

안트라센 형광 단위를 가지는 Fluoroionophore의 합성 및 발광특성

전영민 · 김종규 · 장지근* · 장호정* · 김영섭* · 공명선†

단국대학교 화학과, *단국대학교 전자공학과

(2006년 6월 14일 접수, 2006년 9월 20일 채택)

Synthesis and Luminescent Characteristics of Anthracene Fluoroionophores

Young-Min Jeon, Jong-Gyu Kim, Ji-Geun Jang*,
Ho-Jung Chang*, Yung-Sup Kim*, and Myoung-Seon Gong†

Department of Chemistry and Institute of Basic Sciences,

Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

*Department of Electronic Engineering,

Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received June 14, 2006; accepted September 20, 2006)

초록 : Azacrown ether를 포함하는 청색발광 형광체, 9,10-bis[*p*-(1-aza-18-crown-6)methyl phenyl]anthracene (3)과 *N,N*-bis[9-(*p*-methylphenyl)anthracenylmethyl]-1,6-diaza-18-crown-6 (4)를 안트라센 유도체 1과 2를 mono- 및 diaza-18-crown-6와 반응시켜 합성하였다. 역시 azacrown ether를 포함하는 형광체 공중합체(5)를 1,6-diaza-18-crown-6와 1을 반응시켜 합성하였다. 제 1족, 2족 그리고 여러 가지 금속 양이온을 결합시킴으로써 형광 발광세기 변화에 대한 연구를 진행하였다. 형광체는 $\lambda_{\max}=372$ nm에서 최대 흡수를 그리고 $\lambda_{\max}=430$ nm에서 최대 발광을 보여주었다. 형광체들의 최적 pH 조건을 조사하기 위해 형광 발광 세기의 pH 의존성도 측정하여 하였다.

Abstract : Novel azacrown ether containing blue-light emitting anthracene fluorophore, 9,10-bis[*p*-(1-aza-18-crown-6)methylphenyl]anthracene (3) and *N,N*-bis[9-(*p*-methylphenyl)anthracenylmethyl]-1,6-diaza-18-crown-6 (4) were prepared by reacting anthracene derivatives 1 and 2 with mono- and diaza-18-crown-6, respectively. Also, crown ether containing fluorophore copolymer (5) were prepared by reacting 1,6-diaza-18-crown-6 with 1. Their fluorescence emission spectral studies were investigated by binding group I, group II and various metal cations. The fluorophores showed an absorption at $\lambda_{\max}=372$ nm and an emission at $\lambda_{\max}=430$ nm. pH Dependency of fluorescence emission intensity were examined to determine the optimum pH for the fluorophores.

Keywords : azacrown ether, anthracene fluorophore, fluoroionophore, photoinduced transfer.

서 론

양이온을 감지하는 것은 화학자, 생물학자, 임상 및 환경화학자에게 매우 중요한 관심이 되어 왔다. 금속이온과의 선택적 착물화 현상 때문에 crown ether는 금속이온 분리에 널리 응용되고 있다. 특히 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들은 같은 족 내에서 이온들의 크기 순서가 분명하기 때문에 이것들과 공동크기가 잘 맞는 crown ether를 착화제로 선택하여 추출하면 공동효과(cavity effect)에 의해 분리가 용이하고 선택성도 높은 것으로 알려져 왔다.¹⁻⁷ 따라서 양이온 감지를 위한 선택적인 형광센서를 개발하려는 많은 노력이 진행되고 있다. 이러한 형광센서들은 형광체에 ionophore가 결합되어 있기 때문에 fluoroionophore라고 부르며 이러한 것을 디자인

할 때에는 인식(recognition)과 신호(signaling) 부분으로 나뉘어진다. 신호부는 인식된 정보를 형광체의 광물리적 특성의 변화로 표현되는 광학적 신호로 변환시켜주는 역할이다. 이러한 금속이온과의 착물을 형성함으로써 나타나는 변화들은 전자 이동,⁸⁻¹² 전하 이동,¹³ 에너지 이동¹⁴ 그리고 excimer, exciplex의 생성 및 소멸과 같은¹⁵⁻¹⁷ 광유도 과정의 변화에 기인하는 것이다. 특히 고리 내에 질소 원자가 포함하고 있는 azacrown ether 화합물들은 비편재화된 방향족 화합물과 결합하면 방향족 화합물이 갖고 있던 형광의 세기에 영향을 준다. 즉, crown ether가 포함된 형광체에 어떤 양이온의 금속이 결합하면 기존에 갖고 있던 형광세기가 증진하거나 또는 억제된다. 형광수용체 내부에 azacrown과 같은 질소원자가 π -공액 형광체와 메틸렌기와 같은 spacer를 사이에 두고 존재하는 photo-induced electron transfer(PET)와 형광수용체 내부에 전자주개 그룹과 전자받개 그룹이 공액화가 되어 있는 photo-induced

