

유기광전도재료(OPC)용 비대칭 Squarylium계 색소의 합성과 광안정성

김성훈 · 한선경 · 손세모*

경북대학교 공과대학 염색공학과

* 부산공업대학교 인쇄공학과

Syntheses and Photostability of Unsymmetrical Squarylium Dyes for Organic Photoconductors(OPC)

Sung-Hoon Kim · Sun-Kyung Han · Se-Mo Son*

Dept. of Dyeing and Finishing, College of Engineering

Kyungpook National University

* Dept. of Graphic Arts Engineering

Pusan National University of Technology

Abstract

New methodologies for the syntheses of unsymmetrical squarylium(SQ) dyes for organic photoconductors(OPC) were developed and photostabilities for these dyes were discussed. These dyes absorbed at 640-690nm and exhibit high molecular extinction coefficient about 10^5 . Photodegradation rate of these dyes is accelerated in the presence of singlet oxygen sensitizer. On the other hand, the photodegradation rate is retarded by adding effective singlet oxygen quencher, such as 2:1 metal dithiolate. It is suggested that the photodegradation of unsymmetrical SQ dye may be due to a photo-oxidation involving singlet oxygen.

I. 서 론

전자 관련산업의 급속한 발전에 따라 가능성 유기재료에 관한 연구가 관심의 대상이 되고 있다. 유기색소는 광을 효율적으로 흡수하는 매체로서의 특징을 지니므로 정보기록, 정보표시 및 레이저용 기능성 색소로서 각광을 받고 있다¹⁾. Squarylium(SQ) 색소는 골격의 중앙환에 4원환의 구조를 가지며 유기반도체로 알려져 있을 뿐아니라 유도체의 작용기를 변화시킴에 따라 광전도성의 폭을 변화시킬 수 있으므로 레이저 프린트, 태양전

지 및 광디스크의 적외선 흡수제와 같은 광전자 재료로서 알려져 있다. 또한 전자사진의 전하발생제(charge generating material, CGM)로서도 잘 알려져 있으며 이와 같은 분야에 이용되는 SQ색소의 구조변환에 많은 관심이 모아지고 있다. 상당수의 SQ색소가 이미 합성되었으나 골격중앙 4원환의 좌우가 대칭인 구조가 대부분이었다²⁾ 본 연구에서는 몇몇 비대칭형 SQ색소를 합성하여 특성을 조사하였으며 색소의 내광성을 조사하기 위해 일중합산소 억제제, 산화방지제를 합성하여 이들을 첨가했을 때의 광안정성 효과에 관해서도 검토했다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급 시약을 더이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 9100으로, UV-VIS흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-210 Spectrophotometer로 내광성 실험에는 Ushio UM-102(100W)고압수은 등을, 원소분석에는 Carol Elba Model 1106 Analyzer를 사용했다.

2.2. 중간체, SQ색소 및 첨가제의 합성

2.2.1. Dibutyl Squarate(2)의 합성

Squaric acid(1) 3.42g(30mmol)을 1-butanol/toluene 100ml(1:1/v:v)에 용해시켜 14시간 환류시킨다. Dean-stark trap을 사용하여 생성되는 물을 제거한다. 용매를 증발시킨 후 감압증류하여 5.92g의 dibutyl squarate(2)을 얻었다.(수율 : 47.3%)

2.2.2. 2,3,3-trimethylindolenine, 2,3,2,-trimethyl-5-chloro indolenine,

2-methylbenzothiazole, 2-methylbenzoselsnazole, quinaldine의 N-알킬화

2,3,4-trimethylindolenine 1.2g(7.53mmol)을 acetonitrile 60ml에 용해시킨 후 7시간 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후 얻어지는 붉은 고체를 여과하여 CHCl_3 로 세척하면 핑크색의 고체인 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide가 68%(1.54g)의 수율로 얻어진다.

2,3,3-trimethyl-5-chloro indolenine, 2-methylbenzothiazole, 2-methylbenzoselenzole, quinaldine의 N-알킬화도 위와 같은 합성방법에 준했다.

2.2.3. mono 치환 butyl squarate(4)의 합성

Dibutyl squarate(2) 2.26g(10mmol), 3-ethyl-2-methylbenzothiazolium iodide(3a) 4.58g(15mmol), triethylamine 3ml를 에탄올 15ml에 용해시킨 후 70-80°C에서 5분간 교반시킨다. 반응후 방치해 두면 검붉은 색의 mono치환 butyl squarate(4)가 석출된다. 침전물을 여과한 후 ether로 세척하여 2.15g의 mono치환 butyl squarate(4)를 얻었다.

