

N-1-카르복시메틸-2-헵타데실이미다졸린의 합성

최윤경, 림정원

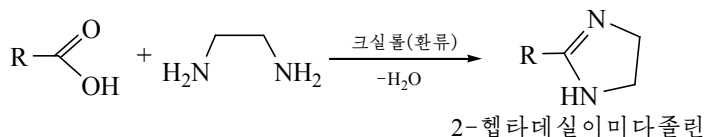
인민경제 여러 분야에 효과적으로 리용될수 있는 생물분해성재료들을 우리의 원료와 기술로 개발해나가는것은 매우 중요하고도 절실한 문제로 제기되고있다. 현재 생물분해성재료의 합성은 여러가지 방법으로 진행되고있는데 보다 값죽고 생산방법이 간단한 생물분해성재료개발과 응용에 대한 과학기술적문제들을 해결하기 위한 연구[1-6]가 심화되고있다.

우리는 생물분해성물질[7]인 스테아린산을 기초물질로 하여 농업분야에서 지효성비료의 피복제로뿐만아니라 인민경제 여러 분야에 널리 쓰일수 있는 생물분해성을 가진 N-1-카르복시메틸-2-헵타데실이미다졸린을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 스테아린산(순), 에틸렌디아민(순), 초산에틸(순), 크실롤(139~144°C에서 증류한것), *n*-헥산(순), 나트륨(분석순), 무수메틸알콜(순), 모노클로로초산(분석순), 가성소다(순), 모노클로로초산에틸(정제한것.)을, 기구로는 항온자력교반기(《DF-101S》), 회전증발기(《SHZ-D》)를, 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)를 리용하였다.

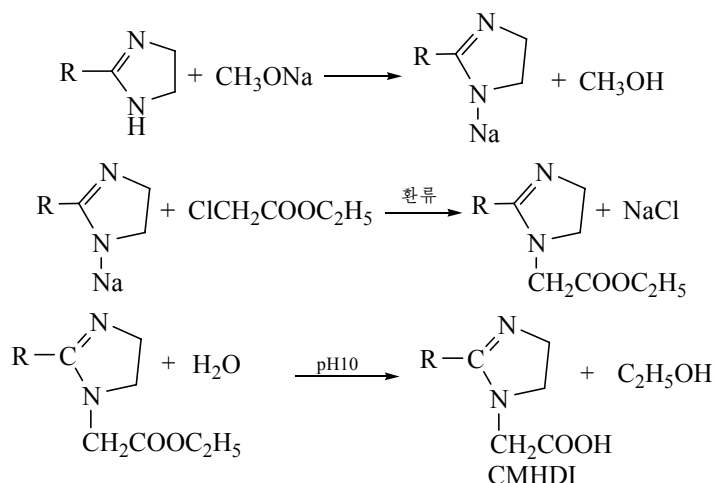
2-헵타데실이미다졸린의 합성방법은 다음과 같다. 반응플라스크에 에틸렌디아민 1.20g(0.02mol), 촉매(ZnO) 0.023g, 크실롤 20mL를 첨가하고 40°C에서 혼합하였다. 여기에 크실롤 65mL와 스테아린산 5.68g(0.02mol)을 혼합하여 제조한 용액을 50min동안 천천히 적하하였다. 반응용액을 교반시키면서 환류온도(142°C)에서 반응을 진행하였다. 용매는 회전증발기로 감압제거 및 회수하였다. 얻어진 반응물을 일정한 량의 초산에틸에 풀고 러과한 다음 재결정화하여 목적하는 생성물을 얻었다. 이때 거둬들은 79.2%였다. 합성반응식은 다음과 같다.



식에서 R는 $-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 이다.

N-1-카르복시메틸-2-헵타데실이미다졸린(CMHDI)의 합성방법은 다음과 같다.

