

트리아진 코어를 지니는 초분자 고분자의 광화학적 상전이 거동

오승환 · Yashwardhan R. Malpani* · 정영식*[†] · 김종만[†]

한양대학교 공과대학 화학공학과, *한국화학연구원 의약화학연구센터
(2016년 3월 21일 접수, 2016년 3월 31일 수정, 2016년 4월 2일 채택)

Photochemical Phase Transition Behavior of Supramolecular Polymer with a Triazine Core

Seungwhan Oh, Yashwardhan R. Malpani*, Young-Sik Jung*[†], and Jong-Man Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

*Division of Drug Discovery Research, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

(Received March 21, 2016; Revised March 31, 2016; Accepted April 2, 2016)

초록: 트리아진(triazine) 코어를 중심으로 아조벤젠을 말단기로 갖는 광 감응성 화합물을 합성하고, 초분자 구조체를 제조하여 용매에 따른 구조적 특성을 조사하였다. 트리아진 유도체 N^2,N^4,N^6 -tris(4-((E)-phenyldiazenyl) phenyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxamide(Azo-TA)를 디메틸설폭사이드와 디메틸포름아마이드 용매에 녹인 후, 증류수를 첨가해 섬유상의 초분자 고분자구조체를 만들었다. 아조벤젠의 광이성질화에 의해, 365 nm 파장의 자외선을 조사하면 초분자 구조의 분해가 일어나고, 400 nm 파장 이상의 가시광선을 조사하면 초분자 구조의 재조립이 일어나는 것을 확인하였다.

Abstract: A photoresponsive azobenzene derivative having a triazine core moiety was prepared. Self-assembly of the triazine containing azobenzene derivative (Azo-TA) in aqueous dimethylsulfoxide and *N,N*-dimethylformamide afforded fibrous supramolecular polymers. Melting and regeneration of the supramolecular polymer were observed with alternative 365 nm UV and visible light irradiation by reversible cis-trans isomerization of azobenzene moieties.

Keywords: triazine, azobenzene, photoisomerization, phase transition, supramolecular structure.

서 론

최근 고분자 및 유기 소재에 관한 연구는 단위 분자 수준에 직접 기능성을 도입하여 소재가 갖는 기능성을 증가시키는 방향으로 진행되고 있다.^{1,3} 특히 그 중에서도 다양한 작용기가 도입된 초분자 구조체의 물리, 화학적 거동에 관한 연구는 많은 연구자들의 과제가 되고 있다. 초분자는 단량체의 유기 합성을 통해 기능성 작용기의 도입이 쉽고, 추가적으로 고분자화 과정을 거치지 않아도 되기 때문에 다른 소재에 비해서 접근성이 상대적으로 높다는 장점이 있다.⁴ 초분자 구조에 관한 연구는 분자간 상호작용을 관찰하는 단계에서 시작되어, 현재는 단위 분자를 새롭게 설계하거나 온도, 용매, 첨가제 등의 주변 환경을 조절하여 나노~마이크로 수준의 다양한 3차원 구조체를 만드는 연구 수준에까지 이르렀으며, 이들 연구의 주된 목적은 초분자 구조를 이용한 화학 센서,⁵ 메

모리 장치,⁶ 약물 전달 시스템 개발⁷ 등에 있다.

초분자 구조는 반데르 발스 인력, 수소 결합력, 이온-이온 인력, π - π 쌓임(stack)과 같은 분자간 상호 인력에 의해 만들어 지는 특징으로 인해, 가역적으로 구조의 제조와 소멸을 반복시킬 수 있다. 이때 단량체가 가지게 되는 상호 인력의 크기가 지나치게 크다면, 초분자 구조의 가역적 결합이라는 특징을 잃고 단순한 거대분자로서의 물성만을 가지게 되며, 반대로 상호 인력이 너무 약할 경우에는 초분자 구조 자체가 제조되지 못하기도 한다. 따라서 원하고자 하는 구조와 물성을 갖는 초분자 구조를 제조하기 위해서는, 단량체 분자의 적절한 상호 인력을 부여해야 하며, 도입하고자 하는 기능성 작용기 또한 단량체 분자의 인력을 방해하지 않아야 한다.⁸ 한편, 초분자 구조를 이루는 방식으로는 크게 두 가지 범주가 있다. 분자 인식(molecular recognition)을 이용하는 방법과 자기 조립(self-assembly)을 통한 방법으로 나누어진다. 분자 인식을 통한 구조는 주로 항원-항체 반응, DNA의 이중나선, 단백질의 2차 구조 등 자연 상태에서 많이 관찰되었으며, 그 구조적 복잡도가 높고 구성이 치밀하여 상대적으로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysjung@kRICT.re.kr; jmk@hanyang.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

