

Squarylium, Croconium계 Polymethine 색소의 합성과 특성

金聖勳 · 黃智煥 · 宋漢結 · 尹南植

경북대학교 공과대학 염색공학과

(1996. 6. 17 접수)

Syntheses and Characteristics of Polymethine Squarylium and Croconium Dyes

Sung Hoon Kim, Seok Hwan Hwang, Han Chul Song, and Nam Sik Yoon

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received June 17, 1996)

요 약. 기능성색소로 응용되는 몇몇 squarylium 및 croconium계 색소를 합성한 후 이들의 특성에 관해 조사했다. Squarylium 색소의 경우 5위치에 니트로기의 도입에 의하여 대폭 심색이동이 관찰되었으며 IR 및 solvatochromism 특성으로부터 중심 4고리의 1, 3위치에 indoline환이 결합된 형태이며 기저상태가 극성인 구조를 취하고 있음을 알 수 있었다. 또한 다단계반응에 의해 비대칭 squarylium계 색소를 합성하였다. 중심에 5고리를 가지는 croconium계 색소를 합성하였으며 이들은 770~780 nm에 λ_{max} 을 나타냈다. 이들 색소의 구조와 흡수스펙트럼의 관계를 PPP-MO를 사용하여 해석한 결과 실측치와 좋은 상관관계를 나타냈다.

ABSTRACT. The syntheses and absorption spectra of squarylium and croconium dyes were studied. IR data and negative solvatochromism revealed that squarylium dyes have symmetrical 1,3-bonded squarylium rings. A new class of unsymmetrical squarylium dyes and their precursor have also been synthesised. The λ_{max} of croconium dyes undergoes a bathochromic shift of about 100 nm compared with corresponding squarylium dyes. This shift can be calculated by the Pariser-Parr-Pople molecular orbital method.

서 론

착색을 목적으로 한 '색소'의 역사는 상당히 오래 된다. 천연색소를 대체하는 합성염료가 발명된 후 이 분야의 연구는 상당히 발전되어 다양한 색상을 가지는 견고한 염료가 개발되었다. 그리고 고무, 플라스틱, 종이, 피혁, 유지, 음식물, 의약품, 화장품 등의 착색에서 부터 잉크, 도료, 지시약, 컬러사진 등에도 이용되고 있다. 한편 전자산업의 급속한 발전에 따라 기능성유기재료에 관한 분야가 관심의 대상이 되고 있다. 유기색소는 색상보다도 광을 효율적으로 흡수하는 매체로서의 특징을 지니므로 정보기록, 정보표시, 레이저, 비선형 광학재료 및 광전변환재료용 기능성색소로서 각광을 받고 있다.¹ Polymethine계 cyanine색소 중 색소골격 중심부에 4고리 및 5고리 구조를 가지는 squarylium색소와

croconium색소는 기능성색소로 응용되고 있으며 이 계통의 색소는 광기록재료용 근적외흡수색소, 감광체의 전하발생제, 태양전지 등에 응용되고 있다.² 이 색소들은 분자중양의 4, 5고리에 π 전자가 공명상태를 이루고 있는 흥미있는 발색계이다. 옥시케토산인 squaric acid 및 croconic acid에 활성메틸렌 또는 아닐린 유도체를 반응시키면 시아닌형 색소를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 몇몇 squarylium 색소 및 croconium 색소를 합성하여 이들의 구조 및 특성에 관해 검토했다. 또한 Pariser-Parr-Pople 분자궤도법을 이용해 이들 색소들의 발색계를 해석했다.

실 험

기기 및 시약. 반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로

사용하였다. 녹는점측정은 Electrothermal IA 9100 으로 UV-vis 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer로, 원소분석은 Carlo Erba Model 1106 Analyzer를, 적외선스펙트럼은 Nicolet Magna-IR 500 Spectrophotometer를 사용하였다.

중간체 및 색소의 합성

2,3,3-trimethylindolenine(1a)의 N-알킬화. 2,3,3-trimethylindolenine(1a) 1.2 g(7.5 mmol)과 iodomethane 1.07 g을 acetonitrile 60 mL에 용해시킨 후 7시간 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후 얻어지는 붉은색고체를 여과하여 CHCl_3 로 수세하면 핑크색의 고체인 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(2a) 1.54 g이 얻어진다. 2-methylbenzothiazole, 2,3,3-trimethyl-5-nitroindolenine의 N-알킬화도 위와 같은 합성방법에 준했다.

