

CTAX 미셀 용액속에서 유기인 에스테르 화합물의 탈인산화 반응에 대한 OH[⊖] 및 *o*-iodosobenzoate 이온의 영향

김 정 배 · 김 학 윤
계명대학교 환경학부
(2004년 10월 12일 접수; 2005년 2월 21일 채택)

Effect of OH[⊖] and *o*-iodosobenzoate Ions on Dephosphorylation of Organo Phosphorous Ester in CTAX Micelle

Jeung-Bea Kim and Hak-Yoon Kim

Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 12 October, 2004; accepted 21 February, 2005)

This study deals with micellar effects on dephosphorylation of diphenyl-4-nitrophenylphosphate (DPNPPH), diphenyl-4-nitrophenylphosphinate (DPNPIN) and isopropylphenyl-4-nitrophenyl phosphinate (IPNPIN) mediated by OH[⊖] or *o*-iodosobenzoate ion (IB[⊖]) in aqueous and CTAX solutions. Dephosphorylation of DPNPPH, DPNPIN and IPNPIN mediated by OH[⊖] or *o*-iodosobenzoate ion (IB[⊖]) is relatively slow in aqueous solution. The reactions in CTAX micellar solutions are, however, much 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 substrates 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 (6×10⁻⁶ M) of substrates, the rate constants of the dephosphorylations are largely influenced by the change of 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 substrates 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.

Key Words : Dephosphorylation, CTABr, Organo phosphorous ester, Micelle

1. 서 론

지난 40여년 동안 수용액상 미셀계(aqueous micellar system) 속에서의 여러 반응들에 대한 연구가 활발히 추진되어 왔다^{1~3)}. 그중에서 계면에서 일어나는 반응 특히 서로 잘 섞이지 않는 두 화합물 사이의 반응에서 미셀(micelle)을 비롯한 여러 가지 계면활성제(surfactants)에 의한 촉매작용 혹은 억제 반응에 의한 연구는 유기화학, 생화학, 환경화학, 제

약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다. 미셀은 1913년 McBain⁴⁾에 의해 처음 제안된 이래, 1930년대에 Hartley 등⁵⁾이 이에 대한 물리적 성질을 논의한 바 있고, 여러 가지의 미셀을 화학반응에 적용하기 시작했다. 특히 유기 에스테르(ester)의 가수분해반응(hydrolysis)^{6,7)}이나 포스페이트(phosphate)의 탈인산화반응(dephosphorylation)^{8,9)}은 효소 반응과 관련하여 많은 흥미를 끌고 있다. 한편, 이미다졸(imidazole)과 그 유도체들은 탈아실화반응(deacylation)이나 탈인산화반응에 매우 효과적인 시약이며, 이들의 반응은 미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)에 의해 반응이 촉진된다. 이

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

두가지 반응의 경우, 미해리된 이미다졸부분(noni-
onic imidazole moiety)은 일반염기(general base)로
작용하며 이미다졸 음이온(anion)은 친핵체(nucle-
ophile)로 작용한다는 보고가 있다.^{10,11)}

음이온성 친핵체들과 유기 포스페이트 및 포스포
네이트의 반응은 미셀(micelle)^{12~14)}, microemulsion
droplet¹⁵⁾ 등의 여러 콜로이드 회합체(colloidal as-
sembly)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 있다.^{16~18)} 이
것을 근거로 하여 양이온(cationic ion)이나 양쪽 이
온성(zwitter ionic) 미셀들이 수용액에서의 반응을
촉진시키는 이유는 미셀이 반응물의 반응성을 증가
시키는 것이 아니고, 미셀 내에 있는 Stern 층의 좁
은 영역에 반응하고자 하는 시약들의 농도를 증가
시키기 때문이라는 증거를 제시하고 있다.¹⁷⁾

그리고 Hong 등¹⁹⁾은 p-nitrophenyldiphenylpho-
sphate의 탈인산화 반응에 미치는 2-alkylbenzi-
midazole (R-BI)의 친핵체로서의 효과와 입체효과
를 밝힌바 있는데, R-BI의 치환기의 탄소수가 증가
할수록 결합상수(binding constant, K_s)가 증가하는
데 비해서 반응속도상수, k_f 가 감소한다고 보고하고
있는데, 이것은 R-BI들의 alkyl기 들이 미셀 핵
(core)속에 잠혀서 자유롭게 움직이지 못하는 효과라
고 하였다. 이와 같이 미셀 용액속에서의 여러 유기
인산 에스테르들의 탈인산화 반응에 대한 연구가
활발히 진행되었지만, o-iodosobenzoate 이온(IB^{\ominus})
과 같은 연한이온(soft ion)에 의한 유기 인산화합물
들에 대한 반응은 거의 다루어지지 않고 있다.

