

## 금속-프탈로시아닌이 결합된 금속배위 비닐공중합체의 합성과 특성

김 공 수 · 이 영 우\* · 문 용 운\*\* · 전 용 철\*\* · 심 상 무\*\*

충북대학교 공과대학 공업화학과 · \*충주공업전문대학 화학공업과

\*\*충북대학교 공과대학 화학공학과

(1989년 7월 11일 접수)

## Synthesis and Characterization of Metal-Coordination Vinyl Copolymers bonded with Metal-Phthalocyanine

Kong Soo Kim, Young Woo Lee,\* Yong Un Moon,\*\*

Yong Chul Chun,\*\* and Sang Moo Sim\*\*

*Department of Industrial Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea*

*\*Department of Chemical Industry, Chungju Industrial Junior College, Chungju 383-870, Korea*

*\*\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea*

(Received July 11, 1989)

요 약 : Mt-4,4',4'',4'''-tetraaminophthalocyanine [Mt-PcNH<sub>2</sub>, Mt=Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)]을 Achar 등의 방법으로 metal-tetraaminophthalocyanine (Mt-PcNO<sub>2</sub>)를 환원시켜서 합성하여 스티렌-메타크릴산 공중합체에 Mt-PcNH<sub>2</sub>를 pendant 결합으로 고정화시켜 금속-프탈로시아닌이 결합된 배위 비닐공중합체 (Mt-PcSTMA)를 얻었다. 그리고 분광광도법, 열분석법으로 Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA의 일반적인 물성을 검토하고 전기전도특성을 시험하였다. Mt-PcNH<sub>2</sub> 과 Mt-PcSTMA를 DMSO에 녹인 용액은 678nm-735nm의 범위에서 최대흡수파장을 나타내었고, Mt-PcNH<sub>2</sub> 는 Ni(II)-PcNH<sub>2</sub> > Cu(II)-PcNH<sub>2</sub> > Co(II)-PcNH<sub>2</sub> > Fe(III)-PcNH<sub>2</sub>의 순서로 열에 안정하였으며 Mt-PcSTMA 는 Mt-PcNH<sub>2</sub> 에 비하여 열안정성이 떨어졌다. Mt-PcNH<sub>2</sub> 과 Mt-PcSTMA 의 전기전도도는  $10^{-6} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  이었고, 열에 활성화 되어 온도의존성을 나타내었으며 I<sub>2</sub> 증기도핑으로  $10^4 \sim 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  정도가 증가되었다.

**Abstract :** Metal-4,4',4'',4'''-tetraaminophthalocyanines [Mt-PcNH<sub>2</sub>, Mt=Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)] were synthesized by Achar, et. al., and metal coordination vinyl copolymers (Mt-PcSTMA) were obtained by the immobilization reaction of Mt-PcNH<sub>2</sub> on styrene-methacrylic acid copolymer (STMA). Mt-PcNH<sub>2</sub> and Mt-PcSTMA were characterized by spectroscopic method, thermal analysis and electrical conductivity measurements. The solution of Mt-PcNH<sub>2</sub> and Mt-PcSTMA dissolved in DMSO exhibited maximum absorption in the range of 678nm~735nm. The thermal stability of Mt-PcNH<sub>2</sub> lay in the order of Ni(II)-PcNH<sub>2</sub> > Cu(II)-PcNH<sub>2</sub> > Fe(III)-PcNH<sub>2</sub>, and the thermal stability of Mt-PcSTMA was lower than that of Mt-PcNH<sub>2</sub>. The electrical conductivity of Mt-PcNH<sub>2</sub> and Mt-PcSTMA was  $10^{-6} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  respectively and the increase of the electrical conductivity upon doping with iodine vapor was 4~5 orders of magnitude.

## 서 론

금속-프탈로시아닌은 내열성이 우수하고 착색성을 가지므로 인쇄용잉크, 프라스틱 및 섬유용 착색제로서의 활용성이 클 뿐만 아니라 화학적 안정성, 결정구조의 다양성, 분산성 및 광전성등의 기능이 다양하여 특성있는 고분자 재료<sup>1~4</sup>로서의 응용성이 중요시 되고 있다.

금속-프탈로시아닌은 chlorophyll이나 hemoglobin 등과 구조적인 유사성 때문에 많은 연구자에게 관심의 대상이 되어 왔으며, 이에 대한 연구로서 Bailer<sup>5</sup> 와 Yamamoto<sup>6</sup> 등은 관능기를 갖고 있는 몇몇 수용성 프탈로시아닌을 제조한 바 있고, 이들은 hemoglobin 과 반응하여 부분적으로 치환반응이 일어나고 산소운반 기능을 가진다는 사실을 밝힌 바 있다.

또한, 금속-프탈로시아닌은 생체막 광에너지 변환재료로서 뿐 아니라, 근적외선 흡수색소로서의 기능을 가지고 있어서 기록매체로서도 응용<sup>7,8</sup> 될 수 있으며 고분자중에 결합시켜 고정화 하므로써 촉매활성이 증대 된다는 사실이 밝혀진 바 있다.

