

아조벤젠기를 가지는 지방산과 인지질의 혼합물에 대한 광이성화 현상 및 물성에 관한 연구

박근호 · 이 수 · 변용진

창원대학교 공업화학과
(1999년 11월 8일 ; 1999년 11월 30일 채택)

A Study on the Photoisomerization and Physical Properties for Mixtures of Phospholipid and Fatty Acid containing Azobenzene

Keun-Ho Park · Soo Lee · Yong-Jin Byun

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University,
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea
(Received November 8, 1999 ; Accepted November 30, 1999)

Abstract : We carried out this subject to observe photoisomerization using 8A5H and phospholipid(DLPC) containing azobenzene group which has reversible to *cis-trans* by light irradiation.

We investigated the photoisomerization and property of the monolayer film on quartz substrate prepared by the mixture of 8A5H and phospholipid deposited using Langmuir-Blodgett(LB) method. It was found that the absorption spectrum of the 8A5H and phospholipid LB monolayer was induced to photoisomerization by alternate light irradiation. And the absorbance of both the solution of mixtures of 8A5H-phospholipid and LB film was reversibly changed by the acid-base exposure and alternate temperatures.

1. 서 론

아조벤젠기의 광화학적 성질 중에는 가역적 광학
이색성과 복굴절을 들 수 있다. 이들 현상은 선형
으로 편광된 자외선으로 광학적 축 상의 조사에 의
해서 재배향¹⁾이 일어나며, 이것은 액정고분자²⁾,
Langmuir-Blodgett(LB)막³⁾ 등에서 연구되어지고 있
다. LB법은 초박막 필름의 제작에 있어서 그 분자
정렬이 수 nanometer 두께³⁾로 정밀하게 조절될 수
있기 때문에 좋은 방법이다.

고분자 LB막은 thin organic optical 제조와 일반
적인 LB막막에 비해 안정하기 때문에 전기광학소
자 설계에 사용되어지고 있다. 그리고 아조벤젠 작
용기를 가진 polyamic acid의 변위전류⁴⁾ 등의 물성
을 보면 Langmuir(L)막 상에서 *cis-trans*로의 구조
변환은 되지 않으나 열 등의 에너지를 가하는 경우
구조변화가 발생하므로 열자극 소자나 또는 다른
기능성소자로의 이용 가능성이 제시되고 있다⁵⁾.

LB막은 수면에 전개된 L막을 고체 기판 상에 누

적시킴으로서 유기박막이 형성되는데 유기박막을
구성하는 분자들의 배열과 배향 등 LB막의 특성을
해명하는데 있어서 우선 L막의 물성을 관측하는
것이 중요하다. 수면 상에서 단분자막인 L막의 물
리적 성질을 조사하기 위한 많은 기술들이 개발되
어져 왔는데, 그들 중에는 단분자막의 붕괴 없이
기-수 계면에서 단분자막의 물리적 특성을 조사할
수 있는 방법들이 있다. 이러한 관점에서 우리는
8A5H의 L막 그리고 인지질 단분자를 이용하여
8A5H와 인지질의 혼합액의 L막을 형성시킨 후
외부자극(압력)을 인가시켜 분자의 Maxwell
Displacement Current(MDC)를 측정하여 보고한
바 있다⁶⁾.

또한 아조벤젠 화합물인 4-octyl-4'-(5-carboxy-
pentamethyleneoxy)azobenzene(이하 8A5H라 한다)
을 용액 상에서 8A5H와 인지질의 농도 비 변화,
그리고 온도 변화의 광조사에 따른 자외-가시스펙
트럼의 거동을 조사하였고, 친수 처리된 석영기판
위에 단분자막 LB막을 Y-type으로 누적시켜 혼합

막의 온도변화 및 산-염기노출에 따른 혼합 막의 외부자극 영향, 및 광이성화 현상을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시약

수면상의 전개용 용액에 사용된 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy)-azobenzene (8A5H)은 일본(주)Dojindo에서 제조한 시약을 구입하여 그대로 사용하였다.

