

단 신

Biphenyl-4-Carboxylic Acid Phenyl Amide의 금속표면에서의 흡착에 대한 표면증강라만 연구

최혜란 · 임정훈 · 한건옥 · 최호섭 · 김동희 · 유수창*
군산대학교 자연과학대학 과학기술학부 화학전공
(2003. 8. 19 접수)

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study of Biphenyl-4-Carboxylic Acid Phenyl Amide Adsorbed on Metal Surfaces

Heay Ran Choi, Jung-Hoon Lim, Keunok Han Yu, Ho Seob Choi,
Dong Hee Kim, and Soo-Chang Yu*

Department of Chemistry, Kunsan National University, Chonbuk 573-701, Korea

(Received August 19, 2003)

주제어: SERS, 바이페닐 아마이드, 카르복시산, 흡착배향

Keywords: SERS, Biphenyl Amide, Carboxylic Acid, Adsorption Orientation

서 론

최근 나노기술의 비약적인 발전은 21세기 과학기술에 새로운 패러다임을 제시해 주고 있으며 미래 사회의 혁신적인 변화를 예고하고 있다. 현재 나노기술의 성과물은 일상 생활용품에서부터 하이테크에 이르기까지 광범위하게 적용되고 있다. 이중에서도 표면을 나노두께로 처리하는 기술은 부식이나 마모방지, 고분자나 플라스틱의 표면처리, 접착, 촉매기능 촉진등에 활용하고 있으며 그에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹ 표면의 특성은 계면에서의 분자의 배향에 의해 그 위층들의 배향이 결정되어 나타나기 때문에 계면에서의 분자배향에 대한 연구가 선결조건이라 할 수 있겠다.

계면에서의 분자배향을 연구하는데 여러 분광학적 방법들이 사용되고 있다. 주사형 턴넬링 현미경(scanning tunneling microscopy), 원자간힘 현미경(atomic force microscope), 그리고 근접장 광학현미경(near field optical microscope) 등의 출현은 단 분자의 배향에 대한 정보를 제공해주었으며 그로 인하여 지금까지는 불가능하였던 분자 크기에서 물질들의 전기적, 기계적, 그리고

광학적인 특성을 연구할 수 있게 되었다.^{2,3} 그러나 이러한 분석법들도 소자들을 구성하는 분자들의 배향이나 구조적인 특성을 정량적으로 연구하는데는 한계를 지니고 있다. 하지만 분자 작용기의 지문영역을 조사함으로써 분자의 배향이나 구조적인 특성을 알아보기에 적합한 방법들이 있는데 이러한 방법들 중의 하나가 표면증강라만 분광법이다.

표면증강라만 분광법, 즉 SERS(surface-enhanced Raman spectroscopy)란 라만 분광법의 일종이다. 라만 분광법은 빛과 물질과의 상호작용 후 산란되는 빛으로부터 분자수준의 정보를 얻어내는 분광법 중 하나이며 IR과 함께 진동 분광법에 속한다. 라만 분광법의 가장 큰 장점은 시료의 변형 없이 어떠한 상태에서도 스펙트럼을 얻어 시료의 상태에 대한 분자수준의 정보를 얻어낼 수 있는데 있으나 시그널의 세기가 강하지 못하여 극미량의 시료로부터 스펙트럼을 얻어내는데 어려움을 가지고 있었다. 하지만, Fleischman 등⁴에 의해서 최초로 발견된 표면증강 라만 현상에 의해 이러한 문제는 해결될 수가 있었고 그 후 급속히 발전하여 의·약학 및 고분자, 촉매 등 많은 분야에 활용되고 있으며 급기야는

