

단 신

3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide의 열변색 현상에 관한 열역학적 연구

김재욱 · 지명진 · 김종규*
단국대학교 첨단과학대학 화학과
(2009. 2. 5 접수)

A Thermodynamic Study on Thermochromism of 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)- 3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide

Jae-Uk Kim, Myoung-Jin Ji, and Jong-Gyu Kim*
Department of Chemistry, Dankook University San 29, Anseo-Dong, Cheonan 330-714, Korea
(Received February 5, 2009)

주제어: 열변색현상, 기능성염료, 평형상수, 엔탈피

Keywords: Thermochromism, Functional Dye, Equilibrium Constant, Enthalpy

서 론

열 변색 현상은 어떤 화합물이 열을 흡수해서 다른 구조로 변하면서 가역적으로 변색이 일어나는 현상이다.¹ 열 변색 현상을 나타내는 화합물을 가열 또는 냉각시키면 변색을 나타내는데 이것은 2개의 분자 중 사이의 평형에 의한 것으로 spiropyran의 경우는 이온 개열에 의하여 평형을 이룬다. 또한 아조 벤젠의 경우는 기하 이성질체 사이의 평형을 이루고 있으며, bianthrone은 입체 이성질체 사이의 평형을 이루고 있다. 그리고 분자내 전하 이동에 의하여 열 변색 현상을 나타내는 화합물도 있다. 큰 치환기를 가지는 전자 공여체와 전자 수용체에 의하여 생성되는 분자내 전하 이동체는 상온에서 착색되며, 냉각시키면 무색이 된다. Fuhrhop 등은 수용성 4,4'-bipyridinium 유도체와 benidine의 1:2 혼합물의 벤젠 용액은 실온에서 적색이지만 15°C에서는 청색, 5°C에서 암청색이 된다는 것을 밝혀냈다.²

온도 변화에 따라 가역적으로 물질의 화학 구조가 달라지고 이로 인해 색상이 변화하는 열 변색 현상을 나타내는 염료를 감열 염료(thermochromic dye)라 한다. 감열염료의 합성에 대해서

는 연구가 많이 진행되어왔다. 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide의 열 변색 현상은 ring-opening/ring-closing 현상에 의해서 일어난다. 즉 무색의 락톤 구조는 열 또는 산에 의해서 락톤 고리가 열리면서 색상을 나타나게 된다. 이와같이 락톤 고리의 열림에 의한 연구는 rhodamine계 화합물에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔으나, 저장물질의 기본재료가 되는 이러한 화합물에 대해서는 연구가 거의 진행되고 있지 않은 상태이다.³⁻⁵ Holes는 malachite green과 crystal violet의 leucocyanide와 leucocarbino의 photoionization에서 구조와 유전상수의 용매 효과를 연구하였는데 그 결과 malachite green과 crystal violet의 흡수띠는 거의 비슷하며, 알콜류 용매에서는 거의 100% 광이온화가 일어남을 확인 했다.⁶ Nakada등은 triphenylmethane염료와 Ca염, Mg염에 대한 열 변색 현상을 확인하였으며, Macnair는 triphenylmethane 화합물의 leucosulfate에서 열 변색 현상에 대한 탈색 메카니즘을 연구 하였다.^{7,8} 또한 Yu 등은 폴리디아세틸렌을 갖는 아조벤젠의 합성과 가역 열 변색현상에 대하여 연구하였으며, Fukawa 등은 폴리실란의 사이드 체인 효과를 열 변색현상과 용매변

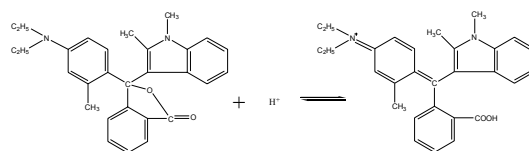
색현상에 관하여서도 연구하였다.^{9,10} 그러나 압력과 열에 민감한 기록물질로써 사용되고 있는 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide의 열역학적인 고찰에 대한 연구는 거의 진행되지 않았으므로 이에 대한 연구가 진행되어야만 한다.

