J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 2, April 2009, 154-158

서브프탈로시아닌 유도체의 마이크로파 합성 및 이의 특성

김재환 · 허 진 · 강부민 · 손대희 · 이근대 · 홍성수 · 박성수†

부경대학교 공과대학 응용화학공학부
(2008년 12월 8일 접수, 2009년 2월 2일 채택)

Microwave Syntheses of Subphthalocyanine Derivatives and Their Properties

Jae Hwan Kim, Jin Heo, Boo Min Kang, Dae-Hee Son, Geun-Dae Lee, Seong-Soo Hong, and Seong Soo Park†

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received December 8, 2008; accepted February 2, 2009)

본 연구에서는 마이크로파와 재래식 열원으로부터 여러 종류의 전구체를 사용하여 치환기의 종류가 상이한 subphthalocyanine (SubPc) 유도체들을 성공적으로 합성하였다. 최종 생성물의 화학적 구조는 핵자기 공명 분광기 및 푸레어 변환 적외선 분광기를 이용하여 확인하였다. 또한 분광학적 특성은 자외선-가시광 분광기를 이용하여 측정 · 분석하였다. 재래식 합성에 비하여 마이크로파 합성에서 SubPc 유도체들이 짧은 반응시간에 높은 합성수율로 합성되는 것을 확인하였다.

Subphthalocyanine (SubPc) derivatives with different kind of substitute groups were synthesized successfully from various precursors using conventional and microwave heating sources. The chemical structure of precursor and product was determined by ^{1}H-NMR and FT-IR spectrometer. Also, spectroscopic property was measured by UV-Vis spectrometer. Compared to the conventional synthesis, it was found that SubPc derivatives were synthesized for a shorter reaction time with a higher synthetic yield in the microwave synthesis.

***Keywords**: microwave, subphthalocyanine, derivatives, synthesis*

1. 서 론

Subphthalocyanine (SubPc)은 Figure 1에 나타난 화학구조 모형과 같이 세 개의 diiminoisoindoline이 보론의 주위에 질소로 결합된 형태로 1972년 Meller와 Ossko에 의해 처음으로 합성되었다[1]. SubPc에 존재하는 14개 π 전자의 아로마틱 시스템은 비평면상의 콘 모양을 이루고 있어 풍부한 π 전자를 가진다[2,3]. SubPc의 독특한 구조와 풍부한 π 전자에 기인하여 비선형 광학소재, 광감성소재, 비대칭 프탈로시아닌 합성용 전구체, photo dynamic therapy 소재로 주목받고 있다[4-7]. 이와 같이 SubPc의 적용분야는 광범위해지고 있는 실정이지만, SubPc의 합성공정은 매우 까다로우면서도 합성수율이 낮으며, 치환기가 없는 SubPc의 경우에는 유기 용매에 대한 용해성이 매우 낮다는 단점이 있다[8]. 따라서, SubPc를 여러 분야에 적용시키기 위하여 높은 합성수율로서 용이하게 합성할 수 있는 공정의 개발이 절실히 필요하다.

