

## 몇가지 페닐 알카놀의 Sodium Dodecylsulfate 수용액 미셀내에서의 가용화 위치

鄭傑在\* · 姜正夫 · 李慶熙

\*경북대학교 자연과학대학 화학과  
국방과학연구소  
(1993. 10. 26 접수)

## The Solubilization Site of Some Phenyl Alkanols in Aqueous Sodium Dodecylsulfate Micelle

Jong-Jae Chung\*, Jung-Bu Kang, and Kyung-Hee Lee

\*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
Agency for Defense Development, Yu-seng P.O. Box 35, Taejeon 305-600, Korea

(Received October 26, 1993)

**요 약.** Sodium dodecylsulfate(SDS) 0.2 M 수용액 미셀내에 몇 가지 페닐 알카놀 [ $C_6H_5(CH_2)_nOH$ ; 페놀 ( $n=1$ ), 벤질 알코올( $n=1$ ), 펜에틸 알코올( $n=2$ ), 3-페닐-1-프로판올( $n=3$ )]이 가용화(solubilization)될 때 이들의 가용화 위치를 이차원 이핵 상관 NMR 분광법(Two Dimensional Heteronuclear Correlation Spectroscopy; 2D C-H COSY)으로 조사하였다. 실험 결과  $^1H$ -NMR 신호의 적분에 의하여 조사한 이전의 연구 결과보다<sup>30,31</sup> 훨씬 정량적이며 정확한 가용화 위치를 알 수 있었다. 이들이 SDS 미셀 중심의 중간부 메틸렌기에 침투하는 깊이는  $\alpha$ -메틸렌기로부터 6.5~7.0 단위까지임을 알았다.

**ABSTRACT.** The solubilization sites of some phenyl alkanols such as phenol, benzyl alcohol, phenethyl alcohol, 3-phenyl-1-propanol solubilized in 0.2 M aqueous sodium dodecylsulfate micelle solution was studied by two dimensional heteronuclear correlation spectroscopy (2D C-H COSY). The results show more quantitative and clear solubilization sites in the SDS micelle than previous results using  $^1H$ -NMR spectrum integration<sup>30,31</sup>. We found that most of the phenyl alkanols penetrate into the core of SDS micelle, and the insertion depth was 6.5~7.0 methylene units from  $\alpha$ -methylene.

### 서 론

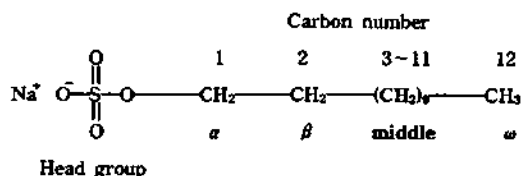
이온성 계면활성제 미셀 수용액에 유기물이 가용화된 계의 연구에 NMR이 사용된 이래로 연구의 방법이 다양화되었다<sup>1,2</sup>. 초기에는  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ ,  $^{23}Na$  등의 NMR 화학적 이동도<sup>3</sup>를 측정하여 임계 미셀 농도(CMC; critical micelle concentration), 회합수(aggregation number)의 변화<sup>4,5</sup> 단량체-미셀 사이의 회합 평형 상수에<sup>6-8</sup> 관한 연구를 주로하였으며 근래에는 이완시간(relaxation time)의 측정<sup>9</sup>, 분자의 자체 확산(self-diffusion) 등의<sup>10-12</sup> 연구가 진행되고 있다. NMR은 미셀계의 물리적 성질, 가용화(solubi-

lization) 특성 뿐만 아니라 미세 구조의 연구에도 매우 유용하게 활용되는 연구 수단으로 초전도 FT NMR의 발달과 공급으로 계면활성제 연구에 사용 범위가 확대되고 있다.

