

## Blue 계열 염료의 열변색 현상에 관한 열역학적 연구

김재욱 · 지명진 · 차병관 · 김종규\*

단국대학교 첨단과학대학 화학과 기초과학연구소/조직재생연구소  
(접수 2010. 4. 19; 수정 2010. 7. 5; 게재확정 2010. 7. 14)

### A Thermodynamic Study on Thermochromism of Blue Dye Systems

Jae-Uk Kim, Myoung-Jin Ji, Byung-Kwan Cha, and Jong-Gyu Kim\*

Department of Chemistry, School of Advanced Science and Basic Science Research Institute, Institute of Tissue Regeneration Engineering(ITREN), Dankook University San 29, Anseo-Dong, Cheonan 330-714, Korea

(Received April 19, 2010; Revised July 5, 2010; Accepted July 14, 2010)

**요약.** 열 변색 현상을 나타내는 염료 중에서 분자량은 같지만 구조식이 다른 두 염료인 Blue 402 {3-(4-(diethylamino)-2-methylphenyl)-3-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one}와 Blue 502 {3-(4-(diethylamino)phenyl)-3-(1-ethyl-2-methyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one}의 스펙트럼을 측정하여, 두 염료의 흡광도 변화에 따른 열역학적 함수들을 연구하였다. 염료의 알코올 용매 하에서 탄소 수 변화에 따른 흡광도의 변화를 실험한 결과 탄소수가 증가할수록 흡광도( $\lambda_{max}$ )의 변화는 장파장으로 이동함을 확인하였다. 흡광도 측정 결과 Blue 502가 Blue 402보다 알코올 용매 하에서 보다 더 안정하다는 것을 확인하였다. 두 염료의 온도 변화에 평형 상수를 측정하여 열역학적 함수들을 계산하였는데, 두 염료의 평형상수는 약 0.9~1 사이의 값을 갖는 것을 확인하였다. 평형상수와 몰흡광계수로부터 계산된 엔탈피 값은 메탄올에서 Blue 402는 약 10.94 kJ/mol, Blue 502는 약 9.010 kJ/mol의 값을 갖는 것을 확인하였다.

**주제어:** 열변색현상, 기능성염료, 평형상수, 엔탈피

**ABSTRACT.** Two different dyes containing the same molecular weight but different chemical structure have been utilized for the study of thermodynamic parameters. In this study, {3-(4-(diethylamino)phenyl)-3-(1-ethyl-2-methyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one} (Blue 502) and {3-(4-(diethylamino)-2-methylphenyl)-3-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one} (Blue 402) were used.

It has been performed by measuring UV spectra of the two dyes. In general, the blue shift has been observed from both dyes in higher carbon number alcohol solvents. Interestingly, Blue 502 showed higher stability than Blue 402 in the same conditions used in this study. And, the equilibrium constants (0.9 ~ 1.0) of the dyes depending upon temperature change were also calculated using UV absorbance. The standard enthalpy calculated from equilibrium constants and molar absorptivity( $\epsilon$ ) are 10.94 kJ/mol in Blue 402 and 9.010 kJ/mol in Blue 502, respectively.

**Keywords:** Thermochromism, Functional Dye, Equilibrium constant, Enthalpy

## 서론

온도의 변화에 따라 물질이 가역적인 색 변화를 갖는 것을 열 변색 현상이라고 한다. 이러한 현상은 무기, 유기, 금속-유기, 거대분자(macromolecular) 화합물 등에서 모두 관찰 할 수 있으며, 액체와 고체 상태 모두에서도 확인 할 수 있다.<sup>1</sup> 열 변색 현상을 갖는 물질은 섬유, 정보 저장장치, 화폐 및 정부 문서의 비밀 기록, 품질 관리를 위한 온도 센서, 쓰고 지울 수 있는 광학적인 기억장치, 온도에 민감함 광선필터, 광학 변환기 같은 여러 분야의 응용되어 활발히 연구가 진행 되어 왔다.<sup>2-4</sup> 열 변색 현상을 나타내는

화합물을 가열 또는 냉각시키면 변색을 나타내는데, 유기 화합물의 광 또는 열 변색 현상은 시스-트랜스 이성질화 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 대하여 많이 연구되어 왔다.<sup>5-9</sup>

