

# Azopyridine 색소의 합성과 pH에 따른 색상 변화

송한철, 김중현, 박진용, 서희정

경북대학교 염색공학과

## 1. 서론

섬유에 색상을 부여하기 위하여 개발되었던 염료들이 과학기술의 발달과 함께 전자 정보 및 의료 산업에서 새로운 용도로 사용이 되기 시작하면서 기능성 색소라는 새로운 용어가 태어나게 되었다. 기능성 색소의 범위로는 특히 컴퓨터 산업이 발달하면서 정보 저장용으로 사용되고 있는 optical disk용 시아닌 색소를 들 수 있으며, 정보 표시용으로는 최근에 많이 사용되고 있는 LCD용 컬러필터를 예로 들 수 있다. 또한 정보 기록용으로 사용되는 여러 가지 색소로는 가깝게는 잉크젯용 잉크에 사용되는 색소를 위시하여 염료의 광전현상을 이용하는 예로서 organic photo-conductor를 들 수 있다<sup>1</sup>.

또한 염료를 진단 또는 치료용 시약으로서 사용하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 치료용으로는 특히 singlet oxygen을 생성할 수 있는 물질(SOG, singlet oxygen generator)을 사용하여 암세포의 파괴를 도모하려는 연구가 진행되고 있다<sup>2</sup>. 또한 인체 대사물질과 염료와의 상호 작용에 따른 색상 변화를 통하여 대사물질의 존재 유무뿐만 아니라 그것의 농도를 측정하려는 시도가 이루어지고 있다<sup>3</sup>.

특히 인체에서 중요한 대사물질 중 glucose의 농도 변화는 당뇨병 환자에게는 매우 중요한 지표로서 인식되고 있으며 이의 검출을 위하여 Figure 1 및 2와 같이 phenylboronic acid를 함유한 염료를 합성하거나 용액 상태에서 phenylboronic acid와 glucose의 상호 작용에 의한 phenylboronic acid의 산성도 변화에 따른 염료의 색상 변화를 연구하기도 하였다<sup>4</sup>.

이들 연구에서의 색상 변화는 phenylboronic acid가 glucose와 반응하기 전과 후에 봉소의 산성도가 변화하여 염료와의 상호 작용에서 염료의 색상변화를 유도하는 것으로 가정할 수 있다. 본 연구에서는 4-aminopyridine을 사용하여 여러 가지 커플러와 반응한 뒤 이것으로부터 얻어지는 염료의 산 또는 염기성 조건에서 흡수 스펙트럼을 관찰하고자 하였다.