Achar 등<sup>9,10</sup>은 용액축합 또는 용액축합 방법으로 금속-프탈로시아닌아미드 공중합체를 합성하여 이들 공중합체의 열안정성이 우수하다는 사실을 밝힌 바 있고, Shirai 등<sup>11~13</sup>은 금속-프탈로시아닌을 polystyrene 또는 poly(styrene-vinylpyridine) 에 고정화시켜 이들의 촉매특성에 관하여 체계적인 연구를 수행하고 있다.

그 밖에도 금속-프탈로시아닌은 전자사진용 감광제 및 반도체 레이저프린트등에 쓰이는 색소,<sup>8</sup> 연료전지, 태양전지 외에도 산소환원작용을 촉진시켜 주기위한 전극용촉매,<sup>14</sup> 광전변환재료<sup>7</sup> 및 광촉매반응<sup>15</sup> 광전도성<sup>7</sup> 전기전도성<sup>4,16~19</sup>등의 새로운 첨단소재에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 최근에는 전자전이 특성을 나타내는 고분자금속착물의 전자수송체로서의 전자기능재료에 대한 응용성이 기대되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 금속-프탈로시아닌의

기능을 더욱 증대시킴은 물론 재료화 기능을 높여 주기 위하여 아미노기를 작용기로 가지고 있는 tetraaminophthalocyanine (Mt-PcNH<sub>2</sub>)을 합성하고 소수장으로서의 styrene을, 친수장으로서의 methacrylic acid의 구조단위를 다 같이 지니는 styrene-methacrylic acid 공중합체(STMA)에 pendant 결합으로 고정화 시켜 유기용매에 가용성이고 필름을 만들 수 있는 유연성 고분자물을 얻어 이들의 일반적인 물성과 열적성질 및 전기전도특성을 비교 검토 하였다.

## 실 험

### 시 약

본 실험에서 사용한 4-nitrophthalic acid는 Fluka 제 특급시약을 사용하였고 styrene 및 methacrylic acid 모노머는 Fluka 제 일급시약을 10% NaOH 용액으로 씻어 중합금지제를 제거하고 진공증류하여 사용하였다. 개시제 AIBN은 무수에탄올 중에서 재결정 하였고 DMF, DMSO 등 유기용매는 건조하여 증류하였으며 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 등의 금속염은 Waco 제 일급시약을 그대로 사용 하였다.

### 금속-프탈로시아닌 착물의 제조

D. N. Achar의 방법<sup>9~10</sup>을 참고하여 4-nitrophthalic acid에 요소, 금속염을 니트로벤젠 용액중에서 물리브덴산암모늄 촉매하에 170℃에서 반응시켜 metal-teranitrophthalocyanine(Mt-PcNO<sub>2</sub>)를 합성하고, 일정량의 Mt-PcNO<sub>2</sub>를 1N-NaOH 용액에 분산시키고 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O를 가하여 100℃에서 4시간 환원시킨 다음에 여과하고 생성물을 DMF에 녹여 에탄올-물 혼합용액에서 3회 반복하여 재침전시켜 정제 하였으며 80℃에서 24시간 진공건조 하여 metal-tetraaminophthalocyanine (Mt-PcNH<sub>2</sub>)을 얻었다.

**Styrent-Methacrylic Acid 공중합체에 Mt-PcNH<sub>2</sub> 착물의 Pendant 결합**

Chapin 등의 방법<sup>20</sup>을 참조하여 styrene 과 methacrylic acid를 같은 물을 취하고, AIBN 개시제를 사용하여 중합반응시켜 얻은 중합생성물을 아세톤 및 벤젠으로 단일중합체를 추출 제거하여 공중합체(STMA)를 얻었다.

합성한 STMA 3~4 g을 250ml 3구 플라스크에 취하고 SOCl<sub>2</sub> 10ml와 DMF 5ml를 가하여 1시간 동안 환류시킨 다음, 감압증류하여 과잉의 SOCl<sub>2</sub>를 제거하고 건조한 에틸에테르로 씻고 다시 건조한 DMF 20 ml에 녹였다.

또한, 250 ml 3구 플라스크에 Mt-PcNH<sub>2</sub>를 DMF 100 ml에 녹인 용액에 앞에서 얻은 STMA의 산염화물을 질소기류 하에서 교반하면서 30분에 걸쳐 서서히 가하고 3시간 동안 교반을 계속하여 주고 24시간 동안 방치한 후 가라앉은 미반응 Mt-PcNH<sub>2</sub> 침전물을 여과하여 제거하였다.

여과액을 메탄올-물(80:20) 혼합용액에 부어 침전시키고 침전물을 다시 THF에 투입하여 미반응 STMA를 제거 하였으며 침전물을 아세톤으로 씻어주고 60℃에서 진공건조하여 금속-프탈로시아닌 착물이 결합된 styrene-methacrylic acid 공중합체 (Mt-PcSTMA)를 얻었다.

**기기분석 및 물성시험**

**원소분석 및 금속함량 측정 :** 시료의 원소분석은 C.H.N corder (Yanaco, MT-30)를 사용하여 측정하였고, 금속함량은 시료 0.2 g을 진한황산 10ml에 녹이고 가열하여 분해시킨 후, 다시 묽은 황산을 소량 가하여 금속의 황산염을 모두 녹인 다음 여과하였다. 여과액을 100ml로 희석하여 원자흡수분광계(Shimadzu, AA-646)로 측정하였다.

