

## CTABr 미셀 용액속에서 2-Alkylbenzimidazole 음이온에 의해 추진되는 Isopropyl phenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN)의 탈인산화반응

김 정 배\*

계명대학교 환경대학 지구환경학과

(2012년 1월 12일 접수; 2012년 2월 27일 수정; 2012년 4월 18일 채택)

## Dephosphorylation of Isopropyl phenyl-4-nitrophenylphosphinate (IPNPIN) onto 2-Alkylbenzimidazole Anion in CTABr Micellar Solution

Jeung-Bea Kim\*

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

(Manuscript received 12 January, 2012; revised 27 February, 2012; accepted 18 April, 2012)

### Abstract

This study is mainly focused on micellar effect of cetyltrimethyl ammonium bromide(CTABr) solution including alkylbenzimidazole(R-BI) on dephosphorylation of isopropyl-4-nitrophenylphosphinate(IPNPIN) in carbonate buffer(pH 10.7). The reactions of IPNPIN with R-BI<sup>⊖</sup> are strongly catalyzed by the micelles of CTABr. Dephosphorylation of IPNPIN 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 CTABr solution up to 89 times as compared with the reaction in carbonate buffer by no benzimidazole(BI) solution of 4×10<sup>-3</sup> M CTABr. The value of pseudo first order rate constant( $k_{\text{sp}}$ ) of the reaction in CTABr 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, CTABr, strongly catalyzes the reaction of IPNPIN with R-BI and its anion(R-BI<sup>⊖</sup>) in carbonate buffer(pH 10.7). For example, 4×10<sup>-3</sup> M CTABr in 1×10<sup>-4</sup> M BI solution increase the rate constant( $k_{\text{sp}}=98.5\times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ) of the dephosphorylation by a factor *ca.*25, when compared with reaction( $k_{\text{sp}}=3.9\times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ) in 1×10<sup>-4</sup> M BI solution(without CTABr). And no CTABr solution, in 1×10<sup>-4</sup> M BI solution increase the rate constant( $k_{\text{sp}}=3.9\times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ) of the dephosphorylation by a factor *ca.*39, when compared with reaction ( $k_{\text{sp}}=1.0\times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ) 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 CTABr.

**Key Words** : CTABr, 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

두 상 간에 일어나는 상전이촉매(phase transfer catalyst:PTC)를 비롯한 여러 계면활성제(surfactants)

에 의한 촉매반응 및 억제반응의 연구는 물리화학, 유기화학, 생화학, 환경화학, 제약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다(Dekeijer 등, 1988; Maximiano 등, 2006; Romsted와 Cordes, 1968).

특히 유기 에스테르와 유기 포스페이트들의 가수분해반응(hydrolysis) 및 탈인산화반응(dephosphorylation) 등은 효소반응과 관련하여 많은 관심을 가지고 있다(Al-Lohedan 등, 1982; Bunton과 Cuenca, 1987; Foroudian 등, 2002). 그 중에서 계면에서 일어나는 반응 특히 서로 잘 섞이지 않는 두 화합물 사이의 반응에서 미셀(micelle)을 비롯한 여러 가지 계면활성제에 의한 촉매작용 혹은 억제반응에 대한 연구가 많이 진행되고 있다(Bunton 등, 1981; Cook 등, 1973; Kim, 2005). 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. 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, 1979).

특히, 음이온성 친핵체들과 유기 포스페이트 및 포스피네이트의 반응은 미셀, microemulsion droplet 등의 여러 콜로이드 회합체(colloidal assembly)에 의해 반응이 촉진된다(Bunton 등, 1983, 1989). 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; Quina와 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). 그리고 이러한 반응성의 증가에 대한 미셀효과는 미셀 용액이 마치 서로 다른 두 상(phase) 처럼 행동한다는 가정과 잘 일치한다(Kim과 Kim, 2004). 바꾸어 말하면, 탈인산화반응이 물층과 미셀유사층(pseudophase)에서 별도로 반응하며 특히 서로 잘 섞이지 않는 두 물질의 농도가 미셀 층에서 증가하므로 반응속도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 이 때 두상에서의 반응속도는 별도로 계산할 수 있다(Fendler와 Fendler, 1975).

본 연구의 목적은 기질로 isopropylphenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN)를 합성하고 친핵체인 alkylbenzimidazole(R-BI)의 촉매효과와 carbonate buffer 수용액에서(pH 10.7), 환경적으로 문제가 되는 유기인산물질에 대한 탈인산화반응에 대한 cetyltrimethyl ammonium bromide(CTABr)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

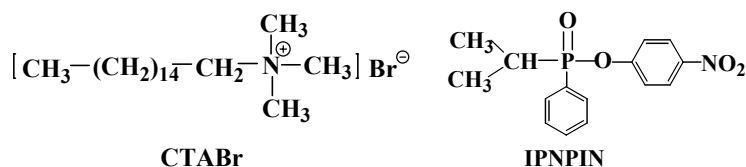


Fig. 1. Structure of the cetyltrimethyl ammonium bromide(CTABr) on surfactant and the isopropylphenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN) on substrate.

WP 300 System을 사용하였다.

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

기질(substrate)인 isopropylphenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN)는 다음과 같이 합성하여 사용하였다. Ethylene chloride(200 mL)에 녹인 0.1 mL의 isopropyl phenyl phosphinyl chloride(Sigma Co.)에 0.99 mole의 p-nitrophenol 과 0.098 mole의 pyridine 혼합용액을 가하여 상온에서 10 시간 동안 교반하여 주었다. 분액깔대기에 옮겨 100 mL의 찬 증류수로 2 번 씻고 알코올성 NaHCO<sub>3</sub> 로 씻은 다음 유기층을 무수 MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. MgSO<sub>4</sub>를 걸러낸 뒤 시럽(syrup)형태가 될 때까지 용매를 증류해서 제거하였다. 이것을 ether에 녹이고 용액이 흐려질 때까지 cyclohexane을 가하여 낮은 온도(0~5℃)에서 10 시간 정도 방치하면 결정이 석출되었다. Ether와 cyclohexane 혼합용액에서 재결정하여 건조하고 IR 및 NMR로 확인하였다.

