

음이온 및 양이온 미셀 용액에서 친핵체에 의한 유기 포스피네이트의 탈인산화반응

김 정 배

계명대학교 환경대학

(2005년 11월 23일 접수; 2006년 4월 14일 채택)

Dephosphorylation of an Organic Phosphinate by Nucleophile in Anionic and Cationic Micellar Solutions

Jeung-Bea Kim

Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 23 November, 2005; accepted 14 April, 2006)

In the aqueous solutions the dephosphorylations of isopropyl phenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN) mediated by hydroxide(OH^\ominus) and *o*-iodosobenzoate(IB^\ominus) ions are relatively slow, because of hydrophobicity of the substrate, and however it appears that OH^\ominus is inherently better nucleophile than IB^\ominus , which is more soft ion.

On the other hand, in cetyltrimethylammonium bromide(CTABr) solutions which contain cationic micelles, the dephosphorylations of IPNPIN mediated by OH^\ominus or IB^\ominus are very accelerated to 120 or 100,000 times as compared with those in the aqueous solutions. The values of pseudo first order rate constants reach a maximum with increasing. Such rate maxima are typical of micellar catalysed bimolecular reactions and the rise in rate constant followed by a gradual decrease is characteristic of reactions of hydrophobic substrates.

In the cationic micellar solutions of CTABr, IB^\ominus accelerates the reactions much more than that OH^\ominus does. The reason seems that IB^\ominus which is more hydrophobic and soft ion than OH^\ominus is more easily moved into the Stern layer of the CTABr micelles than OH^\ominus .

In the anionic micellar solutions of sodium dodecyl sulfate(SDS), the dephosphorylations of IPNPIN are slower than those in aqueous solutions. It means that OH^\ominus or IB^\ominus cannot easily move and approach to the Stern layer of the micelle in which almost all the hydrophobic substrate are located and which has a negative circumstance.

Key Words : Dephosphorylation, CTABr, SDS, Micelle

1. 서 론

상(phase)이 서로 달라 잘 섞이지 않는 두 화합물간의 용액반응에서 미셀(micelle)을 형성한 여러 계면활성제에 의한 촉매반응(catalysis)^{1~3)}에 대한 연구는 물리화학, 유기화학, 생화학, 환경화학, 제약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다. 특히 유기 에스테르와 유기 포스페이트들의 가수분해반응(hydrolysis)^{4,5)} 및 탈인산화반응(dephosphorylation)^{6,7)} 등은 효소반응과 관련하여 많은 관심을 가지고 있다.

미셀은 1913년 McBain⁸⁾에 의해 처음 제안된 이래, 1930년대에 Hartley 등⁹⁾이 이에 대한 물리적 성질을 논의한 바 있고, 여러 가지의 미셀을 화학반응에 적용하기 시작했다.

대부분의 계면활성제는 낮은 농도의 수용액에서는 단량체(monomer)로 존재하여 단순한 유기화합물과 같은 거동을 보이다가 농도가 진해짐에 따라 낮은 농도에서의 이상적 거동으로부터 아주 벗어나는 현상을 나타낸다. 그 이유는 단량체(monomer)들이 일정 농도에 이르면 서로 회합(association)^{10,11)}하기 시작하여 극성의 머리는 표면에 위치하고 그리고 긴 사슬인 탄화수소사슬은 내부에서 core를 형성하는 구형의 미셀(micelle)을 형성하여 이상용액

Corresponding Author : Jeung-Bea Kim, Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5244
E-mail: jbkim@kmu.ac.kr

(ideal solution)속에서의 입자들의 물리적 성질 (physical properties)에서 벗어나기 때문이다. 이러한 현상은 탄화수소사슬이 물에 노출됨으로써 발생하는 에너지상의 불안정성(instability)을 최소화 시켜주는 역할을 한다.

한편, 이미다졸(imidazole)과 그 유도체들은 탈아실화반응(deacylation)이나 탈인산화반응에 매우 효과적인 시약이며, 이들의 반응은 미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)에 의해 반응이 촉진된다. 이 두가지 반응의 경우, 미해리된 이미다졸 부분(nonionic imidazole moiety)은 일반염기(general base)로 작용하며 해리된 이미다졸 음이온(anion)은 친핵체(nucleophile)로 작용한다는 보고가 있다.^{12,13)}

계면활성제 용액속에서의 이러한 반응속도의 증가는 'pseudo phase 모델'로서 정량적으로 취급할 수 있다. 즉 이 모델은 계면에서 두 시약의 농도를 계산함으로써 이들 계면활성제의 계면에서의 2차 속도상수를 계산할 수 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 이것을 근거로 하여 양이온(cationic ion)이나 양쪽 이온성(zwitter ionic) 미셀들이 수용액에서의 반응을 촉진시키는 이유는 미셀이 반응물의 반응성을 증가시키는 것이 아니고, 미셀 내에 있는 Stern 층의 좁은 영역 내에서 반응하고자 하는 시약들의 농도를 증가시키기 때문이라는 증거를 제시하고 있다.¹⁷⁾

