

## 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB 및 CTAB)에 의한 4-할로겐화 아닐린의 가용화에 대한 연구

이병환<sup>1,†</sup> · 이동철<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과, 교수

<sup>2</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과, 박사

(2021년 7월 7일 접수: 2021년 8월 24일 수정: 2021년 8월 25일 채택)

### Study on the Solubilization of 4-Halogenated Anilines by Cationic Surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB)

Byung-Hwan Lee<sup>1,†</sup> · Dong-Cheol Lee<sup>2</sup>

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Tech. & Edu.,  
Cheonan, Chungnam 338-860, Korea*

*(Received July 7, 2021; Revised August 24, 2021; Accepted August 25, 2021)*

**요 약** : 양이온성 계면활성제(DTAB, TTAB 및 CTAB)에 의한 4-할로겐화 아닐린의 가용화상수 ( $K_s$ ) 값을 UV-Vis법으로 측정하였다. 그 결과, 모든 아닐린 유도체에서 온도의 증가에 따라  $K_s$  값은 모두 감소하였으며, 할로겐 치환기의 반지름과 계면활성제의 소수기길이를 증가할수록  $K_s$  값은 더욱 증가하였다. 이들 가용화상수 값을 이용하여 계산한  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta H^\circ$  값은 측정된 범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 모든 아닐린 유도체에서 온도를 증가함에 따라  $\Delta G^\circ$  값은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 온도의 증가에 따라  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$  값은 모두 증가하는 경향을 보였다. 한편 할로겐치환기의 반지름을 증가할수록 이들 열역학 함수 값들은 대체적으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 계면활성제의 소수기길이를 증가하였을 때 이들 열역학 함수 값은 아닐린유도체의 종류에 따라 다르지만 대체적으로 증가하는 경향을 보였다. 이런 열역학 함수 값들의 변화로부터 4-할로겐화 아닐린과 미셀과의 상호작용의 종류와 세기를 그리고 이들이 미셀 내에서 가용화되는 위치를 추정할 수 있었다.

*주제어* : 양이온성 계면활성제, 임계미셀농도, 가용화 상수, 4-할로겐화 아닐린, 열역학적 함수

<sup>†</sup>Corresponding author

(E-mail: bhwanlee@koreatech.ac.kr)

**Abstract** : The solubilization constants ( $K_s$ ) of 4-halogenated aniline derivatives by cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) were measured by the UV-Vis method. As a result, the  $K_s$  values decreased as the temperature increased for all the aniline derivatives and showed a tendency to increase as the radius of the halogen substituent and the hydrophobic length of surfactant increased. The calculated values of  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta H^\circ$  for these solubilizations all showed negative values within the measured range, but all the  $\Delta S^\circ$  values showed positive values. For all the 4-halogenated anilines, the  $\Delta G^\circ$  values all tended to decrease as the temperature increased, but both values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  showed a tendency to increase. In addition, as the radius of the halogen substituent increased, the values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  tended to decrease in general. However, when the hydrophobic group length of the surfactant was increased, the values of these thermodynamic functions showed a tendency to increase in general, although it differed depending on the type of aniline derivative. From the changes of such functions, it was possible to estimate the type and strength of interactions between 4-halogenated aniline and micelle, and the location at which they were solubilized in the micelle.

**Keywords** : Cationic surfactant, Critical Micellar Concentration, Solubilization constant, 4-halogenated aniline, thermodynamic function

## 1. 서론

계면활성제분자는 한 분자 내에 소수성 그룹과 친수성 그룹을 동시에 가짐으로 인하여 임계미셀 농도(CMC) 이상으로 물에 녹였을 때 단량체 상태로 존재하지 않고 미셀이라는 집합체를 형성한다. 미셀은 계면활성제의 종류와 농도에 따라 모양이 변하지만 대체적으로 수십에서 수백 개의 계면활성제분자들로 이루어진 구형의 집합체를 이루게 된다[1-5]. 미셀표면은 계면활성제의 친수성 그룹으로 이루어져서 전하를 띠게 되며, 반대이온들이 부분적으로 결합되어 전기이중층을 형성하게 된다. 그리고 미셀의 중심부는 계면활성제의 소수성 그룹으로 이루어져서 완전히 비극성 용매와 같은 성질을 나타낸다[5,6]. 표면과 중심부 사이에는 일정부분의 물 분자들이 침투되어서 약간의 극성을 나타내는 palisade층이 형성하게 되며, 이 층은 표면에서 탄소수가 서너 개의 깊이까지 형성되어서 미셀의 껍질부분을 형성하게 된다. 이러한 구조의 미셀은 유기 혹은 무기물질들과 정전기적 혹은 소수성 상호작용을 이룸으로써 미셀 속으로 녹이거나 표면에 흡착시키게 되며, 이것을 계면활성제의 가용화현상이라 한다 [7-11].

