

지방산과 인지질(DOPC)의 혼합 LB막의 광이성질화 현상에 관한 연구

박근호 · 심경재 · 김남석

창원대학교 화학시스템공학과
(2002년 1월 9일 접수 ; 2002년 2월 20일 채택)

Photoisomerization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipid(DOPC)

Keun-Ho Park · Kyoung-Jea Shim · Nam-Seok Kim

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon 641-773, Korea

(Received January 9, 2002 ; Accepted February 20, 2002)

Abstract : We carried out this subject to observe photoisomerization using 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DOPC) mixed with fatty acid containing azobenzene group which has reversible to *cis-trans* by light irradiation. Spreading solutions for the LB films were prepared in chloroform(5.0×10^{-5} mol/L). We investigated the photoisomerization and property of the organic ultra thin film of fatty acid containing azobenzene was prepared on the hydrophilic ITO(indium tin oxide) glass plate by LB method. As a result, the absorption spectra of 8A5H and DOPC of mixture LB films was induced to photoisomerization by alternating irradiation of ultraviolet and visible light, because the condensation of pure azobenzene monolayers was loosened by the introduction of phospholipid into the monolayers, and the molecular high aggregation in pure azobenzene monolayers is also weakened by the introduction of phospholipid. We found that it was reversibly induced to *cis-trans* photoisomerization in several solvents and mixture LB films.

Keywords : Fatty acid, DOPC (1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine), LB film, Light irradiation, Photoisomerization.

1. 서론

유기 초박막은 종래의 재료에서는 볼 수 없었던 새로운 기능이 발견되면서 유기물이 갖는 다양한 분자의 기능을 이용하면 광메모리나 광스

위치 등의 광학소자로서의 응용이 가능하므로 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다[1-2]. 유기 초박막을 제작하는 몇 가지 방법 중에 Langmuir-Blodgett법, 전해중합법, 진공증착법, 플라즈마중합법 및 증착중합법 등이 시도되고

있으며, 이 중에서 LB법이 최근에 각광을 받고 있다. 이것은 LB법에 의하여 제작한 LB 초박막은 분자 두께[A]로 고 질서 구조의 배향 배열이 가능하여 유기분자의 기능성을 활용할 수 있을 것으로 생각되기 때문이다. 특히 LB 초박막은 나노테크놀로지로서의 응용 가능성이 확인되어지고 있으며, LB 초박막의 연구분야로는 절연체, 도체, 반도체, 초전도체, 감광제, 표시소자, 메모리 자, 비선형 광학소자, 센서 등을 들 수 있다[3-6].

아조벤젠기를 함유하고 있는 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy)-azobenzene (이하 8A5H라 칭한다)은 자외-가시광선에 의해 가역적인 구조변화가 쉽게 일어나기 때문에 광이성질화 현상을 이용한 기능성 소자로서의 연구가 활발하게 진행되고 있다[7-8]. 한편, 용액상에서는 광이성질화가 완전히 가역적으로 이루어지더라도, LB막 상태에서는 아조벤젠기 주변의 자유 공간의 부족으로 그렇지 못하다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 결가지 사슬에 아조벤젠기를 갖는 고분자 화합물에 인지질을 도입시켜 광이성질화를 시도하고, 인지질 도입 시 여러 가지 현상을 규명하는 연구가 진행되어지고 있다[9-11]. M. Iwamoto 등은 아조벤젠기를 가진 지방산인 8A5H는 용액 상에서 최대 흡수 피크가 360nm 부근인데 반해 LB막 상에서는 분자의 자유공간 부족과 H-회합에 의하여 최대 흡수 피크가 320nm부근으로 이동된다는 연구를 발표한 바 있다[12].

