

Thionin-Sodium Dodecyl Sulfate계의 상호작용에 있어서 염 및 유기용매의 첨가효과에 관한 연구

김 성 현 · 송 기 동

조선대학교 자연과학대학 화학과

(1994년 2월 24일 접수, 1994년 7월 18일 채택)

The Effect of Salt and Organic Solvents on the Interaction of Thionin-Sodium Dodecyl Sulfate System

Sung-Hyun Kim and Ki-Dong Song

Dept. of Chem., College of Natural science, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

(Received, February 24, 1994, Accepted, July 18, 1994)

요 약 : 양이온 색소인 thionin(Th)과 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS) 사이의 상호작용을 흡수 spectra로 고찰하였다. 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC)보다 훨씬 낮은 premicellar 영역(S/D=10, 80 및 160)에서 온도가 증가함에 따라 몰 흡광계수비가 증가하거나 감소함을 볼 수 있으며, S/D=160에서 Th-SDS계의 다분자 회합체가 생성하는 가장 안정한 온도 범위는 60°C 이하임을 알 수 있었다. 한편 Th-SDS계에 첨가한 무기염 및 유기용매의 농도가 증가함에 따라 γ -band와 J-band는 감소하나 α -band는 오히려 증가하는 경향이 나타났다. 이들의 α -band의 증가 순서는 무기염의 경우 $\text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 로 나타나며, 유기용매인 경우는 $2\text{-propanol} > \text{ethanol} > \text{methanol} > \text{ethylene glycol}$ 로 나타남을 알 수 있다.

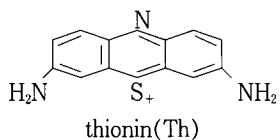
Abstract: The interaction between the cationic dye, thionin(Th) and the anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS) has been investigated by absorption spectra. As the temperature of surfactant solution was increased in premicellar range(S/D=10, 80, and 160) which was much lower than the critical micelle concentration(CMC), the increment or decrement of the molar extinction coefficient ratio appeared. It was found that the most stable temperature range of the oligomer aggregate in Th-SDS system at S/D=160 was below 60°C. With increasing the concentration of inorganic salt and organic solvents in Th-SDS system, α -band was increased, but γ -band or J-band was decreased. The orders of α -band increasing power were $\text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ and $2\text{-propanol} > \text{ethanol} > \text{methanol} > \text{ethylene glycol}$.

1. 서 론

유기색소 분자들은 광에너지의 효율을 높이기 위한 광증감제의 역할[1]이라든가 색소 분자에 의한 암세포의 형성과 전이[2], 발색 기능의 변화를 이용한 천연색 사진 및 염색 공업[3] 등과 같은 첨단 영역에서 꽤 넓게 이용되고 있다.

Thionin(Th)과 같은 유기색소 분자들은 색소의 회합에 의하여 metachromasy 현상을 나타내는데 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며[4], 색소의 농도에 따라 장파장쪽의 α -band(혹은 M-band라고도 함)은 감소하는 반면에 단파장쪽의 β -band(혹은 D-band라고도 함)은 증가한다. 그리고 β -band보다 더 단파장쪽에서 나타난 γ -band(혹은 H-band라고도

함)와 α -band보다 더 장파장쪽인 J-band들의 새로운 흡수대들이 나타나기도 한다[5-7]. 최근에 metachromasy 현상을 나타내는 유기색소 분자에 무기염들의 첨가농도가 낮은 범위에서는 염의 음이온이 색소 양이온에 대하여 counter ion으로 작용하여 색소의 회합이 더욱 증진된다고 하였으며[8, 9], 고분자 전해질[10], 계면활성제[11] 및 지질 이중총막[12, 13]의 존재하에서도 다분자 회합체가 나타난다. 그리고 CMC(critical micelle concentration) 이하에서 dye-rich induced micelle(drim)의 형성[14]으로 해리가 일어나며, 미셀 내에서 Th-MB-SLS계의 에너지 전이[15]에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 일부 연구자[16, 17]들은 색소와 고분자 전해질 계에 있어서 무기염의 양이온이 고분자 전해질의 반복단위에 존재하는 음이온자리에 결합하고 있는 색소 양이온과 경쟁적으로 결합하게 됨으로써 색소의 metachromasy 현상이 파괴된다고 무기염의 양이온에 대해서는 만 논의된 바 있으나, 무기염의 음이온에 대해서는 거의 논의된 바 없다.



