

N-(3-아미노프로필)아지리딘의 합성

조영녀, 김명국, 한은철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학을 연구하고 발전시키는 목적은 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 해결하여 나라의 부강발전과 인민의 유족한 물질문화생활을 보장하는데 있습니다.》

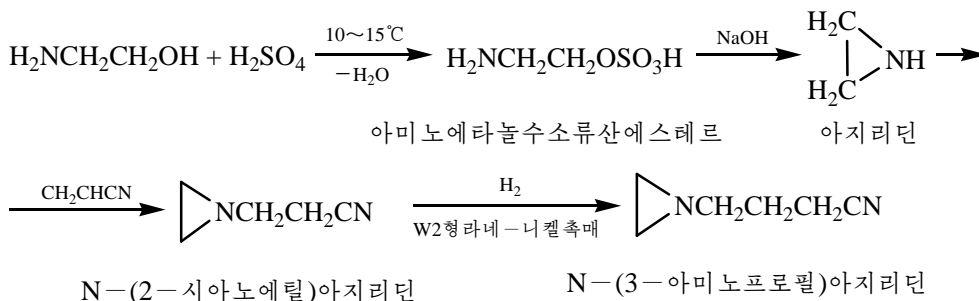
(《김정일선집》 증보판 제15권 489페이지)

N-(3-아미노프로필)아지리딘은 수지, 팔프공업에서 습윤제, 고무공업에서 경화제, 제약공업에서 약합성의 중간물질로 널리 리용되고있는 물질이다. 그러나 이 물질의 합성방법에 대하여 발표된 연구결과는 아직 없으며 물성자료도 정확히 밝혀져있지 않다.

우리는 N-(3-아미노프로필)아지리딘을 합성하기 위한 연구를 하였다.

시약으로는 모노에타놀아민(99.5%), 질은 류산(98%), NaOH(고체), KOH(고체), NaOH(30%), 아크릴니트릴(99%), 수소기체, 메타놀용액(99.5%), W2형 라네-니켈 촉매(자체 합성[1])를 리용하였다.

N-(3-아미노프로필)아지리딘 합성반응식은 다음과 같다.



아미노에타놀수소류산에스테르의 합성 500mL들이 3구플라스크를 얼음욕에 설치하고 여기에 모노에타놀아민을 넣은 다음 온도가 10~15°C 되게 속도를 조절하면서 질은 류산을 적하한다. 온도를 유지하면서 30min정도 교반시킨 후 온도를 50°C로 올리고 1h정도 교반시킨다. 용액을 흰 결정이 생기기 시작할 때까지 감압탈수하고 랭각, 흡인려과하여 건조시킨다.

모노에타놀아민과 류산의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 커질수록 거둬들물은 오히려 떨어진다는것을 알 수 있다. 이것은 과잉의 류산으로 하여 생성물의 건조와 려과가 힘들어지기때문이다.

아지리딘의 합성[2] 합성한 아미노에타놀수소류산에스테르를 30% NaOH에 풀고 90~100°C에서 교반하면서 1h정도 반응시킨 후 려과하여 Na₂SO₄결정을 갈라내고 증류하여 52~100°C 류분을 받아낸다.

아지리딘은 물에 임의의 비율로 잘 풀리는 물질이므로 증류해낸 생성물에는 물이 많은 량 포함되어있다.

그러므로 물을 제거하기 위하여 NaOH(고체)로 분층시킨 상층액을 다시 KOH(고체)로 분층시켜 상층액을 얻어내고 증류하여 53~57°C류분을 받아내었다.

아미노에타놀수소류산에스테르와 NaOH의 물질량비에 따르는 아지리딘의 거둬들변화는 그림 2와 같다.

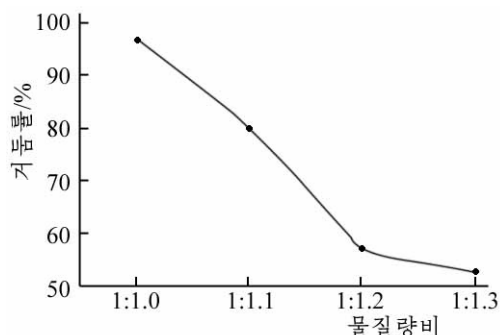


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

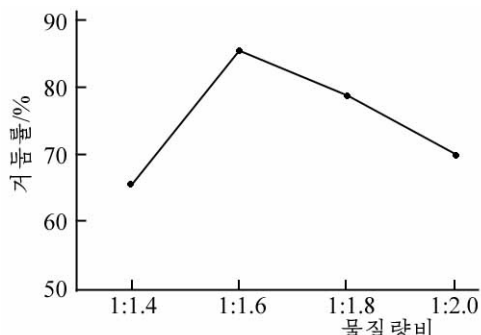


그림 2. 물질량비에 따르는 아지리딘의 거둬들변화

그림 2에서 보는바와 같이 아미노에타놀수소류산에스테르와 NaOH의 물질량비가 1 : 1.6 일 때 아지리딘의 거둬들이 제일 높다는것을 알수 있다.

