

정보 기록용 근적외 흡수 색소

김 성 훈

1. 서론

정보 기록용 광원으로서는 780~840 nm의 광을 발진하는 Ga/As계 반도체 레이저가 사용됨에 따라서 근적외 흡수(Near Infrared Absorbing Dye : NIR) 색소가 개발되었다.^{1,2} 다이오드 레이저는 소형이며 값이 싸기 때문에 전자 분야와 광학 소자용 광원으로 많이 사용되고 있다. 즉 새로운 레이저 기술의 발달에 따라 새로운 색소가 개발된다고 할 수 있다. 최근 컴퓨터를 이용한 NIR 색소의 분자설계가 중요한 연구분야가 되었다. 반경험적인 Parisier-Parr-Pople (PPP) 분자궤도 (MO) 계산법에 의해 색소의 최대흡수파장 (λ_{max})을 예측할 수 있다.³ MO법을 사용한 색소의 분자 설계로부터 색소의 흡수파장을 근적외부로 심색이동 시킬 수 있다. 광기록 매체용 NIR 색소에는 용해도, 광견뢰도, 흡수강도, 반사율과 같은 특성이 요구된다. NIR 색소는 광기록의 DRAW형 디스크에 최초로 사용되었다. 1988년 NIR 색소를 사용한 광기록 시스템은 Taiyo-Yuden사에서 최초로 상업화되었다. 현재 두 가지 형태의 NIR 색소가 사용되고 있다. Indoline형 cyanine계 색소는 대이온으로서 일증항 산소 억제제가 사용되며 phthalocyanine계 색소는 내구성이 크기 때문에 최초로 광디스크에 응용되었다. 현재 광디스크에 응용되고 있는 NIR 색소들을 표 1에 나타냈다.

레이저 프린팅 시스템에 있어서는 유기 광전도체인 phthalocyanine과 naphthalocyanine NIR 색소가 전하발생재료 (CGM)로 사용되고 있으며 이들의 결

정구조와 분자회합이 광전도 특성에 미치는 영향에 대해 활발히 연구되고 있다. 또한 NIR계 색소는 바코드, PDP표시 장치용 필터로서도 응용되고 있다.

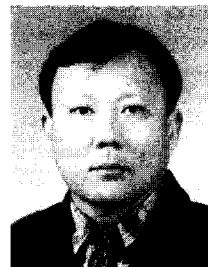
광전자 분야에 응용되는 기능성 색소들의 특성은 분자간 $\pi-\pi$ 결합이 중요한 역할을 한다.

색소의 회합 상태와 고체 상태의 $\pi-\pi$ 결합은 색소의 구조와 특성을 규명하는데 많은 도움이 된다.

Molecular Orbital(MO), Molecular Mechanics(MM), Molecular Dynamics(MD)들을 사용하면 새로운 기능성 색소를 디자인할 수 있다. 이러한 방법들은 컴퓨터로서 계산이 가능하며 합성 화학자들에게는 단시간 내에 실험 결과를 알려줄 수 있다.

2. 컴퓨터 화학을 이용한 기능성 색소의 분자 설계

기능성 색소는 적외선 흡수, 형광, 이색성, 비선



김성훈
 1982 경북대학교 공과대학
 공업화학과 (학사)
 1984 경북대학교 공업화학과 (석사)
 1987 Osaka Prefecture University
 (박사)
 2000~ 현재 Chief Editor, Dyes and Pigments(Elsevier)
 1987~ 현재 경북대학교 공과대학 염색공학과 교수

Near-Infrared Dyes for Information Recording Media

경북대학교 공과대학 염색공학과(Sung-Hoon Kim, Dept. of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea) e-mail:shokim@knu.ac.kr

표 1. 근적외 흡수 색소의 응용

Light Source	Characteristics	Application
Diode-laser 780~840 nm	Thermal decomposition	Optical disk, CD-R, Optical card
	Photoconductivity	OPC, Laser printer, Laser plate making
	Photosensitizing	Direct plate making (Photoengraving)
	Thermal energy transfer	D ₂ T ₂ (Dye diffusion thermal transfer)
Sun light (Thermal light)	Reflection index	Transparence bar-code, Forgery prevent agent
	Heat absorbing	Heat shielding material
	Heat keeping	Agricultural film, Heat keeping fiber
Halogen lamp LED	NIR absorbing	Sun glasses, Goggle
	(800 - 1100 nm)	Electric camera, Automatic exposure meter (camera), NIR cut filter for PDP
	Fluorescence	Forgery prevent agent, Dye laser
	Photoinitiator	Photo-resist
	Photosensitizer	IR photography

LED : Laser emitting diode, PDP : Plasma display panel.

형, 변색성, 전도성, 광전도성, 전계발광 특성을 가진다. 이러한 특성들은 색소분자의 구조와 정량적인 관계가 있으며 이러한 특성들 역시 컴퓨터화학을 사용함으로써 가능해진다.

색소들은 전통적으로 섬유와 플라스틱과 같은 고분자 기질에 색상을 부여해 왔으나 현재는 광을 선택적이며 효율적으로 흡수하는 흡수제라는 개념으로 다양한 응용분야에 응용되고 있다. MO법은 새로운 색소의 분자 설계에 사용되며 이러한 계산 결과로부터 λ_{max} , 몰 흡광계수, 반파장, 다이폴 모멘트, 천이 모멘트, 에너지 준위 등을 예측할 수 있다.

