

〈研究論文(學術)〉

분자간 전하이동형 기능성 색소의 합성과 물성

김성훈 · 이순남 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과
(1992. 2. 26 접수)

Syntheses and Characteristics of Intermolecular Charge-Transfer Complex Dyes

Sung Hoon Kim, Soon Nam Lee and Yong Jin Lim

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

(Received February 26, 1992)

Abstract—The charge-transfer(CT) complexes derived from various donors and acceptors were evaluated as coloring matter. Dyes absorbing light in the region from the visible to the near-infrared wavelengths were synthesized. In order to determine the molar ratio of the donor to the acceptor in the CT complex in the solution, the continuous variational method was applied to each system. A 1:1 correspondence between the donor and the acceptor molecules in the CT complex in the solution is established. Color development properties in paper were examined. The longer the exposure time at constant temperature, the deeper the strength of color in paper. The strength of color at high temperature was decreased, because sublimed CT dyes in paper were migrated outside of paper.

1. 서 론

전자관련 산업의 급속한 발전에 따라 기능성 유기 재료에 관해 많은 연구가 되고 있다. 특히 광과 전자 분야의 관계는 optoelectronics 영역에서 무엇보다 중요한 위치를 차지하며, 색소는 광을 흡수하는 매체로서 뛰어난 특성을 가지므로 정보기록, 정보표시 및 에너지 변환용 기능성 색소로의 이용이 가능하게 되었다. 색소의 발색계는 일반적으로 분자내 전하이동형(intramolecular charge-transfer : CT) 발색기구를 취하며 azo계, quinone계, cyanine계 등¹⁾이 이 부류에 속한다. 그러나 분자간 화합물을 색소로서 이용한 예는 거의 알려져 있지 않다. 그것은 분자간 화합물이 종래의 염·안료에서 요구된 물성을 구비하지 않았기 때문이다. 기능성 색소의 견지에서는 오히려 그러한 물성이 특이한 기능으로 기대될 수 있다. 분자간 전하이동형 착체(intermolecular charge-transfer complex)

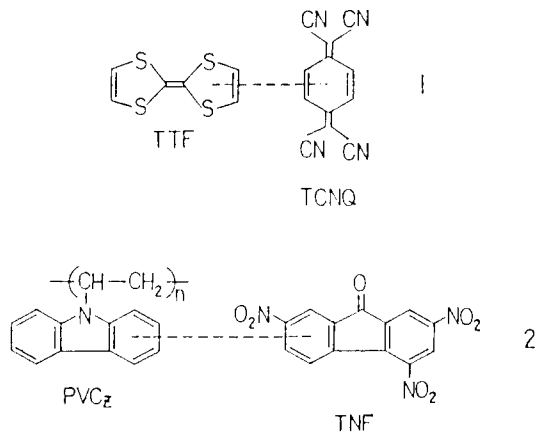
는 유기전도체(organic conductor)와 유기광 전도체(organic photoconductor) 분야에서 많은 연구가 되어 왔다. tetrathiafulvalene (TTF)-tetracyanoquinodimethane(TCNQ)계의 분자간 착체 [1]은 유기전도체로 알려져 있으며²⁾ poly-N-vinylcarbazole(PVCz)-2,4,7-trinitrofluorenone (TNF)계 [2]는 유기 광전도체로 잘 알려져 있다.^{3,4)}

이와 같이 분자간 CT 착체에 관해서는 많은 연구가 되어 있으나, 색소로의 응용에 관해 연구한 바는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 새로운 형태의 분자간 전하이동형 착체를 합성하였으며 이들의 기능성 색소로의 활용 방안과 발색 특성에 관해 검토했다.

2. 실험

2.1 기기 및 시약



2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone은 Fluka 특급을, 2,3-diaminonaphthalene, Chloranile은 Aldrich 특급을 Carbazole는 Junsei Chemical 특급을, sulfuric acid, nitric acid, chloroform, sodium carbonate, phenothiazine은 Wako 특급을 각각 사용했다. 합성시 용매로 사용한 methylene chloride는 Junsei Chemical 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

녹는점 측정은 Yamato melting point apparatus model MP-21로, U.V-Vis 흡수 spectra는 Shimadzu U.V-2100 Spectrophotometer로 측정하였으며 착체 색소의 열처리에는 Yasuda Seiki Seisakusho의 Thermo Step System Iron Tester를 사용했다.

