

# TTAB 수용액에서 p-할로겐화 페놀유도체들의 가용화에 대한 열역학적 연구

이병환<sup>†</sup>

한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2013년 7월 17일 접수, 2013년 8월 25일 심사, 2013년 10월 11일 채택)

## Thermodynamic Study on the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives in TTAB Solution

Byung-Hwan Lee<sup>†</sup>

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, Chungnam 333-708, Korea  
(Received July 17, 2013; Revised August 25, 2013; Accepted October 11, 2013)

양이온성 계면활성제인 tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) 수용액에서 p-할로겐화 페놀유도체들의 가용화현상을 UV/Vis 분광광도법을 이용하여 연구하였다. 가용화현상에 미치는 치환기, 첨가제 및 온도의 효과를 조사하였다. 모든 페놀유도체의 가용화에 대한  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta H^\circ$  값은 측정범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta S^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 특히 이들 열역학 함수값들은 할로겐 치환기의 크기, 전기음성도 및 소수성에 크게 영향을 받았다. n-부탄올 첨가제는 모든 페놀유도체의 가용화를 감소시켰으며, NaCl 첨가제는 오히려 가용화를 촉진시켰다. 이런 결과들로부터 페놀유도체들은 치환기의 성질에 따라 미셀 내에서 가용화되는 위치가 서로 다를 수 있었다.

The interaction of p-halogenated phenol derivatives with the micellar system of tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) was studied by the UV/Vis spectrophotometric method. Effects of substituents, additives, and temperatures on the solubilization of phenol derivatives have been measured. The results show that all the values of  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta H^\circ$  were negative and the values of  $\Delta S^\circ$  were positive for all phenol derivatives within the measured temperature range. The calculated thermodynamic parameters depended on the size, the electro-negativity, and the hydrophobic property of halogen substituents. The addition of n-butanol results in the decrement in the  $K_s$  values and the addition of NaCl caused the increment in the  $K_s$  values for all the phenol derivatives. From these changes we can postulate that the solubilization sites of the phenol derivatives in the micelle depend severely on properties of the halogen-substituent.

**Keywords:** micelle, solubilization constant, p-halogenated phenol, palisade region, isostructural temperature

### 1. 서 론

계면활성제분자는 소수성과 친수성 그룹을 동시에 가짐으로써 수용액 속에서 단량체로 존재하기 보다는 미셀이라는 집합체를 이루게 된다. 미셀은 보통 수십에서 수백 개의 계면활성제분자들로 이루어졌으며, 계면활성제의 농도에 따라 구형, 봉상, 층상 등의 여러 모양으로 변하게 된다. 미셀은 전하를 띤 표면과 소수성을 띤 중심부로 이루어지며, 중심부는 표면에서 가까운 palisade 층과 내부 핵심부로 나뉘어진다. 용액 속에 유기성 혹은 무기성 물질을 녹이면, 소수성을 나타내는 물질들은 소수성을 띤 미셀의 중심부로 가용화되고 이온성을 띤 물질들은 미셀의 표면 혹은 palisade 층에 가용화된다. 가용화현상은 평형반응으로서 가용화되는 물질과 미셀과의 상호작용의 세기에 의해

결정된다. 따라서 가용화되는 물질의 구조와 특성뿐만 아니라 미셀의 크기와 특성에 의해 가용화상수( $K_s$ ) 값은 크게 영향을 받는다[1-5]. 지금까지 이론적인 측면뿐만 아니라 실제 생활을 위하여 다양한 종류의 물질과 계면활성제를 사용하여 가용화에 대한 연구를 하고 있으며 [6-8], 이것을 위하여 여러 가지 분석방법과 이론이 적용되고 있다. 최근에는 물질들이 미셀 내에서 가용화되는 위치에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 다양한 연구결과들이 나오고 있다[9-15].

지금까지 약한 산성을 나타내는 다양한 벤조산유도체의 가용화에 대하여 이미 조사한 바가 있으며, 치환기가 벤조산의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하였다[7]. 또한 클로로 페놀유도체에서 클로로-치환기의 위치가 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사하였다 [15]. 본 논문에서는 벤조산보다 더욱 강한 산성과 이온성을 나타내는 페놀유도체의 가용화에 대하여 조사하고자 한다. 특히 소수성, 전기음성도 및 크기가 서로 다른 할로겐-치환기들을 페놀구조에서 para-위치에 동일하게 붙임으로써 이들 치환기가 페놀유도체의 가용화에 미치는 전체적인 전기적 및 소수성 효과에 대하여 더욱 자세히 연구하고자 하였다. 계면활성제로는 페놀유도체와는 다르게 강한 양이온성을 띠며 전기적 상호작용을 일으킬 것으로 예상되는 양이온성 계면

<sup>†</sup> Corresponding Author: Korea University of Technology & Education  
Department of Applied Chemical Engineering,  
1600 Chungjeol-ro, Cheonan, Chungnam 330-708, Korea  
Tel: 82-41-560-1341, e-mail: bhwanlee@kut.ac.kr

**Table 1. Variation of  $K_s$  ( $M^{-1}$ ),  $\Delta G^\circ$  (kcal/mol),  $\Delta H^\circ$  (kcal/mol), and  $\Delta S^\circ$  (cal/mol · K) Against Temperature for the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives by the Micellar System of TTAB**

