

공학석사 학위논문

마이크로파 에너지를 이용한 기능성
색소의 합성에 관한 연구



2005 년 2 월

부경대학교 대학원

고분자 공학과

신 준 식

신준식의 공학석사 학위논문을 인준함.

2005년 2월

주 심 공학박사 박 찬 영



위 원 공학박사 민 성 기



위 원 공학박사 박 성 수 인

Contents

Contents.....	i
List of Tables.....	iv
List of Figures.....	v
Abstract.....	vii

Chapter I . Introduction

: The Objective and the Scope of the Work.....	1
--	---

Chapter II . Theoretical Background.....3

2-1. Functional Dyes.....	3
2-1-1. Polymethine dyes.....	6
2-1-2. Squarylium dye.....	8
2-1-3. Dithiolene Metal Complex dye.....	9
2-1-3-1. Synthetic Method of Dithiolene Metal Complex Dye.....	11
2-1-3-2. Application of Dithiolene Metal Complex.....	13
2-1-4. Phthalocyanine.....	14
2-1-4-1. Synthetic Method of Oxotitanium Phthalocyanine.....	16
2-1-4-2. Application of Oxotitanium Phthalocyanine.....	16
2-2. Microwave.....	18
2-2-1. Characteristic of Microwave.....	21
2-2-2. 유전체 손실 기구.....	25
2-2-3. 마이크로파 유기 합성.....	28
2-2-4. 마이크로파의 열적/비열적 효과.....	32
2-2-5. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향.....	33

Chapter III. Experimental	37
3-1. 재래식 및 마이크로파 합성 장치.....	37
3-2. The Synthesis of Polymethine Dyes.....	39
3-2-1. Materials.....	39
3-2-2. Conventional Synthetic Method.....	40
3-2-2-1. 2,3,3-trimethyl-4,5-benzoindole의 알킬화.....	40
3-2-2-2. Polymethine dye 합성.....	40
3-2-3. Microwave Synthetic Method.....	43
3-2-3-1. 2,3,3-trimethyl-4,5-benzoindole의 알킬화.....	43
3-2-3-2. Polymethine dye 합성.....	43
3-3. The Synthesis of Symmetrical Squarylium Dye.....	44
3-3-1. Materials.....	44
3-3-2. 재래식 합성 방법에 의한 Squarylium dye의 합성.....	44
3-3-3. 마이크로파 합성 방법에 의한 Squarylium dye의 합성.....	45
3-4. The Synthesis of Dithiolene Metal Complex Dye.....	47
3-4-1. Materials.....	47
3-4-2. Conventional Synthetic Method.....	49
3-4-2-1. Benzoin 합성.....	49
3-4-2-2. Thiophosphate ester 합성.....	49
3-4-2-3. Metal complex 색소 합성.....	50
3-4-3. Microwave Synthetic Method.....	51
3-5. The Synthesis of Oxotitanium Phthalocyanine.....	52
3-5-1. Materials.....	52
3-5-2. Conventional Synthetic Method.....	52
3-5-3. Microwave Synthetic Method.....	53

Chapter IV. Result and Discussion	55
4-1. 재래식 및 마이크로파 합성 수율 비교.....	55
4-2. 분광학적 특성.....	61
4-3. 결정화 거동.....	66
 Chapter IV. Conclusions	69
 References	70

List of Tables

Chapter II

Table 1. Temperatures of the liquid samples irradiated at the microwave power of 600 W.....	23
Table 2. Temperatures of the solid samples irradiated at the microwave power of 600 W.....	24
Table 3. A comparison of reaction times and yield in representative reactions using classical and microwave heating.....	30
Table 4. A series of 2-trifluoro-methylarylimidazoles synthesized by cyclocondensation of mono tri fluoro acetylated o-arylenediamines.....	31

Chapter III

Table 5. The yields of various dyes synthesized by conventional and microwave synthetic methods.....	57
Table 6. Parameters of various solvents related with microwave dielectric heating.....	59

List of Figures

Chapter II

Figure 1. The chemical structure of typical functional dyes.....	5
Figure 2. The schematic of cyanine dye having various methine substitutes.....	7
Figure 3. Resonant structure of dithiolene-type nickel complex.....	10
Figure 4. The synthetic scheme of dithiolene metal complex dye.....	12
Figure 5. Elements employed in the preparation of phthalocyanine.....	15
Figure 6. The synthetic scheme of oxotitanium phthalocyanine dye.....	17
Figure 7. Electromagnetic spectrum.....	20
Figure 8. $\tan \delta$ with increasing temperature for fused-silica and soda-lime-silica glasses.....	22
Figure 9. Schematic presentation of polarization mechanism.....	28
Figure 10. The schematic of dipole polarization under microwaves ; (a) without any constraint, (b) submitted to a continuous electric field, and (c) submitted to an alternating electric field with microwave frequency.....	29
Figure 11. The schematic presentation of volumetric microwave heating, compared to classical heating.....	35
Figure 12. Yield against time for Diels-Alder reaction with xylene.....	36

Chapter III

Figure 13. The schematic diagram of microwave system.....	38
Figure 14. The synthetic scheme of polymethine dye having various substitutes.....	42

Figure 15. The synthetic scheme of symmetrical squarylium dye.....	46
Figure 16. The synthetic scheme of dithiolene nickel complex dye.....	48

Chapter IV

Figure 17. The synthetic scheme of oxotitanium phthalocyanine dye...	54
Figure 18. Heating profile of various solvents at 400 W input power of microwave energy.....	58
Figure 19. Heating profile of TiOPc synthesized for 6 min at 400 W input power of microwave energy.....	60
Figure 20. UV-vis. absorption spectra of polymethine dyes.....	62
Figure 21. UV-vis. absorption spectra of squarylium dye.....	63
Figure 22. Near-infrared absorption spectra of dithiolene nickel complex dye.....	64
Figure 23. UV-vis. absorption spectra of oxotitanium phthalocyanine dye.....	65
Figure 24. XRD pattern of α -TiOPc synthesized under conventional synthetic method.....	67
Figure 25. XRD patterns of α -TiOPcs synthesized at various times under microwave synthetic method.....	68

The Study for the Synthesis of Functional Dyes Using Microwave Energy

Jun-Sik Shin

Department of Polymer Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

In this century the functional dyes have been widely studied by many researchers for the synthesis and application of the advanced dyes having more improved characters. Functional dyes strongly absorb light and therefore they are applied to photoreceptor in the many fields such as optical recording media, thermal writing display, laser printing system, etc. Polymethine and squaylium dyes posses extended conjugation structure, therefore obtains extinction coefficients in solution at the red and near IR region (600~750m). On the other hand, dithiolene metal complexes absorb strongly light at the region of more long wavelength and they are usually applied to color filter. The microwave energy has been investigated as new heating resource in the many kinds of chemical reaction. In this study, we synthesized to the functional dyes, which are polymethine, squarylium, phthalocyanine and dithiolene metal complex, under the conventional and microwave synthetic processing. The dyes synthesized at various conditions are analyzed and compared by the means of UV-Vis-IR spectroscopy, XRD analysis, etc.

The Synthesis of Functional Dyes Using Microwave Energy

Chapter I . Introduction

: The Object and the Scope of the Work

최근, 전자산업의 기하학적 발전에 따라 새로운 기능을 보유한 신소재에 대한 관심이 높아지면서 전자 재료 분야에서 새로운 기능 및 특성을 보유하는 유기 색소들에 대한 연구들이 활발해지고 있다. 특히 유기 색소들중에서 NIR 흡수 색소들은 파장이 700 nm보다 큰 근적외선 영역에서 흡광도를 가지므로 반도체 레이저, 정보저장용 광학기록매체, 레이저 프린터의 전하발생재료, 레이저 필터, 바코드, PDP 표시 장치용 필터 등의 분야에 응용되고 상업화하기 위하여 연구 개발 중이다. 그중에서도 특히 polymethine, phthalocyanine, naphthalocyanine, naphthaloquinone, squarylium과 metal complex계 NIR 흡수 색소들에 관한 개념, 분자 설계, 제조 및 응용에 관한 많은 기초 연구들이 활발히 진행되고 있다[1]. 한편, 기존의 재래식 합성방법은 단순히 용매의 열전도도에 의한 용매 열 전달에 의해서 가열이 이루어지므로 반응시간이 길고 부산물의 생성량이 많기 때문에 상업적으로 대량생산을 하기 위해서는 많은 제약들이 발생되고 있는 실정이다.

최근 화학 합성분야에서는 기존의 적외선 가열 방식의 화학반응에 광, 플라즈마 또는 마이크로파 에너지와 같은 신개념의 에너지를 도입하여 새로운 반응기구에 의한 보다 향상된 수율 및 특성을 가진 물질을 합성하려는 추세가 증대되고 있다. 그렇지만, 국내에서는 아직도 이러한 새로운 연구 분야에 대해 연구 자료가 부족한 실정이며, 마이크로파 에너지를 이용한 기능성 안료 또는 NIR 흡수 색소에 대한 합성도 매우 부족한 실정

이다. 따라서, 본 연구에서는 최근 정보저장용 재료 및 전하발생물질로 사용되고 있는 methine계 색소와 phthalocyanine계 색소들의 합성, 디스플레이용 적외선 필터 및 정보저장용 매체의 oxygen quencher로 적용되는 dithiolene계 metal complex 근적외선 흡수 색소를 합성하는 공정에 청정합성법을 도입하기 위한 학문적 기초연구로서 재래식 합성법과 마이크로파 합성법으로 여러 종류의 색소들을 합성하였고, 이들의 합성조건 및 합성수율을 비교하였고 합성된 색소들의 물성들을 상호 비교하였다.

Chapter II. Theoretical Background

2-1. Functional Dyes

색소는 단순히 직물이나 플라스틱과 같은 고분자 물질에 색깔을 부여하기 위하여 처음으로 사용되었으며, 최근에는 이 용도이외에 전자재료 및 의료용 소재로서 특정 파장 영역에 대한 흡광체 또는 발광체로의 용도로 발전되고 있다.

주어진 Fig. 1과 같이 대표적인 기능성 색소들의 종류에는 (1) azo dye, (2) indigoid dye, (3) polymethine dye, (4) metal complex dye, (5) phthalocyanine dye, (6) anthraquinone dye 등이 있으며, 색소들의 구조적 차이에 따라서 전자적 또는 화학적 특성 및 분광학적 특성이 변화하며, 그에 따른 응용범위도 laser dye, optical recording media, solar cell, thermal writing display, laser printing system 분야 등에 이르기까지 매우 다양하게 발전하고 있다[2-6].

기능성 색소들 중에서 cyanine 형태를 가지는 polymethine 색소는 π 전자의 확장된 공액구조를 가지며 분자 중앙의 methine기의 길이와 치환체의 종류에 따라 분광학적 흡광영역이 자외선에서 적외선 영역까지 매우 광범위하고, 흡광도도 뛰어나기 때문에 다른 색소들보다 응용범위가 넓으며, 종류도 다양하다. 그러나 분자 내에 질소와 같은 비공유 전자쌍을 보유하는 원소가 있을 경우, 대기중의 활성산소에 의해서 photofading이나 degradation이 일어나기 때문에 photostability가 감소된다는 단점을 가지고 있다.

Metal complex 색소는 분자내의 금속이온이 주위의 하나 또는 그이상의 전자쌍 공여체와 배위결합을 형성하고 있는 킬레이트 화합물이며, 금

속의 종류에는 구리, 코발트, 철 또는 니켈과 같은 전이금속들이 사용된다. 특히, dithiolene metal complex 색소는 열안정성과 광안정성이 매우 뛰어나며, 치환기의 종류에 따라 흡광영역이 1200 nm의 근적외선까지 확장되기 때문에 주로 근적외선 흡수 색소로 사용되며, polymethine 색소와 같이 광안정성이 낮은 색소와 상용할 경우 광안정성을 향상시키는 광안정제로 사용될 수 있다. 그리고 squarylium 색소와 phthalocyanine 색소는 600~800nm 사이의 파장 영역에서 예리하고 강한 흡수 피크를 가지기 때문에 광감제 또는 전하 발생 재료로 사용되고 있다.

