

1-Amino-4-(3'-Acetaminoanilino) Anthraquinone-2-Sulfonic Acid 합성의 전환율에 미치는 반응조건의 영향

친재기 · 구수진*

부경대학교 공과대학 화학공학과 *부경대학교 산업대학원
(1998년 11월 21일 접수, 1998년 12월 20일 최종수정본 접수)

The Effect of Reaction Conditions on the Conversion of Synthesis of 1-Amino-4-(3'-Acetaminoanilino) Anthraquinone-2-Sulfonic Acid

Jae-Kee Cheon · Su-Jin Gu

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University
(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

Abstract

The conversion of 1-Amino-4-(3'-Acetaminoanilino)Anthraquinone-2-Sulfonic Acid prepared by the Ullmann condensation have been investigated as a function of the reaction conditions such as catalysts, initial concentration of reactants, reaction temperature, pH, condensation agents and neutralizing agents.

The experimental results showed that the Cu(I)-type catalysts had higher activity than the Cu(II)-type catalysts in this study.

The conversion increased with increasing initial concentration of reactants but decreased at above critical concentration owing to

agglomeration of reactants. It was also observed that the maximum conversion obtained at 70°C and pH=7~8.

1. 서 론

산성염료는 물에 가용성이고, 음이온성을 나타내는 염료중에서 분자량이 작다. 최초의 산성염료로써 Soluble blue를 시작으로 한 술폰산기를 갖는 triphenylmethane계 염료가 1862년에 개발되었다.

그 후 수많은 축합계 산성염료가 개발되었으며 산성염료에 있어서 특히 중요한 것은 1864년 디아조화, 커플링반응의 발견과 1876년 나프탈렌아조계 산성염료인 Orange II의 발명이다.¹⁾

1894년 최초의 anthraquinone계 산성염료가 Bayer의 Schmidt에 의하여 발명되었고 이것을 계기로 많은 anthraquinone계 산성염료가 발명되었다.

bromamic acid를 원료로 하는 최초의 산성염료인 C.I. Acid Blue 25^{2,3)} 및 C.I. Acid Blue 40^{4~6)}은 bromamic acid에 aniline 또는 p-aminoacetanilide를 반응시킴으로써 얻어진다. 이 염료들은 모두 균염형 산성염료이며 quinizarin계 염료와 마찬가지로 소수성이 큰 아민을 이용함으로써 half miling형 또는 miling형 산성염료를 얻을 수 있다. 이러한 염료들의 습윤건뢰도를 향상시키기 위한 하나의 수단으로서 1935년 염료 두분자를 연결시키는 방법이 제안되어 여러 가지 연결기에 대한 연구가 이루어졌으며, 현재까지 사용되고 있는 것으로는 2분자의 C.I. Acid Blue 25를 포르말린으로 결합시킨 C.I. Acid Blue 127:1⁷⁾이 있다.

최근에는 인쇄잉크, 염색염료용등으로 내광성과 균염성이 우수한 삼원색용 청색염료로써 C.I. Acid Blue 40의 구조이성질체인 1-Amino-4-(3'-acetaminoanilino)anthraquinone-2-sulfonic acid^{8~11)} (이하 Acid dye로 표기)가 개발되어 있으나 정확한 합성메카니즘, 반응조건 및 전화율등에 대한 연구가 부족한 실정이다.

일반적으로 bromamic acid를 원료로 하는 산성염료의 제조방법은 크게 diazo coupling과 Ullmann 축합반응의 두 가지 방법이 있으며 Ullmann 축합반응의 전화율은 사용되는 축합제의 종류에 따라서 80~90%인 것으로 보고되고 있다.^{12,13)}

본 연구에서는 Ullmann 축합반응에 의하여 Acid dye를 제조할 때 반응조건으로써 촉매의 종류와 사용량, 반응물 농도, 반응온도, 축합제의 사용량, 중화제의 종류와 pH 변화등이 반응 전화율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에서 사용한 반응기는 교반기가 부착된 용량 1L의 pyrex glass 5-neck flask이다. 교반의 효율을 크게 하기 위하여 유리로 제작한 폭 3cm의 방해판을 2개 설치하였다. 또한, 반응계와 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 밀봉장치를 설치하였으며, 반응기내의 온도는 oil bath를 사용하여 조절하였으며 온도의 오차 한계는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 였다.

