

<연구논문(학술)>

신규 Phthaloperinone 색소의 합성과 특성에 대한 연구

전 근 · 권선영¹ · 김성훈^{1,†}

한국화학연구원 그린화학공정연구본부, ¹경북대학교 섬유시스템공학과

Synthesis and Properties of New Phthaloperinone Dyes

Kun Jun, Seon Yeong Gwon¹ and Sung Hoon Kim^{1,†}

Division of Green Chemistry and Engineering Research,
Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

¹Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: September 23, 2015 / Revised: November 12, 2015 / Accepted: November 23, 2015)

Abstract: New series of phthaloperinone dyes were synthesized by the condensation reaction between tetrachloro-phthalic anhydride, 2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride and *o*-phenylenediamine, 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminoanthraquinone. These dyes absorb at around 370-490nm. It was found that introduction of naphthalene and anthraquinone moiety on the perinone system produces a large bathochromic shift of 100nm. The synthesized dye 7 containing anthraquinone moiety in perinone chromophoric system exhibited superior heat stability and bright color as yellow chromophore. New dye 7 have been investigated in terms of interacting with volatile organic compound(VOC) EtNH₂. The sensing behaviour of the dye 7 toward EtNH₂ was studied by UV-vis absorption spectroscopy. Sensing mechanism of dye 7 to EtNH₂ was supported by theoretical calculations based on DFT method.

Keywords: phthaloperinone, dyes, EtNH₂ sensing, TGA analysis, DMol³ calculation

1. 서 론

Phthaloperinone계 색소는 적색-황색계 안료로서 개발되어 폴리에스테르 섬유의 염색 및 플라스틱의 착색 재료로 사용되고 있다. 최근 perinone계 유도체를 형광체로 사용한 EL(Electro-luminescence)소자가 개발된 적도 있다. Phthaloperinone계 색소는 *o*-phenylenediamine 및 1,8-diaminonaphthalene과 같은 peridiamine류 화합물과 phthalic anhydride, naphthalic anhydride와 같은 무수물과의 축합반응으로 얻어진다. 최초의 phthaloperinone계 안료는 naphthalic anhydride와 *o*-phenylenediamine의 반응으로부터 합성되었다¹⁾.

Phthaloperinone유도체는 내열성 형광색소로도 사용되고 있으며 색소 1은 orange-red, 색소 2는 yellow 형광을 나타내며 Figure 1에 화학구조를 나타내었다.

또한 naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid와 *o*-phenylenediamine과의 축합반응에 의해서 Perinone Orange, trans-1,4,5,8-naphthoylenebis(benzimidazole)와 cis 이성체인 Perinone Red가 개발되어 오랫동안 Vat염료로 사용되고 있다(Figure 2)²⁻⁷⁾.

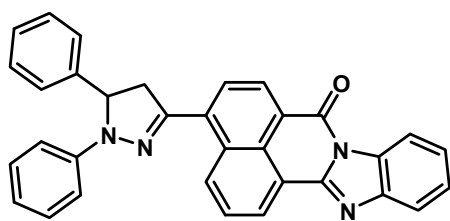
Perinone Orange는 내광성, 내열성, 내용제성이 뛰어나므로 PVC의 착색, 에멀전 페인트, 섬유의 프린팅에 사용되고 있다.

본 연구에서는 LCD 컬러필터의 소재로 사용될 수 있는 내열성 황색 phthaloperinone계 색소를 합성한 후 이들의 광학적 특성에 관해 조사하였다.

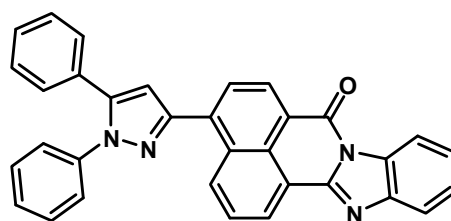
최근 perinone골격을 가지는 형광색소를 이용한 Cu²⁺와 Cd²⁺ 인식용 화학센서가 개발된 적도 있다⁸⁾.

한편 산업화가 진행되면서 중금속이나 그 밖의 유해물질에 의한 환경오염 문제가 심각하게 나타나고 있다. 화학센서는 분석물과 감응물질 사이의 화학 반응을 통해 선택적으로 분석물을 감지하는 방법이다.

