

工學碩士學位論文

근적외선용 Phthalocyanine Dye의 합성과 특성



2012年2月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

李正雨

工學碩士學位論文

근적외선용 Phthalocyanine Dye의 합성과 특성



釜慶大學校大學院

印刷工學科

李正雨

李正雨의 工學碩士 學位論文을 認准함

2012年 2月 24日



主 審 金 星 彬 (印)

委 員 李 相 南 (印)

委 員 孫 世 模 (印)

목 차

목 차	i
List of Figures	v
List of Tables	viii
Abstract	ix
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. Phthalocyanine의 정의	3
2-2. 발색이론	4
2-2-1. 불포화구조설	4
2-2-2. 발색단설	4
2-2-2-1. 조색단의 영향	6
2-2-2-2. 발색단의 영향	6
2-2-2-3. 분자량 크기의 영향	8
2-2-3. 퀴노노이드설	8
2-2-4. 공명설	10
2-2-5. 전자론에 의한 발색설	11
2-3. Phthalocyanine의 합성법	15
2-3-1. Wyler 합성법	16
2-3-2. Linstead 합성법	16

3. 실 험	19
3-1. 합성시약, 분광특성 및 염료 물성 측정	19
3-1-1. 합성시약	19
3-1-2. 분광학적 특성 측정	19
3-1-3. 내구성 측정	20
3-1-4. 용해도 및 열안정성 측정	20
3-2. VOPc 1과 CuPc 1 합성	21
3-2-1. 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)의 합성 ...	21
3-2-2. 3,6-bis(pentylthio)phthalonitrile의 합성	21
3-2-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc 1)의 합성	22
3-2-4. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)copperphthalocyanine (CuPc 1)의 합성	23
3-3. VOPc 2과 CuPc 2 합성	24
3-3-1. 3,6-bis(hexylthio)phthalonitrile의 합성	24
3-3-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc 2)의 합성	25
3-3-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)copperphthalocyanine (CuPc 2)의 합성	26
3-4. VOPc 3와 CuPc 3 합성	27
3-4-1. 3,6-bis(phenylthio)phthalonitrile의 합성	27
3-4-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc 3)의 합성	28
3-4-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)copperphthalocyanine (CuPc 3)의 합성	29
3-5. VOPc 4와 CuPc 4 합성	29
3-5-1. 3,4,5,6-tetrakis(phenylthio)phthalonitrile의 합성	29

3-5-2. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio) vanadiumphthalocyanine(VOPc 4)의 합성	30
3-5-3. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio) copperphthalocyanine(CuPc 4)의 합성	31
4. 결과 및 고찰	32
4-1. 분광학적 특성 평가	32
4-1-1. Vanadiumphthalocyanine의 분광특성 평가	32
4-1-2. Copperphthalocyanine의 분광특성 평가	34
4-2. 내구성 평가	35
4-2-1. Vanadiumphthalocyanine 필름의 내구성 시험 결과	35
4-2-1-1. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc1)필름의 내구성 시험결과	38
4-2-1-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc2)필름의 내구성 시험결과	39
4-2-1-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc3)필름의 내구성 시험결과	40
4-2-1-4. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio) vanadiumphthalocyanine(VOPc4) 필름의 내구성 시험결과	41
4-2-2. Copperphthalocyanine 필름의 내구성 시험 결과	42
4-2-2-1. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)copperphthalocyanine (CuPc1)필름의 내구성 시험결과	44
4-2-2-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)copperphthalocyanine (CuPc2)필름의 내구성 시험결과	45
4-2-2-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)copperphthalocyanine (CuPc3)필름의 내구성 시험결과	46
4-2-2-4. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio) copperphthalocyanine(CuPc4) 필름의 내구성 시험결과	47

4-3. 용해도와 열 안정성	48
5. 결 론	51
6. References	53



List of Figures

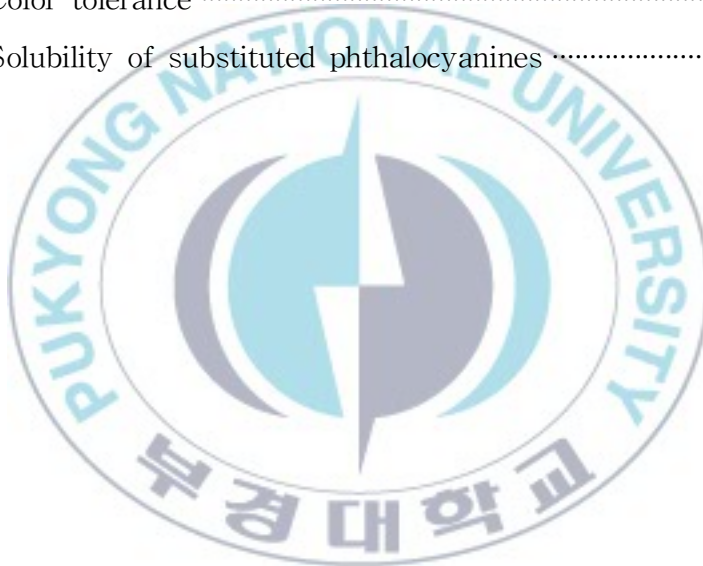
Figure 1. The molecular structure of phthalocyanine.	3
Figure 2. The effect of chromophore.	7
Figure 3. The effect of chromophore closing ring phenomenon.	8
Figure 4. The type of quinone.	9
Figure 5. The reduction reaction of quinonoid compound.	10
Figure 6. The resonance theory of Malachite Green.	11
Figure 7. The resonance structure of stilbene, benzylideneaniline, azobenzene.	14
Figure 8. The resonance effect of long wavelength absorption.	15
Figure 9. Wyler process.	16
Figure 10. Linstead process.	16
Figure 11. Preparation of Phthalocyanine derivative 1.	17
Figure 12. Preparation of Phthalocyanine derivative 2.	18
Figure 13. Synthesis of 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis (4-methylbenzenesulfonate).	21
Figure 14. Synthesis of 3,6-bis(pentylthio)phthalonitrile.	22
Figure 15. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (pentylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 1).	23
Figure 16. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (pentylthio)copperphthalocyanine(CuPc 1).	24
Figure 17. Synthesis of 3,6-bis(hexylthio)phthalonitrile.	25
Figure 18. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (hexylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 2).	26

Figure 19. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (hexylthio)copperphthalocyanine(CuPc 2).	27
Figure 20. Synthesis of 3,6-bis(phenylthio)phthalonitrile.	28
Figure 21. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 3).	28
Figure 22. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc 3).	29
Figure 23. Synthesis of 3,4,5,6-tetrakis(phenylthio)phthalonitrile.	30
Figure 24. Synthesis of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25 -hexadecakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 4). ..	30
Figure 25. Synthesis of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25 -hexadecakis(phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc 4).	31
Figure 26. Absorption spectra of vanadiumphthalocyanine.	33
Figure 27. Transmittance spectra of vanadiumphthalocyanine.	33
Figure 28. Absorption spectra of copperphthalocyanine.	34
Figure 29. Transmittance spectra of copperphthalocyanine.	35
Figure 30. UVPC Optional Color Analysis graph of vanadiumphthalocyanine films.	37
Figure 31. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (pentylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc1) film.	38
Figure 32. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (hexylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc2) film.	39
Figure 33. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc3) film.	40

Figure 34. Transmittance spectrum of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25 -hexadecakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc4) film. ...	41
Figure 35. UVPC Optional Color Analysis graph of copperphthalocyanine films.	43
Figure 36. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (pentylthio)copperphthalocyanine(CuPc1) film.	44
Figure 37. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (hexylthio)copperphthalocyanine(CuPc2) film.	45
Figure 38. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25 -octakis(phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc3) film.	46
Figure 39. Transmittance spectrum of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25 -hexadecakis(phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc4) film. ..	47
Figure 40. TGA Curve of Vanadiumphthalocyanines.	49
Figure 41. TGA Curve of Copperphthalocyanines.	50

List of Tables

Table 1. Classification of Chromophore, Chromogen and Dyes	5
Table 2. The effect of conjugation double bond	7
Table 3. The effect of auxochrome in absorption light	14
Table 4. Spectral characteristics of vanadiumphthalocyanine	33
Table 5. Spectral characteristics of copperphthalocyanine	35
Table 6. Color tolerance	36
Table 7. Solubility of substituted phthalocyanines	48



Synthesis and Properties of Near Infrared Phthalocyanine Dyes

Jeong-Woo Lee

*Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

In 1907, phthalocyanine was found by Braun, in turn, synthesis was made by Linstead and industrialization was settled by Wyler.

Phthalocyanines are macrocyclic complexes whose π systems provide their unique chemical and physical properties and owe their dominant positions as blue and green dye to their intense absorption at long wavelengths of the visible spectrum and near infrared. In addition to high stability, they have been investigated in variable fields such as optical data storage, solar cell, sensors and OLED. But owing to extended π system, co-planar association of the phthalocyanine rings cause aggregation and it negatively impact solubility in common organic solvent.

In this study, we have solved the problem of insolubility by introducing alkyl and aromatic substituents at phthalocyanine. Substituents cause substantial disruption of the van der Waals and strong lattice forces of the parent phthalocyanine and hence help confer solubility. Also, substituents gave rise to bathochromic shifts of red and near infrared region.

1. 서 론

최근 세계 각지에서 이상 기후로 인한 피해가 속출하는 가운데, 기상학자들은 이상 기후의 가장 큰 원인으로 화석연료의 사용에 따른 지구 온난화를 꼽고 있다.

화석연료의 사용으로 인한 에너지 고갈과 고유가 시대, 이에 따른 경제저성과 여러 가지 환경문제들, 이를 해결하기 위한 방안으로 대두되고 있는 것이 녹색성장이다.

녹색 성장의 일환으로 저비용·고효율, 에너지 절약을 할 수 있는 기능성 소재 개발 또한 21세기에 꼭 해야 할 과제며, 현재 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 프탈로시아닌은 청~녹의 색상을 갖는 유기 염료로, 선명한 색상과 큰 착색력을 가지며 내열성, 내용제성, 내약품성 등의 내성이 매우 우수하기 때문에 인쇄 잉크, 도료, 플라스틱, 고무, 피혁, 문구 등의 착색에 폭 넓게 이용되고 있다. 또한 최근에는 그 특이한 화학구조에 기초한 물성을 이용한 산화촉매, 반도체, 프탈로시아닌 중간체, 전자재료의 이용에 관한 연구도 추진되고 있다.¹⁾

1907년 Braun 등이 우연히 프탈로시아닌을 발견한 것을 시작으로, 1934년 Linstead 등에 의한 최초 합성과 Wyler에 의한 공업화법의 확립을 거쳐 급속한 진보를 가져와서 색재공업의 발전에 공헌해 왔다. 그러나 최근에는 색재로서의 염료는 기술적으로도 물량적으로도 수요를 거의 충족시키는 상황이며, 신규성이 있는 염료는 적어졌다.

한편, 그 기능성을 활용한 전자재료, 광기록, OLED, 태양전지 등의 분야에서는 대기업들이 경합하여 각종 프탈로시아닌의 신규 합성 및 새로운 결정 형태의 연구개발이 활발히 진행되어 더욱 정밀화 방향으로 나아가고 있다.²⁻³⁾

따라서, 본 연구에서는 기능성 소재로써의 프탈로시아닌에 초점을 맞추고, 종래의 프탈로시아닌의 특성을 개선하는데 중점을 두었다.

프탈로시아닌은 위에서도 언급한 바와 같이 물리적, 화학적, 열적, 전기적, 광학적 측면에서 여러 가지 우수한 특성이 있지만, 낮은 용해도로 인한 응용의 어려움과 가시광선영역의 광학 흡수라는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 프탈로시아닌에 치환기를 도입함으로써 반데르발스 힘(van der Wals force)을 줄이고 분자간의 거리를 늘려 조밀한 적층구조를 방지하게 됨으로써 상호인력이 줄어 용해도를 향상시킬 뿐만 아니라, 치환기에 따라 근적외선(Near Infra Red) 영역까지 흡수가 가능하게 되었으며, 흡수영역을 이동시킬 수도 있게 되었다.⁴⁻⁶⁾



2. 이 론

2-1. Phthalocyanine의 정의⁷⁾

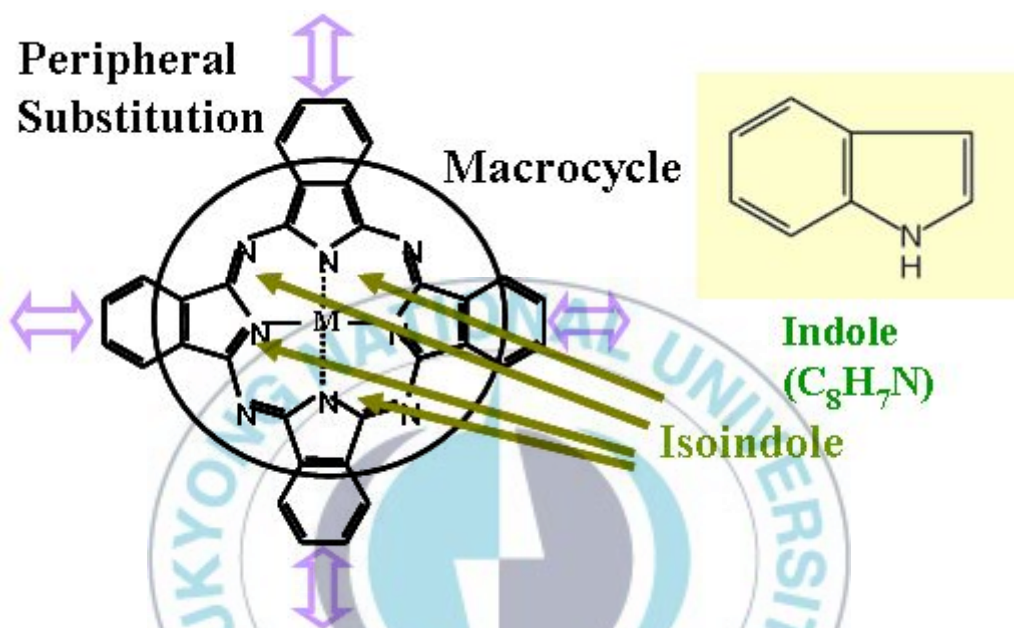


Figure.1. The molecular structure of phthalocyanine.

프탈로시아닌은 Figure 1에 보여지듯이 isoindole로 구성된 macrocycle ring 구조 형태를 취하고 있다. 프탈로시아닌 중심이 2가, 3가, 4가 등의 금속으로 치환된 형태를 금속 프탈로시아닌(metallophthalocyanine : MPc)이라 하고 중심에 금속이 치환되지 않고 두 개의 수소분자를 가지는 경우를 무금속 프탈로시아닌(metal free phthalocyanine)이라 한다. 각각 다른 금속의 원자가에 의해 프탈로시아닌이 합성되면 감광특성, 분광학적 특성, 내화학적, 내열성등이 변하게 된다. 또한 macrocycle ring 4개의 말단 벤젠고리에 치환기들이 도입되면 같은 중심금속을 가지더라도 치환기에 의해 프탈로시아닌의 광학적 특성이 변화하게 된다. 프탈로시아닌은 π

conjugation 과 π 전자가 비편재(delocalization) 되는 구조를 가지는 형태의 유기물로서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 가진다. 이러한 유기반도체의 모델이 될 수 있는 유기물의 밴드갭은 대부분 1.5 ~ 3.0 eV의 분포를 나타낸다. 특히 치환기가 도입된 프탈로시아닌은 일반 금속 프탈로시아닌보다 광흡수 스펙트럼이 $\pi - \pi^*$ 전이에 의해 red shift 하는 특징을 가지게 된다.

