

금속 양이온 배위형 D- π -A 발색단을 포함하는 폴리머의 합성 및 박막화와 광학특성

정선주^{***} · 김혜련^{*} · 윤근병^{*,†} · 한윤수^{**} · 후지키 미치야^{***} · 타카기 아키코^{***} · 객기섭^{*,†}

^{*}경북대학교 공과대학 고분자공학과, ^{**}대구경북과학기술원, ^{***}나라선단과학기술대학 물질창성연구과
(2010년 4월 5일 접수, 2010년 5월 4일 수정, 2010년 5월 15일 채택)

Synthesis, Film Fabrication, and Optical Properties of Polymers Containing Metal Cation Complex Type D- π -A Chromophore

Seonju Jeong^{***}, Hyeryun Kim^{*}, Keun-byoung Yoon^{*,†},
Yoon Soo Han^{**}, Michiya Fujiki^{***}, Akiko Takagi^{***}, and Giseop Kwak^{*,†}

^{*}Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
1370 Sankyuk-dong, Buk-ku, Daegu 702-701, Korea

^{**}Department of Display & Nano, Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology,
Hosan-dong, Dalseo-gu 704-948, Korea

^{***}Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology,
8916-5 Takayama, Ikoma, Nara 630-0101, Japan

(Received April 5, 2010; Revised May 4, 2010; Accepted May 15, 2010)

초록: 분자내 전하이동(intramolecular charge transfer, ICT)이 가능한 도너- π -억셉터(D- π -A) 타입의 발색단을 근간으로 한 폴리머를 신규 합성하였다. 이 폴리머는 UV-visible spectra 측정결과 용액 상태에서 뿐만 아니라 고체박막 상태에서도 카르보닐기(carbonyl group)에서 기인하는 흡수와 함께 ICT에 의한 장파장 영역에서의 흡수가 관찰되었다. Eu^{3+} 이온의 첨가에 의해 장파장영역에서 일어나는 흡수의 적색이동(red shift)을 유도하였으며, 더불어 용액과 박막의 색상도 황색에서 적색으로 변화하는 것이 관찰되었다. 합성된 고분자의 형태 및 유기 용매에 대한 용해도는 가교제의 함량에 따라 다양한 특성을 나타내었다. 또한, 첨가된 가교제의 함량과 Eu^{3+} 이온의 첨가는 성막 특성의 향상을 유도하였다.

Abstract: Donor- π -acceptor (D- π -A) type chromophore-based polymers were newly synthesized. These polymers exhibited absorption peak due to intramolecular charge transfer (ICT) in a visible range as well as absorption peak due to carbonyl group in both solution and film state by measuring UV visible spectra. The addition of Eu^{3+} ion into the polymers induced red-shift in absorption due to ICT and the color changes from yellow to red in the solution and film were observed by naked eyes. The contents of crosslinking agent influenced the features and solubility of the polymers. In addition, the contents of crosslinking agent and the Eu^{3+} ion addition improved film-forming ability.

Keywords: D- π -A chromophore, polymer, intramolecular charge transfer (ICT), crosslinker, metal complex.

서 론

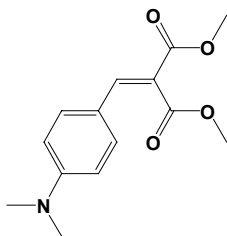
정보화 사회의 급격한 발달에 따라 증대되는 요구를 충족시키기 위한 매체 중 하나로서 빛의 이용이 필수불가결하게 되었다. 따라서, 최근 몇 년 동안 비선형광학재료에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 파장변환소자 및 전기광학재료는 이미 실용화 단계에 이르렀다. 비선형광학재료의 개발을 위해 유기물질과 무기물질, 둘 다에 대한 접근

이 이루어지고 있지만, 그 중에서도 전자공여기와 전자수용기를 가지는 π 공역계 유기화합물은 다른 유기물질들과 비교하여 우수한 비선형광학 특성을 보이는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라 분자 설계 측면에서 다양한 접근이 가능하여 많은 주목을 받고 있다.¹⁻¹⁰ 도너- π -억셉터(Donor- π -Acceptor, D- π -A) 타입의 공역계 화합물의 비선형성은 ICT 분극 정도에 크게 영향을 받는다. 따라서, 비선형광학재료의 개발에 있어 π 공역계부분과 치환기의 분자설계에 의해 ICT를 효율적으로 발현시키는 것이 중요하다.

