

## Polypeptide 유도체의 비선형 광학 성질

박 영 옥<sup>†</sup> · 우 정 원<sup>\*</sup>

경상대학교 공과대학 고분자공학과, 경상대학교 생산기술연구소, \*이화여자대학교 물리학과  
(1996년 12월 18일 접수)

## Nonlinear Optical Properties of Polypeptide Derivative

Young W. Park<sup>†</sup> and Jeongweon Wu<sup>\*</sup>

Department of Polymer Science and Engineering and Research Institute of Industrial Technology,  
Gyeongsang National University, 900 Kajwa-Dong, Jinju 660-706, Korea

\*Department of Physics, Ewha Womans University, Daehyun-dong, Seodaemon-gu, Seoul 120-750, Korea

(Received December 18, 1996)

**요약:** Poly-*L*-glutamate 측쇄에 비선형 광학 성질이 우수한 NPP (4-nitro-phenyl prolinol)을 부착시킨 고분자 PNPPLG (poly(4-nitrophenylprolin)-*L*-glutamate)를 합성하고 자기장 속에서 수평으로 주쇄를 배열시킨 film의 수직방향의 비선형 광학 성질을 측정하였다. 측정된 비선형 광학 성질 ( $\chi^{(2)}$ )은 같은 주쇄구조 ( $\alpha$ -helix)를 갖는 PBLG (poly- $\gamma$ -benzyl-*L*-glutamate)와 비교하면 PBLG는 비선형 광학 성질이 거의 나타나지 않지만 PNPPLG의  $\chi_{11}^{(2)}$ ,  $\chi_{22}^{(2)}$ 가 quartz의 1/10 정도 ( $2 \times 10^{-10}$  esu)로 나타났다. 이것은 측쇄인 NPP가 주쇄의 배열로 인해 상당한 유도 배열성을 가지며 부분적으로 noncentrosymmetry를 갖게 됨을 의미한다. 또 PNPPLG와 PNPPLG + 30 wt% NPP를 자기장 속에서 수평으로 배열시킨 시료의 수직방향의 비선형 광학 특성을 비교한 결과 유리 NPP를 함유한 시료가 2배나 높게 나타났다. 이것은 측쇄에 달린 NPP의 경우 주쇄 배열에 의한 유도 배열이 주쇄에 의해 많은 제약을 받지만 유리 NPP의 경우 이와 같은 제약이 없으므로 배열성이 높다는 것을 의미한다.

**ABSTRACT:** PNPPLG (poly(4-nitrophenylprolin)-*L*-glutamate) with nonlinear optical (NLO) chromophores in the side-chain, was synthesized by transesterification of PBLG (poly- $\gamma$ -benzyl-*L*-glutamate) with NPP (4-nitrophenylprolinol). PNPPLG was oriented parallel to the surface in the magnetic field. The NLO coefficients were measured by second harmonic generation (SHG) direction normal to the film surface. Measured SHG coefficient of PNPPLG film was one tenth of that of quartz, which is much higher than that of PBLG. This result suggests that NPPs attached in the side-chain are inductively oriented by the orientation of main chain ( $\alpha$ -helix), which renders them partially non-centrosymmetric. Comparing the PNPPLG film with PNPPLG + 30 wt% NPP, the SHG coefficient of the latter was found to be twice of that of the former. This result suggests that free NPP can be oriented more easily than the side-chain NPP whose motion is limited by the bulky main-chain.

**Keywords:** polypeptide derivative, PNPPLG, nonlinear optical properties, NPP.

## 서 론

최근 광산업의 발전에 따라 이의 핵심부품인 새로운 비선형 광학 물질의 개발 경쟁이 치열하다. 비선형 광학 물질은 광 통신, 광 컴퓨터, 고용량 광 disk drive, 고선명도 laser printer 등의 핵심부품으로 사용될 수 있으며 그 외의 많은 응용이 기대된다.

