

## Sodium Dodecyl Sulfate 존재하에서 Thionine의 흡수 및 형광분광학적 성질

姜贊寬 · 朴鍾會 · 尹民重\*

충남대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 7. 1 접수)

## Absorption and Fluorescence Spectroscopic Behavior of Thionine in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate

Seong Gwan Kang, Chong Hoe Park, and Minjoong Yoon\*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received July 1, 1994)

**요 약.** Sodium dodecyl sulfate(SDS) 존재하에서 유기색소인 thionine(TH)의 흡수 및 형광분광학적 성질을 조사 연구하였다. SDS 농도 증가에 따라 측정된 흡수 및 형광스펙트럼의 변화들로부터 i) TH-SDS 착화합물의 회합체 형성, ii) TH-SDS 회합체내의 색소분자의 stacking 과정, iii) dye-rich induced micelles의 형성에 의한 stacking의 파괴 및 iv) SDS 미셀의 표면에 TH의 재분포과정 등으로 설명하였다.

**ABSTRACT.** The absorption and fluorescence spectroscopic studies on the interaction between thionine (TH) and sodium dodecyl sulfate (SDS) have been carried out. The absorption and fluorescence spectral changes of TH with the changes of concentration of SDS are interpreted in terms of i) the aggregation of TH-SDS complex, ii) the stacking process of dye molecules by the association of the TH-SDS complex, iii) breakdown of the stacking due to the formation of dye-rich induced micelles, iv) redistribution of dye molecules in the surface of SDS micelles.

### 서 론

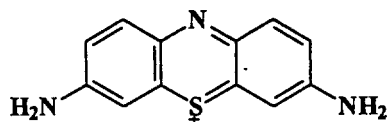
Thionine(TH)을 비롯한 여러가지 양이온 색소분자들은 묽은 수용액에서 그 농도변화에 따라 분광학적으로 metachromasy 현상(meta-현상)을 나타낸다는 사실이 잘 알려져 왔다<sup>1-4</sup>. 이러한 meta-현상은 색소분자(meta-색소)들의 회합현상에 기인하는 것으로서 일찌기 meta-색소의 회합력 및 회합체의 구조<sup>5</sup> 그리고 열역학적 성질<sup>6</sup> 등이 주로 연구되었다. 최근에 와서는 이러한 meta-색소의 회합현상에 대한 연구가 고분자 전해질<sup>7,8</sup>이나 생분학적 고분자<sup>9</sup> 존재 하에서도 활발히 진행되고 있다. 고분자 전해질의 첨가농도에 따르는 meta-색소의 흡수스펙트럼의 특성적 변화현상은 색소분자의 단위체 및 이합체의 흡수에 각각 기인하는  $\alpha$ - 및  $\beta$ -band의 흡광도는 다같이 감소하는 동시에 이들의 흡수파장보다 훨씬

단파장 위치에 meta-band로 알려진 새로운 흡수대가 나타난다는 사실이다. 이러한 현상은 고분자 사슬의 여러 반복적 위치에 존재하는 이온성 작용기와 정전기적으로 결합되어 있는 색소분자들 사이의 다분자 회합효과에 기인하는 것으로 알려져 있다. 또 meta-band는 이들 색소분자가 고분자 골격에 stacking 구조로 배열됨으로써 나타나는 분광학적 현상으로도 설명되고 있다<sup>7,8,10</sup>.

또한 이 색소분자들의 흡수스펙트럼은 음이온 계면활성제의 첨가에 따라 고분자 전해질 존재하에서의 경우와 유사한 변화도 발견되고 있으며 이 현상 역시 음이온 계면활성제와 양이온 색소분자 사이의 정전기적 상호작용 결과 형성된 착화합물에 의한 분자회합에 기인하는 것으로 알려져 왔다<sup>2,3,9,11</sup>. 특히 임계미셀농도(cmc) 정도의 계면활성제 농도조건에서