일반적으로 가용화현상은 평형반응으로서 가용화상수( $K_s$ )값을 이용하여 측정하고 연구할 수 있다. 지금까지 여러 종류의 계면활성제들에 의한 여러 물질들의 가용화현상을 연구하기 위하여 다양한 분석법과 이론들이 개발되고 제시되었다 [7-13]. 그러나 각 분석법의 한계점으로 인하여 많은 물질들의 가용화연구는 제한받게 되었으며, 특히 미셀 내에서 이들 물질들의 가용화되는 위치에 대하여 서로 다른 의견들이 도출되기도 하였다[7,10,13]. 따라서 본 연구에서는 가용화되는 물질로서 4-할로겐화 아닐린유도체를 이용하여 피가용화물의 친수성과 소수성을 변화시켰으며, 또한 미셀의 크기와 구조를 변화시키기 위하여 계면활성제의 친수성기는 같지만 소수기의 길이가 서로 다른 양이온 계면활성제인 DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) 그리고 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)을 사용하였다. 이들 물질과 미셀간의 상호작용의 종류와 세기 그리고 미셀 내에서 이들 물질들의 가용화되는 위치를 조사하기 위하여 온도변화에 따른  $K_s$ 값의 변화를 조사하였으며, 그러한 변화로부터 여러 가지 열역학적 함수 값들을 계산하고 분석하였다[12,14].

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 피가용화물은 UV-Vis 영역에서 흡광도를 일으키는 4-할로겐화 아닐린(aniline, 4-fluoroaniline, 4-chloroaniline, 4-bromoaniline 및 4-iodoaniline)을 그리고 계면활성제로서 이 영역에서 흡광도를 일으키지 않는 암모늄 계열의 양이온성 계면활성제인 DTAB, TTAB 및 CTAB을 선정함으로써 아닐린 유도체의 가용화현상을 연구할 수 있었다. 이들은 모두 순도가 98% 이상인 Sigma 혹은 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 용액을 만들기 위하여 사용한 물은 증류수 제조기를 통과하여 저항값이 18.0MΩ/cm이 되는 탈이온수를 사용하였다. 용액의 흡광도를 측정하기 위하여 Scinco Corp.의 UV-Vis 분광광도계(model S-4100)를 사용하였다. 용액제조를 위하여 우선 4-할로겐화 아닐린의 저장용액(0.5mM)을 만들었으며, 일정량의 이 저장용액에 계면활성제를 녹여 계면활성제의 농도가 0.01M인 두 번째 저장용액을 만든다. 그런 후, 두 번째 저장용액을 첫 번째 저장용액으로 뭉힘으로써 4-할로겐화 아닐린의 농도는 일정하지만 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개 이상의 용액들을 제조하여 흡광도 변화를 측정하였다[9,10]. 미셀 속으로 아닐린이 가용화됨으로 인하여 용액의 흡광도는 변하게 되며, 흡광도가 가장 크게 변하는 파장에 고정시키고 용액의 흡광도변화를 측정하였다. 측정한 용액의 흡광도를 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면 계면활성제의 농도가 CMC 이하에서는 흡광도가 변화하지 않다가 CMC 이상의 농도에서는 아닐린의 가용화로 인하여 흡광도가 변하게 된다. 이런 흡광도의 변화로부터  $K_s$ 값을 측정하였다 [9]. 그리고 Fisher사의 항온조(model-9101)를 사용하여 온도를 조절하였으며, 모든 실험용액은 항온조 내에서 30분 동안 방치하여 열적으로 평형을 시킨 후, 용액의 흡광도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

계면활성제에 의한 피가용화물의 가용화현상은 식 (1)과 같이 피가용화물과 미셀과의 평형반응으로 나타낼 수 있으며, 이때의 가용화상수( $K_s$ )값은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $[S_a]$