8A5H의 분자는 한쪽은 hydrophilic group으로서 친수성이 강하고, 또 다른 쪽은 hydrophobic group으로서 친유성이 강한 특성을 가지고 있다. 그렇기 때문에 8A5H는 물에 불용성의 L막을 수면 상에 형성시켜 응축 막 또는 팽창 막을 제작할 수 있으며, 또 다른 한편으로는 광에 아주 민감한 특징을 가지고 있다.

용매로 사용한 에탄올은 동양화학(주)에서 제조된 특급시약을, 벤젠은 Junsei Chemical Co, Ltd., 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을, 아세톤은 Merck에서 제조한 특급시약을, 아세트산은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을, 에틸 에테르는 동양화학(주)에서 제조한 1급 시약을 사용하였다. 인지질은 L- α -Phosphatidylcholine, Dilauroyl(C12:0)(DLPC, 99.%)를 Sigma Chemical Co.에서 제조한 것을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용한 8A5H와 인지질의 분자구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

트러프 세척에 사용한 시약은 국내에서 시판되고 있는 동양화학의 N,N-dimethylformamide (DMF) 1급 시약과 덕산약품의 아세톤 1급 시약 및 이소프로필 알콜 1급 시약이다.

LB막의 제막을 위하여 석영기판을 친수성처리한

시약은 Tedia Company, Inc.에서 제조한 수산화칼슘 1급시약과 덕산약품에서 제조한 아세톤 특급시약 및 에탄올 1급 시약을, 그리고 초자류 세척용 MICRO-90은 International Product Corporation에서 제조한 것을 사용하였다.

2.2 장치 및 기기

본 연구에서 용액상과 LB막 상에서의 광조사에 의한 흡광도 변화 분석에 사용한 기기로는 Shimadzu사 UV-2100(일본)이고, 광조사에 사용한 기기는 Oriel, Corporation(미국)에서 제작한 Xe/Hg 500W 램프(model 68811)를 사용하였으며, center wavelength가 360nm, 및 450nm인 filter를 사용하였다.

사용한 LB제막 장치는 NIMA Technology Langmuir-Blodgett trough 611(England)로 단일 배리어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며, 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후 기수계면에 8A5H와 인지질 혼합액을 수면 상에 전개시켰다. 20분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 배리어를 80mm/min의 속도로 2회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정하였다. 본 제막 실험에서는 표면압력을 20mN/m로 일정하게 고정시키고 디퍼의 속도를 8mm/min로 고정하였다.^{2, 6)} 단분자막과 Y-type의 다층 LB막을 제막하기 위하여 친수 처리된 석영기판을 시료를 전개하기 전에 수면 속으로 침적시켜둔다. 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되었으면 적정표면 압력하에서 디퍼를 상승시켜 단층막을 제막한다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 15분간 건조시킨다. 건조가 완료된 막은 디퍼의 하강과 상승을 반복하므로써 다층 막의 제막이 가능하다.

2.3 Langmuir-Blodgett막의 제막

LB막의 제막을 위해 트러프를 청결하게 하는 것은 무엇보다도 중요하다. 트러프를 DMF, 이소프로필알콜 그리고 이세톤 순서로 깨끗이 닦아낸 후 초순수로 3회 세척한다. 팽창 막으로 제막하기 위하여 각각의 용액을 360nm 광으로 30분간 조사한 후 200 μ L를 취하여 수면 상에 전개하였다.

LB법은 고체 기판 위에 유기단분자막을 누적하는 방법이므로 기판의 청결 상태, 기판의 물리적, 화학적 표면상태 등을 누적에 알맞게 하기 위해 여러 가지 과정을 거치게 된다. 본 연구에서는 기판으로 사용하는 석영기판(30mm \times 10mm \times 1mm)을

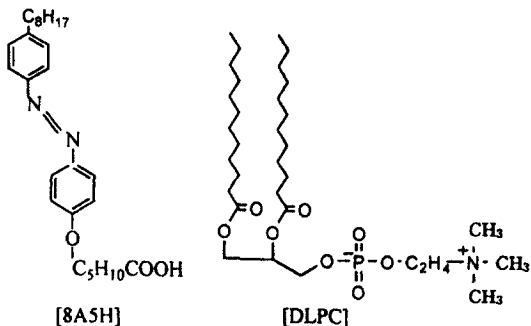


Fig. 1. Molecular structures used in this study.