색소분자들이 나타내는 분광학적 특성은 (1) 계면활성제의 용액내에서 미셀형성과정을 추정하는 probe로써<sup>12</sup>, (2) cmc 또는 미셀의 aggregation 수 등을 측정하는 probe로써<sup>13-16</sup>, (3) 염색체와 같은 생물학적 계층 모방하는 model membrane계로써<sup>17-20</sup>, (4) 좋은 lasing system을 발견하기 위한 광물리적 대상계로써<sup>20,21</sup> 중요한 연구의 대상이 되고 있다. 이와 관련하여 이미 박<sup>11</sup> 등은 sodium dodecyl sulfate (SDS) 존재하에서 methylene blue(MB) 및 acridine orange(AO)의 흡수분광학적 성질을 연구하였고, Deumie 등<sup>24</sup>은 역시 SDS 존재하에서 rhodamine 유도체들의 흡수 및 형광분광학적 성질을 조사 연구함으로써 색소-SDS 상호작용과 색소분자의 회합현상에 관한 정성적인 모델 등을 제시하였다. 또한 색소분자의 회합과정<sup>22</sup> 뿐만 아니라 dye-rich induced micelle(drim)의 생성<sup>21,23</sup>에 관한 연구도 진행되고 있다. 그럼에도 불구하고 넓은 농도 범위의 계면활성제 존재하에서는 계면활성제-색소분자의 상호작용 및 색소분자의 회합현상에 관한 구조론적 또는 기구론적 규명이 아직도 더 많이 요청되고 있으므로 다양한 색소분자들을 이용하여 보다 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 이들 MB와 AO 및 rhodamine 유도체를 비롯한 여러 색소들과 다른 구조를 갖고 있는 meta-색소중 하나인 TH 분자를 사용하여 넓은 SDS 농도범위에서 TH 분자의 회합현상 등을 흡수 및 형광분광학적 방법으로 연구하였다. 그 결과로서 TH-SDS계에 대한 회합모델을 제시하고자 하였다.



Thionine (TH)

## 실 험

**시 약.** 모든 유기색소분자의 정제는 전보<sup>5-8</sup>의 방법에 의하여 실행하였으며, SDS는 Sigma사 제품을 에탄올로 2회 재결정하여 사용하였다. 물은 탈이온한 후 소량의  $\text{KMnO}_4$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여 2회

더 증류하여 사용하였다.

**용액의 조제.** 모든 색소분자의 저장용액은 각각  $1.0 \times 10^{-3} M$ 로, SDS의 저장용액은  $5.0 \times 10^{-2} M$ 로 조제하여 암소에 저장한 다음, 각각의 사용목적에 따라 점차 희석시켜 사용하였다. 모든 색소의 저장용액 및 D-S(색소-계면활성제) 용액들은 용액 조제 후 흡광도의 변화 유무를 확인한 후 사용하였다.

**스펙트럼의 측정.** 흡수스펙트럼의 측정은 Beckman UV 5260형 기록분광광도계를 사용하였으며, 여기에 0.1~1cm의 matched quartz cell을 사용하였다. 형광스펙트럼은 rhodamine B를 quantum counter로 사용하여 corrected spectrum을 얻을 수 있는 SLM-AMINCO 4800 형광분광광도계를 이용하여 측정하였으며, 4 nm의 excitation slit을 사용하였다. 색소-SDS계의 형광스펙트럼 측정시 여기파장(excitation wavelength)은 흡수스펙트럼에서 발견된 등흡광점을 이용하였다.

## 결과 및 고찰

**흡수스펙트럼의 변화.** Fig. 1은  $[\text{TH}] = 1.0 \times 10^{-5} M$ 의 수용액에 여러가지 농도의 SDS를 첨가하였을 때 나타내는 TH의 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에 나타난 바에 의하면 SDS의 농도 증가에 따라 다음과 같은 세 가지의 특성적 변화가 발견된다. 즉,

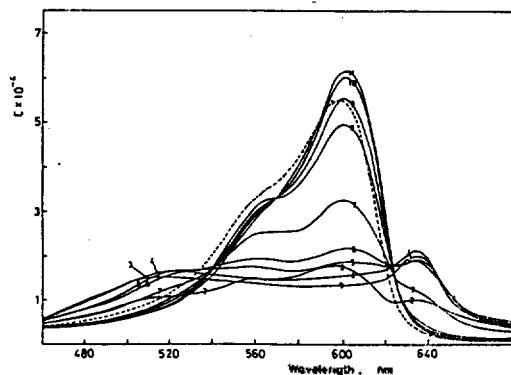


Fig. 1. The absorption spectra of thionine ( $1.0 \times 10^{-5} M$ ) as a function of concentration of sodium dodecyl sulfate. Concentration of SDS (mM), 1; 0.0, 2; 0.2, 3; 3.0, 4; 5.0, 5; 6.0, 6; 6.5, 7; 7.5, 8; 8.0, 9; 9.0, 10; 10.0, 11; 15.0.