(수율 ; 65%)

1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(3b), 1,2,3,3-tetramethyl-5-chloro indolenium iodide(3c)와의 반응으로부터 mono치환 squarate를 얻는 방법도 상기의 합성법에 준했다.

Analysis

4a. Found : C, 64.26; H, 5.13; N, 4.26. Calculated for $C_{18}H_{19}NO_3S$: C, 65.62; H, 5.82; N, 4.25%.

4b. Found : C, 74.11; H, 7.11; N, 4.21. Calculated for $C_{20}H_{23}NO_3S$: C, 73.81; H, 7.14; N, 4.30%.

4c. Found : C, 67.36; H, 6.18; N, 2.96. Calculated for $C_{20}H_{22}NO_3S$: C, 66.73; H, 6.18; N, 2.96%.

2.2.4. mono 치환 squaric acid(5)의 합성

3-ethyl-2-methylbenzothiazolium iodide로 부터 합성한 mono 치환 buthyl squarate 1.73g(5mmol)을 에탄올 30ml에 첨가해 환류시킨다. 40% NaOH 수용액 20ml을 첨가하면 현탁상태가 없어진다. 냉각후 2N HCl 수용액으로 중화시키면 주황색의 고체가 석출한다. 여과후 물로 수세하여 mono치환 squaric acid 9.876g을 얻었다.(수율 ; 62%)

5. Found : C, 61.03; H, 4.29; N, 5.20. Calculated for $C_{14}H_{11}NO_3S$: C, 61.53; H, 4.06; N, 5.12%.

2.2.5. 비대칭 SQ색소(7)의 합성

Mono 치환된 squaric acid 0.273g(1mmol)과 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide 0.173g(1mmol)을 1-butanol/toluene(1:1/v:v) 혼합용액 40ml에 첨가하여 16시간 환류시킨다. 반응종료 후 생성된 침전물을 여과하여 ether로 세척, 건조하여 0.39g의 비대칭 SQ 색소를 얻었다.(수율; 64%)

2.2.6. Benzene dithiolate금속착체(8)의 합성

무수에탄올 90ml에 KOH 4.3g(77mmol)을 용해시킨 뒤 toluene-3,4-dithiol 5.9g(38mmol)을 첨가한다. 무수에탄올 10ml에 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 4.5g(19.5mmol)을 용해시킨 후 상기 용액에 적하한다. 실온에서 2시간 반응 후 무수에탄올 10ml에 tetrabutyl ammonium bromide 8.6g(27mmol)을 용해시킨 액을 첨가하여 3시간 교반시킨다. 여과한 후 에탄올로 세척건조하여 15.04g의 Ni착체를 얻었다.(수율 ; 60%)

2.2.7. 금속 carboxylate(13-15)의 합성

물 10ml에 NaOH 2g(20mmol)을 용해시킨 후 salicylic acid 6.9g(50mmol)을 첨가하여 교반한다. 물 10ml에 zinc sulfate 6.57g(25mmol)을 용해시킨 용액을 상기의 용액에 적하시키면 반응액은 점상을 나타내며 여과, 수세 후 연분홍의 2-hydroxy benzoic acid zinc 염 1.5g을 얻었다.(수율 ; 9.01%)

3-hydroxy-2-naphthoic acid의 금속착체도 상기의 반응에 준해 합성했다.

4 한국인쇄학회 제 12권 제1호 1994

2.3. 내광성 실험용 cellulose acetate 필름의 제조

DMF-acetone(1:1/v:v) 1L용액에 cellulose acetate powder 100g을 용해시킨 후 비대칭 SQ색소 0.33g(7.7×10^{-4} mol)을 첨가해 완전히 용해시킨다. 첨가제로서는 2-hydroxy benzophenone(HBP) 22g(0.11mol)과 광안정제를 각각 0.11mol씩 첨가했다. 유리판 위에서 유리봉으로 밀어서 두께 0.05mm의 착색필름을 형성시킨 후 상온에서 24시간 건조시키고 진공에서 20시간 건조시켜 cellulose acetate 필름을 만들었다.