2-헵타데실이미다졸린 5.2g을 60°C에서 크실롤 40mL에 완전히 풀었다. 이 용액에 나트륨메톡시드용액 15mL를 교반하면서 첨가하였다. 다음 반응온도를 50°C로 낮추고 모노클로로초산에틸(2.3g)을 천천히 적하하였다. 적하후 반응온도를 환류온도까지 높이고 6h 반응시켰다. 반응이 끝난 다음 회전증발기에서 감압(0.095MPa)하면서 용매를 제거하고 얻은 반응생성물을 흡인러과기에서 물과 초산에틸로 3회이상 세척하였다. 이렇게 얻은 고체생성물을 pH 10의 수용액에서 3h동안 물분해 및 건조시켰다. 이때 거둬들은 78.6%이다. 합성반응식은 다음과 같다.



생성물의 구조는 크로마토그래프분석과 녹음점 측정, 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)를 이용하여 확인하였다.

실험결과 및 고찰

1) 2-헵타데실이미다졸린의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

물질량비의 영향 반응온도 142℃, 반응시간 6.0h인 조건에서 스테아린산과 에틸렌디아민의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화는 표 1과 같다.

표 1. 스테아린산과 에틸렌디아민의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화

물질량비	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
거둢률/%	54.1	66.8	78.4	79.2	79.3

표 1에서 보는바와 같이 물질량비 1.0이상부터는 생성물의 거둢률이 증가하다가 1.1 이상에서는 거의 변화가 없다. 그것은 물질량비 1.1이상에서는 에틸렌디아민의 량이 더 많으므로 스테아린산이 모두 에틸렌디아민과 반응하여 거둢률이 높아지기때문이다. 따라서 합리적인 물질량비는 1.1이다.

반응온도의 영향 반응시간 6.0h, 스테아린산과 에틸렌디아민의 물질량비 1.1인 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화

반응온도/℃	132	137	142
거둢률/%	34.2	61.4	79.2

표 2에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 거둢률이 증가하다가 환류온도(142℃)이상에서는 최대가 되었다. 그러나 반응온도를 환류온도(142℃)이상으로 높일수 없다. 따라서 합리적인 반응온도는 142℃이다.

반응시간의 영향 반응온도 142℃, 스테아린산과 에틸렌디아민의 물질량비 1.1인 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둢률은 증가하다가 6.0h에서 최대가 되며 그 이상에서는 변화가 없다. 따라서 합리적인 반응시간은 6.0h이다.

표 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들임변화

반응시간/h	0.5	2.0	4.0	6.0	8.0
거둬들임/%	54.1	66.8	78.4	79.0	79.3

크실롤첨가량의 영향 반응온도 142°C, 반응시간 6.0h, 스테아린산과 에틸렌디아민의 물질량비 1.1인 조건에서 크실롤첨가량에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 1과 같다.

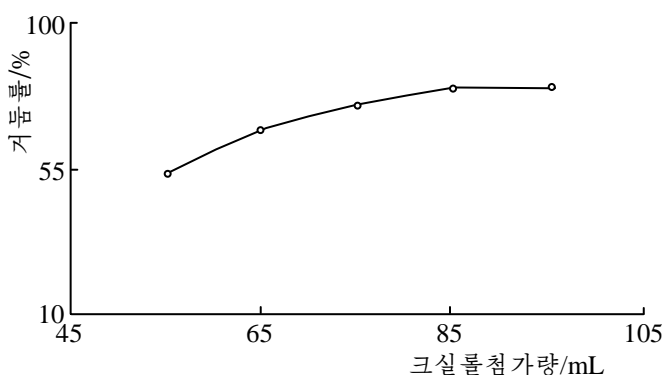


그림 1. 크실롤첨가량에 따르는 생성물의 거둬들임변화

그림 1에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들임은 크실롤첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 85mL이상에서는 거의 변화가 없다. 크실롤의 첨가량이 적을 때 거둬들임이 감소하는 것은 반응과정에 생기는 물을 충분히 제거하지 못하였기때문이라고 보아진다. 따라서 합리적인 크실롤첨가량은 85mL이다.