흐르는 물에 세척을 한 10% MICRO-90에서 30분간 3회 초음파세척 후 아세톤으로 30분간 3회, 다시 에탄올에 30분간 3회 초음파세척을 하였다. 또한, 기판표면을 친수성 처리를 하기 위해 에탄올에 포화된 수산화칼륨 용액에 침적시킨 후 이것을 다시 에탄올에 30분간 초음파세척과 증류수로 30분간 초음파세척을 2회 하였다. 마지막으로 초순수에서 30분간 2회 초음파 세척을 하여 제막에 사용하였다.

베리어로 수면상의 8A5H 단분자막을 2회 압축 및 확장을 반복한 후 얻어진 π -A곡선으로부터 LB막의 누적을 위한 최적의 표면압력을 구한다. 그리고 친수 처리된 석영기판을 일정속도로 상승시켜 LB막을 제막하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용액상태에서의 인지질 혼합물의 광이성화와 물성

용액 상에서 광조사 전후의 광이성화 현상을 조사하기 위해 인지질과 8A5H의 혼합액을 제조하였다. 8A5H와 DLPC의 농도 비를 1:1(4×10^{-6} : 4×10^{-6} mol)로 클로로포름으로 희석하여 자외-가시광선에 의한 *cis-trans* 구조변화를 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 광조사 이전인 A곡선은 360nm에서 흡광도가 0.0782이었고, 이를 360nm 필터를 사용하여 광조사를 하면 흡광도가 0.0039로 감소하는 곡선 B를 나타내었다. 이 후 이것을 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 결과 360nm에서 흡광도가 0.0813인 곡선C를 나타내었다. 이것을

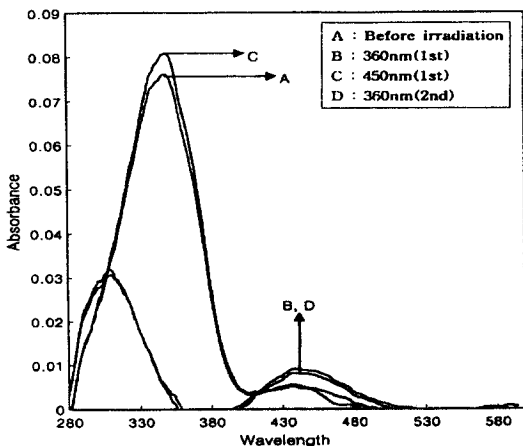


Fig. 2. UV/Vis spectra change of 8A5H and DLPC mixture solution by light irradiation.

다시 2차 360nm 필터를 사용하여 광조사 한 결과에 의해 곡선 D의 흡광도가 얻어졌으며, 흡광도가 0.0040으로 감소하였다.

이 결과에서 보는 바와 같이 인지질과 8A5H의 혼합액에 대한 광이성화 현상이 가역적으로 잘 일어남을 볼 수 있었다. 이것은 우리들이 이전에 보고한 아조벤젠기를 함유한 분자들의 광이성화 현상의 선행된 연구들^{7,8)} 통하여 입증되어 있는 바와 같이 광이성화 현상이 나타났으며, 이러한 물질을 사용하여 LB막의 제막이 가능할 것으로 사료된다.

한편, 용액의 온도변화에 따른 흡광도 변화를 알아보기 위하여 인지질과 8A5H의 혼합액의 온도를 상승 또는 하강시켜 온도변화에 따른 흡광도를 조사하였다. 인지질 혼합액의 자외-가시광선 스펙트럼 변화를 조사하기 위해 광 조사 때와 마찬가지로 석영 셀을 이용하여 입구를 밀봉하여 항온조에서 시료를 일정한 온도로 유지하기 위해 각각 10분 동안 석영 셀을 침적시킨 후 흡광도를 측정하였다.

