

Quinoline계 분자의 초분극률에 관한 반경험적 계산

柳雄植 · 崔東勳 · 金珞中* · 李允燮†

한국과학기술연구원 고분자실계연구실

† 한국과학기술원 화학과 및 분자과학연구센터

(1992. 8. 13 접수)

Semiempirical Calculations of Hyperpolarizabilities for Quinoline Derivatives

Ungsik Ryu, Donghoon Choi, Nakjoong Kim*, and Yoon Sup Lee†

Polymer Chemistry Laboratory, Korea Institute of Science and Technology

P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul 131-060, Korea

† Department of Chemistry and Center for Molecular Science,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 306-705, Korea

(Received August 13, 1992)

요 약. Quinoline계 화합물의 미시적 비선형 광학 특성을 설명하기 위해 반경험적인 AM1 방법을 사용하여 초분극률을 계산하였다. Quinoline 고리에서 이차 비선형 특성에 기여하는 전자공여체, 아미노기와 전자수여체, 니트로기의 반응 위치를 변경하여 미시적 비선형 상수에 대한 이론적 영향을 조사해 보았다. 이차와 삼차 비선형 주쇄고분자로서 물리적, 기계적 성질이 우수한 polyquinoline계 고분자를 이용하기 위해 polyquinoline계 반복단위와 유사한 단분자 quinoline들을 설계하여 각각의 미시적 비선형 상수 및 바닥상태의 쌍극자 모멘트 등을 유한 전기장하에서 계산하여 서로 평가 비교해 보았다.

ABSTRACT. The microscopic origin of nonlinear optical properties of quinoline derivatives have been investigated theoretically using MOPAC-AM1 method. In order to prepare promising nonlinear optical active polymers of polyquinoline derivatives, the optimized positions of strong electron donor and electron acceptor are determined in the heterocyclic ring for the energetically favorable structures. For each compound, the effect of the substituted positions on the microscopic nonlinear coefficients were investigated. Polyquinoline was already evaluated to have outstanding physical and mechanical properties so that its monomeric analogues were designed and synthesized for developing new second and third order nonlinear optical main chain polymers. Using the MOPAC-AM1 method, properties calculated include the intrinsic ground-state dipole moments, the polarizabilities, first and second hyperpolarizabilities under the condition of finite-field ($\omega=0$).

서 론

비선형광학 특성은 laser와 같은 강한 광전자장 하에서 고체물질의 유전분극(dielectric polarization)에 의해 나타나는 현상이다. 이러한 현상은 대상물질의 특성에 의해 크게 좌우 되므로 새로운 고성능 비선형광학재료의 개발이 많이 연구되고 새로운 응용분야가 급속히 확장되고 있다.

본 연구에서는 최근 비선형광학 장치에 응용하기 위한 새로운 유기고분자물질을 설계 및 합성하기 위해 그들의 이차와 삼차 비선형 성질 및 분극 효과에 대한 계산을 이용하고자 한다. 유기 단분자의 경우 이차와 삼차 비선형 효과에 대한 기여도를 예측하기 위한 양자역학적 계산방법 등이 많이 알려져 있으며, 이미 실험적 뿐만 아니라 이론적인

방법으로도 유기 단분자물질이 무기물질에 비해 비선형 광학 효과가 뛰어나다고 보고되어 있다¹⁻⁵. 그러나 이들 단분자로는 광학장치에 응용성이 미치지 못하므로 그들의 특성을 고분자에 부여하여 새로운 비선형 유기 고분자를 개발하려는 노력이 경주되고 있다⁶⁻¹³.

