

# Alkyloxyazobenzene 유도체의 합성과 광이성질화 현상에 관한 연구

김성일 · 박근호

창원대학교 공업화학과  
(2000년 8월 19일 접수 ; 2000년 9월 27일 채택)

## A Study on the Synthesis and Photoisomerization of the Akyloxyazobenzene Derivatives.

Sung-Il Kim · Keun-Ho Park

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University,  
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyoungnam 641-773, Korea  
(Received August 19, 2000 ; Accepted September 27, 2000)

**Abstract** : We synthesized the *p*-nonyloxyazobenzene derivatives with functional structures and carried out this experiments to observe photoisomerization irradiated by alternate lights. We found that it was reversibly induced to *cis-trans* photoisomerization in several solvents. Spreading solutions for the LB films were prepared in chloroform( $1.2 \times 10^{-2}$  mmol). As a result, it is found that the absorption spectra of the LB monolayer films was induced to photoisomerization by alternative irradiation lights, temperatures and pH(HCl and NH<sub>3</sub>), respectively.

Keywords : light irradiation, *p*-nonyloxyazobenzene, LB film, photoisomerization.

## 1. 서론

유기분자를 단분자막의 형태로 기판상에 부착하여 배향성이 양호한 유기 초박막의 제조 및 합성기술을 융합시키면 다양한 기능을 갖게 된다. 최근에는 유기분자를 근본으로 하는 분자 레벨의 광학소자를 개발하기 위하여 유기 초박막을 제작하는 방법이 대두되고 있으며, 이들 유기분자 소자는 현재 이용되고 있는 무기화합물에 의한 전자재료와는 달리 분자 level에서의 구조제어와 전자상태의 제어가 용이한 분자소자이어야 가능하다. 따라서 이와 같은 제어가 용이한 분자누적법인 Langmuir-Blodgett(LB)법<sup>1)</sup>에 의한 유기분자에 바탕을 둔 분자 레벨의 유기 초박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.<sup>2, 3)</sup> 또한 LB막을 이용한 연구는 냄새 센서, 이온 센서, 습도 센서, 가스 센서 등과 고분자막을 이용한 바이오 센서의 영역으로 크게 진전되고 있으며, 전기광학소자와 광자극에 의한 분자구조의 변화를 이용한 분자 메모리 소자에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 광메모리 시스템에서 azobenzene unit를 함유하고 있는 물질들은

쌍극자 모멘트와 optical parameters를 가지고 있기 때문에 연구의 기대가 상당히 크다.

LB막을 제조하여 기능성<sup>4)</sup>의 유무를 측정하기 위해서는 먼저 다양한 기능성 유기물질을 합성하고 이것을 토대로 Langmuire(L)막<sup>5)</sup>과 LB막, 그 밖의 다른 형태로서 유기 합성물에 기능을 부여하는 연구가 진행되어야 한다.

본 연구에서는 아조화합물<sup>6)</sup>을 함유한 물질을 합성하였고 UV, IR을 통해 분석하였으며, 이 아조화합물을 여러가지 용매에 녹인 용액상에서 *cis-trans*의 가역적인 광이성화 현상 및 온도 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하였다. 그 후 친수처리된 석영기판 위에 단분자막 및 다층막인 LB films을 제작하여 광조사에 따른 자외-가시스펙트럼의 거동을 조사하여 광메모리나 광스위치 등의 광학소자로서의 응용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 1. 시약 및 기기

*p*-nonyloxyazobenzene 유도체의 합성에 사용된

*p*-nonyloxyaniline은 Aldrich Chemical Co, Inc.에서 제조한 순도 98%를 사용하였으며, sodium nitrite는 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.에서 만든 특급시약, *N*-phenyldiethanolamine은 동경화성 공업주식회사에서 만든 일급 시약을 사용하였다. 용매로는 Junsei Chemical Co. Ltd.에서 제조한 클로로포름 특급 시약과 동양 화학에서 제조한 에탄올, 디클로로메탄, 벤젠 1급 시약을 그대로 사용하였다.

