

## ETAMs 용액내에서 p-Nitrophenylvalate의 가수분해반응에 미치는 o-Iodosobenzoate Ion의 촉매효과

김 정 배\*

계명대학교 환경대학

(2010년 11월 10일 접수; 2010년 12월 2일 수정; 2010년 12월 17일 채택)

## The Catalytic Effects of o-Iodosobenzoate Ion on Hydrolysis of p-Nitrophenylvalate in ETAMs Solution

Jeung-Bea Kim\*

Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 10 November, 2010; revised 2 December, 2010; accepted 17 December, 2010)

### Abstract

In this study, reaction model and reactions rate accelerated by *o*-iodosobenzoate ion( $IB^{\ominus}$ ) on hydrolysis reaction of *p*-nitrophenyl valate(NPV) using ethyl tri-octyl ammonium mesylate(ETAMs) for quaternary ammonium salts, the phase transfer catalysis(PTC) reagent, were investigated. The effect of  $IB^{\ominus}$  on hydrolysis reaction rate constant of NPV was weak without ETAMs solutions. Otherwise, in ETAMs solutions, the hydrolysis reactions exhibit higher first order kinetics with respect to the nucleophile,  $IB^{\ominus}$ , and ETAMs, suggesting that reactions are occurring in small aggregates of the three species including the substrate(NPV), whereas the reaction of NPV with  $OH^{\ominus}$  is not catalyzed by ETAMs. Different concentrations of NPV were tested to measure the change of rate constants to investigate the effect of NPV as substrate and the results showed that the effect was weak. This means the reaction would be the first order kinetics with respect to the nucleophile. This behavior for the drastic rate-enhancement of the hydrolysis is referred as 'Aggregation complex model' for reaction of hydrophobic organic ester with *o*-iodosobenzoate ion( $IB^{\ominus}$ ) in hydrophobic quaternary ammonium salt(ETAMs) solutions.

**Key Words** : ETAMs, *o*-Iodosobenzoate ion, Aggregation complex model

### 1. 서론

일반적으로 계면활성제를 포함하는 용액에서 반응하게 되면 반응속도나 메카니즘 같은 것들이 순수 용매에서 반응할 때 보다 그 거동이 달라지게 된다. 계면활성제는 소수성기들이 회합체를 형성하고, 반응물들은 이 소수성기들과 잘 섞임으로써 반응속도에 영향

을 주게 된다. 두 분자가 반응할 때 소수성 상호작용과 정전기적 상호작용을 통해서 계면활성제가 관여하는 반응성에 영향을 준다(Rodriguez 등, 1996). 서로 잘 섞이지 않는 두 화합물 사이의 계면에서 일어나는 반응은 지난 수십 년 동안 많은 연구가 있었다(Cook과 Rahhal, 1986; Fendler와 Fendler, 1975).

특히 두 상 간에 일어나는 phase transfer catalyst (PTC)를 비롯한 여러 계면활성제에 의한 촉매반응 및 억제반응의 연구는 물리화학, 유기화학, 생화학, 환경화학, 제약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다(Dekeijer 등, 1988; Maximiano 등,

\*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

2006; Romsted와 Cordes, 1968).

그리고 유기 에스테르와 유기 포스페이트들의 가수분해반응(hydrolysis) 및 탈인산화반응(dephosphorylation)등은 효소반응과 관련하여 많은 관심을 가지고 있다(AI-Lohedan 등, 1982; Bunton과 Cuenca, 1987; Foroudian 등, 2002).

상이동촉매에 대한 연구는 Scheme 1과 같이 quaternary ammonium salt 인 benzyl tri-ethyl ammonium chloride의 작용이 alkali 수용액 내에서 cyclohexanol과 benzyl chloride의 서로 섞이지 않는 두 상 간의 반응을 현저하게 증진시킴을 관찰하였다(Jarrouse와 Gelod, 1951).

한편, 이미다졸(imidazole)과 그 유도체들은 탈아실화반응(deacylation)이나 탈인산화반응에 매우 효과적인 시약이며, 이들의 반응은 미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)에 의해 반응이 촉진된다. 이 두 가지 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(Bunton과 Moffatt, 1988; Buntun 등, 1979).