분자 한 개의 존재를 확인하는 정도까지 응용되고 있다.⁵⁻⁷

최근에 바이페닐에 작용기가 달라붙은 화합물의 자기조립체에 대한 연구가 몇몇 그룹에 의해 진행되어왔다.⁸⁻¹⁰ 이 화합물은 상당히 경직(rigid)해서 안정된 자기조립체로 단일막층을 적조하는데 유용한 물질로 알려져 있다. 그 동안 본 연구실에서도 바이페닐 카르복시산과 그의 유도체가 Au와 Ag 콜로이드표면에서 어떠한 배향을 하는지를 연구해 왔다.^{11,12} 바이오 기술의 발달로 바이오 센서나 바이오 촉매등에 있어서 생화학물질이 표면에 결합되는 방법이 대단히 중요한 문제이기 때문에 이와 같은 연구를 바이페닐그룹에 아마이드작용기가 붙어있는 화합물들을 연구하는데 확장시켰다. 바이페닐 그룹 중 아마이드가 붙어있는 화합물은 생체내의 아미노산, 단백질등과 유사하여 생체내에서 다른 기질과 물리 또는 화학적인 결합을 하기가 쉽기 때문에 이들의 분자 배향에 대한 특성을 정확히 아는 것이 중요하며 금속표면에서의 흡착에 대한 연구는 모델연구로서 가치가 크다고 하겠다. 따라서 본 연구에서는 biphenyl-4-carboxylic acid phenyl amide(BCAPA)를 선정하여 Au 및 Ag 금속 콜로이드 단일층에 흡착시킨 뒤 그의 흡착배향을 SERS로 연구하였다.

실험 및 실험방법

실험에 사용된 Fig. 1의 화합물은 biphenylester의 합성방법을 조금 변형시켜 합성한 뒤 NMR과 IR 분광기로 최종적으로 확인하였다.¹³ 표면증강실험에 사용된 시약들은 Aldrich 회사로부터 구입하였으며, 실험에 쓰이는 유리 기구는 왕수[HCl-HNO₃(3:1)]에 1시간 정도 담근 후 3차 중류수로 세척하여 오븐에서 말린 것을 사용하였다. SERS 재질을 만드는 물질로서 Au 콜로이드 용액이 사용되었고, Au 콜로이드 용액은 기존의 소개된 제조 방법에 따라서 만들어졌다.^{14,15} 각각의 SERS 기질은 실험에 사용하기 전에 3차 중류수로 여러 번 씻어 말린 다음 적당한 크기(9 mm×9 mm)로 잘라 사용했다. 기질의 확인은 1 mM BPE[trans-1,2-bis(4-pyridyl) ethylene]

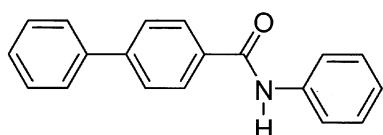


Fig. 1. Molecular structure of BCAPA.

용액을 한 방울씩 각 기질에 떨어뜨린 후 ORS(Ordinary Raman Scattering)와 SER 스펙트럼을 비교함으로써 이루어졌다. 각 기질이 시료의 SER 스펙트럼에 영향을 주는지 알아보기 위해 시료를 흡착시키기 전 항상 라만 스펙트럼으로 확인하였다. 시료는 각각의 기질 위에 미량을 옮겨놓고 용매인 아세톤을 떨어뜨려 얇게 퍼지도 록 한 다음 SER 스펙트럼이 나타나는 부위를 찾아서 스펙트럼을 얻었다.

라만 스펙트럼을 얻는데는 CCD 검출기가 장착되고 현미경(microscope)을 사용하여 시료의 원하는 부위를 측정할 수 있는 Renishaw 사의 Raman microscope system 2000을 사용하였다. 광원으로는 최대 출력 25 mW를 내는 HeNe laser로서, 632.8 nm의 둘째 파장을 가지는 Spectra Physics사의 Model 127-75RP을 사용하였는데 본 실험에서는 약 5 mW의 출력을 사용하여 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

BCAPA의 SER 스펙트럼을 해석하기 위해 먼저 별크에서의 진동밴드들에 대한 지정(assignment)이 필요하다. Fig. 2는 BCAPA에 대한 IR과 Raman 스펙트럼들

