

## 이산화질소-오존을 이용한 톨루엔의 니트로화 반응

조진구·김영태·김영규·이윤식<sup>†</sup>

서울대학교 공과대학 응용화학부  
(1998년 8월 2일 접수, 1998년 9월 9일 채택)

### Nitration of Toluene with NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>

Jin-Ku Cho, Young-Tae Kim, Young Gyu Kim, and Yoon-Sik Lee<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received August 2, 1998; accepted September 9, 1998)

**요약** 방향족 화합물의 니트로화 반응에 있어서 현재 산업적으로 쓰이는 진한 질산-진한 황산의 혼산 공정은 막대한 양의 폐산 발생으로 인한 폐수 문제와 강산 조건으로 인해 작업 과정에 문제가 많다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 혼산을 사용하지 않고 톨루엔을 니트로화 시키는 연구를 실시하였다. 이산화질소와 오존을 함께 사용하였으며, 산촉매로 진한 질산을 첨가할 경우 반응성이 증대될 뿐만 아니라, 이산화질소의 양으로 니트로화 정도를 조절할 수 있었다. 얼음 중탕에서 6당량의 이산화질소를 톨루엔과 함께 넣고 2당량/시의 유속으로 오존을 불어넣을 경우 2시간 내에 92 mole % 이상까지 디니트로화 반응을 진행시킬 수 있었다. 모노니트로화 반응의 경우 3당량의 진한 질산과 3당량의 이산화질소를 넣고, 1.5당량/시의 유속으로 오존을 불어넣을 경우 30분만에 반응이 완결되었다. 이 방법은 방향족 화합물의 니트로화 반응에서 심각한 환경문제를 야기하는 기존의 혼산 공정을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract:** The well-established nitric acid-sulfuric acid mixed acid process for the nitration of aromatic compounds has serious problems due to the large amount of waste acids and severe reaction conditions. Nitration of toluene can be conducted using nitrogen dioxide and ozone instead of mixed acid. We found that conc. nitric acid increased the reactivity as catalyst and the amount of nitrogen dioxide controlled the extent of nitration. Dinitration proceeded to more than 92 mole % conversion within 2 hr at 0 °C with 6 eq. of nitrogen dioxide and 2 eq./hr of ozone flow. Toluene completed mononitration within 30 min using 3 eq. of nitrogen dioxide, 3 eq. of nitric acid, and 1.5 eq./hr of ozone flow. As a clean process of aromatic nitration, this method is expected to replace the present process which causes the environmental problems.

**Key words:** Aromatic Nitration, Ozone, Nitrogen Dioxide, Clean Process

## 1. 서 론

톨루엔의 니트로화합물인 *o*-와 *p*-니트로톨루엔 및 2,4-디니트로톨루엔 등은 안료, 도료, 농약, 폭약, 의약품의 원료로서 널리 이용되고 있다. Toluene diisocyanate(TDI)의 중간체인 디니트로톨루엔의 경우 국내 생산량은 십여만톤 이상이고 수입량도 상당량에 달한다. 그러나, 현재까지 톨루엔의 니트로화 공정은 150여년 전 Mansfield에 의해 소개된 진한 질산-진한 황산의 혼산 공정을 주로 사용하기 때문에 막대한 양의 폐황산의 발생은 필연적이며[1], 세척공정에서 투입되는 세척수를 포함한 폐수량은 엄청나다. 또한 이러한 강산 조건의 반응은 작업처리가 위험하고, 반응기의 부식을 촉진시킬 뿐만 아니라, 반응 중 발생하는 막대한 반응열로 인해 작업의 자동화에도 어려움이 크다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Kameo 등은 황산 대신 분리가 용이한 고체산으로 polystyrene-sulfonic acid를[2], Olah 등은 Nafion H를 각각 사용하였으나[3], 반응 중에 고체산이 분해되거나 니트로화 반응이 고분자 지지체에서 일어나는 경우가 많았다[4]. Yoshida 등은 사염화탄소 용매에서 이산화질소에 의한 방향족 화합물의 니트로화 반응을 연구한 바 있는데 벤젠, 클로로벤젠의 경우 벤젠고리에 니트로화 반응이 진행

되었지만 톨루엔, 아니솔의 경우 수소 폐기가 주로 일어나 측쇄가 니트로기로 치환된 생성물을 얻었다[5].

