

PPP-MO를 이용한 Fluorane계 색소의 흡수 스펙트럼

金聖勳 · 黃智煥 · 宋漢赫 · 權泰善[†] · 都命基[†]

경북대학교 공과대학 염색공학과

[†]영남대학교 이과대학 화학과

(1995. 5. 27 접수)

Absorption Spectra and PPP-MO Calculation of Fluorane Dyes

Sung Hoon Kim, Seok Hwan Hwang, Han Chul Song,

Tae Sun Gwon[†], and Myung Ki Doh[†]

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

[†]Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received May 27, 1995)

요 약. 감압·감열용색소인 fluorane계 색소의 발색기구를 π 전자계의 계산에 유용한 Pariser-Parr-Pople 분자궤도(PPP-MO)법을 사용하여 검토했다. 이들 색소의 발색기구는 PPP-MO법에 의해 이론적으로 설명이 가능하며 색소의 흡수스펙트럼과 계산치간에 일정한 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 천이에 수반되는 π 전자밀도 변화와 HOMO-LUMO 에너지준위의 변화로부터 흡수스펙트럼에 미치는 치환기 효과를 검토했으며 이들을 응용한 fluorane계 색소의 합성디자인에 대해 검토했다.

ABSTRACT. The PPP-MO method has been used to calculate the π electronic excitation energy of fluorane dyes. A good correlation between the absorbed and calculated values for the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition was found for fluorane dyes. The effect of substituents on the color of fluorane dye was studied on the basis of these calculated results, *i.e.* HOMO-LUMO energy levels and π -electron-density changes accompanying the first excitation.

서 론

색소는 문자 그대로 색을 가지는 물질이지만 실용적으로는 착색을 목적으로 사용되는 재료이다. 즉 염료는 적당한 수단에 의해 섬유에 염착이 가능하며 광, 열, 습기, pH, 마찰, 세탁 등에 대해 안정한 색소이다. 안료는 염착력은 없으나 소재와 적당한 친화력을 가지며 외계의 자극에 대해서 안정한 색소이다.

종래에는 선명한 색을 띄며 내구성이 뛰어난 색소를 개발하는 것이 가장 중요한 것이었지만 현재는 색소의 각종 기능성이 요구됨으로써 1981년에 "기능성 색소의 화학"이 출판되어 색소화학의 새로운 분야가 탄생되었다. 특이한 기능을 가지는 색소의

개발과 종래의 색소계에서 새로운 기능을 찾아내는 연구가 계속되고 있다. 감압감열기록, 레이저기록, 색소레이저, 액정소자의 개발과 함께 정보기록표시용색소, 의료진단용색소, 에너지 변환용색소 등이 기능성 색소로서 각광을 받고 있다. 한편 분자궤도법(M. O. Method)은 컴퓨터의 발달과 프로그램의 개발, 보급에 의해 화학 뿐만 아니라 각 분야에 응용되고 있다. 기능성색소에 대한 연구단계에 들어서면서 색소의 연구개발은 한층 더 활기를 띄기 시작하고 있다. 따라서 금후 색소의 연구개발에 있어서 MO법의 응용범위는 점점 더 확장되어 갈 것이라 예상된다.

감압 기록지는 1954년 미국의 금전 등록기 회사인

NCR사에서 실용화시킨 것으로 탄소 등의 유색색소를 사용하지 않고 외관상으로는 일반 종이와 같으나 연필, 타자의 입력에 의해 발색되며 몇장을 동시에 복사 기록할 수 있는 기록지이다. 열에너지를 이용하여 정보를 종이에 직접 가시화시켜 화상을 얻는 감열기록지는 direct thermal이라고 불리우며 FAX 등 여러가지 정보기록 용도에 사용되고 있다. 컴퓨터, FAX와 같은 사무기기의 관점에서는 흑색의 색소가 요구되며 fluorane계의 색소가 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 감압감열기록에 사용되는 fluorane계 색소의 흡수스펙트라에 관해 Pariser-Parr-Pople(PPP-MO)법을 사용하여 검토하였다.

Fluorane계 색소는 구조상 triphenyl methane계로 분류되며 MO법에 의해 이 색소의 구조와 흡수스펙트라의 관계를 정량적으로 검토한 예는 거의 없는 실정이다.