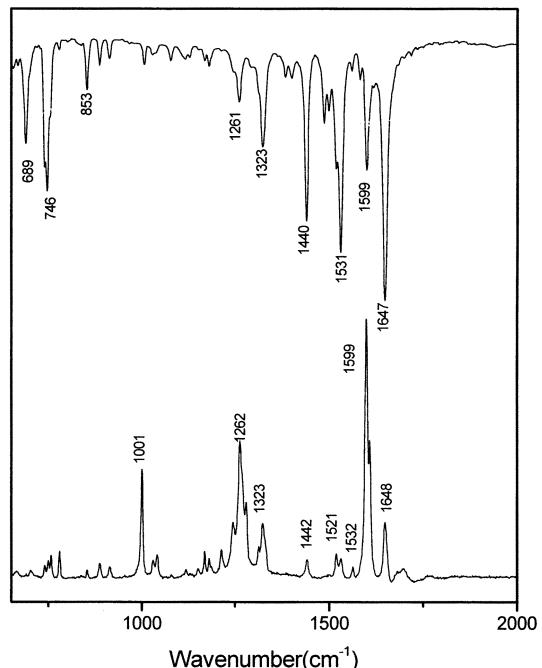


Fig. 2. IR and Raman spectra of BCAPA in bulk.

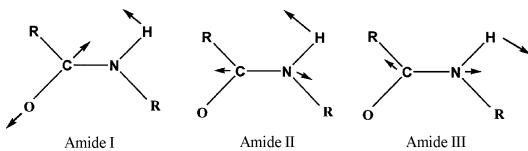


Fig. 3. Schematic diagram for amide vibrational modes.

이다. IR 스펙트럼에서 특징적으로 나타난 밴드들은 주로 Fig. 3에 나타낸 아마이드(amide) 그룹으로부터 나타난 밴드들이며, Raman에 특징적으로 나타난 밴드들은 벤젠고리 및 아마이드 그룹으로부터 나온 밴드들이다. SER 스펙트럼을 해석하는데 도움이 될 수 있는 진동모드들과 그의 지정을 Table 1에 나타내었다.

아마이드 그룹에 소속되어있는 밴드들에 대한 정확한 지정을 위해 N-H의 수소원자를 $-CH_3$ 기로 치환한 biphenyl-4-carboxylic acid methyl phenyl amide(BCAMPA)의 스펙트럼을 얻어 비교하였다(Fig. 4). BCAMPA의 스펙트럼에 BCAPA에서 나타난 1324 cm^{-1} 밴드가 그대로 남아있고 1532 cm^{-1} 밴드가 없어진 것으로 보아 1324 cm^{-1} 밴드는 주로 N-C stretch로부터 기인됨을 알 수 있고, 1532 cm^{-1} 밴드는 아마이드 II 밴드에 해당됨을 알 수 있다. BCAPA에서 1262 cm^{-1} 에 나타난 밴드는 BCAMPA에서는 1283 cm^{-1} 에 나타났는데 이 밴드에 대한 지정은 아마이드 III로 생각되며 이것이에 대한 이유로서는 $-CH_3$ 기가 붙어서 전자를 밀어주기 때문에 아마이드 C-N의 단일 결합선 주위에 전자밀도가 증가되어 결합차수(bond order)가 증기함으로써 높은 진동

