

아조벤젠을 함유한 장쇄 지방산의 광재현성과 안정성에 관한 연구

朴根浩·朴泰坤*

昌原大學校 工科大学 工業化學科
*昌原大學校 工科大学 電氣工學科

The Photo-reproducibility and Stability of Long Chain Fatty Acid Containing Azobenzene

Par, Keun-Ho · Park, Tae-Gone*

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University
**Dept. of Electrical Engineering, Chang-Won National University*

(Received March, 29, 1995)

ABSTRACT

The Synthesis of long chain fatty acid containing azobenzene and (C_n -Azo) was optimized, starting from *p*-(*p*'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid and the product of reaction containing azobenzene chromophores was investigated by ultraviolet spectrophotometry in chloroform solvent at the various temperature.

In addition, Reversibility and stability of azo compounds have been measured by means of Ultraviolet and the structure of these compound were ascertained by means of FT-IR and NMR.

Recrystallization of reaction product in the solvent results the experimental yield obtained about 62.93 % *p*-(*p*'-octadecyloxy phenyl azo)-benzoic acid. Long chain azobenzene derivatives in chloroform solution are induced photoisomerization by u. v. and visible light irradiation. The solution of long chain fatty acids(C_n -Azo) containing azobenzene are possible of being applied to functional molecular devices such as photomemory and light switching.

I. 서 론

최근 탄소와 수소를 주성분으로 하는 유기분자와 Silicon 기술로 대표되는 전자 기술을 적극적으로 결부시켜 새로운 형태의 소자를 개발하려는 시도가 대두되고 있으며, 유기분자에 바탕을 둔 분자 Level의 광학소자를 개발하기 위해서, 유치초박막을 제작하려는 방법이 시도되고 있다. 이것은 초박막이라는 것만이

아닌 무기물보다 함축성있는 정보저장 및 제어가 가능하기 때문이다.^{1~3)}

유기물질을 이용한 광학소자는 무기물질소자에 비해서 훨씬 큰 비선형 감수율과 훨씬 빠른 반응시간을 가지며, 또한 가공성 및 소재개발 가능성이 좋아 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다.⁴⁾ 특히, 수면상에서 형성시킨 단분자막을 한층씩 표면위에 누적하여 유기초박막을 제작하는 Langmuir-Blodgett method(LB 법)은 분자의 배열, 배향제어 및 분자 Level에서 막두

계를 결정할 수 있는 특징을 가지고 있기 때문에 여러 화학자들에 의해 연구되고 있다.^{5,6)}

한편, 유기분자를 단분자막의 형태로 기관상에 부착하여 배향성이 우수한 유기초박막 제조 및 합성기술과의 조합에 의해 다양한 기능성을 쉽게 결합시킬 수 있음이 알려짐으로 해서, 최근에는 전기, 전자 분야의 재료 연구자들도 많은 관심을 보이고 있다.^{7,8)}

LB막의 응용에 대한 연구는 주로, 냄새센서,⁹⁾ 이온센서,¹⁰⁾ 습도센서,¹¹⁾ 가스센서¹²⁾ 등의 다분자막을 이용한 바이오 센서의 영역이 크게 진전되어 있으며, 전기광학소자와 광자극에 의한 분자구조 변화를 이용한 분자 메모리소자에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{13,14)}

특히, 단분자층을 한층씩 쌓을 수 있는 특징을 이용한 삼차원 I. C의 제안도 나오고 있으며, 분자전자공학, 비선형공학, 신소재, 생물광학 등 여러 분야에서 큰 역할을 할 것으로 보인다.¹⁵⁾

본 연구에서는, 아조벤젠 장쇄지방산 유도체를 합성하여 그 구조를 확인하고, LB막의 기본재료 합성에서 용액상에서의 광조사를 통한 광이성화현상과 안정성을 측정하여, 광메모리나 광스위츠 등 광학소자로서 이용 가능성을 검토하였다.

II. 재료 및 실험방법

1. 시 약

p-(p'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid의 합성과 p-(p'-dodecyloxy phenyl azo)-benzoic acid의 합성 및 아조벤젠 유도체 합성에는 Katayama Chemicals에서 제조한 ammonium sulfate 특급, 4-octyl-4'-(5-carboxyl pentamethyleneoxy)azobenzene은 Dojindo Lab. Co.에 주문제작하여 표준물질로 사용하였다. 그리고 4-Amino phenol, 4-hydroxy acetanilide, ethyl bromoacetate 및 laury bromide, n-dodecyl bromide는 동경화성 공업에서 제조한 특급시약을, myristyl bromide, n-hexadecyl bromide, stearyl bromide는 1급을 사용하였다.

