

불소(fluorines), 수소 결합한다

Julius Rebek Jr (The Scripps Research Institute) 박사 연구팀은 불소(fluorine) 화합물이 수소 결합을 형성할 수 있다고 보고했으며 제약 회사에 많은 도움이 될 것이라고 보고하였다.

불소는 의약품 개발에서 유기 물질에 많이 존재하며, 흡착, 분포(distribution) 및 안정성 같은 특성에 영향을 줄 수 있다. 하지만, 불소가 어떻게 생물학적 분자와 상호작용을 할 수 있는지 잘 알려져 있지 않다.

무기 물질에 포함된 불소는 강력한 수소 반개로 알려져 있지만, 유기 물질에 공유 결합된 불소가 수소 결합을 형성할 수 있는지는 분명하지 않았다. 이번에 연구팀이 살펴본 것은 주기율표에서 탄소(C) 위에 있는 붕소(B)와 불소(F)가 공유 결합을 형성한 경우이다. 연구팀은 붕소화 불소(fluoroborates, B-F)가 공유결합을 이룰 수 있으며, 불소는 음이온을 띠고 있어 수소 결합 특성을 형성할 수 있었다고 보고하였다.

연구팀은 내부의 세 방향으로 수소 주개를 가진 초분자적 3각형 수용체(receptor)를 만들었다. 연구팀은 수용체의 BF_3^- 가 수소 주개를 가지고 있으며, 결합된 불소가 수소결합을 형성하고 있음을 발견하였다. 연구팀은 이번 연구가 BF_3^- 작용기를 인식하는 첫 번째 사례라고 말한다. 또한, 연구팀은 불소가 포함된 수소 결합의 특성과 세기에 대한 이해가 신약 개발에 중요한 역할을 할 수 있다고 덧붙였다. 이번 연구 결과는 약물에서 사용되는 CF_3^- 작용기를 BF_3^- 작용기로 치환할 수 있을 것으로 기대하며, 이를 통해 용해도 및 생체적합성이 향상될 것으로 기대한다고 말했다.

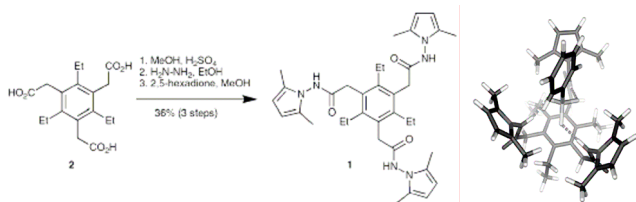


그림 1. Tripodal receptor (1)의 합성 방법 및 trifluoroborate와 receptor가 수소결합을 통하여 형성된 결정구조.

Luigi Fabbriuzzi 교수(University of Pavia)는 수용체는 불소를 포함하고 있는 약물에 유용한 도구가 될 수 있을 것이라고 평가했다. 또한, 향후보다 정교한 수용체가 개발될 수 있을 것이며, 물을 포함한 경쟁적인 용매에서 불소화된 화합물과 결합할 수 있는 능력이 있으며, 생체 유체에서 많은 의약품들을 모니터링할 수 있을 것이라고 말했다.

현재 Rebek 연구팀은 수용체를 상업적으로 응용할 방법을 찾고 있다.

(*Chem. Commun.*, 5692-5694, 2009)

중국, 열감응성 Poly(N-isopropylacrylamide) 분자솔로 실시간적으로 물의 질량 측정

최근 중국과학원의 Ma Hongwei 연구팀은 표면 축합반응을 이용

하여 수정(석영) 결정 진동자 표면에서 얇은 박막의 poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) 고분자 솔을 만들어 서로 다른 상태의 수정 침소자의 공명 주파수 변화를 측정하였다. 이를 통해 연구자들은 열감응 박막 pNIPAM 고분자 솔을 이용하여 물 함량 변화에 대한 실시간 측정을 실현하였다.

pNIPAM은 전형적인 열감응 고분자이고 약물 제어 시스템 또는 유연성 부품, 인공근육, 마이크로 기계, 분리막, 바이오재료 등 영역에서 응용 전망이 크다. 또한, pNIPAM은 수용액에서 32 °C 부근에서 하나의 명확한 상변화가 발생하는데 이러한 현상이 발생하는 온도를 최저 임계 용액온도(LCST)라 하며 이러한 현상을 이용함으로써 기술을 실현하였다. 즉, 32 °C 이하에서 폴리머 결합 사슬은 무질서 선형이 존재하고 32 °C 이상에서 폴리머 결합 사슬은 휘어서 작은 구모양으로 변화된다.

그림 2는 수정 결정 마이크로 천평 데이터의 임피던스 분석에 근거하여 열감응 pNIPAM 고분자 솔로 배출된 물의 질량을 나타내고 있다.

하지만, 실험으로 열감응 초박막 pNIPAM 고분자 솔이 물 함량의 변화를 측정하는 것은 여전히 연구 과제로 남았다. 이번에 중국의 연구원들이 연구 제조한 열감응 고분자 솔로 물의 함량을 실시간적으로 측정하는 연구 실험 설계 솔루션은 다른 지능형 재료와 슈퍼 흡수 재료의 표면 특징과 평가 등 관련 연구 사업에 응용될 수 있을 것이다.