2.4. 비대칭 SQ색소(7a)의 내광성 실험

산소를 과포화시킨 EtOH-CHCl₃(3:2/v:v) 또는 HOAc-DMSO(7:3/v:v) 용액을 사용하여 SQ색소 5×10^{-5} mol/l의 용액을 제조한다.

첨가제의 영향을 검토할 때에는 1.9×10^{-5} mol의 첨가제를 상기의 용액에 첨가하여 사용했다. 유리용기에 50ml씩 취하여 광원으로 부터 45cm 떨어진 곳에 두고 일정시간 광조사한 후 SQ색소의 최대흡수파장에서의 흡광도 감소로 부터 상대퇴색을 구했다. 광원으로는 USHIO UM-102(100W) 고압수은등을 사용했다.

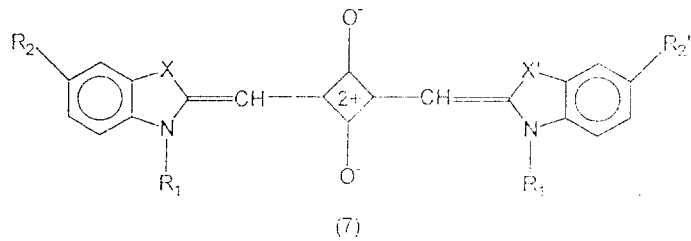
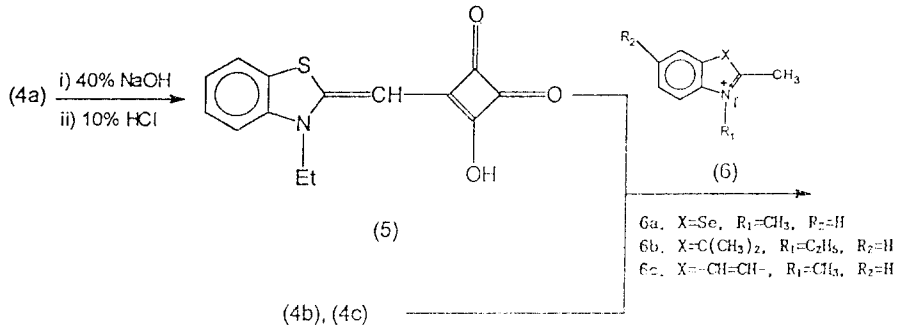
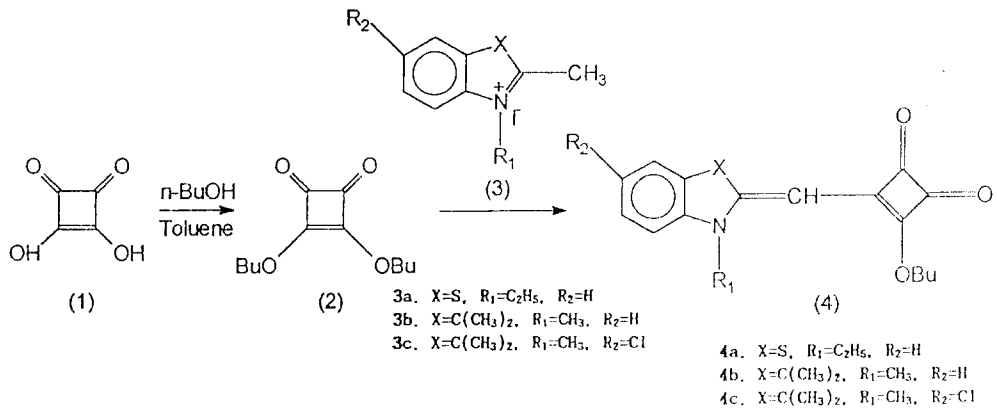
3. 결과 및 고찰

3.1. 비대칭 SQ색소(7)의 합성 및 특성

대칭형 SQ색소의 합성법은 squaric acid와 N-알킬화한 벤젠 유도체와의 일단계 반응에 의하여 합성되는데 비하여 비대칭형의 SQ색소는 다단계 반응경로를 거쳐서 얻어진다. (Scheme 1)