또한, N-dimethylformamide는 Katayama Chemicals에서 제조한 특급시약을, Junsei chemical Co. Ltd.에서 제조한 phenol 1급, diethyl ether 특급, San Chun Chemical Industries. Ltd.에서 제조한

sodium hydroxide특급, Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd.에서 제조한 sodiumbicarbonate특급, 그리고 Duk San Pharmaceutial에서 제조한 sulfuric acid, ammonia water 및 acetic acid glacial은 1급을, ethanol은 James Burrough(F. A. D) Ltd.에서 제조한 특급을 사용하였으며, 그 밖에 hydrochloric acid 등의 시약은 Junsei chemical Co. Ltd.에서 제조한 특급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 물질의 합성과 반응측정 및 분석에 사용한 기기는 Shimadzu(일본)에서 제작한 UV-2100, FT-IR 1800 series를, NMR은 model GEMINI 200 Varian 200M를 사용하였고, 반응생성물의 melting point를 측정하기 위해서는 영국의 Electrothermal Eng. Ltd에서 제작한 융점측정기 Type-9100을 사용하였다.

그리고, 고순도 증류수를 제조하기 위하여 사용한 증류장치는 Buchi사(Switzerland)에서 제작한 Type F-210을 사용하였으며, 유기물의 제거를 위해 Cartridge OM-S Amberite MB-8(USA)를, 합성물질의 상전이점을 알기 위해 DSC PL-700(England)을 사용하였다.

한편, Azo Compounds의 합성은 p-(p'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid를 출발물질로 하여 K. Ichimura 등^{16, 17)}과 전보¹⁸⁾의 합성방법에 따라 long chain(C₁₂~C₁₈ chain)의 아조화합물들을 합성하였다.

또한, 광조사에 사용한 기기는 ORIEL Corporation(USA)에서 제작한 Xe/Hg Xe 500W(model 68811)이며, 광조사에 사용한 필터는 Center wavelength가 각각 360nm와 450nm이다.

III. 결과 및 고찰

1. 아조 화합물 용액의 광조사에 의한 재현성 및 안정성 조사

p-(p'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid을 출발물질로 사용하여 최종물질인 p-(p'-octadecyloxy phenyl azo)-benzoic acid 등 아조벤젠 유도체를 합성함에 있어서 생성물의 수율은 다소 이론치에 못미치

는 결과로서 p-(p'-octadecyloxy phenyl azo)-benzoic acid의 경우 재결정한 수율은 62.93%였다.

그리고 반응생성물의 융점을 측정하기 위하여 영국의 Electrothermal Eng. Ltd.에서 제작한 융점측정기 Type 9100을 사용하여 반응생성물의 융점을 반복 측정한 결과 p-(p'-octadecyloxy phenyl azo)-benzoic acid는 165°C, p-(p'-hexadecyloxy phenyl azo)-benzoic acid의 경우는 217°C로 측정되었다. p-(p'-octadecyloxy phenyl azo)-benzoic acid 등 아조화합물의 확인을 위해서 Shimadzu사에서 제작한 FT-IR 8000 Series를 사용하였고, NMR은 model GEMINI 200 Varian 200M를 사용하여 분석하였다.

한편, p-(p'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid에 알킬 chain을 부착한 아조 화합물 용액의 재현성을 살펴보기 위해 광을 조사한 UV/VIS spectrum을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

