

고분자화된 단분자층 구조물의 합성

신 재 섭
충북대학교 자연과학대학 화학과
(1987년 10월 21일 접수)

Synthesis of Polymerized Monolayer Structure

Jae-Sup Shin

*Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Chungbuk National University, Cheongju,
Chungbuk, 360-763, Korea*

(Received October 21, 1987)

요 약 : Dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate를 합성한 다음 이것으로부터 sonication을 이용하여 vesicle 용액을 형성시켰다. 이 용액으로부터 AIBN을 개시제로 고분자화된 vesicle을 합성하였다. 여기서 얻어진 고분자화된 vesicle은 고분자 단분자 층으로 이루어진 막에 의해서 안정화된 구조를 하고있어 polymer-encased vesicle 이라고 명하였다. 또한 여기에 crosslinker를 첨가해서 고분자화 반응을 하고 반응이 끝난 후 surfactant 부분을 추출해냄으로써 고분자 단분자 층으로 이루어진 둥근 모양의 형체물을 형성시켰다. 이것을 ghost vesicle 이라고 명하였다. Polymer-encased vesicle 과 ghost vesicle 은 각각 전자 현미경 사진으로 확인하였다.

Abstract: An amphiphilic monomer dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate was synthesized and vesicles were prepared by sonic dispersal of the surfactant. Using AIBN as an initiator vesicle polymerization was carried out. The polymerized vesicles synthesized in this study are called "polymer-encased vesicles", because those vesicles have surfactant bilayers which are encased within two concentric polymerized monolayers. And polymerized vesicles were prepared with crosslinker and the surfactant bilayer was extracted, and the formation of thin polymer spheres (ghost vesicles) were observed. The polymer-encased vesicles and the ghost vesicles were characterized by the electron micrographs.

서 론

Vesicle은 molecular bilayer로 이루어진 구형의 막 내부에 물이 들어 있는 구형의 공간을 가진 구조를 하고있다. 이러한 vesicle에 관한 연구는 처음에는 복잡한 구조를 가지고 있는 biological membrane 에 대한 model system으로서 연구가

시작되었다.¹ 그래서 생물체에서 추출한 lipid 분자들을 이용해서 vesicle을 형성시킨 다음 이러한 연구에 사용해 왔었다.²⁻⁸ 그러다가 1977년에 dioc-tadecyldimethylammonium chloride를 sonication을 이용하여 물에 분산시킴으로서 처음으로 synthetic vesicle을 얻을 수 있음이 알려졌다.⁹ 아주 간단한 암모늄 화합물로부터 vesicle을 형성할 수 있게

되었기 때문에 그 뒤로 많은 dialkyl surfactant들이 개발 되었다.¹⁰ 이러한 연구는 처음에는 단순히 biological membrane의 model system으로 출발하였으나¹¹ vesicle이 가지고 있는 독특한 구조, 즉 내부에 막으로 격리된 물로 채워진 공간을 갖는 구조 때문에 광범위한 분야에 응용되기 시작했다. 예를들어 drug carrier system,^{11,12} photochemical solar energy conversion system,¹³⁻¹⁵ reactivity control system¹⁶⁻¹⁸등 매우 많은 분야에 응용이 시도 되었다. 그러나 vesicle이 가지고 있는 불안정성 때문에, 즉 오랜기간 놓아두면 서로가 융합되어 침전이 형성되는 현상 때문에 이러한 많은 응용에는 어려운 점이 있었다.¹⁹⁻²² 그리하여 등장한 것이 고분자화된 vesicle이다. 첫 고분자화된 vesicle은 1980년에 소개되었는데²³ vesicle을 형성 할 수 있는 surfactant에 고분자화 반응을 할 수 있는 반응 기를 붙여 monomeric surfactant를 합성한다. 고분자화된 vesicle은 고분자화되지 않은 일반적인 vesicle에 비해 상당히 안정하며 심지어는 유기용매속에서도 어느 정도 안정함이 밝혀졌다. 그 뒤로 많은 고분자화된 vesicle들이 소개되었다.²⁴⁻³⁷

본 연구에서는 dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate를 surfactant로 하여 polymer-encased vesicle³⁸과 ghost vesicle³⁹의 합성을 시도해 보았다.

실 험

본 실험에 사용된 hexadecyl bromide, dimethylamine, 4-vinylbenzoic acid, divinylbenzene은 Aldrich 제품을 사용하였으며 anion-exchange resin은 Sigma 제품을 사용하였다. Infrared spectrophotometer는 Perkin-Elmer Model X 98을 사용하였으며 nuclear magnetic resonance spectrometer는 Varian T 60A를 사용하였다. 전자 현미경 사진은 Zeiss EM 109를 이용하여 얻었으며 sonicator는 Braun Sonic probe-type sonicator

를 사용하였다.

