

미셀용액에서 Cyanocobalt(II) 착물의 리간드치환 반응에 대한 속도론적 연구

안범수[†]

대진대학교 자연과학대학 화학과
(2009년 7월 12일 접수 ; 2009년 9월 16일 채택)

Kinetic Studies on the Ligand Substitution Reactions of Cyanocobalt(II) Complexes in Micellar Solutions

Beom-Shu Ahn[†]

Department of Chemistry, Dae Jin University, Pocheon 487-711, Korea
(Received July 12, 2009 ; Accepted September 16, 2009)

Abstract : Kinetic studies on the ligand substitution reactions of cyanocomplexes were performed in several micellar solutions. It showed the observed rate constants was found to be independent of the entering ligand concentration at high concentration of cyanopyridine and pyrazinecarboxylate. We could see also that in nonionic and anionic micellar solutions no influence of changes in the surfactant concentration on the observed rate constants was found. Taking into account the hydrophilic nature of the cobalt complex, the cobalt complex molecule was expected to be located in the aqueous phase of the micellar systems, where the reaction would take place. In cationic micellar solutions, a small increase in the observed rate constant was found when the cationic surfactant concentration increased. After reaching a maximum, the rate constant decreased on increasing surfactant concentration and subsequently it reached a plateau, where the observed rate constant was independent of changes in the surfactant concentration.

Keywords : cobalt complex, micellar solution, surfactant, cmc, reaction order.

1. 서론

일반적으로 미셀을 포함하는 매질에서 반응하게 되면 반응속도나 메카니즘같은 것들이 순수 용매에서 했을 때와 달라질 것이다. 계면활성제는 미셀 회합체를 형성하고, 반응물들은 미셀과 섞임으로써 계면활성제는 반응속도에 영

향을 주게 된다. 두 분자가 반응할 때 소수성 상호작용과 정전기적 상호작용을 통하여 작은 부피 내에서의 반응물 농도는 미셀을 수반하는 반응에서 반응속도에 큰 영향을 미친다. 이 농도 효과와 함께 미셀들은 반응성에 영향을 주는 용매 효과에도 영향을 준다. 이와 같은 영향은 우리(cage), 배향, 점성도, 극성, 전하불균형 등이 복합적으로 작용하여 생긴다고 알려져 있다 [1-3]. 이 분자 반응에서 반응속도에 미치

[†]주저자 (e-mail:bsahn@daejin.ac.kr)

는 전체 영향중 미셀매질에 의한 영향이 어느 정도인지는 확실치 않다. 이를 위해서는 실험적 예측과 이론적 가정을 통하여 유사 미셀계와 순수 용매계에서 2차 속도상수 값을 알아야 한다 [4,5]. 반응성에 대한 농도의 영향은 다른 요인에 의한 영향보다 훨씬 크다. 미셀매질의 영향을 조사하기 위해서 1차적으로 어떤 과정을 통하여 반응이 일어나는지 알아보려고 한다.

반응에 들어가는 리간드의 농도가 클 때, Cyanocobalt(II) 착물에서 리간드 치환 반응은 일차 반응이라는 사실을 염두에 두고 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 와 4-CNPy, $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 와 PzCO_2^- 의 반응을 조사하였다 (4-bupy : 4-butylpyridine, 4-CNPy : 4-cyanopyridine, PzCO_2^- : pyrazinecarboxylate). 이들 반응에 대해서는 아직 알려진 것이 없기 때문에 먼저 몇 가지 전해질 존재하에 수용액에서 실험을 수행하였다. 메카니즘을 먼저 조사하고 미셀용액에서 반응속도를 조사하였다. 서로 다른 전하를 띠는 두 종류의 리간드를 택하여 미셀 집합체가 있을 때 메카니즘과 반응속도가 어떻게 변화하는지를 알아보았다. 모든 실험은 실온에서 수행하였다.