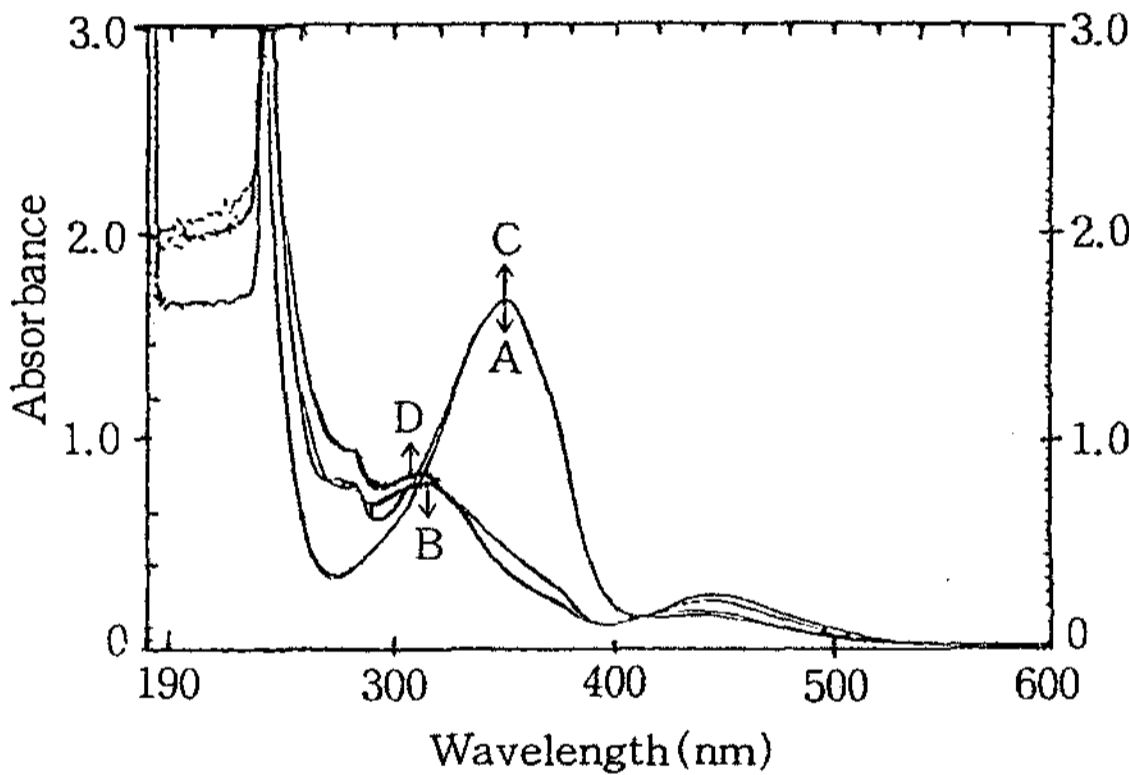


Fig. 1. Spectral changes to show the reversibility of the 8A5H for light irradiation of 3minutes in chloroform solution.

- (a) No irradiation (b) 360nm
- (c) 360→450nm (d) 360→450→360nm

Fig. 1은 아조벤젠을 포함한 장쇄지방산 4-octyl-4'-(5-carboxyl pentamethyleneoxy)-azo benzene(8A5H)을 클로로포름 용매로 6×10^{-5} M/L로 희석시켜 360nm와 450nm의 필터를 번갈아 사용하여 3분간씩 광조사한 것을 나타낸 것이다.

즉, 재현성을 살펴보기 위하여 360nm 필터를 사용하여 3분간 광조사를 하였으며, 이 아조화합물에 다시 450nm 필터를 사용하여 3분간 광조사를 하여, 재현성

을 조사한 결과 처음 360nm 광조사후의 UV/VIS spectrum은 360nm 부근에 있던 강한 peak가 310nm 부근으로 에너지 준위가 shift되면서, absorbance가 1.675에서 0.79로 감소하였지만, 450nm 부근의 peak는 오히려 0.15에서 0.26으로 absorbance가 약 0.11 정도 증가함을 볼 수 있다. 360nm 부근의 강한 peak와 함께 absorbance는 1.65로서, 360nm 필터를 사용하여 광조사를 하였던 8A5H에 다시 450nm 필터를 사용하여, 광조사를 한 결과 360nm 필터를 사용하여 광조사를 시도하였던 것과 비교하면, absorbance는 약 0.2정도의 차가 있고, 450nm 부근에서의 peak는 약 0.1정도의 차이는 있지만, trans-cis로 광이성화 특성을 잘 나타내고 있음을 알 수 있다.

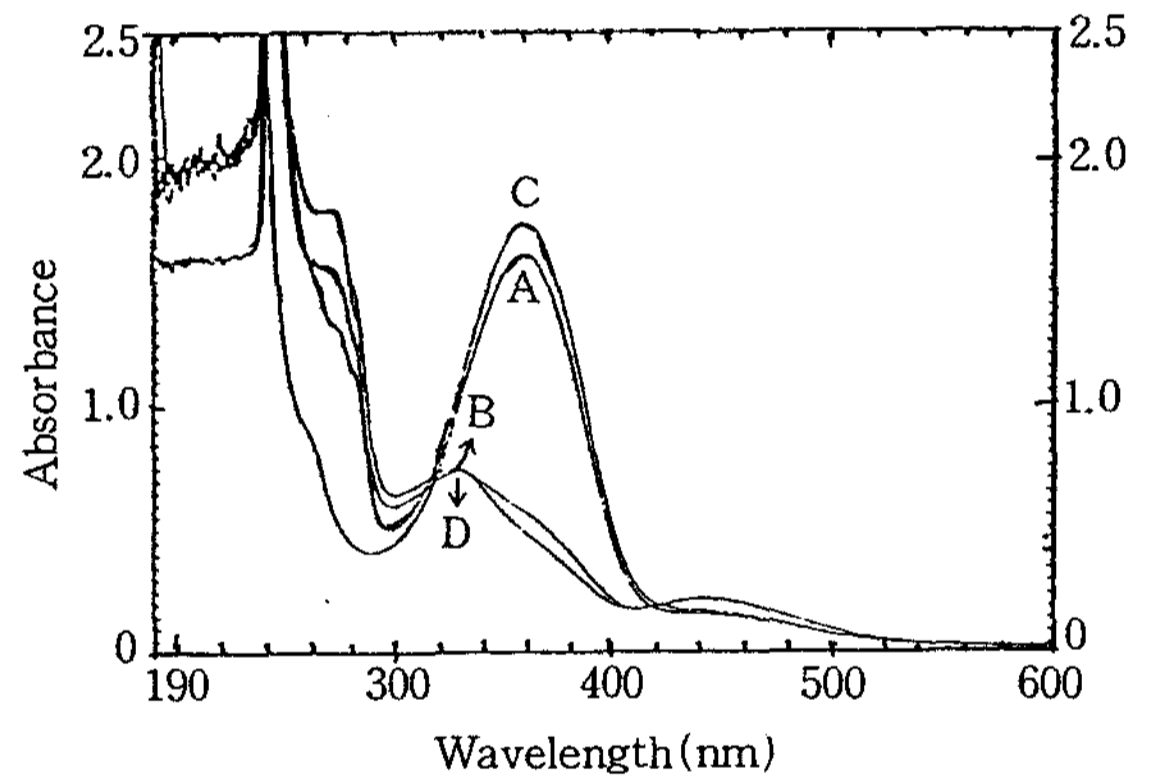


Fig. 2. Spectral changes to show the reversibility of the C₁₂Azo compound for light irradiation of 3 minutes in chloroform solution.

