

고무용 azo系 着色劑에 관한 研究

—H-酸의 Coupling反應에 관한 速度論的 考察—

仁荷大學校 工科學 化學工學科
朴 興 助

(1977. 3. 12 접수)

Studies on the Colouring matters for Rubber Industry [I]

—Kinetics of the Coupling reaction of H-acid—

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea.

Heung Cho Park

Abstract

The kinetics of azo-coupling reaction of N-acetyl-H-acid (1-acetamino-8-hydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid) with several heterocyclic diazonium compounds such as diazotized 3-aminopyridine, 3-aminoquinoline, 8-aminoquinoline and aniline was studied. It was found that reactions proceeded at remarkably different rate.

Reaction rate was in increasing order; 3-aminopyridine, 3-aminoquinoline, 8-aminoquinoline and aniline.

And the activation energies were 9.62, 10.10, 10.39, 10.70 Kcal/mole, respectively. Especially, the rate constant of 3-aminopyridine was 100 times larger than that of benzene diazonium compound even in strong acidity. Hammett plot was also made of the rate constants obtained against the heterocyclic substituent constants reported in the literature. A good linear relationship was obtained and the reaction constant of N-acetyl H-acid was calculated to be 3.14.

1. 結 論

고무의 着色劑로는 titanium white, lithopone, zinc white, vermilion, cadmium yellow, ferric oxide, yellow ochre 및 ultramarine等 無機顔料에 屬하는 物質들이 흔히 使用되어 왔다. 그러나 이 目的에 이른바 有機顔料을 利用하므로써 興味있는 結果를 期待할 수 있다. 有機顔料은 染着親和力이 좋고, 少量을 使用한다 할지라도 매우 鮮麗한 여러가지 色調를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 耐光, 耐熱 및 耐藥性等이 優秀하기 때문에 從來에 使用되었던 無機顔料보다 오히려 便利하게 利用될

着色劑라 하겠다. 이 目的에 近來 使用되는 有機顔料은 주로 nitroso系, phtbarocyanine系, indanthrene系 그리고 azo系에 屬하는 染料의 lake가 實用되고 있으며 이 가운데 가장 重用되는 것이 azo系에 屬하는 것들이며 이것은 分明히 앞으로도 많이 實用될 것이다.

azo化合物의 合成은 染料化學工業上 매우 重要하며 現在 color index의 染料가운데 50% 이상은 azo染料이다. 따라서 이것의 lake를 對象으로 한 顔料工業에서도 azo化合物의 合成은 重要한 工程의 하나이다.

azo染料은 Griess의 diazo化反應과 Kékule가 發見한 coupling反應에 의하여 合成된다. coupling反應이라 함은 여러가지 diazo component가 여러가지 coupling com-

ponent와 反應하여서 azo 化合物이 形成되는 反應이다. 이 反應은 azo 染料合成에서 基本的 工程이기 때문에 많은 研究가 있으나 주로 새로운 染料의 開發에 目的을 둔 實用面에서의 研究이었고, 이 反應의 메카니즘에 관한 研究는 有機電子論의 發展과 더불어 이루어지고 있다¹⁾

coupling 反應메카니즘의 研究를 위한 動力學的 研究는 Goldschmidt,²⁾ Corant,³⁾ Wister,⁴⁾ Hauser,⁵⁾ Pütter⁶⁾ 등의 研究와 특히 Zollinger에 의하여 刮目할 만한 研究⁷⁾가 이루어져 이 反應速度는 diazonium ion과 coupling component에서의 phenolate 및 naphtholate 또는 free amine의 濃度の 積에 比例하는 것으로 알려져 있다. 그러나 지금까지의 많은 研究는 주로 phenol, amine, naphthol, naphthylamine 및 이들의 sulfonic acid類 등에 관한 研究이었고, aminonaphthol sulfonic acid類가 여러가지 用途를 가진 azo染料合成에서 coupling component로 重要하게 利用됨에도 불구하고 이에 관한 研究도 주로 實用面에서의 研究가 이루어져 있을 뿐, 動力學的 研究는 몇가지 p- 置換 aniline의 6-amino-1-hydroxynaphthalene-3-sulfonic acid (J-acid), 7-amino-1-hydroxynaphthalene 3-sulfonic acid (r-acid), 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid (H-acid) 등과 1-hydroxynaphthalene 4-sulfonic acid (NW-acid)와의 coupling 相對速度에 관하여 考察한 Ikeda의 研究⁸⁾, 그리고 몇가지 置換 benzenediazonium鹽의 acetylacetone, 2-naphthol-6-sulfonic acid에 대한 coupling 反應을 檢討한 Vojleslav의 研究⁹⁾가 있을 뿐이다.

