

Viologen 유도체의 합성과 광변색특성

서 구 원
(한국조폐공사 연구소)

A study on the Synthesis and the Photochromic Property of Viologen Derivatives

Gu Won Suh
(Institute of KSPMC)

Abstract

It is well known that viologens such as 1,1-disubstituted 4, 4'-bipyridinium salts and those used as redox indicator, herbicide and electrochromic display device because those possess the lowest redox potential in any organic system.

Viologen salts produced reversible high blue color under the influence of radical cation by photoreduction

This study is related to the synthesis of viologen derivatives and the photochromic property in water solution state and the polar aprotic polyvinylpyrrolidone(PVP) matrix.

1. 서 론

광에 의해 플라스틱, 섬유, 종이, 기타물질의 색이 퇴색하거나 무색물질이 착색하는 현상은 좋지 않은 것으로 여겨 사진등의 특수한 용도외에는 사용되지 않았다.

그러나 이와 같은 변색(퇴색·착색)이 자연방치 또는 열, 파장이 다른 광과 같은 적당한 수단으로 완전히 광조사 이전의 상태로 회복하고 이것이 여러 번 반복가능하면 그 특성에 이용할 용도가 생긴다.

이와 같이 어느 종류의 화합물이 고체 또는 용액상태에서 무색에서 광조사에 따라 유색상태로 변하고 이를 방치 또는 가열 등에 의해 가역적으로 원래의 무색상태로 돌아가는 현상을 광변색(Photochromism)이라 하며 가역적 변색은 흡수 스펙트럼 변화를 동반하고 그 변화가 가시부(Visible region)에 영향을 주는 경우(즉, 색변화가 있는 경우)를 의미한다.

광변색성 물질은 기능성 색소의 범주에 넣을 수 있으며, 이 기능성 색소는 의류, 종이용 섬유, 피혁, 합성수지, 도료, 잉크 등과 같은 착색에 사용된 염료 안료를 제외한 색소로써 새롭게 실용화된 기능을 갖는 색소나 신용도용 색소를 포함한다.

색을 나타내기 위해서는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{OH}$ 등의 발색단을 가져야 한다. 이 발색계가 영향 받는 요소는 치환기효과, 이중결합효과, 전하이동효과, 분자간 및 분자내 상호작용, 호변이성, 입체효과로써 광변색시 이들중의 한가지 효과에 의해 지배받아 색을 나타낸다.

유기체 광변색물질은 취급하기 용이하며, 감도조절, 소색조절, 색범위조절, 두께조절, 필름화 등의 사용목적에 부합시킬 수 있는 장점 때문에 연구가 많이 되고 있으나 에너지가 강한 자외선이나 그 밖의 외부조건에 따라 열화되는 단점 때문에 특정 목적외에는 사용할 수 없다.

본 연구의 대상물질은 viologen계로써 1933년 영국의 Michaelies¹⁾가 4,4'-bipyridyl의 N,N'치환 Pyridinium염을 viologen이라 명명한 화합물이다.

Methyl viologen은 무색의 수용성 물질이지만 광, 전기, 화학, 플라즈마 등의 방법으로 1전자 환원되어 청색의 radical cation을 형성한다. 영국 ICI社에서는 이를 제초제용으로 개발하였으며, 1973년 Schoot²⁾는 전기적 환원방법으로 전기변색표시체 물질로서의 이용성을 검토하였고, Mandal³⁾은 태양에너지를 이용하여 물에서 수소를 만드는 전자전달매개체로 viologen을 이용하였다.

본 연구에서는 제초제 및 전기변색 표시물로 이용하기위해 그 특성⁴⁾이 검토되었던 propyl halide치환 viologen, benzyl halide치환 viologen 및 필름성이 우수할 것으로 예상되는 propyl amine치환 viologen을 합성하여 iso-PrOH의 산화제 존재하에 수용액과 극성 비프로톤성 매질에서 UV광에 의한 광변색 특성을 검토하였다.

2. 실험

시 약

4,4'-bipyridyl은 Fluka社 특급시약을 105°C에서 10시간 이상 감압건조후 무수형을 확인한 다음 사용하였으며, 각종 알킬할로젠화합물은 Fluka社 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

합성에 사용된 용매로써 무수아세트니트릴과 무수dimethylformamide (DMF)는 사용하기전 유리필터로 탈가스시켰으며 실리카겔을 통과한 질소가스로 2시간 이상 통기하여 수분을 제거하여 사용하였다.