한편 Suzuki 등은 이산화질소와 오존을 함께 사용하면 방향족 화합물을 낮은 온도에서 니트로화 할 수 있으며, 반응은 여러 메카니즘에 의해서 경쟁적으로 일어난다고 보고했다[6,7]. 또한 이분수 등은 이산화질소와 오존을 사용하여 클로로벤젠을 니트로화시킬 때 용매와 첨가제에 따른 반응 영향과 모노니트로화 반응과 디니트로화 반응의 최적조건을 밝혔으며 아울러 반응 메카니즘을 제안한 바 있다[8]. 본 연구에서는 상업적으로 중요한 톨루엔의 니트로화합물의 환경 친화적인 제조 공정을 개발하기 위해 클로로벤젠보다 반응성이 강한 방향족 화합물인 톨루엔의 각종 요인들에 대한 반응성을 조사하고, 첨가제로 사용한 질산에 대한 효과를 체계적으로 분석하여 니트로화 반응공정을 최적화하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

오존발생기는 Fischer사의 OZON-GENERATOR 502를 사용하였고, 기체크로마토그래피는 영인과학의 680D GAS CHROMATOGRAPH, 검출기는 FID, Column은 HP-5 (5% Ph Me Silicone, 10 mm×0.53 mm×2.65 μm film thickness)를 사용하였으며, 검출된

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ysllee@plaza.snu.ac.kr)

피크들은 영인과학의 D520B Computing integrator를 이용하여 정량화하였다. 톨루엔, *o*-니트로톨루엔(ONT), *m*-니트로톨루엔(MNT), *p*-니트로톨루엔(PNT), 2,4-디니트로톨루엔(2,4-DNT), 2,6-디니트로톨루엔(2,6-DNT), 3,4-디니트로톨루엔(3,4-DNT)은 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 디클로로메탄, 사염화탄소는 동양화학의 일급시약을 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 정제하여 사용하였다. 기체크로마토그래피와 오존발생기에 사용한 질소, 수소, 산소는 순도 99.9% 이상을 이용하였다.

2.2. 오존발생기의 표준화

오존발생기는 산소에 강한 전압을 방전시켜 오존을 생성시키는 기기로서 전압과 산소의 유속에 따라 오존의 발생 농도가 다르다. 또한 실제 반응에서 얼마만큼의 오존이 반응에 참여했는가는 오존 주입기의 구조와 용매에 잠기는 정도에 따라서 다르기 때문에 특정 전압에서 산소의 유속과 오존의 농도 사이에 표준화된 식이 요구된다.

일반적으로 오존의 양은 요오드를 이용한 산화-환원 적정법을 사용하여 측정하는데[9] 구체적인 방법은 다음과 같다. 플라스크에 2% KI 수용액 100 mL 정도 넣고 오존을 5분 동안 통과시킨 후 진한 황산으로 반응을 종결시키고 정확한 농도를 아는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 수용액으로 적정하여 요오드의 양을 구하였다. 본 실험에서 사용한 오존발생기의 산소의 유속과 오존의 양 사이에는 다음과 같은 관계가 성립하였다.

$$[\text{유속}(\text{O}_2 + \text{O}_3)]^a = 22.0 \times [\text{오존의 양}]^b + 57.9$$

<sup>a</sup> 유속(O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>) : mL/min

<sup>b</sup> 오존의 양 : mmol/hr

2.3. 니트로화 반응

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥 플라스크에 톨루엔을 디클로로메탄 또는 사염화탄소에 녹이고, 이산화질소의 끓는점(21 °C)을 고려하여 반응전 얼음 중탕으로 용액의 온도를 0 °C로 낮추고 이산화질소를 액화시켜 넣은 후 자석교반기로 교반하면서 오존을 주입하는 방법으로 반응을 개시하였다. 오존의 양은 산소의 유속으로 조절하였으며, 초기 반응의 온도는 0 °C로 유지하였다. 반응 도중 반응 혼합물을 일부 분취하여 반응에 쓰인 용매로 희석하고 질소를 수분간 통과시켜 미반응 이산화질소를 제거한 다음 기체크로마토그래피로 분석하는 방법으로 반응 진행정도를 알아내었다.

