

광기능성 덴드리머의 계면반응 특성

손정호, 신훈규, 김병상, 권영수
 동아대학교 전기공학과 & CIIPMS

Characteristics of Interface Response of Optical Functionalized Dendrimer

J. H. Son, H. K. Shin, B. S. Kim, Y. S. Kwon
 Dept. of Electrical Eng. & CIIPMS, Dong-A University

Abstract - We synthesized dendrimers containing light switchable units such as azobenzene group at the air/water interface. Their chemical structure was verified by using NMR study and UV spectroscopy. We firstly investigated the monolayer behavior and by light irradiation using π -A isotherm at the air/water interface. As a result, the monolayer of dendrimer with azobenzene group showed the reversible photo-switching behavior by the isomerization of azobenzene group in their periphery. This suggests that optical behavior and morphological change are affected by the functional group and the symmetric chain.

특히, 아조벤젠을 기능기로 사용할 경우는 아조벤젠이 가지고 있는 광학적 반응을 그대로 이용할 수 있으며, 기능기에 크라운을 사용할 경우는 전기화학적 반응의 확인이 가능하며 특히, 거대 단분자를 하나의 반응성을 가진 구조로 만드는 것이 가능하다[7-8]. 또한, 아조벤젠은 광학적 반응이 강하여 덴드리머에 기능기로서 이용할 경우 광학적 방법으로 덴드리머의 기능성 확인이 가능한 장점이 있다[9-10].

이러한 관점에서 본 연구는 기능성이 있는 아조벤젠 덴드리머를 이용하여 LB막으로서의 특징과 광학적 반응과 특성을 조사하였다. 덴드리머를 이용하여 최외각 기능기가 가지는 LB막의 단분자막 특성, UV 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성, 공기/물 계면에서의 거동 특성, 특히 광조사에 의한 반응특성 등, 아조 덴드리머에 대한 특성을 보고하고자 한다.

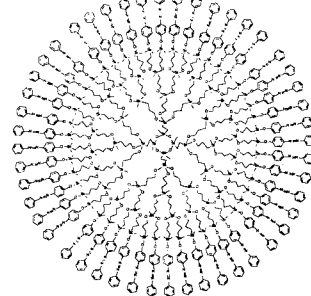
1. 서론

덴드리머의 합성이 알려진 이후 여러 가지 형태의 구조로 다양한 기능을 가진 물질이 합성되었다. 그러나 그 구조가 복잡하여 응용성에 관심을 끌지 못하였으나, 최근 전기·광학적 특성 조사가 다양화되어 복잡하지만 기능성이 기대되는 덴드리머의 응용가능성이 기대되고 있다[1-2]. 그 중에서 덴드리머의 최외각에 기능기를 부착하여 기능성을 향상시키고, 제한적이기는 하나 응용성이 있는 물질의 합성이 지속적으로 이루어지고 있다[3-6]. 특히, 아조벤젠을 기능기로 사용할 경우는 아조벤젠이 가지고 있는 광학적 반응을 그대로 이용할 수 있으며, 기능기에 크라운을 사용할 경우는 전기화학적 반응의 확인이 가능하며 특히, 거대 단분자를 하나의 반응성을 가진 구조로 만드는 것이 가능하다[7-8]. 또한, 아조벤젠은 광학적 반응이 강하여 덴드리머에 기능기로서 이용할 경우 광학적 방법으로 덴드리머의 기능성 확인이 가능한 장점이 있다[9-10].

이러한 관점에서 본 연구는 기능성이 있는 아조벤젠 덴드리머를 이용하여 LB막으로서의 특징과 광학적 반응과 특성을 조사하였다. 덴드리머를 이용하여 최외각 기능기가 가지는 LB막의 단분자막 특성, UV 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성, 공기/물 계면에서의 거동 특성, 특히 광조사에 의한 반응특성 등, 아조 덴드리머에 대한 특성을 보고하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

덴드리머의 합성이 알려진 이후 여러 가지 형태의 구조로 다양한 기능을 가진 물질이 합성되었다. 그러나 그 구조가 복잡하여 응용성에 관심을 끌지 못하였으나, 최근 전기·광학적 특성 조사가 다양화되어 복잡하지만 기능성이 기대되는 덴드리머의 응용가능성이 기대되고 있다[1-2]. 그 중에서 덴드리머의 최외각에 기능기를 부착하여 기능성을 향상시키고, 제한적이기는 하나 응용성이 있는 물질의 합성이 지속적으로 이루어지고 있다[3-6].



