

신규 pyridyl Squarine Dyes의 합성 및 Poly(vinyl cinnamoyl actate)의 고감도화(III)

손 세 모

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

(2000년 7월 22일 접수, 2000년 8월 19일 최종수정본 접수)

Synthesis of New pyridyl Squarine Dyes and Application to Poly(vinyl cinnamoyl actate)(III)

Son Se-Mo

Division of Image and Information, College of Engineering,
Pukyong National University, Namgu, Pusan 783-809, Korea

(Received 22 July 2000, in final form 19 August 2000)

Abstract

A previous paper was reported in being sensitized photopolymer, poly(vinyl cinnamoyl acetate)(PVCiA)¹⁾²⁾ with some squarylium dyes such as 1,3-bis(4 or 6 -trifluoromethyl-1,3,3-trimethylindo)squarylium dyes(TFSQ) and 1,3-bis(4 or 6 -nitro-1,3,3-trimethylindo)(NISQ).

Here, we synthesized new 1,3-bis(1,3,3-trimethylpyridylindo)squarylium dyes(PSQD) to sensitize photopolymer, such as poly(vinyl cinnamoyl acetate).

Absorption's coefficient of (PSQD1) was 9.78×10^5 , highest absorption's coefficient among them synthesized by author, and the sensitivity of PVCiA added with PSQD1 (3%) was highly sensitized about 16 times than not added, and higher than NISQ(3%).

PSQD1 with substituted 4 and 7 positions by nitrogen is rich in $n-\pi^*$ transition, resulted in high absorption's coefficient, red shift for another squarylium dyes, and afforded to the highest sensitivity of PVCiA.

1. 서 론

촉매에 계피산기를 가진 감광성고분자인 Poly(vinyl cinnamoyl actate: PVCiA)는 Misnk에 의해 발표된 후 많은 연구가 되어 왔다.^{3) 6)} PVCiA를 실용화 할 목적으로 PVA와 monochloroacetate와의 에스테르반응에서 초산 또는 무초산을 사용하여 에스테르화 비율을 높이는 연구도 최근까지 행하여지고 있는 실정이다.⁷⁾⁸⁾ 저자들도 실용화의 일환으로 에스테르화에 대한 연구와 고감도화를 위하여 증감제를 합성하여 고감도화를 이룰 수 있었다. 특히 증감제로는 수종의 신규 Squarylium Dyes 유도체를 합성하여 PVCiA의 고감도화를 달성하였다. Indoline환의 4또는 6의 위치에 NO₂와 CF₃의 전자흡인기를 도입으로 PVCiA의 고감도화를 일룰 수 있었으며 그 원인으로서 전자흡인기의 도입으로 공역계가 넓어졌고 흡광계수의 증가로 PVCiA에의 에너지 전이가 용이하였기 때문이라고 사려되었다.¹⁾²⁾

본보에서는 PVCiA의 고감도화의 일환으로 신규 Pyridylindoline를 합성하고 PVCiA의 보다 높은 고감도화를 시도한 결과를 보고한다.

2. 실 험

2.1 시약 및 기기

본 실험에 사용한 2-chloropyrazine, 2-chloropyridine, 2-chloro-5-trifluorome-thylpyridine, 2-chloro-5-nitropyridine, 3-methylbutanone 및 기타 용제 등은 Aldrich사로부터 입수하였으며 정제없이 그대로 사용하였다. UV/Vis는 Shimadzu UV-2101PC, ¹H NMR은 일본전자 FX-400형 핵자기공명장치를 하였으며 질량분석장치로는 Shimadzu사의 QP5050형, 용점측정기로는 Electrothermal IA9000을 사용하였다. PVCiA고분자는 전보에 의해 합성한 것을 그대로 사용하였으며, 증감색소에 따른 감도측정은 Gray-Scale법을 이용하였다. 감광성고분자 용매로는 methylglycol를 사용하였으며 현상액으로는 mehtylglycol/MEK(1:1 v:v)의 혼합용매를 사용하였다.

2.2 Pyridyl indonine 유도체의 합성⁹⁾⁻¹⁶⁾

2.2.1 Hydrazine 유도체의 합성

1-Methyl-1-(pyraz-2-yl)hydrazine(1a)

2-hloropyrazine 51.9g(0.45mol)와 methylhydrazine 24.6g(0.53mol)를 100ml 플라스크에 넣고 실온에서 4시간 반응하였다. 반응이 끝난 뒤 5M NaOH로 중화한 후 초산에칠로 추출하여 용매를 감압증발시켰다. 반응 결과물을 에테르를 전개용매로하여 프래시크로마토그래피 방법으로 정제하였다.

