

〈研究論文(學術)〉

Squarylium, Croconium계 기능성 색소의 합성과 흡수 스펙트라

김성훈 · 한선경 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과
(1994년 1월 7일 접수)

Syntheses and Absorption Spectra of Polymethine Cyanine Dyes Such as Squarylium and Croconium Dyes

Sung Hoon Kim, Sun Kyung Han and Yong Jin Lim

Department of Dyeing and Finishing College of Engineering Kyungpook National University
(Received January 7, 1994)

Abstract—The synthesis and absorption spectra of squarylium(SQ) dyes and croconium (CR) dyes were studied. Absorption spectra of SQ dye in various solvents exhibited a negative solvatochromism. Thus, it was suggested that the structure of SQ dye may be a highly polar structure. The λ_{max} of CR dyes undergoes a bathochromic shift of about 100nm compared with the corresponding SQ dyes. This shift can be calculated by the Pariser-Parr-Pople molecular orbital method.

From the PPP MO calculation results, we found that SQ dye and CR dye have a almost same Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO) level(SQ : $-8.0eV$, CR : $-8.09eV$). On the other hand, energy levels of Lowest Unoccupied Molecular Orbital(LUMO) of SQ and CR dyes are $-4.09eV$ and $-4.13eV$ respectively. Thus, replacement of five membered ring by four membered ring in SQ dye causes a large bathochromic shift.

1. 서 론

전자 관련 산업의 급속한 발전에 따라 기능성 유기재료에 관해 많이 연구되고 있다. 유기색소는 광을 효율적으로 흡수하는 매체의 특징을 지니므로 정보기록, 정보표시 및 레이저용 기능성 색소로서 각광을 받고 있다.

Polymethine계 cyanine 색소중 색소골격 중앙에 4원환, 5원환의 구조를 가지는 squarylium 색소(SQ)와 croconium 색소(CR)는 기능성 색소의 일종이며 광기록매체용 근적외흡수 색소, 전자복사기용 감광체의 전하 발생제, 태양전지 등에 이용되고 있다¹⁾. 이 색소들은 분자중앙의 환에 π 전자가 비국소화된 공명상태를 이루고 있는 흥미있는 발색계이다. 본 연구에 있어서는 몇몇 SQ 색소와

CR 색소를 합성하여 IR 스펙트럼과 solvatochromism을 이용해 이들 색소의 구조를 규명했으며 Pariser-Parr-Pople 분자궤도(molecular orbital) 계산법을 이용해 이들 색소의 전이 에너지와 HOMO-LUMO의 상관관계를 밝혔다.

2. 실험

2.1 기기 및 시약

반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급 시약을 더이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 녹는점 측정은 Yamato Melting Point Apparatus Model MP-21로, UV-Vis 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer로, 적외선 스펙트럼은 MIDA K FT-IR Spectrophotometer를 사용했다.

2.2 중간체 및 색소의 합성

2.2.1 2, 3, 3-trimethylindolenine(1a-d), 2-methylbenzothiazole(1e), 2-methylbenzoselenazole(1f)의 N-알킬화

2, 3, 3-trimethylindolenine(1a) (1.2g 7.53mmol)과 iodomethane 1.07g을 acetonitrile 60ml에 용해시킨 후 7시간 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후 얻어지는 붉은색 고체를 여과하여 CHCl_3 로 수세하면 핑크색의 고체인, 1, 2, 3, 3-tetramethyl indolenium iodide(2a)가 68% (1.54g)의 수율로 얻어진다.

2-methylindoleine 유도체(1b-1d), 2-methylbenzothiazole(1e), 2-methylbenzoselenazole(1f)의 N-알킬화도 위와같은 합성방법에 준했다.

2.2.2 SQ 색소의 합성(general method)

1, 2, 3, 3-tetramethyl indolenium iodide(2a) 2.1g (0.7mmol)과 squaric acid 0.32g(3mmol)을 n-butanol/benzene(4 : 1, v/v) 혼합용액 30ml 중에 첨가하여 15시간 환류시킨다. 이 때 촉매로서 quinoline 1ml를 첨가했다. 반응종료 후 생성된 침전물을 여과한 후 CHCl_3 로 수세, 건조하여 1.4g의 SQ 색소(3a)를 얻었다(수율 : 64%).