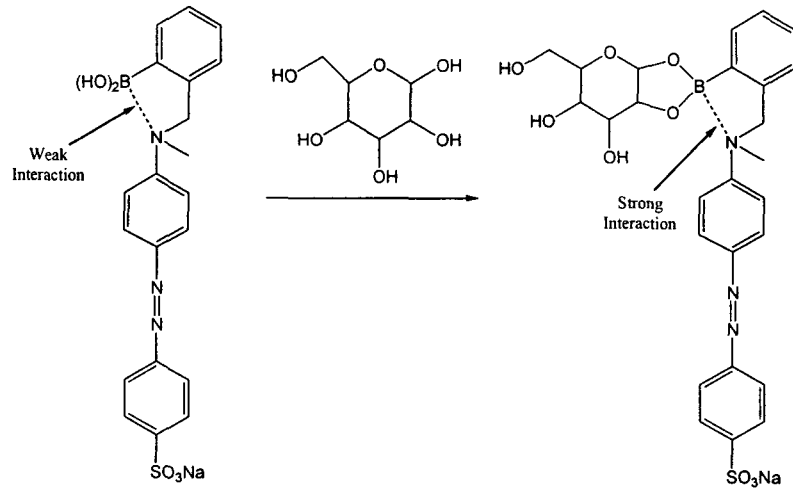


Figure 1. Interaction between azo-benzene dye and glucose

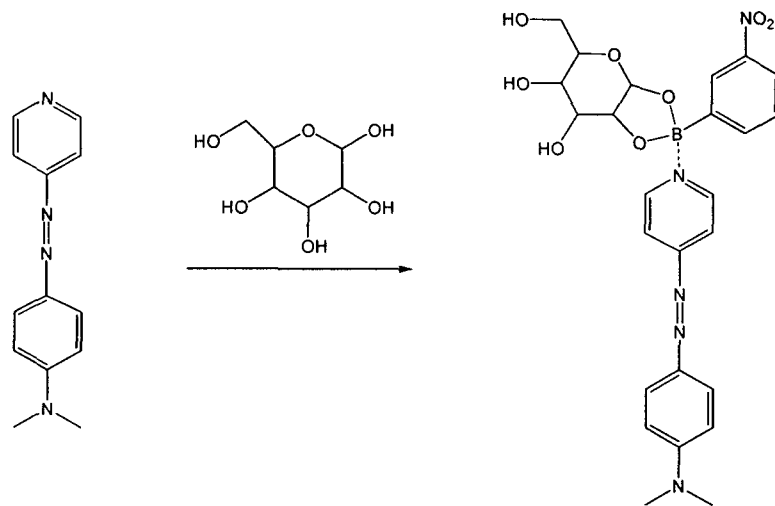


Figure 2. Interaction between azopyridine dye and glucose

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

반응에 사용된 시약은 98%황산(덕산약품공업주식회사), Acetic acid(덕산약품공업주식회사), Propionic acid(덕산약품공업주식회사), MeOH(HPLC grade ; 덕산약품공업주식회사)를 제외하고는 Aldrich사의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. UV-vis 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV 1601 spectrophotometer,  $^1\text{H}$  NMR과  $^{13}\text{C}$  NMR은 Varian Unity Inova 300WB(300 MHz)를 사용하여 측정하였다.

## 2.2 합성

### 2.2.1 Diethyl-[3-methyl-4-(pyridin-4-ylazo)-phenyl]-amine (1)

98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5ml에 NaNO<sub>2</sub> 0.402g(5.83mmol)을 넣고 60℃로 가열하여 NaNO<sub>2</sub>를 완전히 녹여 nitrosylsulfuric acid를 만들고 실온까지 냉각한다. 1 : 5 혼산 (Propionic acid : Acetic acid) 5ml를 첨가하고 ice-bath로 온도를 5℃이하로 유지하며 혼합한다. 4-aminopyridine 0.5g (5.3mmol)을 1 : 5 혼산 5ml에 완전히 녹인 후 앞에서 제조한 반응액에 온도를 5℃이하로 유지하면서 서서히 넣어준 후 1시간 이상 온도를 유지하며 교반 한다.

N,N-diethyl-m-toluidine 0.824g (5.2mmol)을 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml에 넣고 온도를 5℃이하로 유지하며 디아조늄 용액을 첨가하여 디아조 커플링 반응을 한다. 디아조늄 용액의 첨가를 마친 뒤 3시간 이상 온도를 5℃이하로 유지하여 반응을 완결한다. 반응이 끝난 후 NaOH수용액으로 pH 5에서 6으로 중화하면 결정이 석출되며 이것을 여과하여 진공 건조시켜 0.817g의 생성물을 얻었다. (수득율 ; 59.6%)

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) ; δ (ppm) ; 1.24 (t, 6H, J=7.2Hz, CH<sub>3</sub>), 2.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.46 (q, 4H, J=7.2Hz, CH<sub>2</sub>), 6.54 (s, 1H, benzene), 6.55 (d, 1H, J=8.4Hz, benzene), 7.63 (d, 2H, J=4.8Hz, pyridine), 7.80 (d, 1H, J=8.7Hz, benzene), 8.69 (d, 2H, J=4.8Hz, pyridine)  
<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>) ; δ (ppm) ; 12.70 (CH<sub>3</sub>), 18.27 (CH<sub>3</sub>), 44.65 (CH<sub>2</sub> ethyl), 109.69, 111.77, 116.11, 117.68, 141.40, 143.23, 150.81, 151.24, 158.35.

