

색소재료 (I)

이영희 · 김경환
부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

1.1. 색소란 무엇인가?

1.1.1. 광의 흡수와 색

전자파 중 사람이 눈으로 판별할 수 있는 파장역(400~800 nm)을 가시광선이라고 부른다. 이 가시광선 중 일정 파장을 흡수하고 다른 부분을 반사함으로써 우리들의 눈에 느껴지는 물질이 색소(color 또는 colorant)이다. 태양의 백색 광선은 각 파장역에 걸친 광의 바란스에 의해 백색으로 보이나 이 광파장의 일부가 흡수되면 투과광 또는 흡수광은 특정의 색을 나타낸다. 여기에서 흡수된 광의 색을 스펙트럼색(spectral color)이라 부르고 반사하여 사람의 눈에 관찰되는 색을 여색(complementary color)이라고 부른다.

흡수 스펙트럼과 관찰되는 여색과의 관계를 나타내면 그림 1과 같다.

1.1.2. 色知覺과 흡수 스펙트럼

색은 사람의 시각에 의하여 판별할 수 있으며 색지각의 과정을 모델적으로 나타내면 그림 2와 같다. 그 과정은 (1) 물체에 광의 조사, (2) 색소에 의한 광의 선택 흡수, (3) 반사 또는 투과광의 눈에로 입사, (4) 망막 상에서의 색 자극 발생, (5) 대뇌로 자극 전달, (6) 대뇌에서 시각의 발생에 의한 색 인식의 순서로 작용하며 색소는 입력에 영향을 준다.

여기서 색자극 즉 측색학으로 일어지는 3자극치 $T=[x, y, z]$ 는 주파장(λ_d), 순도(P), 명도(Y)로 변환시키는 것을 잘 알려져 있으며 측색학적으로 정리된 색 자극을 대뇌 생리학적인 색 감각과 대응시킬 수 있다. 측색학적인 색 자극과 대뇌 생리학적인 색 감각을 대응시켜서 표 1에 나타내었다.

한편, 색지각과 흡수 스펙트럼 사이에는 (1) 주파장은 최대 흡수 파장(λ_{max})과 보색의 관계, (2) 주파장

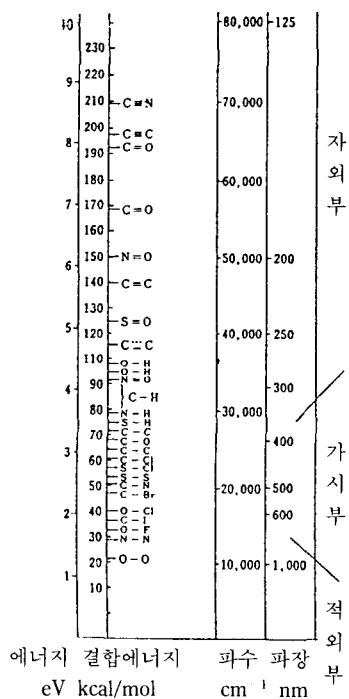


그림 1. 광의 파장과 색과의 관계.

파장(nm)	관찰되는 색	
	흡수광의 색	(여색)
400~435	紫	綠·黃
435~480	青	黃
480~490	綠·青	橙
490~500	青·綠	赤
500~560	綠	赤·紫
560~580	黃·綠	紫
580~595	黃	青
595~610	橙	綠·青
610~750	赤	青·綠
750~800	紫·赤	綠

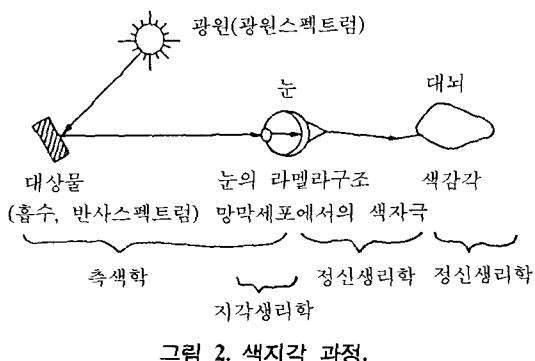


그림 2. 색지각 과정.

표 1. 색지각

축색학	일상용어	정신생리학
반사율	밝다 진하다	명도
주파장	색합	색상
순도	순수하다 순수하지 않다	채도

또는 최대 흡수 파장은 농도에 의존되지 않고 물질의 특성으로 얻어 짐 등의 관계가 있다. 따라서 다분히 복합적인 심리 현상인 색 감각과 물질의 흡수 스펙트럼을 관련시켜 근사적으로 물질의 구조와의 관계로 논의할 수 있다.

1.2. 염료와 안료

색소 중에서 적당한 염색법으로 섬유에 염착하고 일광, 세탁, 마찰 등의 사용 목적에 내구성을 가지는 것을 염료(dyestuff)라고 부르며 염색성이 없고 물에 불용의 염료, 용제에 불용인 것을 안료(pigment)라고 부른다. 실용적인 면에서 대부분의 염료는 분자 상태로 사용되므로 화학 조성이 주로 문제가 되나 안료는 입자 상태로 사용되므로 입도(粒度)제어, 표면 활성, 분산 등의 물리 상태의 조정도 필요하다.

1.2.1. 염료와 안료의 구별

예를 들어 [인디고]와 [동프탈로시아닌]을 비교하여 보자. 염료의 인디고는 물에 불용의 청색 색소이며 유기 용매에 난용성이므로 물리 상태의 조정에 의해 안료로 사용할 수 있으나 이 방면의 용도는 전혀 없다. 면을 염색하는 경우는 일단 환원하여 수용성으로 하고 그 중에 섬유를 침지시켜 염착시키고 공기 중에 노출시켜 산화하고 섬유상에

서 청색의 불용성 색소를 재생시킨다. 물론 염색 후 필요한 안정성을 가지고 있다. 한편 유기 안료의 동프탈로시아닌은 인디고와 같이 물에 불용성의 청색 색소이며 유기 용매에 난용이다. 이것은 안료로서 아주 우수한 성질을 가지고 있으며 물리 상태를 조절함으로 인쇄 잉크, 플라스틱 착색, 자동차용 도료에 이용하고 있다. 이 화학조성 그대로는 섬유용 염료로는 사용할 수 없다. 그러나 동프탈로시아닌 분자에 술폰기(직접 염료), 티올기(황화 염료), 제4급암모늄염(염기성 염료), 모노클로로트리아실기(반응 염료), 동대신에 코발트(배트 염료)를 도입하면 () 안의 염료로 사용할 수 있다. 프탈로시아닌은 이와 같이 구조를 개선하여 염료로도 사용할 수 있다.

