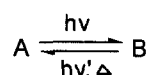


변색성 기능성 염료의 합성 및 응용

김성훈

1. 서론

합성 염료는 약 140년의 화학 역사를 가지고 있으며 Perkin이 최초의 합성 염료인 Mauve를 합성한 이래 수많은 화학자들이 염료합성에 관심을 가져 왔다. 염료와 안료는 착색을 목적으로 사용되어온 기능성 색소라 할 수 있다. 이와는 달리 착색이외의 기능을 가지는 색소를 일반적으로 기능성 색소라 한다. 색소가 가지는 물리적 화학적 성질을 이용해 기능성 색소를 단독으로 또는 다른 재료와 복합 시킴으로써 새로운 기능을 발현시킬 수 있다면 색소는 광범위한 분야에 걸쳐 이용될 수 있는 신소재라 할 수 있다. 색소의 색상이 외계의 영향에 의하여 변화하는 현상을 변색성(chromism)이라 한다. 종래 염·안료에서는 이용되지 않았던 변색성을 가지는 색소도 착색이외의 기능성이라는 관점에서 본다면 화학, 열, 광, 전기 등 다양한 분야에의 응용이 가능하다.



위 식에 있어서 물질 A에 외부로부터 물리적인 자극을 부여하면 흡수파장이 다른 물질 B가 생성되며, 그 자극을 제거하거나 다른 에너지를 가하면 다시 물질 A로 돌아가는 현상은 최초에 가해진 에너지에 따라 photochromism(광), thermochromism(열), electrochromism(전기), piezochromism(압력), solvatochromism(용매), holochromism(pH) 등으로 분류된다. 본고에서는 주로 실용성의

관점에서 본 변색성 색소에 관해 소개하고자 한다.

2. Photochromic 색소

광에 의해 분자구조가 변하는 주된 반응으로는 a) ion 해리, b) trans-cis 광이성화, c) 수소 이동, d) 원자가 이성화, e) 산화 환원 등이 있으며 대표적인 예를 Figure 1에 나타냈다[1].

한편 19세기 후반부터 현재까지 많은 유기체 photochromic 화합물이 제안되었으나 실용적인 면에서 돌파구를 찾은 것은 최근이다. 유기체 photochromic 화합물은 무기체에 비해 색농도가 크며, 색채가 선명하므로 시각과 직접 관계가 있는 기능성 색소로서의 개발이 주목된다. 유기체의 photochromic 물질은 일반적으로 광에 대해 불안정한 특성이 있다. 그 중에서도 내구성이 있는 화합물로는 indolino spiroopyran이라고 알려져 있으나 이 역시 내광성과 반복성에 대한 안정성

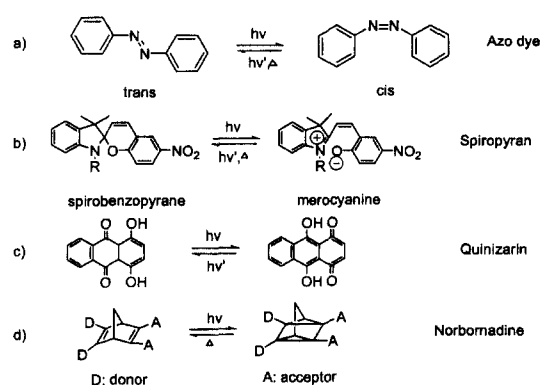


Figure 1. Photochromic성 유기화합물.

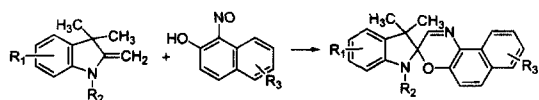
Synthesis and Application of Functional Chromic Dye/Sung-Hoon Kim

경북대학교 공과대학 염색공학과 교수, (702-701) 대구 북구 산격동 1370, Phone: 053)950-5641, Fax: 053)950-6617, e-mail: shokim@knu.ac.kr

이 만족할 수준은 아니다.

