

새로운 광변색성 Spiroxazine색소의 합성과 특성

김성훈 · 황석환 · 손세모*

경북대학교 공과대학 염색공학과

* 부산공업대학교 인쇄공학과

Syntheses and Characteristics of New Photochromic Spiroxazine Dyes

Sung-Hoon Kim · Seok-Hwan Hwang · Se-Mo Son*

Dept. of Dyeing and Finishing College of Engineering

Kyungpook National University

* Dept. of Graphic Arts Engineering

Pusan National University of Technology

Abstract

A new photochromic spiroxazine dye having a pyridinium s-triazine moiety has been prepared. It shows a reversible photochemical color change from colorless to reddish-purple in ethanol solution. In ethanol solution the half life time of the open form was 150sec, which was shortened by raising temperature. Silica-immobilized spiroxazine was prepared by reacting 3-aminopropyl silated silica gel with a spiroxazine derivative(6). Fine powder of silica-immobilized spiroxazine was changed intensely blue from colorless by U.V. light or sunlight.

1. 서 론

염료와 안료는 착색을 목적으로 사용되어 왔다. 이와는 별도로 첨단 분야에 응용되며 각종 기능을 가지는 색소를 기능성 색소라 한다. 그 중에서 종래의 염안료로서는 사용될 수 없었던 photochromic 색소도 착색이외의 기능성이란 관점에서 생각한다면 상당한 응용 분야가 기대된다.

Photochromism을 나타내는 화합물은 많이 알려져 있으며 할로겐화은과 같은 무기화합물과 spiropyran, spiroxazine, fulgide, azo, diarylethene 등의 유기화합물이 알려져 있다¹⁾. 특히 최근에 이들 photochromism을 광변색형 제품과 광기록재료에 응용하려는 연구가 많이 시도됐²⁾. 많은 photochromic 화합물중에서 가장 많은 연구의 대상이 되고 있는

것은 indolino spirobenzopyran이지만, 내광성, 반복안정성에 문제가 있으므로 실용화 되지 않는 실정이다.

Indolinospirobenzopyran의 구조에 있어서 탄소원자 1개를 질소원자로 치환시킨 spiroxazine은 내광성이 우수하므로 다양한 유도체들에 관한 특허가 제안되어 있다³⁾.

본 연구에서는 pyridium-s-triazine기가 도입된 새로운 색소를 합성하여 이의 특성에 관해 검토했다. 또한 silica에 spiroxazine색소가 담지된 형태의 화합물을 합성하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

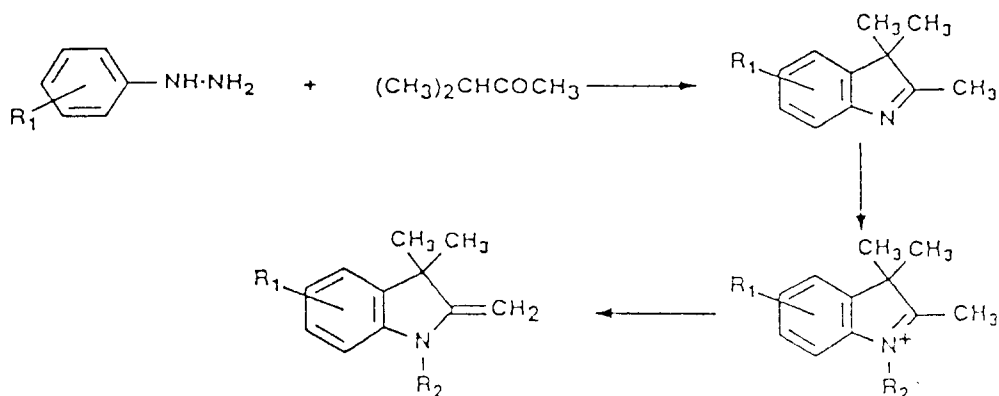
반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

녹는 점 측정은 Electrothermal IA 9100으로 UV-Vis흡수 스펙트럼은 Shimadzu U.V-2100 spectrophotometer로 적외선 스펙트럼은 Nicolet Magna-IR 550으로, 원소분석은 Carlo Elba Model 1106 Analyzer를 사용했다.

