



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월07일
 (11) 등록번호 10-0756068
 (24) 등록일자 2007년08월30일

(51) Int. Cl.

C07C 251/24(2006.01) C07C 251/18(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0101505

(22) 출원일자 2006년10월18일

심사청구일자 2006년10월18일

(56) 선행기술조사문헌

Tetrahedron Lett., 2002

US5039818 A1

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

전근

대전 유성구 어은동 한빛아파트 109-705

신승림

대전 유성구 신성동 하나아파트 109-601

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이준혁

(54) 근적외선 흡수 청색 색소로 유용한 신규 스쿠아레인 화합물

(57) 요약

본 발명은 근적외선 흡수 청색 색소로 유용한 신규 스쿠아레인 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 스쿠아레인 링을 중심으로 하고, 1,3-위치에 두 개의 대칭의 헤테로 유도체를 축합하여 특정 치환기로 치환된 신규 구조의 물질로서 근적외선 흡수용 색소 및 고밀도 광기록용 매체로 유용한 청색의 대칭구조인 다음 화학식 1로 표시되는 신규 메틴계 스쿠아레인 화합물에 관한 것이다.

상기 화학식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₆의 알킬기이다.

(72) 발명자

신종일

대전 유성구 어은동 한빛아파트 107-403

박수열

대전 유성구 어은동 한빛아파트 103-704

화학식 1



특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₄의 알킬기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

3-메틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인,

3-에틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인,

3-부틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인,

3-메틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인,

3-에틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인, 및

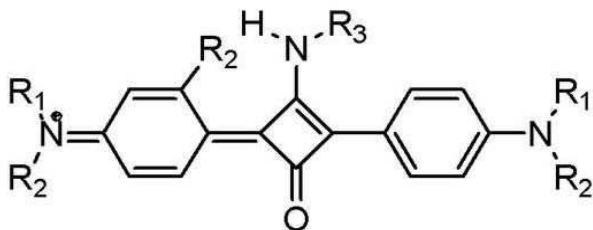
3-부틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인

중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

다음 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물인 것임을 특징으로 하는 근적외선 흡수 청색색소;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₄의 알킬기이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