결과 및 고찰

Mulliken, Hückel의 분자궤도법에 의해 색소의 발색기구가 정량적이고 이론적으로 해명되어 현재는 분자궤도법을 이용해서 새로운 색소모체를 디자인할 수가 있게 되었다.²³ Hückel MO법은 π 전자만을 다루는 가장 간단한 근사법이며 전자간 반발은 고려하지 않는다. 정량적인 면에서 문제가 많으므로 현재는 거의 사용되지 않고 있는 실정이다. 그러나 현재의 유기양자 화학의 기초는 이 Hückel법을 근본으로 하고 있다. Frontier 전자이론과 이 이론에서 발전한 Woodward-Hoffmann 이론⁴도 Hückel법을 기반으로 하고 있다. 확장 Hückel MO법(Extended Hückel Method; EHMO)은 모든 원자가 전자(σ 전자와 π 전자)를 취급한다. 그러나 색소의 발색계를 정량적으로 검토하기 위해서는 전자간 상호작용을 고려하고 배치간 상호작용(configuration interaction) 기능을 가진 PPP-MO법이 가장 실용적이고 편리하다. PPP-MO 계산에 의해서 얻어지는 것은 관련되는 궤도(HOMO, LUMO 등) 상의 π 전자밀도, 에너지 준위, 쌍극자 모멘트, 전이 모멘트, 진동자강도 등이다. 이 결과로부터 λ_{max} 를 구하는 전이 에너지, 흡광계수에 대응하는 진동자강도, 전이에 동반한 π 전자밀도의 변화와 같은 정보를 얻을 수

있다. 이 방법은 대규모의 컴퓨터 설비가 필요없으며 짧은 시간내에 계산이 가능하기 때문에 색소분자의 발색계 해석에 많이 이용된다.

1980년도 초기에는 PPP-MO 계산을 하기 위해서는 대형컴퓨터가 필요했다. 그 이후 1989년 Tokita 등에 의해 NEC PC-9801 소형컴퓨터에 적합한 PPP-MO 계산용 소프트웨어인 PPP-PC가 개발되었다. 또한 QCPE프로그램 NO 0167을 개량하여 사용하기도 했다. 그러나 PPP-PC를 사용하기 위하여 대형컴퓨터를 이용할 경우에 비해 대폭 계산이 간소화되었지만 우리나라의 경우 NEC 컴퓨터가 많이 보급되어 있지 않은 실정이므로 사용할 수가 없었다. 본 실험에서는 최근 개발된 IBM 호환용 컴퓨터에서 계산이 가능한 "PISYSTEM Version 3.1"을 사용하여 감압감열용 fluorane계 색소들에 대해 흡수스펙트럼, HOMO·LUMO 에너지 준위 및 전자밀도의 변화 등을 계산하여 실측치와의 상관성 및 합성디자인에 관해 검토했다.

카티온색소의 흡수스펙트라를 MO법에 의해 해석한 것은 1950년 Dewar⁵에 의해 처음으로 시도되었다. 그는 Hückel법을 사용해 계산했으며 이론치와 계산치간에 좋은 상관관계가 성립한다는 것을 보고했다. 그 이후 Griffiths, Fabian³은 PPP-MO법을 이용하여 이들 발색계를 검토하여 카티온색소의 색과 화학구조간에 정량성이 있음을 설명하였다. PPP-MO법은 색소분자와 같이 큰 π 전자계를 가진 분자의 계산에 유효하므로 최근 많은 색소모체에 관한 계산결과가 보고되고 있다.⁶⁻⁸

감압감열용 색소 중에서 fluorane계 색소는 특히 중요하며 실용화된 상품도 많이 있다. Fluorane계 색소는 치환기 효과에 의해 황색~녹색까지 폭넓은 색상을 나타내며 무엇보다도 하나의 화합물이 흑색을 나타내는 것이 특징이다. 감압감열용 색소인 fluorane계 색소의 합성 및 제물성에 관해서는 Yamamoto 등의 총설⁹에 상세히 기재되어 있으나 발색기구에 관해서는 그다지 알려진 바가 없다. Fluorane계 색소의 발색은 산에 의한 lactone환의 개열 때문에 일어난다(Fig. 1).

