

# Donor-Acceptor Stenhouse Adducts 광스위치 기반 자극 반응형 고분자

Stimuli-responsive Polymers Containing Donor-Acceptor  
Stenhouse Adduct Photoswitch

이재준 | Jaejun Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,  
2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea  
E-mail: jlee-pse@pusan.ac.kr

## 1. 서론

실리콘 기반 전산 장치의 도움 없이 물질 자체에 생물이 가지고 있는 지능, 적응, 훈련 등의 기능을 부여할 수 있는 생물 묘사 자극반응형 시스템의 개발이 크게 주목받고 있다. 고분자 자극 반응형 시스템에서는 다양한 기능을 부여해 줄 핵심 재료가 필요하며, 이를 수행할 수 있는 분자 스위치(molecular switch)가 많은 관심을 받고 있고 연구 수준에서 다양하게 응용되고 있다.<sup>1</sup> 분자 광스위치(molecular photoswtich)는 빛에 반응하여 다른 안정 또는 준안정 상태의 이성체 간 가역적 변환 능력을 갖추는 작은 유기 분자이다.<sup>2</sup> 빛에 의한 구조 변화의 가역성은 광스위치를 고분자 재료의 특성을 광학적으로 조절할 수 있는 매력적인 도구로 만든다. 광변색 재료는 분자 수준에서의 광이성질화(photoisomerization) 현상이, 주변 고분자 사슬의 변화를 일으키는 광스위치로 기능화된 고분자로 구성될 수 있다. 이는 나노스케일의 광 감응형 형태 변화부터 거시적 움직임에 이르기까지 다양한 규모에서 흥미로운 거동의 변화를 끌어낼 수 있으며, 재료 과학과 생물학에서 광범위한 응용을 가능하게 한다. Azobenzenes, spiropyrans, diarylethenes를 포함하는 대부분의 광스위치는 적어도 한 방향으로 광이성질화를 일으키기 위해 에너지가 높은 자외선(ultraviolet) 빛이 필요하며, 이는 생명 과학 분야의 응용에서 자외선의 광 손상 가능성과 낮은 조직 침투도로 인해 분명한 한계를 가진다. 이러한 관점에서, 가시광선 및 근적외선(near infrared)에 감응할 수 있는 광스위치는 분명한 이점이 있으며, 장파장을 감응할 수 있는 여러 후보 광스위치 중 donor-acceptor Stenhouse adduct(DASA)는 많은 장점으로 인해서 큰 주목을 받고 있다. DASA는 화학적 합성 접근성이 우수하고 광이성질화 중에 큰 분자 구조 변화를 겪는 점에서 다른 가시광선/근적외선 광스위치 중에서 주목을 받고 있다(그림 1).<sup>3</sup> DASA는 높은 몰 흡광도(molar absorptivity)를 제공하며, DASA의 광이성질화는 negative photochromism으로 분류되며 안정적인 색상의 이성체에서 열적으로 준 안정한 무색 상태로의 전환을 포함하기에, 이 특성은 색상이 있는 이성체와 무색 이성체의 공간적 분포를 조절함으로써 빛 침투 깊이의 조정 가능성을 허용하기에 재료 내에서 높은 흡수체 농도가 필요한 응용 분야에 적합하다. 본 총설에서는 DASA 광스위치의 광학적 그리고 화학적 특성, 본 광스위치가 고분자에 부여할 수 있는 광학적 및 기계적 특성, 그리고 이를 통한 다양한 분야에서의 활용을 살펴보고자 한다.

Author



이재준

2010	한양대학교 신소재공학과 (학사)
2012	KAIST 신소재공학과 (석사)
2021	UIUC 재료공학부 (박사)
2021	UCSB (Post-Doc.)
2021-현재	부산대학교 고분자공학과 조교수

## 2. 본론

### 2.1 DASA 광스위치

2014년, DASA의 광 변색성은 Read de Alaniz와 그의 동료들에 의해 개발되었다. 그들은 구조적으로 밀접하게 관련된 Stenhouse 염을 참조하여 이 화합물들을 명명하였고, 처음 합성된 DASA는 1세대 DASA로 불렸으며, 나중에 1세대와 관련된 여러 단점을 극복하기 위해 2세대 및 3세대 파생물로 확장되었다.<sup>4</sup>

