

특별강연 I

Orientation Study and Functional Design of Synthetic Phosphate Bilayer as Biomembrane Model

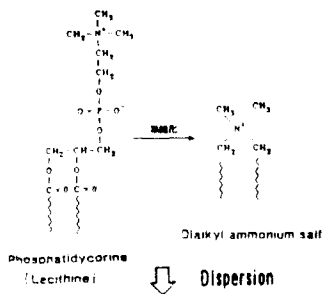
김종목, T. Kunitake*

금호석유화학(주)연구소, *Kyushu University

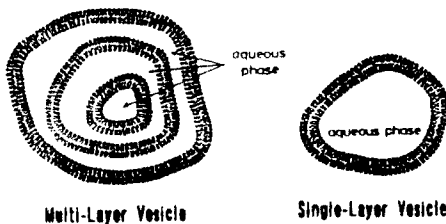
1. INTRODUCTION

생체막은 많은 생물학적인 과정에서 중요한 역할을 차지한다. 막의 주된 성분은 지질과 단백질이고, 막의 기본적인 구조는 2개의 지질분자가 소수성기를 안쪽으로 서로 마주 보며 이차원으로 배열된 Bilayer구조이다. 막의 두께는 약 50A 전후로 지구상에 존재하는 막중에서 가장 얇은 막이라 할 수 있다. 막의기능성은 근본적으로 이 Bilayer구조특성에서 나온다고 할 수 있다. 생체막의 대표적인 물질로 Lecithin은 Phosphatidyl Choline을 친수성기로, 2개의 긴 알킬체인이 소수성영역으로 된 양친매성 화합물이다.

한편 Fig.1.에서 보는 것 처럼 Dialkyl Ammonium Salt는 Lecithin의 구조를 모방 단순화시킨 것으로, 생합성을 거친 물질이 아닌 전부 합성화합물로 비롯한 친수성기와 소수성 알킬체인을 조합한 것으로 생체지질이 물에 분산 되었을때 처럼 Bilayer 구조를 형성한다. Bilayer 구조를 갖는 합성 양친매성 화합물은 불안정하며 구조적으로 제한된 생체지질에 반해, 합성을 바탕으로 다양한 분자설계를 할 수 있고, 또한 형성된 막의 안정성이 우수하다는 이점이 있다. 따라서 2차원적으로 규칙정연한 초박막에 각종 기능성기를 도입하여 배열시킬 수 있어, 고기능성 박막 소재로 많은 관심을 모으고 있다.



Biomembranes	Synthetic Membranes
Specified Structures	Variety Structures
Unstable under Air, Light and etc.	Stable
Proteins	Synthetic Polymers
Complex	Simplification



수처리실험실

12

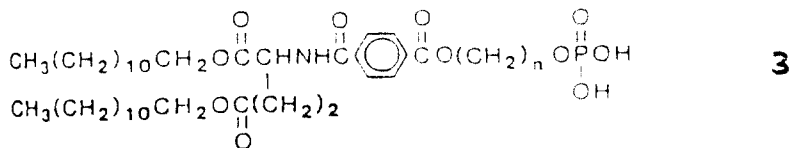
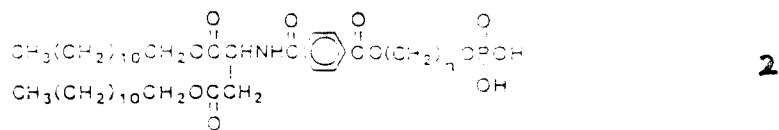
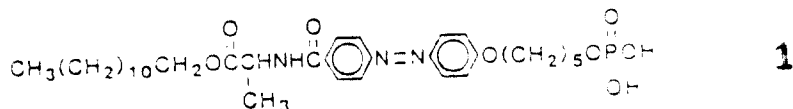
Fig. 1. Simplification of biomembrane structure.

본 발표에서는, 생체막 모델화합물로서 광기능성 물질을 도입시킨 Phosphate-type 합성 이분자막 거동을 Spectra로 관찰하고 그 광학특성과 막배향성에 대해 검토하였다.

