

광변색성 2-(1',2'-dimethyl-3'-indolyl)-3-(2''-methyl-3''-benzo[*b*]thiophenyl) maleic anhydride와 폴리스티렌 유도체의 합성과 특성

김 준 원·안 광 현·김 홍 두[†]·장 태 현*

레이저공학 연구소, 경희대학교 화학과, *포항공대 화학과

(1997년 3월 11일 접수)

Synthesis and Characteristics of Photochromic 2-(1',2'-dimethyl-3'-indolyl)-3-(2''-methyl-3''-benzo[*b*]thiophenyl) maleic anhydride and Its Polystyrene Derivatives

Jun-Won Kim, Kwang-Hyun Ahn, Hongdoo Kim[†], and Taihyun Chang*

Institute for Laser Engineering, Department of Chemistry, Kyunghee University, Kyungkido 449-701, Korea

**Department of Chemistry, POSTECH, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea*

(Received March 11, 1997)

요 약: 광변색성 2-(1',2'-dimethyl-3'-indolyl)-3-(2''-methyl-3''-benzo[*b*]thiophenyl) maleic anhydride (DIMBMA)을 전자고리화 반응에 의해 합성하였다. 새로운 합성 방법은 이전에 발표된 thio-Claisen 자리옮김 반응방법보다 더 나은 수득율을 보였다. 광변색성 DIMBMA을 폴리스티렌에 고착하기 위해 부분적으로 아미노메틸화된 폴리스티렌을 사용하였다. 합성된 DIMBMA은 벤젠이나 폴리스티렌 필름에서 488 nm 파장에 의해 쉽게 고리화 반응이 일어나며 그 역반응은 632.8 nm나 주위의 빛에 의해 쉽게 원래 상태로 되돌아감을 보였다. 역반응은 빛이 없는 상태에서는 진행되지 않으며 그 수명은 아주 길었다. Forced Rayleigh scattering을 이용하여 DIMBMA의 확산계수와 홀로그래픽 효율을 측정하였다.

ABSTRACT: Photochromic 2-(1',2'-dimethyl-3'-indolyl)-3-(2''-methyl-3''-benzo[*b*]thiophenyl) maleic anhydride (DIMBMA) was synthesized by electrocyclic reaction. The new synthetic route gave a better yield than previously reported thio-Claisen rearrangement method. Partially aminomethylated polystyrene was used to label DIMBMA. DIMBMA in benzene solution or polystyrene film turned into the cyclic form by 488 nm wavelength and using 632.8 nm or ambient light it was easily reverted. The reverse reaction did not proceed in dark condition and its life time seemed extremely long. The forced Rayleigh scattering was used to measure the diffusion coefficient of DIMBMA and its holographic efficiency in benzene solution.

Keywords: photochromism, diffusion coefficient, holographic efficiency, aminomethylated polystyrene, photonics.

서 론

컴퓨터와 통신 수단의 발달과 더불어 광통신 및 광 기록 매체의 중요성이 크게 부각되고 있으며 반도체의 눈부신 발전과 함께 다음 세대에서는 광전자

(photonics) 기술에 의해 정보교류 및 통신이 이루어 질 것으로 예견되고 있다.^{1,2} 특히, 유기재료의 경우 고분자물질을 이용하여 저렴한 비용으로 박막형태의 소자를 쉽게 생산할 수 있으며 유기화학의 다양한 방법으로 모델링에 의한 분자 설계가 가능하므로 계획

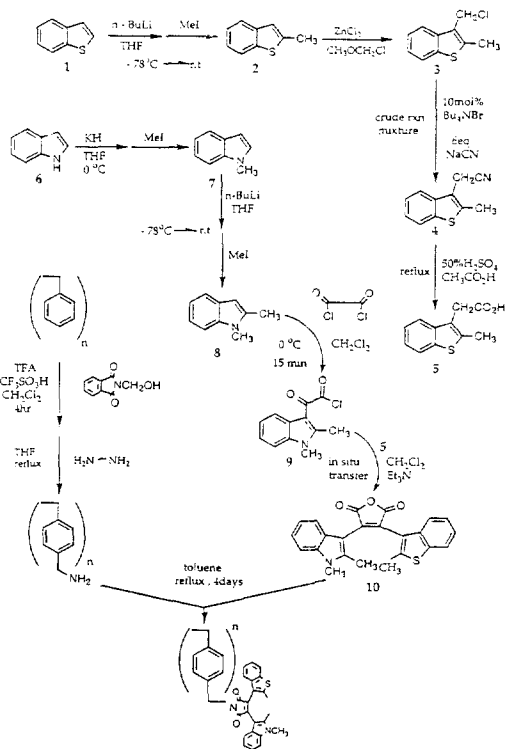
된 방법에 의해 합성하여 다양한 기능성도 부여할 수 있어 그 기능성에 대한 기대는 점차 증가되고 있다.^{3,4}