최근 말론산 에스테르로부터 합성된 D- π -A계 화합물 1(Scheme

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gkwak@knu.ac.kr (G. K.), kbyoon@knu.ac.kr (K. Y.)



Scheme 1. Chemical Structure of 4-dimethylamino-2-benzylidene malonic acid dimethyl ester, **1**.

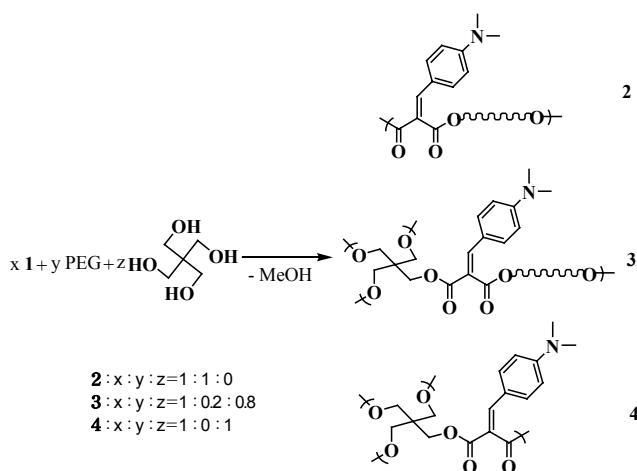
1)은 Eu^{3+} 와 Mg^{2+} 로 이루어진 루이스산 금속 양이온과의 이온성 배위결합을 통해 ICT에 기인하는 황-적색의 가시영역에서의 흡수가 일어남이 보고되었다.^{11,12} 화합물 **1**은 π 공역부분을 사이에 두고 전자공여기인 디메틸아미노기와 전자수용기의 카르보닐기가 양쪽으로 위치하고 있으므로, 기저 상태에서 쌍극자모멘트가 매우 클 것으로 예상된다. 실제 molecular calculation software인 MOPAC 2000의 PM3 분자궤도 계산으로부터 화합물 **1**의 쌍극자 모멘트는 3.28 debye로 추측되었고, 이 값은 같은 방법으로 계산된 물(1.70 debye)과 디메틸말론산 에스테르(2.70 debye)보다도 훨씬 큰 극성을 나타낸다. 뿐만 아니라 디카르보닐기에 금속양이온이 배위결합함으로써 분자내에서 분극이 더 크게 일어날 것으로 추측된다.

일반적으로 고분자는 저분자에 비해 가공성이 우수하므로 여러 분야에 응용이 가능하다. 따라서, 화합물 **1**에서 말론산 에스테르기와 디카르보닐기와의 축합반응에 의해 고분자를 제조하는 것이 가능할 것으로 고려되었고, 더불어 디올 유도체로서 폴리에틸렌글리콜(PEG: poly(ethylene glycol))을 이용하면 이온전도성의 향상과 금속착체의 형성이 가능할뿐 아니라 가교제로 4관능성 알콜인 펜타에리트리톨(PETol: pentaerythritol)을 이용한다면 쉽게 박막을 제조할 수 있을 것으로 기대되었다.

본 연구에서는 화합물 **1**과 PEG 또는 PETol의 축합반응에 의해 여러 가지 형태의 고분자를 합성 후, 박막을 제작하였으며, 생성된 폴리머를 Eu^{3+} 와 착체를 형성시켜 용액 및 박막상태에서의 광학특성을 조사하였다.

