J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.8, No.6, December 1997, 1054-1057

단 신

N,N′-비스아크릴아미드 유도체의 합성

이 석 기 · 김 우 식

경북대학교 고분자공학과
(1997년 6월 12일 접수, 1997년 11월 7일 채택)

Synthesis of N,N'-Bisacrylamide Derivatives

Suk Kee Lee and Woo Sik Kim

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received June 12, 1997, Accepted November 7, 1997)

요 약 : 염화아크릴로일과 여러 종류의 디아민을 트리에틸아민 존재하에서 Schotten-Baumann 반응에 의해 N,N′-비스아크릴아미드 유도체 4종을 합성하였고, IR, ^{1}H-NMR, 원소분석을 통해 구조를 확인하였다. 합성한 N,N′-헥사메틸렌비스아크릴아미드 (HMBA)와 N,N′-도데카메틸렌비스아크릴아미드 (DMBA)의 수율은 56.0%와 70.4%로 디아민의 메틸렌기의 수가 증가할수록 높아졌다. 또한 N,N′-1,4-페닐렌비스아크릴아미드 (PhBA)와 N,N′-2,6-피리딘비스아크릴아미드(PyBA)의 수율은 각각 80.3% 및 83.1%로 N,N′-알킬렌비스아크릴아미드류보다 높게 나타났다. 합성한 N,N′-비스아크릴아미드 유도체는 여러 종류의 가교고분자 제조에 이용될 수 있다.

Abstract : Four kinds of N,N′-bisacrylamide derivatives were synthesized by Scotten-Baumann reaction from acryloyl chloride and several diamines in the presence of triethylamine, and their chemical structures were identified by IR, ^{1}H-NMR, and elemental analysis. The yields of the synthesized N,N′-hexamethylenebisacrylamide and N,N′-dodecamethylenebisacrylamide were 56.0% and 70.4%, respectively, and were increased with the increased number of methylene group in the dimines. The yields of the synthesized N,N′-1,4-phenylenebisacrylamide and N,N′-2,6-pyridinebisacrylamide were 80.3% and 83.1%, respectively, which were higher than those of the alkylenebisacrylamide derivatives. The synthesized N,N′-bisacrylamide derivatives can be used to prepare various crosslinked polymers.

1. 서 론

삼차원구조를 가지는 천연 또는 합성 가교고분자는 그 물리적 특성으로 인해 탄성체 (elastomers), 이온교환 수지 (ion exchange resins), 고분자응집제 (polymer coagulants), 고분자 흡착제 (polymer adsorbants), 고분자촉매 (polymer catalysts) 등에 널리 이용되어 왔으며, 최근에는 합성효소 (synzymes) 및 폐수중의 중금속 제거에 사용되어 그 공업적 유용성은 많이 알려져 있다[1, 2].

일반적으로 가교고분자의 제조는 크게 두 종류로 나누어진다. 수지 (resins)에 경화제 (hardeners)를 첨가하는 방법과 아크릴계의 단량체 (monomers) 및 가교제 (crosslinking agents)를 공중합에 의해 제조하는 방법이 있다. 특히 후자의 경우는 아크릴계의 가교제가 한정되어 있을 뿐만 아니라 합성수율이 낮고, 또한 약한 열안정성으로 인해 그 응용범위가 제한되어 있다. 따라서 여러 가지 성질을 함유하는 아크릴계의 가교제 합성은 가교고분자의 제조에 필요불가결한 요소일 것이다. 아크릴계 가교제는 합성고무 및 탄성체의 제조에서 가교효율을 개선시키는 공가교제 (coagents)[3]와 유기화합물을 선택적으로 분리할 수 있는 고분자 지지체[4]에 많이 활용되고 있으며 공업적인 수요가 증가 추세에 있다. 그리고 본 연구자들은 이전 연구[5-7]에서 비스아크릴아미드계의 가교제와 4-비닐피리딘을 공중합하여 저분자에 대해 결합력이 우수한 가교고분자를 제조한 바 있다.

