

인지질에 따른 아조벤젠기를 함유한 지방산의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Fatty Acid Containing Azobenzene for Phospholipid

박근호, 손태철, 이경구, 김남석, 박태곤

(Keun Ho Park, Tae Chul Son, Kyoung Goo Lee, Nam Suk Kim, Tae Gon Park)

Abstract

We have investigated the photoisomerization using light irradiation 8A5H-phospholipid(L- α -dimyristoylphosphatidylcholine[DMPC], L- α -dilauroylphosphatidylcholine[DLPC]mixture LB film accumulated by monolayer on an ITO. We determined electrochemical measurement by using cyclic voltammetry with a three-electrode system, An Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode measured in NaClO₄ solution at a variable concentration and variable number layers LB film. The scan rate was 100mV/s.

Key Words : LB Film, Phospholipid, Cyclic voltametry

1. 서론

현재까지 사용되어지는 많은 무기 재료와는 달리 유기분자소자는 분자 레벨에서의 구조제어와 전자상태의 제어가 용이한 분자소자이다. 이러한 유기분자소자를 분자누적법의 하나인 Langmuir-Brodgett(LB)법에 의한 유기분자에 바탕을 둔 분자 레벨의 유기 초박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1].

아조벤젠기를 함유하고 있는 물질들은 쌍극자 모멘트와 광학적 매개변수를 가지고 있으며, 그것은 가역적인 광이성질화 현상에 기인한 구조변화가 쉽게 일어나기 때문에 기능성 소재로 기대되고 있다.

유기분자소자중 가역적인 *trans-cis* 광이성질화

와 산화-환원을 각각 일어나는 아조벤젠의 광발색과 전기화학에 대한 연구는 광메모리와 분자 스위치 장치같은 영역에도 응용이 가능하다[2]. 하지만 아조벤젠 발색체의 광발색 반응은 종종 LB막의 제막시 그 내부에서 아조벤젠기 주변의 자유 공간의 부족으로 광이성질화가 잘 일어 나지 않고, 크게 화학반응을 억제한다. 이런 단점을 보완하기 위해서 아조벤젠분자에 인지질을 도입함으로써 순수한 아조벤젠분자의 분자회합을 약하게 하여 보다 효율적인 *trans-cis* 광이성질화 현상을 나타나게 하는 혼합막에 대한 연구가 이루어지고 있다[3].

본 연구는 아조벤젠기를 가진 4-octyl-4'-(5-carboxypentamethylemeoxy)azobenz-ene(8A5H)과 인지질(L- α -dimyristoylphosphatidylcholine[DMPC] 및 L- α -dilauroylphosphatidylcholin[DLPC])을 mol ratio로 혼합하여 Langmuir-Brodgett법을 사용하여 ITO 전극에 LB막을 형성하여 UV/Vis를 이용한 광이성질화 현상 관찰 및 순환전류전압법을 이용하여 전기화학적 특성을 비교 및 관찰하였다.

창원대학교 화공시스템공학과
(창원시 사림동 9번지)
Fax: 055-283-6465
E-mail: khopark@sarim.changwon.ac.kr

2. 실험

2.1 실험장치 및 시약

본 실험에 사용한 4-octyl-4'-(5-carboxy penta methylemeoxy)azobenzene는 일본 (주) Dojindo에서 시험 연구용을 구입하여 사용하였다. 인지질(L- α -dimyristoylphosphatidylcholine[DMPC], L- α -dilauroylphosphatidylcholine[DLPC])는 Sigma Chemical, Co.에서 제조한 시약을 사용하였다. 용매로 사용된 클로로포름은 덕산약품에세 제조된 특급시약을 사용하였다. LB막 제작을 위한 ITO 기관 친수성 처리에 사용된 시약은 Exran MA 01 alkalisch 용액은 Merck에서 제조한 것을 사용하였고, Tedia Company Inc.에서 제조된 수산화칼륨 1급 시약과 덕산 약품에서 제조된 에탄올 1급 시약을 사용하였다. 트러프 세척에 사용된 시약은 동양화학의 N,N-dimethylformamide(DMF) 1급 시약과 덕산약품의 이소프로필알콜 1급시약을 사용하였다. 전기화학적 특성에 사용한 전해질은 sodium perchlorate 로 일본 Junsei 사에서 제조한 1급 시약을 사용하였다.