1.2.2. 염료와 안료의 내성

염료와 안료가 받는 내부에서의 물리적 화학적 작용을 요약하면 그림 3와 같다. 그림에서 중심의 기질로 또는 중심의 기질로부터 화살표와 같은 작용이 일어난다. 구체적인 작용인자는 바깥 부분의 다각형에 표시되어 있다. 가장 바깥 쪽 곡선의 범위가 내성이 우수한 것을 의미한다. 물론 모든 것에 강한 내성을 요구하는 것은 무리이므로 목적을 만족하는 조건을 선택하여 사용한다.

1.2.3. 염료, 안료와 finechemicals(精密化學品)

Finechemical이라는 것은 고품질로 부가가치가 높은 화학공업 제품의 총칭이며 고도의 기술로 얻어지는 다종소량생산형(多種少量產形)의 성격을 가

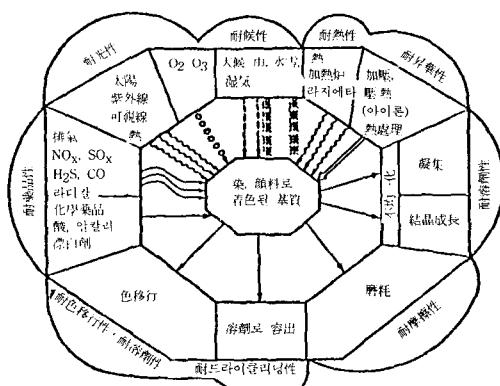


그림 3. 염료와 안료가 받는 내부에서의 물리적, 화학적 작용.

지고 있다. 구체적으로는 염료, 안료, 의약품, 농약 등을 가리키나 이것을 염료와 안료에 대하여 살펴보기로 한다. 130년에 달하는 합성염료, 유기안료 역사 중에서 코울타르 성분을 원료로 하여 각종 다양한 방향족 화합물의 합성화학이 크게 진보되었으며 다른 분야에도 크게 기여를 하였다. 현재 염료와 안료 모두 상품명이 많으며 대상으로 하는 기질에 희망하는 착색이 가능하다. 또한 염료와 안료 중간체는 의약품, 농약의 합성에도 이용할 수 있다.

표 2는 Color Index(CI) 제3판(1975)에 수록된 염료와 안료의 종류와 색을 나타낸 것이다. 색소화합물의 총수는 7000종류에 달하며 황색, 적색, 청색의 염료와 안료는 각각 1000종류 이상에 달한다. 만능한 성질을 가진 염료와 안료의 종류가 아직 발견되지 않았으므로 칼러화의 정도가 생활 수준의 척도로 되어 있는 한 잇달아 다양화, 고급화에로 발달되는 것은 당연한 일이라 하겠다.

1.2.4. 염료와 안료의 용도

염료, 안료 모두 당연히 착색재로서의 용도가 으뜸이다. 물리적 화학적 성질을 이용하는 기능성 색소의 영역은 많이 개발되고 있는 중이며 표 3에 이들의 용도를 나타내었다.

1.3. 합성염료 발전의 역사

중요한 합성염료의 발전의 역사를 연대별로 나타내어 보면 표 4와 같다. 표 4를 간단하게 설명하여 보면 다음과 같다.

Perkin은 aniline과 말라리아의 특효약인 quinine 둘 다 방향족화합물로 질소를 함유하고 있는 점에 주목하여 aniline으로부터 quinine를 만드는 중, 우

연히 얻어진 보라색의 결정을 놓치지 않고 염료로의 응용을 시도하여 성공하였다. 염기성염료 Mauveine의 발견이었으며 당시에는 분류 기술이 발달하지 못하였으므로 aniline 중에는 toluidine류가 함유되어 있어 azine 염료가 얻어졌다. 아래 구조식에서 직선으로 밑줄을 그은 것은 천연물, 밑줄이 없는 것은 순합성품, 파선으로 밑줄을 그은 것은

표 3. 색소의 용도

염 료	섬유 紙·皮革 油脂, 왁스, 가솔린 모발 화장품 식품
안 료	인쇄잉크 고분자재료 도료 화장품 그림물감 원액착색 날염
기타염료	분석용지표 생물학용 임상진단용 사진용 增感, 減感 복사용디아조, 감열, 감압지 칼러사진용커플러
색소 중간체의 물리적 화학적 성질의 이용	색소레이저 칼러액정 포토크로미즘 광도전성 광에너지변환 촉매성

표 2. 염료와 안료의 종류와 색

(단위: 갯수)

색	산 성	염기성	직 접	분 산	안 료	반 응	油 溶	계	백분율(%)
황	221	82	147	199	148	124	160	1,081	15.6
동	154	54	118	135	58	82	104	705	10.2
적	387	108	247	304	224	169	219	1,658	24.0
자	121	49	100	85	46	31	42	474	6.9
청	317	141	277	315	69	155	135	1,409	20.4
녹	105	14	87	8	49	22	29	314	4.5
갈	386	17	225	25	30	28	58	769	11.1
흑	208	10	161	35	—	38	51	503	7.3
계	1,899	475	1,362	1,106	624	649	798	6,913	100.0