Viologen 유도체 합성

냉각기가 부착된 Erlenmeyer플라스크에 무수아세트니트릴 50ml을 넣고 4,4'-bipyridyl 1.56 g (10mmole)과 알킬할로젠화합물(22mmole)을 넣고 질소기류하에 80°C에서 40시간 반응시켰다. 디알킬화된 침전물을 여과하고 무수아세트니트릴로 수회 반복세척하였다. 알킬할로젠화합물로서 3-bromo propylamine hydrobromide와 4,4'-bipyridyl반응에서는 용매를 무수아세트니트릴 대신 무수에탄올을 이용하여 반응시켰다. 모노알킬화물은 용매에 녹아있는 상태로써 디알킬화된 침전물을 제거하고 이 여액을 과량의 에틸에테르에 넣어 침전 분리시켰다.

Table.1 Viologen Derivatives Species

Structure	Abbrev.	
	Mono. subst.	Di. subst.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{Cl}$		VPC
$\text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}$	mVPC	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 1, 2\text{Br}$	mVPB	VPB
$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3 + 2, 4\text{Br}$	mVPA	VPA
$\text{---} \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} - \text{CH}_2 - \text{---}$	+ 1, 2Cl	mVBC VBC
$\text{---} \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} - \text{CH}_2 - \text{---}$	+ 1, 2Br	mVBB VBB

수용액에서 광변색 측정

각 시료 1mmole과 iso-PrOH 0.5mole을 헬륨으로 탈가스(degasing)한 물에 녹여 시료로 하였다. 1×1cm 석영 cell상부에 고무관을 1cm가량 붙이고 시료액을 넣은 다음 공기가 들어가지 않도록 크램프로 밀봉하였다. UV광조사는 250W 수은램프를 사용하였으며 광조사거리는 5, 10, 20cm였다.

고체 필름상태에서 광변색 측정

필름화는 Polyvinylpyrrolidone(PVP)0.3 g (MW: 10, 000)과 각 시료(0.1mole/l)를 물 3ml에 녹이고 이 용액 0.1ml을 2×2.5cm유리판에 도포한 후 건조하여 분석시료로 하였으며, 필름의 두께는 약 10μ였다. UV광원은 250W수은램프를 사용하였으며 광조사거리는 10, 20, 40cm였다.

3. 결과 및 고찰

Viologen유도체 분석

4,4'-bipyridyl의 UV흡수스펙트럼은 240nm에서 흡수극대(λ_{max})였으며, 기저상태(Ground state)에서의 각종 viologen유도체는 약 260nm에서 흡수극대를 가졌다. viologen유도체의 몰흡광계수(ϵ_{max})는 방향족 그룹으로 치환되었을 경우와 Cl음이온을 함유한 것이 높게 나타났으며, 디치환 되었을때가 모노치환되었을 때보다 높았다.

FT-IR분석결과 Fig.1에서 4,4'-bipyridyl구조중 4-치환 pyridine환에 의해 1597cm^{-1} 에서 나타났던 흡수밴드가 알킬기가 부가됨에 따라 4분화 pyridinium염 생성으로 인하여 1640cm^{-1} 에서 증가하고 있으며, 모노알킬화 유도체에서는 1597cm^{-1} 에서의 흡수가 감소하고 있다. 또한 알킬기중 C-H stretching에 의한 흡수가 $3000-2800\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다.

FT-NMR분석결과 Fig.2~3에서 피리딘환에 모노알킬화 또는 디알킬화됨에 따라 N-CH₂의 흡수가 4.6~4.9ppm에서 비례적으로 나타났으며 피리딘 환에 의한 특성이 8.5~9.2ppm^{5~7)}, 모노치환 벤젠특성이 7.6ppm에서 각각 확인되었다.