마이크로파는 적외선과 공중파 영역 사이에 위치하는 초고주파의 일종으로 약 300 MHz로부터 30 GHz의 주파수대를 가지면서 파장이 1 m~1 cm정도인 전자기파로써[9], 마이크로파가 물체에 조사되면, 선택 가열, 내부 가열, 직접 가열 등의 고유한 특성을 제공한다[10,11]. 예를 들면, 물, 극성 용매, 극성 고분자 등과 같은 극성 재료, MnO_2, NiO, Fe_2O_3, CuO 등과 같은 전도성 또는 자성 재료들은 마이크로파를 잘 흡수하여 빠른 승온속도로 용이하게 가열되지만, 낮은 손실 정접값을 갖는 단열재료 또는 무극성 고분자 재료들은 마이크로파를 흡수하지 않고 투과시키므로 가열되지 않는다[12-14]. 마이크로파의 가열메카니즘은 물질의 종류에 따라 다르지만, 유기화학반응에서의 가열메카니즘은 배향분극(orientation polarization)에 의해 설명된다. 즉, 극성 분자들과 전자기장 사이에 쌍극자 분극(dipole polarization)이 일어나고, 마이크로파 영역에서 전기장의 교대로 쌍극자가 상호 배양을 변화시킬 때, 분자들간 기계적 마찰 및 교반의 결과로서 화학 반응물 내에서 광자가 열자로 변환되면서 가열되는 것이다. 이때 마이크로파는 화학반응에 열적효과(thermal effect) 뿐만 아니라 비열적 효과(non-thermal effect)를 제공한다. 마이크로파 열적효과는 재래식 열적효과와 거의 동일하지만, 마이크로파의 선택적 가열 특성에 기인하여 무용매 반응이 가능하고, 과열(superheating) 또는 열점 (hot spot)이 발생되어 재래식 열적효과 약간 상이한 열적효과를 수반한다. 마이크로파 비열적 효과는 분극효과에 의한 원자나 분자의 배향 및 충돌 횟수의 증가로 인한 엔트로피의 증가 또는 활성화 에너지의 감소로 반응속도가 증가하여 짧은 시간 또는 낮은 반응온도에서 화학반응을 진행시키는 비열적효과를 수반한다[15]. 일반적으로 유기화학반응의 반응속도는 아래에 주어진 식 (1)과 식 (2)에 의해 설명할 수 있다.

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

† 교신저자 (e-mail: sspark@pknu.ac.kr)

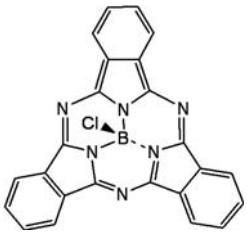


Figure 1. Chemical structure of subphthalocyanine.

$$\triangle G = \triangle H - T\triangle S \quad (2)$$

여기서, k는 반응속도, A는 상수, $\triangle G$는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도, $\triangle H$는 엔탈피, $\triangle S$는 엔트로피를 나타낸다. 반응 속도의 증가는 A의 증가 또는 $\triangle G$의 감소를 의미한다. 한편, 마이크로파 합성법에서는 유기반응에서 마이크로파가 극성 분자들의 충돌을 증가시키므로 식 (1)의 상수 A가 증가되거나, 쌍극자들을 연속적으로 분극화시키므로 식 (2)의 $T\triangle S$항이 증가되어서 $\triangle G$가 감소된다[15].

SubPc의 합성에 마이크로파 합성법을 도입하면, 합성수율의 향상 및 반응시간의 단축 등의 마이크로파 효과를 기대해 볼 수 있으므로, 본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용하여 SubPc의 고수율의 효율적인 합성이 가능한지를 확인하기 위하여 여러 합성 조건하에서 재래식 및 마이크로파 합성법을 통하여 다양한 치환기가 도입된 SubPc 유도체들을 합성하고자 하였다. 또한, 마이크로파가 유기화학반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 합성시간 및 합성 수율을 상호 비교・검토하였고, 합성된 치환기가 상이한 SubPc 유도체들의 용해도 특성 및 분광학적 특성을 비교・분석하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 측정

본 실험에서 phthalimide (Aldrich Chemical Co., 98.0%), 4,5-dichlorophthalic acid (Fluka., 97%), 1,2-dicyanobenzene (Acros., 98%), boron trichloride 수용액(Aldrich Chemical Co., 1 M in *p*-xylene)을 기본 출발물질로 사용되었고, 모두 정제 없이 그대로 사용하였다. 또한 황산(덕산화학, 95.0%), 발연질산(Junsei Co., 90%), 암모니아수(덕산화학, 28.0%), thionyl chloride (덕산화학), Potassium carbonate (Duksan Chemical Co., 99.5%), octanethiol (Aldrich Chemical Co., 98.5%), formamide (Fluka Co., 98%)는 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

화합물의 구조분석은 400 MHz의 ^{1}H-NMR spectrometer (JNM ECP-400, JEOL, Japan)와 FT-IR spectrometer (Spectrometer GX, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 행하였다. ^{1}H-NMR 측정 용매로는 $CDCl_3$를 사용하였으며 기준물질로 TMS를 사용하였다. FT-IR측정은 샘플을 $CHCl_3$에 녹여 로딩시킨 후 용매를 증발시켜 측정하였다. 분광학적 특성은 UV-Vis spectrometer (UV-3150, Shimadzu, Japan)를 이용하여 비교분석하였다.

