

단 신

이소시아누르산의 용이한 단일 알킬화와 그 염들

홍용표* · 윤길배 · 임광빈 · 김정식 · 유건상
안동대학교 응용화학과
(2004. 10. 12 접수)

Facile Monoalkylation of Isocyanuric Acid and Its Salts

Yong Pyo Hong*, Gil Bae Yoon, Kwang Bin Lim, Jung Sik Kim, and Keon Sang Ryoo
Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-740, Korea
(Received October 12, 2004)

주제어: 이소시아누르산, 단일알킬화, 계면활성제, 접촉각

Keywords: Isocyanuric Acid, Monoalkylation, Surfactant, Contact Angle

Cyanuric acid는 용액에서 보통 keto와 enol tautomers의 혼합물로 존재하는데 keto 형태의 cyanuric acid를 이소시아누르산이라고 부른다.¹ Cyanuric acid 유도체들은 산업적으로 대단히 유용한 화합물이다. 예를 들면, trichloroisocyanuric acid와 sodium dichloroisocyanurate는 오래전부터 표백제, 소독제, 살균제 등에서 chlorine sources로 대량 사용되어 왔으며, triallylisocyanuric acid를 대표하는 삼중치환유도체는 폴리에스테르수지의 물성을 개선하기 위한 첨가제로 이용되어 왔다.²

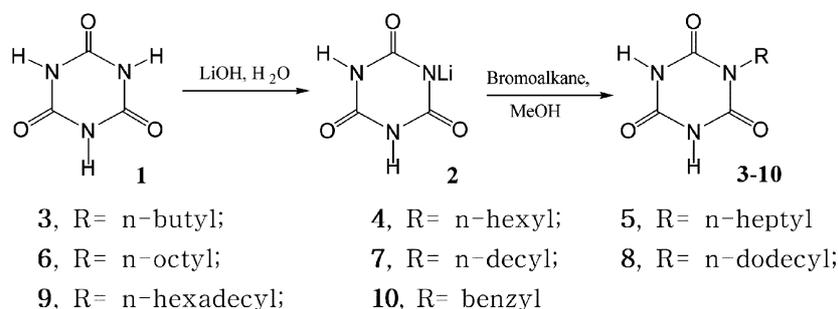
이중이나 삼중치환에 비해 isocyanuric acid의 단일 치환체는 그 제조법이 많이 알려져 있지 않다. 지금까지 보고된 몇몇 단일 알킬화 반응은 크게 두 가지다. 하나는 염기로 isocyanuric acid의 monosalt를 만든 후 protic solvent에서 alkyl halide와 반응시키는 것이며,³ 다른 하나는 isocyanuric acid, alkyl halide, 그리고 염기를 one-pot으로 직접 반응시키는 방법이다.⁴ 알려진 방법들의 특징은 DMSO, formamide 등 모두 고비점의 용매를 사용한다는 점이다. 이 경우 반응 후 용매의 제거가 쉽지 않아 대규모 반응의 경우 생성물의 정제에 큰 애로가 있다. 본 연구에서는 정제가 쉬운 isocyanuric acid의 새로운 단일 알킬화 방법을 소개한다.

또한, 합성된 여러 가지 단일 알킬 isocyanuric acid

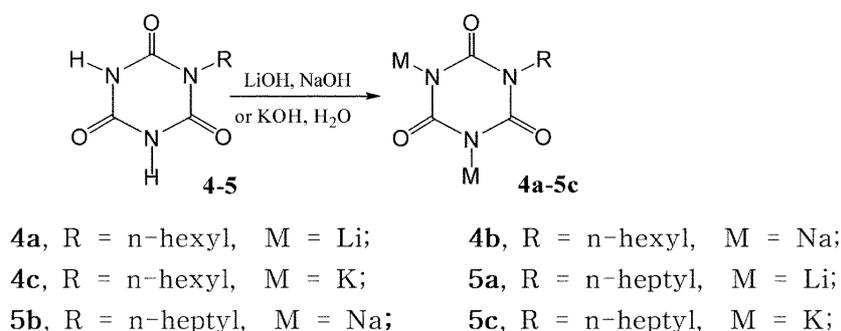
를 알칼리 금속염으로 만들어 새로운 계면활성제 개발을 위한 물성을 조사하였다.