(1) SDS의 농도가 5.0 mM이 될 때까지는 TH의 단위체 흡수에 해당하는  $\alpha$ - 및 이합체의 흡수에 해당하는  $\beta$ -band의 흡수가 다같이 점차 감소하는 동시에 그것들과 대응하여 514 nm의 최대흡수파장 ( $\lambda_{\max}$ )을 갖는 이른바 meta-band와 635 nm에  $\lambda_{\max}$ 를 가지는 J-band의 흡수는 서서히 증가하고 있으며, 이들 meta- 및 J-band는 5.0 mM에 이르러 최대의 흡광도를 나타낸다.

(2) SDS의 농도를 계속 증가시키면 이들 meta- 및 J-band의 흡수는 점차 감소하고, [SDS]=7.8 mM에 이르면 이들 흡수대는 소멸하는 동시에  $\alpha$ - 및  $\beta$ -band의 흡수는 [TH]= $1.0 \times 10^{-5} M$  용액의 흡광도까지 증가된다.

(3) SDS의 농도를 7.8 mM 이상으로 계속 증가시키면 TH의  $\alpha$ -band의 흡광도는 [TH]= $1.0 \times 10^{-5} M$  용액의 그것보다도 더 증가한 상태에서 일정하게 된다.

이상의 S/D(SDS의 농도/TH 색소의 농도) 변화 또는 SDS 농도변화에 따르는 TH의 흡수스펙트럼의 변화를 자세히 검토하기 위하여 TH 분자가 나타내는  $\alpha$ -, meta- 및 J-band의 몰흡광계수( $\epsilon_{\max}$ )를 SDS의 농도에 대하여 도시하여 Fig. 2로 나타내었다. 이 변화현상을 자세히 고찰하면 다음과 같다.

[SDS]=5.0 mM(S/D=500)까지의 흡수스펙트럼은 SDS가 첨가됨에 따라 TH의  $\alpha$ - 및  $\beta$ -band의 흡광도는 감소하고 meta-band(514 nm) 및 J-band(635 nm)의 흡광도는 증가한다. 이러한 현상은 수용액속에 존재하는 TH<sup>+</sup> 분자와 SDS<sup>-</sup>와의 정전기적 상호작용에 의해 TH-SDS 착화합물의 형성<sup>2,11,23(2)</sup>을 의미하며, 또 514 nm에 새로운 흡수대가 발견되는 것으로 보아 이 흡수대는 곧 TH-SDS간의 다분자 회합체 형성에 기인하여 나타나는 것이라고 판단된다. 이러한 결과는 소량의 SDS가 첨가됨에 따라 약간의 침전물이 발견되는 것으로도 알 수 있으며, 이 TH 분자와 구조적으로 매우 유사한 MB 및 AO에 비해 TH의 경우는 그 회합효과가 상대적으로 작고<sup>4</sup> 또 형성된 침전물을 제거한 후의 전체적인 흡광도의 변화는 MB 및 AO의 경우<sup>11</sup>에 비해 매우 작게 관측되었다. 이와 같은 결과들은 meta-색소 뿐만 아니라 cyanine계<sup>23</sup> 화합물 및 rhodamine 유도체<sup>24</sup>와 SDS의 상호작용에 대한 결과들과 유사하므로 TH-

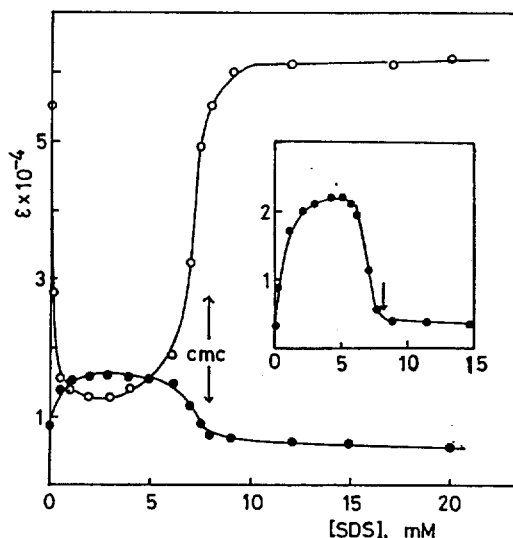


Fig. 2. Changes of the  $\epsilon_{\max}$  of thionine with various concentrations of sodium dodecyl sulfate. —○—○—;  $\alpha$ -band (598 nm), —●—●—; meta-band (514 nm), inset; J-band (635 nm).

SDS 다분자 회합체가 형성된다는 사실을 입증하는 것이라고 사료된다.

