

2-아미노나프탈렌술폰산류의 자외선분광 광도법에 의한 분석

孫 周 煥 · 金 宙 元

仁荷大學校 工科大学 化學工學科

Ultraviolet Spectrophotometric Analysis of 2-Aminonaphthalene Sulfonic Acids

Sohn, Joo-Hwan · Kim, Joo-Youn

Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 160, Korea

(Received Aug. 20, 1986)

ABSTRACT

The sulfuric acid sulfonation mixtures of 2-aminonaphthalene, contained 2-aminonaphthalene, Dahl's acid, Broenner's acid, amino-F-acid and Baden acid, can be determined quantitatively by multicomponent spectrophotometric analysis.

The analysis was performed in diluted sodium hydroxide aqueous solution and based on the ultraviolet absorption of the sodium salts of each isomers.

The determination of quantity of each isomers was performed by subjection the absorbances of the unknown mixture and of its constituents, gathered at a large number of wavelengths, to a least square treatment by an electronic personer computer.

This method provided a rapid analysis of such complex mixture, and the standard deviation was ± 1.65 mole %.

I. 서 론

술폰화 시약으로 황산을 사용하여 2-aminonaphthalene (2AN로 약함)을 술폰화하면 Dahl's acid, Broenner's acid, amino-F-acid 그리고 Baden acid (DAA, BRA, AFA, 및 BAA) 등 4종의 술폰산류가 생성된다. 이 반응에서 생성되는 술폰산 이성체의 분포는 반응온도, 황산농도, 반응시약의 양 및 그밖의 여러가지 반응조건에 따라 지배되는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 오늘날 이 술폰산류는 아조염료의 커플링 성분으로 염료제조공업에서 중요하게 이용되

고 있음에도 불구하고 이들의 생성반응은 오로지 정성적으로 연구되어 왔고 정량적으로 취급한 계통적 연구에 관한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다. 당 연구실에서는 aminonaphthalene sulfonic acid류로부터 양성 또는 쯔비터이온성 계면활성제에 속하리라고 예측되는 화합물을 개발해 볼 목적으로 분자내에 제 4차 암모늄과 술폰산기를 공유한 형식의 나프탈렌계 화합물 수종을 합성하여 이들에 대한 계면화학적 성질을 검토하여 보고한바 있다.⁴⁾ 본 연구는 나프탈렌계 계면활성제의 합성을 목적으로한 연구의 일환이다. aminonaphthalene을 술폰화하여서 필요로 하는 술폰산을 우선적으로 합성할 수 있는 방법

을 찾아내는 일은 학술적으로 흥미있을 뿐만 아니라 공업상 매우 중요하다. 그러나 이와같은 연구에는 술폰화 반응생성물내의 술폰산 이성체를 정확하고 신속하게 분석할 수 있는 간편한 수단을 알아내는 일이 선행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 황산에 의한 2AN의 술폰화 반응생성물에 대하여 자외선 분광광도법을 이용한 분석방법이 적용될 수 있는지의 여부에 대하여 실험하여 검토하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 기기

시험시료인 DAA, BRA, AFA 및 BAA 등은 Tokyo kasei 계 일급 2AN로부터 II-2의 방법에 따라 합성하여서 분리 정제하여 사용하였고 자외선 흡수스펙트럼은 Schimidzu UV-24D형 자외선 분광광도계로 얻었다. 그리고 여러가지 결과의 처리는 Apple II personal computer로 행하였다.

2. 술폰산류의 합성

시료로 사용한 술폰산류는 Green의 방법¹²⁾을 적용하여 2AN를 황산으로 술폰화 하여서 각각 얻었다.

3. 술폰화 반응생성물의 분석

Latinak의 방법⁵⁾을 적용한 종이 크로마토그래피와 Franc의 방법⁶⁾을 적용한 얇은 막 크로마토그래피에 의하여 각각 분석하였다.

