

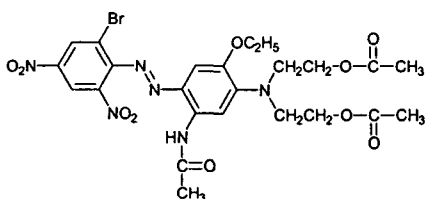
분산염료의 단결정 제조 및 X-선 결정구조

최그린, 윤 일*, 박기민*, 이심성*, 이정숙

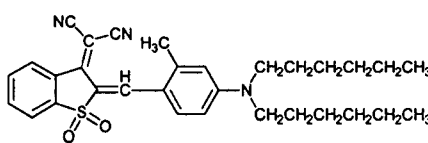
경상대학교 자연과학대학 의류학과
*경상대학교 화학과 및 기초과학연구소

1. 서론

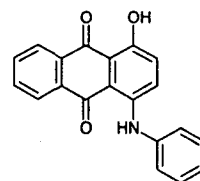
기능성 화합물의 3차원 구조는 그 물질의 물리화학적 특성을 이해하는 데 도움이 될 뿐만 아니라 기능성을 개선하거나 관련 신소재를 개발하는 데 중요한 정보를 제공한다. 특히 소수성 섬유의 염색에 주요한 기능성을 갖는 분산염료는 공정과정에서 고체상태로 이용된다¹⁻². 따라서 분산염료의 특성을 이해하는 방법으로 최근 결정구조에 관한 보고가 잇따르고 있다³⁻¹⁸. 그러나 분산염료의 공업적 중요성에 비하면 아직 제한된 화합물에 대한 결정구조만 보고되어 있어³⁻¹⁸, 이에 대한 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 본 연구에서는 널리 쓰이는 분산염료로 모노아조계인 C.I. Disperse Blue 79 (1), 헤테로고리계인 C.I. Disperse Blue 354 (2) 그리고 안트라퀴논계인 C.I. Disperse Violet 27 (3)의 단결정을 단일 유기용매 계에서 제조하여, 그 결정구조를 X-선 회절법에 의해 규명하였다.



C.I. Disperse Blue 79 (1)



C.I. Disperse Blue 354 (2)



C.I. Disperse Violet 27 (3)

2. 실험

2.1. 단결정 제조

본 실험에서는 스위스 Clariant사 제품의 분산염료를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 각 분산염료의 단결정을 얻기 위해 먼저 약 50 mg의 염료를 10 mL의 기본 유기용매 (메

탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, n-헥산) 에 각각 녹인 후 용액을 거름종이로 걸러 불용성 물질을 제거하였다. 거른 용액을 바이알에 넣은 후 파라핀 필름으로 입구를 막고 3-4개의 바늘 구멍을 내어 실온에서 용매를 증발시켰다. X-선 실험에 적당한 단결정은 염료 1 및 2의 경우 에틸 아세테이트에서 그리고 염료 3의 경우 디클로로메탄에서 각각 얻었다.

2.2. X-선 회절 실험

단결정 X-선 회절기는 CCD 검출기가 장착된 Bruker SMART 시스템을 사용하였다. 모든 데이터는 실온에서 측정하였으며 결정구조는 직접법에 의해 풀었다. 결정 및 실험 데이터는 Table 1과 같다.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1, 2 and 3

	1	2	3
Formula	C ₂₄ H ₂₇ BrN ₆ O ₁₀	C ₃₁ H ₃₇ N ₃ O ₂ S	C ₁₈ H ₁₃ NO ₃
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	2	2	4
Independent reflections	7396 [<i>R</i> _{int} = 0.1273]	6736 [<i>R</i> _{int} = 0.0581]	2325 [<i>R</i> _{int} = 0.0836]
GOF on <i>F</i> ²	0.969	1.012	0.939
Final <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0512, 0.1074	0.0822, 0.2182	0.0645, 0.1469

3. 결과 및 고찰

3.1. 단결정 제조

염료 1~3의 단결정은 단일 유기용매에서 판상으로 얻어졌다. 결정의 얇은 변의 길이가 이상적인 X-선 회절 시료의 크기(0.1~0.5 mm)에 미치지 못하는 경우가 있었으나 결정구조를 얻는 데는 지장을 주지 않았다. 이것은 분산염료가 평면성의 방향족 컨쥬게이션 골격을 갖고 있어 평면구조가 연속적으로 쌓이는 방식으로 성장하였기 때문이다.

