

Phenothiazine과 Quinone계 분자간 전하 이동형 색소의 합성 및 광 퇴색

김성훈 · 이순남 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과
(1992. 3. 17 접수)

Syntheses and Photofading of Intermolecular Charge-Transfer Complex Dyes of Phenothiazine and Quinonoid Compounds

Sung Hoon Kim, Soon Nam Lee and Yong Jin Lim

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea
(Received March 17, 1992)

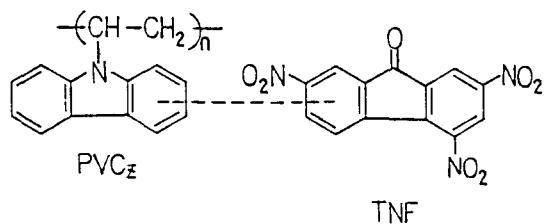
Abstract—The charge-transfer(CT) complexes derived from phenothiazine as donor and quinonoid compounds as acceptors were evaluated as coloring matter.

Light fastness of the intermolecular charge-transfer(CT) complex dyes as well as absorption wavelength is an important factor when the complexes are applied to coloring matters. The photofading mechanism of CT complex dyes of phenothiazine and acceptors were examined.

The addition of effective radical scavenger, antioxidant and photostabilizer gave a remarkable enhancement of the photostability of CT dyes.

1. 서 론

색소는 예로부터 인류의 생활을 풍요롭게 하는데 필수 불가결한 것이었다. 1865년 W. Perkin이 최초의 합성염료 Mauveine을 발명한 이래 색소는 착색제로서 이용되어 왔다. 천연섬유에 이어 합성섬유, 합성수지가 개발되고 이들을 선명, 견고하게 착색시키는 방향으로 색소 화학은 전개되어 왔다. 또한 색소의 구조는 물에 가용성인 것에서 비가용성으로, 유기용제에 불용인 안료로서 변화해 왔다. 이에 따라 색소의 물성도 다양히 연구되었으며 최근에는 색소를 전자 소자(electronic devices)와 광전자 소자(optoelectronic devices)에 사용되는 기능성 소재로서 활용하려는 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,2)}



그중 분자간 전자이동형 촉매(charge transfer complex: CT)는 전도성 유기재료로서 많이 연구되고 있으나³⁾ 색소재료로서 연구된 바는 거의 없는 실정이다. Poly-vinyl carbazole (PVCz)-trinitrofluorenone(TNF) 촉매⁴⁾는 전자 사진용 유기 광전도 재료로서 응용된 바 있으나 TNF가 독성을 지니기 때문에 실용화에는 미치지 못했다.

일반적으로 donor 분자와 acceptor 분자로서 형성된 분자간 전하 이동형 촉매는 쉽게 제조할 수

있으며 donor 분자와 acceptor 분자의 선택에 따라 다양한 색상을 지닌 CT 색소를 얻을 수 있는 장점이 있으나 화학적으로 불안정하며 흡수대가 완만하므로 색상이 밝지 못한 것이 결점이다. 특히 빛에 대한 내구성이 약한 것이 제일 큰 결점이다. 색소의 물성중에는 쉽사리 개선되지 않는 것이 일광 견뢰도이다. 예를들면 색조, 선명도 등 색소물성은 뛰어나지만 내광성이 충분하지 못하므로 이용범위가 한정되며 또는 전혀 이용되지 못하는 색소들이 수없이 많이 존재한다. 이러한 색소의 내광성 향상에 관한 연구는 새로운 색소의 개발만큼이나 중요한 연구가 되리라 생각된다. 내광성 향상에 관한 종래의 연구는 다소 시행착오적인 경향이 있었으며 광퇴색기구를 충분히 검토하지 않았기에 적절한 대책을 세울 수도 없었다. 따라서 색소의 광퇴색 기구를 밝히는 것은 내광견뢰도 향상에도 도움이 되며 새로운 색소를 합성할 때에도 자료가 된다. 본 연구에서는 새로운 phenothiazine-quinone계 CT 착체 색소를 합성하여 이들의 광퇴색 기구를 밝히고 내광성 향상을 위한 첨가제의 효과에 관해 검토했다.

