

# 감압 감열 기록용 Fluorane계 색소의 합성과 전기변색성

金聖勳 · 裴晋奭 · 黃哲煥 · 宋漢喆 · 權泰善<sup>†</sup> · 都明基<sup>†</sup>

경북대학교 공과대학 염색공학과

<sup>†</sup>영남대학교 이과대학 화학과

## Synthesis and Electrochromism of Fluorane Dyes for Direct Thermal Printing and Pressure-Sensitive Printing

Sung Hoon Kim, Jin Seok Bae, Seok Hwan Hwang,  
Han Chul Song, Tae Sun Gwon<sup>†</sup>, Myung Ki Doh<sup>†</sup>

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering  
Kyungpook National University, Taegu 702-710, Korea

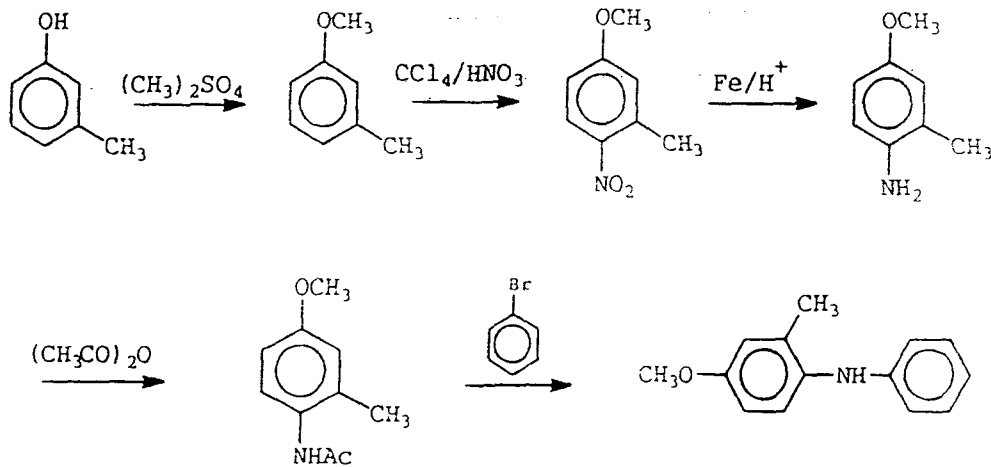
<sup>†</sup>Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

요약. Fluorane계 색소는 감압 감열 기록용 색소로서 광범위하게 사용되고 있다. Bamberg 반응에 의해 중간체를 손쉽게 합성할수 있는 법을 개발했으며 이를 이용해 fluorane색소를 고수율로 합성할수 있었다. 또한 이들 fluorane계 색소의 전기 변색특성에 관해서도 조사했다. 전압 인가에 의해 각각 흑색과 적색의 색상을 나타냈으며 전압 off에 의해 재빨리 무색상태로 소색됨을 알수 있었다. 합성한 ODB-I, II의 소색반응은 1차 반응에 따르고 있으며 소색속도에 있어서는 빠른 소색속도 상수  $k_1$ 과 늦은 소색속도 상수  $k_2$ 가 관찰되었다.

Abstract. Fluorane dyes has been widely used for pressure and heat sensitive recording system as color forming materials. A new method of synthesizing fluorane dye by the Bamberg reaction has been developed. Electrochromic properties of fluorane dyes was discussed. The fading reaction kinetics follow a first-order relationship and resolved in two kinetics of first-order reaction with rate constant  $k_1$  and  $k_2$ .

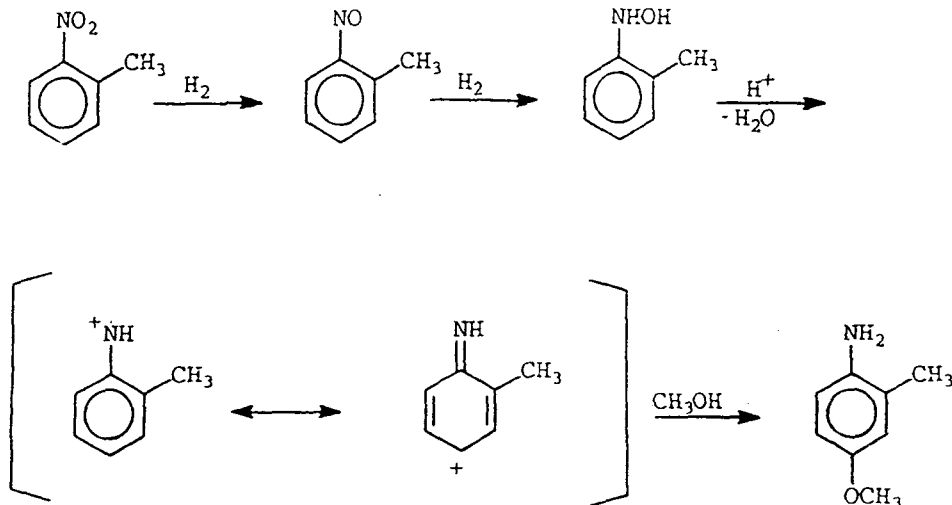
## 실험

합성. 발색 상태의 색상이 흑색인 ODB-I의 합성법에 관하여서는 이미 많이 보고된바 있으나 일반적으로는 2-carboxy-4'-diethylamino-2'-hydroxybenzophenone과 2-methyl-4-methoxy diphenylamine의 축합으로 ODB-I을 얻을수 있다. 그러나 이 두가지 화합물중 2-methyl-4-methoxy diphenylamine의 제조법이 까다로우며 수율이 낮기 때문에 diphenylamine을 간편하며 고수율로 합성 할수있는 합성법 개발이 시급한 상황에 놓여 있다. 일반적으로 알려진 합성법을 Scheme 1.에 나타냈다.