3.2. C.I. Disperse Blue 79 (1)의 결정구조

염료 1의 단결정은 판형(0.04×0.12×0.30 mm)으로 삼사 결정계와 $P1$ 공간군을 가졌으며 그 결정구조는 Fig. 1과 같다. 아조기를 중심으로 두 방향족 치환기가 동일 평면을 차지하고 있다. N(1)의 두 에틸 아세테이트 말단은 입체적 반발을 최소화하기 위해 서로 최대한 떨어져 있다. 비틀림각은 N(1)-C(5)-C(6)-O(3)의 경우 154.2(1.4)° 로 거의 트랜스 형태를 갖으나 N(1)-C(4)-C(3)-O(2)는 -65.2(1.8)° 로 *gauche* 형태를 보였다. 충전구조(Fig. 2)에 의하면 분자들 사이의 방향족 π - π 상호작용(3.80 및 2.73 Å)과 Br...ONO₂(3.36 Å)의 약한 결합력이 관찰되었다.

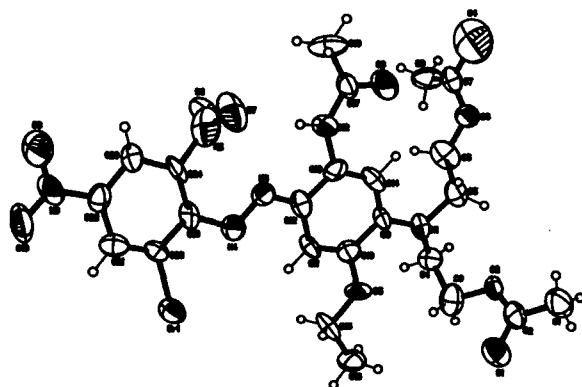


Fig. 1. X-ray structure for C.I. Disperse Blue 79 (1)

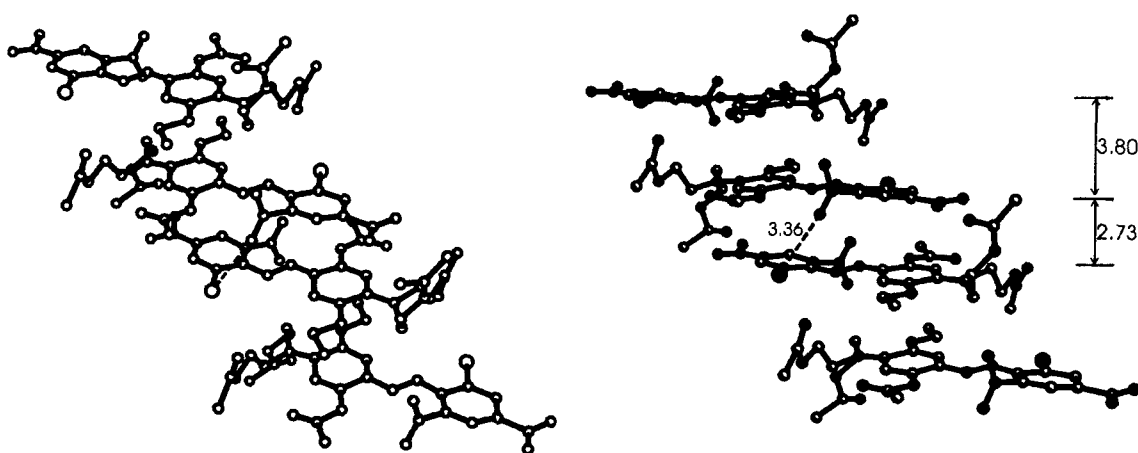


Fig. 2. Crystal packing for C.I. Disperse Blue 79 (1)