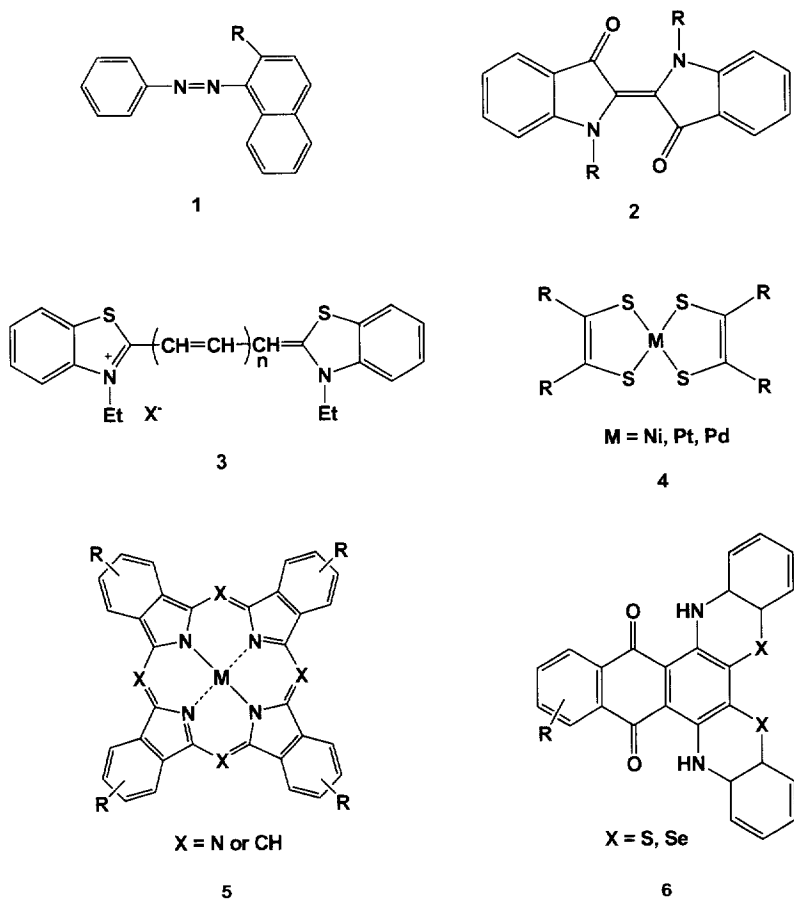
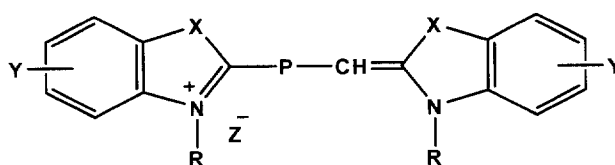


Figure 1. The chemical structure of typical functional dyes.

2-1-1. Polymethine Dyes

Polymethine계 색소는 cyanine계 색소의 한 부류에 속하며 분자 중앙이 methine 사슬에 의해 연결된 구조를 가진다. Polymethine 색소는 유기 색소 중에서는 분광학적으로 가장 광범위한 흡수영역을 나타내며, 분자 구조에 따라서 대략 340 nm에서 1400 nm까지 흡수영역을 변화시킬 수 있다. 기본적으로 cyanine 색소의 구조는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 분자 말단에 이중 방향족 고리를 가지고 있으며, 이중고리의 종류에 따라 대칭 또는 비대칭 구조의 cyanine 색소로 합성될 수 있다. 분자중앙에는 확장된 π 전자의 공액구조를 가진 사슬 또는 여러 가지 종류의 공액구조의 치환체로 연결될 수 있으며, 공액구조가 넓어질수록 분광학적 흡수 영역이 보다 장파장으로 이동하는 특징을 나타낸다[7,8].

Cyanine 색소는 넓은 범위의 분광흡수 특성 때문에 거의 모든 파장에 대한 감광체로 응용될 수 있으며, 특히 자외선에서부터 적외선 영역에 이르기까지 사용되고 있는 dye laser에 적합하다. 또한, 전자사진용 감광체, 변색성 색소, 태양전지용 흡광체 등으로 응용되고 있다.



Polymethine dyes	$P = \text{---}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{---}$
Squarylium dyes	$P = \text{---CH}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O}^-)=\text{C}(\text{O})\text{---}$
Croconium dyes	$P = \text{---CH}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})\text{---}$

Figure 2. The schematic of cyanine dye having various methine substitutes.

2-1-2. Squarylium Dye

Cyanine 색소의 한 종류로서 squaylium 색소는 1970년경에 처음 합성되었으며, 가시광선 및 근적외선 영역에서 높은 흡광특성을 보이며 대칭형 또는 비대칭형의 여러 가지 구조의 색소들이 연구되어지고 있다. 기본적으로 Squarylium 색소는 squaric acid와 두개의 동종 또는 이종 방향족 고리분자와의 축합반응을 통해 합성되어 질 수 있다. Squarylium 색소는 특히 600~750 nm 사이의 영역에서 좁고 강한 흡광도를 보이기 때문에 전하발생재료 또는 광학 기록 매체의 감광성 재료로 주로 연구되고 있다[9,10].

2-1-3. Dithiolene Metal Complex Dye

여러 가지 종류의 Metal complex 색소 중에서 킬레이트 형태의 화합물은 분자 중앙에 위치한 금속과 그 주위의 산소, 질소, 탄소 또는 황과 같은 원소들과 배위결합을 하고 있는 착물 형태로서 종류로는 dithiols, oxathiols, diamines 또는 dithiolene metal complex 등의 색소들이 있다.

Dithiols나 oxathiols 및 diamines의 Ni complex 색소는 700 nm 이상의 근적외선 영역에서 강한 흡수 밴드를 가지는 특징과 높은 열안정성 및 상대적으로 용해도가 양호하기 때문에 폭넓게 연구되어져왔다. 이러한 킬레이트 화합물은 안정한 10π 전자계를 가지고 있으며, 중성 ($z=0$)의 금속 성분은 $z=-1$ 또는 -2 의 값을 가지는 음이온으로 환원될 수 있다. 이때 중성 또는 단일 음이온 복합체는 근적외선 영역에서 강한 흡수 밴드 ($\log \epsilon=4$)를 가지며 중성상태 또는 1차 음이온 상태에서는 750~1200 nm에서 강한 적외선 흡수를 나타낸다.

Dithiolene계 metal complex 색소는 일반적으로 분자에 치환된 치환기가 전자 공여성일수록 bathochromic shift (심색효과)가 강하게 나타나며 중성의 dithiolene complex의 경우, 중심 금속원소가 $Pt < Ni < Pd$ 순으로 변화할수록 심색효과가 유발된다. 그리고, 중성의 1차 음이온으로 환원될 경우, 약 60~80 nm의 hypsochromic shift (천색효과)가 유발되는 것으로 알려져 있다. Ni, Pt 또는 Pd와 같은 전이금속이 분자중앙에 위치한 dithiolene계 metal complex 색소의 전자구조는 Fig. 3과 같이 두 개의 동등한 공명구조로 설명된다[11].

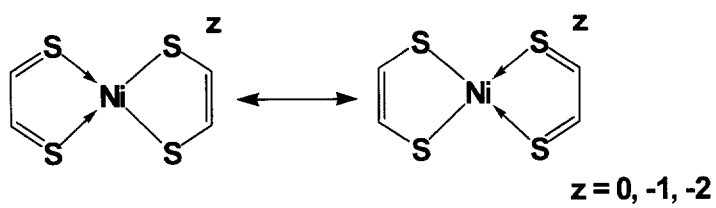


Figure 3. Resonant structure of dithiolene-type nickel complex.

2-1-3-1. Synthetic Method of Dithiolene Metal Complex Dye

Fig. 4에서 나타난바와 같이 dithiolene계 metal complex 색소를 합성하는 방법에는 출발물질로 phenylethanone을 사용하여 sulfide salt를 형성하는 반응과 nickel sulfide와 diphenylacetylene과의 반응을 사용하는 Steinkopf 반응이 있다. 후자의 방법을 사용할 경우, 부반응에 의해 tetraphenylthiophene과 같은 부생성물이 과량으로 생성되는 단점이 있다. 그 밖에 benzoin 및 benzoin 유도체와 같은 aclyoin과 phosphorus pentasulfide (P_2S_5)와의 반응을 거쳐 중간체를 형성한 다음 metal halide와의 metal 치환반응에 의해 metal complex dye를 형성하는 방법이 있으며, 본 연구에서는 마지막 합성방법으로 근적외선 흡수 색소를 합성하였고, 합성에 필요한 benzoin은 문헌에 따라 합성한다.

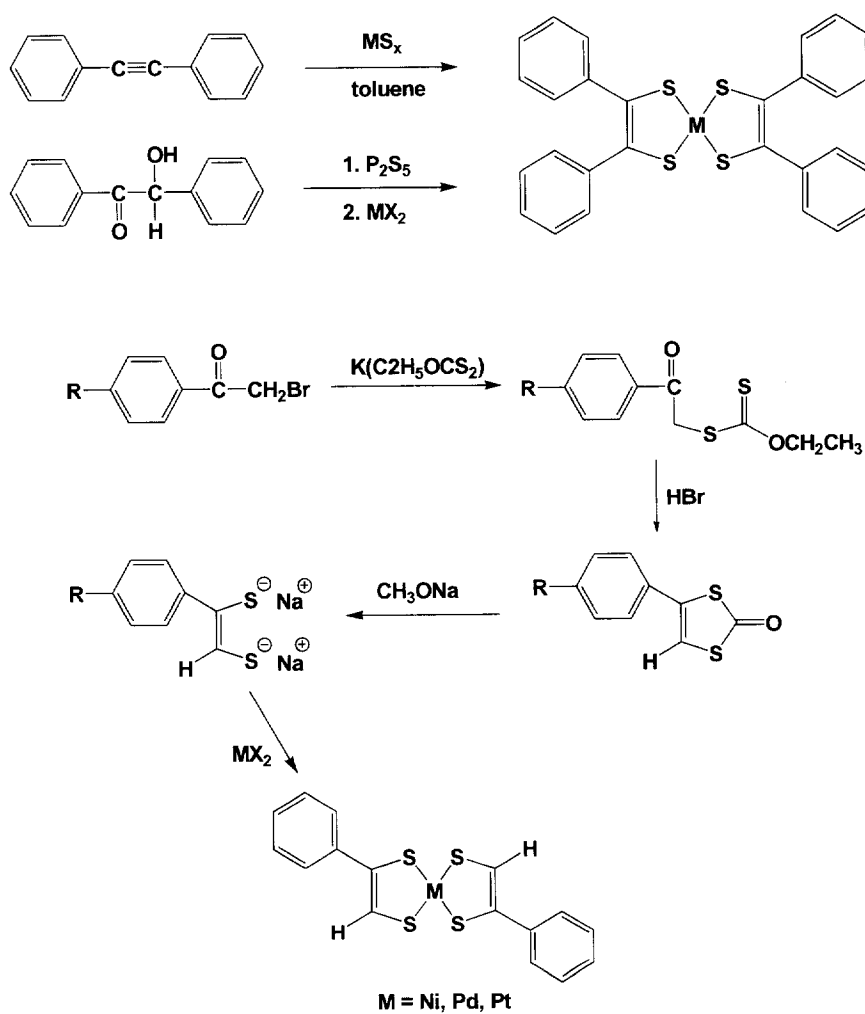


Figure 4. The synthetic scheme of dithiolene metal complex dye.

2-1-3-2. Application of Dithiolene Metal Complex

Dithiolene계 metal complex 색소는 GaAlAs 다이오드 레이저의 진동과장에 대한 낮은 반사도 때문에 광학 DRAW 디스크의 기록층의 색소로 사용되지 못하지만, cyanine계 색소가 공기중의 산소에 의해 quenching되는 현상을 제지할 수 있는 기능을 하기 때문에 cyanine계 색소가 레이저에 의해 유발되는 photofading 현상과 태양 빛에 의해 유발된 photofading 현상에 대한 금지제로서 광학 DRAW 디스크에 응용될 수 있다. 그리고 플라즈마 방전을 이용하여 형광체를 여기시키는 Plasma Display Panel (PDP)에 있어 불필요하게 발생하는 적외선파는 리모콘에서 사용되는 주파수 영역에 포함되기 때문에 이러한 불필요한 적외선파를 차단할 필요가 있다. 이때 투명한 고분자 수지에 혼합된 dithiolene nickel complex는 근적외선 흡수제로 적용될 수 있다.

2-1-4. Phthalocyanine

프탈로시아닌 색소는 4개의 pyrrole 단위로 구성된 거대분자이며, 분자 중앙에 두개의 수소를 가지는 무금속 프탈로시아닌 (H_2Pc)과 Fig. 5에 반투명 영역으로 보여지듯이 분자 중앙의 수소가 2가, 3가, 4가 등의 금속으로 치환된 금속 프탈로시아닌 ($CuPc$, $NiPc$, $CoPc$, $ZnPc$, $TiOPc$, $GaPc$, $VOPc$)으로 나눌 수 있다[12]. 프탈로시아닌은 분자내 거대고리에 16 π 전자를 가지며, 벤젠 고리에 24 π 전자를 보유하고 있으며, 또한 분자 대칭성과 구조적 안정성 때문에 열적으로 500°C 이하까지 안정하며, 화학적으로 강산·강염기에 안정하다. 프탈로시아닌은 결정성이 뛰어나며 합성 방법이나 재결정화 방법, 또는 치환된 금속의 종류에 따라 a , β , γ , m , ϵ 형태 등 여러 가지 종류의 결정 형태를 가지며, 결정형태에 따라 전기·화학적 또는 분광학적 흡수 특성이 달라진다. Oxotitanium phthalocyanine ($TiOPc$)는 일반적으로 무정형과 a , β , γ , m 형태의 4가지 결정형태를 가지며, β 형태의 $TiOPc$ 는 열적으로 안정하며, a 형태의 $TiOPc$ 는 열적으로 준안정 상태이며 γ 와 m 형태는 a 와 β 형태의 중간적 안정성을 가진다. 또한 전하생성물질로서 광감체적 특성은 $\gamma \geq$ 무정형 $> m > a > \beta$ 순으로 우수한 것으로 밝혀졌다. 그리고 거대 공액 구조를 가지는 프탈로시아닌은 중심 금속의 종류와 결정 구조에 따라 650~800nm 사이에서 예리한 흡수 밴드를 가진다.

