

SnCl₄축매에 의한 로이코말라카이트록의 합성

신옥성, 서일남, 장금주

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

로이코말라카이트록은 식물공업과 생물학 및 농업분야에서 널리 리용되는 트리페닐메탄계물질인 말라카이트록[1, 2]의 반합성원료인 동시에 최근에 새롭게 등장하고있는 방사선변색선량계[3]의 변색물질로 널리 리용되고있다.

지금까지 로이코말라카이트록합성에는 아렌친핵시약을 트리에틸개미산에스테르나 산축매가 있는 조건에서 벤즈히드롤과 반응시키는 방법과 산매질에서 혹은 비석을 리용하여 아민과 아닐린을 축합시키는 방법 등을 리용하였다.

그중에서도 가장 널리 리용되는 방법은 아릴알데히드와 N, N-디메틸아닐린을 염산, 류산, p-톨루올술폰산과 같은 산축매의 존재하에서 반응시키는 방법이다.

이러한 로이코말라카이트록합성방법들은 거둬들이는 낮고 부식성산과 과잉의 용매를 쓰며 반응시간이 긴것 등의 부족점을 가지고있었다.[4, 5]

우리는 루이스산축매인 SnCl₄을 축매로 하여 로이코말라카이트록을 합성하고 그것의 거둬들이는 여러가지 인자들의 영향을 평가하여 최적반응조건을 확립하였다.

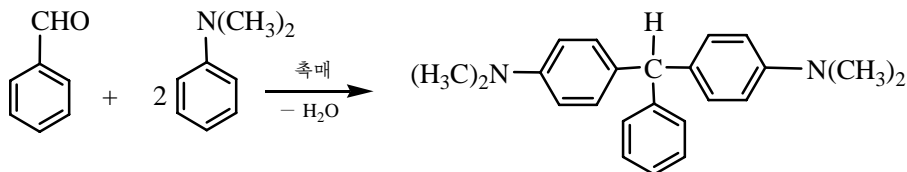
실험 방법

시약으로는 벤즈알데히드(분석순), N, N-디메틸아닐린, SnCl₄(분석순), 37% 염산, p-톨루올술폰산(분석순), 디클로로메탄(분석순), 에타놀(분석순), 에틸에테르(분석순)를, 기구로는 모세관을 리용한 녹음점측정장치, 푸리에변환적외선스펙트르분석기(《FT-IR 8101》)를 리용하였다.

온도계와 환류랭각기, 교반기가 달린 250mL들이 3구플라스크에 적당한 량의 벤즈알데히드, N, N-디메틸아닐린과 축매를 넣은 다음 용매반응인 경우 용매를 넣는다.

일정한 시간동안 환류시킨 다음 생긴 고체를 려과하고 디메틸포름아미드(DMF)+물 혼합용매로 재결정화하였다.

로이코말라카이트록의 합성반응식은 다음과 같다.



실험결과 및 해석

촉매의 영향 N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드의 물질량비 3.0, 반응시간 4h, 반응온도 115~120°C, 촉매농도 20%(벤즈알데히드에 대하여)의 조건에서 촉매로 염산, *p*-톨루올술폰산, 사염화석을 리용하였을 때 생성물의 거둠률변화는 표 1과 같다.

표 1. 촉매종류에 따르는 거둠률변화

| No. | 촉매 | 거둠률/% |
|-----|-------------------|-------|
| 1 | 염산 | 65.21 |
| 2 | <i>p</i> -톨루올술폰산 | 68.76 |
| 3 | SnCl ₄ | 80.15 |

표 1에서 보는바와 같이 촉매로 사염화석을 리용할 때 산촉매인 염산과 *p*-톨루올술폰산을 리용할 때보다 거둠률이 높으며 따라서 사염화석이 로이코말라카이트록합성반응에서 효과적인 촉매라는것을 알수 있다.