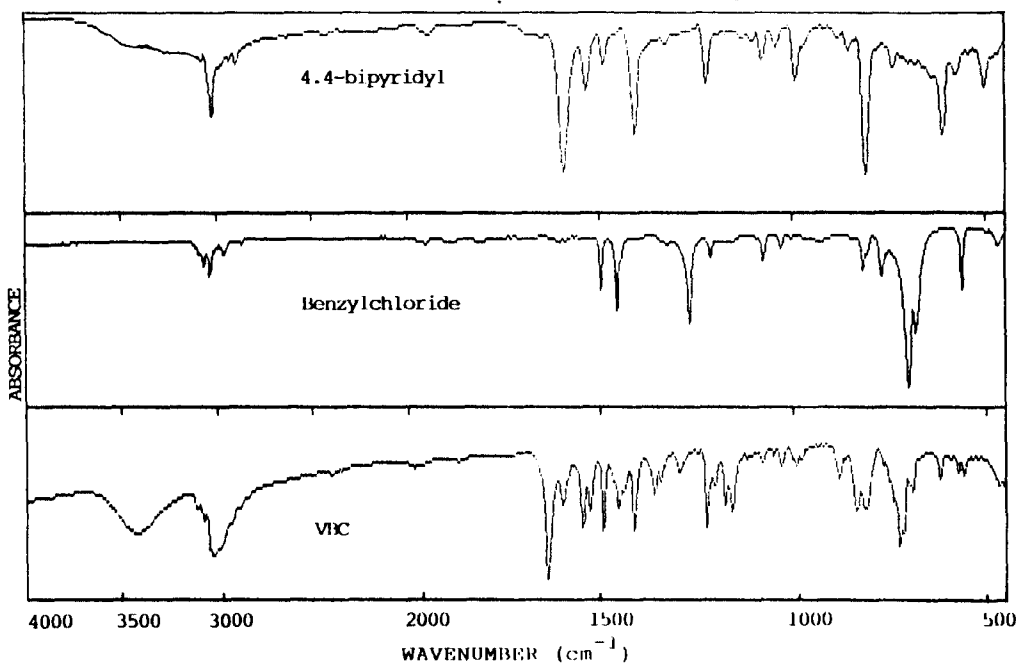


Fig.1 FT-IR spectra of 4,4'-bipyridyl, benzylchloride and VBC

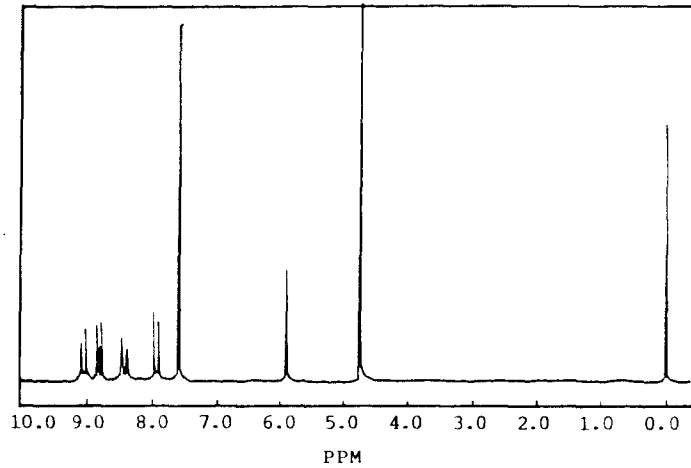


Fig.2 FT-NMR spectrum of mVBC

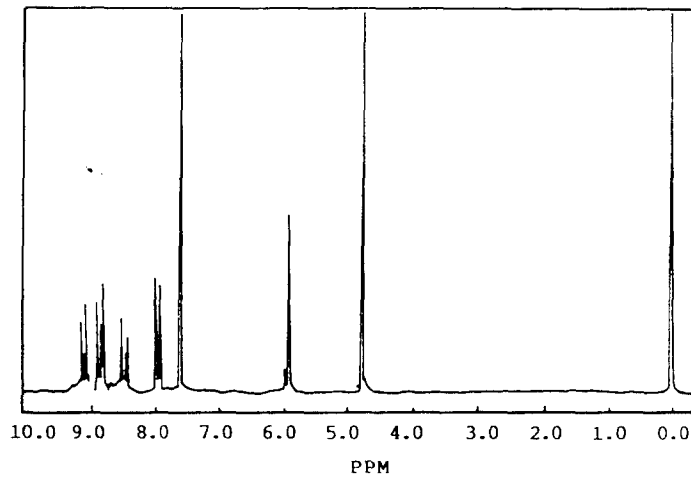


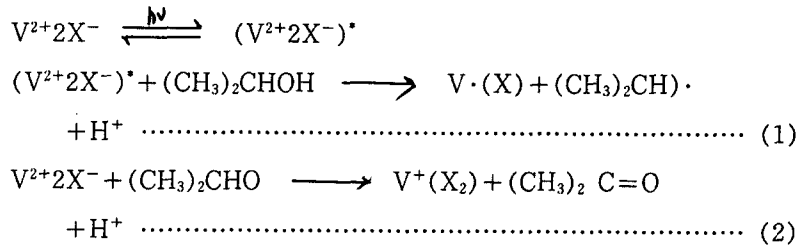
Fig.3 FT-NMR spectrum of VBC

수용액상태에서의 발색

수용액상태에서 viologen유도체 $V^{2+}X_2$ 는 광화학적으로 $V^{\cdot+}X_2$ 의 라디칼쌍(Radical pair)을 형성한다.

순수한 물에서 viologen유도체는 UV광을 받아도 라디칼을 형성하지 않으나 iso-PrOH을 포함한 탈산소 수용액에서는 Radical cation(RC)를 형성하면서 아세톤을 생성시킨다.