음이온 계면활성제 중에서 가장 관심의 대상이 되어 온 것 중의 하나가 SDS인데 이에 대한 많은 연구가 이루어졌으며 연구의 기구로는 표면장력<sup>13</sup>, 전도도<sup>14-16</sup>, pH<sup>17</sup>, 분광학적 방법<sup>18-20</sup>, X-ray 회절법<sup>21</sup>, ESR<sup>22</sup>, 투석법<sup>23</sup>, 전위차법<sup>24</sup>, 겔 여과법<sup>25</sup>, 형광 소광법<sup>26</sup> 등이 사용되었다.

Bunton 등과<sup>27</sup> Gratzel 등은<sup>28</sup> cetyltrimethylam-

monium bromide 미셀 수용액에 방향성 가용화제를 첨가했을 때 중간부 메틸렌기가 두 개의 군으로 갈라지는 것을 보고했으며 Miyagishi 등은<sup>29</sup> SDS 미셀 수용액에 여러 종류의 방향성 가용화제를 첨가할 때 중간부 메틸렌기의 갈라짐 현상에 대하여 정성적인 연구를 한 바 있다. 이런 종류의 미셀계에서 가용화제는 낮은 농도에서는 구형 미셀의 Stern 층에 흡착되며 농도가 높아져서 흡착 포화 상태를 지나면 미셀의 중심쪽으로 침투하게 된다. 그 결과로 가용화제의 방향성 고리에 의한 등방성 고리 전류가 계면활성제의 중간부에 속하는 일부 메틸렌기에 가리움(shielding) 효과를 주므로 중간부 메틸렌 원자단의 NMR 신호가 두 개의 군으로 갈라지게 된다. SDS 분자의 골격과 알킬 사슬의 순서 매김은 아래와 같다.



즉, SDS 미셀 수용액에서 중간부의 3~11번 메틸렌 원자단들의 <sup>1</sup>H-NMR 신호는 Fig. 1의 a에서처럼 단일 봉우리이던 것이 방향성 가용화제가 첨가되면 Fig. 1의 b~e에서처럼 두 개의 군으로 갈라진다. 방향성 알코올이 가용화되면 계면활성제의 머리기 가까이에 위치한 메틸렌 원자단은 방향성 고리 윗부분에 놓이게 되므로 고리 전류에 의하여 가리움 효과를 받게 되어 <sup>1</sup>H-NMR 신호가 높은 자기장으로 이동하게 된다. Fig. 1은 SDS에 페놀, 벤질 알코올(BA), 펜에틸 알코올(PEA), 3-케닐-1-프로판올(3PP)을 첨가했을 때의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이다.

본 연구팀은 페놀과 몇 가지 디히드록시 벤젠의 이온성 계면활성제 미셀에서의 가용화 특성과 미셀 구조에 관하여 <sup>1</sup>H-NMR로 연구한 바 있다<sup>30</sup>. 즉 SDS-페놀, SDS-카테콜, dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB)-카테콜, dodecyl pyridinium chloride(DPC)-카테콜계의 가용화 특성에 관하여 보고한 바 있으며 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 중간부 메틸렌기의 갈라짐 봉우리의 적분값을 계산하여 방향성 고리 전류의 가리움 효과를 받는 메틸렌 원자단의 수가 5.0 ± 0.5임을 확인했었다. 결과는 Takashi