Scheme 1. G4-48Az, Azobenzene functionalized dendrimer

구조도 1은 광학적 반응을 가진 덴드리머 LB 막에 대한 공기-물 계면에서 이용된 G4-48Az 구조도를 보여준다. 사용된 덴드리머 LB막은 거대분자를 구성하는 구조 때문에 단분자막의 공기-물 계면 거동 등 구조 연구에 많은 흥미있는 부분을 가지고 있다.

3. 결과 및 검토

3.1 계면에서의 단분자막 형성

그림 1은 아조벤젠 기능성 덴드리머 단분자의 공기/물 계면에서의 거동을 표면압-면적 곡선으로 확인한 것이다. 전형적인 단분자막 거동을 가지는 아라킨산과 비교하였을 때, 거대분자의 분자량(분자량 20,000~30,000g)은 비교적 크다. 따라서, 계면에서 단분자가 움직이는 데 있어서도 분자간 상호작용이 강하여 배리어에 의한 표면압 보다 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

그림 2는 G4-48Az 덴드리머의 BAM 이미지이다. 그림 2(a)에서는 공기/물 계면에 전개한 후 덴드리머 단분자의 이미지이며, 그림 2(b)는 배리어를 압축하였을 경우의 이미지이다. 압축에 의한 표면압 증가함에 따

라 덴드리머 단분자막이 회합하는 형태의 구조를 가지는 것이 확인되었다. 이것은 그림 1의 표면압이 증가하여 고체막 상태를 형성하지 않는 것과 상대적으로 낮은 표면압이 관찰된 것은 덴드리머 단분자의 분자량 영향으로 불균일한 단분자막이 형성되기 때문으로 생각된다.

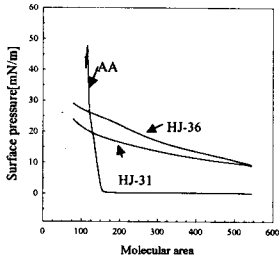


Fig. 1. Surface pressure-Area isotherms at the air-water interface.

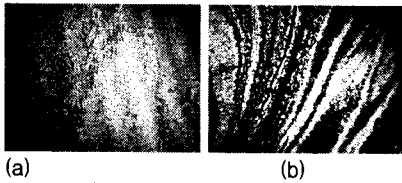


Fig. 2. BAM image at the air-water interface.

3.2 공기/물 계면에서의 거동

한편 그림 2에서 얻은 결과를 보면 공기/물 계면에서의 거동이 상당히 다르며, 압축상과 팽창상이 서로 다르다는 것을 BAM 이미지로서 알 수 있었다.

그림 3은 표면압-면적 등온선에서 얻어지는 배리어의 압축에 따른 표면압의 선형적인 증가를 나타내고 있다. 그러나 덴드리머는 분자량이 매우 크므로 공기-물 계면에서 압축과 팽창을 반복할 경우 분자점유 면적이 변화하는 것의 관찰이 가능하였다. 따라서, 그림 3에서 θ 의 변화를 관찰하는 것이 가능하였다. 여기서 θ 는 공기-물 계면에서 덴드리머 단분자막의 거동특성을 확인하는 데 이용되었다.

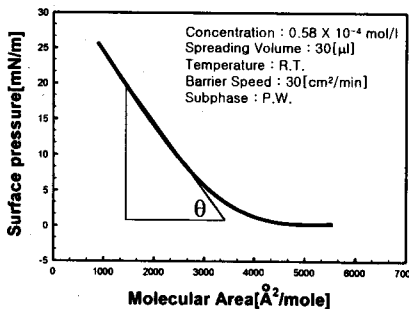


Fig. 3. The π -A isotherm of G4-48 Azo dendrimer at the air/water interface.