Compound	Parameter	Temp (K)				
		284	291	298	305	312
Phenol	$K_s$	64	60	59	60	62
	$\Delta G^\circ$	-4.60	-4.70	-4.79	-4.92	-5.05
	$\Delta H^\circ$	-0.97	-0.36	0.32	1.06	1.87
	$\Delta S^\circ$	12.7	14.9	17.2	19.6	22.2
p-F-phenol	$K_s$	96	84	74	66	63
	$\Delta G^\circ$	-4.84	-4.88	-4.93	-4.97	-5.06
	$\Delta H^\circ$	-3.42	-3.17	-2.89	-2.57	-2.21
	$\Delta S^\circ$	5.02	5.89	6.84	7.88	9.12
p-Cl-phenol <sup>a</sup>	$K_s$	307	263	232	214	198
	$\Delta G^\circ$	-5.50	-5.54	-5.60	-5.69	-5.77
	$\Delta H^\circ$	-3.78	-3.29	-2.73	-2.12	-1.43
	$\Delta S^\circ$	6.06	7.76	9.63	11.7	13.9
p-Br-phenol	$K_s$	427	356	329	310	295
	$\Delta G^\circ$	-5.68	-5.72	-5.81	-5.91	-6.02
	$\Delta H^\circ$	-3.87	-3.09	-2.22	-1.25	-0.21
	$\Delta S^\circ$	6.38	9.04	12.1	15.3	18.6
p-I-phenol	$K_s$	850	764	713	672	641
	$\Delta G^\circ$	-6.07	-6.16	-6.27	-6.38	-6.50
	$\Delta H^\circ$	-2.43	-2.11	-1.75	-1.35	-0.90
	$\Delta S^\circ$	12.8	13.9	15.2	16.5	17.9

<sup>a</sup> The data for the solubilization of p-chlorophenol are the literature values given in reference 15.

활성제인 tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB)를 사용하였다. 할로겐-치환기의 종류에 따라 가용화되는 분자의 크기, 소수성 및 전기적 특성 등이 서로 다르게 되며, 그 결과 미셀과의 상호작용이 서로 다를 것으로 판단된다. 그리고 미셀의 크기와 구조 및 표면전하량 등에 영향을 미치는 NaCl과 n-부탄올을 용액에 첨가하였을 때 페놀유도체의 가용화에 어떤 영향을 미치는지를 조사함으로써 가용화에 미치는 다양한 효과에 대하여 조사하였다. 치환기와 첨가제의 효과 그리고 열역학적 연구를 수행함으로써 p-할로겐화 페놀유도체들이 미셀 내에 어떤 위치에 가용화되는지를 유추하였다.

## 2. 실험

실험 방법은 전편의 논문에서 사용한 것과 같은 UV/vis 방법을 이용하여 TTAB 수용액에서 p-할로겐화 페놀유도체들의 가용화상수( $K_s$ ) 값을 측정하였다[14,15]. 모든 용액에서 가용화되는 페놀유도체의 농도는 0.5 mM로 일정하게 유지시켰으며, TTAB의 농도는 순수 물에서 최대 12 mM이 될 때까지 점차로 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하였다. 즉, 농도가 0.5 mM인 페놀유도체의 저장용액을 먼저 만들고, 여기에 계면활성제인 TTAB를 녹이고 묽혀서 계면활성제의 농도가 서로 다른 13개의 용액을 제조하여 흡광도를 측정하였다. 순수 물에서 p-할로겐화 페놀유도체의 최대 흡수파이크는 치환기의 종류에 따라 약간씩 변화하였지만, 대부분의 페놀유도체들은 280 nm 근처에서 최대 흡수파이크를 나타내었다. 페놀유도체의 가용화로 인하여 최대 흡수파이크는 장파장 쪽으로 이동하였으며, 정확한  $K_s$  값을 측정하기 위하여 흡광도 차이가 가장 크게 일어나는 파장인 290 nm 근처에 파장을

고정시키고 계면활성제의 농도변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. 계면활성제의 농도를 점차로 증가시켰을 때 가용화로 인하여 용액의 흡광도가 급격하게 변하였으며, 그런 흡광도의 변화로부터  $K_s$  값을 결정할 수 있었다. 열역학적 고찰을 위하여 온도를 284 K에서 312 K까지 7 K씩 변화시키면서  $K_s$  값을 측정하였다. 또한 첨가제인 NaCl과 n-부탄올의 농도는 0.1 M 간격으로 최대 0.3 M까지 변화시키면서 측정하였다. 본 실험에서 사용되었던 모든 시약들은 순도가 최소 98% 이상인 Aldrich 제품을 더 이상 정제하지 않고 바로 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

유기물질이 미셀 속으로 녹아들어가는 가용화현상은 평형반응으로 나타낼 수 있으며, 가용화의 정도는 평형상수인  $K_s$  값의 크기로 나타낼 수 있다[14,15]. 유기물질이 모두 미셀상으로 가용화되었을 때의 흡광도( $A_m$ )와 유기물질이 순수 용매상에 모두 존재할 때의 흡광도( $A_a$ )는 흡광물질 주위의 다른 분위기로 인하여 서로 다르게 되며, 그 결과 유기물질의 가용화로 인하여 생기는 흡광도의 변화를 이용하면  $K_s$  값을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 UV/vis 법에 의하면 용액의 전체 흡광도( $A$ )를 측정하여 계면활성제의 농도에 대하여 도시하면 식 (1)과 같이 직선의 관계가 성립된다. 식 (1)에서 좌변을 용액의 전체 흡광도( $A$ )에 대하여 도시하면 직선이 얻어지며, 그 직선의 기울기로부터  $K_s$  값을 그리고 절편의 값으로부터  $A_m$  값을 계산할 수 있다.

$$(A - A_a)/([D] - \text{CMC}) = K_s \cdot A_m - K_s \cdot A \quad (1)$$

Table 2. Least Square Parameters of Equation (2) for the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives by the Micellar System of TTAB

Compound	Parameter					
	a ( $\times 10^4 \text{ K}^{-2}$ )	b ( $\text{K}^{-1}$ )	c	$T^*$ (K)	$K_s^*$ ( $\text{M}^{-1}$ )	RMSD (%)
Phenol	2.80	-0.17	28.4	295	60	1.34
p-F-phenol	1.76	-0.12	24.8	344	51	0.42
p-Cl-phenol <sup>a</sup>	2.89	-0.19	35.7	325	189	0.48
p-Br-phenol	4.14	-0.26	46.3	313	295	1.38
p-I-phenol	1.88	-0.12	26.2	324	623	0.37

<sup>a</sup> The data for the solubilization of p-chlorophenol are the literature values given in reference 15.

