

단 신

졸-겔 매트릭스 속에서의 아크리딘의 분광학적 연구

申恩姪·金 健

고려대학교 화학과

(1996. 9. 8 접수)

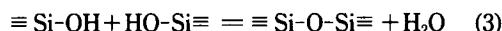
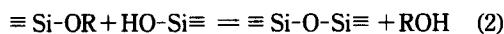
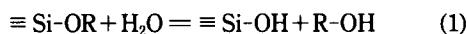
The Spectroscopic Study of Acridine in Sol-gel Matrix

Eun A Shin and Keon Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received September 8, 1996)

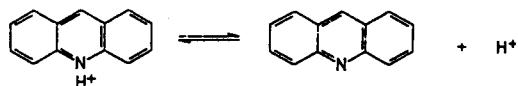
실리케이트나 알루미노실리케이트와 같은 무기 글라스는 졸-겔 방법에 의해 실온에서 알록사이드 선구물질의 가수분해반응과 축합반응으로 만들어질 수 있다.¹ 실리콘 알록사이드의 졸-겔 과정은 세 가지 반응으로 표현할 수 있다.²



이는 낮은 온도에서 가능한 과정이므로 열안정성이 낮은 유기분자들과 생체분자들이 무기 글라스 속에 손상되지 않은 채로 갇혀질 수 있다.³ 갇혀져 있는 분자들이 그들의 광학적 성질을 그대로 가지고 있다는 것을 보여주는 최근 연구들이 많이 있다.⁴ 졸-겔 매트릭스가 다공성을 나타내므로 이 매트릭스가 다른 환경에 노출되었을 때 겔-글라스에 갇혀있는 분자들은 용액과 기체상에서 다른 화학종들과 반응할 수 있다. 이러한 반응의 실험적인 증거는 알루미노실리케이트와 실리케이트 다공성 견조 겔 속에서 이루어졌다.⁵ 또한, 다공성으로 인하여 글라스 안으로 그리고 밖으로 작은 분자들이 운송될 수 있으므로 pH 지시제가 글라스 속에 갇혀있을 때 양성자와 결합되어 글라스의 색깔이 변하는 연구는 보고된 바 있다.⁶ 최근에, 광화학 센서는 생의학 응용과 환경 응용에 대한 가능성이 크므로 연구대상으로 관심을 끌고 있다. 이러한 많은 센서들은 화학 환경 즉 pH 또는 분석물 농도의 변화에 대하여 염료의 흡광과

형광의 변화로 감응한다.^{7,8}

본 논문에서는 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane, 이후로는 TMOS로 약함)으로부터 만들어진 졸-겔 매트릭스 속에 아크리딘을 도핑시켜서 아크리딘의 물성변화를 알아보고자 하였다. 아크리딘은 묽은 염산 수용액에서 금속의 부식 억제제로써 작용하고, 또한, 이 물질의 유도체들은 남보라색에서 오렌지색 영역까지 다양한 형광을 띠는 물질들이며 유전자인 DNA와 반응을 하므로 형광을 연구하는 학자들이나 DNA를 연구하는 학자들에게 널리 이용되고 있는 물질이다.^{9,10} 또한, 아크리딘은 비교적 고온에서 안정하고 pH에 따라 uv-vis 스펙트럼이 변하므로, 고온에서 pH 지시약으로 사용할 수 있는 물질을 찾고자 하는 지화학자들에게는 유용한 물질이다.¹¹



그러나, 아크리딘은 200 °C 정도의 고온 수용액에서 아크리돈으로 분해하기 때문에 그 이상의 온도에서는 지시제로 사용할 수 없다는 단점이 있다.¹² 졸-겔 글라스 속에 있는 아크리딘은 수용액보다는 안정하리라 판단되어, 아크리딘을 졸-겔 글라스 속에 도핑시킨 다음 지시제로서의 가능성을 알아보았다.