또한 Bunton 등(1981)은 phase transfer agent로서 ethyl tri-*n*-octyl ammonium bromide(ETABr)와 ethyl tri-*n*-octyl ammonium mesylate(ETAMs)가 benzi-

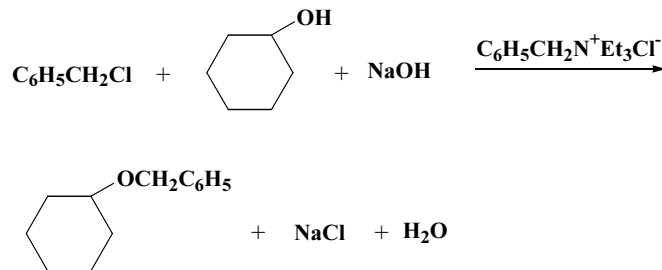
midazolid ion(BI<sup>⊖</sup>)과 naphth-2, 3-imidazolid ion(NI<sup>⊖</sup>)에 의해 *p*-nitrophenyl dipheyl phosphate(*p*-NPDPP)를 가수분해(탈인산화)할 때 강한 촉매작용을 나타냄을 확인하고, 그 반응 메커니즘을 규명하였다. 이때 BI<sup>⊖</sup> 및 NI<sup>⊖</sup>는 염기(general base)가 아니라 친핵체(nucleophile)로 작용한다고 하였다. 그리고 Kim과 Kim(2004)은 CTAX 미셀 용액에서 유기인 에스테르 화합물의 탈인산화반응에 대한 *o*-iodosobenzoate 이온의 영향에 대해 연구하였으며, Kim(2005)은 음이온 및 양이온 미셀용액에서 친핵체에 의한 유기포스피네이트의 탈인산화반응에 대해서도 관찰하였다.

본 연구에서는 가수분해 반응과 관련하여 상이동촉매(PTC)인 quaternary ammonium salts로서 ethyl tri-octyl ammonium mesylate(ETAMs)를 사용하여, *p*-nitrophenyl valate(NPV)의 가수분해 반응에서 친핵체인 *o*-iodosobenzoate ion(IB<sup>⊖</sup>)에 의해 추진되는 반응속도와 반응 model에 대해서 연구하였다.

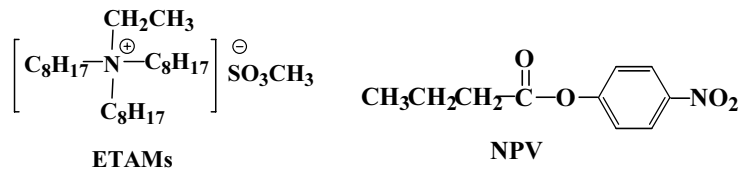
## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

ETAMs와 *o*-iodosobenzoic acid는 Aldrich(USA) 고급시약을 정제 없이 사용하였다. 그리고 *p*-nitrophenyl valate(NPV)는 다음과 같이 합성하였다. 즉 *p*-nitrophenol과 valeric acid을 tetrahydrofuran(THF)



Scheme 1. Reaction of cyclohexanol and benzyl alcohol with PTC.



Scheme 2. Structure of ethyl tri-octyl ammonium mesylate(ETAMs) and *p*-nitrophenyl valate(NPV).

에 가하여 완전히 녹인 다음, 여기에 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)를 0°C로 유지하면서 천천히 가한다. 그리고 실온에서 24시간 교반한 다음, 반응이 완결되면 생성된 N,N'-dicyclohexylurea(DCU)를 여과하고, 여액을 증발 건조시켜 생성된 결정체를 ether에 녹이고 용액을 흐려질 때까지 cyclohexane을 가하여 낮은 온도(0~5°C)에서 10시간 정도 방치하면 결정이 석출된다. 이것을 Ether와 cyclohexane 혼합용액에서 재결정하여 건조하고 IR 및 NMR로 확인하였다.

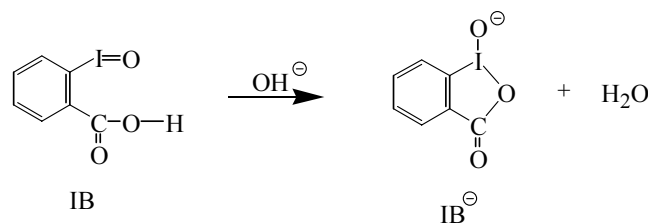
IR  $\nu_{\text{KBr(max)}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3,076(Ar-H), 2,975(-CH<sub>3</sub>), 1,780(C=O), 1,590 and 1,510(N=O),

NMR  $\delta_{\text{DMSO}}$  ppm : 7.5~8.1(4H, Ar-H), 1.5~2.5(4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.2(3H, -CH<sub>3</sub>)