2.2. 합성장치

재래식 합성은 PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응축기와 교반기가 부착된 삼구 플라스크를 이용하여 수행하였다. 또한, 마이크로파 합성은 Figure 2에 주어진 마이크로파 합성장치의 모형도와 같이 가정용 전자레인지를 개조한 가변식 마이크로파 캐비티 내에 응축기와

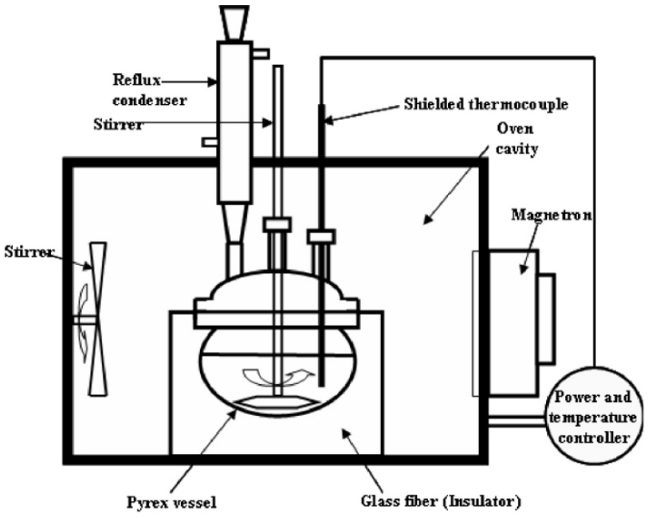


Figure 2. The schematic diagram of microwave synthetic system.

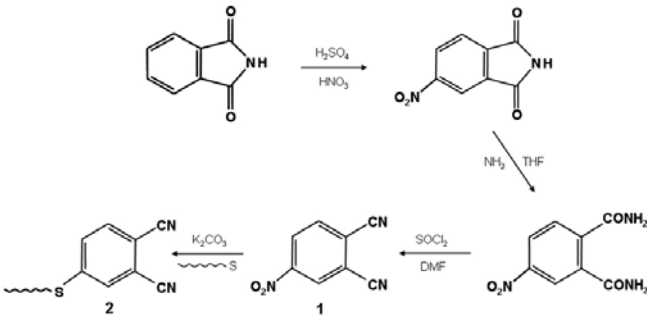
교반기가 부착된 분리형 삼구 플라스크가 설치된 마이크로파 합성장치를 이용하여 수행하였다. 마이크로파 캐비티 내부에 균일한 마이크로파 조사가 되도록 mode stirrer를 설치하였고, 테프론 코팅된 K형 열전대와 PID방식의 온도제어기를 연결하여 반응물의 온도를 측정 및 제어가 가능하도록 하였다[16].

2.3. 합성

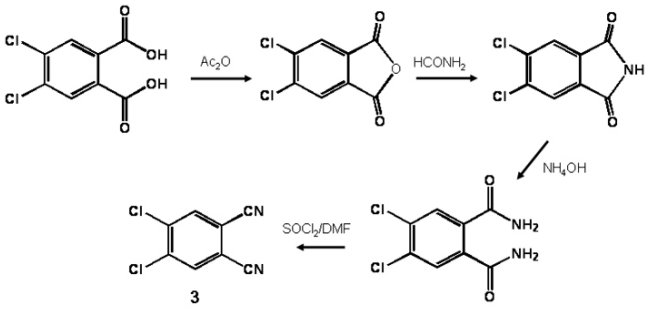
합성 중간체로 사용되는 4-nitrophthalonitrile (**1**)은 Young의 방법으로 Scheme 1의 순서대로 phthalimide를 출발물질로 하여 4-nitrophthalimide, 4-nitrophthalamide, 4-nitrophthalonitrile의 순으로 합성하였다[17]. 4-octylthiophthalonitrile **(2)**은 George의 방법으로 Scheme 1과 같이 각각 4-nitrophthalonitrile을 이용하여 octanethio를 치환시켜 합성하였다[18]. 4,5-dichlorophthalonitrile (**3**)은 Wöhrle의 방법으로 Scheme 2의 순서대로 4,5-dichlorophthalic acid를 출발물질로 하여 4,5-dichlorophthalic anhydride, 4,5-dichlorophthalimide, 4,5-dichlorophthalamide, 4,5-dichlorophthalonitrile 순으로 합성하였다[19]. 최종생성물인 SubPc 유도체는 미리 합성된 전구체들로부터 Scheme 3의 순서대로 아래와 같이 체계적으로 합성하였다.