표 4. 합성염료의 역사

1856	최초의 합성염료, Mauveine 발명 (W. H. Perkin)
1856~1859	Fuchsine 합성 (E. Nathson)
1862	아조화학 시작 (P. Gries)
1863	Indulin (H. Caro, J. Dale)
1863	최초의(지금도 여전히 사용되고 있다) 아조염료 : Bismark Brown (C. Mareus)
1865	방향족화합물 구조이론(A. Kékulé)
1868	Alizarine 합성(C. Graebe, C. Liebermann)
1870	Isatin으로부터 Indigo 역합성 성공(A. V. Bayer, A. Emmering)
1871	Phthalein류(phenolphthalein, fluoresceine) 발견 (A.V. Bayer)
1875~1876	Coupling으로 얻어진 최초의 중요한 아조염료, charysoidine (H. Caro, O. N. Witt)
1876	Methylene Blue 발명(H. Caro)
1878	Isatin 합성 성공으로 Indigo 전합성(A. V. Bayer)
1884	최초의 공업용 직접염료 Congo Red(P. Bottiger)
1887	Rhodamine B(M. Cersole, BASF사)
1890	Phenylglycine 및 phenylglycine-o-carboxylic acid로부터 공업적 Indigo 합성 성공 (K. Heumann, BASF사)
1897	Phenylglycine-o-carboxylic acid로부터 Indigo 제조 개시(BASF사)
1900	최초의 純情色 유화염료, Immedialreiblau(A. Wizinger, R. Bohn)
1906	Thioindigo 합성(P. Friedlander)
1911~1912	2-hydroxy-3-naphthoic acid arylamide(Naphthol AS류)가 섬유상에서 불용성 아조염료 생성에 이용(A. Winther, L. Laska, A. Zitscher, Griesheim Elektron사)
1915	양모용 Chrome 치염염색(1:1형), Neolan 염료시판(CIBA사)
1920	녹색 Threne 염료 Caledon Jade Green 발명(A. H. Davies, R. F. Thomson, J. Thomas, Scottish Dyes)
1924	Anthraquinone 전염염료를 Leucoester로 변하게 하는 방법 발견 (가용성 건염염료) (Scottish Dyes사)
1927	최초의 분산염료, Celliton Fast Yellow G, Fast Blue B (IG사)
1929	형광증백 원리 발견(P. Krais)
1932	Phthalocyanine 구조 해명(R. P. Linstead)
1951	1:2형 금속착염염료 Irgalan 염료(Geigy사)
1956	목면용 반응염료, Procion 염료 시판(ICI사)

천연품을 모방하여 얻은 합성품을 표시한 것이다.

P. Gries에 의한 azo coupling 반응의 발견은 지금 시판되고 있는 합성염료의 1/2을 점유하고 있는 azo 염료합성의 기초반응을 발견한 것으로서 중요하다. 염료의 출발 원료, 발색단으로 중요한 벤젠의 구조가 지금 일반적으로 사용되고 있는 형(이른바 Kékulé식)으로 인정된 것은 그 다음 해이다. 적색의 천연 염료로서 서양 꼭두서니의 뿌리에서 얻어지는 Alizarine의 구조가 Graebe, Liebermann에 의하여 1,2-hydroxyanthraquinone의 glucoside인 것이 알려져 Anthraquinone이 합성되었다(1868). 천연염료의 구조를 결정하고 그 합성을 하기 시작한 것과 동시에

Anthraquinone화학이 시작되었다. 청색 천연염료 Indigo의 전합성이 A. V. Baeyer에 의하여 완성된 것은 1878년이다. BASF사의 K. Heumann이 공업적 합성법에 성공한 것은 1890년, BASF사가 공업적 생산에 들어간 것은 1897년이었다. Indigo 합성화학의 진보에 의해 방향족화합물을 중심으로 한 유기합성화학은 매우 진보되었다.

1884년에 최초의 직접염료가 P. Böttiger에 의하여 발명되었다. Disazo 염료 Congo Red이며 천연염료를 모방하지 않은 염료이다. 1887년 적색 염기성염료로서 지금까지도 이용되고 있는 Rhodamine B가 발명되었다. Xanthene 염료의 시작이었다. NASF사

의 R. Bohn는 Indigo와 같이 quinone기와 amino기를 가진 2-aminoanthraquinone으로부터 청색 전염염료를 얻어 알카리 용해로 Indanthrone(Threne Blue RS)을 얻었다(1901). Indigo를 모방하여 얻은 견뢰한 청색전염염료이며, Anthraquinone계 전염염료(가장 견뢰한 염료가 Threne 염료)의 시작이었다. Threne 염료는 대부분 옛날 IG사에서 발전되었으나 녹색의 Threne 염료만은 영국에서 발명되었다(1920). Dimethoxybioranthrone로 상품명 Celliton Jed Green으로 불리어진다.

1911~1912년에는 2-hydroxy-3-naphthoic acid aldehyde(Naphtol AS류)가 면에 직접성이 있는 하지제로서 Griesheim-Elektron사의 A. Winther, L. Lasaka, A. Zitscher에 의하여 발명되었다(섬유상에서 diazo 성분과 반응하여 불용성 azo 화합물의 생성). 1924년에는 최초의 가용화 전염염료의 원리(Leuco 전염염료의 황산ester의 제법)가 Scottish Dyes사에 의해 발견되었다. 1929년 P. Krais는 서양 마로니에의 추출물(Esculin : 6,7-dihydroxy coumarin glucoside)로 아마사의 형광 증백을 시도하였다. 1932년에는 R. P. Linstead에 견뢰성이 우수한 청색 발색단인 Phthalocyanine의 구조가 결정되었다. 1956년 ICI사는 Perkin의 100주년을 기념하여 면과 공유결합하는 이른바 반응염료 Procion 염료를 발표하였다. 선명하고 견뢰성이 우수하며 더구나 가격이싼 면용 염료로서의 반응염료의 시작이었다.

1.4. 염료의 분류

염료의 분류 방법에는 여러가지가 있으나 가장 널리 사용되고 있는 것은 발색단 또는 색원체를 기초로 한 화학 구조 상의 분류와 물성 또는 염색성을 기초로 한 염색상의 분류이다.

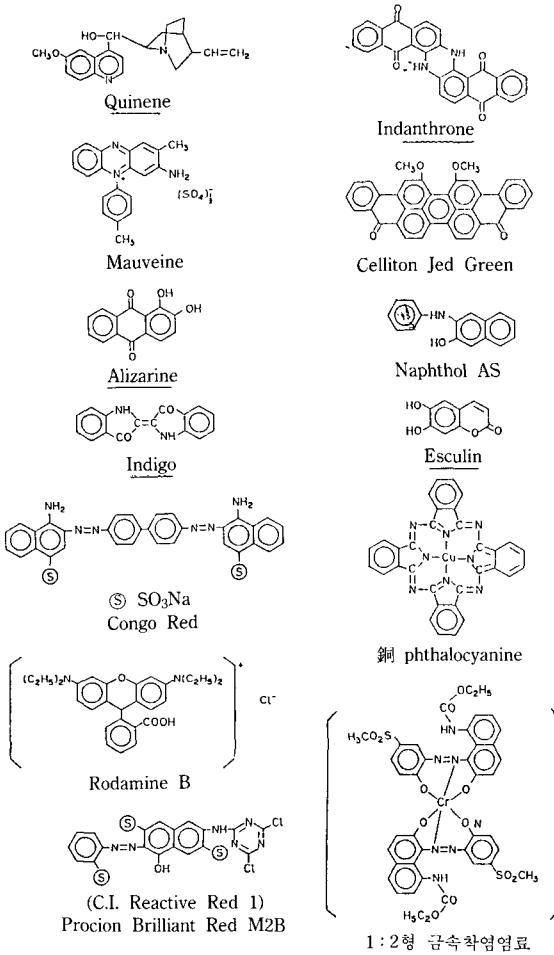
1.4.1. 화학 구조상(발색단)에 의한 분류

Color Index의 3rd Edition의 Vol. 4, Chemical Constitution편에 기재되어 있는 순서로 나타내면 표 5와 같다.