수율: 60.2%, mp: 35°C

이하 hydrazine유도체들은 상기와 같은 방법으로 합성하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.37(d,1H,H-3);7.81(m,1H,H-5);
7.62(d,1H,H-6); 3.90(bs,2H,NH);3.12(s,3H,NCH₃)

1-Methyl-1-pyridylhydrazine(2b)

수율: 45%, mp: 42°C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.25(d,1H,H-3);7.81(m,1H,H-5);
7.43(d,1H,H-6); 3.80(s,H,NH);3.21(s,3H,NCH₃)

1-Methyl-1-(5-trifluomethylpyridyl)hydrazine(2c)

수율: 70%, mp: 48°C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ =8.30(d,1H,H-3);7.70(m,1H,H-5);
7.43(d,1H,H-6); 3.85(s,H,NH);3.18(s,3H,NCH₃)

Methyl-1-(5-nitropyridyl)hydrazine(2d)

수율: 46%, mp: 73°C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.37(d,1H,H-3); 7.81(m,1H,H-5);
7.62(d,1H,H-6); 3.78(s,H,NH);3.20(s,3H,NCH₃)

2.2.3 Hydrazone 유도체의 합성

3-Methyl-2-butanone1-methyl-1-(pyraz-2yl)hydrazone

toluene 100ml중에 3-Methyl-1-(pyraz-2-yl)hydrazine(2a) 45.0g(0.36mol)와3-methyl- 2-butanone 34.7g(0.40 mol)를 넣고 24시간 환류하였다. 이때 dean-stark trap를 3구 플라스크에 부착하여 반응시 생성되는 물을 제거하였다. 반응 종료후 용매를 감압제거하고 프레스크로토그래피로 정제하였다.

(전개용액 : diethylether : hexane / 1:10). 오렌지 오일. 수율: 46%

이하 hydrazone유도체들은 상기와 같은 방법으로 합성하였다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.07(m,2H,H-5 and H-3);7.90(d,1H,H-6);3.17(s,3H,NCH₃);
2.70(sept,H,CH); 1.95(s,3H,CH₃); 1.20(d,6H,2xCH₃).

3-Methyl-2-butanone 1-methyl-1-pyridylhydrazone(3b)

오렌지 오일. 수율: 47%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.11(m,2H,H-5 and H-3); 7.81(m,1H,H-5); 3.12 (s,3H,NCH₃); 2.68(sept,H,CH); 1.90(s,3H,CH₃); 1.22(d,6H,2xCH₃).

3-Methyl-2-butanone 1-methyl-(5-trifluomethylpyridyl) hydrazone(3c)

오렌지 오일. 수율: 52%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.12(m,2H,H-5 and H-3); 7.74(m,1H,H-5); 3.15(s,3H,NCH₃); 2.55(sept,H,CH); 1.90(s,3H,CH₃); 1.20(d,6H,2xCH₃).

3-Methyl-2-butanone 1-methyl-(5-nitropyridyl)hydrazone(3d)

오렌지 오일. 수율: 49%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 8.16(m,2HH,H-5 and H-3); 7.95(m,1H,H-5); 3.21(s,3H,NCH₃); 2.65(sept,H,CH); 1.89(s,3H,CH₃); 1.20(d,6H,2xCH₃).

2.2.4 Pyridyl indoline 유도체의 합성

2-methylene-1,3,3-trimethyl-4,7-diazaindoline(4a)

3-Methyl-2-butanone 1-methyl-1-(pyraz-2yl)hydrazone(3a) 55.05g(0.29mol)를 1구 플라스크에 넣고 질소 분위기 아래 250°C에서 3시간 동안 가열하였다. 냉각후 프레스크로마토그래피로 정제하였다.

(Silica,전개용액 : diethylether) 이하 indoline유도체들은 상기와 같은 방법으로 합성하였다.

핑크색 오일. 수율: 25%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 7.72(d,,H,H-5); 7.62(d,1H,H-6); 4.08(dd,2H,CH₂); 3.12 (s,3H,NCH₃); 1.33(s,6H,2xCH₃).