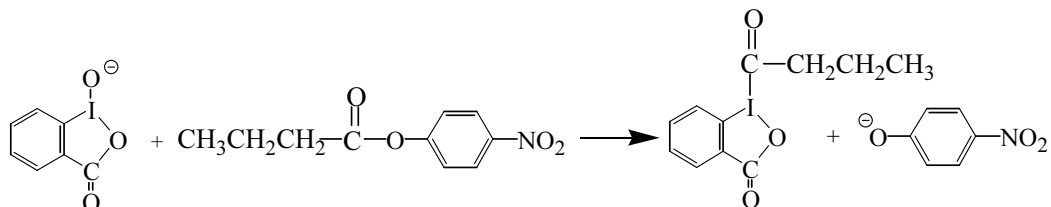
## 2.2. 실험방법

모든 실험은 25±0.2°C에서 0.01M carbonate buffer (pH 10.7) 또는 10<sup>-4</sup>~10<sup>-2</sup> M NaOH 용액 속에서 실시하였다. Carbonate buffer의 pH는 HCl용액을 가감하면서 pH meter로 결정하였다. 기질인 NPV의 농도는 2.0×10<sup>-6</sup> M을 사용하여 친핵체인 OH<sup>-</sup>나 IB<sup>-</sup>에 비해 미량을 유지하였다. 여러 농도의 ETAMs 용액은 1×10<sup>-1</sup> M 용액을 증류수와 희석하여 사용하였다.

그리고 o-iodosobenzoate ion(IB<sup>-</sup>)은 Scheme 3에



**Scheme 3.** Formation of o-iodosobenzoate ion (IB<sup>-</sup>) from o-iodosobenzoic acid (IB) in carbonate buffer solution.



**Scheme 4.** Hydrolysis of NPV mediated by o-iodosobenzoate ion (IB<sup>-</sup>) in ETAMs solution.

서와 같이 carbonate buffer(pH 10.4) 용액속에서 o-iodosobenzoic acid (IB)로부터 해리되어 만들어진 다.

모든 반응의 속도상수( $k_p, \text{sec}^{-1}$ )는 분광학적 방법을 이용하여 400 nm에서 반응의 결과 생성된 p-nitrophenoxide 이온의 농도변화를 측정하여 유사1차 반응 속도상수(pseudo first order rate constant,  $k_p, \text{sec}^{-1}$ )를 측정하였다. 느린 반응에서는 UV-visible Spectrophotometer (Beckmann DU-8B)와 Diode Array Spectrophotometer(HP8450 및 HP9451, USA)를 사용하였으며, 그리고 빠른 반응에서는 Stopped-Flow Spectrometer(Durrum 2274, USA)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Carbonate buffer 수용액 속에서의 NPV의 가수분해반응

o-iodosobenzoate ion (IB<sup>-</sup>)에 의한 NPV의 가수분해 반응식을 Scheme 4에 나타내었다. 친핵체인 IB<sup>-</sup>는 기질인 NPV의 에스테르기를 공격하면 p-nitrophenoxide 이온이 떨어지고 IB-ester 화합물이 만들어진다.

Table 1에 기질인 NPV의 가수분해반응에 대해 나타내었다. 상이동축매인 ETAMs의 농도변화는 가로축에 나타내었고, 친핵체인 IB<sup>-</sup>의 농도변화는 세로축

**Table 1.** Effect of ETAMs on hydrolysis of NPV mediated by  $\text{IB}^{\ominus}$ 

$10^3 [\text{IB}^{\ominus}]$ , M	rate constant, $k_p(\text{sec}^{-1}) \times 10^3$					
	$10^3 [\text{ETAMs}], \text{M}$					
	0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
0.00	7.50	7.62	7.69	7.72	7.79	8.03
0.25	7.80	9.76	10.5	13.2	16.4	23.5
0.50	7.92	11.3	14.2	23.4	31.6	52.6
1.00	8.04	12.6	17.5	35.3	51.2	112
1.50	8.15	15.3	19.3	59.2	96.5	223
2.00	8.38	18.5	25.6	85.3	169	431

25 °C,  $10^{-2}$  M carbonate buffer(pH 10.7),  $2.0 \times 10^{-6}$  M p-nitrophenyl valate(NPV)

에 나타내었다. ETAMs와  $\text{IB}^{\ominus}$ 를 사용하지 않은 순수한  $10^{-2}$  M carbonate buffer(pH 10.7) 속에서 기질인 NPV의 가수분해반응 속도상수( $k_p$ )는  $7.50 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 이었다. 그리고  $10^{-2}$  M carbonate buffer 속에서 *o*-iodosobenzoate ion( $\text{IB}^{\ominus}$ )에 의해서 추진되는 속도상수값은  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{IB}^{\ominus}$  용액에서는  $8.04 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{IB}^{\ominus}$  용액에서는  $8.38 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로서 순수한 수용액 속에서의(ETAMs가 없을 때) NPV의 가수분해반응 속도상수에 미치는  $\text{IB}^{\ominus}$  촉매의 영향은 미미하였다. 또한  $\text{IB}^{\ominus}$ 의 농도가 0일 때, ETAMs의 농도를 증가하였을 때도 NPV의 가수분해반응 속도상수 값의 변화도 거의 없었다. 이것은 NPV의 가수분해 반응에서  $\text{IB}^{\ominus}$  단독 혹은 ETAMs 단독으로 사용했을때는 반응속도에 영향을 주지 않음을 뜻한다.

