J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 14. No. 3, Nov., 1997. 89~95

금속 프탈로시아닌 유도체의 Langumuir-Blodgett 박막 제작에 관한 연구

신현만 · 하윤경* · 김영관 · 손병청

홍익대학교 공과대학 화학공학과
*홍익대학교 공과대학 기초과학과

Study on Preparation of Metal Phthalocyanine Derivative Langmuir-Blodgett Film

Shin, Hyun-Man · Ha, Yun-Kyung*
Kim, Young-Kwan · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University
**Dept. of Basic Science, Hong-Ik Univeristy*

(Received Oct., 30, 1997)

ABSTRACT

It is well known that the metallo-phthalocyanine(MPcs) are sensitive to toxic gaseous molecules such as NO_2 and also chemically and thermally stable. Therefore, lots of MPcs have been studied for the potential chemical sensor for NO_2 gas using quartz crystal microbalance or electrical conductivity.

In this study, 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(dodecyloxy)] copper phthalocyanine and 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(octyloxy)] copper phthalocyanine were synthesized and their possibility of LB film preparation were tested. It was confirmed by using FT-IR, DSC, NMR, UV-Vis absorption spectroscopy and Elemental Analysis that CuPc derivatives were successfully synthesized. From the π-A characteristics and limiting areas of two CuPc derivatives it was found that the preparation of LB films with these CuPc derivatives is possible.

I. 서 론

최근 전세계적으로 대기 오염 가스가 날로 증가하여 대기 환경 오염 문제가 사회적 문제로 대두되고 있기 때문에 이러한 오염 가스를 측정하고 감소시킬 수 있는 고감도 저가의 센서를 개발하고자 하는 연구가 요구되고 있다. 특히 기존의 무기물 센서를 유기물로 대체하여 소형화, 집적화, 그리고 박막화하려는 시도가 활발히 진행되고 있다[1~6].

대기 환경 오염 물질 중 NOx 가스를 측정 할 수 있는 물질로써 phthalocyanine이 있으며, 이 물질을 사용하여 가스 센서를 만들 경우 두께가 얇고 균일한 박막을 제작할 수 있으며, 이와 같은 박막은 응답속도 및 회복속도가 빠르며 또한 감도도 더 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 박막을 제작할 수 있는 방법에는 langmuir-blodgett(LB)법이 있다.

LB법으로 제작된 phthalocyanine 가스 센서의

장점은 다음과 같다.

첫째, phthlocyanine film의 두께 조절이 용이하므로 응답시간과 회복시간의 조절이 가능하다.

둘째, LB법으로 제작하면 phthalocyanie 분자 몸체(plane)가 서로 마주 보게 되어서, 전자의 이동이 활발하게 진행될 수 있어 감도를 더욱 높일 수가 있다. 이 방법으로 막을 제작하여 가스를 주입한 결과 ppb단위까지 측정이 가능하다는 것이 확인되었다[1~4].

LB막 제작시 성막물질을 수면에 부유시키기 위해서는 소수기와 친수기를 동시에 함유한 분자이어야만 한다. 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수한 유기물질로 알려져 있으며 또한 NO_2 가스에 민감한 물질 중에 하나인 phthlocyanine은[2,3] unsubstituted phthaocyanine은 용매에 잘 녹지 않으나, substituted phthalocyanine은 용매에 잘 용해되기 때문에 이들에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며[7~10] 합성된 이후로부터 용매에 잘 녹는 화합물을 많이 만들 수 있게 되었다.

본 연구에서는 NOx 가스에 민감하며 또한 LB법에 의한 박막 제작이 가능할 것으로 생각되는 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(dodecyloxy)] copper phthalocyanine과 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(octyloxy)] copper phthalocyanine을 각각 합성하고자 하였으며, 그 합성여부를 다양한 분석 방법에 의하여 확인하였다. 또한 합성한 두 phthalocyanine 유도체를 이용하여 수면상에서의 π-A 특성을 관찰하였으며 특정한 누적조건에서 LB막을 제작한 후 AFM을 이용하여 표면 거칠기를 확인하므로써 합성된 두 Phthalocyanine의 LB막 제작 가능성을 확인하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 시약 및 기기

합성에 사용한 시약으로 Catechol, 1-Bromooctane, 1-Bromododecane, Copper(Ⅰ) cyanide, Aliquat 336, Potassium hydroxide은 Aldrich Chemical사의 것을, Copper(Ⅰ) bromide는 Wako사의 것을, Bromine, 실리카겔(230mesh)은 Junsei Chemical사의 제품을 각각 사용하였다. Proton NMR은 Bruker Ac-200 ^1H NMR spectrophotometer(200 MHz)를, UV/Vis spectrum은 Hewlett-packard사의 8452A Diode Array Spectroscopy, IR spectrum은 Nicolet사의 Magna-IR 560 spectrometer를, 그리고 원소분석은 Elementar Analysen Systeme GmbH Vario EL을 사용하여 분석하였다. π-A특성과 LB막 제작은 NIMA사의 Langmuir-Blodgett trough(type : 811)을 사용하였고, subphase는 Millipore사의 Milli-Q Reagent Water System을 이용하여 제조한 18M·cm의 초순수를 사용하였다. LB막의 표면관찰은 Park Scientific Instruments사의 Autoprobe CP를 이용하였다.

2. 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(n-alkyloxy)] copper phthalocyanine의 합성

(1) 1,2-di-n-alkyloxybenzene의 합성

자석 교반 가열기 위에 250mL 삼구둥근바닥 플라스크를 놓고, 여기에 환류냉각기, 질소 가스 도입관 및 합성시약 도입장치를 설치하였다. 플라스크에 methylene chloride 100mL, Catechol 11.11g (0.1mol), 1-Bromododecane 51.2mL(0.2mol) 또는 1-Bromooctane 20mL(0.2mol), Potassium hydroxide 13.36g, Aliquat 336[$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$]을 몇 방울 넣은 후, 120℃에서 2시간 동안 질소기류 중에서 환류시키면서 반응시켰다. 반응 생성물을 감압증류시켜 농축한 다음 실리카겔 컬럼에 넣고 methylene chloride용매를 사용, 분리하여 첫번째 band의 것을 채취하였다. 용액은 감압증류하여 용매를 제거하고, acetone에 용해시킨 후 냉장고 속에서 1일간 방치하여 생성된 결정은 감압 여과하였다.