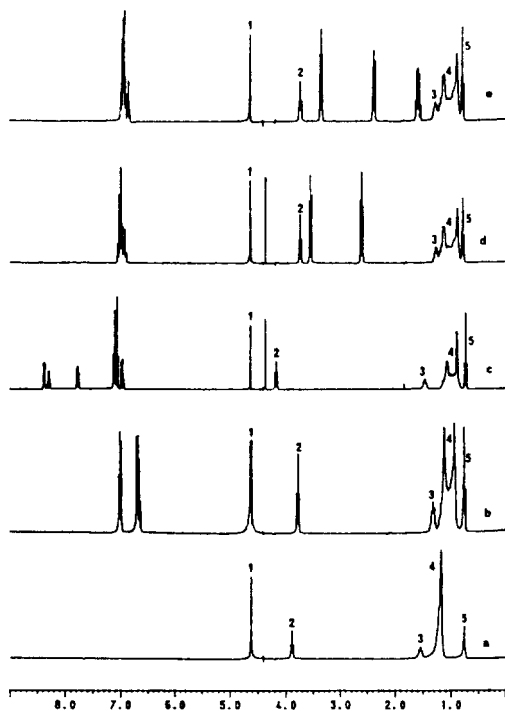


Fig. 1. 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR spectrum of SDS in D<sub>2</sub>O at 25°C in the presence of phenyl alkanol a: SDS 0.2 M, b: a+POH 0.5 M c: a+BA 0.5 M, d: a+PEA 0.3 M, e: a+3PP 0.3 M. 1, HOD; 2, α-CH<sub>2</sub>; 3, β-CH<sub>2</sub>; 4, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>; 5, terminal -CH<sub>3</sub>.

등의<sup>31</sup> 연구 결과와 유사하였으나 두 개로 갈라진 봉우리의 적분 과정에서 경계선의 결정이 확실치 못하였다. 보다 정량적이고 확실한 자료를 얻는 방법을 찾은 결과 이차원 이핵 상관 분광법(Two dimensional heteronuclear correlation spectroscopy; 2D C-H COPY)을 사용하게 되었다. 이 방법으로 우리는 방향성 가용화제가 SDS의 미셀 중심부에 가용화하는 위치와 방향에 관하여 정량적인 결과를 얻었으며 이 방법은 다른 종류의 계면활성제계의 미셀 구조 연구에도 유용하게 쓰일 것으로 기대된다.

### 실 험

실험에 사용한 기기는 Bruker 회사의 FT-NMR, AC 200F와 AC300F 및 Varian 회사의 FT 80A 모델이며 실험 온도는 25°C이다. SDS는 Aldrich 회사 제품(98%)을 메탄올과 물의 혼합 용매(용적비 60 :

40)에 2회 재결정한 후에 Soxhlet 장치에 넣어 디에틸 에테르로 48시간 동안 추출시켜 잔류 알코올을 제거하였다. 여과한 SDS는 실온의 진공 건조기에서 48시간 동안 건조시켜 사용하였다. 페놀과 카테콜은 Merck 회사의 특급 시약을 디클로로 메탄과 벤젠에 각각 2회씩 재결정한 후 실온의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다. 벤질 알코올, 2-에틸 알코올, 3-페닐-1-프로판올은 Aldrich 회사 제품(99+%)을 더 정제하지 않고 사용했다. NMR 용매로는  $D_2O$ (99.9%)를 사용했으며 Wilmad 회사의 TMS 동축 모세관(coaxial capillary tube)을 외부 표준 물질로 사용했다.  $^{13}C$  실험에서는 SDS의 말단의 메틸기, 12번 탄소의 화학적 이동도가  $14.7 \pm 0.02$  ppm으로 거의 일정한 값을 나타내었으므로 이 점을 내부 표준 점으로 정하였다.

C-H COPY 실험에 사용된 펄스 순서와 각 축은 아래와 같다<sup>32</sup>.