로 연구가 많이 이루어지지 못하는 못했다. 자기 조립 방법의 경우 benzene tricarboxamide(BTC),⁹ triazine,¹⁰ crown cyclodextrin,¹¹ porphyrin과¹² 같은 분자간 상호 인력을 가지는 물질을 기반으로 하여, 주로 유기 합성을 통해 설계된다. 단량체 수준에서의 분자 합성이 비교적 쉽다는 장점으로 인해, 다양한 기능성 작용기를 도입하여 넓은 범위로의 응용분야가 용이하다.

최근 본 연구자들은 BTC를 중심으로 3 대칭 구조(C_3 -symmetric)를 가지는 초분자 구조의 분석에 관한 내용을 보고하였다.¹³ BTC의 말단에는 광감응성 작용기인 아조벤젠을 도입하였다. BTC는 벤젠고리의 1,3,5 위치에 아마이드 결합(amide bond)으로 말단기가 연결되어 있어 이로 인한 강한 인력을 통해, 분자간 섬유상의 초분자 구조를 만드는 특징이 있다. 본 연구자들에 의해 합성된 BTC 화합물은 예상대로 섬유상의 초분자 구조를 가짐과 동시에, 젤과 구 형태의 초분자 구조를 가짐을 확인했다. 또한 말단에 위치한 아조벤젠의 트랜스-시스 형태로 이성질화 되는 특징으로 인해 자외선(330-385 nm)과 가시광선(460-490 nm)의 광 조사가, 초분자 구조의 상 전이에도 영향을 미침을 확인하였다.

본 연구에서는 BTC 중심구조를 대신하여 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylic acid(triazine)을 중심 구조로 가지며, 아조벤젠을 말단기로 가지는 3 대칭 구조의 화합물을 합성하였다. 또한 초분자 구조를 만드는 조건을 달리하여 형태를 관찰하고, 아조벤젠의 이성질화가 triazine 초분자 구조의 상 전이에 미치는 영향을 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용한 용매와 potassium 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate는 Sigma-Aldrich 사에서 구입하여 추가적인 정제 없이 사용하였고, 4-phenylazoaniline은 TCI에서 구입하였다.

분석. 합성한 물질들의 구조는 ¹H NMR(Varian), ¹³C-NMR(Bruker)을 이용하여 분석하였으며, 분자량은 Varian사의 1200 L 모델을 사용하여 측정되었다. 초분자 구조와 상전이 거동에 대한 관찰은 Olympus사의 형광 현미경(BX51)을 이용하였다.

Potassium 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate (2)의 합성: 0 °C 둥근 플라스크에 ethyl 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate 1.00 g(3.36 mmol)을 넣고, 2 M 포타슘하이드록사이드(KOH) 수용액 4.5 mL을 적하할때기를 통하여 30분에 걸쳐 가한 다음, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 여과에 의해 반응에 참여하지 않은 불용성분을 제거하였다. 이 용액에 에탄올 25 mL를 첨가하여 침전물을 회수하고, 에탄올(5 mL, 2회)로 세척하여 감압 건조하여 1.05 g(100%)의 흰색 고체를 얻었다. 이후 추가 정제 과정 없이 다음 반응에 사용되었다.

Note: No analysis is done for the product.