본 연구의 목적은 미셀 용액속에서의 탈인산화
반응에서 매우 친수성이 크고 강한이온(hard ion)인
 OH^{\ominus} 와 소수성이 크고 연한이온(soft ion)인 IB^{\ominus} 의
친핵적 성질을 비교하고, 이들의 반응 메카니즘을
밝히고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

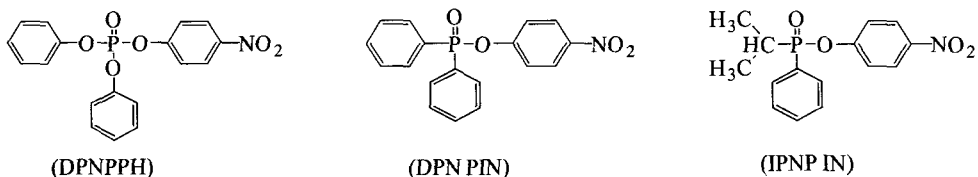
Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTABr) 및
chloride (CTACl)는 특급 시약을 에탄올과 에테르의

혼합 용매속에서 재결정하여 사용하였다. 기질(sub-
strates)로 사용된 유기인 에스테르 화합물은 Scheme
1과 같은 diphenyl-4-nitrophenylphosphate (DPNPPH),
isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate (IPNPIN)
및 diphenyl-4-nitrophenylphosphinate (DPNPIN)
이며 이들은 다음과 같이 합성하여 사용하였다. 즉,
적당량의 $CHCl_3$ 에 녹인 0.1 mole 의 diphenylpho-
sphonyl chloride, isopropylphenyl phosphinyl chlo-
ride 및 dephenylphosphinyl chloride에 당량의 so-
dium p-nitrophenoxide와 당량의 피리딘의 혼합 용
액을 가하여 상온보다 약간 낮은 온도에서 8시간 교
반하였다. 분류깔대기에 반응액을 옮기고, $NaHCO_3$
의 알코올 용액으로 두 번 씻어 중화시킨 다음, 유기
층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 를 걸러낸
다음, 시럽형태가 될 때까지 용매를 증류해서 제거
시켰다. 에테르와 시클로헥산의 혼합용액에 녹인 다
음, 냉장고에 하루 정도 방치하면 결정이 석출된다.
이들을 각각 같은 용매로서 재결정하고 건조하여 IR
및 NMR로 확인하였다. 그리고 o-Iodosobenzoic
acid(IB-H)는 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

OH^{\ominus} 에 의한 모든 탈인산화반응은 25°C 에서 2
 $\times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ M NaOH 용액속에서 실시하였고, IB^{\ominus}
에 의한 탈인산화 반응은 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ IB^{\ominus} 용액
속에서 실시하였다. o-Iodosobenzoate 이온 (IB^{\ominus})은
o-iodosobenzoic acid (IB-H)를 동일 당량의 NaOH
로 중화하여 사용하였다. Carbonate buffer의 pH는
HCl 용액을 첨가하여 조절하였다. 기질인 DPNPP,
IPNPIN 그리고 DPNPIN의 농도는 6×10^{-6} M을 사
용하여 친핵체인 OH^{\ominus} 나 IB^{\ominus} 에 비해 미량을 유지
하였다. CTABr 및 CTACl 미셀용액은 1×10^{-1} M
용액을 증류수에 녹여 희석하여 사용하였다.

모든 반응의 속도상수는 분광학적 방법을 이용하
여 400nm에서 반응의 결과 생성된 p-nitrophe-
noxide의 농도변화를 측정하여 유사1차 반응속도상
수(pseudo first order rate constant, k_f , sec^{-1})를 측
정하였다. 느린 반응에서는 Beckmann DU-8B UV-
vis Spectrophotometer, Gilford, Hewlett-Packard
Diode Array Spectrophotometer(HP8450 및 HP9451)
을 그리고 빠른 반응에서는 Durrum Stopped-Flow



Scheme 1. The structures of organo phosphorus ester compounds as substrate used in this study.

CTAX 미셀 용액속에서 유기인 에스테르 화합물의 탈인산화 반응에 대한 OH^- 및 *o*-Iodosobenzoate 이온의 영향

Spectrometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수용액속에서의 OH^- 및 IB^- 에 의한 탈인산화 반응

수용액속에서의 IPNPIN 그리고 DPNPIN의 탈인산화 반응에 미치는 OH^- 및 IB^- 이온의 농도의 영향을 Fig. 1, Fig. 2 및 Table 1에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 OH^- 의 경우 농도가 증가하면 반응속도가 증가하였지만, IB^- 의 경우에

