

## 이분자막 형성능을 가지는 인산형 양친매성 화합물의 단분자막 특성

김 종 목<sup>†</sup> · T. Kunitake\*

금호화학연구소

\*Dept. of Chemical Science and Technology, Kyushu Univ.

(1995년 3월 16일 접수, 1995년 5월 18일 채택)

### Monolayer Characteristics of Bilayer Forming Phosphate Amphiphiles

Jong-Mok Kim<sup>†</sup> and T. Kunitake\*

Kumho Chemical Laboratories, P. O. Box 64, Yuseong, Taejeon 305-600, Korea

\*Dept. of Chemical Science and Technology, Kyushu Univ., Fukuoka 812, Japan

(Received March 16, 1995, Accepted May 18, 1995)

**요 약 :** Azobenzene기를 가지는 인산형 양친매성 화합물의 기/액 계면에 있어서의 단분자막 거동이  $\pi$ -A 곡선 및 표면흡수스펙트럼으로 검토되었다. 분자간의 강한 수소결합력을 가지는 이 화합물들은 수면에 전개 후 즉시 결정화하여 단분자막 domain들을 형성한 회합체 흡수스펙트럼을 나타내었다. 그러나 subphase의 조건(분자량이 큰 유기염의 첨가 및 pH의 상승)을 변화시킴에 의해 결정 domain 형성을 제어하는 것이 가능하였다. 한편, 금속이온 첨가는 인산형 양친매성 단분자막의 분자배향상태를 변화시켰다. 금속이온의 전하가 높을수록( $1 \leq 2 < 3 < 4$ 가), azobenzene기를 가지는 양친매성 화합물의 분자상태가 tilt된 배향성에 기인하는 장파장으로 이동한 흡수극대를 나타내었다. 이것은 서로 다른 전하를 가진 금속이온을 흡착시킴에 의해 단분자막의 분자배향성을 변화시켜, 단분자막의 집합상태 제어 가능성을 시사한다.

**Abstract:** The monolayer characteristics of phosphate amphiphiles with azobenzene at air/water interface were studied by the measurement of  $\pi$ -A curves and absorption spectra. Immediately after being spread on the water surface, these amphiphiles having strong intermolecular hydrogen bonding interactions showed the typical absorption spectra which resulted from domain formation. But the aggregated domains could be controlled by changing the subphase conditions (adding bulky salt and raising pH). Addition of metal ions in subphase changes the molecular orientation of monolayer. As the metal ion charge increases ( $1 \leq 2 < 3 < 4$  valence), the absorption maximum (310nm) of the amphiphile with azobenzene shifts to a longer wavelength (350nm) which means that the orientation of the amphiphile is tilted. These results suggest that the molecular orientation, and furthermore the aggregation state of monolayer can be possibly controlled by the interaction of metal ions with different charge types.

#### 1. 서 론

최근, 생체막 모델에 관한 연구가 활발해짐에 따라 유사한 조직구조를 가지는 유기박막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 그중 Langmuir-

Blodgett막(이하 LB막이라고 약칭함)법[4]은 수면에 배열된 양친매성분자의 단분자막을 고체기판상에 담지시키는 방법으로, 인위적으로 한층씩 분자레벨에서 제어가 가능한 방법이라 할 수 있다. 얻어진 LB막은 당연히 수면상의 단분자막 집합상태를 반영

한다. 따라서 단분자막의 분자배향이나 집합상태를 검토 및 제어하는 것은 매우 중요한 일이다. 단분자막의 안정성, packing상태, 분자배향성 등 수면에서의 집합상태는 subphase의 조건을 변화시켜줌에 따라 단분자막 거동을 다소 제어할 수 있게 되었다. 하지만 이러한 검토는  $\pi$ -A곡선만으로 단분자막 특성을 해석하기에는 많은 문제점을 안고 있다. 최근, 형광 현미경을 이용한  $\pi$ -A곡선에 따른 단분자막의 packing상태의 검토 및 반사 또는 흡수 스펙트라를 이용하여 발색단을 가지는 단분자막거동의 검토가 가능하게 되고[5], 단분자막의 집합상태를 추적하는데 유력한 수단이 되었다. Kunitake 등은, 수중에서 자발적으로 생체막 유사구조인 이분자막을 형성하는 암모늄형 양친매성 화합물을 이용해서 기/액 계면에서의 단분자막에 대한 안정성 및  $\pi$ -A특성 등을 검토해 왔다[6-9]. 이들 화합물의 수중에서의 자발적인 분자집합 특성을 고려한다면, 까다로운 조건을 요하는 불안정한 단분자막을 형성하는 화합물과 달리 수면상에 안정하고 규칙적인 단분자막 형성 가능한 재료로서 매우 흥미있다. 특히 이들 이분자막 형성 화합물 중, 친수부가 음이온성 인산기를 가지는 양친매성화합물은 생체막과 유사구조를 가지며 pH 변화 및 Ca이온 등 금속이온과의 상호작용에 의한 막구조 및 물성 변화를 규명하는 생체막 모델화합물로서 많은 관심이 모아지고 있다[10-11].