따라서, 본 연구에서는 Th-sodium dodecyl sulfate (SDS)계에 있어서의 무기염 첨가에 따른 counter ion 효과가 metachromasy 현상에 미치는 영향과 물의 구조성[18]이 어떠한 요인에 의한 것인가를 고찰해 보기 위하여 metachromasy 현상을 나타내지 않은 alcohol 종류의 유기용매[19, 20]들을 첨가하여 그 혼합 부피비에 따른 물의 특성변화를 Th-SDS계의 분자회합에 관련지어 알아보았다. 또한 Th와 SDS 사이의 상호작용을 흡수 spectra로 고찰하고, CMC보다 훨씬 낮은 premicellar 영역인 3가지 S/D (Th의 농도에 대한 SDS의 농도비, [SDS]/[Th])에서 온도 의존성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

본 실험에 사용된 양이온 색소인 thionin은 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 음이온 계면활성제인

sodium dodecyl sulfate는 Sigma사의 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 무기염으로 사용된 NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄ 및 NaNO₃ 등은 sigma사의 제품을 사용하였고, 유기용매인 methanol과 ethanol은 Merck사의 제품을 사용하였으며, 2-propanol과 ethylene glycol은 Junsei사의 제품을 정제없이 사용하였다.

한편 흡수 스펙트럼은 Beckmann UV/VIS DU-68 spectrophotometer로 측정하였고, cell의 길이는 1cm quartz cell을 사용하였다. 그리고 일정한 온도(20°C)를 유지하기 위하여 Hauke사의 wath bath를 자외선/가시광선 분광광도기에 부착하여 사용하였다. 표면장력은 Face surface tensiometer CBVP-A3로 측정하였으며, 모든 실험에 사용된 용량 플라스크는 dimethylchlorosilane 용액으로 silanize하여 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 용액 제조

Th의 저장용액은 2.5×10^{-2} M의 수용액에서 제조한 후, 장시간 보관할 경우 흡광도가 떨어지므로 3일 이내에 Th의 일정한 조건하에서 S/D에 따라 원하는 농도로 희석하여 제조하였다.

한편 Th-SDS계에 있어서 무기염의 첨가는 Th와 SDS(5.0×10^{-2} M)의 저장용액을 피펫으로 일정량씩 취하여 25ml 용량 플라스크에 넣고 여기에 원하는 무기염을 첨가한 후 용량 플라스크의 표선까지 종류 수로 채워 제조하였다. 그리고 유기용매를 첨가하는 경우도 이와 같은 방법으로 하였다.

2.2.2. 표면장력의 측정

Wilhelmy의 방법에 의한 백금판(platinum plate)을 이용하여 표면장력을 측정하였는데, 이때 20°C에서 얻은 순수한 SDS와 Th의 존재하에 있어서의 CMC는 각각 약 7.5mM과 8.0mM이었다. 그리고 본 실험에서 얻은 순수한 SDS의 CMC는 실험 오차 범위 내에서 전기전도도법으로 측정한 문현값(7.4 ± 0.1mM, 25°C)[21]과 거의 일치함을 알 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Th와 SDS의 상호작용

Th-SDS계에 있어서 여러 가지 S/D에 따른 흡수 spectra를 Fig. 1에 나타내었는데, S/D를 0에서 80

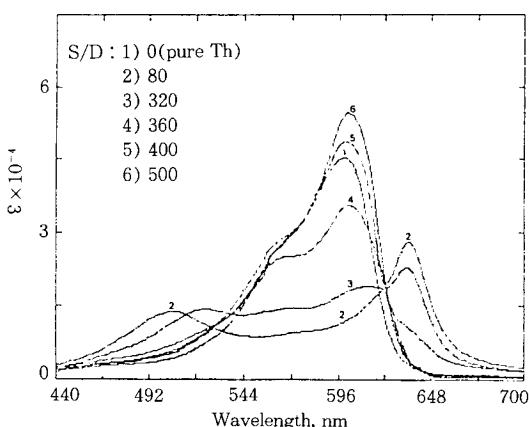


Fig. 1. The absorption spectra of Th-SDS system with the various S/D ratios. S/D is the concentration ratio of SDS to Th. $[Th] = 2.0 \times 10^{-5} M$.