유기 고분자물질의 비선형광학 성질은 그물 이루고 있는 단분자 혹은 부분적 활성체 등의 미시적 비선형광학 특성에 의해 좌우된다고 알려져 있다. 그러므로 각 분자구조에 의존하는 미시적 효과에 대한 이해가 매우 중요하다고 할 수 있다. 근본적으로 전자기장 내에 놓여있는 유기물질의 분극 현상은 전기장에 의해 유도되는 쌍극자의 생성과 그 크기에 의존한다고 볼 수 있으며, 이에 대한 의존성은 다음 식으로 나타내어진다.

$$U(E) = U^0 - \sum_i \mu^0 E_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha E_i E_j - \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} \beta E_i E_j E_k - \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \gamma E_i E_j E_k E_l \dots$$

윗 식에서 U^0 는 무전장 상태에서의 에너지, μ^0 는 영구 쌍극자 모멘트이다. α 는 분자의 분극률(polarizability)이라 하며 광전계에 대한 에너지의 이차 도함수 값, 또는 쌍극자 모멘트의 일차 도함수 값으로 나타내어진다. 그 다음 고차항에 나타나는 β 와 γ 는 각각 일차, 이차 초분극 상수(molecular hyperpolarizability)라 하며, 이들은 이차, 삼차 비선형 효과의 분자구조적 근원으로 정의된다.

전자 공여체와 수여체를 갖는 유기 화합물에서 뛰어난 비선형 특성이 나타남으로 이들 분자구조를 갖는 고분자의 합성이 촉진되고 있다. 이들 비선형 활성 고분자들은 우수한 기계적, 물리적 성질뿐 아니라 설비의 용이성 그리고 대량 생산성 등 많은 장점을 보유하고 있기 때문에 그 응용도는 기대할만하다고 볼 수 있다.

본 연구에 앞서 순수 polyquinoline을 합성하여 그의 열적 안정성 및 우수한 제막성, 물리적 성질을 확인하였다. 제조된 필름은 가시광선 영역에서 매우 투명하고, 그리고 열분석 결과 결정의 용융현상이 550°C까지 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 보아

유리상 고분자로서의 특성도 나타내 임의의 광원 사용시 미세결정에 의한 빛의 산란 현상을 배제할 수 있는 좋은 고분자 매질이라 할 수 있다.

Polyquinoline 고유의 삼차 비선형 특성을 가정하여 본 연구의 목적은 새로운 비선형 고분자를 설계함에 있어서 단분자 quinoline 구조에 있는 방향족 고리의 어떤 위치에 전자 공여체와 전자 수여체를 치환하여 이차 비선형 특성을 나타내는 주쇄형 고분자를 합성할 수 있는가를 조사하기 위하여 각각의 다른 위치에 니트로기와 아미노기를 배열하여 양자역학적인 계산방법으로 그 특성을 가장 최적화 할 수 있는 구조를 규명하는 것이다. 그래서 각기 다른 두 가지 quinoline 구조를 바탕으로 니트로기와 아미노기의 대체 위치에 따른 분극률을 고차항으로 확장하여 그 비선형 상수들의 값과 각각의 쌍극자 모멘트 등을 반경험적인 AM1 방법으로 계산하여 서로 비교하여 보았다.

계 산

분자역학적 계산방법으로 기하학적으로 최적화된 분자구조를 입력하여 MOPAC 프로그램내에서 AM1 방법으로 에너지 최소점을 구하였다. 이때 사용되는 탄소, 수소, 질소, 산소 각각의 계산 상수 등 참고 사항들은 이미 잘 알려져 있다¹⁴. MOPAC-AM1으로 계산에 이용된 quinoline oxide(QO) 화합물을 Fig. 1에 나타내었다. 두번째 quinoline 화합물은 실제로 polyquinoline 유사체를 합성시 도입할 수 있는 확장된 유형으로 니트로기와 아미노기 각각의 치환 위치를 변화시키면서 위의 방법과 같은 형식으로

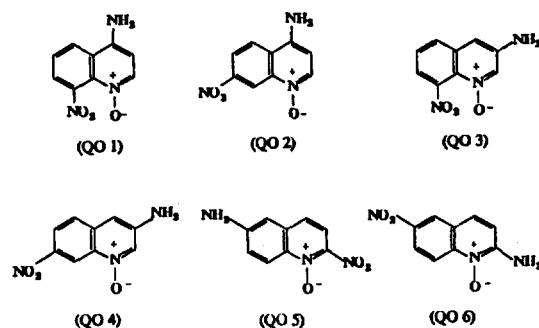


Fig. 1. Chemical structures of quinoline oxide derivatives used in this study.