이 중에서 Phthalocyanine을 제외한 중요한 발색계는 1884년 전에 발명된 것이다.

1.4.2. 염색상의 분류

대상 소재별로 주요 염료를 열거하고 그 화학구조(관용기)와 응용상의 특징을 정리하면 표 6와 같다.



또 주요 발색단이 어떤 분류의 염료에 잘 이용되고 있는가를 종합하면 표 7와 같다. 이 표로부터 각 염료 분류마다 어떤 발색단(색원체)이 잘 이용되고 있는가를 알 수 있고 특히 아조와 안트라키논 발색계가 많은 염료에 이용되고 있는 것을 알 수 있다.

1.5. 염료-섬유 사이 결합의 양식

색소가 염료로서의 성능을 나타내기 위해서는 섬유에 대하여 친화력을 가져야 한다. 염료가 섬유에 염착할 때에는 염료와 섬유 사이에 여러 종류의 결합력이 생긴다. 염료 분자와 섬유 사이 결합력의 정도가 염색견뢰도(주로 세탁, 물 등의 습윤견뢰도)를 지배한다. 일반적으로는 결합에너지가 크며 또한 정전적 성질이 작아지는 민큼 염료분자는 섬유로부

표 5. 화학 구조(발색단, 색원체)에 의한 분류

1) Nitro와 Nitroso 염료	$-NO_2$, $-NO$	8) Quinoneimine 염료	
2) Azo 염료		Azine 염료	
Benzeneazo 염료	$-N=N-$	Oxazine 염료	
Naphthaleneazo 염료		Thiazine 염료	
복소환 azo 염료			
3) Stilbene 염료 (형광증백제)		9) Lactone 염료	
4) Carbonium 염료	$-C^+-$	10) Aminoketone 또는 Hydroxyketone 염료	
Diphenylmethane 염료		11) Anthraquinone 염료	
Triphenylmethane 염료		12) Indigoid 염료 Indigo계	
Xanthine 염료		Thioindigo계	
Acridine 염료		13) Phthalocyanine 염료	
5) Quinoline 염료			
6) Methine 염료 Polymethine 염료	$-(CH=CH)_n-$		
Azomethine 염료	$-CH=N-$		
7) Thyazol 염료			

표 6. 염색상의 분류

소재	염료	화학 구조와 응용상의 특징
셀룰로오스	직접염료	술폰산기(카르본산기)를 가지며 평면구조를 취함
면	건염염료	알카리와 환원제에 의해 수용성이 되며 염착 후 불용화됨
마	유화염료	산화환원에 의해 수용성으로 되며 염착 후 불용화됨
레이온	나프톨염료	하지제와 현색제가 있어야 하며 섬유 상에서 디아조화, 커플링을 함.
벤베르그	반응염료	반응기, 술폰산기를 가지며 섬유와 공유 결합을 함.
폴리아미드 (양모, 견, 나일론)	산성염료	술폰산기를 가짐
	산성매염염료	술폰산기를 가지며 염색중에 크롬 치열화함
	금속착염산성염료	주로 크롬, 코발트로 치열화된 산성염료
폴리에스테르	분산염료	물에 불용이며 분산제에 의해 이용됨
아크릴, CDP	염기성염료	제4급 암모늄기 또는 카르보늄기를 가지고 있음
각종섬유	형광증백제	공여이중결합을 가지고 있으며 자외부에 흡수가 일어나며 가시부에서 형광을 발함

터 탈락이 어렵게 되며 견뢰도는 좋아진다. 염료-섬유 사이 결합의 양식은 결합에너지의 크기에 따라 물리결합과 화학결합으로 분류되며 전형적인 물리

결합은 결합에너지가 수 kcal/mol 이하, 전형적인 화학결합은 30 kcal/mol 정도이나 물리결합을 10 kcal/mol 이하, 화학결합을 10 kcal/mol 이상으로

표 7. 발색단(색원체)과 염료 종류

대상섬유		셀룰로오스					폴리아미드		폴리에스터	아크릴	각종
염색계	염료	직접	전염	유화	나프톨	반응	산성 산성매염	금속착염 산성	분산	염기성	형광 증백제
	니트로 아조	벤젠아조 나프탈렌 아조 부소환 아조	◎		○ ◎	○ ○	△ ◎ ○	○ ○ ○	○ ◎ ○	○ ○	
스틸벤 카보늄	트리페닐 메탄	△			○	○	△ ○	○	○	○	
	크산틴	○			△	△	△				○ ○
	폴리메틴 아조메틴			○ ○			△		○	○	
	티아졸 키돈이민 안트라키논		△ △ ○ ○			○ ○	○ ○			○ ○	
인디고이드 프탈로 시아닌	단환계 단환계	○	△ ○ ○				○ △			○	

◎: 많이 사용되고 있음, ○: 사용되고 있음, △: 조금 사용되고 있음.

분류하는 경우도 있다.

물리결합으로서는 (1) 배향력(영구쌍극자 사이의 인력), (2) 유기력(영구쌍극자와 유기쌍극자 사이의 인력), (3) 이온-쌍극자 사이의 인력, (4) 분산력(兩 성분의 순간적 쌍극자에 기인하는 양자역학적 상호작용: 비극성 반데르바알스력), (5) p형 수소결합(p 전자쌍을 프로톤 수용체로 하는 수소결합), (6) π형 수소결합(π 전자쌍을 프로톤 수용체로 하는 수소결합), (7) 전하이동력(분자사이 전하 이동에 기인하는 인력) 등을 들 수 있으며 화학결합으로서는 (1) 이온결합(반대 하전 이온사이의 인력에 기인하는 결합), (2) 배위결합(배위원자가 금속원자에 전자쌍을 주므로 생기는 결합), (3) 공유결합(대응하는 2개의 원자가 전자를 서로 공유하여 생기는 결합)을 들 수 있다.

