

계면활성제 용액속에서의 화학반응 (제 4보): OH⁻ 및 *o*-Iodosobenzoate 이온에 의한 유기 포스피네이트의 탈인산화 반응에 미치는 CTAX 미셀의 영향

洪永錫 · 金賢熙

계명대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 3. 17 접수)

Chemical Reactions in Surfactant Solutions (IV): Micellar Rate Effect on Reactions of Hydroxide and *o*-Iodosobenzoate Ions with Organic Phosphinates

Young-Seuk Hong and Hyun-Muk Kim

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received March 17, 1994)

요 약. OH⁻ 이온이나 *o*-iodosobenzoate 이온(IB⁻)에 의한 diphenyl- 및 isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN 및 IPNPIN)의 탈인산화반응은 비교적 느리나, CTAX 미셀용액속에서는 매우 촉진된다. 그 이유는 수용액속에서는 친수성인 OH⁻(또는 IB⁻)와 소수성인 포스피네이트가 서로 섞일 수 없으나 CTABr 및 CTACl 미셀은 이들 양쪽을 모두 수용할 수 있기 때문이다. 이때 유사 1차속도상수는 미셀의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 최대에 이르고 다시 서서히 감소한다. 또한, 기질인 포스피네이트들의 농도($6.0 \times 10^{-6} M$)보다 OH⁻ 또는 IB⁻ 등의 친핵체의 농도($>10^{-3} M$)가 과량으로 사용되었기 때문에 이들 반응은 유사 1차 반응속도식(kinetics)을 따를 것으로 예상하였으나, 실제 이들 친핵체의 농도의 영향을 받고 있다. 한편, CTABr 용액속에서의 반응과 CTACl 용액속에서의 반응은 같은 모양으로 진행되나, CTACl 용액속에서의 반응이 훨씬 빠르다. 이것은 다 같은 CTA⁺ 양이온성 미셀이지만, 반대 이온(counter ion)인 Br⁻과 Cl⁻의 OH⁻(또는 IB⁻)와의 교환 능력의 차이 때문이다. 즉 수화 능력이 큰 Cl⁻ 이온이 불충으로 더 쉽게 이행되고, 그로 말미암아 더 많은 OH⁻(또는 IB⁻)가 미셀속으로 들어가게 되어 포스피네이트와 더 많이 반응하게 된다. 두 포스피네이트의 탈인산화반응은 DPNPIN이 IPNPIN보다 훨씬 빠르다. 이것은 phenyl기가 덩치가 큰 isopropyl기보다 반응 전이상태에서 입체장해를 덜 주기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 IPNPIN의 탈인산화 반응에서 IB⁻ 이온이 일반염기로 작용하는지 친핵체로 작용하는지를 밝히고자 반응 생성물인 *p*-nitrophenoxide 이온을 외부에서 가해서 반응속도의 감소 효과를 관찰함으로써, 이 반응이 친핵체의 공격에 의해 진행됨을 밝혔다. 이와 같은 함정 실험(trapping experiment)은 매우 느린 수용액속에서의 반응에 비해, 본 연구에서와 같이, 미셀 용액속에서의 빠른 반응에 더욱 효과적이라 판단된다. 아울러 반응속도론적 동위원소효과(kinetic isotope effect)도 관찰하였다.

ABSTRACT. Dephosphorylation of diphenyl- or isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate (DPNPIN or IPNPIN) mediated by OH⁻ or *o*-iodosobenzoate ion (IB⁻) are relatively slow in aqueous solution. The reactions in CTAX micellar solutions are, however, very accelerated, because CTAX micelles can accommodate both reactants in their Stern layer in which they can easily react, while hydrophilic OH⁻ (or IB⁻) and hydrophobic phosphinates are not mixed in water. Even though the concentrations ($>10^{-3} M$) of OH⁻ (or IB⁻) in CTAX solutions are much larger amounts than those ($6 \times 10^{-6} M$) of phosphinates, the rate constants of the dephosphorylations are largely influenced by change of the concentration of

the ions, which means that the reactions are not followed by the pseudo first order kinetics. In comparison to effect of the counter ions of CTAX in the reactions, CTACl is more effective on the dephosphorylation of DPNPIN (or IPNPIN) than CTABr due to easier expelling of Cl^- ion by OH^- (or IB^-) ion from the micelle, because of easier solvation of Cl^- ion by water molecules. The reactivity of IPNPIN with OH^- (or IB^-) is lower than that of DPNPIN. The reason seems that the 'bulky' isopropyl group of IPNPIN hinders the attack of the nucleophiles. The mechanism of reaction of IPNPIN with IB^- ion concluded as 'nucleophilic' instead of 'general basic' by a trapping experiment and a measured kinetic isotope effect.

서 론

지난 20~30 간 계면활성제 용액속에서 친핵체에 의한 유기 인산 에스테르(phosphorous esters)의 탈인산화 반응(dephosphorylation)에 대한 연구가 주목되어 왔다. 특히 OH^- 이온에 의한 포스피네이트(phosphinate) 이온들의 반응¹⁻⁷과 benzimidazole 또는 그 음이온에 의한 유기 포스페이트(phosphate) 이온들의 반응⁸⁻¹²에 대한 많은 연구가 이루어졌었다. 이때 기질인 인산(V) 에스테르에 대한 친핵체의 공격은 삼각 이중 피라미드 구조를 포함하는 부가-제거(addition-elimination)의 메카니즘이라는 주장¹⁻⁶이 제기되었으나, Williams 등은 Brönsted의 자유 에너지 선형관계(linear free energy relations)에 따른 치환기 효과의 분석을 근거로 하여 이들 반응은 협주반응(concerted reaction)이라고 주장하였다¹³. 현재 이 설이 유력하다.