2. 실험

2.1 기기 및 시약

2,3-dichloronaphthoquinone은 Fluka 특급을, chloranil은 Aldrich 특급을, sulfuric acid, nitric acid, chloroform, sodium carbonate, methylene chloride는 Junsei Chemical 특급을, Phenothiazine은 Wako 특급을 각각 사용했다. 2,6-di-t-butyl-p- cresol은 Fluka 특급을, 광안정제는 Adeka Argus사의 MARK LA-77을, 산화방지제로는 Ciba-Geigy사의 Irganox 1010을 각각 사용했다. UV-Vis 흡수 Spectra는 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer를 사용했으며 CT 착체색소의 광퇴색에는 Shimadzu Fade-o-meter의 carbon arc lamp를, 광퇴색 생성물의 radical 종의 확인에는 Bruker ER 200D SRC Spectrophotometer를 사용해 -173°C 에서 측정했다.

2.2 2,3-dichloro-5-nitro-1,4-naphthoquinone (acceptor)의 합성

2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone 0.1255 mol과 98% H_2SO_4 60g의 혼합물을 0°C 로 유지해 약 1시간

동안 교반시킨다. Fuming $\text{HNO}_3(d=1.50)$ 90g과 98% H_2SO_4 118g의 혼산을 2시간 동안 0°C 로 유지하면서 적하한다. 적하 후 50°C 에서 2시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 반응물을 열음에 배출시켜 분리된 침전물을 여과한 후 10% Na_2CO_3 수용액으로 중화시켜 여과한 후 수회 물로서 세척 진조한다.

진조된 생성물을 CHCl_3 로 세번 재결정해 사용하였다(수율 47.6%).

mp. 173°C

2.3 CT 색소의 합성

Donor(phenothiazine)와 acceptor 화합물을 methylene chloride에 각각 용해시킨 뒤 두 용액을 혼합시킨 후 약 1시간 동안 교반시켜 CT 착체 색소를 합성하였다.

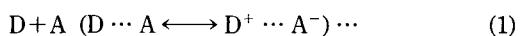
2.4 시료 용액의 제조 및 광조사

Donor와 acceptor로부터 합성한 CT 착체색소의 methylene chloride 용액(0.025 mol/l)을 10°C 에서 carbon arc light로 광조사한 후 생성된 phenothiazine radical 흡수대의 흡광도 변화를 측정했다. 첨가제의 효과를 알아보기 위해 첨가제(0.023 mol/l)를 상기 용액에 첨가해 광조사했다.

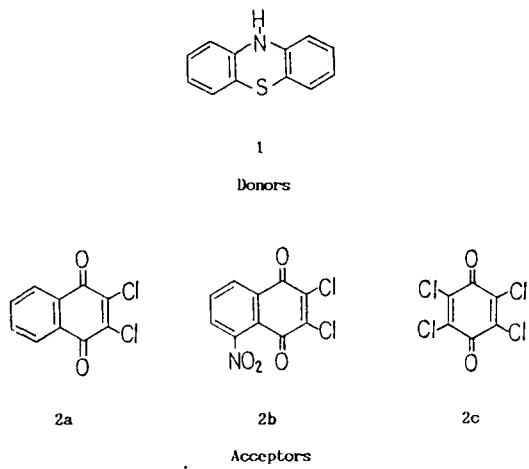
3. 결과 및 고찰

3.1 CT 색소의 합성 및 흡수 Spectra

분자간 전하 이동형 착체의 결합력 및 발색기구는 Mulliken의 전자 이동론(charge-transfer interaction)⁵⁾으로 설명될 수 있으며 이론에 의하면 분자간 화합물은 전자공여체(donor: D)와 전자 수용체(acceptor: A)간에 있어서 다음과 같은 평형이 성립한다.



평형식 (1)의 좌변의 $\text{D} \cdots \text{A}$ 는 Van der Waals 결합이며 $\text{D}^+ \cdots \text{A}^-$ 는 전하 이동 결합을 나타낸다. CT 흡수대가 관측되었을 때에는 이들 두 구조가 평형 상태에 있게 된다. 특히 분자궤도 이론에 따르면 D 분자의 최고 점유분자궤도(HOMO)와 A 분자의 최저 공궤도(LUMO)간의 상호작용에 의해 D에서 A로의 전하이동이 일어나며 이때의 전하이동



Scheme 1.