- (a) No irradiation (b) 360nm
- (c) 360→450nm (d) 360→450→360nm

Fig. 2는 C₁₂-chain을 부착한 아조 화합물을 클로로포름 용매에 녹여서 8A5H와 같은 방법으로 360nm 필터와 450nm 필터를 사용하여 역시 3분간 광조사한 것을 나타내었고, C₁₄-chain 및 C₁₆-chain 및 C₁₈-chain을 부착한 아조화합물도 같은 방법으로 광조사를 시도하여 UV/VIS spectrum으로 재현성을 조사한 결과 그 경향은 거의 유사하게 나타났다.

본 실험에서 합성한 아조화합물들도 trans-cis로의 이성화특성은 비교적 좋았으며 다만 C₁₄-Azo 화합물의 재현성만은 본 연구의 물질 중에서는 가장 저조하였고, 일반적인 경향은 탄소수의 수가 증가할수록 재

현상이 더 좋아짐을 알 수 있었다.

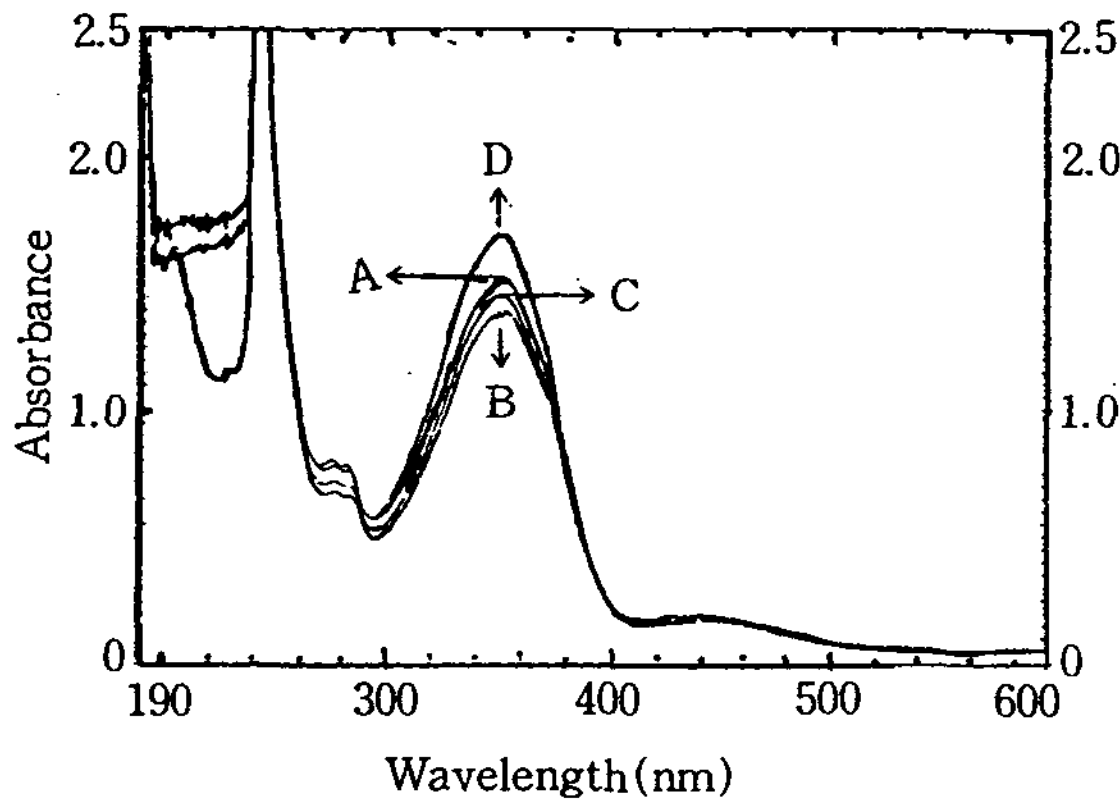


Fig. 3. UV/VIS spectrum of the 8A5H by light irradiation for 3minutes in chloroform solution :spectra were measured after.

(a) visible light irradiation (b) after 30min.
(c) after 210min. (d) after 1530min.