음이온성 친핵체들과 유기 포스페이트 및 포스피네이트의 반응은 미셀(micelle)¹⁴⁻²⁰, microemulsion droplet²¹⁻²⁴ 등의 여러 콜로이드 회합체(colloidal assembly)에 의해 촉진된다. 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 있다²⁵⁻³⁴. 이것을 근거로 하여 양이온(cationic ion)이나 양쪽 이온성(zwitter ionic) 미셀들이 일반적으로 수용액에서의 반응을 촉진시키는 이유는 미셀이 반응물의 반응성을 증가시키기 때문이 아니고, 계면활성제의 Stern 층의 좁은 영역에 반응하고자 하는 시약들의 농도를 증가시키기 때문이라는 증거를 제시하고 있다. 이와 같이 미셀용액속에서의 여러 유기 인산(V) 에스테르들의 탈인산화 반응에 대한 연구가 활발히

진행되었지만, *o*-iodosobenzoate 이온(IB^-)과 같은 연한 이온(soft ion)에 의한 유기 포스피네이트들에 대한 반응은 거의 다루어져 있지 않다.

본 연구에서는, 미셀용액속에서의 탈인산화 반응에서 매우 친수성이 크고 강한 이온(hard ion)인 OH^- 와 소수성이 크고 연한 이온인 BI^- 의 친핵적 성질을 비교하고, 이들의 반응 메카니즘을 밝히고자 한다. 특히 생성물중 하나를 외부에서 과량으로 가해줌으로써 일어나는 역반응에 의한 반응속도의 감소효과를 관찰함으로써 그 메카니즘을 시험하는 함정실험(trapping experiment)을 실시하고자 하며, 아울러 이 실험 결과를 속도론적 동위원소 효과(kinetic isotope effect)의 측정 결과와 비교 관찰하고자 한다.

실 험

시 약

실험에 사용한 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTABr) 및 chloride(CTACl)의 제법. 이미 보고된 문헌에 따르거나³⁵, 특급 시약을 에탄올과 에테르의 혼합 용매속에서 재결정하여 사용하였다³⁵.

Isopropylphenyl- 및 diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(IPNPIN 및 DPNPIN)의 제법^{36,37}. 적당량의 CHCl_3 에 녹인 0.1 mole의 isopropylphenyl 및 diphenylphosphinyl chloride에 당량의 sodium *p*-nitrophenoxide와 당량의 피리딘의 혼합 용액을 가하여 상온보다 약간 낮은 온도에서 8시간 교반하였다. 분류깔대기에 반응액을 옮기고, NaHCO_3 의 알코올 용액으로 두 번 씻어 중화시킨 다음, 유기층을 MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 를 걸러낸 다음, 시럽 형태가 될 때까지 용매를 증류해서 제거시켰다. DPNPIN은 에테르와 사클로헥산의 혼합용액에 녹인

다음, 냉장고에 하루 정도 방치하면 결정이 석출된다 (수득률 88.7%). IPNPIN은 시클로헥산 용매에서 결정을 얻었다(수득률 80.5%). 이들을 각각 같은 용매로서 재결정하고 건조하여 IR 및 NMR로 확인하였다.

***o*-Iodosobenzoic acid.** Aldrich계 특급 시약을 사용하였다.

반응의 조건

OH⁻에 의한 모든 탈인산화반응은 25 및 30±0.2℃에서 1~5×10⁻² M carbonate buffer 또는 10⁻⁴~2×10⁻² M NaOH 용액속에서 실시하였고, IB⁻에 의한 탈인산화반응은 10⁻² M carbonate buffer 또는 1~2×10⁻² M NaHCO₃ 용액속에서 실시하였다. *o*-Iodosobenzoate 이온(IB⁻)은 *o*-iodosobenzoic acid (IB-H)를 당량의 NaOH로 중화하여 사용하였다. 반응용액속에서의 IB⁻의 농도는 10⁻⁵~3×10⁻³ M의 범위이다. Carbonate buffer의 pH는 HCl 용액을 가감하면서 pH meter로 결정하였다. 기질의 농도는 6~6.6×10⁻⁶ M을 사용하여 친핵체에 비해 미량을 유지하였다.

모든 반응의 속도상수는 분광학적 방법을 이용하여 400 nm에서 반응의 결과 생성된 *p*-nitrophenoxide의 농도변화를 측정하여 유사 1차 반응식에 따라 구하였다. 느린 반응에서는 Beckmann DU-8B UV-vis Spectrophotometer^{38a}, Gilford, Hewlett-Packard Diode Array Spectrophotometer(HP8450 및 HP9451)을 그리고 빠른 반응은 Durrum Stopped-Flow Spectrometer를 사용하였다^{38b}.

결과 및 고찰

수용액속에서의 OH⁻ 및 IB⁻에 의한 탈인산화 반응. Isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate (IPNPIN)의 탈인산화 반응에 미치는 OH⁻ 및 IB⁻ 이온의 농도의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 이 기질은 원천적으로는 OH⁻(또는 IB⁻)에 의해 쉽게 탈인산화되지만, 이들은 물에 불용이기 때문에 수용액속에서는 OH⁻를 비롯한 다른 친핵체들에 의한 반응이 매우 느리며, 이것과 물에 녹아 있는 OH⁻(또는 IB⁻)은 주로 계면에서 반응하게 된다. 따라서 이 반응은 과량으로 사용한 친핵체의 농도가 증가함에

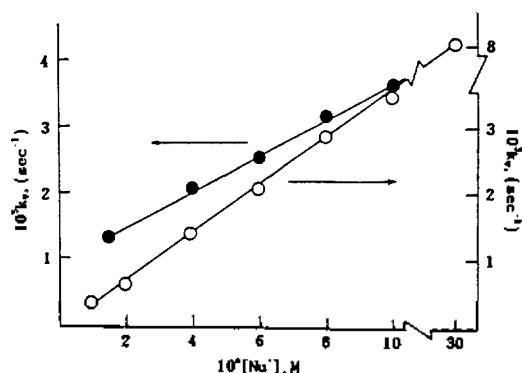


Fig. 1. Effect of nucleophile concentration on dephosphorylation of IPNPIN at 30±0.2℃, carbonate buffer (pH 10.7), 6.6×10⁻⁶ M IPNPIN, α is 4 for IB⁻ (●) and for OH⁻ (○).

따라 반응속도가 증가하여 유사 1차 반응으로 진행되지 않는다. 즉, 친핵체의 농도 증가는 계면에서의 이것의 농도 증가를 의미하기 때문에 반응속도가 증가하게 되는 것으로 판단되며, 이 반응은 계면에서의 2차 반응에 해당된다.

