

NIR Colorant용 Pentarylene Bisimide의 합성 및 특성 연구

백 관¹, 정연태^{1,a}

¹ 부경대학교 이미지시스템공학과

Synthesis and Characterization of Pentarylene Bisimide Derivative as NIR Colorant

Kwan Baek¹ and Yeon-Tae Jeong^{1,a}

¹ Department of Image Science & Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Received January 19, 2012; Revised January 24, 2012; Accepted January 24, 2012)

Abstract: A variety of dyes are commercially available today, there is an ongoing need for new chromophoric systems and low-band-gap materials. For example, near-infrared (NIR) emission has received increased attention for applications in bioassays and medicine while NIR absorption is demanded for laser-welding of plastics or efficient blocking of heat rays. Most of the commercially available NIR materials are not suitable for such purposes owing to their insufficient stability. We have developed a novel NIR-absorbing polyaromatic dye. By extending the system of perylenebis(dicarboximide)s along the molecular long axis, we have obtained the higher homologue pentarylenebis(dicarboximide). We have tried to introduce imide functional group to pentarylene in order to increase chemical and thermal stability.

Keywords: NIR colorant, Pentarylene bisimide, Perylene

1. 서론

현재 화폐는 위조방지를 위해 여러 가지 기술들이 접목되어 있다. 예를 들면 일반적으로 눈으로 식별 가능한 문양과 그림, 여러 가지 홀로그램의 이용, 촉감을 이용한 블록인쇄 등이 있다. 이런 다양한 위조방지 기술들이 있지만 디지털 복사기의 발달과 채색 등의 위변조술의 발달로 화폐는 물론 유가증권, 상품권등을 위변조하는 지금 다양한 위조방지를 위한 기술개발이 필요하다. 그중 위조방지용 색소의 경우 형광체 색소로써 365 nm의 자외선으로 여기시켜 보안성을 확인하는 보안 요소로써 많이 적용되어 왔다. 하지만 앞서 말한 것처럼 색소의 위변조 기술 또한 발달하기 때문에 NIR (near infrared) 영역에서 감응

하는 근적외선 색소를 자외선 형광체 색소와 함께 위조방지용 색소로 활용하는 연구가 전 세계적으로 이루어지고 있다. 근적외선 (NIR) 주파수는 물질을 구성하고 있는 분자의 고유 진동수와 거의 같은 범위를 가지고 있어 물질이 근적외선을 받으면 전자기적 공진현상에 의해 근적외선의 에너지가 물질 내부로 흡수하는 특성을 가지고 있다 [1]. 이런 고유한 특성을 바탕으로 optical recording [2], NIR laser filter [3], solar cell [4], NIR photography [5], 등의 새로운 기술분야로 적용될 수 있다. 여러 가지 NIR colorant중에 phthalocyanine계, naphthalocyanine계, dithiolan Ni complex계, diimmonium계 등이 있지만 근적외선 파장대가 700 nm ~ 2,000 nm로 매우 넓기 때문에 특정 NIR colorant에만 의존하면 모든 범위를 포괄할 수 없는 문제점이 생겨 다양한 종류의 근적외선

a. Corresponding author: ytjeong@pknu.ac.kr

colorant의 개발이 필요하다 [6]. 그 중 rylene계에 대한 NIR colorant의 연구는 아직 부족하지만 rylene계의 연속적인 이중결합 구조가 가지는 전기활성, 광활성의 특성을 이용하여 NIR colorant에 적합한 물질을 제조하기 위해 연구가 진행되어 왔다 [7]. 본 연구실에서 발표한 quaterrylene 유도체들의 경우 근적외선 파장 영역대인 766 nm 부근의 파장을 흡수하면서 160,000 g/cm mol의 뛰어난 몰 흡광 특성과 열적 안정성을 나타내었다. [8]. 앞에서 언급한 바와 같이 근적외선 파장 영역이 매우 넓기 때문에 quaterrylene 유도체 보다 더 장파장 영역을 흡수할 수 있는 rylene 유도체의 개발이 요구되었다. Quaterrylene 유도체 보다 더 장파장 영역을 흡수하기 위하여 quaterrylene 유도체보다 더 긴 공액구조를 갖는 pentarylene 유도체를 후보 물질로 선정하여 합성하고자 시도하였다. 그리고 합성한 pentarylene 유도체에 대한 열적 특성, 분광학적 특성 및 내약품성, 내용매성 등 보안성 색소로써 중요한 특성 시험을 수행하였다.

