



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

다양한 Cyanine Dyes의
합성 및 특성에 관한 연구



2007年 8月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

金昊建

다양한 Cyanine Dyes의 합성 및 특성에 관한 연구

指導教授 孫世模

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2007年 8月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

金昊建

金昊建의 工學碩士 學位論文을 認准함

2007年 8月 31日



主 審 工學博士 具 哲 會 (印)

委 員 工學博士 尹 鐘 太 (印)

委 員 工學博士 孫 世 模 (印)

1. 목 차

목 차	I
List of Figures	V
List of Tables	VII
Abstract	VIII
1. 서론	1
2. 관계이론	3
2-1. Photochromism	3
2-2. Solvatochromism	7
2-3. 발색이론	7
2-3-1. 발색단설(Chromophore Theory)	7
2-3-2. 퀴노이드설(Quinonoid Theory)	8
2-3-3. 공명구조설(Resonance Theory)	8
2-3-4. 전자론에 의한 발색설	9
2-4. 응용	14
2-4-1. 고분자 재료화	14
2-4-2. 기능성 고분자에의 응용	15
2-4-3. 인쇄 재료화	16

3-1. 합성 시약	17
3-2. 1,1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)(1,3,3-trimethyl-5-trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성	17
3-2-1. trimethoxymethane사슬의 도입과 R` (KI, KPF6, KClO4)salt의 생성과 1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride의 합성	17
3-2-2. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성	18
3-2-3. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성	18
3-2-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성	19
3-2-5. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성	19
3-3. 1,1,3,3-tetramethoxypropane사슬의 도입과 R` (KI, KPF6, KClO4)salt의 생성	20
3-3-1. 1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride의 합성	20
3-3-2. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성	20
3-3-3. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성	21
3-3-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성	21
3-3-5. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium (R` salt)	22

3-4. 2-chloro-3-((phenylamino)methylene)cyclohex-1-enyl methylene)benzenamine 사슬의 도입 과 R` (KI, KPF6, KClO4)salt의 생성	22
3-4-1. 1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride의 합성	22
3-4-2. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성	23
3-4-3. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성	23
3-4-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성	24
3-4-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 (R` salt)	24
3-5. 합성물의 구조분석	29
3-5-1. ¹ H NMR 스펙트럼	29
3-5-2. DSC thermogram	29
3-5-3. 광학적 특성 평가	29
3-5-4. 내구성 평가	29
4. 결과 및 고찰	29
4-1. Cyanine dyes의 광학적 특성	29
4-1-1. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 광학적 특성	30

omethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 투과도 측정과 흡광도 측정	31
4-1-3. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium의 광학적 특성	32
4-1-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium의 투과도 측정과 흡광도 특성	33
4-1-5. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium의 광학적 특성	34
4-1-6. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium의 투과도 측정과 흡광도 측정	35
4-2. DSC 측정결과	36
5. 결론	37
<i>References</i>	38

LIST OF FIGURES

Figure 1. The color circle, Each sector corresponds to the wavelength of monochromic monochromatic light giving a particular hue.	1
Figure 2. Reaction type of photochromic compounds.	3
Figure 3. Photochromic interconversion in the spiropyran dye.	4
Figure 4. The structure of chemistry on base and effect of dyes and chromophore.	7
Figure 5. The Base of chemistry on Quinonoid Theory.	8
Figure 6. A positive ion Malachite Green of dye ion on redistribution a atom value.	8
Figure 7. In the Benzene ring of redistribution a atom value of Malachite Green.	9
Figure 8. Ethylene and 1,3-butadiene a restless energy.	10
Figure 9. The structure of <i>P</i> -nitroaniline.	12
Figure 10. The Resonance structure.	13
Figure 11. The functional of auxochrome.	13
Figure 12. The substitution reaction of nitro group.	13
Figure 13. Illustration of reversible change of liquid crystals induced by the photoisomerization of azobenzene attached to plate	15
Figure 14. Illustration of reversible change of liquid crystals induced by the photoisomerization of spiropyran	15

Figure 15. Polymer of liquid crystal containing spiroxazine	16
Figure 16. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium of optical character	27
Figure 17. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium of transmit measurement	28
Figure 18. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium of optical character	29
Figure 19. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium of trans measurement	30
Figure 20. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium of optical character	31
Figure 21. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium of transmit measurement	32

LIST OF TABLES

Table 1. The effect of auxochrome for wavelength 14

Table 2. The character changing salt and compound-1 31

Table 3. The character changing salt and compound-2 33

Table 4. The character changing salt and compound-3 35

Table 5. DSC Measurement 36



Ho Kun Kim

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate school.

Pukyong National University

Abstract

A number of application was highlighted from the studies on the reversible color change and other change in physical and chemical properties of the photochromic polymers. The thermally stable and photostable cyanine dyes of photochromic dyes were synthesized on various chemical chains salt. Most of the research was focused on the potential application of spiropyran-merocyanine systems in optical memories and switches. In this study, we made much effort to increase the stability of the photochromism in this dye system using the cyanine dye groups in the polymer matrix.

The polymer system contains the two components that can show photocrosslink and photochromism under UV irradiation respectively. We synthesized three kinds of cyanine dyes with three kind of salt to investigate the stability of photochromism and thermal stable. The kinetic behaviors for the chromism of these polymers were investigated to evaluate the photostability which was considered as the effect of steric hindrance.

1. 서론

빛은 지구 생성 이래로 모든 자연 현상을 지배하고 생명을 유지시켜 주는 에너지원으로 작용 해왔다. 이러한 빛은 생체계에 trigger 또는 신호로서 작용하여 생체의 기능을 제어하는 역할을 한다. 이렇게 자연계에서 이루어지는 광조사로 인한 물성 변화를 인공적으로 재현하거나 광감응 화합물을 합성하여 그것을 응용하려는 시도가 꾸준히 진행되어 왔다.^[1]

가시영역의 빛을 선택적으로 흡수하는 물질을 색소라 하며 색이 나타나는 것은 자외선과 가시영역의 전자기파에서 특정한 파장의 에너지를 흡수하여 전자가 들뜬 상태로 되면서 흡수하지 않는 나머지 파장의 빛에너지의 합이 색으로 나타나는 것이다. 빛을 흡수할 수 있는 분자의 일부를 발색단(chromophore)라 하는데 가시선을 흡수하는 물질은 백색광을 투과 또는 반사시킴으로써 색깔을 나타낸다. 물질이 어떤 파장의 빛을 흡수하면 사람의 눈은 흡수하지 않는 파장의 빛을 감지하게 된다. 관찰된 색과 흡수된 색은 보색관계에 있어 이러한 성질을 이용하여 다양한 색상을 발생시킬 수 있다.^[2-3] 색깔에 대한 상호 보색 관계를 그림으로 나타내었다.

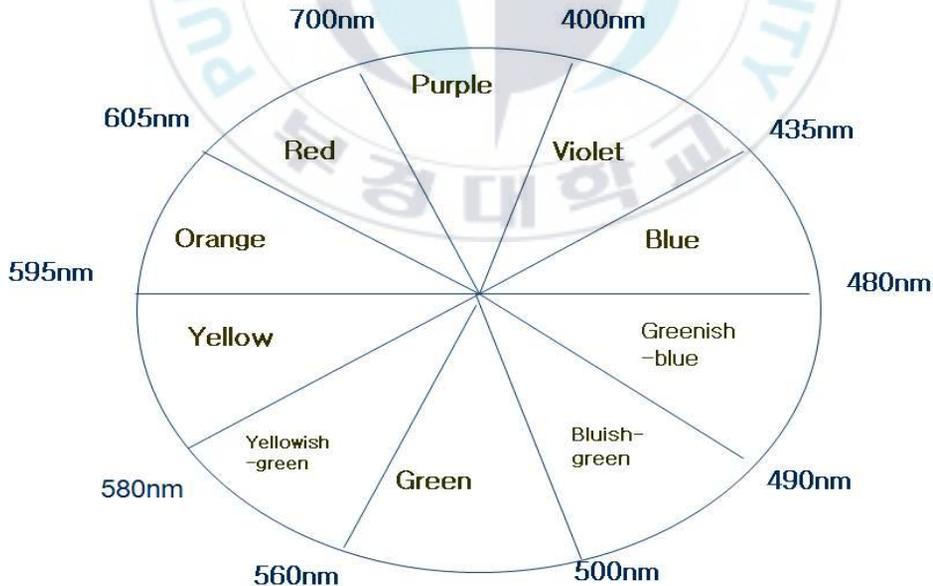


Fig. 1. Each sector corresponds to the wavelengths of monochromatic light giving a particular hue.

1865년 Perkin이 최초로 합성 색소인 Mauvein을 발견함으로써 이 분야에 대한 본격적인 연구가 진행되었으며, Kekule가 제안한 벤젠고리 구조식과 Witt의 발색단설에 힘입어 비약적으로 발전하였다. 그 후, 1935년 Bury는 공명 이론을 통해 색과 화학구조와의 관계를 명확히 설명함으로써 색소 모체의 발전에 크게 기여하였다.

현재 Huckel 분자궤도법^[3], 자유이온 모델 분자 궤도법^[4], Pariser-Parr-Pople 분자궤도법 등을 통해 색소의 발색정도가 정량적, 이론적으로 규명됨으로써 새로운 합성 색소를 디자인하는 단계에 이르렀다^[5-7].

이들 색소들 중 일부는 빛, 열 또는 전장에 매우 약한 외부 에너지에 의해서도 물성 변화를 일으키는 것으로 알려져 있다. 색소들의 이러한 성질, 즉 산에 발색성, 승화 전사성, 광전도성, 반도체-레이저 감수성, 대전성, 이색성, 가변 변색성, 비선형 광학 특성 등은 소형 발열소자, 전자 사진 기술, 레이저 기술, piezo 소자, 액정 소자 등에 이용되면서 정보기록 표시소자용 색소, 광학용 필터 등의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다^[6].

본 논문에서는 이러한 색소의 특성 중 spiroxazine 유도체중 하나인 Cyanine Dyes를 이용하여 기존 Cyanine Dyes의 합성방법에서 CF_3 를 붙인 아민기를 출발물질로 이용하여 사슬의 길이 변화에 따른 자외선 흡수 파장 영역의 변화와 더불어 염을 착화시켰을 시 나타나는 파장의 변이와 더불어 열적 특성을 파악하고자 한다.

2. 관계이론

2-1. Photochromism

Photochromism이란 광조사에 의해 화학물질의 결합 상태가 변하여, 흡수 스펙트럼이 다른 이성체가 가역적으로 생성되는 현상을 말한다. 예를 들면 물질 A가 특정 파장의 광을 흡수하여 준안정 상태의 B로 변환되어 색깔이 변하고, 여기에 다른 파장의 빛을 조사해 주면 다시 원래 상태의 색깔을 되찾는 과정을 반복한다.

이러한 흡수스펙트럼의 변화에 의한 착색, 소색을 광 기록에 응용한 것은 1965년 Hilsberg^[7-8]에 의해 최초로 제안된 이래 수많은 연구가 진행되고 있으나 아직 실용화되지 않고 있다. Fig. 2는 대표적인 photochromic 화합물들의 반응 형태를 보여주고 있다^[8].

