

## Alkyloxyazobenzene 유도체의 광이성질화 현상에 관한 연구

### A Study on the Photoisomerization of the Alkyloxyazobenzene Derivatives.

박 근호 · 김 성일 · 강 동완 · 김 범준 · 박 태곤  
(Keun-Ho. Park, Sung-Il. Kim, Dong-Wan. Kang, Beom-Joon. Kim and Tea-Gone. Park)

#### Abstract

We synthesized the *P*-nonyloxyazobenzene derivatives with functional structures and carried out this experiment 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 Langmuir-Blodgett(LB) monolayer films was induced to photoisomerization by alternative irradiation lights, temperatures respectively.

Key Words(중요용어) : *P*-nonyloxyazobenzene, Irradiation, LB monolayer, Photoisomerization.

#### 1. 서론

유기분자 소자는 현재 이용되고 있는 무기화합물에 의한 전자재료와는 달리 분자 level에서의 구조제어와 전자상태의 제어가 용이한 분자소자이어야 가능하다. 따라서 이와 같은 제어가 용이한 분자누적법인 LB법[1]에 의한 유기 초박막 소자의 개발이 기대되고 있다. 이런 관점에서 유기분자에 바탕을 둔 분자 level의 유기 초박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.[2~3] 그리고 LB막을 제조하여 기능성의 유무를 측정하기 위해서는 우선 다양한 기능성 유기물질을 합성하고, 더 나아가 이것을 토대로 Langmuire(L)막과 LB막, 그 밖의 다른 형태로서 유기 합성물에 기능성을 부여하는 연구가 진행되어야 한다[4].

본 연구에서는 아조화합물[5]을 함유한 물질을 합성하고 그것을 용매에 녹인 용액으로 LB films을 제작하여 광조사에 따른 자외가시스펙트럼의 거동을 조사하여 광메모리나 광스위치 등의 광학소자로서 이용할 수 있는가를 검토하였다.

#### 2. 이론

광조사에 의해 가시영역의 흡수스펙트럼이 가역적으로 변화는 현상을 Photochromism이라 한다. Fig.1에서 보이는 것과 같이 아조계 분자에는 시스체 및 트랜스체의 2가지 구조가 있다. 즉, 자외광(파장  $\lambda_1$ )의 광조사에 따라 트랜스체에  $\pi-\pi^*$  전이에 기인하여, 트랜스체에서 시스체로 구조를 변화시킨다. 한편, 가시광(파장  $\lambda_2$ )의 광조사에 의해 시스체  $n-\pi^*$  전이에 기인하여 시스체로부터 트랜스체로 그 구조가 변화된다.

LB법을 이용하여 제작할 수 있는 유기분자는 그 분자구조가 양친매성이라는 공통점이 있으며 양 성질이 균형을 이루고 있는 경우에 기-수 계면에 흡착하여 단분자막을 형성한다. 기-수 계면으로부터 단분자막을 교체기판 위에 이전 시키는 방법은 수직침적법

\* 창원대학교 공업화학과  
(경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교  
Fax : 0551-283-6465  
E-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr)

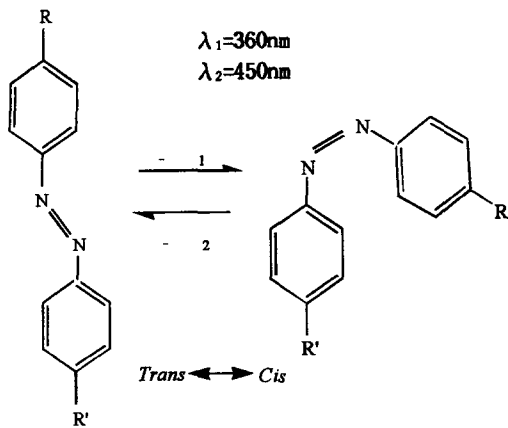


Fig.1 Structures of the *cis-trans* isomerization.

(vertical dipping method)과 수평 부착법(horizontal lifting method)이 있다. 이 중 수직 침적법은 Langmuir와 Blodgett가 발전시킨 방법으로서 고체기판을 수직으로 상승 또는 하강을 시키게 되면 기판 위에 단분자층이 누적된다.