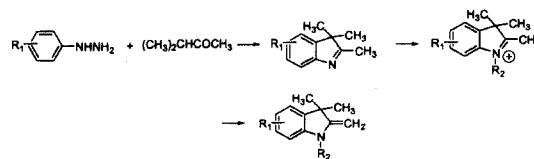
spiropyran 광변색성 색소의 스피로탄소에 이중 결합으로 연결된 탄소원자의 하나를 질소원자로 치환시킨 것이 spiroxazine이며 내광성 및 반복사용성이 spiropyran계보다 매우 우수한 성질을 나타낸다.

이들의 화학구조는 중앙의 스피로 탄소를 중심으로 양쪽 2개의 환이 서로 직교하고 있다. 이 구조는 특정파장의 빛에 의해 개열되어 색을 나타내게 된다. spiroxazine계 색소의 일반적인 합성법은 다음 반응식에 나타낸 바와 같이 2-methylene indoline과 nitrosonaphthol 또는 그 유도체들과의 축합반응이 기본이다[2].



대표적인 2-methylene indoline으로는 Fisher's base인 1,3,3-trimethyl-2-methylene indoline이 있으며 이것은 치환된 phenyl hydrazine과 3-methyl-2-butanone을 산성조건하에서 반응시켜 indolenine 유도체로 만들고 이것을 4급화시킨 후 알칼리처리하면 얻을 수 있다.

spiroxazine은 에탄올 중에서는 근자외영역 345 nm($\epsilon=4.76 \times 10^3$), 297 nm($\epsilon=6.53 \times 10^3$)에 흡수대를 나타낸다[3]. 대부분의 spironaphthoxazine



색소는 용매의 영향을 거의 받지 않으며 자외선에 의해 청색으로 발색한다. 실온에서의 소색속도가 빠르기 때문에 자외선을 조사하면서 흡수스펙트라를 측정해야만 된다. Chu는 실온에서 착색체의 흡수스펙트라 측정이 곤란하므로 저온에서 측정하는 방법을 보고하였다[3]. 즉 -60 °C에서는 소색반응이 일어나지 않으므로 -75 °C까지 냉각한 후 발색종의 흡수스펙트라를 측정했다.

실제 spiroxazine 색소는 고분자 기질에 용해 분산시켜 이용하기 때문에 고분자속에서의 발색성을 조사할 필요가 있다. Chu는 몇 가지 spiroxazine계 유도체를 cellulose acetate butyrate에 용해 분산시켜 발색성을 조사했다[4]. 발색시의 최대흡수파장에 있어서 자외선 조사 전후의 흡광도차를 Table 1에 나타내었는데 이로부터 ally기, alkoxy기의 도입은 발색농도를 증가시키는데에 유효하다고 생각된다.

3. Spiroxazine계 색소의 응용

photochromism은 기본적으로는 광의 작용에 의

Table 1. Cellulose acetate butyrate 중에서 spiroxazine류의 광발색성

	R ₁ = R ₂ = H		R ₁ = OCH ₃		R ₂ = OCH ₃	
	V.T.(%) ^{a)}	ΔA ^{b)}	V.T.(%)	ΔA	V.T.(%)	ΔA
R ₃ , R ₄ =H	88	0.9	87	1.4	57	1.8
5-Cl	89	0.9	89	1.1	79	1.4
5-Me	87	1.4	86	1.8	46	2.1
6-Me	88	1.1		861.8		
4 or 6, 5-diMe	83	1.4	78	2.6		
4,7-diMe	85	1.3	78	2.2		

