

Trinitrotoluene의 환원반응에서 가스크로마토그래피 모니터링을 이용한 2,6-diamino-4-nitrotoluene의 합성

김형석^{*1)} · 유재철¹⁾ · 김호기¹⁾ · 김새롬¹⁾ · 최근배¹⁾ · 정원복²⁾ · 서원준³⁾ · 김진석³⁾

¹⁾ (주)헵스캠 부설 기술연구소

²⁾ 한화 종합연구소

³⁾ 국방과학연구소

Synthesis of 2,6-Diamino-4-Nitrotoluene using Gas Chromatography Monitoring in the Reduction of Trinitrotoluene

Hyoung-Sug Kim^{*1)} · Jae Chul Yu¹⁾ · Ho Gi Kim¹⁾ · Sae Rom Kim¹⁾ · Keun Bae Choi¹⁾ ·
Won Bok Jung²⁾ · Won Jun Seo³⁾ · Jin-Seuk Kim³⁾

¹⁾ Hepschem Co., Ltd., Korea

²⁾ Hanwha Co., Ltd., Korea

³⁾ Agency for Defense Development, Korea

(Received 29 December 2013 / Revised 11 March 2014 / Accepted 29 March 2014)

ABSTRACT

In this research, we investigated synthetic method of 2,6-DANT that can be used as a chain extender of urethane/urea and epoxy materials in a demilitarization method via chemical transformations considering environmental, economical aspects and stability of process.

We were able to identify through GC monitoring that 2,4-DANT and 2,6-DANT were produced when we inject 'hydrazine monohydrate 3.3 eq. by TNT 1 eq.' with a fine metering pump for 30 minutes and then, reflux for an additional 2 hours. We were able to isolate only 2,6-DANT(99.3% purity and 45.0% yield) from mixture of 2,4-DANT and 2,6-DANT through the separating and refining methods using 2,6-DANT solubility in methanol and crystallinity of 2,6-DANT.

Key Words : Trinitrotoluene(TNT), Reduction, Hydrazine Monohydrate, 2,6-Diamino-4-Nitrotoluene(2,6-DANT), Gas Chromatography(GC)

1. 서론

TNT는 니트로기(-NO₂)를 포함하는 폭발성 물질로서 매년 약 90만톤(약 2백만 파운드)이 생산되어져 왔으며^[1], 폭발물의 원료로 널리 사용되고 있고, 독성과 잔류성으로 인하여 환경으로 방출될 경우 인간 및 생태

* Corresponding author, E-mail: khs@hepschem.com
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

계에 악영향을 주고 있다^{2,3)}.

TNT에 의한 토양 오염은 군수품 공장 내 TNT 및 다른 폭발성 물질들의 제조, 포장 및 저장과정으로부터 발생되어지는 유해성 잔유물들 뿐만 아니라 군수 공장 폐수의 부적절한 처리과정, 군사훈련, 폭발물 실험 등으로 인하여 발생되어졌으며, 토양과 퇴적물들을 고농도로 오염시켜 왔다. 또한, 냉전 시대 종식과 함께 비무장화로 인하여 쓸모없어져 버린 무기 시스템의 폐기는 군사 지역의 오염문제를 가중시키는 결과를 초래하였다^{4,5)}.

TNT를 포함한 군수품 공장 폐기물 또는 폐탄약의 처리방법이나 TNT로 오염된 폐수나 지하수의 처리방법은 지금까지 대부분 물리적, 생물학적인 방법에 의존하여 왔다. 특히, 소각은 토양오염의 대안책으로 널리 사용되어 왔으나 오염된 토양의 굴착 및 운송, 소각에너지 비용이 크고, 대기 오염 등과 같은 2차 오염을 유발시킬 가능성을 가지고 있기 때문에 다양한 생물학적 시스템을 이용하여 효과적으로 처리할 수 있는 연구들이 진행되어지고 있다^{6,7)}.

최근에는 전 세계적으로 폐탄약 및 잉여 탄약에 대하여 비군사화 계획이 진행중에 있으며, 비군사화 대상물량을 안전하게 그리고 환경기준을 만족시킬 수 있는 방법으로 처리할 수 있고, 처리대상을 쓰레기로 간주하지 않고 재활용이 가능한 자산으로 이용하고자 화학적 변환을 통한 비군사화 연구가 활발히 진행 중에 있다.