$^1H$ : D0-90-D0- -D0-D3-90 BB  
 $^{13}C$ : D1 -180- 90-D4-FID

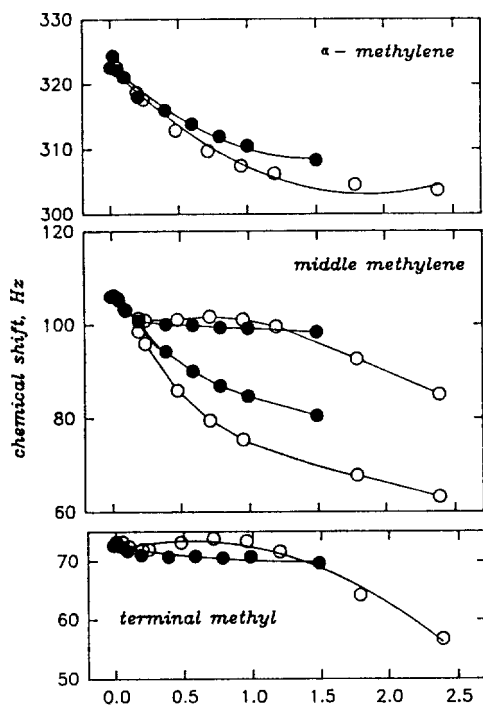


Fig. 2. Chemical shift of SDS in  $D_2O$  micellar solution as a function of solubilize concentration at 25°C. solubilize, ○; phenol, ●; catechol.

$F_2$  축;  $^{13}C$  spectrum

$F_1$  축;  $^1H$  spectrum

### 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.2몰 SDS 수용액과 여기에 페놀, 벤질 알코올, 2-에틸 알코올 3-페닐-1-프로판올을 가용화시켰을 때의  $^1H$ -NMR 스펙트럼이다. 그림에서 SDS의 중간부 메틸렌기는  $^1H$ -NMR에서 1.2 ppm 부근에 단일 신호를 보이던 것이 가용화제가 첨가되면 두 개의 군으로 나타난다. 이것은 가용화제의 방향성 고리가 SDS의 미셀 내부로 침투함에 따라 방향성 고리 전류로 인하여 SDS의 중간부 메틸렌 원자단 중의 일부가 가리움 효과를 받아서 높은 자기장으로 이동했기 때문이다. 페놀과 카테콜이 가용화된 경우에 80 MHz NMR로 측정된 화학적 이동도를 가용화제의 농도에 대하여 도시한 것이 Fig. 2이다. 그림에서 각 종의 양성자의 화학적 이동도를 조사하면 가용화제에 따른 여러가지 특성을 알 수 있으나 본 실험에서 관심의 대상은 중간부 메틸렌기의 갈라짐 현상이다.

Table 1은 본 연구팀이 본 연구와 유사한 계면활

Table 1. The number of shielding (up field) and deshielding (down field) methylene units assigned by  $^1H$ -NMR spectrum

System	CH <sub>2</sub> units <sup>a</sup>		Reference
	Shielded	Deshielded	
SDS-phenol	4.8	5.2	30
SDS-catechol	5.3	3.7	30
DTAB-catechol	5.0	4.0	30
DPC-catechol	5.4	3.6	30
sodium dodecanoate			
-benzyl alcohol	4.6	3.4	31
sodium dodecanoate			
-phenol	5.1	2.9	31
sodium dodecanosulfonate			
-benzyl alcohol	4.5	4.5	31
sodium dodecanosulfonate			
-phenol	5.2	3.8	31

<sup>a</sup>The number of methylene units was assigned based on the intensities of the split peaks.

성제계의  $^1\text{H-NMR}$  신호를 적분하여 얻은 것으로 SDS의 중간부 메틸렌 원자단 중 가리움 효과를 받는 메틸렌기의 단위값이다<sup>31</sup>. Table 1에서 알킬기의 탄

소수가 12개인 계면활성제의 페놀, 카테콜, 벤질 알코올을 가용화한 경우에 가리움 효과를 받는 메틸렌기 단위수는 4.5~5.4이다. 이 결과로 볼 때 계면활성제 머리의 영향과 가용화제의 종류에 따라 가용화 자리는 별 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 SDS의  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼이다. 6~8번 탄소는 하나의 신호로 겹쳐서 나타나지만 다른 탄소는 명확하게 분리된다.  $^{13}\text{C-NMR}$  신호의 위치 확인은 Cabane 등의<sup>33</sup> 결과를 사용했다.