(2) 1,2-Di-(n-alkyloxy)-4,5-dibromobenzene의 합성

(1)과 같은 반응장치에 methylene chloride 100 mL, 1,2-dialkyloxybenzene 19.67g, bromine 5.72 mL을 넣은 다음 질소기류 중에서 4~5시간 동안 교반, 환류 반응시켰다. 혼합물을 감압 증류하여 농축한 다음 methylen chloride를 조금 놓어 녹인 다음 methanol을 넣은 후 냉장고 속에서 1일간 방치하여 생성된 결정은 감압 여과하였다.

(3) 1,2-Di-(n-alkyloxy)-4,5-dicyaninobenzene의 합성

(1)과 같은 반응 장치에 dried DMF 100mL, 1,2-Di-(n-alkyloxy)-4,5-dibromobenzene(0.022 mol), copper cyanide(I) (0.068mol, 6g)를 넣은 후 N_2 기류 중에서 5시간 동안 교반반응을 시킨다. 혼합물을 감압증류로 농축한다. 250mL NH_4OH를 넣어 1일 동안 교반하고 감압 여과한 뒤 H_2O로 세척하고 다시 methyl alcohol로 또다시 세척한 후 건조시켰다. 혼합 잔유물은 methyl alcohol을 용매로 사용하여 soxhlet 장치에서 3일 동안 추출하여 생성물을 얻었다.

(4) 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(n-alkyloxy)] copper phthalocyanine의 합성

반응장치에 DMF 3mL, 1,2-Di-(n-alkyloxy)-4,5-dicyaninobenzene(4mmol), CuBr(1mmol, 0.1435g)를 넣은 후 질소기류 중에서 20~22시간 동안 교반하면서 환류 교반 반응시켰다. 혼합물에 ammonium hydroxide 250mL를 넣은 후 3일 동안 다시 교반시킨 후 감압 여과하였다. 3일 동안 methanol로 반응 불순물을 추출 제거하고 생성물을 얻었다. 합성과정을 Fig. 1에 표시하였다.

3. π-A 등온 실험

2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(n-alkyloxy)] copper phthalocyanine 0.5μmol을 10mL volumatric flask에 넣어 chloroform을 표선까지 채운 다음 초음파 세척기 속에서 교반 용해시킨다. 200μL 주사기

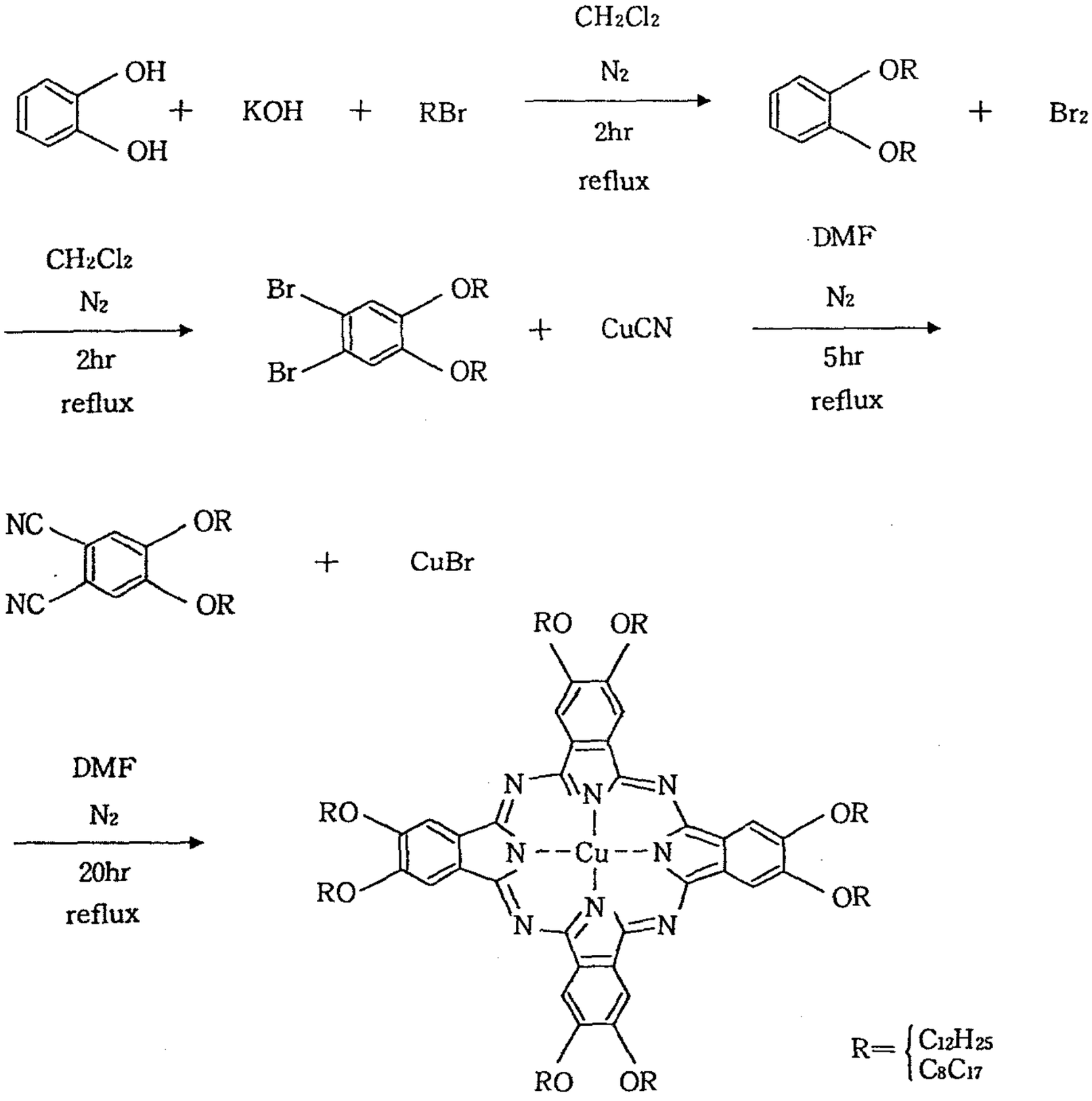


Fig. 1. Chemical pathway used to synthesize 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(dodecyloxy)] copper phthalocyanine.

