

생체막 모델로서 합성 양친매성 화합물의 이분자층 형성과 기능성 설계

김 종 목

금호석유화학(주) 연구소

Bilayer Formation and Functional Design of Synthetic Amphiphiles as Biomembrane Model

Jong Mok Kim

Kumho Petrochem. Co., R & D Laboratory

1. Introduction

최근 십여년동안 자원, 에너지, 환경의 모든 면에서 기능성막의 역할이 증대해짐에 따라 기능성막에 대해 큰 관심이 모아지고 있다. 기존하는 기능성막의 소재면에서 볼 때 고분자막(고체막), 액체막으로 대별할 수 있으며, 이들의 경우 해수의 담수화, 원료 및 제품의 분리, 농축, 정제, 회수공정 또한 석유화학분야에서 고효율·고선택성 기체혼합물 분리, 산업용 폐수처리분야 뿐 만 아니라, 태양에너지의 효과적인 이용, 전도성, 감광성, 광학특성막 등을 이용한 각종 센서제조 등 실로 광범위한 분야에서 응용되어지고 있다. 기능성막의 관점에서 볼 때, 고기능·고효율·

고선택성을 가지는 막은 생태계에 존재하는 생체막이 가장 이상적이라 할 수 있다.

생명현상을 유지하는데 직접 또는 간접적으로 중요한 역할을 담당하고 있는 생체막은 주로 단백질과 지질로 구성되어 있고 그 막 구조는 Singer-Nicolson에 의해 제안된 유동성 mosaic model[1](Fig. 1)로 잘 알려져 있으며, 지질 두 개의 분자가 서로 마주보는 이중층 구조를 취하고 있다. 이러한 막 배열은 공유결합에 의한 것이 아니라 분자간의 상호작용을 토대로 한 자기조직화에 의해 형성된 것이다. 막의 두께는 지질 두 분자 길이에 상당하며 막의 기능성은 근본적으로 막 구조 특성에서 나온다고 할 수 있다. 생체막계와 동일차원에서 복잡 정밀한 기능시스템을 만들어 내기란 현재로서는 불가능하며 생체계가 가지는 가장 본질적인 부분을 합성계에서 모델화하여 보다 간단한 형태로 재구성하는 것에 가능성을 두고 있다. 따라서 합성이분자막은 생체막이 가지는 기능성계를 모델화 또는 재현하기에 좋은 시스템이 되므로 많은 연구가 진행되고 있다.

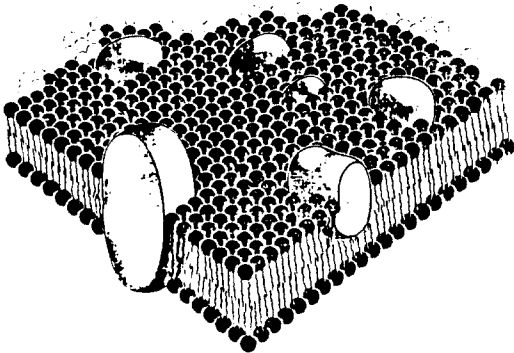


Fig. 1. The fluid mosaic model of biomembrane.

2. Bilayer-forming Synthetic Amphiphiles

생체막의 대표적인 구성지질은 lecithin으로 인산염 등의 친수기와 2가닥의 긴 탄화수소 체인으로 구성

된 양친매성 화합물이며 소수성 영역이 서로 마주보며 이차원적으로 배열 되어 있다. 이러한 bilayer 구조는 생체내에서 생합성에 의해 생성된 생체지질에서 뿐만 아니라 순진한 합성화합물로부터도 형성될 수 있다는 것이 보고 되었다. Kunitake 등[2]은 Fig. 2에서 보는 것 처럼 두 개의 alkyl chain에 ammonium salt를 도입한 단순 모델화합물로부터 생체지질의 분산액에서 발견되는 vesicle과 유사한 형태를 발견할 수 있었다.

이러한 합성이분자막은 생체막 모델 화합물로서 관심이 주목되었고, 수백종에 달하는 이분자막을 형성하는 양친매성 화합물이 Kunitake를 비롯한 많은 연구자들로부터 합성되었다. 지금까지 합성된 분자막을 보면 친수성기가 한쪽 말단에 존재해서 bilayer를 형성하는 것과 친수성기가 분자 양끝에 존재(Bola type [3-4])하여 monolayer를 형성하는 것으로 분류된다. 분자막에서 bilayer를 형성하는 화합물을 살펴 보면, 크게 친수성 영역과 소수성 영역으로 나누어지고, 소수성 영역은 tail, connector, chromophore, spacer 부분으로 나눌 수 있다(Fig. 3). tail부는 탄소수 10 내지 20의 hydrocarbon chain과 생체내에서 존재하

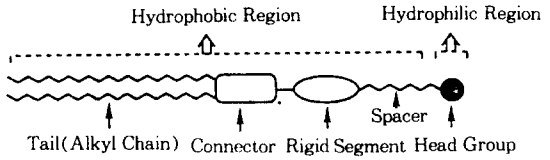


Fig. 3. Molecular design of synthetic bilayer membrane.

지 않는 fluorocarbon chain을 모두 도입할 수 있고 [5-6], 두가닥의 tail뿐만 아니라 세가닥[7], 네가닥 [8], 심지어는 micell밖에 형성하지 않는 한 가닥의 tail로도 분자 설계에 따라 이분자막을 형성한다. tail부와 Spacer를 연결하는 connector로서 chirality를 가진 아미노산 잔기와 diethanolamine, glycerol, tris 등이 이용되었다. 또한 각종 광 및 전기기능을 가진 분자들을 연결부와 spacer 사이에 도입하였으며, 친수기로서는 ammonium Salt 이외에 phosphate, sulfonate, peptide, polyethyleneglycol 등으로, Cation성, Anion성, zwitterion성, Nonion성의 극성기가 다양하게 도입되었다[9-13]. 각 부위의 구성 성분 또는 길이의 변화는 이분자막 물성변화에 큰 영향을 줄 수 있으므로, 각 부위의 조합에 의해 많은 이분자막 형성화합물을 설계할 수 있다.