그리고 Bunton 등¹⁸⁾은 carbonate buffer 속에서 p-nitrophenyldiphenylphosphate(p-NPDPP)가 arenimidazole의 음이온에 의해 탈인산화 될 때, 미셀의 촉매효과와 그 메카니즘을 밝힌바 있다. 그리고 Hong 등¹⁹⁾은 p-NPDPP의 탈인산화 반응에 미치는 2-alkylbenzimidazole(R-BI)의 친핵체로서의 효과와 입체효과를 밝힌 바 있는데, R-BI의 치환기의 탄소수가 증가할수록 결합상수(binding constant, K_s)가 증가하는데 비해서 반응속도상수, k_p 가 감소한다고 보고하고 있는데, 이것은 R-BI들의 alkyl기들이 미셀 핵(core)속에 잡혀서 자유롭게 움직이지 못하는 효과라고 하였다.

이와 같이 미셀 용액속에서의 여러 유기인산 에스테르들의 탈인산화 반응에 대한 연구는 양이온 미셀 용액에서는 활발히 진행되었지만 음이온 미셀 용액에서는 연구된 바가 거의 없다. 그리고 친핵체인 *o*-iodosobenzoate 이온(IB^\ominus)과 같은 연한이온(soft ion)에 의한 유기 인산화합물들에 대한 반응은 거의 다루어지지 않고 있다.

본 연구의 목적은 수산화이온(OH^\ominus) 및 *o*-iodosobenzoate 이온(IB^\ominus)에 의해 추진되는 isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate(IPNPIN)의 탈인산화반응(dephosphorylation)에서 음이온 micelle 인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 양이온 micelle

인 cetyltrimethylammonium bromide(CTABr)의 미셀 촉매반응성을 다루며, 친수성이 큰 이온인 OH^\ominus 와 소수성이 큰 이온인 IB^\ominus 의 친핵적 성질을 비교하고, 이들의 반응 메카니즘을 밝히고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

Sodium dodecyl sulfate(SDS : Sigma Co.), cetyltrimethylammonium bromide(CTABr : Sigma Co.), NaOH 및 $NaHCO_3$ 는 특급 시약을 구입하여 사용하였다. 기질(substrate)로 사용된 isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate(IPNPIN)은 다음과 같이 합성하여 사용하였다. Ethylene chloride(200ml)에 녹인 0.1ml의 isopropylphenylphosphinyl chloride(Sigma Co.)에 0.99 mole의 p-nitrophenol 과 0.098 mole의 pyridine 혼합용액을 가하여 상온에서 10시간 교반하여 준다. 분액깔대기(separatory funnel)에 옮겨 100ml의 찬 증류수로 2번 씻고 알콜성 $NaHCO_3$ 로 씻은 다음 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조한다. $MgSO_4$ 를 걸러낸뒤 시럽(syrup)형태가 될 때까지 용매를 증류해서 제거한다. 이것을 ether에 녹이고 용액이 흐려질 때까지 cyclohexane을 가하여 낮은 온도(0~5°C)에서 10시간 정도 방치하면 결정이 석출된다. Ether와 cyclohexane 혼합용액에서 재결정하여 건조하고 IR 및 NMR로 확인하였다.

IR $\nu_{KBr(max)}$ cm^{-1} : 2,955(CH_3 -H), 3,056(Ar-H), 1,570 and 1,346(N=O)

NMR δ_{DMSO} ppm : 1.5(6H, $-CH_3$), 3.6(1H, $-C-H$), 7.1(5H, Ar-H), 7.4 and 8.3(4H, $-O-Ar-NO_2$)

그리고 *o*-iodosobenzoic acid($IB-H$: Sigma Co.)는 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

OH^\ominus 에 의한 모든 탈인산화반응은 25 °C에서 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ M NaOH 용액속에서 실시하였고, IB^\ominus 에 의한 탈인산화 반응은 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ M IB^\ominus 용액속에서 실시하였다. *o*-Iodosobenzoate 이온(IB^\ominus)은 *o*-iodosobenzoic acid ($IB-H$)를 동일 당량의 NaOH로 중화하여 사용하였다. Carbonate buffer의 pH는 HCl 용액을 첨가하여 조절하였으며, 기질인 IPNPIN의 농도는 6.6×10^{-6} M을 사용하여 친핵체인 OH^\ominus 나 IB^\ominus 에 비해 미량을 유지하였다. 여러 용액의 CTABr 및 SDS 미셀용액은 1×10^{-1} M 용액을 증류수와 희석하여 사용하였다.