2. ORIENTATION AND MORPHOLOGY OF PHOSPHATE BILAYER MEMBRANE

지질만을 생체막에서 분리하여 물에 재분산 시키면, 2분자가 서로 마주보는 Bilayer를 기본구조로하고, 각 지질분자의 분자배향성에 따라 다양한 형태를 가지지만, 주로 Vesicle, lamella, Disk 및 3차원 초구조(Superstructure)인 Helix상을 가진다. 모델화합물로서 합성 양친매성 화합물도 분자구조에 따라 유사한 막형태를 가진다. 최근에 부재탄소를 가지는 합성양친매성 화합물에서도 Helix 초구조 형성한다는 것이 밝혀져, 3차원 구조에서의 막배향성 및 기능성기의 도입에 대한 관심이 주목 되었다^{1,2)}.

전자현미경 관찰에 의해 Helix 초구조 형성능이 있다고 밝혀진 부재탄소를 가지는 Single-chain 1 과 Double-chain 2,3 Phosphate-type 양친매성 화합물이 본 발표에 사용 되었다³⁾.



Membrane-Forming Amphiphiles

이들의 물속에서의 회합거동은 pH, Ionic strength 등에 의존한다. Fig.2.에서는, Azobenzene기를 포함하는 Single-chain 인산화합물 1이 물에 분산 되었을 때의 UV및 CD Spectra 거동을 나타내었다. UV-Vis Spectra는, 인산기의 제1해리상태인 pH 7에서 310 nm, 제1해리와 제2해리가 공존하는 pH 9.6에서 360 nm의 흡수극대를 나타내었다. 이런 거동은 Azobenzene기를 가지는 Ammonium-type 이분자막에서도 보고된 것⁴⁾ 처럼, 단파장과 장파장 이동은 Azobenzene기간의 상호작용에 기인하는 것으로, 단파장에서의 흡수는 Azobenzene기간의 배향성이 Parallel 상태 (H-type)이고 장파장에서의 흡수는 Tilted (J-type)에 기인한 것이다. 따라서 막내면에 존재하는 Azobenzene의 흡수Spectra 변화

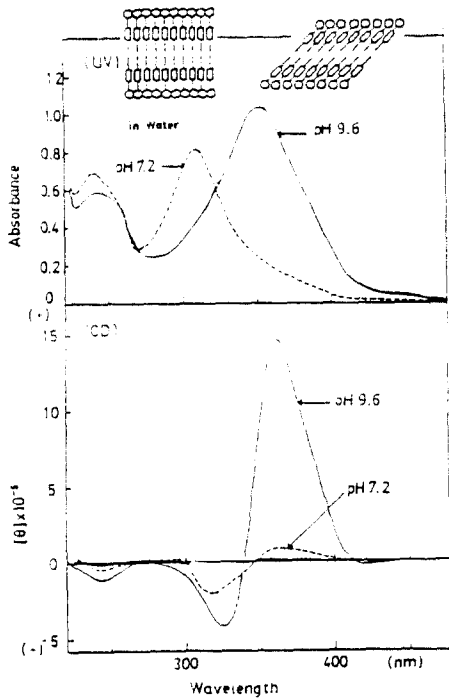


Fig. 2. UV and CD spectra of a chiral phosphate bilayer of 1. 20°C.

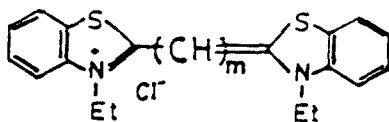
는, 이분자막 표면 친수성기의 헤리상태가 막 전체의 배향성에 영향을 주는 것을 의미한다.

CD (Circular Dichroism)

Spectra에서도 $[\theta]$ 값이 수십만 정도로 Azobenzene이 규칙적으로 잘 배열되어있음을 알 수 있고, 특히 pH 9.6 정도에서 $[\theta]$ 값이 150만 정도 되는 것은 배향성이 H-type보다 Tilted상태에서가 보다 더 Long-range로 잘 배열 되어있음을 암시한다. 전자현미경관찰 결과, Tilted상태에서 Helix 초구조가 나타났으나 Parallel상태에서는 짧은 fiber형태 이었다. D,L-type의 부재탄소를 각각 가지는 양친매성 화합물 1을 동물비로 혼합하여 막형성시켰을땐, Helix 구조는 관찰 되지않았고 CD 거동은 거의 무시할 정도였다.