열 변색 현상을 나타내는 새로운 나이트로 화합물을 합성하여 알킬 체인의 길이에 따른 연구를 볼 수 있는데, 그 결과 알킬체인이 증가할수록 열 변색 전이 온도가 감소하는 것을 확인하였다.<sup>10</sup> Maria 등은 spirooxazines과 naphthopyrans의 열 변색 현상과 광 변색 현상을 연구하여 열역

학적 함수들을 계산하였다.<sup>11</sup> Haifeng는 새로운 merocyanine 형태를 갖는 열린형의 spirooxazine 유도체를 합성하여 다른 용매와 아민의 종류에서의 열 변색 현상을 연구하였다.<sup>12</sup> Zhu는 crystal violet의 열 변색 성질을 이용하여 화합물을 합성하여 화합물의 가역적인 열 변색 현상을 연구하여 활성화 에너지를 계산하였다.<sup>13</sup> Martin은 sol-gel 방법을 이용하여 낮은 온도에서 열 변색 현상을 나타내는 silica 화합물에 새로운 메커니즘을 제시하였다.<sup>14</sup> 그러나 압력과 열에 민감한 기록물질로서 사용되고 있는 청색계열 염료의 열역학적인 고찰에 대한 연구는 거의 진행되지 않았으므로 이에 대한 연구가 진행되어야만 한다.

본 논문은 두 청색계열의 염료에서 분자량은 같지만 구조식이 다른 두 화합물을 통해서 열 변색 현상이 작용기의 위치에 따라 어떤 차이가 있는지 흡광도를 측정하여 알아 보았다. 공통적으로 두 염료에서는 ring-opening/ring-closing 현상을 찾아볼 수 있는데 이 현상을 이용하여 여러 가지 용매에서 두 염료에서 나타나는 컨쥬게이션의 변화에 따른 흡광도를 측정하여 열 변색 현상을 연구 하였다. 또한 열 변색 현상을 이용하여 열역학적 함수들을 계산하였다.

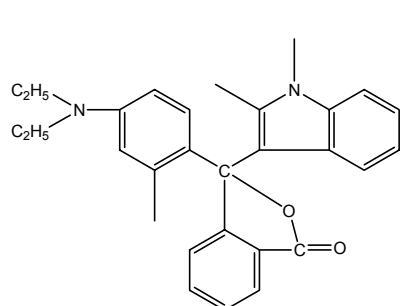
## 실험

실험에 사용된 시약은 Blue 402 {3-(4-(diethylamino)-2-methylphenyl)-3-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one}와 Blue 502 {3-(4-(diethylamino)phenyl)-3-(1-ethyl-2-methyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one}는 동경화성공업주식회사(TCI)로부터 구입하여 재결정 없이 사용하였으며, 구조는 Scheme 1에 나타내었다. 실험에 사용된 용매는 모두 Aldrich사 HPLC용으로 사용하였다. 산은 Aldrich사 1N-HCl(volumetric solution)을 사용하였다. 시료는  $10^{-3}$  M의 저장용액을 만들어 원하는 농도에 맞추어 사용하였다. 닫힌형의 흡광도를 관찰하기 위하여 시약의 농도는  $10^{-3}$  M로 측정하였고, 열린형의 경우는

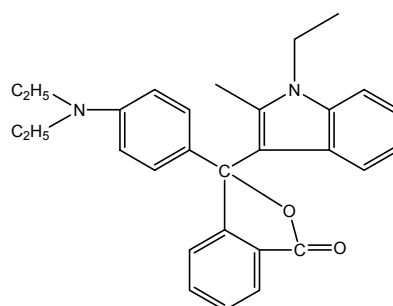
산을 첨가하여 시료의 농도를  $1 \times 10^{-5}$  M ~  $5 \times 10^{-5}$  M로 조절하여 측정하였다. 100 mL용액에 1N-HCl 산을 약 1 mL 첨가시켜서 산성 용액을 만들었다. 열 변색 현상을 관찰하기 위해  $\lambda_{\max}$  측정에 사용된 기기는 자외선 흡수분광기(UV-visible spectrophotometer, Shimadzu 1601pc)를 사용하였으며, 온도에 따른 흡광도 확인을 위하여 온도조절장치(Shimadzu CPS 240A cell unit, CPS unit controller(온도 조절 편차  $\pm 0.1$  °C))를 이용하였다. 온도 조절은 cell 내의 시료가 완전히 평형을 이룰 수 있도록 30분 후 스펙트럼을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

