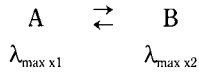


색소 재료(II)

이영희 · 김경환
부산대학교 섬유공학과

1.7 chromism

색소의 색조가 외계의 영향에 따라 변화하는 현상을 chromism이라 부른다. 아래 식에서 물질 A에 외부에서 물리적 자극을 가하면 흡수 파장이 다른 B를 생성하게 되고, 그 자극을 없애든지 다른 에너지를 가하면 A로 되돌아 가는 현상으로, 최초에 가해지는 에너지에 따라 光 : photochromism, 熱 : thermochromism, 電流 : electrochromism, 壓力 : piezochromism, 용매 : solvatochromism, pH : halochromism 등으로 분류된다.



위 식에서 광을 조사하는 경우를 생각하여 보자. 그림 6(a)와 같이 A는 전자 여기 상태를 거쳐서, 한분자적으로 A보다도 열역학적으로 불안정한 B를 생성하므로 B는 자발적으로 A로 되돌아 올 가능성이 있다. B→A의 열적으로 진행되는 역방향은 온도, 용제의 극성, 점도 등의 환경에 크게 영향을 받는다. 만약 A와 B 사이에 에너지 차이가 작아서 A와 B 사이에 열평형이 성립된다면(그림 6(b)) 그 계는 thermochromism도 나타난다.

어느 온도에서의 광조사는 열적으로 생성되는 B보다도 다량의 B를 생성하게 되어 비평형 상태를 만드나 광을 제거하면 그 온도에서의 열평형 상태를 실활해 버린다. 그러한 photochromism을 나타내려면 B→A의 반응 속도가 느린 저온에서, 혹은 고체상태에서의 광조사가 필요하다. 또는 열적으로는 얻어지지 않는 에너지장벽이 높은 B(그림 6(c))도 광조사에 의해 생성하고, 여기광과는 다른 파장의 광 조사로 B→A 반응이 진행되는 경우도 있다(이 예는 드물다).

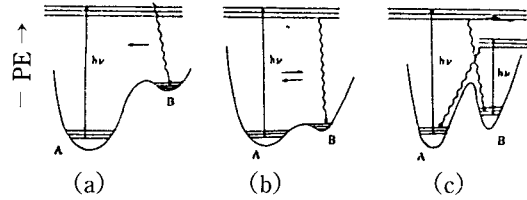


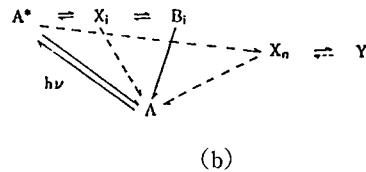
그림 6.

1.7.1 photochromism

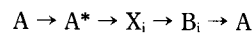
광화학 반응은 일반적으로 다음과 같이 나타난다.



여기서 광의 조사에 의해 가역적으로 색의 변화를 일으키는 경우를 photochromism 또는 phototropy라고 부른다. Luck 등에 의하면 이 경우 위의 식 (a)는 아래의 식 (b)와 같이 확장시킬 수 있다.



여기서 Y는 광화학 최종 생성물이며 i와 n은 여러가지 phototropy 상태 B와 다른 중간 상태 X가 발생할 수 있는 것을 나타낸다. 따라서 phototropy는 (b)에서의 천이



로 나타낼 수도 있다. 한편 G. H. Brown은 photo-

1.7.1.2 라디칼 개열에 의한 포토크로미즘
bis(2, 4, 5-triaryl) imidazol

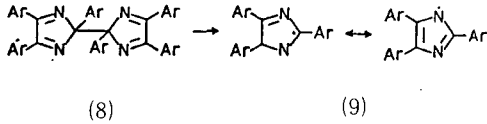
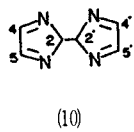


표 18. Photochromic bis-imidazol

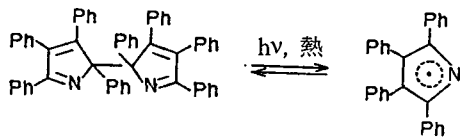


치 환 기	융점(°C)	흡수밴드λ(ε)		용 제 온 도
		기저상태	照射	
2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexaphenyl	199~201	280(28500)	347(1100), 520(SH), 554(190) 562 투과	벤젠 15 고체 15
2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexa-p-tolyl	194~195	황색	589	고체 15
2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexa-p-chlorophenyl	213~214	황색	586	고체 15

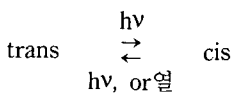
무색-황색의 bis(triaryl) imidazol(8)의 용액 또는 고체에 광조사하면 착색된 안정한 라디칼(9)를 생성한다. 그 예를 표 18에 나타내었다.

이와 같은 포토크로미즘을 최초로 발견한 사람은 林, 前田이며 lophine(2, 4, 5-triphenylimidazol)이 산화할 때의 화학발광 현상을 연구하는 중에 발견한 것이다.