^{a)}초기투과율, ^{b)}610 mm에 있어서 U.V조사후의 흡광도차

해 일어나는 2분자간(A↔B)의 가역적인 반응이다. 이때 A→B, B→A 양쪽 모두에 광이 관련된다면 P(photochromism)형, B→A 경우가 열적으로 진행된다면 T(thermal)형이라 한다. 실용적으로 이용되고 있는 spiropyran은 전형적인 T형 색소이다. spiropyran 류에 비해 spiroxazine의 연구개발은 그 역사가 오래되지 않았다. Brown의 "Photochromism"[1]에는 1,3,3-trimethyl 유도체와 5위치가 Cl로 치환된 spiroxazine 유도체에 관해 기재되어 있고, 1967년 Fujis사는 사진 필름에서 spiroxazine의 응용에 관한 특허[5]를 출원했다. 그 후 Chu에 의해 광학적 특성이 보고되었으며 산화방지제의 첨가에 의해 내광성을 향상시킬 수 있게 되었으므로 연구개발에 박차를 가하기 시작했다. spiroxazine의 α , β 두 환구조에 따라서도 흡수파장이 달라지지만, 치환기를 변화시킴으로써 흡수파장을 이동시킬 수 있다. 현재 실용화된 것은 청색과 적자색을 나타내는 것이지만 합성법의 발달에 따라 다른 여러 색상들의 창출이 기대되는 실정이다.

3.1. 고분자 재료화

spiroxazine류를 광발색형 제품으로 이용하기 위해서는 1) 반복 사용성, 2) 발색 및 소색속도, 3) 발색 농도, 4) 고온하에서의 발색 안정, 5) 성형 가공온도에서의 내열성 등의 조건을 만족시켜야만 한다. 이들의 기본성능은 여러 요인에 의해 영향받지만 고분자 재료에 분산용해시킬 경우에는 고분자재료의 종류, 상용성, 광안정제와 산화방지제, 각종 첨가제, 대기중의 공기 등을 고려할 필요가 있다. 이때 이용되는 고분자재료로서는 polymethacrylate계, cellulose계, polyvinylbutyral계, polyester계, polystyrene계 등에 폭 넓게 이용되지만 polyvinylchloride, ethylene-vinylchloride의 공중합체와 같이 할로겐 원자가 포함된 계에는 사용되지 않는다. spiroxazine류의 반복사용 안정성은 다른 유기 photochromic 화합물보다는 뛰어나지만 실용화를 생각한다면 충분하다고 할 수 없다. 유기 니켈계 광안정제가 노화방지에 유효하다고 알려져 있다. 각종 첨가제의 존재하에

Table 2. 유기 니켈계 및 기타 광안정제의 첨가효과

	24시간 노광후 발색성(%)
무첨가	0
Cyanorb UV9	18
Cyanorb UV24	24
Tinuvin P	16
Cyanorb UV1084	68
Irgastab 2002	54
Rylex NBC	43
UV-Chek AM-105	33
UV-Chek AM-205	63

spiroxazine계 색소를 fadometer로 20시간 5회 반복해 노광시킨 후 photochromic 특성을 Table 2에 나타냈다[3].

니켈계 광안정제는 자체가 색을 가지며 용해성이 떨어진다는 결점이 있으나 bisphenol 유도체, hydroxy 안식향산유도체, hindered phenol류와 같은 phenol성 화합물은 무색이며 발색 농도를 향상시킨다고 알려져 있다. 일반적 성형법으로서는 아래와 같이 여러 가지 특허가 출원되어 있다:

- 1) monomer중에 spiroxazine을 첨가한 후 중합체를 성형
- 2) 직접 고분자와 섞어서 성형
- 3) 성형후, 수지에 표면코팅

예를 들면, 광량 조절을 목적으로 하는 photochromic 필름을 제조하기 위해서는 기계적 강도와 유연성, 투명성이 고려되어야 하며 플라스틱 렌즈의 제조에 있어서는 단량체인 diethylenglycol bisaryl carbonate에 spiroxazine류를 첨가해 중합시키는 방법을 취하고 있다. 이러한 필름 또는 시트상의 재료는 플라스틱 안경, 스키용 안경, sunvisor, 자동차 및 건물의 창에 사용되는 필름 등의 패션감각을 가진 광량 조절품으로서 이용되고 있다. 특히 광에 의해 변색하는 플라스틱 안경은 무기계 안경에 비해 가볍고 충격강도도 강하므로 연구개발에 활기를 띠고 있다.