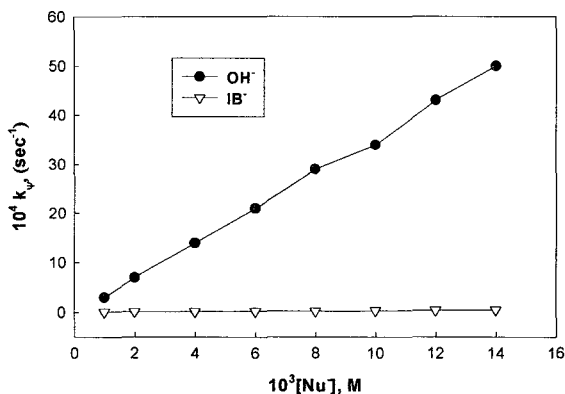


Fig. 1. Effect of nucleophile concentration of dephosphorylation of 6×10^{-6} M IPNPIN at 25 °C and carbonate buffer (pH 10.7).

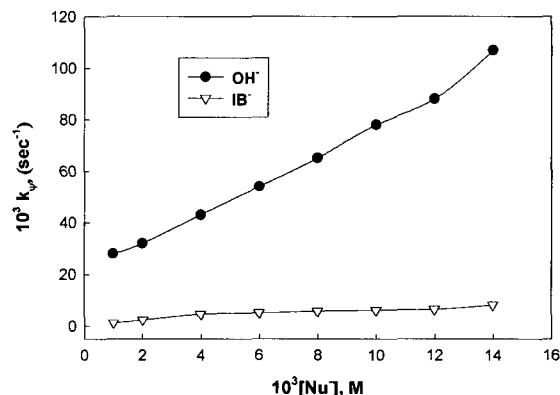


Fig. 2. Effect of nucleophile concentration of dephosphorylation of 6×10^{-6} M DPNPIN at 25 °C and carbonate buffer (pH 10.7).

Table 1. Comparison of dephosphorylation rate with between substrates and nucleophiles

Substrate ^{a1}	Nucleophile (Nu)	Temp. (°C)	Apparent first order rate constant, k_p (sec ⁻¹) ^{b1}
DPNPPH	2×10^{-3} M OH^-	25	4.2×10^{-6}
	4×10^{-3} M OH^-	25	5.3×10^{-6}
	8×10^{-3} M OH^-	25	8.6×10^{-6}
	1×10^{-2} M OH^-	25	1.3×10^{-5}
	2×10^{-3} M IB^-	25	1.4×10^{-6}
	4×10^{-3} M IB^-	25	3.4×10^{-6}
	8×10^{-3} M IB^-	25	4.2×10^{-6}
	1×10^{-2} M IB^-	25	6.0×10^{-6}
	No nucleophiles	25	8.5×10^{-8}
	IPNPIN	2×10^{-3} M OH^-	25
4×10^{-3} M OH^-		25	1.4×10^{-3}
8×10^{-3} M OH^-		25	2.9×10^{-3}
1×10^{-2} M OH^-		25	4.3×10^{-3}
2×10^{-3} M IB^-		25	1.4×10^{-5}
4×10^{-3} M IB^-		25	2.2×10^{-5}
8×10^{-3} M IB^-		25	3.5×10^{-5}
1×10^{-2} M IB^-		25	4.3×10^{-5}
No nucleophiles		25	2.1×10^{-7}
DPNPIN		2×10^{-3} M OH^-	25
	4×10^{-3} M OH^-	25	4.7×10^{-3}
	8×10^{-3} M OH^-	25	6.5×10^{-3}
	1×10^{-2} M OH^-	25	8.7×10^{-3}
	2×10^{-3} M IB^-	25	1.1×10^{-4}
	4×10^{-3} M IB^-	25	4.7×10^{-4}
	8×10^{-3} M IB^-	25	6.5×10^{-4}
	1×10^{-2} M IB^-	25	8.1×10^{-4}
	No nucleophiles	25	3.0×10^{-6}

^{a1}Concentrations of substrates: 6.0×10^{-6} M

^{b1} k_p of dephosphorylation of substrates in carbonate buffer solution (pH 10.7) at IB^-

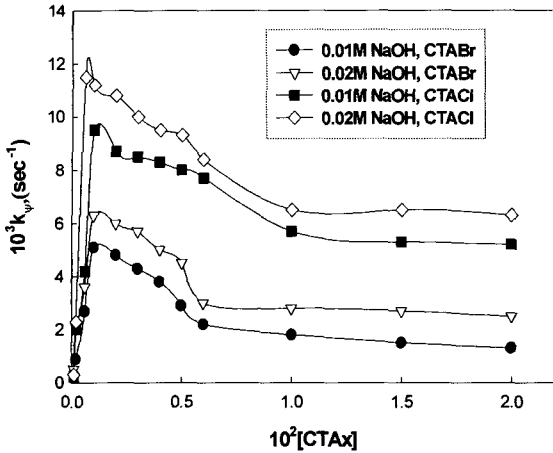


Fig. 3. CTABr and CTACl micellar effect upon dephosphorylation of DPNPPH (6×10^{-6} M) mediated by OH^- at 25°C .

