

합성 이분자막의 연구

김 종 목 · Toyoki Kunitake

서 론

이분자막(bilayer membrane)이란, 두개의 분자가 자발적으로 서로 마주보며, 비공유결합적으로 집합 조직화한 것이다. 이러한 구조 특성을 가지는 가장 얇은(층두께, 40~60Å) 유기적인 막은, 생체막이다.¹ 생체막은 단백질과 인지질(phospholipid)로 되어 있고, 그 인지질은 이분자막 구조를 취하고 있다. 이러한 이분자막 구조는, 본래, 생체 물질로만 형성된다고 믿어 왔지만, 1977년 Kunitake 그룹²에 의해 생체와 관계없는 유기화합물로도 형성될 수 있다는 것이 보고되었다(합성 이분자막의 탄생, Fig. 1). 인지질의 대표적인 lecithine은 phosphocholine(좌)이라고 불리는 친수기가 두가닥의 고급 지방산과 결합하고 있는 계면활성제 형태의 화합물이다. 이런 분자 구조를 단순화한 두가닥 알킬 체인형(dialkyl chain type)의 ammonium 염(우)을 물속에 분산시키면, lecithine에서 보여지는 이분자막 구조를 가지는 vesicle이 형성된다. 이 발견을 계기로, 이분자막 형성능을 가지는 신물질의 탐색이 세계 각지에서 일어나, 현재로는 Table 1과 같은 디자인으로 수백종에 달하는 막 화합물이 합성되어 있다.^{3,4}

이것들을 분류하면, 먼저, lecithine과 같이 두가닥의 알킬 체인을 가지는 화합물류가 있다. 친수기

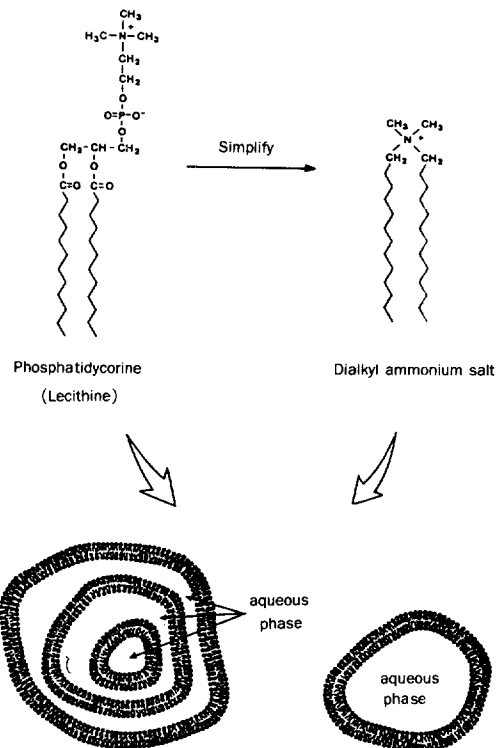








Fig. 1. Simplification of biomembrane structure and its aggregation morphology.

는 ammonium염 처럼 양전하를 가지는 것 이외에도, carbon산이나 인산, sulfon산 등의 음전하를 가지는 것, 당, polyethylene glycol처럼 전하를 갖지 않는 것, phosphocholine 처럼 음양 양쪽 전하

Study of Synthetic Bilayer Membrane

구주대학 공학부 합성화학과(Jong Mok Kim and Toyoki Kunitake, Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812, Japan)

Table 1. Membrane-Forming Amphiphiles

Type of Amphiphile	Basic Molecular Structure	Type of Membrane
Single-chain		bilayer
Double-chain		monolayer
		bilayer
Triple-chain		bilayer
Others		bilayer
		monolayer

○ : hydrophilic head group, ~ : alkyl chain
 □ : rigid segment

를 모두 가지는 쌍성 이온형이 포함된다.⁵⁻⁹ 알킬 체인의 길이는 탄소수가 10~20개의 가지가 없는 구조가 적당하다. 친수기와 알킬 체인 부분은 여러 가지 형태로 연결시킬 수 있지만, 알킬 체인의 배향성을 나쁘게 하지 않는 것이 중요하다.

다음으로는, 방향족 고리 단위와 복수 수소결합 능을 가지는 단위를 포함하는 한가닥 알킬 체인형 (monoalkyl chain type)의 양친매성 화합물이 있다. 친수기는 두가닥 알킬 체인형 (dialkyl chain type) 화합물의 경우와 같이, 여러 종류를 이용할 수가 있다. 소수부에 상호작용능이 강한 단위가 포함되어 있을 경우에는 한가닥 알킬 체인 (monoalkyl chain type) 이라도 비누 분자처럼 micelle 구조가 되는 것이 아니라, 이분자막 구조를 형성한다. 방향족 고리로서는 phenyl, diphenylazomethin, azobenzene, naphthalene, anthracene 등 광화학적으로 흥미있는 기능을 가지는 구조를 들 수가 있다.^{7,10-15}

한개의 친수기에 3가닥의 알킬 체인이 연결된 계면활성제로도 이분자막이 형성될 수 있다는 것이 밝혀졌다.¹⁶ 더우기, 이들 화합물에 중합기를 도입해 고분자화해서, 소위 고분자 vesicle을 얻는 연구도 많이 발표되어 있다.⁷⁻²⁰ 또한, 알킬 체인을 불소 체인으로 대체했을 경우에도 안정한 이분자막이 형성된다.²¹

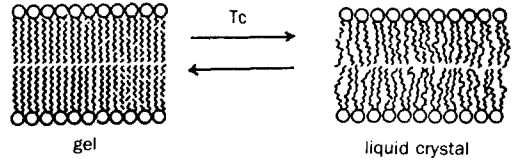


Fig. 2. Phase transition of bilayer.