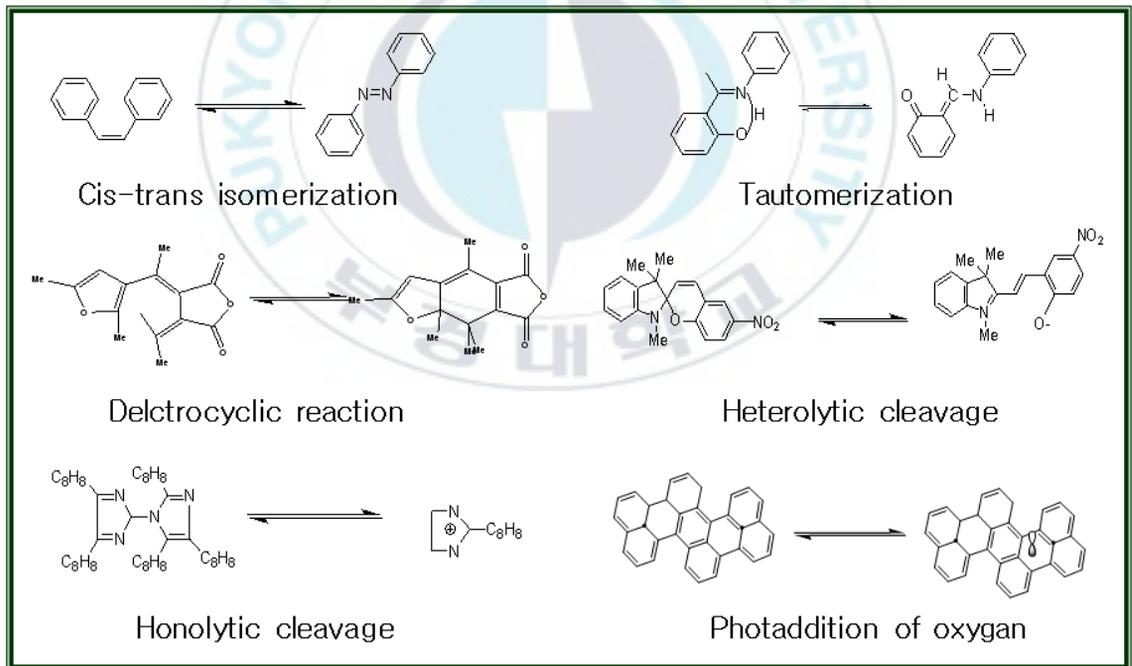


Fig. 2. Reaction type of photochromic compounds.

대표적인 빛 및 열변색성 염료인 spiropyran은 Fisher와 Hirshberg에 의해 1951년에 빛 변색성 성질이 관찰되기 전에는 이러한 성질을 알지 못했다. 1921년경에 spiropyran이 열 변색성을 나타낸다는 것을 처음 알았다. 그 후 Chaudhary와 Rump가 광화학적 가역반응을 발견했다^[9-10]. 수년 후, 컴퓨터 메모리에 대한 광학적 binary element의 Hisberg 개념과 다양한 density optical sutter로 활용할 수 있다는 가능성이 이 분야의 집중적인 연구가 진행되게 하였다.

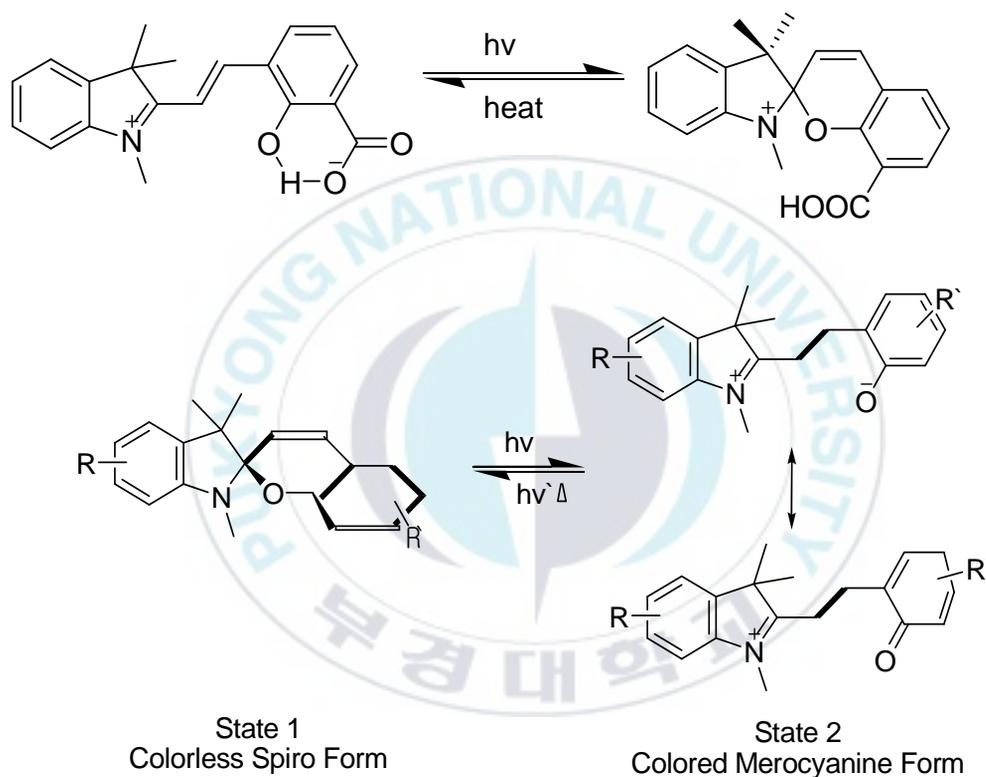


Fig. 3. Photochromic interconversion in the spiropyran dye.

이러한 기능성 염료인 spiropyran은 non silver high resolution photography^[10], optical device^[11], 다양한 transmission materials photovoltaic^[12], holographic^[13] 시스템 등에 응용할 수 있다. 모든 spiropyran은 두 부분의 헤테로 고리가 SP^3 탄소에 의해 연결되어 있다. 이들 분자는 두 부분이 orthogonal plane에 존재한다. Spiropyran은 200~400nm 범위의 자외선에서 흡수 스펙트럼을 가지며, 320~380nm

에서 흡수는 C-O 결합의 분해가 일어나 색깔을 띤 열린 형태로 바뀐다. 분자의 두 부분 사이의 컨쥬게이션으로 인해 가시광선 영역에서 흡수가 일어난다. 따라서 spiropyran은 광화학적 도입에 의해 발생하는 photolabile dye^[14]라고 정의하기도 한다.

열린 형태의 merocyanine^[15]은 가시광선이나 열에 의해 가역적으로 닫힌 형태로 되돌아간다. 이때 매우 오랫동안 조사시키면 광분해가 일어나며, 대기 중의 산소는 라디칼 반응에 의해 광분해반응을 촉진시킨다. Photocoloration-photobleaching^[16]에 대한 연구는 flash photolysis 기술을 도입하여 fatigue의 2차 효과를 감소시킬 수 있다. 이러한 두 형태 사이의 가역반응은 치환체나 치환체의 위치 및 분자구조에 따라서 크게 의존하기도 하지만 용매나 점도, medium, 온도 등에 크게 의존한다. 광변색 평형을 완전히 이해하려면 열린 형태의 전자구조 및 이들의 geometry(C-O결합이 깨진 후 cisoid 배열과 isomerization^[16-16]한 후 transoid 배열과의 입체 이성질체의 차이)로 설명할 수 있다. Trans 배열은 non-bonding interaction을 최소화하기 때문에 더 안정하다. Transoid photomerocyanine에서 전자적 기여는 indoline^[17]에 있는 질소의 양전하와 benzopyran 위치에 있는 산소의 음전하간의 π -전자의 컨쥬게이션에 의해 delocalized 됨으로써 설명할 수 있다.

Open form merocyanine은 4개의 “gauche”^[18] 또는 twisted cisoid stereoisomer(indoline과 Phenolate plane이 dihedral angle을 가짐)와 4개의 pseudoplanar transoid stereoisomer를 가진다. Spiropyran은 보통 solid state에서는 photochromic을 가지지 않지만 용액에서는 이러한 현상이 보인다. 여기서 “용매”라는 개념은 dilute fluid solution 뿐만 아니라 gel, plastic solid와 같은 rigid media을 포함한다. 또, spiropyran유도체에 따라 물에서부터 헥산까지 어떠한 극성 용매에서도 photochromism을 나타낸다. 이러한 간단한 spiropyran 유도체들의 용해도는 알코올이나 aliphatic hydrocarbon에서 잘 녹지 않지만 ether, ketone이나 방향족에서 좋은 용해도를 보여 준다.

전형적으로 광변색성 spiropyran은 색깔을 띠지 않거나 pale yellow solid를 가진 좋은 결정성을 보여 준다. 이들 용액은 sunlight에 의해 약한 색깔을 띠거나 색깔을 띠지 않는다. 자외선 조사에 의해 이들 색깔은 더 진해지며, 색깔을 띤 용액은 열적으로 다시 처음 상태로 돌아간다. 이러한 photocoloration-thermalbleaching cycle은 100~200 정도의 반복 cycle을 가진다.

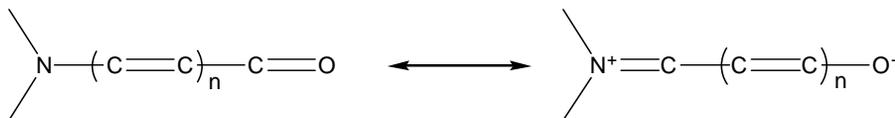
Spiropyran 유도체에 free hydroxy, carboxy 또는 amino 그룹이 존재하게 되면 암실에서 색깔을 띤 열린 형태로 되고, 자외선을 조사하게 되면 가역적으로 고리 닫힘 반응이 일어나는 “reverse photochromism”을 보인다. 이들 효과는 때때로 강력하게 온도에 의존한다. 예를 들어 6-hydroxyindolinospirobenzopyran의 ethanolic solution을 -88°C 에서 가시광선에 bleached되고 자외선에 recolored된다. 이것은 상온에서는 이런 반응이 일어나지 않는다. 8-위치에 acidic한 carboxylic 그룹이 존재하게 되면 intermolecular hydrogen transfer로 고리 닫힘 반응이 일어난다. 많은 spirocyanine 유도체들의 열 변색성이 관찰되었고, 이들 용액은 가열에 의해 색깔을 띠게 된다.

2-2. Solvatochromism

용매의 극성 변화에 따라 흡수 파장의 변이가 일어나는 것을 solvatochromism에는 용매의 극성 증가시 hypsochromic shift를 일으키는 negative solvatochromism과 bathochromic shift를 일으키는 positive solvatochromism의 두 가지 형태가 존재한다. 이와 같은 solvatochromism은 분자 바닥상태와 들뜬 상태간의 전자적 상태가 크게 다른 물질에서 큰 흡수 파장의 변이를 일으킨다. 예를 들어 바닥상태의 쌍극자 모멘트가 들뜬 상태의 쌍극자 모멘트보다 작으면 용매의 극성 증가 시 들뜬 상태가 더 안정화되어 두 상태의 에너지 차가 작아져 bathochromic shift를 보이며, 그 반대의 경우 hypsochromic shift를 나타낸다. Solvatochromic dye는 크게 2가지 형태인 cyanine dye와 merocyanine dye로 나눈다.



Cyanine dye



Merocyanine dye

열린 형태의 spiropyran 구조는 질소부터 산소까지 이중 결합이 conjugation되는 merocyanine dye의 구조를 갖고 있으므로 뚜렷한 solvatochromism을 나타낸다. 실제로 6-nitro-spirobenzopyran 유도체와 5-chloro-spirobenzopyran 유도체의 경우 negative solvatochromism을 나타낸다고 보고되었다.

2-3. 발색이론

2-3-1. 발색단설(Chromophore Theory)

1868년 Graede 및 Liebermann^[19]은 모든 착색물질은 수소첨가로 인하여 무색이 된다는 사실에 근거하여 발색의 원인을 불포화결합에 의한다고 제안하였다. 그 후 1876년 O. N. Witt에 의하여 발색이론이 제안되었다.

염료는 반드시 발색단(chromophores) 및 조색단(auxochromes)을 포함하여야 하며, 즉 발색단은 유기화합물이 색을 갖기 위하여 그 분자 내에 발색의 원인이 되는 불포화원자단 구조를 갖는 관능기를 말한다.

-N=N-, -N=O, -NO₂, -C=O 및 -C=C- 등의 관능기가 대표적인 발색단이다. 발색단을 분자구조 중에 포함하고 있는 방향족 화합물을 색원체^[20](chromogen)라 한다. 그러나 색원체가 염료가 되려면 색원체에 심색효과와 염착성을 부여하는 원자단, 즉 -OH, -NH₂, -NHCH₃, -COOH, -SO₃H 등이 필요하며 이것을 조색단(auxochromes)이라 한다. 기본적인 예를 Fig. 4에 나타내었다.

