

라네니켈촉매에서 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 수소첨가반응에 대한 연구

김명국, 조영녀

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자들에게 있어서 자력갱생은 자기의 힘과 지혜로 새로운 과학기술을 개발할뿐 아니라 다른 나라의 첨단과학기술을 받아들여 자기의것으로 만드는 식으로 하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제21권 237페이지)

라네니켈촉매는 1930년대에 라네가 발견하고 아드킨과 공동연구자들에 의하여 발표되고 개발되었는데 오늘날도 Pd나 Pt와 같이 유기합성화학에서 매우 중요한 환원촉매로 널리 리용되고있다.[3] 지금까지 W-1로부터 W-8까지의 라네니켈촉매가 개발되었는데 활성이 가장 좋은것은 W-6이고 일반적으로 리용되는것은 W-2이다.[1, 2, 4]

우리는 우리 식으로 니켈-알루미늄합금을 만들고 그것을 전개하여 만든 촉매의 특성을 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 수소첨가반응을 통하여 검토하였다.

실험 방법

라네니켈촉매의 제조방법 니켈분말(립도 0.2mm)과 알루미늄분말(립도 0.2~0.4mm)을 각각 42, 58%(Ni : Al(원자비) 1 : 3) 되게 혼합하고 이것을 일정한 크기로 압착성형한 다음 흑연도가니에 넣어 진공유도로(1 400℃)에서 1h동안 용융하고 식혀서 분쇄하였다.

전개방법은 다음과 같다.

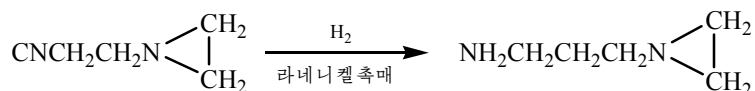
1L들이 비커에 25% NaOH용액 300mL를 넣고 얼음욕에서 랭각시킨 후 50g의 니켈-알루미늄합금을 조금씩 천천히 넣었다. 이때 반응물의 온도가 15℃이상 넘지 않도록 세게 교반시켰다. 다음 항온조에서 50℃로 유지하면서 2h동안 계속 교반시켰다.

반응물을 방온도에서 1~2h동안 방치하였다가 경사법으로 염을 제거하고 증류수로 10회이상 세척하여 알칼리를 제거한다. 세척과정에 촉매가 공기와 접촉하지 않도록 주의하여야 한다.

95% 에타놀로 3회 세척하고 에타놀속에 넣어 랭동기에서 보관한다.

N-(3-아미노프로필)아지리딘합성방법 500mL들이 삼각플라스크에 5% KOH의 메타놀용액 100mL를 넣고 54mL의 N-(2-시아노에틸)아지리딘과 라네니켈촉매 20g을 넣었다. 여기에 수소를 50kPa의 압력으로 넣어주면서 40℃에서 일정한 시간동안 교반시켰다.

반응방정식은 다음과 같다.



생성물분석방법 니켈-알루미늄합금과 라네니켈촉매에 대한 정성, 정량 및 상태분석은 주사식전자현미경(《SEM 6610(A)》)으로 하였다.

반응물(N-(2-시아노에틸)아지리딘)과 생성물(N-(3-아미노프로필)아지리딘)은 적외선분광기(《Nicolet-6700》, 액막법, 거울이동회수 32, 분해능 4cm^{-1})로 분석하였다.

실험결과 및 해석

니켈-알루미늄합금과 라네니켈촉매의 조성과 상태 니켈-알루미늄합금과 라네니켈의 조성은 표 1과 같다.

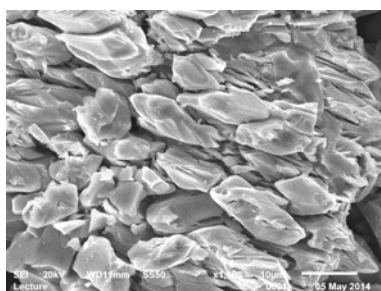
표 1. 니켈-알루미늄합금과
라네니켈촉매의 조성

원소	Ni-Al합금		라네니켈촉매	
	질량%	원자%	질량%	원자%
O ₂	2.89	6.58	11.13	30.35
Al	45.5	61.34	4.03	6.52
Fe	3.11	2.03	2.62	2.05
Ni	48.5	30.05	82.21	61.08

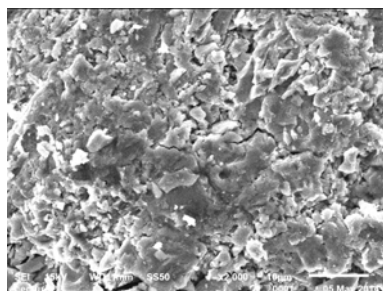
표 1에서 보는바와 같이 Ni-Al합금은 Ni(42%)와 Al(58%)을 혼합하여 제조했지만 합금조성이 달라졌다. 즉 Ni 48.5질량%, Al 45.5질량%이고 원자비(Ni : Al)는 약 1 : 2이다. 이것은 니켈과 알루미늄속에 포함되어있는 철이 부분적으로 산화되었기때문이다. 이로부터 Ni-Al합금의 조성은 NiAl_2 이라는것을 알수 있다. 그러나 Ni가 40~50%인 합금으로도 활성이 좋은 촉매[3]를 얻을수 있으므로 이 합금을 그대로 원료로 리용하였다.

라네니켈촉매에는 Ni가 82.21%, Al이 4.03% 들어있다. 이밖에도 산소가 11.13질량%로서 거의 4배나 많아졌다. 이것은 분석할 때 니켈이 발화되어 산화되었기때문이라고 볼수 있다.