### 3. 실험

*p*-Nonyloxyaniline 1g ( $4.24 \times 10^{-3}$  mol) 3% 염산 10ml를 반응기에 넣고 빙욕 중에서 아질산 나트륨 ( $\text{NaNO}_2$ ) 0.292g ( $4.24 \times 10^{-3}$  mol)을 녹인 수용액 4mL를 반응물에 넣고 1시간 교반시킨 반응액과 *n*-phenyldiethanolamine 0.76g ( $4.24 \times 10^{-3}$  mol)을 녹인 농염산 용액 10mL를 삼구플라스크에 넣고 빙욕 중에서 12시간 교반시킨 후, 반응액을 포화질산 나트륨용액 중에 투입하여 침전물을 여별하고 물로 세정한다. 생성물을 ethanol에서 재결정하고 진공건조시킨다. 합성된 *p*-Nonyloxyazobenzene 유도체를 클로로포름에 용해시켜서 ( $1.2 \times 10^{-2}$  mmol) 메스플라스크에 넣고 밀봉시킨다. 시료를 360nm 필터를 사용하여 약 10분간 광조사 한 후, 수면 상에 2mL 뿌리고 10분간 용매(클로로포름)를 제거하였다. 이후 Barrier speed는  $80 \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 하였고, Target pressure는  $5 \text{ mN/m}$ 로 했으며, Dipper speed는  $5 \text{ mm/min}$ 이었고, 물은 초정류수를 사용하여 제막하였다. 광조사 장치와 LB막 제막장치는 Fig.2와 Fig.3에 나타나 있다.

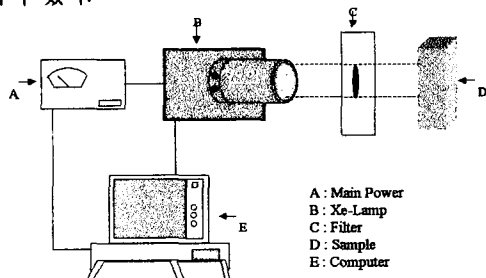


Fig.2. Schematic diagrams of the light irradiation apparatus.

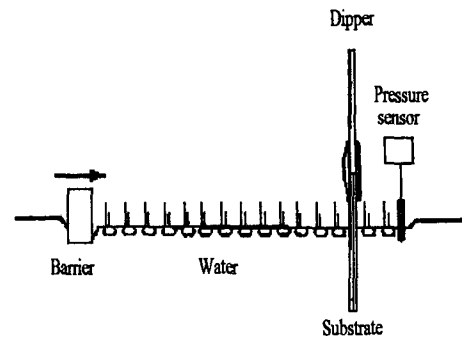


Fig.3. Schematic diagram of the apparatus for deposition of LB film.

### 4. 실험결과 및 고찰

*p*-nonyloxyaniline 을 아조-착지음 반응을 시켜 40%(수득율)의 아주 진한 보라색 고체를 얻었다. 그리고 Fig.4 는 이것을 FT-IR로 측정하여 plot한 것이다.

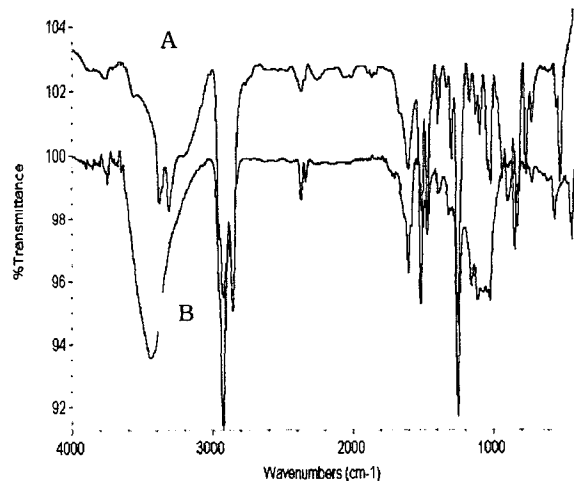


Fig.4. FT-IR spectra of *p*-nonyloxyaniline.

Fig.4에서 보는 바와 같이 A peak는 표준물질로 사용된 Aldrich Chemical Company, Inc.에서 제조한 98%의 시판용 *p*-nonyloxyaniline이다. 그리고 B는 본 연구에서 합성한 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체의 FT-IR peak를 나타낸 것이다.

Fig.4에서 보는 바와 같이  $3300 \text{ cm}^{-1}$  부근의 FT-IR A peak는 아민기의  $\text{NH}_2$ (신축진동)을 나타내고 있으며,  $3000 \text{ cm}^{-1}$  부근의 peak는 알칸의 C-H결합(신축진동)을 나타내며,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  부근의 peak는 aromatic의 C=C결합을 나타내며,  $1000 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  부근의

peak는 amines의 C-N 결합을 나타내고 있으며, 또  $1450\text{cm}^{-1}$  부근의 peak는 alkanes의  $-\text{CH}_3$  결합을(굽힘 진동)을 나타내고 있으며,  $1340\sim 1465\text{cm}^{-1}$  부근의 peak는 alkanes의  $-\text{CH}_2-$  결합(굽힘진동)을 나타내고 있으며,  $1050\sim 1300\text{cm}^{-1}$  부근의 peak는 ethers의 C-O 결합을 나타내고 있다.