2.2 2,3-dichloro-5-nitro-1,4-naphthoquinone(acceptor)의 합성

2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone 0.1255 mol과 98% H_2SO_4 60g의 혼합물을 0°C로 유제해 약 1시간 동안 교반시킨다. Fuming HNO_3 (d=1.50) 90g과 98% H_2SO_4 118g의 혼합을 2시간 동안 0°C로 유지하면서 적하한다 적하 후 50°C에서 2시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 반응물을 얼음물에 배출시켜 분리된 침전물을 여과한 후 10% Na_2CO_3 수용액으로 중화시켜 여과한 후 수회 물로서 세척 건조한다.

건조된 생성물을 $CHCl_3$ 로 세번 재결정해 사용하였다(수율 47.6%).

m.p. 173°C

2.3 CT 색소의 합성

Donor와 acceptor성 화합물을 methylene chloride에 각각 용해시킨 뒤 두 용액을 혼합시킨 후 약 1시간 동안 교반시켜 CT 착체 색소를 합성하였다.

2.4 연속 변화법(continuous variation method)

착체 색소들의 농도는 **1a-2a**에서는 0.05 M, **1a-2b**에서는 0.025 M로 고정시킨 후 donor와 acceptor의 농도를 변화시키면서 측정했다. Donor 화합물의 몰비(molar ratio) 변화에 따른 CT 색소의 최대 흡수 파장에 있어서 흡광도 변화를 측정했으며 donor, acceptor의 몰비가 1:1인 경우 최대 흡광도를 나타내었다.

2.5 용지상에서의 발색 강도 측정

Donor 화합물과 acceptor 화합물이 각각 함유된 0.05 mol/l의 methylene chloride 용액을 제조한 후, 각 용액에 전자복사 용지를 10초간 침지시킨 후 건조시켰다. donor 화합물이 함유된 용지와 acceptor 화합물이 함유된 각각의 용지를 겹쳐서 130°C, 150°C, 170°C에서 일정 시간 열을 가해 발색시켰다. U.V-Vis spectrophotometer로 용지상에서 발색된 CT 색소의 반사율 변화를 측정했다.

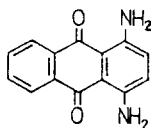
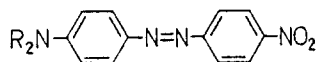
3. 결과 및 고찰

3.1 분자간 CT 색소의 합성과 흡수 spectra

분자내 CT형 색소의 가시부 1차 흡수대는 분자 자체의 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital : HOMO)와 최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital : LUMO)의 에너지 차이에 기인한다. 그러나 분자간 CT형 색소의 경우, 가시부 영역의 흡수대는 donor 성분의 HOMO와 acceptor 성분의 LUMO간 에너지 차에 의존한다고 알려져 있다.⁵⁾

그러므로 여러 가지 donor 성분과 acceptor 성분으로부터 생성된 CT 착체 색소로부터 가시부 영역에 다양한 흡수대를 얻을 수 있다. 본 실험에서는 donor 성분으로서는 **1a**, **1b**, **1c**, acceptor 성분으로서는 **2a**, **2b**, **2c**를 각각 사용했다. donor **1a**와 acceptor **2a**의 흡수 spectra와 이로부터 생성된 CT 착체 색소의 흡수 spectra를 Fig. 1에 나타냈다. **1a**와

• Intramolecular CT Chromophores



HOMO → LUMO
 $\Delta E = h\nu \propto (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})$