대칭형 squarylium 색소의 합성(general method)

2,3,3-trimethylindolenine(1a) 1.9 g(11.9 mmol)과 squaric acid(4) 0.68 g(5.96 mmol)을 *n*-butanol/toluene(4:1/v/v) 혼합용액 60 mL 중에 첨가하여 3시간 환류시킨다. 이때 촉매로서 quinoline 3 mL를 첨가했다. 반응종료 후 생성된 침전물을 여과한 후 *n*-hexane으로 세정, 건조하여 1.29 g의 색소(3a)를 얻었다.

Dibutyl squarate(5)의 합성. Squaric acid(4) 3.42 g(30 mmol)을 1-butanol/toluene 100 mL(1:1/v:v)에 용해시켜 14시간 환류시킨다. Dean-stark trap을 사용하여 반응중에 생성되는 물을 제거시킨다. 용매를 증발시킨 후 감압증류하여 5.92 g의 dibutyl squarate(5) 5.92 g을 얻었다.

Mono 치환 butyl squarate(6)의 합성. Dibutyl squarate(5) 13.65 g(60 mmol), 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(2a) 27.1 g(90 mmol), triethylamine 12 mL를 에탄올 90 mL에 용해시킨 후 1시간 환류시킨다. 반응후 냉각시키면 mono치환 butyl squarate(6)가 석출된다. 침전물을 여과한 후 ethyl ether로 세정하여 13.12 g의 생성물을 얻었다.

Mono 치환 squaric acid(7)의 합성. Mono 치환 butyl squarate(6) 4.89 g(15 mmol)을 에탄올 70 mL에 첨가해 환류시킨다. 40% NaOH수용액 2 mL를 첨가하면 노란색결정이 생성되며 여과한 후 소량의 물에 녹여 염산을 첨가하면 주황색의 고체가 석출

된다. 물로 수세한 후 건조시키면 1.83 g의 생성물이 얻어진다.

비대칭형 squarylium 색소의 합성(general method). Mono 치환 squaric acid(7) 0.269 g(1 mmol)과 2,3,3-trimethylindolenine(1a) 0.159 g(1 mmol)을 1-butanol/toluene(1:1/v:v) 혼합용액 40 mL에 첨가하여 6시간 환류시킨다. 반응종료 후 용매를 증발시킨 후 *n*-hexane을 첨가하면 고체가 석출된다. 건조시킨 후 CHCl_3 /*n*-hexane 혼합용액으로 재결정하여 0.33 g(11a)의 색소를 얻었다. 2,3-dimethylbenzothiazolium iodide(8), *N,N*-dialkyl aniline 유도체(9, 10)와의 반응도 위와 같은 합성법에 준했다.

Croconium 색소의 합성(general method). Croconium 색소의 합성에 사용한 croconic acid(12)는 문헌³에 따라 합성하여 사용했다. Croconic acid 0.3 g(2 mmol)을 pyridine 20 mL에 용해시킨 후 1,2,3,3-tetramethylindolenine iodide(2a) 1.19 g(4 mmol)과 triethylamine 0.6 g을 첨가해 상온에서 24시간 교반시켰다. 용매를 제거한 후 isopropyl alcohol을 첨가하여 2.2 g의 색소(13a)를 얻었다. 2-Methylbenzothiazole과의 반응도 위와 같은 합성법에 준했다.

PPP(Pariser-Parr-Pople) 분자궤도 계산. 본 실험에서는 최근 개발된 IBM호환용 컴퓨터에서 계산이 가능한 "PISYSTEM Version 3.1"을 사용하여 squarylium 및 croconium계 색소들에 대해 HOMO, LUMO에너지준위 및 전자밀도의 변화 등을 계산하여 실측치와의 상관성을 검토했다.