본 연구에서는 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (이하 DOPC라 칭한다)을 아조벤젠기를 갖는 지방산인 8A5H에 도입하여 광이성질화 현상을 조사하였다. 먼저 혼합비에 따른 수면상에서의 분자 거동과 혼합비와 광조사에 따른 UV-visible spectra의 거동을 관찰하였다. 또한, 친수 처리한 ITO 유리기판 위에 LB막을 Y-type으로 누적시켜 혼합막의 흡광도 변화를 관찰하고, 인지질 농도변화에 따른 혼합막의 광이성질화 현상을 검토하여 인지질 도입에 따른 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에 사용한 8A5H는 Dojindo Kagaku

에서 제조한 것을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 8A5H 분자는 친수성기와 소수성기로 형성되어 있다. 이러한 성질을 이용하여 8A5H를 물에 불용성인 Langmuir막으로 수면상에 형성시켜 응축막 또는 팽창막으로 제작할 수 있다. 그리고 8A5H는 광에 아주 민감한 특징을 가지고 있어 광이성질화 현상을 이용한 광학소자로의 가능성이 기대되고 있다. 인지질도 8A5H처럼 강한 친수성기와 소수성기를 함께 가지고 있어 기수 계면에서 불용성 단분자 막을 형성한다. 친수성 choline기를 가진 인지질인 DOPC는 Sigma Chemical Co.에서 제조한 것을 구입하여 사용하였다. 용매로 사용한 에탄올은 동양화학(주)에서 제조한 특급 시약, 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급 시약을 사용하였다. 트리프 세척에 사용한 시약으로는 덕산약품에서 제조한 N, N-dimethylamide (DMF) 1급 시약, 아세톤 1급 시약 및 이소프로필 알코올 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 8A5H와 DOPC의 분자식은 Fig. 1에 나타내었다. LB막의 제작을 위한 유리기판의 친수성 처리 시약으로는 Merck에서 제조한 초차류 세척용 Exran MA 01 alkalisch용액과 Tedia Company Inc.에서 제조한 수산화칼륨 1급 시약, 덕산약품에서 제조한 아세톤 특급 시약 및 에탄올 1급 시약을 사용하였다.

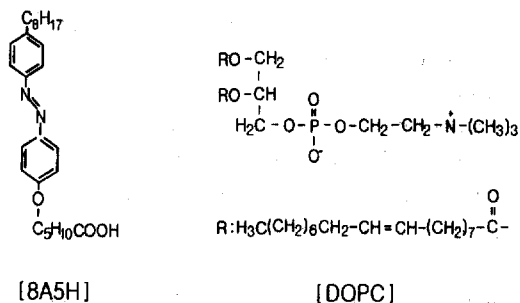


Fig. 1. Chemical structures of the 8A5H and the DOPC.

2.2. 실험장치

본 연구에서 용액상과 LB막의 광조사에 의한 흡광도 변화 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사 UV-2100 (일본)이고, 광조사에 사용한 기기는 Oriel, Corporation (미국)에서 제작한 Xe/Hg 500W 램프(model 68811)를 사용하였으며, center

wavelength가 각각 360nm 및 450nm인 필터를 사용하였다.

Fig. 2에 개략적인 LB제막 장치를 나타내었다. 단일 베리어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며, 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후, 기수 계면에 8A5H와 인지질 혼합액을 수면상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어를 40mm/min의 속도로 3회 압축 및 팽창을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력을 20 mN/m로 일정하게 고정시키고, 디퍼의 속도를 2 mm/min로 고정하였다. 단분자막을 제막하기 위하여 친수 처리된 ITO 기판을 시료를 전개하기 전에 수면 속으로 침적시킨다. 시료를 전개한 후 용매가 모두 휘발하면, 적정 표면압력 하에서 디퍼를 상승시켜 Y-type의 LB 단분자막을 제막한다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 15분간 건조시킨다. 건조가 완료된 막은 디퍼의 하강과 상승을 반복하여 다층 분자 막을 제막하였다.