Squaric ester와 메틸렌 base와의 반응에 의해 mono 치환된 ester가 얻어지는 반응에 관해서 이미 보고된 바⁴⁾ 있으므로 이를 이용하여 비대칭 SQ색소(7)를 합성하였다. 본 실험에서는 먼저 squaric acid(11)와 1-butanol의 반응에 의해 dibutyl squarate(2)을 얻었으며, 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(3b)와의 반응에 의해 mono치환 butyl squarate(4b)를 얻었다. 이때 합성된 mono치환된 butyl squarate로부터 두가지. 경로를 따라서 비대칭 SQ색소를 합성할 수 있었다. 먼저 NaOH를 사용하여서 가수분해시켜서 얻은 mono 치환 squaric acid를 N-알킬화된 벤젠유도체와 직접반응시킴으로서 색소를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 SQ색소합성에서의 수율을 고려하여 벤젠 유도체에 황을 포함한 4a의 경우만 가수분해 과정을 거쳐 색소를 합성했으며 indolenium 유도체들을 mono 치환 squarate를 그대로 다음 단계의 반응에 사용했다. 얻어진 중간체들을 N-알킬화된 벤젠유도체들과 반응시킴으로서 비대칭 SQ색소를 합성할 수 있었다. 합성된 색소의 수율, 최대흡수파장, 몰흡수광계수, 흡점 등을 Table 1에 나타냈다. 비대칭 SQ색소들은 모두 높은 수율로 얻을 수 있었으며 ϵ 이 10^5 정도의 선명한 색조를 나타냈다.



Scheme 1. Syntheses of unsymmetric SQ dye

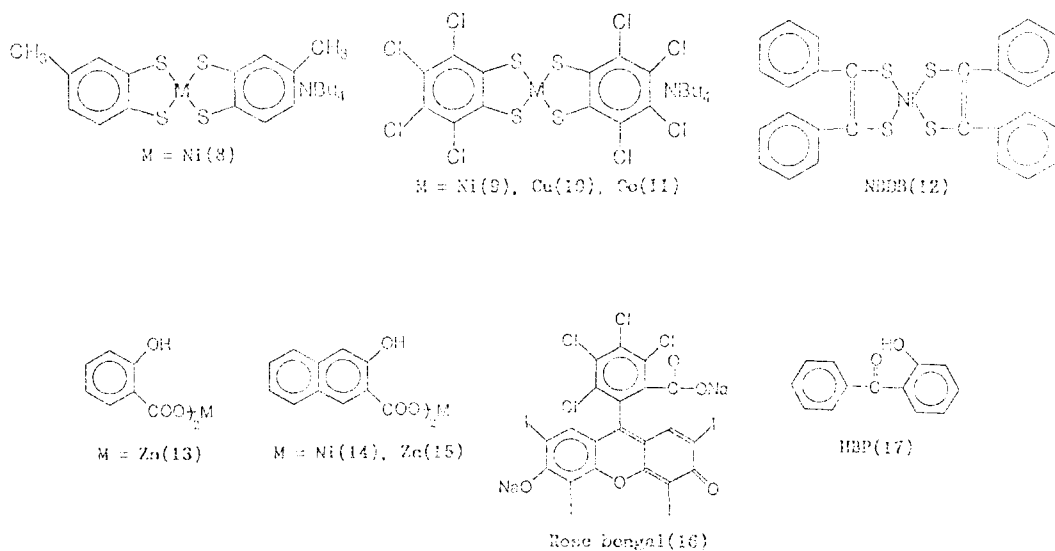
Table 1. Some Properties of Unsymmetrical SQ Dye

Dye	Yield(%)	λ_{max}	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})^a$	M.P.(°C)
9a	92	658	2.4	216
9b	91	642	2.4	216
9c	84	690	0.96	255
9d	80	672	1.6	>300
9e	65	645	2.5	200

a) measured in CHCl_3

3.2. 비대칭 SQ색소(7a)의 내광성

기능성 색소는 일반적으로 광에 대해 민감한 것이 요구되지만 보존중에 자연광이나 환경에 대해서 어느정도의 내광성이 요구되어 진다. 내광성 개선을 위해서는 광퇴색의 기초적인 거동을 조사할 필요가 있으며 이에 따라 퇴색방지책을 마련해야 한다. 본 연구에서는 합성된 비대칭 SQ색소(7a)를 대상으로하여 광퇴색기구 및 몇몇 첨가제의 영향을 검토했다. 본 실험에서 사용한 첨가제를 Scheme 2에 나타냈다.