따라서  $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3]$ 의 분자식을 가지는 *p*-nonyloxyaniline은 N-H, C-N, C-O, C-H, C=C 등의 결합의 FT-IR peak가 잘 나타나고 있다. FT-IR B peak는 A와 비교했을 때  $3300\text{cm}^{-1}$  부근의 아민기( $\text{NH}_2$ ) peak가 없어지고, azo-coupling 후 생성되는 hydroxyl( $-\text{OH}$ )기 peak가  $3400\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타났으며,  $1400\text{cm}^{-1}$  부근에서는 아조기( $\text{N}=\text{N}$ ) peak가 나타났음을 알 수 있다.

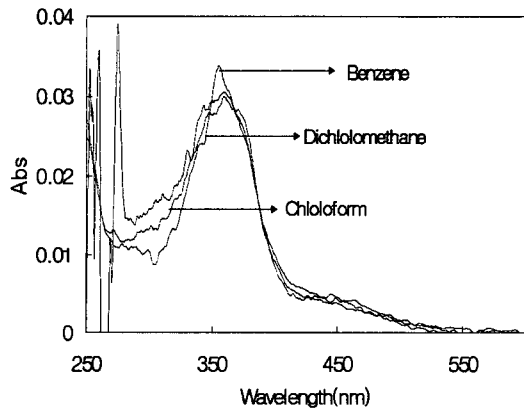


Fig.5. UV/Vis spectra change of the *p*-Nonyloxyazobenzene conductor in change of solvents.

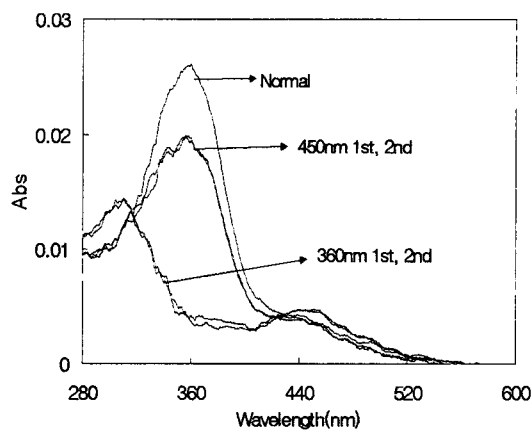


Fig.6. UV/Vis spectra change of the *p*-Nonyloxyazobenzene conductor by light irradiation for 3minutes in the chloroform solution.

Fig.5.는 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 합성하여 용매에 따른 흡광도를 측정하였으며, 그 결과 벤젠과 디클로로포름을 사용했을 때 보다 클로로포름을 사용했을 경우가 광 재현성이 좋았다. Fig.6.에서는 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 chloroform에  $1.2 \times 10^{-3}$  mmol 농도로 용해시켜 360nm와 450nm의 필터를 번갈아 사용하여 광조사 한 결과를 나타내었다. Fig.6.에서 보는 바와 같이 처음 광조사를 하지 않고 흡광도를 측정된 peak와 360nm(1st)를 3분간 광조사한 peak는 뚜렷한 흡광도 차이가 있다. 그리고 다시 450nm(1st)를 광조사한 peak의 흡광도는 normal 상태의 peak에 가까워져 재현됨을 알 수 있다.

이런 현상은 아조기의 이중결합 구조에서 *cis*-와 *trans*-의 이성질체에 의한 것으로 450nm의 광을 조사하면 *trans*-체로 존재하고 360nm의 광을 조사하면 *cis*-체로 40% 정도가 존재하기 때문이라고 볼 수 있다.

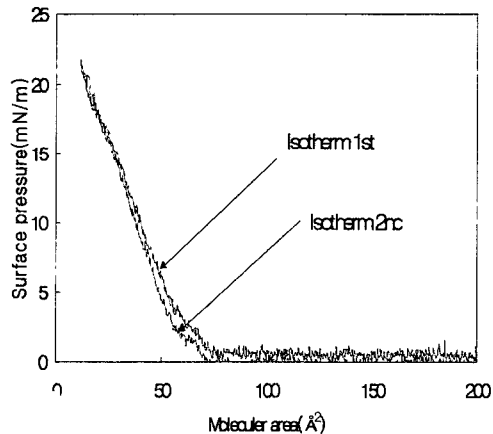


Fig.7.  $\pi$ -A isotherm of the *p*-Nonyloxyazobenzene conductor for LB films.