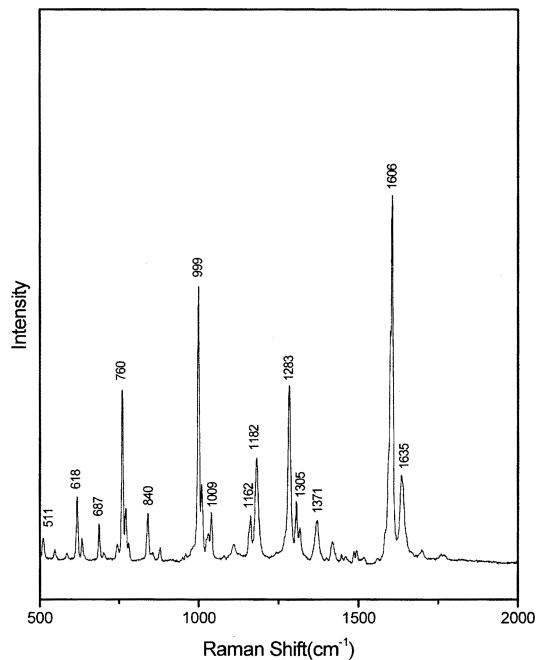


Fig. 4. Raman spectrum of BCAMPA in bulk.

수로 이동한 것으로 간주된다. 이에 대한 도식은 Fig. 5 와 같다.

지정된 밴드들을 중심으로 표면에 흡착될 때 어떠한 배향을 하는지를 해석 하였다. SER스펙트럼에서 진동 모드들의 변화는 금속표면에 가깝거나(EM효과) 흡착되었을 때(CT효과) 나타나므로 진동모드들의 변화를 살

Table 1. Assignment of vibrational modes for BCAPA

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	SERS (cm ⁻¹)	Assignment
	613		In-plane quadrant bending of mono-substituted benzene ring
	756		In-plane quadrant stretching of para-substituted benzene ring
	778		
		841	v _s (CON ⁻)
1006	1001	997	Ring breathing
		1140	C-H in plane bending
1179	1180		C-H in-plane bending(?)
1261	1262	1283	Amide III(trans)
1323	1324		N-C stretching
		1378	v _s (CON ⁻)
1440	1442		N-H bending
1531	1532		Amide II
1599	1599		
	1607	1603	Aromatic C-C stretching
1647	1648		Amide I

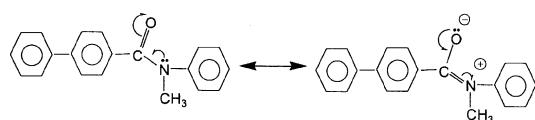


Fig. 5. Resonance structure of BCAMPA.

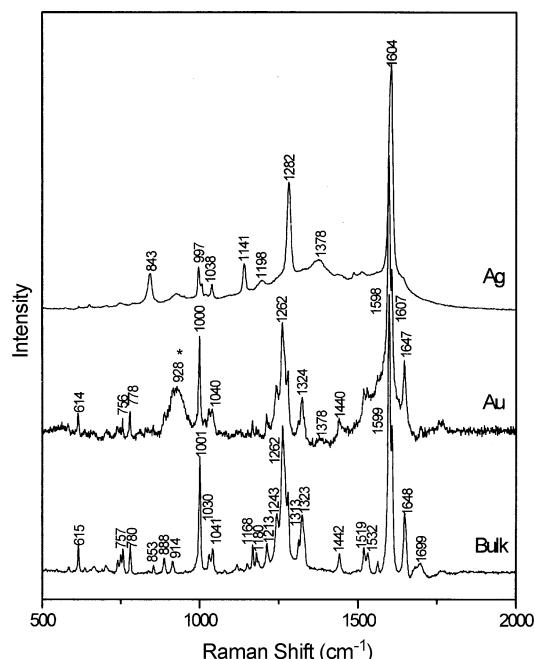


Fig. 6. Raman spectra of BCAPA obtained from bulk (a), Au-substrate (b), and Ag-substrate (c). Asterisk indicates the peak for Au-substrate.

펴 분자가 어떠한 배향을 이루는지 유추해 낼 수 있다. Fig. 6(a)에 나타난 벌크, Au, 및 Ag는 각각 올리고머의 벌크 스펙트럼, Au에서의 SER 스펙트럼, 그리고 Ag에서의 SER 스펙트럼을 나타낸다. 전체적인 윤곽을 살펴보면 Au에서는 거의 변화가 없으나 Ag 표면에서는 여러 밴드의 진동수에 변화가 나타났다. 이는 BCAPA는 Au 표면과 상호작용이 없으나 Ag 표면과는 상호작용이 준재함을 의미한다.

