

cis-[Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ 이온의 수화반응과 염기성 가수분해반응에 미치는 미셀의 효과

鄭傑在* · 白聖五 · 李政棟
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 11. 5 접수)

Micellar Effect of the Aquation and the Base Hydrolysis of *cis*-[Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ Ion

Jong-Jae Chung*, Sung-Oh Beak, and Jung-A Lee
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received November 5, 1993)

요 약. 여러 가지 농도의 SDS 용액에서 [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺의 수화반응과 염기성 가수분해반응의 속도 상수를 UV 분광법으로 구하였다. 그리고 염기성 가수분해반응에서는 염화나트륨의 농도를 0, 0.05, 0.1 mol dm⁻³로 변화시키면서 반응속도에 미치는 염의 영향을 조사하였다. 수화반응은 SDS의 농도가 CMC보다 진한 미셀상태에서의 속도(k_H^M)가 CMC보다 아주 묽은 수용액 상태에서의 속도(k_H^W)보다 약간 빠른 경향을 보였다. 염기성 가수분해반응에서 속도상수(k_{OH})는 CMC보다 낮은 온도에서는 SDS의 농도가 증가하여도 일정한 값을 가지나, CMC 부근에서는 급격히 감소하였다. CMC보다 진한 농도에서는 CMC 이전과 마찬가지로 SDS의 농도가 증가하여도 속도상수의 변화가 거의 없었다. 염기성 가수분해반응에서 첨가한 염화나트륨의 효과는 이온교환모델로 설명할 수 있었다.

ABSTRACT. The aquation and base hydrolysis of [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ were studied by UV spectroscopic method in various SDS aqueous solution. The base hydrolysis of [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ with the addition of 0, 0.05, 0.1 mol dm⁻³ sodium chloride was studied. For the aquation of the complex, the rate constant in the micellar phase(k_H^M) was a little larger than that in the aqueous phase(k_H^W). With the increase of SDS concentration, the second order rate constant(k_{OH}) for the base hydrolysis unchanged below the CMC and sharply decreased down to a limiting value after the CMC was reached. The effect of added NaCl on the rate behavior of the complexes in the micellar solution were investigated by using an ion-exchanged model.

서 론

계면활성제의 촉매효과는 아주 묽은 용액에서 반응물과 계면활성제 단량체간의 상호작용, CMC(critical micelle concentration)보다 조금 묽은 용액에서 반응물과 계면활성제의 회합체간의 상호작용, 그리고 CMC보다 진한 용액에서 반응물과 미셀 사이의 상호작용으로 나누어 생각할 수 있다¹⁻³. 화학반응에서 미셀의 효과는 주로 유기반응^{2,4}에 대하여 광범위하게 연구되어 왔으나 무기반응에 대해서는 그

리 활발하지 못하였다. 무기반응에 대한 미셀 효과의 연구는 금속착물을 수반하는 전자전이반응^{5,6}이 대부분이고, 착물형성반응^{7,8}에 대한 연구도 몇몇 연구가들에 의해 수행되었다. 무기착물의 수화반응이나 염기성 가수분해반응에서 미셀의 촉매효과에 대해서는 Morawetz 등⁹이 sodium alkyl sulfate 수용액에서, Tachiyashiki 등¹⁰이 sodium dodecyl sulfate(SDS) 수용액에서, Dash 등¹¹이 SDS와 Triton X-100 수용액에서 몇 가지 착이온의 수화반응이나 염기성

가수분해반응에 대해 보고하였다. 그리고 Fendler 등¹²은 여러 가지 계면활성제 용액에서 Hemin과 Vitamin B₁₂의 리간드 교환반응을 연구하였다. 이러한 연구는 무기반응에서 뿐만 아니라 생체 이중막의 표면에서 혹은 단백질의 경계에서의 다양한 전자전이반응과 리간드 교환반응의 모델로 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 염기성 가수분해반응의 속도를 측정하여 계면활성제의 촉매효과를 조사하였다. 또한 염기성 가수분해반응에서는 전해질(NaCl)의 첨가에 따른 SDS의 촉매효과와 변화를 조사하고자 한다.

