

Anthraquinone을 포함하는 신규 Phthaloperinone 색소의 합성과 특성에 대한 연구

Synthesis and Properties of New Phthaloperinone Dyes containing Anthraquinone Moiety

*Corresponding author

Sung Hoon Kim
shokim@knu.ac.kr

전근, 권선영¹, 김유진¹, 김성훈^{1*}

한국화학연구원 그린화학공정연구본부, ¹경북대학교 섬유시스템공학과

Kun Jun, Seon Yeong Gwon¹, Yu Jin Kim¹ 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_March 07, 2016

Revised_April 01, 2016

Accepted_April 08, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-2/2016-6/57-62

©2016 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract We have synthesized five novel phthaloperinone dyes via a condensation reaction to be applied as yellow colorants for liquid crystal display(LCD) color filters. The reaction between 1,8-naphthalic anhydride(1a), 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride(1b), 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride(1c), 3-nitro-1,8-naphthalic anhydride(1d), 4-nitro-1,8-naphthalic anhydride(1e) and 1,2-diaminoanthraquinone(2) proceeded readily giving a product in 72-88% yields. The synthesized dyes were characterized by UV-Vis, mass spectrometry and elemental analysis. The spectral properties and thermal stability of the dyes were examined. The dyes absorb at around 400-450nm. All five dyes showed satisfactory thermal stability: the dyes retain 99-100% of its original weight at 300°C, 98-100% at 350°C, 92-98% at 400°C, and 84-92% at 450°C. We have quantitatively evaluated the reaction mechanism and reactivity of dye molecules by means of Pariser-Parr-Pople Molecular Orbital Method(PPP-MO).

Keywords phthaloperinone, dyes, 1,8-naphthalic anhydride, 1,2-diaminoanthraquinone, TGA analysis, LCD color filter, Pariser-Parr-Pople Molecular Orbital Method(PPP-MO)

1. 서 론

Perinone계 색소는 1924년 Hoechst AG사의 Eckert와 Greune에 의해 최초로 개발되어 황색-적색계 Vat 염료로 사용되었다. Perylene계 화합물과 마찬가지로 Perinone계 안료도 anhydride와 diamine유도체의 반응으로부터 얻어진다¹⁾. Bistrzycki와 Risi는 1,8-naphthalic anhydride와 *o*-phenylenediamine의 축합반응으로부터 perinone유도체인 1,8-naphthoylene-1'2'-benzimidazole을 합성하였다²⁾.

Naphthalene tetracarboxylic acid와 *o*-phenylene-

diamine의 반응으로부터 cis체와 trans체가 얻어 지지만 개발 당시에는 두 이성체를 분리 할 수 있는 기술이 개발되어있지 않았으므로 cis체와 trans체의 혼합물을 면섬유용 Vat 염료로 사용했으며 1950년 이후 안료로 사용되기 시작했다³⁻⁸⁾.

Cis체는 Pigment Red 194(C.I. 71100)로 bluish red계 색상을 나타내며 trans체는 Pigment Orange 43(C.I. 71105)로 reddish orange색상을 나타낸다. 또한 cis와 trans의 혼합체는 Vat Red 14로 알려져 있다(Figure 1).