Isocyanuric acid의 단일 알킬화. Isocyanuric acid (1)의 단일 알킬화는 두 단계로 진행되었다. 먼저 알려진 방법²에 따라 H₂O에 suspension시킨 isocyanuric acid에 1당량의 LiOH·H₂O를 반응시켜 lithium isocyanurate (2)를 얻었다(Scheme 1). 다음 2의 단일 알킬화를 위한 저비점의 여러 가지 용매를 시험한 결과 메탄올이 가장 우수함을 알았다. 메탄올에서 2와 1.1 당량의 브로모알칸을 100°C에서 2일 동안 reflux 시켰다. 반응 혼합물에서 methanol을 감압 제거한 후 생긴 흰 고체를 ethyl acetate로 추출하여 생성물 alkylisocyanuric acids 3-10을 쉽게 정제할 수 있었다. 수율은 67-22%로 비교적 양호하였으며, 대부분 단일알킬 화합물만 생성되었다. Benzylisocyanuric acid (10)의 경우는 예외적으로 상당량의 dibenzylisocyanuric acid와 tribenzylisocyanuric acid가 함께 생성되었다.

Alkylisocyanuric acid의 염화. 화합물 4와 5를 ethanol에 녹인 후 2 당량의 LiOH, NaOH, 혹은 KOH 수용액을 부가하고 염화한 후 정제하여 isocyanuric acid disalts 4a-5c를 각각 정량적인 수율로 얻었다(Scheme 2). 화합물 3과 6-10에 대해서도 같은 방법으로 염화하여 모두 24개의 계면활성제 후보물질을 합성하였다.



Scheme 1. Alkylation of Isocyanuric acid.



Scheme 2. Preparation of alkylisocyanuric acid disalts.

이상의 24가지 염들을 대상으로 물에 대한 용해도와 고무에 대한 wetting성을 조사하였다. 예상대로, 모든 염들은 용해도가 좋으면 wetting성이 떨어지는 양면성을 가지고 있었다. 치환기의 탄소 수가 8개 이상 (6, 7, 8, 그리고 9의 염들)이 되면 용해도가 5% 이하로 급격히 줄어들었으며, K 염의 경우는 전체적으로 Li 나 Na 염에 비해 용해도가 좋지 못하였다. 한편, n-butylisocyanuric acid (3)와 benzylisocyanuric acid (10) 염들의 경우 용해도는 뛰어났으나 고무에 대한 wetting성이 전혀 없었다. Table 1은 계면활성제로 개발 가능한 화합물 4와 5의 염들에 대한 용해도와 접촉각을 보여준다. K 염인 화합물 5c 외에는 대체로 계면활성제를 위한 용해도와 친유성이 양호하다. 특히, disodium n-hexylisocyanurate (4b)와 dilithium n-heptylisocyanurate (5a)의 경우 용해도와 접촉각을 고려할 때 가장 계면활성제로의 개발 가능성이 큰 물질이라고 생각할 수 있다.

결론적으로 본 연구에서는 isocyanuric acid의 단일 알킬 화에 대한 용이한 합성방법을 개발하였다. 또한, n-hexylisocyanurate와 n-heptylisocyanurate의 Li 혹은 Na 염들은 우수한 양친매성을 보여주기 때문에 계면

Table 1. Solubilities and Contact Angles for 4a-5c

Compounds	Solubilities ^a	Contact Angles ^b
4a	28	72
4b	50	55
4c	7	60
5a	19	46
5b	12	50
5c	1	- ^c

^aDissolved grams in 100g water.

^bThe contact angles were measured after rubber samples were coated with 6 wt% solution and dried.

^cNot measured resulted from low solubility.

활성제로의 개발 가능성을 충분히 보여주었다.

실 험

시약 및 기기. 실험에 사용한 모든 반응 시약은 Aldrich 제품을 사용하였으며, 유기용매는 시약용 유기용매를 일반 정제법에 따라 정제하여 사용하였다.

¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 Varian Unity FT-300 spectrometer, IR 스펙트럼은 JASCO FT/IR 460 plus, 접촉각은 Contact Angle Measuring System G-10, 원

소분석결과는 원소분석기 EA 1108 Elmer CHNS-O, 그리고 녹는점은 Buchi 512 capillary melting point apparatus를 이용하여 데이터를 얻었다.

Lithium isocyanurate (2)의 합성: 6.45 g의 isocyanuric acid (0.05 mol)를 물 25 mL에 suspension하고 LiOH·H₂O (0.05 mol, 1.00 eq)를 부가한다. 100°C에서 3 시간 동안 반응시킨 후 반응물을 실온으로 식힌다. 생긴 흰 고체를 거른 후 110°C에서 2시간 말려 흰 고체 물질 **2**(86%)를 얻었다. ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.21 (s, 2H, NH); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 156.3; IR(KBr) υ 3327, 1750, 1579 cm⁻¹.

