

디스티릴아릴렌 단위를 포함하는 청색 발광 고분자 형광체의 화학발광 특성

조정현 · 이칠원 · 공명선 †

단국대학교 화학과

(1998년 4월 28일 접수)

Chemiluminescent Characteristics of Blue Light-Emitting Polymeric Fluorophores Containing Distyrylarylene Units

Jeong-Hyun Cho, Chil-Won Lee, and Myoung-Seon Gong †

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

†e-mail : msgong@anseo.dankook.ac.kr

(Received April 28, 1998)

요약: 화학발광의 형광체로 사용하기 위하여 distyrylarylene 단위를 포함하는 모델 화합물들 4,4'-bis[2-(4-methoxyphenyl)-2-phenylvinyl]benzene (1)과 4,4'-bis[(3,4,5-trimethoxyphenyl)vinyl]benzene (2) 그리고 고분자 형광체들 (3)-(6)을 합성하였다. 이러한 형광체들의 자외선 흡수, 형광 여기, 형광 방출 그리고 366 nm의 자외선 조사에 의한 광발광 스펙트럼을 조사하였으며 최종 화학발광을 측정하였다. TCPO/H₂O₂/sodium benzoate를 사용한 화학발광에서 distyrylarylene 단위를 가지는 모델 화합물들과 중합체들의 발광 파장은 광발광 스펙트럼 그리고 형광 방출 스펙트럼과 유사하였다. 화학발광은 433~440 nm의 파장을 지닌 전형적인 청색 발광을 보여주었다. 화학발광은 혼합 초기 약 5400~5000 mcd/m²의 세기를 보여주었으며 30분 그리고 1시간 후에 1200 mcd/m² 그리고 28~30 mcd/m²의 빛강세기를 각각 보여주어 화학발광체로서 응용성을 보여주었다.

ABSTRACT: Distyrylarylene-containing model compounds, 4,4'-bis[2-(4-methoxyphenyl)-2-phenylvinyl]benzene (1) and 4,4'-bis[(3,4,5-trimethoxyphenyl)vinyl]benzene (2), and polymers (3)-(6) were synthesized for a chemiluminescence fluorophore. The UV absorbance, fluorescence excitation and emission, photoluminescence as well as the chemiluminescence characteristics of the model and polymeric fluorophores were measured. Sodium benzoate catalyzed reaction of TCPO with hydrogen peroxide produced a strong chemiluminescent blue light emission with 433~440 nm in the presence of a fluorophore. The wavelength of chemiluminescence light was similar to that of photoluminescence and fluorescent emission. The intensity of chemiluminescent emission showed a 5400~5000 mcd/m² after mixing the sample and 1200 mcd/m² and 28~30 mcd/m² after 1 hr and 30 min, respectively.

Keywords: chemiluminescence, distyrylarylene derivatives, polymeric fluorophore, photoluminescence.

서 론

화학발광 (chemiluminescence, CL)은 화학반응을 통한 빛의 발생으로 정의할 수 있으며 화학발광 반응에서는 화학반응 생성물의 일부가 들뜬 상태로 생성

된 후 바닥 상태로 되돌아올 때 빛을 발생한다. 화학발광은 과산화수소의 반응에 의한 peroxyoxalate를 이용한 빛의 방출 방법이 새로이 개발되면서 본격적으로 시작되었다.¹⁻⁶ 이 방법에 의한 화학발광은 1966년 Rauhut 등이 dioxetandione 중간체가 형광체

(fluorophore)와 전하전달 촉물을 형성하고 이것이 해리되면서 형광체를 들뜬 상태로 만든다고 보고하였다.³ 빛의 방출은 이러한 들뜬 상태의 형광체로부터 일어나며 형광체의 종류에 따라 방출 파장이 달라진다. 전자 전달이 형광체에서 중간체로 일어나므로 가장 효율적인 화학발광을 위해서는 CL 반응계가 큰 양자효율을 가져야 한다.

Peroxyxoxalate는 옥살레이트 에스테르로부터 생성되며 이 화합물의 치환체에 따라서 발광세기, 발광 지속시간 및 양자효율 등이 다르다. 특히 bis(2,4-dinitrophenyl)oxalate 그리고 bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate 등이 효과적인 화학에너지 전달체로 알려져 있다.³ McCapra는 1,2-dioxetandione 중간체가 형광체와의 에너지 전이반응에서 화학적 전자발생에 의한 전자 교환 발광 (chemically initiated electron exchange luminescence, CIEEL) 메카니즘에 의해 진행된다고 제안하였다.⁷⁻¹⁰ 1984년 Palmer와 그의 공동 연구자들은 점도가 작은 아세트산 에틸이나 클로로벤젠 용매에서 bis(pentachlorophenyl)oxalate를 사용하여 반응속도와 메카니즘을 연구하여 중간체로서 치환된 dioxetanone을 제안하였고 중간체와 형광체의 에너지 전이과정은 역시 CIEEL 과정으로 설명하였다.¹¹