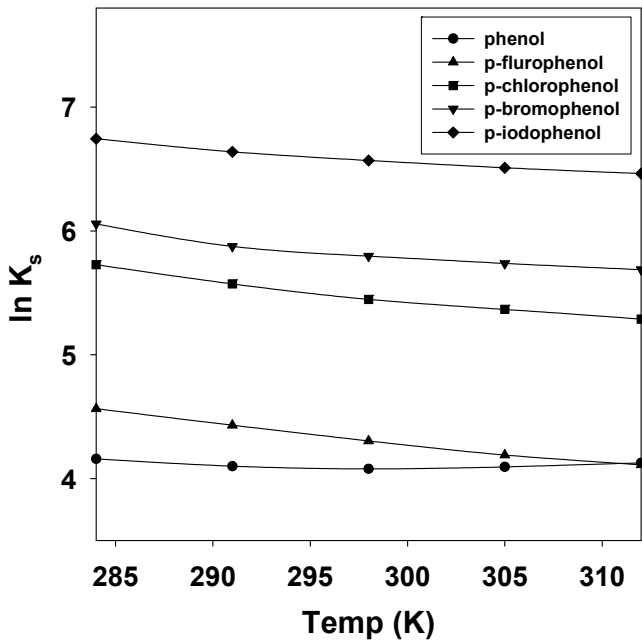


Figure 1. Plots of  $\ln K_s$  against temperature for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB in pure water; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.

TTAB 계면활성제 수용액에서 p-할로젠화 페놀유도체들의 가용화에 대한  $K_s$  값을 여러 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 p-클로로페놀에 대한 데이터는 다른 할로젠화 페놀들과 비교하기 위하여 전편의 논문에서 측정된 데이터를 이용하였다[15]. Table 1에 의하면  $K_s$  값의 크기는 측정된 모든 온도에서 페놀 < F-페놀 < Cl-페놀 < Br-페놀 < I-페놀 순으로 증가하였으며, 이것은 치환기의 크기와 소수성이 커질수록 미셀과 유기물질과의 상호작용의 세기가 커짐으로써 가용화가 많이 이루어짐을 나타낸다. 치환기가 없는 페놀의  $K_s$  값은 온도의 증가에 따라 미소하게 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 할로젠 치환기를 가진 페놀유도체들에 대한  $K_s$  값은 온도의 증가에 따라 모두 크게 감소하는 경향을 보였다. 이런  $K_s$  값의 감소현상은 온도의 증가에 따라 페놀유도체와 미셀과의 상호작용의 세기가 약해짐을 의미한다.  $K_s$  값과 온도와의 상관관계를 조사하기 위하여  $\ln K_s$  값을 온도의 변화에 대하여 Figure 1에 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 각 그래프는 포물선을 이루며, 따라서  $\ln K_s$  값을 온도에 대하여 식 (2)와 같이 2차 함수로 놓을 수 있다[16].

$$\ln K_s = a T^2 + b T + c \quad (2)$$

Figure 1에서 모든 페놀유도체에 대하여 측정된 가용화상수의 데이터에 최소자승법을 적용하여 식 (2)의 상수값과 최소값의 가용화상수 ( $K_s^*$ ) 값 그리고 그때의 온도( $T^*$ )를 각각 구하여 Table 2에 RMSD (root mean square deviation, %)값과 함께 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 페놀의 가용화에 대한  $T^*$  값은 295 K로서 가장 낮은 온도를 그리고 F-페놀에 대한  $T^*$  값은 344 K로서 가장 큰 값을 나타내었다. 이것은 할로젠-치환기의 전기적 특성과 관계가 있는 것으로 판단된다. 즉, 할로젠-치환기의 큰 전기음성도에 의하여 페놀유도체들은 페놀보다 이온성이 크게 증가하게 되며, 그 결과 미셀과의 전기적 상호작용이 더욱 증가하게 될 것이다. 페놀유도체 중에서 전기음성도가 가장 큰 불소-치환기를 가진 F-페놀 분자의 이온성이 가장 크게 되며, 전기음성도가 가장 작고 소수성이 가장 큰 요오드-치환기를 가진 I-페놀의 이온성이 가장 작게 될 것이다. 이처럼 치환기의 전기적 및 소수성 특성에 따라 가용화되는 분자의  $K_s$  값이 크게 변화하게 되며 또한 미셀 내에서 그 분자가 가용화되는 위치도 큰 영향을 받게 된다. 즉, F-페놀 처럼 이온성이 강할수록 분자는 미셀의 표면 근처에 가용화되며, I-페놀 처럼 소수성이 증가할수록 미셀의 내부로 가용화될 것이다.