실 험

실험에 사용한 CoCl₂·6H₂O는 Junsei(Japan)사의 특급시약용, 에티러렌디아민, 염산 및 암모니아수는 Merck사의 특급시약용, 그리고 과염소산, 과염소산 나트륨 및 염화나트륨은 Fluka제품을 사용하였다. 물은 전도도값이 10⁻⁷ ohm⁻¹cm⁻¹ 이하인 3차 중류수를 사용하였다. 착물 cis-[Co(en)₂NH₃Cl]Cl₂는 문헌에 따라 합성하고 확인하였다¹³.

반응속도의 측정은 Shimadzu UV-260 분광광도계를 사용하였고 항온조는 Shimadzu TB-85를 사용하였다.

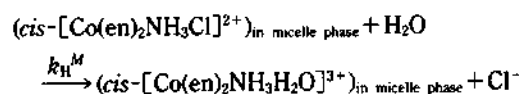
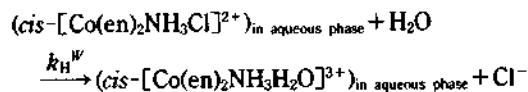
수화반응속도는 과염소산으로 산의 농도가 0.005 M로 조절하여 측정하였다. 이때 이온강도는 과염소산나트륨으로 0.02 M로 일정하게 유지하고, 착물 농도는 용액의 CMC에 영향을 미치지 않도록 10⁻⁵ M로 하였다. 수화반응의 속도는 시료용액을 셀에 넣고 30분 정도 온도 평형을 시킨 후 파장을 233 nm로 고정하고 측정하였다.

염기성 가수분해반응은 0.01 M의 수산화나트륨을 포함하는 여러 가지 농도의 SDS 용액에서 수화반응과 같은 방법으로 반응속도를 측정하였다. 염의 효과를 조사하기 위해서 염화나트륨을 0.05 M 및 0.1 M을 첨가하여 같은 방법으로 속도를 측정하였다.

결과 및 고찰

cis-[Co(en)₂NH₃Cl]²⁺의 수화반응. 미셀용액을 수용액상(aqueous phase)과 미셀상(micelle phase)의 두 개의 상을 가지고 있는 계로 간주한다면

CMC보다 높은 용액에서는 수용액상에서 수화가 일어나고, CMC보다 진한 용액에서는 수용액상과 미셀 표면에서 동시에 수화반응이 일어난다고 생각할 수 있다. 그러므로 수화반응식과 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



$$\begin{aligned} Rate &= k_H^W[(Co(en)_2NH_3Cl^{2+})_{in\ aqueous\ phase}] \\ &+ k_H^M[(Co(en)_2NH_3Cl^{2+})_{in\ micelle\ phase}] \\ &= k_H[Co(en)_2NH_3Cl^{2+}] \end{aligned}$$

여기서 $k_H = k_H^W + k_H^M$ 이다. 여러 가지 농도의 SDS 용액에서 속도상수(k_H)를 Table 1과 같이 나타낼 수 있다.

Table 1에서 CMC 이전보다는 이후의 반응속도가 다소 빠른 것을 볼 수 있다. 그러나 CMC 이전이나 CMC 이후에는 일정한 속도를 유지하고 있다.

Fig. 1은 SDS의 농도와 $\log k_H$ 를 도시한 것이다. Fig. 1에서 수화반응이 수용액상에서 보다 미셀상에서 더 빠른 것으로 보아 미셀의 촉매효과가 있다는 것을 알 수 있다. cis-[Co(en)₂NH₃Cl]²⁺의 수화반응은 해리메카니즘으로 알려져 있으므로¹⁴ 중간체가 +3가 하전을 가진다. 미셀상에서는 +3가 하전을 가진 중간체가 음으로 하전된 미셀의 표면에 의해 안정화되기 때문에 수용액상에서 보다 반응속도가 빨라

Table 1. Rate constants for the aquation of [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ ion in SDS solutions (the CMC of SDS is 4 × 10⁻³ mol dm³)

[SDS]/M	k_H/s^{-1}
4 × 10 ⁻²	2.07 × 10 ⁻⁶
2 × 10 ⁻²	2.11 × 10 ⁻⁶
1 × 10 ⁻²	2.07 × 10 ⁻⁶
4 × 10 ⁻³	1.90 × 10 ⁻⁶
1 × 10 ⁻³	1.26 × 10 ⁻⁶
6 × 10 ⁻⁴	1.12 × 10 ⁻⁶
0	1.10 × 10 ⁻⁶