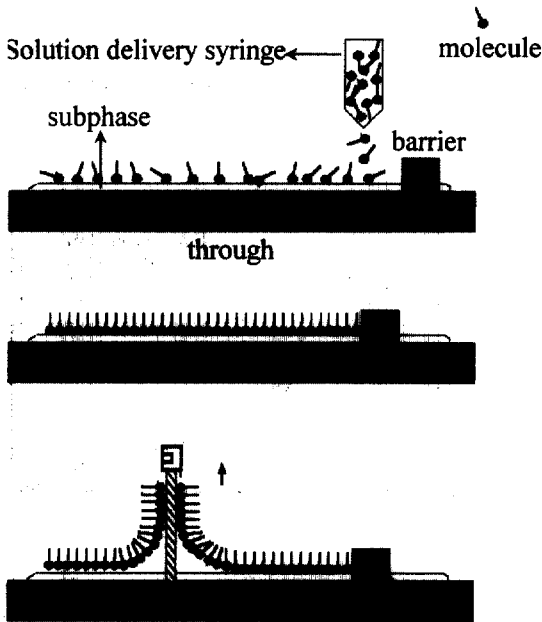


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for deposition of LB film.

2.3. Langmuir-Blodgett막의 누적

LB막의 제막을 위해 트러프를 청결하게 하는

것은 무엇보다도 중요하다. 트러프를 DMF, 이소프로필 알코올 그리고 아세톤의 순서로 깨끗이 닦은 후 초순수로 3회 세척한다. 팽창막으로 제막하기 위하여 각각의 용액을 360nm 광으로 30분간 조사한 후 200 μL를 취하여 수면상에 전개시킨다.

LB법은 고체 기판 위에 유기단분자막을 누적하는 방법이므로, 기판의 청결상태, 기판의 물리적, 화학적 표면상태 등을 누적에 알맞게 하기 위해 여러 가지 과정을 거치게 된다.

본 연구에서는 기판의 친수성 처리는 ITO기판 (30mm×10mm×1mm)을 흐르는 물로 세척한 후 10% Extran 용액에서 30분간 1회 초음파 세척 후 아세톤으로 30분간 1회, 다시 에탄올로 30분간 1회 초음파 세척하였다. 또한 기판 표면을 친수성 처리를 하기 위해 KOH 에탄올 포화용액에 3시간이상 침적시킨 후 이것을 다시 에탄올로 30분간 초음파세척과 증류수로 30분간 초음파세척을 각각 1회씩 하였다. 마지막으로 초순수에서 30분간 2회 초음파 세척을 하여 제막에 사용하였다.

그리고 8A5H와 DOPC는 클로로포름에 각각 5.0×10^{-5} mol/L이 되도록 희석하였다. 두 용액을 혼합하여 물비로 각각 1:1, 1:2 및 2:1이 되도록 100mL로 만든 다음 이 혼합용액 일정량 취하여 석영 셀에 밀봉하여 자외선과 가시광선 조사에 의한 흡광도 변화를 조사하였다.

한편, 각 물비에 따른 8A5H와 DOPC 혼합용액을 micro syringe로 200μL를 취하여 트러프 상에 전개시키고, 베리어로 수면상의 8A5H와 DOPC 혼합 단분자막을 3회 이상 압축 및 확장을 반복한 후 얻어진 π-A 곡선으로부터 LB막의 누적을 위한 최적의 표면압력을 구하였다. 그리고 친수 처리된 기판을 일정속도로 상승과 하강을 통하여 Y-type의 LB 분자 막을 누적하였다.

3. 결과 및 고찰

클로로포름 용액 상에서의 혼합용액의 광이성질화 현상을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 8A5H와 DOPC를 클로로포름에 희석하여 각각 5.0×10^{-5} mol/L이 되도록 하였으며, 이들 혼합용액의 물비가 1:1인 것을 석영 셀에 밀봉하여 각각 360nm와 450nm필터를 사용

하여 광조사를 하였다. 광조사를 하기전의 피크가 곡선 A로 350nm 부근에서 흡광도가 0.475이었고, 이를 360nm필터를 사용하여 광조사를 하면 피크의 흡광도가 0.121로 감소하는 곡선 B를 나타내었다. 이후 이것을 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 결과 350nm 부근에서 0.398인 곡선 C를 얻을 수 있었다. 광재현성을 알아보기 위하여 이것을 다시 360nm 필터를 사용하여 광조사 한 결과 흡광도가 0.101인 곡선 D를 얻을 수 있었다. 마찬가지로 450nm 필터를 사용하여 광조사를 해도 역시 C와 거의 일치하는 E곡선을 얻을 수 있었다. 이 결과에서 보는바와 같이 흡광도에 있어 미소한 차이는 있으나 광조사를 한 후의 곡선들이 거의 일치함을 알 수 있다. 즉 광재현성이 잘 일어남을 알 수 있다.

