특 집

수소결합에 의하여 형성된 초분자 자기조립체

송인영 · 박태호

1. 서론

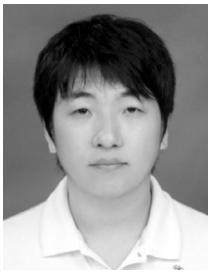
단분자 사이의 분자인식과정(molecular recognition process)과 자기조립과정(self-assembly process)은 일반적으로 비공유 2차 상호작용(non-covalent secondary interaction), 즉 수소결합(hydrogen-bond),[1] 금속-리간드 결합(metal to ligand),[2] 친수-소수성 분자력,[3] π-π 상호작용[4] 등에 의하여 유도될 수 있으며, 비공유 2차 상호작용을 유도하기 위한 화합물의 성질에 따라 자기조립체의 전기, 전자, 물리, 화학적 특성이 결정될 뿐만 아니라 거시적인 분자배향 및 미세구조를 조절할 수 있다.

특히, 다양한 비공유 2차 상호작용 중에서 수소결합은 고체, 액체, 기체상의 모든 상에서 존재하는 매우 약한 결합이지만 다른 종류의 상호작용에 비하여 그 중요성이 매우 크다. 수소결합은 많은 유기 또는 유무기 분자의 결정 배열을 결정하는 자기조립을 유도할 뿐만 아니라, 생체에서 단분자 자기인식을 통하여 생체 정보를 전달하거나 연속적인 자기인식 과정을 통하여 폴리펩타이드의 고차 구조를 형성할 수 있으며 선택적 자기인식과정에 의하여 자신의 짝을 복제할 수 있는 능력을 부여하기도 한다.

수소결합은 최소 한 개의 수소 원자를 포함하고 상호작용에 기여하는 두 개의 분자 집단 간의 인력으로 정의할 수 있다. 수소결합은 두 개의 이원자(A, B) 사이에 위치하며(A-H···B), 그중 한 개의 원자는 수소 원자를 갖고 있어야 한다. 일반적으로 A-H의 결합 쌍극자의 전하와 양 B의 음전하 간의 정전기적 인력으로 고려할 수 있다. 보통, A-H는 '전자받개' 또는 '수소결합주개(hydrogen bond donor, 이하 D)'로, B는 '전자주개' 또는 '수소결합받개(hydrogen bond acceptor, 이하 A)'로 정의한다. 이러한 특성을 가진 수소결합은 방향성을 가진 여러 개의 분자배열을 통해 강한 결합력을 얻을 수 있다는 점에서 매력적이다.

수소결합을 할 수 있는 단분자들은 분자인식과정과 자기조립과정을 통하여 수 나노에서 수 마이크론 크기의 다양한 자기조립체 또는 초분자체(supramolecules)로 불리는 집합체(aggregates)를 형성할 수 있으며, 이들의 구조 및 전기, 전자, 물리, 화학적인 성질을 규명하려는 연구는 현대 유기화학 및 재료화학에서 가장 중요한 연구분야 중의 하나가 되고 있다.[5] 이러한 집합체는 단분자가 보유하지 못하는 복합기능과 단분자에서 구현할 수 없는 신기능을 제공하기 때문에 다양한 나노기술에 응용하려는 시도가 증대되고 있다.[1] 또한, 집합체를 구성하는 개별분자의 분자배향 및 미세구조에 따라 그 특성이 매우 다양하기 때문에 이 성질들을 제어하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나, 현실적으로 수소결합을 이용하여 초분자 자기조립체의 개발에 응용하기 위해서는 분자들의 합성이 용이하여 대량생산이 가능해야 할뿐만 아니라 분자들이 충분한 결합력과 방향성을 가지고 분자인식이 가능하여야 한다. 더 나아가 분자간의 수소결합이 선택적으로 일어날 수 있다면 더 많은 분야로의 응용이 가능할 것이다. 현재 다양한 종류의 분자들이 합성되고 있으며 수소결합의 결합력을 증가시키기 위하여 분자설계를 통하여 수소결합이 단분자에서 동시에 다중으로 형성할 수 있는 분자들에 대한 관심이 이 분야 연구의 핵심이다.[6] 현재까지 이러한 기본적인 필요조건을 일부 만족한 다중 수소결합 분자들로는 EW Meijer가 합성한 UPy(ureidopyrimidinone),[7] SC Zimmerman이 합성한 DeAp(deazapterin)와[8] UG(ureidoguanosine)[9] 등이 있다. 본 특집에서는 이러한 UPy, DeAP, UG 등의 4중 수소결합 분자들을 포함하는 다중 수소결합 분자들의 배열과 특성 및 이를 응용한 초분자 자기조립체에 대하여 살펴보고자 한다.



송인영
2009 인하대학교 고분자공학과(공학사)
2009~현재 포항공과대학교 화학공학과(석사과정)

박태호
1990 서강대학교 화학과(이학사)
1992 포항공과대학교 화학과(이학석사)
2004 케임브리지 대학교 화학과(이학박사)
2007 UIUC 화학과 박사후 연구원
2007~현재 포항공과대학교 화학공학과 조교수

Supramolecular Self-Assembly Using Arrays of Hydrogen-Bonds

포항공과대학교 화학공학과 (In Young Song and Taiho Park, Chemical Engineering, POSTECH, San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea) e-mail: taihopark@postech.ac.kr

2. 본론

2.1 전자주개(D)와 전자받개(A)의 배열

수소결합의 세기 또는 안정도는 열역학적인(thermodynamic) 항으로 Gibb's free energy인 ΔG 또는 평형상수인 $K(\mathrm{mol}^{-1})$로 표현할 수 있으며($\Delta G=RT\ln K$), 일반적으로 −12~−24 Kcal/mol^{-1} 정도이다. 수소결합의 세기는 다양한 인자에 의하여 영향을 받으며 가장 우선적으로 분자 내에 존재하는 수소결합의 수가 가장 중요하다. 일반적으로 2개의 수소결합을 가진 것이 1개의 수소결합을 가진 것보다 상대적으로 강하며, 3개의 수소결합을 가진 것은 2개의 수소결합을 가진 것보다 일반적으로 강하다. 이것은 DNA의 염기배열을 통해 쉽게 알 수 있다. **그림 1**에서 보듯이 **G--C** 결합이 **T--A** 결합보다 약 10^2~10^3 정도 강하다. 많은 연구자들이 수소결합의 세기를 정량화하려는 시도를 하였다. 최근에 Quinn과 Zimmerman은 256 종의 분자들에 대하여 실험 결과를 바탕으로 *ab initio* 계산을 수행하여 수소결합의 세기를 예측할 수 있는 다음 식을 제안하였다.[10] 식에서 사용한 변수들의 정의를 **표 1**에 나타내었다.

$$\Delta G^{\circ}_{298}=5.6+3.2n_{intra}-3.5n_{NH-N}-4.1n_{NH--O}-0.7n_{sec}-2.2n_{CH--O}$$

표 1. Variables Used in Multivariate Regression Analysis

Symbol	Variable
n_{intra}	intramolecular H−bonds broken before complexation
n_{NH-O}	intermolecular H−bonds formed between NH and C=O groups
n_{NH-N}	intermolecular H−bonds formed between NH and –N=groups
n_{CH-O}	intermolecular interactions between CH and C=O groups
n_{sec}	net secondary electrostatic interactions (attractive minus repulsive)
n_{RAHB}	resonance assisted H−bonds (cooperative H−bonds)
n_{rot}	number of unconstrained single bonds frozen in complex

