

^1H NMR을 이용한 ω -Phenylalkylammonium Salt의 수용액에서 Sodium Dodecyl Sulfate의 미셀에 관한 연구

오 정 희[†]

세종대학교 화학과
(1999년 5월 6일 접수, 1999년 5월 28일 채택)

A NMR Study on the Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate in ω -Phenylalkylammonium Salt Solution

Jung Hee Oh[†]

Department of Chemistry, Sejong University, Seoul 133-747, Korea
(Received May 6, 1999; accepted May 28, 1999)

요약: 유기첨가제인 ω -phenylalkylammonium 염이 sodium dodecyl sulfate(SDS)의 미셀계면에 결합되는 배향과 미셀속으로 유기염이 침투되는 정도를 ^1H NMR 자료를 이용하여 연구하였다. SDS의 메틸렌 양성자들의 높은장 쪽으로의 화학이동 값의 변화는 유기염의 농도에 따라 선형적으로 변하게 되는데 이것은 유기염이 미셀내에 삽입되는 증거이다. 유기염의 알킬기의 길이가 길어질수록 벤젠고리의 양성자들과 계면활성제의 메틸렌 양성자들은 공명 신호들이 더욱 높은장 쪽으로 이동됨을 보여주었다. 유기염들은 알킬암모늄기를 미셀의 계면 밖으로 배향하며 벤젠고리는 미셀의 중심을 향하여 palisade 층까지 침투한다고 생각한다. 유기첨가제는 알킬기의 길이가 길어질수록 SDS 미셀의 palisade 층으로 더욱 깊이 침투하여 혼합미셀을 형성한다고 생각한다.

Abstract: The orientational binding of ω -phenylalkylammonium ions to the sodium dodecyl sulfate (SDS) micellar interface has been studied from ^1H NMR chemical shift data. The NMR resonances of the methylene protons of SDS and aromatic protons embedded into the micellar interior have shown the upfield shift. The aromatic induced chemical shifts of the alkyl chain methylene protons of SDS demonstrate the deep penetration into the palisade layer by these organic salts. Alkylammonium groups have been considered to be oriented toward outside of the micellar interface. Aromatic rings have been thought to be oriented toward the micellar core. The depth of penetration by organic salts has been observed to increase with the length of alkyl chain.

Key words: SDS, ^1H -NMR, ω -Phenylalkylammonium salt

1. 서 론

집합구조를 이루는 미셀은 계면활성제의 수많은 공업적 응용에 있어서 큰 관심이 되고 있다. 계면활성제의 임계미셀농도(CMC)는 미셀형성 과정을 이해하고 소수성 상호작용을 이해하는데 중요한 물리적 성질이다. 최근에는 미셀형성에 대한 메카니즘을 이해하고 미셀의 모양, 크기 등을 규명하고 미셀내에 존재하는 소수성 결합의 성질 등을 이해하기 위하여 NMR 스펙트럼을 이용하고 있다 [1-4]. 특히 양이온 계면활성제의 친수성 머리와 반대전하를 띠는 방향족 음이온 계면활성제의 미셀에 가용화되고, 미셀의 형성을 안정화시키며 양이온 계면활성제에 가용화된 대립이온(counterion)들은 혼합 미셀을 형성한다는 연구가 ^1H NMR 자료를 이용하여 이루어지고 있다. 첨가된 유기염의 대립이온의 역할을 설명하고, 양이온 계면활성제의 미셀계면과 용매 사이에서 형성되는 첨가제의 특징적인 배향과, 미셀내에서의 침투정도를 규명하는 연구가 ^1H NMR 자료들을 이용하여 보고되고 있다 [5-7].

양이온 계면활성제에 첨가된 음전하를 띠는 유기첨가제 또는 방

향족 염에 의한 미셀계면에서의 결합, 이로 인한 형태 선택적 상전이(shape selective phase transition), 유기염들의 미셀계면 속으로의 침투정도 및 그들의 배향에 관한 많은 연구가 이루어지고 있는 것에 비하여, 음이온 계면활성제에 관한 연구는 충분히 이루어지고 있지 않다.

본 연구에서는 전기 전도도법으로 연구하여 이미 발표한 바 있는 [8], 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS) 수용액에 알킬기의 길이가 다른 몇 가지 종류의 ω -phenylalkylammonium 염을 유기첨가제로 사용하여 SDS 미셀내에서의 이들 유기염 이온의 배향과 침투정도를 ^1H NMR 스펙트럼의 자료를 이용하여 연구하였다. 미셀 형성과정에 이들 유기염이 관여한 정도를 설명하고자 하였다. 이들 유기첨가제들은 벤젠고리에 암모늄염이 붙어 있는 PAHC와 벤젠고리와 아민기 사이에 $(-\text{CH}_2)_n$ ($n=1,2,3,4$) 사슬을 갖는 유기염들로서 수용액에서 음이온을 띠게 된다.

이전의 전기전도도법을 이용한 연구에서 이들 양전하를 띠는 유기첨가제들은 알킬기의 길이가 길어질수록 SDS의 미셀내부의 소수성과 유기염의 소수성 부분과의 상호작용이 커지게 되어 미셀내부로 더욱 깊숙히 가용화됨을 보여주었다. 이러한 현상은 유기첨가제의 사슬의 길이가 길어질수록 CMC의 감소 및 대립이온 결합

[†] 주 저자 (e-mail: jhoh@kunjia.sejong.ac.kr)

상수값의 감소 현상으로 설명하였다. 미셀형성에 대한 열역학적 파라미터값의 변화의 크기도 벤젠고리에 결합된 알킬기의 길이가 증가함에 따라 크게 변함을 보여주었다.

