

## Diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN)의 탈인산화반응에 미치는 Alkylbenzimidazole의 친핵적 및 Cetylpyridinium chloride(CPyCl) 미셀 촉매효과

김정배\* · 김학윤

계명대학교 환경대학 지구환경학과  
(2010년 1월 11일 접수; 2010년 2월 24일 수정; 2010년 3월 31일 채택)

### Nucleophilic Effect of Alkylbenzimidazole and Micellar Effect of Cetylpyridinium chloride(CPyCl) on Dephosphorylation of Diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN)

Jeung-Bea Kim\*, Hak-Yoon Kim

*Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea*  
(Manuscript received 11 January, 2010; revised 24 February, 2010; accepted 31 March, 2010)

#### Abstract

This study is mainly focused on micellar effect of cetylpyridinium chloride(CPyCl) solution including alkylbenzimidazole(R-BI) on dephosphorylation of diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN) in carbonate buffer(pH 10.7). The reactions of DPNPIN with R-BI<sup>⊖</sup> are strongly catalyzed by the micelles of CPyCl. Dephosphorylation of DPNPIN is accelerated by BI<sup>⊖</sup> ion in 10<sup>-2</sup> M carbonate buffer(pH 10.7) of 4×10<sup>-3</sup> M CPyCl solution up to 100 times as compared with the reaction in carbonate buffer by no BI solution of 4×10<sup>-3</sup> M CPyCl. The value of pseudo first order rate constant( $k_{BI}^m$ ) of the reaction in CPyCl solution reached a maximum rate constant increasing micelle concentration. Such rate maxima are typical of micellar catalyzed bimolecular reactions. The reaction mediated by R-BI<sup>⊖</sup> in micellar solutions are obviously slower than those by BI<sup>⊖</sup>, and the reaction rate were decreased with increase of lengths of alkyl groups. It seems due to steric effect of alkyl groups of R-BI<sup>⊖</sup> in Stern layer of micellar solution. The surfactant reagent, cetylpyridinium chloride(CPyCl), strongly catalyzes the reaction of diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN) with alkylbenzimidazole (R-BI) and its anion(R-BI<sup>⊖</sup>) in carbonate buffer(pH 10.7). For example, 4×10<sup>-3</sup> M CPyCl in 1×10<sup>-4</sup> M BI solution increase the rate constant ( $k_{\psi}=1.0\times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) of the dephosphorylation by a factor *ca.*14, when compared with reaction ( $k_{\psi}=7.3\times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ) in 1×10<sup>-4</sup> M BI solution(without CPyCl). And no CPyCl solution, in 1×10<sup>-4</sup> M BI solution increase the rate constant ( $k_{\psi}=7.3\times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ) of the dephosphorylation by a factor *ca.*36, when compared with reaction ( $k_{\psi}=2.0\times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ) in water solution(without BI). This predicts that the reactivities of R-BI<sup>⊖</sup> in the micellar pseudophase are much smaller than that of BI<sup>⊖</sup>. Due to the hydrophobicity and steric effect of alkyl group substituents, these groups would penetrate into the core of the micelle for stabilization by van der Waals interaction with long alkyl groups of CPyCl.

**Key Words :** CPyCl, Micellar effect, Alkylbenzimidazole, Dephosphorylation

\*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

## 1. 서론

지난 40 여년 동안 수용액상 미셀계(aqueous micellar system) 속에서의 여러 반응들에 대한 연구가 활발히 추진되어 왔다(Fendler와 Fendler, 1975; Cook과 Rahhal, 1986; Dekeijer 등, 1988). 그 중에서 계면에서 일어나는 반응 특히 서로 잘 섞이지 않는 두 화합물 사이의 반응에서 미셀(micelle)을 비롯한 여러 가지 계면활성제(surfactants)에 의한 촉매작용 혹은 억제반응에 의한 연구는 유기화학, 생화학, 환경화학, 제약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다. 미셀은 1913년 McBain에 의해 처음 제안된 이래(McBain, 1913), 1930 년대에 Hartley가 이에 대한 물리적 성질을 논의한 바 있고(Hartly, 1936), 그 후 여러 가지의 미셀을 화학반응에 적용하기 시작했다. 특히 유기 에스테르(ester)의 가수분해반응(hydrolysis)이나 포스페이트(phosphate)의 탈인산화반응(dephosphorylation)은 효소 반응과 관련하여 많은 흥미를 끌고 있다(Cook 등, 1973; Bourne 등, 1988; Bunton 등, 1981b). 한편, 이미다졸(imidazole)과 그 유도체들은 탈아실화반응(deacylation)이나 탈인산화반응에 매우 효과적인 시약이며, 이들의 반응은 미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)에 의해 반응이 촉진된다. 이 두가지 반응의 경우, 미해리된 이미다졸 부분(nonionic imidazole moiety)은 일반염기(general base)로 작용하며 해리된 이미다졸 음이온(anion)은 친핵체(nucleophile)로 작용한다는 보고가 있다(Bunton 등, 1981a; Bunton 등, 1979).

음이온성 친핵체들과 유기 포스페이트 및 포스피네이트의 반응은 미셀(micelle), microemulsion droplet 등의 여러 콜로이드 회합체(colloidal assembly)에 의

해 촉진된다(Bunton 등, 1983; Bunton 등, 1989a, 1989b). 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(Bunton과 Moffatt, 1985; Bunton과 Cuenca, 1987; Quina과 Chimovich, 1979). 이것을 근거로 하여 양이온(cationic ion)이나 양쪽 이온성(zwitter ionic) 미셀들이 수용액에서의 반응을 촉진시키는 이유는 미셀이 반응물의 반응성을 증가시키는 것이 아니고, 미셀 내에 있는 Stern 층의 좁은 영역에 반응하고자 하는 시약들의 농도를 증가시키기 때문이라는 증거를 제시하고 있다(Bunton, 1997).