광변색 현상은 빛에 의해서 물질의 구조가 가역적으로 변화하여 물질의 흡광파장의 변화와 이에 따른 굴절률의 변화가 일어나는 현상이며 이러한 현상을 이용한 광기록 매체로의 응용이 예견되어져 왔다.^{5,6} 대표적인 광변색 물질로는 spiropyran, fulgide, azobenzene⁷⁻¹⁴ 계열 등이 가장 잘 알려진 물질이다. 그러나, 초기의 기대와는 달리 광변색 현상을 이용한 광기록 매체의 상업화 정도는 미미하다 할 수 있다. 그 이유로는 광변색 물질의 대부분이 상온에서도 그 역반응이 쉽게 일어나고 반복적인 기록에 의해 다른 물질로의 전이가 일어나거나 광반응을 유발시킬 광원의 파장이 상대적으로 짧은 자외선이나 가시광선을 필요로 하기 때문이라 할 수 있다.

이러한 단점을 개선한 새로운 광변색성 물질로 열적으로 안정하고 광변색 성질이 상당히 안정한 1,2-bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)ethene 유도체가 Irie^{15,16} 등에 의해 합성되어 가역적 반응이 거의 빛에 의해 일어남을 보여 주었으며, 광기록 매체나 holographic grating 등에 응용할 수 있는 가능성이 높은 물질로 판단되어지고 있다. 그러나, Irie가 사용한 합성 방법에서는 최종 물질의 수득율이 너무 나빠 실질적인 합성 방법으로 적용하기에는 어려운 단점을 지니고 있다. 본 연구에서는 합성 방법을 개선하였으며 합성된 광변색 물질을 폴리스티렌에 고착시켜 이 물질의 광학적 특성을 연구하였다.

실 험

본 실험에 사용한 시약은 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 언급하지 않은 용매는 있는 그대로 정제없이 사용하였다. 본 연구의 합성 방법은 Scheme 1에 요약되어 있다. NMR 스펙트럼은 Hitachi사의 R-1100 (60 MHz)와 Bruker사의 DPX-300 (300 MHz)을 이용하여 얻었으며, UV-VIS 스펙트럼은 Milton Roy사의 Spectronic 3000을 이용하였다. DIM-BMA의 광변색 효과를 보기 위하여 Ar ion 레이저 (Lexel 95:3 watts)의 488 nm를 이용하였다. Forced Rayleigh scattering 실험장치와 원리는 다른 논문에 자세히 설명되어 있다.¹⁷⁻²⁰



Scheme 1

2-Methylbenzo[*b*]thiophene (2) 의 합성. 500 mL 플라스크에 benzo[*b*]thiophene 1 (20 g, 149.0 mmol)을 넣고 건조된 THF (100 mL)에 녹여서 -78 °C를 유지시켰다. 여기에 *n*-BuLi (63.9 mmol)을 천천히 가한 후 온도를 상온까지 올려서 30분간 교반시켰다. Methyl iodide (12.1 mL, 193.7 mmol)를 천천히 가한 후에 30분간 교반시킨 뒤 물을 넣어 반응을 중지시켰다. 클로로포름을 넣어 생성물을 유기 용매층에 녹인 후 클로로포름층을 물층에서 분리하였다. 클로로포름층에 남아 있는 물을 MgSO₄로 제거한 뒤 감압 하에서 용매를 제거하여 순수한 생성물 2 (21.65 g, 146.1 mmol)를 얻었다.

수득율 : 98%, mp : 135-138 °C.

R_f : 0.57 (hexane only).

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz) : δ (ppm) 2.5 (3H, s), 6.9 (¹H, s), 7.1-7.3 (2H, m), 7.45-7.8 (2H, m)