실험

시약. TMOS는 TCI사 제품 EP급을, 용매인

메탄올은 Carlo erba사 제품 분석용, 그리고 촉매인 염산은 Wako 제품 1급을 사용하였다. 중류수는 1차 중류수를 사용하였고, 지시약인 아크리딘은 99%짜리 Aldrich사 제품, 그리고 시중에 판매되고 있는 두께 1 mm의 광학현미경 슬라이드를 사용하였다.

아크리딘을 도핑시킨 줄-겔 필름 만드는 방법.

아크리딘을 도핑시킨 줄-겔 필름은 표준 광학 현미경 슬라이드 위에 만들어졌다. 먼저 슬라이드 표면을 깨끗하게 해주기 위하여 D. Avnir 등의 방법을 사용하였다.⁴

슬라이드를 세척제로 씻은 다음 H_2SO_4 와 H_2O_2 혼합 용액 속에 24시간 동안 방치한 다음 중류수에 세척하여 말린 후 데시케이터 속에 보관하였다. 아크리딘을 도핑시킨 줄-겔 필름을 만들기 위한 시료 용액은 다음과 같다. 100 mL 부피 플라스크에 14.7 mL의 TMOS를 넣어준 후 메탄올을 사용하여 1 M의 TMOS용액을 만들었다. 1 M TMOS용액 100 mL에 중류수의 몰수가 TMOS몰수의 4배가 되는 양을 정량하여 첨가한 후 10분간 저어주었다. 염산으로 용액의 pH가 3이 되도록 만든 다음 일정한 시간이 지날 때까지 상온에서 보관하였다. 앞에서 만든 1 M 실리케이트 줄 10 mL에 지시약인 아크리딘을 0.05 g 첨가하였다. 아크리딘을 도핑시킨 줄-겔 필름은 위에서 만든 시료용액을 세척한 슬라이드 위에 스핀 코팅하여 만들었다. 2.5×2.5 cm 크기의 슬라이드를 스핀 코터 위에 고정시킨 후, 3000 rpm에서 0.2 μm 막 필터로 걸러준 용액을 주사기를 사용하여 슬라이드 위에 떨어뜨려 준 다음 10초 동안 두었다. 스핀 코팅한 슬라이드는 박스형 전기로를 사용하여 150 °C로 온도를 올려준 다음 10분간 열처리하였다.

기기. 300 nm에서 460 nm까지의 흡수 스펙트럼은 Hewlett-packard HP8452A uv-vis 분광기를 사용하여 측정하였고, pH측정시 DMS DP-880 pH 측정기를 사용하였다.

결과 및 고찰

광학 pH 지시제인 아크리딘 분자가 실리카 산화물로 이루어진 공동의 표면에 흡착된 것이 아니라 실리카 매트릭스 속에 갇혀 있는 형태로 존재하고 있어야만 외부환경으로부터 분리되어 안정해질 수

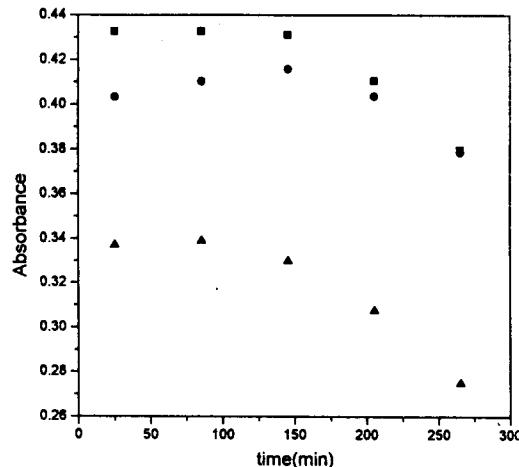


Fig. 1. Time-dependent absorbance changes of acridine-doped sol-gel coating film at pH=2(■), at pH=7(●), at pH=10(▲).