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: msgong@dankook.ac.kr

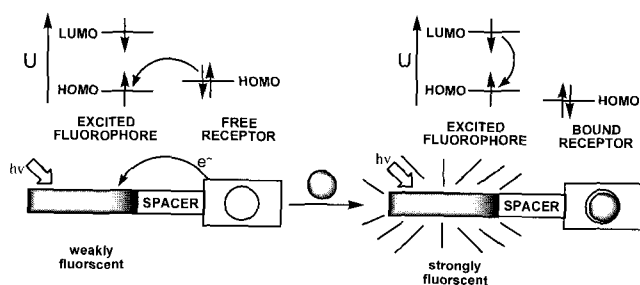


Figure 1. Principle of cation recognition by fluorescent PET process.

charge transfer (PCT)가 대표적이며 이온 분석이 가능하여 chemosensor로서 응용성이 타진되고 있다.¹⁸⁻²⁵ 이러한 PET 현상은 Figure 1에 나타난 바와 같이 형광체가 여기상태로 되면 HOMO (highest occupied molecular orbital)의 전자가 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)로 증진된다. 이러한 것이 PET에서 양이온 수용체에 속하는 전자주계의 HOMO로부터 형광체의 HOMO로 PET를 가능하게 하며 형광 감소 효과를 나타낸다. 그러나 양이온 흡착이 일어나면 HOMO가 형광체의 HOMO보다 더 낮은 에너지를 가지므로 PET는 더 이상 가능하지 않아 형광 소멸이 억제된다. 즉 형광 강도는 양이온 결합과 동시에 증진된다.

또한 형광체에 치환된 azacrown의 양성자화인데, 이것은 광유발 전자이동으로 인한 것으로 형광의 세기는 pH 의존성 함수로서 나타나게 된다.²⁶⁻²⁸

그러나 형광단위를 고분자 주사슬에 가지는 고분자 fluoroionophore는 알려진 예가 없다. 본 연구에서는 비편재화가 큰 다중 연결고리 청색 발광 형광체인 9,10-diphenylanthracene 단위를 가진 단량체로 9,10-bis(*p*-bromomethylphenyl)anthracene을 합성하였으며, 그 양옆 또는 중심에 azacrown ether를 가진 fluoroionophore의 주객 착화의 효과를 규명하기 위해 모델 화합물로서 형광체 양 옆에 2개의 crown ether를 가지는 9,10-bis[*p*-(1-aza-18-crown-6)methylphenyl]anthracene과 crown ether 양 옆에 2개의 형광체 단위를 가지는 *N,N*-bis[9-(*p*-methylphenyl)anthracenylmethyl]-1,6-diaza-18-crown-6 그리고 고분자 fluoroionophore를 합성하여 금속 착물 형성에 따른 형광의 세기가 증진하거나 또는 억제되는 현상을 조사하였고, crown ether 유도체의 pH 변화에 따른 형광의 발광특성을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. 합성에 사용된 시약으로 1,6-diaza-18-crown-6, 1-aza-18-crown-6-ether (TCI Co.), sodium bicarbonate는 정제 없이 시약급을 그대로 사용하였다. 9,10-Bis(*p*-methylphenyl)anthracene은 1,9-dibromoanthracene과 *p*-tolylboronic acid를 사용하여 전형적인 Suzuki 반응으로 제조하였다.^{29,30} 용매로 사용한 acetonitrile은 CaH₂로 수분을 제거한 후 증류하여 사용하였으며, carbon tetrachloride (덱산약품)는 황산, 증류수로 정제후 MgSO₄로 물을 제거하여 사용하였고, tetrahydrofuran (THF, 덱산약품)은 sodium과 benzophenone으로 건조 증류하여

사용하였다. 그리고 isopropyl alcohol (IPA), 에틸아세테이트, 톨루엔, dichloromethane, *n*-헥산, 메탄올, diethyl ether와 양이온 추출실험에서 사용된 엔탄올(95%, 덱산약품)을 정제 없이 시약급을 그대로 사용하였다. 증류수는 1차 증류하여 사용하였다.

구조 확인을 위한 ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Unity Inova (200 MHz)를 사용하여 얻어졌으며, 적외선 스펙트럼은 BioRad FTS135 분광기를 사용하여 얻어졌다. 그리고 원소 분석은 Yanaco MT-3 CHN-Analyzer, 광발광 특성은 Spectrophotometer Shimadzu RF-5301을 사용하여 조사하였다.

9,10-Bis(*p*-bromomethylphenyl)anthracene (1)의 합성. 3구 플라스크(250 mL)에 질소 주입 장치와 적하깔때기 그리고 환류냉각기를 설치하고 9,10-bis(*p*-methylphenyl)anthracene(5.00 g, 13.05 mmol)을 사염화탄소(50 mL)에 교반하여 용해시키고 benzoyl peroxide(0.05 g, 0.20 mmol)를 첨가하였다. 그리고 *N*-bromosuccinimide(1.22 g, 6.25 mmol, NBS)를 사염화탄소(50 mL)에 녹여 천천히 적하한 후 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완료된 후 methylene chloride에 용해시켜 1 N 염산과 포화 염화나트륨 수용액을 첨가하여 유기층을 씻어낸 후 분별깔때기를 이용하여 추출하였으며 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 용매를 증발시켰다. 건조된 생성물을 에틸아세테이트/*n*-헥산(1/2)에 재결정하였다.

