

금속콜로이드 표면에 흡착된 4-Biphenyl Acetonitrile의 흡착배향 유도에 관한 형광 연구

송원식 · 이준경 · 유수창*

군산대학교 자연과학대학 화학과

(접수 2009. 5. 6; 수정 2009. 5. 26; 게재확정 2009. 7. 13)

The Fluorescence Study on the Inducing Orientation of 4-Biphenyl Acetonitrile Adsorbed on Metal Colloids

Won-Sik Song, Jun Kyeng Lee, and Soo-Chang Yu*

Department of Chemistry, Kunsan National University, Miryongdong San 68, Kunsan, Chonbuk, Korea

(Received May 6, 2009; Revised May 26, 2009; Accepted July 13, 2009)

요 약. 금속콜로이드에 흡착된 4-biphenyl acetonitrile(BPAN)을 α -cyclodextrin(α -CD)으로 포접시킴으로써 흡착배향을 변화시킬 수 있는지 여부를 알아보기 위하여 형광분광법을 이용하여 연구를 수행하였다. Au와 Ag 콜로이드 표면에 BPAN이 직접 흡착되는지 확인하기 위하여 온도증가에 따른 형광의 소광을 관찰하였다. 흡착이 이루어진 BPAN은 금속콜로이드의 종류에 상관없이 α -CD와 포접화합물을 형성함을 발견하였으며 Benesi-Hildebrand 도식로부터 Au와 Ag에 흡착된 BPAN과 α -CD의 포접화합물에 대한 형성상수가 각각 32 M^{-1} 과 13 M^{-1} 인 것을 알아냈다. Au와 Ag 두 금속콜로이드에 흡착된 분자의 유사한 거동으로부터 α -CD를 이용하여 분자의 흡착배향을 변화시킬 수 있음을 알게 되었다.

주제어: 바이페닐, 형광, α -cyclodextrin, 포접화합물, 흡착배향

ABSTRACT. The fluorescence study was performed to see whether the adsorption orientation of 4-biphenyl acetonitrile(BPAN) on metal colloids can be changed by forming an inclusion complex with α -cyclodextrin(α -CD). The fluorescence quenching was observed with increasing temperature to confirm the direct adsorption of BPAN to the Au and Ag colloidal surfaces. BPAN adsorbed on the metal colloids formed inclusion complex with α -CD regardless of the kinds of metal colloids. The formation constants, 32 M^{-1} and 13 M^{-1} for Au and Ag colloids respectively, were obtained with Benesi-Hildebrand plot. The molecules adsorbed on both the Au and Ag colloidal surfaces behaved similarly to each other, leading to the conclusion that the orientation of BPAN adsorbed on the metal colloids can be modified with α -CD.

Keywords: Biphenyl, Fluorescence, α -Cyclodextrin, Inclusion Complex, Adsorption Orientation

서 론

자기조립체단일막, 즉 SAMs(Self assembled monolayers)란 기질표면에 원하는 분자의 용액을 떨어뜨렸을 때 분자가 스스로 만든 단일막을 말한다. 가장 일반적인 예로는 금 표면에 알킬그룹이 반데르발스 힘으로 패킹된 상태로 흡착된 알칸티올

을 들 수가 있는데¹⁻⁴ 이에 대한 많은 연구가 진행되었지만 아일랜드(island)나 알킬 체인의 꺾임자리(kink)때문에 촘촘하고 규칙적으로 배열된 자기조립체를 형성하는데 완전하지가 않다.^{5,6} 이러한 이유로 방향족티올을 이용한 SAMs가 관심을 끌고 있는데 이것은 높은 전기전도도와 비선형광학적 특성을 가질뿐 아니라 견고하고 안정하기

때문이다.⁷⁻¹¹

방향족티올은 금속표면을 중심으로 수직에 가까운 배향을 취하고 있기 때문에 촘촘한 배열을 취하기가 쉽다. 하지만 많은 방향족 화합물들은 작용기의 특성상 금속에 편평하거나 약간 들린 상태로 흡착되기 때문에 촘촘하고 안정한 배열을 취하는 것이 쉽지가 않다. 일례로 표면증강라만 분광법을 통해 연구한 바에 의하면 바이페닐 유도체중에서 -COOH, -CN, -NH₂의 작용기를 가진 화합물들은 Au 또는 Ag표면에서 편평한(flat)한 흡착배향을 나타내었다.¹²⁻¹⁴ 이렇게 편평하게 흡착되는 분자들은 조밀하게 자기조립하는데 적합하지가 않다. 따라서 편평하게 흡착된 분자의 배향을 수직으로 세울 수 있다면 마모나 부식을 방지하기 위한 코팅을 만드는 데 유용한 배향으로 만들 수 있으리라 생각된다.⁵