### 2.2.2 2-((2-Hydroxy-ethyl)-[3-methyl-4-(pyridin-4-ylazo)-phenyl]-amino)-ethanol (2)

디아조늄 염을 위의 방법과 같이 제조하여 N,N-dihydroxyethylamino-m-toluidine과 반응한 뒤 50%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 2.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (t, 4H, J=4.8Hz, CH<sub>2</sub>), 3.92 (t, 4H, J=4.8Hz, CH<sub>2</sub>), 6.49 (s, 1H, benzene), 6.47 (d, 1H, J=9Hz, benzene), 7.49 (d, 2H, J=5.1Hz, pyridine), 7.63 (d, 1H, J=9.3Hz, benzene), 8.46 (d, 2H, J=5.1Hz, pyridine)  
<sup>13</sup>C NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 17.89 (CH<sub>3</sub>), 53.22 (CH<sub>2</sub>), 58.21 (CH<sub>2</sub>), 110.29, 112.13, 115.69, 117.20, 140.73, 142.67, 151.50, 152.29, 157.62.

### 2.2.3 Diethyl-[4-(pyridin-4-ylazo)-3-sulfophenyl]-amine sodium salt (3)

디아조늄 염을 위의 방법과 같이 제조하여 m-N,N-diethylaminobenzene sulfonic acid와 반응한 뒤 methanol을 사용하여 정제하여 33%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) 1.17 (t, 6H,  $J=6.9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.49 (q, 4H,  $J=6.9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 6.75 (dd, 1H,  $J=9\text{Hz}$ , benzene), 7.30 (s, 1H, benzene), 7.70 (d, 1H, benzene), 7.83 (d, 2H,  $J=9\text{Hz}$ , pyridine), 8.74 (d, 2H,  $J=9\text{Hz}$ , pyridine)

$^{13}\text{C}$  NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) 12.76 ( $\text{CH}_3$ ), 44.58 ( $\text{CH}_2$ ), 110.25, 111.76, 116.89, 117.17, 138.09, 149.80, 150.20, 151.01, 158.33.

### 2.3 pH에 따른 색상 변화 측정

pH에 따른 흡수 스펙트럼은 Aldrich사의 pHydrion Buffer를 사용하여 pH = 2 ~12까지 변화하면서 관찰하였다. 염료의 농도는  $2 \times 10^{-5}$  M 농도로 buffer 용액을 사용하여 희석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

수용성 작용기가 없는 염료의 합성은 비교적 용이하여 수율이 일반적인 헤테로고리를 가지는 염료의 합성 수율과 비슷하였다. 그러나 수용성 작용기를 가지는 염료(1과 2)의 경우에는 염료의 분리 과정에서 회수율이 낮아 수율이 낮은 것(각각 50, 33%)으로 생각된다.

이들 화합물들의 흡수 스펙트럼을 pH를 변화하면서 측정된 결과를 figure 3, 4에 표시하였다. 화합물 1의 경우에는 물에 대한 용해성이 낮아 스펙트럼 변화를 측정하지는 않았다.

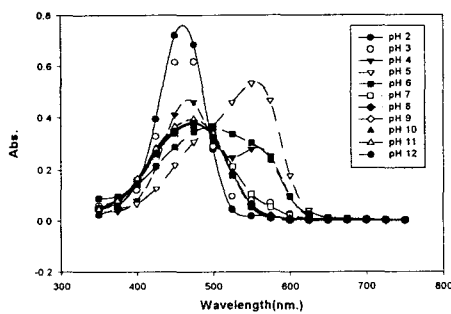


Figure 3 Absorption spectrum of compound 2

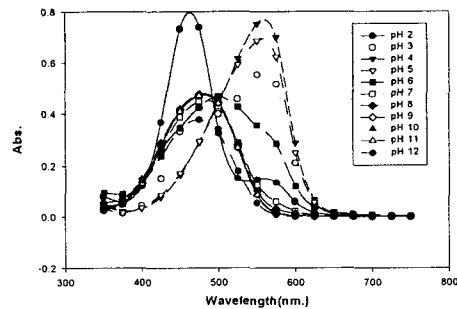


Figure 4 Absorption spectrum of compound 3

pH변화에 따른 흡수 스펙트럼의 변화는 pyridine 고리의 질소, azo기를 구성하는 질소 및 말단부의 amine기에 대한 양성자화에 의해 색소 분자 내의 전하 이동(Intramolecular

Charge Transfer)이 달라지기 때문으로 추측된다. Pyridine의 짝산의 pKa 값은 5.19로 알려져 있다<sup>6</sup>. 또한 이런 색소들과 유사한 구조를 갖는 4-dimethylaminoazobenze의 azo기의 질소와 amine기의 질소에 양성자화 된 짝산의 pKa 값은 각각 2.17과 1.64로서 azo기의 질소가 더 염기성을 띄는 것으로 알려져 있다<sup>7</sup>.