3. Morphologies of Synthetic Bilayer Membranes

생체지질 이분자막의 가장 기본적인 분자 집합양식은 이차원적인 평면구조이지만, 지질분자의 조성 등의 조건에 의해 "non-bilayer" 구조가 생성되는데, 이것은 특이한 막기능과 관계가 있다. 평면막구조 자체도 표면곡률의 차이에 의해 갖가지 복잡한 형태로 변화한다[14-16]. 합성이분자막의 경우에도 이에 못지 않는 형태들이 확인된다. 합성된 양친매성화합물을 물에 분산시켜 광학현미경이나 전자현미경으로 관찰하면 자기조직화에 의해 이분자층을 기본구조로 하는 직경 수백 나노메타에서 수십 미크론에 이르는 vesicle, lamellar, loop, disk 등의 다양한 고차형태가 나타난다[17-19]. 이러한 집합체는 막구성성분의 구조와 분산매체, 온도, 숙성시간 등에 의존하며, 매우 다이내믹한 형태변화를 나타낸다. 또한 Fig. 4에서 보

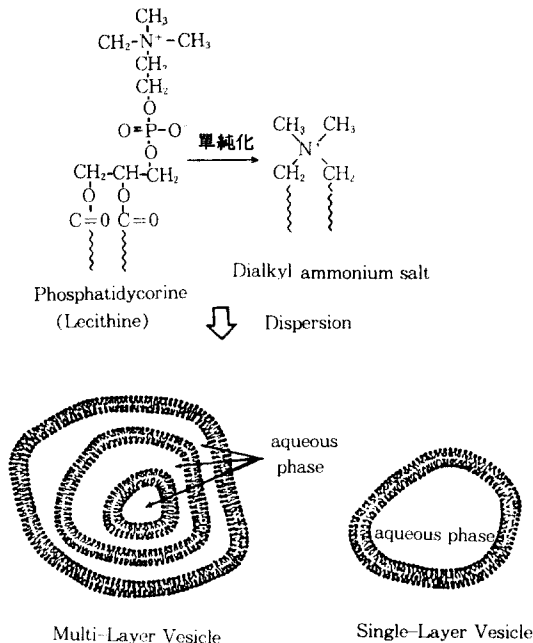


Fig. 2. Simplification of biomembrane structure.

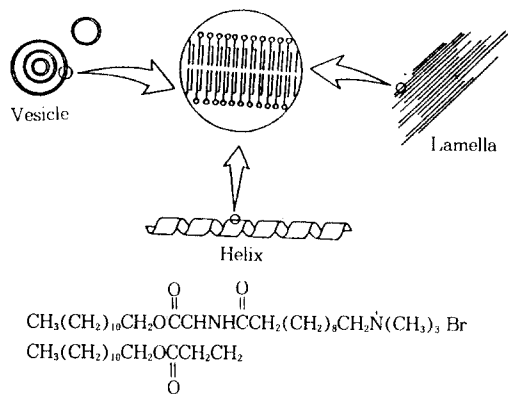


Fig. 4. Morphologies of bilayer membranes.

는 것 처럼 부재탄소를 분자구조 중앙에 위치한 양친매성화합물을 물에 분산시켰을 경우, helix상의 초구조를 형성한다고 알려졌다[20-21]). 이는 아미노산 잔기가 공유결합으로 연결된 단백질의 경우와는 달리, 이분자막 형성에 의해 공유결합을 하지 않은 아미노산 분자간의 상호작용에 의해 형성되어진다. 이렇게 형성된 helix 초구조는 거대한 circular dichroism 성질을 나타낸다[22]. helix 초구조를 포함하여 합성이분자막의 고차형태의 결정요인은 실로 복잡하지만 지금까지의 형태제어에 관한 연구는 단순한 수준에 머물고 있다. 생체계에서 보여지는 것과 같은 고차구조의 설계에 대해서는 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

4. Molecular Organization and Function

앞서 언급한 고차형태는 막내 분자집합상태의 집적으로도 형성된다. 그러한 고차형태는 기질보존 등 내수층의 유무에 관계하는 기능과는 직접적으로 결부되지만, 미세한 레벨의 분자조직과의 관련은 꼭 분명하진 않다. 이분자막의 조직을 결정하는 중요한 요소는 크게 분자배향, 상전이, 상분리거동으로 나눌 수 있다.

막 내의 분자배향을 조사하기 위해, 막 내에 발색단을 도입하여 분자배향성을 spectra로 모니터 하는 것이 효과적이라 할 수 있다. single chain으로 구성된 양친매성화합물은 물속에서 micell을 형성하지만 분자간의 상호작용을 증대시킬 수 있는 rigid seg-

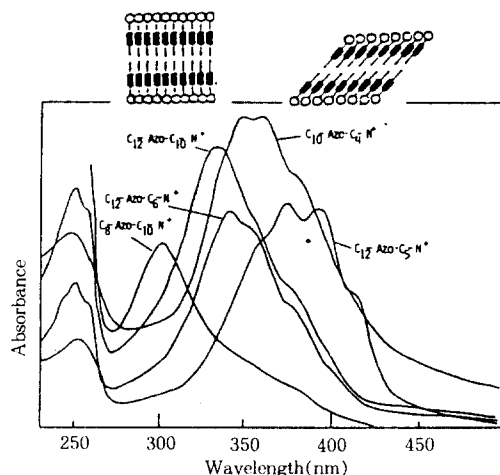


Fig. 5. Absorption spectra of cast films of $C_n\text{Azo}C_m\text{N}^+$ at room temperature.