금속표면에 편평하게 흡착된 분자의 배향을 수직으로 유도하기 위해 사이클로 덱스트린(CD)을 사용하는 방법을 생각해 보았다. CD는 전분을 원료로 효소작용에 의해 제조되는 환상올리고당(cyclic oligosaccharides)이다. 포도당 분자가 6, 7, 8개로 이루어진 CD를 각각 α -, β -, γ -CD라고 부르는데 원통형으로 되어 있는 CD의 구성 물질인 포도당 단위체에 2차 히드록시(secondary hydroxy)기는 원통형의 넓은 쪽에 위치하고, 1차 히드록시(primary hydroxy)기는 좁은 쪽에 위치한다. 내부의 비어있는 동공의 직경은 넓은 쪽이 대략 5.7 Å (α -CD), 7.8 Å (β -CD), 9.5 Å (γ -CD)이고 높이는 약 7.8 Å이다. 그래서 기하구조상 CD 분자의 외부는 상대적으로 친수성을 가지게 되고, 포도당분자의 산소와 C-H 그룹으로 구성되어 있는 원통형 내부는 소수성을 가지게 된다.¹⁵ 그리하여 host 분자 즉, CD에 들어갈 수 있는 적당한 크기를 가지고 있는 다양한 손님 분자들이 동공 안쪽으로 들어간 '복합체 화합물'을 형성할 수 있기 때문에 CD는 주인-손님 상호작용,¹⁶ 분자 인식,¹⁷ 약물전달,¹⁸ 효소촉매 등¹⁹의 분야에 널리 이용되어져 오고 있다.

본 연구에서는 4-biphenyl acetonitrile(BPAN)을 이용하여 금속표면에 흡착된 분자의 배향을 α -CD를 사용하여 변화시킬 수 있는지를 알아보기 위한 실험을 하였으며, BPAN과 α -CD 및 Au, Ag 콜로이드 표면과의 상호작용에 대해 연구하였다. 편평하게

흡착된 바이페닐기가 CD의 동공 안으로 들어가 반데르발스 인력으로 결합하고 CD 자체는 -OH 그룹에 있는 산소의 비공유전자쌍이 금속에 흡착됨으로써 수직으로 설수 있기 때문에 흡착의 배향을 수직으로 배열시켜 자기조립체를 이용한 분자공학에 유용하게 사용할 수 있으리라 생각된다.²⁰

실 험

BPAN, α -CD, 그리고 DMF는 Aldrich 사로부터 구입하여 재결정이나 정제하지 않고 바로 사용했다. BPAN과 α -CD를 동시에 녹이기 위해 물과 DMF를 7:3의 부피비를 이용하여 용액을 제조했으며 물은 삼차증류수를 사용했다. 측정에 사용한 농도는 중합체가 형성되지 않도록 10^{-5} - 10^{-6} M로 맞추었으며 형광스펙트럼으로부터 중합체에 해당하는 밴드가 없음을 확인했다. Au 콜로이드 용액과 Ag 콜로이드 용액은 각각 끓는 hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate(HAuCl₄·3 H₂O, 99.7%) 수용액과 AgNO₃ 수용액에 sodium citrate dihydrate(C₆H₅O₇·Na₃·2 H₂O)를 넣어 환원시키고 0.8 μ m 크기의 Gelman membrane 필터로 걸러 사용하였다. 이렇게 생성되는 두 입자의 크기는 TEM과 UV-vis 스펙트럼으로 분석한 결과 각각 12 ± 2 nm와 31 ± 2 nm가 된다고 알려져 있다.²¹

형광 스펙트럼은 PTI 사 제품인 Timemaster 200을 사용하였으며 BPAN의 최대흡광파장인 267 nm에서 여기 시킨 후 280~360 nm 범위에서 형광을 측정하였다. 모든 스펙트럼은 2 nm간격으로 10번 얻어 평균을 취하였다. 정적 흡착과 동적 흡착 여부를 알아보기 위하여 실내온도와 45 °C에서 형광세기변화를 측정하여 비교하였다.

결과 및 고찰

BPAN+ α -CD

먼저 BPAN과 α -CD와의 상호작용을 알아보기 위하여 형광스펙트럼을 얻었다. Fig. 1은 BPAN분자와 α -CD간의 상호작용에 따른 형광스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 α -CD의 농도가 증가함에 따라 형광의 세기가 증가한 것을 볼 수가 있는데 이는 -COOH, -CN, -NH₂ 작용기가 붙어있는 바이

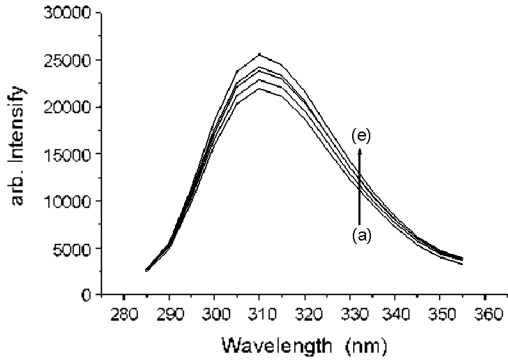


Fig. 1. α -CD 농도증가에 따른 BPAN의 형광세기 변화. 1.0×10^{-6} M의 BPAN에 가한 α -CD의 농도: (a) 0 mM, (b) 5 mM, (c) 10 mM, (d) 15 mM, (e) 20 mM. 화살표 방향은 α -CD 농도의 증가를 나타낸다.