밝은 색을 띠는 열린 이성체의 구조 DASA(open DASA)의 분자구조는 C<sub>2</sub> 위치에서 하이드록시 기능성 그룹이 있는 donor-acceptor 치환 트리엔으로 구성된다(그림 2). Donor와 acceptor의 다양한 조합으로 DASA의 광학적 그리고 광 변화성이 조절될 수 있는데, donor는 지방족(1세대) 또는 방향족(3세대)의 2차 아민이며, acceptor는 멜드럼산 및 바르비투르산(1세대 및 2세대)과 같은 고리형  $\beta$ -카르보닐 탄소산 또는 피라졸론 또는 이소자졸론과 같은 기타 헤테로 사이클(3세대)로 구성된다. Donor-acceptor 치환 트리엔은 퓨란 산소가 열린 이성체 구조에서 하이드록시 그룹을 제공하는 furfural(2-furaldehyde)로부터 합성적으로 유도된다. DASA는

두 단계 경로를 통해 합성될 수 있는데, 먼저, furfural은 Knoevenagel 축합을 통해 탄소산 부분과의 축합으로 활성화되고 그 결과 생성된 퓨란 첨가물은 이차 아민 핵산과 반응하여 open DASA 이성체를 생성하면서 링이 열린다.

Donor와 acceptor 그룹에 따라 open DASA 이성체의 흡수는 450–750 nm 사이에서 조절할 수 있으며, 그림 3에 나와 있는 대로 1,2,3세대 DASA의 대표적인 흡수 파장은 차이를 보인다. DASA의 광전환은 색을 띠는 트리엔 이성체에 조사하면 색이 없는 4,5-disubstituted 사이클로펜타디엔 closed 이성체로의 전환이 된다(그림 1). Closed 이성체는 실온 조건에서 많은 유기 비양성자성 용매에서 준안정 상태이며, 어두운 곳에서 몇 분에서 몇 시간 열적으로 열린 이성체로 되돌아간다. Closed 이성체는 350 nm 파장 이상에서 뚜렷한 흡수를 보이지 않으며 빛에 반응하지 않는다. 안정된 색상의 이성체에서 열적으로 준 안정한 무색 상태로의 이러한 전환은 negative T형 광 변색으로 분류된다. Negative T형 광 변색을 포함하는 재료에서, 광스위칭은 표면에 국한되지 않고 bleaching front가 재료의 깊숙한 곳으로 이동이 이루어지며 이를 통해 샘플의 더 깊은 부분에서의 광 스위칭이 용이해진다(그림 3).

### 2.2 DASA 고분자의 광학적 기계적 물성

DASA 광스위치를 고분자 기재에 포함할 때 공유 결합으로 연결된 형태와 물리적으로 분산시킨 두 가지 형태의 DASA-고분자가 생성될 수 있다. 일반적으로 DASA의 광스위칭에 따른 DASA-고분자의 광학적 특성의 변화는 두 방법 모두 유사하게 작동하지만, 공유 결합으로 연결된 DASA-고분자의 경우 광스위칭에 따라서 고분자 사슬에 영향을 더 크게 주게 되어 기계, 화학, 물리적 성질의 변환의 폭이 더 넓다는 특징이

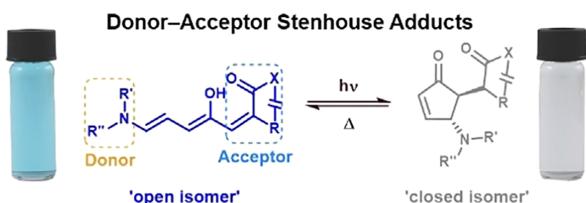


그림 1. 일반적인 DASA의 화학구조 및 색이 있는 open 이성질체와 색이 없는 closed 이성질체의 화학구조 및 가역적 이성질화.<sup>3</sup>