2. 실험

계면활성제 TTAB (Tetradecyltrimethylammonium bromide), CTAB (Hexadecyltrimethyl ammonium bromide), CTAC (Hexadecyltrimethylammonium chloride), SDS (Sodium dodecylsulfate), Triton X-100 Octylphenoxy polyethoxyethanol은 Aldrich로부터 구입하여 사용하였고, 임계미셀농도(cmc)는 표면장력측정법을 이용하여 얻었다. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Sodium pyrazinecarboxylate는 기존의 알려진 방법대로 합성하였다 [6]. 전도도는 Crison Micro CM2201 전도계를 사용하였고, 반응속도는 Uicam UV-2 분광광도계를 이용하였다. 반응속도는 분광학적으로 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 이온의 감소($\lambda_{\text{max}} = 359\text{nm}$) 또는 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-CNPy})^{-3}$ ($\lambda_{\text{max}} = 477\text{nm}$)와 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-PzCO}_2)^{-4}$ ($\lambda_{\text{max}} = 472\text{nm}$)의 증가로부터 조사할 수 있었다. 두 방법을 이용하였을 때 얻은 반응속도상수 값은 모두 같은 결과를 나타내었다.

여러 반응매질에서 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 의 금속-리간드 전하이동에 의한 최대흡수 파장을 따라 반응속도를 조사하였는데 물, 전해질 수용액, SDS, Triton X-100 미셀 용액은 모두 359nm에서 최대 흡수를 나타내는 반면, CTAB, TTAB, CTAC와 같은 양이온 계면활성제에서는 MLCT 밴드가 장파장쪽으로 이동하였다. 이와 같은 양이온 미셀 수용액에서 Co(II) 이온의 스펙트라는 조금 긴 404nm 부근에서 측정하였다. 반응물의 농도는 $[\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[4\text{-Bupy}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[4\text{-CNPy}] = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{PzCO}_2^-] = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 로 하였고 여분의 tert-Butylpyridine 리간드는 반응매질에 계속 존재하도록 하였다. Pyrazinecarboxylate가 치환 리간드일 때 NaOH의 농도를 $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 로 유지하였는데 이것은 치환하는 리간드의 형태가 처음과 같은 형태를 유지하는데 필요하기 때문이다. 일차 반응속도 상수, k는 $\ln(A_t - A_\infty)$ 와 시간의 그래프에서 기울기로부터 구할 수 있었다. 여기서 A_t 와 A_∞ 는 시간 t와 반응 종점에서 각각의 흡광도를 나타내며 그래프는 대체적으로 직선을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 와 4-CNPy, PzCO_2^- 의 반응에서 치환 리간드의 농도 변화에 따라 반응속도상수가 어떻게 변하는지를 보여주고 있다. 그리고 Table 1은 몇 가지 전해질 수용액에서 $[\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}]$ 와 $[4\text{-CNPy}]$, $[\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}]$ 와 $[\text{PzCO}_2^-]$ 의 반응속도 상수 값을 나타내고 있다. Fig. 2와 Fig. 3은 CTAB, TTAB, CTAC 미셀 수용액에서 두 리간드 치환반응에 대해 계면활성제 농도에 따라 반응속도상수가 어떻게 변하는지 보여주고 있다. Table 2에는 SDS와 Triton X-100 미셀 수용액에서의 반응속도 값들이 요약되어 있다. Fig. 1을 보면 높은 농도의 $[4\text{-CNPy}]$ 와 $[\text{PzCO}_2^-]$ 에서 관찰되는 반응속도상수 값은 치환 리간드의 농도와 무관함을 알 수 있다. 이것은 두 반응이 해리 메카니즘을 통하여 일어나기 때문이라고 할 수 있는데 이것은 유사한 pentacyanocobalt의 치환반응에서 나타나는 메카니즘과 유사하다고 볼 수 있다 [7-9]. 따라

