

## 포름아미드와 히드라진으로부터 1H-1,2,4-트리아졸의 합성

리정우, 리석철, 김경철

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《화학공업부문의 과학자, 기술자들은 농업발전에 필요한 화학사료와 성장촉진제에 대한 연구사업도 적극적으로 하여야 하겠습니까.》(《김일성전집》 제34권 370페이지)

1H-1,2,4-트리아졸은 논벼를 비롯한 알곡생산에서 효과가 매우 높은 트리아졸계식물성장조절제합성의 출발물질이며 의약품합성중간체로도 리용된다.

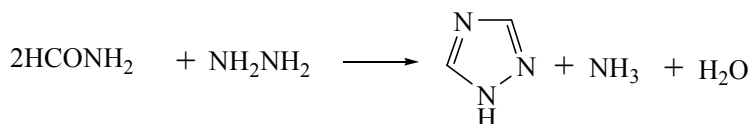
1H-1,2,4-트리아졸의 합성방법에는 개미산과 히드라진을 개미산암모니움의 존재하에 축합시키는 방법[1], 티오세미카르바지드와 개미산에 의한 합성법[2, 3], 포름아미드와 히드라진에 의한 방법[4, 5]들이 있다. 이 중에서 공업적인 합성법은 포름아미드와 히드라진에 리용한 합성법인데 이에 대한 연구결과는 구체적으로 밝혀진것이 없다.

우리는 상압에서 포름아미드와 히드라진으로부터 1H-1,2,4-트리아졸을 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

시약으로는 포름아미드(화학순), 히드라진 60% 수용액(화학순)을, 기구로는 클라이젠랭각기, 온도계, 방울깎때기, 교반기가 달린 3L 둥근밀플라스크, 자동온도조절기가 설치된 0.8kW용량의 가열기, 적외선분광기(《IR-440》), 기체크로마토그래프-질량분석기(《GC-MS 3100》)를 리용하였다.

1H-1,2,4-트리아졸의 합성반응식은 다음과 같다.



클라이젠랭각기, 온도계, 방울깎때기, 교반기가 달린 3L 둥근밀플라스크에 포름아미드 900g(20mol)을 넣고 가열하면서 교반한다. 일정한 온도에 도달하면 여기에 히드라진용액을 일정한 시간동안에 적하한다. 히드라진용액을 적하할 때 포름아미드용액속으로 방울이 떨어지게 하여 히드라진이 가열된 공기와 접촉하지 않도록 하여야 한다. 적하할 때 발생하는 기체를 클라이젠랭각기에서 랭각시켜 수기로 리용하는 플라스크에 받는다. 적하가 끝난 후 1h동안 더 가열하면서 반응을 완결시킨다. 용액을 방온도까지 식히고 하루밤 방치하면 바늘모양의 결정이 얻어진다. 얻어진 결정을 러과법으로 갈라내고 초산에틸로 재결정화하면 1H-1,2,4-트리아졸의 흰색바늘모양결정이 얻어진다. 생성물의 구조는 적외선분광기(《IR-440》)와 기체크로마토그래프-질량분석기(《GC-MS 3100》)를 리용하여 분석하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 1) 인자영향검토

반응온도의 영향 포름아미드 : 히드라진의 물질량비 2 : 1, 반응시간 4h에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화를 고찰한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화

| 온도/°C | 150  | 160  | 170  | 180  | 190  | 200  |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 거둬들/% | 62.5 | 87.5 | 90.2 | 85.4 | 80.2 | 78.4 |

표 1에서 보는바와 같이 반응온도 160~180°C에서 생성물의 거둬들이 높는데 특히 170°C에서 제일 높았다. 그것은 반응온도가 160°C보다 낮으면 포름아미드와 히드라진사이 반응이 원만히 진행되지 않으며 반응온도가 180°C이상으로 높을 때에는 생성물의 분해가 일어나기때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 170°C이다.

물질량비의 영향 반응온도 170°C, 반응시간 4h인 조건에서 포름아미드 : 히드라진의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화를 고찰한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 포름아미드 : 히드라진의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

| 물질량비(포름아미드 : 히드라진) | 2.0 : 1 | 2.2 : 1 | 2.4 : 1 | 2.6 : 1 | 2.8 : 1 |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 거둬들/%              | 90.2    | 90.5    | 91.8    | 89.5    | 88.4    |

표 2에서 보는바와 같이 포름아미드와 히드라진의 물질량비가 2.4 : 1일 때 생성물의 거둬들이 가장 높으며 물질량비가 높아지면 다시 낮아진다. 이것은 히드라진에 대하여 포름아미드가 과잉일 때 4-아미노-1,2,4-트리아졸 등이 생기는 부반응이 진행되며 용매로 재결정화할 때 생성물인 1H-1,2,4-트리아졸이 일정한 량으로 함께 풀리기때문이다. 따라서 합리적인 포름아미드와 히드라진의 물질량비는 2.4 : 1이다.

반응시간의 영향 반응온도 170°C, 포름아미드와 히드라진의 물질량비 2.4 : 1일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화를 고찰한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

| 반응시간/h | 3.0  | 3.5  | 4.0  | 4.5  | 5.0  | 5.5  |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 거둬들/%  | 79.8 | 83.5 | 91.8 | 92.4 | 89.3 | 87.5 |

표 3에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 반응시간이 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향성을 나타내는데 4.5h일 때 92.4%로서 가장 높았다. 따라서 합리적인 반응시간은 4.5h이다.