Bis(tetraphenyl)pyrole도 아직까지는 bis(tri-phenyl)imidazol과 같은 거동을 하는 것으로 알려져 있다.



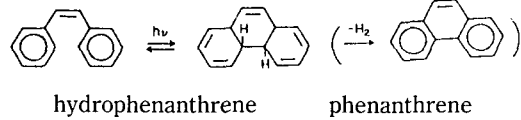
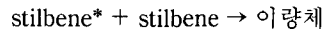
1.7.1.3 cis-trans 이성화에 의한 포토크로미즘
이 이성화 과정은 다음과 같이 표현할 수 있다.



원리적으로 적어도 trans→cis와 역방향 양쪽이 적당한 파장의 광선을 조사시키면 일어난다. 또한 trans체는 열역학적으로 안정하므로 cis체를 trans체로 변하게 하는 열(암) 반응도 일어난다.

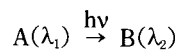
단일 ethylene 결합으로 이성화를 하는 화합물(Stilbene)

Stilbene은 heptane 용액 중 실온에서 조사하면 trans체(λ_{max}(ε) : 294(27,950)는 cis체(λ_{max}(ε) : 272(10,000)로 된다. 그러나 반응은 더욱더 진행하여 이량체를 생성하고 다음 cis-stilbene의 폐환에 의해 오렌지 화합물 dihydrophenanthrene을 생성한다.



치환 stilbene의 광이성화와 흡수 스펙트럼의 예를 표 19에 나타내었다.

chromism을 <단일 화학종이 명확하게 다른 흡수 스펙트럼을 가지는 2개의 상태 사이에서 가역적으로 변화하는 것, 이와 같은 변화는 적어도 한 방향으로 전자 방사에 의해 유기되는 것이다>라고 정의하고 있으며, 이 정의에 의하면 photochromism은 다음 식과 같이 간단히 나타낼 수가 있다.



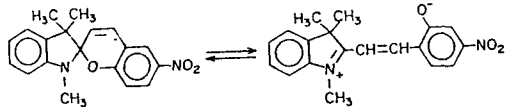
이 반응을 유기하는 방사, 흡수 스펙트럼의 변화는 보통 자외, 가시 또는 적외영역이다. 한 방향의 반응은 열적으로 유기되어 보통은 자연적으로 일어난다. 단일 화학종 A는 분자 또는 이온이며

생성물 B도 역시 단일 화학종이다. 그 대표적인 예를 표 17에 나타내었다.

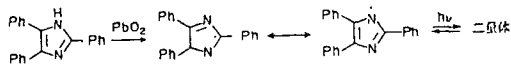
6-nitro-1',3',3'-trimethylspiro- 開環構造
(2H-1-benzopyrane-2,2'-isodoline) 青色

표 17. 포토크로미즘의 예(Brown)

1. 이온 개열에 의한 포토크로미즘(Spiropyrane)



2. 라디칼 개열에 의한 포토크로미즘(Bisimidazole)



3. 시스-트랜스 이성화에 의한 포토크로미즘 (Azobenzene)



4. 호변이성화에 의한 포토크로미즘(Hydroxy-Azomethine H이동)

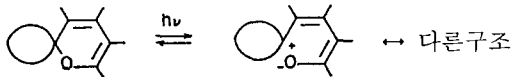


담황색(enol)

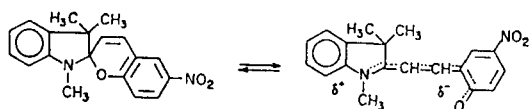
적색(keto)

1.7.1.1 이온 개열에 의한 포토크로미즘 스피로피란류

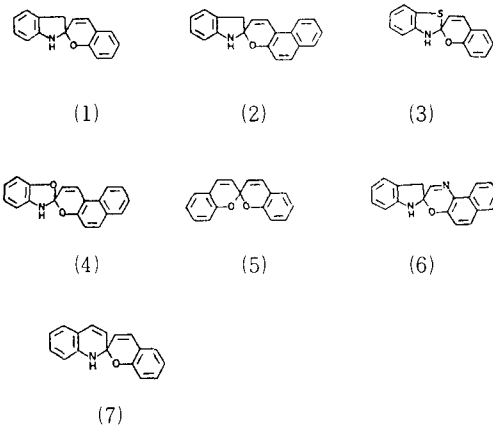
피란환의 1,2-단결합이 이온개열 후 생성하는 쌍성 이온이 공명에 의해 안정화하는 스피로피란류는 광에 의해 다음과 같은 반응을 한다.



포토크로미한 스피로피란류는 수백 종류로 알려져 있으나 isodorinobenzopyrane류만도 수백에 이르며 그 예를 들면 다음과 같다.