모든 반응의 속도상수는 분광학적 방법을 이용하여 400 nm에서 반응의 결과 생성된 p-nitrophenoxide의 농도변화를 측정하여 유사1차 반응속

도상수(pseudo first order rate constant, k_w , sec^{-1})를 측정하였다. 느린 반응에서는 UV-visible Spectrophotometer(Beckmann DU-8B)와, Diode Array Spectrophotometer(HP8450 및 HP9451)를 사용하였고 그리고 빠른 반응에서는 Stopped-Flow Spectrometer(Durrum 2274)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수용액속에서의 OH^\ominus 및 IB^\ominus 에 의한 탈인산화 반응

o-Iodosobenzoic acid(*IB-H*)는 물에 불용이기 때문에 수용액속에서나 미셀 용액속에서의 탈인산화 반응에 전혀 영향을 줄 수 없을 뿐 아니라, 친핵체로서도 강력하지도 못하다. 그러나 알칼리 용액속에서는, Scheme 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 중화되어 *o*-iodobenzoate 음이온(IB^\ominus)을 형성하게 되어 물에 녹을 뿐 아니라, 강한 친핵체로 작용하게 된다.

수용액 속에서 isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate(*IPNPIN*)의 탈인산화 반응에 미치는 OH^\ominus 와 IB^\ominus 이온 농도의 영향을 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 이 기질(*IPNPIN*)은 원천적으로 OH^\ominus (또는 IB^\ominus)에 의해 쉽게 탈인산화되지만, 그러나 물에 불용이기 때문에 수용액 속에서는 OH^\ominus 를 비롯한 다른 친핵체들에 의한 반응이 매우 느리며, 물에 녹아 있는 OH^\ominus (또는 IB^\ominus)는 주로 계면에서 반응하게 된다. 따라서 이 반응은 과량으로 사용한 친핵체의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 계속 증가하여 유사 1차 반응속도식에 따르지 않는다. 즉, 친핵체의 농도 증가는 계면에서의 농도 증가를 의미하기 때문에 반응속도가 증가하게 되는 것으로 판단되며, 이 반응은 계면에서의 2차 반응에 해당된다.

Table 1에서 보는 바와 같이 친핵체를 사용하지

않았을때 보다, IB^\ominus 를 사용할 경우 약 100배 정도 반응속도 상수값이 증가하였으며, OH^\ominus 를 사용하였을 경우 10,000배 정도 빠른 것을 알수 있다.

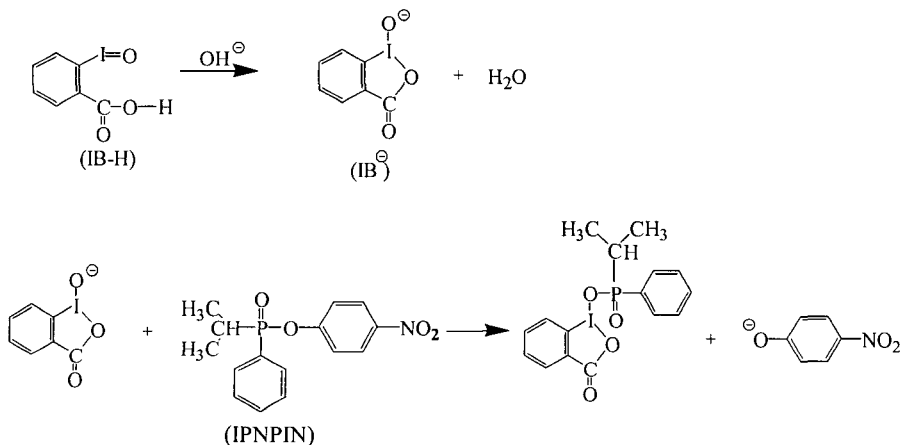
한편 두 개의 친핵체를 비교하면, IB^\ominus 에 의한 반응이 OH^\ominus 에 의한 반응보다 거의 100배 정도 반응이 느리다. 이것은 IB^\ominus 가 OH^\ominus 에 비해 친수성이 적은 이온이기 때문에 수용액에서의 *IPNPIN*에 대한 본래의 반응성(intrinsic reactivity)이 OH^\ominus 보다 훨씬 낮음을 의미한다.