는 용매 상에 존재하는 피가용화물의 농도를 그리고  $[S_m]$ 은 가용화된 피가용화물의 농도를 나타내며,  $[D_m]$ 은 미셀의 농도를 나타낸다. UV-Vis 법에 의하면 계면활성제 용액에서 흡광도(A)는 모든 물질이 순수 용매 상에 존재할 때 흡광도( $A_a$ ) 그리고 모두 미셀 속으로 가용화되었을 때 흡광도( $A_m$ )와 식 (3)의 관계가 성립하게 된다. 여기서  $[D_t]$ 는 계면활성제의 전체 농도를 나타내는 것으로서 이 값에서 CMC를 빼면  $[D_m]$ 을 구할 수 있다. L. Sepulveda와 Lee에 의하면 UV-Vis 법에서 식 (3)의 좌변을 구하여 그것을 용액의 흡광도(A)에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터  $K_s$ 값을 구할 수 있다 [9,10,15].

$$S_a + D_m \rightleftharpoons S_m \quad (1)$$

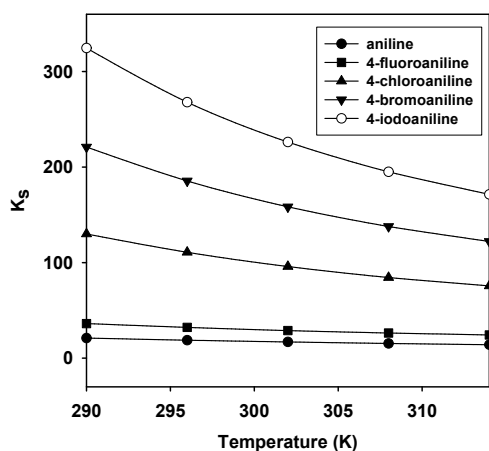
$$K_s = [S_m]/([S_a][D_m]) = [S_m]/[S_a] \cdot ([D_t] - CMC) \quad (2)$$

$$(A - A_a)/([D_t] - CMC) = K_s \cdot A_m - K_s \cdot A \quad (3)$$

TTAB 용액에서 4-할로겐화 아닐린의  $K_s$ 값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 Fig. 1에는 온도변화에 따른  $K_s$ 값을 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 모든 그래프는 곡선을 이루며 감소하고 있다. 따라서  $\ln K_s$ 값은 식 (4)과 같이 온도(T)의 2차 함수로 나타낼 수 있다[9,14]. 각 아닐린 유도체에 대하여 최소자승법을 적용하여 식 (4)의 변수들을 구하였으며, 그 값들을 이용하여 여러 가지 열역학 함수 값들을 계산하였다[16-20]. 즉, 식 (5)에 의하여  $\Delta G^\circ$ 값을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에  $K_s$ 값과 함께 나타내었다. Table 1에 의하면  $K_s$ 값은 온도의 증가에 따라 감소하였으며, 할로겐 치환기의 반지름이 커질수록  $K_s$ 값은 더욱 증가하는 경향을 보였다.  $\Delta G^\circ$ 값은 측정된 모든 범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 또한 온도의 증가에 따라 그리고 할로겐 치환기의 반지름이 증가할수록  $\Delta G^\circ$ 값은 더욱 감소하는 경향을 보였다. Fig. 2에는 온도변화에 따른  $\Delta G^\circ$ 값의 변화를 도시하여 보았다. 모든 그래프들은 거의 직선을 이루며 감소하고 있으며, 아닐린 유도체의 종류에 따라 온도 1K 증가할 때마다  $\Delta G^\circ$ 값은 약 0.012~0.020kJ/mol씩 감소하였다.

Table 1. The values of solubilization constants ( $K_s$ ) and  $\Delta G^o$ (kJ/mol) for the solubilizations of 4-halogenated anilines by TTAB at various temperatures

