색소－계면활성제 상호작용에 관한 흡수분광학적 연구

박 노 윤, 이 홍, 배 현 옥

(가양 연구실, 원광 대학교)

Absorption Spectroscopical Studies on the dye－surfactant interactions

No－Youn Park, Hong Lee and Huyn－Ock Pae

(Kayang Lab., Won Kwang Univ.)

ABSTRACT

Spectral behaviors of cationic dye, crystal violet(CV), in aqueous solution and with varying concentrations of Triton X－100(TX－100), sodium dodecylsulfate (SDS) and cetyl trimethyl amonium bromide(CTAB) were studied.

The characteristic changes of the absorption spectra observed in the dye－SDS interacting systems with the SDS concentration are analyzed. The behaviors of both α－and J-bands of the each componet dye suggest that the following four sequential steps are occuring: the formation of dye－SDS complex, the stacking of the dye molecules arising from the association of the dye－SDS complex, breaking of the dye stacking due to the formation of micelles, redistribution of the dye molecules in the surface of micelles at high SDS concentration.

Ⅰ. 서 론

수용액에서 색소용액이 Beer-Lambert법칙에서 벗어남은 일반적으로 색소분자들이 수용액에서 dimer나 더 높은 회합체(higher aggregate)들의 형성에서 기인하는 것으로 알려져 있다[1-5]. 수용액하에서 색소농도가 증가하면 회합(aggregation)정도에 따라 spectra의 변화는 최대 흡수 파장이 단파장(hypsochromic) 이동되거나 장파장(bathochromic) 이동되면서 새로운 band가 나타난다[6,7]. 색소를 연구하는 대부분의 사람들은 monomer의 기여가 크다고

보는 최대 흡수 파장을 α-band라 하고, 회합이 일어나면서 생기는 단파장 이동된 새로운 band를 H-band 또는 metachromic band라고 부르며 장파장 이동된 새로운 band를 J-band라고 부른다[8]. H-band는 회합을 이룬 색소분자의 수에 따라서 β, γ-band라고 부르는데 β-band는 dimer, γ-band는 더 높은 회합체에 기인하는 것으로 알려져 있다[3].

물에 불용성인 소수성 부분과 물에 가용성인 친수성 부분을 같이 소유하고 있는 이온이나 분자들은 표면활성을 가지며, 주로 계면활성제로 알려져 있다. 이들 화합물은 임계 미셀 농도로 알려진 어떤 일정한 농도 이상에서는 회합하여 미셀을 형성한다[9].

일반적으로 양극성분자는 용매와 친화성 없는 부분에서는 용매접촉이 최소화되고, 용매의 친화성이 있는 부분에서는 용매접촉이 극대화되어, 거대분자 구조로 회합하려는 경향을 나타낸다. 수용액계의 경우에 이러한 양극성분자 회합체는 1913년 J.W.McBrain[10]에 의해 미셀이라 처음 명명되었다. 이와 같은 미셀은 대략 100개의 monomer계면활성제들로 구성되어 있고, 내부는 액체와 같은 탄화수소핵으로 되어 있다. 대부분의 상대이온은 표면에 결합되어 있으며, 모양은 조잡한 구형으로 구성되어[11]있으며, 미셀의 구조와 성질에 관한 총설들이 상당수 발표되어 있다.[12-16].

본 연구에서는 유기색소분자들 중에 전형적인 metachromatic색소로 알려진 crystal violet을 먼저 수용액하에서 이 색소의 특성을 살펴보고 여기에 계면활성제를 첨가하여 색소의 성질 및 계면활성제의 특성을 고찰하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 시약 및 정제

양이온 source로서 crystal violet(이하 CV라 부름)색소를 사용하였다. CV는 sigma사 reagent grade를 사용했으며, 정제는 2차 증류수로 2회 재결정하여 여과 모집한 다음 결정들을 80℃의 vacuum oven내에서 8시간 이상 건조하였다.