화학발광은 "light stick" 그리고 여러 분석기기 등에 응용되어 실용화되고 있다. 특히 분석화학 분야에서 산, 염기 또는 산화환원 적정의 지시약으로 사용되고 있으며, 최근 LC와 HPLC의 검출기에 사용하여 다중고리 방향족 탄화수소 또는 다중고리 방향족 아민화합물 등의 정량에 검출한계를 고전적인 방법보다 10³배 이상 높이는데 기여하였다.¹²

화학발광의 형광체들은 대부분 유기 전계발광에 응용되는 형광체들과 공통점을 가지고 있다. 특히 유기 전계 발광 물질은 고도의 짹지음 (conjugation)이 큰 유기 화합물들로서 최근 새롭고 안정한 물질이 합성되어 연구되고 있는 바 이를 화학발광체로 응용하면 효과적으로 사용될 수 있을 것이다.¹³ 화학발광의 형광체로서 현재 9,10-diphenylanthracene, bis(9,10-phenylethynyl)anthracene, perylene, 그리고 rubrene 등이 사용되고 있다.¹⁴ 화학발광을 위하여 형광체 단위를 중합체의 주쇄에 도입할 수 있으면 형광체 액의 유출시 유해한 성질을 제거할 수 있으며

형광체 구조가 고분자에 규칙적으로 분포되어 화학에너지에서 변환된 에너지 전달을 효과적으로 할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 청색 발광의 유기 전계발광 물질로서 응용되고 있는 distyrylarylene이 포함된 중합체를 합성하고 이를 화학발광의 형광체로서 응용하여 그 발광 특성을 조사하였다.

실험

기기. 적외선 스펙트럼은 MIDAC Model M-1200 FT-IR 분광 광도계를 사용하여 측정하였다. ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000 spectrometer를 사용하여 얻었다. 고유 점도는 chloroform을 용매로 하여 1 g/dL의 용액을 Cannon-Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. Size exclusion chromatography (SEC)는 Waters HPLC를 이용하였으며 3개의 칼럼 (μ -Stryragel 10², 10³ and 10⁴ Å)을 직렬로 연결하여 chloroform을 용매로 사용하였다. 원소 분석은 Yanaco MT-3, CHN-Analyzer를 사용하여 얻었다. UV 스펙트럼과 형광스펙트라는 Shimadzu Model UV-2100S와 Hitachi Model 650-50을 사용하여 측정하였으며 용매는 chloroform을 사용하였다. 희도 측정은 상자로 만든 암실에서 Minolta Chroma Meter CS-100을 사용하여 측정하였다. 화학발광은 UV spectrometer의 광원을 끄고 검출기만을 이용하여 측정하였으며 PL은 optical spectra multichannel analyzer (OSMA-1000, Photodiodes No.1024)를 사용하였으며 chloroform 용액으로 발광 스펙트럼을 얻었다.

시약. Bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate (TCPO)는 전형적인 에스테르화 반응에 의하여 합성하였으며 benzene 용액에서 재결정하여 사용하였다.¹⁵ 1,4-Xylylenebis(triphenylphosphonium chloride)는 문현에 알려진 방법에 의하여 합성하였다.¹⁶ H₂O₂ (35 %, 덕산약품, G.R급)는 시약용 제품을 그대로 사용하였다. Dibutylphthalate (DBP, Yakuri사의 G.R급) 그리고 dimethylphthalate (DMP, Junsei사의 G.R급) 시약급을 그대로 사용하였으며 에탄올은 sodium 및 calcium hydride로 건조한 후 중류하여 사용하였다. 벤조산 나트륨 (덕산 약품, GR급), 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde, 4-methoxybenzophenone,

4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde, 4-hydroxybenzophenone, 1,6-dibromohexane, 1,12-dibromoodecane (Aldrich Chem. Co.) 등은 정제없이 그대로 사용하였다.