azo 染料는 合成 및 染法이 比較的 簡便하고 置換基의 適當한 導入으로 말미암아 거의 모든 色相을 얻을 수 있기 때문에 各種 纖維는 勿論 고무 製品을 비롯 그 밖의 많은 工業製品의 着色劑로 利用되고 있으나 이것의 hue, fastness 등이 반드시 다른 染料보다 優秀한 것은 아니다. azo染料의 屬性은 coupling 反應에서의 副產物로 말미암아 支配되는 경우가 있으므로 coupling位置가 두군데인 H-acid(以下 HA로 略함)와 같은 것과의 coupling 反應에서 反應條件과 메카니즘을 考察함은 染料의 合成方法과 品質向上에 直結되는 研究라 하겠다.

한편 hetero環狀化合物의 合成化學的 利用에 관한 研究도 많으나 最近 fastness가 큰 特殊한 染料가 여기에서 製造되었다. heterocyclic amine類를 diazocomponent로 한 研究는 Gaerdeler,¹⁰⁾ Sawaguchi 등의 研究¹¹⁾로 말미암아 1-naphthol-3,6-disulfonic acid (R-acid)에 대한 coupling의 知見이 若干 알려졌을 뿐 系統있는 定量的 考察에 관한 文獻은 아직 찾아볼 수 없다.

따라서 著者는 hetero atom으로 窒素原子를 가진 heterocyclic diazonium化合物의 HA에 대한 coupling 反應, 研究의 一環으로 우선 本研究에서는 aniline, 8-amino-

quinoline, 3-aminoquinoline 및 3-aminopyridine(以下 이것을 각각 AN, 8-AQ, 3-AQ, 및 3-AP로 略함)등을 diazo 化하여서 얻는 benzenediazonium化合物과 heterocyclic amine의 diazonium化合物(以下 이것을 각각 BD, 8-DQ, 3-DQ, 및 3-DP로 略함)을 1-acetamino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid 즉 N-acetyl-H-acid(以下 NAHA로 略함)에 대한 coupling 反應을 速度論적으로 考察하여 몇가지 反應溫度에서 反應速度定數와 activation energy를 구하였고 이들 反應의 메카니즘을 檢討한 若干의 所見을 報告한다.

2. 實 驗

2-1. 試藥 및 實驗裝置

本 實驗에서 diazo component인 AN, 8-AQ, 3-AQ 및 3-AP 등은 Nakarai製 特級試藥을 使用하였다. 이들의 沸騰點, 熔融點 등은 文獻값과 잘 一致하고 thin layer chromatography, gas chromatography 등으로 각각 純粹한 것을 確認하였다.

AN, bp. 184.4°C; 8-AQ, mp. 65.5°C

3-AQ, mp. 83~84°C; 3-AP, mp. 65°C

coupling component NAHA는 Nakarai製 HA를 다음에 記述한 2-2의 方法에 따라 合成하여서 使用하였다. 그리고 그밖의 모든 試藥도 特級試藥을 使用하였다.

反應裝置는 200ml容 褐色 flask를 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 잘 調節할 수 있는 恒溫水槽속에 넣어 反應시켰으며 生成되는 azo 化合物은 Perkin-Elmer 202 spectrophotometer를 使用하여 定量하였다.

2-2 NAHA의 合成

잘 알려져 있는 Friez-David의 文獻記載方法¹²⁾에 따라 合成하였다. 즉 HA를 acetic anhydride로서 acetyl化하고 鹽析하여 얻은 것을 물에서 여러번 再結晶하여 精製하였고 paper chromatography(以下 PC로 略함)로 分析하여 純粹한 것을 確認하였다. coupling value, 99.7%

2-3 diazonium鹽溶液의 製造

BD, 8-DQ, 3-DQ 그리고 3-DP等 溶液은 R th의 方法¹³⁾에 따라 製造하였다. AN, 8-AQ, 3-AQ 및 3-AP等 amine을 10^{-3}mole/l 의 鹽化水素酸鹽 保存液을 만들어 diazo化 직전에 10ml를 取하여 水冷하고 水冷한 蒸溜水를 加하여 1가 되게 하고, 0.1 N- NaNO_2 溶液 1ml를 加하여 diazo化 한 다음 이것 2ml를 取하여 2-4의 實驗에 使用하였다.

