

# Dendrimeric Phthalocyanine의 합성과 그 광학적 특성

박종호, 정재윤

한양대학교 섬유고분자 공학과

## Synthesis and spectral properties of Dendrimeric Phthalocyanine

Jong-Ho Park, Jae-Yun Jaung

\*Department of Fiber and Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

### 1. 서론

거대한  $\pi$ -평면체로 구성된 Phthalocyanine은 semiconductivity, photoconductivity, chemical stability 그리고 electrochromism과 같은 다양한 성질을 가지고 있으며 1907년 Broun과 Tschernak에 의해 발견된 이후 광학적 특성등에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 분자의 분광학적 연구는 박막 필름<sup>1-3</sup>, 결정<sup>4</sup>, vapor<sup>5-6</sup> 그리고 다양한 유기용매<sup>7-8</sup>등과 같은 많은 형태로 진행되었다. 그러나 phthalocyanine은 강한 평면성으로 인하여 분자간 회합체를 형성하여 유기용매내에 대해 매우 낮은 용해도를 갖게 된다. 본 연구에서는 phthalocyanine의 분자구조내에 dendrimer 구조와 말단기에 긴 알킬그룹을 도입하여 유기용매에 대한 용해성을 개선하였고, 또한 강력한 electron-withdrawing ability를 가지고 있어 형광염료와 electroluminescent 소자의 emitter로 쓰이는 2,3-Dicyanopyrazine 유도체<sup>9-11</sup>를 도입하여 이에 따른 분광학적 특성을 알아보고자 하였다. 또한 유기용매의 극성을 달리하였을 경우 UV-visible spectrum의 변화에 따른 Phthalocyanine의 회합정도를 알아보았다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. General Methods

<sup>1</sup>H-NMR spectrum은 Bruker DRX-300 FT-NMR Spectrometer에서 용매는 chloroform-*d*<sub>6</sub>, 기준물질은 tetramethylsilane을 사용하여 측정하였으며, UV-visible 흡수곡선은 UNICAM 8700에서 측정하였다.

시약들은 reagent grade를 사용하였으며, 별도의 정제과정을 거치지 않았다.