스피로구조의 화합물은 무색이나 광에 의해 개환 구조를 취하면 착색한다. 이 개환 구조는 본질적으로는 메로시아닌염료와 같은 구조이므로 착색할 수 있다. 즉 쌍성이온구조에 해당하는 비이온성 orthoquinoid 구조의 mesomer로 표현되는 것은 메로시아닌염료와 같게 되며 화학적, 물리적 성질은 메로시아닌염료와 똑 같게 된다. 스피로이소트릴벤조피란류(1) 외에 나프토피란류(2), 스피로벤조티아조릴체(3), 벤조옥사조릴체(4), 스피로피라노피란(5), 스피로이소트리노나프톡사딘(6), 스피로키노리노 및 피리디노피란체(7) 등을 들 수 있다.



치환 stilbene의 광이성화의 기구에 대한 상세한 연구는 없으나 많이 연구되어 있는 무치환 stilbene의 기구와 같은 모양으로 가역적으로 cis-trans 이성화가 일어난다고 생각되고 있다.

각종 치환 stilbene의 광이성화 현상을 계통적으로 조사한 결과 다음과 같은 것을 알 수 있다.

1. cis-trans 이성화의 양자수율(ϕ_c)은 온도에 의존하지 않고 cis-stilbene으로 부터의 형광은 저온에서의 단단한 용제중에서를 제외하고는 관찰되지 않는다.

2. trans-cis의 양자수율(ϕ_r)은 온도 의존성이 크며 온도가 낮아지면 감소한다. 이 온도 효과는 환치환기의 원자수와 관계가 있으며 stilbene에서는 최대이며 4-bromostilbene에서는 거의 영향이 없다. 그리고 대부분의 경우 ϕ_r 는 한계고온값에 달한다(대체로 실온에서). Cisstilbene과 다르게

표 19. 치환 stilbene의 광이성화 예

치 환 기	용제, 온도	Trans		Cis	
		λ_{\max} , nm	ϵ	λ_{\max} , nm	ϵ
4-CH ₃ O	MCH-IP ^a , 25°C	310	29,000	~287	~13,000
4-dimethylamino	MCH-IP ^a , 25°C	340	32,000	~320	~14,000
4-nitro	MCH-IP ^a , 25°C	340,	32,000	~320	~14,000
3-nitro-4'-dimethylamino	Cyclohexane	361,	33,500		
4-nitro-4'methoxy	MCH-decaline	374,	31,000	~350	~10,000
	Methanol	387,	25,000		
4-nitro-4'-dimethylamino	MCH-decaline	425,	33,000	~410	~12,000
	Benzene	432,	29,950	418	8,790

^a Methylcyclohexane + isopentane

trans체는 형광을 발한다. 형광 양자 수율(ϕ_f)는 온도가 낮을수록 증가하고 한계저온값에 달한다.

3. stilbene의 광이성화는 이른바 삼중항 증감제를 사용하여 간접적으로 행한다. 이 경우 stilbene의 삼중항상태를 통하여 이성화한다고 생각되나 중요한 것은 이 높은 에너지 증감제를 이용하여 증감이성화의 양자수율이 직접 광이성화의 양자수율(stilbene, 4-bromostilbene, α -methylstilbene)과 거의 같다는 것이다.

1.7.1.4 호변이성에 의한 포토크로미즘

호변이성이라는 것은 일반적으로 가역적 상호변환을 말하고 포토크로미즘 호변이성이라는 것은 광의 조사에 의해 이성체 평형이 일어나며 그 이성체의 전자 흡수 스펙트럼이 크게 달라지므로 역학적인 변색이 일어나는 것을 말한다. 주요한 포토크로미즘 호변이성으로서는 수소이동호변이성(prototropy)과 주변환상반응(pericyclic reaction)에 의한 호변이성이 있다. 후자의 호변이성에는 원자가이성반응에 기인하는 것으로 환상부가반응에 의한 것이 있다.

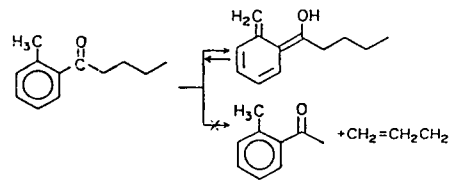
수소이동호변이성

Keto-enol 광호변이성

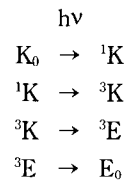
Alkyl-carbonyl 수소이동

ortho 치환 phenylketone류에는 대부분 가역적 광 enol화 반응이 관찰된다. 이 분자반응은 carbonyl 산소에 γ 수소가 이동하는 Norrish type II 형의 반응과 매우 유사하다. 그러나 o-alkylphenylketone의 광 enol화 속도는 type II 광탈리 반응보다 훨씬 빠르다. 이것은 o-methylvalerophenone과 va-

lerophenone의 광거동으로 설명할 수 있다. 후자는 $\phi \sim 0.45$ 로 광탈리반응을 행하나, ortho 위치에 methyl기가 도입되면 광 enol화반응(10 a)이 진행하여 광탈리반응(10 b)은 일어나지 않는다.