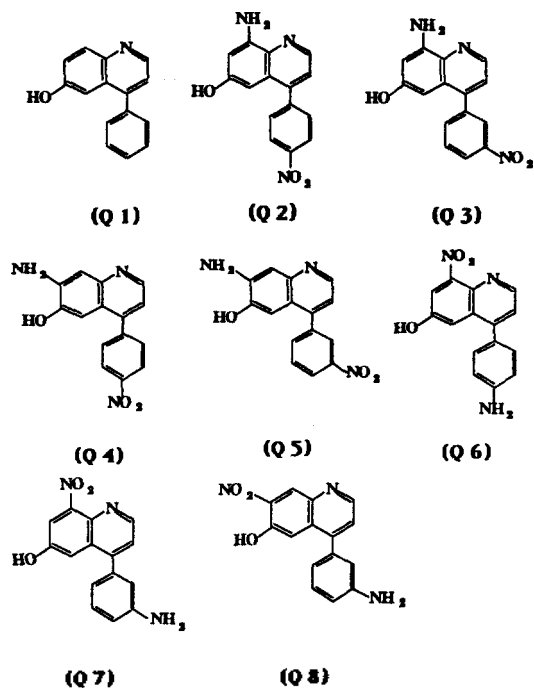


Fig. 2. Chemical structures of quinoline derivatives used in this study.

계산해 보았다(Fig. 2). 모든 구조는 AM1 방법의 에너지 극소점으로 유한 전기장을 도입하여 바닥 상태의 쌍극자 모멘트, 분극률, 그리고 일차 및 이차 초분극률을 에너지의 도함수를 사용하여 계산하였다. 본 연구의 계산은 AM1 대신 PM3법을 이용할 수도 있으나 일부 대상 분자로 시험해 본 결과 같은 경향성이 예상되므로 계산 결과의 신뢰도에 관해서는 최근 PM3 계산 값과 실험 값의 비교를¹⁵ 참조할 수 있다.

새로운 비선형 유기고분자 물질을 개발하는 일련의 방법으로서 Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 quinoline계 화합물을 설계하여 그들의 미시적 비선형 상수들을 전자기장 또는 주어지는 광의 파장에 관계없이 계산한 결과를 Table 1과 Table 2에 보였다.

여기서 사용된 quinoline 화합물들은 순수 방향족 화합물에 비해 광흡수띠가 단파장쪽으로 이동하므로 통상 이차 비선형효과 등을 조사할 때 쓰이는 near-IR 레이저인 경우 그 반파장 영역에서의 고유의 공명 효과로 나타나는 비선형 효과를 배제할 수

Table 1. Calculated results for quinoline oxide derivatives

	QO 1	QO 2	QO 3	QO 4	QO 5	QO 6
μ	9.16	9.02	8.98	9.45	9.80	4.90
α	3.78	3.89	3.74	3.90	3.87	3.81
β	-0.02	4.62	2.82	9.48	7.70	6.05
γ	9.90	16.7	11.0	22.1	22.7	21.3
$\mu\beta$	-0.28	41.67	25.32	92.59	75.46	29.64
ΔE	0.60	0.37	0.71	0.47	0.50	0.51

μ : dipole moment (debye), α : polarizability ($\times 10^{-23}$ esu), β : first hyperpolarizability ($\times 10^{-30}$ esu), γ : second hyperpolarizability ($\times 10^{-36}$ esu), ΔE : HOMO-LUMO energy gap.

Table 2. Calculated results for quinoline derivatives

	Q 1	Q 2	Q 3	Q 4	Q 5	Q 6	Q 7	Q 8
μ	0.91	7.12	7.03	5.21	5.54	7.62	6.80	7.34
α	4.46	5.44	5.41	5.42	5.31	5.45	5.33	5.38
β	2.32	6.91	6.00	6.51	4.67	8.77	3.56	3.32
γ	15.2	32.6	28.3	33.5	24.5	34.3	20.0	24.5
$\mu\beta$	2.11	49.20	42.18	33.92	25.87	66.83	24.21	24.36
ΔE	0.40	0.74	0.69	0.68	0.79	0.36	0.42	0.33

μ : dipole moment (debye), α : polarizability ($\times 10^{-23}$ esu), β : first hyperpolarizability ($\times 10^{-30}$ esu), γ : second hyperpolarizability ($\times 10^{-36}$ esu), ΔE : HOMO-LUMO energy gap.