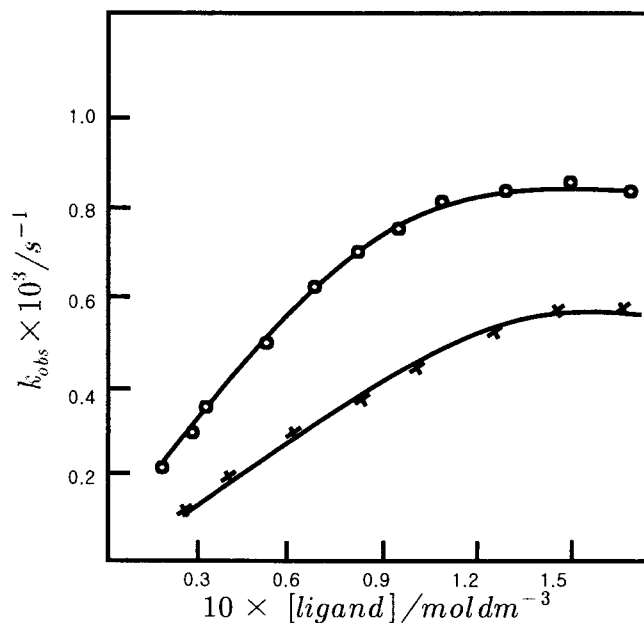


Fig. 1. Plot of the observed rate constant versus entering ligand concentration for the two ligand substitution reactions $Co(CN)_5(4-bupy)^{-3} + 4-CNPY$ (o), $Co(CN)_5(4-bupy)^{-3} + PzCO_2^{-}$ (x).

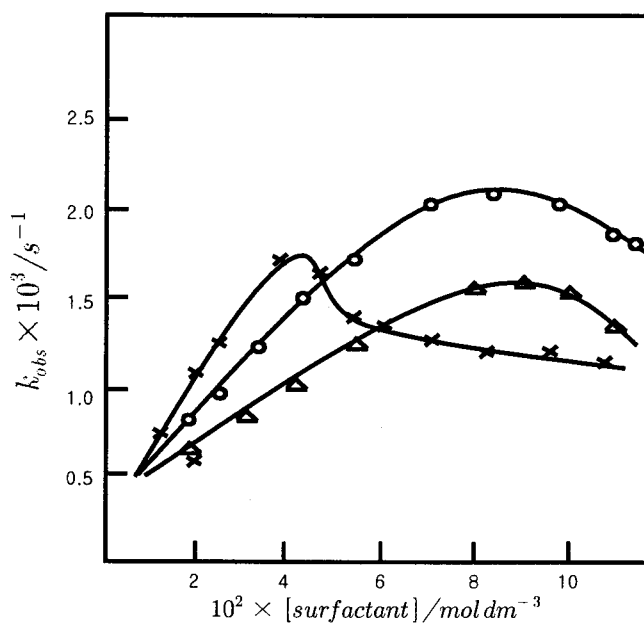


Fig. 2. Plot of the observed rate constant for the $Co(CN)_5(4-bupy)^{-3} + 4-CNPY$ versus surfactant concentration CATB (o), CATC(Δ), TTAB(x).

Table 1. First Order Rate Constants versus for the Reactions $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + 4\text{-CNPy}$ (●), $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{PzCO}_2^-$ (▼) in Several Aqueous Electrolyte Solutions

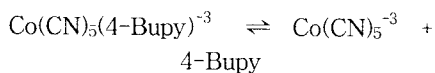
NaCl / M	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ●	10.6	10.0	8.2	6.8	5.3	4.5
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ▼	8.2	8.0	7.3	5.8	4.2	3.1
NaNO_3 / M	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ●	10.2	9.3	7.6	5.7	4.8	4.3
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ▼	7.9	7.6	6.8	5.1	3.8	2.9
CaCl_2 / M	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ●	10.4	9.5	7.9	6.7	5.2	4.7
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ▼	7.8	7.1	6.9	5.2	4.7	3.5
Na_2SO_4 / M	0.2	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ●	10.9	0.8	8.5	7.8	6.5	5.3
$K_s \times 10^4 / \text{s}^{-1}$ ▼	7.6	7.1	6.7	5.1	4.5	3.7

Table 2. Kinetic Data for the Ligand Substitutions $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + 4\text{-CNPy}$, $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{PzCO}_2^-$ in Aqueous Cationic Micellar Solutions at High Surfactant Concentrations

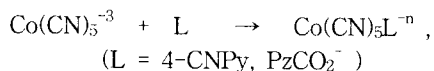
$\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + 4\text{-CNPy}$					
[CTAB] / M $\times 10^3$	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	14.2	13.9	13.6	13.4	13.5
[CTAC] / M $\times 10^3$	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	14.9	15.0	14.9	15.0	14.9
[TTAB] / M $\times 10^3$	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	14.5	13.9	13.4	13.5	13.5
$\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{PzCO}_2^-$					
[CTAB] / M $\times 10^3$	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	11.4	11.2	11.1	11.2	11.2
[CTAC] / M $\times 10^3$	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	12.3	12.2	12.2	12.2	12.3
[TTAB] / M $\times 10^3$	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	11.9	11.7	11.8	11.8	11.7

서 메카니즘으로 아래와 같은 과정을 쓸 수 있을 것이다.