Ag 표면과 상호작용으로 진동수가 이동되거나 세기가 감소되어 나타난 진동모드로서는 BCAPA 벌크 스펙트럼에 나타난 615, 780, 1262, 1324, 1599, 1607, 그리고 1648 cm⁻¹ 밴드들이다. 615 cm⁻¹에 나타난 진동모드는 모노(mono) 치환체를 가지는 벤젠고리의 in-plane quadrant bending mode에 해당되는 것으로서 바깥쪽 벤젠고리가 금속 표면에 편평(flat)하게 흡착될 때는 나타나지 않는 것으로 바깥쪽 벤젠고리의 흡착배향을 알려

줄 수 있는 marker band에 해당되는 것으로 추정된다. 이 밴드의 거동을 살펴보면 Ag 표면에서 모두 소멸되었음을 볼 수가 있는데 이것으로부터 바깥쪽 벤젠고리가 Ag 표면에 편평하게 흡착되었다고 해석할 수가 있다. 1262에 해당되는 진동모드는 아마이드 III 모드로서 Ag 표면에서 1283 cm⁻¹에 나타났다. 이는 이 진동에 관련된 결합선에 결합차수가 증가되었음을 의미하는데 Ag 표면에 흡착될 때 -C(=O)N- 사이에 공명구조가 형성되어 전자운이 비편재화 됨으로써 이루어진 것으로 여겨진다. 이러한 현상은 BCAMPA의 스펙트럼에서 H 대신에 전자주게 그룹인 -CH₃기로 치환했을 때 1262 cm⁻¹ 밴드가 1283 cm⁻¹로 이동되는 것과 유사하다. 즉 -C-N 결합선에 전자운이 증가되면 -C(벤젠)CN의 진동모드는 높은 진동수로 이동한다고 말할 수 있다. 그리하여 공명구조의 π 전자들을 통해 Ag 금속에 흡착이 이루어진 것으로 여겨진다. 이에 대한 증거로서는 아마이드 III의 N-C 모드(mode)에 속하는 1324 cm⁻¹와 아마이드 I의 C=O 모드에 속하는 1648 cm⁻¹의 소멸을 들 수가 있다. N-C 모드는 -C(=O)N의 공명에 의해 영향을 받기가 쉬워 결합차수의 변화가 일어날 수 있다.

BCAPA 분자에 대한 기하학적 구조를 알아보기 위해 Hartree-Fock 방법으로 6-31G* basis set을 사용하여 Gaussian 98¹⁶ 프로그램으로 계산하여 얻은 이들의 최적화 구조를 Fig. 7(a)에 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타내보인 계산결과에 의하면 -C(=O)N이 이루는 면과 N에 붙어 있는 벤젠 링은 같은 평면에 있고 금속에 흡착이 이루어질 때 수소원자가 떨어져 나가므로 공명을 형성하기 쉬운 형태로 되어있다. 따라서 이 모드는 1324 cm⁻¹보

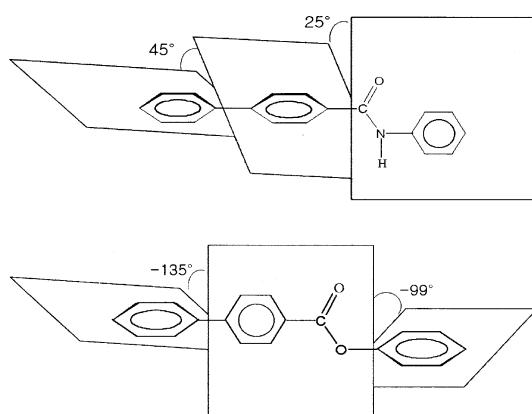


Fig. 7. Structures of BCAPA (a) and BCAPE (b) obtained from HF/6-31G*.