1: Yield 68%. FTIR(KBr, cm⁻¹) 3055~3030(aromatic C-H), 2955~2880(aliphatic C-H), ¹H NMR(CDCl₃, ppm) 7.70~7.25(m, 16 H, ArH), 4.70(s, 4 H, -CH₂-). Anal. Calcd for C₂₈H₂₀Br₂(516.27): C, 65.14%; H, 3.90%. Found: C, 65.20%; H, 3.84.

9-(*p*-Bromomethylphenyl)-10-(*p*-methylphenyl)anthracene (2)의 합성. 2는 NBS의 양을 1배로 늘리고 재결정 용매를 1차로 에틸아세테이트로 재결정한 후 2차로 시클로헥산에서 재결정한 것을 제외하고 같은 실험 방법으로 제조하였다.

2: Yield 42%. FTIR(KBr, cm⁻¹) 3065~3030(aromatic C-H), 2955~2860(aliphatic C-H). ¹H NMR(CDCl₃, ppm) 7.70~7.25(m, 16 H, ArH), 4.70(s, 2 H, -CH₂-), 2.30(s, 3 H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₈H₂₁Br(437.37): C, 76.89%; H, 4.84%. Found: C, 76.91%; H, 4.81%.

9,10-Bis[*p*-(1-aza-18-crown-6)methylphenyl]anthracene (3)의 합성. 3구 플라스크(100 mL)에 질소 주입 장치와 적하깔때기 그리고 환류냉각기를 설치하고 1-aza-18-crown-6(0.12 g, 0.465 mmol)을 THF(10 mL)에 녹인 후 sodium bicarbonate(0.04 g, 0.465 mmol)를 넣고 30분간 교반하였다. 그리고 1(0.10 g, 0.19 mmol)을 THF(10 mL)에 용해시켜 천천히 적하한 후 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완료된 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, methylene chloride로 추출하였다. 무수 황산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거한 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 증발시켜 진공 건조하였다. 건조된 생성물을 정제하기 위하여 아세토니트릴로 재결정하였다.

3: Yield 74%. FTIR(KBr, cm⁻¹) 3060~3020(aromatic C-H), 2980~2850(aliphatic C-H), 1210~1110(C-O and C-N). ¹H NMR(CDCl₃, ppm) 7.7~7.25(m, 16 H, ArH-anthra-

cene), 3.90 (s, 4 H, Ar-CH₂-), 3.70(m, 40 H, -OCH₂-), 2.95(t, 8 H, -NCH₂-). UV-Vis(EtOH) λ_{\max} =373 nm. PL (EtOH, 373 nm) λ_{\max} =431 nm. Anal. Calcd for C₅₂H₆₈N₂O₁₀ (881.10): C, 70.88%; H, 7.78%; N, 3.18%. Found: C, 70.75%; H, 7.82%; N, 3.15%.

***N,N*-Bis[9-(*p*-methylphenyl)anthracenylmethyl]-1,6-diaza-18-crown-6 (4)의 합성.** 3구 플라스크(100 mL)에 질소 주입 장치와 적하깔때기 그리고 환류냉각기를 설치하고 1,6-diaza-18-crown-6(0.50 g, 2.00 mmol)을 THF(10 mL)에 녹인 후 sodium bicarbonate(0.04 g, 0.465 mmol)를 넣고 수 분간 교반하였다. 그리고 2(0.44 g, 1.00 mmol)를 THF(10 mL)에 용해시켜 천천히 적하한 후 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완료된 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, methylene chloride로 추출하였다. 무수 황산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거한 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 증발시켜 진공 건조하였다. 건조된 생성물을 정제하기 위하여 에틸아세테이트/*n*-헥산(2/3)으로 재결정하였다.

4: Yield 69%. FTIR(KBr, cm⁻¹) 3060~3030(aromatic C-H), 2970~2860(aliphatic C-H), 1200~1110(C-O and C-N). ¹H NMR(CDCl₃, ppm) 7.70~7.24(m, 32 H, ArH-anthracene), 3.91(s, 4 H, Ar-CH₂-), 3.70(m, 16 H, -OCH₂-), 2.95(t, 8 H, -NCH₂-), 2.30(s, 6 H, 2 -CH₃). UV-Vis(EtOH) λ_{\max} =372 nm. PL(EtOH, 372 nm) λ_{\max} =430 nm. Anal. Calcd for C₆₈H₆₆N₂O₄(975.26): C, 83.75%; H, 6.77%; N, 2.87%. Found: C, 83.70%; H, 6.81%; N, 2.89%.

고분자 Fluoroionophore (5)의 합성. 3구 플라스크(50 mL)에 질소 주입 장치와 적하깔때기 그리고 환류냉각기를 설치하고 diaza-18-crown-6(0.10 g, 0.39 mmol)을 *N,N*-dimethylformamide(DMF, 5 mL)에 녹인 후 triethyl amine(0.24 g, 2.32 mmol)을 넣고 수 분간 교반하였다. 그리고 1(0.20 g, 0.39 mmol)을 DMF(5 mL)에 용해시켜 천천히 적하한 후 24시간 동안 110 °C에서 교반하였다. 반응이 완료된 후 diethyl ether에 재침전하여 여과한 후에 methylene chloride로 추출하였다. 무수 황산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거한 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 진공 건조하였다.