2.3.1. Chloro [2,9,16(2,9,17)-trisnitrosubphthalocyaninato]boron (III) (4)의 합성

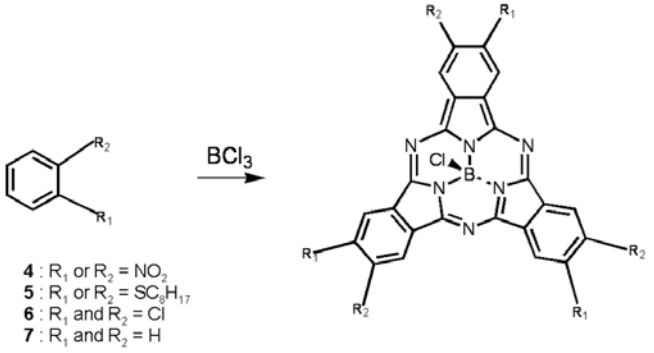
SubPc 유도체 (**4**)를 합성하기 위하여 둥근 플라스크에 5 mmol의 4-nitrophthalonitrile (**1**)과 5 mL의 boron trichloride 수용액(1 M in *p*-xylene)을 투입한 후, 아르곤 분위기하에서 반응물을 천천히 교반하면서 재래식 합성에서는 5 ℃/min의 승온속도로 140 ℃까지 승온 시킨 후, 약 10 min에서 1 h 동안 합성시켰고, 마이크로파 합성에서는 약 400 W의 마이크로파 출력으로 재래식 합성과 동일한 조건으로 합성하였다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 약 60 ℃에서 12 h 동안 진공 건조시켰다. 최종적으로 column chromatography (SiO_2, ethyl acetate)를 이용하여 건조된 합성물을 정제하여 재래식 및 마이크로파 합성에서 모두 남색의 고체결정을 얻었다. FT-IR [($CHCl_3$) ν cm^{-1}]: 1618, 1529, 1342, 977; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 9.78, 9.79 (2d, 3H), 9.05, 9.07 (2d, 3H), 8.86-8.88 (m, 3H).



Scheme 1. Synthesis of 4-nitrophthalonitrile (1) and 4-octylthiophthalonitrile (2).



Scheme 2. Synthesis of 4,5-dichlorophthalonitrile (3).



Scheme 3. Synthesis of subphthalocyanine derivatives (4-7).

2.3.2. Chloro [2,9,16(2,9,17)-trisoctylthiosubphthalocyaninato]boron (III) (5)의 합성

SubPc 유도체(**5**)를 합성하기 위하여 상기 2.3.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 4-octylthiophthalonitrile (**2**)을 투입하여 합성하였고, 최종적으로는 column chromatography (Al_2O_3, hexane / CH_2Cl_2 1 : 1)를 이용하여 합성물을 정제하여 재래식 및 마이크로파 합성에서 모두 검은색의 점도가 높은 고체결정을 얻었다. FT-IR [($CHCl_3$) ν cm^{-1}]: 970, 1715, 2926; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 0.88 (m), 1.2-1.8 (m), 3.2 (m), 7.8 (d), 8.7 (m).

2.3.3. Chloro [2,3,9,10,16,17-hexachlorosubphthalocyaninato]boron (III) (6)의 합성

SubPc 유도체(**6**)을 합성하기 위하여 상기 2.3.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 4,5-dichlorophthaloni- trile (**3**)을 투입하여 합성하였고, 최종적으로는 column chromatography (SiO_2, hexane / CH_2Cl_2 1 : 1)를 이용하여 합성물을 정제하여 재래식 및 마이크로파 합성에서 모두 붉은색의 고체결정을 얻었다. FT-IR [($CHCl_3$) ν cm^{-1}]: 2923, 1610, 1423, 1097, 977; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 8.94 (s, 6H).