Dihexadecyldimethylammonium Bromide의 합성

Hexadecyl bromide (20.01g, 0.0655 mol)와 dimethylamine (40 wt %, 3.692g, 0.0328 mol)과 NaOH(1.310g, 0.0328mol)을 80mL의 ethanol과 함께 pressure bottle에 넣었다. 그리고 60°C의 oven속에서 48시간 동안 놓아두었다.

48시간이 지난 후, 형성되어진 NaBr을 걸러 냈다. 그리고 진공하에서 용매를 제거했다. 제거하는 과정에서 다시 형성된 NaBr을 한번 더 걸러 냈다. 그런후 완전히 말렸다. 그리고 ethyl acetate에서 두차례의 재결정을 반복했다.

mp : 145-155°C, yield : 14.82g (78.7%)

Dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate

(I)의 합성

직경 15mm의 유리 column에 anion-exchange resin (AG1-X2)chloride form을 30ml 채운 후 2N NaOH 200ml를 통과시켜 hydroxide form으로 바꿨다. 그 다음 100ml의 증류수를 통과시켜 남아 있는 NaOH를 제거했다. 그리고 200ml의 ethanol을 통과시킨 다음 100ml의 ethanol에 4-vinylbenzoic acid를 5.63g(0.038mol)을 녹인 용액을 통과 시켰다. 그 다음 200ml의 ethanol을 통과 시켜 잔류하는 4-vinylbenzoic acid를 제거했다. 그 다음 2.50g (4.34 mmol)의 dihexadecyldimethylammonium bromide를 통과 시켰다. 여기서 통과해 나온 용액을 모아 완전히 말렸다. mp : 63-67°C, yield : 2.70g(96.9%) ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.94(t, 6H, CH₃), 1.31 (s, 56H, CH₂), 3.30-3.75 (m, 10H, (CH₃)₂N(CH₂)₂), 5.37 (d,1H,vinyl), 5.84(d,1H, vinyl), 6.81(q,1H,vinyl), 7.70(q,4H, benzene ring)

Polymerized Vesicle의 합성

250ml의 비이커에 152.3mg의 I를 아주 소량의 chloroform에 녹이고, 또한 AIBN(1.17mg, 3mol%)을 chloroform의 용액 형태로 취해서 위의 비이커에 더해 함께 용액으로 만든다음, 진공 하에서 용매를 날려 얇은 막이 비이커의 바닥에 형성되게 했다. (25°C, 4hr, 1mmHg) 그 다음 100ml

의 증류수를 비이커에 넣고 sonicator (Braun Sonic probe-type sonicator)를 이용하여 vesicle을 형성시켰다.(10min, 50℃)이 vesicle 용액을 100ml round-bottom flask에 옮겨 stopper를 사용하여 공기를 차단한 후 두개의 주사 바늘을 사용해 질소 기체를 purge 했다. 이렇게 해서 형성된 vesicle 용액을 80℃에서 6시간 동안 놓아두어 고분자화 반응을 시켰다.

형성된 고분자의 분리

위에서 형성된 polymerized vesicle 용액을 진공 하에서 완전히 말린다음 50ml의 ethanol에 녹였다. 여기에 1ml의 conc. HCl 을 첨가해 형성된 고분자 부분과 surfactant 부분을 분리시켰다. 그런후 다시 진공 하에서 용매를 완전히 제거했다. 그런후 50ml의 ethanol을 가하고 진공하에서 용매를 제거하는 과정을 두번 더 반복하여 잔류할지도 모르는 HCl을 완전히 제거했다. 그런 다음 완전히 말렸다. (25℃, 24hr, 0.1mmHg) 그 다음 소량의 ethanol(1ml)에 녹이고 나서 n-hexane을 한 방울씩 계속 떨어뜨려 형성된 고분자가 침전이 되게 했다. 여기서 얻어진 고분자를 분리하여 완전히 말려 무게를 측정했다. (yield : 20.4mg, 58.1%)

Ghost Vesicle 의 합성

250 ml의 비이커에 148.4mg의 I를 아주 소량의 chloroform에 녹이고 또한 AIBN(1.14mg, 3mol%)을 chloroform의 용액 형태로 취해 위의 비이커에 더해 함께 용액으로 만든 다음, 진공 하에서 용매를 날려 얇은 막이 비이커의 바닥에 형성되게 했다. (25℃, 4hr, 1mmHg) 여기에 divinylbenzene (9mg)을 첨가한 후, 그 다음 100 ml의 증류수를 비이커에 넣고 sonicator(Braun Sonic probe-type sonicator)를 이용하여 vesicle을 형성시켰다.(10 min, 50℃)이 vesicle 용액을 100ml round-bottom flask에 옮겨 stopper를 사용하여 공기를 차단한 후, 두개의 주사 바늘을 사용해서 질소 기체를 purge 했다. 이렇게 해서 형성된 vesicle 용액을 80℃에서 6시간동안 놓아 두어 고분자화 반응을 시켰다.