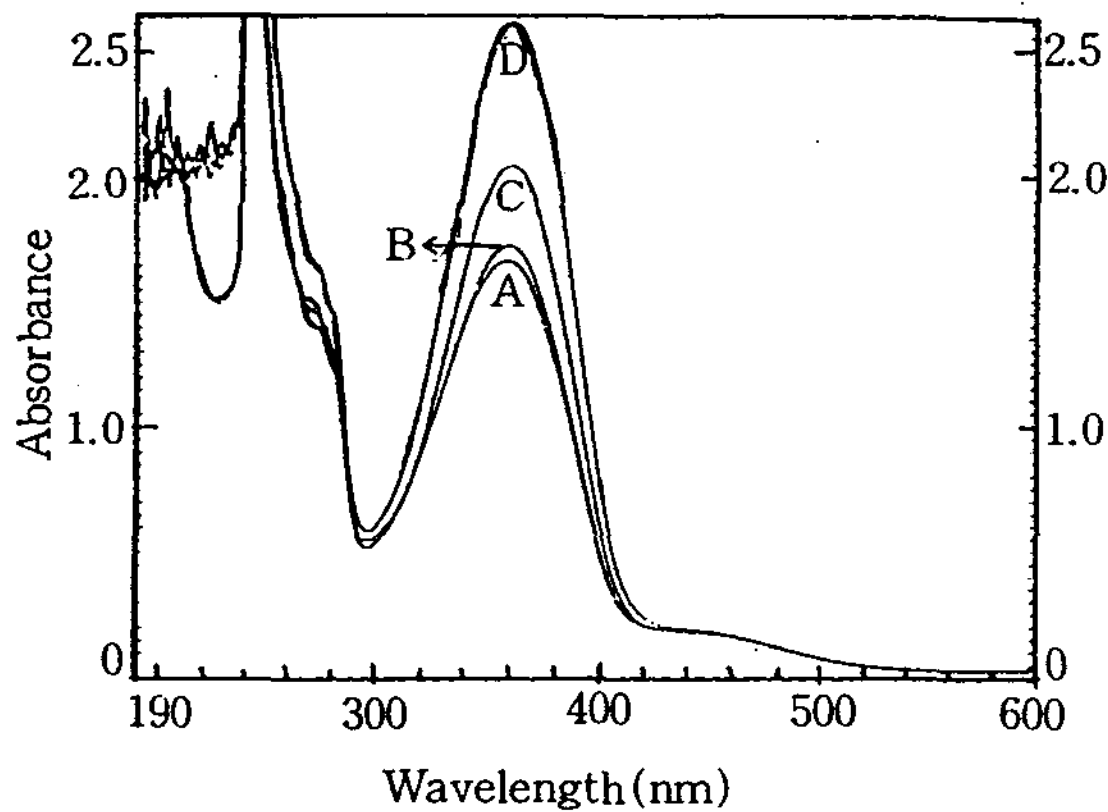


Fig. 4. UV/VIS spectrum of the C₁₂-Azo compound by light irradiation for 3minutes in chloroform solution :spectra were measured after.

(a) visible light irradiation (b) after 30min.
(c) after 210min. (d) after 1530min.

한편, Fig. 3~Fig. 4는 8A5H 및 C₁₂-Azo 아조화합물 용액의 시간에 따른 안정성을 UV/VIS spectrum으로 나타내었으며, 광이성화 특성의 안정성을 보면 광조사 후 30분 경과시까지 trans type에서 cis type으로의 전환이 어느 정도 일어남을 볼 수 있으나, 15시간 이상의 시간이 경과되면 360nm 부근의 absorbance가 점진적으로 증가하므로, cis type의 전

환율이 상당히 저조함을 볼 수 있으며, 이는 용매의 영향이라고 사료된다.¹⁷⁾

따라서 좋은 LB막을 만들기 위해서는 Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 UV(360nm) 광조사 후 30분 이내에 막을 제조하는 것이 가장 바람직함을 알 수 있다. 30분 이상 시간이 경과하는 경우에는 용매의 영향을 받아 cis type에서 trans type으로 그 구조가 변화하므로 좋은 막을 만들기가 어려운 것으로 사료된다.^{17~19)}

한편, 이러한 peak의 거동은 merocyanine solution과 LB film에서 같은 trans-cis photoisomerization characteristics을 취하고 있음을 알 수 있으며, 이를 이용하면 아조화합물들을 광메모리나 스위칭 등 광학소자로서의 사용 가능성도 제시되고 있다.

2. 아조화합물 용액의 온도변화에 따른 특성

아조 화합물 용액은 온도 변화에 어떠한 형태로 되어가는가를 알기 위해 먼저 아조화합물의 상전이점을 알기 위해 DSC PL-700으로 측정한 결과, 모두 100°C 이상에서 상전이가 일어났다.

따라서 상전이가 일어나기 이전의 온도를 5단계로 정하여 UV/VIS spectrum을 측정하였으며, 이때 순간적인 측정 온도 하락을 방지하기 위해 UV-VIS spectrophotometer의 Quartz cell의 온도를 각 단계 별로 일정하게 유지시켰다.