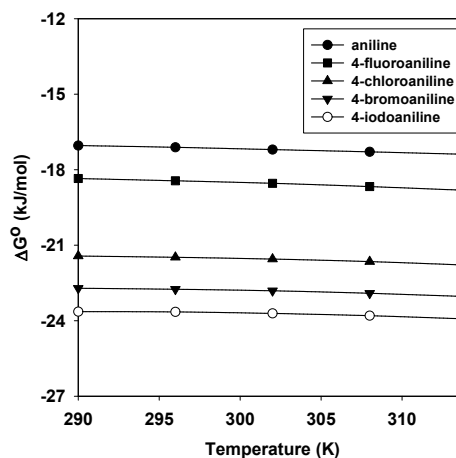
Solutes	Parameters	Temperature (K)				
		290	296	302	308	314
aniline	$K_s$	21.02	18.79	16.96	15.38	14.04
	$\Delta G^o$	-17.04	-17.11	-17.20	-17.29	-17.39
4-fluoroaniline	$K_s$	36.19	32.20	28.85	26.32	24.28
	$\Delta G^o$	-18.35	-18.44	-18.54	-18.67	-18.82
4-chloroaniline	$K_s$	130.0	110.8	95.89	84.38	75.61
	$\Delta G^o$	-21.43	-21.48	-21.55	-21.65	-21.79
4-bromoaniline	$K_s$	221.0	185.5	158.4	137.8	122.1
	$\Delta G^o$	-22.71	-22.75	-22.81	-22.91	-22.03
4-iodoaniline	$K_s$	324.6	267.9	226.2	195.0	171.4
	$\Delta G^o$	-23.64	-23.65	-23.71	-23.80	-23.93

Fig. 1. Plots of the  $K_s$  values against temperature for the solubilizations of the halogenated anilines by the aqueous solution of TTAB: (●) aniline; (■) 4-fluoroaniline; (▲) 4-chloroaniline; (▼) 4-bromoaniline; (○) 4-iodoaniline.

$$\ln K_s = aT^2 + bT + c \quad (4)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_s = -R(aT^3 + bT^2 + cT) \quad (5)$$

한편  $\Delta H^o$ 와  $\Delta S^o$ 값은 각각 식 (6)과 (7)에 의하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타

Fig. 2. Plots of the  $\Delta G^o$  values against temperature for the solubilizations of the halogenated anilines by the aqueous solution of TTAB: (●) aniline; (■) 4-fluoroaniline; (▲) 4-chloroaniline; (▼) 4-bromoaniline; (○) 4-iodoaniline.

내었다. Table 2에 의하면  $\Delta H^o$ 값은 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S^o$ 값은 모두 양의 값을 나타내었으며, 또한 온도의 증가에 따라 이들 열역학 함수 값들은 모두 증가하는 경향을 보였다. 따라서 양이온 계면활성제에 의한 4-할로겐화 아닐린의 가용화에서는 엔탈피뿐만 아니라 엔트로피가 공동

Table 2. The values of  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) and  $\Delta S^\circ$  (J/mol·K) for the solubilizations of 4-halogenated anilines by TTAB at various temperatures

Solutes	Parameters	Temperature (K)				
		290	296	302	308	314
aniline	$\Delta H^\circ$	-13.34	-13.08	-12.77	-12.39	-11.96
	$\Delta S^\circ$	12.74	13.62	14.68	15.89	17.27
4-fluoroaniline	$\Delta H^\circ$	-14.69	-13.72	-12.64	-11.43	-10.10
	$\Delta S^\circ$	12.62	15.94	19.52	23.48	27.75
4-chloroaniline	$\Delta H^\circ$	-19.68	-18.49	-17.15	-15.66	-14.01
	$\Delta S^\circ$	6.02	10.09	14.56	19.45	24.76
4-bromoaniline	$\Delta H^\circ$	-21.62	-20.29	-18.79	-17.12	-15.27
	$\Delta S^\circ$	3.75	8.31	13.33	18.80	24.74
4-iodoaniline	$\Delta H^\circ$	-23.49	-21.93	-20.19	-18.26	-16.12
	$\Delta S^\circ$	0.35	5.82	11.64	17.99	24.84

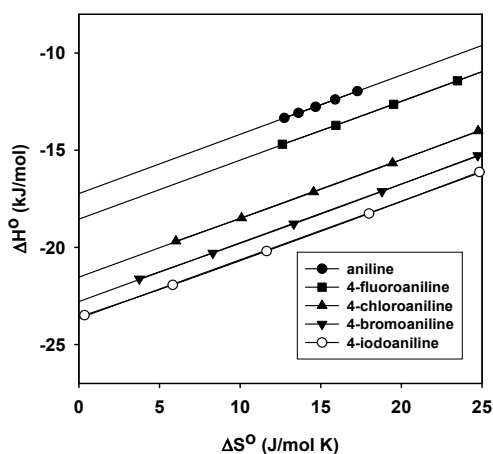


Fig. 3. Plots of the  $\Delta H^\circ$  values against the  $\Delta S^\circ$  values for the solubilizations of the halogenated anilines by aqueous solution of TTAB: (●) aniline; (■) 4-fluoroaniline; (▲) 4-chloroaniline; (▼) 4-bromoaniline; (○) 4-iodoaniline.