본 연구에서는 특정한 저분자에 대해 고결합성 및 고선택성을 가지는 가교고분자 제조에 이용할 수 있는 가교제를 합성하기 위해 flexibility, rigidity 및 hydrophobicity등의 성질이 서로 다른 N,N′-비스아크릴아미드 유도체를 합성하였다. 헥사메틸렌비스아크릴아미드 (HMBA), 도데카메틸렌비스아크릴아미드 (DMBA), 1,4-페닐렌비스아크릴아미드 (PhBA) 및 2,6-피리딘비스아크릴아미드 (PyBA)의 4종류의 가교제를 Scotten-Baumann 반응에 의해 합성하였으며, 합성된 N,N′-비스아크릴아미드 유도체는 IR, ^{1}H-NMR, 원소분석을 통해 구조를 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 시 약

본 실험에 사용한 염화아크릴로일(Aldlich제) 및 트리에틸아민(TEA, Junsei제)은 일급시약을 일반정제법에 따라 정제하였다[8]. 1,6-디아미노헥산, 1,12-디아미노도데칸, 1,4-디아미노벤젠 및 2,6-디아미노피리딘(Aldlich제)은 승화법으로 정제하여 사용하였다. 아세톤과 메틸알코올은 각각 무수황산칼슘 및 산화칼슘, 테트라히드로푸란(THF)은 나트륨 wire, 디메틸포름아미드(DMF)는 황산마그네슘를 넣고 환류한 후 증류하였다[9]. 그외 시약들은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. N,N′-비스아크릴아미드 유도체의 합성 및 분석

2.2.1. N,N′-hexamethylenebisacrylamide (HMBA)

$CaCl_2$관과 환류냉각기가 장착된 1L 삼구플라스크에 1,6-디아미노헥산 17.4 g (0.15 mol), 아세톤 500 ml 및 TEA 41.9 ml (0.30 mol)를 넣고 0-5℃에서 교반하면서 반응혼합물에 염화아크릴로일 30.9 ml (0.38 mol)를 아세톤 200 ml에 희석시킨 것을 적하깔때기로 1시간 동안 적하한 후 15시간 동안 반응시켰다. 반응된 혼합물중의 침전된 염을 여과분리하고 여액의 용매를 증발시켰다. 얻어진 고체를 5%-탄산수소나트륨용액으로 중화한 후 디에틸에테르로 세척하였다. 조생성물을 아세톤-초산에틸 (V/V, 1/1)의 혼합용매로 2회 재결정하고 상온에서 감압건조하여 백색결정 18.8 g을 얻었다. 합성수율은 56.0%였고, 융점은 147~148℃였다. 합성한 HMBA의 원소분석, ^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

^{1}H-NMR (CD_3OD, δ) :
1.50 (m, 8H, CH_2), 3.30(m, 4H, >N-CH_2), 5.65-6.35 (m, 6H, CH_2=CH). Intensity ratio = 4 : 2 : 3.

IR (KBr, cm^{-1}) :
3300, 1540 (N-H), 3060 (=C-H), 2920 (C-H), 1650 (C=O), 1620, 990 (C=C).

Anal. Calcd for $C_{12}H_{20}N_2O_2$: C, 64.3%; H, 8.9%; N, 12.5%.
Found: C, 64.5%; H, 9.1%; N, 12.3%.

2.2.2 N,N′-dodecamethylenebisacrylamide(DMBA)

1,12-디아미노도데칸 16.0 g (0.08 mol) 및 TEA 23.3 ml (0.16 mol)를 아세톤 500 ml에 넣고 0~5℃로 교반하면서 여기에 염화아크릴로일 15.4 ml (0.19 mol)를 아세톤 150 ml에 희석시켜 떨어뜨린 후 10시간 동안 반응시켰다. 반응된 혼합물중의 침전된 염을 분리하고 난 후 여액의 용매를 증발시켜 얻어진 고체를 5%-탄산수소나트륨용액으로 중화하고 증류수로 여러번 세척하였다. 얻어진 조생성물을 메틸알코올-물 (V/V, 3/1)의 혼합용매로 재결정하여 백색의 바늘상 결정 17.3 g을 얻었다. 수율은 70.4%였고, 융점은 133~134℃였다. 합성한 DMBA의 원소분석, ^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

^{1}H-NMR (CD_3OD, δ) :
1.35 (m, 16H, CH_2), 3.30 (m, 4H, >N-CH_2), 5.65-6.35 (m, 6H, CH_2=CH). Intensity ratio = 8 : 2 : 3.

IR (KBr, cm^{-1}) :
3300, 1540 (N-H), 3060 (=C-H), 2920 (C-H), 1650 (C=O), 1620, 990 (C=C).

