

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 3월 7일 (07.03.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/032273 A2

- (51) 국제특허분류:
C07D 215/06 (2006.01) C07C 309/30 (2006.01)
C07D 215/12 (2006.01) C07C 309/37 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/006991
- (22) 국제출원일: 2012년 8월 31일 (31.08.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0087771 2011년 8월 31일 (31.08.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **아주 대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **권오필 (KWON, Oh Pil)** [KR/KR]; 443-756 경기도 수원시 영통구 원천동 주공아파트 2단지 209동 903호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 태웅 (TW INTERNATIONAL PAT-ENT & FIRM)**; 135-936 서울시 강남구 역삼동 832-41 현죽빌딩 13층, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: QUINOLINIUM SINGLE CRYSTALS FOR USE IN NONLINEAR OPTICS

(54) 발명의 명칭 : 비선형 광학용 퀴놀리늄 단결정

(57) Abstract: The present invention relates to quinolinium-derived single crystals for use in nonlinear optics, which exhibit high molecular orientation and macroscopic optical nonlinearity. When the quinolinium-derived crystals according to the present invention are applied to THz wave light sources, higher THz wave generating efficiency may be obtained as compared with inorganic crystals or existing organic crystals.

(57) 요약서: 본 발명은 높은 분자 배향도 및 거시적 광학 비선형성을 나타내는 비선형 광학용 퀴놀리늄 유도체 결정에 대한 것이다. 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체 결정을 THz 파 광원에 이용하는 경우, 무기 결정이나 기존의 유기 결정에 비하여 더 높은 THz 발생 효율을 나타낸다.



WO 2013/032273 A2

명세서

발명의 명칭: 비선형 광학용 퀴놀리늄 단결정

기술분야

- [1] 본 발명은 테라헤르츠 파 응용을 위한 비선형 광학 (또는 전기광학) 퀴놀리늄 유도체의 단결정에 관한 것으로, 높은 배향도를 가지고 높은 거시적 광학 비선형성을 나타내는 비선형 광학 퀴놀리늄 유도체에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 테라헤르츠 파 (THz wave)는 분자 회전 및 진동과 관련된 광학 포논 (optical phonon) 모드에 대한 감응성, 반도체 및 도체 물질에 대한 높은 흡수성, 도전성이 없는 물질에 대한 낮은 흡수성 및 생물학적 시스템에 대한 무해성 등을 나타내는 0.3 내지 30 THz의 범위에 있는 독특한 성질의 전자기파를 나타낸다. 따라서 이러한 독특한 성질의 테라헤르츠 파를 기반으로 하는 테트라헤르츠(THz) 시간-도메인 분광학 및 THz 영상 시스템과 같은 테라헤르츠 파의 응용 분야의 중요성이 점점 확대되고 있다.
- [3] 그러나 지금까지 보고된 테라헤르츠파 발생원 (광원)은 낮은 효율과 좁은 대역폭을 나타내고 있어 테라헤르츠파 응용기술의 적용에 제한이 되고 있다.
- [4] 따라서 THz 파 기술에서의 가장 중요한 목표들 중의 하나는 광 대역폭 및 고효율 THz 발생원을 개발하는 것이다.
- [5] 전기광학 결정은 광학 정류(optical rectification; OR) 또는 차등 주파수 발생(DFG) 등의 방법을 사용함으로써 광폭 테라헤르츠 파를 발생시키는 유망한 물질이다.
- [6] ZnTe 및 GaAs와 같은 현재의 무기 결정은 이들 기술을 위한 가장 널리 쓰고 있는 THz 광원이다.
- [7] 최근에는 유기 전기광학 결정을 사용함으로써 THz 발생 및 검출에서의 큰 개선이 입증되었다. 디메틸아미노 스틸바졸리움(dimethylamino-stilbazolium) 및 비이온성 형태적으로 록킹된 폴리엔(configurationally locked polyene, CLP) 그룹을 기본으로 한 최고 성능의 유기 결정은 $1.3 \mu\text{m}$ 에서 $r_{\text{eff}} = 53 \text{ pm/V}$ 의 최대 전기광학 계수를 갖는 큰 거시적 비선형성을 나타내는 반면, 무기 ZnTe 결정은 $r_{41} = 4.1 \text{ pm/V}$ 를 나타낸다.
- [8] 이러한 무기 결정과 비교하여 유기 스틸바졸리움 및 CLP 결정의 이러한 큰 거시적 비선형성은 더 큰 THz 발생 효율을 나타낸다.
- [9] 현재 이러한 높은 비선형광학 성질을 나타내는 유기 전기광학 결정은 높은 테라헤르츠 파 발생 효율을 위하여 비선형 광학 특성뿐만 아니라 여러 가지 결정 특성도 여전히 개선 시키거나 최적화시켜야 한다.
- [10] 예를 들어, 최고 성능을 나타내는 OH1(2-(3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile) 및

DAST(*N,N*-dimethylamino-*N'*-methylstilbazolium 4-methylbenzenesulfonate) 결정은 1.0 내지 1.6 μm 의 범위의 적외선(IR) 영역 내의 파장에서 최고의 THz 발생 효율을 나타낸다.

- [11] 이러한 펌프 파장 영역 아래에서, 즉, 시판되는 고전력 펨토-초(femto-second) Ti: 사파이어 레이저 공급원을 위한 중요한 파장 영역인 근적외선(NIR) 영역의 0.7 내지 1.0 μm 에서, 이들 결정은 위상 정합 조건(phase matching condition)에 의해 낮은 테라헤르츠 파 발생 효율을 나타낸다.

- [12] 또한, 높은 광화학적 안정성 및 큰 범위의 작동 파장이 중요한데, 이는 결정의 선형 흡수 특성과 관련이 있다. 따라서, NIR 영역에서 고효율성 THz 발생을 갖는 유기 결정의 개발은 중요한 과제이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

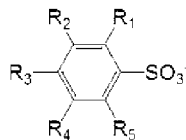
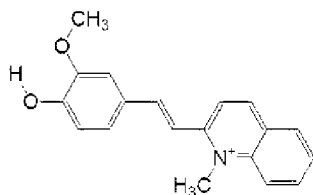
- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 출원인은 고효율 테라헤르츠 파를 발생할 수 있는 이온성 전기광학 퀴놀리늄 단결정의 제공을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [14] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 테라헤르츠파 발생을 위한 비선형 광학용 퀴놀리늄 유도체를 제공한다.

- [15] 화학식 1

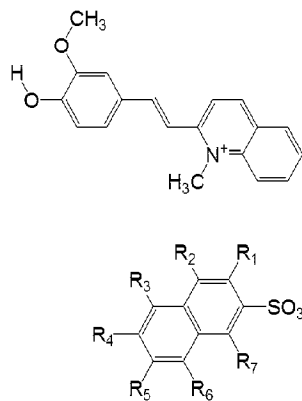
- [16]



- [17] 상기 화학식 1에서 $R_1 \sim R_5$ 는 각각 독립적으로 수소, 히드록실, 할로젠, 슈도할로젠, 포르밀, 카르복실, 알킬, 장쇄알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 시클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥시드, 포스포릴, 포스포아릴, 술폰, 술폰알킬, 술폰아레닐, 술폰네이트, 술페이트, 술포, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬 또는 실릴알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[18] 화학식 2

[19]



[20] 상기 화학식 2에서 R₁ ~ R₇은 각각 독립적으로 수소, 히드록실, 할로젠, 슈도할로젠, 포르밀, 카르복실, 알킬, 장쇄알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 시클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥시드, 포스포릴, 포스포아릴, 술포닐, 술포알킬, 술포아레닐, 술포네이트, 술페이트, 술포, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬 또는 실릴알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[21] 본 발명은 또한, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 테트라헤르츠 파 발생을 위한 비선형 광학용 퀴놀리늄 유도체를 더 제공할 수 있다.

발명의 효과

[22] 본 발명에 의하여 중심이 없는(Acentric) 퀴놀리늄 유도체, HMQ-T (2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 4-메틸벤젠설포네이트), HMQ-MBS (2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 4-메톡시벤젠설포네이트), HMQ-NS (2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 나프탈렌설포네이트), HMQ-TMS (2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트), HMQ-OH (2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 4-하이드록시벤젠설포네이트), HMQ-HNS (2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 6-하이드록시 나프탈렌설포네이트)는 높은 분자들의 배향도를 기반으로 하여 거시적 광학 비선형성을 나타내며, 상기 퀴놀리늄 단결정들은 광택처리 과정이 없이도 종래의 OH1 결정 및 무기 ZnTe 결정보다 현저하게 우수한 THz 발생 효율을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체의 합성 방법.

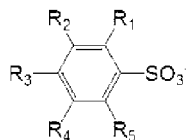
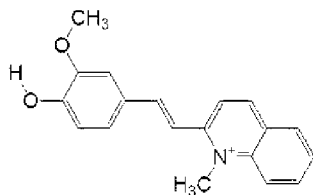
- [24] 도 2는 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체의 열적 특성을 측정한 결과 그래프.
 [25] 도 3 및 도 4는 실시예 1 및 2에 따른 비선형 광학 결정의 X-선 구조 분석 결과.
 [26] 도 5는 HMQ 양이온의 최대 1차 과분극율 $\beta_{\max}$ 의 방향 평가 결과.
 [27] 도 6은 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체의 메탄올 중의 용해도.
 [28] 도 7은 본 발명에 따른 HMQ-T 결정을 이용한 투과 스펙트럼.
 [29] 도 8은 실시예 1, 2 및 비교예에 따른 비선형 광학 결정으로부터 발생된 THz파의 시간 추적.
 [30] 도 9는 THz파의 발생 및 검출을 위한 실험 설정.
 [31] 도 10은 실시예 3에 따른 비선형 광학 결정의 X-선 구조 분석 결과.
 [32] 도 11은 HMQ-TMS의 X선 구조분석 결과로서, 양이온의 최대 1차 과분극율 $\beta_{\max}$ 의 방향 평가 결과.
 [33] 도 12는 본 발명에 따른 HMQ-TMS의 메탄올 중의 용해도 및 결정 사진.
 [34] 도 13은 본 발명에 따른 HMQ-TMS 결정을 이용한 투과 스펙트럼.
 [35] 도 14는 THz파의 발생 및 검출을 위한 실험 설정(800nm).
 [36] 도 15는 실시예 4 및 비교예에 따른 비선형 광학 결정으로부터 발생된 THz파의 시간 추적.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [37] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 테라헤르츠파 발생을 위한 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 비선형 광학용 퀴놀리늄 유도체를 제공한다.

- [38] 화학식 1

- [39]

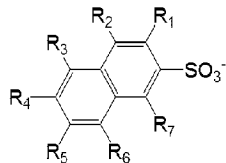
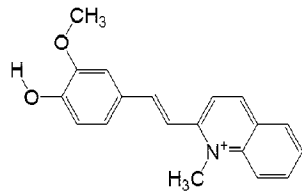


- [40] 상기 화학식 1에서 $R_1 \sim R_5$ 는 각각 독립적으로 수소, 히드록실, 할로젠, 슈도할로젠, 포르밀, 카르복실, 알킬, 장쇄알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 시클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥시드, 포스포릴, 포스포아릴, 술포닐, 술포알킬, 술포아레닐, 술포네이트, 술페이트, 술포, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬 또는

실릴알킬옥시로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이다.

[41] 화학식 2

[42]



[43] 상기 화학식 2에서 $R_1 \sim R_7$ 은 각각 독립적으로 수소, 히드록실, 할로젠, 슈도할로젠, 포르밀, 카르복실, 알킬, 장쇄알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 시클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥시드, 포스포릴, 포스포아릴, 술폰, 술폰알킬, 술폰아레닐, 술폰네이트, 술페이트, 술포, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬 또는 실릴알킬옥시로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이다.

[44] DAST, DSTMS(*N,N*-디메틸아미노-*N'*-메틸-스틸바졸리움 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트) 및 DAPSH(*N,N*-디메틸아미노-*N'*-페닐-4-스틸바졸리움 헥사플루오로포스페이트)와 같은 큰 광학 비선형성을 나타내는 이온성 전기광학 결정은 1,4-디메틸피리디늄 또는 4-메틸-1-페닐피리디늄 염을 사용하나, 본 발명에 따른 퀴놀리늄 단결정 즉, 상기 화학식 1에서 음이온에 CH_3 이 치환된 경우, 즉, 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 4-메틸벤젠설포네이트(이하, "HMQ-T"라 함) 또는 음이온이 OCH_3 인 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 4-메톡시벤젠설포네이트(이하, "HMQ-MBS"라 함)는 전자 수용체 그룹을 위한 1-메틸 퀴놀리늄 염을 사용한다.