[†]Corresponding author: Sung Hoon Kim (shokim@knu.ac.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-4/2015-12/275-280

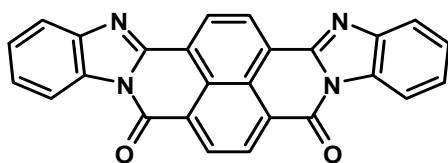


dye 1

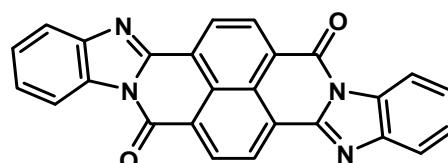


dye 2

Figure 1. Chemical structure of the dye 1 and 2.



Perinone Red



Perinone Orange

Figure 2. Chemical structure of the Perinone Red and Perinone Orange.

색 변화 특성을 이용한 화학센서의 개발은 분석의 편리성과 감도의 우수성이 뛰어난 특징을 보인다⁹⁻¹³. 아민류는 휘발성 유기화합물(VOC, volatile organic compound)에 속하는 유해 물질로 인체에 발암성을 유발하는 등의 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 아민류는 염료, 약품, 계면활성제, 촉매, 살충제 및 고분자의 제조에 사용되고 있으며 이를 감지하기 위한 다양한 센서들이 개발되고 있다. 아민류의 검출은 pH지시약(indicator dye), 용제 변색염료(solventochromic dye)¹⁴, 금속착물(metal complex)¹⁵, 유기반응¹⁶, 발색단¹⁷에 기초하여 최적화된 방법들이 보고 되어있다.

그러나 VOC로 지정된 에틸아민의 선택성 부족으로 에틸아민에 대한 선택성과 민감성을 나타내는 화학센서의 개발이 시급한 상태이다.

본 연구에서는 몇몇 종류의 황색계 phthaloperinone계 색소를 합성한 후 이들의 흡수, 내열성 및 VOC에틸아민 센싱 특성에 관해 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약

Phthaloperinone계 색소의 합성에 사용된 o-phenylenediamine, 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminoan-

-thraquinone, tetrachlorophthalic anhydride, 2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride는 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 그 외의 시약들은 정제 하지 않고 1급 시약을 그대로 사용 하였다.

2.2 Phthaloperinone 색소의 합성

2,3-Naphthalene dicarboxylic anhydride(0.198g, 0.001 mol)와 o-phenylenediamine(0.108g, 0.001mol)을 둥근 플라스크에 빙초산(10ml)와 함께 투입하였다. 질소기류 하에서 2시간 환류 하여 가열축합 후 석출한 황색 결정을 DMF로 재결정 하여 색소 3을 얻었다. 동일한 합성방법에 의해 색소 4-7을 얻을 수 있었다.

2.3 색소의 분석, 내열성 측정 및 계산방법

신규 합성된 phthaloperinone계 색소들의 구조 확인을 위해서는 원소분석(Carlo Elba Model 1106 analyzer)이 이용되었다. 또한 내열성 확인을 위해서는 TGA(TA 4000 Auto DSC 2910), 분광흡수 스펙트럼 분석을 위해서는 UV-Vis spectrophotometer(Agilent 8453 spectrophotometer)가 사용 되었다.

합성된 색소의 구조 최적화 및 HOMO, LUMO의 전자분포 계산에는 GGA수준의 PBE function에서 DMol³이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

등 몰의 tetrachloro-phthalic anhydride, 2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride과 같은 무수물과 o-phenylene-diamine, 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminoanthraquinone 과 같은 peri-diamine과의 가열축합 반응에 의해 색소 3-7을 얻을 수 있으며 이들의 구조 및 분석 결과를 Figure 3과 Table 1에 나타내었다.

합성한 색소는 모두 75% 이상의 수율로 얻을 수 있었으며 분석결과 이들은 Figure 3에 나타낸 바와 같은 구조로 합성되었음을 알 수 있었다.