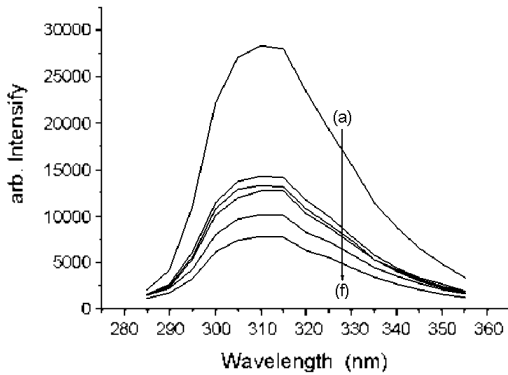


Fig. 2. Au 콜로이드 농도증가에 따른 BPAN의 형광세기 변화. 1.0×10^{-6} M의 BPAN에 가한 Au 콜로이드의 농도: (a) 0 mM, (b) 1.0×10^{-7} mM, (c) 1.0×10^{-6} mM, (d) 1.0×10^{-5} mM, (e) 1.0×10^{-4} mM, (f) 1.0×10^{-3} mM. 화살표 방향은 Au 콜로이드 농도의 증가를 나타낸다.

페닐 유도체들의 경우와는 정반대로 나타났다. 이는 바이페닐 유도체 모두가 수소성인 바이페닐기를 가지고 있어 동공 안으로 들어가 포접화합물을 형성하지만 BPAN을 제외한 화합물들은 비편재화로 인해 작용기가 용매와 수소결합을 이룰 때 소광을 일으킨 것으로 해석된다. 반면에 BPAN의 경우는 중간에 비편재화를 차단하는 -C≡N 그룹이 존재하여 용매와의 수소결합에 의한 소광이 억제됨으로써 형광이 증가되는 것으로 해석되었다.²² 따라서 α -CD의 양이 많아질수록 형광의 세기가 증가되어 나타났다.

BPAN + Au 콜로이드

BPAN이 금속에 흡착되는지 여부를 알아보기 위

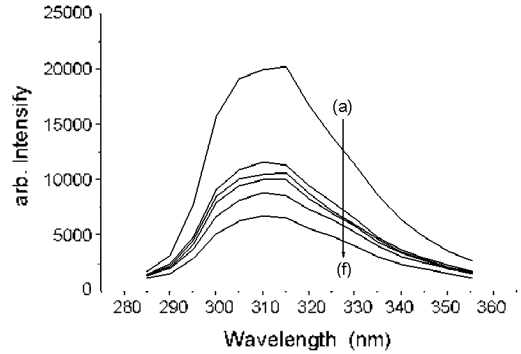


Fig. 3. 45 °C에서 Au 콜로이드 농도증가에 따른 BPAN의 형광 소광 변화. 1.0×10^{-6} M의 BPAN에 가한 Au 콜로이드의 농도: (a) 0 mM, (b) 1.0×10^{-7} mM, (c) 1.0×10^{-6} mM, (d) 1.0×10^{-5} mM, (e) 1.0×10^{-4} mM, (f) 1.0×10^{-3} mM. 화살표 방향은 Au 콜로이드 농도의 증가를 나타낸다.

하여 금속 콜로이드의 농도에 따른 소광실험을 실시하였다. 금속에 흡착 될 경우 대부분의 형광체들이 소광을 일으키기 때문에 농도에 따른 형광의 변화를 관찰하면 흡착되는지 여부를 알 수 있기 때문이다. 형광을 나타내는 물질로부터 소광시켜 진동스펙트럼을 얻어내는 표면증강라만분광법은 이러한 원리를 이용한 대표적인 사례라 할 수 있다.