식에서 보듯이 수소결합의 수가 항상 강한 결합을 보장하지는 않으며 다양한 인자들, 즉 분자의 배열, 분자의 안정도, 치환기의 크기 및 분자 내 수소결합 유무 등의 많은 것들이 실제적으로 수소결합의 세기에 영향을 미친다. **그림 1**에 보였듯이 2중 수소결합을 형성하는 분자들 **2 · 3**의 결합력은 3중 수소결합을 형성하는 분자들 **4 · 5**의 결합력보다 강하다. 이러한 예는 4중 수소결합에서도 볼 수 있다. 이것은 소위 Jorgensen에 의해 발견된 2차 정전기적 상호작용(secondary electrostatic interaction)에 의하여 그 결합력을 잃게 된다. 그러므로, 적절한 전자주개(D)와 전자받개(A)의 배열을 통하여 보다 효율적으로 안정한 결합을 유지할 수 있다. 예를 들면, DAD의 배열을 가지는 분자는 ADA 배열을 갖는 분자와 선택적으로 3중 수소결합을 형성한다. 그러나, 동일한 3중 결합을 형성하는 AAD 배열의 분자는 DDA 배열의 분자와 더 강한 결합을 형성한다. 즉, 작용기들의 친화성과 배열이 직선적 수소결합의 배열과 관련되어 안정성에 영향을 끼친다.

2.2 분자내 수소결합(Intra-molecular Hydrogen Bonds)

수소결합의 안정도에 영향을 주는 또 다른 인자는 분자 자체의 안정도이다. 대부분의 경우에 있어서 평면구조의 공액 분자들은 수소결합을 통하여 더욱 견고한 구조를 형성할 수 있다. 그러나, 공액 분자의 결합구조에서도 수소결합을 형성할 수 있는 작용기들은 회전이 가능할 수 있어, 이 결합에 대하여 회전을 하지 못하도록 분자내 수소결합도 유도하여 회전이 가능한 부분을 고정함으로써 수소결합의 안정도를 향상시킬 수 있다. 이러한 현상은 Etter에 의하여 상세히 설명되고 있다. 즉, 모든 강한 주개와 받개는 일반적으로 분자내 수소결합을 포함하며 분자내 수소결합이 6개의 고리모양을 형성할 수 있으면 더 안정하다. 가장 바람직한 분자간 수소결합은 수소결합 주개와 받개가 분자내 수소결합을 하여 일차적으로 안정화된 후에 분자간의 수소결합이 이루어 지는 것이다. 이와 함께 수소결합을 형성하는 원자에 인접한 위치에 회전력이 큰 분자가 위치하게 되면 상대적으로 수소결합

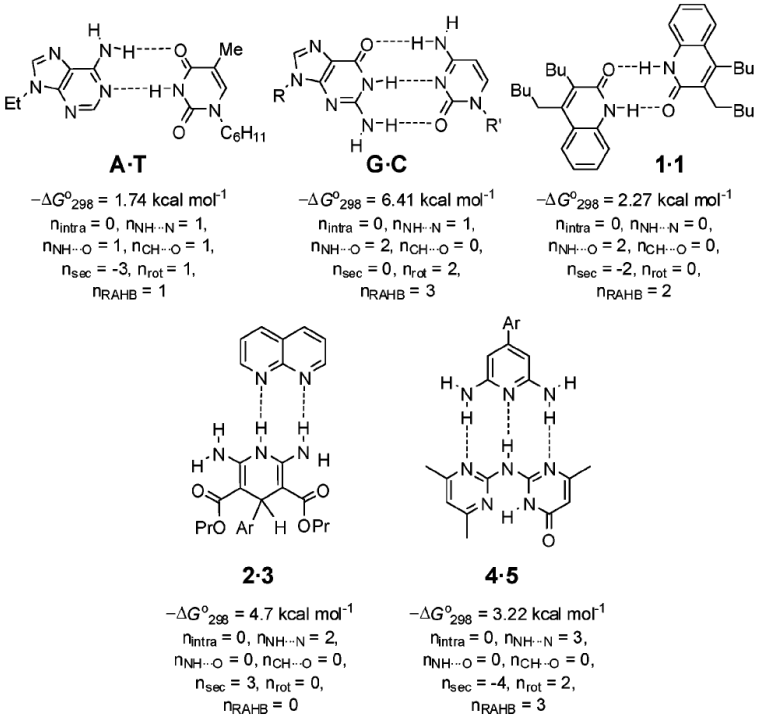


그림 1. 다양한 분자의 수소결합 세기 및 결합력에 영향을 주는 인자들(*J. Am. Chem. Soc.,* **129**, 934 (2007)).

력이 약화될 수 있다. 이러한 예들을 **그림 2**에 보였으며, 특히 분자내 수소결합에 의하여 안전화되어 동성이분자결합(self-dimerization)을 형성하는 분자들 **6**·**6**(DeAp--DeAp)[11] 및 **7**·**7**(UPy--Upy)은[12] 다른 분자들에 비하여 수소결합력이 월등이 우수함을 알 수 있다.

2.3 4중 수소결합 분자의 동성이분자 결합 및 토토머리즘(Tautomerism)[13]

그림 3에 보였듯이 분자 **6**(DeAp) 또는 **7**(UPy)과 같은 헤테로 공액분자는 토토머화를 유발할 수 있다. 그리고, 토토머들의 형태에 따라서 수소결합의 D와 A의 배열이 다양하게 변화할 수 있다. 구조가 상이한 토토머의 상대적인 양은 용매의 극성에 따라서 다르게 존재하지만, 용매의 극성에 따른 각각의 토토머들에 의하여 형성된 동성이분자 결합체의 수소결합력을 측정하는 것은 현실적으로 어렵다. DeAp에서는 2개의 DDAA의 배열이 존재하여 결과적으로 3개의 동성이분자 결합체가 존재한다. 또한, 3번째 토토머인 DADA 배열은 또 다른 동성이분자체를 형성한다. 그러나, 앞에서 설명하였듯이 DADA 배열은 2차 정전기적 상호작용에 의하여 결합력이 DDAA 배열에 비하여 상대적으로 약하다. 실제로 톨루엔이나 클로로포름에서 2~6% 이내의 농도로 존재한다. 또한, 4번째 토토머는 ADDA 배열을 갖게 되어 DAAD 배열을 갖는 화합물 **8**(diaminonaphthyridine, DAN)과 이성이분자 결합을 형성할 수 있다. 이와 유사하게 UPy도 토토머화 된다. UPy는 3가지 형태의 토토머를 갖고 있으며, 2개는 동성이분자 결합을 할 수 있는 AADD 배열과 DADA 배열로 앞서 DeAP의 경우와 마찬가지로 DADA 배열의 2차 정전기적 상호작용에 의한 결합력 감소로 DDAA 배열이 훨씬 더 강하다. 이성이분자 결합이 가능한 ADDA 형태는 DeAP와 마찬가지로 DAAD 배열을 갖는 화합물 **8**과 이성이분자 결합을 형성한다. 이성이분자 결합에 대하여는 **2.4**에서 상세히 기술하였다.