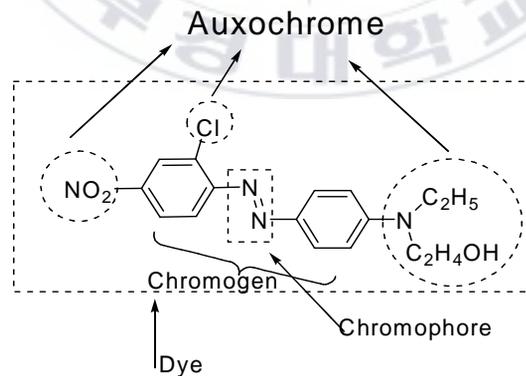


Fig. 4. The structure of chemistry on base and effect of dyes and chromophore.

2-3-2. 퀴노이드설 (Quinonoid Theory)

1882년 H.E. Armstorng^[21]에 의하여 제안된 이론으로서 분자 내에 퀴노이드구조를 가져야만 유기화합물이 색상을 나타낸다는 이론이다. 분자 중에 *o*-quinone 혹은 *p*-quinone의 형태를 직접 포함하거나, tautomerism^[22] 등으로 인한 구조적 변화로 quinone형으로 되면 발색이 가능하다는 이론이다. 예를 들면 Fig. 5의 경우와 같이 설명된다.

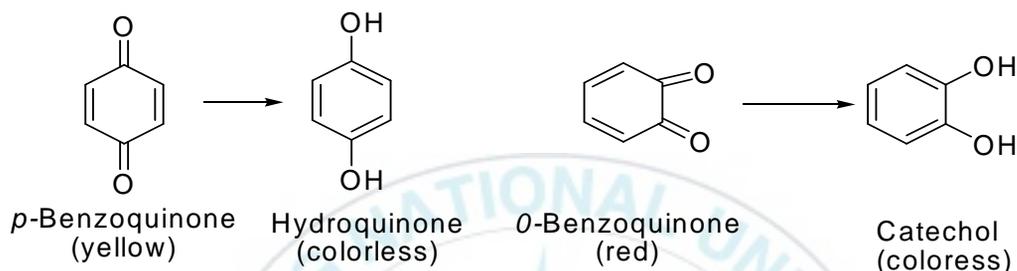


Fig. 5. The Base of chemistry on Quinonoid Theory.

2-3-3. 공명구조설 (Resonance Theory)

1935년 Burr에 의하여 유기화합물의 발색은 분자 중에 존재하는 전자의 이동으로 인하여 나타나는 것으로 이것은 분자의 화학구조 중에 연쇄공역 이중결합을 가질 때 보여지는 것으로 설명하였다. Fig. 6에서처럼 Malachite Green을 양이온화 할 때 얻을 수 있는 Malachite Green의 이온은 색상을 나타내는데, 이러한 이유는 분자 전체에 걸쳐서 염료이온의 원자가 재분포가 일어나 분자구조 전체에서 공명이 이루어지기 때문이다.

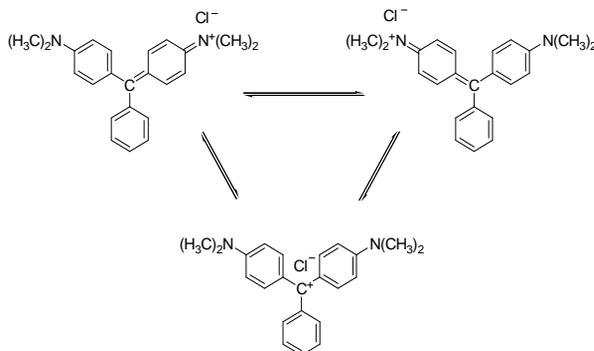


Fig. 6. A positive ion Malachite Green of dye ion on redistribution a atom value.

공명이 일어나지 않는 경우에는 색을 나타내지 않는데, Fig. 7에서와 같이 양이온화되지 않은 Malachite Green 자체의 경우에는 원자가 재분포화가 벤젠고리 내에서만 일어나기 때문에 무색을 나타낸다.

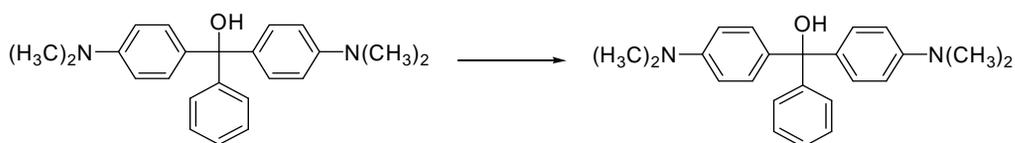


Fig. 7. In the Benzene ring of redistribution a atom value of Malachite Green.

2-3-4. 전자론에 의한 발색설

유기물질의 발색은 발색단의 유무와 상관없이 저자파의 흡수에 의하여 일어나는 현상으로, 이 중에서 가시광선영역에서의 흡수대가 존재하기 때문으로 설명할 수 있다. 유기화합물이 자외선 및 가시광선 영역에서 빛을 흡수할 때, 선택적인 흡수대를 가지는 원인은 분자의 에너지 변화에 따라 일어나는 현상으로 유기화합물의 기저상태의 에너지 준위(the electronic energy levels of the ground (E_g))와 여기상태의 에너지 준위(the electronic energy levels of the excited (E_e))의 차이가 흡수파장을 결정한다. 두 상태의 에너지 차는 다음과 같은 광화학 법칙으로 설명할 수 있다.

$$\Delta E = E_e - E_g \quad E_e = h\nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

E_e : 여기상태의 에너지 준위

E_g : 기저상태의 에너지 준위

ΔE : 여기에너지 차이 (두상태의 에너지 차이)

h : plank 상수 (6.626×10^{-34} J.S

ν : 흡수광의 진동수

c : 빛의 속도 (2.9979×10^8 mS⁻¹)

λ : 흡수광의 파장

즉, 에너지 차이는 진동수 (ν)에 비례하며 흡수광의 파장(λ)에 반비례하여 파장이 작을수록 ΔE 는 커지게 된다. 따라서 화합물이 색을 나타내기 위해서는 가시광선의 파장에 상응하는 에너지를 가져야 한다. 일반적으로 유기화합물이 색을 나타내기 위해서는 가시광선 영역(400nm~700nm)에서의 빛의 흡수를 필요로 하기 때문에 위 식에서 이러한 흡수파장을 가지는 분자들이 가시광선 영역에 상응하는 에너지차이는 167~297KJ/mole에 해당한다. 이 에너지는 분자내의 π 전자에너지 변화에 해당한다. 따라서 위 식에서 보면 빛의 흡수의 의한 분자의 여기에너지가 작은 화합물은 장파장측에 그리고 여기에너지가 큰 화합물은 단파장측에서 흡수가 일어난다.

가시광선 영역에서의 흡수는 적은 여기에너지를 필요로 하는 이중결합의 π 전자 여기(천이)에 해당하기 때문에 이중결합 특히 이중결합과 단일결합이 반복적(conjugation)으로 이루어진 분자구조에서 흡수가 용이하여 흡수파장이 장파장 영역으로 이동하여 흡수가 가시부에서 일어나면서 색을 나타내고 점차 심색화된다. Fig. 8에서의 ethylene과 1,3-butadiene의 분자궤도에 따른 여기에너지변화에서 쉽게 이해될 수 있다.

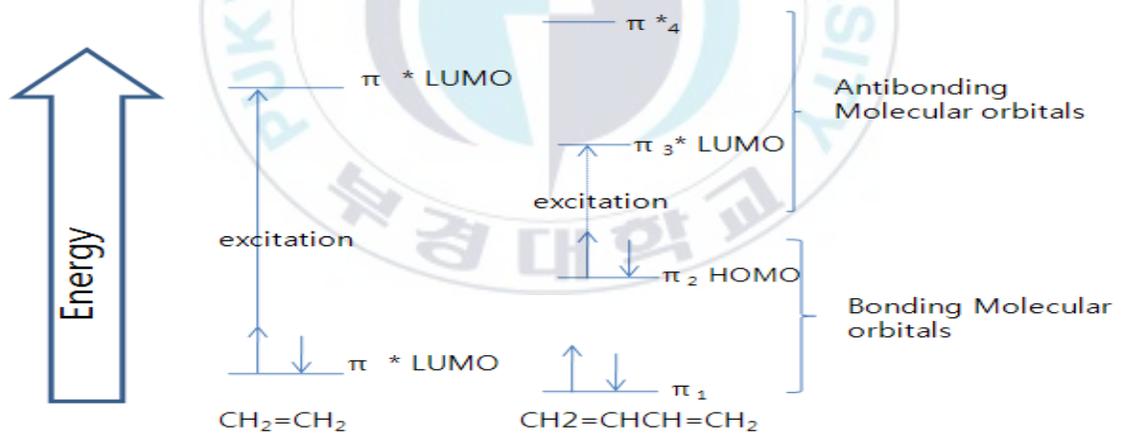


Fig. 8. Ethylene and 1,3-butadiene a restless energy.

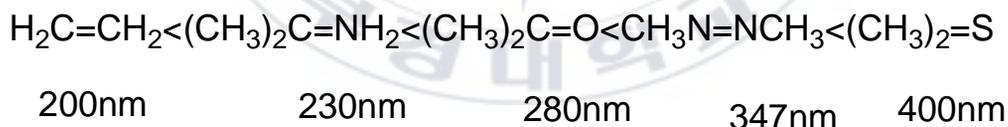
일반적으로 CH₃-CH₃ 등의 단일결합으로 이루어진 σ 전자를 가진 구조에서는 전자를 기저 상태에서부터 여기시키는데 큰 에너지가 필요하기 때문에 흡수는 단파장

영역에서 일어나고 색을 나타내지 않는다. 하지만 이중결합 또는 삼중결합이 반복적으로 이루어진 공역이중결합 시스템에서는 결합체의 길이가 반복적으로 길어질수록 작은 에너지에 의해서도 쉽게 전자의 여기가 일어날 수 있으므로 흡수파장은 장파장 영역으로 이동하여 흡수가 가시광선영역에서 일어나기 때문에 색을 나타내고 또한 장파장으로 갈수록 점차 심색화된다. 발색단은 이동하기 쉬운 π 전자를 갖고 있는 것이며 조색단은 비공유 전자쌍을 갖고 발색단의 π 전자를 보다 쉽게 이동시키도록 돕는 것을 말한다. 이러한 관점에서 색과 화학구조의 상호관계를 좀 더 자세히 이해하기 위해서는 어떠한 구조적 요인이 가시광선내의 빛의 흡수를 가능하게 하는가를 설명하는 것, 즉 기저상태와 여기상태와의 에너지 차 즉 ΔE 를 비교적 작게 할 수 있는 요인에 대하여 설명하는 것이 중요하다.

분자 구조적 공명현상을 고려하면 여기상태에서는 전하가 분리된 이온구조가 크게 빛의 흡수에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 에틸렌의 경우 세 가지 공명구조 중 기저상태에서는 (1), 여기상태에서는 (2), (3)의 공명혼성체의 영향이 크다.



또한 발색단으로서의 구조적 능력은 전자 분극률이 큰 것일수록 크고 그 순서는 다음과 같다.



그리고 방향족환에 있어서 치환기가 도입될 경우 전자공여성기 혹은 전자흡인성기의 특성으로 말미암아 색소 화합물의 최대흡수파장의 변화가 큰 순서로 나열하면 다음과 같다.



방향족환에 서로 다른 치환기가 2개 도입된 경우, 또 *O*-혹은 *P*-위치에 치환되어 있

을 때는 단일 치환기가 방향족환에 도입된 경우보다 심색화된 특성을 나타낸다. Fig. 9의 경우와 같이 *p*-nitroaniline의 구조에서는 전자공여성기인 NH₂와 전자흡인성기인 NO₂의 상호작용에 의하여 분자 내 전하분리 특성이 커진다

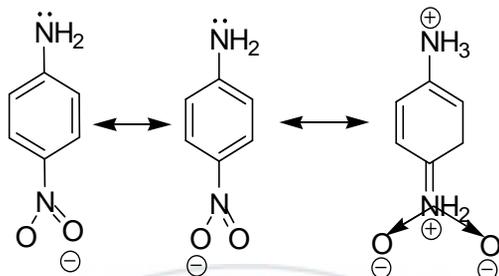


Fig. 9. The structure of *p*-nitroaniline.