본 연구의 목적은 기질로 diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN)를 합성하고 alkylbenzimidazole (R-BI)의 촉매효과와 carbonate buffer 수용액에서(pH 10.7), 환경적으로 문제가 되는 유기인산물질에 대한 탈인산화반응에 대한 cetylpyridinium chloride(CPyCl)의 미셀효과를 반응속도론적으로 다루고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 시약은 Aldrich제, Merk제 및 Wako제의 특급시약이며, 증류수는 1차 증류한 물을 Milli Q Reagent Water System 증류장치를 통과시킨 후, 다시 증류시켜 탈탄산된 것을 사용하였으며, 녹는 점 측정기는 Gallenkamp Model 611, UV는 Beckman Model DU-8B Spectrophotometer, IR은 Shimadzu사의 Model-1430 그리고 NMR은 Bruker사의 300MHz WP 300 System을 사용하였다.

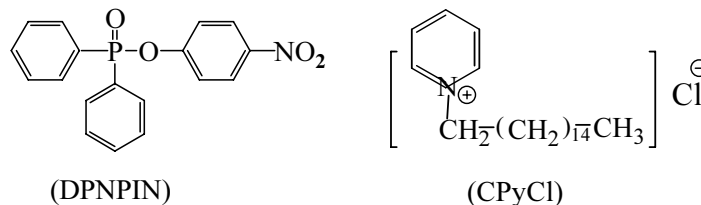


Fig. 1. Structure of the diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN) on substrate and cetylpyridinium chloride(CPyCl) on surfactant.

Alkylbenzimidazole의 합성은 Blatt의 방법에 따랐다(Blatt, 1943). 즉 o-phenyldiamine과 해당 유기산을 혼합하여 90 ~ 180 °C로 가열하여 합성했고, 이것을 acetonitrile, ethanol로 재결정하여 녹는점(m.p.)을 측정하고 IR 및 NMR로써 구조를 확인하였다.

기질(substrate)인 diphenyl-4-nitrophenyl phosphinate (DPNPIN)는 다음과 같이 합성하여 사용하였다. Ethylene chloride(200 ml)에 녹인 0.1 ml의 dilphenyl phosphinyl chloride(Sigma Co.)에 0.99 mole의 p-nitrophenol 과 0.098 mole의 pyridine 혼합용액을 가하여 상온에서 10 시간 동안 교반하여 준다. 분액깔대기에 옮겨 100 ml의 찬 증류수로 2 번 씻고 알콜성 NaHCO<sub>3</sub> 로 씻은 다음 유기층을 무수 MgSO<sub>4</sub>로 건조한다. MgSO<sub>4</sub>를 걸러낸 뒤 시럽(syrup)형태가 될 때까지 용매를 증류해서 제거한다. 이것을 ether에 녹이고 용액이 흐려질 때까지 cyclohexane을 가하여 낮은 온도(0~5 °C)에서 10 시간 정도 방치하면 결정이 석출된다. Ether와 cyclohexane 혼합용액에서 재결정하여 건조하고 IR 및 NMR로 확인하였다.

IR  $\nu_{\text{KBr(max)}}$  cm<sup>-1</sup> : 3,056(Ar-H), 1,575 and 1,340 (N=O), 1,284(P=O), 996(P-O-C), 872(P-O)  
 NMR  $\delta_{\text{DMSO}}$  ppm : 6.8~6.9(5H, Ar-H), 7.1~7.2(5H, Ar-H), 7.6~8.5(4H, -O-Ar-NO<sub>2</sub>)

2.2. Alkylbenzimidazole의 해리상수(K<sub>a</sub>)값과 CPyCl과의 결합상수(K<sub>s</sub>)의 측정

Alkylbenzimidazole(R-BI)은 pH 8.5 이하에서는 이온화되지 않는 상태로 존재한다. 그러나 pH를 염기성 (pH 10.7)으로 조절하면 R-BI는 이온화 하여 alkylbenzimidazolide ion(R-BI<sup>⊖</sup>)로 변하는데 Fig. 2 와 같이 나타낼 수 있다. 해리된 R-BI<sup>⊖</sup>는 해리되지 않은 R-BI에 비해 수용액 속에서 아주 좋은 친핵체로 작용할 수 있다. 이때 해리상수(K<sub>a</sub>)는 식 (1)로 나타낼 수 있다. 이 식에서 산과 염기를 농도항으로 표시한 Henderson-Hasselbalch 식으로 나타내면 식 (2)가 된다(Perrin and Dempsey, 1974).

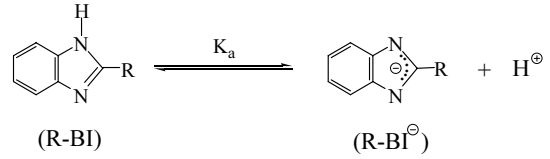


Fig. 2. Deprotonation of alkylbenzimidazole in carbonate buffer(pH 10.7).

$$K_a = \frac{[R-BI^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[R-BI]} \quad (1)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[R-BI^{\ominus}]}{[R-BI]} \quad (2)$$

흡광도는 농도에 직접 비례하므로 흡수곡선으로부터 R-BI<sup>⊖</sup>와 R-BI의 농도를 식 (3) 과 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$[R-BI^{\ominus}] = A_{\text{abs}} - A_{\text{min}} \quad (3)$$

$$[R-BI] = A_{\text{max}} - A_{\text{abs}} \quad (4)$$

이때 A<sub>min</sub>는 이론적으로 전혀 해리하지 않았을 때의 흡광도이며, A<sub>max</sub>는 완전 해리된 R-BI<sup>⊖</sup>의 흡광도이다. 이것들을 식(2)에 대입하면 식 (5)가 얻어진다.

$$pK_a = pH - \log \frac{(A_{\text{obs}} - A_{\text{min}})}{(A_{\text{max}} - A_{\text{obs}})} \quad (5)$$

예를 들면, 각 용액에서, A<sub>min</sub>은 pH 8.35의 Tris-buffer-용액에서의 흡광도이며, A<sub>obs</sub>는 pH 11에서의 흡광도이며, 그리고 A<sub>max</sub>는 2 M NaOH 용액에서의 흡광도이다. 파장 284 nm에서 각 흡광도의 상대적 수치를 읽어 식 (5)에 대입하면 alkylbenzimidazole의 K<sub>a</sub> 값을 구할 수 있다.