으로 기여하고 있으며, 아닐린 유도체와 미셀 사이에는 정전기적 인력과 소수성 인력이 동시에 작용하고 있음을 알 수 있다[21,22]. 또한 온도증가에 따라 엔탈피효과는 감소하고 엔트로피효과는 점차적으로 증가하고 있다. 할로겐 치환기의 효과는 측정된 온도에 따라 약간의 차이를 보였지만

대체적으로 할로겐 치환기의 반지름이 커질수록  $\Delta H^\circ$  값과  $\Delta S^\circ$  값은 동시에 감소하거나 아니면 모두 약간 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 할로겐 치환기의 반지름이 커질수록 아닐린 유도체는 미셀의 표면 쪽으로 더욱 많이 가용화되며, 반경이 작은 할로겐 치환기를 가진 유도체일수록 미셀의 내부 깊은 쪽으로 가용화됨을 의미한다[22]. Fig. 3에는 Table 2의  $\Delta H^\circ$  값은  $\Delta S^\circ$  값에 대하여 도시하여 보았다. 그 결과, 모든 아닐린 유도체의 경우에 직선을 이루었다. 따라서 이들 함수사이엔 식 (8)과 같이 1차 함수의 식을 적용할 수 있다[9,14]. 각 그래프에 최소자승법을 적용하여 각 직선의 기울기와 절편을 구하였으며, 그것을 Table 3에 나타내었다. 또한 RMSD(root mean square deviation) 값과 등구조 온도(iso-structural temperature) 값도 함께 계산하여 나타내었다. 아닐린 유도체에서 할로겐 치환기의 종류에 상관없이 변수 p의 값은 거의 비슷한 값을 나타내었으며, 등구조 온도는 실온인 약 303K 근처의 거의 비슷한 값을 나타내었다.

$$\Delta H^\circ = -T^2 \left[ d \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right) / dT \right]_p = R(2aT^3 + bT^2) \tag{6}$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T = R(3aT^2 + 2bT + c) \tag{7}$$

$$\Delta H^\circ = p \cdot \Delta S^\circ + q \tag{8}$$

Table 3. The least square parameters' values of Eq. (8), RMSD (root mean square deviation), and iso-structural temperatures for the solubilizations of 4-halogenated anilines by TTAB

Solutes	Parameters of Equation (8)			
	p	q	RMSD (%)	Iso-struct. Temp. (K)
aniline	0.3033	-17.21	0.01	303.3
4-fluoroaniline	0.3030	-18.53	0.01	303.0
4-chloroaniline	0.3029	-21.54	0.01	302.9
4-bromoaniline	0.3029	-22.79	0.01	302.9
4-iodoaniline	0.3029	-23.68	0.01	302.9

Table 4. The values of solubilization constant ( $K_s$ ) and thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$ ) for the solubilizations of 4-halogenated anilines by cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at 302K

Surfact.	Parameters	Solutes				
		aniline	4-F-anil.	4-Cl-anil.	4-Br-anil.	4-I-anil.
DTAB	$K_s$	15.16	20.24	66.94	105.8	133.0
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-16.92	-17.65	-20.65	-21.80	-22.37
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-13.02	-13.97	-17.17	-17.45	-19.30
	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	12.92	12.18	11.53	10.40	10.15
TTAB	$K_s$	16.96	28.85	95.89	158.4	226.2
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-17.20	-18.54	-21.55	-22.81	-23.71
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-12.77	-12.64	-17.15	-18.79	-20.19
	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	14.68	19.52	14.56	13.32	11.64
CTAB	$K_s$	18.89	41.60	138.18	237.6	390.7
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-17.47	-19.46	-22.47	-23.83	-25.08
	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-12.51	-11.49	-17.18	-19.74	-21.11
	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	16.42	26.37	17.51	13.55	13.14

아닐린 유도체의 가용화에서 할로겐 치환기의 효과를 더욱 자세히 분석하기 위하여 계면활성제에서 소수기길이를 변화시켜보았으며, 이 때 측정된  $K_s$  값들을 Table 4에 나타내었다. 이러한  $K_s$  값의 변화로부터 열역학 함수 값들을 계산하였으며, 그 결과를 Table 4에 함께 나타내었다. 여기서 보듯이 계면활성제에서 소수기의 길이를 증가할수록 그리고 할로겐치환기의 반지름을 증가할수록  $K_s$  값은 더욱 증가하였다. 아닐린 유도체의 가용화에 대한  $\Delta G^\circ$  값은 모두 음의 값으로서 계면활성제의 길이에 따른  $\Delta G^\circ$  값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 그래프는 거의 직선을 이루며 미소하게 감소하였다. 이런  $\Delta G^\circ$  값의 감소폭은 아닐린보다 4-할로겐화 아닐린에서 더욱 크게

