

## 광정보 기록매체용 시아닌계 색소의 합성 및 물리적 특성

鄭鍾和\* · 李慶薰 · 梁昌善

SKC 중앙연구소  
(1998. 6. 8 접수)

### Synthesis and Physical Properties of Cyanine Dyes as Optical Information Recording Medium

Jong Hwa Jung\*, Kyeong Hee Lee, and Chang Sun Yang

Central Research & Development Center SKC Limited, Suwon 440-300, Korea  
(Received June 8, 1998)

최근 정보의 다양화에 의해서 고밀도 대용량의 메모리(memory) 방식의 광디스크(disk) 기록이 주목받고 있다.<sup>1-3</sup> 광 디스크는 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 기판 위에 기록층(색소층)/반사층(Au, Ag)/보호 층으로 구성되어 있으며, 기록 재생원리는 기판상의 기록매체(색소층)에 반도체 레이저 광을 집광 조사해 그 열에 의해 기록 매체에 형상변화를 부여한 후(기록), 그 기록 층을 손상시키지 않을 정도의 약한 광을 다시 한 번 조사해 그 반사광의 변화를 감지해서 정보를 읽어내므로서 재생시키는 방법이다.<sup>4</sup> 디스크는 직경 약 20 cm이며, 그 내측면에 균일하게 색소가 진공 증착 또는 스핀코팅(spin coating) 되어 있다.

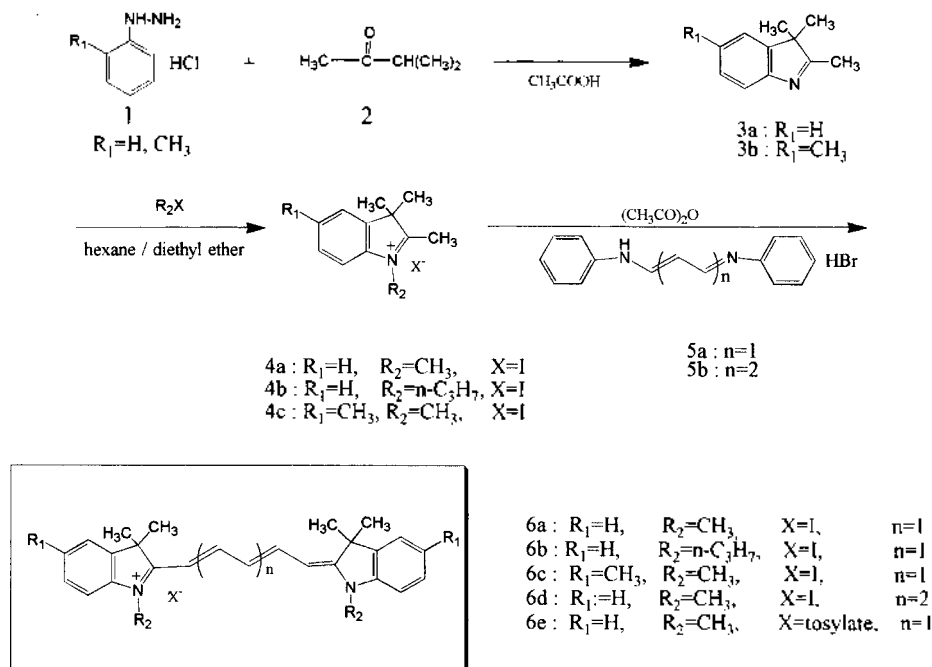
일반적으로 Ga/Al/As계 반도체 레이저를 사용해 780~830 nm, 출력 10~40 mW의 레이저 광을 조사하면 색소 층은 250°C로 가열되어 기록막 상에 피트(pit)라 불리는 구멍이 생기면서 정보가 기록된다.<sup>4</sup> 재생광의 경우는 직경이 같은 파장의 광을 조사하며 재생광의 강도는 기록광 강도의 약 1/10 정도의 강도를 가진다. PC 기판에 조사된 빛은 반사 층에서 반사되고, 기록시 유발된 색소 층의 굴절률 변화로 인한 광 경로 차에 의해 상쇄 또는 보강 간섭이 일어나 세기(intensity)가 변조되며 이 변화를 신호로 인식하게 된다. 이렇게 약한 광으로서 재생시키므로 기록면에 손상을 주지 않고 여러 번 재생시킬 수 있다. 또한 그 기록 층은 내구성이 뛰어나 10년 이상 경과

해도 기록정보를 정확히 재생시킬 수 있으며 제조 비용도 종래의 금속 계에 비해 1/10정도밖에 들지 않는다.