현재 비선형 광학 재료의 대부분을 차지하고 있는 무기물 결정이 앞으로는 유기물 특히 고분자 물질로 대체될 것으로 예상되고 있다. 그 이유는 유기물의 높은 비선형 광학 계수와 좋은 광학적 성질 때문이다.<sup>1</sup> 현재 고분자 비선형 광학 물질 제조 방법으로 가장 많이 사용되는 poled polymer법은 비선형 광학 성질이 높은 유기물을 고분자의 주쇄나 측쇄에 부착시킨 다음  $T_g$  (유리전이온도) 이상에서 강한 전기장을 이용해 이를 배열시킨 다음  $T_g$  이하로 내려서 배열된 상태를 고정화시키는 방법이다. 이 경우 비선형 광학 성질이 시간이 지남에 따라 급격히 감소하는 경향이 있어서 이것을 방지하기 위한 연구가 진행되고 있다. 예로는 배열 후 가교시키는 방법,<sup>2</sup> 고분자의 주쇄에 비선형 광학 성질이 높은 물질을 도입하거나, 측쇄에 비선형 광학 물질들 사이에 반발력을 줄일 수 있는 다른 물질을 삽입하는 방법<sup>4</sup> 등이 있다. 본 연구는 비선형 광학 성질이 높은 유기물을 측쇄로 가진 polypeptide의 비선형 광학 성질을 조사하는 것이다.  $\alpha$ -helical polypeptide의 비선형 광학 성질에 관한 연구는 오래 전부터 있어 왔다.<sup>5</sup> Polypeptide는 구조의 규칙성 때문에 상당히 높은 분자 편극율을 가진다. 이와 같이 높은 편극율을 가진 polypeptide를 편극이 같은 방향으로 배열되도록 하는 시도가 많이 진행되고 있으나, 편극간 반발력 때문에 아직 성공한 예가 보고되지 않고 있다.  $\alpha$ -helical polypeptide는 강한 자기장으로 배열시킬 수 있는데, 이때 비선형 광학 질이 높은 측쇄는 주쇄 배열로 인한 유도 배열이 될 것이다. 이때 측쇄가 중심 비대칭의 형태로 배열되면 2차 비선형 광학 성질을 가질 것으로 판단된다. 그리고 이 유도 배열에 의한 비선형 광학 성질은 주쇄의 배열이 흐트러지지 않는 이상 지속될 것이다.

## 실 험

*N*-(4-nitrophenyl)-*L*-prolinol (NPP)의 제법<sup>6</sup>  
250 cc 둥근 2구 flask에 *L*-prolinol (25 g, 0.247 mol, Aldrich Chemical)과 25 cc의 증류한 dimethylsulfoxide (DMSO) 및 35 g의 potassium carbonate ( $K_2CO_3$ )를 넣고 magnetic stirrer로 저어준다. 1-Fluoro-4-nitrobenzene (FNB, 33g, 0.235 mol, Tokyo Kasei)을 25 cc DMSO에 녹인 후 저어주면서 서서히 가한다. 이 혼합물을 50 °C로 가열하면 반응에 의해  $CO_2$  기체가 생성되는 것이 보이는데 계속 저어주면서 24시간 동안 반응시킨다. 반응의 진행을 TLC (silica plates, eluent; ether)로 확인하여 미반응 FNB가 매우 적으면 냉각시킨 후 이 혼합물을 800 cc 냉수에 부으면서 격렬하게 저어준다. 황색 고체를 여과해서 감압 하에서 건조하면 48g의 NPP가 얻어진다 (수율 92%). 이 물질을 chloroform에 녹여 활성탄으로 처리하고 여과한 후 chloroform-cyclohexane (2:1)으로 재결정시켜 여과한 후 진공 건조하면 46g의 순수한 NPP가 얻어진다 (수율 87%). 용융점 116 °C.

Transesterification.<sup>7,8</sup> Poly- $\gamma$ -methyl-*L*-glutamate (PMLG)나 poly- $\gamma$ -benzyl-*L*-glutamate (PBLG) 1g을 50 cc dichloroethane에 녹인 후 *p*-toluene sulfonic acid 1g과 앞에서 합성한 NPP 5g을 가한다. 이 용액을 약간의 감압 하 60 °C에서 2일간 반응시킨다. 반응이 끝난 후 냉각시킨 다음 과량의 찬 methanol에 부으면 고분자의 침전물이 얻어진다. 이 침전물을 여과한 후 다시 dichloroethane에 녹인 후 methanol에 재침전시켜서 순수한 고분자를 만든다. 건조된 고분자는 용해도가 좋지 않으므로 용액으로 만들어 두는 것이 바람직하다.

