

Fluoran계 염료의 열변색 현상에 관한 열역학적 분석

김재욱 · 지명진 · 김종규★

단국대학교 첨단과학대학 화학과
(2009. 2. 24. 접수, 2009. 3. 13. 승인)

A thermodynamic analysis on thermochromism of fluoran dyes

Jae-Uk Kim, Myoung-Jin Ji and Jong-Gyu Kim★

Department of Chemistry, Dankook University, San 29, Anseo-Dong, Cheonan,
Chungcheung Nam-Do 330-714, Korea

(Received February 24, 2009; Accepted March 13, 2009)

요 약: 기능성 염료의 일종인 fluoran계 염료의 열 변색현상으로부터 열역학적인 함수들을 구하였다. 양성자성 용매와 비양성자성 용매에서 온도변화에 따른 UV-Vis 스펙트럼을 측정함으로써 평형상수와 엔탈피 값을 측정하였다. 양성자성 용매에서는 락톤형으로만 존재하나 비양성자성 용매에서는 락톤형과 쓰비터 이온형이 같이 존재함을 확인하였다. 평형 상수를 결정하는 요인은 용매의 극성도가 아니라 수소 결합 주계의 성질에 큰 영향을 받음을 확인하였다. 엔탈피 변화량도 측정하였다. 온도 변화에 따라 열 변색 현상이 잘 일어나므로 엔탈피 변화량은 약 -2.0 kJ/mol정도이며, 따라서 열린형이 닫힌형보다도 에너지가 안정함을 확인하였다. 산에 의한 엔탈피 변화량은 양성자성 용매에서는 거의 0 kJ/mol에 가까우며 비양성자성 용매에서는 일정한 경향성을 찾기 어려웠으며, 또한 엔트로피와 깁스 자유에너지도 일정한 경향성을 보이지 않았다. 이러한 열역학적인 분석 결과는 기능성 염료의 디자인이나 합성에서 중요한 정보를 제공할 수 있다.

Abstract: The thermochromism of fluoran has been examined. The DCF exists as a colorless lactone in aprotic solvents. However, the DCF exists in the form of an equilibrium mixture of a colored zwitter-ion and a colorless lactone in protic solvents. When an acid is added to the solution, the DCF exists an equilibrium mixture as a colorless lactone and a colored cation even in aprotic solvents. In order to understand the interaction between the DCF and the solvent, absorption spectra of the DCF in various solvents were measured. The thermodynamic parameters of the DCF have also been investigated. From the variation of absorbance with temperature, the standard enthalpy changes ΔH^0 of the equilibrium between the lactone and the zwitter-ion in various solvents have been determined. The standard enthalpy change ΔH^0 is approximately -2.0 kJ/mol in protic solvents. In acidic solution, the standard enthalpy change is measured to be to zero in protic solvents within the experimental error. When the carboxylic group is protonated in acidic solution, a poor interaction between the dye and the solvent is expected.

Key words : thermochromism, functional dye, equilibrium constant, enthalpy

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-550-3432 Fax : +82-(0)41-550-3063

E-mail : jkim16@dankook.ac.kr

1. 서 론

빛을 선택 흡수 또는 반사하여 고유의 색깔을 지닌 물질을 색소라 하고 적당한 염색에 의해서 섬유를 착색하여 사용목적에 따라 사용되는 색소를 염료라 한다. 염료는 보통 구조에 따라서 분류되며, 크게 천연과 합성염료로 분류될 수 있다. 또한 착색 이외의 기능을 가진 염료를 기능성 염료라 하며 일반적으로 감압 감열, 레이저 기록, 액정소자 개발 등 여러 분야에 적용되고 있다. 열 변색 현상이란 변색에 있어서 외부로부터 물리적 자극이 열인 경우이다.¹ 열 변색 현상을 나타내는 화합물을 가열 또는 냉각시키면 변색을 나타내는데 이것은 2개의 분자 중 사이의 평형에 의한 것으로 spiropyran의 경우는 이온 개열에 의하여 2개 분자 중 사이의 평형을 이룬다. 또한 아조벤젠의 경우는 기하 이성질체 사이의 평형을 이루고 있으며, azomethine은 keto-enol, dithizone은 결정구조간의 평형 등이 알려져 있다. 그리고 분자내 전하 이동에 의하여 열 변색 현상을 나타내는 화합물도 있다. 큰 치환기를 가지는 전자 공여체와 전자 수용체에 의하여 생성되는 분자 내 전하 이동체는 상온에서 착색되며, 냉각시키면 무색이 된다. Lankamp 등은 hexaaryethene의 UV, NMR 연구에서 열 또는 빛에 의해서 안정한 적색의 triarylmethyl radical이 생성됨을 확인하였다.²

