

D,L-Phenylalanine 각인 막의 흡착선택도
(Selective adsorption of D,L-Phenylalanine in imprinted membrane)

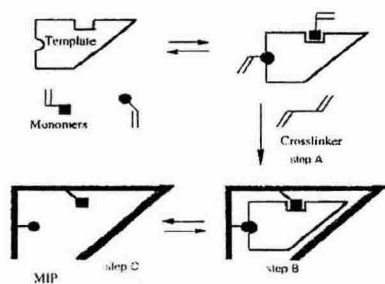
박중곤, 서정일, 정재용
경북대학교 화학공학과 생물화학연구실
전화 (053) 950-5621 FAX (053) 950-6615

Abstract

We prepared D,L-phenylalanine imprinted membrane by a wet phase method. Template was imprinted in the step of copolymerization or implanted by mixing template and DMSO solution containing copolymer. The adsorption selectivity of each membrane was investigated.

1. 서론

분자인식의 현상은 그것과 구조가 유사한 물질과 비교해서 높은 선택도를 가지면서 “수용체”로의 화학적 물질의 선택적인 흡착으로 정의된다. 과학자들은 리간드와의 선택적 상호작용, 초분자의 자기조립, 심지어 자기복제능력에 의해 생물학적 시스템을 복제하는 합성 수용체의 설계와 제조에 착수하게 되었다. 그러나 초기단계에서 이 연구는 리간드와 해당 수용체의 인식자리간의 분자 상호작용의 선택도를 지배하는 기초 원리의 더 나은 이해를 발전시키려는 의도에 의해 많이 이루어졌다. 하지만 현재는 합성 수용체의 실제적 응용에 있어서 중대한 흥미를 둔다. 그리고 그것은 단지 분자각인이 고도로 선택적인 분리, 촉매공정 그리고 민감한 화학물질 분석의 핵심이기 때문이다. 그래서 현재는 광학이성적으로 순수한 물질을 분리하기 위한 분자각인 고분자 (MIP)가 많이 개발되고 있다.



우리가 원하는 목적분자(template)는 위의 그림처럼 3단계의 과정을 거쳐 합성고분자 내에 각인된다. 분자각인 공정의 첫 번째(step A)는, 기능성 단분자(functional monomer)와 각인될 목적 분자간에 특정한, 가역적인 공유결합이나

비공유결합 상호작용이 형성된다. 비공유결합의 경우, 중합에 앞서 적절한 용매로 기능성 단분자의 혼합물과 함께 각인된 분자를 단순히 섞음으로써, 전형적인 수소결합, 정전기적인 상호작용, 소수성 상호작용과 금속 배위결합과 같은 비공유결합이 형성된다. 기능성 단분자와 목적분자 간에 비공유결합을 형성시킬 경우, 공유결합이 형성되는 경우보다 공정자체가 단순하다는 것이 장점이다. 그러나 비공유결합의 경우 기능성 분자와 목적 분자간의 결합력이 강하지 못하고 형성되는 결합자리 수는 평형상수에 의하여 결정된다. 그래서 결합자리 수가 평형에 의하여 결정되므로 템플릿-기능성 단분자 복합체를 많이 만들기 위해서는 과량의 기능성 단분자가 공급되어야만 한다. 즉, 과량의 기능성 단분자를 공급하게 되면 템플릿-기능성 단분자의 결합을 형성하고 남은 여분의 기능성 단분자는 합성된 고분자 속에서 무작위적으로 다분산되어 있게 된다. 분자각인 두 번째 단계(step B)에서 템플릿-단분자 복합체는 높은 농도의 가교제와 공극형성제가 있는 반응기에서 중합된다. 이 중합은 견고한 다공성 고분자 매트릭스 안에 템플릿 분자와 기능성 단분자 복합체를 “freeze-in”하기 위해서이다. 분자각인 세 번째 단계(step C)에서 간단한 추출에 의해 템플릿을 떼어낸다. 이로써 합성고분자 내에는 템플릿에 대해 그 모양은 물론이고 화학적 기능성에 있어서 상호보완성을 지닌 인식자리가 존재하게 된다. 만약 템플릿이 어떤 키랄 화합물의 이성체 중 하나라면, 분자적으로 각인된 고분자는 라세미 혼합물(racemate)로부터 선택적으로 각인된 이성체와 결합할 수 있다. 또한 분자 각인 고분자는 비슷한 구조의 기질혼합물에서도 템플릿을 분리할 수 있을 것이다. 공동 안의 기능성 단분자의 상호작용기의 방향이 선택도를 지배하는 주(primary) 요소라면 고분자 내의 기능기와 비슷한 방향성을 가지는 분자(템플릿이 아니라도)도 분리될 것이다. 즉 부피가 큰 대체제가 결합된 새로운 템플릿을 사용하여 활성 중심에 추가적인 주머니나 적합한 자리를 도입할 수 있다. 본 연구에서는 wet phase inversion method에 따라 키랄 화합물인 D-phenylalanine과 L-phenylalanine을 템플릿으로 하여 poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)를 이용하여 분자각인 고분자막을 제조한 후 분자 각인 막 제조 과정에서 템플릿의 종류와 막의 세척 과정이 선택도에 미치는 현상을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

실험에 사용된 모든 시약은 reagent grade이고, acrylonitrile (AN, Yakuri)은 가교제(crosslinker)로 사용되었으며 acrylic acid (AA, Junsei)는 기능성 단분자로, dimethyl sulfoxide (DMSO, Kanto)는 공극형성제(porogen)로, 템플릿과 기질로는 L-phenylalanine (L-Phe, Sigma), 기질로는 D-phenylalanine (D-Phe, Sigma)이

사용되었다.