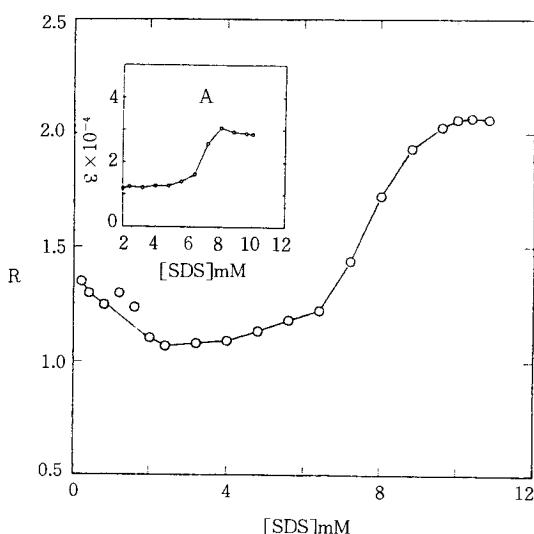


Fig. 2. The plot of R with the concentration of SDS. R is the molar extinction coefficient ratio of α -band(598nm) to β -band(562nm). The upper A is the plot of molar extinction coefficient, ϵ_{max} of β -band.

까지 증가시키면 최대 흡수파장인 598nm의 α -band (monomer)와 562nm의 β -band(dimer)는 감소하고 β -band보다 훨씬 단파장쪽인 505nm에서 oligomer라고 일컫는 새로운 γ -band가 발생하며 α -band보다

더 장파장쪽인 635nm에서 J-band가 발생하는데, 이 γ -band와 J-band의 발생으로 미세한 침전이 형성됨을 육안으로 직접 관찰할 수 있다. Lerebours 등 [22]은 toluidine blue(TB)에 11-(N-4-vinylbenzamido)-undecanyl n-hexadecanyl phosphoric acid (VBAP) 베시클을 첨가하는 경우에 monomer, dimer 및 oligomer가 모두 나타난다고 하였고, Mukerjee 등[23]은 γ -band에서 다분자 회합체인 pinacyanol-SDS salt를 형성한다고 하였으며, Levine은 [24] 고분자 존재하에서 γ -band가 dimer보다 더 높은 색소의 회합체라고 하였다. 이러한 다분자 회합체를 의미하는 γ -band 및 J-band는 S/D=80에서 최대 몰 흡광계수를 가진다. 또한 S/D를 계속 증가시키면(S/D=500), γ -band와 J-band는 점차로 감소하여 S/D=400에 이르면 이들 흡수대는 거의 소멸되는 동시에 S/D=0인 상태로 환원된다.

한편 β -band의 몰 흡광계수에 대한 α -band의 몰 흡광계수의 비(R)로 색소의 회합 및 해리를 알아보기 위하여 Fig. 1에 나타난 흡수 spectra의 변화 양상을 SDS의 농도에 따른 몰 흡광계수비로 도시한 결과(Fig. 2), SDS의 농도를 CMC보다 훨씬 낮은 약 2.4mM까지 증가시키면 몰 흡광계수비가 감소하는데, 이것은 이합체(dimer)에 비해 단위체(monomer)가 더 감소함으로써 Th-SDS 착화합물인 다분자 회합체의 형성이 더욱 촉진된다고 볼 수 있다. 그리고 SDS 농도가 약 2.4mM 이상에서는 몰 흡광계수비의 증가로 색소분자의 해리가 일어남을 알 수 있는데, 이것은 SDS 자체의 회합 증가로 말미암아 다분자 회합체에 결합된 Th 양이온이 떨어져 나가 새로운 음이온 계면활성제의 자리에 분산되어 일어나는 해리과정이라고 볼 수 있다.