합성된 색소들은 유기용매에 대한 용해도가 낮으므로 몰흡광계수를 측정할 수는 없으나 DMF에 극소량 녹인 후 흡수 스펙트럼을 측정했다. 색소 3-7의 흡수스펙트라를 Figure 4에 나타냈다. 색소 3과 4는 각각 382, 369nm에 흡수를 나타내며 peri-diamine으로서

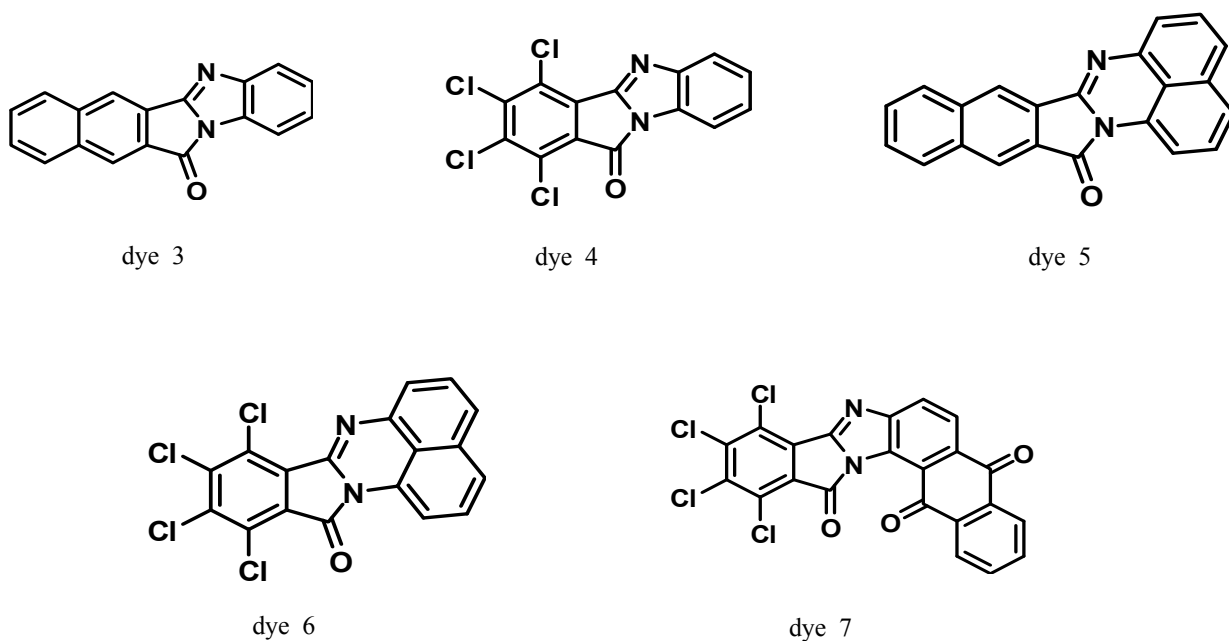


Figure 3. Chemical structure of the dye 3-7.

Table 1. Properties of dye 3-7

Dye	Yield (%)	Mass (M ⁺)	Mol. formula	Analysis	
				Calcd	Found
3	86	270	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O	C:79.99	C:79.84
				H: 3.73	H: 3.69
				N:10.36	N:10.19
4	75	358	C ₁₄ H ₄ Cl ₄ N ₂ O	C:46.97	C:46.83
				H: 1.13	H: 1.11
				N: 7.82	N: 8.10
5	85	320	C ₂₂ H ₁₂ N ₂ O	C:82.49	C:81.88
				H: 3.78	H: 3.70
				N: 8.74	N: 8.52
6	78	408	C ₁₈ H ₆ Cl ₄ N ₂ O	C:52.98	C:52.96
				H: 1.48	H: 1.42
				N: 6.86	N: 7.04
7	89	-	C ₂₂ H ₆ Cl ₄ N ₂ O ₃	C:54.13	C:52.57
				H: 1.24	H: 1.61
				N: 5.74	N: 5.63

o-phenylenediamine 대신 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminoanthraquinone을 사용해 얻어진 색소 5-7는 각각 437, 465 490nm(색소 5), 488nm(색소 6), 475nm(색소 7)에 흡수를 나타냈다. 색소 골격에 benzene환 대신 naphthalene과 anthraquinone환을 도입함으로써 약 100nm 심색이동이 가능했으며 밝은 yellow의 색상을 나타냈다. 최근 LCD 고색재현용 컬러필터의 색소재료로서 460nm이상에서 흡수를 가지는 내구성 색소 개발이 요구되고 있으므로 신규 합성된 색소 5-7는 컬러필터용 yellow색재료로서의 응용이 기대된다.