본 연구에서는 화학적 물질변환을 통한 비군사화 방법 중의 하나로 TNT의 환원반응을 통해 우레탄/우레아 및 에폭시 소재의 가지연장제로서 사용될 수 있는 2,6-DANT를 합성해 보고자 한다.

니트로기(-NO₂)를 아미노기(-NH₂)로 변환시키는 환원반응에 대한 연구는 강산⁸⁾, 강염기⁹⁾, 금속촉매¹⁰⁾ 또는 고압의 수소화 반응¹¹⁾을 통하여 진행되어 왔다. 이러한 반응 조건들은 많은 양의 폐수(폐유) 등을 발생시켜 환경적 오염을 야기 시키며, 고온/고압 조건으로 인한 위험성이 존재하기 때문에 실험실적 접근에서는 가능할지 모르나, 대량의 TNT를 취급할 경우에는 그 안전성을 담보할 수 없기 때문에 안전성을 고려한 반응조건이 절대적으로 필요하며, 경제적인 측면(가격)에서도 많은 단점을 가지고 있다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 환경적, 경제적 측면 및 안전성 등을 고려하여 hydrazine hydrate와 Fe촉매 등을 이용한 TNT 환원반응을 통하여 우레탄/우레아 및 에폭

시 구성원료로 사용 가능한 목표물질인 2,6-DANT를 합성하고자 하였으며, 이때 GC 분석을 통하여 TNT 환원반응 조건에 따른 생성물의 변화를 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약

실험에 사용된 TNT는 (주)한화 종합연구소로부터 제공받아 별도의 정제 없이 사용하였으며, hydrazine monohydrate(Duksan), FeCl₃·6H₂O(ferric chloride hexahydrate, Aldrich), activated carbon(Samchun chemical)은 별도의 정제 없이 사용하였고, 반응용매로 사용한 메탄올(Samchun chemical)과 재결정 및 세척 등에 사용한 아세토나이트릴(Duksan), 아세톤(Samchun chemical) 역시 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

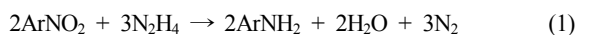
2.2 분석 및 측정

반응 생성물의 구성 성분비 및 순도는 GC를 이용하여 측정하였다. GC system은 FID detector가 부착된 Shimadzu사의 GC2010을 사용하였다. 사용 컬럼(column)은 Restek사의 Rtx-1701 컬럼(30m×0.32mm×1um)을 사용하였고, GC의 작동조건은 injector temp. 250℃, column oven temp. 230℃, detector temp. 250℃, split ratio 60:1 및 flow rate는 3.0ml/min 이었다. 반응 중 생성 예상물질인 2,6-diamino-4-nitrotoluene(2,6-DANT), 2,4-diamino-6-nitrotoluene(2,4-DANT), 2-amino-4,6-dinitrotoluene(2-ADNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluene(4-ADNT) 및 2,4,6-triaminotoluene(TAT)은 Accustandard사로부터 표준물질을 구입하여 GC 분석에 사용하였다.

합성을 통하여 얻은 2,6-DANT의 화학적 구조분석은 DMSO-d₆를 용매로 사용하여 ¹H-NMR(Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Mercury-300)을 이용하여 분석하였다.

2.3 2,6-DANT의 합성 및 hydrazine monohydrate의 반응 당량비율별로 반응시간에 따른 생성물의 ratio 측정

Hydrazine을 이용한 아로마틱 니트로기의 환원에 대한 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다(Eq. (1))^{12,13)}.



본 실험에서는 TNT 내의 2개의 니트로기를 아민기로 환원시키고자 TNT 1 당량을 기준으로 hydrazine monohydrate을 2.7당량, 3.0당량, 3.3당량을 사용하여 실험을 진행하였다.

온도계, 교반기, 콘텐서 등을 장착한 회분식 반응조 (100ml)에 TNT(2.00g, 8.81mmol), FeCl₃ · 6H₂O(70.0mg, 0.250mmol), charcoal(1.07g)을 메탄올(24.0ml)에 투입하였다. 반응혼합물의 온도를 상온으로 유지하면서, 메탄올(4.00ml)에 녹아있는 hydrazine monohydrate를 Table 1 과 같이 각각 변화시킨 양을 미세정량펌프를 이용하여 30분 동안 주입한 후, 반응혼합물의 온도를 올려서 환류 시켰다. 환류를 1시간 30분 동안 시킨 후, 메탄올 (10.0ml)과 아세트나이트릴(10.0ml)을 첨가하여 반응을 종결하였고, 반응 종결물을 진공 여과깔대기와 celite를 이용하여 필터 한 후 여액을 GC를 이용하여 여액에 존재하는 생성물의 비를 측정하였다.