그리고 친핵체인 alkylbenzimidazole의 수용액 및 CPyCl 미셀과 결합상수(binding constant, K<sub>s</sub>)값을 측정하였다. 이들 결합 상수는 친핵체와 계면활성제 사이의 결합력을 알려주는 좋은 지표가 된다. 약산의 짝염기들에 대한 미셀과의 결합상수를 측정하는 일반적인 방법은 이미 잘 알려져 있다(Fendler, 1966). 미셀

과 기질(substrate)의 결합상수( $K_s$ )는 미셀 용액속에서의 반응속도에 영향을 준다. 결합상수는 일반적으로 다음 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$K_s = \frac{[S_m]}{[D_n][S_w]} \quad (6)$$

여기서  $S_m$ 과  $S_w$ 는 미셀 및 수용액(pseudophase) 속에서의 용액의 전체부피(total volume) 향으로 표시된 용질의 농도이다. 그리고  $D_n$ 은 미셀화된 계면활성제(CPyCl)의 농도로서 전체 계면활성제의 농도에서 cmc(critical micellar concentration)를 뺀 값이다. 식 (6)으로부터 유도된 식에 의하여 alkylbenzimidazole과 계면활성제인 CPyCl과의 결합상수( $K_s$ )를 구할 수 있다.

본 실험에서는 R-BI의 농도를  $3 \times 10^{-5}$  M로 일정하게 유지하고 CPyCl의 농도를 변화시키면서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도로부터 결합상수( $K_s$ )를 구하였다.

### 2.3. CPyCl 용액속에서 alkylbenzimidazole에 의해 추진되는 DPNPIN의 탈인산화반응의(dephosphorylation) 속도상수( $k_p$ ) 결정

미셀 수용액 속에서 DPNPIN이 분해되어 형성되는 p-nitrophenoxide ion은 400nm에서 최대흡수가 일어나므로 이 파장에서 반응속도를 측정하였다. 전체 반응에 대한 1차속도상수( $k_p$ )의 단위는  $\text{sec}^{-1}$ 이다. 반응은 carbonate buffer(pH 10.7) 용액속에서 행하였으며, 미셀 구조의 불안정성을 최소로 줄이기 위해 기질인 DPNPIN의 농도는  $4.0 \times 10^{-6}$  M로 하여 사용하였다. 그리고 alkylbenzimidazole은 미셀구조에 영향을 주지 않기 위하여 비교적 낮은 농도인  $2 \times 10^{-4}$  M을 사용하였다. 수용액에서 측정된 CPyCl의 임계미셀농도(cmc)는  $4 \times 10^{-3}$  M 이지만 반응용액에 존재하는 DPNPIN, R-BI, R-BI<sup>-</sup> 그리고 완충용액의 용질들은 CPyCl의 cmc를 감소시킬 것으로 예상된다.

측정된 속도상수( $k_p$ )에 영향을 미치는 인자는 3가지가 있다. 0.01 M carbonate buffer(pH 10.7)에 의한 OH<sup>-</sup> ion, 미 해리된 R-BI에 의한 영향, 그리고 해리된 R-BI<sup>-</sup> 등 3가지 친핵체의 영향에 의한 기여가 포함

된다. 따라서 DPNPIN의 탈인산화반응에서 위의 3가지가 친핵체로서 서로 독립적으로 작용한다고 가정하면 전체 반응에 대한 유사일차속도상수( $k_p$ )는 식 (7)로 표현된다.

$$k_p = k'_{BI^-} + k'_{OH^-} + k'_{BI} \quad (7)$$

여기서  $k'_{BI^-}$ ,  $k'_{OH^-}$  그리고  $k'_{BI}$ 는 각각 R-BI<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> 그리고 R-BI에 의한 각 반응의 일차속도상수를 나타낸다.

본 연구는 CPyCl 미셀 용액속에서 다음 세가지 반응조건하에서 이루어졌다. 즉 pH가 8.3인 Tris-buffer 용액에서는 BI가 아주 약한 산이기 때문에 전혀 해리되지 않는 경우, pH가 10.7인 carbonate buffer 용액에서 OH<sup>-</sup>와 일부 해리된 R-BI<sup>-</sup> 이온을 함유하는 경우 그리고 OH<sup>-</sup>만을 함유한 pH 10.7인 carbonate buffer 용액에서 실험을 실시하였다. 그러나 실제로 Tris buffer 용액(pH 8.3)에서의 미해리된 R-BI에 의한 일차속도상수,  $k'_{BI}$ ,는 아주 적으므로 식 (7)에서 제거할 수 있다. 반면에 CPyCl 미셀 용액속에서의 반응은 주로 R-BI<sup>-</sup>에 의해 추진되지만 그러나 OH<sup>-</sup>에 의한 기여도 무시할 수 없을 것이다. 그러므로 R-BI<sup>-</sup>에 의해 추진되는 유사일차속도(pseudophase first order rate constant,  $k'_{BI^-}$ )는  $k_p$ 에서 OH<sup>-</sup>에 의한 속도상수  $k'_{OH^-}$  값을 빼주어 보정하였다.

이렇게 하여 각각의 측정마다 시간에 따른 흡광도의 변화곡선을 얻고 이들의 시간에 따른 흡광도를 로그 값으로 도시하여 그 기울기에서 유사일차속도상수 값(pseudo first order rate constant,  $k_p$ )을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. CPyCl 미셀 수용액에서의 alkylbenzimidazole의 결합상수( $K_s$ ) 값과 $K_a$ 값

Alkylbenzimidazole(R-BI)의 녹는점과 CPyCl 미셀 수용액에서 측정된  $K_a$  값과 결합상수( $K_s$ ) 값을 Fig.3과 Table 1에 나타내었다. Fig. 3에서 보느냐와 같이 R-BI의 탄소수가 증가함에 따라  $K_s$  값이 일정한

비율로 증가하였는데 이것은 알킬기의 탄소수가 길어 질수록 미셀의 코어(core)속에 잘 잡혀서 결합상수 값이 증가하는 것으로 추정할 수 있다.