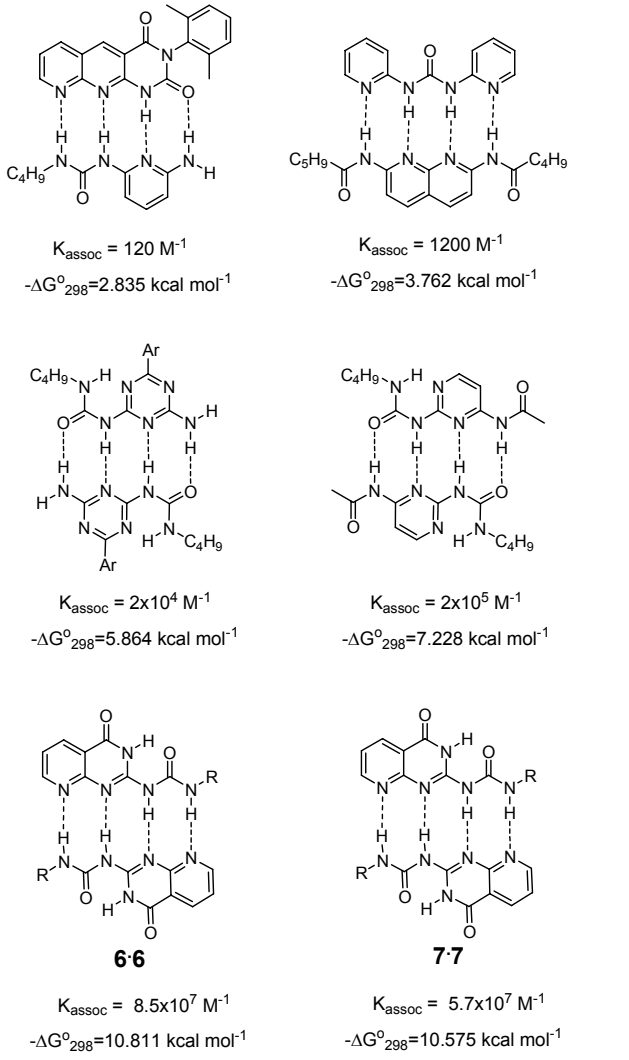


그림 2. 4중 수소결합을 형성할 수 있는 다양한 분자 구조 및 이들의 수소결합력.

2.4 4중 수소결합 분자의 이성이분자 결합(Hetero-complexation)

정렬도가 우수한 나노구조의 자기조립체를 제조하기 위한 필수조건은 수소결합이 가능한 이성 분자간의 분자인식 능력이 동성분자간의 분자이식 능력보다 우수해야 한다. 다양한 분자가 혼합되어 있을 때에 이성분자간 결합과 동성분자간 결합이 혼재한다면 정렬도가 낮아지게 된다. 즉, 우수한 분자인식 기능이 있는 분자들은 다른 분자의 방해에도 불구하고 강한 결합력을 유지할 수 있다. 이것을 고선택성(fidelity)이라고[14] 한다. 상기에서 언급하였듯이 DeAP와 UPy는 매우 강한 동성이분자 결합(AADD--DDAA)을 하는 동시에 DAAD 배열이 있는 DAN 분자를 첨가하면 AADD 배열이 ADDA 배열로 변형되어 이성이분자 4중 수소결합(ADDA--DAAD)을 형성한다. 이성이분자들의 결합력은 **그림 4(a)**에 보였듯이 이성질체가 많은 DeAP의 경우에 있어서 이성이분자 결합력은 K_{hetero}=5×10^5 M^{-1}로 동성이분자 결합력 K_{self}=8.5×10^7 M^{-1}에 비하여 약 100배 정도 약하다. 이성질체가 적은 UPy의 경우에는 이성이분자 결합력은 K_{hetero}=5×10^6 M^{-1}로 동성이분자 결합력 K_{self}=5.7×10^7 M^{-1}에 비하여 약 10배 정도 약하다. 즉, 이성이분자의 결합력이 더 우수한 분자를 개발하기 위해서는 동성이분자결합을 할 수 있는 토토머의 존재를 감소

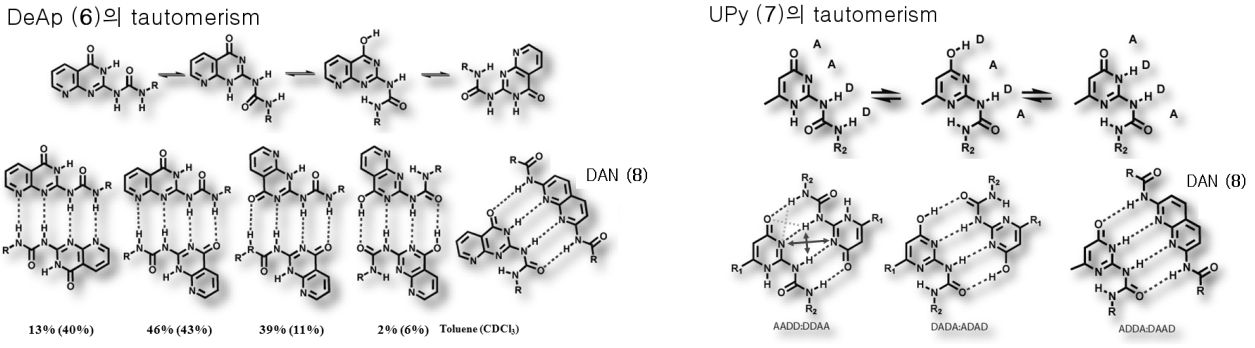


그림 3. 헤테로 공액분자인 **6**(DeAP)과 **7**(UPy)의 토토머화 과정 모식도.

시키거나 동성이분자 결합을 할 수 없는 새로운 분자가 요구된다. 이러한 접근은 실제로 Zimmerman에 의하여 실현되었다.[15]

그림 4(b)는 DeAP, UPy 및 새롭게 개발된 UG에서 가능한 토토머들의 상대적인 에너지들을 보여주고 있다. 실제로 DeAP의 토토머화에 있어서 에너지 장벽이 크지 않아서 여러 종류의 토토머가 존재할 수 있다. 특히, 동성이분자 결합력이 가장 우수한 DDAA 배열의 분자와 이성이분자 결합이 가능한 ADDA 배열의 토토머간의 에너지 차이는 DeAP보다 UPy에서 크다. 즉, UPy에서 이성이분자 결합이 가능한 DAN을 첨가하면 ADDA 배열로 더 손쉽게 변형이 가능하여 DeAP의 경우보다도 10배 이상의 이성이분자 수소결합력을 보여준다. 이러한 계산과 실험의 결과로부터 새롭게 합성된 UG의 경우에는 동성이분자 결합력이 가능한 DDAA 배열의 분자와 이성이분자 결합이 가능한 ADDA 배열의 토토머간의 에너지 차이가 매우 크기 때문에 특히 상온에서 DDAA 배열의 토토머로 존재할 가능성이 매우 작다. 그러므로, ADDA 배열이 있는 DAN을 첨가하면 UG는 안정한 DAAD 배열로 변형되어 고선택성이 있는 이성이분자 수소결합을 강하게 형성할 것으로 예측하였으며 실험적으로 증명하였다(**그림 5**).

