

NOTE

벤젠-아조-이미다졸형 염료의 합성 및
最大吸光波長の 分子軌道論的 解釋

朴柄珏 · 林龍進* · 金祐堉*

영남대학교 문리과대학 화학과

*경북대학교 공과대학 응용화학과

(1978. 3. 21 接受)

MO Theoretical Interpretation for λ_{max} of Synthesized
Benzen-azo-imidazole Dyes

Byung Kak Park, Young Jin Lim* and Woo Sik Kim*

Department of Chemistry, Youngnam University, Kyongsan, Korea

*Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University,
Taegu, Korea

(Received March 21, 1978)

폴리에스테르纖維는 天然纖維에서 볼 수 없는 많은 長點을 가지고 있어 多方面에 利用되고 있다. 그러나 衣類用으로 使用되는 경우 폴리에스테르纖維 自體가 高度로 疎水性이고 또 構造가 매우 緻密하여 水溶液中에서 거의 膨潤되지 않으므로 難染性이 가장 問題가 된다.

Remington¹의 X-線에 依한 폴리에스테르纖維의 構造研究는 實際 分子量이 가장 작은 벤젠형의 分散染料라 하더라도 폴리에스테르의 미셀(micelle)간격 보다는 크다는 것이 밝혀졌으며 染料分子의 크기는 染色時 染料分子가 纖維 內部로 擴散되는 速度와 直接 關係되므로 濃厚한 染色을 爲하여서는 染料分子의 크기가 可能한 限 작을 수록 有利하다. 따라서 폴리에스테르纖維를 効果적으로 染色하기 爲하여 低分子量의 染料使用, 高溫染色, 染色助劑의 使用 등이 考案되어 있다.

폴리에스테르纖維의 染色에 關係서는 오래전부터 Schuler 및 Remington²의 1-아미노-4-옥시안트라퀴논의 吸着平衡에 있어서의 溫度의 效果

를 비롯하여 Patterson³의 染色速度의 研究, Giles⁴, Choquette⁵ 및 Zimmermann⁶ 등의 캐리어(carrier)染色에 關한 많은 理論的 研究가 報告되어 있다. 그러나 폴리에스테르纖維用 染料로는 모노아조系 및 간단한 안트라퀴논系의 疎水性分散染料가 거의 大部分을 차지하고 있으며 이들 染料들에 對한 物性 및 合成反應에 對한 速度論的 研究는 많으나,⁷⁻⁹ 이 보다 分子量이 더 작은 染料에 對해서는 別다른 研究가 없다.

한편 染料의 構造와 色과의 關係는 1876年 Witt¹⁰ 以來 Kuhn¹¹과 Platt¹²가 分子軌道論的方法을 導入하여 폴리메틴染色 및 芳香族化合物의 實測 스펙트럼值를 計算值와 比較 說明한 것을 비롯하여 Pariser-Parr-Pople^{13,14} 은 SCF法¹⁵을 利用하여 半經驗적으로 電子間 相互作用과 置換基間의 π 電子의 스펙트럼을 說明했으며 Klessinger 와 Lüttke¹⁶ 는 Pariser-Parr-Pople方法을 使用하여 인디고의 發色을 說明한 바 있다.

筆者들은 이미다졸環 벤젠環 보다 分子量은 작지만 이들을 짝지움成分(coupler)으로한 아조

화합물에 있어서는 이미다졸 편이 벤젠化合物보다 深色度(bathochrom)가 커서 이미다졸環을 低分子量 分散染料 合成에 利用 可能性을 밝힌 바 있다.

本 研究에서는 低分子量의 染料를 合成할 目的으로 置換이미다졸環을 작지움成分으로 하고 아닐린誘導體를 디아조成分으로 하는 39種의 아조分散染料를 合成하고 이들 染料들의 物性을 測定하였다. 또한 合成한 染料들의 작지움成分 및 디아조成分에 있어서의 置換基의 變化와 染料의 最大吸光波長(λ_{max})과의 相關關係를 프론티어電子理論(frontier electron theory)에 立脚하여 考察하였다.

1. 實 驗

1.1 試藥 및 機器

染料合成에 使用한 試藥은 Eastman, Aldrich, Wako 및 東京化成의 試藥 一級品을 더 以上 精製하지 않고 그대로 使用하였으며 合成한 染料의 確認用 赤外線分光分析은 Hitachi Grating Infrared Spectrophotometer, 元素分析은 Yanagimoto C. H. N. Coder MT-1, 測色用 分光分析機는 Hitachi 124 Spectrophotometer 를 各各 使用하였다.