위에서 형성된 고분자화된 vesicle 용액을 진공 하에서 완전히 말린 다음 50 ml의 ethanol에 녹였다. 이때 완전히 녹지는 않으며 dispersion 형태로 됐다. 여기에 1ml의 conc. HCl 을 첨가해 형성된 고분자 부분과 surfactant 부분을 분리시켰다. 그런후 다시 진공하에서 용매를 완전히 제거했다. 그런후 다시 50 ml의 ethanol을 가하고 진공하에서 다시 용매를 제거하는 과정을 두번 더 반복하여 잔류할지도 모르는 HCl 을 완전히 제거했다. 그런다음 완전히 말렸다. (25℃, 24hr, 0.1mmHg) 그 다음 3ml의 ethanol을 첨가한 후, n-hexane을 한 방울씩 계속 떨어뜨려 형성된 고분자가 침전이 되게 했다. 여기서 얻어진 고분자를 분리하여 완전히 말려 무게를 측정했다.(yield : 31.4mg, 72.6%)

여기서 얻어진 고분자 물질 15 mg을 35 ml의 $3 \times 10^{-3}M$ NaOH에 넣고 vortex mixing을 이용하여 suspension을 만들었다. 이렇게해서 얻어진 용액을 가지고 전자 현미경 사진을 찍어 보았다.

결과 및 고찰

본 실험에서 형성된 polymer-encased vesicle은, 지금까지 소개되어진 고분자화된 vesicle이 surfactant 내의 사슬을 서로 묶어 고분자화 시킨 것과는 달리, 고분자의 단분자 층으로 이루어진 얇은 막에 의해 vesicle이 안정화 되어있고 surfactant 부분은 고분자화된 후에도 완전한 유동성을 갖는다.

Dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate (I)을 surfactant로 하고 AIBN을 개시제로 하여 위의 실험 방법으로부터 형성된 고분자화된 vesicle 용액을 가지고 얻은 전자현미경사진이 Fig. 1에 나타나있다.

사진에서 볼 수 있듯이 둥근 모양의 지름이 약 300Å-800Å 사이에 드는 고분자화된 vesicle이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

위에서 형성된 고분자화된 vesicle 용액으로부터 surfactant 부분을 완전히 추출해낸후 얻어진

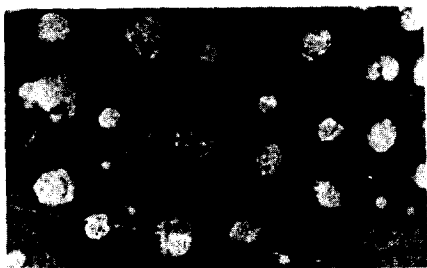


Fig. 1. Electron micrograph of a polymerized vesicle. (2% uranyl acetate stain, bar represents 1000 Å).

고분자 물질의 IR spectrum이 Fig. 2에 나타나있다.

Fig. 2의 IR spectrum은 poly(4-vinylbenzoic acid)의 IR spectrum과 잘 일치하였다.

위에서 합성한 polymer-encased vesicle의 결과로부터, 이 vesicle의 합성중에 crosslinking을 할 수 있는 crosslinker를 첨가함으로써, 형성된 고분자화된 vesicle로부터 surfactant 부분을 유기용매를 사용해서 추출해 냈을 때, 남아있는 고분자 물질이 그 구조를 그대로 유지할 것으로 생각된다. 이렇게해서 얻어진 고분자 물질을 다시 물에 분산시켰을 때, 단분자 층 두개로 이루어진 surfactant 층이 없는 얇은 고분자 막이 형성될 것이다. 이러한 물질을 ghost vesicle로 명하였다. 본 실험으로부터 ghost vesicle을 합성하여 benzoic acid 부분을 sodium의 salt 형태로 바꾼 다음 물에 분산시켜 전자현미경 사진을 찍은 결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

Fig. 3의 전자현미경 사진으로부터 이 ghost vesicle이 물에 분산된 모양이, 앞에서 본 고분자화된 vesicle의 둥근 모양과는 달리 상당히 찌그러진 모양을 하고 있음을 볼 수 있었다.

vesicle의 surfactant 부분이 빠져나가 둥근 모양을 유지시키는 지지체가 없어짐으로서 이러한 현상이 나타난 것으로 생각된다.