Fig. 3은 8A5H와 DLPC를 농도비 1:0.05(4×10^{-6} : 2×10^{-7} mol)의 혼합액을 0°C, 20°C, 40°C 및 60°C로 온도를 상승시켜 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 곡선 A는 0°C에서의 흡광도를 나타낸 것으로 360파장 부근에서 흡광도가 0.0985이다. 또 곡선 B는 20°C에서의 흡광도를 나타낸 것으로서 흡광도는 0.1040, 곡선 C는 40°C에서의 경우로 흡광도가 0.1087 그리고, 곡선 D는 역시 60°C에서의 흡광도로 0.1140이다. 따라서 일반적인 용액의 경우와 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 흡광도가 거의 일정하게 상승함을 알 수 있다. 또한 여기에서는 나타내

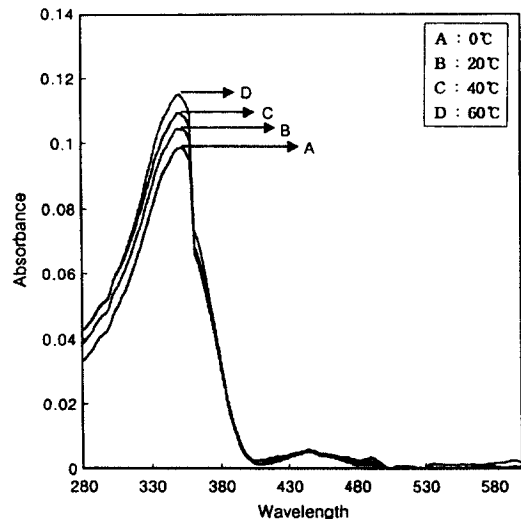


Fig. 3. UV/Vis spectra change of 8A5H and DLPC mixture (1:0.05 by molar ratio) by heating stimulus.

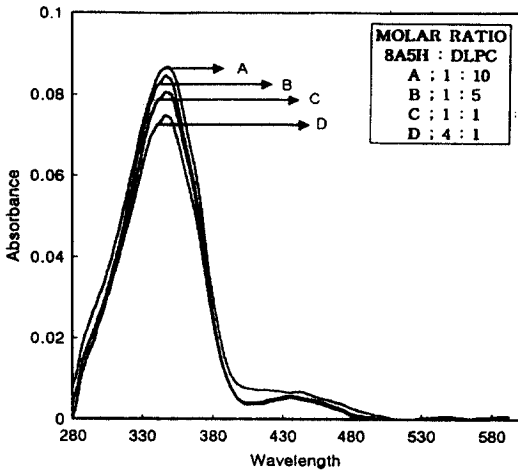


Fig. 4. UV/Vis spectra change of 8A5H and DLPC mixtures by light irradiation at 450nm in change of molar ratios.

지 않았지만 온도를 하강할 경우에도 일정하게 흡광도가 감소하였다. 이러한 결과 온도가 상승하거나 하강함에 따라 흡광도가 증가 또는 감소함을 알 수 있었다.

그리고, 8A5H-DLPC 혼합액의 농도비 변화에 따른 흡광도 변화를 알아보기 위하여 8A5H와 DLPC 혼합액의 물 비를 변화시켜 가면서 그 영향을 조사하였다. 먼저 360nm 필터를 사용하여 광조사 한 후 450nm 필터를 사용하여 광 조사를 행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 곡선 A는 8A5H와 DLPC 혼합액의 물 비가 1:10의 흡광도를 나타낸 것으로서 혼합용액의 흡광도를 보면 360파장에서 흡광도가 0.0873이다. 또한 곡선 B는 물 비가 1:5인 경우로서 혼합용액의 흡광도는 0.0863이며, 곡선 C는 물 비가 1:1로 흡광도가 0.0818이다. 그리고 곡선 D는 4:1의 물 비로 DLPC 보다 8A5H의 농도를 증가시켜 혼합한 용액이지만 흡광도는 0.0778로서 흡광도가 감소함을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 범위 내에서는 8A5H와 DLPC 혼합액에 대한 흡광도 변화는 DLPC의 농도가 증가하면 흡광도가 더 증가함을 알 수 있다.