2-1-4-1. Synthetic Method of Oxotitanium Phthalocyanine

중심 금속이 4가의 titanium인 oxotitanium phthalocyanine (TiOPc)은 Fig. 6과 같이 phthalonitrile, phthalimide, phthalic anhydride, diiminoisoindoline, 1,2-cyanobenzamide등과 같은 여러 가지 종류의 전구체와 titanium(IV) chloride 또는 titanium butoxide와의 축합 반응에 의해 합성될 수 있다. phthalimide와 phthalic anhydride를 출발물질로 사용할 경우, amminating agent로 urea 또는 ammonia가 필요하며 경우에 따라서는 ammonium molybdate와 같은 촉매를 사용하기도 한다[13]. 용매 합성법의 일반적인 합성 조건은 trichlorobenzene, nitrobenzene, quinoline, ethylene glycol, 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1-chloronaphthalene과 같은 고비점 용매를 사용하여 150~300℃에서 수 시간동안 가열하여 산·알칼리 정제를 거친 후에 생성물을 얻는다. 또한 Li_2Pc 와 titanium(IV) chloride와의 반응을 통한 금속 치환반응으로 고수율로 TiOPc를 얻는 방법도 연구되어진다.

2-1-4-2. Application of Oxotitanium Phthalocyanine

용액상태의 Oxotitanium phthalocyanine (TiOPc)는 700 nm의 파장에서 좁고 강한 흡수 밴드를 나타내고, 고체 필름 상태에서는 결정형에 따라 640~830 nm의 근적외선 영역까지 흡수 밴드가 변화하며, 이때 가시광선 영역의 흡수는 약하게 나타난다. 따라서 TiOPc는 780 nm의 파장대를 사용하는 diode laser에 대한 효과적인 광감체로써 사용될 수 있으며, 또한 광전도체, 정보저장용 기록매체로도 응용될 수 있다[14].

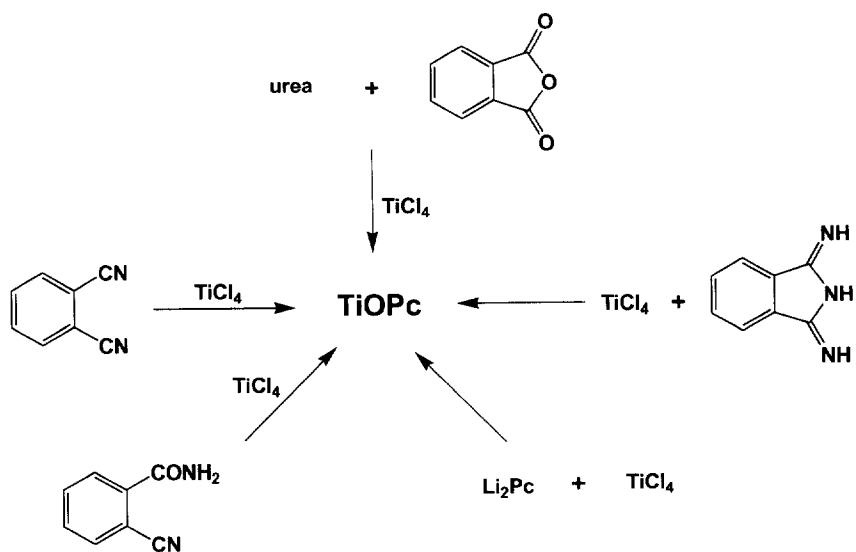


Figure 6. The synthetic scheme of oxotitanium phthalocyanine dye.

2-2. Microwave

마이크로파 에너지는 Fig. 7에 보여지듯이 파장이 1 cm~1 m이며, 주파수 범위가 30 GHz~300 MHz인 전자기파를 가리킨다[15]. 그리고 이 주파수 범위에서 레이더 주파수 영역과의 간섭을 피하기 위해서 가정용 또는 산업용 마이크로파 가열장치는 2.45 GHz의 주파수를 사용하고 있으며, 또한 이 주파수 영역에서 수분에 대한 마이크로파 에너지의 비열적 가열효과가 가장 큰 것으로 나타나고 있다[16].

마이크로파 에너지는 적외선 에너지를 사용하는 기존의 재래식 가열방식과는 달리 열전도나 대류에 의해 물질을 가열하지 않으며, 마이크로파에 조사되는 물질의 유전손실에 의한 비열적 가열효과가 가장 큰 특징이다. 따라서 마이크로파 에너지를 가열원으로 사용하면, 적외선 에너지와는 달리 선택적 가열, 내부 가열, 신속한 가열을 할 수 있으며, 짧은 시간과 높은 에너지 효율로 물질의 가열이 가능하므로 에너지 절약 및 공정시간의 단축 등의 차원에서 오래 전부터 식료품의 제조, 광석과 펄프의 건조, 고무의 가황 등에 상업적으로 이미 적용되고 있다[17,18]. 1980년경부터는 마이크로파 에너지를 폐기물 처리, 유기물의 합성, 무기물의 분해, 세라믹의 소결과 접합, 글라스의 가열 등에 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[19-23].

또한, 마이크로파 공정의 적용은 공정 시간과 에너지 비용의 절감, 선택적인 결정물질의 합성, 향상된 특성을 지닌 물질의 합성을 통하여 새로운 신소재의 합성 및 성능이 향상된 물질의 보다 효율적인 제조가 가능하다고 보고된다[24-27]. 특히, 마이크로파를 이용한 유기 재료의 합성에서는 마이크로파의 선택적 가열 특성에 기인하여 청정합성법으로 불리는 고수율의 무용매 합성법이 가능하므로 열전달 매체로 용매를 필수적으로 사용

하는 기존의 재래식합성법이 갖는 단점들을 극복할 수 있는 새로운 합성법으로서의 기대가 매우 크다. 따라서, 마이크로파 무용매 합성법과 같은 보다 효율적인 방법을 이용한 기능성 신소재들의 합성 및 응용 연구는 환경 친화적인 에너지원의 활용과 합성된 기능성 신소재들의 다양한 기술분야에의 응용을 통하여 21세기 신화학의 새로운 분야를 개척할 수 있을 것으로 사료된다.

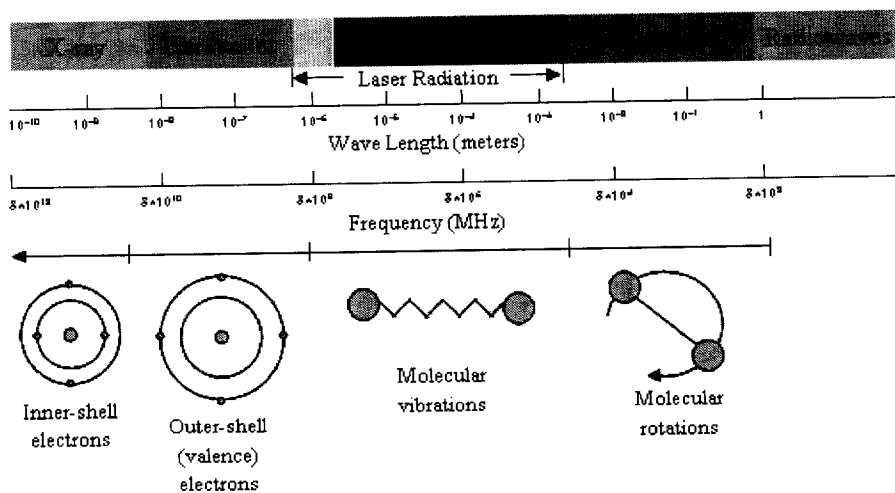


Figure 7. Electromagnetic spectrum.

2-2-1. Characteristic of Microwave

마이크로파가 재료에 조사되었을 때, 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 변하게 된다. 예를 들면, 높은 전기전도도 특성이 있는 금속 재료들은 마이크로파를 반사하므로 가열되지 않는다. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 및 실리카계 유리 등과 같은 세라믹스 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만, 주어진 Fig. 8과 같이 임계온도 이상의 고온에서는 이들의 손실정접($\tan\delta$) 값이 기하급수적으로 증가하므로 마이크로파와 점차적으로 coupling하여 효과적으로 흡수하여 가열되거나 열점 (hot spot)에 의한 thermal runaway 현상이 발생하기도 한다[28]. 물, 극성 용매, 극성 고분자 등과 같은 극성 재료, Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , Fe_2O_3 , CuO 등과 같은 전도체 또는 자성체 재료들은 주어진 Table 1 및 2와 같이 마이크로파를 잘 흡수하여 가열된다[29, 30]. 한편, 낮은 손실정접 값을 갖는 단열재료 또는 무극성 고분자 재료들은 마이크로파를 흡수하지 않으므로 가열되지 않는다.

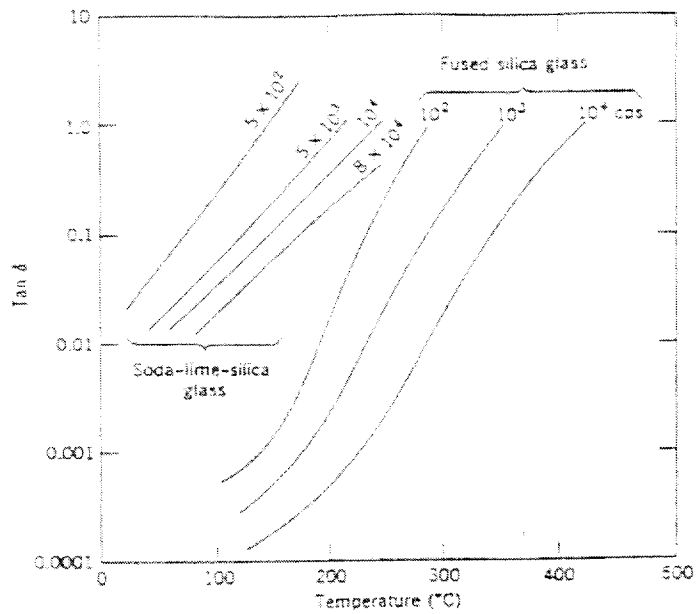


Figure 8. $\tan \delta$ with increasing temperature for fused-silica and soda-lime-silica glasses.

Table 1. Temperatures of the liquid samples irradiated at the microwave power of 600 W

Samples	Temperature after 1min irradiation (°C)	Boiling point (°C)	Dipole moment (Debye)
H ₂ O	81	100	2.5
EtOH	78	78	1.69
n-C ₅ H ₁₁ OH	106	137.9	1.70
CH ₃ COOH	110	117.9	1.70
DMF	131	153	3.82
n-C ₆ H ₁₄	25	68.7	0.0
CCl ₄	28	76.8	0.0

Table 2. Temperatures of the solid samples irradiated at the microwave power of 600 W

Samples	Irradiation time (min)	Final temperature (°C)
Al	6	577
C	1	1283
Co	3	697
Cu	7	228
Fe	7	768
Zn	3	581
CuO	6	67
Cu ₂ O	6	1012
Fe ₃ O ₄	3	1258
MnO	6	113
MnO ₂	6	1287
WO ₃	6	581
ZnO	3	1270

2-2-2. 유전체 손실 기구

마이크로파가 재료에 조사되었을 때, 재료가 마이크로파에 의해 가열되는 원리를 Fig. 9에 주어진 분극 기구들을 통하여 유전손실의 결과로서 설명하고 있다[31]. 일반적으로 재료의 분극 기구는 전자분극, 원자분극, 쌍극자분극 또는 배향분극 및 공간전하분극의 네 가지로 구분한다. 유전손실이 어떤 분극 기구의 작용으로부터 발생하는지는 전자기파의 주파수, 재료의 종류, 온도 등의 요인에 의해 크게 좌우된다.