2.3.1. 톨루엔의 모노니트로화 반응

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥 플라스크에 톨루엔(0.92 g, 10 mmol)과 액화 이산화질소(1.38 g, 30 mmol), 그리고 97% 질산(1.89 g, 30 mmol)을 정제한 사염화탄소 40 mL에 녹인 후 0 °C에서 15 mmol/hr의 유속으로 30분간 오존을 주입하여 모노니트로톨루엔의 혼합물을 얻었다.

2.3.2. 톨루엔의 디니트로화 반응

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥 플라스크에 톨루엔(0.92 g, 10 mmol)과 액화 이산화질소(2.76 g, 60 mmol)를 정제한 사염화탄소 40 mL에 녹인 후 0 °C에서 20 mmol/hr의 유속으로 2시간 처리하여 디니트로톨루엔의 혼합물을 얻었다.

2.3.3. 톨루엔의 니트로화 반응에서의 진한 질산의 효과

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥 플라스크에 톨루엔(0.92 g, 10 mmol)과 액화 이산화질소(1.38 g, 30 mmol)와 60% 질

산(0.96 mL, 30 mmol) 또는 97% 질산(1.23 mL, 30 mmol)을 정제한 사염화탄소 40 mL에 녹인 후 0 °C에서 15 mmol/hr의 유속으로 오존을 주입하여 반응의 진행도를 살펴보았다.

2.3.4. 톨루엔의 디니트로화 반응에서 용존 오존의 효과

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥 플라스크에 *p*-니트로톨루엔(68.5 g, 0.5 mol)과 액화 이산화질소(64 mL, 2.0 mol)와 97% 질산(82 mL, 2.0 mol)을 정제한 디클로로메탄 700 mL에 녹인 후 실온에서 0.15 mol/hr의 유속으로 7.5시간 동안 오존을 주입하였다. 이 때 반응 도중의 일정 시간마다 샘플을 채취하고 별도의 오존 공급없이 방치한 뒤 방치시킨 샘플에서 일정 시간마다 다시 샘플을 채취하여 기체 크로마토그래피로 분석하여 용존 오존만으로 진행될 수 있는 반응의 진행정도를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Suzuki 등에 의하면 이산화질소와 오존을 사용한 니트로화 반응의 반응성과 반응메커니즘에 관한 연구에서 톨루엔의 벤젠에 대한 상대속도는 32로 0.055인 클로로벤젠에 비하여 월등히 반응성이 좋기 때문에[10] 적은 양의 이산화질소와 오존으로도 반응이 빠르게 진행될 수 있을 것으로 여겨지나, 빠른 반응속도로 인하여 용매의 극성에 따른 위치선택성은 좀 떨어질 것으로 예상하였다. 따라서 각 요인에 대한 최적 조건을 얻기 위해 모든 조건은 고정하고 해당 요인만을 변화시켜가며 반응의 진척도를 조사하였다.

3.1. 이산화질소의 양에 따른 니트로화 반응 효과

얼음 중탕 하에서 사염화탄소를 용매로 사용하여 시간당 1.5당량의 유속으로 오존을 주입하여 반응을 진행시켰다. 1시간, 2시간 반응 후 모노니트로화와 디니트로화 결과를 살펴보았다. 구체적인 반응 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. The Effect of NO<sub>2</sub> Amount on Mono- and Dinitration of Toluene at 1 hr and 2 hr<sup>a</sup>

