

## Triphenylmethane Dye 와 Cyanide Ion 과의 반응에 대한 Micelle 의 촉매작용

具 原 會

송전대학교 문리과대학 화학과

(1973. 8. 23 접수)

## Micelle Catalysis on the Reaction between Triphenyl- methane Dyes and Cyanide Ion.

Won Fae Koo

Department of Chemistry, Soong Jun University, Taejon, Korea

(Received Aug. 23, 1973)

**요 약.** Cyande ion 과 triphenylmethane dye 의 반응은 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTABr) 의 cationic micelle 에 의하여 현저히 반응속도가 빨라지며 sodium lauryl sulfate (NaLS) 의 anionic micelle 에 의하여 반응속도가 늦어진다. 또한 CTABr 존재하의 반응은 inorganic anion 에 의하여 inhibition, 되며 NaLS 존재하의 반응은 inorganic cation 중의 몇가지, 특히  $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$  등에 의하여 현저하게 반응이 빨라지는 salt effect 를 나타낸다. 물과 잘 혼합되는 몇가지 유기용매의 micelle catalysis 에 대한 영향은 대체로 수용액 일때보다 작게 나타나서 반응속도가 늦어지나 malachite green 과의 반응에서 methanol 은 수용액 일때보다 반응속도가 빨라지는 특이한 solvent effect 를 나타내었다.

**Abstract.** The reaction between cyanide ion and triphenyl methane dyes is subject to marked catalysis by cationic micelles of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTABr) and retarded by anionic micelles of sodium lauryl sulfate (NaLS). Added salts, anions inhibit the catalysis by CTABr, and cations, especially  $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$  decrease the retardation of the reaction rates in the presence of NaLS

The kinetic effects of the ionic micelles are much larger in water than in ethanol-water, methanol-water, propanol-water and acetone-water, but strange solvent effects, acceleration the reaction rates, was found in the reaction with malachite green in water-methanol system.

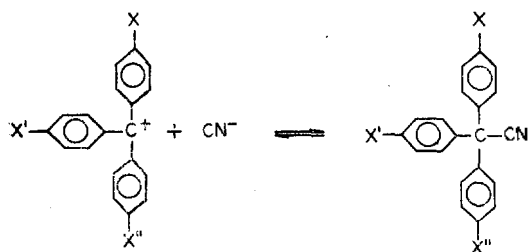
### 서 론

Ionic, nonionic surfactant 를 함유하고 있는 수용액에서 일어나는 유기반응에 대한 reaction kinetics 에 대해서는 좋은 총설이 나와 있다<sup>1,2</sup>. 1959년 Duynstee 와 Grunwald 는 triphenylme-

thane dye 가 알칼리성 수용액에서 탈색되는 반응에 대해서 CTABr 와 NaLS 의 영향을 보호하고 있다<sup>3</sup>. 그러나 Duynstee 와 Grunwald 의 실험에서는 pH 를 고정시키기 위하여 여러가지 buffer 용액을 사용하였는데 이때 존재하는 염들로 인해서 이 반응에 대한 salt effect 를 규명하기가

어렵고 또한 생성된 micelle의 주위가 복잡해져서 micelle catalysis의 작용을 정량적으로 연구하기에 부적당하다. 그래서 저자는 triphenylmethane dye(crystal violet, malachite green)가 cyanide ion에 의해서 탈색되는 반응(eq. 1)에 대해서 cationic micelle을 형성하는 CTABr과 anionic micelle을 형성하는 NaLS의 영향과 이들 micelle catalysis에 미치는 salt effect와 solvent effect를 연구하였다.

**시약과 기기.** Malachite green (oxalate)과 crystal violet는 Fischer Scientific Co.의 reagent grade를 그대로 사용하였고 CTABr (BDH Co., England)와 NaLS(Kanto chemical Co.)는 Duynstee와 Grunwald의 방법<sup>3</sup>으로 정제하여 사용하였다. 기타 무기염들은 특급시약을 그대로 사용하였고 유기용매는 재증류하였으며 물은 demineralized water를 재증류하여 사용하였다.



Crystal violet      X, X', X'' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Malachite green      X = H, X', X'' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### 실 험

용액의 pH 측정은 Beckmann zeromatic pH meter를 사용하였다.

**반응속도의 측정.** Beckmann model Du spectrophotometer를 사용하여 각 dye 용액의 max. absorbancy band에서의 optical density를 25 ± 1°에서 측정하였다. Triphenylmethane dye와 NaCN의 초기농도를 둘 다 10<sup>-2</sup> moles/l로 하고 시간에 따라 측정된 optical density를 dye의 농도로 환산하여 반응속도를 측정하였다.