4. 술폰산류의 분류

다음과 같이 판 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 크로마토그래피용 E. Merck제 Silicagel G를 40cm 높이까지 채운 반지름 3cm, 길이 45cm인 column을 사용하여 ethylacetate-propanol-aq.

ammonia(2:1:2 v/v) 혼합용매로 용리하였다. 이때 용리액의 유속은 1ml/min.로 하고 15ml씩 분할하여 취하였고 용리액의 사용량은 500ml이다.

용리액을 각각 II-3의 방법에 의하여 분석하여 각각 해당하는 R_f 값인 용리액을 모아 감압농축하여 얻은 결정을 ethanol에서 재결정하였다. 이와같이 하여 얻은 술폰산류에 대하여 각각 II-3의 방법에 의하여 분석하였다.

5. 술폰산류 시료의 조제

시료의 조제는 2AN에 대한 술폰화반응의 진행 과정에서 생성될 것으로 예측되는 술폰산류 이성체 분포를 참작하여 여러가지 조성으로 조제하여 시험하였다. 그 대표적인 조성을 Table 1에 표시하였다.

6. 자외선 흡광도의 측정

DAA, BRA, AFA, BAA, 2AN 및 Table 1에 표시한 술폰산류 및 2AN의 혼합물들을 0.2N수산화나트륨 수용액으로 각각 2.3~2.8×10⁻⁴ mole/l로 희석하여 260~400 nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 수산화나트륨 및 황산나트륨용액에 대하여도 흡광의 여부에 대하여 조사하였다.

7. 결과의 처리

술폰산류의 정량을 위한 여러가지 결과의 처리는 당 연구실에서 개발한 Basic program에 의하였고 행렬의 처리는 Basic compiler를 사용하여 machine language로 변환시켜 행하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 크로마토그래피의 결과

2AN로부터 II-2의 방법에 의하여 합성한 술폰화 반응생성물을 II-3의 방법에 의하여 분석한 결

Table 1. Composition of 2AN and Its Sulfonic Acids

	2NA		DAA		BRA		AFA		BAA	
	mole/l x 10 ⁵	mole %	mole/l x 10 ⁵	mole %	mole/l x 10 ⁵	mole %	mole/l x 10 ⁵	mole %	mole/l x 10 ⁵	mole %
Mix. 1	23.04	94.50							1.34	5.50
Mix. 2	17.28	76.66	2.58	11.46					2.68	11.86
Mix. 3	11.52	59.49	5.17	26.67					2.68	13.84
Mix. 4			7.75	32.05	5.04	20.83	4.69	19.41	6.70	27.72
Mix. 5	2.76	13.57	5.17	25.41	5.04	24.76	4.69	23.08	2.68	13.18

과는 Table 2 및 Table 3에 표시한 바와 같다. 반응생성물은 종이 크로마토그래피의 결과로 5개의 점적이 관찰되었다. 이들의 R_f 값은 [A]용매계에 대하여 0.32~0.94 범위에 있고 [B]용매계에 대하여 0.46~0.92 범위에 있으며 [B]용매계에 비교하여 [A]용매계에서 대체적으로 잘 분리된다. 그리고 이들의 R_f 값은 작은 것으로부터 BRA, AFA, DAA, BAA 그리고 2AN 등의 문헌상의 R_f 값과 잘 일치된다.

또 얇은막 크로마토그래피의 결과로는 4개의 점적이 관찰되었고 이들은 각각 DAA, BRA, AFA 및 2AN 등의 문헌상의 R_f 값과 일치되나 BAA의 분리에 대하여는 더욱 검토해야 한다. 술폰화 반응생성물에 대하여 II-4의 방법에 따라 분리하여 II-3의 방법에 의하여 종이 크로마토그래피로 분석한 결과 단일 점적이 관찰되었다. 따라서 이들 술폰산류는 silicagel G-aq. ammonia-ethyl-acetate-propanol계 판 크로마토그래피에 의하여 잘 분리할 수 있다.