[45] 그러나 지금까지 상기 1-메틸 퀴놀리늄 유도체의 전자 수용 특성은 거의 조사가 진행되지 않은 실정이다.

[46] 이온성 양이온 및 음이온이 분리되지 않고 이온성 물질에 대한 전기장이 유도된 제2 조화적 발생(EFISH) 측정이 허용된, 비극성 용매 클로로포름을 사용한 EFISH 측정에서, (디알킬아미노)-비티오펜 전자 공여체 그룹을 갖는 1-메틸 퀴놀리늄 요오다이드의 전자 수용 능력은 약 $\mu\beta_z = 1250 \times 10^{-48}$ [여기서, β_z 는 과분극률 텐서(hyperpolarizability tensor) β_{ijk} 의 이극성 모멘트(dipole

moment) μ 방향을 따르는 벡터 성분이다]로, 1,2-디메틸피리디늄 염과 유사한 것으로 나타났다.

- [47] 4-하이드록시-3-메톡시벤젠 전자 공여체를 갖는 1-메틸 퀴놀리늄의 전자 수용 특성을 조사하기 위하여, 본 출원인은 B3LYP/6-311+G*를 사용하는 유한 장(FF) 밀도 기능 이론(DFT)을 사용한 양자 화학 계산만으로 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 (HMQ) 양이온의 분자 광학 비선형성을 계산하였다.
- [48] 도 1의 합성 메커니즘을 참조하면, 상기 화학식 1에서 -O-H 그룹의 방향은 제1 과분극률 β 의 방향 및 진폭을 포함하는 분자 광학 비선형성의 특성에 크게 영향을 미칠 수 있다. 많은 경우에, C-O-H의 평면은 실제로 페닐 및 메톡시 그룹의 평면과 만난다. 또한, 기체 상에서, O-H 그룹의 방향은 도 1에 나타낸 바와 같이 메톡시 그룹과 근접한 수소와 함께 예측될 수 있는데, 그 이유는 O-H...OO-CH₃의 강한 분자 내 수소결합을 형성하는 경향이 크기 때문이다. 따라서, 기체 상 내의 HMQ 양이온의 양자 화학 계산을 위해, 도 1에 나타낸 분자 기하학을 이용하여 최적화된 분자 형태(OPT)를 계산하였다.
- [49] 지정된 HMQ(OPT)인 HMQ 양이온에 있어서, 본 출원인은 이후에 FF 방법으로 제로-주파수 과분극률 텐서 β_{ijk} 를 계산하고 최대 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 를 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다. 또한 상세한 사항은 표 2에 나타내고 있다.

[50]

[51] 표 1

[Table 1]

	$\lambda_{\max}$ (nm)	T_m T_g (°C)	$\pi_{\max}$ (OPT) (10 ⁻³³ esu)	$\pi_{\max}$ (EXP) (10 ⁻³³ esu)	order parameter $\cos^2(\theta)$	$\beta_{\max}^{calc}$ (10 ⁻³³ esu)	$N^2 \langle (\beta^{eff})^2 \rangle$	Powder SHG	crystal structure (point group)
HMQ-I	439	273 297	145	169	0.92	155	0.77	0.63	monoclinic Pn (m)
HMQ-MBS	441	265 291	134	178	1.0	178	0.94	0.23	monoclinic Pc (m)
DAST	475	250-250	159	194	0.83	161	1	1.0	monoclinic Cc (m)
OH1	426	212 325	104	93	0.69	63	0.3	0.5	orthorhombic $Pna2_1$ (mm2)

[52] 상기 표 1은 DAST 및 OH1 결정과 비교한 본 발명에 따른 HQM 결정의 물리적, 구조적 데이터 결과에 대한 것이다.

[53]

[54] 표 2

[Table 2]

	HMQ Cation (OPT)	HMQ-T Cation (EXP)	HMQ- MBS Cation (EXP)	DAST cation (OPT)	DAST Cation (EXP)	OH1 (OPT)	OH1 (EXP)
β_{xx}	0.61	0.23	0.03	-0.11	-0.21	-0.25	-0.07
β_{yy}	0.64	-0.27	0.16	-0.04	0.03	-0.35	-0.23
β_{zz}	0.58	0.15	-0.35	0.05	-0.05	-0.56	-1.52
β_{xy}	0.07	-0.32	0.71	-0.42	-0.06	-9.02	-24.31
β_{yz}	3.09	1.32	1.31	0.18	0.25	-0.30	-0.37
β_{zx}	3.20	-1.02	-2.54	0.00	0.38	1.64	1.90
β_{yz}^2	2.53	0.88	9.18	-4.85	-3.89	21.14	30.87
β_{zx}^2	17.44	8.44	-8.44	0.38	-1.28	-3.16	-2.30
β_{zy}	25.06	-19.43	40.44	-2.59	-3.86	-40.98	-35.54
β_{zz}^2	134.25	164.95	162.54	158.76	193.60	65.49	36.13
β_{max}	145	169	178.4	159.05	193.85	103.73	92.57

[55]

[56] 상기 표 1에서 확인되듯, HMQ 양이온이 통상적인 디메틸아미노 전자 공여체와 비교하여 비교적 더 약한 페놀성 및 메톡시 전자 공여체를 지니지만, 1-메톡시퀴놀리늄 전자 수용체를 갖는 HMQ(OPT) 양이온은 $145 \times 10^{-30} \text{esu}$ 의 큰 최대 1차 과분극률 β_{max} 을 나타내는데, 이는 1,4-디메틸피리디늄 전자 수용체 및 디메틸아미노 전자 공여체를 갖는 DAST 양이온($159 \times 10^{-30} \text{esu}$)과 유사하며 OH1 분자($104 \times 10^{-30} \text{esu}$) 보다 더 크다. DAST 양이온과 같은 디메틸아미노 전자 공여체를 갖는 1-메틸퀴놀리늄 유도체는 DAST 양이온보다 더 큰 최대 1차 과분극률 β_{max} ($184 \times 10^{-30} \text{esu}$)을 나타내는데, 이는, 1-메틸퀴놀리늄의 전자 수용 능력이 광범위하게 사용된 1,4-디메틸피리디늄 수용체 중의 하나 보다 더 크다는

것을 의미한다.

[57] 따라서, 1-메틸퀴놀리늄 수용체를 갖는 HMQ 및 유도체는 THz 파 발생을 포함하는 비선형 광학 적용에 있어 바람직하며, 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[58] 이에 HMQ-T 및 HMQ-MBS의 복분해된 합성(methathesized synthesis) 및 수득되는 결정 구조는 앞서 보고되어왔으나, 이들 물질을 사용한 선형 및 비선형 광학 특성, 벌크 결정 성장 및 THz 파 발생을 포함하는 물리적 특성 및 그 적용이 이와 같이 우수한 수 있음에 대한 보고는 아직까지 알려진 바가 없었는바, 본 발명은 이와 같은 이들 물질을 비선형 광학용 및 THz파 적용에 이용하는 발명 및 그 최적의 제조방법을 제공하도록 한다.

[59]

[60] 이하, 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체의 제조방법에 대해 설명한다.

[61]

[62] HMQ 유도체는 다음과 같은 2가지 방법으로 합성해왔다: 즉, 1) 앞서 보고된 바와 같은 HMQ-T에 대한 은(I) 메틸벤젠설포네이트와 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 요오드 (HMQ-I)의 복분해; 또는 도 1과 같은 2) HMQ-MBS에 대하여 디메틸퀴놀리늄 4-메톡시벤젠설포네이트를 사용하고 HMQ-T에 대하여 디메틸퀴놀리늄 4-메틸벤젠설포네이트를 사용한 바닐린의 축합반응으로 합성이 가능하다.

[63] 그러나, 반응 용매 메탄올 중의 HMQ-I의 낮은 용해도(0.14g/100g 메탄올)로 인하여, 벌크 결정 성장을 위해 필요한 다량의 복분해는 비교적 어려우며, 나아가, 많은 경우에 폐놀성 p-공액화 된 물질의 물리적 특성은 불순물 및 환경 조건에 매우 민감하다. 또한, 복분해로부터 동반하는 잔류하는 요오드화 은(I)은 용액 및 고체 상태에서 물리적 및 광학 특성의 변화를 일으킬 수 있다.

[64] 또한, 복분해로부터의 결정성 물질의 색상은 검은 갈색이지만, 축합 방법으로부터의 결정성 물질의 색상은 밝은 오렌지색이다.

[65] 더구나, HMQ-T에서 복분해의 합성 후에 메탄올로부터 재결정화된 암갈색 HMQ-T 결정성 물질은 보고된 결정 구조와 비교하여 상이한 분말 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타냄으로써 다형성을 가지는 것으로 나타났다.

[66] 따라서, 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체는 비선형 광학용 및 THz파 발생용의 특성화 및 결정 성장을 위하여, 도 1에 나타낸 바와 같은 축합반응에 의해 합성되는 것이 바람직하다. 그럼에도 불구하고, 후술하듯이, 본 발명자는 축합중합과 복분해를 통해서 유효하게 퀴놀리늄 유도체를 합성하였다.

[67] 이와 같은 축합반응에 의해 합성된 HMQ 유도체의 물리적 및 구조적 데이터는 상기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[68] 메탄올 용액 중의 HMQ 유도체의 흡수 특성에 있어서도 표 1에 나타낸 바와 같이, HMQ-T 및 HMQ-MBS는 기대하는 바와 같은 OH1 보다 더 큰 파장의 최대 흡수 $\lambda_{\max}$ 를 지니지만, DAST보다 훨씬 더 낮다.

- [69] 또한, 상이한 용매 아세토니트릴에서, 최대 흡수 $\lambda_{\max}$ 의 파장(HMQ-T에 대해 426nm, 및 HMQ-MBS에 대해 428nm)은 여전히 DAST(471nm)에 대한 것보다 상당히 더 낮다.
- [70] 이와 같이 비교적 큰 분자 비선형성을 나타내는 HMQ 유도체의 낮은 흡수 거동은 광화학적 안정성 및 더 큰 투명성 범위를 고려하는 경우 비선형 광학 또는 테트라헤르츠 파의 광원으로 사용할 경우 유리할 수 있다.
- [71] 또한 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체에 대해 10°C/min 스캐닝 속도에서 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석(TGA)을 사용하여 열적 특성을 조사한 결과, 열 중량-손실 온도 T_i 는 TGA 스캔의 기준선으로 중량 손실의 선두 가장자리의 절편에서의 온도로서 추정하였다.
- [72] 도 2에 나타낸 바와 같이, HMQ-T 결정은 290°C 초과와 높은 열 안정성을 나타내는데, 이는 260°C의 DAST 결정에서보다 높은 것이다. 또한 DSC 스캔에서 피크 위치를 사용하여 측정한, 용융 온도 T_m 은 HMQ-T에 있어서 273°C이고 HMQ-MBS에 있어서 265°C인데, 이는 또한 DAST($T_m = 256^\circ\text{C}$)보다 더 높은 것이다.
- [73]
- [74] 또한 본 발명에 따른 퀴놀리움 단결정의 거시적 광학 비선형성을 보여줄 수에 있는 상기 결정의 X-선 구조 분석 결과를 도 3 및 도 4에 기재하였다.
- [75] 도 3 및 도 4는 HMQ-T 및 HMQ-MBS 결정의 분자 형태 및 결정 팩킹 다이어그램을 나타낸다. HMQ-T 및 HMQ-MBS 결정은 각각 포인트 그룹 m 을 갖는 모노클리닉 Pn 및 Pc 공간 그룹을 나타낸다.
- [76]
- [77] 도 3의 a)와 도 4의 a)에서 나타나는 바와 같이, HMQ-T에 대하여 약 2.66Å 및 HMQ-MBS에 대하여 약 2.65Å의 O...O 거리를 갖는 -O-H...O-S- 그룹과 같이 HMQ-T 및 HMQ-MBS 결정의 주요한 과분자 상호작용은 1-메틸퀴놀리늄 양이온과 설포네이트 그룹 사이의 강한 쿨롱 힘이 존재할 뿐만 아니라 페놀성 OH 그룹과 설포네이트 그룹 사이의 강한 수소결합도 갖는다.
- [78] 도 3의 b 및 도 4의 b에 나타낸 바와 같이, HMQ 양이온 및 음이온의 쌍은 나란하게 적층되는 중심이 없는(acentric) 극성 층을 형성한다(참조: 도 3의 c 및 도 4의 c).
- [79] 또한, 상기 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체의 고체 상태에서 O-H 그룹의 상이한 방향 및 p-공액화 된 브릿지에서의 상이한 경사각을 갖는 상이한 분자 기하학의 영향을 조사하기 위하여, FF 방법을 사용하는 밀도 기능 이론에 의해, 각각의 결정에서 단일 X-선 구조 분석으로 측정한, HMQ 양이온(EXP)의 거시적 비선형성을 계산하였다.
- [80] 수득하는 최대 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 는 상기 표 1에 나타내고 더 상세한 사항은 표 2에 기재하였다.