기본적으로 널리 알려진 발색단인 stilbene, benzylideneaniline, azobenzene 등은 대략 300nm 부근에서 흡수를 나타내지만 조색단인 치환기의 영향으로 흡수파장이 변화하여 심색화될 수 있다. 대표적인 예를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The effect of Auxochrome for Wavelength

Substituent					
X	Y				
H	H	305	312	312	318
OH	H	316	-	-	348
N(CH ₃) ₂	H	332	351	379	410
NO ₂	H	342	346	330	334
NO ₂	OH	370	-	-	386
NO ₂	N(CH ₃) ₂	425	450	422	478

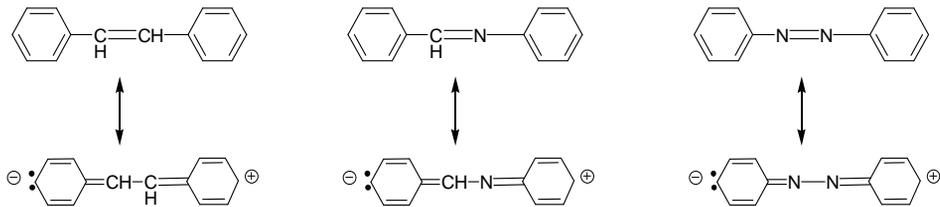


Fig. 10. The resonance structure.

Table 1에서 보면 A, B, C, D의 기본 구조에 발색단에 치환기가 도입되지 않아도 300nm이상에서 빛의 흡수를 보여준다. 이는 기본 발색단의 구조가 다음과 같은 공명구조를 나타내기 때문에 분자중심에 있는 이중결합의 π 전자는 이동이 용이해서 300nm이상에서 흡수를 나타내는 것으로 설명한다.

또한 π 전자의 이동 정도는 $C=C < C=N < N=N$ 의 순서임을 Table 1로 알 수 있었다. 이러한 기본 발색구조에 dimethylamino기와 hydroxy기와 같은 조색단을 도입하면 질소와 산소의 비공유전자쌍이 방향족 환으로 보내져 각각의 발색단이 나타내는 공명효과를 더욱 강하게 도와주고 결국 π 전자의 이동에 필요한 에너지는 차이는 점점 작아진다. 이로써 장파장에서 빛의 흡수가 일어나게 된다.

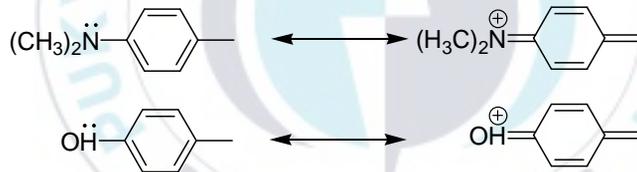


Fig. 11. The functional of auxochrome.

니트로기가 치환기로 도입되어도 다음과 같이 전자의 이동이 쉽게 일어나기 때문에 장파장 흡수가 가능하며 전자공여성기인 수산기 혹은 dimethylamino기와 전자흡인성기인 니트로기가 함께 치환되어 작용하면 π 전자의 이동성이 더욱 커져 흡수 또한 장파장 영역에서 일어나기 쉽게 된다.

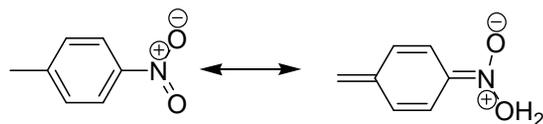


Fig. 12. The substitution reaction of nitro group.

2-4. 응용

2-4-1. 고분자 재료화

Spiroxazine류를 광발색형 제품으로 이용하기 위해서는 1)반복 사용성, 2) 발색속도, 3) 발색농도, 4) 고온 하에서의 발색 안정. 5) 성형 가공 온도에서의 내열성 등의 조건을 만족시켜야만 한다. 이들의 기본 성능은 여러 요인에 의해 영향 받지만 고분자 재료에 분산 용해시킬 경우에는 고분자 재료의 종류, 상용성, 광안정제와 산화 방지제, 각종 첨가제, 대기중의 공기 등을 고려할 필요가 있다.

이때 이용되는 고분자 재료로서는 polymethacrylate계, cellulose계, polyvinylbutyral계, polyester계, polystyrene계 등에 폭넓게 이용되지만 polyvinylchloride, ethylene-vinylchloride 공중합체와 같이 halogen이 포함된 계에는 사용되지 않는다. Spiroxazine류의 반복 사용 안정성은 다른 유기 photochromic 화합물 보다 뛰어나지만 실용화를 생각한다면 충분하다고는 할 수 없다.

Nickel계 광안정제는 자체가 색을 가지며 용해성이 떨어진다는 결점이 있으나 bisphenol 유도체, hydroxy 안식향산 유도체, hindered phenol류와 같은 phenol성 화합물은 무색이며 발색 농도를 향상시킨다고 알려져 있다. 일반적 성형법은 다음과 같다.

1) monomer중에 spiroxazine을 첨가한 후 중합체를 성형 2) 직접 고분자와 섞어서 성형 3) 성형후 수지에 표면 코팅등의 여러 가지 특허가 출원 되어 있다.

예를 들면 광량 조절을 목적으로 하는 photochromic film을 제조하기 위해서는 기계적 강도와 유연성, 투명성이 고려되어야 하며, plastic lens의 제조에 있어서는 단량체인 diethyleneglycol bis aryl carbonate에 spiroxazine류를 첨가해 중합시키는 방법을 취하고 있다. 이러한 film 또는 sheet상의 재료는 plastic sungless, ski용 안경, sunvisor, 자동차 및 건물의 창에 사용되는 film 등의 fashion 감각을 가진 광량 조절품으로서 이용되고 있다. 특히 광에 의해 변색하는 plastic sunglass는 무기계sunglass에 비해 가볍고 충격 강도도 강하므로 연구 개발에 활기를 띄고 있다.

2-4-2. 기능성 고분자에의 응용

Photochromic 혹은 thermochromic 색소를 고분자 matrix에 혼합하여 광 또는 열에 의한 변색을 유발하는것 뿐만 아니라 이들 색소를 고분자와 결합시켜 기능성 고

분자 재료화 하려는 연구가 많이 되고 있다. Ringdorf 와 Ikeda 등은 고분자에 photochromic 색소를 결합시켜 광기록 매체로의 타당성을 검토했다. 이와 같이 고분자의 액정 성질과 photochromic 성질을 결합시키면 광기록 매체, 비선형 광매체 및 integrated optical device에의 응용이 가능하다고 알려져 있다.

Ichimura와 Seki 등은 기판 위에 azo benzene과 spiropyran과 같은 photochromic 분자층을 도입하여 광조사함에 따라 수 um 두께의 nematic 액정상 전체의 수직/수평 배향을 조절할 수 있는 현상을 보고 했으며 이를 “Command Surface”라 칭했다.

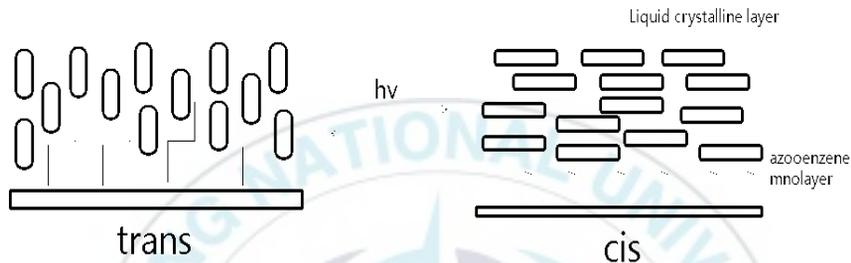


Fig. 13. Illustration of reversible change of liquid crystals induced by the photoisomerization of azobenzene attached to plate.

Spiropyran계에 분자 설계가 되어 Command Surface에 가시 편광 및 자외 편광에 의한 액정 분자의 배향 억제에 성공 했다.

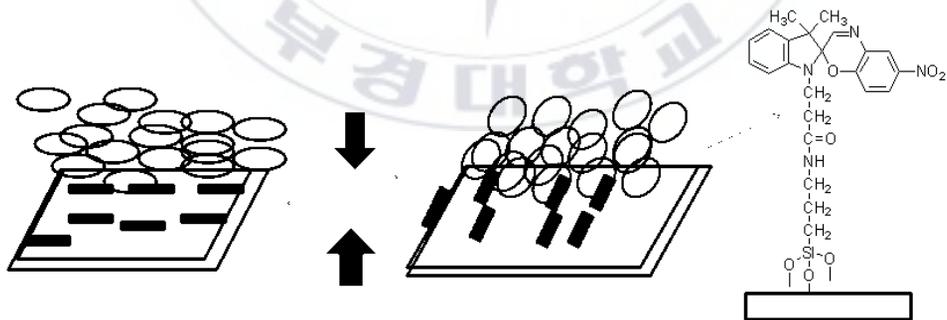


Fig. 14. Illustration of reversible change of liquid crystals induced by the photoisomerization of spiropyran.

Krongauz 등은 Fig. 6에 나타낸 spiroxazion이 포함된 몇몇 고분자를 합성하여 이들의 발색특성 및 소색 속도를 조사 하였으며 2색성 비 및 액정 고분자의 응용에 관해서도 검토한바 있다.

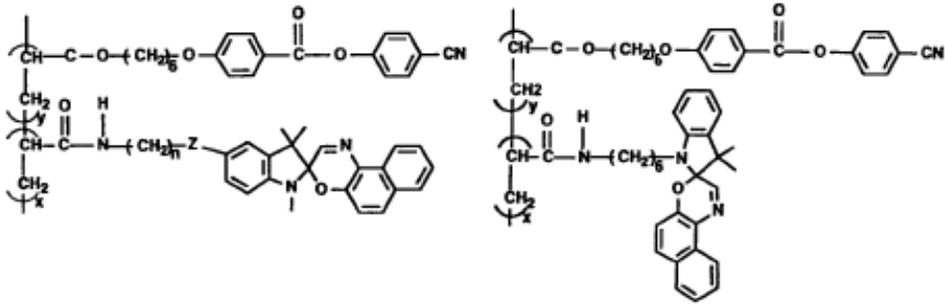


Fig. 15. Polymer of liquid crystal containing spiroxazine.

2-4-3. 인쇄 재료화

Photochromic 재료를 인쇄 재료와 섬유재료와 함께 조합시킨 예도 많이 있다. 기술적으로는 photochromic polymer의 미립자의 개발이 중요한 부분을 차지한다. 이 미립자를 잉크화해서 screen 인쇄하므로서 여러 가지 photochromic 제품을 기대할 수 있다. Screen 인쇄에 의한 print, 또는 전사법이 있으며, T-셔츠에 인쇄함으로써 일광의 차로서 변색 효과를 나타낼 수 있다. silk screen 잉크에는 유성과 수성이 있다. 종래에는 마이크로 캡슐화에 의해 잉크를 제조 했으나 최근에는 중합법에 의한 광변색성 polymer의 미립자가 제조 되게 되었으므로 이를 분산한 수성, 유성 잉크가 제조되게 되었다.

이 photochromic 미립자는 현탁 중합에 의해 제조되며 완전 구상으로서 직경이 7~8 μm 으로 알려져 있다. 마이크로 캡슐보다는 가격 면에서도 유리하며 내압성, 내열성도 뛰어나다. photochromic 색소의 미립자화는 내용제성이 뛰어나는 뿐만 아니라 세제, 중금속 이온, 분산제 등 환경의 영향을 받지 않으므로 이들 특성을 살려 인쇄, 섬유, 종이인쇄 등에 이용된다.