Table 2에서 페놀유도체들의 가용화에 대하여 계산한 식 (2)의 상수 값인 a, b 및 c의 값을 이용하면 각 페놀유도체의 가용화에 대한 열역학 함수값( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  및  $\Delta S^\circ$ )을 각각 식 (3), (4) 및 (5)에 의하여 계산할 수 있으며[17], 계산한 결과를 Table 1에 함께 나타내었다. 여기서 보면 모든 페놀유도체들의 가용화에 대한  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta H^\circ$  값은 모두 음의 값을 그리고  $\Delta S^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 모든 페놀유도체의 가용화현상이 발열반응이며 자발적으로 일어남을 알 수 있다. 또한 Table 1에 의하면 온도의 증가에 따라  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$  값은 모두 증가하는 경향을 그리고  $\Delta G^\circ$  값은 감소하는 경향을 보였다. 모든 페놀유도체의 가용화에서 엔탈피의 증가보다 엔트로피의 증가폭이 더욱 크게 나타났으며, 이것은 페놀유도체들의 가용화현상은 엔탈피와 엔트로피에 의해 동시에 촉진됨을 알 수 있으며, 또한 온도의 증가에 따라 가용화현상이 더욱 촉진됨을 나타낸다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_s = -RT (aT^2 + bT + c) \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ = -T^2 [d(\Delta G^\circ/T)dT]_p = RT^2 (2aT + b) \quad (4)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = R (3aT^2 + 2bT + c) \quad (5)$$

Figure 2에는 Table 1의 모든 페놀유도체의 가용화에 대한  $\Delta G^\circ$  값들을 온도의 변화에 대하여 도시하여 보았다. 온도의 증가에 따라

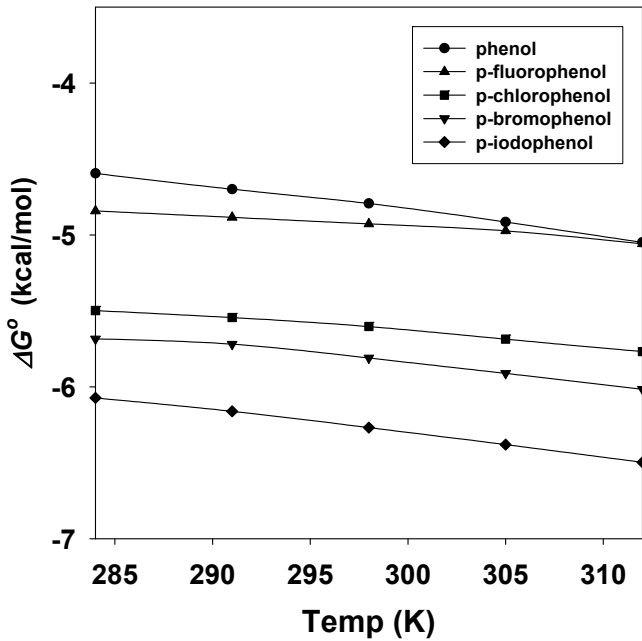


Figure 2. Plots of  $\Delta G^\circ$  values against temperature for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB in pure water ; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.

모든 페놀유도체의  $\Delta G^\circ$  값은 감소하였으며,  $\Delta G^\circ$  값의 크기는 측정된 모든 온도에서 I-페놀 < Br-페놀 < Cl-페놀 < F-페놀 < 페놀 순으로 치환기의 크기가 클수록 그리고 소수성이 클수록 작아지는 경향을 보였다. 이것은 치환기에 의하여 분자전체의 소수성이 변하게 되며 또한 미셀과의 소수성 상호작용의 세기가 변함으로 인하여 가용화에 크게 영향을 미치게 됨을 나타낸다. Figure 3에는 모든 페놀유도체의  $\Delta H^\circ$  값을 온도의 변화에 대해 도시하여 보았다. 페놀에 대한 그래프가 다른 유도체에 대한 그래프들보다 가장 큰 값을 나타내고 있으며, 특히 높은 온도에서  $\Delta H^\circ$  값이 양의 값을 나타내고 있다. I-페놀이 다음으로 큰  $\Delta H^\circ$  값을 가지며, F-페놀이 가장 작은  $\Delta H^\circ$  값을 나타내었다. 측정된 온도에 따라 약간의 차이를 보이지만, 대체적으로 치환기의 전기음성도가 클수록 더욱 작은  $\Delta H^\circ$  값을 나타내는 경향을 나타내었다. 할로겐 치환기의 전기음성도가 클수록 분자전체의 이온성이 증가되어 미셀과 강한 전기적 상호작용을 이루게 되며, 그 결과 가용화현상은 열적으로 더욱 안정화되어서  $\Delta H^\circ$  값들이 더 작은 음의 값을 나타내게 된다. 한편 Figure 4에는 온도의 변화에 따른  $\Delta S^\circ$  값을 도시하여 보았다. 엔탈피의 경우와 마찬가지로 페놀에 대한 엔트로피의 그래프가 가장 위쪽에 그리고 F-페놀의 그래프가 가장 아래쪽에 나타났으며, 대체적으로 할로겐-치환기의 전기음성도가 증가할수록 그래프는 아래쪽으로 배치되었다. 즉, 치환기의 소수성이 클수록 그리고 치환기의 이온성이 감소할수록  $\Delta S^\circ$  값은 더욱 큰 양의 값을 갖는 경향을 보였다. 이것은 가용화되는 물질의 소수성이 강해질수록 미셀속의 깊은 곳으로 가용화되어서  $\Delta S^\circ$  값이 더욱 증가하게 됨을 의미한다.

페놀유도체의 가용화현상에 미치는 각 열역학 함수값들의 기여도를 평가하기 위하여 엔탈피값을 엔트로피값에 대하여 Figure 5에 도시하였다. Figure 5에서 알 수 있듯이 모든 페놀유도체에 대한 그래프는 식 (6)과 같이 직선을 이루고 있다. 여기서 기울기 a는 등구조온도(isostructural temperature)로서 엔탈피와 엔트로피가  $\Delta G^\circ$  값에 동