재료 내에서 일어나는 유전손실은 외부 전자기장이 가해질 때 발생하는 재료의 분극현상과 직접적인 관계가 있다. 마이크로파 파장하에서 배향 분극은 주요한 손실기구중의 하나로 알려져 있다. 예를 들면, 마이크로파 파장하에서 물과 극성 용매의 발열 (유기화학반응)은 주로 쌍극자 재배열에 의한 배향 분극의 결과로 알려져 있다[32]. 쌍극자가 무질서하게 배열된 유전체에 전자기장이 가해지면 재료 내의 쌍극자들은 전자기장의 반대 방향으로 배향하려는 경향이 있고, 쌍극자들이 전자기장의 반대 방향으로 정렬되면 쌍극자에 의한 전자기장이 발생하므로 내부 전자기장이 감소된다. 외부 전자기장의 방향이 계속적으로 바뀌게 되면 쌍극자들이 상기와 같이 계속 변하게 된다. 이때, 마이크로파와 같은 1 GHz 이상의 빠른 전자의 변화가 유전체에 가해지면 질량과 관성을 가지는 물리적 실체인 쌍극자가 전장이 변화하는 속도를 따르지 못하기 때문에 가해진 전기장에 대해서 위상 지연이 발생하게 되며, 지연되는 정도만큼 유전손실이 일어나서 발생하게 되는 것이다. 즉, 분자 내에서 쌍극자의 회전이나 진동이 발생하고, 그 내부 마찰에 의해서 열이 발생된다.

마이크로파 파장하에서 세라믹스 및 유리의 발열은 주로 상온에서는 이온분극으로 고온에서는 공간전하분극 (ion migration loss 및

conduction loss)에 의한 에너지 손실의 결과로 알려져 있다[31]. 자유전도전자를 갖고 있는 반도체 재료, 금속 또는 금속 산화물들의 미세한 고체 입자들의 발열은 공간전하분극에 의한 에너지 손실의 결과로 알려져 있다.

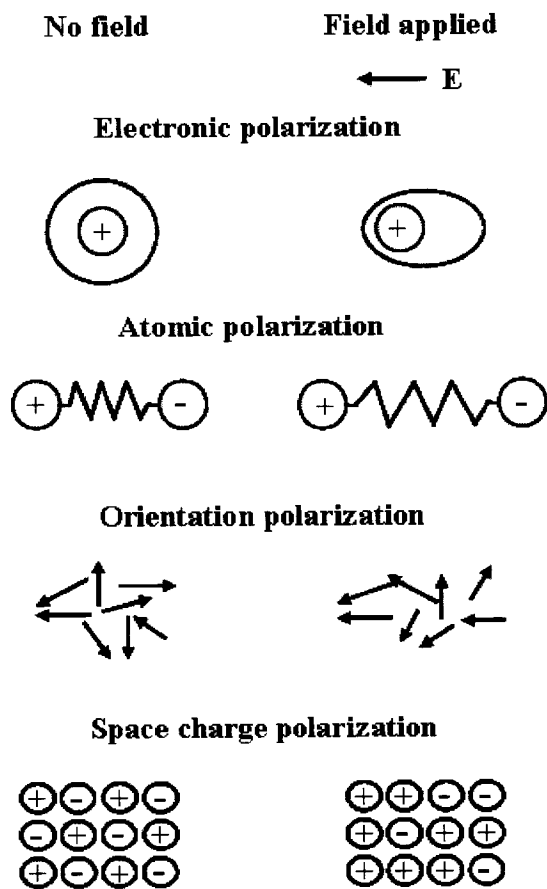


Figure 9. Schematic presentation of polarization mechanism.

2-2-3. 마이크로파 유기 합성

화학반응에서 물질과 마이크로파간의 상호작용으로 인하여 분극현상이 일어나고 이로 인하여 에너지 손실이 발생되어 물질이 가열된다. 즉, 극성 분자들과 전자기장 사이의 쌍극자-쌍극자 상호작용의 결과로서 주어진 Fig. 10과 같이 쌍극자 분극(dipolar polarization)이 일어나고, 마이크로파 영역에서 전기장의 교대가 쌍극자가 상호배향을 변화시킬 때, 분자들의 분자간 마찰 및 뒤섞기의 결과로서 마이크로파 에너지가 열로 전달된다. 이때 마이크로파가 화학반응에 열적효과 (thermal effect) 및 비열적효과 (non-thermal effect)로서 영향을 미치고 이로 인하여 마이크로파 조사에 의한 화학반응의 가속화가 일어난다[32, 33]. 예를 들면, 주어진 Table 3과 같이 일반적으로 여러 종류의 화학 반응에 마이크로파가 조사되면 화학반응속도가 증가되어 재래식 합성법에 비하여 반응 시간이 급속히 짧아지고, 초기반응물 및 최종생성물의 화학구조가 복잡할수록 마이크로파의 가열효과가 매우 극대화된다. 또한, 주어진 Table 4와 같이 monotrifluoroacetamido o-arylenediamines의 환축합 반응으로부터 여러 종류의 2-trifluoromethylarylimidazoles을 합성하는 경우에도 마이크로파 효과에 기인하여 재래식에 비하여 짧은 반응시간에도 합성 수율이 매우 높다.

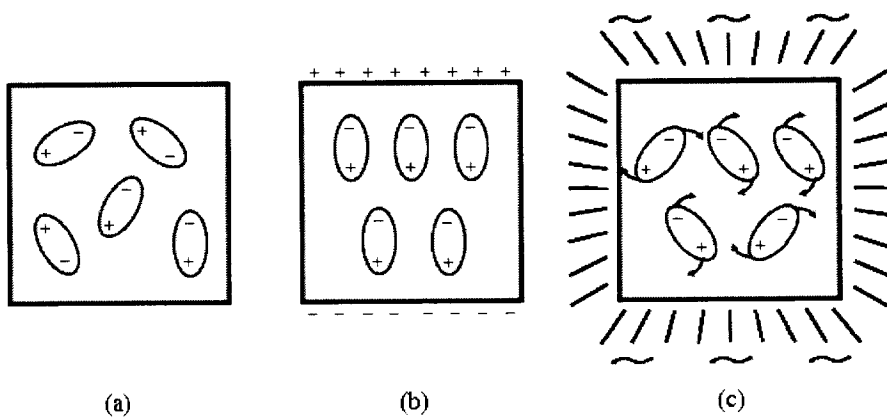


Figure 10. The schematic of dipole polarization under microwaves; (a) without any constraint, (b) submitted to a continuous electric field, and (c) submitted to an alternating electric field with microwave frequency.

Table 3. A comparison of reaction times and yield in representative reactions using classical and microwave heating

Compound synthesized	Procedure followed	Reaction time	Average yield (%)	$k_{\text{microwave}}/k_{\text{classical}}$
<u>Hydrolysis of benzamide to benzoic acid in water</u>				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Classical	1 h	90	–
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Microwave	10 min	90	6
<u>Oxidation of toluene to benzoic acid in water</u>				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Classical	25 min	40	–
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Microwave	5 min	40	5
<u>Esterification of benzoic acid with methanol</u>				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Classical	8 h	74	–
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Microwave	5 min	76	96
<u>$\text{S}_{\text{N}}2$ reaction of 4-cyanophenoxide ion with benzylchloride in methanol</u>				
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Classical	16 h	89	–
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Microwave	4 min	93	240
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Classical	12 h	65	–
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Microwave	35 sec	65	1240

Table 4. A series of 2-trifluoromethylarylimidazoles synthesized by cyclocondensation of monotrifluoroacetylated o-arylenediamines

R ₁	R ₂	Temperature (°C)	Yield (%)	
			Microwave (2min)	Classical (20h)
H	H	125	87	23
H	CH ₃	127	84	19
NO ₂	H	134	95	28

2-2-4. 마이크로파의 열적/비열적 효과

유기반응에서 마이크로파 효과는 물질과 마이크로파간의 상호작용으로부터 발생되며, 이 상호작용은 열적 효과와 비열적 효과로 분류된다. 열적 효과는 전자기장하에서 극성 분자들의 쌍극자 회전에 의한 마찰과 교반이 일어나는 에너지 손실 기구에 의해 열로서 방출되는 현상이다. 한편, 용액에서 극성 분자들은 마이크로파를 흡수하여 가열되고, 비극성 분자들은 마이크로파가 투과하여 가열되지 않는 특성 때문에 과열(superheating) 또는 열점(hot spot)이 발생되고 이는 핵 생성을 방해한다. 마이크로파의 비열적 효과는 아래에 주어진 식(1)과 (2)에 의해 설명할 수 있다[32].

$$k = A \exp(-G / RT) \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

여기서, k 는 반응속도, A 는 상수, G 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대 온도, H 는 엔탈피, S 는 엔트로피를 나타낸다. 반응 속도의 증가는 A 의 증가 또는 G 의 감소를 의미한다. 마이크로파는 유기반응에서 극성 분자들의 충돌을 증가시키므로 상수 A 가 증가되거나 쌍극자들을 연속적으로 분극화시키므로 TS 항이 증가되어서 G 가 감소된다. 즉, 마이크로파에 의한 유기반응에서는 분자간 충돌 횟수의 증가 또는 반응 활성화 에너지의 감소가 일어나기 때문에 반응속도가 증가된다고 설명할 수 있다 [34, 35].

2-2-5. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향

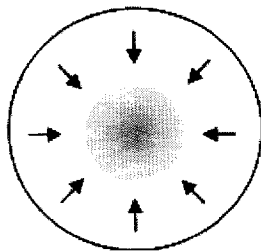
화학반응에 사용되는 반응 용매의 종류에 따라 마이크로파 영향이 상이하게 미친다. 극성 용매를 사용하는 화학반응에서는 용매의 극성 분자들과 마이크로파간의 상호작용에 의하여 열이 발생되고, 열전달은 용매 분자들로부터 나머지 반응물로 전달된다. 따라서, 극성 용매들의 마이크로파 흡수로 말미암아 반응물에는 마이크로파 효과가 미치지 못하므로 화학반응속도가 가속화되지 않는다[36]. 예로서 마이크로파 조사하에서 propan-1-ol 용매를 사용하여 ethanoic acid의 에스테르화 반응에서는 반응속도가 재래식 가열의 경우와 거의 동일하다[37].

무극성 용매 (xylene, toluene, carbon tetrachloride, hydrocarbons)를 사용하는 화학반응에서는 마이크로파가 무극성 용매에서는 거의 흡수되지 않고 투과시키고, 반응물이 극성을 가지면 반응물로 집중적으로 마이크로파가 흡수되므로 열전달이 반응물로부터 용매 분자들로 전달된다. 따라서, 주어진 Fig. 11과 같이 마이크로파 가열과 재래식 가열간의 열전달 기구가 정반대이고, 반응물에 마이크로파 효과가 영향을 미치므로 화학반응속도가 빨라진다. 예로서 마이크로파 조사하에서 aryldiazepinone의 합성 반응에서는 재래식 합성에 비하여 반응속도 및 수율이 증대되고[38], dibutyl ether에 비하여 xylene 용매를 사용하였을 때 마이크로파 조사하에서 비대칭 Diels-Alder 반응이 가속화되어 주어진 Fig. 12와 같은 반응수율을 나타낸다[39].

용매를 사용하지 않는 화학반응에서는 용매의 간섭 또는 방해받지 않고 마이크로파가 반응물에 집중적으로 공급되므로 마이크로파 효과를 극대화 할 수 있고, 부가적으로 경제성, 청정성, 안정성 등의 장점을 얻을 수 있다. 마이크로파를 효과적으로 적용할 수 있는 무용매 화학반응으로

는 반응물들 중에서 반응물의 한 종류가 액상인 경우, 액상-고상 상전이 촉매 반응의 경우, 반응물을 고체 담체에 담지하여 화학반응을 행하는 경우 등이다.

(a) 외부가열 (conduction heat)



(b) 내부가열 (microwave heat)

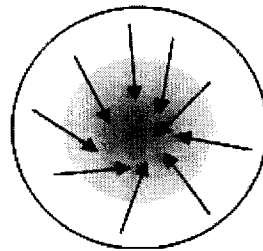


Figure 11. The schematic presentation of volumetric microwave heating, compared to classical heating.

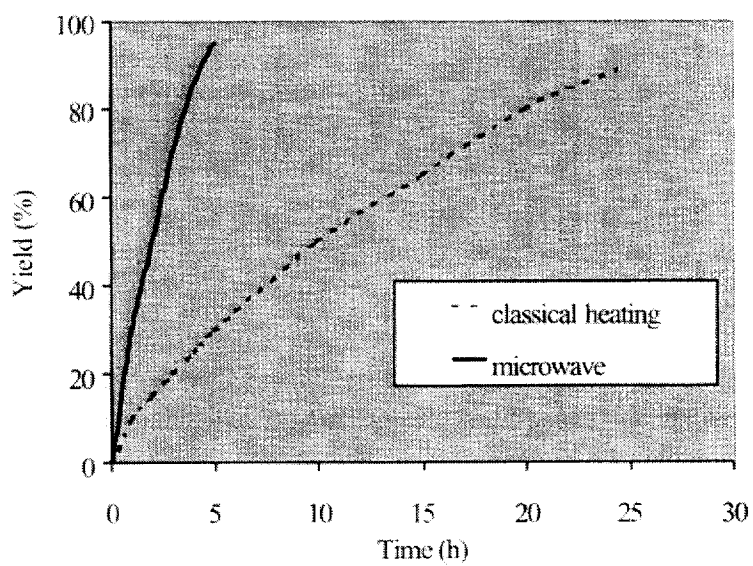


Figure 12. Yield against time for Diels-Alder reaction with xylene.

