

## 단백질에 대한 그라프트 공중합(제3보). Cerium(IV) 이온에 의한 비닐 단위체의 그라프트 공중합에 대한 메카니즘

趙 義 煥 · 安 光 德

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 4. 13 접수)

### Graft Copolymerization to Proteins(III). Mechanism of Cerium(IV) Ion-Initiated Graft Copolymerization

Iwhan Cho and Kwang-Duk Ahn

Department of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science,  
Seoul, Korea

(Received April 13, 1976)

**요 약.** 단백질에 대한 비닐 단위체의 그라프트 공중합 실험결과를 기초로 하여 유기물과 Ce(IV) 이온의 산화환원계에 의하여 개시되는 중합반응에 대하여 중합반응 메카니즘을 추구 하였다.

Ce(IV) 이온에 의한 산화성 종결반응을 고려하여 반응속도식을 유도 하였으며 Ce(IV) 이온 농도가 클때와 작을 때를 별개로 취급하여 Ce(IV) 이온 농도의 변화에 따라 그라프트 수득물의 최대점 폭이 나타나는 현상을 설명하였다.

**ABSTRACT.** Based on the results of graft copolymerization to proteins, an attempt is made to derive the rate equations to explain the mechanism of Ce(IV) ion-initiated graft copolymerizations. In this system the oxidative termination by Ce(IV) [ $R\cdot + Ce(IV) \rightarrow R(\text{inert}) + Ce(III) + H^+$ ] is considered characteristic particularly in higher concentration of Ce(IV) ion. The change in the mode of termination reactions with change in Ce(IV) ion concentration makes possible the presence of an optimum Ce(IV) ion concentration for maximum graft copolymerization yield. This effect is reflected in presently derived equations.

#### 1. 서 론

Cerium(IV)염 ( $Ce^{IV}$  염)은 유기물의 강한 일 전자 산화제로서 알코올, 글리콜, 알데히드, 케톤, 카르복시산 및 질소를 포함하는 산화성기를 가진 유기화합물을 산화시킨다. 산화반응에서 속도결정 단계는 착물을 이루고 있는 산화성기의  $\alpha$  위치의 탄소-수소 결합의 파괴과정인 것으로

간주되고 있으며, 이때 중간과정으로서 자유 라디칼의 생성이 알려져 있다<sup>1</sup>. 이러한 자유 라디칼 중간물질의 존재가 라디칼 중합반응의 개시제로서  $Ce^{IV}$  이온의 사용을 가능하게 하는 것이다.

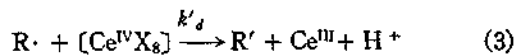
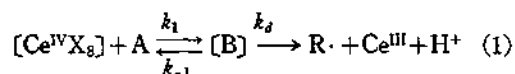
Mino등<sup>2,3</sup>은  $Ce^{IV}$  이온에 의한 중합반응을 처음으로 관찰하였고 그후로  $Ce^{IV}$  염은 셀룰로오스, 단백질등의 천연물질에 대한 그라프트 공중합에 매우 효과적인 개시제로 알려지게 되었으

며 다수의 논문이 발표되었다<sup>4</sup>. 저자의 실험실에서는 단백질인 견섬유<sup>5</sup>와 세리신<sup>6</sup>에 대한 acrylamide 와 acrylonitrile의 공중합을 연구하였는데, 이때 다른 연구자들의 결과에서와 마찬가지로 그래프트율이 최대로 되는 Ce<sup>IV</sup> 염의 농도가 관찰되었다. Fig. 1<sup>5</sup>과 Fig. 2<sup>6</sup>는 각각 견섬유에 대한 acrylamide의 그래프트 공중합반응과 세리신에 대한 acrylonitrile의 그래프트 공중합반응에서 Ce<sup>IV</sup> 이온 농도에 따른 그래프트율과 총수득물의 변화를 도시한 그림이다. 이런 결과를 설명하기 위하여 Ce<sup>IV</sup> 이온에 의한 라디칼 중합반응을 자세히 관찰하고 그 반응속도식을 유도하였다.

2. Ce<sup>IV</sup> 이온에 의한 라디칼 중합반응의 메카니즘

Ce<sup>IV</sup>이온에 의한 산화환원반응으로 생성된 자유 라디칼로 개시되는 비닐 중합반응에서 반응 메카니즘과 속도식은 보통의 라디칼 중합반응과 상이한 양상을 보인다.