다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} [4\text{-Bupy}] + k_2 [\text{L}]}$$



정류상태의 가정을 이용하면 반응 속도상수는

여기서 파랑의 4-Bupy 에서도 리간드 농도가 충분히 크게 되면 $k_{-1} [4\text{-Bupy}]$ 값은 $k_2 [\text{L}]$ 에 비해 아주 작아서 무시해도 될 것이다. 그러므로 관찰되는 반응속도 상수 값은 일차 속도

Table 3. Kinetic Data for the Ligand Substitutions $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + 4\text{-CNPY}$, $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{PzCO}_2^-$ in Aqueous Anionic and Nonionic Micellar Solutions

$\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + 4\text{-CNPY}$					
[SDS] /M	0.008	0.010	0.015	0.030	0.100
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	11.2	11.3	11.2	11.2	11.3
[TritonX-100] /M X 10^4	2.0	5.0	10.0	50.0	100
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	11.2	11.1	11.2	11.1	11.1
$\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{pZCO}_2^-$					
[SDS] /M	0.008	0.010	0.015	0.030	0.100
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	8.5	8.6	8.4	8.5	8.5
[TritonX-100] /M X 10^4	2.0	5.0	10.0	50.0	0.010
$k/\text{s}^{-1} \times 10^4$	8.6	8.5	8.5	8.6	8.6

상수 값을 갖게 된다.

Table 1에 있는 여러 반응 속도상수 값들은 치환하는 리간드의 농도를 충분히 크게 하였는데 이것은 측정 속도상수 값이 4-CNPY와 PzCO_2^- 의 농도와 무관하도록 만들기 위해서였다. 두 치환 반응을 보면 전해질 농도가 증가할수록 반응속도는 점차 감소하는 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응 매질에 있는 염의 성질에 영향을 받기 때문이다. 이와 같은 크지 않지만 반응속도에 대한 염의 효과를 이해하기 위해서는 초기상태와 전이상태의 구조가 매우 유사하다는 사실을 고려해야한다. 반응은 해리과정의 활성화 상태에서 일어나는데, 이때 금속과 리간드의 거리는 길어지게 된다 [10-12].

치환반응에 대한 Gibbs 활성화 에너지는 다음과 같이 두 부분으로 나뉘어 진다.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{\text{int}} + \Delta G^\ddagger_{\text{cav}}$$

활성화 자유에너지는 속도상수와 다음과 같이 관계된다 [10].

$$-\ln k = (\Delta G^\ddagger/\text{RT}) + (\Delta D^\ddagger \sigma / \text{RT}),$$

여기서 ΔD^\ddagger 는 전이상태 1몰당 형성되는 표면, σ 는 반응용액의 표면장력을 말한다.

이 식에서 활성화 착물은 구형으로, 활성화 과정에서 생성되는 cavity는 모든 반응 매질에서 같다고 가정한다.

k_s , k_w , σ_s , σ_w 를 각각 수용액(w)과 염용액

(s)에서 반응속도상수와 표면장력이라고 하면 식에서 보는바와 같이 $\ln(k_s - k_w)$ 는 $(\sigma_s - \sigma_w)$ 에 선형으로 의존하게 될 것이다.

$$\ln(k_s - k_w) = -\Delta D^\ddagger (\sigma_s - \sigma_w) / \text{RT}$$

Fig. 5a, 5b에서 보는 바와 같이 두 리간드 치환반응에 대해 여러 염 용액에서 직선상에 나타나고 있다. $\ln(k_s - k_w) \sim (\sigma_s - \sigma_w)$ 그래프의 기울기로부터 활성화표면(ΔD^\ddagger)과 활성화 부피(V^\ddagger)를 구할 수 있다. 그래프로부터

$$\begin{aligned} \Delta D^\ddagger &= NA4\pi R^2 = -\text{BRT}, \\ \Delta V^\ddagger &= 4\pi R^3 NA/3 \end{aligned}$$

Fig. 5a, 5b에서 $17.6, 16.8 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 을 각각 얻을 수 있다.