Distyrylarylene 단위를 포함하는 모델 화합물의 합성. 3구 플라스크에 콘덴서, 질소 주입 장치 및 적하칼때기를 설치하고 4-methoxybenzophenone (2.11 g, 10 mmol) 그리고 1,4-xylylenebis(triphenylphosphonium chloride) (3.50 g, 5 mmol)을 50 mL의 THF/에탄올(50/50, V/V) 혼합용액에 용해하여 넣었다. 이 혼합용액에 sodium ethoxide(에탄올, 30 mL; sodium, 0.276 g, 12 mmol) 용액을 30분동안 서서히 적하하여 넣었다. 반응 혼합물을 교반하며 5시간동안 환류한 후 실온으로 냉각하였다. 반응 혼합물의 용매를 진공 중류기로 제거한 후 얻어진 고체 생성물을 중류수로 세척하고 에탄올에서 재결정하여 모델 화합물 1을 얻었다. 또한 다른 모델 화합물 4,4'-bis[(3,4,5-trimethoxyphenyl)vinyl]benzene은 3,4-dimethoxybenzaldehyde 와 1,4-xylylenebis(triphenylphosphonium chloride)를 사용하여 위의 동일한 방법에 의하여 합성하였다.^{17,18}

1: Yield 79%, FT-IR (KBr) 3040 (aromatic C-H), 2870 (aliphatic C-H), 1640 (C=C), 1290, 1253, 1174 (C-O), 980 (=C-H) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.6-7.0 (m, 22 H, 2 Ph-, 2 -Ph-O-, -Ph-), 7.0 (d, 2 H, 2 -C=CH-), 4.0 (s, 6 H, 2 -OCH₃). Anal. Calcd for C₃₆H₂₆O₂: C, 88.16; H, 5.31. Found: C, 88.01; H, 5.28.

2: Yield 82%, FT-IR (KBr) 3040 (aromatic C-H), 2870 (aliphatic C-H), 1639 (C=C), 1288, 1250-1050 (C-O), 960 (-CH=CH-) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.6-7.0 (m, 8 H, 2 -Ph-O-, -Ph-), 7.0 (m, 4 H, 2 -CH=CH-), 3.90 (t, 18 H, 6 -OCH₃). Anal. Calcd for C₂₈H₂₆O₆: C, 60.65; H, 4.70. Found: C, 60.47; H, 4.59.

Distyrylarylene 단위를 포함한 고분자들의 합성. 4-Hydroxybenzophenone (9.85 g, 50 mmol)과 1,6-dibromohexane (6.10 g, 25 mmol)을 20 mL의 DMF에 용해한 후 80 °C로 가열하였다. 이 때 potassium carbonate (8.28 g, 60 mmol) 용액을 첨가한 후 이 용액을 하루동안 환류하였다. 반응이 종결

된 후 반응 혼합물을 냉각하고 1 L의 중류수에 부어 침전시킨 후 고체 생성물을 여과하였다. 생성물을 에탄올에서 재결정하여 4시간 진공 건조한 후 4,4'-bis(benzophenoneoxy)hexane을 얻었다.

Diketone (4.78 g, 10 mmol)과 1,4-xylylenebis(triphenylphosphonium chloride) (7.0 g, 10 mmol)를 50 mL의 THF/에탄올에 용해하고 이곳에 sodium ethoxide(에탄올, 30 mL; sodium, 0.28 g, 12 mmol) 용액을 30분동안 서서히 적하하여 넣었다. 반응 혼합물을 교반하며 5시간동안 환류시킨 후 실온으로 냉각하고 5 mL의 2% 염산을 가하여 중화하였다. 반응 혼합물을 1 L의 물에 침전시켜 고체 생성물을 얻었으며 chloroform에 용해하여 에탄올에 재침전하였다. 에탄올/물(3/1)로 세척한 후 얻어진 중합체들을 촉매량 정도의 요오드를 첨가하여 툴루엔에서 5시간 환류하여 최종 고분자 형광체 시료를 얻었다. Poly[1,6-hexanedioxy-1,4-phenylene-1,2-phenylethenylene-1,4-phenylene] (3)을 얻었다. 그 밖에 다른 중합체 poly[1,6-dodecanedioxy-1,4-phenylene-1,2-phenylethenylene-1,4-phenylene] (4)들과 dialdehyde를 사용한 중합체들 poly[1,6-hexanedioxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-1,4-phenylene] (5) 그리고 poly[1,6-hexanedioxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-3,5-dimethoxy-1,4-phenylene] (6)도 위와 비슷한 방법에 의하여 합성하였다.

3: Yield 69%, FT-IR (KBr) 3040 (aromatic C-H), 2870 (aliphatic C-H), 1639 (C=C), 1250-1050 (C-O), 960 (-C=C-H) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.6-7.0 (m, 22 H, 2 Ph-, 2 -Ph-O-, -Ph-), 7.0 (m, 2 H, 2 -C=CH-), 4.0 (t, 4 H, -OCH₂-), 1.56 (m, 8 H, -CH₂CH₂CH₂CH₂-). Anal. Calcd for C₄₀H₃₂O₂: C, 88.24; H, 5.88. Found: C, 88.12; H, 5.88.