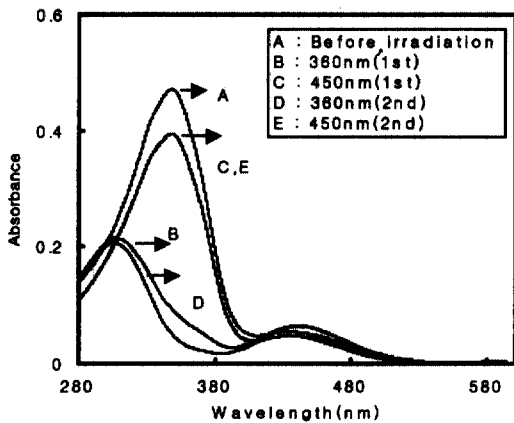


Fig. 3. UV/Vis spectra change of 8A5H and DOPC mixture solution(molar ratio 1:1) in chloroform by light irradiations.

혼합비에 따른 영향을 조사하기 위하여 용액 상에서 광 조사전의 8A5H와 DOPC의 몰비를 1:1, 1:2 및 2:1로 하여 각각 광조사를 하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 혼합한 몰비가 증가할수록 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 몰비가 증가할수록 8A5H의 양이 줄어들은 것에 기인하기 때문이다.

Fig. 5는 8A5H와 DOPC의 몰비를 2:1로 혼합한 후 수면상에 200 μ L 전개시켜 단분자막을 형성시킨 후, 3회 압축-팽창을 반복시킨 다음

ITO 유리기판에 단분자 LB막을 누적시켜 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 것을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 336nm 부근에서 흡광도가 8.3×10^{-3} 이며, 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 흡광도를 나타낸 것이다.

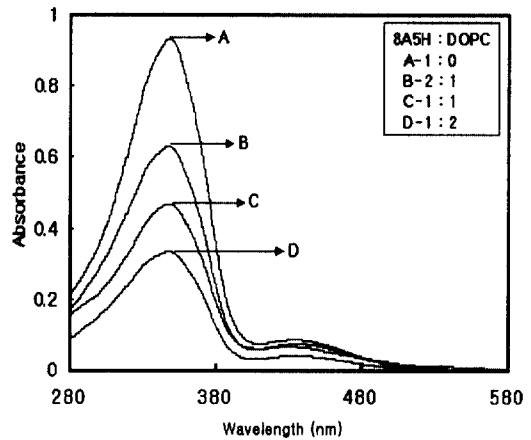


Fig. 4. UV/Vis spectra of 8A5H-DOPC mixture solution at various molar ratio in chloroform.

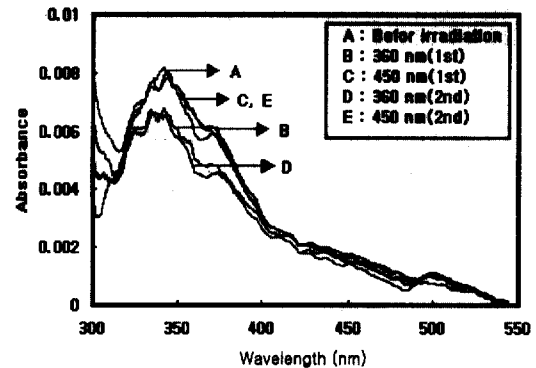


Fig. 5. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DOPC(molar ratio 2:1) by light irradiations.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 흡광도가 6.5×10^{-3} 으로 감소하였고, 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 것으로 흡광도가 $8.0 \times$

10^{-3} 인 곡선을 얻을 수 있었다. 광조사에 따른 광이성질화 현상의 재현성을 확인하기 위하여 360nm 필터를 사용하여 광을 재조사시킨 후, 흡광도를 관찰한 결과 6.6×10^{-3} 의 흡광도를 가지는 곡선 D를 얻었다. 용액과 마찬가지로 LB막에서도 역시 *cis-trans* 이성질체 변환에 의한 광이성질화 현상이 잘 나타남을 볼 수 있었다.

