

## N-메틸이미다졸의 합성에 미치는 인자들의 영향

서일남, 백철혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

지난 시기 N-메틸이미다졸 및 그 유도체들은 의학이나 농업분야에서 많이 쓰이였으며 최근에는 이온액체를 합성하기 위한 기본출발물질의 하나로 광범히 리용되고있다.[1, 2]

지금까지 N-메틸이미다졸의 합성에 대해서는 먼저 디카르보닐화합물에 알데히드 및 암모니아를 반응시켜 이미다졸을 얻은 다음 이미다졸의 메틸화과정 즉 이미다졸의 치환반응을 거치는 2단계합성법[3, 4]이 많이 고찰되었으나 이 방법은 생성물의 거둢률이 낮고(50~60%) 순도도 높지 못하다. 그러므로 우리는 1단계(고리화)합성법으로 N-메틸이미다졸의 거둢률을 높이기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

기구로는 교반기, 온도계, 환류랭각기가 달린 3구플라스크, 항온수욕조, 진공증류장치, 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)를, 시약으로는 분석순의 글리옥살, 포름알데히드, 메틸아민, 암모니아수를 리용하였다.

N-메틸이미다졸의 합성반응식은 다음과 같다.



교반기, 온도계, 환류랭각기가 달린 3구플라스크에 40% 글리옥살(수용액), 40% 포름알데히드를 첨가하고 혼합한 다음 여기에 주어진 량의 40% 메틸아민과 25% 암모니아수를 섞은 혼합용액을 교반하면서 천천히 첨가한다. 반응시간과 온도를 변화시키면서 반응시키고 반응이 끝난 후 감압증발시켜 대부분의 물을 제거한 다음 감압증류하여 98℃(18mmHg)에서 류분을 받는다. 질량을 측정하여 거둢률을 평가하고 푸리에변환적외선분광기를 리용하여 구조분석을 하였다.

### 실험결과 및 고찰

#### 1) 거둢률에 미치는 몇가지 인자들의 영향

거둢률에 미치는 첨가방식의 영향 여러가지 원료첨가방식에 따르는 생성물의 거둢률변화는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 원료첨가방식에 따라 거둢률이 크게 차이 나는데 이것은 N-메틸이미다졸의 합성반응이 발열반응인것과 관련된다.

표. 원료첨가방식에 따르는 생성물의 거둬들임변화

No.	실험방법	N-메틸이미다졸의 질량/g	거둬들임/%
1	직접혼합(상온반응)	6.6	40.4
2	상온교반적하(상온반응)	10.8	65.8
3	상온교반적하(60°C까지 온도상승)	14.1	85.9

방법 1에서 생성물의 거둬들이 매우 낮은것은 원료들을 직접 혼합할 때 온도가 급격히 높아지면서 암모니아수와 메틸아민이 쉽게 증발되어 많이 류실되기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 합성반응의 거둬들을 높이기 위해서는 상온에서 교반을 진행하면서 원료들을 혼합한 다음 일정한 반응온도를 보장해주어 합성하는것이 보다 합리적이라는것을 알수 있다.

반응온도의 영향 교반기, 온도계, 환류냉각기가 달린 3구플라스크에 글리옥살(수용액), 포름알데히드, 메틸아민(각각 40%)과 25%의 암모니아수를 첨가하고 6h 반응시킬 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 올라감에 따라 생성물의 거둬들은 높아지다가 60°C에서 최대값에 도달한 다음 점차 감소하였다. 이것은 반응온도가 증가함에 따라 반응분자들사이의 충돌수가 많아져 반응속도가 빨라지기때문이며 반응온도 60°C이상에서 거둬들이 낮아지는것은 글리옥살과 포름알데히드에 의하여 부반응생성물이 생성되기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 합성반응의 가장 합리적인 반응온도는 60°C이다.

반응시간의 영향 교반기, 온도계, 환류냉각기가 달린 3구플라스크에 글리옥살(수용액), 포름알데히드, 메틸아민(각각 40%)과 25%의 암모니아수를 첨가하고 60°C에서 반응시킬 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 2와 같다.

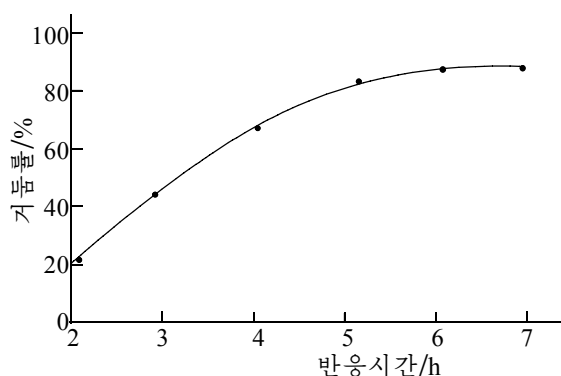
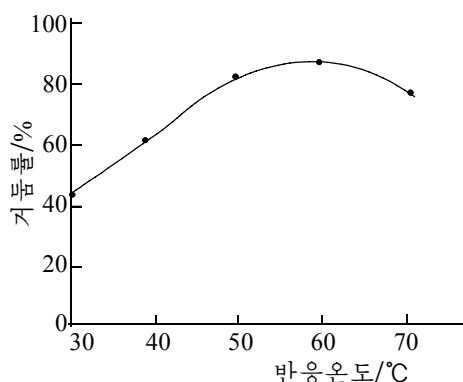


그림 1. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화 그림 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들임변화

그림 2에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 반응시간이 길어짐에 따라 증가하다가 5h이상부터는 거의 변화가 없다는것을 알수 있다. 그러므로 반응시간을 5h로 하는것이 보다 적합하다.

