

## Alkylquinolinium Halide 의 계면활성에 관한 연구

### I. Dodecylquinolinium Bromide 수용액의 Critical Micelle Concentration

李 鍾 萬  
고려대학교 이공대학 화학과

(1972. 6. 27 접수)

## The Study for Surface Activity of Alkylquinolinium Halide

### I. The Critical Micelle Concentration of Solution of Dodecylquinolinium Bromide

Chong-Man Lee

Department of Chemistry, Korea University, Seoul

(Received June 27, 1972)

**요 약** : 새로히 합성한 dodecylquinolinium bromide 의 수용액에서 표면장력과 전기전도도 측정치로부터 critical micelle concentration 을 결정하였다. 표면장력법으로 결정한 *c. m. c.* 의 값은  $3.34 \times 10^{-3}$  mole/l 이고 전기전도도법으로 결정한 값은  $3.41 \times 10^{-3}$  mole/l 이었다. 이 값들은 dodecylpyridinium bromide 의 그것보다 작운데 이는 dodecylquinolinium bromide 의 소수성 group 이 큰데서 오는 것으로 생각된다.

**Abstract** : Dodecylquinolinium bromide has been synthesized and the critical micelle concentrations of it in the aqueous solution have been determined by the measurement of the surface tension and the electrical conductance. The values are  $3.34 \times 10^{-3}$  mole/l and  $3.41 \times 10^{-3}$  mole/l, respectively. Since dodecylquinolinium bromide has the larger hydrophobic group than dodecylpyridinium bromide, it is considered that the former has the smaller critical micelle concentration than the latter.

## 서 론

계면활성제 용액의 여러성질중 특히 중요한 critical micelle concentration (*c. m. c.*)에 관하여 음이온성 계면활성제에 관한 보고는 많으나 양이온성 계면활성제에 관한 것은 quaternary ammonium salt<sup>1,2</sup> 나 피리디늄염<sup>2,3</sup>에 관하여

극히 적은 연구가 보고되어 있을 뿐이다. 따라서 본연구에서는 이미 보고된 피리디늄염보다 벤젠고리가 하나더 포함된 물질, 즉 퀴놀리늄염이 계면활성제로서의 특성을 갖고 있는지의 여부를 조사하기 위하여 우선 일차적으로 그염의 하나인 dodecylquinolinium bromide 를 새로히 합성하고 25°C 에서 표면장력법과 전기전도도법으로 *c. m. c.* 의 존재 여부를 조사하였다.

## 실 험

### 1. Dodecylquinolinium bromide의 합성

Dodecyl bromide는 Blatt<sup>4</sup>와 Gilman<sup>5</sup>의 방법에 따라 n-dodecyl alcohol을 브롬화하여 만들어 정제하였다<sup>6</sup>.

위에서 만든 dodecyl bromide 0.2몰과 증류한 퀴놀린 0.4몰을 환류냉각기가 장치된 세입플라스크에 넣고 기름중탕에서 135°~145°C로 18시간 반응 시킨후 냉각시키면 고화되는데 이 고화된 불순한 dodecylquinolinium bromide를 에테르로 추출하여 미반응 물질을 제거한 다음 디옥산을 용매로 4번 재결정하여 노란색의 결정을 얻었다.

이 dodecylquinolinium bromide의 브롬을 정량하기 위하여 흡착지시약으로 플루오레센을 써서 질산용액으로 적정하였더니 99.7퍼센트의 순도이었고 또 dodecylquinolinium이온의 당량은 아민이나 아미드의 당량을 결정하는데 쓰는 방법 즉, 시료의 초산용액을 과염소산으로 적정하는 방법을 썼다. 이에 따라 dodecylquinolinium bromide를 초산수은(II)를 첨가한 초산에 녹여 0.1N 과염소산-디옥산용액으로 전위차적정한 결과 당량은 378.2로서 이론치의 99.96퍼센트이었다. 일반적으로 다른계면활성 물질이 아주 적은량 포함될 경우에도 농도와 표면장력과의 관계곡선에서 뚜렷한 *c. m. c.*를 나타내지 않거나 또는 비정상적인 곡선 형태를 나타낸다<sup>9</sup>. 그러나 본연구에서 합성 정제한 dodecylquinolinium bromide용액의 그것에서는 뚜렷한 *c. m. c.*를 구할수 있었으므로 다른 계면활성물질, 즉 원료로 쓴 dodecyl alcohol이나 dodecyl bromide 등은 전혀 존재하지 않는다고 단정할수 있다.

2. 표면장력의 측정 표면장력은 du Nouy tensiometer를 사용하였으며 이미 표면장력이 알려진 물질을 써서 tensiometer를 보정하였다. 그밖의 방법은 이미 보고한<sup>6</sup> 바와 같고 취급한 농도범위는  $5.485 \times 10^{-4}$  mole/l로부터  $1.737 \times 10^{-2}$  mole/l이다.

3. 전기전도도의 측정 전기전도도 측정법은 이미 보고한 바와 같은 방법을 따랐으며<sup>10</sup> 용기

상수가 각각  $0.11050 \text{cm}^{-1}$ 과  $1.0502 \text{cm}^{-1}$ 인 dipping cell을 사용하였다. 이때 쓴 물의 비전도도는  $3.0 \times 10^{-6} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다.