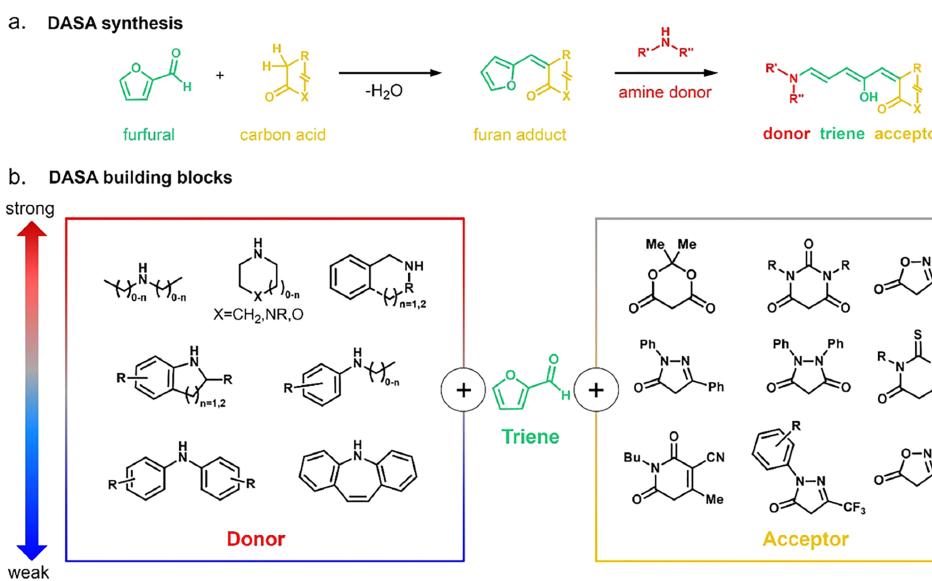


그림 2. DASA의 (a) 합성 모식도와 이를 만들 수 있는 (b) donor, acceptor 후보물질들과 대략적인  $pK_a$  값으로 정해진 강도에 따른 나열.<sup>4</sup>

있다. DASA의 고분자 기재에 공유결합을 통해서 연결하는 방법에는 one-step click chemistry,<sup>5,6</sup> acceptor를 통한 결합,<sup>7-9</sup> donor를 통한 결합<sup>10-12</sup> 등이 보고되었다.

재료의 광조사에 따른 거시적 특성 변화는 DASA의 응용에 있어서 아주 중요하다. 대부분의 거시적 특성의 변화는 광 이성질화 시 closed 이성체의 일시적 비평형 형성(non-equilibrium)에 의해 주도되며, open DASA 이성체와 closed DASA 이성체 간의 상당한 물리화학적 차이, 예를 들어 전자 기저 상태 구조(electronic ground state), 친수성 및 분자의

형태와 부피에 의해 나타난다. DASA 광이성질화 시 분자 수준에서의 변화는 주변 중합체 사슬에도 영향을 미치며 광학적 그리고 화학적 재료 특성 변화를 이끌 수 있다. 또한 중합체의 열적 또는 기계적 특성에 영향을 준다.

빛에 의해 유발된 광학적 특성 변화, 흡수 또는 방출 프로파일을 포함한 변화는 open 및 closed DASA 이성체의 대조되는 흡수 스펙트럼의 결과이며, 충분한 open 이성체가 존재하고 재료 매트릭스에서 광이성질화가 발생할 수 있다면 모든 DASA 재료에서 관찰될 수 있다. 하지만, UCSB Read de Alaniz 연구팀은 DASA가 용액·겔의 상태에 있을 때와는 다르게 고분자 기재에 포함된 상태에서는 광스위칭의 변화 속도가 현저하게 느려짐을 보고하였다.<sup>13</sup> 이러한 특성은 광 패터닝 및 광 인쇄, 스위치형 형광, mechanochromism을 이용한 응용에 흥미로운 특성 변화일 수 있다.

친수성 및 화학적 특성과 관련된 재료 특성의 변화는 표면 및 계면의 젖음성(wettability)과 접착(adhesive) 특성을 포함하여 다수의 DASA 기능화 폴리머 시스템에서 보고되었고, 폴리머 나노입자의 크기 및 구조 변경에 대한 연구도 다수 수행되었다.<sup>14-18</sup>

광스위칭에 따른 기계적 특성 변화도 활발하게 연구되고 있다. 2021년 UCSB Read de Alaniz 연구팀의 결과에 따르면 poly(hexyl methacrylate) 고분자에 DASA가 화학적으로 결합한 경우에 open에서 closed로 전이시 최대 20 °C의 유리 전이온도의 하락과 탄성계수의 하락이 측정되었다.<sup>19</sup> 해당 연구팀은 이를 DASA 분자의 큰 체적 변화에 기인한다고 추정하였다.