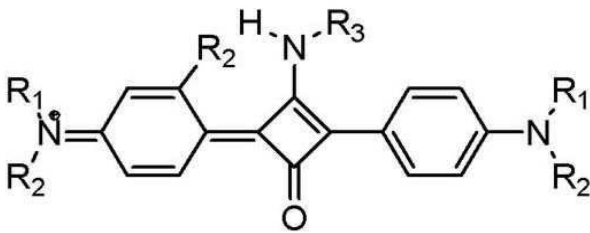
- <1> 본 발명은 근적외선 흡수 청색 색소로 유용한 신규 스쿠아레인 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 스쿠아레인 링을 중심으로 하고, 1,3-위치에 두 개의 대칭의 헤테로 유도체를 축합하여 특정 치환기로 치환된 신규 구조의 물질로서 근적외선 흡수용 색소 및 고밀도 광기록용 매체로 유용한 청색의 대칭구조인 화학식 1로 표시되는 신규 메틴계 스쿠아레인 화합물에 관한 것이다.
- <2> 멀티미디어 시대가 도래함에 따라 CD-R이나 DVD-R 등의 광기록 매체가 각광을 받고 있다. 광기록 매체는 텔루르, 셀렌, 로튬, 탄소, 황화수소 등의 무기물을 사용하여 기록층을 구성하는 무기계 광기록 매체와, 유기 색소화합물을 주체로 하는 광흡수체에 의해 기록층을 구성하는 유기계 광기록 매체로 크게 나눌 수 있다.
- <3> 이 중에서 유기 광기록매체는 통상 시아닌 색소를 2,2,3,3,-테트라플루오르-1-프로파노일 등의 유기용제에 용해하고 용액을 폴리카르보네이트의 기판에 도포하여 건조시켜서 기록층을 형성한 후, 금, 은, 동 등의 금속에 의한 반사층 및 자외선 경화 수지 등에 의한 보호층을 순간적으로 밀착시켜 형성함으로써 제작된다.
- <4> 유기계 광기록 매체는 무기계 광기록 매체와 비교하여 판독광이나 자연광 등의 환경광에 의하여 기록층이 변하기 쉽다는 결점이 있지만, 광흡수체를 용액으로하여 직접기판에 도포함으로써 기록층을 구성할 수 있어 광기록 매체를 저렴하게 제작할 수 있는 이점이 있다. 또한, 유기계 광기록 매체는 유기물 주체로 구성되기 때문에 습기나 해수에 노출되는 환경하에서도 부식이 되지 않는다는 이점이 있고, 유기계 광기록 매체의 일종인 열변성형 광기록 매체의 출현에 따라, 소정의 포맷으로 광기록 매체에 기록된 정보를 시판되는 판독전용장치를 사용하여 판독할 수 있기 때문에 이체는 염가의 유기계 광기록 매체가 주류를 이루고 있다.
- <5> 또한, 근래 기록의 고밀도화 때문에 기록에 이용하는 파장이 종래의 반도체 레이저의 발광 파장인 780 nm을 중심으로 한 것으로부터 450 nm 전후의 청색 빛 영역으로 단파장화하는 것이 연구 검토되고 있다.
- <6> 일반적으로 스쿠아레인 색소는 모두 가시영역에서 흡수대를 가지며, 박막상태에서 파장 650 nm 부근의 가시광선을 실질적으로 흡수하기 때문에 분해점이 높고, 내열성이 큰 특징이 있다. 따라서, 이들 스쿠아레인 색소는 기입광으로서 파장 650 nm부근의 레이저광을 사용하는 광기록 매체, 특히 기입광으로서 파장 635 ~ 660 nm의 레이저광을 사용하는 DVD-R 등의 고밀도 광기록 매체에서의 광흡수체로서 매우 유용하다.
- <7> 그 중에서도 적외선 색소는 레이저광에 대한 효과적인 광수신기(photoreceiver)로서, 750 ~ 840 nm의 레이저광을 방출하는 Ga-As 반도체 레이저의 개발로 인하여 새로운 광전자 시스템 등에 다양한 용도로 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 일반적으로 광 기록 재료로서 사용되는 유기재료는 CD-R에 사용되는 유기 색소의 경우 색소의 굴절률과 광흡수계수, 및 반사율을 알맞게 선정하는 것이 중요하며 현재 사용되고 있는 색소는 시아닌계(Cyanine)와 프탈로시아닌(Phthalocyanine)계가 사용된다. DVD-R의 기록원리는 CD-R의 기록원리와 동일하며, 기록층에 사용되는 색소 또한 최대흡수 파장이 500 ~ 650 nm 영역에서 나타나는 것을 주로 사용하며, 색소는 시아닌, 프탈로시아닌, 스쿠아레인(Squaraine) 색소가 사용된다.
- <8> 또한, 본 발명의 스쿠아레인 색소 광흡수체는 광기록 매체에서의 용도와 더불어, 태양전지를 증감하기위한 재료, 리소그래피의 광흡수재료, 청색영역 또는 청자색영역에서 발진하는 색소레이저에서의 레이저작용물질 재료, 각종 옷감을 염색하기 위한 재료로서도 유용하다.
- <9> 이제까지 알려진 적외선 흡수용 스쿠아레인 색소화합물을 제조하는 방법으로는 스쿠아릭 산과 N,N-디알킬아민 유도체와의 반응물들을 축합 반응하여 스쿠아레인 화합물을 제조하는 것이 연구된 바 있으나[Sosnovski, G. M.; Lugovskii, A. P.; Tischenko, I. G. Zh. Org. Khim. 1983, 19, 2143.] [Reynolds, G. A.; Drexhage, K. H. J. Org. Chem. 1977, 42, 885.], 부산물의 생성, 정제의 어려움, 합성수율 등의 문제점이 제시되어 왔다.
- <10> 따라서, 고수율, 고순도, 합성법이 용이한 적외선 흡수용 스쿠아레인 색소화합물의 개발이 필요한 실정이다.
- <11> 한편, 본 발명자들은 Applied Chemistry, Vol.6, No. 1, May 2002, 352-355와, Applied Chemistry, Vol.7, No. 2, Oct. 2003, 659-662에 본 발명에 따른 신규 물질을 제조하기 위한 원료 물질 합성에 대하여 게재한 바 있고, 상기 문헌에 공지된 화합물은 백색을 띄는 색소로서 본 발명의 청색 색소와는 확연히 다른 색소임을 미리 밝히는 바이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 이에, 본 발명자들은 근적외선 영역에 해당하는 파장의 흡수능이 우수한 청색의 신규 스쿠아레인 색소 화합물을 합성하고자 연구 노력함과 동시에, 제조방법과 정제방법을 보다 개선하여 상업적 생산에 유용하게 적용될 수 있는 개선된 합성법을 개발하고자 연구 노력한 결과, 더욱 상세하게는 스쿠아레인 링을 중심으로 하고, 1,3-위치에 두 개의 대칭의 헤테로 유도체를 축합하여 특정 치환기로 치환된 신규 구조의 물질로서 근적외선 흡수용 색소 및 고밀도 광기록용 매체로 유용한 청색의 대칭구조인 스쿠아레인 색소 화합물을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