### 2) 생성물의 구조확인

생성물의 녹음점측정 생성물은 바늘모양결정인데 그것의 녹음점은 120~121°C로서 이것은 선행연구[1]값(118~120°C)과 잘 일치한다.

생성물의 적외선투과스펙트럼분석 생성물의 적외선투과봉우리측정결과는 그림 1과 같다. 그림 1에서 보는바와 같이 3 112cm<sup>-1</sup>에서 N-N, 1 640cm<sup>-1</sup>에서 C=N, 1 476cm<sup>-1</sup>에서 N-H, 1 256cm<sup>-1</sup>에서 C-N, 1 184cm<sup>-1</sup>에서 C-N투과봉우리가 나타났다.

즉 생성물과 표준물질의 적외선투과스펙트르는 일치하였다.

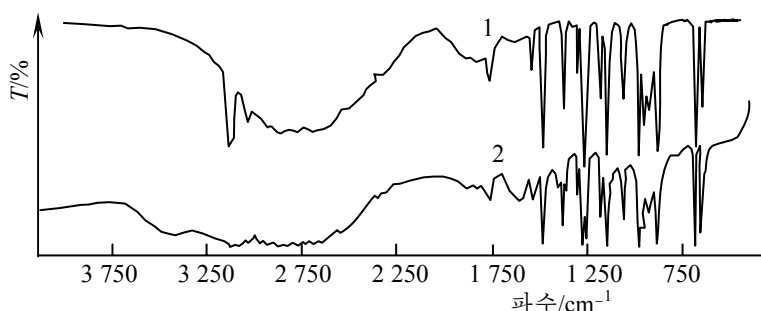


그림 1. 생성물(1)과 표준물질(2)의 적외선투과스펙트르

생성물의 기체크로마토그래프-질량스펙트르분석 생성물과 표준물질의 질량스펙트르측정 결과는 그림 2, 3과 같다.

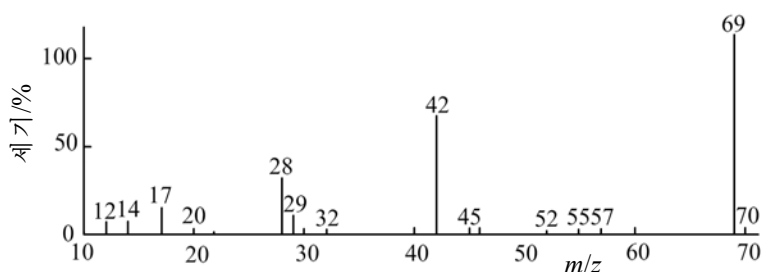


그림 2. 생성물의 질량스펙트르

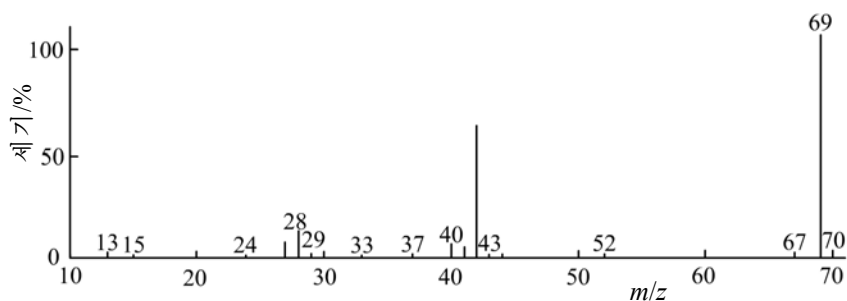


그림 3. 표준물질(1H-1,2,4-트리아졸)의 질량스펙트르(국제표준자료기지)

그림 2와 3에서 보는바와 같이 생성물의 질량스펙트르와 표준물질의 질량스펙트르는 일치하였다.

따라서 위의 분석결과들로부터 생성물은 1H-1,2,4-트리아졸이라는것을 알수 있다.

## 맺는 말

포름아미드와 히드라진에 의한 1H-1,2,4-트리아졸합성의 합리적인 반응조건은 반응온도 170°C, 포름아미드와 히드라진의 물질량비 2.4 : 1, 반응시간 4.5h이다. 이때 생성물의 거둢률은 92.4%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 리주렬 등; 화학과 화학공학 1, 54, 주체102(2013).
- [2] C. Ainworth; Org. Synth., 40, 99, 1960.
- [3] C. Ainworth; J. Am. Chem. Soc., 77, 621, 1955.
- [4] J. T. Gupton; Eu 0030209, 2008.
- [5] 秦岭 等; 山东农业科学学报, 46, 8, 46, 2014.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

## Synthesis of 1H-1,2,4-Triazole from Formamide and Hydrazine

*Ri Jong U, Ri Sok Chol and Kim Kyong Chol*

We synthesized 1H-1,2,4-triazole from formamide and hydrazine. The reasonable synthesis conditions are as follows: the reaction temperature is 170°C, the molar ratio of formamid and hydrazine is 2.4 : 1 and the reaction time is 4.5h. The yield of product is 92.4%.

Keywords: 1H-1,2,4-triazole, formamide