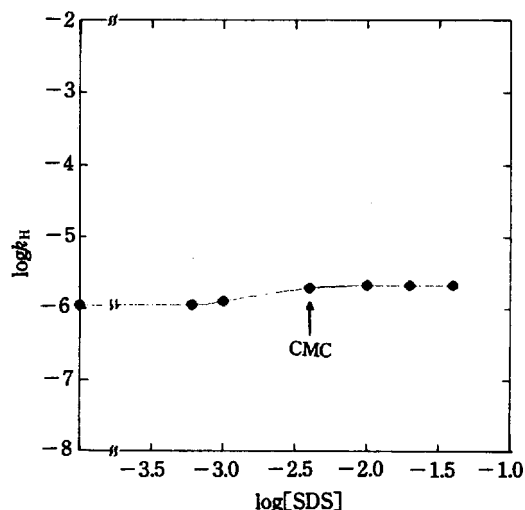
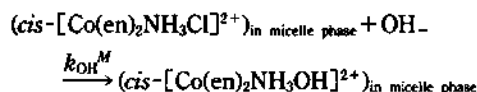
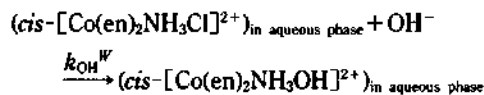


Fig. 1. Rate constant for the aquation of the [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ in SDS solutions at 35°C.

지는 것으로 생각된다.

cis-[Co(en)₂NH₃Cl]²⁺의 염기성 가수분해반응. 수화반응과 마찬가지로 미셀용액을 두 개의 상으로 생각한다면 착물의 염기성 가수분해반응식과 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



$$\begin{aligned} Rate &= k_{OH}^W [(Co(en)_2NH_3Cl]^{2+})_{in\ aqueous\ phase}][OH^-] \\ &+ k_{OH}^M [(Co(en)_2NH_3Cl]^{2+})_{in\ micelle\ phase}][OH^-] \\ &= k_{OH} [(Co(en)_2NH_3Cl]^{2+})][OH^-] \end{aligned}$$

여기서 $k_{OH} = k_{OH}^W + k_{OH}^M$ 이다.

Table 2는 여러 가지 농도의 SDS 용액에서 NaCl을 첨가하지 않았을 때와 0.05 M과 0.1 M을 첨가하였을 때의 염기성 가수분해 반응속도상수(k_{OH})를 나타내었다. 염기성 가수분해의 반응속도는 SDS의 농도가 증가하면 NaCl을 첨가하지 않았을 때와 첨가하였을 때 모두 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 2는 여러 가지 SDS 농도에 대해 $\log k_{OH}$ 를 도시한 것이다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 NaCl을 첨가하지 않았을 때, SDS의 농도가 CMC보다 낮은

Table 2. Rate constants for base hydrolysis of [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ ion in SDS solutions containing various concentrations of NaCl (The CMC of SDS solutions containing 0, 0.05, 0.1 mol dm⁻³ NaCl is 4×10⁻³, 2.2×10⁻³, 1.5×10⁻³ mol dm⁻³)

[SDS]/ mol dm ⁻³	$k_{OH}/mol^{-1} dm^3 s^{-1}$		
	No NaCl	0.05 M NaCl	0.1 M NaCl
4×10 ⁻²	0.107	0.175	0.346
2×10 ⁻²	0.110	0.219	0.532
1×10 ⁻²	0.136	0.327	0.773
8×10 ⁻³	0.182	0.392	0.926
6×10 ⁻³	0.325	0.517	1.31
4×10 ⁻³	2.18	0.871	1.93
2×10 ⁻³	16.6	3.77	4.10
1×10 ⁻³	20.0	9.84	8.18
6×10 ⁻⁴	22.3	10.9	8.41