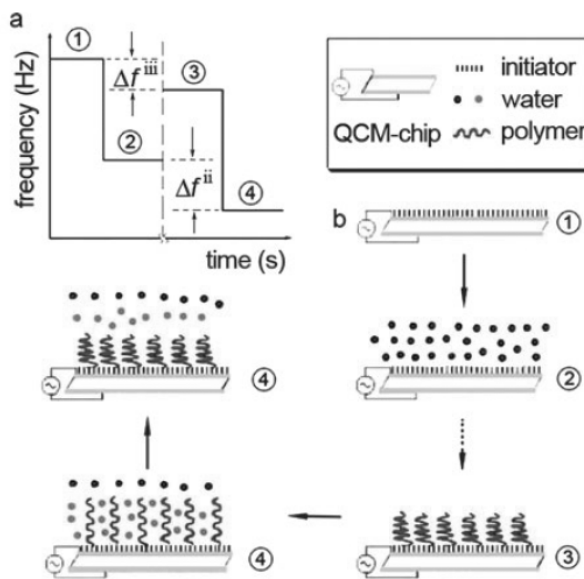


그림 2. (a) 주파수 변화의 정의 및 (b) 수정칩의 상태: SAM in air → Sam in water → pNIPAM in air → pNIPAM in water.

(*Chem. Commun.*, 3428-3430, 2009)

분자 데이지 체인(Daisy-Chain)에 의한 인공근육의 합성

미국 연구팀이 고리들이 서로 연결되어 있는 구조를 가진 분자 '데이지 체인(daisy-chains)'을 개발했다. 이 고분자는 화학적 자극에 의해 당겨지거나 느슨하게 만들어 질 수 있어 필요에 따라 수축되거나

늘어나는 소재를 만드는데 한 걸음 더 접근한 것으로 평가되는데, 나노 기계 액추에이터(actuator)나 인공 근육 설계에 큰 가능성을 보이고 있다.

노벨 화학상 수상자이자 연구를 이끈 캘리포니아 공과대학(California Institute of Technology)의 Robert Grubbs는 인공근육이 실현되기에는 아직 많은 일이 남아있지만, 이번 연구는 이의 가능성을 보여주는 것이라고 설명했다. Grubbs는 2005년에 올레핀 상호교환(metathesis) 반응에 관한 연구로 노벨 화학상을 수상했다. 상호교환 반응은 탄소-탄소 이중결합의 절단 및 재결합을 일으키는 반응으로서 특히 이번 연구의 테이지 체인을 만드는데 필요한 커다란 고리를 만드는데 유용하다.

연구팀은 팔을 벌리고 있는 형태의 단량체로부터 시작했는데, 이 단량체는 집게처럼 생긴 열린 고리구조를 한쪽 끝에 가지도록 설계되어 있다. 단량체의 가운데에는 암모늄(ammonium) 그룹이 있어서 고리가 연결될 수 있도록 되어 있다. Grubbs의 루테늄(ruthenium) 촉매를 사용한 상호교환 반응을 이용해서 고리를 닫으면 다른 단량체 주위로 닫힌 고리구조를 형성해서 두 개의 단량체가 서로의 팔을 팔꿈치 부분에서 붙들고 있는 것과 같은 이합체(dimmer)를 만들게 되어, 시슬구조(catenanes)라고 부르는 서로 맞물린 구조가 형성된다. 중합반응에 의해 이합체를 고분자화시키면, 이 고분자는 암모늄 결합 그룹을 제거하거나 더하는 간단한 가역반응에 의해 고리가 올라가거나 내려가도록 할 수 있다. 즉, 고분자 구조의 길이가 길어지거나 짧아지도록 할 수 있다(그림 3).

Grubbs는 분자 스케일의 특별한 성질이 거시적 스케일에서 발견될 수 있도록 분자를 설계하고 있다며, 이번 연구에서 발표된 화학 자극에 의한 물리적 이동원리는 미래에 나노기계를 설계하는데도 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 기대된다고 설명했다. 연구팀은 단지 몇 그램의 테이지 체인 고분자를 만들어냈지만, 실용적 연구를 위한 충분한 양을 만들어내는 것도 가능하다고 생각한다. Grubbs는 연구팀이 이번 연구의 원리를 이용해서 여러 가지 새로운 구조를 연구할 계획이라며, 이제 시작 단계일 뿐이라고 밝혔다.

노스웨스턴 대학교(Northwestern University)에서 맞물린 고리 구조에 관한 광범위한 연구를 진행하고 있는 Fraser Stoddart는 이 연구는 대단한 것이라며, 테이지 체인 이합체의 전환과 고분자 길이의 변환을 연결시킨 것은 매우 중요하고 흥미로운 연구라고 평가했다.