2-2. 발색이론⁸⁾

2-2-1. 불포화구조설

1868년 Graebe와 Liebermann은 모든 착색물질은 수소첨가에 의하여 무색이 되므로 발색의 원인은 불포화결합, 특히 산소와 질소사이의 불포화결합에 의한 것이라고 하였다.

2-2-2. 발색단설

1876년 O.N.Witt(독일)에 의하여 제창된 것으로서, 이것은 1856년 W. H. Perkin이 발견한 Mauve이래 합성된 많은 염료의 색과 구조로부터 경험적으로 얻은 학설이며, 기본적으로는 실용성이 충분히 있고 현재의 양자화학에 의해서도 설명될 수 있다.

즉, 유기화합물이 색을 갖기 위해서는 잠재적으로 발색의 원인이 되는 구조를 갖는 관능기가 분자내에 몇 개 있어야 하며, 이러한 관능기를 발색단(chromophore)이라 불렀고, 발색단을 분자중에 함유하는 방향족화합물이 색소의 모체가 되며 이것을 색원체(chromogen)라고 불렀다. 색원체는 일반적으로 색이 옅고, 또한 섬유에 대한 염착성이 작지만, 여기에 아미노기 및 수산기와 같은 조염결합을 할 수 있는 관능기가 도입되면 색이

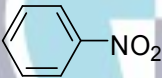
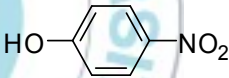
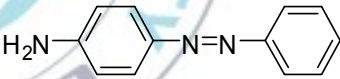
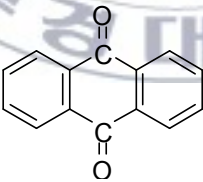
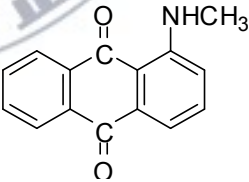
질어지며 염착성도 증대된다. 이와 같이 색원체에 심색효과와 염착성을 부여하는 원자단을 조색단(auxochrome)이라고 한다.

한편 현재의 유기전자론에서는 발색단은 π 전자결합을 갖는 것, 조색단은 비공유 전자쌍을 갖는 것에 해당한다.

염료분자설계에 있어서 발색단과 조색단을 서로 공액위치에 연결시키면, 발색단은 전자수용체가 되고 조색단은 전자공여체가 되어 분자내 전하스펙트럼을 더욱 장파장측으로 나타낼 수 있다. 합성염료개발의 역사에서 보면 많은 경우 이 발색단·조색단설을 바탕으로 염료분자의 설계가 이루어졌다고 할 수 있다.

발색단, 조색단, 색원체의 예를 들면 다음과 같다.

Table 1. Classification of chromophore, chromogen and dyes

Chromophore	Chromogen	Dye
$-\text{NO}_2$		
$-\text{N}=\text{N}-$		
$\text{C}=\text{O}$		
Auxochrome	$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$	

위에서는 가장 간단한 염료를 예로 들었으나, 일반적으로 염료에는 발색단과 조색단이 복잡하게 섞여져 있다.

또한, 조색단 중에는 심색단(深色團, bathochrome)과 천색단(淺色團,

hypsochrome)이 있으며, 심색적 변화란 염료 또는 색소의 치환기의 종류, 위치 및 치환기 수의 변화에 따라 그 색조가 변화되어 빛의 흡수대가 단파장에서 장파장으로 이동하는 것이고, 그와 반대로 장파장에서 단파장으로 이동하는 것을 천색적 변화라고 한다. 다음에 이러한 심색적 및 천색적 변화에 영향을 미치는 요인에 대하여 살펴보기로 한다.

2-2-2-1. 조색단의 영향

조색단의 성질, 수 및 결합위치에 따라 색원체의 색이 달라진다. 수산기 및 아미노기는 심색적 효과와 염색적 성질에 많은 영향을 미치며, 대체로 아미노기는 수산기보다 조색효과가 크다. 또한, 조색단이 발색단의 ortho 위치에 있을 때 심색적 효과가 크며, 일반적으로 같은 종류의 치환기에 있어서는 분자량이 큰 것일수록 심색적 효과가 현저한 경우가 많다.

수산기는 조염결합에 의하여 심색적 효과를 현저히 나타내며, alkyl화 또는 aryl화 하여도 큰 변화는 없지만 약간의 천색적 효과를 나타내고, acyl화는 천색적 효과를 나타낸다. 아미노기는 조염결합에 의하여 조색효과가 소실되거나 격감되며, alkyl화 또는 aryl화에 의하여 심색적 효과가 나타나며, acyl화에 의하여 천색적 효과가 나타난다.

2-2-2-2. 발색단의 영향

발색단의 결합상태는 발색효과에 영향을 주며, 발색단 사이에 공액이중결합이 연쇄적으로 길게 배열될수록 심색적 효과가 커지며, 선상다환방향족탄화수소에 있어서도 축합환의 수가 증가할수록 심색적 효과가 커진다.

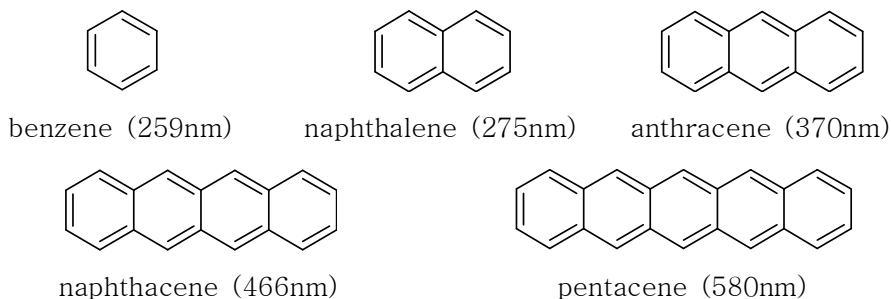
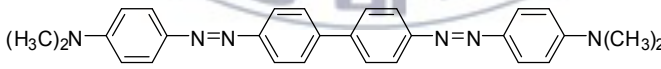
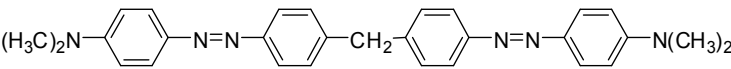
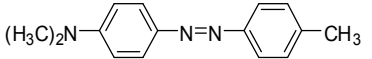


Figure 2. The effect of chromophore.

그러나 공액이중결합이 $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ 기 등에 의하여 단절되면 천색적 효과가 나타나서 색이 옅어진다. 즉, 예를 들어 다음 (I)과 같은 공명구조가 $-\text{CH}_2-$ 에 의하여 단절된 (II)와 같은 구조는 최대흡수과장이 현저히 감소되어 그의 크기가 거의 반 정도 밖에 되지 않는 (III)과 비슷해진다. 그러나 (II)의 분자흡광계수 ϵ 은 (III)의 2배이다.

Table 2. The effect of conjugation double bond

	molecular structure	λ_{max} (nm)
(I)		540
(II)		420
(III)		400

또한, 발색단이 다음과 같이 부분적으로 폐환되면 심색적 효과가 나타난다.

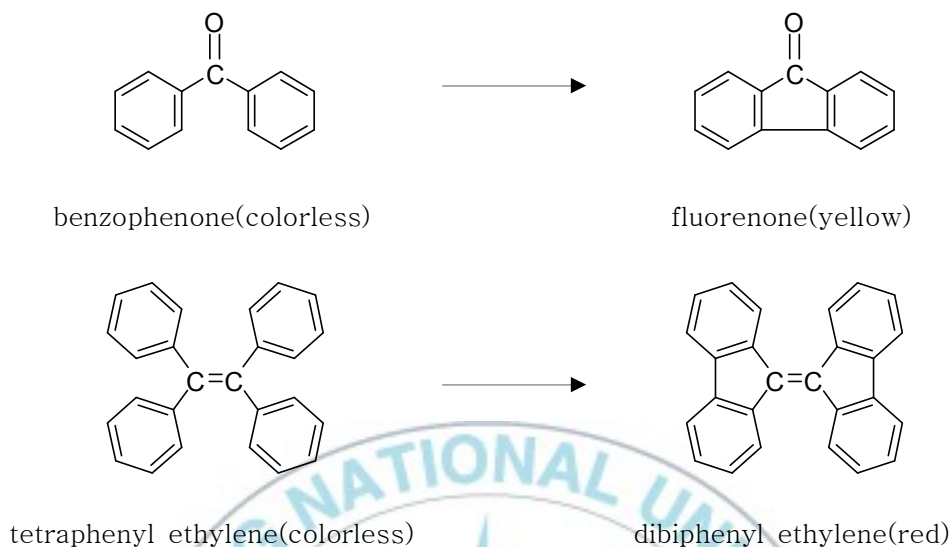


Figure 3. The effect of chromophore closing ring phenomenon.

2-2-2-3. 분자량 크기의 영향

염료분자에 알킬기가 도입되거나, 벤젠환이 나프탈렌환으로 변화되어 분자량이 증가되면 심색적 효과가 나타난다. 즉, 소수성 분자량의 증가는 심색적 효과를 주지만, 친수성 분자량의 증가는 오히려 천색적 효과를 나타낸다.

그러나 Witt의 발색단설은 염료화학의 발전에 크게 기여하였지만, 색의 모든 현상을 설명하기는 어렵다. 예를 들면, tetramethyl p-aminotriphenyl carbinol은 색이 없으나, 그의 염산염은 아름다운 녹색을 띤다는 사실이다. 이것은 다음의 퀴노노이드설을 뒷받침해 주는 구조이기도 하다.

2-2-3. 퀴노노이드설

퀴노노이드설은 Witt의 발색단설이 유기화합물에 나타나는 모든 발색현상을 설명할 수 없었기 때문에 나타난 발색이론의 하나이다.

퀴논노이드설은 1882년 H.E.Amstrong에 의하여 제창된 것으로서, 일반적으로 유기화합물이 발색되기 위해서는 퀴논노이드구조를 가져야 한다는 설이다. 본질적으로는 발색단설의 일부분이며, 분자 중에 ortho-quinonoid 또는 para-quinonoid기를 직접 함유하거나 기본구조를 호변이성 등에 의하여 다소 변형하여 quinonoid기로 되는 형이 있으면 강하게 발색한다는 것이다. 실제로 염료 중에 이러한 구조를 가지고 있는 것이 많으므로 타당성이 일부 인정되고 있다. 이 설은 특히 어떤 분자가 염료가 되느냐, 되지 않느냐 하는 것을 발견하는데 큰 역할을 하였으며, 발색단설과 함께 염료화학의 발전에 공헌한 바 크다.



Figure 4. The type of quinone.

다시 말하면 Armstrong은 퀴논환은 발색단이라고 주장하였으며, 모든 퀴논환을 가진 화합물은 색을 가지고 있지만, 다음과 같이 벤젠형의 구조로 환원시키면 무색이 된다는 사실 때문에 이 견해는 지지를 받게 되었다.

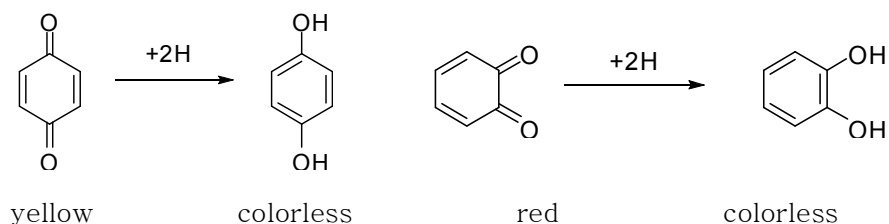


Figure 5. The reduction reaction of quinonoid compound.

2-2-4. 공명설

이 설은 양자역학에 의해 발전한 유기전자론에 기초를 둔 공명이론으로 발색현상을 설명한 것이며, 1935년 Burry에 의하여 제창되었다.

색은 그 물질의 분자 중의 전자가 진동함으로써 나타나는 것으로 이 진동은 화학구조에 공액이중결합의 연쇄(보통 C나 N원자가 됨)를 가질 때 나타난다.(Witt의 발색단설에 상당함)

Figure 6에서처럼 Malachite Green을 양이온화 할 때 얻을 수 있는 Malachite Green의 이온은 색상을 나타내는데, 이러한 이유는 분자전체에 걸쳐서 염료이온의 원자가 재분포가 일어나 분자구조 전체에서 공명이 이루어지기 때문이다.

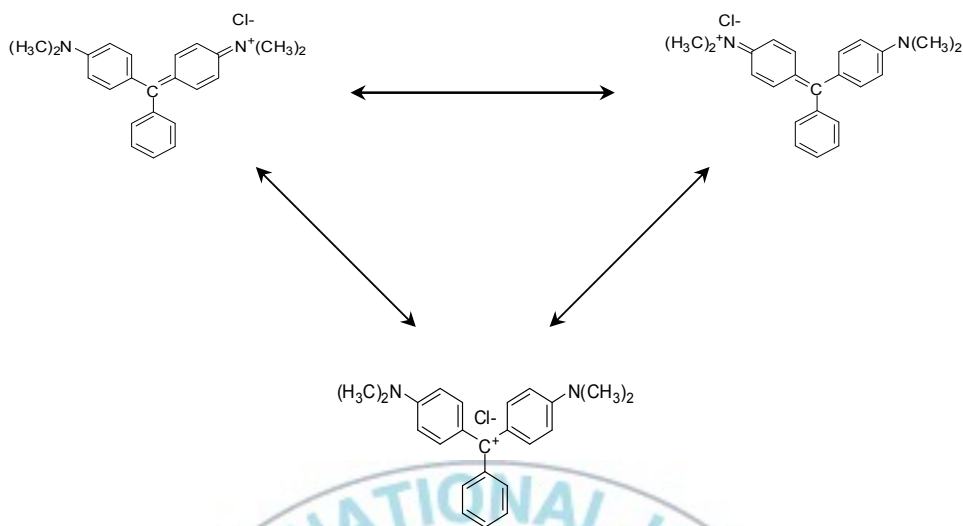


Figure 6. The resonance theory of Malachite Green.