TGA 분석으로부터 합성된 색소들의 내열성을 조사하였다(Figure 5). 합성된 색소 3-7은 모두 200°C 이상에서 내열성을 가지고 있었다.

온도 증가에 따른 색소의 내열성을 조사하기 위해 200, 250, 300, 350, 400°C에서의 중량 감소율을 측정했다(Table 2).

o-phenylenediamine으로부터 합성된 색소 3과 4의 경우 350°C에서 95, 97%의 중량이 감소했으나 1,8-diamino-naphthalene으로부터 얻어진 색소 5와 6은 26, 10% 정도의 중량 감소율을 나타내었다.

Benzene환을 naphthalene환으로 치환함으로써 흡수 스펙트럼의 장파장화 뿐만 아니라 내열성이 상당부분 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 색소 6의 경우 400°C에서도 57%만 중량이 감소했다.

일반적으로 Cl, Br과 같은 할로젠 원자의 도입으로 내열성 색소를 얻을 수 있다고 알려져 있다. 색소 3과 4에 있어서는 Cl의 도입에 의해 내열성의 증가는 나타나지 않았으나 색소 5와 6에 있어서는 Cl의 도입에 의해 상당한 내열성의 증가가 확인 되었다.

Perinone골격에 anthraquinone환을 도입함에 따라서 350°C에서는 8%, 400°C에서 14%의 중량 감소를 나타냈다. 이들 결과로부터 내열성 perinone계 색소의 합성에는 naphthalene환의 도입 보다 anthraquinon의 도입이 훨씬 유리하다는 것을 알 수 있었다.

합성된 색소 3-6은 에틸아민 첨가에 의해서 색상의 변화를 나타내지 않았으나 anthraquinone환을 함유한 색소 7의 경우 에틸아민의 첨가에 의해 흡수대가 장파장 이동 하였다. 색소 7이 함유된 DMF용액은 475nm에 흡수를 나타내지만 에틸아민을 첨가

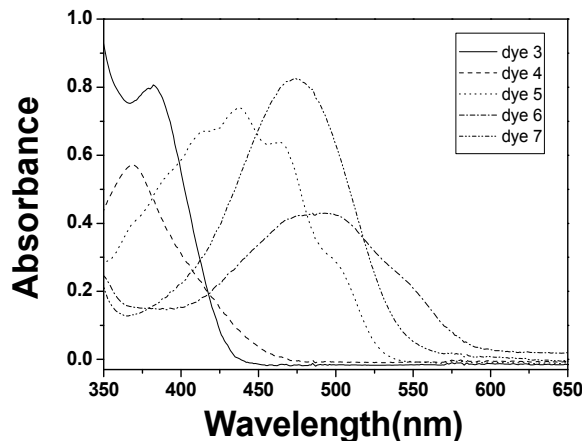


Figure 4. Absorption spectra of dye 3-7 in DMF.

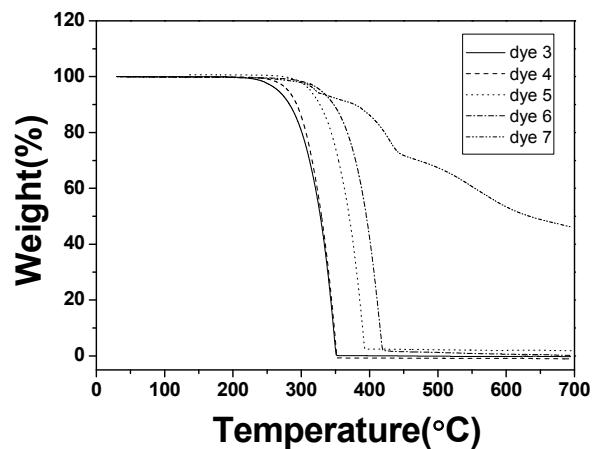


Figure 5. TGA analysis of dye 3-7.

Table 2. Heat stability of dye 3-7

Dye	Weight loss(%) / Temp(°C)			
	250	300	350	400
3	3	21	95	100
4	1	18	97	100
5	1	3	26	100
6	1	2	10	57
7	1	2	8	14

한 후 흡수대는 565nm로 이동하여 약 90nm의 심색 이동이 관찰 되었다(Figure 6).