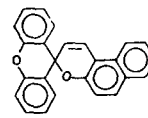
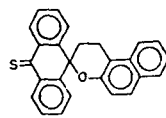
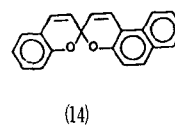
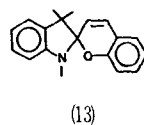
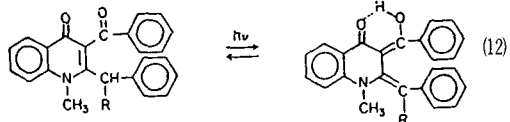
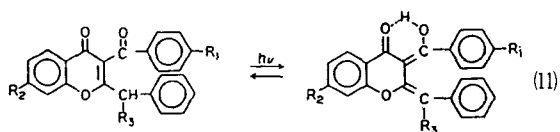


o-alkylbenzophenone의 섬광분해연구의 결과 ketone의 enol화는 ketone의(n, π^*)의 삼중항상태를 거친다고 생각된다. 이 기구는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다. 여기서 K_0 , 1K , 3K 는 각각 ketone의 기저상태, 최저여기1중, 3중상태를 표시하고, E_0 , 3E 는 enol의 기저, 3중상태를 표시한 것이다.



잠재적으로 photoenol 성능이 있는 ketone 중에 성 포토크로미즘을 나타내는 것으로서는 2-benzyl-3-benzoylchromone류(무색→오렌지)와 N-methyl-quinoline유사체(무색→적)이 알려져 있다.

이것은 (1), (2)에 나타낸 것과 같이 photoenol이 다른 carbonyl기에 의해 안정화되기 때문이다.

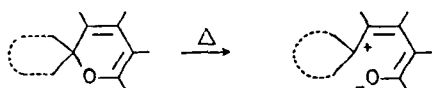


1.7.2 thermochromism

Chromism에 있어서 외부에서의 물리적 자극이 熱인 경우를 thermochromism이라고 부른다. thermochromism을 나타내는 유기 화합물은 용액을 가열하면 착색되고, 냉각시키면 원래의 색으로 되 돌아 간다. 결정을 가열하는 경우는 용점에서 급격히 착색되나 냉각 고화하면 원래의 색으로 되 돌아 간다. 이것은 2개의 분자종간의 평형에 의한 것이며, spiropyran의 이온 개열, 입체이성체간, keto-enol, lactim-lactam 호변이성, 결정구조 간의 평형 등이 알려져 있다.

1.7.2.1 Spiropyrane류

Spiropyrane 화합물의 thermochromism의 기구는 같은 화합물의 포토크로미즘의 기구와 같은 모양으로 “무색의 spiro 화합물”과 spiro 탄소와 環산소 사이 결합의 이온개열에 의해 생기는 평면성의 “open된 형의 착색물”과의 사이의 평형에 열에너지가 관여하는 것이다.



예를들면 N, 3, 3-trimethyliso(13)은 沸騰 diphenylether 중에서 紫色으로, 5, 8'-dimethoxy체는 용융하면 강한 靑色, 沸騰 diphenylether 중에서 紫色을 띤다.

Benzo-β-naphthospiropyran (14)는 용융하면 紫色, 沸騰 벤젠 중에서는 winered, β-naphtho (15)는 용융하면 진한 赤色, 沸騰 diphenylether 중에서는 pink, xentho-β-naphthospiropyran (16)는 용융하면 진한 赤色, 沸騰 diphenylether 중에서는 赤色을 띤다.

일반식(17)로 표시되는 화합물은 thermochromism을 나타내는 것이 많으므로 thermochromice-

1.7.2.2 Thermochromic ethylene(bianthrone, dixanthylene, xanthylidine 등)

ethylene이라고 불리어지나 표 20에 나타낸 바와 같이 X의 차이에 따라 포토크로미즘, piezochromism을 나타내는 것을 알 수 있다.

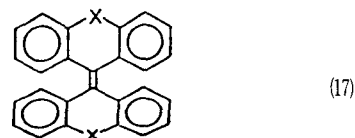


표 20. Thermochromic ethylene의 chromism

(17)의 X	chromotropism		
	photo	thermo	piezo
C=O	+	+	+
O	+	+	
N-CH ₃		++	
C=O(1, 1, dimethyl)	+		

* MgO 상에 흡착

Biantron(X=C=O)는 lemon yellow의 결정이나 용융하면 녹색으로 된다. 최근 Fischer들의 연구에 의해 착색 중의 구조는 9, 9' 사이의 이중결합의 비틀림의 정도 및 環의 折曲의 차이에 따라 기저상태(그림 7의 A형)로부터 B의 형으로 이성화가 행해지는 것이 잘 알려져 있다. Biantron에 광조사하면 B외에 C, E, F의 이성체가 생긴다. 이중 C는 앞서 설명한 전자환화반응물이나 E, F는 아래 식에서 나타낸 A의 입체이성체이다. 4, 4'-위치에 치환기가 있으면 필요한 비틀림이 방해받으므로 thermochromism은 방해된다. 4, 4'-dichloro-체는 biantron보다 고온에서 처음으로 ther-

mochromism을 나타낸다. 2, 3, 2', 3'-dibenzo-체는 냉용액은 황색, 열용액은 연한 올리버그린 색을 띤다. 또는 1, 2, 1', 2'-dibenzo-체 용액은 冷時 黃, 熱時 강한 綠色으로 된다. Dixanthylene는(X=O)