본 연구에서는, Fig. 1에 나타난 것처럼 azobenzene기를 인산 친수부와 한 가닥 또는 두 가닥 알킬체인으로 된 소수부의 중간에 도입한 양친매성 화합물을 합성하여, 기/액 계면에서의 단분자막 거동 및 그에 따른 흡수스펙트라거동을 계면에서 직접 검토하였다. 또한, subphase의 pH 변화나 금속이온 첨가에 의해 단분자막의 집합상태 및 분자배향 제어여부를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 양친매성 화합물의 합성

아래 세 가지 화합물(1, 2, 3)은 서로 유사한 합성 및 정제방법에 의해 얻어졌다.

Dodecyl N-[4-{3-(phosphopropoxy)phenylazo}benzoyl]-L-alaninate [1;  $C_{12}$ AlaAzoC<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]의 합성:

Dodecyl N-[4-{3-(phosphopropoxy)phenylazo}benzoyl]-L-aspartate [2;  $C_{12}$ AspAzoC<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]의 합성:

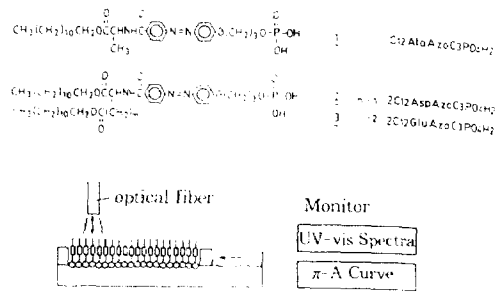


Fig. 1. Synthetic phosphate amphiphiles containing azobenzene and the schematic illustrations of monolayer measurement.

Dodecyl N-[4-{3-(phosphopropoxy)phenylazo}benzoyl]-L-glutamate [3;  $C_{12}$ GluAzoC<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]의 합성:

Cohen과 McGillbery의 방법[12]으로 만든 4-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid (m.p.264°C, lit., m. p.268°C)와 2당량비의 KOH를 EtOH 중에 녹인 후 3-bromopropanol을 1일 reflux하고 EtOH를 제거한 후, acetic acid와 소량의 MeOH로 재결정하였다 ( $\nu_{max}$  (KBr)/cm<sup>-1</sup>: 1250(C-O-C)). 얻어진 4-{4-(3-hydroxypropyloxy)phenylazo}benzoic acid와 dodecyl-L-aminoate (alaninate, aspartate, and glutamate)[13]로 된 p-toluene sulfonate salt를 각각 당량비로 dry THF에 녹여 diethyl cyanophosphate(DEPC)를 이용하여 dodecyl N-[4-{4-(3-hydroxypropyloxy)phenylazo}benzoyl]-L-aminoate를 합성하였다. Rf=0.3/(CHCl<sub>3</sub>/ether=10/1);  $\nu_{max}$  (KBr)/cm<sup>-1</sup>: 1640(amide C=O), 1740(ester C=O), 3440(NH); (CDCl<sub>3</sub>): 0.9(-CH<sub>3</sub>), 1.1-2.5(-CH<sub>2</sub>-), 3.4-4.3(-OCH<sub>2</sub>-), 5.4(-CH-), 7.2-7.9(ArH).

상기의 생성물을 dry THF에 녹이고, POCl<sub>3</sub>를 이용하여 이전에 보고한 방법[11]대로 인산화 반응을 시키고 정제한 후, TLC-FID, IR 및 원소분석을 통해 목적물이 얻어졌음을 확인하였다. Rf=0/(CHCl<sub>3</sub>/ether=10/1);  $\nu_{max}$  (KBr)/cm<sup>-1</sup>: 1020(P-O-C), 1250(P=O); 원소분석 (1. found: C, 59.73; H, 7.42; N, 6.71. calc.(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P): C, 59.73; H, 7.50; N, 6.74. 2, found: C, 62.13; H, 8.51; N, 4.91. calc.(C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P · 1H<sub>2</sub>O): C, 63.17; H, 8.54; N, 4.94. 3, found: C, 62.14; H, 8.57; N, 4.79. calc. (C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P · 1.5H<sub>2</sub>O): C, 61.91; H, 8.66; N, 4.81.

