

Heterocyclic azo dyes 의 Spectral properties 에 관한 연구

최 재 홍
경북대학교 염색공학과

1. 서 론

Colored organic molecules 의 Chromogen 은 Griffiths 에 의해 크게 4 종의 분류로 제안되었다.¹⁻³

1. $n \rightarrow \pi^*$ chromogens
2. donor-acceptor chromogens
3. acyclic and cyclic polyene chromogens
4. cyanine type chromogens

따라서 많은 Colorants 는 Molecule 의 non-bonding 혹은 a lone pair electrons 의 Atomic orbital 에 의한 Electronic transitions ($n \rightarrow \pi^*$ transition)으로 색상을 발현한다. 하지만, 대부분의 Organic colorants 는 donor-acceptor chromogens 로 분류된다. 이러한 Chromogens 은 Colorant molecule 이 Electron donor 와 Electron acceptor groups 을 가지며 Conjugated π -electron system 에 의해 연결되어 있다 (the conjugating bridge). Colorants 의 Absorption spectra 은 이러한 Electron donor 와 Electron acceptor groups 의 Electronic properties 에 따라 결정되며, 이중에서 Azo 계 Colorants 인 경우 지금까지 진행된 연구는 Heterocyclic ring 을 주로 Electron acceptor group 으로 사용하였으나, 본 연구에서는 5-membered heterocyclic ring 인 Thiophenes 을 Electron donor moiety 로 도입하여 이때의 Spectral properties 를 고찰함으로써 치환기에 따른 Color strength 및 absorption maxima 의 상관관계와 Mechanism 을 규명하였다. 또한 Solvatochromism 이 어떻게 작용하는지를 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 염료합성

본 연구에 사용된 Azo 계 염료는, 중간체인 Aminothiophenes 를 Cyclization 을 통하여 합성한다. 이때 3 종의 다른 합성법을 시도하였으며, 특히 4-Phenyl group 이 치환된 Aminothiophenes 는 Acetophenone 과 적합한 Nitrile 을 출발물질로 하여 Sulfur

을 가입하여 Cyclization 시키는 방법이 가장 우수한 Yield 및 Purity 를 나타낸다. 합성된 2-Aminothiophenes 는 Chloroformate 를 사용하여 Carbamate 를 제조한 다음 aqueous NaOH 존재하에서 Oxazolidone 으로 Cyclization 하고, 48% HBr 을 사용하여 2-Bromoethylamino group 을 도입한다. 합성된 중간체를 Coupler moiety 로 사용하여 Azo 염료를 합성하는데, 먼저 Diazotizer 의 Electron withdrawing power 에 따라 Nitrosylsulfuric acid 혹은 dilute HCl solution 존재하에서 0~5℃를 유지하면서 Diazotization 시킨 다음, Coupler 가 용해된 aqueous acidic solution 에 상기와 같이 제조된 Diazonium solution 을 0~5℃에서 천천히 가입하고, 이때 석출된 순수염료를 고체상태로 여과 후 물로 세척하고 건조한다. Spectral properties 측정을 위하여 합성된 염료를 Column chromatography 을 이용하여 Purification 한다. 이때 Eluents 는 Ethyl acetate 및 n-Haxane 을 사용한다.

2.2. Absorption spectra 측정

합성된 Azo 염료를 Toluene, Acetone (99%), dried acetone 및 EtOH 에 최적량을 각각 용해시켜 염료별 Absorption maxima 및 ϵ_{\max} 값을 측정한다.

3. 결과 및 고찰

Visible absorption maxima 는 Electron acceptor ring 치환기의 Hammett constants 와 Reasonable linear correlation 을 나타낸다. 2-Bromo-6-cyano-4-nitro group 및 2-Cyano-4-nitro group 들이 가장 Bathochromic shift 를 나타내며, 6-Bromo-2,4-dinitro group 은 longer wavelength 로 shift 하지만 Bulky 한 2-Nitro group 에 의하여 ϵ_{\max} 값은 현저히 감소한다.

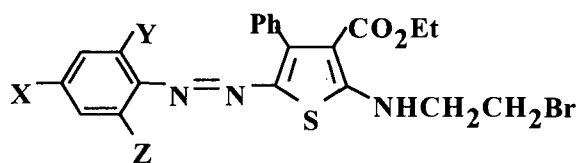


Table 1 Visible absorption spectra of some dyes

Dye	X	Y	Z	λ_{\max} (nm)			$10^{-4} \epsilon_{\max}$
				toluene	acetone	EtOH	in EtOH
a	H	H	H	447	453	446	1.95
b	Br	H	H	460	465	459	1.60
c	CF ₃	H	H	463	468	462	1.70
d	CH ₃ CO	H	H	477	482	479	2.48
e	CN	H	H	481	486	580	3.38
f	NO ₂	H	H	500	508	502	3.58
g	MeSO ₂	Cl	H	496	496	495	3.56
h	CF ₃	NO ₂	H	490	497	492	2.04
i	NO ₂	Cl	H	520	530	524	1.90
j	NO ₂	CF ₃	H	525	534	526	3.71
k	NO ₂	NO ₂	H	531	540	538	2.49
l	NO ₂	CN	Br	534	548	558	2.23
m	NO ₂	NO ₂	Br	538	551	545	1.92
n	NO ₂	CN	H	539	554	548	3.87

일반적인 Donor-acceptor chromogens 의 경우와 동일하게 본 연구에서 합성된 Azo dyes 는 Solvent 의 Polarity 가 증가함에 따라 Positive solvatochromism 을 나타낸다. 그러나 Nitro 혹은 Mesyl group 이 Diazotizer moiety 에 치환된 염료는 Acetone solvent 에서 소량의 Water 가 존재할 경우 Absorption maxima 의 현격한 Bathochromic shift 를 나타낸다. 추정 원인으로, Excited state 에서 Nitro 혹은 Mesyl group 의 Dipolar & anion character 가 강해지면서 Water 와 Dye molecule 의 Interaction 이 증대되어 결국은 Excited state 의 Energy 를 감소시키는 것으로 판단된다 (Table 2).

Table 2 Water effect on absorption maxima in acetone

Dye	X	Y	Z	λ_{\max} (nm)	
				Dried	99%
a	H	H	H	453	453
b	Br	H	H	465	465
c	CF ₃	H	H	468	468
d	CH ₃ CO	H	H	482	482
e	CN	H	H	486	486
f	NO ₂	H	H	508	618
g	MeSO ₂	Cl	H	496	546
h	CF ₃	NO ₂	H	497	542
i	NO ₂	Cl	H	530	608
j	NO ₂	CF ₃	H	534	587
k	NO ₂	NO ₂	H	540	558
l	NO ₂	CN	Br	548	568
m	NO ₂	NO ₂	Br	551	557
n	NO ₂	CN	H	554	575

4. 결 론

1. Electron donor group 으로 Thiophene ring 을 사용한 Azo dyes 의 Absorption maxima 는 Acceptor ring 치환기의 Hammett constants 와 linear correlation 을 나타낸다.
2. 합성된 모든 Azo dyes 는 Positive solvatochromism 을 가지며, 특히 Electron acceptor ring 의 Nitro 및 Mesityl groups 은 소량의 Water 가 Solvent 에 존재하면 강한 Bathochromic shifts 를 보인다.

5. 참 고 문 헌

1. J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, 172 ~ 204 (1976).
2. J. Fabian and H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, Berlin, 20 ~ 79 (1980).
3. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 244 (1985).