N-(2-시아노에틸)아지리딘의 합성 합성한 아지리딘과 아크릴니트릴을 1 : 1.1의 물질량 비로 하여 얼음욕에서 10°C를 유지하면서 아크릴니트릴에 아지리딘을 적하하고 30°C에서 8h 동안 부가반응시켰다.

반응물과 생성물의 적외선흡수스펙트르는 그림 3과 같다. 적외선흡수스펙트르분석은 《Nicolet-6700》에서 액막법으로 거울이동회수 32, 분해능 4cm⁻¹의 조건에서 하였다.

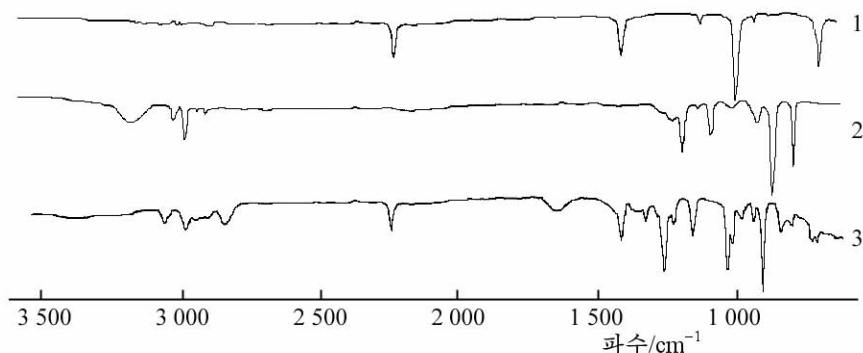


그림 3. 반응물과 생성물의 적외선흡수스펙트르
1-아크릴니트릴, 2-아지리딘, 3-N-(2-시아노에틸)아지리딘

그림 3에서 보는바와 같이 아크릴니트릴에서는 2210cm⁻¹에서 니트릴기(-CN)의 신축 진동에 해당하는 흡수띠가, 995cm⁻¹근방에서 -CH=CH₂에 해당하는 흡수띠가 나타났으며 아지리딘에서는 3230cm⁻¹근방에서 아지리딘의 -NH기에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 부가 반응생성물인 N-(2-시아노에틸)아지리딘에서는 아크릴니트릴과 아지리딘에서 나타났던 니트릴기와 아민기에 해당하는 흡수띠들이 다 나타났다.

N-(3-아미노프로필)아지리딘의 합성 합성한 N-(2-시아노에틸)아지리딘을 5% KOH의 메타놀용액을 매질로 하고 W2형라네-니켈촉매를 리용하여 25~35°C, 50kPa의 조건에서 72h 동안 수첨반응[2, 3]시켰다. 반응후 촉매를 갈라내고 분별증류하여 152~157°C 류분을 받아 내었다. 수첨반응하기 전후 물질의 적외선흡수스펙트르는 그림 4와 같다.

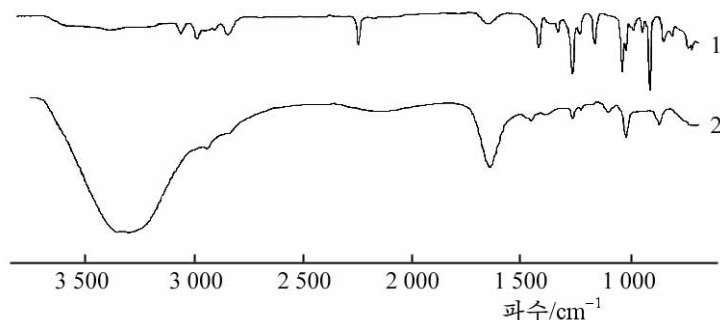


그림 4. 수첨반응하기 전후 물질의 적외선흡수스펙트르
1-수첨반응하기 전, 2-수첨반응한 후

그림 4에서 보는바와 같이 수첨반응하기 전에 존재하던 2 240cm⁻¹에서 니트릴기에 해당하는 흡수띠가 사라지고 1 649cm⁻¹에서 NH₂ 기의 변각진동에 해당하는 흡수띠와 3 361cm⁻¹에서 R₂N⁻기(아지리딘)에 해당하는 흡수띠가 커졌다. 이것은 W2형라네-니켈촉매에 의한 수첨반응이 성과적으로 진행되었다는것을 의미한다.

맺 는 말

우리는 아지리딘을 합성하는 합리적인 반응조건(모노에타놀아민 : 류산 1 : 1.0, 아미노에타놀수소류산에스테르 : NaOH 1 : 1.6)을 확정하고 N-(3-아미노프로필)아지리딘을 합성하였다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Feng et al.; Applied Catalysis, A 425-426, 205, 2012.
- [2] 章思规; 精细有机化学品技术手册, 科学出版社, 988~989, 1997.
- [3] 小方芳即; 有機化合物の酸化と還元, 南江堂, 599, 1963.

주체104(2015)년 8월 5일 원고접수

Synthesis of N-(3-Aminopropyl) Aziridine

Jo Yong Nyo, Kim Myong Guk and Han Un Chol

We conformed the reasonable conditions(monoethanol amine : sulphuric acid 1 : 1, aminoethanol bisulfate ester : NaOH 1 : 1.6) for synthesizing ternary cyclic compound, aziridine, and synthesized N-(3-aminopropyl) aziridine.

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