2.2.3 CR 색소의 합성(general method)

CR 색소의 합성에 사용한 croconic acid는 문헌²⁾에 따라 합성하여 사용했다. Croconic acid 0.3g(2mmol)을 pyridine 20ml에 용해시킨 후 1, 2, 3, 3-tetramethyl indolenium iodide(2a) 1.19g(4mmol)와 triethylamine 0.6ml를 첨가해 상온에서 24시간 교반시켰다. 용매를 제거한 후 isopropyl alcohol로 결정화시켜 2.22g의 색소를 얻었다(수율 ; 43%).

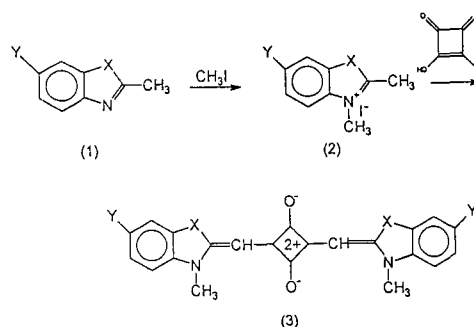
3. 결과 및 고찰

3.1 SQ 및 CR 색소의 합성과 흡수스펙트라

Polymethine계 cyanine 색소는 은염사진의 증감제, 광전도체, 정보기록 매체로 사용되고 있다. Sprenger 등에 의해 SQ 색소 합성법이 알려졌으나^{3,4)} CR 색소의 합성에 관해서는 독일의 Agfa 특허⁵⁾ 이외에는 거의 보고된 바가 없으므로 SQ, CR 색

소의 합성법을 정립하여 이들 색소의 구조와 흡수 스펙트라의 관계를 정량적으로 해석하였다. 이들 색소는 종래의 염, 안료의 관점에서 본다면 내광성이 떨어지기 때문에 연구의 대상이 되지않으나 흡수대의 폭이 좁으며 광흡수 강도가 뛰어나기 때문에 최근 기능성 색소로서 많이 연구되고 있다.

Ethanol, acetonitrile과 같은 용매에서 2, 3, 3-trimethyl indoline, 2-methylbenzothiazole, 2-methylbenzoselenazole 유도체를 CH_3I 로 처리하여 이들의 4차 암모니움염(2)을 얻은 후 squaric acid(3, 4-dihydroxy-3-cyclobutene-1, 2-dione)와 반응시켜 몇몇 SQ 색소를 합성했다(Scheme 1).



- a, X=CMe₂ Y=H
- b, X=CMe₂ Y=Cl
- c, X=CMe₂ Y=NO₂
- d, X=CMe₂ Y= [N(CH₂)₅]
- e, X=S Y=H
- f, X=Se Y=H

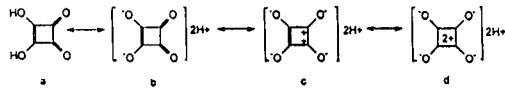
Scheme 1

Table. 1 Preparation and properties of some squarylium dyes.

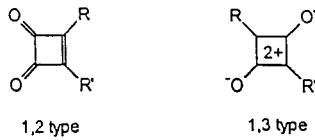
Dye	Yield (%)	λ_{max}	$\epsilon(\text{X}10^{-5})^a$	M.P.(°C)
3a	64	633	5	>300
3b	93	640	7.9	>300
3c	94	664	7.94	>300
3d	40	641	4.4	295
3e	50	664	2.56	191
3f	48	679	0.47	250

a) measured in CHCl_3

이와 같이 합성한 SQ 색소의 수율, 최대흡수 파장, 몰흡광계수를 Table 1.에 나타냈다. SQ 색소는 어느 것도 높은 수율로 얻어졌으며 3c의 경우 94%의 수율로 가장 높았다. 몰흡광계수에 있어서는 Se가 도입된 3f를 제외한 모든 색소는 10^5 정도의 높은치를 나타냈다. 흡수대의 폭이 좁고 ϵ 이 크므로 이들 색소용액은 아주 선명한 색상을 나타낸다. 최대 흡수파장은 3a : 633nm, 3e : 664nm, 3f : 679nm로 X의 hetero 원자의 차에 의해 상당한 변화를 나타낸다. 즉, 심색성 부여도 순서는 X=Se >S>CMe₂순서이었다.