Fig.7.은 LB막 제조장치를 이용하여 수면 상에서 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체 분자의 거동을  $\pi$ -A 등온선으로 나타낸 것이다. 수면상의 분자를 일정한 속도로 여러번 반복해서 압축-확장하여도 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체 분자의  $\pi$ -A 등온선은 똑 같게 나타남을 볼 수 있다.

Fig.8.은 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 LB막으로 제조하여 흡광도를 측정된 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 360nm와 450nm의 필터를 번갈아 사용하여 광 변화를 조사 한 결과, 용액 상일 때보다는 LB막이 흡광도의 변화 폭은 작지만 뚜렷한 재현성이 나타남을 볼 수 있다.

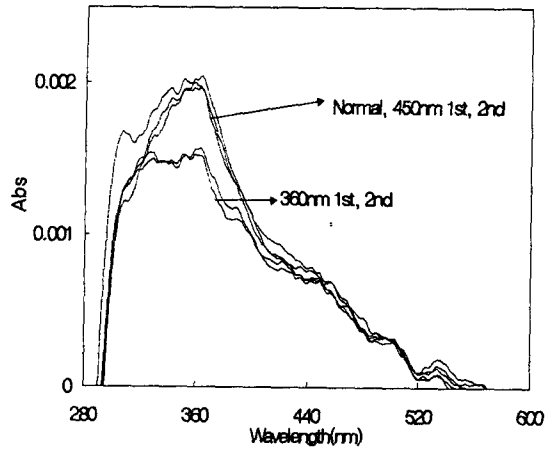


Fig.8. UV/Vis spectra change of the *p*-Nonyloxyazobenzene conductor LB monolayer by light irradiation for 5minutes.

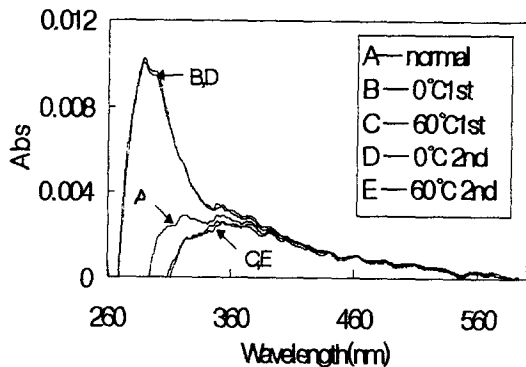


Fig.9. UV/Vis spectra change of the *p*-Nonyloxyazobenzene derivatize LB Monlayer in change of temperatures.

Fig.9.은 Fig.8.에서와 같이 *p*-nonyloxyazobenzene 유도체를 LB막으로 제조하여 흡광도를 측정 한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도를 0°C와 60°C로 번갈아 변화시켜 광 변화를 조사 한 결과, LB막이 흡광도의 변화가 뚜렷한 재현성이 나타남을 볼 수 있으며, 이는 응용이 용이할 것으로 사료된다.

### 5. 결론

*p*-Nonyloxyazobenzene 유도체를 합성하여 용액과 LB막 상태에서의 광이성질화 현상을 검토한 결과 다

음과 같은 결론을 얻었다.

1. Chloroform 용액 상태에서 광 조사 한 결과 광 재현성이 가장 좋았다.
2. 액체-고체막 영역에서  $\pi$ -A 등온선은 거의 기울기가 일정한 직선을 이루는 분자 상태임을 예측할 수 있으며, 수화 외부 자극을 주어 압축-확장 하여도 일정한  $\pi$ -A 등온선이 나타났다.
3. LB막상에서 360nm와 450nm의 광 조사의 변화에 따른 광 이성질화 현상은 재현성이 좋음을 알 수 있었다.
4. LB막상에서 온도변화에 대해서도 흡광도 변화에 따르는 재현성이 좋음을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- [1] 岩本光正, 眞島豊, 應用物理, 59, 1346(1990).
- [2] S. Yokoyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Langmuir*, 9, 1086(1993).
- [3] K. H. Park, *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 13(1), 75(1996).
- [4] K. H. Park, and J. D. Kim, *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 15(3), 91(1998).
- [5] K. H. Park, and S. R. Lee, *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 15(1), 55(1998).