Fig. 6은 8A5H와 DOPC를 1:1 몰비로 혼합한 후 수면상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 누적시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 것을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 350nm부근에서 흡광도가 4.3×10^{-3} 이며, 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 흡광도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 350nm에서 나타나는 피크는 320nm로 이동하였으며, 그 흡광도는 2.9×10^{-3} 으로 감소하였다. 이

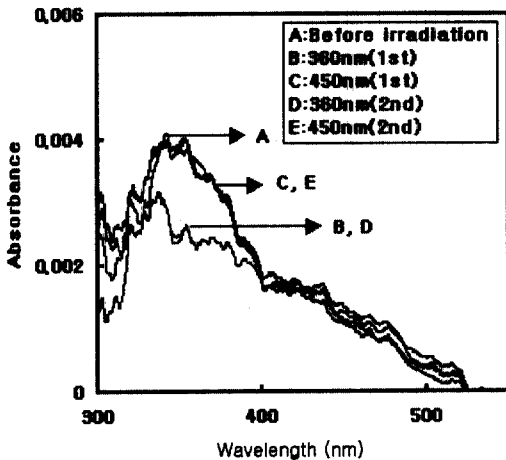


Fig. 6. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DOPC (molar ratio 1:1) by light irradiations.

것을 Fig.3의 용액 상에서 나타나는 최대흡수 피크 350nm인 것과 비교하면, 흡광도는 액상에서 보다 약간 떨어지지만, 광조사를 할 때 역시 용액에서와 같이 최대 흡수피크가 자외선 영역으로 이동하며, 용액 상에서 보다 LB막 상에서의 흡광도가 떨어지는 것은 M. Iwamoto 등[12]이 보고한 아조벤젠기를 가진 지방산인 8A5H LB막은 high aggregation에 의하여 최대흡수 피크가 감소한다는 것과 일치한다. 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광 조사한 것으로

350nm부근에서 4.1×10^{-3} 으로 다시 증가하였다. 그리고 2차 광조사한 곡선 D와 E 또한 B, C와 일치함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 5에 비해 광재현성이 더 좋음을 알 수 있으며, 흡광도가 떨어짐을 볼 수 있는데, 그것은 8A5H의 양이 상대적으로 줄어드는데 기인하는 것으로 사료된다.

8A5H와 DOPC를 몰비 1:2로 혼합한 후 수면상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 누적시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광 조사하였으며, 그 결과를 Fig.7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 8A5H와 DOPC의 몰비가 1:1인 단분자 LB막과 거의 유사하게 광조사에 따른 광이성질화 현상이 잘 나타남을 알 수 있다. 그러나 혼합 몰비가 1:1인 경우에 비해 흡광도가 낮은 것은 역시 1:2로 혼합한 경우보다 상대적으로 전체 8A5H의 양이 적기 때문인 것으로 생각된다.

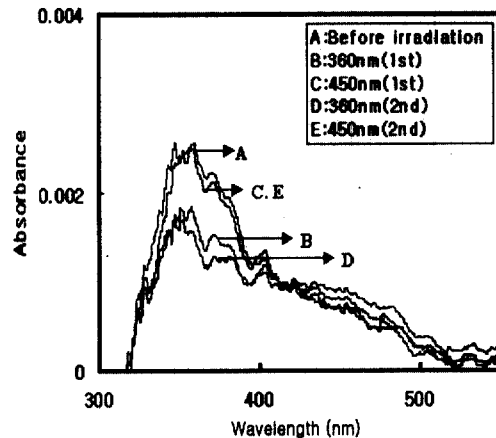


Fig. 7. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DOPC(molar ratio 1:2) by light irradiations.