기록매체인 색소를 고체상태의 막으로 코팅하면 용액 상에서 보다 흡수파장이 30~80 nm 장파장 이동하며 흡수 띠의 폭이 넓어지기 때문에 근적외 흡수색소의 합성에 있어서는 먼저 용액 상태의 흡수파장을 600~750 nm 부근에 설정해야 하며 몰흡광계수( $\epsilon$ )가 큰 발색 계를 선택하여야 한다. 광 디스크용 기록 매체 색소에는 시아닌계, 프탈로시아닌계, 나프토퀴논계, 디티올-니켈계, 안트라퀴논계, 인도나프톨계, 아조-금속계 등이 잘 알려져 있다.<sup>5-7</sup>

일반적으로 시아닌계 색소는 유기용매에서 합성되어 실리카겔 칼럼을 이용하여 정제하는 방법이 알려져 있다.<sup>6-11</sup> 이와 같은 방법은 대량의 색소를 합성하는 산업현장의 경우 비효율적이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 알려진 방법<sup>8-11</sup>을 개선하여 산업 현장에서 간단하고 효율적으로 대량의 시아닌계 색소를 합성 할 수 있는 방법 및 합성한 색소의 물리적 상수 등을 측정하여 광기록매체로서의 적용 가능성에 대해서 고찰 하고자 한다.

본 연구에서 이용한 시아닌계 색소의 합성 방법은 Scheme 1에 나타내었다. 인돌레닌(indolenine)은 유기 용매를 사용하지 않고 아세트산 용액에서 방향족 히드라진 염산 염과 메틸이소프로필케톤을 첨가하여 100°C에서 반응시켰다. 반응하지 않은 히드라진



Scheme 1.

염산 염 및 아세트산 등은 여과 및 용매 추출 법으로 제거하였으며, 인돌레닌 유도체 화합물은 50~90%의 수율로 얻을 수 있었다. 본 실험의 경우 인돌레닌의 N-메틸화는 용해도를 고려하여 에테르 용액에 녹이고 n-헥산과 요오드화 메탄을 첨가한 후 40°C에서 24시간 동안 반응시켰으며, 이 반응의 생성물은 수용액에서 재결정하였고 N-메틸기의 양성자는 <sup>1</sup>H NMR에서 4.14 ppm에서 나타났다. 시아닌 색소에 비닐기를 도입하기 위해 사용한 반응물, 5a나 5b는 에틸아세테이트 속에서 피리딘이나 2-아미노피리미딘과 시아노보롬산을 5°C 이하에서 1시간 정도 반응시켰으며 생성물은 아세톤에서 재결정하였다. 특히 5a의 기존 합성법의 경우는 2-아미노피리미딘 염산 염을 사용하였으나,<sup>9</sup> 본 실험의 경우는 반응물을 아세톤에 녹이고 반응 진행 중에 생성물을 고체 형태로 얻기 위해서 에틸아세테이트를 일정량 첨가하여 반응시켰으므로 고체 형태의 5a를 얻을 수 있었다.

마지막 단계로 비닐기를 갖는 시아닌 색소는 무수 아세트산 속에서 인돌레닌염과 glutacanaldehyde-dianyl 유도체와 coupling 반응에 의해서 50~85%의 수율로 합성하였으며, 생성물은 에탄올로 재결정하여 매우 순수한 상태로 얻었다. 그리고 방향족 음이온

을 갖는 6e의 합성법은 메탄올 속에서 6a와 silver tosylate를 실온에서 장시간 반응시키는 방법이 알려져 있다.<sup>9</sup> 본 실험에서는 아세트니트릴 환류조건에서 3시간 정도 반응시켰으므로 효율적으로 얻을 수 있었다. 그러나 6a의 요오드 음이온 대신에 아세트산 기로 치환하기 위해서 아세트산나트륨이나 아세트산칼륨 등과 반응을 시켰으나 일부만 반응이 진행됨으로서 효과적인 합성이 불가능했다.