### 2.3 DASA 고분자의 다양한 활용

앞서 소개한 DASA의 효과적인 광스위칭 특성으로 인해서

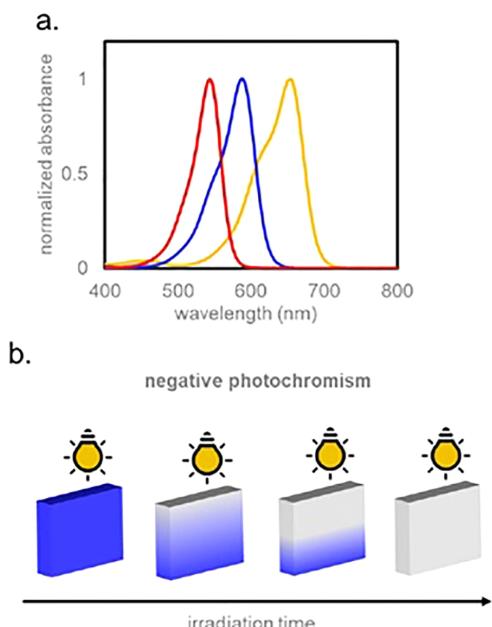


그림 3. DASA의 광학적인 특성, (a) DASA의 조절가능한 흡광 스펙트럼 및 (b) negative photochromism을 활용한 재료의 깊은 곳에서의 광스위칭의 용이성.<sup>4</sup>

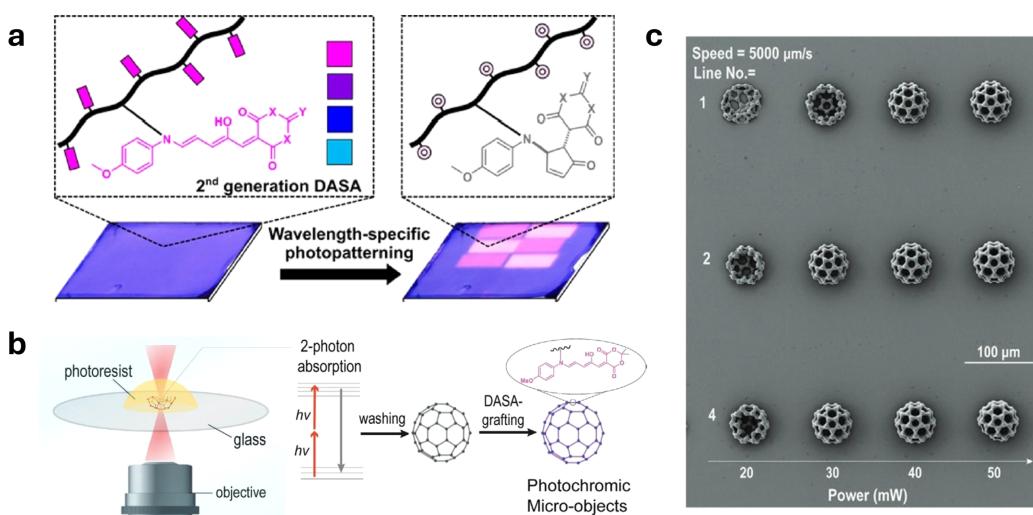


그림 4. DASA의 광 변색을 통한 패터닝 응용연구. (a) DASA-고분자를 활용한 특정 파장을 활용한 2D 광 변색 패터닝,<sup>13</sup> (b) DASA 기반 광 변색 3D 마이크로 오브젝트의 two photon 레이저 라이팅을 통한 제작 모식도 및 (c) 제작된 오브젝트의 사진.<sup>20</sup>

DASA-고분자는 광학, 표면특성, 광열액추에이션 등의 응용 분야에서 사용되고 있다.

DASA 기반 광 변색 2D 패턴의 형성은 초기 DASA 연구에서도 증명하였다.<sup>13</sup> 2021년 Empa의 Boesel 연구팀은 복잡한 DASA 기반 광 변색 3D 마이크로 오브젝트를 레이저 라이팅을 통한 thiol-ene 수지의 two photons 중합과 후중합 과정을 통해서 제작하였다.<sup>20</sup> 이러한 3차원 마이크로 구조체는 2, 3세대 DASA를 활용하여 광스위칭에 따른 가역적 색상 변화를 보였으며, 형광 공초점 현미경을 통해 3차원 이미지를 구현 하였다. Caltech의 Robb 연구팀은 초음파를 사용한 용액 상태와 압축 및 인장력을 받는 고체 상태 별크 고분자 재료에서 DASA-고분자 결합체의 기계적 매개 합성을 보였다.<sup>21</sup> 이는 활성화된 퓨란(furan)에서 메카노포어(mechanophore)로 작용하는 기계적 활성 헤테로-디엘스-알더 첨가물을 생성 함으로써 달성되었다. 이 접근 방식은 활성화된 퓨란 첨가물을 다양한 donor 아민에 노출해 DASA 형성을 가능하게 작용 함으로써 시공간적으로 제어할 수 있는 다색 반응을 가능하게 하였다.