이분자막의 기본적인 특성

합성 이분자막은 상전이(phase transition), 상분리(phase separation), 융합(fusion), 물질 보존, 투과, 자극 응답 등의 생체막과 유사한 기본 특성을 가지고 있고, 이러한 특성에 기인하는 기능 개발의 연구가 활발히 진행되고 있다.²²⁻²⁴

이분자막의 기본적 특징 중 온도 변화에 따라 막 소수부의 유동성의 상태 변화(겔-액정 : gel-liquid crystal)를 나타내는 상전이 현상(Fig.2)은 거의 모든 합성 이분자막에 나타나고, 이러한 성질에 의해 많은 흥미있는 기능 제어가 보고되어 있다. 가수분해, 탈수소, 탈산소 반응 등을 이분자막 중에 행하면 반응 속도가 막의 상전이에 의존하며, 상전이 온도 이하에서는 막 유동성이 떨어짐에 의해 반응의 활성화 에너지가 크게 된다.²⁵⁻²⁷

융합과 상분리는 생리 기능과 관련된 중요한 막기능이지만, 합성 이분자막 계에서는 이들 기본 특성을 스펙트라 수단으로 용이하게 검토할 수가 있다. 예를 들면, azobenzene기를 가지는 ammonium 염은, 그 회합 상태에 따라서 상이한 흡수 스펙트라를 나타내므로, azobenzene기를 가지는 probe 이분자막과 다른 이분자막과의 융합(Fig. 3) 및 상분리 과정(Fig.4)을 흡수 스펙트라를 이용해서 모니터할 수가 있다.

Table 2에 azobenzene기를 가지는 한가닥 알킬 체인형(monoalkyl chain type) 이분자막 1의 분자 구조적인 차이에 의해 나타나는 배향 양식과 흡수 극대와의 관계를 집약해 놓았다.²⁸ 상호작용이 없는 monomeric 상태의 azobenzene기의 장축 방향의 $\pi-\pi^*$ 전이는 355nm에서 흡수 극대를 나타낸다. azobenzene기 간의 상호작용이 있을 때(dimer 이상

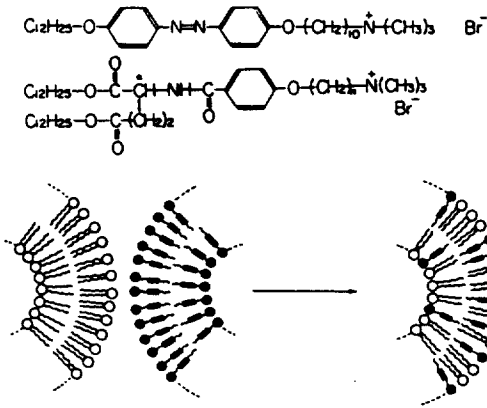


Fig. 3. Fusion of bilayer membrane vesicles.

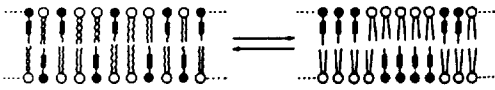


Fig. 4. Phase separation of mixed membrane.

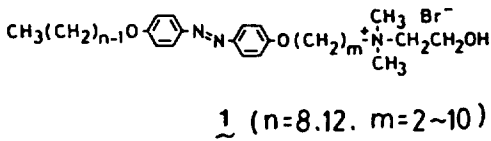
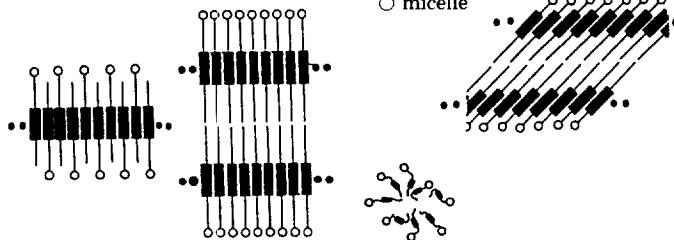


Table 2. Spectral Characteristics and Modes of Aggregation of Azobenzene Amphiphiles 1(n,m)

	Type A	Type B	Type C	Type D
λ_{max} (nm)	ca. 305	330~340	350	380,390
ϵ (cmM ⁻¹)	ca. 1.7×10 ⁴	ca. 2.4×10 ⁴	A) ca. 2.1×10 ⁴ B) ca. 3.0×10 ⁴	ca. 3.4×10 ⁴
	H-aggregate	H-aggregate	A) J-like aggregate B) monomer	J-aggregate
	○ monolayer ○ parallel st. ○ (m,n)=(8,10)	○ bilayer ○ parallel st. ○ (m,n)=(12,10)	A) ○ bilayer ○ tilt st. ○ (n,m)=(10,10) (12,6)	○ bilayer ○ tilt st. (n,m)=(12,5)
			B) ○ molecular-dispersion ○ micelle	



의 상태), azobenzene기가 head to head 형태로 배향하면 흡수 극대가 단파장으로 이동(300~330 nm)한다. head to tail 형태로 배향하면 반대로 장파장으로 이동(380~390nm)한다. 이들 막구조는 X-선 분석에서도 모순없이 증명되었다.^{29,30}

이처럼, 막 구성 분자의 구조가 약간 틀리는 것만으로도 분자 배향, 상전이, 막 형태 등의 막 특성이 영향을 받는다. 이것은 비공유결합으로 자기조직화한 막의 고도의 질서성과 협동성의 크기를 의미한다.

이분자막의 형태

막 형태는 생리 활성과 밀접한 관계를 가진다. lecithin 또는 lecithin을 포함한 혼합막은 조제법에 따라 다양한 크기의 단일층 또는 다중층 vesicle을 형성한다는 것은 이미 알려져 있다. 그러나 lecithin에 단백질이나 lysolecithin을 첨가하면 화합 형태가 변화해서 disk, tube 상태 등의 다양한 고차 형태를 형성한다.^{31~36}

한편, 합성 이분자막의 고차 형태가 lamella, vesicle (단일층 또는 다중층), disk 형, loop 형 및 구형으로 분류되는 것이 알려져 있다.^{13, 22~24}

(Fig. 5)

즉, 합성 이분자막의 고차 형태가 인지질계의 형태와 매우 유사하다는 것을 나타낸다. 이러한 다양한 형태는 막 형성 화합물의 분자 구조의 설계에 의해 제어될 수가 있다. 분자 구조 이외에도, 고분자의 첨가,³⁷ cholesterol의 첨가,¹⁰ 빛 쪼임¹³ 등에 의한 형태 제어에 관해 검토되고 있다. 최근, Fig. 6 과 같은 chiral 탄소를 중앙부에 가지는 두가닥 알킬 체인형(double chain type) 암모늄염 화합물 2을 물에 분산시켰을 때 헬릭스 초구조(helix superstructure)를 형성한다는 사실이 밝혀졌다.^{38,39} 이 이분자막 2의 상전이 온도 전후로 헬릭스, 베시클의 막 형태가 가역적으로 변화한다.

그 이후, 폴리아미노산을 친수부에 도입한 이분자막 화합물에서도 pH를 조절함에 따라 헬릭스 초구조가 형성되고,⁴⁰ 또한, 고분자화한 이분자막에서도 거대한 헬릭스 초구조가 발견⁴¹ 되는 등, 초구조체에 관한 관심이 높아졌다.

