

계면활성제를 이용한 분자 다층 구조의 합성

신 재 섭

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1995년 2월 10일 접수)

Synthesis of Molecular Multilayer Structure with Surfactant

Jae Sup Shin

Department of Chemistry, Chungbuk National University,

Cheongju 360-763, Korea

(Received February 10, 1995)

요 약 : 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들을 합성하고 이 계면활성제들을 물 속에서 sonication하여 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액을 건조하여 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 합성하였다. 이 막들을 X-ray diffractometer로 분석하여 다층 구조를 어느 정도 잘 하고 있는지를 살펴 보았다. 또한 trough를 이용하여 단분자막을 형성시킨 후, 이것을 여러번 transfer하여 분자 다층 구조를 합성하였다. 이 경우에 증류수만을 사용하면 transfer가 일어나지 않으며 polystyrenesulfonic acid potassium salt를 첨가한 수용액 위에서는 transfer가 가능하였다.

Abstract : Cholesterol-containing surfactants were synthesized, and sonicated in water to form a vesicle solution. To form a molecular multilayer structure this vesicle solution was dried. Using a X-ray diffractometer the thickness of one layer and the regularity of the multilayer were measured. The monolayer was formed in a trough and the multilayer was formed by transferring the monolayer to a substrate several times. In this case the monolayer could not be transferred in water, but could be transferred in water solution of polystyrenesulfonic acid potassium salt.

Keywords : multilayer, monolayer, cholesterol, vesicle.

서 론

Vesicle은 molecular bilayer로 이루어진 구형의 막 내부에 물이 들어 있는 구형의 공간을 가진 구조를 하고 있다. 이러한 vesicle에 관한 연구는 처음에는 단순히 biological membrane의 model system으로 출발하였으나^{1,2} vesicle이 가지고 있는 독특한 구조, 즉 내부에 막으로 격리된 물로 채워진 공간을 갖는 구조 때문에 광범위한 분야에 응용되기 시작했다. 예를들어 drug carrier system,¹ photochemical solar energy conversion system,^{3,4} reactivity control system,⁵⁻⁷ controlled release

system⁸⁻¹⁰등 매우 많은 분야에 응용이 시도되었다.

Cho등은 콜레스테롤을 함유하는 계면활성제를 합성하여 vesicle을 형성시켰다.¹¹ 이러한 콜레스테롤을 함유하는 vesicle을 형성하게 된 동기는 자연의 생체막들이 콜레스테롤을 많이 함유하고 있다는 사실로부터이다. 이렇게 형성된 vesicle들은 매우 안정함이 밝혀졌다.¹² 그리고 이 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들 중에는 물에 분산되었을 때 giant helical superstructure를 갖는 것을 알았다.¹³ 이러한 구조는 전자 현미경이 아닌 일반 현미경으로도 관찰이 가능하다.

Cho등은 콜레스테롤을 함유하는 여러가지 종류의 vesicle들을 합성하여 콜레스테롤을 추출하는데 이용하려는 시도를 하였다.^{14,15} 콜레스테롤은 인간의 핏줄속에 축적되어 고혈압과 같은 성인병의 주요 원인이 되고 있으므로, 이러한 vesicle들이 고혈압과 같은 병의 치료제를 개발하는데 좋은 model system이 될 수 있을 것이다.

본 연구의 목적은 단분자층들로 이루어진 분자 다층 구조를 합성하는 것인데, 본 연구에서는 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들을 이용하여 분자 다층 구조를 형성시켜 보았다. 이러한 매우 균일한 분자 다층 구조를 합성하는 기술은 여러 방면에 응용이 가능한데, 특히 최근의 전자 산업 분야에서는 미세 가공 기술이 급격히 발전하여 미세패턴의 크기가 분자 수준인 나노미터까지 작아지고 있으므로 2천 년대에 나올 초고집적화된 제품을 개발하기 위해서는 이러한 분자 수준의 제어기술이 꼭 필요하다고 생각된다.¹⁶⁻¹⁸

본 연구에서는 계면활성제를 물 속에 분산시켜 sonication하여 vesicle 용액을 형성시킨 후 이것을 건조시켜 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였으며, 또 다른 방법으로는 trough를 이용하여 얻어진 단분자 막으로부터 여러번의 transfer를 하여 분자 다층 구조를 합성하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용된 콜레스테롤, cholesteryl chloroacetate, 11-bromoundecanoic acid, 6-bromohexanoic acid, 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate는 Aldrich 제품을 사용하였다. Infrared spectrophotometer는 Perkin-Elmer X-98을, nuclear magnetic resonance spectrometer는 Varian EM 360 L을, X-ray diffractometer는 Scitag XDS-2000을, sonicator는 Cole-Parmer 4710 250 W sonicator를 사용하였다.