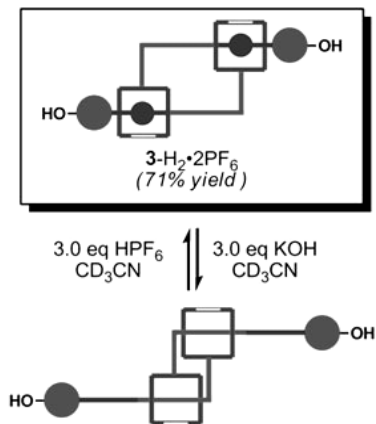


그림 3. 분자 테이지 체인에 의한 분자의 수축 및 이완 원리.

(J. Am. Chem. Soc., **131**, 13631-13633, 2009)

파이-파이 상호작용(π - π Interaction)을 이용한 자가 치료 고분자

영국과 미국 연구팀이 가열에 의해 스스로 손상을 치료할 수 있는 고분자 시스템을 개발했다. 연구팀은 이 시스템이 가역적이고(reversible) 약한 상호작용을 이용하고 있으며 계속 연구되면 항공 분야를 포함한 여러 산업에 이용될 수 있다고 밝히고 있다. 이전에 개발된 자가 치료(self-healing) 고분자들이 분자간의 화학반응을 이용한 분자간의 강한 상호작용을 이용하고 이를 위해 대부분 첨가제를 사용해야 했는데 비해, 이번에 연구팀이 개발한 시스템은 고분자에 포함된 방향족 그룹간의 약한 전자 상호작용(aromatic electronic interaction)을 이용하고 있으며, 높지 않은 온도로 가열해서 쉽게 손상을 치료할 수 있다고 밝혔다.

리딩 대학교(University of Reading) 연구원인 Wayne Hayes는 이번 프로젝트는 가역적 결합을 이용해 자가 치료 특성을 가지는 고분자를 설계하는 것이었다고 설명한다. 이들이 개발한 자가 치료 시스템은 두 가지 고분자를 이용하는데, 이 두 고분자는 크기가 더 큰 폴리이미드(polyimide)와 크기가 더 작은 폴리아마이드(polyamide)로 이루어져 있다. 크기가 큰 고분자는 서로 잡아당기는 상호작용에 의해 사슬이 접혀서(fold) 족집게처럼 생긴 전자 부족 수용체(electron-deficient receptor units)를 만든다. 크기가 작은 선형 폴리아마이드는 방향족 말단을 가지고 있으며, 크기가 큰 고분자가 접힌 곳에 말단의 방향족 그룹이 끼어들어가 파이-파이 쌓임(π - π stacking) 상호작용을 형성한다. 방향족 그룹이 서로 평평하게 쌓여서 비교적 약하게 결합된 시스템을 형성하는 것인데, 리딩 대학교 연구원인 Howard Colquhoun 파이-파이 쌓임 상호작용의 강도는 약하지만, 충분한 양의 파이-파이 쌓임을 형성함으로써 상당한 강도를 만들어 낼 수 있다고 설명한다.

실온에서 두 고분자의 혼합물은 형태를 만들 수 있는(self-supported) 유연한 소재가 된다. 하지만, 온도를 올리면, 두 고분자를 연결시켜 주는 상호작용이 약해지고, 만일 고분자에 손상된 부위가 있다면 이 부분으로 고분자가 흘러가게 된다. 연구팀은 실험을 통해 찢어진 필름의 파손 부위를 단순히 서로 눌러놓고 80도로 잠깐 가열해주는 것만으로 파손부위의 치료가 가능함을 확인했다. 연구팀은 작은 고분자가 큰 고분자의 가소제 또는 용매로 작용해서 고분자 혼합물이 액체처럼 흐를 수 있게 되는 것인가 추정하고 있으며, Colquhoun은 이들이 개발한 시스템이 금속과 같은 거동 즉, 일단 녹고 나면 매우 쉽게 흐르도록 하기 위해 노력하고 있다고 밝혔다. 그는 고분자 혼합물의 온도가 내려가면 다시 상호작용이 형성되고 소재의 외관과 강도도 원래의 값을 되찾게 되는데, 고분자의 색깔만 보아도 알 수 있다고 설명했다. 상온에서는 방향족 그룹의 쌓임에 의해 고분자가 적색을 띠고 있지만 60~65도로 가열되면 색깔을 잃고 점도가 떨어지며, 냉각되면 다시 적색을 되찾게 된다.

브리스톨 대학교(University of Bristol) 콜로이드 그룹의 Terence Cosgrove는 이러한 결과는 인상적인 연구라며 파이-파이 쌓임을 이런 형태로 적용하는 것이 매우 흥미롭다고 밝혔다. Colquhoun은 연구팀이 이 시스템의 기계적 강도를 높이기 위한 연구를 계속 진행할 것이라며 파이-파이 쌓임의 농도를 높이는 외에도 다른 상호작용을 도입하는 것도 고려하고 있다고 밝혔다. 그는 아직 탄소 섬유 복합 소재 등 일반적으로 사용되는 소재의 기계적 물성과의 차이가 크지만,