Journal of the Korean Chemical Society
1994, Vol. 38, No. 12
Printed in the Republic of Korea

Spiropyran과 Spirooxazine 유도체의 열변색 현상

李潤相 · 金鍾珪 · 許永德* · 金明鍵†
단국대학교 이과대학 화학과
†단국대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 7. 14 접수)

Thermochromism of Spiropyran and Spirooxazine Derivatives

Yoon Sang Lee, Jong Gyu Kim, Young Duk Huh*, and Myoung Kun Kim†
Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
†Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received July 14, 1994)

요 약. 열변색 현상을 나타내는 spiropyran과 spirooxazine 유도체의 흡수 스펙트럼을 관찰하였다. 흡수 스펙트럼의 용매효과를 관찰한 결과, 치환되지 않은 spiro 화합물은 merocyanine-like form이 quinoid type이며, 전자끄는기가 치환된 spiro 화합물은 merocyanine-like form이 zwitter-ion type임을 확인하였다. 닫힌형 구조와 merocyanine-like form 사이의 엔탈피 변화량을 측정하였다. Spiro 화합물의 엔탈피 변화량은 용매의 극성이 증가할수록 감소함을 관찰하였다. Merocyanine-like form의 흡수 스펙트럼을 세 개의 Lorentz-Gauss 곱함수의 띠로 분해하였으며, 각 띠의 모양이 용매에 어떻게 변화하는지도 관찰하였다.

ABSTRACT. Absorption spectra of thermochromic spiropyran and spirooxazine derivatives were investigated. The effects of solvent polarity on the absorption spectra indicate that the merocyanine-like form of non-substituted spiro compound is likely to the quinoid type. However, the merocyanine-like form of electron-withdrawing substituted spiro compound is likely to the zwitter-ion type. The enthalpy changes between the closed and merocyanine-like forms were measured. The enthalpy change of spiro compound decreases as the solvent polarity increases. The UV-Vis spectrum of merocyanine-like form was resolved into three Lorentzian-Gaussian product bands. The solvent dependence of the amount of the three band was also examined.

서 론

광변색 현상을 이용한 기능성 물질은 섬유, 광학, 광 저장장치 등의 광범위한 응용성 때문에 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[1,2]. 유기화합물의 광변색 현상은 valance isomerization, tautomerism, *cis-trans* isomerization, ring-opening/ring-closing 등과 같은 구조적 변화에 의해서 일어난다. Ring-opening/ring-closing 현상을 이용한 광변색 현상은 Fischer와 Hirshberg에 의해서 spiropyran-merocyanine 상호 변환과정이 밝혀지면서 많은 연구가 진행되어 왔다[3,4]. Spirooxazine은 빛에 의한 탈색효과가 처음을 Chu 등이 밝히면서 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[5,6]. 특히, spiro 화합물의 구조에 따라서 spiro 화합물의 열린형 구조인 merocyanine-like form이 어떠한 형태의 구조를 가지고 있는가에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. Kim 등은 spironaphthooxazine의 용매효과를 관찰한 결과 merocyanine-like form이 quinoid type임을 확인하였다[7]. Kellmann 등은 spiro 화합물의 용매효과와 ring-closing의 반응속도를 측정한 결과 nitro로 치환된 spiropyran의 merocyanine-like form이 zwitter ion임을 확인하였다[8]. 최근 들어서는 nanosecond와 pico-

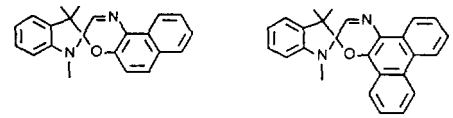
second laser를 사용하여 spiro 화합물을 광변색시킨 후 resonance Raman 또는 transient absorption 분광법으로 merocyanine-like form의 구조에 대한 연구가 활발하다[9,10]. 특히 merocyanine-like form은 여러 개의 입체 이성질체가 존재함을 확인하였으며, 이들의 입체 이성질체의 분포가 용매의 조건에 따라서 크게 변함을 확인하였다[11,12]. Flannery는 또한 열변색 현상에 의해서도 여러 개의 입체 이성질체가 존재함을 확인하였다[13].

Spirooxazine과 spiropyran 유도체는 보통 상태에서는 안정한 닫힌형으로 존재하는데 UV 빛을 쬐어주면 빛을 흡수해서 전자들뜬상태를 거친 후 이성질화 반응에 의하여 C-O 결합이 깨어지면서 merocyanine-like form이 형성된다. Merocyanine-like form은 콘쥬게이션 계(conjugated system)을 가지고 있으므로 500~600 nm 영역의 가시광선을 흡수한다. 그러나 불안정한 merocyanine-like form은 다시 안정한 닫힌형으로 열적 이성질화 반응에 의해서 되돌아가는데 대체로 그 시간이 빠르다. Spironaphthopyran의 경우 열적 이성질화 반응에 의해서 닫힌형으로 되돌아가는데 걸리는 시간은 보통 수십 ms 정도이다. 그러므로 이런 물질의 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum을 얻기 위해서는 저온에서 실험을 하거나 ms보다 짧은 시간안에서 스펙트럼을 측정할 수 있는 특별한 장치가 있어야 한다.