실 험

본 실험에 사용된 시약은 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide(DIDMP)는 동경화성공업주식회사(TCI)로부터 구입하여 재결정 없이 사용하였다. 실험에 사용된 용매는 모두 Merck사 HPLC용으로 사용하였다. 산은 Merck사 1N-HCl (volumetric solution)을 사용하였다. 시료의 제조는 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ M 농도로 희석시켜 저장용액을 만들어 원하는 농도에 맞추어 사용하였다. 닫힌형의 스펙트럼을 관찰하기 위하여 시약의 농도는 10^{-3} M이고, 열린형의 경우 산을 첨가하여 시료의 농도를 10^{-5} M로 맞추어 측정하였다. 100 mL용액에 1N-HCl 산을 1 mL첨가시켜서 산성 용액을 만들었다. 열변색 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 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)를 이용하였다. 온도 조절은 cell내의 시료가 완전히 평형을 이룰 수 있도록 충분한 시간(30분 이상)이 흐른 후 스펙트럼을 측정하였다.

결과 및 고찰

3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide는 용매 하에서 안정한 락톤형태의 닫힌형(colorless)으로 존재하는 fluoran 계열의 화합물이다. 이러한 시료에 산을 첨가하면 고리가 깨지면서 열린형(color, protonated form)이 형성된다. 열린형은 콘쥬게이션 계를 가지고 있으므로 400~600nm의 가시광선을 흡수한다. Scheme 1에서는 DIDMP의 무색의 닫힌형과 유색을 띠는 열린형의 구조를 나타내고 있다. Fig. 1은 메탄올 용매 하에서 DIDMP의 닫힌형과 산



Scheme 1

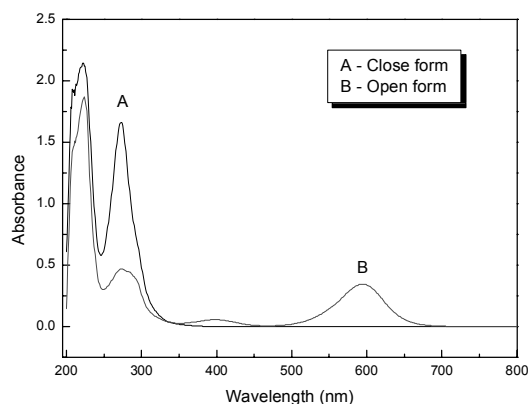


Fig. 1. Absorption spectra of the open and closed forms of 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide in methanol solution at 20°C .

을 첨가하였을 때의 열린형 UV-Vis. 스펙트럼을 나타낸 것이다. 닫힌형의 스펙트럼은 시료의 농도가 1.0×10^{-3} M에서 측정하였으며, 산을 첨가하여 열린형의 스펙트럼은 농도가 1.0×10^{-5} M에서 측정하였다. 농도가 서로 다른 것은 DIDMP가 닫힌형이 안정하기 때문에 열린형의 스펙트럼을 측정할 수 없기 때문이다. 따라서 농도가 묽으면 열린형의 스펙트럼을 관찰할 수 없기 때문에 산을 첨가하여 열린형의 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 2는 DIDMP를 메탄올 용매 하에서 산을 첨가하여 온도 변화에 따른 UV-Vis 스펙트럼을 측정하는 것이다. 본 실험에서는 온도 변화를 10°C 에서 60°C 까지 10°C 간격으로 조절하여 스펙트럼을 측정하였다. 온도가 증가 할수록 흡광도가 증가함을 확인하였고, 흡광도 변화로부터 DIDMP의 열변색 현상이 일어남을 확인하였다. 먼저 DIDMP와 용매와의 상호 작용에 대하여 살펴보고자 한다. DIDMP는 안정한 락톤 형태의 닫힌형으로 존재하는데, 산을 첨가하면 열린형인 양성자형으로 평형 상태로 존재하며, 다음과 같은 평형을 이룬다.

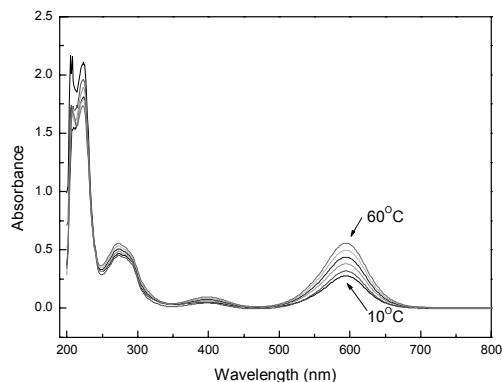
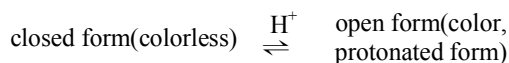
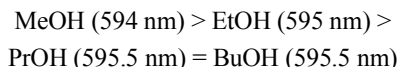


Fig. 2. The UV-Vis. spectra of 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide with acid in methanol(5.0×10^{-5} M).