결과 및 고찰

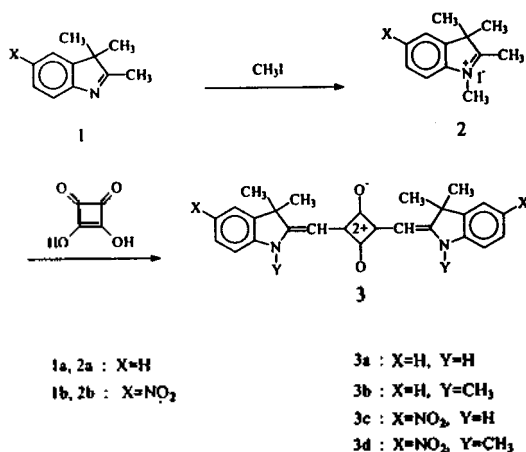
Squarylium 및 Croconium 색소의 합성과 구조. Indoline, benzothiazole계의 cyanine색소는 은염사진의 중감제, 광전도체, 정보기록매체로 사용되고 있다. Squarylium색소의 합성법은 Sprenger 등에 의해 알려져 있으나^{4,5} croconium색소의 합성에 관해서는 독일의 Agfa사의 특허⁶ 이외에는 거의 보고된 바가 없으므로 이들색소의 합성법을 정립하였으며 구조와 특성에 관해 검토했다. 이 계통의 polymethine계 cyanine색소는 내광성이 약하기 때문에 연구의 대상에서 제외되었으나 흡수대의 폭이 좁으며 광흡수강도가 뛰어나기 때문에 최근 기능성색소로서

많이 연구되고 있다. Acetonitrile을 용매로 하여 2,3,3-trimethylindolenine(1a), 2,3,3-trimethyl-5-nitroindolenine(1b)을 CH_3I 로 처리하여 이들의 4차 암모늄염(2)을 얻은 후 squaric acid와 반응시켜 대칭형 squarylium 색소(3)를 합성했다(Scheme 1). 합성한 대칭형 squarylium 색소의 물리적성질 및 분석치를 Table 1에 나타냈다. 무치환체의 수율은 50~60%이나 니트로기가 치환된 3c, 3d의 경우는 어느 것도 90% 이상이었다. 또한 몰흡광계수는 10^5 정도의 높은치를 나타냈다. 색소 3a, 3b의 λ_{max} 는 각각 654, 633 nm인데 비하여 3c, 3d의 λ_{max} 는 676, 665 nm로 니트로기의 도입에 의해 20~30 nm 정도 심색이동되

었음을 알 수 있다. Squaric acid의 극한구조로서는 Scheme 2의 a~c의 구조가 제안되어 있으며 본 실험에서 얻어진 squarylium색소는 중심고리에 1, 3형으로 결합된 구조를 취하고 있으므로 합성시에는 Scheme 2의 d와 같은 squaric acid 구조의 기여가 크다고 생각된다.⁸

Scheme 1에는 색소의 구조를 좌우대칭인 1,3형으로 나타냈지만 상반반응으로부터 1, 2형 구조의 색소가 생성되리라는 가능성도 배제할 수는 없다(Scheme 3).

Fig. 1에 색소 3의 IR 스펙트럼을 나타냈으며 이것은 색소의 구조를 검토하는데 상당히 중요한 정보를 제공해 준다. 1, 2형과 1, 3형의 차이는 IR 스펙트럼으로 구별할 수가 있다. Triebs와 Jacob 등은 IR 스펙트럼으로부터 1, 2형일 경우는 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 부근에 2개의 강한 carbonyl흡수가 나타나며 1, 3형의 경우는 1600 cm^{-1} 부근에 4고리(C_4O_2)에 의한 한 개의 흡수대가 나타난다고 보고했다.⁹ 3a~3d의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈으며 3a, 3c는



Scheme 1.

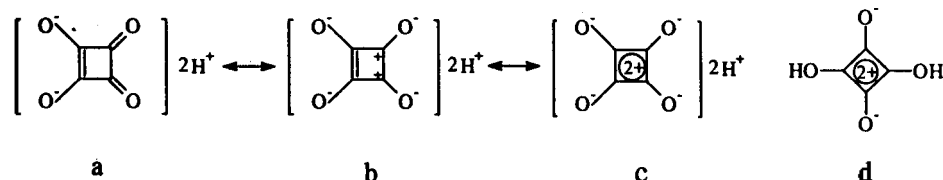


Scheme 3.