3-Cyanomethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene
(4)의 합성. 2-Methylbenzo[*b*]thiophene 2 (200

mg, 1.35 mmol)을 1,2-dichloroethane (15 mL)에 녹인 뒤 chloromethyl methyl ether (1.08 g, 13.49 mmol)을 넣었다. 이 용액에 ZnCl_2 (30 mg, 0.22 mmol)을 넣은 후에 상온에서 1시간 가량 저었다. 물을 넣어 반응을 종료시킨 후 클로로포름을 넣어 생성물을 추출하였다. 클로로포름층을 분리한 후 MgSO_4 로 물을 제거하고 감압하에서 용매를 날려서 3-chloromethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene 3을 얻었다. 이것을 더 이상 정제하지 않고 다음 반응을 시키기 위해 벤젠 (10 mL)에 다시 녹였다. *t*-Butylammonium bromide (10 mg, 0.14 mmol)과 sodium cyanide (436 mg, 8.9 mmol)가 녹아 있는 수용액을 위의 benzene 용액에 가한 뒤 4시간 동안 70 °C에서 가열하였다. 벤젠층을 수용액으로부터 분리한 뒤 MgSO_4 로 물을 제거했다. 용매를 감압 하에서 제거하고 헥산과 에틸아세테이트를 사용하여 flash column chromatography를 통해 생성물 4 (143 mg, 0.76 mmol)를 얻었다.

수득율 : 56%, mp : 76-79 °C

Rf : 0.15 (hexane:ethylacetate=9:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz) : δ (ppm) 2.5 (3H, s), 3.7 (2H, s), 7.1-7.8 (4H, m)

IR : 2246 cm^{-1} (CN)

2-Methylbenzo[*b*]thiophene-3-acetic acid (5)의 합성. 500 mL 플라스크에 화합물 4 (143 mg, 0.76 mmol)을 넣고 50% H_2SO_4 (5 mL)와 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2 mL)를 가했다. 3시간 가량 환류시킨 반응용액에 벤젠을 넣어 반응 생성물을 물층으로부터 분리하였다. 벤젠층의 물을 MgSO_4 로 제거한 뒤 감압 하에서 용매를 제거하여 생성물 5 (153 mg, 0.74 mmol)를 얻었다.

수득율 : 97%, mp : 156-159 °C

Rf : 0.32 (hexane:ethylacetate=1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz) : δ (ppm) 2.5 (3H, s), 3.75 (2H, s), 7.1-7.8 (4H, m), 10.4 (1H, s)

IR : 1708 cm^{-1} (C=O)

N-Methylindole (7)의 합성. 250 mL 플라스크에 KH (5.14 g, 128 mmol)을 넣고 건조된 헥산으로 3번 씻어준 뒤 THF (40 mL)를 가했다. 용액의 온도를 0 °C로 유지시키면서 THF에 녹인 indole (10 g, 85.4 mmol)을 dropping-funnel을 이용하여 1시간

에 걸쳐서 가했다. Indole을 가한 후 20분 동안 0 °C에서 교반한 후에 methyl iodide (8 mL, 128 mmol)을 천천히 가했다. 30분간 용액을 더 교반한 후 물로 반응을 종료시키고 클로로포름을 넣어 생성물을 유기 용매층에 녹인 후 클로로포름층을 물층에서 분리하였다. 클로로포름층에 남아 있는 물을 MgSO_4 로 제거한 뒤 감압 하에서 용매를 제거하여 순수한 생성물 7 (10.97 g, 146.1 mmol)을 얻었다.

수득율 : 98%

Rf : 0.65 (hexane:ethylacetate=9:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz) : δ (ppm) 3.55 (3H, s), 6.4 (^1H , d), 6.8 (^1H , d), 6.75-7.2 (3H, m), 7.4-7.7 (1H, m)

1,2-Dimethylindole (8)의 합성. 250 mL 플라스크에 *N*-methyl indole (13 g, 99.1 mmol)을 넣은 후 건조된 THF (50 mL)로 녹인 뒤에 -78 °C로 냉각시켰다. *n*-BuLi (68.2 mL, 109 mmol)을 천천히 가한 뒤 상온으로 올려 주었다. Methyl iodide (9.3 mL, 149 mmol)을 dropping funnel을 이용하여 *N*-methyl indole 용액에 천천히 가했다. 30분간 용액을 더 교반한 후에 물을 넣어 반응을 종료시키고 클로로포름을 이용하여 생성물을 유기 용매층에 녹인 후 클로로포름층을 물층에서 분리하였다. 클로로포름층에 남아 있는 물을 MgSO_4 로 제거한 뒤 감압 하에서 용매를 제거하여 순수한 생성물 8 (12.95 g, 89.2 mmol)을 얻었다. 이것을 정제하기 위해 메틸알콜에서 재결정했다.