3.2. 섬유재료화

photochromic 재료를 섬유재료와 조합시킨 예

Table 3. [Colormic Print] T-셔츠의 성능

	청색	적자색	
내광견뢰도	4급 이상	3급 이상	JIS L-0842 Fadometer
마찰견뢰도	4~5급	4~5급	JIS L-0849
세탁103법	변퇴색 4~5급		JIS L-0217

도 많이 있다. 기술적으로는 photochromic polymer의 미립자의 개발이 중요한 부분을 차지한다. 이 미립자를 잉크화해서 screen 인쇄함으로써 여러 가지 photochromic 제품을 기대할 수 있다. 섬유분야에 photochromic 소재를 응용한 방법으로는 다음 두 가지를 들 수 있다.

Print : screen 인쇄에 의한 print, 또는 전사법이 있으며, T-셔츠에 인쇄함으로써 일광의 차로서 변색효과를 나타낼 수 있다. 예를 들어 KO-MATSU(주)에서 판매하고 있는 [Colormic Print] T-셔츠의 기능시험결과를 Table 3에 나타냈다. 여기서 청색과 적자색의 spiroxazine 색소를 사용했다. 실크 스크린잉크에는 유성과 수성이 있다. 종래에는 마이크로캡슐화에 의해 잉크를 제조하였으나 최근에는 중합법에 의한 광변색성 고분자의 미립자가 제조되게 되었으므로 이를 분산한 수성, 유성 잉크가 제조되게 되었다.

이 photochromic 미립자는 현탁중합에 의해 제조되며 완전 구상으로서 직경이 7~8 μm로 알려져 있다. 마이크로캡슐보다는 가격면에서도 유리하며 내압성, 내열성도 뛰어나다. photochromic 색소의 미립자화는 내용제성이 뛰어나는 뿐만 아니라, 세제, 중금속이온, 분산제 등 환경의 영향을 받지 않으므로 이들 특성을 살려 각종 섬유제품 뿐만 아니라 가죽, 종이의 인쇄에도 응용되고 있다.

용융방사 : polypropylene, polyester 등에 spiroxazine계의 색소를 용융시켜 이것을 원사로서 monofilament, multifilament의 상태로 제조하는 기술이 확립되어 있으며, 이 photochromic 섬유를 사용해 다양한 섬유제품을 생산할 수 있게 되었다. 이 경우 빛이 없을 때는 보이지 않던 무늬가 일광하에서는 착색된 무늬로 나타나게 된다. 또 일광에 의한 변색농도로부터 간편히 자외선

광량의 정도를 알아 볼 수 있다.

3.3. 기능성 고분자에의 응용

photochromic 혹은 thermochromic 색소를 고분자 기질내에 혼합하여 광 또는 열에 의한 변색을 유발하는 것뿐만 아니라 이들 색소를 고분자와 결합시켜 기능성 고분자 재료화하려는 연구가 많이 되고 있다. Ringdorf[6]와 Ikeda[7]등은 액정 고분자에 photochromic 색소를 결합시켜 광기록 매체로의 타당성을 검토했다. 이와 같이 고분자의 액정성질과 photochromic 성질을 결합시키면 광기록매체, 비선형광매체 및 integrated optical device에의 응용이 가능하다고 알려져 있다.

Ichimura[8]와 Seki[9]등은 기판위에 azo benzene과 spiroxazine과 같은 photochromic 분자층을 도입하여 광조사함에 따라 수 μm 두께의 nematic 액정상 전체의 수직/수평배향을 조절할 수 있는 현상을 보고 했으며 이를 "Command Surface"라 칭했다. spiroxazine에 관해서도 분자 설계가 되어 Command Surface에 가시편광 및 자외편광에 의한 액정분자의 배향억제에 성공했다. Krongauz 등은 spiroxazine이 포함된 몇몇 고분자를 합성하여 이들의 발색특성 및 소색속도를 조사하였으며 2색성비 및 액정고분자에의 응용에 관해서도 검토한 바 있다.