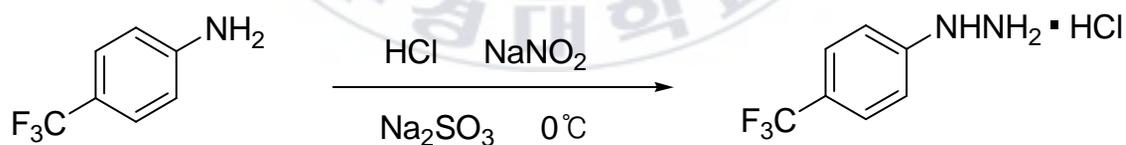
3. 실험

3-1. 합성시약

본 연구에 사용된 용매로는 N,N-Dimethylformamide (DMF)(99%), Ethyl alcohol (EtOH)(95%), Methyl alcohol (MeOH)(95%), Hexane (95%), Tetrahydrofuran (THF)(95%), Chloroform (CHCl₃) (95%), Dichloromethane (CH₂Cl₂)(95%), Ethylacetate(95%), Ether(99%), Pyridine(99%) 기타 재료로 Magnesiumsulfate anhydrous(MgSO₄)(99%), Sodium hydroxide(NaOH) (99%), Sodium hydrogencarbonate (CHNaO₃)(99%), Potassium carbonate (CK₂O₃) 는 Junsei Chemical Co., Ltd.의 제품을 정제없이 사용하였다. 실리카겔은 Merck Kieselgel 60 (70-230 mesh AStm)을 사용하였다. 출발물질로 사용된 대부분의 알칼 시약은 Aldeich Chem.Co와 Fluka. Chem. Co의 제품이다.

3-2. 1,1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)(1,3,3-trimethyl-5-trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3-H-indolium의 합성

3-2-1. trimethoxymethane사슬의 도입과 R'(KI, KPF₆, KClO₄)salt의 생성과 1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride의 합성

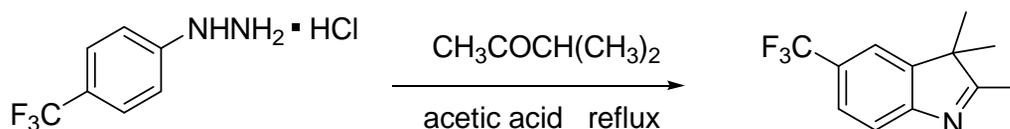


¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ2.0(d,2H), 4.0(t,1H), 6.59(t,2H), 7.37(t,2H)

500mL round flask에 HCl 21mL와 ice 10g 넣고 ice-bath를 사용해서 0°C로 내린 후 4-(trifluoromethyl)benzenamine 12.9g(0.08mol)를 천천히 적하한다. 여기에 ice 10g을 더 첨가한 후 H₂O 12ml에 NaNO₂ 5.8g(0.085 mol)을 녹인 것을 0°C를 유지하

면서 30분간 넣어준다. 실온이 될 때까지 반응을 시킨 후 다시 0°C로 낮추고 여기에 H₂O 140ml에 Na₂SO₃ 25.2g(0.2mol)을 녹인 것을 천천히 첨가한 후 실온에서 4시간 이상 반응한다. 노란색 침전을 filter하고 H₂O로 washing한 후, 건조하여 4.7g(93%)의 노란색 합성물을 얻었다. 다른 정제없이 다음 반응에 바로 사용한다.

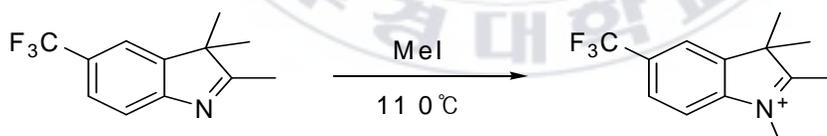
3-2-2. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.6(s, 6H), 1.3(s,6H), 7.1(d,1H), 7.3(s,2H)

(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride 8.8g(0.05mol)을 acetic acid 100ml에 녹인 후 3-methyl-2-butanone 4.3g(0.05 mol)을 첨가한 후 6시간동안 reflux한 후 냉각한다. 여기에 0.1N NaOH로 중성을 맞춘 후 CHCl₃로 추출한다. 무수 MgSO₄로 건조시키고 filter 후 여액을 농축 건조하면 3.2 g(87%) 연갈색의 gel을 얻는다. 다른 정제 없이 다음 반응에 바로 사용한다.

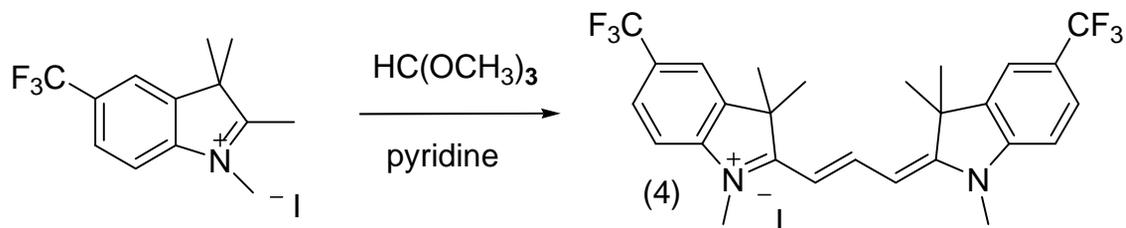
3-2-3. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.9(s, 6H), 1.3(s,6H), 7.1(d,1H), 7.3(s,2H)

2,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indole 5g(0.022mol)을 감압 flask에 iodomethane 3.8g(0.033mol)와 같이 넣고 solvent없이 110°C에서 6시간 반응한다. 형성된 흰색침전을 CHCl₃ 100mL로 희석한 후 filter한다. 다시 CHCl₃로 washing한후 건조 후 건조하면 3.2g(92%)의 회색침전을 얻는다.

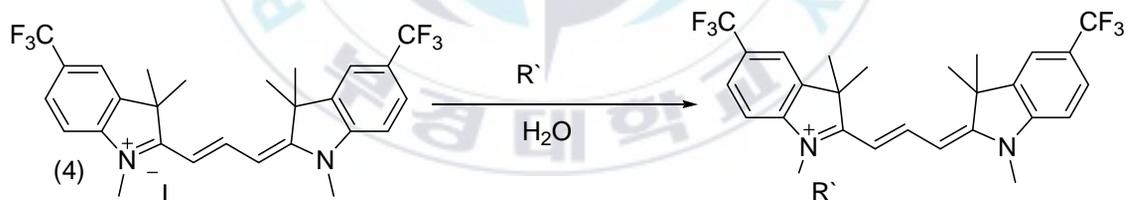
3-2-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성



$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ δ 0.9(s,3H), 1.3(s,6H), 1.49(s,6H), 2.78(s,3H), 5.3(d,1H), 5.64(d,1H),7.1-7.3(m,6H)

5-(trifluoromethyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indole 3g(0.01mol)을 둥근 바닥 flask에 넣은 후 3.5mL(0.01mol)의 trimethoxymethane을 첨가하고 교반을 시켜준 후, 50mL의 Pyridine을 첨가하여 2시간 동안 reflux 시켜주고 나서 색의 변화를 지켜본다. 색의 변화가 일어나고 나면 TLC 확인후 반응종료하여 준다.

3-2-5. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성



$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ δ 0.9(s,3H), 1.3(s,6H), 1.49(s,6H), 2.78(s,3H), 5.3(d,1H), 5.64(d,1H),7.1-7.3(m,6H)

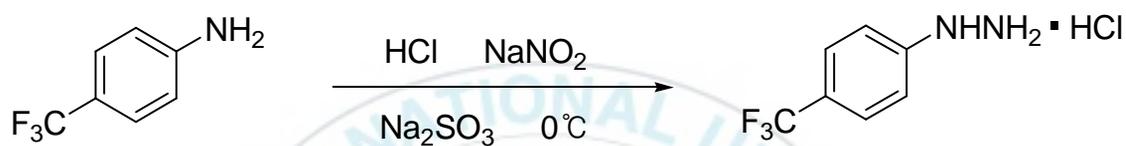
위의 합성되어진 5-(trifluoromethyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indole을 cooling시켜 주고 50mL의 비이커에 25mL의 증류수를 담아 준비하여 두었다가 여기에 R'(KI, KPF₆, KClO₄) (1g)을 투입한다.

1시간 가량 heating을 전혀 가하지 않고 실온에서 교반을 시켜준다. 1시간 후 증류

수를 이용하여 수차례 감압 filter시켜주고 마지막 정제 과정엔 Hexane을 이용하여 정제해 준다. 정제가 끝나고 나면 건조기를 이용하여 건조시켜 준다.

3-3. 1,1,3,3-tetramethoxypropane사슬의 도입과 R'(KI, KPF₆, KClO₄)salt의 생성

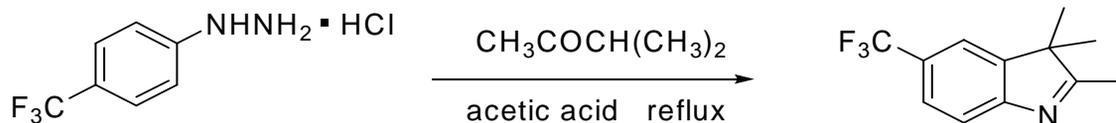
3-3-1. 1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ2.0(d,2H), 4.0(t,1H), 6.59(t,2H), 7.37(t,2H)

500mL round flask에 HCl 21mL와 ice 10g 넣고 ice-bath를 사용해서 0°C로 내린 후 4-(trifluoromethyl)benzenamine 12.9g(0.08mol)를 천천히 적하한다. 여기에 ice 10g을 더 첨가한 후 H₂O 12ml에 NaNO₂ 5.8g(0.085mol)을 녹인 것을 0°C를 유지하면서 30분간 넣어준다. 실온이 될 때까지 반응을 시킨 후 다시 0°C로 낮추고 여기에 H₂O 140ml에 Na₂SO₃ 25.2g(0.2mol)을 녹인 것을 천천히 첨가한 후 실온에서 4시간 이상 반응한다. 노란색 침전을 filter한 후 H₂O로 washing한 후 건조하여 g(93%)의 노란색 합성물을 얻었다. 다른 정제없이 다음 반응에 바로 사용한다.

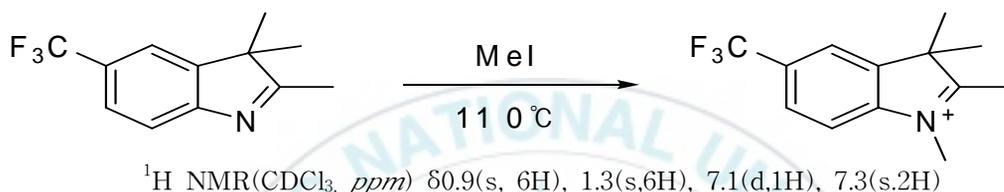
3-3-2 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.6(s, 6H), 1.3(s,6H), 7.1(d,1H), 7.3(s,2H)

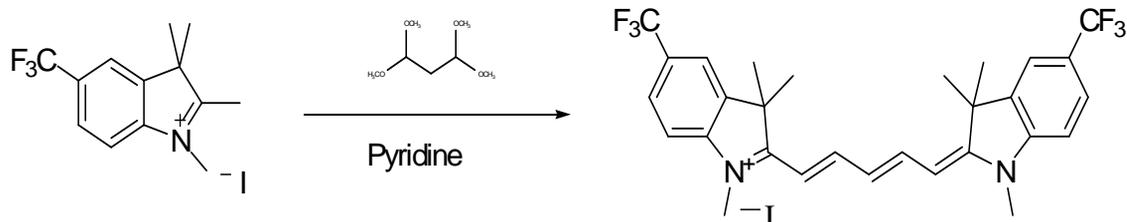
(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride 8.8g(0.05mol)을 acetic acid 100ml에 녹인 후 3-methyl-2-butanone 4.3g(0.05mol)을 첨가한 후 6시간동안 reflux 한 후 냉각한다. 여기에 0.1N NaOH로 중성을 맞춘 후 CHCl₃로 추출한다. 무수 MgSO₄로 건조시키고 filter 후 여액을 농축 건조하면 3.4g(87%) 연갈색의 gel을 얻는다. 다른 정제없이 다음 반응에 바로 사용한다.