n-Hexyl isocyanuric acid (4)의 합성: 10 g의 **2** (74.07 mmol)를 methanol 500 mL에 녹인 후 1-bromohexane (81.47 mmol, 1.1 eq)을 넣고 100°C에서 48 시간 동안 환류 시켰다. 반응 혼합물에서 methanol을 제거한 후 잔유물을 ethyl acetate와 물로 추출한 후 분리된 유기 용매층을 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 감압 하에 유기용매를 제거하고 잔유물을 benzene으로 씻어 미 반응 1-bromohexane를 제거하고 말린 후, 흰 고체 화합물 **4** (60%)을 얻었다. mp 221-223°C; ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 11.37 (br s, 2H, NH), 3.62 (t, *J*=7.3 Hz, 2H, NCH₂), 1.52-1.50 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.28-1.24 (m, 6H, (CH₂)₃), 0.85 (t, *J*=6.4 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 150.9, 149.7, 41.5, 32.0, 28.4, 26.9, 23.1, 15.0; IR(KBr) υ 3204, 3089, 2958, 2920, 2857, 1766, 1685, 1464, 1416, 1376 cm⁻¹; 원소 분석 (C₉H₁₅N₃O₃): 이론값 (C: 50.69, H: 7.09, N: 19.71), 실측값 (C: 50.45, H: 7.14, N: 20.25). 동일한 방법으로 해당하는 bromoalkane을 각각 사용하여 화합물 **3**, 그리고 **5-10**을 얻었다.

n-Butyl isocyanuric acid (3): 수율 28%. mp 210-21°C; ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 11.40 (br s, 2H, NH), 3.64 (t, *J*=7.2 Hz, 2H, NCH₂), 1.50-1.48 (t, 2H, NCH₂CH₂), 1.29-1.23 (m, 2H, CH₂CH₃), 0.87 (t, *J*=6.6 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 149.8, 148.6, 40.1, 29.4, 19.3, 13.5; IR(KBr) υ 3200, 3090, 2958, 2918, 2856, 1766, 1683, 1464, 1376 cm⁻¹.

n-Heptyl isocyanuric acid (5): 수율 35%. mp 217-219°C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 11.37 (br s, 2H, NH), 3.61 (t, *J*=7.2 Hz, 2H, NCH₂), 1.51-1.49 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.26-1.23 (m, 8H, (CH₂)₄), 0.85 (t, *J*=6.6 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 150.9,

149.7, 41.5, 32.3, 29.5, 28.4, 27.2, 23.1, 15.0; IR(KBr) υ 3204, 3083, 2956, 2918, 2854, 2794, 1769, 1684, 1464, 1418, 1374 cm⁻¹; 원소 분석 (C₁₀H₁₇N₃O₃): 이론값 (C: 52.85, H: 7.54, N: 18.49), 실측값 (C: 52.88, H: 7.62, N: 18.78).

n-Octyl isocyanuric acid (6): 수율 37%. mp 213-215°C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 11.35 (br s, 2H, NH), 3.62 (t, *J*=7.3 Hz, 2H, NCH₂), 1.51-1.48 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.29-1.25 (m, 10H, (CH₂)₅), 0.86 (t, *J*=6.6 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 150.9, 149.8, 41.5, 32.3, 29.7, 29.6, 28.4, 27.2, 23.2, 15.0; IR(KBr) υ 3201, 3087, 2957, 2919, 2853, 2794, 1770, 1684, 1464, 1418, 1375 cm⁻¹; 원소 분석 (C₁₁H₁₉N₃O₃): 이론값 (C: 54.76, H: 7.94, N: 17.41), 실측값 (C: 54.87, H: 8.08, N: 17.68).

n-Decyl isocyanuric acid (7): 수율 26%. mp 207-208°C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.62 (t, *J*=7.3 Hz, 2H, NCH₂), 1.48-1.50 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.20-1.27 (m, 14H, (CH₂)₇), 0.86 (t, *J*=6.6 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 150.9, 149.7, 41.5, 32.4, 30.0, 29.9, 29.8, 28.4, 27.2, 23.2, 15.0; IR(KBr) υ 3208, 3089, 2956, 2918, 2850, 2793, 1769, 1686, 1464, 1418, 1375 cm⁻¹; 원소 분석 (C₁₃H₂₃N₃O₃): 이론값 (C: 57.97, H: 8.61, N: 15.60), 실측값 (C: 58.01, H: 8.74, N: 15.65).

n-Dodecyl isocyanuric acid (8): 수율 28%. mp 198-200°C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.68 (t, *J*=7.2 Hz, 2H, NCH₂), 1.57-1.55 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.36-1.32 (m, 18H, (CH₂)₉), 0.89 (t, *J*=6.8 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 150.8, 149.5, 41.6, 32.3, 30.01, 29.98, 29.96, 29.90, 29.66, 28.4, 27.2, 23.0, 14.8; IR(KBr) υ 3206, 3080, 2952, 2920, 2850, 1768, 1683, 1465, 1411, 1375 cm⁻¹; 원소 분석 (C₁₅H₂₇N₃O₃): 이론값 (C: 60.59, H: 9.15, N: 14.13), 실측값 (C: 60.94, H: 9.43, N: 14.47).