2-2-5. 전자론에 의한 발색설

유기물질의 발색은 발색단의 유무와 상관없이 전자파의 흡수에 의하여 일어나는 현상으로, 이 중에서 가시광선영역에서의 흡수대가 존재하기 때문으로 설명할 수 있다. 유기 화합물이 자외선 및 가시광선 영역에서 빛을 흡수할 때 선택적인 흡수대를 가지는 원인은 분자의 에너지 변화에 따라 일어나는 현상으로 유기화합물의 기저상태의 에너지 준위(the electronic energy levels of the ground (E_g))와 여기상태의 에너지 준위(the electronic energy levels of the excited (E_e))의 차이가 흡수파장을 결정한다. 두 상태의 에너지 차는 다음과 같은 광화학 법칙으로 설명할 수 있다.

$$\Delta E = E_e - E_g = h\nu, \nu = \frac{c}{\lambda}$$

E_e : 여기상태의 에너지준위

E_g : 기저상태의 에너지준위

ΔE : 여기에너지 차이 (두상태의 에너지 차이)

h : plank 상수 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

ν : 흡수광의 진동수

c : 빛의 속도 ($2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$)

λ : 흡수광의 파장

즉, 에너지 차이는 진동수(ν)에 비례하며 흡수광의 파장(λ)에 반비례하여 파장이 작을수록 ΔE 는 커지게 된다. 따라서 화합물이 색을 나타내기 위해서는 가시광선의 파장에 상응하는 에너지를 가져야 한다. 일반적으로 유기화합물이 색을 나타내기 위해서는 가시광선 영역($400 \sim 700 \text{ nm}$)에서의 빛의 흡수를 필요로 하기 때문에 위 식에서 이러한 흡수파장을 가지는 분자들이 가시광선 영역에 상응하는 에너지차이는 $167 \sim 297 \text{ kJ/mole}$ 에 해당한다. 이 에너지는 분자내의 π 전자에너지 변화에 해당한다. 따라서 위 식에서 보면 빛의 흡수에 의한 분자의 여기에너지가 작은 화합물은 장파장측에서, 그리고 여기에너지가 큰 화합물은 단파장측에서 흡수가 일어난다.

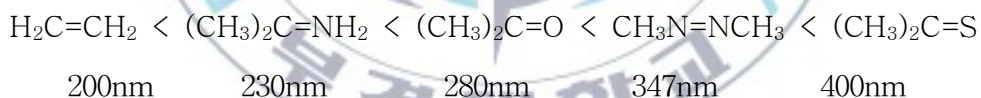
가시광선 영역에서의 흡수는 적은 여기에너지를 필요로 하는 이중결합의 π 전자 여기에 해당하기 때문에 이중결합, 특히 공액이중결합(conjugation)으로 이루어진 분자구조에서 흡수가 용이하여 흡수파장이 장파장 영역으로 이동하여 흡수가 가시부에서 일어나면서 색을 나타내고 점차 심색화 된다.

일반적으로 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 등의 단일결합으로 이루어진 σ 결합을 가진 구조

에서는 전자를 기저 상태에서부터 여기 시키는데 큰 에너지가 필요하기 때문에 흡수는 단파장 영역에서 일어나고 색을 나타내지 않는다. 하지만 이중결합 또는 삼중결합이 반복적으로 이루어진 공액이중결합 시스템에서는 결합체의 길이가 반복적으로 길어질수록 작은 에너지에 의해서도 쉽게 전자의 여기가 일어날 수 있으므로 흡수파장은 장파장 영역으로 이동하여 흡수가 가시광선영역에서 일어나기 때문에 색을 나타내고 또한 장파장으로 갈수록 점차 심색화 된다. 발색단은 이동하기 쉬운 π 전자를 갖고 있는 것이며 조색단은 비공유 전자쌍을 갖고 발색단의 π 전자를 보다 쉽게 이동시키도록 돕는 것을 말한다.

이러한 관점에서 색과 화학구조의 상호관계를 좀 더 자세히 이해하기 위해서는 어떠한 구조적 요인이 가시광선내의 빛의 흡수를 가능하게 하는가를 설명하는 것, 즉 기저상태와 여기상태와의 에너지 차, 즉 ΔE 를 비교적 작게 할 수 있는 요인에 대하여 설명하는 것이 중요하다.

또한 발색단으로서의 구조적 능력은 전자 분극률이 큰 것 일수록 크고 그 순서는



이다.

그리고 방향족환에 있어서 치환기가 도입될 경우 전자공여성기 혹은 전자흡인성기의 특성으로 말미암아 색소 화합물의 최대흡수파장의 변화가 큰 순서로 나열하면

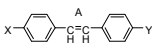
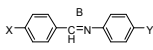
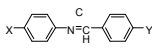
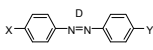


이다.

기본적으로 널리 알려진 발색단인 stilbene, benzylideneaniline,

azobenzene등은 대략 300nm 부근에서 흡수를 나타내지만 조색단인 치환기의 영향으로 흡수파장이 변화하여 심색화 될 수 있다. 대표적인 예를 다음 Table 3에 나타내었다.

Table 3. The effect of auxochrome in absorption light

Substituent					
X	Y				
H	H	305	312	312	318
OH	H	316	-	-	348
N(CH ₃) ₂	H	332	351	379	410
NO ₂	H	342	346	330	334
NO ₂	OH	370	-	-	386
NO ₂	N(CH ₃) ₂	425	450	422	478

위의 표에서 보면 A, B, C, D의 기본 구조에 발색단에 치환기가 도입되지 않아도 300nm이상에서 빛의 흡수를 보여준다. 이는 기본 발색단의 구조가 다음과 같은 공명구조를 나타내기 때문에 분자중심에 있는 이중결합의 π 전자는 이동이 용이해서 300nm이상에서 흡수를 나타내는 것으로 설명한다.

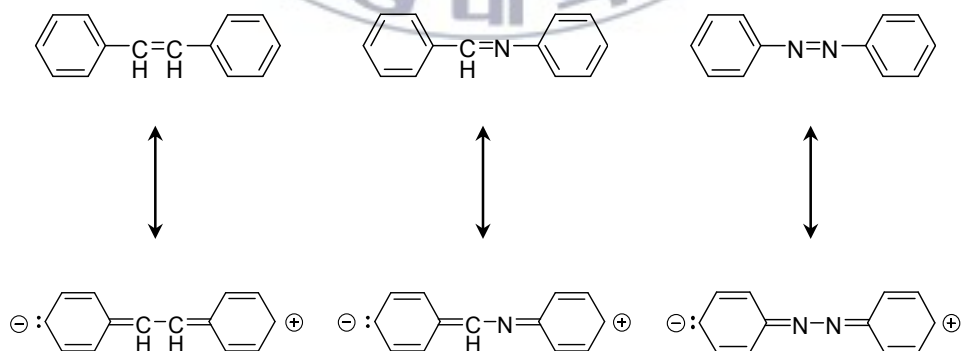


Figure 7. The resonance structure of stilbene, benzylideneaniline, azobenzene.

또한 π 전자의 이동 정도는 $C=C < C=N < N=N$ 의 순서임을 Table 3로부터 알 수 있다. 이러한 기본 발색구조에 dimethylamino기와 hydroxy기와 같은 조색단을 도입하면 질소와 산소의 비공유전자쌍이 방향족환으로 보내져 각각의 발색단이 나타내는 공명효과를 더욱 강하게 도와주고 결국 π 전자의 이동에 필요한 에너지 차이는 점점 작아진다. 이로써 장파장에서 빛의 흡수가 일어나게 된다.

니트로기가 치환기로 도입되어도 다음과 같이 전자의 이동이 쉽게 일어나기 때문에 장파장 흡수가 가능하며 전자공여성기인 수산기 혹은 dimethylamino기와 전자흡인성기인 니트로기가 함께 치환되어 작용하면 π 전자의 이동성이 더욱 커져 흡수 또한 장파장영역에서 일어나기 쉽게 된다.



Figure 8. The resonance effect of long wavelength absorption.

2-3. Phthalocyanine의 합성법

서론에서 언급하였듯이, 프탈로시아닌은 Linstead 법과 Wyler 법 등을 통해 합성할 수 있다.

2-3-1. Wyler 합성법

Wyler 합성법은 저렴하게 프탈로시아닌을 합성할 수 있지만, 반응순도가 좋지 않은 문제점이 있다.

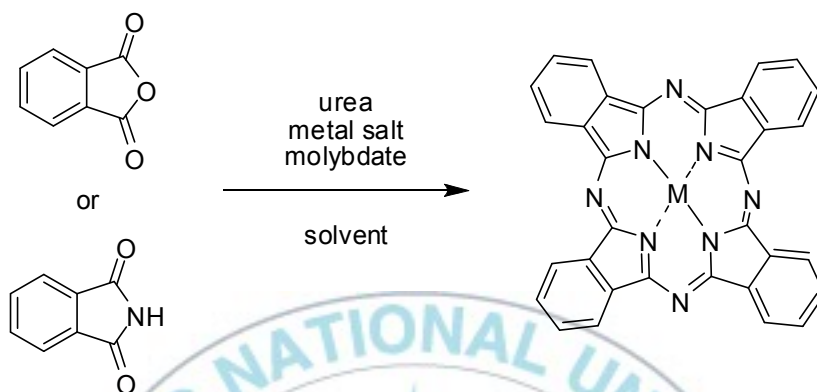


Figure 9. Wyler process.

2-3-2. Linstead 합성법

Wyler 합성법에 비해 반응순도가 좋지만, 생산 가격이 비싸다는 단점이 있다.

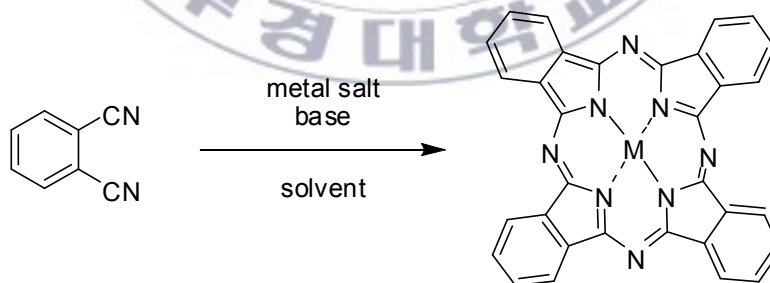


Figure 10. Linstead process

본 연구에서는 Linstead 법을 이용하여 프탈로시아닌 dye를 합성하였으며, Figure 11, 12는 그 과정을 도식화 한 것이다. Figure 11는 치환기가 총 8개가 도입되는 과정을 나타낸 것으로, 2,3-Dicyanohydroquinone을 tosylation 시켜서 치환기 2개를 도입할 수 있는 단위체를 만들고, 이렇게 만들어진 단위체 4개가 고리화 반응을 하여 총 8개의 치환기가 도입된 프탈로시아닌 dye를 합성하는 반응이다.

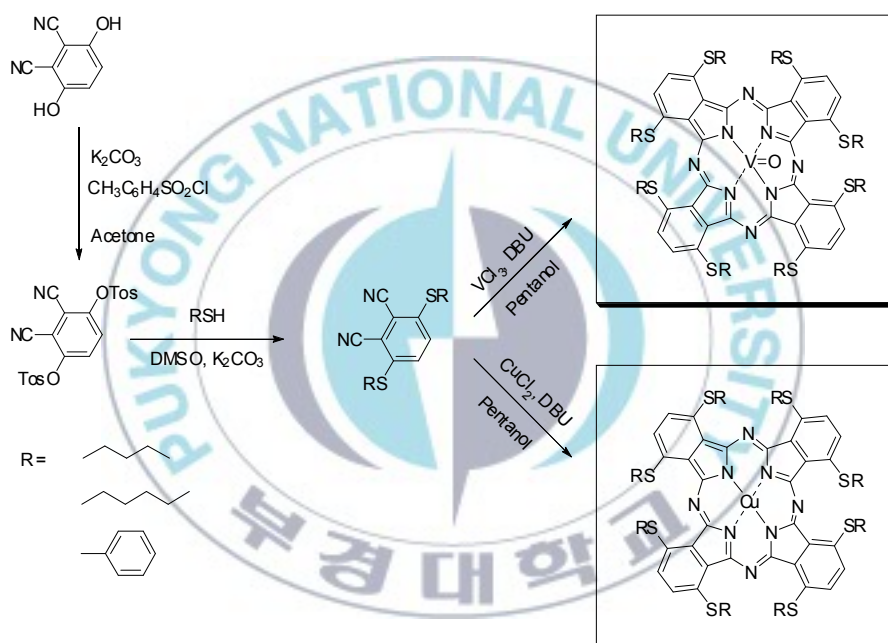


Figure 11. Preparation of phthalocyanine derivatives 1.

Figure 12는 치환기가 총 16개가 도입되는 과정을 나타낸 것으로, Tetrafluorophthalonitrile에 치환기를 4개 도입하여 단위체를 만들고, 이렇게 만들어진 단위체 4개가 고리화 반응을 하여 총 8개의 치환기가 도입된 프탈로시아닌 dye를 합성하는 반응이다.

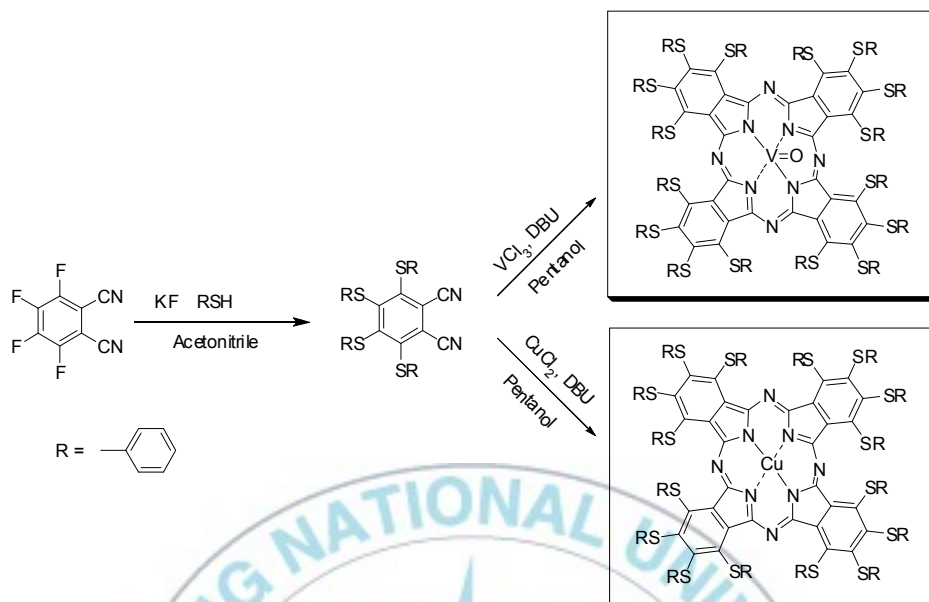


Figure 12. Preparation of phthalocyanine derivatives 2.

3. 실험

3-1. 합성시약, 분광특성 및 염료 물성 측정

3-1-1. 합성시약

합성에 사용된 시약은 2,2-Dicyanohydroquinone, p-Toluenesulfonyl chloride, Tetrafluorophthalonitrile, 1-Hexanethiol, Potassium carbonate, Potassium fluoride, Thiophenol, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU), 1-Pentanethiol, Vanadium(III) chloride, Copper(II) chloride (Aldrich Chem. Co., 99%)등을 정제 없이 사용하였으며, 사용된 용매는 Acetone, Dimethylsulfoxide(DMSO), Acetonitrile, 1-Pentanol, Methanol, H₂O (Junsei Chem. Co.)등으로 특급시약을 사용하였다.

