

## N-(2-시아노에틸)아지리딘의 수소첨가반응에 의한 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 합성

조영녀, 김명국

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

제약공업에서 N-(3-아미노프로필)아지리딘은 의약품합성의 중간물질로 리용되고 있으나[1, 2] 그 합성방법에 대하여서는 구체적으로 서술된것이 없다.

우리는 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 합성방법을 확립하기 위하여 수소첨가용촉매로서 라네니켈촉매[3, 4]를 리용하여 N-(2-시아노에틸)아지리딘으로부터 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 합성반응에 미치는 인자들의 영향에 대하여 연구하였다.

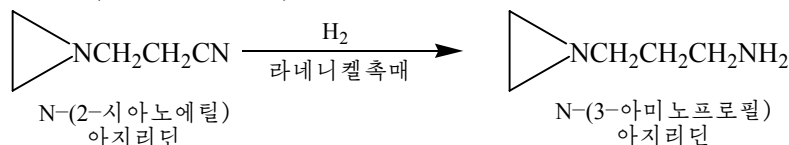
### 실험 방법

촉매제조 촉매는 다음의 방법으로 제조하였다.

니켈분말(0.2mm)과 알루미늄분말(0.2~0.4mm)을 Ni : Al = 1 : 3의 원자비로 골고루 혼합하고 일정한 크기로 압착성형한다. 이것을 흑연도가니에 넣고 진공유도로에서 온도를 1 400℃까지 올려 1h동안 용융한 다음 식히고 분쇄하여 합금분말을 얻는다.

1L 비커에 25% NaOH용액 300mL를 넣고 얼음욕에서 냉각한 후 50g의 니켈-알루미늄합금분말을 조금씩 넣으면서(온도가 15℃이상 올라가지 않도록 잘 조절해야 한다.) 500~600r/min의 속도로 교반해준다. 첨가가 끝나면 온도를 50℃까지 올리고 이 온도에서 2h동안 교반해준다. 이것을 방온도에서 방치하고 경사법으로 증류수로 10회이상, 95% 에타놀로 5회 세척한 다음 에타놀속에 넣어 랭동기에 보관한다.

수소첨가반응 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 수소첨가반응은 다음과 같다.



반응은 수소압력 50kPa, 온도 25~45℃, 5% KOH-메타놀매질에서 라네니켈촉매의 존재하에 12h동안 진행시킨다. 반응후 촉매를 갈라내고 분별증류하여 152~157℃의 류분을 받아낸다.

촉매 및 생성물분석 라네니켈촉매에 대한 립도분석은 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 진행하였다. 생성물에 대한 분석은 기체크로마토그래프(《GC-14A》)와 FTIR스펙트럼분광기(《NICOLET 6700》)로 진행하였다.

## 실험결과 및 해석

SEM분석 우리가 제조한 라네니켈립자들의 주사전자현미경(SEM)사진은 그림 1과 같다. Ni의 평균립자크기는  $10\mu\text{m}$ 이며 라네니켈의 조성은 Ni : Al = 4.65 : 1(원자비)이다.

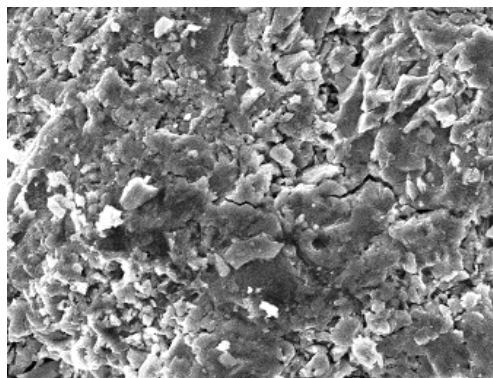


그림 1. 라네니켈립자들의 SEM사진

수소첨가온도의 영향 수소첨가온도를  $25\sim 45^\circ\text{C}$  까지  $5^\circ\text{C}$ 간격으로 변화시키면서 반응시켜 얻은 N-(3-아미노프로필)아지리딘을 기체크로마토그래프법으로 분석하여 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 변화율과 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 선택률변화를 고찰하였다.(그림 2)

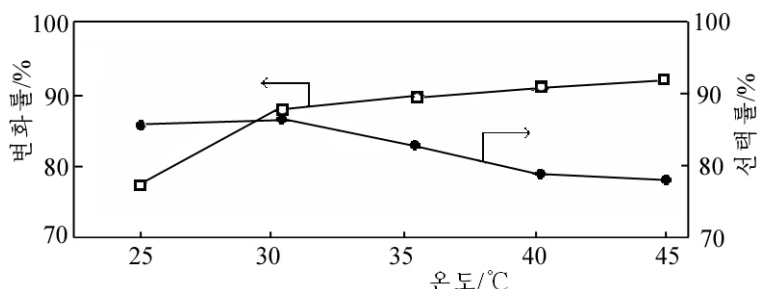


그림 2. 수소첨가온도에 따르는 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 변화율과 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 선택률변화  
수소첨가시간 12h

그림 2에서 보는바와 같이 고찰한 온도구간에서 변화율은 온도가 높아짐에 따라 77.3%로부터 93.0%까지 증가하지만 선택률은  $25\sim 31^\circ\text{C}$ 에서는 거의나 변화가 없고 그 이상의 온도에서는 오히려 떨어진다. 그것은 온도가 높아지면 부반응이 일어나 선택률을 떨어뜨린다고 볼수 있다.