- [81] 결정 내의 두 가지 EXP 형태에 있어서, 최대 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 는 HMQ (OPT)의 최적화된 분자에 비해서 약간 증가하는 데, OPT 분자에 대해서 $145 \times 10^{-30} \text{esu}$ 인 것에 비하여, HMQ-T (EXP)에 대해서 $169 \times 10^{-30} \text{esu}$ 이고 HMQ-MBS (EXP)에 대해서 $178 \times 10^{-30} \text{esu}$ 이며, 2개의 결정성 형태들 사이의 차이는 비교적 작다.
- [82] HMQ 양이온은 고체 상태에서 전자-공여체 OH 그룹의 상이한 방향을 지니며, 여전히 페닐 환과 동일한 평면 내에 있지만, 거시적 광학 비선형성은 유지된다.
- [83]
- [84] 비선형 광학 발색단이 전자 공여체의 비대칭 형태 또는 위치를 지니고 수용체가 분자의 장축의 각각의 말단에서 정확하지 않은 경우, 분자의 장축이, 거시적 광학 비선형성의 평가를 위해 중요한 정보인, 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 의 주 방향이라는 것을 단순히 추정할 수 없다.
- [85] HMQ 양이온의 퀴놀리늄 수용체 내의 질소 원자(N⁺)의 위치가 말단에 있지 않지만, 분자의 장축의 측면에 있기 때문에, SI의 표 2에 기재된 FF 계산 상세한 사항을 기준으로 하여 HMQ 양이온의 최대 1차 과분극률 비선형 광학 발색단이 전자 공여체의 비대칭 형태 또는 위치를 지니고 수용체가 분자의 장축의 각각의 말단에서 정확하지 않은 경우, 분자의 장축이, 거시적 광학 비선형성의 평가를 위해 중요한 정보인, 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 의 주 방향이라는 것을 단순히 추정할 수 없다.
- [86] HMQ 양이온의 퀴놀리늄 수용체 내의 질소 원자(N⁺)의 위치가 말단에 있지 않지만, 분자의 장축의 측면에 있기 때문에, SI의 표 2에 기재된 FF 계산 상세한 사항을 기준으로 하여 HMQ 양이온의 최대 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 의 방향을 평가하였으며, 수득되는 방향은 도 5에 나타내었는데, 이는 카테시안 XYZ 시스템(Cartesian XYZ system)의 YZ 평면에 대한 투영도를 나타낸다.
- [87] 카테시안 XYZ 시스템을 선택하여 Y 축이 결정학적(대칭) b 축에 평행하고 ac 결정학적 평면내의 Z 축이 결정의 극성 축을 따르거나, 또는 더 정확하게는 결정의 주 전하 이동 축을 따르도록 한다. 두가지 결정 모두에서, 극성 축 Z는 도 5에 나타낸 바와 같이 c 결정학적 축에 거의 평행하다.
- [88] 결정의 주 전하-이동 축과 분자의 최대 1차 과분극률 $\beta_{\max}$ 사이의 각 θ_p 는 0에 가깝다. 즉, HMQ-T에 있어서 θ_p 는 $= 13.8^\circ$ 및 HMQ-MBS에 있어서 0.5° 이다.
- [89] 이는, 두 가지 결정 모두에서 발색단이 1.0에 가까운 배향도와 거의 완벽하게 평행하게 정렬된다는 것을 의미한다. HMQ-T에 있어서 $\cos^3(\theta_p) = 0.92$ 및 HMQ-MBS에 있어서 1.0인데, 이는 표 1에 나타낸 DAST 및 OH1 결정 둘 다에 대한 것보다 높은 것이다. 이러한 정렬은 대각선 비선형광학 성분을 최적화하며 THz-파 발생을 위해 매우 바람직하다.
- [90] 본 출원인은 결정학적 시스템에서 발색단의 배향 및 FF 방법으로 계산한 모든 과분극률 텐서 성분 $\beta_{\max}$ 를 고려하여, 카테시안 XYZ 시스템에서 유효한

$\beta_{ijk}^{\text{eff}} \propto \chi_{ijk}^{(2)}$ 의 대각선 성분 및 대각선외 성분을 계산하였으며, 유효한

과분극률 텐서 β_{iii}^{eff} 의 대각선 성분은 표 1에 나열되어 있고 기타 비-제로 대각선 외 성분은 표 2에 SI로 나열되어 있다. 1.0에 근접한 고차수 파라미터로 인하여, HMQ-T 및 HMB-MBS의 대각선외 성분은 무시할 수 있다.

[91] HMQ-T 및 HMQ-MBS 결정은 각각 유효한 과분극률 텐서, $\beta_{333}^{\text{eff}} = 154 \times 10^{-30} \text{esu}$ 및 $178 \times 10^{-30} \text{esu}$ 의 큰 대각선 성분을 나타내는데, 이는 DAST($161 \times 10^{-30} \text{esu}$) 및 OH1 ($63 \times 10^{-30} \text{esu}$) 결정에 대한 것보다 큰 것이다.

[92] 한편, 거시적 광학 비선형성을 스크리닝(screening)하기 위하여, 본 출원인은 1.9 μm 의 비-공명성 기초 파장에서 분말 제2 조화적 발생(SHG) 시험을 수행하였다. SHG 효율은 잘 특성화된 이온성 DAST 결정의 것에 대하여 측정하였다. HMQ-T 및 HMQ-MBS 결정성 분말은 DAST 분말의 SHG 효율의 약 0.62 및 0.23배를 갖는 큰 거시적 비선형성을 나타낸다.

[93] 또한, 상응하는 점 그룹 대칭을 고려하여 미결정(crystallite)의 상이한 배향에 대하여 평균화된 기여 및 발색단 N의 수 밀도를 고려함으로써 유효한 과분극률 텐서 성분 β_{ijk}^{eff} 로부터 이론적으로 예측된 분말 시험 효율을 평가할 수 있다.

[94] 수득되는 수치, $N^2 \langle (\beta^{\text{eff}})^2 \rangle$ 는 가능한 위상 정합 증진뿐만 아니라 결정에서의 분자간 상호작용의 기여도 무시하지만, 대개 예측된 거시적 비선형 광학 특성을 위한 양호한 1차 추정을 제공한다.

[95] OH1에 대한 $N^2 \langle (\beta^{\text{eff}})^2 \rangle$ 의 값은 HMQ-T에 있어서 OH1의 2.6배이고 HMQ-MBS에 있어서 OH1의 3.2배인데, 이는 둘 다 실험적으로 측정한 것보다 상당히 더 큰 것이다. 그러나, OH 그룹을 갖는 발색단은 환경 조건에 매우 민감할 수 있으며, 예를 들면, OH1 발색단의 거시적 과분극률은 상이한 용매에서 2의 인자로 상이할 수 있다.

[96] OH1에 대한 장점의 $N^2 \langle (\beta^{\text{eff}})^2 \rangle$ 수치는 DAST의 약 30%이지만, 실험적으로 측정된 분말 시험은 거의 2배 더 크다.

[97] DAST에 대하여, HMQ-T의 $N^2 \langle (\beta^{\text{eff}})^2 \rangle$ 는 76%인데, 이는 DAST에 대한 실험적 분말 시험 효율과 매우 양호하게 일치한다.

[98] 한편, HMQ-MBS에 있어서, 실험적 및 이론적 값은 DAST에 비해 3.7의 인자로 상이하다. 이러한 불일치는 환경에 대한 HMQ 발색단의 거시적 비선형성의 큰 환경적 영향을 지향할 수 있다.

[99] 한편, HMQ-TMS 결정의 β_{max} 의 방향 평가 결과를 도 11에 나타내었다. 나타낸 바와 같이, β_{max} 와 Z축의 각도는 θ_p 는 1.1° 로 나타났으며, $\cos^3(\theta_p) = 1.0$ 로

나타났다.

[100]

[101] 이와 같이, 본 발명에 따른 새로운 퀴놀리늄 유도체 결정은 현재 가장 바람직한 것으로 알려져 있는 DAST 및 OH1에 비해 우수한 2차 비선형 광학 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, THz 발생 및 비선형 광학용으로 이용시 우수한 효과를 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[102]

[103] 한편, 본 발명에 따른 퀴놀리늄 유도체의 메탄올 중의 용해도는 도 6의 a에 나타내었다. 상기 그래프에서 확인되는 바와 같이 HMQ-T의 용해도는 HMQ-MBS에서보다 더 높다. 즉, 50°C에서 HMQ-T에 대하여 0.89g/100g 메탄올이고 HMQ-MBS에 대하여 0.56g/100g 메탄올이다. 상기 그래프에서의 실선은 이상적인 용액을 추정하는 공지된 반트 호프 열역학 평형식(van't Hoff thermodynamic equilibrium equation)에 따르는 것이다.

[104] 한편, HMQ-TMS와 HMQ-T의 용해도를 도 12의 (a)에 나타내었다. 용해도는 HMQ-TMS가 HMQ-T보다 높은 것으로 나타났다.

[105]

[106] 한편, 본 출원인은 40°C 및 1°C/일의 냉각 속도에서 출발하는 메탄올 중에서의 느린 냉각법으로 벌크 HMQ-T 및 HMQ-MBS 단결정을 성장시켰다.

[107] 상기 두 가지 결정 모두에서, 첫번째 뉴클리에이트(nucleate)는 약 25 내지 26°C에서 나타났다.

[108] 전형적인 성장 상태의 HMQ-T 및 HMQ-MBS 결정은 도 6의 b 및 도 6의 c에 각각 나타낸 바와 같이 황색이며, 어두운-적색 DAST 결정뿐 아니라 오렌지-적색 OH1 결정보다도 더 밝다.

[109] 성장된 상태의 HMQ-T 결정은 양호한 광학 품질을 갖는 편평하고 평행한 표면을 갖지만, HMQ-MBS 결정은 더 복잡한 형태를 갖는다.

[110] 도 6의 b는 X-선 회절에 의해 성장된 상태의 HMQ-T 결정의 형태를 조사한 것으로, 평행한 표면은 b 결정학적 평면을 따르는 데, 이는 극성 c-축이 도 6b에 나타낸 바와 같은 평면에 있음을 의미한다. 따라서, 평행하지 않은 표면을 갖는 HMQ-MBS 결정의 형태와 비교하는 경우, 성장된 상태의 HMQ-T 결정은 THz 파 발생을 위해 더 바람직할 수 있다.

[111] HMQ-TMS의 결정 성장 상태는 도 12의 b 및 c에 나타내었다.

[112]

[113] 형태학을 포함하는 결정 특성에 따라, 여기서 물리적 특성 및 THz 파 발생 실험의 특성화를 위해 HMQ-T 결정을 선택하여, THz 발생기 OH1 결정과 비교하여 그 결과에 대해 도 7에 기재하였다.

[114] 도 7은 입사적 법선인 비-편광화된 광을 사용하여 0.12 mm의 두께를 갖는 광택 처리하지 않은 HMQ-T 결정(b-플레이트)의 투과 스펙트럼을 나타낸다.