### 3.2. 상이동축매인 ETAMs 수용액 속에서의 NPV의 가수분해반응

#### 3.2.1. 상이동축매인 ETAMs 수용액 속에서의 $\text{OH}^{\ominus}$ 이온에 의한 NPV의 가수분해반응

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 낮은  $\text{OH}^{\ominus}$ 의 농도( $1 \times 10^{-3}$  M)에서는 ETAMs의 농도에 관계없이  $\text{OH}^{\ominus}$ 의 농도가 증가함에 따라 속도상수의 증가가 미미했

으나, 보다 높은  $\text{OH}^{\ominus}$ 의 농도( $4 \times 10^{-3}$  M)에서는 거의 정량적으로 증가하였다. 이것은 기질(NPV)이 원천적으로  $\text{OH}^{\ominus}$  또는  $\text{IB}^{\ominus}$ 와 같은 친핵체에 의해 가수분해되지만, 물에 불용이기 때문에 수용액속에서의  $\text{OH}^{\ominus}$ 에 의한 반응은 매우 느리며, 이것과 물에 녹아 있는  $\text{OH}^{\ominus}$ 는 주로 상이동축매의 계면에서 반응하게 된다. 따라서 과량으로 사용한 친핵체의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 계속 증가하여 유사1차반응속도(pseudo first order rate)로 진행되지 않는다. 즉 친핵체의 농도의 증가는 계면에서 이것의 농도의 증가를 의미하기 때문에 반응속도가 증가하는 것으로 판단되며, 이 반응은 상이동축매 계면에서의 2차반응에 해당된다. 이것은 소수성인 NPV은 물속보다 ETAMs 용액에 더 잘 수용되고,  $\text{IB}^{\ominus}$ 는 물과 ETAMs 용액 속에서 평형을 유지하면서 두 층에 존재하기 때문인 것으로 판단된다(평형의 위치는 물 층에 치우쳐 있다). 그러나  $\text{OH}^{\ominus}$ 를 친핵체로 사용하였을 때, ETAMs의 농도 증가는 반응속도에 거의 영향을 주지 않는다. 이것은 기질인 NPV의 농도가 상대적으로 매우 낮은 상태에서 친수성의  $\text{OH}^{\ominus}$ 가 상전이축매인 ETAMs 용액 속에 일부 수용되기는 하지만 물층으로 평형이 치우쳐 있기 때문에, 다량 수용되지는 못하기 때문인 것으로

**Table 2.** First order rate constant of hydrolysis of NPV by  $\text{OH}^{\ominus}$  in ETAMs solutions

$10^3 [\text{OH}^{\ominus}]$ , M	rate constant, $k_p(\text{sec}^{-1}) \times 10^3$			
	$10^3 [\text{ETAMs}], \text{M}$			
	0.00	1.00	2.50	5.00
0.00	7.50	7.57	7.56	7.61
1.00	8.52	9.14	9.46	9.67
2.00	17.9	23.5	25.7	28.5
4.00	45.6	46.6	47.8	48.5

25 °C,  $10^{-2}$  M carbonate buffer(pH 10.7),  $2.0 \times 10^{-6}$  M p-nitrophenyl valate(NPV)

**Table 3.** Effect of substrate concentration on hydrolysis of NPV in ETAMs solutions

$10^5$ [NPV], M	rate constant, $k_{\psi}(\text{sec}^{-1}) \times 10^3$	
	$10^3$ [ETAMs], M	
	2.5	5.0
0.30	10.2	11.4
0.50	10.3	11.6
0.75	10.7	12.1
1.00	10.9	11.9
1.25	10.9	12.3
1.50	11.1	12.3
2.00	11.2	11.9

25°C,  $10^{-2}$  M carbonate buffer(pH 10.7),  $2.5 \times 10^{-3}$  M  $\text{IB}^{\ominus}$

