

## 시안아미드와 탄산디메틸에스테르에 의한 N-시아노메틸카르바마트의 합성

박혁일, 박철웅, 홍영범

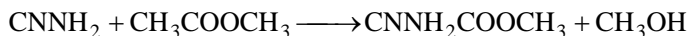
N-시아노메틸카르바마트는 카르벤다짐을 비롯한 농약과 의약품제조분야에서 중간체로 널리 이용되고있다. 선행연구[1]에서는 클로로개미산메틸에스테르와 시안아미드를 가지고 N-시아노메틸카르바마트를 합성하였는데 클로로개미산메틸에스테르제조에 독성이 센 포스젠이 이용되므로 인체와 환경에 부정적인 영향을 미친다.[2, 3]

우리는 클로로개미산메틸에스테르대신 독색형시약으로 널리 이용되고있는 탄산디메틸에스테르를 이용하여 N-시아노메틸카르바마트를 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

시약으로는 시안아미드(화학순), 탄산디메틸에스테르(화학순), NaOH(화학순), 30% 염산(화학순)을, 기구로는 3구플라스크, 감압증류장치를 이용하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



환류랭각기, 방울깔때기, 자석교반기, 자동온도조절기가 달린 3구플라스크에 일정한 용매에 푼 시안아미드와 탄산디메틸에스테르를 넣고 가열한다. 반응이 끝나면 식히고 20% NaOH수용액을 적하한다. 이때 석출된 N-시아노메틸카르바마트의 나트륨염결정을 러파하고 건조시킨 다음 녹음점을 측정한다.

N-시아노메틸카르바마트의 나트륨염을 염산으로 처리하고 헥사놀로 추출한 다음 감압증류하여 용매를 제거하고 플라스크에 생긴 결정을 에테르로 재결정화한 다음 녹음점을 측정한다.

### 실험결과 및 고찰

용매와 용매량의 영향 생성물의 거동률에 미치는 용매와 용매량의 영향은 표 1, 2와 같다.

표 1. 생성물의 거동률에 미치는 용매의 영향

용매	아세톤	물	메타놀	에타놀
거동률/%	35.6	51.1	41.9	48.8

DMC 0.1mol, 시안아미드 0.1mol, 용매량 20mL, 반응온도 40℃, 반응시간 3h

표 1에서 보는바와 같이 물을 용매로 리용할 때 거동률이 제일 높았다. 따라서 합리적인 용매로는 물이 적합하다.

생성물의 거둬들임에 미치는 용매(물)량의 영향은 표 2와 같다.

표 2. 생성물의 거둬들임에 미치는 용매(물)량의 영향

용매량/mL	10	15	20	25
거둬들임/%	31.4	48.4	51.1	49.3

DMC 0.1mol, 시안아미드 0.1mol, 반응온도 40℃, 반응시간 3h

표 2에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들임은 용매량 20mL까지는 증가하다가 그 이후부터는 감소한다. 그 원인은 용매량이 일정한 량보다 적거나 많으면 반응물분자들사이의 접촉이 충분히 진행되지 못하므로 거둬들임이 떨어지기때문이다. 그러므로 합리적인 용매량을 20mL로 정하였다.

반응온도의 영향 생성물의 거둬들임에 미치는 반응온도의 영향은 표 3과 같다.

표 3. 생성물의 거둬들임에 미치는 반응온도의 영향

반응온도/℃	20	30	40	50	60	70
거둬들임/%	34.8	51.1	64.7	68.3	70.3	66.4

DMC 0.1mol, 시안아미드 0.1mol, 용매(물)량 20mL, 반응시간 4h

표 3에서 보는바와 같이 반응온도 60℃까지는 거둬들임이 증가하며 그 이상부터는 다시 감소한다. 그 원인은 온도 60℃이상에서는 메타놀과 시안아미드와의 부반응이 진행되어 거둬들임이 감소하기때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 60℃이다.

반응시간의 영향 생성물의 거둬들임에 미치는 반응시간의 영향은 표 4와 같다.

표 4. 생성물의 거둬들임에 미치는 반응시간의 영향

반응시간/h	1	2	3	4	5	6
거둬들임/%	34.2	50.1	67.4	70.3	70.5	70.6

DMC 0.1mol, 시안아미드 0.1mol, 용매(물)량 20mL, 반응온도 60℃

표 4에서 보는바와 같이 반응시간 4h까지는 거둬들임이 증가하다가 그 이상부터는 거의 변화가 없다. 그것은 반응시간 4h이상에서는 반응물이 다 반응하여 더이상 반응이 진행되지 않기때문이다. 따라서 반응시간을 4h로 하는것이 합리적이다.

물질량비의 영향 생성물의 거둬들임에 미치는 시안아미드와 탄산디메틸에스테르의 물질량비의 영향은 표 5와 같다.

표 5. 생성물의 거둬들임에 미치는 물질량비의 영향

물질량비	1	1.5	2	2.5
거둬들임/%	70.3	80.1	82.7	81.3

물질량비(시안아미드/DMC), DMC 0.1mol, 용매(물)량 20mL, 반응온도 60℃, 반응시간 4h

표 5에서 보는바와 같이 물질량비가 2일 때 거둬들임이 제일 높았다. 그것은 메타놀과 시안아미드와의 부반응으로 하여 시안아미드가 많이 소모되므로 물질량비가 리론량보다 2배정도 커야 반응이 화학량론적으로 진행되기때문이다. 따라서 합리적인 물질량비(시안아미드/DMC)는 2이다.

생성물의 녹음점측정 생성물의 녹음점은 103℃[3]이다.

생성물을 염산으로 처리하고 헥사놀로 추출한 다음 감압증류하여 용매를 제거하고 플라스크에 생긴 결정을 에테르로 재결정화한 후 녹음점을 측정하였더니 103~105℃(105℃[3])

이다. 이것은 생성물이 N-시아노메틸카르바마트의 나트륨염이라는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

시아나미드와 탄산디메틸에스테르로부터 N-시아노메틸카르바마트합성에 대한 연구를 진행하였는데 합리적인 합성조건은 다음과 같다.

물질량비(시아나미드/DMC) 2, 반응용매(물)의 량 20mL, 반응온도 60°C, 반응시간 4h 일 때 거둬들은 82.7%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] D. Meissner; Corrosion Science, 293, 940, 2015.
- [2] 王元正; 化学世界, 12, 359, 1991.
- [3] 徐耀良; 农药, 2, 33, 1986.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

## **Synthesis of N-Cyanomethylcarbamate by Cyanamide and Dimethyl Carbonate**

*Pak Hyok Il, Pak Chol Ung and Hong Yong Bom*

We synthesized N-cyanomethylcarbamate from cyanamide and dimethyl carbonate. The reasonable synthesis conditions are as follows: the molar ratio of cyanamid and DMC is 2, the amount of solvent(water) is 20mL, the reaction temperature is 60°C and the reaction time is 4h.

Keywords: cyanamide, dimethyl carbonate