1,3,5-Triazine-2,4,6-tricarbonyl trichloride (3)의 합성: 둥근 플라스크에 potassium 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate 1.05 g과 phosphorous oxychloride 10 mL을 넣고 4시간 동안 환류 교반하였다. 이 용액에서 디에틸 에테르(25 mL, 3회)를 이용해서 유기물을 추출하였다. 그 후, 디에틸 에테르를 감압 건조기를 이용하여 완전히 제거해 생성물 1 g(>100%)을 얻었다. 이후 추가 정제 과정 없이 다음 반응에 사용되었다.

Note: No analysis is done for the product.

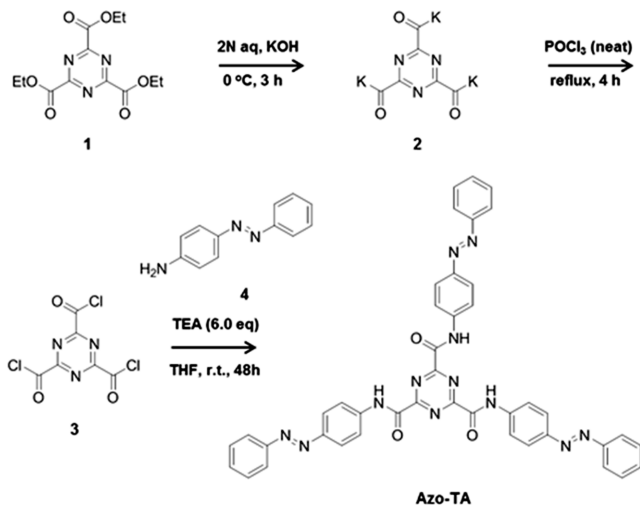
N^2, N^4, N^6 -tris(4-((E)-Phenyldiazenyl)phenyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxamide(Azo-TA)의 합성: 질소 분위기 하의 둥근 플라스크에 테트라하이드로퓨란 50 mL에 녹인 4-phenylazoaniline 2.20 g(11.17 mmol)과 trimethylamine 2.83 mL(20.30 mmol)을 넣었다. 이 용액에 적하할때기를 통하여 테트라하이드로퓨란 5 mL에 녹인 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarbonyl trichloride를 10분에 걸쳐 가한 후, 상온에서 48시간 동안 교반하였다. 그 후, 여과에 의해 불용성 성분을 제거하고 테트라하이드로퓨란으로 충분히 세척했다. 잔여 triethylamine을 감압 건조기를 이용하여 제거한 후, 1 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인 채로 과량에 메탄올에 첨가하여 재침전시키고 얻어진 고체를 여과하였다. 얻어진 고체는 메탄올과 디클로로메탄으로 충분히 세척 후 건조하였으며, 오렌지색 생성물 400 mg(16%)을 얻었다.

¹H NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.57-7.63 (m, 9H, ArH), 7.88-7.93 (m, 6H, ArH), 7.96 (d, J=8.7 Hz, 6H, ArH), 8.16 (d, J=8.7 Hz, 6H, ArH), 10.99 (s, 3H, NH); ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 121.1, 122.5, 123.7, 129.4, 131.3, 140.6, 148.7, 152.0, 159.1, 167.0; HRMS (ESI): calculated 749.24 (M - H⁺), found 749.24.

초분자 결정의 제조. 합성한 단량체를 10 mmol 농도의 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) (DMSO), 디메틸포름아마이드(*N,N*-dimethylformamide) (DMF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)(THF) 용액으로 만들었다. 유리 바이알(4.0 mL)에 1.0 mL씩 넣은 후, 0.5 mL의 증류수를 0.1 mL/min의 속도로 첨가하여 초분자 결정 구조를 얻었다.

결과 및 토론

트리아진은 섬유상 형태의 초분자 구조를 잘 형성하는 것으로 알려진 화합물이다. 헤테로 방향족 형태로 구성되어 있으며, 분자 내에 전자 주개 영역과 전자 받개 영역이 반복적으로 존재하는 이 화합물은 강한 π - π 상호 인력에 의하여, 쉽게 자기 조립되는 특징으로 인해 많은 연구 결과가 보고되었다.^{10,14,15} 본 연구진은 이러한 트리아진을 중심으로 말단에 아조벤젠을 아마이드 결합으로 연결한 화합물 Azo-TA를 합성하고, 초분자 구조체를 제조하여 그 상을 관찰함과 동시에 자외선과 가시광선이 초분자 구조의 형태에 미치는 영향에 대



Scheme 1. Synthesis of Azo-TA.