1.2 染料의 合成

아닐린 및 아닐린誘導體(*o*-톨루이딘, *m*-톨루이딘, *p*-톨루이딘, *o*-아니시딘, *m*-아니시딘, *p*-아니시딘, *o*-에틸아닐린, *p*-에틸아닐린, *o*-클로로아닐린, *m*-클로로아닐린, *p*-클로로아닐린, 니트로아닐린)를 디아조化한後 이미다졸誘導體(2-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸)과 알칼리水溶液內에서 디아조작지움으로 아조分散染料(azo disperse dye)를 合成하였다.

(I) : $R_1=CH_3$, $R_2=H$, (II) : $R_1=R_2=CH_3$,

(III) : $R_1=C_6H_5$, $R_2=H$

X : (1) H, (2) *o*-CH₃, (3) *m*-CH₃, (4) *p*-CH₃
(5) *o*-OCH₃, (6) *m*-OCH₃, (7) *p*-OCH₃, (8)
o-C₂H₅, (9) *p*-C₂H₅, (10) *o*-Cl, (11) *m*-Cl,
(12) *p*-Cl, (13) *p*-NO₂.

1.2.1 2-메틸-5-4'-메틸페닐아조이미다졸(1-4)

의 合成. *p*-톨루이딘 0.1 mole(10.7 g)을 25ml의 진한 염산을 포함하는 수용액 200 ml에 녹이고 0°C로 냉각시킨후, 여기에 50 ml의 물에 녹힌 아질산나트륨 8 g을 한꺼번에 가하고 0~5°C에서 1시간 교반시킨 다음 활성탄으로 脫色, 거른다. 과잉의 아질산을 요소로 분해시킨후 초산나트륨을 가하여 초산酸性으로 한다.

다음 2-메틸이미다졸 0.1 mole(8.2 g)을 물 410 ml에 녹이고 0°C에서 上記 디아조화한 溶液을 천천히 加한후 교반하면서 암모니아수 約 50ml를 천천히 滴下하면 오렌지色 침전이 생긴다. 반응물을 하룻밤 방치한후 침전을 거르고 벤젠으로 재결정시킨다. 3차 재결정하여 용점 172°C(dec.), 황색 침상결정 15.12 g을 얻었다.

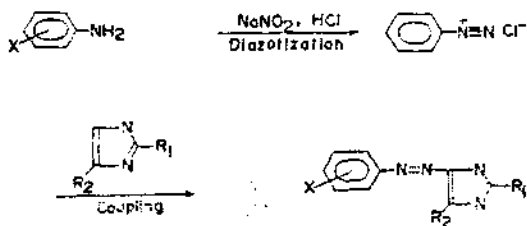
1.2.2 2-페닐-5-4'-클로로페닐아조이미다졸

(III-12)의 合成. *p*-클로로아닐린 0.06 mole(7.65 g)을 1.2.1에서와 같은 方法으로 디아조화하고 2-페닐이미다졸 0.08 mole(11.52 g)을 메탄올 600ml에 용해시킨후 수산화나트륨 32 g을 가하여 0°C로 냉각시킨다. 앞에서 디아조화한 용액을 여기에 천천히 적하하면서 교반한다. 반응물을 하룻밤 방치한후 초산으로 中和하여 거른다. 메탄올로 3차 재결정하여 용점 187°C, 레드-오렌지色의 결정 13.18 g을 얻었다.

이외의 다른 염료들도 이상의 두 方法과 유사한 方法으로 合成하였다.

2. 理論 및 計算

프론티어軌道(frontier orbital) 에너지인 最高占有軌道(HOMO) 에너지와 最低非占有軌道(LUMO)에너지는 單純 Hückel 分子軌道法(HMO)으로 計算하였으며, hetero原子的 共鳴積分과 共鳴積分을 Table 1에 총괄하였다.