3.2 Langmuir-Blodgett막의 자극에 대한 물성 측정

1. 8A5H 단분자 LB막의 산-알칼리 노출에 대한 영향

8A5H-인지질 단분자 LB막의 산-알칼리 변화에

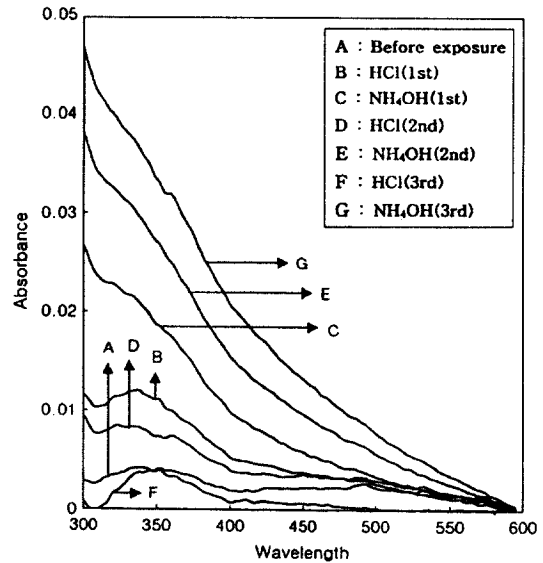


Fig. 5. UV/Vis spectra change of 8A5H LB monolayer in change of HCl and NH₄OH exposure times.

대한 영향을 알아보기 위해 HCl 가스와 NH₄OH 가스를 사용하여 교대로 30초 동안 노출시켰을 때의 자외-가시광선스펙트럼 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는바와 같이 곡선 A는 산-알칼리 가스에 노출되기 전의 흡광도 곡선으로 360파장에서 흡광도가 0.0042이며, 곡선 B는 HCl 가스에 노출시켰을 때의 흡광도 곡선으로 흡광도는 0.0113으로 흡광도가 0.0071만큼 증가하였다. 이것을 다시 NH₄OH 가스에 노출시켰을 때 흡광도가 0.0074 만큼 증가한 0.0187인 곡선 C를 얻었다. 산-알칼리 가스 노출에 대한 재현성을 확인하기 위해 또 다시 HCl 가스에 2차 노출시켜 흡광도가 0.0074인 곡선 D를 얻었으며, 이것을 다시 NH₄OH 가스에 2차로 노출시켜 흡광도가 0.0196 만큼 증간한 0.027인 곡선 E를 얻었다. 또 다시 HCl 가스에 3차 노출시킨 흡광도는 F 곡선이고, 흡광도는 0.0227 만큼 감소한 0.0043이다. 또 곡선 G는 NH₄OH 가스에 3차로 노출시킨 그래프로서 흡광도가 0.0332로 0.0287만큼 증가하였다.

이 결과 8A5H와 인지질 혼합 막에서도 역시 산-알칼리 변화에 따른 재현성이 나타났으나 8A5H보다 더 낮은 흡광도를 띄고 있었고, 산 가스노출에 대한 흡광도의 재현성은 있었으나, 알칼리 가스 노출에 대한 흡광도는 알칼리 노출 횟수가 많아질수록 계속 증가하였다. 따라서 화학 반응센서 등의 응용에는 여러 가지 문제점들을 극복해야 될 것으

로 생각되어지며, 이를 위하여 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

2. 8A5H와 DLPC 혼합 단분자 LB막의 온도변화에 따른 영향

Fig. 6은 8A5H와 DLPC를 1:1 농도 비로 혼합 후 LB막을 누적시켜서 70°C와 0°C의 온도로 교대로 변화시켜 얻은 자외-가시광선 스펙트럼으로서 열적 자극에 대한 영향을 나타낸 것이다.

곡선 A는 여러 온도에 침적시키기 전의 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것으로 360nm에서 흡광도가 0.0024이었고, 곡선 B는 70°C에서 10분간 침적시킨 후 관찰한 자외-가시광선 스펙트럼으로 흡광도가 0.0005 만큼 증가하였고, 곡선 C는 0°C에서 10분간 침적시킨 후 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것으로 흡광도가 0.0007로 감소하였다. 온도에 대한 재현성을 관찰하기 위해 다시 2차로 70°C로 침적시킨 결과 흡광도가 곡선 B와 유사한 0.003의 값을 가졌으며, 다시 0°C로 침적시킨 결과 흡광도가 더 감소한 0.0019의 값을 가졌다. 이 결과도 용액에서와 마찬가지로 재현성은 잘 나타났지만 보다 정밀한 더 많은 연구가 필요할 것이라 사료된다. 본 연구에서는 나타내지 않았지만 다른 인지질을 사용한 경우에도 유사한 결과를 얻었다. 그 예로 8A5H와 L- α -Phosphatidylethanolamine, dimyristoyl (C14:0, DMPE 99%)를 1:1의 농도 비로 혼합한 후 LB막을 누적시켜 앞의 조건과 같게 하여 온도에 대한 재현성을 관찰하였다. 먼저 70°C에서 10분간 침적시킨 결과로 흡광도가 0.0025이고 0°C로 하강시켜 10분간 침적시킨 결과는 0.0015로 감소하였