2.2. 실험방법

bromamic acid를 밀봉장치가 설치된 5-neck flask내 일정량의 물에 투입한다. bromamic acid는 물 중에서 응집하는 현상이 발생하므로 1시간 동안 60rpm으로 교반시켜 충분히 분산시킨다.

축합제 m-aminoacetanilide를 투입하고, 중화제인 NaHCO_3 를 30분 동안 천천히 투입한 후 70°C 까지 서서히 승온시킨다. 승온후 Cu 촉매를 투입하고 반응온도를 일정하게 유지하면서 반응이 완결될 때까지 교반하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 종류에 따른 전화율의 비교.

수용액상에서 bromamic acid¹⁴⁾와 m-aminoacetanilide의 Ullmann 축합반응에서 사용되는 촉매의 종류가 전화율에 미치는 영향을 조사하였다.

bromamic acid 0.1mol/L와 m-aminoacetanilide 0.15mol/L 및 중화제로써 NaHCO_3 0.1mol/L로 농도를 일정하게 하고 여러 종류의 촉매를 0.02mol/L 사용하여 70°C 에서 반응하여 전화율을 측정된 결과를 Fig.1에 나타내었다.

그림에서 보이는 것처럼 반응의 초기에는 $\text{Cu} + \text{CuSO}_4$ 나 Cu 를 촉매로 사용한 경우가 전화율이 높게 나타났으며 평형상태에 빨리 도달하였지만 반응완결 전화율은 CuCl 을 촉매로 사용한 경우보다 낮게 나타났다. CuCl 을 촉매로 사용한 경우는 $\text{Cu} + \text{CuSO}_4$ 나 Cu 를 촉매로 사용한 경우보다 초기에는 반응속도가 느려 전화율이 떨어지나 반응시간 150min에서는 반응평형에 도달하며 전화율이 95%에 달하며 가장 높게 나타났다.

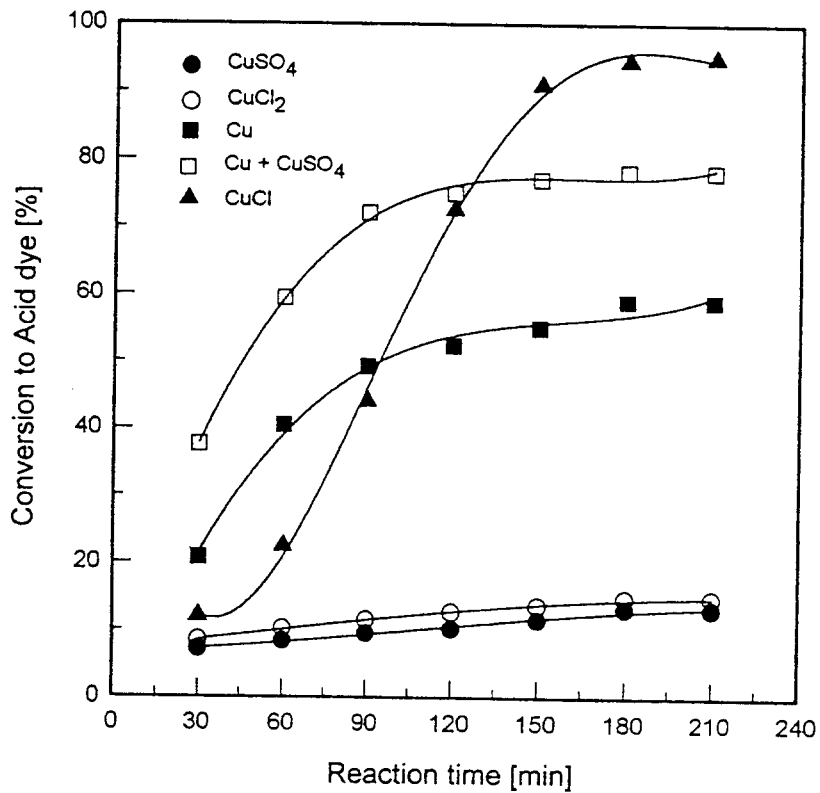


Fig. 1. The effect of catalysts on the conversion to Acid dye at 70°C.

촉매의 종류에 따른 전하율의 실험에서 부생성물인 1-amino-4-hydroxy-anthraquinone-2-sulfonic acid(이하 4-OH로 표기)는 전체 농도의 1%이하로 작은 양이 생성되어 무시하였으며 또다른 부생성물인 1-amino-anthraquinone -2-sulfonic acid(이하 2-SO₃H로 표기)은 생성량을 조사하여 Fig.2에 나타내었다.