Table 1. Feed ratio for synthesis of 2,6-DANT

Exp.	TNT		Hydrazine monohydrate		MeOH	Ferric chloride	Charcoal
	weight (g)	mole ratio	weight (g)	mole ratio			
Exp. 1		1	1.49	2.70			
Exp. 2	2.00	1	1.65	3.00	24.0	70.0	1.07
Exp. 3		1	1.82	3.30			

2.4 2,6-DANT의 분리/정제 연구

온도계, 교반기, 콘텐서 등을 장착한 회분식 반응조 (1L)에 TNT(50.0g, 0.220mol), charcoal(26.7g), FeCl₃ · 6H₂O(1.69g, 6.00mmol)을 메탄올(600ml)과 함께 투입하였다. 반응혼합물의 온도를 상온으로 유지하면서, 메탄올(100ml)에 녹아있는 hydrazine monohydrate(45.5g, 0.730mol)를 미세정량펌프를 이용하여 30분 동안 주입한 후, 반응혼합물의 온도를 올려서 reflux 시켰다. Reflux를 2시간 동안 시킨 후, 반응물 내의 메탄올 양을 1/3 만큼 증류하고, 진공여과깔대기와 filter paper를 이용하여 감압여과 하면서 차가운 메탄올로 씻어주었다. 이렇게 여과한 첫 번째 여액은 농축하고, 진공 여과깔대기 내에 존재하는 여과물은 다시 따뜻한 아세트나이트릴과 아세톤 혼합용액(1:1, 400ml)으로 녹여 씻어주면서 감압여과를 실시하고, 여과한 두 번째 여액을 농축하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검량선의 작성

본 실험에서는 GC 분석에서 합성하고자 하는 2,6-DANT의 직선성을 검정하기 위하여 50, 100, 500, 1000 ug/mL 등의 4개 농도에서 분석하였으며, 면적으로 검량선을 작성한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 Fig. 1에서 보는바와 같이 직선회귀방정식은 $y = 105.7x - 1243.7$ 이었으며, 상관계수(r^2)도 0.9999 이상으로 나타났다.

3.2 2,6-DANT의 합성 및 hydrazine monohydrate의 반응 당량비율별로 반응시간에 따른 생성물의 ratio 측정

본 연구에서는 GC 분석을 통해서 TNT 내의 3개의 니트로기 중 2개만을 아미노기로 변환되는 것을 모니터링 하는 것을 중점으로 두었으며, 이에 따라 환원반응조건에 따른 생성물의 변화를 관찰하고자 생성된 물질간의 비율로 표현하여 비교하였다.

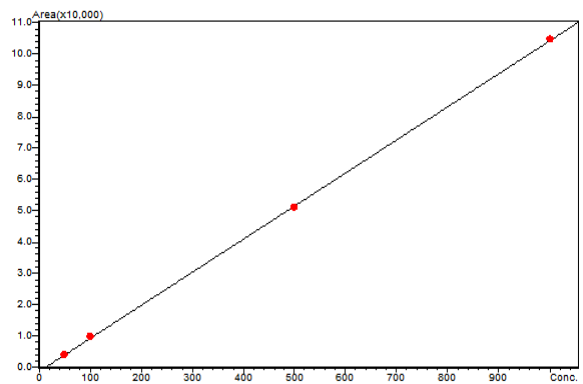


Fig. 1. Calibration curve of 2,6-DANT standard solution

TNT 1당량을 기준으로 하여 FeCl₃ · 6H₂O 측매 하에 hydrazine monohydrate를 Table 1에서와 같이 2.7당량비, 3.0당량비, 3.3당량비를 사용하였을 때 반응시간에 따른 생성물의 비를 GC분석을 통하여 알아보았으며, 이를 토대로 2,6-DANT를 합성하였다.

TNT의 환원반응에 의하여 생성될 수 있는 예상 화합물은 Fig. 2와 같이 3개의 니트로 작용기중 하나만 아미노기로 환원된 2-ADNT, 4-ADNT와 두개가 환원된 2,6-DANT, 2,4-DANT 그리고 세 개 모두 환원된 TAT 이다.

