

질산-이산화질소-오존을 이용한 클로로벤젠들의 니트로화 반응

李本守 · 丁圭鉉 · 金榮壽

인하대학교 이과대학 화학과

(1996. 2. 24 접수)

Nitration of Chlorobenzenes with HNO_3 - NO_2 - O_3

Bon-Su Lee, Kyoo-Hyun Chung, and Young-Su Kim

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 24, 1996)

니트로화 반응을 이용하여 생산되는 제품은 대부분 방향족 니트로 화합물로 정밀화학 제품 또는 그 중간체로 이용되고 있다. 클로로벤젠의 니트로 화합물인 *o*-, *p*-니트로클로로벤젠 및 2,4-디니트로클로로벤젠 등은 유기안료, 도료, 향료, 농약, 의약품, 고무약품, 경화제, 가교제 등의 원료로 널리 이용되고 있으며, 니트로클로로벤젠 유도체의 국내생산은 수만 톤에 달하며 일부 제품은 수입하고 있다.

클로로벤젠의 니트로화 공정은 다른 방향족 화합물의 니트로화 반응과 마찬가지로 진한 질산-진한 황산의 혼산용 주로 사용하는데¹ 이 반응은 질산이 산촉매하에서 탈수반응을 일으켜 NO_2^+ 를 생성시키고 이것이 친전자체로 작용하는 친전자성 방향족 치환반응 메카니즘으로 진행된다. 대체적으로 반응 진행에 따라 물이 증가하며 이에 따라 질산의 농도가 감소하여 NO_2^+ 의 농도도 급격히 감소되어 반응속도가 현저히 떨어지게 된다.

그러므로 생성된 물의 활성을 감소시키면서 NO_2^+ 발생을 용이하게 하는 목적으로 진한 황산을 사용하므로 니트로화 반응을 위한 혼산공정에서는 물은 황산이 주성분인 폐산의 발생이 필연적이다. 발생된 폐산을 증류시켜 진한 황산으로 농축시킨 다음, 재사용할 수 있으나 재처리 비용이 황산 자체의 구입 비용보다 싸지 않기 때문에 폐기물 처리업체에 처리를 위탁시키는 것이 일반적 관행으로 되어 있다. 또한 세척공정에서 투입되는 세척수와 폐산처리 과정에서 발생하는 폐수를 포함하여 막대한 양의 산

성폐수가 발생하므로 혼산공정은 국내 뿐만 아니라 선진국에서도 심각한 문제로 대두되고 있다.

Kameo 등은 폐산의 분리에서 발생하는 폐수를 줄이기 위해 황산대신 고체상태의 Lewis 산으로 polystyrenesulfonic acid를 이용해 보았고² Olah 등은 Nafion-H를 사용했으며³ 실리카겔, 황산칼슘과 질산염 등도 시도되었으나 니트로화 반응중에 고체산이 분해되거나 반응성이 떨어지는 경우가 많았다.⁴ 이 외에 N_2O_5 , NO_2BF_4 , HNO_3 - Ac_2O 등 수 많은 니트로화 반응 시약에 대한 연구가 계속되었으나 시약이 고가이거나 제조하기 힘들고 반응중 폭발 위험이 있기 때문에 공업적으로 이용될 수 없었다.⁴

이산화질소는 오존 소모와 관련이 있는데 이산화질소를 오존 존재하에서 방향족 화합물과 반응시키면 방향족 니트로 화합물을 얻을 수 있다.⁵ 이 반응은 0°C 이하에서도 진행하며 생성물의 이성질체 분포가 기존 혼산을 이용한 반응과 다른 것으로 알려졌다. 본 연구에서는 니트로화 반응중 생성된 물을 질산 혹은 다른 니트로화 반응시약으로 전환시킬 수 있으면 반응속도가 감소하지 않을 것이라 판단되어 질산 제조시 사용한 이산화질소와 산소 혹은 오존을 질산과 동시에 사용하기로 했다.

실 험

오존발생기는 챔프 정수산업의 CPO-0010, 발생기의 표준화는 문헌방법을 사용하였고,⁶ 기체크로마

토그래피는 Donam System DS6200, 검출기는 FID, Column은 DB-5와 DB-WAX를 사용하였다. 클로로벤젠(CB), *o*-니트로클로로벤젠(ONCB), *m*-니트로클로로벤젠(MNCB), *p*-니트로클로로벤젠(PNCB), 2,4-디니트로클로로벤젠(2,4-DNCB), 2,6-디니트로클로로벤젠(2,6-DNCB), 3,4-디니트로클로로벤젠(3,4-DNCB)은 모두 Aldrich사의 재품을 사용하였고 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소는 동양화학의 일급시약을 사용하였으며, 기체크로마토그래피와 오존발생기에 사용한 질소, 수소, 공기, 산소는 최상품을 사용하였다.

