

디에틸-1-(2, 4-디클로로페녹시아세톡시)에틸 포스포나트의 합성과 그 특성

리금룡, 백학룡

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학과 기술의 시대, 정보화시대의 요구에 맞게 농촌기술혁명을 힘있게 벌려 농촌경리의 물질기술적토대를 더욱 강화하고 농업의 과학화, 현대화수준을 끊임없이 높여나가야 합니다.》

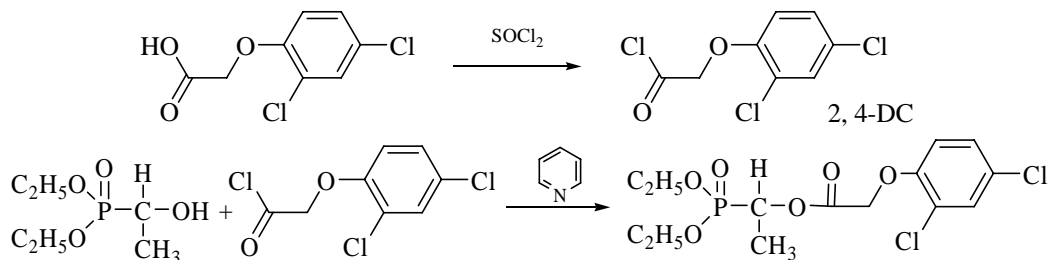
디알킬-1-히드록시알킬포스포나트계 화합물들은 독특한 생리활성[2, 3] 특히 식물체 내에서 피루빈산수소효소억제제[4]로 작용하는것으로 하여 살초제합성에 널리 리용되고있다. 대표적으로 디알킬-1-(클로로페녹시아세톡시)알킬포스포나트화합물[4]을 들수 있는데 현재 디에틸-1-(2, 4-디클로로페녹시아세톡시)에틸포스포나트의 구체적인 합성방법과 식물성장조절특성을 밝힌 자료는 발표된것이 없다.

우리는 독특한 식물성장조절특성을 나타내는 디에틸-1-히드록시에틸포스포나트와 2, 4-디클로로페녹시초산을 결합시켜 디에틸-1-(2, 4-디클로로페녹시아세톡시)에틸포스포나트(DECAP)를 합성하고 그 특성을 밝혔다.

실험 방법

시약으로는 염화티오닐(분석순), 피리딘(분석순), 2, 4-디클로로페녹시초산(2, 4-D, 분석순), 벤졸, 디에틸-1-히드록시에틸포스포나트(DEHEP, 자체합성[1])를, 기구로는 적외선 분광기(《Nicolet 6700》), 초고성능액체크로마토그래프-질량분석기(《Acquity™ UPLC-SQD2》)를 리용하였다.

DECAP합성 DECAP의 합성반응식은 다음과 같다.



3구플라스크에 2, 4-D(0.1mol)를 넣고 강력교반기와 적하깔때기, 염화칼슘염화판이 달린 환류냉각기를 설치한다. 여기에 염화티오닐 40mL를 적하한 다음 5~6h동안 환류교반하면서 기체가 나오지 않을 때까지 반응시킨다. 반응이 끝나면 방온도까지 식히고 수류뿔프로 감압증류하여 과잉의 염화티오닐을 제거하고 다시 기름뿔프로 감압증류하여 무색액체를 얻는다.

반응플라스크에 DEHEP 0.1mol과 벤졸 30mL를 넣고 교반하면서 2, 4-DC 0.1mol을 넣는다. 이 혼합용액에 피리딘 0.1mol을 적하하고 방온도에서 1h동안 교반한 다음 40~50℃에서 2~3h동안 교반한다. 다음 1% 수산화나트륨용액 100mL로 세척하고 포화염화나트륨용액 100mL로 3회 세척한다. 무수류산동으로 습기를 제거한 기름상용액을 액체크로마토그래프로 분리한다.

식물성장조절특성 DECAP의 식물성장조절특성을 논벼의 생육과 소출에 미치는 영향으로 검토하였다. 시험은 야외포전에서 하였다. 이때 처리농도는 0.000 2%, 엽상분무하였으며 이삭패기 전에 2회, 이삭팬 후에 2회 분무하였다. 분무주기는 10일 간격으로 하였다.

이삭패는 시기와 여우는 시기를 관측하였으며 천알질량과 정보당 소출을 결정하였다.

실험결과 및 해석

반응온도와 반응시간의 영향 2, 4-DC와 DEHEP, 피리딘의 물질량비가 1 : 1.2 : 1인 조건에서 반응온도와 반응시간에 따르는 DECAP의 거둬들임변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 반응시간과 반응온도가 증가함에 따라 DECAP의 거둬들임은 증가하다가 반응시간 4h, 반응온도 50℃일 때 최대가 되며 그 이상에서는 감소하였다. 이것은 생성된 DECAP의 분해반응과 같은 부반응이 일어나기때문이다.