NMR에 의한 수소결합력 측정 결과 UG에 의한 결합력은 K_{self}= 230 M^{-1}으로 앞의 DeAP나 UPy의 결합력에 비하여 매우 약하였다. 용액 상태에서 UG는 Vapor Pressure Osmometer 실험결과 Schrier가[16] 제시한 다중분자 이론식($K_{eq}=(X_s-X_e)/X_e^2$, 여기서, X_s는 용질의 농도, X_e는 용질의 유효농도)과 일치하였다. 즉, UG는 용액 상태에서 DeAP나 UPy의 DDAA 배열에 의한 4중 수소결합을 형성하는 것이 아니고 AA−−DD 배열에 의한 동성분자간 이성 수소결합(Hoogsteen hydrogen bond)을 한다. 즉, **그림 4**에서 보인 UG의 토토머 중 가장 낮은 에너지를 갖는 토토머가 존재하여 위에 언급한 동성분자간 이성 수소결합을 하고 있는 것을 증명하였다. 한편, 고체상태에서는 용액상태와 달리 농도가 진해짐에 따라 Hoogsteen 수소결합이 **그림 5(c)**와 같이 변형되어 고 정렬된 3차원 나선구조를 보임을 단분자 결정의 X-ray 실험으로 밝혔다. 이러한 3차원 나선구조를 이루는 각 구성단위의 3차원 구조는 **그림 5(b)**와 같은 상태를 유지함으로써 가능하다. 여기에 DAN을 첨가하게 되면, 용액상의 동성분자간 이성 수소결합력이 이성이분자 결합력에 비해 월등히 낮아 4중 수소결합을 갖는 ADDA 배열로 변형된다. 대부분의 이성이분자 수소결합체는 고선택성이 낮아서 분자간 화학 당량을 조절하지 못하는 경우에 혼합된 수소결합 형성물을 예상할 수 있다. 반면에 UG의 경우에는 소량의 DAN을 첨가하면 UG의 동성이분자 2중 수소결합체가 완전히 분해되고 DAN과 화학평형을 경쟁적으로 이루려고 하기 때문에 동성

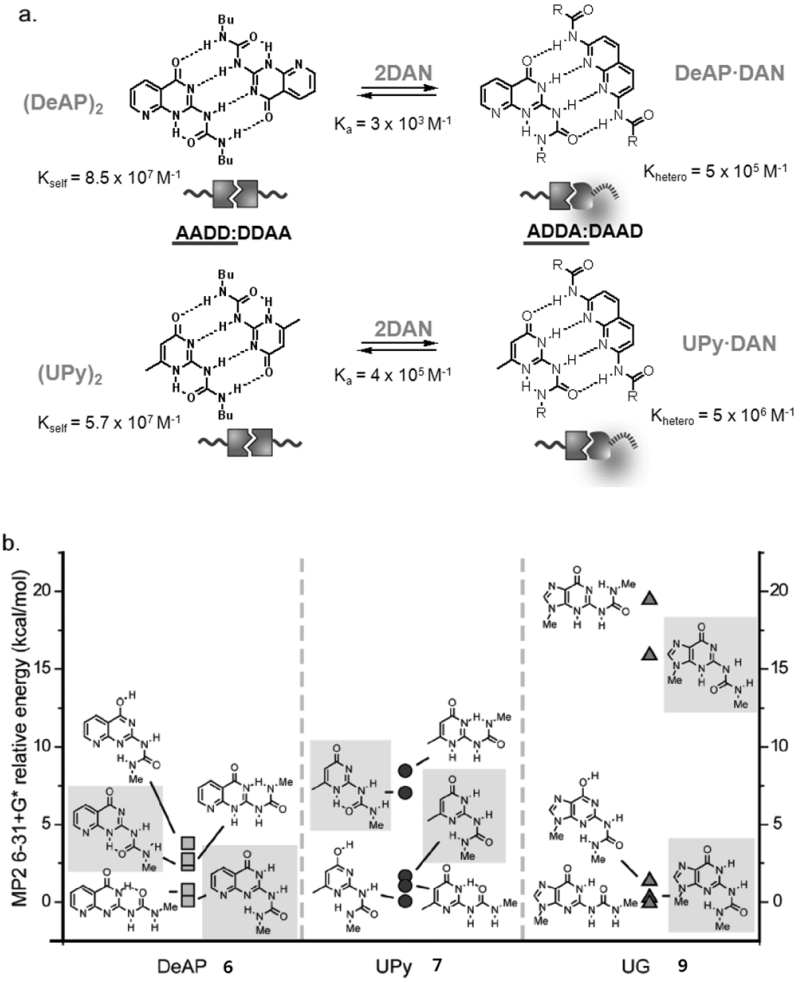


그림 4. (a) AADD 배열의 수소결합이 가능한 DeAP와 UPy의 동성이분자 결합에 이성이분자 결합이 가능한 DAN을 첨가할 때 생성되는 화학 평형 반응 및 반응 상수. (b) DeAP, UPy, UG에서 가능한 5개의 이성질체의 계산된 상대적 에너지 값의 비교(동성이분자 결합과 이성이분자 결합이 가능한 구조는 각각 박스로 표시함)(*J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 18133 (2005)).

이분자체가 존재하지 않게 된다. 즉, 화학 당량을 맞추지 않더라도 원하는 분자간의 집합체를 제조할 수 있다.

2.5 외부 자극에 반응하는 수소결합 분자들

토토머리즘은 빛이나 전기화학적인 외부자극에 의하여도 일어난다. 이러한 토토머리즘에 의하여 분자마다 수소결합이 가능한 구조로의 변형이 가능하다. 이와 관련된 몇 가지 예로써, 9,10-phenanthrenequinone와 urea의 수소결합,[17] flavins[18] 또는 1,8-naphthalimides과[19] 2,6-dipropylamidopyridine과의 수소결합, 그리고 상업적으로 가능하거나 약간 변형된 니트로벤젠 유도체와 ureas간의 수소결합이 있다(**그림 6**). 특히, urea와 니트로벤젠 유도체간의 수소결합의 경우 전기화학적인 자극에 잘 응답한다. 다이클로로메탄에서 urea와 산화된 형태의 4-니트로아닐린의 관계(K^{OX})는 1 M^{-1} 이하로 거의 결합력이 없지만, 환원된 라디칼 음이온(K^{RED})은 8×10^4 M^{-1} 정도의 결합력을 보여준다. 빛을 이용한 자극반응으로는 아조벤젠의 트랜스-시스 이성질화가 잘 알려져 있다. 또한, 1,8-naphthalimides는 강한 레이저 빛에 반응하여 분자구조가 변형된다. 이러한 분자들

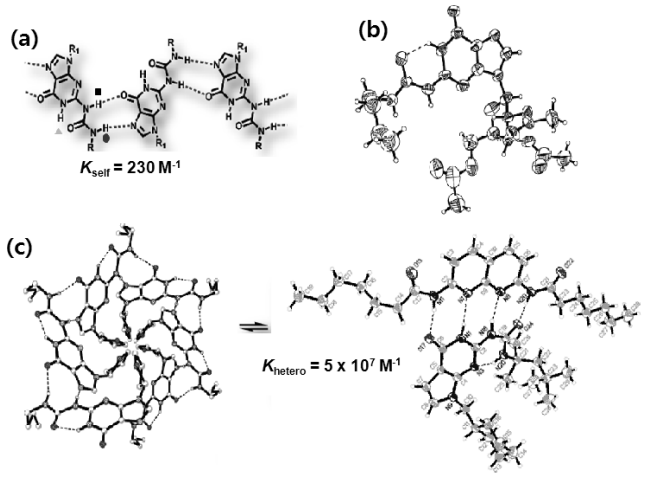


그림 5. (a) 용액상에서 Hoogsteen 수소결합에 의하여 형성된 UG의 집합체. (b) X-ray 분석에 의하여 결정된 고체상에서의 UG의 ORTEP 그림 (35% probability). (c) 고체상에서 무한대로 수소결합된 UG 나선구조와 UG-DAN 이성이분자 결정구조.

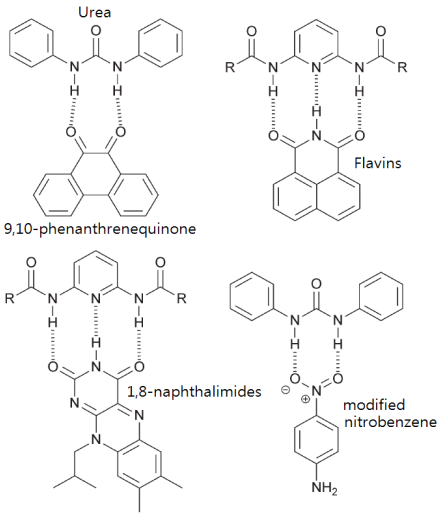


그림 6. 외부 자극에 의하여 수소결합력이 변화되는 분자들의 예.