Reaction Time	NO <sub>2</sub> (eq.) Products(%)	NO <sub>2</sub> (eq.)					
		3	4	5	6	10	15
1 hr	Unreacted toluene	31.2	22.9	13.5	5.9	4.2	6.6
	ONT	38.5	41.2	44.5	46.5	47.0	45.7
	MNT	2.9	3.4	3.8	4.2	4.3	4.2
	PNT	25.2	27.1	29.5	31.5	32.7	31.5
	2,6-DNT	1.2	1.6	2.0	2.4	2.4	2.5
	3,4-DNT	0.7	2.1	3.5	4.8	4.7	4.7
	2,4-DNT	0.3	1.7	3.2	4.7	4.7	4.8
2 hr	Unreacted toluene	6.6	3.7	0.9	0	0	0
	ONT	54.9	44.2	34.3	23.0	21.9	23.1
	MNT	3.7	2.8	1.9	1.0	0.9	1.0
	PNT	30.9	29.9	29.1	28.2	27.0	28.0
	2,6-DNT	2.3	5.0	7.7	10.1	11.2	10.7
	3,4-DNT	0.7	1.0	1.3	1.3	1.2	1.2
	2,4-DNT	0.9	13.4	24.8	36.4	37.8	36.0

<sup>a</sup> All reactions are carried out without nitric acid.

**Table 2.** Solvent Effect on Regioselectivity of Mononitration and Dinitration of Toluene<sup>a</sup>

Solvent	ONT / PNT	2,4-DNT / 2,6-DNT
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.30	3.30
CCl <sub>4</sub>	1.48	3.71

<sup>a</sup> All reactions are carried out without nitric acid.

3당량의 이산화질소를 사용하여 2시간 동안 반응할 때 대부분 모노니트로화 반응이 진행되지만, 4당량 이상의 이산화질소를 사용하게 되면 디니트로화 반응도 동시에 진행된다. 본 반응 조건에서 2시간 동안 주입된 오존의 양이 3당량으로 고정되어 있기 때문에 이산화질소를 6당량 사용하였을 때까지는 니트로화 반응이 진행되지만, 그 이상의 이산화질소를 사용하였을 때의 니트로화 반응은 실험 오차 내에서의 차이만을 보인다. 즉, 오존 1분자는 사산화이질소(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 1분자와 반응하여 오산화이질소(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 1분자를 생성하는데, 여기서 2시간 동안 들어간 오존이 산화시킬 수 있는 이산화질소양은 6당량이기 때문에 그 이상의 이산화질소는 반응에 참여하지 않은 것으로 사료된다. 반응시간이 지남에 따라 디니트로화 반응도 진행되었으나 50 mole %을 넘지 못하였다.

**3.2. 용매의 종류에 따른 니트로화 반응 효과**

모노니트로화 반응은 얼음 중탕 하에서 3당량의 이산화질소를 넣고 시간당 1.5당량의 오존유속으로 1시간 동안 반응시켰고, 디니트로화 반응은 6당량의 이산화질소를 넣고 시간당 2.0당량의 오존유속으로 2시간 동안 반응시켰다. 모노니트로화 반응시 니트로화 반응의 선택성(*o*-/*p*-)과 디니트로화 반응시 디니트로화 반응의 선택성(2,4-/2,6-) 결과는 Table 2와 같다.

디클로로메탄과 사염화탄소만을 용매로 사용하였는데, 비슷한 반응조건에서 수행한 클로로벤젠의 경우 용매가 디클로로메탄에서 사염화탄소로 변함에 따라 모노니트로화 반응시 위치선택성(*o*-/*p*-)이 0.82에서 0.25로 현저한 차이가 나는데 비하여[8] 톨루엔의 경우 용매에 의한 위치선택성의 차이는 뚜렷하지 않았다. 이것은 톨루엔의 반응성이 클로로벤젠에 비해 크기 때문인 것으로 여겨진다.

**3.3. 오존 양에 따른 니트로화 반응 효과**

투입된 오존의 양에 따른 톨루엔의 모노니트로화 반응과 디니트로화 반응의 결과를 Table 3에 요약하였다. 반응은 얼음 중탕하에서 사염화탄소를 용매로 사용하여 2시간 동안 수행하였고, 반응온도는 0 °C로 유지하였다.