수득율 : 90%, mp : 55-58 °C

Rf : 0.65 (hexane : ethylacetate=9:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz) : δ (ppm) 2.45 (3H, s), 3.55 (3H, s), 6.2 (1H, s), 6.75-7.2 (3H, m), 7.4-7.7 (1H, m)

2-(1',2'-Dimethyl-3-indolyl)-3-(2"-methyl-3"-benzo[*b*]thiophenyl) maleic anhydride (10)의 합성. 100 mL 2구 플라스크에서 oxalyl chloride (1.94 g, 15.3 mmol)을 건조된 CH_2Cl_2 (25 mL)에 녹인 후 0 °C를 유지시켰다. 1,2-Dimethylindole 8 (1.9 g, 13.1 mmol)을 CH_2Cl_2 (10 mL)에 녹인 뒤 dropping funnel을 이용하여 1시간에 걸쳐서 가하였다. 0 °C에서 15분간 용액을 더 교반해 준 뒤에 감압 하에서 용매를 날리고 그 잔여물을 다시 CH_2Cl_2

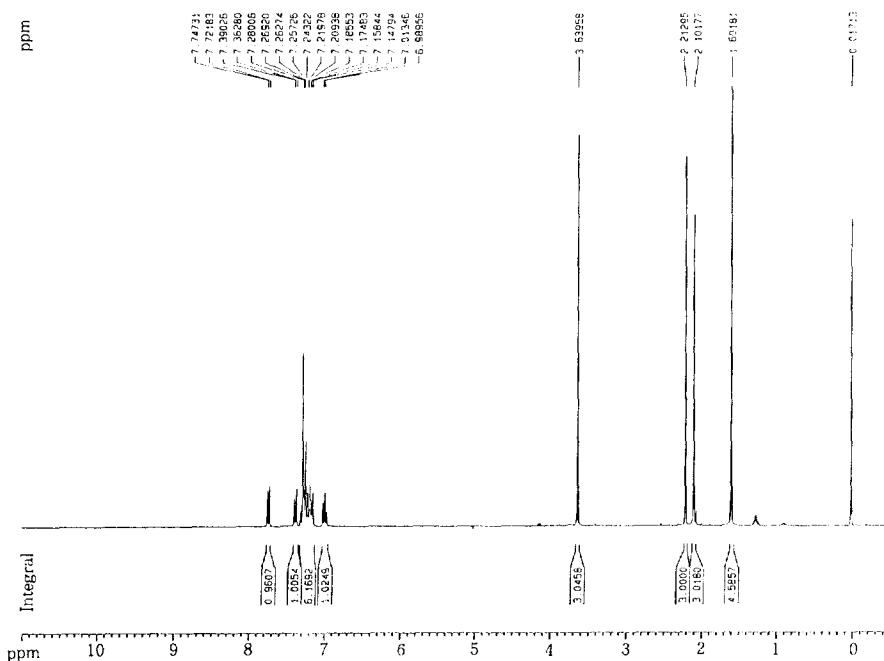


Figure 1. 300 MHz ¹H NMR spectrum of DIMBMA in CDCl₃.

(15 mL)에 녹였다. 100 mL 플라스크에 화합물 **5** (2.25 g, 10.9 mmol)와 triethylamine (3.1 g, 30.5 mmol)을 건조된 CH₂Cl₂ (15 mL)에 녹인 뒤 화합물 **9** 용액을 천천히 가해 주면서 반응을 시켰다. 4시간 동안 상온에서 교반해 준 뒤 감압 하에서 용매를 제거하고 헥산과 에틸아세테이트, 클로로포름 : 메틸알콜 (98 : 2)로 flash column chromatography를 하여서 생성물 **10** (1.41 g, 3.7 mmol)을 얻을 수 있었다. 이것을 클로로포름과 헥산으로 재결정하여 정제 하였다. Fig. 1은 합성된 DIMBMA의 300 MHz ¹H NMR 스펙트럼을 보여 주고 있다.

수득율 : 24%, mp : 259-261 °C

R_f : 0.28 (hexane : ethylacetate = 3 : 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) 2.10 (3H, s), 2.21 (3H, s), 3.64 (3H, s), 6.99-7.74 (8H, m)

IR : 1758 cm⁻¹ (C=O), 1827 cm⁻¹ (C=O)

C₂₃H₁₇NSO₃ : Calcd. C : 71.30%, H : 4.42%, N : 3.62%, Found C : 69.25%, H : 4.22%, N : 3.45%