색소의 monomer구조를 Fig.1에 나타내었다. 본 실험결과 순수 수용액하에서 CV의 absoroption maxima는 592nm에서 발견되었으며, 1×10^{-5}M까지 Beer의 법칙에 잘 순응하였다.

계면활성제로서 사용한 Triton X-100(Aldrich사, reagent grade)를 정제없이 사용하였고, Cetyltrimethylammonium bromide(BDH사 GR급)과 Sodium dodecyl sulfate(Aldrich사, reagent grade)들은 ethanol로 2회 재결정하여 사용하였다.

2. 기　　기

흡수 spectra의 측정에는 Pye Unicam SP 8－400형 기록분광광도계를 각각의 목적에 따라 사용하였다. pH의 측정은 Orion Research digital pH meter 611형을 사용하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 순수 수용액하에서 crystal violet의 농도별 회합현상

Fig.2는 수용액에서 CV의 농도에 따른 몰 흡광계수의 변화를 나타낸 것이다. 농도가 증가됨에 따라 α－band가 감소하면서 shoulder부근의 새로운 band가 매우 약하게 나타나고 555nm에서 isosbestic point가 발견되었다. 본 실험농도 범위에서 CV의 spectra상에 나타난 새로운 band는 β－band로 알려져 있다[1-5]. 따라서 555nm부근의 등흡광점은 CV가 본 실험농도 범위에서 dimerization equilibrium을 형성하고 있는 것으로 설명된다. Dimerization constant, K_D를 Park[34]등이 사용한 방법에 의하여 계산하였다. 그 결과 $K_D=1.964\times10^3\ \ell\cdot mol^{-1}$이었다.

CV의 회합상수 K_D를 이용하여 Park[34]등의 계산법으로 monomer 및 dimer의 계산된 흡수곡선들을 Fig.3에 나타내었다.

색소분자들의 수용액내에서 회합력에 대한 고찰에는 여러가지 있는데 초기의 연구[17,18]에 의하면 London의 분산력[19]이 회합력의 주요인이라고 했으며, 현재까지 이 학설은 큰 비중을 차지하고 있다. 또한 Levshin과 Gorshkow[20]는 rhodamine C와 magdel red의 경우 분산력보다는 더 큰 수소결합에 기인한다고 했으며 그후 Rohatgid와 Singhal[21]은 rhodamine B와 fluorescein의 회합구조를 열역학적으로 고찰한 결과, 전자의 경우는 소수성이고 후자는 수소결합의 회합력이 주요인이라고 설명하였다. 그리고 Bergman과 O'konski[22]는 methylene blue의 경우에 있어서는 London의 분산력과 소수성에 의해 회합을 이룬다고 하였다.

Rabinowitch와 Epstein[23]은 2개의 thionine분자사이의 분산력의 크기에 관한 고찰결과 dimer의 구조가 monomer의 방향족계의 평면이 약 3.12Å의 거리를 가지는 sandwich형이라고 제안하였으며, Sheppard[24]등도 입체적 방해효과를 가지는 색소분자들이 서로 회합하지 않는다는 사실을 밝혀내고 dimer의 구조를 물분자들 사이에 끼어 있는 서로 비틀어진(staggered)배열상태의 sandwich형이라고 제안하였다.

dimer에 기인하는 β－band는 분광학적 dimer exiton이론으로 설명할 수 있

다[25]. 이 이론에 따르면 이웃한 색소분자들간의 상호작용에 의해서, 단파장 이동 band는 대체적으로 평형한 dimer의 구조가 우세한 경우 나타나며, 비스듬한 dimer의 구조가 우세할 때는 장파장 이동 band[25,26]가 나타나는데 대부분의 경우는 공존하게 된다.

