

Schiff base의 합성과 그의 기초적 물성에 관한 연구

신동규, 권오관, 임성택, 김영관, 남기대*, 손병청

홍익대학교 공과대학 화학공학과

* 충북대학교 공과대학 공업화학과

Study on synthesis of Schiff base and its basic characteristics

Shin, Dong-Gyu · Kwon, Oh-Kwan · Lim, Sung-Taek · Kim, Young-Kwan ·
Nam, Ki-Dae* · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chem. Eng., Hong-ik Univ., Seoul, 121-791, Korea ·

*Dept. of Ind. Chem. Eng., Chung buk National Univ., Cheongju, 360-763, Korea

Abstract

In this study, a new conducting materials, namely, a Schiff base (polymeric azomethine) was synthesized from 2,6-diamino-N-docosyl pyridinium bromide and terephthalaldehyde to obtain a soluble and fusible conducting polymer. The synthesized Schiff base structure was analyzed by using UV/vis absorption spectrophotometer, FT-IR spectrometer and ¹H-NMR spectrometer. It was found that the Schiff base was successfully synthesized and soluble in carbon tetrachloride(CCl₄), its Langmuir-Blodgett film was easily fabricated, and its surface pressure was determined to be 30mN/m for solid state by measuring π -A isotherm.

I. 서론

일반적으로 유기고분자는 전기전도도가 10^{-10} (S/cm) [poly(vinylchloride) ~ 10^{-18} (S/cm) [poly(tetrafluoroethylene)]인 절연체로 알려져 왔으며 이러한 낮은 전기전도도성 때문에 전기, 전자 산업등에 전기절연체로 널리 이용되고 있다^{1,2)}. 그러나, 우수한 절연체로만 알려졌던 고분자의 분자구조가 공액 이중결합(conjugated double bond)을 갖는다면 고온 초전도체가 될 수 있다는 가설이 발표되었다. 유기 고분자인 polyacetylene이 1977년 Shrakawa에 의하여 합성되었다.

또한 도핑 물질(dopant)을 도핑함에 의해 산화, 환원이 간단히 이루어져 전기전도도가 크게 향상된다는 사실이 보고됨에 따라 전도성 고분자에 대한 연구가 더욱 활발히 수행되는 계기가 되었다^{3,4)}.

전도성 고분자는 충전식 전지(rechargeable

battery), 광학 표시 소자(optical display device), 화학적 센서(chemical sensor), 태양 전지(solar cell)등 다양한 응용분야를 갖고 있으나, 화학적으로 아직 불안정하고 물리적 가공성이 아직은 좋지 않기 때문에 커다란 문제점을 갖고 있다⁵⁾. 본 연구에서는 화학적, 열적 안정성이 있을 것으로 생각되는 Schiff base 인 polymeric azomethine를 합성하였으며 UV/vis spectrum, FT-IR spectrum 및 ¹H-NMR을 이용하여 합성하고자 하는 물질이 제대로 합성되었는지를 확인하였으며, LB 분자막의 제작을 위하여 수면상에 분산된 Schiff base 의 π -A 등은 실험을 하였다. 그리고 최적의 LB막 제작 조건을 확립하고 그 조건하에서 LB 막을 제작하고 UV/vis spectrum을 이용하여 막의 누적을 확인하였다.

II. 실험

1. 성막물질의 합성

100mL 둥근바닥플라스크에 2,6-diamino-pyridine 1mmol과 n-docosylbromide 2mmol을 N₂ 기류하에서 180℃로 가열하여 24시간동안 환류하면서 반응시켰다. 반응 후 냉각하여 acetone으로 각각 5회 재결정을 행한 다음 진공 건조시켜 생성물을 얻었으며 생성물의 생성 여부를 UV/vis spectrum 및 FT-IR spectrum, 그리고 1H-NMR로 확인하였다. 합성된 n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide 0.1mol을 acetonitrile 100mL에 용해하고 terephthalaldehyde 0.1mol을 첨가하여 N₂ 기류하에서 80℃로 10시간 반응시킨 후 실온까지 냉각한 다음 -10℃에서 24시간 방치하였다. 생성된 결정을 여과하고 증류수로 세정한 후 30℃에서 진공 건조시켰으며, 이러한 Schiff base의 합성과정을 Fig. 1에 표시하였다. 최종적으로 이러한 생성물을 UV/vis spectrum, FT-IR spectrum, 그리고 1H-NMR로 분석하였다.

