

## 보레인 화합물을 이용한 불소 이온 검출에 관한 교육 연구

이강문\*

(강원대학교 화학과)

### A Educational Study on Detection of Fluoride by Borane Compounds

Kang Mun Lee\*

(Kangwon National University)

#### ABSTRACT

We propose a research for detection of the fluoride ion using borane compounds. Based on the Lewis acid-base reaction, we discussed the fundamental of sensing for fluoride ion. One of the important aspects in the chemistry of organoboranes is their behaviors as Lewis acids, which is a result of the vacant  $2p_{\pi}$  orbital on the tricoordinate boron center. The electronic interaction between boron atoms and  $\pi$ -orbitals of donor molecules, constructed from the carbon  $2p$  orbitals, is generally strong. Boron atoms can reach the desired octet configuration either through  $\pi$ -overlap with a suitable X or through formation of Lewis acid-Lewis base complexes.

**Key words** : borane, Lewis acid, detection, fluoride ion, Lewis acid-base reaction

## I. 서론

불소 이온( $F^{-}$ )은 치약과 같은 약품의 중요한 성분으로 널리 쓰이고 있으나 장기간 노출될 시에 불소 침착증, 요로결석증이나 신장에 독성을 나타낼 수 있는 이온이다. 그러나 불소 이

Received 26 September, 2016; Revised 14 October, 2016; Accepted 18 October, 2016

\*Corresponding author : Kang Mun Lee (Kangwon National University)

Phone: +82-10-5287-4837

E-mail: kangmunlee@kangwon.ac.kr

본 논문은 채형준의 2016년도 석사 학위논문의 내용을 발췌 정리하였음.

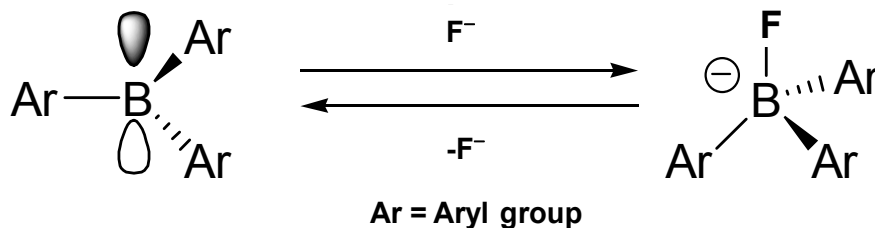
© Education Research Institute. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which

permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

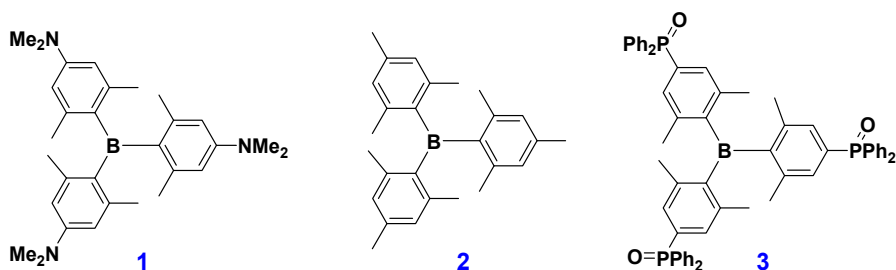
온은 높은 수화 엔탈피( $\Delta H^\circ = -504 \text{ kJ/mol}$ )를 가지고 있기 때문에 무기화학적으로 검출하기가 쉽지 않다. 따라서 선택적으로 불소 이온만을 검출해 내는 분자 검출기를 개발하는 연구가 많이 진행되고 있다. 현재까지 알려진 검출 방법으로는 아마이드처럼 불소 이온과 수소 결합이 가능한 화합물을 이용한 방법(2003: 77)이 있다. 그러나 이러한 방법은 유기 용매에서만 가능하기 때문에 이용에 많은 제약이 따른다. 또 다른 방법으로는 루이스 산이면서 불소 이온과 공유결합을 형성할 수 있는 화합물을 이용하는 방법(1989: 6294)이 있다. 또한 간단한 보레인(borane) 화합물을 이용해 검출(2004: 1284)하기도 하는데 이 방법은 불소 이온의 높은 수화엔탈피로 인해 형성된 화합물이 물에서 분리된다는 단점을 갖는다. 이러한 한계점에도 불구하고 보레인 화합물이 불소 이온과 결합 시에 광화학적 특성이 변한다는 사실로 인하여 보레인을 이용해 불소 이온을 검출하는 연구는 지금까지 널리 진행(2010: 3958)되고 있다. 본 연구와 관련한 음이온 검출은 새롭게 합성된 보레인 화합물과 불소 음이온과의 공유 결합으로 인하여 가능하다. 보레인 화합물과 음이온의 공유 결합은 불소 이온이 가지고 있는 한 개의 고립 전자쌍을 중심 원소인 붕소가 받아들이면서 이루어진다(그림 1). 보레인 화합물의 중심 원자인 붕소 원자는  $sp^2$  혼성화 되어있고,  $p$ 오비탈 하나는 비어있는 상태인데, 이로 인하여 보레인 화합물이 루이스 산으로 작용한다. 불소 이온은 비공유 전자쌍을 갖고 있으므로 루이스 염기로 작용하여 보레인 화합물의 비어있는  $p$ 오비탈에 비공유 전자쌍을 제공하게 되면 붕소가  $sp^3$ 로 혼성화될 수 있다. 따라서 보레인의 붕소 원자의 전자 밀도를 조절한다면 불소 이온의 결합 능력을 마음대로 조절할 수 있게 될 것이다.