2.2. 중간체 및 색소의 합성

2.2.1. 1,2,3,3-tetramethyl indolenium iodide의 합성

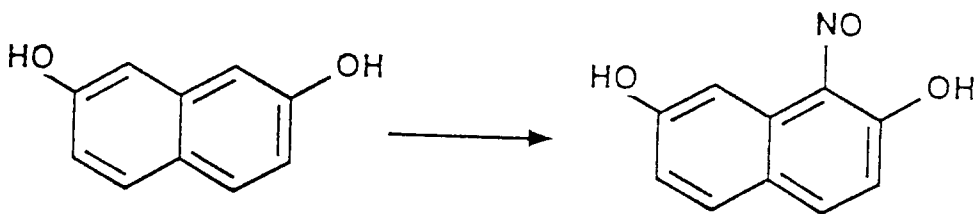
10g의 아닐린을 100g의 염산에 첨가해 0°C이하로 유지하면서 7.4g의 sodium nitrite를 37ml의 물에 녹인 용액을 서서히 가한 다음 30분간 교반후 여과한다. 여과한 고체에 25% 수산화 나트륨 용액 28ml을 첨가해 용해시킨 후 분액깔때기에서 액상을 분리해 75ml의 벤젠에 녹인 후 불순물을 제거하고 무수 calcium chloride를 첨가해 탈수시킨다. 여과 후 벤젠을 제거하여 phenyl hydrazine, 5.2g의 3-methyl-2-butanone, 5.37의 95%황산을 50ml의 에탄올에서 2시간 환류시킨 후 냉각시켜서 에탄올을 제거시킨다. 여기에 5% 수산화 나트륨용액을 첨가해 반응액을 염기성으로 하면 고체가 녹으면서 액상이 되며 이것을 ethyl ether로 추출하면 갈색의 액체인 2,3,3-trimethyl indoline이 얻어진다(수율 : 68%). 4.8g의 합성된 2,3,3-trimethyl indolenine과 iodomethane을 240ml의 acetonitrile에서 3시간 환류시킨 다음 용매를 제거하여 chloroform으로 세척 후 여과하면 1,2,3,3-tetramethyl indolenium iodide가 얻어진다(수율 : 45%)(Scheme 1).



Scheme 1

2.2.2. 1-nitroso-2,7-dihydroxy naphthalene의 합성

10g의 2,7-dihydroxy naphthalene을 125ml의 acetic acid와 62.5ml의 acetone 혼합용액에 용해시킨 후 0°C 이하에서 17.25g의 sodium nitrite를 62.5g의 물에 녹인 용액을 서서히 적하시킨 후 30분간 교반시킨다. 이때 생성된 고체를 여과, 수세, 건조시킨다(수율 : 91%, m.p : 245°C dec)(Scheme 2).



Scheme 2

2.2.3. 색소(1)의 합성

1-nitro-2,7-dihydroxy naphthalene 20g(106mmol)을 에탄올 200ml에 용해시킨 후 50°C로 가열한다. 이 용액에 triethylamine 13g(220mmol)과 1,2,3,3-tetramethyl indolenium iodide 35g(87mmol)을 100ml의 에탄올에 용해시킨 것을 30분에 걸쳐 적하시킨 후 2시간 동안 환류시킨다. 용매를 제거한 후 냉각시키면 고체가 석출되며 에탄올로 재결정하여 15g의 색소(1)을 얻었다(수율 : 50%)

2.2.4. 색소(2)의 합성

10ml의 acetone에 cyanuric chloride 0.54g(2.9mmol)을 첨가해 가열해시킨다. 이 용액을 0~5°C로 유지시킨 후 색소(1) 0.5g(1.45mmol)을 첨가해 2.5시간 반응시킨다. 0.98N의 Na₂CO₃ 수용액 4ml를 첨가하면 현탁용액이 얻어지며 2시간 더 교반시킨다. 물에 반응액을 배출시킨 후 석출된 고체를 여과한다. 에탄올로 수회 세척한 후 83%의 수율로 색소(2)를 얻었다.