실 험

합성. 화합물 **1**은 문헌에 제시된 방법에 의해 합성되었다.^{11,12} Scheme 2에 나타난 바와 같이 화합물 **1**과 PEG($M_w=200$)의 축합반응에 의해 여러 가지 폴리머를 합성하였다. 먼저, 화합물 **1** (2.0 g, 7.60 mmol)과 PEG (1.52 g, 7.60 mmol)를 용매로 사용한 디메틸포름아미드(DMF: dimethylformamide, 10 mL)에 녹인 후, 질소가 치환된 반응기에 넣고, 100 °C에서 부생물인 메탄올을 증류법으로 제거 후, 180 °C에서 4시간 동안 환류와 함께 교반 후, 메탄올로 수 차례에 걸쳐 세정을 하고, 건조 후 황색 오일 상의 폴리머 **2**를 획득하였다(수율: 42%). 또한, 화합물 **1** (1.0 g, 3.80 mmol)과 PEG (0.60 g, 3.04 mmol)로 이루어진 계에 가교제로 PETol (0.10 g, 0.76 mmol)을 첨가한 후, 180 °C에서 7시간 동안 환류와 함께 교반 후, 메탄올로 수 차례에 걸쳐 세정을 하고, 건조 후 황색 겔상상태의 폴리머 **3**를 제조하였다(수율: 38%). 이 폴리머는 폴리머 **2**와 달리 점성을 가



Scheme 2. Condensation reaction of **1**, PEG and PETol.

지는 오일성 겔상상태였다. 마지막으로 화합물 **1** (2.0 g, 7.60 mmol)에 PETol (1.03 g, 7.60 mmol)을 당량으로 첨가한 후 180 °C에서 7시간 동안 환류와 함께 교반 후, 메탄올로 수 차례에 걸쳐 세정을 하고, 건조 후 황색 고체 상태의 폴리머 **4**를 제조하였다(수율: 14%).

측정. 합성된 폴리머는 CDCl_3 용액상태로 ^1H NMR (JEOL, JNM-LA400 Spectrometer)을 측정하여 확인하였다. FTIR 스펙트럼은 각각 필름 상태로 Horiba FT-730 분광광도계를 사용하여 측정하였다.

폴리머의 중량평균 분자량과 수평균분자량은 GPC (Chromatography LC-10, THF, polystyrene calibration)를 통해 상온에서 측정하였다. 가시 영역의 흡수는 각각 JASCO V-550 분광광도계로 측정하였다.

결과 및 토론

합성. 합성된 폴리머 **2~4**의 중량평균분자량(M_w)과 분자량분포(M_w/M_n)는 각각 2.1×10^4 (1.8), 4.1×10^4 (2.5), 9.5×10^4 (3.1)이었다. Figure 1에 합성된 폴리머들의 ^1H NMR을 나타내었다. 화합물 **1**과 같이 폴리머 **2~4** 모두에서 3.01 ppm 부근에서 디메틸아미노기, 6.60과 7.36 ppm에서 벤젠고리에 기인한 피크가 나타났다. 또한, 비닐렌에 의한 피크도 7.64 ppm에서 관찰되었다. 더불어 3.5~4.50 ppm 부근에서 PEG 및 PETol의 메틸기에서 기인하는 피크가 나타났다. PETol의 첨가량이 증가할수록 이들 피크가 넓게 나타나는 데, 이것은 가교구조의 형성으로 분자의 운동성이 저하되었기 때문인 것으로 고려된다.

폴리머 **2~4**는 각각 오일, 오일성의 겔 및 고체상의 다른 형상을 나타내었다. 이처럼, 첨가된 가교제의 양에 따라 폴리머 형상의 차이가 보이는 것은 생성된 폴리머구조에 기인하는 것으로 생각된다. 폴리머 **2**가 선형구조를 가지는 것과 달리, 폴리머 **3**과 **4**는 가교에 의한 네트워크 구조를 취하고 있기 때문이다.

