

## 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino Fluoran의 열 변색 현상에 관한 열역학적 연구

金鍾珪 · 金明建<sup>†</sup> · 許永德\*

단국대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>단국대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 12. 19 접수)

## Thermodynamic Study on the Thermochromism of 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino Fluoran

Jong-Gyu Kim, Myoung-Kun Kim<sup>†</sup>, and Young-Duk Huh\*

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

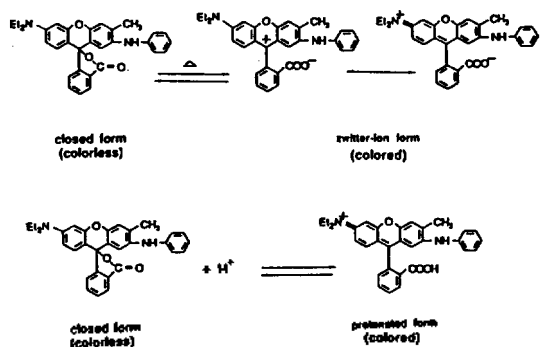
(Received December 19, 1994)

광 또는 열 변색 현상을 이용한 기능성 물질은 섬유, 광학, 정보 저장장치 등의 광 범위한 응용성 때문에 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>1,2</sup> 유기 화합물의 광 또는 열 변색 현상은 시스-트랜스 이성질 현상, 고리 열림-고리 닫힘 현상 등과 같은 구조적 변화에 의해서 주로 일어난다. 고리 열림-고리 닫힘 현상에 의한 광 또는 열 변색 현상은 spiropyran과 spirooxazine에 대해서 많이 연구되어 왔다.<sup>3-7</sup> 본 연구는 산에 의한 발색성과 열 변색 현상을 이용하여 감압 기록지와 감열 기록지에 많이 사용되는 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino fluoran(OBD-1)의 열 변색 현상의 열역학적 성질을 연구하였다. 무색의 락톤 화합물인 OBD-1은 산 또는 열에 의해서 락톤 고리가 열리게 되어 발색되는 화합물이다. 이와같이 락톤고리의 열림에 의한 열역학적 고찰은 rhodamine 화합물에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>8-10</sup> Rhodamine B 화합물의 경우는 비양성자 용매에서는 락톤형으로만 존재하나, 양성자 용매에서는 락톤형이 열린 쯔비터 이온형도 많이 생성됨을 확인하였다. 이때 락톤형과 쯔비터 이온형의 평형에 미치는 영향이 용매의 극성도가 아니라 용매의 양성자 성질에 크게 영향을 받음을 확인하였다. 특히, 양성자 용매에서 쯔비터 이

온의 생성에 대한 평형 상수가 커서 약 80% 이상이 쯔비터 이온형으로 존재하며 acetic acid 용매의 경우는 rhodamine B가 모두 쯔비터 이온형으로만 존재함을 밝혔다. 그러나 OBD-1 화합물은 상업적으로 많이 활용되고 있음에도 불구하고 거의 연구가 되어 있지 않은 상태이다. 본 연구의 열역학적 데이터는 OBD-1의 열 변색 현상을 이해하는데 중요한 자료가 되리라 생각된다.

### 실 험

본 실험에서 사용된 OBD-1은 신 일본 화학사로 부터 구입하였고, 재결정하여 사용하였다. 용매는 모두 Merck사 제품으로 HPLC용을 사용하였다. 산은 Merck사 1N-HCl을 사용하였다. 시료의 제조는 OBD-1을  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$  M 농도로 저장 용액을 만들어 사용하였다. 열 변색 현상에 사용된 시료의 농도는  $10^{-4}$  M 정도이고, 산을 첨가한 열 변색 현상에서 사용된 시료의 농도는  $10^{-6}$  M 정도이다. 100 mL 용액에 1N-HCl 산을 1 mL 첨가시켜서 산성 용액을 만들었다. UV-Vis spectra는 Shimadzu UV-Vis 2201을 사용하여 얻었다. 온도 조절 장치는 Shimadzu CPS 240A cell unit와 CPS unit controller(온도



조절 편차  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )를 이용하였다.