2.2.5. 색소(3)의 합성

색소(2) 0.5g(1mmol)을 acetone 10ml에 용해시킨 후 0~5°C로 유지하여 색소(1) 0.34g을 서서히 첨가한다. 0.98N Na₂CO₃수용액 5ml를 첨가하여 2시간 교반시킨 후 물을 첨가한다. 여과 후 물, 에탄올, 아세톤의 순서로 세척하여 색소(3)을 얻는다.

2.2.6. 색소(4)의 합성

Dioxane 20ml에 색소(3) 0.27g(0.34mmol)을 첨가하여 요시킨다. 이 용액에 색소(1) 0.11g(0.34mmol)을 첨가한다. 0.98N Na₂CO₃ 3ml를 첨가하여 30~40°C에서 5시간 교반한다. 반응액을 물에 배출시킨 후 여과하여 색소(4)를 0.19g얻었다.

(수율 : 52.15%, m.p:202°C)

2.2.7. 색소(5)의 합성

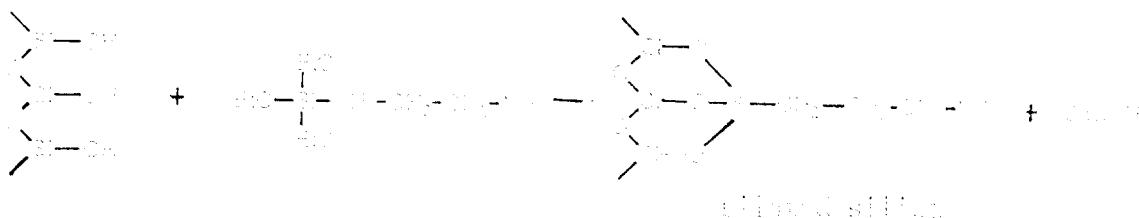
아세톤 15ml에 색소(2) 0.96g(1.95mmol)을 첨가하여 교반한 후 pyridine 0.31g을 첨가하면 분홍색의 고체가 석출한다. 1시간 교반 후 여과하여 hexane으로 세척한다.

(수율 : 62.3%)

2.2.8. 3-aminopropyl silated silica gel의 합성

Aerosil 9g을 toluene 120ml에 첨가해 교반한다. 3-aminopropyl triethoxy silane 10.76g을 첨가하여 5시간 환류시킨다. 여과 후 toluene으로 수회 세척한 후 methanol로 수회 세척한 후 건조시킨다.

Silica gel(40~140mesh)의 표면처리도 상기 반응과 동일하게 행하였다(Scheme 6).



Scheme 6

2.2.9. 색소(6)의 합성

색소(1) 2.752g을 Dry benzene 100ml에 첨가해 환류시킨 후 glutaric anhydride 1g을 첨가해 40시간 환류시킨다. 반응종료 후 benzene을 제거하고 EtOH를 소량 첨가하면 고체가 석출하며 EtOH로 세척한 후 건조하여 색소(6)을 1.95g 얻었다(수율 : 53%)

2.2.10. silica 표면의 amino기의 정량

amino기가 도입된 silica 0.5g을 250ml의 물에 첨가해 교반시킨 후 0.3M의 $\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 50ml를 취하여 0.02N의 KOH로 적정하여 도입된 amino기의 mole수를 계산했다.

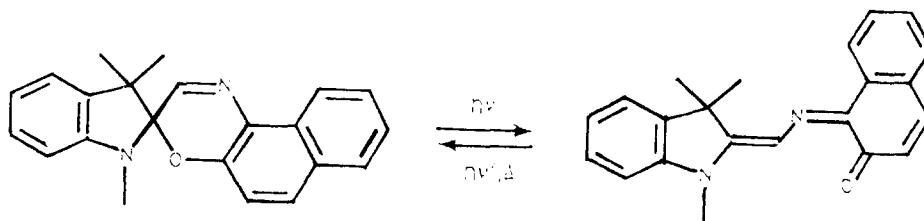
2.2.11. Silica 담지된 spiroxazine의 합성

DMF 10ml에 silicated silica 0.5g을 첨가해 교반시킨 후 DMF 5ml에 색소(6) 1g이 용해된 용액을 첨가하여 30분간 교반시킨다. 여과 후 DMF로 수회 세척, 건조시켜 목적물 얻는다.