5: Yield 76%. FTIR(KBr, cm⁻¹) 3058~3023(aromatic C-H), 2960~2860(aliphatic C-H), 1210~1110(C-O and C-N), ¹H NMR(CDCl₃, ppm) 8.15~7.25(m, 16 H, ArH-anthracene), 4.08(s, 2 H, Ar-CH₂), 3.86~3.52(m, 16 H, -OCH₂-), 3.17(bs, 8 H, -NCH₂-). UV-Vis(EtOH) λ_{\max} =372 nm. PL(EtOH, 372 nm) λ_{\max} =430 nm. Anal. Calcd for C₄₀H₄₅N₂O₄(617.80): C, 77.77%; H, 7.34%; N, 4.53%. Found: C, 77.75%; H, 7.44%; N, 4.52%.

양이온 추출에 따른 발광특성 조사. 상기 형광체가 포함된 용액(0.06 mM)과 금속이온 용액(1.0 mM)은 95% 에탄올에 용해하여 제조하였다. 그리고 형광체 3의 경우 crown ether를 양쪽에 가지고 있기 때문에 형광체 2 mL에 당량을 맞추어 0.5, 1 그리고 3 당량으로 최종 2 mL의 금속 용액을 제조하여 혼합하여 측정하였다. 4의 경우 crown ether를 중간에 1개 가지고 있기 때문에 이것에 상응하는 농도의 금속용액을 사용하였다. 중합체 5의 경우

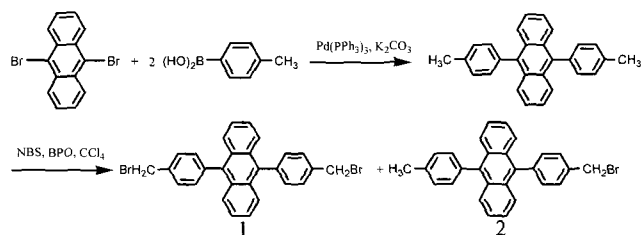
crown ether와 형광체가 교대 공중합체이기 때문에 같은 방법으로 금속 용액을 첨가한 후 5분 동안 Vortex로 교반한 후 fluorescence spectrophotometer를 사용하여 최대흡수파장(372 nm)에서 발광특성을 조사하였다. pH 의존은 상기 형광체들 용액에 Rb⁺로 충분히 리간드를 형성하여 발광세기를 측정한 후 triflic acid(10 mM)를 가하여 pH를 변화시킨 다음 발광세기를 측정하여 평가하였다.

결과 및 토론

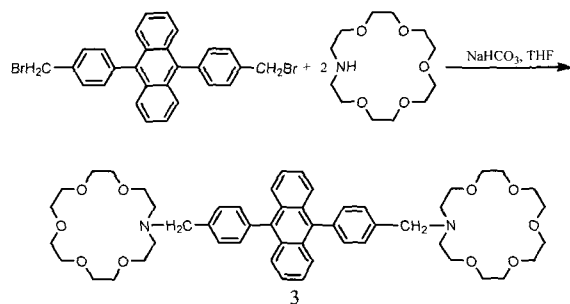
9,10-Bis(*p*-methylphenyl)anthracene은 9,10-dibromoanthracene과 *p*-methylphenyl boronic acid 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 촉매를 사용하여 전형적인 Suzuki 반응으로 진행하였다.^{29,30} 9,10-Bis(*p*-bromomethylphenyl)anthracene(1)과 9-(*p*-bromomethylphenyl)-10-(*p*-methylphenyl)anthracene(2)의 합성은 Scheme 1에 나타난 바와 같이 NBS의 양을 조절하여 9,10-bis(*p*-methylphenyl)anthracene의 메틸기의 일부 또는 모두 브롬화하여 합성하였다.

1은 2.5 몰의 NBS를 사용하여 메틸을 모두 브롬화하여 합성하였다. 생성물들을 정제하기 위하여 에틸아세테이트/*n*-헥산으로 재결정하여 얻었다. 2는 9,10-bis(*p*-methylphenyl)anthracene과 NBS의 양을 동일한 몰수를 사용하고 반응 도중 메틸기 2개가 브롬화되기 시작하는 시간을 TLC로 연속적으로 추적하여 반응을 종결하고 에틸아세테이트와 시클로헥산에서 재결정하여 합성하였다. ¹H NMR 스펙트럼을 통해 구조를 확인한 결과 2.30 ppm의 메틸 양성자가 브롬화가 진행되어 4.70 ppm에서 나타남을 확인하였다.