Table 1. Physical properties, elemental analysis data for symmetrical squarylium dyes

Dye	Yield (%)	λ_{max} (nm)	ϵ^a ($\times 10^{-5}$)	mp (°C)	Analysis(% calc.)		
					C	H	N
3a	55	654	1.33	270~272	78.45(78.75)	6.20(6.10)	7.09(7.06)
3b	61	633	1.7	>300(301 ^b)	79.03(79.21)	6.86(6.64)	6.70(6.60)
3c	97	676	1.45	>300	64.06(64.19)	4.85(4.55)	10.93(11.51)
3d	92	665	1.56	>300	65.03(65.35)	5.34(5.09)	10.23(10.89)

^aMeasured in CHCl_3 , ^bRef. 7.



Scheme 2.

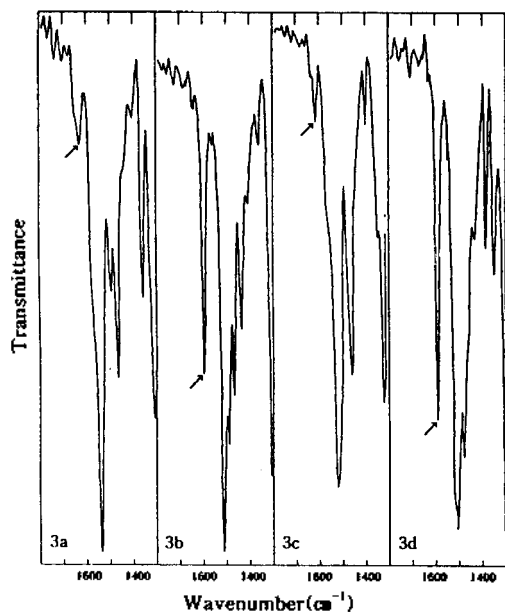
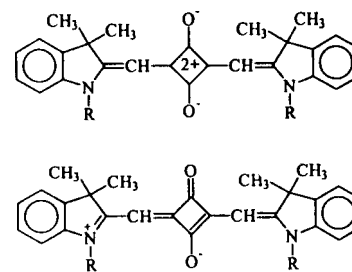


Fig. 1. IR spectra of symmetrical squarylium dye 3a, 3b, 3c, 3d.

1600 cm^{-1} 부근에 약한 피크를 나타내지만 3b, 3d의 경우에는 이 영역에 강한 흡수대를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그러나 1, 3형태로 결합되어 있다고 하더라도 그 구조는 다음 3-I, 3-II의 2가지 형태가 가능하리라 생각된다(Scheme 4).

상기 2가지 구조 중 어느 구조를 취하는지를 알아보기 위해 solvatochromism 특성을 조사했다. Solvatochromism은 색소의 여기상태와 기저상태가 서로 다른 전자적구조를 취함에 따라서 나타나는 현상으로 용매의 극성변화에 따라 색소의 흡수파장이 장파장이나 단파장영역으로 이동하는 현상이다. Fig. 2에 용매의 극성에 따른 에너지준위 변화와 solvatochromism을 나타냈다. 여기상태가 기저상태보다 극성인 물질이 있다면 극성이 큰 용매를 사용함에 따라서 극성인 여기상태가 안정화되어 여기에너지(ΔE)가 작아지게 되어 bathochromic shift가 일어나게 된다(Fig. 1a). 반대로 기저상태가 더 극성을 나타내는 물질에서는 극성이 큰 용매를 사용할수록 기저상태를 더욱 안정화시키게 되어 여기에너지의 증가에 따른 hypsochromic shift가 일어난다(Fig. 1 b). 이와 같이 사용되는 용매의 극성을 증가시키면



Scheme 4.

