

사이클로덱스트린-염료 로택산

Cyclodextrin-dye Rotaxanes

박종승 | Jong Seung Park

Department of Textile Industry, Department of Organic Material and Ploymer Engineering,
Dong-A University, 37 Nakdong-Daero, 550 Beon-gil, Saha-gu, Busan 604-714, Korea
E-mail: jongpark@dau.ac.kr

1. 서론

초분자 화합물(supramolecular complex)은 구성 성분들이 공유결합이 아닌 다른 분자 간 상호 작용으로 형성하게 되는데, 이중 많은 것들은 호스트-게스트 상호작용(host-guest interaction)에 기반을 두고 있다.¹ 호스트 물질(cavitand)로는 사이클로덱스트린(cyclodextrin), 쿠커비투릴(cucurbituril), 칼릭시아렌(calixarene) 등이 사용된다. 이중 사이클로덱스트린(cyclodextrin)은 분자 구조 내에 소수성을 지니는 캐비티(cavity)를 가지고 있는데, 게스트 물질이 존재하면 비공유결합에 의해 콤플렉스를 형성하여 게스트의 물리적, 화학적, 생물학적 물성이 변경되게 된다(그림 1).² 또한, 사이클로덱스트린은 1) 친환경적이고, 2) 쉽게 구할 수 있으며 가격이 저렴하고, 3) 독성이 없어서 제약, 음식, 화장품에도 사용이 가능한 이점을 가지고 있다.

사이클로덱스트린은 환형 올리고사카라이드로서, 일반적으로 글루코스 단위의 개수에 따라서 α -사이클로덱스트린(α -CD, 6글루코스), β -사이클로덱스트린(β -CD, 7글루코스), γ -사이클로덱스트린(γ -CD, 8글루코스)으로 분류된다. 이들은 높은 결정성을 지니며, 습기를 흡수하지 않는 원환체 구조를 가지고 있다. 이들이 가지는 물리적인 성질을 정리하면 다음과 같다(표 1).³

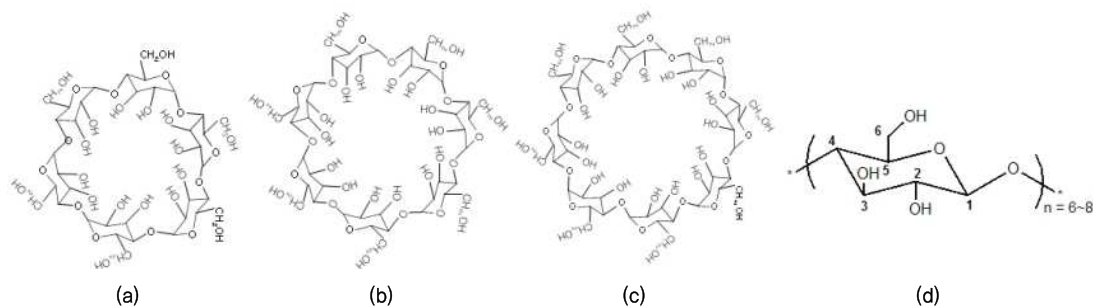
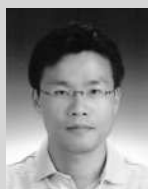


그림 1. Chemical structures of (a) α -cyclodextrin, (b) β -cyclodextrin and (c) γ -cyclodextrin. Glycoside α -1,4 bond is shown in (d). Adapted from ref. 2 with permission.

Author



박종승

1994 서울대학교 섬유고분자공학과 학사
1996 서울대학교 섬유고분자공학과 석사
1996-2001 SK 케미칼 제1연구소 선임연구원
2001-2006 Georgia Institute of Technology 박사, 박사후연구원
2006-2009 제일모직 디스플레이소재연구소 수석연구원
2009-현재 동아대학교 섬유산업학과/유기재료고분자공학과 조교수

표 1. Some Physical Properties of the Cyclodextrins, Heights are 7.9 – 8.0 Å. Adapted from ref. 3 with Permission

Property	α -CD	β -CD	γ -CD
Number of glucose units	6	7	8
Molecular weight	972	1135	1297
Water solubility (g/100ml, 25°C)	14.5	1.85	23.0
$[\alpha]_D^{25}$	150.5 $\pm$ 0.5	162.5 $\pm$ 0.5	177.4 $\pm$ 0.5
Diameter (Å)	Cavity	6.0 – 6.4	7.5 – 8.3
	External	15.4 $\pm$ 0.4	17.5 $\pm$ 0.4
Approx. volume of cavity (Å ³)	174	262	427
Approx. cavity volume in 1 mol CD (ml)	104	157	256
$\Delta H^{\circ}(\text{solution})$ (kcal mol ⁻¹)	7.67	8.31	7.73
$\Delta S^{\circ}(\text{solution})$ (kcal mol ⁻¹)	13.8	11.7	14.7

* $[\alpha]_D^{25}$ is specific rotation of sodium D line at 25°C.

원뿔 외형을 가지며, 글루코스 단위의 갯수에 따라 캐비티 크기는 달라지지만 높이는 동일하다(7.9 – 8.0 Å). 캐비티 크기에 따라 물리적인 성질에 있어 일정한 경향을 보이지만, 물에 대한 용해도는 예외적인 성질을 가진다. 홀수의 글루코스로 구성되어 있는 β -사이클로덱스트린은 다른 사이클로덱스트린에 비해서 물에 대한 용해성이 매우 낮는데, 이는 분자 내 수소결합과 연관되는 것으로 설명되지만, 정확한 원인에 대해서는 여전히 많은 논란이 있다.