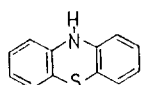
• Intramolecular CT Chromophore

Donor → Acceptor
 $\Delta E \propto (\epsilon_{LUMO(A)} - \epsilon_{HOMO(D)})$

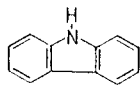
Scheme 1

Table 1. The absorption maximum and color of the intermolecular CT complex dyes

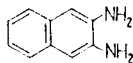
	1a	1b	1c
2a	605 nm Green	470 nm Orange	490 nm Redish-orange
2b	700 nm Deep-green	500 nm Red	560 nm Violet
2c	785 nm Light-green	525 nm Light-wine	615 nm Deep-blue



1a

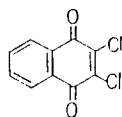


1b

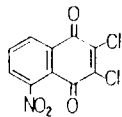


1c

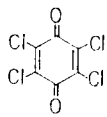
Donors



2a



2b



2c

Acceptors

Scheme 2

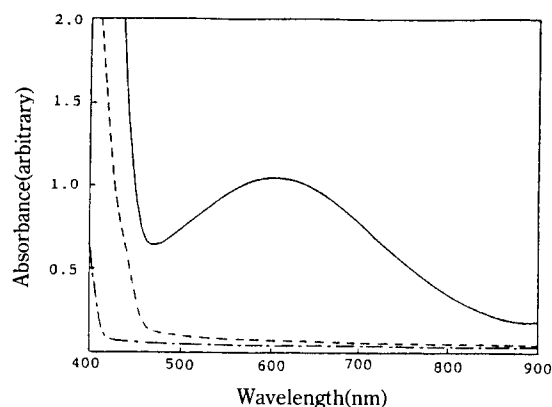


Fig. 1. Absorption spectra.

— : [1a]+[2a] CT dye, ---- : [2a] only,
 - · - · : [1a] only

2a는 가시부에 흡수대를 가지지 않으나 이들로부터 생성된 CT 착체 dye는 가시부에 CT 흡수대를 나타낸다. 각 donor와 acceptor로부터 합성한 분자간 CT 색소의 최대 흡수 파장(λ_{max})과 색상을 Table 1에 나타냈다.

합성한 분자간 CT 색소는 가시부 전영역에 걸쳐 다양한 흡수를 나타내며 특히 1a-2c계에 있어서는 근적외 영역(785 nm)에 흡수대를 나타내었다. Donor 성분을 용해시킨 methylen chloride 용액을 acceptor 성분이 포함된 methylen chloride 용액에 적하시키면 색을 띤 용액으로 바뀌어 CT 착체 색소가 형성되나 침전된 고체 상태의 색소는 얻을 수가 없었다.

각 donor와 acceptor로부터 합성된 CT 색소의 흡수 spectra를 Fig. 2~4에 나타냈다.

3.2 착체 형성비와 color former로서의 응용

착체 형성시 donor와 acceptor의 화학양론적 비율을 연속변화법으로 구할 수 있다. Fig. 5는 1a-2a, 1a-2b계에 있어서 donor의 몰 퍼센트에 대한 CT 흡수대의 흡광도 변화를 나타냈다. 이 두 경우에 donor의 몰 퍼센트가 50일 때 최대의 흡광도를 나타내므로 이들 CT 착체 색소는 donor, acceptor가 각각 1:1로 기여하고 있음을 알 수 있다.

색을 띠지 않는 donor와 acceptor 성분으로부터 가시부 영역에 흡수대를 가지는 CT 착체 색소를 합성할 수 있으므로 color former로의 응용에 관해

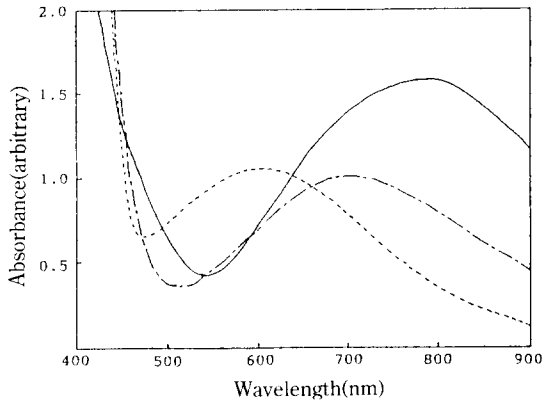


Fig. 2. Absorption spectra of intermolecular CT complexes in methylene chloride.
donor : 1a, acceptor : 2a, 2b, 2c.
— : [1a] + [2c], - - - : [1a] + [2a], - · - : [1a] + [2b].