**IR 및 UV-Vis. 흡수스펙트럼 :** 시료를 KBr pellet로 만들어서 IR 분광광도계(Shimadzu, IR-420)로 흡수스펙트럼을 조사하였으며, 시료를 DMSO 또는 진한황산에 녹여 실온에서 UV-Vis. 분광광도계(Shimadzu, UV-240)로 흡수스펙트럼을 조사하였다.

**분자량 측정 :** 비닐공중합체의 분자량은 GPC (Waters, 510)를 사용하여 시료를 THF에 녹여 겔 침투크로마토그래피법으로 측정하였다.

**열분석 :** 열분해장치(Dupont, 9900)를 사용하여 질소를 50ml/min.의 속도로 흘려주면서 온도를 10℃/min. 으로 승온시켜 열분석 하였다.

**전기전도도 측정 :** 시료 0.2 g을 10 ton의 압력으로 pellet를 만들어 양면에 silver paste를 일정한 면적으로 발라서 만든 두 극 사이에 guard ring을 설치하고 1×10<sup>-2</sup>Torr로 진공을 걸어준 다음, high resistance meter (Yokokawa-Hewlett-Packard, 4329 A)를 사용하여 체적저항을 측정하였다. 또한 증기도핑 방법으로 I<sub>2</sub>를 도핑 하였으며 온도를 변화 시키면서 전도도를 측정하여 활성화에너지를 구하였다.

**결과 및 고찰**

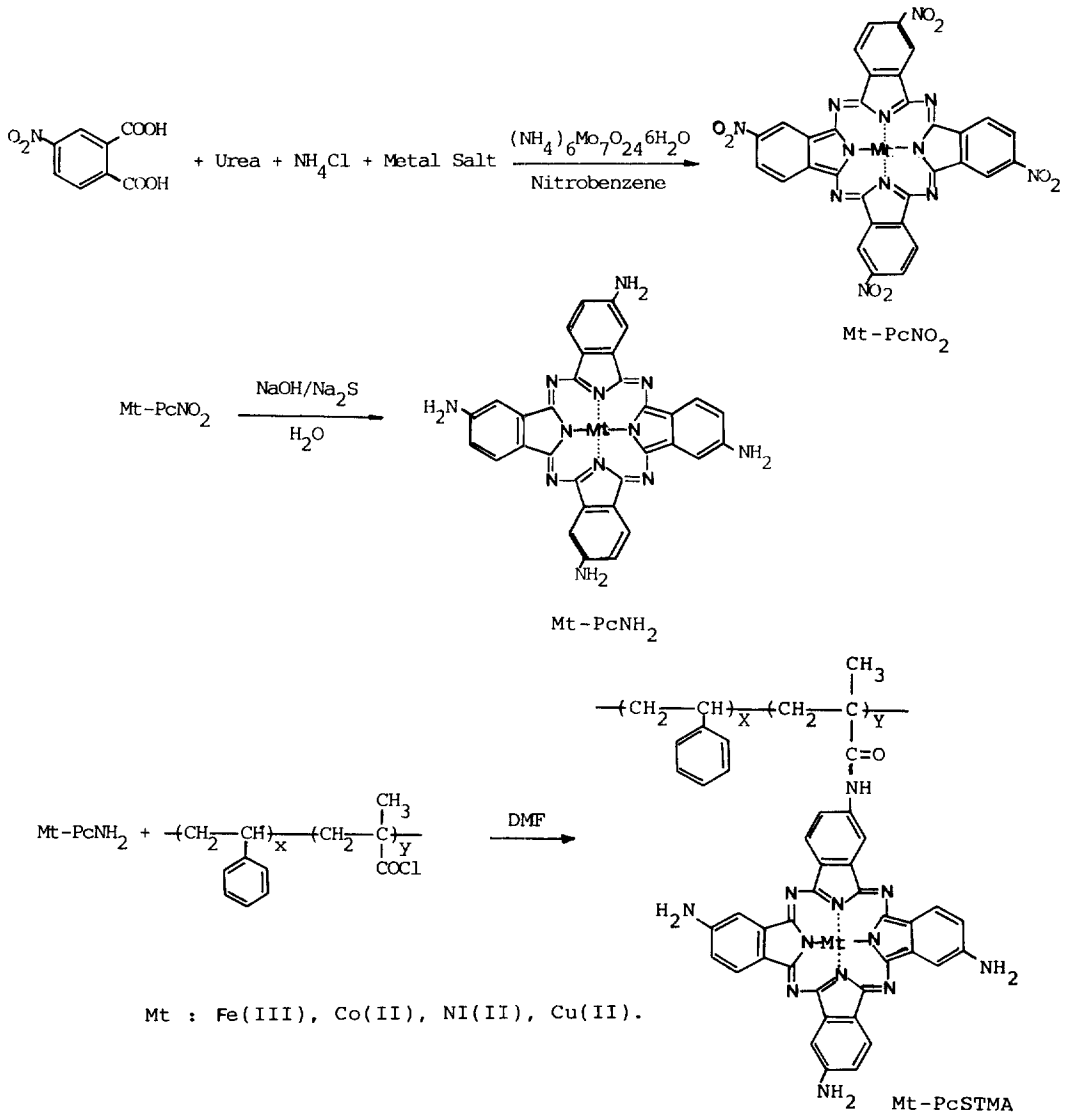
4-Nitrophthalic acid로 부터 합성한 Mt-PcNO<sub>2</sub>를 환원시켜 Mt-PcNH<sub>2</sub>를 합성하고 비닐계 공중합체 STMA에 Mt-PcNH<sub>2</sub>이 pendant 결합된 Mt-PcSTMA의 합성단계는 Scheme 1에 나타내었고, Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA를 합성한 결과는 Table 1과 2에 나타내었다.