ment를 도입시킴에 의해 이분자막을 형성할 수 있다 [23-24]. rigid 부위에 여러 종류의 방향족 고리가 도입될 수 있지만, 막의 형성에 따라서 이들 방향고리의 stacking이 이차원적으로 규칙 정연하게 배열되어 나가므로 흥미있는 광 물성이 기대된다. 특히, 이들 방향고리 끼리의 배향제어에 의해 물성이 미묘하게 변화하는 경우가 있다. azobenzene기를 가지는 일련의 막형성화합물 $C_n\text{Azo}C_m\text{N}^+$ 를 물에 분산하면, 알킬체인 부분이 적당하게 길면 어느 것이든 이분자막을 형성한다[25](Fig. 5). 이들 azobenzene 이분자막의 흡수 spectra는 spacer부 methylene 체인의 길이에 의해 크게 이동한다. C_3-C_5 의 methylene체인이면 흡수극대는 370~390nm에 위치하고, C_{10} methylene 체인의 경우는 300~330nm이다. chromophore를 가지지 않는 이분자막 matrix중에 분산된 $C_n\text{Azo}C_m\text{N}^+$ 의 독립분자는 355nm에서 흡수극대를 가지기 때문에, methylene 체인의 길이의 차에 의존한 흡수극대의 변화는 azobenzene기 끼리의 dipole moment의 상호작용에서 발생된다고 본다. X선 구조 해석의 결과를 보면[26-27], C_5 methylene의 경우에는 막면에 대해 분자는 현저하게 경사(J-type) 지어져 있지만, C_{10} methylene의 경우에는 막면에 대해 거의 수직(H-type)으로 배향되어 있다.

Chirality를 가지는 양친매성화합물을 사용하였을 때, circular dichroism(CD) 거동으로 분자배향성을

검토할 수 있다[28]. tail과 azobenzene기 사이에 alanine이 도입된 인산화합물의 경우, spacer 길이에 따라, C3, C5의 경우 360nm에서 $[\theta]$ 값이 약 150만, C₁₀의 경우 310nm에서 $[\theta]$ 값이 약 20만 deg · cm² · dmol⁻¹ 정도로, 각각 다른 CD거동을 나타냈다. 이는 dimer에서 나타나는 수천 정도의 $[\theta]$ 값과 비교하면, azobenzene이 규칙적으로 잘 배열되어 있음을 알 수 있고, 특히 360nm에서 $[\theta]$ 값이 150만 정도되는 것은 배향성이 H-type보다 tilted상태에서가 보다 더 long-range로 잘 배열되어 있음을 암시한다. 배향성의 정도는 막의 고차형태와도 관련한다. 전자현미경 관찰 결과, $[\theta]$ 값이 큰 tilted상태의 배향성을 가질 때 helix 초구조가 나타났으나, $[\theta]$ 값이 작은 parallel상태의 배향성을 가질 때는 짧은 fiber형태이었다. D, L-type의 부재탄소를 각각 가지는 양친매성 화합물을 등 몰비로 혼합하여 막형성 시켰을때, helix 구조는 관찰되지 않았고 CD거동은 거의 무시할 정도였다. ammonium-type 이분자막에서 보다 단파장에서 흡수가 나타나는 것은 alanine기, 인산기간의 수소결합으로 인해 배향의 경사진 각도가 달라진 것으로 풀이된다. 특히 인산기를 친수기로 사용하였을 경우, 막표면의 전하밀도를 제어함에 따라 분자배향성(H-, J-type)을 가역적으로 제어할 수 있다.

다음, 상전이[29-30], 상분리[31-32]가 이분자막의 분자조직에 영향을 미치는 예를 들면, 이분자막의 소수성 알킬 체인은 저온에서는 결정화하여 다른 성분과 상분리를 일으키기 쉽지만, 온도가 올라가면 상전이가 일어나고 액정상태의 이분자막이 된다. 액정상태에서는 구성분자의 운동성이 높아져서 막은 유연하게 되고, 또 다른 성분과 상용성이 향상된다.

위에서 서술한 azobenzene 이분자막은 존재상태에 따라 흡수 spectra가 대폭적으로 변화하기 때문에, 분자배향성을 관찰하는 probe로서 적합하다. Azobenzene 막분자 C₆AzoC₁₀PO₄H₂를 dialkyl막 matrix에 10% 혼합한 계의 흡수 spectra를 Fig. 6에 나타 내었다[33]. 온도영역(40~50°C)에서는 흡수극대가 355nm이고, azobenzene 성분이 matrix중에 분자 분산하고 있는 것을 알 수 있다. 온도를 낮추면 이 흡수 peak 강도가 감소해 320nm에 상분리된 azobenzene성분의 cluster에 의한 peak가 나타난다. 2개 peak의 강도비는 59°C에서 가장 급격히 변화하는