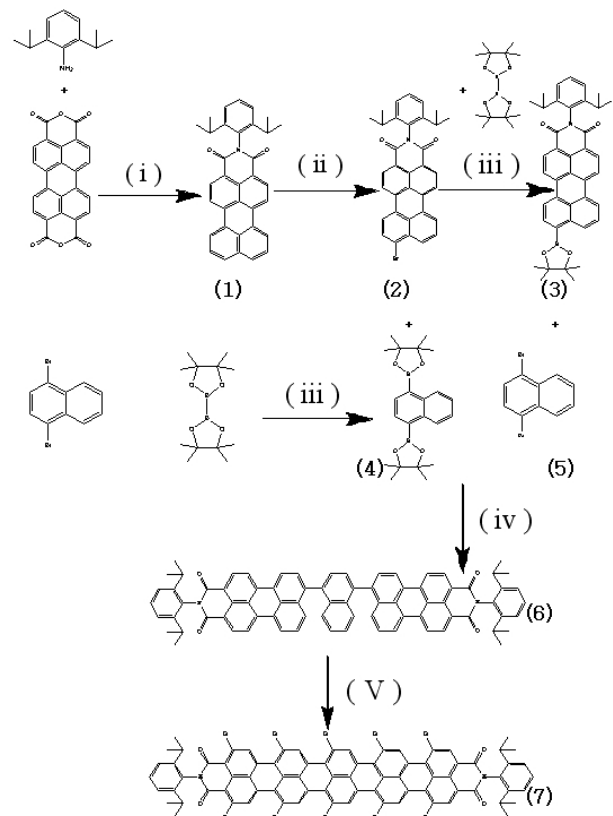
2. 실험 방법

2.1 시약 및 분석기기

실험에 사용한 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride, potassium carbonate, Zn(OAc)₂ · H₂O, 2,6-diisopropylaniline, 1,4-dibromonaphthalene, bromine, bis(pinacolate)diboron, 1,4-dioxane, anhydrous toluene, tetrakis-(triphenylphosphine)-palladium은 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 바로 사용하였고, imidazole, chlorobenzene, 무수 Na₂SO₄는 Junsei chemical사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 실리카겔 판 크로마토그래피에 사용한 전개 용매 hexane, chloroform, dimethyl chloride는 (주)덕산에서 구입하여 사용하였다. ¹H-NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400 MHz를 이용해 측정하였고, 용매는 Aldrich사의 CDCl₃를 사용하였다. 일본 JEOL사의 JMS-700을 이용해 질량분석을 하였다. 독일 Elementar사의 Vario macro/micro를 이용해 원소분석을 실시하였고, TGA 측정은 Perkin Elmer 7을 이용하여 승온속도 10°C/min으로 질소 기류 하에서 900°C까지 측정하였다.

2.2 Scheme of pentarylene bisimide

Scheme 1. Synthetic path way to N,N'-diisopropylphenyl-1,6,8,10,12,14,17,19,21,23-decachloropentarylene-3,4:15,16-tetra-carboxyl bisimide: (i) imidazole, H₂O, zinc acetate, 170°C, 20 h; (ii) Br₂, Chlorobenzene, 50°C, 2 h; (iii) PdCl₂(dppf)CH₂Cl₂, Potassium acetate, 1,4-dioxane, 80°C, 24 h; (iv) Cs₂CO₃, Toluene, Palladium compound, 85°C, 24 h; (v) anhydrous aluminum chloride, chlorobenzene, 70°C, 2 h.



