

지방산과 인지질의 혼합 단분자 LB막의 혼합비에 따른 광이성질화에 관한 연구

강동완 · 박근호

창원대학교 공업화학과
(2000년 8월 17일 접수 ; 2000년 9월 28일 채택)

Photoisomerization LB Monolayer Films Mixed with Fatty Acid and Phospholipid at Difference Mixture Ratio

Dong-Wan Kang · Keun-Ho Park

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University,
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyoungnam 641-773, Korea
(Received August 17, 2000 ; Accepted September 28, 2000)

Abstract : We have investigated UV-Vis absorbance to observe the photoisomerization using the mixture solutions in chloroform and LB monolayers mixed with DLPE and 8A5H containing azobenzene which showed reversible *cis-trans* photoisomerization irradiated by alternate lights. We have found that the absorbance spectrums of the mixture solutions and LB monolayers were reversibly induced to *cis-trans* photoisomerization irradiated by alternate lights. In addition, the absorbance of both solution and LB monolayer mixed with 8A5H and DLPE were reversibly by alternate temperatures. As a results, the 1:1(by volume) mixture ratio of 8A5H and DLPE was more flexible and reversible *cis-trans* photoisomerization than the others.

Keywords : photoisomerization, LB film, 8A5H, DLPE, light irradiation.

1. 서론

최근 무기 전자재료의 한계를 극복하고 분자 단위 차원에서 제어 기능을 가진 소자의 개발을 위하여 기능성을 갖는 유기초박막소자 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.¹⁾

수면상에 형성되는 단분자막을 한층씩 기판상에 누적시켜서 유기초박막을 제작하는 Langmuir-Blodgett (LB법)²⁾막은 분자의 배열, 배향 제어 및 막 두께를 조절할 수 있기 때문에 분자전자소자, 바이오 센서 및 기능성 소재로의 무한한 잠재력을 가지고 있다.

아조벤젠 기를 가지는 지방산은 가역적인 광이성질화 현상에 기인한 *cis-trans* 구조 변화가 용이하기 때문에 기능성 소재로 연구가 활발하다.³⁾ 하지만 이러한 *cis-trans* 광이성질화 현상은 일반적으로 용액상에서는 거의 완전히 가역적 이지만, 고체막 상태에서는 아조 벤젠 기 주변의 자유 공간(*free*

volume)의 부족으로 그렇지 못하다.⁴⁾ 이런 단점을 보완하기 위하여 크게 아조 벤젠 기를 고분자 측쇄에 치환하거나,⁵⁾ 인지질을 도입하여 혼합막의 형태로 제작하는 등의 연구가 우리 실험실에서 이미 진행된바 있다.⁶⁾

본 연구는, 용액 상에서 azobenzene 화합물인 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy) azobenzene (8A5H라 칭한다.)과 인지질 L- α -dilauroyl phosphatidylethanolamine(DLPE라 칭한다.)을 부피비에 따라 혼합하여 온도 변화와 광조사에 따른 자외-가시광선 스펙트럼을 조사하였고, 친수 처리된 유리 기판 위에 단 분자 막을 Y-type으로 누적시켜 온도의 영향과 광이성질화 현상을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 8A5H는 (주) Dojindo(Japan)에

서 제조한 시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였고, 인지질(DLPE)은 Sigma Chemical Co.에서 제조한 것을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 8A5H와 DLPE의 분자식을 Fig. 1에 나타내었다. 용매로 사용한 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였다. Through 세척을 위하여 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 1급 시약과 덕산약품(주)의 아세톤 1급과 이소프로필 알콜 1급 시약을 사용하였다. LB제막을 위하여 유리기관의 친수성 처리는 동양화학의 수산화 칼륨 1급 시약과 덕산약품(주)에서 제조한 아세톤 1급 및 에탄올 1급 시약을 사용하였다.

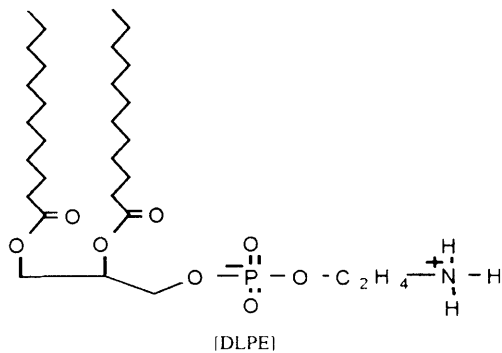


Fig. 1. Molecular structures used in this study.