Pentacyanocobalt(II) 착물의 두 리간드 치환 반응에서 활성화 부피 값이 비슷하다는 것을 확인할 수 있다. 반응속도와 관련된 값들은 $k_{\text{obs}} = k_1$ (1차반응)을 확실히 하기 위하여 치환하는 리간드의 농도를 충분히 높게 하였다. 앞의 표나 그림이 있는 데이터들은 여러 수용성 미셀 용액에서 반응속도 관련 값들을 보여주고 있는데, 비이온성 미셀 용액이나, 음이온성 미셀 용액에서는 계면활성제 농도의 변화가 관찰되는 속도상수에 별로 영향을 미치지 않는다는 사실을 알 수 있다.

$\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 가 친수성이고, 음이온이라는 사실을 고려할 때 $\text{Co}(\text{II})$ 착물은 미셀의 바깥쪽에 위치하고 있고, 여기서 반응이 일어난

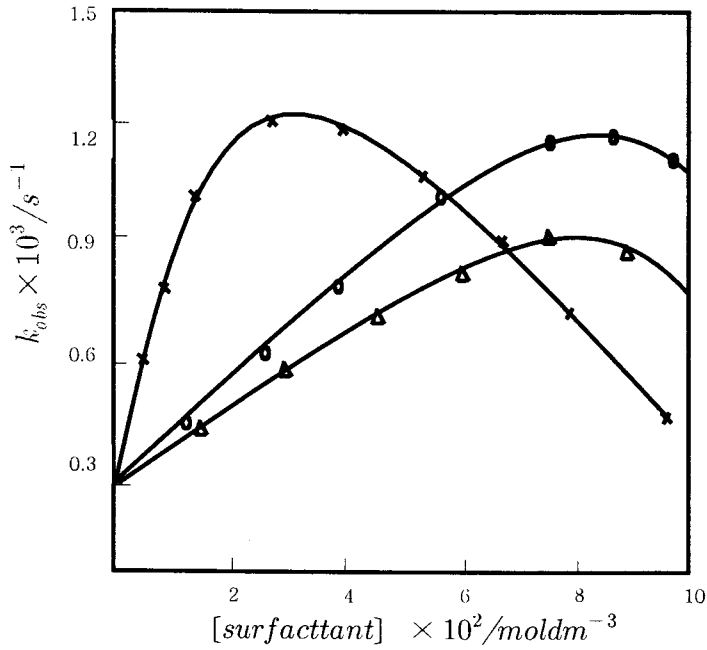


Fig. 3. Plot of the observed rate constant for the reaction $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{PzCO}_2$ versus surfactant concentration. CATB (○), CATC(△), TTAB(X).

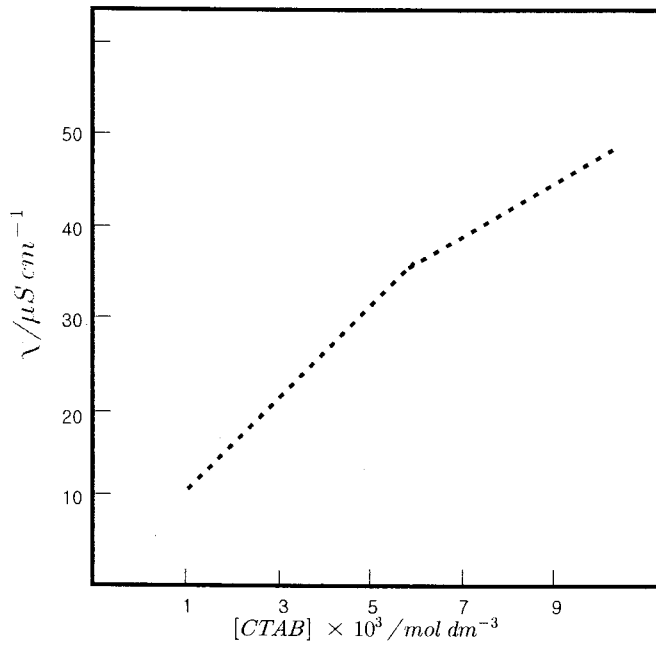


Fig. 4. Plot of the conductivity of CATB aqueous solutions in the presence of some species versus surfactant concentration.

