



## 천연 올레인산 기반 폴리아미드계 TPEs 단량체 합성

고무현 · 김현수 · 김현정 · 신나라 · 유동원 · 김영규<sup>†</sup>

서울대학교 화학생명공학부

접수일(2012년 12월 3일), 수정일(2012년 12월 12일), 게재확정일(2012년 12월 18일)

### Synthesis of Monomers for Polyamide-type TPEs from Oleic Acid

Moo-hyun Koh, Hyun Su Kim, Hyeonjeong Kim, Nara Shin, Dongwon Yoo, and Young Gyu Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-744, South Korea

(Received December 3, 2012, Revised December 12, 2012, Accepted December 18, 2012)

**요약** : 식물성 오일로부터 추출한 물질을 기반으로 하여 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE) 중에서도 뛰어난 물성을 가진 것으로 잘 알려진 폴리아미드계 TPE(polyamide-type TPE, TPAE)의 단량체 합성공정을 개발하였다. 대다수의 식물성 오일에 함유되어 있는 불포화 지방산으로 잘 알려진 올레인산을 사용하여 TPAE의 단량체 6종(C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> ω-amino acid 와 α, ω-dicarboxylic acid)을 좋은 수율로 합성하였다.

**ABSTRACT** : We have developed the synthetic processes for the monomers of polyamide-type TPEs (thermoplastic elastomers, TPAEs) obtained from vegetable oil. TPAEs have several superior physical properties to those of thermoplastic elastomers (TPEs). From the common starting material, oleic acid, which is commonly found in various vegetable oils, we have synthesized three ω-amino acid monomers (C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> and C<sub>11</sub> ω-amino acid) and three α, ω-dicarboxylic acids(C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> and C<sub>11</sub> α, ω-dicarboxylic acid) for TPAEs in good yields.

**Keywords** : oleic acid, α,ω-dicarboxylic acids, ω-amino acids, monomers of thermoplastic elastomers (TPEs)

### I. 서론

18세기 산업혁명을 필두로 급격히 진행된 산업의 발달은 우리 삶에 많은 편의를 가져왔지만, 화석연료의 사용 증가에 따른 많은 문제점을 야기하고 있다. 막대한 양의 이산화탄소 배출은 지구 온난화의 주범이 되었고, 이로 인한 기후 변화는 인류를 비롯한 생태계에 심각한 위협을 주고 있다. 게다가 한정된 화석연료의 매장량에 비해 급증하고 있는 소비는 화석연료 기반 산업의 한계를 여실히 보여준다. 이에 대한 대안으로 제시된 많은 대체자원 중 바이오매스는 단연 두각을 나타낸다. 바이오매스란 화학적 에너지로 전환이 가능한 생물체를 의미하는데 옥수수 전분, 사탕수수, 식물성 오일 등으로부터 주로 얻을 수 있으며 환경친화적이고 재생가능한 에너지 자원으로 각광을 받고 있다.<sup>1</sup> 재생가능한 자원을 기반으로 한 화학 산업은 이미 상당한 수준의 발전을 이루고 있다. 2000년을 기준으로 독일과 미국의 화학 산업에서 재생가능한 자원으로부터 생산한 화학약품의 비중은 10% 가량이지만, 이는 꾸준히 증가하여 2020년이 되면 25%에 이를 것으로 예상이 되며, 2090년에는 전체 생산량의 90%까지 성장함으로 산업 전반에

걸쳐 매우 중요한 역할을 담당할 것으로 전망을 하고 있다.<sup>2</sup> 이와 같은 자원들은 “green chemicals”라고도 불리며, 소비자들의 환경 오염에 대한 위기의식에 따른 친환경적 제품 수요의 급증과 국가간 공조에 기반한 환경규제의 강화로 인해 많은 주목을 받고 있다.

바이오매스를 원료로 사용하여 제조되는 bio-plastic (green-plastic)은 광범위하게 활용이 되고 있는 green chemicals의 하나이다.<sup>3</sup> 특히, 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 뛰어난 물성에 비해 낮은 가공성을 지니는 천연 고무의 단점을 보완하고자 개발된 소재로써 각광을 받고 있다. 다양한 TPE 가운데 폴리아미드계 TPE (TPAE)는 높은 열적 안정성, 내화학성, 성형 가공성 등의 장점으로 인해 스포츠 용품, 자동차 부품, 배관 소재 등 그 수요가 빠르게 증가하고 있는 엔지니어링 플라스틱이다.<sup>4</sup> 또한 높은 생체 적합성과 분해성으로 인해 생체 공학 분야에도 활용도가 높아지고 있다.<sup>5</sup> 그러나 현재 사용되고 있는 TPAE의 단량체는 대부분 석유나 천연 가스 같은 화석연료를 기반으로 하여 생산이 되고 있다. 따라서 재생 불가능한 화석연료를 대체함과 동시에 친환경적이면서 경제적인 방법으로 유용한 TPAE의 단량체를 합성하고자 식물성 오일을 대안으로 고려하게 되었다.