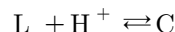
DIDMP와 용매와의 상호 작용을 관찰하기 위해 알콜류 용매에서 UV-Vis spectrum으로부터 λ_{\max} 를 측정하였다. 측정된 결과는 다음과 같다.



알콜류 용매의 양성자와 DIDMP와의 상호 작용이 일어남을 알 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. DIDMP의 열린형인 양성자 구조의 특징은 $-\text{COO}^-$ 와 $=\text{N}(\text{Et})_2$ 의 이온을 유지하면서 xanthene ring이 콘쥬게이션을 유지하게 된다. 이때 xanthene ring의 평면과 $-\text{COO}^-$ 를 포함한 phenyl ring의 평면이 서로의 입체 장애에 의해서 수직에 가깝게 유지될 것이다. DIDMP의 열린형은 오각형의 고리가 깨지면서 $-\text{COOH}$ 형태를 나타내고, xanthene ring과의 강한 결합을 유지하게 된다. 만일 phenyl ring의 COO^- 와 xanthene ring의 9번째 탄소의 positive charge가 강하게 결합을 하게 되면 xanthene ring의 π 전자의 콘쥬게이션이 불가능하게 될 것이다. 따라서 이 경우는 xanthene ring의 콘쥬게이션 계가 더 안정하게 되므로 λ_{\max} 값이 증가하는 청색 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 9번

째 탄소의 양전하 사이의 결합을 약화시키고 따라서 xanthene ring의 콘쥬게이션 계가 안정화되면서 DIDMP는 단파장으로 이동하게 될 것이다. 그러므로 용매가 양성자를 잘 주는 메탄올의 경우 단파장으로 이동함을 확인하였다.

산 첨가에 따른 열 변색 현상에서의 엔탈피 변화량도 측정하였다. 산에 의한 DIDMP의 반응은 다음과 같다.



L은 lactone 형태의 DIDMP이고 H^+ 는 산이다. 그리고 C는 protonated 형태의 open form의 DIDMP이다. 따라서 산에 의한 평형 상수는 다음과 같다.

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

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

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

이때 $[H^+]_0$ 는 초기에 가해진 산의 농도이다. 본 연구에서 실험한 온도 영역인 $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 에서는 일반적으로 용액의 밀도가 온도에 따라서 비교적 선형적으로 비례함을 알 수 있다. Van't Hoff식을 이용하면 엔탈피 변화량을 측정할 수 있다. 산을 첨가한 경우는 온도의 증가에 따른 열린형의 흡광도 변화가 나타남을 알 수 있다. 그 예로 메탄올 용매 하에서 DIDMP의 경우 ΔH° 값은 -10.9 kJ/mol 임을 확인할 수 있었다.

엔탈피 변화량을 측정하기 위하여 닫힌형에서 양성자형으로의 평형 상수를 측정하였다. 평형 상수를 이용하여 열역학적인 함수들을 구하는 방법은 다음과 같다. 먼저 산이 첨가되지 않은 DIDMP의 닫힌형의 흡광도로부터 몰 흡광 계수를 구할 수 있다. 즉, Fig. 3은 DIDMP의 닫힌형의 농도 변화에 따른 UV-Vis spectra이다. 농도가 제일 낮은 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 경우 273 nm에서의 흡광도는 0.279이고, 농도가 제일 진한 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 은 273 nm에서 흡광도는 1.624이다. 따라서 농도 변화에 따른 흡광도의 변화로부터 DIDMP형의 몰

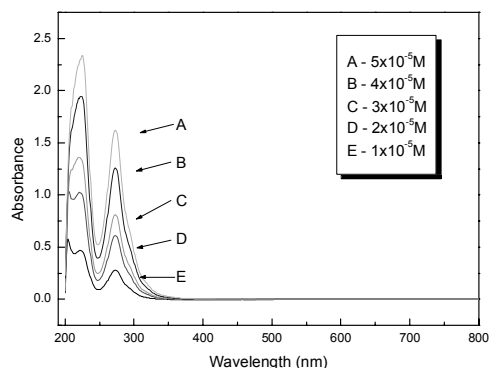


Fig. 3. The UV-Vis. spectra of closed form of 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide in various concentration.