2. 2.  $\pi$ -A 곡선 등온선과 흡수스펙트라 측정

Azobenzene기를 가지는 1, 2, 3을 benzene : EtOH = 5:1의 혼합용액에 녹여 stock용액으로 하였다. 각각의 stock용액 농도는, 약 1mg/ml로 제조되었다. 단분자막의 측정은 이들 stock용액에서 50  $\mu$ l를 주사기로 뿜아 490 $\times$ 150cm의 subphase에 조심해서 전개하고, 5분 후에 barrier를 0.4mm/sec의 속도로 가압하면서 수면상의 단분자막의  $\pi$ -A 곡선 및 수면 흡수스펙트라거동을 광섬유를 이용하여 컴퓨터화면으로 모니터하면서 검토하였다. Subphase는 3차 증류수를 사용하였고, 측정온도는 20 $^{\circ}$ C로 하였다. pH 효과를 검토 하기 위해, 완충용액 또는 1N HCl 및 NaOH로 조절한 수용액을 subphase로 하였다. 금속이온 및 유기염 흡착효과를 측정하기 위해, 각 측정 농도의 CaCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, NaCl, tetramethylammonium bromide(TMAB), tetrabutylammonium bromide(TBAB) 수용액을 subphase로 하였다. 이때의 pH는 6.0( $\pm$ 0.1)이었다. 단분자막 측정용 Film blance는 일본 San-esu Keisoku model FSD-20이며, 분광 측정용으로서 Multi Channel Photo Detector는 Otsuka Electronics model MCPD 100을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 단분자막 거동 및 pH에 따른 영향

Fig. 2에 azobenzene 발색단을 가지는 single chain 및 double chain type 인산 양친매성 화합물의 순수상에서의 단분자막 거동을 나타내었다. 이들 화합물의 분자 전체길이는 같지만, alanine (single chain), glutamic acid, aspartic acid (double chain의 경우) 각각 다른 아미노산잔기가 분자 중간에 도입되었다.  $\pi$ -A곡선에서 검토된 각각의 분자점유면적은 alaninate < aspartate < glutamate 연결부의 순으로 크지고, 각각 0.37, 0.46, 0.50nm<sup>2</sup>/molecule이었다. 인산화합물의 분자점유면적은 막분자의 소수부의 크기에 비례하는 것은, Riess와 Cook[14]에 의해 보고된 것처럼 이 경우에도 적용된다. 하지만 여기서 흥미 깊은 것은 흡수스펙트라로부터 알 수 있는 것처럼, 기/액 계면에 있어서 한 가닥 체인과 두 가닥 체인의 단분자막의 분자배향이 다르다는데 있다. 이전 Shimomura 등[15]에 의해 azobenzene기를 가지는 수용액중 이분자막 회합체의 스펙트라-분자배향에 관해 상세한 검토가 있었다. 스펙트럼에서 흡수극대

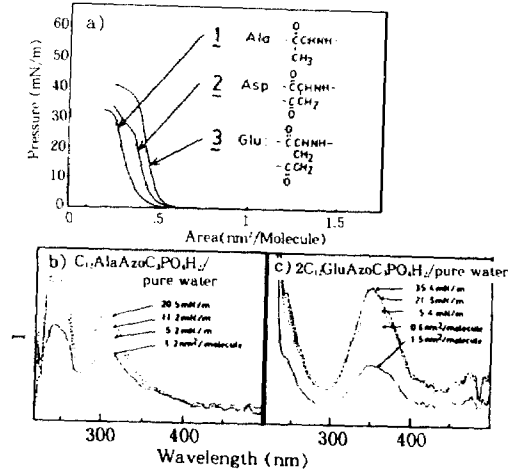


Fig. 2.  $\Pi$ -A curves (a) and surface absorption spectra (b, c) of azobenzene containing phosphate amphiphiles on pure water, 20 $^{\circ}$ C.



Fig. 3. Schematic illustrations of the chromophores orientation in phosphate monolayers.

가 단과장으로 이동한 경우는 azobenzene기들이 수직방향으로 상호작용(H-aggregate)하고 있고, 장과장으로 이동한 경우는 경사진 상태(J-aggregate)의 분자배향인 것이 확실시 되었다. 이러한 정보는 수면상의 단분자막의 분자배향을 검토하는데도 유력하다. Fig. 2에서, alanine골격의 경우(b)는 310nm, aspartic acid과 glutamic acid연결부의 경우(c)는 360nm에 흡수극대를 나타낸다. 따라서, Fig. 3의 모식도에서 보는 것처럼, single chain의 경우는 Azobenzene 기간의 분자배향이 수직방향이고, double chain의 경우는 경사진 분자배향을 형성하는 것을 알 수 있었다. 이들 azobenzene기간의 상호작용에 기인하는 스펙트라는, 어느 경우든 압력을 걸기 전부터 나타났다. 이 결과에서, 수소결합력을 가지는 인산막화합물은 수면전개 직후부터 회합체의 domain이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 C<sub>12</sub>AlaAzoC<sub>12</sub>PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 단분자막거동에 대한 pH효과를  $\pi$ -A곡선과 흡수스펙트라에서 검토