Viologen 두개 분자는 알코올한개 분자와 두단계의 반응과정을 거쳐 RC를 형성함과 동시에 청색을 나타내는데 첫째 단계는 광여기된 $V^{2+}X_2$ 의 분자가 iso-PrOH로 부터 한개의 전자를 받아 RC를 형성하면서 iso-PrOH는 산화하여 식(1)의 alkoxy radical($(CH_3)_2CHO$)을 형성하고, 두번째 단계에서 이 alkoxy radical이 다시 다른 $V^{2+}X_2$ 를 환원시켜 두개의 viologen RC를 생성시키고 iso-PrOH는 식(2)의 아세톤으로 변한다.



이 RC는 가시부영역(visible region)인 600nm부근에서 흡수극대를 나타내었다. 수용액에서 viologen유도체의 발색속도(Color-developing rate)는 광조사에 의해 1전자 환원되어 모노라디칼을 형성하고 다시 1전자 환원하여 디라디칼을 형성하며, 이 디라디칼은 이웃한 dication에 전자를 주어 자신은 모노라디칼이 되므로 분자내부전자 전달반응을 갖지 못하는 모노 치환viologen 유도체 보다 발색속도가 빨랐다.

치환기 영향은 alkyl < aromatic 순이었으며, 음이온 영향은 Fig.4에서와 같이 $Cl \gg Br$ 순으로 발색속도가 빨랐다. 치환기중에서 방향족 구조를 갖는 VBC, VBB가 발색속도가 빠른 이유는 viologen구조에서 벤젠환내의 π 전자 이동이 원활하여 광조사시 환원전위가 낮아지기 때문이며, 음이온의 영향은 Ebbesen⁸⁾이 실험실적으로 이끌어낸 할로젠 이온의 양자수율(Quantum yield)과 이온화 포텐셜에너지(Ionization potential energy)와 잘 일치하였다.

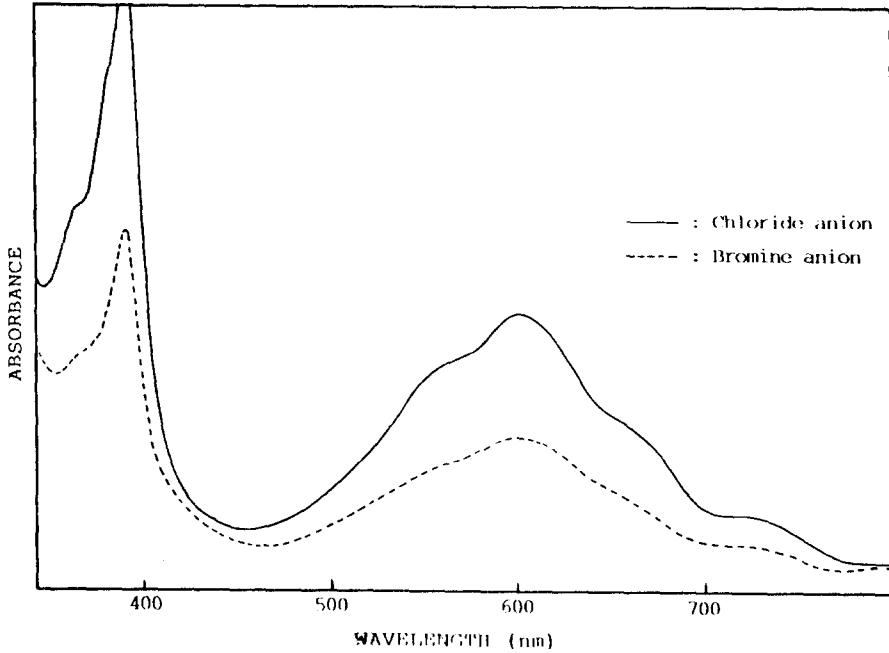
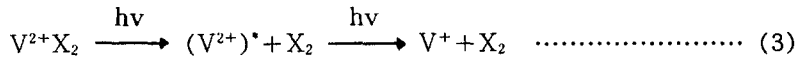


Fig.4 The color-development effect by the anionic part of

PVP매질에서 발색

프로톤성 용매중에서 할로젠 이온의 반응성 차수는 I>Br>Cl인데 극성 비프로톤성 용매(polar aprotic solvent)인 DMF에서는 이 반응성 차수가 역으로 될 수 있다.

고체 극성 비프로톤성 매질에서 viologen cation이 광화학적으로 환원될 때 생성된 흡수는 600nm에서 흡수극대를 나타낸다.