한편, IB⁻에 의한 반응이 OH⁻에 의한 반응보다 거의 100분의 1 정도로 속도가 느리다. 이것은 IB⁻가 OH⁻에 비해 친수성이 적고 연한 이온이기 때문에 수용액속에서의 IPNPIN에 대한 본래의 반응성(intrinsic reactivity)이 OH⁻보다 훨씬 낮음을 의미한다.

IPNPIN 및 DPNPIN의 OH⁻에 의한 탈인산화 반응에 미치는 CTAX의 영향. Diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN) 및 IPNPIN과 같은 포스포네이트들은 미셀 용액속에서 유기 포스포네이트(phosphate)나 포스포네이트(phosphonate)보다는 염기나 강한 친핵체들에 의한 탈인산화 반응이 빨리 진행된다. IPNPIN 및 DPNPIN의 OH⁻에 의한 탈인산화 반응에 미치는 CTABr 및 CTACl 미셀의 영향을 Fig. 2, 3 및 Table 1에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이, CTAX 미셀 용액속에서의 반응이 매우 촉진된다. 예컨대, DPNPIN의 탈인산화 반응의 $k_{\text{obs}}^{\text{max}}$ (rate maxima)값이 수용액속에서는 3×10⁻⁶ sec⁻¹ 정도인데 반하여, 8×10⁻⁴ M 부근의 CTABr 용액속에서 10⁻⁴ M NaOH에 의한 반응에서는 8.8×10⁻² sec⁻¹, 5×10⁻⁴ M NaOH 용액에서는 1.3×10⁻² sec⁻¹, 그리고 10⁻² M OH⁻ 용액에서는 3.35



Fig. 2. CTABr and CTACl micellar effect upon dephosphorylation of DPNPIN mediated by OH^- at $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$; $6 \times 10^{-6} M$ DPNPIN: in CTABr solution: (a) $0.01 M$ NaOH (\bullet), (b) $0.02 M$ NaOH (\circ), and in CTACl solution: (c) $0.01 M$ NaOH (\blacktriangle), (d) $0.02 M$ NaOH (\triangle).

sec^{-1} 로 급격히 증가한다.

이들 반응은 모두 미셀 용액속에서의 친핵체(nucleophile)와 소수성기질(hydrophobic substrate)의 2분자 반응의 전형적인 모습을 취하여, CTAX의 농도변화에 따라 유사 1차 속도상수($k\phi$, sec^{-1})가 급격히 증가하다가, 순수한 용액의 CMC(CTABr $8 \times 10^{-4} M$ 및 CTACl $2.0 \times 10^{-3} M$)보다 약간 낮은 농도에서 최대의 값에 이르고, 이어서 서서히 감소한다. 이러한 현상은 전체 반응의 유사 1차 속도상수($k\phi$)가 식 (1)을 따르기 때문이다.^{10,12,17~20,28,30}

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

여기서 Dn 은 '미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)'의 농도 즉 계면활성제의 농도(D)에서 CMC를 뺀 값($[CTAX] - \text{CMC}$)이다. 또한 $[Nw]$ 및 $[Nm]$ 은 물층과 미셀 유사층에서의 친핵체의 농도이며, K_s 는 기질의 CTAX와의 결합상수(binding constant), k_w 및 km 그리고 k_w' 및 km' 은 물층 및 미셀에서의 2차 및 1차 속도상수이다.

Fig. 2 및 3에서 볼 수 있는 바와 같이, CMC보다

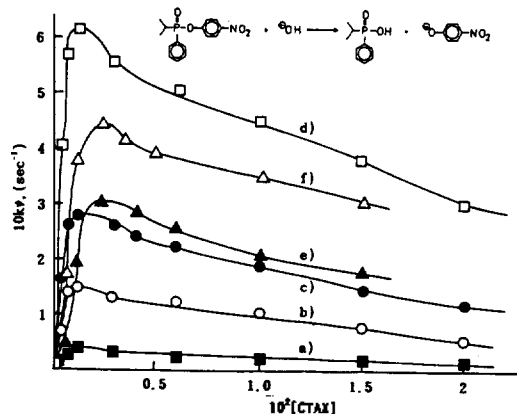


Fig. 3. CTABr and CTACl micellar effect upon dephosphorylation of IPNPIN mediated by OH^- at $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$; $6 \times 10^{-6} M$ IPNPIN: in CTABr solution: (a) $0.001 M$ NaOH (\blacksquare), (b) $0.005 M$ NaOH (\circ), (c) $0.01 M$ NaOH (\bullet), (d) $0.02 M$ NaOH (\square) and in CTACl solution: (e) $0.005 M$ NaOH (\blacktriangle), (f) $0.01 M$ NaOH (\triangle).

낮은 농도에서 $k\phi$ 가 최대값에 이르게 되는 이유는 용액속에 녹아있는 여러가지 기질로 말미암아 계면활성제의 단량체(monomer)들의 더 쉽게 회합(association)하여 반응용액속의 CTAX의 CMC가 낮아지기 때문이다. 즉 CTABr의 경우 순수한 물속에서의 CMC값은 $8 \times 10^{-4} M$ 이나, $10^{-2} M$ 의 OH^- 용액 또는 같은 농도의 carbonate buffer 속에서 $6 \times 10^{-6} M$ 의 기질을 포함할 경우 $3 \sim 5 \times 10^{-4} M$ 로 떨어진다.^{8,30}

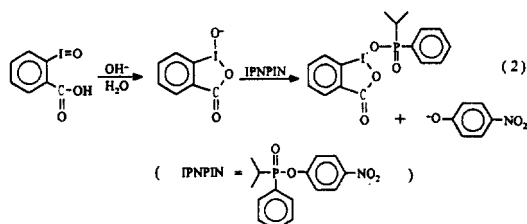
CTAX 용액속에서의 DPNPIN의 반응을 살펴보면 (Fig. 2), CTABr과 CTACl 용액속에서의 반응은 두 가지 점에서 서로 다르다. 첫째, CTAX의 반대 이온이 Br^- 에서 Cl^- 로 바뀌어짐에 따라 반응속도가 빨라진다. 이것은 Cl^- 은 물과의 수화가 보다 잘 되어 쉽게 미셀에서 물속으로 이행하고, 대신 OH^- 이온은 미셀속으로 더 잘 이행하게 됨으로 반응이 빨라진다. 즉, 이미 미셀속의 Stern층에 자리하고 있는 소수성(hydrophobic)의 기질과 반응할 수 있는 OH^- 농도가 증가하기 때문이다. 둘째, CTACl 용액속에서의 반응의 최대속도($k\phi^{\text{max}}$)가 CTABr보다 훨씬 높은 농도에서 나타난다. 이것은 Br^- 보다 부피가 작고, 물과 친화력이 큰 Cl^- 이 CTA^+ 이온과 결합할 수 있는 능력이 Br^- 보다 작아서 CTACl이 더 높은 CMC를 나타내기 때문이다.