화합물의 확인 및 물질 측정. 만들어진 시료는 NMR, IR, UV로 확인하였다. NMR은 Bruker 250 MHz를 사용하였으며 IR은 Bruker IFS 66 FT-IR을 사용했고, UV는 Beckman DU-70 spectrophotometer를 사용했으며, 열적 성질의 측정은 Perkin-Elmer DSC 7을 사용하였다.

PNPPLG의 배열. 본 실험에서 전자석은 Walker/Magnion electromagnet Model HV-4H를 사용했다. 처음에는 양극간 거리를 2.54 cm로 하고 자기장

의 세기를 0.7 T로 고정시킨 후 고분자 용액 (10% PNPPLG in dichloroethane)을 원통형 polyethylene통 속에 넣은 후 parafilm으로 밀봉하고 자기장의 중심에 넣은 후 24시간 동안 서서히 용매를 증발시켜 film을 제조하였다. 그 후 자기장의 극간거리를 0.7 cm로 줄이고 자기장 집중을 위해 한 극의 지름이 2"인 것을 순철로 원추형 (지름 2" → 1"로, 높이 1 cm)으로 깎아서 삽입하여 지름을 1"로 줄였다. 이때 자기장의 세기는 2 T였다. 간극이 좁아서 원통형 PE통의 사용이 불가능하므로 PE판을 0.7 cm폭으로 자른 후 자기장 중심에 고정시키고 고분자 용액을 그 위에 떨어뜨린 후 parafilm으로 주위를 둘러 싸 용매를 서서히 증발시켜 film을 제조했다.

**비선형 광학 성질의 측정.** 2차 비선형 광학 성질의 측정 방법은 frequency conversion법으로 했으며 Q-switched Nd: YAG 레이저 (1064 nm)를 사용하여 시료 투과 시 발생하는 532 nm 파장의 강도를 측정했다. 측정기기 및 자세한 측정법은 문헌의<sup>9</sup> 방법에 따랐다. 시료는 ITO 도포 유리표면에 배열시키지 않은 film과 0.7 T와 2.0 T에서 배열시킨 film 및 고분자와 NPP (30 wt%) 함유한 film을 사용했다. Film에 수직한 방향에서 측정했으며 quartz를 표준 물질로 사용하고 감도는 quartz의 1/100 정도의 비선형 광학 계수까지 측정 가능했다.

### 결과 및 고찰

**NPP의 확인.** *N*-(4-nitrophenyl)-*L*-prolinol(NPP)는 *L*-prolinol과 1-fluoro-4-nitrobenzene을 coupling시켜 만들었다. 이 반응을 도시하면 다음과 같다 (Scheme 1).

이 때 생성된 화합물을 핵자기 공명스펙트럼과 적외선 스펙트럼으로 확인하였다.

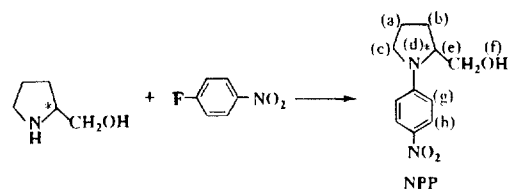
[화합물의 확인]

(NMR) 용매: CDCl<sub>3</sub>+1% TMS (Unit; δ)

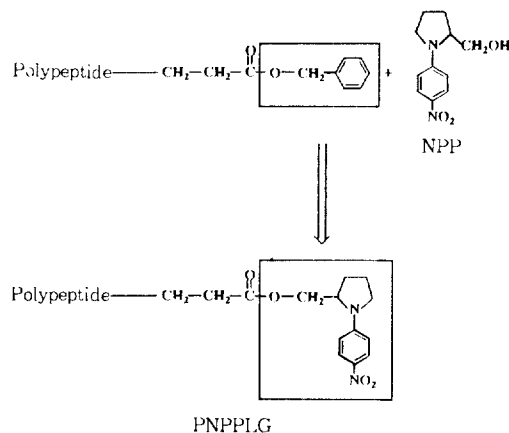
- a) 2.1 (multiplet) e) 3.3 & 3.5 (double doublet)
- b) 2.1 (quartet) f) 1.9 (broad)
- c) 3.7 (doublet) g) 6.07 (doublet)
- d) 4.0 (multiplet) h) 8.02 (doublet)

(IR)

3440 cm<sup>-1</sup> O-H 신축 진동



Scheme 1. Synthesis of NPP.