한편 단파장(514 nm)에서 발견되는 흡수대는 전술한 바와 같이 고분자 전해질과 색소분자와의 상호작용 결과 고분자의 반복된 음이온 자리에 결합한 색소분자들의 회합효과<sup>7,8</sup>와 유사하게 설명될 수 있다. 고분자 전해질 존재하에서 발견되는 이 흡수대의 근원에 관해서 Bradley 등<sup>27</sup>은 stacking 이론을 제창하여 고분자 표면에 결합되어 있는 색소(bound dye) 분자들의 배열상태가 stack를 형성하고 있기 때문이라고 주장한 바 있다. 이러한 stack 설은 전이쌍극자 모멘트의 상호작용으로 설명하는 분광학적 Exciton 이론<sup>28</sup>이나 그 후에 발표된 다분자 회합체의 흡수를 설명하는 hypochromism 이론<sup>29</sup>과도 잘 일치한다. 따라서 계면활성제인 SDS 존재하에서 발견되는 514 nm의 흡수대는 고분자 전해질의 경우를 그대로 적용시킬 수 있을 것으로 판단되며, 색소분자의 배열 구조 역시 미셀 형성전의 SDS 분자들의 표면에 stack 형태로 결합(bound)되어 있을 것으로 사료된다. 결국 이 영역에서 발견된 meta-band에 대한 TH 분자의 구조적 모델(stacking 형태와 dimension)은 박<sup>7,8</sup>이 제안한 고분자계의 모델에

그대로 적용될 수 있을 것으로 기대되므로, TH-SDS계에서만 관측되는 흡수스펙트럼의 변화 역시 새로운 TH 분자의 meta-현상이라고 판단된다.

[SDS]=7.8 mM(또는  $5.0 < [\text{SDS}] < 7.8 \text{ mM}$  영역)까지의 흡수스펙트럼은 meta- 및 J-band의 흡광도는 점차 감소하며, TH 분자의  $\alpha$ -band의 흡광도는 점차 증가하고 있다. 이러한 meta- 및 J-band의 소멸현상은 TH-SDS 다분자 회합체내에서 TH 분자들의 stacking이 감퇴되는 과정을 나타내는 것이라고 사료된다. 이때 SDS의 농도는 계속 증가하고 있으므로 SDS 자체의 회합현상이 증진될 것으로 기대되지만, 반면 농도가 일정한  $\text{TH}^+$  이온이 결합할 수 있는 음이온 자리가 파인으로 존재하기 때문에 stacking에 참여하였던 TH 분자들이 용액내에서 재분포되는 현상이 더 우세할 것으로 예상할 수 있다. 그 결과 stacking 효과는 감퇴되고, TH 분자는 SDS와 부분 stacking 상태 또는 bound dimer나 bound monomer 상태로 존재할 것으로 기대된다. 또 SDS 농도가 7.8 mM 부근에서의 흡수스펙트럼은 meta- 및 J-band가 완전히 소멸하는 동시에  $\alpha$ -band의 흡광도는 거의 일정해지려는 경향을 보임으로써, 하나의 변곡점을 나타낸다(Fig. 2). 이와 같은 흡수스펙트럼의 돌연한 변화는 낮은 농도의 SDS 영역에서 형성된 TH-SDS 착화합물의 회합체내에서 색소분자의 배열구조가 stacking 형성에 용이한 구조로부터 다른 형태의 배열구조로 변환되기 때문으로 판단할 수 있다. 또한 위와 같은 변화과정은 색소-계면활성제계의 여러가지 물리화학적 성질들 중 SDS가 미셀을 형성하는 요인이 지배적일 것이므로 이 영역에서 발견된 변곡점은 TH-SDS계의 cmc임이 분명하다. 여기서 순수한 SDS의 cmc는  $8.1 \text{ mM}^{20}$ 이며, Fig. 2에서 발견된 TH-SDS계의 cmc는 이보다 약간 낮은  $7.8 \text{ mM}$ 이다. 색소-계면활성제계의 cmc가 순수한 SDS의 그것보다 낮은 값을 갖는다는 사실은 다른 연구자들, 즉 Mukerjee 등<sup>2</sup>은 pinacyanol-SDS계에서, Kusumoto 등<sup>17</sup>은 rhodamine 6G-SDS계에서 박<sup>11</sup> 등은 MB 및 AO-SDS계에서 각각 이러한 사실을 발견한 바 있다. 또 D-S계에서 형성된 일종의 다분자 집합체인 미셀은 drim<sup>21,23</sup>으로 알려져 있으며, drim의 cmc는 순수한 계면활성제의 cmc보다 낮은 값을 가지는 동시에 그 크기도 micelle보다

작다는 사실<sup>2</sup>도 알려져 있다.