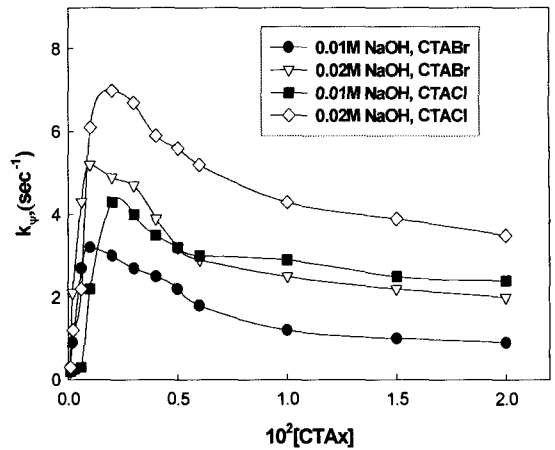


Fig. 4. CTABr and CTACl micellar effect upon dephosphorylation of DPNPIN (6×10^{-6} M) mediated by OH^- at 25°C .

는 반응속도의 증가현상이 미비하였다. 이들 기질은 원천적으로는 OH^- (또는 IB^-)에 의해 쉽게 탈인산화되지만, 물에 불용이기 때문에 수용액 속에서는 OH^- 를 비롯한 다른 친핵체들에 의한 반응이 매우 느리며, 물에 녹아 있는 OH^- (또는 BI^-)는 주로 계면에서 반응하게 된다. 따라서 이 반응은 과량으로 사용한 친핵체의 농도가 증가함에 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, Table 1에서 보는 것과 같이 IPNPIN의 경우 1×10^{-2} M의 IB^- 와 OH^- 에서의 반응을 비교해 보면 OH^- 에 의한 반응이 IB^- 에 의한 반응보다 거의 100배 정도로 속도가 빠르며, 같은 농도의 친핵체일 경우 DPNPPH는 2배, 그리고 DPNPIN일 경우에는 10배 정도 OH^- 가 빠르다. 이러한 결과는 IB^- 가 OH^- 에 비해 친수성이 적고 연한 이온(soft ion)이기 때문에 수용액속에서의 IPNPIN에 대한 본래의 반응성(intrinsic reactivity)이 OH^- 보다 훨씬 낮음을 의미한다. 그리고 각 기질들의 탈인산화 반응의 반응성을 같은 조건에서 비교할 때 Table 1에서 보는바와 같이 $\text{DPNPIN} > \text{IPNPIN} > \text{DPNPPH}$ 순서였다.

3.2. DPNPPH, IPNPIN 및 DPNPIN의 OH^- 에 의한 탈인산화 반응에 미치는 CTAX의 micelle 효과

DPNPPH, DPNPIN 및 IPNPIN의 OH^- 에 의한 탈인산화 반응에 미치는 CTABr 및 CTACl 미셀의 영향을 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 및 Table 2에 나타내

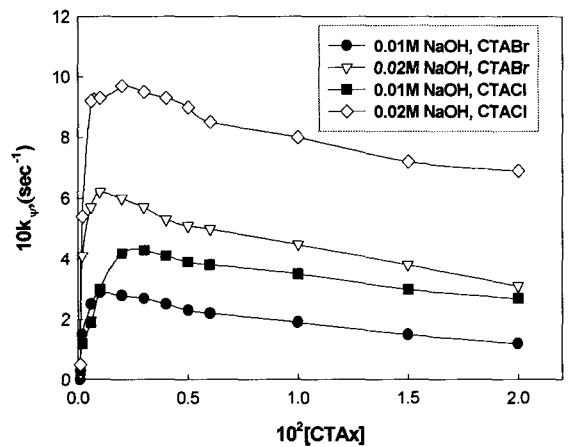


Fig. 5. CTABr and CTACl micellar effect upon dephosphorylation of IPNPIN (6×10^{-6} M) mediated by OH^- at 25°C .

었다. DPNPIN 나 IPNPIN과 같은 포스피네이트들은 미셀 용액속에서 유기 포스페이트(phosphate)나 포스포네이트(phosphonate)보다는 염기나 강한 친핵체들에 의한 탈인산화 반응이 빨리 진행된다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, CTAX 미셀 용액속에서의 모든 반응은 매우 촉진된다. 예컨대, DPNPIN의 탈인산화 반응의 k_w^{max} (rate maxima)값이 수용액속에서는 $3 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 정도인데 반하여, CTABr 용액을 3×10^{-4} M로 고정시켰을때의 결과를 비교하면, 4×10^{-3} M의 NaOH에 의한 반응에서는 $7.3 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$, 8×10^{-3} M NaOH 용액에서는 1.25 sec^{-1} , 그리고 1×10^{-2} M OH^- 용액에서는 3.35 sec^{-1} 로 급격히 증가하였다.