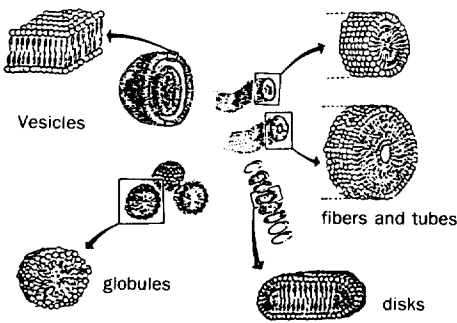


Fig. 5. Illustrations of aggregate morphology of bilayer membranes.

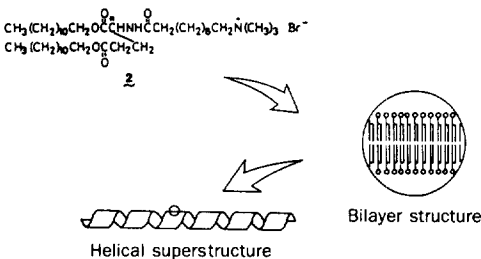


Fig. 6. Formation of a helix superstructure for a chiral bilayer membrane.

이분자막의 투과 거동

이분자막 베시클에서 흥미있는 특징 중의 하나는 막을 중간에 두고 내수층과 외수층을 가지고 있다는 점이다. Sunamoto팀⁴²은 이런 구조 특징을 살려서 약물 운반체(drug 미사일)의 연구에 많은 성과를 올리고 있다. 또한 다공성 나일론 캡슐(nylon capsule)에 코팅된 이분자막을 통한 물질의 유출(막 투과) 제어에 관한 연구도 상당히 진전되고 있다.⁴³ 베시클의 내수상에 보지된 물질이 외수상으로 이동하는 막투과는, 이분자막의 상전이를 경계로 급격하게 변화해서 상전이 온도 이상의 액정 상태(lyotropic liquid crystal)에서 막 투과성이 급격히 증가한다는 사실이 확인되었다. 그리고 친수부 또는 소수부의 분자 설계에 의해서도 막 투과 기능의 제어가 가능하다. 특히, 알킬 체인 대신에 불화탄소(fluorocarbon) 체인을 도입한 이분자막은 이온, 분자에 대해 높은 장벽(barrier)능을 가지고 있을 뿐만아니라 산소에 대한 선택적인 투과 효과를 나타낸다.^{44,45}

막 소재로서의 합성 이분자막

합성 이분자막은 생체막의 극히 정밀한 조직 구조에는 결코 미치지 못하지만, 막 재료의 관점에서 보면 친수부, 소수부 둘다 상당히 자유로운 분자 설계가 가능하며, 생체 물질에서 볼 수 없는 다양한 구조, 다양한 기능을 가질 수 있다. 더우기 열, 광, 공기에 대해서도 높은 막 안정성을 가지고 있는 것은 합성 이분자막의 큰 장점이다.

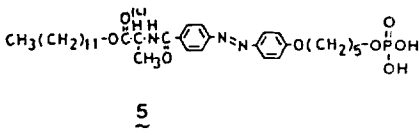
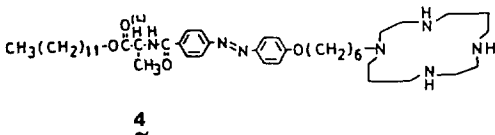
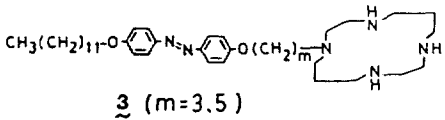
합성 이분자막의 장래가 기대되는 첫째 이유는 위에서 말한 바와 같이 각 기능에 대한 적당한 분자 설계가 가능하다는 점이다. 즉, 이분자막과 같은 배열 상태로 기능성 물질을 배열시킬 수 있으며, 또한 막 분자 내에 기능성기를 직접 도입함으로써 분자 레벨에서 기능성 막 소재가 설계될 수 있다. 예로서 많이 검토되어온 이분자막의 물질 인식 기능 및 에너지 이동에 대한 검토 결과를 소개한다.

금속 이온의 결합 인식에 의한 이분자막의 배향 제어

이분자막 표면에서 금속 이온과의 상호작용을 이용하면 막의 배향 양식 변화를 전환 증폭시킬 수가 있다. 그렇게 하기 위해서는, 이분자막이 금속 이온과 상호작용할 수 있는 배위 부위를 가질 필요가 있다. Cyclam이나 인산기를 친수부로 하는 이분자막 3, 4, 5는 여러 금속이온과 결합하고, 그 후에도 안정한 막을 형성한다. 착물 형성에 의해 일어나는 막 배향의 변화를 azobenzene기의 규칙 구조에 기인하는 흡수 스펙트라 특징으로부터도 판단할 수 있다.

중성 수용액 중의 이분자막 3과 금속 착물 형성의 흡수 스펙트라를 Fig. 7에 나타내었다. pH14~9에서는 azobenzene기의 장축 방향의 흡수 극대가 337nm에 위치하므로 head to head 형의 분자 배향을 취하고 있다는 것을 알 수 있다. Cyclam과 정량적으로 착물질 형성이 가능한 구리(II), 아연(II) 이온을 상전이 온도 이하(20°C)에서 첨가하면, 그 흡수 극대는 천천히 장파장으로 이동해서 380과 390nm에 위치한다. 이것은 착물 형성에 의해 아조벤젠기가 경사진 head to tail형의 배향으로 변화했다는 것을 의미한다.

암모늄염 친수기를 가지는 이분자막 1 (n,m=12.5)는 J-type 배향을 취한다. 중성 조건 하에서



cyclam은 두개가 수소화(protonation)되어 있다. 착물 형성 전에 친수기 상호 작용(수소결합)에 의해 H-type 배향을 취하고 있던 막은 착물 형성에 의해 암모늄염과 같은 양이온 친수기로 되어 J-type 배향으로 변화한다(Fig. 8).