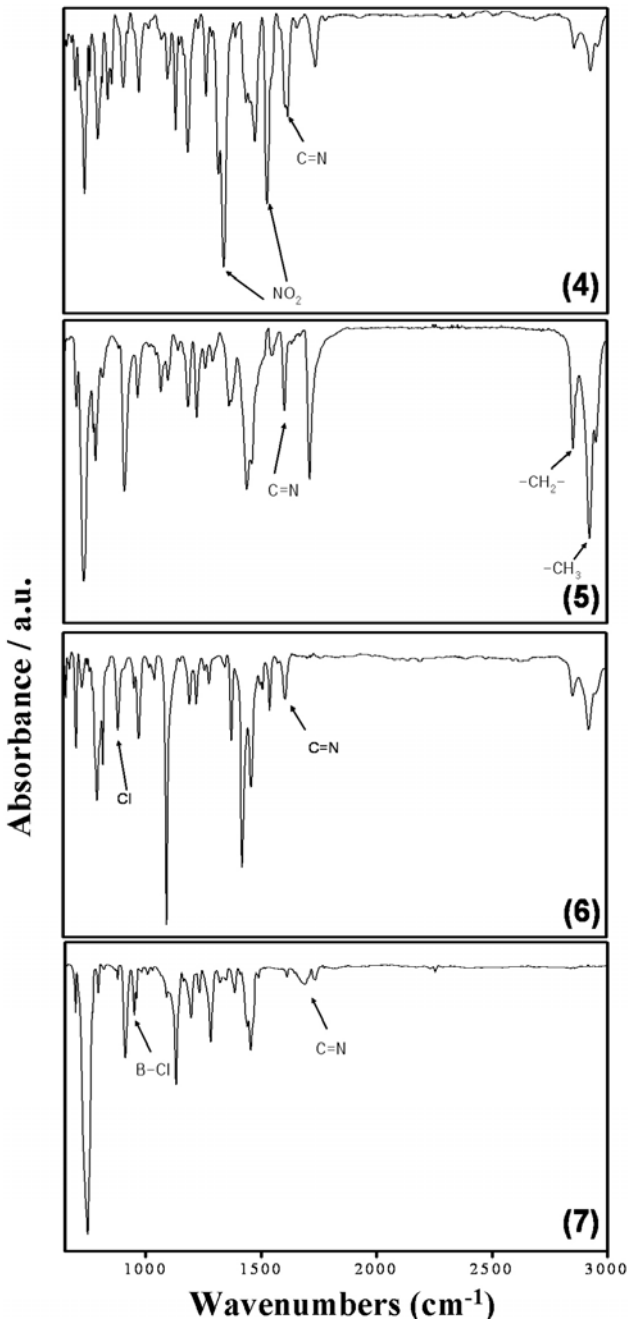


Figure 3. FT-IR spectra of subphthalocyanine derivatives (4-7).

2.3.4. Chloro [subphthalocyaninato]boron (III) (7)의 합성

SubPc 유도체(**7**)를 합성하기 위하여 상기 2.3.1항과 동일한 방법으로 4-nitrophthalonitrile (**1**) 대신에 5 mmol의 1,2-dicyanobenzene을 투

Table 1. Yield of Subphthalocyanine Derivatives (4-7) Synthesized in the Conventional and Microwave Heating Method

Samples	Method	Temperature (℃)	Yield (%)		
			Reaction time (min)		
			10	30	60
4	Microwave	140	**57**	**79**	**81**
	Conventional		15	39	80
5	Microwave	140	**30**	**42**	**38**
	Conventional		0	5	27
6	Microwave	140	**11**	**41**	**40**
	Conventional		4	12	16
7	Microwave	140	**5**	**48**	**55**
	Conventional		2	11	41

입하여 합성하였고, 최종적으로는 합성물을 메탄올로 약 24 h 동안 soxhlet 정제하여 재래식 및 마이크로파 합성에서 모두 갈색의 고체 결정을 얻었다. FT-IR [($CHCl_3$), ν cm^{-1}]: 1613, 1455, 1281, 1131, 950, 748; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 8.90 (m, 6H), 7.96 (m, 6H).