Mataga 등[25]은 rhodamine 6G(Rh 6G)-SDS계에 있어서 흡수 및 형광의 소광이 색소의 회합 때문이라 하였고, Sato 등[14]은 3, 3'-diethylthiacarbocyanine iodide (DTC)-SDS계에 있어서 CMC 이하 및 이상에서 그리고 Park 등[26]은 dye-SDS계에 있어서 색소들의 회합 및 해리가 모두 일어난다고 하였다. 따라서 본 연구의 결과에서 나타난 Th의 회합 및 해리는 이들이 보고[14, 25, 26]한 색소들의 회합 및 해리와 유사하다고 볼 수 있다. 한편 drim의 형성은 해리가 일어나는 과정에서 나타나는데 이것을 이합체와 같은 구조[14]라고 하였으며, 순수한 계면활성제의 미셀보다 낮은 CMC를 가지는 동시에 그

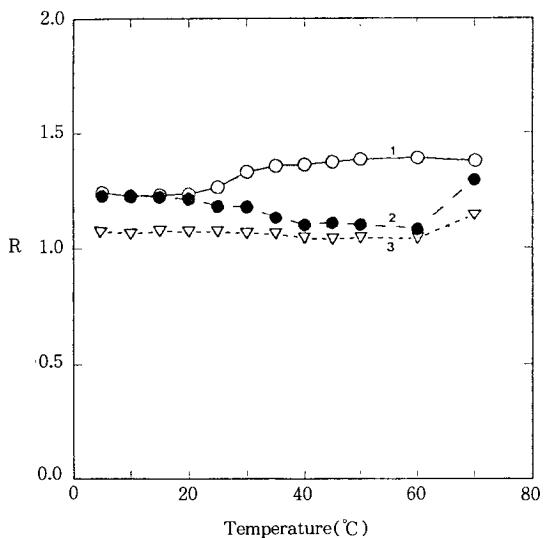


Fig. 3. Temperature dependence with R of S/D. R is the molar extinction coefficient ratio of α -band (598nm) to β -band(562nm). [Th] = 2.0×10^{-5} M. [SDS] = 1.6M. S/D : 1) 10, 2) 80, 3) 160.

크기도 순수한 미셀보다 작다[23]고 하였다. Fig. 2의 상단 A에 나타난 바와 같이 β -band의 몰 흡광계수가 최대인 약 8mM에서 drim의 형성농도를 알 수 있는데, 이것은 Th의 존재하에 있어서의 CMC가 바로 drim의 형성농도라고 말할 수 있으며 순수한 SDS의 CMC 값(7.5mM)보다 크게 나타남을 알 수 있다.

3.2. 온도 효과

CMC보다 훨씬 낮은 premicellar 영역인 S/D=10, 80 및 160에서 온도 의존성을 관측한 결과(Fig. 3), 온도가 증가함에 따라 S/D=10(곡선 1)은 몰 흡광계수비가 20°C부터 증가하나, S/D=80(곡선 2)은 몰 흡광계수비가 감소하다가 60°C 이상에서는 현저한 증가 양상이 나타난다. 그리고 S/D=160(곡선 3)은 몰 흡광계수비가 60°C 이하까지는 거의 일정하였으나 그 이상의 온도에서는 증가한다.

이와 같이 온도의 증가에 따라 몰 흡광계수비가 증가한 것은 Th의 회합이 깨어짐으로써 다분자 회합체의 농도가 감소하고 이합체에 비해 단위체의 농도가 증가한다는 것을 의미하며, 몰 흡광계수비의 감소는 이와 상반된 의미라고 볼 수 있다. Selywyn 등[27]

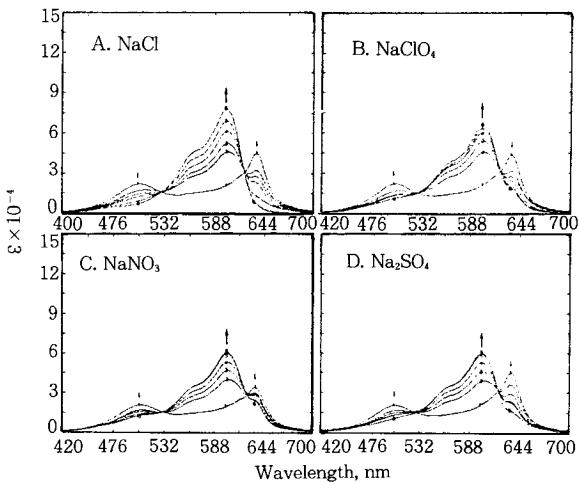


Fig. 4. The absorption spectra of Th-SDS system with the concentration of added salts. [Th] = 2.0×10^{-5} M. [SDS] = 1.6×10^{-3} M. The concentration of added salts : 1) 6.0×10^{-2} M, 2) 0.12M, 3) 0.14M, 4) 0.16M, 5) 0.18M, 6) 0.20M.