온도 변화에 따라 가역적으로 물질의 화학 구조가 달라지고 이로 인해 색상이 변화하는 열 변색 현상을 나타내는 염료를 감열 염료(thermochromic dye)라 한다. 본 실험에서 사용된 Red-DCF와 Orange-DCF도 감열 염료의 일종으로 팩시밀리 용지 등 감열지 등에 가장 많이 사용되고 있다. 이러한 DCF계통의 화합물도 열 변색 현상은 고리열립/고리단립현상에 의해서 일어난다. 즉 무색의 락톤 구조는 열 또는 산에 의해서 락톤 고리가 열리면서 다른 색상을 나타나게 된다. 이와 같이 락톤 고리의 열립에 의한 연구는 rhodamine계 화합물에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔으나 fluoran계 화합물에 대해서는 연구가 거의 진행되고 있지 않은 상태이다.³⁻⁵ Kamat와 Fox는 polymer용액과 film하에서 xanthene염료의 광화학 성질을 연구 하였으며, Lewis등은 leuco triphenylmethane염료의 quinone 산화에서 동위 원소 효과와 반응 속도 등을 연구 하였다.^{6,7} 그들은 메탄올에서 반응 속도가 느리다는 것을 확인 하였는데, 이것은 quinone에서의 입체 장애에 의한 것으로 예측했다. 또한 Loony와 Simpson은 triphenylmethane염료의 구조와 π -전자 spectra를 연구

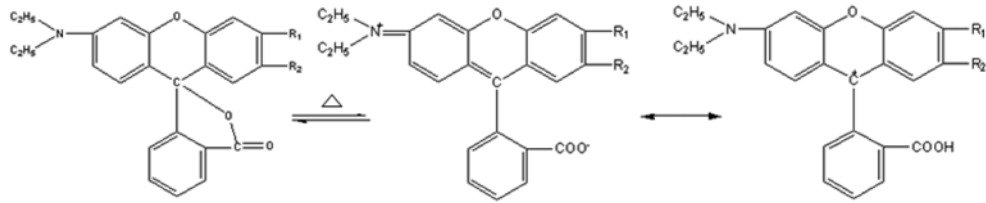
하였다.⁸ 그리고 Peretz는 rhodamine B 용액에서 hyperchromic 효과와 열 변색 현상을 관찰하였다. 그는 rhodamine B의 열린형과 닫힌형 사이의 평형이 온도, 용매, 농도에 크게 영향을 받는다고 결론지었으며, 양성자 용매에서는 zwitter-ion과 lactone형태 사이에서 zwitter-ion형태로 평형이 이동함을 확인했다.⁹ Yu등은 폴리디아세틸렌을 갖는 아조벤젠의 합성과 가역 열 변색현상에 대하여 연구하였으며, Fukawa 등은 폴리실란의 싸이드 체인 효과를 열 변색현상과 용매 변색 현상에 관하여서도 연구하였다.^{10,11} 그러나 이러한 기능성 염료의 열역학적인 고찰에 대한 연구는 거의 진행되지 않았으므로 이에 대한 연구가 진행되어야만 한다. 본 논문은 기능성 염료의 열 변색 현상에 관한 열역학적 분석의 결과를 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시약은 3-diethylamino-benzof[a]-fluoran (Red-DCF)과 3-diethylamino-6-methyl-7-methyl-fluoran (Orange-DCF)은 일본 호도가야 화학사(가와사키, 일본)로부터 구입하여 재결정하지 않고 사용하였다. 양성자성 용매와 비양성자성 용매로써 모두 Merck (Darmstadt, 독일)사 HPLC용으로 사용하였다. 실험에 사용된 산은 Merck사 1 N-HCl (volumetric solution)을 사용하였다. 시료의 제조는 Red-DCF와 Orange-DCF를 10^{-2} ~ 10^{-3} M 농도로 희석시켜 저장용액을 만들어 원하는 농도에 맞추어 사용하였다. 열 변색 현상에 사용된 시약의 농도는 10^{-3} M이고, 산을 첨가한 열 변색 현상에서는 시료의 농도를 10^{-5} M로 맞추어 사용하였다. 100 mL용액에 1N-HCl 산을 1 mL 첨가시켜서 산성 용액을 만들었다. 열 변색 현상을 이용하여 λ_{max} 측정에 사용된 기기는 Shimadzu UV-Vis. 1601pc를 사용하였으며, 온도 조절 장치는 Shimadzu CPS 240A cell unit와 CPS unit controller (온도조절 편차 ± 0.1 °C)를 이용하였다. 온도 조절은 cell 내의 시료가 완전히 평형을 이룰 수 있도록 충분한 시간(30분 이상)이 흐른 후 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fluoran계 염료는 용매 하에서 안정한 락톤형태의 닫힌형으로 존재한다. 이러한 염료에 에너지(열)를 주면 열을 흡수해서 zwitter-ion 형태의 열린형이 형성된다. 또한 산을 첨가하면 락톤고리가 깨지면서 또 다른