은 향후에 다양한 나노 디바이스에 응용이 가능하리라 생각된다.

2.6 동성 이분자 다중 수소결합 분자를 이용한 고분자의 자기조립

수소결합을 이용하여 고분자의 주사슬을 만들거나 가교를 하는 많은 방법이 있다. Stadler은 우라졸 그룹을 폴리부타디엔에 붙여 수소결합의 분자인식을 이용하여 자기조립된 열가소성 플라스틱을 만든 연구를 수행하였다. 초기의 자기조립을 이용한 고분자의 합성은 수소결합력이 약한 단일 또는 2중 수소결합 물질을 단량체로 사용한 고분자로부터 초분자체를 제조하는 것으로 Kato와 Frechet에 의해 많이 연구되었다. 그 이후에는 Griffin에 이루어졌으며 단일 수소결합을 이용하여 초분자체를 구현하였다. 그러나, 수소결합력이 약한 분자들을 사용하였기 때문에 과량의 수소결합을 할 수 있는 분자를 사용하거나 농도가 낮은 조건에서는 수소결합에 의한 초분자체의 형성을 기대하기 어려웠다. 또한, 고분자의 물성이 수소결합 기능기를 보유하고 있지 않는 것과 확연히 다른 물성을 보이기도 하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 현실적인 방안은 강력한 다중 수소결합을 할 수 있는 단분자 수소결합 분자의 개발이다. 1993년에 Lehn에 의해 처음으로 초분자체 구현에 다중 수소결합의 배열이 사용된 후, Schubert, Weck, Stoddart, Gibson 등 많은 연구자들에 의해 다양한 형태의 자기조립 초분자체를 개발되었다. 특히, Meijer가 개발한 UPy는 이러한 요구에 충분히 부응할 정도로 강한 수소결합력을 보유하기 있기 때문에 많은 연구자들에 의하여 고분자의 자기조립체에 많이 응용되었다(**그림 7**). 1997년 Meijer는 실리콘 올리고머의 말단에 UPy를 도입하여 농도에 따라 초분자체의 분자량이 달라짐을 증명하였다. 이러한 초분자체는 또한 저온에서 고분자량의 실리콘 고분자가 갖는 특성을 보여주었으며 온도가 증가함에 따라 다시 올리고머의 특성을 보여주었다. 이러한 물성 변화는 기존의 실리콘 고분자에서는 기대하기 어려운 가역적 물성 변화로 Science에 보고되었다. 이후에 Coates와[20] Long은[21] 각각 UPy를 폴리에틸렌이나 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 곁사슬에 소량 도입하여 엘라스토머(elastomer) 또는 열가소성 수지의 블렌드를 제조하였다.

2.7 동성 이분자 다중 수소결합 분자를 이용한 3차원 나노구조체의 가역 평형

이전까지 UPy가 강력한 다중 수소결합을 형성하기 위해서는 수소결

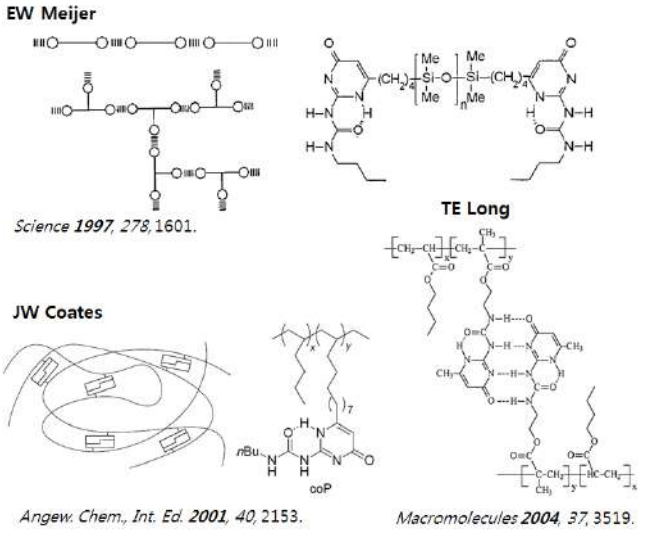


그림 7. 동성 이분자 다중 수소결합 분자가 도입된 고분자의 자기조립체의 예.

합을 방해하지 않는 조건, 즉 비수소제공 용매(aprotic solvent)나 비용매 상태를 필요로 하였다. 그러나, 새롭게 합성된 ureido-s-triazine는 수용성에서도 수소결합을 형성할 수 있어서 다양한 형태의 3차원 나노구조 초분자체의 제조가 물에서도 가능하다. **그림 8**에 보였듯이, 휘도성이 좋은 짝수의 알킬기 양 말단에 강력한 다중 수소결합을 형성할 수 있는 ureido-s-triazine를 도입하고, 벤젠에 다수의 친수성이 있는 penta(ethyleneoxide) 곁가지를 추가적으로 도입하면 solvophobical 효과에 의하여 소수성인 ureido-s-triazine의 수소결합이 촉진되어 올리고머가 고분자량의 초분자체를 형성한다. 또한, 방향족 고리 화합물이 수소결합을 형성하면 치환체의 평면 성질이 증가한다. 수소결합을 형성한 2개의 ureido-s-triazine은 마치 원형 디스크의 모양을 갖게 된다. 친수성 용매에서 평면 특성이 향상된 원형 디스크 사이의 π-π stacking은 결과적으로 3차원 기둥의 나노구조체를 형성할 수 있다. 이러한 방향족 단위들의 소수성 stacking은 5×10^{-4} 농도보다 낮을 때 일어나며, 미세구조를 형성한다. 그리고, 이것은 분자간 수소결합으로 더 높은 국부농도를 발생하게 한다. 그 이유는 분자간의 수소결합이 경쟁적으로 형성되는 물과의 수소결합으로부터 보호되기 때문이다. 이러한 정렬과정은 고분자의 나선형 자기조립을 10^{-4} 이상의 농도의 수용액상에서 가능하였다. 일부 키랄 곁가지를 도입한 ureido-s-triazine를 첨가하면 소위 "Sergeants and Soldiers" 현상에 의하여 3차원 나노구조체의 방향 특성을 제어할 수 있다.[22]

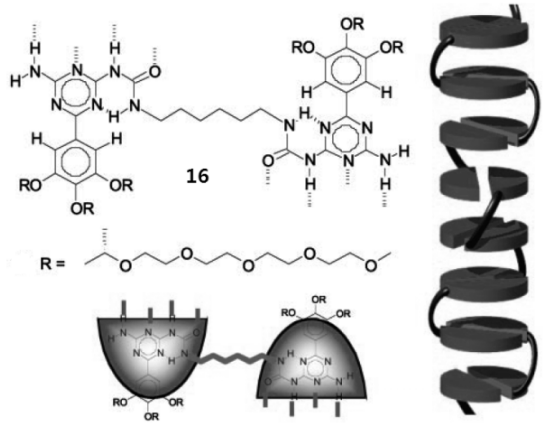


그림 8. 휘도성이 좋은 짝수의 알킬기 양 말단에 강력한 다중 수소결합을 형성할 수 있는 ureido-s-triazine를 도입함으로써 형성된 나선 기둥의 모식도(*PNAS*, **99**, 4977 (2002)).