색소 7의 유기용매에 대한 용해도 부족으로 에틸아민에 대한 정량적 검출특성은 측정할 수 없었다. 향후, 물과 혼합용매로 사용될 수 있는 DMSO, DMF 등의 용매에 용해성이 큰 색소 7 유도체를 디자인하여 합성할 계획이다. 에틸아민 첨가에 의해 장파장 이동이 일어나는 원인을 규명하기 위해 Material Studio 4.4 package의 DMol³ program을 이용하여 색소 7의 구조 최적화 및 HOMO, LUMO의 전자밀도를 계산하였다.

o-phenylenediamine, 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminoanthraquinone과 같은 peri-diamine과의 가열 축합 반응에 의해 yellow 색상을 나타내는 색소 3-7을 얻었다. 색소 골격내에 benzene환 대신 naphthalene 환을 도입함으로써 흡수스펙트럼을 장파장화 시킬 수 있었으며 내열성도 확보할 수 있었다. 색소 7의 HOMO, LUMO 에너지 준위 및 전자밀도를 Figure 7에

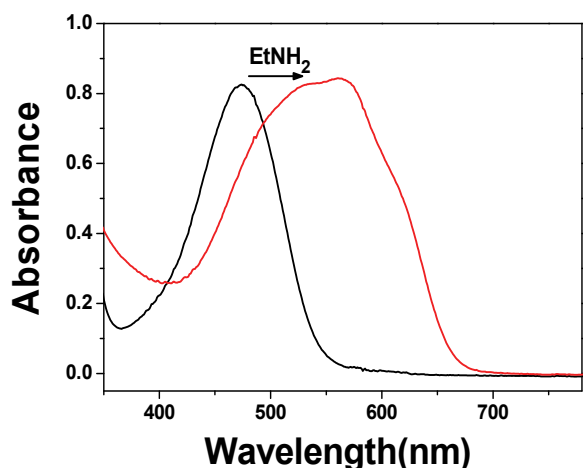


Figure 6. The changes in absorption spectra of dye 7 upon addition of ethylamine in DMF.

나타냈다. HOMO에 있어서는 전자밀도가 anthraquinone 환 부근에 분포되어 있으나 LUMO의 경우 질소원자가 포함된 5원환에 전자밀도가 높게 나타났다.

HOMO에서 LUMO로의 1전자 천이에 수반되어서는 anthraquinone상의 전자밀도가 감소하며 5원환의 전자밀도가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 특히 천이가 일어남에 따라 5원환 내의 -N= 질소원자상에 전자밀도가 증가하므로 에틸아민의 첨가에 따라 에틸아민 H-N의 수소와 -N=의 전자들과의 정전기적 결합이 일어난다고 생각된다. 에틸아민 첨가 전에 비해 첨가 후에 색소 7내의 전하분리가 더욱 크게 나타날 것이며 이로 인하여 천이에너지가 감소하여 흡수대의 장파장화가 일어났다고 생각된다.

4. 결 론

Tetrachlorophthalic anhydride, 2,3-naphthalenedicarboxylic anhydride과 같은 무수물과 Phthaloperinone색소 내부에 anthraquinone환을 도입함으로써 naphthalene 환이 도입된 색소보다 우수한 내열성을 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 perinone 골격내에 방향환의 수가 증가할수록 흡수의 심색성 및 내열성이 증가함을 알 수 있었다.

향후 N, S, O, Se 등을 함유하는 hetero-ring이 도입된 phthaloperinone계 색소를 합성 한다면 다양한 색상의 내구성 색소를 얻을 수 있으리라 생각된다. Anthraquinone환을 가지는 색소 7의 경우 에틸아민의 첨가에 따라서 흡수대의 변화가 관찰 되었다. 색소 7과 에틸아민의 상호작용 기구를 밝히기 위해 DMol³ program을 이용하여 HOMO와 LUMO의 전자밀도를 계산 하였다. 계산 결과로부터 색소 7의 -N=상의 전자들과 에틸아민의 H-N 수소와의 정전기적 인력에 의해 흡수대가 장파장측으로 이동한다는 것을 알 수 있었다.