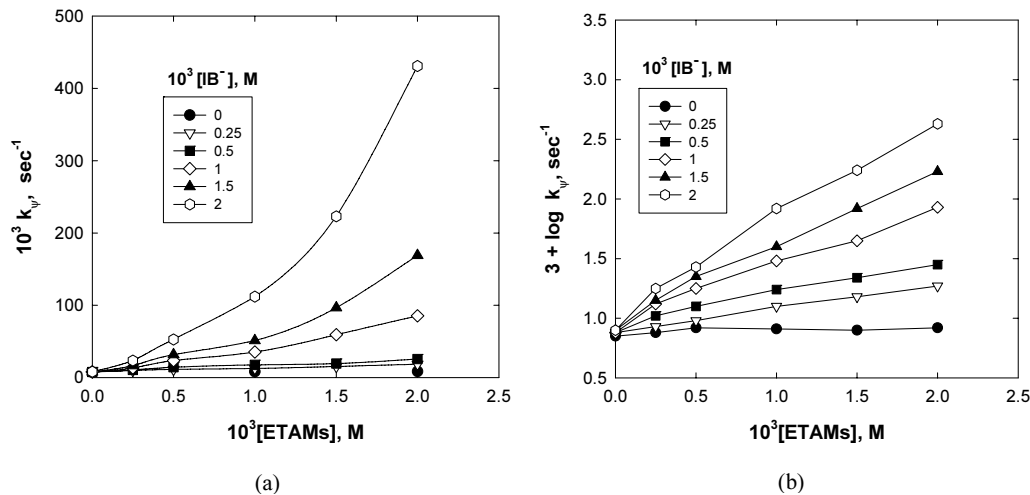
생각된다.

그리고 기질인 NPV의 농도가 반응속도에 끼치는 영향을 알기 위하여 기질(NPV)의 농도를  $0.3 \sim 2.0 \times 10^{-5}$  M로 변화시켜 가수분해 속도상수를 측정하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 기질의 농도가 증가하여도 가수분해 속도상수의 변화는 거의 없었다. 이는 이 반응이 친핵체인  $\text{IB}^{\ominus}$ 에 대해 1차 속도반응임을 뜻한다.

3.2.2. ETAMs 용액 속에서 NPV의 가수분해반응에서  $\text{IB}^{\ominus}$  농도의 영향

본 연구에서 주된 관심사인 친핵체인  $\text{IB}^{\ominus}$  농도의 영향을 알아보기 위하여 ETAMs 용액 속에서  $\text{IB}^{\ominus}$ 의 농도변화에 대한 속도상수를 측정하여 Table 1과 Fig.

1에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이,  $\text{IB}^{\ominus}$ 를 사용하지 않고 carbonate buffer 용액 속에서 반응시킬 경우 ETAMs의 농도가 증가하여도 반응속도는 거의 증가하지 않았으나,  $\text{IB}^{\ominus}$ 를 사용할 경우 이 친핵체의 농도가 증가함에 따라 반응이 급격히 빨라짐을 볼 수 있다. 이는 이 반응에서  $\text{IB}^{\ominus}$ 가 반응을 촉진시키는 촉매 역할을 함을 암시하고 있다. 또한, 일정한  $\text{IB}^{\ominus}$ 의 농도에서 ETAMs의 농도를 증가시키기에 따라 반응속도가 급격히 증가함을 알 수 있다(Table 1 및 Fig. 1). 이는 물에 불용성인 NPV와 일부 용해하는  $\text{IB}^{\ominus}$ 를 ETAMs가 함께 수용하여 NPV과  $\text{IB}^{\ominus}$ 의 충돌빈도를 높여 주어 반응속도를 증가시킴을 뜻한다. 그리고 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 반응속도값을 상용대수(log)로



**Fig. 1.** Effect of ETAMs on hydrolysis of NPV mediated by  $\text{IB}^{\ominus}$  solution.  
(a): plot of  $k_{\psi}$  against [ETAMs], (b): plot of  $\log k_{\psi}$  against [ETAMs]