트러프(trough)세척에 사용된 시약으로는 국내에서 시판되고 있는 덕산 약품의 아세톤 1급 시약과 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 1급 시약 및 이소프로필 알콜 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, LB막의 제막을 위한 quartz plate 친수성 처리에 사용한 시약은 덕산약품의 아세톤 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

본 실험에 사용된 장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 합성물질의 구조의 확인과 분석에 사용된 기기는 일본 Shimadzu에서 제작한 UV-2100 및 FT-IR 1800 series를 사용하였고, 광조사를 위하여 ORIEL Coporation (USA)에서 제작한 Xe/Hg XE500W(93

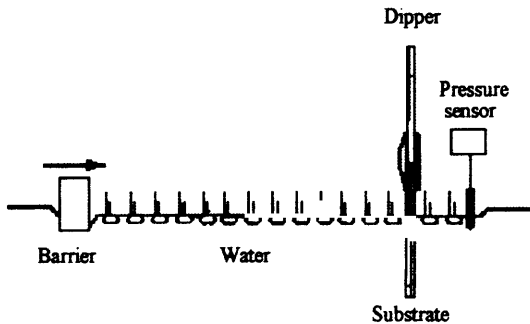


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for deposition of LB film.

년식 모델 68811)이며, 광조사에 사용한 필터는 center wavelength가 각각 360nm와 450nm 이다.

## 2. *p*-Nonyloxyazobenzene 유도체 합성

본 실험에서 합성한 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체의 분자구조는 Fig. 2에 나타내었으며, 이 물질은 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 4-*n*-Nonyloxyaniline 1g (0.00424mol)을 18% 염산 10mL를 반응기에 넣고 빙욕 중에서 아질산 나트륨( $\text{NaNO}_2$ ) 0.292g (0.00424mol)을 녹인 수용액 2mL를 반응물에 넣고 1시간 교반시킨 반응액에 *n*-phenyldiethanolamine 0.76g (0.00424mol)을 농염산 용액 10mL에 넣고 빙욕 중에서 적하하고 12시간 교반시킨 후 반응액을 포화질산 나트륨용액 중에 투입하고 침전물을 여별하고 물로 세정한다. 생성물을 에탄올에서 재결정하고 진공 건조시켰다.

수량 0.53g, 수율 29%, IR분석(KBr법),  $3300\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 아민기의  $\text{NH}_2$ (신축진동)을 나타내고 있으며,  $3000\text{cm}^{-1}$ 부근의 피크는 알칸의 C-H결합(신축진동)이다. 그리고  $1600\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 방향족의 C=C결합을 나타내며,  $1000\sim 1350\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 아민의 C-N 결합을 나타내고 있으며, 또  $1450\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 알칸의  $-\text{CH}_3$ 결합을(굽힘진동),을 나타내고 있으며,  $1340\sim 1465\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 알칸의  $-\text{CH}_2-$ 결합(굽힘진동),  $1050\sim 1300\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 에테르의 C-O결합을 나타내고 있다.

## 3. 전개액의 제조 및 LB막의 제막

기능성기를 함유한 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체의 합성물질의 전개용 용액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 메스플라스크를 사용하여 클로로포름에 용해시켜서 정확히 농도  $1 \times 10^{-4}\text{mmol/L}$ 가 되도록 희석하였으며, 이 시료를 360nm 필터를 사용하여 약 10분간 광조사 한 후, 수면상에 2mL 뿌리고 30분간 용매(클로로포

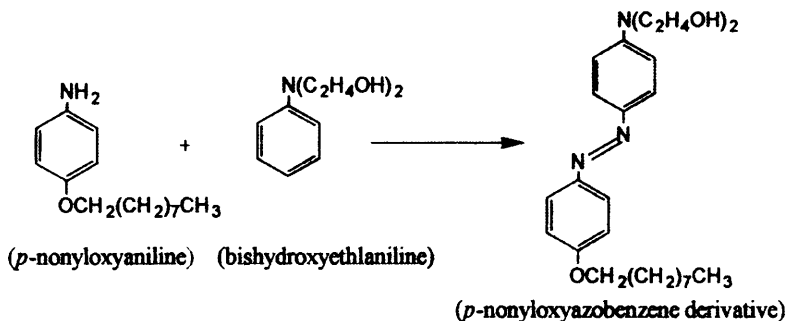


Fig. 2. The synthesis of monomer of *p*-nonyloxyazobenzene derivative.