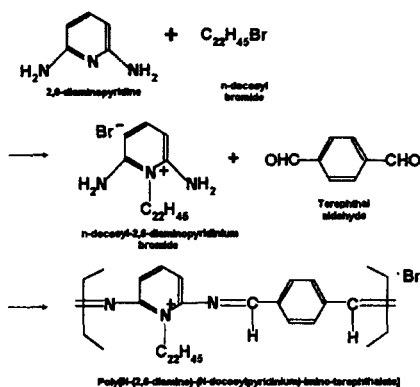


Fig. 1. Synthetic route of Schiff base(polymeric azomethine).

2. π -A 등은 실험

합성된 Schiff base를 CCl₄에 1μmol/mL의 농도로 완전히 용해시킨 후, 실온에서 π -A 실험을 행하였고, LB막을 제작하기 위한 분산용액으로 사용하였다. LB막의 누적 조건 중의 하나인 고체막을 형성시킬 수 있는 표면압을 측정하기 위하여, 21℃

의 18M Ω -cm 초순수를 subphase로 하였고, barrier speed를 6mN/m/min으로 하여 π -A 등은 실험을 측정하였다.

3. LB막의 누적 실험

Schiff base의 농도는 1μmol/mL로 하였으며 LB막 누적을 위한 표면압은 π -A 등은 실험 결과에 의해 고체막을 형성하는 30mN/m로 하였다. 고체막을 형성하기 위한 barrier 압축 속도는 6mN/m/min으로 하였고 기판의 담금 속도는 5mm/min로 유지시켜 주었으며 기판은 각 실험내 용에 따라 적절한 기판을 사용하였다. UV/vis spectrum을 얻기 위해서는 중크롬산칼륨 황산용액에서 친수 처리된 quartz 기판을 사용하였다. 그리고 FT-IR spectrum을 측정하기 위한 기판은 trichloroethylene, acetone, methanol순으로 세척한 pH의 silicon wafer(100)를 사용하였다. 막 제작시 subphase의 온도는 21℃, 누적 형태는 Y형으로 하였다.

4. 측정 기기

Schiff base의 π -A 등은 실험, LB막의 제작등은 자동 제어되는 Kuhn형의 KSV 3000 누적 장치를 이용하였다. Schiff base LB막의 FT-IR spectrum 및 UV/vis spectrum등은 각각 Bio-Rad사의 FTS-10 spectrophotometer 및 Hewlett-packard사의 8452A diode array type spectrophotometer를 사용하여 막의 누적을 확인 하였다. 1H-NMR은 Bruker사의 DPX 300을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

합성한 n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide의 UV/vis spectrum을 Fig. 2에 나타내었으며 여기에서 λ_{max} 는 340nm로서 이것은 pyridine기에 의한 것으로 판단된다. 한편 Fig. 3은 n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide의 FT-IR spectrum을 나타낸 것이며 diamino-pyridine의 N-H 간의 신축진동이 3366cm⁻¹, pyridine 환에 결합된 제1급 아민인 -NH₂의 면내 변각진동이 1648, 1583cm⁻¹, alkyl기-

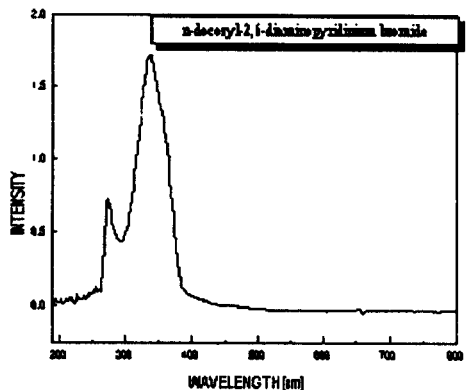


Fig.2. UV/vis spectrum of the synthesized n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide.

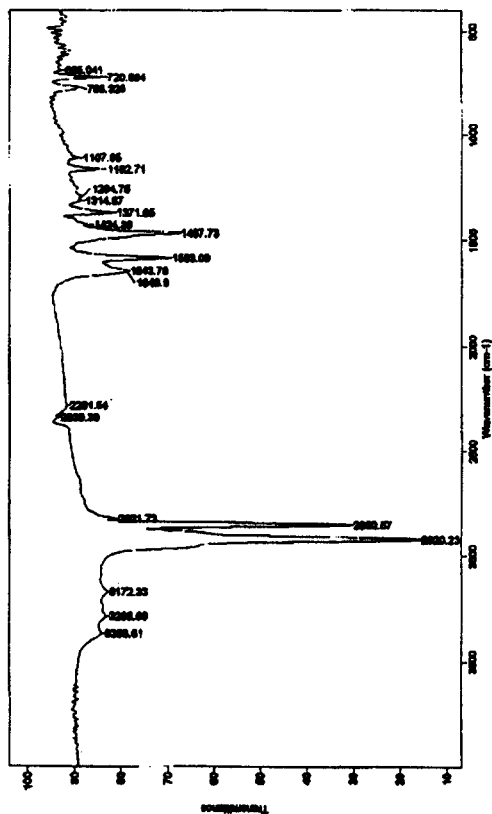


Fig.3. FT-IR spectrum of the synthesized n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide.