#### 2.1. Dendrimeric phthalocyanine의 합성

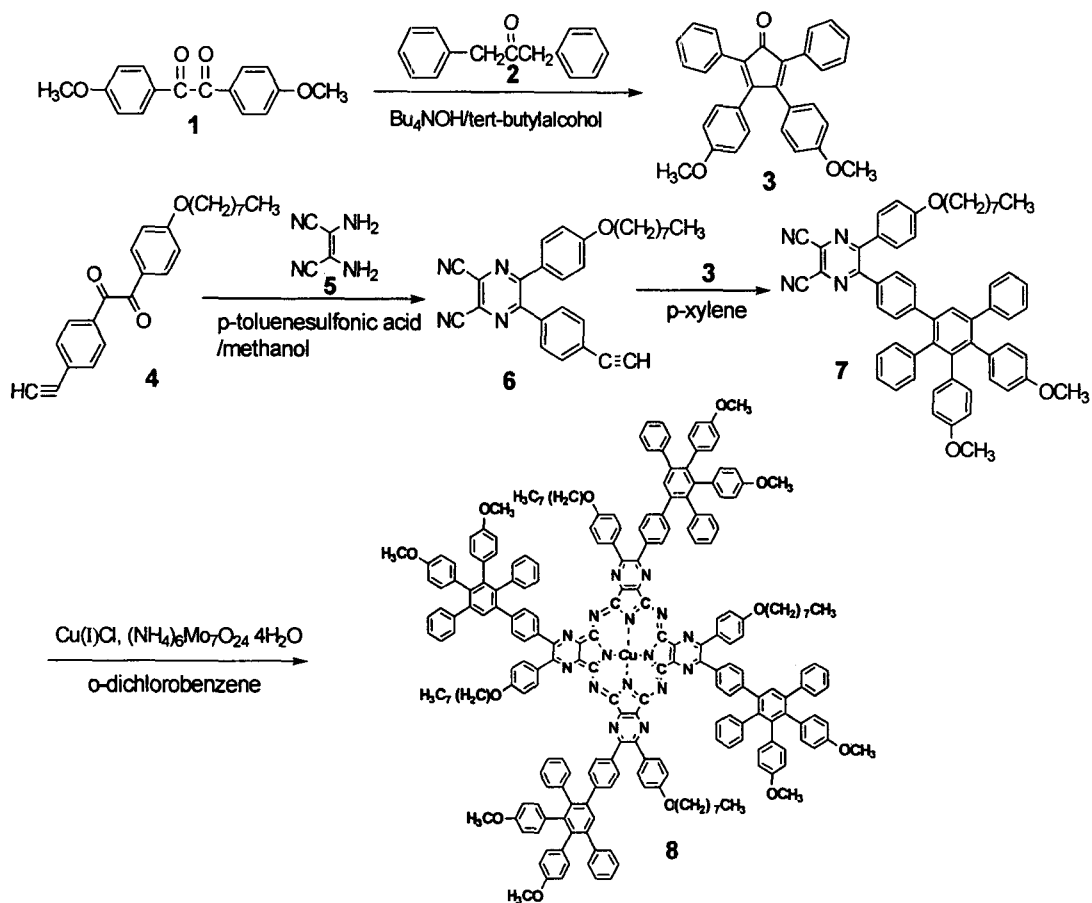
13.57g(0.05mol)의 1,2-Bis-(4-methoxy-phenyl)-ethane-1,2-dione(1)과 10.52g (0.05mol)의 1,3-Diphenylacetone(2)을 40ml의 tert-butylalcohol에 분산시킨 후 reflux하며, 0.03mol의 Bu<sub>4</sub>NOH를 20ml의 tert-butyl alcohol에 용해하여 첨가한다. 30분 후 반응이 완료되면 진한 갈색의 고체가 침전되며 가량의 메탄올을 반응물에 넣고 냉각한 후 필터하여 3,4-Bis-(4-methoxy-phenyl)-2,5-diphenyl-cyclopenta-2,4-dienone을 얻었고. 이를 2,3-dicyanopyrazine 유도체인 5와 Argon 기류하에서 p-xylene을 용매로 하는 Diels-Alder reaction을 통하여 6과 같은 Pyrazine 유도체들을 합성하였다.

Dendrimeric Phthalocyanine은 *o*-dichlorobenzene을 용매로 copper chloride(1.0 eqv.)와 촉매량의 ammonium molybdate tetra-hydrate를 투입하고 4시간 reflux하여 dendrimeric phthalocyanine(7)을

합성하였다.

## 2.2. Spectral properties

Cu-Phthalocyanine의 UV-visible 흡수곡선은  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , dimethyl formamide(DMF)와  $\text{CHCl}_3$ 와  $\text{CCl}_4$ 의 혼합용매를 극성을 변화시켜가면서 측정하였다.



Scheme 1. Reaction route of Cu-Phthalocyanines

## 3. Result and Discussion

다양한 유기용매와 극성을 달리한 혼합용매를 사용하여 dendrimeric Cu-Phthalocyanine의 UV-visible 흡수곡선을 측정한 결과, 극성이 높은 chloroform과 DMF에서는 680nm에서의  $\pi-\pi^*$  transition에 기인하는 에너지의 흡수가 극성이 낮은  $\text{CCl}_4$ 의 경우 380nm의  $n-\pi^*$  transition에 기인하는 energy 흡수 정도보다 적어지는 것은 용매의 극성 저하로 인한 낮은 용해성으로 Dendrimeric copper phthalocyanine 분자간 회합체 형성으로

오는 결과로써  $\text{CCl}_4$ 에 chloroform이나 DMF를 소량 투입하였을 경우 680nm 근처의 흡수가 상승하는 것을 확인할 수 있었다(fig. 1). fig.2 는 chloroform에  $\text{CCl}_4$ 를 첨가하면서 혼합용매의 극성을 감소시켰을 때의 UV-visible 흡수곡선의 변화로서, 680nm 근처의 흡수대가 극성이 감소할수록 Cu-Phthalocyanine이 회합체를 형성하면서 낮아지며 점점 broad해짐을 확인할 수 있었다.