Scheme 1

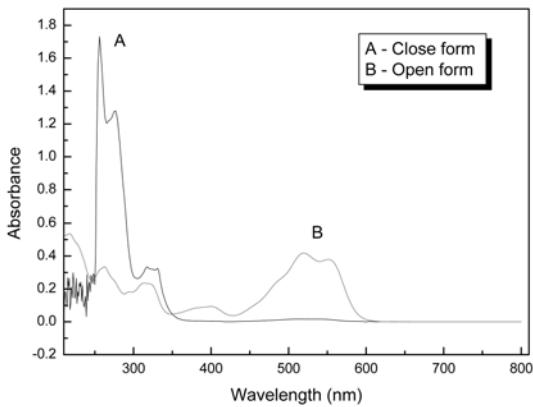


Fig. 1. The UV-Vis spectra of Red-DCF in methanol solution.

형태의 열린형(protonated form)구조가 형성된다. 열린형은 쿨주게이션 계를 가지고 있으므로 400~600 nm의 가시광선을 흡수한다. Scheme 1에서는 Red-DCF와 Orange-DCF의 닫힌형과 열린형의 구조를 나타내고 있다. Scheme 1에서 R₁과 R₂가 CH₃-인 것이 Orange-DCF이고, R₂가 phenyl기 인 것이 Red-DCF이다. Fig. 1은 메탄올 용매 하에서 Red-DCF의 닫힌형과 산을 첨가하였을 때의 열린형 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸 것이다. 닫힌형의 스펙트럼은 Red-DCF의 농도가 1.0×10⁻³ M에서 측정하였으며, 열린형의 스펙트럼은 Red-DCF의 농도가 1.0×10⁻⁵ M에서 측정하였다. 농도가 서로 다른 것은 Red-DCF가 닫힌형이 안정하기 때문에 열린형의 스펙트럼을 측정할 수 없기 때문이다. Fig. 2는 Red-DCF를 메탄올 용매 하에서 온도 변화에 따른 UV-Vis 스펙트럼을 측정된 것이다. 본 실험에서는 온도 변화를 10에서 60까지 10간격으로 조절하여 스펙트럼을 측정하였다. 온도가 증가 할수록 흡광도가 감소함을 확인하였고 흡광도 변화로부터 Red-DCF의 열 변색 현상이 일어남을 확인하였다.

먼저 DCF계 염료와 용매와의 상호 작용에 대하여 살펴보고자 한다. DCF는 안정한 락톤 형태의 닫힌형으로 존재하는데, 다음과 같은 평형을 이룬다.

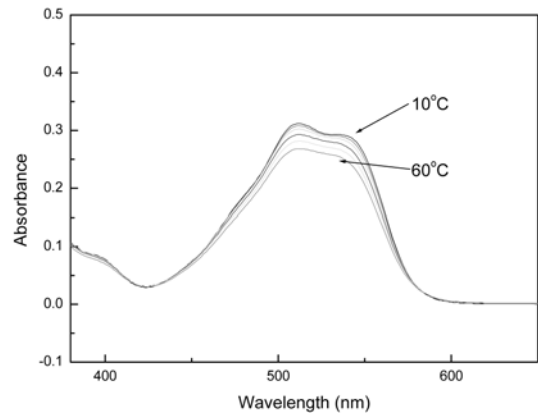
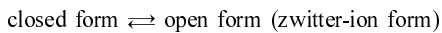
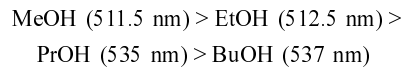


Fig. 2. The UV-Vis spectra of open form of Red-DCF in MeOH (1.0×10⁻³ M). : 1) 10 °C, 2) 20 °C, 3) 30 °C, 4) 40 °C, 5) 50 °C, 6) 60°C

이때 쓰비터 이온형의 생성에 대한 평형 상수는 매우 작다. 그리고 쓰비터 이온형의 생성에 대한 평형 상수는 용매에 따라서 크게 변함을 확인하였다. 알콜류 용매에서는 알킬기가 가장 짧은 메탄올의 경우 평형 상수 값이 가장 크며, 이것은 메탄올이 다른 알콜류 용매보다도 양성자를 가장 잘 줄 수 있기 때문이다.