CHODAMA의 합성.¹² Cholesteryl chloroacetate 25 g (54.0 mmole)과 증류한 2-(dimethyl-

amino)ethyl methacrylate 25 g (159 mmol)을 250 mL의 tetrahydrofuran (THF)에 첨가하였다. 이 혼합물을 3일동안 상온에서 저어주면서 반응시켰다. 반응이 끝난 혼탁한 용액을 거르고, THF로 씻어 준 다음 건조시켰다. CHODAMA가 12.7 g 얻어졌다(yield 38 %).

NMR ($CDCl_3$) δ 0.8-2.4 (m, 44 H), 2.0 (s, 3 H, C-CH₃), 3.8 (s, 6 H, N-CH₃), 4.4 (m, 2 H, N-CH₂), 4.5-4.8 (m, 2 H, CH-O-CO), 5.0 (s, 2 H, N-CH₂-CO), 5.4 (m, 1 H, CH=C), 5.7 (s, 1 H, CH=C), 6.1 (s, 1 H, CH=C).

CHODAMA-10의 합성. 100 mL의 수분을 완전히 제거한 dichloromethane에서 3.0 g (7.76 mmol)의 콜레스테롤, 2.06 g (7.77 mmol)의 11-bromoundecanoic acid, 1.61 g (7.80 mmol)의 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)를 약간의 p-dimethylaminopyridine을 촉매로 첨가한 후 상온에서 18 시간 동안 반응시켰다. DCC로부터 형성된 urea 유도체인 침전물을 걸러내서 제거한 후에, 반응물을 50 mL의 0.1N HCl로 씻어주고 나서, 다시 50 mL의 0.1N NaOH로 씻어주었다. 용매를 제거한 후에 진공 건조하여 흰색의 고체를 얻은 후 아세톤에서 두번 재결정하였다. Cholesteryl 11-bromoundecanoate (CHOBu)가 1.40 g 얻어졌다(yield 28 %, m.p. 96-98°C)

1.20 g (1.89 mmol)의 CHOBu와 0.30 g (1.91 mmol)의 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate를 수분을 완전히 제거한 50 mL의 acetonitrile과 10 mL의 THF에 녹인 후 중합금지제로 소량의 hydroquinone을 첨가한 후에 48 시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 이렇게 반응을 시키고 나서 반응물의 온도를 15°C로 낮춘 후에 형성된 고체들을 제거하고 남은 반응물 용액을 0°C, 진공하에서 용매를 제거하였다. 얻어진 생성물을 에테르로 씻어준 후에 진공 건조시켰다. 이것을 silica gel을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 하였다. 용매로는 $CHCl_3:CH_3OH=3:1$ 을 사용하였으며 R_f 는 0.48이었다. 1.0 g (1.26 mmol)의 CHODAMA-

10이 얻어졌다 (yield 67%, m.p. 136-138°C).

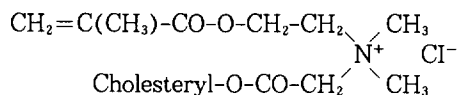
NMR (CDCl₃) δ 0.8-2.4 (m, 59 H), 2.0 (s, 3 H, C-CH₃), 2.3 (m, 3 H, CH₂-CO), 3.6 (s, 6 H, N-CH₃), 4.2-4.3 (m, 4 H, N-CH₂), 4.5-4.8 (m, 3 H, CH-O-CO), 5.4 (m, 1 H, CH=C), 5.7 (s, 1 H, CH=C), 6.1 (s, 1 H, CH=C).

CHODAMA-5의 합성. 5.0 g (12.9 mmol)의 콜레스테롤과 2.5 g (12.8 mmol)의 6-bromohexanoic acid를 촉매량의 p-toluenesulfonic acid와 함께 200 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 이 용액을 Dean Stark 장치를 하고 48 시간동안 환류하면서 반응시켰다. Rotary evaporator에서 용매를 모두 제거한 후에 얻은 고체를 chloroform에 녹였다. 이 용액을 0.1N NaOH 용액으로 세번 씻어주고 난 후, 용매를 모두 제거 하여 얻어진 고체를 아세톤에서 재결정하였다. 3.9 g (6.92 mmol)의 cholesteryl 6-bromohexanoate (CHOBHE)가 얻어졌다 (yield 54%, m.p. 115-117°C).