보통의 염색에 있어서의 염료 분자와 섬유 양쪽의 화학구조에 대응하여 위의 결합력이 복잡하게 중합되어 염착되는 예가 많으나 견뢰한 염색을 행하기

위해서는 염료-섬유 사이에 화학결합을 생기게 하는 것이 바람직하다. 우선 이온결합은 염료 분자 내에 존재하는 음이온성기 또는 양이온성기와 섬유측에 존재하는 반대의 성질을 가지는 관능기(염착좌석이라고 부른다)의 사이에 생긴다. 따라서 섬유측에 해리할 수 있는 극성기가 존재하지 않으면 이온결합은 생성되지 않는다. 우선 염료와 섬유 모두 친수성인 경우에는 이온결합된 것이 물 중에서 어느 정도 해리하여 염료이온이 물 중에 탈락되므로 견뢰한 염색으로서는 완전하지 못하다. 배위결합은 보통 이온결합보다 결합에너지가 크나 염료 분자와 섬유측에 금속과 배위결합할 관능기가 있어야만 한다.

이들에 대해 공유결합은 염료 분자에 반응기가 존재하고 섬유측에 치환 또는 부가반응을 할 수 있는 관능기(-OH, -NH₂, -SH 등)가 존재하면 생성될 수 있으므로 모든 천연섬유(면, 마, 양모, 견 등) 외에 레이온, 나일론 등도 그 대상이 된다. 또 공유결합은

표 8. 염료-섬유 사이의 결합 양식

염료/섬유	주된 결합 양식
직접염료/면	수소결합, 분산력
전염염료/면	수소결합, 분산력
나프톨염료/면	수소결합, 분산력
반응염료/면	공유결합
산성염료/양모(나일론)	이온결합, 수소결합, 분산력
산성매염염료/양모	이온결합, 배위결합, 수소결합, 분산력
분산염료/폴리에스테르섬유	분산력, 수소결합
카치온염료/아크릴섬유	이온결합, 분산력, 수소결합

가장 결합에너지가 높고 견뢰한 염색으로서는 이상적인 결합이나 반응염료의 반응기 종류에 따라 산, 알카리, 산화제 등의 공존하에서 염료-섬유 사이의 결합이 절단되는 것으로 알려져 있으므로 이 점주의를 필요로 한다. 표 8에 염색계에서의 염료-섬유 사이의 결합 양식을 나타내었다.

1.6. 색소의 구조와 색의 관계

색과 화학구조 연구의 역사는 매우 오래되었으며 1856년 Perkin가 최초의 합성염료 Mauveine을 합성한 이래 많은 유기화합물이 합성되었으며 색과 화학구조의 관계가 주목되고 있다. 표 9에 색과 화학구조의 역사의 개요를 나타내었다.

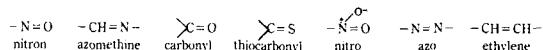
1.6.1. 발색단설(Chrophore Theory)

O. N. Witt가 1876년 그때까지 집적된 데이터를

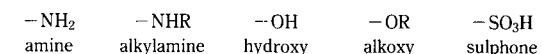
표 9. 색과 화학구조 이론의 역사

1868년	C. Graebe, C. Liebermann 〈유기화합물의 색과 분자구조에 대하여〉
1876년	O. N. Witt 〈발색단, 조색단설〉
1888년	H. E. Armstrong 〈quionoid 설〉
1890년	W. N. Hartley 〈화합물의 흡수 스펙트럼〉
1907년	Hewitt 〈Hewitt법칙〉
1908년	A. Von Baeyer 〈진동설〉
1913년	Campell 〈광흡수의 이론〉
1914년	E. Q. Adams, L. Rosenstein 〈전자진동설〉
1935년	Bury 〈공명설〉
1945년	G. N. Lewis 〈Lewis법칙〉
	L. G. S. Brooker 〈Brooker법칙〉

근거로 한여 제출된 경험 법칙이다. 즉 염료가 색을 나타내기 위해서는 어느 특정의 원자단이 존재하는 것이 필요하다. 이것을 발색단(chromophore)이라고 부르고 이것을 가지고 있는 것을 색원체(chromogen)라고 부른다. 발색단으로서는 다음과 같은 불포화 결합을 가지고 있는 기를 들 수 있다.

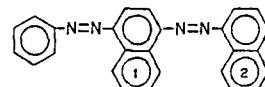


발색단만으로 충분히 색을 나타내지 못하거나 염색성이 부족하므로 다른 기가 필요하게 되는데 이를 조색단(auxochrome)이라고 부른다. 조색단으로서는



등이 중요하다.

유기전자설에 의하여 발색단의 π 전자결합을 조색단은 비공유전자쌍을 가지고 있는 것이며 조색단은 전자공여기 D(donor)이며 발색단은 전자수용기 A(accepter)이다. 이들이 결합하여 공명혼성체를 형성하고 색이 나타난다고 설명한다. 즉 염료는 발색단(π 전자결합)이 공역에 의하여 꽤 길게 연속되고 적당한 위치에 조색단이 들어 있는 것이다. 공업화된 염료는 공역 π 전자계로서 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 등의 방향족 화합물을 이용하고 있다 예를 들면 아래의 화합물은 벤젠, 나프탈렌(1), 나프탈렌(2) 사이를 아조결합으로 벤젠에서 나프탈렌(2)까지 공역된 것이다. 공역이 길어질 수록 색은 짙색으로 된다 (Hewitt법칙). 이것이 적당한 조색단이 적당한 위치에 도입된다. 따라서 염료, 안료의 합성은 방향족화합물을 원료로 하는 유색화합물의 합성이라고 말할 수 있다.



1.6.2. 분자궤도법에 의한 해석

색소분자는 광에너지(ΔE)를 흡수함으로 기저상태에서 여기상태로 여기된다. 흡수에너지와 파장(λ)와의 사이에는 (1)식과 같은 관계가 성립된다.

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

여기에서 v 파수, c 는 광속도, h 는 plank 상수, λ 는 파장이다.