Red-DCF와 용매와의 상호 작용을 관찰하기 위해 알콜류 용매에서 UV-Vis spectrum으로부터 λ_{max}를 측정하였다. 측정된 결과는 다음과 같다.



위에서 본 결과와 같이 λ_{max}를 측정할 수 있는 용매의 종류가 많지 않음을 알 수 있다. 또한 용매는 모두 알콜류 용매로써 모두 양성자를 주는 용매이다. 즉 알콜류 용매의 양성자와 Red-DCF와의 상호 작용이 일어남을 알 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. Red-DCF의 열린형인 쓰비터 이온 구조의 특징은 -COO⁻와 =⁺N(Et)₂의 이온을 유지하면서 xanthene ring이 쿨주게이션을 유지하게 된다. 이때 xanthene ring의 평면과 -COO⁻를 포함한 phenyl ring

의 평면이 서로의 입체 장애에 의해서 수직에 가깝게 유지될 것이다. 이 경우는 xanthene ring의 콘쥬게이션 계가 덜 안정하게 되므로 λ_{\max} 값이 증가하는 적색 이동이 일어날 것이다. 이때 양성자 용매를 사용하면 용매의 양성자와 xanthene ring의 COO⁻와의 상호 작용이 나타나게 된다. 따라서 용매의 양성자와 COO⁻와의 상호 작용이 클수록 COO⁻와 xanthene ring의 9번째 탄소의 양전하 사이의 결합을 약화시키고 따라서 xanthene ring의 콘쥬게이션 계가 안정화 되면서 Red-DCF는 장파장으로 이동하게 될 것이다.

DCF계 염료에 산을 첨가하여 열 변색 현상도 관찰하였다. 일반적으로 DCF는 열적 평형에 의해서 닫힌 형과 열린 형이 평형을 이루고 있으나 평형 상수 값이 매우 작으므로 썬비터 이온형의 스펙트럼을 관찰할 수 없다. 그러나 DCF에 산을 첨가하면 락톤 고리의 ester형태가 COOH가 되면서 양성자화 된 protonated 형이 된다. 그리고 산을 첨가하면 열린형으로 평형 위치가 이동되므로 낮은 농도에서도 열린형의 스펙트럼을 측정할 수 있다. Fig. 3은 Red-DCF를 DMF 용매 하에서 UV-Vis 스펙트럼을 측정한 것이다. 일반적인 열 변색 현상에서와 같이 산을 첨가하였을 때도 온도 증가에 따른 흡광도의 변화를 관찰할 수 있었다. 열 변색 현상에서는 용매에 의한 λ_{\max} 의 변화를 알콜류 용매에서만 관찰할 수 있었다. 왜냐하면 용매에 의하여 락톤형이 썬비터 이온형으로 변하지 않았기 때문이다. 그러나 산을 첨가할 때는 알콜류 용매 뿐만 아니라 비양성자성 용매에서도 DCF의 λ_{\max} 의 변화를 측정할 수 있었다. 즉, 산에 의하여 평형 위치가 열린형으로 이동됨을 확인하였다. 산에 의한 DCF의 λ_{\max} 의 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. Xanthene

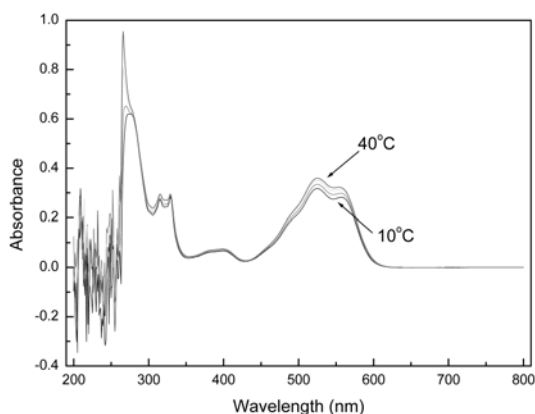


Fig. 3. The UV-Vis spectra of open form of Red-DCF in DMF with acid (10×10^{-5} M).