2-methylene-1,3,3-trimethylpyridylindoline(4b)

핑크색 오일. 수율: 21%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 7.65(d,,H,H-5); 7.32(d,1H,H-6); 4.10(dd,2H,CH₂); 3.20(s,3H,NCH₃); 1.43(s,6H,2xCH₃).

2-methylene-1,3,3-trimethyl-5-trifluomethylpyridylindoline(4c)

핑크색 오일. 수율: 34%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 7.60(d,,H,H-5); 7.30(d,1H,H-6);
4.15(dd,2H,CH₂); 3.15(s,3H,NCH₃); 1.25(s,6H,2xCH₃).

2-methylene-1,3,3-trimethyl-5-nitropyridylindoline(4d)

핑크색 오일. 수율: 27%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: (TMS) δ = 7.70(d,,H,H-5); 7.43(d,1H,H-6);
4.23(dd,2H,CH₂); 3.26(s,3H,NCH₃); 1.36(s,6H,2xCH₃).

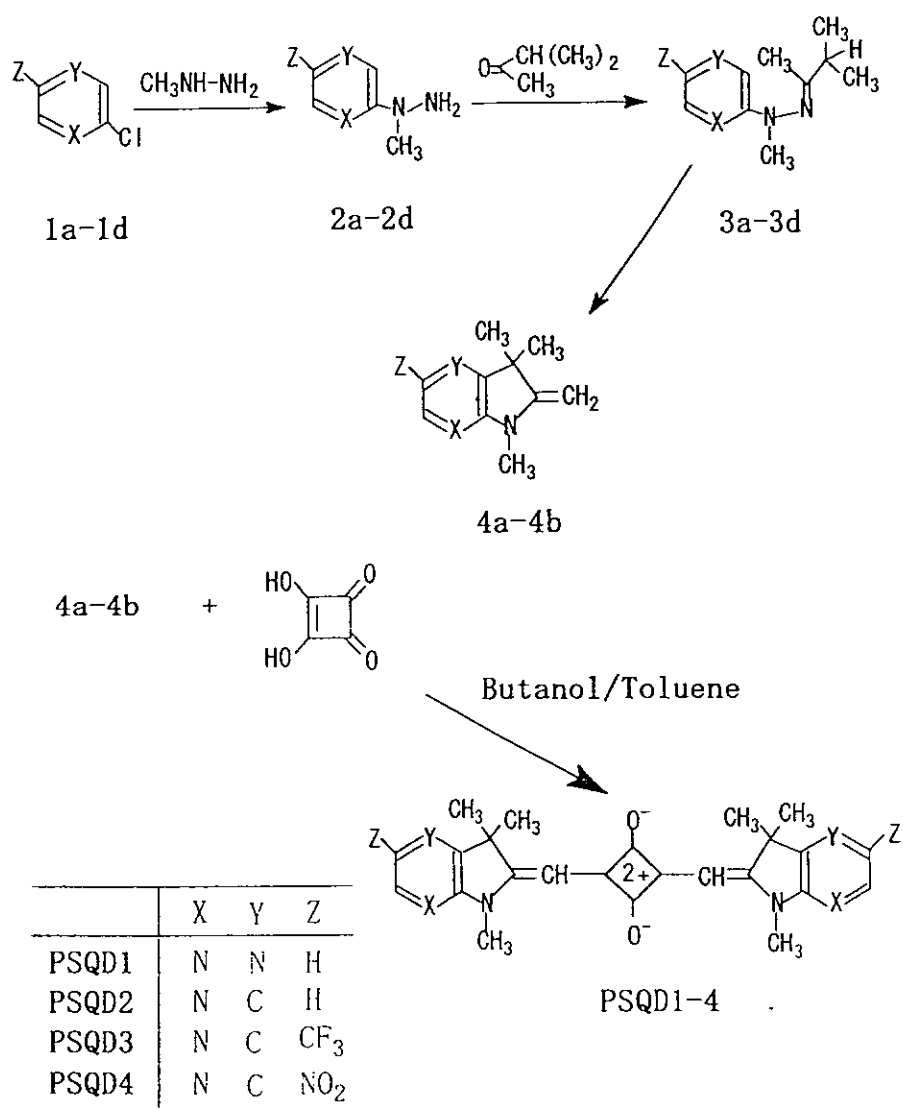
2.3 Squaraine 색소의 합성(general method)

3구 플라스크에 Dean-stark trap를 부착시킨후 squaric acid와 indoline 유도체 동mol을 n-butanol/toluene(1:1v:v)의 혼합 용매중에서 16시간 환류 반응을 행하였다. 용매 제거한 후 acetone으로 세척하여 45°C에서 진공 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PyridylIndoline 유도체 및 Pyridylsquarylium dyes의 합성

Aniline 유도체로 부터 Indoline의 합성은 일반적으로 Fischer합성법으로 합성하였으나,¹⁸⁾¹⁹⁾ 본보에서는 2-chloropyridine 유도체로부터 치환 및 탈수반응으로 hydrazone까지 합성하였으며 indoline환 합성은 고온에서 탈프로톤으로 환을 형성할 수 있었다.