2.2.1

N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximide 합성

N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximide(1). 250 mL 용량의 autoclave 장비에 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (25 g, 63.78 mmol), 2,6-diisopropylaniline (6.56 g, 35.08 mmol), Zn(OAc)₂ · H₂O (3 g, 13.71 mmol), imidazole(128 g)와 증류수 (54 mL)를 넣고 170°C로 20시간 교반하면서 반응시킨 후 상온까지 냉각시킨다. 300 mL의 증류수를 이용해 장치 내의 침전물을 1 L 비커에 옮겨 여과한다. 여과 도기에 남은 침전물을 2N 염산 수용

액/메탄올[300 mL, (1:1)]로 씻어주고, 증류수/메탄올 [200 mL, (1:1)]로 다시 씻어준 뒤, 70°C의 진공오븐에서 24시간 건조한다. 건조된 물질을 dimethyl chloride(DCM) : hexane 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리한다. 붉은색 분말 형태로 생성물을 얻는다 [9]. yield: 30%, R_f : 0.67 (silica gel, CH_2Cl_2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.65 (d, 1H, J = 2.1 Hz), 8.63 (d, 1H, J = 2.2 Hz), 8.43 (m, 4H, J_1 = 6.96, J_2 = 7.72 Hz), 7.91 (d, 1H, J = 1.84 Hz), 7.89 (d, 1H, J = 1.80 Hz), 7.63 (m, 2H, J_1 = 8.08 Hz, J_2 = 7.68 Hz), 7.48 (t, 1H, J_1 = 7.68, J_2 = 7.72 Hz), 7.34 (d, 2H, J = 7.68 Hz), 2.77 (m, 2H, J_1 = 13.92, J_2 = 13.52 Hz), 1.18 (d, 12H, J = 6.96 Hz)

2.2.2

N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-bromo-perylene-3,4-dicarboximide 합성

N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-bromo-perylene-3,4-dicarboximide(2). 1 L 삼구 둥근 바닥 플라스크에 N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximide (3 g, 6.23 mmol), potassium carbonate (3 g, 21.7 mmol)을 chlorobenzene (450 mL)에 교반하여 용해시킨다. Bromine (1.99 g, 24.92 mmol)을 chlorobenzene (45 mL)에 녹인 뒤, 위의 플라스크에 천천히 첨가한 후, 50°C로 2시간 반응시킨다. 회전증발기로 chlorobenzene과 남은 bromine을 제거한 뒤, 증류수/chloroform을 이용해 추출한다. 회전증발기를 이용해 chloroform을 제거하여 붉은색 분말형태의 생성물을 얻는다 [10]. yield: 89%, R_f : 0.50 (silica gel, CH_2Cl_2 -hexane, 9:1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.64 (d, 1H, H-2), 8.62 (1H, H-5), 8.45 (d, 1HH-1), 8.42 (d, 1H, H-6), 8.37 (d, 1H, H-12), 8.27 (d, 1H, H-7), 8.20 (d, 1H, H10), 7.87 (d, 1H, H8), 7.69 (t, 1H, H-11), 7.47 (d, 1H, H-16), 7.33 (d, 2H, H-15), 2.77 [m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.18 [d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

2.2.3 N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-boronic ester-3,4-dicarboximide 합성

N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-boronic ester-3,4-dicarboximide(3). 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-dioxane 150 mL를 넣고 플라스크 내부에 Ar_2 기체로 산소를 모두 제거시킨다.