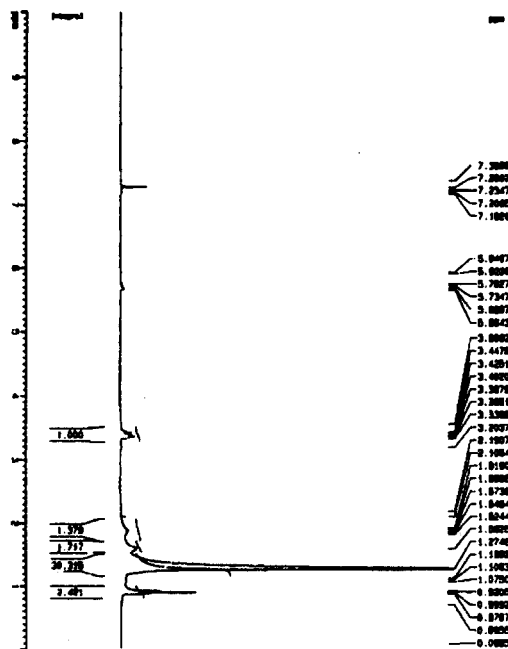


Fig.4. ¹H-NMR spectrum of the synthesized n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide.

(CH₂)-의 비대칭 신축진동과 대칭신축진동이 2920, 2850, 1467cm⁻¹, -(CH₂)-의 면외 변각진동이 1371cm⁻¹에서 나타났다. 한편 -(CH₃)-의 C-H 면외 비대칭 변각진동과 면내 대칭변각진동이 1474, 1371cm⁻¹에서, pyridine 환의 진동 및 C-H 변각진동이 3172, 1648, 1107, 768, 720cm⁻¹에서 나타났다. 또한 Pyridine 환의 -C=C-, -C=N-의 상호작용에 의한 신축진동이 1648, 1467cm⁻¹에서 나타났다. n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide의 ¹H-NMR 분석결과는 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 1.2ppm에서 큰 피크를 볼 수 있는데 이것은 n-docosyl의 수소에 기인한 것이며, 또한 7.2ppm에서의 피크는 pyridine 환에 결합되어 있는 수소에 기인한 것으로 판단된다. 이와 같이 합성이 확인된 n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide와 terephthalaldehyde와 반응시켜 Polymeric azomethine를 합성한 후에 그 물질의 합성여부를 UV/vis spectrum, FT-IR spectrum, 그리고 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였으며 그 결과가 각각 Fig. 5, 6, 그리고 7에 나와 있다. Fig. 5의 UV/vis spectrum에서는 λ_{max}가

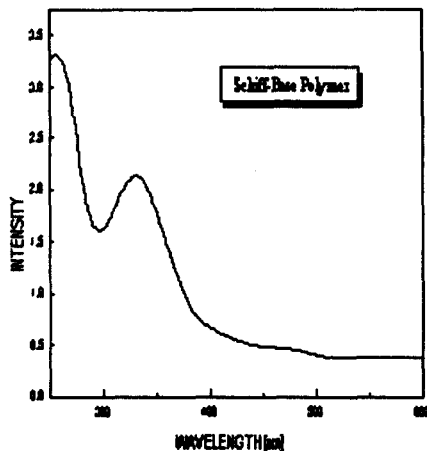


Fig. 5. UV/vis spectrum of the polymeric azomethine synthesized from n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide and terephthalaldehyde.

