

〈研究論文(學術)〉

## 2,4-디메틸이미다졸환을 가지는 아조계 카티온염료의 포토크로미즘

조명래 · 윤남식 · 김성훈 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과  
(1991. 5. 28 접수)

## Photochromism of Cationic Azo Dyes Containing 2,4-Dimethylimidazole

Myung Lae Cho, Nam Sik Yoon, Sung Hoon Kim, and Yong Jin Lim

*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received May 28, 1991)*

**Abstract**—Cationic azo dyes were synthesized by coupling aniline and its derivatives with 2,4-dimethylimidazole as a coupler, and their photochromic behavior was investigated.

The dyes exhibited little photochromism on wool, but to a considerable degree on Dacron T92(anionic modified polyester), the photochromism being prominent for the dye with electron-releasing substituent on diazo component.

Little photochromism on wool can be attributed to a decreased mobility of dye by the various interactions between the dye and wool molecules, which interferes the cis-trans isomerization of dye. On Dacron T92 there can not be any obstacle for the cis-trans isomerization of dye, hence reversible color change may occur. The electron-releasing substituent on diazo component may be helpful for the photochromism of dye by increasing the  $\pi$ -electron density of phenyl ring, which can stabilize the cis-form of the dye by the interaction with the positive charge of imidazole ring.

### 1. 서 론

Photochromism은 광에 의한 가역적 변색을 말하는 것으로 1899년에 Marckwald에 의해 유기화합물의 photochromism이 최초로 발견된 이후 수많은 연구가 되어왔다.

유기화합물에 있어서의 photochromism을 기구적으로 분류하면 아조벤젠 및 티오인디고류에서와 같은 시스-트랜스 이성화, Schiff 염기에서와 같은 proton-transfer, spiropyran계 에서와 같은 heterolytic cleavage, bis(triphenylimidazolyl)에서와 같은 homolytic cleavage 및 thiazine계 에서와 같은 광산화환원에 의한 것 등으로 대별된다.<sup>1,2)</sup> 최근에는 이

러한 유기화합물의 photochromic 현상의 응용에 많은 연구가 되어 플라스틱과의 blend 등에 의한 광량제어, 태양에너지의 저장, 표면코팅 혹은 염색에 의한 종이 및 섬유 등의 동적인 색상변화에 따른 fashion성, 광기억용 재료로서의 이용 등 그 응용분야를 넓혀가고 있으며 일부는 실용화되어 있다.<sup>3-7)</sup>

본 연구에서는 imidazol환을 가지는 카티온염료를 합성하여 염색성 및 견뢰도시험을 하는 과정에서 합성한 염료들이 빛에 의해 가역적으로 색상이 변화함을 알고 이들 염료의 photochromic 현상에 대해 검토하였다.

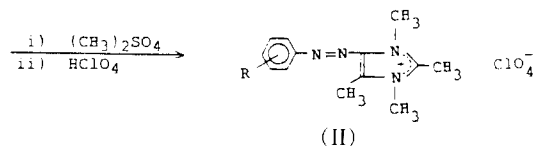
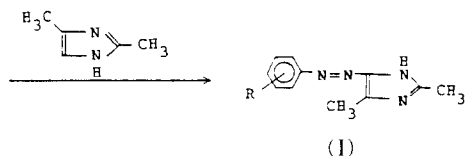
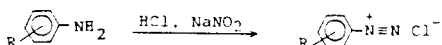
## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시료 : Dacron T92(anionic modified polyester)  
Wool  
시약 : 시판 시약1급

### 2.2 염료의 합성

합성의 전체과정은 다음과 같다.



R : p-OCH<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>, p-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>,  
H, m-OCH<sub>3</sub>, p-Cl, m-Cl, p-NO<sub>2</sub>

#### 2.2.1 아조분산염료(I)

0.1 mole의 아닐린 및 그 유도체를 NaNO<sub>2</sub>/HCl에 의해 디아조화한 후 암모니아성 수용액에서 0.13 mole의 2,4-dimethyl imidazole과 키플링시켰다. 반응액을 묽은 초산으로 중화한 후 이파하여 벤젠, 메틸알콜, 아세톤 등으로 재결정하였다.

#### 2.2.2 카티온염료(II)

2.1에서 합성한 분산염료 0.01 mole을 15 ml의 물에 분산시킨 후 0.047 mole의 sodium bicarbonate 및 0.04 mole의 dimethylsulfate를 가하여 25~30°C에서 24시간 교반 후 5 ml의 perchloric acid(60%)를 적하하여 침전을 얻었다. 침전을 2N-Sodium perchlorate/methanol 용액으로 세척 후 perchloric acid/methanol에서 재결정하였다.