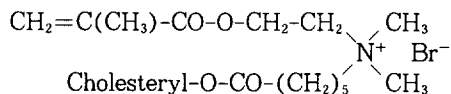
2.0 g (3.55 mmol)의 CHOBHE와 0.56 g (3.56 mmol)의 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate를 50 mL의 THF:CH₃CN=5:4인 혼합 용매에 녹인 후 p-methoxyphenol을 소량 첨가한 후 24시간 동안 환류하였다. 반응물의 온도를 내린 후 침전물을 걸러 모으고 아세톤으로 씻어주었다. 생성물을 진공 건조한 후에 실리카 겔을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 용매로는 CHCl₃:CH₃OH=3:1인 혼합 용매를 사용하였으며 R_f 값은 0.44이었다. 1.02 g(1.41 mmol)의 CHODAMA-5가 얻어졌다 (yield 40%, m.p. 96-98°C).

NMR (CDCl₃) δ 0.8-2.4 (m, 49 H), 2.0 (s, 3 H, C-CH₃), 2.3 (m, 3 H, CH₂-CO), 3.6 (s, 6 H, N-CH₃), 4.2-4.3 (m, 4 H, N-CH₂), 4.5-4.8 (m, 3 H, CH-O-CO), 5.4 (m, 1 H, CH=C), 5.7 (s, 1 H, CH=C), 6.1 (s, 1 H, CH=C).

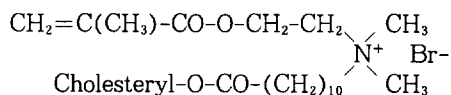
본 연구에서 합성한 계면활성제들의 분자 구조는 다음과 같다.



[{(Cholesteryl-oxy)carbonyl}methyl][2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethylammonium chloride (CHODAMA)

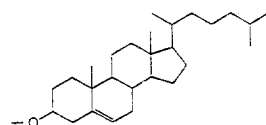


[5-{(Cholesteryl-oxy)carbonyl}pentyl][2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethylammonium bromide (CHODAMA-5)



[10-{(Cholesteryl-oxy)carbonyl}decyl][2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethylammonium bromide (CHODAMA-10)

Cholesteryl-oxy- =



결과 및 고찰

Trough를 이용한 분자 다층 구조의 형성.

CHODAMA 5.89 mg을 3.5 mL의 dichloromethane과 1.5 mL의 에탄올의 혼합 용매에 녹인 후, 20°C로 유지시킨 trough 위에 60μL를 spreading 하여 monolayer를 형성시켜 π-A 곡선을 얻었다 (Fig. 1).

이 monolayer를 25 mN/m의 압력으로 유지하면서 유리(1.3 cm×2 cm)의 표면으로의 transfer를 수직 방향으로 시도하였다. 처음 두번 정도는 transfer가 일어났는데 내려갈 때는 transfer가 되지 않았으며 올라갈 때만 transfer가 일어났다. 그러나 두번의 transfer 후에는 transfer와 벗겨

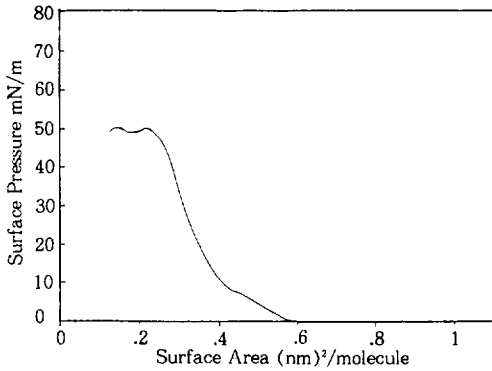


Fig. 1. π -A isotherm for CHODAMA.