2-4 NAHA와의 coupling反應

NAHA는 本實驗에 適合한 緩衝溶液에 각각 溶解하여 10⁻⁴mole/l 保存液을 만들어 이것 100ml를 反應器에 넣고 2-3에 記述한 方法으로 製造한 BD, 8-DQ, 3-DQ, 및 3-DP等 diazonium化合物溶液 2ml(2×10⁻⁵mole/l)를 加하여 각각 0°C, 5°C, 10°C, 15°C에서 一定時間 각각 反應시켰다.

保存液 製造에 使用된 緩衝溶液의 組成은 Table 1에 表示하였다.

Table 1. Components of the buffer solutions.

(μ=0.04)

pH	Component (mole/l)		
4.6	0.2 NaOAc,	0.2 HOAc,	0.6 K Cl
5.0	0.2 NaOAc,	0.15 HOAc,	0.6 K Cl
5.7	0.2 NaOAc,	0.01 HOAc,	0.6 K Cl
6.5	0.2 KH ₂ PO ₄ ,	0.2 Na ₂ HPO ₄	

2-5 azo化合物의 定量

azo化合物의 定量은 Perkin-Elmer 202 spectrophotometer를 使用하여 AN, 8-AQ, 3-AQ, 3-AP를 각각 diazo component로 하였을 때 生成한 azo化合物의 λ_{max} 각각 503mμ, 524mμ, 507mμ, 489mμ에서 吸光度를 測定하여 行하였다.

檢量線은 azo化合物을 각각 本 實驗에서의 速度測定과 同一한 液性에서 合成하여 再結晶, 精製하고 PC로 分析하여 각각 純粹한것을 確認하였다. 또 이 azo化合物을 2% NaOH 溶液으로 脫 acetyl化하여서 얻은 物質의 diazo value를 測定하였고 檢量線을 作成한 바 本 實驗에서 速度測定에 適用된 濃度範圍에서는 Beer-Lambert의 法則이 잘 成立되었다.

2-6 Ion定數의 測定

NAHA의 ion定數는 Albert의 方法¹⁴⁾에 따라 電位差 測定法에 의하여 求하였고 이 結果는 Table 2에 表示하였다.

Table 2. Dissociation Constant of N-acetyl-H-acid.

temp. (°C)	pKa	temp. (°C)	pKa
0	8.96	10	8.90
5	8.93	15	8.86

3. 實驗結果 및 考察

3-1 azo化合物의 定量 結果

BD, 8-DQ, 3-DQ, 및 3-DP를 NAHA에 coupling시켜서 얻은 azo化合物을 각각 定量하여 使用된 diazonium化合物에 대한 t時間後의 azo化合物 生成率(%)을 x라 하고 이 結果를 反應時間에 따라 圖示하면 각각 Fig. 1, 2, 3, 4와 같다.

3-2 diazonium化合物의 NAHA에 대한 coupling

aminonaphthol sulfonic acid類의 coupling反應은 alkali側에서는 매우 빠르게 進行될 뿐만 아니라 여러가지 azo化合物異性體가 副生된다는 點을 參酌하여 著者는 NAHA를 coupling component로 擇하여 2-5에서 보는바와 같이 純粹한 染料를 얻었다.

naphthol 및 naphthylamine의 sulfonic acid類의 coupling에 관한 動力學的 考察에는 H. Zollinger의 研究¹⁷⁾가 있다. 本 實驗에서는 coupling成分인 NAHA를 diazonium化合物에 비하여 過剩量 使用하여 反應시켰으므로

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{100-x}$$

여기서 Fig. 1, 2, 3, 4로부터 擬 1次反應速度定數 k₂를 求하였고

$$k = k_2 / [ArO^-]$$

에서 2次反應速度定數 k를 求하였다.

여기서 [ArO⁻]는 naphtholate ion濃度이며 이 값은 Table 2에 表示되었고 k를 알기 위한 값과 이 結果는 Table 3에 表示하였다.

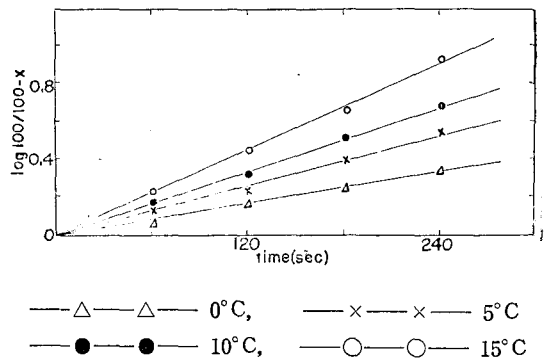


Fig. 1. Data of coupling run on N-acetyl-H-acid with diazotized aniline.