Ni-Al합금과 라네니켈촉매의 SEM사진은 그림 1과 같다.



Γ)



L)

그림 1. Ni-Al합금(Γ)과 라네니켈촉매(L)의 SEM사진

그림 1에서 보는바와 같이 Ni-Al합금은 얼음결정과 같이 매끈하지만 라네니켈촉매는 기공도가 높아지고 표면이 거친 골격구조를 이루었다. 이것은 전개가 잘되었다는것을 보여준다.

적외선흡수스펙트르분석 우리가 합성한 라네니켈촉매를 리용하여 제조한 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 적외선흡수스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 N-(2-시아노에틸)아지리딘에서는 CH신축진동에 해당하는 흡수띠들이 3 063, 2 996, 2 845 cm^{-1} 에서, CH₂변각진동에 해당하는 흡수띠들이 1 482, 1 456 cm^{-1}

에서 나타났다. 또한 2 247cm⁻¹에서 -CN기에 해당하는 예리한 흡수띠가, 1 263cm⁻¹에서 =NH기, -CN기의 원자가진동에 해당하는 흡수띠들이 나타났다.

그러나 N-(3-아미노프로필)아지리딘에서는 2 247cm⁻¹에서 -CN기에 해당하는 흡수띠가 없어지고 3 361cm⁻¹에서 RNH₂ 혹은 R₂NH의 원자가진동에 해당하는 흡수띠와 1 649cm⁻¹에서 -NH₂기의 변각진동에 해당하는 흡수띠, 1 263cm⁻¹에서 -CN기의 원자가진동에 해당하는 예리한 흡수띠가 나타났다. 따라서 반응생성물이 N-(3-아미노프로필)아지리딘이라는것을 알수 있다.

수소첨가시간의 영향 반응온도 40℃에서 시간에 따르는 반응진행도를 평가하기 위하여 -CN기가 완전히 없어질 때까지의 시간을 적외선흡수스펙트르분석으로 결정하였다.(그림 3)

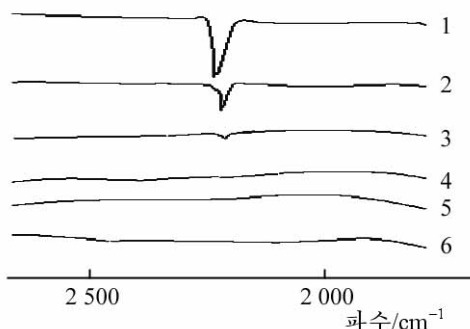


그림 3. 반응물의 수소첨가시간에 따르는 -CN기의 변화과정

1-반응물, 2-6은 수소첨가시간이 각각 5, 10, 15, 20, 25h인 경우

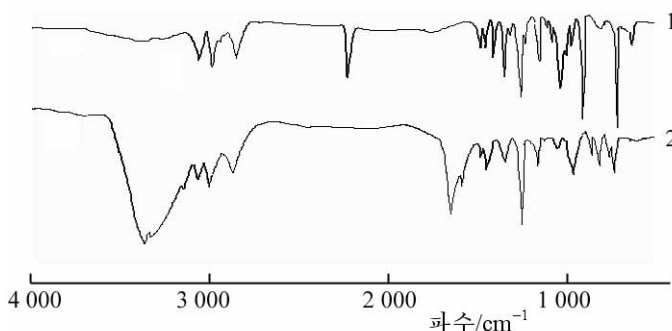


그림 2. 반응물과 생성물의 적외선흡수스펙트르
1-N-(2-시아노에틸)아지리딘, 2-N-(3-아미노프로필)아지리딘

그림 3에서 보는바와 같이 -CN기에 해당하는 흡수띠는 수소첨가시간이 길어짐에 따라 급격히 약해지는데 15h후에는 완전히 없어졌다. 따라서 수소첨가시간을 15~20h로 하였다.

이상의 결과로부터 제조한 라네니켈촉매가 수소첨가반응에서 활성적이라는것을 알수 있다.

맺는 말

Ni 48.5%(Ni : Al(원자비) 1 : 2)인 니켈-알루미늄합금으로 만든 라네니켈촉매우에서 진행시킨 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 수소첨가반응결과 목적생성물인 N-(3-아미노프로필)아지리딘이 합성되고 이 촉매가 반응에서 활성적이라는것을 확증하였다.

참고 문헌

- [1] H. Adkins et al.; J. Am. Chem. Soc., **54**, 4116, 1932.
- [2] H. Adkins et al.; J. Am. Chem. Soc., **69**, 3040, 1947.
- [3] Y. Feng et al.; Applied Catalysis, A **425**, 205, 2012.
- [4] 山中竜雄; 触媒化學, 日刊工業新聞社, 181, 1956.

주제104(2015)년 9월 5일 원고접수

Hydrogenation of N-(2-Cyanoethyl) Aziridine over Raney Ni Catalyst

Kim Myong Guk, Jo Yong Nyo

We studied on the hydrogenation of N-(2-cyanoethyl) aziridine over Raney Ni catalyst prepared from Ni-Al alloy(Ni : Al 1 : 2 atomic ratio). As a result, we confirmed that objective product is N-(3-aminopropyl) aziridine and prepared Raney Ni catalyst activated in the hydrogenation of N-(2-cyanoethyl) aziridine.

Key words: hydrogenation, N-(2-cyanoethyl) aziridine, Raney Ni catalyst