있다. 실리카 매트릭스가 외부환경과 접촉하고 있을 때 아크리딘의 안정성을 관찰하기 위하여 pH가 2, 7, 그리고 10인 용액 속에 스핀 코팅한 슬라이드를 담근 다음 시간에 따라 uv-vis 스펙트럼을 얻었다. 결과는 Fig. 1에 나타내었다. pH가 2인 용액에 스핀 코팅한 슬라이드를 담가두었을 때 25분이 지난 후 아크리딘의 산성형태의 uv-vis 스펙트럼을 얻었고, pH가 10인 용액에서는 아크리딘의 염기성 형태의 uv-vis스펙트럼을 얻었다. Fig. 1을 보면 pH가 2 그리고 10인 수용액에서는 85분, 145분이 지난 뒤 얻은 스펙트럼의 흡광도가 25분이 지난 후 얻은 스펙트럼의 흡광도와 비교해 보았을 때 거의 변하지 않았다. 그리고 205분이 지난 후 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼을 보면 흡광도가 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 145분과 205분 사이에 아크리딘이 실리카 매트릭스로부터 분리되어 나온다는 사실을 알 수 있었다. pH가 7인 용액에 스핀 코팅한 슬라이드를 담가두었을 경우에는 25분이 경과한 후 완전한 산성형태도 아니고, 완전한 염기성 형태도 아닌 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼을 얻었다. 또, 85분, 145분, 그리고 205분이 지난을 경우에는 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼의 흡광도가 전혀 변하지 않았고, 265분이 경과한 후에야 아크리딘이 녹아 나왔다.

Severin-Vantilt 등은¹³ 줄-겔 방법을 이용하여 낮은 온도에서 광학적 성질을 가지고 있는 여러 가지

유기화합물을 실리카 매트릭스 속에 도핑시켰다. 도핑된 유기화합물들이 실리카 졸-겔 매트릭스 속에 안정하게 존재하여 두 가지 용매, 즉, 물과 메탄올에 담가두었을 때 새어나오지 않으려면 코팅용액에서 유기화합물과 SiO_2 의 몰비를 고려해 주어야 한다. 우리가 사용한 코팅용액은 Severin-Vantilt 등이 주장했던 안정한 몰비인 아크리딘 3×10^{-4} 몰과 SiO_2 0.01몰의 비율을 갖는다. 이러한 코팅 용액을 사용하여 스픬 코팅한 졸-겔 필름은 여러 가지 다른 pH용액에서 3시간 동안 사용가능하다는 사실을 알 수 있었고, 중성용액에서 보다 안정하다는 결과를 얻었다. 졸-겔 과정에 의해 만들어진 매트릭스 속에서의 아크리딘의 안정성은 실리케이트 졸의 처리 시간을 길게 하고, 열처리 온도를 높여줌으로써 더 좋은 결과를 얻어낼 수 있을 것으로 보인다. 아크리딘을 수용액에서 pH지시제로 사용가능한 이유는 반응자리에 양성자가 붙어있는 산성형태와 양성자가 떨어져 나간 염기성 형태의 특성 uv-vis 스펙트럼을 나타내기 때문이다. Fig. 2의 (a) 그림은 아크리딘의 산성 형태의 uv-vis 스펙트럼이고, (b) 그림은 아크리딘의 염기성 형태의 uv-vis 스펙트럼이다. 아크리

딘의 $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 용액에 pH를 1.91과 10.82로 만들어 준 다음 온도를 175 °C까지 올려주면서 얻은 결과이다.