[그림 1] 보레인 화합물과 불소 이온의 결합.

이러한 관점에서 우리는 아릴 그룹(Ar)에 다양한 치환체를 도입하여 인위적으로 중심 원소인 붕소 원자에 전자 밀도를 더욱 부족하게 만든다면, 새롭게 합성된 보레인 화합물은 루이스 산성도가 증가하게 되어 불소 이온과 더욱 강하게 결합할 수 있을 것으로 예상하였다. 즉, 불소 이온이 매우 낮은 농도로 존재하더라도 공유 결합이 가능하게 되므로 보레인이 가지는 광화학적 특성을 이용한다면 효과적인 불소 이온 검출 센서로의 응용이 가능할 것으로 기대하였다. 우리는 다양한 치환체를 가지는 보레인 화합물의 루이스 산성도의 변화에 따른 화합물의 음이온 검출 특성 변화를 알아보기 위하여 중심 원자인 붕소 주변에 존재하는 아

릴 그룹에 전자쌍 주개 그룹(electron-donating group) 또는 전자쌍 끌개 그룹(electron-withdrawing group)을 도입한 방법을 사용하였다. 즉, 우리가 실험에 앞서 설계한 3종류의 보레인 화합물을 그림 2에 나타내었다. 3종의 화합물을 합성하고, 이를 이용하여 불소 이온의 검출에 대한 결합 특성을 알아보려고 하였다.



[그림 2] 설계한 3종의 보레인 화합물.

## II. 본론

### 1. 실험에 사용한 시약 및 초자 기구

3종의 보레인 화합물 합성과 관련한 시약 및 합성 경로를 아래에 상세히 기술하였다.

#### 1) 시약

최종 화합물 합성에 이용한 시작 물질로 3,5,N,N-Tetramethylaniline, 2-Bromomesitylene, 그리고 2,5-Dibromo-m-xylene을 사용하였다. 화합물에 브로민을 치환해야 하는 경우에는 N-Bromosuccinimide(NBS)를 사용하였으며, 화합물에 PPh<sub>2</sub>를 치환해야 하는 경우에는 Chlorodiphenylphosphine을 사용하였고, n-Butyllithium(2.5 M n-BuLi solution in hexane)도 사용하였다. 보레인 화합물의 중심원자인 붕소를 얻기 위해서는 Boron trifluoride diethyl etherate(BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)를 1/3당량으로 넣어주어 붕소원자 1개당 3개의 아릴기가 치환될 수 있도록 하였다. 불소 이온의 검출 실험에 사용되는 시약은 Tetrabutylammonium fluoride hydrate(TBAF)를 이용하였다. 합성에 이용한 모든 시약들은 Sigma Aldrich 사에서 주문하여 다른 정제과정 없이 사용하였다.

#### 2) 실험 장치

화합물의 합성에 이용된 기구는 기본적으로 Schlenk line, 가지달린 Schleck flask(100 mL, 250 mL) 및 magnetic stirrer이며, 산소 및 수분에 민감한 시약을 이용할 때는 glove

box를 사용하였다. 합성한 생성물이 혼합물이어서 원하는 화합물만을 분리해야 하는 경우에는 TLC에서 spot 확인 후에 컬럼 크로마토그래피(column chromatography) 및 UV lamp를 사용하여 최종적으로 분리했다. 용매를 증발시켜야 하는 경우 회전 증발기(Rotary evaporator)를 사용하였다. 모든 합성한 물질의 정확한 구조 확인은 NMR Spectroscopy( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR)를 이용하여 진행하였다. UV/Vis 하에서 불소 이온을 검출하는 실험에서는 UV/Vis Spectrometer를 사용하여 흡수 파장의 변화를 확인하였다.  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 의 저온을 필요로 할 때에는 아세톤에 드라이아이스를 녹여서 온도를 맞추었다.