ring의 COO⁻가 산에 의하여 COOH가 되었기 때문에 더 이상 용매의 양성자와의 수소 결합을 할 수가 없다. 그러나 수소 받개의 용매인 경우는 DCF의 COOH와 수소 결합이 일어날 수 있을 것이다. 따라서 DCF의 치환기인 =⁺N(Et)₂와 용매와의 작용이 중요한 상호 작용이 될 것이다. 이때 용매와의 상호 작용이 크면 DCF는 안정화되기 때문에 λ_{\max} 는 단파장으로 이동할 것이다. 따라서 알콜류 용매에서 극성이 클수록 DCF의 λ_{\max} 는 단파장으로 이동함을 확인하였다. Fig. 4는 Orange-DCF와 Red-DCF를 E_T 값에 대하여 λ_{\max} 를 도시화한 것이다. 여기서 사용된 E_T 값은 Dimorth와 Reichardt가 제안한 용매 극성 인자(solvent polarity parameter)이다. 이들은 넓은 파장 영역에서 solvatochromism을 나타내는 대표적인 물질인 pyridinium-N-phenoxide betaine dye의 용매에 따른 전이 에너지를 용매의 극성의 척도로 나타낸 것인데 단위는 kcal·mol⁻¹이다. 이 색소는 물에서 435 nm, diphenyl ether에서 810 nm의 큰 파장 변이를 나타내고 있다. 그래서 보통 가시광선의 영역이 solvatochromism과 kinetic의 측정에는 유전상수(dielectric constant)를 쓰지 않고 E_T 값을 쓰므로 본 논문에서도 이 값을 쓰고자 한다. 또한 이 E_T 값의 사용으로 가장 큰 이점은 넓은 파장 영역(UV-Vis)에서 solvatochromism을 나타내는데 유용하기 때문이다. 왜냐하면 가시 영역에서 일어나는 solvatochromism은 색으로서 변화를 확인하기 때문에 가시 영역 모든 파장에 걸쳐 유용한 인자인 E_T 값을 사용하는 것이 더 유리하기 때문이다. 다른 인자들 즉, 유전 상수(dielectric constant), Z-값에 비해서 유용하기 때문이다. 또한 극성이 큰 용매에서는 더욱 큰 이점이 있다.¹² Fig. 4에서 볼 수 있듯이 두 개의

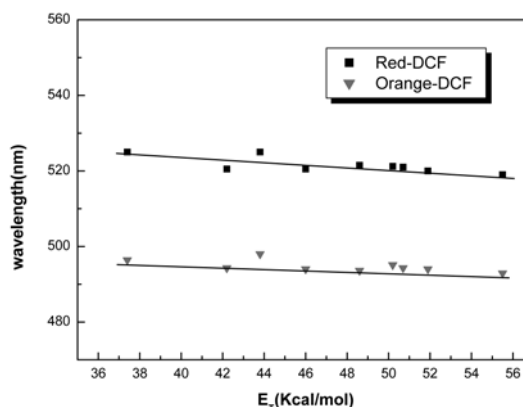
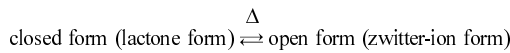


Fig. 4. Plots of λ_{\max} vs. E_T values for DCF in various solvents with acid.

DCF 염료는 양성자성 용매와 비양성자성 용매의 λ_{max} 값의 모양이 모두 경향성 있게 나타남을 볼 수 있다. 이 경우 positive solvatochromism 경향을 보이고 있으며 용매에 영향을 받지 않는다고 예측할 수 있다. 이때 양성자성 용매에서는 수소 결합이 영향을 미침을 확인 할 수 있었다.

본 논문에서는 엔탈피 변화량도 측정하였다. 열 변색 현상의 특징은 온도가 증가함에 따라 흡광도가 변한다는 것이다. Fig. 2에서 본바와 같이 온도가 올라감에 따라 흡광도가 감소한다. 열에 의한 DCF는 다음과 같이 평형을 이룬다.



평형상수 K는 다음과 같다.

$$K = \frac{A_z/\epsilon}{[L]_0 - A_z/\epsilon}$$

여기서, 열린형의 농도는 Beer-Lambert의 법칙 $A = \epsilon bc$ 에 의해 A_z/ϵ 로 놓을 수 있다. $[L]_0$ 는 처음 DCF 염료를 용매에 녹인 농도이고, A_z 와 ϵ 는 각각 열린형의 흡광도와 흡광 계수이다. A_z/ϵ 는 $[L]_0$ 에 비해 농도가 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 배 정도이므로 무시할 수 있다. Fig. 1에서 본 바와 같이 DCF계 염료의 단련형이 매우 안정하므로 열린형으로의 평형 상수 값이 매우 작다. 따라서 위의 식은 근사적으로 다음과 같다.