물질량비의 영향 반응온도 60°C, 반응시간 5h일 때 글리옥살에 대한 포름알데히드와 메틸아민 및 암모니아수의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 3과 같다.

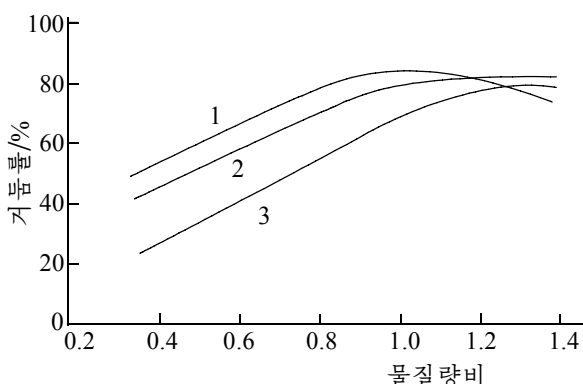


그림 3. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

1—글리옥살 : 포름알데히드, 2—글리옥살 : 메틸아민, 3—글리옥살 : 암모니아수

그림 3에서 보는바와 같이 생성물의 거둠률은 물질량비가 증가함에 따라 증가하다가 일정한 물질량비에서는 일정해지거나 감소하는 경향성을 나타낸다. 포름알데히드, 메틸아민 및 암모니아수를 비교해볼 때 생성물의 거둠률에 미치는 물질량비의 영향이 포름알데히드에서는 비교적 완만하게, 암모니아수에서는 보다 급격하게 나타난다.

글리옥살 : 포름알데히드의 물질량비가 1.0이상부터 거둠률이 감소하는것은 포름알데히드의 물질량비가 커질 때 그것들사이의 축합반응이 일어나 중합반응생성물이 생기기때문이라고 볼수 있다. 한편 글리옥살 : 메틸아민과 글리옥살 : 암모니아수의 물질량비는 각각 1.0, 1.2까지 증가하다가 그이상에서부터 변화가 없었다. 이에 따라 합성반응에서 암모니아수를 약간 과잉으로 넣어주는것이 보다 효과적이라는것을 알수 있다.

그러므로 합성반응의 가장 합리적인 물질량비는 다음과 같다.

40% 글리옥살 : 40% 포름알데히드=1 : 1

40% 글리옥살 : 40% 메틸아민= 1 : 1

40% 글리옥살 : 25% 암모니아수=1 : 1.2

## 2) 생성물의 적외선스펙트르분석

합성한 생성물의 적외선투과스펙트르를 보면 그림 4와 같다.

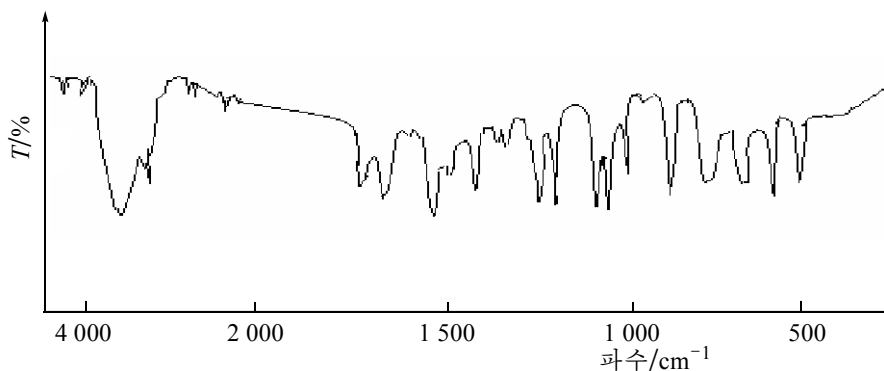


그림 4. 생성물의 적외선투과스펙트르

그림 4에서 보는바와 같이 헤테로고리의 C—H진동흡수띠가 3 280cm<sup>-1</sup>에서, 포화탄화수소의 C—H신축진동흡수띠가 2 930cm<sup>-1</sup>에서, 헤테로고리의 신축진동흡수띠가

1 720, 1 680 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 이로부터 합성한 생성물이 N-메틸이미다졸로서 비교적 높은 순도로 얻어졌다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

1) 2단계 합성법에 비해 1단계(고리화)합성법(85.9%)에서 N-메틸이미다졸의 거둢률은 상당히 높아진다.

2) 이때 N-메틸이미다졸의 거둢률을 높이기 위한 가장 합리적인 합성조건은 반응 온도 60 $^{\circ}\text{C}$ , 반응시간 5h, 물질량비는 각각 글리옥살 : 포름알데히드=1 : 1, 글리옥살 : 메틸아민=1 : 1, 글리옥살 : 암모니아수(25%)=1 : 1.2이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Dong Fang et al.; Journal of Fluorine Chemistry, 129, 108, 2008.
- [2] Jairton Dupont et al.; Organic Synthesis, 10, 184, 2004.
- [3] Fritz Graf et al.; USP 6177575, 2001.
- [4] J. Anthohy et al.; USP 4450277, 1984.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

## Effects of Factors on the Synthesis of N-Methylimidazole

*So Il Nam, Paek Chol Hyok*

We synthesized N-methylimidazole from glyoxal, formaldehyde and the mixture of ammonia and methylamine by the one-step synthetic method.

The yield in this method is much higher than that in the two-step synthetic method.

Keywords: N-methylimidazole, ionic liquid, glyoxal