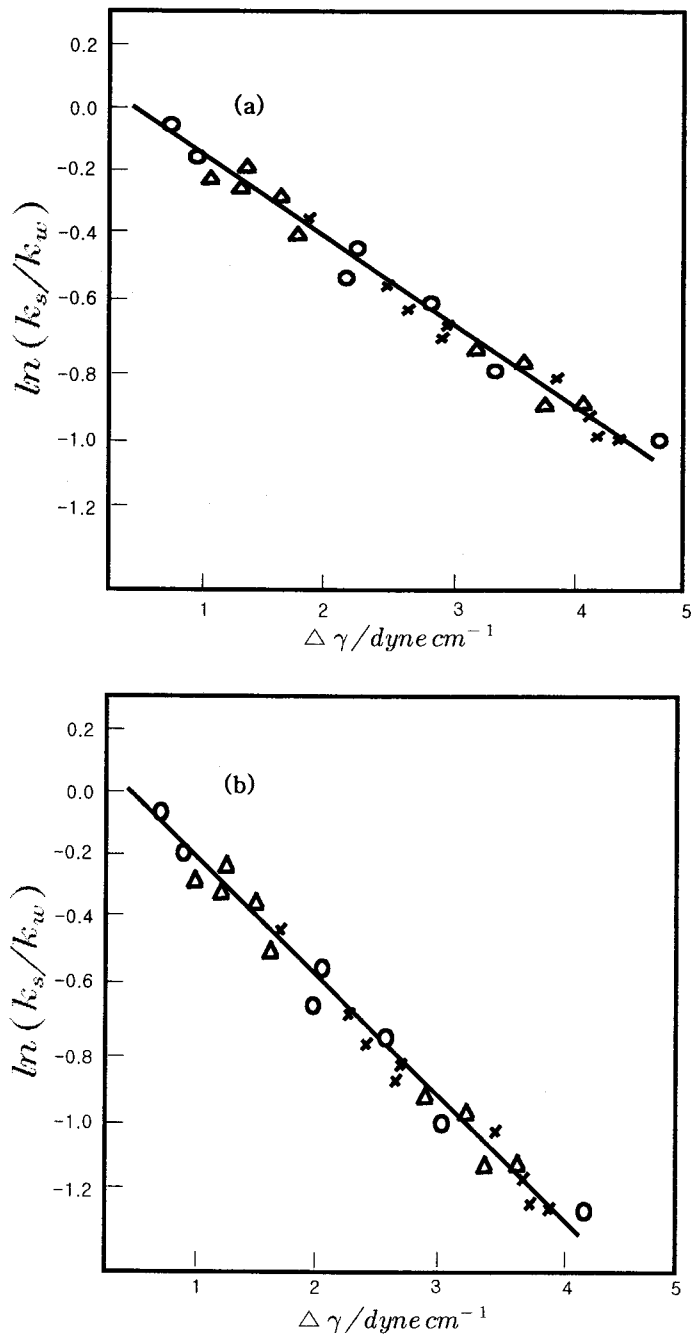


Fig. 5. Plot of $\ln(k_s/k_w)$ versus $\Delta\gamma/\text{dyne cm}^{-1}$.

(a) $\text{Co(CN)}_5(4\text{-bupy})^{-3} + 4\text{-CNPy}$, (b) $\text{Co(CN)}_5(4\text{-bupy})^{-3} + \text{PzCO}_2^-$
 ; NaCl(o), $\text{NaNO}_3(\Delta)$, $\text{CaCl}_2(\times)$.

다고 예상할 수 있다. 비이온성 미셀 용액에서 계면활성제 농도가 변해도 물쪽 계면의 특성에 아무런 영향을 끼치지 못한다. 따라서 이 수용성 계면에서 반응이 일어나게 되면 계면활성제 농도 변화는 치환반응에 크게 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다. 음이온 미셀 용액의 경우, 계면활성제 농도가 증가하게 되면 수용성 계면 부근에서 이온 농도가 약간 커지게 될 것이다. 그러나 앞에서 관찰하였 듯이 약간의 증가가 실질적으로 반응속도에는 크게 영향을 미치지 못하였다.