에 의하면 저온에서 rhodamine 색소가 주로 이합체의 상태로 존재한다고 하였으나, Lemin 등 [28]은 고온에서 methylene blue 2B 색소가 거의 회합하지 않는다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 순수한 Th 색소만을 온도에 따라 흡수 spectra로 확인해 본 결과, 몰 흡광계수의 증가로 인해 Th의 회합이 일어나지 않음을 알 수가 있었다[19]. 한편 Fig. 3에 나타난 바와 같이 몰 흡광계수비의 변화가 없는 농도 범위(S/D=160) 내에서는 다분자 회합체의 농도 변화가 없는 것으로서 매우 안정한 상태를 유지할 수 있는 온도의 범위는 60°C 이하라고 할 수 있다.

3.3. 염 효과

유기색소 분자에 무기염을 첨가했을 때 색소의 회합이 증진된다고 하였으나[8, 9], 본 연구에서는 Th-SDS계에 무기염을 첨가했을 때 이와 상반된 현상이 나타났다(Fig. 4). Fig. 4에 나타난 바와 같이 염들의 첨가 농도에 따라 γ -band와 J-band는 서서히 감소(화살표 아래로)하고, α -band와 β -band는 증가(화살표 위로)하며, 0.18M 이상의 Na_2SO_4 와 NaNO_3 은 α -band가 거의 증가하지 않음을 알 수 있다.

이때 α , β -band와 γ -band 사이 및 α -band와 J-

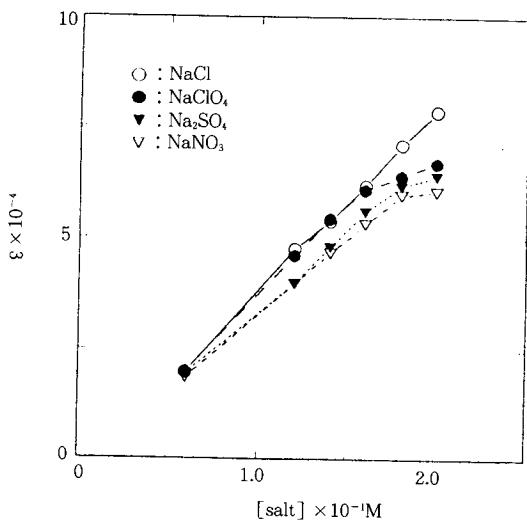


Fig. 5. The plots of molar extinction coefficient, ϵ_{max} of α -band with the concentration of various salts.

band 사이에서 등흡광점(isosbestic point)이 각각 약 532nm와 622nm에서 나타난다. 이러한 흡수 spectra의 변화 양상들이 염들의 농도에 따라 등흡광점에서 α , β -band \leftrightarrow γ -band 및 α -band \leftrightarrow J-band 등의 다른 평형이 이루어지는 것이라고 생각된다.

한편 Fig. 4에 나타난 흡수 spectra의 변화 양상들을 염들의 농도에 따른 α -band의 몰 흡광계수의 변화로 도시해 본 결과(Fig. 5), NaCl 의 몰 흡광계수의 변화가 NaClO_4 , Na_2SO_4 및 NaNO_3 의 이것들보다 더 크게 증가하는데, 이것은 NaCl 의 분자 회합의 파괴 효과가 더 크기 때문이라고 생각된다. 이러한 α -band의 증가 순서는 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$ 로 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 Th-SDS계에 있어서 무기염의 첨가로 γ -band와 J-band는 감소하고 α -band가 증가하는 것은 다분자 회합체 내에 결합된 Th와 SDS 사이의 회합이 점차 감퇴되는 까닭이며, 염의 첨가로 계면활성제의 회합을 촉진시켜 미셀의 형성을 용이하게 함으로써 Th와 SDS 사이의 회합을 변화시키기 때문이라고 생각되어진다.