물질량비의 영향 반응시간 4h, 반응온도 50℃일 때 DEHEP와 2, 4-DC, 피리딘의 물질량비를 변화시키면서 DECAP의 거둬들임을 측정한 결과는 표 2와 같다.

표 1. 반응온도와 반응시간에 따르는 DECAP의 거둬들임(%)변화

| 반응온도 /℃ | 반응시간/h | | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 30 | 32, 34 | 35, 39 | 42, 40 | 45, 50 | 45, 47 |
| 40 | 53, 50 | 61, 58 | 69, 65 | 70, 72 | 70, 68 |
| 50 | 62, 58 | 75, 69 | 81, 81 | 81, 79 | 76, 72 |
| 60 | 71, 66 | 77, 74 | 81, 79 | 80, 80 | 74, 76 |
| 70 | 71, 67 | 77, 80 | 80, 77 | 80, 76 | 74, 76 |

표 2. 물질량비에 따르는 DECAP의 거둬들임(%)변화

| 피리딘/2, 4-DC | DEHEP/2, 4-DC | | | | | |
|-------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 1.3 |
| 1.0 | 50, 47 | 55, 51 | 61, 59 | 67, 62 | 70, 73 | 72, 70 |
| 1.2 | 53, 49 | 60, 55 | 66, 64 | 70, 65 | 73, 73 | 74, 71 |
| 1.4 | 56, 58 | 62, 57 | 68, 69 | 72, 69 | 77, 79 | 78, 77 |
| 1.6 | 60, 57 | 65, 61 | 71, 72 | 78, 76 | 82, 83 | 82, 78 |
| 1.8 | 60, 62 | 63, 60 | 70, 73 | 79, 74 | 82, 80 | 82, 79 |

표 2에서 보는바와 같이 물질량비가 DEHEP : 피리딘 : 2, 4-DC= 1.2 : 1.6 : 1일 때 DECAP의 거둬들임이 최대이며 그 이상에서는 거둬들임변화가 거의 없었다. 이것은 반응이 우와 같은 물질량비에서 평형을 이룬다는것을 보여준다.

DECAP의 구조분석 DECAP의

구조는 IR스펙트럼과 LC-MS분석으로 확인하였다. LC분석에서 전개용매로 초산에틸 : n-헥산=1 : 1을 리용하였다.

IR스펙트럼분석결과 1 275cm⁻¹에서 P-C의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 740cm⁻¹에서 P=O의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 043cm⁻¹에서 C=O의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 499cm⁻¹에서 P-O-C의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다.

생성물의 분자량은 385이며 n_D^{20} = 1.518 0이다.

분석결과 DECAP가 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

식물성장조절특성 논벼의 생육과 소출에 미치는 DECAP의 영향은 표 3과 같다.

표 3. 논벼의 생육과 소출에 미치는 DECAP의 영향

| 구분 | 평당 이삭수/개 | 이삭당 알수/알 | 여문 알수/알 | 여문률/% | 정보당 수확고/kg | 증수률/% |
|-------|----------|----------|---------|-------|------------|-------|
| 대조구 | 805 | 84 | 80 | 96 | 6 121 | 100 |
| DECAP | 971 | 85 | 81 | 96 | 7 488 | 122 |
| DEHEP | 938 | 82 | 82 | 96 | 7 365 | 120 |

품종 《평양 51》호, 속성모, 평당 포기수 80, 분무회수 2회

표 3에서 보는바와 같이 DECAP처리구에서는 DEHEP처리구에서보다 평당 이삭수가 훨씬 많으며 농작물의 소출에 긍정적인 영향을 준다는것을 알수 있다.

맺 는 말

DEHEP와 2, 4-디클로로페녹시초산으로부터 DECAP합성의 구체적인 반응조건과 그 분리분석법을 밝혔다. 반응의 최적조건은 반응시간 4h, 반응온도 50℃, 물질량비 DEHEP : 피리딘 : 2, 4-DC=1.2 : 1.6 : 1이다.

DECAP를 논벼에 처리하면 대조구에 비하여 증수률이 122%로 높아진다.

참 고 문 헌

- [1] 백학룡 등; 화학과 화학공학, 1, 6, 주체104(2015).
- [2] K. P. Nandre et al.; Chemistry and Biology Interface, 2, 5, 314, 2012.
- [3] Bunnai Saito et al.; J. Am. Chem. Soc., 129, 1978, 2007.
- [4] 贺红武 等; 现代农药, 4, 5, 10, 2005.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

Synthesis of Diethyl-1-(2, 4-Dichlorophenoxyacetoxy) Ethylphosphonate and Its Characteristics

Ri Kum Ryong, Paek Hak Ryong

The optimum conditions of synthetic reaction of DECAP from DEHEP and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid are as follows: the reaction time is 4h, the reaction temperature is 50℃, the molar ratio of DEHEP, pyridine and 2, 4-DC is 1.2 : 1.6 : 1.

When the rice is treated with DECAP, we can get the increased yield of 122%.

Key words: plant growth regulator, alkylphosphonate, synthesis