본 연구는 음이온 계면활성제인 SDS 미셀의 계면속으로 결합하고 있는 것으로 생각되는 ω-phenylalkylammonium 염의 배향과 미셀 내에서의 침투정도에 초점을 맞추어 이들 양이온을 띤 유기첨가제들이 미셀 형성에 미치는 영향을 이해하고자 하였다. 이들 유기염 이온의 미셀내의 침투정도와 특징적인 배향은 벤젠고리의 양성자들과 계면활성제의 메틸렌 양성자의 ¹H NMR 화학이동(chemical shift)의 변화를 관찰함으로써 설명하였으며, ¹H NMR 화학이동의 자료로부터 유기염의 배향 및 침투정도에 미치는 알킬기의 길이의 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 SDS는 Junsei 제품으로 무수 에탄올로 재결정한 후, 5 °C 이하의 3차 증류수로 씻어서 거른 후 감압하에서 건조하는 과정을 2회 반복하였다. 본 실험에 사용한 유기첨가제들은 PAHC(phenylamine hydrochloride), BAHC(benzylamine hydrochloride), PEAHC(phenethylamine hydrochloride), PPAHC(phenylpropylamine hydrochloride) 및 PBAHC(phenylbutylamine hydrochloride) 등이다. 유기첨가물 중 BAHC, PEAHC는 Aldrich 제품으로 에테르(ethyl ether)로 씻은 후 감압하여 건조하였다. PAHC, PPAHC 및 PBAHC는 Aldrich 제품으로 아민에 같은 양의 HCl을 가하여 염을 얻었다. 얻은 염을 에테르로 씻은 후 감압하여 건조하였다.

2.2. ¹H NMR 측정

¹H NMR 측정을 위해서 SDS와 유기첨가제들을 D₂O에 녹여 각각 20 mM의 저장용액을 만들었다. 이 저장용액을 혼합하여 SDS와 유기첨가제의 농도비가 (10:1), (10:2) 및 (10:3)인 혼합용액을 만들었다. 이들 용액이 들어있는 NMR용 시료관(tube) 안에 TMS(tetramethylsilane)을 넣은 내부 시료관(inner tube)을 삽입하여 TMS 신호(signal)를 0.00 ppm의 화학이동 값의 기준으로 하였다. 벤젠고리의 양성자의 화학 이동은 D₂O내에 유기염만의 화학이동과 비교함으로써 유기염이 계면속으로 삽입된 배향을 정하는데 사용하였다. 또한 SDS의 메틸렌 양성자의 화학 이동도 D₂O내에 SDS만의 화학 이동과 비교하여 그 변화를 이용하여 설명하였다. 이들 모든 용액의 ¹H NMR 스펙트럼은 Bruker ARX 400 MHz 분광계를 사용하여 얻었다. 2-D proton correlated spectroscopy(COSY) 스펙트럼은 SDS와 이들 첨가제의 농도비가 (10:2)인 시료를 선택하여 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

미셀의 구조와 그에 대한 물리화학적 성질들은 여러 가지 방법으로 광범위하게 연구되고 있다. 특히 High field ¹H NMR 실험은 미셀 연구에서 분리능(resolution) 문제를 해결할 수 있기 때문에 계면활성제의 미셀에 관한 반응속도론, 미셀 형성과정에 대한 열역학적 파라미터, 미셀내에서의 계면활성제 분자의 배향을 결정하고 미셀내에 가용화된 첨가물의 배향과 침투정도 등을 이해하는데 많이 이용되고 있다[4,5,7,9].

전기전도도법으로 우리는 이미 ω-phenylalkylammonium salt의 존재하에서 SDS의 임계미셀농도(CMC)가 감소하고 유기염의 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 CMC는 더욱 감소하는 경향을 보여주

고 있음을 관찰하였다. 이들 유기첨가제의 존재하에서 SDS의 미셀화 과정에 수반되는 열역학적 파라미터의 값으로부터 미셀화가 자발적인 상전이 현상임을 설명하였다. SDS 계면활성제의 수용액에 혼합된 유기염의 소수성 부분의 길이가 길어짐에 따라 대립이온 결합 상수의 값이 변함을 이전의 실험에서 관찰하였다[8]. 유기첨가제의 소수성 부분의 길이가 길어짐에 따라 유기염은 SDS미셀내에 더욱 깊이 삽입되어 안정한 혼합미셀을 형성함을 설명한 바 있다.

본 연구는 음이온 계면활성제인 SDS 수용액에 활성제의 친수성 머리와 반대 전하를 띠고있는 방향족 유기염을 첨가하였을 때, 계면활성제의 메틸렌 양성자들과 유기염의 벤젠고리의 양성자들의 ¹H NMR 화학 이동의 변화를 관찰하였으며, 이러한 양성자들의 화학이동의 변화(Δδ)로부터 이들 유기첨가제들의 미셀 내에서의 배향과 침투정도를 설명하려고 하였다. SDS와 유기첨가제들을 용매인 D₂O에 녹여 20 mM의 저장용액을 각각 만들어서 SDS와 유기첨가제의 농도비를 (10:1), (10:2) 및 (10:3)인 혼합용액을 만들었다. 이들 혼합용액은 모두 용매에 잘 녹아서 침전이나 부유물을 형성하지 않았다. 그러나 유기염의 SDS에 대한 상대적 농도비가 (10:3)을 넘고 유기염의 알킬기의 길이가 길어지면 침전이 형성됨을 알 수 있었다. 이들 혼합용액을 실온에서 BRUKER 400 MHz NMR 분광계를 사용하여 각 양성자의 화학이동 값(δ)을 측정하였다.

¹H NMR 스펙트럼에서 ¹H 공명 신호(resonance signal)의 지정은 문헌, 화학이동, 적분 세기(integrated intensity)와 다중도(multiplicity)에 근거하였으며, 또한 COSY 스펙트럼을 참조하였다.

계면활성제인 SDS와 유기첨가제들의 구조 및 각 양성자의 위치를 Figure 1에서 보여 주고 있다. SDS의 친수성 머리가인 황산염 이온(sulfate)에 가까운 탄소에 결합되어 있는 양성자를 αCH₂라 하고, 그 다음에 위치한 양성자를 βCH₂ 세 번째에서 열한 번째까지의 메틸렌 양성자들은 ¹H NMR 공명 신호들이 겹쳐서 나타나므로 ηCH₂라고 지칭하고 계면활성제의 끝에 있는 양성자를 ωCH₃라고 명명하였다.

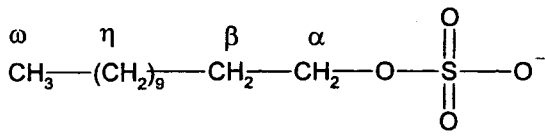
Figure 2와 3은 각각 계면활성제와 유기첨가제의 농도비가 (10:2)인 SDS/PAHC 혼합용액과 SDS/PBAHC 혼합용액의 COSY 스펙트럼이다.