2. 자외선 흡광도의 측정 결과

2AN, DAA, BRA, AFA 및 BAA 등에 대하여 II-6의 방법에 의한 자외선 흡광도의 측정결과를

Table 2. Paper Chromatography of Sulfonation Products of 2AN

Compounds	Rf Value x 100	
	(A)	(B)
DAA	34	47
BRA	32	46
AFA	33	47
BAA	48	51
2AN	94	92

Paper: Whatman No. 1 for chromatography (10 x 36cm)

Developer: (A), butanol-acetic acid-water (4:1:5 v/v) system

(B), butanol-pyridine-water (3:1:1 v/v) system

Detection of Spot: Spray chromatogram with 5% aqueous potassium hydroxide, expose 1 min. to wet steam and spray with 0.1% diazotized p-nitroaniline solution

Condition: temperature 25°C, relative humidity 50~60%, ascending development method

흡광계수로 바꾸어 도시하면 Fig. 1, 2, 3, 4 및 5와 같고 여기서 얻은 결과를 종합하여 도시하면 Fig. 6과 같다. 그리고 황산에 의한 2AN의 술폰화 반응생성물의 분석용액내에 공존하는 수산화나트륨 및 황산나트륨등은 본 실험범위에서 자외선을 흡수하지 아니한다.

3. 술폰산류 혼합물의 분석 결과

분석결과는 Table 4에 표시한바와 같다.

여기서 Ref. 1은 수산화나트륨용액이 흡수하지 않은 파장 250~400nm에서 얻은 행렬 가운데 가장 양호한 결과를 주는 것으로 260~339nm까지 1nm

Table 3. Thin Layer Chromatography of Sulfonation Products of 2AN

Compounds	Rf Value x 100	
	(A)	(B)
DAA	9	19
BRA	7	23
AFA	6	24
2AN	41	78

Plate: glass plate (5x15cm)

Absorbent: silicagel G(0.08mm, E.Merck for chromatography)

Developer: (A) ethylacetate-propanol-aq. ammonia (5:4:1 v/v) system

(B) ethylacetate-propanol-aq. ammonia (2:1:2 v/v) system

Detection of Spot: Erlich reagent⁷⁾

Condition: temperature 25°C, relative humidity, 50~60%, ascending development method