막의 배향 제어 뿐만 아니라 금속 이온 선택성도

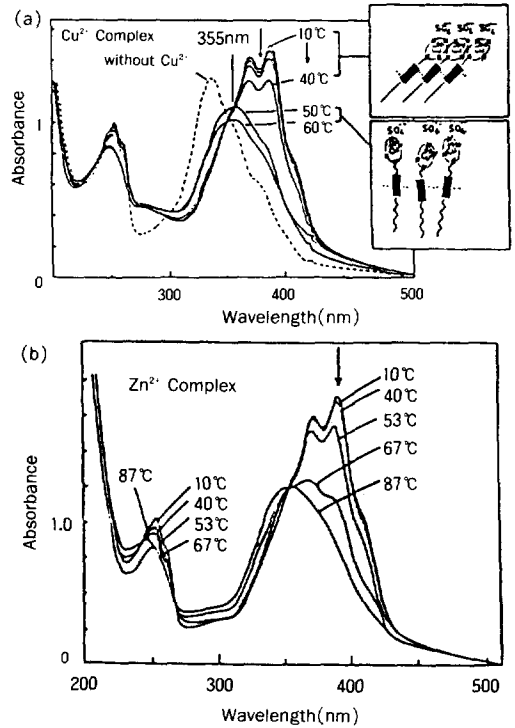


Fig. 7. Influence of added metal ions on the absorption spectra of bilayer 3(m=5) and temperature dependence of complexed bilayer $M^{2+} - 3(m=5)$ in borate buffer(0.02M,pH 8.5), $[3(m=5)] = [MSO_4] = 6.0 \times 10^{-5} M$, cell length=1cm, ---:without metal ion, 20°C: ---: with metal ion (a) Cu^{2+} complex (b) Zn^{2+} complex.

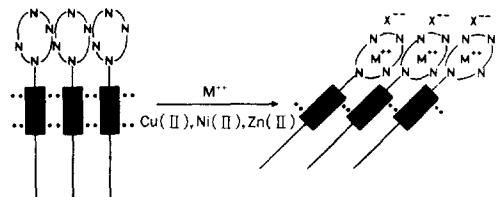


Fig. 8. Conversion of molecular orientation of 3 by metal complexation.

검토할 수 있다. 구리 및 아연과의 착물 막은 상전이 온도 이하에서 J-type 배향을 취하지만, 상전이 온도 이상에서는 아조벤젠기 간의 질서성이 저하되고 흡수 극대가 355 nm로 이동한다(Fig. 7). 상전이 온도는 온도 의존성을 나타내는 흡수 극대의 변화로써 예측할 수가 있다. 구리 착물의 상전이 온도(40~50°C)는 아연 착물의 상전이 온도(70°C 부근) 보다도 낮다. 따라서 상전이의 차를 이용한 금속 이온 선택이 가능하다. 구리 착물은 평면형,⁴⁶ 아연 착물은 왜곡된 평면형 구조⁴⁷를 취하며, 착물 구조의 미묘한 차가 회합 특성에 크게 반영된다. 이런 미묘한 구조의 차를 스펙트라 변화만으로 평가하기 위해서는 부제(chirality)기의 도입의 유효하다. (L)alanine 기를 가지는 이분자막⁴의 구리(II) 및 니켈(II) 착물은 상전이 온도 이하에서 배위자 막과 같은 정도의 $[\theta]$ 값을 CD 스펙트라에서 나타내는 반면에, 아연(II) 착물의 경우는 약 두배의 $[\theta]$ 값을 나타낸다(Fig. 9). 발색단의 긴 영역(long range)에 달하는 규칙 정렬한 상호작용의 정도가 $[\theta]$ 값의 크기에 비례한다는 점에서, 왜곡된 평면형 착물의 평면 착물 보다는 발달한 질서 구조를 취할 수 있다는 거의 확실해졌다. 착물 형성 뿐만 아니라 착물 구조의 차를 이용한 막의 배향 제어도 가능하다.

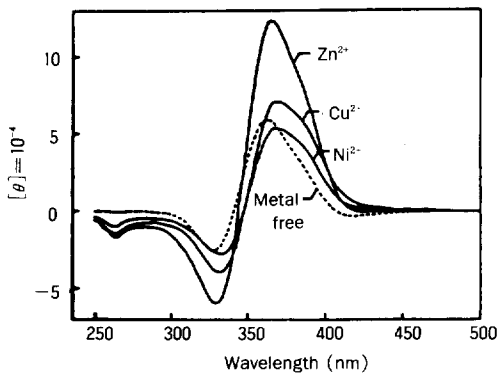


Fig. 9. Influence of added metal ion on the CD spectra of bilayer 4 in tris buffer(0.01 M, pH 7.5) at 20°C (below T_c). $[4]=[MSO_4]=1.0 \times 10^{-4}$ M, cell length = 1 cm, - - - - : without metal ion, - : with metal ion(Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).

인산기를 가지는 이분자막⁴의 분자 배향(Fig. 10) 및 막 형태(Fig. 11)는 Ca^{2+} 이온과 착물 형성을 함으로써 변화하고, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)를 가해 탈 Ca^{2+} 을 하면 원래의 막 배향으로 돌아오는 가역성을 나타낸다.⁴⁸이 과정은 흡수 스펙트라로서 추적 될 수 있다.

중성 완충액 속에 분산된 인산기형 이분자막⁴의 CD 스펙트라의 강도는 매우 크게 나타났다 ($[\theta]_{max} = 140 \times 10^4 \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$, λ_{max} 350 nm, pH 7.5). 이것은 azobenzene기의 발달한 질서 구조가 긴 영역(long range)에 걸쳐 존재하고 있음을 의미한다. 이때의 회합 형태는 헬릭스 초구조체이다. Ca^{2+} 의 첨가에 의해 CD강도는 감소하고 λ_{max} 도 310 nm로 이동한다. 또한, J-type 배향에서 H-type 배향으로 변화함에 따라 헬릭스 상태의 회합체는 파괴되고, 짧은 섬유상의 회합체로 된다. 이때 당량의 EDTA를 첨가하면 원래의 분자 배향이나 회합 형태로 되돌아 온다. 이들 결과는 금속 이온과 착물 형성의 제어가 이분자막 배향, 형태를 가역적으로 제어할 수 있다는 것을 의미한다.