COSY 스펙트럼은 각 분자의 양성자 핵간의 짝지음을 볼 수 있으므로 방향족 고리에 의하여 유도된(aromatic induced) 화학 이동에 의하여 영향을 받는 일킬 사슬과 함께 메틸렌기의 결합을 지정할 수 있으며, 양성자들을 지정하는데 이용할 수 있다.

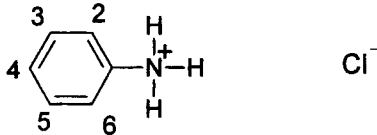
Table 1은 농도비를 달리하는 SDS/Additive 혼합용액에서 계면활성제의 메틸렌 양성자에 대한 화학 이동(δ, ppm)값의 자료들을 보여주고 있다. 이 표에 주어진 Δδ의 값들은 혼합용액의 SDS의 메틸렌 양성자의 화학 이동 값에서 유기염이 첨가되지 않은 SDS만의 수용액의 화학 이동 값을 빼준 것이다. 유기염이 첨가되지 않은 20 mM SDS 수용액의 화학 이동(δ, ppm)값은 αCH₂ (3.830 ppm), βCH₂ (1.474 ppm), ηCH₂ (1.093 ppm)와 ωCH₃ (0.662 ppm)에서 단일선(singlet)으로 나타난다.

SDS 단량체의 양성자의 화학 이동은 미셀내의 계면활성제의 양성자의 값보다 높은장쪽(upfield)에서 나타나지만 관측된 계면활성제의 화학 이동은 단량체의 양성자와 집합구조인 미셀을 구성한 계면활성제의 양성자의 화학 이동의 평균값이 된다고 알려져 있다 [10,11].

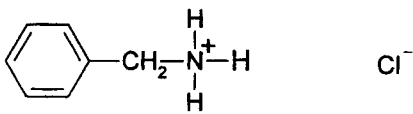
Bacaloglu 등의 연구에 의하면 D₂O내에서 계면활성제의 미셀화 과정은 ¹H NMR의 공명 신호를 크게 변화시키지 못하고 모든 양성자에 대하여 비슷한 정도로 영향을 미친다고 설명하고 있다 [7,9].



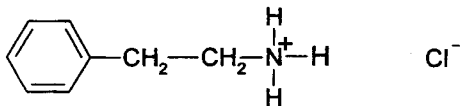
Sodium dodecylsulfate (SDS)



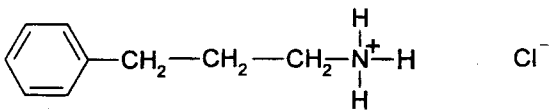
Phenylamine hydrochloride (PAHC)



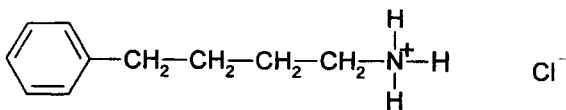
Benzylamine hydrochloride (BAHC)



Phenethylamine hydrochloride (PEAHC)



Phenylpropylamine hydrochloride (PPAHC)



Phenylbutylamine hydrochloride (PBAHC)

Figure 1. Structure of SDS and additives; Assignment of protons of SDS and additive molecules.

Figure 4는 여러 농도비의 SDS/Additive 혼합용액에서 SDS의 메틸렌 양성자의 화학 이동 값의 변화, $\Delta \delta(\text{ppm})$ 를 보여주고 있다. 즉 유기염이 SDS 수용액에 첨가 되었을 때 SDS의 메틸렌 양성자들의 화학 이동이 그들의 위치에 따라 얼마나 변하는가를 보여주고 있다. 계면활성제의 양성자들의 화학 이동은 벤젠고리의 유도된 고리 전류 효과(ring-current-induced effect)에 의하여 높은 장쪽 이동(upfield shift)을 보여주며, 방향족 고리의 자기적 비등방성(magnetic anisotropy)때문에 계면활성제의 양성자들의 공명 신호

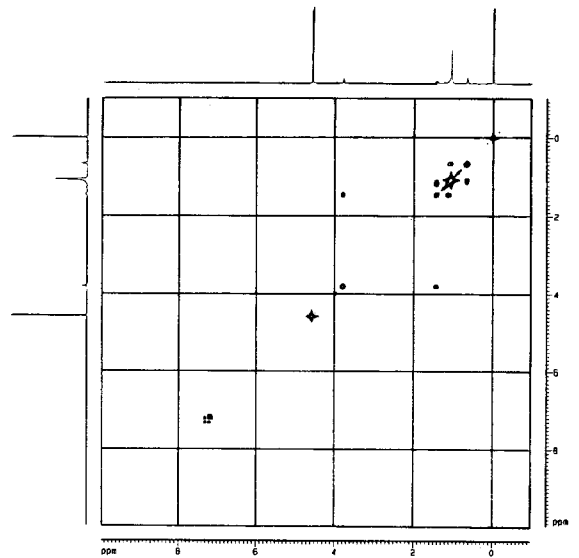


Figure 2. COSY spectrum of SDS/PAHC mixed solution (10:2 stoichiometric ratio).

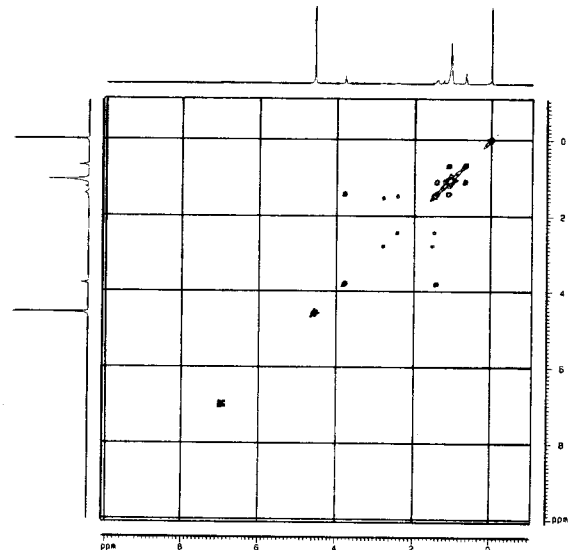


Figure 3. COSY spectrum of SDS/PBAHC mixed solution (10:2 stoichiometric ratio).