Blue 402와 Blue 502는 용매 하에서 안정적인 락톤형태의 닫힌형으로 존재하는 청색 계열의 화합물이다. 이러한 시료에 산을 첨가하면 고리가 깨지면서 열린형이 형성된다. 열린형은 컨쥬게이션을 형성하여 400 ~ 800 nm의 가시광선을 흡수한다. Scheme 2에서는 Blue 502의 두 가지 메커니즘을 나타낸 것이다. 첫 번째는 산을 첨가하지 않은 열 변색 현상에 대한 메커니즘이다. 온도가 증가하면 무색의 닫힌형이 유색의 썬비터 형태의 열린형으로 변화된다. 두 번째 경우는 산을 첨가한 반응의 메커니즘이다. 이 경우 첫 번째 메커니즘과는 달리 유색의 portonated 형태가 됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 극성 용매 하에서 관찰할 수 있다. Fig. 1은 메탄올 용매 하에서 Blue 502의 닫힌형과 산을 첨가하였을 때의 열린형을 자외선 흡수분광기를 이용하여 나타낸 것으로, Blue 502의 열린형 스펙트럼을 관찰해 보면 395 nm와 584 nm에서 두 개의  $\lambda_{\max}$ 를 확인할 수 있다. 닫힌형의 스펙트럼은 시료의 농도가  $1.0 \times 10^{-3}$  M에서 측정하였으며, 산을 첨가한 열린형의 스펙트럼은 농도가  $1.0 \times 10^{-5}$  M에서 측정하였다. 농도가 서로 다른 것은 Blue 502가 닫힌형이 안정하기 때문에 같은 농도에서 열린형의 스펙트럼을 측정할 수 없기 때문이다. 따라서 농도