식 (3)의 $V^{2+}X_2$ 는 viologen cation이고 ()는 광여기상태이다. 음이온 X는 주위습도 및 필름에 습기가 적을때 PVP와 같은 극성 비프로톤성 매질에서 naked상태로 있게 된다.

PVP는 음이온을 용매화하지 못하며 따라서 naked된 음이온은 viologen과 효과적으로 접촉하므로 높은 환원율을 갖게 될 것이다. PVP에서 음이온 차

수는 Cl>Br로 나타났으며 액체 극성 비프로톤성 용매에서 이들 음이온에 대한 반응차수와 일치한다.

수용액에서 각 유도체들의 광환원속도는 치환기, 음이온종에 의한 영향을 많이 받았으나 고체 필름상태에서는 그 영향이 대폭 감소되었는데 이는 수용액에서 광환원시 용액내 전자이동이 자유로우나 고체 필름상태에서는 매질내 전자이동이 어려워 환원속도가 늦어지기 때문이며, 매질에서 광환원속도는 Fig.5에서와 같이 음이온은 Cl>Br순으로 발색속도가 높았으며, 치환기의 영향은 aromatic>alkyl순이었다.

이는 VBB유도체 발색을 위한 문턱전압(Threshold voltage)이 다른 VPC유도체 보다 낮다는 의미이며 PVP매질중에서도 VBB, VBC유도체의 발색속도가 높게 나타나고 있어 수용액상태에서의 가역전위 결과가 고체 필름상태에서도 적용되고 있다고 본다.

발색속도 순서는 VBC>VBB>VPC>VPB>VPA순이었으며, 특히 필름성향상을 위해 합성한, VPA유도체는 발색속도가 낮았다.

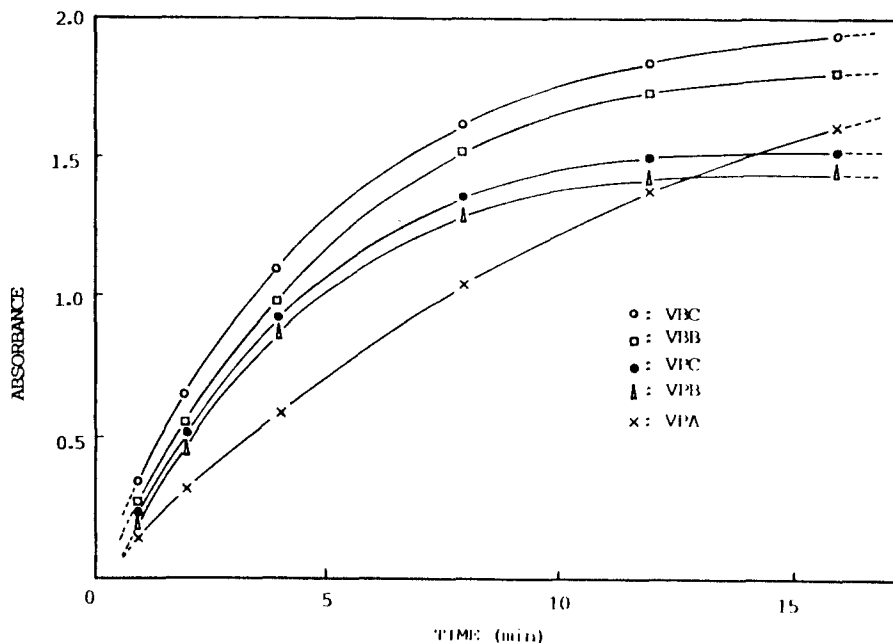


Fig.5 The color-developing rate of viologen derivatives(conc. 0.10mole) in PVP matrix solid state.

PVP매질에서 농도 영향

PVP 0.3 g 을 물 3ml에 녹이고 VBC시료를 0.013-0.150mol/l 농도별로 용해하여 이중 0.1ml를 2×2.5cm넓이의 유리에 도포하여 건조후 발소색 시험하였다. 필름두께는 약 10μ으로 비교적 균일하였으며 5회 실험한 값을 평균으로 하였다. 광발소색시 일반 주위습도는 별 영향을 주지 않았다.

농도 변화에 따라 발색 소요시간과 시각적 색상대비를 비교한 결과 시각적 색상변화는 0.025-0.100mole/l 범위에서 양호하였다.

Fig.6에서 농도가 아주 작은 범위에서는 30초 이내 완전발색이 이루어지나 색상대비가 작으며 농도증가에 따라 완전발색을 위해서는 시간에 비례하다가 일정 농도 범위이상에서는 오히려 초기발색속도가 감소하는 경향을 보인다. 또한 농도증가에 따라 UV의 흡수농도가 증가하다가 0.100몰 이상에서는 비례하지 않았는데 이는 PVP매질 중에서 viologen단위 농도가 높아지면서 환원될 확률이 작기 때문이라 하겠다.