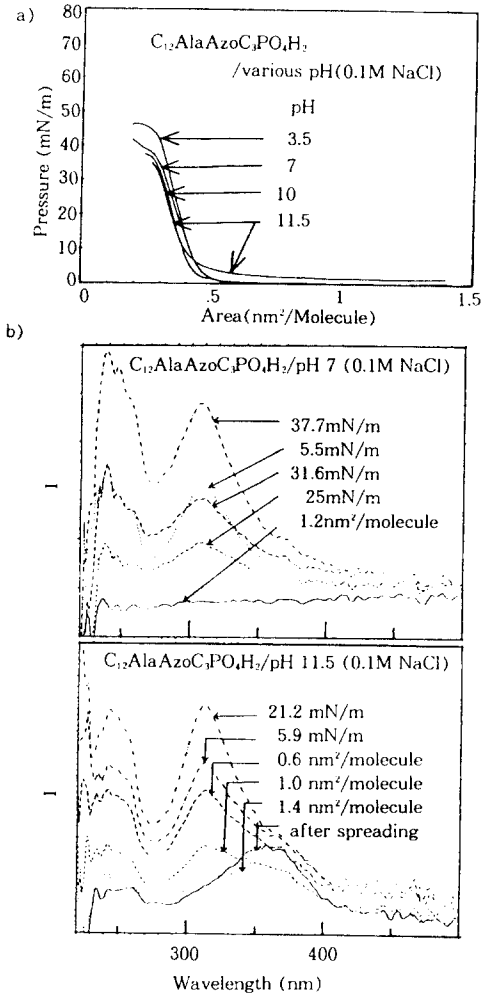


Fig. 4.  $\Pi$ -A curves (a) and surface absorption spectra (b) of the  $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$  monolayer. 20°C, 0.1M NaCl. The subphase pH was adjusted by adding either 0.1N  $H_2SO_4$  or 1N NaOH.

한 결과를 나타냈다. Subphase의 pH조절은 0.1N NaCl 수용액에 0.1N  $H_2SO_4$  또는 1N NaOH를 넣어 조절하였다. 이때 이온강도를 일정하게 유지하기 위해 0.1N NaCl 수용액을 이용하였다(최종적 이온강도는  $0.1 \pm 0.01$ ).  $\pi$ -A곡선의 경우, pH가 증가해도 그다지 차이는 없지만 붕괴압력(collapse pressure)이 조금씩 내려가는 경향이 있다. pH 11.5일 때, subphase의 표면압 증가를 나타내었다. 각 pH에 대한 흡수

스펙트라를 Fig 4b에 나타내었다. pH 3.5와 7.0에서는 전개 직후에서 azobenzene의 모노머 상태에 상당하는 흡수 peak는 보이지 않고, H-회합에 기인하는 310nm의 흡수 peak가 나타난다. 그러나 pH 10과 11.5에서는 전개 직후부터 모노머 분산상태(355nm)의 peak가 나타났다. 이 peak는 시간이 지남에 따라 소실하였다. subphase가 pH 11.5인 경우, 그 peak는 보다 오래 존재하고, 압축을 함에 따라 서서히 없어지고 H-회합체로 packing하기 시작한다. 어느 경우든 표면압의 증가와 함께 흡수강도가 증가한다. 낮은 pH 영역에서  $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$ 는 subphase상에 전개할 때부터 이미 H-회합한 인산단분자막 domain을 형성하고 있다고 간주된다. 이것은 인산기간의 강한 수소결합에 기인하기 때문이다. 또한, 높은 pH에서는 해리한 인산기간의 정전적 반발에 의해 엔트로피의 증가로 표면압이 올라가며 분자간의 반발로 인해 분자분산상태로 되는 것을 의미한다. 이렇게 인산기의 제2해리영역(약 pH 12)에서 분자간 정전적 반발이 커지는 것은 이 양친매성화합물이 수용액 중에서 분산되었을 때도 비슷한 회합경향을 나타낸다는 보고와 모순되지 않는다. 그러나 여기서는 pH의 증가에도 불구하고 분자점유면적이 별로 차이를 나타내지 않는 것은 스펙트라 측정결과에서도 나타내듯이, 압력이 주어졌을 때의 azobenzene기의 packing상태가 pH에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다.