있으므로 그 응용 가능성을 기대할 수 있겠다. 그리고 N-oxide 그룹의 전자의 push-pull 효과에 의하여 이차 비선형효과에 요구되는 비점대칭(noncentrosymmetry) 결정으로서의 가능성이 큰 것으로 판단되어 이들의 미시적 비선형상수들을 양자역학적 방법으로 계산해 보았다. 특히 이 계산에서는 파장이 무한대인 경우를 가정하여 그 경우의 값을 벡터평균을 구해 각각의 계수를 나타내었다(Table 1, 2).

이 계산의 주요목적은 가능한 quinoline 치환체로부터 이차 비선형 효과를 지배하는 β 값과 쌍극자모멘트(μ)가 큰 유도체를 찾아내는 것이다. 대체적인 이차비선형 효과의 평가방법은 $\beta \times \mu$ 의 값으로 평가될 수 있으므로 이들 구조중에서 가장 효과적인 정성 구조를 밝혀낼 수 있었다. 먼저 Table 1의 quinoline oxide계 화합물중 β 값에 대해 살펴보면 QO 1, QO 2, QO 3과 QO 4, QO 5, QO 6 등으로 두 유형으로 분리시켜 비교할 수 있었다. 이때 QO 1,

QO 2, QO 3에 비해 QO 4, QO 5, QO 6의 β 값이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 QO 4, QO 5, QO 6의 구조가 conjugation이 일어날 경우 공유할 수 있는 길이가 더 길어 π 전자의 비편재효과가 더 큰 것으로 평가되었다.

QO 1인 경우 니트로기가 N-oxide기와 입체적으로 방해되어 다른 방향족 고리와 같은 평면에서 어긋나 있어 자체고리 안에서 conjugation이 에너지적으로 일어나기 힘들므로 QO 2, QO 3, QO 4, QO 5, QO 6에 비해 β 가 매우 작게 계산되었다. HOMO나 LUMO의 에너지 차이(ΔE)를 살펴보면 QO 2, QO 4, QO 5, QO 6들이 QO 1과 QO 3보다 작음을 볼 수 있고 two state model로 생각해 보면 conjugation이 일어나기 힘든 QO 2, QO 3의 β 값이 작을 것으로 예상되었다. QO 6의 경우 아미노기의 수소와 니트로기의 산소 사이에 결합길이는 2.4 Å으로 미약하나마 수소결합을 예측할 수 있었다. 그리고 이들 구조는 아미노기에서 니트로기까지 안정한 공명구조를 가질 수도 없으며 이 수소 결합에 의해 결정이 생길 경우 미시적 비선형상수가 서로 보강되어 실제보다 더 커질 수가 있다.

그리고 QO 5와 QO 6의 경우는 아미노기가 약간의 파라미드 모양을 가진다. 아미노기가 방향족 고리와 conjugation할 경우 아미노기가 같은 평면에 있어야 π 전자가 비편재되기 쉽다. 따라서 QO 4의 β 값은 QO 5, QO 6들의 것보다 클 것으로 설명된다. 그 전자의 비편재 현상은 Fig. 3의 전자전이 공명구조로 설명될 수 있다.

β 값에 비해 고유 분자구조의 쌍극자 모멘트를 살펴보면 예측한대로 QO 4와 QO 5가 가장 큰 값을 나타냄을 보였다. 이는 N-oxide에 전자가 편재되어 산소에 음이온이 형성 가능하여 자체내에 쌍극자 모멘트가 형성되어 있으므로 니트로기와 같이 어떤 동일 벡터방향으로 전자수용 능력이 증가하여 분자 내 전체 쌍극자 모멘트를 증가시킬 수 있는 가능성을 보여준다. 이에 반해 QO 6은 아미노기의 전자공여 능력으로 말미암아 N-oxide의 쌍극자 모멘트를 상쇄하여 가장 낮은 쌍극자 모멘트를 나타내었다.