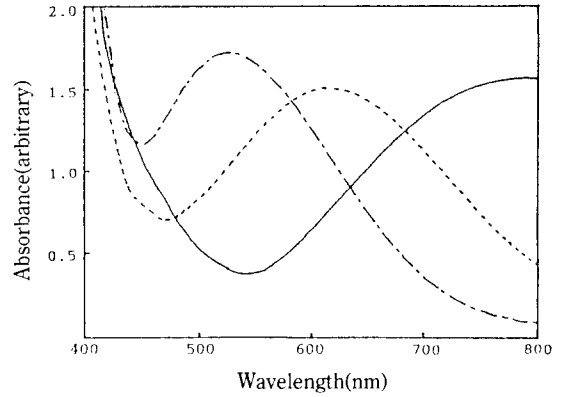


Fig. 4. Absorption spectra of intermolecular CT complexes in methylene chloride.
acceptor : 2c, donor : 1a, 1b, 1c.
— : [1a] + [2c], - - - : [1c] + [2c], - · - : [1b] + [2c].

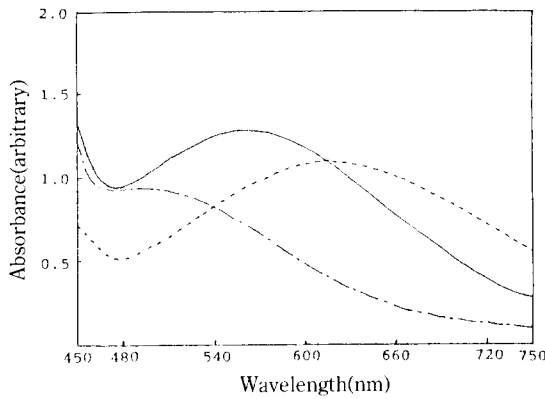


Fig. 3. Absorption spectra of intermolecular CT complexes in methylene chloride.
donor : 1c, acceptor : 2a, 2b, 2c.
— : [1c] + [2b], - - - : [1c] + [2c], - · - : [1c] + [2a].

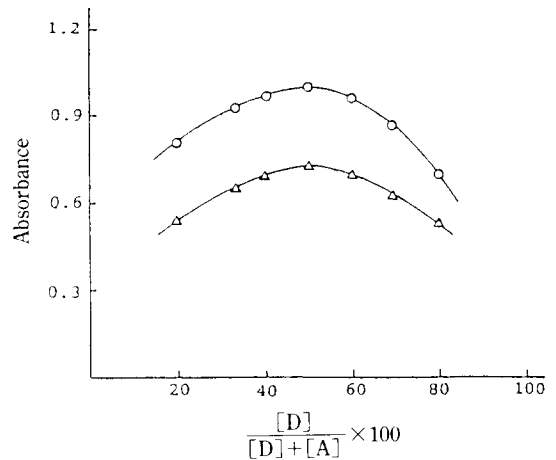


Fig. 5. Variation of absorbance with molar percentage of donors.
○ : [1a] + [2a] = 0.05 M, △ : [1a] + [2b] = 0.025 M.

검토했다. Donor 성분과 acceptor 성분이 함유된 각각의 전자 복사 용지를 겹치게 한 뒤 일정 온도에서 열을 가하면 용지상에서 CT 색소가 형성되어 발색되며 시간이 지나도 색상이 그대로 유지되어 고체 상태에서도 상당히 안정함을 알 수 있다. Fig. 6은 1a-2b계를 150C로 처리했을 때 열처리 시간에 따른 반사율 곡선의 변화를 나타냈다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 반사율이 낮아지며 이는 색소의 생성량이 많아져 흡수가 증대한다는 것을 나타낸다. Fig. 7은 1a-2b계의 530 nm에서 열처리 시간에 따른

반사율의 변화를 나타내었다.