Mt-PcNO<sub>2</sub>를 알칼리용액 중에서 Na<sub>2</sub>S를 환원제로 하여 69~95%의 수율로 Mt-PcNH<sub>2</sub>를 얻었으며 질소 및 금속함량은 이론치에 접근 하였다.

Mt-PcSTMA는 금속이온에 따라 녹색 또는 흑청색의 분말로서 Mt-Pc의 함량이 4.8~10.7% 범위의 값을 나타내었다.

Mt-PcNO<sub>2</sub>와 Mt-PcNH<sub>2</sub> 그리고 Mt-PcSTMA의 IR 스펙트라는 Fig. 1과 같고 특성흡수대는 Table 3에 나타내었다.

Co(II)-PcNO<sub>2</sub>와 Co(II)-PcSTMA의 IR 흡수 스펙트라에서 보면, 1,330 cm<sup>-1</sup>와 1,520 cm<sup>-1</sup>에서 니트로기의 N=O결합에 의한 강한 신축진동이 Co(II)-PcNH<sub>2</sub>에서는 상당히 약화되었고, 3,200~3,300 cm<sup>-1</sup> 영역에서 일급아민의 N-H 결합의 신축



**Scheme 1.** Synthetic steps of metal coordination vinyl copolymer bonded with metal-phthalocyanine.

**Table 1.** Synthesis of Metal-tetraaminophthalocyanine

Mt-PcNH <sub>2</sub>	Mt-PcNO <sub>2</sub> (g)	Mole ratio Na <sub>2</sub> S9H <sub>2</sub> O / Mt-PcNO <sub>2</sub> (%)	Yield (%)	N (%)		Metal content (%)	
				Calc.	Found	Calc.	Found
Fe(III)-PcNH <sub>2</sub>	10.0	10	81	26.73	28.82	8.88	8.43
Co(II)-PcNH <sub>2</sub>	14.0	10	95	26.60	27.05	9.32	8.72
Ni(II)-PcNH <sub>2</sub>	12.4	10	73	26.61	26.18	9.30	9.15
Cu(II)-PcNH <sub>2</sub>	13.5	10	69	26.41	25.95	9.98	9.75

Mt-PcNO<sub>2</sub> : Mt-C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>

Mt-PcNH<sub>2</sub> : Mt-C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>

**Table 2.** Metal Coordination Vinyl Copolymers Bonded with Metal-phthalocyanine

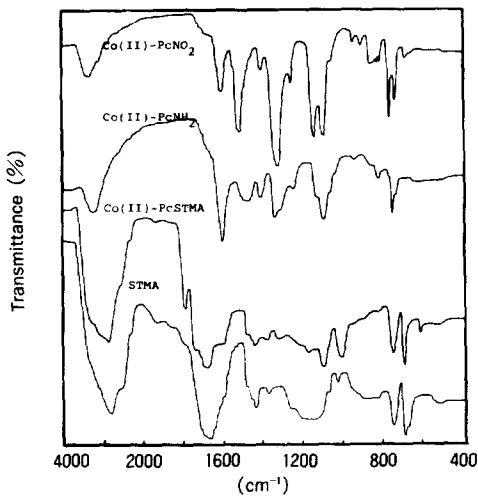
Mt-PcSTMA	Mole ratio Mt-PcNH <sub>2</sub> /STMA	Yield (%)	Color	Mt-Pc(Mt) contents (%)
Fe(III)-PcSTMA	4.1	77	Green Blue	4.8(0.32)
Ni(II)-PcSTMA	4.1	68	Green Blue	10.7(0.74)
Co(II)-PcSTMA	4.1	85	Black Blue	8.1(0.55)
Cu(II)-PcSTMA	4.1	77	Black Blue	6.5(0.48)

STMA :  $\bar{M}_n=261,700$ ,  $[\text{COOH}]=23.6\text{mol}\%$ ,  $\eta_{\text{inh}}=1.75\text{dl/g}$  (25°C, DMF).