그림에서 보면 Cu + CuSO₄나 Cu를 촉매로 사용한 경우 부생성물의 생성율이 매우 높으며 CuCl₂, CuSO₄, CuCl을 촉매로 사용한 경우에는 생성율이 2% 이하로 낮게 나타나고 있다. 따라서 Cu(I)촉매가 Cu(II)촉매보다 전하율이 높게 나타나며 부생성물의 생성율은 상대적으로 낮게 나타났다.

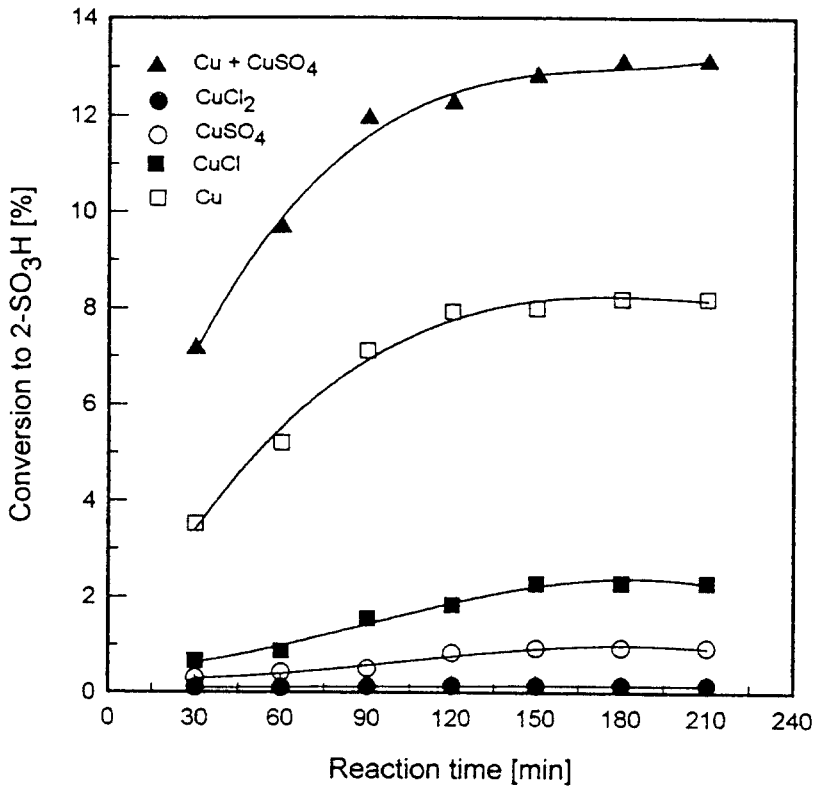


Fig. 2. The effect of catalysts on the conversion to 2-SO₃H at 70°C.

3.2. 촉매 사용량이 전화율에 미치는 영향

촉매의 사용량이 전화율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 bromamic acid 0.1mol/L, NaHCO₃ 0.1mol/L, m-aminoacetanilide 0.15mol/L로 일정하게 사용하고, 촉매활성이 가장 우수한 CuCl을 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05mol/L로 증가시키며 반응시킨 결과를 Fig.3에 나타내었다.

그림을 보면 반응평형에 도달되었을 때 CuCl을 0.02mol/L 사용했을 때가 전화율이 가장 높다. 그러나 0.03mol/L과 0.04mol/L 사용시에도 전화율에 큰 차이는 없고 0.05mol/L 사용시에는 전화율이 90%이하로서 상대적으로 낮다. 그러나 0.01mol/L 사용시에는 전화율이 현저하게 낮게 나타나고 있다.