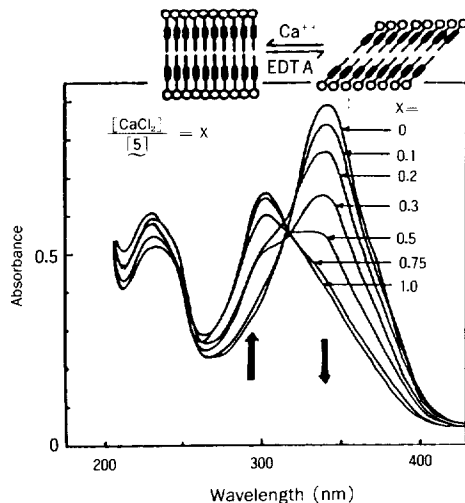


Fig. 10. Influence of added Ca^{2+} on the absorption spectra of bilayer 5 in tris buffer(0.01M, pH 7.5) at 20°C (below T_c). $[5]=4 \times 10^{-5}$ M, $[CaCl_2]=4 \times 10^{-5}$ M, cell length=1cm.

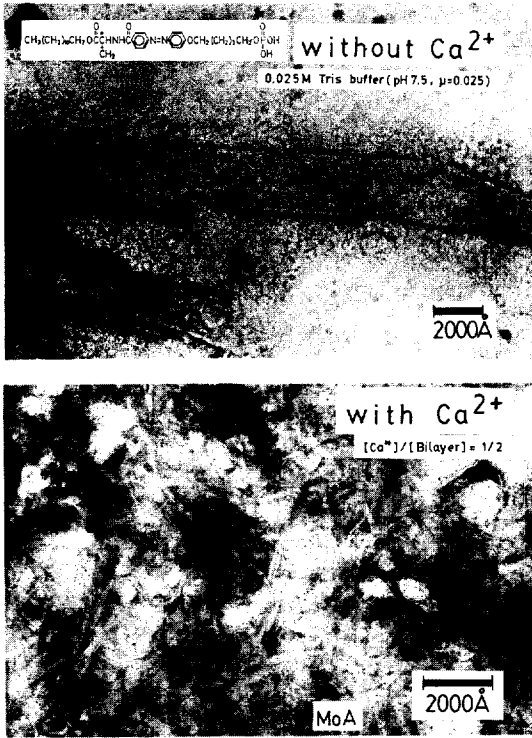


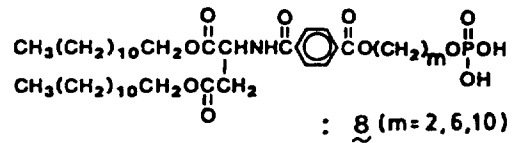
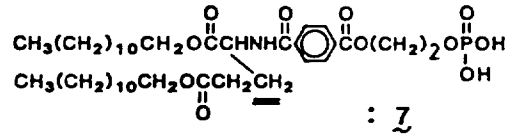
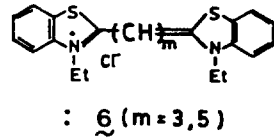
Fig. 11. Effect of Ca^{2+} addition on the electron micrographs (TEM) of bilayer 5. Samples were stained by phosphotungstic acid.

이분자막에 특이적으로 결합하는 색소 분자

생체 화학은 대표적인 광합성체처럼 고도로 조직화한 집합체에 기인하고 있다. 그것은 chlorophyll 같은 색소 분자와 복수 기능기의 공간 배치가 이분자막 상에 정밀하게 제어되고, 이들의 유기적인 협동 작용에 의해 광합성 작용이 나타난다. 이런 생체 현상을 화학적인 수단으로 재현시키기 위해서는 복수의 비공유성 결합 배위기의 공간 배향이 유기적으로 제어된 고차의 구조체가 필요하게 된다.

여기서는 합성 이분자막에 결합하는 색소 분자의 특이적 회합 거동과 이분자막 물성에 의존하는 색소 회합 거동의 제어에 대해 예를 들었다.

Chirality를 가지는 어떤 이분자막들은 상전이 온도 이하 쥘 상태에서 특이한 표면 구조 특성을 가진다. 예를 들면, 수용성 cyanine 색소는 반대



전하를 가지는 이분자막 표면에 강하게 결합한다. 이때 cyanine 색소의 결합 양식은 일정하지 않고 막 표면 구조의 질서성을 반영한 특이한 흡착을 나타낸다. 이러한 것은 흡수 스펙트라 변화로서 용이하게 확인할 수 있다.

예를 들면, 상전이 온도 이하에서, 음이온성 인산 이분자막(phosphate bilayer)에 흡착한 양이온성 cyanine 색소 6($m=3$)의 결합 양식은 미묘한 막 구조(막 특성)의 차이에 영향을 받는다. Fig. 12에 이분자막 7과 8($m=3$)에 결합한 6($m=3$)의 흡수 스펙트라를 나타내었다. 이들 구조들은 연결부에 한개의 methylene기가 있고 없과의 차이 뿐 다른 것은 전부 똑 같다. methylene 기가 한개 작은 Asp (aspartic acid)형 연결부가 있는 인산 이분자막 표면에서는, 6($m=3$)이 H-type 회합종을 (λ_{\max} 525nm) 형성하지만, Glu(glutamic acid)형 연결부를 가지는 J-type 회합종(λ_{\max} 575nm)을 형성해서 결합한다. 또한, 색소의 회합 양식은 같은 연결부를 가지는 막 표면이라도 그 spacer 길이가 다르면 달라진다. Fig. 13에 이분자막 8($m=2,6,10$)에 흡착한 6($m=3$)의 회합 양식에 미치는 spacer와 상전이 효과를 나타내고 있다. 쥘 상태에서 6($m=3$)의 회합 양식은 spacer 길이(m)에 의존한다. m 이 6 이하의 막 표면에서는 색소가 H-type 회합 (λ_{\max} 525 nm)을 나타내지만, $m=10$ 인 막 상에는 J-type

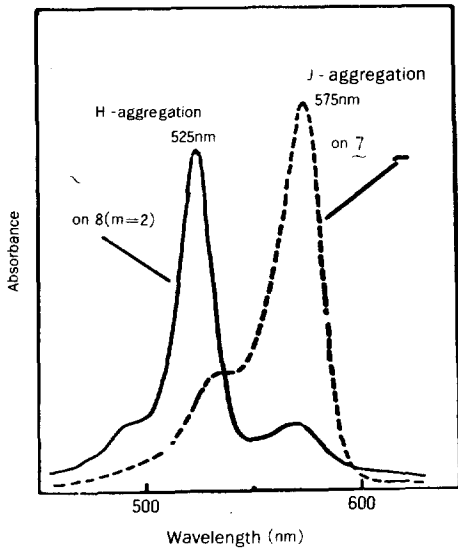


Fig. 12. Absorption spectra of cationic cyanine dye $\underline{6}(m=3)$ bound to anionic bilayer $\underline{7}$ and $\underline{8}(m=2)$ at 25°C (below T_c) in tris buffer (0.025 M, pH 7.5). $[\underline{6}(m=3)] = 5 \times 10^{-6}$ M, $[\underline{7}] = [\underline{8}] = 2.5 \times 10^{-4}$ M.