식물성 오일은 포화 지방산과 불포화 지방산으로 구성되어

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: ygkim@snu.ac.kr

있다. 불포화 지방산 중 하나인 올레인산은 올리브, 해바라기, 대두, 팥 등 전세계에 분포하고 있는 대부분의 식물에 다량 함유되어 있기 때문에 저렴한 비용에 안정적인 공급이 가능하며, 이중결합과 에스터 작용기를 포함하고 있어 화학적인 방법으로 개질화가 유리한 구조를 지니고 있다.<sup>6</sup> 또한 원료의 대량공급을 위한 작물의 재배가 활성화되었을 경우 화석 연료 대체는 물론이거니와 광합성에 의한 이산화탄소 저감 효과까지 기대할 수 있기 때문에 매우 친환경적인 원료라고 할 수 있다.

1942년 프랑스의 Arkema사에서는 castor oil에서 추출한 물질로부터 polyamide-11을 최초로 합성하였다. 이 물질은 높은 내구성과 낮은 피부 부작용 등으로 인해 의복제품에 주로 활용이 되었고, Rilsan이라는 이름으로 상품화 되어 스포츠, 기계, 파이프에 이르기까지 광범위하게 응용이 되고 있다.<sup>7</sup> Ayorinde의 연구진에서는 달맞이꽃의 일종인 *Vernonia galamensis*로부터 추출한 vernolic acid로부터 11-aminoundecanoic acid와 12-aminododecanoic acid를 합성하여 보고하기도 하였다.<sup>8</sup> 이와 같이 전세계적으로 재생가능한 자원으로부터 TPAE의 단량체를 합성하고자 하는 노력들이 활발하게 진행되고 있지만, Rilsan을 제외하면 상용화 실적은 매우 미미한 상황이다. 본 실험실에서는 피마자유의 추출물인 undecylenic acid를 이용하여 다양한 TPAE의 단량체를 합성하는 공정을 개발하여 보고한 바 있다.<sup>9</sup> 이를 토대로 천연 식물성 오일에 다량 함유되어 있는 올레인 산을 출발물질로 하여 다양한 개수의 탄소수를 지닌 TPAE의 단량체를 효율적으로 합성하는 공정을 설계하게 되었다.

## II. 실험

시약상으로부터 구입한 모든 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 반응의 진행은 SiO<sub>2</sub> TLC를 통해 UV light (254nm) 확인 후 phosphomolybdic acid 또는 ninhydrin stain 용액을 통해 확인하였다. 컬럼크로마토그래피는 silica gel 60 (70-230 mesh)로 수행하였다. 적외선분광분석은 JASCO FT-IR 200을 통해 수행하였고, 측정을 위한 film은 silicon wafer에 스핀-코팅을 하거나 KBr pellet을 이용해 제작하였다. <sup>1</sup>H NMR은 JEOL 300 MHz와 Bruker 400 MHz로 측정하였고, <sup>13</sup>C NMR은 JEOL 75 MHz와 Bruker 100 MHz로 측정하였다. Tetramethylsilane이 reference로 사용되었다. 용융점은 개방형 모세관 용융점 측정장치로 측정하였고 보정하지 않았다. 고분해능 질량측정은 JEOL JMS-AX505WA로 측정하였다.

**Methyl 9-oxononanoate (2).** MeOH (50 mL)에 용해시킨 올레인산 (3.00 g, 10.6 mmol)을 0 °C로 냉각한 후 AcCl (0.91 mL, 12.7 mmol)을 천천히 투입한다. 6 시간 교반 후에 농축시킨 혼합물을 EtOAc (30 mL)에 용해시키고 NaHCO<sub>3</sub> (30 mL) 포화 수용액으로 씻어낸다. 유기층은 농축시킨 후 컬럼크로마토그

래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl oleate (3.14 g, 10.6 mmol, quant.)를 얻었다: IR (coated on silicon wafer) 3001, 1743, 1663 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  0.89 (t,  $J$  = 6.6, 3H), 1.27-1.32 (m, 20H), 1.63 (m, 2H), 2.00-2.07 (m, 4H), 2.31 (t,  $J$  = 7.6, 2H), 3.68 (s, 3H), 5.34-5.40 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  14.1, 22.6, 24.9, 27.1, 27.2, 29.1 (3C), 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 34.1, 51.4, 129.7, 130.0, 174.3; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>, 297.2794; found 297.2791