Scheme 1

Scheme 1에 합성 과정을 나타내었으며 특히 2d는 심한 발열반응으로 0°C 이하에서 1시간이상 반응하였으며 반응 종료 후 column-chromatography(진개용액, THF : Hexane/2:1(v:v))로 분리, 정제하였다.

Table 1에 4위 또는 5위에 치환된 PSQD 색소 유도체의 결과를 각각 나타내었다. 4위의 치환 PSQD1은 용해도가 높으면서 높은 흡광계수를 나타내었으며 5위의 치환 PSQD3, PSQD4는 5위 무치환인 PSQD2보다 결정성이 크므로 용해도와 흡광계수는 낮았다. 또한 본 실험에서 합성한 PSQD 유도체는 Squarylium Dye의 특유한 고효율의 carrier 생성이 관찰되었으며 현재 광전류 및 carrier생성효율에 대하여 검토중에 있으며 그 결과인 광전기적 특성에 대하여서는 차회에 보고 할 예정이다. 또한 전보에 보고한 Trifluoromethylindo-squarylium dyes((TFSQ), Nitorindo-squarylium dyes(NISQ) 보다 흡광계수가 높게 나타났는데 이것은 pyridine환 질소의 비공유전자 쌍으로 인하여 n- π^* 전이와 용하게 일어나 흡광계수가 증가하였다고 사려되며 특히 pyrazine환을 가진 PSQD1의 경우는 3환 이상의 흡광계수가 높았다. PVCiA의 고감도화를 위하여 신규 합성하여 PSQD는 PVCiA기준량으로 4%이상 첨가 시는 증감제의 농도소광으로 인하여 상대감도가 급격하게 감소함을 알 수 있었으며 Indoline환의 4위에 전자흡인기가 강한 기가 치환 될 수록 PVCiA의 고감도화에 효과적임을 알 수 있었다. 비대칭인 NISQ9는 3%전후에서 최대의 상대감도를 나타내는 것은 비대칭의 증감제의 경우는 용해도가 대칭의 NISQ보다 높으므로 소량의 증감제 첨가로도 큰 증감효과를 나타낼 수 있었다.

Table1 Characteristics of Pyridylindosquarylium Dyes.

Dyes	Yield (%)	λ_{max} (nm)	ϵ (x10 ⁵)	M.P (°C)	Analysis(%) ^b Found (Calcd.)			
					C	H	N	F
PSQD1	55	634	9.78	285	66.65 (66.98)	6.10 (6.05)	19.44 (19.53)	
PSQD2	36	625	5.44	289	72.69 (72.90)	6.43 (6.54)	13.05 (13.08)	
PSQD3	58	628	6.98	325	59.64 (59.57)	4.54 (4.61)	9.86 (9.93)	20.11 (20.21)
PSQD4	46	624	6.66	332	60.11 (60.23)	5.00 (5.02)	16.20 (16.22)	

a) to be measured in CHCl₃ b) Elemental Analysis of PSQDs

3.3 상대감도

본보에는 사용한 PVCiA는 전보에서 합성한 것이며 PVA에 monochloroacetate가 80%도입된 Poly(vinylchloroacetate:PVChA)를 이용하여 합성한 PVCiA이며 PSQD의 첨가량에 따른 상대감도를 측정하여 Fig.1에 나타내었다. 저자들은 전보에서 증감색소를 3%로 고정한 후 cinnamoyl기의 도입에 따른 상대감도를 측정하였으나⁷⁾⁸⁾ Fig.1에서는 증감색소의 증가가 PVCiA에 첨가될 경우 어느 일정한 농도에서 증감색소의 농도 소광이 일어나 상대감도가 저하되는 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 농도소광은 PSQD가 cinnamoyl기의 trans-olefin(-CH=CH-) Radical화에 energy전이를 일으키지 못하므로 -CH=CH-의 cross-linking의 발생이 저하하여 상대감도가 떨어진다고 사려된다. 특히 PSQD1은 질소가 4와 7위에 도입된 것으로 n- π^* 천이가 용이하게 일어나 π 공역계크저 흡광계수의 증가로 cinnamoyl기의 trans-olefin (-CH=CH-)Radical화에 energy전이를 쉽게 일으켜 -CH=CH-의 cross-linking 발생이 증가되어 상대감도가 향상되었다고 사려된다.