그림 4는 공기-물 계면에서 표면압의 변화에 따른 θ 의 변화를 확인하였다. 압축하는 배리어의 속도가 증가할수록 θ 의 변화가 감소하는 것을 알 수 있다. 덴드리머는 분자량이 크며, 최외각에 아조 기능기가 있어 이들의 영향이 곧 표면압의 변화와 θ 의 변화에 영향을 주는 것으로 생각된다. 즉, 분자량이 크므로 배리어의 속도변화가 공기-물 계면에서 덴드리머를 계면 아래로

가라앉히려는 힘이 존재하는 것으로 생각된다.

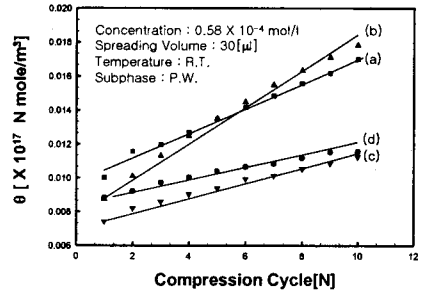


Fig. 4. Slope of -A isotherm of G4-48Az dendrimer (barrier speed : (a)30[cm²/min], (b) 50[cm²/min], (c) 70[cm²/min], (d) 100[cm²/min], respectively sampling interval from 10mN/m to 20mN/m)

그림 5은 공기/물 계면에서의 분자거동을 배리어의 속도에 의존한 붕괴 표면압 변화를 관찰하였다. 실험결과 배리어의 속도가 증가할수록 분자가 점유하는 면적과 붕괴압이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 덴드리머 분자가 계면에서 움직이는 형태를 나타내고 있어 단분자막을 제작할 경우에는 배리어 속도와 전개량이 단분자막 형성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

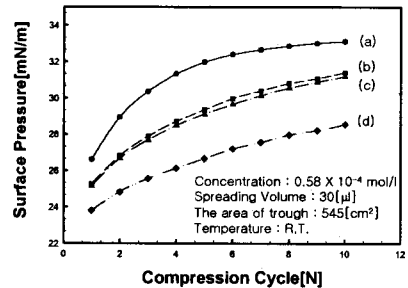


Fig. 5. The Maximum pressure of -A isotherm of dendrimer functionalized with azo group (Barrier Speed : (a)30 [cm²/min], (b) 50 [cm²/min], (c) 70 [cm²/min], (d) 100 [cm²/min], respectively sampling interval from 10mN/m to 20mN/m)

3.3 UV 조사에 의한 계면거동

UV 조사에 의한 실험은 G4-48Az 단분자막에 UV를 조사(irradiation)하고 흡수 피크의 변화를 관찰하였다. 특히, 흡수 피크의 변화는 막의 상태 변화와 동시에 발생하는 현상의 하나로서 중요한 의미를 가진다. 공기/물 계면에서는 UV 조사 파장을 254nm, 365nm로 나누어서 조사하였으며, LB막의 UV 조사는 밀폐된 상온의 공간에서, 5분 간격으로 조사한 후 측정하였다.

그림 6은 공기-물 계면에서 UV 조사에 의한 단분자막의 거동 특성을 보여주고 있다. 정량화하였을 경우 trans와 cis 현상을 254nm와 365nm로 제어가 가능하였으며, UV조사에 의한 아조벤젠 기능기 부분이 거동하는 것을 표면압의 증가로 확인하였다.

그림 7은 측정 표면압 변화에 따른 시정수와 표면압 이동을 조사한 것이다. 측정 표면압이 증가할수록 표면압 이동이 일정 표면압 이상에서 감소하였으며, 시정수는 측정 표면압의 증가와 함께 선형적으로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 추진하는 21세기 프론티어 사업 중 테라급나노소재개발사업단 지원으로 수행되었음.