나타났으며, 또한 할로겐 치환기의 반지름이 커질수록  $\Delta G^\circ$  값의 감소폭은 더욱 크게 나타났다. 계면활성제에서 소수기의 탄소수가 1개씩 증가할 때 마다  $\Delta G^\circ$  값은 약 0.14~0.68kJ/mol씩 감소하였으며, 그 중 aniline이 가장 작은 0.14kJ/mol을 그리고 4-iodoaniline이 가장 큰 0.68kJ/mol의 감소폭을 보였다. Fig. 5에는 할로겐 치환기의 반지름에 따른  $\Delta G^\circ$  값을 도시하여 보았다. 각 그래프는 포물선을 이루며 감소하고 있으며, 반지름이 큰 할로겐 치환기를 가진 유도체일수록 더욱 큰 음의  $\Delta G^\circ$  값을 나타내었다. 또한 계면활성제의 길이가 증가할수록 그래프는 더욱 가파르게 감소하였다. 일반적으로 계면활성제에서 소수기의 길이가 증가할수록 미셀은 더욱 커지고 조

밀해지며, 표면의 전하밀도는 더욱 커지게 된다. 따라서 아닐린 유도체와 미셀 사이에는 소수성 상호작용뿐만 아니라 정전기적 상호작용도 증가하여 가용화가 더욱 잘 이루어지게 된다.

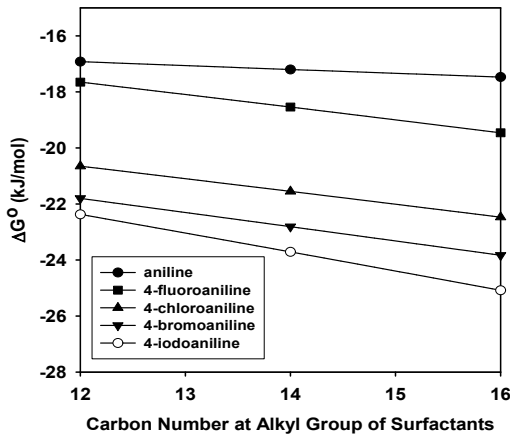


Fig. 4. Plots of the  $\Delta G^\circ$  values against the carbon number in the alkyl group of surfactant for the solubilizations of the halogenated anilines by cationic surfactants at 302K: (●) aniline; (■) 4-fluoroaniline; (▲) 4-chloroaniline, (▼) 4-bromoaniline, (○) 4-iodoaniline.

한편 Table 4에 의하면  $\Delta H^\circ$ 값과  $\Delta S^\circ$ 값은 모두 할로겐 치환기의 반지름이 커질수록 감소하는 경향을 보였다. 이것은 반지름이 큰 할로겐 치환기를 가진 아닐린일수록 엔탈피효과는 증가하고 엔트로피효과는 감소하고 있음을 나타낸다. 따라서 그와 같이 반지름이 크고 분극성이 큰 할로겐치환기를 가진 아닐린 유도체들은 미셀과의 소수성 상호작용보다 정전기적 상호작용에 의해서 미셀의 표면 쪽으로 더욱 가용화되며, 반지름이 작고 분극성이 작은 치환기를 가진 아닐린 유도체들은 미셀과의 정전기적 상호작용보다 소수성 인력에 의하여 미셀의 중심부 쪽으로 가용화됨을 알 수 있다. 또한 Table 4에 의하면 계면활성제에서 소수기의 길이를 증가할수록  $\Delta H^\circ$ 값은 아닐린 유도체의 종류에 따라 미소하게 증가하거나 아니면 감소하는 경향을 보였으며,  $\Delta S^\circ$ 값은 모든 유도체에서 증가하는 경향을 보였다. 이런 변화는 계면활성제에서 소수기의 길이를 증가할

수록 아닐린 유도체와 미셀 사이에 정전기적 상호작용뿐만 아니라 소수성 상호작용이 동시에 증가하고 있음을 나타낸다. 그 결과, 아닐린 유도체들의 가용화는 더욱 많이 이루어지게 되며 또한 그들의 가용화되는 위치도 미셀의 표면 쪽에서 중심부 쪽으로 점차적으로 이동하게 된다.