앞에서 얻은 methyl oleate (1.00 g, 3.37 mmol)는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>과 MeOH 1:1 혼합용액 (100 mL)에 용해시킨 후 -78 °C에서 O<sub>3</sub>과 반응하여 푸른색으로 변화될 때까지 교반한다. 과량의 O<sub>3</sub>은 Ar 기체로 씻어내고, PPh<sub>3</sub> (1.33g, 5.06 mmol)을 투입하여 6 시간 더 교반한다. 혼합용액은 농축 후에 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl 9-oxononanoate **2** (533 mg, 2.86 mmol, 85%)를 얻었다: IR (coated on silicon wafer) 1735 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  1.32-1.36 (m, 6H), 1.59-1.66 (m, 4H), 2.32 (t,  $J$  = 7.6, 2H), 2.43 (td,  $J$  = 7.4, 1.8, 2H), 3.68 (s, 3H), 9.78 (t,  $J$  = 1.8, 1H); <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  21.8, 24.7, 28.7, 28.8 (2C), 33.8, 43.7, 51.3, 174.0, 202.5; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>, 187.1334; found 187.1336

**Nonanedioic acid (3).** Methyl 9-oxononanoate **2** (311 mg, 1.67 mmol)를 공기 중에 노출시킨 후 진한 HCl (15 mL)에서 3 시간 환류반응한다. 혼합용액은 농축 후에 Et<sub>2</sub>O (30 mL)에 용해시키고 brine 용액 (3 X 10 mL)으로 씻어낸다. 유기층은 농축 후 건조하여 백색의 고체인 nonanedioic acid **3** (311 mg, 1.67 mmol, 99%)를 얻었다: mp 106.8-107.9 °C [lit.]<sup>10</sup> 106-107 °C; IR(coated on silicon wafer) 1705 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  1.23-1.27 (m, 6H), 1.47 (q, 4H), 2.18 (t,  $J$  = 7.3, 4H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  24.9, 28.8, 28.9, 34.0, 174.9; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>, 189.1127; found 189.1125

**Methyl 9-(benzylamino)nonanoate (4).** MeOH (20 mL)에 용해시킨 methyl 9-oxononanoate **2** (302 mg, 1.62 mmol)에 BnNH<sub>2</sub> (0.92 mL, 8.43 mmol)을 투입하고 1시간 교반한다. 10 wt% Pd/C (15 mg, 5 wt% to **2**)를 투입하고 40 bar의 H<sub>2</sub>와 12 시간 반응한다. 혼합용액은 celite와 여과한 후에 농축한다. 농축액은 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl 9-(benzylamino)nonanoate **4** (370 mg, 1.33 mmol, 82%)를 얻었다: IR(KBr) 3410, 1744, 1616, 1455, 1265 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  1.28-1.30 (m, 8H), 1.46-1.52 (m, 2H), 1.57-1.62 (m, 2H), 2.29 (t,  $J$  = 7.6, 2H), 2.61 (t,  $J$  = 7.2, 2H), 3.66 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 7.21-7.29 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  24.9, 27.2, 29.0, 29.2, 29.3, 30.0, 34.0, 49.4, 51.4, 54.0, 76.7, 126.8, 128.1, 128.3, 140.4, 174.2; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>, 278.2120; found 278.2118

**Methyl 9-(tert-butoxycarbonylamino)nonanoate (5).** **4** (200 mg, 0.72 mmol)와 MeOH (2 mL) 혼합용액에 20 wt% Pd(OH)<sub>2</sub> (20

mg, 10 wt% to **4**)를 넣고 50 bar의 H<sub>2</sub>와 10 시간 동안 50 °C에서 교반한다. 반응이 끝난 후 celite와 여과하고 농축한 후 MeOH (5 mL)에 용해시키고 Boc<sub>2</sub>O (0.18 mL, 0.86 mmol)를 투입한 후 1 시간 교반한다. 혼합용액은 농축한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl 9-(tert-butoxycarbonylamino)nonanoate **5** (200 mg, 0.69 mmol, 97%)를 얻었다: IR(KBr) 3391, 1744, 1527, 1278 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 1.28-1.30 (m, 8H), 1.42-1.46 (m, 11H), 1.59-1.63 (m, 2H), 2.30 (t, *J* = 7.6, 2H), 3.10 (q, *J* = 6.6, 2H), 3.66 (s, 3H), 4.50 (bs, 1H); <sup>13</sup>C-NMR δ 24.8, 26.7, 28.4, 29.0 (2C), 29.1, 30.0, 34.0, 40.5, 51.4, 79.0, 155.9, 174.2; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>, 288.2175; found 288.2174

**9-Aminononanoic acid hydrochloride salt (6).** 진한 HCl과 **5** (106 mg, 0.37 mmol)의 혼합물을 6 시간 환류반응한다. 혼합용액은 농축 후 건조하여 백색의 고체인 9-aminononanoic acid hydrochloride salt **6** (77 mg, 0.37 mmol, quant.)을 얻었다: mp 133.4-134.5 °C [lit.]<sup>11</sup> 132-133 °C; IR(KBr) 3434, 1725, 1585 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 1.24-1.27 (m, 8H), 1.46-1.54 (m, 4H), 2.19 (t, *J* = 7.4, 2H), 2.74 (t, *J* = 7.6, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 24.9, 26.2, 27.3, 28.8 (2C), 28.9, 34.1, 39.1, 174.9; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>, 174.1494; found 174.1495

