J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 46-51

Subphthalocyanine 화합물 유도체들의 합성 및 특성 비교

김재환 · 허 진 · 이윤이 · 김보현 · 이근대 · 홍성수 · 박성수†

부경대학교 공과대학 응용화학공학부
(2008년 9월 29일 접수, 2008년 11월 25일 채택)

Synthesis of Subphthalocyanine Compound Derivatives and Their Properties

Jae Hwan Kim, Jin Heo, Yun-Yi Lee, Bo Hyun Kim, Geun-Dae Lee, Seong-Soo Hong, and Seong Soo Park†

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received September 29, 2008; accepted November 25, 2008)

본 연구에서는 중간체인 여러 종류의 전구체를 사용하여 치환기의 종류와 위치가 상이한 subphthalocyanine (SubPc) 유도체를 성공적으로 합성하였다. 중간체 및 최종 생성물의 화학적 구조는 핵자기 공명 분광기 및 푸레어 변환 적외선 분광기를 이용하여 확인하였다. 또한, 분광학적 특성 및 결정상 특성은 자외선-가시광 분광기 및 XRD를 이용하여 측정 · 분석하였다. 합성한 SubPc 유도체들은 각각 560～600 nm 사이의 가시광을 선택적으로 흡수하였고, 치환기가 도입되면 용해도가 향상되었고, 치환기의 종류 및 위치에 따라 최대 흡수파장이 장파장 혹은 단파장으로 이동하였다.

Subphthalocyanine (SubPc) derivatives consisting of the different kinds and positions of substitute group were successfully synthesized using various types of the precursor as the intermediate compound. The chemical structure of precursor and product was determined by the means of ^{1}H-NMR and FT-IR spectrometer. Also, spectroscopic and crystalline properties were determined by means of UV-Vis spectrometer and XRD, respectively. It was found that SubPc derivatives absorbed selectively visible light ranging from 560 to 600 nm, their solubility was enhanced by introducing substitute groups, and their maximum absorbing wavelength was shifted by changing the kind and position of substitute groups.

***Keywords**: Subphthalocyanine, derivatives, synthesis, absorbing, peak-shifting*

1. 서 론

오늘날 정보화세계에서 정보 · 통신 분야의 급속한 발달로 말미암아 디스플레이의 중요성이 매우 증대되고 있다. 예전에는 cathode ray tube (CRT)가 비용대비 효과가 가장 탁월한 디스플레이이었고, 고정세화, 대화면화, 평면화 등과 같은 기술혁신으로 고성능화시키고, 이의 수요는 점점 줄어들고 있는 실정이다. 한편, 박막, 경향, 저소비전력 등의 면에서 장점을 가지는 liquid crystal display (LCD), plasma display panel (PDP), field emission display (FED), organic light emission display (OLED) 등의 flat panel display (FPD)가 각광받고 있다[1,2]. 이와 같이 FPD 분야의 기술 발전과 더불어 이에 부합되는 고기능성 FPD용 소재를 개발하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있으며, FPD용 소재로 응용되기 위하여 물리적, 화학적 및 열적 안정성을 보유하면서도 보다 우수한 광학적 특성이 요구된다. 한편, PDP에서는 플라즈마에 의해 발광될 때, 필연적으로 전자파, 근적외선, 네온광 등이 발생하게 되는데, 특히 발생된 네온 광은 화면의 선명도에 문제점을 유발시킨다. 즉, 파장대가 약 580 nm 부근의 네온광은 화면을 오렌지색으로 변화시키기 때문에 보다 선명한 화상을 구현하기가 매우 어렵다. 따라서 광학필터를 이용해서 PDP내부 또는 화면 표면상에서 반드시 제거하여야 한다[3].

Subphthalocyanine (SubPc)은 Figure 1에 나타난 화학구조 모형과 같이 세 개의 diiminoisoindoline이 보론의 주위에 질소로 결합된 형태로서 1972년 Meller와 Ossko에 의해 처음으로 합성되었다[4]. SubPc의 14개 π 전자의 아로마틱 시스템은 비평면상의 콘 모양을 이루고 있어 풍부한 π 전자를 가진다[5,6]. SubPc의 독특한 구조와 풍부한 π 전자에 기인하여 비선형 광학소재[7], 광감성소재, 비대칭 프탈로시아닌 합성용 전구체[8], photo dynamic therapy 소재[9]로 주목받고 있다. 한편, SubPc의 제조에서 합성과 정제 공정이 매우 까다롭고, 치환기가 없는 SubPc는 유기 용매에 대한 용해성이 매우 낮은 단점이 있지만, 약 560 nm 부근에서 높은 선택적 흡광특성을 갖고 있다고 보고된다[10]. 따라서 본 연구에서는 SubPc 화합물을 PDP 네온차단용 소재로의 사용 가능성을 조사하기 위하여 용해도가 우수하고 약 580～600 nm에서 높은 흡광 특성을 제공할 수 있는 SubPc 화합물을 합성하고자 치환기의 종류와 위치가 상이한 SubPc 유도체들을 합성하였고, 이들의 용해도 특성 및 분광학적 특성을 비교분석하였다.