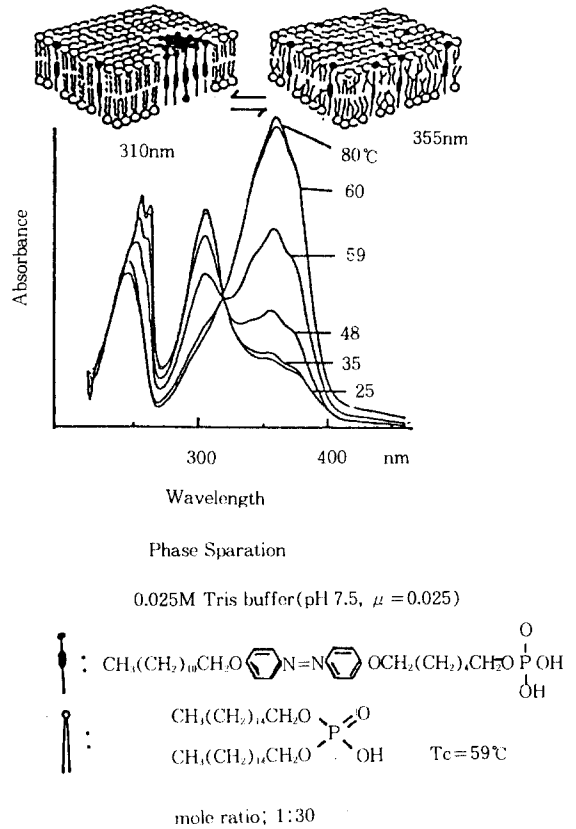


Fig. 6. Temperature dependence of absorption spectrum of C₆AzoC₁₀PO₄H₂ in the bilayer matrix 2C₁₆PO₄H

것으로 보아, 2C₁₆PO₄H₂ Matrix막의 젤-액정 상전이 (T_c 59°C)에 의해 좌우되고 있다고 생각되어진다. 즉, 액정상태에 있는 matrix막은 유동성이 높아 azobenzene성분을 잘 용해하여 분산시키지만, 젤상태의 matrix막은 별개의 domain을 만든다. 양 성분의 몰비 변화, 분자구조의 조합에 의해 상분리 현상이 다양하게 변화하므로, 분자구조나 물리적 조건을 선택하면 무수한 분자분산-상분리 시스템을 만들어낼 수 있다.

5. Spectral Behavior of Membrane-bound Cyanine Dyes

엽록소의 chlorophyll이나 시세포에 분포된 멜라닌

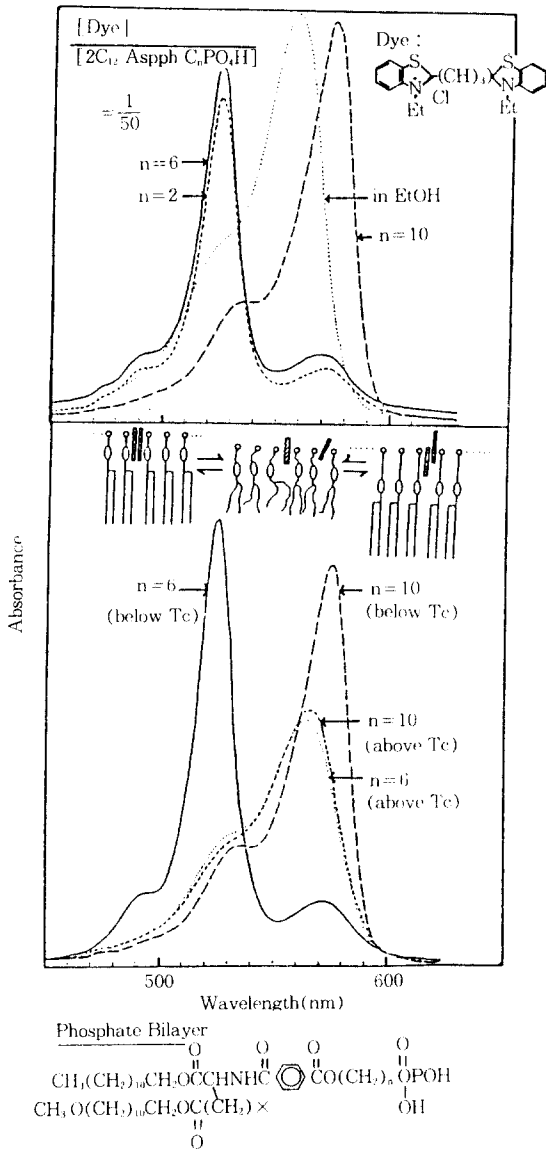


Fig. 7. Absorption spectra of cyanine dye NK-180 bound to $2\text{C}_{12}\text{AspphC}_n\text{PO}_4\text{H}_2$ bilayer.

색소들의 막 내의 분포 및 회합상태는 생합성이나 시각기능을 유지하는 중요한 요인이 된다. 합성이분자막의 경우, 색소분자의 흡착 및 막내 분포상태를 단순한 시스템 구축에 의해 고찰되어질 수 있다. 그 결과 색소분자를 막표면에 2차원적으로 배열시킬 수 있으며, 또한 막 구조 및 물성, 막 표면상태 등을 제어하여 색소분자의 특이적 회합거동을 유발시킬 수