(참고 문헌)

- [1] K. Tsuda, G. C. Dol, T. Gensch, J. Hofkens, L. Latterini, J. W. Weener, E. W. Meijer and F. C. De Shryver, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3445 (2000).
- [2] Aissa Ramzi, Barry J. Bauer, Rolf Scherrenberg, et al, Fatty Acid Modified Dendrimers in Bulk and Solution: Single-Chain Neutron Scattering from Dendrimer Core and Fatty Acid Shell, *Macromolecules*, **32** (1999) 4983.
- [2] G. R. Newkome, C. Moorefield and F. Vögtle, *Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*: VCH: Weinheim, 1996.
- [3] Mingqi Zhao and Richard M. Crooks, Dendrimer-Encapsulated Pt Nanoparticles : Synthesis, Characterization, and Application to Catalysis, *Advanced Materials*, **11**(3) (1999) 217.
- [4] Leo H. Hanus, Kelly Sooklal, et al. Aggregation Kinetics of Dendrimer-Stabilized CdS Nanoclusters, *Langmuir*, **16** (2000) 2621.
- [5] Franziska Grohn, Ginam Kim, Barry J. Bauer, et al, Nanoparticle Formation within Dendrimer-Containing Polymer Networks: Route to New Organic-Inorganic Hybrid Material, *Macromolecules*, **34** (2001) 2179.
- [6] Davide C. Tully, Alexander R. Trimble, and M.J. Frechet, Synthesis and Preparation of Ionically Bound Dendrimer Monolayers and Application toward Scanning Probe Lithography, *Chem.Mater.*, **11** (1999) 2892.
- [7] H. Kuhn et al, *Techniques of Chemistry*, Wiley, New York, Vol.1, Part III3, 577, 1973.
- [8] Fritz Vogtle et al, Toward Photoswitchable Dendritic Hosts. Interaction between Azobenzene-Functionalized Dendrimers and Eosin, *J.Am.Chem.*, **120** (1998) 12187.
- [9] Masahiro Irie et al, Photoresponsive Polymers: Reversible Solution Viscosity Change of Polyamides Having Azobenzene Residues in the Main Chain, *J.Am.Chem.*, **14**(2) (1981) 262.
- [10] C. Kim and M. Ryu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem*, **38**, 764 (2000), C. Kim and S. Son, *J. Organomet. Chem.* **599**, 123 (2000).

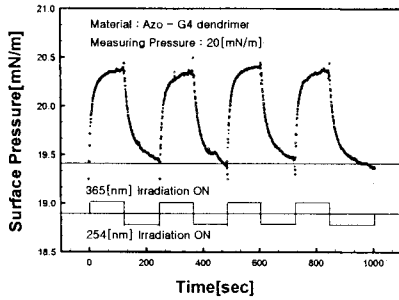


Fig. 6. The optical response of azo-dendrimer at the air-water interface. (interval : 2[min], pressure : 20 [mN/m]).

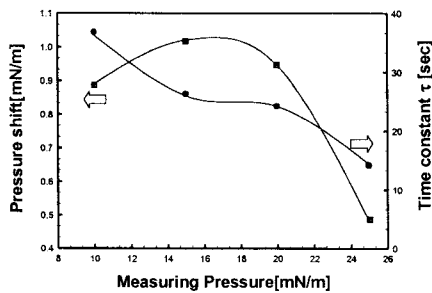


Fig. 7. The time constant plot (left side) and surface pressure shift(right side) as to measuring surface pressure.

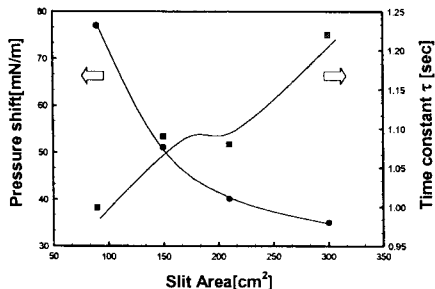


Fig. 8. Time constant plot and surface pressure shift by quantitative control of incident light.

그림 8은 공기-물 계면에 전개된 덴드리머에 UV 입사광 면적을 조절하였을 경우에 변화된 표면압과 시정수를 조사한 것이다. 입사광의 증가는 UV 조사량의 증가와 동일하므로 시정수는 증가하였다. 그러나, 동일면적에 일정 조사량을 조절할 경우는 입사면적의 증가는 표면압의 감소를 가져왔다.

4. 결 론

본 연구는 덴드리머 단분자막이 가지는 공기/물 계면에서의 특성을 조사하였다. 실험결과 공기/물 계면에서 형성하는 덴드리머 단분자막은 분자회합구조를 형성하였으며, 최외각의 기능성 분자는 단분자막의 구조를 다양하게 제어할 수 있음을 알 수 있었다.