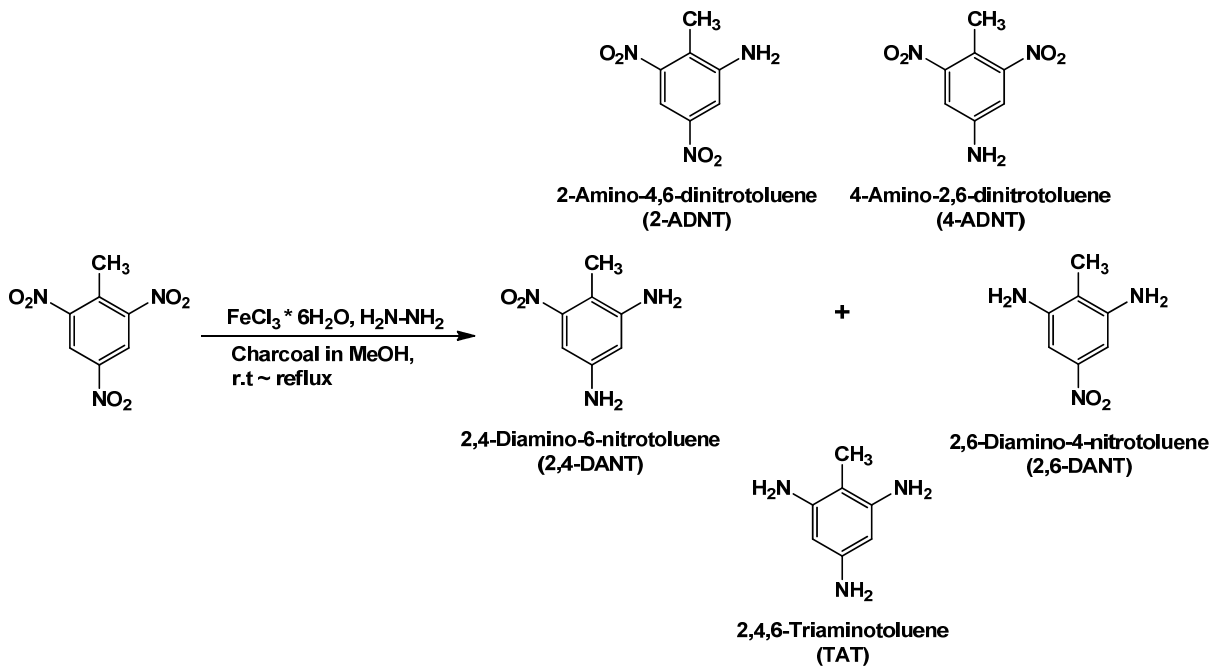


Fig. 2. The predicted product of TNT reduction

3.2.1 TNT(1당량), hydrazine monohydrate (2.7당량)일 때 반응시간에 따른 생성물의 변화 연구

TNT 1당량을 기준으로 하여 hydrazine monohydrate 2.7 당량을 30분 동안 미세정량펌프로 주입한 후, 반응시간에 따른 생성물의 비는 Fig. 3에 나타낸바와 같이 4시간 30분까지의 환류 조건에서는 2,4-DANT와 2,6-DANT의 비가 증가하였으나, 그 이상의 반응시간에서는 4가지 화합물의 비율 변화가 뚜렷하게 관찰 되지 않았다.

3.2.2 TNT(1당량), hydrazine monohydrate (3.0당량)일 때 반응시간에 따른 생성물의 변화 연구

TNT 1당량을 기준으로 하여 hydrazine monohydrate 3.0당량을 30분 동안 미세정량펌프로 주입한 후, 반응시간에 따른 생성물의 비는 Fig. 4 나타내었다. 여기에서 보면 5시간 이상의 환류 조건에서는 4-ADNT는 거의 생성되지 않고 2,4-DANT와 2,6-DANT가 major로 생성되었으며, 장시간(24시간)에 걸친 반응에도 불구하고 2-ADNT는 2,4-DANT와 2,6-DANT로 전환되지 않고 남아있었다.