아미노메틸화된 폴리스티렌의 합성 및 광변색 물질과의 결합 반응. 아미노메틸화된 폴리스티렌의 합성 방

법은 Kim 등에²⁰ 의한 합성 방법을 따랐다. 폴리스티렌 1.5 g과 *N*-(hydroxymethyl)phthalimide 0.25 g을 250 mL CH₂Cl₂에 녹인 후 25 mL trifluoroacetic acid를 첨가하였다. 이때 용액이 흐려지면 약간의 CH₂Cl₂를 더 가하였다. 여기에 산촉매제인 trifluoromethanesulfonic acid 0.75 mL를 넣은 후 상온에서 4시간 교반하였다. 적당히 용매를 날린 후 메틸알콜에서 침전시켜 유리필터를 이용하여 *N*-(methyl)phthalimide가 폴리스티렌에 붙은 중간물질을 수거하였다. 다시 THF에 녹여 메틸알콜에 재침전 후 진공건조시켜 1.7 g의 중간물질을 얻었다. 0.4 g의 중간물질을 다시 20 mL의 THF에 녹여 3.85 g의 hydrazine를 가한 후 48시간 환류시켰다. 메틸알콜에 침전시켜 아미노메틸화된 폴리스티렌 0.32 g을 얻었다. 아미노메틸화된 폴리스티렌 0.1 g과 과량의 합성된 광변색 물질을 톨루엔에 녹인 후 4일간 환류시켰다. 메틸알콜에 2번 이상 재침전시켜 광변색 물질이 붙은 오렌지색의 폴리스티렌 0.06 g을 얻었다. Fig. 2는 DIMBMA이 부착된 폴리스티렌의 300 MHz ¹H NMR 스펙트럼을 보여 주고 있다.

수득율 : 39%, IR : 1705 cm⁻¹ (N-C=O)

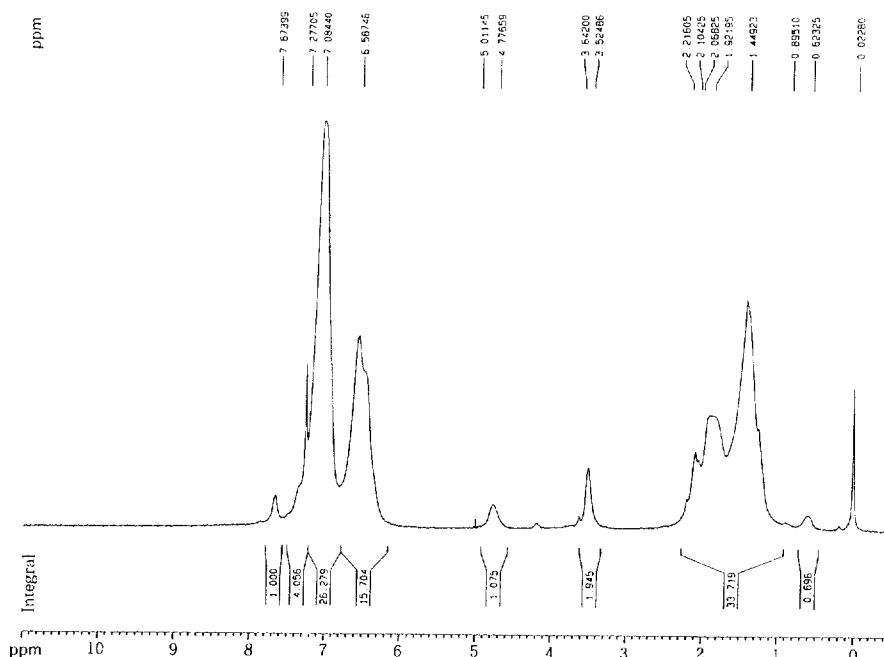


Figure 2. 300 MHz ^1H NMR spectrum of DIMBMA labeled polystyrene in CDCl_3 .

결과 및 고찰

Benzothiophene의 메틸화반응은 $n\text{-BuLi}$ 과 methyl iodide를 이용하여 실험하였는데, 98%의 수율로 생성물을 합성할 수 있었다. 이 방법은 Irie가 이용한 여러 단계를 거치는 thioether의 thio-Claisen rearrangement 방법^{15,16} 비해 그 실험 방법이 쉬울 뿐만 아니라 수율도 좋은 것으로 나타났다. 2-methylbenzo[*b*]thiophene (2)으로부터 3-chloromethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene의 합성은 chloromethyl methyl ether와 Lewis acid인 ZnCl_2 를 이용하였다. 이 반응에서는 부생성물로서 2-methylbenzo[*b*]thiophene이 두개 붙은 이량체 형태의 화합물이 많이 생성되었는데 이 부생성물의 양을 줄이는데 많은 노력을 기울였다. 보고된 방법에서는^{15,16} chloromethyl methyl ether를 약 40 당량 이상으로 많이 사용하여 dimerization되는 속도를 줄여 부생성물을 억제하였으나 본 실험에서는 chloromethyl methyl ether의 양을 약 10 당량으로 줄이는 대신 용매를 수분이 제거되지 않은 상태에서 사용하여 실험한 결과 비슷한 효과를 얻을 수 있었다. 3-Chloromethyl-2-methylbenzo