[115]

- [116] 본 발명에 따른 HMQ-T의 컷-오프 파장 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 는 약 595nm인데, 이는 OH1 (~640 nm) 및 DAST (~680 nm) 결정에 대한 것보다 상당히 더 짧은 것이다.
- [117] 더 낮은 컷-오프 파장 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 는 1) 광화학적 안정성, 2) 더 큰 투명성 범위 및 이에 따라 더 넓은 범위의 가능한 작동 파장에 대하여 유리할 수 있다.
- [118] 본 발명에 따른 HMQ-T 결정은 약 1675nm에서의 진동성 공명 오버톤(vibrational resonances overtones) 및 1550nm에서의 저 흡수성을 지니지만, OH1 결정의 약 1550nm에서의 비교적 강한 흡수성은 이러한 이론적으로 매우 중요한 파장에서 이의 적용 가능성을 제한한다.
- [119] 따라서, 본 발명에 따른 HMQ-T 결정은 640nm 내지 1400nm의 OH1보다 595nm 내지 1550nm의 큰 투명성 범위를 지닌다.
- [120] 한편, HMQ-TMS의 투과 스펙트럼을 도 13에 나타내었다. 2.34 mm의 두께를 갖는 표면 처리를 하지 않은 HMQ-TMS 결정의 투과 스펙트럼이다.
- [121] 1550nm의 기본 파장의 허용은 이러한 파장에서 광범위하게 이용 가능한 레이저 펌프 공급원, 예를 들면, THz-파 발생을 위한 펨토초 레이저 및 전기광학 적용을 위한 CW 원거리 통신 레이저에 더욱 유용할 수 있다.
- [122]
- [123] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 내용을 더욱 상세히 설명한다.
- [124]
- [125] 본 실시예 및 비교예에서 각종의 비선형 광학 결정 내 펨토초-레이저 펄스 펄스가 있는 광학 정류(OR)를 사용하여 THz 파를 발생시켰으며, 이는 전기-광학 샘플링(EOS) 방법을 사용하여 검출하였다.
- [126] 이때, 재생 증폭된 Ti:사파이어 레이저로부터 생성되는, 반복률이 1kHz인 836nm에서의 기간이 170fs인 기초 광학 펄스를 사용하였다.
- [127] 모든 발생 물질의 경우, 동일한 THz 전기-광학 검출기 ZnTe 결정을 사용하였으며, 측정은, 습도가 28%인 공기 중에서 실온으로 수행하였다.
- [128]
- [129] 도 1에 나타낸 바와 같은 축합 합성 경로를 위한 2-메틸퀴놀린 및 바닐린은 추가의 정제없이 시그마-알드리히(Sigma-Aldrich)로부터 입수하였다. ¹H-NMR 데이터는 바리안(Varian) 400 MHz로 기록하였다. 모든 화학적 이동은 (CH₃)₄Si에 대해 ppm (δ)로 기록하였다.

[130]

[131] **실시예 1**

[132] 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀린 4-메틸벤젠설포네이트(HMQ-T)의 합성을 위하여 메틸 p-톨루엔설포네이트 (32.34 ml, 0.21 mol (98 %)) 및 2-메틸퀴놀린 (29.8 ml, 0.21 mol (95%))을 메탄올 (50 ml) 속에 용해하고 당해 용액을 50°C에서 1일 동안 교반하였다.

[133] 용액 색상이 무색에서 연 핑크색으로 변하였다. 용액을 실온으로 냉각한 후, 메탄올을 증발시키고 1,2-디메톡시에탄을 가하여 침전물을 수득한 후,

1,2-디메틸퀴놀리늄 4-메틸벤젠 설포네이트의 백색-핑크색 분말을 여과하여 수득하고 진공 오븐 속에서 60°C로 건조시켰다.

- [134] 1,2-디메틸퀴놀리늄 4-메틸벤젠설포네이트(40 g, 0.121 mol) 및 바닐린(18.5 g, 0.121 mol)을 메탄올 (100 ml) 속에 용해하였다.
- [135] 촉매 피페리딘 (2.4 ml, 0.0242 mol)을 환류하에 3일 동안 교반함으로써 가하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 오렌지색 결정 분말을 수득하였다. 최종 발생물은 메탄올 속에서 재결정화하여 수득하고 진공 오븐 속에서 60°C로 1시간 동안 건조시켰다.
- [136] 본 실시예에서는 표면을 갖고 두께가 0.56 mm인 HMQ-T 결정을 THz 발생에 사용하였다. 평편한 표면을 지닌 결정의 비교적 우수한 광학 품질로 인하여, 성장 상태의 HMQ-T를 광택처리 없이 사용하였다.
- [137] ¹H-NMR (400MHz, CD₃OD, δ): 8.83 (d, 1H, *J* = 8.8, C₅H₂N), 8.44 (d, 1H, *J* = 9.2, C₆H₄), 8.40 (d, 1H, *J* = 8.8, C₅H₂N), 8.24 (d, 1H, *J* = 8.0, C₆H₄), 8.15 (m, 1H, C₆H₄), 8.06 (d, 1H, *J* = 15.6, CH), 7.90 (m 1H, C₆H₄), 7.69 (d, 1H, *J* = 15.2, CH), 7.68 (d, 2H, *J* = 6.4, C₆H₄SO₃⁻), 7.52 (s, 1H, C₆H₃), 7.39 (dd, 1H, C₆H₃), 7.20 (d, 2H, *J* = 8.4, C₆H₄SO₃⁻), 6.91 (d, 1H, *J* = 8.0, C₆H₃), 4.57 (s, 3H, OMe), 4.00 (s, 3H, Me), 2.36 (s, 3H, NMe). C₂₆H₂₅NO₅S에 대한 원소 분석, 계산치: C 67.37, H 5.43, N 3.02, S 6.92; 실측치: C 67.40, H 5.53, N 3.02, S 7.02

[138]

[139] **실시예 2**

- [140] 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 4-메톡시벤젠설포네이트 (HMQ-MBS)의 합성을 위하여, 메틸 4-메톡시벤젠 설포네이트 (10 g, 0.049 mol) 및 2-메틸퀴놀린 (6.67 ml, 0.049 mol (98%))을 메탄올 (30 ml) 속에 용해하고 당해 용액을 50°C에서 4일 동안 교반하였다. 용액의 색상은 무색에서 연핑크색으로 변화하였다. 메탄올을 증발시키고 1,2-디메톡시메탄을 가하여 침전물을 수득하였다.

- [141] 1,2-디메틸퀴놀리늄 4-메톡시벤젠설포네이트의 백색-핑크색 분말을 여과로 수득하고 진공 오븐 속에서 60°C로 건조시켰다.
- [142] 1,2-디메틸퀴놀리늄 4-메톡시벤젠설포네이트(9 g, 0.026 mol) 및 바닐린 (3.96 g, 0.026 mol)을 메탄올 (100 ml) 속에 용해하였다.
- [143] 촉매 피페리딘(1 ml, 0.01 mol)을 환류하에 4일 동안 교반하여 가한 후, 실온으로 냉각시킨 후, 오렌지색-갈색 결정성 분말을 수득하였다.
- [144] 최종 발생물을 아세톤 속에서 재결정화하여 수득하고 진공 오븐 속에서 60°C로 1시간 동안 건조시켰다.
- [145] ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, δ): 8.81 (d, 1H, *J* = 8.8, C₅H₂N), 8.42 (d, 1H, *J* = 8.8, C₆H₄), 8.38 (d, 1H, *J* = 9.2, C₆H₄), 8.22 (d, 1H, *J* = 8.0, C₅H₂N), 8.13 (m, 1H, C₆H₄), 8.05 (d, 1H, *J* = 15.6, CH), 7.88 (m 1H, C₆H₄), 7.72 (m, 2H, C₆H₄SO₃⁻), 7.66 (d, 1H, *J* = 16.0, CH), 7.50 (s, 1H, C₆H₃), 7.38 (dd, 1H, C₆H₃), 6.91 (m, 2H, C₆H₄SO₃⁻), 6.89 (m,

1H, C₆H₃), 4.55 (s, 3H, NMe), 4.00 (s, 3H, OMe), 3.80 (s, 3H, OMe). C₂₆H₂₅NO₆S에 대한 원소분석, 계산치: C 65.12, H 5.25, N 2.92, S 6.69; 실측치: C 65.19, H 5.21, N 2.94, S 6.78.

[146]

[147] 실시예 3

[148] 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄

나프탈렌-2-설포네이트(2-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-1-methylquinolinium

naphthalene-2-sulfonate; HMQ-NS)의 합성을 위하여 실시예 1에서

1,2-디메틸퀴놀리늄 4-메틸벤젠설포네이트 대신 1,2-디메틸퀴놀리튬

나프탈렌-2-설포네이트를 이용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 결정성 분말을 수득하였다.

[149]

[150] 실시예 4

[151] 메틸 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트의 합성: 2,4,6-트리메틸벤젠-1-설포닐

클로라이드(30 g, 0.136 mol)를 메탄올(350 mL)에 녹인 용액에, NaOH(5.49 g,

0.136 mol, 1 equiv.)를 메탄올(60 mL)에 녹여서 상기 용액에 적가하였다. 흰색의 NaCl이 침전되며, 필터하여 NaCl을 제거하고, 필터된 용액을 증발시키고, 물과 메틸렌클로라이드로 추출하였으며, 유기층을 얻어서 용매를 증발시키고 진공에서 건조시켜 하얀색의 고체를 96%의 수율로 얻었다.

[152] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 6.98 (s, 2H, C₆H₂SO₃⁻), 3.69 (s, 3H, SO₃CH₃), 2.62 (s, 6H, 2CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃).

[153] 1,2-디메틸퀴놀리늄 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트의 합성: 2-메틸퀴놀린 (18.5 ml, 0.130 mol)과 메틸 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트 (27.82 g, 0.130 mol, 1 equiv.)를 1,2-디메톡시에탄에 녹인 후 70 °C에서 4일동안 교반하였다. 용액은 보라색으로 변하고 흰색의 고체가 침전되었다. 용액을 필터한 후 필터된 액을 50 °C의 진공 오픈에서 건조하여 밝은 분홍색의 파우더를 50%의 수율로 얻었다.

[154] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.68 (d, 1H, J = 8.4, C₅H₂N), 8.42 (d, 1H, J = 8.8, C₆H₄), 8.11 (d, 1H, J = 8.0, C₆H₄), 8.10 (m, 1H, C₆H₄), 7.85 (d, 1H, J = 8.4, C₅H₂N), 7.84 (t, 1H, J = 7.8, C₆H₄), 6.65 (s, 2H, C₆H₂SO₃⁻), 4.69 (s, 3H, NCH₃), 3.26 (s, 3H, CH₃), 2.47 (s, 6H, 2CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃).

[155] HMQ-TMS의 합성: 1,2-디메틸퀴놀리늄 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트 (22 g, 61.54 mmol)와 바닐린 (9.46 g, 61.54 mmol, 1 equiv.)을 메탄올 (160 mL)에 녹인 후 촉매인 피페리딘 (1.2 mL, 12.31 mmol, 0.2 equiv.)을 첨가하고 70 °C에서 3일간 환류시켰다. 흑갈색의 용액을 상온으로 냉각시킨 후 필터하였다. 최종산물을 메탄올로 재결정하여 얻은 후 50 °C의 진공 오픈에서 건조하여 갈색의 파우더를 51%의 수율로 얻었다.

[156] ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, δ): 8.82 (d, 1H, J = 9.2, C₅H₂N), 8.43 (d, 1H, J = 9.2 Hz, C₆H₄), 8.39 (d, 1H, J = 8.8 Hz, C₅H₂N), 8.24 (d, 1H, J = 8.2 Hz, C₆H₄), 8.15 (m,

1H, C₆H₄), 8.06 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH), 7.90 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz, C₆H₄), 7.67 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, CH), 7.52 (s, 1H, C₆H₃), 7.39 (dd, 1H, C₆H₃), 6.91 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, C₆H₃), 6.83 (s, 2H, C₆H₂SO₃⁻), 4.56 (s, 3H, NCH₃), 3.98 (s, 3H, OCH₃), 2.60 (s, 6H, 2CH₃), 2.21 (s, 3H, CH₃). Elemental analysis for C₂₈H₂₉NO₅S: Calcd. C 68.41, H 5.94, N 2.85, S 6.52; Found C 68.48, H 5.87, N 2.89, S 6.38.