분자궤도는 화학결합을 파동함수로 표현한 것으로 1개의 공유결합에 있어서 분자궤도는 결합에 관여하는 2개의 원자궤도의 선형결합으로 나타낸다. 공유결합 형성에 관여하는 분자궤도에는 결합성 궤도(σ 궤도)와 이것보다 에너지가 높은 쪽의 궤도 즉 반결합성 궤도(σ^* 궤도)의 2개가 있으며 기저상태에서는 σ 궤도에 2개의 전자가 스펀을 쌍으로 해서 들어가 있다. 2중결합의 분자궤도에는 σ 결합을 형성하는 2개의 σ 전자에 있어서는 σ 와 σ^* 궤도, 그 위에 π 결합을 형성하는 2개의 π 전자에 있어서는 결합성 π 전자와 반결합성 π^* 궤도의 합계 4개의 궤도가 있다. 이들 에너지 준위를 나타내면 그림 4와 같다.

일반적으로 결합에 관여하는 전자가 $2n$ 개라면 n 개의 분자궤도가 존재하고 기저상태에서는 에너지가 낮은 궤도부터 순서적으로 스펀이 역방향으로 짹을 지어 2개씩의 전자가 들어간다. 보통의 분자는 짹수개의 결합을 가지고 있으므로 기저상태에서는 전자의 스펀은 모두 중화되어 있다. 이 상태를 1중항(singlet)의 기저상태라고 부르고, S_0 라는 기호로 표시한다. 전자가 들어가 있지 않는 최저의 에너지 준위의 궤도를最低空軌道 또는 LUMO(lower unoccupied molecular orbital)이라 부른다. 기저상태에서 여기상태로 여기되는 것은 S_0 상태의 분자가 특정의 광을 흡수했을 때 결합성 궤도에 있는 1개의 전자가 스펀의 방향을 유지한 그대로 반결합성 궤도로 올라간 전자천이 과정을 말한다. HOMO에 있는 전자가 LUMO로 올라간 여기상태를最低勵起1重項狀態라 부르고 S_1 으로 표시한다. 더욱더 단파장(높은 에너지)의 광을 흡수했을 때에는 더욱더 높은 에너지 준위의 궤도로 올라간다. S_2 로 표시되는 여기

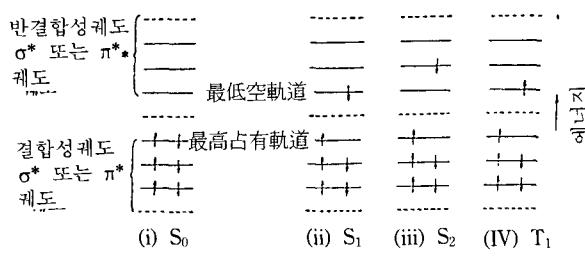


그림 4. 전자 천이의 개념도.

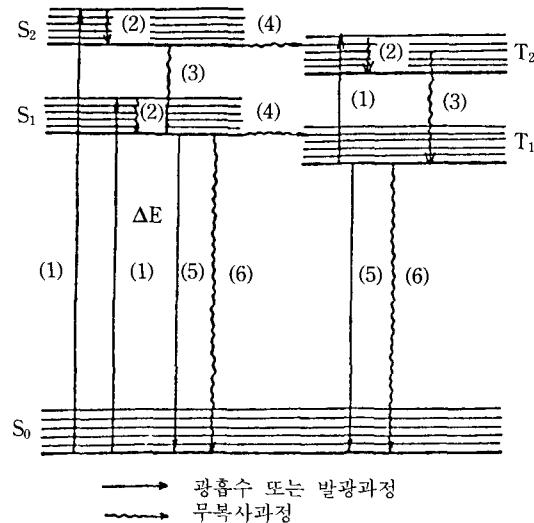
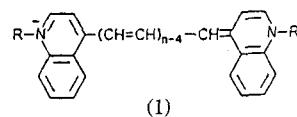


그림 5. Jablonski 도.

1중항상태이다. 더욱 높은 에너지의 광을 흡수하면 더욱 더 높은 순위의 상태 S_3 , S_4 도 생성되게 된다. S_1 의 전자가 스펀을 역평행에서 평행으로 바뀌어最低勵起三重項狀態 T_1 으로 변화하는 것도 있다. S_0 에서 T_1 , T_2 로의 천이는 스펀금제천이며, 이 천이 확률은 매우 작아서 보통은 관찰되지 않는다. 지금 까지 설명한 광여기분자의 거동을 그림 5에 모식적으로 나타내었다. Jablonski 그림이라고도 부른다.

색소의 색은 HOMO에서 LUMO에로의 1전자 천이에 대응하는 흡수스펙트럼의 변화로서 분자궤도법(MO법)으로 근사계산되고 있다. 일반으로 π 평면의 확장, 즉 공역계의 확대에 의하여 십색이동을 한다. 예를 들면 長鎖狀 및 多環狀炭化水素의 최대흡수파장 λ_{max} 는 環의 수나 연결기의 수 n 와 비례관계가 있다. Cyanine 색소(1)에서는 λ_{max} 는 n 이 비례한다. ($n=4$, 600 nm, $n=10$, 1200 nm).



MO법에 의한 분+중의 전자 밀도의 근사계산에 있어서는 여러가지 근사법이 있다. 단순 LCAO(원자궤도의 1차 결합)법에 의해 근사도를 높인 SCMO(self-consistent 自己無撞着 MO)법이 많이 제안되어 있다. 예를 들면 Wheland-Mann법, Parriser-Parr-

Pople(PPP법), 개량 Parriser-Parr-Pople법 등이 있다. 또는 molecules in molecules법인 LHM(Louguet-Higgins-Murrell)법 등도 알려져 있으나 Griffiths(1979), Fabian-Hartmann(1980)는 같이 주로 PPP법에 의한 계산결과에 의해 색소의 발색을 설명한다. 일반적인 염료의 발색계는 donor D와 accepter A가 연결기로 결합되어 있으며, 다음과 같은 이른바 분자내 전하이동형의 발색계(I) 또는 (II)를 취하고 있는 것이 많다.



색소 중에서 중요한 부분을 차지하고 있는 아조, 안트라키논, 키노프타론, 인디고계 등이 그 예이다. 여기에서 발색단, 조색단을 확대 해석하여 전자공여기(electron donor group, D기), 전자수용기(electron accepter group, A기)의 입장에서 살펴보기로 한다.