를 이용하여 150μL를 수면 위에 분산시킨 다음 약 15분 정도 기다려 용매를 휘발시키고 π-A 등온실험을 하였다. Barrier의 이동속도는 15mm/min이고, subphase는 실온이었다

4. LB막 제작

2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(n-alkyloxy)]copper phthalocyanine을 chloroform에 0.5μmol/mL의 농도로 완전히 용해시킨 후 LB막을 제작하기 위한 분산용액으로 사용하였다. 기판은 mica를 이용하였으며 누적조건은 Table 1과 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 합성물질의 확인

합성한 물질의 원소분석 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 보는 바와 같이 이론치와 실험치가 일치하는 것을 알 수 있다.

Table 1. The conditions of LB film deposition

Factor	Condition
Method	Vertical dipping of kuhn type
Instrument	NIMA
Subphase	Ultra pure water(18MΩ-cm)
Subphase temp.	Room temperature
Solvent	Chloroform
Solvent conc.	0.5mol/mL
Surface pressure	$(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$: 25mN/m
Compression speed	15mN/m/min
Dipping speed	$(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$: 7mm/min
Layers	1
Substrates	Mica

Table 2. Elemental analysis of synthesized compounds

Analysis / Element	Octyloxy Cu phthalocyanine		Dodecyloxy Cu phthalocyanine	
	이론치	분석 실험치	이론치	분석 실험치
Carbone	71.968	71.27	74.956	74.36
Hydrogen	9.068	8.91	10.231	9.47
Nitrogen	6.999	7.06	5.466	5.46
Oxygen	7.996	7.89	6.246	6.24

합성물질의 IR 스펙트럼을 Fig. 2와 Fig. 3에, ^1H NMR 스펙트럼을 Fig. 4와 Fig. 5에, 그리고 UV-vis spectrum을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 3078cm^{-1}에서 방향환의 C-H 사이의 신축진동이, 2960cm^{-1}에서 $-CH_3$기의 C-H 사이의 신축진동이 2922와 2851 cm^{-1}에서 $-CH_2-$기의 C-H 사이의 신축진동이, 1650cm^{-1}에서 헤테로환의 −C=C−, −C=N− 사이의 신축진동이, 1508cm^{-1}에서 피롤환의 NH의 변각 및 C=C 사이의 신축진동이, 1100cm^{-1}에서 지방족−방향족 결합 에테르의 C-O-C의 역대칭 신축진동이 나타났으며, Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 7.24와 7.13ppm에서 phenyl기에 있는 s, H가, 4.18과 4.08ppm에서 t, $-OCH_2-$의 H가, 2.01과

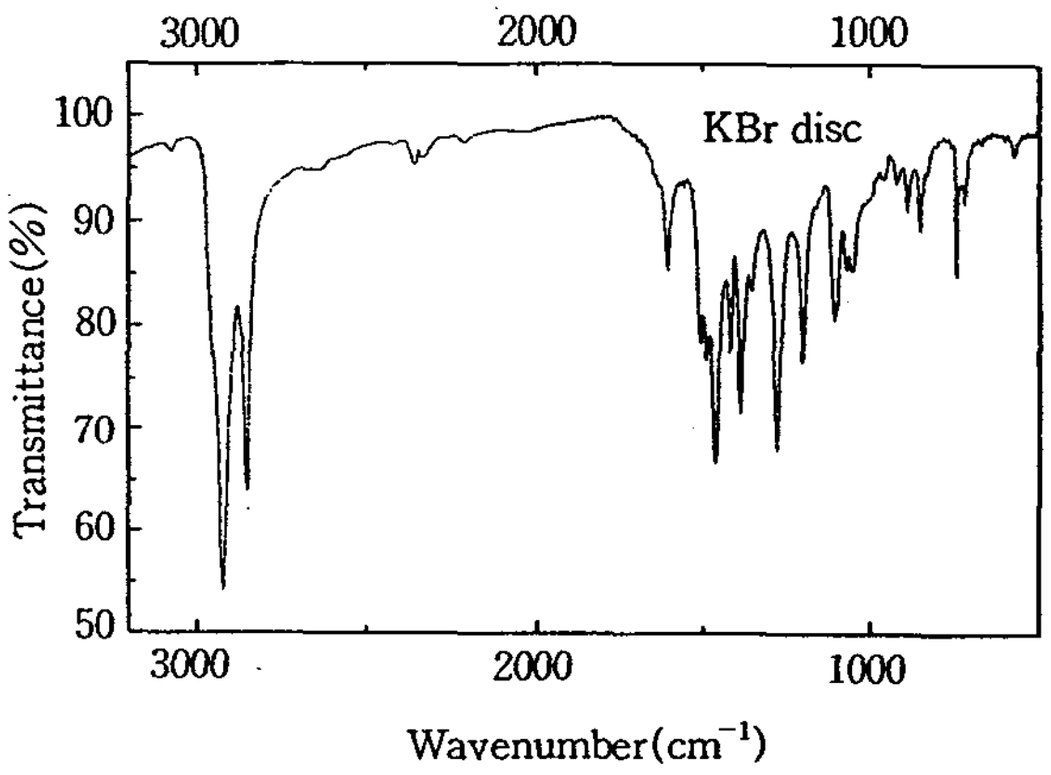


Fig. 2. $(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$의 IR spectrum.