방향족 화합물의 수소결합 결과 생성된 다이머(dimer)는 평면 특성이 향상되어 π-π stacking을 유도한다. 이러한 특성에 페닐렌에틸렌 곁가지를 도입한다면 이 곁가지가 가지는 π-π stacking 특성이 부가되어 더욱 다양한 가역적 3차원 나노 구조체의 제조가 가능하다. 이러한 연구 결과는 Meijer가 2006년에 Science에 발표하였다.[23] **그림 9**는 oligo(*p*-phenylenevinylene) 곁가지가 있는 동성 이분자 다중 수소결합과 덴드론의 도입을 통하여 온도에 따라 3차원 나노구조 초분자체의 형성을 보여주고 있다. 이때, 덴드론은 입체장애 효과를 주어 이러한 이분자체를 나선으로 배치하도록 도와준다. 수소결합은 온도에 대한 의존성이 매우 크다. UPy 단분자의 경우 약 80 ℃ 이상에서는 그 결합력이 매우 약화되어 자기조립체가 분해된다. Ureidotriazine의 경우에는 약 60 ℃ 부근에서 이러한 현상을 관찰할 수 있다. 334.4 K에서는 화합물 **10**은 단분자와 4중 수소결합을 형성한 다이머가 평형을 이루게 되고 온도를 낮출수록 4중 수소결합을 형성한 다이머의 농도가 증가한다. 328 K(T_e)에서는 약 15-20개의 다이머가 나선형으로 자기조립되어 3차원 구조를 형성하게 된다. 이온도가 핵생성(neucleation) 온도가 된다. 온도를 낮출수록 이러한 현상은 가속되어 3 ℃의 변화에서도 3차원 구조체의 크기는 2배 정도 증가하게 된다. 즉, 소량의 다이머들은 자기조립의 핵으로 작용한다. 온도를 305 K까지 낮추면 이러한 3차원 나선형 자기조립체는 410-470개의 단량체로 구성된 거대분자를 형성한다. 자기조립은 하이드로카본 용매에서 진행되며 하이드로카본 용매의 길이가 길어지면 소수성 분자간 인력이 증가하여 핵생성 온도(T_e)가 낮아진다. 이러한 결과는 가장 기본적으로는 DSC 및 CD 스펙트럼으로 관찰이 가능하다. DSC에서 흡열을 측정함으로써 자기조립체의 성장 및 전이현상을 관찰할 수 있고 이러한 온도에서 CD 스펙트럼을 측정하면 회전값의 변화를 얻을 수 있다.

2.8 이성 이분자 다중 수소결합 분자를 이용한 고분자의 자기조립 블렌드

Zimmerman이 합성한 UG는 자체 수소결합력이 매우 약한 반면에 DAN과의 이성 이분자 다중 수소결합력은 K=~10^{-7} M^{-1}로 매우 강력하다. 또한, 화학당량이 일치하지 않더라도 원하는 분자만의 복합체 형성이 선택적으로 가능하다. 이러한 결과를 바탕으로 Zimmerman

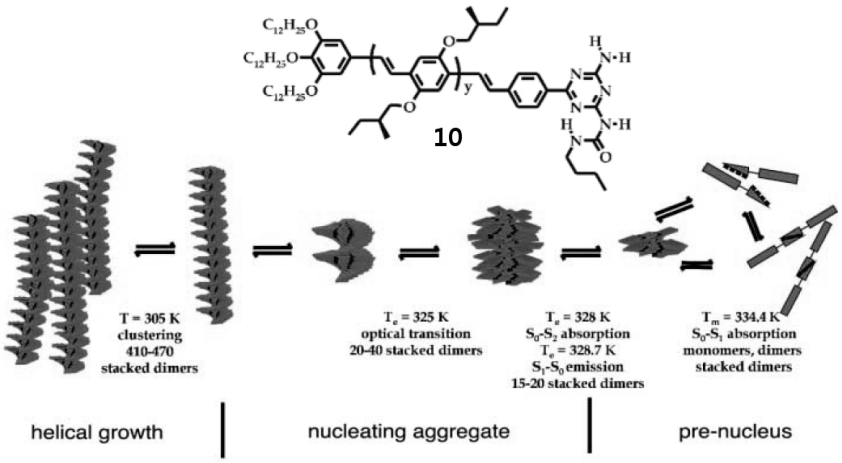


그림 9. OPV-4의 정렬된 자기조립 모식도(*Science*, **313**, 80 (2006)).

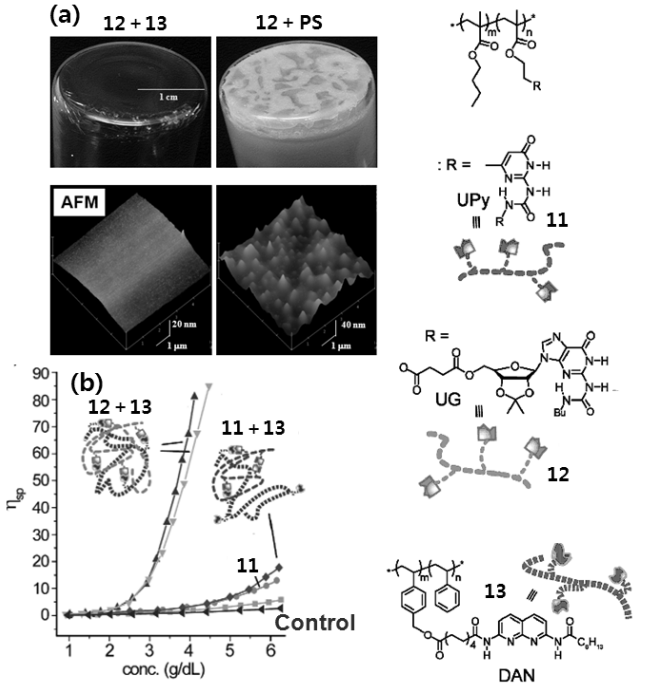


그림 10. (a) UG−PBMA/DAN−PS의 혼합물과 UG−PBMA/PS 혼합물의 상분리 사진 및 Tapping 모드로 측정한 UG−PBMA/DAN−PS의 혼합물과 UG−PBMA/PS 혼합물의 AFM 사진. (b) 다양한 고분자의 1:1 혼합물 농도 대 비점도 그래프(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11582 (2006)).

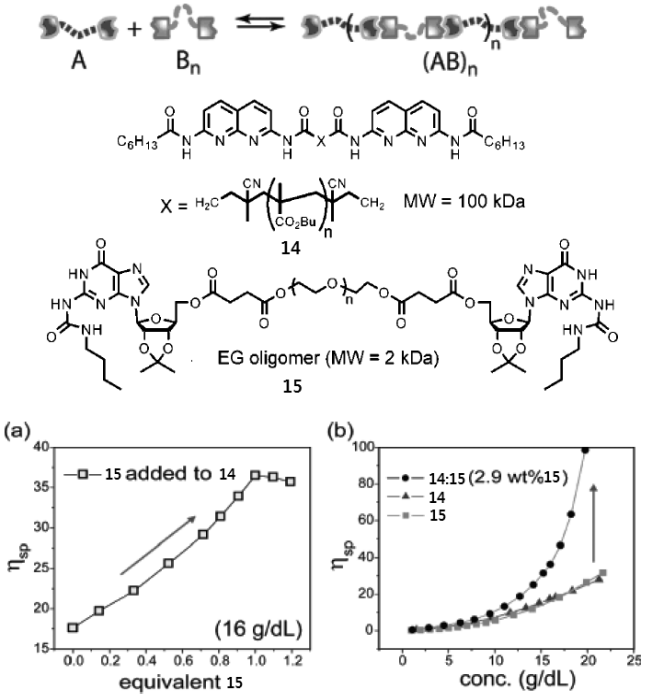


그림 11. 정렬된 교차−블록공중합체 모식도 및 UG와 DAN이 상용성이 없는 고분자 PBMA와 PEG의 말단에 도입된 고분자의 구조. (a) 26 ℃에서 화합물 **14**에 화합물 **15**을 첨가 시 몰분율 대 비점도 그래프. (b) 26 ℃에서 화합물 **14**에 화합물 **15**를 첨가 시 화합물 **14**과 **15** 각각에 대한 농도 대 비점도 비교 그래프(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13986 (2006)).