물질량비의 영향 SnCl₄ 20%(벤즈알데히드에 대하여), 반응시간 4h, 반응온도 115~120°C의 조건에서 N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드의 물질량비가 커짐에 따라 로이코말라카이트록의 거둠률이 높아지다가 물질량비 3.0에서 82%로 되며 그 이상에서는 크게 변화가 없다.

이로부터 합리적인 반응물질들의 물질량비는 3.0이라는것을 알수 있다.

용매의 영향 반응물질들의 물질량비(N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드) 3.0, 촉매 SnCl₄ 20%(벤즈알데히드에 대하여), 반응시간 4h, 반응온도 115~120°C의 조건에서 용매로 디클로로메탄, 에타놀, 에틸에테르를 리용하였을 때 생성물의 거둠률변화는 표 2와 같다. 이때 반응혼합물에 대한 용매의 농도는 30체적%이다.

표 2. 용매의 종류에 따르는 거둠률변화

| No. | 반응용매 | 거둠률/% |
|-----|--------|-------|
| 1 | 무용매 | 80.15 |
| 2 | 디클로로메탄 | 60.76 |
| 3 | 에타놀 | 50.80 |
| 4 | 에틸에테르 | 49.40 |

120°C, 용매를 리용하지 않는 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 거둠률이 높아지며 반응시간이 4h일 때 거둠률이 80.15%이다. 반응시간을 그 이상으로 길게 하여도 거둠률에서의 변화는 거의 없다. 이로부터 반응시간이 4h일 때 가장 좋다는것을 알수 있다.

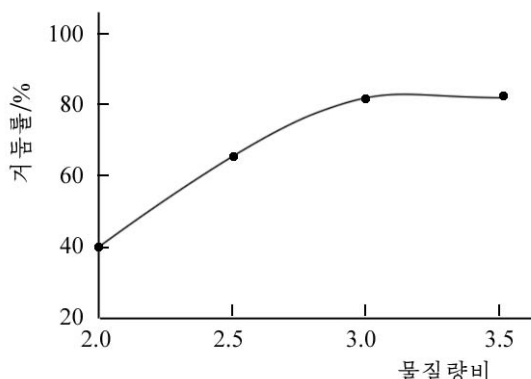


그림 1. 물질량비에 따르는 거둠률변화

표 2에서 보는바와 같이 용매를 리용하지 않았을 때 거둠률이 제일 높으며 용매를 리용하는 경우에는 디클로로메탄을 리용할 때 거둠률이 높다.

반응시간의 영향 반응물질의 물질량비(N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드) 3.0, 촉매 SnCl₄ 20%(벤즈알데히드에 대하여), 반응온도 115~

촉매농도의 영향 반응물질들의 물질량비(N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드) 3.0, 촉매 SnCl₄, 반응온도 115~120°C, 반응시간 4h, 용매를 리용하지 않는 조건에서 촉매량에 따르는 생성물의 거뭇물변화는 그림 3과 같다.