### 2.3 기기분석

원소분석 : Carlo Erba M1106 Elemental Analyser

흡광분석 : Shimadzu M2100 UV/VIS Spectrophotometer

### 2.4 염색

Dacron T92 및 양모직물을 염료 2% owf, 욕비 100 : 1, pH 4.5로 하여 100°C에서 1시간 염색 후 수세 건조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

합성한 염료의 원소분석 결과 및 수용액에서의 흡광특성을 Table 1과 2에 나타내었다. Table 2에서 시와 같이 합성한 염료 대부분이 자외선영역 근처

Table 1. Elemental analysis data of the synthesized dyes

Dye No.	R	Calcd(%)			Found(%)		
		C	H	N	C	H	N
1	H	47.49	5.21	17.04	47.46	5.12	17.39
2	m-CH <sub>3</sub>	49.06	5.59	16.35	48.52	5.54	16.33
3	p-CH <sub>3</sub>	49.06	5.59	16.35	49.07	5.70	16.46
4	p-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	50.49	5.93	15.70	49.88	5.82	15.65
5	m-OCH <sub>3</sub>	46.86	5.33	15.61	46.95	5.20	15.60
6	p-OCH <sub>3</sub>	46.86	5.33	15.61	46.53	5.02	15.82
7	m-Cl	42.99	4.44	15.43	42.63	4.21	15.62
8	p-Cl	42.99	4.44	15.43	42.45	4.35	15.21
9	p-NO <sub>2</sub>	41.78	4.32	18.74	41.79	4.30	18.89

Table 2. The properties of synthesized dyes

Dye No.	m.p.(C)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$
1	226	343	2.15
2	237	346	2.19
3	263	352	1.52
4	229	351	2.20
5	187	342	1.58
6	240	361	1.96
7	228	345	1.79
8	248	351	2.24
9	224	361	2.23

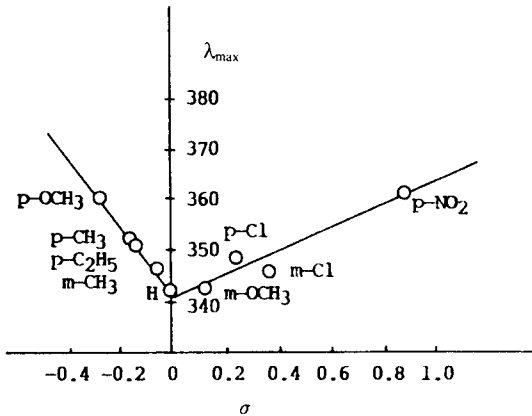


Fig. 1. The relationship between  $\lambda_{max}$  in water and substituent constant of synthesized dyes

에서 최대흡광을 나타내었으며 흡광계수는 20,000 정도였다.

Fig. 1은 합성한 염료의 최대흡광파장과 염료의 치환기 R의 Hammett 치환기 상수사이의 상관관계를 나타낸 것으로 치환기가 전자를 당기거나 밀어주는 경우 모두 최대흡광파장이 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있다.

한편 합성한 염료의 일광견뢰도를 시험하는 과정에서 합성염료 모두가 광에 의해 가역적으로 색상이 변함을 알고 그들의 photochromic 현상에 대해 조사하였다. Fig. 2는 p-methoxy 치환체인 6번 염료 수용액의 광조사 시간에 따른 흡수 spectrum의 변화를 나타낸 것으로 광조사 시간에 따라 360 nm 근처의 흡광도가 감소하면서 500 nm 근처에서 새로운 흡수peak가 생성되며, 다시 어두운 곳에 방치하면 원래의 spectrum과 같이 되어 빛에 의한 가역적인 색상변화를 나타낸다. 일반적으로 photochromic 아조화합물의 경우 trans형이 분자가 평면구조를 가지고 있어 분자전체에  $\pi$ 전자가 delocalize되어 에너지적으로 안정하지만 여기에 특정파장의 빛을 조사하면 rotational 혹은 inversional transition state를 경유하여 보다 불안정한 cis형으로 변화하게 되고 최대흡광파장은 단파장쪽으로 이동하게 된다.<sup>8)</sup> 따라서 Fig. 2에서 빛의 조사에 의해 흡광도가 낮아지는 360 nm 부근의 흡수peak는 안정한 trans형에 의한 것으로 생각되며 500 nm 근처에서 생성되는 흡수peak는 cis isomer의 2차 peak로 생각된다.