π 전자만을 다루는 PPP-MO를 사용하면 색소의 λ_{max} 를 정량적으로 계산할 수 있으며,⁴ 모든 전자 (σ 와 π)를 다루는 *ab initio* MO를 사용하면 최적화된 분자의 구조와 반응성을 예측할 수 있다. 또한 이들 결과는 3차원 컴퓨터 그래픽으로 나타내지며 분자의 stacking에 영향을 주는 입체적인 영향과 공간적 배치에 관한 정보를 제공한다. 컴퓨터를 이용한 기능성 색소의 분자 설계에 관한 방법을 그림 1에 나타냈다.

3. 색소의 고체 상태 흡수 스펙트럼

기록 재료용 색소들은 기질로 사용되는 고분자 내의 분산 상태, 스핀 코팅막, 진공 증착막의 상태로 응용되어진다. 색소 분자들은 상기 조건 내에서

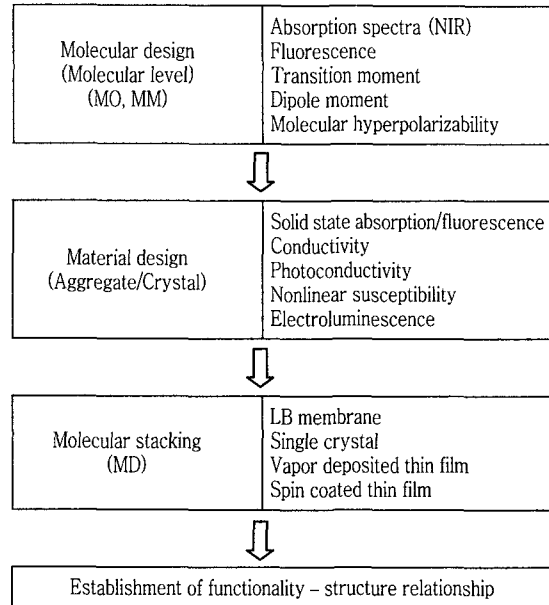
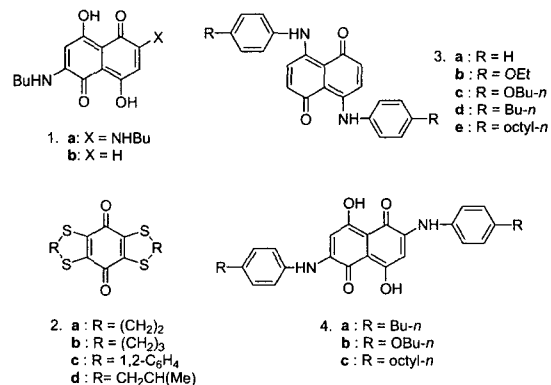


그림 1. 기능성 색소의 분자 설계.

표 2. 색소의 용액 상태와 고체막 상태의 흡수 특성

Dye	λ_{max} (soln.)	λ_{max} (solid)	$\Delta\lambda$ (nm)	Dye	λ_{max} (soln.)	λ_{max} (solid)	$\Delta\lambda$ (nm)
1a	541	641	100	3b	672	716	44
1b	534	534	0	3c	668	770	102
2a	429	538	109	3d	670	760	90
2b	545	503	49	3e	664	753	89
2c	517	587	70	4a	560	682	122
2d	431	460	29	4b	510	628	118
3a	660	685	25	4c	520	644	124

$$\Delta\lambda = \lambda_{solid} - \lambda_{solution}$$



회합체 또는 마이크로크리스탈 상태로 존재하기 때문에 고체 상태의 분자 간 수소결합과 π - π 결합

들은 색소의 흡수와 반사 특성에 중요한 역할을 한다. 따라서 광기록 재료용 NIR 색소의 흡수와 반사 특성은 용액 상태의 흡수 파장과는 무관하며 고체 상태의 흡수 특성에 의존한다.

고체 상태의 색소의 분자 간 결합력은 용액 상태의 λ_{max} 와 고체 상태의 λ_{max} 차이 ($\Delta\lambda_{max}$)로서 평가되어진다. Quinone계 색소의 $\Delta\lambda$ 를 표 2에 나타냈다.

이러한 색소들은 강력한 분자 내 전하 이동형 발색계를 취하고 있으며 $\Delta\lambda$ 는 치환기의 종류, 환의 크기, 알킬기의 길이에 상당한 영향을 받는다. 예로서 색소 1a는 대칭형 구조를 가지지만 색소 1b는 비대칭형이다. 1a와 1b는 유사한 π -공액계이며 이들의 용액 상태에서의 λ_{max} 는 거의 동일하다. 그러나 진공 증착된 박막 상태에서의 흡수대에는 현저한 차이가 있다. 1a의 λ_{max} 는 641 nm, 1b의 경우에는 534 nm에 최대흡수 파장을 가진다. 따라서 1a의 $\Delta\lambda$ 는 100 nm이며, 1b의 경우에는 거의 0이다. 이러한 $\Delta\lambda$ 의 차이는 색소의 고체 상태의 π - π 결합의 차이로부터 설명되어진다. 색소 1a와 1b의 X선 구조 분석으로부터, 1a의 경우에는 색소 분자 층 간 4개의 분자 간 수소결합을 가지며, 평면 상태를 취하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 강력한 분자 간 π - π 결합을 가지며 층간 거리는 3.3 Å이다. 1b의 경우는 분자 stacking에 있어서는 평면이 아니며 약간 굽은 형태로 쌓여 있으며 분자 간 수소결합은 Zig-Zag 형태로 형성되어 있다 (그림 2).