Fig. 3. Data of coupling run on N-acetyl-H-acid with diazotized 3-aminoquinoline.

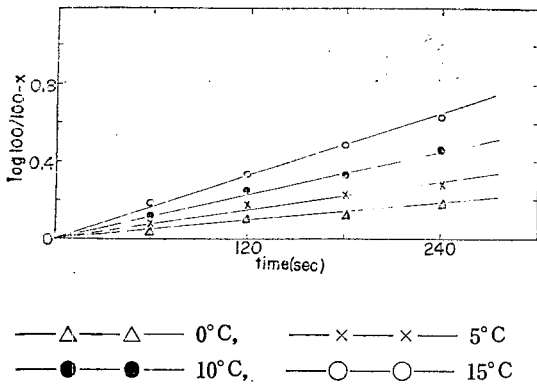


Fig. 2. Data of coupling run on N-acetyl-H-acid with diazotized 3-aminoquinoline.

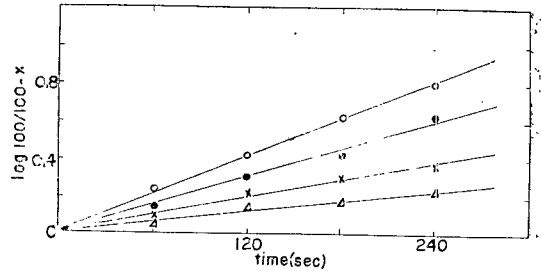
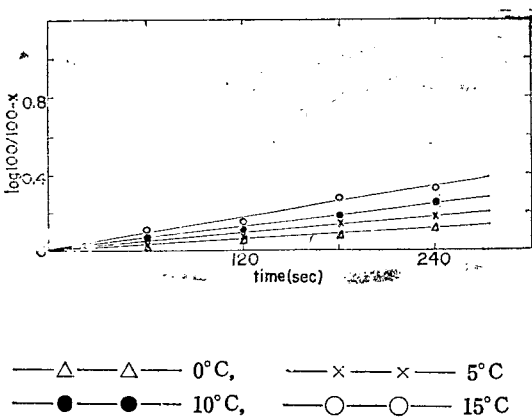


Fig. 4. Data of coupling run on N-acetyl-H-acid with diazotized 3-aminopyridine.

本實驗의 結果로 부터 얻어진 反應速度定數와 反應溫度에 따라 作圖한 Arrhenius plot는 Fig 5 및 Fig 6과 같이 매우 良好한 直線關係를 나타낸다. 여기서 activation energy (E_a)를 구하여 Table 4에 表示하였다.

이러한 結果로 미루어 本研究의 coupling 反應은 分明히 2次反應이며 8-AQ, 3-AQ, 3-AP等 heterocyclic amine의 diazonium 化合物은 AN의 diazonium 化合物보다 coupling이 잘 된다는 事實이 觀察되었다. 이는 diazonium cation의 이른바 electrophilic substitution이라고 알려진 이 coupling反應이 heterocyclic amine의 diazonium 化合物의 heteroatom인 窒素原子의 electronegativity가 크다는 點으로 미루어 理解할 수 있겠다. 이 事

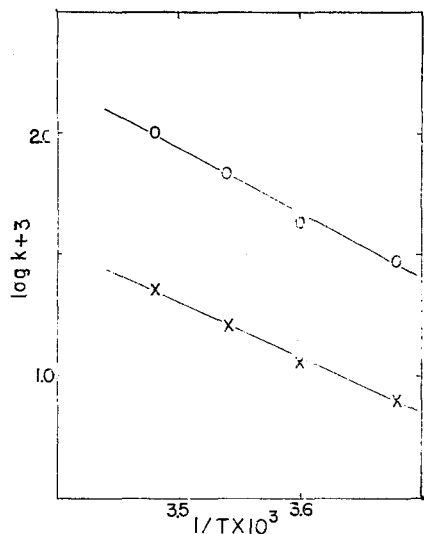
Table 3. Pseudo first order rate constant $K_s(\text{sec}^{-1})$ and second order rate constant $K(\text{l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ for the Coupling reaction of N-acetyl-H-acid with diazotized aniline, 8-aminoquinoline, 3-aminoquinoline and 3-aminopyridine.