가 가려막기 효과(shielding effect)로 인하여 높은장쪽으로 이동하게 된다[12-14]. 방향족의 고리 전류에 의한 화학 이동의 변화는 Kadish 등에 의하여 양이온 미셀과 비이온 미셀의 내부에 결합되는 monomeric tetrasulfonatotetraphenylporphyrins에 대하여 관찰되었다[15]. 또한 알킬 벤젠의 방향족 π -system이 우선적으로 소수성의 미셀내부로 더 가용화 된다는 연구보고가 있다[14]. Figure 5은 계면활성제의 양성자들의 화학 이동의 변화가 유기첨가제의 농도에 따라 선형으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이것은 유기첨가제가 미셀내에 삽입된다는 것을 의미한다[7]. 이것은 계면활성제의 βCH_2 와 αCH_2 및 ηCH_2 양성자가 뚜렷한 높은장쪽 이동을 보여주는 것으로도 알 수 있다.

유기염의 알킬기의 길이에 관계 없이 유기염이 첨가되면 SDS의 βCH_2 양성자가 가장 큰 높은장쪽 이동을 보여주며 αCH_2 양성자

Table 1. ¹H NMR Chemical Shift (ppm) Data of SDS for the Various SDS/Additive Mixed Micelles

Additives	Conc. ratio	Proton Position			
		αCH ₂	βCH ₂	ηCH ₂	ωCH ₃
PAHC	SDS(20 mM)	3.830	1.474	1.093	0.662
	10 ; 1	3.816	1.460	1.082	0.671
	Δ δ	-0.014	-0.013	-0.011	0.009
	10 ; 2	3.803	1.441	1.071	0.666
	Δ δ	-0.027	-0.033	-0.022	0.004
BAHC	10 ; 1	3.819	1.461	1.082	0.671
	Δ δ	-0.011	-0.013	-0.011	0.009
	10 ; 2	3.797	1.436	1.068	0.663
	Δ δ	-0.033	-0.038	-0.025	0.001
	10 ; 3	3.775	1.414	1.058	0.663
Δ δ	-0.055	-0.060	-0.035	0.001	
PEAHC	10 ; 1	3.817	1.455	1.079	0.671
	Δ δ	-0.013	-0.019	-0.014	0.010
	10 ; 2	3.802	1.431	1.067	0.669
	Δ δ	-0.028	-0.042	-0.026	0.007
	10 ; 3	3.784	1.404	1.061	0.670
Δ δ	-0.046	-0.069	-0.032	0.009	
PPAHC	10 ; 1	3.811	1.448	1.074	0.671
	Δ δ	-0.019	-0.025	-0.019	0.009
	10 ; 2	3.789	1.417	1.064	0.671
	Δ δ	-0.041	-0.057	-0.029	0.009
	10 ; 3	3.767	1.383	1.066	0.679
Δ δ	-0.063	-0.091	-0.027	0.017	
PBAHC	10 ; 1	3.811	1.432	1.075	0.672
	Δ δ	-0.019	-0.041	-0.018	0.011
	10 ; 2	3.793	1.420	1.056	0.677
	Δ δ	-0.037	-0.054	-0.037	0.016
	10 ; 3	3.764	1.375	1.027	0.663
Δ δ	-0.066	-0.099	-0.066	0.001	

Δ δ's = chemical shift differences between the resonances of the surfactant alone and of the surfactant in the presence of various stoichiometric ratios of additives.

와 ηCH₂ 양성자도 높은장쪽 이동을 나타내고 있고, ηCH₂ 양성자들의 화학 이동은 SDS의 세 번째 탄소와 열한 번째 탄소에 위치한 양성자의 공명 신호인데 이것이 분리되지 않고 있어서, 세 번째 양성자는 나머지 다른 양성자들로부터 분리될 만큼 고리 전류의 영향을 크게 받고 있지 않다고 생각된다.

반면에 ωCH₃ 양성자는 거의 변화를 보여주지 않았다. 이런 결과는 다른 NMR 연구 결과와 일치한다[12,13,16,17]. 계면활성제의 메틸렌 양성자들의 화학 이동의 변화의 크기는 유기염의 알킬기의 길이에 관계 없이, 모든 염에 대하여 Δ δ(βCH₂) > Δ δ(αCH₂) > Δ δ(ηCH₂)의 경향을 보여준다. 이러한 경향은 Figure 6에서 뚜렷하게 나타나고 있다. 이 그림에서는 여러 농도비의 SDS/Additive 혼합용액에서 계면활성제의 양성자들의 화학 이동의 변화(Δ δ)가 유기염의 (-CH₂-)기의 수에 따라 어떻게 영향을 받는지를 보여주고 있다. 유기염의 벤젠고리에 붙어 있는 (-CH₂-)기의 수가 증가함에 따라 화학 이동의 변화(Δ δ)의 값이 αCH₂, βCH₂ 와 ηCH₂ 양성자에서 증가함을 보여주고 있으며, 이러한 경향은 유기염의 농도가 진행될수록 더욱 뚜렷하며 유기염의 (-CH₂-)기의 수가 많아질수록 이들 양성자들 사이의 Δ δ 값이 더욱 큰 차이를 보여주고 있다.