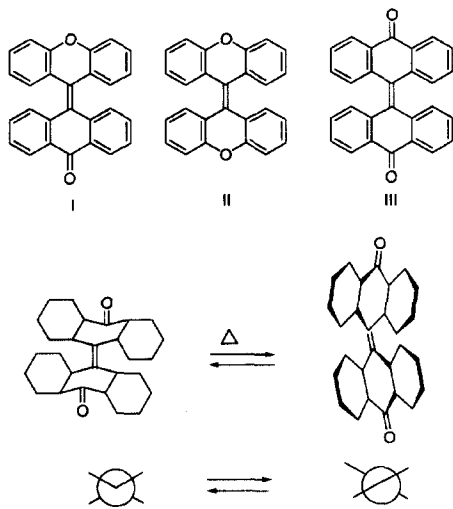
4. 열 변색성

변색성에 있어서 외부로부터의 물리적 자극이 열인 경우에는 열변색성(thermochromism)이라 한다. 유기화합물의 chromism에 필요한 활성화 에너지(EA)는 ~150 kJ/mol 정도이다. 광에너지의 경우 350 nm의 광은 330 kJ/einstein의 에너지를 가지며 A와 B간의 여기상태를 거쳐 상태를 변화시키는데 충분한 에너지이므로 광에너지에 의한 photochromism을 나타내는 유기화합물은 많이 있다. 그러나 열에너지에 의해 상기 에너지 장벽을 넘기 위해서는 150 kW/sec 정도의 대용량의 에너지가 필요하므로 thermochromism을 나타내기 위해서는 A와 B의 에너지차(ΔH)가 작지 않

으면 A-B간의 변화가 일어나기 힘들다. 또한, EA가 작기 때문에 B로부터 A로의 역반응이 일어나기 쉽고 열원을 제거하면 B의 착색상태를 유지하기가 힘들게 된다. 온도에 따라 가역적으로 색상이 변하는 도료 등에 응용할 경우에는 가역반응속도가 큰 계가 요구되지만 인쇄, 정보입력 등에 응용할 경우에는 착색종 B의 상태를 그대로 유지시켜줄 필요가 있다. 이러한 경우에는 색소 단독으로는 불가능하며 생성한 B의 안정화에는 용제 또는 고분자와 같은 외적 인자의 힘이 필요하게 된다. thermochromism 현상을 화학적으로 분류하여 대표적인 화합물에 대해 가역과정을 나타냈다.

4.1. 에틸렌 결합의 뒤틀림

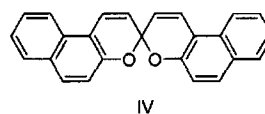
bianthrone(I)의 결정이 압력을 가함에 의해 녹색을 나타내며(piezochromism), 용매중에서는 열변색성, 광변색성을 나타낸다는 것이 Mayer에 의해 알려졌으며[10], 그 유도체들이 다수 합성되었다. 그 이외의 대표적 화합물의 구조를 나타냈다(II, III). 발색기구는 나비형태의 에틸렌 결합이 60° 정도 뒤틀려 있으며 이것이 평면 구조가 됨으로써 착색된다. I, II의 A-B간의 에너지 차는 14 kJ/mol로 작으며 1,1' 위치에 치환기를 도입할 경우 ΔH 가 증가해 열평형의 이동이 어렵게 된다. 예를 들면 F 원자를 도입하면 고온에서만 열변색성



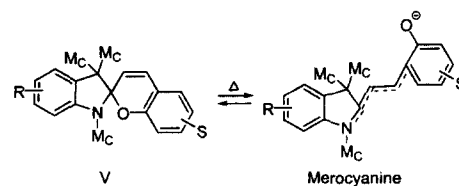
을 나타내게 되며, 메틸기의 경우에는 열변색성을 나타내지 않는다. 메틸기의 입체장애에 의해 ΔH 는 36 kJ/mol로 증가하게 된다.

4.2. 이온 해리

spiropy란의 개환 : 무색의 di- β -naphthospiropyran(IV) 결정 또는 이를 비극성 용매에 녹인 후 가열할 경우 청자색을 나타내며 냉각하면 원래의 색으로 돌아가는 현상이 1926년에 발견되었다[11]. 그 후, indolinobenzospiropyran(V) 등 60종 이상의 spiro 화합물이 열변색성을 나타내는 것이 보고되었다.