temp ($^{\circ}\text{C}$)	diazo component							
	aniline ※ pH 6.5		8-aminoquinoline pH 5.7		3-aminoquinoline pH 5.0		3-aminopyridine pH 4.6	
	$K_s \times 10^3$	$K \times 10^{-3}$	$K_s \times 10^3$	$K \times 10^{-4}$	$K_s \times 10^3$	$K \times 10^{-4}$	$K_s \times 10^3$	$K \times 10^{-5}$
0	3,210	8,046	1,924	3,046	1,164	9,249	2,742	6,726
5	4,720	11,780	2,796	4,427	1,653	13,131	3,815	9,379
10	6,379	16,000	4,319	6,839	2,208	17,555	5,355	13,165
15	8,983	22,514	6,318	10,004	2,959	23,517	7,710	18,914

※ Hydrogen ion concentration in which the reaction rate was measured.

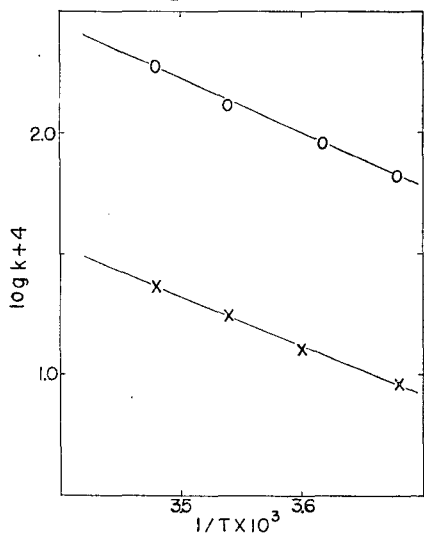
實은 p-置換 benzene diazonium鹽의 coupling反應이 電子吸引 原子團의 導入으로 말미암아 커진다는 事實¹⁵⁾

과 잘 一致된다. 한편 3-AQ, 3-AP의 diazonium 化合物의 coupling反應速度는 AN, 8-AQ의 diazonium 化合物인



—○—○— 8-aminoquinoline
—×—×— aniline

Fig. 5. Arrhenius plot of the reaction of N-acetyl-H-acid with diazotized aniline and 8-aminoquinoline.



—○—○— 3-aminopyridine
—×—×— 3-aminoquinoline

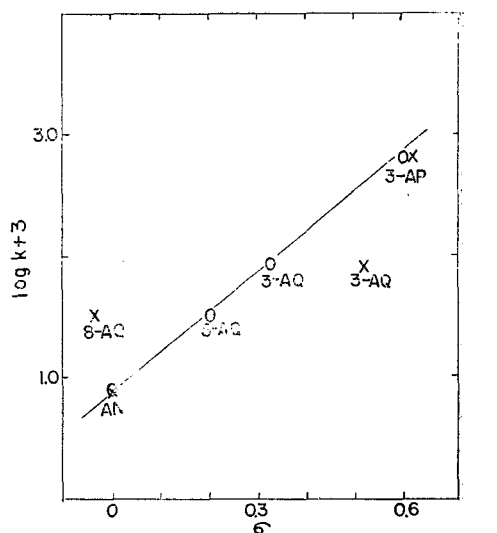
Fig. 6. Arrhenius plot of the reaction of N-acetyl-H-acid with diazotized 3-aminoquinoline and 3-aminopyridine.

경우보다 매우 크다는 사실이 관찰되었는데 이는 benzene核과 pyridine核이 결합되어 이루어진 quinoline核의 화학構造로 이루어지며 benzene核과 pyridine核이 가진反應性的差異때문에 나타나는性質이라고理解할 수 있겠다. 그리고 AN의 diazonium化合物과 8-AQ의 diazo-

Table 4. Activation energies for the coupling reaction of N-acetyl-H-acid with diazotized aniline, 8-aminoquinoline, 3-aminoquinoline and 3-aminopyridine.

diazo components	Ea (K cal/mole)
aniline	10.70
8-aminoquinoline	10.39
3-aminoquinoline	10.10
3-aminopyridine	9.62

nium化合物의 coupling反應速度的 차는 다른 것들의 相互間的 差보다 작다는 것이 觀察되었다. 이에 관하여는 R-acid에 대하여 이들이 coupling 되어 이루어진 azo化合物의 pKa 값이 8-AQ의 diazonium化合物인 경우가 가장 크다는 사실이 quinoline環窒素가 水素結合의 關係로 말미암아 解離가 妨害되기 때문이라는 生覺¹¹⁾으로 미루어 quinoline環窒素가 가진 非共有의 電子雙에 대하여 近接되어 있는 diazonium cation面에서 triazole型結合의 生成 傾向때문에 coupling反應은 必然障害를 받을 것이라 推測되나 이러한 사실에 대하여는 따로 더욱 檢討하여 밝혀야겠다.