<13> 따라서, 본 발명은 근적외선 흡수 청색 색소에 유용한 다음 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물을 제공하는데 그 목적이 있다.

<14> [화학식 1]



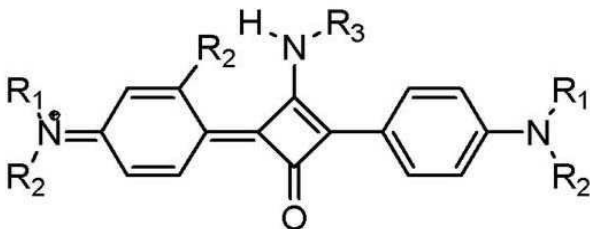
<15>

<16> 상기 화학식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₄의 알킬기이다.

발명의 구성 및 작용

<17> 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물을 그 특징으로 한다.

<18> [화학식 1]



<19>

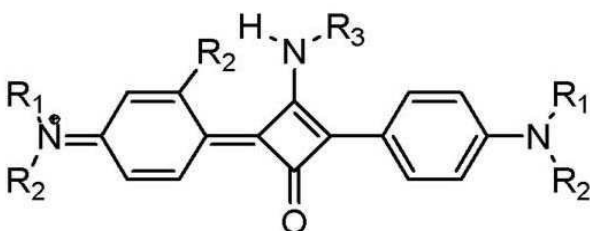
<20> 상기 화학식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₄의 알킬기이다.

<21> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물인 적외선 흡수 청색색소를 포함한다.

<22> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<23> 본 발명은 스쿠아레인 링을 중심으로 하고, 1,3-위치에 두 개의 대칭의 헤테로 유도체를 축합하여 특정 치환기로 치환된 신규 구조의 물질로서 근적외선 흡수용 색소 및 고밀도 광기록용 매체로 유용한 청색의 대칭구조인 다음 화학식 1로 표시되는 신규 베타계 스쿠아레인 화합물에 관한 것이다.

<24> [화학식 1]