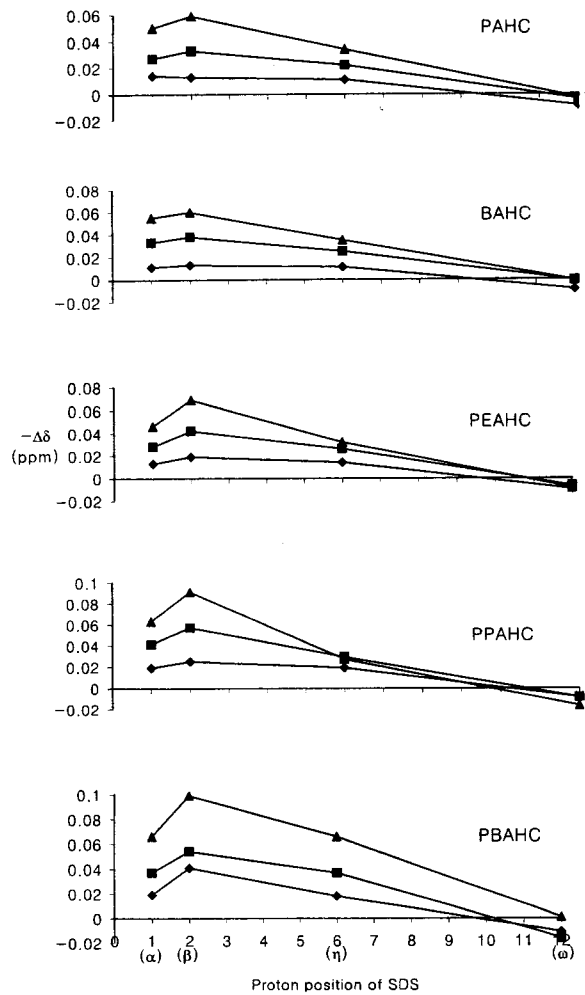


Figure 4. ¹H chemical shift changes of micellized SDS (20 mM) on incorporation of additives relative to aqueous micelles at various SDS/Additive stoichiometric ratios: (◆) 10 : 1; (■) 10 : 2; (▲) 10 : 3.

이와 같이 유기염을 첨가함으로써 SDS 계면활성제의 메틸렌 양성자들의 공명 신호들이 높은장쪽으로 이동한다는 것은 유기염에 있는 벤젠고리가 미셀의 계면속으로 삽입되어 있으며, 또한 이 변화의 크기가 다르다는 것은 침투정도가 다르다는 것을 의미한다 [5,7,18]. 이때 유기염 이온들은 미셀계면에 완전히 결합되어 (bound) 있다고 생각한다. 왜냐하면 SDS의 일정한 농도에 대하여 유기염의 농도가 증가함에 따라 단지 작은 양의 Δ δ만을 보여주기 때문이다[19].

Table 2는 여러 농도비의 SDS/additive 혼합용액에서 유기첨가제들의 벤젠 고리의 양성자들의 화학 이동(ppm)값을 보여주고 있다. 여기에서 화학 이동의 변화, Δ δ(ppm)는 SDS/additive 혼합용액에서 벤젠고리의 양성자들의 화학 이동 값에서 유기염만의 수용액의 벤젠고리의 양성자들의 화학 이동 값을 빼 준 것이다. 유기첨가제의 벤젠고리의 양성자인 H₂(H₆), H₃(H₅) 및 H₄의 화학 이동이 SDS/additive 혼합 용액에서, 유기염의 농도에 따라 또한 유기염의 (-CH₂-)기의 수에 따라 달라지고 있음을 보여주고 있다. SDS/PAHC와 SDS/BAHC 혼합용액에서는 PAHC와 BAHC만의 용액의 화학 이동과 비교해 볼 때 H₂(H₆) 양성자는 낮은장쪽 이동을 보여

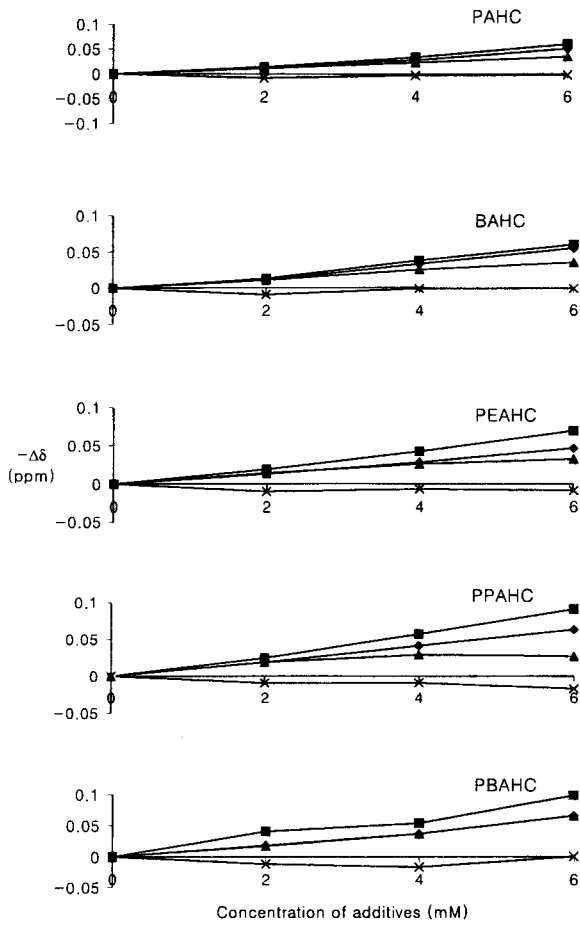


Figure 5. Dependence of ¹H chemical shift changes of micellized SDS(20 mM) on concentration of additives for the SDS/Additive mixed micelles: (◆) αCH₂; (■) βCH₂; (▲) ηCH₂; (×) ωCH₃.

주는 반면, H₃(H₅)와 H₄는 높은장쪽 이동을 보여준다. 방향족 양성자의 화학 이동의 변화는 미셀내에서 유기염의 평균 위치에 대한 정보를 제공해 준다. 방향족 양성자들은 덜 극성인 매질(medium)에서는 높은장쪽으로 이동하는데 미셀내에 삽입되면 같은 효과를 나타낸다[12,16,17]. 이와 같은 현상으로 미루어 볼 때 H₂(H₆)는 극성인 매질에 위치하고 있어서 벗김 효과(deshielding effect)를 나타내는 것으로 보인다. 또한 이 양성자들은 미셀의 계면에서 물층에 위치하고 있음을 알 수 있다. 반면에 H₃(H₅)와 H₄는 극성이 적은 매질인 미셀의 소수성 영역에 위치하고 있어서 가려막기 효과를 나타내고 있다고 생각된다. 즉 이러한 양성자들이 보여주는 화학 이동의 변화의 차이는 미셀의 계면과 미셀의 소수성 영역에서 벤젠고리의 양성자의 자기적 환경이 다르다는 것을 보여준다[12]. 특히 H₄는 가장 많은 높은장쪽 이동을 보여주고 있다.