Aza-18-crown-6를 양옆에 가지는 9,10-bis[*p*-(1-aza-18-crown-6)methylphenyl]anthracene(3)의 합성은 Scheme



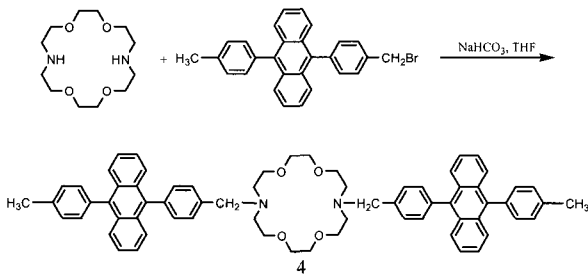
Scheme 1



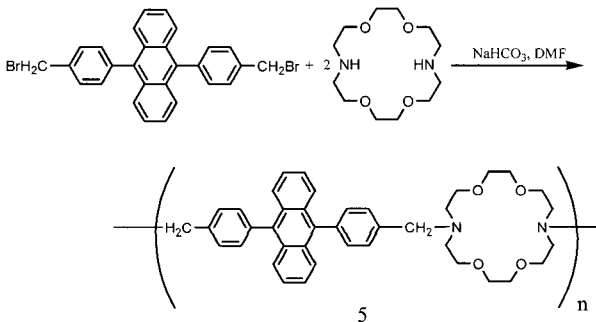
Scheme 2

2에 나타난 바와 같이 2차 아민을 포함하는 리간드로 1-aza-18-crown-6와 2를 acid acceptor로서 sodium bicarbonate의 존재 하에서 합성하였다. 반면에 anthracene 발광단위가 이온 선택성을 가진 리간드인 diaza-18-crown-6의 양쪽에 가지는 형광체, *N,N*-bis[9-(*p*-methylphenyl)anthracenylmethyl]-1,6-diaza-18-crown-6(4)는 Scheme 3에 나타난 바와 같이 1,6-diaza-18-crown-6와 2 몰의 2를 반응시켜 합성하였다. 얻어진 fluoroionophore의 화학 구조는 FTIR, ¹H-NMR 스펙트럼 그리고 원소분석으로 확인하였다. FTIR에서 방향족 C-H의 흡수밴드는 3060~3030 cm⁻¹에 나타났으며, 알킬 C-H의 흡수밴드는 2960~2860 cm⁻¹, crown ether의 C-O와 C-N의 흡수밴드는 1210~1110 cm⁻¹에서 나타남을 확인할 수 있었다. ¹H NMR 스펙트럼에서 안트라센의 16개의 양성자는 7.70~7.35 ppm에서 다중선으로 나타났다. 그리고 벤질기는 3.90 ppm에서 단일선으로 나타났으며, crown ether의 -OCH₂-와 N-CH₂-피크가 각각 3.75 그리고 2.98 ppm에서 각각 다중선 그리고 삼중선으로 나타나 합성을 확인할 수 있었다.

1,6-Diaza-18-crown-6와 1을 반응시켜 Scheme 4에 나타난 바와 같이 금속이온과 선택적으로 결합할 수 있는 고분자 fluo-



Scheme 3



Scheme 4

ionophore를 합성하였다. 중합체와 acid acceptor의 용해도 및 반응성을 고려하여 극성 유기용매인 DMF를 사용하였다. 합성된 고분자 형광체의 화학 구조는 ¹H-NMR과 FTIR 스펙트럼으로 확인하였으며, 최대흡수 파장은 372 nm이고 최대발광 파장은 430 nm임을 확인하였다. 얻어진 고분자 fluoroionophore는 chloroform, THF, 에틸아세테이트, dimethylsulfoxide(DMSO) 그리고 DMF에 잘 용해하였으며 에탄올, acetonitrile에는 소량 용해하였다. 점도와 GPC에 의하여 얻어진 값으로 판단해 볼 때 비교적 큰 분자량을 보여주었다. 고유점도는 0.38 dL/g이었으며 중량평균 분자량은 12500 g/mol이었으며 MWD는 3.2이었다. 얻어진 중합체를 chloroform에 용해하여 유리판 위에 필름을 형성시켰을 때 단단하고 부서지기 쉬운 막이 형성되었다.

상기 fluoroionophore에 어떤 금속 양이온이 결합한 후 발광세기의 변화를 알아보기 위해서 형광체 농도를 0.06 mM로 제조하였으며, 금속이온은 1.0 mM로 모두 95% 에탄올에 용해하여 제조하였다. 모델 화합물 3의 경우 형광체를 사이에 두고 crown ether를 양쪽에 가지고 있기 때문에 2당량의 금속이온과의 배위능을 가지고 있다. 따라서 형광체 2 mL에 금속이온 용액 0.5, 1 그리고 3 당량을 주입하여 발광 변화를 관찰하였다. 모델 화합물 4의 경우는 금속 배위능을 가지는 crown ether의 양쪽에 형광체가 존재하기 때문에 금속이 착물을 이룰 경우 양 옆의 두 개의 형광체에 영향을 줄 수 있다. 또한 중합체의 경우 형광체와 1,6-diazacrown-6의 교대중합체로 이루어져 있기 때문에 형광체와 crown ether의 비가 같아서 모델화합물 3과 4의 중간 성질을 가지고 있다고 볼 수 있다. 발광특성을 조사한 결과 최대흡수 파장은 372 nm이고 최대발광 파장은 430 nm인 것을 확인하였다.