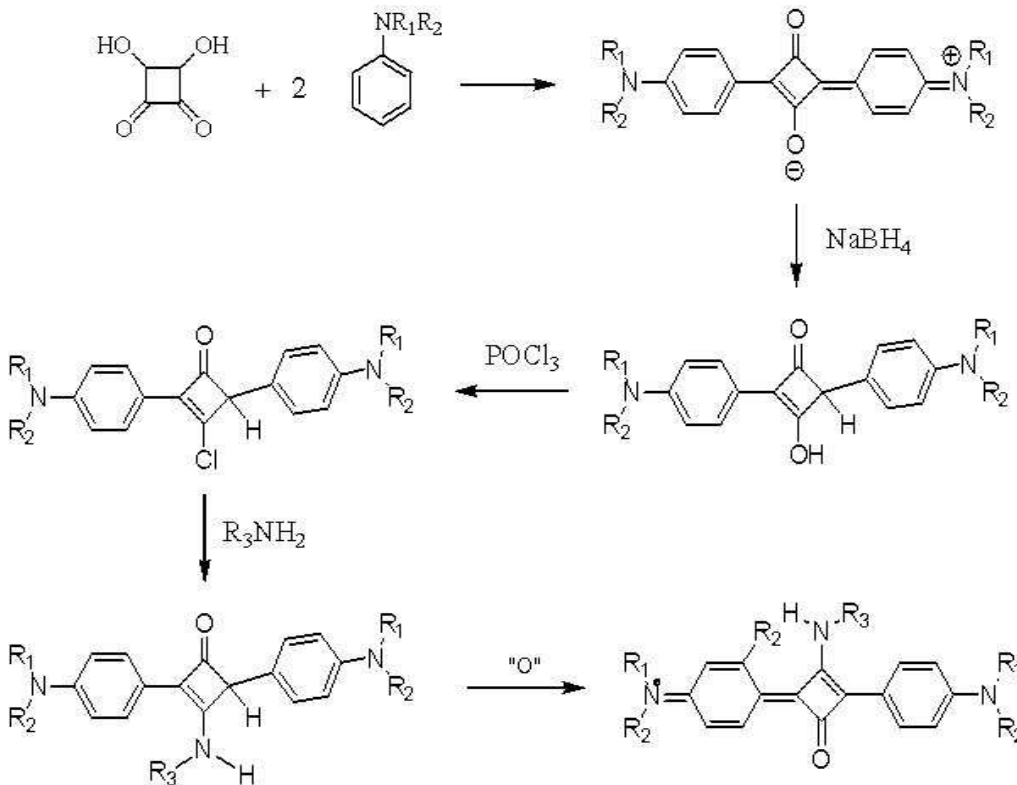


<25>

<26> 상기 화학식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₄의 알킬기이다.

- <27> 본 발명에 따른 반응식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물의 제조과정은 다음과 같다.
- <28> 스쿠아릭산(Squaric acid)과 디알킬 아닐린 유도체(2당량)와 벤젠의 혼합물(7:3의 중량비)에서 가열 환류시켜 반응 중 생성된 물을 증류 제거해 내면서 반응을 완결시킨다. 석출된 결정을 부탄올로 세척하여 여과 건조 과정을 거쳐 스쿠아레인 색소를 합성한다.
- <29> 합성된 스쿠아레인 색소를 용제 시클로메탄에 용해시킨 후 반응액에 환원제(NaBH₄)를 서서히 상온에서 스쿠아레인 색소의 색깔이 소멸될 때까지 첨가한다. 생성된 루에코 반응물에 초산을 적가하여 과량의 환원제를 제거 분해시킨 후, 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제하여 무색의 고체를 얻는다(수율; 83 ~ 87%).
- <30> 무색의 루에코 1,3-비스-(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인을 디클로로메탄 용액에 용해시킨 후, 포스포포스 옥시클로라이드와 피리딘 혼합용액을 서서히 상온에서 적가한 후 더 교반한다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제하여 무색의 고체를 얻는다(수율; 48 ~ 50%). 클로로 유도체인 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)-2-시클로 부텐온을 디클로로메탄 용액에 용해시킨 후, 알킬아민을 서서히 상온에서 적가한 후 더 교반한다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리하여 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체[화학식 1의 화합물]를 얻는다(수율; 55 ~ 67%).

<31> [반응식 1]



- <32>
- <33> 상기 반응식 1에서, R₁, R₂ 및 R₃은 C₁~C₄의 알킬기이다.
- <34> 참고로, 상기 반응식에서 마지막 산화 전 단계까지는 본 발명자들에 의하여 Applied Chemistry, Vol.6, No. 1, May 2002, 352-355와, Applied Chemistry, Vol.7, No. 2, Oct. 2003, 659-662에 이미 공지된 바 있으므로, 상세한 제조과정은 상기 문헌을 기초로 한다.
- <35> 상기 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물에 있어, 특히 바람직한 화합물은
- <36> 3-메틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인,
- <37> 3-에틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인,
- <38> 3-부틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인,