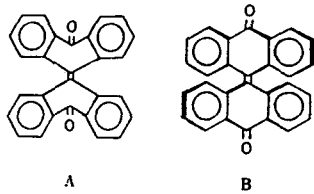
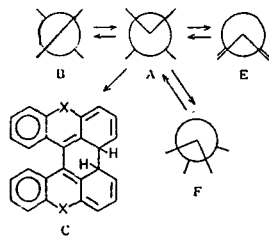


그림 7.



은 180°C에서 무색, 가열하면 靑味綠, 용융하면 深靑綠, 다른 치환체도 거의 같은 thermochromic 거동을 나타낸다.

1.7.2.3 CT에 의한 thermochromism

부피가 큰 치환기를 가진 전자공여체(D)와 전자수용체(A)에 의해 생기는 CT착색은 상온에서 착색하여 있으나 냉각하면 무색으로 된다(逆 thermochromism). 예를들면 tetraisopropylbenzene(D)과 tetracyanoethylene(A)는 용액 중에서 진한 赤紫色의 착색을 만드나 저온에서는 무색으로 된다.

Fuhrhop들은 최근 수용성 4, 4'-bipyridinium 유도체(18)와 benzidine의 1 : 2의 혼합물의 벤젠 용액이 실온에서 赤味를 띠는 색을 나타내나 15°C에서는 靑味色, 5°C에서는 暗靑色으로 되는 것을 발견하였다. 이 착색기구는 benzidine과 (18)의 양전하를 가진 질소와의 사이에 그림 8과 같은 전하 이동이 일어나기 때문이라고 생각된다. 이 집합체는 점차 크게되어 침전한다.

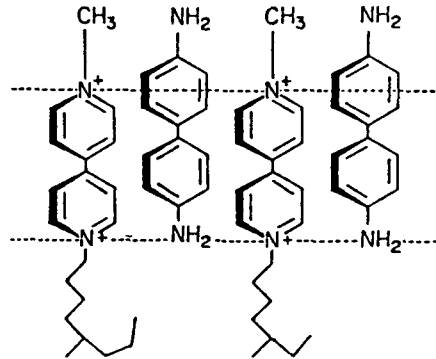
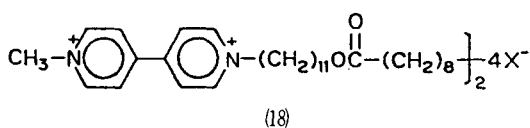
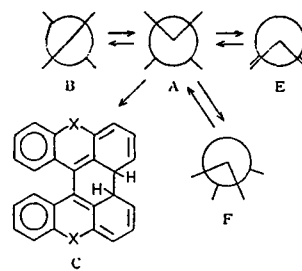


그림 8. (18)과 benzidine 사이의 청색 회합체 모델.

1.7.2.4 라디칼 기구에 의한 thermochromism

4, 4'-bipyridinium 유도체의 cation radical(19 a~d)는 4급 bipyridinium염유도체를 아연으로 환원시킴으로 얻어지며, 산소를 제거한 용액 중에서는 +100°C에서 -100°C의 범위에서 thermochromism을 반복하여 나타낸다는 것이 Evans들에 의해 분명해 졌다. 이 cation radical은 저온에서는 아래 식과 같이 이량화되어 있는 것이 흡수스펙트럼, ESR, ENDOR의 측정으로 추정된다. 이량화의 구조는 명확하지 않으나 2개의 cation radical의 π 궤도와 π' 궤도 사이의 중첩에 의한 이량화가 아닌가하고 추정하고 있다.

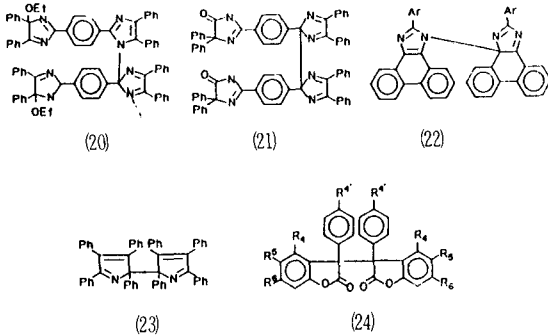


- 19 a=R : O N-C-CH₂⁻, X⁻ : Cl⁻
- 19 b=R : ethyl, X⁻ : Cl⁻
- 19 c=R : phenyl, X⁻ : Cl⁻
- 11 d=R : o, m, p-tolyl, X⁻ : Cl⁻

(19)의 결합의 radical 개열에 의해 thermochromism을 나타내는 것은 포토크로미즘에서 나타난 triarylimidazol 유도체 (20), (21), (22)외에도 (23), (24)도 알려져 있다.