Table 1에 양이온 1족, 2족 및 기타 양이온에 대한 발광세기의 변화가 나타나 있다. 모델화합물 3의 경우 K⁺, Rb⁺을 첨가하였을 때 발광세기가 42~81% 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 이온 반경이 작은 Li⁺나 Na⁺, 그리고 이온 반경이 큰 Cs⁺ 경우 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 따라서 Figure 2(a)에 나타난 바와 같이 모델형광체 3의 경우 K⁺, Rb⁺이온과 배위하는데 적당한 것으로 볼 수 있다.

2가 양이온의 경우 발광세기가 상당히 증가하나 이온의 크기가 커짐에 따라 그 변화량은 크지 않았다. 그러나 이온 반경이 큰 Ba²⁺ 경우 가장 큰 변화를 보여 주었다. Figure 2(b)에서 3가의 양이온 금속과는 모두 강한 발광세기를 보여주며 이는 이온의 크기보다는 양 하전이 크기 때문에 리간드와 강한 배위능을 보여주기 때문으로 추정된다.

모든 이온에 대하여 이온의 농도에 따라서 모든 리간드가 결합을

Table 1. Emission Intensity of Blue Anthracene Fluorophore with Various Cations

Product	Intensity (A.U.) base	1 Group					2 Group				etc.			
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Al ³⁺	Eu ³⁺	Y ³⁺
3	160	160	210	270	290	200	185	200	205	210	220	300	290	291
4	192	192	220	270	285	210	205	210	210	230	235	295	305	315
5	180	181	190	275	280	205	200	205	215	250	226	295	302	310

[Product]=0.06 mM : [Metal ion]=1.0 mM : [3]/[Metal ion]=2/4(V/V) : [4]/[Metal ion]=2/2(V/V) : [5]/[Metal ion]=2/2(V/V) : maximum absorption wavelength (λ_{max}=372.1 nm), maximum emission wavelength (λ_{max}=430.1 nm).

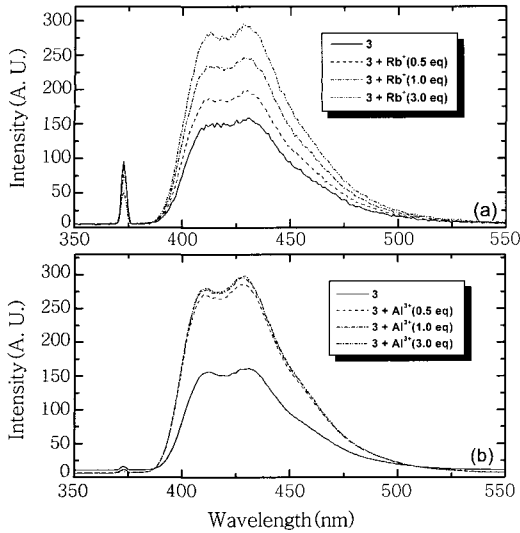


Figure 2. Fluorescence spectra of **3** upon the addition with (a) Rb^+ and Al^{3+} at various concentration of metal cation (The excitation wavelength is 372 nm).

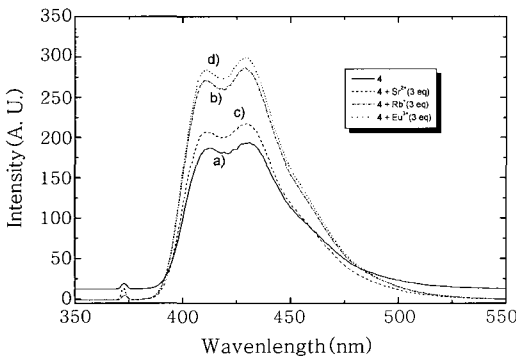


Figure 3. Fluorescence spectra of **4** upon the addition with (a) blank, (b) Rb^+ , (c) Sr^{2+} , and (d) Eu^{3+} (The excitation wavelength is 372 nm).

하여 발광세기가 증가하는 현상을 보여 주었다. 특히 이온 배위능을 가지는 crown ether가 양쪽에 붙어 있어서 두 곳 모두 결합하므로 발광세기가 더욱 크게 증가하는 것을 알 수 있었다.

특히 3가 양이온의 경우 crown ether의 공동크기와 이온-쌍극자 결합의 상호작용으로 이온의 크기와 관계없이 주변의 형광체에 영향을 줌으로써 저농도의 이온의 존재에서도 발광세기가 크게 증가함을 알 수 있었고 더 이상 이온 농도가 증가하여도 그 변화량은 크지 않았다.