모든 계산된 상수를 종합해 볼 때 N-oxide와 니트로기가 서로 근접해 있어 고유 쌍극자 모멘트를 증가시켜 주는 경우와 π 전자의 비편재 현상이 탁

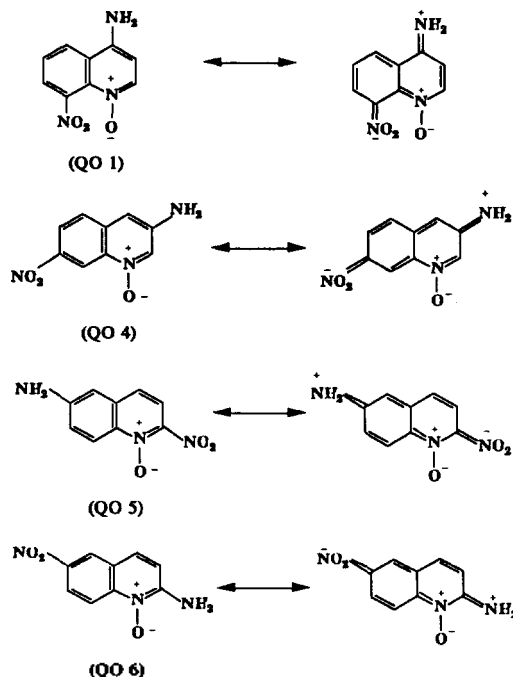


Fig. 3. Ground-state and lowest energy polar resonance forms of quinoline oxide (QO 1, QO 4, QO 5, QO 6).

월하게 나타나는 QO 4와 QO 5를 유망한 구조로 들 수 있는데 이 둘 중 QO 5에서는 수소결합의 가능성과 전자전이 공명구조상에서 니트로기와 N-oxide의 산소의 음전하간의 정전기적 반발을 배제할 수 없으므로 $\mu \times \beta$ 값이 가장 크게 나오고 HOMO와 LUMO의 에너지차(ΔE)가 가장 작은 QO 4구조가 가장 에너지적으로 안정하고 이차 비선형 특성이 우수할 것으로 예상되며, γ 값에 의존하는 삼차 비선형 계수도 매우 높게 나와 이 물질은 이차, 삼차 비선형 효과를 동시에 나타낼 수 있는 구조로 평가되었다.

다음은 조금 더 확장된 quinoline계 구조를 위와 같은 방법으로 미시적 비선형효과를 고찰해 보았다. 먼저 Table 2에서 보면 Q 2와 Q 6의 $\mu \times \beta$ 값이 Q 1, Q 3, Q 4, Q 5, Q 7, Q 8들보다 큰 것을 볼 수 있다.

이는 Fig. 4에 보이는 아미노기에서 니트로기까지의 긴 전자 비편재 현상에 따라 설명될 수 있다. Q 1, Q 3, Q 4, Q 5, Q 7, Q 8 구조에서는 π 전자의

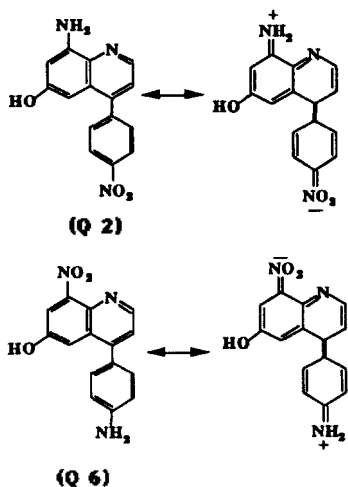


Fig. 4. Ground-state and lowest energy polar resonance forms of quinoline (Q 2 and Q 6) derivatives.