## 2. 실험 방법

### 1) Tris(4-(dimethylamine)-2,6-dimethylphenyl)borane(1)의 합성

100 mL의 가지달린 둥근바닥플라스크에 3,5,*N,N*-Tetramethylaniline(1.49 g, 10 mmol)을 넣은 후에 20 mL의 MeCN을 가하여 용해시킨다. 30 mL의 MeCN에 용해되어 있는 NBS(1.96 g, 11 mmol)를 케놀라(Cannular)를 이용하여 시작 물질이 들어있는 플라스크에 한 방울씩 천천히 가해준다. overnight 동안 상온에서 교반시킨 후에 증류수 10 mL를 가하여 반응을 종결한다. *n*-Hexane(20 mL  $\times$  3)으로 추출한다. rotary evaporator를 이용하여 용매를 모두 제거한 후에 얻은 혼합물을 컬럼 크로마토그래피(ethyl acetate/*n*-Hexane=1/10 (v/v))를 이용해서 분리하여 Br이 치환된 중간체 1.44 g(수율 63%)을 얻었다. 본 과정을 두 번 실시하여 최종적으로 3 g의 중간체를 합성하였다. 합성된 중간체 (1.78 g, 7.8 mmol)를 30 mL의 Diethylether에 용해시킨 후  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮춘다. *n*-BuLi(3.4 mL, 8.6 mmol)을 가한 후에 상온으로 온도를 높인 후 1시간 정도 교반시킨다. 다시 플라스크의 온도를  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮춘 후  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.4 mL, 2.6 mmol)를 syringe를 이용하여 천천히 가한다. 온도를 상온으로 올린 후 overnight 동안 교반시킨 후에 포화 ammonium chloride 수용액 15 mL를 가하여 반응을 종결시킨다. Diethylether(20 mL  $\times$  3)로 추출한다. rotary evaporator를 이용하여 용매를 모두 제거한 후에 얻은 혼합물을 컬럼 크로마토그래피(ethyl acetate/*n*-Hexane = 1/10 (v/v))를 이용해서 분리하여 최종적으로 화합물 1을 0.59 g(수율 50%)을 얻었다.

### 2) Trimesitylborane(2)의 합성

100 mL의 가지달린 둥근바닥플라스크에 2-Bromomesitylene(3.98 g, 20 mmol)을 넣은 후에 30 mL의 diethylether를 가하여 용해시킨 후  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 온도를 낮춘다. *n*-BuLi(8.8 mL, 22 mmol)을 가한 후에 상온으로 온도를 높인 후 1시간 정도 교반시킨다. 다시 플라스크의 온도를  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮춘 후에  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (8.2 mL, 6.6 mmol)를 syringe를 이용하여 천천히 가한다. 온도를 상온으로 올린 후 overnight 동안 교반시킨 후에 포화 ammonium chloride 수

용액 15 mL를 가하여 반응을 종결시킨다. Diethylether(20 mL×3)로 추출한다. rotary evaporator를 이용하여 용매를 모두 제거한 후에 얻은 혼합물을 컬럼 크로마토그래피(ethyl acetate/n-Hexane = 1/10(v/v))를 이용해서 분리하여 최종적으로 화합물 2를 1.23 g(수율 50%)을 얻었다.

### 3) Tris(4-(diphenylphosphine oxide)-2,6-dimethylphenyl)borane(3)의 합성

100 mL의 가지달린 둥근바닥플라스크에 2,5-Dibromo-m-xylene(1 g, 3.8 mmol)을 넣은 후에 20 mL의 diethylether를 가하여 용해시킨 후 -78 °C로 온도를 낮춘다. *n*-BuLi(1.7 mL, 4.2 mmol)을 가한 후에 상온으로 온도를 높인 후 1시간 정도 교반시킨다. 다시 플라스크의 온도를 0 °C로 낮춘 후에 20 mL의 THF에 용해되어 있는 PPh<sub>2</sub>Cl(0.84 g, 3.8 mmol)을 케놀라를 이용하여 시작 물질이 들어있는 플라스크에 가한다. 온도를 상온으로 올린 후 overnight 동안 교반시킨 후에 포화 ammonium chloride 수용액 15 mL를 가하여 반응을 종결시킨다. Diethylether(20 mL×3)로 추출한다. rotary evaporator를 이용하여 용매를 모두 제거한 후에 얻은 혼합물을 컬럼 크로마토그래피(*n*-hexane)를 이용해서 분리하여 최종적으로 PPh<sub>2</sub>가 치환된 화합물을 0.95 g(수율 68%)을 얻었다. 본 과정을 두 번 실시하여 2 g 정도 합성하였다. 기 합성된 화합물(1.0 g, 2.7 mmol)을 20 mL의 Diethylether에 용해시킨 후 -78 °C로 낮춘다. *n*-BuLi(1.2 mL, 3.0 mmol)을 가한 후에 상온으로 온도를 높인 후 1시간 정도 교반시킨다. 다시 플라스크의 온도를 -78 °C로 낮춘 후에 BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.1 mL, 0.9 mmol)를 syringe를 이용하여 천천히 가한다. 온도를 상온으로 올린 후 overnight 동안 교반시킨 후에 포화 ammonium chloride 수용액 15 mL를 가하여 반응을 종결시킨다. Diethylether(20 mL×3)로 추출한다. rotary evaporator를 이용하여 용매를 모두 제거한다. 얻어진 혼합물을 20 mL의 dichloromethane에 녹인 후 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액 20 mL를 가한다. 상온에서 1시간 정도 교반시킨 후 dichloromethane (20 mL×3)으로 추출한다. 얻은 혼합물을 컬럼 크로마토그래피(methanol/ethyl acetate/*n*-Hexane = 1/6/6(v/v/v))를 이용해서 분리하여 최종적으로 화합물 3을 0.21 g을 얻었다.