Scheme 2



Scheme 3

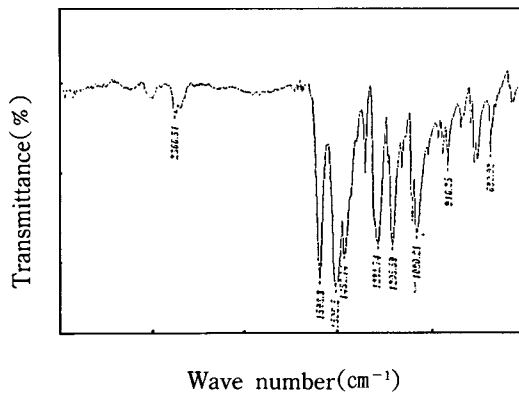
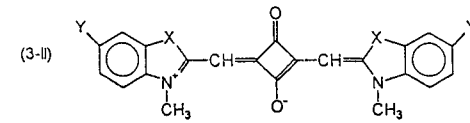
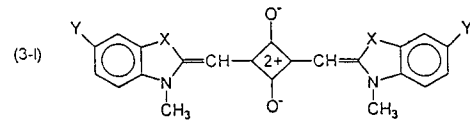


Fig. 1 IR spectra(KBr) of SQ dye(3a).

Squaric acid의 공명 구조를 생각할 때 a-d의 구

조가 가능하리라 생각되며(Scheme 2) squaric acid로 부터는 1,2-형과 1,3-형의 색소가 얻어질 수 있으리라 생각된다(Scheme 3).

1,2-형, 1,3-형 유도체의 차이는 이미 Vis, IR spectra로 규명되어 있으며 Treibs와 Jacob 등에 의해 IR 분석을 이용해 1,2-형태일 경우 1700~1800cm⁻¹ 부근에 2개의 carbonyl 흡수가 나타나며, 1,3-형태인 경우는 1500cm⁻¹ 부근에 4원환(C₄O₄)에 의한 흡수가 나타난다고 보고되었다⁶⁾.



Scheme 4

본 실험에서 합성한 SQ색소 3a의 IR spectrum를 Fig. 1에 나타냈다. Spectrum에서 1700~1800 cm⁻¹ 사이에서 C=O의 흡수가 관찰되지 않았고 1593cm⁻¹에 강한 흡수대가 관찰되었으므로 SQ색소는 1,3-형태로 결합되어 있다고 생각할 수 있다. 그러나, 1,3-형태로 결합되어져있다 하더라도 그 구조는 다음 3-I, 3-II의 2가지 형태가 가능하리라 생각 되어진다(Scheme 4).

3-II구조 보다는 3-I의 구조가 기저상태에서 보다 극성이므로 solvatochromism을 이용해 실제의 구조를 예측했다. 일반적으로 색소가 기저상태에서 극성인 구조를 취한다면 극성인 용매를 사용했을 경우 전이상태보다 기저상태를 안정화시켜 hypsochromic 이동이 일어날 것이다(negative solvatochromism). 반면 기저상태에서 보다 전이상태가 극성구조를 취한다면 극성용매를 사용했을 때는 전이상태가 안정화 되어 bathochromic 이동이

관찰된다(positive solvatochromism)⁷⁾. 극성이 다른 여러 용매를 선택하여 색소의 흡수스펙트라 변화를 관찰하면 기저상태의 구조 또는 전이상태의 구조를 알 수 있다. 극성이 다른 여러 종류의 용매에서 SQ색소의 흡수스펙트라 변화를 관찰했다. Dimroth 등은 용매의 극성이 다른 여러 용매에서 pridium-N-phenoxide betain색소의 UV-Vis 흡수 스펙트라로 부터 전이에너지(Kcal/mol)를 구하여 이를 solvent parameter, E_T 로 정의했다⁷⁾. 용매의 E_T 값에 따른 SQ색소 3a의 λ_{max} 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 용매의 극성이 증가할 수록 hypsochromic shift가 관찰되었으며 이는 negative solvatochromism이며, 이러한 현상으로 부터 SQ색소의 기저상태는 매우 극성인 구조, 3-I를 취하고 있다고 생각된다.

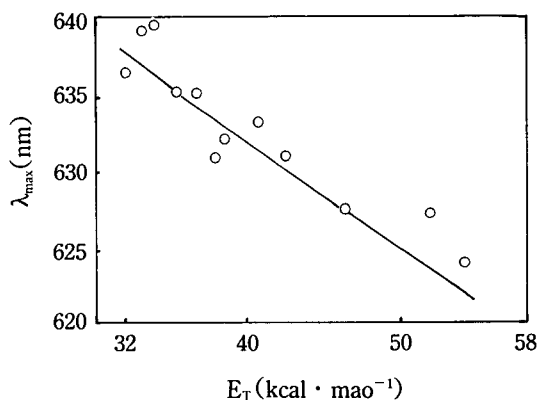
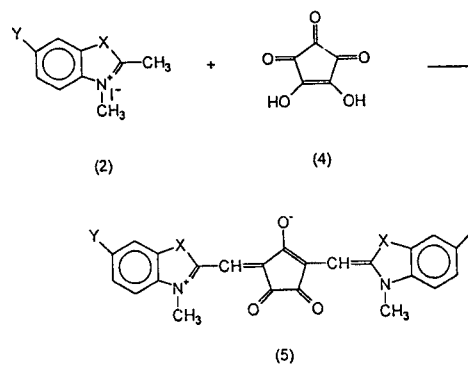


Fig. 2 Plots λ_{max} (nm) vs. E_T value for SQ dye(3a) in various solvents.