용액상의 UV-Vis 흡광특성. Figure 2에 폴리머 **2** 및 **3**을 1.0×10^{-5} M의 농도로 아세트니트릴에 용해 후 측정된 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 이들 폴리머는 앞서 언급한 바와 같이 화합물 **1**과 동일하게 375 nm에서 흡수 극대치를 나타내었고, 이들 용액에

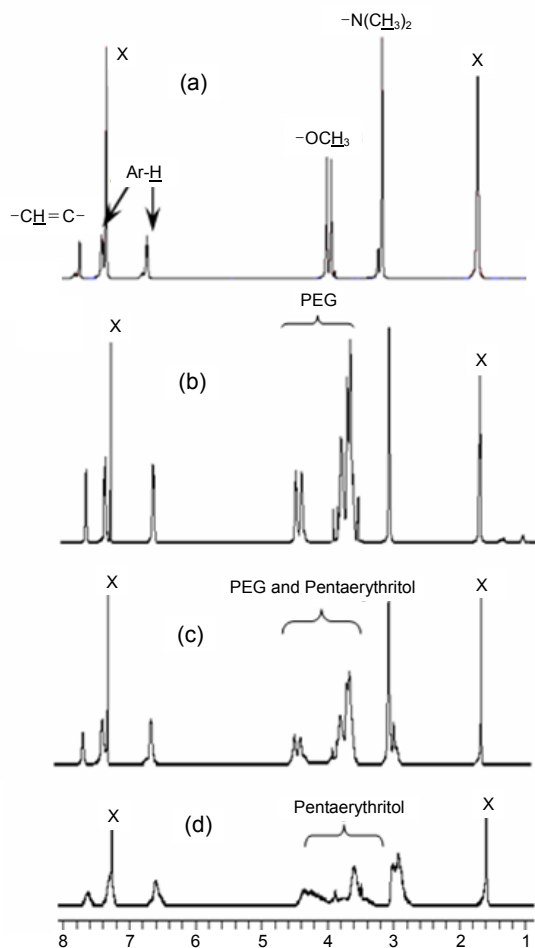


Figure 1. ^1H NMR spectra of (a) compound **1**; (b) linear polymer **2**; network polymers (c) **3** and (d) **4** (in CDCl_3). The X peaks indicate CHCl_3 and H_2O at 7.27 and 1.57 ppm, respectively.

유로피움(III) 트리플루오로메탄설페이트(Europium(III) trifluoromethane sulfate, $\text{Eu}(\text{OTf})_3$)를 적하시키면, 적하량이 증가할수록 375 nm에서 흡수가 감소한 반면에 490 nm에서의 새로운 흡수대가 나타나는 것이 관찰되었다. Rossi 등은 화합물 **1**이 300~400 nm 영역에서 ICT에서 기인하는 흡수를 가지며, 이 흡수는 금속양이온이 첨가되면 장파장쪽으로 시프트를 일으킴을 보고하였다.¹⁰ 이것은 카르보닐기가 금속 양이온과 배위결합을 통해 디카르보닐기와 Eu^{3+} 가 착체를 형성해서 ICT가 증대하기 때문이다.

흥미롭게도, 폴리머 **2**와 **3**에서는 흡수피크의 변화가 크게 나타나는 것으로 관찰되었다. 특히, 483 nm에서의 흡수는 선형의 폴리머 **2**가 네트워크 구조를 가지는 폴리머 **3**에 비해 변화정도가 더 큰 것으로 관찰되었는데, 이러한 차이는 폴리머 구조의 차이에서 기인하는 것으로 선형의 폴리머 **2**는 큰 분자운동성을 가지므로 Eu^{3+} 이온과 착체를 형성하기 쉬운 반면, 폴리머 **3**는 네트워크 구조를 취하고 있으므로 사슬의 운동성이 저하하여 Eu^{3+} 이온과의 착체 형성이 어려운 것으로 고려된다. 이것은 흡수가 평형에 도달하기까지 첨가된 Eu^{3+} 의 양이, 폴리머 **2**의 경우 0.3 당량의 Eu^{3+} 이 필요하고, 폴리머 **3**의 경우 0.7당량이 필요한 것으로 보아 위 결과에 상응한다.