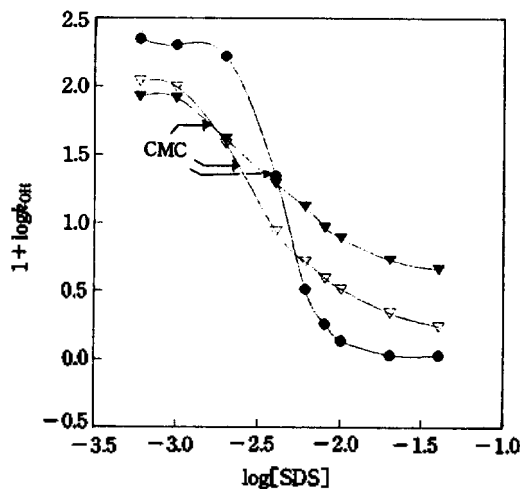


Fig. 2. Rate constant for the base hydrolysis of the [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ in SDS solutions at 30°C. [NaCl] = 0(●), 0.05(△), 0.1(▲) mol dm⁻³.

농도에서는 속도상수가 비슷하고 CMC 부근에서 급격히 감소하다가 CMC보다 진한 농도에서는 다시 속도상수가 비슷하다. CMC보다 낮은 농도에서 속도상수가 비슷한 경향을 나타내는 것으로 보아서 착이온과 음이온 계면활성제간의 상호작용이 거의 없음을 알 수 있다. 그러나 CMC 부근에서 급격하게 감소하는 것으로 보아서 착이온이 미셀과 상호작용을 하여 수용액상에서 보다 미셀의 표면에서 염기성 가수분해반응의 속도가 아주 느려짐을 알 수 있다.

NaCl을 첨가하면 속도의 감소가 CMC 부근에서 둔화되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 미셀상에 있는 착이온이 첨가된 나트륨이온과 교환되기 때문인 것으로 생각된다. NaCl 양이 증가하면 미셀상에 달라 붙어 있는 착이온의 양이 줄어들고 수용액상의 자유로운 착이온의 양이 많아지기 때문에 속도의 감소가 둔화되는 것으로 생각된다.

이와 같은 사실은 미셀용액에서 이온교환에 대한 Quina의 결과¹⁶를 수정하여 적용하였다. 만약 착이온과 수산이온이 수용액상과 미셀상 사이에 분리되어 있다면 관측된 유사 1차 속도상수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k^{\text{obsd}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]_f$$

$$= k_{\text{OH}}^{\text{W}}[\text{OH}^-]_f \frac{[\text{M}]_f}{[\text{M}]_f} + k_{\text{OH}}^{\text{M}}[\text{OH}^-]_b \frac{[\text{M}]_b}{[\text{M}]_f} \quad (1)$$

여기서 k_{OH}^{W} 와 k_{OH}^{M} 는 각각 수용액상과 미셀상에서의 염기성 가수분해 속도상수이다. $[\text{OH}^-]_f$, $[\text{OH}^-]_b$, $[\text{M}]_f$ 및 $[\text{M}]_b$ 는 각각 총수산이온의 농도, 자유 수산이온, 자유착이온 및 미셀상에 붙어 있는 착이온의 농도이다. $[\text{OH}^-]_b$ 는 미셀상에 있는 붙어 있는 수산이온의 local 농도이다. $[\text{M}]_f$ 는 첨가된 착이온의 총농도로 $[\text{M}]_f = [\text{M}]_f + [\text{M}]_b$ 이다. 미셀상에서 반응이온의 local 농도는 여러 가지 모델로 해석할 수 있다¹⁴⁻¹⁶. 여기서 $[\text{OH}^-]_b$ 와 $[\text{M}]_b$ 는 Quina의 이온교환모델¹⁶로 추정하였다.

SDS 미셀표면에서 수소이온과 나트륨이온 사이의 이온교환에 대한 교환평형상수는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$[\text{H}^+]_f + [\text{Na}^+]_b = [\text{H}^+]_b + [\text{Na}^+]_f$$

$$K_{\text{H/Na}} = \frac{[\text{H}^+]_b [\text{Na}^+]_f}{[\text{H}^+]_f [\text{Na}^+]_b} \quad (2)$$

여기서 $[\text{H}^+]_f$ 와 $[\text{Na}^+]_f$ 는 각각 H^+ 와 Na^+ 의 자유이온의 농도이고, $[\text{H}^+]_b$ 와 $[\text{Na}^+]_b$ 는 미셀상에 붙어 있는 이온의 local 농도이다. 물과 미셀상에서 물의 이온적(ionic product: $K_w = [\text{H}^+]_b [\text{OH}^-]_b$)와 $\bar{K}_w = [\text{H}^+]_b [\text{OH}^-]_b$ 을 이용하면 자유 수산이온과 속박된 수산이온 농도 사이에 다음과 같은 관계식이 성립된다.