Table 1. Comparison of dephosphorylation rates (rate maxima)^a with different substrates^b, nucleophiles and surfactants

Substrate	Nucleophile	Surfactant	Temp (°C)	Apparent 1st order rate constants, $k_{\text{app}}^{\text{max}}$ (sec ⁻¹) ^c	Remark	
IPNPIN	10 ⁻⁴ M OH ⁻	CTABr	30	4.5 × 10 ⁻⁶		
	5 × 10 ⁻⁴ M OH ⁻		30	6.0 × 10 ⁻⁴		
	10 ⁻³ M OH ⁻		25	5.0 × 10 ⁻²		
	5 × 10 ⁻³ M OH ⁻		25	1.5 × 10 ⁻¹		
	10 ⁻² M OH ⁻		25	2.8 × 10 ⁻¹		
	2 × 10 ⁻² M OH ⁻		25	3.2 × 10 ⁻¹		
	3 × 10 ⁻² M OH ⁻		25	6.1 × 10 ⁻¹		
	10 ⁻⁴ M OH ⁻	CTACl	30	6.3 × 10 ⁻⁴		
	5 × 10 ⁻⁴ M OH ⁻		30	8.4 × 10 ⁻³		
	5 × 10 ⁻³ M OH ⁻		25	3.0 × 10 ⁻¹		
	10 ⁻² M OH ⁻		25	4.5 × 10 ⁻¹		
	DPNPIN	10 ⁻⁴ M OH ⁻	CTABr	30	8.8 × 10 ⁻²	
		5 × 10 ⁻⁴ M OH ⁻		30	1.3 × 10 ⁻¹	
		10 ⁻² M OH ⁻		25	3.35	
2 × 10 ⁻² M OH ⁻		25		5.15		
10 ⁻⁴ M OH ⁻		CTACl	30	1.2 × 10 ⁻³		
5 × 10 ⁻⁴ M OH ⁻			30	1.8 × 10 ⁻¹		
10 ⁻² M OH ⁻			25	4.30		
2 × 10 ⁻² M OH ⁻			25	6.83		
IPNPIN		10 ⁻⁵ M IB ⁻	CTABr	30	2.0 × 10 ⁻³	^d
		3 × 10 ⁻⁵ M IB ⁻		30	6.3 × 10 ⁻³	^d
	5 × 10 ⁻⁴ M IB ⁻	30		2.8 × 10 ⁻²	^e	
	10 ⁻³ M IB ⁻	30		4.9 × 10 ⁻²	^e	
DPNPIN	10 ⁻⁵ M IB ⁻	CTABr	30	1.8 × 10 ⁻¹	^d	
	3 × 10 ⁻⁵ M IB ⁻		30	3.4 × 10 ⁻¹	^d	
	10 ⁻³ M IB ⁻		25	8.13	^d	
	2 × 10 ⁻³ M IB ⁻		25	11.80	^d	
	10 ⁻³ M IB ⁻		25	16.02	^d	

^aConcentrations of surfactants at rate maxima: 3 × 10⁻⁴ M for CTABr and 1 × 10⁻³ M for CTACl, ^bConcentrations of substrates: 6.0–6.6 × 10⁻⁶ M, ^c $k_{\text{app}}^{\text{max}}$ of dephosphorylation of IPNPIN and DPNPIN in carbonate buffer solution (pH 10.7), not including CTAX, is less than 3.0 × 10⁻⁶ sec⁻¹, ^d1.5 × 10⁻² M NaHCO₃, ^e0.01 M carbonate buffer (pH 10.7).

CTAX 미셀 용액속에서의 *o*-iodosobenzoate 이온 (IB⁻)에 의한 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, 식 (2)에서 볼 수 있는 바와 같이, 중화되어 음이온을 형성하게 되어 물에 녹을 뿐 아니라, 친핵체로 작용하게 된다.



Carbonate buffer 용액속에서 DPNPIN 및 IPNPIN의 탈인산화 반응에서의 CTABr의 농도의 영향

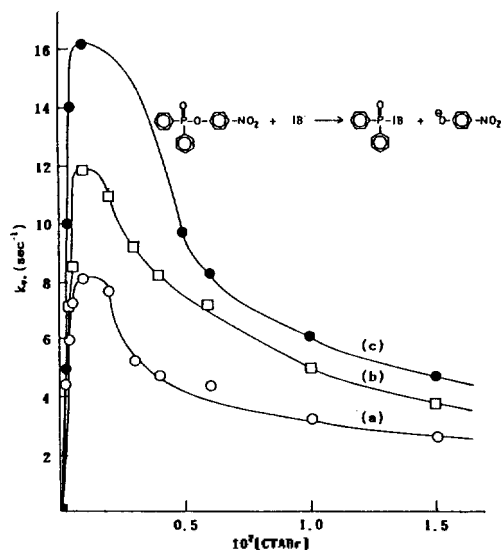


Fig. 4. Micellar effects upon dephosphorylation of DPNPIN mediated by IB^- at 0.015 M NaHCO_3 (pH 8.0), $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$; $6 \times 10^{-6}\text{ M DPNPIN}$, (a) 0.001 M IB^- (○), (b) 0.002 M IB^- (□), (c) 0.003 M IB^- (●).

을 Fig. 4 및 5에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이, 비교적 약한 염기성 용액속에서 IB^- 에 의해 진행되는 반응은 수용액속에서의 반응에 비하여 매우 촉진된다. 또한 IB^- 에 의한 반응은 OH^- 에 의한 반응에 비해 훨씬 빠르다. 이것은 앞서 언급한 미셀을 포함하고 있지 않은 수용액속에서의 반응과는 반대의 경향인데, IB^- 가 OH^- 에 비해 훨씬 연한 이온이며, 소수성이 커서 미셀의 Stern층으로 더 잘 이행하기 때문인 것으로 판단된다. Table 1에 기질인 DPNPIN 및 IPNPIN, 친핵체인 OH^- 및 IB^- 그리고 계면활성제인 CTABr 및 CTACl에 따른 여러 반응의 최적 반응속도(rate maxima, k_p^{max})를 나타내었다.