† 교신저자 (e-mail: sspark@pknu.ac.kr)

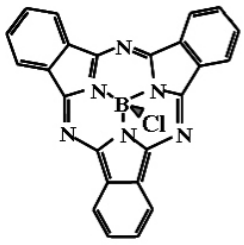
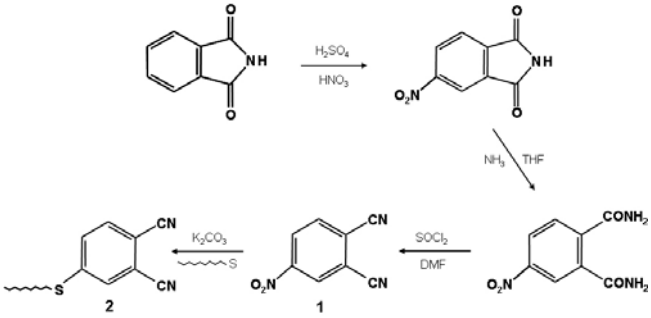
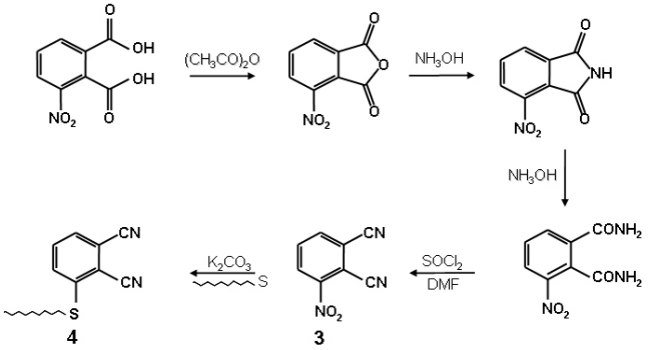


Figure 1. The molecular structure of subphthalocyanine.



Scheme 1. Synthesis of 4-nitrophthalonitrile (1) and 4-octylthiophthalonitrile (2).



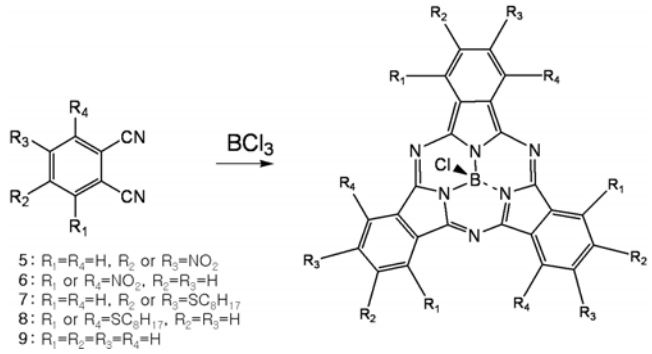
Scheme 2. Synthesis of 3-nitrophthalonitrile (3) and 3-octylthiophthalonitrile (4).

2. 실 험

2.1. 시약 및 측정

본 실험에서 phthalimide (Aldrich Chemical Co., 98.0%), 3-nitrophthalic acid (Fluka, 96%), 1,2-dicyanobenzene (Acros Co., 98%), boron trichloride 수용액(Aldrich Chemical Co., 1 M in *p*-xylene)을 기본 출발물질로 사용되었고, 모두 정제 없이 그대로 사용하였다. 또한, sulfuric acid (Duksan Chemical Co., 95.0%), nitric acid fuming (Junsei Co., 90.0%), ammonium hydroxide (Duksan Chemical Co., 28.0%), thionyl chloride (Duksan Chemical Co), potassium carbonate (Duksan Chemical Co., 99.5%), octanethiol (Aldrich Chemical Co., 98.5%), acetic anhydride (J. T. Baker., 97%)은 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

화합물의 구조분석은 400 MHz의 ^{1}H-NMR spectrometer (JNM-ECP-400, JEOL, Japan)와 FT-IR spectrometer (GX, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 행하였다. 분광학적 특성은 UV-Vis spectrometer (UV-3150, Shimadzu, Japan)를 이용하였으며, 결정학적 특성은 XRD (X'Pert-MPD System, PHILIPS, Netherlands)를 이용하여 비교분석하였다.



Scheme 3. Synthesis of subphthalocyanine derivatives (5-9).