름)를 제거하였다.

LB법을 이용하여 제작할 수 있는 유기분자는 그 분자구조가 양친매성이라는 공통점을 가지며 양 성질이 균형을 이루고 있는 경우에 기-수 계면에 흡착하여 단분자막을 형성한다. 기-수 계면으로부터 단분자막을 고체기판에 이전시키는 방법은 수직침적법(vertical dipping method)과 수평부착법(horizontal lifting method)이 있는데, 이 중 수직침적법은 Langmuir와 Blodgett가 발전시킨 방법으로서 고체기판을 수직으로 상승 또는 하강을 시키게 되면 기판 위에 단분자층이 누적된다.

본 연구에서 사용한 수직적 방법 Langmuir와 Blodgett가 발전시킨 방법으로서 고체기판을 Fig. 1과 같이 수직으로 상승 또는 하강을 시키게 되면 기판 위에 단분자층이 누적된다. 일정한 표면압력 하에서 상승과 하강을 반복하면 여러 층의 단분자막이 기판 위에 일정한 형태로 적층되어 배열되어지며, 이들 단분자층과 단분자층 사이에는 van der Waals force가 작용되며 고체기판이 친수성이면 단분자막의 위, 아래로 움직일 때, 처음 누적 시에는 상승 시에만 단분자막의 친수성 부분이 고체기판에 누적되고 소수성 부분은 기판과 반대로 향하여 누적된다. 친수 처리된 기판을 사용할 경우 상하운동을 반복하면 친수성기와 소수성기가 서로 마주 보며 누적되는 Y-type의 LB다층막이 얻어진다. LB막을 제작하기 위하여 친수 처리된 quartz plate를 시료를 전개하기 전에 subphase 속으로 침적시켜 두고, *p*-nonyloxyazobenzene 유도체의 합성물 용액을 수면상(trough)에 2mL 뿌리고 10분간 용매(클로로포름)를 제거하였다. Barier speed는 80 cm<sup>2</sup>/min으로 하였고, target pressure는 5mN/m로 했으며, dipper speed는 5mm/min이었고, 물은 초중류수를 사용하여 제작하였다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 20분간 건조시킨다. 건조가 완료된 막은 온도 변화와 산-알칼리 변화 및 광이성질화 현상에 대한 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 1. 용액상에서의 광이성질화 현상 및 $\pi$ -A곡선

Fig. 3은 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 합성하여 클로로포름, 벤젠, 디클로로메탄의 용매에 용해시켜 각각 1.2×10<sup>-3</sup>mmol/L의 농도로 만든 후, 광 조사 전·후의 흡광도를 측정하였으며, 곡선 A는 클로로포름, 곡선 B는 디클로로메탄에 곡선 C는 벤젠에 용해시킨 것이다. 그 결과 Fig. 3에서 보는바와 같

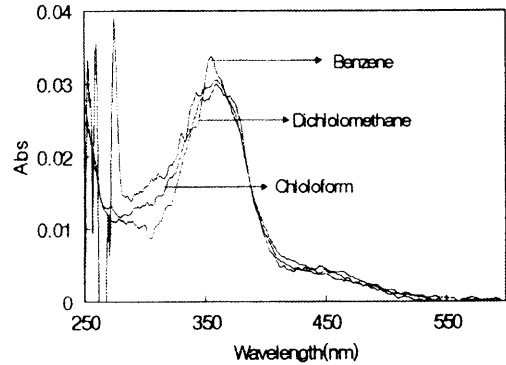


Fig. 3. UV/Vis spectra change of the *p*-nonyloxy azobenzene derivative in several solvents.