본 연구는 spirooxazine과 spiropyran 유도체의 열린형인 merocyanine-like form의 구조를 확인하기 위해서 이들의 열변색 현상을 이용하였다. 일반적으로 광변색 현상이 있는 염료는 열변색 현상이 같이 존재한다. Spiro 화합물의 흡수 스펙트럼으로부터 merocyanine-like form의 구조를 확인하였다. 본 연구에서는 spiro 화합물의 닫힌형 구조와 열린형인 merocyanine-like form 사이의 엔탈피 변화량을 측정하였다. 또한 merocyanine-like form의 흡수 스펙트럼을 Lorentz-Gauss 곱함수의 여러 띠로 분해하였으며, 각 띠의 양이 용매에 따라서 변하는 경향성으로부터 merocyanine-like form의 입체 이성질체에 대한 정보를 얻고자 한다.

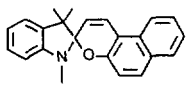
실 험

시 약. 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,3′-[3H]phenanthr[9,10-b][1,4]oxazine] (spiroanthraoxazine)은 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,3′-[3H]naphth[2,1-b][1,4]oxazine](spironaphthooxazine), 1′,3′-dihydro-1′,3′,3′-trimethylspiro[2H-naphthopyran-2,2′-(2H)-indole](spironaphthopyran), 1′,3′-dihydro-1′,3′,3′-trimethyl-6-nitrospiro[2H-naphthopyran-2,2′-(2H)-indole](6-nitro spirobenzopyran), 1′,3′-dihydro-1′,3′,3′-trimethyl-6-bromospiro[2H-benzopyran-2,2′-(2H)-indoline] (6-bromo spirobenzopyran)은 TCI사 제품을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 용매는 HPLC급을 사용하였고 시료의 제조는 spiro 화합물을 10^{-2}~10^{-3} M 농도로 희석시켜 stock solution을 만들어 사용하였다. 본 실험에서 사용한 spiro 유도체는 다음과 같다.

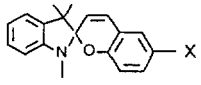


spironaphthooxazine

spiroanthraoxazine



spironaphthopyran



1) X=NO_2, (6-nitro spirobenzopyran)
2) X=Br (6-bromo spirobenzopyran)

기기 및 장치. UV-Vis spectrophotometer는 Shimadzu UV-Vis 2201을 사용하였고, 온도 조절 장치는 Shimadzu CPS 240A cell unit controller (온도 조절 편차 ±0.1 ℃)를 이용하였다. 광변색 현상을 이용한 λ_{max} 측정에 사용된 기기는 scan time이 0.2s인 Hewlett Packard 8452A diode array spectrophotometer를 사용하였으며, 이 때 광원은 Xenon camera-flash lamp를 사용하였다.

결과 및 고찰

최근들어 spiro 유도체의 빛에 의해서 생성된 merocyanine-like form과 열에 의해서 생성된 merocyanine-like form의 스펙트럼이 유사함이 밝혀졌다. *Fig.* 1은 ethanol 용매에서 spironaphthooxazine의

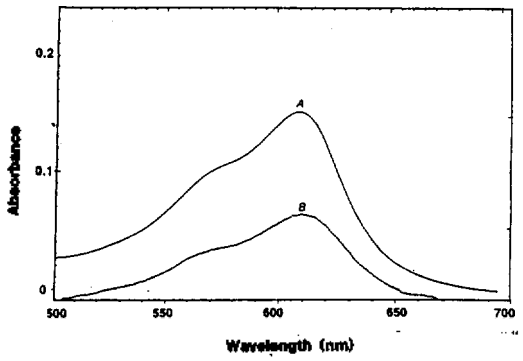
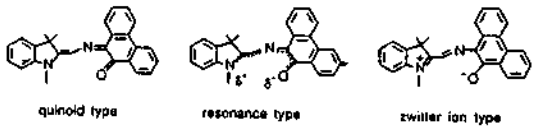


Fig. 1. The UV-Vis spectrum of merocyanine-like form of spironaphthooxazine in ethanol using photochromism (A) and thermochromism (B).

광변색 현상과 열변색 현상에 의해서 생성된 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum을 측정한 것이다. 이 때 광변색 현상을 이용한 UV-Vis spectrum은 scan time이 0.2s인 Hewlett Packard 8452A diode array spectrophotometer를 사용했으며, 이 때 광원은 Xenon camera-flash lamp를 사용하였다. *Fig.* 1은 빛에 의해서 생성된 merocyanine-like form과 열에 의해서 생성된 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum이 동일함을 보여준다. 따라서 광변색 현상에 의해서 생성된 merocyanine-like form의 구조가 열변색 현상에 의해서 생성된 구조와 동일함을 예측할 수 있다. 그러므로 열변색 현상을 이용하여 spirooxazine과 spiropyran 유도체의 열린구조인 merocyanine-like form을 연구할 수 있다. 열변색 현상을 이용하면 닫힌형과 열린형의 merocyanine-like form간의 열적 평형이 이루어져 기존의 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum을 쉽게 얻을 수 있다. 이때 닫힌형과 merocyanine-like form의 열적 평형에서 merocyanine-like form의 생성에 대한 평형상수가 매우 작으므로 UV-Vis spectrum을 얻기 위해서는 spiro 화합물의 농도가 10^{-2}~10^{-3} M 정도가 되어야 한다.