Monahan과 Blossy[27]는 arylazonaphthol색소들의 회합체의 연구에서 monomer와 dimer의 oscillator strength의 비로 부터 oblique 각 θ의 계산을 시도하여 $\theta=63°$ 를 얻고 r=4.3Å을 얻은 바 있다. 또한 Rohatgi[28]는 fluorescein과 rhodamine B의 회합체의 연구에서 dimer의 흡수 band의 몰흡광계수의 비로부터 θ를 계산하여 81° 와 52° 라는 값을 얻었고, 전자는 r=7.6Å이며, 후자는 r=8.3Å이라는 값을 얻었다. 본 연구에서는 Rohatgi[28]등이 사용한 방법에 의하여 CV의 dimer의 demension을 구하였다. 그 결과 r=8.0Å이고 $\theta=43°$ 를 얻었다.

2. 계면 활성제의 첨가효과

1) CV－TX－100계

본 연구에서는 6.8×10^{-6}M CV용액에서 TX－100을 첨가하여 주었을 때 spectra의 변화를 살펴 보았다. 이때의 흡광도의 변화는 거의 없고 Fig.4에서 보는 바와 같이 CMC근처에서 부터 이동하기 시작하여 미셀을 형성하고 난 이후에는 장파장 쪽으로 이동된 것을 볼 수 있다.

이러한 현상은 비이온성 계면활성제인 TX－100과 CV색소간의 상호작용으로 부터 기인된 것이라 생각 할 수 있다.[30,31]. 계면활성제 존재하에서 장파장으로 이동은 색소 주위의 환경 변화와 혹은 미셀과의 상호작용에 기인된 색소분자들의 immobilization으로 부터 기인된 것으로 설명된다. 색소분자들이 미셀에 Incorporation 될때 나타나는 Immobilization효과는 Lessing과 Jena[32]등이 설명한 바 있다.

2) CV－SDS계

Fig.5는 CV의 농도를 6.8×10^{-6}M로 고정시킨 조건에서 측정한 SDS의 농도변화에 따르는 흡수 spectra의 변화를 나타낸 것이다. Fig.5에 나타난 결과를 자세히 살펴보면 세가지 특성적 변화가 관측된다. 첫째, SDS의 농도를 5.0mM 될 때까지는 α－ 및 β－band의 흡수강도가 감소하는 반면, 그것들과 대응하여 535nm부근에 metachromatic band와 630nm 부근에 장파장 이동된 J－band의 흡수는 서서히 증가되는 현상이 나타났다. 이들 metachromatic band 및 J－band는 SDS의 농도가 5.0mM에 이르면 최대의 흡광도를 나타낸다. 둘째, SDS의 농도를 계속 증가시켜 7.8mM부근까지 증가시키면, metachromatic band 및 J－band의 흡광도가 감소하고 α, β－band의 흡수강도는 서서히 증가

하여 결국은 SDS을 첨가하지 않을 때에의 흡수곡선의 모양으로 환원되고 있다. 셋째, SDS의 농도가 7.8mM이상이면 CV의 원래의 흡수곡선보다 장파장이동한 흡수곡선이 나타나며 그 이상의 SDS의 농도변화에 따르는 변화는 관찰되지 않는다.

Fig.6에 CV의 592nm부근의 흡광도의 변화값을 SDS의 농도변화에 대하여 도시해본 결과 앞에서 설명한 바와 같은 특성이 나타나는 것을 알 수 있다.

Mukerjee[35]등은 유기색소 분자들이 음이온 계면활성제 존재하에서 계면활성제의 농도 변화에 따라서 spectra가 특성적으로 변화하는 것을 음이온 계면활성제와 양이온 유기색소 분자사이의 정전기적 상호작용에 의해 형성된 D-S 착화합물의 용액내에서 분자회합에 기인하는 것으로 설명한 바 있다.

Robinson[33]등도 전형적인 metachromatic 색소들인 acridine 색소들과 SDS 상호작용으로 부터 기인되는 spectra의 특성적 변화를 위와 같이 설명한 바 있다.