3.3. C.I. Disperse Blue 354 (2)의 결정구조

염료 2의 단결정은 판형(0.2×0.3×0.3 mm)으로 삼사 결정계와 $P-1$ 공간군을 가졌으며 그 결정구조는 Fig. 3과 같다. C(9)으로 연결된 두 방향족 치환기는 동일 평면을 차지하고 있다. N(3)의 두 말단 핵실기는 입체적 반발을 최소화하기 위해 서로 최대한 떨어져 있다. 두 핵실기 탄소들은 비교적 큰 열진동을 보이며, 특히 C(26)~C(31)가 C(20)~C(25) 보다 더 큰 열진동을 하고 있다. 그 이유는 Fig. 4의 충전구조로부터 C(20)의 수소원자와 인 근 O(1) 사이의 분자간 수소결합 [C(20)···O(1); 3.45 Å] 때문이라고 생각된다. 또한 분자들 사이의 방향족 $\pi-\pi$ 상호작용(3.41 Å)도 결정구조 안정화에 기여하고 있는 것으로 나타났다.

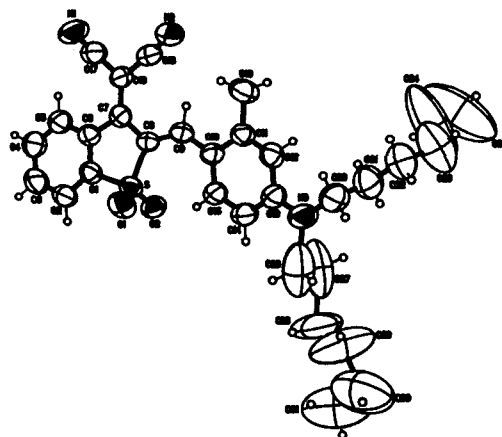


Fig. 3. X-ray structure for C.I. Disperse Blue 354 (2)

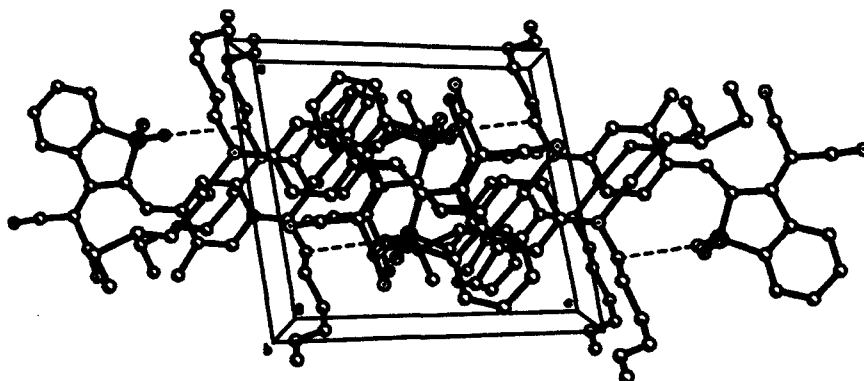


Fig. 4. Crystal packing for C.I. Disperse Blue 354 (2)

3.4. C.I. Disperse Violet 27 (3)의 결정구조

염료 3의 단결정은 판형(0.05×0.20×0.30 mm)으로 성장하여 단사 결정계와 $P2_1/c$ 공간군을 가졌으며 그 결정구조는 Fig. 5와 같다. 질소 원자로 연결된 두 방향족 치환기는 각각 평면성을 가지며 두 방향족 평면사이의 이면각은 44.9(1)°이다. Fig. 6의 충전구조에 의하면 분자간 방향족 π - π 상호작용에 의해 c축을 따라 기둥모양의 적층구조를 보이고 있다. 또한 각 적층의 기둥들은 C(9)-H...O(2) 사이의 분자간 수소결합에 의해 안정화되어 있다.

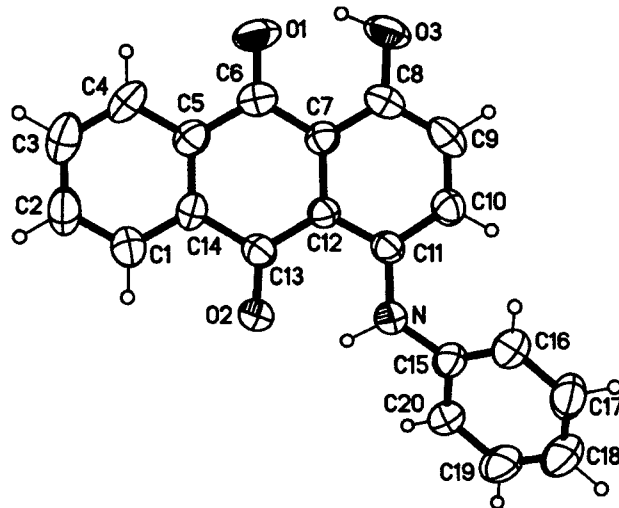


Fig. 5. X-ray structure for C.I. Disperse Violet 27 (3)