### 4) UV/Vis 흡광을 이용한 불소 이온의 적정 실험

불소 이온은 Tetrabutylammonium fluoride hydrate(TBAF)로부터 얻어서 사용하였다. 이 시약은 빛에 민감하고 공기 중의 수분을 잘 흡수하기 때문에 사용할 때에는 빛을 차단하여 사용하였다.

#### (1) 용액의 농도

UV/Vis 분광기는 높은 감도와 높은 정확도로 매우 낮은 농도에 관한 정량적인 분석을 할

때 주로 쓰이는 기기로 음이온 검출 적정 실험에 있어서 일반적으로 알려진 적정 실험 농도는  $10^{-5}$  M 정도로서 본 실험에서도 역시 농도를  $10^{-5}$  M 정도로 맞추어서 적정 실험을 진행하였다. 용액의 농도는 각 화합물의 분자량을 이용하여 계산하였다. 화합물을 용해시킨 용매는 HPLC용 THF를 사용하였다. 또한 각 보레인 화합물의 농도는 측정된 흡광도가 0.3 ~ 0.5 범위에 나타날 수 있도록 필요하면 용액을 묽혀서 사용하였다.

<표 1> UV/Vis 분광기 측정 실험에 이용한 1-3의 농도(THF 용액)

화합물	분자량	용액의 농도 (M)
1	455.35	$1.26 \times 10^{-6}$
2	368.36	$3.05 \times 10^{-6}$
3	926.80	$1.24 \times 10^{-5}$

## (2) UV/Vis 분광기를 이용한 불소 이온의 적정

### ① 화합물 1-3 용액의 농도 결정

THF를 용매로 사용하여  $10^{-5}$  M 수준의 농도가 되도록 한다. 그러나 정확한 용액의 농도는 UV/Vis 분광기로 측정했을 때, 최대 흡수 파장의 흡광도가 0.3 ~ 0.5 범위에서 머무르도록, 용액을 계속 묽혀가면서 결정하였다.

### ② TBAF의 농도

THF를 용매로 사용하여  $4.25 \times 10^{-3}$  M가 되도록 하였다.

### ③ UV/Vis 분광기의 흡광도 측정

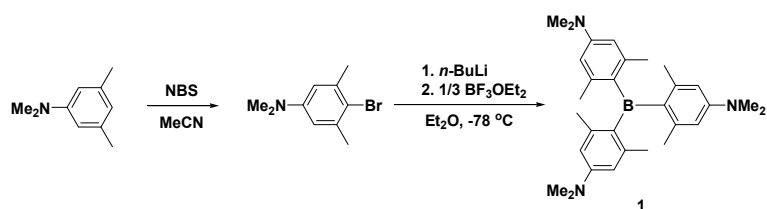
화합물을 용해시키는 용매로 사용되었던 THF를 reference로 먼저 측정하고, 이것을 기준으로 설정한다. ①에서 묽힌 1-3 용액을 큐벳에 3 mL 넣고 흡광도를 관찰한다. 측정된 흡광도가 클 경우에는 묽혀서 흡광도가 0.3 ~ 0.5 정도가 되도록 용액의 농도를 조절한다. 농도가 조절되면 syringe를 이용해 ②에서 만들어 놓은 TBAF 용액을 시료의 큐벳에 1~2  $\mu$ L씩 첨가하면서 흡광도의 변화를 기록한다.

## III. 연구 결과 및 고찰

### 1. 최종 화합물 트리아릴보레인 1-3의 구조 확인

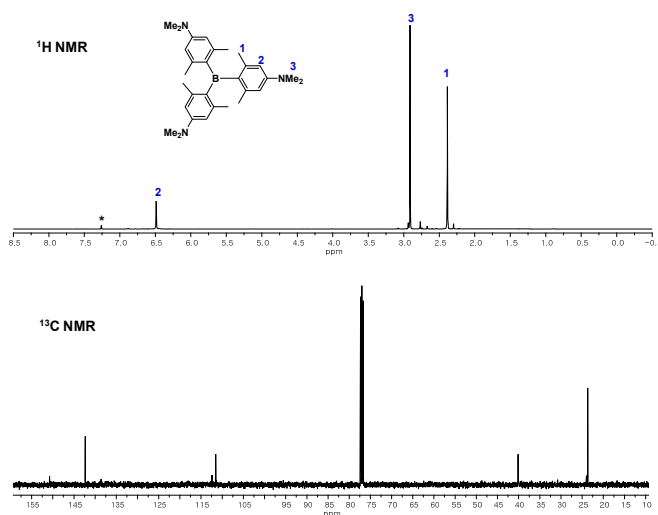
각 화합물의 합성 방법과 수율은 앞의 실험 방법에 자세히 기술하였고, 합성된 모든 중간