편평하게 흡착된 BPAN분자가 과연 CD의 동공 안에 들어갈 수 있는지 여부를 아는 것은 상당히 흥미로운 실험이다. 일반적으로 BPAN이 편평하게 흡착될 경우에 이 분자의 크기는 CD동공의 그것보다 크기 때문에 흡착되어있는 상태에서는 CD가 둘러싸지 못하기 때문이다. 따라서 편평하게 흡착되어 있는지 아니면 수직이나 그와 유사한 흡착이 이루어지는지와 흡착이 일어나면 진히 움직임이 없는 정적인 흡착인지, 아니면 흡착과 탈착이 반복되는 동적흡착인지를 알 필요가 있다. Fig. 2는 BPAN과 Au 콜로이드와의 상호작용을 알아보기 위하여 실내온도에서 얻은 스펙트럼이고, Fig. 3은 45 °C에서 얻은 스펙트럼이다. 두 스펙트럼에서 공통적으로 나타난 현상은 Au 콜로이드의 농도가 진할수록 형광의 세기가 낮아졌는데 이는 Au 콜로이드가 아주 좋은 소광제로 작용하고 있음을 의미한다. BPAN의 바이페닐그룹과 CN그룹의 π 전자들이 Au 콜로이드 표면과 강한 π 결합을 이루므로써 전하이동이 생겨 소광작용이 나타나는 것으로 생각된다.¹²⁻¹⁴

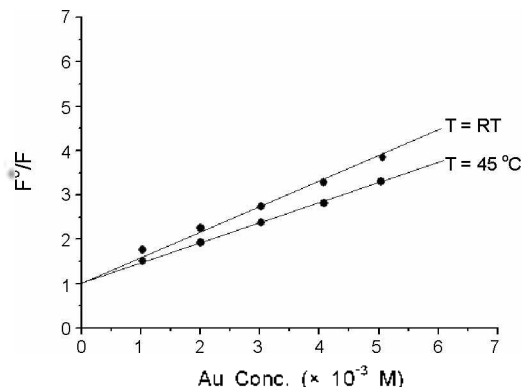


Fig. 4. 실내온도와 45 °C에서 Au 콜로이드 농도 증가에 따른 F^0/F 값의 변화.

두 스펙트럼이 보이는 거동의 경향은 비슷하지만 온도에 따라 소광되는 정도가 약간 다르다. Au 콜로이드의 농도에 따른 형광세기의 감소를 아래의 Stern-Volmer식에 따라 그래프로 나타내어 실내온도에서의 변화와 비교해보면 BPAN의 흡착이 정적인지 아니면 동적인지를 알 수가 있다.

$$\frac{F^0}{F} = 1 + K[Q]$$

여기서 F^0 와 F 는 각각 소광제가 없을 때와 있을 때의 형광세기이고, 기울기 K 는 Stern-Volmer 상수로 소광정도를 나타내는 지표이며 $[Q]$ 는 소광제의 농도를 나타낸다.

높은 온도에서 K 를 얻어 상온에서의 그것과 비교하면 정적인지 동적인지를 알 수가 있는데 기울기 값이 크게 나오면 동적인 흡착이고 반대로 나오면 정적인 흡착이라고 할 수 있다. 동적인 흡착일 경우에는 정적인 경우와 비교하여 두 매체들 사이에 충돌의 횟수가 많아지게 될 것이다. 온도가 올라가면 충돌의 횟수가 더 크게 증가되어 소광이 더 잘 일어남으로써 $\frac{F^0}{F}$ 값이 더 크게 나오기 때문에 기울기 값이 더 크게 나타나는 것이다. 반대로 정적인 흡착일 경우에는 온도가 올라감에 따라 탈착이 용이하게 일어나 형광의 세기가 복원됨으로써 $\frac{F^0}{F}$ 값이 더 작게 나타나게 된다. Fig. 4는 Au 콜로이드 농도 증가에 따른 BPAN 형광의 변화를 두개의 서로 다른 온도에서 측정된 그래프이다. 기울기 K 를 비교해보면 45 °C에서 얻은 값이 실내온도에서 얻은 값보다 더 작게 나왔다. 위에

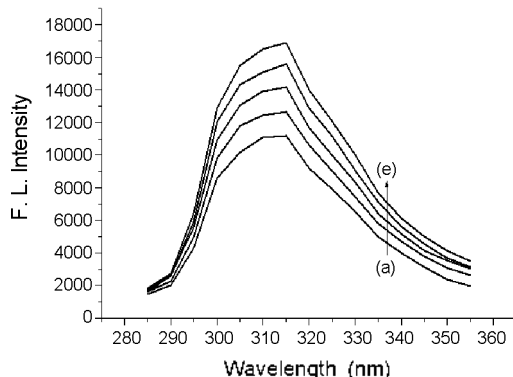


Fig. 5. Au 콜로이드에 흡착된 BPAN의 형광세기 변화. Au 콜로이드(1.0×10^{-5} M)에 흡착된 BPAN(1.0×10^{-6} M)에 가한 α -CD의 농도: (a) 0 mM, (b) 5 mM, (c) 10 mM, (d) 15 mM, (e) 20 mM. 화살표 방향은 α -CD 농도의 증가를 나타낸다.