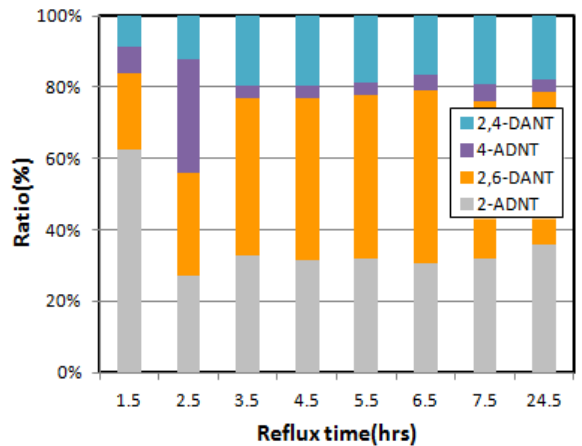


Fig. 3. Conversion of DANT by hydrazine monohydrate (2.7 eq) in TNT(1.0 eq) solution using GC

3.2.3 TNT(1당량), hydrazine monohydrate (3.3당량)일 때 반응시간에 따른 생성물의 변화 연구

TNT 1당량을 기준으로 하여 hydrazine monohydrate 3.3당량을 30분 동안 미세정량펌프로 주입한 후, 반응시간에 따른 생성물의 비는 Fig. 5, 6과 같이 hydrazine

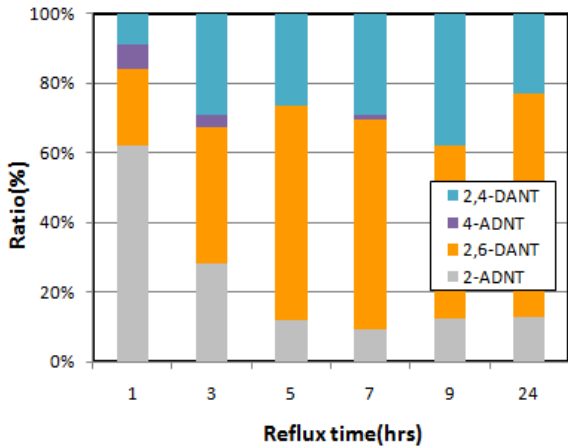


Fig. 4. Conversion of DANT by hydrazine monohydrate (3.0 eq) in TNT(1.0 eq) solution using GC

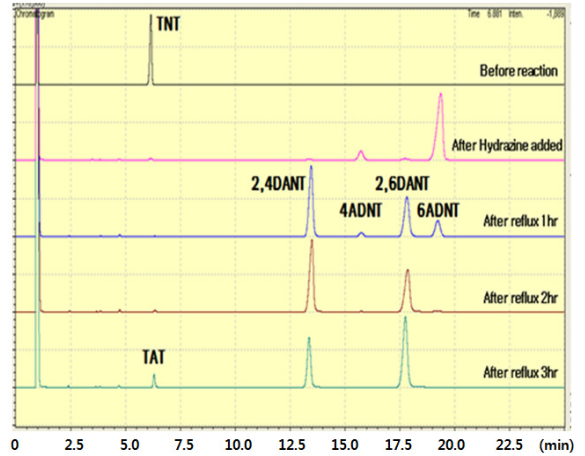


Fig. 6. GC chromatogram of conversion of DANT by hydrazine monohydrate(3.3 eq) in TNT(1.0 eq) solution

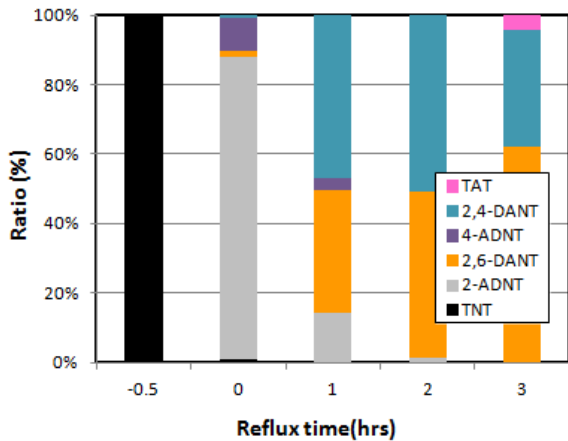


Fig. 5. Conversion of DANT by hydrazine monohydrate (3.3 eq) in TNT(1.0 eq) solution using GC

monohydrate의 주입과 동시에 출발물질인 TNT는 거의 사라지고 2-ADNT와 4-ADNT가 major로 생성됨을 알 수 있었다. 또한, 추가 1시간 동안의 환류 조건에서는 2-ADNT가 2,4-DANT와 2,6-DANT로 전환되는 것을 확인할 수 있었다.