있다. 한가지 예로 서로 다른 spacer 길이를 가지는 일련의 인산 양친매성화합물을 사용하여, cyanine NK-180의 막에 대한 흡착거동을 검토하였다[34]. Fig. 7에서 보는 것처럼, 인산화합물이 이분자막을 형성하지 않는 에탄올 중에 색소분자가 분산되었을 때, 색소분자 사이의 상호작용이 없는 약 560nm에서 흡수가 일어난다. 또한 소량의 색소를 순수 물에 분산시켰을 때도 마찬가지로 560nm 부근에서 흡수극대를 나타내지만 이것을 이분자막을 형성하고 있는 막 용액속에 분산시키면, 5×10^{-6} mole 정도의 저농도에서도 Cyanine색소의 특이한 회합거동이 나타난다. 이러한 회합거동은 막 성분의 spacer 길이에 의존하며, spacer 길이가 C_2 , C_6 에서는 단파장(525nm; H-aggregate)에서, C_{10} 인 막 수용액에서는 장파장(585nm; J-aggregate)에서 cyanine색소 회합체 특유의 흡수극대를 나타낸다. 이 경우 cyanine색소의 CD spectra 측정 결과 100만 이상의 $[\theta]$ 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 부재탄소를 갖지 않은 친수성 cyanine색소가 소수성 영역에 부재탄소를 가지는 이분자막 환경의 영향을 받아 나타내는 유기 CD로서, 색소분자가 막표면에 단순히 흡착된 것이 아니라 막표면에서 소수성 영역으로 몰입된 상태로 회합체를 형성하고 있음을 암시한다. 이런 큰 유기 CD거동은 막분자 알킬체인이 용융되는 상전이온도 이상에서는 사라지고, 다시 온도를 내렸을 때, 즉 이분자막이 겔 상태에서는 본래의 회합체를 다시 형성하게 된다. 물질의 막 흡착 거동은 색소분자뿐만 아니라 전기적, 자기적 성질 등 기능성 물질을 합성이분자막 표면에 2차원적으로 배열시킬 수 있는 가능성을 시사한다.

6. Mass and Energy Transfer in Bilayer Membrane System

생체막에서의 전자, 이온, 에너지등의 이동은 복잡한 전달시스템을 통해 한 회로에서 일어나므로 이러한 기능성시스템을 인위적으로 구축하기란 거의 불가능하다. 생체기능을 모방하기 위해 시스템을 단순화시켜 설계하는 것이 바람직하며, 물질이동과 에너지 전달시스템으로 각각 분리하여 설계할 수 있다. 물질이동시스템으로 Fig. 8의 모식도에 나타낸 것처럼

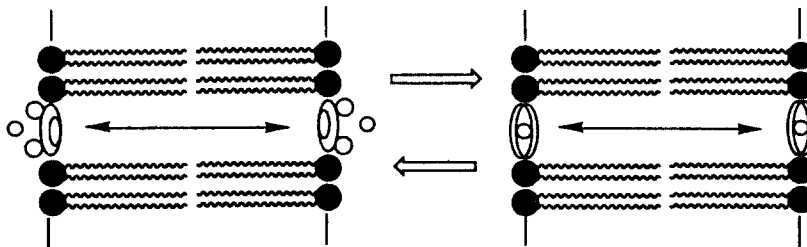
크게 3가지로 대별할 수 있다. 첫째는, 운반체를 이용하는 방법이며, 이 운반체가 막표면에 존재함으로써 이온 또는 물질을 흡착하여 소수성을 띠게 되어 막내의 소수성 영역을 가로질러 반대편으로 이동시키는 시스템. 두번째로는, 물질에 대한 확산계수가 다른 복수의 막구성 성분의 상분리 성질을 이용한 전달 및 막구성물질이 변형 또는 부분적인 손상을 받도록 하여 물질을 방출시키는 시스템. 셋째로는, channel이 막중에 존재함으로써 channel을 통한 전달시스템이 있다.

1) 운반체를 이용 : 적혈구 막에서의 hemoglobin의 호흡작용에 있어서 산소의 수송현상을 이분자막시스템으로 디자인할 수 있다. 헤모글로빈의 반응 부위인 Fe^{3+} -porphyrine 유도체를 합성하여 이분자막에 내재시키므로 imidazol의 존재하에 산소분자와 높은 친화력을 나타내는 것으로 밝혀졌다[35]. polymer vesicle의 사용은 천연 lecithin보다 높은 산소친화력을 나타내었다. 또한 생체막 모델로서 생태계의 전자 이동현상을 실험실에서 규명하는 데도 운반체의 역할은 중요하다. D. Thompson 등[36]은 Fig. 9에 나타난 것 처럼, 막두께가 50Å의 DHP 단일벽 vesicle과

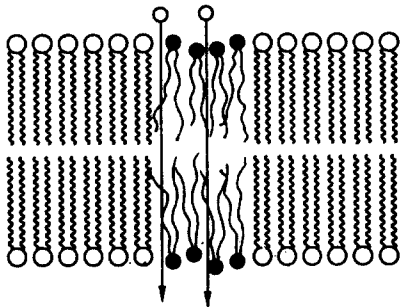
전자전달체로서는 methyl biologen(MV)을 사용하여 분자막에서의 전자전달시스템을 설계하였다. Zn-porphyrine에 광을 쬐어주면 전자가 MV^{2+} 에 방출하여, MV^{2+} 가 MV^+ 로 되며 소수성 영역을 가로질러 내수성 영역으로 전자를 이동시키게 된다. 600nm에서 빛의 흡수를 나타내는 viologene radical을 측정함으로써 전하이동 mechanism을 추적할 수 있다. $Fe(CN)_6^{4-}$ 가 존재하는 경우 610nm의 흡수는 급격히 증가하지만 전자 받게로서 $Fe(CN)_6^{3-}$ 가 내수상에 존재할 경우 전자를 받아 전자가 다 없어질 때까지 viologene radical의 흡수가 나타나지 않다가 $Fe(CN)_6^{3-}$ 가 다 사라지고 난 후 나타난다.

2) 구성성분의 물리적 성질을 이용 : 탄화수소 체인과 불화수소 체인을 가지는 막 사이의 상분리현상을 이용한 것으로 불화수소막의 경우 이온에 대해 높은 에너지 장벽능을 가지므로 OH^- 이온이 투과되기 힘들다[37]. 탄화수소막의 경우 OH^- 이온에 대한 장벽능이 약하므로 통과가 용이하게 일어난다. 이 두 성분을 혼합하여 막을 만들었을 경우 불화수소와 탄화수소 사이에서 상분리가 일어나며 탄화수소 성분의 농도에 의해 OH^- 이온의 투과도를 조절할 수 있다.