두 가닥의 알킬체인의 경우(Fig. 5), 한 가닥 체인 화합물보다도 단분자막거동( $\pi$ -A곡선) 변화가 현저하였다. 인산기의 제1해리(pH 7.5)까지는 변화를 나타내지 않지만, 그 이상의 pH영역에서는 제2해리가 일어 나면서  $\pi$ -A곡선이 팽창하고 해리정도가 커질수록 plateau한 영역이 형성된다. 이것은 인산친수기의 수소결합력이 없어지고 수면상에 균일하게 전개되어, 압력을 걸어줄 때 domain형성이 아닌 또다른 상이 형성됨을 의미한다. 그러나 처음부터 장과장 흡수를 나타내는 두 가닥 체인의 경우, pH변화에 따른 흡수스펙트라의 변화는 일어나지 않았다.

### 3. 2. 금속이온의 영향에 따른 단분자막의 거동

Subphase에 여러 금속이온을 분산시킨 경우, 한 가닥 체인 인산형( $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$ ) 단분자막 거동을  $\pi$ -A곡선 및 흡수스펙트라로서 검토했다(Fig. 6). 여기서 이용한 금속이온은, 2가 이온인  $CaCl_2$ , 3

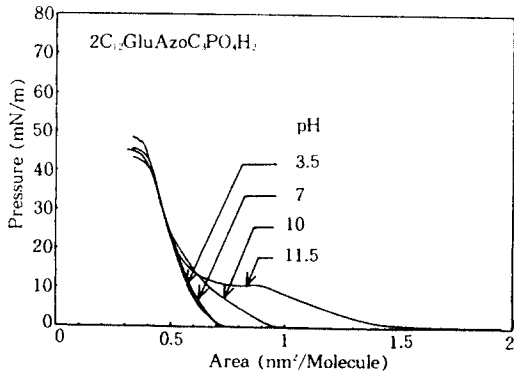


Fig. 5.  $\Pi$ -A curves of  $2C_{12}GluAzoC_3PO_3H_2$  monolayer,  $20^\circ C$ . The subphase pH was adjusted by adding either 0.1N  $H_2SO_4$  or 1N NaOH.

가 이온인  $LaCl_3$ , 4가 이온인  $ZrCl_4$  등 각각 다른 전하를 가지고 있고, 농도는 전부 0.001M로 하였다. 그 결과,  $\pi$ -A 거동은 금속이온의 종류에 따라 각각 다를 수 있었다(Fig. 6a). Ca 이온을 subphase에 분산시킨 경우,  $\pi$ -A 곡선 변화는 거의 없지만 La 이온이 흡착한 경우 순수상보다도 분자점유면적이 조금 작게 된다( $0.33nm^2/molecule$ ). Zr 이온이 존재한 경우, 인산단분자막은 완만한 slope를 가지는 팽창한  $\pi$ -A 곡선을 나타내었다. 분자점유면적은  $0.65nm^2/molecule$ 이었다.

수면흡수 스펙트라의 결과로부터, Ca 이온을 분산한 subphase 상의 인산화합물은 전개 직후부터 이미 집합한 단분자막의 domain이 형성되어 있고, 순수상과 같은 스펙트라 거동을 나타내는 것으로 보아 비슷한 분자배향을 유지하고 있는 것을 알 수 있다(Fig. 6b). Ca 이온흡착의 경우,  $\pi$ -A 곡선 변화는 그다지 크지 않는 것은 인산기의 강한 수소결합으로 전개 직후부터 이미 packing 상태가 compact하게 되고, Ca 이온이 그다지 친화성을 가지지 않는 결과[16]와 모순되지 않는다. La 이온이 흡착한 인산단분자막의 거동을 흡수스펙트라로 검토해 보면, Ca 이온의 경우와 같은 현저하게 다른 스펙트라 거동을 나타낸다. La 이온이 흡착할 경우, 전개 직후부터 330nm의 흡수극대를 가지는 회합체 domain이 나타났다. 이것은 압력증가에 의해서도 흡수과장의 이동은 없었다. 이러한 과장이동은 분자배향이 기울어진 상태로 되었기 때문에 일어나는 현상으로 간주된다. 매우 팽창한  $\pi$ -A 곡선을 나타내는 Zr 이온이 흡착한 인산단분자막의 흡수스펙트라는 350nm의 흡수극대를 가지고, 장파장측

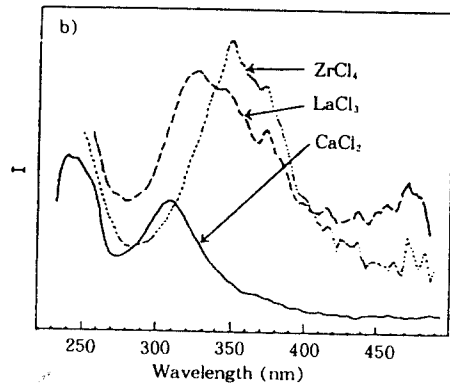
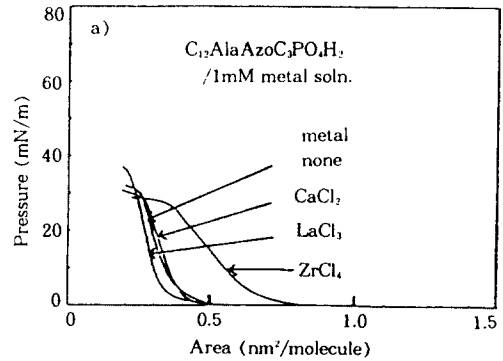