2.2. 합성

PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응축기와 교반기가 부착된 삼구 플라스크를 이용하여 합성을 수행하였다. 합성 중간체로 사용되는 4-nitrophthalonitrile (**1**)은 Young의 방법[11]으로 Scheme 1의 순서대로 phthalimide를 출발물질로 하여 4-nitrophthalimide, 4-nitrophthalamide, 4-nitrophthalonitrile의 순으로 합성하였다. 3-nitrophthalonitrile (**3**)은 George의 방법[12]으로 Scheme 2의 순서대로 3-nitrophthalic acid를 출발물질로 하여 3-nitrophthalic anhydride, 3-nitrophthalimide, 3-nitrophthalamide, 3-nitrophthalonitrile의 순으로 합성하였다. 4-octylthiophthalonitrile (**2**)과 3-octylthiophthalonitrile (**4**)은 George의 방법[12]으로 Scheme 2와 Scheme 3과 같이 각각 4-nitrophthalonitrile (**1**)과 3-nitrophthalonitrile (**3**)을 이용하여 octanethio를 치환시켜 합성하였다. 최종합성물인 SubPc 유도체는 미리 합성된 전구체들로부터 주어진 Scheme 3의 순서대로 아래와 같이 체계적으로 합성하였다.

2.2.1. Chloro [2,9,16(2,9,17)-trisnitrosubphthalocyaninato]boron (Ⅲ) (5)의 합성

SubPc 유도체 (**5**)를 합성하기 위하여 둥근 플라스크에 5 mmol의 4-nitrophthalonitrile (**1**)과 5 mL의 boron trichloride 수용액(1 M in *p*-xylene)을 투입한 후, 아르곤 분위기하에서 반응물을 천천히 교반하면서 5 ℃/min의 승온속도로 140 ℃까지 승온시킨 후, 1 h 동안 합성시켰다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 약 60 ℃에서 12 h 동안 진공 건조시켰다. 최종적으로 column chromatography (SiO_2, ethyl acetate)를 이용하여 건조된 합성물을 정제하여 남색의 고체결정을 얻었다. Yield: 80%; FT-IR [($CHCl_3$), ν cm^{-1}]: 1618, 1529, 1342, 977; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 9.78, 9.79 (2d, 3H), 9.05, 9.07 (2d, 3H), 8.86-8.88 (m, 3H).

2.2.2. Chloro [1,8,15-trisnitrosubphthalocyaninato]boron (Ⅲ) (6)의 합성.

SubPc 유도체 (**6**)을 합성하기 위하여 상기 2.2.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 3-nitrophthalonitrile (**3**)을 투입하여 합성하였고, 최종적으로는 column chromatography (SiO_2, toluene/ethyl acetate = 10/1)를 이용하여 합성물을 정제하여