Scheme 2. Synthesis of PNPPLG.

- 3030, 2900 cm<sup>-1</sup> C-H 신축 진동
- 1590, 1500 cm<sup>-1</sup> aromatic C=C 신축 진동
- 1100 cm<sup>-1</sup> C-O 신축 진동
- 800, 750 cm<sup>-1</sup> aromatic 굽힘 진동

**고분자의 확인.** PNPPLG는 다음과 같이 transesterification에 의해 제조하였으며 IR과 UV로 확인하였다 (Scheme 2).

**고분자의 확인:** Fig. 1의 PNPPLG의 IR 스펙트럼과 NPP의 IR 스펙트럼을 비교하면 3440 cm<sup>-1</sup>의 O-H 신축 진동이 없어지고, 3300 cm<sup>-1</sup>에서 N-H (amide) 신축 진동이 나타난 것으로 보아 미반응 NPP가 없음을 알 수가 있다. Polypeptide의 helix 존재 유무는 IR에서 ester C=O와 amide I, amide II band의 위치로 알 수 있다 (Table 1 참고).<sup>10,11</sup> 1740 cm<sup>-1</sup>에서 ester C=O 신축 진동, 1660 cm<sup>-1</sup>에서 amide I band, 1550 cm<sup>-1</sup>에서 amide II band가 나타난 것으로 보아 α-helix를 유지하고 있음을 알 수 있다. 그 이외의 모든 peak (3030, 2900, 1590, 1500, 1300, 1280, 1100, 800,

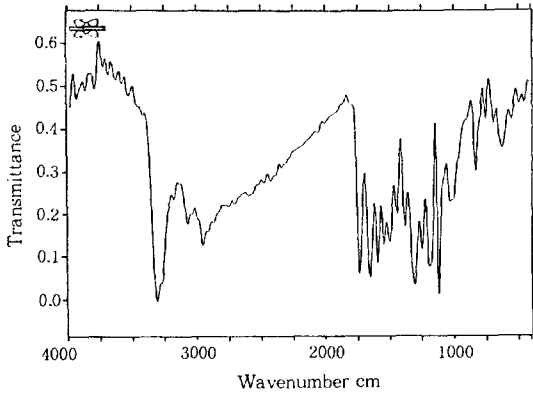


Figure 1. IR spectrum of PNPPLG.

Table 1. IR Absorption Band of Polypeptide

	wave number(cm <sup>-1</sup> )		
	random coil*	helix**	PNPPLG
ester	1733	1736	1740
amide I	1656	1659	1660
amide II	1535	1551	1550

\* IR absorption band of poly-*L*-glutamic acid.

\*\* IR absorption band of poly-*L*-glutamate.

750 cm<sup>-1</sup>)는 PNPPLG와 NPP가 같이 나타났다. 즉, ester 교환반응이 많이 일어났음을 알 수 있다.

**치환율의 결정:** 본 연구에서 합성한 polypeptide를 건조시킨 후 재용해시키기가 매우 힘들어서 NMR 등 여러 분석 방법을 사용할 수 없는 문제점을 안고 있다. 그러나 앞의 반응식에서 알 수 있듯이 transesterification의 정도 즉 치환율이 어느 정도인가를 확인할 필요가 있다. PBLG를 반응물로 사용할 경우 benzyl기의 UV흡수가 특이하므로 본 연구에서는 UV를 이용하여 치환율을 조사했다.