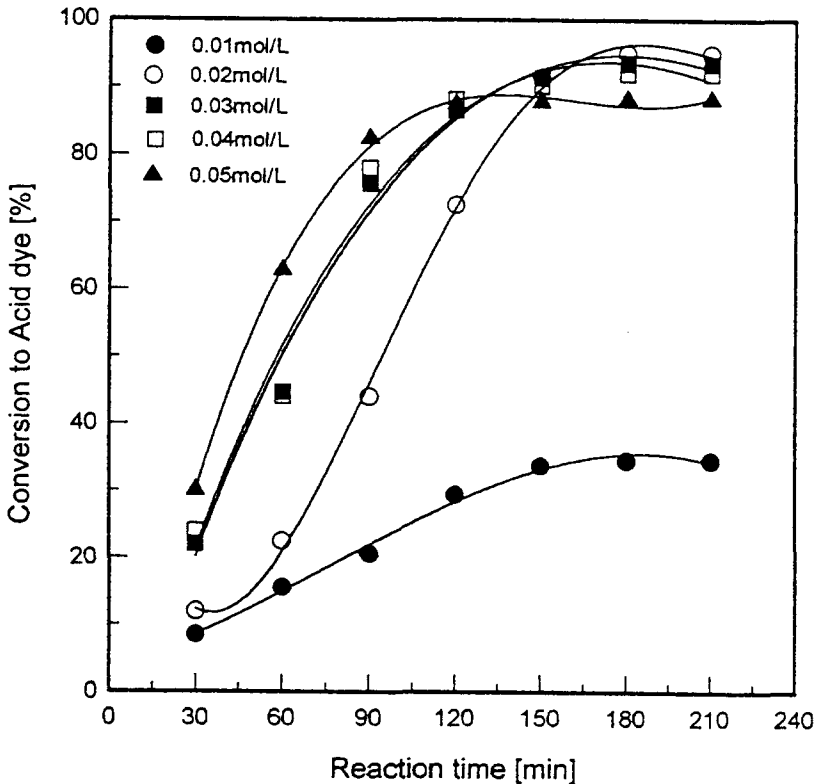


Fig. 3. The effect of amount of catalyst on the conversion to Acid dye.

3.3. 전화율의 농도 의존성

bromamic acid의 농도가 전화율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 bromamic acid의 농도를 0.02mol/L에서 0.25mol/L로 증가시키며 70°C에서 반응한 결과를 Fig.4에 나타내었다.

그림에서 보면 bromamic acid의 농도가 증가될수록 반응 전화율이 증가하는 경향을 보이지만 일정농도 이상에서는 오히려 감소하고 있다. 이것은 bromamic acid가 일정농도 이하에서는 응집되지 않으나 농도가 증가되면 응집입자가 형성되어 불균일계가 됨으로 반응 전화율이 오히려 감소되는 현상이다.¹⁵⁾

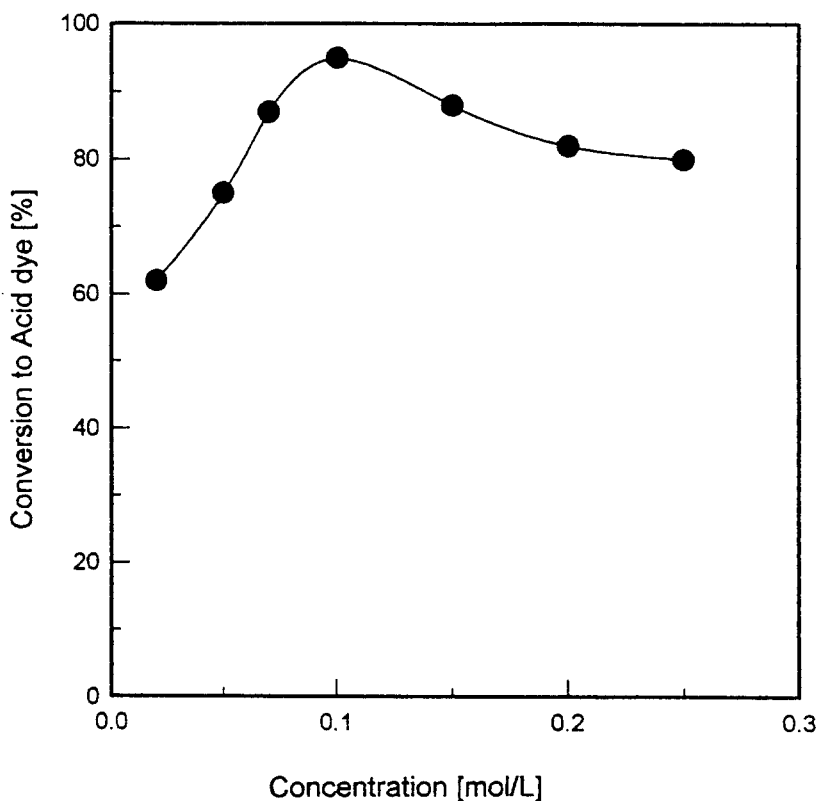


Fig. 4. The effect of concentration of bromamic acid on the conversion to Acid dye.