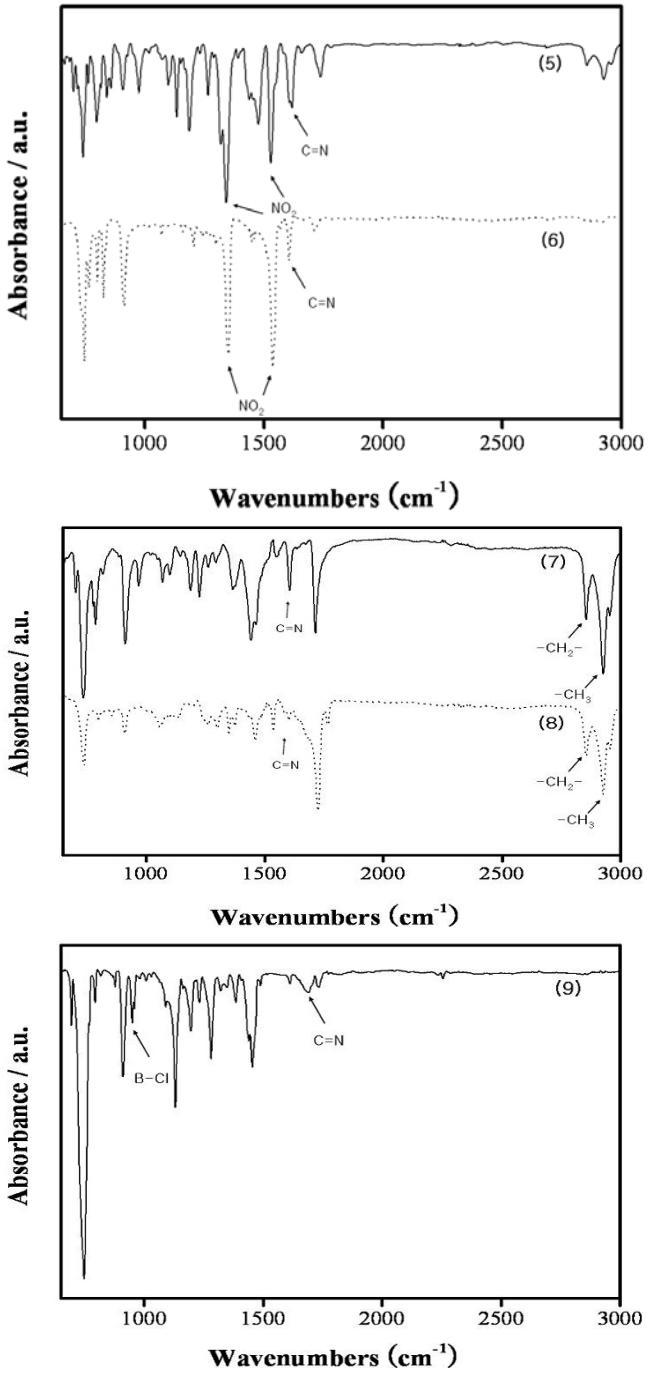


Figure 2. FT-IR spectra of subphthalocyanines derivatives (5-9).

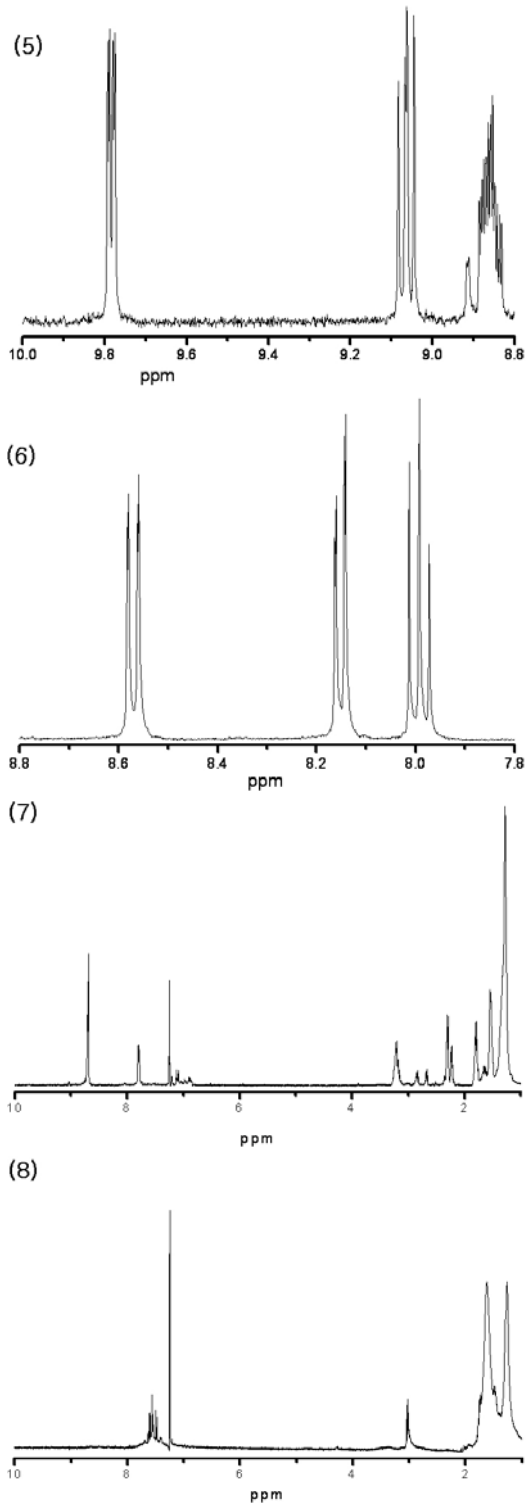


Figure 3. ^{1}H-NMR spectrum of subphthalocyanine derivatives (5-8).

보라색의 고체결정을 얻었다. Yield: 12%; FT-IR [($CHCl_3$), ν cm^{-1}]: 914, 1607, 1537, 1353; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.99 (t, 3H), 8.15 (dd, 3H), 8.58 (dd, 3H).

2.2.3. Chloro [2,9,16(2,9,17)-trisoctylthiosubphthalocyaninato]boron (Ⅲ) (**7**)의 합성.

SubPc 유도체 (**7**)을 합성하기 위하여 상기 2.2.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 4-octylthiophthalonitrile (**2**)을 투입하여 합성하였고, 최종적으로는 column chromatography (Al_2O_3, hexane/CH_2Cl_2 = 1/1)를 이용하여 합성물을 정제하여 고점도성 검정색 고체결정을 얻었다. Yield: 27%; FT-IR [($CHCl_3$), ν cm^{-1}]: 970, 1715, 2926; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 0.88 (m), 1.2-1.8 (m), 3.2 (m), 7.8 (m), 8.7 (m).