- <39> 3-메틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인,
- <40> 3-에틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인, 및
- <41> 3-부틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인 중에서 선택된 것이다.
- <42> 본 발명에 따른 스쿠아레인 화합물은 630 ~ 700 nm의 근적외선 영역의 파장에 대한 우수한 흡수능을 나타내며, 용매에 대한 용해도 및 내열성이 우수하여 각종 광기록 재료나 정보저장 재료 이외에 다양한 응용범위, 즉 레이저 프린터, 농업용 필름(보온, 식물육성 조절용), 적외선 전자사진, 에너지 저감을 위한 적외선 차단필름 등의 폭넓은 응용이 가능하다. 또한, 기존의 합성법을 개선한 효율적인 합성공정(제조 및 정제공정의 단순화, 저전력 소비)을 통하여 고순도, 내열 및 내광 등의 물성이 우수한 신규 근적외선 흡수 색소의 재료를 얻을 수 있었다.
- <43> 또한, 본 발명의 스쿠아레인 색소 광흡수제는 광기록 매체에서의 용도와 더불어, 태양전지를 증감하기 위한 재료, 리소그래피의 광흡수재료, 청색영역 또는 청자색영역에서 발진하는 색소레이저에서의 레이저 작용물질 재료, 각종 옷감을 염색하기 위한 재료로서도 유용하다.
- <44> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세히 기술할 것이나 본 발명의 범위를 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <45> **실시예 1: 3-클로로-2,4-비스-(4-N,N-디에틸아미노페닐)-2-시클로부텐온의 합성**
- <46> 루에코 1,3-비스-(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인[Applied Chemistry, Vol.7, No. 2, Oct. 2003, 659-662 참고] (0.38 g, 1 mmole)을 디클로로메탄 5 ml 용액에 용해시킨 후, 포스포로스 옥시클로라이드 (0.16 mg, 1 mmole)와 피리딘 (6 방울) 혼합용액을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제하여 무색의 고체를 48%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M = 396; required for C₂₄H₂₉N₂OCl, M = 396. FTIR (KBr): 1747 (C=O), 1603, 1515 cm⁻¹.
- <47> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 1.18 (m, 12H), 3.34 (m, 8H), 4.75 (s, H), 6.60 (d, 2H, J=8.5 Hz), 6.69 (d, 2H, J=8.6 Hz), 7.2 (d, 2H, J=8.6 Hz), 7.83 (d, 2H, J=8.8 Hz).
- <48> **실시예 2: 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)2-시클로부텐온의 합성**
- <49> 루에코 1,3-비스-(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인[Applied Chemistry, Vol.7, No. 2, Oct. 2003, 659-662 참고] (1.2 g, 2.5 mmole)을 디클로로메탄 10 ml 용액에 용해시킨 후, 포스포로스 옥시클로라이드 (0.4 mg, 2.5 mmole)와 피리딘 (12 방울) 혼합용액을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제하여 무색의 고체를 50%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M = 508 required for C₃₂H₄₅N₂OCl, M = 508.
- <50> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.96 (t, 12H, J=7.1 Hz), 1.34 (m, 8H), 1.56 (m, 8H), 3.28 (m, 8H), 4.70 (s, H), 6.61 (d, 2H, J=8.8Hz), 6.65 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.18 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.82 (d, 2H, J=8.9 Hz).
- <51> **실시예 3: 3-메틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인의 합성**
- <52> 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)-2-시클로부텐온(0.16 g, 0.4 mmole)을 디클로로메탄 7 ml 용액에 용해시킨 후, 메틸아민 (0.062 g, 40% 메탄올 수용액 0.8 mmole)을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제 후 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체를 62%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M + 1 = 391; required for C₂₅H₃₂N₃O, M + H = 391.
- <53> ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): 0.92 (t, 12H, J=7.2 Hz), 1.35(m, 8H), 3.13 (s, 3H), 5.50 (s, H), 6.60 (d, 2H, J=8.2 Hz), 6.75 (d, 2H, J=8.2 Hz), 7.20 (d, 2H, J=8.3 Hz), 7.70 (d, 2H, J=8.6 Hz).
- <54> **실시예 4: 3-에틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인의 합성**