본 연구에서 용액상과 LB막의 광조사에 의한 흡광도 변화 분석에 사용된 기기는 Shimadzu사 UV-2100(Japan)이고, 광조사에 사용된 기기는 Oriol Coporation(USA)에서 제작한 Xe/Hg 500W램프(Model 68811)를 사용하였다. 아조 화합물 8A5H는 360nm에서 최대 흡광도를 보이며, *trans*체로 존재하는데 이를 360nm로 광조사 하면 *cis*체로 바뀌고 450nm로 광조사 하면 다시 *trans*체로 바뀐다. 광조사 시간은 모든 실험에 3분으로 하였으며, center wavelength가 360nm 및 450nm인 필터를 사용하였다.

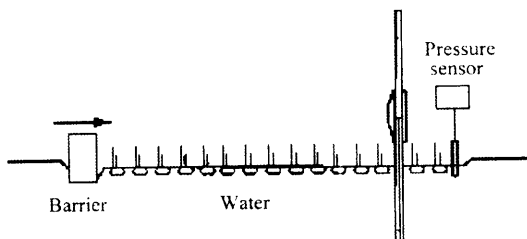


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for deposition of LB film.

LB제막 장치는 단일 베리어(single barrier)이고, 표면압 센서가 부착된 NIMA Thechnology Langmuir-Blodgett trough 611(England)을 사용하였다. LB제막을 위하여 우선 through를 DMF, 이소프로필 알콜, 그리고 아세톤의 순으로 깨끗이 닦은 후 초순수(18MΩ)로 3회 세척 한다. Through에 초순수를 채운 후 기수계면에 3.0×10^{-4} mol/L 농도의 8A5H와 DLPE 부피비(1:1, 1:2, 2:1)에 따라 혼합한 용액을 수면상에 전개 시킨다. 20분간 방치하여 용매를 완전히 휘발 시킨 후 베리어를 80mm/min의 속도로 2회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정하였다. 본 제막에서는 표면 압력을 20mN/m로 일정하게 고정시키고 디퍼(dipper)의 속도를 5mm/min로 Y-type의 단분자막을 제막하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액상태에서의 인지질 혼합물의 광이성질화 현상

용액 상에서 광조사 전후의 광이성질화 현상을 조사하기 위해 8A5H와 DLPE의 혼합 비를 1:1, 1:3, 1:7, 1:9, 1:15(모두 5.0×10^{-5} mol/L)로 용매 클로로포름에 녹여 흡광도를 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 혼합비가 증가 할 수록 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 혼합비가 증가 할 수록 8A5H의 양이 줄어들은 것에 기인하기 때문이다. Fig. 4는 혼합물의 용액 상태에서 광조사에 따른 흡광도변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 8A5H와 DLPE의 혼합비를 1:1(5.0×10^{-5}

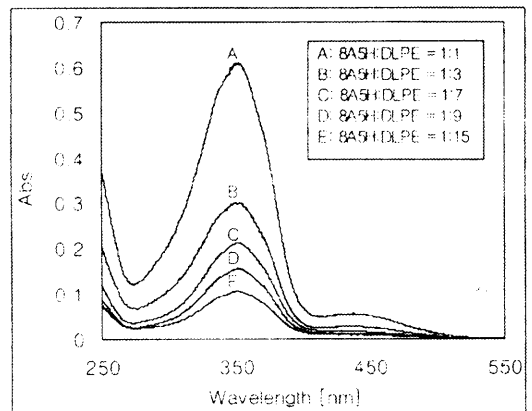


Fig. 3. UV/Vis spectra change of 8A5H and DLPE mixture solution in chloroform.

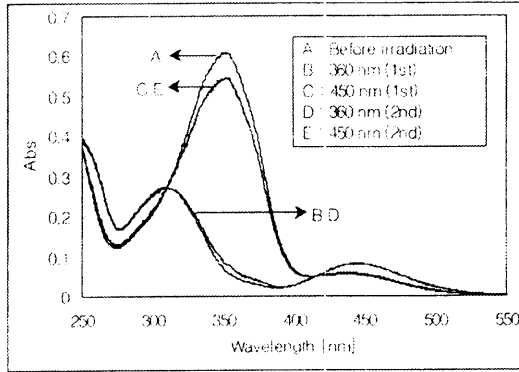


Fig. 4. UV/Vis spectra change of 8A5H and DLPE mixture solution(1:1 v/v) in chloroform by lights irradiation.

mol/L)로 하여 자외-가시광선에 의한 구조변화를 관찰한 결과, 광조사 이전인 A곡선은 360nm 부근에서 흡광도가 0.62이었고, 이를 360nm 필터를 사용하여 광조사를 하면 흡광도가 0.06으로 감소하는 곡선 B를 나타내었다. 이 후 이것을 450nm 필터를 사용하여 다시 광조사 한 결과 360nm 부근에서 흡광도가 0.53인 곡선 C를 나타내었다. 이것을 재차 360nm 필터를 사용하여 광조사를 하면 곡선 D인 흡광도를 얻을 수 있으며, 흡광도는 0.06으로 감소하였다.