사이클로덱스트린에 기반한 포접 화합물(inclusion complex)을 형성하는 기전력은 정전기적 상호작용(electrostatic interaction), 반데르발스 상호작용(van der Waals interaction), 소수 상호작용(hydrophobic interaction), 수소결합(hydrogen bonding), 엔탈피-엔트로피 작용(enthalpy-entropy compensation) 등

이 제시되고 있다.⁴⁻⁸ 이러한 거대분자 구조체를 형성하는데는 한가지 이상의 기전력이 복합적으로 작용하지만, 일반적으로 반데르발스 상호작용과 수소결합이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 친수성을 가지는 사이클로덱스트린의 특성으로 인해 대부분의 포접화합물은 수용액에서 다양한 형태의 콤플렉스 architecture를 형성할 수 있는데 이를 도식으로 간단히 나타내면 다음과 같다(그림 2).⁹

로택산(rotaxane)은 아령 모양(dumbbell-like shape)을 가지는 초분자 구조의 일종으로, 환형 분자 내부에 삽입된 선형 분자 양 말단에 별키한 화합물을 반응시켜서 형성된다(그림 3).^{10,11} 로택산 구조는 일반적으로 화학 반응을 통해 완성되는데, 구조가 형성되면 삽입된 선형 분자는 빠져 나오지 못하기 때문에, 비록 공유 결합이 존재하지 않지만 물리적인 제약으로 인해 선형 분자와 환형 분자는 하나의 분자처럼 행동하게 된다. 다양한 화학구조를 가지는 선형 분자가 사용되어 왔는데, 특히 높은 선형성을 가지는 염료 또는 전도성 고분자가 사이클로덱스트린의 내부 캐비티(inner cavity)에 갇히게 되면 독특한 물리적, 분광학적 양상을 나타내게 된다. 사이클로덱스트린에 기반한 고분자 로택산의 합성도 가능하며, 이는 주로 3가지 방법으로 적용

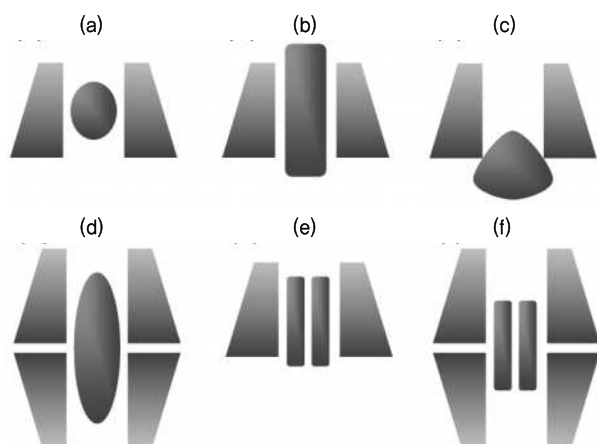


그림 2. Topology of cyclodextrin inclusion complexes: (a) complete, (b) axial, (c) partial, (d) sandwich-type, (e) 1:2, (f) 2:2 inclusion complexes. Adapted from ref. 9 with permission.

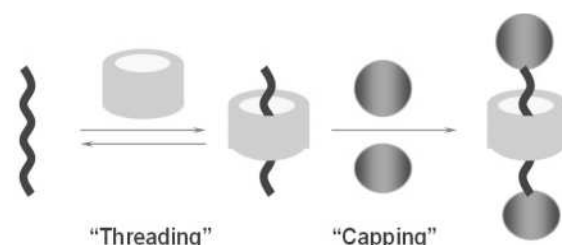


그림 3. Rotaxane formation via threading and capping. Adapted from ref. 9 with permission.

된다: threading, slipping, 또는 inclusion polymerization (그림 4).¹² 이 중에서 고분자 유사로택산(polypseudorotaxane)을 합성하는데 threading 기법이 유용한 반면에, 전도성 고분자 로택산을 합성하는데 Suzuki 커플링에 기반한 inclusion polymerization 방법이 가장 널리 적용되고 있다.

본 특집에서는 사이클로덱스트린에 기반한 다양한 초분자 화합물에 대한 최근 연구 내용을 중심으로 소개하고자 한다. 제한된 지면으로 인해 사이클로덱스트린-염료 포접 화합물 및 이에 기반한 로택산을 집중 소개할 예정이다. 먼저 단분자 염료에 기반한 염료 로택산에 대해 소개한 다음, 염료의 개념을 전도성 고분자까지 확장하여 전도성 고분자 로택산에 대한 연구를 소개하고자 한다. 특히, 염료나 전도성 고분자가 발현하는 물리적, 광학적 특성과 이들을 활용한 신규 응용사례를 중심으로 살펴보고자 한다. 또한, 최근 많은 관심을 받고 있는 카본나노 소재와의 초분자 구조체 형성에 대한 연구에 대해 소개하고, 나노 전자 소자에 적용한 연구에 대해 간단히 다루고자 한다.

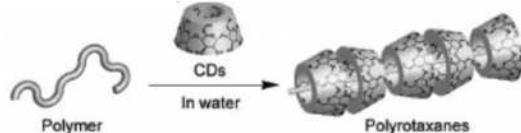
2. 로택산의 합성, 분석 및 응용

(Preparation, Characterization, and Application of Rotaxanes)

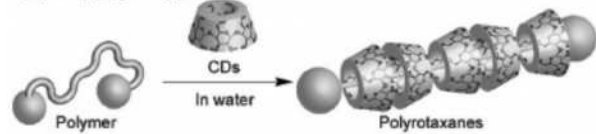
2.1. 염료 로택산(Dye Rotaxane)

다양한 구조를 가지는 아조염료 로택산이 합성되었는데,

(a) "Threading" approach



(b) "Slippage" approach



(c) "Inclusion polymerization" approach

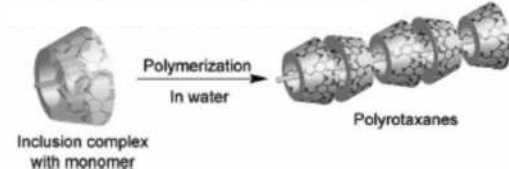


그림 4. Schematic illustration of construction of polyrotaxanes incorporating cyclodextrins. Adapted from ref. 12 with permission.

이때 cyclophane과 사이클로덱스트린 등이 호스트 물질로 사용되었다.¹³ 합성이 끝난 다음 로택산 형성에 참여하지 않은 염료 분자와 원환체 분자를 제거하기 위한 정제법이 제안되었으며, 합성된 염료 로택산의 결정 구조가 최초로 제안되기도 하였다.¹⁴ 아조염료 [3]로택산 분자는 2,3-dimethylphenol을 커플러로 사용하면 합성할 수 있는데, 이때 2,3-rim이 바깥쪽으로 향하는 입체이성질체의 비율이 다른 것들에 비해 월등히 높다는 점이 특징적이다.¹⁵ 염료 로택산은 섬유와 높은 반응성을 유지하면서도 염료의 발색단 성분을 안정적으로 보호할 수 있다는 점에서 이점이 있다. Chlorotrizaine기를 가지는 아조염료 로택산을 사용하여 셀룰로오즈 섬유를 염색한 경우, 높은 염색성을 발휘하면서도 표백에 대한 내성이 현저히 향상되는 것을 볼 수 있다.¹⁶ 또한, 이 연구는 그램 단위의 대량으로 염료 로택산을 제조할 수 있는 합성법을 제시한 최초의 논문으로 상업적인 응용성을 실현했다는 점에서 큰 의의가 있다.