Fig. 2는 PNPPLG를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2% trifluoroacetic acid (TFA)에 녹여 찍은 UV spectrum이다. 243 nm 부근에서 약간의 shoulder는 미반응 benzyl기에 의한 흡수이며 peak의 크기가 농도에 비례한다고 보면 미반응 benzyl기의 농도가 상당히 적음을 알 수 있다. 즉, 대부분의 benzyl기가 NPP로 치환되었음을 알 수 있다. 380, 220 nm의 peak는 NPP의 UV 흡수 스펙트럼( $\lambda_{max}=390$  nm in ethanol,  $\epsilon_{max}=18700$ )과<sup>5</sup> 유사하며 약간의 단파장 이동이 일어났다. 이 단파장 이동은 용매 효과에 의한 것이며  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이임을 알 수 있다.

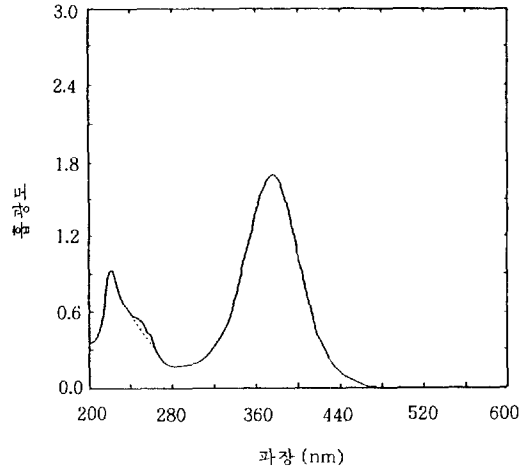


Figure 2. UV spectrum of PNPPLG in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 2% trifluoroacetic acid.

**고분자의 물성 측정.** 본 연구는 PNPPLG를 합성하여 비선형 광학 특성을 연구하는 것이다. 이 경우 고분자를 유리전이온도 ( $T_g$ ) 이상에서 전기적 poiling으로 극성이 큰 비선형 광학 물질을 배열시킨 다음  $T_g$  이하로 냉각시켜 고정화시킨다. 그러므로 비선형 광학 물질 특히 고분자의 경우  $T_g$ 는 상당히 중요하다. Fig. 3은 본 연구에서 합성한 PNPPLG의 1차 가열 DSC diagram이다. 이 경우 분자내 여러 가지 상호작용에 의해 peak들이 매우 복잡하게 나타나서 구하기가 힘들다. 이것을 200 °C까지 가열한 다음 급속 냉각시키면 분자내 상호작용들이 제거될 수 있으며 다시 가열할 경우 Fig. 3에서 보는 바와 같이 99.4 °C에서  $T_g$ 가 나타났다. 비선형 광학 물질의  $T_g$ 는 상온보다는 높아야 상온에서 안정화될 수 있으며 너무 높은 경우 전기적으로 poiling을 하는데 힘들다. 이 고분자는  $T_g$ 가 100 °C 부근이며 열적 성질만으로는 이 물질이 비선형 광학 물질로 적합하다고 판단되어진다.

**NPP의 배열.** 고분자의 배열성을 조사하는 일반적인 방법은 X-선 회절법, <sup>1</sup>H-NMR, IR dichroism 등 여러 가지 방법들이 알려져 있다. 본 실험에서는 새로운 방법을 사용했다. 일반적으로 전자석을 이용하여 배열시킬 경우 한 방향으로 배열한다. 이 경우 약간의 비선형 광학 성질을 가짐을 경험적으로 알게 되었다. 만들어진 film의 2차 비선형 광학 계수의 측

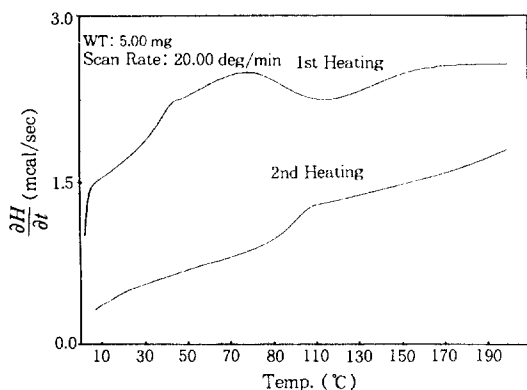


Figure 3. DSC diagram of PNPPLG.