3당량의 이산화질소 존재하에 오존을 불어넣어 준 모노니트로화 반응의 경우 시간당 유속이 1.5당량일 때 2시간 이내에 전환율이 90% 이상이었으며, 모노니트로톨루엔이 80% 이상 생성되었다. 그리고, 6당량의 이산화질소 존재하에 오존을 불어넣어 준 디니트로화 반응의 경우 시간당 유속이 2.0당량일 때 2시간 이내에 92% 이상까지 디니트로화 반응이 진행되었다. 클로로벤젠의 니트로화 반응[8]과 마찬가지로 톨루엔의 니트로화 반응도 오존의 유량에 크게 의존함을 확인할 수 있었으며 오존을 가하지 않았을 때에는 반응이 전혀 진행되지 않았다.

**3.4. 질산 첨가량에 따른 니트로화 반응 효과**

기존의 혼산 과정에서 황산의 역할이 여러 가지 있으나 그중 하나는 니트로화 반응 결과 생성된 물로 인해 묽어진 질산에서 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온의 발생을 용이하게 하는 것이다. Suzuki 등은 이산화질소-오존을 이용한 니트로화 반응에서 FeCl<sub>3</sub>나 Fe(acac)<sub>3</sub> 등의 루이스산

**Table 3.** The Effect of O<sub>3</sub> Flow Rate on Mononitration and Dinitration of Toluene<sup>a</sup>

Products	O <sub>3</sub> Flow Rate <sup>d</sup>	Mononitration <sup>b</sup>			Dinitration <sup>c</sup>		
		5 (1 eq.)	10 (2 eq.)	15 (3 eq.)	10 (2 eq.)	15 (3 eq.)	20 (4 eq.)
Unreacted Toluene		93.5	22.1	9.5	0	0	0
NT	ONT	2.2	44.3	54.9	92.8	52.4	6.1
	PNT	1.4	27.6	30.9			
DNT	2,6-DNT	0.7	3.4	3.4	1.5	10.1	21.5
	2,4-DNT				5.2	36.4	70.9

<sup>a</sup> All reactions are carried out without nitric acid.

<sup>b</sup> 3 eq. of nitrogen dioxide was used.

<sup>c</sup> 6 eq. of nitrogen dioxide was used.

<sup>d</sup> Unit : mmol/hr, values in parenthesis are the amount of total O<sub>3</sub> added in 2 hr.

**Table 4.** The Influence of Nitric Acid on Nitration of Toluene<sup>a</sup>

Products	Additives NO <sub>2</sub> (eq.)	60 % HNO <sub>3</sub>	97 % HNO <sub>3</sub>	
		3 <sup>b</sup> (3 eq.)	3 <sup>b</sup> (3 eq.)	6 <sup>c</sup> (6 eq.)
Unreacted Toluene		54.3	0.8	0.4
ONT		25.2	54.2	0.1
PNT		17.5	40.2	0.1
2,4-DNT		0.8	0.6	77.7
2,6-DNT		0.2	0.4	20.9

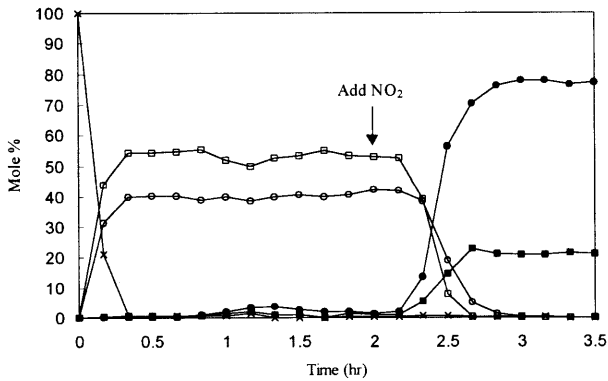
<sup>a</sup> Solvent : CCl<sub>4</sub>, values in parenthesis are the amount of total O<sub>3</sub> added in the reaction.

<sup>b</sup> Reaction time : 2 hr.

<sup>c</sup> Reaction time : 4 hr.