이 벤젠과 디클로로메탄을 용매로 사용했을 때 보다 클로로포름을 사용했을 경우가 광 재현성이 좋았다. Fig. 4에서는 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 클로로포름에 1.2×10<sup>-3</sup>mmol 농도로 용해시켜 360nm와 450nm의 필터를 번갈아 사용하여 광 조사한 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 처음 광조사를 하지 않고 흡광도를 측정한 피크(곡선 A)의 최대 흡광도는 0.03이고, 360nm를 5분간 광조사한 피크(곡선 B, D)의 흡광도는 0.005로서 뚜렷한 흡광도 차이가 있다. 그리고 다시 450nm를 광조사한 피크(곡선 C, E)의 흡광도는 초기상태의 흡광도(0.02)에 가까워져 재현됨을 알 수 있다. 이런 현상은 아조기의 이중결합 구조에서 *cis* type과 *trans* type의 이성질체에 의한 것으로 450nm의 광을 조사하면 *trans* type로 존재하고 360nm의 광을 조사하면 *cis* type로 40% 정도가 존재하기 때문이라고 볼 수 있다.

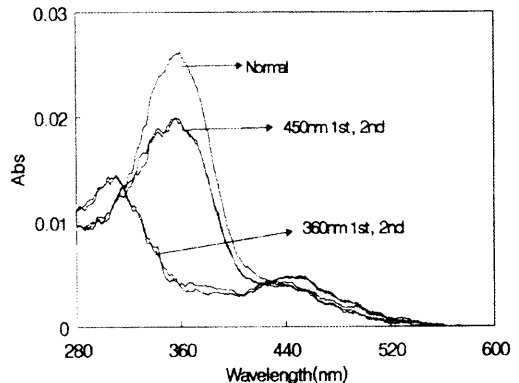


Fig. 4. UV/Vis spectra change of the *p*-nonyloxy azobenzene derivative by light irradiation for 5minutes in chloroform.

Fig. 5는 LB막 제조장치를 이용하여 수면 상에서 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체 분자의 거동을  $\pi$ -A 등온선으로 나타낸 것이다. 일정 온도에서 barrier 막대에 의해 단분자의 면적을 변화시켜 표면압을 분자 면적의 함수로서 측정하는 것을  $\pi$ -A 등온선이라고 부르고, 이것은 3차원에 대하여 압력-체적 등온선에 상당한다. 여기서 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체 단분자막은 면적을 알고 있는 깨끗한 수면에 전개하기 때문에 막 물질 한 분자당의 면적  $A$ 를 간단히 구할 수가 있다. 어떤 물질의 누적막을 만드는 것에는 사전에  $\pi$ -A 등온선을 측정하여 막의 상태를 확인하여 누적 작업의 조건을 결정할 필요가 있다. Fig. 5에서는 수면상의 분자를 일정한 속도로 여러 번 반복해서 압축-확장하여도 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체 분자의  $\pi$ -A 등온선은 똑 같게 나타남을 볼 수 있고, 제막하기 위한 표면압의 조건은 5~20mN/m 임을 알 수 있다.

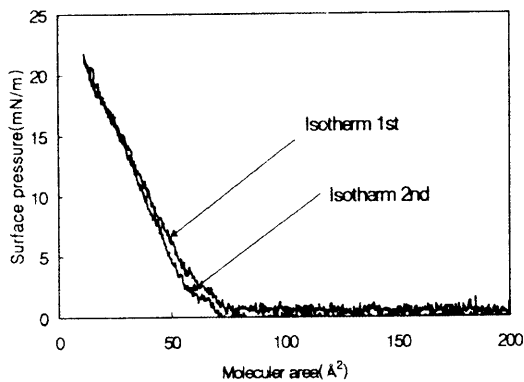


Fig. 5.  $\pi$ -A isotherm of the *p*-nonyloxyazobenzene derivative for disposition LB films.