N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-bromo-perylene-3,4-dicarboximide (2.5 g, 4.46mmol), potassium acetate(1.3 g, 13.38mmol), bis (pinacolato)diboron (2.83 g, 11.15 mmol) 을 교반 시키면서 녹인 뒤, Ar_2 가스 상태를 유지하고 80°C로 24시간 반응시킨다. 반응이 끝나면 상온까지 냉각시킨 뒤, 증류수/chloroform을 이용해 추출한다. 무수 Na_2SO_4 로 건조한 뒤, 회전증발기로 chloroform을 제거하고 chloroform : hexane 혼합 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하였다. 위의 분리법을 행하면 2가지 생성물을 얻게 되는데, 첫 번째, TLC 상에서 보라색을 띄는 분말 형태의 목표 생성물을 얻을 수 있다. [yield: 39%, R_f : 0.33 (silica gel, CH_2Cl_2 -hexane, 9:1)]이고, 두 번째, 다음 단계에서 합성할 물질인 자주색 분말 형태의 9,9'-bis[perylene-3,4-dicarboxylic-3,4-(2,6-diisopropylphenylimide)]를 부생성물로 얻었다 [11]. yield: 9.2%, R_f : 0.10 (silica gel, CH_2Cl_2 -hexane, 9:1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.88 (d, 1H, J = 8.04 Hz), 8.86 (d, 1H, J = 3.28 Hz), 8.64 (d, 1H, J = 3.32), 8.47 (m, 1H, J_1 = 8.04, J_2 = 19.08 Hz), 8.21 (d, 1H, J = 7.68 Hz), 7.68 (t, 1H, J_1 = 8.04, J_2 = 8.08 Hz), 7.48 (t, 1H, J_1 = 7.68, J_2 = 7.68 Hz), 7.34 (d, 2H, J = 7.72 Hz), 2.76 (m, 2H, J_1 = 6.60, J_2 = 13.56 Hz), 1.47 (s, 12H, CH_3), 1.18 (d, 12H, J = 6.96 Hz)

2.2.4 1,4-diboronic ester naphthalene 합성

1,4-diboronic ester naphthalene(4) 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-dioxane 50 ml를 10분 동안 Ar_2 gas 상태에서 교반시킨다. 1,4-dibromonaphthalene (1 g, 3.49 mmol), bis(pinacolato)diboron (2.3 g 9.05 mmol), potassium acetate 1.7 g을 넣고 Ar_2 가스 상태를 유지하고 20분 간 교반시킨다. [$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$] CH_2Cl_2 를 0.1 g 넣고 Ar_2 gas 상태에서 80°C 24시간 반응시킨다. 반응완료 후 (어두운 갈색) 진공회전증발기를 이용하여 용매를 제거한 후, 증류수와 DCM 이용하여 추출하였다.

추출물을 농축시킨 후, column chromatography (hexane과 DCM 사용)으로 분리하여 갈색의 생성물을 얻었다.

yield: 56%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.09 (d, 2H, 2.21 Hz), 7.69 (d, 2H, 3.24 Hz), 7.66 (d, 2H, 2.36 Hz), 1.3 (s, 24H, CH_3). MS (8 KV) : m/z (%) 381 (100) [M^+].