**Methyl 10-nitrodec-9-enoate (7).** Methyl 9-oxononanoate **2** (622 mg, 3.34 mmol)와 MeNO<sub>2</sub> (4 mL)의 혼합용액에 NaOH (174 mg, 4.34 mmol)을 투입하고 1 시간 교반한다. Et<sub>2</sub>O (10 mL)로 묶힌 혼합용액은 NH<sub>4</sub>Cl 포화 수용액 (3 X 10 mL)으로 씻어낸다. 유기층은 농축시킨 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 백색의 고체인 methyl 9-hydroxy-10-nitrodecanoate (811 mg, 3.28 mmol, 98%)를 얻었다: mp 42.8-43.2 °C; IR(coated on silicon wafer) 3477, 1732, 1551, 1364 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 1.43-1.46 (m, 8H), 1.48-1.54 (m, 2H), 1.60-1.64 (m, 2H), 2.30 (t, *J* = 7.4, 2H), 2.52 (d, *J* = 4.4, 1H), 3.67 (s, 3H), 4.31-4.45 (m, 3H); <sup>13</sup>C-NMR δ 24.8, 28.9, 29.0 (2C), 33.7, 34.0, 51.5, 68.6, 80.7, 174.4; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>, 248.1498; found 248.1503

9-Hydroxy-10-nitrodecanoate (307 mg, 1.24 mmol)는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 용해시킨 후 0 °C에서 TEA (0.11 mL, 1.37 mmol)와 MsCl (0.35 mL, 2.48 mmol)를 투입하고 5 분 가량 교반한다. 혼합용액은 NaHCO<sub>3</sub> 포화 수용액 (30 mL)과 brine 용액 (30 mL)으로 씻어낸다. 유기층은 농축시킨 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 연노란색 액체인 methyl 10-nitrodec-9-enoate **7** (284 mg, 1.24 mmol, quant.)을 얻었다: IR(coated on silicon wafer) 1737, 1650, 1524, 1353 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 1.34-1.36 (m, 6H), 1.53 (q, 2H), 1.64 (q, 2H), 2.25-2.34 (m, 4H), 3.69 (s, 3H), 7.00 (dt, *J* = 13.6, 1.6, 1H), 7.29 (dt, *J* = 13.6, 7.4, 1H); <sup>13</sup>C-NMR δ 24.8, 27.6, 28.3, 28.8, 33.9, 51.4, 139.6, 142.6, 174.1; HRMS (CI)

[M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>, 230.1392; found 230.1393

**Decanedioic acid (8).** Methyl 10-nitrodec-9-enoate **7** (73 mg, 0.32 mmol)은 EtOAc (2 mL)에 용해시킨 후 10 wt% Pd/C (2.2 mg, 3 wt% to **7**)을 투입하고 3 bar의 H<sub>2</sub>와 2 시간 반응한다. 혼합용액은 celite에 여과하여 촉매를 제거하고 농축한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl 10-nitrodecanoate (74 mg, 0.32 mmol, quant.)를 얻었다: IR(coated on silicon wafer) 1726, 1551, 1364 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 1.30-1.39 (m, 10H), 1.61 (q, 2H), 2.00 (q, 2H), 2.30 (t, *J* = 7.4, 2H), 3.67 (s, 3H), 4.37 (t, *J* = 7.0, 2H); <sup>13</sup>C-NMR δ 24.8, 26.1, 27.3, 28.7, 28.9, 34.0, 51.4, 75.6, 174.2; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub>, 232.1549; found 232.1547

Methyl 10-nitrodecanoate (60 mg, 0.26 mmol)는 conc.HCl (10 mL)과 6 시간 환류반응한다. 혼합용액은 농축 후 건조하여 백색의 고체인 decanedioic acid **8** (52 mg, 0.26 mmol, 99%)을 얻었다: mp 130.7-131.2 °C [lit.]<sup>12</sup> 130-132 °C; IR(coated on silicon wafer) 1692 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 1.24-1.26 (m, 8H), 1.48 (q, 4H), 2.18 (t, *J* = 7.3, 4H), 11.9 (s, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 24.9, 28.9, 29.0, 34.1, 174.9; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>, 203.1283; found 203.1279

