감광성 Crown Ether Styryl 염료의 합성

신종순 · 이용구
중부대학교 인쇄공학과
(1998년 11월 21일 접수, 1998년 12월 20일 최종수정본 접수)

Preparation of Photosensitive Crown Ether Styryl Dye

Jong Soon Shin · Yong Gu Lee
Dept. of Graphic Arts Engneering, Jung Bu University
(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

Abstract

A Photosensitive Crown Ether Styryl Dye derivative(CESD) was prepared for the application and the structure of it was discussed.

Light excitation causes the trans-cis isomerization of CESD yielding a conformation suitable to form a coordination bond between an anion group and a metal cation located in crown ether.

Intramolecular complex stabilized the cis isomer that absorbs at a shorter wavelength in the trans-cis isomerization.

Application of CESD was suggested.

1. 서 론

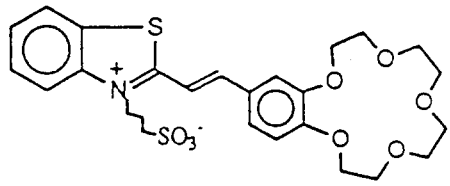
감광성 화합물은 광화학 반응에 의해 물질의 성질이 바뀌는 고분자 화합물과 금속 이온과의 complexation에 의한 광이성질화합물을 예로 들 수 있는데, 이러한 화합물에 대한 관심은 1930년 불포화케톤이 광가교반응으로 감광막을 형성한다는 사실이 알려진 이래 시작되었다.

광반응성기를 가진 고분자의 가교반응을 이용하여 광선을 쬐인 부분의 불용화에 의한 감광막은 프린트회로 및 집적회로를 제조하는데 필요하며, 인쇄판의 제조에도 사용하고 있다. 고분자는 일반적으로 광선에 대하여 안정하며 주사슬의 C-C 결합은 광에너지에 의하여 전달되지 않는다.

따라서 환경오염을 방지하기 위하여 광분해성 고분자를 개발하는 연구가 이루어지고 있는데 이것은 주사슬에 결합되어 있는 곁사슬에, 광에 의한 반응이 일어날 수 있는 작용기를 도입시켜 광선을 받으면 고분자 사슬이 절단되도록 하는 것이다.[1)]

한편, 광반응 crown ether의 광이성질화에 대한 연구가 M.V.Alfimov등[2),3)]에 의해 활발히 진행되어 왔으며, 최근에는 molecular photocontrol 과정이 순수학문적인 면에서 뿐만 아니라 응용면에서도 연구가치를 인정받고 있다.

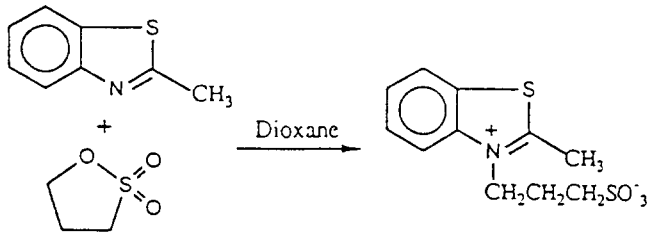
특히 감광 ether가 결합되어 있는 styryl 염료에 있어서 착물안정도상수가 각각 다른 금속과 complexation을 할 경우 빛을 쬐임으로서 색깔변화를 시각적으로 관찰 할 수 있는바, 본 연구에서는 응용성이 가장 클 것으로 예상되는 감광성 crown ether styryl 염료 유도체(CESD)(Fig.1)를 합성한 후 이 염료에 대한 특성을 검토하여 인쇄산업분야에서의 활용방안을 모색 하고자 한다.



Fiq. 1. Structure of Crown ether Styryl dye(CESD).

2. 실 험

2.1. Benzothiazolium Betain 의 합성[3)]



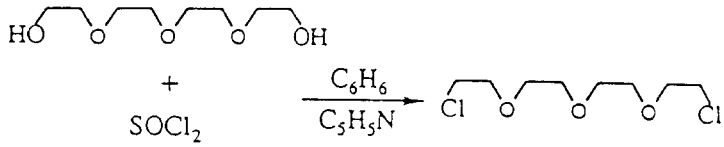
Scheme 1. Synthesis of Benzothiazolium Betain.

Propanesultone(8.4g, 0.068mol)을 무수 dioxane(200㎖)에 녹인 다음 2-Methyl-benzothiazole(20.0g, 0.136mol)에 첨가하여 질소기체하에서 24시간 동안 환류시켰다. 생성된 핑크색 침전물을 여과, 건조시킨 후 EtOH에 녹여 재결정하였다(수득율: 14%).