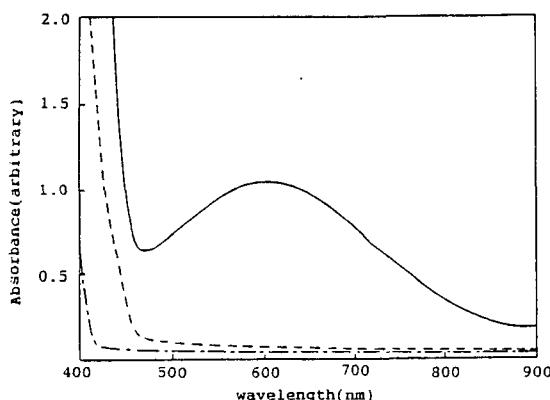


Fig. 1. Absorption spectra.

— : [1]+[2a] CT dye, - - - : [2a] only,
- · - : [1] only

흡수대는 D의 HOMO와 A의 LUMO간의 에너지 차에 기인한다. 그러므로 여러가지 donor 성분과 acceptor 성분으로부터 생성되는 CT 착체 색소로부터 가시부 영역에 다양한 흡수대를 얻을 수 있다. 본 실험에서는 donor 성분으로서는 1, acceptor 성분으로는 2a, 2b, 2c를 각각 사용했다.

Donor 1과 acceptor 2a의 흡수 spectra와 이들로부터 생성된 CT 착체 색소의 흡수 spectra를 Fig. 1에 나타냈다. 1과 2a는 가시부에 흡수대를 가지지 않으나 이들로부터 생성된 CT 착체 색소는 가시부에 CT 흡수대를 나타내는 것을 알았다.

Donor와 acceptor로부터 합성한 분자간 CT 색

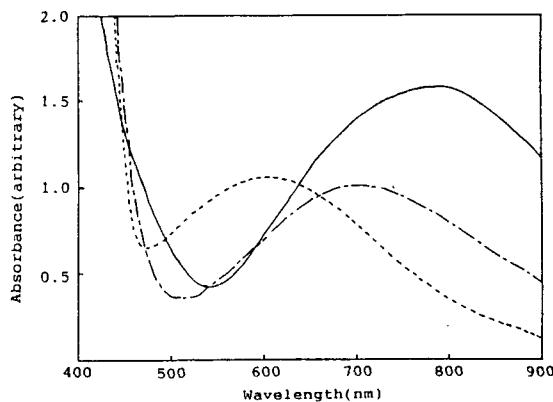


Fig. 2. Absorption spectra of intermolecular CT complexes in methylene chloride.

Donor : 1, acceptor : 2a, 2b, 2c. — : [1]+[2c], - - - : [1]+[2a], - · - : [1]+[2b]

소의 최대 흡수파장(λ_{\max})과 색상은 다음과 같다.

[1-2a] CT dye: 650 nm, Green

[1-2b] CT dye: 700 nm, Deep-Green

[1-2c] CT dye: 785 nm, Light-Green

Donor와 acceptor로부터 합성된 CT 색소의 흡수 spectra를 Fig. 2에 나타냈다.

합성한 분자간 CT 색소는 가시부 영역에서 다양한 흡수대를 나타내며 특히 1-2c계에 있어서는 근적외 영역(785 nm)에 흡수대를 나타내었다. Donor 성분을 용해시킨 methylene chloride 용액을 acceptor 성분이 포함된 methylene chloride 용액에 적하시키면 색을 뛴 용액으로 바뀌어 CT 착체 색소가 형성되나 침전된 고체 상태의 색소는 얻을 수가 없었다.

3.2 CT 색소의 광퇴색 거동

Donor(phenothiazine)과 acceptor로부터 생성된 CT 착체 색소의 광퇴색 특성을 조사했다. 1-2b계의 methylene chloride 용액을 carbon arc lamp로 광조사했을 때의 흡수 spectra의 변화를 Fig. 3에 나타냈다.

