

유기색소분자와 고분자전해질 사이의 상호작용 효과에 관한 구조론적
연구(II). Methylene Blue 및 Acridine Orange의
Chondroitin Sulfate와의 상호작용

朴鍾會[†] · 朴茂淳* · 李 弘**
[†]충남대학교 이과대학 화학과
*순천향대학 화학과
**원광대학교 문리과대학 화학과
(1986. 10. 31 접수)

Structural Studies upon the Interactive Effects between Organic
Dyestuffs and Polyelectrolytes(II). The Interaction of Methylene
Blue and Acridine Orange with Chondroitin Sulfate

Chong Hoe Park[†], Moo Soon Park*, and Hong Lee**

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 300-31, Korea

*Department of Chemistry, Soonchunhyang University, Onyang 330-62, Korea

**Department of Chemistry, Wongsang University, Iry 510, Korea

(Received October 31, 1986)

요 약. 고분자전해질인 Chondroitin sulfate A(CSA) 및 Chondroitin sulfate C(CSC) 존재하에서 methylene blue(MB) 및 acridine orange(AO)의 metachromasy 현상에 관하여 각각 분광학적 방법으로 연구하였다. P/D 값의 변화에 따르는 meta-band의 특성적 변화를 stacking 이론에 의하여 설명하였으며, stacking 효과의 정량적 고찰에 의하여 고분자의 반복단위당 결합하는 색소분자의 수를 계산한 결과 MB가 AO보다 강한 stacking 효과를 나타냄이 발견되었다. CSA의 안정한 형태의 골격구조와 dimension을 발견하고 평면 방향색소의 free dimer의 모형을 근거로 CSA의 골격표면에 결합한 색소분자의 stacking 모형과 dimension을 제안하였다.

ABSTRACT. Spectroscopic studies have been carried out on the metachromatic behavior of methylene blue(MB) and acridine orange(AO) in the presence of chondroitin sulfate A(CSA) and chondroitin sulfate C(CSC). The characteristic changes of the meta-band with the changes of P/D value are discussed in terms of the stacking theory. Quantitative studies on the stacking effect are made to calculate the number of bound molecules of dye per unit molecule of the polyanion. The result shows that MB has stronger stacking effect than AO. A stacking model and the dimension of the bound dyes on the surface of the polyanion are proposed, on the basis of the dimer model of planar aromatic dyes and the most stable conformation of the CSA chain. The model is found to be reasonable in accordance with the experimental results.

서 론

MB와 AO는 수용액에서 metachromasia(meta-

현상)를 잘 나타내는 전형적인 metachromatic dye로서 알려져 있으며, 이들이 나타내는 meta-현상은 두 가지로 대별된다. 하나는 순수한 수

용액에서의 경우로서 이때에는 그들의 흡수 spectra가 농도변화에 따라 큰 변화를 일으키며, 즉 농도증가에 따라 장파장쪽의 α -band의 흡수가 감소하는 동시에 단파장쪽의 β -band의 흡수가 증가한다. 이러한 현상은 색소분자들의 분자 회합에 기인하며, α -band는 monomer의, β -band는 dimer의 흡수에 각각 해당하는 것으로 알려져 있다. 또 하나는 전해질고분자 존재하에서 나타나는 현상으로서 이때에는 특정한 P/D(고분자의 단위분자의 농도/색소분자의 농도) 값에서 색소분자의 특성적 흡수대인 α -및 β -band의 흡수가 다같이 감소하는 반면 그들보다 훨씬 단파장위치에 meta-band로서 알려져 있는 새로운 흡수대가 발생한다. 이 현상은 고분자 사슬의 음이온 자리에 결합한 색소분자(bound dye)들의 다분자 회합효과에 기인하는 것으로 설명된다. 위의 두 가지 meta-현상의 각각에 관하여 현재까지 수많은 연구가 이루어져 왔으며, 그들 문헌들은 박등의 전보들^{1~5}에 자세히 소개된 바 있다. 현재까지의 연구에 의하면 수용액에서의 색소분자의 회합요인에는 그들의 소수성(hydrophobic)과 물의 구조성이 크게 작용함이 발견되었고, 또 Ballard와 Park⁶에 의하여 MB나 AO와 같은 평면방향색소들이 희박용액에서 형성하는 dimer의 입체구조와 dimension이 해명된 바 있다.