Fig. 8은 8A5H와 DOPC의 몰비를 1:1로 혼합한 것을 수면상에 전개시켜 단분자 LB막을 누적시킨 다음 30분간 건조시킨 후 디퍼의 하강과 상승을 반복하여 다층막인 3층 LB막을 누적시켰다. 이 누적막을 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사를 하였으며, 그 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 곡선 A는 광조사 하기 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 흡광도는 5.1×10^{-3} 이다. 그리고 곡선 B는 360nm 필터를 사용하여 3

분간 광 조사한 흡광도를 나타낸 것으로 그림에서 보는바와 같이 흡광도가 3.8×10^{-3} 으로 감소하였다. 또한 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광조사 한 것으로 흡광도가 350nm 부근에서 5.0×10^{-3} 으로 다시 증가하였다. 또한 단분자막에서와 마찬가지로 광재현성을 알아보기 위하여 재차 광조사 하였으며, 그 결과를 각각 곡선 D와 곡선 E를 얻었으며, 이것은 곡선 B, C의 경우와 같이 일치함으로써 가역적임을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 3층막에서도 몰비 1:1의 혼합 단분자막에 비해 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있었으며, 혼합단분자막과 같이 3층 혼합 LB막에서도 역시 *cis-trans*로의 가역적인 분자구조 변환에 의한 광이성질화 현상이 잘 나타남을 볼 수 있었고, 이러한 현상을 이용한 기능성 광학소자의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

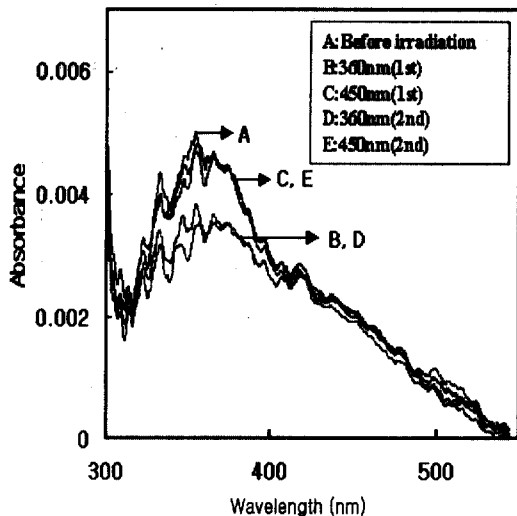


Fig. 8. UV/Vis spectra change of three layers LB mixture 8A5H and DOPC by light irradiations.

4. 결론

본 연구에서 아조벤젠기를 갖고 있는 지방산과 인지질(DOPC)을 혼합하여 수면상에서 표면

압을 측정하고, 용액 및 LB막 상태에서 광이성질화 및 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지방산과 인지질의 혼합용액에서 광이성질화가 비교적 잘 일어났으며, 8A5H와 DOPC의 혼합 몰비가 1:1인 단분자 LB막에서 광재현성이 가장 좋았다.
2. 8A5H와 DOPC의 혼합 몰비가 1:1인 다층 LB막에서도 단분자 LB막에서와 같이 광재현성이 좋음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D. W. Kang and K. H. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(3), 178 (2000).
2. Y. H. Kwang, H. K. Jeong, J. H. Jeong, and K. D. Nam, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 47 (2000).
3. M. Matsumoto, D. Miyazaki, M. Tanaka, and H. Tochibana, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1479 (1998).
4. G. J. Ashwell, *Nature*, **347**, 617 (1990).
5. M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi, and H. Fuwa, *J. Chem. Phys.*, **95**, 8561 (1991).
6. K. H. Park and D. S. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**, 33 (1998).
7. M. Iwamoto, Y. Majima, and H. Naruse, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1631 (1992).
8. M. Iwamoto and T. Kubota, *J. Chem. Phys.*, **104**, 736 (1996).
9. K. H. Park and T. G. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 87 (2000).
10. K. H. Park and M. Iwamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 71 (1997).
11. K. S. Lee and M. Iwamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 414 (1996).
12. Y. Majima, Y. Kanai, and M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1637 (1992).