3.4. 용매 효과

유기색소 분자에 유기용매를 첨가했을 때 흡수강도는 크게 증가하여[19, 20], 본 연구의 결과에서도 Th-SDS계에 유기용매를 첨가했을 때 γ -band와 J-

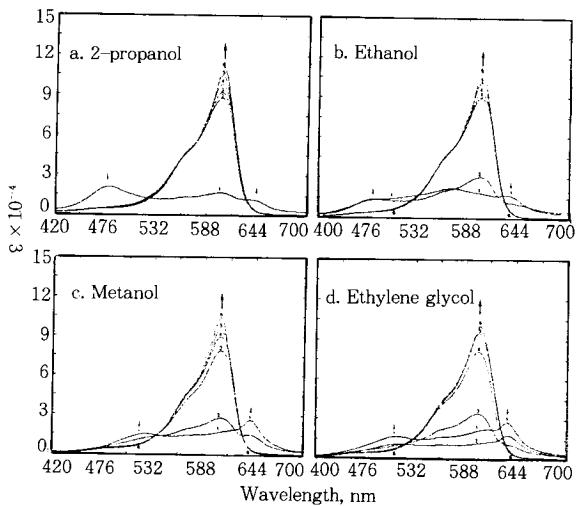


Fig. 6. The absorption spectra of Th-SDS system with volume % of organic solvents. $[\text{Th}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{M}$, $[\text{SDS}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{M}$. The concentration of added organic solvents : 1) 10%, 2) 20%, 3) 30%, 4) 40%, 5) 60%, 6) 80%.

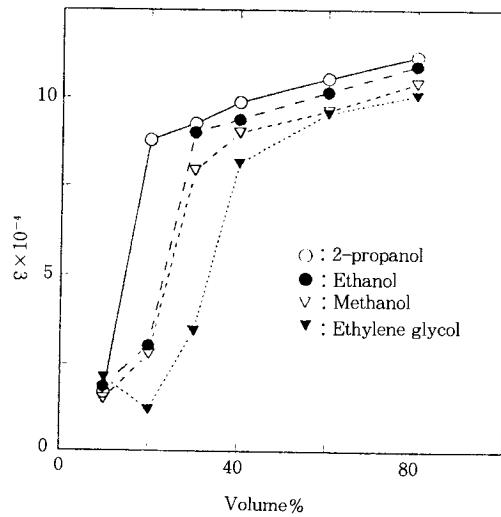


Fig. 7. The plots of molar extinction coefficient, ϵ_{max} of α -band with volume % of various organic solvents.

band는 감소(화살표 아래로)하는 반면에 α -band는 현저하게 증가(화살표 위로)하는 경향이 나타났다 (Fig. 6).

한편 Fig. 7에 나타난 바와 같이 유기용매의 농도(혼합 부피비)가 증가함에 따라 2-propanol은 약 20

%, ethanol과 methanol은 약 30% 그리고 ethylene glycol은 약 40%까지는 물 흡광계수가 크게 증가 하다가 그 이상의 농도에서는 약간씩 증가한다. 이것 은 Th-SDS계의 다분자 회합체가 점차 사라지면서 단위체의 농도는 증가한다. 이러한 다분자 회합체의 감소로 인한 α -band의 증가 순서는 2-propanol > ethanol > methanol > ethylene glycol의 순으로 나타남을 알 수 있다.