2.2.5

Naphthalene-1,4-bis(N,N'-2,6-diisopropylphenyl-perylene-3,4-dicarboximide) 합성

Naphthalene-1,4-bis(N,N'-2,6-diisopropylphenyl-perylene-3,4-dicarboximide)(6). 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 앞의 두 물질 (2), (4)을 2:1 물 비로 각각 0.29 g (0.52 mmol), 0.1 g (0.26 mmol)씩 첨가하고 Ar₂ 가스를 주입하여 플라스크 내부를 Ar₂ 상태로 만든다. Cesium carbonate (0.51 g, 1.56 mmol)을 첨가하고 anhydrous toluene 50 mL을 넣고 20분간 교반하며 위의 물질을 완전히 녹인다. 마지막으로 tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0) (0.042 g, 0.036 mmol)을 넣고 Ar₂ 가스 분위기 하에서 85°C로 24시간 환류시킨다. 반응이 끝나면 상온까지 냉각시킨 뒤, 증류수/chloroform을 이용해 추출한다. 회전증발기로 chloroform을 제거하고, chloroform : hexane 혼합용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 자주색 분말 형태의 생성물을 얻었다. yield: 55.4%, 문헌에 보고된 방법으로 (3)과, (5)물질을 2:1 물 비로 위와 같은 반응 조건으로 반응시켜 동일한 생성물을 얻을 수 있었다 [12]. yield: 37%, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.85 (t, 6H, J₁ = 8.02, J₂ = 8.24 Hz), 8.71 (d, 2H, J = 7.93 Hz), 8.68 (d, 2H, J = 8.12), 8.57 (d, 4H, J = 6.22 Hz), 8.13 (d, 2H, J = 8.66 Hz), 7.98 (d, 2H, J = 7.21 Hz), 7.63 (d, 2H, J = 7.54 Hz), 7.42 (d, 4H, J = 6.42 Hz), 7.39 (m, 2H, J₁ = 7.38, J₂ = 7.38 Hz), 7.27 (d, 4H, J = 6.78 Hz), 2.83 (m, 4H, J₁ = 6.82, J₂ = 6.82 Hz), 1.31 (d, 24H, J = 7.59 Hz). MS (8 KV) : m/z (%) 1087.6 (100) [M⁺].

2.2.6

N,N'-diisopropylphenyl-1,6,8,10,12,14,17,19,21,23-decachloropentarylene-3,4:15,16-tetra-carboxyl bisimide 합성

N,N'-diisopropylphenyl-1,6,8,10,12,14,17,19,21,23-decachloropentarylene-3,4:15,16-tetra-carboxyl bisimide(7). 50 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에, 앞의 실험에서 얻은 (6)번 물질 (0.1 g, 0.09 mmol), AlCl₃ (0.1 g, 0.735 mmol)과 chlorobenzene 25 mL에 녹여 80°C에서 2시간 교반하면서 반응시킨다. 반응이 끝나면 상온까지 냉각시킨 뒤, 메탄올 150 mL를 첨가한 다음, 생성된 침전물을 여과하고 DCM으로 충분히 씻

어준 후 건조시켜 검정색 분말 형태의 최종 생성물을 얻었다. 원소분석을 이용하여 최종물질을 확인했다. yield: 28%, [C₇₈H₄₄N₂O₄ calc.:C, 65; H, 3.1; N, 1.9. Found: C, 69; H, 3.4; N, 2.8%]. IR spectrum(KBr) : ν = 3105(C-H). 1701(C=O), 1692(C=O), 1588(C=C), 838(C-Cl) cm⁻¹.

3. 결과 및 고찰

3.1 Imide 작용기의 역할

벤젠고리가 연속되는 구조(rylene derivatives)는 화학적, 광화학적으로 매우 안정한 성질을 갖지만, 근적외선 영역의 파장 보단 자외선 혹은 가시광선 영역의 파장을 잘 흡수한다. 그리고 벤젠고리가 연속되는 공액구조가 길어질수록 흡수 파장은 장파장 영역으로 이동한다. 그러나 공액구조가 길어질수록 유기 용매에 대한 용해도가 감소하는 경향을 나타낸다. 보안성 색소의 용도로는 내용매성 즉 용매에 대한 용해도가 낮을수록 유리하지만, 너무 용해도가 낮으면 합성에 어려움이 따른다. Rylene 구조에서 용해도는 imide 기에 있는 치환기의 종류에 따라서 주로 결정된다. 이러한 연유로 열적, 화학적으로 안정한 성질을 유지 하면서, 용해도 문제를 동시에 해결하기 위하여 기존의 긴 알킬 사슬 대신에 더욱 안정하고, 입체 장애를 갖는 방향족 구조인 2,6-diisopropylphenyl기를 imide 작용기에 도입하여 열적·화학적 안정성을 갖게 만들고, 용해도 문제도 해결하였다.