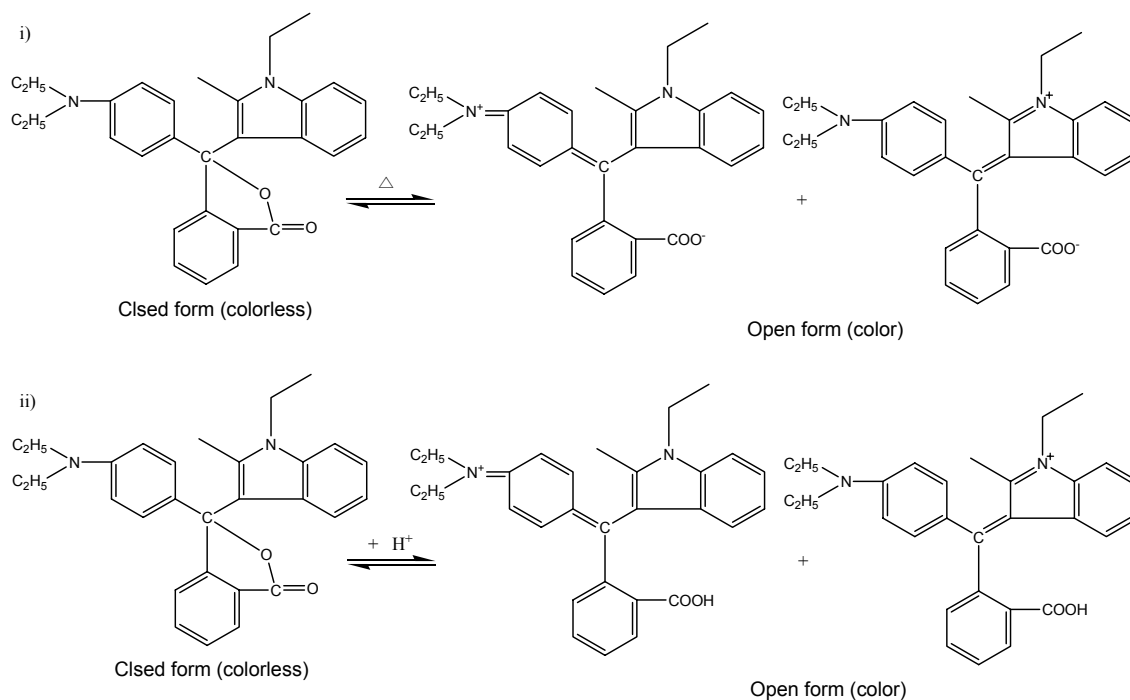


**Blue 402** {3-(4-(diethylamino)-2-methylphenyl)-3-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one}

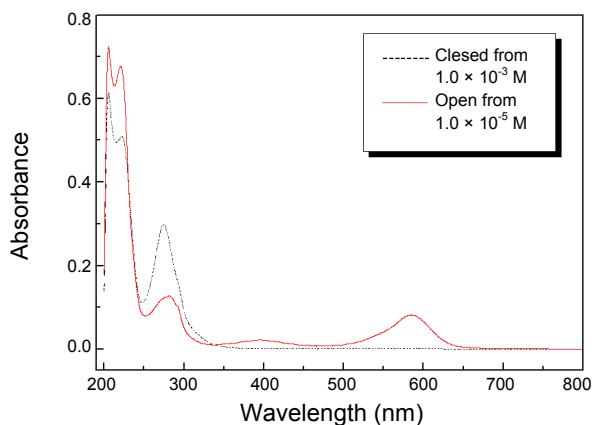


**Blue 502** {3-(4-(diethylamino)phenyl)-3-(1-ethyl-2-methyl-1H-indol-3-yl)isobenzofuran-1(3H)-one}

Scheme 1



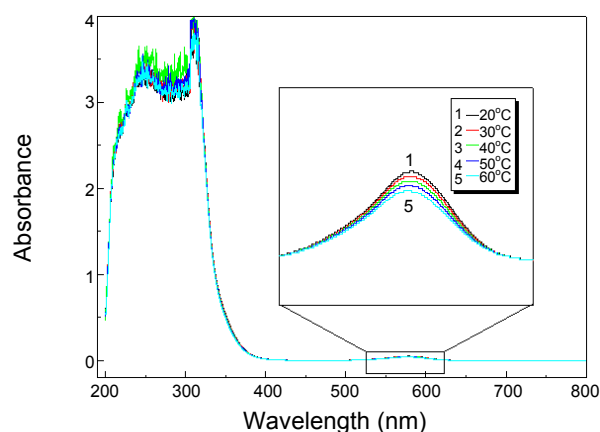
Scheme 2



**Fig. 1.** Absorption spectra of the closed form and open form of Blue 502 in MeOH solution at room temperature.

가 묽을 때에는 열린형의 스펙트럼을 관찰할 수 없기 때문에 산을 첨가하여 열린형의 스펙트럼을 측정하였다.

닫힌형과 열린형에서 열 변색 현상을 관찰하기 위하여 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 2는 Blue 502를 메탄올 용매 하에서 닫힌형의 스펙트럼을 온도변화에 따라 관찰하였다. 온도 측정은 10 °C간격으로 30분마다 20 °C에서 60 °C 까지 측정하였다. 닫힌형에서는 온도가 증가할수록 흡광도가 감소함을 확인하였다. Blue 502에 산을 첨가하여 열 변색 현상도 관찰하였다. 일반적으로 청색 계열 염료는 열적 평형에 의해서 닫힌형과 열린형이 평형을 이루고 있으



**Fig. 2.** Absorption spectra of the closed forms of  $1.0 \times 10^{-3}$  M Blue 502 in MeOH solution. The inset shows the absorption spectra with extended scales of the closed forms in the ranges between 520 nm and 620 nm.

나 평형상수 값이 작기 때문에 썬비터 이온형의 스펙트럼을 관찰할 수 없다. 그러나 산을 첨가하면 락톤고리의 ester 형태가 COOH가 되면서 양성자화 된 protonated 형태가 된다. 그리고 산을 첨가하면 평형 위치가 이동되므로 낮은 농도에서도 열린형의 스펙트럼을 측정할 수 있다. Fig. 3은 Blue 502를 프로판올 용매에서 열린형의 스펙트럼을 측정하였다. 열린형의 흡광도는 산을 첨가하여 농도가  $5.0 \times 10^{-5}$  M에서 측정하였다. 산을 첨가한 열린형의 흡광도는 온도가 증가할수록 증가함을 확인하였다. Blue 402

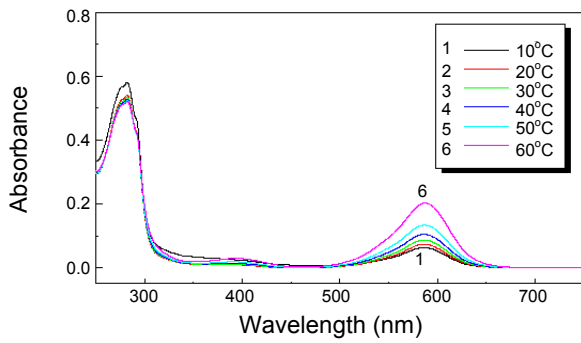


Fig. 3. Absorption spectra of the open forms of  $5.0 \times 10^{-5}$  M Blue 502 with HCl in PrOH solution.