이 촉매의 역할을 한다고 밝힌 바 있다[11]. 본 연구에서는 질산을 첨가제로 넣어 주었을 때 반응속도를 증가시키거나 생성물의 분포를 조절할 수 있는지 여부를 알아보았다. 반응은 얼음 중탕 하에서 사염화탄소를 용매로 사용하였으며 3당량과 6당량의 이산화질소를 각각 넣고, 오존은 시간당 1.5 당량의 유속으로 각각 2시간과 4시간 동안 주입하였다. 질산으로는 60% 묽은 질산과 97% 진한 질산을 각각 3당량씩 사용하였으며 니트로화 반응 결과를 Table 4에 나타내었다. 60% 묽은 질산을 첨가제로 사용하였을 경우 예상대로 반응 개시 후 2시간이 지나도 50% 이상의 톨루엔이 미반응으로 남아있어 첨가제를 사용하지 않을 때 보다는 오히려 좋지 못한 결과를 보였는데 이것은 묽은 질산에 포함된 물이 니트로화 반응을 억제하기 때문인 것이다.

이와는 달리 97%의 진한 질산을 넣어준 경우 3당량의 이산화질소만으로도 30분 이내에 모노니트로화 반응이 종결될 수 있었다. 질산을 사용하지 않고 반응시켰을 때 3당량의 이산화질소 존재 아래 2시간 동안 3당량의 오존을 주입시켜 반응시켜도 10% 가까이 미반응 톨루엔이 남아있었던 결과와 비교하여 볼 때 상당히 획기적인 결과이다. 또한 진한 질산 존재하에 6당량의 이산화질소를 사용한 경우는 2시간 이내에 98% 이상까지 디니트로화 반응이 진행되었다. 이처럼 첨가제로 진한 질산을 사용할 경우 반응성의 증가로 반응시간이 단축될 뿐만 아니라 이산화질소의 양을 조절함으로써 모노니트로화 반응과 디니트로화 반응의 진행까지도 조절할 수 있는 장점이 있었다.



**Figure 1.** The kinetic plots of nitration of toluene using ozone, nitrogen dioxide, and nitric acid (Toluene(-x-), 2-Nitrotoluene (-□-), 4-Nitrotoluene(-○-), 2,4-Dinitrotoluene(-●-), 2,6-Dinitrotoluene(-■-)).

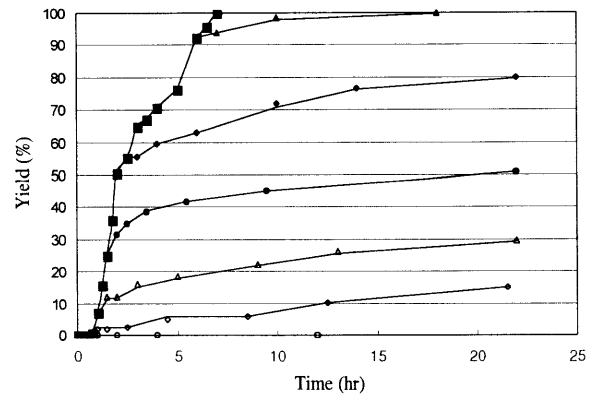
또한 얼음 중탕 하에서 사염화탄소를 용매로 사용하였을 경우 3당량의 이산화질소와 3당량의 97% 진한 질산을 첨가제로 넣어주고 시간당 1.5당량의 유속으로 오존을 투여할 경우 30분 이내 모노니트로화 반응이 종결되었으며 그 이후에는 아무리 오존을 계속 주입하여도 반응이 더 이상 진행되지 않았다. 이때 3당량의 이산화질소를 추가로 더 넣어줄 경우 1시간 이내에 디니트로화 반응까지 종결되었다. 자세한 반응 진행 과정을 Figure 1에 나타내었다.