합성한 다섯 종류 색소의 물리적 상수인 흡수파장, 분해온도 및 몰흡광계수를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 합성한 색소의 흡수 파장은 클로로포름 용액에 녹여서 측정하였고, 고체상태의 흡수 스펙트럼은 PET 필름에 진한 색소용액으로 얇게 코팅하여 건조한 후 VIS-스펙트럼을 측정하였고, 그 결과 6d

Table 1. Physical properties of cyanine dyes

	$\lambda_{max}$	Decomposition temperature(°C)	Molar absorptivity( $\epsilon$ )
6a	641	225	243,000
6b	642	244	248,000
6c	655	230	250,000
6d	738	202	240,000
6e	650	240	243,000

를 제외하고 용액상태의 흡수파장은 630~650 nm에서 나타났다. 이 영역의 파장은 위에서 언급한 것처럼 광 기록매체가 나타내어야 하는 흡수파장으로 분합성 색소는 광 기록매체용 색소로 적합함을 알 수 있다. 그러나 **6d**의 경우는 용액 상태에서 흡수파장이 739 nm에서 나타날 뿐만 아니라, 고체 막 상태에서는 520~900 nm 영역을 걸쳐 큰 흡수 띠가 나타났다. 이 색소의 흡수 띠는 광기록 레이저의 흡수 파장보다 더욱 장파장 쪽에서 나타남으로서 데이터 기록시 재현성이 나타나지 않을 것으로 판단된다. 그러나 비닐기의 탄소 개수가 **6d**보다 적은 **6b**는 고체 막 상태의 흡수 스펙트럼을 측정된 결과 광기록용 레이저의 흡수 파장보다 단파장인 530~730 nm 영역에서 흡수 띠가 나타났다. 광 기록매체에 레이저를 이용하여 데이터를 기록시 열의 온도는 250°C 정도 되기 때문에 색소의 분해 온도가 낮으면 모두 분해됨으로서 효율적으로 데이터를 기록, 재생할 수 없다. 그러나 합성한 색소의 분해는 **6d**를 제외하고는 220~245°C 근처에서 일어났다. 특히 **6b** 색소의 경우는 최대 흡수파장, 분해온도 및 물흡착계수 등의 성질이 광 정보 기록매체로서 가장 우수한 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 알려진 화합물의 기존 합성법을 개선하여 다섯 종류의 화합물을 합성하고 UV-VIS 및 TG를 측정된 것으로서 이들 색소의 물리적 성질을 통하여 광정보 기록매체로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

## 실 험

본 연구에서 사용한 시약은 Aldrich 제품을 정제하지 않고 사용하였으며, 용매는 필요에 따라서 알려진 방법으로 정제하여 사용하였다. IR 스펙트럼은 BIO-RAD FT-IR Spectrophotometer, 분자량은 FDM-MS를 이용하여 얻었으며,  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 Jeol사의 JNM-LA300(300 MHz 및 75 MHz) Spectrophotometer를 이용하여 얻었고, 내부 표준물질로서는 TMS를 사용하였다. 색소의 흡수파장은 클로로포름 용액에 녹여 Shimadzu 700으로 측정하였으며, 분해온도는 Du Pont 951 TGA를 이용하여 측정하였다.

### 2,3,3-Trimethylindolenine(3a)의 합성법. 아세트

산(20 mL)에 페닐히드라진 염산 염(6.7 g, 0.046 mol)과 메틸이소프로필케톤(8.0 g, 0.092 mol)을 첨가하여 100°C에서 2시간 동안 교반하고, 실온으로 식힌 후 침전물을 여과하여 제거하였다. 다시 용액을 클로로포름에 녹인 후 물로 2~3회 추출한 후 화합물 3을 얻었다. 수득율: 90%,  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.51(d, 1H,  $J=7.5$  Hz, benzene), 7.25(dd, 2H,  $J=7.5$  Hz, benzene), 7.17(d, 1H,  $J=7.14$  Hz, benzene), 2.26(s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.21(s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153, 144, 127, 125, 121, 119, 53, 29, 23, 15 ppm.

**2,3,3,5-Tetramethylindolenine(3b).** **3a**와 유사한 방법으로 합성 및 정제하였다. 수득율: 50%,  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.5(s, 1H, benzene), 7.25(d, 1H,  $J=9.15$  Hz, benzene), 7.17(d, 1H,  $J=9.15$  Hz, benzene), 2.7(s,  $-\text{CH}_3$ ), 2.26(s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.21(s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153, 144, 127, 125, 121, 119, 53, 29, 23, 20, 15 ppm.