3.4. 전화율의 반응온도 의존성

반응온도가 전화율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 bromamic acid 0.1mol/L과 m-aminoacetanilide 0.15mol/L, NaHCO₃ 0.1mol/L, CuCl 0.02mol/L로 일정하게 사용하며 반응온도를 50°C, 60°C, 70°C, 80°C 및 90°C로 변화시키며 측정된 전화율을 Fig.5에 나타내었다.

그림에서 보면 반응온도가 높으면 반응초기에 전화율이 높게 나타나며 평형상태에 빨리 도달하지만 반응완결 전화율은 70°C에서 가장 높은 전화율을 보이고 있다. 또한 저온에서는 전화율이 29%정도로 현저하게 낮게 나타나고 있다.

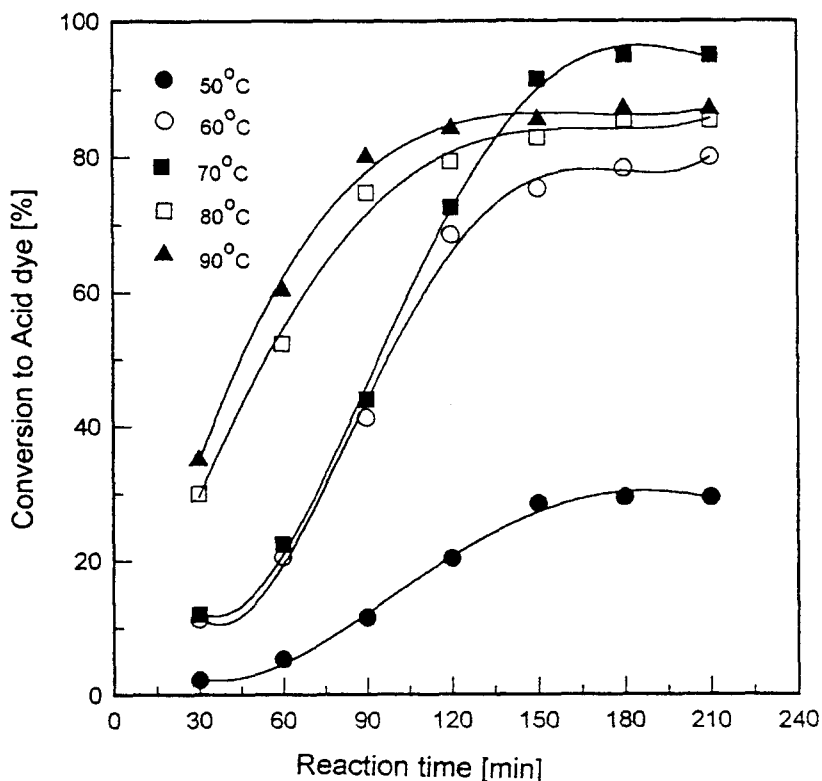


Fig. 5. The effect of reaction temperature on the conversion to Acid dye.

3.5. 축합제 사용량이 전화율에 미치는 영향

축합제로 사용되는 *m*-aminoacetanilide의 사용량이 반응 전화율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 bromamic acid 0.1mol/L, NaHCO₃ 0.1mol/L, CuCl 0.02mol/L 일정량에 축합제 *m*-aminoacetanilide를 0.1mol/L 에서 0.25mol/L 까지 변화시키며 전화율을 측정 한 결과를 Fig.6에 나타내었다.

그림에 나타난 바와 같이 축합제를 0.1mol/L 사용하였을 때는 전화율이 70% 정도로 상대적으로 낮게 나타났으며, 0.15mol/L 이상 사용하였을 때는 전화율이 비슷하게 나타나고 있다. 따라서 축합제는 bromamic acid 기준 1.5배mol/L 사용할 때 경제적이 며 높은 전화율을 얻을 수 있음을 보여준다.