NMR(DMSO-d_6) δ 2.10(2H, m, NCH_2CH_2), 2.55(2H, t, $S(O)CH_2$),
3.27(3H, S, CH_3), 4.77(2H, m, NCH_2),
7.80(1H, m, ArH), 7.91(1H, m, ArH),
8.40(1H, d, ArH), 8.48(1H, d, ArH)

IR(KBr) 3340, 1718cm^{-1}

2-2. 1,11-Dichloro-3.6.9-trioxaundecane의 합성[4)]



Sheme. 2. Synthesis of 1,11-Dichloro-3,6,9-trioxaundecane.

Tetraethyleneglycol(10.0g, 51.5mmol)과 pyridine(21.0㎖, 257.5mmol)을 무수 dioxane (50㎖)에 녹인 다음 얼음으로 냉각시킨 thionylchloride에 서서히 첨가시켰다. 실온에서 밤새 저어 준 후 여과하여 증류시킨 후 추출(CH_2Cl_2/1M-HCl)하여 기름상의 생성물을 얻었다 (수율:54%)(Fig. 2), (Fig. 3).

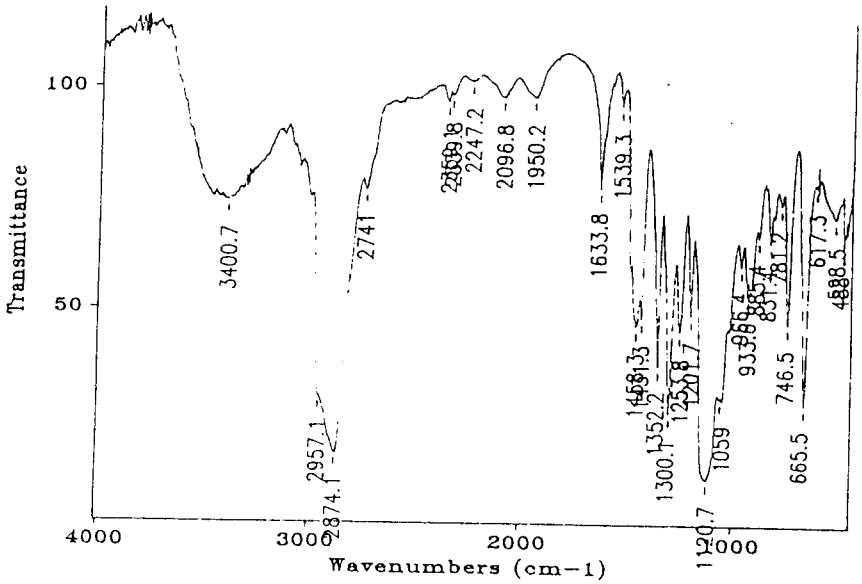


Fig. 2. IR spectrum of 1,11-Dichloro-3.6.9-trioxaundecane.

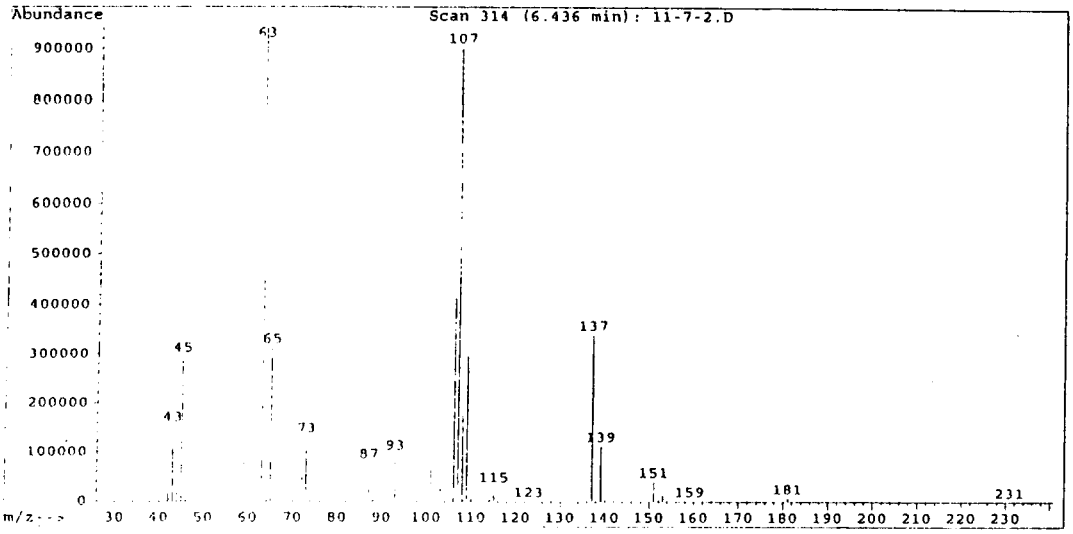
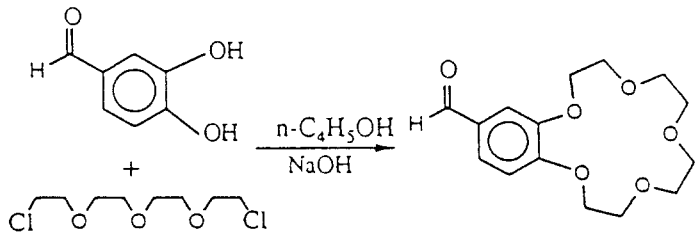