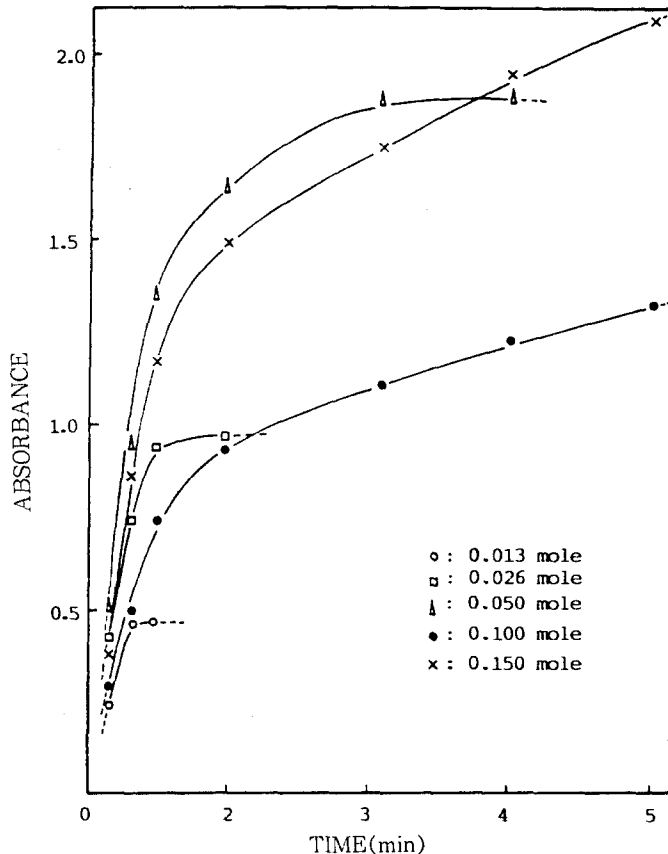
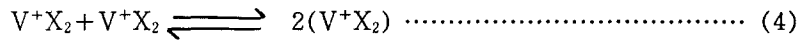


Fig.6 The color-developing rate by VBC concentration-time change in PVP, immediately irradiation at a distance of 20cm from a 250W Hg lamp

PVA매질에서 분자회합

수용액에서 단량체적 라디칼은 600nm에서 흡수극대를 형성하지만 PVP매질에서는 viologen의 농도가 증가할수록 흡수극대는 550nm쪽으로 청색이동(Bule shift)한다. Fig.7에서 흡수극대의 이동은 매질중에서 모노라디칼이 식(4)의 분자회합을 함으로써 생기는 이량체의 형성에 기인한다고 본다.



여기서 V^+X_2 는 단량체이고 (V^+X_2) 는 이량체이며 단량체에서는 600, 393nm, 이량체에서는 550, 355nm의 흡수극대를 나타낸다. 또 다른 흡수의 차이는 이량체의 증가에 따라 870nm의 흡수증가가 일어난다.

매질중에서 이량체의 형성기구는 안접한 라디칼과 상호작용과 PVP에서의 분산을 통한 상호작용이 고려된다.

이 분자회합은 PVP를 일정하게 하고 viologen농도를 증가할수록 550nm흡

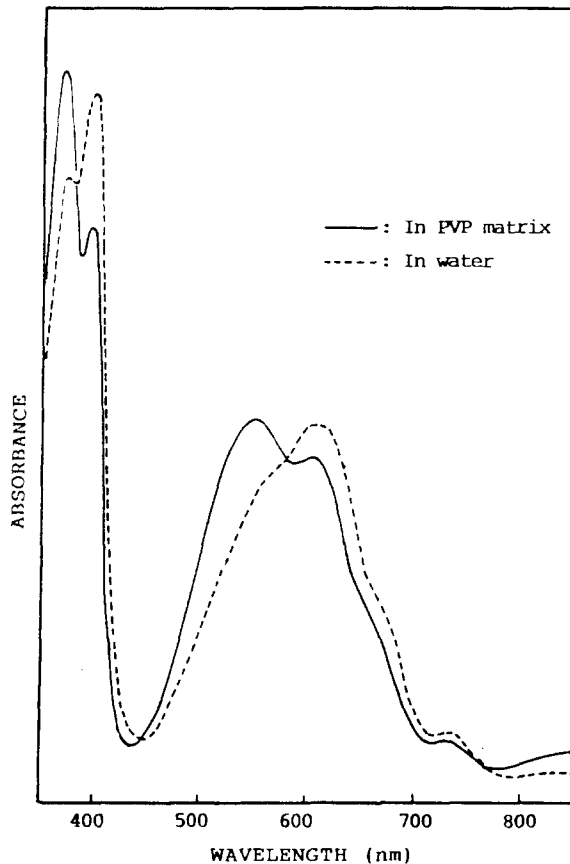


Fig.7 UV absorption spectra difference of VBC at aqueous solution and PVP matrix state