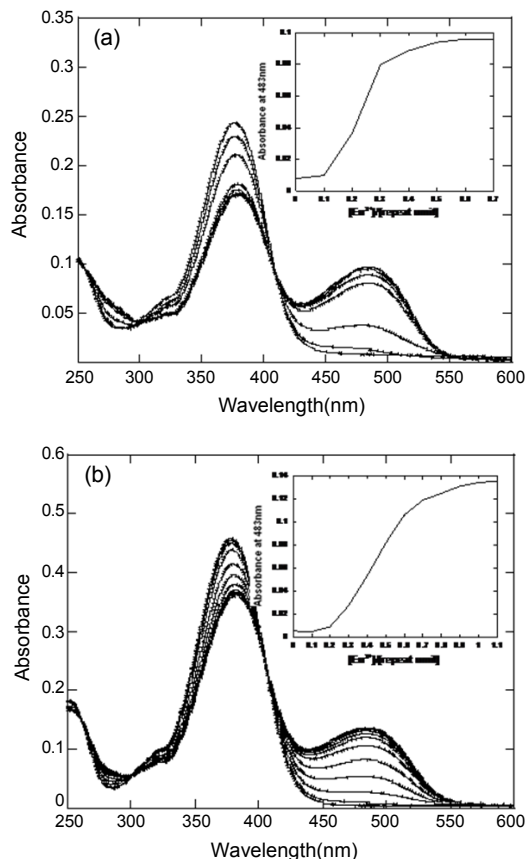


Figure 2. Variation of UV-Vis absorption spectra of (a) linear-polymer **2**; (b) network-polymer **3** upon the addition of $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ (1.0×10^{-5} M in acetonitrile). The inset shows the plot of absorbance intensity as a function of $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{repeat unit}]$.

고체박막의 제작. Figure 3(a)에 제시된 방법과 같이 폴리머를 아세톤에 용해시킨 후 글래스 기판 위에 캐스팅하여 후증합을 시켜 각각 폴리머의 박막을 제작하였다.¹³ 첨가된 가교제의 양이 증가함에 따라 폴리머의 성막 특성이 향상되는 것이 육안으로 확인되었지만, 상온에서 건조한 필름이 아세톤과 아세트니트릴과 같은 용매에 용해되는 것이 관찰되었다. 따라서, 이 박막을 150 °C에서 2시간 동안 열을 가해주었다. 그 결과 선형의 폴리머 **2**는 유기용매에 대한 용해도의 변화가 관찰되지 않았지만, 네트워크 상의 폴리머 **3**는 가열 전과 비교하여 확연하게 용해도가 저하되는 것이 관찰되었다. 특히, 네트워크 상의 폴리머 **4**로부터 투명한 오렌지색의 균일한 박막을 얻었고, 유기용매에 완전한 불용성을 확인했다. 이들 폴리머들은 캐스팅 후부터 가열이 중지될때까지 용액상태에서 보였던 황색을 그대로 유지되는 것으로 관찰되었다(Figure 3(b)). 따라서, 고온의 열에 의해, 유리 기판 위에서 말단의 메톡시기와 히드록시기 사이의 탈알코올 반응이 진행되어 가교가 더욱 진행되는 것으로 고려된다.

이들 폴리머를 아세톤에 용해시킨 용액에 $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ 을 가한 후, 그 용액을 유리 기판 위에 캐스팅해서 상온에서 건조시킨 후 150 °C에서 2시간 가열하면 필름이 오렌지색으로 변화된 것을 관찰할 수 있다(Figure 3(c)). $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ 를 첨가한 후 성막 특성은 더욱 향상되었으나 첨가하지 않은 것과 달리 상온에서 건조 후에 유기용매에 완

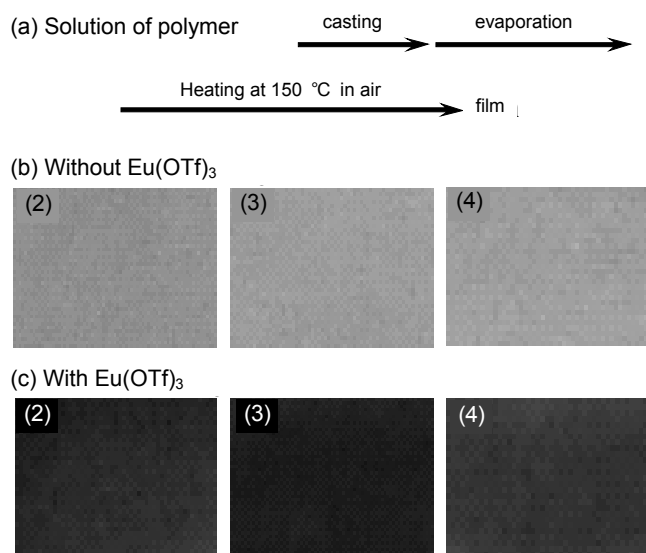


Figure 3. (a) Preparation procedure of the polymer films; the polymer film images after heating at 150 °C for 2 h (b) without Eu(OTf)₃; (c) with Eu(OTf)₃.