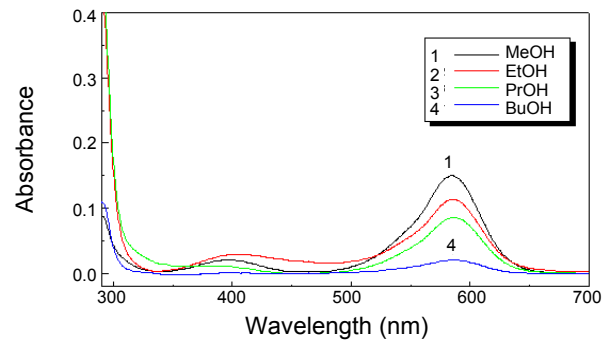


Fig. 5. Absorption spectra of the open forms of  $1 \times 10^{-5}$  M Blue 502 in different solvents at 30°C.

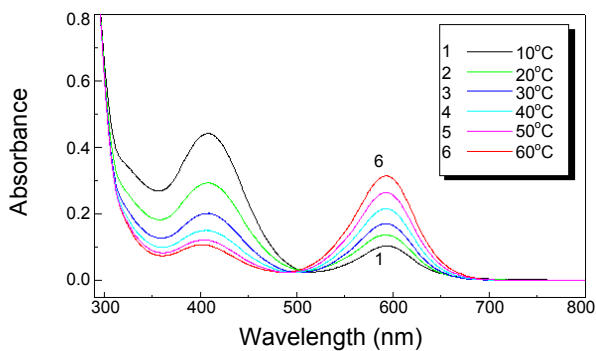


Fig. 4. Absorption spectra of the open forms of  $1.0 \times 10^{-4}$  M Blue 402 with HCl in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution.

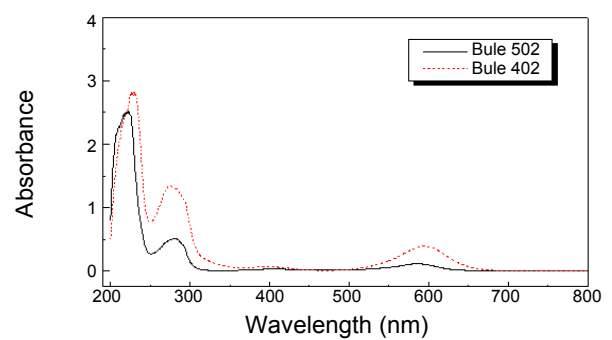


Fig. 6. Absorption spectra of the open forms of Blue 502 and Blue 402 in EtOH solution at room temperature.

의 산을 첨가한 열린형의 흡광도에서도 같은 현상을 확인할 수 있었다. (Fig. 4) 닫힌형에서는 온도가 증가할수록 흡광도가 감소하고, 반대로 열린형에서는 흡광도가 증가함을 확인할 수 있었다. 흡광도가 온도에 따라 변화하는 이유는 닫힌형과 열린형의 평형 관계가 온도에 의하여 한쪽으로 기울어지는 것으로 확인할 수 있다. 이 기울어짐은 미세하여 눈으로 확인할 수 없지만 흡광도의 변화로 확인이 가능하다.

다음으로 청색 계열 염료와 용매와의 상호 작용에 대하여 살펴보고자 한다. 청색 계열 염료는 안정한 락톤 형태의 닫힌형으로 존재하는데, 산을 첨가하면 열린형인 양성자형으로 존재한다. 청색 계열 염료와 용매의 상호 작용을 관찰하기 위해 알코올 용매에서 탄소수에 따른 극성 차이에 의한 흡광도를 관찰하였다. Fig. 5에서와 같이 Blue 502는 알코올 용매에 극성의 차이에 의해서 흡광도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또, 흡광도( $\lambda_{\text{max}}$ )값은 각각 MeOH (584.4 nm), EtOH (585.6 nm), PrOH (585.9 nm), BuOH (586.4 nm) 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 청색 계열 염료의 열린형인 양성자 구조의 특징은  $-\text{COO}^-$ 와  $=\text{N}(\text{Et})_2$  혹은 오각 고리의  $\text{N}^+$ 의 이온 (Scheme 2)을 유지하면서 컨쥬게