5: Yield 84%, FT-IR (KBr) 3040 (aromatic C-H), 2870 (aliphatic C-H), 1641 (C=C), 1250-1050 (C-O), 960 (-CH=CH-) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.6-7.0 (m, 12 H, 2 =Ph-O-, -Ph-),

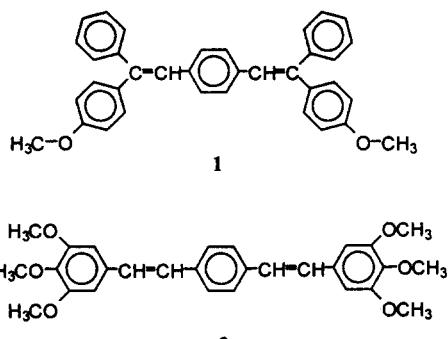
7.0 (m, 4 H, 2 -CH=CH-), 4.0 (t, 4 H, 2 -OCH₂-), 1.35 (m, 8 H, -CH₂CH₂CH₂CH₂-). Anal. Calcd for C₃₂H₃₆O₆: C, 62.74; H, 5.88. Found: C, 62.58; H, 5.79.

화학발광의 측정. 합성된 모델 화합물 1 (0.1 g, 0.2 mmol) 그리고 TCPO (0.50 g, 2 mmol)를 200 mL의 dibutylphthalate에 용해하여 형광체의 농도는 10⁻³ M 그리고 TCPO의 농도는 1 × 10⁻² ~ 5 × 10⁻³ M로 용액을 제조하였다. 한편 H₂O₂ (35%, TCPO 농도의 1.5 배) 그리고 벤조산나트륨 (0.036 g, 0.25 mmol)을 5 mL의 dimethylphthalate에 용해하여 촉매의 농도가 2.5 × 10⁻⁴ M인 용액을 제조하였다. 상기 형광체-TCPO 용액 10 mL를 취하여 30 mL의 Pyrex vial에 넣고 이어서 촉매-과산화수소 용액 5 mL를 넣은 후 세게 훼들어 혼합하였다. 발광파장은 optical spectra multichannel analyzer (OSMA)로 측정하였다. 조도의 측정은 빛을 완전 차단한 입방형 상자 (30 × 30 × 30 cm)에 조도계 (Lux Meter)를 설치하고 정해진 시간 후 조도계에 기록된 수치를 계산하여 정하였다. 고분자 형광체 용액은 distyrylarylene 단위의 몰 수에 맞추어 용액을 제조하였다.

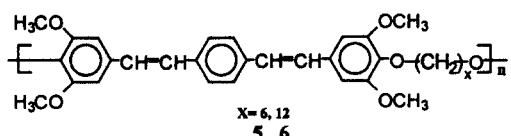
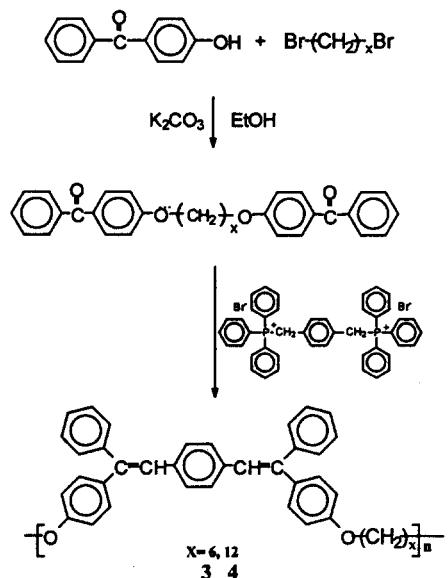
결과 및 고찰

모델 화합물의 합성. Distyrylarylene을 포함하는 고분자 형광체의 합성 조건, 화학구조 분석 및 광학적 성질을 비교하기 위하여 모델 형광체 화합물들 4,4'-bis[2-(4-methoxyphenyl)-2-phenylvinyl]benzene (1) 그리고 4,4'-bis[(3,4,5-trimethoxyphenyl)vinyl]benzene (2) 을 각각 4-methoxybenzophenone과 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde를 1,4-xylylenebis(triphenylphosphonium chloride)와 Scheme 1과 같이 Wittig 반응을 진행하여 합성하였다.^{17,18}

고분자 형광체의 합성. Distyrylarylene 단위와 유연한 알킬 사슬인 hexamethylene 그리고 dodecamethylene을 가지는 중합체 형광체들을 합성하기 위하여 먼저 diketone과 dialdehyde 화합물 1,6-bis(4-benzophenoxy)hexane 그리고 1,6-bis(4-formyl-2,6-dimethoxyphenoxy)hexane을 합성