Perinone유도체는 내열성 형광 재료로도 사용되고

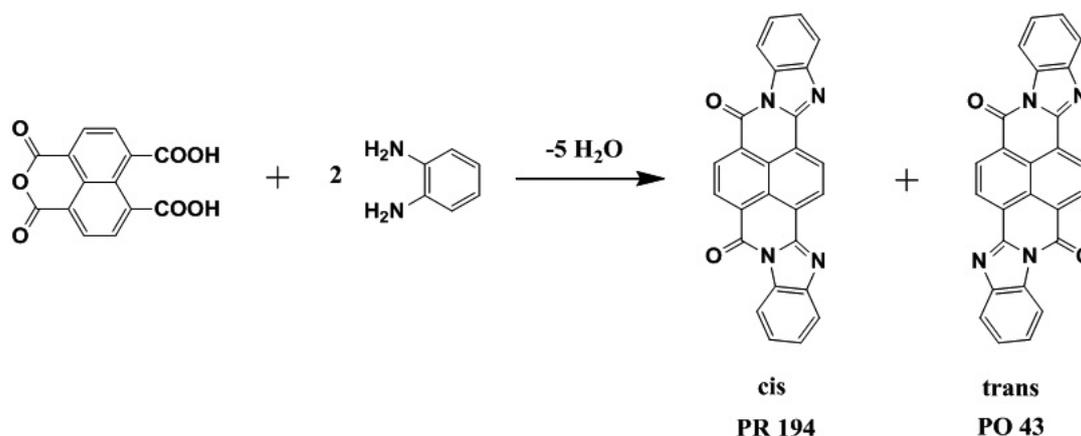


Figure 1. Synthesis of Pigment Red 194 and Pigment Orange 43.

있으며 이들의 형광성을 이용한 EL(Electro-luminescence)소자가 개발된 적도 있다. 한편 LCD(Liquid Crystal Display) 화면의 색구성은 백라이트에서 나온 백색광이 액정을 통과 하면서 투과율이 조절되고 RGB의 컬러필터를 투과해 나오는 빛의 혼색을 통하여 이루어진다. 안료분산액에 사용되는 안료는 내광성, 내열성의 RGB안료들이 사용되고 있으며 색 보정을 위해서 isoindoline, quinophthalone계 등의 황색(Y)계열의 안료가 사용되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 이와 관련하여 컬러필터용 phthaloperinone계 황색안료에 관해 연구된 바가 있다¹²⁾.

본 연구에서는 anthraquinone 골격을 가지는 신규 phthaloperinone 색소를 합성하여 이들의 광학특성 및 내열성에 관해 검토했다. 또한 Pariser-Parr-Pople

Molecular Orbital Method(PPP-MO)을 이용하여 치환기에 따른 반응성에 관해서도 검토했다.

2. 실험

2.1 시약

Phthaloperinone계 색소의 합성에 사용된 1,8-naphthalic anhydride 유도체 및 1,2-diaminoanthraquinone는 Sigma-Aldrich에서 구매 하였으며 그 외의 시약들은 정제 하지 않고 1급 시약을 그대로 사용 하였다.

2.2 Phthaloperinone 색소의 합성

1,8-Naphthalic anhydride 1a(0.20g, 0.001mol)와

Table 1. Properties of dye a-e

Dye	Yield (%)	Mass (M ⁺)	Mol. formula	Analysis	
				Calcd.	Found
a	75	400	C ₂₆ H ₁₂ N ₂ O ₃	C: 77.99 H: 3.02 N: 7.00	C: 76.72 H: 2.87 N: 7.29
b	78	434	C ₂₆ H ₁₁ ClN ₂ O ₃	C: 71.82 H: 2.55 N: 6.44	C: 71.29 H: 2.51 N: 6.74
c	72	480	C ₂₆ H ₁₁ BrN ₂ O ₃	C: 65.16 H: 2.31 N: 5.84	C: 65.12 H: 2.27 N: 6.20
d	87	445	C ₂₆ H ₁₁ N ₃ O ₅	C: 70.11 H: 2.49 N: 9.43	C: 69.34 H: 2.47 N: 9.45
e	88	445	C ₂₆ H ₁₁ N ₃ O ₅	C: 70.11 H: 2.49 N: 9.43	C: 69.34 H: 2.48 N: 9.34