2.2. Alkylbenzimidazole(R-BI)의 해리상수(K<sub>a</sub>)값과 CTABr 과의 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 약간 이온화하여 alkylbenzimidazolide ion(R-BI<sup>⊖</sup>)로 변하는데 Fig. 2 와 같이 나타낼 수 있으며, R-BI<sup>⊖</sup>는 강한 친핵체로 작용한다. 이때 해리상수(K<sub>a</sub>)는 식 (1)로 나타낼 수 있다. 식 (1)에서 산과 염기를 농도항으로 표시한 Henderson-Hasselbalch 식으로 나타내면 식 (2)가 된다(Perrin과 Dempsey, 1974).

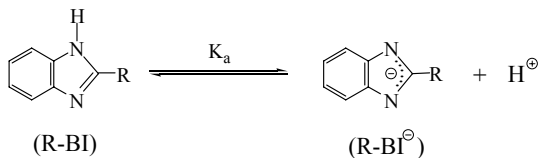


Fig. 2. Deprotonation of alkylbenzimidazole(R-BI) in carbonate buffer(pH 10.7).

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

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

흡광도는 농도에 직접 비례하므로 흡수곡선으로부터 R-BI<sup>⊖</sup>와 R-BI의 농도를 구하고, 파장 284 nm에서 각 흡광도의 상대적 수치를 구하여 R-BI의 K<sub>a</sub> 값을 구할 수 있다(Fendler와 Fendler, 1975).

그리고 친핵체인 R-BI의 수용액 및 CTABr 미셀 용액에서의 결합상수(binding constant, K<sub>s</sub>)값을 측정하였다. 이들 결합상수 값은 친핵체와 계면활성제 사이의 결합력을 알려주는 좋은 지표가 된다. 약산의 짝염기들에 대한 미셀과의 결합상수를 측정하는 일반적인 방법은 이미 잘 알려져 있다(Fendler, 1966). 미셀과 기질(substrate)의 결합상수(K<sub>s</sub>)는 미셀 용액속에서의 반응속도에 영향을 준다. 결합상수는 일반적으로 다음 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$K_s = \frac{[S_m]}{[D_n][S_w]} \tag{3}$$

여기서 S<sub>m</sub>과 S<sub>w</sub>는 미셀 및 수용액 속에서의 용액의 전체부피(total volume) 항으로 표시된 용질의 농도이다. 그리고 D<sub>n</sub>은 미셀화된 계면활성제(CTABr)의 농도로서 전체 계면활성제의 농도에서 임계미셀농도(critical micellar concentration:cmc)를 뺀 값이다. 식 (3)으로부터 유도된 식에 의하여 R-BI와 계면활성제인 CTABr과의 결합상수(K<sub>s</sub>)를 구할 수 있다(Fendler와 Fendler, 1975).

본 실험에서는 R-BI의 농도를 3×10<sup>-5</sup> M로 일정하게 유지하고 CTABr의 농도를 변화시키면서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도로부터 결합상수(K<sub>s</sub>)를 구하였다.

2.3. CTABr 용액속에서 alkylbenzimidazole에 의해 추진되는 IPNPIN의 탈인산화반응의 속도상수(k<sub>p</sub>)결정

25℃에서 미셀 수용액 속에서 형성되는 p-nitrophenoxide ion은 400 nm에서 최대흡수가 일어나므로 이 파장에서 반응속도를 측정하였다. 전체 반응에 대한 1차속도

상수( $k_{\psi}$ )의 단위는  $\text{sec}^{-1}$ 이다. 반응은 carbonate buffer(pH 10.7) 용액속에서 행하였으며, 미셀 구조의 불안정성을 최소로 줄이기 위해 기질인 IPNPIN의 농도는  $6.0 \times 10^{-6}$  M로 하여 사용하였다. 그리고 친핵체인 R-BI는 미셀구조에 영향을 주지 않기 위하여 비교적 낮은 농도인  $1 \times 10^{-4}$  M을 사용하였다. 수용액에서 측정된 CTABr의 임계미셀농도(cmc)는  $8 \times 10^{-4}$  M이지만 반응용액에 존재하는 IPNPIN, R-BI,  $\text{R-BI}^{\ominus}$  그리고 완충용액의 용질들은 CTABr의 cmc를 감소시킬 것으로 예상되며 본 연구에서는 cmc를  $3 \times 10^{-4}$  M로 가정하였다.

측정된 반응속도상수( $k_{\psi}$ )에 영향을 미치는 인자는 3가지가 있다. 즉 0.01 M carbonate buffer(pH 10.7)에 의한  $\text{OH}^{\ominus}$  ion, 미해리된 R-BI에 의한 영향, 그리고 해리된  $\text{R-BI}^{\ominus}$  등 3가지 친핵체의 영향에 의한 기여가 포함된다. 따라서 IPNPIN의 탈인산화반응에서 위의 3가지가 친핵체로서 서로 독립적으로 작용한다고 가정하면 전체 반응에 대한 유사일차속도상수(pseudo first order rate constant;  $k_{\psi}$ )는 식 (4)로 표현된다.

$$k_{\psi} = k'_{R-BI^{\ominus}} + k'_{\text{OH}^{\ominus}} + k'_{R-BI} \quad (4)$$

여기서  $k'_{R-BI^{\ominus}}$ ,  $k'_{\text{OH}^{\ominus}}$  그리고  $k'_{R-BI}$ 는 각각  $\text{R-BI}^{\ominus}$ ,  $\text{OH}^{\ominus}$  그리고 R-BI에 의한 각 반응의 일차속도상수를 나타낸다.