반면에 (-CH₂-)기의 길이가 길어진 유기염의 혼합 용액인, SDS/PEAHC, SDS/PPAHC 및 SDS/PBAHC 용액에서는 유기염만의 화학 이동과 비교해 볼 때 벤젠 고리의 H₂(H₆)양성자도 높은장쪽 이동을 보여주고 있다. Figure 7은 유기염의 벤젠고리의 양성자들은 일정한 농도의 SDS 수용액에서 유기염의 농도가 증가함에 따라 더욱 높은장쪽으로 이동됨을 보여주고 있다. 따라서 이들 유기염(n>3)들의 H₂(H₆) 양성자들은 PAHC나 BAHC의 경우와는 다르게 덜 극성인 매질속에서 가려막기 효과를 나타내고 있다고 생

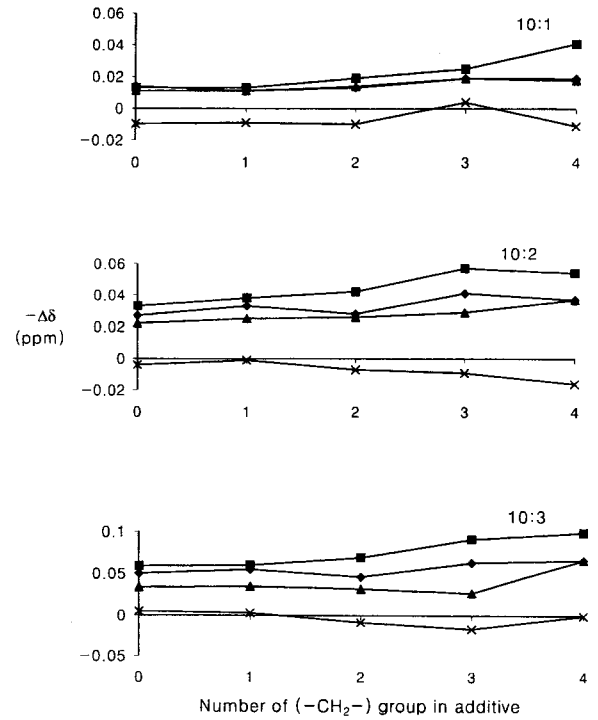


Figure 6. ¹H NMR chemical shift changes of SDS(20 mM) versus the number of (-CH₂-) groups in additive for various SDS/Additive stoichiometric ratios: (◆) αCH₂; (■) βCH₂; (▲) ηCH₂; (×) ωCH₃.

Table 2. ¹H NMR Chemical Shift (ppm) Data of Additives for the SDS/Additive Mixed Micelles (Aromatic Region)

Proton Position	Additives Conc. Ratio	PAHC	BAHC	PEAHC	PPAHC	PBAHC
		H ₂ , H ₆				
	* 20 mM	7.257	7.254	7.204	7.163	7.146
	10 : 1	7.306	7.306	7.105	7.063	7.052
	Δ δ	0.049	0.052	-0.099	-0.099	-0.094
	10 : 2	7.304	7.304	7.099	7.047	7.026
	Δ δ	0.047	0.050	-0.104	-0.116	-0.120
	10 : 3	7.299	7.300	7.086	7.013	6.983
	Δ δ	0.042	0.046	-0.118	-0.149	-0.163
H ₃ , H ₅						
	* 20 mM	7.257	7.254	7.130	7.090	7.069
	10 : 1	7.219	7.221	7.105	7.045	6.998
	Δ δ	-0.038	-0.033	-0.025	-0.046	-0.071
	10 : 2	7.206	7.203	7.092	7.032	6.986
	Δ δ	-0.051	-0.051	-0.038	-0.058	-0.083
	10 : 3	7.192	7.189	7.067	7.013	6.944
	Δ δ	-0.065	-0.065	-0.062	-0.077	-0.125
H ₄						
	* 20 mM	7.257	7.254	7.130	7.072	7.037
	10 : 1	7.168	7.167	7.019	6.953	6.935
	Δ δ	-0.089	-0.087	-0.111	-0.119	-0.102
	10 : 2	7.418	7.143	6.986	6.924	6.904
	Δ δ	-0.109	-0.111	-0.144	-0.148	-0.134
	10 : 3	7.125	7.125	6.956	6.897	6.871
	Δ δ	-0.132	-0.129	-0.173	-0.175	-0.166

*: ¹H NMR chemical shift(ppm) of additives alone (20 mM) in D₂O. Δ δ's = chemical shift differences between the resonances of the additives in the micelle and the additive alone in D₂O.

각되며, 따라서 이들 유기염의 모든 벤젠고리의 양성자들은 미셀내의 소수성 영역에 위치하고 있다고 생각된다.

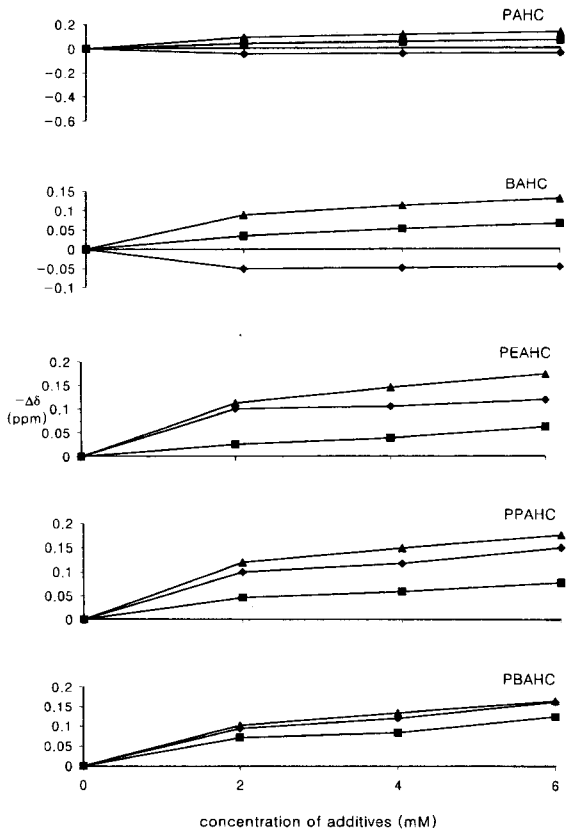


Figure 7. Dependence of ¹H NMR chemical shift changes of aromatic protons on the concentration of additives for SDS/Additive mixed micelles. [SDS] = 20 mM (◆) H₂(H₆); (■) H₃(H₅); (▲) H₄.