이 결과에서 보는 바와 같이 DLPE와 8A5H의 혼합액에 대한 광이성질화 현상이 가역적으로 잘 일어남을 알 수 있었다.

3.2. 8A5H와 DLPC 혼합 단분자 LB막의 온도변화에 따른 영향

Fig. 5는 8A5H와 DLPE를 1:1 혼합비(3.0×10⁴ mol/L)로 혼합 후 단분자 LB막을 형성시켜서 온도를 70℃와 0℃로 변화시켜 얻은 자외-가시광선 스펙트럼으로서 열적 자극에 대한 영향을 나타낸 것이다. 곡선 A는 실온에서의 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것으로 270nm 부근에서 흡광도가 0.007이었고, 곡선 B는 단분자막을 질소 분위기 하의 유리병에 넣고 70℃ 오븐에서 5분간 가온한 후 측정된 자외-가시광선 스펙트럼으로 흡광도가 곡선 A보다 0.04만큼 증가하였다. 곡선 C는 0℃의 냉동실에서 5분간 방치한 후 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것으로 흡광도가 -0.009이었다. 이 결과 용액상태에서와 유사하게 LB막에서도 열적 자극에 대하여 재현성이 잘 나타남을 알 수 있었다.

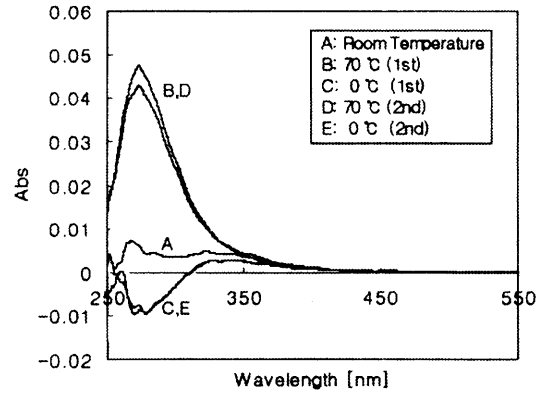


Fig. 5. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DLPE (1:1 v/v) in temperature change.

3.3. 8A5H와 DLPE의 혼합 단분자 LB막의 광이성질화 현상

Fig. 6은 8A5H와 DLPE를 혼합비 1:1(3.0×10⁻⁴ mol/L)로 혼합한 후 수면 상에 단분자막 LB막을 형성시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 후 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 340nm 부근에서 흡광도가 4.2×10⁻³이며, 곡선 B는 360 필터를 사용하여 3분간 광조사한 흡광도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 320nm에서 흡광도가 3.3×10⁻³로 감소하였고, 최대 흡수 피크가 red shift된 것은 인지질인 DLPE에 의한 영향으로 사료되어 진다.

곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광조사한 것으로서 흡광도가 300nm 부근에서 4.0×10⁻³만

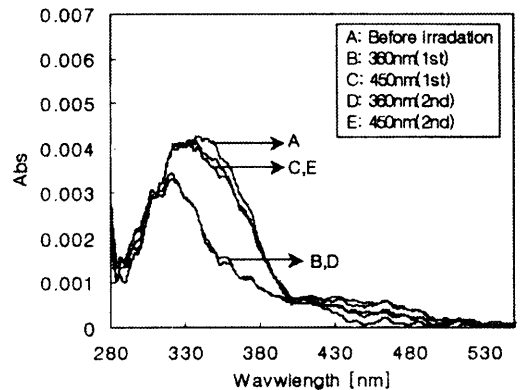


Fig. 6. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DLPE(1:1 v/v) by light irradiation.

크다 다시 증가하였다. 최대 흡수 피크가 처음의 340nm가 아닌 300nm 부근인 것은 막에서 분자의 거동이 자유롭지 못하여 모든 분자가 원래의 상태로 돌아 오지 못하기 때문이다. 그리고, 재차 광조사 한 자외-가광선 스펙트럼을 나타낸 D와 E는 각각 곡선 B, C와 일치함을 알 수 있었다. 본 연구의 범위에서는 광조사에 따른 광이성질화 현상이 잘 나타남을 보여주고 있다. 이후 수십 번 반복하여도 같은 광재현성이 나타났다.