Fig. 6.  $\Pi$ -A curves (a) and surface absorption spectra (b) of the  $C_{12}AlaAzoC_3PO_3H_2$  monolayer,  $20^\circ C$ .

에 shoulder를 나타내는 것을 알았다. 전개 직후부터 높은 강도인 350nm의 흡수peak는 전개 직후부터 단분자막 domain을 형성하는 것을 의미하며 이러한 장파장이동은 Zr 이온에 의해 인산단분자막의 분자배향이 기울어진 상태일 것으로 추측된다. 그러나 4가 이온의 흡착으로 말미암아 분자점유면적의 급격한 증가와 완만한  $\pi$ -A 거동은,  $ZrCl_4$ 의 물분해로 인해 생성된  $Zr(OH)_2Cl_2$ [17] 및 이로 인한 인산기와와의 착체형성능의 변화에 따라 단분자막의 packing 상태를 혼란스럽게 하는 것인지에 대해서는 아직 검토되지 않았다.

이상의 결과로부터, 20mN/m의 분자압에 의한 다가 금속이온이 흡착한 인산 단분자막의 스펙트라를 Fig. 7과 같이 정리하였다. 이들 단분자막의 흡수스펙트라는 금속이온의 전하에 크게 의존한다.  $2g < 3g < 4g$ 가 금속이온의 흡착 순으로, 단분자막의 흡수과장이 장파장으로 이동한다. 이것은 흡착된 전하가 높으면 높을수록 단분자막은 경사진 상태의 분자배향

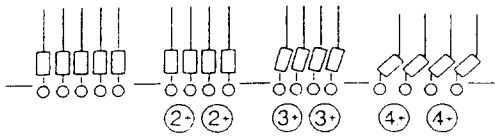


Fig. 7. Schematic illustrations of  $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$  monolayer orientation depend on metal ions.

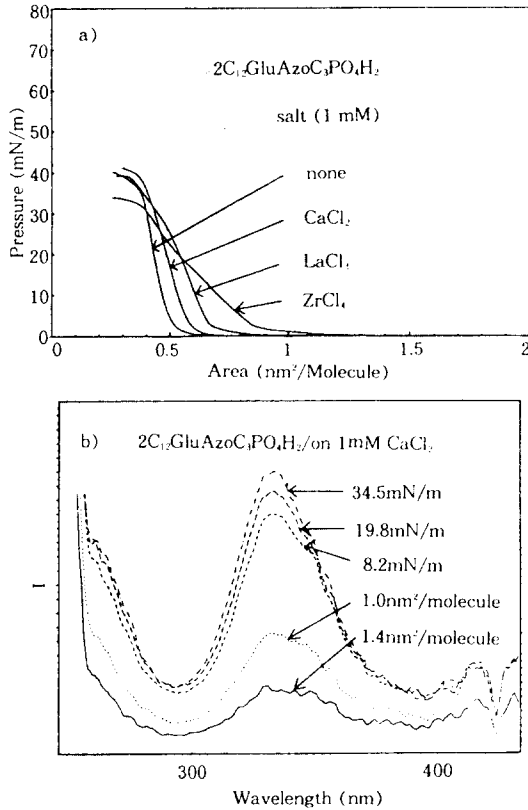


Fig. 8.  $\Pi$ -A curves (a) and surface absorption spectra (b) of  $2C_{12}GluAzoC_3PO_4H_2$  depend on metal ions. 20°C.

을 취하는 것을 의미한다. 바꾸어 말하면, 금속이온의 전하를 변화시킴에 따라 분자배향을 제어하는 것이 가능하다는 것을 시사한다.

