

금속 양이온인식 특성을 갖는 세그먼트화 공액계 고분자센서소재의 합성

나중호, 박원호, 이택승*
충남대학교 공과대학 섬유공학과

Synthesis of Segmented Conjugated Polymer based Optical Sensing Material with Metal Cation Recognition Property

Jongho Na, Won Ho Park, Taek Seung Lee*
Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

1. 서론

선택적인 이온센서의 개발은 환경적, 생리학적, 의학적 중요성에 의해 높은 관심을 받고 있다. 지금까지 전기·화학적 검출, 형광검출, 그리고 다른 광학적인 방법들에 근거한 매우 다양한 이온센서들이 연구되어 왔다. 금속이온들의 선택적인 결합은 음이온들이나 중성물질 보다 상당히 쉽게 결합하기 때문에, 금속이온 인식을 위한 형광 화학센서들의 개발이 일찍부터 이루어졌다. 또한 금속이온들과 형광 발색단의 착화합물 형성은 형광의 성질에 영향을 줄 수 있으므로, 금속이온들의 배위에 의한 형광의 변화에 의하여, 발색단 혹은 형광단은 형광 화학센서로서 사용이 가능하다.

금속이온들을 인식하는 다양한 물질들이 합성 되었고 고분자소재 인식물질들은 저분자 염료에 비하여 관심이 적었지만, 기능성재료로서 고분자 재료는 우수한 필름 형성 성질, 설계와 합성의 용이, 그리고 적은 비용 등과 같은 많은 장점을 제공한다. 이런 결과로 최근에는 비편재된 전자구조를 갖는 공액계 고분자들이 매우 큰 관심을 받고 있으며 분자인식 좌석을 갖고있는 공액계 고분자는 화학적 또는 물리적 정보를 광학적 또는 전기적 신호로 인식, 변환, 때로는 증폭 할 수 있다. 기존에 연구 되어진 고분자센서의 구조는 아자크라운, 혹은 크라운 에테르가 치환된 폴리피롤과 폴리티오펜, 그리고 칼릭스아렌이 있는 폴리티오펜 등과 같이 공액계 고분자에 이온을 감지할 수 있는 이온체를 도입한 구조이다. 이러한 인식시스템의 기본적인 특징은 그 메커니즘이 대부분의 경우 전하수송체 움직임의 저하 (정전효과), 혹은 고분자 공액구조의 파괴 (conformation 효과)에 기인한 전도도의 변화에 의한 것이다.

본 연구는 새로운 금속이온 인식 고분자시스템을 제시하였다. 새로운 금속이온 감지 고분자 재료로 유연한 스페이서를 통해 서로 분리된 공액계 발색단을 갖는 시아노기가 치환된 PPV 고분자 유도체를 합성하였다. 따라서 주쇄에 형광단과 금속인식 좌

석의 조합을 갖는 공중합체를 얻는 것이 필요 하였고 그 결과, 고분자에서 금속이온과 상호작용에 의한 정전기적 혹은 형태적인 변화들이 유도되었다. 따라서 발색단의 흡광과 형광을 측정 가능한 광학적인 신호로 변하거나 감지되는 것이 기대된다.

2. 실험

2.1 고분자 합성

250 ml 둥근 플라스크에 0.288 g (1 mmol)의 2,6-bis(4-formylphenyl)pyridine, 0.474 g (1 mmol)의 1,8-bis(4-formyl-3,5-dimethoxyphenyleneoxy)octane, 그리고 0.313 g (2 mmol)의 1,4-phenylenediacetonitrile을 넣고 질소분위기에서 메탄올/THF (15/15 ml)혼합액에 완전히 녹여 상온에서 교반시켰다. 상온에서 0.25 g (4.62mmol)의 CH₃ONa를 메탄올 1.4 ml에 녹여 주사기를 사용하여 플라스크에 천천히 떨어뜨려 준다. CH₃ONa/메탄올 용액의 투입이 완전히 끝나면, 그 후로 15분간 더 교반한다. 반응 후, 이 반응 혼합액을 2.5 ml 염산이 들어있는 메탄올 100 ml에 부어 30분간 교반시킨다. 이때 생성된 물질을 여과하고, 이 물질을 클로로포름에 용해시킨다. 클로로포름에 완전히 용해되지 않는 부분을 여과하고, 클로로포름 가용분은 그 용액을 n-헥산에 떨어뜨려 노란색의 고분자 침전물을 얻는다. 이 생성물을 65 °C 이상의 진공 오븐에서 건조하였다. 합성된 고분자의 클로로포름 가용분의 수율은 0.09 g (9%)였다.