체 및 보레인 화합물 1-3은  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR로 구조를 확인하였다. 첫째로 시작 물질인 3,5, *N,N*-Tetramethylaniline을 MeCN 용액 하에서 NBS와 overnight동안에 반응시켜서 Br이 치환된 중간체를 합성하였다. 이어서 중간체를 시작 물질로 하여 diethylether 용액 하에서  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 온도를 낮춰 1.1 당량의 *n*-BuLi을 천천히 가한 후 온도를 상온으로 높여서 1시간 정도 반응시킨다. 이후에 다시 플라스크의 온도를  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮춰 1/3 당량의  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 를 가한 후 온도를 상온으로 높여서 overnight동안 반응시켜서 최종 화합물 1을 63%의 수율로 합성하였다. 중간체 및 최종 화합물 1의 합성 경로는 그림 3에 나타내었고, 1의  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 그림 4에 나타내었다.

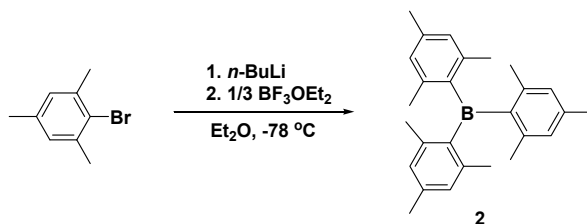


[그림 3] Tris(4-(dimethylamino)-2,6-dimethylphenyl)borane (1)의 합성 경로.

둘째로 시작 물질인 2-Bromomesitylene을 diethylether 용액 하에서  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 온도를 낮춰 1.1 당량의 *n*-BuLi을 천천히 가한 후 온도를 상온으로 높여서 1시간 정도 반응시킨다. 이후에 다시 플라스크의 온도를  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮춰 1/3 당량의  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 를 가한 후 온도를 상온으로 높여서 overnight동안 반응시켜서 최종 화합물 2을 50%의 수율로 합성하였다. 최종 화합물 2의 합성 경로는 그림 5에 나타내었고, 2의  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 그림 6에 나타내었다.

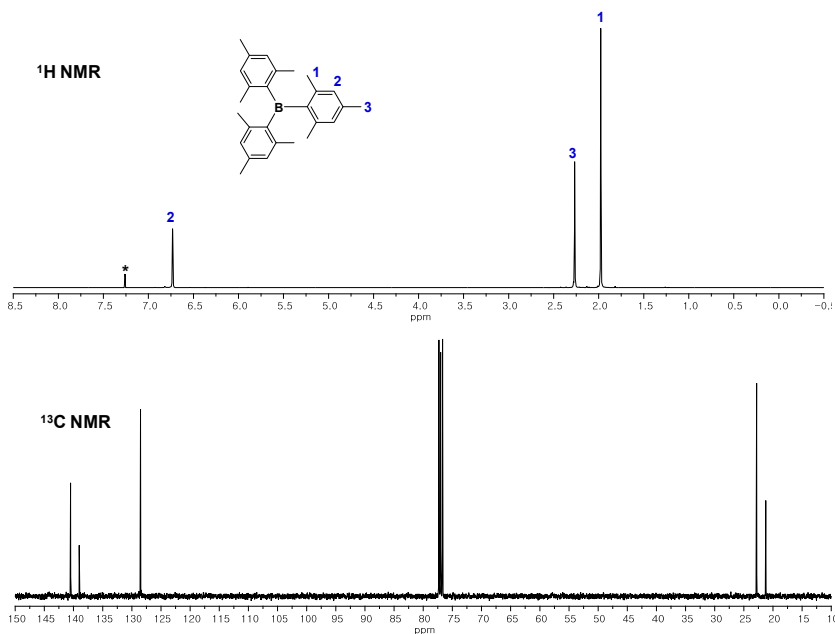


[그림 4] 최종 화합물 1의  $^1\text{H}$ (위),  $^{13}\text{C}$ (아래) NMR 스펙트럼(\*는  $\text{CDCl}_3$  peak).