Fig. 4와 5는 각각 SDS-페놀, SDS-펜에틸 알코올계의 이차원 이핵 상관 스펙트럼이다. 그림의 F1 축은 SDS의  $^1\text{H-NMR}$ 로  $\beta$ -메틸렌, 중간부 메틸렌기의 갈라진 봉우리, 말단의 메틸기 신호를 나타내었고 F2축은 SDS의  $^{13}\text{C-NMR}$  신호이다. 그림에서 각 탄소와 중간부 메틸렌기의  $^1\text{H-NMR}$  신호 중 가리움을 받는 메틸렌 원자단과 반가리움을 받는 것의 상관관계를 쉽게 분별할 수 있다. Fig. 4의 경우 6, 7번 탄소는 높은 자기장, 8번은 낮은 자기장으로 판단되었으며 Fig. 5에서도 6, 7번 탄소는 높은 자기장, 8번은 낮은 자기장으로 확인되었다. 실험에서 얻은 중간부 메틸렌기의 CH COSY 상관관계 해석

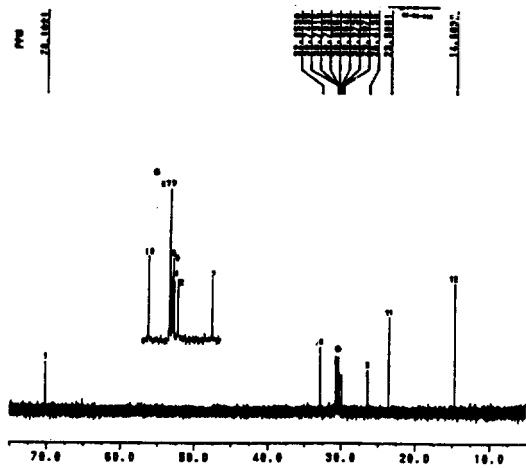


Fig. 3. 75 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of SDS in  $\text{D}_2\text{O}$  at 298 K. The chemical shifts are from external TMS. [SDS]=0.2 M. The numbers above the signals refer to the position of the carbon atom in the hydrocarbon chain ( $\alpha\text{-CH}_2$  is C-1).

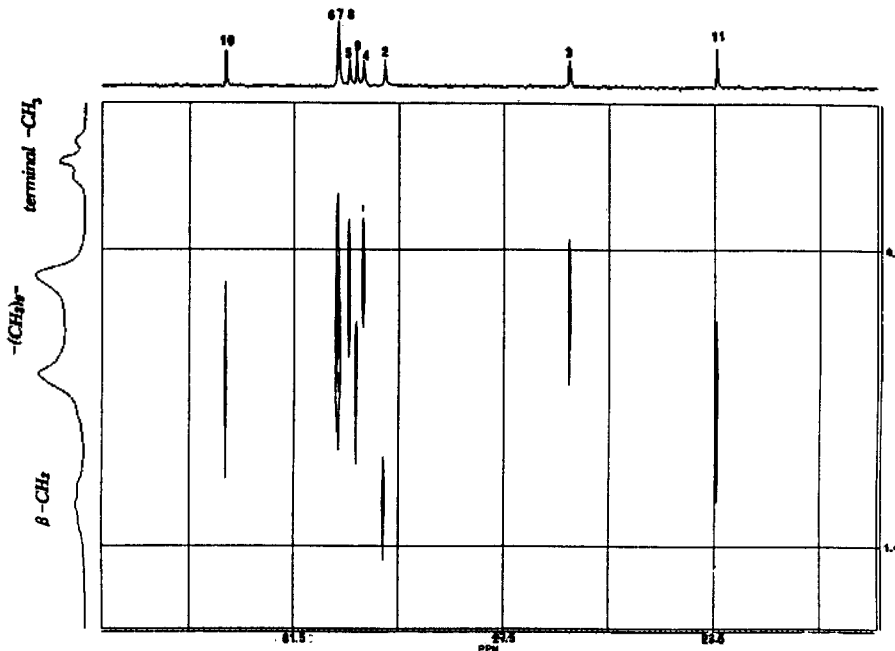


Fig. 4. The two dimensional C-H correlated spectroscopy (2D COSY) spectrum of SDS-POH system in  $\text{D}_2\text{O}$  at 298 K. SDS, 0.2 M; POH, 0.8 M.