또한 SDS의 농도를  $8 \text{ mM}(\text{S/D}=800)$  이상, 즉 SDS의 cmc 이상으로 증가시키면 TH 분자의  $\alpha$ -band의  $\epsilon_{\text{max}}$ 값은 SDS의 농도 증가에 따라 약간 증가하여  $10 \text{ mM}$  이상에서는 TH 분자의  $\epsilon_{\text{max}}$ (Fig. 1의 스펙트럼 ①)보다 큰 값으로 변화하여 일정한 값을 나타내고 있다. 이때  $\text{S/D}=1000$  이상에서의  $\alpha$ -band의  $\epsilon_{\text{max}}$ 는 TH의 순수한 단위체의 계산곡선<sup>5</sup>과 실험적 오차범위에서 일치하고 있음이 발견되었다. 이러한 사실들은 고농도의 SDS 용액내에서 SDS 분자들은 미셀을 형성하고, 또 TH 분자들은 이미 stacking 형태의 구조가 완전히 깨어진 상태에서 각 미셀의 stern 층에 단위체 상태로 하나씩 결합되어 있을 것으로 추론된다. 이러한 결과는 cyanine-SDS계에 대한 Ban 등<sup>21</sup>, Sato 등<sup>23</sup> 및 Humpry-Baker 등<sup>22</sup>의 분광학적 연구결과들로부터 이와 유사한 현상을 발견할 수 있으며, 이들은 색소분자들의 deaggregation에 의한 고정화(immobilization)에 기인한다고 설명하고 있다. 더욱이 이들 연구자들은 SDS 미셀과 더불어 그것들의 표면에 색소분자 하나가 불안정하게 incorporate되어 있는 형태(SDS 미셀에 색소분자가 intercalate되어 있는 구조)들이 공존하고 있다고 주장한 바 있다. 따라서 본 연구에서의 TH 분자 역시 이 SDS 농도조건에서는 free한 단위체 상태 또는 SDS 미셀에 결합되어 있는 구조를 가질 것이 확실하다.

결론적으로 TH-SDS계에서의 흡수 스펙트럼의 변화는 SDS의 농도증가에 따라 TH-SDS 착화합물의 형성, 그들의 분자회합, SDS의 미셀형성에 따른 색소분자의 재분포 현상 등과 같은 일련의 과정을 반영하는 것으로 요약될 수 있다.

한편 Fig. 1의 흡수스펙트럼의 변화양상을 다른 meta-색소들의 결과들과 비교하여 살펴보면 TH-SDS계의 경우 TH의  $\alpha$ -band보다 장파장 위치인 약  $635 \text{ nm}$ 에서 뚜렷한 피이크를 가지는 이른바 J-band로 불리는 흡수대가 나타난다는 사실이다. 이 J-흡수가 다른 D-S계인 MB-SDS, AO-SDS계<sup>11</sup> 및 pyronine G-SDS(data not shown)에서는 뚜렷한 흡수대라기 보다는 희미한 envelope으로 나타나지만, 오로지 TH-SDS계의 경우에서만 발견된 J-band는 다음과 같이 설명된다. TH 분자는 amino

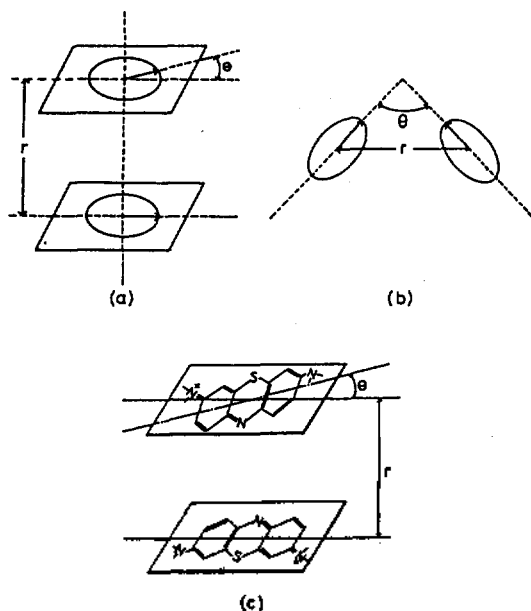


Fig. 3. Schematic representations of simple dimer structures. (a) parallel plane dimer, (b) oblique plane dimer, (c) dimeric model of thionine.