광조사시간이 길어짐에 따라 520 nm와 700-800 nm 부근에 새로운 peak가 나타났으며 peak의 강도가 또한 증가함을 알 수 있다. 일반적인 색소의 경우 광퇴색이 진행됨에 따라 색소 자신의 흡수 peak만 감소하나 이 경우는 새로운 peak가 생겨나며 전체적인 흡광도도 증가함을 알 수 있다. 임⁶⁾ 등은

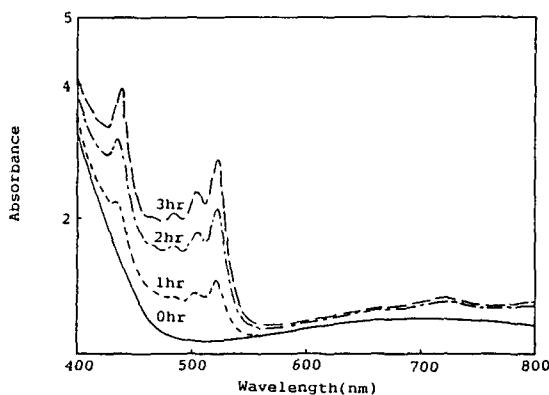


Fig. 3. Absorption spectra of CT complex (1 + 2b) on irradiation of carbon arc lamp.

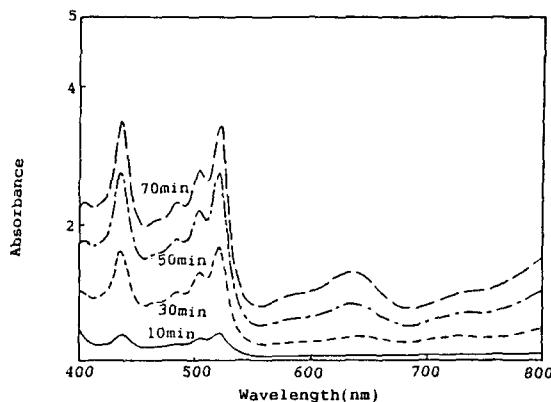


Fig. 5. Absorption spectra of [1] on irradiation of carbon arc lamp.

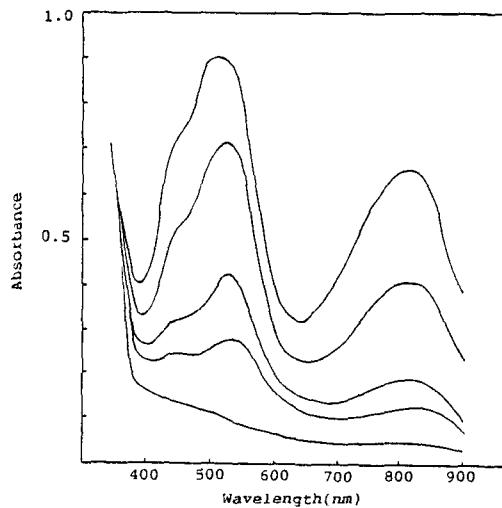
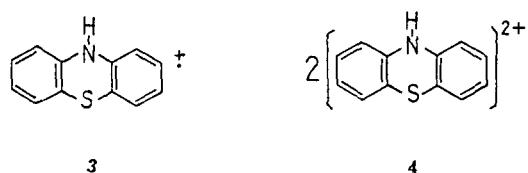


Fig. 4. Absorption spectra for poly VMPT film on an OTE in 0.4 M LiClO/ACN at various potentials:
(1) +0.1 V; (2) +0.45 V; (3) +0.5 V; (4)
+0.55 V; (5) +0.75 V vs. Ag/AgCl.

poly vinyl methyl phenothiazine의 film을 전기적으로 산화시키면 520 nm와 800 nm 부근에 새로운 peak가 나타난다고 보고한 바 있으며 Bodea⁷⁾ 등은 이들 520 nm의 peak는 methyl phenothiazine의 radical cation에, 800 nm 부근의 peak는 methyl phenothiazine의 cation의 이량체에 기인한다고 보고했다(Fig. 4).