**10-Aminodecanoic acid hydrochloride salt (9).** Methyl 10-nitrodec-9-enoate **7** (150 mg, 0.65 mmol)은 MeOH (2 mL)에 용해한 후 10 wt% Pd/C (15 mg, 10 wt% to **7**)을 투입하고 10 bar의 H<sub>2</sub>와 12 시간 반응한다. 혼합용액은 celite에 여과하여 촉매를 제거하고 농축한 후 진한 HCl (10 mL)과 12 시간 환류반응한다. 혼합용액은 뜨거운 물에 녹인 후 celite에 여과하여 정제한다. 여과된 용액을 농축하고 건조하여 백색의 고체인 10-aminodecanoic acid hydrochloride salt **9** (146 mg, 0.65 mmol, quant.)를 얻었다: mp 156.4-157.8 °C [lit.]<sup>13</sup> 157-159 °C; IR(coated on silicon wafer) 3204, 1727, 1582 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 1.24-1.26 (m, 10H), 1.46-1.54 (m, 4H), 2.19 (t, *J* = 7.2, 2H), 2.74 (t, *J* = 7.6, 2H), 7.88 (bs, 3H), 12.0 (bs, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 24.9, 26.3, 27.3, 28.9 (2C), 29.0, 29.1, 34.1, 39.1, 174.9; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub>, 188.1651; found 188.1654

**Methyl 10-cyanodec-9-enoate (10a) / Methyl 10-cyanodec-8-enoate (10b).** aldehyde **2** (435 mg, 2.33 mmol)와 cyanoacetic acid (298 mg, 3.50 mmol)를 THF (2.5 mL)와 혼합한 후 DBU (1.04 mL, 7.00 mmol)를 투입하고 60 °C에서 12 시간 교반한다. 혼합용액은 EtOAc (10 mL)에 녹인 후 물 (3 X 10 mL)로 씻어낸다. 유기층은 농축한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl 10-cyanodec-9-enoate **10a**/methyl 10-cyanodec-8-enoate **10b** (464 mg, 2.21 mmol, 95%, **10a:10b** = 96:4 by GC/MSD)를 얻었다: IR(KBr) 2223, 1749, 1633, 1439 cm<sup>-1</sup>; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>, 210.1494; found 210.1497

**Methyl 10-cyanodecanoate (11).** Methyl 10-cyanodecanoate **10** (129 mg, 0.61 mmol)은 EtOAc (5 mL)에 용해한 후 10 wt% Pd/C (9 mg, 7 wt% to a mixture of **12a** and **12b**)을 투입하고 5 bar의 H<sub>2</sub>와 2 시간 반응한다. 혼합용액은 celite에 여과하여 촉매를 제거하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 무색의 액체인 methyl 10-cyanodecanoate **11** (130 mg, 0.61 mmol, quant.)을 얻었다: IR(KBr) 2245, 1742 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 1.29-1.31 (m, 8H), 1.40-1.45 (m, 2H), 1.59-1.69 (m, 4H), 2.30 (t, *J* = 7.2, 2H), 2.33 (t, *J* = 7.2, 2H), 3.67 (s, 3H); <sup>13</sup>C-NMR δ 17.0, 24.8, 25.3, 28.6 (2C), 29.0 (2C), 34.0, 51.4, 119.8, 174.2; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub>, 212.1651; found 212.1649

**Undecanedioic acid (12).** Methyl 10-cyanodecanoate **11** (99 mg, 0.47 mmol)은 진한 HCl (10 mL)과 6 시간 환류반응한다. 혼합용액은 뜨거운 물 (10 mL)에 녹인 후 celite에 여과하여 정제한다. 여과된 용액을 농축하고 건조하여 백색의 고체인 undecanedioic acid **12** (100 mg, 0.46 mmol, 99%)를 얻었다: mp 116.9-117.5 °C [lit.]<sup>14</sup> 115-117 °C; IR(KBr) 1698 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 1.22-1.25 (m, 10H), 1.47 (q, 4H), 2.18 (t, *J* = 7.4, 4H), 12.0 (bs, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 24.9, 29.0, 29.1, 29.2, 34.1, 174.9; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>, 217.1440; found 217.1435