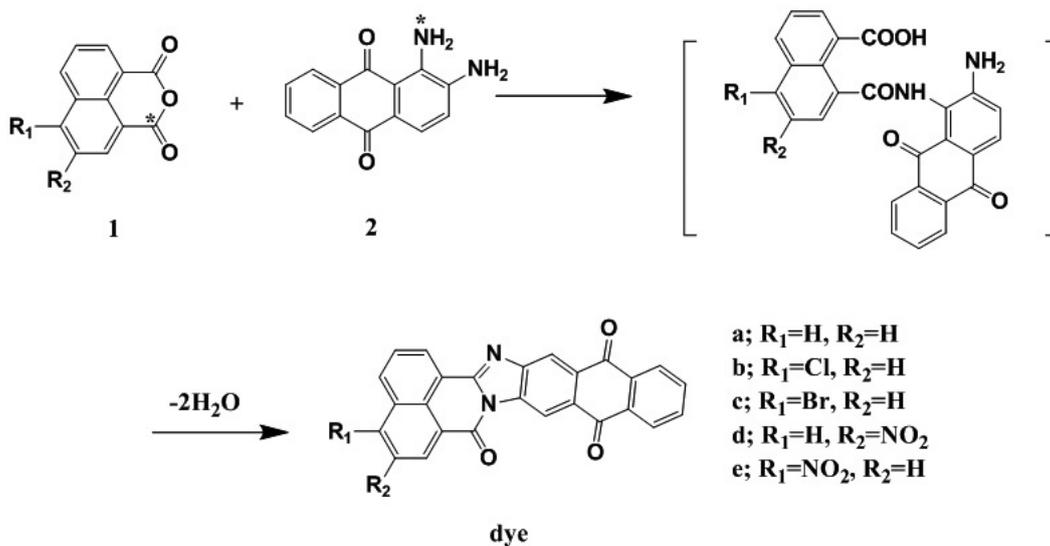


Figure 2. Synthesis of phthaloperinone dyes a–e containing anthraquinone.

1,2-diaminoanthraquinone 2(0.24g, 0.001mol)을 둥근 플라스크에 빙초산(20ml)와 함께 투입하였다. 질소기류하에서 4시간 환류하여 가열축합 후 석출한 황색 결정을 얻었다. 동일한 합성방법에 의해 색소 a, b, c, d, e(이하 a-e)를 얻을 수 있었다.

2.3 색소의 분석 및 내열성 측정

신규 합성된 phthaloperinone계 색소들의 구조 확인을 위해서는 원소분석(Carlo Elba Model 1106 analyzer)과 질량분석(JEOL MStation JMS-700)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. 치환기에 따른 1,8-naphthalic anhydride의 반응성을 검토하기 위해서는 PPP-MO 분자궤도법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

1,8-Naphthalic anhydride(1a), 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride(1b), 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride(1c), 3-nitro-1,8-naphthalic anhydride(1d), 4-nitro-1,8-naphthalic anhydride(1e)와 1,2-diaminoanthraquinone 2와의 가열축합 반응에 의해 색소 a-e를 얻을 수 있으며 이들의 구조 및 분석 결과를 Figure 2와 Table 1에 나타냈다.

합성한 색소는 모두 70% 이상의 수율로 얻을 수 있었으며 질량분석과 원소분석결과로부터 이들은 Figure 1에 나타난 바와 같은 구조를 가지고 있다는 것을 관찰할 수 있었다.

Anthraquinone 골격이 포함된 Phthaloperinone계 색소의 합성에는 여과, 건조와 같은 간단한 합성법이 사용되며 정제를 하지 않아도 고 순도의 색소를 얻을 수 있다. 합성된 색소들은 유기용매에 대한 용해도가 낮으므로 몰흡광계수를 측정할 수는 없으나 DMF에 극소량 녹인 후 흡수 스펙트럼을 측정했다. 색소 a-e의 흡수스펙트라를 Figure 3에 나타냈다.