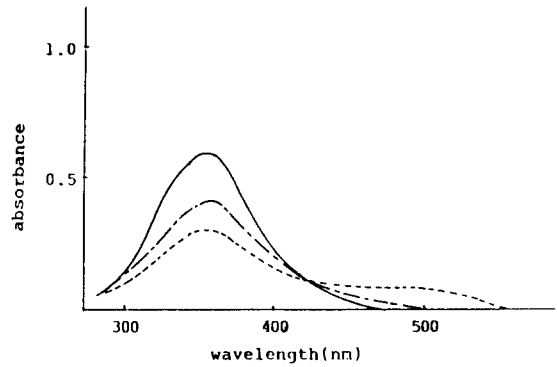


Fig. 2. The spectral change of Dye No.6 with time on irradiation with the scattered light.  
— dark, --- 30 min, - · - 60 min

Table 3. Shades of the synthesized dyes

Dye No.	Fiber	Shade	
		dark	light
1	Dacron T92	greenish yellow	brownish yellow
	wool	greenish yellow	dark yellow
2	Dacron T92	greenish yellow	yellow
	wool	yellow	dark yellow
3	Dacron T92	yellow	brownish yellow
	wool	yellow	dark yellow
4	Dacron T92	greenish yellow	yellow
	wool	yellow	dark yellow
5	Dacron T92	greenish yellow	brownish yellow
	wool	yellow	dark yellow
6	Dacron T92	greenish yellow	reddish yellow
	wool	yellow	dark yellow
7	Dacron T92	bright yellow	yellowish orange
	wool	yellow	dark yellow
8	Dacron T92	greenish yellow	bright yellow
	wool	yellow	dark yellow
9	Dacron T92	brown	brown
	wool	brown	brown

Table 3은 합성한 염료로서 anionic modified polyester인 Dacron T92와 wool을 염색하여 광조사에 따른 색상변화를 나타낸 것으로 대부분의 염료가 어두운 곳에서는 bright yellow 색상을 나타내나 빛을 조사함에 따라 dark yellow 혹은 orange색으로 변함을 알 수 있었다.

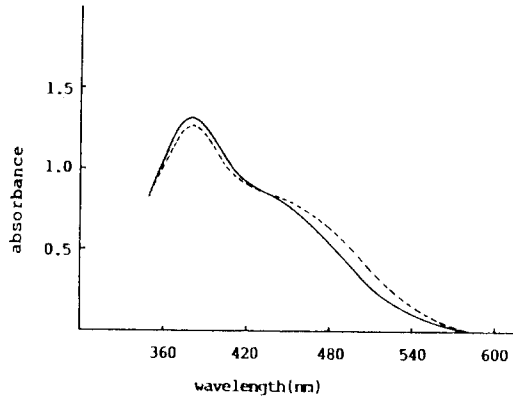


Fig. 3. Spectral change of dye No.6 on Dacron T92.  
— dark, - - - light

Table 4. Phototropy of dyes on fabrics (grey scale)

Dye No.	Dacron T92	wool
1	2	3
2	2	4
3	3	3.5
4	2	3.5
5	3	4
6	1.5	2
7	3.5	4
8	3	3.5
9	5	5

6번 염료로서 Dacron T92를 염색한 경우 빛의 조사에 따른 흡수spectrum의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 그림에서와 같이 염색된 상태에서는 광조사에 따른 흡광도의 변화가 수용액에서와 같이 현저하지는 않았으나 380 nm에서의 trans형에 의한 흡광도가 감소하고 480 nm 근처에서 cis형에 의한 흡광도가 증가하여 greenish yellow와 reddish yellow 사이의 photochromism을 관찰할 수 있었다.

대부분의 염료가 섬유상에서 Fig.3에서와 같은 photochromism을 나타내었으나 흡광도의 변화가 적고 cis 및 trans형의 흡수peak를 분리하기가 어렵기 때문에 광조사 전후의 색상차이, 즉 photochromism의 정도를 염색견뢰도 시험용인 변회색용 grey scale과 비교하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 낮은 수치는 photochromism 현상이 큰 것을 나타내게 되며 전반적으로 wool보다 Dacron

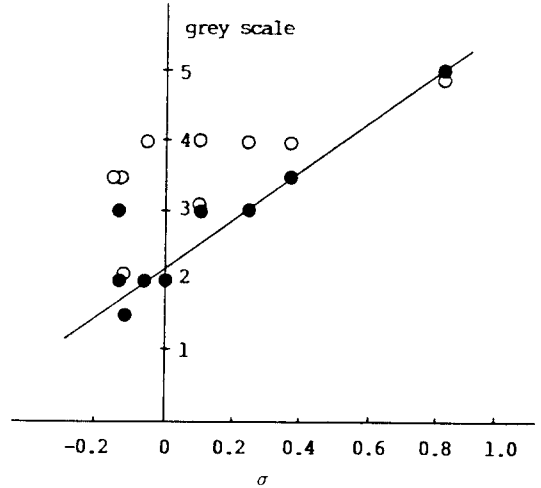


Fig. 4. The relationship between the degree of phototropy of dyes on fiber and their substituent constant.