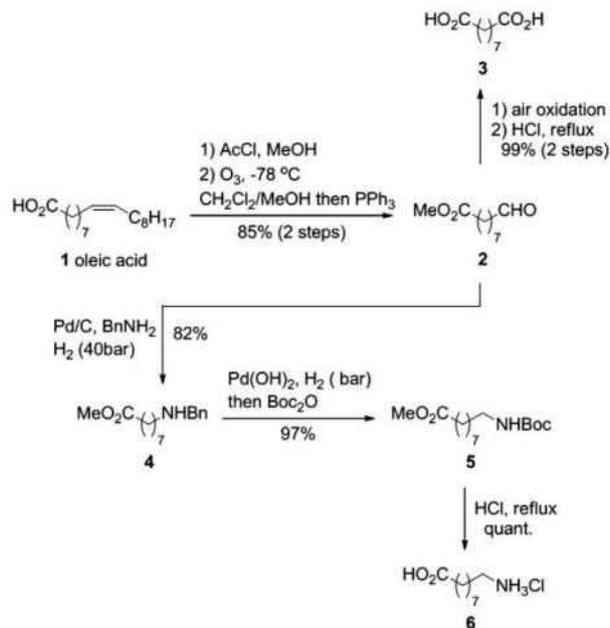
**11-Aminoundecanoic acid hydrochloride salt (13).** Methyl 10-cyanodecanoate **11** (100 mg, 0.47 mmol)을 MeOH (2 mL)과 AcOH (2 mL)에 용해한 후 5 wt% Rh/C (20 mg, 20 wt% to **11**)을 투입하고 65 bar의 H<sub>2</sub>와 12 시간 반응한다. 혼합용액은 celite에 여과하여 촉매를 제거하고, 진한 HCl (10 mL)에 넣고 6시간 환류반응한다. 혼합용액은 농축 후에 뜨거운 물 (10 mL)에 녹이고 celite에 여과하여 정제한다. 여과된 용액을 농축하고 건조하여 백색의 고체인 11-aminoundecanoic acid **13** (112 mg, 0.47 mmol, quant.)을 얻었다: mp 143.7-144.5 °C [lit.]<sup>15</sup> 144-145 °C; IR(KBr) 3418, 1724, 1584 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 1.24-1.26 (m, 12H), 1.46-1.53 (m, 4H), 2.18 (t, *J* = 7.4, 2H), 2.73 (t, *J* = 7.6, 2H), 8.00 (bs, 3H), 12.0 (bs, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 24.9, 26.3, 27.3, 29.8, 29.0, 29.1, 29.2, 34.1, 39.1, 174.9; HRMS (CI) [M+H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>, 202.1807; found 202.1809

### III. 결과 및 고찰

우리는 식물성 오일에서 추출된 불포화 지방산 중 하나인 올레인 산으로부터 탄소수가 9개~11개인 TPAE 단량체를 합성하였다.

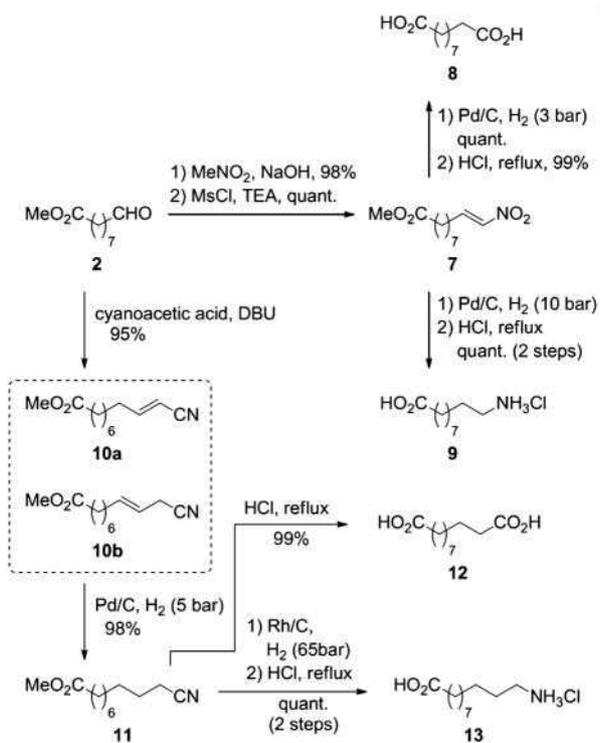
C<sub>9</sub> α, ω-dicarboxylic acid **3**은 올레인 산의 오존분해 반응을 통해 얻어진 aldehyde **2**를 공기 중에 노출시킨 후 산 조건에서 가수분해 반응을 하여 얻게 되었다.<sup>16</sup> C<sub>9</sub> ω-amino acid의 경우 앞에서 얻어진 aldehyde **2**를 40 bar의 H<sub>2</sub> 기체 조건에서 BnNH<sub>2</sub>

와 reductive amination 반응을 통해 얻을 수 있었다. 처음에는 NH<sub>3</sub>와 reductive amination을 수행하였으나, 다중알킬 치환된 부산물들이 생성이 되었기 때문에 BnNH<sub>2</sub>와 반응을 하여 단일 알킬 치환된 생성물을 깨끗하게 얻을 수 있었다.<sup>17</sup> Bn이 제거된 중간체는 매우 불안정하여 정제가 쉽지 않기 때문에, Boc<sub>2</sub>O와 바로 반응하여 깨끗한 **5**를 얻을 수 있었다. **5**는 HCl과 반응하여 C<sub>9</sub> ω-amino acid **6**을 염산염 형태로 깨끗하게 얻을 수 있었다 (Scheme 1).