환류 반응 2시간 정도의 조건에서는 2-ADNT와 4-ADNT가 거의 사라지고, 2,4-DANT와 2,6-DANT가 major로 생성되는 것을 확인할 수 있었고, 3시간 이상의 반응 조건에서는 3개의 니트로기가 아미노기로 모두 환원된 TAT가 소량 생성되는 것을 알 수 있었다.

따라서 우레탄/우레아 및 에폭시의 구성 원료로 사용하고자 하는 목표물질인 2,6-DANT를 합성하기 위한 방법으로 TNT 1당량을 기준으로 hydrazine monohydrate 3.3당량을 30분 동안 미세정량펌프로 투입한 후, 2시간 동안 환류를 실시하면, 2,4-DANT와 2,6-DANT만 생성되는 혼합물을 얻을 수 있다는 것을 GC 모니터링 결과를 통해서 확인할 수 있었다.

3.3 2,6-DANT의 분리/정제 연구

TNT의 환원반응을 통하여 합성한 2,6-DANT와 2,4-DANT 혼합물에서 2,6-DANT만을 분리/정제하고자 하는 실험을 실시하였다.

본 실험과정을 통해 얻은 첫 번째 여액의 농축물은 GC 분석을 실시한 결과, 다량의 2,4-DANT와 소량의 2,6-DANT가 혼합되어 있었고, 두 번째 여액의 농축물은 Fig. 7, 8의 GC 및 NMR 분석 결과와 같이 순도 99.0% 이상의 2,6-DANT가 단독으로 존재함을 확인할 수 있었다. 상기와 같이 TNT를 출발물질로 하여 적갈색의 2,6-DANT를 합성 분리/정제 하였을 때의 순도는 99.3%, 수율은 약 45.0%로 얻을 수 있었으며, 2.81%의 상대표준편차(RSD)가 있음을 확인하였다.

첫 번째 여액을 농축한 혼합물의 색상은 흑갈색을 띄고 있었으며, 이는 반응 후 남아있는 Fe촉매와 hydrazine이 메탄올에 녹아 첫 번째 여액과정에서 여액으로 빠져나와 농축하는 도중 검게 변하는 것으로 생각이 되어 진다. Fig. 7은 분리/정제 된 2,6-DANT의

chromatogram으로 순도가 99.3%임을 알 수 있었다. Fig. 8은 2,6-DANT의 ¹H-NMR spectrum이다. ¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ6.88(s, 2H, benzene), δ5.21(s, 4H, NH₂), δ1.93(s, 3H, CH₃).