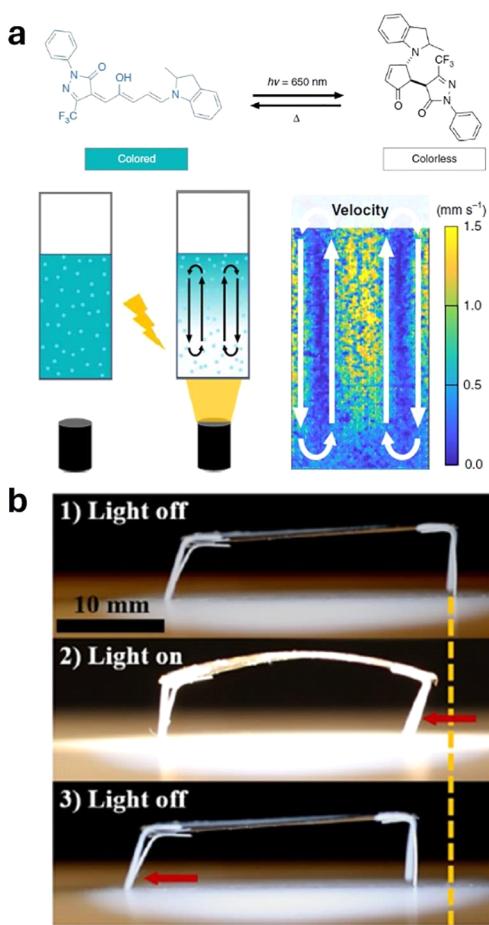


그림 5. DASA를 활용한 광열 액추에이션. (a) 유체 내에서의 DASA 분자를 활용한 대류 현상,<sup>25</sup> (b) 이중층 구조를 활용한 DASA-고분자 기반 광열 크롤러.<sup>26</sup>

UCR의 Barddeen 연구팀은 3세대 DASA를 PS 필름에 물리적으로 혼합시키고 빛을 사용하여 필름이 유리 표면에 부착되는 정도를 제어하였다. 빛에 노출된 후, 유리에 대한 폴리머의 전단 및 떼어내기 접착력이 약화하여 수용액에서 유리로부터 필름이 분리되는 비율의 큰 변화를 초래했고, 이 현상은 DASA-PS 필름으로 결합한 밀폐된 유리 용기에서 주변 물로 분자의 괘제어 방출을 가능하게 하는 데 활용되었다. 해당 연구팀은 이러한 효과의 물리적 기원이 고분자 호스트의 형태나 역학의 변화보다는 유리 표면의 실라놀 그룹과 열린 DASA 사이의 분자 수준 비공유 결합 상호작용 때문일 가능성이 높다고 제안했다. 2019년 TUD의 연구진은 셀룰로오스 유래 나노입자 표면 코팅의 절음성은 1세대 DASA로 나노입자를 기능화함으로써 빛을 통해 제어될 수 있다는 걸 보였다. DASA는 소수성 비공유 결합 상호작용을 통해 셀룰로오스 기반 나노입자에 코팅되었으며 광조사 전에 초소수성인 표면이 생성되었고, 가시광선의 조사에 의해 다공성 기판으로 물방울이 완전히 침투하면서 친수성이 되어 물 접촉각이 0도가 됨을 보였다.