## 2. LB제막과 광이성질화 현상 측정

광조사에 의해 가시영역의 흡수스펙트럼이 가역적으로 변화하는 현상을 광 가역변색(photochromism)이라 한다. 아조계 분자에는 시스체 및 트랜스체의 2가지 구조가 있다. 즉, 자외광(파장  $\lambda_1$ )의 광조사에 따라 트랜스체가  $\pi$ - $\pi^*$  전이에 기인하여, 트랜스체에서 시스체로 구조를 변화시킨다. 한편, 가시광(파장  $\lambda_2$ )의 광조사에 의해 시스체  $n$ - $\pi^*$  전이에 기인하여 시스체로부터 트랜스체로 그 구조가 변화된다. 아조벤젠 유도체는 아조벤젠 고리와 극성 말단기 간의 메틸렌 사슬 및 말단 알킬 사슬의 길이를 변화시킬 수가 있다. 따라서 극성기가 카르복실 또는 디아민의 경우에는 알킬 체인 길이가 상당히 짧아도 안정한 응축막을 형성하여, LB법에

의해 Y막으로서 누적 가능하다. 아조벤젠 유도체의 LB막에서는 *trans* type에서 *cis* type로 광이성화 반응의 제어도 가능하고, 광으로 구동하는 분자소자로서 연구가 매우 흥미롭다. 즉 아조벤젠의 한쪽인 벤젠 고리에 수산기 등을 도입하여 극성을 부여하고 다른 끝에 장쇄를 붙인 유도체를 사용하여 X형 LB를 형성하면 크다란 분구구조를 갖는 대칭중심이 없는 박막이 얻어지고, 또한 아조벤젠의 한쪽인 벤젠 고리에 alkoxy chain을 붙여, LB막 제조공정을 단축시켜 광이성화 반응을 제어시키는 것도 비선형 광학재료로서 연구되고 있다. 광기능성을 가진 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체는 친수성과 소수성을 가진 양친매성 분자로서 수면상에서 Barrier막대로 분자배열이 용이하고, 친수 처리된 quartz plate에 제막되어진다. Fig. 6은 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 LB막으로 제조하여 흡광도를 측정하는 것이다. Fig. 6에서 보는바와 같이 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 각각의 광 변화를 조사한 결과, 초기상태(곡선 A)의 최대 흡광도는 0.002이고, 360nm(곡선 B, D)의 광조사를 5분 동안 한 후의 흡광도는 0.0015이다. 다시 450nm(곡선 C, E)의 광조사를 5분 동안 하면 초기상태의 최대 흡광도(0.002)로 뚜렷한 재현성이 나타남을 볼 수 있다.

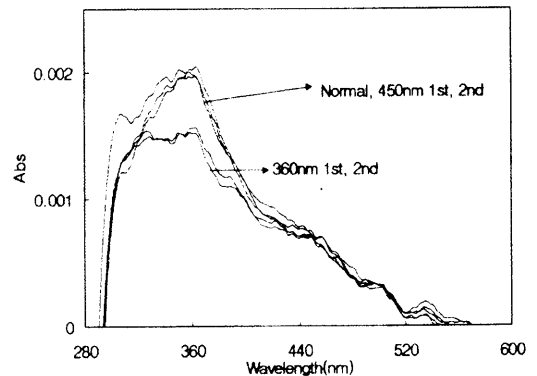


Fig. 6. UV/Vis spectra change of the *p*-nonyloxy azobenzene derivative LB monolayer by light irradiation for 5 minutes.

## 3. LB막 온도 변화에 따른 영향

Fig. 7은 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 LB막 누적 후 60°C와 0°C의 온도로 교대로 변화시켜 얻은 자외-가시광선 스펙트럼으로서 열적 자극에 대한 영향을 나타낸 것이다. 곡선 A는 상온(23°C)에서의 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것으로 최대 흡광도가 360nm 부근에서 0.003이었고, 곡선 B는 60°C에서 5분간 침적시킨 후 관찰한 자외-가시광선 스

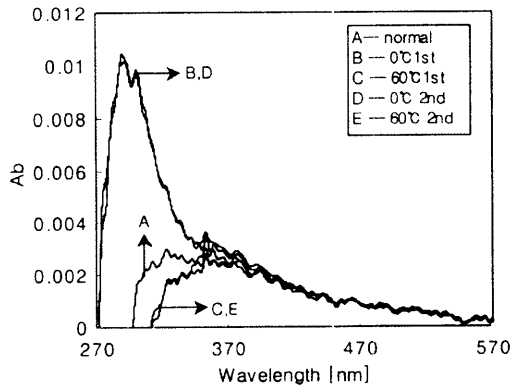


Fig. 7. UV/Vis spectra change of the *p*-nonyloxy azobenzene derivative LB monolayer in change of temperatures for 5minutes.