부생성물인 4-OH는 전체 농도의 1%이하가 생성되었으므로 무시하였다. Fig.7에 나타낸 바와같이 부생성물 2-SO₃H의 생성량은 축합제를 0.25mol/L 사용할 때 2.5% 정도로 가장 높게 나타났으나 축합제를 0.1mol/L과 0.15mol/L 사용할 때도 2.3% 정도이므로 축합제 사용량이 부생성물의 생성율에는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

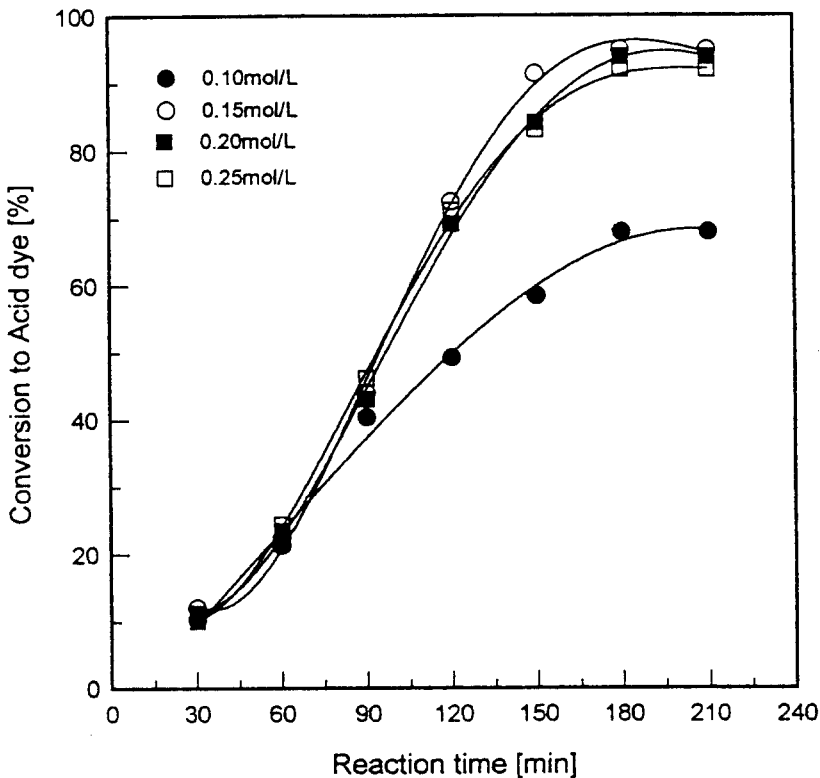


Fig. 6. The effect of amount of condensation agent on the conversion to Acid.

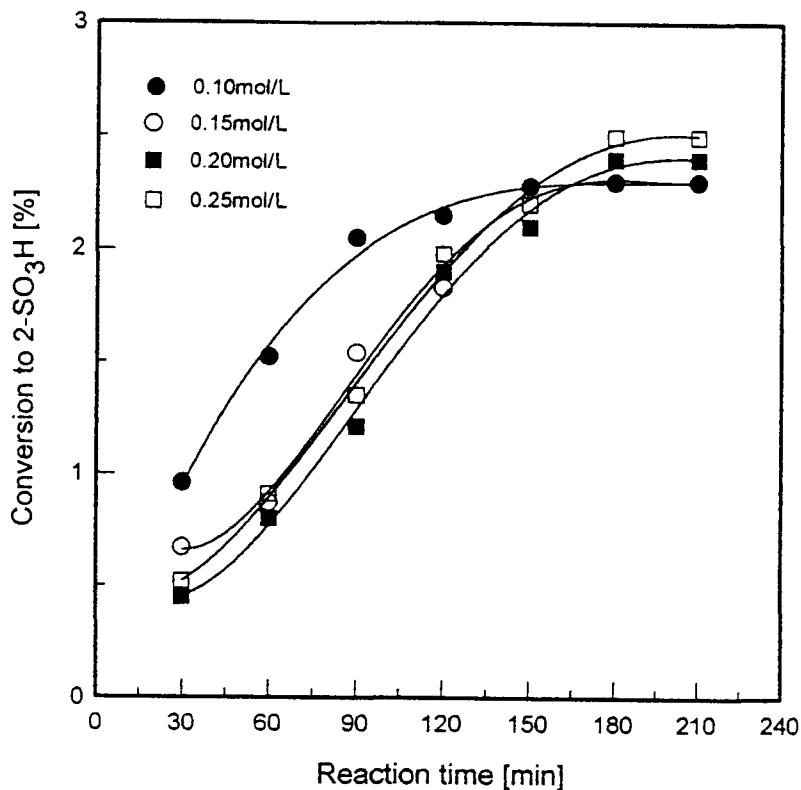


Fig. 7. The effect of amount of condensation agent on the conversion to 2-SO₃H.

3.6. 전화율의 pH 의존성

Fig. 8은 bromamic acid 0.1mol/L, m-aminoacetanilide 0.15mol/L 및 CuCl 0.02mol/L을 투입한 반응계에 NaHCO₃, Na₂CO₃ 및 NaOH를 중화제로 각각 0.1mol/L씩 사용한 경우이다.