본 연구는 CTABr 미셀 용액속에서 다음 세가지 반응조건하에서 이루어졌다. 즉 pH가 8.3인 Tris buffer 용액에서는 R-BI가 아주 약한 산이기 때문에 전혀 해리되지 않는 경우, pH가 10.7인 carbonate buffer 용액

에서  $\text{OH}^{\ominus}$ 와 일부 해리된  $\text{R-BI}^{\ominus}$  이온을 함유하는 경우 그리고  $\text{OH}^{\ominus}$  만을 함유한 pH 10.7인 carbonate buffer 용액에서 실험을 실시하였다. 그러나 실제로 Tris buffer 용액(pH 8.3)에서의 미해리된 R-BI에 의한 일차속도상수( $k'_{R-BI}$ )는 아주 적으므로 식 (4)에서 제거할 수 있다. 반면에 CTABr 미셀 용액속에서의 반응은 주로  $\text{R-BI}^{\ominus}$ 에 의해 추진되지만 그러나  $\text{OH}^{\ominus}$ 에 의한 기여도 무시할 수 없을 것이다. 그러므로  $\text{R-BI}^{\ominus}$ 에 의해 추진되는 유사일차속도상수값( $k'_{R-BI^{\ominus}}$ )은  $k_{\psi}$ 에서  $\text{OH}^{\ominus}$ 에 의한 속도상수값인  $k'_{\text{OH}^{\ominus}}$  값을 빼주어 보정하였다.

이렇게 하여 각각의 측정마다 시간에 따른 흡광도의 변화곡선을 얻고 이들의 시간에 따른 흡광도를 로그(log)값으로 도시하여 그 기울기에서 유사일차속도상수값(pseudo first order rate constant,  $k_{\psi}$ )을 구하였다.

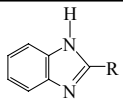
### 3. 결과 및 고찰

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

Alkylbenzimidazole의 녹는점과 CTABr 미셀 수용액에서 측정된  $K_a$  값과 결합상수( $K_s$ ) 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는바와 같이 R-BI의 알킬기(R)의 탄소수가 증가함에 따라  $K_s$  값이 일정한 비율로 증가하였는데 이것은 알킬기의 탄소수가 길어질수록 미셀의 코어(core)속에 잘 잡혀서 결합상수 값이 증가하는 것으로 추정할 수 있다.

그리고 미셀과 기질(substrate)의 결합상수( $K_s$ ) 값은 미셀용액 속에서의 반응속도에 영향을 준다. 본 연

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

	M.P. (°C)	$K_s^b$	$10^{13} K_a^c$	
		in CTABr	in water	in $8 \times 10^{-4}$ M CTABr
R = -H <sup>a)</sup>	172	25	1.20	3.82
-CH <sub>3</sub>	177	39	0.52	1.63
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	174	65	0.51	1.45
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	157	84	0.37	1.32
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	155	125	0.32	1.13

<sup>a)</sup>  $3 \times 10^{-5}$  M alkylbenzimidazole, <sup>b)</sup> Tris buffer(pH 8.35), <sup>c)</sup> Carbonate buffer(pH 10.5), and monitored wave lengths are 284 nm.

구에서 사용한 소수성이 큰 기질인 IPNPIN과 CTABr 과의 측정된 결합상수값( $K_s$ )은  $16,000 \text{ M}^{-1}$ 이다 (Bunton 등, 1979).

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

Carbonate 완충용액(pH 10.7)의 수용액과 CTABr 미셀용액 속에서의 해리된 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도를  $K_a$  값으로부터 계산하여 Fig. 3과 Table 2에 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 R-BI의 탈수소화는 CTABr의 농도가  $6 \times 10^{-2} \text{ M}$  까지는 미셀용액의 농도가 증가할수록 증가하였다. 그러나 CTABr의 농도가 더욱더 높아지면 탈수소화 되는 정도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그리고  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-BI}$  보다 H-BI의 탈수소화되는 농도가 5.5배 정도 큰 것을 알 수 있다.

또한 미셀 수용액의 미셀유사층에 존재하는 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도, 즉  $[R-BI_m^{\ominus}]$ 는 다음 식 (5)로부터 계산에 의해 얻어졌다.

$$[R-BI_m^{\ominus}] = [R-BI_{tot}^{\ominus}] - [R-BI_w^{\ominus}] \quad (5)$$

여기서  $[R-BI_{tot}^{\ominus}]$ 는 carbonate 완충용액에서 미셀 용액속에 해리되어 있는 R-BI<sup>⊖</sup>의 전체 농도이고,  $[R-BI_w^{\ominus}]$ 는 같은 완충용액의 수용액속에서의 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도이다. 미셀유사층 내에서의 실제로 미셀 입자들이 차지하는 몰부피(molar volume)는 1 몰 농도의

CTABr의 경우  $0.3 \text{ l / M}$  이므로(Santiago 등, 2004) 사용된  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$  CTABr 용액에서는  $2.4 \times 10^{-4} \text{ l / M}$  밖에 되지 않으므로 식 (5)가 근사적으로 성립한다고 가정하였다. 이렇게 하여 얻은 미셀유사층 내에서의  $[R-BI_m^{\ominus}]$  값을 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서는 기질과 친핵체들의 농도표시는 미셀화된 CTABr의 몰농도항으로 나타내었다.

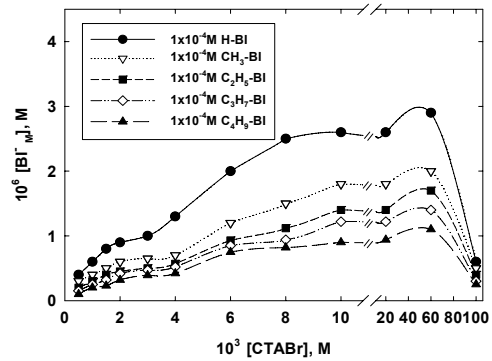


Fig. 3. CTABr micellar effects upon the deprotonation of 2-alkylbenzimidazole(R-BI) in carbonate buffer(pH 10.7).