3-1-2. 분광학적 특성 측정

UV-Vis Spectrometer는 분광특성을 측정하는 장비로써, 분석하고자 하는 시료에 자외선 또는 가시광선을 입사시켜 이때 시료가 흡수하는 빛의 양을 측정한다. 시료의 성분, 농도, 용매, 측정파장에 따라 흡광도가 달라지므로, 물질의 성분, 농도 등을 알 수 있다.

합성된 프탈로시아닌의 광학적 특성을 알아보기 위해 SHIMADZU UV-3150을 이용하여, MEK(Methyl Ethyl Ketone) solvent에서 흡광도 및 투과율을 측정하였으며, 각각의 최대 흡수파장(λ_{max})과 반치폭(FWHM : Full Width at Half Maximum) 그리고 흡광계수(ϵ)를 측정하였다.

3-1-3. 내구성 측정

합성된 프탈로시아닌 dye를 이용하여 광학 필름으로서의 적용 가능성을 확인하기 위해 PMMA(Polymethyl methacrylate)바인더에 혼입 후, 고형분의 농도가 20%가 되도록 코팅액을 제조하였다. 기재필름으로는 두께가 100 μ m인 광학 PET 필름을 사용하여, Auto Bar Coater을 통해 프탈로시아닌 dye가 첨가된 광학 필름을 제작하고, 소형 환경 시험기 (Temperature & Humidity TEST Chamber)를 이용하여 온도 80℃ 습도 95% 조건에서 100시간 동안 가학 시험을 하여 내구성 시험 전, 후의 투과율 변화치와 색도좌표 변화치를 관찰하였다.

위의 조건은 실제로 광학 필름 수명시간 50,000시간에 대한 가학 시험 조건이라 할 수 있다.

3-1-4. 용해도 및 열안정성 측정

합성된 프탈로시아닌 dye의 열안정성을 측정하기 위해 TGA (Thermo Gravimetric Analysis) 장비를 사용하였다. TGA는 온도변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하는 장비로써, 온도-무게 변화량 곡선으로부터 시료의 열변화 상태, 시료의 열안정성 및 물질의 구성비를 알 수 있다. 측정은 SHIMADZU DTG-60를 사용하였으며, 승온 속도는 10℃/min, 질소(N₂) 분위기에서 측정하였다.

용해도는 100g의 용매에 최대로 녹을 수 있는 용질의 질량으로, 용매는 Acetone, M. C., Toluene, Hexane, THF, MEK 등의 유기 용매이고, 용질은 합성된 프탈로시아닌 dye이다.

3-2. VOPc 1과 CuPc 1 합성

3-2-1. 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)의 합성⁹⁾

100ml three neck flask에 2,3-Dicyanohydroquinone(2g, 0.0125mol)과 Acetone(30ml)을 넣고 교반한다. 2,3-Dicyanohydroquinone이 용해되면, Potassium carbonate(7g, 0.05mol)과 *p*-Toluenesulfonyl chloride(5.3g, 0.0274mol)을 넣고, 12시간 reflux 시킨다.

Thin Layer Chromatography(TLC)을 이용하여 2,3-Dicyanohydroquinone이 모두 소진 된 것을 확인한 후, 상온까지 냉각시킨다. 반응부가 상온이 되면 물(50ml)을 넣고, 1시간 정도 교반한다. 필터 후 Methanol로 washing을 하고, 건조시켜 밝은 연두색 침전 4.5g(79%)을 얻었다.

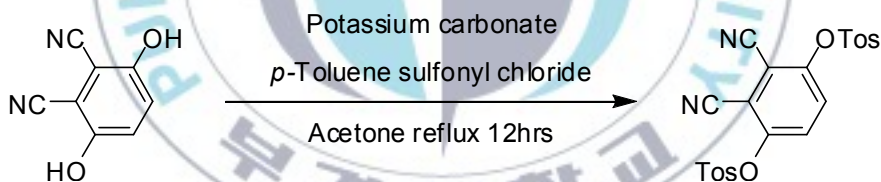


Figure 13. Synthesis of
2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate).

3-2-2. 3,6-bis(pentylthio)phthalonitrile의 합성

100ml three neck flask에 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)(4.3g, 0.0092mol)과 DMSO(40ml)을 넣고, 45℃로 가열하면서 교반한다. 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)이 용해되면, 상온으로 냉각시킨 후, 1-Pentanethiol(2.4g, 0.023mol)을 넣

고, Potassium carbonate(5.1g, 0.036mol)을 2시간동안 소분해서 넣는다. 6시간 더 반응시킨다.

TLC를 이용하여 반응 확인 후, 물(50ml)을 넣고, 1시간 정도 교반한다. 필터 후 Methanol로 washing하고, 건조시켜 연두색 침전 2.2g(72%)을 얻었다.

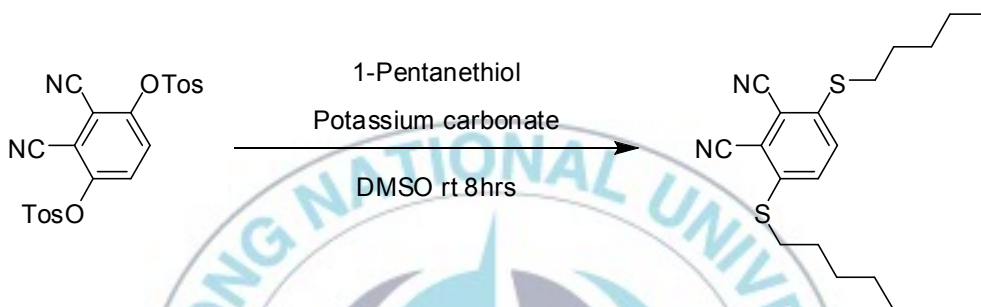


Figure 14. Synthesis of 3,6-bis(pentylthio)phthalonitrile.

3-2-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)vanadium phthalocyanine(VOPc 1)의 합성

100ml three neck flask에 3,6-bis(pentylthio)phthalonitrile(2g, 0.006mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Vanadium(III) chloride(2.4g, 0.015mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.73g, 0.0048mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 파란색을 띄는 검은색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

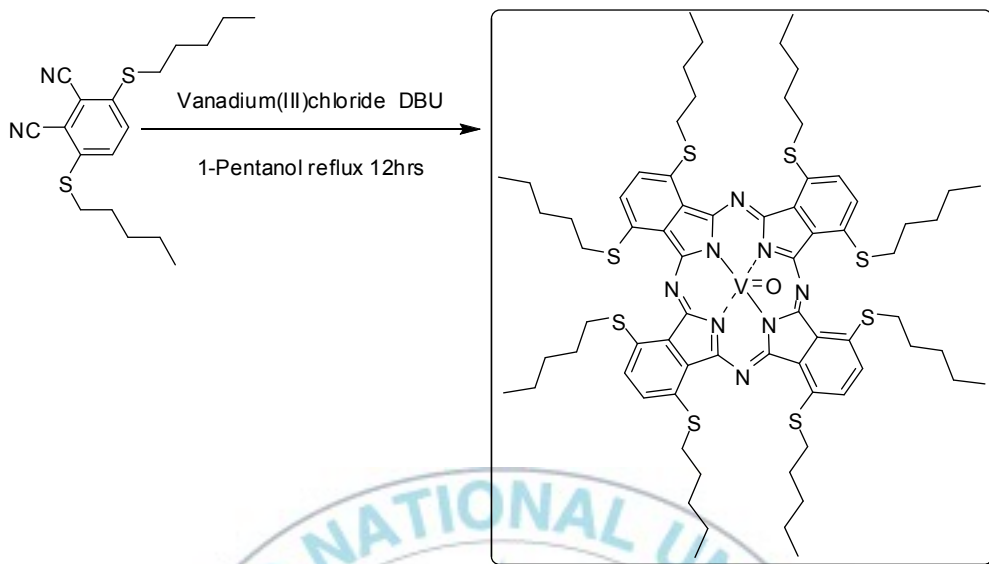


Figure 15. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 1).

3-2-4. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)copper phthalocyanine(CuPc 1)의 합성

100ml three neck flask에 3,6-bis(pentylthio)phthalonitrile(2g, 0.006mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Copper(II) chloride(2g, 0.015mol) 넣고 reflux시킨 후, DBU(0.73g, 0.0048mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 검은색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

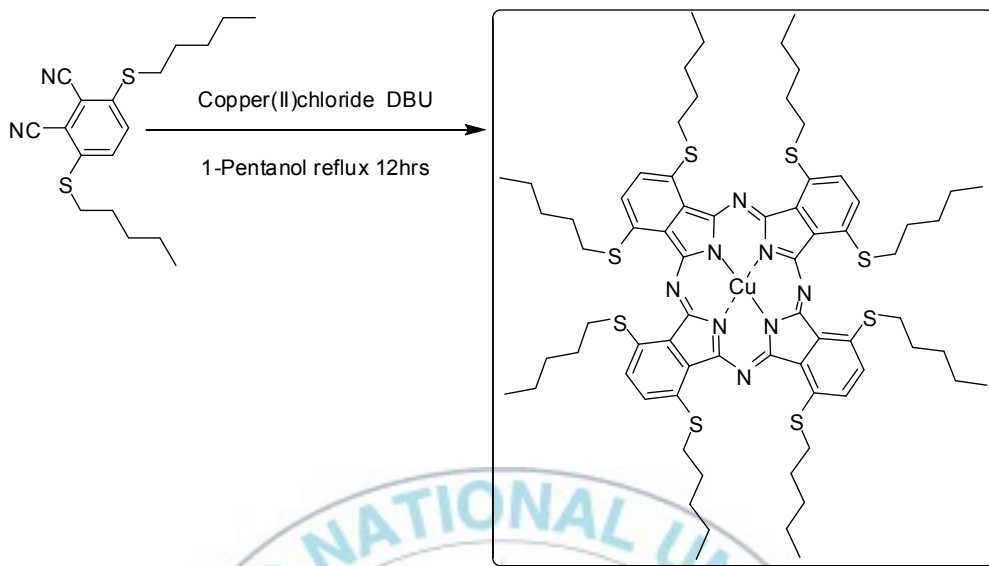


Figure 16. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (pentylthio)copperphthalocyanine(CuPc 1).

3-3. VOPc 2와 CuPc 2 합성

3-3-1. 3,6-bis(hexylthio)phthalonitrile의 합성

100ml three neck flask에 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)(4.3g, 0.0092mol)과 DMSO(40ml)을 넣고, 45℃로 가열하면서 교반한다. 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)이 용해되면, 상온으로 냉각시킨 후, 1-Hexanethiol(2.7g, 0.023mol)을 넣고, Potassium carbonate(5.1g, 0.036mol)을 2시간동안 소분해서 넣는다. 6시간 더 반응시킨다.

TLC를 이용하여 반응 확인 후, 물(50ml)을 넣고, 1시간 정도 교반한다. 필터 후 Methanol로 washing하고, 건조시켜 연두색 침전 2.4g(72%)을 얻었다.

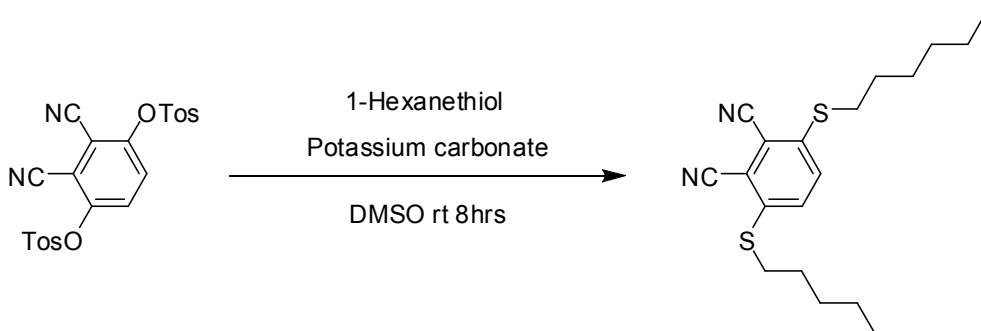


Figure 17. Synthesis of 3,6-bis(hexylthio)phthalonitrile.

3-3-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)vanadium phthalocyanine(VOPc 2)의 합성

100ml three neck flask에 3,6-bis(hexylthio)phthalonitrile(2g, 0.0055mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Vanadium(III) chloride(2.2g, 0.0138mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.68g, 0.0044mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 검은색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

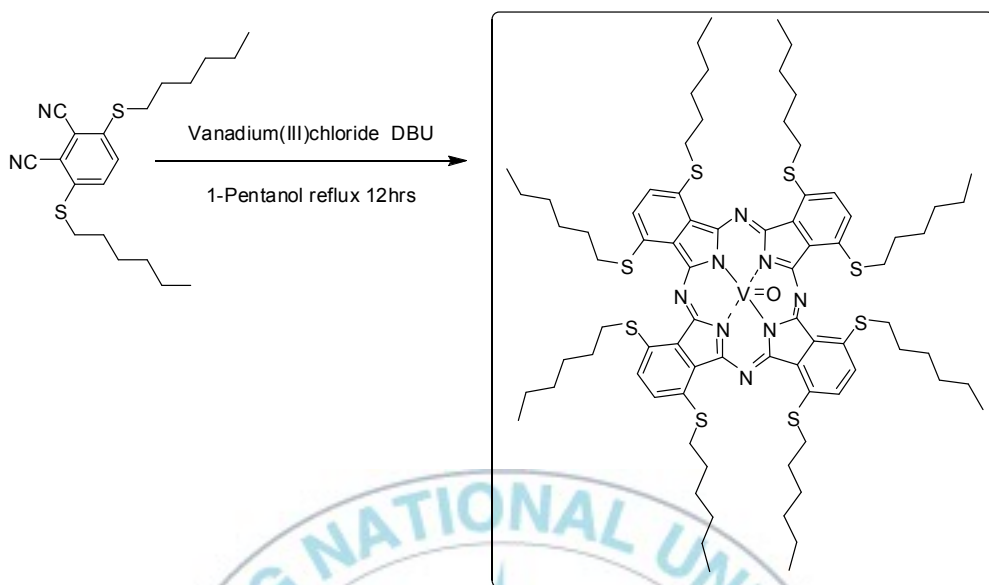


Figure 18. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 2).

3-3-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)copper phthalocyanine(CuPc 2)의 합성

100ml three neck flask에 3,6-bis(hexylthio)phthalonitrile(2g, 0.0055mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Copper(II) chloride(1.86g, 0.0138mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.68g, 0.0044mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 검은색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

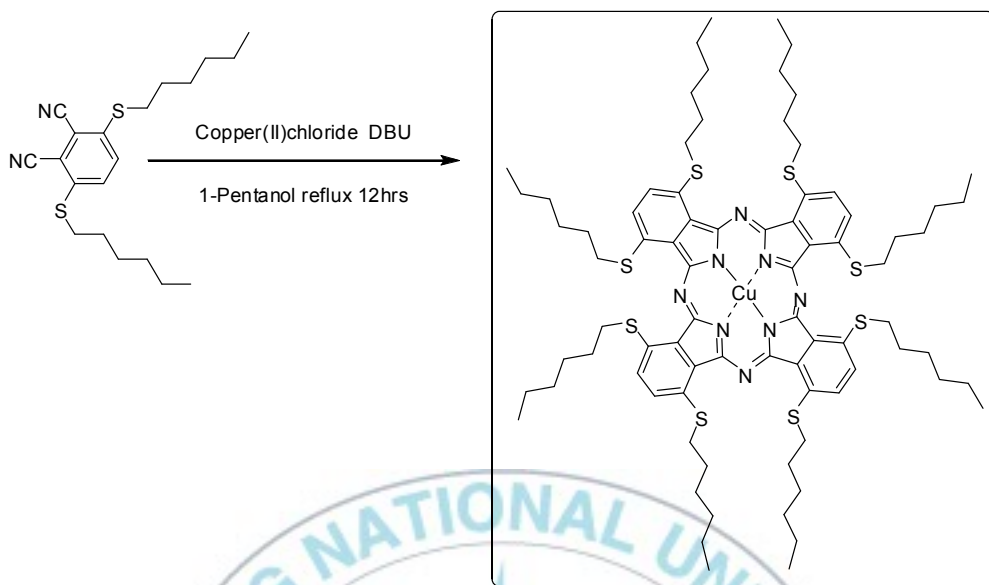


Figure 19. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (hexylthio)copperphthalocyanine(CuPc 2).