CB의 모노니트로화 반응. 드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근 바닥 플라스크에 클로로벤젠(0.56 g, 5 mmol)과 액화된 이산화질소(0.575 g, 12.5 mmol)와 99% 질산(0.795 g, 12.5 mmol)을 사염화탄소(10 mL)에 녹이고 0°C에서 5 mmol/hr의 유속으로 1.5시간 동안 오존을 주입시켜 ONCB(0.200 g, 25.5%)와 PNCB(0.560 g, 71.4%)를 얻었다.

CB의 디니트로화 반응. 클로로벤젠의 모노니트로화 반응과 같은 방법으로 반응을 시작하고 매 3시간마다 액화 이산화질소(0.575 g, 12.5 mmol)를 추가로 첨가하였으며, 전체 반응시간은 7.5시간이었다. 이때 2,4-DNCB(0.940 g, 93.3%)와 2,6-DNCB(0.020 g, 1.98%)를 얻었다.

ONCB의 모노니트로화 반응. 드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근 바닥 플라스크에 ONCB(0.788 g, 5 mmol)와 액화된 이산화질소(0.575 g, 12.5 mmol)와 99% 질산(0.795 g, 12.5 mmol)을 사염화탄소(10 mL)에 녹이고 0°C에서 5 mmol/hr의 유속으로 4.5시간 동안 오존을 주입시켜 2,4-DNCB(0.940 g, 92.8%)와 2,6-DNCB(0.060 g, 5.92%)을 얻었다.

PNCB의 모노니트로화 반응. ONCB의 모노니트로화 반응과 같은 방법으로 반응을 시작하고 매 3시간마다 액화 이산화질소(0.575 g, 12.5 mmol)를 추가로 첨가하였으며, 전체 12시간 반응하여 2,4-DNCB(0.995g, 98.2%)을 얻었다.

결과 및 고찰

질산, 이산화질소와 산소를 함께 이용한 니트로화 반응은 질산만 사용한 것과 거의 비슷한 결과를 주

었으나 질산, 이산화질소와 오존을 사용한 경우 반응속도가 빨라졌다. 따라서 본 연구에서 이산화질소-오존만 첨가했다. 이 반응은 질산, 이산화질소 및 오존의 당량과 용매, 반응시간에 따라 수율과 생성물의 이성질체 분포가 변하였다. 질산만 사용해도 당량을 증가시키면 디니트로화 반응까지 진행시킬 수 있었으므로 디니트로화 반응이 진행되지 않는 범위내에서 질산의 당량을 선택하였다. 또한 본 실험조건에서 질산의 당량이 적으면 질산을 사용하지 않고 이산화질소-오존만 사용한 경우와 거의 비슷한 결과를 얻었으므로 질산의 당량은 2.5당량으로 고정시켰다.

이와 오존유속을 1당량/hr, 반응온도를 0°C, 용매는 분산성을 고려하여 사염화탄소를 사용하고 이산화질소의 양을 방향족 화합물의 반응성에 따라 조절하여 반응성을 알아보았다. 비슷한 조건에서 2.5당량의 질산만 사용하면 CB의 모노니트로화 반응은 50% 진행되며 디니트로화 반응은 관찰되지 않았고, ONCB와 PNCB의 니트로화 반응도 진행되지 않았다.

CB의 모노니트로화 반응. 질산(99%, 2.5당량), 이산화질소(2.5당량)와 오존(1당량/hr)을 사용하면 CB의 모노니트로화 반응은 1.5시간만에 끝나며 ONCB와 PNCB가 대부분이고 MNCB는 1% 미만이었다. 이때 ONCB/PNCB=0.36이었고 95% 질산을 사용하면 0.52로 증가하는데, 농도가 묽을수록 물을 많이 포함하여 반응의 균일성이 차이가 발생하므로 실험을 재현하기가 용이하지 않아 ONCB/PNCB값의 차이를 아직 설명할 수 없다. 질산 2.5당량만 사용하면 30분 이내에 50% 정도 반응이 진행하지만 시간이 계속되어도 더 이상 반응은 진행하지 않았다. 또한 질산을 사용하지 않고 이산화질소를 6당량 이상 사용하면 3시간만에 반응이 종결되었다.