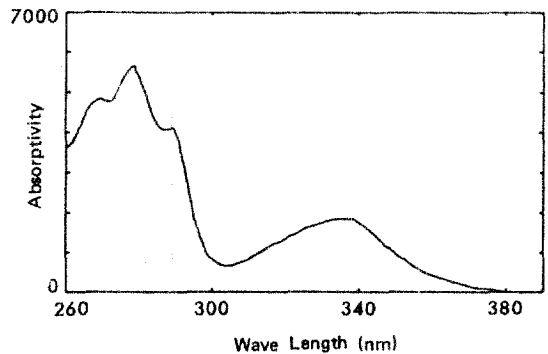


Fig. 1 Ultraviolet spectrum of 2-aminonaphthalene

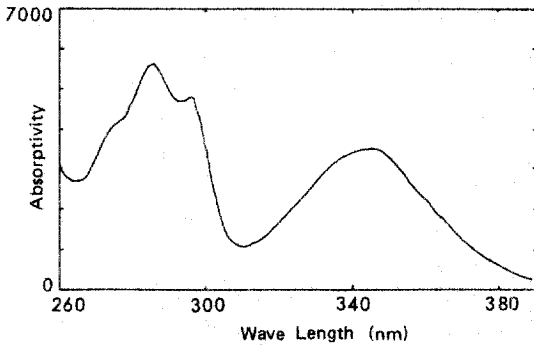


Fig. 2 Ultraviolet spectrum of Dahl's acid

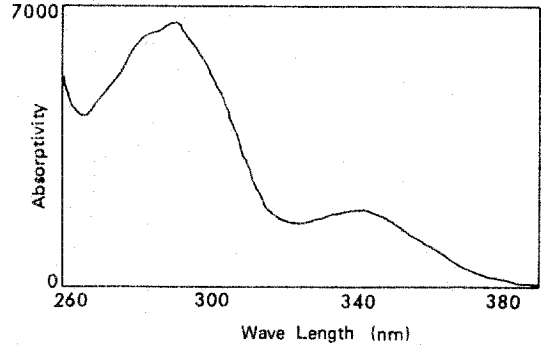


Fig. 5 Ultraviolet spectrum of Baden acid

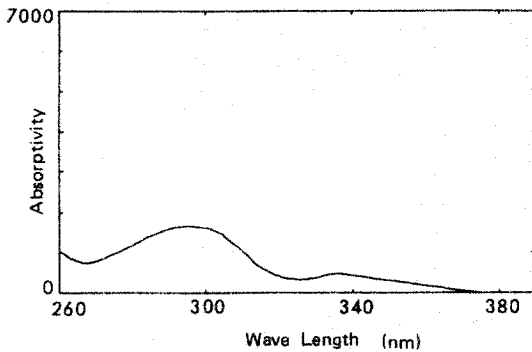


Fig. 3 Ultraviolet spectrum of Broenner's acid

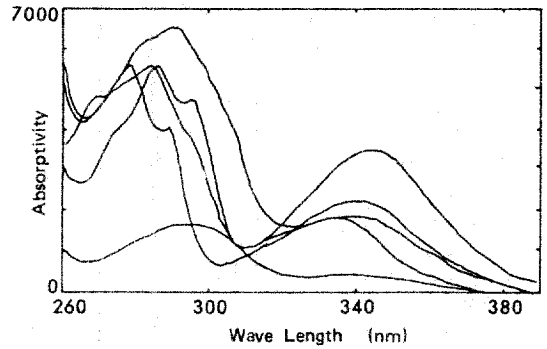


Fig. 6 Ultraviolet spectra of each isomers

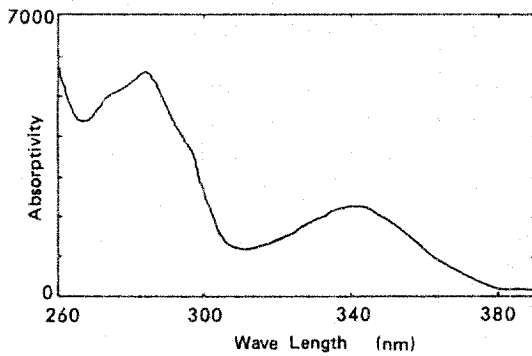


Fig. 4 Ultraviolet spectrum of amino-F-acid

간격으로 140 개의 흡광도를 측정함으로써 얻은 행렬이다. Ref. 2는 순수한 화합물들이 서로 겹치는 범위(Fig. 6 참조)를 제외한 나머지 범위에서 얻은 행렬 가운데 가장 양호한 결과를 준 것이며 260~304 nm 사이에서 45 개 그리고 325~389 nm 사이에서 65 개 모두 110 개의 흡광도를 정함으로서 얻

은 행렬이다. Ref. 3은 순수한 화합물들의 자외선 스펙트럼에서 차이가 큰 부분을 선택한 행렬 가운데 가장 양호한 결과를 준 것이며 260~314 nm 사이에서 1nm 간격으로 55 개의 흡광도를 측정하여 얻은 행렬이다.

이 결과로부터 Ref. 1, 2 및 3의 표준편차는 Table 5와 같고 여기에서 Ref. 3가 가장 양호한 결과로 관찰되었다. 그리고 Ref. 3에 있어서의 각 성분의 표준편차는 Table 6에 표시하였다.

자외선 분광광도법에 의한 분석은 Sternberg⁹⁾에 의하여 ergosterol 및 그 유도체의 혼합물에 대하여 시도한바 있고 이 밖에 Cerfontain⁹⁾ 및 Arends¹⁰⁾ 등의 연구도 있다.

n 개의 순수한 화합물이 포함되어 있는 혼합물에 대한 Beer-Lambert-Bouguer의 법칙은 다음과 같은 다항식으로 표현할 수 있다.

$$A_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} bc_j \dots\dots\dots (1)$$

