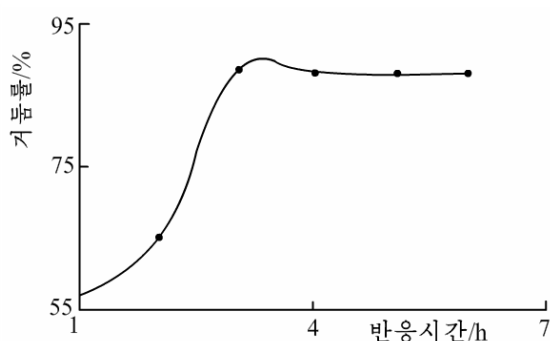


그림 5. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 5에서 보는바와 같이 반응시간이 3h일 때 생성물의 거둠률이 가장 높다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 반응시간은 3h이다.

생성물의 구조확인 출발물질(레조르신)과 생성물(레조르신디포스포로테트라염화물)의 IR 흡수스펙트르는 그림 6과 같다.

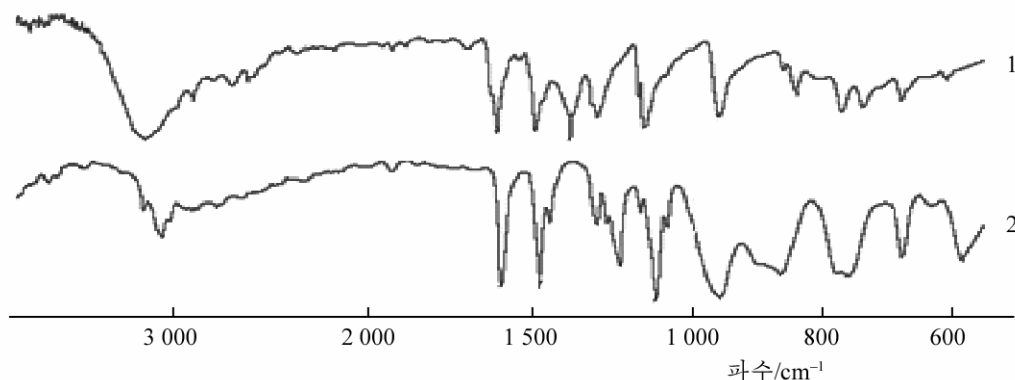


그림 6. 생성물의 IR 흡수스펙트럼
1-출발물질(레조르신), 2-생성물

그림 6에서 보는바와 같이 2에서는 출발물질에서 OH기와 관련한 $3181, 1376\text{cm}^{-1}$ 흡수띠는 보이지 않으며 출발물질에 없는 $1225(\text{P}=\text{O}), 1110(\text{P}-\text{O}), 585\text{cm}^{-1}(\text{P}-\text{Cl})$ 흡수띠들이 나타났다. IR 흡수스펙트럼 분석결과로부터 출발물질인 레조르신에 있던 O-H 결합이 없어지고 대신 O-P 결합이 생성되어 목적하는 생성물이 얻어졌다는 것을 알 수 있다.

맺는 말

레조르신과 옥시염화린으로부터 레조르신디포스포로테트라염화물을 합성하기 위한 합리적인 반응조건은 물질량비(레조르신 : 옥시염화린)=3, 무수염화마그네슘 촉매량 2.0질량%, 반응온도 90°C , 반응시간 3h이다.

참고 문헌

- [1] L. T. Gunkel et al.; US 005281741 A, 1994.
- [2] K. Tamura et al.; EP 1403272 B1, 2004.
- [3] 姜丹蕾 等; 化工科技, **19**, 5, 24, 2011.
- [4] 李晓丽 等; 材料科学与工艺, **15**, 6, 782, 2007.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Resorcin Diphosphoro Tetrachloridate

Choe Chung Guk, Jang Yong Man

The reasonable reaction conditions for synthesizing resorcin diphosphoro tetrachloridate from resorcin and phosphorus oxychloride are as follows: the molar ratio of resorcin and phosphorus oxychloride is 3, the amount of anhydrous magnesium chloride catalyst is 2.0wt%, the reaction temperature is 90°C and the reaction time is 3h.

Key words: flame retardant, resorcin