정도로 간접적으로 배열 유무를 판단하였다. 0.7 T 자기장 하에서 만들어진 film의 경우 비선형 광학 성질이 거의 나타나지 않는 것으로 보아 배열이 안 됐거나 약간의 배열만 있는 것으로 판단된다. 2.0 T 자기장 하에서 만들어진 film의 경우 약간의 비선형 광학 성질이 나타난 것으로 나타났다. 이것으로  $H_c$  (critical field strength) 이상임을 알 수 있다. 즉,  $0.7 < H_c < 2.0$  T 사이임을 알 수 있다. PBLG의  $H_c = 0.51$  T인데 본 연구에서 합성한 PNPPLG는 주쇄는 같고, 측쇄만 다른 구조를 하고 있는데  $H_c$  값이 달라짐을 알 수 있다. 즉,  $H_c$  값은 자화율 비등방성 ( $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ )에 비례하는 값이며 polypeptide의 경우 자화율 비등방성에 측쇄가 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수가 있다.

자기장에 의한 분자 배열과 전기적 poling을 비교하면 PNPPLG 용액을 자기장 속에서 배열시킬 경우 magnetic susceptibility가 높은 polypeptide 주쇄가 자기장 방향으로 배열하고 측쇄인 NPP는 주쇄 배열에 의한 유도 배열이 된다. PNPPLG 고체를 측쇄 (NPP)의  $T_g$  (~100 °C) 이상에서 전기장으로 poling할 경우 주쇄는 유동성이 없으므로 움직이지 않고 측쇄인 NPP는 전기장 방향으로 dipolar orientation 하게 된다.

**비선형 광학 성질 측정.** 주쇄가  $\alpha$ -helix 형태인 polypeptide의 일종인 PBLG의 경우 개개 monomeric repeating unit (mru)의  $\beta$  값은 단지  $2 \times 10^{-31}$  esu에 불과하지만 고분자 속에는 많은 mru가 있으므로 고분자의  $\beta$  값은  $n$  (중합도) = 2500일 때 500

$\times 10^{-28}$  esu가 된다. 이 PBLG는 용매 속에서 적당한 전기장으로 완전한 장 유도 극성 배열이 가능하다는 보고가 있다.<sup>5</sup> PBL를 dipolar orientation시킬 경우 배열 정도에 따라 다르지만  $\chi^{(2)}$  값은  $10^{-6}$  esu 이상 얻을 수 있을 것이다. Dipolar orientation을 시키기 위해 유리표면이나 금박표면에 functional기를 도입하여 중합을 시도하거나 고분자를 표면에 결합시키려는 시도가 많이 행해지고 있으나 강한 극성간의 반발력 때문에 아직까지는 성공하지 못하고 있다. 앞으로도 이와 같이 연구가 계속될 것임은 틀림없다. Polypeptide의 일종인 poly-L-glutamate 측쇄에 비선형 광학 성질이 우수한 4-nitrophenylprolinol (NPP)을 붙인 PNPPLG를 5.8 T 자기장 속에서 평면에 수직하게 배열시킨 후 배열 방향의  $\chi^{(2)}_{33}$ 의 값이  $2 \times 10^{-9}$  esu가 되었다. 이 때 시료 두께는 1 mm, 투광도 (1064 nm)는 2%였다.<sup>12</sup> 이것은 PBLG 자체의 값보다 훨씬 높으며 이 고분자를 dipolar orientation시킬 경우 매우 높은  $\chi^{(2)}$  값을 가질 것이다. 이와 같은  $\chi^{(2)}$  값은 자기장 속에서의 극성 배열간의 에너지 차이에 의한 Boltzman distribution 식에 의해 약간의 설명은 가능하지만 반대 방향으로 배열된 수의 차이는 매우 적으므로 높은  $\chi^{(2)}$  값의 설명으로는 불충분하다. 이 경우 높은 비선형 광학 계수를 갖는 측쇄들이 완전히 centrosymmetry가 되지 않고 부분적인 극성 배열이 일어나는 것으로 설명이 가능하리라 생각된다.