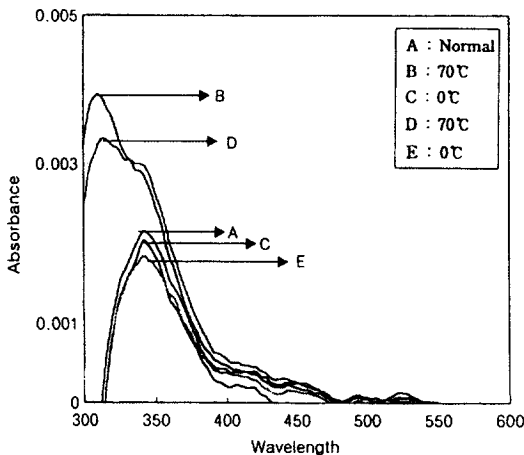


Fig. 6. UV/Vis spectra change of LB monolayer (8A5H:DLPC=1:1) in temperature changes.

다. 이 역시 온도 재현성을 관찰하기 위해 다시 2차로 70°C에서 침적시킨 결과 흡광도가 1차 70°C보다 증가한 0.0029의 흡광도를 나타내었고, 다시 2차 0°C로 침적시킨 결과 흡광도가 0.001로 더 감소함을 나타낸 결과 8A5H와 DMPE 혼합 막에서도 역시 열에 대한 재현성이 잘 나타남을 알 수 있었다. 그 결과 용액상태에서와 유사하게 LB막에서도 열적 자극에 대한 재현성을 잘 나타남을 알 수 있었다.

3. 8A5H와 DLPC를 농도비 변화와 LB막의 광이성화 현상

8A5H와 DLPC 혼합 용액의 인지질 농도 비 변화에 따른 LB막의 영향을 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 곡선 A는 8A5H와 DLPC를 2:1(3×10^{-4} : 1.5×10^{-4} mol)의 농도 비로 희석시킨 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜서 1층의 LB막을 누적시킨 다음 흡광도를 관찰하였고 360파장에서 흡광도는 0.0029이며, 곡선 B는 8A5H와 DLPC를 1:1(3×10^{-4} : 3×10^{-4} mol)의 농도 비로 희석시킨 후 곡선 A와 똑같은 조건하에서 LB막을 누적시킨 후 흡광도를 관찰한 결과 360파장에서 흡광도는 0.0021이었고, 곡선 C는 8A5H와 DLPC를 1:2(3×10^{-4} : 6×10^{-4} mol)의 농도 비로 희석시킨 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜서 앞의 조건과 같게 하여 1층의 LB막을 누적시킨 다음 흡광도를 관찰하였고 360파장에서 흡광도는 0.0080이었다. 이

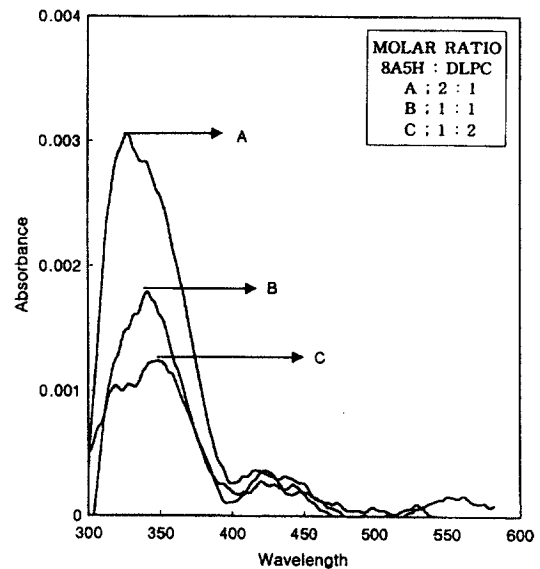


Fig. 7. UV/Vis spectra change of LB monolayer in molar ratio change of 8A5H and DLPC by 450nm light irradiation.