CTAX 미셀 용액속에서 유기인 에스테르 화합물의 탈인산화 반응에 대한
OH[⊖] 및 *o*-Iodosobenzoate 이온의 영향

Table 2. Comparison of dephosphorylation rates (rate maxima) among substrates, nucleophiles and surfactant

Substrate ^{a)}	Nucleophile(Nu)	Surfactant ^{b)}	Temp.(°C)	Apparent first order rate constant, $k_v(\text{sec}^{-1})^c$	
DPNPPH	4×10 ⁻³ M OH [⊖]	CTABr	25	2.3×10 ⁻³	
	8×10 ⁻³ M OH [⊖]		25	3.7×10 ⁻³	
	1×10 ⁻² M OH [⊖]		25	4.5×10 ⁻³	
	4×10 ⁻³ M IB [⊖]	CTABr	25	8.2×10 ⁻³	
			8×10 ⁻³ M IB [⊖]	25	1.6×10 ⁻²
			1×10 ⁻² M IB [⊖]	25	4.3×10 ⁻²
	4×10 ⁻³ M OH [⊖]	CTACl	25	5.8×10 ⁻³	
			8×10 ⁻³ M OH [⊖]	25	8.3×10 ⁻³
			1×10 ⁻² M OH [⊖]	25	9.4×10 ⁻³
	4×10 ⁻³ M IB [⊖]	CTACl	25	2.3×10 ⁻³	
			8×10 ⁻³ M IB [⊖]	25	3.7×10 ⁻³
			1×10 ⁻² M IB [⊖]	25	4.5×10 ⁻³
IPNPIN	4×10 ⁻³ M OH [⊖]	CTABr	25	1.5×10 ⁻¹	
	8×10 ⁻³ M OH [⊖]		25	2.1×10 ⁻¹	
	1×10 ⁻² M OH [⊖]		25	3.0×10 ⁻¹	
	4×10 ⁻³ M IB [⊖]	CTABr	25	2.2	
			8×10 ⁻³ M IB [⊖]	25	3.4
			1×10 ⁻² M IB [⊖]	25	5.4
	4×10 ⁻³ M OH [⊖]	CTACl	25	4.5×10 ⁻¹	
			8×10 ⁻³ M OH [⊖]	25	7.3×10 ⁻¹
			1×10 ⁻² M OH [⊖]	25	9.7×10 ⁻¹
	4×10 ⁻³ M IB [⊖]	CTACl	25	4.2	
			8×10 ⁻³ M IB [⊖]	25	7.4
			1×10 ⁻² M IB [⊖]	25	13.2
DPNPIN	4×10 ⁻³ M OH [⊖]	CTABr	25	7.3×10 ⁻¹	
	8×10 ⁻³ M OH [⊖]		25	1.26	
	1×10 ⁻² M OH [⊖]		25	3.35	
	4×10 ⁻³ M IB [⊖]	CTABr	25	16.5	
			8×10 ⁻³ M IB [⊖]	25	19.5
			1×10 ⁻² M IB [⊖]	30	32.5
	4×10 ⁻³ M OH [⊖]	CTACl	25	1.73	
			8×10 ⁻³ M OH [⊖]	25	3.87
			1×10 ⁻² M OH [⊖]	25	5.23
	4×10 ⁻³ M IB [⊖]	CTACl	25	25.5	
			8×10 ⁻³ M IB [⊖]	25	33.2
			1×10 ⁻² M IB [⊖]	25	57.3

^{a)}Concentrations of substrates: 6.0×10⁻⁶ M.

^{b)}Concentrations of surfactants at rate maxima: 3×10⁻⁴ M CTABr and 1×10⁻³ M CTACl.

^{c)} k_v^{max} of dephosphorylation of substrates in carbonate buffer solution (pH 10.7) at IB[⊖].

이들 반응은 모두 미셀 용액속에서의 친핵체(nucleophile)와 소수성기질(hydrophobic substrate)의 2분자 반응의 전형적인 모습을 취하여, CTAX의 농도변화에 따라 유사 1차 속도상수(k_v , sec⁻¹)가 급격히 증가하다가, 순수한 미셀 용액의 critical micellar

concentration(CMC; CTABr의 경우 8×10⁻⁴ M, CTACl의 경우 2.0×10⁻³ M)⁹⁾보다 약간 낮은 농도에서 최대의 값에 이르고, 이어서 서서히 감소한다. 이러한 현상은 전체 반응의 유사 1차 속도상수(k_v)가 식 (1)을 따르기 때문이다^{13,15)}.