(1) 전자공여성기, D기

높은 에너지 궤도에 비공유전자쌍을 가지고 있는 원자는 모두 D기로 작용한다. 즉 색원체의 π 전자계와 유효하게 중첩되는 것이 가능한 비공유전자쌍을 가지고 있는 O, N, S 같은 hetero 원자가 그 예이다. 이들 원자를 포함한 중성기를 표 10에 나타내었다.

D기의 유효성으로서 Griffiths는 D기의 methyl 유도체 CH_3X 의 제 1이온화포텐셜을 척도로 하여 공여성이 작은 순서로 나열하였다.

(2) 전자수용성기, A기

A기는 적어도 2개의 다중결합원자를 가지며 말단원자는 탄소원자보다 전기음성이다. A기의 유효성은 D기의 경우보다는 유동적이며 색원체의 잔기의 성질에 크게 영향을 받는다. 그러나 Hammett의 σ 정수가 전자수용성력의 지표로 된다고 생각하여 A기의 σ (para)값 순서대로 나열한 것이 표 11이다.

표 10. D기의 유효성(Griffiths)

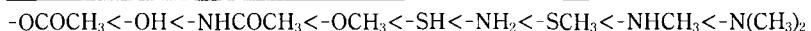


표 11. 전자수용성기의 상대적 유효성(Griffiths)



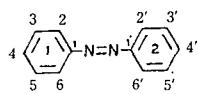
표 12. 치환 아조벤젠의 흡수 스펙트럼

Substituents	$\lambda_{\max}(\text{nm})(\log e)$
None	318(4.33) ^b
2-NH ₂	417(3.8) ^c
3-NH ₂	417(3.1) ^c
4-NH ₂	385(4.39) ^b
4-OH	349(4.42) ^b
4-SMe	362(4.38) ^b
4-NHAc	347(4.37) ^b
4-NHMe	402(4.41) ^b
4-NMe ₂	408(4.44) ^b
4-NEt ₂	415(4.47) ^b
2,4-diNH ₂	411(4.32) ^d
2,4-di-O ⁻	473(—) ^e
3,4-di-O ⁻	501(—) ^f
2,5-di-O ⁻	572(—) ^f
2,4-di-O ⁻ -4'-NO ₂	574(—) ^f
3,4-di-O ⁻ -4'-NO ₂	613(—) ^f
2,5-di-O ⁻ -NO ₂	655(—) ^f
4-NO ₂	332(4.38) ^b
4-OH-4'-NO ₂	386(4.47) ^b
4-NMe ₂ -4'-NO ₂	478(4.52) ^b
4-NEt ₂ -4'-NO ₂	490(4.56) ^b
4-NMe ₂ -2'-NO ₂	440(4.43) ^b
4-NMe ₂ -3'-NO ₂	431(4.46) ^b
4-NMe ₂ -4'-Ac	447(4.50) ^b
4-NEt ₂ -4'-Ac	462(4.45) ^b
4-NEt ₂ -4'-CN	466(4.51) ^f
4-NEt ₂ -3'-CN	446(4.45) ^f
4-NEt ₂ -2'-CN	462(4.48) ^f
4-NEt ₂ -2',4'-diCN	515(4.60) ^f
4-NEt ₂ -2',6'-diCN	503(4.52) ^f
4-NEt ₂ -3',5'-diCN	478(4.53) ^f
4-NEt ₂ -2',5'-diCN	495(4.56) ^f
4-NEt ₂ -3',4'-diCN	500(4.59) ^f
4-NEt ₂ -2',4',6'-triCN	562(4.67) ^f

^aSolvent ethanol; ^bE. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **22**, 915 (1957); ^cM. Martynoff, *Compt. Rend.*, **235**, 54 (1952); ^dR. J. Morris, F. R. Jensen, and T. R. Lusebrink, *J. Org. Chem.*, **19**, 1306 (1954); ^eR. Wizinger, *China*, **19**, 339 (1965); ^fJ. Griffiths and B. Roozpeikar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **42**, (1976).

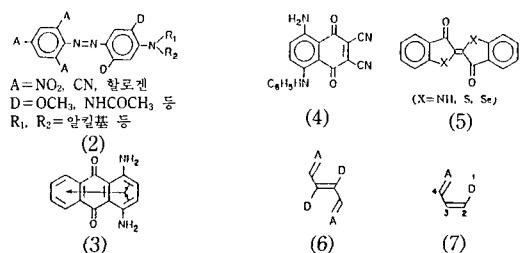
값은 매우 많은 값이 나와 있으나 Griffiths는 Barlin, Perrin의 값을 채택했다.

아조 발색계는 I형이며 아조기가 공역교로 되어 있다. 따라서 p-aminoazobenzene 유도체에 있어서 (1) 환에 A기, (2) 기에 D기가 도입되므로 심색으로 된다(표 12). p-aminoazobenzene 자체는 등색이나 (2)와 같이 A기와 D기가 유효로 작용하는 위치에 도입하면 青-青綠색의 염료까지 얻을 수 있다.



안트라퀴논 발색계는 치환 벤젠을 도너, 나프탈렌환을 어셉터로 하는 분자내 전하이동에 의한 (CT) 형 발색이다. 즉 1,4-diaminoanthraquinone(3 : $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$)는 p-penylenediamineo] D, Naphthaleneo] 복잡 A로 되어 있다. 표 13에 D기 치환 안트라퀴논의 최대 흡수파장을 나타내었다.

나프토퀴논 발색계에 있어서도 치환 벤젠이 D, 벤조퀴논이 A로 되어 있으므로 벤조퀴논계에 특히 A기를 도입한 2,3-dicyanonaphthoquinone 유도체(4)는 안트라퀴논계에서 얻어지지 않는 색소($\lambda_{\max} = 735 \text{ nm}$)를 얻을 수 있다.



인디고 발색계 인디고유도체(5)는 기본적으로는 (6)의 구조를 가진 것으로 나뉘어진다. 여기에서 (7)의 치환체로 생각하여 볼 수 있으므로 (7)계에 있어서 PPMO법으로 계산한 결과 3-위치에의 D기의 치환에 의해 HOMO의 에너지 준위가 높아지게 되며 2-위치로 A기의 치환에 의해 LUMO의 에너지 준위가 낮아지게 되는 것으로 나누어 진다.

