

유기 초음파화학. 초음파가 히드라진, 아연, 활성탄을 이용한 니트로벤젠의 환원반응에 미치는 영향

李賢魯 · 柳義相 · 申大鉉 · 韓秉熙[†] · 魯鳳五*

충남대학교 자연과학대학 화학과

*조선대학교 자연과학대학 유전자과학과

(1988. 5. 28 접수)

The Effects of Sonic Waves on the Reduction of Nitrobenzene Using Hydrazine, Zinc and Activated Carbon

Hyun-Ro Lee, Eui-Sang Ryoo, Dae Hyun Shin, Byung Hee Han[†],
and Bong Oh Ro*

Department of Chemistry, College of Natural Science,
Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea

*Department of Genetic Science, College of Natural Science,
Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received May 28, 1988)

히드라진-금속 (Ni, Fe, Ru, Pd, Pt, Cu 등)을 이용한 방향족 니트로기의 아미노기로의 환원은 널리 알려진 반응¹이다. 최근 본 연구자는 초음파 (50KHz) 조사 상태하에서 히드라진-팔라듐을 이용한 올레핀의 수소화반응², 히드라진-철-활성탄을 이용한 니트로기의 환원반응^{3,4}등을 보고한바 있으며 특히 히드라진이 흑연에 의해 분해되면서 방향족및지방족 니트로기의 환원반응⁵은 흑연을 이용한 유기반응의 응용성을 제시해 주고 있어 앞으로의 연구가 기대된다. 또한 활성탄없이 히드라진-철을 이용한 니트로기의 환원반응이 일어나지 않는다는 실험결과⁶는 지금까지 유기실험에서 탈색제나 반응성이 큰 시약과 함께 섞어 사용되고 있는 종래의 목적과는 달리 화학반응에 깊이 관여하는 예가 있음에 주목할 필요가 있다.

본 연구에서는 활성탄-아연-히드라진을 이용한 초음파적 니트로벤젠의 환원반응을 아연, 무수히드라진, 히드라진·일산화물($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2$

O), 활성탄에 의한 생성물의 변화등을 연구하여 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

활성탄 존재하에서는 아연의 양에 관계없이 azoxybenzene 과 아닐린가 생성되며 (반응 2), 히드라진·일산화물을 반응시켰 경우에는 Phenylhydroxyamine 만이 8.5% 얻어졌다(반응 3). 그러나 활성탄을 가하지 않고 아연-히드라진·일산화물만으로 환원반응을 실시한 결과 아연의 양을 증가 할수록 아닐린 생성율이 80%까지 증가하였고(반응 5, 6, 7) 아연이 니트로벤젠의 1 당량일 때는 azoxybenzene 이 주 생성물이었으며 2 배당량일 경우에는 azoxybenzene 이 45%로 감소되고 1, 2 diphenylhydrazine 이 생성됨을 알수 있었다(반응 6).

그러나 아연을 10배까지 과량 가하여 반응시켜도 수율이나 생성물의 변화는 관찰되지 않았다(반응 7). 아연-활성탄 또는 활성탄-히드라진 (일산화물) 만으로는 니트로벤젠을 환원시킬 수 없었으며 아연대신 염화아연을 사용하여 보았으

Table 1. Ultrasound Accelerated Reduction of Nitrobenzene to Aniline with NH_2NH_2 , Zn and Activated Carbon in Ethanol*

Entry No.	Activated Carbon(g)	Zinc (mmol)	Products	Yield (%) ^b
1	1	0	No reaction	
2	1	2.5 ^c	Azoxybenzene	60
			Aniline	30
3 ^d	1	30	Phenylhydroxyamine	85
4	0	2.5	Aniline	7
5	0	10	Azoxybenzene	70
			Aniline	20(13) ^e
6	0	20	Azoxybenzene	45
			Aniline	30
			1,2-Diphenylhydrazine	20
7	0	30	Aniline	80
			1,2-Diphenylhydrazine	15
8 ^d	0	30	Aniline	23

* All of our reactions were sonicated at 25~30°C for 1 hour in 5ml of absolute ethanol by using 10 mmol of Ph-NO₂ and 100mmol of NH₂NH₂ (Sonication; see reference 4). ^b Isolated yield. ^c Products including yield were not changed even increasing no. of mmol of Zn up to 30. ^d 100 mmol of NH₂NH₂, H₂O were employed. ^e Stirring without sonication.

나 니트로벤젠만을 회수할 수 있었다.

또한 활성탄없이 아연-히드라진-일산화물을 사용하였을 경우 단지 23%의 아닐린만을 얻을 수 있었고 니트로벤젠이 그대로 남아있었다(반응 8).

한편 초음파조사대신 고속교반반응은 단지 아닐린만을 소량 얻어졌으며(최대 13%, 반응 5 주

를 참조) 이러한 실험결과는 초음파조사에 의하여 다른 생성물을 얻을수 있다는 연구보고^{6~8}에 이어 또하나의 좋은 예라 믿어진다.

현재 같은 조건하에서 니트로벤젠의 치환체의 환원반응 및 메카니즘, 히드라진을 이용한 유기 작용기의 변환, 초음파적 수소화반응, 산화-환원반응, hydrosilation, metathesis, metacarbonyls 과 일산화탄소를 이용한 유기물의 합성등의 연구가 진행중에 있으며 그 결과를 곧 발표할 예정이다.

이 연구는 1988년도 한국과학재단의 연구지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. A. Furst, Chem. Rev., 65, 51 (1965) and other references therein.
2. D. H. Shin and B. H. Han, Bull. Kor. Chem. Soc., 6 47 (1985).
3. B. H. Han, D. H. Shin and S. Y. Cho, *ibid.*, 6, 320 (1985).
4. D. H. Shin, B. H. Han and S. Y. Cho, Daehan Hwahak Hwojee, 30, 105 (1986).
5. B. H. Han, D. H. Shin and S. Y. Cho *Tetrahedron Letters*, 26, 6233 (1985).
6. B. H. Han and P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, 47, 751 (1982).
7. B. H. Han and P. Boudjouk, *Organomet.*, 2, 759 (1983).
8. R. Neumann and Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 616 (1985).