

o-디클로로벤졸의 선택적니트로화

리 석 철

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《화학공업부문에서는 농촌경리의 화학화에 필요한 효능이 높은 살초제와 살충제, 성장 촉진제, 성장억제제를 비롯한 여러가지 농약들을 더 많이 생산하여야 하겠습니다.》

(《김일성전집》 제66권 82페이지)

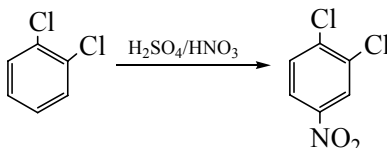
3, 4-디클로로니트로벤졸(3, 4-DCNB)은 의약품과 농약, 물감합성의 중간체이며 특히 식물성장조절제인 DCPTA의 중요한 합성원료[4]이다. 3, 4-DCNB의 합성방법에는 일반적으로 *p*-니트로클로로벤졸을 염소화하는 방법과 *o*-디클로로벤졸(*o*-DCB)을 혼산으로 니트로화하는 방법이 있는데 분리정제조작이 비교적 복잡하고 생성물의 선택성이 낮은 결함이 있다.[1-3]

우리는 혼산에 의한 *o*-DCB의 니트로화반응조건을 변화시켜 3, 4-디클로로니트로벤졸을 선택적으로 합성하였다.

실험 방법

시약으로는 *o*-DCB(화학순), 95% 류산(공업용), 70% 질산(공업용)을 리용하였다.

3, 4-DCNB의 합성반응식은 다음과 같다.



적하갈때기, 교반기, 온도계가 달린 1L들이 3구플라스크에 랭각기를 설치하고 *o*-DCB 147g을 넣은 다음 교반하면서 95% 류산 140.2mL와 70% 질산 76mL로 만든 혼산용액을 천천히 첨가한다. 60°C에서 3h동안 반응시킨 다음 반응물을 방치하고 더운 상태에서 기름층을 분액깔때기로 분리한다. 반응물을 40°C의 증류수로 3회 세척하고 무수염화칼슘으로 건조시킨 다음 진공증류하고 에타놀로 재결정화하여 생성물을 분리한다.

생성물의 녹음점은 41~44°C(43°C[1])이다.

실험결과 및 해석

생성물의 IR흡수스펙트르를 측정한 결과 파수 3 070cm⁻¹(C-H신축진동), 1 490cm⁻¹(C=C신축진동), 1 280cm⁻¹(C-N신축진동), 1 020, 1 150, 820, 649cm⁻¹(C-Cl신축진동), 1 340, 1 565cm⁻¹(-NO₂신축진동)에서 흡수띠가 나타났다. 이것은 표준물질의 IR흡수스펙트르와 일치한다. 즉 생성물이 3, 4-디클로로니트로벤졸이라는것을 알수 있다.

질산농도의 영향 질산농도에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 질산농도가 짙어짐에 따라 3, 4-DCNB의 거둬들임은 증가하다가 70%이상에서는 거의 변화가 없다. 또한 부반응생성물인 2, 3-DCNB의 거둬들임은 질산농도가 짙어짐에 따라 약간 증가한다. 따라서 질산농도를 70%로 하는것이 적합하다.

질산과 *o*-DCB의 물질량비의 영향 질산과 *o*-DCB의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 2와 같다.

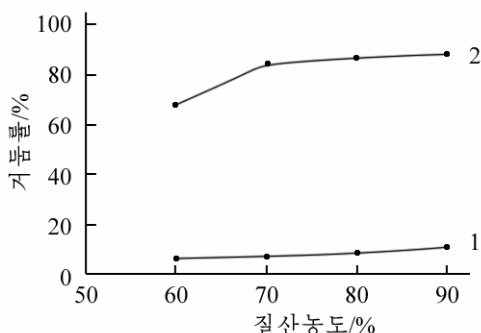


그림 1. 질산농도에 따르는 생성물의 거둬들임변화

1-2, 3-DCNB, 2-3, 4-DCNB;
반응온도 40°C, 질산과 *o*-DCB의 물질량비 1.1,
반응시간 4h, 류산과 질산의 물질량비 2

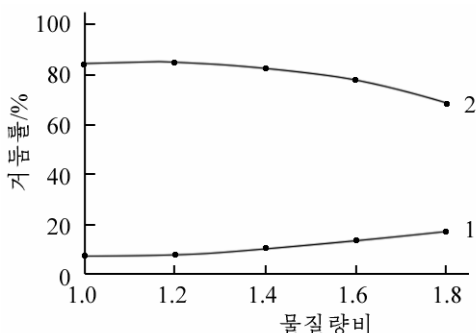


그림 2. 질산과 *o*-DCB의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임변화

1-2, 3-DCNB, 2-3, 4-DCNB;
질산 70%, 류산과 질산의 물질량비 2,
반응온도 40°C, 반응시간 4h

그림 2에서 보는바와 같이 질산과 *o*-DCB의 물질량비 1.2이상에서 3, 4-DCNB의 거둬들임은 감소하며 2, 3-DCNB의 거둬들임은 증가한다. 이것은 질산의 양이 너무 많으면 디니트로화물이 생성되면서 부반응물이 생기기때문이다. 이로부터 질산과 *o*-DCB의 물질량비를 1.1~1.2로 하는것이 적합하다.