그리고 미셀과 기질(substrate)의 결합상수( $K_s$ )는 미셀용액 속에서의 반응속도에 영향을 준다. 본 연구에서 사용한 소수성이 큰 기질인 DPNPIN과 CPyCl과의 측정된 결합상수값( $K_s$ )은  $4,300 \text{ M}^{-1}$ 이다.

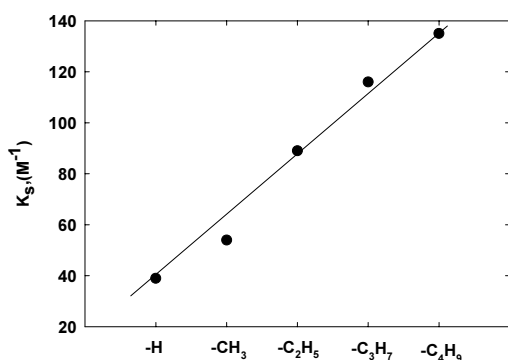


Fig. 3. The relationship between the numbers of carbon in alkyl group of 2-alkylbenzimidazoles and  $K_s$  with CPyCl.

### 3.2. CPyCl 미셀 유사층 내에서의 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도

Carbonate 완충용액(pH 10.7)의 수용액과 CPyCl 미셀용액속에서의 해리된 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도를  $K_a$  값으로부터 계산하여 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. Fig. 4

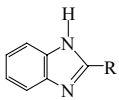
에서 보는바와 같이 alkylbenzimidazole(R-BI)의 탈수소화는 CPyCl의 농도가  $6 \times 10^{-2} \text{ M}$ 까지는 미셀용액의 농도가 증가할수록 증가하였다. 그러나 CPyCl의 농도가 더욱더 높아지면 탈수소화 되는 정도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그리고 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-BI 보다 H-BI의 탈수소화되는 농도가 5배 정도 큰 것을 알 수 있다.

또한 미셀 수용액의 미셀 유사층(pseudophase)에 존재하는 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도,  $[\text{R-BI}_m^{\ominus}]$ 는 다음 식 (8)로부터 계산에 의해 얻어졌다.

$$[\text{R-BI}_m^{\ominus}] = [\text{R-BI}_{\text{tot}}^{\ominus}] - [\text{R-BI}_w^{\ominus}] \quad (8)$$

여기서  $[\text{R-BI}_{\text{tot}}^{\ominus}]$ 는 carbonate 완충용액에서 미셀용액 속에 해리되어 있는 R-BI<sup>⊖</sup>의 전체 농도이고,  $[\text{R-BI}_w^{\ominus}]$ 는 같은 완충용액의 수용액 속에서의 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도이다. 미셀 유사층(micellar pseudophase) 내에서의 실제로 미셀 입자들이 차지하는 몰부피(molar volume)는 1 몰 농도의 CPyCl의 경우  $0.28 \text{ l / M}$  이므로(Santiago 등, 2004) 사용된  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  CPyCl 용액에서는  $8.4 \times 10^{-4} \text{ l / M}$  밖에 되지 않으므로 식 (8)이 근사적으로 성립한다고 가정하였다. 이렇게 하여 얻은 미셀 유사층 내에서의  $[\text{R-BI}_m^{\ominus}]$  값을 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서는 기질과 친핵체들의 농도표시는 미셀화된 CPyCl의 몰농도향으로 나타내었다.

Table 1. The  $K_s$  and  $K_a$  of 2-alkylbenzimidazole(R-BI)

	M.P.(°C)	$K_a$ (b)		
		in CPyCl	in water	in $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ CPyCl
R = -H <sup>a)</sup>	172	39.0	1.20	2.80
-CH <sub>3</sub>	177	54.6	0.52	1.32
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	174	89.4	0.51	1.24
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	157	116	0.37	1.15
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	155	135	0.32	0.94

a) alkylbenzimidazole :  $3 \times 10^{-5} \text{ M}$

b) Tris buffer(pH 8.35)

c) monitored wave lengths are 284 nm

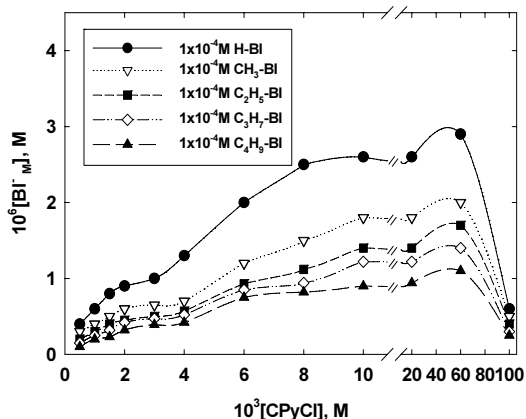


Fig. 4. CPyCl micellar effects upon the deprotonation of benzimidazole in carbonate buffer(pH 10.7).

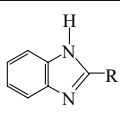
그리고 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, CPyCl 미셀 유사층 내에서의  $R-BI_m^-$ 의 농도는  $H-BI_m^-$ 의 농도에 비하여 현저히 감소하였다.  $H-BI_m^-$ 에 대한  $R-BI_m^-$ 의 농도비( $[R-BI_m^-]/[H-BI_m^-]$ )는  $CH_3-BI^-$ 의 경우 0.42로 급격히 떨어지며, 알킬기의 탄소수가 길어질수록 더욱 감소하여  $C_4H_9-BI^-$ 의 경우 0.28을 나타내었다. 결과적으로 친핵체의 탄소수가 증가하면

미셀유사층에서의 친핵체의 농도가 감소하는 경향을 보이고 있다.