형광체 **4**의 경우 형광단위가 양쪽에 2개 존재하여 **3**과 비교하여 기본 발광은 크게 나타나지만 금속이온이 치환됨에 따라서 그 변화량은 **3**과 비교하여 감소하였다. 그러나 **3**의 monoazacrown ether와 **4**의 diazacrown ether의 차이에 의한 금속이온의 선택성의 차이는 나타나지 않았다. Figure 3에 나타난 바와 같이 이온과의 착물형성은 역시 알칼리 금속에서 K^+ , Rb^+ 이 크게 나타나며 Sr^{2+} 그리고 Eu^{3+} 에서 **3**과 비슷한 경향이 나타남을 알 수 있었다. 1족에서 Rb^+ 인 경우 50%, 2족에서는 20~23%, 그리고 Eu^{3+} 와 Y^{3+} 에서는 50~65% 세기가 증가하였다. 이것은 1개의 리간드가

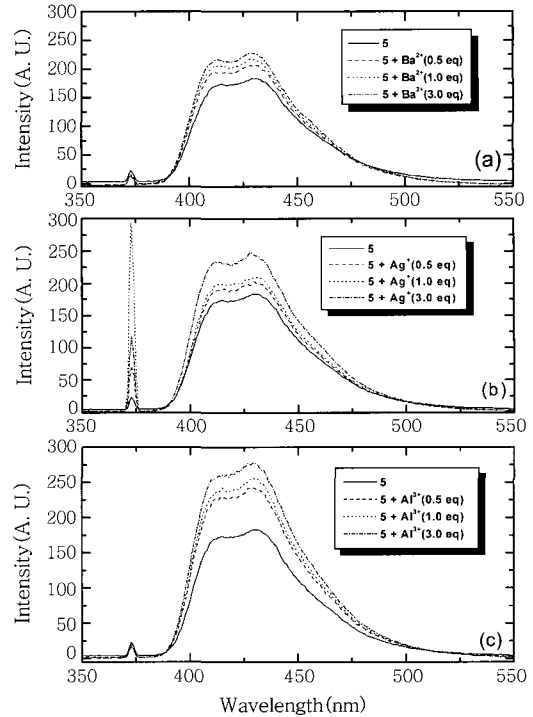


Figure 4. Fluorescence spectra of polymeric fluoroionophore **5** upon the addition with (a) Ba^{2+} , (b) Ag^+ , and (c) Al^{3+} (The excitation wavelength is 372 nm).

양쪽 형광체에 영향을 주기 때문에 그 효과가 형광체 **3**에 비하여 떨어짐을 알 수 있었다.

고분자 형광체 **5**의 경우 형광체와 crown ether 단위가 교대로 존재하기 때문에 그 비가 같으며 모델 화합물들과는 다른 구조를 가지고 있다. 알칼리 금속의 경우 역시 Table 1에서 K^+ , Rb^+ 가 첨가 되었을 때 발광세기가 50~55% 증가하였다. 이온반경이 작은 Li^+ 나 Na^+ 그리고 Cs^+ 의 경우 그다지 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 또한 Figure 4(a)에서 2가 양이온인 경우 이온의 크기와는 관계없이 22% 이하로 변화가 있으나, Ba^{2+} 의 경우가 가장 발광 세기가 증가하여 40% 정도를 나타내 주었다. Figure 4(b)와 (c)에서 Ag^+ 이온은 25% 그리고 3가의 양이온 금속과는 모두 강한 발광세기를 나타내 주었는데 이는 이온의 크기에 관계없이 양 하전량이 크기 때문에 강한 배위능을 이루는 것으로 추정된다. 특히 모델 화합물과는 달리 Eu^{3+} 과 Y^{3+} 의 경우 68~72%의 큰 발광 세기 증가를 보여주었다. 특히 3가 양이온의 경우 crown ether의 공동크기와 이온-쌍극자 결합의 상호작용으로 이온의 크기와 관계없이 주변의 형광체에 영향을 줌으로써 저농도의 이온의 존재에서도 발광세기가 크게 증가함을 알 수 있었고 더 이상 이온 농도가 증가하여도 그 변화는 크지 않았다.

특히 이온 배위능을 가지는 crown ether가 양쪽에 붙어 있는 구조인 동시에 또한 배위능 1개에 두 형광체가 붙어있는 구조도 되기 때문에 발광세기는 두 모델 화합물 **3**과 **4**의 평균에 가까운 값을 보여줌을 알 수 있었다.

금속이온이 착화될 때 중요한 점은 형광체에 치환된 aza-18-crown-6의 아민기의 양성자화인데, 이것은 광유발 전자기동

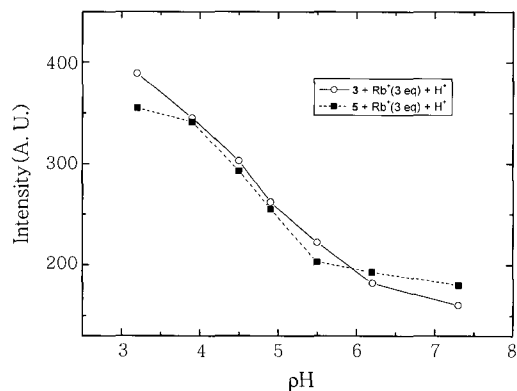


Figure 5. Fluorescence Intensity versus pH for compound model compound **3** and polymeric fluoroionophore **5**.

(PET)에 의한 것이며 형광의 세기는 pH 의존성을 나타내게 된다. 형광체 **3** 그리고 중합체 **5**에 각각 Rb⁺를 과량 첨가하여 금속 이온을 결합시킨 후 triflic acid를 첨가해 pH별로 발광세기의 변화를 측정하였다.