$$K \approx \frac{A_z/\epsilon}{[L]_0}$$

Van't Hoff 식을 이용하면,

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

가 되고, 평형 상수 K가 흡광도에 비례하므로,

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

된다. 또한 온도가 증가하면서 생기는 용매의 팽창에 따른 농도의 보정을 해주어야한다. 따라서,

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

이 된다. 여기서 $d(T_1)$, $d(T_2)$ 는 각각 T_1 , T_2 에서의 용매의 밀도이다. 따라서 $\ln(A/d)$ 를 $1/T$ 로 도시하면 기울기가 $-\Delta H^0/R$ 이 되므로 엔탈피 변화량을 구할 수 있다. 본 연구에서 실험한 온도 영역인 $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 에서는 일반적으로 용액의 밀도가 온도에 따라서 비교적 선형적으

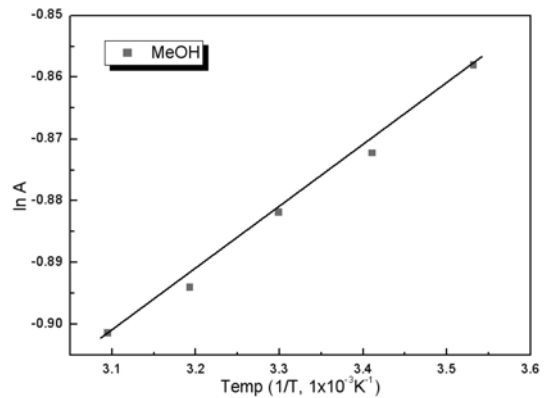


Fig. 5. Plots of $\ln(A/d)$ vs. $1/T$ for open form of Red-DCF in methanol solvent.

로 비례함을 알 수 있다. 알콜류 용매의 밀도는 Francis 식으로부터 여러 온도에 대하여 구할 수 있다. Francis 식은 다음과 같다.¹³

$$d = A - Bt - \frac{C}{E - t}$$

여기서 d 는 온도 $t(^{\circ}\text{C})$ 에서의 밀도이고, A , B , C 그리고 E 는 실험으로부터 얻어진 상수이다. Francis 식이 사용되는 가장 큰 이유는 액체의 임계점까지의 온도에서 대부분의 유기물의 밀도를 나타내는 데에 가장 유용하기 때문이다. 그래서 이 식은 높은 온도나 낮은 온도에서도 비교적 정확한 밀도 값을 계산할 수 있다. 또한 다른 어떤 식보다도 쉽고, 편리하게 액체의 밀도를 계산할 수 있는 식이다.

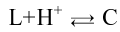
Fig. 5는 Red-DCF의 $\ln(A/d)$ 를 $1/T$ 로 도시한 것이다. 이때의 기울기는 용매의 부피까지 고려한 상태에서의 $-\Delta H^0/R$ 값이 된다. 따라서 Red-DCF의 메탄올에서의 ΔH^0 값은 -2.38 kJ/mol 이다. Table 1은 Red-DCF와 Orange-DCF의 엔탈피 변화량을 나타낸 것이다. 엔탈피 변화량은 열린형과 단련형 사이의 에너지 차를 의미하므로 열 변색 현상에서의 DCF계 염료는 열린형이 단련형보다 안정하다고 예측할 수 있다.

산 첨가 시 열 변색 현상에서의 엔탈피 변화량도

Table 1. Enthalpy changes of Red-DCF and Orange-DCF using thermochromism

	Red-DCF ΔH^0 (kJ/mol)	Orange-DCF ΔH^0 (kJ/mol)
MeOH	-2.38	-2.52
EtOH	-2.09	-1.65
PrOH	-2.62	-1.72

측정하였다. 산에 의한 DCF계 염료의 반응은 다음과 같다.



L은 lactone 형태의 DCF이고 H^+ 는 산이다. 그리고 C는 양성자화된 형태의 열린형의 DCF이다. 따라서 산에 의한 평형 상수는 다음과 같다.

$$K_{eq} \approx \frac{[C]}{[L][H^+]}$$

여기서 산의 농도는 닫힌형과 열린형의 DCF보다 매우 크므로 다음과 같이 된다.