Anal. Calcd for $C_{18}H_{32}N_2O_2$: C, 70.1%; H, 10.4%; N, 9.1%.
Found: C, 71.2%; H, 10.1%; N, 8.9%.

2.2.3. N,N′-1,4-phenylenebisacrylamide (PhBA)

1,4-디아미노벤젠 15.0 g (0.14 mol), TEA 39.0 ml (0.28 mol) 및 아세톤 500 ml를 넣고 0~5℃에서 교반하면서 반응내용물에 염화아크릴로일 26.0 ml (0.32 mol)를 아세톤 100 ml에 희석시킨 것을 적하깔때기로 1시간에 걸쳐 적하한 후 18시간 동안 반응시켰다. 반응된 혼합물중의 침전된 염을 여과 분리한 후 여액의 용매를 증발시키고 생성된 고체를 5%-탄산수소나트륨으로 중화하고 증류수로 세척하였다. 조생성물을 DMF-물 (V/V, 3/2)의 혼합용매로 재결정하여 연노랑의 바늘상 결정 24.1 g을 얻었다. 수율은 80.3%였고, 융점은 287~288℃였다. 합성된 PhBA의 원소분석, ^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, δ) :
5.70-6.45 (m, 6H, CH_2=CH), 7.70 (s, 4H, bz), 10.15 (b, 2H, NH). Intensity ratio = 3 : 2 : 1.

IR (KBr, cm^{-1}) :
3270 (N-H), 3150 (aromatic C-H), 3070 (aliphatic C-H), 1660 (C=O), 1630 (C=C), 1585, 1510, 830 (bz).

Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}N_2O_2$: C, 66.7%; H, 5.6%; N, 13.0%.
Found: C, 67.6%; H, 5.9%; N, 13.0%.

2.2.4. N,N′-2,6-pyridinebisacrylamide (PyBA)

2,6-디아미노피리딘 8.7 g (0.08 mol), TEA 22.3 ml (0.16 mol) 및 혼합용매로 아세톤-THF (V/V, 1/1) 500 ml를 넣고 5℃ 이하로 교반하면서 이 반응혼합물에 염화아크릴로일 15.4 ml (0.19 mol)를 아세톤에 희석시켜 적하깔때기로 적하하고 15시간 동안 반응시켰다. 반응된 혼합물중의 침전된 염을 여과분리한 후 용매를 증발시켰다. 얻어진 고체를 5%-탄산수소나트륨용액으로 중화한 후 증류수로 3회 세척하였다. 조생성물을 아세톤-물 (V/V, 1/1)의 혼합용매로 재결정하여 백색의 바늘상 결정 16.6 g을 얻었다. 합성수율은 83.1%였고, 융점은 240~241℃였다. 합성된 PyBA의 원소분석, ^{1}H-NMR 및 IR 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

^{1}H-NMR (CD_3OD, δ) :
5.80-6.45 (m, 6H, CH_2=CH), 7.80 (m, 4H, pyridine). Intensity ratio = 3 : 2.

IR (KBr, cm^{-1}) :
3300 (N-H), 3100 (aromatic C-H), 3050 (aliphatic C-H), 1680 (C=O), 1630 (C=C), 1590, 1450, 800 (pyridine).

Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}N_2O_2$: C, 60.8%; H, 5.1%; N, 19.4%.
Found: C, 60.9%; H, 5.4%; N, 19.2%.

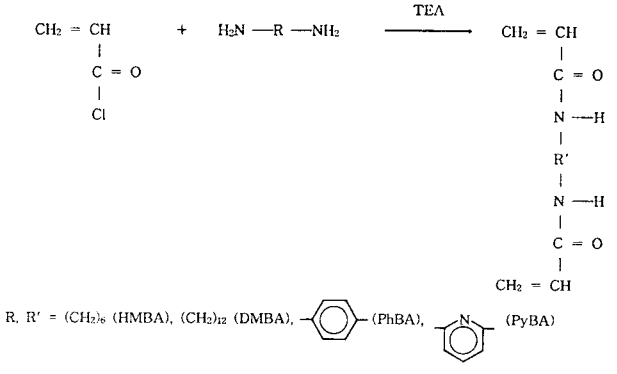
2.3. 분석기기

합성한 가교제 N,N′-비스아크릴아미드 유도체의 원소분석은 Perkin Elmer Model 240 Elemental Analyzer로 하였고, 양성자 핵자기 공명 스펙트라는 Bruker WP-80-SY 및 Varian EM-360L Model spectrometer로 측정하였다. 가교제의 적외선 흡수스펙트라는 Bio-Rad FTS 20/80 및 Nicolet Magma TM