1.7.3 piezochromism

Piezochromism을 나타내는 화합물은 thermochromism도 나타내는 경우가 있다. Biantron(17, X = C=O)와 (17, X=O), (23), (24)이 알려져 있다. 결정이 부서져서 유압기에 의한 가압에 의해 착색

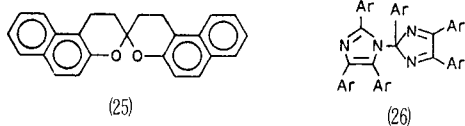


되나, 에테르의 증기에 접촉되면 원래대로 되돌아간다. Biantron의 가압에 의해 얻어진 녹색화합물

표 21. Thermochromic 硫黄化合物

diphenyldisulfido	無色固體→黃色熔融
p, p'-dibromodiphenylsulfido	無色熱溶液黃色
β-dinaphthyldisulfido	微黃色, 黃色熔融, 熱溶液濃黃色
α-dinaphthyldisulfido	無色固體→黃色熔融, 熱溶液濃黃色
4, 4'-dicarboethoxy-1, 1'-dinaphthyldisulfido	無色固體→黃色熔融, 熱溶液濃黃色
9, 9'-dianthryldisulfido	오렌지固體, 오렌지赤熔融
1-naphthylphenylthioketone	冷溶液靑色, 熱溶液靑綠

Spiropiran 유도체 중에도 thermochromism을 나타내는 것이 있다. 지금까지 알려져 있는 것은 (25)뿐이나 다른 것에도 piezochromism을 나타내는 것이 있을 것이라고 생각된다.



공간적으로 혼잡한 화합물의 piezochromism의 예로서는 (26)이 있다. 이것의 piezodimer를 석영 유발로 갈아 으개면 적자색의 분말이 얻어지며, ESR의 spin 농도는 갈아 으개기 전의 10³배로 증

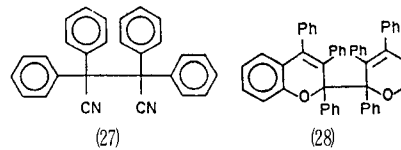
의 흡수 스펙트럼은 가열에 의해 얻어진 녹색의 여러가지 스펙트럼과 같아져 그림 9의 B형이 생성된다고 추정된다.

Triarylimidazolyl radical은 1, 2, 4-위치에 이량화할 가능성이 있으며 단순한 radical에서는 1-2 및 1-4 dimer가 photo 및 thermochromism을 나타내며, 2-4 dimer는 광에 민감하지 않는 것으로 잘 알려져 있으나 (20)에서는 1-2 dimer가, (21)에서는 2-2 dimer가 photo, thermo, piezochromism을, (22)에서는 1-4 dimer가 thermochromism을 나타내는 것으로 알려져 있다.

1.7.2.5 硫黄化合物

많은 유황화합물 특히 disulfido류는 thermochromism을 나타내는 것으로 알려져 있다. 표 21에 그 예를 들었다. 이들 diaryldisulfido류 및 thioketone류의 thermochromism은 가열에 의해 근자의 부의 흡수 밴드가 넓어지고 평할화되기 때문이라고 생각된다.

가하여 그 때 radical 분리가 추정되고 있다.



1.7.4 electrochromism

물질이 전기 에너지에 의해 색변화하는 현상을 electrochromism이라고 부른다. 이 변화가 물리적 변화인 경우에 대해서는 뒤 solvatochromism에서 언급한다. 여기에서는 display 등에 응용되고 있는 전기화학적 산화 환원에 의한 변색을 취급한다. 환원발색형(R형), 산화 발색형(O형), 금속착체의 전하 변화에 의한 산화 환원으로 발색하는 형(RO

형)이 있다.

대표적인 예는 다음과 같다.

R형

Biorogen류, anthraquinone류, pyridinium, 방향족 4급아민류, phthalicacidester류, phenanthroline 철착체

O형

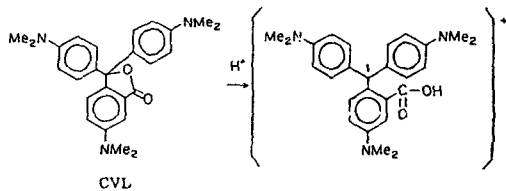
Piraroline류, styl류, phenothiazine류, azol류, fluoran류, triphenylamine, diphenylamine류

RO형

Diphthalocyanine, borpyrine류

1.7.5 halochromism

산의 첨가에 의해 무색의 유기 화합물이 발색하는 현상을 halochromism이라고 부른다. 무색의 crystalvioletlactone(CVL)이 산성화합물과의 접촉에 의해 靑色을 띄우는 것이 그 예이다. 감압, 감열기록지용으로 이용되고 있는 화합물은 거의 모두 이 현상을 이용하고 있다. 산성물질로서는 감압용으로 活成白土, phenol수지, 아연 salicylate 등이, 감열용으로는 Bisphenol A가 이용되고 있다.