색소 a는 406, 425(s)nm, 색소 b는 410, 427(s)nm, 색소 c는 411, 427(s)nm, 색소 d는 407, 425(s)nm,

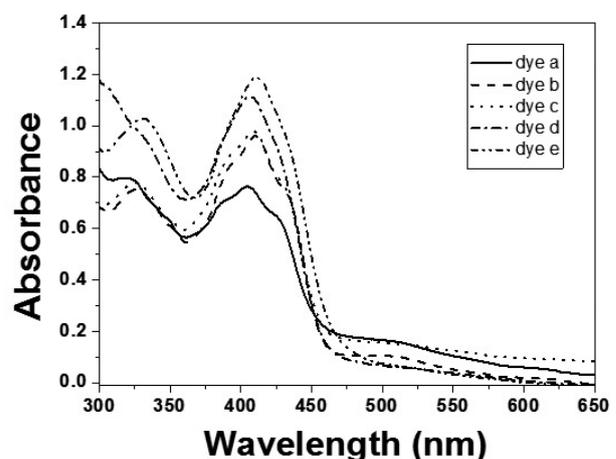
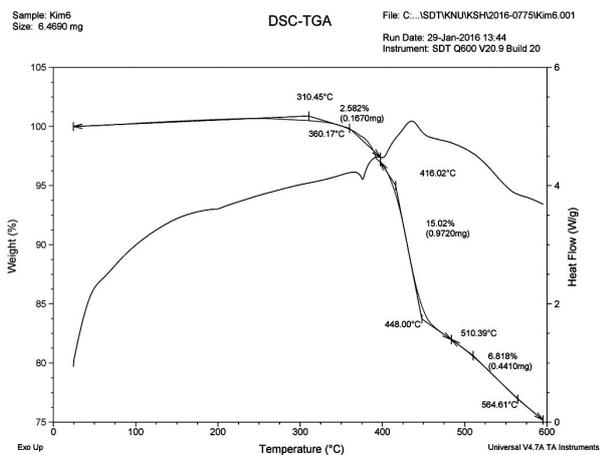
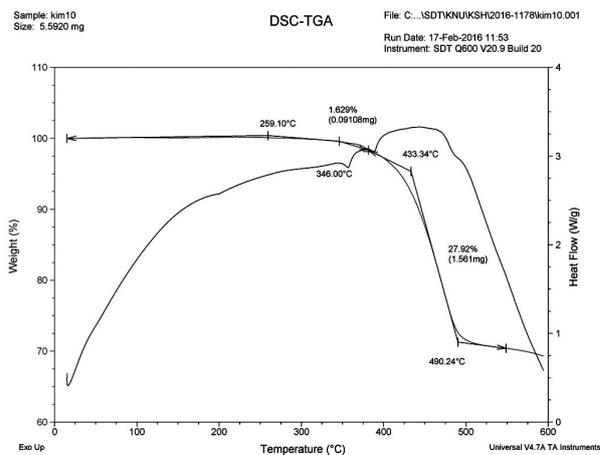


Figure 3. Absorption spectra of dye a–e in DMF.

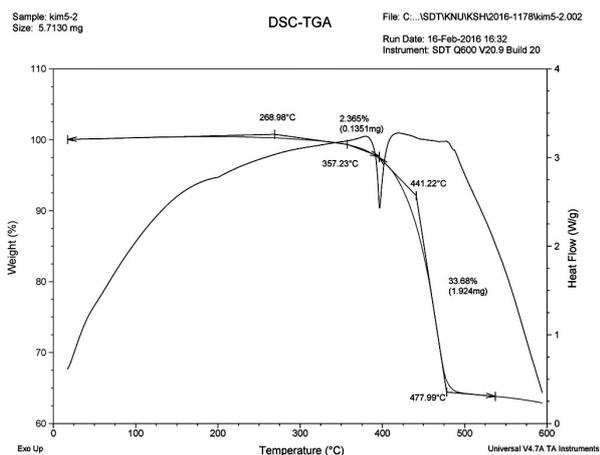
(dye a)