- <55> 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)-2-시클로부텐은 (0.16 g, 0.4 mmole)을 디클로로메탄 7 ml 용액에 용해시킨 후, 에틸아민 (0.05 g, 0.8 mmole)을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제 후, 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체를 63%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M + 1 = 405; required for C₂₆H₃₄N₃O, M + H = 405.
- <56> ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): 1.14 (m, 12H), 1.21(m, 6H), 3.33 (m, 8H), 6.60 (d, 2H, J=8.4 Hz), 6.66 (d, 2H, J=8.3 Hz), 7.24 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.73 (d, 2H, J=8.9 Hz).
- <57> **실시예 5: 3-부틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)스쿠아레인의 합성**
- <58> 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디에틸아미노페닐)-2-시클로부텐은(0.4 g, 1 mmole)을 디클로로메탄 15 ml 용액에 용해시킨 후, 부틸아민 (0.15 g, 2 mmole)을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제 후, 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체를 67%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M + 1 = 433; required for C₂₈H₃₈N₃O, M + H = 433.
- <59> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.84 (t, 3H, J=7.2 Hz), 1.15 (t,12H, J=7.9 Hz), 1.35 (m, 6H), 3.30 (t, 8H, J=7.1 Hz), 5.75 (s, H), 6.66 (d, 2H, J=8.4 Hz), 6.71 (d, 2H, J=8.2 Hz), 7.1 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.4 (d, 2H, J=8.8 Hz).
- <60> **실시예 6: 3-메틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인의 합성**
- <61> 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)-2-시클로부텐은(0.15 g, 0.3 mmole)을 디클로로메탄 7 ml 용액에 용해시킨 후, 메틸아민 (0.047 g, 40% 메타놀 수용액 0.6 mmole)을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제 후, 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체를 55%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M + 1 = 503; required for C₃₃H₄₈N₃O, M + H = 503.
- <62> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.97 (t, 12H, J=7.3 Hz), 1.25 (m, 8H), 1.60 (quint, 8H, J=7.2 Hz), 3.32 (t, 8H, J=7.5 Hz), 3.49 (s, 3H), 5.3 (s, H), 6.67 (dd, 4H, J=9.5 Hz), 7.47 (dd, 4H, J=9.5 Hz).
- <63> **실시예 7: 3-에틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인의 합성**
- <64> 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)-2-시클로부텐은(0.1 g, 0.2 mmole)을 디클로로메탄 7 ml 용액에 용해시킨 후, 에틸아민 (0.026 g, 0.4 mmole)을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제 후, 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체를 60%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M + 1 = 517; required for C₃₄H₅₀N₃O, M + H = 517.
- <65> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.93 (m, 12H), 1.11(t, 3H, J=7.2 Hz), 1.32 (m, 8H), 1.53 (m, 8H), 3.24 (m, 10H), 5.45 (s, H), 6.6 (d, 2H, J=8.7 Hz), 6.64 (d, 2H, J=8.6 Hz), 7.08 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.35 (d, 2H, J=8.6 Hz).
- <66> **실시예 8: 3-부틸아미노-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)스쿠아레인의 합성**
- <67> 3-클로로-2,4-비스(4-N,N-디부틸아미노페닐)-2-시클로부텐은(0.76 g, 1.5 mmole)을 디클로로메탄 30 ml 용액에 용해시킨 후, 부틸아민 (0.22 g, 3 mmole)을 서서히 상온에서 적가한 후 4시간 더 교반하였다. 감압 건조하여 용제를 제거해 낸 후 석출된 결정을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 전개용매: 디클로로메탄)법으로 분리 정제 후, 대기 중에 공기로 산화시켜 청색의 고체를 60%의 수율로 얻었다. Mass Spectrum (FAB): found M + 1 = 545 required for C₃₆H₅₄N₃O, M + H = 545.
- <68> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.82 (t, 3H, J=7.2 Hz), 0.94 (t, 12H, J=3.2 Hz), 1.34 (m, 10H), 1.54 (m, 10H), 3.23 (quart, 10H, J=8.9 Hz), 5.5 (s, H), 6.59 (d, 2H, J=8.6 Hz), 6.61 (d, 2H, J=8.6 Hz), 7.1 (d,

2H, J=8.6 Hz), 7.38 (d, 2H, J=8.1 Hz).

<69> 다음 표 1에는 상기 실시예 1 내지 6의 방법에 의해 제조된 화합물의 구조 및 제조 수율을 정리하여 나타내었다.