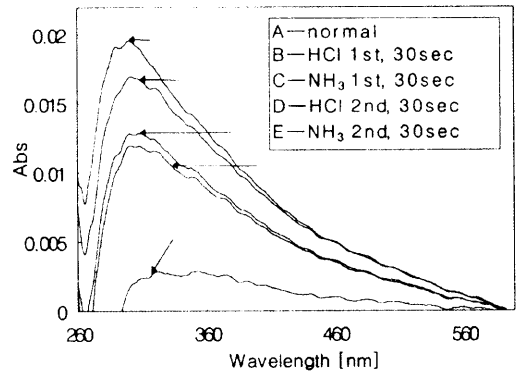


Fig. 8. UV/Vis spectra change of the *p*-nonyloxy azobenzene derivative LB monolayer in change of pH.

펙트럼으로 최대 흡광도가 270nm 부근에서 0.01까지 증가하였다. 곡선 C는 0°C에서 5분간 침적시킨 후 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것으로 최대 흡광도가 360nm부근 0.0028까지 다시 감소하였다. 곡선 D와 E는 다시 60°C와 0°C로 5분간 침적시켜 자외-가시 스펙트럼을 측정할 것인데, 이것은 곡선 B와 C에서 보이는 온도에 의한 이성화 현상이 재현성이 있는지 확인한 것이다. 그 결과 LB막의 열적 변화에 따른 흡광도 변화가 확연히 나타났고, 열 자극에 대한 재현성 또한 잘 나타남을 알 수 있었다.

4. LB막의 산-알칼리의 영향

*p*-Nonyloxyazobenzene 유도체를 LB막 제조 후 산-알칼리 변화에 대한 영향을 알아보기 위해 HCl 가스와 NH<sub>3</sub> 가스를 사용하여 교대로 30초 동안 노출시켰을 때의 자외-가시광선 스펙트럼 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는바와 같이 곡선 A는 산-알칼리 가스에 노출되기 전의 곡선이고, 곡선 B, C, D, E는 HCl 가스와 NH<sub>3</sub> 가스를 교대로 30초간 노출한 것이다. 곡선 A의 최대 흡광도는 0.0025이고, 곡선 B는 0.016, 곡선 C는 0.012, 곡선 D는 0.019, 곡선 E는 0.0125이다. 이 결과는 산-알칼리의 영향에 의해 흡광도 변화가 잘 재현됨을 보여준다.

4. 결론

*p*-Nonyloxyazobenzene 유도체를 합성하여 용액과 LB막 상태에서의 광이성질화 현상과 온도 및 산-알칼리의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. *p*-Nonyloxyazobenzene 유도체의 용매에 대한 영향을 조사한 결과 클로로포름 용매 상태 광재현성이 가장 좋았다.
2. *p*-Nonyloxyazobenzene 유도체를 수면상에 전개한 액체-고체막 영역에서  $\pi$ -A 등온선을 고려하면 제막 압력은 5~20nm/m였고, 수회 압축-확장하여도 기울기가 일정한 직선을 이루며 재현되므로 이 단분자는 수면상에서 안정함을 알 수 있다.
3. LB막의 광이성질화 현상은 재현성이 좋음을 알 수 있다.
4. LB막 상에서 열적 자극이나 산-알칼리 자극에서도 흡광도의 재현성이 좋음을 알 수 있다.

참고문헌

- 1) 岩本光正, 眞島豊, 應用物理, **59**, 1346(1990).
- 2) S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, **9**, 1086(1993).
- 3) K. H. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **13**(1), 75(1996).
- 4) M. Iwamoto, Y. Majina, H. Naruse, *J. Appl. Phys.* **72**(4), 14 (1992).
- 5) K. H. Park and J. D. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**(3), 91(1998).
- 6) K. H. Park and S. R. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**(1), 55(1998).