3. 결과 및 고찰

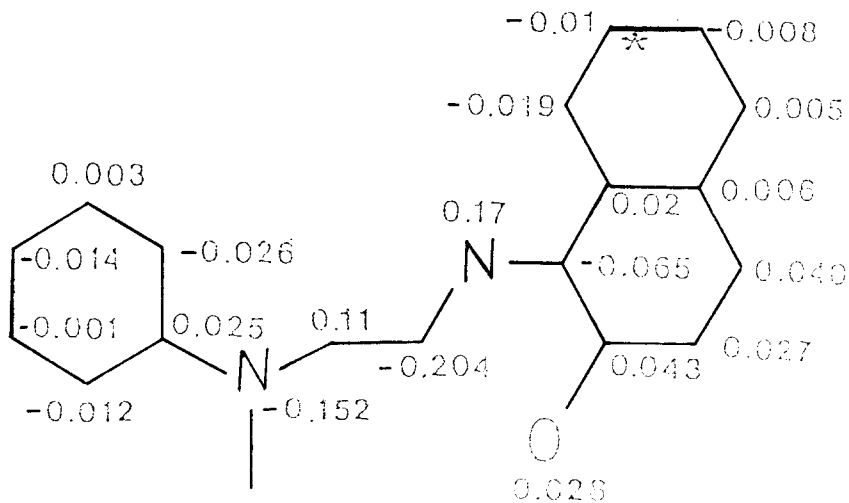
3.1. Pyridinium s-triazine기를 가지는 spiroxazine색소의 합성 및 특성

Spiropyran색소의 spiro탄소에 이중결합으로 연결된 탄소가 질소로 치환된 것이 spiroxazine이며 내광성, 내반복성이 spiropyran에 비해 매우 우수하다고 보고되어 있다. 이 계통의 photochromic색소는 광조사에 의해 spiro환이 개열되면서 색을 나타내며 광원을 제거하면 원래의 무색으로 돌아간다(Scheme 3). Spiroxazine계 색소의 연구개발은 그 역사가 오래되지 않았으며 외국의 경우 몇몇 연구자들에 의해 이들 유도체에 관해 연구된 바 있다.