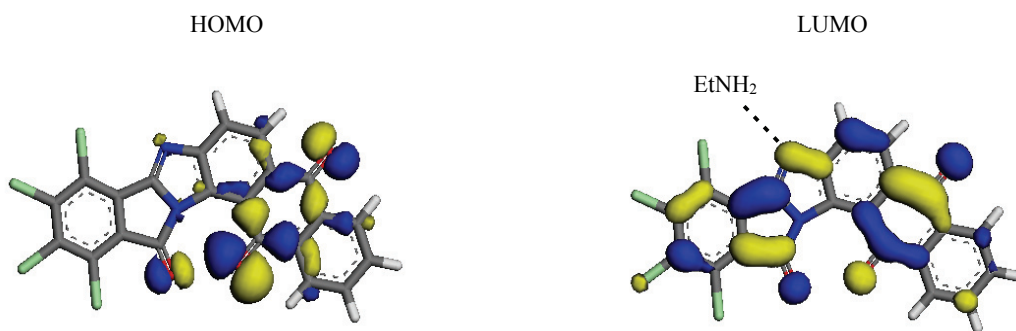


Figure 7. Electron distribution of the HOMO and LUMO energy levels of dye 7.

감사의 글

본 연구는 산업통산자원부 산업기술혁신사업(과제 번호:10050575, 고색재현 박막컬러필터용 소재 및 제조공정 기술 개발)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. B. M. Krasoviskii and B. M. Bolotin, "Organic Luminescent Materials", VCH, New York, 1988.
2. E. Merian, Process for the Dyeing of Polyester Fibers, US Patent 2955902(1960).
3. D. Buffalo, Phthaloperinone Compounds, US Patent 3299065(1963).
4. S. Mitsutoshi, Photosensitive Member containing Phthaloperinone or Naphthalimede, US Patent 4988592 (1991).
5. S. Ernest, Disperse Dyes of the Phthaloperinone Series, US Patent 3342818(1967).
6. P. Buecheler, Phthaloperinone Dyes and the Use Thereof for More Dyeing Plastics, US Patent 4417012A(1983).
7. W. D. Graham and H. H. Thomson, New Colouring Matters, US Patent 2889327A(1959).
8. Z. Liu, C. Peng, Z. Lu, X. Yang, M. Pei, and G. Zhang, A Novel Fluorescent Sensor Derived from Benzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one-12-carboxylic Acid for Cu^{2+} , Cd^{2+} and PPI, *Dyes and Pigments*, **123**, 85(2015).
9. S. M. Jin, S. Y. Gwon, and S. H. Kim, Highly Sensitive Sensing of Volatile Organic Compound Ethylamine, *Dyes and Pigments*, **108**, 93(2014).
10. Y. Wang, S. H. Kim, and L. Feng, Highly Luminescent N, S-Co Doped Carbon Dots and their Direct Use as Mercury Sensor, *Analytical Chimica Acta*, **890**, 134(2015).
11. Y. wang and S. H. Kim, Colorimetric Chemodosimeter for Cyanide Detection Based on Spiropyran Derivative and its Thermodynamic Studies, *Dyes and Pigments*, **102**, 228(2014).
12. J. S. Bae, S. Y. Gwon, and S. H. Kim, Anthraquinone-carbamodithiolate Assembly as Selective Chromogenic Chemosensor for Fe^{3+} , *Textile Coloration and Finishing*, **25**(1), 13(2013).
13. Y. A. Son and S. H. Kim, Anthraquinone and Indole based Chemosensor for Fluoride Anions Detection, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 1(2014).
14. S. Fiorilli, B. Onida, D. Macquarrie, and E. Garrone, Mesoporous SBA-15 Silica Impregnated with Reichardt's Dye: a Material Optically Responding to NH_3 , *Sens. Actuators B*, **100**, 103(2004).
15. G. Absalan, M. Soleimani, M. Asadi, and M. Ahmadi, Constructing a New Optical Sensor for Monitoring Ammonia in Water Samples Using Bis(acetylacetonethylenediamine)tributylphosphine Cobalt(III) Tetrphenylborate Complex-Coated Triacetylcellulose, *Anal. Sci.*, **20**, 1433(2004).
16. K. Lau, S. Edward, and D. Diamond, Solid-state Ammonia Sensor based on Berthelot's Reaction, *Sens. Actuators B*, **98**, 12(2004).
17. G. Mohr, G. Demuth, and U. S. Keller, Application of Chromogenic and Fluorogenic Reactands in the Optical Sensing of Dissolved Aliphatic Amines, *Anal. Chem.*, **70**, 3868(1998).