Chapter III. Experimental

3-1. 재래식 및 마이크로파 합성 장치

재래식 합성 장치로는 출력 220 W의 Hot Plate를 사용하였고, 교반은 자석 교반봉을 사용하였다. 반응 용기는 250 ml의 둥근 바닥 삼구 플라스크를 사용하였고, 가열 반응시 보온을 위해서 단열재를 사용하여 용기를 둘러싼 후 가열 반응을 수행하였다. 탈수반응이 일어날 경우, 반응 중 생성되는 수분이 반응속도를 저해하므로 효과적인 수분제거를 위하여 반응기와 응축기 사이에 Dean-Stark trap을 설치하였다.

마이크로파 합성 장치는 가정용 전자레인지의 본체를 개조하여 마이크로파 출력을 조절할 수 있도록 마이크로파 어플리케이터를 설치하였고, 제작된 마이크로파 출력조절기를 주파수 2.45 GHz, 출력 600 W인 마그네트론에 연결하여 Fig. 13과 같이 출력이 조절되는 가변식 마이크로파 합성 장치를 제작하였다[21]. 마이크로파 합성 장치 cavity내에 마이크로파가 균일하게 조사될 수 있도록 mode stirrer를 설치하였고, 마이크로파가 차폐된 K형 열전대는 부식을 방지하기 위해 테프론 필름으로 코팅하였다. 반응물들의 온도를 정확하게 측정 및 조절하도록 PID 방식의 온도제어기 (European 2416)를 사용하였다. 또한 마이크로파 합성 상부에 지름 1 cm 정도의 두 개의 구멍을 뚫어서 열전대와 응축기를 삽입 설치하였고, 삽입 부분의 주위는 누출되는 마이크로파를 차단하기 위해 테프론 재질로 최대한 밀폐하였다.

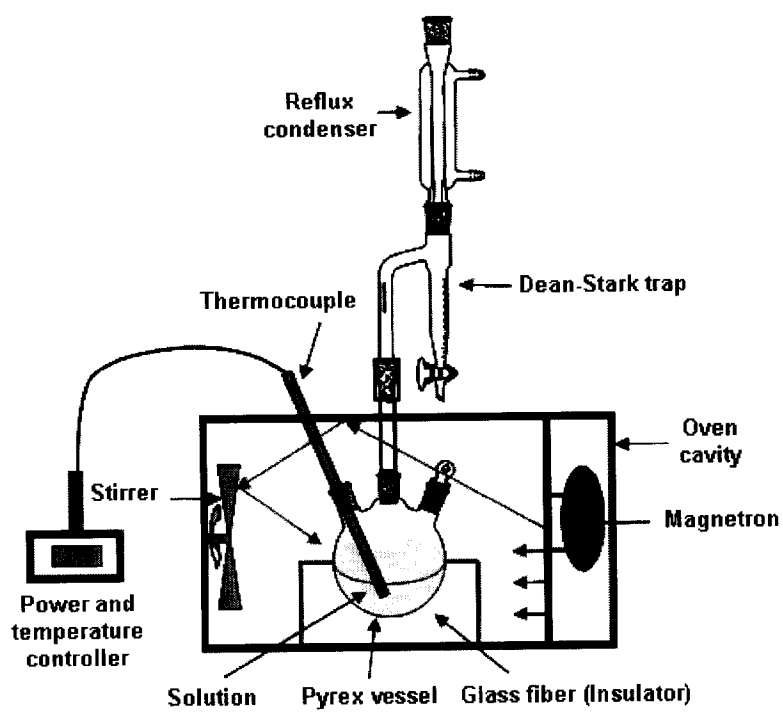


Figure 13. The schematic diagram of microwave system.

3-2. The Synthesis of Polymethine Dyes

3-2-1. Materials

본 실험에서 사용된 물질들은 모두 정제 없이 그대로 사용되었으며, 출발물질로 2,3,3-trimethyl-4,5-benzoindole (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0%), methyl-*p*-toluesulfonate (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0%)가 사용되었으며, 최종생성물을 합성하기 위해 aldehyde 및 aldehyde 유도체는 benzaldehyde (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0%), anisaldehyde (Aldrich Chemical Co., 순도: 98%), *p*-dimethyaminobenzaldehyde (Aldrich Chemical Co., 순도: 98%)가 사용되었다. 용매로서 시약급 acetonitrile을 사용하였다.

3-2-2. Conventional Synthetic Method

3-2-2-1. 2,3,3-trimethyl-4,5-benzoindole의 알킬화

주어진 Fig. 14와 같이 재래식 방법으로 benzoindole salt **3**을 합성하기 위하여 250 ml의 둥근 바닥 삼구 플라스크에 용매인 acetonitrile (CH_3CN)를 30 ml 부가하고, 0.003 mol의 2,3,3-trimethyl-4,5-benzoindole **1** 6.3 g을 부가하고, 0.003 mol의 methyl-*p*-toluesulfonate **2**를 5.6 g 부가하였다. 혼합물이 담긴 플라스크에 자석 교반봉을 투입한 다음 hot plate 위에 올리고, 응축기를 설치하여 용매의 끓는점까지 가열하면서 교반하였다. 이때 가열되는 반응물의 열 손실을 줄이기 위해서 단열재로 보온하였다. 반응물은 용매의 끓는점에 도달하여서야 용해되었고, 3시간이 지난 다음 침전물이 생성되는 것을 확인하고, 반응물을 냉각시킨 다음 아세톤을 이용하여 세척하면서 흡입 여과하여 70°C에서 6시간 동안 건조시키고 나서 생성물의 무게를 측정하여 수율을 계산하였다.

3-2-2-2. Polymethine dye 합성

250 ml의 둥근 바닥 플라스크에 용매로 30 ml의 acetonitrile을 부가하고, 0.004 mol의 benzoindole salt **3** 1.58 g과 0.004 mol의 aldehyde **4a** 및 치환된 aldehyde **4b**, **4c**를 각각의 methine dye **5a**, **5b**, **5c**를 합성하기 위해 부가하였다. 반응물이 담긴 플라스크 내에 자석 교반봉을 투입한 후, 플라스크를 보온하였고, 응축기를 설치하여 hot plate위에서 reflux하면서 가열교반 하였다. 환류 온도에서 3시간 동안 유지시킨 뒤, 반응물을 실온까지 냉각시킨 다음 감압식 rotary evaporator를 사용하여 용매를 제거하여 70°C에서 6시간 동안 건조시킨 다음 column chromatography를 사용

하여 생성물을 분리하고, diethyl ether내에서 재결정을 거쳐 각각의 methine dye를 획득하고 수율을 측정하였다.

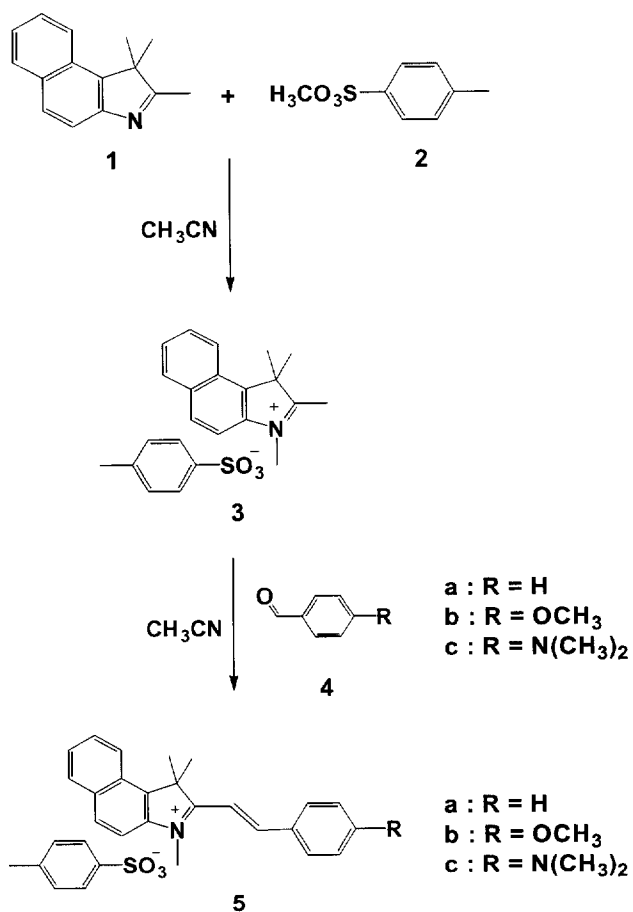


Figure 14. The synthetic scheme of polymethine dye having various substitutes.

3-2-3. Microwave Synthetic Method

3-2-3-1. 2,3,3-trimethyl-4,5-benzoindole의 알킬화

마이크로파 합성 방법으로 benzoindole salt **3**을 합성하기 위하여 Dean-Stark trap 없이 Fig. 13과 같이 마이크로파 합성 장치 내에 설치하였다. 재래식 합성법에 사용된 동일한 크기의 반응용기에 동일한 양의 반응물을 투입하고, 교반 장치 없이 주파수 2.45 GHz의 마이크로파 합성 장치내에 설치하였다. 반응용기를 마이크로파 에너지에 대한 절연체인 glass fiber 단열재로 보온하고, 마이크로파 에너지에 의한 반응물의 급속 가열 특성을 관찰하기 위해 테프론으로 코팅된 K형 열전대를 설치하였다. 마이크로파 합성 장치를 출력 400 W에 고정하여 가열하였다. 반응 시간은 마이크로파가 조사되는 시점부터 측정하였다. 마이크로파가 조사되고 40초가 경과하였을 때 반응물이 끓기 시작하였고, 30분 후에 침전이 생성되는 것을 확인하고, 반응물을 실온으로 냉각시킨 다음, 아세톤으로 세척하고 흡입 여과하여 생성물을 획득하였고, 70℃에서 6시간 동안 건조시킨 다음 수율을 측정하였다.

3-2-3-2. Polymethine dye 합성

250 ml 둥근 바닥 삼구 플라스크 용기에 재래식 합성 방법과 같은 방법으로 반응물을 준비하였고, 교반장치 없이 마이크로파 출력 400 W로 30분 동안 조사하여 각각의 polymethine dye를 합성하였다.

3-3. The Synthesis of Symmetrical Squarylium Dye

3-3-1. Materials

출발물질로 사용된 benzoindole salt는 3-2-2-1에서 합성된 시료를 사용하였고, 3,4,-hydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione (TCI Chemical Co., 순도 : 99.0%) 및 용매로 사용된 n-butanol과 toluene은 시약급 시료로 정제 없이 그대로 사용하였다.

3-3-2. 제레식 합성 방법에 의한 Squarylium dye의 합성

250 ml의 둥근 바닥 플라스크에 혼합용매로 30 ml의 n-butanol/toluene을 부가하고, 0.02 mol의 benzoindole salt **3** 7.9 g과 0.01 mol의 3,4,-hydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione (squaric acid) **6** 1.14 g을 각각 첨가하여 Fig. 15에 나타난 방법으로 합성하였다. 플라스크 내에 자석 교반봉을 투입한 다음 플라스크를 hot plate위에 올리고, 플라스크와 응축기 사이에 Dean-Stark trap을 설치하고, 60 ml의 용매를 trap내에 보충하여 반응 중에 증발되는 용매의 손실을 억제하였다. Dean-Stark trap을 설치하는 이유는 반응 중에 생성되는 H₂O를 제거하고 합성 수율을 증가시키기 위함이었다. 효과적으로 수분을 제거하기 위해 trap의 가지부분과 반응용기를 단열재로 보온하여 혼합용매의 끓는점까지 가열 교반 하였다. 반응물은 용매의 끓는점에 도달하여 용해되었고, 1시간 동안 환류 시켰을 때 반응물은 짙은 녹색으로 변색되었다. 반응을 2시간 동안 더 유지시킨 후, 반응물을 실온까지 냉각시킨 다음 감압식 rotary evaporator를 사용하여 용매를 제거하여 타르상의 생성물을 얻었다. 점도가 높은 유동상의 생성물을 70℃에서 6시간 동안 건조시킨 다음 건조된 생성물은 silica gel

column chromatography를 사용하여 분리하고, 용매를 증발시킨 다음 diethyl ether 내에서 재결정화를 거친 다음 갈색의 고체를 수득하여 수율을 측정하였다.

3-3-3. 마이크로파 합성 방법에 의한 Squarylium dye의 합성

재래식 합성 방법에 사용된 동일한 조건으로 반응물을 준비하고, Fig. 13에서와 같이 응축기와 반응용기 사이에 Dean-Stark trap을 설치하고, 교반 장치 없이 출력 400 W로 반응물을 가열하였다. 가열을 시작한지 1분만에 반응물은 환류되기 시작하였으며, 15분 후에 반응물은 짙은 갈색으로 변색되었다. 반응물을 15분 더 가열시킨 다음 실온으로 냉각시키고, 재래식 합성 방법에서와 같은 방법으로 정제하여 건조시킨 다음, 수율을 측정하였다.