Scheme 2. Additives in this process

산화방지제로서는 카르본산 유도체의 금속염 (13)-(15)을, 자외선 흡수제로서는 HBP(17)을, 1중항산소 증감제로서는 (16)을, 1중항산소 켄처로는 (8)-(12)를 사용했다.

Fig. 1과 2는 UV흡수제인 2-hydroxy-benzophenone(17)과 metal carboxylate첨가에 의한 비대칭 SQ색소의 광안정화를 용액상과 폴리머 기질내에서 조사한 결과이다. HBP만을 사용한 경우 퇴색속도가 상당히 느려졌으며 HBP와 metal carboxylate의 혼합첨가에 의해서는 퇴색이 더욱 느려짐을 알 수 있다.

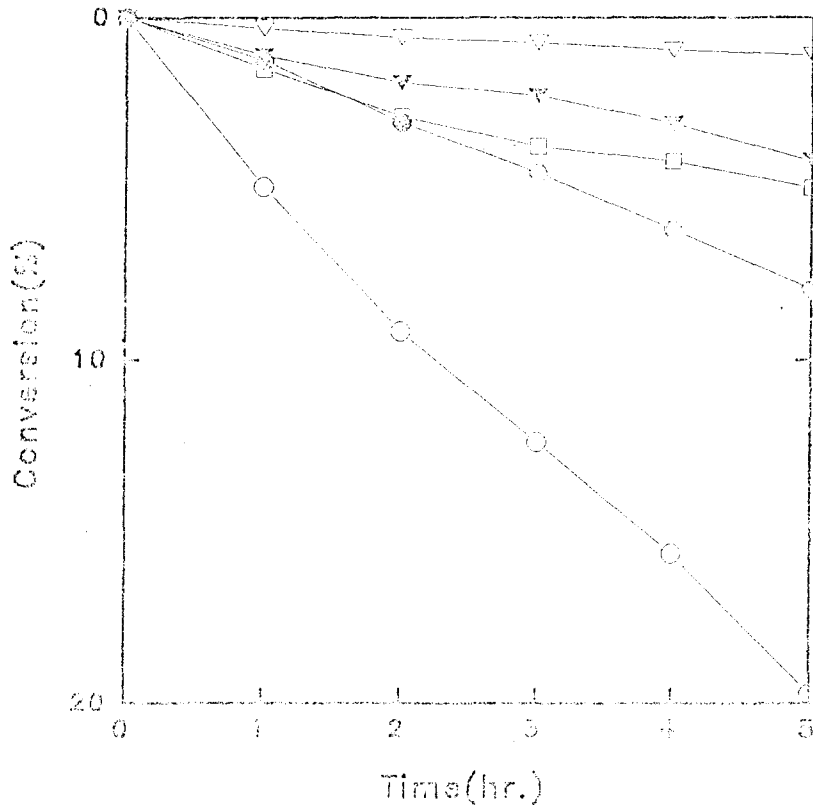


Fig. 1 Effects of metal carboxylate on the photofading of SQ dye in solution state

- ▽- HBP + (13)
- ▽- HBP + (14)
- HBP + (15)
- HBP
- no add

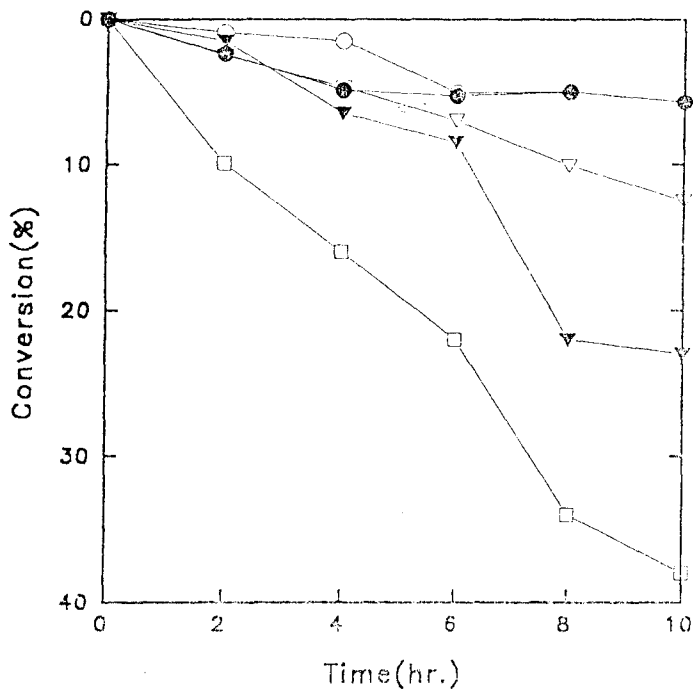
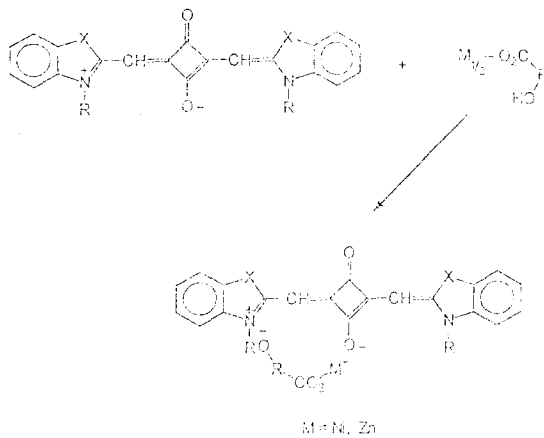