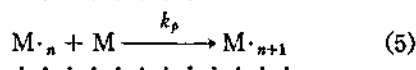
개시단계 :



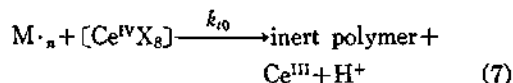
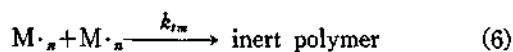
여기서 X는 음이온이나 중성분자의 리간드로서 Ce<sup>IV</sup> 이온과 배위결합 화합물을 만든다. A는 산화되는 유기물 또는 유기작용기이고, B는 Ce<sup>IV</sup> 이온과 A로 부터 형성된 착물, R·은 B가 분해하여 생성된 자유 라디칼이다. M은 단위체이고 R'은 A의 산화로 생성된 물질이다. k<sub>1</sub>과 k<sub>-1</sub>은 가역적인 착물생성반응에서 정반응과 역반응의 속도상수이고, k<sub>d</sub>와 k'<sub>d</sub>는 각각 라디칼이 생성되는 분해반응과 소멸되는 산화반응, k<sub>i</sub>는 개시반응의 속도 상수이다. R·는 간단한 유기화합물의 라디칼이거나, 그래프트 공중합반응에서 중합체 주쇄상에 존재하는 자유 라디칼을 의미한다. 반응 (1)에서 생성된 라디칼 R·는 단위체에 포착되어 (2)의 중합반응을 개시할 수도

있지만 (3)의 반응에 따라 Ce<sup>IV</sup> 이온에 의해 산화되어 즉시 비활성화할 수도 있다.

전파단계 :



종결단계 :



여기서 k<sub>tm</sub>은 짝지음 (coupling) 이나 동종간주교반기 (disproportionation)에 의한 종결반응의 속도상수이고, k<sub>to</sub>는 산화성 종결반응 (oxidative termination)에 의한 속도상수이다.

3. 반응속도식의 유도

전파반응을 거쳐 중합체가 자라나고 (6) (7)의 반응에 의해 반응이 종결된다. 환원제로서 작용되는 유기물질이 없으면 비닐 단위체의 중합반응이 무시할만하여, 중합반응에서는 종결반응이 (6)의 반응 보다도 (7)에서의 같이 Ce<sup>IV</sup> 이온이 참여하는 산화반응에 의한다고 Mino등<sup>2,3</sup>은 보고하였다. 따라서 Mino등<sup>3</sup>은 산화반응 (3) 과 종결반응 (6)을 제외한 반응속도식을 유도하였다. 그러나 반응 (1)~(7)을 모두 고려하여야 더욱 타당한 속도식을 구할 수 있다. 成田과 町田<sup>7</sup>은 이런 관점에서 AM의 호모 중합반응 (homopolymerization)을 관찰하고 속도식을 유도하였다.

저자는 이와 다른 방법으로 속도식을 유도하고 유도된 속도식을 실험결과와 비교하여 고찰하여 보고자 한다. 반응식 (1), (2), (3)을 보면 생성된 일차 라디칼 R·는 전 R·라디칼 소비에 대하여 (2)의 분율만이 개시반응에 참여한다. 그러므로 개시반응속도 R<sub>i</sub>는 다음과 같다.

$$R_i = \left[ k_d \cdot (B) \cdot \frac{k_i(R \cdot)(M)}{k_i(R \cdot)(M) + k'_d(R \cdot)(Ce^{IV})} \right] \cdot k_1(M) \quad (8)$$

반응식 (1)에서 착물의 농도는 정류상태에서

$$k_1(\text{Ce}^{IV})(A) = k_{-1}(B) + k_d(B) \quad (9)$$

$$\therefore (B) = \frac{k_1(\text{Ce}^{IV})(A)}{k_{-1} + k_d} \quad (10)$$

로 표시된다.