Spiro 유도체의 merocyanine-like form의 구조는 zwitter ion type과 quinoid type 그리고 resonance type에 대한 논란의 대상이 되어서 많은 연구가 진행되어 왔었다(*Scheme* 1). 이러한 구조의 예측은 용매의 극성에 따른 λ_{max}를 측정하면 가능하다. 예를



Scheme 1.

들면 quinoid type의 경우는 바닥상태(ground state)의 에너지의 준위는 극성 용매나 비극성 용매의 경우 거의 비슷하나, 들뜬상태(excited state)에서는 바닥상태에 비해서 partial charge를 더 가지므로 극성 용매에서는 비극성 용매보다 더 안정화되어서 에너지 준위가 극성 용매일 때 더 낮아질 것이다. 따라서 들뜬상태와 바닥상태의 에너지 차이는 극성 용매일 때가 비극성 용매인 경우보다 작아질 것이다. 따라서 quinoid type의 경우는 용매의 극성이 증가할 수록 λ_{max}이 증가하는 positive solvatochromism 현상을 나타낼 것이다. 이에 반하여 zwitter ion type은 바닥상태가 전하를 띄고 있으므로 극성 용매에서 안정화되어 비극성 용매인 경우보다 에너지 준위가 크게 낮아질 것이다. 그러나 들뜬상태는 비극성 용매와 극성 용매에서의 에너지 차이가 크지 않을 것이므로 들뜬상태와 바닥상태의 에너지 차이는 극성 용매인 경우가 비극성 용매인 경우보다 커질 것이다. 따라서 zwitter ion type의 경우는 용매의 극성이 증가할 수록 λ_{max}이 감소하는 negative solvatochromism 현상을 나타낼 것이다. Resonance type은 quinoid type과 zwitter ion type의 중간형태이므로 positive solvatochromism과 negative solvatochromism의 중간 현상이 나타날 것이다. 따라서 resonance type은 용매의 극성에 따른 λ_{max}이 크게 변하지 않게 될 것이다.

Table 1은 spiropyran과 spirooxazine 유도체의 λ_{max}를 여러 용매에서 측정한 값이다. 이 때 용매의 극성의 척도로 E_T값을 사용하였다. E_T값은 solvatochromism을 나타내는 대표적인 화합물인 pyridinium-*N*-phenoxide betaine dye의 용매에 따른 전이 에너지를 용매의 극성의 척도로 나타낸 것으로, 단위는 kcal/mol이다[14]. 이 색소는 물에서는 435 nm, diphenyl ether에서 810 nm의 큰 파장 변이를 나타내고 있다. 따라서 일반적으로 가시광선 영역에서의 solvatochromism의 영향을 연구하는 경우에는 용매의 극성의 척도로 유전상수(dielectric constant)

Table 1. λ_{max} of the merocyanine-like form for spirooxazine and spiropyran derivatives in various solvents (unit: nm)

Solvent	E_T (kcal·mol^{-1})	SO	SO-ANTH	SP	SP-NO_2	SP-Br
CCl_4	32.4	581.6	572.6	528.2	605.9	
Toluene	33.9	588.3	577.0	529.8	601.5	
Benzene	34.3		578.5	531.2	605.5	
1,4-Dioxane	36.0	577.5	577.5	530.0	590.3	
THF	37.4	592.5	578.0	530.1	582.5	
$CHCl_3$	39.1	600.3	585.0	540.4		
Acetone	42.2	582.1	582.1			
DMAC	43.7		589.0	565.1	568.5	595.5
CH_3CN	45.6		583.7	562.0	550.0	592.7
IPA	48.4	607.0	590.1	568.0	553.2	591.2
Ethanol	51.9	608.2	591.5	568.2	544.5	583.6
Methanol	55.4	609.0	594.3	567.0	532.7	571.0

SO: spironaphthooxazine, SO-ANTH: spiroanthraoxazine, SP: spironaphthopyran, SP-NO_2: 6-nitro spirobenzopyran, SP-Br: 6-bromo spirobenzopyran.

를 쓰지 않고, E_T값을 많이 사용한다. *Table* 1에 의하면 spironahthooxazine, spiroanthraoxazine, 그리고 spironaphthopyran은 용매의 E_T값이 증가할 수록 λ_{max}이 증가하는 positive solvatochromism 현상이 나타남을 확인할 수 있다. 반면에 6-nitro spirobenzopyran과 6-bromo spirobenzopyran은 용매의 E_T값이 증가할 수록 λ_{max}이 감소하는 negative solvatochromism 현상을 관찰할 수 있다. 따라서 spironahthooxazine, spiroanthraoxazine, 그리고 spironaphthopyran은 열린형의 merocyanine-like form이 quinoid type임을 알 수 있다. 반면에 6-nitro spirobenzopyran과 6-bromo spirobenzopyran의 merocyanine-like form은 zwitter ion type임을 예측할 수 있다. 따라서 spiro 화합물의 merocyanine-like form은 전자 끄는기(electron withdrawing group)가 치환되어 있으면 zwitter ion type에 가까운 형태를 가지며 치환기가 없는 경우는 quinoid type에 가까운 형태를 가질 것이다. 이 때 spironaphthopyran의 경우는 UV-Vis spectrum에서 2개의 큰 봉우리가 있는데 용매의 극성에 따라 봉우리의 크기가 변하여 극성 용매일 때의 λ_{max}와 비극성 용매의 λ_{max}는 각각 다른 봉우리에 해당된다. *Table* 1에서 CCl_4부터 $CHCl_3$까지는 두번째 봉우리의 λ_{max}에 해당되고 DMAC부터 methanol까지는 λ_{max}이 첫번째 봉우리에 해당된다. 그러나 CCl_4부터 $CHCl_3$까지의 경우도 용매의 극성이 증가할 수록 λ_{max}이 증가하고 DMAC부터 methanol까지도 용매의 극성이 증가할 수록 λ_{max}이 약간 증가함을 알 수 있다. 따라서 spironaphthopyran의 merocyanine-like form은 앞에서 설명한 바와 같이 quinoid type임을 알 수 있다.