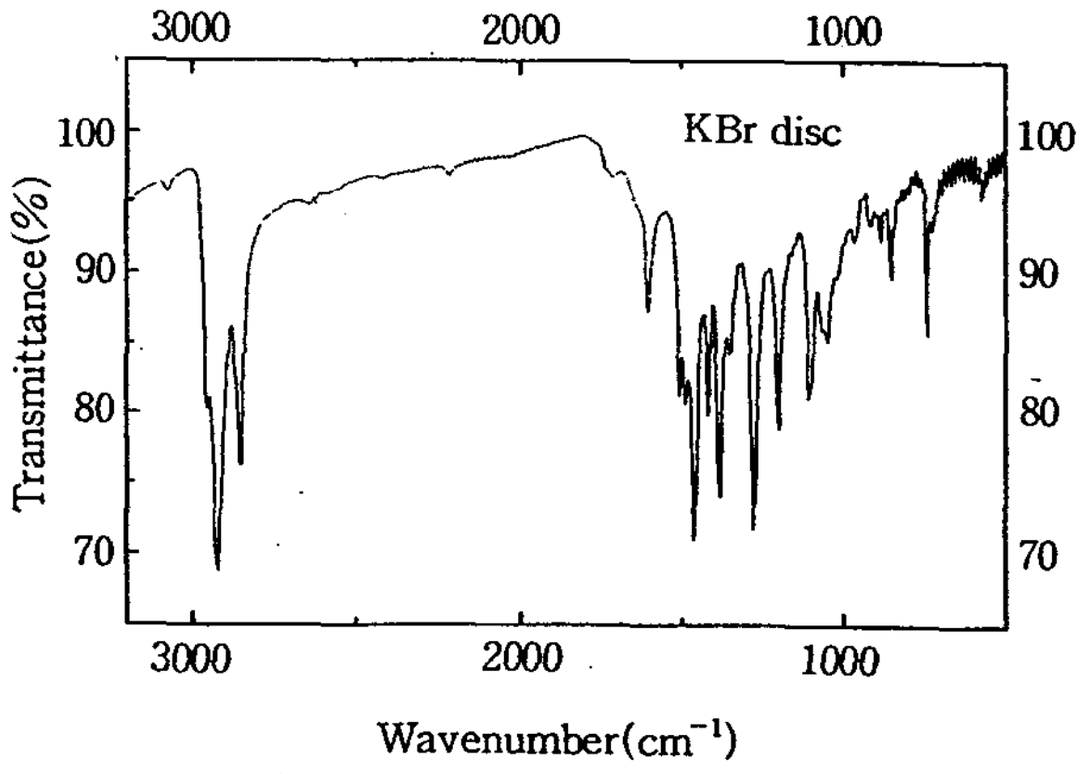


Fig. 3. $(C_8H_{17}O)_8CuPc$의 IR spectrum.