(-NH<sub>2</sub>) 작용기를 갖는 구조적 특성 뿐만 아니라, meta-색소의 회합 요인 중 하나인 물분자와의 수소결합(또는 물의 구조성)에 의한 소수성 상호작용<sup>4,5,7,8</sup> 등을 고려하면 쉽게 해석될 수 있다. 또 이 같은 특성은 hypochromism 이론<sup>29</sup>으로도 설명이 가능하다. 즉 위와 같은 회합요인은 TH 분자의 stacking 배열구조에 어떤 교란이 가해지므로써 hypochromism 이론<sup>29</sup>의 exciton 상호작용항인  $\theta$ (비틀림각)의 값이 크게 변화될 것이다. 따라서 TH 분자의 경우 두 가지 exciton 준위로의 전자전이,  $\Phi_G \rightarrow \Phi_E^+$  및  $\Phi_G \rightarrow \Phi_E^-$ 가 모두 허용되는 band splitting(Fig. 3의 (b) 참조), 즉 전이 쌍극자모멘트의 변화를 유발 시킴으로서 에너지 준위상 단위체가 갖는 에너지준위보다 낮은 에너지 준위로의 전이가 가능하여  $\alpha$ -band 보다 장파장 위치에 가장 뚜렷하게 나타나는 것이라고 생각된다.

**형광스펙트럼의 변화.** Fig. 4는 TH-SDS계([TH] =  $1.0 \times 10^{-5} M$ )에서 SDS의 농도변화에 따르는 형광스펙트럼의 상대적인 세기 및 형광스펙트럼을 도시한 것이다.

이 그림으로부터 TH의 형광강도는 SDS의 농도

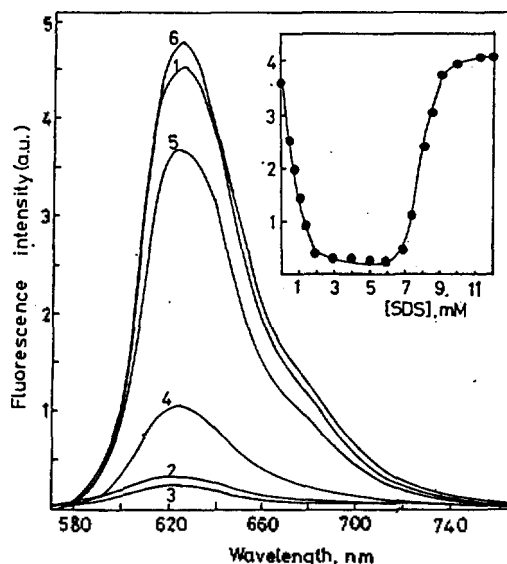


Fig. 4. Fluorescence spectra and the relative intensity profile (inset) of thionine ( $1.0 \times 10^{-5} M$ ) as a function of concentrations of sodium dodecyl sulfate.  $\lambda_{ex} = 555$  nm. Concentration of SDS (mM), 1; 0.0, 2; 2.0, 3; 6.0, 4; 7.0, 5; 8.0, 6; 12.0.

증가에 따라 현저한 변화를 나타내며, 이 변화는 흡수스펙트럼의 변화(Fig. 1)와 비교하면 매우 흡사하다. 즉 [SDS] = 2 mM이 될 때까지는 620 nm에서 최대 형광을 보이는 이른바 TH 단위체에 기인한 형광강도가 급격히 감소함을 볼 수 있다. 그로부터 SDS의 농도가 약 6 mM에 이를 때까지는 매우 서서히 감소하면서, 7 mM 근처부터는 급격한 증가현상을 나타내고 있는 반면에 10 mM 이상에서는 서서히 일정하게 나타나고 있다.

이러한 사실들을 좀더 자세히 살펴보면 우선 [SDS] = 2 mM까지의 형광강도의 감소 즉 소광상태의 요인 중 하나는 형광단(fluorophore)인 TH<sup>+</sup>가 SDS<sup>-</sup>와의 상호작용에 의하여 착화합물을 형성하는 반응에 기인하는 것이며, 다른 하나는 용액내에서 형성된 TH-SDS 착화합물의 분자회합에 기인하는 형광단 분자들의 농도소광현상이라고 생각된다. 따라서 Fig. 4에서 [SDS] = 2 mM까지의 급격한 형광강도의 감소현상은 TH-SDS 착화합물의 형성반응 과정과 생성된 TH-SDS 착화합물의 회합과정을 나타내며, [SDS] = 7 mM 이상의 범위에서 발견되는 형광강도의 급격한 증가 현상은 TH-SDS 분자들의

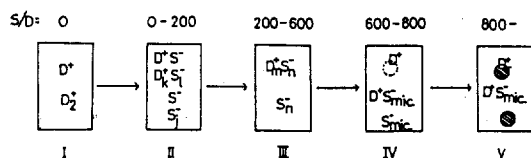


Fig. 5. The schematic interaction model of the dye-surfactant system with the increase of anionic  $[S^-]$ .  $k$ ,  $i$  and  $j$  denote the lower degree of complexation, while  $m$  and  $n$  refer to higher degree.  $D^+$  means the cationic thionine dye.