Scheme 1



Scheme 2

하였다. Scheme 2에서와 같이 4-hydroxybenzophenone과 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde를 1,6-dibromohexane 그리고 1,12-dibromododecane과 각각 반응하여 제조하였다. 최종 중합반응은 상기 diketone 및 dialdehyde 단량체들을 1,4-xylylenebis(triphenylphosphonium chloride)와 모델 화합물이 합성된 조건에서 Wittig 반응을 행하여

Table 1. Results and Physical Properties of Model Compounds and Polymers Containing Distyrylarylene Moiety

no	η_{inh}	M_n	M_w	MWD	yield	color
1	-	-	-	-	79	yellow
2	-	-	-	-	82	white
3	0.18	6500	9200	1.42	69	yellow
4	0.15	4800	8500	1.77	81	yellow
5	0.21	7500	11000	1.47	84	yellow
6	0.36	7800	13500	1.71	85	yellow

합성하였다. 얻어진 중합체들은 화학구조 중 시스 형태로 존재하는 것은 요오드를 참가하여 톨루엔에서 환류하여 안정한 트랜스 형태로 전환하여 최종 고분자 형광체 시료를 얻었다. 얻어진 모델 화합물들과 distyrylarylene 단위를 포함하는 고분자들의 수율 및 성질에 대한 결과가 Table 1에 나타나 있다.

중합체의 화학구조 분석. 중합체들의 화학구조는 적외선 스펙트럼에서 특성 밴드들이 3040, 2870, 1639, 1250-1050 그리고 960 cm^{-1} 부근에서 나타났으며 이는 각각 방향족 C-H, 알킬 C-H, C=C, C-O 그리고 C=C-H 흡수에 의한 것이다. 중합체 3과 4는 diketone 단량체와 비교할 때 1700 cm^{-1} 부근에서 케톤의 흡수가 나타나고 있으나 반응 후 그 흡수 밴드가 완전히 사라졌으며 이중 결합이 형성되어 C=C 밴드와 트랜스화한 C-H 밴드가 1639 그리고 960 cm^{-1} 에서 각각 나타남을 확인할 수 있었다. 또 다른 디알데히드로부터 얻어진 distyrylarylene 중합체들도 모두 비슷한 화학구조를 가지고 있기 때문에 모델화합물과 유사한 스펙트럼을 보여주었다. 대표적인 모델화합물 1과 비교하여 볼 때 이 결과는 합성된 중합체의 구조와 잘 일치하고 있다. NMR 스펙트럼에서 중합체 3과 5의 vinyl proton은 7.0 ppm 부근에서 나타남을 확인할 수 있었다.

중합체의 용해성. 생성된 중합체들의 용매에 대한 용해성은 대부분의 distyrylarylene 단위를 포함한 고분자들은 유연성이 좋은 알킬 단위를 가지고 있으므로 순수 에탄올에 대한 용해성은 좋지 않았으나 chloroform, THF 그리고 1,4-dioxane에 매우 잘 용해하였다. 특히 chloroform에는 매우 잘 용해하였으며 중합체들의 점도는 chloroform에 완전히 용해된 부분을 여과하여 점도를 측정하였다. 고유점도는 0.15

Table 2. Optical Properties and Chemiluminescence Characteristics of Model Compounds and Polymers Containing Distyrylarylene Moiety

no	UV absorption		fluorescence		PL ^a	CL ^b	intensity ratio ^c	
	λ_{max} (nm)	Ex (nm)	Em (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	1 min	5 min	
1	358	275	397, 419	429	430	1.00	1.00	
2	352	358	440	440	443	1.08	1.05	
3	351	275	397, 419	429	430	1.19	1.11	
4	354	275	397, 423	430	430	1.14	1.08	
5	362	358	440	440	443	1.23	1.14	
6	360	358	440	442	443	1.18	1.10	

^a PL: Photoluminescence. ^b CL: Chemiluminescence. ^c The ratios were determined by the relative intensity of fluorophores and model compound 1 after 1 min and 5 min.

~0.36 dL/g 사이에서 값을 나타내 주었으며 중량평균 분자량은 8500~13500 g/mol 사이에서 존재하였으며 분자량은 크지 않은 것으로 추정된다. Chloroform 용액으로부터 유리판 위에서 연한 노란색의 단단한 고체상의 필름이 형성되었다.