### 3.3. CPyCl 미셀 용액내에서 $R-BI^-$ 에 의한 탈인산화반응의 유사일차속도상수( $k_p$ ), ( $sec^{-1}$ )

친핵체인  $R-BI^-$ 에 의해 추진되는 CPyCl 미셀농도에 따른 DPNPIN의 탈인산화반응에 대한 유사일차속도상수(pseudophase first order rate constant,  $k_p$ ) 값을 Fig. 5 및 Table 3에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 유사일차속도상수의 값은 CPyCl의 농도가 증가함에 따라 증가하여 최대의 값에 도달하고 다시 서서히 감소하였으며, 유사일차속도상수의 최대값은  $4 \times 10^{-3}$  M CPyCl 농도 부근에 나타났다. 이러한 최대속도가 나타나는 것은 미셀용액 속에서의 친핵체(nucleophile)와 소수성 기질(hydrophobic substrate)의 2분자 반응의 전형적인 모습이며, CPyCl의 농도 변화에 따라 유사일차속도상수( $k_p$ ,  $sec^{-1}$ )가 증가하다가 일정 농도에서 최대(maximum)가 되고 다시 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 다음 식 (9)와 같은 반응에서 식 (10)을 따르기 때문이다(Bunton과 Hong, 1982).

Table 2. The concentration of  $R-BI_{tot}^-$ ,  $R-BI_w^-$  and  $R-BI_m^-$  at optimum CPyCl micellar concentration<sup>a)</sup>

	$10^7 [R-BI^-]$			$\frac{[R-BI_m^-]_e}{[H-BI_m^-]}$
	$[R-BI_{tot}^-]^{b)}$	$[R-BI_w^-]^{c)}$	$[R-BI_m^-]^{d)}$	
R = -H	15.62	4.79	10.83	1.0
-CH <sub>3</sub>	7.11	2.55	4.56	0.42
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.09	2.08	4.01	0.37
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.20	1.59	3.61	0.33
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.18	1.17	3.01	0.28

a) optimum micellar concentration of  $4 \times 10^{-3}$  M CPyCl

b) the molar concentration( $[R-BI_{tot}^-]$ ) of  $R-BI^-$  in  $4 \times 10^{-3}$  M CPyCl solution(carbonate buffer, pH 10.7)

c) the molar concentration( $[R-BI_w^-]$ ) of  $R-BI^-$  in water solution (carbonate buffer, pH 10.7)

d) the molar concentration( $[R-BI_m^-]$ ) of  $R-BI^-$  in the micellar pseudophase(b-c)

e) the concentration ratio of  $[R-BI_m^-]$  and  $[H-BI_m^-]$  in CPyCl micellar pseudophase

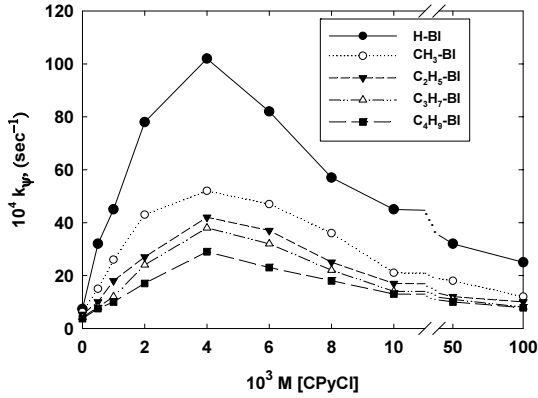
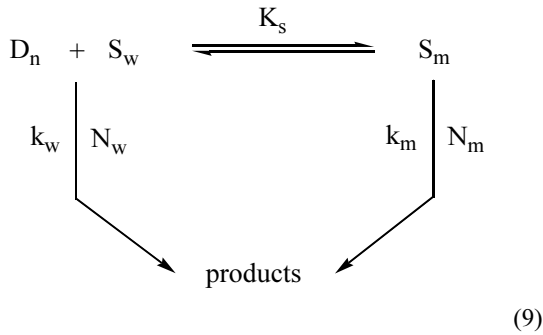


Fig. 5. Micellar effects upon dephosphorylation mediated by benzimidazolide ion,  $6.0 \times 10^{-6}$  M DPNPIN,  $10^{-2}$  M carbonate buffer (pH 10.7).



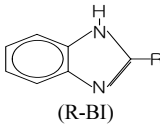
$$\begin{aligned}
 k_\psi &= \frac{k_w [N_w] + k_m K_s [N_m] [D_n]}{1 + K_s [D_n]} \\
 &= \frac{k'_w + k'_m K_s [D_n]}{1 + K_s [D_n]}
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

여기서  $D_n$ 은 ‘미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)’의 농도 즉 계면활성제의 농도(D)에서 CMC를 뺀값[CPyCl]-CMC이다. 또한  $[N_w]$  및  $[N_m]$ 은 물층과 미셀 유사층에서의 친핵체의 농도이며,  $K_s$ 는 기질과 CPyCl과의 결합상수(binding constant)이고,  $k_w$  및  $k_m$ 은 각각 물층과 미셀 용액속에서의 이차 속도상수이고,  $k'_w$  및  $k'_m$ 은 각각 1차 속도상수이다. 그리고  $k'_w$ 는  $k_w[N_w]$ 로 나타낼 수 있고,  $k'_m$ 은  $k_m[N_m]/D_n$ 으로 표시된다. 여기서  $[N_w]$ 와  $[N_m]$ 은 각각 물층에서와 미셀유사층에서의 친핵체(R-BI)의 농도이며,  $[N_m]/D_n$ 는 미셀농도에 대한 친핵체들의 몰비(molar ratio)이다.