Fig.5, 6은 C₁₄-Azo 및 C₁₈-Azo 화합물의 온도변화에 따른 UV spectrum을 나타내었으며, 저온에서

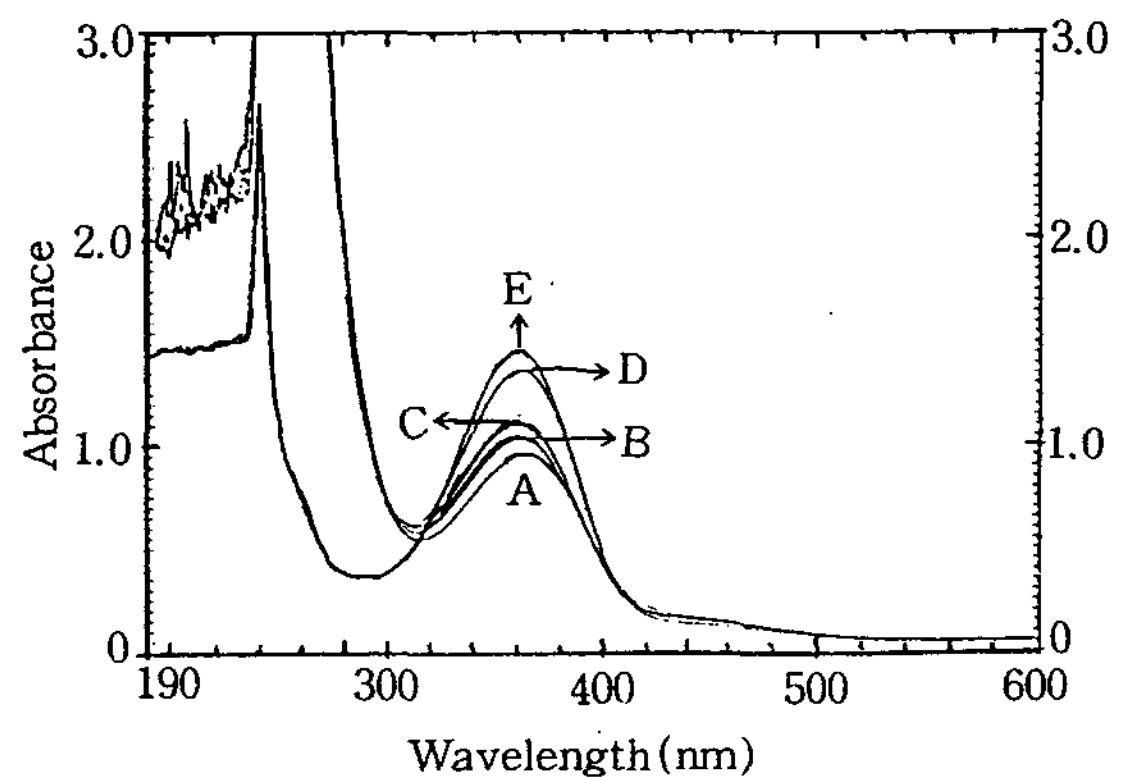


Fig. 5. UV/VIS spectrum of C₁₂-Azo compound by temperature changes in chloroform solution.
(a) 0°C (b) 15°C (c) 30°C (d) 45°C (e) 60°C