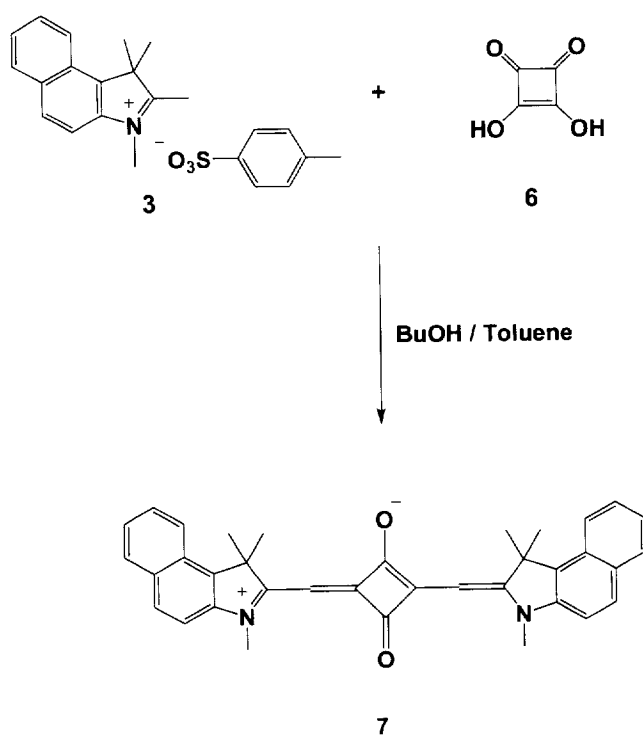


Figure 15. The synthetic scheme of symmetrical squarylium dye.

3-4. The Synthesis of Dithiolene Metal Complex Dye

3-4-1. Materials

본 실험에서 사용된 benzaldehyde (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0%), sodium cyanide (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0%), phosphorus pentasulfide (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0%) 및 Nickel chloride hydrate (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%)는 정제 없이 그대로 사용되었다. 열전달 매체를 하는 용매로서 1,4-dioxane (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%)이 사용되었다.

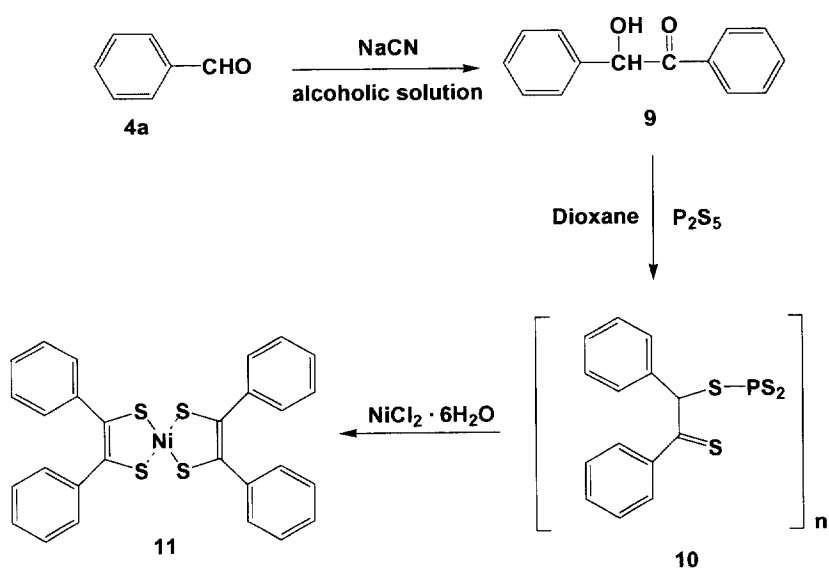


Figure 16. The synthetic scheme of dithiolene nickel complex dye.

3-4-2. Conventional Synthetic Method

3-4-2-1. Benzoin 합성

출발물질인 benzoin **9**를 합성하기 위해서 250 ml 둥근 바닥 삼구 플라스크에 50 ml의 50% 알코올 수용액을 첨가하고, Fig. 16와 같이 0.02 mol의 benzaldehyde를 투입하고, 촉매로 사용되는 sodium cyanide를 0.01 mol 부가하여 자석 교반봉을 사용하여 hot plate에서 가열시켜 환류 온도에서 교반 하면서 2시간 동안 합성하였다. 반응이 종료되면 용액을 냉각시킨 후, 침전물을 확인하고 감압여과 하여 50℃에서 12시간 동안 진공건조 시켰다.

3-4-2-2. Thiophosphate ester 합성

반응 중간체 **10**을 합성하기 위해 250 ml 둥근 바닥 삼구 플라스크에 용매로 사용되는 50 ml의 1,4-dioxane을 투입하고, 건조된 0.03 mol의 benzoin과 0.015 mol의 phosphorus pentasulfide를 첨가한 후 용매 끓는점까지 가열하여 3시간 동안 교반 하면서 가열하였다. 반응이 종료되고 난 후, 반응물을 냉각시켜 20 ml의 1,4-dioxane으로 세척하면서 여과지로 단순 여과하여 미반응물을 제거하고, 여과액을 깨끗한 250 ml의 분리형 삼구 플라스크에 옮겨 담았다.

3-4-2-3. Metal complex 색소 합성

최종 생성물인 dithiolene계 nickel complex dye를 합성하기 위해 thiophosphate ester 용액 70 ml에 0.015 mol의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 20 ml H_2O 에 녹인 수용액을 투입하고, 반응물을 환류 온도에서 3시간 동안 교반 하면서 가열시킨 다음 냉각시켰다. 흑갈색의 침전물을 확인하고, 미반응물을 제거하기 위해 50 ml의 ethanol을 투입하여 약 30분 정도 상온에서 교반하였다. 교반이 끝난 후, 반응물을 감압 여과하여 최종생성물을 얻은 다음, 70°C 에서 6시간 동안 건조시킨 후, 어두운 갈색의 최종생성물을 얻었다.

3-4-3. Microwave Synthetic Method

재래식 합성 방법에 사용된 동일한 양의 출발물질을 사용하여 마이크로파 합성 장치 내에 설치하고, 마이크로파 출력 400 W하에서 교반장치 없이 30분 동안 가열시킨 후, 실온으로 냉각시킨 다음 감압 여과하여 50℃에서 12시간 동안 진공 건조시켜서 benzoin을 합성하고, 50 ml의 1,4-dioxane을 용매로 사용하여 benzoin 0.03 mol과 0.015 mol의 phosphorus pentasulfide를 첨가한 후, 다시 400 W 출력 하에서 교반 장치 없이 반응물이 녹을 때까지 30분 동안 환류시키고, 20 ml의 용매로 세척하면서 단순 여과한 다음 0.015 mol의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 20 ml의 H_2O 에 녹인 수용액을 투입하고, 반응물을 환류 온도에서 30분 동안 가열반응 하였다.

3-5. The Synthesis of Oxotitanium Phthalocyanine

3-5-1. Materials

본 실험에서 출발 물질로 사용된 1,2-dicyanobenzene (Acros Organics Chemical Co., 순도: 98.0%), titanium(IV) chloride (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.9%), urea (Duksan Chemical Co., 순도: 99.0%)는 정제 없이 그대로 사용되었으며, 열전달 매체로는 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (Aldich Chemical Co., 순도 :99.0%)가 사용되었다.

3-5-2. Conventional Synthetic Method

채래식 합성 장치로는 출력 220 W의 heating metal (250 ml, Hana Co.)이 사용되었으며, 반응물의 정확한 온도 측정 및 제어를 위해 K형 열전대와 온도 제어기 (Hanyoug P100)를 사용하였다. 채래식 합성 방법으로 oxotitanium phthalocyanine **12**를 합성하기 위하여 Fig. 17과 같은 합성 방법을 사용하여 250 ml 둥근 바닥 삼구 플라스크에 용매로 사용된 50 ml의 NMP를 투입하고, 출발물질로 0.1 mol의 1,2-dicyanobenzene (13.07 g)과 0.05 mol의 urea (3 g)을 첨가한 후, 삼구 플라스크의 중앙에 테프론 재질의 교반봉을 삽입하고, heating mental에 설치하였다. 플라스크 오른쪽 입구에 K형 열전대를 설치하고, 왼쪽 입구에는 유리 주사기를 사용하여 titanium(IV) chloride 3 ml를 취하여 천천히 적가 시킨 후, 응축기를 설치하였다. 반응혼합물은 온도 제어기를 사용하여 2.5 °C/min의 속도로 170°C까지 가열시킨 다음 170°C에서 3시간 동안 유지시키고, 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 다음 메탄올 300 ml와 증류수 200 ml로 세척하면서 흡입 여과하여 어두운 푸른색의 결정을 획득하고, 70°C에서

12시간 동안 건조하여 무게를 측정하고 수율을 계산하였다.

3-5-3. Microwave Synthetic Method

Fig. 13와 같이 마이크로파 합성 장치를 사용하여 교반장치 없이 마이크로파 출력 400 W로 반응물을 2~6분 동안 가열하여 냉각시킨 다음, 재래식 합성법과 동일한 방법으로 메탄올 300 ml와 증류수 200 ml를 사용하여 여과하면서 세척하여 건조기내에서 70℃에서 12시간 동안 건조하여 무게를 측정하고, 수율을 계산하였다.

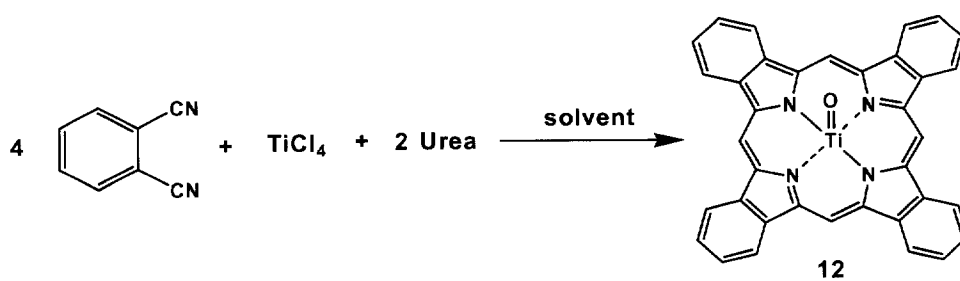


Figure 17. The synthetic scheme of oxotitanium phthalocyanine dye.

Chapter IV. Result and Discussion

4-1. 재래식 및 마이크로파 합성 수율 비교

재래식 합성법 및 마이크로파 합성 방법으로 합성한 각각의 색소에 대한 합성 수율을 Table 5에 나타내었다. polymethine계 색소 및 squarylium 색소의 경우, 약 3 시간동안 가열하여 합성한 재래식 합성법과 30분 동안 가열하여 합성한 마이크로파 합성법과 합성 수율이 거의 비슷하였으며, 상대적으로 짧은 시간 내에 높은 수율로 합성되는 것을 알 수 있었다. 그러나, dithiolene nickel complex의 경우에는 마이크로파 합성법의 합성 수율이 낮게 나타났으며 반응 중간에 용매인 1,4-dioxane에 대해서 phosphorus pentasulfide (P_2S_5)가 잘 용해되지 않는 것이 관찰되었다. 한편, oxotitanium phthalocyanine (TiOPc)의 합성에 있어서는 다른 색소들의 합성보다 짧은 시간 내에 합성이 가능하였고, 합성시간이 증가할수록 합성수율도 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서, 마이크로파 에너지에 대한 각각의 용매들의 coupling 효과를 관찰하기 위해 400 W의 마이크로파 출력 하에서 각각의 용매들을 180 초동안 가열하고 그에 따른 열이력 (heating profile)을 측정하여 Fig. 18에 나타내었고, TiOPc의 합성 시 360 초동안의 열이력을 측정하여 Fig. 19에 나타내었다.

주어진 Fig. 18을 살펴보면, water, methanol, butanol과 acetonitrile의 경우에는 모두 120 초 이내에 끓는점까지 도달하였지만, toluene과 1,4-dioxane의 경우는 180 초가 되어도 거의 가열되지 않는 것으로 나타났다. 이는 Table 7에 나타나있는 마이크로파 에너지에 대한 각각의 용매들의 dipole moment와 손실정접 ($\tan \delta$)값으로 설명될 수 있다. 전자 기파인 마이크로파 에너지에 대한 물질의 가열특성은 물질고유의 dipole moment (μ), dielectric constant (ϵ), loss tangent ($\tan \delta$), viscosity (η)

등과 같은 여러 가지 변수들에 의해 투과 또는 흡수가 좌우된다.