3-3-3. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성



2,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indole 5g(0.022mol)을 감압 flask에 iodomethane 3.8g(0.033mol)와 같이 넣고 solvent없이 110°C에서 6시간 반응한다. 형성된 흰색침전을 CHCl₃ 100mL로 희석한 후 filter한다. 다시 CHCl₃로 washing한 후 건조하면 3.2g(92%)의 회색침전을 얻는다.

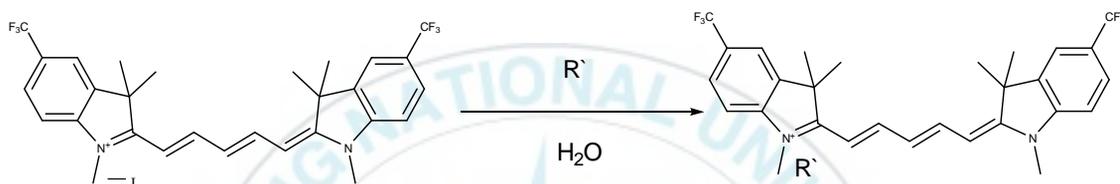
3-3-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.9(s,3H), 1.3(s,6H), 1.3-1.4(m,12H), 2.78(5,3H), 5.3(d,1H), 5.64(d,1H), 6.28-7.28(m,2H)

5-(trifluoromethyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indole 3g(0.01mol)을 둥근 바닥 flask에 넣은 후 4.5mL(0.01mol)의 1,1,3,3-tetramethoxypropane을 첨가하여 주고 교반을 시켜 주고 50mL의 Pyridine을 첨가하여 주고 난 후 2시간 동안 reflux 시켜주고 나서 색의 변화를 지켜본다. 색의 변화가 일어나고 나면 TLC 확인 후 반응 종료 하여준다.

3-3-5. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium (R'⁺ salt)

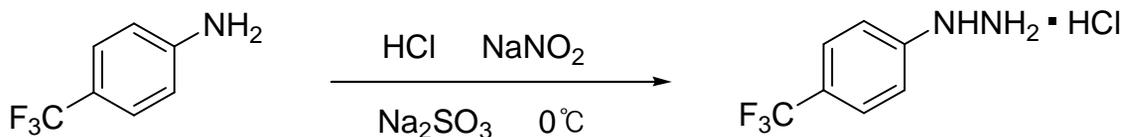


¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.9(s,3H), 1.3(s,6H), 1.3-1.4(m,12H), 2.78(5,3H), 5.3(d,1H), 5.64(d,1H), 6.28-7.28(m,2H)

위의 합성되어진 5-(trifluoromethyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indole을 cooling시켜주고 난 후 50mL의 비이커에 25mL의 증류수를 담아 준비하여 두었다가 여기에 R'(KI, KPF₆, KClO₄) (1g)을 투입한다. 1시간 가량 heating을 전혀 가하지 않고 실온에서 교반을 시켜준다. 1시간 후 증류수를 이용하여 수차례 감압 filter시켜주고 난 후 마지막 정제 과정엔 Hexane을 이용하여 정제해준다. 정제가 끝나고 나면 건조기를 이용하여 건조시켜 준다.

3-4. 2-chloro-3-((phenylamino)methylene)cyclohex-1-enyl)methylene)benzenamine 사슬의 도입 과 R'(KI, KPF₆, KClO₄) salt의 생성

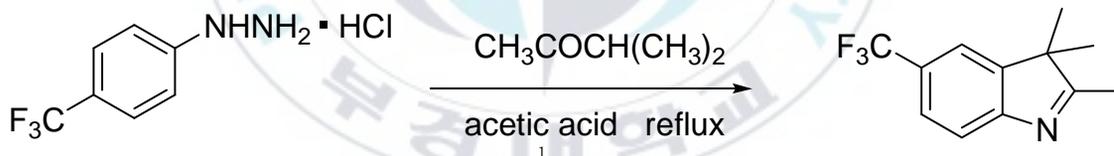
3-4-1. 1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride의 합성



$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ δ 2.0(d,2H), 4.0(t,1H), 6.59(t,2H), 7.37(t,2H)

500mL round flask에 HCl 21mL와 ice 10g 넣고 ice-bath를 사용해서 0°C로 내린 후 4-(trifluoromethyl)benzenamine 12.9g(0.08mol)를 천천히 적하 한다. 여기에 ice 10g을 더 첨가한 후 H₂O 12ml에 NaNO₂ 5.8g(0.085mol)을 녹인 것을 0°C를 유지하면서 30분간 넣어준다. 실온이 될 때까지 반응을 시킨 후 다시 0°C로 낮추고 여기에 H₂O 140ml에 Na₂SO₃ 25.2g(0.2mol)을 녹인 것을 천천히 첨가한 후 실온에서 4시간 이상 반응한다. 노란색 침전을 filter한 후 H₂O로 washing한 후 건조하여 5g(93%)의 노란색 합성물을 얻었다. 다른 정제없이 다음 반응에 바로 사용한다.

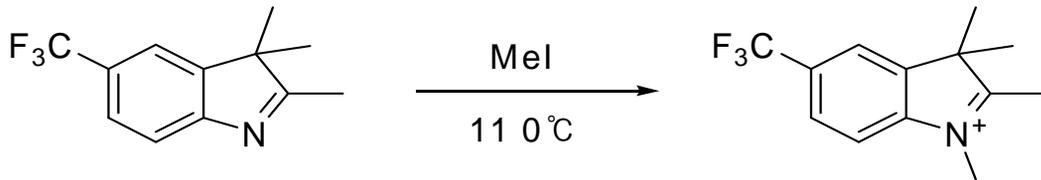
3-4-2. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성



$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ δ 0.6(s, 6H), 1.3(s,6H), 7.1(d,1H), 7.3(s,2H)

(4-(trifluoromethyl)phenyl)hydrazine hydrochloride 8.8g(0.05mol)을 acetic acid 100ml에 녹인 후 3-methyl-2-butanone 4.3g(0.05mol)을 첨가한 후 6시간동안 reflux한 후 냉각한다. 여기에 0.1N NaOH로 중성을 맞춘 후 CHCl₃로 추출한다. 무수 MgSO₄로 건조시키고 filter 후 여액을 농축 건조하면 3g(87%) 연갈색의 gel을 얻었다. 다른 정제없이 다음 반응에 바로 사용한다.

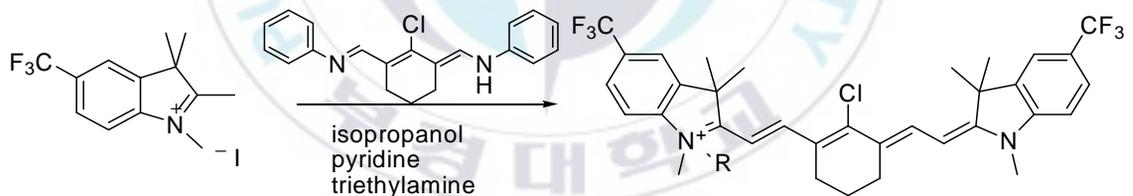
3-4-3. 5-(trifluoromethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indole의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.6(s, 6H), 1.3(s,6H), 7.1(d,1H), 7.3(s,2H)

2,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indole 5g(0.022mol)을 감압 flask에 iodomethane 4.7g(0.033mol)와 같이 넣고 solvent없이 110°C에서 6시간 반응한다. 형성된 흰색침전을 CHCl₃ 100mL로 희석한 후 filter한다. 다시 CHCl₃로 washing한 후 건조하면 3.2g(92%)의 흰색침전을 얻는다.

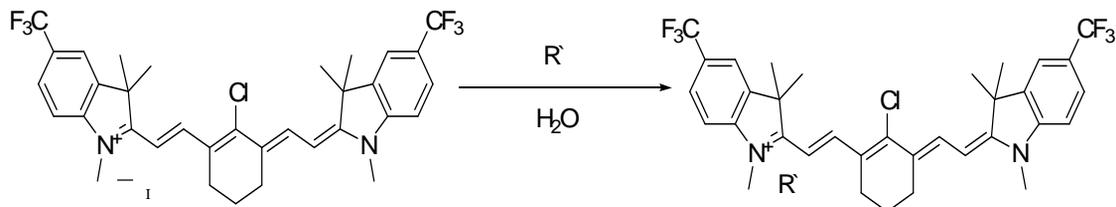
3-4-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 합성



¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ0.9(s,3H), 1.3-1.37(m,8H), 1.49(d,6H), 2.78(5,3H), 5.3(s,1H), 5.64(1H), 6.23-6.28(m,2H)

5-(trifluoromethyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indole 3g(0.01mol)을 둥근 바닥 flask에 넣은 후 6.3mL(0.01mol)의 benzenamine을 첨가하여 교반을 시켜준 후 50mL의 Pyridine을 첨가하여 주고 다시 triethylamine 15mL을 넣어주고 2시간 동안 reflux 시켜 주고 나서 색의 변화를 지켜본다. 색의 변화가 일어나고 나면 TLC 확인후 반응종료 하여 준다.

3-4-5. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium (R salt)



$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 80.9(s,3H), 1.3-1.37(m,8H), 1.49(d,6H), 2.78(5,3H), 5.3(s,1H), 5.64(1H), 6.23-6.28(m,2H)

위의 합성되어진 5-(trifluoromethyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indole을 cooling시켜주고 난후 50mL의 비이커에 25mL의 증류수를 담아 준비하여 두었다가 여기에 R'(KI, KPF₆, KClO₄) (1g)을 투입한다. 1시간 가량 heating을 전혀 가하지 않고 실온에서 교반을 시켜준다. 1시간 후 증류수를 이용하여 수차례 감압 filter시켜주고 마지막 정제 과정엔 Hexane을 이용하여 정제해준다. 정제가 끝나고 나면 건조기를 이용하여 건조시켜 준다.

3-5. 합성물의 구조분석

3-1. $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼

합성한 물질을 정제한 CDCl_3 에 녹여 용액으로 만든 다음, $0.45\mu\text{m}$ filter를 사용하여 필터를 하였다. 400MHz $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL社(Japan))으로 측정하였다. 측정된 스펙트럼에서 각각의 고리에 결합된 proton, 벤젠 고리의 proton, 및 alkyl group의 proton 봉우리의 면적 비를 구할 수 있었고, 물질의 구조를 확인할 수 있었다. 이들 합성물의 $^1\text{H NMR}$ 결과는 appendix에 수록하였다.

3-2. DSC thermogram

시료를 필름 형태로 제작한 다음, DSC 60 (SHIMATSU Co., Ltd)을 사용하여 승온 속도 20°C/min, N₂ 분위기에서 DSC thermogram을 측정하였다. 측정에 사용한 시료의 양은 약 10.0mg이다.

3-3. 광학적 특성 평가

UV-vis Absorption 스펙트럼 UV분광 광도계(M-3150, Shimadzu Co., Ltd.)을 이용하여 측정하였다. 시료 용액은 정제된 Methanol을 Wt% 단위로 계산하여 quartz glass를 이용하여 희석용액을 담은 후 측정하였다.

3-4. 내구성 평가

내구성 평가는 Endurance test(SH-641, ESPEC CORP)를 이용하여 온도80°C, 습도 95% 분위기 하에서 24시간 가량 진행하였다.



4. 결과 및 고찰

4-1. Cyanine dyes의 광학적 특성

4-1-1. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 광학적 특성

Fig. 16은 methoxymethane을 사슬로 도입 하였을 시 나타나는 흡수 파장을 나타내었다. 사슬의 길이가 짧아서 단파장에서 흡수가 일어난 것을 알수 있었다. 최대 흡수파장은 537nm였다. conjugation화된 사슬의 길이가 짧아짐으로 인해 전자 이동의 폭이 좁아 단파장에서 흡수가 일어난 것으로 사료되어 저서 보다 긴 사슬을 도입하고 난후, 흡수파장과 투과도를 통해 나타나는 변화를 알아보려고 한다.