(8), (10)에서  $R_i$ 는 다음과 같이 된다.

$$R_i = \frac{k_i^2 k_d k_1}{k_{-1} + k_d} \cdot \frac{(\text{Ce}^{IV})(M)^2(A)}{k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})}$$

$$= \frac{K_i(\text{Ce}^{IV})(M)^2(A)}{k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})} \quad (11)$$

$$K_i = \frac{k_1 k_d k_i^2}{k_{-1} + k_d}$$

(6), (7)에서 종결반응속도  $R_t$ 는

$$R_t = k_{tm}(M \cdot n)^2 + k_{t0}(M \cdot n)(\text{Ce}^{IV}) \quad (12)$$

로 표시되고, 평형상태에서  $R_i = R_t$  이므로 다음의 관계식이 성립된다.

$$\frac{K_i(\text{Ce}^{IV})(M)^2(A)}{k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})} = k_{tm}(M \cdot n)^2 + k_{t0}(M \cdot n)(\text{Ce}^{IV})$$

$$= (M \cdot n) [k_{tm}(M \cdot n) + k_{t0}(\text{Ce}^{IV})] \quad (13)$$

식 (13)을  $\text{Ce}^{IV}$ 이온 농도에 따라 다음 두 가지의 경우로 나누어 종합반응속도를 고찰할 수 있다.

[Case 1]  $\text{Ce}^{IV}$  이온 농도가 매우 작을 때 :  $k_{t0}(\text{Ce}^{IV}) \ll k_{tm}(M \cdot n)$  라고 볼 수 있다. 따라서

$$(M \cdot n)_1 = \left[ \frac{K_i}{k_{tm}} \cdot \frac{(\text{Ce}^{IV})(M)^2(A)}{k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

종합반응속도  $R_{p1}$ 은

$$R_{p1} = k_p(M \cdot n)_1(M) = K_{p1} \left[ \frac{(\text{Ce}^{IV})(A)}{k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})} \right]^{\frac{1}{2}} (M)^2 \quad (15)$$

$$K_{p1} = k_p \left[ \frac{k_1 k_d k_i^2}{k_{tm}(k_{-1} + k_d)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

로 된다.

일반적으로  $\text{Ce}^{IV}$  이온 농도가 작을 때 단위체의 농도가 상당히 크므로  $k_i(M) \gg k'_d(\text{Ce}^{IV})$  이 된다. 따라서

$$R_{p1} = K_{p1}' (\text{Ce}^{IV})^{1/2} (A)^{2/1} (M)^{3/2} \quad (17)$$

$$K_{p1}' = k_p \left[ \frac{k_1 k_d k_i^2}{k_{tm}(k_{-1} + k_d)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

식 (17)과 (18)에서 보면,  $\text{Ce}^{IV}$  이온 농도가 매우 작을 때는 종결단계가  $k_{tm}$ , 즉 착지음과 동중간추고받기 반응에 의하고, 종합반응속도는  $\text{Ce}^{IV}$ 이온 농도와 A농도의  $\frac{1}{2}$ 승에 비례하고 단위체 농도의  $\frac{3}{2}$ 승에 비례함을 알 수 있다.

[Case 2]  $\text{Ce}^{IV}$ 이온 농도가 매우 클 때 :  $k_{t0}(\text{Ce}^{IV}) \gg k_{tm}(M \cdot n)$  라고 볼 수 있다.

$$(M \cdot n)_2 = \frac{K_i(M)^2(A)}{k_{t0}[k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})]} \quad (19)$$

따라서 종합반응속도  $R_{p2}$ 는  $R_{p2} = k_p(M \cdot n)_2(M)$ ,

$$R_{p2} = K_{p2} \frac{(M)^3(A)}{k_i(M) + k'_d(\text{Ce}^{IV})} \quad (20)$$

$$K_{p2} = \frac{k_p K_i}{k_{t0}} = \frac{k_1 k_d k_i^2 k_p}{k_{t0}(k_{-1} + k_d)} \quad (21)$$

로 되는데, 이때는 종결단계가  $k_{t0}$ , 즉 산화성 종결반응인 것을  $K_{p2}$ 에서 알 수 있다.