서 설명한 바에 따르면 이 흡착은 정적인 흡착으로 규정할 수가 있다. 따라서 분자가 용매와의 충돌에 의해서도 Au 금속표면에서 잘 탈착되지 않음을 알 수 있다. 본 실험실에서 그동안 연구한 결과에 의하면 BPAN과 유사한 BPCN은 바이페닐그룹과 CN 그룹의 π 전자를 통해 금속표면에 편평하게 흡착되는 것으로 알려졌다. BPAN은 바이페닐그룹과 CN 그룹 사이에 메틸그룹이 있어 편평하게 흡착되는데 방해요인이 되지만 CN의 비공유전자쌍에 의해서 수직으로 흡착되기보다는 수평하거나 수평에서 약간 기울어진 형태로 흡착된 형태를 가지기가 쉬울 것으로 예상된다.

BPAN-Au colloid와 α -CD의 특성 연구

이제 BPAN의 흡착배향을 α -CD의 도움으로 변화시킬 수 있을 것인지 알아보기 위해 Au 콜로이드 표면에 흡착된 BPAN에 α -CD의 농도를 증가시키면서 형광세기변화를 관찰하였다. 이를 위하여 먼저 BPAN에 Au 콜로이드를 넣어서 가장 많이 소광되는 농도를 선택한 뒤 α -CD의 농도를 증가시켰다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 α -CD의 농도를 증가시키에 따라 형광의 세기가 증가됨을 알 수가 있다. 이는 BPAN분자가 α -CD의 동공 안으로 들어가 용매로부터 소광이 보호됨으로써 나타나는 현상으로 해석할 수가 있다. BPAN의 분자길이는 α -CD 동공크기(5.7 Å)보다 훨씬 크기

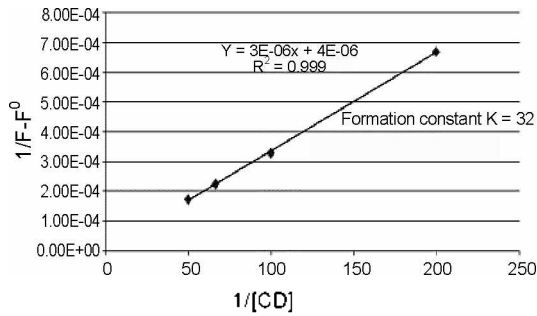


Fig. 6. Au에 흡착된 BPAN과 α -CD와의 포점에 대한 형성상수를 구하기 위한 Benesi-Hildebrand 도식.

때문에 완전히 편평하게 흡착되어 움직이지 않는다고 가정하면 형광의 세기가 증가되는 현상을 설명하기가 어렵다. 이런 점을 고려할 때 아마도 BPAN의 분자는 바이페닐그룹의 π 전자를 통해 금속표면에 약하게 흡착되었다가 α -CD가 첨가됨에 따라 α -CD 동공안과 더 강한 상호작용을 일으켜 동공 안으로 들어가 포점화합물을 만드는 것으로 생각할 수가 있다.

포점화합물을 만드는 경우에는 BPAN의 한쪽 면이 금속표면에 흡착되어있기 때문에 다른 한쪽 면을 통해서 α -CD의 동공 안으로 들어가게 될 것으로 생각된다. 이럴 경우 금속에 흡착된 BPAN과 α -CD간은 1:1 착체를 형성하기가 가장 용이할 것으로 예상된다. 이를 증명하기 위하여 아래의 Benesi-Hildebrand식을 이용하여 형광스펙트럼의 거동을 해석해보았다.²³⁻²⁵

$$\frac{1}{F-F^0} = \frac{1}{[CD]K[F-F^0]} + \frac{1}{[F-F^0]}$$

여기에서 F와 F⁰는 α -CD가 존재할 때와 존재하지 않을 때의 형광 세기 이고, K는 형성상수(formation constant)이다. F'는 α -CD를 넣었을 때의 최대 형광 값이다. 1/[α -CD]에 대한 1/(F-F⁰)의 관계를 그래프로 나타내보면 Fig. 6에서와 같이 일직선이 얻어진다. Benesi-Hildebrand 도식에서 기울기가 꼭 선으로 나오면 1:2 착체를 의미하고 일직선으로 나오면 1:1 착체를 의미한다. 일직선으로 나온 것으로 보아 예상한 것처럼 1:1 착체를 만들었음을 알 수가 있다. 한편, 절편과 기울기 값으로부터 형성상수 값

을 얻을 수 있는데 형성상수 K 값은 32 M⁻¹가 나왔다. 이 값은 BPAN과 유사한 바이페닐카르복시산의 경우와 비교하면 상당히 작은 값이다. 같은 형광분광법과 Benesi-Hildebrand 식을 사용하여 Kim 등은 α -CD와의 형성상수 K 값을 6500 M⁻¹으로 얻었다.²⁶