Fig. 2 Effects of metal carboxylate on the photofading of SQ dye in cellulose acetate film state

- HBP + (13) -●- HBP + (14)
- ▽- HBP + (15) -▽- HBP
- no-add

이것은 metal carboxylate와 SQ색소간의 ionic complex형성에 의한 색소의 안정화에 의한 것으로 생각되어진다(Scheme 3).



Scheme 3 Ionic complex between metal carboxylate & SQ dye

색소의 화학구조와 일광전도도에 관해서는 이전부터 수 많은 경험적 사실이 알려져 있다. 광퇴색은 일반적으로 산화반응에 기인하고 있으며 특히 1중항 산소의 기여가 제안되어 중요시 되게 되었다⁵⁾. Fig. 3에서는 1중항산소가 비대칭 SQ색소의 광퇴색에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험의 결과로 1중항산소의 증감제인 Rose bengal(16)을 첨가한 경우 색소의 퇴색속도가 상당히 빨라 지며 또한 1중항산소의 켄처인 NBDB(12)을 첨가한 경우에는 퇴색의 속도가 느려짐을 알 수 있다.

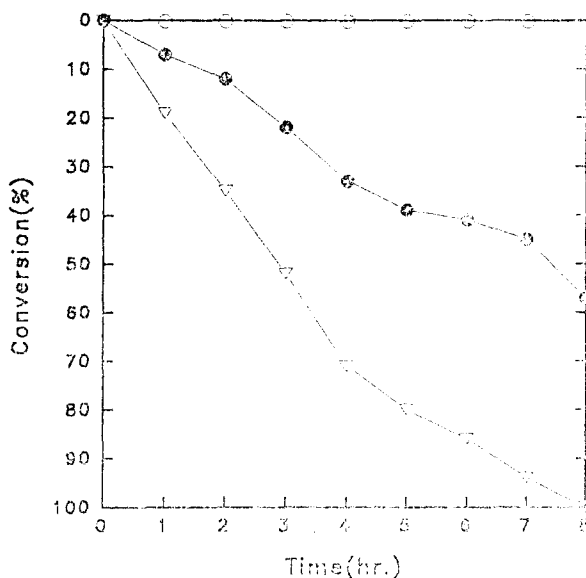


Fig. 3 Photofading of SQ dye in EtOH-CHCl₃
 -○- dye soln + (12) -●- dye soln only
 -▽- dye soln + (16)

비대칭 SQ색소의 광반응에서 용매효과를 알아보기 위해서 일반적으로 광반응에 널리 쓰이고 있는 용매를 사용하여 내광성을 조사하였다. Table 2에는 사용한 용매의 특성과 ¹O₂의 수명에 관한 정보를 나타냈다. Fig. 4에는 실제 광반응을 실시한 결과로 아세톤의 경우 퇴색이 가장 빠르게 진행되며 메탄올에서의 퇴색이 가장 느린 것으로 보아서 1중항 산소에 따른 퇴색의 영향을 알 수 있었다.