Fig. 8에,  $CaCl_2$ ,  $LaCl_3$ ,  $ZrCl_4$ 를 각각 subphase에 분산 시킨 후,  $C_{12}GluAzoC_3PO_4H_2$ 를 전개시켰을 때의  $\pi$ -A곡선 및 흡수스펙트라를 나타냈다. 금속이온의 흡착에 의한 분자점유면적의 변화는 한가닥체인에서 보다는 크다. 단분자막의 분자점유면적은 금속이온의 전하가 커짐에 따라 넓어지고, Ca이온 흡착의 경우

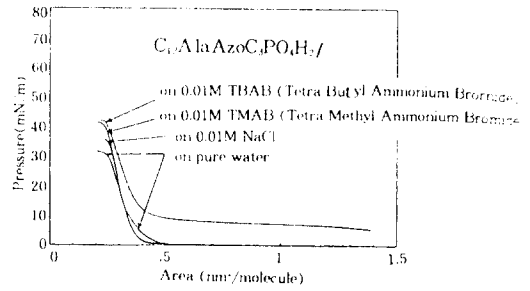


Fig. 9.  $\Pi$ -A curves of the  $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$  monolayer, 20°C.

$0.60nm^2/molecule$ , La이온 흡착의 경우  $0.67nm^2/molecule$ , Zr이온 흡착의 경우  $0.75nm^2/molecule$ 이었다. 두 가닥 체인 인산단분자막 경우의 스펙트라는 금속 종류에 따라 변화하지 않고 350nm에 흡수극대를 가진 채 변화하지 않았다. 즉, 소수부에 있는 azobenzene기의 분자배향이 이미 기울어진 상태에선, 금속이온이 흡착하여도 배향성에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

### 3. 3. 유기암모늄염의 흡착에 따른 단분자막 거동

0.01M의 TMAB와 TBAB를 가지는 subphase 수면에  $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$ 를 전개시켜 단분자막거동을 검토하였다. Fig. 9에 이들의  $\pi$ -A곡선을 나타내었다. 순수상에서의 거동과 비교해, TMAB를 용해시킨 경우, 전이의 기울기가 급격하게 되고, 분자점유면적도 보다 작게된다. 그러나 TBAB의 경우는 전개만으로도 표면압이 올라간다. bulky한 TBAB가 인산막에 흡착함에 따라 생기는 표면압의 증가는 이전에 보고된 Uphaus등의 결과[18]와 마찬가지로 인산 단분자막의 entropy의 급격한 증가에 기인한 때문일 것이다. 0.01M NaCl수용액상에는 TMAB상의 결과와 비슷하게 얻어졌다. 이는 TMAB의 첨가효과가 단순한 이온강도에 의존하는 것을 시사한다. 이 결과는 흡수스펙트라의 결과와 대응한다 (Fig. 10).  $C_{12}AlaAzoC_3PO_4H_2$ 단분자막은 응축성이 강하고 전개 직후부터 이미, H-회합형의 단분자막 domain을 형성하고 있다 (310nm의 흡수극대를 가진다). 이 거동은 0.01M TMAB 또는 NaCl수용액상에서도 거의 비슷하게 일어나지만(a), bulky한 TBAB가 흡착하면, 전개 후의 단분자막 domain이 형성되지 않고 monomer 분산상태를 나타낸다 (b, 360nm에 흡수극대를 가짐). 그러

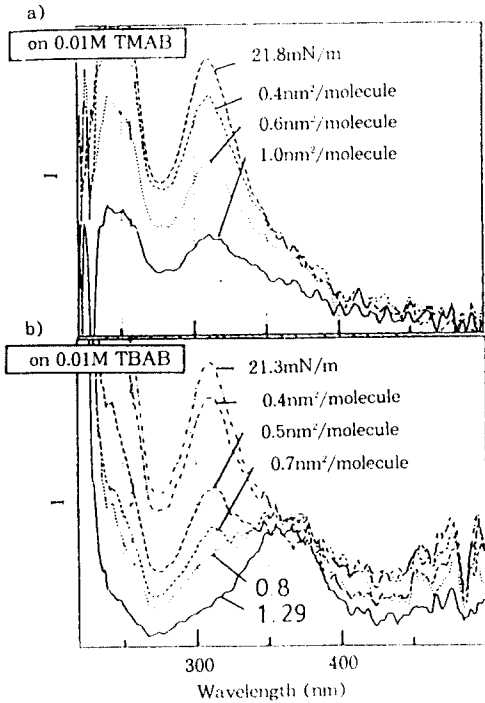


Fig. 10. Surface absorption spectra of  $C_{12}AlaAzoC_{12}PO_4H_2$  monolayer. Effect of organic organic salts (a) 0.01M TMAB (b) 0.01M TBAB in the subphase, 20°C.