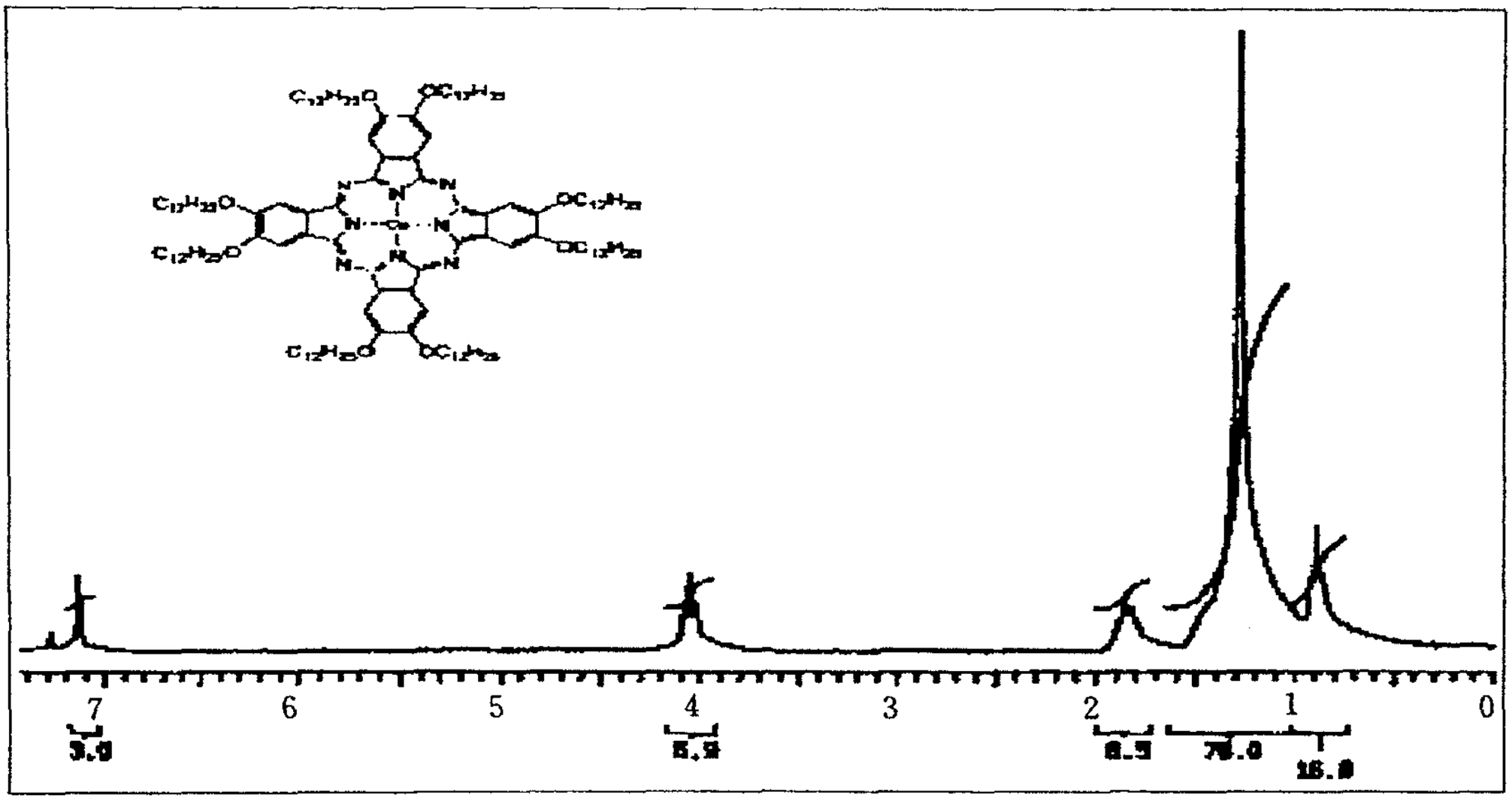


Fig. 4. $(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$의 ^1H NMR spectrum.

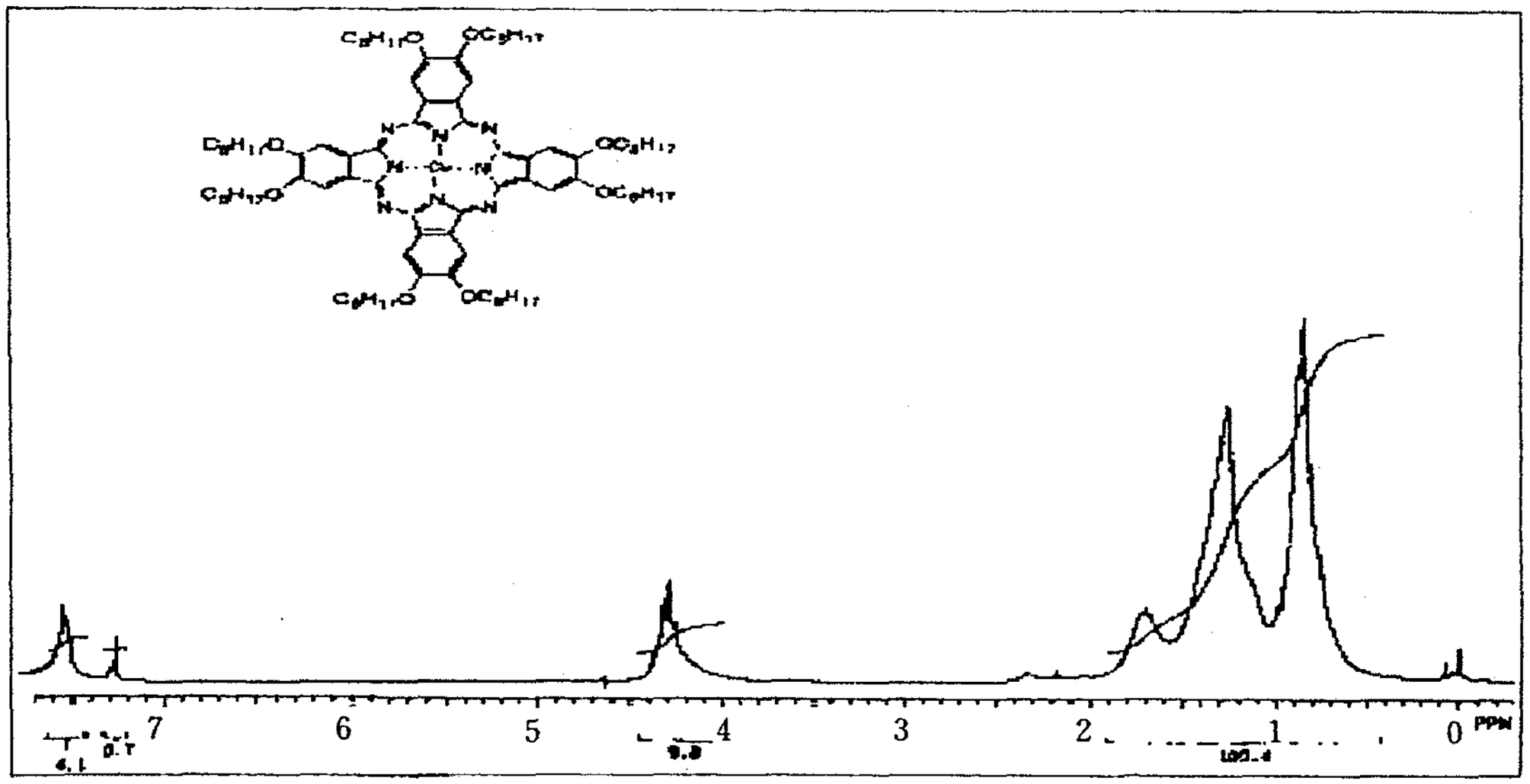


Fig. 5. $(C_8H_{25}O)_8CuPc$의 ^1H NMR spectrum.

1.85ppm 및 1.4~1.8과 1.0~1.5ppm에서 m, $-CH_2-$의 H가, 1.09와 0.9ppm에서 t, $-CH_3-$의 H가 나타나고 있으며, Fig. 6과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 phthalocyanine의 전형적인 파장인 B-band(340nm)와 Q-band(680nm)가 나타나고 있으므로 합성하고자 하는 물질임을 확인할 수 있었다.