또한 1b에 있어서 가장 가까운 층간 거리는 3.4 Å이며, 가장 먼 곳의 층간 거리는 4.4 Å이다. 즉 1b의 경우에는 분자 간 π - π 결합이 아주 약하다고 할 수 있다.

Tetrathiabenzquinone계 색소 2의 경우에 있어서도 환의 크기와 입체장애는 $\Delta\lambda$ 에 상당한 영향을 미친다. 이들 색소의 구조 중에서 π 공액계는 거의 비슷한 평면 구조를 가지지만, 알킬기로 연결된 환 부분에서는 환의 크기에 따른 입체 장애가 예상된다.

ab initio 계산으로부터 1a의 평면으로부터의 뒤틀림은 0.47 Å이며, X-선 구조분석 결과 층간 거

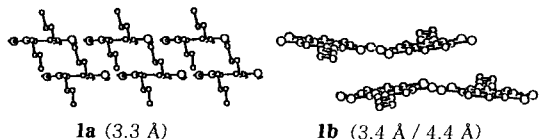


그림 2. 색소 1의 결정 구조 및 층간 거리.

리는 3.6 Å으로 알려져 있다. 그러나 2b의 경우에는 알킬기로 연결된 7각형 환을 가지므로 π 공액계로부터 상당히 뒤틀려져 있다. 또한 2d의 경우 2a와 비슷한 구조를 가지나 환상에 메틸기가 도입되므로서 상당 부분 공간을 차지하게 되어 색소 분자들의 조밀한 packing에 장애를 초래한다. 이러한 구조적 차이는 MOPAC PM3 계산에 의한 구조 최적화로부터 쉽게 구분할 수 있다. 따라서 2d의 $\Delta\lambda$ 는 강력한 분자 간 π - π 결합을 가지는 2a의 1/3 정도에 지나지 않는다. 2a의 경우 각 분자들은 동일 평면에 위치하며 튀는 부분은 축을 따라 수직으로 배열되며 이들은 π - π 결합을 나타내고 있다 (그림 3).

색소 3의 경우에 있어서는 아닐리노기의 4위치의 알킬기 (R)의 종류에 따라 분자 간 π - π 결합이 영향을 받는다. 알킬기의 길이가 증가함에 따라 (3a \rightarrow 3c) $\Delta\lambda$ 는 증가한다. 색소 4는 아닐린 부분에 치환된 알킬기가 C4 이상이며 상당히 큰 $\Delta\lambda$ 치를 나타낸다. 용액 상태와 고체막 상태의 색소 4a의 흡수 스펙트럼을 그림 4에 나타냈다.

λ_1 의 $\Delta\lambda$ 는 122 nm이며 λ_2 는 거의 변화가 없다. 이러한 일차 흡수대의 $\Delta\lambda$ 차이는 강력한 분자 내 π - π 결합에 의한 대칭성 때문이라고 설명되어진다.⁵

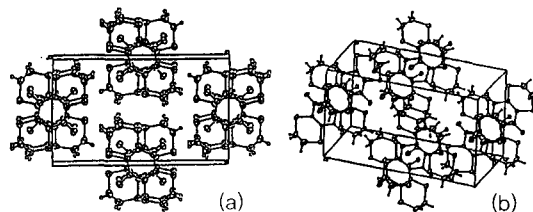


그림 3. 색소 2a의 결정 구조.

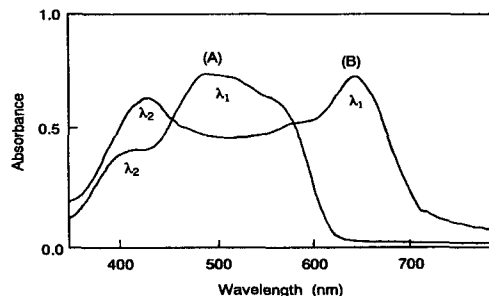


그림 4. 색소 4a의 흡수 스펙트럼. (A) 용액 상태, (B) 고체막.

4. 기록 재료용 색소

기록 재료용 NIR 색소들의 응용 분야를 표 3, 4에 나타냈다.