Dewey 등[19]은 thionin 색소가 ethanol과 1-propanol의 용매하에서 강한 solvation complex를 형성함으로써 stacking을 감소시킨다고 하였으며, 소수성 상호작용도 중요한 역할을 한다고 하였다. Leu 등 [29]은 용매화 전자의 흡수 spectra의 연구에서 ethanol 혼합비 변화에 따르는 spectra 변화를 물의 구조성에 의하여 물-ethanol계의 구조학형을 제안하기도 하였다. 이와 같이 alcohol류의 용매 첨가로 α -band의 단위체가 증가하는데, 이것은 유기용매들이 물분자와 수소결합으로써 물의 “iceberg” 구조[18]가 alcohol 용매에 의해 감퇴되므로 Th분자나 SDS 분자들의 소수성 상호작용이 약화되어 다분자 회합체의 stacking 효과가 파괴되기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 양이온 색소인 thionin(Th)와 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS) 계에 있어서 온도 의존성, 무기염 및 유기용매의 첨가효과를 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Th-SDS계에 있어서 S/D의 증가에 따라 α -band는 감소하고 γ -band와 J-band가 발생함으로써 Th-SDS계의 다분자 회합체가 형성됨을 알 수 있었으며, 높은 농도(S/D=400)에 이르면 이들의 흡수대들은 소멸되는 동시에 α -band의 증가로 Th의 해리가 일어남을 알 수 있었다.

2. 그리고 S/D=10, 80 그리고 160에서 온도 의존성을 관측한 결과, 온도가 증가함에 따라 S/D=160에서 Th-SDS계의 다분자 회합체가 생성되는 가장 안정한 온도 범위는 60°C 이하임을 알 수 있었다.

3. 한편 Th-SDS계에 있어서 무기염의 첨가로 γ -band와 J-band는 점차로 감소하고 α -band는 증가하는 경향이 나타났는데, α -band의 증가 순서는 $\text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 로 나타남을 알 수 있었다.

4. 또한 유기용매의 첨가로 γ -band와 J-band가 현저하게 감소하는 반면, α -band는 크게 증가하는 경향이 나타난다. 이러한 회합체의 감소로 인한 α -band의 증가 순서는 2-propanol > ethanol > methanol > ethylene glycol로 나타남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Shimura, K. Shakushiro, and Y. Shimura, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 638 (1986).
2. K. Yamaoka and S. Noji, *Chem. Lett.*, **11**, 23 (1979).
3. S. Fujita, *J. Org. Chem.*, **48**, 177 (1983).
4. W. C. Lai, N. S. Dixit, and R. A. Mackay, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5364 (1984).
5. A. H. Herz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **8**, 237 (1977).
6. E. E. Jelly, *Nature(London)*, **138**, 1009 (1936).
7. W. Cooper, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 73 (1970).
8. M. K. Pal and Sudhir Kumar Ash, *ibid.*, **78**, 536 (1974).
9. D. V. Michel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 137 (1982).
10. D. F. Bradley and M. K. Wolf, *Pro. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **45**, 944 (1959).
11. M. Katsumata, K. Kasatani, M. Kawasaki, and H. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 717 (1982).
12. T. Handa, C. Ichihashi, L. Yamamoto, and M. Nakagaki, *ibid.*, **56**, 2548 (1983).
13. G. Dodin and J. Dupoint, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6322 (1987).
14. H. Sato, M. Kawasaki, K. Kasatani, N. Nakshima, and K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3588 (1983).
15. G. S. Singhal, E. Rabinowitch, J. Hevesi, and V. Srinivasn, *Photochem. and Photobiol.*, **11**, 531 (1970).
16. M. Shirai, T. Nagatsuka, and M. Tanaka, *Makromol. Chem.*, **178**, 37 (1977).
17. V. Vitagliano, L. Costantino, and A. Zageri, *J. Phys. Chem.*, **77**, 224 (1973).
18. H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 50 (1945).

19. E. Rabinowitch and L. F. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 69 (1941).
20. T. G. Dewey, P. S. Wilson, and D. H. Turmer, *ibid.*, **100**, 4550 (1978).
21. H. Sato, M. Kawasaki, K. Kasatani, and T. Ban, *Chem. Lett.*, 1139 (1982).
22. B. Lerebours, H. J. Watzke, and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1632 (1990).
23. P. Mukerjee and K. J. Mysels, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2937 (1955).
24. A. Levine and M. J. Schubert, *ibid.*, **74**, 5702 (1952).
25. N. Mataga and M. Koizumi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **75**, 35 (1954).
26. J. W. Park and H. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7**, 113 (1986).
27. J. E. Selywyn and J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1695 (1966).
28. D. R. Lemin and T. Vikerstaff, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 491 (1947).
29. A. D. Leu, K. N. Jha, and G. R. Greeman, *Can. J. Chem.*, **60**, 2342 (1982).