2. DSC 분석

합성한 물질의 열적 특성을 확인하기 위한 DSC (열분석)을 하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 C_8와 C_{12}의 유리전이 온도(Tg)는 각각 102℃와 111℃이었고, 300℃까지

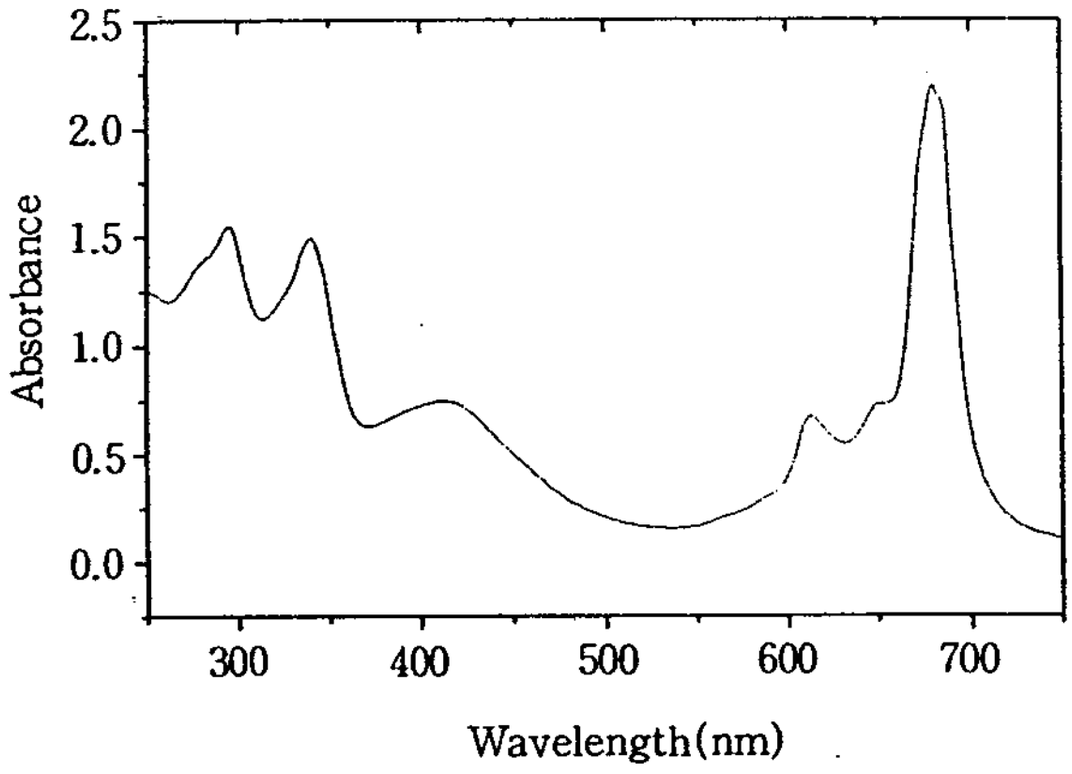


Fig. 6. $(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$의 UV-vis spectrum.

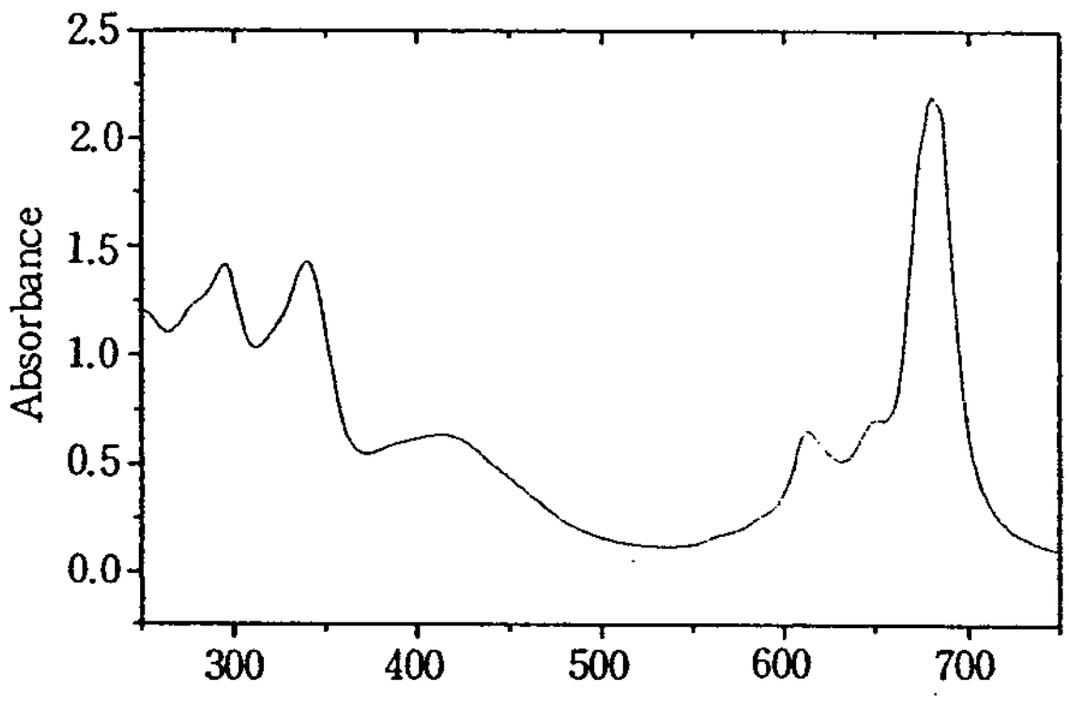


Fig. 7. $(C_8H_{17}O)_8CuPc$의 UV-vis spectrum.