전히 용해되는 것으로 관찰되었다. 그러나 이것을 150 °C에서 2시간 더 가열하게 되면 투명한 오렌지색을 띠는 균일한 박막이 형성되고 이는 유기용매에 완전히 불용성을 나타내었다. 이러한 특성은 고온의 열처리과정에서 고분자 말단의 관능기끼리의 탈알코올화 반응과 더불어 카르보닐기와 Eu³⁺이 배위결합하여 가교점으로 작용하여 물리적 가교를 형성하였기 때문인 것으로 고려된다.

IR에 의한 고체박막 구조의 확인. IR 흡수스펙트럼에서 폴리머 2, 3 및 4의 박막들은 1722 cm⁻¹ 부근에 카르보닐기의 신축진동에 기인한 특성피크를 보였다. 그러나 Eu(OTf)₃를 첨가하면 이 특성피크와 더불어 낮은 파수에서 새로운 특성피크를 보이는 것이 관찰되었다 (Figure 4(a)). 일반적으로 카르보닐기가 금속착체를 형성하게 되면 C=O 신축진동에 의한 특성피크가 저파수쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있는데 이는 배위결합에 의한 공명효과에 의해 에너지적으로 안정화되기 때문이다. 같은 맥락에서 합성된 폴리머들의 카르보닐 일부가 Eu³⁺와 배위결합을 함으로써 생긴 공명효과에 의해 카르보닐기에서 기인하는 특성밴드가 저파수쪽으로 이동한 것으로 고려된다.

한편, Eu³⁺의 첨가에 의해 1068 cm⁻¹ 부근에서 보여지는 흡수밴드가 1035 cm⁻¹ 부근으로 이동해서 나타나는 것이 확인되었다(Figure 4(a)). 일반적으로 에스테르기에서, -C-C(=O)-O-에서 기인하는 특성피크가 1000~1300 cm⁻¹에서 나타나는데, 이 계에서는 Eu³⁺ 이온 하나에 복수의 카르보닐기가 배위하는 것이 가능하므로 이는 -C-C(=O)-O-의 신축진동에 크게 영향을 미칠 것으로 예상된다. 그러므로 Eu³⁺에 배위가 일어나기 전에는 1068 cm⁻¹ 부근에서 특성피크가 관찰되는 반면 Eu³⁺와 배위 후에는 1035 cm⁻¹ 부근에서 특성피크를 나타내는 것으로 생각된다.

제작된 폴리머 박막이 가열에 의해 여러 가지 유기용매에 대해 불용성을 나타낸 것은 가열에 의한 말단의 두 관능성기, 메톡시기와 히드록시기의 탈알코올 반응에 의한 가교도 증가에 의한 것으로 예측하였다.