한편 Table 3에서 DPNPIN의 탈인산화반응에 대한 반응속도를 비교하여 보면, CPyCl이 존재하지 않을 때, carbonate buffer 용액속에서 H-BI를 사용하지 않은 경우보다 H-BI를 사용한 경우에 약 36 배 정도 빠른 반응속도를 나타냈다. 그리고 H-BI가 존재할 때 최적농도( $4 \times 10^{-3}$  M)의 CPyCl을 사용하였을 경우의 반응속도는 CPyCl을 사용하지 않았을 때보다 약 14 배 정도 빠르게 나타났다.

그리고 최적농도( $4 \times 10^{-3}$  M)의 CPyCl을 사용하였

Table 3. The first order rate constants of dephosphorylation of DPNPIN<sup>a)</sup> by alkylbenzimidazole<sup>b)</sup> in CPyCl solution<sup>c)</sup>

 (R-BI)	rate constant, $k_p(\text{sec}^{-1}) \times 10^4$									
	concentration of CPyCl, $10^3[\text{M}]$									
	0	0.5	1	2	4	6	8	10	50	100
R = -H <sup>b)</sup>	7.3	32	45	78	102	82	57	45	32	25
-CH <sub>3</sub>	6.2	15	26	43	52	47	36	21	18	12
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.3	10	18	27	42	37	25	17	12	10
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.2	8.0	12	24	38	32	22	14	11	8.0
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.7	7.5	10	17	29	23	18	13	10	7.8
without R-BI	0.2				1.1					

a) diphenyl-4-nitrophenylphosphinate :  $6.0 \times 10^{-6}$  M

b) alkylbenzimidazole :  $1 \times 10^{-4}$  M

c) carbonate buffer : pH 10.7

을 경우, H-BI가 존재하지 않을 때 보다 H-BI가 존재할 경우 약 100 배 정도 빠른 반응속도를 나타내었다. 이는 소수성 성질이 큰 DPNPIN 및 BI가, 미셀의 Stern 층에 잘 잡혀 탈인산화반응이 촉진된다고 사료된다.

그리고 친핵체로서 R-BI들의 알킬기 효과를 비교하여 보면, 최적농도( $4 \times 10^{-3}$  M)의 CPyCl을 사용하였을 경우  $\text{CH}_3$ -BI의 반응속도는 H-BI에 비해 0.5 배로 감소하였다. 이러한 효과는 메틸기의 탄소의 수가 증가할수록 속도는 감소하였다.

Table 4는  $4 \times 10^{-3}$  M의 CPyCl 미셀 용액속에서 BI,  $\text{BI}^-$ ,  $\text{OH}^-$  이온이 추진하는 촉매효과와 물속에서의 반응 그리고 유기용매속에서의 반응을 나타낸 결과이다.

Carbonate buffer 용액(pH 10.7) 속에서 CPyCl 미셀과 benzimidazole(H-BI)에 의해 추진되는 전체 반응 속도상수 값은  $10.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 그리고 미셀용액속에서  $\text{OH}^-$ 에 의해 추진되는 반응속도상수 값은  $1.14 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 그래서 미셀 유사층속에서  $\text{BI}^-$ 에 의해 추진되는 반응속도상수 값은  $9.06 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 가 된다. 그리고 물속에서만 속도상수 값은  $0.47 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 가 되었다. 이 결과에서 보면 전체 반응속도에 비해서  $\text{BI}^-$ 에 의한 영향이 89%로서 대부분을 차지하였으며,  $\text{OH}^-$ 에 의한 영향은 미비하였다.

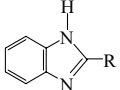
### 3.4. 탈인산화 반응속도에 미치는 친핵체( $\text{R-BI}^-$ )의 농도의 영향

Table 3 및 Fig. 5에서 보는바와 같이 CPyCl 미셀 용액속에서 DPNPIN의 탈인산화 반응이 친핵체인  $\text{R-BI}^-$ 들에 의해 추진되는 속도가  $\text{H-BI}^-$ 에 의해 추진되는 속도에 비해 급격히 감소하였다. 일반적으로 어떤 기질의 미셀과의 결합상수( $K_s$ )가 증가하면 미셀 유사층내에서의 이들 기질의 농도가 증가하여 반응속도가 증가한다. 그러나 Fig. 3에서 보는 바와 같이  $\text{R-BI}^-$ 의 알킬유도체들은 H-BI에 비해서 알킬기가 증가할수록 결합상수( $K_s$ ) 값은 증가하는데 비해, Fig. 5에서 보는바와 같이 탈인산화 일차속도상수값은 오히려 감소하고 있다.

이것은  $\text{R-BI}^-$ 들의 알킬기들은  $\text{H-BI}^-$ 의 수소에 비해 큰 공간을 차지하기 때문에 미셀 유사층 내에서 DPNPIN과의 충돌시 입체장애가 작용하여  $\text{H-BI}^-$ 에 의한 반응보다 급격히 감소한다고 가정할 수 있다. 이때의 입체효과는 알킬기 때문에 충돌의 유효성(probability factor)이 감소하므로서 생기는 반응속도의 감소효과 아래에 제시하는 효과를 나누어 생각할 수 있다.

즉,  $\text{R-BI}^-$ 들의 알킬기들은 그들의 소수성(hydrophobicity) 때문에 미셀의 핵(core) 속으로 들어가지 못해 마치 배가 부두에 정박할 때 닻(anchor) 처럼 고정될 것으로 가정하였다. 이 가정이 옳다면, 분자 전체

**Table 4.** The relationship between the R-BI and  $\text{R-BI}^-$  concentration and first order rate constants of the dephosphorylation of DPNPIN at optimum CPyCl micellar concentration<sup>a)</sup>