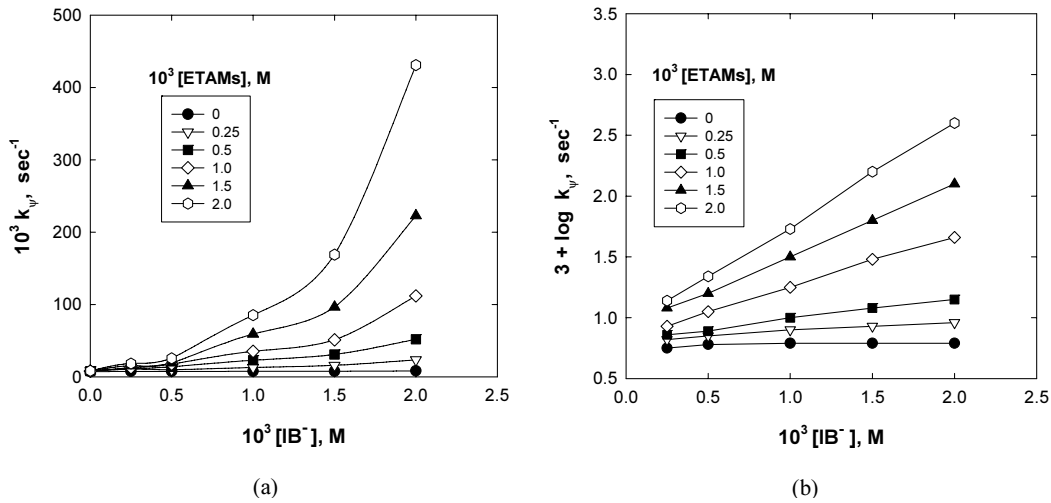


Fig. 2. Effect of  $IB^-$  on hydrolysis of NPV mediated by ETAMs solution. (a): plot of  $k_{\psi}$  against  $[IB^-]$ , (b): plot of  $\log k_{\psi}$  against  $[IB^-]$

표시하면 기울기가 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

3.2.3.  $IB^-$  용액속에서 NPV의 가수분해반응에서의 ETAMs 농도의 영향

NPV의 가수분해반응에서 상이동축매인 ETAMs 농도의 영향을 알아보기 위하여  $IB^-$  용액 속에서 ETAMs의 농도를 변화시키면서 속도상수를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 높은  $IB^-$ 의 농도( $2 \times 10^{-2}$  M)에서 ETAMs의 농도를 증가시키에 따라 반응속도가 급격히 증가함을 알 수 있으며 이것은 1차반응속도식에 따르지 않는다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 물에 불용성인 NPV과 일부 용해하는  $IB^-$ 를 ETAMs이 함께 수용하여 NPV과  $IB^-$ 의 충돌빈도를 높여 줌으로써 반응속도를 증가시키는 것으로 사료된다. 그리고 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 반응속도값을 상용대수(log)로 표시하면 기울기가 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

3.3. ETAMs 수용액 속에서의  $IB^-$ 에 의해 추진되는 가수분해반응의 모델

Table 1에서 나타난 유사속도상수( $k_{\psi}$ )를 ETAMs 및  $IB^-$ 의 농도 변화로 plot 하여 Fig. 1,2,3 및 4에 나타내었다. 이들 그림에서 볼 수 있는 바와 같이,  $IB^-$  및 ETAMs의 농도변화에 따른 속도상수의 변화는 이

반응이 단순한 1차 및 2차 반응속도식에 맞지 않는다. 먼저 Fig. 1 및 2를 보면, 속도상수가  $IB^-$  및 ETAMs의 농도증가에 따라 급속히 상승함을 알 수 있다.

한편, ETAMs의 농도와  $\log k_{\psi}$ 를 plot한 Fig. 1(b)와  $IB^-$ 의 농도와  $\log k_{\psi}$ 를 plot한 Fig. 2(b)를 보면, 속도곡선이 반응물들이 낮은 농도 영역에서는 서서히

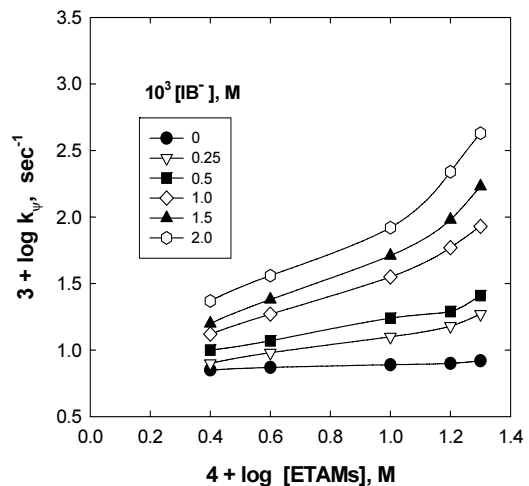


Fig. 3. Effect of ETAMs on hydrolysis of NPV mediated by  $IB^-$  solution.