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

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

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

Fig. 3 및 Fig. 4에서 볼수 있는 바와 같이, 미셀의 CMC보다 낮은 농도에서 k_{ψ} 가 최대값에 이르게 되는 이유는 용액속에 녹아있는 여러 가지 기질로 말미암아 계면활성제의 단량체(monomer)들의 더 쉽게 회합(association)하여 반응용액속에서의 CTAX의 CMC가 낮아지기 때문이다. 즉 CTABr의 경우 순수한 물속에서의 CMC값은 8×10^{-4} M이나, 1×10^{-2} M의 OH^{\ominus} 용액 또는 같은 농도의 carbonate buffer속에서 6×10^{-6} M의 기질을 포함할 경우 $3 \sim 5 \times 10^{-4}$ M로 떨어진다⁸⁾.

CTAX 용액속에서의 IPNPIN의 반응을 살펴보면 (Table 2, Fig. 5), CTABr과 CTACl 용액속에서의 반응은 두가지 점에서 서로 다르다. 첫째, CTAX의 반대 이온이 Br^{\ominus} 에서 Cl^{\ominus} 로 바뀌어짐에 따라 반응속도가 빨라진다. 이것은 Cl^{\ominus} 은 물과의 수화가 보다 잘 되어 쉽게 미셀에서 물속으로 이동하고, 대신 OH^{\ominus} 이온은 미셀속으로 더 잘 이동하게 됨으로서 반응이 빨라진다고 예측할수 있다. 즉, 이미 미셀속의 Stern층에 자리하고 있는 소수성(hydrophobic)의 기질과 반응할 수 있는 OH^{\ominus} 농도가 증가하기 때문이다. 둘째, CTACl 용액속에서의 반응의 최대속도(k_{ψ}^{max})가 CTABr보다 훨씬 높은 농도에서 나타난다. 이것은 Br^{\ominus} 보다 부피가 작고, 물과 친화력이 큰 Cl^{\ominus} 이 CTA^{\oplus} 이온과 결합할 수 있는 능력이 Br^{\ominus} 보다 작아서 CTACl이 더 높은 CMC를 나타내기 때문이다.

Fig. 6은 3가지 기질인 DPNPIN, IPNPIN 그리고 DPNPPH의 탈인산화 반응을 같은 조건에서 나타낸 것이다. 그림에서 볼수 있는 것과 같이 DPNPIN이 DPNPPH보다 500배 정도, IPNPIN 보다 7배 정도 빠른 반응성을 보였다. 이것은 DPNPIN 및 IPNPIN과 같은 포스포네이트들은 미셀 용액속에서 DPNPPH와 같은 유기 포스페이트나 포스포네이트 보다는 염기나 강한 친핵체들에 의한 탈인산화 반응이 빨리 진행된다는 보고⁷⁾와 일치한다. 또 같은 포스포네이트인 DPNPIN이 IPNPIN보다 반응속도가 빠른 것은

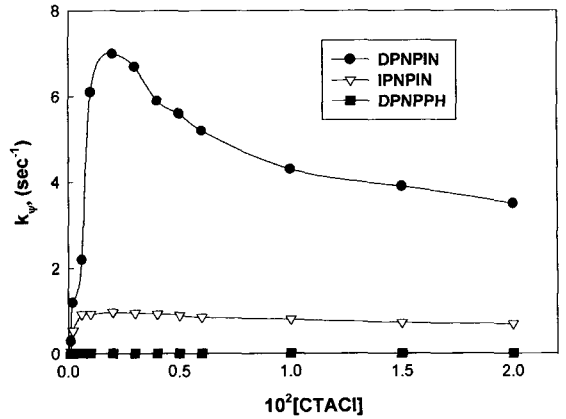


Fig. 6. Comparison of dephosphorylation with substrate mediated by $0.02 \text{ M OH}^{\ominus}$ at 25°C , 6×10^{-6} M substrate.

phenyl기가 덩치가 큰 isopropyl기 보다 입체장애를 덜 받기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. CTAX 미셀 용액속에서의 *o*-Iodosobenzoate 이온(IB^{\ominus}) 및 OH^{\ominus} 에 의한 반응