3-4. VOPc 3와 CuPc 3 합성

3-4-1. 3,6-bis(phenylthio)phthalonitrile의 합성

100ml three neck flask에 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)(4.3g, 0.0092mol)과 DMSO(40ml)을 넣고, 45℃로 가열하면서 교반한다. 2,3-dicyano-1,4-phenylenebis(4-methylbenzenesulfonate)이 용해되면, 상온으로 냉각시킨 후, Thiophenol(2.5g, 0.023mol)을 넣고, Potassium carbonate(5.1g, 0.036mol)을 2시간동안 소분해서 넣는다. 6시간 더 반응시킨다.

TLC를 이용하여 반응 확인 후, 물(50ml)을 넣고, 1시간 정도 교반한다. 필터 후 Methanol로 washing하고, 건조시켜 연두색 침전 2g(65%)을 얻었다.

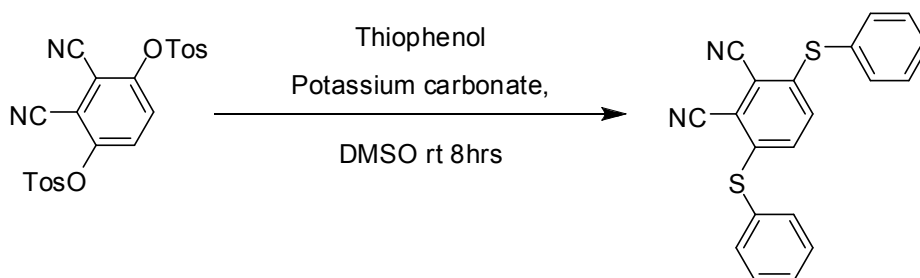


Figure 20. Synthesis of 3,6-bis(phenylthio)phthalonitrile.

3-4-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)vanadium phthalocyanine(VOPc 3)의 합성

100ml three neck flask에 3,6-bis(phenylthio)phthalonitrile(2g, 0.0058mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Vanadium(III) chloride(2.3g, 0.0145mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.7g, 0.0046mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 약간의 녹색을 띠는 검은색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

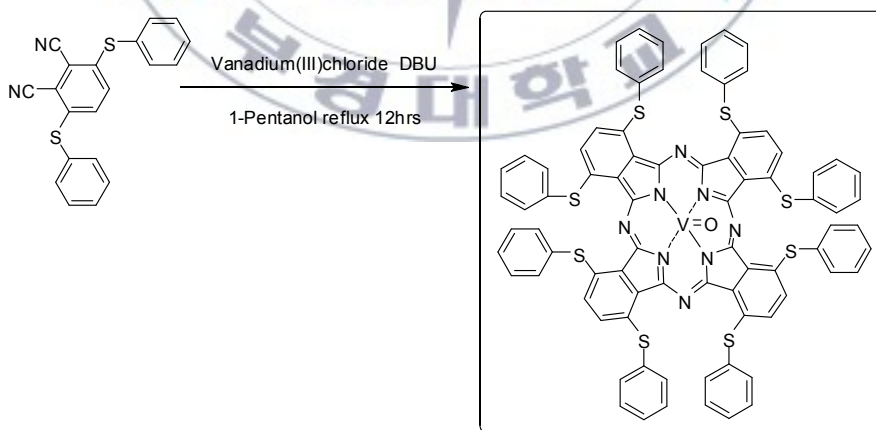


Figure 21. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 3).

3-4-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)copper

phthalocyanine(CuPc 3)의 합성

100ml three neck flask에 3,6-bis(phenylthio)phthalonitrile(2g, 0.0058mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Copper(II) chloride(2g, 0.0145mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.7g, 0.0046mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 녹색을 띄는 검은 갈색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

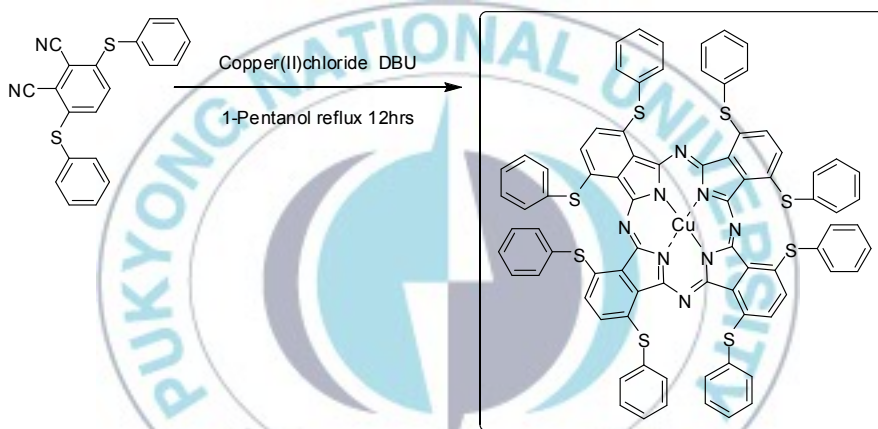


Figure 22. Synthesis of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis (phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc 3).

3-5. VOPc 4와 CuPc 4 합성

3-5-1. 3,4,5,6-tetrakis(phenylthio)phthalonitrile의 합성

100ml three neck flask에 Tetrafluorophthalonitrile(2g, 0.01mol)과 Acetonitrile(30ml)을 넣고, 상온에서 교반한다. Potassium fluoride(2.4g, 0.041mol)를 넣고, Thiophenol(4.5g, 0.041mol)를 반응부 온도가 40℃를 넘지 않게 천천히 적하한다. 24시간 상온에서 교반 후 TLC를 이용하여 반

응 확인 후, 물(50ml)을 넣고 1시간 교반한다. 필터 후 Methanol로 washing하고, 건조시켜 노란색 침전 4.5g(80%)을 얻었다.

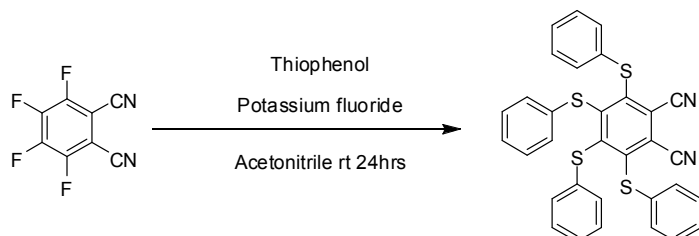


Figure 23. Synthesis of 3,4,5,6-tetrakis(phenylthio)phthalonitrile.

3-5-2. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis

(phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 4)의 합성

100ml three neck flask에 3,4,5,6-tetrakis(phenylthio)phthalonitrile(2g, 0.0035mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Vanadium(III) chloride(1.4g, 0.009mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.43g, 0.0028mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 어두운 녹색을 띄는 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

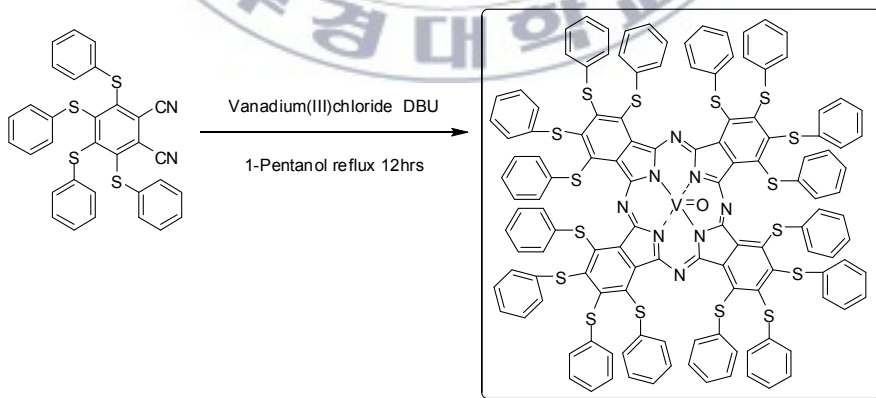


Figure 24. Synthesis of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine(VOPc 4).

3-5-3. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis

(phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc 4)의 합성

100ml three neck flask에 3,4,5,6-tetrakis(phenylthio)phthalonitrile(2g, 0.0035mol)과 1-Pentanol(30ml)을 넣고 교반한다. Copper(II) chloride(1.2g, 0.009mol)넣고 reflux시킨 후, DBU(0.43g, 0.0028mol)를 넣는다. 12시간동안 반응시킨다. silica를 사용하여 column 후 농축시킨다. 갈색을 띄는 검은색 침전을 Methanol로 washing 후 건조시킨다.

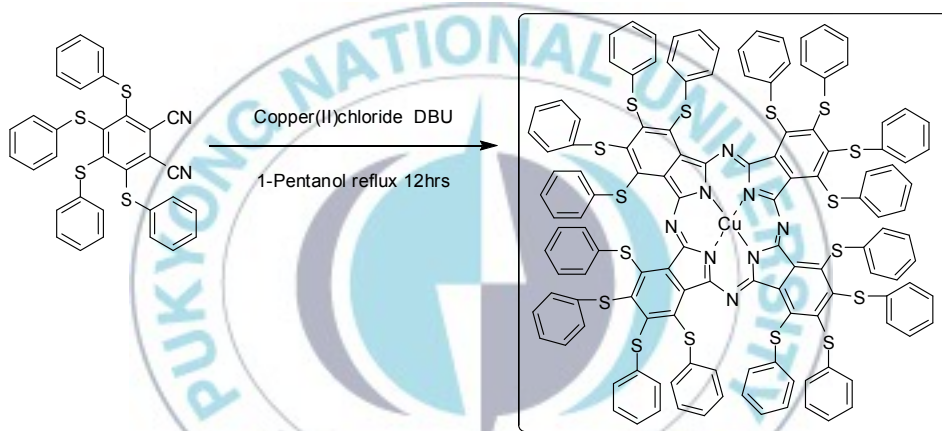


Figure 25. Synthesis of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis (phenylthio)copperphthalocyanine(CuPc 4).

4. 결과 및 고찰

4-1. 분광학적 특성 평가

4-1-1. Vanadiumphthalocyanine 분광특성 평가

프탈로시아닌 기본골격 구조에 중심금속 Vanadium과 치환기를 도입함으로써 UV/VIS/NIR 흡수, 투과 스펙트럼에서 기본 무금속 프탈로시아닌 ($\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$ 중반, solvent에 따라 최대흡수파장이 변함.) 보다 장파장 영역으로 shift 한 것이 관찰되었다.

알킬 사슬형 치환기를 도입한 VOPc1과 VOPc2의 경우, 사슬길이의 변화에 따른 최대흡수파장의 변화는 없었고, 흡광계수가 증가하는 것을 알 수 있었다.

벤젠 고리형 치환기를 도입한 VOPc3과 VOPc4의 경우, 벤젠 고리의 개수가 변함에 따라, 최대흡수파장이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 공액이중결합이 치환기구조에 포함되어 있는 -S-에 의해 단절되는 효과가 나타남으로 최대흡수파장이 단파장 영역으로 shift 되어진다고 사료된다. 흡광계수는 도입되는 치환기의 개수가 늘어날수록 증가되었다. 이것은 프탈로시아닌의 분자량과 흡광계수는 비례관계에 있다는 것을 알 수 있었다.

그리고 알킬 사슬형 치환기와 벤젠 고리형 치환기를 비교하였을 경우, 알킬 사슬형 치환기가 좀더 장파장 영역으로 shift 되는 결과를 보였다.

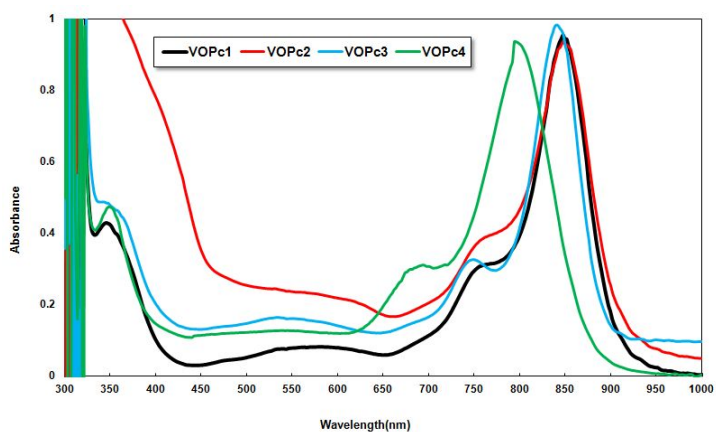


Figure 26. Absorption spectra of Vanadiumphthalocyanine.

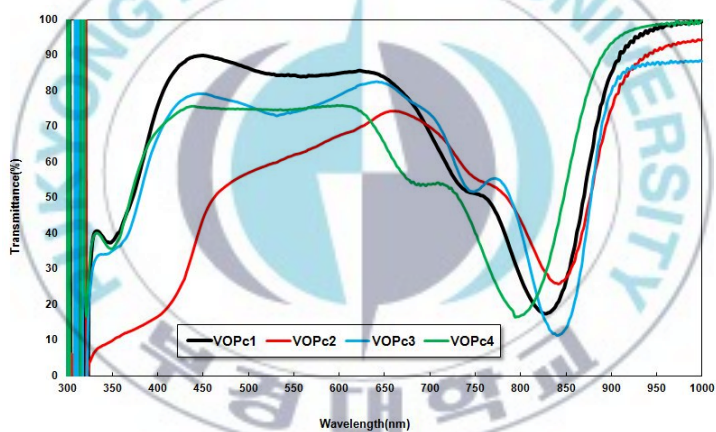


Figure 27. Transmittance spectra of Vanadiumphthalocyanine.

Table 4. Spectral characteristics of Vanadiumphthalocyanine

Sample Name	VOPc1	VOPc2	VOPc3	VOPc4
λ_{max}	848nm	848nm	841nm	794nm
FWHM	38nm	48nm	34nm	42nm
$\epsilon(\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	1.07×10^5	1.08×10^5	1.1×10^5	1.2×10^5

4-1-2. Copperphthalocyanine 분광특성 평가

프탈로시아닌 기본골격 구조에 중심금속 Copper와 치환기를 도입함으로써 UV/VIS/NIR 흡수, 투과 스펙트럼에서 기본 무금속 프탈로시아닌 ($\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$ 중반, solvent에 따라 최대흡수파장이 변함.) 보다 장파장 영역으로 shift 한 것이 관찰되었으며, 중심금속이 Vanadium일 경우와 비교시 단파장 영역으로 50nm정도 shift 되는 것을 알 수 있었다.