3.2 pentarylene Bisimide의 흡광특성

합성한 N,N'-diisopropylphenyl-1,6,8,10,12,14,17,19,21,23-decachloropentarylene-3,4:15,16-tetra-carboxyl bisimide를 CHCl₃ 용매에 3 ppm 농도로 녹여 UV/VIS/NIR 스펙트럼을 측정하여 그림 1에 나타내었다. 862 nm에서 최대흡수를 나타내었으며, 최대흡수 파장에서 0.419의 흡수도를 나타내었다. 이 결과를 이용하여 몰흡광계수를 계산하면 약 190,000 g/cm² mol의 매우 큰 몰흡광계수를 갖는 것을 확인하였다. 본 연구팀에서 이전에 발표한 quaterrylene 유도체는 766 nm에서 최대흡수 파장을 나타내었는데 [8]. 공액 구조의 길이를 늘린 pentarylene 유도체는 약 100 nm 정도 최대흡수 파장이 장파장 영역으로 이동이 일어

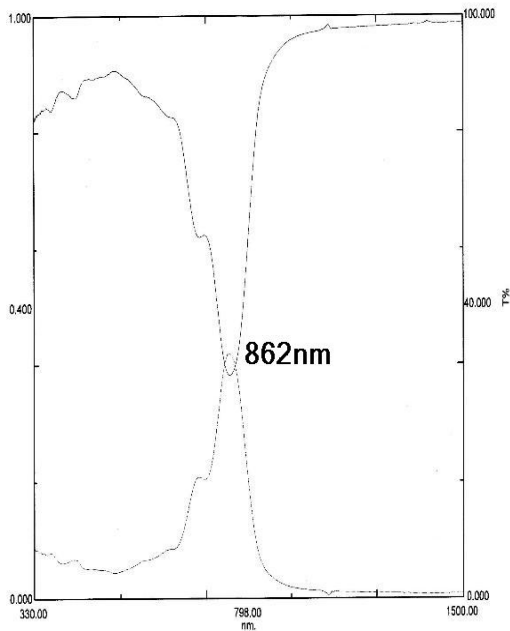


Fig. 1. UV/VIS/NIR spectra of pentarylene bisimide.

났을 뿐만 아니라 흡광계수도 크게 증가하는 분광 특성을 나타내었다. 이와 같이 pentarylene 유도체는 862 nm 파장영역에서 매우 뛰어난 흡광특성을 나타내어 기존 근적외선 colorant가 흡수하지 못하는 파장 영역까지 보완할 수 있어서, 새로운 근적외선 colorant로의 이용이 가능할 것으로 생각한다.

3.3 pentarylene Bisimide의 열적 성질

N,N'-diisopropylphenyl-1,6,8,10,12,14,17,19,21,23-decachloropentarylene-3,4:15,16-tetra-carboxyl bisimide의 열중량분석 (TGA) 결과를 그림 2에 나타내었다.

질소 기류 하에 승온 속도 10°C/min 으로 50°C부터 900°C까지 측정된 결과로, 초기 미세하게 중량의 감소가 있지만, 이것은 불순물의 영향인 것으로 생각한다. 그러나 300°C 이상부터 급격하게 중량 감소가 일어나는 보아 300°C까지는 pentarylene bisimide가 열적으로 안정함을 알 수 있었다.

이러한 우수한 열적 안정성은 방향성을 갖는 벤젠 고리의 연속인 rylene 구조와 방향족 구조인 2,6-diisopropylphenylimide 작용기의 역할에 기인하는 것으로 추정한다.

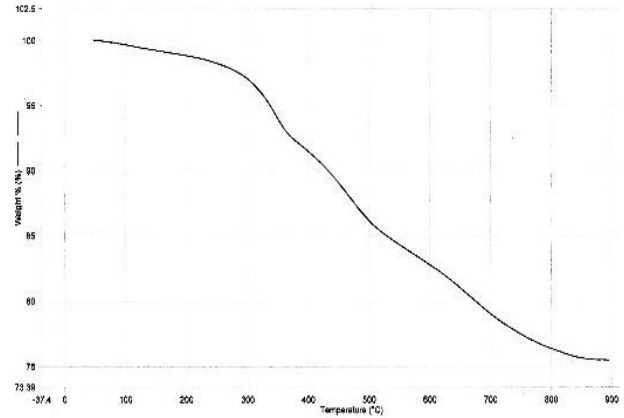


Fig. 2. TGA spectrum of pentarylene bisimide.