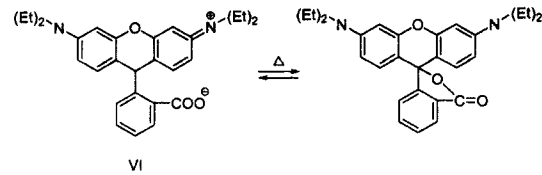


spiro 화합물은 열 또는 광에 의해 정전하를 가지는 부분과 음전하를 가지는 부분이 spiro 탄소를 중심으로 merocyanine 구조를 가지므로써 발색한다. 또한 질소의 positivity와 pyran환의 negativity를 증대시킬수 있는 치환기는 개환상태를 안정화 시켜 열변색성을 증대시킨다. 소색 과정에서 계산된 ΔH 는 12~30 kJ/mol, EA는 46~80 kJ/mol 범위이며 용제의 종류에 따라 열변색특성이 변화된다.



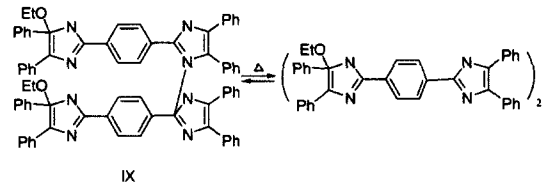
락톤의 개환 : triphenylmethane계 색소의 카티온부를 락톤환으로 한 색소는 phenolphthalein과 같이 산-염기 반응에 의해 개환되어 발색종이 된다. 락톤환의 개환상태 구조는 열에너지에 의한 triphenylmethane계 색소로 알려져 있다. propanol과 octanol 중에서 rhodamine B(VI)의 π - π^* 천이에 의한 강한 적색 흡수대는 고온에서는 감소된다. 락톤환과 양성이온형의 화학평형은 고온에서는 류코형이 안정하기 때문에 역열변색성을 나타

낸다.



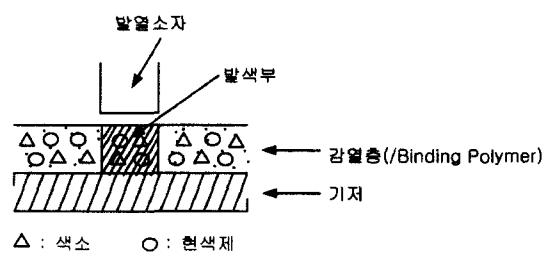
4.3. 라디칼의 생성

triarylimidazole 유도체(IX)는 열반응에 의해 가역적으로 radical을 생성하여 열변색성을 나타낸다. 실온에서는 담황색이지만 70 °C 이상에서는 2량체가 라디칼로 해리되어 녹색이 된다. 라디칼 특유의 671 nm와 장파장측에 흡수대를 가지며 열변색에 따른 흡수대의 파장 차이가 크다.



5. 열 변색성의 응용

열에너지에 의해 기록상을 형성시키는 방법에는 계의 상변환 또는 색소를 용해, 승화시키는 물리적 방법과 색소 중간체로 열반응에 의해 정착시키는 것 또는 열 용해에 의해 산-염기 반응을 유발시키는 화학적 방법이 있으며 이 두 방법은 모두 실용화되어 있다. 발색제와 현색제를 바인더내에 분산시킨 후 발연체에 의해 현색제와 바인더가 용해되어 발색하는 감열색소는 착색체와 친화성이 큰 유지, 가소제, 염기성 물질과 접촉하면 소색되어 가역적인 색변화를 나타낸다.



감열색소는 pH 지시약과 같이 산-염기 반응에 의해 변화하기 때문에 엄밀하게는 열변색 색소의 부류에는 해당되지 않지만 열에너지에 의해 색을 나타내며, 소색 또한 열반응에 의해 가능하게 된다. 색조, 경제성에 뛰어난 각종 프린터 기록지 등의 용도가 확대되어 가고 있기 때문에 열변색 색소의 응용 예를 아래에 소개한다.