해서 관찰하였다.

Azo-TA를 합성하기 위하여, 1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate에서 불안정한 상태의 acid chloride 상태를 거쳐 최종적으로 4-phenyl azoaniline을 결합하여 16%의 수율로 얻었다(Scheme 1). 화합물의 구조는 ¹H NMR과 ¹³C NMR을 이용하여 분석하였다. 합성된 화합물 Azo-TA는 DMSO와 DMF와 같은 유기 용매에 우수한 용해도를 가졌다. Figure 1에 나타내었듯이, Azo-TA가 녹아 있는 10 mM의 DMSO, DMF 용액에 증류수를 첨가하자, 미세 침전물이 생겼다. 광학현미경을 이용하여 관찰한 결과 섬유상의 초분자 구조가 형성되었다. 섬유상의 초분자 구조는 Azo-TA의 설계/합성 과정에서 예측했던 구조이며, 분자간 트리아진의 전자기적 인력, 세 수소결합으로 인한 인력, 아조벤젠 말단기의 π-π 쌓임 인력과 화합물의 평면적인 구조를 고려했을 때, 가장 쉽게 만들어지는 구조임을 어렵지 않게 유추할 수 있다.¹⁵ DMSO와 DMF를 제외한 다른 일반 유기 용매에서는 확연하게 초분자 구조라 할 만한 결과가 관찰되지 않았다. 유기 용매에 녹은 Azo-TA에 증류수를 첨가하는 과정 중에 분자의 자기 조립이 형성되는 것을 관찰하였고, 용매의 유전율 상수(dielectric constant)의 영향을 고려하였다. 증류수(ε=80 at 25 °C)의 유전율 상수와 차이가 큰 THF(ε=7.4 at 25 °C), 클로로포름(CHCl₃, ε=4.8 at 25 °C) 같은 용매는 지나치게 급격한 침전 과정을 거침으로써, 상대적으로 증류수와 유전율 상수 차이가 적은 DMSO(ε=46.1 at 25 °C), DMF(ε=36.1 at 25 °C)와는 다르게 초분자 구조를 이루지 못하였다.¹⁶ 또한 DMSO의 얇고 가느다란 섬유상의 구조에 비하여, DMF에서는 박편 형태의 섬유상이 관찰되었는데, 이는 화합물 구조의 인력 이외에 용매의 구조적인 영향이 초분자 구조 형성에 영향을 미치기 때문이다.¹⁷

DMSO를 이용하여 만들어진 초분자 구조(Figure 1(a))에 330~385 nm의 자외선을 10초간 조사하였을 때, 초분자 구조

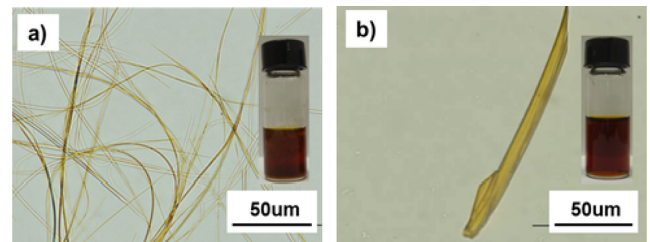


Figure 1. Optical microscopic images of Azo-TA supramolecular structure: (a) Prepared in 50% DMSO-H₂O; (b) prepared in 50% DMF-H₂O. The inset images show vials containing the Azo-TA supramolecules.

가 주변 용매에 녹아 사라지는 것을 관찰하였다(Figure 2(b), 왼쪽). 바로 이 용액에 460~490 nm 영역의 가시광선을 조사하면 섬유상의 초분자 구조가 다시 만들어 진다(Figure 2(c), 왼쪽). 이는 본 연구진이 이미 보고한 듯이, 아조벤젠에 의한 광 이성질화의 영향이다.