**Table 3.** IR Characteristic Bands of the Mt-PcNH<sub>2</sub> and Mt-PcSTMA

Compounds	Assignment (cm <sup>-1</sup> )			Pc Skeleton
	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{N-H}}$	
Fe(III)-PcNH <sub>2</sub>	3,100-3,400s	-	1,600-1,610s	1,090s
Co(II)-PcNH <sub>2</sub>	3,200-3,300s	-	1,605s	1,090s
Ni(II)-PcNH <sub>2</sub>	3,200-3,300s	-	1,605s	1,090s
Cu(II)-PcNH <sub>2</sub>	3,200-3,400s	-	1,605s	1,100s
Mt-PcSTMA	3,000-3,400s	1,680-1,750vs	1,600s, m, w	1,000-1,010s

vs:very strong s:strong m:medium w:weak



**Fig. 1.** I. R. absorption spectra of Mt-PcNO<sub>2</sub>, Mt-PcNH<sub>2</sub>, Mt-PcSTMA and STMA.

진동에 의한 흡수대가 강화 되었음을 볼 수 있다.

Co(II)-PcNO<sub>2</sub> 와 Co(II)-PcSTMA의 IR 스펙트라를 비교해 보면, Co(II)-PcSTMA의 경우에는

3,000~3300 cm<sup>-1</sup> 영역에서 STMA분자내에 결합된 O-H, 3,100~3,400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 N-H, 1,700~1720 cm<sup>-1</sup> 영역에서 C=O결합에 의한 강한 흡수대를 볼 수 있고, Co(II)-PcNH<sub>2</sub>의 경우에는 1,090~1,100 cm<sup>-1</sup> 영역에서 흡수가 일어나는 프탈로시아닌 골격구조에 의한 강한 특성 흡수대가 Co(II)-PcNH<sub>2</sub> 가 STMA에 결합됨에 따라 생기는 아미드의 C=O결합에 의한 흡수대를 1,600 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타 내므로서 Co(II)-PcNH<sub>2</sub> 가 STMA에 고정화 되었다는 사실을 확인 할 수 있다.

Mt-PcNH<sub>2</sub> 를 DMSO 또는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 녹인 용액의 가시선 흡수스펙트럼을 조사한 결과는 Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4와 같고, Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA를 DMSO 또는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 녹인 용액의 가시선 흡수스펙트럼에서 나타난 이들의 흡수대와 최대 흡수파장에서의 분자흡광계수를 구하여 Table 4에 표시하였다.

Fig.2 및 3에서 보면, 610~660nm, 743~786nm 파장영역에서 각각 금속-프탈로시아닌착물의

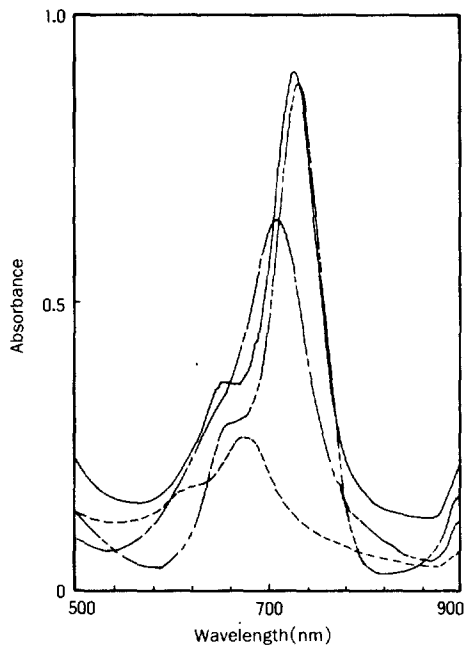


Fig. 2. Vis. spectra of Mt-PcNH<sub>2</sub> in DMSO.  
 ..... : Fe(III)-PcNH<sub>2</sub>, ---- : Co(II)-PcNH<sub>2</sub>,  
 - · - · : Ni(II)-PcNH<sub>2</sub>, — : Cu(II)-PcNH<sub>2</sub>.

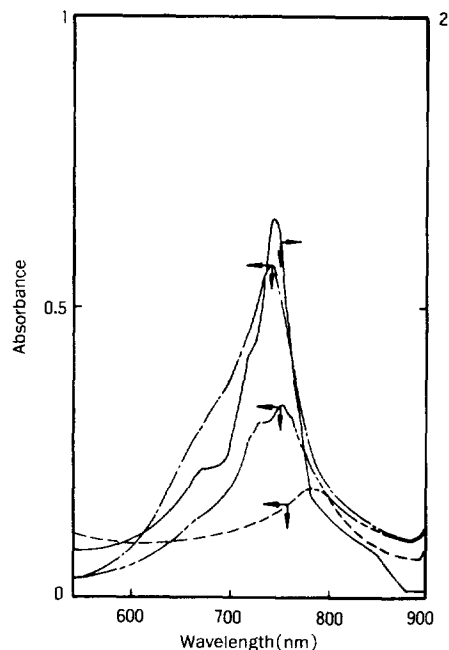


Fig. 4. Vis. spectra of Mt-PcNH<sub>2</sub> in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 ..... : Fe(III)-PcNH<sub>2</sub>, ---- : Co(II)-PcNH<sub>2</sub>,  
 - · - · : Ni(II)-PcNH<sub>2</sub>, — : Cu(II)-PcNH<sub>2</sub>.