연속된 켄주게이션 구조를 가지는 cyanine 염료는 사이클로덱스트린과 로택산 구조를 형성할 경우, 형광 효율과 광 안정성이 매우 향상된다. 사이클로덱스트린 내부에 둘러싸인 발색단의 자유도가 저하되기 때문에 형광 효율은 향상되고 흡수와 발광 스펙트럼에 있어서 적색 이동을 나타낸다.¹⁷ 또한 발색단을 둘러싼 사이클로덱스트린이 방패 역할을 하기 때문에 cyanine 염료와 singlet 산소와의 반응속도를 감소시켜서 염료의 광 안정성이 향상된다.¹⁸ 또한, cyanine 염료는 가역적인 redox process를 가능하게 하므로 키네틱 안정성도 향상된다. 이러한 결과는 로택산의 형성이 여기된 발색단 뿐 아니라 산화/환원된 발색단을 보호한다는 점에서 중요한 의미를 가진다.¹⁹ 그러나 cyanine 염료 로택산은 반응 수율이 매우 낮고, 로택산 분자를 분리 정제하기가 매우 어렵다는 단점이 있다.

Stilbene 및 tolan 로택산을 비교적 높은 수율로 합성할 수 있는데(그림 5(a)), 이때 사이클로덱스트린은 여기된 상태에서 발색단의 자유도를 제약함으로써, 발색단의 nonradiative decay를 감소하고 외부 quencher의 접근을 막는 역할을 하게 된다.²⁰ 이 연구에는 palladium 촉매를 사용한 Suzuki 커플링이 최초로 적용되었는데, 향후 소개될 전도성 고분자 로택산을 합성하는데 요긴하게 이용된다. 사이클로덱스트린을 포함하는 로택산 화합물을 제조하는 신규 합성법에 대한 연구가 지속적으로 진행되었는데, 그 중 Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara 반응은 삼중결합을 가지는 acetylene 기반의 형광 염료 로택산을 높은 수율로 합성할 수 있다는 점에 중요하다

(그림 5(b)).²¹ 상기 합성법을 사용한 최초의 acetylene dye rot Axane이 보고된 바 있는데, 합성된 acetylene dye rotaxane은 형광 quenching을 억제하는 효과가 크고, 다양한 중금속 이온의 검출에 효과적으로 사용될 수 있음이 증명된 바 있다. 더 나아가 동일한 합성 scheme을 적용하여 사이클로덱스트린 로택산을 고상에서 합성할 수도 있다. 사이클로덱스트린의 head-to-tail 입체규칙성을 가지는 [3]로택산 구조체를 고상합성하였으며, TiO₂필름 위에 부착되는 anchoring기의 종류에 따라 합성되는 로택산의 밀도를 조절할 수 있다.²² 이와 같은 합성 기법들은 로택산의 길이와 정렬 순서를 조절할 수 있는데, 펩타이드 또는 올리고펩타이드 등의 선형 바이오 화합물을 제조하는데 유용하게 적용될 수 있다는 점에서 그 의의가 크다. 또한, 요오드화 아릴 화합물 말단에 존재하는 반응기의 구조를 적절하게 도입하면 Heck-Cassar-Sonogashira

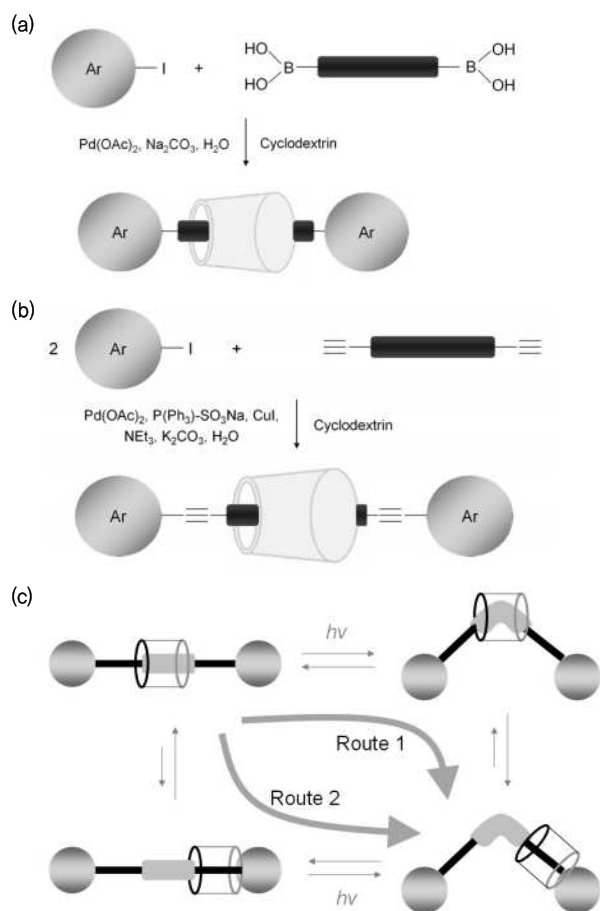


그림 5. Synthetic schemes for the synthesis of fluorescent dye rotaxane using (a) Suzuki coupling, (b) Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara reaction, (c) photoisomerization mechanism for rotaxane structure, Adapted from ref. 20, 21, 23 with permission.

-Hagihara 반응과 Suzuki 커플링을 선택적으로 도입할 수 있으며 이는 다양한 종류의 *p*-conjugated 올리고머의 제조를 가능하게 한다. 또한, 조사하는 광의 파장을 조절하면 삽입된 발색단의 E/Z photoisomerization을 발생하는데 사이클로덱스트린의 shuttling을 유도할 수 있다(그림 5(c)).²³

Thiophene 구조에 기반한 고분자 및 올리고머는 반도체 소자 및 발광다이오드 등 나노전자소자에 유용하게 사용될 수 있으며, 이들을 기반으로 한 로택산의 합성이 제안되고 있다. 반응에 참여하는 사이클로덱스트린의 개수와 체인의 길이에 따라 [2]로택산 및 [3]로택산 구조를 완벽하게 제어하였으며, 형광 효율의 향상 및 수용해성의 증대 등 로택산이 가지는 이점을 제시하였다.²⁴ 특히, 사이클로덱스트린을 벌기한 stopper로 사용하였는데, 이들은 분자인식에도 유용하게 사용될 수 있다. STM 측정에 의하면 사이클로덱스트린의 존재에 의해 thiophene 로택산 중앙부의 높이가 가장 뚜렷하게 보이고, 이로 인해 인접 분자간에 발생하는 상호작용이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다(그림 6).²⁵