DMF 환경에서 만들어진 Azo-TA 초분자 구조(Figure 2(a), 오른쪽)는 DMSO에서 만들어진 구조에 비해 넓고 큰 형태를 가지게 된다. 이 초분자 구조에 330~385 nm의 자외선을 조사하게 되면, DMSO의 섬유상의 초분자 구조와 같이 아조벤젠의 트랜스-시스 이성질화가 일어나며, 주변 용매로의 용해와 분산이 일어나게 된다. 이때 크게 생성된 초분자 구조는 완전히 용해되는데, 상대적으로 긴 시간(1 min)의 시간이 소요되며, 용해되는 과정 중에도 섬유상의 구조가 중간에 끊어지는 현상을 자주 확인하였다(Figure 2(b), 오른쪽). 이는 초분자 구조에 존재하는 특이점 혹은 결점(crack)으로 인해, 용매로의 분산이 가속화 되는 부분이 있기 때문으로 예상된다. 자외선에 의해 용해된 상태의 용액에 가시광선을 조사하게 되면 DMSO에 의해 만들어졌을 때와 마찬가지로 다시 초분자 구조가 형성되었다(Figure 2(c), 오른쪽). 이 역시 마찬가지로 트랜스 구조로 돌아온 아조벤젠으로 인해 Azo-TA 분자의 평면성을 회복했으며, 주변 용매에 대한 용해도가 감소하므로써, 다시 자기 조립과정을 거쳐 초분자 구조가 형성되었다.

Azo-TA 초분자의 자외선 노광에 의한 용해 및 가시광선에 의한 초분자 섬유 구조적 회복은 단위분자로 사용된 Azo-TA에 있는 아조벤젠기의 노광에 의한 시스-트랜스 이성질화와 관련이 있다(Figure 3). 자외선에 의해 시스 형태로 전이된 아조벤젠은 트랜스 형태에 비해 큰 입체 장애(steric hindrance)를 가지고 있으며, 이는 분자간 자기 조립을 방해하는 요인으로 작용하여 초분자 구조를 무너뜨리는 작용을 한다. 게다가 시스 구조의 아조벤젠은 상대적으로 큰 극성을 지니게 됨으로 주변 용매에 녹아 분산되고, 초분자 구조의 용해를 가속화하게 된다. 아조벤젠이 시스 형태로 변하여 초분자 구조가 용매에 녹은 채로 존재하고 있는 용액에 다시 가시 광선을 조사하게 되면, 시스에서 트랜스로 이성질화가 일

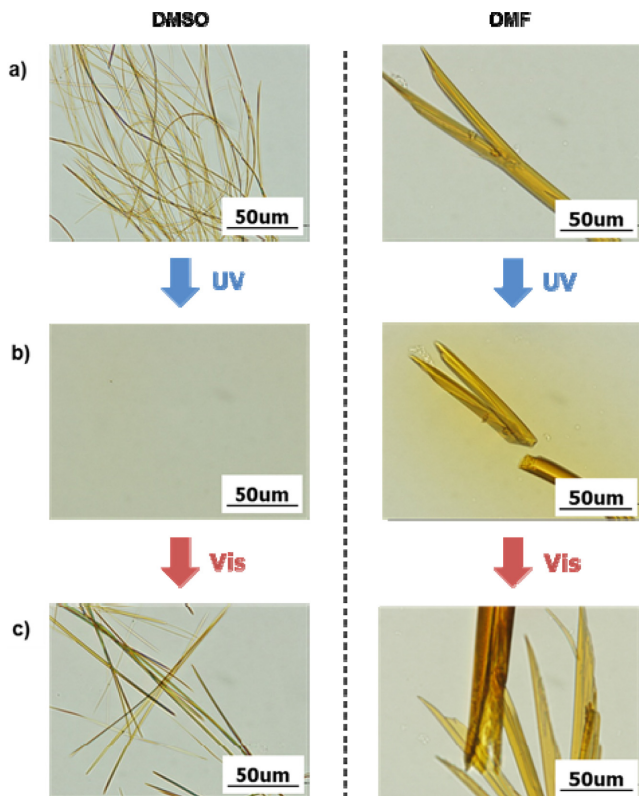


Figure 2. Optical microscope images of the Azo-TA supramolecules in 50% DMSO-H₂O (left) and in 50% DMF-H₂O (right) (a) as prepared; (b) after 330–385 nm UV light irradiation; (c) after 460–490 nm visible light irradiation.