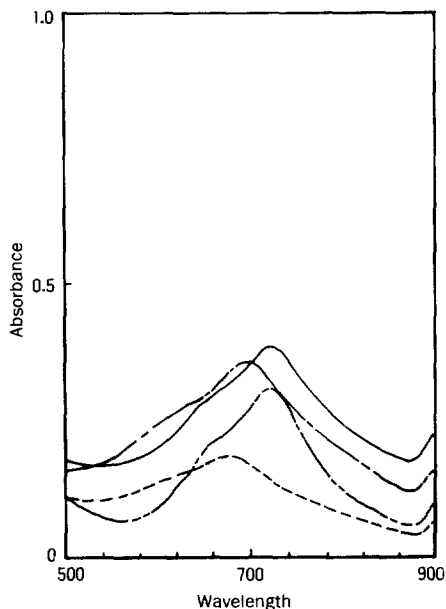


Fig. 3. Vis. spectra of Mt-PcSTMA in DMSO.  
 ..... : Fe(III)-PcSTMA, ---- : Co(II)-PcSTMA,  
 - · - · : Ni(II)-PcSTMA, — : Cu(II)-PcSTMA.

골격결합에 의한  $\pi-\pi^*$  전자전이 특성흡수가 일어나고 있고 Fig.4의 흡수파장에서 Mt-PcNH<sub>2</sub>의 분자흡광계수를 구한 결과는  $10^4 \sim 10^5$  범위의 값을 나타내었으며, Ni(II)-PcNH<sub>2</sub> 와 Cu(II)-PcNH<sub>2</sub> 는 747~753 nm 영역의 파장에서 흡수가 강하게 일어나기 때문에 근적외선 흡수색소로서의 이용이 기대된다. Mt-PcNH<sub>2</sub> 이 결합된 STMA의 경우에는 특성 흡수파장 영역에서 흡광도가 다소 저하되었으며 흡수파장영역이 약간 이동되는 현상을 볼 수 있었는데 이것은 중합체 사슬의 입체적인 영향 때문인 것으로 볼 수 있다.

Mt-PcNH<sub>2</sub> 과 Mt-PcSTMA 의 열분해성을 비교하기 위하여 열중량분석(TGA)을 한 결과는 Table 5에 나타내었다.

여기에 10%의 중량감량이 일어나는 열분해 온도를 측정하고 가열 온도에 따른 중량감량으로부터 열안정성을 검토하였는데 금속-프탈로시아닌착물은 Ni(II)-PcNH<sub>2</sub> > Cu(II)-PcNH<sub>2</sub> > Co

**Table 4.** U. V-Vis. Absorption Bands Mt-PcNH<sub>2</sub> and Mt-PcSTMA

Compounds	Absorption bands(nm) <sup>a</sup>			log ε	Absorption bands(nm) <sup>b</sup>
Fe(Ⅲ)-PcNH <sub>2</sub>	340	683	610sh	4.302	786
Co(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	327	712	640sh	4.772	743
Ni(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	312	735	660sh	4.548	753
Cu(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	298	730	652sh	5.134	747
Fe(Ⅲ)-PcSTMA	343	678	610sh	-	-
Co(Ⅱ)-PcSTMA	325	694	610sh	-	-
Ni(Ⅱ)-PcSTMA	308	724	660sh	-	-
Cu(Ⅱ)-PcSTMA	343	724	650sh	-	-

<sup>a</sup> Absorption bands were observed in DMSO at 25°C.

<sup>b</sup> Absorption bands were observed in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C.

Molar extinction coefficient(log ε) were determined in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Table 5.** Thermal Stability of Mt-PcNH<sub>2</sub> and Mt-PcSTMA

Compounds	PDT <sup>a</sup> (°C)	Weight loss (%)		
		250°C	350°C	400°C
Fe(Ⅲ)-PcNH <sub>2</sub>	323	4.5	9.9	13.5
Co(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	365	7.0	9.1	11.5
Ni(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	450	2.8	4.2	5.7
Cu(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	403	1.5	7.8	9.9
Fe(Ⅲ)-PcSTMA	313	7.6	15.9	26.5
Co(Ⅱ)-PcSTMA	325	3.5	7.1	38.9
Ni(Ⅱ)-PcSTMA	367	2.9	6.7	18.7
Cu(Ⅱ)-PcSTMA	367	3.1	7.0	18.7

<sup>a</sup> Temperature at which 10% of the initial sample weight has been lost.

(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub> > Fe(Ⅲ)-PcNH<sub>2</sub>의 순서로 열분해성을 나타내었고, 그 중에서 Ni(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>이 열에 가장 안정하고 450°C에서 열분해가 일어났다.

비닐공중합체에 금속-프탈로시아닌이 결합된 경우에 열분해율이 현저히 크고 분해온도가 저하되는 현상은 결합된 금속이온의 열분해반응에 대한 촉진작용에 의한 것으로 생각된다.

Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA의 전기전도성을 고찰하기 위해서 전기전도도를 측정하여 20~120°C 범위에서 온도의존성을 실험한 결과는 Fig. 5 및 Fig.6에서와 같다.

Mt-PcNH<sub>2</sub>의 전기전도도에 대한 온도의존성은 Fig. 5와 같이 Ni(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub> 및 Cu(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>는 온도에 따라 전기전도도의 변화가 극히 작으나 Co(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub> 및 Fe(Ⅲ)-PcNH<sub>2</sub>의 경우에는 온도에 따라 전기전도도의 변화율이 큰 경향을 나타내었다.