5.1. 감열색소의 발색 기구

감열색소에는 spiro 화합물(X), dihydroquinoxaline 유도체(XI)가 제안되어 있으며, 안정성, 색조의 선명성이라는 관점에서는 crystal violet lactone(XIII), fluorine(XIII) 등 triphenylmethane 색소를 락톤화시킨 류코 염료가 이용되고 있다. 발색기구는 Figure 2에 나타난 바와 같이 색소의 염기성기가 proton산의 현색제와 접촉하면 분자 내 전자 이동이 일어나며 락톤환이 개환되어 양성이온 구조가 되어 발색된다.

감열색소로 색소를 혼합하면 보색관계에 의해 목적으로 하는 색상을 얻을 수 있으나 각 색소의 용점이 다르며 온도 범위에 따른 감도가 다르기 때문에 단일물질로서 목적으로 하는 색상을 발현시키는 것이 바람직하다. 치환기의 차이에 따른 색조의 변화를 fluorane계 색소를 예로 든다. XIII의 3-위치에 메틸기를 도입한 색소는 477 nm(log=4.19)와 592 nm(log=4.19)에 흡수대를

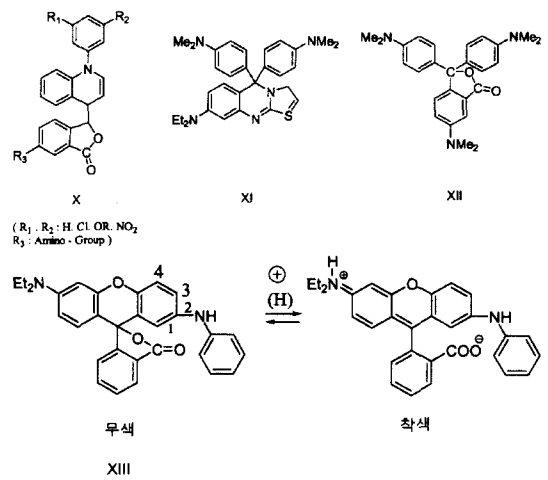


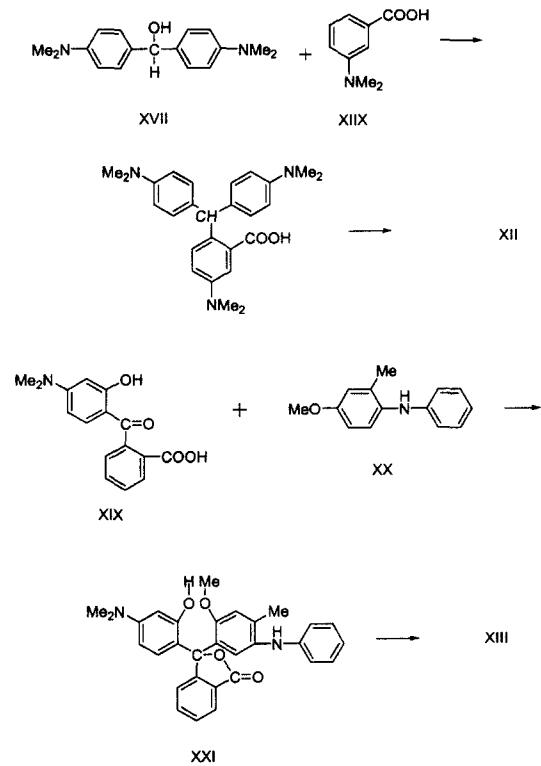
Figure 2. 감열색소의 발색 기구.

나타내며 흡광계수가 같은 단파장측의 흡수대와 장파장측의 흡수대가 보색관계에 있어서 흑색을 나타낸다. 반도체 레이저를 광원으로 하는 정보 기록을 위해서 700~900 nm의 근적외영역에 흡수를 가지는 색소도 개발되어 이용되고 있다.