미셀 용액속에서의 IPNPIN의 탈인산화 반응속도에 미치는 OH^- 의 영향. OH^- 의 농도를 기질인 DPNPIN보다 훨씬 과량으로 사용하였음에도 불구하고, OH^- 농도의 증가에 따라 반응속도가 빨라진다. 이것은 이 반응이 단순히 유사 1차 반응의 kinetics를 따르지 않는다는 것을 뜻한다. 바꾸어 말하면, 다음 식 (3)에 따라 OH^- 는 물층과 미셀층 사이에 평형에 놓여 있으나, 평형의 위치가 물층으로 치우쳐 있기 때문이다. OH^- 이온은 수용성이 매우 크므로, 물과 미셀 사이의 평형에서 미셀속에 존재하는 양

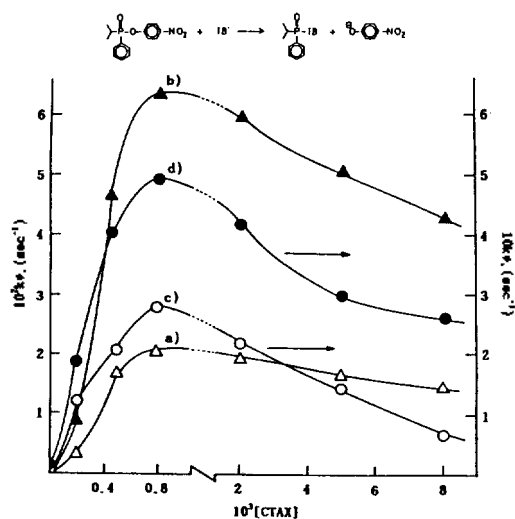
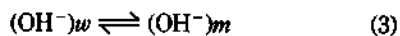


Fig. 5. CTABr micellar effect upon dephosphorylation of IPNPIN mediated by IB^- at $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $6 \times 10^{-6}\text{ M IPNPIN}$; in $1.5 \times 10^{-2}\text{ M NaHCO}_3$ solution (pH 8.0) (a) 10^{-5} M IB^- (△), (b) $3 \times 10^{-5}\text{ M IB}^-$ (▲) and in carbonated buffer solution (pH 10.7), (c) $5 \times 10^{-4}\text{ M IB}^-$ (○), (d) 10^{-3} M IB^- (●).

보다 물층에 존재하는 양이 상대적으로 크다. 즉 OH^- 의 농도를 과량으로 사용하여도 실제 미셀속으로 들어가는 OH^- 의 농도는 충분히 과량이 아닐 수 있다. 따라서 수용액속의 OH^- 의 농도 증가는 미셀속의 이것의 농도의 증가를 가져오게 된다.



또한 최적 계면활성제의 농도(optimum surfactant concentration, 약 $8 \times 10^{-4}\text{ M CTABr}$)에서의 미셀화된 계면활성제의 농도(D_m)는 $3 \sim 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ 정도 일 것으로 추정된다^{39,40}. 따라서 고농도($1 \sim 2 \times 10^{-2}\text{ M}$)의 OH^- 용액속에서는 D_m 의 농도가 상대적으로 너무 낮기 때문에 수용액속에서의 OH^- 농도가 많이 증가하여도 미셀속으로 침투해 들어가는 OH^- 이온 농도의 상대적 증가량은 제한을 받게 된다. 한편, 저농도($1 \sim 5 \times 10^{-4}\text{ M}$)의 OH^- 용액에서는 D_m 의 농도가 상대적으로 높기 때문에 OH^- 농도변화에 따라 OH^- 이온이 미셀속으로 침투되는 상대적인 양(비율)은 훨씬 클 것이다. 이 사실을 보기 위하여 Fig. 6에 IPNPIN의 반응에 미치는 OH^- 의 영향을 나타내고 있다. OH^- 가 저농도일 때는 농도가 증가함에

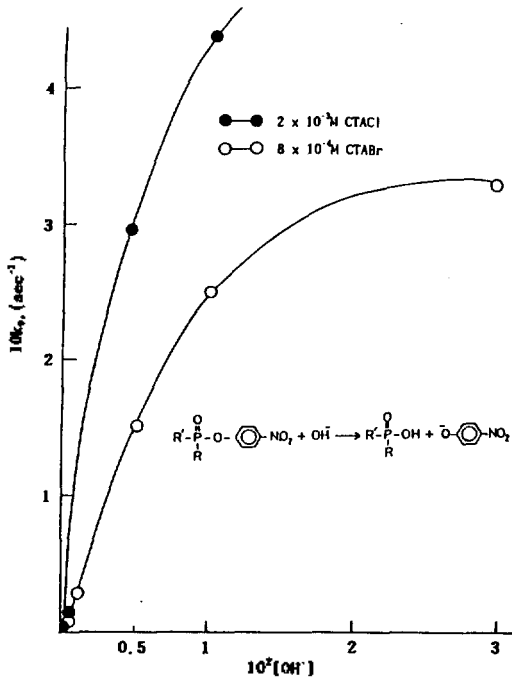


Fig. 6. Effect of OH⁻ concentration on dephosphorylation of IPNPIN in 8×10⁻⁴ M CTABr and 2×10⁻³ M CTACl solutions (optimum surfactant concentration).

때라 반응속도가 거의 직선에 가깝게 급격히 증가하다가 고농도가 되면 완만해진다. 이러한 현상은 DPNPIN에서도 나타난다.