더욱이 (6)의 인디고 발색계는 (7)의 발색계의 2 위치와 3위치에 각각 심색이동을 부여하는 치환기를 도입한 것이므로 LUMO-HOMO 사이의 에너지 차이가 작아지게 되어 큰 심색 효과를 주게 된다. 인디고계 색소(8)의 가시흡수 스펙트럼을 표 14에 나

표 13. D기의 치환 안트라퀴논의 λ_{\max} (Griffiths)

치환기	λ_{\max} (nm)
1-NH ₂	465
1-NH ₂ -4-Cl	466
1-NH ₂ -4-NO ₂	460
1-NH ₂ -6-Cl	470
1-NH ₂ ,7-diCl	477
1-NH ₂ -5-OCH ₃	460
1-NHCH ₃	508
1-N(CH ₃) ₂	504
1-OH	405
1-OCH ₃	380
1-SCH ₃	438
2-NH ₂	410
2-NH ₂ -1-Cl	405
2-NH ₂ -1-NO	410
2-OH	365
2-OCH ₃	363
2-N(CH ₃) ₂	470
1,2-di-NH ₂	480
1,4-di-NH ₂	550
1,5-di-NH ₂	480
1,8-di-NH ₂	492
2,3-di-NH ₂	442

용제 : CH₂Cl₂

표 14. 인디고계 색소의 가시 흡수 스펙트럼(Griffiths)

(8)		λ_{\max} (nm)	logε	용제
X	Y			
NH	NH	605	4.22	(CHCl ₂) ₂
Se	Se	570	4.08	CHCl ₃
S	S	546	4.21	CHCl ₃
O	O	420	4.08	CHCl ₃
NMe	NMe	650	4.13	CHCl ₃
NH	NMe	636	—	Xylene
NH	S	575	—	Xylene

X, Y의 전자공여성의 순서로 λ_{\max} 는 증대하고 있다 (NH>Se>S>O)

타내었다.

1.6.3. 분자간 전하이동 작제

위에 설명한 색소는 모두 동일 분자내에서 D기에서 A기로 전하이동(charge transfer, CT)에 의한 발색계이나 D기를 가진 분자와 A기를 가진 분자

표 15. 도너 화합물

Polymethylbenzene류(hexa-, penta-, trimethylbenzene)
Indene
polhydroxybenzene(hexahydroxy-, trihydroxybenzene)
2-aminopyridine
N,N-dialkylaniline(diethylaniline)
p-alcoxyaniline(p-anisidine, N,N-diethyl-p-anisidine)
p-alcoxyaniline(p-anisidine, N,N-diethyl-p-anisidine)
Tetramethyl-p-phenylenediamine
o-, m-, p-dialcoxybenzene
Tetrathiafulvalence(9, TTF)
Carbazole, fluorene류(10)

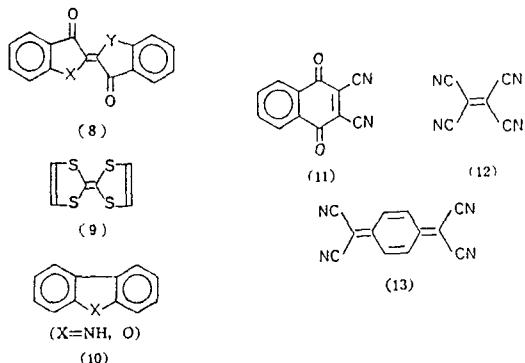


표 16. 어셉터 화합물

1,4-benzoquinone류
[2,5-diphenyl-, tetrachloro-, tetrafloro-, 2,3-dichloro-5,6-dicyano체]
Tetrachloro-1,2-benzoquinone
Naphthoquinone류
[2,3-dicyano-1,4-naphthoquinone(11)]
Tetracyano체
[tetracyanoethylene, TCNE(12) tetracyanoquinoxymethane, TCNQ(13)]
산무수물
[산무수물 dichloromaleic acid, 3-nitro 무수 phthalic acid, benzenetetracarbonic acid 무수물]
Nitrofluorenone
[2,4,7-trinitro-, 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenone]

사이의 전하이동착체의 형성에 의한 발색계도 있다.

Mulliken에 의한 도너 어셉터 1:1 착체는 비결합형(D, A)과 배위결합형($D^+ - A^-$)의 공명상태로 표시되나 기저상태에서는 비결합형의 기여가 크나 여기상태에서는 배위결합형의 기여가 크게 된다. 즉 도너에서 어셉터로의 1전자의 이동을 생기게 하는 자외부 또는 가시부광선의 흡수가 행해 진다고 말 한다. 따라서 전자공여성이 강한 D와 전자수용성이 강한 A로부터 착체를 착색계가 생기게 한다. 이와 같은 분자간착체를 염료, 안료로서 실용적으로 이용한 예는 볼 수 없으나 특수색소로서는 앞으로 주목하여야 할 것이다.

도너 화합물로서는 헥사메틸벤젠과 같이 전자공여서의 메틸기에 의해 벤젠환 상의 π 전자운을 증대시키는 π 도너와 N,N-diethylaniline와 같이 diethylamino기의 n 전자가 벤젠환에 도입된 n, π 도너가 있다. 중요한 도너화합물을 표 15에 나타내었다.

어셉터화합물로서는 표 16에 나타낸 바와 같이 키논류, 테트라시아노화합물(TCNE, TCNQ), poly-nitro-9-fluorenone 등 강한 전자흡인성을 포함하고 있는 것을 들 수 있다. 표 15 중의 도너화합물과 표 16 중의 어셉터화합물을 조합시켜 가시부에서 흡수하는 착체, 즉 착체 색소를 만들 수 있다. 예를 들면 무색의 헥사메틸벤젠과 무색의 TCNE(12)으로부터 청색의 π, π 착체를 만들 수 있다.

참고문헌

- 日本學術振興會染色加工 第120 委員會編, 染色事典, 朝倉書店 (1982).
- J. Griffiths, *Color Constitution of Organic Molecule*, Academic Press, London (1976).
- I.D. Ratee, *J. Soc. Dyers & Colorists*, **101**, 46 (1985).
- 平島, 真鍋, 化學工業, **24**, 1164 (1973).
- 飛田, 染料와 藥品, **18**, 354 (1973).
- 飛田, 化學工業, **24**, 1154 (1973).
- 飛田, 染料와 藥品, **24**, 115 (1979).
- 安部田 貞治, 今田邦彦, 解說染料化學, 色染社 (1989).
- 西 久夫, 色素의 化學, 共立出版 (1984).
- Color Index, *J. Soc. Dyers & Colorists* (1875).
- H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH (1991).