2.2 Wet phase inversion에 의한 막 제조

In-situ imprinted polymer는 4 g of 0.015 g of L-Phe를 7.51 g AA, 30.4 g AN과 100.5 g DMSO의 혼합 용액에 녹이고, 10 g 의 DMSO에 녹아 있는 0.22 g AIBN을 첨가하여 질소 분위기에서 60℃를 유지하며 6시간 동안 중합하여 제조하였다. 고분자 용액을 유리판 위에서 120 μm 두께로 주조하고 증류수에 담금으로써 막으로 응고시켰다. Post imprinted polymer는 용액에 템플릿을 첨가하지 않고 같은 방법으로 P(AN-co-AA)를 만든다. 이 공중합체를 증류수에 응고시키고 50℃에서 진공건조한다. 0.02 g of L-Phe를 녹인 100 ml DMSO 용액에 10 %(w/v)로 공중합체 P(AN-co-AA)를 투입하고 50℃에서 20시간 동안 혼합한다. 혼합용액을 유리판 위에서 주조하고 증류수로 응고시켜 post implanted membrane을 제조한다. 템플릿은 증류수로 수세하고 다시 1시간 동안 5% 아세트산 수용액으로 씻어서 막으로부터 제거하였다.

2.3 각인 고분자 막을 이용한 흡착

50mg/L L-phe 와 50mg/L D-Phe의 혼합용액에 막을 담그고 30℃에서 150 rpm으로 흔들어 주면서 기질 분자를 흡착시켰다. 기질의 농도는 HPLC (Youngin M910, Korea) [L-Phe: TSKgel Enantio L1 column]를 이용하여 분석하였다. 기질의 비흡착량을 측정하기 위하여 막의 건조중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분자각인 막의 수세

Table 1. Effect of the acetic acid concentration on the extraction of template from L-phe imprinted membrane.

acetic acid concentration (%)	Extraction (%)
0.1	1.55
1	1.64
5	2.17
10	3.97

3.2 분자각인 막의 제조법에 따른 선택 흡착도

Table 2. Selective adsorption of D,L-Phenylalanine imprinted membrane prepared by in-situ implating and post implating method

Method	Selectivity (L-Phe/D-Phe)	specific weight (g/6cm×10cm×120 μ m)
In-situ implanting	1.81	0.0717
Post implanting	1.04	0.0482

4. 요약

분자각인 막에 대한 선택적인 흡착을 알아보기 위해서 우리는 템플릿을 바꾸어 보기도 하고 중합방법과 세척조건을 다르게 하였다. 결과에서 우리는 템플릿 탈착에는 아세트산 10% 수용액으로 세척한 경우 가장 우수한 회수도를 보였다. 그리고 In-situ implanting method가 post implanting method에 비해 약 1.8 나 더 나은 선택 흡착성을 보였다.

5. 참고문헌

- 1) Whitcombe, Michael J., Eveny N. Vulfson, Imprinted Polymer, *Advanced material*, **13**, 467-478 (2001)
- 2) Cheong, S. H., M. G. Suh, J. K. Park and I. Karube, Selective Separation of Testosterone using Biofunctional Polymer, *J. Kor. Ins. Chem. Eng.*, **36**, 1, 27-33 (1998)
- 3) Mathew-Krotz, J., K. J. Shea, Imprinted Polymer Membranes for the Selective Transport of Targeted Neutral Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8154-8155 (1996).
- 4) Wang, H. Y., T. Kobayashi, N. Fujii, Molecular Imprint Membranes Prepared by the Phase Inversion Precipitation Technique, *Langmuir*, **12**, 4850-4856 (1996).
- 5) Kobayashi, T., H. Y. Wang, N. Fujii, Molecular Imprint Membranes of Polyacrylonitrile Copolymers with Different Acrylic Acid Segments, *Anal. Chim. Acta.*, **365**, 81-88 (1998).
- 6) M. Yoshikawa, J. Izumi, T. Kitao, S. Sakamoto, Alternative Molecularly Imprinted Polymeric Membranes from a Tetr peptide Residue consisting of D- or L-Amino Acid, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 761-767 (1997).
- 7) S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, M. Ulbricht, Receptor and Transport Properties of Imprinted Polymer Membranes, *J. Membrane Science.* **157**, 263-278 (1999).