[157]

[158] 실시예 5

[159] *HMQ-OH*의 합성: HMQ-I (0.53 g, 1.26 mmol)를 메탄올 (380 mL)에 녹인 용액에, 나트륨(I) 4-하이드록시벤젠설포네이트 (0.88 g, 3.79 mmol, 3 equiv.)를 메탄올(60 mL)에 녹여서 상기 용액에 적가하였다. 반응액을 상온으로 냉각시킨 후 필터하였다. 최종 산물을 메탄올로 재결정한 후 60 °C 의 진공 오픈에서 건조하여 옐로우색의 파우더를 45%의 수율로 얻었다.

[160] ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 10.02 (s, 1H, OH), 9.43 (s, 1H, OH), 8.94 (d, 1H, $J = 9.2$, C₅H₂N), 8.51 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, C₆H₄), 8.50 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, C₅H₂N), 8.29 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, C₆H₄), 8.17 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH), 8.12 (m, 1H, C₆H₄), 7.90 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz, C₆H₄), 7.70 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH), 7.59 (s, 1H, C₆H₃), 7.41 (dd, 1H, C₆H₃), 7.37 (d, 2H, $J = 6.8$ Hz, C₆H₄SO₃⁻), 6.91 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, C₆H₃), 6.87 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, C₆H₄SO₃⁻), 4.52 (s, 3H, NCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃). Elemental analysis for C₂₅H₂₃NO₆S: Calcd. C 62.44, H 5.34, N 2.86, S 6.54; Found C 64.33, H 5.08, N 3.01, S 6.85.

[161]

[162] 실시예 6

[163] *HMQ-HNS*의 합성: 상기 실시예 5에서, 나트륨(I) 4-하이드록시벤젠설포네이트 대신에 나트륨(I) 6-하이드록시나프탈렌설포네이트를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 41%의 수율로 최종산물을 얻었다.

[164] ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 10.06 (s, 1H, OH), 9.75 (s, 1H, OH), 8.95 (d, 1H, $J = 8.8$, C₅H₂N), 8.52 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, C₆H₄), 8.51 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, C₅H₂N), 8.29 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, C₆H₄), 8.17 (d, 1H, $J = 15.2$ Hz, CH), 8.12 (m, 1H, C₆H₄), 7.96 (s, 1H, C₁₀H₆SO₃⁻), 7.90 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz, C₆H₄), 7.76 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, C₁₀H₆SO₃⁻), 7.71 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH), 7.60 (s, 1H, C₁₀H₆SO₃⁻), 7.56 (s, 1H, C₆H₃), 7.55 (m, 1H, C₁₀H₆SO₃⁻), 7.41 (dd, 1H, C₆H₃), 7.05 (m, 2H, C₁₀H₆SO₃⁻), 6.91 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, C₆H₃), 4.52 (s, 3H, NCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃). Elemental analysis for C₂₉H₂₅NO₆S: Calcd. C 67.56, H 4.88, N 2.72, S 6.22; Found C 67.60, H 4.88, N 2.78, S 6.27.

[165]

[166] 실시예 7

[167] *HMQ-TMS*의 합성: HMQ-I (0.80 g, 1.92 mmol)를 메탄올 (650 mL)에 녹인 용액에, 실버(I) 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트 (0.59 g, 1.92 mmol, 1 equiv.)를 메탄올(50 mL)에 녹여서 상기 용액에 적가하였다. AgI 침전물을 필터하여

제거한 후 필터된 용액을 가볍게 증발시킨 후 냉각시켜 갈색 파우더를 얻었다. 최종 산물을 메탄올로 재결정한 후 60 °C 의 진공 오픈에서 건조하여 57%의 수율로 얻었다.

[168] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , δ): 8.82 (d, 1H, $J = 9.2$, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$), 8.43 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz, C_6H_4), 8.39 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$), 8.24 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, C_6H_4), 8.15 (m, 1H, C_6H_4), 8.06 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH), 7.90 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz, C_6H_4), 7.67 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, CH), 7.52 (s, 1H, C_6H_3), 7.39 (dd, 1H, C_6H_3), 6.91 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, C_6H_3), 6.83 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3^-$), 4.56 (s, 3H, NCH_3), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 2.60 (s, 6H, 2CH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3).

[169]

[170] 비교예

[171] 무기 THz 발생 물질로 가장 광범위하게 사용되는, 광택처리된 표면을 지니고 두께가 1.0 mm인 ZnTe 결정 및 THz-파 발생을 위한 최신 전기-광학 결정들 중의 하나인 두께가 0.37 mm인 유기 OH1 결정을 사용하였다.

[172] 평편한 표면을 지닌 결정의 비교적 우수한 광학 품질로 인하여, 성장 상태의 OH1 결정을 광택처리 없이 사용하였다.

[173]

[174] 실험예 1 - THz 발생 및 검출

[175] THz 파의 발생 및 검출을 위한 실험 설정의 개략도는 도 9에 나타낸다.

[176] 광학 정류(OR)에 의한 비선형 광학 결정에서 THz 파 발생은 재생성 증폭된 Ti:사파이어 레이저(Coherent Inc., Legend)로부터 전달된, 펄스초 레이저 펄스를 사용하는 전기-광학 샘플링(EOS) 방법을 사용하여 기록한다.

[177] 광학 펄스는, 836nm에서 지속 시간이 170 fs이고 반복률은 1 kHz이다. TM 편광된 (p-편광된) 광학 펄스를 광학 펌프로서 9:1 빔 스플리터 및 전기-광학 샘플링 탐침 각각에 의해 분할하였다. 이때, 샘플 손상을 피하기 위하여 펌프 빔에 초점을 맞추지 않았다. 초점을 맞추지 않은 빔 직경이 2 mm이기 때문에, 1 mm×1 mm의 정사각형 조리개를 사용하여 비선형 광학 결정상에 동일한 빔 스폿 크기를 만들었다. 광학 펌프 펄스는 조리개 바로 뒤 TM 편광으로 결정상에 입사되었다.

[178] 성장 상태의 비선형 광학 결정은 위상 정합 조건을 최적화하기 위해 회전 스테이지 위에 두었다.

[179] 발생된 THz 파를 시준하고 ZnTe 결정상에 90도 축외 포물선형 거울 쌍으로 초점을 맞추었다.

[180] THz 발생 후 잔류 광학 빔은 350 μm -두께의 Si 웨이퍼를 삽입하여 여과하였다. 초점이 맞추어진 THz 빔은 전기-광학 샘플링 (EOS) 에 의해 절단 1 mm ZnTe 결정을 사용하여 특성화하였다.

[181]

$$E_{\text{THz}} = \frac{\delta I}{\Delta I} \frac{2\lambda}{\pi l n^3 r_{41}}$$

로 제공되며, 여기서, E_{THz} 는 발생 된 THz 파의 진폭이고, δI 는 ZnTe 결정 내 THz 장으로 인한 포토다이오드 강도 조절이며, ΔI 는 균형된 포토다이오드들 사이의 최대 강도차이고, l 은 ZnTe 결정의 두께(1 mm)이며, r_{41} 은 ZnTe의 전기-광학 계수($r_{41} = 4.1 \text{ pm/V}$)이며, n 은 ZnTe의 굴절률($n = 2.85$)이다.

[182]

[183] 도 8의 a는 상기 실시예 1, 2 및 비교예에서 비선형 광학 결정으로부터 발생 된 THz 파의 시간 추적을 나타낸다.

[184] 발생 된 THz 장의 스펙트럼은 도 8의 b에 나타내며, 이는 도 8의 a의 THz 시간 추적의 고속 푸리에 변환(FFT)에 의해 수득된다.

[185] 상기 실시예 1, 2에 따른 HMQ-T 결정의 THz-파 발생 효율은 비교예인 ZnTe 및 OH1 결정보다 각각 8.4배 및 3.1배 더 크며: THz 장의 피크-대-피크 진폭은 실시예인 HMQ-T의 경우 20.2 kV/cm이고, 비교예인 ZnTe의 경우 2.4 kV/cm이며 OH1 결정의 경우 6.5 kV/cm이다.

[186]

[187] 실험예 2 - THz 발생 및 검출(800nm)

[188] THz 파의 발생 및 검출을 위한 실험 설정의 개략도는 도 11에 나타낸다.

[189] 반복률 1KHz, 파장 800nm, 90 fs 펄스의 Ti:사파이어 재생성 증폭 시스템(Spitfire Ace, Spectra Physics)을 사용하였으며, 도 11에 나타낸 바와 같이, THz 파는 펄스초 레이저 펄스를 사용하는 광학 정류(OR) 방법에 의해 발생되며, 전기-광학 샘플링(EOS) 방법에 의해 검출된다. 다양한 비선형 결정의 효율을 평가하기 위해 아이리스(iris)를 결정 앞에 위치시켰다. 비선형 유기 결정의 주파수 변환 효율은 그 배향(orientation)과 전파방향(propagation direction)과의 경사각(tilting angle)에 꽤 민감하다. 그래서, 샘플대는 여러 자유도를 갖는다. THz 파는 THz 렌즈쌍을 통해 전파되고 1mm 두께의 ZnTe 결정으로 초점이 맞춰지고 EOS 검출기로 검출된다. 프로브 빔은 전자-광학 결정 내에서 THz 파 유도된 복굴절을 야기하고 쿼터 웨이브 플레이트(quarter wave plate)와 월라스톤 프리즘(Wollaston prism)에 의해 분리된다. 마지막으로, IR 빔 세기의 진폭 변조(amplitude modulation)는 두 개의 Si 검출기와 150Hz의 chopping 주파수를 갖는 록인 증폭기(lock-in amplifier)로 검출된다.

[190] 우리는 여기 빔(excitation beam)에 삽입되고 동력화된 스테이지(stage)를 움직이면서 THz 시간 추적(time-trace)을 기록하였다. 또한, ZnTe 결정의 세기 변조(intensity modulation)와 전기-광학 계수간의 수치관계를 이용하여 THz파의 전기장의 세기를 계산할 수 있다.

[191]

[192] 도 14의 a는 상기 실시예 4 및 비교예에서 비선형 광학 결정으로부터 발생된 THz 파의 시간 추적을 나타낸다.

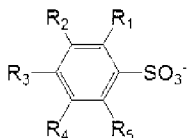
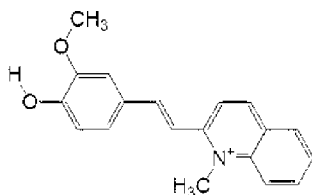
- [193] 발생된 THz 장의 스펙트럼은 도 14의 b에 나타내며, 이는 도 14의 a의 THz 시간 추적의 고속 푸리에 변환(FFT)에 의해 획득된다.
- [194] 상기 실시예 4에 따른 HMQ-TMS 결정의 THz-파 발생 효율은 비교예인 OH1 결정보다 더 크며, THz 장의 피크-대-피크 진폭은 실시예인 HMQ-TMS의 경우가 비교예인 OH1 결정보다 현저히 큰 것을 확인할 수 있다.
- [195]
- [196] 위상 정합 및 두께의 조건이 최적화되지 않았다고 해도, 상기 본 발명의 실시예에 따른 퀴놀리늄 결정은 비교예들에 비하여 고 전력 THz 발생 및 이의 적용을 위하여 명백하게 우수한 효과를 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.
- [197]
- [198] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [199]
- 산업상 이용가능성**
- [200] 상기 본 발명의 실시예에 따른 퀴놀리늄 결정은 고 전력 THz 발생에 적용될 수 있어 산업적으로 유용하다.

청구범위

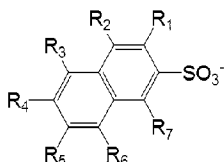
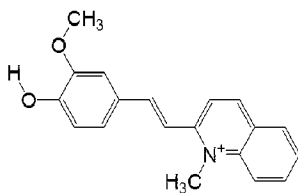
[청구항 1]

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 테트라헤르츠(Thz)파 발생원 (광원)을 위한 비선형 광학용 퀴놀리늄 유도체.

화학식 1



화학식 2



상기 화학식 1과 화학식 2에서 $R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 수소, 히드록실, 할로젠, 슈도할로젠, 포르밀, 카르복실, 알킬, 장쇄알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 시클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥시드, 포스포릴, 포스포아릴, 술폰, 술폰알킬, 술폰아레닐, 술폰네이트, 술페이트, 술폰, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬 또는 실릴알킬옥시 중에서 선택된 어느 하나 이상이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 퀴놀리늄 유도체는

2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄

4-메틸벤젠설포네이트(HMQ-T)

2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄
 4-메톡시벤젠설포네이트(HMQ-MBS),
 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄
 나프탈렌설포네이트(HMQ-NS),
 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄
 2,4,6-트리메틸벤젠설포네이트(HMQ-TMS),
 2-(4-하이드록시-3-메톡시스티릴)-1-메틸퀴놀리늄 6-하이드록시
 나프탈렌설포네이트(HMQ-HNS) 중에서 선택되는 것을 특징으로
 하는 비선형 광학용 퀴놀리늄 유도체.