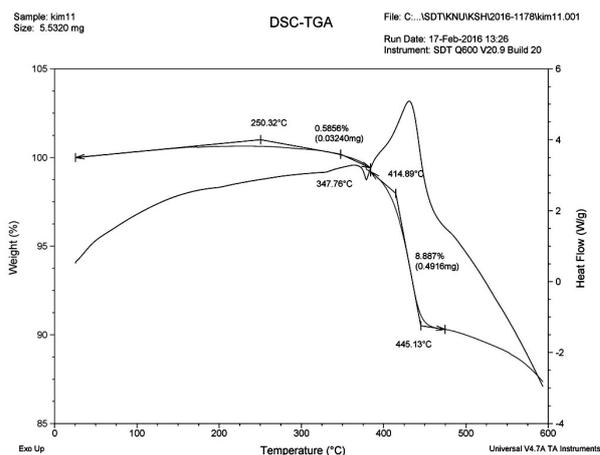
(dye b)



(dye c)



(dye d)



(dye e)

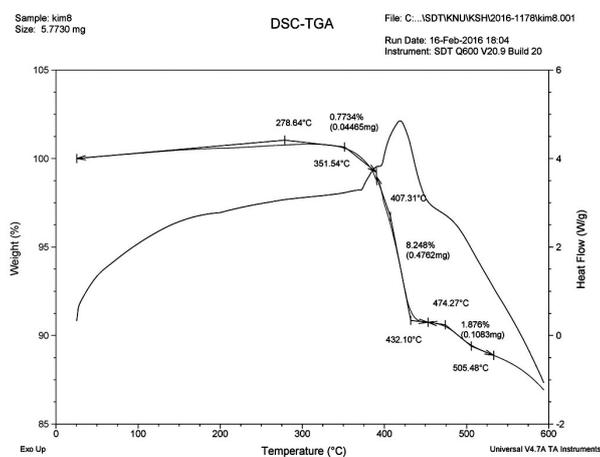


Figure 4. TGA analysis of dye a-e.

색소 e는 409, 426(s)nm 에 흡수를 나타냈다. Naphthalene환의 치환기에 따른 흡수스펙트럼의 변화는 거의 나타나지 않았으며 모두 밝은 yellow의 색상을 나타냈다. 특히 흡수대의 우측 부분은 450nm 부근에 걸쳐 있으므로 컬러필터용 yellow 색재로서의 응용이 기대된다.

TGA 분석으로부터 합성된 색소들의 내열성을 조사하였다(Figure 4).

합성된 색소 a-e는 모두 400℃ 이상에서도 내열성을 가지고 있었다. 온도 증가에 따른 색소의 내열성을 조사하기 위해 300, 350, 400, 450℃ 에서의 중량 감소율을 측정했다(Table 2). 합성된 색소 a-e는 400℃ 에서 10% 미만의 중량 감소를 나타냈으며 400℃ 이상에서도 약 10-15%정도의 중량감소만을 나타냈다.

일반적으로 Cl, Br과 같은 할로젠 원자의 도입으로 내열성 색소를 얻을 수 있다고 알려져 있으나 색소 b와 c에 있어서는 Cl과 Br의 도입에 의해 내열성의 증가는 크게 나타나지 않았다.

유기색소의 구조 최적화, 분자궤도의 에너지준위, 천이 모멘트, 기저상태와 천이상태의 전자밀도, 결합 길이, 결합각 등을 계산하는 방법에는 여러 가지 방법이 제안되어 있으나 짧은 시간 내에 가장 간단히 계산할 수 있는 방법은 Pariser-Parr-Pople Molecular Orbital Method(PPP-MO)라 할 수 있다¹³⁻¹⁶. 이 방법은 전자간의 상호작용이 고려된 π 전자 계산법이며 이 방법을 제안한 Pariser, Parr, Pople의 이름을 따서 PPP-MO법으로 알려져 있으며 소프트웨어의 구입도 가능하기 때문에 색소와 같은 π 전자계의 계산에 광범위하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 π-System package를 사용하여 perinone계 합성에 관한 반응성을 예측했다. Perinone환을 형성하기 위해서는 먼저 diamine중 한 개