한편, 본 실험에서는 분자내 분극 정도를 나타내는 dipole moment와 이 dipole moment가 얼마나 민감하게 잘 움직이는가를 나타내는 유전특성에 기인하여 마이크로파 합성법에 대한 기능성 색소의 수율 특성을 규명하고자 하였다. 주어진 Table 6을 살펴보면, 물과 같이 dipole moment가 큰 물질일수록 유전 특성이 커지게 되고, 따라서 마이크로파 에너지에 대하여 배향분극 효과 (rotational polarization effect)가 커지게 된다. 이로 인하여 분자간 마찰현상이 활발해지고 열에너지 방출에 의해 급속가열 특성이 나타나게 된다. 따라서, 마이크로파 합성법에 의해 dithiolene nickel complex를 제외하고, 나머지 색소들의 합성 수율이 재래식 합성법에 비해 상대적으로 높게 나타났으며 이는 반응물질이 마이크로파 에너지에 대하여 적합한 흡수체일 때, 마이크로파 에너지를 열원으로 이용할 경우에 재래식 열원을 이용한 반응에서 보다 반응속도가 빠르다는 것을 나타낸다.

Fig. 19를 살펴보면, 3분 이내에 반응혼합물의 온도가 200℃이상이 되는 것을 알 수 있고, Table 7에 의해 NMP도 마이크로파 에너지에 대한 흡수체이며, 다른 용매들에 비해 끓는점이 높기 때문에 혼합물의 반응온도가 높아지고, 따라서 반응속도는 훨씬 증가된다고 생각된다.

Table 5. The yields of various dyes synthesized by conventional and microwave synthetic methods

Compound synthesized	Procedure followed	Reaction time	Yield (%)
<u>Polymethine dye</u>			
R = H	Classical	3 h	86
	Microwave	30 min	82
R = OCH ₃	Classical	3 h	68
	Microwave	30 min	84
R = N(CH ₃) ₂	Classical	3 h	98
	Microwave	30 min	95
<u>Squarylium dye</u>	Classical	3 h	65
	Microwave	30 min	64
<u>Dithiolene nickel complex</u>	Classical	3 h	78
	Microwave	30 min	41
<u>Oxotitanium Phthalocyanine</u>	Microwave	Classical	52.8
		2 min	25.6
		4 min	45.2
		6 min	47.8

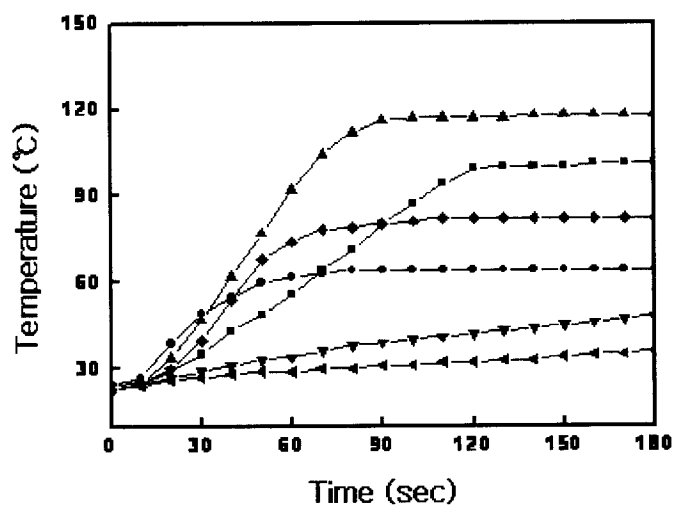


Figure 18. Heating profile of various solvents at 400 W input power of microwave energy. (■ : water, ● : methanol, ▲ : butanol, ◆ : acetonitrile, ▼ : toluene and ◀ : 1,4-dioxane)

Table 6. Parameters of various solvents related with microwave dielectric heating

Solvents	Boiling point (°C)	Dipole moment μ (Debye)	Dielectric constant ϵ
water	100	2.5	80.4
methanol	64.6	1.70	33.0
butanol	117.7	1.66	17.84
acetonitrile	81.6	3.924	36.64
toluene	110.6	0.375	2.38
1,4-dioxane	101.5	0.0	2.22
NMP	202	4.1	32.2

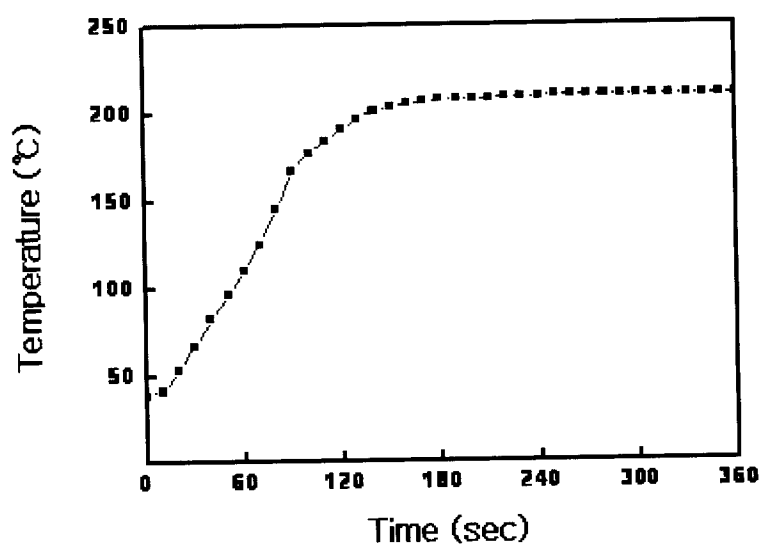


Figure 19. Heating profile of TiOPc synthesized for 6 min at 400 W input power of microwave energy.

4-2. 분광학적 특성

재래식 합성법과 마이크로파 합성법에 의해 합성된 시료의 흡광 특성을 살펴보기 위해 methanol 및 dichloromethane에 용해시킨 용액상태의 시료들을 1×10^{-5} M의 농도로 측정하였다. Figs. 20~23에 나타난 것과 같이 재래식 합성법과 마이크로파 합성법에 의해 합성된 시료들의 흡광 특성은 모두 동일하며, 이는 본 연구에서 합성된 색소들은 열원의 종류에 상관없이 동일한 흡광특성을 가진다는 것을 나타낸다. 즉, polymethine, squarylium, dithiolene nickel complex 및 oxotitanium phthalocyanine 색소들의 최대 흡수파장은 각각 약 356 (R=H), 442 (R=OCH₃), 550 (R=N(CH₃)₂), 666, 857, 689 nm임을 확인할 수 있다. 주어진 Fig. 20을 살펴보면, polymethine 색소의 경우 치환기의 전자공여성이 증가할수록 장파장 영역으로 이동하는 심색효과 (bathochromic shift)가 나타나는 것을 알 수 있다.

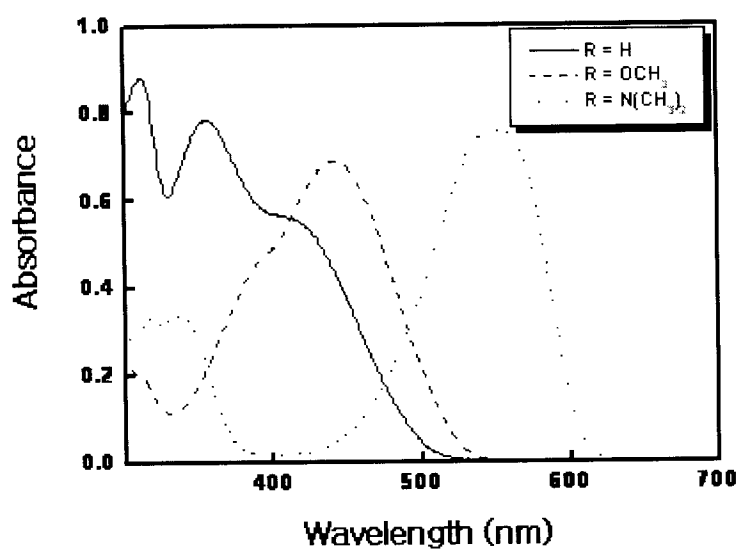


Figure 20. UV-vis. absorption spectra of polymethine dyes in methanol.

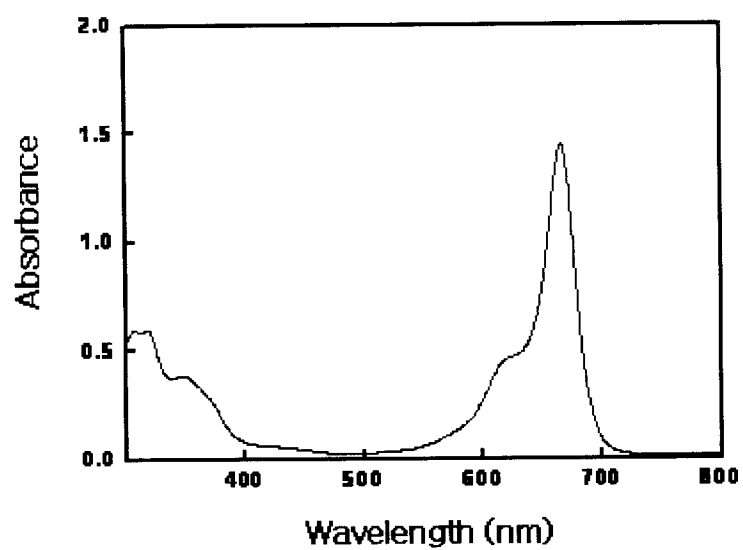


Figure 21. UV-vis. absorption spectra of squaryium dye in methanol.

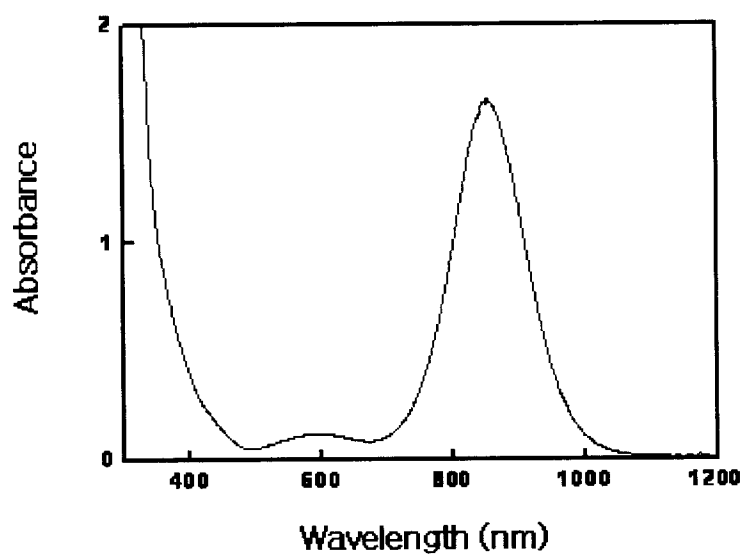


Figure 22. Near-infrared absorption spectra of dithiolene nickel complex dye in dichloromethane.

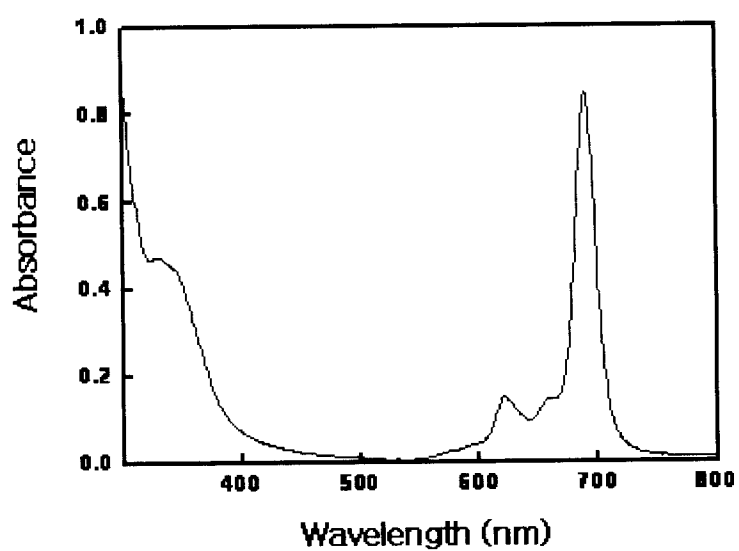


Figure 23. UV-vis. absorption spectra of oxotitanium phthalocyanine dye in dichloromethane.

4-3. 결정화 거동

재래식 합성법과 마이크로파 합성법에 의해 합성된 oxotitanium phthalocyanine(TiOPc)의 X선 회절분석 결과를 Figs. 24 및 25에 나타내었다. XRD 패턴을 살펴보면, 재래식 합성법과 마이크로파 합성법에서 모두 *a* 형태의 결정상을 가지는 TiOPc가 합성되었다는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 25를 살펴보면, 마이크로파 합성법에 의해 합성된 TiOPc는 합성시간이 2 분에서 6 분으로 조사시간이 증가할수록 저각 ($2\theta=7.55^\circ$)에서 X선 회절강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 시료들의 결정자 크기를 계산하기 위하여 아래에 주어진 Scherrer 식(3)을 이용하였다[40].