본 실험결과 나타난 SDS의 농도변화에 따른 CV의 spectra의 변화양상은 위의 설명이 그대로 적용된다. 즉, SDS의 농도가 5.0mM까지의 흡수 spectra의 변화양상은 CV-SDS착화합물의 형성과 더불어 일어나는 CV-SDS분자들내의 CV색소분자들의 stacking에 기인하는 것으로 설명되며, SDS의 농도가 7.8mM이상이 되는 경우 계면활성제의 분자수가 색소분자보다 많아져 부분 stacking상태가 초래되어 metachromatic band 및 J-band의 소멸현상이 나타나는 것으로 설명된다. 이를 Fig.7에 요약하였다.

Premicelle농도의 SDS의 존재에서 CV의 spectra에 나타나는 J-band 및 metachromatic band는 exciton[6,7]이론에 의하여 간단히 설명될 수 있다. 이이론에 따르면 metachromatic band는 쌍극자 moment의 방향이 side-by-side인 경우 나타나고, J-band는 쌍극자 moment의 방향이 head-to-tail의 경우에 나타난다. Metachromatic band와 J-band가 동시에 나타나는 경우는 쌍극자 moment의 방향이 비대칭 oblique인 경우에 나타난다. 이때 oblique 각에 의하여 metachromatic band와 J-band의 상대적 흡광도가 달라진다. 즉, Oblique 각이 크면 J-band가 metachromatic band보다 상대적 흡광도 값이 크며, Oblique 각이 적은 경우 반대의 현상이 나타난다.

3) CV-CTAB계

CV수용액하에서 CTAB를 첨가하여 주었을 때 CMC이전에는 흡수 Spectra의 변화는 거의 없었으며 파장도 이동되지 않았다. 그러나 CMC(9.2×10^{-4} M)[29]이상의 CTAB농도가 되면 미셀과 색소간에 정전기적 반발력이 있음에도 불구하고 stern층에 incorporation된 것으로 추측되는 장파장 이동 현상이 있었다. 이를 Fig.8에 보였다.

Ⅳ. 결 론

수용액하에서 CV의 dimerization constant, K_D는 $k_D = 1.964 \times 10^3 l \cdot mol^{-1}$이었으며 dimer의 dimension은 r=8.0Å, $\theta = 43°$임을 계산하였다.

SDS의 농도변화에 따른 CV의 spectra의 변화양상은 SDS의 농도가 5.0mM까지의 흡수 spectra의 변화양상은 CV−SDS 착화합물의 형성과 더불어 일어나는 CV−SDS분자들 내의 CV 색소분자들의 stacking에 기인하는 것으로 설명하였으며, SDS의 농도가 7.8mM이상이 되는 경우 SDS의 분자수가 색소분자보다 많아져 부분 stacking상태가 초래되어 metachromatic band 및 J−band의 소멸현상이 나타나는 것으로 설명하였다.

CMC이하의 CTAB와 TX−100농도에서 CV의 흡수spectra에 변화가 없으나, CMC이상의 농도에서는 미셀에 CV분자들이 incorporation된 것으로 추측되는 장파장 이동 현상이 있었다.