수용액에서 존재하는 아크리딘처럼 아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름도 수용액의 pH에 따라 아크리딘의 특성 uv-vis 스펙트럼을 나타내는지 알아보기 위하여 pH를 달리하여 만든 수용액에 10분 동안 담근 다음 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. pH가 2일 경우에는 고온수용액에서 존재하는 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼과 비슷한 형태를 나타내고 있으며, pH가 12일 경우에도 같은 결과를 얻었다. 390 nm에서 460 nm 사이에서 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼을 보면, pH가 2에서 pH가 12로 증가할 때 산성 형태에서 완전하지는 않지만 염기성 형태로 변해가는 것을 보았다. pH가 증가함에 따라 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼의 변화는 실리카 매트릭스의 공동을 통하여 양성자가 이동하여 아크리딘의 반응자리에 붙었다 떨어졌다 한다는 사실을 입증해준다.¹⁴ 그러나, 졸-겔 글라스 속에 있는 아크리딘이 수용액에서 존재하는 아크리딘처럼 완전한 uv-vis 스펙트럼의 변화를 보여주지 않는 이유는 아크리딘을 둘러싸고 있는 실리카 산화물의 형태들이 다르기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 서로 다른 주위환경으로 인해 졸-겔 글라스 속에 있는 아크리딘이 수용액의 pH에 따라 반응성이 달라져 불완전한 스펙트럼 변화를 나타내는 것으로 보인다.

반응시간은 졸-겔 글라스를 통해 아크리딘 분자

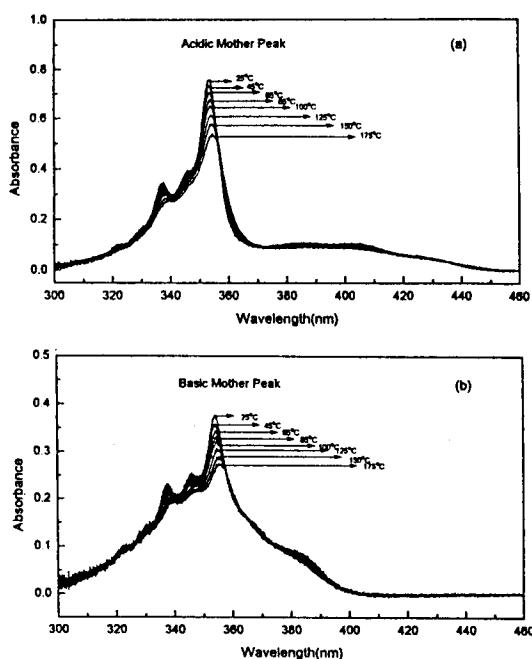


Fig. 2. The uv-vis spectra of acridine in acidic(pH = 1.91(a)) and basic(pH = 10.82) solutions.

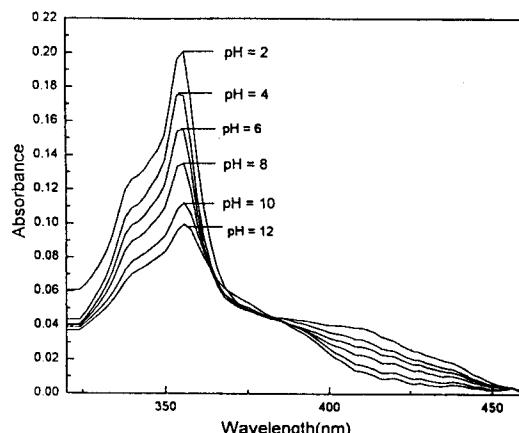


Fig. 3. The uv-vis spectra of acridine-doped sol-gel film at different pH.

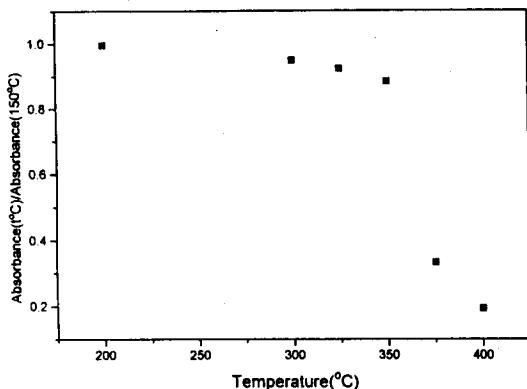


Fig. 4. Absorption changes of acridine-doped sol-gel coating film at different heat treatment temperature.