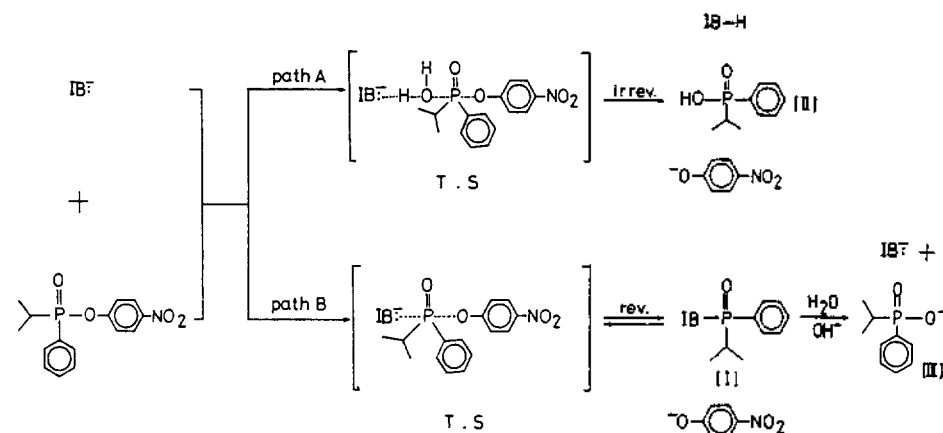
이와 같이, CTABr과 CTACl에 따라 차이가 있지만, 고농도와 저농도의 OH⁻ 용액에서 OH⁻ 이온이 미셀속으로 침투해 들어가는 비가 다른 것은 일정한 농도의 OH⁻ 용액속에서 CTAX의 농도를 변화시켰을 때의 현상과 간접적으로 비교할 수 있다. Bunton, C. A.와 Hong, Y. S. 등은 NaOH의 농도를 5×10⁻³으로 고정하고, CTACl의 농도를 1.18×10⁻³ M에서 1.018×10⁻¹ M로 변화시켰을 때, OH⁻ 이온이 미셀속으로 이동되는 비가 약 10%에서 34%까지 증가함을 정량적으로 밝힌 바 있다¹¹.

IB⁻에 의한 탈인산화 반응의 메카니즘. Micelle 속에서의 많은 반응의 메카니즘은 수용액속에서의 반응 메카니즘을 따른다^{14-20,25-34}. 즉, 미셀속에서의 반응속도의 증가는, 앞서도 언급한 바와 같이, 서로 잘 섞이지 않는 반응종들(reactive species)을 미셀의 Stern층으로 모아줌으로서 충돌빈도를 증가시키는

효과 때문이고, 특수한 경우를 제외하고는 활성화 에너지를 낮추거나, 전이상태의 구조를 바꾸지는 않는다. 따라서 수용액속에서 매우 느린 반응의 메카니즘을 미셀속의 빠른 반응에서 증명함으로써 유추가 가능하다.

Fig. 2~5에 의해서 계면활성제의 농도와 반응속도와의 상관관계(rate-surfactant concentration profiles)는 반응 메카니즘을 고려하지 않고도 분석이 가능하다. 그러나 IB⁻ 이온이 일반염기(general base)로서 작용하는지, 또는 친핵체(nucleophile)로서 작용하는지를 밝히는 것은 중요하다. 외부에서 *p*-nitrophenoxide 이온(⁻OAr)을 가해주고 CTAX 용액속에서 IB⁻ 이온에 의해 추진되는 탈인산화반응에 미치는 영향을 알아봄으로서 두 메카니즘을 구분하는 것이 가능하다. 외부에서 가해준 ⁻OAr가 반응에 미치는 영향은 논리적으로 두 가지가 가능하다. 첫째, ⁻OAr의 농도가 증가함에 따라서 이것이 반응이 일어나는 장소인 미셀의 Stern층에 많이 들어가게 되고, 이로 말미암아 이미 들어가 있던(또는 경쟁적으로 들어가고자 하는) IB⁻을 물층으로 축출하므로 말미암아 일어날 수 있는 속도의 감소효과(inhibitory effect)이다. 이 효과는 비슷한 구조를 가진 phenoxide들 사이에는 별 차이가 없을 것이다. 둘째, 외부에서 가해준 ⁻OAr가 반응에 의해 생성된 인산화된 중간체(I, phosphorylated intermediate)와 반응하여 다시 기질을 생성시킬 수 있을 것이다(Scheme 1, path B).

우리는 *p*-nitro-, *p*-cyano- 및 2,4-dichlorophenoxide 이온을 외부에서 가해줌으로서 반응에 사용된 *p*-nitrophenoxide(⁻OAr)와의 경쟁효과(competitive effect)를 실험하였다. 외부에서 가해준 세 종류의 phenol들은 본 실험의 알칼리성의 조건하에서는 완전 이온화된다. 또한 이들 세 phenoxide 이온들은 양이온 미셀과의 상호작용이 거의 같을 것이고, 따라서 미셀로부터 OH⁻를 쫓아내는 효과가 같을 것이다. 따라서 이러한 경쟁효과는 그리 중요하지 않을 것이다. 그러나, Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, *p*-cyano- 및 2,4-dichlorophenoxide 이온(⁻OAr)과는 달리 외부에서 가해준 ⁻OAr은 매우 효과적인 방해제(inhibitor)이고, 중간체(I)과 반응하여 일부는 다시 기질로 되돌아간다(Scheme 1)¹².



Scheme 1.

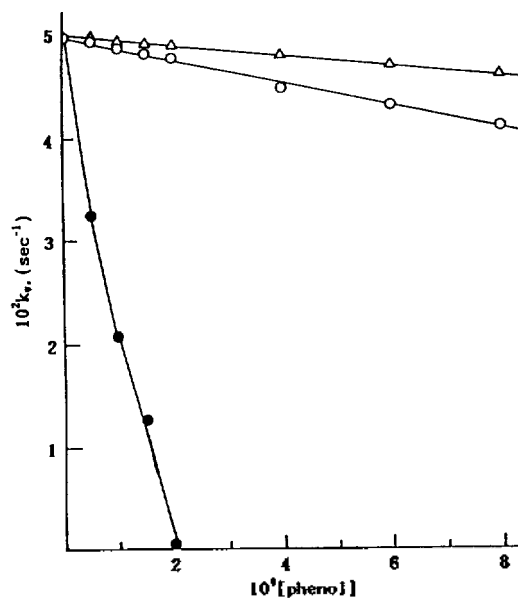
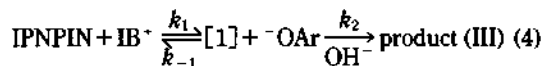


Fig. 7. Effect of added phenoxide ions upon dephosphorylation of IPNPIN in $8 \times 10^{-3} M$ CTABr; 30 ± 0.2 °C, carbonate buffer (pH 10.7), $5 \times 10^{-4} M$ IB⁻, $6.6 \times 10^{-6} M$ IPNPIN: *p*-nitrophenol (●), 2,4-dichlorophenol (○), *p*-cyanophenol (△).