**3.5. 용존 오존이 니트로화 반응에 미치는 효과**

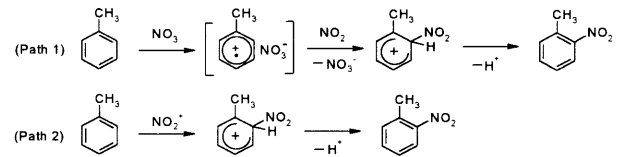
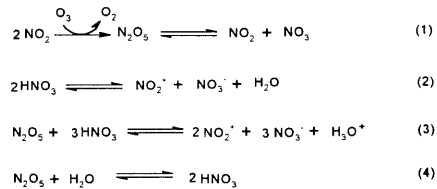
이산화질소와 오존을 사용하는 위의 반응 조건에서 오존의 공급을 중단하고 교반만 하여도 용존 오존에 의해 디니트로화가 일부 진행되는 것을 발견하였다. 이를 더 정량적으로 확인하기 위하여 실온에서 *p*-니트로톨루엔을 디클로로에탄에 녹이고 4당량의 이산화질소와 2당량의 97% 진한 질산을 넣어준 다음 7.5시간 동안 시간당 0.3당량의 유속으로 오존을 주입하며 디니트로화 반응을 진행하였다. 반응 도중 시간별로 샘플을 분취하여 오존 처리없이 방치하였다. 6시간 반응후 분취하여 그대로 방치한 샘플(-▲-)은 분취 직후 92.2%의 전환율을 보였지만 분취한지 12시간후 100%까지 진행되어 반응이 완전히 종결되었고, 나머지 샘플들도 오존을 계속 주입할 때와 비교하여 반응속도는 줄어들었지만, 분취후 그대로 방치하여도 10~20% 정도 계속 니트로화 반응이 진행되는 것을 알 수 있었다. 이것은 반응이 종결될 때까지 값비싼 오존을 계속하여 주입하지 않아도 어느 시점이 지난후 용액내에 존재하는 용존 오존만으로도 반응을 종결시킬 수 있음을 말해준다. 자세한 반응 진행 과정을 Figure 2에 나타내었다.

**3.6. 진한 질산의 역할에 대한 반응 메커니즘**

방향족 화합물의 니트로화 반응은 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온에 의한 친전자적 치환반응 메커니즘을 통하여 진행되는 것으로 잘 알려져 있다[12]. 한편, 이산화질소-오존에 의한 방향족화합물의 니트로화 반응은 주로 양이온 라디칼 중간체를 거쳐 가는 것으로 Suzuki 등은 설명하고 있다[10]. 즉, 오존 존재 하에 이산화질소는 삼산화질소(NO<sub>3</sub>)와 결합된 형태의 오산화이질소로 변하며, 삼산화질소의 강한 산화력에 의해 벤젠핵은 양이온 라디칼로 변하고 곧이어 이산화질소와 반응하여 아레니움 이온의 중간체를 형성한다. 이때 질산이 동시에 생성되며, 만약 진한 질산이 반응 초기에 첨가제로 사용될 경우 질산과 오산화이질소가 반응하여 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온을 생성시킬 수 있으므로 [13] 진한 질산 자체에 의해 생성된 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온과 함께 니트로화 반응에 친전자체로 참여할 것으로 생각된다.



**Figure 2.** The kinetic plots of dinitration of 4-nitrotoluene using dissolved-ozone, nitrogen dioxide, and nitric acid (Reaction with ozone flow for 7.5 hr(-■-), Reaction without ozone flow after 0.5 hr(-◇-), 1 hr(-△-), 1.5 hr(-●-), 2 hr(-◆-), 6 hr(-▲-) ozone treatment, Reaction without ozone flow(-○-)).



**Scheme 1.** Proposed mechanisms for the nitration of toluene using ozone, nitrogen dioxide, and nitric acid.

이와 같이 이산화질소-오존과 함께 진한 질산을 첨가제로 사용할 때 니트로화 반응은 Figure 3과 같이 여러 경로를 거쳐 일어날 것으로 예상된다. 즉, 식 (1)에 의해 생성된 삼산화질소에 의한 니트로화 경로 (path 1)와 식 (2)와 (3)에 의해 생성된 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온에 의한 니트로화 경로(path 2)를 통해 반응이 동시에 진행된다. 그러나, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온에 의해 방향족 화합물에 니트로기가 도입될 때 부산물로 물이 생성되고, 물의 생성으로 인한 질산의 농도 감소는 니트로화 반응성을 떨어뜨리는 가장 중요한 요인으로 지적되고 있으며, 지금까지 니트로화 반응에 진한 황산을 쓸 수 밖에 없었던 가장 큰 이유가 되고 있다. 혼산계의 니트로화 반응의 경우 질산의 활성을 그대로 유지시켜주기 위해 황산을 질산 양의 50% 이상 쓰고 있으며, 만약 질산만을 사용하여 니트로화 반응을 효율적으로 시키기 위해서는 질산 농도를 유지시키기 위한 별도의 시설이 추가로 요구된다[14]. 그러나 본 실험조건에서는 식 (4)에 의해 생성된 물도 오산화이질소와 반응하여 다시 질산을 생성하게 되므로 질산의 농도를 계속하여 반응 초기와 같은 수준으로 유지시킬 수 있을 것이다.