CTAB, TTAB, CTAC와 같은 양이온성 미셀 용액에서는 양이온 계면활성제 농도가 증가할 때 초기에 반응 속도상수가 조금 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 2, Fig. 3). 그러나 최대치에 도달하고 나서 반응속도 상수는 계면활성제 농도 증가에 따라 점차 감소하다가, 계면활성제 농도 변화와 무관하게 되는 거의 직선 형태를 이루게 된다. 앞에서 언급한 세 개의 양이온 계면활성제에서 반응속도 상수가 최대를 이루는 계면활성제 농도는 각각의 cmc 값과 거의 일치하였다. 계면활성제 농도 변화가 반응물의 분포에 미치는 영향을 고려하면 반응속도에 미치는 미셀 효과를 이해할 수 있을 것이다. $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 착물과 4-CNPy, PzCO_2 와의 반응은 반응 조건에서 속도론적으로 1차반응이고 속도에 대한 미셀효과는 매질에 의한 미셀 효과 때문이라고 할 수 있다. 이는 치환하는 리간드가 전하를 띠는 아니면 음이온을 갖든 두 반응에서 모두 같다. 이것은 양이온성 미셀 용액에서 두 반응이 해리과정을 거치고 따라서 활성화 과정은 pentacyanocobalt(II) 착물의 변화와 관계되며 이것은 두 반응에서 모두 같고, 들어가는 리간드가 성질과는 거의 무관하다는 사실을 생각하면 이해할 수 있다. Pentacyanocobalt(II) 착물이 음전하를 띄고, 친수성이라는 사실을 고려하면 이 분자들은 양이온 미셀을 에워싸고 있는 층에 잘 배열할 것으로 생각된다.

계면활성제의 cmc농도 이하에서 반응속도의 초기 증가는 예비 속도효과라고 볼 수 있다. 4-Butylpyridine 리간드가 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 내부 배위 셀로부터 해리 되는 것은 이 착물이 양이온 계면활성제와 예비 미셀 회합체를 형성하게 될 때 유리해될 것이다. 세 개의 양이온 계면활성제의 농도가 cmc 보다 낮을 때, 이 예

비 미셀효과는 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 이온의 띠틈 최대 값이 장파장쪽으로(404nm) 이동한 사실과 잘 부합한다. 일단 cmc 농도에 도달 하고나면 $\text{Co}(\text{CN})_5(4\text{-bupy})^{-3}$ 분자는 미셀과 합쳐지고 반응 속도상수는 이 과정을 따라 조금씩 감소할 것이다. 그 다음부터는 계면활성제 농도가 변해도 두 치환반응 모두 속도상수에 아무런 영향을 주지 않기 때문에 계면활성제 농도를 높여도 미셀의 특성에 아무런 변화를 주지 않는다. 그러므로 pentacyanocobalt(II) 분자가 미셀과 합쳐지는 것을 고려하면 앞의 결과는 쉽게 이해될 수 있다. 따라서 직선상에서 속도상수가 조금 차이가 나는 것은 미셀 매질효과 때문으로 볼 수 있다. 이와 관련하여 두 가지 요인이 작용한다고 생각할 수 있는데, 하나는 미셀 층에서 이온의 농도가 높아(3~5 mol dm⁻³) 이것이 반응속도의 감소를 가져온다는 사실이고 [13-15], 다른 하나는 미셀을 둘러싸고 있는 층의 극성이 물의 극성과 다르기 [16] 때문이라는 사실이다.