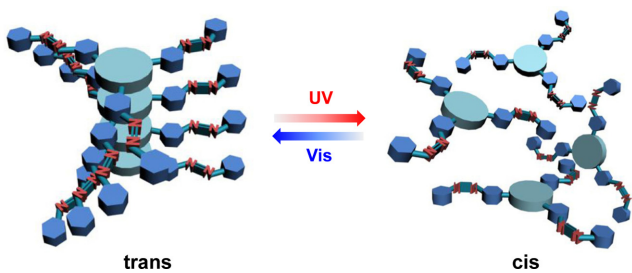


Figure 3. Schematic representation of the photoinduced reversible phase transition of Azo-TA supramolecules.

어나고, 화합물이 다시 자기 조립과정을 거쳐 섬유상의 초분자 구조가 만들어 지게 된다.

결 론

아조벤젠을 말단기로 갖고 3 대칭 구조를 가지는 Azo-TA 분자를 합성하여, DMSO와 DMF에서 서로 다른 형태의 섬유상의 초분자 구조를 제조하였다. Azo-TA의 초분자 구조체는 DMSO/H₂O의 조성에서 얇은 섬유상을 가졌으며, DMF/

H₂O의 경우 박편형태의 섬유상을 가졌다. 만들어진 초분자 구조는 자외선과 가시광선에 의해 구조가 분해-재조립되었다. 말단에 위치한 아조벤젠의 광 이성질체의 영향이 초분자 구조에까지 영향을 끼쳐 구조의 상 전이가 일어났다. 또한 DMSO와 DMF의 초분자 구조가 서로 다르게 형성됨을 관찰하여, 제조되는 과정에서 화합물 자체의 구조적 특성과 함께, 용매를 비롯한 주변 환경이 중요한 영향을 끼치게 됨을 확인하였다. 마지막으로 단량체에 도입된 기능성 작용기가 초분자 구조에 까지 영향을 끼치는 것을 확인함으로써, 단량체에 도입된 특성이 초분자 구조의 기능성에 미치는 영향에 대해서 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2012/2014년도 정부(교육부/미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012R1A6A1029029/2014R1A2A1A01005862).

참 고 문 헌

1. M. D. Ward and P. R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1619 (2013).
2. A. Sikder, A. Das, and S. Ghosh, *Angew. Chem.*, **127**, 6859 (2015).
3. C. A. Figg, A. Simula, K. A. Gebre, B. S. Tucker, D. M. Haddleton, and B. S. Sumerlin, *Chem. Sci.*, **6**, 1230 (2015).
4. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, U. Anton, Editor, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
5. S. Karuppappan and J.-C. Chambron, *Chem. Asian J.*, **6**, 964 (2011).
6. J. R. Kumpfer and S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12866 (2011).
7. Q. Duan, Y. Cao, Y. Li, X. Hu, T. Xiao, C. Lin, T. Pan, and L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10542 (2013).
8. H. Schönher, M. W. J. Beulen, J. Bügler, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, and G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4963 (2000).
9. S. Cantekin, T. F. A. de Greef, and A. R. A. Palmans, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6125 (2012).
10. T. J. Mooibroek and P. Gamez, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 381 (2007).
11. A. E. Kaifer, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 62 (1999).
12. T. Hirose, F. Helmich, and E. W. Meijer, *Angew. Chem.*, **125**, 322 (2013).
13. S. Lee, S. Oh, J. Lee, Y. Malpani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, M. Hara, D. Hashizume, and J.-M. Kim, *Langmuir*, **29**, 7949 (2013).
14. A. Bhunia, V. Vasylyeva, and C. Janiak, *Chem. Commun.*, **49**, 3961 (2013).
15. C. Dominguez, B. Heinrich, B. Donnio, S. Coco, and P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, **19**, 5988 (2013).
16. A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, and G. W. H. Wurpel, *Science*, **291**, 2124 (2001).
17. Q. Jin, L. Zhang, and M. Liu, *Chem. Eur. J.*, **19**, 9234 (2013).