Spiropyran과 spirooxazine 유도체는 광변색 현상 뿐만 아니라 열변색 현상도 잘 나타낸다. 열변색 현상의 가장 큰 특징은 온도가 변함에 따라 흡광도가 변한다는 것이다. *Fig.* 2는 Toluene 용매에서 spiroanthraoxazine의 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum을 20 ℃ 부터 60 ℃ 까지 10 ℃ 간격으로 측정한 것이다. 온도가 올라감에 따라 흡광도가 증가함을 알 수 있다. 열에 의해서 spiro 화합물은 다음과 같은 평형을 이룬다.

closed form $\rightleftharpoons$ merocyanine-like form(open form)

평형 상수 K는 다음과 같다.

$$K = \frac{A/\varepsilon}{[C]_0 - A/\varepsilon}$$

여기서, $[C]_0$는 처음 spiro 화합물을 용매에 녹인 농도이다. A와 ε는 각각 merocyanine-like form의 흡광도와 흡광 계수이다. 따라서 Beer-Lambert의 법칙 $A = \varepsilon bc$에 의해서 A/ε는 merocyanine-like form의 농도에 해당된다. $[C]_0$의 농도가 $10^{-2} \sim 10^{-3}$

M 정도이고 merocyanine-like form의 농도는 초기 spiro 화합물의 농도의 약 10^{-3}배 정도임이 확인되었으며 merocyanine-like form의 농도는 약 10^{-5}~$10^{-6}M$ 정도가 된다. 따라서 merocyanine-like form의 농도는 Beer-Lambert 법칙이 잘 성립하는 영역이므로 흡광도로부터 merocyanine-like form의 농도를 쉽게 구할 수 있다. 또한 merocyanine-like form의 농도는 spiro 화합물의 농도의 10^{-3}배 정도이므로 평형 상수는 다음과 같은 근사식을 이용할 수 있다.

$$K \simeq \frac{A/\varepsilon}{[C]_0}$$

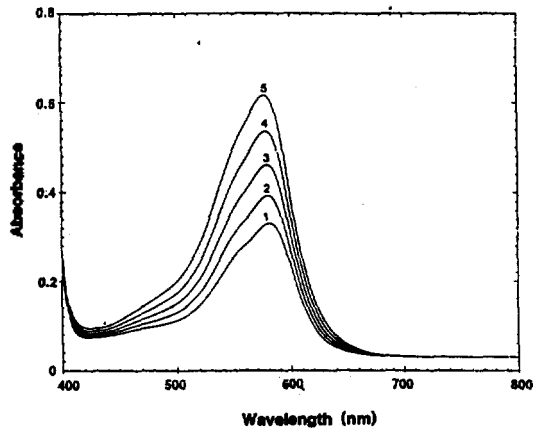


Fig. 2. Absorption spectra of merocyanine-like form for spiroanthraoxazine in toluene at various temperatures. (1) 20 ℃, (2) 30 ℃, (3) 40 ℃, (4) 50 ℃, (5) 60 ℃.

따라서 평형 상수 K는 A에 비례하게 된다. 또한 van't Hoff 식을 사용하면 엔탈피 변화량($\Delta H°$)를 다음과 같은 식에 의해서 구할 수 있다.

$$\ln\left[\frac{A(T_2)}{A(T_1)}\right] = -\frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

따라서 $\ln A$를 $1/T$에 대해서 도시하면 이 때의 기울기 값이 $-\Delta H°/R$값이 된다. 이 때 직선의 상관관계는 0.998 이상이었다. 여기서, 엔탈피 변화량은 open form인 merocyanine-like form의 엔탈피에서 closed form의 spiro 화합물의 엔탈피 값의 차이를 의미한다.