Table 1. Comparison of dephosphorylation rate of *IPNPIN* with two nucleophiles

Substrate ^{a)}	Nucleophile (Nu)	Temp. (°C)	Apparent first order rate constant, k_w (sec^{-1}) ^{b)}	
	$1 \times 10^{-3} \text{M OH}^\ominus$	25	0.7×10^{-3}	
	$2 \times 10^{-3} \text{M OH}^\ominus$	25	0.9×10^{-3}	
	$4 \times 10^{-3} \text{M OH}^\ominus$	25	1.5×10^{-3}	
	$6 \times 10^{-3} \text{M OH}^\ominus$	25	2.2×10^{-3}	
	$8 \times 10^{-3} \text{M OH}^\ominus$	25	2.9×10^{-3}	
	$1 \times 10^{-2} \text{M OH}^\ominus$	25	3.7×10^{-3}	
	$3 \times 10^{-2} \text{M OH}^\ominus$	25	7.8×10^{-3}	
	<i>IPNPIN</i>	$1 \times 10^{-3} \text{M IB}^\ominus$	25	0.9×10^{-5}
		$2 \times 10^{-3} \text{M IB}^\ominus$	25	1.2×10^{-5}
$4 \times 10^{-3} \text{M IB}^\ominus$		25	2.1×10^{-5}	
$6 \times 10^{-3} \text{M IB}^\ominus$		25	2.4×10^{-5}	
$8 \times 10^{-3} \text{M IB}^\ominus$		25	3.2×10^{-5}	
$3 \times 10^{-2} \text{M IB}^\ominus$		25	5.3×10^{-5}	
No nucleophiles		25	2.1×10^{-7}	

^{a)} Concentrations of substrates: $6.6 \times 10^{-6} \text{M}$

^{b)} k_w of dephosphorylation of substrates in carbonate buffer solution (pH 10.7) at IB^\ominus



Scheme 1.

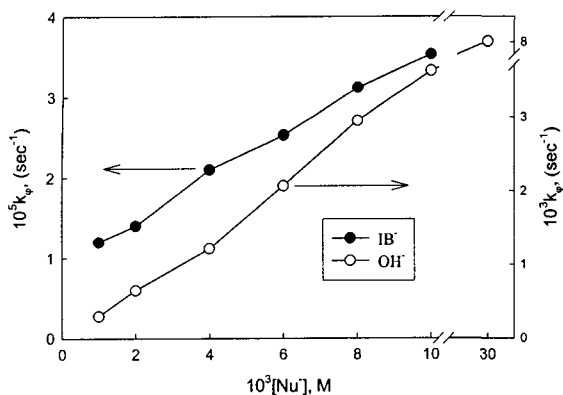


Fig. 1. Effect of nucleophilic concentration on dephosphorylation of 6.6×10^{-6} M IPNPIN at 25°C .

3.2. SDS 음이온 미셀용액 속에서의 OH^\ominus 및 IB^\ominus 에 미치는 IPNPIN의 탈인산화 반응

IPNPIN의 OH^\ominus 및 IB^\ominus 에 의한 탈인산화 반응에 미치는 SDS 음이온 미셀의 영향을 Table 2 및 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 일정한 OH^\ominus 농도 조건에서 SDS 농도가 10^{-3} M에서 3×10^{-2} M로 증가함에 따라 반응속도가 점차 감소함을 볼 수 있다. 이렇게 반응속도가 감소하는 이유는

Table 2. Comparison of dephosphorylation rate of IPNPIN^{a)} with different nucleophiles and surfactants

Surfactants	Nucleophile (Nu)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Apparent first order rate constant, $k_p(\text{sec}^{-1})$
CTABr ^{b)}	1×10^{-3} M OH^\ominus	25	6.1×10^{-2}
	4×10^{-3} M OH^\ominus	25	1.5×10^{-1}
	8×10^{-2} M OH^\ominus	25	2.3×10^{-1}
	1×10^{-2} M OH^\ominus	25	3.1×10^{-1}
	1×10^{-3} M IB^\ominus	25	0.73
	4×10^{-3} M IB^\ominus	25	2.2
	8×10^{-2} M IB^\ominus	25	3.4
	1×10^{-2} M IB^\ominus	25	5.4
SDS ^{c)}	1×10^{-3} M OH^\ominus	25	0.4×10^{-3}
	4×10^{-3} M OH^\ominus	25	0.7×10^{-3}
	8×10^{-2} M OH^\ominus	25	0.9×10^{-3}
	1×10^{-2} M OH^\ominus	25	1.2×10^{-3}
	1×10^{-3} M IB^\ominus	25	0.3×10^{-5}
	4×10^{-3} M IB^\ominus	25	0.7×10^{-5}
	8×10^{-2} M IB^\ominus	25	1.8×10^{-5}
	1×10^{-2} M IB^\ominus	25	2.5×10^{-5}