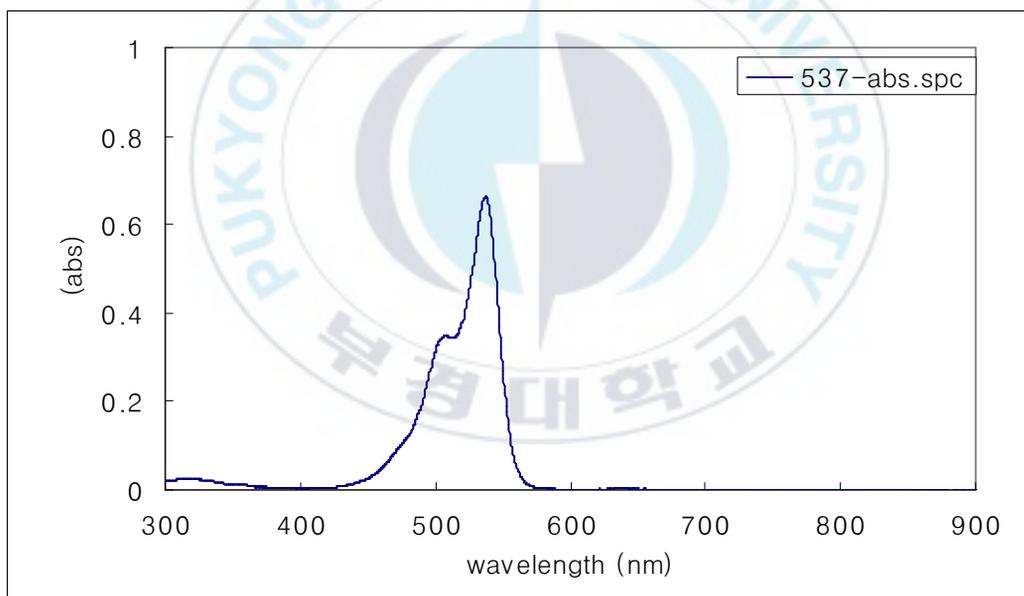


Fig. 16. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium of optical character.

4-1-2. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium의 투과도 측정과 흡광도 측정

Fig. 17과 Table 2를 통하여 사슬 길이의 변화에 따른 흡수 파장대의 변이를 파악하였으며, Salt를 생성하였을시 Salt의 종류에 따른 파장의 변이여부 확인 결과 파장의 변이가 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

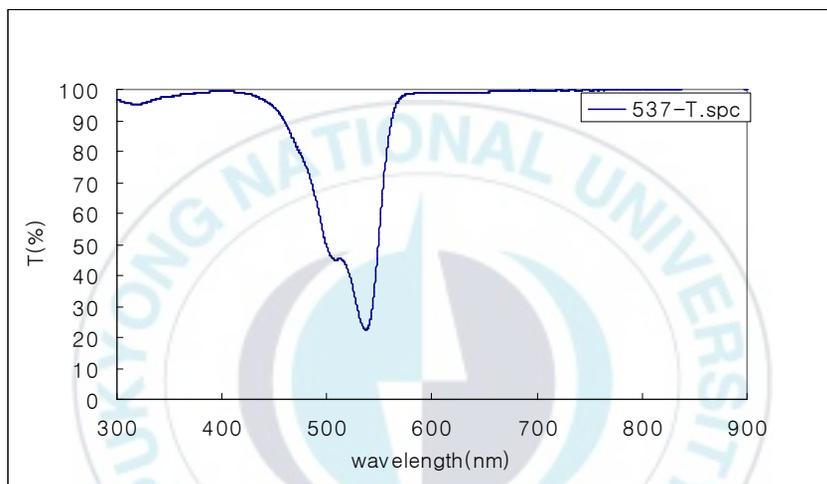


Fig. 17. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((E)-2-((E)-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)methyl)but-1-enyl)-3H-indolium of optical character of transmit measurement.

Table 2. The Character changing Salt and Compound-1

Appearance	Red powder
Assay	more than 99.8 %
I	$\epsilon=1.42 \times 10^5$ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
ClO ₄	$\epsilon=1.54 \times 10^5$ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
PF ₆	$\epsilon=1.83 \times 10^5$ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
Melting Point	More than 200°C
UV-Vis SPECT	Abs. MAX = 537nm (In MeOH)

4-1-3. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium의 광학적 특성

Fig. 16에서 사용한 사슬보다 보다 긴 형태인 tetramethoxypropane을 사슬로 도입하였을 경우 나타나는 파장의 변이를 나타내었으며 보다 장파장 쪽으로 이동하였으며, 앞선 Fig. 16보다 어깨선의 높이가 상당히 감소된것을 알수 있었다. 사슬이 길어질수록 전자의 이동이 커져 파장의 변이가 일어나는 것을 알수 있었으며. 최대 흡수 파장은 631nm 로 나타났으며,

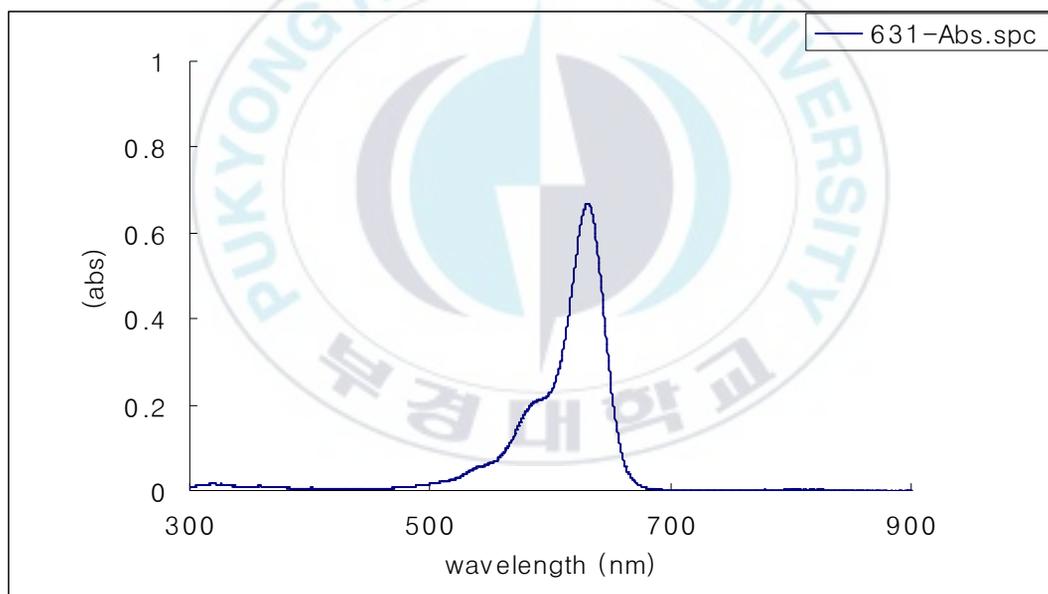


Fig. 18. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium of optical character.

4-1-4. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium의 투과도 측정과 흡광도 특성

앞선 실험에서와 마찬가지로 염에 따른 파장의 변이는 뚜렷하게 나타나지 않았으며 사슬의 길이가 길어질수록 흡광도와 투과도가 훨씬 개선된다는 것을 알수 있었고 반치폭에는 영향을 나타내지 않았다.

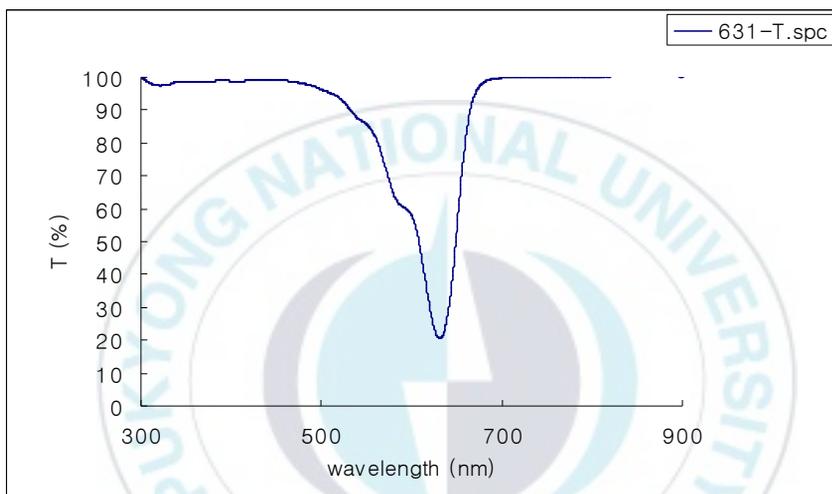


Fig. 19. 1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-2-((1E,3E,5E)-5-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)penta-1,3-dienyl)-3H-indolium of transmit measurement.

Table 3. The Character changing Salt and Compound-2

Appearance	Green powder
Assay	more than 99.8 %
I	$\epsilon = 1.33 \times 10^5 \text{ (L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$
ClO_4	$\epsilon = 1.31 \times 10^5 \text{ (L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$
PF_6	$\epsilon = 1.61 \times 10^5 \text{ (L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$
Melting Point	More than 130°C
UV-Vis SPEC	Abs. $\text{MAX} = 631\text{nm (In MeOH)}$

4-1-5. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium의 광학적 특성

benzenamine을 사슬로 도입하여 보다 긴 사슬구조와 더불어 뒤튤림을 방지하기 위한 지지대의 역할로 생각되어져 사용하였다. 사슬 길이의 변화로 인하여 파장이 보다 장파장으로 이동한 것을 알수 있었으며 Cl기의 도입으로 인한 전자 당김의 영향도 나타났으며, 무엇보다도 Fig. 16, Fig. 18을 비교하였을시 반치폭의 감소와 어깨선이 줄어드는 것을 알수 있었으며, 염의 도입으로 인한 열적 안정성을 가져다 줄 것으로 사료되어 각기 다른 염을 도입한 후에 염에 따른 열적 특성을 파악해 보았다.

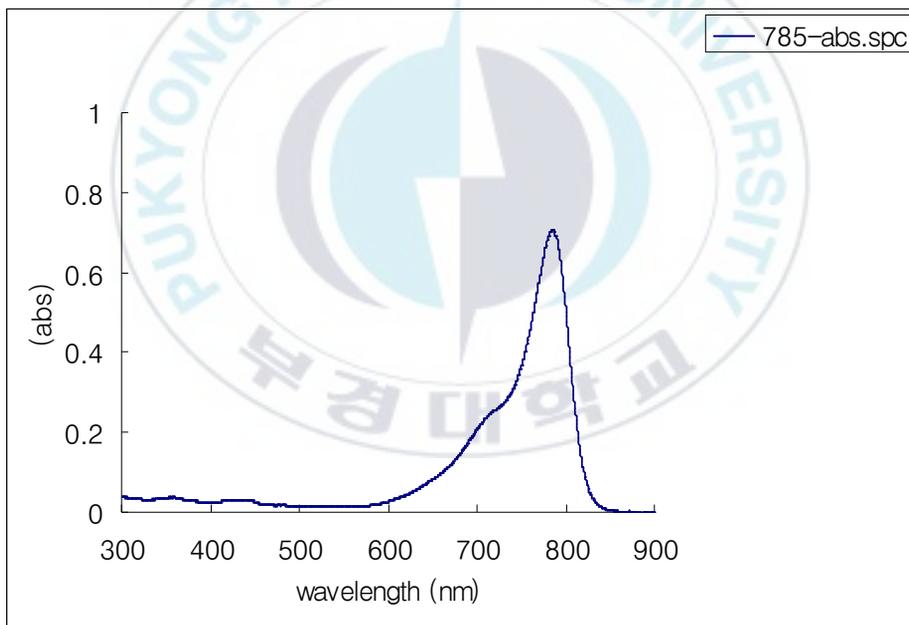


Fig. 20. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium of optical character.

4-1-6. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium의 투과도 측정과 흡광도 측정

사슬길이의 변화로 인해 장파장에서 흡수가 일어나는 것을 알수 있었으며, 염에 따른 파장의 변이는 일어나지 않았다. 보다 장파장으로 이동과 더불어 어깨넓이의 감소와 안정적인 장파장 이동이 일어났으며, 앞선 실험과 마찬가지로 염을 붙여 염의 영향을 파악하고자 하였다.

염에 따른 특징은 광학적인 특징 보다는 열적 안정성에 기여하는 점이 큰것 같아 DSC를 측정해 보기로 했다.