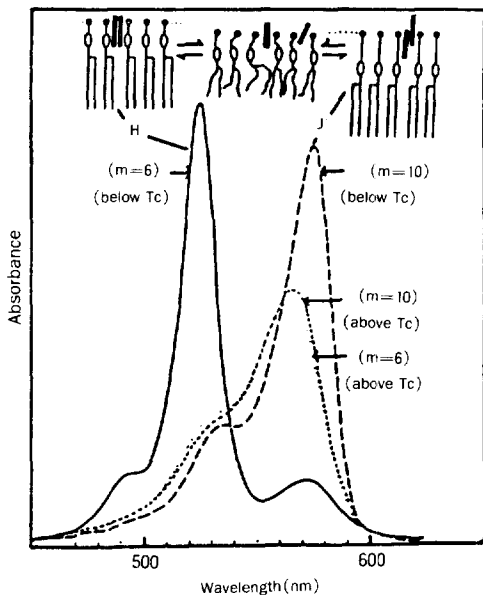


Fig. 13. Influence of spacer chain length and phase transition on the absorption spectra of $\underline{6}(m=3)$ bound to bilayer $\underline{8}(m=6, 10)$ in tris buffer (0.025 M, pH 7.5). $[\underline{6}] = 5 \times 10^{-6}$ M. $[\underline{8}(m=6, 10)] = 2.5 \times 10^{-4}$ M at 25°C (below T_c), 80°C (above T_c).

회합체 (λ_{max} 573 nm)를 형성한다. 액정 상태에서는 spacer 길이에 의존하지 않고, ethanol 중에 분산한 것과 같이 색소 분자가 단량체로서 존재한다. 상전이에 의해서 일어나는 H- 또는 J-type 회합체와 단량체 간의 응집 구조의 변화는 가역적이다. 이처럼 연결부 구조의 미묘한 차이, spacer 길이의 차이, 또한 막의 유동성이 차이에 기인하는 이분자막 회합 특성의 상위를 이용하면 선택적이고 특이한 색소 결합을 만들어 낼 수 있다. 이처럼 막 표면에 있어서의 특이한 색소 결합은 양이온성 이분자막/음이온성 cyanine 색소 시스템에서도 마찬가지로 확인되었다.⁴⁹

너우기 막 표면에 특이적으로 결합한 cyanine 색소의 결합 양식은 Ca^{2+} 를 첨가시켜 이분자막 표면 상태를 자극함으로써 제어될 수 있다.

친수기 사이에 인력적 상호작용이 존재하는 막 표면은 H-type의 cyanine 색소 결합종을 우선적으로 형성시킨다. J-type의 결합은 보다 느슨한 막 표면 상태일 경우 일어난다.

이분자막을 이용한 에너지 이동 시스템

막 구성 분자의 spacer부에 발색단을 도입시켜 빛을 쬐여줌으로써 에너지 이동 시스템을 설계할 수 있다. naphthalene기를 포함하는 막 화합물 9로부터 형성된 이분자막에 음이온성 acceptor로서 PTC(perylene tetracarboxylate)를 흡착시킨 후, 빛을 쬐여주면 Fig. 14에 표시한 것처럼 이분자막의 발색단의 발광 강도(emission intensity)가 감소하며 빛에 의해 여기되지 않은 acceptor의 발광이 나타난다.^{50,51} 이것은 여기된 이분자막의 발색단이 발광할 때 PTC로 에너지가 이동하는 것을 의미한다.

이처럼 고도로 질서화된 이분자막 속에 발색단을 도입하여 규칙 정렬한 배향을 시켰을 때는, 수십만분의 일 정도의 acceptor가 존재할 경우에도 에너지 이동이 일어난다.

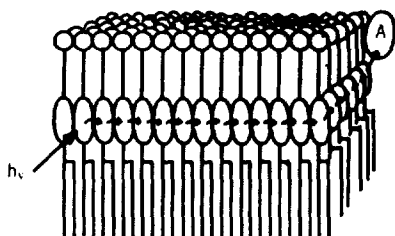
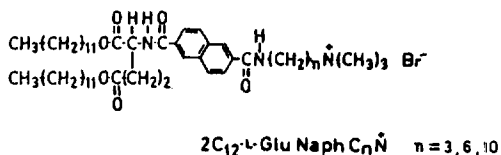
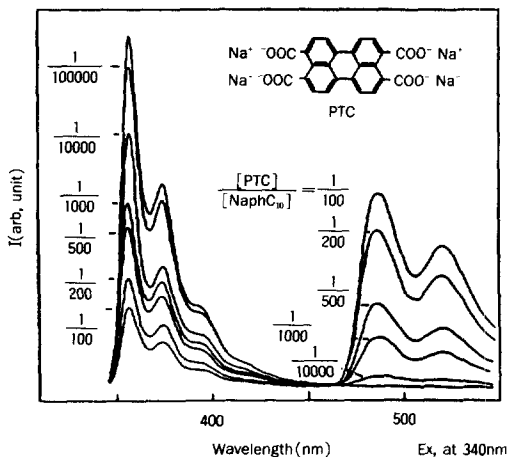


Fig. 14. Fluorescence spectra behaviors and schematic illustrations in energy transfer.

합성 이분자막의 고정화

위에서 서술한 이분자막의 특성과 기능은 전부가 물중에서 실현되는 것이지만, 그러한 이용 범위를 넓히기 위해서는 이분자막의 고정화가 필요하게 되었다. 고정화의 수단으로는 크게 나누어 화학적 고정화와 물리적 고정화로 대별된다.