알킬 사슬형 치환기를 도입한 CuPc1과 CuPc2의 경우, 사슬길이의 변화에 따른 최대흡수파장의 변화는 1nm정도로 거의 없었고, 흡광계수는 증가하는 것을 알 수 있었다.

벤젠 고리형 치환기를 도입한 CuPc3과 CuPc4의 경우, 벤젠 고리의 개수가 변함에 따라, 최대흡수파장이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 Vanadium을 중심금속으로 하는 VOPc와 같이 공액이중결합이 치환기구조에 포함되어 있는 -S-에 의해 단절되는 효과가 나타남으로 최대흡수파장이 단파장 영역으로 shift 되어진다고 사료되며, 흡광계수는 도입되는 치환기의 개수가 늘어날수록 증가되었다.

그리고 알킬 사슬형 치환기와 벤젠 고리형 치환기를 비교하였을 경우, 알킬 사슬형 치환기가 좀더 장파장 영역으로 shift 되는 결과를 보였다.

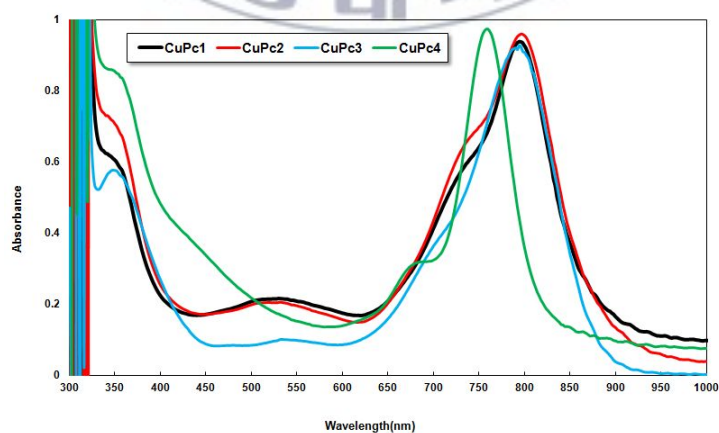


Figure 28. Absorption spectra of Copperphthalocyanine.

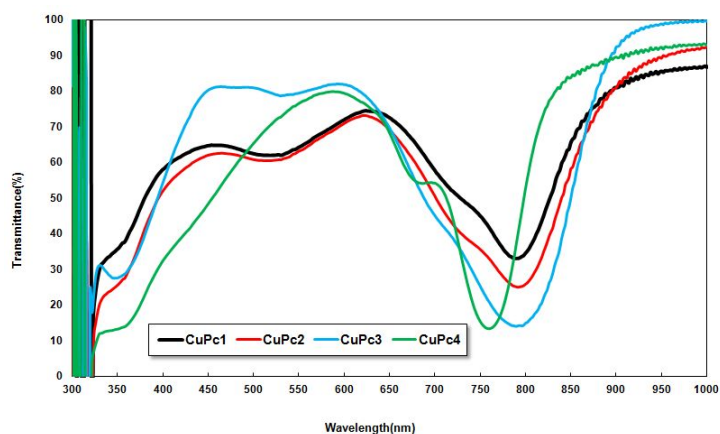


Figure 29. Transmittance spectra of Copperphthalocyanine.

Table 5. Spectral characteristics of copperphthalocyanine

Sample Name	CuPc1	CuPc2	CuPc3	CuPc4
$\lambda_{\max}$	796nm	795nm	791nm	758nm
FWHM	85nm	90nm	65nm	33nm
$\epsilon(\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.95×10^5	0.97×10^5	0.99×10^5	1.08×10^5

4-2. 내구성 평가

4-2-1. Vanadiumphthalocyanine 필름의 내구성 시험 결과

합성된 Vanadiumphthalocyanine dye가 광학 필름분야에 적용 가능한지 알아보기 위해 내구성 시험을 실시하였고, 시험 전, 후의 투과율 변화치와 색도좌표 변화치를 관찰하였다.

먼저 투과율은 가시광 영역 450nm, 550nm, 650nm과 근적외선 영역 850nm 파장 영역을 측정, 평가하였다.

측정결과, 가시광 영역 450nm, 550nm, 650nm에서 투과율 변화치 ($\Delta T\%$)가 2% 이내로 감소하는 경향을 나타냈으며, 근적외선 영역 850nm 에서는 투과율 변화치($\Delta T\%$)가 2% 내외로 상승하는 경향이 나타났다.

다음으로 색도좌표 변화치는 x, y 값을 측정하여 비교하였으며, 색차 (ΔE)의 정도에 따른 평가는 Table 6과 같다. 일반적으로 정확한 색채관리를 요하는 경우, 색차는 0.5이하로 제한한다.

Table 6. Color tolerance

색차범위	평가
0 ~ 0.5	색차를 거의 느끼지 못한다.
0.5 ~ 1.0	극히 적은 색차를 느낀다.
1.0 ~ 1.5	색차는 느끼나 일반적으로 통용된다.
1.5 ~ 2.0	상당한 색차를 느낀다.
2.0 ~	색차가 극히 크다.

Vanadiumphthalocyanine dye를 이용한 광학필름의 색도좌표 변화율은 x, y 좌표값 변화치(ΔE) 0.003 이하로 측정되었으며, 이 값은 색차를 거의 느끼지 못하는 범위이다.

이와 같은 결과는 합성된 Vanadiumphthalocyanine dye를 광학필름에 적용할 수 있는 가능성이 충분하다는 것을 보여주는 것이다.

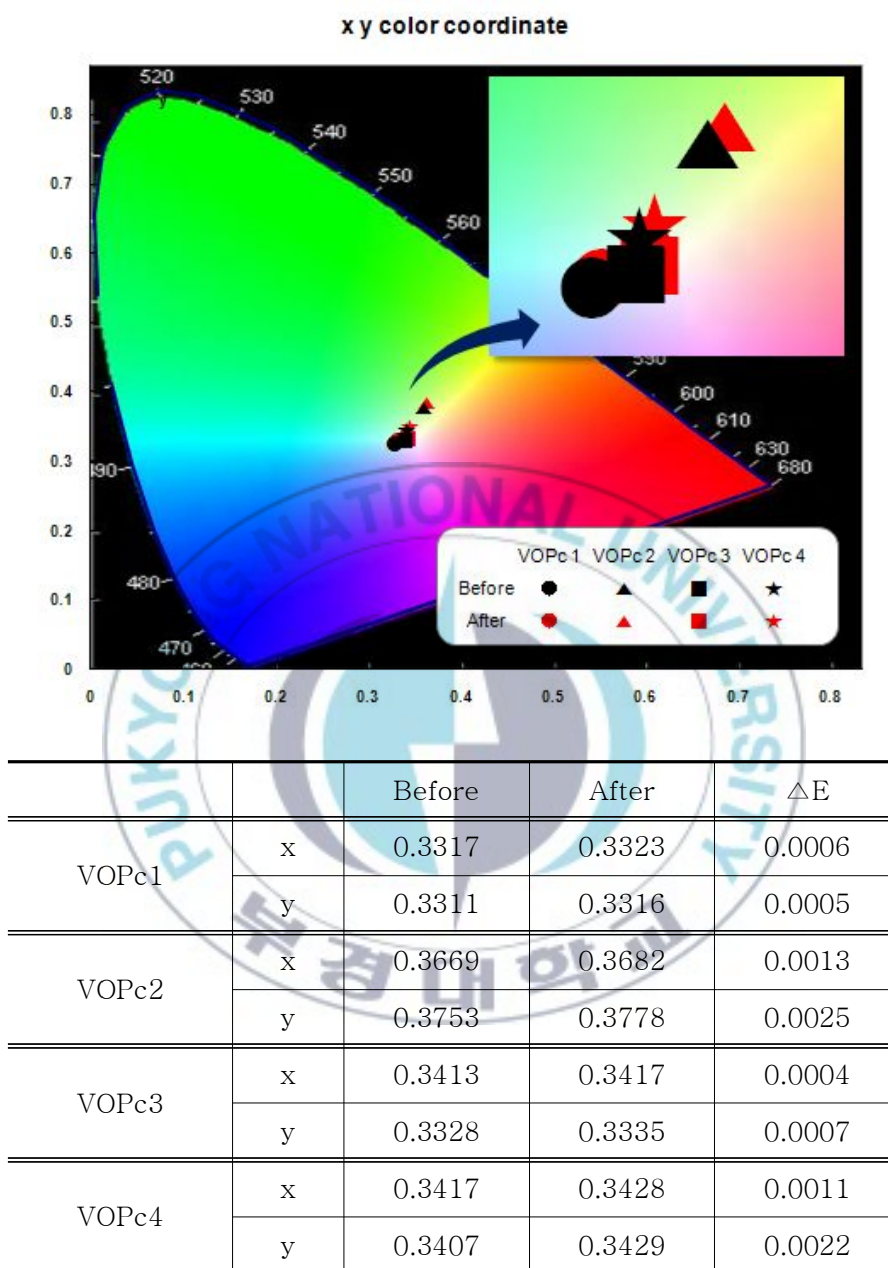
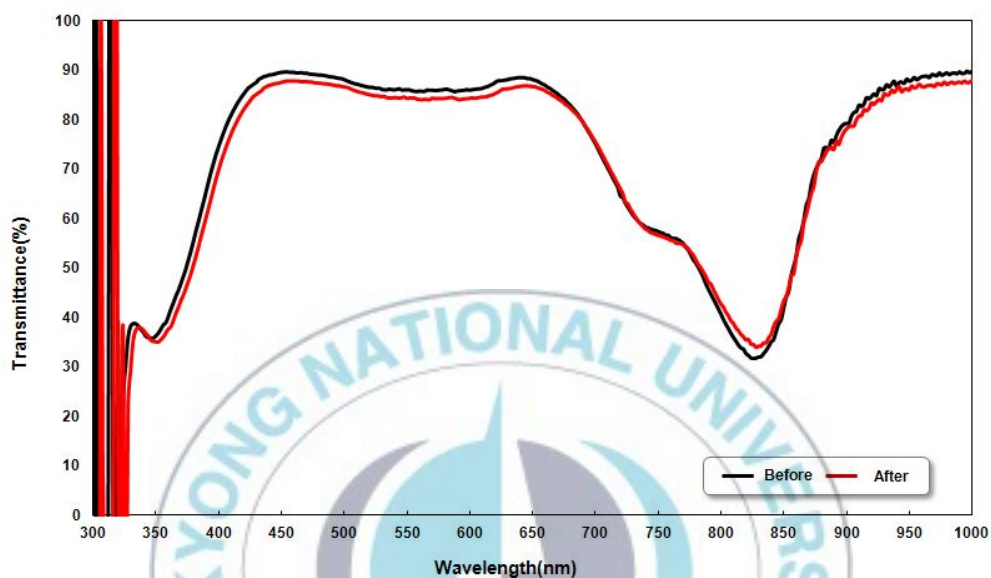


Figure 30. UVPC optional color analysis graph of Vanadiumphthalocyanine films.

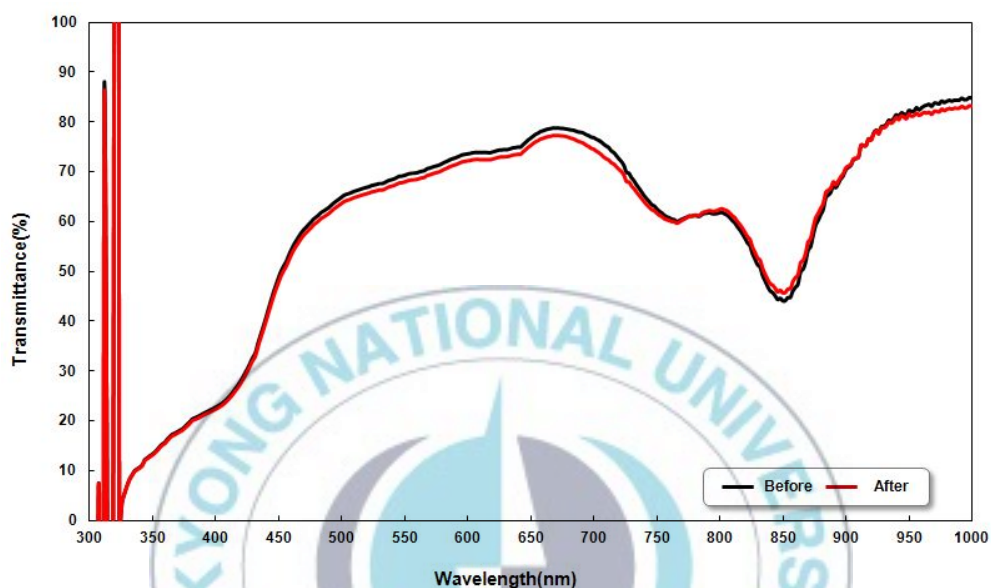
4-2-1-1. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)vanadium
phthalocyanine (VOPc1) 필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	89.4	87.7	1.7
550nm	86.0	84.4	1.6
650nm	88.4	86.7	1.7
850nm	57.7	56.7	1

Figure 31. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis
(pentylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc1) film.

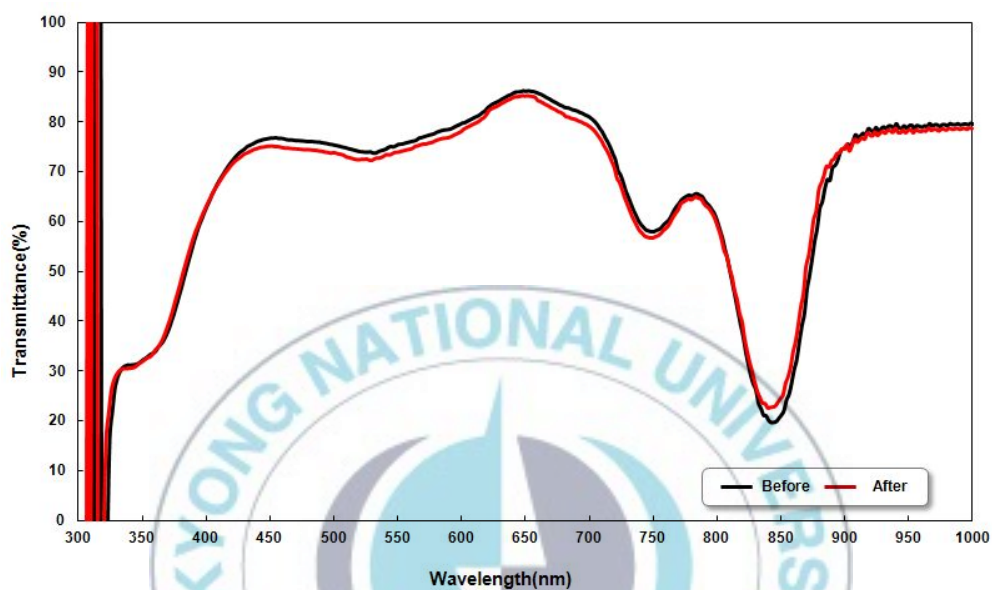
4-2-1-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)vanadium
phthalocyanine (VOPc2) 필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	48.7	47.7	1
550nm	69.4	68.0	1.4
650nm	76.8	75.3	1.5
850nm	44.2	45.7	1.5

Figure 32. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis
(hexylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc2) film.