550 FT-IR spectrophotometer로 측정하였다. 합성한 가교제의 융점은 Büchi사의 B-510N apparatus에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 가교제 N,N′-비스아크릴아미드 유도체 즉 헥사메틸렌비스아크릴아미드(HMBA), 도데카메틸렌비스아크릴아미드(DMBA), 1,4-페닐렌비스아크릴아미드(PhBA) 및 2,6-피리딘비스아크릴아미드(PyBA)는 전형적인 **Scotten-Baumann 반응법**[10]으로 합성하였다. 이 반응들은 저온(5℃ 이하)에서 일어나며, 반응 촉매인 TEA는 부산물인 HCl의 captor로 염(salt)을 형성한다. 본 연구의 N,N′-비스아크릴아미드 유도체의 합성반응 Scheme은 다음과 같다.



합성한 4종의 N,N′-비스아크릴아미드 유도체의 재결정 용매, 융점 및 합성수율을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 합성한 N,N′-비스아크릴아미드 유도체의 합성수율은 치환기(R′)의 메틸렌기의 수가 증가할수록 즉 TMBA[5] < HMBA < DMBA의 순서로 40.8%에서 70.4%로 증가하였으며, 특히 R′이 방향족인 PhBA 및 PyBA의 수율은 80%이상으로 상당히 높게 나타났다.

합성한 N,N′-비스아크릴아미드 유도체중에서 HMBA 및 DMBA의 IR 스펙트라를 Fig. 1에 나타내었고, PhBA 및 PyBA의 IR 스펙트라를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 N,N-알킬렌비스아크릴아미드 (HMBA (a), DMBA (b))의 N-H 특성 peak가 3300 및 1540 cm^{-1}, C=O 신축진동이 화살표를 한 바와 같이 1650 cm^{-1}에 나타났으며, 비닐기의 C=C는 1620 및 990 cm^{-1}에서 각각 나타났다[11]. 또한 Fig. 2에서 보는 것처럼 PhBA (a)의 3270 cm^{-1}의 peak는 N-H 신축진동에 의한 것이며, 3150 cm^{-1}와 3070 cm^{-1}는 방향족 및 지방족의 C-H 신축진동 peak로 각각 동정하였고, 화살표를 한 C=O의 특성 peak는 1660 cm^{-1}에서 나타났으며, 벤젠환의 특성 peak는 1585, 1510 및 830 cm^{-1}에서 나타났다. 그리고 Fig. 2의 PyBA (b)에서는 특이하게 1680 cm^{-1}부근에서 두 개의 peak가 나타나 C=O 특성 peak의 여부를 해석치 못하였으며, 1630 cm^{-1}에서는 C=C peak가 나타났고, 피리딘환의 특성 peak는 1590, 1450, 800 cm^{-1}에서 각각 나타났다

N,N′-비스아크릴아미드 유도체중에서 HMBA 및 DMBA의 ^{1}H-NMR 스펙트라를 Fig. 3에 나타내었고, PhBA 및 PyBA의

Table 1. Synthesis of N,N′-Bisacrylamide Derivatives

Products	Temp. (℃)	Time (hr)	Recrystallization solvent(V/V)	m.p (℃)	Yield (%)
HMBA	0-5	15	Acetone/Ethyl acetate(1/1)	147-148	56.0
DMBA	0-5	10	Methanol/Water(3/1)	133-134	70.4
TMBA*	0-5	10	Ethanol/Water(4/1)	127-128	40.8
PhBA	0-5	18	DMF/Water(3/2)	287-288	80.3
PyBA	0-5	15	Acetone/Water(1/1)	240-241	83.1

*TBMA: N,N′-tetramethylenebisacrylamide, taken from Ref. 5.