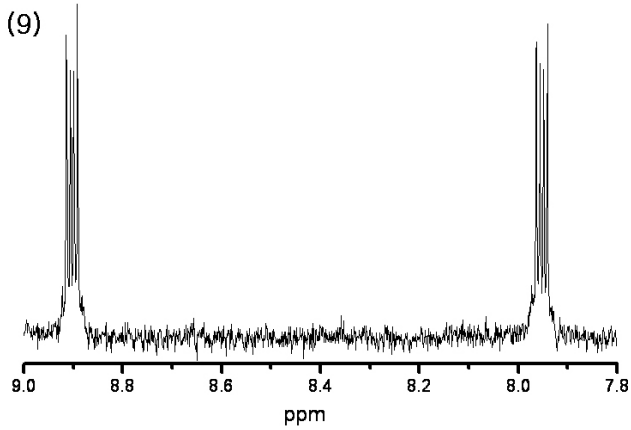


Figure 4. ^{1}H-NMR spectrum of subphthalocyanine (9).

2.2.4. Chloro [1,8,15(1,8,18)-trisoctylthiosubphthalocyaninato]boron (Ⅲ) (**8**)의 합성.

SubPc 유도체 (**8**)을 합성하기 위하여 상기 2.2.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 3-octylthiophthalonitrile (**4**)를 투입하여 합성하였고, 최종적으로는 column chromatography (Al_2O_3, hexane/CH_2Cl_2 = 1/1)를 이용하여 합성물을 정제하여 푸른색의 고체결정을 얻었다. Yield: 9%; FT-IR [($CHCl_3$), ν cm^{-1}]: 911, 1726, 2926; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 0.87 (m), 1.2～1.8 (m), 3.03 (m), 7.47～7.6 (m).

2.2.5. Chloro [subphthalocyaninato]boron (Ⅲ) (**9**)의 합성.

SubPc 유도체 (**9**)를 합성하기 위하여 상기 2.2.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 1,2-dicyanobenzene을 투입하여 합성하였고, 최종적으로는 합성물을 메탄올로 24 h 동안 soxhlet 정제하여 갈색의 고체결정을 얻었다. Yield: 41%; FT-IR [($CHCl_3$), ν cm^{-1}]: 1613, 1455, 1281, 1131, 950, 748; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 8.90 (m, 6H), 7.96 (m, 6H).

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성

합성된 SubPc 유도체들의 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트라를 이용하여 그 구조를 확인하였고, 이의 결과를 Figures 2, 3및 4에 각각 나타내었다. Figure 2에 주어진 SubPc 유도체들의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면, 모든 시료 **5**, **6**, **7**, **8** 및 **9**에서 전구체로 사용된 dicyanobenzene 유도체의 분광특성을 나타나는 2300 cm^{-1}에서의 C≡N 결합에 의한 특성 피크는 사라지고, SubPc 유도체의 분광특성을 나타나는 1600 cm^{-1}에서의 C=N 결합에 의한 특성 피크가 존재하고, 960 cm^{-1}에서의 B-Cl 결합에 의한 특성 피크가 존재함을 확인할 수 있다[6]. 시료 **5** 및 **6**의 경우에는 nitro기에 기인한 1350 cm^{-1}에서의 N=O 대칭 신축에 의한 특성 피크와 1550 cm^{-1} 대에서의 N=O 비대칭 신축에 의한 특성 피크가 존재한다. 또한, 시료 **7** 및 **8**의 경우에는 octylthio기에 기인한 2900 cm^{-1}에서의 CH_2와 CH_3에 의한 특성 피크가 존재한다. Figure 3에 주어진 SubPc 유도체들의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 살펴보면, 모든 시료 **5**, **6**, **7**, **8** 및 **9**에서는 7.7～9.8 ppm 영역에서 벤젠고리에 치환된 수소 피크를 확인하였고 **7**과 **8**에서는 0.8～3.2 ppm 영역에서 치환된 알킬기의 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 따라서 치환기의 종류와 위치가 다른 SubPc 유도체들인 시료 **5**, **6**, **7**, **8** 및 **9**가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.

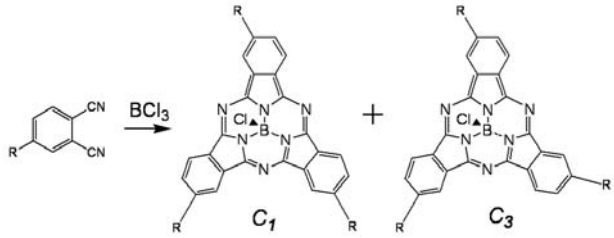


Figure 5. Regioisomer of subphthalocyanine derivative[13].