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 미셀유사층내의 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도는 H-BI<sup>⊖</sup>의 농도에 비해서 현격히 감소하였다. H-BI<sup>⊖</sup>에 대한 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도비

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

<chem>Rc1ccc2c(c1)n[nH]2</chem> (R-BI)	$10^7 [R-BI^{\ominus}]$			$\frac{[R-BI_m^{\ominus}]}{[H-BI_m^{\ominus}]}$ <sup>e)</sup>
	$[R-BI_{tot}^{\ominus}]$ <sup>b)</sup>	$[R-BI_w^{\ominus}]$ <sup>c)</sup>	$[R-BI_m^{\ominus}]$ <sup>d)</sup>	
R = -H	18.62	5.79	12.83	1.0
-CH <sub>3</sub>	8.11	2.65	5.46	0.42
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.09	2.25	4.84	0.38
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.50	1.89	4.61	0.36
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5.58	1.57	4.01	0.31

<sup>a)</sup>micellized surfactant concentration  $D_n = [CTABr] - cmc$ , in which we assume a value of  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  for the cmc of CTABr, <sup>b)</sup>the molar concentration( $[R-BI_{tot}^{\ominus}]$ ) of R-BI<sup>⊖</sup> in  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  CTABr solution (carbonate buffer, pH 10.7), <sup>c)</sup>the molar concentration ( $[R-BI_w^{\ominus}]$ ) of R-BI<sup>⊖</sup> in water solution (carbonate buffer, pH 10.7), <sup>d)</sup>the molar concentration( $[R-BI_m^{\ominus}]$ ) of R-BI<sup>⊖</sup> in the micellar pseudophase(b-c), <sup>e)</sup>the concentration ratio of  $[R-BI_m^{\ominus}]$  and  $[H-BI_m^{\ominus}]$  in CTABr micellar pseudophase.

$([R-BI_m^-]/[H-BI_m^-])$ 는 알킬기가 메틸기인  $CH_3-BI^-$ 의 경우 0.42로 급격히 떨어지며, 알킬기가 길어질수록 더욱 감소하여  $C_4H_9-BI^-$ 의 경우 0.31을 나타내었다.

3.3. CTABr 미셀 용액내에서 R-BI<sup>-</sup>에 의한 탈인산화반응의 유사일차속도상수,  $k_p$  (sec<sup>-1</sup>)

친핵체인 R-BI<sup>-</sup>에 추진되는 CTABr 미셀농도에 따른 IPNPIN의 탈인산화반응에 대한 유사일차속도상수(pseudophase first order rate constant,  $k_p$ , sec<sup>-1</sup>) 값을 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. 이때 유사일차속도상수의 값은 CTABr의 농도가 증가함에 따라 증가하여 최대의 값에 도달하고 다시 서서히 감소한다. 유사일차속도상수의 최대값은  $4 \times 10^{-3}$  M CTABr 농도 부근에 나타났다. 이러한 최대 속도가 나타나는 것은 미셀 용액 속에서의 친핵체(nucleophile)와 소수성 기질(hydrophobic substrate)의 2분자 반응의 전형적인 모습이며, CTABr의 농도변화에 따라 유사일차속도상수( $k_p$ , sec<sup>-1</sup>)가 증가하다가 일정 농도에서 최대(maximum)가 되고 다시 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 다음 식 (6)과 같은 반응에서 식 (7)을 따르기 때문이다(Bunton 등, 1981).

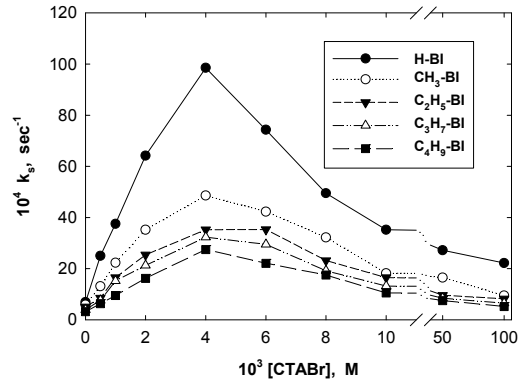


Fig. 4. CTABr micellar effects upon dephosphorylation mediated by 2-alkylbenzimidazole ion,  $6.0 \times 10^{-6}$  M IPNPIN,  $10^{-2}$  M carbonate buffer (pH 10.7).

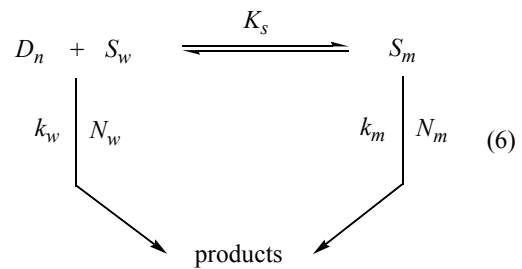
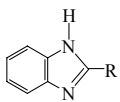


Table 3. The first order rate constants of dephosphorylation of IPNPIN<sup>a)</sup> by alkylbenzimidazole<sup>b)</sup> in CTABr solution<sup>c)</sup>

 (R-BI)	Rate constant, $k_p(\text{sec}^{-1}) \times 10^4$									
	Concentration of CTABr $\times 10^3$ [M]									
	0	0.5	1	2	4	6	8	10	50	100
R = -H <sup>b)</sup>	3.9	25.0	37.5	64.2	98.5	74.3	49.5	35.2	27.2	22.2
-CH <sub>3</sub>	3.5	13.1	22.3	35.2	48.6	42.3	32.2	18.2	16.5	9.5
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.1	8.5	16.5	25.4	35.2	35.3	23.2	16.5	9.6	8.2
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.1	7.6	15.2	21.3	32.3	29.5	19.2	13.2	8.4	6.5
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3.0	6.3	9.5	16.2	27.5	22.1	17.5	10.5	7.5	5.2
without R-BI	0.1				1.14					