Scheme 3

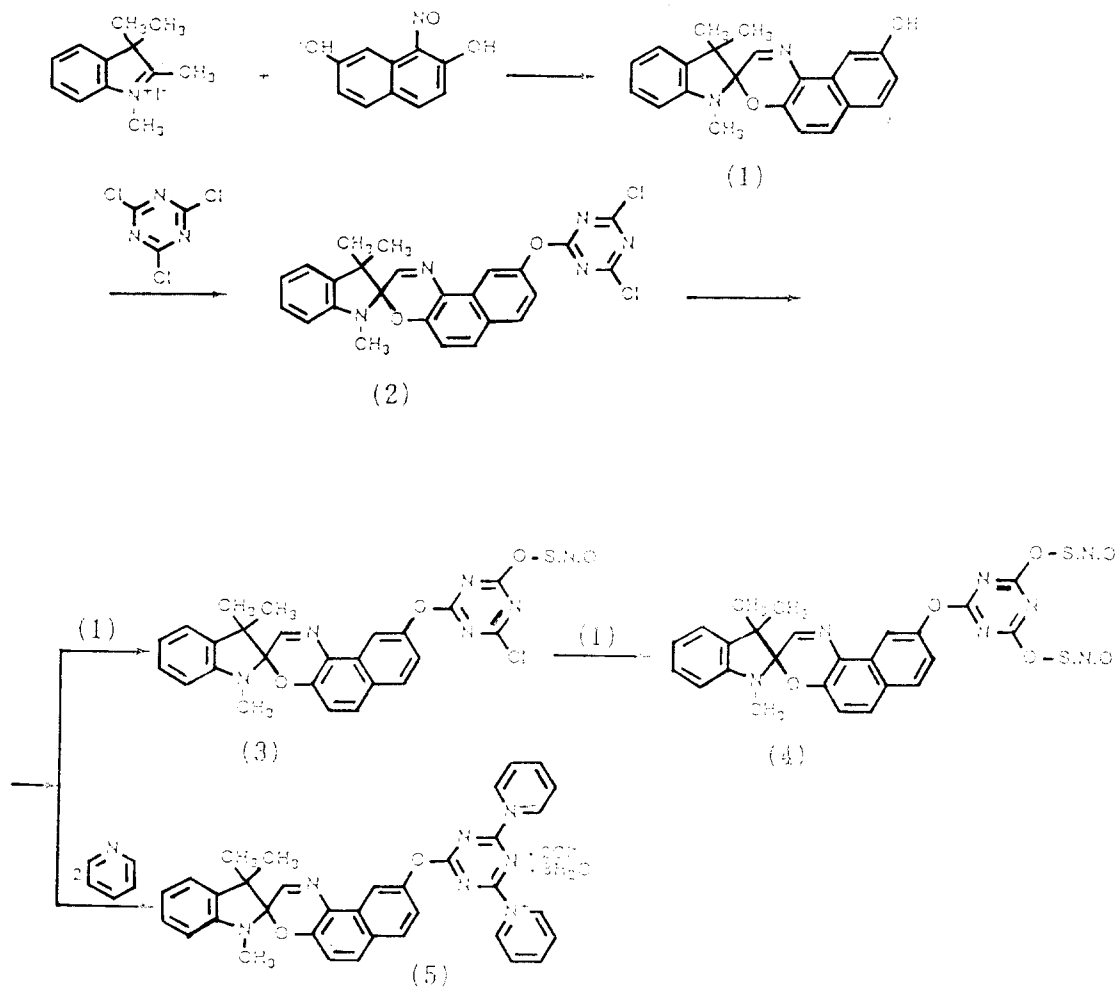
무치환 spiroxazine을 대상으로 여기(excitation)에 수반되어 일어나는 π 전자 밀도변화를 PPP-MO법 계산에 의하여 구하였다(Scheme 4).



Scheme 4 The π -electron density changes accompanying the first excitation of spiroxazine dye.

분자내 전하이동형 발색계에 있어서는 여기에 수반되는 전자밀도 변화가 감소하는 곳에 전자 공여성기를, 전자밀도가 증가하는 곳에 전자흡인성기를 부여하면 λ_{\max} 이 심색이 동한다. 이와는 반대로 전자밀도가 감소하는 곳에 전자 흡인성기를 도입하면 잔색효과를 얻을 수 있다. 이와 같은 합성 디자인을 기초로 하여 단파장 발색형 spiroxazine을 합성했다(Scheme 5).

1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide와 1-nitroso-2,7-dihydroxy naphthalene으로부터 색소(1)을 50%의 수율로 합성했다. 색소(1)과 cyanuric chloride를 acetone을 용매로 하여 반응시키면 dichloro triazine계의 색소(2)가 얻어진다. 같은 조건에서 색소(1)과 색소(2)를 반응시켜 2량체(색소(3)), 3량체(색소(4))가 순차적으로 얻어진다. 이들 색소 (1)~(4)는 λ_{\max} 가 60nm부근이며 큰변화는 없다. 색소(2)와 2몰비의 pyridine의 반응으로 4급 암모늄기를 가지는 색소(5)가 얻어지며, 흡수대는 색소(1)에 비해 대폭 잔색이동한 셈이다.



Scheme 5 Synthesis of spiroxazine dyes containing s-triazine moiety
S.N.O : Spiro-naphthoxazine residue

이들 색소(1),(5)의 흡수spectra를 Fig. 1에 나타냈다. 전자밀도가 감소하는 위치에 전자 흡인성의 pyridinium s-triazine기를 치환시킴으로서 상당한 잔색효과를 얻을 수 있었다. 색소(5)는 흡수성이 강하며 건조 후 원소분석결과로부터 물 8분자의 결정수를 갖고 있음이 확인되었다.