[*b*]thiophene (3)은 silica gel로 분리하는 동안에 쉽게 물에 의하여 -Cl기가 -OH기로 바뀌게 된다는 것이 발견되어 이 반응에서는 용매만 진공 하에서 제거한 후 더 이상 생성물을 정제하지 않고 다음 반응을 계속 진행하였다. 3-Cyanomethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene (4)는 화합물 3을 phase transfer catalyst와 NaCN을 사용하여 반응시켜 쉽게 합성할 수 있었다. 2-Methylbenzo[*b*]thiophene으로부터 두 단계를 거쳐 cyanomethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene을 합성하는데 있어 전체 수율은 56%로서 비록 첫번째 단계에서 많은 부생성물이 생김에도 불구하고 cyanomethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene은 비교적 높은 값으로 합성할 수 있었다. 3-Cyanomethyl-2-methylbenzo[*b*]thiophene (4)로부터 2-methylbenzo[*b*]thiophene-3-acetic acid의 합성은 화합물 4를 황산과 아세트산 존재 하에서 -CN기를 가수분해시켜 97%의 수율로 만들 수 있었다.

Dimethylindole은 두번의 메틸화 반응을 통하여 쉽게 합성할 수 있었다. 즉, indole의 질소기는 KH와 methyl iodide를 이용하여 메틸기로 보호하였고, 여기에 $n\text{-BuLi}$ 을 처리한 후 또다시 methyl iodide

를 넣어 2번 위치에 메틸기를 도입하였다.

2-(1',2'-dimethyl-3'-indolyl)-3-(2''-methyl-3''-benzo[*b*]thiophenyl)maleic anhydride (DIMBMA)의 합성은 Irie의 합성 방법을 따르지 않고 위에서 합성한 1,2-dimethylindole과 2-methylbenzo[*b*]thiophene-3-acetic acid로부터 합성하기로 하였다.²¹ 즉, 1,2-dimethylindole에 oxalyl chloride를 반응시켜 oxalyl기를 붙인 후에 그것을 염기 존재 하에서 이미 합성한 2-methylbenzo[*b*]thiophene-3-acetic acid를 반응시켜 DIMBMA의 합성을 시도하였는데 24%의 수득율로 생성물을 얻을 수 있었다. Irie는 발표한 dinitrile ethene 유도체로부터 anhydride를 만드는 방법을 사용하였는데 dinitrile ethene 유도체의 수득율은 19%로 발표되었으며 최종 물질인 DIMBMA의 수득율은 발표되지 않은 점으로 미루어 그 수득율이 극히 나쁠 것으로 생각된다. 그 이유로는 DIMBMA를 만들기 위해 dinitrile ethene 유도체 중 *cis*-isomer만 anhydride 구조인 DIMBMA가 될 수 있기 때문이며, 수득율이 발표된 Irie가 합성한 유사한 구조의 다른 화합물의 경우 그 수득율은 불과 1.6%에 불과하기 때문이다.

합성한 최종 생성물인 DIMBMA와 아미노메틸화된 폴리스티렌에 부착된 DIMBMA의 UV-VIS 스펙트럼은 Fig. 3에 보여 주고 있다. 이 스펙트럼은 벤젠을 용매로 사용하여 얻은 스펙트럼이며 이 용액에 488 nm Ar ion 레이저 100 mW 광원을 조사하면 460 nm 근처의 peak는 감소하면서 600 nm 근처의 새로운 peak가 자라남을 볼 수 있는데 이것은 488 nm의 빛에 의해 ring closure 반응이 일어나기 때문이다. 이러한 광반응은 다음과 같이 표시할 수 있다. DIMBMA를 폴리스티렌에 섞어 만든 필름의 UV-VIS 스펙트럼도 거의 같은 경향을 보여 주었다. 폴리스티렌에 부착된 DIMBMA의 UV-VIS 스펙트럼은 DIMBMA에 비해 약간 단파장쪽으로 이동되는 현상을 보여 주고 있음을 알 수 있고, 전체적인 경향