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 3과 같다.

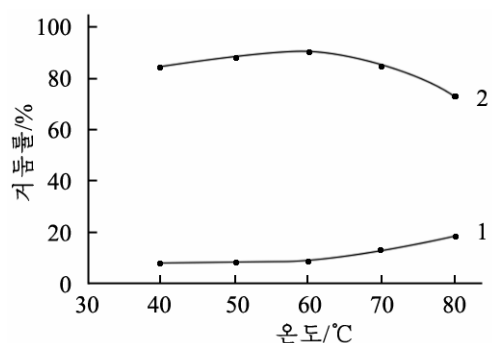


그림 3. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화

1-2, 3-DCNB, 2-3, 4-DCNB;
질산농도 70%, 질산과 *o*-DCB의 물질량비 1.2,
류산과 질산의 물질량비 2, 반응시간 4h

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 3, 4-DCNB의 거둬들임은 약간 증가하다가 60°C에서 최대가 되며 그 이상에서는 다시 감소한다. 이것은 온도가 높으면 염소원자의 전자당김효과로 하여 니트로화되기 힘든 *o*-위치의 활성이 커지며 동시에 디니트로화가 진행되기때문이다. 한편 2, 3-DCNB의 거둬들임은 60°C이상에서 급격히 증가하기 시작한다. 따라서 니트로화반응온도를 60°C로 하는것이 적합하다.

류산과 질산의 물질량비의 영향 류산과 질산의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 류산과 질산의 물질량비가 커짐에 따라 3, 4-DCNB의 거둬들임은 크

게 변하지 않고 2, 3-DCNB의 거둬들임은 감소하다가 2.5이상에서 거의 일정해진다. 따라서 류산량을 고려하여 류산과 질산의 물질량비를 2.5로 하는것이 적합하다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 5와 같다.

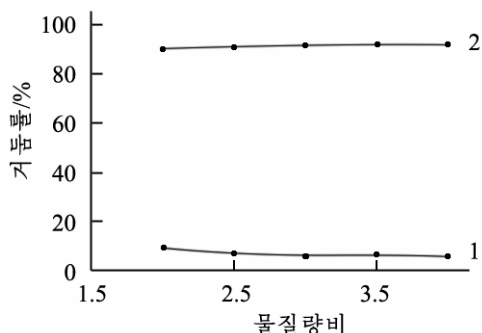


그림 4. 류산과 질산의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

1-2, 3-DCNB, 2-3, 4-DCNB;
질산농도 70%, 질산과 o-DCB의 물질량비 1.2,
반응온도 60°C, 반응시간 4h

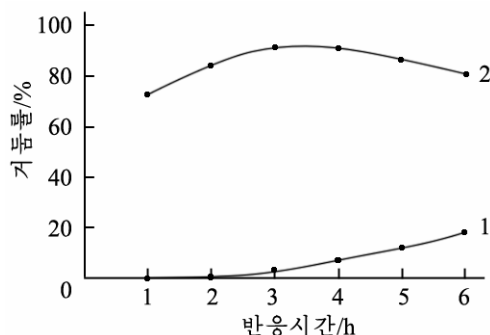


그림 5. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

1-2, 3-DCNB, 2-3, 4-DCNB;
질산농도 70%, 질산과 o-DCB의 물질량비 1.2,
류산과 질산의 물질량비 2.5, 반응온도 60°C

그림 5에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 3, 4-DCNB의 거둬들은 증가하다가 3h후에는 다시 감소한다. 그러나 2, 3-DCNB의 거둬들은 반응시간이 길어짐에 따라 증가한다. 이것은 반응시간이 길어짐에 따라 부반응생성물인 2, 3-DCNB와 함께 디니트로화물의 생성량도 증가하기때문이다. 이로부터 반응시간을 3h로 하는것이 적합하다.

맺 는 말

o-DCB를 혼산으로 니트로화하여 3, 4-디클로로니트로벤조를 합성하였다.

선택적니트로화반응조건은 다음과 같다.

질산농도 70%, 질산과 o-DCB의 물질량비 1.2, 반응온도 60°C, 류산과 질산의 물질량비 2.5, 반응시간 3h.

참 고 문 헌

- [1] 리창근; 살초제생산, 공업출판사, 32~33, 1982.
- [2] 张付利 等; 河南化工, 24, 12, 25, 2007.
- [3] 杨树斌 等; 上海化工, 39, 6, 14, 2014.
- [4] 邱俊 等; 化学世界, 2, 531, 2001.

주체106(2017)년 5월 5일 원고접수

Regioselective Nitration of o-Dichlorobenzene

Ri Sok Chol

We synthesized 3, 4-dichloronitrobenzene by nitration of o-dichlorobenzene with mixed acid. The regioselective nitration conditions are as follows: the concentration of nitric acid is 70%, the molar ratio of HNO₃ and o-DCB is 1.2, the reaction temperature is 60°C, the molar ratio of H₂SO₄ and HNO₃ is 2.5 and the reaction time is 3h.

Key words: regioselective nitration, 3, 4-dichloronitrobenzene, o-dichlorobenzene