Phenothiazine 자체의 광흡수 거동을 조사하기 위하여 phenothiazine의 methylene chloride 용액을



광조사시킨 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

이 경우도 광조사 전에는 가지부에 흡수가 없었으나 광조사 시간이 길어짐에 따라 520 nm와 700-800 nm 부근에 새로운 peak가 생기며 흡광도가 증가함을 알 수 있으므로 520 nm와 700-800 nm의

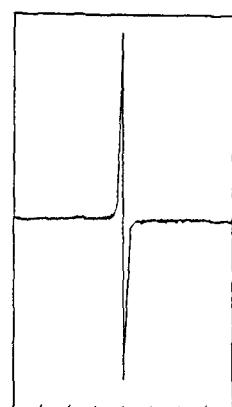
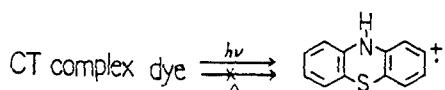
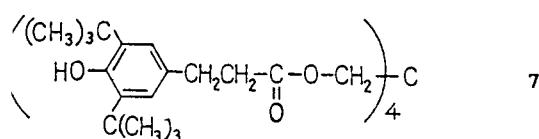
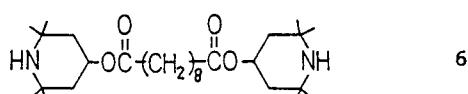
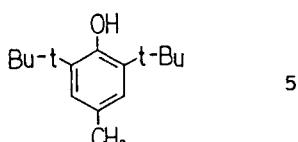


Fig. 6. ESR spectra of [1a]-[2a] CT complex in solution.



peak는 각각 phenothiazine의 radical cation 3과 radical cation의 이량체 4에 기인된 흡수대라 생각할 수 있다.

그리므로 **1-2b**계의 CT 색소를 광조사했을 때 나타난 새로운 520 nm와 700-800 nm 부근의 흡수대로부터 일단 생성된 CT 색소가 phenothiazine cation radical 형태로 바뀌면서 광퇴색이 일어난다고 생각할 수 있다. 또한 **1-2b**계의 methylene chloride 용액에 장시간 열을 가했으나 CT 흡수대는 그대로 남아 있으므로 열에 의해서는 상당히 안정함을 알 수 있었다. 광퇴색물 중 radical의 존재를 확인하기 위하여 ESR을 측정했다(Fig. 6). -173°C에서 radical의 peak가 관측되었으므로 CT 차체 색소의 광퇴색에 있어서 phenothiazine cation radical의 존재가 확인되었다.

3.3 CT 착체 색소의 광토색에 미치는 첨가제의 영향

Phenothiazine계 CT 착체 색소의 광퇴색은 광을 흡수해 phenothiazine radical cation이 되는 산화 반응이므로 광퇴색 방지를 위해서 몇몇 첨가제의 영향에 대해 검토했다. Radical scavenger로서는 2,6-di-t-butyl-p-cresol 5를 광안정제로는 MARK LA-77 6을, 산화방지제로는 Irganox 1010 7을 각각 사용했다. CT 착체 색소의 methylene chloride 용액에 등물의 첨가제를 각각 첨가해 광조사한 후 phenothiazine cation radical peak인 520 nm에서 흡광도 변화를 조사했다. 첨가제를 사용하지 않았을 때보다 첨가제를 사용하면 Fig. 7에서와 같이 radical 생성이 억제되어 CT 착체 색소의 내광성을 향상시킬 수 있다. 본 실험에서는 광안정제인 hindered amine 계통의 MARK LA-77를 사용할 때가 가장 내광성 향상에 유효하다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. Martin and Nouveau J. De. Chemie, **5**, 485 (1981).
 2. G.A. Chamberlain, *Nature*, **289**, 45 (1981).
 3. W.D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
 4. J.J. Andre', A. Bieber and F. Gautier, *Ann. Phys. T. I.* 145 (1976).
 5. N.P. Keyer and I.V. Astat'yer, *Kinetika i Katal.*, **2**, 3, 364 (1962).
 6. Hak-Sang, Lim Ph. Thesis, Osaka University, (1989).
 7. C. Bodea and I. Silberg, *Adv. Heterocycle. Chem.*, **9**, 321 (1968).