	$10^3 k_{\text{app}}^{\text{a}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>	$10^3 k_{\text{OH}^-}^{\text{b}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$10^3 k_{\text{R-BI}^-}^{\text{c}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>c)</sup>	$10^3 k_{\text{app}}^{\text{d}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>d)</sup>	$10^3 k_{\text{app}}^{\text{e}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>e)</sup>
R = -H	10.2	1.14	9.06	0.12	0.23
- $\text{CH}_3$	5.2	1.14	4.06	0.11	0.23
- $\text{CH}_2\text{CH}_3$	4.2	1.14	3.06	0.13	0.22
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.8	1.14	2.66	0.12	0.21
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.9	1.14	1.76	0.11	0.21

a) apparent first order rate constant of dephosphorylation in  $4 \times 10^{-3}$  M CPyCl solution

b) apparent first order rate constant of the reaction mediated by  $\text{OH}^-$  (carbonate buffer, pH 10.7) without including R-BI in the  $4 \times 10^{-3}$  M CPyCl solution

c) apparent first order rate constant of the reaction mediated by  $\text{R-BI}^-$  in the  $4 \times 10^{-3}$  M CPyCl micellar pseudophase

d) apparent first order rate constant of the reaction in aqueous solution (carbonate buffer, pH 10.7)

e) apparent first order rate constant in aqueous-dioxane mixture (50:50 volume %) (carbonate buffer, pH 10.7)



가 자유롭게 움직이지 못하기 때문에 DPNPIN과의 반응에서 충돌빈도(collision frequency)가 H-BI<sup>⊖</sup>에 비해 훨씬 떨어지게 되고 이로 말미암아 반응속도가 감소하게 될 것이다.

그리고 미셀이 아닌 다른 소수성 용매에 대해서도 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 영향이 있을 가능성이 있기 때문에 H<sub>2</sub>O-dioxane(50 : 50%)을 혼합용매로 하여 같은 조건으로 유사일차속도상수를 측정하였다. Table 4 (e)에서 보는 바와 같이 소수성 기질인 DPNPIN의 용해도 차이에 의하여 수용액속에서의 반응보다 약 2 배로 증가하였으나, R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 변화에 따른 영향은 발견되지 않았다. 또한 이 혼합 용액에서의 반응의 속도는 미셀 용액 속에서의 반응속도에 비해 훨씬 낮다. 이러한 사실은 반응속도에 미치는 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 영향이 미셀 유사층 내에서 일어나는 반응에 고유한 것임을 뜻한다.

본 반응의 메카니즘은 Fig. 6에서 보는 바와 같이, CTABr 미셀용액속에서의 Bunton 등이 제시한 메카니즘을 따를 것으로 생각된다(Bunton 등, 1979).

Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 속도결정단계에서 R-BI<sup>⊖</sup> 이온이 DPNPIN을 공격하여 인산화(phosphate)된 중간체를 생성하고 이것이 가수분해되어 R-BI<sup>⊖</sup>를

재생하게 된다.

#### 4. 결론

Alkylbenzimidazole(R-BI)에 의해 추진되는 diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN) 탈인산화반응을 carbonate buffer(pH 10.7) 용액속에서 cetylpyridinium chloride(CPyCl) 미셀 효과를 관찰하였다.

CPyCl을 사용하지 않았을 경우 carbonate buffer 용액속에서 H-BI를 사용하지 않은 경우보다 H-BI를 사용한 경우에 약 36 배 정도 빠른 반응속도를 나타냈다. 그리고 H-BI가 존재하고 최적농도(4×10<sup>-3</sup> M)의 CPyCl을 사용하였을 경우의 반응속도는 CPyCl을 사용하지 않았을 때보다 약 14배 정도 빠르게 나타났다.

그리고 최적농도(4×10<sup>-3</sup> M)의 CPyCl을 사용하였을 경우, H-BI가 존재하지 않을 때 보다 H-BI가 존재할 경우 약 100 배 정도 빠른 반응속도를 나타내었다. 이는 소수성 성질이 큰 DPNPIN 및 BI가, 미셀의 Stern 층에 잘 잡혀 탈인산화반응이 촉진된다고 사료된다.

그리고 친핵체로서 R-BI들의 알킬기 효과를 비교하여 보면, 최적농도(4×10<sup>-3</sup> M)의 CPyCl을 사용하였을 경우 CH<sub>3</sub>-BI의 반응속도는 H-BI에 비해 0.5 배로

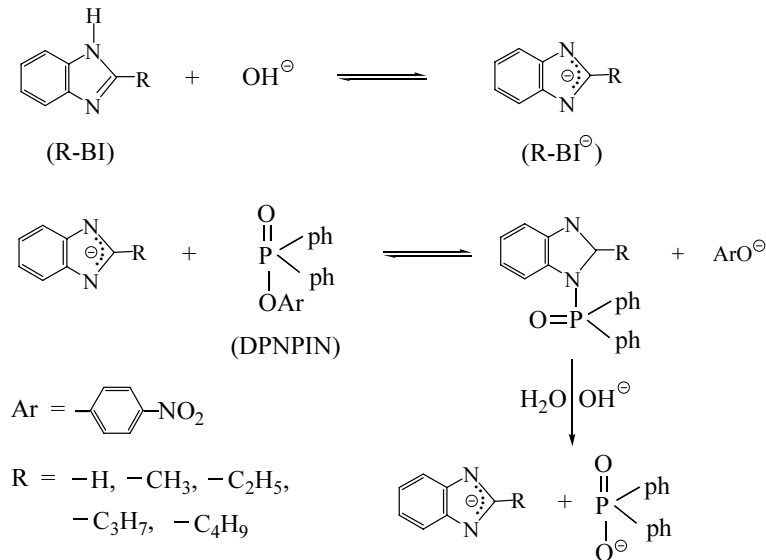


Fig. 6. Dephosphorylation of diphenyl-4-nitrophenylphosphinate(DPNPIN) mediated by alkylbenzimidazolid ion in CPyCl solution.

감소하였다. 이러한 효과는 메틸기의 탄소의 수가 증가할수록 속도는 감소하였다.