Fig. 3. Mass spectrum of 1,11-Dichloro-3.6.9-trioxaundecane.

2.3. 2,3-(4'-Formylbenzo)-1.4.7.10.13-pentaoxacyclopentadeca-2-ene의 합성[5)]



Sheme 3. Synthesis of 2,3-(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-penta-oxacyclopentadeca-2-ene.

n-Butanol(200㎖)에 3,4-dihydroxybenzaldehyde(6.7g, 48.3mmol)을 녹인 후 물(15㎖)에 녹인 NaOH(4.13g, 103.2mmol)를 첨가한 다음 질소 기체하에서 30분 동안 환류시켰다.

이 용액에 1,11-dichloro-3,6,9-trioxaundecane(11.1g, 47.6mmol)을 서서히 첨가한 후 40시간동안 환류시켰다. 반응혼합물을 냉각시킨 다음 6N-HCl로 중화시켜 여과하였다. 여액을 증류시킨 다음 더운 n-heptane으로 연속적으로 추출하여 흰색 결정를 얻었다. 이 생성물을 n-heptane으로 재결정하였다(수율: 7%).(Fig. 4), (Fig. 5)

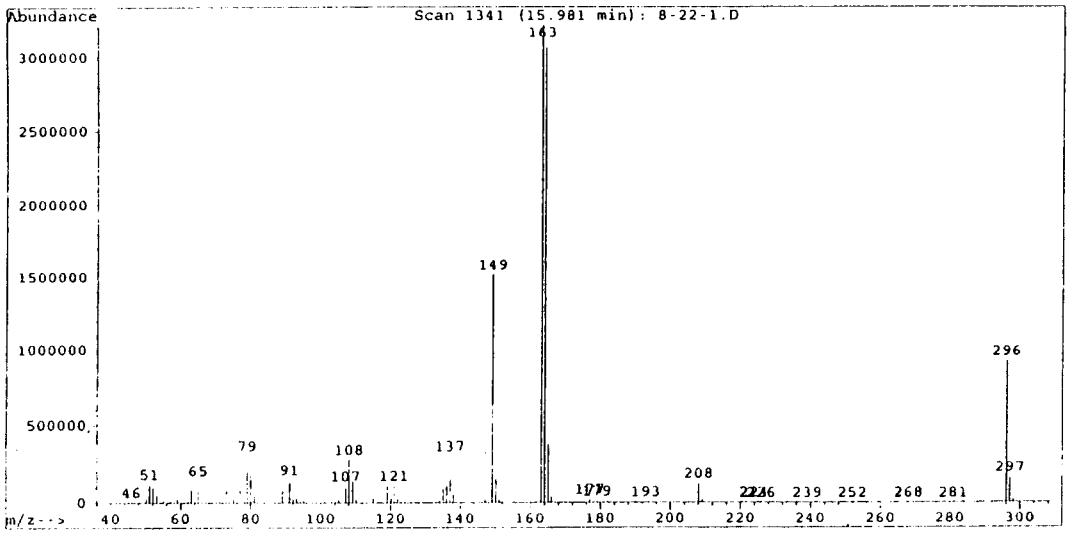


Fig. 4. Mass spectrum of 2,3-(4′-Formylbenzo)-1.4.7.10.13-Pentaoxa cyclopentadeca-2-ene.