NaHCO₃를 사용한 경우, bromamic acid와 m-aminoacetanilide을 충분히 분산시켰을 때 pH는 8.2 이었으며, NaHCO₃ 0.1mol/L을 투입하여도 pH변화는 거의 없었고 촉매 CuCl을 투입하여 반응시키면 pH는 서서히 떨어져 반응완결시에는 pH 7.3을 나타내어 95%의 높은 전화율이 얻어졌다.

Na₂CO₃ 와 NaOH를 각각 0.1mol/L씩 투입한 경우 pH는 각각 10.6 및 13.6 으로 강알칼리성을 나타내었으며 반응완결시에도 pH 9.5 및 12.2를 나타내었다. 이때 Na₂CO₃

를 중화제로 사용한 경우는 50% 정도, NaOH를 사용한 때는 15% 정도의 극히 낮은 전환율을 보였다.

Fig. 9은 사용한 중화제의 종류에 따른 부생성물의 생성율을 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 것처럼 Acid dye의 수율이 높은 NaHCO_3 의 경우 부생성물의 생성율이 극히 낮으며 Acid dye의 수율이 낮은 Na_2CO_3 및 NaOH의 경우는 부생성물이 높게 나타나고 있다.

이상에서 고찰한 바와 같이 반응계의 액성은 중성 부근일 때 높은 전환율을 얻게 되며 중화제는 축합반응이 진행됨에 따라 생성되는 HBr을 중화시키는 중화작용과 완충용액으로서의 역할을 하는 NaHCO_3 이 가장 적합한 것으로 확인되었다.

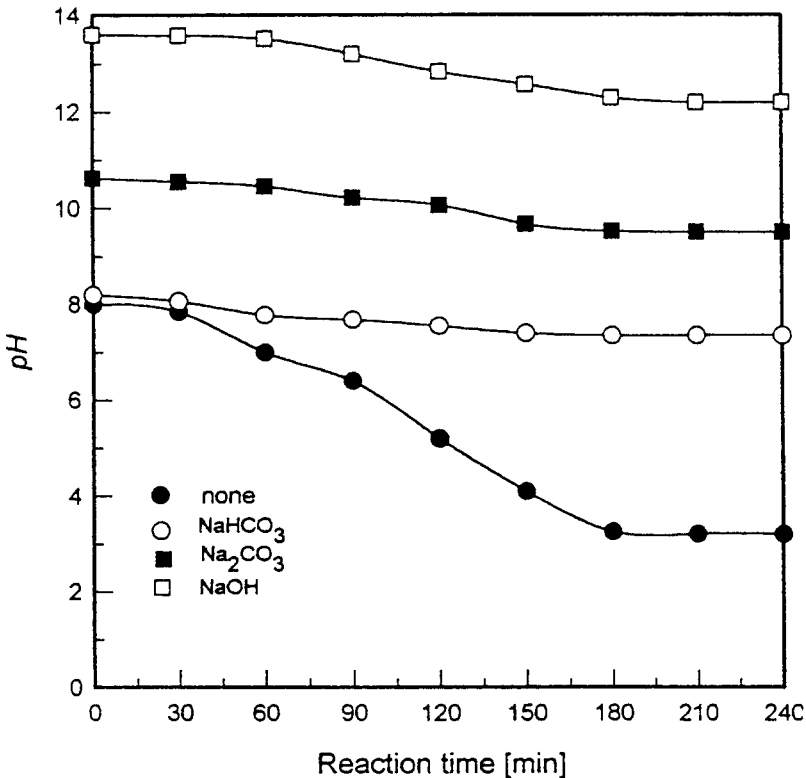


Fig. 8. Relation between pH change and reaction time for various neutralizing agents.