Table 2. Heat stability of dye a-e

Dye	Weight loss%/Temp(°C)			
	300	350	400	450
a	1	2	8	16
b	0	1	2	13
c	0	0	4	16
d	0	0	2	8
e	0	0	3	9

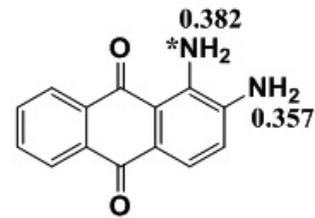


Figure 5. π-electron density of HOMO of 1,2-diaminoanthraquinone.

의 아미노기에 의한 친핵반응으로부터 개시된다. Peridiamine으로 사용한 1,2-diaminoanthraquinone에는 두 개의 아미노기가 존재하므로 어느 것이 반응의 첫 단계에 참여 하는가의 의해 형성되는 색소의 구조가 결정된다. 합성된 색소 a-e는 유기용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 NMR등에 의한 구조 해석이 불가능하다. 따라서 반응의 진행과정을 예측한 후 구조를 결정해야만 한다.

친핵반응의 경우에는 친핵체의 HOMO(Hight Occupied Molecular Orbital)중 전자밀도가 가장 높은 부분이 방향족 화합물의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)중 전자밀도가 가장 낮은 부분을 공격함으로써 반응이 시작된다.

Figure 5에 1,2-diaminoanthraquinone의 HOMO 상태의 전자밀도를 나타냈다. 1위치 아미노기의 N(* 표시)상의 전자밀도는 0.382이며 2위치의 N상의 전자밀도는 0.357이므로 최초의 반응에는 전자밀도가 높은 1위치(*)의 아미노기가 참여하게 된다고 생각된다. 그 다음 단계의 반응에서는 anthraquinone에 치환된 1위치의 N(*)가 1,8-naphthalic anhydride의 카르보닐 탄소를 공격함으로써 반응이 진행된다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 무치환, 또는 NO₂, Br,

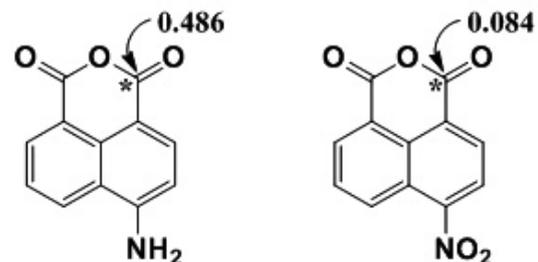


Figure 6. π-electron density of LUMO of (a) 4-amino-1,8-naphthalic anhydride and (b) 4-nitro-1,8-naphthalic anhydride.

CI등의 전자흡인성 치환기를 가지는 1,8-naphthalic anhydride유도체로부터 합성된 색소들은 70-78%의 수율로 얻을 수 있다. 그러나 naphthalene환의 4 위치에 아미노기와 같은 전자공여성 기가 도입된 경우에는 1,2-diaminoanthraquinone과의 반응은 일어나지 않았다. 이러한 치환기에 따른 반응성의 차이를 설명하기 위해서 4-nitro-1,8-naphthalic anhydride와 4-amino-1,8-naphthalic anhydride의 LUMO중의 전자밀도를 계산했으며 그 결과 NO₂체의 카르보닐 탄소(*)의 전자밀도(0.084)가 NH₂체(0.486)에 비해 낮다는 것을 관찰 할 수 있었다(Figure 6).