한편, Mt-PcSTMA의 전기전도도에 대한 온도의존성은 Fig.6에서와 보는 바와 같이, Mt-PcNH<sub>2</sub>와 비교하였을 때 비슷한 온도의존성을 보여 주었다.

이와같은 Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA의 전기

전도도의 온도의존성은 금속이온의 종류 및 함량에 따라 영향을 준다는 사실을 잘 나타내 주고 있다.

Mt-PcNH<sub>2</sub>, Mt-PcSTMA 및 I<sub>2</sub> 증기 도핑한

Mt-PcSTMA 의 전도도를 실온과 20~120°C범위에서 측정하고 활성화에너지를 구한 결과는 Table 6과 7에 나타내었다.

Mt-PcNH<sub>2</sub>, Mt-PcSTMA 는 25°C에서 각각

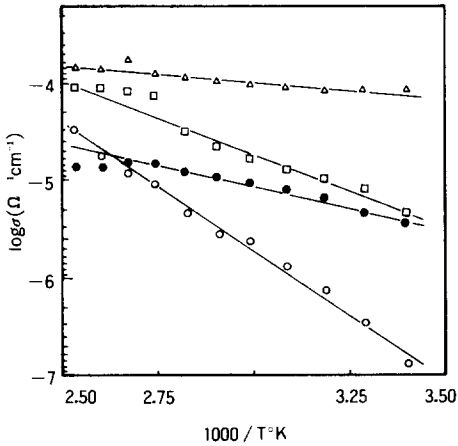


Fig. 5. Temperature dependence of conductivity of Mt-PcNH<sub>2</sub> in 1×10<sup>-2</sup>torr. ○:Fe(Ⅲ)-PcNH<sub>2</sub>, □:Co(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>, △:Ni(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>, ●:Cu(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>.

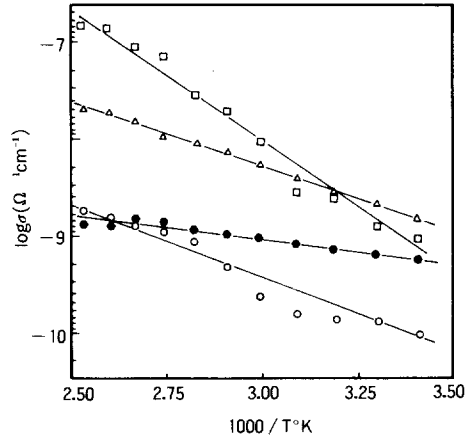


Fig. 6. Temperature dependence of conductivity of Mt-PcSTMA in 1×10<sup>-2</sup>torr. ○:Fe(Ⅲ)-PcNH<sub>2</sub>, □:Co(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>, △:Ni(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>, ●:Cu(Ⅱ)-PcNH<sub>2</sub>.

Table 6. Electric Conductivity and Activation Energy of Mt-PcNH<sub>2</sub>

Mt-PcNH <sub>2</sub>	$\sigma(\Omega^{-2}\text{cm}^{-1})^a$	$E_a \times 10^{-2}(\text{ev})$
Fe(Ⅲ)-PcNH <sub>2</sub>	$1.47 \times 10^{-7}$	19.3
Co(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	$5.47 \times 10^{-6}$	12.0
Ni(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	$5.33 \times 10^{-6}$	7.8
Cu(Ⅱ)-PcNH <sub>2</sub>	$9.42 \times 10^{-6}$	6.4

<sup>a</sup> determined by 2-probe method (25°C, 10<sup>-2</sup>torr).

Table 7. Electric Conductivity and Activation Energy of Mt-PcSTMA

Mt-PcSTMA	$\sigma(\Omega^{-2}\text{cm}^{-1})^a$	$E_a \times 10^{-2}(\text{ev})$	I <sub>2</sub> (wt. %) <sup>b</sup>	$\sigma(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})^a$
Fe(Ⅲ)-PcSTMA	$1.35 \times 10^{-10}$	13.5	22.10	$3.57 \times 10^{-5}$
Co(Ⅱ)-PcSTMA	$1.16 \times 10^{-9}$	22.8	30.34	$1.74 \times 10^{-5}$
Ni(Ⅱ)-PcSTMA	$2.62 \times 10^{-9}$	11.3	31.02	$4.10 \times 10^{-5}$
Cu(Ⅱ)-PcSTMA	$3.73 \times 10^{-9}$	5.1	33.18	$2.45 \times 10^{-5}$

<sup>a</sup> determined by 2-probe method (25°C, 10<sup>-2</sup>torr).

<sup>b</sup> doped by vaporization method of I<sub>2</sub> (60°C, 10<sup>-2</sup>torr).