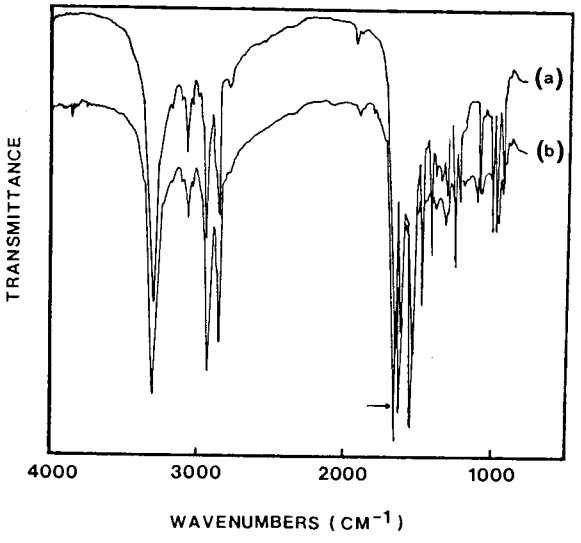


Fig. 1. IR spectra of N,N′-hexamethylenebisacrylamide (a) and N,N′-dodecamethylene bisacrylamide (b).

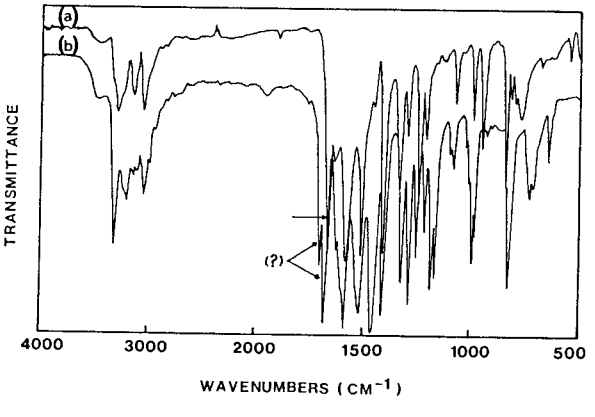


Fig. 2. IR spectra of N,N′-1,4-phenylenebisacrylamide (a) and N,N′-2,6-pyridinebis acrylamide (b).

^{1}H-NMR 스펙트라를 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3의 HMBA (a) 및 DMBA (b)에서 보는 것처럼 5.65-6.35 ppm의 multiplet은 비닐기의 수소로 확인하였고, 3.30 ppm의 multiplet peak는 아미드기에 근접한 메틸렌기의 수소로 확인되었다. 그

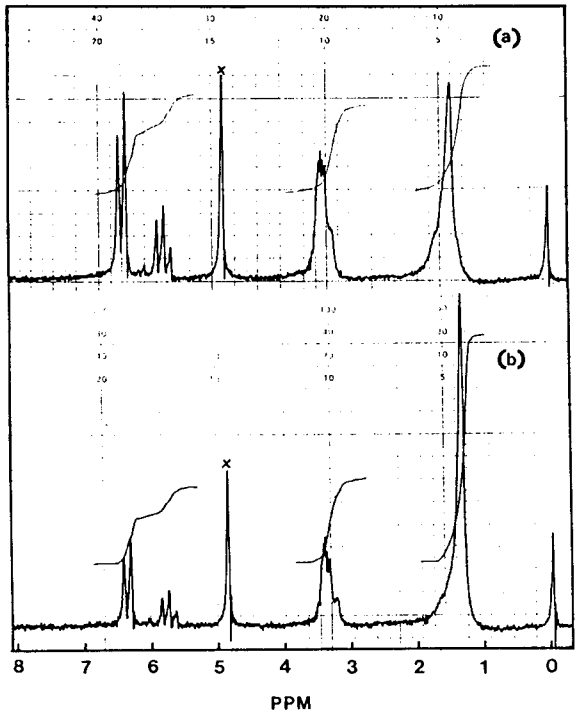


Fig. 3. ^{1}H-NMR spectra of N,N′-hexamethylenebisacrylamide (a) and N,N′-dodeca methylenebisacrylamide (b) in CD_3OD.