파라미터는 一電子하밀토니안 h 가 가지는 의미가 分子에 따라 틀리므로 一義적으로 定해지는 性質의 것이 아니지만 一般적으로 한 系列의 計算에서 使用되는 파라미터 사이의 相對的인 크기가 올바르게 擇해져 있으면 信賴할 수 있는 結果를 줄 수 있으므로 $-N=N-$ 사이의 共鳴積分은 $\beta_{N=N}=1$ 로 取하였고 $-CH_2CH_3$ 는 $-CH_3$ 와의 電子反撥의 程度를 감안해서 파라미터를 任意로 取하였다.

經驗的인 바탕위에서 Clar¹¹는 吸收띠를 α -띠(α -band), p -띠, β -띠로 分類하였다. p -띠는 分子軌道函數論에서 最高占有軌道에서 最低非占有軌道の π 電子의 轉移에 該當하는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉移이다. 靑진계 유기화합물의 UV 吸收띠의 最大吸光波長(λ_{max})은 이 $\pi \rightarrow \pi^*$ 의 轉移에 歸屬된은 잘 알려진 事實이다. 最高占有分子軌道와 最低非占有分子軌道 사이의 HMO 에너지의差(ΔE)는

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

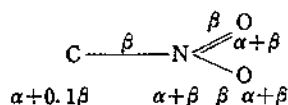
로 表示되며 이 一次 들뜬狀態가 화합물의 最大吸光波長과 關係가 있다.

2. 結果 및 考察

아닐린誘導體를 디아조成分으로 하고, 置換이미다졸類를 靑진成分으로 하여 合成한 亞조染料

Table 1. Adopted parameters of hetero atoms and substituted groups.

Substituent	a^*	b^{**}	I^{***}
-Cl	1.80	0.18	0.80
=O	2.00	0.20	$\sqrt{2}$
=N-	0.60	0.10	1.00
--N<	1.00	0.10	1.00
-OCH ₃	0.50	0.00	0.60
-CH ₃	3.00	-0.10	1.00
-CH ₂ CH ₃	2.80	-0.10	1.00



*Coulomb integral of substituen, $\alpha_x = \alpha + a\beta$

**Coulomb integral of carbon atom adjacent to substituent, $\alpha_{adj} = \alpha + b\beta$

***Resonance integral between C-X, $\beta_{x-} = I\beta$

料 39種에 對한 간단한 物性を Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 合成한 亞조染料들은 最大吸光波長(λ_{max})이 350~400 nm 範圍의 黃色 내지 オレンジ色들이며, 디아조成分 및 靑진成分의 置換基의 變化에 따라 그들의 最大吸光波長 및 몰吸光係數(ϵ)가 달라지고 있다. 卽, 같은 靑진成分에서의 디아조成分의 置換基 變化에 따른 最大吸光波長은 置換基가 電子共與性이 클 수록 또는 電子吸引性이 클 수록 커짐을 볼 수 있다. 이 사실은 σ 의 正負의 값이 클 수록 λ_{max} 가 커짐을 의미한다. σ 는 치환기가 反應중에서 電子密度를 변화시키는 能力을 나타내는 尺度임을 감안하면 電子密度의 심한 變化가 생기면 原子의 配置에 錯동이 생겨 들뜸이 쉬워지는 것이라 생각된다.

마치 에틸렌의 바닥상태는 D_{2h} 點群에 속하나 들뜬상태는 D_2 點群에 속하는 것과 같다. 또, 같은 디아조成分에서는 靑진成分이 2-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸順으로 最大吸光波長이 커지고 있다.

한편, 단순 Hückel 分子軌道法으로 計算한 이들 亞조分散染料들의 最高占有軌道에너지와 最低非占有軌道에너지 및 이들 에너지間의 差(ΔE)를 Table 3에 나타내었다. Table 2 및 3에 依하면 이들 亞조染料들의 디아조成分 및 靑진成分의 置換基의 變化에 따른 λ_{max} 및 ΔE 의 變化는 어떤 相關關係가 있음이 豫想된다. 따라서 靑진成分이 各各 2-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸 및 2-페닐이미다졸일때 디아조成分의 置換基變化에 對한 λ_{max} 및 ΔE 를 Hammett의 置換基定數(σ)에 對하여 도시 해본 結果 σ 에 對한 λ_{max} 이나, σ 에 對한 ΔE , 모두가 各 靑진成分에 있어서 좋은 相關關係를 가졌으며, σ 에 對한 λ_{max} 의 plot와 σ 에 對한 ΔE 의 plot는 꼭 같은 樣相을 나타낼 뿐만 아니라 두 도시는 完全히 포개어진다. 이와 같은 事實은 λ_{max} 과 ΔE 사이에는 直線 關係가 있다는 것을 말해준다. 따라서 染料들의 最大吸光波長은 HMO에 依한 ΔE 의 計算으로 豫想할 수 있다.