은 **그림 10**에 보인 바와 같이 상용성(miscibility)이 작은 PBMA와 PS에 각각 1−4 mol%의 UG와 DAN을 곁사슬에 도입하여 자기조립된 고분자 블렌드 초분자체를 제조하였다. 그러므로, 상용성이 작은 고분자 사이의 가교가 분자인식체인 UG와 DNA에 의하여 촉진되기 때문에 두 고분자는 분자 수준에서 잘 혼합된다. 이러한 결과는 **그림 10(a)**에 보였듯이 **12**와 **13** 고분자를 혼합하면 두 고분자의 상이 전혀 분리되지 않지만 DAN이 없는 PS를 사용하여 혼합하면 거시적으로 상이 완전히 분리된다. 이러한 결과는 나노 크기의 수준에서도 관찰된다. 고분자 **12**와 **13**의 혼합물의 어떠한 상분리도 AMF에서 관찰할 수 없지만 PS와 **12**의 혼합물에서는 약 μm 크기의 상분리가 관찰된다. 이러한 원리는 기존의 고분자 블렌드에서 상용화제(compatibilizer)의 역할을 수행할 수 있으며, 실제로 Zimmerman은 두 고분자의 비율을 변화시키면서 PS의 함량이 클수록 유리전이 온도가 증가하는 현상을 보고한 바 있다. 즉, 기존의 PS와 PBMA로부터 새로운 특성이 있는 고분자 재료를 제조할 수 있다. 고분자에서 이들의 결합력은 매우 강하기 때문에 용매의 흐름이 매우 강한 GPC column에서도 이들의 자기조립체가 분해되지 않았다. 이러한 실험 결과는 초분자체 형성의 직접적인 증거이다.[24]

12와 **13** 고분자를 혼합하여 형성된 초분자체의 성장 속도는 UG와 DAN이 얼마나 효율적으로 분자인식을 하여 수소결합을 형성할 수 있는가에 의하여 결정된다. 분자간 결합에 의해서만 초분자체의 크기는 성장할 수 있으며 크기가 커질수록 분자간 수소결합 생성 농도도 기하급수적으로 증가하게 된다. 반면에 분자내 수소결합을 형성하면 초분자체의 크기는 더 감소하고 분자간 수소결합의 농도가 감소하게 된다. **그림 10(b)**에서 보듯이 고분자 **12**와 **13**의 혼합물은 농도가 커질수록 점도가 급격히 증가한다. 이때, 점도는 생성된 초분자체의 크기와 비례한다. 즉, PBMA에 있는 UG와 PS에 있는 DAN이 매우 효율적으로 분자간 수소결합을 형성함을 의미한다. 반면에 UPy가 곁사슬에 도입된 고분자 **11**과 고분자 **13**의 혼합물에서는 점도의 증가가 매우 미미하다. 이것은 많은 양의 UPy가 PBMA 사슬내에서 분자간 자체 수소결합을 형성하기 때문에 초분자체의 성장에 기여하지 못하기 때문이다. 이러한 점도 변화는 고분자 **11**만을 사용하여 분자간 UPy−UPy 수소결합에 의한 초분자체 성장 속도와 일치한다. 즉, UPy는 DAN과의 고선택성이 부족하기 때문에 비록 Meijer, Coates, Long 등이 PMMA, PE 등의 한 고분자계에서 가교 연구를 발표하였지만 실제적으로 고분자 사이의 반발력이 있는 혼합도가 낮은 시스템에서는 적합하지 않는 수소결합 분자들임을 의미한다. 실제로 Zimmerman은 이러한 구체적인 증거들을 dynamic ^{1}H−NMR과 광산란(light scattering) 실험을 통하여 밝힌 바 있다.

또한, UG와 DAN이 상용성이 없는 고분자의 말단에 도입하면 완전한 교차−블록고분자 초분자체를 제조할 수 있다. 이러한 결과는 UPy를 사용하는 경우와 비교하여 UG만이 보일 수 있는 매우 특징적인 현상으로 상기에서 비교하였듯이 UPy는 DAN과의 고선택성이 낮기 때문에 교차−블록고분자 초분자체의 형성이 불가능하다. Zimmerman은 PBMA의 말단에 DAN을 도입하고 이와 비상용성 고분자인 PEG의 말단에 UG를 도입하여 실제로 완전한 교차−블록고분자 초분자체의 형성을 증명하였다(**그림 11**). DAN−PBMA−DAN(**14**) 용액에 UG−PEG− UG(**15**)를 첨가하면 동당량이 될때까지 점도가 증가한다. 이러한 현상은 초분자체가 계속적으로 성장함을 의미한다. 또한, 농도를 증가시킬수록 한 고분자의 점도 증가보다 더 빠르게 점도가 증가한다. 즉, 중합도가 빠르게 증가함을 의미한다. 이러한 교차−블록고

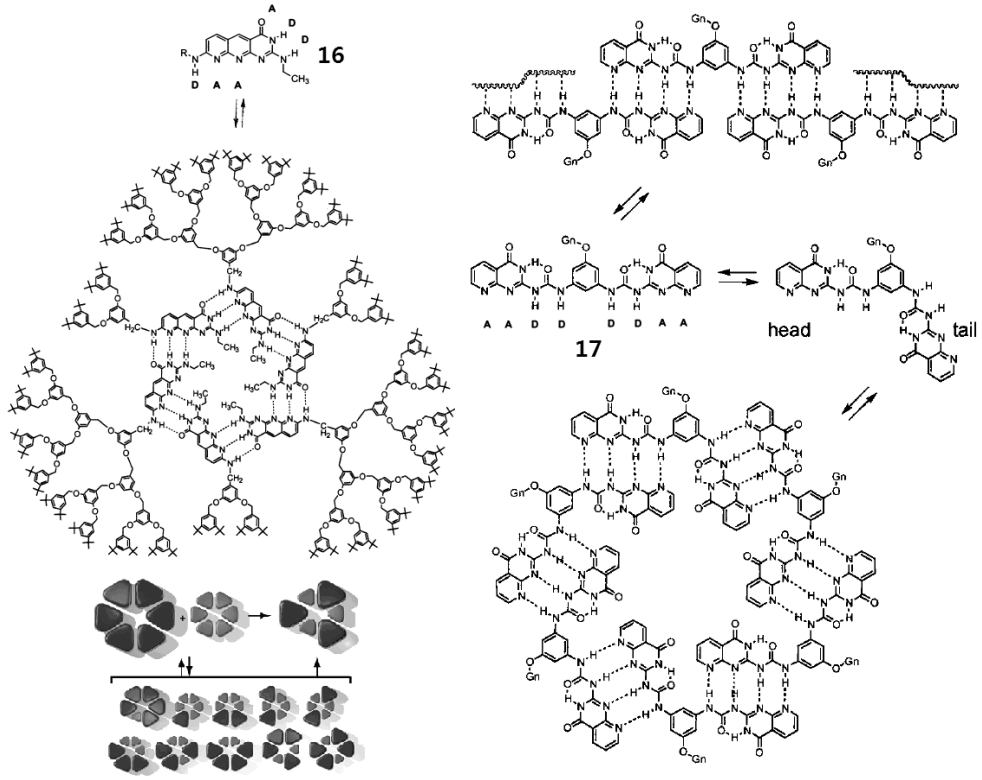


그림 12. 화합물 **16**과 화합물 **17**의 자기조립과정(*PNAS*, **99**, 5099 (2002). *J. Am. Chem. Soc.,* **124**, 13757 (2002)).