이렇게 큰 차이가 나는 원인으로는 아마도 금속에 흡착됨으로써 분자의 극성이 바뀌어 바이페닐기의 비극성도가 감소했거나, 혼합용매의 사용으로 손님분자와의 경쟁에 의해 발생했으리라 예상된다. 본 실험에 사용된 용매는 혼합용매로서 DMF가 약 30% (v/v) 정도 들어있다. DMF의 일부가 α -CD의 동공 일부를 차지한다면 바이페닐기가 차지할 수 있는 공간은 그만큼 줄어들 것으로 예상되고 두개의 페닐기중 한 개의 페닐기가 차지하는 공간과 비슷할 것으로 예상되어 K 값은 상당히 줄어들 것으로 예상된다. 실제로 혼합용매에서 10%만 들어가도 용매에 따라서는 크게 약 8배나 감소하고²⁷ DMSO를 20% 사용했을 경우 20배나 감소한다는²⁸ 보고가 있다. 벤젠과 α -CD사이의 형성상수는 31.6 M⁻¹으로 보고된 것으로 보아²⁹ 실험으로부터 얻은 K 값은 어느 정도 타당성이 있다 하겠다.

BPAN분자와 Ag 콜로이드의 상호작용

Au에 비교적 강하고 편평하게 흡착된 분자가 α -CD와의 강한 상호작용으로 인해 금속과의 결합을 이겨내고 포점화합물을 형성하는지를 알아보기 위하여 흡착배향이 다를 것으로 예상되는 Ag 금속에 흡착된 분자에서 같은 실험을 수행하여 비교하고자 하였다. 금속의 종류에 따라 흡착의 배향이 달라진다는 것이 이미 많이 알려져 있고 저자의 연구실에서도 표면증강라만 분광법을 이용하여 그 차이를 밝혔다. BPCA(biphenylcarboxylic acid)의 경우 Au에서는 편평하게 흡착되었고 Ag에서는 한쪽 끝이 들린 상태로 흡착되었다.³⁰ BPAN의 경우에도 흡착의 배향에 차이가 있을 것으로 예상되며 서로 다른 금속에 흡착된 BPAN분자와 CD간의 상호작용이 어떻게 다를 것인지를 알아보는 것도 흥미로운 일이 될 것이다.

먼저 BPAN이 Ag 콜로이드에 흡착이 일어나는지를 알아보기 위하여 Au 콜로이드에서 사용했던 방법과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이 Au 콜로이드를

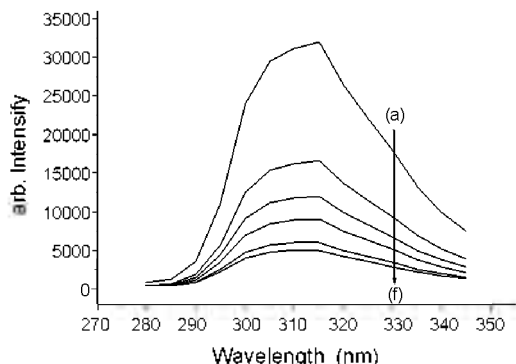


Fig. 7. 45 °C에서 Ag 콜로이드 농도증가에 따른 BPAN의 형광 소광 변화. 1.0×10^{-6} M의 BPAN에 가한 Ag 콜로이드의 농도: (a) 0 mM, (b) 1.0×10^{-7} mM, (c) 1.0×10^{-6} mM, (d) 1.0×10^{-5} mM, (e) 1.0×10^{-4} mM, (f) 1.0×10^{-3} mM. 화살표 방향은 Ag 콜로이드 농도의 증가를 나타낸다.

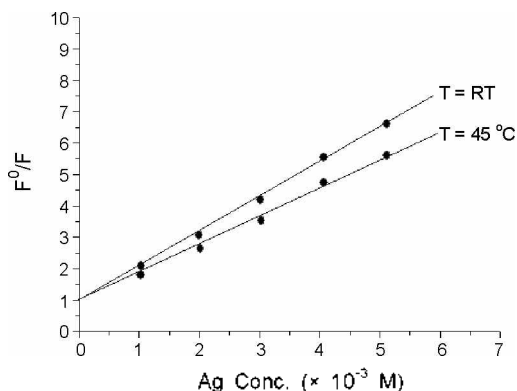


Fig. 8. 실내온도와 45 °C에서 Ag 콜로이드 농도 증가에 따른 F^0/F 값의 변화.

첨가했을 경우와 마찬가지로 Ag 콜로이드의 농도가 진해질수록 소광작용이 일어나 형광의 세기가 낮아지는 것을 알 수가 있다. 소광작용이 일어나는 이유는 BPAN분자와 Ag콜로이드간의 접촉이 이루어지기 때문이며 이 접촉이 동적인지 아니면 정적인지를 알아보기 위하여 실내온도보다 높은 온도에서 실험을 수행하여 비교하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 높은 온도(45 °C)에서의 F^0/F 값이 낮은 온도에서의 값보다 작기 때문에 정적인 접촉, 즉 흡착이 이루어진 것으로 해석하였다.