4.1 광 기록용 NIR 색소

4.1.1 NIR 색소의 분자 설계

NIR 색소의 분자 설계에 있어서 색소의 분자 구조와 흡수대의 관계는 중요하다. 기본적으로 NIR 색소는 색상은 갖지 않으며 합성법 역시 새로운 개념과 방법들이 필요하다. 또한 NIR 색소는 광원으로 사용하는 반도체 레이저의 780~830 nm 영역에 흡수를 가져야 한다. NIR 색소의 분자 설계에는 PPP-MO가 사용되며 이러한 결과들로부터 색소의 발색계를 분석할 수 있으며 치환기가 흡수대에 미치는 영향을 정량적으로 분석할 수 있다. PPP-MO로부터는 에너지 준위, 전자밀도, 전자밀도의 변화 등이 계산되어진다. 적당한 크기를 갖는 색소의 경우 수분 내에 계산이 완료된다. Indonaphthol

표 3. 광 기록 재료용 색소들의 응용

Functionality	Information / Energy	Application
NIR dye Photochromic Multilayered media	Diode laser Laser	DRAW, CD-R Erasable recording Multiple wavelength recording
Monolayered	Laser/Multiple wavelength Wavelength changeable laser	PHB

PHB : photochemical hole burning.

표 4. Full Color Hard Copy용 색소

Functionality	Information / Energy	Practical application
Acid developed	Pressure / MC	Pressure-sensitive color former (Non-carbon paper)
Light / Acid	VL / Pressure / MC	Photo-pressure sensitive color former (Color printer)
Acid Photopolymerization / Acid	Heat / Thermal head VL / MC / Pressure	Photo-polymerized photography (Cycolor) Heat-sensitive recording (Facsimile)
Radical developer	UV	Radical photography (Color printer)
Silver halide developer	VL	Silver halide photography (Video printer)
Diazo developer	Heat/Thermal head/UV	Thermal printer (Color printer)
Photoconductivity	VL	Xerography (Color printer)
Photoconductivity D ₂ T ₂	Diode laser Heat / Thermal head	Laser printer Heat sensitive color printer
Charge control	Charge-piezo	Ink jet color printer

MC : microencapsule, VL : visible light, UV : ultraviolet light.

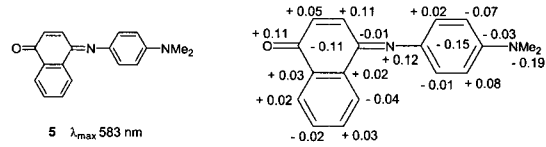
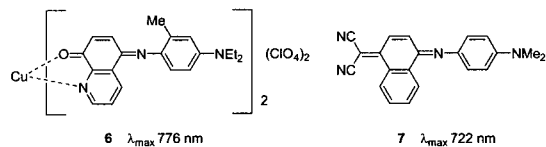


그림 5. 1차 천이에 수반되는 색소 5의 π -전자 밀도 변화.

계 NIR 색소의 분자 설계에 관한 예를 그림 5에 나타냈다.

색소 모체 5는 583 nm에 λ_{max} 를 가진다. 일차 천이에 수반되는 π 전자 밀도의 변화로부터 indonaphthol계 색소는 분자내 전하 이동형 발색계를 취하고 있다는 것을 알 수 있다. 즉 색소 5의 aniline 부분은 전자 공여성 부분으로 작용하며 naphthoquinoneimine 부분은 전자 수용체로 작용하고 있다. 이러한 결과로부터 π -전자밀도가 증가한 2(+0.05), 3(+0.11) 위치에서의 보다 강력한 전자 흡인성 치환기 도입과 카르보닐기 대신 dicyanomethylene을 도입시킨다면 색소 5의 심색 이동이 예측된다. 실제로 색소 6, 7은 각각 776 nm, 722 nm에 λ_{max} 를 가진다. 또한 색소의 몰 흡광계수(ϵ)는 PPP-MO법에서 구한 진동자 강도 f 치에 비례하므로 색소의 흡수 강도를 예측할 수 있다.



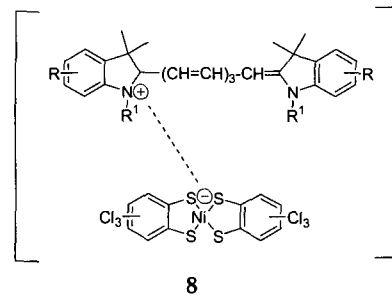
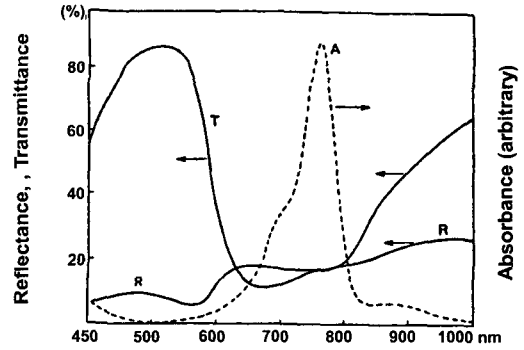
4.1.2 CD-R, DRAW용 NIR 색소

광 기록에 있어서 정보의 입출력에는 레이저 광이 이용되며 재생광의 반사율 차이로 정보가 재생된다. 광디스크는 소거 가능형 (Erasable)과 추가 기록형 (DRAW)으로 구분된다. 소거 가능형은 기록-소거가 가능한 형태이며 추가 기록형은 한번 정보를 입력시킨 후 소거를 할 수 없으며 재생만이 가능한 시스템을 의미한다. 또한 정보 입력 형태에 따라서는 heat 모드와 photon 모드로 구분된다. Heat 모드의 경우 입력광에 의해 기록 매체가 파괴되는 형태이며, photon 모드의 경우는 광조사에 의해 광변색성 매체의 구조가 가역적으로 변하는 형태이다. 기록 매체가 갖추어야 될 요건들을 아래에 나타냈다.