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{[\text{Na}^+]_b [\text{OH}^-]_b}{[\text{Na}^+]_f [\text{OH}^-]_f} = \frac{\bar{K}_w}{K_w K_{\text{H/Na}}} \quad (3)$$

미셀표면에서 2가로 하전된 금속이온과 나트륨이온 사이에 이온교환에 대한 평형식과 평형상수는 다음과 같이 주어진다.

$$[\text{M}]_f + 2[\text{Na}^+]_b = [\bar{\text{M}}]_b + 2[\text{Na}^+]_f \quad (4)$$

$$K_{\text{M/Na}} = \frac{[\bar{\text{M}}]_b [\text{Na}^+]_f^2}{[\text{M}]_f [\text{Na}^+]_b^2} \quad (5)$$

미셀상에 붙어 있는 착이온의 농도인 $[\text{M}]_b$ 와 local 농도 $[\bar{\text{M}}]_b$ 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$[\bar{\text{M}}]_b = [\text{M}]_b / C\bar{V} \quad (6)$$

C는 미셀화된 SDS의 농도이고, \bar{V} 는 미셀화된 계면활성제의 1몰당 다른 이온이 미셀을 둘러싸고 있는 지역의 “유효부피”¹⁶로 이 부피는 미셀화된 계면활성제 단위 몰당 Stern layer의 부피로 간주할 수 있다.

식 (3)~(6)를 식 (1)에 대입하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$k^{\text{obsd}} = \frac{k_{\text{OH}}^{\text{W}}[\text{OH}^-]_f + k_{\text{OH}}^{\text{M}}K_{\text{NaOH}}([\text{OH}^-]_f/[\text{Na}^+]_f) / ([\text{Na}^+]_b)K_{\text{M/Na}}([\text{Na}^+]_b^2 \bar{V} C / [\text{Na}^+]_f^2)}{1 + K_{\text{M/Na}}C\bar{V}[\text{Na}^+]_b^2 / [\text{Na}^+]_f^2} \quad (7)$$

수산이온은 미셀표면의 하전과 같은 음의 하전이므로 작은 분율만이 미셀에 붙어 있으므로 $[\text{OH}^-]_f = [\text{OH}^-]_f + [\text{OH}^-]_b = [\text{OH}^-]_f$ 로 볼 수 있다. 그래서 염기성 가수분해에 대한 관측된 2차 속도상수 $k_{\text{OH}} = k^{\text{obsd}} / [\text{OH}^-]_f$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$k_{\text{OH}} = k^{\text{obsd}} / [\text{OH}^-]_f = \frac{k_{\text{OH}}^{\text{W}} + k_{\text{OH}}^{\text{M}}K_{\text{NaOH}}([\text{Na}^+]_f / [\text{Na}^+]_b)}{K_{\text{M/Na}}([\text{Na}^+]_b^2 \bar{V} C / [\text{Na}^+]_f^2)} = \frac{1}{1 + K_{\text{M/Na}}C\bar{V}[\text{Na}^+]_b^2 / [\text{Na}^+]_f^2} \quad (8)$$

식 (8)을 변형하면 다음 관계식이 얻어진다.

$$\frac{k_{\text{OH}}}{[\text{Na}^+]_f} = k_{\text{OH}}^{\text{M}}K_{\text{NaOH}} / [\text{Na}^+]_b + \frac{1}{K_{\text{M/Na}}[\text{Na}^+]_b^2 \bar{V}} \frac{(k_{\text{OH}}^{\text{W}} - k_{\text{OH}})}{C / [\text{Na}^+]_f} \quad (9)$$