- a) Concentration of substrates : 6.6×10^{-6} M
- b) Concentration of CTABr at rate maxima : 3×10^{-4} M
- c) CMC of SDS : 4×10^{-3} M

SDS 음이온 micelle의 Stern 층(\ominus charge 분위기)내에 음의 하전을 가진 친핵체인 OH^\ominus 가 접근하기 힘들기 때문이다. 바꾸어 말하면 bulk 한 수용액 속에 녹아 있던 소수성의 IPNPIN이 SDS micelle의 농도가 증가함에 따라 대부분이 micelle속으로 이동되어 OH^\ominus 와의 반응이 어려워지는 것으로 생각된다. SDS의 임계미셀농도(CMC)는 순수한 수용액 속에서 8.4×10^{-3} M로 이 농도 이하에서 용액은 micelle을 형성하지 않고 monomer로 존재할 것이다. 그러나 실제적으로는 이 용액에 포함되어 있는 여러 가지 기질들의 영향으로 이 용액에서 SDS의 cmc를 4×10^{-3} M 이하로 낮춘다는 보고가 있다⁶⁾. 이러한 이유에서 4×10^{-3} M SDS 농도를 기준으로 cmc 농도 이전에서는 반응속도가 비교적 급격히 감소하다가 cmc 농도 이후 부터는 그 감소 정도가 점차 둔화됨을 볼 수 있다.

또한 IB^\ominus 의 영향을 살펴보면 OH^\ominus 경우에서와 같이 SDS의 농도가 증가함에 따라 그 속도가 점점 감소하고 있다. 이는 음이온 micelle인 SDS의 농도가 증가함에 따라 친핵체인 IB^\ominus 와 기질(IPNPIN)간

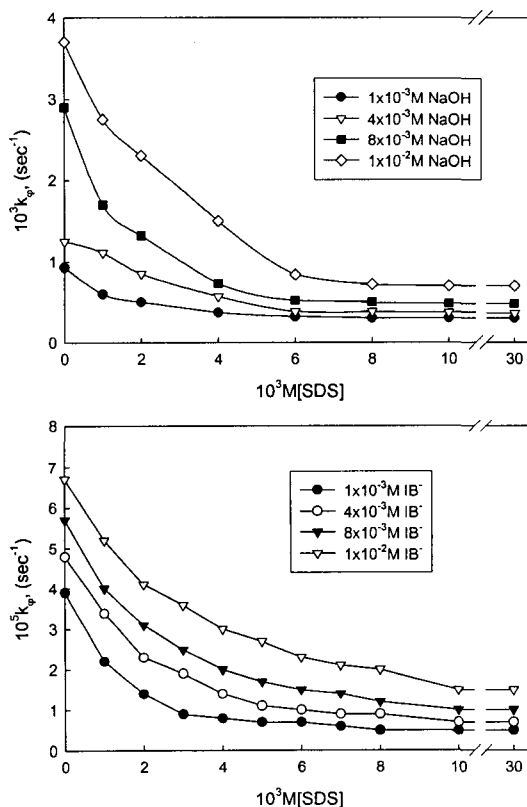


Fig. 2. SDS micellar effect on dephosphorylation of 6.6×10^{-6} M IPNPIN mediated OH^\ominus and IB^\ominus at 25°C .

의 반응을 억제하는 효과에 기인한 것이다. 다시 말하면 Stern 층 내에 micelle의 머리부분이 음의 전하를 지니기 때문에, 같은 하전을 지닌 IB[⊖]의 공격을 막기 때문이라 생각된다. 이 현상은 SDS micelle 용액 속에서의 탈인산화반응에 미치는 OH[⊖]의 영향과 같은 형태를 취하나 그 감소정도가 훨씬 크다.

3.3. CTABr 양이온 용액속에서 OH[⊖] 및 IB[⊖]에 의한 탈인산화 반응에 미치는 CTABr 미셀의 영향

IPNPIN의 OH[⊖]에 의한 탈인산화 반응에 미치는 CTABr 미셀의 영향을 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. 이 반응은 미셀용액 속에서의 친핵체(nucleophile)와 소수성 기질(hydrophobic substrate)의 2분자 반응의 전형적인 모습을 취하여, CTABr의 농도변화에 따라 유사1차속도상수(k_ψ, sec⁻¹)가 증가하다가 일정 농도에서 최대(maximum)가 되고 다시 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 다음식 (1)을 따르기 때문이다.²⁰⁾

$$k_{\psi} = \frac{k_w[Nw] + km \cdot K_s[Nm][Dn]}{1 + K_s[Dn]} \quad (1)$$

$$= \frac{k_w' + km' \cdot ks[Dn]}{1 + ks[Dn]}$$

여기서 Dn은 '미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)'의 농도 즉 계면활성제의 농도(D)에서 CMC를 뺀값([CTABr]-CMC)이다. 또한 [Nw] 및 [Nm]은 물층과 미셀 유사층에서의 친핵체의 농도이며, Ks는 기질과 CTABr과의 결합상수(binding constant)이고, kw 및 km 그리고 kw' 및 km'은 물층 및 미셀층에서의 2차 및 1차 속도상수이다.