2) N-1-카르복시메틸-2-헵타데실이미다졸린합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

물질량비의 영향 반응온도 110°C, 반응시간 2.0h인 조건에서 2-헵타데실이미다졸린과 모노클로로초산에틸의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 2와 같다.

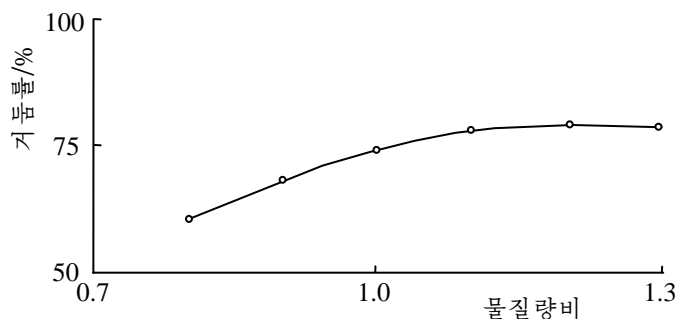


그림 2. 물질량비(2-헵타데실이미다졸린과 모노클로로초산에틸)에 따르는 생성물의 거둬들임변화

그림 2에서 보는바와 같이 물질량비(2-헵타데실이미다졸린과 모노클로로초산에틸)가 증가함에 따라 생성물의 거둬들임은 증가하다가 1.1이상에서는 거의 변화가 없다. 이것은 모노클로로초산에틸의 양이 2-헵타데실이미다졸린의 양보다 더 많은 경우에 거둬들임(78.6%)이 높아진다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 물질량비는 1.1이상이다.

반응온도의 영향 물질량비(2-헵타데실이미다졸린과 모노클로로초산에틸) 1.1, 반응시

간 2.0h인 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둬들도 높아지다가 110°C이상에서는 거의 변화가 없다. 따라서 합리적인 반응온도는 110°C이다.

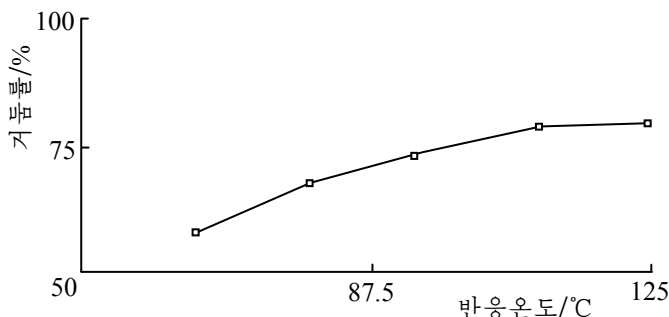


그림 3. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화

반응시간의 영향 물질량비(2-헵타데실이미다졸린과 모노클로로초산에틸) 1.1, 반응온도 110°C인 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 4와 같다.

표 4. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

반응시간/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
거둬들/%	54.1	66.8	78.4	79.0	79.3	79.3

표 4에서 보는바와 같이 시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둬들은 증가하다가 2.5h에서 최대가 되며 그 이상에서는 변화가 없다. 그것은 반응매질에 CH_3ONa 를 첨가하여 질소원자의 친핵성을 높여주었으므로 반응이 비교적 빠른 시간내에 진행되었기 때문이다. 따라서 합리적인 반응시간은 2.5h이다.

3) 생성물의 확인

생성물의 적외선흡수스펙트럼분석 합성한 생성물들의 적외선흡수스펙트럼분석결과는 그림 4와 같다.