이러한 사실로부터 pH가 증가함에 따라 pyridine 고리를 구성하는 질소의 염기성이 가장 큰 것으로 생각되면 Figure 5와 같은 평형을 이루고 있는 것으로 판단된다.

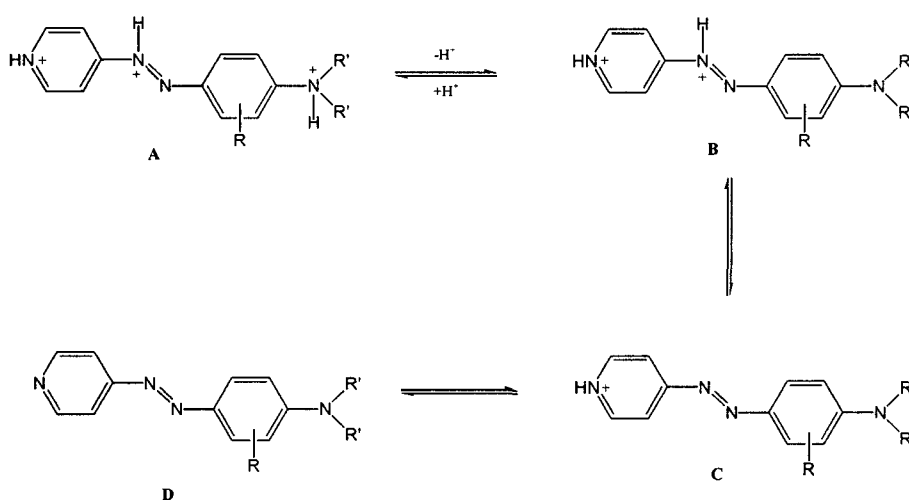


Figure 5 Equilibrium of protonated azopyridine dyes

#### 4. 결론

Pyridineazo 염료를 합성하고 이들 염료가 산성 또는 염기성 용액에서 흡수하는 흡수 스펙트럼을 관찰하였다. 산성 용액에서 염료는 hypsochromic shift를 하여 파장이 낮은 빛을 흡수하며 이는 염료 분자를 구성하는 염기성 질소와 수소가 산-염기 반응을 하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 화합물 3의 경우 pH = 2일 때와 pH = 4일 때의 최대 흡수 파장은 각각 463과 560nm로서 약 100nm의 차이를 보이고 있다.

Pyridineazo 염료의 치환기를 바꿈으로써 최대 흡수 파장의 변화를 크게 보여줄 수 있는 염료의 설계는 매우 흥미로운 결과를 가져올 것이라고 예상되며 본 연구실에서는 이들 염료의 설계 및 합성을 진행하고 있다.

참고문헌

1. P. Gregory, "*High-Technology Application of Organic Colorants*", 1991, Plenum Press, New York.
2. P. Gregory, "*Proceedings of Second International Symposium on Chemistry of Functional Dyes*", vol. 2, 656 (1992).
3. Tony D. James, K. R. A. Samankumara Sandanayake, and Seiji Shinkai, "*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*", 1996, **35**, 1910-1922 및 이 논문에 인용된 논문들.
4. K. R. A. Samankumara Sandanayake, and Seiji Shinkai, "*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*", 1994, 1083.
5. Kazuya Koumoto, Masayuki Takeuchi, Seiji Shinkai, "*Supramolecular Chemistry* 1998, **9**, 203-210.
6. "*The Merck Index*", 1996, 12th ed. Merck & Co., Inc., p8153
7. H. Zollinger, "*Color Chemistry*", 1991, 2nd ed. VCH, p133