**1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium Iodide(4a).** 화합물 **3a**(4.2 g, 0.026 mol)을 에테르(10 mL)에 녹인 후 n-헥산(25 mL) 및 요오드화 메탄(20 g, 0.14 mol)을 첨가하여 40°C에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 실온으로 식힌 후 여과하여 침전물을 건조하고, 다시 물에 녹여서 재결정하였다. 수득율: 55.5%, 분해온도: 243°C,  $^1\text{H}$  NMR( $\text{AC-d}_6$ ):  $\delta$  7.7(d, 1H,  $J=8.58$  Hz, benzene), 7.59(d, 1H,  $J=9.12$  Hz, benzene), 7.51(m, 2H, benzene), 4.14(s, 3H,  $-\text{NCH}_3$ ), 2.96(s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.58(s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

### 1-Propyl-2,3,3-trimethyl-3H-indolium Iodide(4b).

**4a**와 동일한 방법으로 합성 및 재결정하였다. 수득율: 42.5%,  $^1\text{H}$  NMR( $\text{AC-d}_6$ ):  $\delta$  7.5(s, 1H, benzene), 7.24(d, 1H,  $J=8.40$  Hz, benzene), 7.19(d, 1H,  $J=9.10$  Hz, benzene), 4.14(t, 2H,  $J=7.45$  Hz,  $-\text{NCH}_2$ ), 2.96(s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.0(m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.58(s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.9 ppm(t, 3H,  $J=8.43$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

### 1,2,3,3,5-Pentamethyl-3H-indolium Iodide(4c).

**4a**와 유사한 방법으로 합성 및 재결정하였다. 수득율: 60%,  $^1\text{H}$  NMR( $\text{AC-d}_6$ ):  $\delta$  7.5(s, 1H, benzene), 7.24(d, 1H,  $J=9.50$  Hz, benzene), 7.19(d, 1H,  $J=9.50$  Hz, benzene), 4.14(s, 3H,  $-\text{NCH}_3$ ), 2.55(s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.35(s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.35(s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

**Glutaconaldehyde-dianyl 유도체(5a).** 아세트(20 mL) 및 에틸아세테이트(30 mL)에 아닐린(9.32 g, 0.1

mol)과 2-아미노피리딘(4.25 g, 0.05 mol)을 녹인 후 5°C로 유지하고 BrCN(5.35 g, 0.05 mol) 용액을 30분 동안 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 5~10°C에서 3시간 동안 반응시키고 침전물을 여과하여 아세톤으로 여러 번 씻은 후 건조하였다. 수득율: 30%, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 8.33(d, 2H, J=5.10 Hz, benzene), 7.35(t, 4H, J=8.60 Hz, -CH), 7.15(m, 6H, benzene), 6.66(t, 2H, J=9.15 Hz, -CH), <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 161, 157, 129, 124, 120, 109 ppm.

**Glutaconaldehyde-dianyl 유도체(5b).** 5a의 합성법과 유사한 방법으로 합성하였으며, 아세톤으로 재결정하였다. 수득율: 80.3%, m.p: 119°C, <sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ 11.8(s, 2H, NH, HBr), 8.55(s, 2H, benzene), 7.91(t, 1H, J=12.63 Hz, -CH), 7.41~7.22(m, 10H, benzene), 6.37(t, 2H, J=12.63 Hz, -CH), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 163, 155, 138, 130, 125, 117, 109 ppm.

**1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-2-indolinylidene)-1,3-pentadienyl]-3H-indolium Iodide(6a).**

무수 아세트산(15 mL)에 4a(7 g, 0.029 mol)와 5a(5.5 g, 0.018 mol)를 녹이고 칼슘아세테이트(2.8 g)를 첨가한 후 반응 혼합물을 100°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물은 실온으로 식힌 후 요오드화 칼륨 수용액(15 mL)에 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물은 여과하여 건조한 후 다시 에탄올을 이용하여 재결정하였다. 수득율: 70%, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49(d, 2H, J=7.45 Hz), 7.40(t, 1H, J=16.89 Hz), 7.18(m, 6H), 6.96(t, 2H, J=7.45 Hz), 6.74(d, 2H, J=8.43 Hz), 3.20(s, 6H), 1.65(s, 12H), FT-IR(KBr): 3055, 2960, 1647, 1534, 1491, 1177, 745 cm<sup>-1</sup>, MS: 383(M<sup>+</sup>).

**1-Propyl-3,3-dimethyl-2-[5-(3,3-dimethyl-1-propyl-2-indonilylidene)-1,3-pentadienyl]-3H-indolium Iodide(6b).** 6a와 유사한 방법으로 합성 및 정제하였다. 수득율: 85%, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 8.32(t, 2H, J=12.98 Hz), 7.40(t, 4H, J=7.45 Hz), 7.24(t, 2H, J=7.32 Hz), 7.11(d, 2H, J=8.03 Hz), 6.96(t, 1H, J=14.07 Hz), 6.43(d, 2H, J=14.07 Hz), 4.11(t, 4H, J=7.50 Hz), 1.91(m, 4H), 1.86(s, 12H), 1.11(t, 6H, J=8.43Hz), FT-IR(KBr): 3054, 2965, 1647, 1531, 1490, 1177, 746 cm<sup>-1</sup>, MS: 439.6(M<sup>+</sup>).