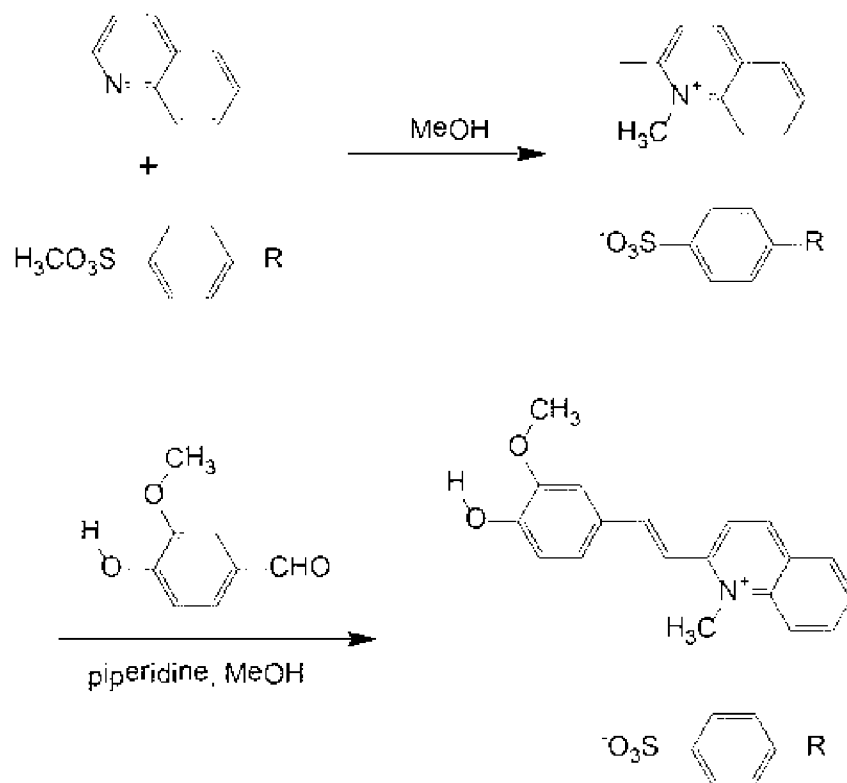
[청구항 3]

상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 퀴놀리늄 유도체를
 포함하는 결정을 이용한 광학 정류(optical rectification; OR) 또는
 차등 주파수 발생 (DFG) 방법.

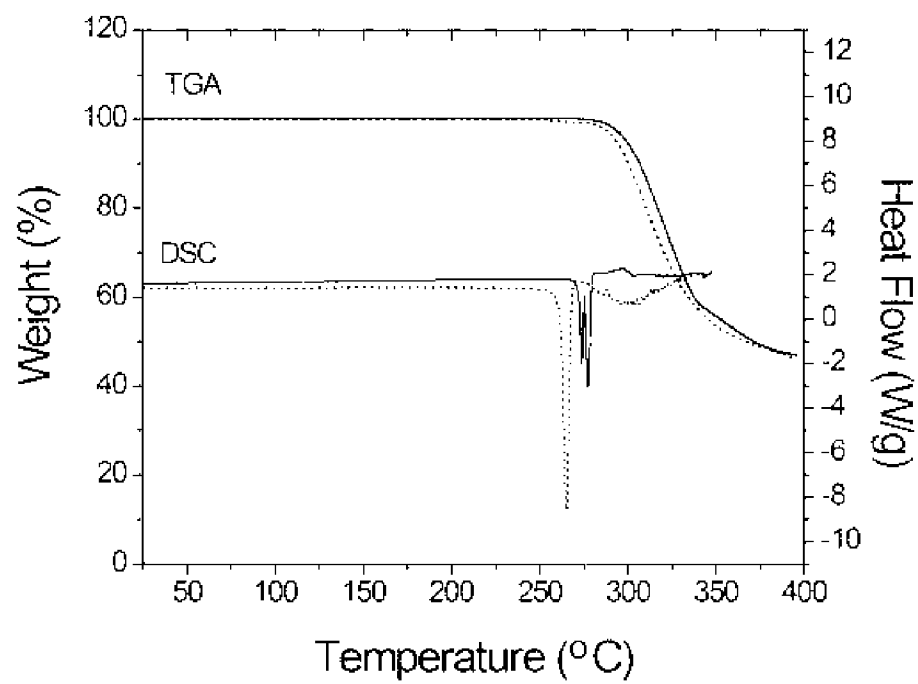
[청구항 4]

제3항에 따른 광학 정류(optical rectification; OR) 또는 차등 주파수
 발생 (DFG) 방법을 이용하여 발생된 테라헤르츠 파.

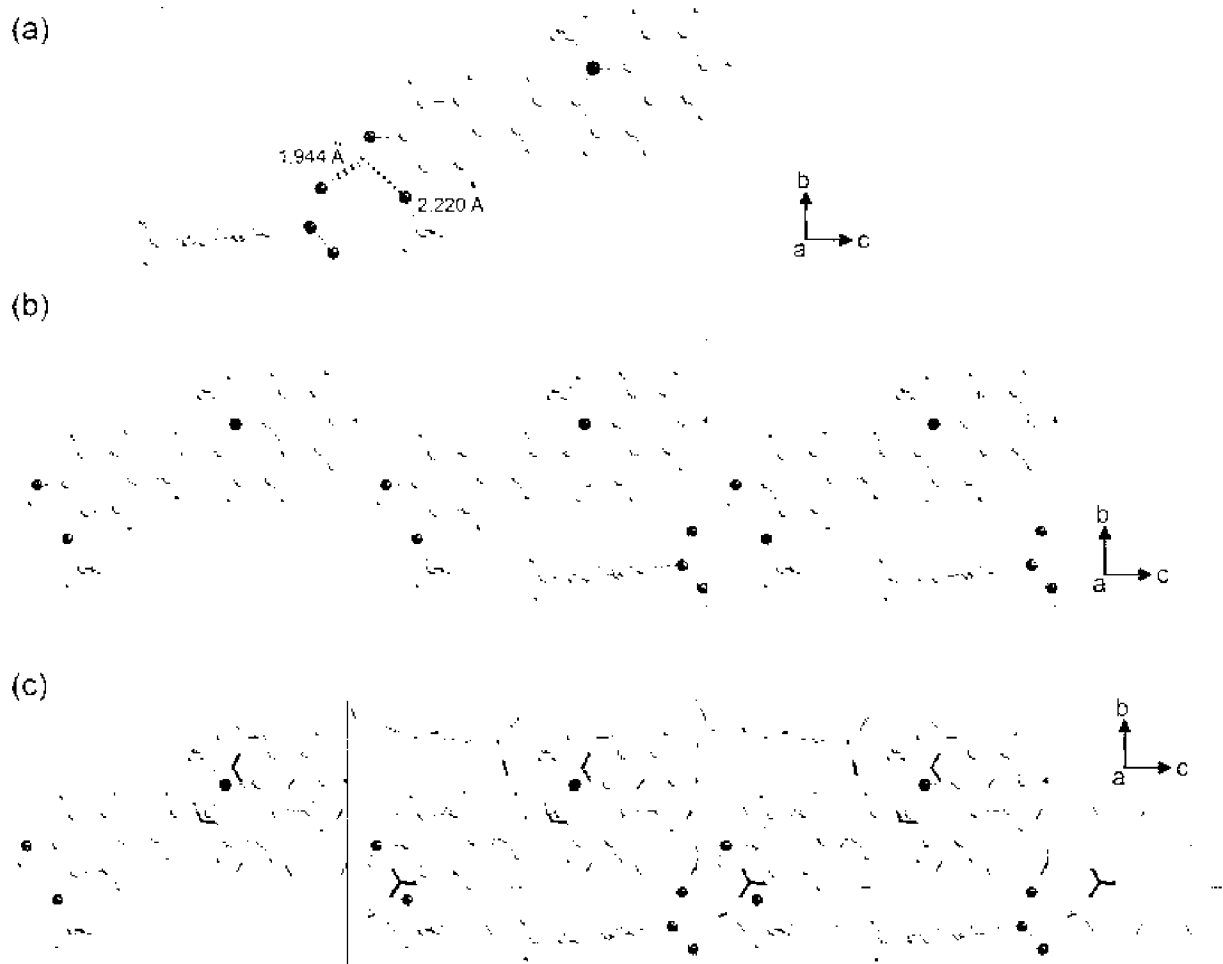
[Fig. 1]



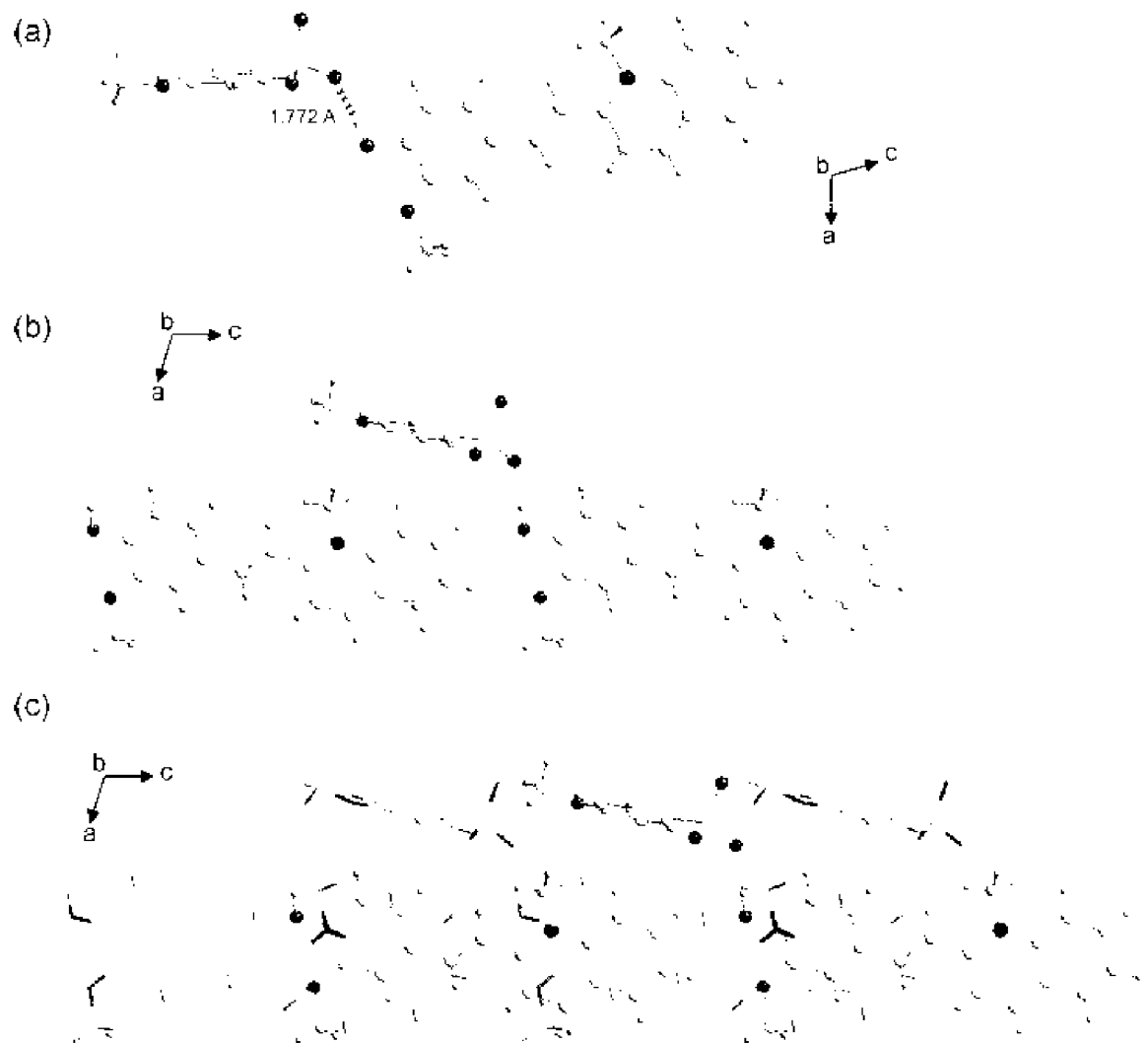
[Fig. 2]