Table 2는 spirooxazine과 spiropyran 유도체의 엔탈피 변화량을 여러 용매에서 측정한 값이다. 이 때 측정된 엔탈피 변화량은 오차 범위는 ± 10%이다. 온도가 20 ℃에서 60 ℃까지 증가함에 따라 용매의 밀도의 변화되는 정도는 모든 용매가 약 4~6% 정도이다. 따라서 초기 농도의 변화가 생긴다. 온도가 증가함에 따라 용매의 부피변화를 보정하여 엔탈피 변화량을 계산하면 약 1 kJ/mol 정도가 감소하게 된다. 따라서 용매의 부피 보정 후 엔탈피 변화량은 *Table* 2의 엔탈피 변화량에서 모든 용매에서 1 kJ/mol 정도 빼어준 값이 될 것이다. 이것은 실험 오차에 해당되므로 *Table* 2에서는 용매의 부피 보정을 고려하지 않았다. Spirooxazine과 spiropyran 유도체는 (alcohol류인 IPA, methanol, ethanol을 제외하면) 용매의 E_T값이 증가할 수록 $\Delta H°$값이 감소함

Table 2. The data for the enthalpy change of spirooxazine and spiropyran derivatives in various solvents (unit: kJ/mol)

Solvent	E_T (kcal·mol^{-1})	SO	SO-ANTH	SP	SP-NO_2	SP-Br
CCl_4	32.4	28.6	15.0	23.3	24.2	
Toluene	33.9	26.4	13.7	23.7	22.7	
Benzene	34.3		13.8		16.9	
1,4-Dioxane	36.0	26.3	13.6	23.8	17.6	
THF	37.4	23.8	10.8	22.7	10.8	
$CHCl_3$	39.1	19.6	8.3			
Acetone	42.2	24.5	7.4			
DMAC	43.7		9.6	18.9	6.2	28.5
CH_3CN	45.6		9.1	16.8	7.6	24.3
IPA	48.4	21.4	12.7	14.8	11.5	18.8
Ethanol	51.9	20.8	12.6	14.9	9.5	16.1
Methanol	55.4	20.4	11.8	12.6	4.4	10.4

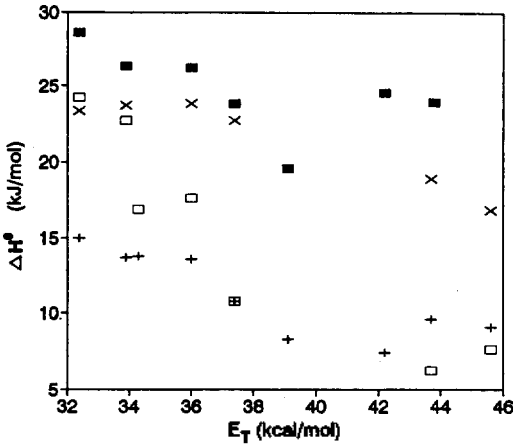
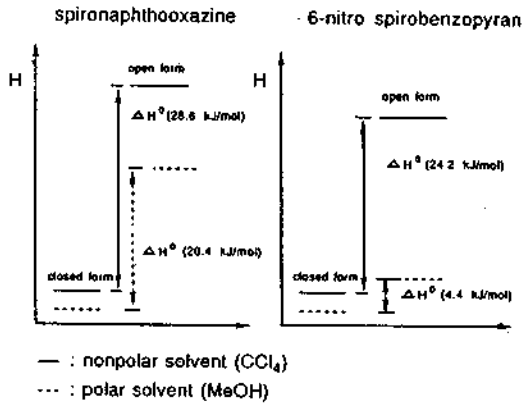


Fig. 3. Plots $\Delta H°$ *vs.* E_T value for spirooxazine and spiropyran derivatives in various solvents. ■ : spironaphthooxazine, × : spironaphthopyran, □ : 6-nitro spirobenzopyran, + : spiroanthraoxazine.

을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 알콜류의 용매인 IPA, ethanol, 그리고 methanol만 고려하면 E_T값이 큰 methanol로 갈수록 $\Delta H°$값이 감소함을 알 수 있다. 그러나 spironaphthooxazine의 경우처럼 CCl_4에서 CH_3CN까지는 E_T값이 증가할 수록 $\Delta H°$값이 감소하다가 IPA에서 $\Delta H°$값이 증가한 후 IPA에서 methanol으로 갈수록 감소함을 알 수 있다. 따라서 IPA, ethanol, 그리고 methanol은 protic solvent로서 용질과 수소결합을 할 것으로 예측되며 이 수소 결합의 영향으로 $\Delta H°$값이 약간 증가된 것으로 생각되나, 정확히 수소 결합이 어떻게 영향을 미치었는지는 설명할 수 없다. 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것이다. *Fig.* 3은 spirooxazine과 spiropyran 유도체의 엔탈피 변화량을 alcohol류를 제외한 용매의 E_T값에 대해서 도시한 것이다. 6-Bromo spirobenzopyran의 경우 비극성 용매에서 열변색 현상이 거의 나타나지 않고 alcohol류의 용매에서만 열변색 현상이 나타나므로 *Fig.* 3에서 6-bromo spirobenzopyran data는 제외하였다. 그러나 6-bromo spirobenzopyran의 경우도 용매의 E_T값이 증가할 수록 엔탈피 변화량이 급격히 감소함을 알 수 있다. *Fig.* 3에 의하면 엔탈피 변화량이 용매의 E_T값에 의해서 변하는 정도가 6-nitro spirobenzopyran의 경우가 spironaphthopyran, spironaphthooxazine, 그리고 spiroanthraoxazine의 경우보다 큼을 알 수 있다. 그



Scheme 2.