【표 1】

| 구분 | | | | 수율(%) | 분자량 |
|-------|----------------|----------------|----------------|-------|-----|
| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | | |
| 실시예 3 | 에틸 | 에틸 | 메틸 | 62 | 391 |
| 실시예 4 | 에틸 | 에틸 | 에틸 | 63 | 405 |
| 실시예 5 | 에틸 | 에틸 | 부틸 | 67 | 433 |
| 실시예 6 | 부틸 | 부틸 | 메틸 | 55 | 503 |
| 실시예 7 | 부틸 | 부틸 | 에틸 | 60 | 517 |
| 실시예 8 | 부틸 | 부틸 | 부틸 | 60 | 545 |

<70>

<71> **시험예 : 스쿠아레인 화합물의 물성 확인 실험**

<72> 상기 실시예 3 내지 8에서 합성한 스쿠아레인 화합물 및 대조군으로 현재 적외선 색소로 사용되고 있는 스쿠아레인 화합물[스쿠아레인 색소 III, Aldrich] 각각에 대한 물성 확인 실험은 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

<73> (1) 분광학적 특성

<74> 스쿠아레인 화합물은 근적외선 분광기를 사용하여 적외선 흡수측정방법으로, 최대흡수파장(λ_{max})과 몰흡광계수(ϵ_{max})를 측정하였다. 그 결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<75> (2) 열적 특성

<76> 스쿠아레인 화합물의 열적 안정성을 확인하기 위해, 열중량분석을 이용하여 초기분해온도를 측정하였다. 그 결과는 다음 표 2에 나타내었다.

<77> (3) 용해 특성

<78> 스쿠아레인 화합물의 유기용매에 대한 용해 특성을 측정하여 다음 표 2에 나타내었다. 이때 사용된 유기용매는 디클로로메탄, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF)이다. 또한, 용해 특성을 측정한 결과에 대해서는 용해도가 높은 용매의 경우에는 '++'으로, 가열시 용해되는 용매의 경우에는 '+'으로, 부분적으로 용해되는 용매의 경우에는 '+-'으로, 그리고 용해되지 않는 용매의 경우는 '--'으로 각각 표기하였다.

【표 2】

| 구분 | 분광학적 특성 | | 초기열분해 온도 (°C) | 용해 특성 | | |
|-------|---------------------------|---|---------------|--------|-----|----------|
| | 최대흡수파장(nm) (디클로로메탄 용매) | 몰흡광계수 (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) | | 디클로로메탄 | 메탄올 | 디메틸포름아이드 |
| 실시예 3 | 643 | 326,400 | 148-150 | +- | +- | ++ |
| 실시예 4 | 656 | 387,000 | 154-157 | +- | ++ | ++ |
| 실시예 5 | 680 | 350,000 | 158-161 | ++ | ++ | ++ |
| 실시예 6 | 663 | 390,000 | 166-168 | ++ | ++ | ++ |
| 실시예 7 | 670 | 373,000 | 155-158 | ++ | ++ | ++ |
| 실시예 8 | 690 | 351,000 | 167-170 | ++ | ++ | ++ |
| 대조군 | 630 | 360,000 | 288-290 | +- | +- | ++ |

<79>

<80>

상기 표 2에서 나타낸 바와 같이, 실시예 3 ~ 8의 스쿠아레인 화합물은 최대흡수파장 영역이 643 ~ 690 nm이며, 몰흡광계수 326,400 ~ 390,000 Lmol⁻¹cm⁻¹으로 우수한 흡광도를 가지며, 기존의 색소 보다 용매에 대한 용해성이 높음을 확인하였다.

발명의 효과

<81>

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 신규 스쿠아레인 화합물은 최대흡수파장 영역이 630 ~ 700 nm이며, 몰흡광계수 320,000 ~ 390,000 Lmol⁻¹cm⁻¹으로 우수한 흡광도를 가지며, 특히 기존의 색소 보다 용매에 대한 용해성이 높아 기존의 광기 매체의 재료 이외에 근적외선을 흡수하는 청색 색소로서 적용성이 용이하다.

따라서, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 화합물을 근적외선 흡수능을 가지고 있으므로 광전자 산업 및 생물공학 산업 등 여러 방면에 걸쳐 응용이 가능하다. 즉, 본 발명의 근적외선 색소는 광학 기록 및 정보저장시스템, 레이저 프린터, 농업용 필름(보온, 식물육성 조절용), 적외선 전자사진, 에너지 저감을 위한 적외선 차단 필름 등의 폭넓은 응용이 가능하게 하였다.

<82>

또한, 본 발명에 속하는 경제적인 제조방법을 통하여 고순도, 내열 및 내광 등의 물성이 우수한 청색 색소를 공업적으로 용이하게 얻을 수 있다.