**반응차수의 결정 및 반응속도상수의 계산.** Uncatalyzed reaction과 CTABr 및 NaLS catalyzed reaction에 대해서 NaCN과 triphenylmethane dye의 초기농도를 10<sup>-2</sup> moles/l로 하여

시간에 따라 측정된 농도의 역수를 t에 대하여 plot하여 직선을 얻어서 uncatalyzed-reaction과 catalyzed reaction이 2차반응이라는 것을 확인하였고 이 직선의 slope에서 2차 반응속도상수를 계산하였다.

### 결과와 고찰

25°C에서 crystal violet 및 malachite green과 cyanide ion의 수용액 중에서의 반응에 대한 2차 반응속도 상수(k<sub>2</sub>)의 CTABr과 NaLS의 농도에 따른 변화를 Table 1에 나타내었다. Surfactant의 농도가 0.008 M에 이를때까지는 속도 상수의 변화가 거의 없다. 이 농도 이상에서 CTABr 존재하의 반응은 급격히 반응속도가 증가하여 0.02 M 농도에서 crystal violet의 경우 최고값 5.25 × 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, malachite green의 경우 9.75 × 10<sup>2</sup> M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>을 나타내어 uncatalyzed 반응속도상수, 각각 5.95 M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, 2.65 M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>의 약 1000배의 값을 갖게된다. 이 농도 범위를 지나면 속도 상수의 값은 서서히 감소됨을 볼 수 있다. 이 최고값을 나타내는 농도 0.02 M은 CTABr의 수용액에서의 CMC<sup>4</sup> 7.8 × 10<sup>-4</sup>보다 큰 값을 나타내고 있고, 한편 NaLS 존재하의 반응은 NaLS의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 작아져서 역시 0.02 M에서 최소값, 각각 3.05 M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, 1.95 M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>의 값을 나타내나 NaLS의 농도가 커지는데 따라 약간의 값이 상승되고 거의 일정하게 유지되는 현상을 나타낸다. 이와같은 현상은 substrate가 catalyst에 의하여 saturation되는 enzymatic catalysis와 유사한 점이 있으며 cationic dye가 anionic micelle에 incorporation되어 있음을 시사하여 준다. Micelle 하나는 surfactant 분자 50~100개가 모여서 되어 있다고 알려져 있고<sup>5</sup>, micelle주위에 counter ion이 모여서 layer를 형성하고 있다. 따라서 CTABr의 경우는 micelle이 (+) charge를 띄우고 있을 것이며 counter ion은 anion이 될 것이다. 한편 NaLS의 경우와 같이 micelle이 (-) charge를 띄우고 있으면 cationic dye가 쉽게 incorporation될 것을 예상할 수 있는데 CTABr 존재하의 dye의 max absorbancy

Table 1. Second-order rate constants at 25° for the reaction between triphenylmethane dyes and cyanide ion in the presence of surfactants.  $k_2 \times 10^{-2} M^{-1} \text{min}^{-1}$ 

conc. of surfactants $M/l$	Crystal violet		Malachite green	
	CTABr	NaLS	CTABr	NaLS
.000	.0595	.0595	.0265	.0265
.004	.0715	.0587	.0301	.0260
.008	9.52	.0401	3.65	.0212
.012	47.8	.0325	8.70	.0212
.016	48.2	.0304	9.23	.0220
.020	52.5	.0305	9.75	.0195
.024	51.8	.0320	9.70	.0201
.030	45.8	.0315	9.71	.0235
.040	44.3	.0323	9.58	.0230
.060	44.8	.0320	9.19	.0230
.080	44.2	.0385	9.24	.0255

Table 2. Effect of detergents on the position of the maximum of the visible absorption bands in aqueous solution