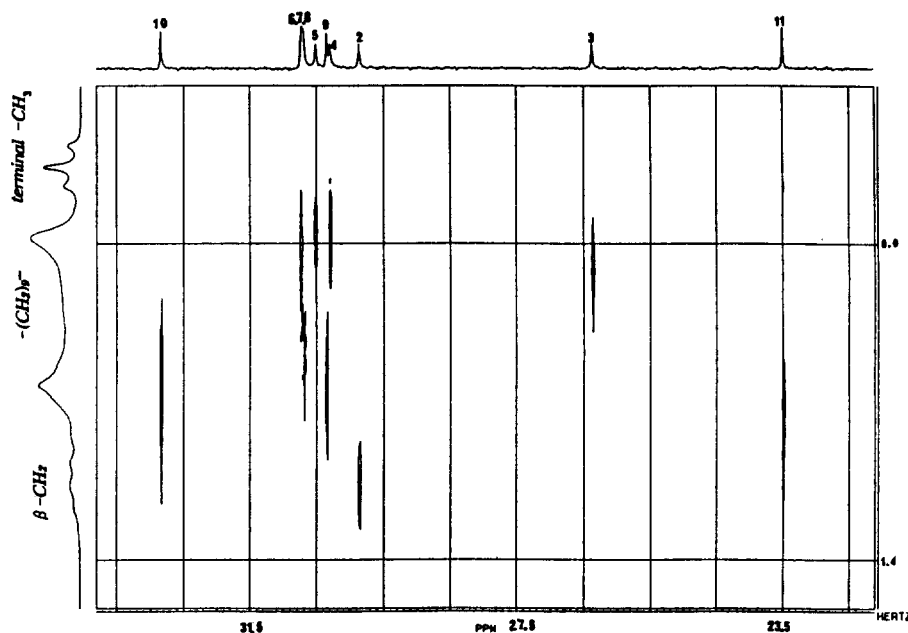


Fig. 5. The two dimensional C-H correlated spectroscopy (2D COSY) spectrum of SDS-POH system in  $D_2O$  at 298 K. SDS, 0.2 M; POH, 0.8 M.

Table 2. The assignment of shielding (up field) and deshielding (down field) methylenes from 2D CH COSY

System <sup>a</sup>	Carbon number <sup>b</sup>											CH <sub>2</sub> units <sup>c</sup>
	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
SDS-POH	H	H	H	H	(H)	(L)	L	L	L			5.0
SDS-BA	H	H	H	(H)	NC	(L)	L	L	L			4.5
SDS-PEA	H	H	H	H	H	L	L	L	L			5.0
SDS-PP	H	H	H	H	H	L	L	L	L			5.0
SDS-CT	H	H	H	(H)	NC	(L)	L	L	L			4.5

<sup>a</sup>POH: phenol, BA: benzyl alcohol, PEA: phenethyl alcohol, PP: 3-phenyl-1-propanol, CT: catechol. <sup>b</sup>H belongs to up field peak, L belongs to down field peak, NC means not clear, letters in ( ) denotes more possible side. <sup>c</sup>number of methylene units belong to up field peak.

결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 페닐 알칸올 [ $C_6H_5(CH_2)_nOH$ ],  $n=0, 1, 2, 3$ ] 및 카테콜이 SDS에 가용화될 때 페닐 고리가 미셀내로 침투한 깊이를 측정할 수 있었다.