- 1) 레이저의 발진 영역인 800 nm 부근에서의 강한 흡수
- 2) 재생시에는 800 nm 부근에서 15~30%의 반사율
- 3) 기록 감도를 증가시키기 위한 높은 몰 흡광계수
- 4) 재생광에 의한 열, 광안정성
- 5) 보관 내구성, 무독성
- 6) 스핀 코팅시 균일한 기록막

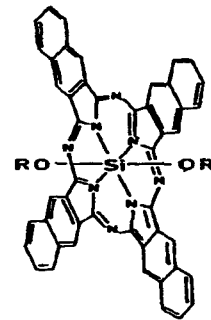
일반적으로 얇은 고체막에서의 색소 스펙트럼은 용액 상태에 비해 약 30~50 nm 장파장으로 이동하며 흡수대의 형태도 완만해진다. 다이온으로서 dithiol nickel complex를 가지는 시아닌계 색소는 DRAW형 기록매체로 최초로 사용되었다. 시아닌 색소 자체의 광 견뢰도는 나쁘지만, nickel complex와 같은 산화 방지제를 다이온으로 사용함으로써 시아닌 색소의 광 견뢰도를 증가시킬 수 있다. 색소 8의 흡수와 반사 스펙트럼을 그림 6에 나타냈다.

몇몇 phthalocyanine계 색소는 근적외부에 흡수를 가지며 기록매체로 평가되었다.⁶ 그러나 이들은 유기 용매에 대한 용해도가 낮으며 기록강도가 우수하지 못하다. Phthalocyanine의 중심에 phenylthio기를 도입함으로써 흡수대를 심색 이동시킬 수 있으며, 유기 용매에 대한 용해도를 증가시킬 수 있다. Phthalocyanine 자체는 강한 분자간력 때문에 용해도가 낮으나, 입체 장애를 나타낼 수 있는 치환기를 도입함으로써 용해도를 증가시킬 수 있다. Naphthalocyanine계 색소는 근적외부에 흡수를 가지며 나프탈렌환에 입체 장애를 줄 수 있는 알킬기를 도입시킴으로써 유기 용매에 대한 용해도를 증가시킬 수 있다. 색소 9와 같이 중심 금속을 Si



8

그림 6. Cyanine 색소 8의 흡수 및 반사 특성.



9 λ_{max} 800 nm

로 하는 naphthalocyanine의 경우 색소의 분자 평면 아래위로 알콕시기를 치환시킴으로써 스핀코팅에 충분한 용해도를 부여할 수 있다.

4.1.3 소거 가능형 광 기록용 색소

광 조사에 의한 가역적으로 결합이 변할 수 있는 광 변색성 색소는 소거 가능형 광 기록 재료로 사용된다. 이 시스템에는 각각 다른 파장의 빛을 방출하는 2개 또는 3개의 레이저가 사용되며 이들은 기록의 소거와 재생에 사용된다. 광 조사 후의 fulgide와 spiroopyran계 광 변색성 색소는 근적외부에 흡수를 가지지 않으며, 반복 내구성에 문제점이 있다. Spirothiopyran 10은 무색이지만 광 조사에

의해 시아닌 형태의 **11**이 형성되어 700 nm 부근에 흡수대를 나타내며, 가시광 조사에 의해 다시 원래의 구조 **10**으로 돌아가지만, 만족할만한 반복 내구성을 나타내지 못한다.⁷ Diarylethene계 광변색 색소 **12**는 10⁴ 정도의 반복 재생 능력을 가지지만 광조사 후 근적외부에 흡수를 나타내지 않기 때문에 이들 색소의 심색화가 요구되어진다 (**그림 7**).

4.2 Full Color Hard Copy용 색소

시아닌 색소들은 은염 (AgX) 사진의 광 증감제로 사용되고 있다. 은염 자체는 자외선에서 청색의 빛에만 감광되지만 은염에 시아닌 색소가 흡착된 것은 가시영역에서 근적외 영역에 감광된다. 시아닌 색소는 특정 영역의 빛을 흡수하여 전자 공여성 물질로 작용하며 은염을 금속으로 환원시켜 잠상을 형성시킨다. 최근 광 촉매인 cyanine borate의 환원 특성을 이용한 cycolor 시스템이 full color hard copy에 응용되고 있다.⁸ Triphenyl borate를 대이온으로 하는 cyanine 색소들은 각각 R, B, G의 광에 감광 특성을 가지며 이들이 광 증감제로 작용한다. 광 조사에 의해 알킬 라디칼이 생성되며 생성된 라디칼은 마이크로 캡슐 내의 아크릴 단량체를 고분자화시킨다. 마이크로 캡슐 내에는 시아닌 광 증감제, 아크릴 단량체, R, G, B 색상을 발현시키는 색소 전구체가 포함되어 있으며 광 조사 후 가해진 압력에 의해 마이크로 캡슐이 파괴되어 기록지 위의 산 촉매와 접촉하여 색상이 나타난다. 광 조사에 의한 cyanine borate의 전자 이동 반응은 1988년에 알려지기 시작했으며, 이를 개시제로 사용한 광 고분자화에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 예를 들어 cyanine borate **13**에 green광이 조사되면 색소는 singlet state로 천이된다. 천이된 cyanine 은 borate anion을 boranyl 라디칼 [Rph₃B•]로 산