한편, 외부에서 가해진 다른 phenoxide 이온들 (OAr⁻)은 이러한 방해효과가 매우 작게 나타나고 있다. 이때 이 '완만한 감소효과'는 위에서 언급한 미셀에서부터 이들 OAr⁻에 의한 OH⁻ 이온의 추출 때문인 것으로 추측된다. 물론 OAr⁻ 이온의 농도에 따른 '급격한 감소효과' 중에는 이러한 OH⁻ 이온의

추출에 의한 약간의 반응속도 감소효과도 포함되어 있을 것이다. 그러나 그 효과는 다른 두 OAr⁻의 Stern층에서 OH⁻을 추출함으로써 생기는 반응속도 감소의 정도에 지나지 않을 것이다.

p-Nitrophenoxide 이온에 의한 이러한 급격한 감소효과는 이 반응이 일반염기에 의한 반응이 아니고, 친핵적 치환반응임을 뜻한다. 만약 Scheme 1의 path A와 같이 일반염기 메커니즘을 거친다면, 이 반응은 비가역반응이므로 외부에서 가해진 OAr⁻의 영향을 받지 않을 것이다. 그러나 실제적으로 OAr⁻의 농도의 영향을 급격히 받고 있다. 따라서 이 IPNPIN의 IB⁻에 의한 탈인산화반응은 친핵적 치환반응임에 틀림없다. 이 합성실험은 이 반응이 Scheme 1의 path B를 거친다고 가정하고 실시한 것인데, 이것을 식 (4)와 같이, 정량적으로 표시할 수 있다. 이때 IB⁻에 의해 추진되는 반응의 유사 1차 속도상수는 $k'_{IB} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ 로 주어지며,



여기서 k_1 , k_{-1} 및 k_2 는 각 단계의 1차 속도상수이다. 우리는 k_1 은 OAr⁻를 외부에서 가하지 않았을 때 k'_{IB} 와 같다고 가정하였다⁴². k_1 , k_{-1} 및 k_2 는 미셀 유사층(micellar pseudophase)내에 존재하는 친핵체 (IB⁻)의 농도에 의존한다. 그러나 이들 값을 결정하기 위한 정량적 실험들은 앞으로의 과제이다.

속도론적 동위원소 효과(kinetic isotope effect).

Table 2. The kinetic deuterium isotope effects on dephosphorylation of IPNPIN mediated by IB⁻ ions in 8×10⁻³ M CTABr solution^{a,b,c}

	$k'_{H_2O}/k'_{D_2O}^d$	
	IB ⁻	OH ⁻
IPNPIN	1.14	1.15

^a6.6×10⁻⁴ M IPNPIN, ^bpD and pH (10⁻² M carbonate buffer, 30±0.2°C), ^cRatio of 1st order rate constants (sec⁻¹) in H₂O and D₂O, ^d5×10⁻⁴ M IB⁻, ^e10⁻³ M OH⁻.

위에서 상세히 고찰한 바와 같이, 외부에서 *p*-nitrophenoxide 이온(OAr⁻)을 가해준 함정실험(Trapping experiment) 등 몇 가지 가정에 근거해서 이 반응이 친핵성 치환반응이라고 결론내린 바 있다. 이것을 명확히 뒷받침하기 위하여 중수소 동위원소 효과를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이, IB⁻에 의해 추진되는 반응이나 OH⁻에 의해 추진되는 반응은 모두 동위원소 효과가 거의 없다. 따라서 이들 반응은, Scheme 1의 path B에 따라 진행되는, 친핵적 치환반응의 범주에 속함이 틀림없고 앞서 토의한 함정실험의 결과와 일치한다.

결 론

Diphenyl- 및 isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN 및 IPNPIN)의 OH⁻ 또는 *o*-iodosobenzoate(IB⁻) 이온에 의한 탈인산화 반응은 수용액에서 보다 CTABr 미셀 용액속에서 매우 촉진된다. 그것은 미셀이 친수성인 OH⁻(또는 IB⁻)와 소수성인 포스피네이트를 함께 수용할 수 있기 때문이다. 또한 이들 반응은 친핵체들의 농도를 기질의 농도에 비해 과량으로 사용하였음에도 불구하고 유사 1차 반응을 따르지 않았다.

이들 반응에서 두 기질(DPNPIN 및 IPNPIN) 및 두 친핵체(OH⁻ 및 IB⁻)의 반응성, 그리고 두 종류의 미셀(CTABr 및 CTACl)의 탈인산화 반응에 미치는 영향을 비교하였다. 첫째, 같은 조건하의 미셀 용액속에서의 두 기질의 반응성은 DPNPIN이 IPNPIN 보다 훨씬 빠르다. 이것은 이들이 갖고 있는 phenyl기와 isopropyl기의 입체효과의 차이 때문인 것으로 생각된다. 둘째, 같은 조건하에서 두 친핵체의

반응성은 IB⁻ 이온이 훨씬 좋았다. 이것은 OH⁻ 이온의 포스피네이트들과의 '원래의 반응성(intrinsic reactivity)'은 IB⁻에 비해 높으나 이들 기질의 불용성 때문에 수용액속에서는 반응성이 떨어진다. 한편, 미셀용액속에서는 연한 이온(soft ion)인 IB⁻가 OH⁻보다 미셀과의 결합력이 강하기 때문에 미셀속에서 IB⁻가 소수성의 기질들과 더 잘 반응할 수 있기 때문이다. 셋째, 미셀 용액속에서의 반응성의 비교는 CTACl 용액에서의 반응이 CTABr 용액속에서 보다 빠르다. 그것은 미셀의 반대 이온인 Cl⁻ 이온이 Br⁻ 이온에 비해 물속으로 더 쉽게 이행되고 그 대신 친핵체들이 CTA⁺ 미셀속으로 더 잘 들어가서 소수성 기질들과 더 쉽게 반응할 수 있기 때문이다.

