

Diarylethene계 광변색성 색소의 합성 및 그의 성질(I)

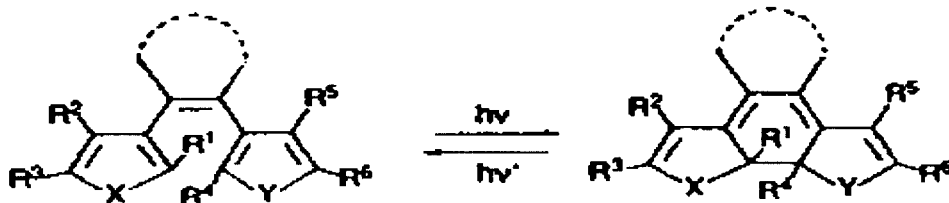
최창남, 류희석
전남대학교 섬유공학과

1. 서 론

고분자는 이미 우리 생활과 밀접하게 관련되어 사용되고 있는 재료로써 여러가지 장점으로 인하여 그 수요가 꾸준히 증가하고 있으며, 최근 산업이 발달하여 감에 따라 범용고분자보다는 특수한 기능을 가지는 기능성 고분자에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다. 여러가지 기능성 고분자 중에 광(光)자극에 응답하는 형태의 고분자를 광감응성 고분자라 한다. 광감응성 고분자를 제조하는 방법은 광변색성(photochromism)을 나타내는 물질을 고분자에 분산시키거나 공중합시키는 것이다. 광변색성 색소는 고분자 과학의 여러가지 분야에서 응용이 시도되었다. 광역학 효과(photomechanical effect)를 이용한 광에너지의 역학적 에너지로의 직접변환¹⁾, 광조사에 따른 표면의 극성 변화에 기인한 크로마토그래피적 물질분리²⁻³⁾, 광조사에 따른 구멍 크기의 조절에 따른 멤브레인적 물질 분리⁴⁻⁵⁾, 광조사에 따른 색상변화에 기인한 첨단 유행복 및 위장용 군복의 제조(카멜레온 섬유)⁶⁾, 정보 저장에 필요한 광메모리 매체(photooptical memory media)로써의 응용⁷⁻¹¹⁾ 등이다.

이와같이 광변색성 색소를 사용하면 새롭고 유용한 기능을 고분자에 도입시킬 수 있지만, 지금까지 알려져 있는 광변색성 색소는 열안정성과 내피로성이 부족하여 실용화에 많은 문제점을 가지고 있었다. 열안정성이 우수하다고 알려진 furyl fulgide도 고온에서 열변색성(thermochromicity)이 있어 120°C 이상에서는 적색으로 변하는 단점을 가지고 있다. 최근에 Irie 등[8~9]은 diarylethene계 광변색성 색소를 발표하였는데, 색소의 열안정성이 우수하여 이중에는 300°C에서도 열변색성을 나타내지 않고, 광조사에 의해 생성되는 색깔을 띠는 폐환구조의 이성체도 80°C에서 3개월이상 안정하다고 한다. 또한 환 구조를 10⁴회 이상 개열시켜도 적절한 광변색성이 유지될 정도로 내피로성이 우수한 것도 있다고 한다. 이들의 열안정성은 방향족 환의 구조에 의존하며, 내피로성은 방향족 환의 대칭성 및 작용기의 종류에 의존한다고 한다. 또한 작용기의 전자 공여성 및 전자 흡인성에 따라 색소의 색상이 변한다고 한다. Irie 등은 diarylethene계 화합물의 광변색성 및 열안정성 등에 대하여 위에서 언급한 바와같이 방향족 환의 구조와 작용기의 영향에 대하여 연구하였지만, 이들 성질은 방향족 환을 연결시켜주는 연결기의 구조에도 의존할 것으로 보인다.

Scheme 1은 diarylethene계 광변색성 색소의 기본구조와 이것이 광조사에 의해 구조가 변했을 때의 이성체 구조를 나타내었다. 위와같은 구조에서 R₁~R₆에 있는 작용기의 종류 및 X, Y의 원자 구성이 바뀌어짐에 따라 광변색 거동이 다르게 된다고 알려져 있다. 본 연구에서는 R의 작용기는 CH₃기로 X, Y 원자에 S기를 도입한 thiophene환을 사용하였다. Scheme 1의 점선 부분으로 연결된 연결기가 CN기 및 anhydride구조인 대칭 diarylethene계 색소들을 합성하고, 이들의 광조사에 의한 흡수스펙트럼의 변화, 내열성등을 측정하였다.