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성

합성된 SubPc 유도체들의 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트라를 이용하여 그 구조를 확인하였고, 이의 결과를 Figure 3과 2.3.항에 각각 나타내었다. Figure 3에 주어진 SubPc 유도체들의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면, 모든 시료 **4**, **5**, **6**, 및 **7**에서 전구체로 사용된 dicyanobenzene 유도체의 분광특성을 나타나는 2300 cm^{-1}에서의 C ≡ N 결합에 의한 특성 피크는 사라지고, SubPc 유도체의 분광특성을 나타나는 1600 cm^{-1}에서의 C=N 결합에 의한 특성 피크가 존재하고, 960 cm^{-1}에서의 B-Cl 결합에 의한 특성 피크가 존재함을 확인할 수 있었다[3]. 시료 **4**의 경우에는 nitro기에 기인한 1350 cm^{-1}에서의 N = O 대칭 신축에 의한 특성 피크와 1550 cm^{-1} 대에서의 N = O 비대칭 신축에 의한 특성 피크가 존재하는 것을 확인하였다. 시료 **5**의 경우에는 octylthio기에 기인한 2900 cm^{-1}에서의 CH_2와 CH_3에 의한 특성 피크가 존재하고, 시료 **7**의 경우에는 벤젠고리에 *meta*자리에 치환된 클로로기에 기인한 1100 cm^{-1}에서의 특성 피크가 존재함을 확인할 수 있었다. 2.3.항에 나타낸 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 수치를 살펴보면, 모든 시료 **4**, **5**, **6** 및 **7**에서 7.8～9.7 ppm 영역에서 벤젠 고리에 치환된 수소의 특성 피크를 확인할 수 있었고, 특히 시료 **5**에서 0.8～3.2 ppm 영역에서 치환된 알킬기의 특성피크가 존재함을 확인할 수 있었다. 따라서 치환기의 종류가 다른 SubPc 유도체들인 시료 **4**, **5**, **6**, 및 **7**이 모두 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

3.2. 합성 수율

SubPc 유도체들의 합성에 마이크로파 합성법의 적용 가능성 및 마이크로파 비열적 효과가 수반하는지를 조사하기 위하여 동일한 합성 조건으로 재래식 및 마이크로파 합성법으로 SubPc 유도체들을 합성하였고, 이들의 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 즉, 마이크로파합성에서는 마이크로파의 최대 출력을 400 W로 고정하여 이 값 이하에서 출력이 가변토록 조절하여 반응온도는 140 ℃로 유지되도록 하였고, 반응시간은 10 min, 30 min 및 60 min으로 선택하였다. 합성수율은 정제과정을 끝낸 후 정성적으로 Thin-Layer Chromatography법을 통하여 미반응물이 포함되어 있지 않는 것을 확인한 후 첨가물과 반응결과물의 mole을 이용하여 이론수득량을 계산하여 건조된 샘플의 무게로 수율을 계산하였다.

모든 시료 **4**, **5**, **6** 및 **7**의 경우에 반응시간이 30 min 이내에서는 재래식에 비하여 마이크로파 합성법에서 합성반응이 매우 빨리 진행되어 합성수율이 매우 높음을 알 수 있고, 반응시간을 60 min 이상에서는 합성수율이 거의 유사하게 된다는 것을 알 수 있다. 특히, 시료 **4**와 **5**는 시료 **6**과 **7**에 비하여 분자구조상 극성도가 상대적으로 높기 때문에 반응시간이 짧은 10 min의 조건에서는 시료 **4**와 **5**에서 재래식에 대한 마이크로파 수율비가 시료 **6**과 **7**의 경우에 비하여 매우 높다는 것을 알 수 있다. 즉, 마이크로파로 합성시 시료의 극성화도가 높을수록 분자 수준에서 쌍극자들을 연속적으로 분극화시키는 효과가 증가하므로 앞서 기술한 식 (2)의 $T\triangle S$항이 증가되어 $\triangle G$가 감소되므로 반응속도가 빨라지는 것으로 사료된다. 마이크로파 합성시 짧은 시간에 높은 수율을 나타냈지만 재래식에서도 장시간 반응하게 되면 높은 수율을 얻을 수 있을 것이라고 사료되나 이는 에너지 효율적인 면에서 마이크로파합성이 훨씬 효율적이라고 사료된다. 따라서 재래식에 비하여 마이크로파 합성법에서는 비열적 효과로 유기화학반응의 반응속도를 기하급수적으로 증가시키므로 재래식 합성법에 비하여 짧은 시간에 고수율로 SubPc 유도체들이 합성되었다고 말할 수 있다.