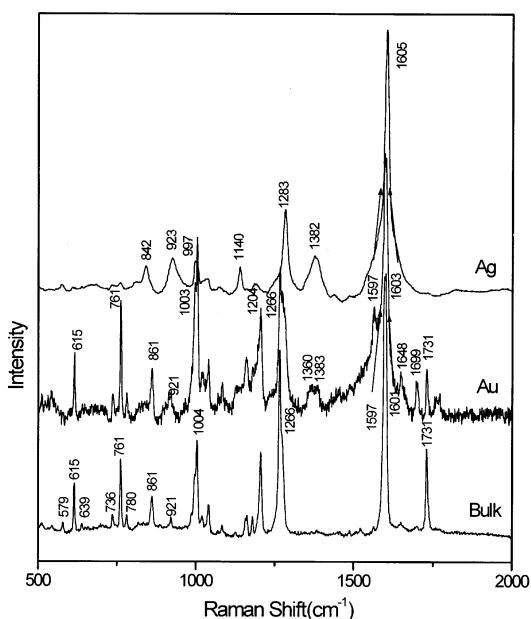


Fig. 8. Raman spectra of BCAPA obtained from bulk(a), Au-substrate(b), and Ag-substrate(c).

다 높은 진동수영역에 나타날 것으로 기대되나 정확한 위치를 확인하기가 어렵다. 아마도 1378 cm^{-1} 근처의 넓은 밴드 중에 포함되어 있을 것으로 추측된다. C=O 결합은 공명구조가 형성되면 이중 결합성을 잃기 때문에 원래의 위치인 1648 cm^{-1} 에 나타날 수가 없다. 금속 표면에 흡착되었음을 알 수 있는 또 다른 증거는 1378 cm^{-1} 에 나타난 밴드를 들 수가 있다. 이 밴드는 벌크에서 아마도 1442 cm^{-1} 에 나타난 symmetric -C(=O)N의 진동모드에 공명구조가 형성되어 금속에 흡착됨으로써 낮은 진동수쪽에 나타난 것으로 생각된다. $1370\sim1390\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 나타나는 밴드들은 benzoic acid와 biphenylcarboxylic acid에서도 발견되었으며¹⁷ -C(=O)O 가 공명을 형성하여 흡착될 경우에 나타나는 것으로 해석되었다. 비교를 위해 BCAPA와 비슷한 구조를 가지는 BCAPE에 대한 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 것처럼 벌크 스펙트럼은 많이 다르게 나타났으나 Ag에서의 표면증강라マン 스펙트럼은 거의 같은 모양으로 나타났다. 이것은 -C(=O)N-이나 -C(=O)O- 가 거의 같은 공명구조를 이루어 흡착이 되기 때문인 것으로 해석되었다. 이에 대한 증거로서 앞의 계산 방법¹⁶으로 얻어 Fig. 7(b)에 나타낸 BCAPA의 구조를 들 수가 있는데 이 구조를 보면 -C(=O)O-가 옆의 탄

소에 붙어있는 벤젠 링과 한 평면에 존재함으로써 공명구조를 이루어 금속면에 흡착되기 좋은 구조를 가지고 있다.

BCAPA는 BCAPA와 비교해볼 때 O원자 대신에 NH로 치환된 부분만 제외하고 모든 부분이 다 똑같기 때문에 흡착이 이루어 질 경우에도 이 부분을 제외한 다른 부위들에 의해 나타나는 진동모드들은 거의 비슷하게 나타날 것이다. 단지 O원자 대신에 N 원자로 치환되어 단순히 질량변화에 의한 진동수의 변화가 식 (1)에 의해 0.96 정도 있을 따름이다.

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c^{\lambda}} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

$$\frac{v_{C-N}}{v_{C-O}} \approx \frac{\sqrt{\mu_{C-O}}}{\sqrt{\mu_{C-N}}} = 0.96 \quad (1)$$

따라서 이 두 모드들은 질량 변화에 의한 진동수의 변화만 살펴자면 거의 진동수가 같은 곳에서 나타난다. BCAPA는 1378 cm^{-1} 로서 BCAPA의 1382 cm^{-1} 와 비교할 경우 4 cm^{-1} 정도의 차이가 있는데 힘 상수의 변화도 고려해야 하므로 이 정도는 타당하다고 볼 수 있다.