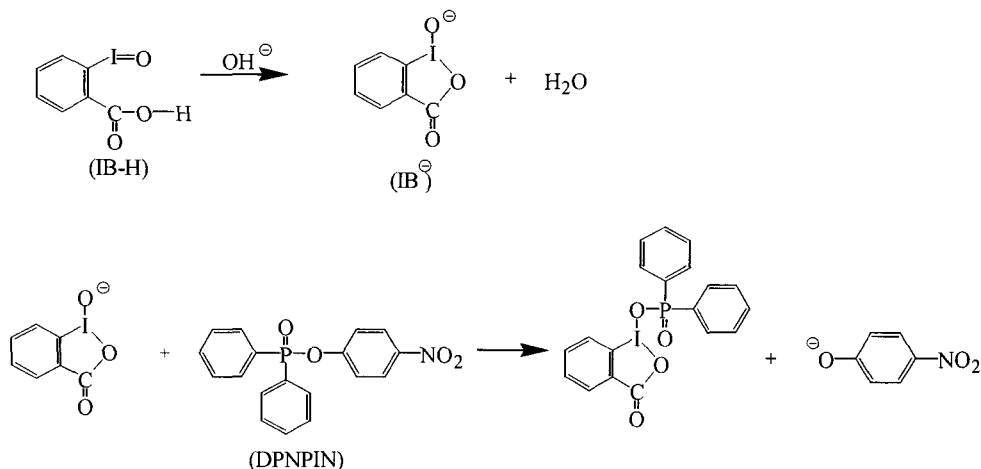
o-Iodosobenzoic acid(IB-H)는 물에 불용이기 때문에 수용액속에서나 미셀 용액속에서의 탈인산화 반응에 전혀 영향을 줄 수 없을 뿐 아니라, 친핵체로서도 강력하지도 못하다. 그러나 알칼리 용액속에서는, Scheme 2에서 볼수 있는 바와 같이, 중화되어 *o*-iodobenzoate 음이온(IB^{\ominus})을 형성하게 되어 물에 녹을 뿐 아니라, 강한 친핵체로 작용하게 된다.

Table 2에 기질인 PNPIN, DPNPIN, IPNPIN, 친핵체인 OH^{\ominus} 및 IB^{\ominus} 그리고 계면활성제인 CTABr 및 CTACl에 따른 여러반응의 최대반응속도(rate maxima, k_{ψ}^{max})를 나타내었다.

그리고 Carbonate buffer 용액속에서 DPNPIN 및 IPNPIN의 탈인산화 반응에서의 CTABr의 농도의 영향을 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 볼수 있는 바와 같이, CTABr 용액속에서의 반응은 비교적 약한 염기성 용액속에서의 반응에 비하여 매우 촉진된다. 또한 Table 2에서 보는바와 같이 DPNPIN의 경우 CTABr 용액속에서 $1 \times 10^{-2} \text{ M OH}^{\ominus}$ 와 IB^{\ominus} 를 비교하면 IB^{\ominus} 에 의한 반응이 OH^{\ominus} 에 의한 반응에 비해 약 10배 정도 빠르다. 이것은 앞서 언급한 미셀을 포함하고 있지 않은 수용액속에서의 반응과는 반대의 경향인데, IB^{\ominus} 가 OH^{\ominus} 에 비해 훨씬 연한 이온이며, 소수성이 커서 미셀의 Stern층으로 더 잘 이동하기 때문인 것으로 판단된다. DPNPPH 및 IPNPIN에 대해서도 같은 결과를 보이고 있다.

OH^{\ominus} 의 농도를 기질인 DPNPIN보다 훨씬 과량으로 사용하였음에도 불구하고, OH^{\ominus} 농도의 증가에

CTAX 미셀 용액속에서 유기인 에스테르 화합물의 탈인산화 반응에 대한 OH^\ominus 및 *o*-Iodosobenzoate 이온의 영향



Scheme 2. The dephosphorylation mechanism of DPNPIN with *o*-iodosobenzoate ion.

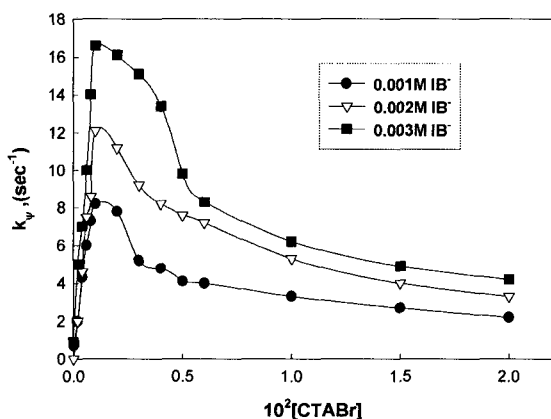


Fig. 7. Micellar effects upon dephosphorylation of DPNPIN (6×10^{-6} M) mediated by IB^\ominus at 25°C and carbonate buffer (pH 10.7).

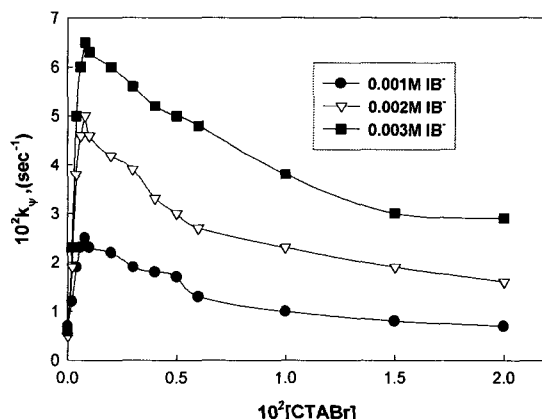


Fig. 8. Micellar effects upon dephosphorylation of IPNP (6×10^{-6} M) mediated by IB^\ominus at 25°C and carbonate buffer (pH 10.7).