$10^{-5} \sim 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $10^{-9} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  범위의 전기전도도를 나타내었고,  $I_2$  증기도평한 Mt-PcSTMA의 경우에는  $10^4 \sim 10^5$  배가 증대되었다. 이와같이 전도도가 증대되는 것은 공액계  $\pi$  전자를 가진 금속-프탈로시아닌의 고리에 안정한 양이온라디칼( $\cdot N^+$ )이 형성됨에 따라  $\Gamma^-$  이온과 전하전이착물을 형성하여 인접된 금속-프탈로시아닌의 고리축간 전자전이 현상에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

Arrhenius식  $\sigma = Ae^{-E_a/RT}$ 을 적용하여 Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA의 전기전도도에 의한 활성화에너지를 구한 결과는 각각  $6.4 \sim 19.3 \times 10^{-2} \text{eV}$ ,  $5.1 \sim 22.8 \times 10^{-2} \text{eV}$  범위의 값을 나타내었다.

금속-프탈로시아닌은 전자공여체와 전자수용체 성분을 다같이 포함하고 있기 때문에 전자수용성 또는 전자공여성 분자나 이온간의 전자수송기능을 갖고 있어서 전자기능 또는 광전변환재료로서의 응용성을 기대할 수 있을 것이다.

## 결 론

4-nitrophthallic acid와 요소, 금속염으로 부터 Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) 등의 금속이온과 형성한 프탈로시아닌 금속착물(Mt-PcNH<sub>2</sub>)을 합성하고 styrene-methacrylic acid 공중합체(STMA)에 Mt-PcNH<sub>2</sub>를 pendant 결합으로 고정화 시킨 금속배위 비닐공중합체 (Mt-PcSTMA)를 얻었으며 이들의 일반적인 물성과 열적성질 및 전기전도특성을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mt-PcNO<sub>2</sub>를 환원시켜 합성한 Mt-PcNH<sub>2</sub>은 녹청색 분말로서 보통 유기용매에 난용성이었고, Mt-PcNH<sub>2</sub>를 STMA에 pendant 결합으로 고정화 시킨 Mt-PcSTMA는 극성용매에 용해되었으며 4.7~10.7 wt.% 범위의 Mt-Pc 함량을 나타내었다.

2) Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA를 DMSO에

녹인 용액은 각각 683~735nm, 687~724nm 영역에서 최대의 흡수가 일어났고, Mt-PcNH<sub>2</sub>의 황산 용액은 743~786nm에서 최대흡수가 일어났으며 분자흡광계수는  $10^4 \sim 10^5$  범위의 값을 나타내었다.

3) Mt-PcNH<sub>2</sub>는 Ni(II)-PcNH<sub>2</sub> > Cu(II)-PcNH<sub>2</sub> > Co(II)-PcNH<sub>2</sub> > Fe(III)-PcNH<sub>2</sub>의 순서로 열에 안정하였으며 Mt-PcSTMA의 경우에는 열분해율이 비교적 크고 분해온도가 저하되었다.

4) Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA는 각각  $10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $10^{-9} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  범위의 전기전도도를 나타내었고,  $I_2$ 로 증기도평한 Mt-PcSTMA는  $10^4 \sim 10^5$  order가 증대되었다. 또한 Mt-PcNH<sub>2</sub> 및 Mt-PcSTMA의 전기전도도에 대한 활성화에너지는  $6.4 \sim 19.3 \times 10^{-2} \text{eV}$ ,  $5.1 \sim 22.8 \times 10^{-2} \text{eV}$  범위의 값을 나타내었다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(1987~1988)으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. B. N. Archar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1505(1983).
2. 西久夫, *化學工業*, **37**, 17(1986).
3. 原孝夫, *化學工業*, **37**, 54(1986).
4. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymer," (Marcel Dekker Inc., 1986), pp. 133~204.
5. D. R. Boston, J. C. Bailor, Jr., *Inorg. Chem.*, **11**, 1578(1972).
6. A. Yamamoto, L. K. Philips, and M. Calbin., *Inorg. Chem.*, **7**, 847(1983).
7. N. Hinami and K. Sasaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 211(1983).

8. 北尾悌次郎, 化學工業, **5**, 360(1986).
9. B. N. Archar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Polym. Sci.*, **20**, 269(1982).
10. *ibid.*, **21**, 3063(1983).
11. H. Shirai, A. Maruyama, J. Takano, K. Kobayashi, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **181**, 565(1980).
12. H. Shirail, K. Kobashi, V. Takemae, A. Suzuki, O. Hirabarryu, and N. Hojo., *Makromol. Chem.*, **180**, 2073(1979).
13. H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, and N. Hojo, *Makromol. Chem.* **181**, 575(1980).
14. O. Hirabaru, T. Nakase, K. Hanabusa, H. Shirai, K. Takemoto, and N. Hojo, *Ang. Makromol. Chem.*, **121**, 59(1984).
15. D. Wohrle and G. Krawczyk, *Makromol. Chem.*, **187**, 2535(1986).
16. H. S. Nallwa, J. M. Sinaha, and P. Vasudevan, *Makromol. Chem.*, **187**, 811(1981).
17. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Yokouchi, *Bull. Chem. Soc., (Japan)* **47**, 1886(1974).
18. H. Shirai, S. Higaki, K. Hanabusa, N. Hojo, and Hiraburu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 751(1983).
19. B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, and O. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3207(1984).
20. E. C. Chapin, G. E. Ham, and C. L. Mills, *J. Polym. Sci.*, **4**, 579(1949), L. Y. Young, *ibid.*, **59**, 435(1962).