3.4 pentarylene Bisimide의 내용매성 및 내화학적성

근적외선 영역의 파장을 흡수하는 염료가 보안성 염료로 사용되기 위해 유기 용매에 용출되어 나오지 않는 내용매성이 필요하다. 평판 바니시를 이용한 RI 전색을 사용하고 시료를 3 wt% 농도로 만들어 862 nm 파장의 반사율을 측정하였다. 각 용매의 실험 조건은 표 1에 나타내었다. 용매로 처리하기 전 반사율과 처리 후의 반사율을 측정하여 유기 용매에 의한 염료의 용출을 확인할 수 있다.

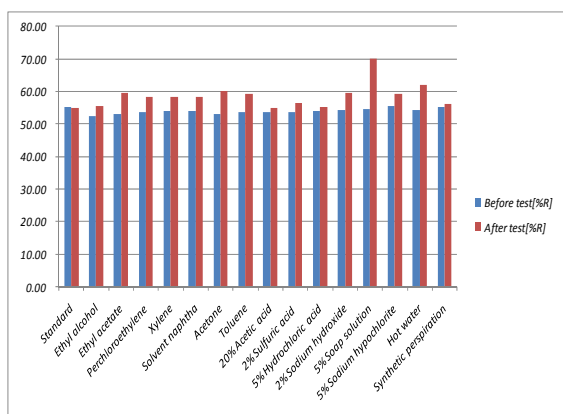
실험 결과를 막대 그래프로 나타낸 그림 3에서 알 수 있는 것으로, ethyl alcohol, ethyl acetate, perchloroethylene 같은 유기 용매에서 처리 전과 후의 반사율이 거의 유사하게 측정되었으며, xylene, solvent naphtha, toluene의 용매에서도 매우 낮은 용출을 나타내었다. 그리고 pentarylene bisimide는 NMR 분석이나 MALDI-TOF 질량분석이 불가능할 정도로 모든 용매에 낮은 용해도를 나타내었다.

산성 물질인 20% acetic acid, 2% sulfuric acid, 5% hydrochloric acid에 처리 전, 후의 반사율 차이가 거의 없다. 또한 염기성의 2% sodium hydroxide, 5% soap solution, 5% sodium hypochlorite로 처리 시에는 상대적으로 낮은 안정성을 나타내었다.

이러한 결과는 이전에 발표한 quqrrylene bisimide 유도체보다 훨씬 우수한 내용제성 및 내약품성을 pentarylene bisimide가 가짐을 확인할 수 있었다.

Table 1. The reflexivity properties of pentarylene bisimide in various solvents according to time and temperature.

| Solvent | Condition | Before test | After test |
|------------------------|---------------|-------------|------------|
| Standard | - | 55.29 | 54.84 |
| Ethyl alcohol | 23°C, 30 min | 52.56 | 55.62 |
| Ethyl acetate | 23°C, 30 min | 53.18 | 59.57 |
| Perchloro-ethylene | 23°C, 30 min | 53.59 | 58.16 |
| Xylene | 23°C, 30 min | 53.94 | 58.33 |
| Solvent naphtha | 23°C, 30 min | 53.98 | 58.20 |
| Acetone | 23°C, 30 min | 52.99 | 60.08 |
| Toluene | 23°C, 30 min | 53.72 | 59.34 |
| 20% Acetic acid | 23°C, 30 min | 53.72 | 54.92 |
| 2% Sulfuric acid | 23°C, 30 min | 53.70 | 56.40 |
| 5% Hydrochloric acid | 23°C, 30 min | 53.90 | 55.36 |
| 2% Sodium hydroxide | 23°C, 30 min | 54.26 | 59.42 |
| 5% Soap solution | 80°C, 30 min | 54.47 | 70.03 |
| 5% Sodium hypochlorite | 23°C, 30 min | 55.67 | 59.10 |
| Hot water | 100°C, 30 min | 54.22 | 62.14 |
| Synthetic perspiration | 23°C, 30 min | 55.12 | 56.11 |