5.2. 감열색소의 기본적 합성법

crystal violet lactone(XII), fluorine 색소(XIII-III)는 1960년대의 미국의 NCR사의 기술을 모체로 하여 각종의 합성법이 보고되어 있으며 대표적인 합성법을 아래에 나타냈다. N,N-tetramethyl-4,4'-diamino benzhydrol과 m-dimethyl 안식향산과의 반응은 triphenylmethane 골격을 형성시키는 대표적인 반응이며 그 다음 단계에서 락톤환의 형성은 초기에는 과산화이연 등의 산화제를 사용하여 수율, 순도가 뒤떨어졌다. 수용성 코발트 착체를 촉매로 하여 과산화수소, 또는 공기산화에 의해 고품질의 색소가 정량적으로 얻어진다.

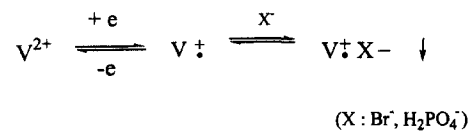
dimethylamino phenol과 무수프탈산과의



Friedel-Craft 반응에 의해 합성된 XIX와 alkozy acetamide와 bromobenzene을 ullmann 반응에 의해 합성한 XX와를 황산중에서 phthalide 화합물(XXI)로 축합시킨다. 알칼리 수용액중에서 환을 시키므로써 85%의 수율로 fluorane 색소를 얻을 수 있다.

6. 전기 변색성

어떠한 물질에 전압을 가하던지 전류를 통하게 하면 색상의 변화가 일어나는 현상을 전기변색성이라 한다. 전기변색물질을 표시용 재료로 사용하자는 발상은 이미 1960년도에 있었으며 1973년에 Scoot 등에 의해 heptyl viologen이 응용된 후 viologen는 대표적인 유기 전기 변색 물질로 응용되었다[12]. 전기 변색특성을 가지는 무기 화합물로 잘 알려진 것은 WO₃ 등의 천이 금속의 산화물이며 전기 화학적 환원에 의해 전자와 카티온이 동시에 주입되어 발색한다. viologen의 경우의 색상 변화는 다음식에 나타낸 바와 같이, 착색종은 환원된 viologen cation radical이다. 표시용으로서의 실용적입장에서는 수용액 중에서 무색의 산화형에서부터 전기화학환원에 의해 생성되는 착색된 불용성의 radical ion 염이 cathode 상에 필름상으로 석출하여 전기화학산화에 의해 가역적으로 원래의 상태로 돌아가야만 한다.



질소상의 치환기를 변화시킴에 따라 heptyl viologen cyano biphenyl viologen(녹색), viologen polymer(청색) 등 각종 발색체가 얻어지지만, 반복사용하면 환원생성물이 비가역적으로 석출하여 가역성이 없어진다는 문제점이 있다. 착색종인 radical ion 필름의 안정성은 대이온의 종류에 따라 다르며, viologen의 대칭성, 입체적 요인도 영향을 끼친다.

참고문헌

1. G. H. Brown, "Photochromism", Wiley, New York, 1971.
2. H. Durr, Y. Ma, and G. Corterllazo, *Synthesis*, March, 294(1995).
3. N. Y. Chu, *Can. J. Chem.*, **61**, 300(1983).
4. N. Y. Chu, *Solar Energy Materials*, **14**, 215(1986).
5. 특공소, 45-28892.
6. C. A. Dittrich and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int.*, **30**, 76(1991).
7. T. Ikeda, S. Kurikara, D. B. Karanjit, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 3938(1990).
8. K. Ichimura in "Photochemical Processes in Organized Molecular System"(K. Honda Ed.), Elsevier Science Publishers, p.343, 1991.
9. T. Seki, *Polymer*, **41**, 844(1992).
10. H. Maryer, *Monatsh.*, **30**, 165(1909).
11. R. Dickison and I. M. Heibron, *J. Chem. Soc.*, **14**, (1927).
12. C. J. Schoot, J. J. Ponjee, H. T. van Dam, R. A. van Doorn, and P. T. Bolwyn, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 64(1973).