**1,3,3-Trimethyl-2-[5-methyl-(1,3,3-trimethyl-2-in-**

**donlilylidene)-1,3-pentadienyl]-3H-indolium Iodide(6c).** 6a와 유사한 방법으로 합성 및 정제하였다. 수득율: 52.7%, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49(d, 2H, J=9.45 Hz), 7.35(t, 1H, J=16.50 Hz), 7.24(d, 2H, J=9.45 Hz), 7.18(m, 2H), 6.96(t, 2H, J=7.40 Hz), 6.74(d, 2H, J=8.41 Hz), 4.18(s, 6H), 3.20(s, 6H), 1.65(s, 12H), FT-IR(KBr): 3053, 2960, 1647, 1534, 1492, 1177, 743 cm<sup>-1</sup>, MS: 411.6(M<sup>+</sup>).

**1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-2-indolinylidene)-1,3-heptatrienyl]-3H-indolium Iodide(6d).**

6a와 유사한 방법으로 합성 및 정제하였다. 수득율: 60%, <sup>1</sup>H-NMR(AC-d<sub>6</sub>): δ 7.96(t, 2H, J=13.92 Hz), 7.80(t, 1H, J=12.45 Hz), 7.49(d, 2H, J=7.5 Hz), 7.38(d, 2H, J=15.75 Hz), 7.32(d, 2H, J=7.50 Hz), 7.14 Hz(t, 2H, J=7.14 Hz), 6.58(t, 2H, J=12.06 Hz), 6.35(d, 2H, J=14.10 Hz), 4.18(s, 6H), 1.65(s, 12H), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 153, 145, 143, 131, 128, 127, 124, 113, 106, 66, 51, 29 ppm, FT-IR(KBr): 3054, 2965, 1645, 1530, 1490, 1177, 745 cm<sup>-1</sup>, MS: 409.26(M<sup>+</sup>).

**1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-2-indonidene)-1,3-pentadienyl]-3H-indolium Tosylate(6e).**

아세트나트륨(15 mL)에 6a(0.5 g, 0.001 mol)와 silver tosylate(0.5 g, 0.002 mol)를 첨가한 후 환류조건에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하여 반응 중에 생성된 요오드화 은을 제거하고 감압 건조하였다. 다시 생성물은 여러 번 물을 이용하여 씻고 재 건조하였다. 수득율: 50%, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49(d, 2H, J=7.47 Hz), 7.27-7.25(m, 6H), 7.18(m, 6H), 6.96(t, 2H, J=7.47 Hz), 6.80(d, 2H, J=8.35 Hz), 3.25(s, 6H), 2.23(s, 3H), 1.65(s, 12H), FT-IR(KBr): 3050, 2960, 1647, 1530, 1490, 1177, 1150, 745 cm<sup>-1</sup>, MS: 383(M<sup>+</sup>).

## 인용문헌

1. Nakamura, S.; Kugiya, F.; Maeda, T.; Takahashi, M. *기능재료* **1997**, *17*, 29.
2. Shinkai, M.; Nanba, N.; Arioka, H.; Kawashima, Y.; Ninomya, H.; Matsumoto, K.; Shimada, F. *JP patent*, 95-142509.
3. Kimura, G.; Yamada, N. *KR patent*, 85-1217.
4. Itoh, T., *Japan R&D Trend Analysis*, 1991; p 6.
5. Kim, S. H. *기능성색소*, 경북대학교 출판부, 1994.
6. Matsoka, M. *색소의 화학과 응용*, 대일본도서,

- 1993.
7. Kim, S. H.; Hwang, S. H.; Yoon, N. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1996**, *40*, 741.
8. Csaha, A. K.; Derek, D. C. *US patent* 1993, 5272047.
9. Shuich, M.; Satoru, I.; Kazuo, M.; Machida, T.; Tsukahara, S. *US patent* 1995, 5389419.
10. Murphy, S.; Yang, X.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2411.
11. Li, J.; Chen, P.; Hu, X. J.; Zheng, D. S.; Okasaki, T.; Hayam, M. *Chin. Chem. Letter* **1996**, *7*, 1121.