2.2 스펙트럼 측정과 형광기기

본 실험에서 용매는 DMF로 하여 고분자 용액을 8×10^{-3} mM 농도로 하여 사용하였다. UV/Vis 흡수스펙트럼 측정은 1cm 두께의 큐벳을 사용하여 상온에서 TU-1800 광도계 (P.General Instrument)로 측정하였다. 형광측정은 흡수스펙트럼과 유사한 방법으로 형광광도계 (Perkin Elmer LS 45)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 세그먼트화 cyano-PPV 공중합체는 두종류의 디알데히드 단량체와 bis (acetonitrile)을 반응시키는 Knoevenagel 축합반응 메커니즘을 이용하여 합성하였다. 부반응을 피하려고 노력하였지만, Michael 반응 형태의 부가반응과 관계있는 가교반응의 결과로 9%의 적은 수율을 얻는데 만족하였다. 합성된 고분자 구조는 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 고분자는 FT-IR과 NMR로 구조를 확인한 결과 분자를 설계한 대로 합성되어진 것으로 예상된다. 공중합체로 만들어진 cyano-PPV의 공중합 조성은 NMR 피크를 적분하여 계산한 결과, X가 0.7, Y가 0.3의 조성을 가짐이 밝혀졌다.

이 고분자는 클로로포름, DMF, 그리고 DMSO와 같은 일반적인 유기용매에 잘 녹는 경향을 보였다. 고분자의 분자량을 GPC에 의한 측정결과, 수평균분자량 (M_n)은 2,420, 중량평균 분자량 (M_w)은 2,940 으로 측정되었다. 비교적 낮은 분자량을 갖고 있지만, 이 정도의 분자량으로 스핀-코팅 방법에 의한 광학 특성을 갖는 고분자 필름

을 얻을 수 있다. 시차 주사 열분석기 (DSC)로 열분석한 결과 T_g 는 74.8 °C, 열중량 분석 (TGA)결과 on-set T_d 는 398.7 °C인 것으로 밝혀졌다.

본 실험에서 합성한 분자인식 재료의 설계는 유기발광다이오드 (LED) 고분자와 구조적인 관련이 있는 PPV나 cyano-PPV에 기초하고 있다. 이들은 피리딜 고리와 같은 킬레이트 그룹을 갖고 있어 직접적으로 연결된다. 더욱 중요한 것은 주쇄에 긴 사슬의 메틸렌 그룹이 존재하여 고분자의 유기용매에 대한 용해도를 향상시키고 결정화도를 저하시켜 스핀코팅이나 자기조립에 의한 필름형성을 향상 시킨다.

Fig 1.에서 보는 바와 같이 고분자의 DMF 용액에서 최대흡수파장은 346 nm에서 나타난다. 이 밴드는 주쇄의 컨쥬게이트된 cyano-PPV unit의 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 결과이다. Fig 1.에서 보여주는 스펙트럼의 변화는 매우 유용하다. 이는 Fe^{3+} 의 첨가가 고분자의 흡수성질에 영향을 미친다는 사실을 명확하게 보여준다. 새로운 최대흡수파장이 296 nm에서 나타나고 Fe^{3+} 농도의 증가에 따라 커졌으며 (Fig 1.), 이 변화는 고분자 주쇄에 Fe^{3+} 의 배위에 기인하는 것으로 생각된다. UO_2^{2+} 이온의 경우는 최대흡수 파장의 변화가 296 nm에서 새로운 급격한 흡수파장이 나타났다. 하지만 Fe^{3+} 과 UO_2^{2+} 사이의 스펙트럼 형태의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 Ba^{2+} , Ca^{+} , Eu^{3+} , Mg^{2+} , Li^{+} 등과 같은 실험한 다른 금속이온들에 대한 고분자의 광학적인 응답은 변화가 관측되지 않았다. 금속이온 첨가에 따른 고분자의 응답시간이 불과 몇 초이므로 이 고분자 재료는 효율적인 광학센서로서 기대된다.

고분자 용액을 346 nm의 excitation 파장에 노출시켰을 때, 450-500 nm의 완만한 emission band가 나타난다. 금속이온에 대한 응용가능성과 형광 감쇄의 정도를 연구하기위해 금속이온 첨가에 의한 고분자 용액의 형광세기를 측정하였다. Fe^{3+} 의 첨가에 따른 고분자 용액의 형광 감쇄는 Fig 2.에서 보여주고 있다. 향상된 킬레이션 형광 감쇄는 금속이온의 첨가에 매우 큰 영향을 받는다. 형광 감쇄는 금속 착화합물과 고분자 주쇄사이의 전자·에너지 전이 반응에 의해 일어나는 것으로 생각된다.