**Fig. 3.** Graph of the reflexivity in various solvents.

4. 결론

perylene-bisanhydrid에 2,6-diisopropylphenylimide 작용기를 도입하여 perylene monoimide(1)을 합성하였고, 9-bromoperylene monoimide(2)와 1,4-boronic ester naphthalene(4)의 suzuki coupling 반응과 AlCl_3 을 이용한 방향족 고리화 반응을 통하여 큰 공액구조를 갖는 pentarylene bisimide를 합성하였다.

문헌에 발표되어 있는 9-boronic ester perylene monoimide(3)과 1,4-dibromo naphthalene(5)의 suzuki coupling 반응과 고리화 반응으로 최종 목표물질을 합성할 수 있으나 상대적으로 수율이 낮고, 불순물 제거에도 어려움이 있기 때문에 앞서 설명한 방법으로 합성을 추진하였다. 질량분석과 NMR분석을 통해 중간체들을 확인하면서 실험을 하였고, 최종 생성물은 용해도가 매우 낮아 NMR 분석이나 MALDI-TOF 분석은 수행할 수 가 없었다. 그러나 원소분석과 FT-IR을 통해 pentarylene bisimide 구조를 확인하였으며, 또한 UV/Vis/NIR 스펙트럼에서 862 nm의 최대흡수파장으로 pentarylene bisimide의 합성을 간접적으로 확인할 수 있었다.

합성한 pentarylene bisimide는 연속적인 벤젠의 긴 공액구조를 바탕으로 근적외선 영역인 862 nm에서 최대흡수파장을 나타내었으며, 최대흡수파장에서 190,000 g/cm mol 정도의 매우 큰 몰흡광계수를 나타내었다. 또한 TGA 분석에서는 300°C까지 현저한 질량감소가 없는 아주 우수한 열적 안정성을 나타내었다. 또한 다양한 유기 용매에 대한 우수한 내용매성과 산성, 염기성 그리고 비누 성분 등의 처리 시에도 매우 안정한 내화학성을 가짐을 확인하였다. 이러한 우수한 분광 특성, 열적 안정성, 내용매성 및 내화학성을 갖는 pentarylene bisimide는 아주 우수한 위조방지용 NIR 색소로 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

REFERENCES

- [1] C. Jiao and J. Wu, *Curr. Org. Chem.*, **14**, 2145 (2010).
- [2] M. Emmelius, G. Pawlowski, and H. W Vollmann, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **28**, 1445 (1989).
- [3] T. Kololuoma, J. A. I. Oksanen, P. Raerinne, and J. T. Rantala, *J. Mater. Res.*, **16**, 2186 (2001).
- [4] H. Imahori, T. Umeyama, and S. Ito, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1809 (2009).

- [5] T. Tani and S. Kikuchi, *Photogr. Sci. Engl.*, **11**, 129 (1967).
- [6] C. Kohl, S. Becker, and K. Mullen, *Chem. Commun.*, **23**, 2778 (2002).
- [7] J. D. Swalen, *Mol. Electron.*, **2**, 155 (1986).
- [8] K. S. Park and Y. T. Jeong, *J. KIEEME*, **24**, 398 (2011).
- [9] K. Y. Tomizaki, Patchanita, Thamyongkit, R. S. Loewe, and J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **59**, 1191 (2003).
- [10] L. Feiler, H. Langhals, and K. Polborn, *Liebigs Ann.*, **26**, 1229 (1995).
- [11] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, and K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2357 (1998).
- [12] N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, and K. Mullen, *Angewandte Chemie*, **45**, 1401 (2006).