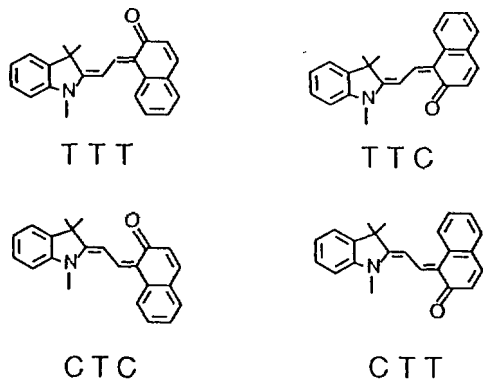
이유는 6-nitro spirobenzopyran의 merocyanine-like form은 zwitter ion type이므로 용매의 극성이 증가함에 따라서 에너지가 안정화될 것이다. 엔탈피 변화량은 merocyanine-like form과 닫힌형의 spiro 화합물의 엔탈피 차이를 의미하므로 용매의 극성이 증가함에 따라서 닫힌형이 안정화되는 것보다 merocyanine-like form이 안정화되는 정도가 커짐을 예측할 수 있다. 그러나 spironaphthopyran, spironaphthooxazine, 그리고 spiroanthraoxazine의 경우는 용매의 극성이 증가함에 따라서 엔탈피 변화량은 감소하지만, 6-nitro spirobenzopyran보다 변하는 정도가 작은 것은 spironaphthopyran, spironahthooxazine, 그리고 spiroanthraoxazine의 merocyanine-like form이 quinoid type이므로 극성 용매에서 에너지가 안정화되어 정도가 merocyanine-like form이 zwitter ion type인 경우보다 작음을 알 수 있다. 따라서 앞에서 용매의 극성에 따른 λ_{max}를 측정하여 예측한 merocyanine-like form의 구조에 관한 결과와 열변색 현상을 이용하여 측정한 엔탈피 변화량으로부터 예측한 merocyanine-like form의 구조에 관한 결과가 일치함을 확인할 수 있었다. 위의 결과의 대략적인 그림을 *Scheme* 2에 나타내었다. *Scheme* 2에서 닫힌형의 경우 nonpolar solvent일 때와 polar solvent일 때의 에너지 준위의 크기는 알 수 없다. 그러나 닫힌형의 spiro 화합물도 약간의 극성을 가지고 있으므로 용매가 극성이 될 수록 에너지가 안정화될 것으로 예측된다.

엔탈피 변화량은 용매의 극성이 증가할 수록 대체로 감소하나 alcohol류 용매의 경우는 엔탈피 변

화량의 경향성이 일정하지 않고 또한 용매의 극성이 큼에도 불구하고 엔탈피 변화량이 약간만 감소함을 알 수 있다. 이에 대한 결과는 용매와 용질(spiro 화합물) 사이의 상호작용이 다른 용매의 경우와 다름을 의미한다. Alcohol류의 용매에서는 용질과 용매 사이에 수소결합이 큰 영향을 미침을 예측할 수 있으나 구체적으로 수소결합이 용매와 용질 사이에 어떻게 영향을 미치는지는 알 수 없다. 정확한 결과를 얻기 위해서는 이론적인 연구가 실행되어야만 할 것이다.

Spiro 화합물의 merocyanine-like form은 여러 개의 입체 이성질체가 가능하다. 따라서 spiro 화합물의 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum의 모양이 비극성 용매에서와 극성 용매에서 다른 경우도 생긴다. Takahashi 등은 spirobenzopyran을 UV로 쬐어준 후 200 ns 후에 resonance Raman 방법으로 merocyanine-like form의 transient species를 연구하였다[12]. 이 때 4가지 종류의 이성질체가 존재함을 예측하였으며, 이들의 이성질체는 용매의 극성에 따라서 안정화되는 정도가 크게 변함이 있음을 확인하였다. Takahashi 등의 결과에 의하면 4개의 이성질체는 아래와 같은 구조를 가진다(*Scheme* 3). 비극성 용매인 경우는 *Trans-Trans-Cis* 구조가 안정하며, 극성 용매인 경우는 *Cis-Trans-Trans*, *Cis-Trans-Cis*, 구조가 안정하며, alcohol류의 용매에서는 *Trans-Trans-Trans* 구조가 안정할 것으로 예측했다. 앞으로 C와 T는 세 개의 C-C partial double bond에 대해서 각각 *cis*와 *trans* 형태를 의미한다. 또한 Aramaki 등은 spironaphthooxazine을 picosecond time-resolvent Raman과 transient absorption 분광법을 사용하여 연구한 결과 merocyanine-like form이 여러 이성질체로 구성되어 있으며, 이들 이성질체의 분포가 용매에 따라서 크게 변함을 확인하였다[11]. 따라서 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum을 몇 개의 peak로 분리해서 각각의 peak에 해당되는 구조를 확인하며, 이들의 물리화학적 성질을 파악할 필요가 있다.

본 실험에서는 spironaphthooxazine과 spironaphthopyran의 각 스펙트럼을 분해하였다. 이들의 스펙트럼을 분해에 필요한 프로그램은 고려대학교 화학과에서 개발하 것을 사용하였다[15]. 각각의 peak의



Scheme 3.