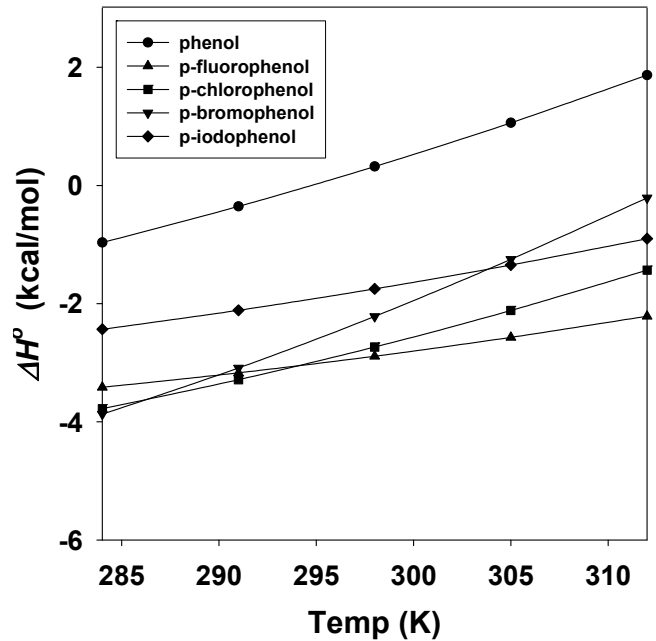


Figure 3. Plots of  $\Delta H^\circ$  values against temperature for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB in pure water; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.

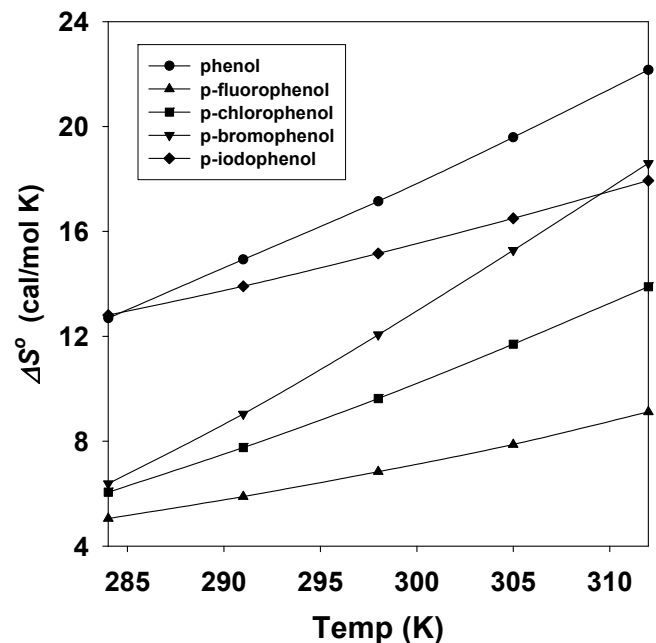


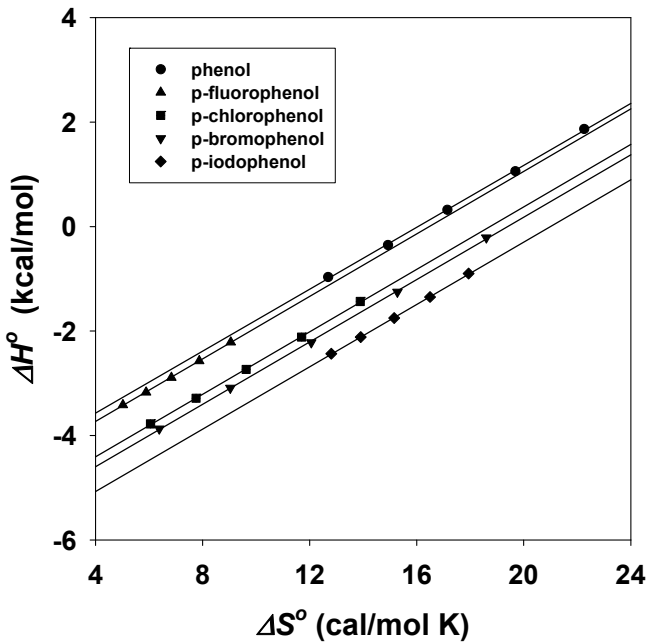
Figure 4. Plots of  $\Delta S^\circ$  values against temperature for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB in pure water; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.

등하게 기여하는 온도를 나타내며, 절편 b는  $\Delta S^\circ$ 가 영일 때  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta G^\circ$  값을 나타낸다[18,19]. Figure 5의 각 그래프에 최소자승법을 적용하여 기울기와 절편을 구하여 RMSD(%) 값과 함께 Table 3에 나타내었다. 대부분 페놀유도체의 가용화에 대한 등구조온도는 실온인 298 K

**Table 3. Least Square Parameters of Equation (6), Isostructural Temperature, and Root Mean Square Deviation (RMSD) for the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives by the Micellar System of TTAB**

Compound	Parameter			
	a (K)	b (kcal/mol)	Isostructural temperature (K)	RMSD (%)
Phenol	0.300	-4.81	300.1	2.45
p-F-phenol	0.295	-4.90	295.2	0.53
p-Cl-phenol <sup>a</sup>	0.299	-5.60	298.9	1.19
p-Br-phenol	0.299	-5.79	298.7	2.03
p-I-phenol	0.298	-6.26	298.4	0.79

<sup>a</sup> The data for the solubilization of p-chlorophenol are the literature values given in reference 15.