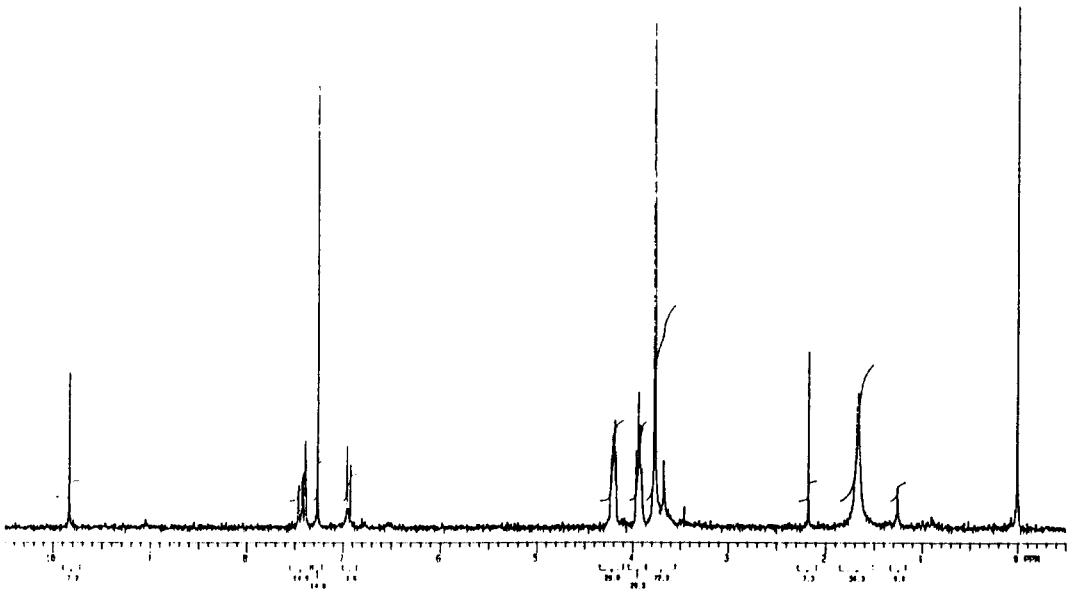
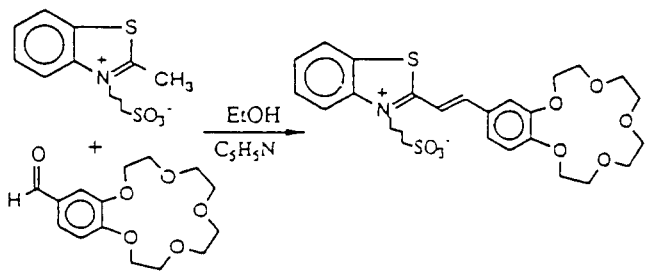


Fig. 5. NMR spectrum of 2,3-(4′-Formylbenzo)-1.4.7.10.13-Pentaoxa cyclopentadeca-2-ene.

2-4. Crown ether styryl 염료(CESD)의 합성.[3),6)]



Sheme 4. Synthesis of Crown ether styryl dye(CESD).

무수 EtOH(50㎖)에 benzothiazolinbetaine(0.50g, 1.845mmol)과 2,3-(4'-Formyl-benzo)-1.4.7.10.13-pentaoxacyclopentadeca-2-ene(0.55g, 1.855mmol)를 녹인 다음 dried pyridine(4.5㎖, 55.3mmol)를 첨가하여 밤새 환류시켰다.

반응후 용매를 증류한 다음 미반응물을 제거하기 위하여 잔류물을 더운 n-hexane으로 씻었다. EtOH로 재결정하여 적색 생성물을 얻었다(수율:8%)(Fig. 6).