LB 막 제작 장치는 영국에서 제작된 단일 베리어 이고, 표면압 센서가 부착된 NIMA Thechnology Langmuir-Blodgett trough 611을 사용하였고, 광조사에 의한 흡광도 변화 분석에 사용된 기기는 Shimadzu사 UV-2100(일본)이고, 광조사에 사용하는 Oriel, Corporation (미국)에서 제작한 Xe/Hg 500W램프(model 68811)을 사용하였으며, center wavelength 가 각각 360nm, 및 450nm인 필터를 사용하였으며, 전기화학적 특성 측정에는 미국 Bioanalytical Systems, Inc. 의 BAS 100W Electrochemical analyzer를 사용하였다

2.2 전기화학적 특성 측정

기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 백금 선, 작업전극으로 LB막으로 제작된 ITO 유리로 3전극 셀 장치를 이용한 순환전류전압법으로 측정하였다. 8A5H와 인지질 DLPC를 혼합막(1:1)에 주사속도로는 100mV/s, 전해질 용액 농도는 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 및 2.0N NaClO₄ 에 대해 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 전해질 0,1N NaClO₄ 에서 ITO 전극에 대해 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 전기화학적 특성인 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다.

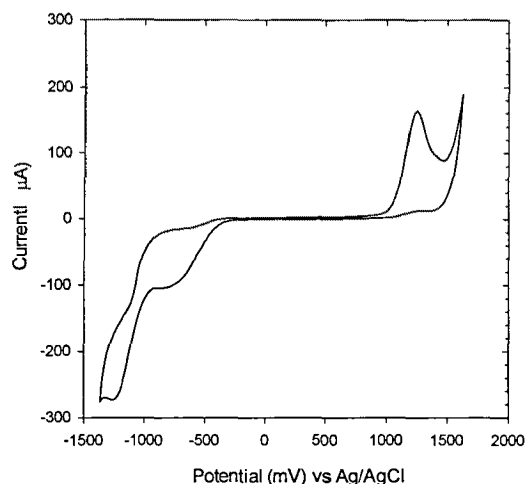


Fig. 1. Cyclic voltammogram for an ITO glass electrode in 0.1N NaClO₄ solution. The scan rate was 100mV/s.

ITO 전극의 측정범위는 주사속도 100 mV/s으로 초기 전압 150 mV에서 -1350 mV까지 환원시켰다가 1650 mV 까지 산화를 진행하였다가 다시 초기 전압까지 실험하였다. ITO 전극에서는 산화·환원 반응이 존재하고 있었다. -750 mV 와 -1250 mV 부근에서 환원 전류가 각각 나타났고, -890mV

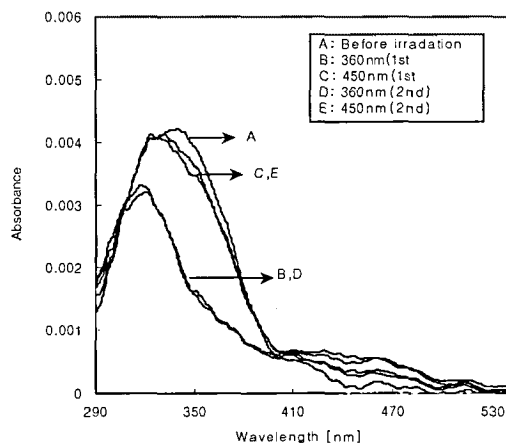


Fig. 2. UV/Vis spectra change of a layer LB film of 8A5H - DLPC mixture (1: 1 mol ratio) by light irradiations.

와 1250 mV 부근에서 산화 전류가 각각 나타내었다. ITO 자체에서는 전해질 NaClO₄ 용액에서 산화·환원반응이 각각 2개 존재하고 각각 뚜렷하게 보여주고 있으며 가역적인 반응이 이루어진다.