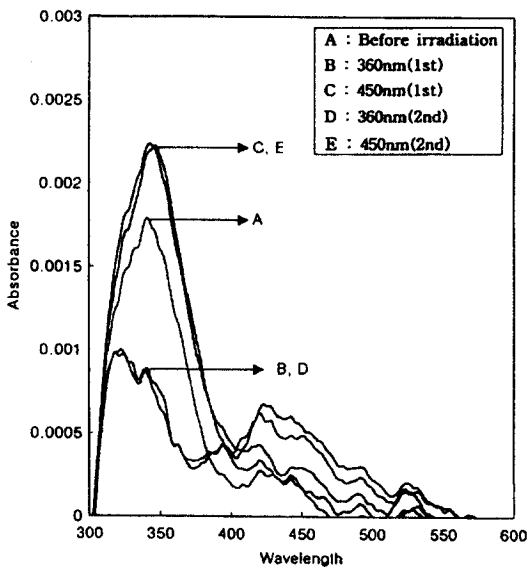


Fig. 8. UV/Vis spectra change of LB monolayer (8A5H and DLPC mixtures 1:1 molar ratio) by light irradiation for 3 min.)

결과 Fig. 7에서 인지질을 넣지 않은 8A5H LB막보다 인지질을 넣은 혼합 막이 더 낮은 흡광도를 갖는 것처럼 인지질이 높은 농도일수록 흡광도는 낮은 값을 가지게 되었다.

Fig. 8은 8A5H와 DLPC를 물 비로 1:1로 혼합한 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 누적시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 360파장 부근에서 흡광도가 0.0021이며, 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3분간 광조사한 흡광도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 360nm에서 흡광도가 0.0021에서 0.0012로 0.009만큼 감소하였다. 또한 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광조사 한 것으로서 흡광도가 0.0024값을 가지며, 360nm에서 흡광도가 0.0012만큼 증가하였다. 그리고 곡선 D는 360nm 필터를 사용하여 2차 광조사 한 흡광도 그래프로서 360nm에서 흡광도를 보면 흡광도는 0.0010로 다시 0.0014로 감소하였다. 그리고, 450nm 필터를 사용하여 2차 광조사 한 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 곡선 E는 흡광도가 0.0025로 다시 0.0014 만큼 증가하였다. 따라서 360nm와 450nm 필

터를 사용하여 3분간 광조사 한 본 연구의 범위에서 광조사에 따른 광이성화 현상이 잘 나타남을 보여주고 있다.

4. 결론

8A5H와 DLPC의 혼합물을 용액상태 및 LB 단분자 막에서 광이성화 현상과 여러 가지 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 8A5H와 인지질의 혼합용액에서 농도 비 변화에 따른 흡광도를 조사한 결과 인지질인 DLPC의 농도가 높으면 높을수록 흡광도가 더 증가함을 알 수 있다.
2. 8A5H-인지질 단분자 LB막에서 열적 자극을 준 결과 높은 재현성이 나타났으며, 산-알칼리의 자극 영향도 큼을 알 수 있었다.
3. 8A5H-인지질 단분자 LB막에서 광조사 한 결과 광이성화 현상의 재현성이 잘 나타남을 알 수 있었다.

References

1. Ebralidze, T. D., and Mumladze, A. N., *Appl Opt.* **29**, 446(1990).
2. Wiesner, U., Reynolds, N., Boeffeland, C., and Spiess, H.W., *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **12**, 457(1991).
3. Palto, S. P., Shtykov, N. M., Khavricher, V. A., and Yudin, S. G., *Mol. Mater.* **1**, 3(1993).
4. Park, K. H., *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **15**(1), 55(1998).
5. Park, K. H. and Park, T. G., *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, **11**, 305 (1997).
6. Park, K. H. and Iwamoto, M. *J. Coll. Inter. Sci.*, **193**, 71(1997).
7. Park, K. H., *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **11**, 53(1994).
8. Park, T. G., and Park, K. H., *J. Korean. Oil Chemists' Soc.*, **12**, 109(1995).