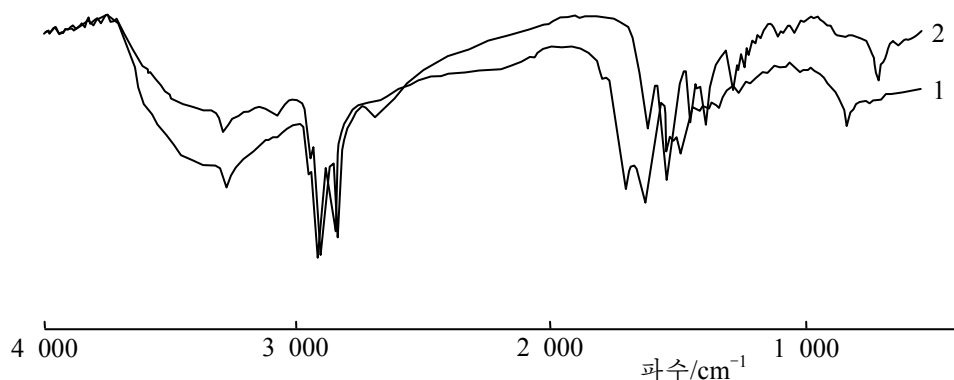


그림 4. 합성된 생성물(1)과 2-헵타데실이미다졸린(2)의 적외선흡수스펙트럼

그림 4에서 보는바와 같이 생성물의 적외선흡수스펙트럼에서 3297cm^{-1} 에서의 흡수 세기가 보다 큰것은 카르복실기의 OH기의 신축진동과 시료에 포함된 물분자에 의한 흡수와 관련된다고 볼수 있다. 3급아민에 해당하는 흡수는 1240 , 1165 , 1123cm^{-1} 에서 새롭게 나타났으며 $=\text{C}=\text{N}-$ 에 해당하는 흡수는 1638cm^{-1} , C-H의 신축진동에 해당하는 흡수는

721cm⁻¹에서 각각 나타났다.

생성물의 분리분석과 녹음점측정 합성한 생성물의 얇은층크로마토그래프분석(전개용매 *n*-헥산 : 초산에틸에스테르 : 에틸알콜=3 : 6 : 4(체적비))에서는 단일점으로 나타나는데 *R_f*는 0.43이고 녹음점은 85~87°C로서 선행연구결과[4](86~87°C)와 일치한다. 이상의 실험 결과로부터 합성한 물질이 N-1-카르복시메틸-2-헵타데실이미다졸린이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 2-헵타데실이미다졸린의 합성방법을 확립하였다.

2-헵타데실이미다졸린의 합리적인 반응조건은 반응온도 142°C, 스테아린산과 에틸렌디아민의 물질량비 1.1, 크실톨침가량 85mL, 반응시간 6h이다.

2) N-1-카르복시메틸-2-헵타데실이미다졸린(CMHDI)의 합성방법을 확립하였다.

CMHDI의 합리적인 반응조건은 반응온도 110°C, 2-헵타데실이미다졸린과 모노클로로초산에틸에스테르의 물질량비 1.0, 반응시간 2.5h이다.

참 고 문 헌

- [1] 박기성 등; 화학과 화학공학, 4, 28, 주체96(2007).
- [2] V. M. Abbasov et al.; International Journal of Engineering and Innovative Technology, 10, 5, 4, 2015.
- [3] N. O. Shaker et al.; Der Chemica Sinica, 2, 4, 26, 2011.
- [4] Rashmi Tyagi et al.; J. oleo Science, 56, 5, 211, 2007.
- [5] 吴路平等; 化工新型材料, 7, 71, 2007.
- [6] 苗俊良; CN 101845019A, 2010.
- [7] 张舜; CN 102603640A, 2012.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of N-1-Carboxymethyl-2-Heptadecyl Imidazoline

Choe Yun Gyong, Rim Jong Won

We established the synthesis method of N-1-carboxymethyl-2-heptadecyl imidazoline. The reasonable conditions are as follows: the reaction temperature is 110°C, the molar ratio of 2-heptadecyl imidazoline and ethyl monochloroacetate is 1.0 and the reaction time is 2.5h.

Keywords: 2-heptadecyl imidazoline, ethylenediamine