참 고 문 헌

1) W.H.J.Stock, G.J.M.Lippits and M.Mandel, J.Phys.Chem., 76, 1772(1872).
2) I.L.Arbeloa and K.K.Rohatgi−Mukerjee, Spectrochimica Acta 44A, 423 (1981)
3) K.Yamaoka, S.Noji and M. Yoshida, Bull. Chem.Soc.Jpn., 54, 31(1981).
4) F.T.Clark and H.G.Drickamer, J.Phys.Chem., 90, 589(1986).
5) E.H.Braswell, J.Phys.Chem., 85, 1573(1981).
6) a) I.Tinoco Jr., J.Am.Chem.Soc., 82, 4785(1960).
   b) I.Tinoco Jr., J.Chem.Phys., 34, 1067(1961).
7) a) H.Devoe, Nature, 197, 1292(1663).
   b) H.Devoe, J.Chem.Phys., 41, 393(1964).
8) V.Vitagliano, "Aggregation Process in Solution" E.Wyn−Jones and J. Gormally, Ed., Elsevier, Amsterdam, Holland, 1983, p. 271.
9) R.J.Williams, J.N.Phillips and K.J.Mysels, Trans.Faraday Soc., 51, 728 (1955).
10) J.W.McBrain, Trans.Faraday Soc., 9, 99(1913).
11) D.Stigter, J.Phys.Chem., 78, 2480(1974).
12) P.H.Elworthy, A.T.Florence and C.B.Macfarlenne, "Solubilization by surpace-Active Agent," Chap. 2Champman and Hall, London(1968).
13) J.H.Fendler and E.J.Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular

Systems." Academic Press, New York(1975).
14) L.R.Fisher and D.G.Oakenfull, Chem.Soc.Rev., 6, 25(1977)
15) P.Mukerjee, Ber.Bunsenges Phys.Chem., 82, 931(1978).
16) K.L.Mittal, Ed., "Solution Chemistry of Surfactants," Plenum Press, New York(1978).
17) E.Rabinowitch and L.F.Epstein, J.Am.Chem.Soc., 63, 69(1941).
18) G.Scheibe, L.Kandler and H.Ecker, Naturewiss., 25, 75(1937).
19) F.London and Z.Phik Chem., Bill, 222(1930).
20) L.V.Levshin and K.Gorshkov, Optics and Spec., 10, 40(1961).
21) K.K.Rohatgi and G.S.Singhal, J.Phys. Chem., 70, 16995(1966).
22) K.Bergmann and C.T.O'konski, J.Phys. Chem., 67, 2169(1963).
23) E.Rabinowitch and L.F.Epstein, J.Am.Chem.Soc., 63, 69(1941).
24) S.E.Sheppard and A.I. Gaddes, J.Phys. Chem., 66, 2003(1994)
25) J.Muto, J.Phys.Chem., 80, 1342(1976).
26) R.W.Chambers, T.Kajiwara and D.R.Kearns, J.Phys.Chem., 78,380(1974).
27) A.R.Monahan, D.F. Blossy, J.Phys.Chem., 74, 4014(1970).
28) K.K.Rohatgi, J.Mol.Spectrosc., 27, 545(1968).
29) J.H.Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry" John willy & Sons, New York, USA, 1982, p.9.
30) M.N.Berberan-Santos and M.J.E.Prieto, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 83, 1391(1981).
31) T.D.Tuong and S.Hayano, Chem.Lett., 1323(1979).
32) H.E.Lessing and A.Von Jena, Chem.Phys., 41, 395(1979).
33) E.W.Jones Ed., "Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry" D.Reidel, Dordrecht, Holland, 1975.
34) C.H.Park, H.A.Park, Y.I.Kim and S.S.Yun, Thermochimica Acta, 80, 131 (1984).
35) Mukerjee, P. and K.J.Mysels, J.Am.Chem.Soc., 77, 2947(1955).

