

Synthesis and spectroscopic properties of novel azo dyes derived from phthalimide

박준수, 전정민, 최재홍, 정원식*

경북대학교 섬유시스템공학과, *주)이스트웰

1. 서 론

최근 친환경 염료의 필요성이 점차 대두됨에 따라 고건뢰 염료가 지속적으로 개발되고 있다 [1]. 본 연구에서는 4종의 phthalimidyl azo 염료 및 중간체를 합성하였다. 합성한 염료와 중간체는 GC-MASS, ¹H NMR 및 Elemental Analysis로 구조를 확인하였고, PPP-MO method에 의하여 합성염료의 λ_{max} 값을 계산하였다.

2. 실 험

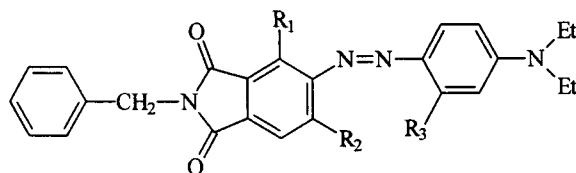
염료 1-2 합성

2ml의 진한 황산에 Sodium nitrite (0.14g)을 첨가하고 혼합하였다. 용해된 용액의 온도를 차갑게 유지하고 4ml의 1:5 mixed acid (propionic acid : acetic acid = 1:5 (Volume))를 가하여 15°C 이하로 유지하였다. 4-Amino-N-benzylphthalimide (0.50g, 0.002mole)를 이 혼합물에 첨가하고 0-5°C를 유지하며 2시간동안 교반하였다. 0.002mole의 커플링 성분(*N,N*-Diethylaniline, 3-(*N,N*-Diethylamino)acetanilide)을 20ml의 1:5 mixed acid에 용해하였다.

온도를 10°C 이하로 유지하며 준비된 디아조화 용액을 커플링 용액에 서서히 적가 하였다. Ammonium acetate를 사용하여 혼합액의 pH를 5~6으로 유지하였다. 합성된 염료는 증류수에 침전하여 필터 후 증류수로 수세하고 건조기에서 건조하였다.

염료 3-4 합성

4-Amino-3,5-dibromo-N-benzylphthalimide (0.82g, 0.002mole)을 염료 1-2 합성방법과 마찬가지로 디아조화한 후 커플링 하였다.

Table 1. Chemical structure of synthesized dye 1-4.

Dye	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	H
2	H	H	NHCOCH ₃
3	Br	Br	H
4	Br	Br	NHCOCH ₃

Dye 1: Yield: 53.8%. MS, m/z (M^+): 412. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, d_6 -DMSO): δ = 1.1-1.2(m, 6H, CH₃), 3.5(m, 4H, CH₂), 4.8(s, 2H, CH₂), 6.8(m, 2H, aromatic protons), 7.2-7.5(m, 5H, aromatic protons), 7.8(m, 2H, aromatic protons), 7.9-8.2(m, 3H, aromatic protons) ppm. Calculated for C₂₅H₂₄N₄O₂: C, 72.80; H, 5.86; N, 13.58; found: C, 72.87; H, 5.85; N, 13.87.

Dye 2: Yield: 79.5%. MS, m/z (M^+): 469. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, d_6 -DMSO): δ = 1.2-1.5(m, 6H, CH₃), 2.3(s, 3H, NHCO-CH₃), 3.6(m, 4H, CH₂), 4.9(s, 2H, CH₂), 6.5(m, 2H, aromatic protons), 7.2-7.6(m, 5H, aromatic protons), 7.7-8.3(m, 5H, aromatic protons) ppm. Calculated for C₂₇H₂₇N₅O₅: C, 69.07; H, 5.80; N, 14.92; found: C, 67.77; H, 5.83; N, 14.67.

Dye 3: Yield: 81.1%. MS, m/z (M^+): 570. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, d_6 -DMSO): δ = 1.2-1.3(m, 6H, CH₃), 3.5(m, 4H, CH₂), 4.8-4.9(s, 2H, CH₂), 6.8(m, 2H, aromatic protons), 7.2-7.5(m, 5H, aromatic protons), 7.9(m, 2H, aromatic protons), 8.1(m, H, aromatic protons) ppm. Calculated for C₂₅H₂₂N₄O₂Br₂: C, 52.65; H, 3.89; N, 9.82; found: C, 52.66; H, 3.89; N, 9.80.

Dye 4: Yield: 70.0%. MS, m/z (M^+): 627. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, d_6 -DMSO): δ = 1.2-1.3(m, 6H, CH₃), 2.2(s, 3H, NHCO-CH₃), 3.5(m, 4H, CH₂), 4.9(s, 2H, CH₂), 6.5(m, H, aromatic protons), 7.2-7.5(m, 5H, aromatic protons), 7.8-8.2(m, 3H, aromatic protons) ppm. Calculated for C₂₇H₂₅N₅O₃Br₂: C, 51.69; H, 4.02; N, 11.16; found: C, 50.91; H, 3.97; N, 10.91.

PPP-MO method에 의한 λ_{\max} 계산

UV/VIS. spectrum을 측정하기 위해 Modified PPP SCF-CI-MO model에 기초를 둔 PiSystems XTE를 사용하였다^{2,3}.

3. 결과 및 고찰

λ_{max} 의 측정값과 계산 값을 Table 2에 나타내었다. PPP-MO method에 의한 염료 1-2의 λ_{max} 는 측정값과 정확히 일치되었으나, dibromo group이 존재하는 염료 3-4는 측정값은 계산값 대비 각각 49nm 및 41nm 만큼 단파장의 최대 흡수도를 나타냈다. 이는 dibromo group에 대한 새로운 parameter 설정의 필요성을 제시한다.

Table 2 λ_{max} and ϵ_{max} values of dye 1-4.

Dye	λ_{max} (nm)		ϵ_{max} (DMF)
	Exp.	Calc.	
1	490	490	38,610
2	512	515	40,620
3	441	490	44,650
4	473	514	28,110

4. 결 론

합성된 분산염료 4종의 수율은 54~81%이었다. 이 염료들의 최대 흡수파장은 441~512nm로 나타났고, ϵ_{max} 값은 28,000~44,000 이었다. PPP-MO method에 근거한 λ_{max} 의 측정값은 염료 1-2에서 정확히 일치했다. Dibromo group이 존재하는 염료 3-4의 측정값이 염료 1-2의 측정값과 차이가 없어 dibromo group의 치환으로 인한 hypsochromic shift를 반영하지 못한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 강박광, 친환경 염료기술 및 특허동향.
2. M. G. Hutchings, *Dyes and Pigments*, 29, p95-101 (1995).
3. S.H. Kim, S.H. Hwang, H.C. Song, *J. Korean Chem. Soc.*, 40, p122-127 (1996).