수가 증가하는데 이는 매질중에서 라디칼간의 회합가능성이 높아지기 때문이다. 이는 또한 violgen이 물속에서 전기적 환원으로 음극면상에 모노라디칼을 석출하고 이들이 분자회합하여 발색층을 형성(흡수스펙트럼 550nm)하는 전기변색^{9, 10)}과 일치하며 분자회합을 하지 않는 알콜용액에서의 흡수스펙트럼과 일치한다.

온도에 따른 스펙트럼 변화

PVP매질중에서 온도변화에 따라 RC의 단량체와 이량체 평형이 나타나고 있으며 가역적 스펙트럼 변화에 다른 등흡수점(isobetic point)를 갖는다. Fig.8에서 처럼 온도가 40℃에서는 단량체의 존재가 우세하며 600, 393nm에서 흡수극대를 나타낸다. 이는 벤조피나콜의 열분해¹¹⁾열적으로 생성하는 벤조피나콜은 단량체로써 존재하는 것과 일치한다. violgen유도체는 수용액에서 RC형성시 전기적 반발력에 의한 라디칼의 위치변화가 자유로와 식(5)의 단량체적 라디칼과 이량체적 라디칼의 평형폭이 작다고 본다.

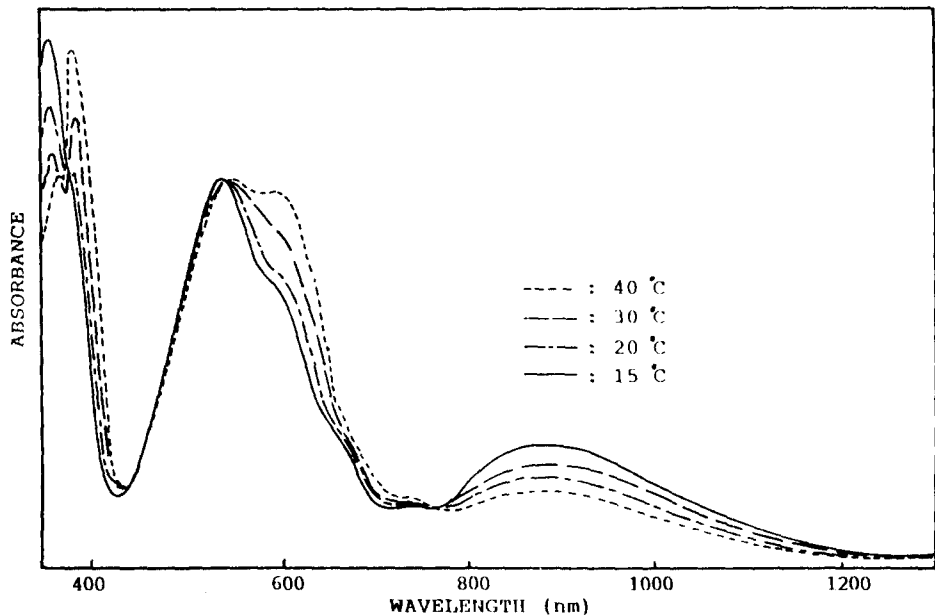
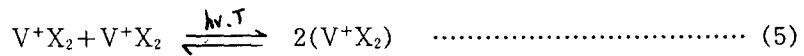
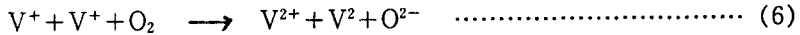


Fig.8 Effect of temperature on the spectra of photoreduced VBC (0.150mole) in PVP matrix state.

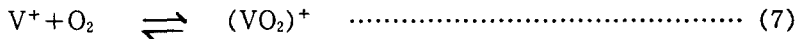
PVP매질에서의 소색

광에 의해 환원되어 생성한 RC(V⁺)는 공기중의 산소와 반응하여 산화되며 RC는 원래의 dication을 형성하여 600nm흡수극대에서의 시각적 밀도는 영이 되고 260nm흡수극대의 원래 값을 가지게 된다.