이산화질소-오존에 의한 톨루엔의 니트로화 반응에서 첨가제로 진한 질산을 사용할 경우 질산은 오산화이질소와 반응하여 니트로화 반응에 필요한 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온을 계속 공급하게 하는 역할을 하고, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온에 의해 니트로화 반응이 진행될 때 생성되는 물이 오산

화이질소에 의해 질산으로 전환되어 질산의 농도를 유지하게 함으로써 방향족 화합물의 니트로화 반응을 비교적 용이하게 진행시킬 수 있었다.

#### 4. 결 론

톨루엔의 니트로화 반응에 있어 유기용매 상에서 니트로화 시약으로 이산화질소와 오존으로 이용하는 방법은 황산을 사용하여 심각한 환경문제를 야기하는 기존의 혼산 공정을 개선할 수 있는 방법으로 사료된다. 이 방법은 용매의 종류에 따라 어느 정도 이성질체의 분포를 조절할 수 있었으나, 톨루엔의 강한 반응성으로 인해 클로로벤젠에 비해서 선택성이 적었다. 또한 톨루엔의 강한 반응성으로 인해 모노니트로화 반응이 완결되기도 전에 디니트로화 반응이 진행되었다. 첨가제로 진한 질산을 사용하면 반응성이 더욱 커져 반응 시간이 줄어들었고, 이산화질소의 첨가량에 따라 모노니트로톨루엔 만을 얻거나 디니트로톨루엔을 얻을 수 있었다. 이 공정이 산업적으로 적용될 때 가장 큰 걸림돌은 대규모의 오존 제조장치가 필요하고 이로 인해 제조원가가 높아진다는 것이다. 그러므로, 앞으로 이 공정이 산업적으로 이용되기 위해서는 오존을 대체할 수 있는 새로운 방법이 연구되어야 할 것이다.

#### 감 사

본 연구는 환경부 G-7 환경공학기술개발사업 연구지원비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. For an account, see E. R. Ward, *Chem. In Britain*, **15**, 297 (1979).
2. T. Kameo, S. Nishimura, and O. Manabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1**, 122(1974).
3. G. A. Olah, R. Malhotra, and S. C. Narang, *J. Org. Chem.*, **43**, 4628(1978).
4. G. A. Olah, R. Malhotra, and S. C. Narang, "Nitration, *Methods and Mechanisms*", 9-116, VCH, New York(1989).
5. T. Yoshida, K. Sabeki, R. Takahashi, T. Wakabayashi, and K. Namba, *Kogyo Kagaku Kyokashi*, **35**, 7(1970).
6. H. Suzuki, T. Mori, and K. Maeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1335(1993).
7. H. Suzuki and T. Mori, *Synlett.*, 383(1995).
8. 이분수, 정규현, 이원희, 김영수, 김태영, *공업화학*, **7**, 530(1996).
9. 신윤경, "정량분석", 387, 동명사, 서울(1993).
10. H. Suzuki, T. Murashima, I. Kozai, and T. Mori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 1591(1993).
11. H. Suzuki, A. Tatsumi, H. Suzuki, and K. Maeda, *Synthesis Stuttgart*, 1353(1995).
12. For a general survey of aromatic nitration, see: K. Schofield, "Aromatic Nitration", Cambridge University Press, London (1980).
13. A. Klemenc and A. Scholler, *Anorg. Allgem. Chem.*, **141**, 231(1924).
14. A. B. Quakenbush and B. T. Pennington, *ACS Symposium Series 623*, American Chemical Soc., Washington, D. C., 214(1996).