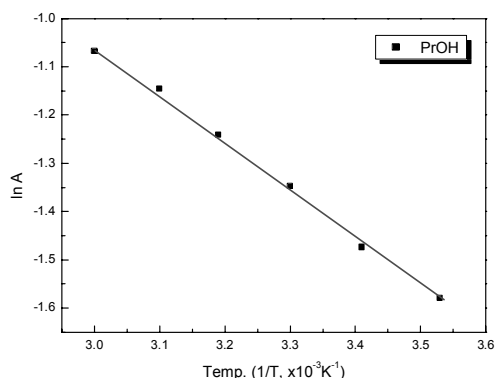


Fig. 4. Plots of $\ln A$ vs. $1/T$ for open form of 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide in propanol.

흡광 계수를 구할 수 있다. 메탄올 용매에서 DIDMP의 닫힌형의 몰 흡광 계수는 $43000 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이다. 따라서 열린형과 닫힌형의 농도비로써 평형상수 값을 계산하여 온도 변화에 따른 엔탈피 변화량을 측정하였다. Fig. 4는 DIDMP를 프로판올 용매 하에서 spectrum으로부터 온도에 변화에 따

른 $\ln A$ 를 도시한 그래프이다. Fig. 4로부터 계산된 DIDMP의 엔탈피 변화량은 -8.04 kJ/mol 이다. 따라서 DIDMP의 경우 온도의 변화에 따른 흡광도의 변화는 열 변색 현상이라고 예측할 수 있다. Van't Hoff식을 이용하여 계산된 엔탈피와 기타 열역학적 함수들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 엔탈피 변화량이 음의 값을 보이는 것은 열린형이 닫힌형보다 에너지가 안정하다는 것을 의미한다. 용매의 양성자 주개의 크기와 엔탈피 변화량에는 용매와 시료의 상호작용이 있음을 볼 수 있는데 엔탈피 변화량의 의미는 평형위치에 따라서 그 값의 차이를 보이고 있으며, 본 실험에서 나타낸 결과 모든 용매에서 평형은 양성자형이 생성되고 평형 위치는 열린형으로 존재함을 확인하였다. 또한 평형상수로부터 Gibb's의 자유에너지와 엔트로피 등 열역학적인 데이터를 계산하였다. 따라서 엔탈피 변화량의 명확한 해석이 앞으로의 과제가 될 것이다. 이와 같이 저장 물질의 기본 재료가 되는 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethyl-amino)-2-methylphenyl]phthalide의 열역학적인 함수들은 새로운 화합물의 합성이나 기타 응용분야에서 널리 이용 될 수 있는 기본 자료를 제공할 수 있다.

인 용 문 헌

1. J. H. Day, *Chem. Rev.*, **1963**, 63, 65.
2. J. H. Fuhrhop; D. Fretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4287.
3. Hinckey, D. A.; Seybold, P. G.; Borris, D. P. *Spectrochim. Acta* **1986**, 42A, 747.
4. Arbeloa, I. L.; Rohatgi-Mukherjee, K. K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 474.

Table 1. Thermodynamic parameters of 3-(1,2-diethyl-3-indolyl)-3-[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]phthalide

	K	$\Delta H^0 (\text{kJ/mol})$	$\Delta G^0 (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0 (\text{J/mol} \cdot \text{K})$
MeOH	14.7	-10.9	-6.66	-22.4
EtOH	18.7	-15.2	-7.26	-24.4
PrOH	19.0	-8.04	-7.29	-24.5
BuOH	3.30	-12.8	-3.01	-10.1
CH ₃ CN	10.6	-17.3	-5.85	-19.7
DMF	7.08	-18.8	-4.85	-16.3
THF	56.7	-12.2	-10.0	-33.6

5. Rosemthal, I.; Peretz, P.; Muszkat, K. A. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 350.
 6. E. O. Holmes, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 4, 1037.
 7. S. Nakata; M. Yamata; T. Ito, M. Hujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 2723.
 8. R. N. Macnair, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 5, 1945.
 9. Xiaowu Yu; Yanhua Luo; Wenxuan Wu; Qing Yan; Gang Zou; Qijin Zhang, *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 3015.
 10. Kazuaki Furukawa; Keisuke Ebata; Daizo Ichikawa; Nobuo Matsumoto, *Marcromolecules*, **2003**, 36, 7681.
-