n-Hexadecyl isocyanuric acid (9): 수율 22%. mp 187-189°C; ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 3.70 (t, *J*=7.7 Hz, 2H, NCH₂), 1.58-1.56 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.31-1.27 (m, 26H, (CH₂)₁₃), 0.89 (t, *J*=6.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 150.8, 149.4, 80.2, 79.9, 79.6, 41.6, 32.3, 30.0, 29.9, 29.68, 29.67, 28.4, 27.2, 23.0, 14.7; IR(KBr) δ 3209, 3084, 2956, 2919, 2849, 1767, 1686, 1466, 1412, 1374 cm⁻¹; 원소 분석 (C₁₉H₃₅N₃O₃):

이론값 (C: 64.55, H: 9.98, N: 11.89), 실측값 (C: 65.22, H: 10.34, N: 11.83).

Benzyl isocyanuric acid (10): 수율 67%. mp 240-242°C; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 11.5 (br, 2H, NH), 7.34 (m, 5H, aromatic) 4.84 (s, 2H, NCH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 151.1, 149.7, 137.9, 129.5, 128.4, 128.3, 44.6; IR (KBr) ν 3217, 3087, 2879, 2822, 1729, 1702, 1570, 1461, 1236 cm^{-1} ; 원소분석 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$): 이론값 (C: 54.79, H: 4.14, N: 19.17), 실측값 (C: 55.08, H: 4.20, N: 19.54).

Dilithium n-hexylisocyanurate (4a)의 합성: 1 g의 hexyl isocyanurate (**4**) (4.97 mmol)를 ethanol 30 mL에 넣고 녹인다. LiOH \cdot H₂O 0.42 g (9.94 mmol, 2.0 eq)을 물 5 mL에 녹여 넣은 후 몇 분간 더 반응시킨다. 용매를 제거하고, 아세톤에 희석시켜 여과한 후 건조하여 정량적인 수율로 **4a**를 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 3.59 (t, $J=7.3$ Hz, 2H, NCH_2), 1.46-1.44 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.22-1.26 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_3$), 0.83 (m, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 156.3, 154.6, 79.1, 31.0, 27.8, 26.0, 22.0, 13.8; IR (KBr) ν 3205, 2957, 2930, 2859, 1719, 1665, 1557, 1440, 1366 cm^{-1} .

Dilithium n-heptylisocyanurate (5a)의 합성: **4a**의 합성과 같은 방법으로 **5**로부터 **5a**를 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 3.59 (t, $J=7.3$ Hz, 2H, NCH_2), 1.46-1.44 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.20-1.24 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 0.84 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 156.0, 154.4, 79.1, 31.2, 28.4, 27.8, 26.3, 22.0, 13.8; IR (KBr) ν 3183, 2957, 2928, 2857, 1718, 1665, 1557, 1440, 1366, 1229 cm^{-1} .

Disodium n-hexylisocyanurate (4b)의 합성: LiOH \cdot H₂O 대신 NaOH를 사용하여 **4a**의 합성과 같은 방법

으로 **4**로부터 **4b**를 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 3.60 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, NCH_2), 1.46 (t, $J=6.2$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 1.22-1.26 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 0.85 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 155.9, 154.5, 79.1, 31.0, 27.8, 26.0, 22.0, 13.8; IR (KBr) ν 3184, 2957, 2928, 2859, 1708, 1668, 1553, 1440, 1362, 1222 cm^{-1} .

화합물 (5b)의 합성: **4b**의 합성과 동일한 방법으로 **5**로부터 **5b**를 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 3.59 (t, $J=7.3$ Hz, 2H, NCH_2), 1.45 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.24-1.26 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 0.85 (t, $J=6.6$ Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 155.5, 154.2, 31.2, 28.4, 27.8, 26.2, 22.0, 13.8; IR (KBr) ν 3185, 2956, 2928, 2857, 1704, 1670, 1556, 1490, 1440, 1361, 1248 cm^{-1} .

접촉각의 측정: 고무 표면을 톨루엔으로 씻고 60°C에서 30분 동안 말린다. 고무 표면에 6% isocyanuric acid 염 수용액을 바르고 60°C에서 5분 동안 말린다. 증류수 10 μL 를 이 표면에 떨어뜨리고 10분 후에 접촉각을 측정하였다.

이 논문은 2003학년도 안동대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

인용문헌

1. Cantu, R.; Evans, O.; Kawahara, F. K.; Shoemaker, J. A.; Dufour, A. P. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5820.
2. Frazier, T. C.; Little, E. D.; Lloyd, B. E. *J. Org. Chem.*, **1960**, *58*, 1944.
3. Muriel, C.-C.; Paul, C. *Synth. Commu.* **1993**, *23*, 2659.
4. Kimizuma, N.; Kawasaki, T.; Hirata, K.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4094.