● Dacron T92, ○ wool

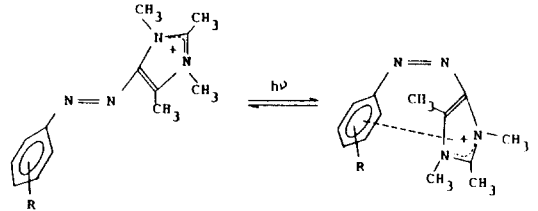


Fig. 5. Cis-trans isomerization of the synthesized dyes

T92에 염색되었을 경우 photochromism 현상이 더 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4는 Table 4의 결과를 고찰하기 위해 Dacron T92 및 wool 상에서의 grey scale 급수로서 나타난 각 염료의 photochromism의 정도와 염료내 치환기 R의 치환기상수 사이의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 wool에 염색된 경우보다 Dacron T92에 염색된 경우 전체적으로 더 강한 photochromism을 나타내며, wool의 경우에는 치환기의 종류와 관계없이 매우 약한 photochromism을 나타내는데 비해 Dacron T92에 염색된 경우에는 치환기가 전자를 밀어줄수록 더 강한 photochromism을 나타내어 치환기상수와 photochromism간에 대체로 직선적인 관계를 나타낸다. Dacron T92

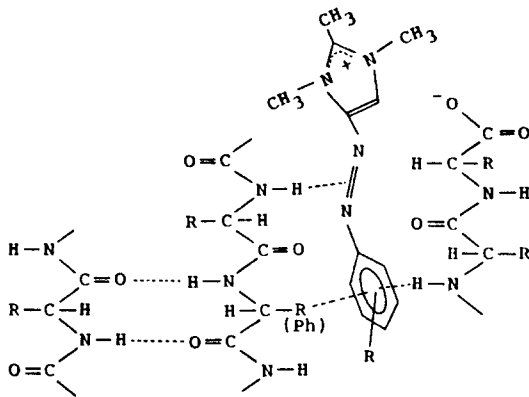


Fig. 6. A model of interaction between wool and synthesized dye.

에서와 같이 치환기가 전자를 밀어줄수록 photochromism이 증가하는 것은 Fig. 5에서와 같은 광에 의한 cis-trans 이성화에서 치환기 R이 전자를 밀어줌에 의해 phenyl ring의  $\pi$ 전자가 풍부해지고, 이  $\pi$ 전자와 imidazole환의 양전하사이에 인력이 작용하여 cis형이 보다 안정화되기 때문으로 생각된다.

한편 양모내에서 합성한 염료와 섬유고분자사이의 인력은 Fig. 6에서와 같이 염료내 imidazole환의 양

전하와 섬유내 aspartic acid, glutamic acid 및 섬유말단의 carboxylic 잔기사이의 정전기적 인력, 염료내 아조 및 phenyl기의  $\pi$ 전자와 양모내 amine의 수소사이의 수소결합, 양모아미노산의 소수성 잔기와 염료내 phenyl ring간의 소수결합 등 다양한 결합이 존재할 수 있다.

따라서 Fig. 4에서와 같이 합성한 염료가 양모상에서 photochromic 현상을 크게 나타내지 않는 것은 염료와 섬유고분자사이의 다양한 결합력에 의해 염료분자의 유연성이 감소하여 cis-trans 이성화가 일어나기 어렵기 때문으로 생각된다.

### 참고문헌

1. 鴨川博美, 纖維學會誌, **36**, No. 3, P-96 (1980).
2. 鴨川博美, 染料와 藥品, **34**, No. 4, 12 (1989).
3. 前田侯子, 有機合成化學, **44**, 431 (1986).
4. H. Kamogawa and H. Watanabe, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1645 (1973).
5. 平鳥, 科學과 工業, **57**, 409 (1983).
6. 入江, 纖維學會誌, **43**, 95 (1987).
7. Z. Yoshida, *J. Photochem.*, **29**, 27 (1985).
8. H. Zollinger, "Color Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim(1987), p.103.