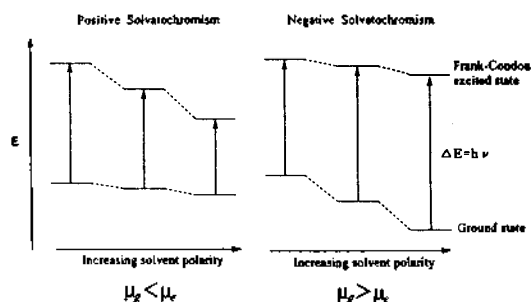


Fig. 2. Schematic qualitative representation of solvent effect on the electronic transition energy of dipolar solvents in polar solvents (a) $\mu_g < \mu_e$, i.e. the dipole moment of the Frank-Condon excited state of the solvent is larger than those of its ground state; (b) $\mu_g > \mu_e$.¹⁰

따라서 hypsochromic shift가 일어나는 현상을 negative solvatochromism이라 하고 용매의 극성증가에 따라서 bathochromic shift가 일어나는 현상을 positive solvatochromism이라 한다. 따라서 극성이 다른 여러 용매를 선택하여 색소의 흡수스펙트라변화를 관찰하면 기저상태의 구조와 여기상태의 구조를 예측할 수 있다.

본 연구에서는 극성이 다른 여러 종류의 용매를 선택하여 squarylium색소의 흡수스펙트라변화를 관찰했다. Dimroth 등은 용매의 극성이 다른 여러 용매에서 pyridinium-*N*-phenoxide betain 색소의 UV-Vis 흡수스펙트럼으로부터 천이에너지(kcal/mol)를 구하여 이를 solvent parameter, E_T 값으로 정의했다.¹⁰ 용매의 E_T 값에 따른 squarylium 색소 3b의 λ_{max} 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 용매의 극성이 증가할수록 hypsochromic shift가 관찰되었으며 이는 negative solvatochromism이며 이러한 현상으로부터 squarylium 색소의 기저상태는 3-II 구조보다는 극성인구조 3-I를 취하고 있다고 생각된다.

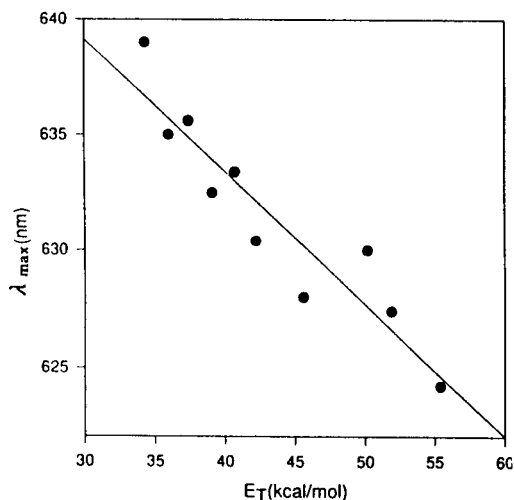
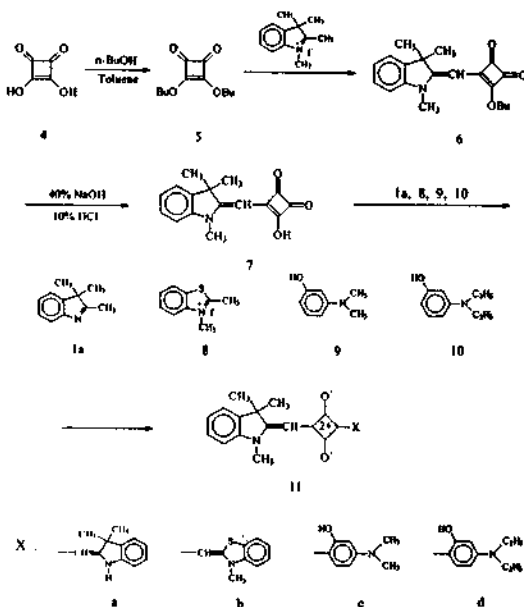


Fig. 3. Plots λ_{\max} (nm) vs. E_T value for squarylium dye 3b.



Scheme 5.

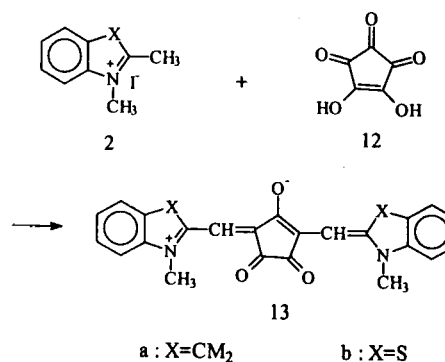
대칭형 squarylium 색소는 squaric acid와 indoline 유도체와의 일단계반응으로 합성되는데 비하여 비대칭형의 squarylium 색소는 다단계의 반응경로를 거쳐서 얻어진다(Scheme 5).