1.7.5.1 감압지용 halochromic 화합물

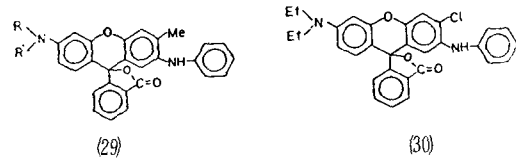
감압용지의 halochromic 화합물(구미에서는 color former이라고 부른다)로서는 triphenylmethanepthalide계, fluoran계, leucooran계, spiropyrane계, rhodaminelactame계, triphenylmethane계 등이 있다. 이 color former를 alkylnaphthalene 등의 용제에 녹여 젤라틴 등의 고분자 물질에 microcapsule로 하여 上葉紙의 아래 면에 바른 현색제는 下葉紙의 윗면에 도표한 것을 이용하여 上下葉合시켜 필기를 행하면 필압으로 microcapsule이 파괴하여 산성물질과 color former가 반응하여 발색하는 것이다.

1.7.5.2. 감열기록지용 halochromic 화합물

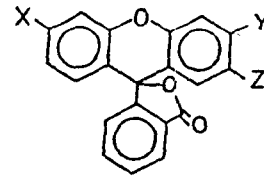
감압기록지도 감압복사지와 같은 모양으로 halochromism을 이용하는 것이나 color former와 bisphenol이 binder 중에 분산 상태로 도포되어 있

으며 이 상태에서는 발색하지 않으나 thermal head 등에서 가열하면 가열 부분만이 용해하여 halochromism이 일어나게 된다.

감열용 color former는 감압용과 같은 모양이나 감압용의 것 중 제한되어 사용되고 있다. CVL의 표 22중 No. 3, 7, 9, 10 등이 사용되고 있다. CVL은 computer 등의 printer용 감열기록지에 이용되고 있으나 내광성, 내약품성이 좋지 못하다. Facsimile용의 감열기록지는 단지 검은색만 발색하는 color former가 이용되고 있으나 표 22중의 No. 7, 9, 10 외에 (29), (30)이 실용화되고 있다.



- a R=Et
R'=i-Am
- b R=R'=n-Bu
- c R=Et
R'=Tetrahydrofurfuryl



1.7.6 solvatochromism

용제의 극성 변화에 따르는 용액의 자외/가시 흡수대의 위치(때에 따라서는 강도)가 현저하게 변화하는 것을 solvatochromism이라 부른다. 용제의 극성이 증가함에 따라 천색이동하는 경우는 - (負)solvatochromism, 심색이동하는 경우를 + (正)solvatochromism이라고 부른다.

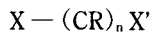
흡수스펙트럼의 용제 효과는 발색단 및 전자 천이에 관계한다. 특히 관계가 깊은 것은 π→π*와 n→π* 및 CT 흡수이다. 일반적으로 π전자를 가지고 있는 유기 화합물은 理想 π전자구조에 따라 3가지로 분류된다. 즉 방향족화합물, polyene류, polymethine류이다.

이 중에서 polymethine류는 방향족화합물 및 polyene류와 다른 전자 구조를 가지고 있다. 즉 공역쇄상분자로 결합길이가 같으며 전하가 쇠에 교

표 22. Fluoran계 halochromic 화합물

No.	X	Y	Z	색상
1	CH ₃ O	CH ₃ O	H	黃
2	Cyclohexylamine	Cl	H	橙
3	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	Cl	朱
4	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N	赤
5	(C ₂ H ₅) ₂ N	H	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N	綠
6	(C ₂ H ₅) ₂ N	H	C ₆ H ₅ NH	綠
7	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	C ₆ H ₅ NH	黑
8	Pyrrolidinyl	CH ₃	C ₆ H ₅ NH	黑
9	N-cyclohexyl-n-methylamine	CH ₃	C ₆ H ₅ NH	黑
10	N-p-tolyl-N-ethylamine	CH ₃	C ₆ H ₅ NH	黑

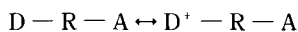
호로 변화하는 전자구조로 일반 식은 다음과 같이 나타내며 (n+3)π계 (n=1, 3, 5, 7……)이다.



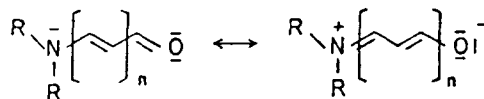
R=H 혹은 다른 치환기

X, X'=쇄말단원자(N, O, P, S) 또는 원자기 X=X'일 때는 polymethine염료(X, X'=N인 경우는 cyanine염료, X, X'=O인 경우는 oxonol염료), X≠X'일 때는 meropolymethine염료(X=N, X'=O인 경우는 merocyanine염료)라고 부른다.