代表的으로 2,4-디메틸이미다졸을 靑진成分으로 했을때의 디아조成分의 置換基 變化에 따

Table 2. The properties of synthesized azo dyes.

Dye	m. p (°C) (uncorr.)	λ_{\max} (nm)	ϵ (1×10^{-4})	Analytical data (%)					
				Calcd.			Obsd.		
				C	H	N	C	H	N
I-1	183	356.2	2.13	64.49	5.42	30.09	64.31	5.21	30.49
I-2	169	358.9	1.96	65.97	6.05	27.98	65.80	6.18	28.02
I-3	150	355.2	2.10	65.97	6.05	27.98	66.12	6.113	27.75
I-4	172(dec.)	348.0	2.75	65.97	6.05	27.98	66.39	5.9 ^I	27.70
I-5	142	359.0	1.97	61.09	5.60	25.91	61.21	5.51	25.80
I-6	158	358.8	3.13	61.09	5.60	25.91	60.98	5.80	25.93
I-7	189	368.0	1.88	61.09	5.60	25.91	61.11	5.75	25.70
I-8	145	359.2	1.21	67.25	6.60	26.15	67.15	6.73	26.12
I-9	192	361.0	2.10	67.25	6.60	26.15	67.12	6.54	26.34
I-10	190(dec.)	363.2	1.12	54.42	4.12	25.39	54.80	4.10	25.48
I-11	184	358.8	2.54	54.42	4.12	25.39	54.10	4.37	25.37
I-12	195(dec.)	360.5	2.89	54.42	4.12	25.39	54.29	4.18	25.21
I-13	190	370.0	2.69	51.94	3.93	30.29	51.62	4.02	30.10
II-1	191	365.0	2.15	65.97	6.05	27.98	65.98	5.93	28.09
II-2	173	369.4	1.57	67.25	6.60	26.15	67.23	6.35	26.42
II-3	158	366.7	2.18	67.25	6.60	26.15	67.05	6.37	26.58
II-4	190	358.0	2.84	67.25	6.60	26.15	67.54	6.35	26.11
II-5	131	378.0	1.02	62.58	6.14	24.33	62.25	6.31	24.21
II-6	164	368.9	1.58	62.58	6.14	24.33	62.31	6.07	24.44
II-7	204	377.7	1.98	62.58	6.14	24.33	62.81	6.12	24.31
II-8	175	372.7	1.65	68.38	7.08	24.54	68.32	6.98	24.70
II-9	181	367.2	2.20	68.38	7.08	24.54	68.05	7.12	24.83
II-10	185	373.2	1.65	56.29	4.73	23.88	56.28	4.78	23.55
II-11	166	371.5	1.79	56.29	4.73	23.88	56.11	4.83	23.87
II-12	205(dec.)	367.8	2.95	56.29	4.73	23.88	56.18	4.71	23.72
II-13	186	388.0	2.90	53.86	4.53	28.56	53.72	4.51	28.28
III-1	169	375.9	2.75	72.55	4.88	22.57	72.35	4.81	22.84
III-2	156	379.4	2.09	73.25	5.39	21.36	73.15	5.41	21.44
III-3	142	374.6	2.71	73.25	5.39	21.36	73.33	5.28	21.39
III-4	185	367.0	2.80	73.25	5.39	21.36	73.35	5.30	21.35
III-5	142	390.6	1.80	69.04	5.08	20.13	69.12	5.10	20.42
III-6	153	379.3	1.87	69.04	5.08	20.13	68.92	5.12	20.08
III-7	193	385.0	2.01	69.04	5.08	20.13	68.95	5.07	20.13
III-8	200	374.3	1.91	73.88	5.85	20.28	73.51	5.84	20.65
III-9	206	376.4	2.30	73.88	5.85	20.28	73.92	5.45	20.66
III-10	210(dec.)	379.0	1.68	63.71	3.93	19.82	63.51	3.90	19.80
III-11	117	378.5	1.86	63.71	3.93	19.82	63.72	4.02	19.71
III-12	187	380.4	2.86	63.71	3.93	19.82	63.55	4.03	19.80
III-13	224(dec.)	406.0	2.58	61.42	3.79	23.88	61.55	3.82	23.81

Table 3. LUMO and HOMO energies and their differences (ΔE) for synthesized azo dyes (in β unit).