Fluorane계 색소는 일반적으로 위와 같은 구조를 취하며 치환기 R_1 과 R_2 에 의해 그 흡수 스펙트라가 변화한다. 치환기효과에 관해 검토해 보면 R_2 에 치

Table 1. Visible absorption spectra of R₁,R₂-substituted fluoranes¹⁰

Compd. No.	R ₁	R ₂	λ _{1max} (nm) ^a	λ _{2max} (nm) ^a
1	Me	Cl	532	497
2	H	NHMe	594	454
3	H	NHPh	601	461
4	H	NMePh	607	462
5	H	N(Ph) ₂	609	463

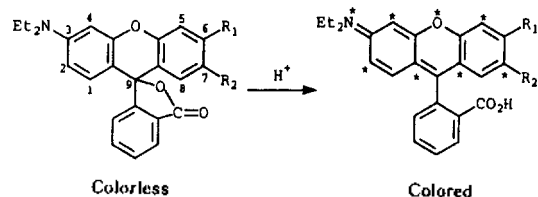
^aMeasured in 95% acetic acid.

Fig. 1. Color developing mechanism of fluorane.

환되는 치환체의 전자공여성이 증가할수록 λ_{1max}는 적색이동하며 전자흡인성기의 도입에 의해 청색이동한다는 것을 알 수 있다(Table 1).

Fluorane과 같은 odd alternant계에 하나건너 *표를 할 경우 star 위치와 unstar 위치가 교대로 존재하게 되며 star 위치에서는 π 전자밀도의 감소가, unstar 위치에서는 π 전자밀도의 증가가 나타난다. Fluorane 색소의 기저상태 및 singlet 1차 천이상태의 전자밀도를 그림 Fig. 2와 3에 나타냈으며 천이에 수반되는 π 전자밀도의 변화를 Fig. 4에 나타냈다.

일반적으로 π 전자밀도가 감소하는 곳에 전자공여성 치환기를 도입시키면 흡수대는 장파장측으로, 전자흡인성기를 도입하면 흡수대는 단파장측으로 이동한다. Fluorane계 색소의 경우 7 위치에 π 전자밀도가 감소하며 이 위치의 전자공여성을 증가시킬수록 λ_{1max}는 심색이동함을 알 수 있다(Table 1).¹⁰

Fluorane계 색소의 제 1흡수대는 500~600 nm 부근에, 제 2흡수대는 450~500 nm 부근에 나타나며 제 1, 제 2흡수대의 강도(ε)가 거의 비슷하기 때문에 색상에 있어서는 양흡수대에 대응하는 같은 양의 색소를 혼합한 색상이 된다. 이것은 특이한 물질로서 흑색을 나타내는 색소를 얻기 위한 중요한 이유가 되며 양흡수대가 보색관계를 성립하면 흑색에 가까

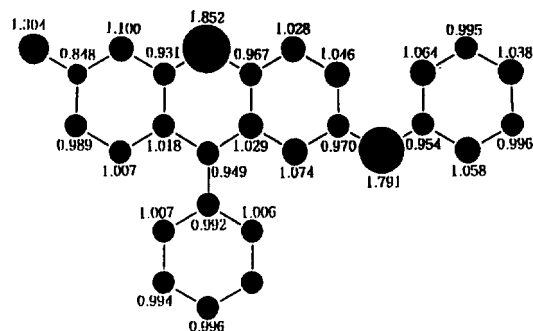


Fig. 2. Electron densities in the ground state.

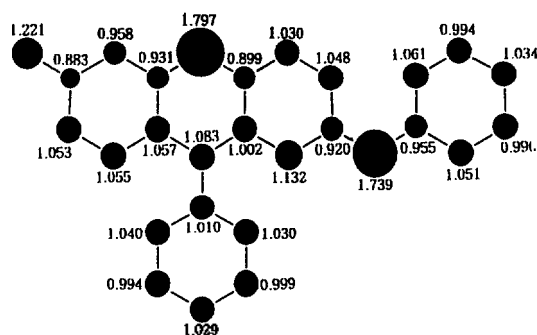


Fig. 3. Electron densities in the singlet (1)-excited state.