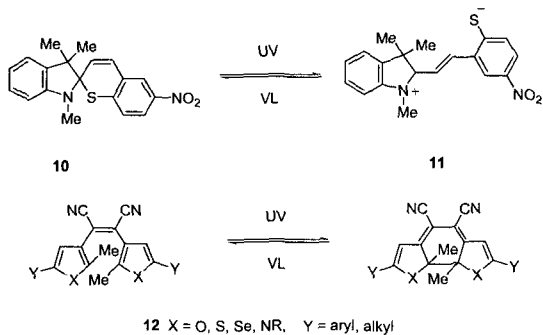


그림 7. 광변색성 색소의 발색기구.

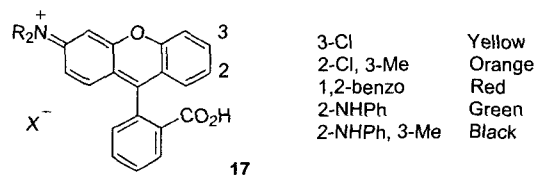
화시킨다. 생성된 boranyl 라디칼 내부의 C-B 결합이 단절에 의해 알킬 라디칼은 아크릴 단량체의 개시제로 사용된다. 이러한 반응 기구를 **그림 8**에 나타냈다.

유기광 전도체 (OPC)들은 전자 사진과 레이저 프린터에 있어서 핵심 재료로 사용된다. OPC는 일반적으로 전하 발생제층 (CGL)과 전하 이동층 (CLT)으로 구성되어 있다 (**표 5**).

전하 발생제로는 bisazo **14**, squarylium **15**, tri-azo **16** 색소가 사용된다. 전하이동체로는 홀 (hole)을 이동시키기 위하여 이온화 전위가 낮아야 하며, carbazolehydrazone, arylamine, pyrazolone 유도체들이 사용된다.

4.3 NIR 색소 전구체

Fluoran 유도체 **17**은 다양한 색상을 나타내며 특히 한 가지 물질로서 흑색을 나타내는 물질 (ODB : one dye black)은 thermal 프린팅에 사용되고 있다.



근적외 흡수 전구체는 일반적으로 NIR 색소의 구조와 유사하며 결합 단절에 의해 발색현상을 나타내기 위해 락톤환과 탈리기 등이 도입되어 있다. NIR 색소 전구체와 발색 반응기구를 **그림 9**에 나타냈다.

근적외 흡수 색소 전구체에는 phthalide **18**, **19**, fluoran **20**, triphenylmethane **21** 등이 사용되며,

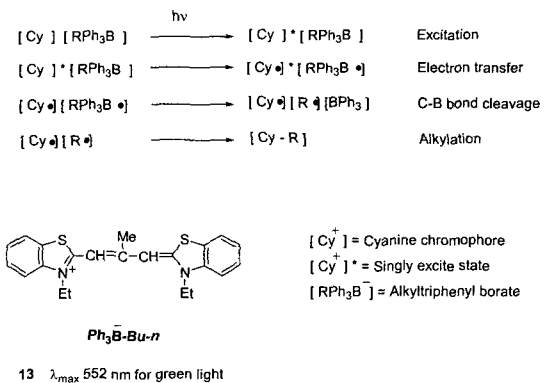
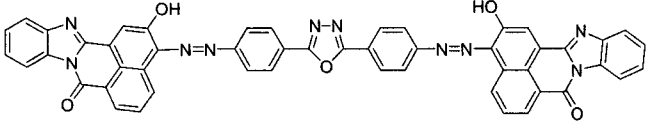
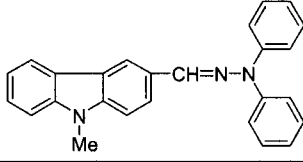
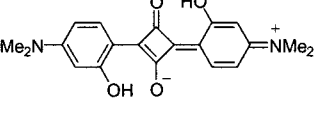
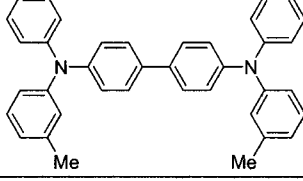
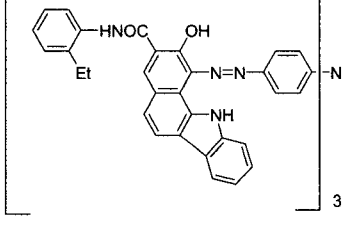
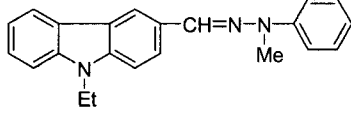


그림 8. Cycolor 시스템을 이용한 hard copy.

표 5. OPC용 전하발생제(CGM)와 전하이동제(CTM)

CGM	CTM
 <p>14</p>	
 <p>15</p>	
 <p>16</p>	

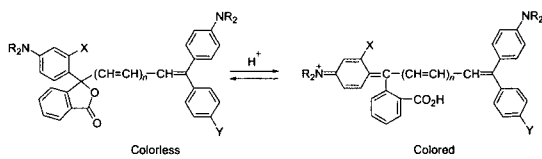


그림 9. 근적외 흡수 색소의 발색 반응 기구.