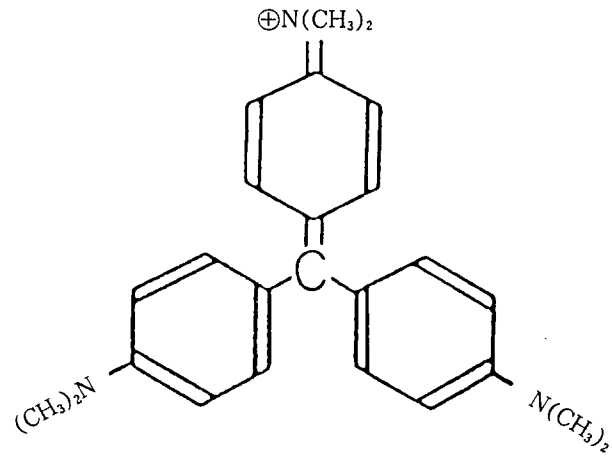

Fig. 1 Molecular structure of crystal violet

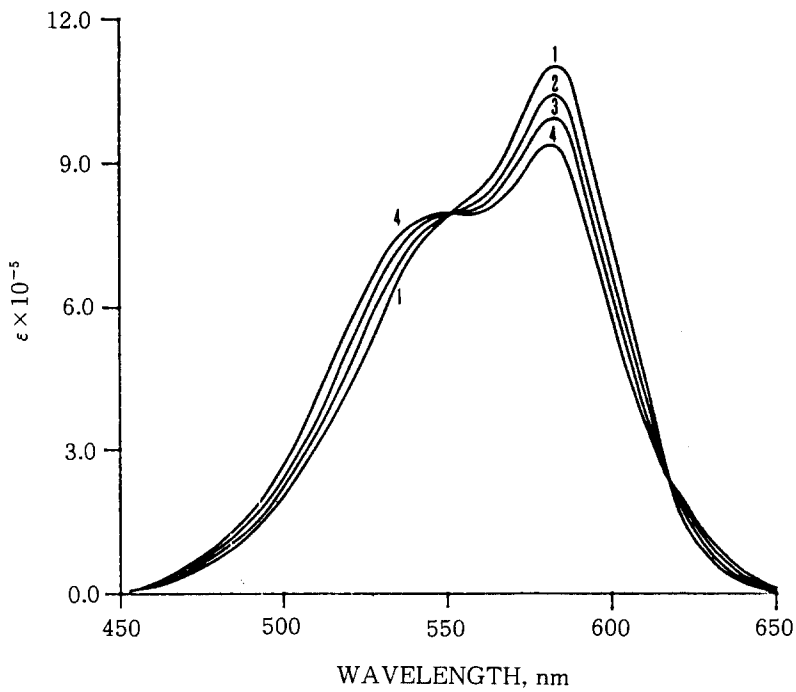

Fig. 2 Absorption spectra of crystal violet in aqueous solution with various concentrations at 25℃.
1) 6.8×10^{-6}M 2) 4.2×10^{-5}M 3) 6.6×10^{-5}M 4) 9.6×10^{-5}M

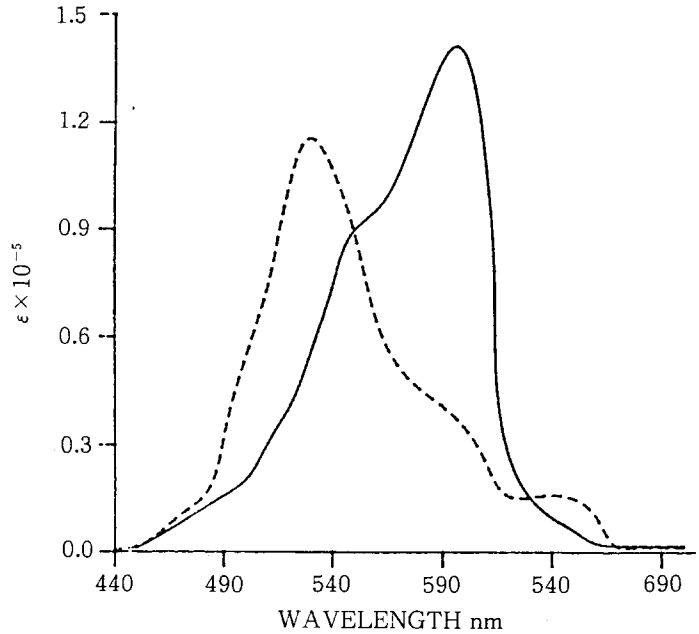

Fig. 3 Calculated empirical spectra of monomer and dimer of crystal violet. (———);monomer, (– – –);dimer.