여기서 배열 수직 방향의 비선형 광학 계수를 측정함으로써 주쇄 배열 방향에 따른 비선형 광학 성질을 알 수 있으며 이 값은 비선형 광학 계수가 높은 측쇄의 평균 배향 방향과 연관이 있으며, 이들을 비교하면 PNPPLG의 구조적인 정보도 알 수 있다.

측정은 수평 배열된 film의 수직 방향에서 행해졌으며 측정 결과는 다음과 같다. 여기서 측정치는  $\chi^{(2)}_{11}$  or  $\chi^{(2)}_{22}$ 이며 PNPPLG film의 경우 quartz의 1/10로 나타났다.

즉 다시 쓰면,

$$\chi^{(2)}_{11} = \chi^{(2)}_{22} = \text{quartz의 } 1/10$$

이것은 앞에서 측정된  $\chi^{(2)}_{33}$ 의 1/10 정도의 값이다. 즉 주쇄 배열 방향과 같은 방향의 비선형 광학 성질은 높고 그의 수직한 방향의 비선형 광학 성질이 낮게 나타났다. NPP 자체의 비선형 광학 성질은

nitro기와 amine기 연결방향이 크고 그 수직방향에서는 작다고 볼 때 측쇄의 NPP는 주쇄의 배열방향과 같은 방향으로 많이 배열되어 있다고 볼 수 있다.

PNPPLG는 rigid-rod인  $\alpha$ -helix 주쇄에 NPP가 둘러싼 구조를 하고 있으므로 NPP와의 친화력이 우수하다. 유리 NPP를 30% 함유한 PNPPLG는 투명성이 좋았다. 이것은 NPP가 주쇄간 빈 공간을 채워 전체적인 밀도차를 줄여 굴절률 차이에 의한 난반사를 줄였기 때문으로 생각된다. PNPPLG에 30 wt% NPP를 첨가한 시료의 경우  $\chi^{(2)}_{11} = \chi^{(2)}_{22} = \text{quartz}$ 의 1/5이 되었다. 유리 NPP를 30 wt% 함유한 PNPPLG의 경우 PNPPLG보다 2배 높은 비선형 광학 성질이 나타났는데 이것은 비선형 광학 특성물질의 함량 증가(61%→70%)보다 훨씬 높다. 그 이유로는 polypeptide 주쇄 배열에 의한 유도 배열성에 있어서 polypeptide 측쇄에 붙어 있는 NPP의 경우 주쇄에 의한 steric hindrance 및 dihedral energy barrier 등으로 인해 배열에 지장을 받는 반면 유리 NPP의 경우 이와 같은 제약이 없으므로 배열이 더 잘 되기 때문으로 생각된다. 자기장으로 배열시키지 않은 PNPPLG를 전기장을 걸어 poling시킨 시료는 비선형 광학 성질이 나타나지 않거나 나타나더라도 금방 없어지는 경향이 있었다. 이것은 측쇄인 NPP를 주쇄 배열과 상반되게 배열시키기 힘들 뿐만 아니라 배열을 시키더라도 지탱할 능력이 없기 때문으로 생각된다. 이것은 역으로 주쇄 배열 방향과 같은 방향으로 전기적 poling을 시킬 경우 효율이 높고 배열성이 오랫동안 유지될 수 있음을 의미한다. 앞으로 여기에 대한 연구가 필요하리라 생각된다. 대부분의 고분자 비선형 광학 물질들은 전기적 poling (dipolar orientation)을 하지 않을 경우  $\chi^{(2)}$  값이 0이 되는데 본 연구에서 PNPPLG는 자기장으로 배열 (quadrupolar orientation)시킬 경우 비선형 광학 성질이 나타나며 분자 배열이  $\alpha$ -helix인 주쇄의 배열에 의한 유도 배열이므로 주쇄의 배열이 없어지지 않는 한 배열성이 유지되며 비선형 광학 성질도 시간에 무관하게 일정한 값을 갖는다. 만약  $\chi^{(2)}_{33}$  값이  $\chi^{(2)}_{11}$  값이 비례한다고 가정하면 NPP를 함유한 PNPPLG의  $\chi^{(2)}_{33}$  값은 quartz의 두 배가 될 것이며 이 정도 값이면 waveguide 등에 응용 가능할 것으로 생각되며 시간에 따른 비선형 광학 성질의 완화가 없는 획

기적인 물질이 될 것이다.