[Fig. 3]

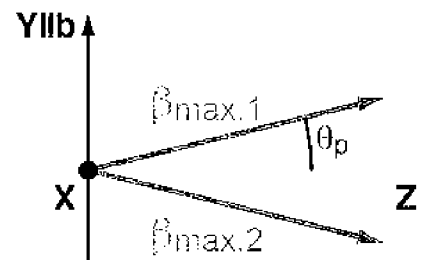
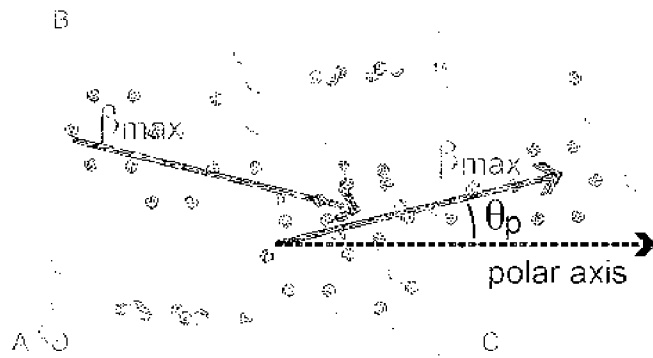


[Fig. 4]

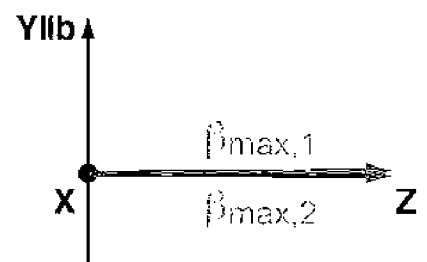
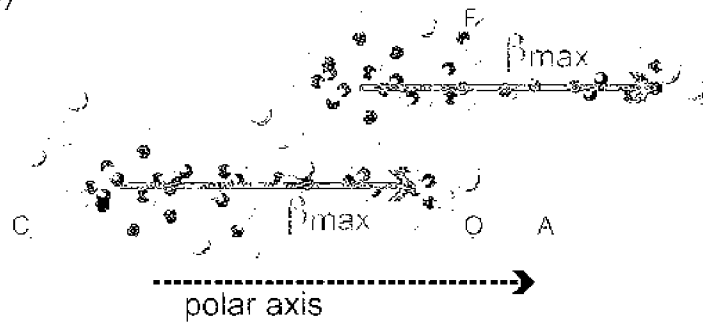


[Fig. 5]

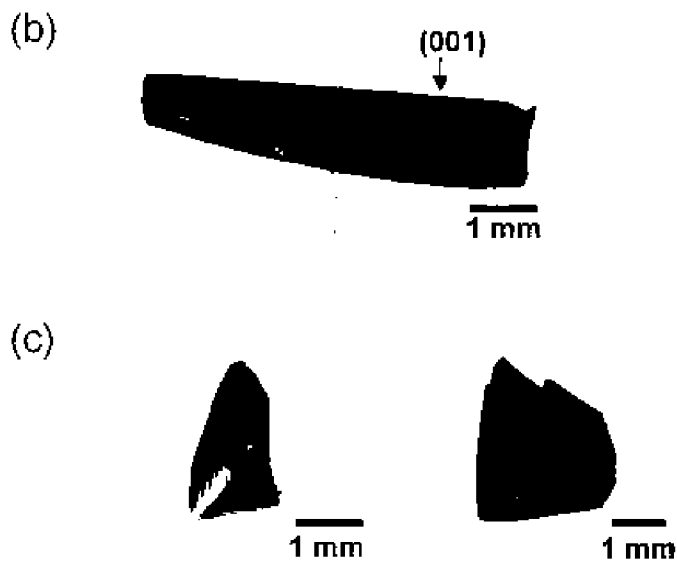
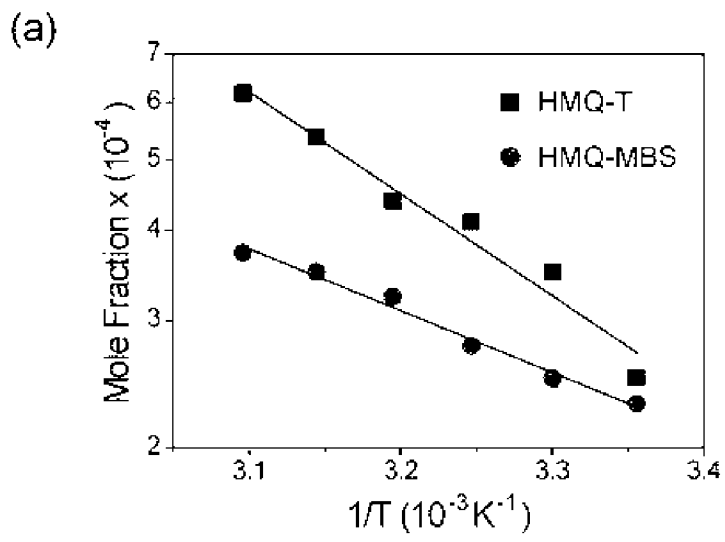
(a)



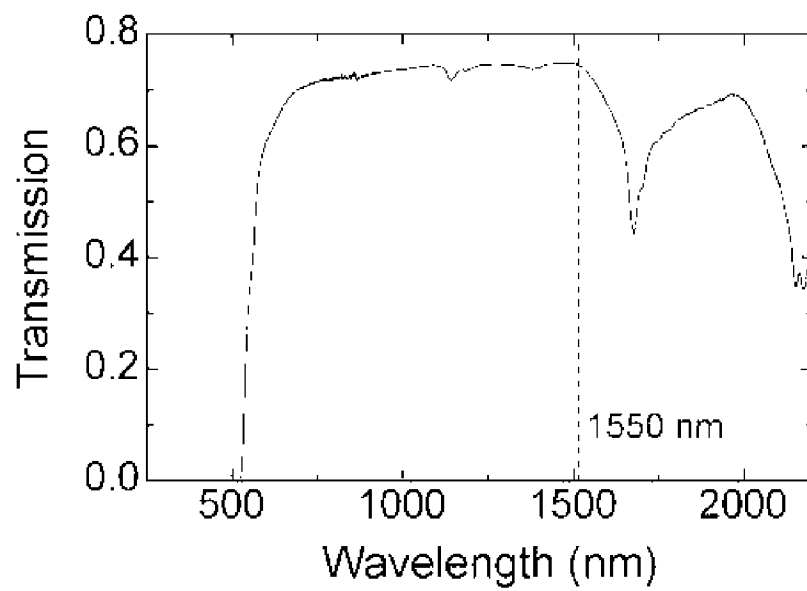
(b)



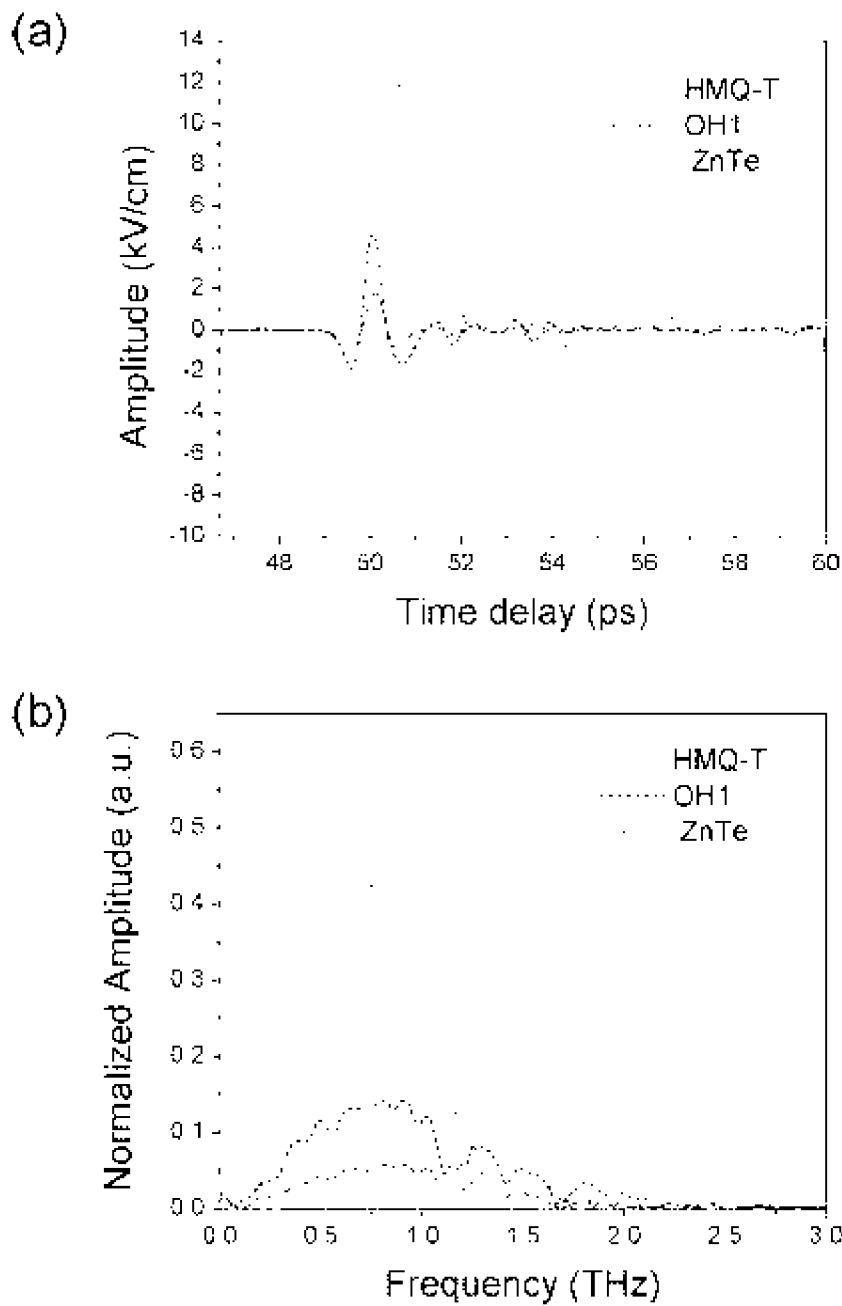
[Fig. 6]



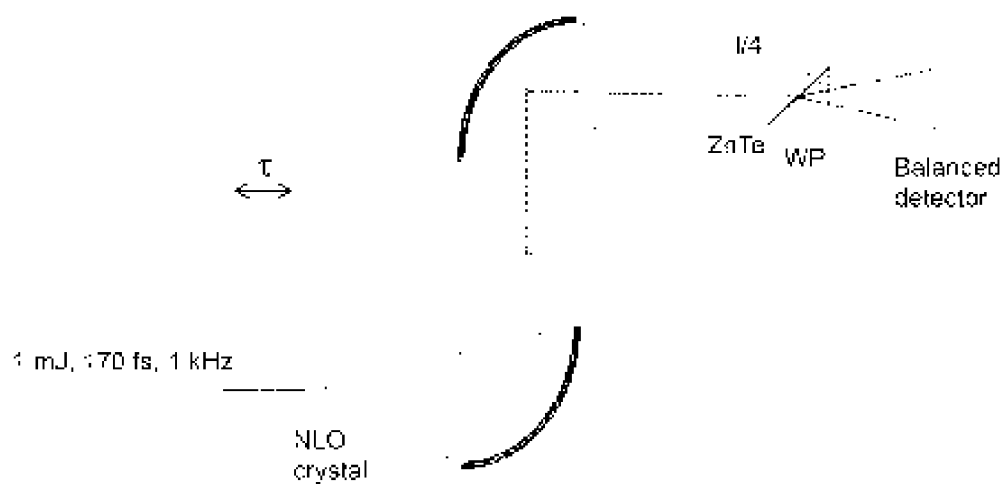
[Fig. 7]