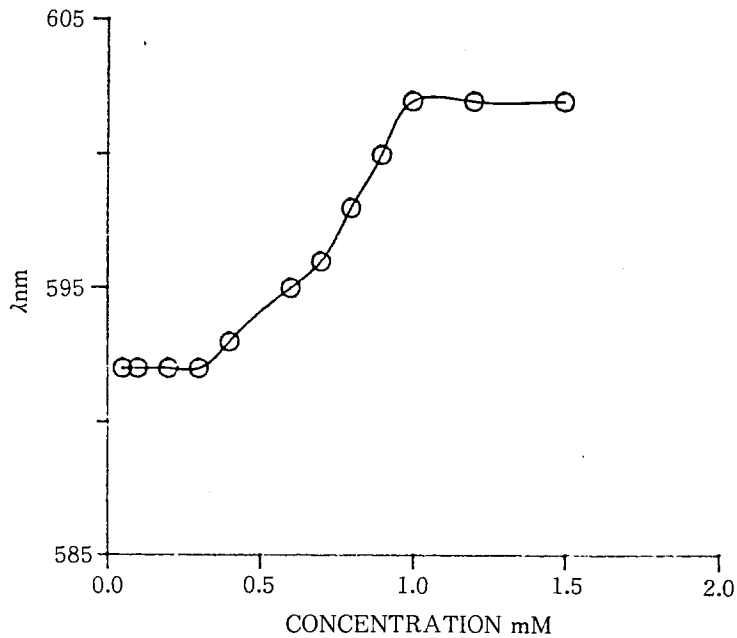

Fig. 4 Variation of λmax νs. Concentration of TX−100 for 6.8×10^{-6}M CV solution.

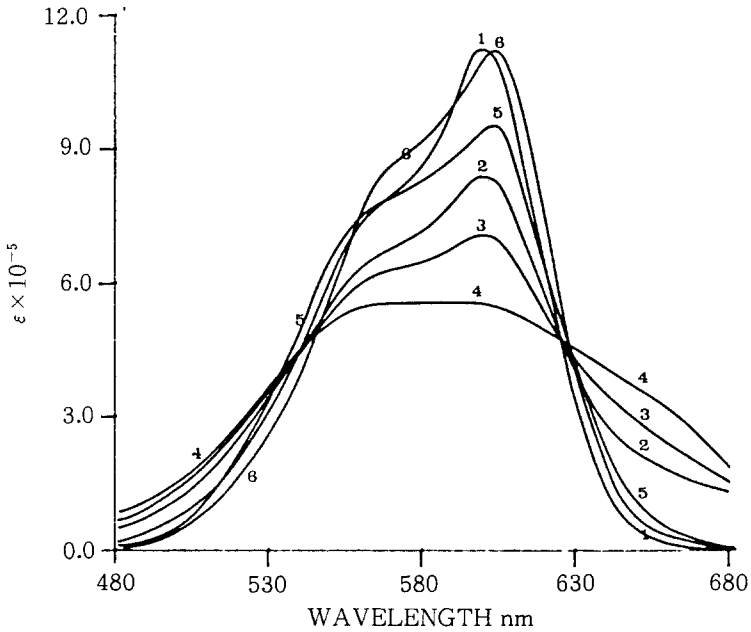

Fig. 5 Effect of SDS on the absorption spectra of 6.8×10^{-6}M CV aqueous solution. Concentration of SDS : ① 0.0, ② 2.0, ③ 3.0, ④ 5.0, ⑤ 6.0, ⑥ 7.8.