따라 반응속도가 빨라진다. 이것은 이 반응이 단순히 유사 1차 반응의 kinetics를 따르지 않는다는 것을 뜻한다. 바꾸어 말하면, 다음 식 (2)에 따라 OH^\ominus 는 물층과 미셀층 사이에 평형에 놓여 있으나, 평형의 위치가 물층으로 치우쳐 있기 때문이다.



OH^\ominus 이온은 수용성이 매우 크므로, 물과 미셀사이의 평형에서 미셀층에 존재하는 양보다 물층에 존재하는 양이 상대적으로 크다. 즉 OH^\ominus 의 농도를 과량으로 사용하여도 실제 미셀층으로 들어가는 OH^\ominus 의 농도는 충분히 과량이 아닐수 있다. 따라서 수용액속 OH^\ominus 의 농도 증가는 미셀속의 OH^\ominus 의 농도증가를 가져오게 된다.

4. 결론

Diphenyl-4-nitrophenylphosphate(DPNPPH), diphenyl-4-nitrophenylphosphinate (DPNPIN) 및 isopropylphenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN)의 OH^\ominus 또는 *o*-iodosobenzoate(IB^\ominus) 이온에 의한 탈인산화 반응은 수용액에서 보다 CTAX 미셀 용액속에서 매우 촉진된다. 이러한 현상은 미셀이 친수성인 OH^\ominus (또는 IB^\ominus)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 세 종류의 기질(DPNPPH, DPNPIN 및 IPNPIN) 및 두 친핵체(OH^\ominus 및 IB^\ominus)의 반응성,

그리고 두 종류의 미셀(CTABr 및 CTACl)의 탈인산화 반응에 미치는 영향을 비교하였다. 첫째, 같은 조건하의 미셀 용액속에서의 세 기질의 반응성은 DPNPIN > IPNPIN > DPNPPH 순서였다. 둘째, 같은 조건하에서 두 친핵체의 반응성은 IB^{\ominus} 이온이 훨씬 좋았다. 이것은 OH^{\ominus} 이온의 포스포네이트들과의 '원래의 반응성(intrinsic reactivity)'은 IB^{\ominus} 에 비해 높으나 이들 기질의 불용성 때문에 수용액속에서는 반응성이 떨어지기 때문이다. 또한, 미셀용액속에서는 연한 이온(soft ion)인 IB^{\ominus} 가 OH^{\ominus} 보다 미셀과의 결합력이 강하기 때문에 미셀속에서 IB^{\ominus} 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^{\ominus} 이온이 Br^{\ominus} 이온에 비해 물속으로 더 쉽게 이동되고 그 대신 친핵체들이 CTA^{\oplus} 미셀속으로 더 잘 들어가서 소수성 기질들과 더 쉽게 반응할 수 있기 때문이다.

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., 30-47pp.
- 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) McBain, J. W., 1913, Micellar formation of aqueous solution, Trans. Faraday Soc., 9, 99-112.
- 5) Hartly, G. S., 1936, Aqueous solution of paraffin chain salt, Herman Paris Press, 125-258pp.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) Bunton, C. A., Y. S. Hong, L. S. Romsted, and C. Quan, 1981, Micellar catalysis of dephosphorylation by benzimidazolidine and naphth-2,3-imidazolidine ions, J. Amer. Chem. Soc., 103, 5784-5788.
- 9) 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.
- 10) Bunton, C. A. and J. R. Moffatt, 1988, Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions, J. Phys. Chem., 92(10), 2896-2902.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) Bunton, C. A., M. M. Mhala, J. R. Moffatt, 1989, Reactions of anionic nucleophiles in anionic micelles; A quantitative treatment, J. Phys. Chem., 93(23), 7851-7856.
- 14) Quina, F. H., H. Chaimovich, 1979, Ion exchange in micellar solutions I; Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions, J. Phys. Chem., 83(14), 1844-1850.
- 15) 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.
- 16) 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.
- 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. and J. R. Moffatt, 1986, Ionic competition in micellar reactions; A quantitative treatment, J. Phys. Chem., 90(4), 538-

CTAX 미셀 용액속에서 유기인 에스테르 화합물의 탈인산화 반응에 대한
 OH^\ominus 및 *o*-Iodosobenzoate 이온의 영향

541.
19) Hong, Y. S., C. S. Park and J. B. Kim, 1985, Substituent effects of 2-alkylbenzimidazole ions
Chemical reactions in surfactant solution(1); on dephosphorylation in CTABr solutions, J.
Kor. Chem. Soc., 29(5), 522-532.