로의 양성자와의 이동에 의해 영향을 받는다. pH에 따라 콜-겔 코팅 필름의 반응 시간은 10분 정도이며, 다른 염료를 도핑시킨 얇은 필름에 비해 반응시간이 길다.¹⁵ 아크리딘을 도핑시킨 콜-겔 코팅 필름의 두께는 1 μm 이하이므로 반응시간을 줄이기 위해 코팅두께를 조절하기는 어려움이 따른다. 아크리딘을 도핑시킨 콜-겔 필름을 고온에서 pH 지시제로 사용하려면 열에 대한 안정성을 알아야 한다. Fig. 4는 온도에 따른 아크리딘의 분해정도를 나타낸 것이다. 150 °C로 열처리한 필름의 356 nm에서의 흡광도를 기준으로 하여, 200 °C부터 400 °C까지 열처리한 필름의 356 nm에서의 흡광도 감소정도를 알아봄으로써 콜-겔 필름 속에 있는 아크리딘의 온도에 따른 안정성을 알 수 있었다. 콜-겔 필름 속에서의 아크리딘은 350 °C까지는 열에 대해 비교적 안정하였지만, 350 °C 이상의 온도에서는 불안정하다는 결과를 얻었다.

결론적으로 콜-겔 매트릭스 속에서의 아크리딘은 pH에 따라서 uv-vis 스펙트럼이 변하며, 비교적 고온까지도 잘 견딘다. 그러나, 반응시간이 상대적으로 느리며 콜-겔 필름 자체가 불안정하기 때문에 아직은 완전한 pH지시제로 사용하기에는 적합하지 않았다. 아마도 이러한 단점은 필름이 1 μm 정도로 너무 얇기 때문일 수도 있기 때문에, 후막(1 mm 정도)을 사용하면 개선될 수도 있으리라고 생각한다. 현재 mono-

lith를 사용한 연구가 진행중이다.

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학연구소 학술 연구조성비(BSRI-95-3407) 및 한국과학재단(94-14 00-09-01-3)의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Brinker, C. J.; Scherer, G. *Sol-Gel Science*.
- Gadalla, A. M.; Yun, S. J. *J. Non-Cryst. Solids*. **1992**, *143*, 121.
- Mckiernan, J.; Simoni, E.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1006.
- Avnir, D.; Kaufman, V. R.; Reisfeld, R. *J. Non-Cryst. Solids*. **1985**, *74*, 395.
- Pouxviel, J. C.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 213.
- Zusman, R.; Rottman, C.; Ottolenghi, M.; Avnir, D. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *122*, 107.
- Rottman, C.; Ottolenghi, M.; Zusman, R.; Lev, O.; Smith, M.; Gong, G.; Kagan, M. L.; Avnir, D. *Mat. Lett.* **1992**, *13*, 293.
- Kraus, S. C.; Czolk, R.; Reichert, J.; Ache, H. *Sens. Actuators B* **1993**, *15~16*, 199.
- Kuznetsov, V. V.; Klimenko, E. V. *Proizvod. Pirazolona Anal Reagenty, Metody. Fiz. Khim. Anal.*, 1976, 48.; through Chem. Abstracts. 1978; Vol. 88, p 586.
- Kalinowski, M. K.; Chrzonowski, A. *Pol. J. Chem.* **1982**, *56*, 1195.; through *Chem. Abstracts* **1984**, *100*, 490.
- Acheson, R. M. *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 3rd.; 1960; pp 332~335.
- Lee, J. G.; Kim K.; Cho, B. R.; Kim, S. J. *J. Korean. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 466.
- Severin-Vantilt, M. M. E.; Oomen, E. W. J. L. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *159*, 38.
- Zink, J. I.; Dunn, B. S. *The Ceramic Society of Japan* **1991**, *90*(10), 878.
- Takahashi, Y. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 1594.