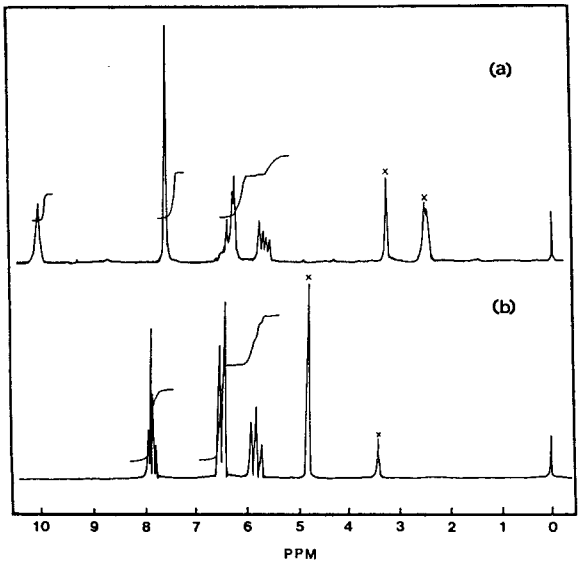


Fig. 4. ^{1}H-NMR spectra of N,N′-1,4-phenylenebisacrylamide (a) in DMSO-d_6 and N,N′-2,6-pyridinebisacrylamide (b) in CD_3OD.

리고 HMBA (a)와 DMBA (b)에서 치환기의 메틸렌기 (가교부분)에 의한 수소 peak는 1.50 ppm과 1.35 ppm에서 각각 multiplet으로 나타났다. 또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 PhBA (a)의 벤젠환에 기인한 peak가 7.70 ppm에서 singlet으로 나타났고, 특이하게 N,N′-비스아크릴아미드 유도체중에서 PhBA는 아미드기의 수소에 기인한 peak가 10.15 ppm에서 broad하게 나타났다[11]. 그리고 PyBA (b)의 피리딘환에 의한 peak는 7.80 ppm 부근에서 multiplet으로 나타났다. 또한 Fig. 4의 (a)와 (b)에서 5.70-6.45 ppm의 multiplet은 비닐기에 의한 peak로 확인되었다. 그리고 Fig. 3와 Fig. 4에서 보는 것처럼 HMBA, DMBA, PhBA 및 PyBA의 수소에 의한 면적비도 실험부문에 명시한 바와 같이 잘 일치하였다. 합성한 4종의 N,N′-비스아크릴아미드 유도체 (HMBA, DMBA, PhBA, PyBA)를 원소분석, IR 및 ^{1}H-NMR로 각각 측정하여 그 구조를 확인하였으며, 다음 연구에서는 합성된 N,N′-비스아크릴아미드 유도체를 가교제로 이용하여 여러 종류의 아크릴계 가교고분자를 제조할 계획이다.

4. 결 론

염화아크릴로일과 여러 종류의 디아민을 촉매로 트리에틸아민 존재하에서 0-5℃로 반응시켜 N,N′-비스아크릴아미드 유도체 4종을 합성하였고, IR, ^{1}H-NMR, 원소분석을 통해 구조를 확인하였다. 합성된 N,N′-헥사메틸렌비스아크릴아미드 (HMBA)와 N,N′-도데카메틸렌비스아크릴아미드 (DMBA)의 수율은 각각 56.0%와 70.4%로 가교부분의 메틸렌기의 수가 증가할수록 높아졌다. 또한 방향족이 포함된 N,N′-1,4-페닐렌비스아크릴아미드 (PhBA)와 N,N′-2,6-피리딘비스아크릴아미드 (PyBA)의 합성수율은 각각 80.3% 및 83.1%로서 N,N′-알킬렌비스아크릴아미드보다 상당히 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. K. Takemoto, Y. Inaki, and R. M. Ottenbrite, "Functional Monomers and Polymers", Macel Dekker, Inc., New York (1987).
2. C. G. Gebelein and C. E. Carraher, Jr., "Bioactive Polymeric Systems", Plenum Press, New York(1985).
3. W. C. Endstra, *Kautschukt Gummit Kunststoffe*, **43**, 790 (1990).
4. D. C. Sherrington and P. Hodge, "Syntheses and Separations Using Functional Polymers", John Wiley & Sons, Chichester(1988).
5. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **14**, 146(1990).
6. S. K. Lee, K. H. Seo, and W. S. Kim, *Polymer*, **34**, 2392(1993).
7. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 449(1994).
8. 大律隆行, 木下雅設, "高分子合成の實驗法", 化學同人, 日本(1976).
9. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, New York(1988).
10. M. Tsuda, *Macromol. Chem.*, **72**, 174(1964).
11. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th Ed., John Wiley & Sons, New York(1981).