이션을 유지하게 된다. 이때  $=\text{N}(\text{Et})_2$  혹은 오각 고리의  $\text{N}^+$ 을 포함하는 벤젠 고리의 평면과  $-\text{COO}^-$ 를 포함한 페닐 고리의 평면이 서로의 입체 장애에 의해서 수직에 가깝게 유지될 것이다. 청색 계열 염료의 열린형은  $-\text{COO}^-$  치환으로 인하여 강한 컨쥬게이션을 유지하게 된다. 이때 양성자 용매를 사용하면 용매의 양성자와  $-\text{COO}^-$ 와의 상호 작용이 나타나게 된다. 따라서 용매의 양성자와  $-\text{COO}^-$ 와의 상호 작용이 클수록  $-\text{COO}^-$ 와 탄소의 양전하 사이의 결합을 약화시켜 염료의 컨쥬게이션이 안정화 되면서 청색 계열 염료는 단파장으로 이동하게 될 것이다. 그 결과로 Fig. 5에서 용매의 극성의 차이에 의해 청색이동(blue shift)이 일어나는 것을 보이며, 용매의 극성이 감소할수록 흡광도 역시 감소하는 것을 확인할 수 있다.

알코올 용매 하에서 청색 계열의 두 염료가 용매와의 상호 작용의 차이를 알아보기 위해 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 6은 청색 계열의 두 염료를 20°C에서의 에탄올 용매에서 산을 첨가한 열린형의 스펙트럼을 측정하였다. 측정결과 흡광도( $\lambda_{\text{max}}$ )는 Blue 402는 594.5 nm, Blue 502는 585.6 nm 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. Blue 502는 컨쥬게이션을 형성할 때  $=\text{N}(\text{Et})_2$ 를 형성하며 Blue 402는  $=\text{N}(\text{Me})_2$ 를 형성한다. 이러한 경우 메틸기보다 에틸기를 갖는 Blue

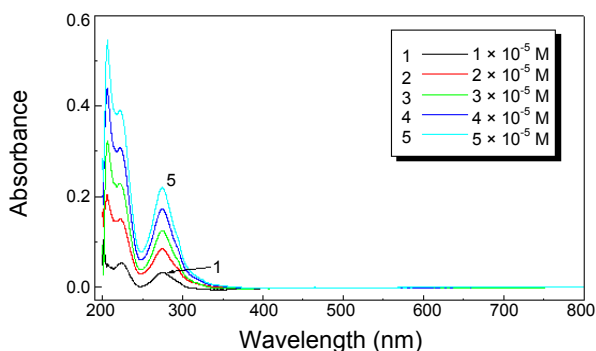
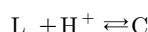


Fig. 7. Absorption spectra of the closed forms of Blue 502 in BuOH solution at various concentrations.

502가 Blue 402보다 더 안정함을 이루고, 용매의 양성자와 COO<sup>-</sup>와의 상호작용이 Blue 402보다 크기 때문에 흡광도 ( $\lambda_{\max}$ )가 단파장으로 이동하는 것을 확인 할 수 있다.

청색 계열 염료의 엔탈피 변화량을 계산하기 위해서 다음과 같은 식을 이용하여 산 첨가에 따른 열 변색 현상에서의 엔탈피 변화량을 측정하였다. 산에 의한 청색 계열 염료의 반응은 다음과 같다.



L은 락톤형태의 청색 계열 염료이고 H<sup>+</sup>는 산이다. 그리고 C는 양성자 형태의 열린형의 청색 계열 염료이다. 따라서 산에 의한 평형 상수는 다음과 같다.

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

여기서 산의 농도는 닫힌형과 열린형의 청색 계열 염료보다 매우 크므로 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

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

이때 [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>는 초기에 가해진 산의 농도이다. 위의 평형 상수를 이용하여 van't Hoff식을 적용하면 엔탈피 변화량을 계산할 수 있다. 산을 첨가한 경우는 온도의 증가에 따른 열린형의 흡광도 변화가 나타남을 알 수 있다. 그 결과로 메탄올 용매 하에서 Blue 402의 경우 표준 엔탈피 변화량 값은 10.94 kJ/mol, Blue 502는 9.01 kJ/mol의 값을 갖는 것을 확인 할 수 있었다.