Scheme 1. A basic structure of diarylethene type with photochromism.

2. 실험

2.1. 2,3,5-trimethyl-4-(chloromethyl)thiophene 합성

0°C의 반응조건하에서 2,3,5-trimethylthiophene용액에 CS₂을 적하한 후 chloromethyl ether를 첨가하였다. 이와같은 용액에 SnCl₄를 첨가하여 약 1시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 얼음을 이용하여 냉각한 후 유기층을 분리하고, 여기에 calcium chloride를 첨가하여 건조시킨다. 용매를 제거한 후 진공하에서 증류하게 되면 2,3,5-trimethyl-4-(chloromethyl)thiophene 화합물이 얻어지게 된다.(Scheme 2)

2.2. 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene 합성

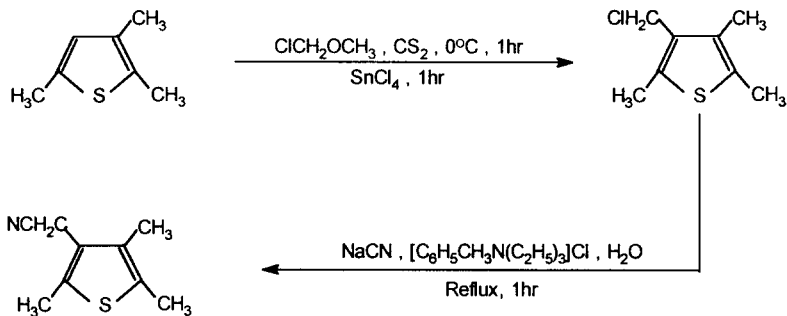
NaCN과 triethylbenzylammonium chloride를 약 30°C의 물에 용해한 후 2,3,5-trimethyl-4-(chloromethyl)thiophene에 첨가하여 약 1시간동안 환류시킨다. 반응종료후 실온으로 냉각한 다음, 반응 혼합물에 물을 첨가한 후 ether로 생성물을 추출한다. 생성물에 잔류하는 ether를 제거한 후 진공하에서 생성물을 증류하게 되면 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene 화합물이 얻어진다.(Scheme 2)

2.3. 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene 합성

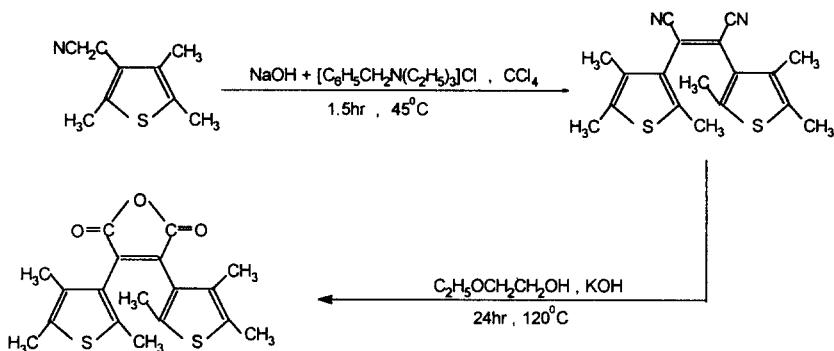
약 40°C 정도에서 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene과 CCl₄혼합물에 triethylbenzylammonium chloride를 함유한 50% NaOH수용액을 첨가한다. 이 용액을 45°C 정도에서 약 1.5시간동안 교반한다. 반응 혼합물에 물을 첨가한 후 ether와 chloroform으로 생성물을 추출해 낸 다음, 생성물에 잔류하는 용매를 제거한다.(Scheme 3)

2.4. 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)maleic anhydride 합성

1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene에 ethylene glycol monoethyl ether와 potassium hydroxide를 첨가한 후 24시간동안 환류시킨다. 이 반응물에 물을 조금 가한 후 20% hydrochloric acid를 용액의 pH가 산성이 될때까지 첨가하게 되면, ether와 함께 노란색의 침전물이 형성된다. 침전물속에 남아있는 ether를 제거한 후 실리카겔로 충전된 column chromatography로 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)maleic anhydride를 분리해 낸다. 분리한 화합물을 ether-hexane혼합물을 사용하여 재결정화로부터 정제한다.(Scheme 3)



Scheme 2. Synthetic routes of 2,3,5-trimethyl-4-(chloromethyl)thiophene and 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene.