Table 4. Calculated Composition of Sulfonic Acid Mixtures

Component	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Known
Mixture(1):	± mole %	± mole %	± mole %	± mole %
2AN	86.30	90.88	91.56	94.50
DAA	-2.98	-2.43	-2.55	0
BRA	11.54	4.33	5.76	0
AFA	-4.78	-3.34	-0.02	0
BAA	9.91	10.56	5.24	5.50
Mixture(2):				
2AN	70.08	74.01	75.95	76.66
DAA	8.40	9.72	9.54	11.48
BRA	9.35	1.21	0.37	0
AFA	-3.82	-2.09	2.22	0
BAA	15.99	17.15	11.92	11.86
Mixture(3):				
2AN	51.21	53.47	58.99	59.49
DAA	22.30	24.33	25.31	26.67
BRA	15.91	9.2	-1.60	0
AFA	-0.06	-4.68	1.62	0
BAA	16.64	17.69	14.48	13.84
Mixture(4):				
2AN	-0.86	-1.15	-0.01	0
DAA	33.19	34.03	31.99	32.05
BRA	9.15	7.91	20.94	20.83
AFA	26.42	26.75	20.14	19.41
BAA	32.11	32.47	27.15	27.72

여기서 A_i 는 파장 λ_i 에서의 흡광도 a 는 파장 λ_i 에서의 성분 j 의 흡광계수, b 는 cell thickness, c 는 성분 j 의 농도 그리고 n 는 혼합물내에 포함된 순수한 화합물의 수이다. 이와같이 혼합물의 흡광도는 이 혼합물 각 성분 각각의 흡광도의 합으로 표현할 수 있다. 그러나 각 성분의 흡광계수를 알고있다 할지라도 n 개의 미지수(농도)가 있기 때문에 (1)식을 적용하여서 각 성분의 농도를 직접 알아낼 수는 없고 이와같은 경우에 만일 n 개 또는 이보다 많은 수(m)의 흡광도를 알 수 있다면 가능

하다. 이러한 문제는 여러가지 수학적 방법에 의하여 해결할 수 있으나 가장 흔히 적용되는 방법은 이식을 행렬형태로 바꾸어 처리하는 방법이다. 따라서 (1)식을 행렬의 형태로 바꾸어 표현하면 다음과 같다.

$$[D] = [a] [c] \dots\dots\dots(2)$$

Table 6. Standard Deviation of Individual component using Matrix Ref. 3.

Component	Standard deviation(mole %)
2AN	± 1.44
DAA	± 1.62
BRA	± 2.43
AFA	± 1.28
BAA	± 0.41

Table 5. Standard Deviations for Each Matrix(M)

Matrix (M)	Standard deviation (mole %)
Ref. 1	± 5.96
Ref. 2	± 4.79
Ref. 3	± 1.65

만일 $n=m$, 즉 미지수(농도)와 동일한 수의 흡광도를 알아내어 처리한다면 행렬 $[a]$ 에는 역행렬 $[a^{-1}]$ 이 있게 된다. 따라서 (2)식은 다음과 같이 표현된다.

$$[a^{-1}][D] = [a^{-1}][a][c] = [c] \dots (3)$$

그러므로 흡광계수로 이루어진 행렬 $[a]$ 의 역행렬 $[a^{-1}]$ 을 계산한 다음 이 역행렬에 혼합물의 흡광도로 이루어진 행렬 $[D]$ 를 곱해주면 농도의 항으로 이루어진 행렬 $[c]$ 를 알 수 있다. 그러나 $[a]$ 와 $[D]$ 를 측정할 때 필연 발생하는 실험적 오차 때문에 (2)식을 정확하게 만족시킬 수 있는 행렬 $[a]$ 의 조합은 구할 수 없다. 실제로 있어서는 n 보다 훨씬 많은 수의 흡광도를 측정하여 (2)식을 어느정도 만족시킬 수 있는 행렬 $[a]$ 의 조합을 구하게 된다. 그러나 이 경우 행렬 $[a]$ 의 행과 열의 수가 같지 않기 때문에 이 행렬의 역행렬 $[a^{-1}]$ 이 존재하지 않게 되고 따라서 다음과 같은 수학적 처리를 필요로 한다. 우선 (2)식의 좌우변에 행렬 $[a]$ 의 전치행렬 $[\bar{a}]$ 를 곱하면 우변행렬의 적 $[\bar{a}][a]$ 는 $n \times n$ 차원의 행렬이 되므로 역행렬이 있게 된다. 따라서 이 행렬의 역행렬을 좌우변에 곱해주면 (5)식이 이루어진다.