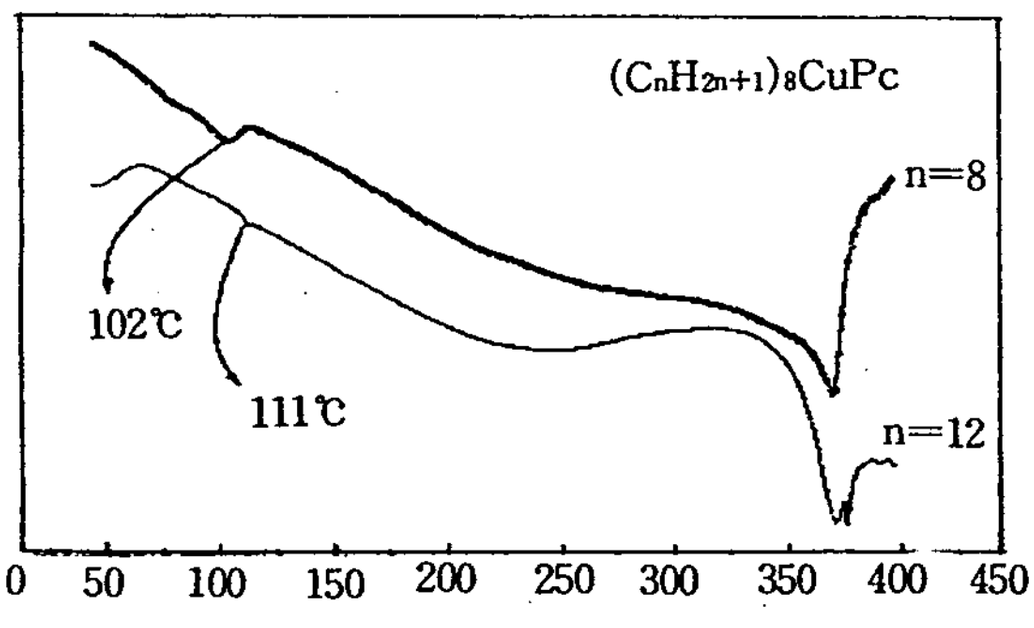


Fig. 8. 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(dodecyloxy)] copper phthalocyanine 및 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(octyloxy)] copper phtalocyanine의 DSC 분석결과.

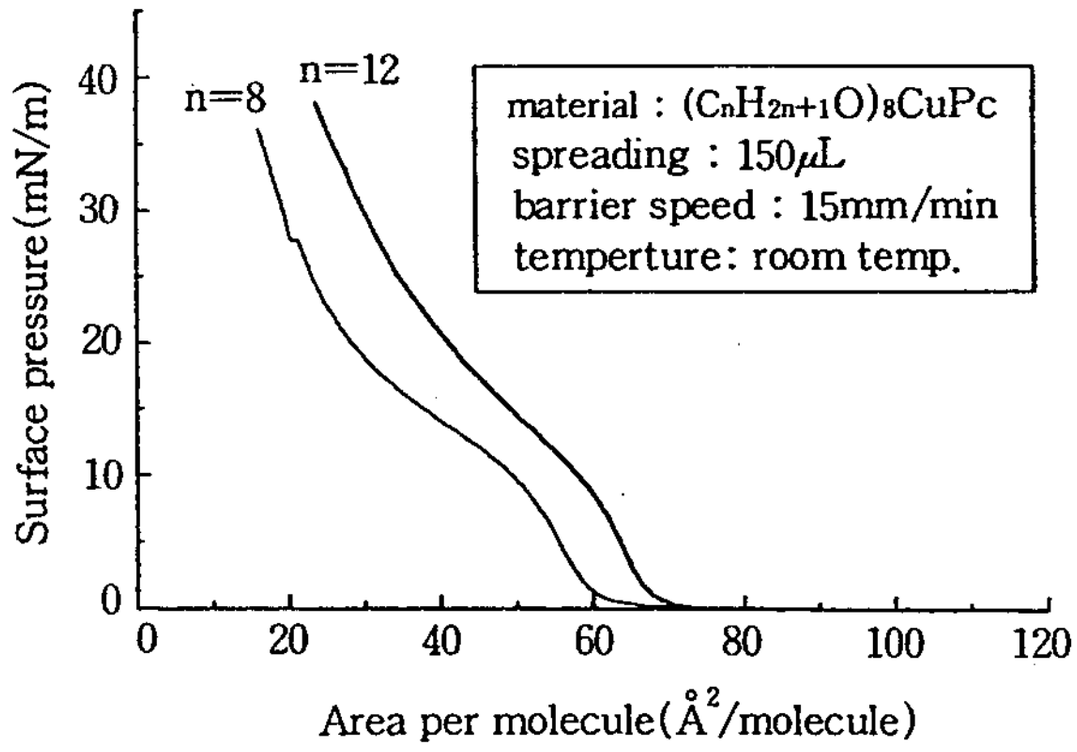
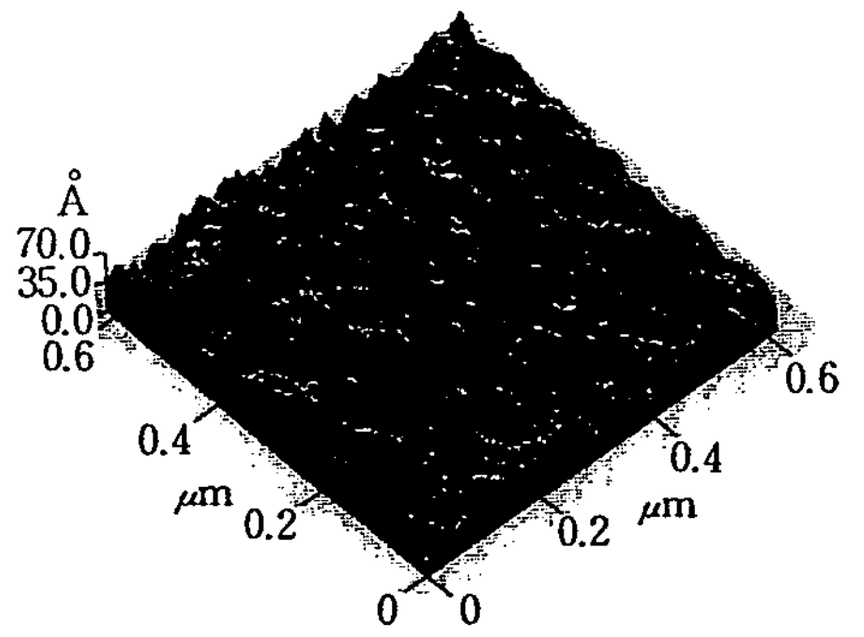
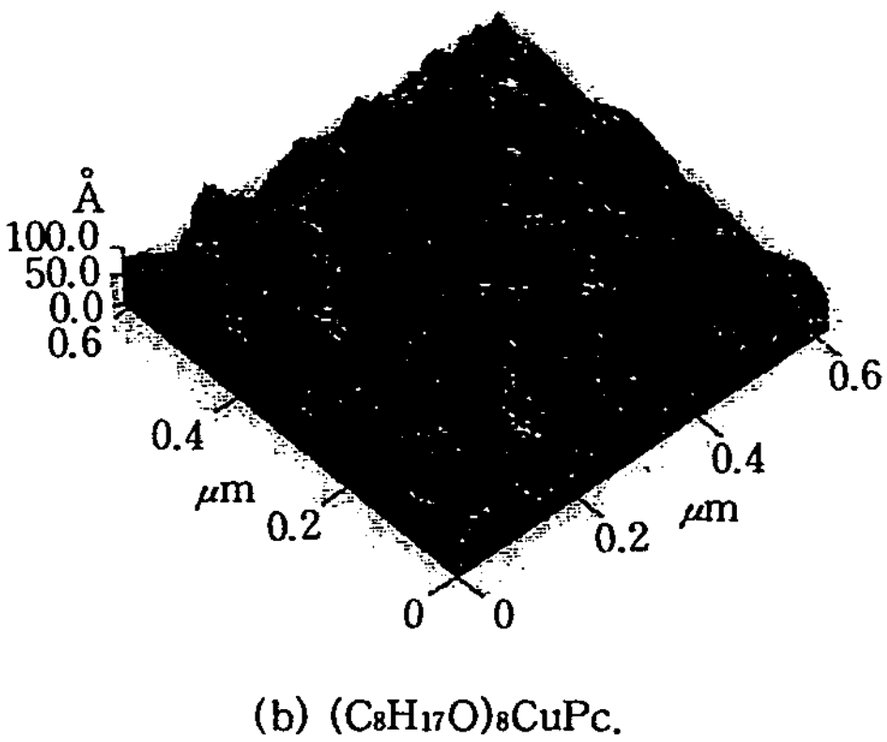