3.2. 분자구조특성

SubPc 분자구조의 특성으로 인하여 SubPc 유도체의 합성에서 사용되는 전구체의 분자구조가 C_{2v} 대칭 또는 비대칭 구조인가에 따라 최종생성물이 주어진 Figure 5와 같이 C_1 및 C_3형 이성질체로 공존하는 형태로 SubPc 유도체가 합성될 수 있다고 보고된다[13,14].

주어진 Figure 3을 살펴보면, 시료 **5**에서는 doublet 피크가 약 9.78 ppm과 9.79 ppm에서 각각 다른 영역에서 존재하며, 약 9.05 ppm과 9.07 ppm 영역에서도 각각 doublet 피크가 존재한다. 시료 **7** 및 **8**에서도 피크의 위치는 조금 다르지만, 각각의 영역에서 약간 상이하게 doublet 피크가 존재한다. 이는 두 종류의 C_1 및 C_3형 이성질체가 공존하면, C_1 및 C_3형 이성질체의 수소 위치가 서로 상이하므로 NMR 스펙트럼에서 서로 다른 영역에서 doublet 피크가 존재하게 된다[13]. 따라서 C_{2v} 대칭구조가 아닌 전구체인 4-nitrophthalonitrile, 4-octylthiophthalonitrile 및 3-octylthiophthalonitrile을 사용하여 합성된 시료 **5**, **7** 및 **8**의 경우에는 C_1 및 C_3형의 이성질체가 공존하는 형태로 합성되었다고 말할 수 있다. 한편, 시료 **9**의 경우에는 Figure 4와 같이 약 7.94～7.96 ppm과 8.89～8.91 ppm 영역에서 각각 multiple 피크가 존재한다. 이는 C_{2v} 대칭구조를 가진 전구체인 1,2-dicyanobenzene을 사용하여 합성된 시료 **9**에서는 이성질체가 존재하지 않는 형태로 합성되었다고 말할 수 있다.

3.3. 분광학적 특성

합성된 SubPc 유도체들의 UV-Vis 스펙트라를 Figure 6에 나타내었고, 각 시료들의 스펙트럼으로부터 최대흡수파장(λ_{max})을 정리하여 Table 1에 나타내었다. nitro 치환기를 도입한 시료 **5**와 **6**의 경우, nitro기가 4번 위치에 치환된 시료 **5**는 λ_{max} 값이 약 585 nm이고, nitro기가 3번 위치에 치환된 시료 **6**은 λ_{max} 값이 약 568 nm이다. 즉, nitro 치환기를 도입한 시료에서는 nitro기의 치환되는 위치가 4번에서 3번으로 이동함에 따라 흡수파장영역이 단파장으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 시료 **5**에 비하여 시료 **6**에서 electron accept인 nitro 치환기가 중심금속에 가까이 위치하므로 π 전자의 밀도가 낮아져서 최대흡수파장영역이 blue-shift 하였다고 사료된다.

octylthio 치환기를 도입한 시료 **7**과 **8**의 경우, octylthio이 4번 위치에 치환된 시료 **7**은 λ_{max} 값이 약 587 nm이고, octylthio이 3번 위치에 치환된 시료 **8**은 λ_{max} 값이 약 603 nm이다. 즉, octylthio 치환기를 도입한 시료에서는 octylthio의 치환되는 위치가 4번에서 3번으로 이동함에 따라 흡수파장영역이 장파장으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 시료 **7**에 비하여 시료 **8**에서 electron donor인 octylthio 치환기가 중심금속에 가까이 위치하므로 π 전자의 밀도가