본 연구는 전보⁵에 이은 고분자 전해질 존재하에서의 MB 및 AO의 meta-현상에 관한 구조론적 연구의 계속으로 수행한 것이며, 전보⁵에서는 MB와 AO의 polyvinylsulfate(PVS) 및 polystyrenesulfonate(PSS)와의 상호작용으로 나타내는 meta-band의 특성을 Bradley와 Wolf⁷의 stacking 이론에 입각하여 고찰한 동시에 vinyl 사슬 표면에 결합한 색소분자들의 stacking 모형과 dimension을 제안하였다.

본 연구는 MB와 AO가 vinyl사슬과는 종류가 다른 고분자 전해질인 CSA 및 CSC의 음이온자리에 결합하여 나타내는 meta-현상에 관하여 첫째로는 stacking 효과를 정량적으로 고찰하고, 둘째로는 구조론적 고찰을 통하여 이 계의 stacking 모형과 dimension을 해명해 보고자 수행한 것

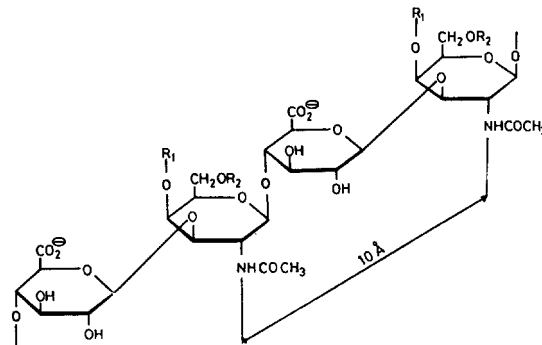


Fig. 1. The structure of chondroitin sulfate A(CSA) ($R_1=SO_3H$, $R_2=H$) and chondroitin sulfate C(CSC) ($R_1=H$, $R_2=SO_3H$).

이다.

Fig. 1은 CSA 및 CSC의 구조를 나타낸 것이다.

실 험

1. 흡수 spectra의 측정

Beckman 5260형 및 Pye Unicam SP 1800형 기록분광광도계를 각각의 목적에 따라 사용하였으며, 여러가지 P/D값의 용액조제 및 기타방법은 전보⁵에 준한다.

2. 시료 및 용매

MB, AO 및 물의 정제방법은 전보⁵와 같다. CSA 및 CSC는 Sigma사의 제품인 Na-염을 정제없이 사용하였다.

3. 고분자 전해질의 골격구조의 여러가지 형태(Conformation) 및 그들 표면에서의 색소분자의 stacking에 관한 구조론적 검토에는 Koch-Light Lab. Ltd. 사제의 Stainless Dreiding Streomodel과 Å scale을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. Meta-band의 특성

Fig. 2는 복합수용액 MB-CSA계의 P/D값 변화에 따르는 흡수 spectra의 변화를 나타낸 것이며, 이때 MB의 고정농도는 $4.0 \times 10^{-6}M$ 이다. 이 그림에 의하면 이 계의 meta-band는 565nm

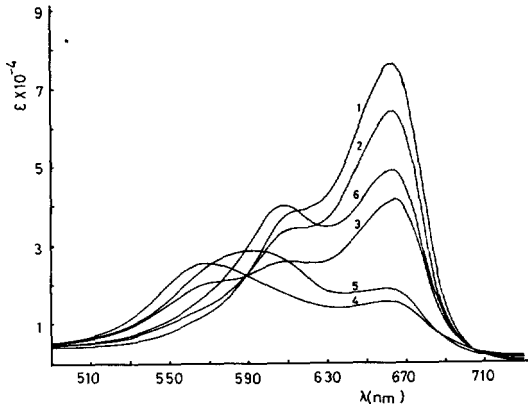


Fig. 2. Absorption spectra of MB-CSA system at various P/D values. (temp=20°C, [MB]=4.0×10⁻⁶M) P/D;(1) 0, (2) 0.2, (3) 0.5, (4) 2.0, (5) 20, (6) 500.

부근에 peak를 가지며, α- 및 β-band의 흡수가 최소인 동시에 meta-band의 흡수가 최대인 조건은 P/D=2 근처이다. 이 결과는 전보⁵의 MB-PVS 및 MB-PSS 계의 것과 유사하며, 따라서 stacking 이론에 입각한 동일한 설명이 적용된다. 즉 P/D<2 범위에서의 변화는 고분자-색소 착물의 농도변화에 따른 것이며, P/D>2 범위에서의 고분자 전해질의 농도증가에 따르는 변화는 음이온자리의 과잉으로 인한 bound dye들의 재분포에 기인하는 stacking 효과의 감소현상이라고 간주된다.