Dye	$\lambda_{max}(m\mu)$ at 10 M conc.		
	No surfactants	0.01 M NaLS	0.01 M CTABr
Crystal violet	592	595	592
Malachite green	620	625	620

band는 surfactant가 없는 경우와 같은 값을 갖는 것에 대하여 NaLS 존재하의 경우는 max absorbancy band의 값이 red shift를 나타내는 것으로도 짐작할 수 있다(Table 2). 따라서 cationic surfactant 존재하에서  $\text{CN}^-$  ion이 micelle 주위에 모여서 이 layer의  $\text{CN}^-$ 의 농도가 bulk phase에서의 농도보다 커짐으로 반응속도의 augmentation이 생기고 anionic surfactant인 경우는 cationic dye가 anionic micelle에 incorporation됨으로써  $\text{CN}^-$ 의 attack이 어려워짐으로 반응이 inhibition된다고 설명할 수 있다. 이와 같은 결과는 2,4- 및 2,6-dinitrophenyl phosphate의 dianion의 가수분해 속도가 cationic surfactant에 의하여 빨라지고 anionic surfactant에 영향을 받지 않는다는 보고<sup>6</sup>나 methylorthoobenzoate의 acid-catalyzed hydrolysis는 anionic surfactant에 의하여 catalyzed되고 cationic surfactant에 의하여 inhibition된다는 보고<sup>7-9</sup>와 같은 유형에 속

하며 주로 electrostatic basis로 이해할 수 있다.

**반응의 가역성에 대한 고찰.** Triphenylmethane dye와  $\text{CN}^-$  ion 사이의 반응은 가역적일 가능성이 많다. 이 논문에서는 반응 초기에서의 micelle의 catalysis에 대해서만 취급하였기 때문에 uncatalyzed reaction과 catalyzed reaction에서 역반응의 영향이 작게 나타나서 역반응을 고려하지 아니한 rate equation과 실험값이 이 실험범위내에서 일치 하였다.

**가수분해 반응이 미치는 영향.** Uncatalyzed reaction system의 pH는 7.8~8.1의 범위내에 있었으며 buffer solution을 사용하여 이범위로 pH를 고정시킨 triphenylmethane dye solution의 optical density는 24시간 이상 변화가 없었다. 따라서 본 실험범위에서의 가수분해에 의한 영향은 무시할 수 있다.

**Salt Effect:** CTABr의 catalytic effect가 가장 크게 나타나는 0.02 M 농도에서 NaF,

Table 3. Second-order rate constant for the reaction between crystal violet and cyanide ion in the presence of 0.02 M CTABr as a function of the several anions.  $k_2 \times 10^2 M^{-1} \text{min}^{-1}$

conc. of anions, M/l	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
.02	51.8	49.6	41.6	28.1
.06	44.0	30.2	28.0	8.01
.10	39.0	22.1	25.3	1.23
.14	32.0	18.3	12.1	.0952
.18	23.8	16.9	3.53	.0480
.22	23.6	16.6	3.48	.0440

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub> 등의 염을 가하여 이들 염의 농도(anion의 농도)에 따른 2차 반응속도 상수의 변화를 Table 3에 나타내었다. 이 실험에서 조사한 모든 anion은 전부 inhibitor로 작용하고 있으며 특히 0.10 M의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 surfactant catalyzed 반응을 surfactant inhibited reaction으로 바꾸고 있는 것은 주목할만 하다. 이와같이 현저한 salt effect는 micelle catalysis 반응의 특징이기도 하다. 이상의 결과는 tetradecyltrimethylammonium chloride 존재 하에서의 *p*-nitrophenylhexanoate의 hydrolysis 반응에 대한 salt effect와 비슷한 양상을 나타내었다<sup>10</sup>. 이와같이 두드러진 salt effect는 다음과 같은 세 가지 요인으로 이해할 수 있다. 첫째 micelle phase에서의 이들 반응의 reaction site는 stern layer 중에 또는 가까이에 존재하고, 둘째 micelle phase에 비해서 stern layer의 cyanide ion의 농도가 증가되어 있으므로 해서 촉매현상이 나타나며, 셋째 cyanide ion과 용액중의 다른 anion 사이에 competition이 생기게 된다. 대체로 anion의 hydrophobicity가 증가되면 micelle 표면에 associate 되려는 경향이 커질 것이고, 따라서 inhibition되는 효과가 커질 것이라고 이해할 수 있다. 그렇다고 하면 반대로 NaLS에 의하여 retardation되는 반응에 대하여서는 적당한 cation에 의하여 반응속도가 retardation되는 정도가 줄어들 것을 예상할 수 있는데 NaLS 존재 하의 반응계에 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등을 넣어서 이들 농도에 따른 속도상수의 변화를 측정할 것을 Fig. 1에 나타내었다. 이 경우는 Zn<sup>++</sup> ion과 Cd<sup>++</sup> ion 등이