3. Spectral Behavior of Membrane-bound Cyanine Dyes

Cyanine NK-180의 막에 대한 흡착거동은 서로다른 Spacer길이(n)를 가지는 일련의 인산 양친매성 화합물 2 를 이용하여 검토하였다. Fig.3.에서 보는 것 처럼, 인산화합물이 이분자막을 형성하지 않는 에탄올 중에서 색소분자 분산되었을때, 색소분자의 상호작용이 없는 약 560 nm에서 흡수가 일어난다. 그러나 이것을 이분자막 형성이 일어난 용액속에 분산시키면, 막의 Spacer길이에 의존하는 색소분자의 파장변화가 일어난다. Spacer길이가 C₂, C₆에서는 525 nm (H-Aggregate의 흡수파장), C₁₀인 막 수용액에서는 585 nm (J-Aggregate의 흡수파장)에서 Cyanine색소 회합체의 흡수가 일어난다.



$m = 3$; NK-180

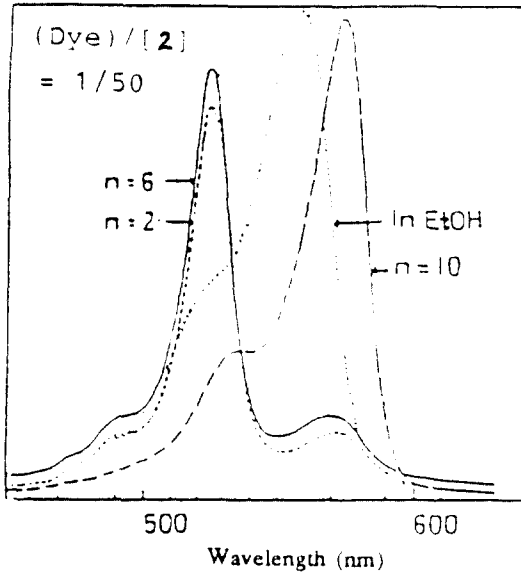


Fig. 3. Absorption spectra of cyanine dye NK180 bound to phosphate bilayers at 20°C.

이 경우 Cyanine 색소의 CD Spectra 측정결과 100 만 이상의 $[\theta]$ 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 부재탄소를 갖지 않은 친수성 Cyanine 색소가 소수성 영역에 부재탄소를 가지는 이분자막 환경의 영향을 받아 나타내는 유기CD로서, 색소분자가 막 표면에 단순히 흡착된 것이 아니라 막표면에서 소수성영역으로 깊숙히 박힌 상태로 회합체를 형성하고 있음을 암시한다. 이런 큰 유기CD 거동은 막분자 알킬체인이 용용되는 상전이온도 이상에서는 사라진다.

4. CONCLUSION

몇 종류의 분자설계에서, 막 구성분자의 적절한 위치에 부재탄소를 도입 함으로서 3차원 Helix 초구조를 형성시킬 수 있었다. 또한 막분자에 내재한 Azobenzene의 UV Spectra를 이용하여 이분자막 배향성과 그 제어 인자에 관해 검토할 수 있었다. CD 거동은 Micro한 막배향성 뿐만 아니라 막전체의 형태변화에 대한 정보를 제공하며, CD 거동이 클 때 Helix 초구조가 관찰 되었다. 부재탄소를 가지는 이분자막 화합물은 색소분자에 대해 특이한 결합환경을 제공한다. Cyanine 색소의 경우 극미량의 농도에서도 H- 또는 J- 회합 거동을 나타낸다. 막표면에서 결합된 색소의 회합거동은, 생체막의 광반응현상을 규명하는데 있어서 뿐만 아니라 광학 소재개발 분야에서도 중요하게 다루어져야 할 것이다.

이상과 같이 언급한 자기조직화에 의해 형성되는 분자 Assembly는 새로운 기능성 막소재로서 학문적으로나 산업적으로나 연구되어질 가치가 충분히 있다.

REFERENCES

- 1) N. Nakashima, S. Asakuma, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 509(1985)
- 2) N. Nakashima, S. Asakuma, J-M. Kim, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1709(1984)
- 3) T. Kunitake, J-M. Kim, Y. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 885 (1991)
- 4) M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, 1134 (1983)