Fig. 3은 AO-CSA 계에 대한 같은 내용의 실험결과이다. 이 경우에도 meta-band의 최대흡광도는 P/D=2 부근에서이다. 그러나 Fig. 2를 Fig. 3과 비교하면 AO의 meta-band의 α-band로부터의 단파장이동폭(약 36 nm)이 MB의 경우(약 98nm) 보다 매우 작다. 이 사실은 AO가 MB보다 작은 stacking 효과를 나타내는 것으로 추정되며, vinyl 사슬에 있어서의 결과⁶와 잘 일치한다.

CSC 존재하에서의 MB 및 AO의 meta-현상에 관한 실험 결과는 CSA의 경우인 Fig. 2 및 Fig. 3과 실험적 오차범위내에서 일치함이 발견되었다. 이 이유는 CSA와 CSC는 반복단위내의 두 가지 음이온군의 상대적 위치가 상이할뿐 고

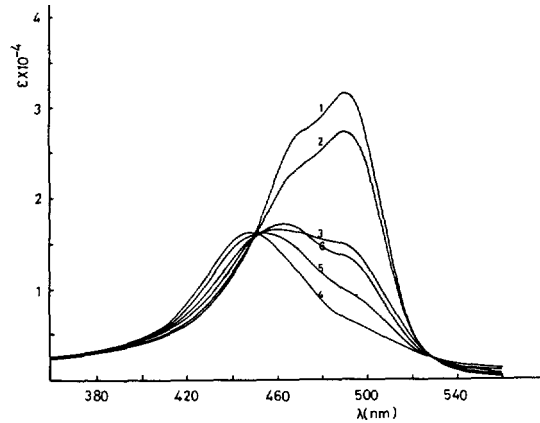
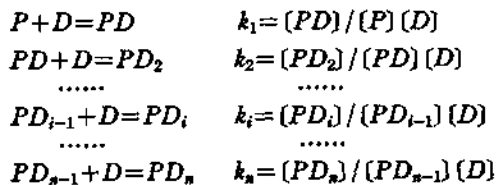


Fig. 3. Absorption spectra of AO-CSA system at various P/D values. (temp. =20°C, [AO]=2.0×10⁻⁵M) P/D;(1) 0, (2) 0.1, (3) 0.3, (4) 2.0 (5) 100.

분자의 골격구조상 여러가지 조건이 동일하기 때문이며, 따라서 bound dye들의 stacking 효과에 영향을 줄 수 있는 상이한 인자가 없기 때문으로 여겨진다.

2. Stacking 효과의 정량적 고찰

Cundall 등⁸은 최근의 연구에서 고분자 전해질의 carboxyl 기와 sulfate 기의 색소양이온에 대한 친화력을 비교한 결과 이것들을 각각 한가지만 가지고 있는 고분자 전해질들의 비교에서는 sulfate 기가 carboxyl 기 보다 친화력이 크나, 한 반복단위내에 두 가지를 다같이 가지고 있는 고분자 전해질의 경우에는 두가지 기의 색소와의 친화력이 동등하다는 것을 발견하였다. CSA는 후자에 속하며, 따라서 CSA의 한 반복단위내의 두가지 음이온군의 MB와 AO에 대한 친화력은 동등하다고 가정할 수 있다. 이러한 사실의 고려하에 CSA에 대한 MB 및 AO의 단계적 결합 반응



의 다중평형을 Klotz 등⁹의 식에 의하여 고찰해 보았다. 이식은

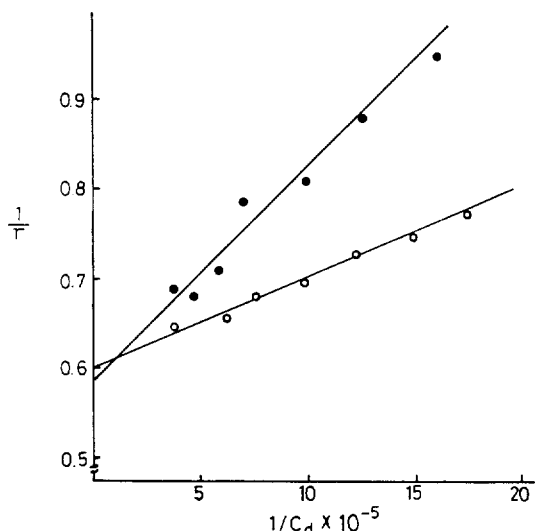


Fig. 4. The Klotz plots for the MB-CSA, —●—●—, and the AO-CSA systems, —○—○—○—.