3.3. 유도체 특성

합성된 SubPc 유도체들의 UV-Vis 스펙트라를 Figure 4에 나타내었고, 각 시료들의 UV-Vis 스펙트럼으로부터 최대흡수파장(λ_{max})을 측정하여 정리한 결과를 Table 2에 나타내었다. SubPc 유도체들은 측정용매와 치환기의 종류에 따라 약 563～587 nm 영역의 가시광을 선택적으로 흡수하는 것을 알 수 있었다. 시료들의 λ_{max}가 용매의 극성 정도에 따라 약간 상이한 것을 확인할 수 있다. 치환기가 니트로인 시료 (**4**)의 λ_{max} 값이 585 nm로 치환기가 없는 시료(**7**)을 기준으로 보면, 장파장으로 많이 이동하였다. 치환기octylthio인 시료 (**5**)의 λ_{max} 값이 587 nm이고 치환기가 클로로인 시료 (**6**)의 λ_{max} 값도 573 nm로 장파장으로 많이 이동한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 치환기가 도입된 시료들은 치환기가 없는 시료 (**7**)에 비해 상대적으로 최대흡수파장이 장파장 영역에 존재하며, SubPc에 치환된 치환기의 크기가 클수록 분자들 간의 상호결합력이 약하여 red-shift하는 경향을 나타낸다고 사료된다.

여러 종류의 용매하에서 합성된 SubPc 유도체들의 용해도 특성을 정리한 결과를 Table 3에 나타내었다. 치환기가 없는 시료 (**7**)은 일반 유기 용매에 잘 용해되지 않았지만, 니트로기, 옥탄 티올기 및 클로로기가 치환된 SubPc 유도체인 시료 (**4**), (**5**) 및 (**6**)에서는 치환기의 종류에 상관없이 모두 잘 용해되는 것을 알 수 있었다. 이는 SubPc의 분자구조 특성상 치환기를 도입시킬 경우, 치환기가 없는 SubPc에 비하

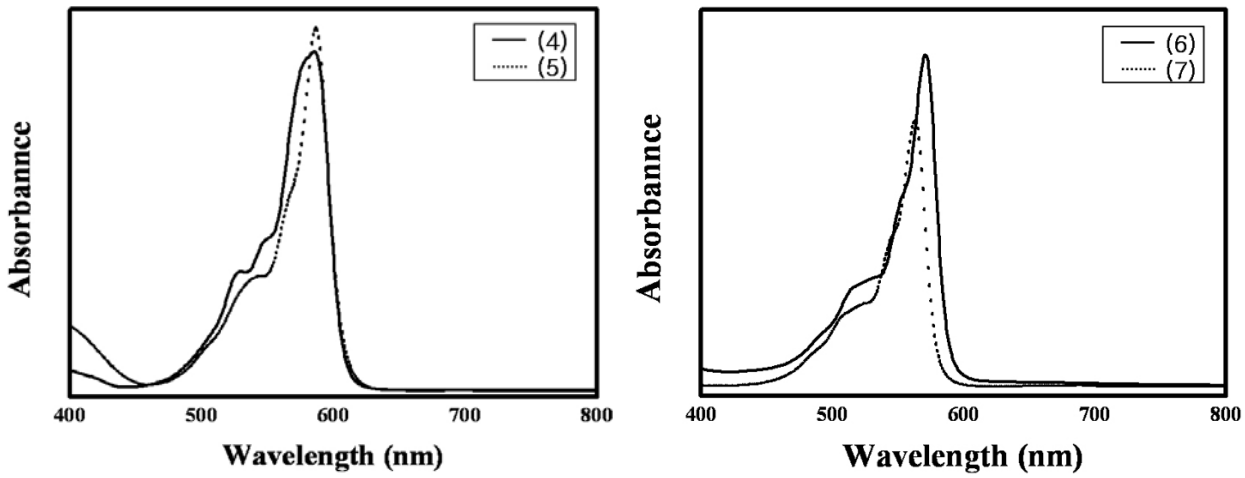


Figure 4. UV-Vis spectra of subphthalocyanine derivatives (4-7).