Squaric ester와 메틸렌 base와의 반응에 의해 mono치환된 ester가 얻어지는 반응에 관해서는 이미 보고된 바¹² 있으므로 이를 이용하여 비대칭 squary-

Table 2. Some properties of unsymmetrical squarylium dyes

Dye	Yield(%)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon(\times 10^{-5})^a$	mp(°C)
11a	80	644	1.356	247~249
11b	69	648	2.353	285~287
11c	73	633	2.917	278~280
11d	61	637	2.414	218~220

^aMeasured in CHCl_3 .



Scheme 6.

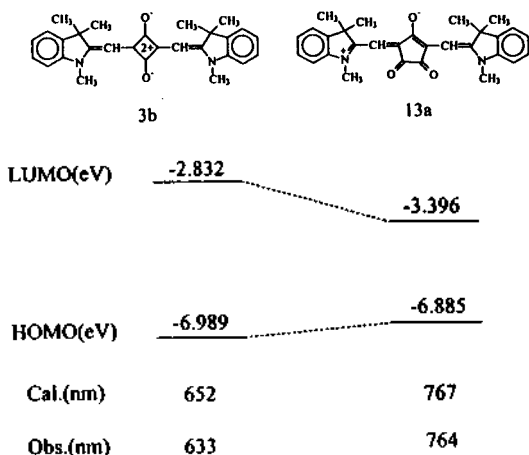
Table 3. Some properties of croconim dyes

Dye	Yield(%)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon(\times 10^{-5})^a$	mp(°C)
13a	43	773	0.72	190(190~191 ^b)
13b	41	787	1.0	252(252~253 ^b)

^aMeasured in CHCl_3 , ^bRef. 13.

lium 색소를 합성하였다. 먼저 squaric acid(4)와 1-butanol의 반응에 의해 dibutyl squarate(5)를 얻었으며, 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(2a)와의 반응에 의해 mono치환 butyl squarate(6)를 얻을 수 있다. 40%의 NaOH 수용액 처리에 의해 가수분해된 mono 치환 squaric acid(7)를 얻을 수 있으며 2,3,3-trimethylindolenine(1a), 2,3-dimethylbenzothiazolium iodide(8), N-alkyl 치환된 벤젠유도체들(9, 10)과의 반응으로부터 비대칭색소(11)를 얻을 수 있었다. 합성된 색소의 특성을 Table 2에 나타냈다.

Croconium 색소는 4차암모늄염(2a, 8)과 croconic acid와의 반응으로부터 쉽게 얻을 수 있다(Scheme 6). 이들 색소의 흡수스펙트라 및 특성을 Table 3에 나타냈다. 이 계통의 색소도 squarylium 색소와 마찬가지로 흡수대의 폭이 좁으며 ϵ 이 커서 선명한



Scheme 7. Comparison between experimental and calculated electronic absorption spectra of 3a and 13a.

색조를 나타낸다. 최대흡수파장을 770~780 nm 범위 내에 나타내므로 Ga/As계 반도체레이저용 광기록 매체로서 응용이 가능하다.

PPP분자궤도계산에 의한 색소구조와 흡수스펙트럼의 상관관계. Squarylium 색소는 croconium 색소와 비슷한 구조를 취하고 있으나 최대흡수파장에 있어서는 croconium 색소가 현저한 심색효과를 나타낸다. 즉 중앙의 5고리가 심색성에 큰 영향을 미치고 있다고 생각되므로 PPP분자궤도계산법을 이용하여 이들 색소의 천이에너지 및 HOMO-LUMO의 에너지준위를 살펴보았다(Scheme 7).