엔탈피 변화량을 측정하기 위하여 닫힌형에서 양성자 형태로의 평형 상수를 측정하였다. 평형 상수를 이용하여 열역학적인 함수들을 구하는 방법은 다음과 같다. 먼저 산이 첨가되지 않은 청색 계열의 염료의 닫힌형의 흡광도로

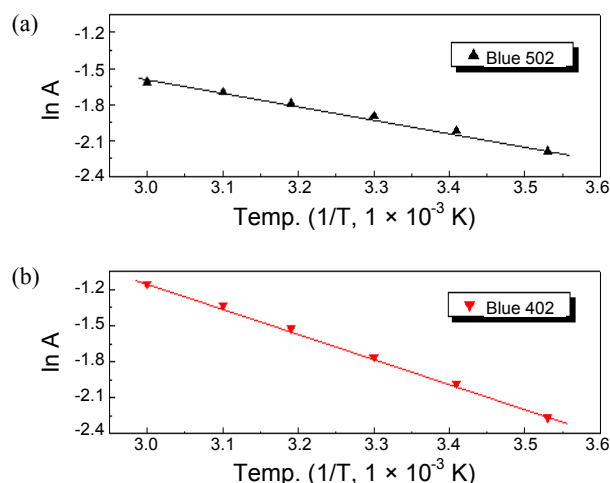


Fig. 8. Plot of  $\ln A$  vs.  $1/T$  for the open form of a) Blue 502 in IPA solution ( $\lambda_{\max} = 586$  nm) and b) Blue 402 in DMF solution ( $\lambda_{\max} = 595$  nm).

부터 몰 흡광 계수를 계산할 수 있다. 즉, Fig. 7은 Blue 502의 닫힌형 농도 변화에 따른 흡광도의 변화이다. 농도가 진할수록 흡광도는 증가하는 것을 확인하였다. 농도가  $1 \times 10^{-5}$  M의 경우 274 nm에서의 흡광도는 0.032이고, 농도가  $5 \times 10^{-5}$  M일 때는 274 nm에서 흡광도는 0.220이다. 따라서 농도 변화에 따른 흡광도의 변화로부터 Blue 502형의 몰 흡광 계수를 계산할 수 있다. 그 결과 부탄올 용매 하에서는 Blue 502의 닫힌형의 몰 흡광 계수는  $4533 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 또한 Blue 402에서도 위와 같이 계산한 결과 몰 흡광 계수의 값은 부탄올 용매에서  $40800 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 또한 Fig. 3에서 본 결과와 같이 열 변색 현상이 미약하게 일어남을 볼 수 있고, 따라서 계산한 몰 흡광계수를 이용하여 Fig. 3의 닫힌형의 농도를 구할 수 있으며, 초기 농도에서 닫힌형의 농도를 빼주면 열린형의 농도를 구할 수 있다. 따라서 열린형과 닫힌형의 농도비로써 평형상수를 계산하여 온도 변화에 따른 엔탈피 변화량을 측정하였다. Fig. 8은 두 염료의 온도에 따른  $\ln A$ 를 도시한 그래프이다. 이 그래프의 기울기를 이용하여 엔탈피 변화량을 계산 할 수 있다. 그래프의 기울기는 음의 값을 갖고, 기울기의 값은  $-\Delta H^0/R$ 이므로 엔탈피의 값이 양의 값이 나오는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 8로부터 계산된 엔탈피 변화량의 값은 Blue 402는 DMF (Dimethylformamide)용매 하에서 18.37 kJ/mol이고, 프로판올 용매 하에서 Blue 502의 엔탈피 변화량은 11.31 kJ/mol이다. 따라서 Blue 502의 경우 온도의 변화에 따른 흡광도의 변화는 열 변색 현상이라고 예측할 수 있다.