2.2. 전도성 고분자 로택산(Polyrotaxane of Conjugated Polymer)

새로운 전도성 고분자에 대한 합성 및 물성 연구는 활발히 진행되어 왔으며, 현재 높은 발광 효율과 전하이동 특성을 발휘하는 새로운 고분자 구조가 계속 제안되고 있다. 이들은 발광다이오드, 센서, 레이저 등에 다양하게 적용될 수 있다. 고

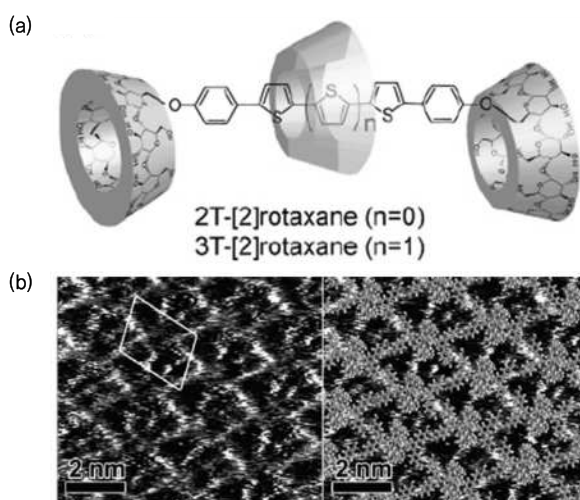


그림 6. (a) Preparation of oligothiophene-based rotaxane with the end stopper of β -cyclodextrins, (b) its STM images along with superimposed CPK molecular model, Adapted from ref. 24, 25 with permission.

분자 발광소자(polymer light-emitting device)는 성형이 비교적 자유롭고 용액공정에 적용 가능한 이점으로 인해 주목을 받고 있다. 고분자 발광소자가 최적의 소자특성을 발휘하기 위해서는 전도성 고분자가 높은 전자 및 정공 이동도를 가져야 하며, 동시에 여기 상태에서 광자로의 전환 효율이 높아야 한다(그림 7).²⁶ 높은 이동도를 가지기 위해서는 고분자 체인 간 interaction이 많아야 하지만, 이 경우 평면성 및 강직성이 높은 전도성 고분자는 face-to-face stacking을 일으켜서 발광 효율에 나쁜 영향을 미치게 된다.^{27,28}

전도성 고분자가 발휘하는 이동도 및 발광 효율을 최적수준으로 유지하기 위해서 전도성 고분자와 사이클로텍스트린과의 폴리로텍산 구조를 형성하고, insulated molecular wire (IMW)를 합성한 연구가 제안되었다(그림 8).²⁹ 사이클

로텍스트린에 의해 전도성 고분자 주쇄 간의 상호 작용이 억제되어 적절한 발광 효율을 유지하면서도, 여전히 전하이동이 일어나는 거리를 유지할 수 있다. 또한 사이클로텍스트린이 고분자의 외곽에 존재하면 주쇄를 보호하는 역할을 하기 때문에 전도성 고분자의 안정성이 크게 향상된다.

전도성 고분자로 구성된 최초의 고분자 로텍산은 cyclophane macrocycle을 사용하여 합성되었는데, 고분자 주쇄의 quenching 효과를 방해하고 여기 상태의 키네틱 안정성을 향상시켜 발광 강도가 향상되는 것으로 보고되었다.³⁰ 그러나 [3]로텍산 이상의 고분자 로텍산을 제조하지 못했으며, 이는 unthreading, aggregation, precipitation 등 합성과정에서 발생하는 피할 수 없는 여러가지 문제점에 기인한 것으로 파악된다.³¹ 진정한 의미의 고분자 로텍산은 사이클로텍스트린을 호스트 물질로

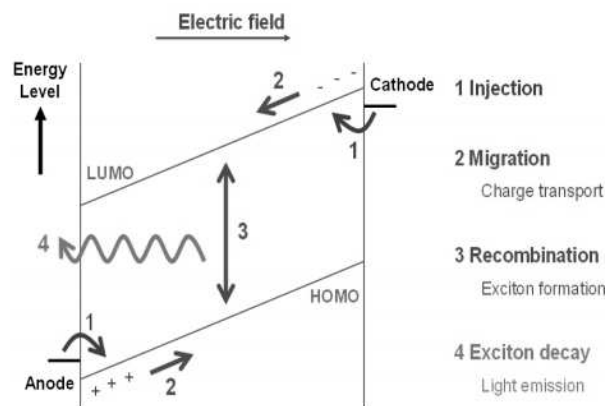


그림 7. Device operation of polymer light-emitting devices(PLEDs). Adapted from ref. 26 with permission.

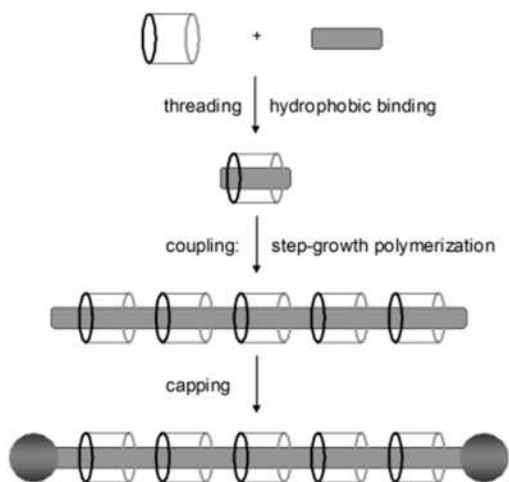


그림 8. Synthesis of an insulated molecular wire. Adapted from ref. 29 with permission.