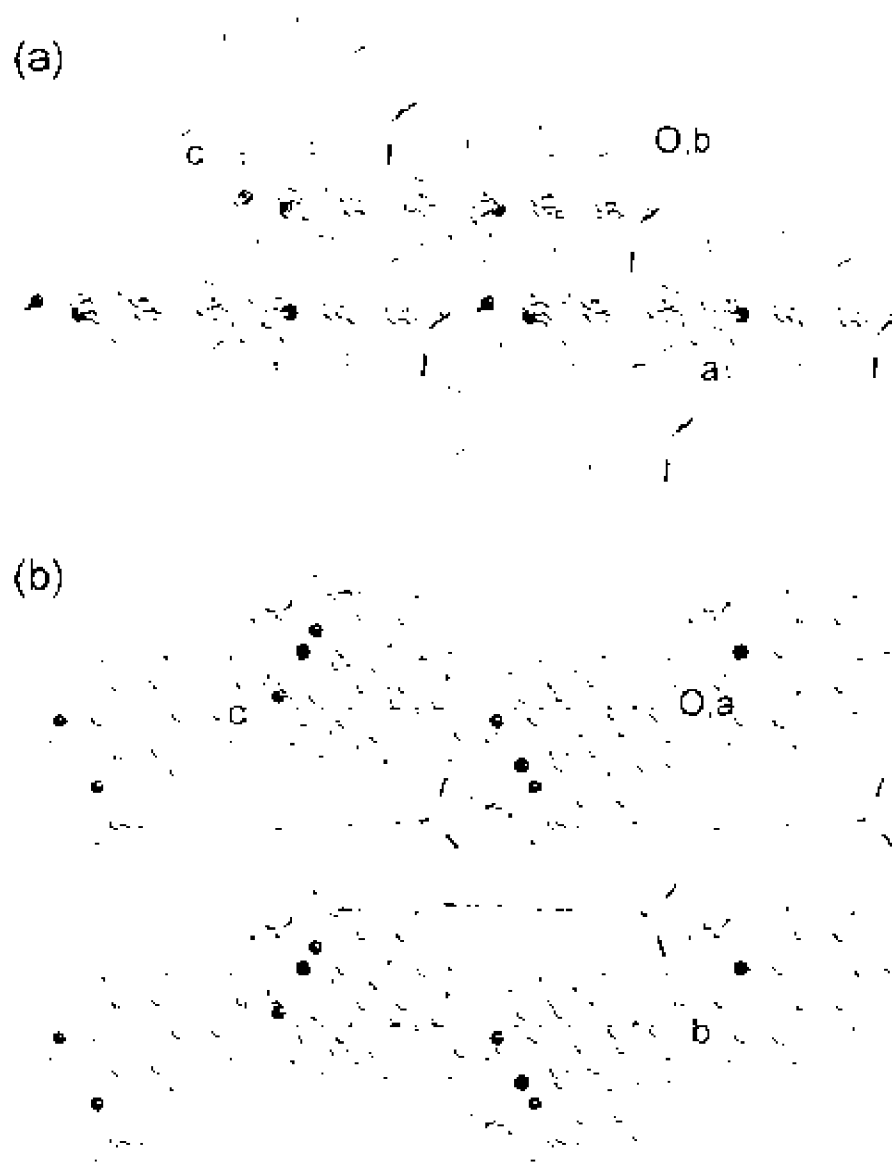
[Fig. 8]



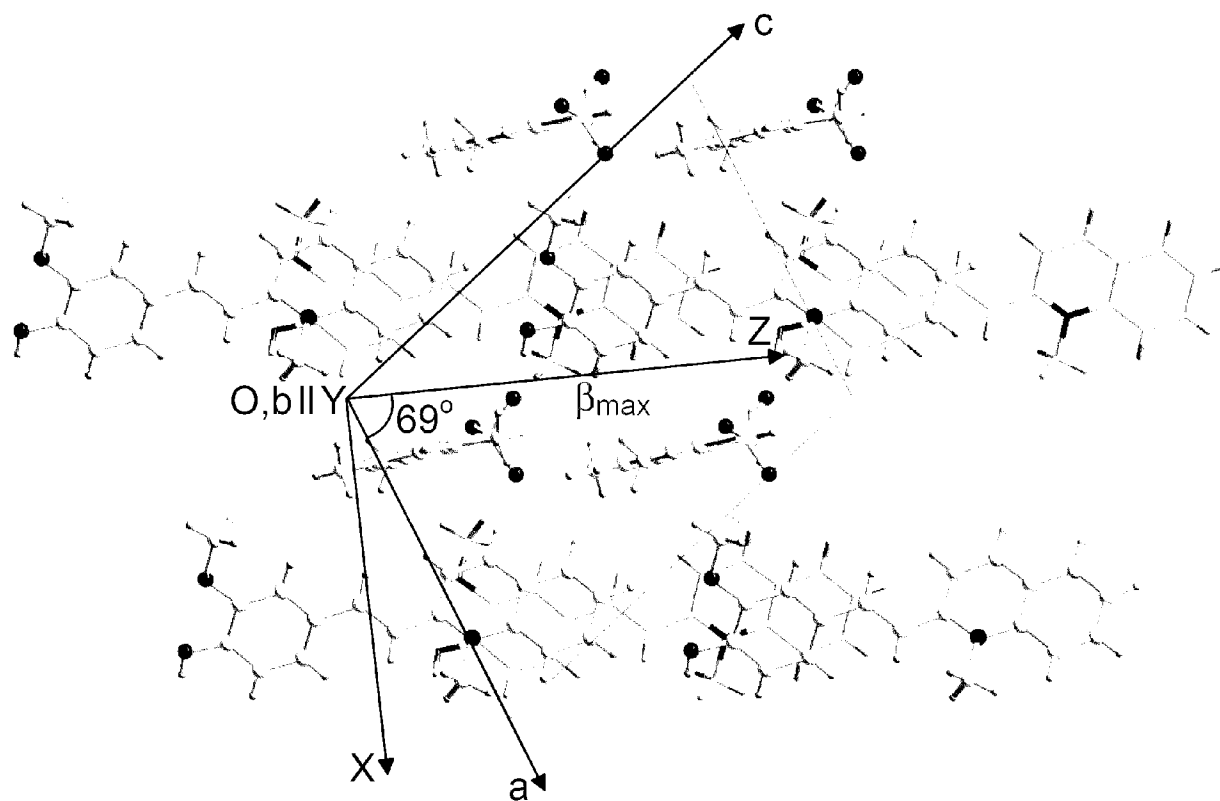
[Fig. 9]



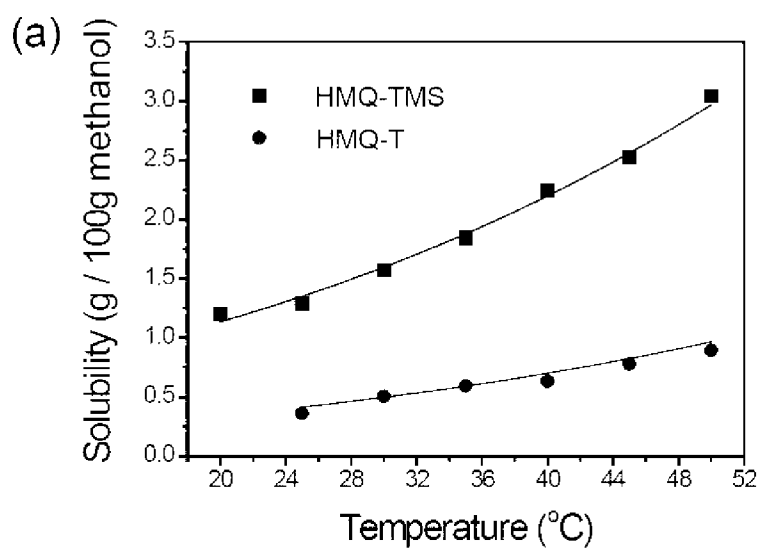
[Fig. 10]



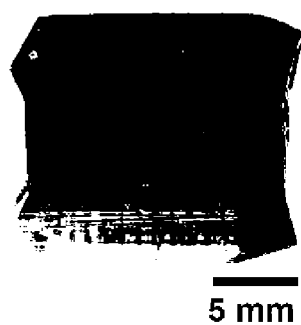
[Fig. 11]



[Fig. 12]



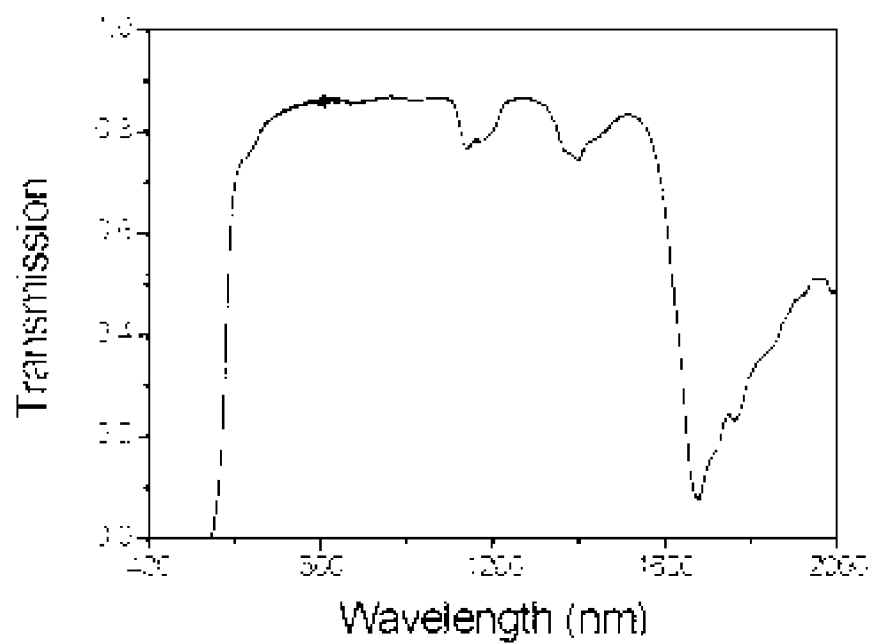
(b)



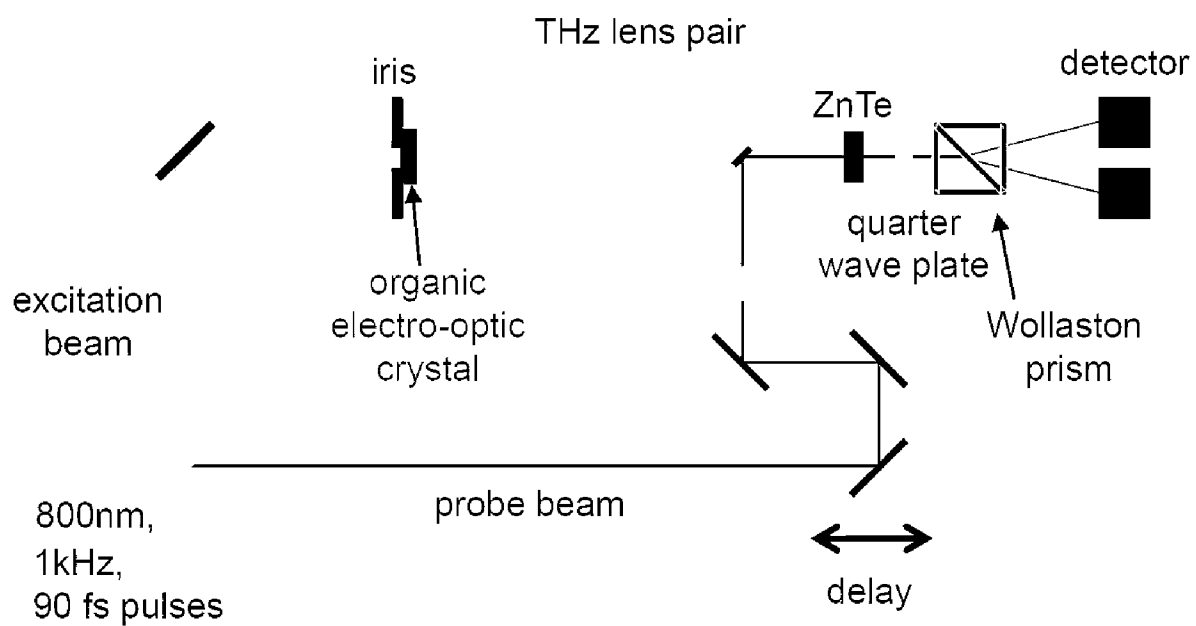
(c)



[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]