$$1/r = \frac{1}{nK C_d} + \frac{1}{n}$$

로 표시될 수 있으며, 여기서 r 은 bound dye와 반복단위의 몰비율, n 은 반복단위당의 bound dye의 분자수, K 는

$$k_i = k(n - (i - 1)) / i$$

로 표시되는 상수로서 실질적인 결합상수들의 의미하며, C_d 는 free dye의 농도로서 Westphal¹⁰의 방법으로 monomer band 또는 meta-band의 흡수 data로부터 계산될 수 있다. 위 식에 의하면 $1/r$ 의 $1/C_d$ 에 대한 plot에 있어서의 실험 직선의 기울기로부터 $1/nK$ 이, 또 절편으로부터 $1/n$ 이 각각 얻어질 수 있으며, 따라서 n 과 K 값이 동시에 계산될 수 있다. 위의 방법에 의하여 계산한 data로부터 얻은 MB-CSA 및 AO-CSA 계에 있어서의 Klotz plot의 결과를 Fig. 4에 각각 표시했으며, 이들 실험직선의 기울기와 절편으로부터 얻은 K 와 n 의 계산결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1의 결과에 의하면 CSA에 대하여 MB가 AO보다 큰 결합력을 가지는 동시에 반복단위당 결합 분자의 수도 많다. 이 사실은 MB가 AO보다 큰 stacking 효과를 나타냄을 의미하며,

Table 1. The number of bound dye molecules per repeating unit of polymer, n , and the binding constant, K , for MB-CSA and AO-CSA systems

System	n	K
MB-CSA	1.71	2.4×10^6
AO-CSA	1.65	6.2×10^5

앞에서의 meta-band의 특성에 의한 해석 결과와 일치한다. CSA의 반복단위는 두개의 음이온자리를 가지고 있으므로 완전 stacking의 경우 $n=2$ 가 된다. 따라서 MB-CSA계의 $n=1.71$ 은 85.5%, 그리고 AO-CSA계의 $n=1.65$ 은 82.5%의 부분 stacking을 각각하고 있음을 의미한다.

3. Meta 현상의 구조론적 고찰

Fig. 1에 표시한 바와 같이 CSA의 반복단위는 galactose 고리와 glucose 고리의 ether 결합으로 되어 있으나, 고분자 전체의 골격구조는 외관상 heterocyclohexane 고리의 ether 결합의 연장이라고 간주된다. -O-결합은 약 105° 의 각도이며 자유회전이 용이한 것이므로 CSA의 전체적 골격은 extended 형과 나선형을 포함하는 다양한 형태들의 분포로 이루어질 것이 예상된다.

음이온군사이에 정전기적 반발력과 모든 기능군의 입체효과 등의 고려하에 Dreiding model에 의하여 면밀한 검토를 한 결과 안정성이 가장 큰 형태로서 의자형의 cyclohexane 고리의 적도 방향에 결합한 carboxyl기와 sulfate기의 두가지 음이온군이 서로 180° 의 반대방향에 위치하는 di-isotactic extended 형 임이 밝혀졌다. 이 경우 동일 종류의 음이온군들은 동일방향에 위치하게 되며, 자리사이의 거리는 약 7.8\AA 이 된다.

Pal과 Schubert¹¹는 일찌기 MB-CSA 계에 있어서의 MB의 stacking 모형을 제안한 바 있으나, 이들의 모형은 안정한 골격구조의 검토나 stacking dimension에 관한 이론적 배경이 결여된 매우 정성적인 추정에 불과하였다. 박동⁵은 전보에서 vinyl 사슬표면에 있어서의 MB의 안정한 stacking 모형을 제안함에 있어서 Ballard와 Park⁶의 색소 dimer의 구조와 dimension이 보존된다고 주장하였으며, 그들은 이 stacking 모형에 의하여 Shirai 등¹²의 음이온자리당의 색