BPAN-Ag colloid와 α -CD의 특성 연구

Ag콜로이드에 흡착된 BPAN이 α -CD를 첨가할

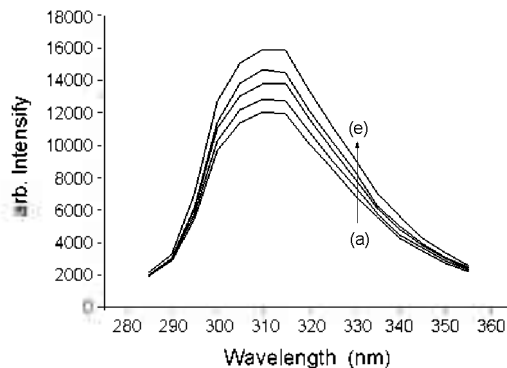


Fig. 9. Ag 콜로이드에 흡착된 BPAN의 형광세기 변화. Ag 콜로이드(1.0×10^{-5} M)에 흡착된 BPAN(1.0×10^{-6} M)에 가한 α -CD의 농도: (a) 0 mM, (b) 5 mM, (c) 10 mM, (d) 15 mM, (e) 20 mM. 화살표 방향은 α -CD 농도의 증가를 나타낸다.

경우 어떠한 현상이 나타나는 지를 알아보기 위해 Fig. 9와 같이 형광스펙트럼을 얻어 분석하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 α -CD의 첨가량이 많아질수록 형광의 세기가 증가하는 것을 알 수가 있다. 이는 Ag 표면에 흡착된 BPAN 분자의 바이페닐그룹이 α -CD의 동공 안으로 들어가 용매 및 다른 소광체로부터 소광이 보호된다고 해석 할 수가 있다. 이 같은 현상은 Au 콜로이드를 사용했을 경우와 똑같이 나타났다. Ag 콜로이드에서도 역시 α -CD의 직경이 작기 때문에 바이페닐그룹이 α -CD의 동공 안으로 일부만 들어간 것으로 해석된다. Ag에 흡착된 BPCA의 경우를 보면 Au에 흡착되었을 때 보다 결합력이 약한 것으로 나타났다. 이는 Ag와 Au 금속의 특성차이로 인해 흡착배향의 차이 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 즉 Au 금속표면에서는 벤젠고리와 카르복실기의 π 전자들이 동시에 금속에 흡착되어 흡착력이 강한 반면 Ag에서는 카르복실기에 있는 산소 원자의 비공유 전자쌍에 의해서만 결합이 되기 때문이다.³⁰ BPAN의 경우에는 CN그룹이 π 전자나 N 원자의 비공유 전자쌍을 통해 결합할 수 있다. Kim 등은 Ag 콜로이드 표면에서 methoxybenzonitrile 화합물의 흡착배향을 알아보기 위한 SERS 실험을 한 결과 Ag그룹에 CN기가 흡착될 때 수직으로 흡착된다고 보고하였다.³¹

CN기가 비공유 전자쌍을 통해 Ag에 흡착이 된다면 수직이나 수직에서 기울어진 상태로 α -CD의 동공 안으로 들어가게 될 것이다. 이러한 배향은 편평

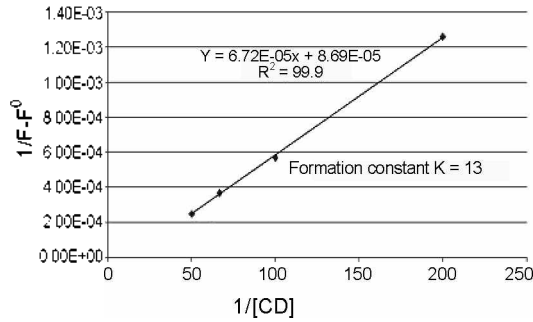


Fig. 10. Ag에 흡착된 BPAN과 α -CD와의 포접에 대한 형성상수를 구하기 위한 Benesi-Hildebrand 도식.

하게 흡착되었을 경우와 비교하여 더 쉽게 동공안의 소수성 분위기에 들어가게 될 것으로 예상된다. Fig. 10은 Fig. 9의 결과를 토대로 Benesi-Hildebrand 식을 도식화한 것이며 이로부터 Ag에 흡착된 BPAN과 α -CD간의 형성상수를 구하였다. 형성상수 값은 13이나왔고, 선형으로 피팅된 것으로 보아 Ag 역시 Au와 마찬가지로 두 분자 사이의 착체 비는 1:2가 아닌 1:1이라는 것을 알 수 있다.