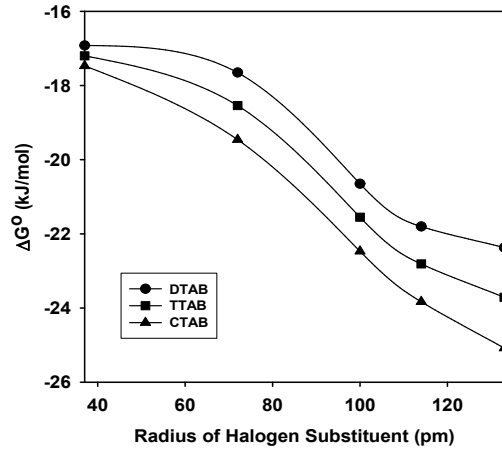


Fig. 5. Plots of the  $\Delta G^\circ$  values against the radius of halogen substituent for the solubilizations of the halogenated anilines by the cationic surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB) at 302K: (●) DTAB; (■) TTAB; (▲) CTAB.

#### 4. 결론

양이온성 계면활성제 용액에서 4-할로겐화 아닐린의 가용화상수( $K_s$ )값은 온도를 올릴수록 감소하였으며, 계면활성제의 길이를 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이런  $K_s$ 값의 변화로부터 구한  $\Delta G^\circ$ 값과  $\Delta H^\circ$ 값은 측정된 범위 내에서 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S^\circ$ 값은 모두 양의 값을 나타내었다. 따라서 4-할로겐화 아닐린의 가용화는 엔탈피와 엔트로피가 동시에 기여함으로써 자발적으로 일어나고 있으며, 온도의 증가에 따라 엔탈피의 기여도는 감소하고 엔트로피의 기여도는 증가하였다. 가용화에 대한  $\Delta H^\circ$ 값을  $\Delta S^\circ$ 값에 대하여 도시하였을 때 모든 아닐린 유도체의 경우 직선을 이루었으며, 그것으로부터 구한 등구조 온도는 모두 303K 근처의 실온을 나

타내었다. 아닐린 유도체의 가용화에서 온도를 1K 올릴 때마다  $\Delta G^\circ$  값은 약 0.012~0.020kJ/mol씩 감소하였으며, 이런 감소폭은 할로겐 치환기의 종류에 따라 약간 차이를 보였다. 그리고 계면활성제의 소수기에서 탄소 한 개씩 증가할 때마다  $\Delta G^\circ$  값은 약 0.14~0.68kJ/mol씩 감소하였으며, 이러한  $\Delta G^\circ$  값의 감소폭은 아닐린(F-아닐린<Cl-아닐린<Br-아닐린<I-아닐린 순으로 할로겐 치환기의 반지름이 커질수록 더욱 크게 나타났다. 계면활성제에서 소수기의 길이가 증가할수록 미셀의 크기와 표면전하밀도가 동시에 증가되어서 아닐린 유도체와 미셀사이에는 소수성 상호작용뿐만 아니라 정전기적 인력도 동시에 증가하게 된다. 반지름과 분극성이 큰 할로겐 치환기를 가진 아닐린 유도체일수록 미셀과의 소수성 인력보다는 정전기적 상호작용이 증가되어 미셀의 표면 쪽으로 더욱 가용화가 많이 이루어지게 되며, 반지름과 분극성이 작은 할로겐 치환기를 가진 유도체일수록 미셀과의 정전기적 상호작용보다는 소수성 상호작용이 더욱 증가되어 미셀 내부 깊은 쪽으로 가용화된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국기술교육대학교의 2021년도 교육연구진흥비에 의해 수행된 것이며, 연구지원에 감사드립니다.