Table 2. Properties of Commonly used Solvent in Photofading Studies

Solvent	Viscosity. cP	Dielectric constant	τ 1Δg μ sec
CH ₃ OH	0.15	33	7
C ₆ H ₆	0.56	2.2	24
CH ₃ (=O)CH ₃	0.29	2.6	200

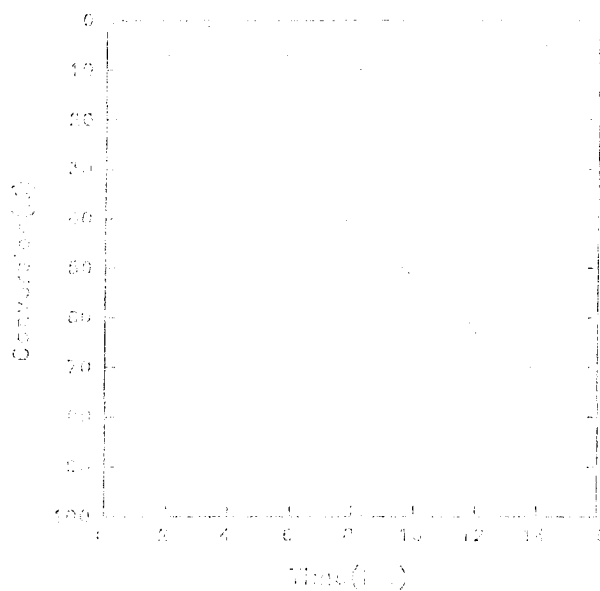


Fig. 4 Effects of solvent effects on photofading of SQ dye
 -○- MeOH -●- Benzene- -▽- Acetone

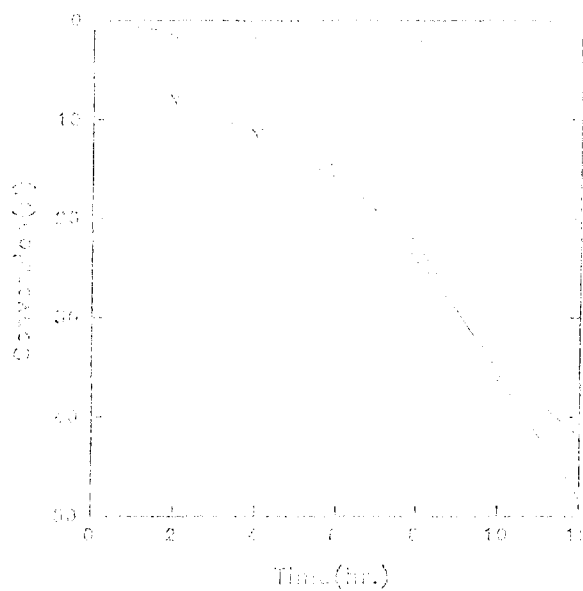


Fig. 5 Effects of 2:1 metal complexes on photofading of SQ dye
 -○- (8) -●- (9) -▽- (10) -▽- (11)

Fig. 5에서는 색소의 광퇴색을 억제하기 위한 첨가제 중 1중항산소에 의한 산화반응을 억제시키는 2:1형의 metal complex를 첨가하여 광반응을 실시, 중심금속이 광반응에 미치는 영향에 관하여 조사한 실험이다.

사용된 metal complex 중에서 toluene dithiolate에서 유도된 중심금속이 Ni(8)인 경우가 가장 효과적인 1중항산소 퀸처로 작용하였으며 tetrachloro dithiolate에서 유도된 것 중에서는 중심금속이 Ni, Co, Cu의 순서로 광반응에 있어서의 광퇴색 억제효과가 있다는 것이 나타났다.

4. 결 론

이상과 같이 다단계 반응에 의해 비대칭 SQ색소를 합성할 수가 있었으며 이들 색소의 광안정성을 검토한 결과 1중항산소의 산화반응에 의해 비대칭 SQ색소가 퇴색되어 가는 것을 알 수 있었다.

비대칭 SQ색소(7a)의 광안정성을 검토하기 위해 합성한 몇몇 첨가제의 효과를 알아보았으며 특히 1중항산소 퀸처의 첨가에 의해 상당히 내광성을 향상시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Zollinger, Colour and Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments : VCH ; Weinheim, 1987
2. N. Kuramoto, K. Natsukawa and K. Asao, Dyes and Pigments, 11, 21(1989)
3. G. L. Clark and H. Kao, J. Am Chem. Soc., 70, 2151(1948)
4. Kampfer, H & Verbillé, K. E., US Patent 3,617,270 1969
5. N. Kuramoto, J. S. D. C., 106, 181(1990)