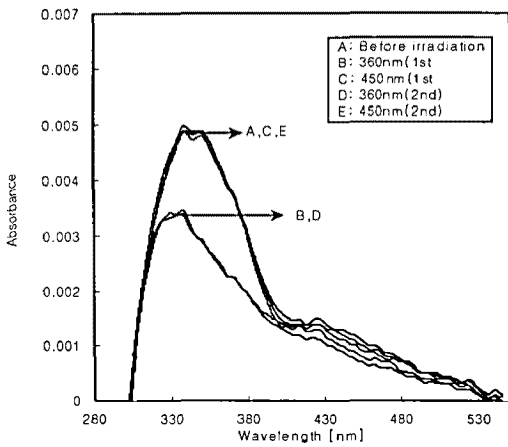


Fig. 3. UV/Vis spectra change of a layer LB film of 8A5H - DMPC mixture (1: 1 mol ratio) by light irradiations.

Fig. 2와 Fig. 3은 8A5H와 DLPC 및 DMPC 혼합막(mol ratio)을 360nm와 450nm필터를 사용하여 광조사 한 후 UV/Vis spectrum을 나타낸 것이다. 그 결과 혼합물 LB막에서 *cis-trans* 이성질체의 변환에 의한 광이성질화 현상이 잘 나타남을 보여 주고 있다.

Fig. 4은 8A5H 단분자막에 대해 전해질 NaClO_4 의 농도 변화에 따른 순환전류전압곡선을

나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 전해질 농도 증가에 따라 임계 산화 전류가 0.2N, 0.6N, 1.0N, 2.0N에서의 값이 각각 19, 20, 23 및 $30\mu\text{A}$ 으로 증가 하는 것을 볼 수 있었고, 0.6N 전해질 농도에서 부터 오른쪽으로 이동한 현상을 나타내었다. 전해질 농도가 증가로 수용액 속에 이온 수의 증가로 전자 전달체가 많을수록 반응이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 5는 8A5H 단분자막을 1층 및 3층에 대한 전해질 0.1N NaClO_4 , 주사속도 100 mV/s에서 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타낸 것으로써, 층수의 증가에 따른 측정값이 올라가는 것을 볼 수 있었다. 그 임계 산화 전류는 1층에서는 $22.5\mu\text{A}$ 을 보였고, 3층에서는 $29.0\mu\text{A}$ 을 보였다.

Fig. 6은 8A5H와 인지질 DLPC의 혼합비 1:1 단분자막에 대해 전해질 NaClO_4 의 농도 변화에 따른 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 전해질 농도 증가에 따라 임계 산화 전류가 0.1N, 0.5N, 1N에서의 값이 각각 12.3, 17.8 및 $18.8\mu\text{A}$ 으로 증가 하는 것을 볼 수 있었고, 0.5N 전해질 농도에서 오른쪽으로 많이 이동한 현상을 나타내었다. 전해질 농도가 증가로 수용액 속에 이온 수의 증가로 전자 전달체가

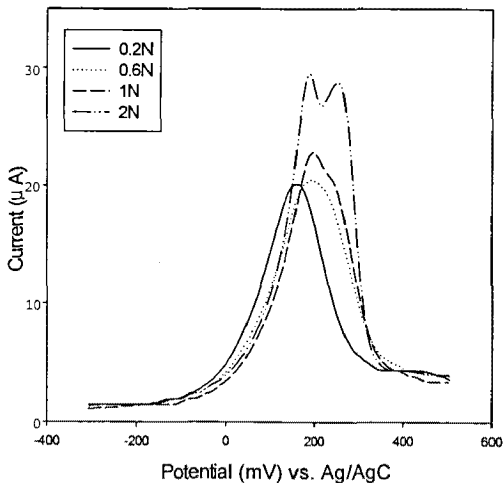


Fig. 4. Cyclic voltammograms for monolayered LB film of 8A5H on an ITO electrode in NaClO_4 solution at a variable concentration. The scan rate was 100 mV/s.

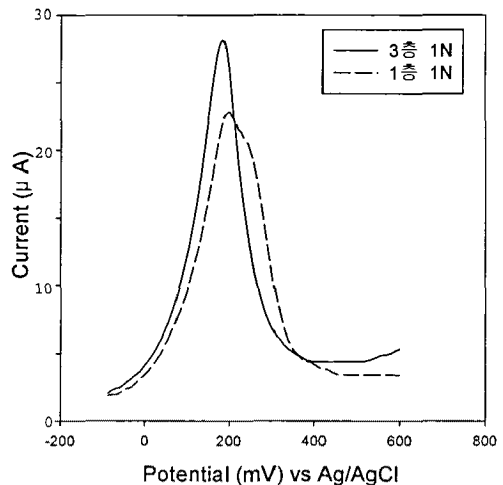


Fig. 5. Cycle voltammograms for number layered LB film of 8A5H on an ITO electrode in 0.1N NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s.