1. by Ionophore



2. by Membrane Physical State



3. by Polyene Antibiotics

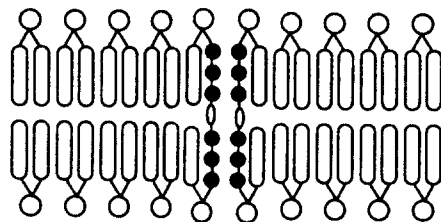


Fig. 8. Illustrations of ion transport in bilayer membrane system.

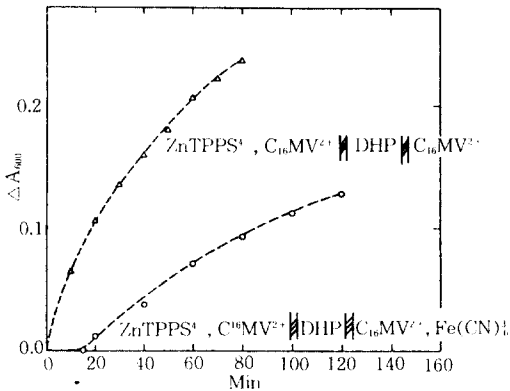
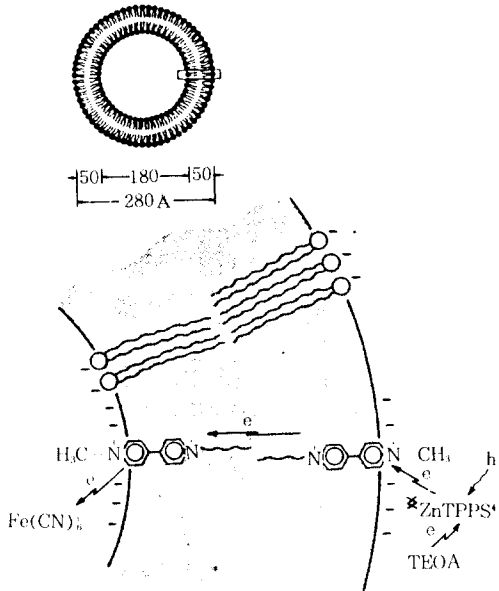


Fig. 9. Electron transfer system for ZnTPPS⁴⁻ photosensitized, C_nMV²⁺-mediated trans-membrane reduction of Fe(CN)₆³⁻ ion by TEOA.

또한 이온에 대한 높은 장벽능과는 달리 불화수소막은 질소등의 기체보다 산소투과에 높은 선택성을 가지는 것이 나타났다[38]. 또한 막의 내면에 물질을 보존시켜 필요에 따라 막 구성성분을 자극시켜 물질이 외면으로 투과될 수 있도록 설계한 것으로, 약물 전달시스템의 분야에서 많은 관심을 끌고 있다[39-40].

3) Channel 이용 : Polyene 형태의 항생물질이나

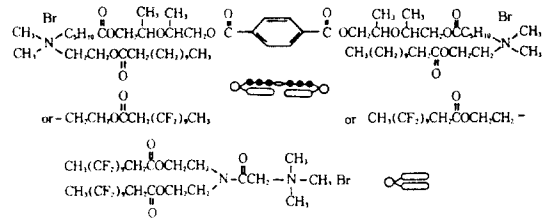


Fig. 10. Channel-forming Compound and Matrix Membrane Compound

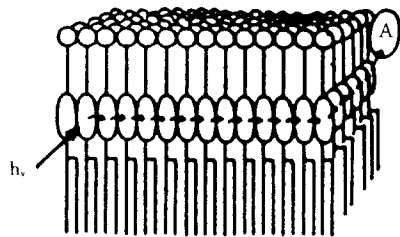
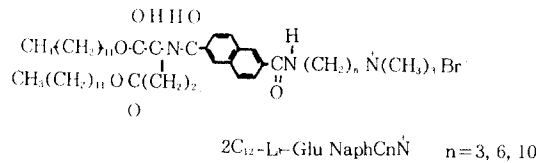
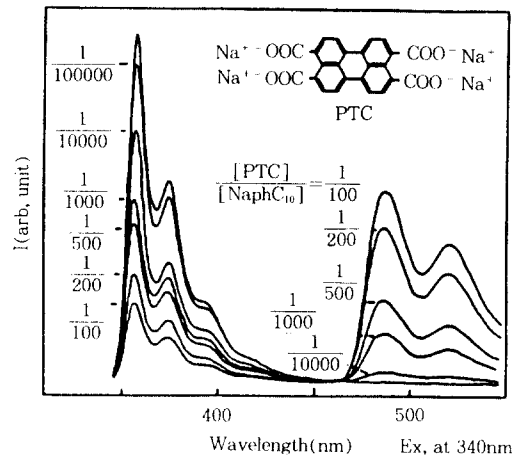


Fig. 11. Fluorescence spectra behaviors and schematic illustrations in energy transfer.

gramicidine과 같은 helix 형태의 channel이 생체막에서 많이 볼 수 있는 예이다. amphotericin B와 같은 cyclic 형태의 항생물질은, polyene을 가지는 소

수성면과 polyoxy로 된 친수성면, 양면성을 가지므로 이분자막 속에서 상분리가 일어나 polyoxy로 된 친수성면이 서로 마주하여 channel을 형성한다(Fig. 10). 합성계에서도 이를 모방하여 소수성면과 친수성면 양면성을 가지는 bola형태의 양친매성화합물인 channel 형성분자를 용이하게 합성할 수 있다(diN^+-H and diN^+-F). channel 길이의 반정도인 dialkyl ammonium salt로 된 이분자막을 형성시켰을 경우, diN^+-H 또는 diN^+-F 구성성분은 모식도에서 보는 것 처럼 matrix속에서 cluster를 형성하여 channel을 만든다. 이 경우 Alkali의 channel을 통한 침투실험은 riboflavin을 이용하여 검토되었다. 이러한 단순한 모델화합물이 생체 channel화합물의 channel activity 만큼이나 효과적이었다는데 주목할 만하다.

