

3, 4-디클로로아닐린의 합성

리석철, 이정우, 림준숙

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학분야들을 개척하고 최신과학기술의 성과를 인민경제에 널리 받아들이며 중요한 기초과학부문들을 적극 발전시켜야 합니다.》(《김일성전집》 제27권 391페이지)

3, 4-디클로로아닐린은 살초제인 DCPA와 성장조절제인 DCPTA, 모누론과 리누론합성에서 중요한 중간체로 널리 리용되고있다.[1-4]

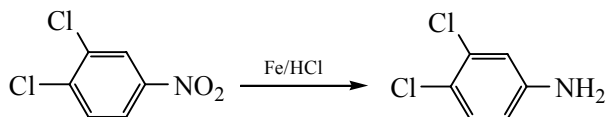
아닐린화합물은 일반적으로 니트로화합물을 환원시켜 얻는데 환원방법에는 산성조건에서의 철분말환원법, 알칼리성조건에서의 류화나트륨환원법, 중성조건에서의 라네니켈촉매환원법이 많이 리용된다.[5] 여기서 철분말환원법은 원가가 낮고 설비요구조건이 높지 않으며 조작이 간단한 우점을 가지고있다.

우리는 염산매질에서 주철가루를 리용하여 3, 4-디클로로아닐린을 합성하였다.

실험 방법

시약으로는 3, 4-디클로로니트로벤졸(3, 4-DCNB, 자체제조, 98.1%), 주철가루(공업용), 20% 염산(공업용), 가성소다(화학순), 톨루올(공업용)을 리용하였다.

3, 4-디클로로아닐린의 합성반응식은 다음과 같다.



반응장치로는 환류냉각기와 교반기, 적하깔때기가 설치된 2L들이 3구불수강반응기를 리용하였다. 주철가루는 반응시키기 전에 10% 염산용액에 잠그어 1h동안 활성화시키고 물로 세척하여 리용하였다.

불수강반응기에 해당하는 량의 주철가루와 20% 염산, 물을 넣고 교반하면서 수욕에서 70℃로 가열한다. 다음 3, 4-디클로로니트로벤졸을 조금씩 넣는데 이때 발열반응이 세차게 일어나는것으로 하여 반응온도가 급격히 올라가므로 반응기를 찬물로 식히면서 온도를 90~100℃로 유지한다. 이 온도에서 3, 4-디클로로니트로벤졸을 다 첨가한 다음 8h동안 반응시킨다.

반응종점은 시료를 취하여 러지에 찍었을 때 테두리의 색이 무색이 되는것으로 평가한다.

반응이 끝난 후 60℃까지 식히고 교반하면서 40% 가성소다용액으로 중화시킨다. 반응물을 톨루올로 3회 추출분리하고 추출액을 상압에서 증류하여 톨루올을 회수한 다음 진공증류하여 생성물을 분리한다.

실험결과 및 해석

합성한 3, 4-디클로로아닐린의 녹음점은 $70\sim 71^{\circ}\text{C}$ (71.5°C [1])이며 생성물의 IR 흡수 스펙트럼에서는 파수 $3\,417$, $3\,379$, $3\,213\text{cm}^{-1}$ (N-H 신축진동), $1\,564$, $1\,475\text{cm}^{-1}$ (C=C 신축진동), $1\,294\text{cm}^{-1}$ (C-N 신축진동), 819 , 642cm^{-1} (C-Cl 신축진동)에서 흡수띠가 나타났다. 이것은 선행연구결과[3]와 잘 일치한다.

반응온도와 반응시간의 영향 반응온도와 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림과 같다.

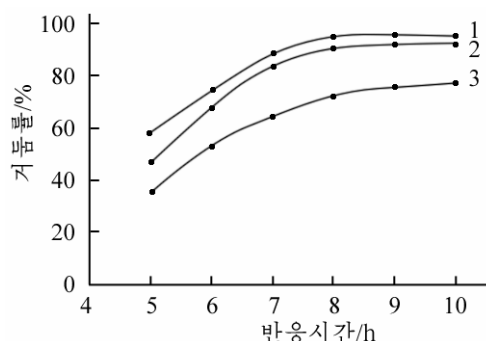


그림. 각이한 반응온도에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화

1-3은 반응온도가 각각 100, 90, 70°C 인 경우; HCl/3, 4-DCNB(물질량비) 0.25, Fe/3, 4-DCNB(물질량비) 4.5, H_2O /3, 4-DCNB(물질량비) 10

의 물질량비가 증가함에 따라 생성물의 거둢률은 약간씩 증가하다가 0.2 이상에서는 거의 일정해진다. 물질량비 0.2 이상에서는 수산화철이 많이 생기므로 생성물분리가 힘들어지고 또 염산소비량이 많아진다.