이는 IR 흡수스펙트럼 측정을 통해 다시 확인되었다. 말단의 히드록시기에서 기인하는 3400 cm⁻¹ 부근의 특성피크의 강도가 열처리

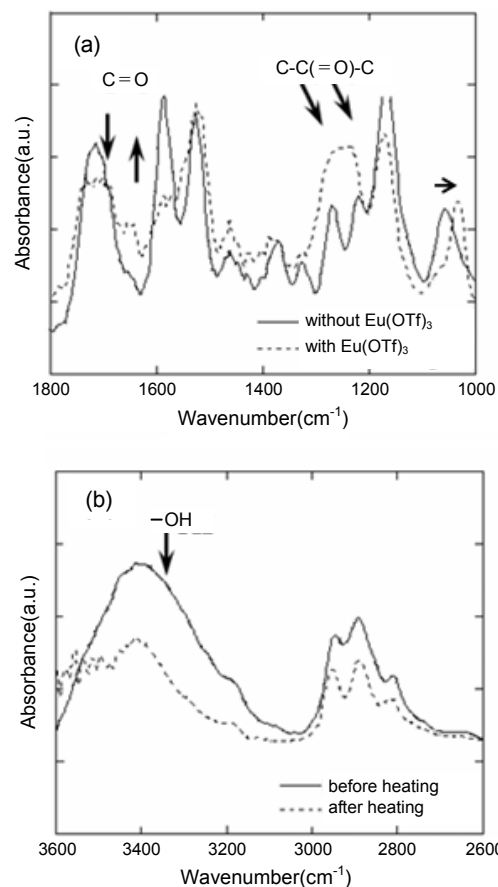


Figure 4. Variation of IR absorption spectra of 4 in film state (a) upon the addition of Eu(OTf)₃; (b) upon heating at 150 °C for 2 h.

후 현저히 감소되는 것이 관찰되었다(Figure 4(b)). 선형 폴리머의 경우도 동일한 결과가 얻어졌다. 이들 결과로부터 말단의 히드록시기의 일부가 가열에 의한 가교에 관여하는 것으로 결론지을 수 있다.

고체박막 상태에서의 UV-Vis 흡광특성. 앞서 제작된 폴리머 박막들의 UV-Vis 흡수스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 용액상태에서와 동일하게 300~400 nm 영역에서 흡수 극대치를 보였으나, 가교제의 양이 증가하게 되면 이 흡수 극대치가 적색이동(red shift)되는 것이 관찰되었다. 분자간 전하이동이 불가능한 희박농도의 용액상태에서와는 다르게 고체박막 상태에서는 ICT에 기인하는 흡수와 더불어 분자간 전하이동이 가능하므로, 이 전하이동에 의해 장파장 쪽으로 이동된 것으로 고려된다. 폴리머 2, 3 및 4의 흡수 스펙트럼에서 ICT에서 기인하는 특성피크가 큰 차이를 보이지 않은 것으로 관찰되었는데 이는 ICT가 π 공역계를 사이에 두고 도너에서 액셉터쪽으로 일어나게 되므로 세 폴리머의 구조 차이가 이 흡수에 크게 영향을 미치지 않기 때문이다.

그러나 분자간 전하이동에 의한 흡수의 차이는 관찰되었다. 고체박막상태에서는 분자간 거리가 줄게 되므로 전자밀도에 의존하는 분자간 전하이동이 상대적으로 밀집구조를 가지는 네트워크상의 폴리머 4에서 분자간 전하이동이 활발히 일어나게 되는 것으로 고려된다. 결론적으로 가교제의 첨가량의 증가에 의한 가교도의 증가는 분자밀도를 증가시킴으로 분자가 전하이동의 향상을 유도하게 됨으로써 이에