$$K_{eq} \approx \frac{[C]}{[L][H^+]_0}$$

이때 $[H^+]_0$ 는 초기에 가해진 산의 농도이다. 또한 van't Hoff식을 이용하면 엔탈피 변화량을 측정할 수 있다. 산을 첨가한 경우는 온도의 증가에 따른 열린형의 흡광도 변화가 비교적 적음을 알 수 있다. 따라서 산을 첨가하였을 경우는 열 변색 현상이 산을 첨가하지 않았을 경우보다 덜 일어남을 알 수 있다. 그 예로 메탄올 용매 하에서 Orange-DCF의 경우 산을 첨가하지 않았을 때의 ΔH^0 값은 -2.52 kJ/mol 이고, 산을 첨가하였을 때의 ΔH^0 값은 거의 0 kJ/mol에 가깝다. 즉, 산에 의한 열 변색 현상이 산을 첨가하지 않았을 때와 비교하여 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

엔탈피 변화량을 측정하기 위하여 락톤형에서 양성자형으로의 평형 상수를 측정하였다. 평형 상수를 이용하여 열역학적인 함수들을 구하는 방법은 다음과 같다. 먼저 산이 첨가되지 않은 DCF의 닫힌형의 흡광도로부터 몰 흡광 계수를 구할 수 있다. 즉, Fig. 6은 Red-DCF의 닫힌형의 농도 변화에 따른 UV-Vis spectra 이다. 농도가 제일 낮은 2×10^{-5} M의

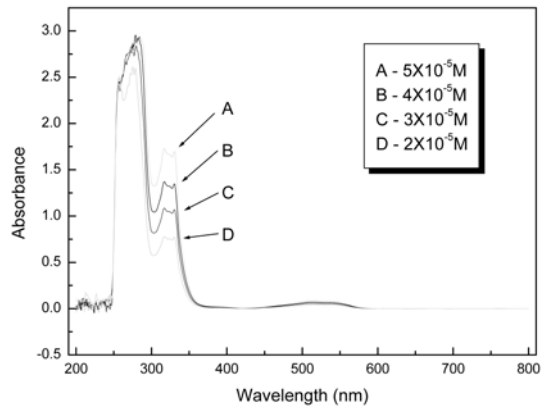


Fig. 6. The UV-Vis spectra of closed form of Red-DCF at various concentration in methanol solvent.

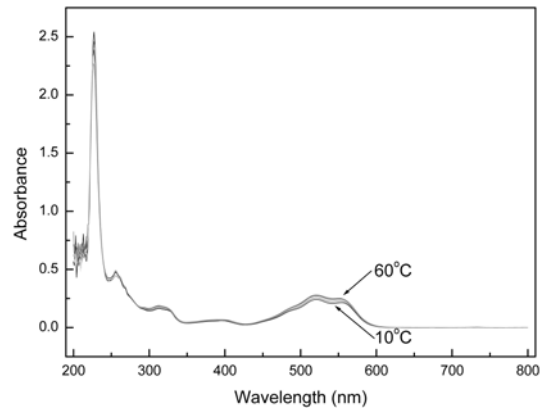


Fig. 7. The UV-Vis spectra of open form of Red-DCF with acid in acetonitrile (5.0×10^{-5} M).

경우 274.8 nm에서의 흡광도는 2.62 이고, 농도가 제일 진한 5×10^{-5} M은 279.2 nm에서 흡광도는 2.92 이다. 따라서 농도 변화에 따른 흡광도의 변화로부터 Red-DCF의 몰 흡광 계수를 구할 수 있다. 메탄올

Table 2. Thermodynamic parameters of Red-DCF and Orange-DCF using thermochromism with acid

	Red-DCF				Orange-DCF			
	K	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol)	K	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol)
MeOH	2.45	-0.22	-2.18	0.24	1.19	-0.28	-0.43	0.09
EtOH	1.66	-0.22	-1.23	0.41	4.60	-0.29	-3.72	0.06
PrOH	1.60	-0.17	-1.15	0.40	4.97	-0.70	-3.90	0.10
BuOH	2.88	-0.97	-2.57	0.49	2.47	2.32	-2.20	-0.26
IPA	0.75	0.47	0.70	0.25	3.28	0.54	-2.89	-0.03
Acetonitrile	1.39	0.87	-0.81	-0.72	5.71	1.70	-4.25	-0.14
THF	1.01	2.29	-0.03	-75.4	0.32	5.46	2.82	-1.85
DMF	1.83	0.81	-1.47	-0.35	6.21	18.8	-4.45	-1.84

용매에서 Red-DCF의 단힌형의 몰 흡광 계수는 $74150 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 또한 Fig. 7은 아세트나이트릴 용매 하에서 Red-DCF의 열 변색 현상에 대한 UV-Vis spectra 이다. Fig. 7에서 보는바와 같이 열 변색 현상이 일어남을 확인할 수 있었는데, 그 변화가 미약함을 볼 수 있다. 따라서 계산된 몰 흡광 계수 값을 이용하여 Fig. 7의 단힌형의 농도를 구할 수 있으며, 초기 농도에서 단힌형의 농도를 빼주면 열린형의 농도를 구할 수 있다. 따라서 열린형과 단힌형의 농도비로써 평형 상수 값을 계산하여 온도 변화에 따른 엔탈피 변화량을 측정하였다.