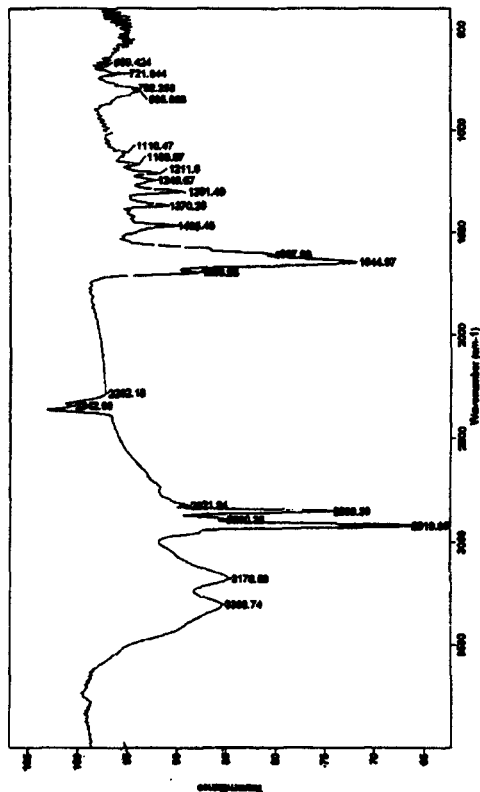


Fig. 6. FT-IR spectrum of the polymeric azomethine synthesized from n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide and terephthalaldehyde.

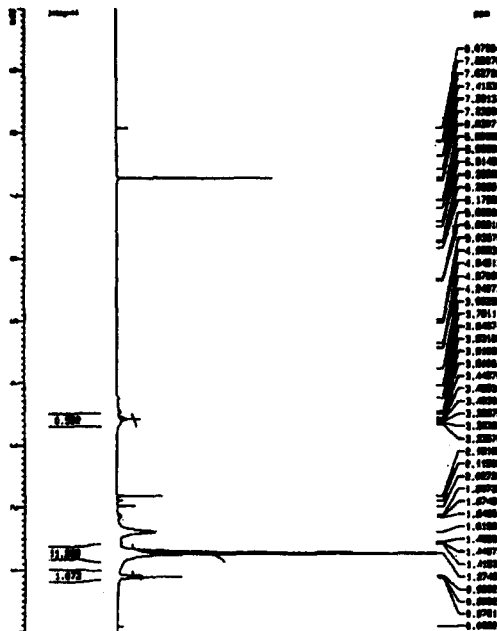


Fig. 7. ¹H-NMR spectrum of the polymeric azomethine synthesized from n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide and terephthalaldehyde.

340nm에서 나타나며 이 것은 역시 pyridine 환에 기인한 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 6에 나타낸 FT-IR spectrum을 보면 diaminopyridine의 N-H 간의 신축진동이 3366cm⁻¹, azomethine인 -C=N-간의 신축진동은 1644cm⁻¹에 보인다. 그리고 alkyl 기의 -(CH₂)-의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동이 2920, 2850, 1467cm⁻¹, -(CH₂)-의 면외 변각진동이 1371cm⁻¹에서 나타난 것으로 보아 원하는 물질이 합성된 것으로 판단된다. 한편 Schiff base의 ¹H-NMR spectrum이 Fig. 7에 나와 있는데 여기에서도 1.3ppm에서의 피크는 n-docosyl기의 수소에 기인된 것이다. 그리고 7.2ppm에서의 피크는 Fig. 4에서 보다 더 커진 것을 알 수 있는데 이것은 pyridine기와 결합한 terephthalaldehyde 내의 phenyl기에 기인한 수소수가 더 늘어났기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이 spectrum으로부터도 원하는 물질이 합성된 것을 알 수 있다. 한편 합성한 Schiff base의 용매에 대한 안정성을 알아보기 위하여 CCl₄를 분산용매로 선택하여 Schiff base를 녹인 후 1시간 간격으로 7시간에 걸쳐

UV/vis spectrum으로 용매에 대한 안정성을 확인하였다. 그 결과가 Fig. 8에 나와 있으며 이것으로부터 합성한 Schiff base가 CCl₄ 용매에 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

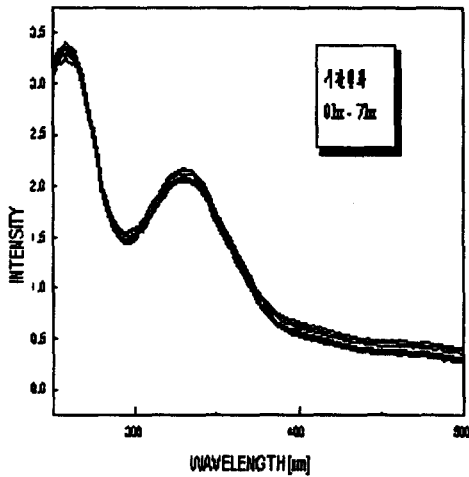


Fig.8. UV/vis spectra of the polymeric azomethine for the solvent(CCl₄)stability test.