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

위 식에서 L 은 결정자 크기, K 는 상수 (약 0.89), β 는 반폭 크기 및 θ 는 회절각을 나타낸다. Scherrer 식을 이용하여 계산한 결과, 2 분, 4 분 및 6 분동안 마이크로파 조사된 시료들의 결정자 크기는 각각 약 0.62, 0.69 및 0.98 nm 정도이었다. 이는 마이크로파 조사시간이 증가되면, 마이크로파의 비열적 효과인 향상된 확산효과에 기인하여 시료들의 결정자 크기가 증가되었다고 사료된다.

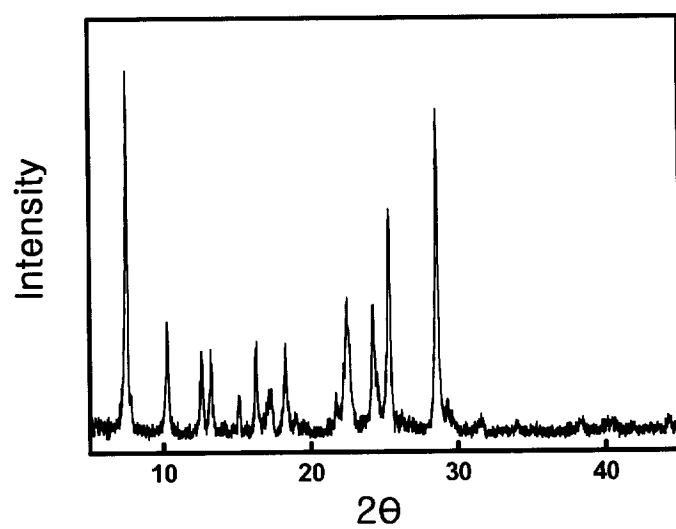


Figure 24. XRD pattern of α -TiOPc synthesized under conventional synthetic method.

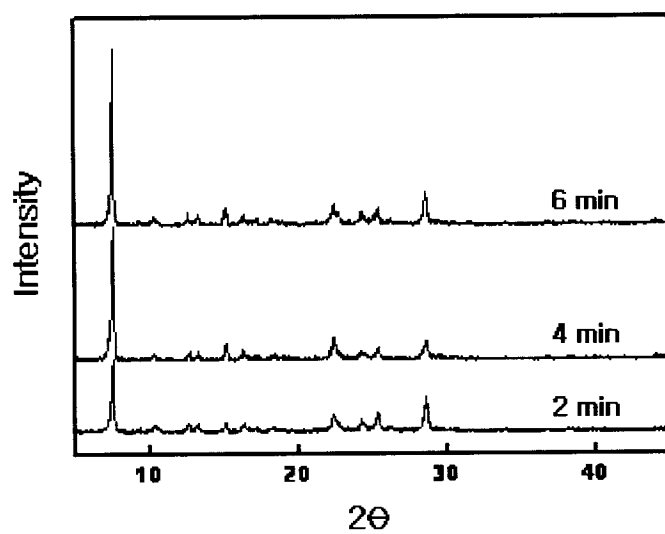


Figure 25. XRD patterns of α -TiOPcs synthesized at various times under microwave synthetic method.

Chapter V. Conclusions

본 연구에서는 여러 가지 기능성 색소를 효율적으로 합성하기 위하여 합성 공정에 가열원으로 청정에너지원인 마이크로파 에너지를 도입하였다. 재래식 및 마이크로파 합성법을 이용하여 polymethine, squarylium, dithiolene nickel complex 및 oxotitanium phthalocyanine 색소들을 성공적으로 합성할 수 있었다. 재래식 합성법에 비하여 마이크로파 합성법에서는 dithiolene nickel complex를 제외한 polymethine, squarylium, oxotitanium phthalocyanine 색소들의 합성시간은 단축되었으며 합성 수율은 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

마이크로파 에너지에 대해 가열반응시 열전달매체로 사용되는 용매들의 dipole moment와 dielectric constant 값이 큰 변수로 작용하며 dipole moment와 dielectric constant 값이 클수록 용매의 마이크로파 에너지와의 coupling 능력이 증가되어서 빠른 승온속도로 높은 온도로 가열되었고, 이로 인하여 짧은 시간내에 높은 수율로 색소들의 합성이 가능한 것으로 사료된다.

Polymethine 색소의 경우, 합성법과는 무관하게 치환기의 전자공여성이 증가할수록 장파장 영역으로 이동하는 심색효과가 나타났다. 또한, oxotitanium phthalocyanine 색소의 경우, 마이크로파 조사시간이 증가할수록 시료들의 결정자 크기가 증가하는 경향을 나타내었다.

References

1. F. Jurgen, N. Hiroyuki, and M. Masaru, "Near-Infrared Absorbing Dyes", *Chem. Rev.*, **92**, 1197 (1992)
2. A. C. Tam, "Optoacoustic determination of photocarrier generation efficiencies of dye films", *Applied Physics Letters*, **37**, 978 (1980)
3. N. Kuramoto, K. Natsukawa, and K. Asao, "Synthesis and characterization of deep-coloured squarylium dyes for laser optical recording media", *Dyes and Pigments*, **11**, 21 (1989)
4. F. H. Moser and A. L. Thomas, "The Phthalocyanines", CRC Process, Florida (1983).
5. A. Bloom, B. Joseph, and R. D. Louis, *Jpn. Patent A56-92095*, (1981)
6. S. H. Kim, M. Matsuoka, Y. Kubbo, T. Yodoshi, and T. Kitao, "Novel syntheses of anthraquinonoid near-infrared absorbing dyes", *Dyes and Pigments*, **7**, 93 (1986).
7. K. Chiaki, D. Oh, Yasufumi, K. Toshio, and Y. Shigeo, *PCT/JP00/06312*, (2000).
8. Z. Zhenghu, "Thiryt-Five Years of Studies on the Chemistry of Polymethine Cyanine Dyes", *Dyes and Pigments*, **27**, 77 (1995).
9. S. H. Kim, S. K. Han, J. J. Kim, S. H. Hwang, C. M. Yoon, and S. R. Keum, "Syntheses, characteristics and electrophotographic properties of new dithiosquarylium dyes", *Dyes and Pigments*, **39**, 77 (1998)
10. S. H. Hwang, N. K. Kim, K. N. Koh and S. H. Kim, "Absorption

- Spectra and Electrophotographic Properties of Squarylium Dyes Containing a Nitro group", *Dyes and Pigments*, **39**, 359 (1998).
11. G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, "Preparation, Reaction and Structure of Bisdithio- α -diketone Complex of Nickel, Palladium and Platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1484 (1965)
 12. T. Enokida, R. Hirrochashi, and T. Nakamura, "Polymorphs of Oxotitanium Phthalocyanine and Their Applications for Photoreceptors," *J. Imaging Sci.*, **34**, 234 (1990).
 13. J. Yao, H. Yonehara, and C. Pac, "A Convenient Synthetic Method for Pure Oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) and Application to Other Metal Phthalocyanines, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1001 (1995).
 14. T. Enokida, "Polymorphic Identification of Oxotitanium Phthalocyanines, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1135 (1992).
 15. T. S. Laverghetta, *Practical Microwaves*, Prentice-Hall, New Jersey (1996).
 16. R. E. Collin, *Foundations for Microwave Engineering*, McGraw-Hill, New York (1985).
 17. W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 376 (1989).
 18. I. J. Chabinsky, "Applications of Microwave Energy Past, Present and Future Brave New World", *MRS Symp. Proc.*, **124**, 17 (1988).
 19. S. J. Oda, "Microwave Remediation of Hazardous Waste: A Review", *MRS Symp. Proc.*, **347**, 371 (1994).
 20. J. C. Bolomey and J. P. Metail, "Review of the French Activity in

- Microwave Control and Processing of Materials", *MRS Symp. Proc.*, **189**, 15 (1991).
21. H. M. Kingston and L. B. Jassie, "Microwave Energy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological and Botanical Samples", *Anal. Chem.*, **58**, 2534 (1986).
 22. S. S. Park and T. T. Meek, "Characterization of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composites Sintered in a 2.45 GHz Electromagnetic Field", *J. Mater. Sci.*, **26**, 6309 (1991).
 23. Zz. Fathi, D. C. Folz, D. E. Clark, and R. Hutcheon, "Surface Modification of Sodium Aluminosilicate Glasses Using Microwave Energy II", *Ceram. Trans.*, **36**, 333 (1993).
 24. L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhou, and K. Wan, "Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactone", *J. Polymer Sci.*, **40A**, 1749 (2002).
 25. B. L. Newalker, J. Olanrewaju, and S. Komarneni, "Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions", *Chem. Mater.*, **13**, 552 (2001).
 26. Y. Ding, N. Masuda, and Y. Miura, "Preparation of Polar Oriented $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ Films by Surface Crystallization of Glass and Second Harmonic Generation", *J. Non-Crystalline Solids*, **203**, 88 (1996).
 27. S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki, and A. S. Bhalla, "Microwave-Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles", *Langmuir*, **18**, 5959 (2002).
 28. A. J. Berteaud and J. C. Badot, "High Temperature Microwave

- Heating in Refractory Materials", *J. Microwave Power*, **11**, 315 (1976).
29. W. R. Tinga, "Fundamentals of Microwave-Material Interactions and Sintering", *MRS Symp. Proc.*, **124**, 45 (1994).
30. J. D. Ford and D. C. T. Pei, "High Temperature Chemical Processing", *J. Microwave Power*, **2**, 61 (1967).
31. A. V. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Artech House, London (1995).
32. L. Perreux and A. Loupy, "A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Consideration", *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001).
33. J. Jacob, L. H. L. Chia, and F. Y. C. Boey, "Thermal and Non-Thermal Interaction of Microwave Radiation with Materials", *J. Mater. Sci.*, **30**, 5321 (1995).
34. J. G. P. Binner, J. A. Fernie, and P. A. Whitaker, "The Effect of Composition on the Microwave Bonding of Alumina Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **33**, 3017 (1998).
35. D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, and J. E. McGrath, "Accelerated Imidization Reactions Using Microwave Radiation", *J. Polymer Sci.*, **30A**, 1647 (1992).
36. F. Langa, P. Cruz, A. Hoz, E. Espildora, F. P. Cossio, and B. Lecea, "Modification of Regioselectivity in Cycloadditions to C₇₀ under Microwave Irradiation", *J. Org. Chem.*, **65**, 2499 (2000).
37. K. D. Raner and C. R. Strauss, "Influence of Microwaves on

- the Rate of Esterification of 2,4,6-Trimethylbenzoic Acid with 2-Propanol", *J. Org. Chem.*, **57**, 6231 (1992).
38. S. R. Chandra, R. P. Shanthan, and R. V. Venkataratnam, "Fluoro Organics: A Facile and Exclusive Synthesis of Novel 2- or 4-trifluoromethyl(1H,5)arylodiazepines", *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2845 (1996).
39. R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, S. Lefeuvre, and M. Audhuy, "Specific Activation by Microwaves: Myth or Reality", *J. Org. Chem.*, **57**, 7099 (1992).
40. P. K. Harold, E. A. Leroy, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley-Interscience, New York, 687(1974)

감사의 글

철없던 학부 3학년 시절 선배 한 선배가 저를 마이크로파 실험실로 인도하였고, 그래서 박성수 교수님을 만나게 되었습니다. 지금은 결혼하고 취직도 해서 한 가정의 아버지로서 그리고 자상한 남편으로서 열심히 살아가고 있는 정기석 선배에게 감사의 글을 올립니다. 그리고 아무것도 모르던 저를 믿어 주시고, 보살펴주신 박성수 교수님께도 감사드립니다. 제가 대학원까지 무사히 졸업할 수 있는 것은 모두 교수님 덕분입니다. 그리고 고분자 공학과 민성기 교수님, 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님, 이원기 교수님께도 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 또 한 분 인쇄공학과 손세모 교수님께도 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 인쇄공학과 학생도 아닌 저를 정성껏 지도해 주셔서 감사합니다. 그리고 이미 졸업한 준호 선배, 진필 선배에게도 고맙다는 인사 전하고 싶습니다. 사회에서도 모두 훌륭한 인재가 되기를 바랍니다. 그리고 화원조 선생님께도 감사의 글을 전합니다.

마지막으로 우리 마이크로파 실험실 후배들! 채호, 대희, 지환이, 지운이, 경두, 승엽이, 신득이, 진식이 그리고 찬용이. 다들 모자란 선배 챙겨주느라 수고했다. 함께 한 시간이 너무 짧게만 느껴져서 못내 아쉽구나. 이제는 너희들이 함께 노력해서 내가 있을 때보다 훨씬 더 멋진 실험실로 만들고 그래서 선배들보다 더 좋은 직장 구해서 모두 다 성공하기를 진심으로 기도한다.

2005년 1월 9일 마이크로파 실험실에서

신준식