CTABr 용액 속에서의 IPNPIN의 반응을 살펴보면 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 CTABr의 농도가 4×10⁻³ M 부근에서 최대속도가 되고 CTABr을 포함하고 있지 않은 수용액에 비하여 반응속도가 각각 120배(8×10⁻² M OH[⊖]의 경우) 및 100,000배(8×10⁻² M IB[⊖]의 경우) 증가된 최대값을 나타내고 그 이상의 CTABr 농도에서는 서서히 감소하고 있다.

한편 두 개의 친핵체를 비교하면 CTABr이 없을 때는 OH[⊖]에 의한 반응이 IB[⊖]에 의한 반응보다 100 배 정도 빠르게 나타났지만, CTABr 미셀용액 속에서는 반대로 IB[⊖]에 의한 반응이 OH[⊖]에 의한 반응보다 14배 정도 빠르게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 OH[⊖]에 비하여 IB[⊖]가 소수성이 강하여 CTABr 미셀 용액속에서 Stern 층으로 이동할 수 있기 때문이라 사료된다.

또한 OH[⊖]의 농도가 기질인 IPNPIN의 농도보다 높음에도 불구하고 OH[⊖] 농도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라진다. 이것은 이 반응이 단순히 1차반응이 아님을 뜻한다. 바꾸어 말하면 다음 식(2)에 따라

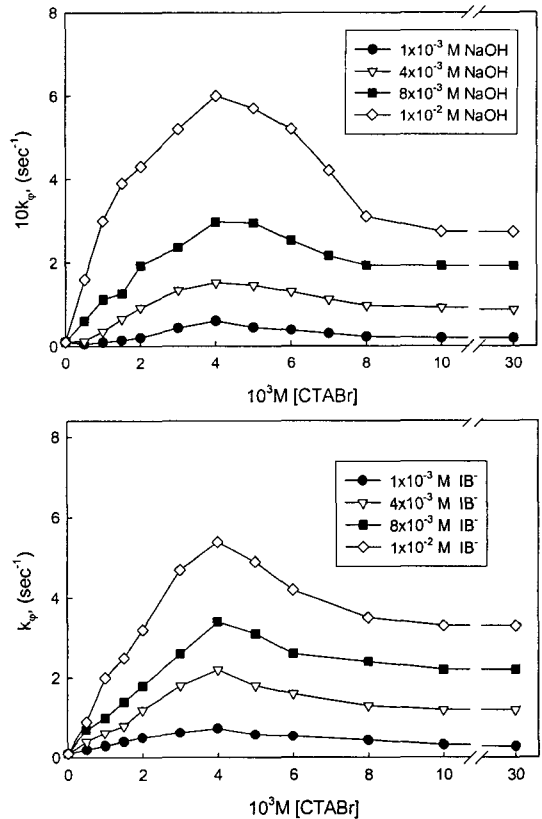
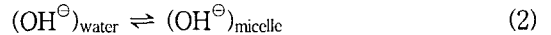


Fig. 3. CTABr micellar effect on dephosphorylation of 6.6×10⁻⁶ M IPNPIN mediated OH[⊖] and IB[⊖] at 25°C.

OH[⊖]는 물층과 미셀층 사이에 평형을 유지하고 있으나 평형의 위치가 물층에 치우쳐 있기 때문이다.



일반적으로 반응하는 두 물질 중 한 물질의 농도를 과량으로 사용하면 반응속도가 이 과량으로 사용한 물질의 농도가 변화하더라도 크게 영향을 받지 않는다. 이러한 현상을 반응이 1차반응을 따른다고 한다. 그러나 본 반응에서는 영향을 받고 있다. 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, OH[⊖] 이온들은 수용성이 매우 크므로 물과 미셀 사이의 평형에서 미셀 속에 존재하는 양보다 물 속에 존재하는 양이 상대적으로 많기 때문이다. 즉 OH[⊖]의 농도를 과량으로 사용하더라도 실제 미셀 속에 존재하는 OH[⊖]의 농도는 충분히 과량이 아닐 수도 있다. 그러나 OH[⊖]의 농도 증가는 미셀 속의 이것의 농도 증가를 가져오게 된다. 한편 OH[⊖] 이온의 물과 미셀상 사이의 평형 위치는 OH[⊖] 이온의 농도에 따라 달라질 수 있다. 고농도(10⁻²~2×10⁻² M)의 OH[⊖] 용액에서는 Dn의 농도가 상대적으로 너무 낮기 때문에 수용