모양은 Lorentz와 Gauss 함수의 곱함수의 형태로 다음과 같다.

$$A(\nu)=X_1[1+X_3^2(\nu-X_2)^2]^{-1}\exp[-X_4^2(\nu-X_2)^2]$$

여기서 $A(\nu)$는 진동수 ν에서의 흡광도, X_1은 λ_{max}에서의 흡광도, X_2는 최대 흡수가 일어날 때의 진동수, X_3는 Lorentz 반높이 선나비의 역수, 그리고 X_4는 Gauss 반높이 선나비의 역수에 ln 2를 곱한 값이다. 자외선 스펙트럼을 Lorentz와 Gauss 함수의 곱함수로 보았을 때, 이 모델로 실험치를 맞추는 방법으로 본 연구에서는 simplex method를 사용하였다. 각각 peak의 예상 λ_{max}, 흡광도, Gausian half width, Lorentzian half width의 4가지 변수를 주어 3개의 peak 합이 원래의 spectrum과 같을 때까지 반복하도록 하였으며, 본 실험에서는 이론치와 실험치의 차를 제곱하여 더한 합이 1×10^{-5} 이하인 경우에 반복을 멈추도록 하였다. 한편 스펙트럼값을 얻기 위해서는 summagraphics사의 digitizer를 사용하였다.

Fig. 4는 spironaphthopyran의 merocyanine-like form의 스펙트럼을 분해한 그림이다. *Fig.* 4에 의하면 용매에 따라서 스펙트럼의 각 peak의 모양과 면적이 다름을 확인할 수 있다. 따라서 spironaphthopyran의 merocyanine-like form은 3가지의 입체 이성질체를 가지고 있으며, 이들의 생성분포는 용매에 따라서 크게 변함을 확인할 수 있다. *Fig.* 5은 spironaphthopyran의 merocyanine-like form의 스펙트럼을 분해했을 때 각각의 peak의 면적 비율이 용매의 극성에 따라서 어떻게 변하는지를 보여주는 그림이다. 3개의

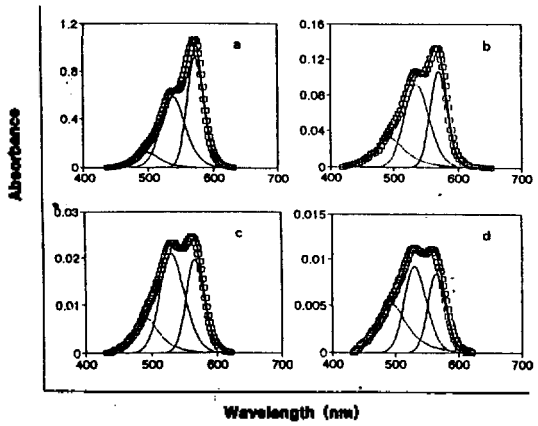


Fig. 4. Computer resolution of absorption spectra for spironaphthopyran in various solvents. (a) ethanol, (b) CH_3CN, (c) benzene and (d) CCl_4.

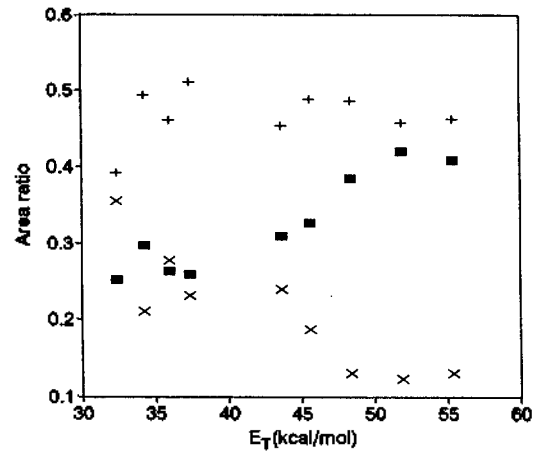


Fig. 5. Plots area ratio *vs.* E_T value for spironaphthopyran in various solvents. ■ : peak 1, + : peak 2, × : peak 3.

peak를 장파장부터 peak 1, peak 2, 그리고 peak 3으로 편의상 명칭하고자 한다. 즉, peak 1은 용매의 극성이 증가할 수록 생성되는 양이 증가하는 반면, peak 3은 용매의 극성이 증가할 수록 생성되는 양이 감소함을 알 수 있다. *Fig.* 6은 spironaphthooxazine의 스펙트럼을 분해하여 각 peak의 면적 비율을 용매의 극성의 척도인 E_T값에 대하여 도시하였다. 용매의 극성이 증가할 수록 peak 1의 면적 비율은 증가하고, peak 2와 peak 3는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. Spironaphthopyran의 경우 peak 1과 peak 2에 해당되는 입체 이성질체는 극성인 용매에

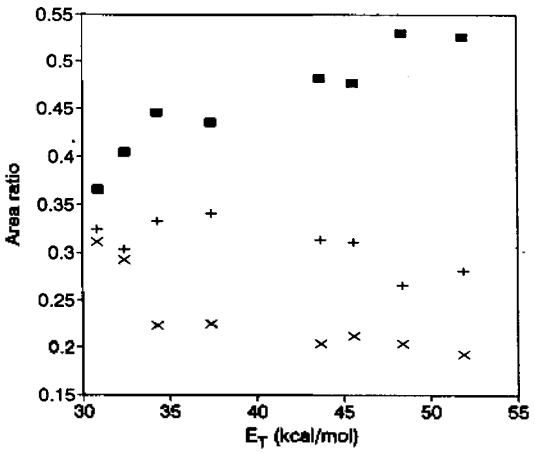


Fig. 6. Plots area ratio *vs.* E_T value for spironaphthooxazine in various solvents. ■ : peak 1, + : peak 2, × : peak 3.