Scheme 1

m-cresol 로 부터 5단계를 거쳐 diphenylamine을 제조 할수 있으며 단계별 수율이 낮으므로 경제적인 합성법이라 할수없다. 본연구에서는 o-nitrotoluene 으로부터 한단계 반응으로 2-methyl-4-methoxyaniline 을 제조하는 방법에 관해 검토했다. Autoclave 내에서 백금촉매를 사용하여 황산 존재하에서 수소첨가 반응을 시키면 63.5%의 수율로 생성물을 얻을수 있다. 환원과 동시에 methoxy기가 도입됨을 알수있다. 이러한 반응은 Bamberger반응기구<sup>3,4)</sup>에 의해 진행된다고 생각하며 다음과 같은 반응기구가 타당성이 있다고 생각된다.(Scheme 2)



Scheme 2

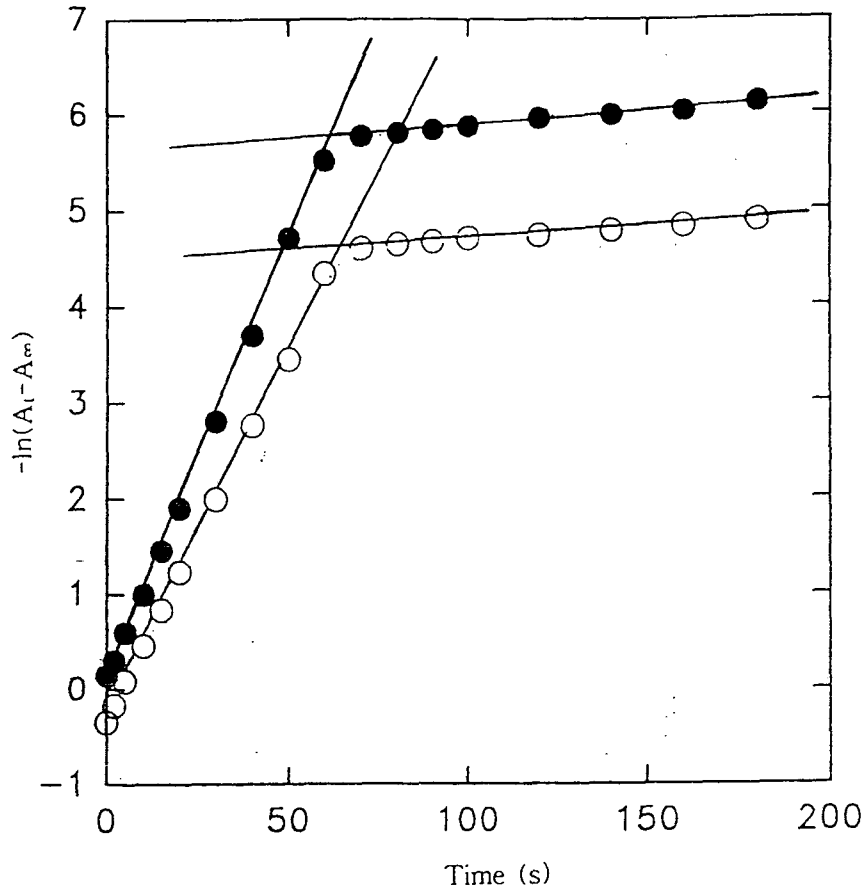


Fig. 4. Plot of  $-\ln(A_t - A_\infty)$  as a function of time according to equation (1) for the fading reaction of ODB-I (●), ODB-II (○)

### 결론

일반적으로는 2-carboxy-4'-diethylamino-2'-hydroxybenzophenone과 2-methyl-4-methoxy-diphenylamine의 축합으로 fluorane색소를 얻을수 있으나 그중에서도 후자의 화합물을 효율중계 얻는 것이 문제가 된다. Bamberg 반응에 의해 2-methyl-4-methoxy diphenylamine을 간단히 합성할수 있었으며 이를 이용해 ODB-I과 ODB-II를 고수율로 얻을수가 있었다. 또한 합성한 이들 fluorane계 색소의 전기 변색성에 관해 검토했다. ODB-I의 경우 2.4V의 전압을 인가한후 전압을 off시키는 조작을 반복하면 무색 → 흑색 현상이 반복됨을 알수 있었으며, ODB-II의 경우 4V의 전압에서 같은 현상이 일어났으나 이때의 색상은 붉은 색상을 나타내었다. 소색과정은 1차 반응을 따르고 있으나 이중에는 빠른 소색과정 ( $k_1$ )과 느린 소색과정 ( $k_2$ )가 존재하고 있음을 알수 있었다.