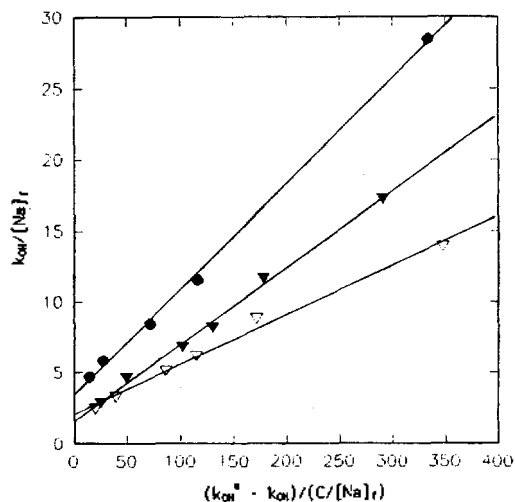


Fig. 3. Plot of $k_{OH}/[Na^+]_f$ against $(k_{OH}^W - k_{OH})/(C/[Na^+]_a)$ containing 0(●), 0.05(△), 0.1(▲) mol dm⁻³ NaCl.

$$[Na^+]_f = CMC + [Na^+]_{add} + aC \quad (10)$$

여기서 $[Na^+]_{add}$ 는 첨가된 전해질(NaOH, NaCl)의 농도이다. 식 (10)에서 미셀 SDS의 이온화 정도를 나타내는 $a(=0.22)$ 와 미셀화된 SDS의 농도인 $C(=C_T - CMC)$ 와 계에 알맞은 CMC값을 사용하여 $[Na^+]_f$ 를 구할 수 있다^{10,17}. 계산된 $[Na^+]_f$ 를 이용하여 식 (9)에서 $k_{OH}/[Na^+]_f$ 와 $(k_{OH}^W - k_{OH})/(C/[Na^+]_a)$ 를 도시하면 Fig. 3과 같은 직선이 얻어진다.

Fig. 3에서 절편과 기울기는 각각 $k_{OH}^M K_{NaOH}/[Na^+]_b$ 와 $1/K_{M/Na}([Na^+]_b)^2 \bar{V}$ 이다. Table 3은 Fig. 3의 기울기와 절편에서 구한 값을 나타내었다. 기울기인 $1/K_{M/Na}([Na^+]_b)^2 \bar{V}$ 에 $\bar{V}=0.14 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, $a=0.22$ 와 $[Na^+]_b=(1-a)/\bar{V}=5.6 \text{ mol dm}^{-3}$ 을 대입하면^{4,18} 착이온과 나트륨이온간의 이온평형상수의 평균값(4.88)을 얻을 수 있다. 또한 SDS 용액에서 CoCl(NH₃)₆²⁺에 대한 이온교환 평형상수는 1.9로 알려져 있고¹⁰, polystyrene-sulfate 이온교환수지에서 Mn²⁺, 및 Ca²⁺의 이온교환 평형상수는 각각 2와 6으로 알려져 있다¹⁹. 중심금속이 동일한 Co 착물에서 리간드가 암모니아 대신에 에틸렌디아민(en)이 배위되면 착물의 크기가 더 커지므로 전하밀도가 작아 미셀상에 불기 어려워 교환평형상수가 더 작을 것으로 생각되지만 실제로는 더 큰 값이 나왔다. 이는 에틸렌디아민의 수소성기와 미셀내의 수소성 기간의

Table 3. Experimental values of $k_{OH}^M K_{NaOH}/[Na^+]_b$ and $K_{M/Na}([Na^+]_b)^2 \bar{V}$ for base hydrolysis of [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ ion in NaCl solutions

[SDS]/ mol dm ⁻³	$(k_{OH}^M K_{NaOH}/[Na^+]_b)/$ mol ⁻² dm ⁶ s ⁻¹	$K_{M/Na}([Na^+]_b)^2 \bar{V}/$ mol dm ⁻³
0	3.44	7.4×10^{-2}
0.05	2.03	3.4×10^{-2}
0.1	1.60	5.4×10^{-2}

Table 4. Distribution ratio (*D*) for the base hydrolysis of [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺ ion in various concentrations of SDS solution containing 0, 0.05, 0.1 mol dm⁻³ NaCl

[SDS]/ mol dm ⁻³	[NaCl]/mol dm ⁻³		
	0	0.05	0.1
4×10^{-2}	1395	156.3	54.33
2×10^{-2}	919.7	83.54	28.44
1×10^{-2}	397.4	39.18	13.61
8×10^{-3}	249.9	29.51	10.51
6×10^{-3}	88.73	19.65	7.31
4×10^{-3}		9.44	4.09
2×10^{-3}			0.83

인력으로 인해 착이온이 미셀에 더 잘 달라 붙을 수 있으므로 $K_{M/Na}$ 의 값이 커진 것으로 생각된다.