비편재에 의한 전하이동 공명구조가 형성될 수 없다. 일단 아미노기가 벤젠 고리에 ortho나 meta 위치에 있을 경우 naphthyl 고리를 통해 전자의 이동이 용이하지 않아 니트로기까지 에너지적으로 안정한 공명구조를 형성할 수가 없으므로 Q 7과 Q 8은 conjugation이 일어날 수가 없다. 그러므로 이에 의한 β 와 γ 값이 작아지게 된다. 결과적으로 이들 중 역시 전자의 긴 비편재 현상이 일어나고 안정된 공명구조를 이루는 Q 2와 Q 6가 역시 유망한 구조로 추측되며 이 두 구조에서는 바닥 상태의 쌍극자 모멘트가 크고 HOMO와 LUMO의 에너지 차이가 가장 작아 구조적으로 안정한 Q 6 구조가 더욱 유리한 것으로 판명되었다.

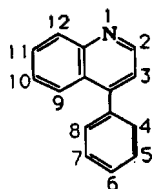
일반적으로 다음과 같은 기본 구조를 생각해 볼 때 6, 12 위치에 각각 강전자공여체와 수용체가 있는 것이 이 구조를 효과적으로 이차, 삼차 비선형효과를 기대할 수 있게 한다고 예상되었다. 그러므로 앞에서 살펴본 quinoline oxide 경우와 같이 전자공여체와 수용체는 이들이 이루는 쌍극자 벡터와 N-oxide

자체의 쌍극자 벡터와 동일 방향에 놓여 있어서 전체 쌍극자 모멘트를 향상시키고 동시에 긴 공유결합을 형성하고 그 상태가 에너지적으로 안정할 때 높은 비선형 효과를 기대할 수 있다.

위의 모든 결과를 종합해 볼 때 적절한 위치에 강한 전자공여체와 전자수용체 분자구조기를 갖는 quinoline계 유도체를 설계하고 합성하여 이를 기존의 유리상 고분자에 혼합시켜 응용하는 방법이 고안되어질 수 있다. 특히 polyquinoline의 뛰어난 물리적, 열적성질을 이용하여 전자공여체와 전자수용체를 공유 결합시켜 비선형 주쇄고분자로 이차, 삼차 비선형 효과를 기대하는 방법 또는 적절한 위치에 이차 비선형 측쇄기를 입체적으로 방해되지 않는 위치에 결합시켜 주쇄는 삼차 비선형 효과에 측쇄는 이차 비선형 효과에 기여할 수 있게 설계할 수 있다. 특히 이들 polyquinoline계 고분자들은 우수한 열적 안정성으로 이차 비선형 효과의 시간에 따른 쇠퇴현상을 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

인 용 문 헌

1. A. F. Garito and K. D. Singer, *Laser Focus*, **18**, 59 (1982).
2. *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, D. J. Williams, ed. (ACS Symposium Series), Plenum Press, NY 1983.
3. A. F. Garito, C. C. Teng, K. Y. Wong, and O. Zamani-Khamiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 219 (1984).
4. D. J. Williams, *Angew. Chem. Intl. ed. Eng.*, **23**, 690 (1984).
5. J. Zyss, *J. Mol. Electron.*, **1**, 25 (1985).
6. C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, and G. K. Wong, *Macromolecules*, **20**, 2322 (1987).
7. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schilling, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
8. M. Yoshida, M. Asemo, M. Tamada, and M. Kumakura, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.*, **10**, 517 (1989).
9. G. R. Meredith, J. G. VanDusen, and D. J. Williams, *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982).



10. R. N. De Martino (Hoechts Cellanese Corp.) Eur. Pat., 0 294 706 (1988).
11. F. E. Karasz, J. D. Capistran, D. R. Gagnon, and R. W. Lenz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 327 (1985).
12. S. Tokito, T. Mormii, H. Murata, T. Tsutsui, and S. Saito, *Polymer*, **31**, 1137 (1990).
13. S. Antoun, D. R. Gagnon, F. E. Karasz, and R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. ed.*, **24**, 503 (1986).
14. M. J. S. Dewar, E. Z. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985); (b) M. B. Coolidge and J. J. P. Stewart, "MOPAC MANUAL V6.0" (1990).
15. N. Matsuzawa and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6232 (1992).