Energy Transfer System : Naphthalene과 같은 발색단을 가진 분자를 이분자막의 구성분자로 했을 경우, 340nm의 빛을 조사하면 에너지 흡수를 한 naphthalene은 350-400nm에서 형광을 나타내게 된다 [41-42](Fig. 11). 이때 이분자막 용액속에 에너지 수용체로서 pyrene유도체를 1/100,000정도 소량 넣어줌에 의해 naphthalene의 형광소광이 일어나며 빛을 쬐여 주지않은 pyrene의 형광이 나타나기 시작한다. 이는 모식도에서 보는 것처럼 naphthalene이 에너지를 받아 발색단 사이를 에너지가 migration하다가 에너지 레벨이 낮은 pyrene에 에너지를 전달하기 때문에 일어나는 현상으로 간주된다.

7. Immobilization of Bilayer Membrane

합성이분자막은 생체지질과 마찬가지로, 통상은 물에 분산된 vesicle상을 형성하고 있다. Nakashima 등[43]에 의해 합성이분자막의 분산액을 유리판위에 casting하였을 때, 물이 제거된 뒤 투명한 필름이 얻어져, 각종 probe를 사용하여 측정된 결과 그 특성이 이분자막과 거의 동일함을 알 수 있었다. X-선 분석에서도 필름면과 평행으로 이분자막이 규칙정연하게 층을 이루고 있고, ESR 측정결과 필름내의 분자 배열에서 이방성을 가지고 있음이 확인되었다[27, 44]. 이러한 cast film은 기계적 강도가 약하며 물에 쉽게 용해되는 단점을 지닌다. 그러나 물에 분산시킨 이온성 이분자막과 반대전하를 가지는 고분자 전해질

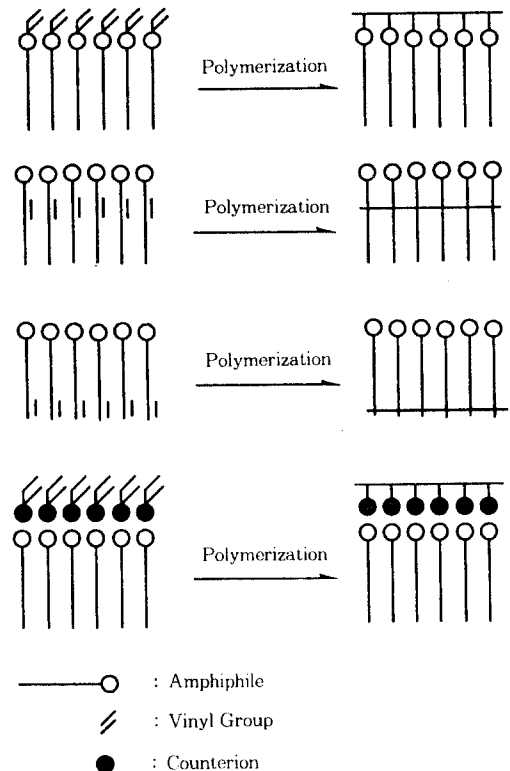


Fig. 12. Molecular Design of Bilayer-forming Polymeric Amphiphiles.

을 혼합하면 물에 녹지 않는 polyion complex가 되고, 유기용매에 녹혀 casting하면 물에 불용인 보다 유연한 필름이 얻어진다. 이렇게 얻어진 필름은 미시적으로는 이분자막 배향을 유지하고 있지만 거시적으로 볼때 충주기성이 떨어진다. 그러나 막 구성성분의 한쪽부분에 중합 가능한 관능기를 도입하여 이분자막 (Fig.12)을 형성시킨후 중합시키면 충주기성이 보다 좋고 막 안정성이 높은 폴리머 vesicle이 형성된다 [45-47]. 또한 이 모노머 용액을 적절한 지지체 위에 cast한 후 광조사 등의 방법으로 중합시켰을 경우, 상당히 분자배열상태가 좋은 polymer film을 얻을 수 있다.

한편 분자층을 인위적으로 고정시키는 수법으로 LB막법을 들 수 있다[48-51]. 이는 단순한 cast법과 비교해 분자배향성이 향상된 film을 얻을 수 있고 더우기 필름의 두께가 분자단위로 조절가능하다는 특징을 가지고 있어 분자 device제작에 유효하다. 그러

나 LB막 제조시 분자단위로 움직여 지는만큼 수면단 분자상태에서 가능한 한 결합이 생기지 않는 규칙성 있는 분자배열을 가지는 막소재가 필요하다. 이런관점에서 볼때 자기조직능이 있는 이분자막 형성화합물이 소재로서 합당하다고 볼 수있다. 많은 실험결과에서도 tail 부분이 single chain, double chain, triple chain형태이든, 친수성기가 양이온, 음이온, 양성이온, 비이온성 어느 형태든 전형적인 표면압-면적곡선을 나타내는 것으로 보고되었다. azobenzene기를 내포한 이분자막의 cast film이나 LB막의 흡수 spectra는 수분산 이분자막과 유사한 분자구조 의존성을 나타내므로, 분자배향은 물이 제거된 필름상에서든 이분자막 용액에서든 동일하다고 할 수 있다.