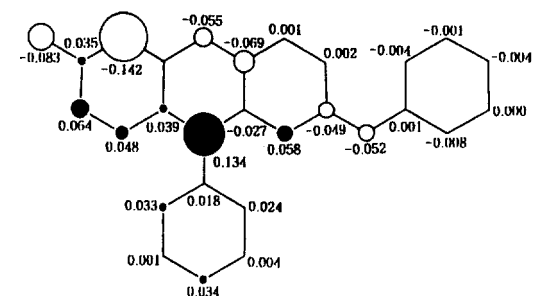
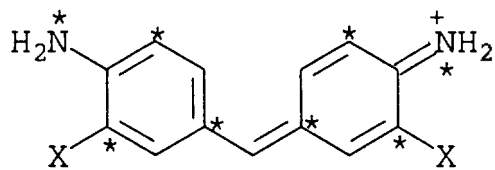


Fig. 4. Electron density alteration on excitation into singlet (1) state.

운 색조가 얻어진다.

보색관계는 color circle²의 대각선상의 2성분에 해당하며 청색(435~480 nm)과 황색(580~595 nm), 녹색(480~490 nm)과 등색(595~605 nm), 청록색(490~500 nm)과 적색(605~700 nm)은 보색관계를 성립한다. 따라서 fluorane계에서는 λ_{1max}와 λ_{2max}를 조절함으로써 용이하게 흑색의 색상을 나타낼 수



X = H, λ_{max} 558nm
 X = Me, λ_{max} 561nm

Fig. 5. Absorption spectra of odd alternant system of diphenyl methane dye.

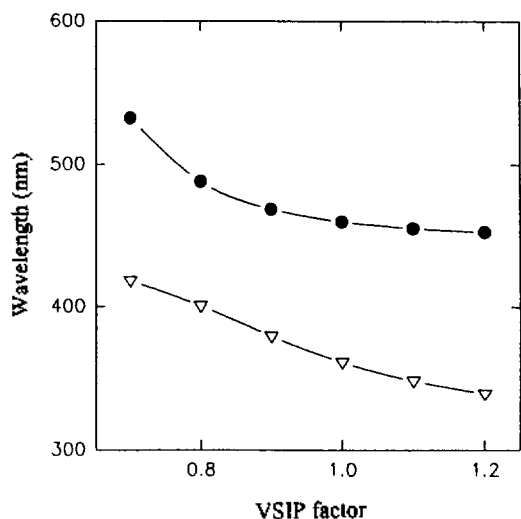


Fig. 6. Dependence of the absorption spectra of a fluorane dye on VSIP factor (N), (●: λ_{1max} , △: λ_{2max}).

있다.

Dewar's법칙²에 의하면 odd alternant계에 있어서는 star 위치에 전자공여성기가 도입되면 흡수대가 장파장측에 이동된다고 알려져 있다(Fig. 5). Fluorane계 색소 역시 odd alternant계이고 star 위치인 7위치에 치환된 치환체의 전자공여성이 증가하면 흡수대가 장파장측으로 이동하므로 Dewar's법칙을 만족시키는 것을 알 수 있었다.

7위치에 치환된 치환기(-NPh)의 전자공여성 증가에 따른 λ_{1max} 의 변화를 PPP-MO로 예측해 보았다. 즉 치환기인 NPh의 이온화포텐셜(valance state ionization potential: VSIP)의 변화에 따른 λ_{1max} 와 λ_{2max} 의 변화를 Fig. 6에 나타냈다.

일반적으로 -NPh의 전자공여성 변화에 따른 λ_{max} 를 계산할 경우 24 eV에서 27 eV까지 VSIP를

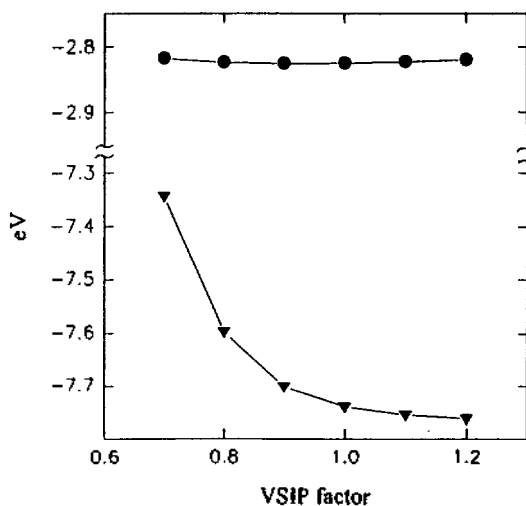


Fig. 7. Dependence of HOMO-LUMO energy levels of a fluorane dye on VSIP factor (N), (●: LUMO, ▲: HOMO).