나 압력을 가하면 마찬가지로 H-회합체의 단분자막을 형성한다. 이런 거동은 단일체인 인산막에만 한정되지 않고 두 가닥 체인 인산막에 대해서도 마찬가지로 분자점유면적이 염의 크기에 비례하여 크게된다 (data 생략). 이 두 가닥 체인 인산막은 수면상에서 350nm에 흡수극대를 나타내기 때문에 흡수스펙트라의 큰 이동은 보이지 않았지만 subphase에 TMAB 또는 TBAB가 존재하면 360nm에서 350nm에 이동하는 것을 알 수 있다. subphase중에 유기염이 존재하는 것으로 전이곡선이 팽창함을 알 수 있다. bulky한 유기염이 흡착하여 인산단분자막의 packing이 느슨하게 됨으로써 팽창한  $\pi$ -A곡선이 나타났다고 생각되어지고, 단분자막의 안정성을 검토한 결과 이러한 packing상태에서도 안정한 단분자막 (20mN/m의 일정압을 걸었을 때의 분자점유면적의 시간에 따른 변화가 없음)을 유지하고 있음을 확인하였다.

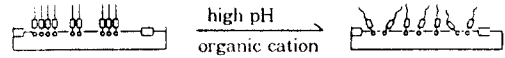


Fig. 11. Schematic illustrations of phosphate monolayer depend on pH and organic cations in the subphase.

#### 4. 결 론

자발적으로 이분자막 형성이 가능한 인산형 양친매성 화합물은 기·액 계면에서 안정한 단분자막을 형성하며, 이들의 분자집합상태 및 배향성을  $\pi$ -A곡선 및 흡수스펙트럼으로 검토할 수 있었다. 수소결합능이 없는 단분자막의 경우(예를 들면, 양이온성 암모늄염 형태의 단분자막), 같은 구조의 소수부를 가졌어도 역학적 안정성이 낮아, 인산단분자막처럼 응축막을 형성하지 않는다. 짧은 알킬체인을 가져도 안정한 단분자막을 형성하는 것은 수소결합능을 가지는 인산 단분자막의 특성이다. 이러한 강한 수소결합력을 가지고 더욱이 회합하기 쉬운 azobenzene기를 가지는 인산 막화합물의 수면상에서의 domain형성능은, 모식도 Fig. 11처럼 pH 변화나 부피가 큰 유기염을 첨가 시킴으로써 제어된다. 또한 분자점유면적은 양친매성 화합물 골격의 bulky 정도에 의존하며, Ala < Asp < Glu의 순으로 넓어진다. 이들 단분자막에 의한 azobenzene기간의 분자배향성은, 모식도(Fig. 3)처럼 한 가닥 체인 화합물인 경우 H-회합(310nm), 두 가닥 체인 화합물의 경우 J-회합(350nm)이며, 분자점유면적이 분자배향성과 관계있음을 알 수 있다. 금속이온과  $C_{12}AlaAzoC_{12}PO_4H_2$ 와의 상호작용은 단분자막의 분자배향성 변화를 유발하며, 다가 금속이온이 흡착할수록 (1 < 2 < 3 < 4가) H-회합에서 J-회합모드에 변환(단분자막의 흡수극대가 장파장에 이동)을 의미한다.

#### 참고문헌

1. R. Verger and F. Pattus, *Chem. Phys. Lipids*, **30**, 189 (1982).
2. O. Albrecht, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, *J. Mem. Sci.*, **22**, 187 (1985).
3. H. M. McConnell, T. H. Watts, R. M. Weis, and A. A. Briam, *Biochim. Biophys. Acta.*, **864**, 95

- (1986).
4. K. Brodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
  5. N. Kimizuka and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 827 (1988); N. Kimizuka and T. Kunitake, *Collid and Surfaces.*, **38**, 79 (1989).
  6. N. Higashi and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 105 (1986).
  7. M. Shimomura and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243 (1985).
  8. K. Kurihara and T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 709 (1992).
  9. B. J. Lee and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1085 (1994).
  10. E. B. Smaal, J. G. Mandersloot, R. A. Demel, B. de Kruijff, and B. de Gier, *Biochim. Biophys. Acta.*, **897**, 180 (1987) and references cited.
  11. T. Kunitake, J. M. Kim, and Y. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 885 (1991).
  12. P. P. Cohen and R. W. McGilvery, *J. Biol. Chem.*, **166**, 261 (1946).
  13. T. Kunitake, N. Nakashima, S. Hayashida, and K. Yonemori, *Chem. Lett.*, 1413 (1979).
  14. H. E. Riess and H. D. Cook, *J. Colloid Sci.*, **9**, 535, (1954).
  15. S. Shimomura, R. Ando, and T. Kunitake, *Ber. Bunsens Phys. Chem.*, **87**, 1134 (1983).
  16. T. Seimiya, A. Ashida, Y. Heki, T. Muramatu, I. Hira, and M. Hayashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 388 (1976).
  17. M. S. Novakovskii and V. R. Timofeeva, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**(7), 1417 (1973).
  18. R. A. Uphaus, G. F. Vandegrift, and E. P. Horwitz, *J. Collid Interface Sci.*, **73**(1), 250 (1980).