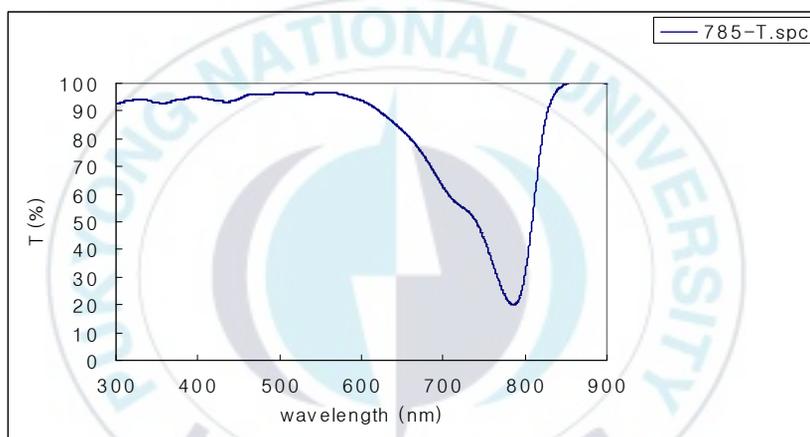


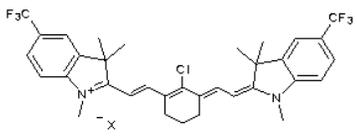
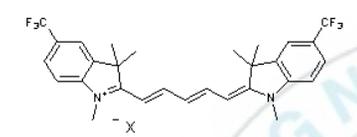
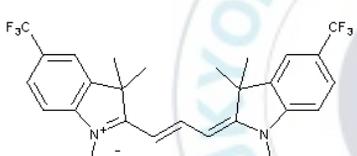
Fig. 21. 2-((E)-2-((E)-2-chloro-3-((E)-2-(1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)indolin-2-ylidene)ethylidene)cyclohex-1-enyl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-5-(trifluoromethyl)-3H-indolium of transmit measurement.

Table 4. The Character changing Salt and Compound-3

Appearance	Blue powder
Assay	more than 99.7 %
I	$\epsilon=1.31 \times 10^5$ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
ClO ₄	$\epsilon=1.54 \times 10^5$ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
PF ₆	$\epsilon=1.81 \times 10^5$ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
Melting Point	More than 200°C
UV-Vis SPEC	Abs. MAX = 786nm (In MeOH)

4-2. DSC 측정결과

Table 5. DSC Measurement

Compound	Name of salt	Measurement of value
	I ⁻ : potassium iodide	227°C
	ClO ₄ : potassium iodide	222°C
	PF ₆ : potassium hexafluoro - phosphate	240°C
	I ⁻ : potassium iodide	134°C
	ClO ₄ : potassium iodide	152°C
	PF ₆ : potassium hexafluoro - phosphate	189°C
	I ⁻ : potassium iodide	220 °C
	ClO ₄ : potassium iodide	235°C
	PF ₆ : potassium hexafluoro - phosphate	270°C

파장의 길이 변화에 따른 변화로는 사슬이 길이가 큰 역할을 하였다. 하지만 염의 착화는 파장의 변화에 영향을 미치지 않았다. 그렇지만 열적 안정성을 가져다 줄 수 있어 앞으로의 응용분야중 하나인 광학Film의 제작시 요구되는 열적 안정성을 향상시킬 수가 있었다. 특히 보다 장파장의 긴 사슬 구조의 경우는 염을 착화 시키지 않았을 경우 열에 매우 약하여 사슬이 끊어져 광학 Film으로의 사용이 불가능 하였으나 위의 결과로 알수 있듯이 염의 종류 중 특히 PF₆의 경우 상당한 열적 안정성을 가져다 주었다. 염에 따른 열적 안정성 순서로는 PF₆ > ClO₄ > I⁻ 순서로 나타났다.

5. 결론

Photochromic dyes의 하나인 Cyanine dyes에 CF3 indole을 합성하여 출발물질로 하여 합성을 한 다음 3가지 종류의 각기 다른 사슬(trimethoxymethane, tetramethoxy propane, benzene amine)을 도입 하였을 시 나타나는 광학적 특성으로는 사슬의 길이에 따른 흡수 파장의 장파장 쪽으로 이동과 더불어 흡수파장 폭의 증가와 어깨의 감소 그리고 반치폭이 증가함을 알 수 있었으며, 특히 benzene amine의 경우는 보다 긴사슬로 인한 장파장의 이동과 더불어 어깨의 감소 등이 커지며 특히 benzene기의 영향으로 인한 사슬의 뒤틀림 등을 막을 수 있었다. 그러나 사슬이 길어질수록 열에 대한 안정성 등이 결여됨으로 인해 열의 안정성을 높이고자 3종류의 salt를 이용하였다. 이 실험에 사용한 salt는 PF6, ClO4, I- 를 사용하였다. 위의 salt를 구조물에 붙임으로써 광학적 특성에는 영향을 미치지 않았으며, 또한 각기 다른 salt들의 흡수영역이 각기 다르거나 하진 않았으나, 열에 대한 안정성 실험에서는 각기 다른 경향을 보여 주었다.

salt별로 관찰 하였을 시 가장 열에 대한 안정성이 큰 것으로는 PF6 > ClO4 > I- 순이었다. 또한 열에 대한 안정성 Test로는 크게 합성물질을 분리 정제 한 후에 DSC를 이용한 실험을 한 후에 다시 PMMA 수지를 이용하여 slide glass에 spin coating 한 후에 내구성 실험을 하였다. 내구성 실험을 통하여 본 결과 큰 특징적 광학적 특성 변화는 보이지 않았다.

이러한 흡수 파장의 이동이 가능하고 보다 더 큰 열의 안정성을 가져 다 줌으로 인해 광학용 film과 더불어 광 기록 매체 등의 이용에 있어 보다 더 효율적으로 사용할 수 있을 것이다.

References

1. Matsuo, H., Suga, A. T. Miyajima, Jan. Kokai Tokyo Koho Jp 03,234,786(1991)
2. Zollinger, H., Ed., "Color chemistry, synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments", VCH, New York, (1987)
3. Heilbronner, E., Bock, H., "The HMO-Model and its Application", vol3, verlag chemie, Weinheim., (1976)
4. Pople, J., A., Trans. Faraday Soc., 49, 1375, (1959)
5. Griffiths, J., Ed., "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, London, (1976)
6. A. B. Marchant, "Optical Recording", Addison-Wesley, New York, (1990)
7. M. Mansunripur, "The Physical Principles of Magneto-optical Recording", Cambridge Univ. Press., New York, (1995)
8. Hirshberg, J. Am. Chem. Soc., 78, 2304 (1956)
9. Brown, G. H., Ed., "Photochromism", Wiley-Interscience, New York, vol.3, 1971
10. O. Chaudé and P. Rumpf, C. R. Acad. Sci., 236, 697 (1953)
11. S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Buchholtz, and V. Krongauz, Macromolecules, 23, 707 (1990)
12. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, Chem. Rev, 100, 1741-1753 (2000)
13. Y. K. Choi, S. R. Keum, and E. Kim, Tetra. Lett, 39, 8861 (1998)
14. A. Natanson, P. Rochon, Macromolecules, 31, 1155 (1998)
15. K. Aoki, K. Ichimura, T Tamaki, T Seiki, Y. Kawanishi, Kobunshi Ronbunshu 47, 771 (1990).
16. S. C. Jain, H. S. Kitzerow, Appl. Phys. Lett, 164, 2946 (1998).
17. A. Dyadyusha, V. Kozinkov, T. Marusii, Y. Reznikov, V. Reshetnyak, A. Khizhnyak, Ukr. Fiz. Zh. 36, 1059 (1998)
18. J. March, M. B. Smith, Advanced Organic Chemistry (2001)
19. K. Ichimura, Liquid Crystals, 3, 67 (1996)

20. Y. Makita, T. Natsui, S. Kimura, M. Kimura, Matsuki Y, Y. Takeuchi, J. Photopoly. Sci. Technol. ,11,187 (1998)
21. Shoichi Nakata, Yasuo Matsuki, Toru Natsui, Masayuki Kimura, Yutaka Makita, Proceedings of the Fifth International Display Workshops, 331-334 (1998)
22. R. Lazauskaite, G. Buika, R. Grazulevicius, R. Kavaliunas, Eur. Polym. J, 34, 8, 1171 (1998)
23. A. Akelah, A. Selim, N. Salah El-Deen, Polym. International, 28, 307 (1997)
24. A. Akelah, A. Selim, N. Salah El-Deen, Polym. International 32, 423 (1993)
25. M. Obi, S. Morino, K. Ichimura, Macromol. Rapid Commun, 19, 643 (1998)
26. G. Christian, R. Helmut, Macromol. Chem. Phys. 193, 59 (1997)
27. M. Coleman, Y. Hu, M. Sobkowiak, P. Painter, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys, 36, 157911 (1998)
28. G. H. Brown, Techniques of Chemistry. 3. 100 (1971)
29. D. J. Chung, Y. Ito, J. Appl. Poly. Sci, 51, 2027 (1994)

감사의 글

지난 2년간의 실험실 생활이 정말 짧게 느껴지는 듯합니다. 그 2년간 저에게 많은 도움을 주신분들에게 일일이 인사 못 드린점 죄송하게 생각합니다. 그 분들의 호의와 학문에 대한 열정에 깊은 감사 드립니다.

정말 부족한 저를 기꺼이 실험실에 받아주시었고, 저의 대학원 생활을 2년간 믿음과 그리고 학문에 대한 열정을 보여 주시었고, 또 때로는 질책으로 저를 더욱더 발전 시키어 주신 저의 지도 교수님 이신 손세모 교수님께 지면을 통해서나마 정말 깊은 감사를 올립니다. 앞으로 손세모 교수님의 가르침을 잊지 아니하고 어디에서든 열심히 하고 항상 노력하는 제자가 되도록 하겠습니다. 교수님 감사합니다.

또한 논문 심사과정에서 질책과 아낌없는 조언을 해주어 셧던 구철희 교수님과 윤종태 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부 때부터 석사 과정까지 많은 가르침을 주시었던 인쇄 정보학과 교수님께 깊은 감사 드립니다.

실험실 생활동안 정말 많은 사람들이 거쳐 갔지만, 변함없이 묵묵히 자리를 지키며 빛과 소금과 같은 존재인 우리 이태훈 선배 고맙습니다. 그리고 저의 정신적 지주이자 언제나 행복이 가득하시길 바라는 김태훈 쌤 논문 준비 기간동안 아낌없이 바쁜시간을 내어 주시어 화학적 학문에 대한 열의를 보여준 우리 강봉구 형님과 언제나 용기를 북돋았준 강보철 쌤 고마웠습니다.

뿐만 아니라 학교 선후배로 만났으면 더 멋졌을 우리 황사마(황승순)님 뵈지도 이제 2년이 훌쩍이네요 참 즐거웠습니다. 그리고 언제나 지칠때면 곁에서 응원해준 진우선배님, 태환이 종욱이 일봉 쌤 그리고 타과 이지만 동갑이라 공감대가 형성 되었던 채호와 대회에게도 잊지 않고 고마웠어요..

그리고 항상 변함없이 곁에서 힘들거나 지칠때면 항상 잘 할수 있을거라 믿어준 친구들 잊지 않을게 특히 세월의 변화를 느끼게 해주어 현재의 나를 알게해준 우리 계 회원 여러분들 그리고 이 길을 싫어 떠났을때 다시 돌아가라고 조언을 해준 수한이 성우 성훈 우석 정말 고마웠다. 덕분에 오늘 이렇게 결과물을 얻는구나.

마지막으론 언제나 저의 든든한 후견인 이신 부모님 진짜 보잘것 없는 아들인데 어머니 아버지는 할수 있을때까지가 어딴냐며 끝까지 뭐든지 해보라 하시며 물질적인 걱정은 아예 저에게 신경 쓰지 않게 해주실려고 주말에도 일을 나가시던 어머니 아버지 덕분에 오늘 이러한 작은 결실 이나마 맺을수 있었던것 같습니다. 앞으로 더욱 더 노력하는 아들이 되도록 노력하겠습니다.