이와 같은 양성자들의 화학 이동의 변화를 관찰할 때, 계면활성제인 SDS의 메틸렌 양성자들은 유기첨가제의 벤젠 핵의 고리 전류에 의하여 유도된 높은장쪽 이동을 보여주는데 βCH₂의 양성자가 가장 큰 높은장쪽 이동을 보여주고 있어서 유기첨가제의 벤젠 고리가 이들의 영역까지 침투함을 알 수 있다. 즉 이 양성자가 가장 큰 벤젠 핵의 고리 전류의 가려 막기 효과를 보여주기 때문에 유기첨가제의 벤젠고리가 palisade 층까지 침투한다고 생각한다. 다시 말하면 유기염의 벤젠고리 근처에 있는 계면활성제의 메틸렌 양성자들이 고리 전류의 영향을 받게 되어 일어난 현상이라고 생각된다. 유기염의 벤젠고리의 비등방성 때문에 이들 양성자의 화학 이동은 높은장쪽으로 크게 이동하게 된다. 즉 방향족고리의 장(field)내에 위치한 계면활성제의 양성자들만이 근본적으로 높은장쪽으로 이동하게 되며 이러한 현상은 기하학적인 조건이 이루어졌을 때 일어날 수 있는 현상이다[20].

또한 계면활성제의 γCH₂ 양성자의 화학 이동의 변화도 유기첨가제의 소수성 부분인 (-CH₂)_n 사슬의 길이가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. Figure 6에서 보여주는 바와 같이 유기염의 벤젠고리에 붙어 있는 (-CH₂)_n의 수가 증가함에 따라 SDS의 메틸렌 양성자들의 Δδ의 값이 증가함을 보여 준다. 이것은 유기첨가제의 사슬의 길이가 길어지면 계면활성제의 메틸렌 양성자들이 고리 전류의 영향을 더욱 많이 받고 있음을 보여주고 있다. 즉 유기염의 (-CH₂)_n수가 증가하면서 유기염의 벤젠고리 부분이 미셀의 소수성 부분으로 더욱 깊이 침투한다고 생각된다.

유기염이 미셀에 결합함으로써 벤젠고리의 H₄ 양성자가 가장 크

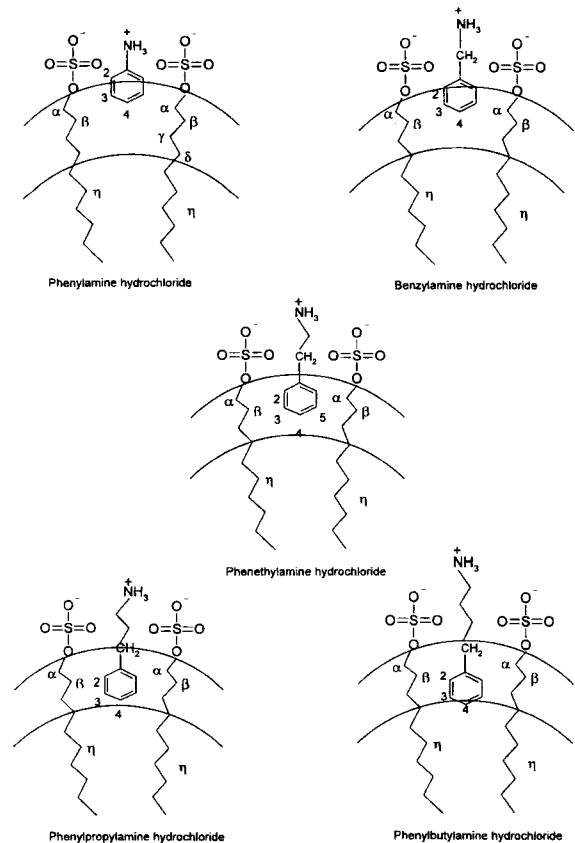


Figure 8. Proposed orientation of the additive cations with respect to the SDS/Additive aqueous/micellar interface.

게 높은장쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 이 양성자는 비극성(apolar)이 가장 큰 용매에 노출됨을 보여줌으로써 미셀의 중심(core)을 향하여 배향되어 있음을 보여주는 것이다. 벤젠고리에 붙어 있는 알킬기의 길이가 길어질수록 H₄ 양성자가 더욱 크게 높은장쪽으로 이동함을 보여 주며 (-CH₂)_n수가 가장 많은 PBAHC는 미셀의 중심을 향해서 더욱 깊이 침투함을 알 수 있다. H₂(H₆)나 H₃(H₅)의 양성자들도 (-CH₂)_n의 수가 증가할수록 더욱 높은장쪽으로 이동된다. 따라서 유기염의 알킬기의 길이가 길어질수록 벤젠고리는 미셀속으로 더 깊게 침투한다고 할 수 있다. 유기염의 H₂(H₆) 양성자는 분자내의 그의 위치로부터 예측되는 것보다, H₃(H₅) 양성자보다 더욱 크게 영향을 받는다. 그 이유는 SDS의 친수성 머리의 (-)전하와의 상호작용과 유기염의 미셀표면 근처에서 H₂(H₆) 양성자 주위의 용매화의 변화 때문이라고 생각된다.

이와 같은 ¹H NMR 화학 이동 자료로부터 유기염의 (-CH₂)_nN⁺H₃기는 미셀의 표면 밖으로 배향하며 벤젠고리의 H₄ 양성자가 미셀의 중심을 향하여 배향한다고 생각된다. γCH₂ 양성자들은 다른 양성자들과 비교하여 작은 높은장쪽 이동을 보여주며 이들 양성자의 공명 신호가 갈라지지 않기 때문에 벤젠고리는 palisade 층까지 침투한다고 생각된다. 유기염의 (-CH₂)_n 사슬의 길이가 길어짐에 따라 αCH₂, βCH₂ 및 γCH₂ 양성자들은 고리 전류에 의한 가려막기 효과가 더욱 증가한다. 벤젠고리는 palisade 층까지 침투하게 되고 유기염의 사슬의 길이가 길어짐에 따라 미셀에 더 깊이 침투하여 소수성 상호작용이 강화되며 혼합미셀을 형성한다고 생각된다.