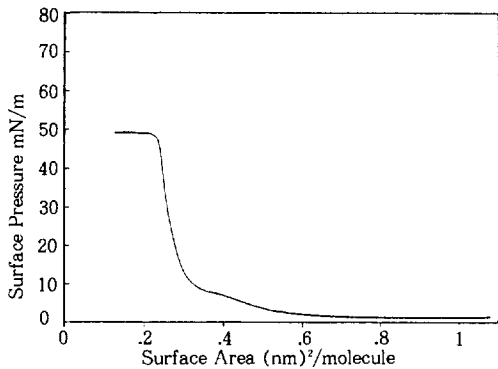


Fig. 2. π -A isotherm for CHODAMA by polyanion complex method.

지는 현상이 교대로 일어나 multilayer의 형성에 실패하였다.

그래서 반대 이온을 이용하는 방법을 시도하였다.^{19,20} 위의 실험에서 증류수 대신에 polystyrene-sulfonic acid potassium salt (PSSK)의 수용액을 사용하였다. 사용한 PSSK의 농도는 2×10^{-5} unit M이었으며 Fig. 2에 얻어진 π -A 곡선이 나타나 있다.

형성된 monolayer를 유리의 표면에 transfer하기 위하여 monolayer의 압력은 30 mN/m로 유지하였다. 유리가 움직이는 속도는 20 mm/min이었으며 위에서는 100초동안 멈추고 아래에서는 멈춤이 없이 진행하였다. Fig. 3의 결과에서 보듯이 올라갈 때와 내려갈 때 모두 transfer가 일어났으며 trough 위의 monolayer가 감소하는 면적의

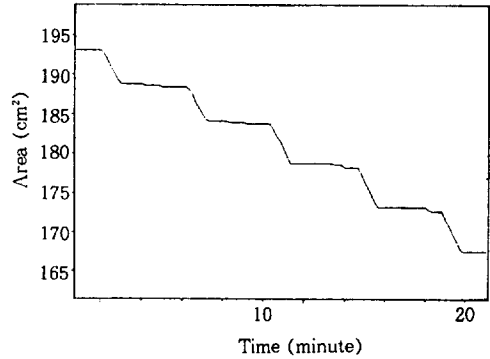


Fig. 3. Plot of barrier position vs. time during dipping process with polyanion complex method.

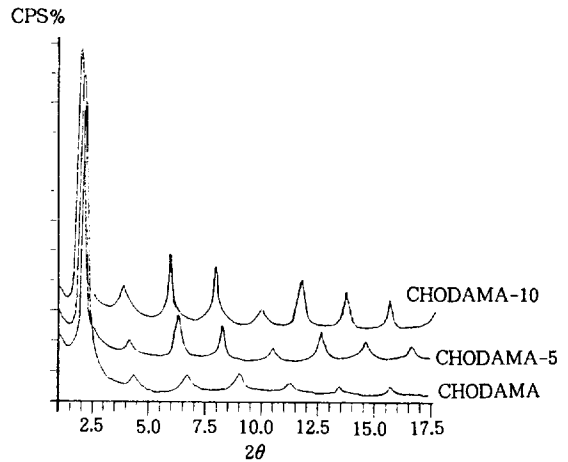


Fig. 4. X-ray reflectivity scans of multilayer from CHODAMA, CHODAMA-5, and CHODAMA-10, respectively.

크기는 유리의 표면적의 크기와 일치하였다. 이 때 이전율은 $96 \pm 11\%$ 이었다. 이와 같이 PSSK 용액에서 transfer가 잘되는 이유는 PSSK의 음이온과 CHODAMA의 양이온 사이에 이온 결합이 형성되어 monolayer가 보다 안정적으로 지지되었기 때문으로 생각된다.

Cast Film을 이용한 분자 다층 구조의 형성.²¹ CHODAMA 70 mg을 1.5 mL의 증류수에 넣고 sonication을 하여 vesicle 용액을 형성하였다. 이 용액을 수평한 표면을 가진 유리판 위에서 증발시켜 막을 형성시켰다. 증발시키기 위한 장치는 다음

과 같이 하였다. 먼저 폴리에스테르 필름을 가로 세로 2 cm되게 정사각형 모양으로 자르고 안쪽 부분도 역시 정사각형 모양으로 잘라내어 용액을 떨어뜨렸을 때 이 용액이 옆으로 흐르지 않게 하는 장애물 역할을 하게 하였다. 그런 다음 이 폴리에스테르 필름의 밑에 fluoro carbon으로 이루어진 막 (Fluoropore Fp-010; Sumitomo Electric사)을 깔아 vesicle 용액을 증발시킨 후에 형성된 막을 쉽게 떼어 낼 수 있게 하였다. Vesicle 용액의 건조는 상온에서 48시간 동안 먼지가 들어 가지 않게 공기와의 직접 접촉을 최대한 피하면서 실시하였다.