근적외부에 흡수대를 가진다. Bis(styryl)methane 계 색소 22의 경우에는 tosyl기가 탈리기로 작용한다 (그림 10).

Direct thermal 프린팅 시스템의 기록매체로는 근적외 흡수 색소 전구체가 사용되고 있으며, 이 시스템에는 현상, 정착 등의 과정이 필요없으며, 색소 전구체와 현상제로 사용되는 페놀 유도체들을 고분자 바인더에 첨가한 후 종이 위에 코팅시켜 사용한다 (그림 11).

이 시스템은 fax, POS(point of sales) 라벨에 응용되고 있다. Thermal paper는 최초의 상태에서는 무색이지만 열에너지가 가해지면 화상이 형성된다. 이 계통의 일반적인 발색과정은 가역적이다. 즉, 기록된 정보는 소수성 화합물과의 접촉에 의해 무색으로 돌아가므로 기록을 장기 보존하는 데에는

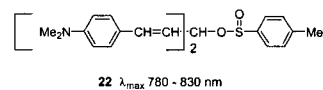
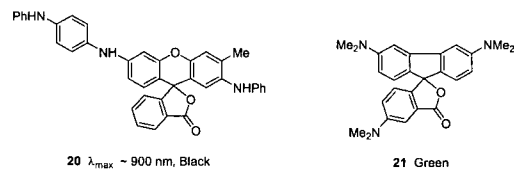
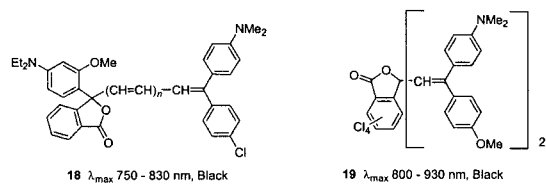


그림 10. 근적외 흡수 색소 전구체.

문제가 있다.

기록 정보를 보존하기 위해서는 비가역적인 색소 전구체가 요구된다. 이를 위해 최근 isocyanate와 phthalimide의 반응에 의해 흑색을 나타내며 비가역적인 계가 개발되어 있다 (그림 12).⁹

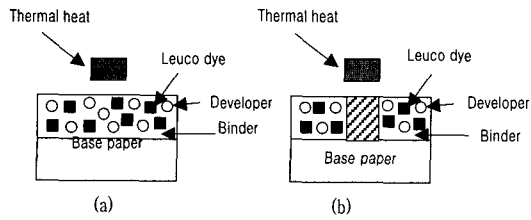


그림 11. 가열 전후의 thermal paper의 발색. (a) 가열 전, (b) 가열 후.

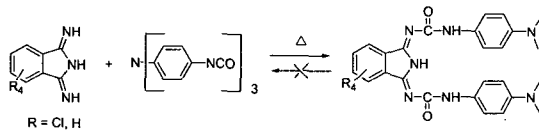


그림 12. 비가역 NIR 색소 전구체의 발색기구.

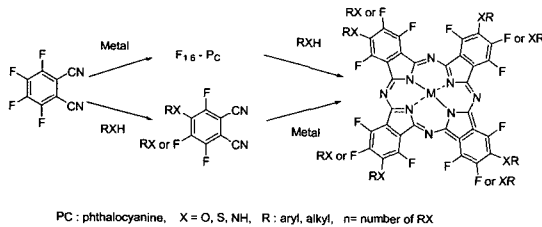


그림 13. Fluorophthalocyanine의 합성법.

5. NIR 색소의 신기술에의 응용

5.1 흡열 NIR 색소

적외선은 열선이므로 어떤 물질이 IR을 흡수하게 되면 광 조사된 시간과 강도에 따라 내부의 온도가 증가한다. 따라서 적외선을 효과적으로 흡수할 수 있는 NIR 색소는 열 차폐 재료로 사용될 수 있다. NIR 색소는 투명한 고분자 기질 내에 분산되어 있다. 열 차폐 재료는 판상, 필름, 페인트 상태로 응용된다. 열 차폐 NIR 색소는 근적외부에 강한 흡수대를 가지며, 가시부에는 흡수대를 가지지 않아야 된다. 또한 고분자에 친화력을 가지며 열, 빛에 대한 내구성을 가져야 한다. 여러 가지 NIR 색소들이 제안되어 있으나 실용적인 면을 생각할 때는 내구성이 뛰어난 phthalocyanine계 유도체들을 들 수가 있다. Tetrafluorophthalonitrile을 원료로 한 polyarylamino fluorophthalocyanine의 합성법이 알려져 있다 (그림 13).

5.2 형광특성을 가지는 Pyrazinophthalocyanine계 NIR 색소

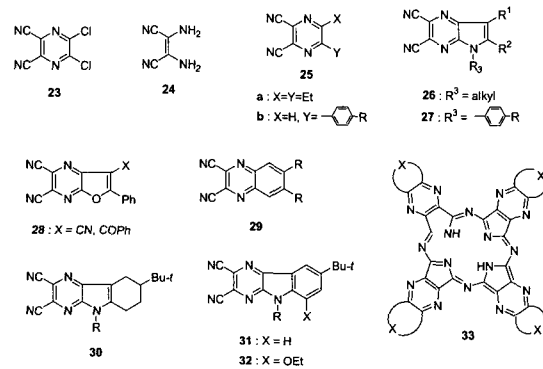


그림 14. Pyrazine계 기능성색소.