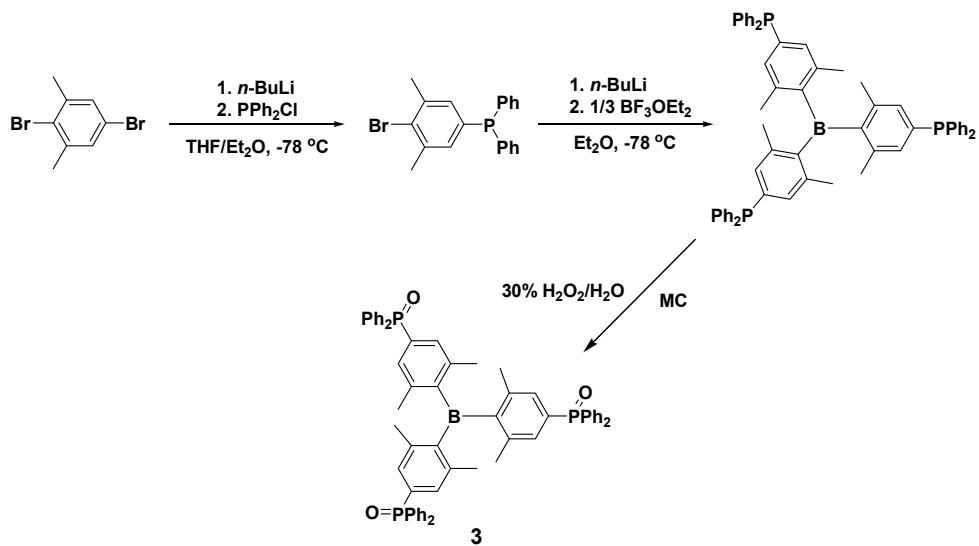
[그림 5] Trimesitylborane(2)의 합성 경로.

마지막으로 시작 물질인 2,5-Dibromo-*m*-xylene을 diethylether 용액 하에서  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 낮춰 1.1 당량의 *n*-BuLi을 천천히 가한 후 온도를 상온으로 높여서 1시간 정도 반응시킨다. 이후에 다시 플라스크의 온도를  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 낮춰  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ 을 가한 후 상온으로 온도를 높여서 overnight동안 반응시켜서  $\text{PPh}_2$ 가 치환된 중간체를 얻었다. 이어서 중간체를 시작 물질로 하여 diethylether 용액 하에서  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 낮춰 1.1 당량의 *n*-BuLi을 천천히 가한 후 온도를 상온으로 높여서 1시간 정도 반응시킨다. 이후에 다시 플라스크의 온도를  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 낮춰 1/3 당량의  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 를 가한 후 온도를 상온으로 높여서 overnight동안 반응시켜서  $\text{PPh}_2$ 를 가지고 있는 화합물을 합성한 후에 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 로 산화시켜서 최종 화합물 3을 합성하였다. 최종 화합물 3의 합성 경로는 그림 7에 나타내었고, 3의  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 그림 8에 나타내었다.

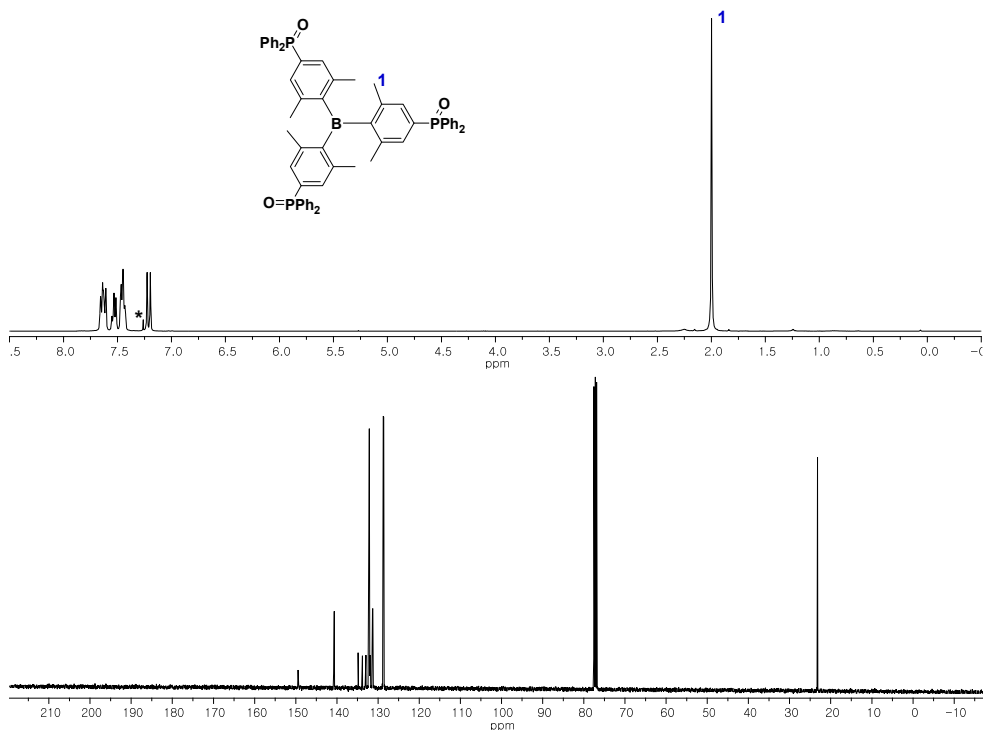


[그림 6] 최종 화합물 2의  $^1\text{H}$ (위),  $^{13}\text{C}$ (아래) NMR 스펙트럼(\*는  $\text{CDCl}_3$  peak).