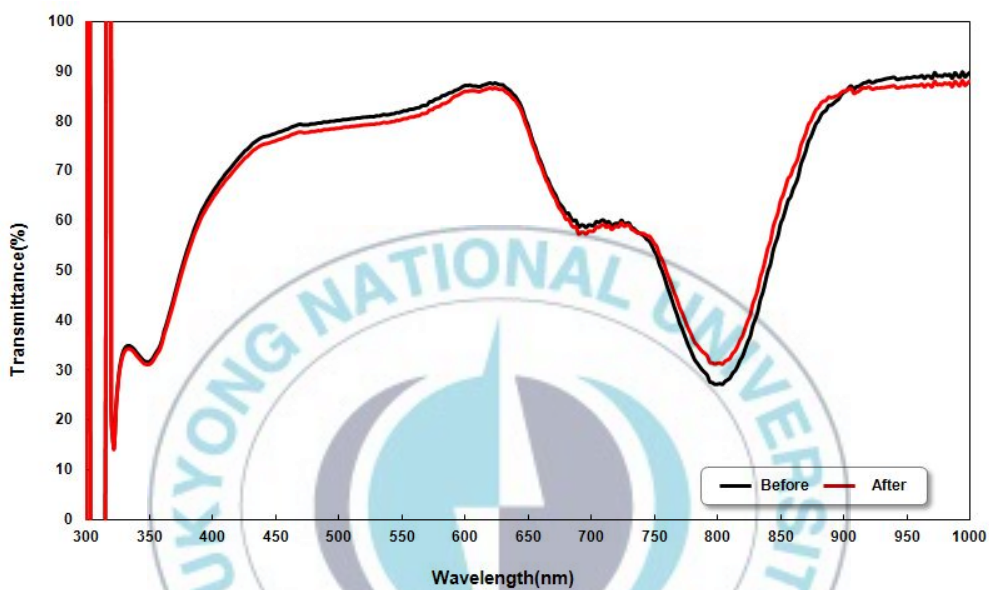
4-2-1-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)vanadium
phthalocyanine (VOPc3) 필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	76.8	75.3	1.5
550nm	75.5	74.0	1.5
650nm	86.2	85.3	0.9
850nm	21.2	23.1	1.9

Figure 33. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc3) film.

4-2-1-4. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis
(phenylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc4)
필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	77.5	76.0	1.5
550nm	82.0	80.3	1.7
650nm	79.2	78.3	0.9
850nm	59.4	61.2	1.8

Figure 34. Transmittance spectrum of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio)vanadiumphthalocyanine (VOPc4) film.

4-2-2. Copperphthalocyanine 필름의 내구성 시험 결과

합성된 Copperphthalocyanine dye가 광학 필름분야에 적용 가능한지 알아보기 위해 내구성 시험을 실시하였고, 시험 전, 후의 투과율 변화치와 색도좌표 변화치를 관찰하였다.

먼저 투과율은 가시광 영역 450nm, 550nm, 650nm과 근적외선 영역 850nm 파장 영역을 측정, 평가하였다.

측정결과, 가시광 영역 450nm, 550nm, 650nm에서 투과율 변화치 ($\Delta T\%$)가 1.5% 이내로 감소하는 경향을 나타냈으며, 근적외선 영역 850nm 에서는 투과율 변화치($\Delta T\%$)가 2% 내외로 상승하는 경향이 나타났다.

다음으로 색도좌표 변화치는 x, y 값을 측정하여 비교하였다. Copperphthalocyanine dye를 이용한 광학필름의 색도좌표 변화율은 x, y 좌표값 변화치(ΔE) 0.003 이하로 측정되었으며, 이 값은 색차를 거의 느끼지 못하는 범위이다.

이와 같은 결과는 합성된 Copperphthalocyanine dye를 광학필름에 적용할 수 있는 가능성이 충분하다는 것을 보여주는 것이다.

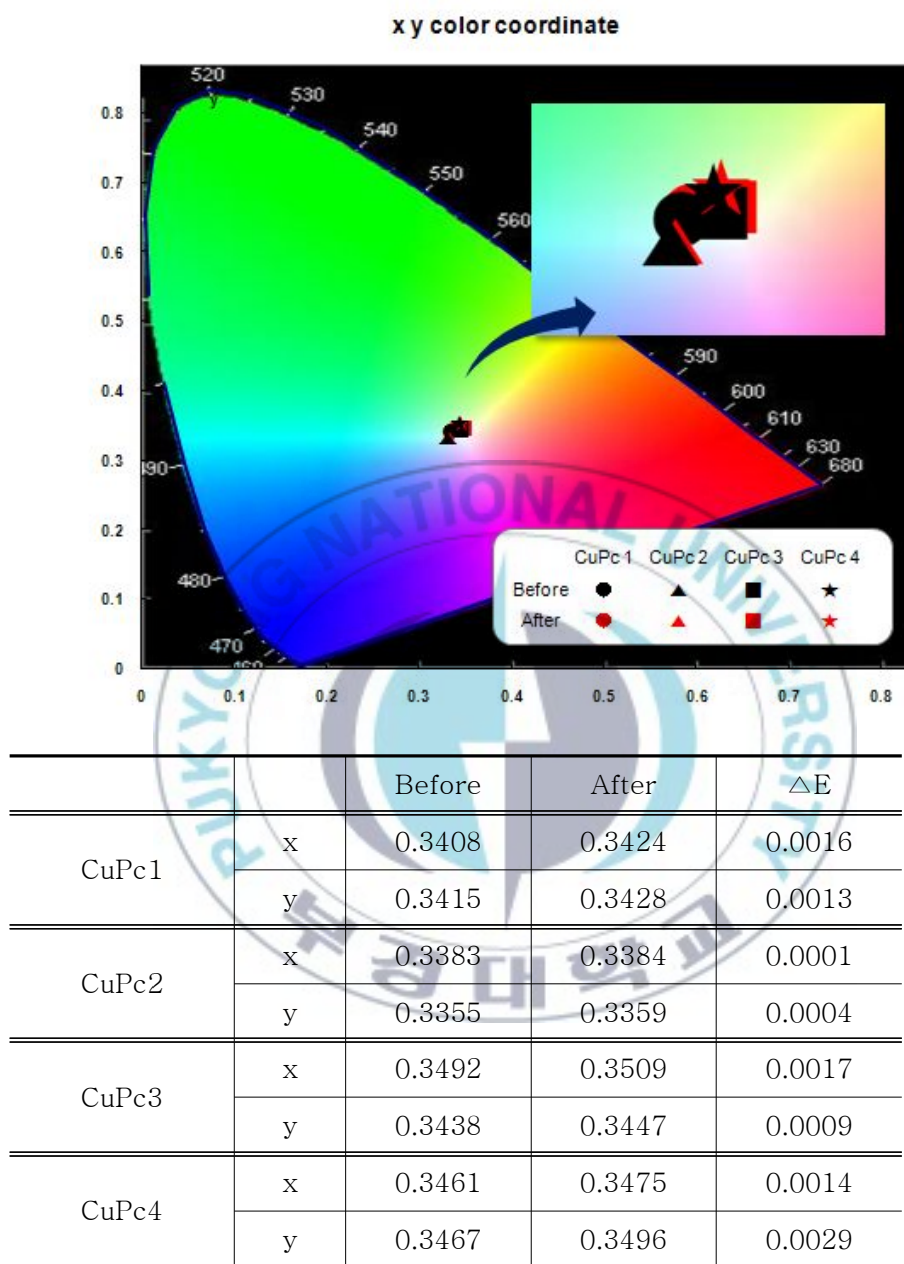
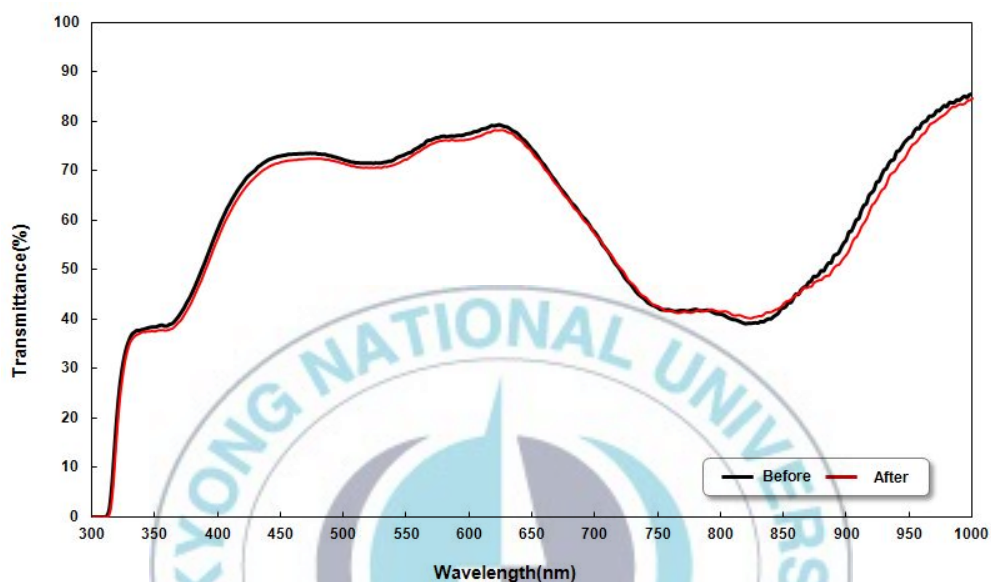


Figure 35. UVPC optional color analysis graph of Copperphthalocyanine films.

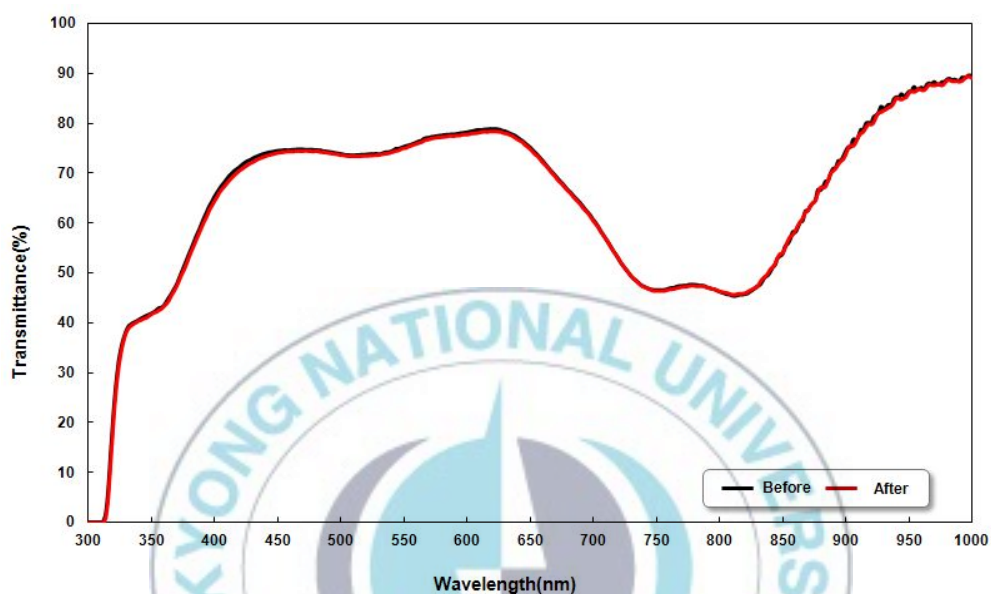
4-2-2-1. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(pentylthio)copper
phthalocyanine (CuPc1) 필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	72.9	71.8	1.1
550nm	73.3	72.3	1
650nm	74.3	73.6	0.7
850nm	42.2	43.2	1

Figure 36. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis
(pentylthio)copperphthalocyanine (CuPc1) film.

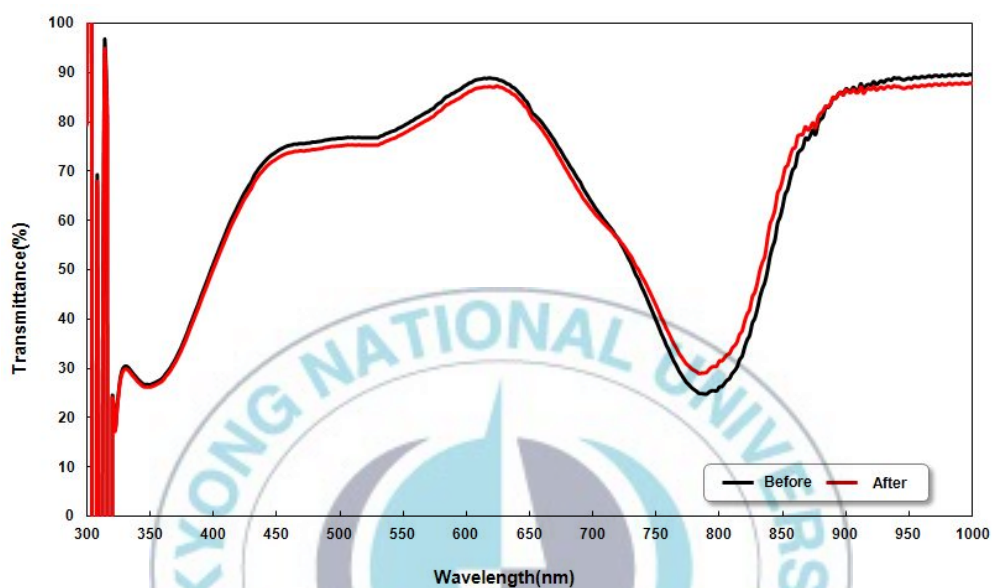
4-2-2-2. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylthio)copper
phthalocyanine (CuPc2) 필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	74.5	74.2	0.3
550nm	75.3	75.1	0.2
650nm	75.2	75.0	0.2
850nm	53.8	54.1	0.3

Figure 37. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis
(hexylthio)copperphthalocyanine (CuPc2) film.