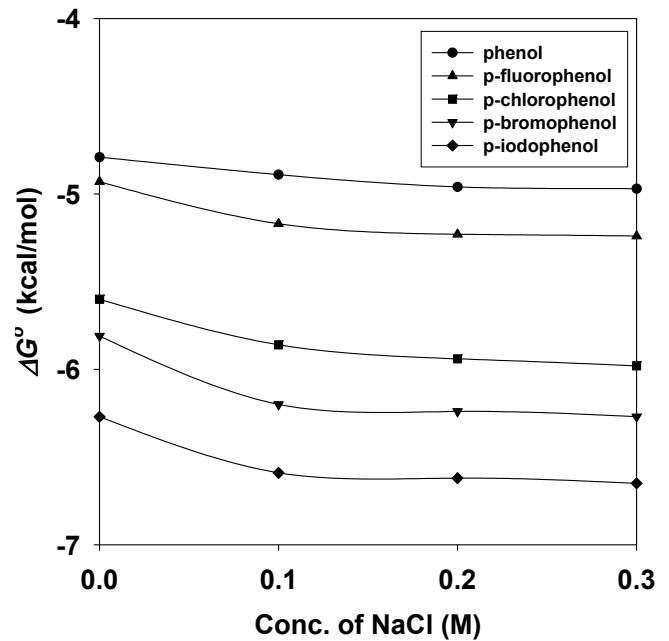


**Figure 5. Plots of  $\Delta H^\circ$  values against  $\Delta S^\circ$  values for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB in pure water; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.**

근처의 값으로서 측정된 온도와 비슷하였으며, 치환기의 종류에 따라 약간의 차이를 보였다. 즉, 페놀에 대한 등구조온도가 300.1 K로서 가장 높은 온도를 그리고 F-페놀의 경우는 295.2 K로서 가장 낮은 온도를 나타내었다. 이것은 페놀의 가용화가 엔트로피에 의하여 가장 많이 지배되며, F-페놀의 경우는 엔트로피에 의해 가장 적게 지배됨을 의미한다.

$$\Delta H^\circ = a \Delta S^\circ + b \quad (6)$$

TTAB 계면활성제 용액에서 페놀유도체들의 가용화현상에 대한  $K_s$  값은 치환기의 소수성 및 전기적 특성에 의해 크게 영향을 받게 됨을 보였다. 이와 같이 가용화현상은 가용화되는 물질의 특성뿐만 아니라 미셀의 특성에도 상당한 영향을 받게 된다. 즉, 미셀의 크기, 구조 및 표면전하량 등에 의해서 가용화되는 정도가 변하게 되며 또한 미셀 내에서 가용화되는 위치도 변하게 된다[19-21]. 따라서 미셀의 이런 특성을 변화시키기 위하여 이온성 첨가제인 NaCl을 첨가하였다.



**Figure 6. Plots of  $\Delta G^\circ$  values against the concentration of NaCl for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB at 298 K; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.**

NaCl 첨가제의 농도를 변화시키면서 298 K에서 페놀유도체의  $K_s$ 와  $\Delta G^\circ$  값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 NaCl을 양이온성 계면활성제인 TTAB 용액에 첨가하면, 미셀의 표면에 있는 양의 하전을 띠는 TTAB분자의 head-그룹들은 반대이온(Cl<sup>-</sup>)들과 강한 이온결합으로 인하여 전기적 반발력이 줄어들게 되며, 그 결과 계면활성제분자들의 미셀화를 촉진시킨다. 따라서 미셀의 수는 증가하고 내부공간은 넓어지게 됨으로써 미셀 내부로 가용화되는 유기물질의  $K_s$  값은 오히려 증가하게 된다. Table 4에서 보듯이 NaCl의 농도를 증가할수록 모든 페놀유도체의 가용화에 대한  $K_s$  값은 증가하는 경향을 보였다. Figure 6에 이들  $\Delta G^\circ$  값을 NaCl의 농도에 대하여 도시하여 보았다. 여기서 알 수 있듯이 모든 페놀유도체의 가용화에서 NaCl의 농도를 증가할수록  $\Delta G^\circ$  값들은 더욱 감소하였으며 또한 NaCl의 농도가 0.1 M까지는 급격하게 감소하다가 그 이상일 때에는 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

비이온성 유기첨가제인 n-부탄올은 이온성 첨가제인 NaCl과는 다르게 미셀 속으로 가용화됨으로써 미셀의 표면전하량과 구조를 변화

**Table 4. Variation of  $K_s$  ( $M^{-1}$ ) and  $\Delta G^\circ$  (kcal/mol) with the Concentration of NaCl for the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives by the Micellar System of TTAB at 298 K**

[NaCl] (M)	Phenol		p-F-phenol		p-Cl-phenol <sup>a</sup>		p-Br-phenol		p-I-phenol	
	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$
0	59	-4.79	74	-4.93	232	-5.60	329	-5.81	713	-6.27
0.1	70	-4.89	111	-5.17	356	-5.86	631	-6.20	1223	-6.59
0.2	78	-4.96	124	-5.23	412	-5.94	683	-6.24	1292	-6.62
0.3	79	-4.97	126	-5.24	437	-5.98	715	-6.27	1357	-6.65

<sup>a</sup> The data for the solubilization of p-chlorophenol are the literature values given in reference 15.

**Table 5. Variation of  $K_s$  ( $M^{-1}$ ) and  $\Delta G^\circ$  (kcal/mol) with the Concentration of n-Butanol for the Solubilization of p-Halogenated Phenol Derivatives by the Micellar System of TTAB at 298 K**