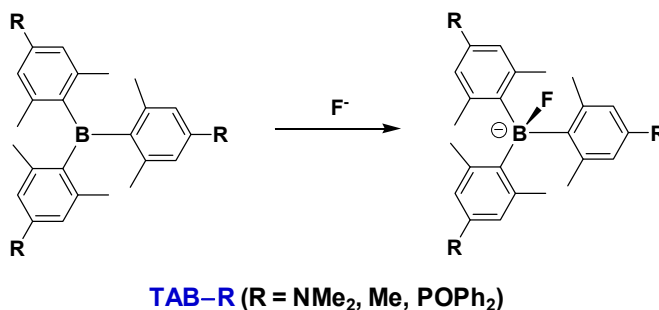
[그림 7] Tris(4-(diphenylphosphine oxide)-2,6-dimethylphenyl)borane(3)의 합성 경로.



[그림 8] 최종 화합물 3의 <sup>1</sup>H(위), <sup>13</sup>C(아래) NMR 스펙트럼(\*는 CDCl<sub>3</sub> peak).

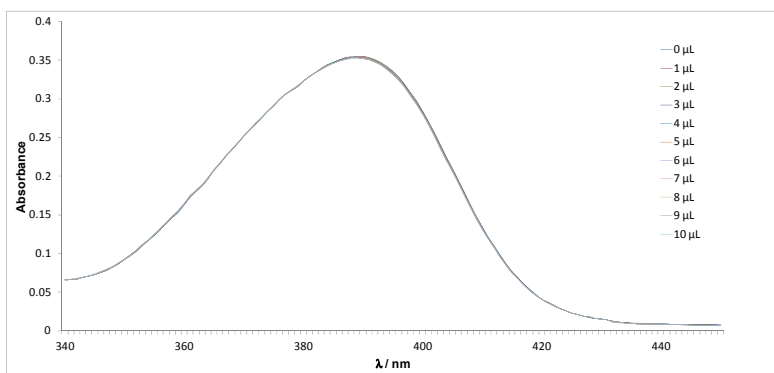
## 2. UV/Vis 분광기를 이용한 불소 이온의 적정 실험

합성한 1-3을 이용하여 UV/Vis 분광기를 이용하여 흡광도 변화에 따른 불소 이온의 적정 실험을 하였다(그림 9).



[그림 9] TAB-R과 F<sup>-</sup>과의 결합.

각 트리아릴보레인 화합물에 존재하는 서로 다른 치환체에 따른 루이스 산도의 변화를 이용하여 불소 이온과의 결합 특성을 확인해 보고자 하였다. 이론에서 설명하였듯이, 중심 원소인 붕소 주변의 전자 밀도가 감소하게 되면 불소 이온과의 결합 능력이 증가될 것으로 기대하였다. 먼저 화합물 1을 이용한 불소 이온의 첨가에 따른 UV/Vis 흡광도 변화 곡선은 그림 10에 나타내었다.

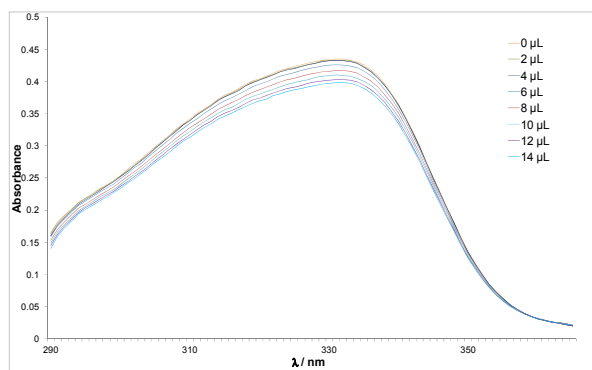


[그림 10] TBAF(0-10 μL)의 첨가에 따른 1의 UV/Vis 흡광도( $1.26 \times 10^{-6}$  M) 변화 곡선.

그림 10에 나타낸 것과 같이, 1의 최대 흡수 파장( $\lambda_{\max}$ )은 388 nm에서 나타났고, TBAF를 10 μL까지 첨가했음에도 불구하고, 흡광도의 변화는 거의 일어나지 않았다. 이러한 결과가 나타난 이유로는 페닐 그룹에 치환된 NMe<sub>2</sub>가 전자 주개로 작용하는 그룹이기 때문인

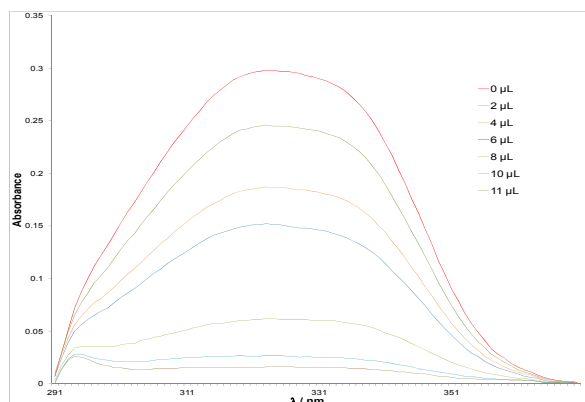
것으로 예상된다. 즉, NMe<sub>2</sub>가 중심 붕소 주변에 전자 밀도를 높이면서 붕소와 불소 이온과의 결합 능력을 저해시키기 때문인 것으로 예상된다. 흡광도에 있어서 거의 변화가 일어나지 않았기 때문에 결합 상수(K)를 계산할 수 없었다.