화학적 수단은 이분자막의 중합에 의한 고분자화이다.⁵²⁻⁵⁴ Fig. 15에서 보는 것처럼 막 분자의 일부에 중합 가능한 관능기를 도입해 중합시키면 구조적인 안정성이 커진다. 이렇게 중합된 이분자막은 vesicle 내의 물질의 보지 능력을 향상시키며, 유기

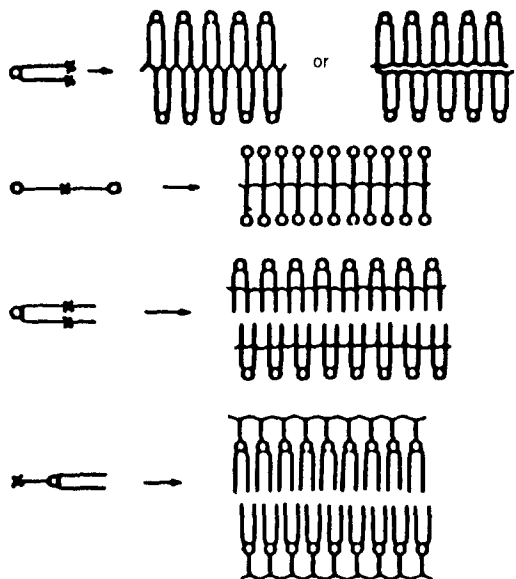


Fig. 15. Preparations of polymerized bilayer membranes.

용제에 대해서도 높은 안정성을 나타내는 이점이 있다. 이 막 용액을 적절한 기판 위에 casting하면 투명하고도 높은 배향성을 가지는 이분자막 필름이 얻어진다.⁵⁵ 또한, 중합기가 붙어있는 채로 cast 필름 혹은 Langmuir-Blodgett 막(LB 막)을 만든 후 광중합을 시키면 그 막 배향성을 유지한 채로 고분자화한 필름이 얻어진다.⁵⁶ 그런데 이분자막의 알킬체인 부분(tail)에 중합을 시키면 막 특유의 유동성을 잃어버리는 수가 많다.

물리적인 수단으로는 고분자와의 블렌드 필름이나 다공질 필름의 제작, 층상 구조로 된 화합물 사이에 고정, 담체 표면에서의 흡착에 의해 이분자막 특성을 가지는 필름이 만들어진다.⁵⁷⁻⁵⁹ 가장 직접적인 수단은 casting 법이다. 이분자막 수용액을 유리 기판 위에 casting 하여 건조시키면 이분자막 구조를 유지한 투명한 필름이 얻어진다.^{60,61} 이분자막 cast 필름은 수용액계와 마찬가지로 결정-액정상 전이를 나타내고, cyanine 색소등의 색소 복합체나 azobenzene 막화합물의 스펙트라 변화도 수용액 분산계와 거의 같으므로 수용액 중에서의 막내 분자 배향은 cast 한 필름 중에 유지되어 있다고

판단할 수 있다.

최근 고정화의 수법으로서 LB 막법이 널리 각광을 받고 있다. 단순한 cast법과 비교해 배향성이 향상된 필름을 얻을 수 있고, 더우기 필름의 두께가 분자 단위로 조절이 가능하다는 특징이 있으므로 이분자막 형성 화합물도 정밀하게 제어된 초박막이나 분자 조직체를 제작할 수 있는 재료로 적합하다고 알려져 있다.

이상으로 설명한 필름은 그대로는 물에 녹는다. 그러나 polyion complex 법을 이용하면 물에 녹지 않는 cast 필름이 얻어진다. polyion complex 는 서로 반대 전하를 가진 이분자막 구조를 유지한 막 형성능이 좋은 필름이 얻어지지만, 막 전체의 주기성이 나쁜 약점이 있다. LB 막법을 사용할 경우 이러한 약점을 보완할 수가 있지만, 막 제법에 따른 기술적인 문제나 정밀도의 평가가 뒤따른다.

합성 이분자막의 전망

최근 비공유결합적으로 자발적인 조직화로 형성되는 합성 이분자막의 특성 및 기능을 이용하여 새로운 분자 기능 조직 개발을 겨냥한 연구가 많은 분야에서 시도되고 있다. 합성 이분자막 형성 화합물에는 구조의 다양성이나 화학적 안정성 등의 특징이 있다. 이것을 살려 생체막에 포함되어 있는 각종의 생리 활성 물질(단백질, 항생 물질, DNA, RNA 등)을 합성 이분자막에 도입한 새로운 기능막에의 도전은 큰 의의를 가진다. 모델 시스템으로서 생체막의 기능 해명에 유효할 뿐만 아니라 그 기능의 응용도 단백질-합성 이분자막 복합체에 있어서 용이하게 될 수 있다. 또한 기능 site를 도입시킨 합성 이분자막 자체만으로도 그러한 생리 활성이 기대되는 분자 설계도 결코 어렵지 않다.

한편, 생체 막 기능을 완전히 인공화시키는 것도 중요한 과제이다. 초박막으로서의 기능을 살린 선택 투과와 물질의 분리, 화학 반응과 이온 투과성과의 혼합에 의한 능동 수송, 또는 물질의 합성, channel 기능과 그 정보화등 이분자막을 기반으로

설계 조립될 수 있는 기능이 많다. 에너지 이동이나 전자 이동의 제어와 효율화도 합성 이분자막 계의 큰 목표이다. 태양 에너지를 화학 에너지로 변환시키기 위한 유기적 설계는, 규칙 정렬하게 배열한 이분자막 구조를 기반으로 할 수 밖에 없을 것이다. 이들 목표를 달성시키기 위해서는 이분자막의 고정화가 필수가 되고, 특히 LB 막의 역할이 커질 것이다.

현재 이분자막의 이용은 겨우 세제나 화장품에 시도되고 있지만 아직도 많은 가능성을 내포하고 있다. 공업적으로는 상온 상압에서도 일어날 수 있는 손실이 없는 인공 효소를 투입한 합성 시스템이나 효율 좋은 광에너지의 이용, 전기, 자기 물질을 주입한 초마이크로 튜브 제작으로 화질 음질이 좋은 테이프나 손에 넣을 수 있는 미니 컴퓨터의 출현이 가능할 것이다. 다시 말하자면 분자 레벨에서 제어 가능한 이분자막 재료를 사용할 경우, 현재의 재료로 만들어지는 크기는 수백 수천분의 일 만한 크기라도 같은 성능을 가지게 할 수 있다. 의학적으로는 암세포를 퇴치하는 드라그 미사일(drug missile)이나 필요한 항체만의 분리 추출도 상당한 성과가 얻어져 21세기에는 이용 가능하리라고 본다. 더우기, 꿈같은 인조 인간(cyborg)을 만들어 낼 인공 세포나 물속에서 호흡할 수 있는 마이크로 산소 투과성 막 제작도 기대한다.