광특성 분석. 형광체로서 distyrylarylene 단위를 포함하는 모델화합물 및 중합체 분말의 자체 색상은 연한 노란색을 보였으며 용액상에서의 색상은 투명하고 무색이었으나 366 nm의 자외선을 조사하면 이를 흡수하여 푸른 빛을 강하게 방출하였다. 이를 광특성 분석을 위하여 UV 흡수, 형광 여기 (fluorescence excitation), 형광 방출 (fluorescence emission) 스펙트럼 그리고 광 발광 (photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였으며 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. 모델화합물과 중합체들의 자외선 흡수 스펙트럼의 파장을 측정한 결과 phenyl distyrylbenzene 단위를 가지는 모델화합물 1과 중합체들 3과 4는 모두 290 nm에서 최대 흡수 파장 (λ_{max})을 보여주는 반면에 distyrylbenzene을 가지는 형광체들은 360 nm에서 나타나고 있다. 이는 형광 스펙트럼의 여기 (excitation) 스펙트럼과 비교하여 볼 때 최대 흡수파장은 약간 이동이 되었으나 275 nm 그리고 358 nm에서 각각 보여주고 있다. 그러나 방출 스펙트럼은 phenyl distyrylbenzene 단위를 가지는 모델화합물 1과 중합체들 3과 4는 397 nm와 420 nm에서 2개의 최대 흡수파장을 보여주는 반면에 distyrylbenzene을 가지

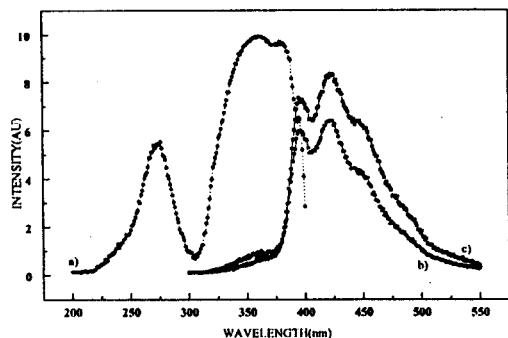


Figure 1. Fluorescence. (a) Excitation spectrum, (b) emission spectrum of the polymer 3, and (c) emission spectrum of the polymer 4.

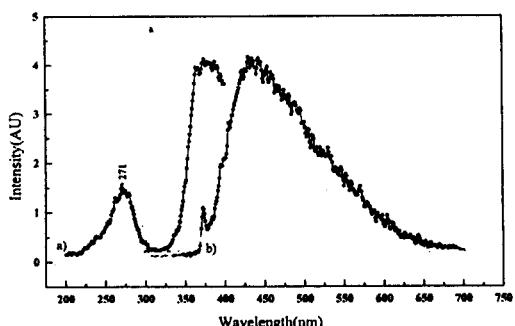


Figure 2. Fluorescence. (a) Excitation spectrum and (b) emission spectrum of the polymer 5.

는 2와 중합체들 5와 6은 모두 440 nm에서 하나의 최대 파장을 가지는 방출 스펙트럼을 보여준다. Fig. 1에 중합체 3과 4의 형광 여기 및 방출 스펙트럼을 보여주고 있으며 Fig. 2에는 중합체 5의 형광 스펙트럼이 나타나 있다. 또한 광발광 스펙트럼은 형광체 용액으로 얻었으며 365 nm의 자외선 조사에서 얻은 광발광 스펙트럼은 430 nm 그리고 440 nm에서 최대 파장을 가지는 청색 발광을 보여 주었다. 결국 형광 방출 스펙트럼과 광발광(PL) 스펙트럼은 파장 범위에 유사성이 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3에 중합체 3의 광발광 스펙트럼이 나타나 있다.

화학발광 측정. Peroxyoxalate 화학발광에 사용되는 oxalate의 종류에 따라서 화학발광의 세기, 발광 지속시간 및 양자효율 등이 다르게 나타나며 전자 유인기를 가진 방향족 유도체가 가장 효율적인 발광을 보여주기 때문에 본 연구에서는 bis(2,4,6-trichlorophenyl)

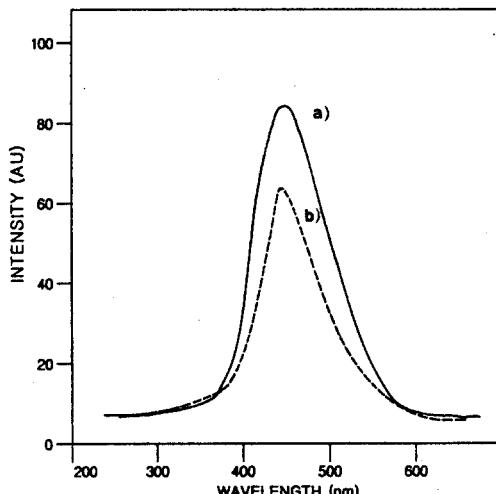


Figure 3. (a) Photoluminescence spectrum and (b) chemiluminescence spectrum of polymer 3.