Au와 Ag에 흡착된 분자와 α -CD간의 형성상수 값들이 크거나, 두 값의 차이가 얼마만큼 신빙성이 있는지는 여러 가지 분석법을 통해 검증을 해보아야 할 것이다. 하지만 이러한 값들이 시사하는 바는 금속에 흡착된 분자도 포접이 이루어진다는 점이다. 따라서 비교적 편평하게 흡착된 분자일지라도 포접에 적합한 CD를 만나면 포접화합물을 만들기 때문에 금속에 흡착된 분자의 배향도 바꿀 수 있으리라 생각된다.

결론

금속에 흡착된 분자의 배향을 전환시킬 수 있는지 여부를 알아보기 위하여 BPAN분자를 Au 콜로이드와 Ag 콜로이드 두 종류의 금속 표면에 흡착시켜 α -CD와의 포접화합물 형성에 관한 실험들을 하였다. 먼저 금속에 흡착되는지 여부를 알아보기 위하여 두 금속콜로이드에서의 소광실험을 하였고 그 결과로부터 정적인 흡착이 이루어짐을 알게 되었다. 금속표면에 흡착된 분자가 α -CD의 동공 안에 들어가 포접이 되는지를 알아보기 위하여 금속에 흡착된 분자에 α -CD를 가하

면서 형광의 세기 변화를 관찰하였다. α -CD의 농도가 증가됨에 따라 형광의 세기가 증가되는 것은 BPAN분자가 α -CD에 포접 됨으로써 용매로부터의 소광이 보호되어 나타나는 현상으로 해석하였다. 또한 Benesi-Hildebrand 식을 이용하여 $1/\alpha$ -CD에 대한 $\frac{1}{F-F_0}$ 값으로부터 흡착된 분자와 α -CD간에 1:1 착체가 이루어짐을 알았고, Au와 Ag 두 금속콜로이드에 흡착된 분자의 거동이 유사한 결과로부터는 α -CD를 이용하여 분자의 흡착배향을 변화시킬 수 있음을 알게 되었다.

참고문헌

1. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152.
2. Ulman, A. *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 48.
3. Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558.
4. Ohtake, T.; Mino, N.; Ogawa, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 2081.
5. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
6. Evans, S.D.; Sharma, R.; Ulman, A. *Langmuir*, **1991**, *7*, 156.
7. Sabatani, E.; Cohen-Boulakia, J.; Bruening, M.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1993**, *9*, 2974.
8. Dhirani, A.; Lin, P.-H.; Sinnost, G. Zehner, R. W. Shita, L. R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5249.
9. Armstrong, F. A.; Hill, H. A. O.; Walton, N. J. *J. Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 407.
10. Whelan, C. M.; Smyth, M. R.; Barnes, C. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 116.
11. Zhong, C.-J.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1616.
12. Choi, H. R.; Choi, K. S.; Jung, I. K.; Song, H. S.; Yu, K. H.; Choi, H. S.; Lee, S. H.; Yu, S.-C. *J. Korean Chem. Soc.* **2003**, *47*, 439.
13. Lee, E.; Yi, S. S.; Kim, M. S.; Kim, K. *J. Mol. Struct.* **1993**, *298*, 47.
14. Park, S. H.; Kim, K.; Kim, M. S. *J. Mol. Struct.* **1993**, *301*, 57.
15. Bender, M. L.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*; Springer-Verlag: New York, **1978**.
16. Seliskar, C. J.; Brand, R. *Science* **1971**, *171*, 799.
17. Ogoshi, T.; Harada, A. *Sensors* **2008**, *8*, 4961.
18. Challa, R.; Ahuja, A.; Ali, J.; Khar, R. K. *AIAPS PharmSciTech* **2005**, *6*, E329.
19. Tabushi, I. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 66.
20. Ulman, A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 855.

21. Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 735.
 22. Lee, J. K.; Yu, S. C. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1637.
 23. Hamai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2721.
 24. Benesi, M. L.; Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2703.
 25. Szejtli, J. *Cyclodextrin Technology*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1988**; P 143.
 26. Cho, D. W.; Kim, Y.-H.; Kang, S. G.; Yoon, M.; Kim, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 558.
 27. Osella D.; Carretta A.; Nervi C.; Ravera M.; Gobetto R. *Organometallics* **2000**, *19*, 2791.
 28. Zheng, Y.; Haworth, I. S.; Zuo, Z.; Chow, M. S. S.; Chow, A. H. L. *J. Pharm. Sci.* **2005**, *94*, 1079.
 29. Tucker, E. E.; Christial, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1942.
 30. Yu, K. H.; Rhee, J. M.; Lee Y. S.; Yu, S. C. *Langmuir*, **2001**, *17*, 52.
 31. Boo, D. W.; Kim, M. S.; Kim, K. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1988**, *9*, 311.
-