이와 같이 계산된 Red-DCF의 엔탈피 변화량은 0.87 kJ/mol 이다. Table 2는 산 첨가시 DCF 염료의 열역학적 자료들을 나타낸 것이다. Table 2에서 나타낸 바와 같이 엔탈피 변화량이 음의 값을 보이는 것은 열린형이 단힌형보다 에너지가 안정하다는 것을 의미한다. 용매의 양성자 주계의 크기와 엔탈피 변화량에는 용매와 시료의 상호작용이 있음을 볼 수 있는데 엔탈피 변화량의 의미는 평형위치에 따라서 그 값의 차이를 보였다. 또한, 본 실험에서 나타낸 결과 모든 용매에서 평형은 양성자형이 생성되고 평형위치는 열린형으로 존재함을 확인하였다. 평형상수로부터 Gibb's의 자유에너지와 엔트로피 등 열역학적인 데이터를 계산하였다. 따라서 엔탈피 변화량의 명확한 해석이 앞으로의 과제가 될 것이다.

4. 결 론

Fluoran계 염료는 양성자성 용매에서는 락톤형으로만 존재하나 비양성자성 용매에서는 락톤형과 쓰비티이온형이 같이 존재함을 확인하였다. 또한 평형 위치는 락톤형으로 치우쳐 있으며, 평형 상수를 결정하는 요인은 용매의 극성도가 아니라 수소 결합 주계의 성질에 큰 영향을 받음을 확인하였다. 온도의 영향에 의하여 DCF계 염료는 흡광도가 변하므로 열 변색 현상이 일어남을 확인하였다. 용매에 의한 λ_{max} 의 변화는 용매의 수소 결합 주계의 능력이 클수록 장파장으로 이동하였다. 산에 의한 열 변색 현상에서 λ_{max} 의 변화는 양성자 용매와 비양성자 용매에서 모두 일정한 경향성을 가지고 있으며, 비양성자 용매에서는 xanthen ring의 치환기인 $=\text{N}(\text{Et})_2$ 와 용매와의 상호 작용만이 크게 작용할 것이다. 따라서 용매의 극성이 클수록

DCF계 염료 안정화되기 때문에 극성도가 큰 용매일수록 λ_{max} 가 단파장으로 이동함을 확인하였다.

엔탈피 변화량도 측정하였다. 온도 변화에 따라 열 변색 현상이 잘 일어나므로 엔탈피 변화량은 약 -2.0 kJ/mol 정도이며, 따라서 열린형이 단힌형보다도 에너지가 안정함을 확인하였다. 산에 의한 엔탈피 변화량은 양성자성 용매에서는 거의 열 변색 현상이 일어나지 않으므로 0 kJ/mol 에 가까우며 비양성자성 용매에서는 일정한 경향성을 찾기 어려웠다.

감사의 글

이 연구는 2008년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. J. H. Day, *Chem. Rev.*, **63**, 65-80(1963).
2. H. Lankamp, W. T. Nauta, and C. Maclean, *Tetrahedron Lett.*, **2**, 249-254(1968).
3. D. A. Hinckey, P. G. Seybold and D. P. Borris, *Spectrochim. Acta*, **42A**, 747-754(1986).
4. I. L. Arbeloa and K. K. Rohatgi-Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 474-479(1986).
5. I. Rosemthal, P. Peretz and K. A. Muszkat, *J. Phys. Chem.*, **83**, 350-353(1979).
6. R. V. Kamat and M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2297-2302(1984).
7. E. S. Lewis, J. M. Perry, and R. H. Grinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 899-905(1970).
8. C. W. Looney and W. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 20, 6293-6300(1954).
9. I. Rosental, P. Peretz, and K. A. Muszkat, *J. Phys. Chem.*, **9**, 350-353(1979).
10. X. Y. Yanhua Luo, W. Wu, Q. Yan, G. Zou, and Q. Zhang, *Eu. Polymer J.*, **44**, 3015-3021(2008).
11. K. Furukawa, K. Ebata, D. Ichikawa, and N. Matsumoto, *Marcromolecules*, **36**, 7681-7688(2003).
12. C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 64(1971).
13. R. C. Wilhoit and B. J. Zwolinski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2 Suppl. No.1**, p. 1-20(1973).