분자 초분자체는 온도가 유리전이 이상으로 높아지면 분리되고 다시 온도가 낮아지면 재결합하는 가역적 현상을 보인다.[9]

2.9 다중 수소결합 분자를 이용한 자기조립 초분자 덴드리머

상기 고분자의 초분자 형성에서 보였듯이 다중 수소결합을 형성할 수 있는 분자가 한 분자에 동시에 존재하여 복합체를 형성하면 그 수소결합의 안정도는 기하급수적으로 증가한다. 이러한 개념은 **그림 12**에 보였듯이 DAA와 ADD가 동시에 존재하는 화합물 **16**[25] 또는 AADD와 DDAA가 동시에 존재하는 화합물 **17**과[12] 같이 매우 안정한 초분자 구조체를 형성할 수 있다. 화합물 **16**에서는 DAA와 ADD의 수소결합 방향이 60°로 이미 결정되어 있어서 생성되는 초분자체는 분자 6개가 결합하여 총 6개의 3중 수소결합이 형성된 육각형이나 원형의 코어를 이룬다. 이러한 분자의 자기조립은 분자의 외각에 도입하는 치환체의 크기에 따라 열역학적인 다이나믹 운동을 진행하여 가장 안정한 나노 구조체를 형성한다. 크기가 작은 1세대 덴드리머가 치환된 분자와 크기가 큰 3세대 덴드리머가 치환된 분자를 동일한 양으로 혼합하면 960초 이내에 1세대와 3세대 덴드론이 교대로 위치하는 매우 균일한 나노 크기의 자기조립 초분자 덴드리머를 형성한다. 이러한 형성 과정은 GPC에 의하여 측정이 가능하다. 덴드리머의 크기가 다른 수소결합 분자를 혼합하면 분자량 분포는 시간이 지날수록 1에 근접하게 된다. 이것은 생성되는 자기조립 초분자 덴드리머의 크기가 일정하게 재배열함을 의미이다. 이러한 자기조립 초분자 덴드리머는 수소결합의 안정도가 매우 크기 때문에 그 농도가 10^{-6} M^{-1}의 농도에서도 자기조립된 원형의 구조를 완벽하게 유지할 수 있다. 이와 유사하게 AADD와 DDAA가 동시에 존재하는 화합물 **17**에서는 분자간 회전이 가능하여 수소결합을 형성할 수 있는 부분이 모두 한쪽 방향으로 배열될 수 있다. 이러한 경우에는 직선 형태의 초분자 자기조립체가 형성되지만 이러한 초분자 자기조립체는 농도 의존도가 크다. 직선형의 분자는 회전에 의하여 2개의 AADD가 head−to−tail 형태로 변형이 될 수 있다. 이러한 형태는 앞의 ADD−DAA 분자와 매우 유사한 평형을 이루게 되어 매우 안정한 원형의 자기조립 초분자 덴드리머를 형성할 수 있다.

3. 결론

분자인식과 자기조립을 동시에 수행할 수 있는 모티프(motif)로써 분명히 수소결합을 이용하는 방법은 매우 매력적이다. 생체 내에 있는 분자들의 구조와 기능으로부터 고무되어 많은 합성 분자들이 제조되었다. 실제로 이러한 합성 분자들은 분자인식 정보를 전달하고 저장하는 역할뿐만 아니라 자기조립 과정을 통하여 단분자에서 구현할 수 없는 신기능을 제공하고 있기 때문에 향후 많은 연구를 필요로 하는 분야이다. 레고(Lego®)로 다양한 구조의 사물을 제조하고 용이하게 변형할 수 있듯이 수소결합 분자들은 이러한 역할을 수행할 수 있는 이상적인 레고 블럭이다. 그러나, 현재 합성된 여러 수소결합 모티프를 보면 상당한 수준의 합성기술이 필수적으로 요구되고 있으며 아직까지 자연계의 대표적인 초분자 자기조립체인 DNA와 같은 수준의 초분자체의 개발은 요원하다. 수소결합을 이용한 초분자 자기조립체를 산업에 응용하기 위해서는 분자들의 합성이 용이하여 대량생산이 가능해야 할뿐만 아니라 분자들이 충분한 결합력과 방향성을 확보해야만 한다. 본 특집에서 소개하였듯이 현재 다양한 종류의 분자들이 합성되고 있으며 수소결합의 결합력을 증가시키기 위하여 분자설계를 통하여 수소결합이 단분자에서 동시에 다중으로 형성할 수 있는 분자들이 더욱 연구된다면 향후에 더 많은 응용이 가능하리라 생각된다.

참고문헌

1. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science*, **290**, 2126 (2000).
2. J. L. Sessler and J. Jayawickramarajah, *Chem. Commun.,* 1939 (2005).
3. B. H. Ye, M. L. Tong, and X. M. Chen, *Coord. Chem. Rev.,* **249**, 545 (2005).
4. J. H. Ryu, J. Bae, and M. Lee, *Macromolecules*, **38**, 2050 (2005).
5. S. Sivakova and S. J. Rowan, *Chem. Soc. Rev.,* **34**, 9 (2005).
6. A. J. Wilson, *Soft Mater.*, **3**, 409 (2007).
7. F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6761 (1998).
8. P. S. Corbin and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9710 (1998).
9. T. Park and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.,* **128**, 13986 (2006).
10. J. R. Quinn, S. C. Zimmerman, J. E. Del Bene, and I. Shavitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 934 (2007).
11. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, and E. W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997).
12. P. S. Corbin, L. J. Lawless, Z. Li, Y. Ma, M. J. Witmer, and S. C. Zimmerman, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.,* **99**, 5099 (2002).
13. V. G. H. Lafitte, A. E. Aliev, H. C. Hailes, K. Bala, and P. Golding, *J. Org. Chem.*, **70**, 2701 (2005).
14. E. M. Todd, J. R. Quinn, T. Park, and S. C. Zimmerman, *Isr. J. Chem.,* **45**, 381 (2005).
15. T. Park, E. M. Todd, S. Nakashima, and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 18133 (2005).
16. E. E. Schrier, *J. Chem. Edu.*, **45**, 176 (1968).
17. Y. Ge, R. Lilienthal, and D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.,* **118**, 3976 (1996).
18. Y.-M. Legrand, M. Gray, G. Cooke, and V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 15789 (2003).
19. R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, and V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10863 (1997).
20. L. R. Rieth, R. F. Eaton, and G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2153 (2001).
21. K. Yamaguchi, J. R. Lizotte, D. M. Hercules, M. J. Vergne, and T. E. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8599 (2002).
22. L. Brunsveld, J. A. J. M. Vekemans, J. H. K. K. Hirschberg, R. P. Sijbesma, and E. W. Meijer, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.,* **99**, 4977 (2002).
23. P. Jonkheijm, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, and E. W. Meijer, *Science*, **313**, 80 (2006).
24. T. Park and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11582 (2006).
25. Y. Ma, S. V. Kolotuchin, and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.,* **124**, 13757 (2002).