Figure 8은 이와 같은 관찰을 토대로 하여 SDS 미셀내에 가용화되어 있는 유기염의 배향과 침투정도를 나타내었다.

4. 결 론

^1H NMR 화학 이동 값의 자료로부터 양전하를 띠는 다섯 종류의 유기염들은 SDS 미셀계면에 대하여 특수한 배향으로 삽입되어 있고 침투정도에 있어서도 차이를 보여줌을 알 수 있었다. 용매가 수용액에서 비극성인 미셀 환경으로 바뀌에 따라 벤젠고리의 양성자들은 높은장쪽 이동을 보여주며 또한 계면활성제의 메틸렌 양성자들은 미셀내에 끼어 들어온 벤젠고리의 비등방성으로 인하여 높은장쪽 이동을 보여주었다. 이와 같은 양성자들의 화학 이동의 변화로부터 계면활성제의 미셀에 삽입된 유기첨가제의 배향과 침투정도를 판단할 수 있었다. 침투정도가 증가하는 것은 유기염과 SDS의 혼합용액에서 유기염들의 물분율이 증가함에 따라 벤젠고리의 양성자들의 높은장쪽 이동이 증가하는 현상으로 나타났으며 또한 SDS의 메틸렌 양성자들의 공명 신호도 높은장쪽으로 이동되었다. 유기염의 사슬의 길이가 길어짐에 따라 벤젠고리의 양성자들과 활성제의 메틸렌 양성자들의 화학 이동은 더욱 높은장쪽으로 이동됨을 보여주었다. 이들 유기염 이온들은 bulk 수용액으로부터 미셀계면에 결합한 후에 유기첨가제가 미셀내부에 침투하는데 벤젠고리가 미셀 속으로 침투하면서 H_4 양성자를 미셀의 중심을 향하도록 배향하며 유기염의 $(-\text{CH}_2-)$ 사슬을 포함한 양전하를 띤 부분이 계면 밖을 향하고 있다고 생각된다. 또한 유기첨가제의 소수성 길이가 길어짐에 따라 유기염과 SDS 계면활성제 사이에 소수성 상호작용이 증가하게 되어 계면활성제의 미셀의 palisade 층으로 유기염들이 더욱 깊이 침투함을 알 수 있었다.

PAHC와 BAHC의 경우에는 벤젠고리 전체가 미셀의 계면속으로 완전히 침투하지 않았다. $\text{H}_2(\text{H}_6)$ 양성자들은 벗김 효과에 의한 낮은장쪽 이동을 보여주기 때문에 미셀의 계면에 위치하고 있다고 생각된다. 반면에 벤젠고리의 양성자, H_4 는 가장 큰 높은장쪽 이동을 보여주고 있어서 이들 유기염은 미셀의 계면에 결합하여 $(-\text{N}^+\text{H}_3)$ 기와 $(-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}_3)$ 기는 각각 미셀의 계면 주위에 위치하면서 밖으로 향하며, 양성자 H_4 는 미셀의 소수성 영역에 위치하여 미셀의 중심을 향함을 알 수 있었다.

반면에 PEAHC와 PPAHC, 그리고 PBAHC의 경우에는 $\text{H}_2(\text{H}_6)$ 양성자들도 높은장쪽 이동을 보여주고 있다. 즉 이들 $\text{H}_2(\text{H}_6)$ 양성자들도 계면활성제의 미셀내부의 소수성 영역에 위치하고 있다고 생각된다. 따라서 이들 유기염들의 벤젠고리는 계면활성제의 미셀의 palisade 층으로 깊숙히 끼어들어가 있음을 나타낸다.

모든 유기염 이온들은 미셀내에 삽입되어 소수성 부분이 미셀내부에 위치하는 반면 양전하를 띤 친수성기인 $(-\text{CH}_2-)_n-\text{N}^+\text{H}_3$ 부분은 미셀의 전기 이중층에 놓이게 된다. 유기염은 사슬의 길이가 길어짐에 따라 미셀에 더욱 깊이 침투하여 유기염과 활성제 사이에 소수성 상호작용을 증가시키며 혼합 미셀을 형성하는데, 이런 연구의 결과는 양이온 계면활성제에 침투한 방향족 음이온 첨가제의 미셀에 대한 현상과 같은 결과를 보여준다.

참고 문헌

1. W. O. Parker, *J. Phys. chem.*, **95**, 5,329(1991).
2. A. L. Underwood and E. W. Anacker, *J. Phys. chem.*, **88**, 2,390(1984).
3. M. Manabe, H. Kawamura, A. Yamashita and S. Tokunaga, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 147(1987).
4. D. D. Miller, W. Lenhart, B. J. Antalek, A. J. Williams and J. M. Hewitt, *Langmuir*, **10**, 68(1994).
5. S. J. Bachofer, U. Simonis and T. A. Nowicki, *J. Phys. Chem.*, **95**, 480(1991).
6. Y. S. Lee and K. W. Woo, *Bull Korean Chem Soc.*, **14**, 599(1993).
7. R. Bacaloglu, C. A. Bunton, G. Cerichelli and F. Ortega, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1,490(1989).
8. Y. Ryu and J. H. Oh, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **8**, 1,041(1997).
9. R. Bacaloglu, C. A. Bunton and F. Ortega, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1,497(1989).
10. K. Chari and W. C. Lenhart, *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 204(1990).
11. K. Chari, *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 294(1992).
12. R. M. Iyer, U. R. K. Rao, C. Manohar and B. S. Valaukar, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3,286(1987).
13. J. Ulmius, B. Lindman, G. Lindblom and J. Drakenberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 89(1978).
14. M. Alauddin and E. R. Verrall, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1,647(1986).
15. K. M. Kadish, G. B. Maiya, C. Araulb and R. Guillard, *Inorg. Chem.*, **28**, 2,725(1989).
16. C. A. Bunton, M. J. Minch, J. Hidalgo and L. Sepulveda, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3262(1973).
17. C. A. Bunton and M. J. Minch, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1,490(1974).
18. P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 463(1983).
19. H. Hirata, T. Shikata and T. Kotaka, *Langmuir*, **4**, 354(1988).
20. K. N. Ganesch, P. Mitra and D. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4,291(1982).