즉, 메틸렌 단위수가 페놀, 페네틸 알코올, 3-페닐-1-프로판올은 5.0이며 벤질 알코올과 카테콜은 4.5이다. 높은 자기장에 속하는 메틸렌 단위의 수는 방향성 고리기 전류에 의하여 강하게 가리움 효과를

받아서 나타난 결과로 가용화제의 침투 깊이와 연관된다. 실험 결과 가리움을 받는 SDS 메틸렌 원자단의 길이와  $\alpha$ -,  $\beta$ -메틸렌기의 길이의 합은 약 10 Å에 해당되며 이 길이는 페놀이나 벤질 알코올의 길이와도 유사하다. 이 결과로부터 본 실험에 사용한 페닐 알칸올은 SDS 미셀의 중간부 메틸렌기 5개 단위 위치까지 침투하며 SDS 분자와 평행된 위치로 존재한다고 할 수 있다. SDS의  $^{13}C$  스펙트럼에서 6, 7, 8번 탄소가 겹쳐진 하나의 신호로 나타나기 때문에 다소 모호한 경우가 있지만  $^{13}C$ -NMR 신호가 명확히 분리되는 계면활성제에서는 매우 분명한 CH COSY의 해석이 가능하다.

본 연구의 CH COSY 실험 과정에서 친절하게 도움을 준 스위스 Spectrospin AG사에 근무하는 Tomas Klason 박사에게 감사드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. Eriksson, J. C. *Acta, Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1478.
2. Eriksson, J. C.; Gillberg, G. *Acta, Chem. Scand.* **1966**, *20*, 2019.
3. Lindman, B. *NMR of Newly Accessible Nuclei*;

- Academic Press: New York, 1983; Vol. 1.
4. Kratochvil, J. P. *J. Colloid Interface. Sci.* **1980**, *75*, 274.
  5. Backlund, S.; Rundt, K.; Birdi, K. S.; Dalager, S. *J. Colloid Interface. Sci.* **1981**, *79*, 578.
  6. Muller, N.; Platko, F. E. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 271.
  7. Persson, B. O. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2124.
  8. Stark, R. E.; Leff, R. D.; Milheim, S. G.; Kropf, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6063.
  9. Fox, K. K.; Robb, I. D.; Smith, R. *J. Chem. Soc. Farad. I.* **1972**, *68*, 445.
  10. Hahn, E. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580.
  11. McCall, D. W.; Douglass, D. C.; Anderson, E. W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 336.
  12. Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
  13. McBain, J. W.; Merrill, R. C.; Vinogard, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *631*, 670.
  14. Hamann, S. D. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1359.
  15. Tuddenham, R. F.; Alexander, A. E. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1839.
  16. Tanaka, M.; Kaneshina, S.; Kuramoto, S.; Matuura, R. *Bull. Chem. Jpn.* **1975**, *48*, 432.
  17. Donbrow, M.; Rhodes, C. T. *J. Chem. Soc.* **1964**, 6166.
  18. Mulley, B. A.; Metcalf, A. D. *J. Pharm. Pharmac.* **1956**, *8*, 774.
  19. Donbrow, M.; Rhodes, C. T. *J. Pharm. Pharmac.* **1966**, *18*, 424.
  20. Rehfeld, S. J. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3905.
  21. Harkins, W. D.; Wmattoon, R.; Corren, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *68*, 20.
  22. Waggoner, A. S.; Keith, A. D.; Griffith, O. H. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4129.
  23. Patel, N. K.; Kostenbauder, H. D. *J. Am. Pharm. Ass. Sci. Edn.* **1958**, *47*, 289.
  24. Azaz, E.; Donbrow, M. *J. Colloid Interface. Sci.* **1976**, *57*, 11.
  25. Herries, D. G.; Bishop, W.; Richards, F. M. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 842.
  26. Hautala, R. R.; Schore, N. E.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5508.
  27. Bunton, C. A.; Minch, M. J.; Hidalgo, J.; Spulveda, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3262.
  28. Grafzel, M.; Kalyansundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7869.
  29. Miyagishi, S.; Nishida, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *78*, 270.
  30. Chung, J. J.; Kang, J. B.; Lee, K. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *15*, In press.
  31. Takashi, H.; Yoshio, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 502.
  32. Bax, A.; Morris, G. *J. Magn. Res.* **1981**, *42*, 501.
  33. Cabane, B. *J. Phys.* **1981**, *42*, 847.