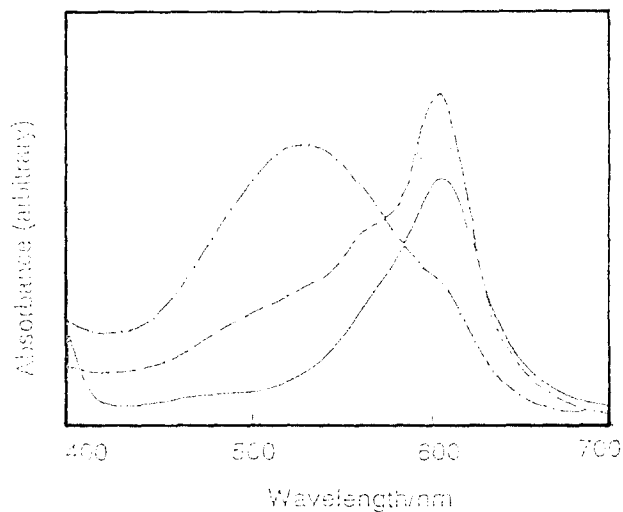


Fig. 1 Absorption spectra of (1)-(—), and (2)-(---), (5)-(- · -)in ethanol at -5°C after U.V. irradiation.

색소(5)의 소색특성을 검토하기 위해 에탄올용액을 -5°C로 고정시킨 후 흡광도의 감소를 측정했다(Fig. 2). 일반적인 spiroxazine의 소색은 수초내에 일어나지만 색소(5)의 경우에는 반감기가 약 150초 정도로 착색종이 상당히 오랫동안 존재함을 알 수 있었다.

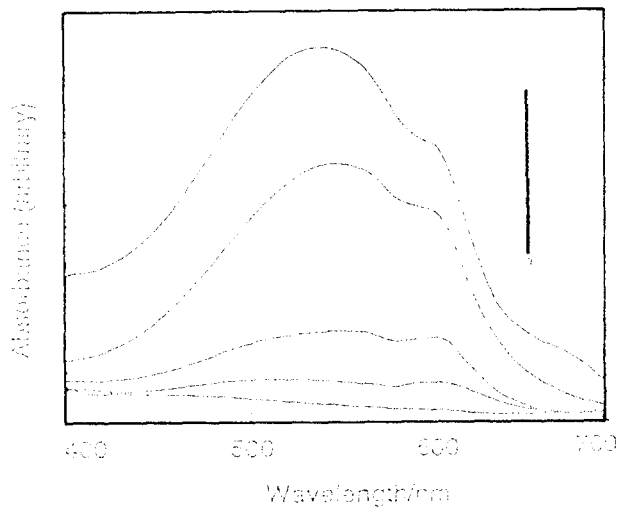
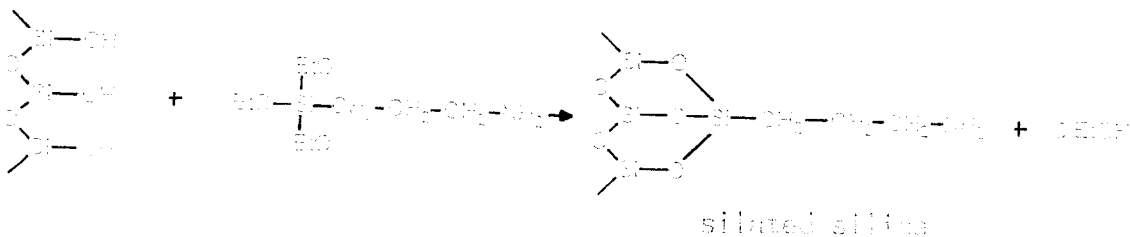


Fig. 2 Thermal decay of (5) in ethanol at -5°C. The spectrum was recorded at 70sec intervals.