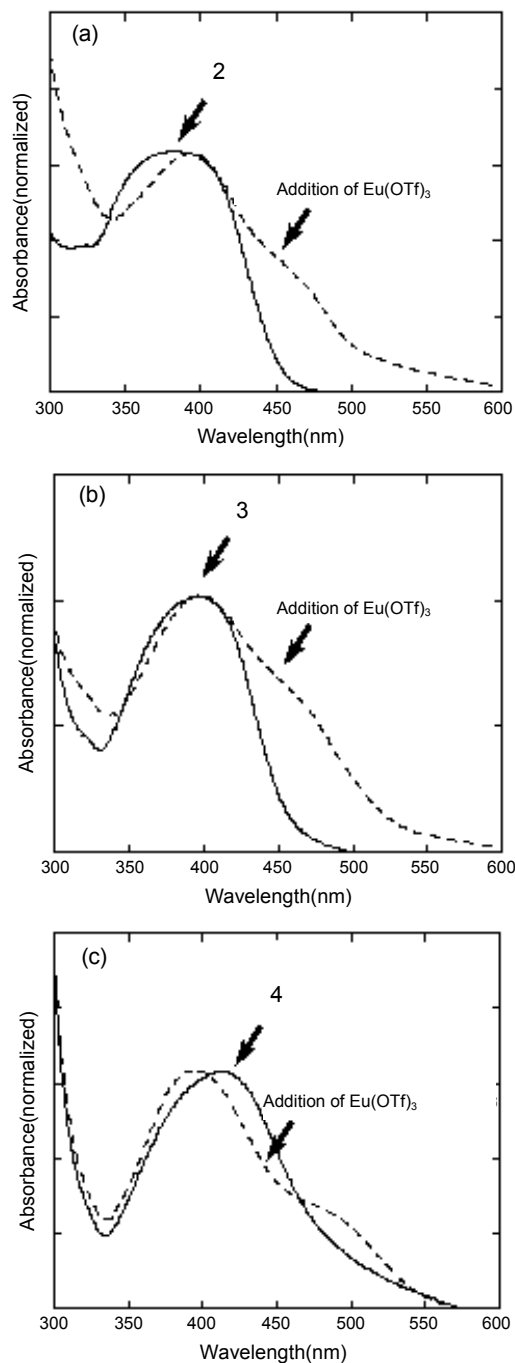


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of the films of (a) linear-polymer **2**; network-polymers (b) **3** and (c) **4** before (solid line) and after (dot line) the addition of $\text{Eu}(\text{OTf})_3$.

기인하는 흡수를 장파장 쪽으로 이동시키게 되는 것이다. 그리고, Eu^{3+} 이온의 첨가에 의해 이 흡수는 더 장파장 쪽으로 이동하게 되고, 황색을 띠던 박막이 오렌지색으로 변화하는 것이 관찰되었다. 이는 고체박막상태에서도 Eu^{3+} 이온과 카르보닐기가 배위결합을 형성한 채로 있으며 그 결과 ICT 특성 증대된 결과인 것으로 고려된다.

결론

본 연구에서 축합반응에 의해 여러 가지 형태를 가지는 D- π -A 폴리머를 합성하고 박막을 제작하였다. 그리고 이들 폴리머를 금속양이온과 착체를 형성시킴으로써 용액과 박막상태에서의 광학특성을 조사하였다. UV-Vis 흡수스펙트럼 측정결과, 용액상태와 박막상태에서 카르보닐기에서 기인하는 흡수와 함께 ICT에 의한 장파장 영역에서의 흡수를 보였다. 장파장 영역에서의 흡수는 Eu^{3+} 이온의 첨가에 의해 적색 이동되었고 이 결과에 상응하게 용액 및 고체박막의 색도 황색에서 오렌지색으로 변화하였다.

감사의 글: 이 논문은 2007년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. D. M. Burland, D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994).
2. D. R. Kanis, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994).
3. V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, and J. Zyss, *Chem. Commun.*, 353 (2000).
4. W. Lin, L. Ma, and O. R. Evans, *Chem. Commun.*, 2263 (2000).
5. E. Aqad, P. Leriche, G. Mabon, A. Gorgues, and V. Khodorovsky, *Org. Lett.*, **3**, 2329 (2001).
6. K. N. Jayaprakash, P. C. Ray, I. Matsuoka, M. M. Bhadhbade, V. G. Puuranik, H. Nishihara, and A. Sarkar, *Organometallics*, **18**, 3851 (1999).
7. T. J. J. Muller, A. Netz, M. Ansorge, E. Schmalzlin, C. Brauchle, and K. Meerholz, *Organometallics*, **18**, 5066 (1999).
8. D. R. Kanis, M. A. Ratner, and T. J. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10338 (1992).
9. Y.-M. Jeon, J. G. Kim, J. G. Jang, H. J. Chang, Y. S. Kim, and M.-S. Gong, *Polymer(Korea)*, **30**, 426 (2006).
10. J. H. Lee and K. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 803 (2001).
11. D. Pasini, P. P. Righetti, and V. Rossi, *Org. Lett.*, **4**, 23 (2002).
12. G. Desimoni, G. Faita, M. Ricci, and P. P. Righetti, *Tetrahedron*, **54**, 9581 (1998).
13. G. Kwak, A. Takagi, and M. Fujiki, *Macromolecules*, **38**, 4169 (2004).