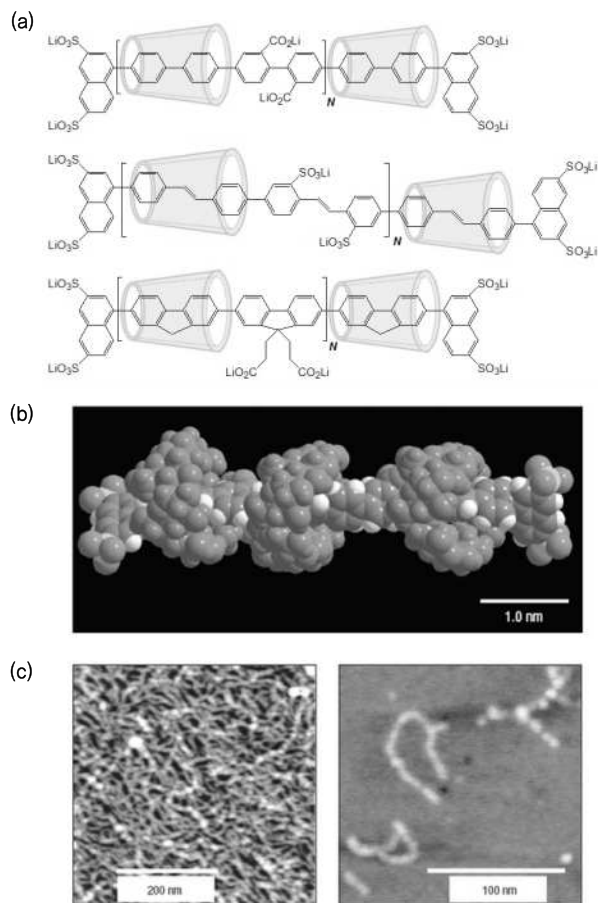


그림 9. (a) Chemical structures of polyrotaxanes: poly-*para*-phenylene with β -CD (upper), poly(4,4'-diphenylenevinylene) with α -CD (middle) and polyfluorene with β -CD (lower), (b) energy-minimized structure of a 2-repeat-unit β -CD-PPP[4]rotaxane, and (c) tapping mode scanning force microscopy(TM-SFM) images of polyrotaxane, β -CD-PPP. Adapted from ref. 32 with permission.

사용하고 Suzuki 커플링을 적용함으로써 구현되었다(그림 9).³² 로택산을 형성하면, 발광 특성에 있어서는 청색 이동이 발생하고 형광 효율이 향상되는 등 흡수 및 발광 스펙트럼에 많은 변화가 발생하는데, 이러한 특성은 용액에서 뿐 아니라 박막필름에서도 그대로 유지된다. 로택산 구조는 사이클로덱스트린의 존재에 의해 일정한 간격을 두기 때문에 π -stacking을 억제하며, 이러한 물리적인 거리는 self-quenching을 방지하는데 유용하다. 전도성 고분자 로택산의 형성은 하기와 같은 몇가지 측면에서 초분자 구조체가 가지는 이점을 뚜렷하게 보여준다: 1) 고분자 주쇄의 aggregation이 억제되고, 2) 발광 효율이 향상되며 발광 스펙트럼의 청색이동이 발생하며,

3) 발색단이 보호되어 전도성 고분자의 안정성이 향상되고, 4) 전도성 고분자의 친수성이 커져서 물에 대한 용해도가 현저히 증가한다.

앞서 언급한 연구들이 전도성 고분자의 주쇄와 사이클로덱스트린의 상호작용을 이용한 것인데 반해, 전도성 고분자의 측쇄에 사이클로덱스트린을 호스트 물질로 도입할 수도 있다. β -사이클로덱스트린을 고분자 측쇄에 가지는 수용성 poly(phenylene ethynylene)이 합성되었으며, 이들이 나타내는 형광 스펙트럼의 이동 또는 형광 quenching을 측정하면 게스트 분자와의 포접화합물 형성을 파악할 수 있다. 따라서, 이와 같은 측쇄 고분자 로택산의 경우 분자 인식 및 센싱에 유용하

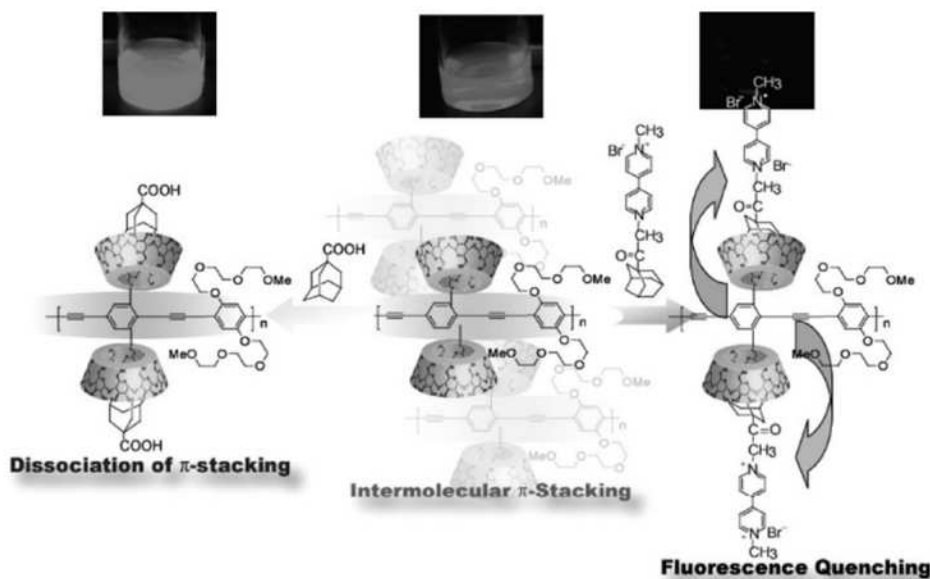


그림 10. Changes in fluorescence induced by using cyclodextrin-grafted poly(phenylene ethynylene). Adapted from ref. 33 with permission.

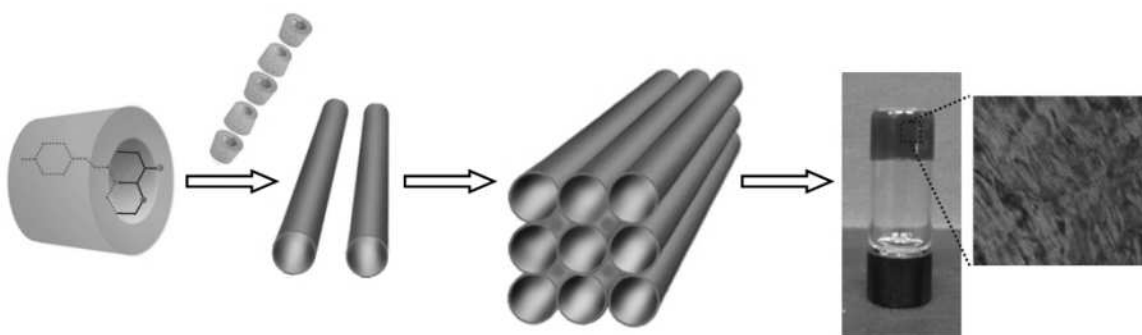


그림 11. Schematic representation of supramolecular gel formed from cyclodextrin-dye inclusion complex, by way of inclusion complex, channel-type stacking, and tetragonal packing with lithium ions. Adapted from ref. 43 with permission.