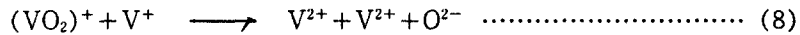
이는 환원된 V⁺가 축쇄반응에 의해 V²⁺로 완전하게 변화됨을 의미하며 두 개의 V⁺분자는 식(6)에서 처럼 한개의 산소분자와 반응한다.



식 (7)에서 V⁺분자와 산소분자는 다시 V⁺분자와 산소로 분해성을 갖는 불완전한 착화합물이며,



식 (8)의 두번째 V⁺분자와 반응으로 2전자전달을 완료함으로 산화과정을 마치는 것으로 생각된다.



소색은 공기중의 산소와 반응하면서 점진적으로 진행된다. 소색과정은 농도가 작은 경우 소색시간이 짧고 농도가 높을수록 소색시간이 길어지며 어떠한 특성은 나타나지 않는다. 원래의 발색농도(AT₀)를 1로하고 각각의 시간변화에 따른 소색농도(AT₀~AT₁₈₀)를 Table.2에 나타냈다.

광변색의 반복성

PVP매질에서 viologen유도체의 광발소색 반복성은 약80회 반복으로 원래의 발색농도가 반으로 감소하였다.

특히 필름성 향상을 위해 3-brom propyl amine hydrobromide을 부가시킨 VPA가 반복성이 우수하였다. 이는 구조내에 4개의 Br이온이 안정화상태로 있기 때문이라 추측되며 2차 환원전위가 높을 것으로 생각된다.

각 모노머 유도체의 발색농도를 1로 하여 반복에 따른 퇴색 농도비를 Table.3에 나타냈다.

Table.2 The Color - Fading Rate of VBC Concentration
Change in PVP, 60 sec UV Irradiation.

Fading rate (min)	AT	AT	AT	AT	AT
	10	30	60	120	180
Conc. (mole)	AT	AT	AT	AT	AT
	0	0	0	0	0
0.013	0.60	0.10	0.00	-	-
0.025	0.75	0.50	0.15	0.00	-
0.050	0.95	0.85	0.55	0.30	0.00
0.100	0.96	0.82	0.70	0.45	0.15
0.150	0.97	0.85	0.75	0.55	0.25

Table.3 Photochromic Reversibility of Viologen
Derivatives in PVP Matrix

Cycoes No.	10	20	40	80
Abbrev.				
VPC	0.98	0.90	0.76	0.49
VPB	0.92	0.78	0.67	0.35
VPA	0.98	0.94	0.90	0.85
VBC	0.96	0.91	0.72	0.59
VBB	0.96	0.91	0.80	0.75

4. 결 론

viologen유도체는 4,4'-bipyridyl과 각종 알킬할로젠화합물을 Menschutkin 반응으로 합성하여 수용액과 고체 필름상태에서 이 유도체들의 광변색 특성을 측정된 결과 다음과 같다.

- 1) Viologen유도체는 산화제 존재하에 UV광조사로 수용액상태에서 radical cation을 형성하였고 무색에서 청색으로 변색하였다.
- 2) 광발색속도는 방향족 구조와 염소이온을 함유한 viologen유도체가 빨랐다.
- 3) PVP매질에서 viologen유도체의 농도가 높을때 분자회합을 나타냈다.
- 4) PVP매질에서 온도변화에 따라 440, 550, 770nm의 등흡수점이 나타났다.
- 5) PVP와 viologen유도체의 혼합비율이 5~10몰%일때 발색속도 및 발색농도가 양호하였다.
- 6) 약 80회의 광조사 반복으로 원래의 색이 반감되었다.

REFERENCES

1. L. Michaelis and E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.*, 16, 859(1933)
2. C. J. Schoot, J. J. Ponjee and H. T. Vandam, *Appl. Phys. Lett.* 23, 64 (1973)
3. K. Mandal and Morton Z., *J. Phys. Chem.*, 88, 185(1984)
4. C. L. Bird, *Chem. Soc. rev.*, 10, 49(1981)
5. J. P. Chales, "The aldrich library of NMR spectra" USA, (1) 662p, 774p, 818p, (2)616p, 661p(1985)
6. D. R. Eaton and W. D. Phillips, *Chem. Comn.*, 1471(1970)
7. R. M. Lynden-bell and R. K. Harris, "Nuclear magnetic resonance spectroscopy" Nelson, London, 143p(1969)
8. T. W. Ebbsen and G. Ferraudi, *J. Phys. Chem.*, 87, 3717(1983)
9. J. N. Edward and T. A. Charles, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4268(1981)
10. A. Yasuda and H. Mori, *J. Appl. Electrochem.*, 14, 323(1984)
11. M. Fure and S. Yamanaka, *JPN. Polym. Preprint*, 28, 1062(1979)