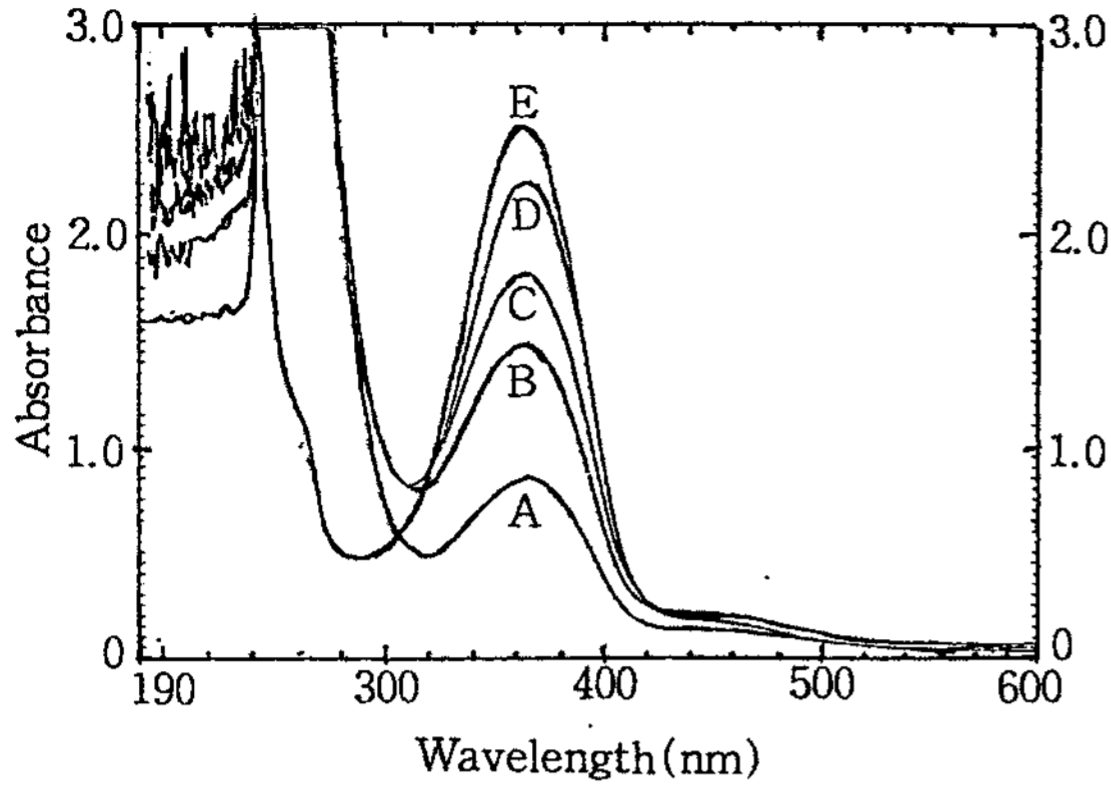


Fig. 6. UV/VIS spectrum of C₁₈-Azo compound by temperature changes in chloroform solution. (a) 0°C (b) 15°C (c) 30°C (d) 45°C (e) 60°C

고온으로 갈수록, C_n의 수가 증가할수록 absorbance가 증가함을 알 수 있다.

Table 1은 각각의 물질에 대한 온도의 영향을 wavelength 360nm의 absorbance를 나타낸 것이다.

Table 1. The absorbance of C_n-Azo compounds at various temperature(360cm)

C _n -Azo	Temp				
	0°C	15°C	30°C	45°C	60°C
C ₁₂ -Azo	1.626	1.751	1.610	1.890	2.087
C ₁₄ -Azo	1.449	1.444	1.399	1.624	1.745
C ₁₆ -Azo	0.953	1.025	1.113	1.356	1.457
C ₁₈ -Azo	0.860	1.504	1.843	2.281	2.551

C₁₂-Azo 화합물의 온도 30°C와 C₁₄-Azo 화합물의 온도 15°C 및 30°C의 경우는 일반적으로 온도가 증가하면 absorbance가 증가하는 경향을 다소 벗어나지만, 그 이외의 온도의 영향과 C_n-Azo 화합물의 온도 영향은 대체적으로 탄소수가 증가함에 따라 absorbance가 증가함을 알 수 있다. 따라서 본 연구 범위내에서의 LB 제막온도는 15°C 내외가 가장 적합한 것으로 사료된다.

3. 아조화합물의 표면압력-면적 등온선의 측정

본 실험에서는 자작한 Kuhn형 장치를 사용하여 표면압을 측정하였다. 유기용매에(클로로포름, THF, 톨루엔 등)에 녹인 C_n-Azo 용액을 조심스럽게 하층

액의 수면 위에 적하한 후 5분 이상 기다려서 용매가 완전히 휘발한 후 Barrier를 일정한 속도로 당겨 막을 압축하면서 표면압력의 변화를 측정하면 표면압력-면적 등온선이 얻어진다. 단분자층의 형성 및 특성은 주로 이 표면압력-면적 등온선을 통하여 알 수 있다. Fig. 7은 C_n-Azo의 표면압력-면적 등온성을 나타낸 것이다.