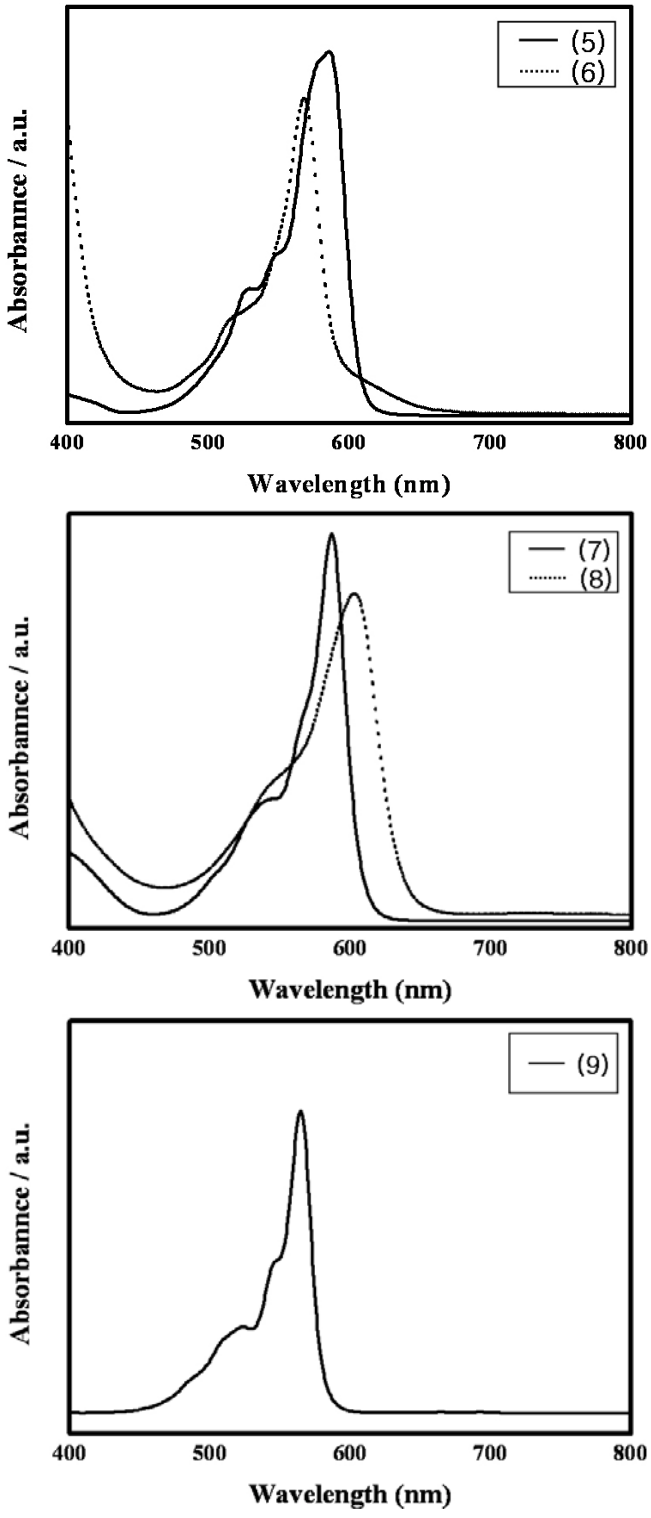


Figure 6. UV-Vis spectra of subphthalocyanines (in toluene)

높아져서 최대흡수파장영역이 red-shift 하였다고 사료된다.

치환기가 없는 시료 **9**의 경우, λ_{max} 값이 약 564 nm이다. 즉, 치환기가 도입된 시료들에 비하여 상대적으로 최대흡수파장이 단파장 영역에 존재하였다. 이는 SubPc에 치환기를 도입하면, 치환기의 종류와 위치에 무관하게 최대흡수파장영역이 red-shift 한다는 것을

Table 1. UV-Vis absorbing property of subphthalocyanine derivatives (5-9)

Sample	λ_{max} (toluene)	$\Delta\lambda$ [a]	λ_{max} ($CHCl_3$)	λ_{max} (THF)
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
5	585	21	585	585
6	568	4	566	566
7	587	23	587	584
8	603	39	605	596
9	564	-	565	563

[a] $\Delta\lambda$ = λ_{max} (5, 6, 7, 8 in toluene) - λ_{max} (9 in toluene).

Table 2. Solubility of subphthalocyanine derivatives (5-9)

Sample	Solvent					
	Hexane	Toluene	THF	Chloroform	Ethyl acetate	DMF
5	△	○	○	○	◎	○
6	△	○	○	○	◎	○
7	△	◎	◎	◎	◎	◎
8	△	◎	◎	◎	◎	◎
9	×	△	△	△	△	△

(×: Bad, △: little, ○: good, ◎: very good)

확인할 수 있다. 또한, 시료들의 λ_{max}가 용매의 극성 정도에 따라 약간 상이한 것을 확인할 수 있다.

상기의 결과들을 종합하여 보면, SubPc 유도체들은 치환기의 종류와 위치에 따라 시료들의 최대흡수파장 영역이 약 564 nm에서 약 605 nm 사이에 존재하는데, SubPc 유도체의 분광학적 특성이 PDP에서 발생하는 약 580∼600 nm 파장을 가진 네온광과 거의 일치되므로 분광학적 측면에서 PDP 네온 차단용 기능성소재로 적용이 가능할 것이라 사료된다.