회합체에 결합된 TH 분자들의 다분자 회합효과가 깨어지는 과정을 의미한다고 판단할 수 있다.

**색소-계면활성제간의 상호작용.** TH-SDS계에 대한 위와 같은 결과를 바탕으로 SDS의 농도증가에 따르는 TH 분자의 회합과정을 Fig. 5와 같이 다섯 단계로 나누어 요약할 수 있다. SDS 농도가 증가함에 따라 각 단계별로 세분화하여 설명될 수 있다.

(I) SDS가 첨가되지 않은 TH 수용액 상태: 순수한 TH 수용액에서는 일반적인 meta-현상이 관측된다. 즉 TH의 농도 증가에 따라 단위체 및 이합체가 공존하게 된다.

(II) 매우 낮은  $[SDS]$  ( $<2\text{ mM}$ ) 영역: 이 영역에서는 소량으로 존재하는 TH와 SDS간의  $TH^+-SDS^-$  착화합물이 형성됨으로써 상대적인 형광강도가 감소하는 것으로 보여진다. 그 중에는  $(D^+-S^-)_k$  또는  $(D^+_k-S^-)_j$  형태의 회합체도 존재할 것이며, TH보다 과량으로 존재하는 SDS로 인하여  $(S^-)_n$ 도 역시 존재할 것으로 기대된다.

(III) 낮은  $[SDS]$  ( $2\text{ mM} < [SDS] < 6\text{ mM}$ ) 영역: 이 영역에서는 (II) 보다는 많은 양의 SDS가 존재함으로써 야기되는  $(D^+-S^-)_k$  회합체(dye-surfactant-rich aggregate<sup>24</sup>)가 존재함으로써 형광강도가 매우 감소하는 것으로 설명될 수 있다. 이때  $(D^+_m-S^-)_n$  다량체(multimer) 형성의 원동력은 SDS 존재로 인한 소수성 상호작용과 반대 전하에 의한 정전기적 인력의 두 가지 요인이 다 고려될 수 있으나 후자가 더 지배적인 것이다<sup>24</sup>. 상대적인 형광강도의 감소는 최대흡수파장(598 nm)에서의 흡광계수의 변화와 유사하므로  $S_0$ 에서 TH 분자의 회합형태를 그대로 반영한다고 볼 수 있으며, 이때 TH 분자의 기하학적 구조는 색소-고분자계<sup>78</sup>에서와 유사한 stacking형을

이루고 있을 것으로 예상된다.

(IV) SDS의 cmc 부근( $6\text{ mM} < [SDS] < 8\text{ mM}$ ) 영역: 이 때에는 TH 색소의 일정 농도( $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ )에 대한 과량의 SDS 존재로 인하여  $(D^+-S^-)_k$ 의 회합체에 참여했던 TH 분자들이 해리되어 재분포하는 과정과 SDS가 premicelle을 형성하는 단계라고 볼 수 있다. 더욱이 cmc 근처에서의 SDS는 premicelle을 형성하므로 TH는 단위체 형태로도 존재할 것이 예상되므로 그 형광강도는 물론  $\alpha$ -band의 흡광도가 급격히 증가된다고 사료된다. 즉 TH 분자가 유사미셀환경(micellar-like environment)에 놓이게 되어 premicelle에 결합되어 있는 형태 뿐만 아니라 용액내에는  $S^-$  종이 증가할 것으로 예상된다.

(V) SDS의 cmc 이상( $8\text{ mM} < [SDS]$ )인 영역: 이 영역에서의 SDS는 완전히 미셀을 형성하므로써 용액내에서는 TH 양이온과 음이온성 미셀과의 정전기적 인력에 기인한 이른바 Stern layer에 TH 분자 하나가 binding되어 있다든지<sup>12</sup> 혹은 비어 있는 미셀이 공존할 것이므로 형광강도 및 흡광도는 TH만의 값들에 비해 크고 일정한 상태로 나타난다고 볼 수 있다.