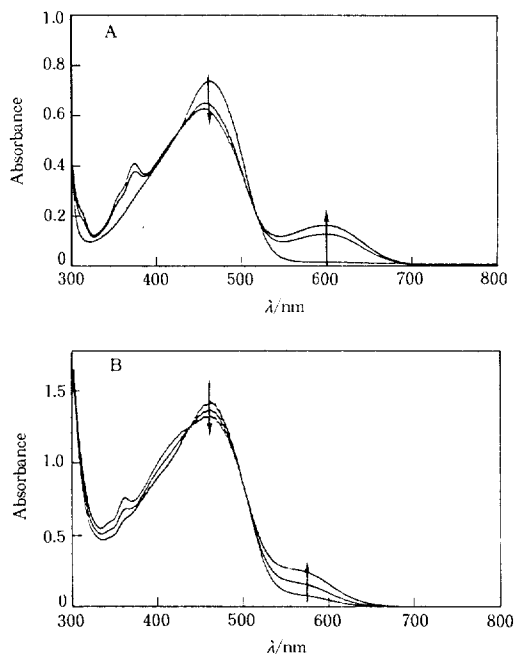
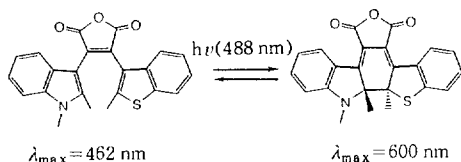


Figure 3. (A) UV-VIS spectra of 1×10^{-4} M DIMBMA in benzene. Arrows indicate the absorbance changes of DIMBMA after 0, 60, 100 sec exposures of 100 mW 488 nm. (B) UV-VIS spectra of 0.6 mg/ml DIMBMA labeled polystyrene in benzene. Arrows indicate the absorbance changes of DIMBMA labeled polystyrene after 0, 20, 60 sec exposures of 100 mW 488 nm.

은 DIMBMA와 유사하다.

DIMBMA의 holographic grating으로 사용가능성을 조사하기 위해서 Fig. 4에서 보여 주듯이 forced Rayleigh scattering 방법에 의해 용액상에서 순간적으로 회절격자를 형성할 수 있었다. 합성한 광변색성 물질을 벤젠을 용매로 하여 용액을 만든 후 Bragg 조건을 만족하는 writing beam과 reading beam의 각도를 맞추어 transient optical grating을 용액에서 생성시키면 조사되는 reading beam이 회절되고, 이 위치에 광증배관을 위치하여 시간에 따른 신호의 변화를 관측하였다. 여기서 회절된 신호의 세기는 회절격자의 굴절을 변화에 따라 좌우된다.¹⁷⁻²⁰ 그러나, 사용된 매질이 용액이므로 형성된 격자는 시간에 따라 물질 확산에 의해 소멸된다. 따라서, 여기서는 물질의 확산 계수를 측정할 수 있으며 아울러 이 물질의 굴절효과를 조사할 수 있다. Fig. 4(B)의

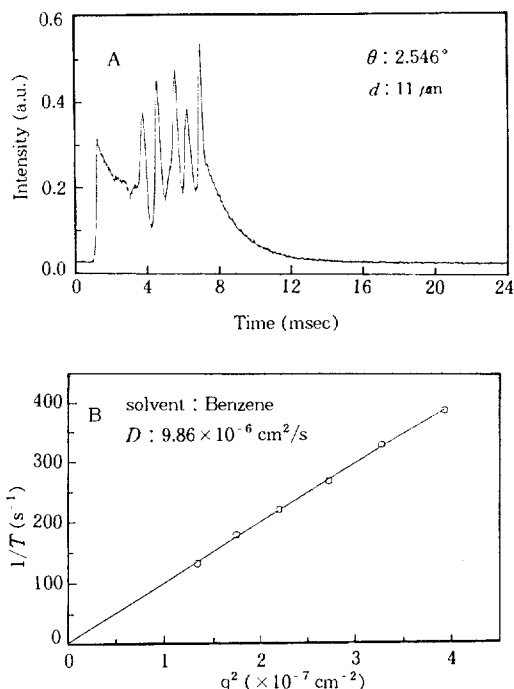


Figure 4. (A) The forced Rayleigh scattering signal behavior of DIMBMA in benzene. The initial part of the signal shows the multiple peaks due to the reverse photo-reaction. (B) The scattering vector (q^2) dependence of decay time (τ) in forced Rayleigh scattering signal. The slope gives the diffusion coefficient of DIMBMA in benzene.