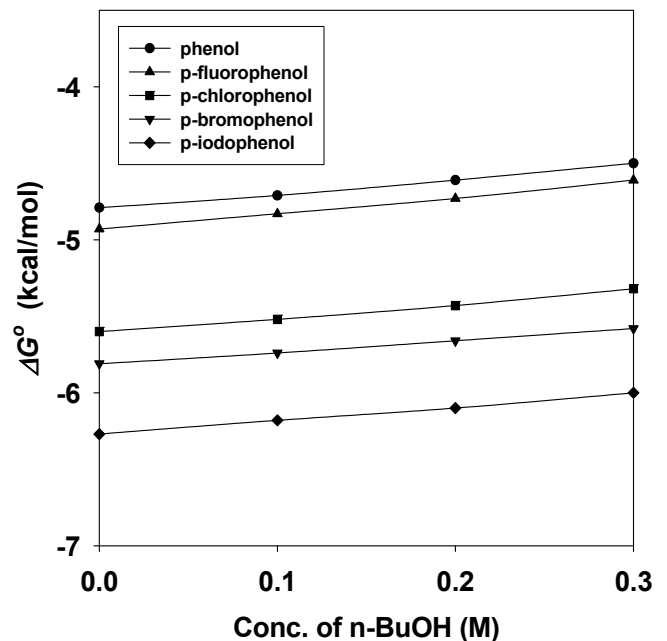
[BuOH] (M)	Phenol		p-F-phenol		p-Cl-phenol <sup>a</sup>		p-Br-phenol		p-I-phenol	
	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$	$K_s$	$\Delta G^\circ$
0	59	-4.79	74	-4.93	232	-5.60	329	-5.81	713	-6.27
0.1	51	-4.71	63	-4.83	202	-5.52	290	-5.74	618	-6.18
0.2	43	-4.61	53	-4.73	174	-5.43	256	-5.66	541	-6.10
0.3	36	-4.50	43	-4.61	144	-5.32	223	-5.58	453	-6.00

<sup>a</sup> The data for the solubilization of p-chlorophenol are the literature values given in reference 15.

시킨다. 페놀유도체의 가용화에 미치는 n-부탄올의 효과를 조사하기 위하여 n-부탄올의 농도를 변화시키면서  $K_s$ 와  $\Delta G^\circ$  값의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 비이온성 극성물질인 n-부탄올 첨가제는 모든 페놀유도체의 가용화에서  $K_s$  값을 모두 감소시켰다. 극성물질인 n-부탄올분자들은 미셀의 palisade 층에 가용화되어서 양전하를 띠는 TTAB분자들의 head-그룹간 정전기적 반발력을 줄여주고 계면활성제분자들 사이에 소수성 인력을 증가시킴으로써 미셀화를 촉진시킨다. 그러나 n-부탄올분자들은 극성인 페놀유도체분자들과 미셀 내의 같은 palisade 층에 서로 경쟁적으로 가용화됨으로써 이들의  $K_s$  값을 오히려 감소시키게 된다[22]. n-부탄올의 농도변화에 따른  $\Delta G^\circ$  값들의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 n-부탄올을 첨가할수록 모든 페놀유도체의  $\Delta G^\circ$  값은 미소하게 증가하였다. Figure 7의 모든 그래프들은 측정된 n-부탄올의 농도범위(0.3 M)까지는 거의 직선적으로 비례하여 증가하였다. 이러한 페놀유도체의 가용화현상에 미치는 n-부탄올과 NaCl의 효과로부터 페놀유도체들은 치환기의 특성에 따라 미셀의 palisade 층 혹은 더 깊은 중심부에 가용화됨을 알 수 있다. 즉, 전기음성도가 큰 할로겐 치환기를 가진 F-페놀과 같은 유도체들은 미셀과 강한 전기적 상호작용에 의하여 미셀의 표면 근처에 가용화되며, 소수성이 큰 치환기를 가진 I-페놀과 같은 유도체들은 미셀의 깊은 palisade 층 혹은 더 깊은 내부로 가용화됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

TTAB 수용액에서 p-할로겐화 페놀유도체의  $K_s$  값은 온도의 증가에 따라 계속해서 감소하는 경향을 보였다. 모든 온도에서 측정된  $K_s$  값은 페놀 < F-페놀 < Cl-페놀 < Br-페놀 < I-페놀 순으로 증가하였다. 이러한 변화로부터 페놀유도체의 가용화에 대해 계산한  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta H^\circ$  값은 측정된 온도범위 내에서 모두 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta S^\circ$  값은 모두 양의 값을 나타내었다. 따라서 페놀유도체의 가용화현상은 엔탈피와 엔트로피에 의하여 동시에 촉진되는 경향을 보였다. 페놀유도체



**Figure 7. Plots of  $\Delta G^\circ$  values against the concentration of n-butanol for the solubilization of p-halogenated phenol derivatives by the micellar system of TTAB at 298 K; (●) phenol, (▲) p-F-phenol, (■) p-Cl-phenol, (▼) p-Br-phenol, and (◆) p-I-phenol.**

들의 가용화에 대한 열역학 함수값들은 치환기의 크기, 전기음성도 및 소수성의 특성에 따라 크게 변화하였다. 이것은 페놀유도체들이 미셀과 전기적 상호작용뿐만 아니라 소수성 상호작용에 의하여 가용화됨을 의미한다. 전기음성도가 큰 할로겐 치환기를 가진 유도체들은 미셀의 표면 근처에 가용화되었으며, 전기음성도가 작고 소수성이 큰 치환기를 가진 유도체들은 미셀 내의 palisade 층이나 혹은 더 깊은 곳으로 가용화되었다. 모든 페놀유도체의 가용화에서 온도의 증가에 따

라  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$  값은 모두 증가하였으며,  $\Delta G^\circ$  값은 감소하는 경향을 보였다. 온도의 증가에 따라 가용화가 더욱 잘 이루어지며 또한 엔탈피보다는 엔트로피에 의한 영향력이 더욱 증가하였다. 모든 페놀유도체의 가용화에 대한  $\Delta H^\circ$  값은  $\Delta S^\circ$  값에 대하여 일차함수의 관계를 나타내었으며, 각 페놀유도체에 대해 계산한 등구조온도는 실온인 298 K 근처의 값으로서 치환기의 종류에 따라 약간의 차이를 보였다. 한편 NaCl을 첨가하였을 때  $K_s$  값은 증가하였지만, n-부탄올을 첨가하였을 때에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. NaCl과 같은 이온성 물질은 계면활성제분자의 head-그룹과 강하게 결합하여 정전기적 반발력을 감소시킴으로써 TTAB분자의 미셀화를 촉진시키고 또한 페놀유도체의 가용화를 촉진시켰다. 그러나 n-부탄올과 같은 극성물질은 미셀내의 palisade 층에 가용화됨으로써 계면활성제분자의 head-그룹들 사이에 반발력을 감소시켜 미셀화를 촉진시켰지만, 미셀내부에 서로 경쟁적으로 가용화됨으로써 페놀유도체의 가용화를 감소시키는 효과를 보였다. 따라서 페놀유도체들은 치환기의 종류와 특성에 따라 미셀속으로 가용화되는 정도가 달라지며 또한 가용화되는 위치도 표면, palisade 층 혹은 미셀내부로서 서로 다르게 되었다.