CB의 디니트로화 반응. 모노니트로화 반응이 끝난 후 계속해서 오존을 주입시키고 매 3시간마다 2.5당량의 이산화질소를 추가로 첨가하면 전체 7.5시간만에 CB의 디니트로화반응이 종결되었고, 2,4-DNCB/2,6-DNCB=98/2이었다. Fig. 1에 나타난 것처럼 ONCB의 니트로화 반응이 4.5시간만에 완결된 이후 PNCB의 니트로화 반응이 진행할 정도로

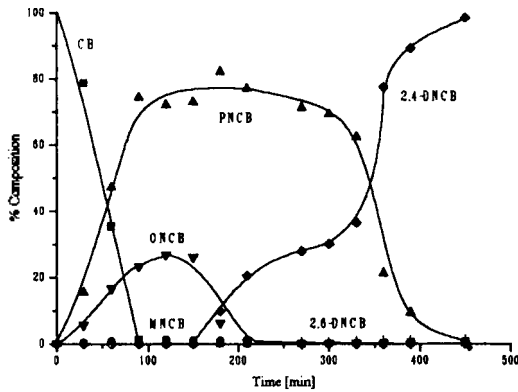


Fig. 1. Nitration of CB.

ONCB와 PNCB의 반응성 차이는 크게 나타났다. 따라서 이 반응은 치환기의 입체장애와 유도효과에 민감한 것으로 사료된다. 또한 PNCB의 니트로화 반응은 어느 정도 시간이 경과하면 반응속도가 증가하는 자체촉매반응으로 S 곡선을 나타내고 있다.

ONCB의 니트로화 반응. 클로로벤젠의 디니트로화 반응과 동일 조건에서 반응시켰을 때 ONCB의 니트로화 반응은 4.5시간이 걸렸다. 대체로 1시간 동안은 반응이 진행하지 않았고 2,4-DNCB/2,6-DNCB=15.7로서 거의 한 이성질체만 생성되었다. 또한 이산화질소의 양을 2.5당량에서 5당량으로 증가시키면 반응시간을 3시간으로 단축시킬 수 있으며 이의 HNO₃나 오존의 양을 변화시켜도 반응시간을 단축시킬 수 있다(Fig. 2). Fig. 1에서는 관찰하기 힘들다 Fig. 2에 나타난 대로 ONCB의 니트로화 반응도 S 곡선 특성을 나타내는 자체촉매반응이다.

PNCB의 니트로화 반응. ONCB의 니트로화반응과 마찬가지로 PNCB의 니트로화반응도 자체촉매반응이었고, 12시간 후 반응이 종결되었으며 Fig. 3에 나타난 대로 이산화질소의 양을 2.5당량에서 5.0당량으로 증가시키면 반응시간을 8시간으로 단축시킬 수 있으며 생성물은 2,4-DNCB이었다. ONCB의 반응속도와 비교하면 PNCB에서 치환기의 전자반개 효과 뿐만 아니라 입체장애 효과도 크게 나타난 것으로 사료된다. 특이한 것은 초기 2.5당량의 NO₂를 사용할 때 CB의 디니트로화 반응이 7.5시간에 종결되었는데 PNCB의 니트로화 반응은 훨씬 많은 12시간 소요된 것이다.

반응메카니즘은 추후 논의하겠으며, CB의 경우

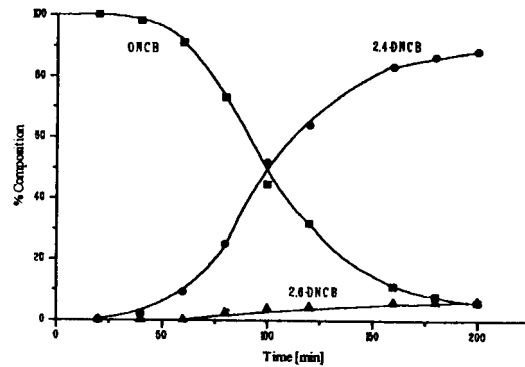


Fig. 2. Nitration of ONCB.