게 적용될 수 있다(그림 10).³³

아조벤젠기를 측쇄에 가지는 선형고분자와 α -사이클로덱스트린을 측쇄에 가지는 선형고분자를 혼합하면 아조벤젠기와 사이클로덱스트린의 상호작용에 의해서 고분자 유사 로택산을 형성하게 된다. 이때 조사하는 UV 광을 변경하면 아조벤젠기는 *cis-trans* photoisomerization을 일으키는데, 조사광의 파장에 따라서 사이클로덱스트린과의 킴플렉스를 형성하기도 하고(*trans*), 생성된 킴플렉스가 깨지기도(*cis*) 한다. 따라서, 조사광 파장의 변화에 따라 측쇄 고분자 로택산의 점도에 큰 변화가 발생하는데, 선형고분자의 분자량을 적절하게 조정하면 형광을 발휘하는 초분자겔(fluorescent supramolecular gel)을 형성하기도 한다.³⁴

2.3. 사이클로덱스트린-염료 유사로택산(Cyclodextrin-Dye Pseudorotaxane)

전통적으로 많은 연구가 되었던 분야는 아마도 염료분자와 사이클로덱스트린의 포접화합물의 형성에 따른 유사로택산의 형성에 대한 분야일 것이다. 유사로택산은 별기한 end-group이 존재하지 않아서 외부의 조건 변화에 따라 threading과 unthreading이 가역적으로 발생할 수 있다. 많은 연구들은 아조 염료의 안정성과 용해성을 조절하기 위한 수단으로 사이클로덱스트린을 사용하였다.^{35,36} 그중에서 methyl orange와

orange II 염료 분자가 사이클로덱스트린의 존재 하에서 발현하는 초분자 구조체에 대한 연구는 주목할 만하다.^{37,38b} 상기 초분자 킴포지트는 섬유상 응집체를 형성하며 특이한 액정상을 발현하는데, 이 구조체의 기전을 밝히려고 NMR, circular dichroism 등 다양하고 체계적인 분석 방법이 사용되었다.

캐비티 사이즈가 가장 큰 γ -사이클로덱스트린은 일반적으로 한 분자 이상의 염료 분자를 동시에 포함할 수 있어서 강직한 선형 응집 구조체를 형성할 수 있다. 2,5-Diphenyloxazole (DPO),³⁹ 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole(PPD),⁴⁰ 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene(DPH)⁴¹ 등 선형 분자들이 γ -사이클로덱스트린과 킴플렉스를 이루면 높은 규칙성을 가지는, 선형 막대와 유사한 분자 응집체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 발색단을 포함하는 초분자 응집체는 사이클로덱스트린이 연속적인 나노튜브를 형성하고자 하는 자기조립 특성에 기인한다. 막대형 응집체의 경우 분광학적 성질에 변화를 보이는데 이를 적절히 활용하면 기존에 발현하기 어려운 특성을 확보할 수 있다. 사이클로덱스트린-염료의 초분자 킴플렉스가 금속 이온의 종류에 따라서 선택적으로 반응하는 것이 최근 보고된 바 있다.⁴² 중금속(크롬, 납)과 선택적으로 반응하여 겔이 파괴될 수도 있으며, 리튬 이온과 반응하여 sol-gel 전이가 발생할 수도 있다(그림 11).⁴³ 이와 같은 물리적 겔의 탄성이 상당히 우수하며, 초분자 구조체의

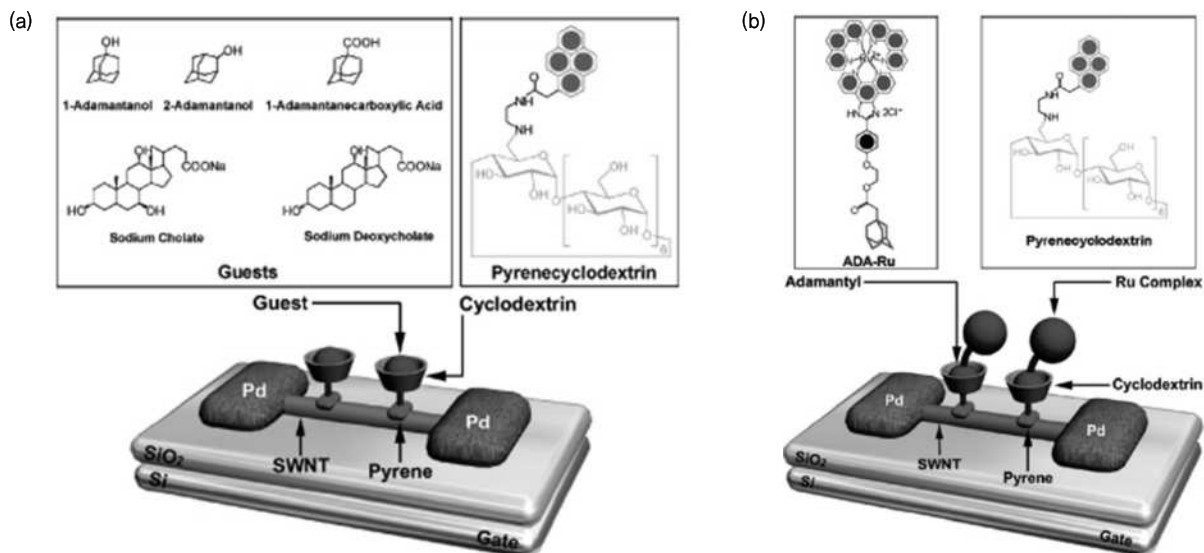


그림 12. Schematic representation of (a) the pyrenecyclodextrin-decorated SWNT/FET device showing how pyrenecyclodextrin-decorated SWNTs interact with guest molecules when they are being sensed in a FET device, (b) the ADA-Ru complex and pyrenecyclodextrin and how the pyrenecyclodextrin-decorated SWNT hybrids interact with the ADA-Ru complexes when they are being sensed in a FET device. Adapted from ref. 48, 49 with permission.