최적조건의 CPyCl 미셀 용액속에서 BI, BI<sup>⊖</sup>, OH<sup>⊖</sup> 이온이 추진하는 촉매효과와 물속에서의 반응 그리고 유기용매속에서의 반응을 나타낸 결과, carbonate buffer 용액(pH 10.7) 속에서 CPyCl 미셀과 benzimidazole(H-BI)에 의해 추진되는 전체 반응 속도는 BI<sup>⊖</sup>에 의한 영향이 89%로서 대부분을 차지하였으며, OH<sup>⊖</sup>에 의한 영향은 미비하였다.

CPyCl 미셀용액속에서 DPNPIN의 탈인산화 반응이 친핵체인 R-BI<sup>⊖</sup>들에 의해 추진되는 속도가 H-BI에 의해 추진되는 속도에 비해 급격히 감소하였다. R-BI의 알킬유도체들은 H-BI에 비해서 알킬기가 증가할수록 결합상수(K<sub>s</sub>) 값은 증가하는데 비해, 탈인산화 일차속도 상수값은 오히려 감소하고 있다.

이것은 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기들은 H-BI<sup>⊖</sup>의 수소에 비해 큰 공간을 차지하기 때문에 미셀 유사층 내에서 DPNPIN과의 충돌시 입체장해가 작용하여 H-BI<sup>⊖</sup>에 의한 반응보다 급격히 감소한다고 가정할 수 있다. 이때의 입체효과는 알킬기 때문에 충돌의 유효성(probability factor)이 감소하므로서 생기는 반응속도의 감소효과라 생각할 수 있다.

그리고 미셀이 아닌 다른 소수성 용매에 대해서도 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 영향이 있을 가능성이 있기 때문에 H<sub>2</sub>O-dioxane(50 : 50%)을 혼합용매로 하여 같은 조건으로 유사일차속도상수를 측정하였으나, R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 변화에 따른 영향은 발견되지 않았다. 또한 이 혼합 용액에서의 반응의 속도는 미셀 용액 속에서의 반응속도에 비해 훨씬 낮다. 이러한 사실은 반응속도에 미치는 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 영향이 미셀 유사층 내에서 일어나는 반응에 고유한 것임을 뜻한다.

### 참 고 문 헌

- Blatt, A. H., 1943, Organic Synthesis, Collective vol II, 65.
- Bourne, N., Chrystiuk, E., Davis, A. M., Williams, A., 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.
- Bunton, C. A., Cerichelli, G., Ihara, Y., Sepulveda, L., 1979, Micellar catalysis and reactant incorporation in dephosphorylation and nucleophilic substitution, J. Amer. Chem. Soc., 101, 2429-2435.
- Bunton, C. A., Hong, Y. S., Romsted, L. S., Quan, C., 1981, Micellar catalysis of dephosphorylation by benzimidazole and naphth-2,3-imidazole ions, J. Amer. Chem. Soc., 103, 5784-5788.
- Bunton, C. A., Hong, Y. S., Romsted, L. S., Quan, C., 1981, Catalysis by hydrophobic tetraalkylammonium ions; Dephosphorylation of p-nitrophenyl diphenyl phosphate, J. Amer. Chem. Soc., 103, 5788-5794.
- Bunton, C. A., Hong, Y. S., 1982, Solution behavior of surfactants, Ed. by Mittal and Fendler, Plenum pub. cor., vol.2, 1137.
- Bunton, C. A., Debuzzaccarini, F., Hamed, F. H., 1983, Dephosphorylation in cationic micelles and microemulsions; Effects of added alcohols, J. Org. Chem., 48, 2457-2461.
- Bunton, C. A., Moffatt, J. R., 1985, Micellar reactions of hydrophilic ions; A coulombic model, J. Phys. Chem., 89(20), 4166-4169.
- Bunton, C. A., Cuenca, A., 1987, Abnormal micellar effects on reactions of azide and N-alkyl-2-bromopyridinium ions, J. Org. Chem., 52(5), 901-907.
- Bunton, C. A., Mhala, M. M., Moffatt, J. R., 1989, Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants, J. Phys. Chem., 93(2), 854-858.
- Bunton, C. A., Mhala, M. M., Moffatt, J. R., 1989, Reactions of anionic nucleophiles in anionic micelles; A quantitative treatment, J. Phys. Chem., 93(23), 7851-7856.
- Bunton, C. A., 1997, Reactivity in aqueous association colloids. Descriptive utility of the pseudophase model, J Molecular Liquids, 72, 231-249.
- Cook, R. D., Diebert, C. E., Schwarz, W., Turley, P. C., Haake, P., 1973, Mechanism of nucleophilic displacement at phosphorus in the alkaline hydrolysis of phosphinate Esters, J. Amer. Chem. Soc., 95, 8088-8096.
- Cook, R. D., Rahhal, A. L., 1986, The kinetics of the alkaline hydrolysis of aryl diphenylphosphin-othioates; The significance for the mechanism of displacement at phosphorus, Tetrahedron Letters,

- 26, 3147-3150.
- Dekeijzer, A. H., Koole, L. H., Van der Hofstad, W. J. M., Buckrate, H. M., 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.
- Fendler, J. H., Fendler, E. J., 1975, Catalysis in micellar and macromolecular system, Academic press, New York, N.Y., 30-47.
- Fendler, E. J., 1966, Reaction Mechanism in Phosphate Ester Hydrolysis, John Wiley, 6.
- Hartly, G. S., 1936, Aqueous solution of paraffin chain salt, Herman Paris. press, 125-258.
- McBain, J. W., 1913, Micellar formation of aqueous solution, *Trans. Faraday Soc.*, 9, 99-112.
- Perrin, D. D., Dempsey, B., 1974, Buffers for pH and Metal Ion Control, Chapman and Hall (London), 5.
- Quina, F. H., Chaimovich, H., 1979, Ion exchange in micellar solutions 1; Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions, *J. Phys. Chem.*, 83(14), 1844-1850.
- Santiago, J. Y., Nicholas, D. G., Bunton, C. A., 2004, Examination of the pseudophase model of monomer-micelle interconversion in cetylpyridinium chloride, *J. Colloid and Interface Science*, 281, 482-487.