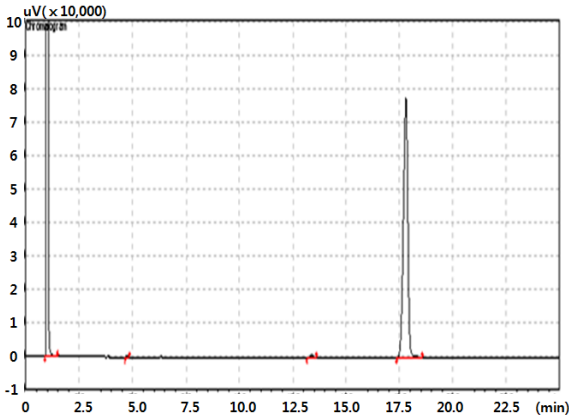


Fig. 7. Gas chromatogram of 2,6-DANT

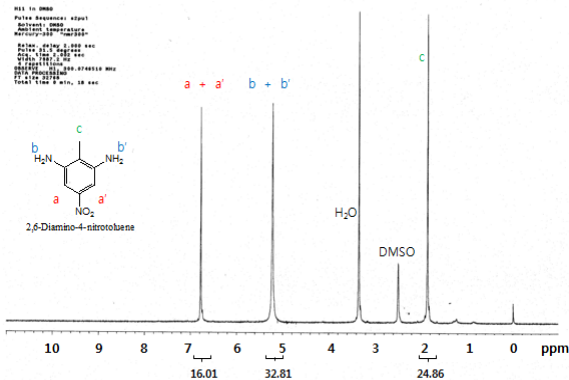


Fig. 8. ¹H-NMR spectrum of 2,6-DANT

4. 결 론

본 연구에서는 화학적 물질변환을 통한 비군사화 방법으로 환경적, 경제적 측면 및 안정성 등을 고려하여 TNT를 환원반응을 통해 우레탄/우레아 및 에폭시 소재의 가지연장제로서 사용될 수 2,6-DANT를 합성하고자 하였다. GC 분석 모니터링을 통해서 TNT 1당량을 기준으로 hydrazine monohydrate 3.3당량을 30분 동안 미세 정량펌프로 주입 한 후, 2시간 동안 환류 하면, 2,4-DANT와 2,6-DANT만 생성되는 반응조건을 확인

할 수 있었다. 이와 같은 합성조건을 통해 얻은 2,4-DANT와 2,6-DANT의 혼합물을 결정성 및 반응용매인 메탄올에 대한 용해도를 이용한 분리/정제 방법을 통하여 수율 45.0%, 순도 99.3%의 2,6-DANT만을 분리해 낼 수 있었다.

후 기

본 연구는 방위사업청/민군기술협력지원단/국방과학연구소의 민군겸용기술사업 기술적용연구(과제명 : 회수 TNT 환원물질의 변형 및 응용기술 개발)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] P. Bayman, V. R. Gauri, "Transformation and Tolerance of TNT(2,4,6-trinitrotoluene) by Fungi," International Biodegradation & Biodegradation, 39, pp. 45-53, 1996.
- [2] W. D. Won, L. H. Disalvo, and I. Ng, "Toxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitro-Toluene and Its Microbial Metabolites," Appl. Environ. Microbiol., 31, pp. 576-580, 1976.
- [3] R. Boopathy, "Bioremediation of Explosives Contaminated Soil," International Biodegradation & Biodegradation, 46, pp. 29-36, 2000.
- [4] D. Juck, B. T. Driscoll, T. C. Charles and C. W. Greer, "Effect of Experimental Contamination with the Explosive Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine on Soil Bacterial Communities", Microbiology Ecology, 1453, pp. 1-8, 2002.
- [5] S. E. George, G. Huggins-clark and L. R. Brooks, "Use of a Salmonella Microsuspension Bioassay to Detect the Mutagenicity of Munitions Compounds at Low Concentrations," Mutation Research., 490, pp. 45-46, 2001.
- [6] E. P. Best, S. L. Sprecher, S. L. Larson, H. L. Fredrickson and D. F. Bader, "Environmental Behavior of Explosives in Groundwater from the Milan Army Ammunition Plant in Aquatic and Wetland Plant Treatment. Removal, Mass Balances

- and Fate in Groundwater of TNT and RDX,” *Chemosphere*, 38, pp. 3383-3396, 1999.
- [7] R. Bhrada, “Characterization of Oxidation Products of TNT Metabolism in Aquatic Phytoremediation Systems of *Myriophyllum Aquaticum*,” *Environ. Sci Technol.*, 33, pp. 3354-3461, 1999.
- [8] Edval Lab., “Preparation of Symmetrical Triamino-Benzene Compounds,” Patent, US2461498.
- [9] A. Burger, M. L. Stein and J. B. Clements, “Some Pyridylnitroalkens, Nitroalkanols, and Alkylamines,” *J. Org. Chem.*, 22, pp. 143-144, 1957.
- [10] A. T. Nielsen, “The Isomeric Dinitrocyclo-hexanes. II. Stereochemistry,” *J. Org. Chem.*, 27, pp. 1998-2001, 1962.
- [11] O. Temme, T. Dickner, S. Laschat, R. Frohlich, S. Kotila and K. Bergander, “Synthesis of Azapolycyclic Systems Based on the Indolizino [3,4-b] Quinoline Skeleton - A Diastereo-Selective Entry to Portential Oligodentate Artificial Receptors,” *Eur. J. Org. Chem.*, 4, p. 651, 1998.
- [12] Hirashima T, Manabe O., “Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compound with Hydrazine in the Presence of Iron(III) Chloride and Active Carbon,” *Chem Lrtt*, 4, pp. 259-260, 1975.
- [13] John W. Larsen, Michael Freund, Kwang Y. Kim, Matthew Sidovar, “Mechanism of the Carbon Catalyzed Reduction of Nitrobenzene by Hydrazine,” *Carbon*, 38, pp. 655-661, 2000.