## 결과와 고찰

Dodecylquinolinium bromide 수용액의 *c. m. c.*를 구하기 위하여 25°C에서 여러가지 농도(C)에 대한 표면장력을 측정하여 logC와 표면장력과의 관계를 그린 결과는 Fig. 1과 같으며 이미 언급한 바와 같이 뚜렷한 *c. m. c.* 값을 구할수 있으며 그값은  $3.34 \times 10^{-3}$  mole/l이었다.

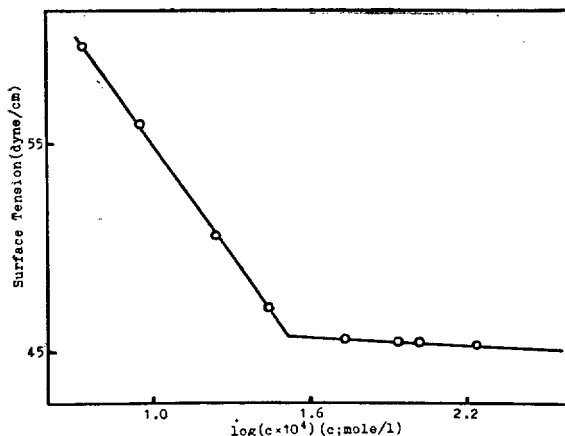


Fig. 1 Surface tension-concentration curve for aqueous solutions of dodecylquinolinium bromide at 25°C.

25°C에서 전기전도도를 측정하여 도시하면 Fig. 2와 같으며 여기서 얻은 *c. m. c.*의 값은  $3.41 \times 10^{-3}$  mole/l이었다.

이 *c. m. c.*의 값은 파라핀 사슬길이 만을 생각할때 예측되는 값보다 작은 값인데 이것은 오히려 피리디늄이온보다 벤젠고리가 1개 더 포함된 퀴놀리늄의 소수성 group이 큰데서 오는 결과인 것으로 해석된다.

위에서 결정한 *c. m. c.*의 두 값 중 일반적으로 전기전도도에 의한 값이 표면장력법에 의한 값보다 더 정확한 값이므로 25°C에서 dodecylquinolinium bromide 수용액의 *c. m. c.*는  $3.41 \times 10^{-3}$  mole/l가 더 타당하리라고 생각된다.

이상의 결과로 새로이 합성한 dodecylquinoli-

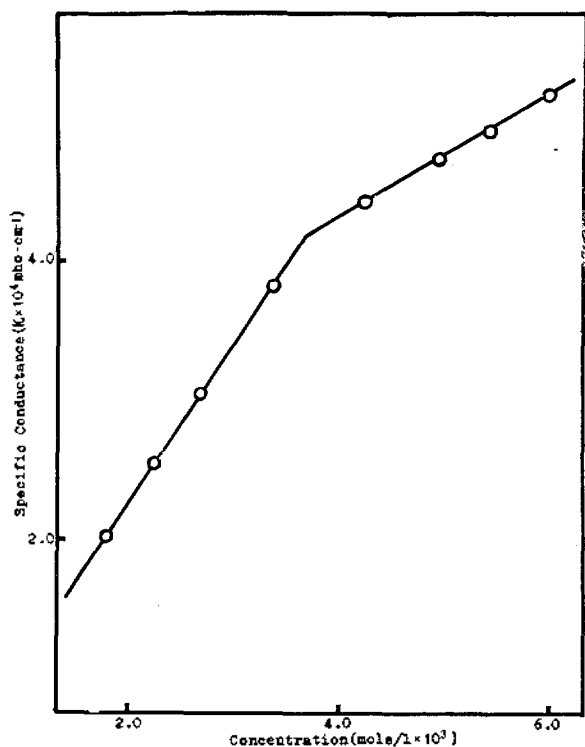


Fig. 2 Specific conductance-concentration curve for aqueous solutions of dodecylquinolinium bromide at 25°C.

inium bromide 수용액은 뚜렷한 *c. m. c.*가 존재하므로 이 계열의 화합물 즉 alkylquinolinium halide가 새로운 양이온성 계면활성제로서의 특

성을 가지고 있다는 것을 알 수 있으며 앞으로 이들 alkylquinolinium halide 계열의 계면활성제에 관한 여러가지 성질을 더 자세히 연구하고자 한다.

### References

1. A. W. Ralstone and D. N. Eggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2095 (1947).
2. H. B. Klevens, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953).
3. G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1968 (1938).
4. A. H. Blatt, "Organic Synthesis," Collective Vol. **II**, P. 246, John-Wiley and Son, Inc, New York, 1957.
5. M. Gilman and A. H. Blatt, "Organic Synthesis," Collective Vol. **I** P. 29. John-Wiley and Son, Inc., New York, 1956.
6. M. W. Han, C. M. Lee and T. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **9**, 124 (1965).
7. J. B. Conant and N. F. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927).
8. C. W. Pifer and E. G. Wallish, *Anal. Chem.*, **24**, 300 (1952).
9. G. D. Miles and L. Schedlovsky, *J. Phys. Chem.*, **48**, 57 (1944).
10. M. W. Han, *J. Korean Chem. Soc.*, **10**, 103 (1966).