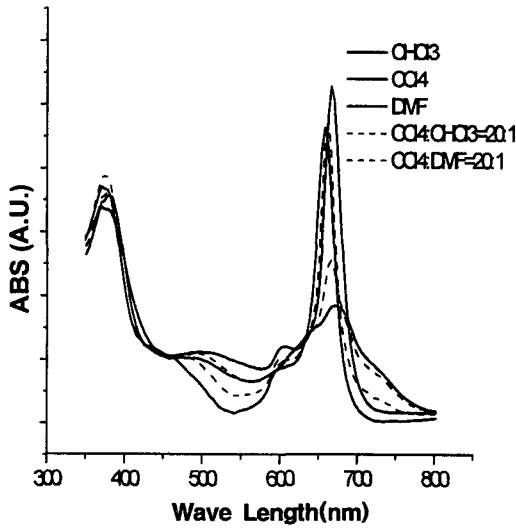


Figure 1. The effects of solvent polarity on the absorption spectra of dendrimeric copper phthalocyanine

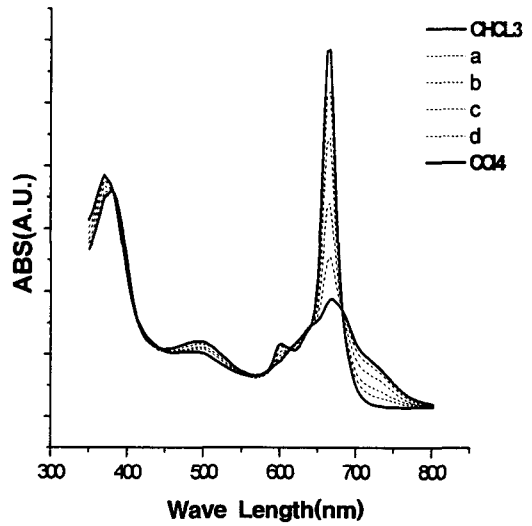


Figure 2. The Effect of  $\text{CCl}_4$  on the absorption spectra of dendrimeric copper phthalocyanine in chloroform

#### 4. 결론

Diels-Alder reaction을 통하여분자내에 dendrimer의 구조를 가지는 2,3-dicyano pyrazine유도체를 합성하였으며, 이를 base로 하는 dendrimeric copper phthalocyanine을 합성하였다.

UV-visible 흡수곡선은 유기 용매의 극성이 낮아져 용해도가 감소할수록 장파장의 흡수대가 감소하여 copper phthalocyanine 분자간 회합체를 형성함을 확인할 수 있었다.

#### 5. References

1. Siderov AN, Kotlyar IP., *Opt. Spectrosc.*, 11, 92.(1961)
2. Lucia EA, Verderame OF., *J. Chem. Phys.*, 48, 2674.(1968)
3. Schechtman BH, Spicer WE., *J. Mol. Spectros.*, 33, 28.(1970)
4. Felding PE, Gutman F. J., *Chem. Phys.*, 26, 411.(1957)
5. Eastwood D, Edwards L, Gouterman M and Steinneld J., *J. Mol. Spectrosc.*, 20, 381.(1966)
6. Felding PE, Mackay AG., *Aust. J. Chem.*, 17, 750.(1964)

7. Lucia EA, Marino CP and Verderrame FD., *J. Mol. Spectros.*, 26, 133.(1968)
8. Kurma GA, Thomas J, Unnikrishnam NV, Nampori VPN and Vallabhan CPG. J., *Mater. Sci.*, 35, 1.(2000)
9. Jaung, J. Y.; Matsuoka M.; Fukunishia K., *Dyes and Pigments*, 31, 141.(1996)
10. Jaung J. Y.; Matsuoka M.; Fukunishia K., *Dyes and Pigments*, 40, 251.(1999)
11. Shirai K.; Matsuoka M.; Fukunishia K., *Dyes and Pigments*, 47, 107.(2000)