—○—○— substituent constant of sawaguchi.
—×—×— substituent constant of Blanch and Elderfield.

Fig. 7. Hammett plot of the reaction of N-acetyl-H-acid with diazotized aniline, 8-aminoquinoline, 3-aminoquinoline and 3-aminopyridine.

위의 몇가지 결과로서 確然한 結論을 얻기 힘드나 著者는 일단 이 反應에서의 反應定數를 구해 볼 目的으로 Table 3의 結果에 따른 Hammett plot를 행하였다. 여기에서 sawaguchi의 置換定數를 適用한 結果 Fig. 7과 같이 良好한 直線關係를 얻었다. 이것을 얻기 위한 置換定數 σ 는 Table 5에 表示하였다.

Table 5. Substituent constants of pyridyl and quinolyl.

Authors	substituent constant		
	3-pyridyl	3-quinolyl	8-quinolyl
Blanch ¹⁶⁾ and Elderfield ¹⁷⁾	0.62	0.52	-0.06
Sawaguchi ¹¹⁾	0.628	0.333	0.193

따라서 Hammett式으로 부터 NAHA의 coupling 反應定數 ρ 는 3.14가 計算되었다.

4. 結 論

1. BD와 heterocyclic化合物에 속하는 8-DQ, 3-DQ 및 3-DP의 NAHA에 대한 coupling 反應은 反應溫度 0~15°C에서 單一 azo 染料가 生成됨이 觀察되었고, 이 反應은 單一-反應이다.

2. BD, 8-DQ, 3-DQ 및 3-DP의 NAHA에 대한 coupling 反應에서 activation energy는 각각 10.70kcal/mole, 10.39 kcal/mole, 10.10kcal/mole, 9.62 kcal/mole이다.

3. heterocyclic diazonium化合物은 BD보다 쉽게 coupling되며 3-DP, 3-DQ, BD의 順으로 反應된다. 그리고 이들의 反應은 3-DP와 3-DQ는 BD와 8-DQ보다 매우 빠르게 進行되고, 한편 8-DQ와 BD의 反應速度는 다른것들간의 差異보다 比較的 작다.

4. 本實驗에서 일어난 NAHA의 coupling 反應定數는 3.14이다.

參考文獻

1. H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry", p. 221, Interscience pub, Inc., New York U.S.A., 1961.
2. H. Goldschmidt, H. Keller, *Ber.*, **35**, 3534 (1902)
3. J.B. Conant, W.D. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1220 (1930).
4. R. Winster, P.D. Barlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 413 (1941).
5. C.R. Hauser, D.S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 418 (1941).
6. R. Pütter, *Angew. Chem.*, **63**, 188 (1915).
7. H. Zollinger, *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1209 (1952); **36**, 1723, 1730 (1953); **48**, 383 (1965); **54**, 563, 573 (1971)
8. 池田, 眞鍋, 楡山, *工化*, **70**, 319, 323, 327 (1967).
9. S. Vojoslav, *et al.*, *Zech. Cham. Commun.*, **35**, 34 10, 3470 (1970) [*C.A.*, **74**, 223192, 22318q (1971)]
10. J. Goerdeler, H. Hanbrich, *Chem. Ber.*, **93**, 397 (1960).
11. 澤口, 橋田, 松井, *工化*, **74**, 1859 (1971)
12. Fierz-David and L. Blangey, "Fundamental processes of Dye Chemistry", p. 263, Interscience pub. Inc., New York, U.S.A., 1949.
13. Rāth, *Ann.*, **486**, 95 (1931).
14. A. Albert, E.P. Serjeant(松浦貞郎譯), ion 定數測定法, 應用, p. 63. 丸善, 東京都, 1963.
15. L.P. Hammett, "physical organic chemistry", p. 314, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1940.
16. J.H. Blanch, *J. Chem. Soc.*, p. 37 (1966).
17. R.C. Elderfield, M. Siegel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5622 (1951).