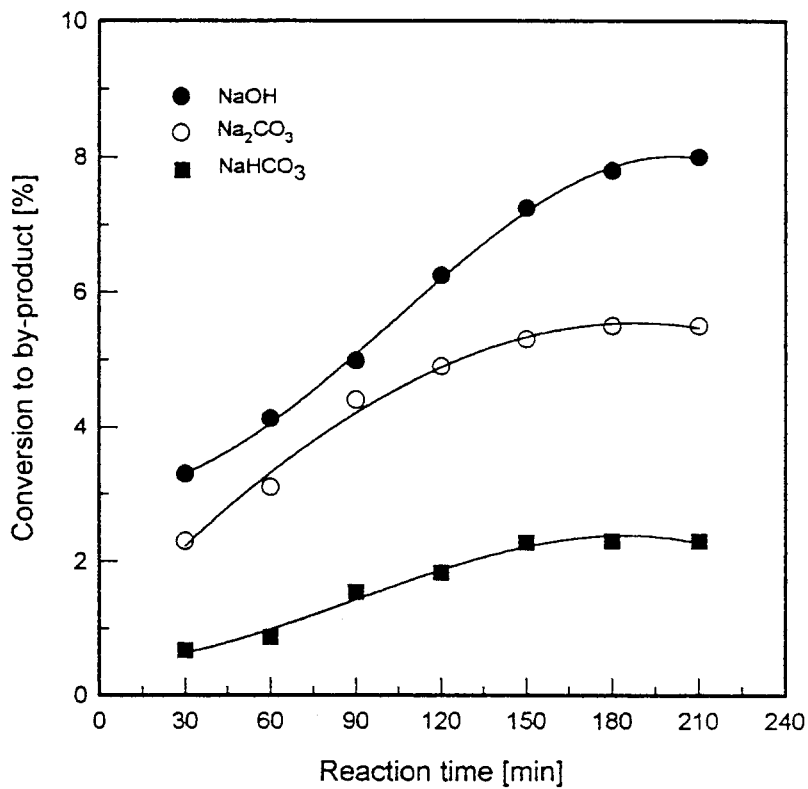


Fig. 9. The effect of neutralizing agent on the conversion to by-product.

4. 결 론

회분식 반응기에서 bromamic acid와 m-aminoacetanilide을 Cu촉매 존재하에서 Ullmann 축합반응에 의하여 Acid dye를 제조할 때 전화율에 대한 반응조건들의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) bromamic acid와 m-aminoacetanilide의 Ullmann 축합반응에서는 CuCl을 촉매로 사용하였을 때 95%의 전화율이 얻어지며, Cu(II)형이나 금속 Cu 촉매의 전화율은 낮고 부생성물의 생성율이 높게 나타났다.

2) 균일반응계에서는 반응물의 농도가 증가되면 전화율도 증가되었다. 그러나 bromamic acid 수용액의 농도가 증가되어 반응물이 응집되면 불균일계가 형성되어 전화율이 감소되었다.

3) 전화율에 미치는 반응온도의 영향은 반응온도가 높아지면 촉매의 활성이 증가되어 평형에 빨리 도달하며 저온에서는 전화율이 현저하게 떨어졌다. 본 연구에서는 70℃에서 가장 높은 전화율을 얻었다.

4) 축합제의 사용량은 bromamic acid 사용량의 1.5배mol/L 이상이면 전화율에는 큰 영향이 없었다.

5) 반응계의 액성은 중성영역(pH=7~8)에서 가장 높은 전화율이 얻어졌으며, 반응계의 액성이 알칼리성 또는 산성영역으로 이동될수록 부생성물의 생성율이 증가하였다.

참 고 문 헌

- 1) E. G. Kiel and P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **79**, 21 (1963).
- 2) D. R. Waring and G. Halls, "The Chemistry and Application of Dyes", Plenum Press, 219 (1990).
- 3) K. Venkataramann, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Academic Press, **1**, 2 (1952).
- 4) D. R. Waring and G. Halls, *ibid.*, 226 (1990).
- 5) U. S. Patent, 1498887 (1978).
- 6) K. Venkataramann, *ibid.*, **5**, 67. 69 (1952).
- 7) K. Venkataramann, *ibid.*, **5**, 82 (1952).
- 8) U. S. Patent, 4474577 (1984).
- 9) U. S. Patent, 4468230 (1984).
- 10) J. R. Aspland, "Improving Colorfastness to Ozone in Nylon Carpets", *Textile Chemist and Colorist*, **26**, 17 (1994).
- 11) J. E. Rowe, "Second Generation Liquid Acid Dyes for Nylon Carpet", *American Dyestuff Report*, 43 (1986).
- 12) Jap. Patent, 47-36855 (1972).
- 13) Jap. Patent, 48-14410 (1973).
- 14) H.A. Lubs, "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments", KRIEGER, **127**, 412 (1972).
- 15) T. D. Tuong and M. Hida, "Mechanism of Ullmann Condensation(I)", *Bull. Chem. Soc. Jap.* **43**, 1763 (1970).