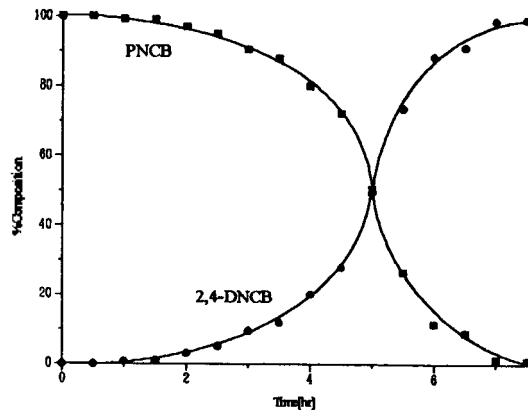


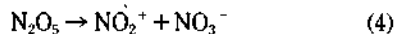
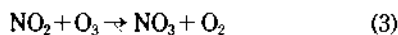
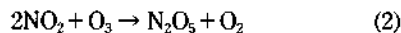
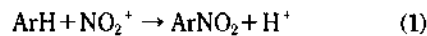
Fig. 3. Nitration of PNCB.

모노니트로화 반응이 진행되면서(1.5시간) 생성된 물은 일부 NO₂-O₃와 반응하여 질산을 생성하므로 전체적으로 질산의 농도가 높아져 PNCB의 니트로화 반응을 일으킬 수 있다. 그러나 PNCB를 이용한 니트로화 반응의 경우 반응초기 가해진 질산의 농도는 반응을 진행시킬 만큼 높지 않고 NO₂-O₃로 생성된 화학종의 반응성도 크지 않아 초기 반응속도가 매우 느릴 것으로 예상된다. 이와 같은 추론은 ONCB의 초기 반응속도에서도 관찰한 바 있는데 PNCB는 더욱 느릴 것으로 예상되며 반응이 진행되면서 생성된 질산의 농도가 처음에 가해진 질산과 합하여 어느 농도 이상 되어야 PNCB의 니트로화 반응이 급격히 진행되므로 반응시간이 더 소요된 것으로 사료된다.

반응메카니즘. 진한 질산이나 혼산공정에서는 NO₂⁺이 친전자체로 작용하는 방향족 친전자성 치환반응의 메카니즘을 따르며, 질산이나 황산을 쓰지

않는 NO₂-O₃ 방법에서도 대체적인 이성질체 분포로 보면 방향족 친전자성 치환반응이라 볼 수 있다.^{6,7} 그러나 이 방법에서 Suzuki는 반응초기 meta 이성질체의 양이 ortho나 para에 비해 많고 용매나 농도에 따라 생성물의 이성질체 분포가 다른 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 반응초기 NO₃에 의한 전자 이동 반응 메카니즘을 제안하였고, 후반부에는 N₂O₅나 HNO₃에 의한 경쟁 메카니즘으로 설명을 시도하였다.

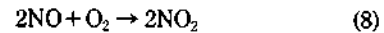
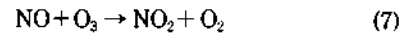
본 연구에서 사용한 HNO₃-NO₂-O₃ 방법에서는 위에서 서술한 메카니즘들이 경쟁하는 것으로 설명할 수 있을 것이다. 우선 질산이 있기 때문에 (1)식 처럼 NO₂⁺에 의한 친전자성 치환반응이 중요한 반응일 것이고 (2), (3)에서 본 것처럼 NO₂와 오존이 반응하여 생성된 N₂O₅나 NO₃에 의한 반응도 작용할 것이다. 대체로 N₂O₅를 유기 용매중에서 이용한 반응은 느리며⁸ HNO₃이나 H₂SO₄과 함께 사용하면 빠른 것으로 알려져 있다. 이유는 N₂O₅가 유기 용매 중에서는 (4)와 같이 이온쌍으로 분리되기 힘들지만 HNO₃나 H₂SO₄ 중에서는 NO₂⁺를 생성한다.⁹



이런 이유로 이 조건이 단순히 HNO₃만 사용한 반응과 매우 유사할 것이나, Fig. 2의 ONCB의 니트로화 반응에 나타난 것처럼 반응초기에 반응속도가 매우 낮은 것이 크게 다르다. 대체로 HNO₃만 사용한 반응은 반응초기의 속도가 후기의 속도보다 빠른데 이 조건에서는 후기의 속도가 더 빠르다. 따라서 처음 유기용매에 녹아있는 HNO₃ 그리고 NO₂와 오존이 반응하여 생성된 질소산화물이 ONCB와 반응하므로 반응속도가 느리게 나타나며, 반응이 진행되면서 물이 발생하고 이 물은 질소산화물과 반응하여 질산의 양을 증가시키는 결과를 가져와 반응 후반부는 질산에 의한 니트로화 반응으로 간주할 수 있다.