결론적으로 TH-SDS계의 형광강도의 변화양상을 전술한 바 있는 SDS의 농도 증가에 따르는 다음의 세 가지 중요한 과정들, 즉 (1) TH-SDS 착화합물의 형성과정, (2) TH-SDS 착화합물의 회합에 기인하는 TH 분자의 stacking 과정, (3) 과잉의 SDS가 형성한 미셀표면에 TH가 단위체상태로 재분포되는 현상 등의 흡수분광학적 결과와 매우 합리적으로 일치한다고 볼 수 있다.

## 결론

색소분자인 Thionine과 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate가 상호작용하는 수용액계에서 계면활성제의 농도증가에 따르는 흡수스펙트럼의 변화로부터 다음과 같이 세 가지 중요한 반응과정을 추론할 수 있었다. 그 첫째과정은 색소-계면활성제 착화합물의 형성과정이고, 둘째과정은 이들 착화합물에 의한 TH 분자의 stacking하는 과정이며, 셋째 과정은 SDS의 premicellar 농도영역에서 이들 착화합물 분자들이 dye-rich induced micelle을 형성하

따라서 stacking이 파괴되는 과정이 바로 그것이다. 이와 같은 과정을 경유하여 SDS의 농도가 매우 큰 영역에서는 대부분의 색소분자들이 미셀의 표면에 재분포됨으로써 stacking이 완전히 파괴되어 단위체 상태로 존재한다는 사실도 확인하였다. 또한 형광분광학적 결과 SDS의 농도 증가에 따른 특성적 색소분자의 형광강도의 변화가 명확하게 관측되므로서 TH 색소분자의 stacking 형성 및 파괴현상이 각각 현저한 형광강도의 감소 및 증가현상을 초래하는 것으로 설명할 수 있었다.

이와 같은 결과들을 바탕으로 TH-SDS계에서 TH 분자의 회합모델을 정립할 수 있었다.

이 논문은 한국과학재단 연구비(91-03-00-03)에 의해 수행되었으며 이에 감사한다.

#### 인 용 문 헌

- Rabinowitch, E.; Epstein, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 69.
- Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2937.
- Mataga, N.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 197.
- Braswell, E. H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3653.
- Ballard, R. E.; Park, C. H. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1340.
- Park, C. H.; Park, H. A.; Kim, Y. I.; Yun, S. S. *Thermochimica Acta* **1984**, *80*, 131.
- Park, C. H.; Shin, D. H.; Yun, S. S.; Park, M. S.; Lee, H. *J. Korean Chem. Soc.* **1986**, *30*, 289.
- Park, C. H.; Park, M. S.; Lee, H. *J. Korean Chem. Soc.* **1987**, *31*, 295.
- Lee, H.; Lee, H.-S. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 974.
- Michaelis, L. *J. Phys. Chem.* **1950**, *54*, 1.
- Park, J. W.; Chung, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1986**, *7*, 113.
- Lessing, H. E.; Jena, A. von. *Chem. Phys.* **1979**, *41*, 395.
- Turro, N. J.; Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5951.
- Koglin, P. K. F.; Miller, D. J.; Steinwandel, J.; Hauser, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2363.
- Infelta, P. P. *Chem. Phys. Letters* **1979**, *61*, 88.
- Almgren, M.; Löfroth, J. E. *J. Colloid & Interface Sci.* **1981**, *81*, 486.
- Kusumoto, Y.; Sato, H. *Chem. Phys. Letters* **1979**, *68*, 13.
- Sato, H.; Kusumoto, Y.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *Chem. Phys. Letters* **1980**, *71*, 326.
- Usui, Y.; Saga, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3302.
- Singhal, G. S.; Rabinowitch, E.; Hevesi, J.; Srinivasan, V. *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 531.
- Ban, T.; Kasatani, K.; Kawasaki, M.; Sato, H. *Photochem. Photobiol.* **1983**, *37*, 131.
- Kenney-Wallace, G. A.; Flint, J. H.; Wallace, S. C. *Chem. Phys. Letters* **1975**, *32*, 71.
- (a) Sato, H.; Kawasaki, M.; Kasatani, K. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3759. (b) Sato, H.; Kawasaki, M.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3588.
- Deumie, M.; Baraka, M. El. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *74*, 255.
- Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Steiger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 847.
- Fendler, J. H. *Membrane mimetic chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1982; p 9.
- Bradley, D. F.; Wolf, M. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1959**, *45*, 944.
- Kasha, M. *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 162.
- (a) Tinoco, I. Jr. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1067. (b) Tinoco, I. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4785. (c) DeVoe, H. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 393.