변화시키면서 계산을 하지만 PISYSTEM의 경우에 있어서 VSIP를 변화시킬 경우 절대치의 입력은 가능하지 않으며 단지 VSIP factor를 변화시켜 계산한다. VSIP factor가 작으면 VSIP값이 낮으며 VSIP factor가 커지면 VSIP값이 크다는 의미를 가진다. 즉 -NPh의 VSIP를 낮출수록(전자공여성 증가) λ_{1max} 는 적색이동하지만 λ_{2max} 는 그다지 변화가 없다는 것을 알 수 있다. PPP-MO 계산으로부터 -NPh의 전자공여성을 증가시키면 λ_{1max} 가 적색이동한다는 것을 알 수 있으며 Table 1에 나타낸 바와 같이 7위치에 전자공여성 치환기를 도입시키면 흡수스펙트라가 적색이동하는 것과 일치한다. 제 1차 천이의 흡수대는 HOMO-LUMO간의 1전자 천이에너지에 해당하기 때문에 VSIP 변화에 따른 HOMO·LUMO 에너지준위의 변화를 살펴보았다(Fig. 7).

이 결과로부터 VSIP가 낮아질수록 LUMO 에너지준위는 크게 변하지 않으나 HOMO 에너지준위가 상대적으로 대폭 증가됨을 알 수 있다. 즉 Fig. 3과 4로부터 7위치에 치환된 치환기의 전자공여성을 증가시키면 λ_{1max} 는 적색이동하며 이는 HOMO 에너지 증가에 의한 것이라는 것을 알 수 있다.

7위치에 치환된 치환기(-NPh)의 전자공여성을 감소시키면 흡수대가 단파장측으로 이동하리라는 것을 계산결과로부터 예측했으므로 실측치와의 상

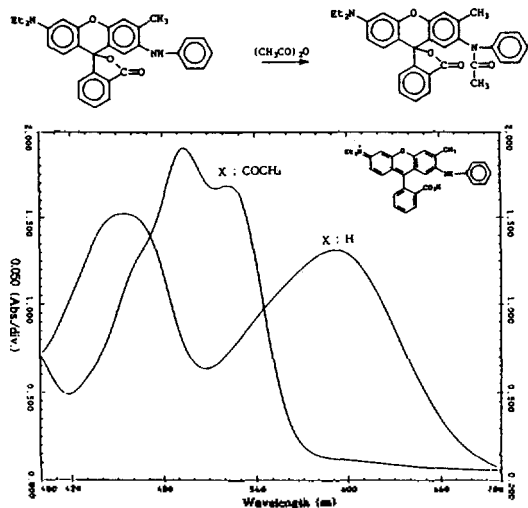


Fig. 8. Visible absorption spectra of fluorane dyes in 95% acetic acid.

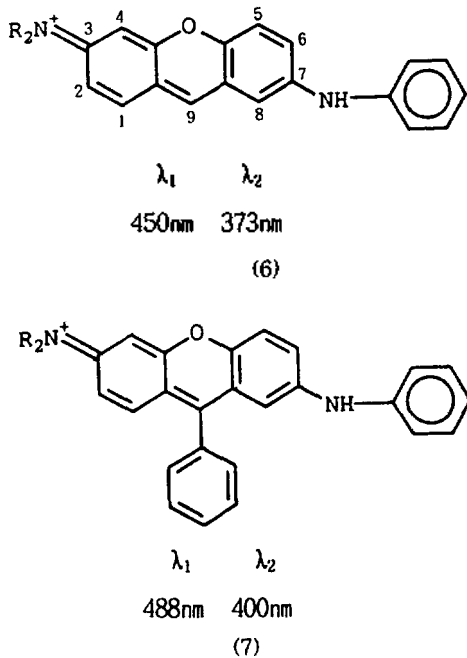


Fig. 9. Calculated λ_{max} of diphenyl and triphenyl methane system.