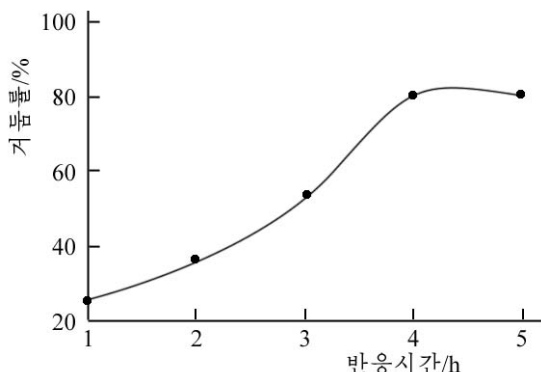


그림 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거뭇물변화

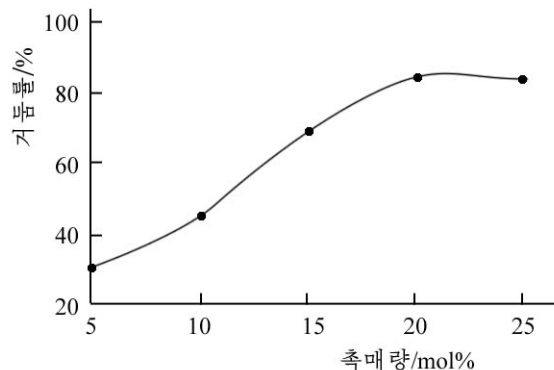


그림 3. 촉매량에 따르는 생성물의 거뭇물변화

그림 3에서 보는바와 같이 촉매량이 많아짐에 따라 생성물의 거뭇물이 높아지다가 촉매량 20mol%에서 84.18%로서 제일 높으며 그 이상에서는 변화가 거의 없다. 따라서 촉매량을 20mol%로 정하는것이 가장 효과적이라는것을 알수 있다.

생성물의 동정 실험녹음점측정장치를 리용하여 합성한 로이코말라카이트록의 녹음점을 측정한 결과 녹음점은 101°C(100~102°C[6])이며 푸리에변환적외선스펙트르분석기로 분석한 생성물의 적외선흡수스펙트르는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 2 872cm⁻¹에서 3급 C-H의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 824cm⁻¹에서 *p*-디치환벤질의 C-H변각진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다.

또한 1 500~1 450cm⁻¹ 구역에서 벤졸고리의 신축진동에 해당하는 3개의 흡수띠가, 1 052cm⁻¹에서 C-N신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 348cm⁻¹에서 방향족아민의 C-N신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 이로부터 얻어진 물질이 로이코말라카이트록이라는것을 알수 있다.

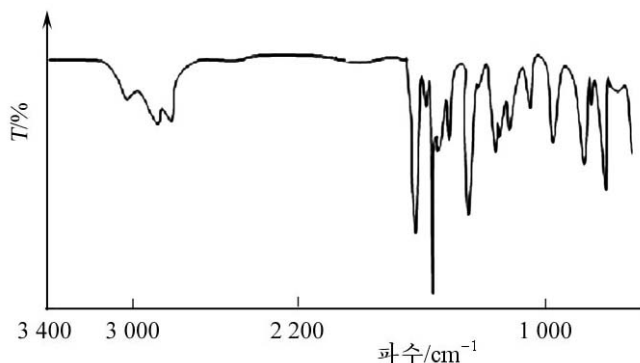


그림 4. 로이코말라카이트록의 적외선흡수스펙트르

맺 는 말

SnCl₄촉매를 리용한 로이코말라카이트록의 최적합성조건은 N, N-디메틸아닐린 : 벤즈알데히드의 물질량비 3.0, 벤즈알데히드에 대한 촉매농도 20%(물질량분률), 반응온도 115~120°C, 반응시간 4h이다.

참 고 문 헌

- [1] J. H. Malpert et al.; Tetrahedron, **57**, 967, 2001.
- [2] J. C. Hashimoto et al.; Journal of Aquatic Food Product Technology, **20**, 3, 273, 2011.
- [3] M. Alqathami et al.; Radiation Physics and Chemistry, **81**, 11, 1688, 2012.
- [4] G. R. Bardajee et al.; Cent. Eur. J. Chem., **7**, 1, 138, 2009.
- [5] Z. H. Zhang et al.; International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry, **27**, 21, 3823, 1997.
- [6] C. R. Badrajee; Int. J. Chem. Tech. Reserch, **1**, 3, 452, 2009.

주체103(2014)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Leucomalachite Green using SnCl_4 Catalyst

Sin Ok Song, So Il Nam and Jang Kum Ju

We synthesized the leucomalachite green by using SnCl_4 as catalyst and established the optimum reaction conditions by considering influence of the different factors on yields of the products.

When the reaction conditions are the molar ratio of N, N-dimethylaniline : benzaldehyde 3.0, the free-solvent, the concentration of catalyst SnCl_4 compared to benzaldehyde 20mol%, the reaction temperature 115~120°C and the reaction time 4h, the yield is the highest.

Key words: leucomalachite green, SnCl_4