Fig. 7은 8A5H와 DLPE를 혼합비 1:2(3.0×10^4 mol/L)로 혼합한 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 누적시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 후 자외-가시광선 스펙트럼을 나타낸 것이다. 곡선 A는 광조사 이전의 흡광도를 나타낸 것으로 340nm 부근에서 흡광도가 4.0×10^{-3} 이며, 곡선 B는 360nm에서 3분간 광조사한 흡광도를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 같이 320nm에서 흡광도가 3.3×10^{-3} 로 감소하였고, 최대 흡수 피크가 red shift된 것은 인지질인 DLPE에 의한 영향으로 사료되어 진다. 곡선 C는 450nm 필터를 사용하여 3분간 광조사 한 것으로 흡광도가 300nm 부근에서 4.0×10^{-3} 만큼 다시 증가하였다. 그리고, 재차 광조사 한 자외-가광선 스펙트럼을 나타낸 D와 E는 각각 곡선 B, C와 일치함을 알 수 있었다.

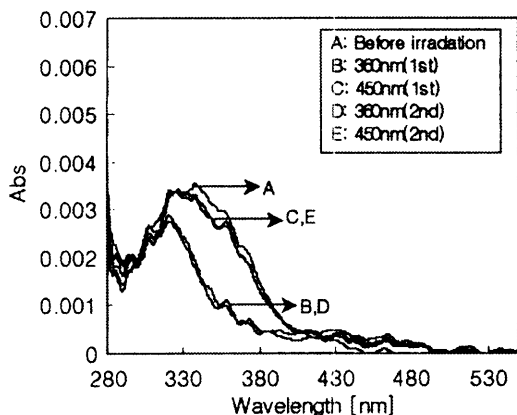


Fig. 7. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DLPE(1:2 v/v) by light irradiation.

Fig. 8는 8A5H와 DLPE를 혼합비 2:1(3.0×10^4 mol/L)로 혼합한 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 누적시킨 후 360nm와 450nm 필터를 사용하여 광조사 한 후 자외-가시광선 스펙트

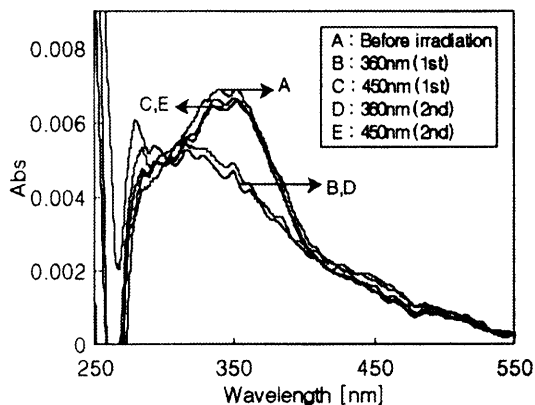


Fig. 8. UV/Vis spectra change of LB monolayer mixed 8A5H and DLPE(2:1 v/v) by light irradiation.

럼을 나타낸 것이다. 따라서 이전의 결과와 유사하게 나타나 본 연구의 범위에서는 광조사에 따른 광이성질화 현상이 잘 나타남을 보여주고 있다.

4. 결론

8A5H와 DLPE 혼합물의 용액상태 및 LB 단분자막에 대하여 온도변화와 광이성질화 현상에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용액상태에서는 8A5H와 DLPE 혼합물에서 8A5H의 양이 줄어들수록 흡광도가 감소하였으며, 광이성질화 현상이 뚜렷하고 그 재현성이 좋음을 알 수 있었다.
2. 8A5H와 DLPE 혼합 단분자 LB막의 온도변화에 따른 열적 자극에 대한 영향도 재현성을 잘 나타남을 알 수 있었다.
3. 8A5H와 DLPE의 혼합 단분자 LB막의 광이성질화 현상은 가역적으로 관찰되어졌고, 혼합비가 1:1(v/v)인 단분자 LB막이 다른 혼합비에 비하여 광이성질화 현상이 잘 나타남을 알 수 있었다.

참고문헌

1. H. G. Kim, T. G. Park and K. H. Park *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **13**(1), 75(1996).
2. P. S. Vincett, *Thin Solid Films*, **68**,

- 135(1980).
3. M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, *J. Appl. Phys.* **72(4)** 14(1992).
4. K. Nishiyama, M. Kurihara, and H. Fujihara, *Thin Solid Films*, **179**, 477(1989).
5. K. H. Park, and S. R. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15(1)**, 55(1998).
6. K. H. Park, Y. J. Byun, and S. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **16(4)**, 55(1996).