이상에서 유도한 종합반응속도식 (17)과 (20)을 실험결과와 비교 하면 정성적인 경향을 알게 된다.  $(M) \approx (\text{Ce}^{IV})$ 이면

$$R_{p2} = \frac{K_{p2}}{k_i + k'_d} (M)^2(A) \quad (22)$$

로 되어  $R_p^2$  은  $(M)^2$ 과 유기물의 농도에 비례하게 되는데, 반응식 (2)의 종합반응과 반응식 (3)의 유기물의 산화반응이 함께 참여하는 것을 알 수 있다. 또 단위체 농도가  $\text{Ce}^{IV}$ 이온 농도보다 매우 크면 식 (20)에서

$$R_{p2} = \frac{K_{p2}}{k_i} (M)^2(A) = \frac{k_1 k_d k_p k_i}{k_{t0}(k_{-1} + k_d)} (M)^2(A) \quad (23)$$

로 되어, 식 (3)에 의한 유기물의 산화반응이 일어나지 않는다. 즉 생성된  $R \cdot$  라디칼이 과잉량의 단위체에 즉시 포착되어 종합반응이 일어나게 된다.

#### 4. 고 찰

일반적으로 종합반응의 속도가 빠르면 종합의 전환 (conversion)이 커진다.  $\text{Ce}^{IV}$  이온 농도가 작으면 종합속도가  $\text{Ce}^{IV}$  이온 농도의  $\frac{1}{2}$ 승에 비

제하여 증가하고,  $Ce^{IV}$  이온 농도가 크면 식 (3)의 유기물의 산화반응이 참여하여 중합속도가 반대로 감소하는 것을 식 (17)과 식 (20)에서 알 수 있다. 따라서 최대의 전환을 나타내는 최적의  $Ce^{IV}$  이온 농도가 존재하게 된다.

Mino 등<sup>3</sup>은 3-chloro-1-propanol- $Ce^{IV}$  이온 산화환원제에 의해 개시되는 acrylamide의 중합반응에서,  $Ce^{IV}$  염의 농도가  $20 \times 10^{-4}$ ,  $10 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  mole/l로 감소하면 중합속도  $R_p$ 는 각각

$2.94 \times 10^{-3}$ ,  $3.03 \times 10^{-3}$ ,  $2.89 \times 10^{-3}$  mole/l·min로 변한다고 보고하였다. Fig. 1과 Fig. 2에서 그래프트 공중합에 미치는  $Ce^{IV}$  이온 농도의 영향을 잘 볼 수 있으며, 다른 예로써 Fig. 3<sup>8</sup>에 셀룰로오스에 대한 그래프트 공중합반응을 인용하였다. 高橋 등<sup>9</sup>은 셀룰로오스에 대한 methyl methacrylate의 그래프트 공중합을 검토하고 이때 역시  $Ce^{IV}$  이온 농도에 따라 최대의 그래프트율이 나타나는 것을 관찰하였다. 단백질인 콜라겐에 대한 methyl methacrylate의 그래프트 공중합 역시 이러한 경향을 보이는 것이 관찰되었다<sup>10</sup>.

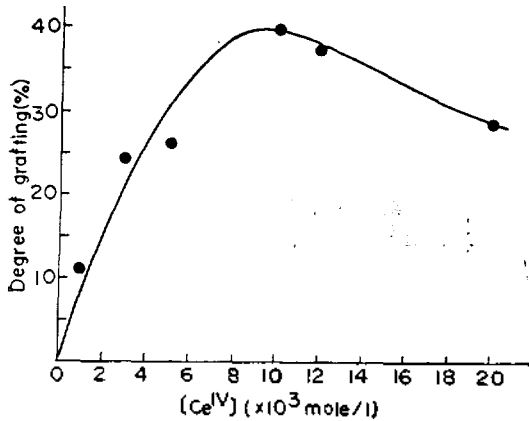


Fig. 15. Degree of grafting vs. ceric ion concentration in the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylamide to silk fibroins.

Reaction condition: (M)=0.5 mole/l, acetic acid 25%,  $30 \pm 1^\circ C$ , 3 hrs, bath ratio 1:200.

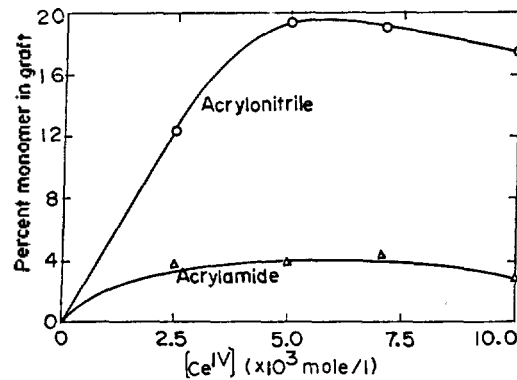


Fig. 38. Percent monomer in graft vs. ceric ion concentration in the ceric ion-initiated graft copolymerization on starch. Reaction condition: (M)=1.0 mole/l,  $30^\circ C$ , 1 hr, starch 0.5 unit mole/l. (Solvent medium; water-DMF, 1:1 by vol; ceric salt in aqueous nitric acid)