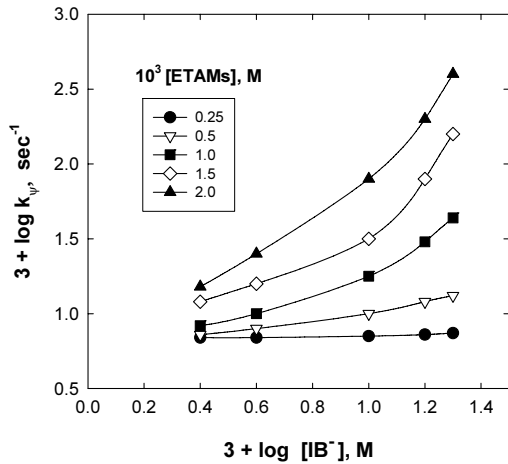
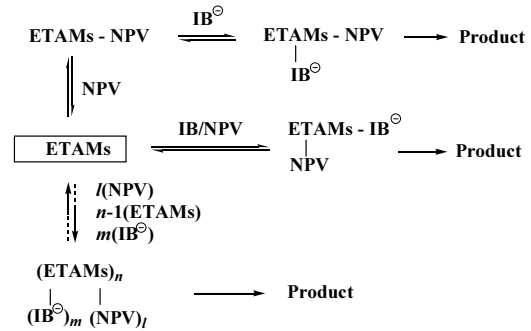


Fig. 4. Effect of  $IB^{\ominus}$  on hydrolysis of NPV mediated by ETAMs solution.

변화하지만 높은 농도 영역에서는 급격히 그리고 직선적으로 커지고 있다. 또한,  $\log [ETAMs]$  및  $\log [IB^{\ominus}]$ 와  $\log k_p$ 를 plot한 Fig. 3 및 4를 보면 속도곡선이 초기에는 직선으로 변하다가 농도가 커짐에 따라 곡선형태(또는 변곡직선)로 변하며,  $IB^{\ominus}$  및 ETAMs의 각 농도가 증가함에 따라 직선의 기울기가 급격히 커진다.

이와 같은 현상은 용액 속에서 두 반응 시약인 NPV 및  $IB^{\ominus}$ 와 상이동촉매인 ETAMs 사이에 많은 수의 작은 응집된 입자(aggregate)를 형성함을 의미한다. 수용액 속에서는 불용성인 NPV와 수용성인  $IB^{\ominus}$ 가 충돌하여 반응할 기회가 적는데 반하여, ETAMs 수용액에서는 이 두 시약을 함께 수용하여 세 분자 사이에 응집현상이 일어남으로 NPV와  $IB^{\ominus}$ 가 반응하기에 충분한 거리 내에 있게 된다. 바꾸어 말하면, 이 두 반응물질이 1:1 첨가생성물로 반응하기보다는 ETAMs 수용액속에 많은 수의 반응분자들이 회합(응집)되어 있음을 뜻한다. 이를 Scheme 5에 나타내었다.

그리고 Fig. 1(b)와 2(b)에서 보면 기울기가 저농도에서 보다 고농도에서 크다는 것은 ETAMs의 단량체(monomeric form)가 가장 활성적 형태(most active form)가 아니고, 두 반응물질들과 촉매인 ETAMs 사이에 상호협동 작용(cooperative interaction)이 있음을 뜻한다. 따라서 이러한 반응 메커니즘을 다분자응집모델(poly molecular aggregation complex model)로 설명할 수 있을 것이다. 한편, 친핵체로  $IB^{\ominus}$  대신에



Scheme 5. 'Aggregation complex model' on hydrophobic phase transfer catalysis(ETAMs) of hydrolysis of NPV(substrate) mediated by  $IB^{\ominus}$ , where  $l$ ,  $m$  and  $n$  are intergers.

$OH^{\ominus}$ 를 사용하였을 때에는 이런 현상을 관찰할 수 없는데, 이것은  $OH^{\ominus}$ 는 수용성으로 주로 물속에 녹아 있고, ETAMs 및 NPV과는 응집하지 않기 때문으로 판단된다.

### 3.4. 새로운 반응에의 응용

이상에서 살펴본 바와 같이, 서로 잘 섞이지 않는 두 반응물의 반응에 ETAMs 상이동촉매는 이들 반응 시약들을 서로 회합(응집)시킴으로써 반응속도를 증가시킨다. 만약 두 종 이상의 소수성이 큰 기질 및 친핵체들을 반응시키거나, 다양한 상이동촉매들을 개발하여 사용하면, 많은 반응에서 반응속도를 증가시킬 수 있을 것이며, 앞으로 이러한 연구에 관심을 기울일 것이다.

## 4. 결론

본 연구에서는 상이동촉매(PTC)인 quaternary ammonium salts로서 ETAMs을 사용하여, 기질인 NPV의 가수분해 반응에서 친핵체인 o-iodosobenzoate ion( $IB^{\ominus}$ )에 의해 추진되는 반응속도와 반응 model에 대해서 연구하였으며 그 결과는 다음과 같다.