oxalate (TCPO)를 사용하였다. TCPO는 전형적인 에스테르화 반응으로 oxallyl chloride와 trichlorophenol을 사용하여 THF 용매에서 triethylamine을 acid acceptor로 하여 합성하였다. TCPO와 과산화수소의 화학반응에 의해 형성된 중간체는 형광체에 따라서 50~105 Kcal/mol의 에너지 전이가 일어나 므로써 형광물질의 전자를 들뜨게 하고 이로 인해 빛을 내주고 있다. TCPO의 농도는 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3}$ M의 범위인 것이 화학발광에 사용되고 있으며 본 실험에서는 1×10^{-3} M을 사용하였으며 과산화수소의 농도는 TCPO 농도의 약 1.5배로 하였으며 살리실산나트륨의 농도는 TCPO 농도의 1/40로 하여 실험을 진행하였다.¹⁹

화학발광 스펙트럼은 형광 방출 스펙트럼 그리고 광발광 스펙트럼과 유사한 파장에서 나타나고 있으며 모두 최대 파장의 높이가 모두 440 nm 부근에서 나타나고 있으며 Fig. 3에 그 결과를 보여주고 있다.

화학발광의 스펙트럼은 형광물질의 농도에 따라서 소광현상에 의한 빛의 세기가 감소하는 현상도 나타나므로 화학발광의 세기를 크게 할 수 있는 형광체의 농도 범위는 1×10^{-4} M에서 1×10^{-3} M의 범위에서 나타나기 때문에 이러한 농도 범위에서 실험을 진행하였다. 화학발광에서 중간체와 형광체 사이의 에너지 전이과정은 전하 이동반응에 의한 형광물질의 들뜸으

로 나타나기 때문에 TCPO, H_2O_2 그리고 고분자 형광체 3의 농도는 일정하게 유지하고 살리실산 나트륨의 농도를 변화하여 실험하였다. 살리실산 나트륨의 농도가 화학발광에 미치는 영향으로서 발광의 세기는 짧은 시간내에 최대값에 도달하였다고 감소하는 현상을 보여준다. 살리실산 나트륨의 농도를 증가시키면 화학발광이 최대값에 도달하는 시간은 짧아지고 빠른 감소속도를 보이지만 빛의 최대세기는 증가하는 현상을 보여주었다. 염기촉매인 살리실산 나트륨은 POCL 반응에서 적절한 농도를 조절하므로서 빛의 지속시간을 길게 할 수 있는데 TCPO 농도의 2.5%로 사용할 때 최대 발광 시간을 보여주었다. 발광강도의 감소는 암실에서 조도계가 감지할 수 없는 2시간 후에도 육안으로 발광 상태를 확인할 수 있었다. 본 실험에서 얻은 화학발광의 세기와 발광 지속시간은 시료를 혼합한 후 약 5000~5400 mcd/m²의 세기를 보여주며 30분 후에 1200 mcd/m² 그리고 1시간 후 28~30 mcd/m²의 발광세기를 보여주었다. 화학발광의 반응은 TCPO와 H_2O_2 의 반응으로 시작되며 화학발광을 생성할 수 있는 중간체뿐만 아니라 분해가 일어날 수 있는 비화학 발광생성물의 반응이 일어날 수 있다. 형성된 전자전이 촉물 중에서 일부는 전하 재결합 반응으로 형광체가 들뜨며 들뜬 형광체는 보통 형광을 내는 과정으로 화학발광을 하리라 생각된다. 발광세기는 단순 지수함수의 형태로 감소되며 과산화수소의 농도가 감소함에 따라서 최대 빛의 세기는 비례적으로 감소한다. Fig. 4에 고분자 형광체의 시간에 따른 조도의 변화가 나타나 있다. POCL 반응에서 사용되는 과산화수소는 35% 농도의 시약을 사용하기 때문에 첨가된 물의 효과는 반응속도를 억제시켜 과산화수소의 농도에 대하여 과량 첨가될 경우 총 발광량은 급격히 감소하나 소량으로 첨가되는 경우 반응속도가 느려져서 빛의 지속시간을 길게 할 수 있다. Scheme 3에 oxalate 화학발광시 dioxetanenone의 생성과 분해 반응기구가 나타나 있다.

모델 형광체와 고분자 형광체의 화학발광의 세기는 촉매 혼합 후 1분과 5분 경과시 발광 세기를 조도계로 비교하여 구하였다. Table 2에 그 결과가 나타나 있으며 모델 화합물 1을 기준으로 하였을 때 10~20%의 발광세기의 증가를 볼 수 있었다. 그러나 5분