또 다른 관심의 대상이 되고 있는 모드는 1607 cm^{-1} 에 나타난 aromatic C-C stretching band이다. 이 밴드 역시 Au에서는 변화가 없으나 Ag에서 1603 cm^{-1} 에 나타났다. 이것은 벤젠고리의 π 전자들이 Ag 표면에 흡착되었음을 나타내는데 위에서 제안한 흡착구조를 뒷받침해 주고 있다.

결 론

BCAPA의 Au 및 Ag 콜로이드단일막에서 흡착배향을 SERS를 이용하여 연구하였다. 아마이드그룹의 흡착거동을 살펴보기위하여 BCAPA와 유사한 BCAMPA 및 BCAPA의 스펙트럼과 비교하였으며 벌크상태에서 벤젠링과 아마이드그룹이 어떠한 각도를 가지는지 알아보기위하여 위해 Hartree-Fock 방법으로 6-31G* basis set을 사용하여 계산해보았다. 실험결과를 종합해보면 BCAPA는 Au 표면에서는 흡착이 이루어지지 않음으로써 특별한 방향으로 배향을 이루지 못하는 것으로 관찰되었다. 그러나 Ag 표면에서는 Fig. 9와 같이 -C(=O)NH-C(벤젠링)이 거의 한 평면을 이루어 편평하게 흡착되고 biphenyl기의 벤젠 링 사이에는 약간 뒤틀린(twist) 형태로 흡착된 것으로 해석되었다.

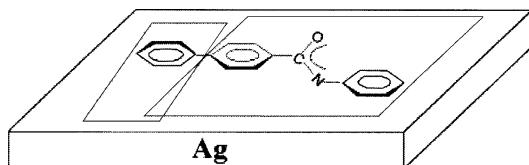


Fig. 9. Adsorption orientation of BCAPA on Ag surface.

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2000-000-00054-0) 지원으로 수행되었음.

인용 문 헌

- Bubert, H.; Jenett, H. *Surface and thin film analysis*, Wiley-VCH.: Weinheim. **2002**.
- Bumm, L. A. et al. *Science* **1996**, *271*, 1705.
- Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M. Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- Fleischman, M.; Hendra, P. J.; Mcquillan, A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163.
- Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.
- Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667.
- Michaels, A. M.; Nirmal, M.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 993.
- Adlikofer, K.; Eck, W.; Grunze, M.; Tanaka, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*(2), 587.
- Ulman, A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 855.
- Joo, S. W.; Chung, T. D.; Jang, W.; Gong, M. S.; Geum, N.; Kim, K.; *Langmuir*; **2002**, *18*, 8813.
- Yu, K. H.; Rhee, J. J.; Ko, S.; Yu, S.-C. *Langmuir*; **2001**, *17*, 8184.
- Yu, K. H.; Rhee, J. M.; Lee, Y.; Lee, K.; Yu, S.-C. *Langmuir*; **2001**, *17*(1), 52.
- 표면증강리만 분광법을 이용한 로드-코일형 올리고머의 금속표면에서의 흡착배향연구, 2002, 군산대학교 박사논문, 임정훈.
- Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 735.
- Bright, R. M.; Walter, D. G.; Musick, M. D.; Jackson, M. A.; Allison, K. J.; Natan, M. J. *Langmuir* **1996**, *12*, 810.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; stratmann, J. R.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millan, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Mennucci, R. B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Komaromi, I.; Gomperts R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W. Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. GAUSIAN 98, Revision A.7, Gausian: Pittsburgh PA., **1998**.
- Yu, K. H.; Rhee, J. J.; Ko S.; Yu, S. C. *Langmuir*. **2001**, *17*, 8184.