DASA의 광스위칭은 유기체에 해가 되지 않고 침투 특성이 뛰어난 가시광선을 활용하기 때문에 생물·의학 연구 도구로서 특히 유망하다. Open 이성질체와 closed 이성질체 간의 큰 구조적 및 화학적 차이로 인해, DASA는 약물 전달 응용 분야에서 광 매개 물질 방출 제어에 유용함이 기대된다. 2016년에 분자량이 3,000 g/mol인 PEG 기반 광계면활성제로 형성된 마이셀에 DASA를 부착하여 녹색 빛에 의해 마이셀이 해체되는 것이 보고되었다.<sup>6</sup> 하지만 물 분자에 노출된 DASA의 강제적인 closed 상태 형성에 의해서 open-close 광스위칭의 가역성이 제한되었고 아직까지 많은 숙제를 남긴다. DASA 기능화된 블록공중합체는 수용성 블록인 poly(PEGMEMA)와 1세대 DASA 펜던트 그룹을 가진 메타크릴레이트 유도체 모노머로 구성된 블록을 사용하여 RAFT 중합을 통해 합성되었다.<sup>22</sup> 자체 조립된 마이셀은 소수성 항암제인 엘립티신을 흡수할 수 있었으며, 이는 가시광선 조사(530 nm)에 의해 방출될 수 있었다. 흥미로운 사실은 이 시스템은 DASA 포토스위칭의 가역성을 보였지만, 첫 번째 조사 주기 이후 이미 열린 형태로의 회복은 다소 제한적이었다. Boyd와 그의 연구팀은 최근에 DASA 광스위칭으로 기능화된 지질과 다른 자가 조립 지질 기반 액정 시스템으로 만든 소포체를 활용한 약물 전달 연구를 진행하였다.<sup>23,24</sup> 시간 분해능이 있는 small angle X-ray scattering을 통해 이러한 나노 운반체들이 녹색 빛 조사 하에서 리포솜에서 큐보솜으로의 빠르고 완전한 가역 order-to-order 상전이를 겪는 것을 알아내었고, DASA의 농도가 상전이 거동에 크게 영향을 끼침을 밝혔다. 연구팀은 DASA의 광스위칭에 의해서 지질의 자가조립 구조가 깨짐을 주장하지만, 광열에 의한 영향도 중요한 요인일 것으로 보인다.

DASA의 높은 몰 흡광도에 의한 효과적인 빛의 흡수와 주변 환경에 의해서 조절이 가능한 광스위칭 효율은 광액추에이터의 핵심 재료로 DASA를 부각되게 하며, 여기서 DASA의 광변색 및 광열 특성은 시너지적으로 용액과 고분자 소재 모두에서 이용될 수 있다. 유체 cell에서 DASA를 포함한 용액을 활용하여 광열에 의한 대류 흐름이 생성되었고, 빛에 의해서 대류 흐름이 조절 될 수 있음을 증명하였다.<sup>25</sup> 고분자에서는 DASA 기능화된 poly(hexyl methacrylate) 활성층과 폴리이미드 기판 간의 열팽창 계수 차이를 이용하여 광열 액추에이션의 성능을 평가하였고, 이중층 구조립 작동에 의해 추진되는 간단한 크롤러(crawler)를 선보였다.<sup>26</sup> DASA의 광열 에너지 변환과 광스위칭 화학반응 속도 차이를 활용하여, 같은 가시광선 조사 조건에서 색에 짙음 정도에 따라서 구동 편향(deflection)의 크기가 조절가능한 액추에이터를 보고하였다.

### 3. 결론

가시광선 유도 광스위칭 과정 중에 큰 분자 부피의 변화를 수반하는 DASA는 광 감응 기반 자극 반응형 고분자의 개발에 중요한 물질로 주목받고 있다. 다양한 고분자 유형 및 거대분자 구조체에 DASA를 공유 결합으로 연결하는 여러 전략이 개발되었고 이러한 전략에는 다양한 후증합 수정 방법 및 click chemistry가 포함된다. 이를 통해 DASA는 용액, 혼탁액, 표면, 벌크 구성뿐만 아니라 초분자 자기 조립, 나노 및 마이크로 구조체에서의 응용을 위한 다양한 가시광 반응성 고분자 재료에 적용될 수 있다. 응용 예시는 DASA가 광학, 열, 기계적 특성부터 나노입자의 표면 또는 계면 젖음성에 이르기까지 다양한 고분자 특성의 가시광 조절을 가능하게 할 잠재력이 있음을 보여준다. 앞으로 DASA를 azobenzene이나 spiropyran 같은 더 확립된 클래스의 광스위치로 설정하기 위한 탄탄한 기반이 마련되어 왔지만, 이에 더해서 물리화학적 관점에서 매커니즘의 이해, 다양한 환경에서 가역성의 향상, 수용액에서 높은 화학 안정성을 가지고 작동하는 DASA 시스템의 개발이 이루어져야 할 것으로 보인다.