<sup>a)</sup> $6.0 \times 10^{-6}$  M isopropylphenyl-4-nitrophenylphosphinate, <sup>b)</sup> $1 \times 10^{-4}$  M alkylbenzimidazole, <sup>c)</sup>Carbonate buffer (pH 10.7).

$$k_{\psi} = \frac{k_w [N_w] + k_m K_s [N_m][D_n]}{1 + K_s [D_n]} = \frac{k'_w + k'_m K_s [D_n]}{1 + K_s [D_n]} \quad (7)$$

여기서  $D_n$ 은 ‘미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)’의 농도 즉 계면활성제의 농도(D)에서 CMC를 뺀 값([CTABr]-CMC)이다. 또한  $[N_w]$  및  $[N_m]$ 은 물층과 미셀 유사층에서의 친핵체의 농도이며,  $K_s$ 는 기질과 CTABr과의 결합상수(binding constant)이고,  $k_w$  및  $k_m$ 은 각각 물속과 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 물속에서와 미셀유사층에서의 친핵체의 농도이며  $[N_m]/D_n$ 는 미셀농도에 대한 친핵체들의 몰비(molar ratio)이다.

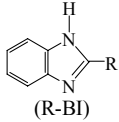
한편 반응속도를 비교하여보면, CTABr을 사용하지 않았을 경우 carbonate buffer 용액속에서 R-BI를 사용하지 않은 경우보다 R-BI를 사용한 경우에 약 30~39배 정도 빠른 반응속도를 나타냈다. 그리고 R-BI가 존재할 때 최적농도의 CTABr을 사용하였을 경우의 반응속도는 CTABr을 사용하지 않았을 때보다 약

9~20배 정도 빠르게 나타났다.

그리고 최적농도인  $4 \times 10^{-3}$  M의 CTABr을 사용하였을 경우, H-BI가 존재하지 않을때보다 H-BI가 존재할 경우 약 89배 정도 빠른 반응속도를 나타내었다. 이는 소수성 성질이 큰 IPNPIN와 BI가 형성된 미셀의 Stern 층에 잘 잡혀 탈인산화반응이 촉진된다고 사료된다.

Table 4는 최적농도인  $4 \times 10^{-3}$  M CTABr 미셀 용액속에서 R-BI,  $R-BI^{\ominus}$ ,  $OH^{\ominus}$  이온이 추진하는 촉매효과와 물속에서의 반응(Table 4-f) 그리고 유기용매 속에서의 반응(Table 4-g)을 나타낸 결과이다. Carbonate buffer 용액(pH 10.7) 속에서 최적농도의 CTABr 미셀과 H-BI에 의해 추진되는 전체 반응 속도는  $9.85 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 그리고 CTABr 미셀용액속에서  $OH^{\ominus}$ 에 의해 추진되는 반응속도는  $1.14 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 그래서 미셀 유사층속에서 H-BI $^{\ominus}$ 에 의해 추진되는 반응속도는  $8.71 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 이 된다. 그리고 순수한 물속에서만 속도상수는  $0.10 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 이 되었다. 이 결과에서 보면 전체반응속도에 비해서 H-BI $^{\ominus}$ 에 의한 영향이 89%로서 대부분을 차지하였으며,  $OH^{\ominus}$ 에 의한 영향은 미비하였다. 또한 친핵체(R-BI)의 알킬기가 길어질수록 친핵체가 속도에 미치는 영향은 감소하였다.

**Table 4.** The relationship between the R-BI and  $R-BI^{\ominus}$  concentration and first order rate constants of the dephosphorylation of IPNPIN at optimum CTABr micellar concentration

 (R-BI)	$10^3 k_{\psi}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>	$\frac{k_{\psi R-BI^{\ominus}}}{k_{\psi BI^{\ominus}}}$ <sup>b)</sup>	$10^3 k_{\psi OH^{\ominus}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>c)</sup>	$10^3 k'_{\psi BI^{\ominus}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>d)</sup>	$\frac{k'_{\psi R-BI^{\ominus}}}{k'_{\psi BI^{\ominus}}}$ <sup>e)</sup>	$10^3 k'_w$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>f)</sup>	$10^3 k'_{\psi \text{org}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) <sup>g)</sup>
R = -H	9.85	1.00	1.14	8.71	1.00	0.10	0.23
-CH <sub>3</sub>	4.86	0.49	1.14	3.72	0.32	0.11	0.23
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.52	0.36	1.14	2.38	0.23	0.10	0.22
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.23	0.33	1.14	2.09	0.21	0.13	0.21
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2.75	0.28	1.14	1.61	0.15	0.12	0.21

<sup>a)</sup>apparent first order rate constant of dephosphorylation in  $4 \times 10^{-3}$  M CTABr solution, <sup>b)</sup>the first order rate constant ratio of the reaction mediated by  $R-BI^{\ominus}$  and  $H-BI^{\ominus}$  in the whole CTABr micellar solution, <sup>c)</sup>apparent first order rate constant of the reaction mediated by  $OH^{\ominus}$ (carbonate buffer, pH 10.7) without including R-BI in the  $4 \times 10^{-3}$  M CTABr solution, <sup>d)</sup>apparent first order rate constant of the reaction mediated by  $R-BI^{\ominus}$  in the  $4 \times 10^{-3}$  M CTABr micellar pseudophase, <sup>e)</sup>the first order rate constant ratio of the reaction mediated by  $R-BI^{\ominus}$  and  $H-BI^{\ominus}$  in the  $4 \times 10^{-3}$  M CTABr micellar pseudophase, <sup>f)</sup>apparent first order rate constant in aqueous solution(carbonate buffer, pH 10.7), <sup>g)</sup>apparent first order rate constant in aqueous-dioxane mixture(50:50 volume%, carbonate buffer, pH 10.7)

### 3.4. 문제해결을 위한 가정

0.01 M carbonate buffer(pH 10.5)의 미셀 용액 속에서 알킬기로 치환된 R-BI<sup>⊖</sup>들에 의한 IPNPIN의 탈인산화 반응의 1차속도는 H-BI<sup>⊖</sup>에 의한 반응에 비하여 급격히 감소하였다(Table 3 및 Fig. 4).