표 6. Pyrazineophthalocyanine 색소들의 흡수 및 형광 특성

Reagent	Product	R ^a	Metal	λ_{max} (nm)	F _{max} (nm)	S.S. ^b (nm)
25a	33a	-	Al(OH)	636	638	2
25b	33b	C ₈	Al(OH)	651	656	5
25b	33c	C ₁₆	V(O)	647	-	-
26	33d	c	Al(OH)	713	720	7
29	33e	Ph	Cu	840	-	-
31	33f	C ₅	-	708	-	-
32	33g	C ₅	Cu	702	-	-

^aNumber of carbon in *n*-alkyl group. ^bStokes' shift. ^cR¹=C₁₄, R²=C₁₅, R³=C₁₆.

Pyrazinophthalocyanine은 치환된 dicyanopyrazine으로부터 합성되며 용액 상태와 고체 상태에서 강한 형광을 나타낸다. 2,3-Dichloro-5,6-dicyanopyrazine **23**은 pyrazine 유도체를 얻기 위한 중간체로 사용되며 diamino maleonitrile **24** 2,3 위치가 치환된 dicyanopyrazine 유도체 **25**를 얻는데 사용된다.¹⁰⁻¹² **24**와 3,4-hexanedione의 반응으로부터 **25a**를 얻을 수 있으며 4-alkylphenylglyoxal과의 반응으로부터는 **25b**가 얻어진다. 또한 enamine류와 **23**의 반응으로부터는 pyrazinoindole **26**을 얻을 수 있으며 R₁, R₂, R₃에 각각 다른 알킬기의 도입이 가능하다. *N*-aryl 유도체 **27**은 **23**과 arylamine으로부터 합성되며 furane 유도체 **28**은 **23**과 1,3-dicarbonyl 화합물로부터 얻어진다. 이 외에도 **29**, **30**, **31**, **32**와 같은 dicyano 유도체들이 알려져 있으며 이들로부터 해당하는 phthalocyanine **33**이 얻어진다 (그림 14).

Phthalocyanine **33**의 흡수와 형광 특성을 표 6

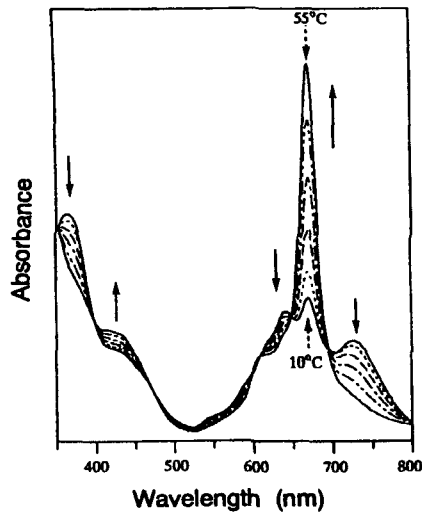


그림 15. Pyrazinophthalocyanine 색소 33c 흡수대의 온도 의존성.

에 나타냈다.

Phthalocyanine 유도체들은 분자 간 $\pi-\pi$ 결합을 가지는 결정으로 얻을 수 있으며, 이들은 흥미로운 특성을 가진다. Pyrazinophthalocyanine의 Al 유도체들은 강한 red 형광을 나타낸다. 예로서 색소 33c의 온도에 따른 흡수대의 변화를 그림 15에 나타냈으며, 온도에 따른 흡수대의 변화는 고온에서는 단량체, 저온에서는 회합체의 형성에 유래한다.

참고 문헌

1. M. Matsuoka, ed., "Infrared Absorbing Dyes", Plenum Press, New York, 1990.
2. J. Fabian, H. Nakazumi, and M. Matsuoka, *Chemical Review* **92**, 1197 (1992).
3. R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466 (1953); J. A. Pople, *Trans Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).
4. PPP MO softwares run on PC are available, Dr. R. Naef, Im Budler 6, CH-4419 Lupsingen, Switzerland.
5. J. H. Kim, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, **31**, 263 (1996).
6. M. Matsuoka, "Phthalocyanine and Naphthalocyanine Dyes", in "Infrared Absorbing Dyes", ed. by M. Matsuoka, p. 45, Plenum Press, New York, 1990.
7. J. Seto, "Photochromic Dyes", in "Infrared Absorbing Dyes", ed. by M. Matsuoka, p. 71, Plenum Press, New York, 1990.
8. J. S. Arney and J. A. Dowler, *J. Imaging Science*, **32**, 125 (1988); J. S. Arney, *J. Imaging Science*, **33**, 1 (1989).
9. K. Kabashima, S. Hiraishi, M. Tanaka, and M. Matsuoka, *Dyes and Pigments*, **23**, 33 (1993).
10. D. Hou and M. Matsuoka, *Dyes and Pigments*, **22**, 57 (1993).
11. D. Hou, A. Oshida, and M. Matsuoka, *J. Heterocyclic Chem.*, **30**, 1571 (1993).
12. J. Y. Jaung, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *J. Heterocyclic Chem.*, **34**, 653 (1997).