여러 가지 용매 하에서 두 염료의 열역학적 함수들을 van't Hoff식을 이용하여 계산하였다. 계산된 엔탈피와 기타 열역학적 함수들을 Table 1에 나타내었다. 용매의 극성의 차이와 엔탈피 변화량에는 용매와 시료의 상호작용이

**Table 1.** Thermodynamic parameters of Blue 502 and Blue 402

	Blue 502					Blue 402				
	$\epsilon$ (1/mol-cm)	K	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol)	$\epsilon$ (1/mol-cm)	K	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol)
MeOH	29750	0.91	9.0072	1.4433	25.8153	46825	0.86	10.9463	0.3544	36.1497
EtOH	28875	0.93	11.0511	1.0099	34.2699	29325	0.80	15.2122	0.5306	50.1076
PrOH	29825	0.95	18.2570	0.1222	61.8957	32400	0.92	8.03500	0.1785	26.8140
BuOH	4533.0	0.99	18.7083	0.2449	60.9351	40800	0.84	10.9462	0.4113	35.9552
ACN	32325	0.98	14.9018	0.0033	38.5068	37100	0.96	17.3652	0.0092	58.9520
DMF	32850	0.99	19.1055	0.0004	90.2344	28700	0.99	18.3704	0.0006	62.6758
THF	13875	0.89	16.4905	0.2747	56.2901	12750	0.75	10.9462	0.6963	34.9827

있음을 볼 수 있는데 엔탈피 변화량의 의미는 평형위치에 따라서 그 값의 차이를 보이고 있으며, 본 실험에서 나타난 결과 모든 용매에서 평형은 양성자형이 생성되고 평형 위치는 열린형으로 존재함을 확인하였다. 또한 평형상수로부터 Gibb's의 자유에너지와 엔트로피, 엔탈피 등 열역학적인 데이터를 계산하였다.

### 결론

본 연구는 분자량은 같지만 구조식이 다른 두 청색 계열의 염료를 이용하여 스펙트럼에서 흡광도의 차이를 보이는 것을 확인 하였다. 두 염료 모두 온도 변화에 따라 흡광도가 변화하는 열 변색 현상을 갖는 것을 확인 하였다. 두 염료의 차이는 구조식에 따른 차이에서 나타나는데 에틸기의 작용기를 갖는 Blue 502가 메틸기의 작용기를 갖는 Blue 402보다 더 안정하여 흡광도( $\lambda_{max}$ )가 청색 이동하는 것을 확인하였다. 그리고 두 염료 모두 알코올 용매 하에서는 극성이 증가할수록 청색 이동이 일어나는 것을 확인 하였다. 그리고 닫힌형의 농도 변화에 따른 스펙트럼으로부터 몰흡광계수를 계산하여 열역학적 함수들을 계산하였다. 따라서 엔탈피 변화량의 명확한 해석이 앞으로의 과제가 될 것이다. 이와 같이 저장 물질의 기본 재료가 되는 청색 계열 염료의 열역학적인 함수들은 새로운 화합물의

합성이나 기타 응용분야에서 널리 이용 될 수 있는 기본 자료를 제공할 수 있다.

### REFERENCES

1. Harada, J.; Fujiwara, T.; Ogawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16216.
2. Bertrison, R. C. In *Techniques of Chemistry*; Brown, G. H., Ed.; Photochromism; Wiley: New York, USA, 1971; Vol. 3, Chapter 10.
3. Lee, S. C.; Jeong, Y. G.; Jo, W. H.; Kim, H. J.; Jang, J. H.; Park, K. M.; Chung, I. H. *Journal of Molecular Structure*, **2006**, *825*, 70
4. MacLaren, D. C.; White, M. A. *J. Molec. Chem.*, **2003**, *13*, 1695.
5. 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.
6. Chu, N. Y. C. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 300.
7. Chu, N. Y. C. *Solar Energy Materials* **1986**, *14*, 215.
8. Kim, S. H.; Lee, S. N.; Lim, Y. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 523.
9. Lee, Y. S.; Kim, J. G.; Huh, Y. D.; Kim, M. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 864.
10. Lee, S. C.; Jeong, Y. G.; Jang, S. H.; Jo, W. H. *Fiber Polym.* **2007**, *8*, 234.
11. di Nunzio, M. R.; Gentili, P. L.; Romani, A.; Favaro, G. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 768.
12. Song, H.; Chen, K.; Tian, H. *Dyes Pigments*, **2005**, *67*, 1.
13. Zhu, C. F.; Wu, A. B. *Thermochimi. Acta*, **2005**, *425*, 7.
14. Gardener, M.; Perry, C. C. *Monats. Chemie*, **2003**, *134*, 381.