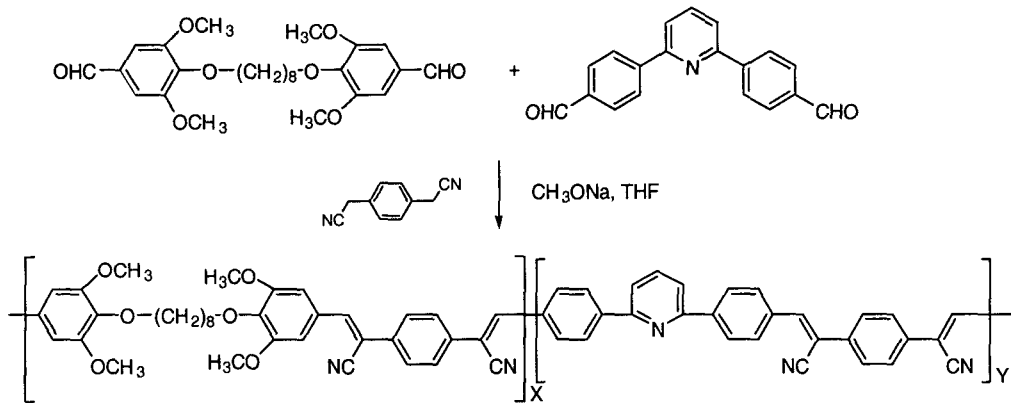
새로운 최대흡수 파장의 출현과 흡광의 변화는 센서물질로 사용한 고분자와 금속이온간에 상호작용을 일으켜 킬레이트 화합물이 형성되었다고 생각되며, 같은 3가 양이온중에서도 Fe^{3+} , 2가 양이온 중에서도 UO_2^{2+} 을 선택적으로 감지하여 고분자의 구조가 변하는 사실로 미루어, Fe^{3+} , UO_2^{2+} 이온을 감지할 수 있는 적절한 센서 재료를 합성하였다고 생각된다. 또한 감쇄의 효과는 Fe^{3+} 경우가 다른 금속이온보다 더 효율적으로 일어남을 알았다.

본 연구는 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의해 연구되었습니다 (KRF 2000-041-E00419).

4. 참고문헌

1. L. Ding, J. Li, E. Wang, S. Dong, *Thin Solid Films* **293**, 153 (1997).
2. C. Krause, T. Werner, C. Huber, I. Klimant, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **70** 3983 (1998).
3. A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **27** 302 (1994).

4. M. Leclerc, *Adv. Mater.* **11** 1491 (1999).
5. J. P. Collins, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1075 (1987).
6. Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Chem. Lett.* **41** (1994).
7. M. R. Pinto, B. Hu, F. E. Karasz, L. Akcelrud, *Polymer* **41** 2603 (2000).



Scheme 1. Synthesis of the polymer.

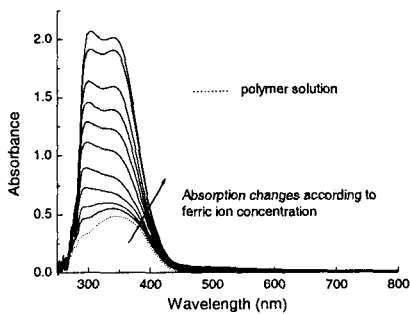


Fig. 1. Absorbance changes by addition of ferric ion $[\text{Fe}^{3+}] = 0; 0.033; 0.067; 0.1; 0.133; 0.167; 0.2; 0.233; 0.266; 0.3; 0.332\text{mM}$ in polymer/DMF solution (8×10^{-3} mM)

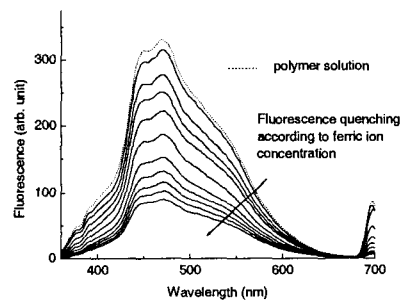


Fig. 2. Fluorescence quenching by addition of ferric ion $[\text{Fe}^{3+}] = 0; 0.033; 0.067; 0.1; 0.133; 0.167; 0.2; 0.233; 0.266; 0.3; 0.332\text{mM}$ in polymer/DMF solution (8×10^{-3} mM) ; excitation wavelength 346nm.