몇 가지 혼합 용액에서의 pentacyanocobalt(II) 착물에 대한 리간드 치환반응을 보면 유기 용매의 농도와 성질이 반응속도에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다 [17,18]. 그러나 유기 용매가 포함된 용액에서 얻어진 결과를 미셀을 갖는 계에 적용하는 것은 무리다. 염 효과에 의해 반응속도가 감소하는 것이 예상되고, 순수한 물과 비교했을 때 양이온 미셀 계에서 약간 반응속도가 증가한다는 사실이 확인되었으므로 계면층에서의 서로 다른 극성과 구조적 특성이 두 치환반응의 속도를 증가하는데 기여했다고 생각할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Pentacyanocobalt와 4-Cyanopyridine, Pyrazinecarboxylate의 리간드 치환반응에 대해 몇 가지 수용성 염용액과 미셀 용액에서 조사하였다. 여기서 얻어진 치환반응에 대한 반응속도를 보면 반응속도에서의 큰 미셀 효과는 주로 미셀의 작은 부피속에서 하나 또는 두 반응물 모두의 농도 변화 때문에 생긴다고 믿어진다. 수용액에서 반응속도 관련 값들을 보면 이 두 반응은 해리 메커니즘에 따른다는 것을 보여주었고, 전해질 수용액에서

염 농도에 대한 1차 속도상수의 의존성은 치환 반응의 활성화 부피에 대한 예측을 가능하게 하였다. 음이온성(SDS)과 비이온성(Triton X-100) 계면활성제 수용액에서는 미셀에 의한 반응속도 변화가 관찰되지 않았다. 양이온 계면활성제(CATB, CATC, TTAB) 용액의 경우 약간의 미셀 효과가 있음을 알 수 있었다. 이것은 순수 물과 비교하여 반응이 일어나는 미셀 혼합체 표면의 서로 다른 구조, 극성, 그리고 이온농도 등과 관련있다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Rodriguez, M. Graciani, and M. Moya, The surface tensions for the salt solutions and aqueous solutions, *Langmuir*, **12**, 4090 (1996).
2. S. Tascioglu, *Tetrahedron*, **52**, 11113 (1996).
3. S. Nakamura, M. Senoh, and N. Iwasa, Single quantum well structure blue and violet emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1868 (1995).
4. C. A. Bunton and G. Savelli, A Medium effect from a combination of cage, preorientation, polarity, and charge effects, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22**, 213 (1986).
5. L. S. Pomstead and C. A. Bunton, Theoretical treatment involving approximation and assumptions of the influence of other factors in micellar pseudophase, *J. Mol. Fluid*, **72**, 231 (1997).
6. G. Brauer, Handbook of preparative inorganic chemistry 2nd ed., p1511, Academic press, NY (1975).
7. H. E. Toma and J. M. Malin, A Medium effect that influences the reactivity of bimolecular reactions, *Inorg. Chem.*, **12**, 2080 (1973).
8. E. A. Ghariv, M. J. Blandarma, and J. Bugess, Salt effects on ligand substitution reactions, *Trans. Met. Chem.*, **12**, 3071 (1989).
9. A. Alousy, S. Alsheri, and M. Graciani, The influence of the surface tension of the reaction medium, *Trans. Met. Chem.*, **18**, 179 (1993).
10. G. Fernandez and M. Moya, The surfactant concentration on the distribution of the reagents, *Langmuir*, **15**, 4441 (1999).
11. N. J. Buurma, A. M. Herranz, and J. B. Engbert, Solution effects for some ligand substitution reactions, *J. Chem. Soc. Perkin 2* 113 (1999).
12. A. B. Samui, A. S. Pantankar, and P. C. Deb, Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention, *E. Sci.*, **47**, 1 (2003).
13. D. C. Jung, Skin penetration characteristics by oil ointment bases of clofibrate, *J. Kor. Oil. Chemist Soc.*, **24**, 117 (2007).
14. J. Kido and Y. Okamoto, Organolantanide metal complexes for substitution reactions, *Chem. Rev.*, **102**, 2357 (2002).
15. B. K. Ku and S. W. Jung, Effects of curing conditions on the chemical compositions of positive plate, *J. Kor. Oil Chemist Soc.*, **23**, 347 (2006).
16. F. S. Liang, Y. X. Cheng, and G. P. Su, White luminescence based on a new born complex, *Synth. Met.*, **137**, 1109 (2003).
17. S. Kappaun, S. Elder, and K. Mereiter, Wpiled prepared from main chain Fluorine-iridium complex, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4389 (2006).
18. S. Tokito, T. Iijima, and T. Tsuzki, High efficiency phosphorescent organic emitting devices with blue and red emitting layers, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2459 (2003).