하지만 합성 이분자막의 역사는 겨우 12년 정도로 수십 수백년 경과한 다른 학문과 비교하면 지금부터 시작되는 첨단 분야이다. 따라서 아직도 많은 문제점을 안고 있지만, 인공적으로는 도저히 만들어 낼 수 없는 자기 조직화능을 가진 규칙 정렬한 이분자막은 21세기를 지지할 만한 신소재로 각광받을 것이다.

참 고 문 헌

1. S. J. Singer and G. L. Nicolson, *Science*, **175**, 720 (1972).
2. T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem.*

- Soc., **99**, 3860 (1977).
3. 國武豊喜, 日本の化學と技術, **25**, 83 (1984).
 4. 國武豊喜, 日本化學會誌, 534 (1984).
 5. T. Kunitake and Y. Okahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1877 (1978).
 6. T. Kunitake, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13(5)**, 587 (1979).
 7. Y. Okahata and T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 550 (1980).
 8. Y. Okahata, S. Tanamachi, M. Nagai, and T. Kunitake, *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 401 (1981).
 9. Y. Murakami, J. Kikuchi, and T. Takaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1469(1987).
 10. T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 549 (1980).
 11. Y. Okahata, H. Ihara, M. Shimomura, S. Tawaki, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1169 (1980).
 12. T. Kunitake, N. Nakashima, and K. Morimitsu, *Chem. Lett.*, 1347 (1980).
 13. T. Kunitake, N. Nakashima, M. Shimomura, Y. Okahata, K. Kano, and T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6642 (1980).
 14. T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Tawaki, and K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5401 (1981).
 15. M. Shimomura, H. Hashimoto, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1285 (1982).
 16. T. Kunitake, N. Kimizuka, N. Higashi, and N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1978 (1984).
 17. N. Nakashima, H. Kunitake, S. Tone, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **18**, 1515 (1985).
 18. K. V. Aliev, H. Ringsdorf, and B. Schlarb, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 345 (1984).
 19. S. L. Regen, J.-S. Shin, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2446(1984).
 20. D. S. Johnson, S. Sanghera, M. Pons, and D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta*, **602**, 57 (1980).
 21. Y. Okahata, S. Yasunami, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5547(1985).
 22. 國武豊喜, 膜, **4**, 166(1979); 生物物理, **21**, 289(1981).
 23. T. Matsuo, *J. Photochem*, **29**, 41(1985).
 24. 國武豊喜, 〈化學增刊 94〉化學同人, 三川 潮, 田伏 巖夫, 「生命と化學」(1982) p. 198.
 25. 上岡龍一, 井原靖二, 村上幸人, 表面, **22**, 425 (1984).
 26. Y. Murakami, Y. Hisaeda, and T. Ohno, *Chem. Lett.*, 1375(1987).
 27. T. Kunitake, H. Ihara, and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6070(1983).
 28. M. Shimomura, R. Ando, and T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 1134(1983).
 29. T. Kunitake and M. Shimomura, *Thin Solid Films*, **121**, L89-L91(1984).
 30. 渡邊均, 奥山健二, 小澤裕, 平林潔, 下村政嗣, 國武豊喜, 安岡則武, 日本化學會誌, 550 (1987).
 31. A. Wlodawer, J. P. Segrest, B. H. Chung, R. Chiovetti, Jr., and J. N. Weinstein, *FEBS Lett.*, **104**, 231(1979).
 32. J. P. Segrest, *Chem. Phys. Lipids*, **18**, 7(1977).
 33. A. D. Bangham and R. W. Horne, *J. Mol. Biol.*, **8**, 660(1964).
 34. T. M. Forte, A. V. Nichols, E. L. Gong, S. Lux, and R. I. Levy, *Biochim. Biophys. Acta*, **248**, 381(1971).
 35. K. Inoue, K. Suzuki, and S. Nojima, *J. Biochem.*, **81**, 1097(1977).
 36. A. R. Tall, D. M. Small, R. J. Deckelbaum, and G. C. Shipley, *J. Biol. Chem.*, **252**, 4701

- (1977).
37. T. Kunitake and S. Yamada, *Polymer Bull.*, **1**, 35(1978).
 38. N. Nakashima, S. Asakuma, J. -M. Kim, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1709(1984).
 39. N. Nakashima, S. Asakuma, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 509(1985).
 40. H. Ihara, T. Ide, O. Hotta, H. Uchio, C. Hirayama, and K. Yamada, *Polym. J.*, **18**, 463(1986).
 41. I. W. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977 (1987).
 42. M. Takada, T. Yuzuriha, K. Katayama, K. Zwamoto, and J. Sunamoto, *Biochem. Biophys. Acta*, **802**, 237(1984).
 43. Y. Okahata, G. Nakamura, and H. Noguchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **11**, 1317(1987).
 44. 東信行, 國武豊喜, 膜, **10**, 138(1985).
 45. 東信行, エネルギー・資源, **8**, 234(1987).
 46. P. A. Tasker, and L. Skler, *J. Cryst. Mol. Stru.*, **5**, 529(1975).
 47. T. Ito, M. Kato, and H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2634(1984).
 48. T. Kunitake, Y. Ishikawa, and J. -M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 投稿中.
 49. N. Nakashima and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1577(1983).
 50. N. Nakashima, N. Kimizuka, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1817(1985).
 51. T. Kunitake, *New Journal of Chemistry*, **11**, 141(1987).
 52. T. Kunitake, M. Nagai, H. Yanagi, K. Takarabe, and N. Nakashima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A21** (8&9), 1237 (1984).
 53. H. Ringsdorf, K. Dorn, 小林四郎訳, <化学増刊 98>「人工細胞へのアプローチ」, 國武, 田伏, 土田編, 化学同人 (1983), p. 153.
 54. J. H. Fendler and P. Tundo, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 3 (1984).
 55. N. Nakashima, M. Kunitake, T. Kunitake, S. Tone, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **18**, 1515(1985).
 56. R. Elbert, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4134(1985).
 57. M. Shimomura and T. Kunitake, *Polym. J.*, **16**, 187(1984).
 58. N. Higashi, and T. Kunitake, *Polym. J.*, **16**, 583(1984).
 59. T. Kunitake, N. Higashi, and T. Kajiyama, *Chem. Lett.*, 717(1984).
 60. N. Nakashima, R. Ando, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1577(1983).
 61. T. Kunitake, M. Shimomura, T. Kajiyama, A. Harada, K. Okuyama, and M. Takayanagi, *Thin Solid Films*, **121**, L89(1984).