일반적으로 어떤 기질의 미셀과의 결합상수값( $K_s$ )이 증가하면 미셀속의 이들 기질의 농도가 증가하여 반응속도가 증가한다. 그러나 R-BI의 알킬 유도체들은 H-BI에 비해서 알킬기가 증가할수록  $K_s$  값이 증가하는데(Table 1) 반하여 1차 속도상수값은 오히려 낮아져 감소하였다(Fig. 4). 이러한 모순성은 다음 두 가지 이유 중의 하나 또는 두 가지 모두의 영향에 의한다고 가정할 수 있다.

첫째, carbonate buffer(pH 10.7)의 알칼리성 용액에 의해 일부 해리된 R-BI<sup>⊖</sup>의 미셀유사층(micellar pseudo phase) 내에서의 농도가 BI<sup>⊖</sup>에 비하여 낮아져 감소하는 것을 가정할 수 있다. 이 가정이 옳은지를 확인하기 위하여 직접 또는 간접적으로 이들의 농도를 측정하였다. 만약 측정된 농도비와 반응속도 상수의 비가 일치하면 이 가정이 옳다고 판단할 수 있다.

둘째, R-BI<sup>⊖</sup>의 알킬기들은 H-BI<sup>⊖</sup>의 수소에 비하여 큰 공간을 차지하기 때문에 미셀유사층(micellar pseudo phase) 내에서의 기질인 IPNPIN과의 충돌시 입체장해(steric effect)가 작용하여 H-BI<sup>⊖</sup>에 의한 반응보다 급격히 감소한다고 가정할 수 있다. 이때의 입체효과는 기질인 IPNPIN과의 충돌시 R-BI<sup>⊖</sup>의 알킬기 때문에 충돌의 유효성(probability factor)이 감소함으로써 생기는 반응속도의 감소효과와 다음에 제시하는 효과를 나누어 생각할 수 있다. 즉, R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기는 그들의 소수성(hydrophobicity) 때문에 미셀의 핵(core) 속으로 뚫고 들어가서 마치 배가 정박할 때 닻(anchor)처럼 고정될 것으로 가정하였다. 이 가정이 옳다면 분자 전체가 자유롭게 움직이지 못하기 때문에 IPNPIN과의 반응에서 충돌빈도(collision frequency)가 BI<sup>⊖</sup>에 비하여 훨씬 떨어지게 되고 이로 말미암아 반응속도가 감소하게 될 것이다. 이러한 두 가지 가능한 입체효과 중에서 후자에 더 관심을 가지고 있다.

### 3.5. 반응속도에 미치는 농도의 영향과 “닻줄효과(anchor effect)”

R-BI<sup>⊖</sup>의 구조에 따른 반응속도의 영향을 알아보기

위하여 CTABr 미셀 용액내에서의 각각의 R-BI<sup>⊖</sup>들의 농도를  $K_a$  값으로부터 구하고 이것을 이들 R-BI<sup>⊖</sup>에 의해 추진되는 1차 반응속도와 비교하였다.

R-BI<sup>⊖</sup>에 의해 추진되는 1차반응속도상수( $k'_{R-BI^{\ominus}}$ )는 식 (4)에 따라서 전(total) 반응속도( $k_{\psi}$ )에서 carbonate buffer(pH 10.5)의 OH<sup>⊖</sup>에 의해 진행되는 1차반응속도( $k'_{OH^{\ominus}}$ )를 감하여 줌으로써 얻었다. Table 2(e)에서 볼수 있는 바와 같이, R-BI<sup>⊖</sup>와 H-BI<sup>⊖</sup>의 계산된 농도의 비와 이들에 의한 IPNPIN의 탈인산화 반응의 속도 비는 대체로 같은 경향성을 나타낸다. 그러나 자세히 분석해보면, 농도의 비( $[R-BI^{\ominus}]/[H-BI^{\ominus}]$ )에 비하여 Table 4(e)에서와 같이 반응속도의 비( $k'_{R-BI^{\ominus}}/k'_{H-BI^{\ominus}}$ )가 더 많이 감소하고 있다. 바꾸어 말하면, 미셀유사층 내에서의 1차반응속도는 친핵체의 농도에 영향을 받으나, 한편 다른 인자의 영향도 받고 있음을 암시한다.

CH<sub>3</sub>-BI<sup>⊖</sup>의 경우, H-BI<sup>⊖</sup>와의 농도의 비는 Table 2(e)에서와 같이 0.42이고, 이에 비하여 반응속도의 비는 Table 4(e)에서와 같이 0.31로 더욱 작아지고 있다. 이 0.11이라는 차이(약 28%)에 해당하는 반응속도의 감소는 미셀 용액 환경하에서의 CH<sub>3</sub>-BI<sup>⊖</sup>의 경우, H-BI<sup>⊖</sup>와의 반응성의 차이에 기인한다고 가정할 수 있다. 이 경향은 알킬기의 탄소수가 증가할수록 더욱 뚜렷하다(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-BI<sup>⊖</sup>의 경우 53%).