서 안정하고 peak 3에 해당되는 입체 이성질체는 비극성인 용매에서 안정하다. Takahashi의 resonance Raman을 이용하여 spirobenzopyran의 merocyanine-like form을 관찰한 결과 비극성 용매에서는 *Scheme* 3의 TTC 구조가 안정하며, 극성 용매에서는 CTT, CTC 구조가 안정하며, alcohol류의 용매에서는 TTT 구조가 안정하다고 설명하였다[12]. Takahashi의 결과에 의하면 spironaphthopyran과 spirobenzopyran이 구조적으로 유사하므로, 본 실험의 peak 3는 TTC 구조이고, peak 1과 peak 2는 CTT, CTC 구조일 가능성이 있다.

Aramaki 등의 실험결과에 의하면 spironaphthooxazine의 merocyanine-like form에 여러 구조가 있음을 확인하였고, 이들 구조가 용매의 극성에 따라서 안정화되는 정도가 다름도 확인하였으나 어떤 구조가 어느 종류의 용매에 안정한지는 설명하지 못했다[11]. Kim 등은 spironaphthooxazine의 merocyanine-like form의 λ_{max}를 PPP-MO 방법으로 계산하였다[7]. Kim 등은 4개의 구조가 안정하다고 밝혔으며 TTT, TTC, CTT, 그리고 CTC의 λ_{max}이 각각 604, 620, 609 그리고 617 nm임을 밝혔다. 본 연구의 결과 에탄올 용매에서의 spironaphthooxazine의 스펙트럼을 분해한 결과 peak 1, peak 2, 그리고 peak 3의 λ_{max}는 각각 612.3, 576.2 그리고 548.2 nm임을 확인하였다. Kim 등의 결과는 용매효과를 전혀 고려하지 않았으므로 본 연구의 결과와 비교하기가 매우 어

렵다. 따라서 각각의 peak에 해당되는 입체 이성질체의 구조를 밝히기 위해서는 resonance Raman 등과 같은 실험적 결과 및 이론적으로 용매와 용질 사이의 상호작용에 대한 연구가 요구된다.

결 과

열변색 현상을 이용하여 spiropyran과 spirooxazine 유도체의 열린 구조인 merocyanine-like form의 UV-Vis spectrum을 얻었다. Spironahthooxazine, spiroanthraoxazine, 그리고 spironaphthopyran은 용매의 극성이 증가할 수록 λ_{max}이 증가하는 positive solvatochromism을 보였다. 따라서 이 화합물의 merocyanine-like form이 quinoid type임을 알 수 있다. 반면에 6-nitro spirobenzopyran과 6-bromo spirobenzopyran은 용매의 극성이 증가할 수록 λ_{max}이 감소하는 negative solvatochromism을 보였으므로, 이 화합물의 merocyanine-like form이 zwitter ion type임을 알 수 있었다. Spiro 화합물의 닫힌형 구조와 열린형 구조인 merocyanine-like form 사이의 엔탈피 변화량을 측정하였다. 모든 화합물의 엔탈피 변화량이 용매의 극성이 증가할 수록 감소함을 확인하였다. Alcohol류의 용매를 제외하면 용매의 극성이 증가함에 따라서 엔탈피 변화량의 감소하는 정도가 가장 큰 화합물은 6-nitro spirobenzopyran임을 확인하였다. Spironahthooxazine, spironaphthopyran의 UV-Vis spectrum을 컴퓨터 프로그램을 사용하여 3개의 peak로 분리하였다. 각 peak의 생성되는 양이 용매에 극성에 따라서 변하는 경향성을 확인하였다.

본 연구는 교육부의 기초과학 연구비(BSRI-94-3404) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Bertelson, R. C. In *Techniques of Chemistry*; Brown, G. H., Ed.; Photochromism; Wiley: New York, U. S. A., 1971; Vol. 3, Chapter 10.
2. Zollinger, H. *Color Chemistry*; VCH: Weinheim, Germany, 1987; Chapter 14.
3. Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522.
4. Guglielmetti, R. In *Studies in Organic Chemistry*; Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Ed.; *Photochromism*; Elsevier, New York, U. S. A., 1990; Vol. 40, Chapter 8.
5. Chu, N. Y. C. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 300.
6. Chu, N. Y. C. *Solar Energy Materials* **1986**, *14*, 215.
7. Kim, S. H.; Lee, S. N.; Lim, Y. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 523.
8. Kellmann, A.; Tfibel, F.; Dubest, R.; Levoir, R.; Aubard, J.; Pottier, E.; Guglielmetti, R. *J. Photochem. Photobiol.* **1989**, *49A*, 63.
9. Aramaki, S.; Atkinson, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 181.
10. Tamai, N.; Masuhara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 189.
11. Aramaki, S.; Atkinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 483.
12. Takahashi, H.; Yoda, K.; Isaka, H.; Ohzeki, T.; Sakaino, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 90.
13. Flannery, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5660.
14. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed.; VCH: Weinheim, Germany, 1988; Chapter 7.
15. Park, J. H.; Oh, I. C.; Lee, M. K.; Yoon, C. J.; Choi, Y. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 345.