### 결과 및 고찰

열 또는 산에 의한 OBD-1의 닫힌형과 열린형의 구조는 다음과 같다(Scheme 1). OBD-1과 용매와의 상호 작용을 살펴보고자 OBD-1의 열린형인 쯔비터 이온형의 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1은 동일 농도 ( $4.2 \times 10^{-4}$  M, 메탄올의 경우는  $8.4 \times 10^{-5}$  M)에서 OBD-1의 스펙트럼을 여러 용매에서 측정한 것이다. 이때 용매는 모두 알콜류이다. 비양성자성 용매에서는 OBD-1의 열린형의 스펙트럼을 측정할 수 없었다. OBD-1은 닫힌형과 열린형 사이에 평형을 이룬다. 이때 열린형인 쯔비터 이온의 생성에 대한 평형 상수는 매우 작음을 확인했다. Rhodamine B의 경우 양성자 용매에서는 거의 쯔비터 이온형으로 존재함에 비해서 OBD-1은 비록 쯔비터 이온형과 락톤형이 평형을 이루나 평형의 위치는 락톤형으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 그 이유는 rhodamine B의 경우 xanthene ring의 3,5번 위치에 각각 diethylamino 치환기가 있으므로 쯔비터 이온의 생성이 될 경우 공명효과가 크게 작용하여 쯔비터 이온형이 안정하게 될 것이다. 이에 반하여 OBD-1은 3번 위치의 diethylamino 치환기만이 xanthene ring의 공명효과에 영향을 미치므로 쯔비터 이온의 생성이 rhodamine B의 경우보다 작으리라 생각된다. 그리고 쯔비터 이온의 생성에 대한 평형 상수는 용매에 따라서 크게 변함을 Fig. 1에서 확인할 수 있다. Fig. 1에 의하면 쯔비터 이온의 생성에 대한 평형 상수는  $\text{MeOH} \gg \text{EtOH} > \text{PrOH} > n\text{-BuOH} > \text{IPA} > t\text{-BuOH}$

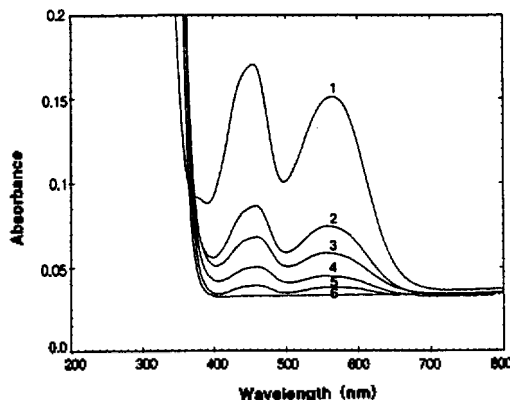


Fig. 1. The UV-Vis spectra of open form of OBD-1 in various solvents. 1) MeOH ( $8.4 \times 10^{-5}$  M), 2) EtOH ( $4.2 \times 10^{-4}$  M), 3) PrOH ( $4.2 \times 10^{-4}$  M), 4) *n*-BuOH ( $4.2 \times 10^{-4}$  M), 5) IPA ( $4.2 \times 10^{-4}$  M), 6) *t*-BuOH ( $4.2 \times 10^{-4}$  M).

크기순임이 확인되었다. OBD-1의 열린형으로의 평형 상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{[\text{open}]}{[\text{closed}]_0 - [\text{open}]} \approx \frac{[\text{open}]}{[\text{closed}]_0}$$

닫힌형의 농도에 비해 열린형의 농도는 매우 작고, 여러 용매에서 닫힌형의 농도를 일정하게 유지하면  $K \propto [\text{open}]$ 이 된다. 또한 용매에 따른 물 흡광 계수가 모두 같다고 가정하면  $K \propto \text{Abs.}(\text{open form})$ 이 된다. IPA에서의 평형 상수를 상대적으로 1.0이라고 하면, 여러 용매에서의 상대적 평형 상수는 다음과 같다.

$$140(\text{MeOH}) \gg 9.2(\text{EtOH}) > 5.5(\text{PrOH}) > 2.8(n\text{-BuOH}) > 1.0(\text{IPA}) > 0.0(t\text{-BuOH})$$

따라서 1차 알콜이 2차, 3차 알콜보다 평형 상수가 크며, 1차 알콜중에서도 양성자 주계의 성질이 클수록 평형 상수가 커짐을 알 수 있다.

OBD-1의 쯔비터 이온형의  $\lambda_{\text{max}}$ 의 크기 순서는 다음과 같다.

$$\text{MeOH}(568.0 \text{ nm}) > \text{EtOH}(561.0 \text{ nm}) > n\text{-BuOH}(559.5 \text{ nm}) > \text{PrOH}(558.0 \text{ nm}) > \text{IPA}(546.5 \text{ nm})$$