$$[\bar{a}][D] = [\bar{a}][a][c] \dots (4)$$

$$([\bar{a}][a])^{-1}[\bar{a}][D] = [M][D]$$

$$([\bar{a}][a])^{-1}[\bar{a}][a][c] = [c] \dots (5)$$

여기서 $[M] = ([\bar{a}][a])^{-1}[a]$

따라서 행렬 $[M]$ 를 구한 다음 흡광도의 행렬 $[D]$ 를 곱해주면 농도의 항인 행렬 $[c]$ 를 구할 수 있다. 그러나 위에서 말한바와 같이 실험적인 오차로 말미암아 (5)식을 정확하게 만족시킬 수 없기 때문에 (5)식을 가장 근사하게 만족시킬 수 있는 행렬 $[M]$ 를 trial and error method에 의하여 구하여야 한다. 본 연구에서는 Ref. 3과 같은 양호한 행렬의 조합을 얻기 위하여 30회의 시행오차를 행하였다.

IV. 결 론

본 연구의 결과를 종합하여 요약하면 다음과 같다.

1. 술폰화 시약으로 황산올 사용한 2-aminonaphthalene의 술폰화 반응 생성물에 포함되는 DAA,

BRA, AFA 및 BAA 등 술폰산류는 자외선 분광광도법에 의하여 얻은 결과를 컴퓨터로 처리하여 간편하게 분석할 수 있고 그 표준편차는 ± 1.65 mole % 정도이다.

2. 술폰화 반응생성물에 대하여 이 방법을 적용하여 분석할 경우 가장 편차가 큰 화합물은 BRA이고 ± 2.43 mole % 정도이며 2AN, DAA, AFA, BAA의 편차는 각각 1.44, 1.62, 1.28 및 0.41 mole % 정도이다.

3. 술폰화 반응생성물내에 공존하는 수산화나트륨 및 황산나트륨등은 본 실험의 측정범위에서는 자외선의 흡수가 없기 때문에 본 실험에서는 이들의 영향을 고려하지 않아도 된다.

4. 가장 양호한 결과는 260 nm ~ 314 nm 범위를 1 nm 간격 즉 55 개의 파장으로 구성된 행렬로부터 얻을 수 있다.

文 献

1. Arthur G. Green, *J. Chem. Soc.*, **55**, 33 (1889).
2. Arthur G. Green and Kapilram H. Vakil, *J. Chem. Soc.*, 35(1918).
3. G. F. Hennion and Clavade J. Schmidle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2468(1943).
4. 孫周煥, 南基大, 李承烈, 忠北大學校 論文集, **30**, 205(1985); J.H. Sohn, J. W. Kim, *In ha University, RIST*, **14**, 323(1986); 孫周煥, 朴貞煥, 金裕玉, 本誌, **3**, 65(1986).
5. Jaroslave Franc and Uenuse Koudelkova, *J. Chromatogr.*, **170**, 89(1979).
6. Josef Latinak, *Chem. Listy*, **48**, 843(1954).
7. G. Zweig and J. Sherma, *Handbook of Chromatography*, II, p.147 CRC press Ohio, U. S. A., (1972).
8. James C. Sternberg, Horatis S. Stillo and Rechar. H. Schwendeman, *Anal. Chem.*, **32**, 84(1960).
9. Hans Cerfontain and Herman G. J. Duin *Anal. Chem.*, **35**, 1005(1963).
10. J. M. Arends, Hans, Cerfontain, I. S. Herscher, A. J. Prinsen and A. C. M, Wanders, *Anal. Chem.*, **36**, 1802(1964).