Scheme 3. Synthetic routes of 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thienyl)ethene and 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thienyl) maleic anhydride.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광변색성 색소 합성 확인

Fig. 1은 FT-IR을 이용하여 (a) 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene, (b) 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene와 (c) 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)maleic anhydride을 측정된 결과이다. (a)의 경우, 2919 cm^{-1} 와 2863 cm^{-1} 에서 thiophene링에 치환된 CH_3 기의 비대칭 및 대칭적인 신축진동으로 보이는 흡수대가 각각 나타났으며, 2245 cm^{-1} 부근에서는 CN기의 신축진동으로 보이는 흡수대가 관찰된 것으로 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene이 합성된 것을 확인할 수 있으며, (b)의 경우에는 2923 cm^{-1} 와 2863 cm^{-1} 에서 CH_3 기의 비대칭 및 대칭적인 신축진동의 결과로 보이는 흡수대가 각각 나타났으며, 2220 cm^{-1} 부근에서 CN기의 신축진동으로 보이는 흡수대가 관찰된 것으

로 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene이 합성된 것을 확인할 수 있었다. (c)의 경우에는 2924 cm^{-1} 와 2863 cm^{-1} 에서 각각 CH_3 기의 대칭 및 비대칭 신축진동으로 보이는 흡수대가 각각 관찰되었으며, CN기의 신축진동 흡수대가 사라지고, 그대신 1848 cm^{-1} 와 1763 cm^{-1} 에서 anhydride의 비대칭 및 대칭적인 신축진동으로 보이는 흡수대가 관찰되는 것으로부터 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)maleic anhydride가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

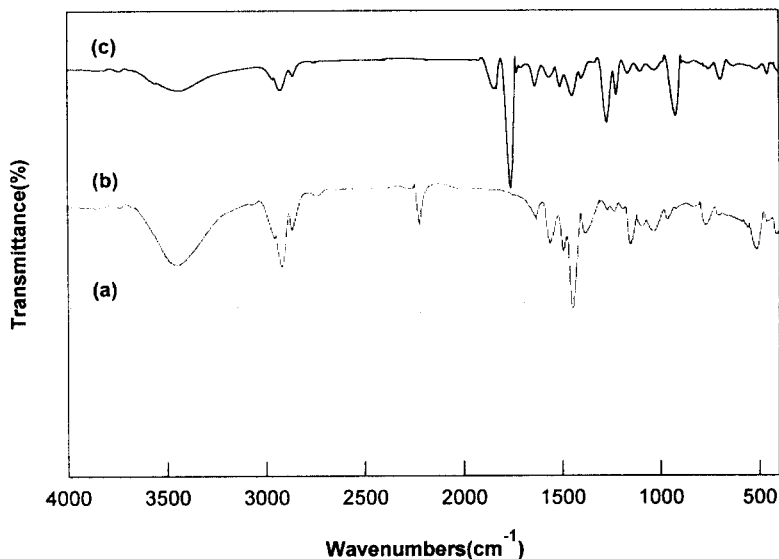


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene (b) 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thienyl)ethene (c) 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thienyl)maleic anhydride.

3.2. 광변색성의 측정 및 평가

합성한 광변색성 색소를 톨루엔에 용해한 후 용액의 광조사(350nm)에 따르는 흡수대의 변화를 UV-Vis Spectrophotometer를 사용하여 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene화합물을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 광조사 전에는 327.5nm와 371.5nm에서만 흡수대가 나타났으나 광조사후에는 371.5nm의 흡수대가 증가하였고 512nm에 새로운 흡수대가 나타나 적색을 띠었다. 이는 개환체 구조에서 폐환체 구조로 바뀔 때 따라 공액(conjugation)의 길이가 길어져 장파장쪽에 새로운 새로운 흡수대가 나타난 것으로 보인다. 폐환체에 가시광선을 조사하면 원래의 상태로 되돌아간다. 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)maleic anhydride화합물을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 광조사전에는 339nm와 399.5nm에만 흡수대가 나타났으나 광조사후에는 382.5nm와 560.5nm에 새로운 흡수대가 나타났으며 560.5nm에 흡수대는 전술한 바와같은 폐환체 구조의 형성에 기인하는 것으로

생각되며, 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene과 비교하여 흡수대가 장파장쪽으로 이동하였다. 가시광선을 조사하면 원래의 개환체 구조로 되돌아갔다.