내부에서 높은 수준의 이온 이동도가 발휘되는 것으로 알려져 있다.

2.4. 사이클로덱스트린-탄소나노소재의 초분자 구조체(Cyclodextrin-Carbon Nanomaterial Supramolecular Complex)

탄소나노튜브와 그래핀 등으로 대표되는 탄소나노소재의 경우 우수한 전기적, 기계적 특성으로 인해 최근 많은 주목을 받고 있다. 이들 소재가 가지는 낮은 분산성 및 용해성을 극복하고 원하는 성형 가공성을 확보하기 위해서 다양한 기능화 기법이 제안되고 있다. 초기 연구에 의하면, 사이클로덱스트린과 탄소나노튜브를 혼합해서 밀링할 경우, van der Waals force에 의해 사이클로덱스트린 분자들이 나노튜브의 표면에 흡착하게 되고, 응집된 나노튜브를 효과적으로 cutting할 수 있음이 보고되었다.⁴⁴ 또한, 다른 사이클로덱스트린에 비해 γ -사이클로덱스트린의 밀링 효과가 크고 단일벽 탄소나노튜브

와의 분자간 상호작용이 가장 강하다는 것이 UV, Raman, DSC 분석 결과에 의해서 밝혀졌다.⁴⁵ 사이클로덱스트린 변형체(modified cyclodextrins)도 나노튜브의 표면에 높은 흡착을 보이며, triazole기, sulfonate기 등 다양한 관능기들을 비공유흡착을 통해 나노튜브의 표면에 이식할 수 있다.⁴⁶ 이와 같은 연구들은 사이클로덱스트린 뿐 아니라 다른 초분자 물질의 비공유 기능화를 통해서 나노튜브의 화학적인 변형 및 용해성, 가공성을 확보하고 초분자-나노튜브의 콤플렉스 형성을 통해 초분자 화합물과 탄소나노소재의 상호작용을 조정할 수 있다는 점에서 의의가 있다.

한편, pyrene, porphyrin 등 몇몇 방향족 화합물은 π - π interaction에 의해 탄소나노튜브 표면에 높은 흡착을 발현한다. 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)로 FET(field effect transistor)의 채널부를 형성하고(SWNT/FET), zinc porphyrin 유도체로 SWNT 표면을 코팅하면, SWNT-porphyrin 분자간에 광

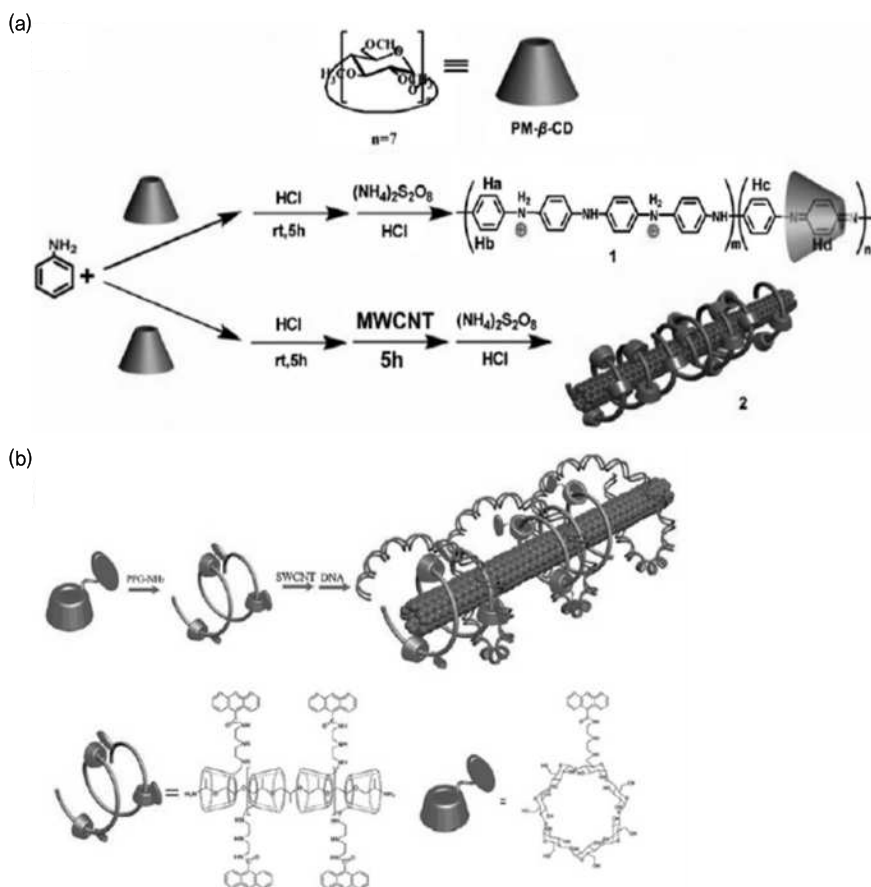


그림 13. Preparation of (a) polypseudorotaxane of cyclodextrin/polyaniline and its complex with MWNT, (b) modified cyclodextrin-SWNT conjugate and its DNA wrapping. Adapted from ref. 50, 51 with permission.

유발 전하이동이 발생한다.⁴⁷ 또한, pyrene-사이클로텍스트린 유도체를 SWNT/FET 채널부에 코팅하면, 사이클로텍스트린의 분자인식 능력에 의하여 비형광 유기분자를 물속에서 선택적, 정량적으로 감지하는 화학센서를 구성할 수 있다(그림 12(a)).⁴⁸ 더 나아가 pyrene-사이클로텍스트린 유도체가 부착된 SWNT/FET는 조절이 자유로운 광센서로 활용될 수 있다(그림 12(b)).⁴⁹ 게스트 화합물을 adamantine-ruthenium complex를 사용하면, 분자인식에 의해 게스트물질로부터 pyrene-사이클로텍스트린/SWNT hybrid로 전하이동이 발생하며 소자의 전기 전도성에 인지할 만한 큰 변화를 발휘한다.