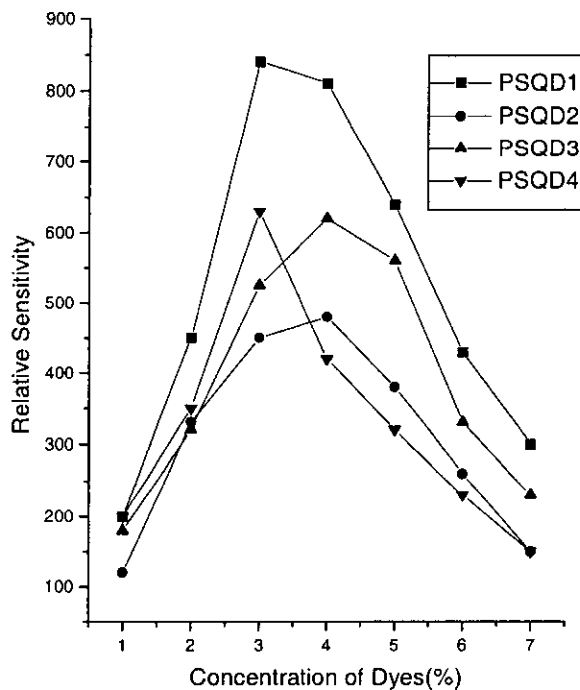


Fig.1 Relative Sensitivity according to PVCiA added PSQDs.

4. 결 론

PVCiA의 고감도화를 위하여 신규 합성하여 PSQDI을 PVCiA기준량으로 3% 첨가시 미첨가시의 상대감도보다 16배이상의 감도증가를 이룰 수 있었으며 전보에서 발표한 것처럼 일정량 이상의 증감제 첨가는 농도소광으로 인하여 상대감도가 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 그 이유로는 Indoline환의 4위와 7위에 질소를 도입함으로써 흡광계수를 높일 수 있었으며 흡광계수의 증가로 인하여 PVCiA에의 에너지전이가 용이하여 상대감도가 증가하였다고 사려된다.

참고문헌

- 1) 손세모, 박진환, 한국인쇄학회지, **16**, pp.1-13, (1998)
- 2) 손세모, 곽선엽, 한국인쇄학회지, **18**, pp.113-120, (2000)
- 3) L.M.Minsk, J.G.Smith and J.F.Wright : *J.Appl.Polym.Sci.*, **2**, 302 (1959)
- 4) E.M.Robertson, W.P.van Deusen 외 : *J.Appl.Polym.Sci.*, **2**, 308 (1959)
- 5) 西久保忠臣, 富山嘉子, 牧喜代志, 高岡恒郎 : *高分子化學*, **29**, 295 (1972)
- 6) 帝人(株) : 特開昭 49-48401
- 7) T.Uchida, 외 : *Bull.of Jap.Soc. of Printing Sci. and Tech.*, **26**, 73(1989)
- 8) T.Uchida, 외 : *Bull.of Jap.Soc. of Printing Sci. and Tech.*, **26**, 163(1989)
- 9) *Organic syntheses*, Vol.3, 463
- 10) 特開昭 45-28892(일본)
- 11) M.rickwood, 외 *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **124**, 17(1994)
- 12) B.Robinson : *Chemical Review*, **4**, 374 (1963)
- 13) J.Bornstein 외 2인 : *J.Am.Chem.Soc.*, **79**, 1745 (1957)
- 14) E.Forber 외 3인 : *Tetrahedron*, **8**, 67 (1960)
- 15) A.H. Schmidt : *Syntheses*, 961,(1980)
- 16) H.E.Sprenger : *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **7**, 530 (1960)
- 15) G.Maahs : *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **2**, 690 (1963)
- 17) E.Terpetsching, J.R.Lakowicz : *Dyes and Pigments*, **12**, 227 (1993)