3.2. Silica 담지된 spiroxazine색소의 합성과 특성

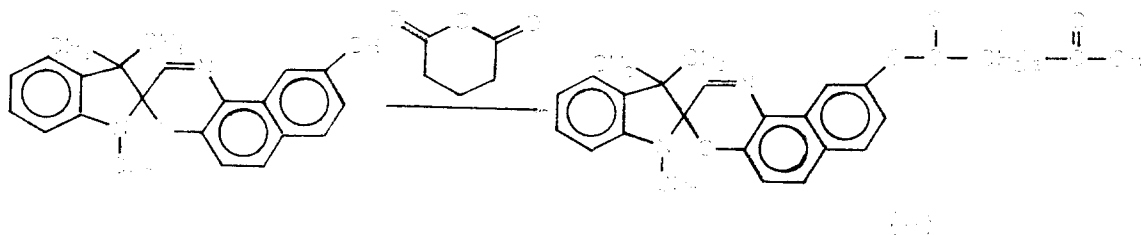
Aerosil, Silica gel(40~140mesh)과 3-aminopropyl triethoxy silane과의 반응에 의해 silica 담지된 aminopropyl triethoxy silane을 제거하기 위해 용매로서 수차례 세척하였다 (Scheme 6). 표면개질된 silica의 IR을 측정한 결과 2960cm^{-1} 에서 CH의 peak가 관측되었으므로 아미노프로필기가 도입된 것이 확인되었다.



Scheme 6

개질된 silica와 salicyl aldehyde를 반응시킴으로서 무색에서 연노랑색으로 바뀌는 것으로 부터 개질되어서 표면에 아미노기가 도입된 것을 알 수 있었다⁴⁾.

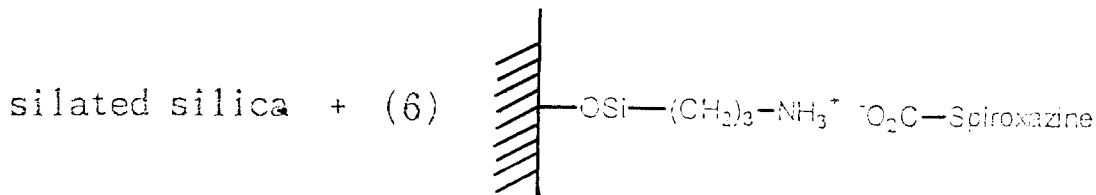
Silica표면에 도입된 아미노기를 정량하기 위하여 황산을 첨가하여 $-\text{NH}_2$ 를 $-\text{NH}_3^+$ 로 한 후 여액을 KOH로 적정한 결과 개질 silica 1g당 aerosil의 경우에는 2.16mmol의 NH_2 , silica gel(40~140mesh)의 경우는 5.946mmol의 NH_2 가 도입된 것을 알 수 있었다. 색소 (2)를 직접 개질 silica에 도입시키는 것은 불가능하므로 glutaric anhydride와의 반응으로 말단에 카르복시기를 가지는 색소(6)을 합성하였다(Scheme 7).



Scheme 7

Silica 담지된 spiroxazine을 제조하기 위하여 DMF를 용매로 하여 silated silica와 색

소(6)을 반응시켜 목적물을 얻었으며 건조된 고체상태에서도 일광 또는 자외선 조사에 의해 청색을 나타내었으며 광원을 차단시키면 수초내에 무색의 상태로 돌아가는 것을 알 수 있었다(Scheme 8). 일반적인 Spiroxazine유도체는 고체사에서의 발소색은 관측되지 않으나 silica 담지된 spiroxazine의 경우 고체상태에서도 발소색이 원활이 이루어지는 것을 알 수 있었다.



Scheme 8

4. 결 론

Pyridine-s-triazine기가 도입된 spiroxazine을 합성하여 발소색 과정을 검토한 결과 전자 흡인성기의 도입으로 흡수대기 잔색이동이 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한 소색반감기도 상당히 느리며 이는 색소의 극성구조에 기인한다고 생각된다. Silica 담지된 spiroxazine의 경우 용액상태가 아닌 고체상태에서도 발소색과정이 되풀이 되는 특이한 현상을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) G.H. Brown, Ed. "Photochromism", Wiley Interscience, New York(1971)
- 2) N.Y.Chy, Can. J. Chem, 61, 300(1983)
- 3) T. Okudaira, Seni Kakkashi Jpn, 48, 253(1992)
- 4) T.G. waddell, D.E. Leyden and M.T. Debello J. Am. Chem. Soc. 103, 5303(1981)