따라서 HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비를 0.2로 하는것이 적합하다.

Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비의 영향 Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화는 표 2와 같다.

표 2. Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화

물질량비	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
거둢률/%	72.4	84.5	89.8	92.7	95.2	95.4	95.3

반응시간 8h, 반응온도 100°C , HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비 0.2, H_2O 와 3, 4-DCNB의 물질량비 10

표 2에서 보는바와 같이 Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비가 증가할수록 생성물의 거둢률은 점차적으로 증가하며 4.0 이상에서는 큰 차이가 없다. 따라서 물질량비를 4.0으로 하는것이 좋다.

H_2O 와 3, 4-DCNB의 물질량비의 영향 H_2O 와 3, 4-DCNB의 물질량비에 따르는 생성물의

그림에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둢률은 높아지며 반응온도가 100°C 일 때 거둢률이 제일 높다. 반응온도가 100°C 일 때 8h후에는 거둢률이 크게 변하지 않는다. 따라서 합리적인 반응온도와 반응시간은 100°C , 8h이다.

HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비의 영향 HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 HCl과 3, 4-DCNB

표 1. HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화

물질량비	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
거둢률/%	85.7	91.6	95.4	95.3	95.4

반응시간 8h, 반응온도 100°C , Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비 4.5, H_2O 와 3, 4-DCNB의 물질량비 10

거듭률변화는 표 3과 같다.

표 3. H₂O와 3, 4-DCNB의 물질량비에 따르는 생성물의 거듭률변화

물질량비	4	6	8	10	12	14
거듭률/%	78.3	86.7	95.2	95.5	95.4	95.6

반응시간 8h, 반응온도 100°C, HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비 0.2, Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비 4.0

표 3에서 보는바와 같이 H₂O와 3, 4-DCNB의 물질량비가 증가함에 따라 생성물의 거듭률은 점차적으로 증가하다가 8이상에서 거의 일정해진다. 물질량비가 8이하일 때에는 물량이 적으므로 반응액을 교반하기 힘들다. 따라서 물질량비를 8로 하는것이 합리적이다.

맺는 말

주철가루와 염산으로 3, 4-디클로로니트로벤졸을 환원하여 3, 4-디클로로아닐린을 합성하였다. 적합한 반응조건은 반응온도 100°C, 반응시간 8h, HCl과 3, 4-DCNB의 물질량비 0.2, Fe와 3, 4-DCNB의 물질량비 4.0, H₂O와 3, 4-DCNB의 물질량비 8이다.

참고 문헌

- [1] 리창근; 살초제생산, 공업출판사, 32~33, 1982.
- [2] 김치영 등; 실용농약, 조선농업출판사, 224~271, 주체91(2002).
- [3] 郑先福; 植物生长调节剂应用技术, 中国农业大学出版社, 36~38, 2009.
- [4] 杨树斌 等; 上海化工, 39, 6, 14, 2014.
- [5] 陈中元 等; 染料与染色, 42, 3, 57, 2005.

주체106(2017)년 6월 5일 원고접수

Synthesis of 3, 4-Dichloroaniline

Ri Sok Chol, Ri Jong U and Rim Jun Suk

We synthesized 3, 4-dichloroaniline by reducing 3, 4-dichloronitrobenzene with cast iron and hydrochloric acid.

The suitable reaction conditions are as follows: the reaction temperature is 100°C, the reaction time is 8h, the molar ratio of HCl and 3, 4-DCNB is 0.2, the molar ratio of Fe and 3, 4-DCNB is 4.0 and the molar ratio of H₂O and 3, 4-DCNB is 8.

Key words: 3, 4-dichloronitrobenzene, 3, 4-dichloroaniline, reduction