본 연구는 1986년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

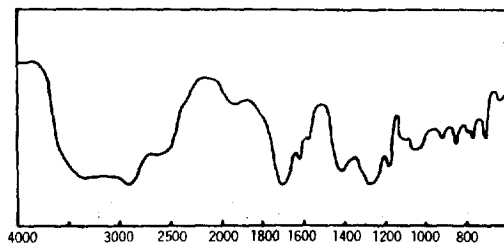


Fig. 2. Infrared spectrum of the polymeric sample.



Fig. 3. Electron micrograph of a ghost vesicle (2% uranyl acetate stain, bar represents 1000 Å).

참 고 문 헌

1. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, 13, 7(1980).
2. A. D. Bangham, M. W. Hill, and N. G. A. Miller, In "Methods in Membrane Biology", E. D. Korn, Ed.: Plenum Press: New York, 1974: Vol. 1, pl.
3. D. A. Tyrrell, T. D. Heath, C. M. Colley, and B. E. Ryman, *Biochim. Biophys. Acta*, 457, 259 (1976).
4. F. Szoka and D. Papahadjopoulos, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 9, 467 (1980).
5. Y. Barenholz, D. Gibbes, B. J. Litman, J. Goll, T. E. Thompson, and F. D. Carlson, *Biochemistry*, 16, 2806 (1977).
6. A. Carruthers and D. L. Melchior, *Biochemistry*, 22, 5797(1983).
7. M. Rossignol, P. Thomas, and C. Grignon, *Biochim. Biophys. Acta*, 684, 195 (1982).

8. C. Huang, *Biochemistry*, **8**, 344 (1969).
9. T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3860 (1977).
10. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1982, p.160.
11. C. D. Tran, P. L. Klahn, A. Romero, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1622 (1978).
12. A. Romero, C. D. Tran, P. L. Klahn, and J. H. Fendler, *Life Sci.*, **22**, 1447 (1978).
13. T. Nomura, J. R. Escabi-Perez, J. Sunamoto, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1484 (1980).
14. M. S. Tunuli and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2507 (1981).
15. Y. M. Tricot and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2475(1984).
16. R. A. Moss and J. S. Shin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027(1983).
17. R. A. Moss and R. P. Schreck, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6634(1985).
18. R. A. Moss and G. O. Bizzogotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6512(1981).
19. S. E. Schullery, C. F. Schmidt, P. Felgner, T. W. Tillack, and T. E. Thompson, *Biochemistry*, **19**, 3919(1980).
20. C. F. Schmidt, D. Lichtenberg, and T. E. Thompson, *Biochemistry*, **20**, 4792(1981).
21. M. Wong and T. E. Thompson, *Biochemistry*, **21**, 4133(1982).
22. N. O. Petersen and S. I. Chan, *Biochim. Biophys. Acta*, **509**, 111(1978).
23. S. L. Regen, B. Czech, A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6638 (1980).
24. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 3 (1984).
25. P. Tundo, D. J. Kippenberger, P. L. Klahn, N. E. Peieto, T. C. Jao, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 456 (1982).
26. R. Elbert, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4134 (1985).
27. B. Hupfer, H. Ringsdorf, and H. Schupp, *Chem. Phys. Lipids*, **33**, 355(1983).
28. K. Dorn, R. T. Klingbiel, D. P. Specht, P. N. Tyminski, H. Ringsdorf, and D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1627(1984).
29. S. L. Regen, A. Singh, G. Oehme, and M. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 791 (1982).
30. N. K.P. Samuel, M. Singh, K. Yamaguchi, and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 42(1985).
31. S. L. Regen, N. K. P. Samuel, and J. M. Khrana, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5804 (1985).
32. A. Kusumi, M. Singh, D. A. Tirrell, G. Oehme, A. Singh, N. K. P. Samuel, J. S. Hyde, and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2975 (1983).
33. T. Kunitake, N. Nakashima, K. Takarabe, M. Nagai, A. Tsuge, and H. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5945(1981).
34. T. Kunitake, M. Nagai, H. Yanagi, K. Takarebe, and N. Nakashima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 21**, 1237(1984).
35. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **17**, 2935(1984).
36. I. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977 (1987).
37. I. Cho and C. S. Kim, *Chem. Lett.*, 1543(1985).
38. S. L. Regen, J. S. Shin, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2446(1984).
39. S. L. Regen, J. S. Shin, J. F. Hainfeld, and J. S. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5756(1984).