## 결 론

Poly-*L*-glutamate 측쇄에 비선형 광학 성질이 우수한 NPP (4-nitro phenylprolinol)를 transesterification에 의해 부착시킨 고분자 PNPPLG (poly (4-nitrophenylprolin)-*L*-glutamate)를 합성하고 UV로 확인한 결과 대부분의 측쇄가 NPP로 치환되었음을 알았다. 이 고분자 용액 (solvent: ethylene dichloride)을 자기장에서 배열을 유도한 경우 0.7 T에서 불완전 배열, 2.0 T에서는 완전 배열이 되었음을 알았다. 비선형 광학 성질은 배열시킨 고분자 film에 수직하게 Nd: YAG laser를 투과시킨 후 532 nm 빛의 세기를 측정 (frequency conversion 법)하였다. 측정된 비선형 광학 성질  $\chi^{(2)}$ 은 같은 주쇄구조 ( $\alpha$ -helix)를 갖는 PBLG와 비교하면 PBLG는 비선형 광학 성질이 거의 나타나지 않지만 PNPPLG는 quartz의 1/10 정도로 나타났다. 이것은 측쇄인 NPP가 주쇄의 배열로 인해 상당한 유도 배열성을 가지며 부분적으로 centrosymmetry가 되지 않음을 의미한다. 또 PNPPLG와 PNPPLG + 30 wt% NPP를 자기장 속에서 수평으로 배열시킨 시료를 비교한 결과 유리 NPP를 함유한 시료가 2배나 높게 나타났다. 이것은 측쇄에 달린 NPP의 경우 주쇄 배열에 의한 유도 배열이 주쇄에 의해 많은 제약을 받지만 유리 NPP의 경우 이와 같은 제약이 없으므로 배열성이 높아지기 때문이라고 생각된다. 대부분의 고분자 시료는 전기적 poling 하지 않을 경우 SHG coefficient 값이 0인데 PNPPLG의 경우 자기장 속에서 quadrupolar orientation시킬 경우 비선형 광학 성질이 나타나는 것은 매우 특이하며 이 경우 전기장에 의한 비선형 광학 물질의 강제적 배열이 아닌 주쇄 배열에 의한 자발적인 유도 배열이므로 비선형 광학 성질이 영원히 감소하지 않고 유지된다. 결론적으로 분자 비선형 광학 성질이 높은 polypeptide를 dipolar orientation시키려고 많은 연구를 하는데 이 때 PNPPLG가 PBLG보다 좋고 이것보다 유리 NPP를 함유한 PNPPLG가 더욱 우수함을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 연구비 지원 (과제번호 931-1100-004-2)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. *Laser Focus World*, p. 77, January (1990).
2. N. Tsutsumi, G. T. Davis, and A. S. DeReggi, *Macromolecules*, **24**, 6392 (1991).
3. C. V. Francis, K. M. White, R. A. Newmark, and M. G. Stephens, *Macromolecules*, **26**, 4379 (1993).
4. M. E. Wright and S. Mullick, *Macromolecules*, **25**, 6045 (1992).
5. B. F. Levine and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **65**(5), 1989 (1976).
6. J. Zyss, J. F. Nicoud, and M. Coguilly, *J. Chem. Phys.*, **81**(9), 4160 (1984).
7. J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu, and A. Abe, *Macromolecules*, **18**, 2141 (1985).
8. J. Watanabe and Y. Takashina, *Macromolecules*, **24**, 3423 (1991).
9. Y. M. Lee, *Progress in Chem. & Chem. Industry*, **V31**(1), 11 (1991).
10. H. Block, "Poly( $\gamma$ -benzyl-*L*-glutamate) and Other Glutamic Acid Containing Polymers", Gordon and Breach Sci. Publishers, New York, 1983.
11. T. Miyazawa, "Poly- $\alpha$ -amino Acid", G. D. Fasman Ed., p. 69, Marcel Dekker, New York, 1957.
12. Y. W. Park and E. T. Samulski, unpublished results.