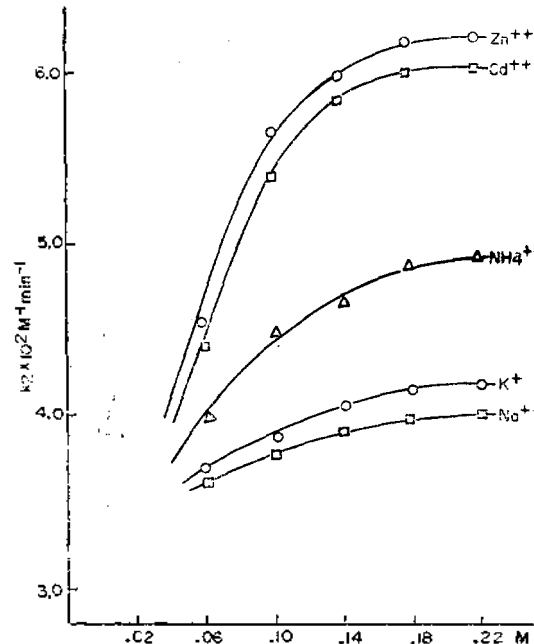


Fig. 1. Second-order rate constants for the reaction between crystal violet and cyanide ion in the presence of 0.02 M NaLS as a function of the concentration of several cations.

두드러진 영향을 나타내서 0.06 M 농도 이상에서 surfactant inhibited reaction이 surfactant catalyzed reaction으로 2가 이온들이 두드러진 효과를 나타낸 것은 electrostatic basis로 이해할 수 있을 것이다. 즉 NaLS의 anionic micelle에 cation이 접근함으로써 cationic dye의 incorporation이 현저하게 줄어들어 anionic micelle의 anionic micelle의 inhibitor로서의 작용이 감소된다고 이해할 수 있다. anionic micelle이 in-

Table 3. Solvent effect on the 0.02 M CTABr catalyzed reaction of malachite green and cyanide ion.

Org. solvent-water w/w	Second-order rate constant $\times 10^{-2} M^{-1} \text{min}^{-1}$
Ethanol-water	
10~90	9.02
20~80	8.08
Methanol-water	
10~90	9.75
20~80	10.03
30~70	10.08
35~65	10.07
Propyl alcohol-water	
10~90	7.71
15~85	7.58
Acetone-water	
10~90	9.40
20~80	8.90
25~75	8.90

hibitor로서 작용하는 경우의 salt effect에 관한 논문은 아직 보고된 것이 없어서 비교하지 못하였다.

**Solvent Effect.** Micelle catalysis에 대한 논문은 거의 수용액에 관한 것이고<sup>11</sup> 2,4-dinitrochlorobenzene과 hydroxide ion 사이의 반응에 관한 논문<sup>4</sup>이 알코올과 물의 혼합용액을 취급하였다. CTABr catalysis에 미치는 EtOH, MeOH, propanol, acetone의 영향을 조사하여 Table 4에 나타내었다. 각각 표시된 최고농도 비율 이상에서는 용액이 혼탁해져서 dye의 absorbancy

를 측정할 수 없었다. 대체로 수용액에서 보다 이들 유기용매와 물의 혼합용액에서는 surfactant의 CMC가 작은 값을 나타내고<sup>4</sup> 반응속도도 수용액인 경우보다 작아지게 나타나지만 methanol-water mixed solvent에서 malachite green의 fading 속도는 수용액에 보다 커지는 특이한 현상을 나타내었다. 이 원인은 분명치 않다.

#### 인용문헌

1. E. H. Cordes and R. Bruce Dunlap, *Accounts of Chemical Research*, **2**, 329(1969).
2. E. J. Fendler and J. H. Fendler, *Adv. Phy. Org. Chem.*, **8**, 271(1970).
3. H. F. Duynstee and E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4540, 4542, (1959).
4. E. W. Anacker, R.M. Rush, and J. S. Johnson, *J. Phy. Chem.*, **68** 81(1964).
5. P. Mukerjee, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241(1967).
6. C. A. Bunton, E. J. Fendler, L. Sepulveda, and K. W. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5512(1968).
7. R. B. Dunlap and E. H. Cordes, *ibid.* **90**, 4395(1968).
8. R. B. Dunlap and E. H. Cordes *J. Phy. Chem.*, **73** 361(1949).
9. M. T. A. Behne, J. G. Fullington, R. Noel, and E. H. Cordes *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** 266(1965).
10. L. R. Ronsted and E. H. Cordes, *ibid.*, **90**, 4404 (1968).
11. M. Poindexter and Bruce Mckay, *J. Org. Chem.*, **10**. 1674(1972).