Squarylium과 croconium 색소의 최대흡수파장은 각각 633 nm와 764 nm에서 관측되었으며 계산치도 652 nm, 767 nm로 실측치와 계산치간의 좋은 상관성이 있음을 알 수 있었다. HOMO 에너지준위는 squarylium 색소의 경우 -6.989 eV, croconium 색소는 -6.885 eV로 큰 차이가 없으나 LUMO의 경우는 squarylium 색소가 -2.832 eV, croconium 색소가 -3.396 eV로 5고리의 도입에 의해 LUMO 에너지준위가 상당히 안정화됨을 알 수 있었다. 최대흡수파장은 HOMO-LUMO간의 1차 천이에너지에 해당하므로 croconium 색소가 장파장측에 흡수대를 나타내는 것은 squarylium 색소의 LUMO 에너지준위에 비해 croconium 색소의 LUMO 에너지준위가 상당히 낮기 때문이라고 생각할 수 있다.

Squarylium 및 croconium 색소에 있어서 singlet

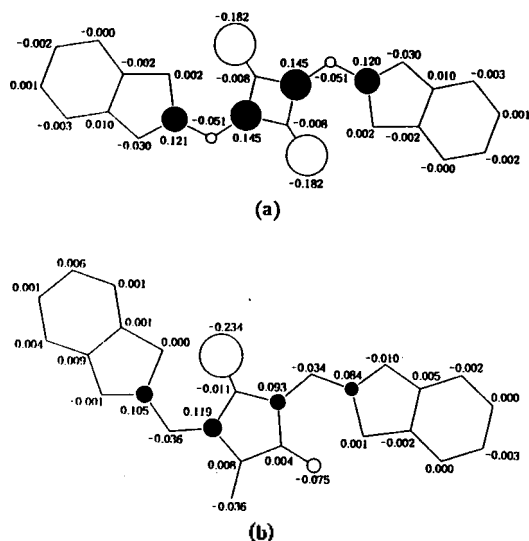
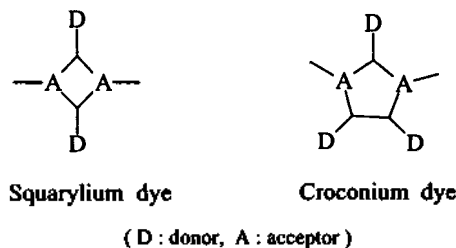


Fig. 4. π -Electron density changes accompanying the first excitation into the singlet(1) state of squarylium dye 3a(a) and croconium dye 13(b).



Scheme 8.

1차천이에 수반되는 π 전자밀도의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 1차천이에 수반되는 전자밀도의 변화로부터 중앙 4, 5고리에 연결된 산소들은 전자밀도가 감소하며 인접한 탄소에서는 전자밀도가 증가됨을 알 수 있었다.

즉 이들 squarylium 및 croconium계 색소의 발색계에서는 중앙고리의 기여가 크며 고리를 형성하는 원자들은 각각 아래와 같은 donor(D)와 acceptor(A)로 작용하고 있음을 알 수 있다(Scheme 8).

인용문헌

- Zollinger, M. *Colour Chemistry Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*; VCH: Weinheim, 1987.

2. 김성훈, 기능성색소; 경북대학교 출판부, 1994.
3. Alexander, J. F.; Horace, S. I.; William, F. S. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1963**, *67A*, 153~162.
4. Sprenger, H. E.; Ziegenbein, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *5*, 894.
5. Sprenger, H. E.; Ziegenbein, W. *ibid.* **1967**, *6*, 553.
6. Alfred, G. *Ger. Offen* **1970**, 1930224.
7. Sprenger, H. E.; Ziegenbein, W. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 581.
8. Tanaka, M.; Sekiguchi, T.; Kawabata, Y.; Nakamura, T.; Manda, E. *J. Chem. Soc. Japan* **1987**, *4*, 714.
9. Treibs, A.; Jacob, K. *Liebigs Ann Chem.* **1966**, *153*, 699.
10. Reichardt, C. *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: Weinheim, 1988.
11. Dimroth, K.; Reicherdt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F. *Liebigs Ann Chem.*, **1963**, *1*, 661.
12. Kampfer, H.; Verbille, K. E. *US patent* **1969**, 3617270.
13. Yasui, S.; Matsuoka, M.; Kitao, T. *Dyes and Pigments* **1989**, *10*, 13.