고분자 로텍산도 탄소나노소재의 비공유 기능화에 좋은 성능을 나타낸다(그림 13). 사이클로텍스트린과 polyaniline으로 구성된 고분자 유사 로텍산은 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)와의 콤플렉스를 형성하는데(수율 > 70%), 이 경우 물에 대한 용해성이 증가되고, polyaniline의 라디칼 양이온의 안정성이 현저히 향상되는 것으로 보고되었다.⁵⁰ 또한, 사이클로텍스트린에 기반한 고분자 유사 로텍산과 SWNT와의 초분자 회합은 double-stranded DNA의 wrapping/cleaving에 탁월한 효과를 발휘한다.⁵¹

3. 맺음말

이 원고에서 언급한 내용 이외에도 사이클로텍스트린과 그 유도체를 적용한 로텍산에 대한 많은 연구들이 진행되고 있으며, 관련 연구논문들이 계속해서 출판되고 있다. 분자 구조에서 다양한 설계가 가능하며, 물성의 제어가 가능한 저분자 로텍산 또는 고분자 로텍산은 다른 일반적인 화합물에서는 얻기 힘든 새로운 나노구조 및 응용물성을 실현하고 있다. 또한 사이클로텍스트린을 사용하여 다차원 나노구조를 생성하는 다양한 제조기법이 제시되고 있는데, 이때 자기조립 및 분자회합 템플릿으로 유기물, 금속이온, 고분자, 탄소나노튜브를 포함하는 시스템이 포괄적으로 제안되고 있다. 이런 연구들은 사이클로텍스트린 기반의 초분자 구조체들이 초분자화학 및 나노기술을 구현하는데 있어서 유용한 플랫폼이 될 수 있음을 보여주고 있다. 향후 사이클로텍스트린 기반의 로텍산은 약물전달, 분자/이온 인식 및 센싱, 분자소자 및 분자기계 등 다양한 응용분야에서 적용될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998).
2. K. A. Connors, *Chem. Rev.*, **97**, 1325 (1997).
3. W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **344**, 19 (1980).
4. D. W. Griffiths and M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1679 (1973).
5. I. Tabushi, Y. Kuroda, and T. Mizutani, *Tetrahedron*, **40**, 545 (1984).
6. K. A. Connors, S. F. Lin, and A. B. Wong, *J. Pharm. Sci.*, **71**, 217 (1982).
7. K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1807 (1979).
8. G. L. Bertrand, J. R. Faulkner, S. M. Han, and D. W. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6863 (1989).
9. G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 803 (1994).
10. S. A. Nepogodiev and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **98**, 1959 (1998).
11. A. Harada, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 456 (2001).
12. A. Harada, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, and Y. Takashima, *Chem. Rev.*, **109**, 5974 (2009).
13. S. Anderson, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1310 (1997).
14. S. Anderson, W. Clegg, and H. L. Anderson, *Chem. Commun.*, 2379 (1998).
15. M. R. Craig, T. D. W. Claridge, M. G. Hutchings, and H. L. Anderson, *Chem. Commun.*, 1539 (1999).
16. M. R. Craig, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1071 (2001).
17. J. E. H. Buston, J. R. Young, and H. L. Anderson, *Chem. Commun.*, 905 (2000).
18. Y. Matsuzawa, S. Tamura, N. Matsuzawa, and M. Ata, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 3517 (1990).
19. J. E. H. Buston, F. Marken, and H. L. Anderson, *Chem. Comm.*, 1046 (2001).
20. C. A. Stanier, M. J. O'Connell, W. Clegg, and H. L. Anderson, *Chem. Commun.*, 493 (2001).
21. J. S. Park, J. N. Wilson, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, and M. Srinivasarao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7714 (2006).
22. H. W. Daniell, E. J. F. Klotz, B. Odell, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6845 (2007).
23. C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1769 (2002).
24. K. Sakamoto, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *J. Org. Chem.*, **72**, 459 (2007).
25. L. Zalewski, S. Brovelli, M. Bonini, J. M. Mativetsky, M.

- Wykes, E. Orgiu, T. Breiner, M. Kastler, F. Dötz, F. Meinardi, H. L. Anderson, D. Beljonne, F. Cacialli, and P. Samori, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 834 (2011).
26. R. H. Friend, R. H. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Raliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121 (1999).
27. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999).
28. J. Cornil, D. A. Dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1289 (1998).
29. P. N. Taylor, M. J. O'Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3456 (2000).
30. S. Anderson and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1956 (1996).
31. S. Anderson, R. T. Aplin, T. D. W. Claridge, T. Goodson III, A. C. Maciel, G. Rumbles, J. F. Ryan, and H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2383 (1998).
32. F. Cacialli, J. S. Wilson, J. J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R. H. Friend, N. Severin, P. Samori, J. P. Rabe, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, and H. L. Anderson, *Nature Mater.*, **1**, 160 (2002).
33. T. Ogoshi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Chem. Commun.*, 3702 (2006).
34. Y. Takashima, T. Nakayama, M. Miyauchi, Y. Kawaguchi, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Chem. Lett.*, **33**, 890 (2004).
35. P. Bortolus and S. Monti, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5046 (1987).
36. K. M. Tawarah, *Dyes Pigments*, **19**, 59 (1992).
37. M. Suzuki and Y. Sasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 609 (1979).
38. M. Suzuki, Y. Sasaki, and M. Sugiura, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 1797 (1979).
39. R. A. Agbaria and D. Gill, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1052 (1988).
40. A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, and K. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4323 (1998).
41. R. Das, A. Mallick, D. Sarkar, and N. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9600 (2008).
42. J. S. Park, S. Jeong, B. Ahn, M. Kim, W. Oh, and J. Kim, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **71**, 79 (2011).
43. J. S. Park, S. Jeong, D. W. Chang, J. P. Kim, K. Kim, E. Park, and K. Song, *Chem. Commun.*, **47**, 4736 (2011).
44. J. Chen, M. J. Dyer, and M. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6201 (2001).
45. G. Chambers, C. Carroll, G. F. Farrell, A. B. Dalton, M. McNamara, M. in het Panhuis, and H. J. Byrne, *Nano Lett.*, **3**, 843 (2003).
46. B. Leger, S. Menuel, D. Landy, J. Blach, E. Monflier, and A. Ponchel, *Chem. Commun.*, **46**, 7382 (2010).
47. D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, and G. Gruner, *Nano Lett.*, **6**, 2031 (2006).
48. Y. L. Zhao, L. Hu, J. F. Stoddart, and G. Gruner, *Adv. Mater.*, **20**, 1910 (2008).
49. Y. L. Zhao, L. Hu, G. Gruner, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16996 (2008).
50. J. Shi, Y. Chen, Q. Wang, and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **22**, 2575 (2010).
51. Y. Chen, L. Yu, X. Feng, S. Houb and Y. Liu, *Chem. Commun.*, 4106 (2009).