그리고 화합물 **2**를 이용한 불소 이온의 첨가에 따른 UV/Vis 흡광도 변화 곡선은 그림 11에 나타내었다. 그림 11에 나타낸 것과 같이, **2**의 최대 흡수 파장( $\lambda_{max}$ )은 331 nm에서 나타났고, TBAF를 14  $\mu$ L까지 증가시키며 따라 흡광도의 변화가 서서히 일어났다. 그러나 변화 폭은 크지 않았다. 이는 페닐 그룹에 치환된 메틸 그룹이 NMe<sub>2</sub> 보다는 영향이 크지 않지만, 역시 전자 주개로 작용하는 그룹이기 때문인 것으로 예상된다. 결합 상수는  $3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 로 계산되었다.



[그림 11] TBAF(0-14  $\mu$ L)의 첨가에 따른 **2**의 UV/Vis 흡광도( $3.05 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) 변화 곡선.

마지막으로 화합물 **3**를 이용한 불소 이온의 첨가에 따른 UV/Vis 흡광도 변화 곡선은 그림 12에 나타내었다.



[그림 12] TBAF(0-11  $\mu$ L)의 첨가에 따른 **3**의 UV/Vis 흡광도( $1.24 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) 변화 곡선.

그림 12에 나타난 것과 같이, **3**의 최대 흡수 파장( $\lambda_{\max}$ )은 323 nm에서 나타났고, TBAF를 11  $\mu\text{L}$ 까지 증가시키기에 따라 흡광도의 변화가 크게 일어났다. 이는 페닐 그룹에 치환된 diphenylphosphine oxide(POPh<sub>2</sub>) 그룹이 강력한 전자 끌개 역할을 하는 그룹이기 때문인 것으로 예상된다. 결합 상수는  $4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ 로 계산되었다. 결과적으로 보레인 화합물 **1-3**에 TBAF 용액을 1~2  $\mu\text{L}$ 씩 첨가하면서 공통적으로 흡광도가 감소하고 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 화합물의 종류에 따라 흡광도가 감소하는 정도는 서로 다른 것을 확인할 수 있었고, 중심 붕소의 전자 밀도가 부족함에 따라 불소 이온과의 결합 능력은 커지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, **3**의 경우 **2**의 경우보다 결합 상수 값이 100배 이상 크게 나타나는 결과를 확인할 수 있었다.

#### IV. 결론

본 연구에서 우리는 세 가지 화합물(**1-3**)을 합성하였고, 그 구조를 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR을 이용하여 확인하였다. 또한 합성한 보레인 화합물 **1-3**을 UV/Vis 분광기를 이용하여 불소 이온의 검출 적정 실험에 적용하였다. 화합물 **1**에서 **3**으로 갈수록 불소 이온의 첨가에 따른 흡광도 변화가 크게 일어나는 결과를 얻었고, 특히 **3**번 화합물의 경우가 가장 큰 흡광도의 변화를 나타내었고, 불소 이온과의 결합 상수는  $4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ 로 나타났다. 이는 아릴 그룹에 도입된 치환체가 NMe<sub>2</sub>, Me, P(Ph)<sub>2</sub>로 변하면서 전자 끌개 능력이 증가하면서 중심 붕소의 전자 밀도가 감소함에 따라 불소 이온과의 결합 능력이 증가시켜주기 때문인 것으로 예상된다.

#### 참고문헌

- Bondy, C. R.; Loeb, S. J.(2003), Amide based receptors for anions, *Coordination Chemistry Reviews*, 77-99, Elsevier.
- Newcomb, M.(1989), Macrocycles containing tin. Solid complexes of anions encrypted in macrobicyclic Lewis acidic hosts, *Journal of The American Chemical Society*, 6294-6301, ACS Publications.
- Solé, S.; Gabbai, F. P.(2004), A bidentate borane as colorimetric fluoride ion sensor, *Chemical Communications*, 1284-1285, Royal Chemical Society.
- Wade C. R. et al.(2010), Fluoride Ion Complexation and Sensing Using Organoboron Compounds, *Chemical Reviews*, 3958-3984, ACS Publications.

## 국문 요약

본 연구는 다양한 치환기를 포함하고 있는 3종의 보레인 화합물을 합성하고, UV/Vis 하에서 합성된 화합물이 내는 흡광을 이용하여 유기 용매 하에서 매우 적은 농도로 존재하는 불소 이온( $F^-$ )의 검출에 적용하고자 하는 것이다.

**주제어** : 보레인, 루이스 산, 검출, 불소 이온, 루이스 산-염기 반응