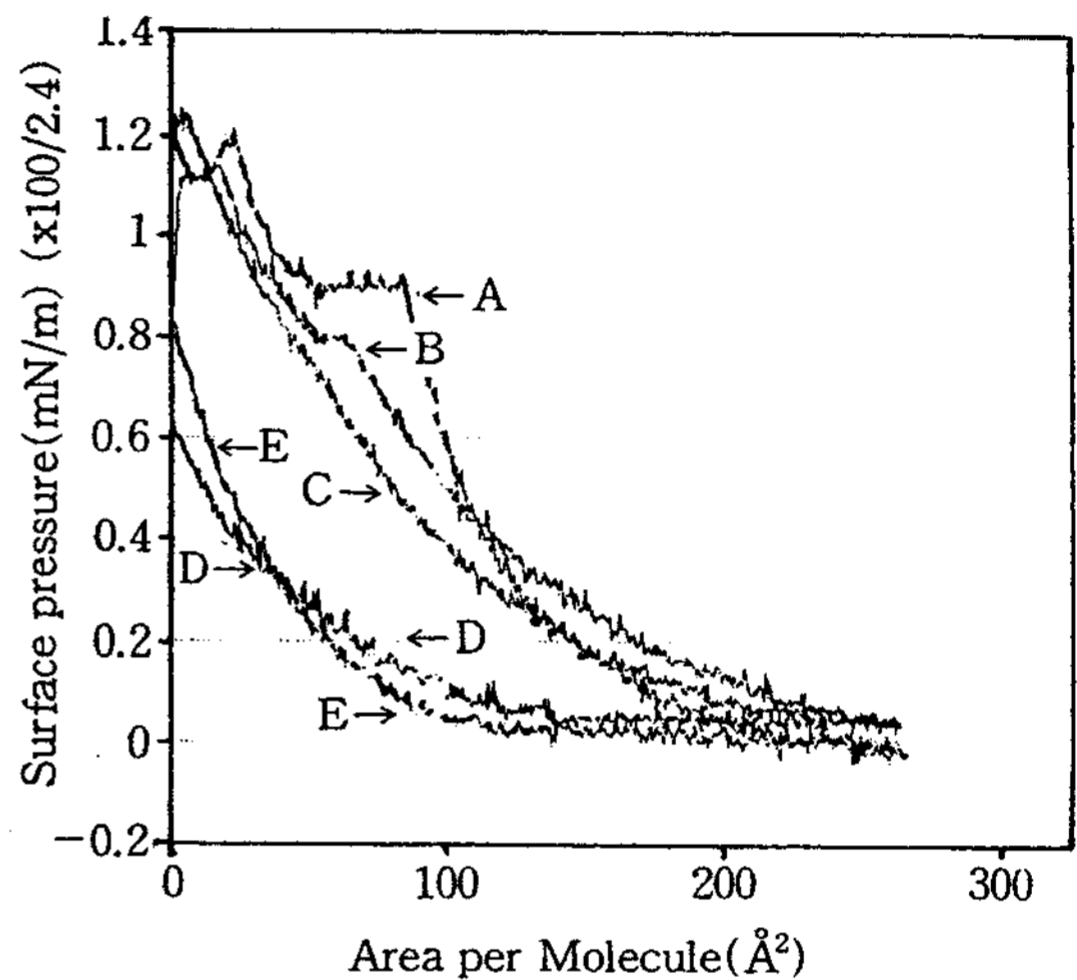


Fig. 7. Pressure-area isotherms of Azo compound (A) 8A5H (B) C₁₂-Azo (C) C₁₄-Azo (D) C₁₆-Azo (E) C₁₈-Azo

Fig. 7에서 보는 바와 같이 탄소수가 적은 것은 친수성이 탄소수가 많은 것에 비하여 상대적으로 증가할 것이므로 계면에서 보다 물속으로 존재할 것으로 예상되기 때문에 탄소수가 증가할수록 보다 안정한 단분자막이 형성될 것으로 생각되어진다.

IV. 결 론

p-(p'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid를 출발 물질로 하여 아조 벤젠기를 갖는 장쇄 지방산을 합성하여 광조사를 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아조벤젠을 함유한 장쇄지방산 용액에 광조사를 시도하여 재현성을 확인한 결과 광기능성을 갖는 아조기의 형성을 확인하였다.
2. 광안정성은 시간이 경과함에 따라 비교적 안정하

계 Cis type에서 Trans type로 전환됨을 알 수 있었으며, LB제막은 광(360nm)조사 후 30분 이내에 제막함이 가장 적합한 것으로 나타났다.

3. 온도변화에 따른 특성은 C₁₆ 및 C₁₈ Azo 화합물은 온도에 의존하지만, C₁₄ 이하의 Azo 화합물은 일정하지 않았으며, 제막온도는 15°C 정도가 적합하였다.

문헌

1. Srivastava, V. K. : *Physics of thin films*, 7, 311 (1980).
2. Vincett P. S. : *Thin solid films*, 68, 135(1980).
3. Kang, D. Y. : *J. Kor. inst. Elect. Eng.*, 36(2), 108(1988).
4. Williams, D. J. Ed. : *ACS. Symp., Ser. 233* (1983).
5. Shults, H. : *Phthalocyaninatometal and Related Complexes with Special Electrical and Optical Properties*, p. 131, (1990).
6. Lee, Y. K., Jeon, Y. J., and Kwon, O. D. : *Molecular Electronics Symposium*, 2, p. 5, (1991).
7. Iwamoto, M. and Majima, Y. : *J. Chem. Phys.*, 94, 5135(1991).
8. Choi, K. H., Shin, D. M., Park, T. G., Park, K. Y. and Kang, D. Y. : *1st Conference on Molecular Electronic Devices, Med '91*, p. 41(1991).
9. Chang, S. M., Iwasaki, Y., Suzuki, M., Tamiya, E. and Karube, I. : *Anal. Chem. Acta.*, 249, 323(1991).
10. Kwon, Y. S., Chang, S. M. : *1st Conference on Molecular Electronic Devices, Med '91*, p. 72 (1991).
11. Park, G. B., Shin, T. H., Park, C. B., Park, S. H. and Lee, D. C. : *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 6(4), 339(1993).
12. Kwon, Y. S., Chang, S. M., Seo, J. S. and Kook, S. H. : *2nd Conference on Molecular Electronic Devices, Med '92*, p. 82(1992).
13. 權寧守, 姜道烈 : 93 春季學術大會 論文集, p. 126 (1993).
14. 朴泰坤, 朴根浩, 權寧守, 姜道烈 : 93 春季學術大會 論文集, p. 122(1993).
15. Wada, T., Masuda, T., Higashimura, T. and Sasabe, H. : *Organic Materials for Electronics and Photonics*, p. 17(1993).
16. Ichimura, K., Suzuki, Y., Seki, T. and Kawanishi, Y. : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 10, 5(1989).
17. Seki, T. and Ichimura, K. : *Polymer communications*, 30, 108(1989).
18. Park, K. H. : *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 11(1), 53 (1994).
19. Seki, T. and Ichimura, K. : *Thin Solid Films*, 179, 77(1989).