### References

1. A. Patra, N. Samanta, D.K. Das, R.K. Mitra, "Enhanced catalytic activity of  $\alpha$ -chymotrypsin in cationic surfactant solutions: the component specificity revisited", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.121, pp.1457-1465, (2017).
2. V. Wintgens, J.G. Harangozo, Z. Miskolczy, J.-M. Guigner, C. Amiel, L. Biczok, "Effect of headgroup variation on the self-assembly of cationic surfactants with sulfonatocalix[6]arene", *Langmuir*, Vol.33, pp.8052-8061, (2017).
3. D.C. Lee, B.H. Lee, "Thermodynamic Study on the Solubilization of Aniline by Cationic Surfactants (DTAB, TTAB, and CTAB)", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.36, No.4, pp.1143-1152, (2019).
4. Y. Li, T. Sato, "Complexation of a globular protein,  $\beta$ -lactoglobulin, with an anionic surfactant in aqueous solution", *Langmuir*, Vol.33, pp.5491-5498, (2017).
5. Z. Wang, R.G. Larson, "Molecular dynamics simulations of threadlike cetyltrimethylammonium chloride micelles: effects of sodium chloride and sodium salicylate salts", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.113, pp.13697-13710, (2009).
6. W. Muller, C. Dejughnat, T. Zemb, J.F. Dufreche, O. Diat, "How do anions affect self-assembly and solubility of cetylpyridinium surfactants in water", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, pp.1345-1356, (2013).
7. J. Luczak, C. Jungnickel, M. Markiewicz, J. Hupka, "Solubilization of benzene, toluene, and xylene (BTX) in aqueous micellar solutions of amphiphilic imidazolium ionic liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, pp.5653-5658, (2013).
8. S.P. Moulik, M.E. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, "Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.100, pp.701-708, (1996).
9. N.M. Lee, B.H. Lee, "Effects of temperature and surfactant structure on the solubilization of 4-chlorobenzoic acid by various surfactants", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol.101, pp.1-6, (2016).
10. C.A. Bunton, L. Sepulveda, "Hydrophobic and coulombic interactions in the micellar binding of phenols and phenoxide ions", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.83, pp.680-683, (1979).
11. T. Mehling, L. Kloss, T. Ingram, I. Smirnova, "Partition coefficients of



- ionizable solutes in mixed nonionic/ionic micellar systems”, *Langmuir*, Vol.29, pp.1035–1044, (2013).
12. J.C. Bozelli Jr, Y.H. Hou, R.M. Epan, “Thermodynamics of methyl- $\beta$ -cyclo-dextrin induced lipid vesicle solubilization: effect of lipid headgroup and backbone”, *Langmuir*, Vol.33, pp.13882–13891, (2017).
  13. B.H. Lee, S.D. Christian, E.E. Tucker, J.F. Scamehorn, “Solubilization of mono- and dichlorophenols by hexadecylpyridinium chloride micelle. Effects of substituent groups”, *Langmuir*, Vol.6, pp.230–235, (1990).
  14. D.C. Lee, B.H. Lee, “Study on the solubilization of 4-ethylaniline in the aqueous solutions of mixed surfactants”, *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.37, No.3, pp.438–447, (2020).
  15. C. Hirose, L. Sepulveda, “Transfer free energies of p-alkyl-substituted benzene derivatives, benzene, and toluene from water to cationic and anionic micelles and to n-heptane”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol.85, pp.3689–3694, (1981).
  16. A. Makayssi, R. Bury, C. Treiner, “Thermodynamics of micellar solubilization for 1-pentanol in weakly interacting binary cationic surfactant mixtures”, *Langmuir*, Vol.10, pp.1359–1365, (1994).
  17. H. Hoiland, E. Ljosland, S. Baklund, “Solubilization of alcohols and alkanes in aqueous solution of sodium dodecyl sulfate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.101, pp.467–471, (1984).
  18. D. Yordanova, E. Ritter, I. Smirnova, S. Jakobtorweihen, “Micellization and partition equilibria in mixed nonionic/ionic micellar systems: predictions with molecular models”, *Langmuir*, Vol.33, pp.12306–12316, (2017).
  19. Y. Eda, N. Takisawa, K. Shirahama, “Solubilization of isomeric alkanols in ionic micelles”, *Langmuir*, Vol.13, pp.2432–2435, (1997).
  20. G. Cerichelli, “Role of counterions in the solubilization of benzene by cetyltrimethylammonium aggregates. A multi-nuclear NMR investigation”, *Langmuir*, Vol.16, pp.182–187, (2000).
  21. L. Nong, C. Xiao, Z. Zhong, “Physicochemical properties of novel phosphobetaine zwitterionic surfactants and mixed systems with an anionic surfactant”, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol.14, pp.433–438, (2011).
  22. S. Friesen, T. Buchecker, A. Cognigni, K. Bica, R. Buchner, “Hydration and counterion binding of [C<sub>12</sub>MIN] micelles”, *Langmuir*, Vol.33, pp.9844–9856, (2017).