8. Conclusion

이분자막을 형성하는 구성성분은 특정 생체물질에 한정된 것이 아니라 극히 광범위한 화합물로 형성될 수 있다. 합성이분자막 역시 자발적인 회합능에 의해 형성되고, 막의 분자조직이나 물성이 생체막과 유사하여 생명현상의 규명 및 기능성의 모방을 위한 생체막모델로서 가능성이 크다고 할 수 있다. 분자배향에 있어서 질서정연한 합성이분자막은 흡착된 각기능성분자들이 2차원적으로 배열할 수 있는 환경을 부여 함으로 고집적된 기능성시스템을 구축할 수 있다. 또한 이분자막을 형성하는 화합물은 자기조직성이 크기 때문에 물에 분산된 상태에서 뿐만 아니라 cast film이나 LB막 중에서도 높은 분자배향성을 가지는 분자조직이 형성된다. 이들의 특징을 살리면 분자레벨에서 거시적 레벨에 이르는 일관된 분자조직화가 실현된다. 특히 생체막의 자기조직화 능력에 의해 형성된 질서정연한 배향성과 특정물질에 대한 특이한 인식 기능을 모방함으로써, 분자레벨에서 배향성을 가지고 선택적 물질의 인식능을 가지는 소재개발과 생체막에 필적하는 정밀한 조직화를 달성하는 것이, 금후 합성이분자막의 주된 목표가 될 것이다.

References

1. S. J. Singer, G. L. Nicolson, *Science* **175**, 720 (1972).
2. T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3860(1977)
3. Y. Okahata, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5231(1977); E. Baumgartner, J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**,550(1980)
4. J. M. Kim, D. H. Thompson, *Langmuir*, **8**, 637 (1992).
5. T. Kunitake, Y. Okahata, S. Yasunami, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5547(1982).
6. T. Kunitake, N. Higashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 692(1985).
7. T. Kunitake, N. Kimizuka, N. Higashi, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1978 (1984).
8. N. Kimizuka, H. Ohira, M. Tanaka, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 29(1990).
9. T. Kunitake, Y. Okahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1877(1978).
10. T. Kunitake, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**(5) 587(1979).
11. Y. Okahata, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **84**, 550(1980).
12. Y. Okahata, S. tanamachi, M. Nagai, T. Kunitake, *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 401 (1981).
13. Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Takaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1469(1987).
14. J. P. Segrest, *Chem. Phys. Lipids*, **18**, 7(1977).
15. K. Inoue, K. Suzuki, S. Nojima, *J. Biochem.*, **81**, 1097(1977).
16. A. R. Tall, D. M. Small, R. J. Deckelbaum, G. C. Shipley, *J. Biol. Chem.*, **252**, 4701(1977).
17. T. Kunitake, N. Nakashima, K. Morimitsu, *Chem. Lett.*, 1347(1980).
18. 國武豊喜, 膜, 4, 166(1979), *生物物理*, **21**, 289 (1981).
19. T. Matsuo, *J. Photochem.*, **29**, 41(1985).
20. N. Nakashima, S. Asakuma, J. M. Kim, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1709(1984).
21. N. NaKashima, S. Asakuma, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 509(1985).

22. T. Kunitake, N. Nakashima, K. Morimitsu, *Chem. Lett.*, 1347(1980).
23. T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 540(1981)
24. M. Shimomura, H. Hashimoto, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1285(1982).
25. M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **87**, 1134(1983).
26. H. Watanabe, K. Okuyama, Y. Ozawa, K. Hirabayashi, M. Shimomura, T. Kunitake, Y. Yasuoka, *日本化學會誌*, 550(1987).
27. T. Kunitake, M. Shimomura, *Thin Solid Films*, **121**, L89-L91(1984).
28. T. Kunitake, J. M. Kim, Y. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 885(1991).
29. T. Kunitake, R. Ando, Y. Ishikawa, *Memories of the Faculty of Engineering, Kyushu Univ.*, **46**, 245(1986).
30. J. M. Kim, T. Kunitake, *Memories of the Faculty of Engineering, Kyushu Univ.*, **49**, 93 (1989).
31. M. Shimomura, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1001 (1981).
32. N. Nakashima, K. Morimitsu, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3253(1984).
33. J. M. Kim, T. Kunitake, *IUPAC Polymer Symposium, Preprints*, 495(1989).
34. J. M. Kim, Y. Ishikawa, T. Kunitake, *Nihonkagakukai Fall Symposium, Preprints*, 119(1989).
35. E. Tsuchid, H. Nishide, M. Yuasa, E. Hasegawa, K. Eshima, *Macromolecules*, **22**, 2103(1989).
36. J. K. Hurst, D. H. Thompson, *J. Membr. Sci.*, **28**, 3(1986).
37. H. Higashi, T. Kunitake, T. Kajiyama, *Polymer J.*, **19**, 289(1987).
38. 東信行, 國武豊喜, 膜, **10**, 138(1985).
39. M. Takada, T. Yuzuriha, K. Katayama, K. Zwamoto, J. Sunamoto, *Biochem. Biophys. Acta*, **802**, 237(1984).
40. Y. Okahata, G. Nakamura, H. Noguchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1317(1987).
41. N. Nakashima, N. Kimizuka, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1987(1985).
42. T. Kunitake, *New Journal of Chemistry*, **11**, 141 (1987).
43. N. Nakashima, R. Ando, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1577(1983).
44. Y. Ishikawa, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8300(1986).
45. T. Kunitake, M. Nagai, H. Yanagi, K. Takarabe, N. Nakashima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**(8 &9), 1237(1984).
46. J. H. Fendler, P. Tundo, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 3 (1984).
47. H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27(1988).
48. R. Elbert, A. Laschewsky, H. Ringsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4134(1985).
49. M. Shimomura, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243(1985).
50. N. Higashi, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 105(1986).
51. N. Kimizuka, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 827 (1988).