다만 NO₂가 O₃과 반응하기 전 물이 존재하면 (5)와 같이 N₂O₅를 거치지 않고 직접 질산이 형성될 수도 있으며(6) 이 과정에서 생성된 NO는 (7), (8)에 나타난 것처럼 오존이나 오존 발생시 함께 주입된 과

량의 산소에 의해 NO₂로 바뀔 수도 있다.¹⁰



이상이 NO₂와 O₃의 반응으로 생성될 수 있는 질소산화물을 나열한 것이나 이 조건에서 다른 질소산화물의 생성도 배제할 수 없다.¹¹ 뿐만 아니라 이 반응이 니트로늄 이온 메카니즘을 따른다 해도 유기용매 사용, 여러 종류의 질소산화물등 요인이 많아 전통적인 Ingold-Harber 메카니즘과¹² Olah의 수정된 메카니즘에서¹³ 제안된 속도결정 단계를 말하기 어렵다.

또한 NO₂와 오존이 반응하여 질소산화물을 형성한 후 반응 부산물인 질산과 O₂가 생성될 때 O₂가 에너지 상태가 높은 singlet일 가능성이 있다. Singlet O₂와의 반응은 알려져 있지 않으나 UV 존재하의 NO₂를 이용한 반응과¹⁴ NO-NO₂-O₂ 반응이 보고되어 있다.⁴ 광화학 반응은 일부 라디칼 반응으로 nitro-nitrate 전이를 동반하여 페놀성 화합물이 생성되며 후자는 반응성이 큰 벤젠, 톨루엔 등에 시도되었으나 확실한 것은 알려져 있지 않다.

본 조건에서도 라디칼 반응이나 NO-O₂ 반응 메카니즘을 제외할 수는 없으나 페놀성 화합물을 거의 검출할 수 없었고 NO-O₂보다 반응성이 큰 것으로 사료된다. 전체적으로 CB의 모노니트로화 반응에서 ortho와 para가 주생성물이기 때문에 친전자성 방향족 치환반응이라 사료되지만 초기단계의 반응 메카니즘을 규명하기 위해서는 질소산화물의 생성과 반응성에 대한 연구를 계속해야 될 것이다.

결 론

유기용매 중에서 HNO₃-NO₂-O₃을 이용한 니트로화 반응은 혼산을 이용할 때 부산물로 등장한 폐황산을 없앨 수 있으므로 환경오염문제 해결의 근본적인 방안으로 제시될 수 있다. 또한 이 방법은 낮은 온도에서도 디니트로화 반응까지 진행되며 반응 시간을 조절하여 모노니트로화 반응과 디니트로화반응을 선택적으로 수행할 수 있다. 또한 유기용매를

바꾸면 생성물의 이성질체 비율을 변화시킬 수 있어 수요에 탄력적으로 적용할 수 있다. 본 반응조건에서는 $\text{NO}_2\text{-O}_3$ 조건보다는 반응시간이 단축되므로 반응성이 작은 방향족 화합물의 니트로화반응에 본 조건을 적용할 수 있을 것이다.¹⁵

본 연구는 1994년 환경부 G-7 환경공학기술개발 사업 연구지원비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Bieber, H. H.; Schurig, W. F. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 832.
2. Kameo, T.; Nishimura, S.; Manabe, O. *Nippon Kagaku Kaishi* **1974**, *1*, 122.
3. Olah, G. A.; Malhotra, R.; Narang, S. C. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4628.
4. Olah, G. A.; Malhotra, R.; Narang, S. C. *Nitration, Methods and Mechanisms*; VCH: New York, 1989; p 9~116.
5. Suzuki, H.; Mori, T. *Synlett.* **1995**, 383.
6. Suzuki, H.; Mori, T. Maeda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1335.
7. Urbanski, T. *Chemistry and Technology of Explosives*; Pergamon Press: New York, 1964; Vol. 1, p 449.
8. Haines, L. B.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1419.
9. Miller, D. J. *J. Chem. Soc.* **1950**, 2606.
10. Shin, Y. K. *Quantitative Analysis*; Dong Myong Sa: Seoul, 1993; p 387.
11. Sisler, H. H. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1994; Vol. 5, pp 2516~2557.
12. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Reed, R. I. *Nature* **1946**, *158*, 448.
13. Olah, G. A.; Narang, S. C.; Olah, J. A. *Proc. Nat'l. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 3298.
14. Watanabe, K.; Ishikawa, H.; Ando, W. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1253.
15. Lee, B.-S.; Chung, K.-H.; Lee, W.-H.; Kim, Y.-S.; Kim, T.-H. *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry* **1996**, Submitted.