3.4. 용해도 특성

합성된 SubPc 유도체들의 용해도 특성을 정리하여 Table 2에 나타내었다. 치환기가 없는 시료 **9**의 경우에는 유기 용매에 잘 용해되지 않으나 nitro기 또는 octylthio이 치환된 SubPc 유도체인 시료 **5**, **6**, **7** 및 **8**의 경우에는 치환기의 종류와 위치에 상관없이 모두 잘 용해되는 것을 알 수 있다. 합성된 SubPc 유도체들의 XRD 패턴들을 Figure 7에 나타내었다. X선 회절 분석을 해 보면, 치환기가 도입된 시료 **5**, **6**, **7** 및 **8**에서는 거의 무정형 특성을 나타내고, 치환기가 없는 시료 **9**에서는 결정성 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 SubPc의 분자구조 특성상 치환기가 도입된 SubPc 유도체는 치환기가 없는 SubPc에 비하여 상대적으로 staking이 어려우므로 무정형 특성이 나타나고, 이로 인하여 용해도 특성이 향상되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 치환기의 종류 및 위치가 상이한 여러 종류의 SubPc 유도체를 성공적으로 합성하였고, 이들의 분광학적 특성 및

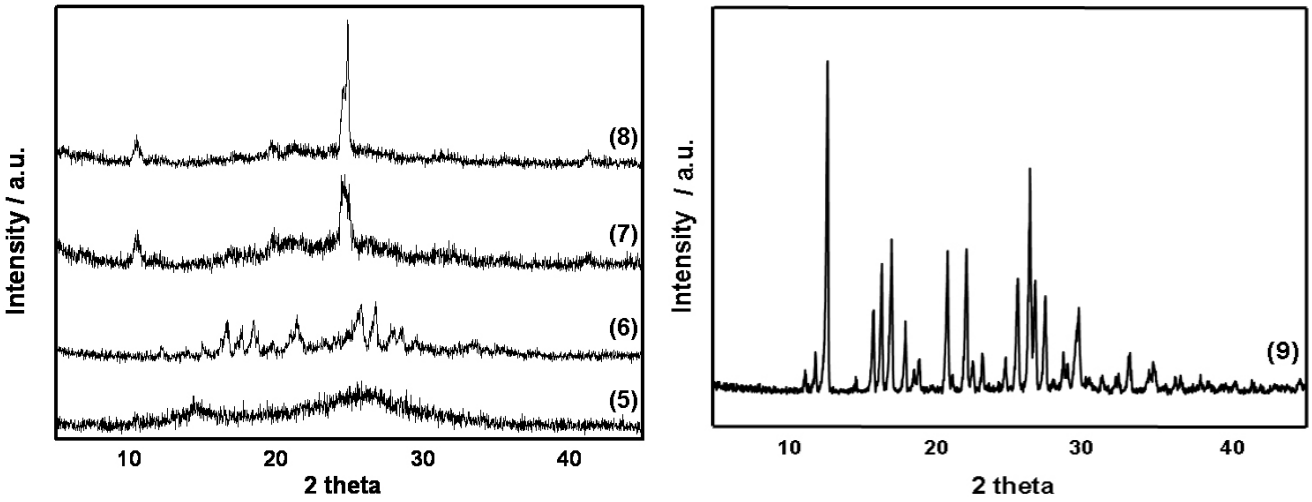


Figure 7. XRD patterns of subphthalocyanine derivatives (5-9).

용해 특성을 비교분석해 보면 다음과 같다. 치환기가 없는 SubPc에 비하여 치환기가 도입된 SubPc 유도체들의 용해도 특성은 향상되었다. C_{2v} 대칭구조가 아닌 전구체를 사용하면, SubPc 유도체는 C_1 및 C_3형의 이성질체가 공존하는 형태로 합성되었다. SubPc에 치환기를 도입하면, 최대흡수파장영역이 red-shift 하였고, SubPc에 도입하는 치환기의 위치와 종류를 달리하여 최대흡수파장 영역을 조절할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2006년도 부경대학교 연구년 교수지원에 의하여 연구되었음(PS-2006-02700)

참 고 문 헌

1. G. P. Crawford, Flexible Flat Panel Displays, John Wiley & Sons, England (2005).
2. L. E. Tannas, Flat-panel Display Technologies, Noyes Pub, New Jersey (1995).
3. I. Kenyon Gjerpe, *Computer Physics Communications.*, **22**, 239 (1981).
4. A. Meller and A. Ossko, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150 (1972).
5. J. Rauschnabel and M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, **36,** 1629 (1995).
6. C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, and T. Torres, *Chem. Rev.*, **102,** 835 (2002).
7. J. Zyss and I. Ledoux, *Chem. Rev.*, **94**, 77 (1994).
8. N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, and T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640 (1990).
9. R. S. Iglesias, C. G. Claessens, T. Torres, A. Rehman, and D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, 2113 (2005).
10. S. Dabak, A. Gill, and O. Bekaroglu, *Chem. Ber.*, **127**, 2009 (1994).
11. J. G. Young and W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155 (1990).
12. R. D. George and A. W. Snow, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 495 (1995).
13. M. Hanack and M. Geyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2253 (1994).
14. C. G. Claessens and T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1603 (2000).