양성자 용매에서는 유색의 쯔비터 이온형과 무색의 락톤형의 평형 상태로 존재하므로 쯔비터 이온

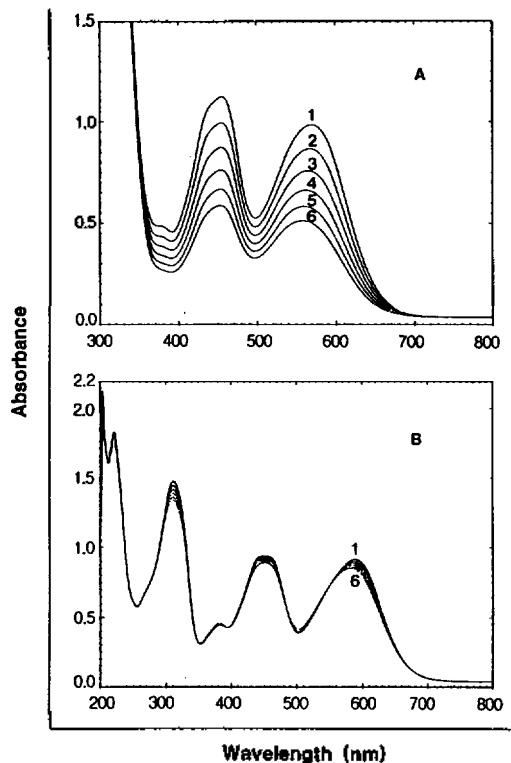


Fig. 2. The UV-Vis spectra of OBD-1 in methanol solution at various temperatures. (A) neutral solution, (B) acidic solution; 1) 10 °C, 2) 20 °C, 3) 30 °C, 4) 40 °C, 5) 50 °C, 6) 60 °C.

형의  $\lambda_{\max}$ 를 측정할 수 있었다. 그러나 비양성자성 용매에서는 무색의 락톤형태로만 존재함을 확인했으며 쓰비터 이온의 스펙트럼을 얻을 수 없었다.  $\lambda_{\max}$ 값은 양성자 주계의 성질과 관계가 있음을 알 수 있다. OBD-1의 열린형은  $\text{COO}^-$  치환기와 xanthene ring의 9번째 탄소의 양전하 사이의 오각형 고리를 이루며 강한 결합을 유지하게 된다. 이때 입체장애 효과 때문에 xanthene ring과  $\text{COO}^-$ 가 있는 phenyl ring은 수직 상태가 되어 있을 것이다. 이 경우는 xanthene ring의 콘쥬게이션 계가 덜 안정하게 되므로  $\lambda_{\max}$ 값이 감소하는 청색 이동이 일어날 것이다. 양성자 주계의 크기가 증가할수록 OBD-1의  $\lambda_{\max}$ 이 증가하고 쓰비터 이온의 평형상수가 증가하는 실험 결과는 OBD-1의 쓰비터 이온형의  $\text{COO}^-$ 와 양성자 용매의 양성자와 수소 결합에 의한 것으로 해석된다. 용매의 양성자와  $\text{COO}^-$ 와의 수소

Table 1. The enthalpy changes of OBD-1

	$\Delta H^0$ (kJ/mol) <sup>a</sup>	$\Delta H^0$ (kJ/mol) <sup>b</sup>
MeOH	-9.92	0.42
EtOH	-6.40	0.91
PrOH	-5.83	1.06
<i>n</i> -BuOH	-8.67	-0.34
IPA	-4.06	0.54

<sup>a</sup>Enthalpy changes for the process from the lactone form to the zwitter-ion form, <sup>b</sup>Enthalpy changes for the process from the lactone form to the protonated form.

결합은  $\text{COO}^-$ 와 xanthene ring의 9번째 탄소의 양전하사이의 결합을 약화시키고 따라서 xanthene ring의 콘쥬게이션 계가 안정화되면서  $\lambda_{\max}$ 값이 증가하게 됨을 확인할 수 있었다. 따라서 OBD-1의 쓰비터 이온형의 생성이 비양성자 용매에서는 일어나지 않음을 알 수 있다.

열 변색 현상의 특징은 온도가 변함에 따라 흡광도가 변하는 것이다. Fig. 2(a)에서는 메탄올에서의 OBD-1의 스펙트럼을 여러 온도에서 측정된 것이다. 앞에서 언급된 바와 같이 평형 상수는 열린형의 흡광도에 비례한다. 따라서 van't Hoff식을 이용하면 엔탈피 변화량을 구할 수 있다. 이때 온도가 증가하면서 생기는 용매의 팽창에 따른 농도의 보정도 해주어야 한다. 따라서

$$\ln\left(\frac{A(T_2)d(T_1)}{A(T_1)d(T_2)}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

이 된다. 여기서  $d(T_1)$ ,  $d(T_2)$ 는 각각  $T_1$ ,  $T_2$ 에서의 용매의 밀도이다. 여기서  $A$ 는 약 570 nm에서 흡수를 갖는 봉우리의 최대 흡광도를 나타낸다. 따라서  $\ln(A/d)$ 를  $1/T$ 에 대하여 도식하면 기울기로부터  $-\Delta H^0/R$ 을 구할 수 있다. 이때 직선의 상관관계는 0.998 이상이었다. 여러 온도에서의 알콜류 용매의 밀도는 Francis식으로부터 구하였다.<sup>11</sup> Van't Hoff식을 이용하여 계산한 엔탈피 변화량을 Table 1에 수록하였다. 여기서 엔탈피 변화량은 쓰비터 이온형태와 락톤형 사이의 엔탈피 차를 의미한다. 따라서 쓰비터 이온형의 에너지가 락톤형의 에너지보다 안정함을 의미한다. 엔탈피 변화량을 보면 메탄올에서 가장 큰 음의 값을 갖고 있다. 따라서 용매의 양성자