이 중에서 흥미를 끄는 것은 meropolymethine염료, 특히 merocyanine염료이다. 그 전자 구조는 X와 X'의 성질과 용제의 극성에 따라서 polyene와 polymethine 중간의 전자 구조를 취한다. 이들 계는 공역계 R에 전자공여성기 D와 전자수용성기 A가 결합하여 있으므로 다음 2개의 mesomeri 구조로서 나타낼 수 있다.



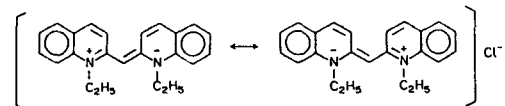
다음의 vinylogmericyanine염료(n=0, 1, 2,……)가 그 예이다.



이 전자 천이는 D기와 A기 사이의 분자내 전하이동과 관계하고 있으므로 여기상태의 쌍극모멘트(μ_e)는 기저상태의 쌍극모멘트(μ_g)와 분명히 다르

다.

π전자를 가지고 있는 분자의 기저상태와 여기상태의 전하 분포가 현저하게 다르면 현저한 solvatochromism이 나타난다는 것이 실험적으로도 분명하다. 예를 들면 D, A기를 가지고 있지 않는 방향족화합물(benzene), polyene류(lycopene, carotenoid, polyene), 대칭성 polymethine염료(cyanine(31))는 기저상태와 여기상태의 전하 분포에 거의 차이가 없으므로 용제를 methanol에서 pyridine으로 변하게 하여도 그 흡수 스펙트럼은 약간의 변화를 나타낼 뿐이다.

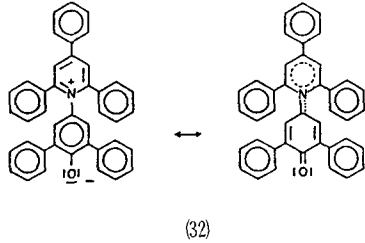


(31)

그러나 이들 비극성화합물과 비교하여 쌍극성 meropolymethine염료 특히 merocyanine염료의 자외/가시 스펙트럼에 미치는 용제의 효과는 매우 크다. 이것은 주로 전자가 천이될 때 쌍극모멘트의 변화에 의한 것이다.

Pyridium-N-phenoredbetaine (32)이 그 예이며 지금까지 알려진 것 중에서 최대의 -(負)solvatochromism을 나타낸다.

즉 용제를 diphenylether에서 물로 바꾸면 흡수극대는 9,730cm⁻¹(357nm) 이행한다. 이 betaine염료는 methanol중에서 赤色, ethanol중에서 紫色,



isoamylalcohol중에서 靑色, aceton중에서 綠色, phenetole중에서 黃色으로 가시전영역의 색을 나타내므로 용제 극성의 경험적인 측정에 이용되고 있다(E_T).

+, - solvatochromic염료의 중요한 것을 표 20에 나타내었다.

표 20. 대표적인 solvatochromic염료(Reichardt)

No.	分子式	μ_g (cm)	μ_e (cm)	ν (非極性溶劑) (cm^{-1})	ν (極性溶劑) (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})
a. 正(+) 의 solvatochromic염료						
1.		—	—	17,790 (isooctane)	13,390 (lutidine-水 20 : 80)	4,400
2.		17	43	27,400 (cyclohexane)	23,230 (水)	4,170
3.		26	—	30,170 (n-hexane)	26,140 (水)	4,030
4.		46	99	18,800 (methylcyclohexane)	14,810 (etanol)	3,990
5.		26	60	25,000 (cyclohexane)	21,280 (水)	3,720
6.		19	25~30	18,120 (cyclohexane)	14,970 (水)	3,150
7.		9	—	43,370 (isooctane)	41,220 (水)	2,150
8.		0	0	20,830	18,830	2,000
9.		—	—	19,190 (benzene)	18,180 (methanol)	1,010
10.		0	0	17,010 (CCl_4)	16,130 (DMSO)	880
11.		28	63	24,100	23,500	600

No.	分子式	μ_g (cm)	μ_e (cm)	ν (非極性溶劑) (cm ⁻¹)	ν (極性溶劑) (cm ⁻¹)	Δ (cm ⁻¹)
b. 負(-)의 solvatochromic염료						
12.		49	20	12,350 (diphenyl ether)	22,080 (水)	-9,730
13.		-	-	14,600 (toluene)	24,100 (水)	-9,500
14.		-	-	16,130 (chloroform)	22,520 (水)	-6,390
15.		-	-	16,080 (chloroform)	22,170 (水)	-6,090
16.		97	63	16,390 (pyridine)	21,280 (水)	-4,890
17.		-	-	18,520 (benzene)	23,150 (methanol)	-4,630
18.		-	-	17,000 (benzene)	21,550 (水)	-4,550
19.		-	-	16,640 (toluene)	19,760 (methanol)	-3,120
20.		35	-	19,010 (benzene)	22,080 (水)	-3,070
21.		44	-	19,560 (chloroform)	22,030 (水)	-2,500
22.		48	-	27,250 (cyclohexane)	28,820 (acetonitrile)	-1,570