1a-2b계에 있어서는 열처리 온도가 130C, 150C의 경우에는 일정시간이 경과하면 포화 발색에 이르나 온도를 높여 170C로 처리하면 포화 발색 이후 반사율이 다시 증가한다. 즉 150C 이상에서 열처리를 하면 포화 발색 이후 형성된 색소들이 승화되어 버리기 때문이라 생각된다.

Fig. 8은 1b-2b계의 435 nm에서 열처리 시간에 따른 반사율의 변화를 나타내었다. 이 경우에도 1a-

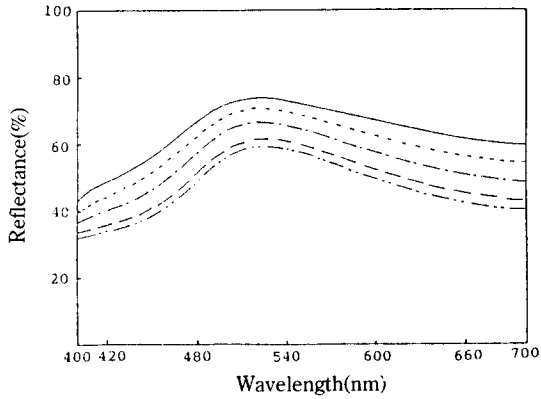


Fig. 6. Reflectance spectra of CT complex dye on paper at 150°C.

donor : 1a, acceptor : 2b.

— : 2 sec, - - - : 5 sec, - · - · : 7 sec,
 - - - - : 60 sec, - - - - : 90 sec.

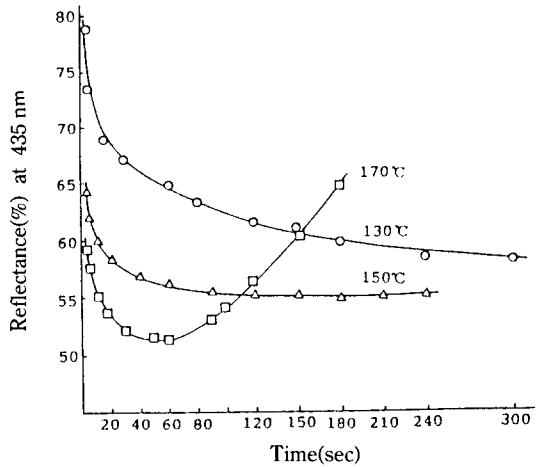


Fig. 8. The color development of CT complex dye (1b+2b) on paper at various temperature.

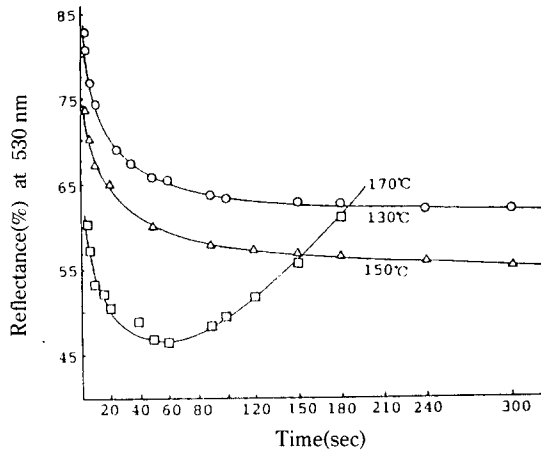


Fig. 7. The color development of CT complex dye (1a+2b) on paper at various temperature.

2b계와 마찬가지로 170°C에서도 색소의 승화가 일어남을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 적당한 donor와 acceptor를 선정해 승화되지 않는 적정 온도로 처리한다면 color former로서의 응용이 기대된다.

참고문헌

1. J. Griffiths, "Color and Constitution of Organic Molecules", Academic press, London, 1976.
2. J.J. Andre', A. Biecker and F. Gautier, *Ann. Phys. t. l*, 145 (1976).
3. W.D. Gill., *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
4. G. Weiser, *ibid.*, **43**, 5028 (1972).
5. M. Matsuoka, T. Yodoshi, L. Han and T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **9**, 343 (1988).