

PC15) 친핵체인 *o*-Iodosobenzoate Ion(IB^{\ominus})에 의한 유기포스피네이트의 탈인산화 반응에 미치는 ETAX 상전이촉매의 영향

김정배 · 김경규
계명대학교 환경학부

1. 서론

계면활성제는 소수성기들이 회합체를 형성하고, 반응물들은 이 소수성기들과 잘 섞임으로써 반응속도에 영향을 주게 된다. 두 분자가 반응할 때 소수성 상호작용과 정전기적 상호작용을 통해서 계면활성제가 관여하는 반응성에 영향을 준다(Rodriguez 등, 1996). 특히 두 상 간에 일어나는 상전이촉매(Phase Transfer Catalyst : PTC)를 비롯한 여러 계면활성제에 의한 촉매반응 및 억제반응의 연구는 물리화학, 유기화학, 생화학, 환경화학, 제약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다(Dekeijer 등).

본 연구에서는 탈인산화 반응과 관련하여 3종류의 ETAX 상전이촉매(PTC)를 사용하여, 유기포스피네이트의 탈인산화 반응에서 친핵체인 *o*-iodosobenzoate ion(IB^{\ominus})에 의해 추진되는 반응속도와 반응 model에 대해서 연구하였다.

2. 자료 및 방법

모든 시약은 고급시약을 정제 없이 사용하였다. 유기포스피네이트의 농도는 3.0×10^{-6} M을 사용하여 친핵체인 OH^{\ominus} 나 IB^{\ominus} 에 비해 미량을 유지하였다. 여러 가지의 ETAX 용액은 1×10^{-1} M 용액을 증류수와 희석하여 사용하였다. 모든 반응의 속도상수(k_p , sec^{-1})는 분광학적 방법을 이용하여 400 nm에서 반응의 결과 생성된 p-nitrophenoxide의 농도변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 수용액 속에서(ETAX와 IB^{\ominus} 가 없을 때) 유기포스피네이트의 탈인산화반응 속도상수에 미치는 IB^{\ominus} 와 ETAX의 영향은 미미하였다. 그러나 IB^{\ominus} 를 사용할 경우 상전이촉매의 농도가 증가함에 따라 반응이 급격히 빨라짐을 볼 수 있다. IPNPIN의 경우에 2×10^{-3} M ETACl과 2×10^{-3} M IB^{\ominus} 를 사용할 경우, ETACl과 IB^{\ominus} 를 사용하지 않았을 때의 경우보다 약 108배 정도 반응속도 상수값(k_p)이 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 DPNPIN의 경우에 2×10^{-3} M ETACl과 2×10^{-3} M IB^{\ominus} 를 사용할 경우, ETACl과 IB^{\ominus} 를 사용하지 않았을 때의 경우보다 약 115배 정도 반응속도 상수값(k_p)이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 소수성인 유기포스피네이트가 물속보다 ETAX에 더 잘 수용되고, IB^{\ominus} 는 물과 ETAX 용액 속에서 평형을 유지하면서 두 층에 존재하기 때문인 것으로 판단된다. IB^{\ominus} 및 ETAX의 농도변화에 따른 속도상수의 변화는 이 반응이 단순한 1차 및 2차 반응속도식에 맞지 않는다. 이와 같은 현상은 용액 속에서 두 반응 시약인 IPNPIN 및 IB^{\ominus} 와 상전이촉매인 ETAX 사이에 많은 수의 작은 응집된 입자(aggregate)를 형성함을 의미한다. 수용액 속에서는 불용성인 IPNPIN과 수용성인 IB^{\ominus} 가 충돌하여 반응할 기회가 적는데 반하여 ETAX는 이 두 시약을 함께 수용하여 세 분자 사이에 응집현상이 일어남으로 IPNPIN과 IB^{\ominus} 가 반응하기에 충분한 거리 내에 있게 된다. 바꾸어 말하면, 이 두 반응물질이 1:1 adducts로 반응하기보다는 여러 ETAX와 함께 많은 수의 반응분자들이 회합(응집)되어 있음을 뜻한다.

4. 참고문헌

- Dekeijzer, A. H., Koole, L. H., Van der Hofstad, W. J. M., Buckrate, H. M., 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.
- Rodriguez, A., Graciani, M., Moya, M., 1996, The surface tension for the salt solutions and aqueous solutions, Langmuir, 12, 4090-4095.