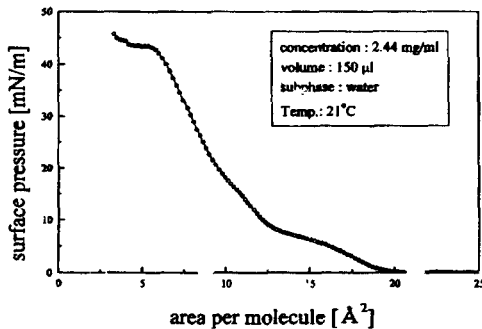


Fig.9. π -A isotherm characteristics of the synthesized polymeric azomethine.

Fig. 9는 Schiff base의 π -A 등온 곡선을 보여주고 있다.

Schiff base의 LB막 제작을 위해서 subphase의 온도 및 barrier의 압축속도 등 여러 가지 변수를 변화시키면서 측정된 결과 Fig. 9에서 보여준 바와 같이 21°C에서의 π -A 등온 실험 결과 고체막

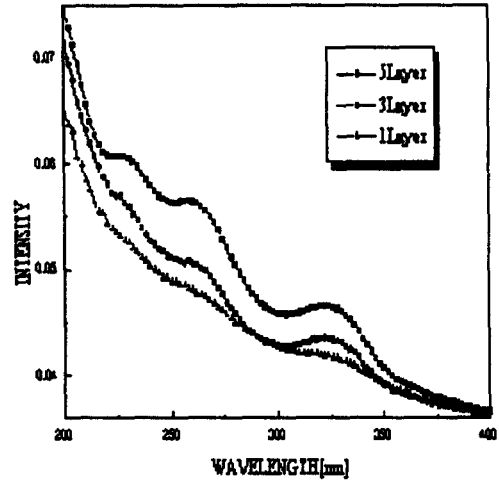


Fig. UV/vis spectra of the polymeric azomethine LB films as a function of number of layer.

을 형성하는 표면압은 20~40mN/m이었고, 단위체당 한 분자가 차지하는 극한 평균 점유 면적은 12.5Å²이었다. Fig. 10은 위에 언급한 LB막의 누적 조건에 따라 누적하여 LB막의 누적층수를 1, 3, 5층으로 변화시키면서 측정된 UV/vis spectrum이다. 260과 325nm의 흡수 피크가 누적층수의 증가에 따라 선형적으로 증가하고 있는 것을 보여주고 있으며 이는 분자 수준으로 Schiff base polymer LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 나타낸다.

IV. 결론

2,6-diaminopyridine과 n-docosylbromide를 반응시켜서 n-docosyl-2,6-diaminopyridinium bromide를 합성한후, 이를 다시 terephthalaldehyde와 반응시켜 공액성 고분자인 Schiff base의 합성을 시도하였다. 이를 CCl₄에 녹여 그 용매 안정성을 조사하였고, 그 LB막을 제작하기 위하여 Schiff base의 π -A 등온 곡선 실험을 하였으며 제작된 LB막의 누적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성한 Schiff base는 UV/vis spectrum, FT-IR

spectrum, 그리고 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인한 결과 합성이 잘 되었음을 알 수 있었다.

2. 합성한 Schiff base 를 CCl_4 에 녹여 용매의 안정성을 측정한 결과 안정함을 보여 주었으며 LB 장치를 이용하여 π -A 등은 실험을 한 결과 polymeric azomethine 의 단위체당 한 분자가 차지하는 극한 점유 면적은 12.5 \AA^2 이었고 고체막을 형성하는 표면압은 $20 \sim 40 \text{ mN/m}$ 이었다.

3. 공액성 고분자인 Schiff base 는 고체막을 형성하는 30 mN/m 에서 LB막으로 잘 제작되었으며 UV/vis spectrum을 얻어 분석한 결과 분자수준으로 막 두께를 제어할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본연구는 1998년도 한국대학교육협회의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. T. Ohnishi, T. Noguchi, T. Nakano, M. Hirooka and I. Murasz, *Synth. Met.*, **41-43**, 309 (1991)
2. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134**, A1416 (1964)
3. D. M. Mohilner and R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 6318 (1962)
4. J. I. Jin, M. K. Baek, H. S. Lee and Y. W. Park, *Polymer(Korea)*, **12(6)**, 552 (1988)
5. T. Yamamoto, K. I. Sanechika and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497 (1983)
6. G. Roberts: "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York (1990)
7. G. Manecke: *Makromol. Chem.*, Vol. **133**, 61-82 (1970)
8. C. S. Marvel and P. V. Bonsignore, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2668 (1959)