Dye	LUMO	HOMO	ΔE
I-1	-0.324275	0.495660	-0.819935
I-2	-0.348944	0.460393	-0.809337
I-3	-0.324978	0.492503	-0.817481
I-4	-0.417992	0.512094	-0.930086
I-5	-0.350360	0.325514	-0.675874
I-6	-0.325035	0.377214	-0.702249
I-7	-0.355567	0.319089	-0.674656
I-8	-0.350024	0.457710	-0.807734
I-9	-0.353712	0.450131	-0.803843
I-10	-0.332069	0.475097	-0.807166
I-11	-0.324502	0.493385	-0.818387
I-12	-0.333016	0.470245	-0.803261
I-13	-0.179589	0.523305	-0.702894
II-1	-0.354013	0.428086	-0.782099
II-2	-0.377228	0.395564	-0.772792
II-3	-0.354816	0.426105	-0.780921
II-4	-0.381175	0.390608	-0.771783
II-5	-0.377979	0.295814	-0.673793
II-6	-0.448730	0.235742	-0.684472
II-7	-0.381984	0.291798	-0.673782
II-8	-0.378227	0.393235	-0.771462
II-9	-0.382377	0.388060	-0.770437
II-10	-0.361179	0.410023	-0.771202
II-11	-0.354267	0.427019	-0.781286
II-12	-0.561680	0.230964	-0.792644
II-13	-0.199985	0.456562	-0.656547
III-1	-0.264720	0.499699	-0.764419
III-2	-0.290821	0.471765	-0.762586
III-3	-0.265201	0.497171	-0.762372
III-4	-0.293286	0.465568	-0.758854
III-5	-0.293814	0.340958	-0.634772
III-6	-0.265271	0.378467	-0.643738
III-7	-0.296549	0.337716	-0.634265
III-8	-0.292005	0.469577	-0.788582
III-9	-0.270010	0.495104	-0.765114
III-10	-0.273351	0.483423	-0.756774
III-11	-0.264882	0.498277	-0.763159
III-12	-0.274039	0.479358	-0.753397
III-13	-0.141906	0.521027	-0.662933

른 σ 에 對한 λ_{max} 과의 相關關係를 Fig. 1에, 그리고 σ 에 對한 ΔE 와의 關係를 Fig. 2에 나타 내었다.

벤젠-아조-벤젠 型의 디아조 착지움에 있어 서 디아조成分의 置換基 變化에 따른 디아조착 지움速度(k)가 Hammett의 치환기定數와 좋은

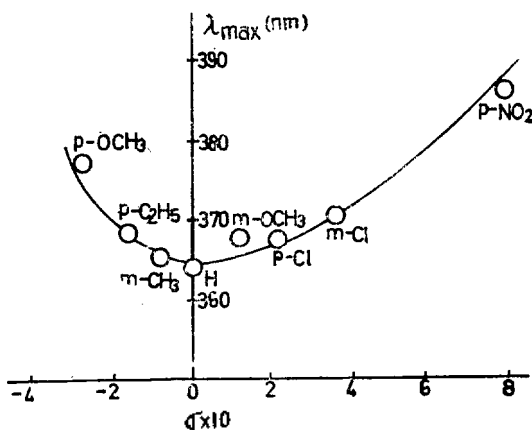


Fig. 1. The relationship between λ_{max} and σ for the dye which has 2,4-dimethylimidazole as a coupler.

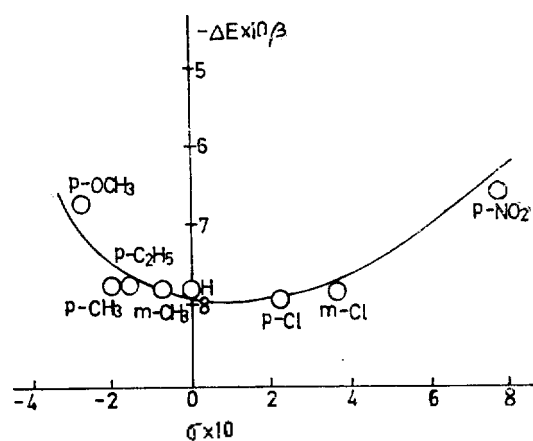


Fig. 2. The relationship between ΔE and σ for the dye which has 2,4-dimethylimidazole as a coupler.