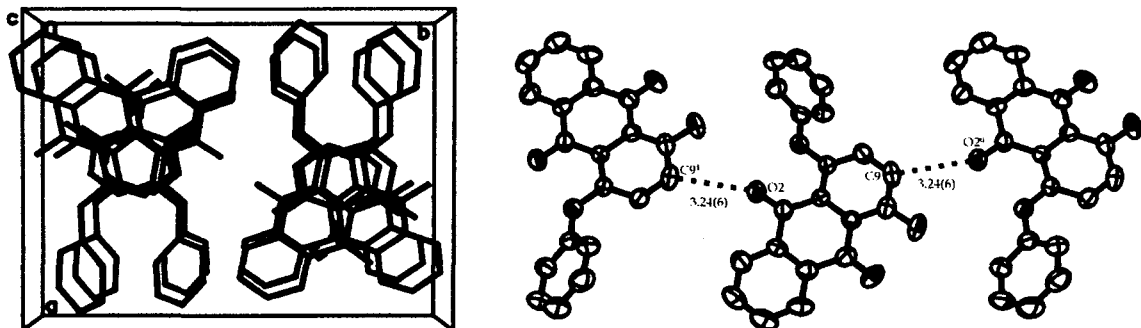


Fig. 6. Crystal packing for C.I. Disperse Violet 27 (3)

감사의 글: 염료를 제공해 주신 한국염색기술연구소의 이기풍 박사님께 감사드립니다.

4. 참고문헌

1. J. F. Dawson, *J.S.D.C.*, **1983**, *99*, 183-191.
2. K. Venkataraman, *The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes*, 1977, Wiley, New York.
3. G. McGeorge, R. K. Harris, A. S. Batsanov, A. V. Churakov, A. M. Chippendale, J. F. Bullock and Z. Gan, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 3505-3513.
4. S.-H. Kim, J.-W. Kim, S.-K. Han, K.-N. Koh, S.-W. Park, and N.-H. Heo, *Dyes and Pigments*, **2000**, *46*, 43-48.
5. J. Pfikryl, L. Burgert, A. Halama, J. Královský, and J. Akrman, *Dyes and Pigments*, **1994**, *26*, 107-120.
6. L. Fitjer, R. Gerke, W. Lüttke, P. Müller, and I. Usón, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14421-14428.
7. J. R. Stork, R. J. Potucek, W. S. Durfee, and B. C. Noll, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 8055-8058.
8. J. H. Kim, Y. Tani, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, **1999**, *43*, 7-14.
9. J. Lye, H. S. Freeman, M. E. Mason, and P. Singh, *Dyes and Pigments*, **1999**, *42*, 107-111.
10. Z. Dai, B. Peng, and X. Chen, *Dyes and Pigments*, **1999**, *40*, 219-223.
11. S. H. Kim, S. K. Han, J. J. Kim, W. T. Lim, N. H. Heo, and K. N. Koh, *Dyes and Pigments*, **1998**, *39*, 259-266.
12. N. Sasa, K. Okada, K. Nakamura, S. Okada, *J. Mol. Struct.*, **1998**, *446*, 163-178.
13. H. S. Freeman, S. A. McIntosh, and P. Singh, *Dyes and Pigments*, **1997**, *35*, 149-164.
14. H. S. Freeman, S. A. McIntosh, and P. Singh, *Dyes and Pigments*, **1997**, *35*, 11-21.
15. S. Özbey, E. Kendi, and N. Ertan, *Dyes and Pigments*, **1997**, *33*, 251-258.
16. A. Temel, S. Özbey, and N. Ertan, *Dyes and Pigments*, **1997**, *32*, 237-244.
17. C. A. Mattia, O. Ortona, R. Puliti, G. Cascarano, and C. Giacobazzo, *J. Mol. Struct.* **1995**, *350*, 63-69
18. S. A. McIntosh, and H. S. Freeman, *Textile Res. J.*, **1989**, *59*, 389-394