이 탈인산화 반응에서 IB⁻ 이온이 일반염기로 작용하는지, 친핵체로 작용하는지를 밝히고자 반응 생성물인 *p*-nitrophenoxide 이온을 외부에서 가해서 반응속도의 감소효과를 관찰하였다. 그 결과 이 반응들은 친핵적 반응임을 알았으며, 반응속도론적 동위원소 효과(kinetic isotope effect)를 측정하여 이를 뒷받침하였다.

본 연구는 계명대학교 연구년 제도의 수행기간(1992. 9~1993. 8) 동안에 이루어진 연구의 일부이며, 이에 대하여 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. Cook, R.; Rahhal-Arabi, L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3149.
2. Cook, R.; Farah, S. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1930.
3. Dekkeijzer, A.; Koole, L. *J. Org. Chem.* **1988**, *54*, 1453.
4. Cook, R.; Diebert, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8080.
5. Allen, D.; Hutley, B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1977**, *2*, 1705.
6. Dunn, E.; Buncel, E. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1440.
7. Blasko, A.; Bunton, A.; Hong, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 618.
8. Bunton, A.; Hong, Y.; Romsted, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5784.
9. Bunton, A.; Hong, Y.; Romsted, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5788.
10. Hong, Y.; Park, C.; Kim, J. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, *29*(5), 522.

11. Hong, Y.; Kim, J. *J. Korean Chem. Soc.* **1989**, *33*(1), 97.
12. Hong, Y.; Park, H. *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*(6), 629.
13. Bourne, N.; Chrystiuk, E.; Davis, A.; Williams, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1890.
14. Moss, R.; Kim, K.; Swarup, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1788.
15. Mackay, R.; Longo, F. *Phys. Chem.* **1987**, *91*, 961.
16. Menger, F.; Whitesell, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 707.
17. Bunton, C.; Robinson, L. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*18, 1973.
18. Bunton, C.; Sepulveda, L. *Israel J. Chem.* **1979**, *18*, 298.
19. Bunton, C.; Mhala, M.; Moffat, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 854.
20. Bunton, C.; Mhala, M.; Moffat, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7851.
21. Mackay, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1981**, *15*, 131.
22. Mackay, R. *J. Phys.* **1982**, *86*, 4756.
23. Burnside, B.; Knier, B.; Mackay, R. *J. Phys.* **1988**, *92*, 4505.
24. Bunton, C.; Buzzaccarini, F. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2457.
25. Marnetik, K.; Berezin, I. in *Micellization, Solubilization and Micro emulsions*; Lital, K., Ed.; Plenum Press: New York, 1977; Vol. 2, p 489.
26. (a) Romsted, L. in ref. 25, p 509; (b) Romsted, L. in *Surfactants in Solution*; Mittal, K.; Lindman, B., Ed.; Plenum Press: New York, 1984; Vol. 2, p 1015.
27. Bunton, C. *Cat. Ref. Sci. Eng.* **1979**, *20*, 1.
28. (a) Bunton, C.; Savelli, G. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 213. (b) Bunton, C.; Cuenca, A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 901.
29. (a) Bunton, C.; Moffat, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4166. (b) Bunton, C.; Moffat, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 538. (c) Bunton, C.; Moffat, J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2896.
30. Quina, F.; Chaimovich, H. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1844.
31. Fendler, J.; Hinze, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *102*, 5439.
32. Cuccovia, I.; Quina, F.; Chimovich, H. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 917.
33. Rodenas, E.; Ortega, F. *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 13.
34. Rodenas, E.; Ortega, F. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 837.
35. (a) Bunton, C.; Cerichelli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2429. (b) Fendler, J.; Fendler, E. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*; Academic Press: New York, 1975, p 9.
36. Leicke, C.; Blumbegs, P. *Pesticide Biochemistry and Physiology* **1982**, *17*, 142.
37. Horton, G.; Neiske, C. *Pestic. Sci.* **1977**, *9*, 135.
38. (a) 계명대학교 화학과 소재. (b) University of California at Santa Barbara 화학과 소재, Durrum Stopped-Flow Spectrometer Model Series No. 3, 000~100875 (Reaction Chamber Type 2A63 Oscilloscope, Durrum Temperature Jump System Model D-150, Model 805 Wave from Recorder, Durrum Photomeric Log Amplifier Model D-131).
39. (a) 친핵체(또는 친전자체)와 같은 수용액 입자들과 소수성 기질들이 미셀 용액속에서 반응할 때의 속도는 일반적으로 미셀속의 이들의 농도에 비례한다. 식 (1)에 따르면, 미셀의 농도가 작을 때는 미셀농도의 증가는 속도상수($k\phi$)의 급격한 증가로 나타난다. 그러나 미셀의 농도가 기질 및 친핵체의 농도에 비해서 상대적으로 크면, 빈 미셀이 많게 되고 기질과 친핵체가 미셀속에 따로 따로 들어가서 반응할 기회를 잃게 됨으로서 반응속도가 서서히 떨어진다. 인구가 증가하기 위해서는 많은 남녀가 결혼하여 한 집에서 같이 살아야 하는데, 아파트에서 생활하는 독신남녀가 많아지면 인구증가가 둔화된다는 이치와 같다. (b) 용액속에 녹아 있는 물질(특히 소수성 화합물)들로 말미암아 더 낮은 농도에서 미셀이 형성된다. 순수한 CTABr의 CMC는 $8 \times 10^{-4} M$ 이나, 여기서 $3 \sim 5 \times 10^{-4} M$ 을 실제 CMC로 보는 근거가 있다.
40. 실제로 미셀 입자 한 개는 평균 30~50개의 계면활성제 단량체가 회합되어 형성되기 때문에 미셀 입자의 농도는 $1.0 \sim 1.7 \times 10^{-5} M$ 에 지나지 않는다.
41. Bunton, C.; Hong, Y.; Romsted, L. in *Solution Behavior of Surfactants*; Mittal, K.; Fendler, J., Ed.; Plenum Publishing Co.: 1982; Vol. 2, pp 1137~1155.
42. 외부에서 가해준 *p*-nitrophenoxide 이온(^-OAr)이 없을 경우 중간체가 기질로 되돌아 가는 것은 원래 사용한 기질의 농도가 매우 낮기 때문에 가수분해 반응(생성물 III)과 경쟁하지 않는다.