따라서 LUMO상에 있어서 4-amino-1,8-naphthalic anhydride의 높은 전자밀도를 가지는 카르보닐 탄소(*)와는 반응이 일어나기 어렵다는 것을 관찰 할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 합성된 색소 a-e는 Figure 1에 나타낸 것과 같은 구조를 가진다고 생각된다.

4. 결론

Anthraquinone 골격을 가지는 신규 Phthaloperinone계 색소를 합성하여 이들의 색상, 흡수대 및 내열성에 대해 검토했다. 신규 합성된 색소들은 유기용제에 대한 용해도가 낮으며 흡수스펙트럼은 400-450nm 부근에 나타났다. 흡수대의 우측부가 450nm 부근에 나타남으로 액정표시장치의 컬러필터용 색소재료로서의 응용이 기대된다. TGA 열분석 결과 400℃ 이상에서도 약 10-15%정도의 중량감소만을 나타낸다는 것을 알 수 있었으므로 고 내열성 황색 안료로서의 개발 가능성도 나타났다.

1,8-Naphthalic anhydride의 naphthalene환의 치환기에 따른 반응성의 차이를 규명하기 위하여 PPP-MO를 사용하여 1,2-diaminoanthraquinone의 HOMO와 1,8-naphthalic anhydride 유도체의 LUMO상의 전자밀도를 구했다. HOMO상의 전자밀도가 높은 anthraquinone의 1위치 아민기의 공격으로부터 반응이 진행된다는 것을 알 수 있었으며, naphthalene환에 전자공여성 치환기가 도입된 4-amino-1,8-naphthalic anhydride와는 카르보닐 탄소(*)의 전자밀도가 크기 때문에 반응이 일어나기 힘들다는 것을 관찰 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(과제번호:10050575, 고색재현 박막컬러필터용 소재 및 제조공정 기술 개발)의 연구비지원으로 수행되었습니다.

References

1. W. Herbst and K. Hunger, "Industrial Organic Pigment", Wiley-VCH, German, 2004.
2. A. Bistrzycki and J. Risi, Uber die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsaure-anhydride, *Helv. Chim. Acta*, **8**, 810(1925).
3. E. Merian, Process for the Dyeing of Polyester Fibers, US Patent 2955902(1960).
4. D. Buffalo, Phthaloperinone Compounds, US Patent 3299065(1963).
5. S. Mitsutoshi, Photosensitive Member containing Phthaloperinone or Naphthalimede, US Patent 4988592(1991).
6. S. Ernest, Disperse Dyes of the Phthaloperinone Series, US Patent 3342818(1967).
7. P. Buecheler, Phthaloperinone Dyes and the Use Thereof for More Dyeing Plastics, US Patent 4417012A(1983).
8. W. D. Graham and H. H. Thomson, New Colouring Matters, US Patent 2889327A(1959).
9. R. W. Sabnis, Color Filter Technology for Liquid Crystal Display, *Display*, **20**, 119(1999).
10. K. Tsudaya, Color Filters for LCDs, *Display*, **14**, 115(1993).
11. P. Yeh and C. Gu, "Optics of Liquid Crystal Displays", John Wiley and Son, NY, 1999.
12. K. Jun, S. Y. Gwon, and S. H. Kim, Synthesis and Properties of New Phthaloperinone Dyes, *Textile Coloration and Finishing*, **27**, 275(2015).
13. B. Delley, An All-electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules, *J. Chem. Phys.*, **92**(1), 508(1990).
14. B. Delley, From Molecules to Solids with the DMol₃ Approach, *J. Chem. Phys.*, **113**(18), 7756(2000).
15. A. D. Boese and N. C. Handy, A New Parametrization of Exchange-Correlation Generalized Gradient Approximation Functionals, *J. Chem. Phys.*, **114**(13), 5497(2001).
16. K. Jun, S. Y. Gwon, and S. H. Kim, Relationship between the Molecular Structure and the Absorption Band Shape of Organic Dye, *Textile Coloration and Finishing*, **27**, 270(2015).