### 참고문헌

- B. L. Feringa, *J. Org. Chem.*, **72**, 6635 (2007).
- M.-M. Russew and S. Hecht, *Adv. Mater.*, **22**, 3348 (2010).
- M. Clerc, F. Stricker, S. Ulrich, M. Sroda, N. Bruns, L. F. Boesel, and J. Read de Alaniz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 10219 (2021).
- M. Clerc, S. Sandlass, O. Rifaie-Graham, J. A. Peterson, N. Bruns, J. Read de Alaniz, and L. F. Boesel, *Chem. Soc. Rev.*, **52**, 8245 (2023).
- S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker, and J. Read de Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8169 (2014).
- S. O. Poelma, S. S. Oh, S. Helmy, A. S. Knight, G. L. Burnett, H. T. Soh, C. J. Hawker, and J. Read de Alaniz, *Chem. Commun.*, **52**, 10525 (2016).
- S. Seshadri, S. J. Bailey, L. Zhao, J. Fisher, M. Sroda, M. Chiu, F. Stricker, M. T. Valentine, J. Read de Alaniz, and M. E. Helgeson, *Langmuir*, **37**, 9939 (2021).
- Q. Chen, Y. J. Diaz, M. C. Hawker, M. R. Martinez, Z. A. Page, S. X.-A. Zhang, C. J. Hawker, and J. Read de Alaniz, *Macromolecules*, **52**, 4370 (2019).
- M. Clerc, C. Tekin, S. Ulrich, R. V. M. Freire, S. Salentinig, N. Bruns, and L. F. Boesel, *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, 2200120 (2022).
- S. Singh, K. Friedel, M. Himmerlich, Y. Lei, G. Schlingloff, and A. Schober, *ACS Macro Lett.*, **4**, 1273 (2015).
- D. Zhong, Z. Cao, B. Wu, Q. Zhang, and G. Wang, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **254**, 385 (2018).
- H. Zhao, D. Wang, Y. Fan, M. Ren, S. Dong, and Y. Zheng, *Langmuir*, **34**, 15537 (2018).
- S. Ulrich, J. R. Hemmer, Z. A. Page, N. D. Dolinski, O. Rifaie-Graham, N. Bruns, C. J. Hawker, L. F. Boesel, and J. Read de Alaniz, *ACS Macro Lett.*, **6**, 738 (2017).
- S. H. Mostafavi, W. Li, K. D. Clark, F. Stricker, J. R. d. Alaniz, and C. J. Bardeen, *Macromolecules*, **52**, 6311 (2019).
- S. H. Mostafavi, F. Tong, T. W. Dugger, D. Kisailus, and C. J. Bardeen, *Macromolecules*, **51**, 2388 (2018).
- M. Nau, D. Seelinger, and M. Biesalski, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1900378 (2019).
- C. Hu, Y. Sun, G. van Wissen, Y. Peng, and A. Pich, *Chem. Mater.*, **34**, 4774 (2022).
- T. Senthilkumar, L. Zhou, Q. Gu, L. Liu, F. Lv, and S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 13114 (2018).
- M. M. Sroda, J. Lee, Y. Kwon, F. Stricker, M. Park, M. T. Valentine, and J. Read de Alaniz, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 141 (2022).
- S. Ulrich, X. Wang, M. Rottmar, R. M. Rossi, B. J. Nelson, N. Bruns, R. Müller, K. Maniura-Weber, X.-H. Qin, and L. F. Boesel, *Small*, **17**, 2101337 (2021).
- A. C. Overholts, W. Granados Razo, and M. J. Robb, *Nat. Chem.*, **15**, 332 (2023).
- J. E. Yap, L. Zhang, J. T. Lovegrove, J. E. Beves, and M. H. Stenzel, *Macromol. Rapid Commun.*, **41**, 2000236 (2020).
- S. Jia, J. D. Du, A. Hawley, W.-K. Fong, B. Graham, and B. J. Boyd, *Langmuir*, **33**, 2215 (2017).
- S. Jia, A. Tan, A. Hawley, B. Graham, and B. J. Boyd, *J. Colloid Interface Sci.*, **548**, 151 (2019).
- S. Seshadri, L. F. Gockowski, J. Lee, M. Sroda, M. E. Helgeson, J. Read de Alaniz, and M. T. Valentine, *Nat. Commun.*, **11**, 2599 (2020).
- J. Lee, M. M. Sroda, Y. Kwon, S. El-Arid, S. Seshadri, L. F. Gockowski, E. W. Hawkes, M. T. Valentine, and J. Read de Alaniz, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 54075 (2020).