관관계를 검토하였다. -NPh기의 전자공여성을 감소시키기 위해 fluorane 색소의 -NPh기를 아세틸화시켰다. Fluorane 색소와 무수초산과의 반응에 의해 N-아세틸화 fluorane을 75%의 수율로 얻을 수 있

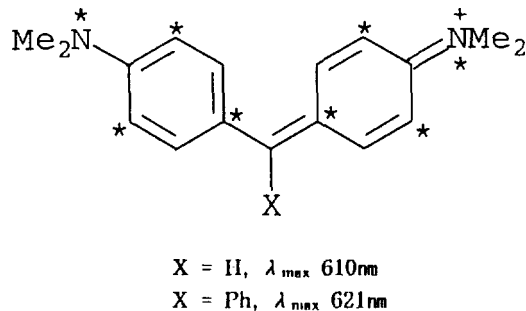


Fig. 10. absorption spectra of odd alternant system of di- and triphenyl methane dye.

었으며 Fluorane 색소와 N-아세틸화 fluorane 색소의 흡수 spectra를 Fig. 8에 나타냈다.

전자흡인성기(아세틸기)가 치환된 경우 흡수스펙트라는 무치환체에 비해 대쪽 단파장측에 이동했으며 이 결과는 MO 계산에서의 예측과 일치한다.

Fluorane 색소는 구조적으로 diphenyl methane계 (6) 색소의 unstar 위치인 9 위치에 phenyl환이 치환된 구조(7)라 생각할 수 있으므로 (6)과 (7)에 대해 각각 λ_1, λ_2 를 계산했다(Fig. 9).

Diphenyl methane계(6)의 경우 λ_1 과 λ_2 는 각각 450 nm, 373 nm에서, triphenyl methane계(7)의 경우는 488 nm, 400 nm에서 흡수대가 계산되었다. 즉 9위치에 phenyl환을 치환시키므로써 (6)에 비해 (7)이 장파장측에 흡수대를 가지리라 예상된다. Dewar's 법칙에서도 unstar 위치에 공명계를 연결시키면 장파장측에 흡수대가 이동한다고 알려져 있으므로 이러한 현상은 Dewar's 법칙으로도 잘 설명될 수 있다(Fig. 10).

결 론

PPP-MO법을 사용해 감압감열용 fluorane계 색소의 발색제를 조사한 결과 fluorane계 색소의 흡수대위치는 7위치에 치환된 치환기의 전자공여성에 의해 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었으며 이런 현저한 치환기효과를 이용한 fluorane계 색소의 합성디자인에 따라 다양한 색상의 색소합성이 가능함을 알 수 있었다. 또한 7위치의 전자공여성 증가에 따른 λ_{1max} 의 적색이동은 HOMO 에너지준위의 증가에 의한 것이라는 것도 알 수 있었다. 7위치에

치환된 치환기의 전자공여성을 감소시키기 위해 fluorane 색소의 -NPh기를 아세틸화시켰으며 이때 얻어진 흡수대는 무치환체에 비해 대폭 단파장측에 이동하였으므로 계산의 결과와 일치함을 알 수 있었다. PPP-MO법을 이용하여 fluorane 색소의 색과 구조와의 관계를 정성적으로 예측할 수 있었으며 Dewar의 법칙에 의해서도 fluorane계 색소의 흡수 스펙트라는 잘 설명될 수 있었다.

인용문헌

1. Okawara, M.; Kuroki, N.; Kitao, T. *Kinousei-Shikiso no Kagaku*, CMC: Tokyo, 1981.
2. Griffiths, J. in *Colour and Constitution of Organic Molecules*; Academic Press: London, 1976.
3. Fabian, J.; Hartmann, H. in *Light Absorption of Organic Colorants*; Springer-Verlag: Berlin, 1980.
4. Woodward, R. B.; Hoffmann, R. in *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie: Berlin, 1970.
5. Dewar, M. J. S. *J. Chem. Soc.* **1950**, 2329.
6. Kim, S. H.; Matsuoka, M.; Yodoshi, T.; Suga, K.; Kitao, T. *J. Soc. Dyers and Colourists* **1987**, 105, 212.
7. Kim, S. H.; Park, L. S.; Kim, D. J.; Kil, K. J.; Jung, S. C.; Lim, Y. J. *Chem. Express* **1993**, 8, 713.
8. Kim, S. H.; Lee, S. N.; Lim, Y. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, 37, 523.
9. Yamamoto, H. *Shikizaihyokaishi* **1981**, 54, 355.
10. Matsuoka, M. *Shikizaihyokaishi* **1982**, 55, 213.