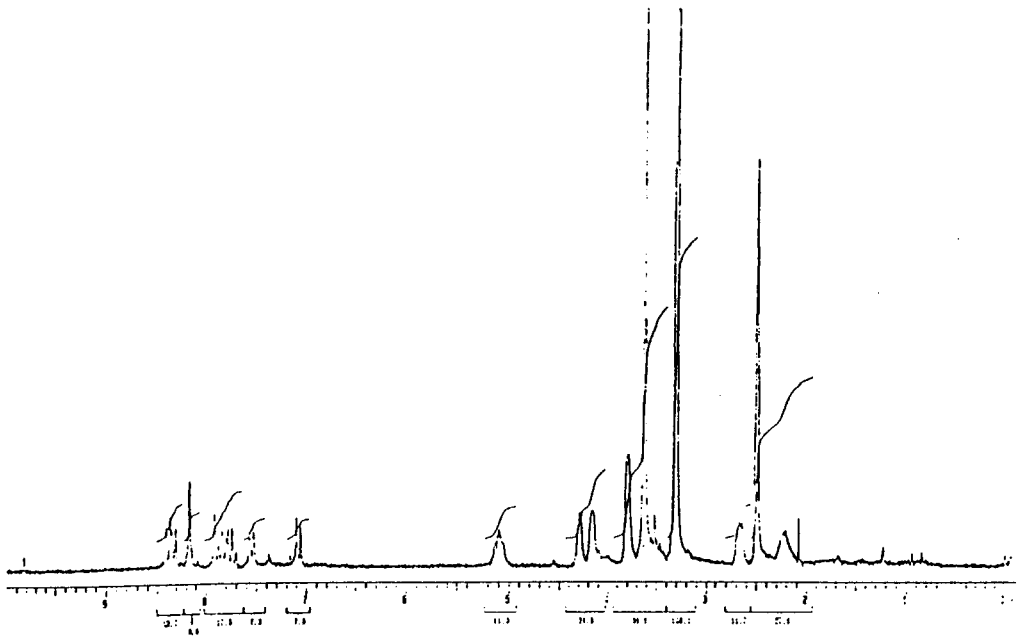


Fig. 6. NMR Spectrum of Crown ether styryl dye(CESD).

3. 결과 및 고찰

3.1. Alkaline-Earth Metal Cation들과 CESD와의 Complexation[7),8),9)]

UV-Visible Spectrophotometer로 측정한 결과에 의하면 아세토니트릴 용액에서 CESD는 λ=435㎚에서 최대흡수spectrum을 갖으며 Alkaline-Earth Metal Perchlorates(Mg, Ca, Ba)가 용액에 첨가되면 장파장띠의 hypsochromic shift가 관측된다.

Perchlorate 농도가 $C_M \geq 10^{-3}$ 이면 Mg^{2+}, Ca^{2+} 및 Ba^{2+}의 경우 최대흡수는 λ=392㎚, λ=396㎚ 및 407㎚에서 각각 일어난다.

ligand의 일정 초기 농도 Co=2.05×10^{-5}M를 포함한 용액의 흡수spectra와 cation의 서로 다른 농도로부터 ligand가 metal ion과의 complex를 형성하는 정도를 식 α=(Do-D)/(Do-Dc)를 이용하여 결정할 수 있는데 여기에서 Do는 고정된 파장에서의 ligand의 최초용액에 대한 흡광도이고 Dc는 완전히 complexation이 형성된 용액의 흡광도이며 D는 각기 다른 cation농도 값에서의 용액의 흡광도이다. α값은 서로 다른 구성 complex의 흡수율이 측정된 파장에서 동일 하리라는 가정하에서 계산되며 이것은 결합된 ligand 1mol을 의미한다.

이러한 가정과 관련된 실험오차를 줄이기 위하여 용액의 흡광도는 460㎚ 또는 470㎚의 파장에서 결정하며 여기에서 complex의 ε는 ligand의 ε과 비교해 볼 때 매우 작게된다.

Ba^{2+} ion과 CESD의 complexation에 대한 실험에 있어서 낮은 수준으로 전환할 경우 ligand의 소비량은 cation 농도의 거의 2배이다. 그런 까닭에 다음 반응식과 같이, 구성비 2L:1M의 complex 형성을 가정할 수 있다.

$$L + M \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} LM$$

$$LM + L \underset{}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} L_2M$$

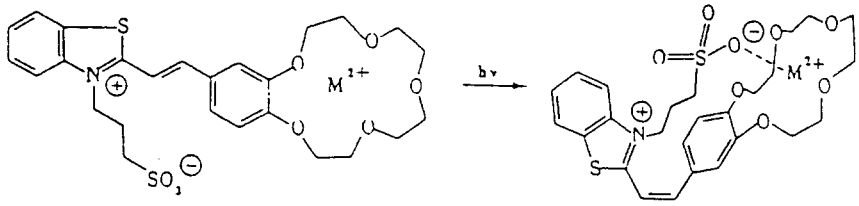
여기에서 M은 금속 cation 이며 L은 ligand 분자이다.
위 반응식에 대한 식은 다음과 같다.