액에서의 OH[⊖]의 농도가 배로 증가하여도 미셀 속으로 침투해 들어가는 OH[⊖] 이온의 양은 제한을 받게 된다. 그러나 저농도(10⁻⁴~5×10⁻⁴ M)의 OH[⊖] 용액에서는 Dn의 농도가 상대적으로 높기 때문에 OH[⊖] 농도 변화에 따른 OH[⊖] 이온이 미셀 속으로 침투되는 상대적인 비율은 크다.

고농도와 저농도의 OH[⊖] 용액에서 이 OH[⊖] 이온이 미셀 속으로 침투해 들어가는 비가 다른 것은 일정한 농도의 OH[⊖] 용액 속에서 미셀의 농도를 변화시켰을 때의 현상과 간접적으로 비교할 수 있다. Bunton 등²¹⁾은 NaOH의 농도를 5×10⁻³ M로 고정하고, cetyltrimethylammonium chloride(CTACl)의 농도를 1.81×10⁻³ M에서 1.02×10⁻¹ M로 변화시켰을 때, OH[⊖] 이온이 미셀 속으로 이동되는 비가 다르다는 것을 정량적으로 밝힌 바 있다.

4. 결 론

수용액 그리고 SDS 음이온 미셀용액 및 CTABr 양이온 미셀 용액속에서 수산화 이온(OH[⊖])과 o-Iodosobenzoate이온(IB[⊖])에 의한 IPNPIN의 탈인산화반응을 비교한 결과는 다음과 같다.

수용액 속에서 OH[⊖]와 IB[⊖]에 의한 IPNPIN의 탈인산화반응에서 OH[⊖]가 IB[⊖]보다 좋은 친핵체인 것으로 나타났다.

수용액 속에서의 OH[⊖]나 IB[⊖]에 의한 IPNPIN의 탈인산화반응은 매우 느리나 양이온 미셀인 CTABr 용액에서의 OH[⊖] 및 IB[⊖]에 의한 IPNPIN의 탈인산화반응은 수용액 속에서의 반응에 비해 120배 및 100,000배 정도 빠르며, 전형적인 2 분자 반응을 나타내었다.

CTABr micelle 용액에서는 OH[⊖] 이온의 반응보다 IB[⊖]와의 반응 속도가 빠르게 나타나는데 이는 더 소수성 기질인 IB[⊖]가 Stern층으로의 이동이 OH[⊖]보다 쉽기 때문이다.

두 개의 친핵체를 비교하면 CTABr이 없을 때는 OH[⊖]에 의한 반응이 IB[⊖]에 의한 반응보다 100배 정도 빠르게 나타났지만, CTABr 미셀용액 속에서는 반대로 IB[⊖]에 의한 반응이 OH[⊖]에 의한 반응보다 14배 정도 빠르게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 OH[⊖]에 비하여 IB[⊖]가 소수성이 강하여 CTABr 미셀 용액속에서 Stern 층으로 이동할 수 있기 때문이다.

그러나 음이온인 SDS 미셀 용액속에서의 OH[⊖]나 IB[⊖]에 의한 IPNPIN의 탈인산화반응은 수용액 속에서의 반응보다 오히려 그 속도가 감소함을 알 수 있다. 이는 Stern 층에 있는 미셀의 head group이 음의 하전 분위기를 가지기 때문에 기질에 대한 음이

온의 공격이 힘들기 때문이다. 다만, 음이온 미셀인 SDS 용액 속에서 IB[⊖]에 의한 반응의 억제효과가 OH[⊖]에 비해 작은 것은 OH[⊖]보다 더 소수성이 큰 IB[⊖]가 Stern 층 내에 접근하기가 쉽기 때문으로 판단된다.

반응용액에서의 OH[⊖]나 IB[⊖]의 농도는 기질의 농도에 비해서 과량이지만, 이들의 농도변화에 따라 반응속도가 영향을 받는다. 즉, 친핵체의 농도가 증가하면 반응속도가 증가하였다. 이것은 미셀용액 속에서의 반응은 수용액 속에서의 일반적 현상인 일차반응을 따르지 않음을 의미한다. 그 이유는 IB[⊖]나 OH[⊖]들이 비록 물층과 미셀 유사층 사이에 자유롭게 이동하여 평형상태에 있으나, 평형의 위치가 물층에 치우쳐 있어서, 미셀 유사층 내의 이들 음이온의 농도가 기질에 비해 충분히 과량이 아님을 뜻한다.