相關關係를 나타낸다는 것은 많이 報告되어 있 으나^{18,19} 本研究에서와 같이 λ_{max} 또는 ΔE 가 σ 와 二次의 相關關係를 가진다는 報告는 아직없 다. 뿐만 아니라 ΔE 가 σ 와 相關關係를 가진다 는 것은 ΔE 와 k 사이에 어떤 相關關係가 있다

는 것을 의미하므로 매우味興있는事實이다.

디아조成分을 固定시켜놓고 짝지움成分을 2-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸로 變化시켰을 때도 ΔE 와 λ_{max} 사이의關係는 앞에서 짝지움成分을 固定시켜 놓고 디아조成分을 變化시켰을 때 처럼 Fig. 3에서 보는 바와 같이 直線性을 나타내었다. 各디아조成分에 있어서의 도서는 直線이 서로 重疊되므로 Fig. 3에는 *o*-클로로, *m*-메틸, *p*-니트로, *o*-메톡시아닐린에 대해서만 나타내었다.

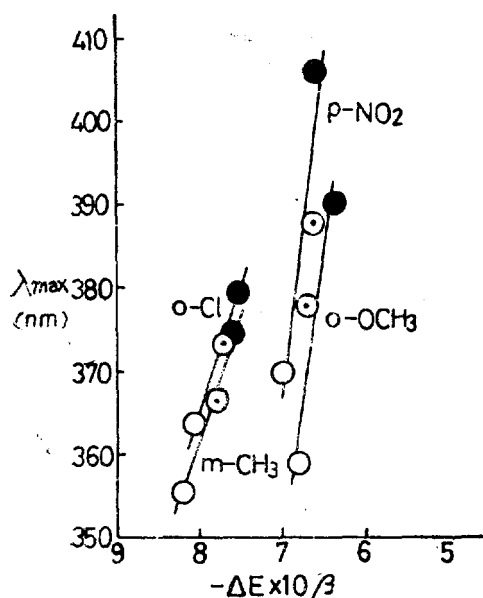


Fig. 3. Plots of λ_{max} versus ΔE for the variation of coupler and diazocomponent. ○ : 2-methylimidazole, ⊙ : 2,4-dimethylimidazole, ● : 2-phenylimidazole

REFERENCES

1. W.R. Remington, *Amer. Dyest. Rept.*, **41**, 859 (1952).
2. M.J. Schuler, W.R. Remington, *Discuss. Faraday Soc.*, **16**, 201 (1954).
3. D. Patterson, R.P. Sheldon, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1254 (1959).
4. C.H. Giles, *Discuss. Faraday Soc.* **16**, 248 (1954).
5. J.P. Choquette, *Tex. Res. J.*, **24**, 387 (1954).
6. C.L. Zimmerman, J.M. Mecco, A.T. Carlino, *Am. Dyest. Rept.*, **44**, 296 (1955).
7. 橋田, 下田, 關口, 松井, 日工化, **74**, 73 (1971).
8. B. Gloor, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta.*, **54**, 553 (1971).
9. G.S. Egerton, A.G. Morgen, *J. Soc. Dyers Col.*, **87**, 223 (1971)
10. O.N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **9**, 522 (1876).
11. H. Kuhn, *Helv. Chem. Acta*, **31**, 1441 (1968); **34**, 2371 (1951).
12. J.R. Platt, *J. Chem. Physics*, **17**, 484 (1949).
13. R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Physics*, **21**, 466 (1953).
14. J.A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1959).
15. J.E. Lennard-Jones, *Am. Rev. Phys. Chem.*, **4**, 167 (1953).
16. M. Klessinger, W. Luttko, *Tetrahedron*, **19**, Suppl., **2**, 315 (1963).
17. H. K. Lee, and Y.J. Lim, *Res. Rev. Kyungpook Univ.*, **21**, 155 (1976).
18. 橋田, 下田, 關口, 松井, 日工化, **74**, 240(1971).
19. Y. Hashida, M. Kobayashi, K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2506 (1971).