이 효과의 유효성을 확인하기 위하여 친핵체(H-BI<sup>⊖</sup> 및 R-BI<sup>⊖</sup>)의 농도를 변화시키면서 알킬기가 반응속도에 미치는 영향을 측정하였다. Fig. 5에서 볼수 있는바와 같이, H-BI의 2 위치에 알킬기가 치환되면 반응속도는 급격히 떨어지고 알킬기가 길어지면 그 경향성은 서서히 커진다. 그리고 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도가 증가하면 반응속도의 비가 더욱 감소하는 경향을 보이고 있다.

이러한 실험적 결과는 다음과 같은 두 가지 의미를 함축하고 있다.

첫째, R-BI<sup>⊖</sup>의 알킬기들은 그들의 소수성 때문에 Stern 층에 이들 분자가 존재하기에는 적당치 않아서 대부분 미셀의 핵 속으로 잠겨들어 가려는 경향이 있고, 둘째, 좁은 Stern 층에 자유롭게 돌아다닐 수 있는 R-BI<sup>⊖</sup>들의 양은 한정되어 있을 것이므로, 이들의 농도가 증가할수록 더 많은 분자의 알킬기들이 미셀의



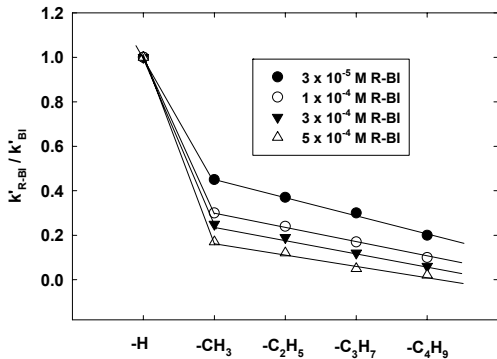


Fig. 5. Relationship between alkyl group of R-BI<sup>⊖</sup> and ratio of first order rate constants ( $k'_{R-BI} / k'_{H-BI}$ ) on dephosphorylation in  $3 \times 10^{-4}$  M CTABr solution,  $6.0 \times 10^{-6}$  M IPNPIN,  $10^{-2}$  M carbonate buffer (pH 10.7).

내부로 뚫고 들어가게 될 것이다.  $5 \times 10^{-4}$  M CH<sub>3</sub>-BI 용액에서는 Stern 층 내에 존재하는 H-BI<sup>⊖</sup>에 대한 CH<sub>3</sub>-BI<sup>⊖</sup>의 농도의 차이 ( $[CH_3-BI^{\ominus}] / [H-BI^{\ominus}]$ )에 의한 속도 상수의 감소 효과(28%)를 제외한 효과, 즉 “입체 효과”라고 생각되는 영향이 72%에 이른다는 계산이 가능하다. 즉 미셀속의 R-BI들의 농도가 증가될수록 알킬기에 의한 입체 효과도 더 커진다. 이와 같이 R-BI의 농도가 증가할수록 입체 장애가 커진다는 사실은 입체 장애의 두 가지 요인, 즉 충돌의 정확도의 감소와 충돌회수의 감소 중에서 후자의 영향이 크음을 알 수 있다. 이에 대한 계산 값을 Fig. 6에 나타내었다.

한편 미셀의 사층이 아닌 물속에서는 R-BI<sup>⊖</sup>의 반응성이 알킬기의 구조에 따라 어떻게 달라지는가를 보기 위해서 carbonate buffer (pH 10.7)의 수용액속에서 이들 반응의 1차속도 상수를 결정하였다. Table 4(f)에서 볼 수 있는 바와 같이, 물속에서는 알킬기의 변화에 따른 속도 상수의 변화가 거의 없었다.

그리고 미셀이 아닌 다른 소수성 용매에 의해서도 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 영향이 있을 가능성이 있기 때문에 H<sub>2</sub>O-dioxane(50:50 v%)을 혼합용매로 하여 1차속도 상수를 측정하였다. Table 4(g)에 의하면, 소수성 기질인 IPNPIN의 용해도의 차이에 의해서 수용액속에서의 반응보다 약 2 배로 증가하였으나, R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 변화에 따른 영향은 거의 발견되지 않았다. 또한 이 혼합 용액속에서의 반응의 속도는 미셀 용액속에서의 반응 속도에 비해 훨씬 낮다. 이러한 사실들은

반응속도에 미치는 R-BI<sup>⊖</sup>의 알킬기의 영향이 미셀의 사층내에서 일어나는 반응에 고유한 것임을 뜻한다.

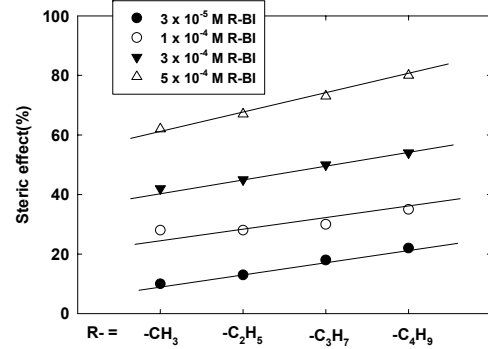


Fig. 6. Calculated percentage(%) of "steric effect" in the hole rate-decreasing of  $k'_{R-BI}$  as compared with  $k'_{H-BI}$ , steric effect % =  $100 \times (A-B)/A$ , where A are theoretical ( $k'_{R-BI} / k'_{H-BI}$ ) that are same as  $[R-BI_m] / [H-BI_m]$  and B are experimental ( $k'_{R-BI} / k'_{H-BI}$ ).

본 반응의 메카니즘은 Fig. 7에서 보는 바와 같이, CTABr 미셀용액속에서의 Bunton 등이 제시한 메카니즘을 따를 것으로 생각된다(Bunton 등, 1979).

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 속도결정단계에서 R-BI<sup>⊖</sup> 이온이 IPNPIN을 공격하여 인산화(phosphate)된 중간체를 생성하고 이것이 가수분해되어 R-BI<sup>⊖</sup>를 재생하게 된다.