즉, IR spectrum 상에서 1700~1800cm⁻¹ 부근의 carbonyl기의 흡수대가 관찰되지 않았고, negative solvatochromism을 나타내므로 기저상태에서는 3-II 보다는 3-I의 구조를 취하고 있다고 생각된다.

SQ 색소의 동족체이면서 중앙에 5원환으로 된 croconium 색소는 일반적으로 SQ색소보다 심색성을 나타낸다고 알려져 있다.

CR색소는 4차 암모늄염(2)과 croconic acid(4)로부터 쉽게 얻을 수 있다(Scheme 5). 이들 색소의 흡수스펙트라 및 특성을 Table 2에 나타냈다.



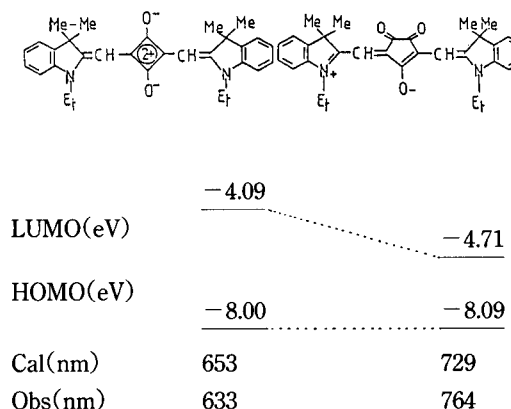
- a, X=CMe₂ Y=H
- b, X=CMe₂ Y=Cl
- c, X=S Y=H
- d, X=Se Y=H

Scheme 5

Table. 2 Preparation and properties of some croconium dyes

Dye	Yield (%)	λ_{max}	$\epsilon(X10^{-5})^a$	M.P.(°C)
5a	43	773	0.72	251
5b	trace	785	0.35	223
5c	41	787	1.0	241
5d	60.54	807	0.59	221

a) measured in CHCl₃



Scheme 6

CR 색소도 SQ 색소와 마찬가지로 흡수대의 폭이 좁으며 ϵ 이 커서 선명한 색조를 나타낸다. 이들

색소의 최대 흡수파장은 773~807nm 정도에서 나타나므로 Ga/As계 반도체 레이저용 광기록 매체로서의 근적외 흡수색소로 사용가능하다. SQ색소의 중앙 4원환 대신 5원환으로 치환된 CR 색소는 SQ 색소에 비해 약 100nm정도의 심색성을 나타낸다. 치환기 효과에 있어서는 5a=773, 5c=787, 5d=807인 것으로 부터 심색성에 기여하는 순서는 $X=Se>S>CMe_2$ 이다.

SQ색소와 CR색소는 비슷한 구조를 하고 있으나, 최대흡수파장에 있어서는 CR색소가 현저히 심색효과를 나타낸다. 즉, 중앙환의 크기가 심색성에 큰 영향을 미치고 있다고 생각되므로 PPP MO법에 의해 이들 색소의 전이에너지 및 HOMO, LUMO의 에너지를 살펴보았다(Schem 6).

SQ와 CR 색소의 HOMO 에너지 준위는 -8.0 (SQ), -8.09(CR) eV로서 거의 변화가 없으나, CR 색소의 경우 LUMO 에너지 준위가 -4.71 eV로 상당히 낮은 값을 나타내므로 CR 색소의 심색성은 상대적인 LUMO의 안정성에 기인한다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. Zollinger, Colour Chemistry Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments : VCH : Weinheim, 1987.
2. N. Kuramoto, K. Natsukawa and K. Asao, Dyes and Pigments, 11, 21(1989).
3. H. E. Sprenger and W. Ziegenbein, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 5, 894(1966).
4. H. E. Sprenger and W. Ziegenbein, ibid, 6, 553(1967).
5. G. Alfred, et al., Ger. Offen(Agfa-Gevaert), 1930224(1970).
6. A. Treibs and K. Jacob, Liebigs Ann Chem., 699, 153(1966).
7. K. Dimroth, C. Reichardt, T. siepmann, and F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem., 661, 1(1963).