Table 2. UV-Vis Absorption of Subphthalocyanine Derivatives (4-7)

Sample	λ_{max} (toluene)	$\Delta\lambda$ [a]	λ_{max} ($CHCl_3$)	λ_{max} (THF)
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
4	585	21	585	585
5	587	23	587	584
6	573	9	571	571
7	564	-	565	563

[a] λ_{max} (4, 5, 6 in toluene) - λ_{max} (7 in toluene)

Table 3. Solubility of Subphthalocyanine Derivatives (4-7)

Sample	Solvent					
	Hexane	Toluene	THF	Chloroform	Ethyl acetate	DMF
4	△	○	○	○	◎	○
5	△	◎	◎	◎	◎	◎
6	△	◎	◎	◎	◎	◎
7	×	△	△	△	△	△

× : Bad, △ : little, ○ : good , ◎ : very good

여 상대적으로 staking이 나빠지므로 분자들 간의 상호결합력이 약하여 용해도가 향상되는 것으로 사료된다[20].

4. 결 론

본 연구에서는 치환기의 종류가 다른 SubPc 유도체들을 재래식 및 마이크로파 합성법을 이용하여 성공적으로 합성하였고, 이들의 합성 수율 및 특성을 비교 분석해 보면 다음과 같다. 마이크로파 합성은 재래식 합성에 비해 보다 짧은 시간에 높은 수율로 SubPc 유도체들을 합성할 수 있었으며 분자의 극성도가 클수록 마이크로파 합성의 효과는 증대되었다. 치환기가 없는 SubPc에 비하여 치환기가 도입된 SubPc 유도체들의 최대흡수파장영역은 red-shift 하였고, 치환기가 도입된 SubPc 유도체들의 용해도 특성은 향상되었다.

감 사

이 논문은 2006년도 부경대학교 연구년 교수지원에 의하여 연구되었음(PS-2006-02700).

참 고 문 헌

1. A. Meller and A. Ossko, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150 (1972).
2. J. Rauschnabel and M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1629 (1995).
3. C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, and T. Torres, *Chem. Rev.*, **102**, 835 (2002).
4. J. Zyss and I. Ledoux, *Chem. Rev.*, 94, 77 (1994).
5. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, ed. H. S. Nalwa, 1, Academic Press, New York (2001).
6. N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, and T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640 (1990).
7. R. S. Iglesias, C. G. Claessens, T. Torres, A. Rehman, and D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, 2113 (2005).
8. H. Kietaibl, *Monatsh. Chem.*, **105**, 405 (1974).
9. T. S. Laverghetta, Practical Microwaves, Prentice-Hall, New Jersey (1995).
10. Microwave-Enhanced Chemistry, eds. H. M. S. Kingston and S. J. Haswell, An American Chemical Society, Washington DC (1997).
11. S. S. Park, E. H. Hwang, B. C. Kim, and H. C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1341 (2000).
12. W. R. Tinga, *MRS Symp. Proc.*, **124**, 33 (1994).
13. J. D. Ford and D. C. T. Pei, *J. Microwave Power*, **2**, 61 (1967).
14. C. Gabriel and S. Gabriel, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213 (1998).
15. L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001).
16. K. S. Jung, J. H. Kwon, S. M. Shon, J. P. Ko, J. S. Shin, and S. S. Park, *J. Mater. Sci.*, **39**, 723 (2004).
17. J. G. Young and W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155 (1990).
18. R. D. George and A. W. Snow, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 495 (1995).
19. D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, and A. Yamada, *Synthesis.*, 195 (1993).
20. B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux, and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12808 (1998).