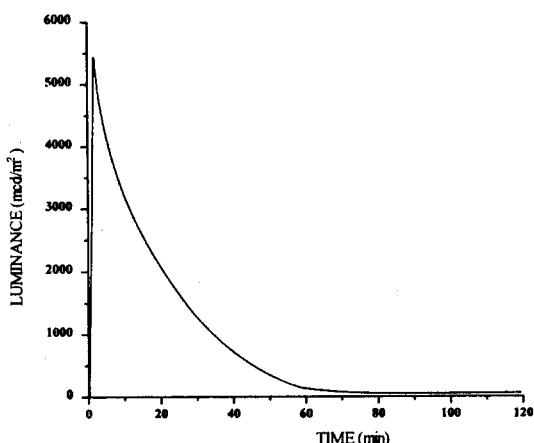
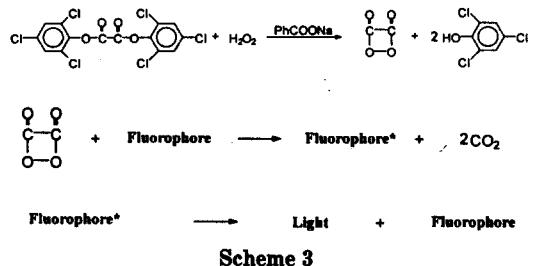


Figure 4. Brightness-time characteristics of chemiluminescence light of a polymeric fluorophore 3.



경과시 그 차이는 점차로 감소함을 알 수 있었으며 30분이 지난 상태에서 그 증가 정도는 매우 작았다.

Phenyl distyrylbenzene 형광체 1, 3 그리고 4는 distyrylbenzene 형광체 2, 5 그리고 6보다 발광세기가 약간 감소하였는데 이는 치환체가 발광파장뿐만 아니라 발광효율이나 강도에 영향을 주며 스펙트로서의 길이가 탄소가 6인 경우 긴 경우보다 약간 효과적임을 알 수 있었다.

결 론

Distyrylarylene 단위를 포함하는 모델화합물들과 중합체들을 합성하여 여러 가지 광학적 성질 즉 UV 흡수, 형광 여기, 형광 방출, 광발광 및 화학 발광을 측정하여 비교하였다. 모델화합물 및 고분자들의 화학발광은 TCPO/ H_2O_2 /sodium benzoate계를 사용하여 측정하였으며 발광되는 빛의 파장은 430 nm 그리

고 440 nm의 청색 발광을 보여주었다. 이는 형광 방출 스펙트럼과 용액에서 366 nm의 파장을 조사하여 얻어진 광발광 스펙트럼의 파장과 유사하였으며 433 ~443 nm의 전형적인 청색 영역을 보여주었다. 화학 발광은 시료의 혼합 초기 약 5400~5000 mcd/m²의 세기를 보여주며 30분 그리고 1시간 후에 1200 mcd/m² 그리고 28~30 mcd/m²의 발광세기의 변화를 나타내 주었으며 지수함수적인 발광세기의 감소를 보여주었다. 화학발광의 색은 화학구조와 관계가 있으며 여러 가지 유기 전계 발광 물질로 사용되는 유기형광체를 화학발광의 형광체로서 효과적으로 이용할 수 있을 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 1998~1999년도 단국대학교 대학 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. E. A. Chandross, *Tetrahedron Lett.*, 761 (1963).
2. M. M. Rauhut, B. G. Roberts, and A. M. Semsel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3604 (1966).
3. L. J. Bollyky, M. Loy, B. G. Roberts, R. H. Whiteman, A. V. Iannotta, M. M. Rauhut, and A. M. Semsel, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6515 (1967).
4. L. J. Bollyky, B. G. Roberts, and M. M. Rauhut, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6523 (1967).
5. L. J. Bollyky, B. G. Robert, R. H. Whitman, and J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.*, **34**, 836 (1969).
6. D. R. Maulding, R. A. Clarke, B. G. Roberts, and M. M. Rauhut, *J. Org. Chem.*, **33**, 250 (1968).
7. F. McCapra, *Pure. Appl. Chem.*, 611 (1970).
8. F. McCapra, *Prog. Org. Chem.*, **8**, 231 (1973).
9. F. McCapra, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 206 (1976).
10. F. McCapra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 946 (1977).
11. C. L. R. Catherall, T. F. Palmer, and R. B. Cundall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 837 (1984).
12. W. Y. Lee, *Chemword*, **37**(8), 48 (1997).
13. S. Miyata and H. S. Nalwa, "Organic Electroluminescent Materials and Devices", Gordon and Breach Publishers, 1997.
14. H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 5, p. 416, John Wiley & Sons, New York, 1979.
15. S. R. Sadler and W. Karo, "Organic Functional Group Preparation", p. 245, Academic Press, New York and London, 1968.
16. R. N. McDonald and T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4669 (1960).
17. Z. Yang, I. Sokolik, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1188 (1993).
18. Z. Yang, F. E. Karasz, and H. J. Geise, *Macromolecules*, **26**, 6570 (1993).
19. H. S. Song, "Peroxyoxalate Chemiluminescence of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Phthalate Medium", Ph.D Thesis of Korea University (1987).