4-2-2-3. 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(phenylthio)copper
phthalocyanine (CuPc3) 필름의 내구성 시험결과

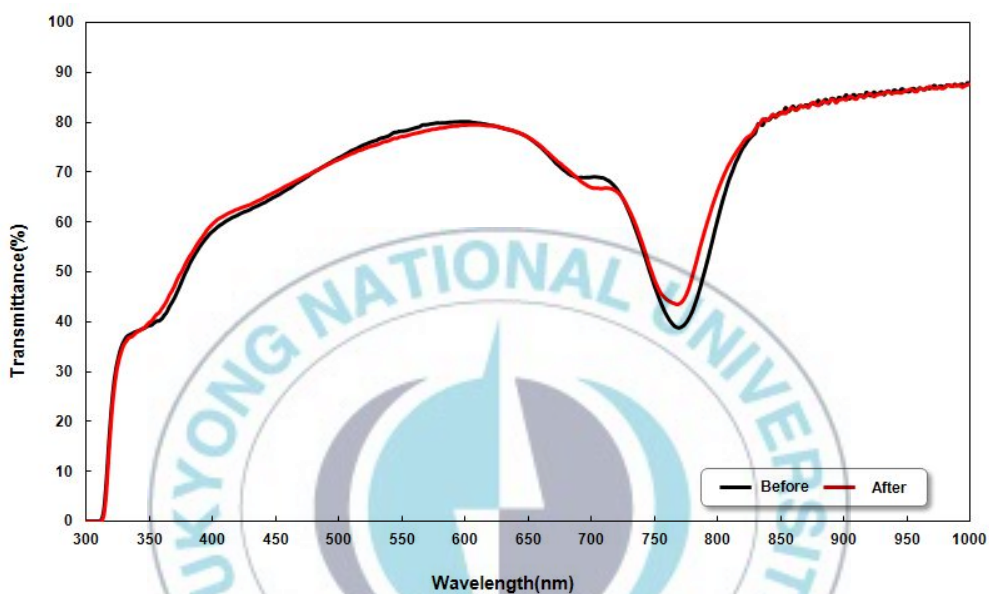


Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	74.2	72.7	1.5
550nm	79.3	77.7	1.6
650nm	83.1	81.8	1.3
850nm	63.0	65.1	2.1

Figure 38. Transmittance spectrum of 1,4,8,11,15,18,22,25
-octakis(phenylthio)copperphthalocyanine (CuPc3) film.

4-2-2-4. 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis
(phenylthio)copperphthalocyanine (CuPc4)

필름의 내구성 시험결과



Wavelength	Before test	After test	$\Delta T\%$
450nm	65.0	66.2	1.2
550nm	78.1	77.3	0.8
650nm	76.9	77.1	0.2
850nm	81.8	81.9	0.1

Figure 39. Transmittance spectrum of 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecakis(phenylthio)copperphthalocyanine (CuPc4) film.

4-3. 용해도와 열 안정성³¹⁾

치환기가 도입되지 않은 프탈로시아닌 dye는 유기 solvent에 잘 용해되지 않는다고 알려져 있다. 하지만 이번 연구에서처럼 치환기가 도입된 프탈로시아닌 dye는 치환기의 종류와 위치, 중심금속에 상관없이 용해도가 양호한 것을 Table 7을 통해 알 수 있다. 대개 solvent 100g에 염료(dye)가 3g 정도 용해되면 용해성이 좋다고 한다.

치환기가 도입되지 않은 프탈로시아닌은 결정성 적층 구조이지만, 치환기가 도입된 경우에는 프탈로시아닌 분자들 간의 인력을 감소시켜서 분자 간의 거리를 멀어지게 하고, 결정성 적층 구조를 방해함으로써, 용해도 특성이 향상된다고 사료된다.

Table 7. Solubility of substituted phthalocyanines (g)

Sample	Solvent					
	Acetone	M.C.	Toluene	Hexane	THF	MEK
VOPc1	2.3(○)	2.9(◎)	1.6(△)	1.3(△)	3.0(◎)	2.2(○)
VOPc2	2.4(○)	3.0(◎)	1.6(△)	0.4(×)	3.1(◎)	2.3(○)
VOPc3	0.4(×)	2.8(◎)	1.5(△)	0.3(×)	3.0(◎)	1.6(△)
VOPc4	0.5(×)	0.9(×)	0.4(×)	0.4(×)	1.5(△)	1.7(△)
CuPc1	0.8(×)	2.7(◎)	2.8(◎)	1.4(△)	2.9(◎)	1.8(△)
CuPc2	0.9(×)	2.8(◎)	2.2(○)	0.3(×)	2.3(○)	2.4(○)
CuPc3	1.5(△)	1.6(△)	2.2(○)	0.4(×)	2.4(○)	2.4(○)
CuPc4	1.7(△)	2.2(○)	2.3(○)	0.3(×)	2.3(○)	2.2(○)

X : bad △ : little ○ : good ◎ : very good

그리고 분자구조는 용해도뿐만 아니라 열적 안정성에도 영향을 끼친다.

구조적으로 결합력이 강한 벤젠고리형 치환기(VOPc3, VOPc4, CuPc3, CuPc4)는 상대적으로 결합력이 약한 알킬 사슬형 치환기(VOPc1, VOPc2, CuPc3, CuPc4)보다 열적으로 더 안정하다.

하지만 Figure 40, 41에서 온도에 따른 시료들의 중량 감소 구간을 살

퍼보면 VOPc4 와 CuPc4가 상대적으로 다른 프탈로시아닌에 비해 열적 안정성이 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 도입된 치환기 개수의 영향이라고 사료된다. 다른 프탈로시아닌에 비해 도입된 치환기 개수가 2 배이기 때문에 구조적으로 분해될 수 있는 경우의 수도 늘어나기 때문이다. 게다가 분자의 크기가 커짐으로 인해 앞서 언급한 치환기가 도입되지 않은 프탈로시아닌의 특징인 결정형 적층구조를 방해함으로써, 열적 안정성이 감소된다.

같은 맥락으로 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라 열적 안정성이 감소하는 것을 관찰하였다.

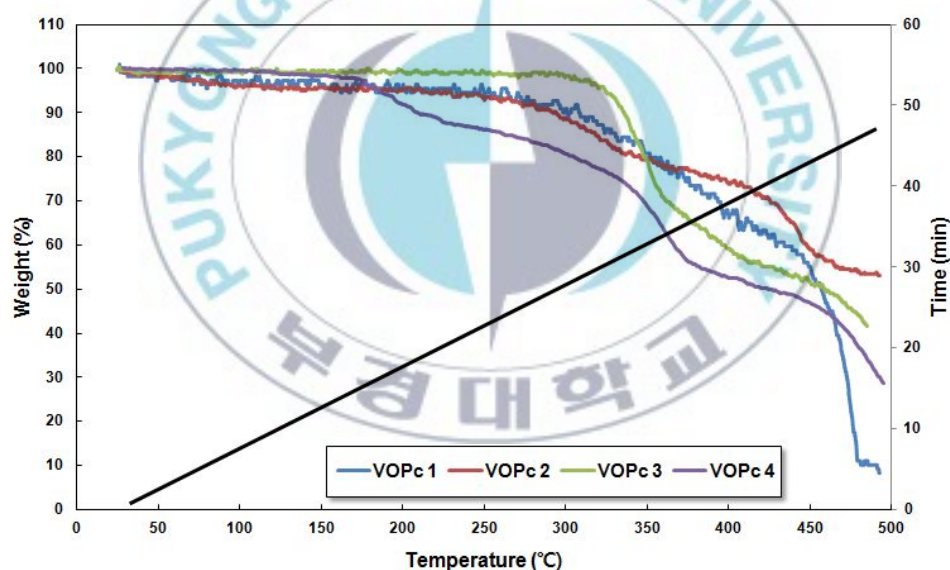


Figure 40. TGA Curve of Vanadiumphthalocyanines.

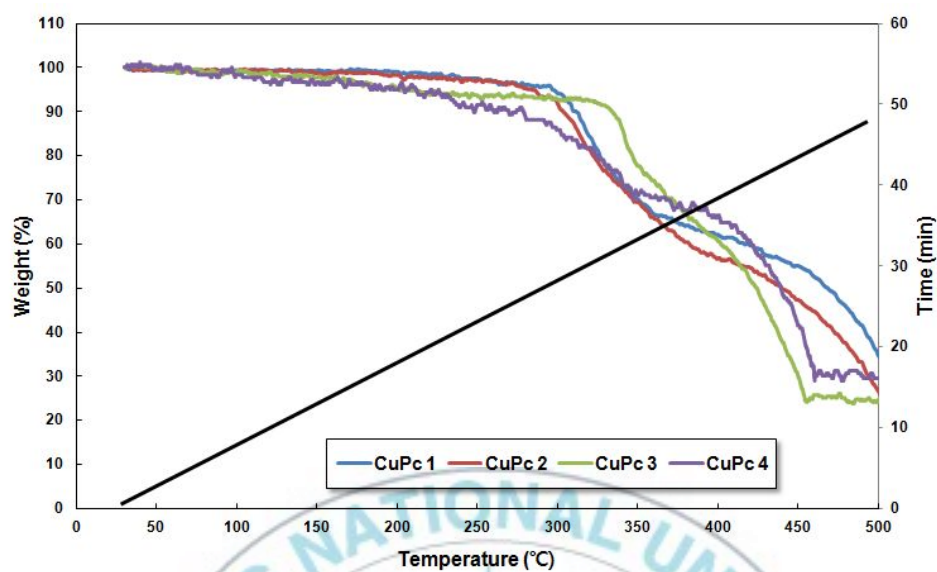


Figure 41. TGA Curve of Copperphthalocyanines.

5. 결 론

본 연구에서는 기본골격 구조의 프탈로시아닌을 중심금속의 종류와 치환기의 종류에 따라 8가지 구조의 프탈로시아닌 Dye로 합성하고, 분광학적 특성과 열적 안정성등을 관찰하였다.

합성된 프탈로시아닌 Dye의 분광학적 특성을 관찰한 결과 중심금속이 Vanadium(V)일 경우, Copper(Cu)의 경우보다 최대흡수파장이 50nm 정도 장파장 영역으로 shift 됨을 알 수 있었다.

그리고 치환기의 구조에 따라서도 최대흡수파장의 변화가 있었는데, 먼저 알킬 사슬구조의 치환기는 사슬 길이의 변화에 따른 최대흡수파장의 변화가 거의 없었다.

단일결합과 이중결합이 반복적(conjugation)으로 이루어진 분자구조에서는 결합 길이에 따라 최대흡수파장이 변화하는 것과는 다른 특성을 보였다.

단일결합의 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라 최대흡수파장의 shift 효과는 거의 없고, 열적 안정성만 낮아진다는 것을 TGA curve를 통해 알 수 있었다.

다음으로 벤젠고리형 구조의 치환기는 알킬사슬 구조의 치환기보다 최대흡수파장이 단파장 영역으로 shift 되는 것을 관찰하였고, 벤젠고리형 구조의 치환기의 수가 늘어날수록, 마찬가지로 최대흡수파장이 단파장 영역으로 shift 되는 경향을 보였다. 이런 결과는 관계이론, 발색단 설에서 설명한 바와 같이 공액이중결합이 $-CH_2-$, $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-SO_2-$ 기 등에 의하여 단절되면 최대흡수파장이 줄어든다는 것과 같은 맥락인 것을 알 수 있었다.

그리고 벤젠고리형 구조의 치환기 수가 증가함에 따라, 즉 분자량이 증

가함에 따라 흡광계수가 증가하는 것을 알 수 있었고, 이런 특성은 알킬 사슬 구조의 치환기에서도 관찰되었다.

이 연구를 통해 프탈로시아닌 염료의 구조 설계시 원하는 최대흡수파장과 열적 안정성을 만족시키기 위해서는 중심금속의 종류, 그리고 치환기의 수와 종류를 통해 조절할 수 있음을 알 수 있었다.



Reference

- 1) S. M. Tadayyon, H. M. Grandin, K. Griffiths, P. R. Norton, H. Aziz, Z. D. Popovic, *Organic Electronics*, 5, 157 (2004)
- 2) P. Tau and T. Nyokong, *Polyhedron* 25, 1802 (2006)
- 3) J. G. Young and W. Onyebuagu, *J. Org. Chem*, 55, 2155 (1990)
- 4) R. F. Ziolo and C. H. Griffiths, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 11, 2300 (1980).
- 5) J. Simon and J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, ed. J. M. Lehn and C. W. Rees, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- 6) B. S. In, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, 3, 119, Wiley-VCH Press, New York (1993).
- 7) W. F. Law, C. W. Roger, J. J. Liu, K. P. Dennis, *Inorganica Chimica Acta*, 256, 147 (1997)
- 8) 남성우, 이태수, 染料化學, 보성문화사, p30-40
- 9) G. Mbambisa and T. Nyokong, *Polyhedron* 27, 2799 (2008)
- 10) N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, and E. A. Luk'yanets, *Chem. Eur. J.*, 9, 5123 (2003).
- 11) J. H. Park, MS Thesis, Pukyong National University, Korea (2007).
- 12) C. S. Frampton, J. M. O'Conner, J. Retevson, and J. Silver, *Displays*, 174 (1988).
- 13) A. Gurek, V. Ahsen, A. Gul, and O. Bekaroğlu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3367 (1991).

- 14) M. Emmelius, G. Pawlowski, and H. W. Vollman, *Angew Chem Int.*, 28, 1445, (1989).
- 15) *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, ed. N. B. McKeown, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1998).
- 16) R. M. Christie, *Dyes & Pigments*, 27, 35 (1995).
- 17) *Electronic Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds*, ed. E. A. Luk'yanets, NIOPIK Press, Moscow (1989).
- 18) C. H. Griffiths, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 33, 149 (1979).
- 19) Hirohashi R, Sakamoto K and Okumura E. *Phthalocyanines as Functional Dyes*, IPC: Tokyo (2004)
- 20) McKeown NB. *Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press: Cambridge (1998)
- 21) Leznoff CC and Lever ABP. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vols. 1 - 4, VCH: New York (1989 - 1996)
- 22) *The Porphyrin Handbook*, Vols. 15 - 20, Kadish KM, Smith KM and Guillard R. (Eds.) Academic Press, San Diego (2003)
- 23) de la Torre G, Clessens CG and Torres T. *Chem. Commun* (2007)
- 24) Ohono E and Sakamoto K. *Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem., Soc. Jan, Chem. Ind. Chem.* 730 (1995)
- 25) Burnham PM, Cook MJ, Gerrard LA, Heeney MJ and Hughes DL. *Chem. Commun.* 2064 (2003)
- 26) Cook MJ, Dunn AJ, Thomson AJ and Harrison KJ. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 2453 (1998)
- 27) Ouguchi T and Aihara S. *JP* 1992 - 4015265

- 28) Fukuda T, Ishiguro T and Kobayashi N. *Tetrahedron Lett.* 2907 (2005)
- 29) Kobayashi N, Fukuda T, Ueno K and Ogino H. *J. Am. Chem. Soc.* 10740 (2001)
- 30) JP 2004 - 8561, 2004 - 09655.
- 31) 공업화학, 21권 제6호, 638 (2010)
- 32) Sakamoto K, Kato T and Cook MJ. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 5, 742 (2001)
- 33) Sakamoto K, Kato T, Kawaguchi T, Ohno-Okumura E, Urano T, Yamaoka T, Suzuki S and Cook MJ. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153, 245 (2002)
- 34) Sakamoto K, Ohno-Okumura E, Kato T, Kawaguchi T and Cook MJ. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 7, 83 (2003)
- 35) JP 2002 - 51272.
- 36) Cosimelli B, Roncucci G, Dei D, Fantetti L, Ferroni F, Ricci M and Spinelli D. *Tetrahedron* 59, 10025 (2003)
- 37) Gaspard S and Maillard PH. *Tetrahedron* 43, 1083 (1987)
- 38) Isago H, Kagaya Y and Nakajima S. *Chem. Lett.* 32, 112 (2003)
- 39) Chambrier I, Cook MJ, Ccknell SJ and McMurdo J. *J. Mater Chem.* 3, 841 (1993)