참 고 문 헌

- 1) Fendler, J. H. and E. J. Fendler, 1975, Catalysis in micellar and macromolecular system, Academic press, New York, N. Y., pp.30-47.
- 2) Cook, R. D. and L. Rahhal-Arabi, 1986, The kinetics of the alkaline hydrolysis of aryl diphenylphosphinothioates; The significance for the mechanism of displacement at phosphorus, Tetrahedron Letters, 26, 3147-3150.
- 3) DeKeijzer, A. H., L. H. Koole, W. J. M. Van der Hofstad and H. M. Buckrate, 1988, Enhancement of nucleophilic substitution reactions in phosphate esters; Influence of conformational transmission on the rate of solvolysis in alkyl diphenylphosphinates, J. Org. Chem., 54, 1453-1456.
- 4) Cook, R. D., C. E. Diebert, W. Schwarz, P. C. Turley and P. Haake, 1973, Mechanism of nucleophilic displacement at phosphorus in the alkaline hydrolysis of phosphinate Esters, J. Amer. Chem. Soc., 95, 8088-8096.
- 5) Bourne, N., E. Chrystiuk, A. M. Davis and A. Williams, 1988, A single transition state in the reaction of aryl diphenylphosphinate esters with phenolate ions in aqueous solution, J. Amer. Chem. Soc., 110, 1890-1895.
- 6) Bunton, C. A., Y. S. Hong, L. S. Romsted and C. Quan, 1981, Catalysis by hydrophobic tetraalkylammonium ions; Dephosphorylation of p-nitrophenyl diphenyl phosphate, J. Amer.

- Chem. Soc., 103, 5788-5794.
- 7) Bunton, C. A., M. M. Mhala and J. R. Moffatt, 1989, Reactions of anionic nucleophiles in anionic micelles; A quantitative treatment, J. Phys. Chem., 93(23), 7851-7856.
 - 8) McBain, J. W., 1913, Micellar formation of aqueous solution, Trans. Faraday Soc., 9, 99-112.
 - 9) Hartly, G. S., 1936, Aqueous solution of paraffin chain salt, Herman Paris. press, pp. 125-258.
 - 10) Bunton, C. A., M. M. Mhala and J. R. Moffatt, 1989, Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants, J. Phys. Chem., 93(2), 854-858.
 - 11) Quina, F. H. and H. Chaimovich, 1979, Ion exchange in micellar solutions 1; Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions, J. Phys. Chem., 83(14), 1844-1850.
 - 12) Bunton, C. A. and J. R. Moffatt, 1988, Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions, J. Phys. Chem., 92(10), 2896-2902.
 - 13) Bunton, C. A., G. Cerichelli, Y. Ihara and L. Sepulveda, 1979, Micellar Catalysis and reactant incorporation in dephosphorylation and nucleophilic substitution, J. Amer. Chem. Soc., 101, 2429-2435.
 - 14) Bunton, C. A. and A. Cuenca, 1987, Abnormal micellar effects on reactions of azide and N-alkyl-2-bromopyridinium ions, J. Org. Chem., 52(5), 901-907.
 - 15) Bunton, C. A. and J. R. Moffatt, 1985, Micellar reactions of hydrophilic ions; A coulombic model, J. Phys. Chem., 89(20), 4166-4169.
 - 16) Bunton, C. A. and J. R. Moffatt, 1986, Ionic competition in micellar reactions; A quantitative treatment, J. Phys. Chem., 90(4), 538-541.
 - 17) Bunton, C. A. and J. R. Moffatt, 1985, Micellar reactions of hydrophilic ions; A coulombic model, J. Phys. Chem., 89(20), 4166-4169.
 - 18) Bunton, C. A., Y. S. Hong, L. S. Romsted and C. Quan, 1981, Micellar catalysis of dephosphorylation by benzimidazole and naphth-2,3-imidazole ions, J. Amer. Chem. Soc., 103, 5784-5788.
 - 19) Hong, Y. S., C. S. Park and J. B. Kim, 1985, Chemical reactions in surfactant solution(1); Substituent effects of 2-alkylbenzimidazole ions on dephosphorylation in CTABr solutions, J. Kor. Chem. Soc., 29(5), 522-532.
 - 20) Bunton, C. A. and Y. S. Hong, 1982, Solution behavior of surfactants, Ed. by Mittal and Fendler, Plenum pub. cor., 2, 1137.
 - 21) Bunton, C. A., F. DeBuzaccarini and F. H. Hamed, 1983, Dephosphorylation in cationic micelles and microemulsions; Effects of added alcohols, J. Org. Chem., 48, 2457-2461.