**Scheme 1.** Synthesis of C<sub>9</sub> α, ω-dicarboxylic acid and C<sub>9</sub> ω-amino acid monomers

C<sub>10</sub> α, ω-dicarboxylic acid와 ω-amino acid의 합성은 aldehyde **2**에 nitromethyl기를 도입하여 탄소수를 하나 늘리는 방법으로 접근하였다. Nitromethyl기는 aminomethyl기 또는 carboxyl기로의 전환이 매우 용이한 작용기로 잘 알려져 있다. Nitroolefin **7**은 Henry reaction으로 알려진 nitro-aldol 반응과 MsCl에 의한 제거 반응을 통해 높은 수율로 합성되었다.<sup>18</sup> Nitroolefin **7**은 H<sub>2</sub> 기체의 압력과 반응 시간, 촉매의 당량 조절 등을 통해 α, ω-dicarboxylic acid 또는 ω-amino acid를 선택적으로 얻을 수 있다. 출발물질 대비 3 wt%의 Pd/C와 3 bar의 H<sub>2</sub> 기체 하에서 2 시간 반응을 하였을 때, nitroolefin이 부분환원된 nitroalkane이 생성이 되었고, nitro기는 conc.HCl을 사용하여 C<sub>10</sub> α, ω-dicarboxylic acid **8**을 2 step에 99% 수율로 얻게 하였다(Nef reaction).<sup>19</sup> 10 bar의 H<sub>2</sub>와 12 시간 반응한 **7**은 산 조건에서 12 시간 더 반응하여 C<sub>10</sub> ω-amino acid **9**를 높은 수율로 얻게 하였다 (Scheme 2).



**Scheme 2.** Synthesis of  $C_{10}$  and  $C_{11}$   $\alpha, \omega$ -dicarboxylic acid and  $\omega$ -amino acid monomers

마지막으로, 탄소수가 2개 더 늘어난  $C_{11}$   $\alpha, \omega$ -dicarboxylic acid와  $\omega$ -amino acid는 cyanoacetic acid와 Knoevenagel reaction을 통해 얻고자 하였다.<sup>20</sup> 앞서 합성한 aldehyde 2와 cyanoacetic acid를 DBU 존재하에서 반응하여 cyanoolefin 10을 합성하였다. 이 화합물은 E/Z 이성질체가 혼합되어 있는 상태로 얻어졌다.  $C_{10}$  단량체를 합성하였던 방법과 동일하게  $H_2$  기체의 압력, 반응시간 등을 조절하여 원하는 단량체를 얻을 수 있으나, 수율이 다소 떨어지는 단점이 있었기 때문에 cyanoolefin을 cyanoalkane으로 전환하는 부분환원 반응을 먼저 수행하게 되었다. 7 wt%의 Pd/C 촉매하에 5 bar의  $H_2$  와 2 시간 반응하여 얻어진 cyanoalkane 11은 HCl과 가수분해 반응을 하여  $C_{11}$   $\alpha, \omega$ -dicarboxylic acid 12를 좋은 수율로 얻을 수 있었다.  $C_{11}$   $\omega$ -amino acid 13은 cyanoalkane 11을 Rh/C 촉매 존재하에 65 bar의  $H_2$ 와 반응한 후 HCl과 환류조건에서 반응하여 염산염 형태로 얻을 수 있었다.

#### IV. 결 론

뛰어난 물성을 지니고 있어 광범위하게 활용이 되고 있는 엔지니어링 플라스틱 중의 하나인 TPAE의 단량체를 천연 식물성 오일 추출물인 올레인 산을 이용하여 높은 수율로 합성하였다. 하나의 출발물질을 이용하여 탄소수가 9개~11개인

$\alpha, \omega$ -dicarboxylic acid와  $\omega$ -amino acid를 합성하는 이 공정을 통해, 친환경적이면서 효율적으로 화석 연료가 가진 한계를 극복하고자 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 또한 BK-21, 에너지저장변환연구센터, 국방부, SK 이노베이션, 삼성종합기술원, 동진세미켐에서도 연구 수행에 도움을 주셨습니다.