염기성 가수분해반응에서 NaCl 농도가 증가함에 따라 CMC 부근에서 속도의 감소가 둔화되었다. 이것은 미셀의 촉매효과가 감소하는 것으로 첨가된 전해질에 의해 음이온 미셀의 Stern layer로부터 양이온인 [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺가 치환되어 일어난 것이다. 첨가된 염의 효과를 정량적으로 조사하기 위해 수용액상과 미셀상에 있는 [Co(en)₂NH₃Cl]²⁺의 분포비(*D*)를 다음 식으로 구했다.

$$\begin{aligned} D &= [M]_b/[M]_f \\ &= [\bar{M}]_b C \bar{V} / [M]_f \\ &= K_{M/Na} C \bar{V} [Na^+]_b^2 / [Na^+]_f^2 \end{aligned} \quad (11)$$

식 (10)에 $K_{M/Na}=4.68$, $\bar{V}=0.14 \text{ ml}^{-1} \text{ dm}^3$ 및 $[Na^+]_b=5.6 \text{ mol dm}^{-3}$ 그리고 미셀화된 $C(=C_T - CMC)$ 와 $[Na^+]_f$ 를 대입하여 구한 *D*값을 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 SDS 농도가 증가함에 따라 *D*값이 커지는 것을 볼 수 있다. 식 (11)에서 *D*가 크다는 것은

미셀상에 반대이온으로 달라 붙어 자유로 이동할 수 없게 된 착이온의 농도 즉 $[M]_0$ 가 크다는 것을 나타내고, $[M]_0$ 가 증가되면 음으로 하전된 미셀 때문에 수산이온이 착이온을 공격하기 어려우므로 염기성 가수분해반응의 속도가 느려진다는 것을 의미한다. 즉 D 가 크면 속도가 느려진다. 일정한 SDS 농도에서 NaCl 농도가 증가함에 따라 D 값이 작아지는 것을 볼 수 있다. D 가 작아지는 것은 미셀표면에 결합된 착이온이 나트륨이온으로 교환됨에 따라 $[M]_0$ 가 작아지고 상대적으로 수용액상에서의 자유로운 착이온의 농도인 $[M]$ 가 증가하기 때문에 반응속도가 빨라지게 된다. 그러므로 첨가된 NaCl 효과도 SDS 미셀 경계에서 착이온과 나트륨이온 사이의 이온교환모델로 설명하는 것이 타당하다는 것을 제안한다.

인 용 문 헌

- Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*; Wiley: New York, 1982.
- Fendler, J. H.; Fendler, E. J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*; Academic: New York, 1975.
- Piszkievich, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3035; **1977**, *99*, 1550.
- Reaction Kinetics in Micelles*; Cordes, E. H., Plenum: New York, 1973.
- Bhalekar, A. A.; Engberts, J. B. F. *N. J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5914.
- Pramauo, E.; Pleizzetti, E.; Dickmann, S.; Frahm, J. *J. Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2432.
- James, A. D.; Robinson, B. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1978**, *74*, 10.
- Dickmann, S.; Frahm, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1979**, *75*, 2199.
- Cho, J. R.; Morawetz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 375.
- Tachiyashiki, S.; Yamatera, H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3043.
- Dash, A. C.; Prusti, J.; Das, P. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 507.
- Romsted, L. S. *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*; Mittal, K. L., Plenum Press: New York, 1977; Vol. 2, p 695.
- 新實驗學講座 8, 丸善, 東京, p 1228.
- Bunton, C. A.; Ohmenzetter, K.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2000.
- Mukerjee, P.; Mysels, K. L.; Kapauan, P. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 41166.
- Quina, F. H.; Chaimovich, H. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1844.
- Mukerjee, P.; Mtsels, K. J. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems; National Bureau of Standards*; Washington, D. C., 1971.
- Bunton, C. A.; Cerichelli, G.; Ihara, Y.; Sepulveda, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2429.
- Kakihana, H. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1951**, *72*, 255; Honda, M. *ibid.* **1951**, *72*, 361.