순수한 수용액 속에서(ETAMs이 없을때) NPV의 가수분해반응 속도상수에 미치는  $IB^{\ominus}$ 의 영향은 미미하였다.

낮은  $OH^{\ominus}$ 의 농도에서는 ETAMs의 농도에 관계없이  $OH^{\ominus}$ 의 농도가 증가함에 따라 가수분해 속도상수

의 증가가 미미했으나 높은  $\text{OH}^\ominus$ 의 농도에서는 거의 정량적으로 증가하였다. 이 반응은 계면에서의 2차 반응에 해당된다. 이것은 소수성인 NPV는 물속보다 ETAMs에 더 잘 수용되고,  $\text{IB}^\ominus$ 는 물과 ETAMs 용액 속에서 평형을 유지하면서 두 층에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

기질인 NPV의 농도의 영향을 알기 위해 기질의 농도를 변화시켜 속도상수를 측정하였는데 기질의 농도가 증가하여도 속도상수의 변화는 거의 없었다. 이는 이 반응이 친핵체에 대해 1차 속도반응임을 뜻한다.

친핵체인  $\text{IB}^\ominus$ 를 사용하지 않고 carbonate buffer 용액 속에서 반응시킬 경우 ETAMs의 농도가 증가하여도 반응속도는 거의 증가하지 않았으나,  $\text{IB}^\ominus$ 를 사용할 경우 이 친핵체의 농도가 증가함에 따라 반응이 급격히 빨라짐을 볼 수 있다. 이는 이 반응에서 BI가 반응을 촉진시키는 촉매 역할을 함을 암시하고 있다.

이와 같은 현상은 용액 속에서 두 반응 시약인 NPV 및  $\text{IB}^\ominus$ 와 상이동촉매인 ETAMs 사이에 많은 수의 작은 응집된 입자(agggregates)를 형성함을 의미한다. 수용액 속에서는 불용성인 NPV와 수용성인  $\text{IB}^\ominus$ 가 충돌하여 반응할 기회가 적는데 반하여 ETAMs는 이 두 시약을 함께 수용하여 세 분자 사이에 응집현상이 일어남으로 NPV와  $\text{IB}^\ominus$ 가 반응하기에 충분한 거리 내에 있게 된다. 바꾸어 말하면, 이 두 반응물질이 1:1 첨가 생성물로 반응하기보다는 ETAMs 수용액속에서 많은 수의 반응분자들이 회합(응집)되어 있음을 뜻한다.

### 참고문헌

- Al-Lohedan, H., Bunton, C. A., Mhala, M. M., 1982, Micellar effects upon spontaneous hydrolyses and their relation to mechanism, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 6654-6660.
- 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, Catalysis by hydrophobic tetraalkylammonium ions; Dephosphorylation of p-nitrophenyl diphenyl phosphate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 5788-5794.
- 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., Moffatt, J. R., 1988, Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions, *J. Phys. Chem.*, 92(10), 2896-2902.
- Cook, R. D., Rahhal, A. L., 1986, The kinetics of the alkaline hydrolysis of aryl diphenylphosphinothioates; 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, 4th ed., New York, 30-47.
- Foroudian, H. J., Gillitt N. D., Bunton, C. A., 2002, Effects of nonionic micelles on dephosphorylation and aromatic nucleophilic substitution, *J. Colloid and Interface Science*, 250, 230-237.
- Jarrouse, J., Gelod, C. R., 1951, Abnormal PTC effects on reactions of benzyl chloride and cyclohexanol, *Seances Acad. Sci., Ser. C*, 232, 1414-1417.
- Kim, J. B., Kim, H. Y., 2004, Effect of  $\text{OH}^\ominus$  and o-iodosobenzoate ions on dephosphorylation of organo phosphorus ester in CTAX micelle, *J. of the Environmental Science*, 14(2), 241-249.
- Kim, J. B., 2005, Dephosphorylation of an organic phosphinate by nucleophile in anionic and cationic micellar solutions, *J. of the Environmental Science*, 15(5), 485-491.
- Maximiano, F. A., H., Chaimovich, Cuccovia, I. M., 2006, Decarboxylation of 6-nitrobenzoxazole-3-carboxylate in mixed micelles of zwitterionic and positively charged surfactants, *Langmuir*, 22, 8050-8055.
- Rodriguez, A., Graciani, M., Moya, M., 1996, The surface tension for the salt solutions and aqueous solutions, *Langmuir*, 12, 4090-4095.
- Romsted, I. R., Cordes, E. H., 1968, Secondary valence force catalysis.VII. Catalysis of hydrolysis of p-nitrophenyl hexanoate by micelle-forming cationic detergents, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4404-4409.