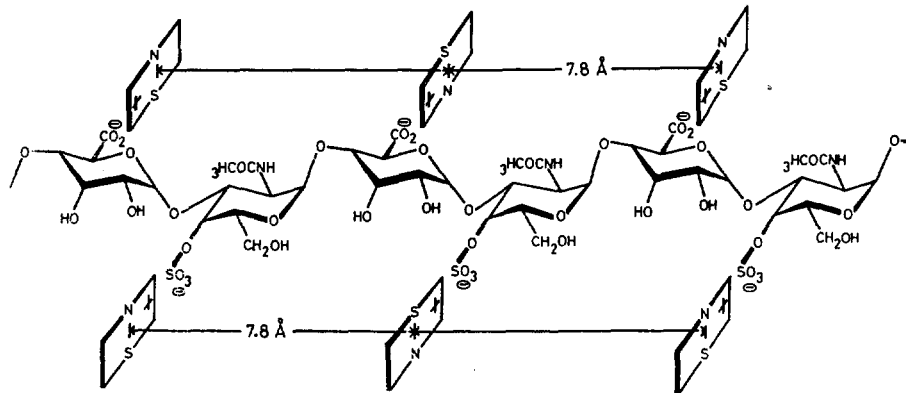


Fig. 5. Suggested stacking model for the MB-CSA complex with di-isotactic conformation.

소분자수의 계산결과와 Miura와 Kubota¹³의 중합도에 따르는 meta-band의 특성에 관한 실험 결과를 잘 설명한 바 있다.

Ballard와 Park⁶이 제안한 바 있는 평면방향색소가 수용액내에서 형성하는 dimer의 모형은 dipole이 역방향으로 배향하고 분자사이의 거리가 7.5Å인 sandwich형으로 되어있다. 이 7.5Å은 앞에서 해명한 바 있는 가장 안정한 형태의 CSA의 구조에 있어서의 음이온자리의 간격인 7.8Å과 거의 일치하는 dimension이다. 따라서 CSA의 골격표면에서 형성되는 색소분자들의 stacking은 이 dimer의 구조와 dimension이 보존된 상태에서 이루어진다는 것은 매우 합리적인 동시에 구조적으로도 안정성이 높을 것으로 추정된다. 이러한 관점에서 고안한 MB-CSA계에 있어서의 stacking모형을 Fig. 5에 표시하였으며, 여기에 나타난 바와 같이 stacking에 참여한 색소분자들은 dipole이 7.8Å의 간격을 가지고 서로 역방향으로 배향하게 된다.

결과적으로 CSA의 골격표면에 색소분자가 stacking하는 전체적 모형은 고분자 골격의 여러가지 형태들의 분포상태에 따라 결정될 것이며, 각 형태들에 있어서의 부분 stacking은 그들 형태가 extended형이건 나선형이건 동일방향에 위치하는 음이온자리의 수가 많음과 동시에 자리간격이 7.5Å에 가까우면 큰 stacking효과를 나타낼 것이라고 예상된다. 이러한 관점에

서 앞의 절에서 얻은 MB-CSA계에 있어서의 $n=1.71$ 및 AO-CSA계에 있어서의 $n=1.65$ 의 값은 Fig. 5의 stacking모형을 기초로 한 구조론적 고찰결과와 잘 일치하는 매우 합리적인 값이라고 생각된다.

감 사

본 연구는 1985년도 문교부 기초과학 특성화 분야 연구 조성비에 의하여 수행되었으며 당국에 사의를 표한다. 또 본연구의 모든 실험, 전자계산 및 원고교정에 수고한 박희억씨에게 감사한다.

인 용 문 헌

1. 朴鍾會 의, 충남대학교 화학분광학연구소 연구논문집, 1, 5 (1980).
2. C. H. Park, H. A. Park, Y. I. Kim and S. S. Yun, *Thermochimica Acta*, 80, 131 (1984).
3. 朴鍾會 의, 충남대학교 화학분광학연구소 연구논문집, 4, 5 (1983).
4. 朴鍾會 의, 충남대학교 물리·화학연구소 연구논문집, 5, 5 (1984).
5. C. H. Park, D. H. Shin, S. S. Yun, M. S. Park and H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 29(3) 289 (1986).
6. R. E. Ballard and C. H. Park, *J. Chem. Soc.*, (A), 1340 (1970).

7. D. F. Bradley and M. K. Wolf, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **45**, 944 (1959).
8. R. B. Cundall, J. B. Lawton and D. Murray, *Makromol. Chem.* **180**, 383 (1979).
9. I. M. Klotz, F. M. Walker and R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
10. U. Westphal, B. D. Ashley and G. L. Selden, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5135 (1958).
11. M. K. Pal and M. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1821 (1963).
12. M. Shirai, Y. Murakami and M. Tanaka, *Makromol. Chem.*, **178**, 2141 (1977).
13. M. Miura and Y. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 466 (1967).