CHODAMA에 의해 형성된 cast film은 필름내의 분자들이 단순한 분자간의 힘만으로 유지되고 있음에도 불구하고 손으로 구부려 보면 약간의 유연성과 장력을 갖고 있다.

CHODAMA에 의해 형성된 cast film의 내부에 CHODAMA 분자들이 얼마나 잘 규칙적으로 배열되어 있는가를 X-ray diffractometer를 이용하여 살펴 보았다. 그 결과는 Fig. 4에서 보듯이 규칙적인 층 구조를 하고 있는 것으로 나타났다. Bragg law 인 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 를 이용하여 CHODAMA에 의해 형성된 cast film내의 각 층의 간격을 구해보면 λ 는 1.54060 Å이므로 각 층의 간격은 39.5 Å이었다.

CHODAMA-5에 의해 형성된 cast film는 Fig. 4에서 보듯이 CHODAMA의 경우 보다는 구조가 조금 더 규칙적 이었으며, CHODAMA-10에 의해 형성된 cast film의 경우는 Fig. 4에서 보듯이 더 좋은 규칙성을 보여 주었다. 이 결과는 alkyl spacer가 계면활성제 분자의 규칙적인 배열에 도움을 주었기 때문으로 생각된다.

CHODAMA-5에 의해 형성된 cast film은 각 층의 간격이 42.2 Å이었으며, CHODAMA-10에 의해 형성된 cast film은 각 층의 간격이 45.6 Å이었다. 이와 같이 spacer의 길이 증가와 더불어 분자층의 간격이 조금씩 증가하였다.

앞으로 이렇게 형성된 분자 다층 구조에 중합 반응을 하여 고분자화된 분자 다층 구조를 형성시켜 보려고 한다.

결 론

콜레스테롤을 갖는 계면활성제인 CHODAMA, CHODAMA-5, CHODAMA-10을 합성하고 이 계면활성제들을 물 속에서 sonication하여 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액을 건조하여 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 합성하였다. 이 막들을 X-ray diffractometer로 분석하여 다층 구조를 어느 정도 잘 하고 있는지를 살펴본 결과, 이들 중에서는 CHODAMA-10에 의해 형성된 것이 가장 잘 규칙적으로 배열되어 있음을 알 수 있었다.

또한 CHODAMA로부터 trough를 이용하여 단 분자막을 형성시킨 후, 이것을 여러번 transfer하여 분자 다층 구조를 합성하였다. 이 경우에 증류수만을 사용하면 지속적인 transfer가 일어나지 않으며, polystyrenesulfonic acid potassium salt를 첨가한 수용액 위에서는 여러번의 transfer가 가능하였다.

감사의 글 : 이 논문은 1994년도 교육부 신소재 분야 학술연구조성비의 지원에 의하여 연구된 결과입니다. 또한 실험에 많은 도움을 주신 Kyushu 대학의 Kunitake 교수에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 7 (1980).
2. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", pp. 160-168, John Wiley & Sons, New York, 1982.
3. M. S. Tunuli and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2507 (1981).
4. Y. M. Tricot and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7359 (1984).
5. R. A. Moss and J. S. Shin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027 (1983).
6. R. A. Moss, S. Bhattacharya, P. Scrimin, and S. Swarup, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5740 (1987).
7. R. A. Moss and Y. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 114, 1750 (1992).
8. I. Cho and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **15**, 170 (1991).
9. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 64 (1991).
10. D. H. Bae, K. S. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 335 (1992).
11. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **17**, 2935 (1984).
12. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 565 (1988).
13. I. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977 (1987).
14. I. Cho and Y. W. Kim, *Polymer Bulletin*, **24**, 545 (1990).
15. I. Cho, S. H. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 273 (1992).
16. H. Lee, *Chemworld*, **33**, 814 (1993).
17. J. W. Park, *Chemworld*, **34**, 111 (1994).
18. H. Lee, *Polymer Sci. Tech.*, **5**, 471 (1994).
19. N. Higashi and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 105 (1986).
20. L. F. Chi, R. R. Johnston, H. Ringsdorf, N. Kimizuka, and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **210/211**, 111 (1992).
21. N. Nakashima, R. Ando, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1577 (1983).