$$\frac{C_M}{\alpha} = \frac{1 + CoK_1(1-\alpha) + Co^2 K_1 K_2 (1-\alpha)^2}{K_1(1-\alpha)[1+2Co\,K_2(1-\alpha)}$$

3.2. Mg^{2+}, Ca^{2+} 및 Ba^{2+} cation 과 CESD의 complex에 있어서 광반응에 의한 Intramolecular Coordination Bond 형성.[8)]

CESD는 중앙 C=C bend를 중심으로 한 trans-cis 이성질화가 가역적 광화학반응에 의해 일어날 수 있다. 아세토니트릴에서 cis-CESD의 흡수spectrum은 λ=365㎚ 및 λ=436㎚의 빛으로 CESD 용액을 조사함으로서 얻어지는 trans이성질체와 광정지상의 spectrum를 사용하여 Fisher[10)] 방법으로 계산할 수 있다.

CESD의 complex에 있어서 cis이성질체의 spectra가 trans이성질체의 것에 비하여 강한 hypsochromic shift(70㎚)가 일어나는 것은 다음 scheme에서 보는 바와 같이, Sulfo group과 crown cavity에 위치한 금속 ion 사이에 cis 형태의 배위결합에 의한 것으로 설명할 수 있다.



(trans-CESD)M^{2+} (cis-CESD)M^{2+}

Sheme 5. Trans-cis isomerization of Crown ether styryl dye(CESD).

Mg^{2+}(C_M>10^{-2}M)과 CESDcomplex의 cis이성질체 용액에서 magnesium perchlorate의 농도를 증가시킴에 따라 spectrum의 장파장 부분에서의 흡광도가 점점 증가하여 C_M>0.2M에서는 spectrum이 완전히 다른 형태를 취한다. 이러한 spectrum형태의 변화는 SO_3^{-1} group과 첨가한 Mg^{2+} cation의 결합의 결과로서 Intramolecular coordination bond가 깨지기 때문이라고 볼 수 있다.

3-3. CESD의 활용

3-1), 3-2)에서 언급한 바와 같이 다양한 cavity와 hetero atom을 가진 광반응 ether가 결합되어 있는 styryl염료와 착물안정도 상수가 각각 다른 금속과 complexation을 할 경우 각기 다른 색깔이 나타날 수 있으며 이러한 색깔들은 빛을 쬐일 경우 또 다른 색깔로 변화 될 수 있는데 이러한 특성을 가진 CESD를 함유한 감광성 잉크는 인쇄 분야에서 광범위하게 활용될 수 있을 것으로 예상되며 특히 자외선 조사에 의한 색상 및 그림상 변화는 비감광성 잉크에 의한 위조 및 변조 인쇄를 감별해 낼 수 있는 기능으로서, 실용화에 대한 구체적 연구가 요구된다.

4. 결 론

감광성 Crown ether styryl 염료 유도체(CESD)를 합성하여 반응성 및 응용성을 고찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 사용한 CESD는 Alkaline-earth metal cation과의 complexation이 용이하다.
2. 빛을 쬐임으로, CESD의 complex는 trans형에서 cis이성질체로 전환될 수 있다.
3. 다양한 Cavity와 hetero atom을 가진 ether가 결합되어 있는 감광성styryl염료와 착물안정도 상수가 각각 다른 금속과의 complexation에 의한 색깔변화는 인쇄산업 분야에서 활용될 수 있는 특성이다.

참 고 문 헌

1. 김광수, "고분자재료 화학", 형설출판사, P.233(1997).
2. M. V. Alfimov, Chem. Phys. Letters, **101**, 593(1983).
3. (a) M. V. Alfimov, Dokl. Akad. Nank. SSSR, **241**, 1378(1978).
   (b) M.V. Alfimov, *ibid.*, 319(1991).
4. W. J. T. Brugman, J. Chromatogr, **205**, 170(1981).
5. R.Ungaro, J. Am. Chem. Soc., **98**, 5198(1976).
6. M. V. Alfimov, J. Chem. Soc., Perkin Trans, **2**, 1441(1996).
7. H. G. Lohr and F. Flgtle, Acc. Chem. Res., **18,** No. 3, 65-72(1985).
8. M. V. Alfimov, S. P. Gromov and I. K. Lednev, Chemical Physics Litters, **185**, No5.6, 455-459(1991).
9. U. Takaki and J. Smid, J. Am. Chem. Soc, **96,** No.8, 1085-1089(1974).
10. E. Fisher, J. Phys. Chem, **71**, No.11, 3704-3706 (1967).