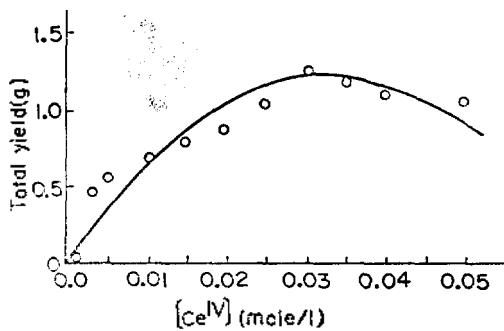


Fig. 26. Total yield vs. ceric ion concentration in the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylonitrile to sericin. Reaction condition: (M)=2.19%,  $HNO_3$  0.013 mole/l, total volume 55.5 ml,  $60 \pm 1^\circ C$ , 5.5 hrs, sericin 0.16%.

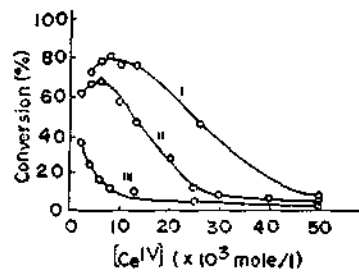


Fig. 41. Conversion vs. ceric ion concentration in polymerization of acrylamide initiated with pinacol-ceric ion redox system. (I) (A)=0.016 mole/l; (II) (A)=0.008 mole/l; (III) (A)=0.002 mole/l; (M)=1.59 mole/l,  $HNO_3$  0.05 mole/l.

Fig. 4<sup>11</sup>에는 pinacol-Ce<sup>IV</sup> 이온 산화환원계에 의해 개시되는 acrylamide의 중합반응의 결과를 보였다. 그림에서 피나콜의 농도가 증가함에 따라 전환의 최대점이 Ce<sup>IV</sup> 이온의 농도가 증가하는 방향으로 이동됨을 볼 수 있다. 식 (1)의 반응에 따라 피나콜 (A에 해당)은 착물을 거쳐 산화되어 자유 라디칼 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ĊOH (R·에 해당)가 생성된다. 처음에 피나콜의 농도가 Ce<sup>IV</sup> 이온 농도 보다 크면 라디칼이 계속 생성되어 전환이 증가된다. 다음에 Ce<sup>IV</sup> 이온 농도가 증가되어 피나콜의 농도 보다 커지게 되면 생성된 라디칼이 식 (3)의 반응에 의해 소멸되는 데, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ĊOH 라디칼은 acetone (R'에 해당)으로 산화된다. 즉 (1)반응과 (3)반응의 사이에서 최대의 전환이 나타나게 된다.

#### 인 용 문 헌

1. K. B. Wiberg, Ed., "Oxidation in Organic Chemistry" (Part A), P. 243 Chapter IV (W. H. Richardson), Academic Press, New York, U. S. A., 1965.
2. G. Mino, S. Kaizerman and E. Rasmussen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1494 (1959).
3. G. Mino, S. Kaizerman and E. Rasmussen, *J. Polymer Sci.*, **38**, 393 (1959).
4. 井手, 高分子加工, **23**, 341, 383 (1974); Other references are cited therein.
5. 安光德 (K. D. Ahn), "Ceric Ion-Initiated Graft Copolymerization of Vinyl Monomers to Silk Fibroins", M. S. Dissertation in Korea Advanced Institute of Science, 1975.
6. 金光建 (K. K. Kim) "Sericin; Separation, Characterization and Graft Copolymerization with Acrylonitrile", M. S. Dissertation in Korea Advanced Institute of Science, 1976.
7. 成田, 町田, 高分子化學 **28**, 389 (1971).
8. Z. Reyes, C. E. Rist, and C. R. Russell, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 1031 (1966).
9. 高橋, 高橋, 工化, **74**, 2541 (1971).
10. 岡本, 山本, 纖維學誌, **28**, 297 (1972).
11. H. Narita, T. Okimoto and S. Machida, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **8**, 2725 (1970).