#### 참고 문헌

- (a) A. Sasmal, D. Sahoo, R. Nanda, P. Nayak, P. L. Nayak, J. K. Mishra, Y. W. Chang, J. Y. Yoon, "Biodegradable Nanocomposites from Maleated Polycaprolactone/Soy Protein Isolate Blend with Organoclay: Preparation, Characterization, and Properties", *Polym. Compos.*, **30**, 708 (2009). (b) P. L. Nayak, "Natural Oil-Based Polymers: Opportunities and Challenges", *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, **40**, 1 (2000).
- M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, "10 Years after Rio-Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 414 (2002).
- M. S. Lindblad, Y. Liu, A. Albertsson, E. Ranucci, S. Karlsson, "Polymers from Renewable Resources", *Adv. Polym. Sci.*, **157**, 139 (2002).
- A. K. Bhowmick, H. L. Stephens, "Handbook of elastomers", 2nd Ed. p. 417, Marcel Dekker, 2001.
- J. G. Drobný, "Handbook of thermoplastic elastomers", p. 306, William Andrew, New York, 2007.
- (a) A. Gandini, "Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials", *Macromolecules*, **41**, 9491 (2008). (b) U. Biermann, J. O. Metzger, "Catalytic C,C-bond forming additions to unsaturated fatty compounds", *Topics Catal.*, **27**, 119 (2004).
- R. Aelion, "Nylon 6 and Related Polymers", *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 826 (1961).
- F. O. Ayorinde, E. Y. Nana, P. D. Nicely, A. S. Woods, E. O. Price, C. P. Nwaonicha, "Syntheses of 12-Aminododecanoic and 11-Aminoundecanoic Acids from Vernolic Acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 531 (1997).
- M. -H. Koh, H. Kim, N. Shin, H. S. Kim, D. Yoo, Y. G. Kim, "Divergent Process for  $C_{10}$ ,  $C_{11}$  and  $C_{12}$   $\omega$ -Amino Acid and  $\alpha, \omega$ -Dicarboxylic Acid Monomers of Polyamides from Castor Oil as a Renewable Resource", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 1873 (2012).
- K. Sisido, Y. Kazama, H. Kodama, H. Nozaki, "Condensation

- of t-Butyl Esters with Organic Halides in the Presence of Alkali Amides”, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5817 (1959).
11. A. S. Kalgutkar, B. C. Crews, L. J. Marnett, “Design, Synthesis, and Biochemical Evaluation of N-Substituted Maleimides as Inhibitors of Prostaglandin Endoperoxide Synthases”, *J. Med. Chem.*, **39**, 1692 (1996).
  12. M. Periasamy, C. Narayana, M. Anitha, “A Simple One-Pot Method for Conversion of Terminal Alkenes into Carboxylic Acid via Hydroboration”, *Indian J. Chem. B*, **25**, 844 (1986).
  13. B. P. Fabrichnyi, I. F. Shalavina, Y. L. Gol'dfarb, “Synthesis of Amino Acid of Aliphatic Series from Thiophene Derivatives. III. Synthesis of  $\omega$ -Amino Acid”, *Zh. Obshch. Khim.*, **28**, 2520 (1958).
  14. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, “Structure of Peroxides Derived from Cyclohexanone and Hydrogen Peroxide”, *J. Org. Chem.*, **23**, 1322 (1958).
  15. H. Zahn, H. D. Stolper, G. Heidemann, “Cyclo-bis-[ $\omega$ -amino-dodecansäure]-amid”, *Chem. Ber.*, **98**, 3251 (1965)
  16. (a) J. R. McNesby, Jr. C. A. Heller, “Oxidation of Liquid Aldehydes by Molecular Oxygen”, *Chem. Rev.*, **54**, 325 (1954). (b) P. J. Garratt, C. W. Doecke, J. C. Weber, L. A. Paquette, “Intramolecular Anionic Cyclization Route to Capped [3]Perisylanes”, *J. Org. Chem.*, **51**, 449 (1986).
  17. (a) M. B. Smith, J. March, “March’s Advanced Organic Chemistry”, 6th Ed. p. 1288, Wiley, New York, 2007. (b) T. Gross, A. M. Seayad, M. Ahmad, M. Beller, “Synthesis of Primary Amines: First Homogeneously Catalyzed Reductive Amination with Ammonia”, *Org. Lett.*, **4**, 2055 (2002).
  18. (a) L. C. R. Henry, “Nitro-alcohols”, *Hebd. Seances. Acad. Sci.*, **120**, 1265 (1895). (b) F. A. Luzzio, “The Henry Reaction: Recent Examples”, *Tetrahedron*, **57**, 915 (2001).
  19. (a) J. U. Nef, “Constitution of Salts of the Nitro-paraffins”, *Liebigs Ann. Chem.*, **280**, 263 (1894). (b) Y. Ito, Y. Ohashi, T. Miyagishima, “Synthesis of 2-Deoxy-2-methyl-amino-D-gulose, a Component of Streptothricin-like Antibiotics”, *Carbohyd. Res.*, **9**, 125 (1969). (c) R. Ballini, M. Petrini, “Recent Synthetic Developments in the Nitro to Carbonyl Conversion (Nef Reaction)”, *Tetrahedron*, **60**, 1017 (2004).
  20. (a) E. Knoevenagel, “Condensation von Malondiure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine”, *Chem. Ber.*, **31**, 2596 (1898). (b) S. T. Kemme, T. Šmejkal, B. Breit, “Combined Transition-Metal- and Organocatalysis: An Atom Economic C3 Homologation of Alkenes to Carbonyl and Carboxylic Compounds”, *Chem. Eur. J.*, **16**, 3423 (2010).