Figure 5에서 볼 수 있듯이 모델화합물 **3**과 고분자 형광체 **5**는 모두 산이 첨가됨에 따라서 발광세기가 크게 증가됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 용액의 산성이 강해질수록 질소 원자에 양성자 첨가가 일어나서 부분적인 양전하를 갖게 되며 동시에 금속이온이 빠져나가게 된다. 따라서 **3**은 하나의 형광체에 2개의 양성자화가 진행되어 광유발전자 이동으로 인해 안트라센 분자의 전자밀도가 크게 변하게 되어 형광이 크게 증가함을 보여주었다. 그러나 고분자 fluoroionophore **5**의 경우에도 교대로 결합되어 있는 crown ether의 질소 원자에 양성자가 결합되면서 금속이온이 빠져나가는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 금속이온과의 결합이 중성 및 약 알칼리성에서 효율적으로 일어나는 것을 알 수 있다. 고분자 형광체를 이용한 chemosensor에 대한 연구는 현재 진행 중이며 추후 발표할 예정이다.

결론

모델 및 고분자 fluoroionophore를 이용하여 K⁺, Rb⁺, 3가 양이온을 첨가하였을 때 기존의 형광의 세기가 크게 증진되는 광유발 전자이동(photo-induced electron transfer, PET) 현상을 확인하였다. K⁺, Rb⁺ 그리고 3가 양이온을 첨가하였을 때 발광세기가 증가하는 것으로 보아 이 양이온을 최적으로 결합하는 것으로 확인하였다. 구조 단위로 알 수 있듯이 고분자 형광체는 두 모델 화합물들의 평균적인 값을 보여주었으며 용해성, 안정성 등 여러 가지 물성적인 특성을 이용한 응용가능성을 보여주었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RT104-01-02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 391 (1970).
2. G. W. Gokel and B. J. Garcia, *Tetrahedron*, **4**, 317 (1977).
3. C. Hamamci, H. Hosgoren, and S. Erdogan, *Talanta*, **47**,

- 229 (1988).
4. F. Z. Badaoui and J. Bourson, *Anal. Chim. Acta*, **302**, 341 (1995).
5. A. J. Pearson, J. J. Hwang, and M. E. Ignatov, *Tetrahedron*, **42**, 3537 (2001).
6. X. Jia, W. Zhu, Y. Zhang, and X. Yan, *J. Mol. Struct.*, **604**, 159 (2002).
7. R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, S. Fuangswasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak, and R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **66**, 4752 (2001).
8. C. D. Gutsche and R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **43**, 4905 (1978).
9. C. D. Gutsche, *Calixarenes, Monograph in Supra molecular Chemistry*, J. F. Stoddart, Editor, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K., Vol. 1 (1989).
10. R. Ungaro, and A. Pochini, in *Frontier in Supra molecular Organic Chemistry and Photochemistry*, H. J. Schneider, Editor, VCH, Weinheim, Germany, pp 57-81 (1991).
11. H. -F. Ji, G. M. Brown, and R. Dabestani, *Chem. Commun.*, 609 (1999).
12. H. -F. Ji, G. M. Brown, R. Dabestani, and R. L. Hettich, *J. Chem. Soc., Perkins Trans.*, **2**, 585 (2001).
13. B. Valeur and I. Leray, *Coor. Chem. Rev.*, **205**, 3 (2000).
14. R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, and C. Mangano, *Coor. Chem. Rev.*, **170**, 31 (1998).
15. H. -F. Ji, G. M. Brown, and R. Dabestani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9306 (2000).
16. Y. Nakamura, Y. Matsumi, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsumi, and I. Ikeda, *Org. Lett.*, **4**, 2641 (2002).
17. J. S. Yang, C. S. Lin, and C. Y. Hwang, *Org. Lett.*, **3**, 889 (2001).
18. A. Shahrifa and A. Banaei, *Molecules*, **6**, 721 (2001).
19. W. S. Xia, R. H. Schmehl, and C. J. Li, *Tetrahedron*, **56**, 7045 (2000).
20. P. Huszthy, Z. Kontos, B. Vermes, and A. Pinter, *Tetrahedron*, **57**, 4967 (2001).
21. G. Xue, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, P. B. Savage, R. M. Izatt, L. Prodi, M. Montalti, and N. Zaccheroni, *Tetrahedron*, **58**, 4809 (2002).
22. H. Kawai, T. Nagamura, T. Mori, and K. Yoshida, *J. Phys. Chem. A*, **6**, 660 (1999).
23. U. Oguz, and E. U. Akkaya, *Tetrahedron*, **39**, 5857 (1998).
24. M. T. Alonso, E. Brunet, O. Juanes, and J. C. Rodriguez-Ubis, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry*, **147**, 113 (2002).
25. C. T. Chen and W. P. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6246 (2002).
26. B. R. Pandya and Y. K. Agrawal, *Dye and Pigments*, **52**, 161 (2002).
27. P. Kele, J. Orbulescu, T. L. Calhoun, R. E. Gawley, and R. L. Leblanc, *Tetrahedron*, **43**, 4413 (2002).
28. J. H. Chang, Y. M. Choi, and Y. K. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 527 (2001).
29. N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981).
30. N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginoma, and A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 972 (1985).