이로부터 우리는 수소첨가온도를  $25\sim 30^\circ\text{C}$ 로 정하였다.

수소첨가시간의 영향 수소첨가온도를  $25\sim 30^\circ\text{C}$ 로 하고 수소첨가시간에 따라 2h 간격으로 시료를 채취하여 FTIR스펙트럼의  $2210\text{cm}^{-1}$ 에서 니트릴기(-CN)의 신축진동에 해당하는 흡수띠의 세기변화를 고찰한 결과를 보면 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 니트릴기의 흡수띠의 세기는 수소첨가시간이 지나감에 따라 작아지는데 수소첨가시간이 6h이후부터는 작아지는것이 명백치 않다. 그리고 니트릴기의 흡수띠가 완전히 사라지지 않는것은 N-(2-시아노에틸)아지리딘을 합성하는 과정에 아지리딘 : 아크릴로니트릴의 물질량비가 1 : 1.1로서 아크릴로니트릴을 과잉으로 넣은데 원인이 있다고 본다.

수소첨가시간에 따르는 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 변화율과 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 선택률변화는 그림 4와 같다.

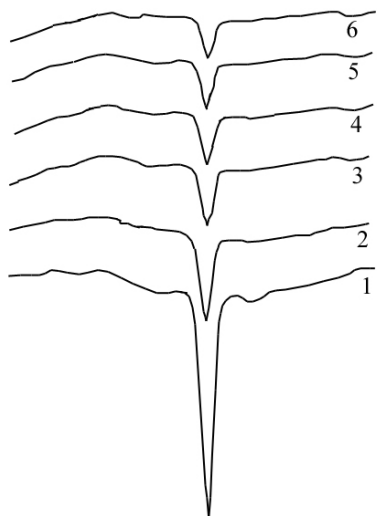


그림 3. 수소첨가시간에 따르는 -CN흡수띠의 세기변화  
1-6은 수소첨가시간이 각각 0, 2, 4, 6, 8, 10h인 경우

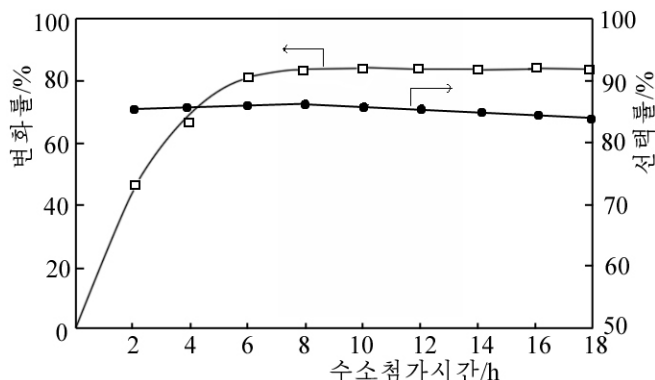


그림 4. 수소첨가시간에 따르는 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 변화율과 N-(3-아미노프로필)아지리딘의 선택률변화  
수소첨가온도 25~30°C

그림 4에서 보는바와 같이 변화율은 6h이후부터는 거의 변화가 없고 한편 선택률은 8h이후에 약간 감소한다. 이로부터 수소첨가시간은 6~8h이면 충분하다는 것을 알 수 있다.

## 맺 는 말

라네니켈촉매에서 N-(2-시아노에틸)아지리딘의 수소첨가반응의 합리적인 조건은 수소압력 50kPa, 수소첨가온도 25~30°C, 수소첨가시간 6~8h이다.

## 참 고 문 헌

- [1] C. Dais Oscar; US 1239361, 1971.
- [2] Klettke Thonas; US 8022113, 2011.
- [3] Yonghai Feng et al.; Applied Catalysis, A 425-426, 205, 2012.
- [4] 小方芳即; 有機化合物の 酸化と還元, 南江堂, 562~599, 1963.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

## Synthesis of N-(3-Aminopropyl)aziridine by the Hydrogenation Reaction of N-(2-Cyanoethyl)aziridine

Jo Yong Nyo, Kim Myong Guk

The suitable reaction condition of the hydrogenation of N-(2-cyanoethyl)aziridine on Raney nickel catalyst is as follows: the reaction temperature is 25 ~ 30°C, H<sub>2</sub> pressure is 50kPa and the reaction time is 6~8h.

Key words: N-(3-aminopropyl)aziridine, Raney nickel