Fig. 9. $(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$ 및 $(C_8H_{17}O)_8CuPc$의 표면압 등온 곡선.



(a) $(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$.



(b) $(C_8H_{17}O)_8CuPc$.

Fig. 10. (a) $(C_{12}H_{25}O)_8CuPc$, (b)$(C_8H_{17}O)_8CuPc$의 3차원적 AFM image.

열적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

3. π-A 등온실험

합성한 C_8와 C_{12}의 phthalocyanine의 π-A 등온 특성을 Fig. 9에 나타내었으며, 이로부터 C_8의 극한 면적을 43nm²/molecule이었고, C_{12}의 π-A 등온 특성을 보면 C_8의 것보다 π-A 곡선이 약간 불안정하게 보이는 것은 C_8의 소수기가 C_{12}의 소수기보다 짧기 때문인 것으로 사료된다.

4. 표면관찰

합성한 물질의 분자막에 대한 표면특성을 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 C_8과 C_{12}의 평균 거칠기가 각각 7.4Å과 9.4Å이었다.

Ⅳ. 결 론

2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(dodecyloxy)] copper phthalocyanine 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(octyloxy)] copper phthalocyanine의 합성을 시도하였으며 proton NMR, FT-IR Spectroscopy, UV/Vis absorption spectroscopy, 그리고 원소 분석 등의 분석 방법을 통하여 원하는 물질이 합성이 되었음을 확인할 수 있었으며 또한 열분석에 의하여 합성한 두 가지 물질의 각각의 유리전이 온도(Tg)가 111℃, 102℃이었으며 이러한 유리전이 온도의 차이는 두 유도체의 알킬기의 길이의 차이에 기인하는 것으로 판단되며 두 물질이 모두 300℃까지도 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

한편 합성한 두 CuPc 유도체의 Langmuir-Blodgett(LB)막 제작 가능성 여부를 확인하기 위하여 두 CuPc 유도체의 수면상에서의 표면압 등온(π-A isotherm) 특성을 조사하였으며 그 결과 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(dodecyloxy)] copper phthalocyanine 및 2,3,9,10,16,17,23,24-[octa-(octyloxy)] copper phthalocyanine의 극한 면적이 각각 55nm²/molecule, 49nm²/molecule이었음을 알 수 있었으며 이러한 극한 면적의 차이도 알킬기의 길이차에 기인한 것으로 판단되었다. 그리고 mica 위에 단일층의 LB막을 제작하여 그 막의 표면 특성을 atomic force microscopy로 관찰하였으며 side chain의 길이가 더 긴 phthalocyanine의 표면 거칠기가 더 적은 것을 알 수 있었다.

※본 연구는 1997년도 홍익대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었음.

문 헌

1. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines properties and applications,* VCH, 1989.
2. E. Brynda et al, *Synth. Met.,* Vol. 37, 1990, pp. 327~333.
3. A. W. Snow and W. R. Barger, *Phthalocyanine Films in Chemical Sensors,* in C. C. Leznoff and A. B. P New York, 1989, pp. 346~390.
4. G. Pawlowski, M. Hanack, *Chemical Communication,* 1980, pp. 287~289.
5. D. Masurel, C. Sirlin and J. Simon, *New Journal of Chemistry,* Vol. 11, 1987. pp. 9835~9836.
6. Masuo Aizawa, *Chemical Sensor Technology,* Vol. 5, 1994.
7. C. Gu, L. Sun, T. Zhang, *Thin Solid Films,* 1994, Vol. 244, pp. 909~912.
8. A. Heilmann, M. Muller, C. Hamann, *Sensors and Actuators B,* 1991, pp. 511~ 513.
9. W. T. Ford, L. Sumner, W. Zhu, *New Journal of Chemistry,* Vol. 18, 1994, pp. 495~505.
10. R. Hendriks, O. E. Sielcken, W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Chemical Communication,* 1986, pp. 1464~1465.