## 감 사

본 연구는 한국기술교육대학교의 2013년도 교육연구진흥비에 의해 수행된 결과이며, 연구지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, Substituent group effects on the solubilization of polar aromatic solutes (phenols, anilines, and benzaldehydes) by N-hexadecylpyridinium chloride, *J. Phys. Chem.*, **95**, 360-365 (1991).
2. J. Luczak, C. Jungnickel, M. Markiewicz, and J. Hupka, Solubilization of benzene, toluene, and xylene (BTX) in aqueous micellar solutions of amphiphilic imidazolium ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 5653-5658 (2013).
3. R. Bradbury, J. Penfold, R. K. Thomas, I. M. Tucker, J. T. Petkov, and C. Jones, Adsorption of model perfumes at the air-solution interface by Coadsorption with an anionic surfactant, *Langmuir*, **29**, 3361-3369 (2013).
4. K. Sakai, K. Normura, R. G. Shrestha, T. Endo, K. Sakamoto, H. Sakai, and M. Abe, Wormlike micelle formation by acylglutamic acid with alkylamines, *Langmuir*, **28**, 17617-17622 (2012).
5. M. Takeuchi and Y. Moroi, Solubilization of n-alkylbenzenes into lithium 1-perfluoroundecanoate micelles, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 230-235 (1998).
6. N. M. Lee and B. H. Lee, Mixed micellization of TTAB with other surfactants (DTAB, CTAB, Tween-20, Tween-40, and Tween-80), *J. Kor. Chem. Soc.*, **56**, 1-7 (2012).
7. N. M. Lee and B. H. Lee, Solubilization of para-halogenated benzoic acid isomers by the solution of tetradecyltrimethylammonium bromide, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 473-478 (2011).
8. R. Chaghi, L. C. de Menorval, C. Charnay, G. Derrien, and J. Zajac, Competitive solubilization of phenol by cationic surfactant micelles in the range of low additive and surfactant concentrations, *Langmuir*, **25**, 4868-4874 (2009).
9. B. Samiey and Z. Dalvand, Kinetics of Methyl Green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 1145-1152 (2013).
10. W. Muller, C. Dejugnat, T. Zemb, J. Dufreche, and O. Diat, How do anions affects self-assembly and solubility of cetylpyridinium surfactants in water, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 1345-1356 (2013).
11. T. Mehling, L. Kloss, T. Ingram, and I. Smirnova, Partition coefficients of ionizable solutes in mixed nonionic/ionic micellar system, *Langmuir*, **29**, 1035-1044 (2013).
12. H. Wang, Q. Feng, J. Wang, and H. Zhang, Salt effect on the aggregation behavior of 1-decyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 1380-1387 (2010).
13. T. S. Banipal, A. K. Sood, and K. Singh, Micellization behavior of the 14-2-14 gemini surfactant with some conventional surfactants at different temperature, *J. Surfact. Deter.*, **14**, 235-244 (2011).
14. N. M. Lee and B. H. Lee, Solubilization of 4-alkylbenzoic acid isomers by the aqueous solution of tetradecyltrimethylammonium bromide, *J. Kor. Chem. Soc.*, **56**, 188-194 (2012).
15. B. H. Lee, Solubilization of monochlorophenol isomers by the aqueous solution of tetradecyltrimethylammonium bromide, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 337-342 (2010).
16. M. Khimani, R. Ganguly, V. K. Aswal, and P. Bahadur, Solubilization of parabens in aqueous pluronic solutions: Investigating the micellar growth and interaction as a function of paraben composition, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 14943-14950 (2012).
17. M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haatoja, Ionic surfactant aggregates in saline solutions: Sodium dodecyl sulfate (SDS) in the presence of excess sodium chloride (NaCl) or calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>), *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5863-5870 (2009).
18. I. J. Park and B. H. Lee, Mixed micellization of sodium dodecylbenzene sulfonate with polyoxyethylene lauryl ether surfactants (POLE 4 and POLE 23) in n-butanol aqueous solution, *J. Surfact. Deterg.*, **15**, 41-46 (2012).
19. K. Gharanjig, M. S. Kiakhani, A. R. T. Bagha, A. Khosravi, and F. M. Menger, Solubility of two disperse dyes derived from N-alkyl and N-carboxylic acid naphthalimides in the presence of gemini cationic surfactants, *J. Surfact. Deterg.*, **14**, 381-389 (2011).
20. S. Mahajan, R. Sharma, and R. K. Mahajan, An investigation of drug binding ability of a surface active ionic liquid: Micellization, electrochemical, and spectroscopic studies, *Langmuir*, **28**, 17238-17246 (2012).
21. T. L. Su, C. C. Lai, and P. C. Tsai, Interactions and solubilization of disperse dye with modified gemini surfactants: Investigation using the Taguchi method, *J. Surfact. Deterg.*, **14**, 363-369 (2011).
22. R. Ganguly, K. Kuperkar, P. Parekh, V. K. Aswal, and P. Bahadur, Phenol solubilization in aqueous pluronic solutions : Investigating the micellar growth and interaction as a function of pluronic composition, *J. Colloid Interface Sci.*, **378**, 118-124 (2012).