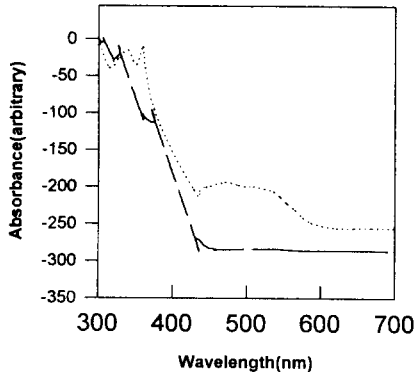


Fig. 2 Absorption spectral changes of 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thienyl)ethene in toluene by photoirradiation. (---): before irradiation, (- - -): after irradiation.

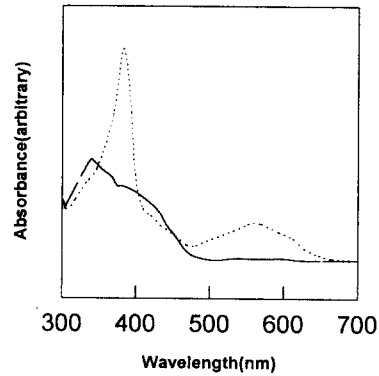


Fig. 3. Absorption spectral changes of 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thienyl)maleic anhydride in toluene by photoirradiation. (---): before irradiation, (- - -): after irradiation.

3.2. 내열성 실험

이상과 같이 합성된 1,2-dicyano-1,2-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)ethene와 2,3-bis(2,3,5-trimethyl-3-thiophenyl)maleic anhydride 광변색성 색소의 열적 안정성을 측정하였다. 색소의 toluene 용액에 광(350nm)을 5분간 조사시킨 후, 암소에서 80°C로 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 처리했을 때 최대흡수파장(λ_{max})에서 흡광도값의 변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 4와 5에서 알 수 있듯이 처리시간에 대해 CN기 형태는 연결기가 anhydride 형태인 경우 보다 흡광도값의 변화가 큰 것으로 보아 열적으로 불안정한 반면에, 연결기가 anhydride인 경우는 흡광도값의 변화가 거의 관찰되지 않는 것으로 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

4. 참고문헌

1. S.Kohjiya, Makromol. Chem. ; Rapid Commun., 10, 9(1989)
2. K.Ishihara, M.Kim, I.Shinohara, T.Okano, K.Kataoka, and Y.Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.28, 1321(1983)
3. 石原一彦, 高分子, 35(3), 249(1986)
4. S.Shinkai, T.Nakaji, T.Okawa, K.Shigematsu, and O.Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 111(1981)
5. 최창남, 전남대 논문집(공학편), 제31집, 1(1986)
6. 鴨川 博美, “技術豫測 시리즈, 第2券 新素材編”, pp. 207~218, 日本ビジネスレポート, 東京(1985)
7. H.G.Heeler, Proc. IEEE, 130, 209(1983)

8. M.Irie and M.Mohri, *J. Org. Chem.*, 53, 803(1988)
9. M.Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 227, 263(1993)
10. Y.Nakayama, K.Hayashi, and M.Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 202(1991)
11. Y.Nakayama, K.Hayashi, and M.Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 789(1991)

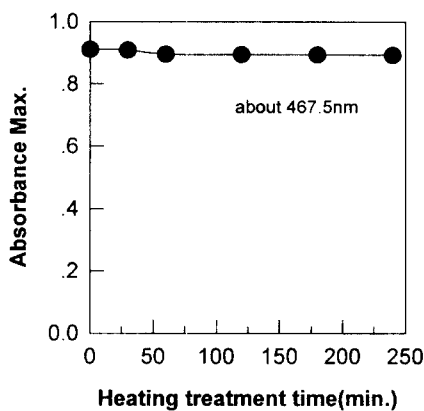


Fig. 3. The absorption spectrum of CN type on heating treatment time. (at 80°C)

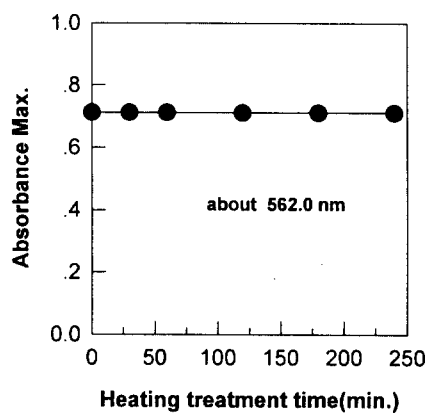


Fig. 4. The absorption spectrum of anhydride type on heating treatment time. (at 80°C)