산란각도 의존성으로부터 확산 계수는 $9.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 으로 분자의 크기와 벤젠의 점도를 고려하면 적절한 값으로 생각된다. Fig. 4(A)에서 writing beam이 열려 있는 동안 여러개의 peak 모양의 신호를 보여 주고 있는데 이는 488 nm의 writing beam에 의해 정반응과 역반응이 교대로 일어나서 transient optical grating의 굴절율이 이에 따라 변화하기 때문으로 생각된다. 600 nm 근처의 흡수띠를 지닌 closed form이 488 nm에 의해서도 원래 상태인 open form으로 돌아가는지 확인하기 위하여 DIMBMA를 폴리스티렌에 섞어 만든 후 다음과 같은 유사한 실험을 하였다. 488 nm 레이저 광원으로 DIMBMA/폴리스티렌 필름에 조사하면 청색의 색상을 보여 주는데, 같은 위치에 다시 조사하면 조사한 시간에 따라 본래의 노란색 또는 청색을 보여 주었으

며 여러번 반복해도 같은 현상을 보여 주었다. 따라서, 이 물질은 강한 488 nm의 빛에 의해서 closed form이 open form으로 전환될 수 있음을 알 수 있었고 이와 유사한 현상이 transient optical grating 형성시에도 일어날 수 있으므로 Fig. 4(A)와 같은 형상의 신호모양을 얻을 수 있다고 생각한다.

DIMBMA의 상온에서의 안정성을 조사하기 위해서 폴리스티렌과 함께 녹여 필름을 만든 후 488 nm의 Ar ion 레이저를 이용하여 변색시킨 후 암실에 보관했을 때 1년 이상 광변색된 색상을 유지하였다. 그러나, 형광등이나 주위의 빛에 의해 수초이내 쉽게 초기의 색상으로 되돌아갔다. 이러한 현상은 폴리스티렌에 부착된 광변색 물질에서도 같은 현상을 나타내었다. 따라서, closed form의 빛에 대한 민감성이 너무 커서 이를 적절히 조절할 수 있는 방법이 모색되어야 하며 자세한 DIMBMA의 광학적 특성연구는 진행 중에 있다.

결 론

광변색성 성질이 우수하다고 알려진 benzothio-
phene 유도체와 indole 유도체가 서로 이중 결합을 사이에 두고 연결된 2-(1',2'-dimethyl-3'-indolyl)-3-(2"-methyl-3"-benzo[*b*]thiophenyl) maleic anhydride를 기존 방법보다 쉽게 합성하여 수득율을 높일 수 있었다. 합성된 광변색성 물질은 우수한 변색 효과를 지니고 있으며 상온에서는 변색된 상태로 1년 이상 유지되는 좋은 특성을 지닌 반면 빛에는 너무 민감하여 그 역반응이 쉽게 일어나는 단점을 지니고 있음을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 한국학술진흥재단의 94-95년 대학부설연구소 지원과제 연구비에 의해 수행되었으며, FRS실험을 도와준 포항공대 화학과 박학선님에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Nishihara, M. Haruna, and T. Suhara, "Optical Integrated Circuits", McGraw Hill, New York, 1989.
2. L. A. Hornak, Eds., "Polymers for Lightwave and Inte-

- grated Optics", Marcel Dekker, New York, 1992.
3. D. S. Chemla and J. Zyss, Eds., "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, New York, 1987.
4. P. N. Prasad and D. R. Ulrich, "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers", Plenum Press, New York and London, 1987.
5. G. H. Brown, Ed., "Photochromism", Wiley Interscience, New York, 1971.
6. C. B. McArdle, Ed., "Applied Photochromic Polymer Systems", Chapman and Hall, New York, 1992.
7. A. Santiago and R. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3654 (1968).
8. H. G. Heller, *Chem. Ind.(London)*, 193 (1978).
9. H. G. Heller and S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 197 (1981).
10. P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 202 (1981).
11. H. G. Heller and J. R. Langan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 341 (1981).
12. A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom, and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 957 (1985).
13. H. G. Heller, *Proc. IEEE*, **130**, 209 (1983).
14. K. Ulrich and H. Port, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 437 (1989).
15. M. Irie and M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **53**, 803 (1988).
16. K. Uchida, Y. Nakayama, and M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1311 (1990).
17. H. Hervet, W. Urbach, and F. Rondelez, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2725 (1978).
18. L. Leger, H. Hervet, and F. Rondelez, *Macromolecules*, **14**, 1732 (1981).
19. J. A. Wesson, I. Noh, T. Kitano, and H. Yu, *Macromolecules*, **17**, 282 (1984).
20. H. Kim, T. Chang, J. M. Yohanan, L. Wang, and H. Yu, *Macromolecules*, **19**, 2737 (1986).
21. J. Bergman and B. Pelcman, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4441 (1987).