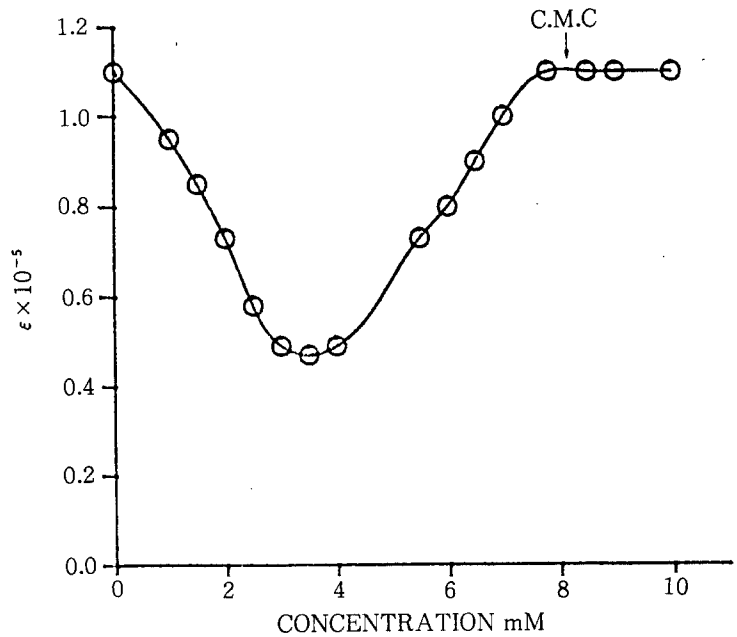

Fig. 6 Plot of the molar coefficient values νs. Concentration of SDS for 6.8×10^{-6}M CV aqueous solution.

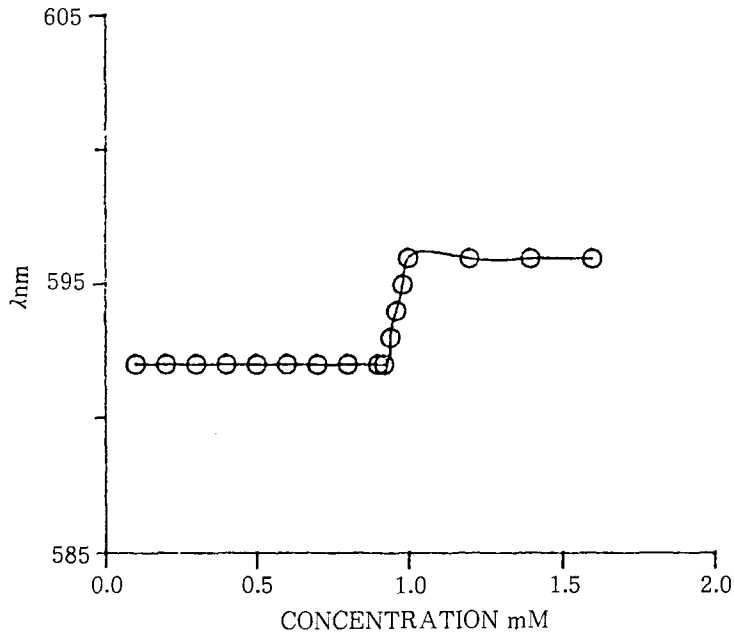

Fig. 7 Variation of λmax νs. Concentration of CTAB for 6.8×10^{-6}M CV solution.

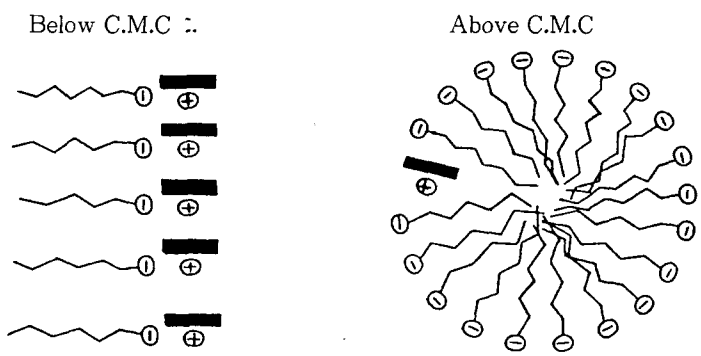

Fig. 8 Postulated dye surfactant interactions.