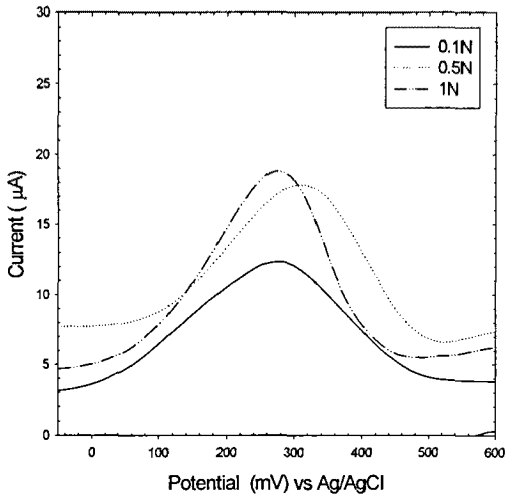


Fig. 6. Cyclic voltammograms for monolayered LB film of 8A5H-DLPC mixture(1:1) on an ITO electrode in NaClO₄ solution at a variable concentration. The scan rate was 100 mV/s.

많을수록 반응이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 혼합비가 2:1인 LB막을 1층, 3층 및 5층에 대한 전해질 0.1N NaClO₄, 주사속도 100 mV/s에서 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정 한 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 층수가 증가에 따른 측정값이 올라가는 것을 볼 수 있었다. 그 임계 산화 전류는 1층에서는 4.6 µA를 보였고, 3층과 5층막에서는 큰 값인 39.5와 62.5 µA를 보였다.

4. 결론

아조벤젠기를 가진 지방산과 지방산, 인지질의 혼합물 LB막의 전기화학적 특성을 조사한 결과에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ITO 전극의 순환전류전압곡선으로부터 가역적 산화·환원반응을 나타냄을 알았으며, 이와 반대로 ITO 위에 LB법에 의해 제막된 8A5H와 8A5H, 인지질의 혼합막은 산화·환원 중에서 비가역 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성이 보여진다.

2) 8A5H, 인지질과의 혼합다층막에서는 LB막 층수가 증가함에 LB막의 8A5H 농도가 증가하므로 순환전류전압곡선에서 산화전류가 증가하였다.

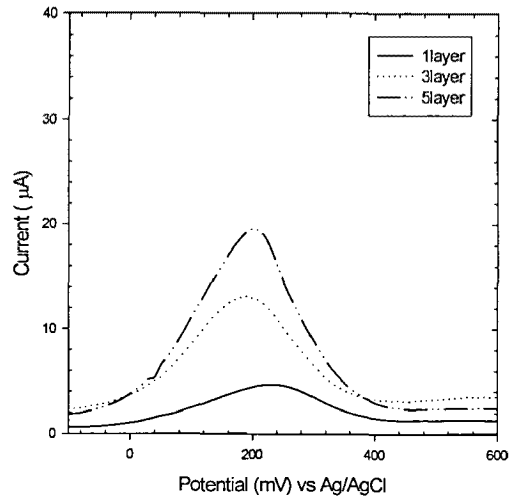


Fig. 7. Cycle voltammograms for number layered LB film of 8A5H-DLPC mixture(2:1) on an ITO electrode in 0.1N NaClO₄ solution. The scan rate was 100 mV/s.

3) 전해질의 농도가 증가됨에 따라 산화전류의 전위가 증가하며, 오른쪽으로 이동하는 경향을 보였다.

참고문헌

- [1] Yokoyama S., Kakimoto M. and Yoshio I., "New memory systems constructed with polyimide LB films having azobenzene pendant group: behavior of in-plane anisotropic photoisomerization, photoinduced optical anisotropy and anisotropic photofading", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 295(1993)
- [2] Xiao B., Yutaka X. and Iwamoto M., "Molecular switching in phospholipid-azobenzene mixed monolayers by photoisomerization", *Thin Solid Films*, **331**, 239(1998)
- [3] K. H. Park and Iwamoto M., "Maxwell displacement current across Langmuir phospholipid monolayers mixed with azobenzene by photoisomerization", *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 71(1997)