주계의 크기와 엔탈피 변화량에 약간의 상호 관계가 있음을 알 수 있다. 그러나 용매와 OBD-1의 상호 작용은 엔탈피 효과 뿐만 아니라 엔트로피 효과도 고려해야 할 것이다. 뿐만 아니라, 양성자 용매의 수소 결합에 의한 자체 회합이 엔탈피 변화량에 미치는 효과도 고려하여야 하므로 용매의 양성자 주계의 크기와 엔탈피 변화량의 상호 관계가 약간 복잡하리라 생각된다.

산이 첨가되었을 경우는 양성자 용매 뿐만 아니라 비양성자 용매에서도 무색의 락톤형과 유색의 양성자화형(protonated form) 사이에 평형을 이루고 있음을 확인하였다. 산을 첨가하는 산을 첨가하지 않았을 경우보다도 약 100배 정도 OBD-1 농도가 희석된 경우에도 유색의 변화가 일어남을 확인하였다. 따라서 산이 첨가되지 않은 경우에 비해서 산이 첨가되었을 때는 단련형과 열린형 사이의 평형에서 평형 위치가 상당히 많이 열린형으로 이동되었음을 알 수 있다. 산이 첨가하는 단련형과 열린형의 농도를 동시에 측정할 수 있었다. 따라서  $\ln(K/d)$ 를  $1/T$ 에 대해서 도시하면  $\Delta H^\circ$ 를 구할 수 있었다. Fig. 2(b)에서는 산을 첨가시 메탄올 용액에서 OBD-1의 스펙트럼을 여러 온도에서 측정한 것이다. 산이 첨가되었을 때의 양성자 용매에서의 엔탈피 변화량은 거의 0에 가깝다. 이것으로부터 양성자화형과 락톤형의 에너지 준위가 거의 비슷함을 알 수 있다. 따라서 산에 의해서 OBD-1이 비록 유색의 양성자화형으로 평형 위치는 이동하나 온도 변화에 의한 열 변색 현상은 거의 없는 것으로 밝혀졌다. 결론적으로 OBD-1은 비양성자 용매에서는 락톤형만 존재하나, 양성자 용매에서 락톤형과 쯔비터 이온형 사이에 평형 혼합물로 존재하며, 평형 위치는 락톤형으로 치우쳐 있으며 평형 상수는 용매의 수소 주계의 크기에 큰 영향을 받음을 알았다. 또한 온도의 변화에 따른 열 변색 현상이 잘 일어나며, 엔탈피 변화량은 약  $-7 \text{ kJ/mol}$  정도임을 확인하였다. 양성자 용매에서 rhodamine B는 거의 쯔비터 이온형으로 존재하

나 OBD-1은 비록 쯔비터 이온형이 약간 생성되더라도 평형 위치는 락톤형으로 치우쳐 있다. 따라서 diethylamino 치환기가 xanthene ring에 미치는 공명 효과가 쯔비터 이온의 생성에 크게 영향을 미침을 확인하였다. OBD-1 용액에 산이 첨가되었을 경우는 락톤형과 양성자화형 사이에 평형에서 평형 위치가 양성자화형으로 치우쳐 있음을 확인하였다. 그러나 온도의 변화에 따른 열 변색 현상은 거의 없으며 엔탈피 변화량은 거의 영에 가깝다.

본 연구는 교육부의 기초과학 연구비(BSRI-94-3404)와 단국대학교의 교내 연구비(1994년도)에 의해서 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. 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.
4. Chu, N. Y. C. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 300.
5. Chu, N. Y. C. *Solar Energy Materials* **1986**, *14*, 215.
6. Kim, S. H.; Lee, S. N.; Lim, Y. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 523.
7. Lee, Y. S.; Kim, J. G.; Huh, Y. D.; Kim, M. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 864.
8. Hinckey, D. A.; Seybold, P. G.; Borris, D. P. *Spectrochim. Acta* **1986**, *42A*, 747.
9. Arbeloa, I. L.; Rohatgi-Mukherjee, K. K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 474.
10. Rosenthal, I.; Peretz, P.; Muszkat, K. A. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 350.
11. Wilhoit, R. G.; Zwolinski, B. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *2*, Suppl. No. 1.