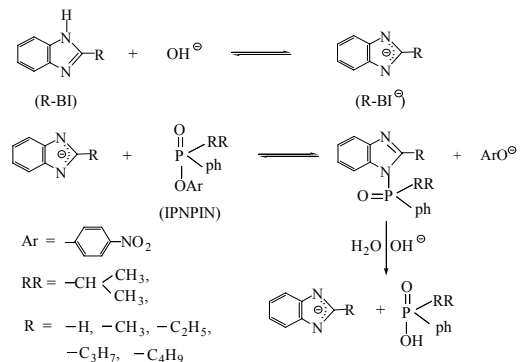


Fig. 7. Dephosphorylation of isopropyl-4-nitrophenylphosphinate (IPNPIN) mediated by alkylbenzimidazolide ion (R-BI<sup>⊖</sup>) in CTABr solution.

그 이유는 친핵체의 알킬기가 메카니즘 자체를 바꿀 수 있다고는 생각되지 않기 때문이다. 그러나 친핵체인 R-BI<sup>⊖</sup> 들은 H-BI<sup>⊖</sup>에 비해 입체적으로 알킬기를 하나씩 더 가지고 있으므로 미셀의 Stern 층 내에서도 이동도(mobility)에 차이가 있을 것으로 생각된다.

이러한 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 입체장해를 다음과 같이 요약할 수 있다. BI<sup>⊖</sup>에 알킬기가 치환되면 이 소수성의 치환기는 하전의 성질이 풍부한 Stern 층내에 존재하기보다는 미셀의 핵 쪽으로 침투해 들어가서 CTABr의 cetyl기와 van der Waals 인력에 의해 안정화될 것이다. 바꾸어 말하면, R-BI<sup>⊖</sup>의 음하전을 띤 머리부분은 CTABr 분자의 양하전이 풍부한 Stern 층내에 존재할 것이고, 알킬기는 마치 배에서 닻이 드리워지는 것 같이 미셀의 핵속에 잡히게 될 것이다. 이렇게 되면 R-BI<sup>⊖</sup>분자들의 운동(mobility)는 제한을 받게 되고 이로 말미암아 IPNPIN과의 충돌회수가 상대적으로 감소하게 되어 R-BI<sup>⊖</sup>의 농도가 감소되는 것과 같은 효과가 나타날 것이다. 이미 이 효과를 “닻출효과”(anchor effect)라 명명한바가 있다(Hong 등, 1984). 이에 대한 모형을 Fig. 8에 나타내었다. 계산된 닻출 효과의 크기, 즉 1차속도 상수에 미치는 알킬기의 효과는 R-BI들의 알킬기의 길이가 짧고 농도가 묽을 경우( $5 \times 10^{-5}$  M CH<sub>3</sub>-BI)는 약 18%, 그리고 알킬기가 길고 농도가 클 경우( $5 \times 10^{-4}$  M C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-BI)는 약 79%에 이르며(Fig. 6), 이 물질의 농도가 증가하면 이 효과는 급격히 증가할 것으로 예상된다. 결론적으로 말하면, CTABr미셀 용액속에서 R-BI<sup>⊖</sup>에 의해 추진되는 IPNPIN의 탈인산화 반응은 주로 두가지 요인의 영향을 받는 것으로 생각된다. 즉 반응속도는 BI와 R-BI들의 carbonate buffer속에서의 해리도의 차이로 말미암은 미셀의사층 내에서의 이들 음이온(BI<sup>⊖</sup>와 R-BI<sup>⊖</sup>) 농도의 차이에 일부 기인된다고 판단된다. 한편, 미셀의사층 내에서의 R-BI<sup>⊖</sup>들은 알킬기의 소수성 및 입체효과 때문에 이들 알킬기가 미셀의 핵속으로 침투해 들어가게 되고(anchor effect), 이로 말미암아 분자의 운동이 자유롭지 못하기 때문에 이것이 반응속도를 감소시키는 더 중요한 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

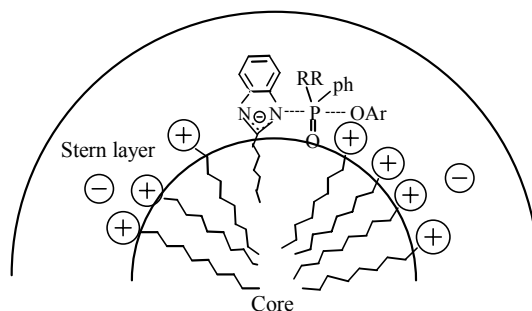


Fig. 8. The conceptual "anchor effect" proposed: transition state of dephosphorylation mediated by R-BI<sup>⊖</sup> in Stern layer.

#### 4. 결론

2-Alkylbenzimidazole(R-BI)에 의한 isopropylphenyl-4-nitrophenyl phosphinate(IPNPIN) 탈인산화반응을 carbonate buffer(pH 10.7) 용액속에서 CTABr 미셀 효과를 관찰하였으며 그 결과는 다음과 같다.

반응속도를 비교하여보면, CTABr을 사용하지 않았을 경우 carbonate buffer 용액속에서 R-BI를 사용하지 않은 경우보다 R-BI를 사용한 경우에 약 30~39 배 정도 빠른 반응속도를 나타내었다. 그리고 R-BI가 존재할 때 최적농도의 CTABr을 사용하였을 경우의 반응속도는 CTABr을 사용하지 않았을 때보다 약 9~20배 정도 빠르게 나타났다.

최적농도의 CTABr을 사용하였을 경우, H-BI가 존재하지 않을 때 보다 H-BI가 존재할 경우 약 89배 정도 빠른 반응속도를 나타내었다. 이는 소수성 성질이 큰 IPNPIN과 R-BI가 형성된 미셀의 Stern 층에 잘 잡혀 탈인산화반응이 촉진된다고 사료된다.

미셀 유사층속에서 H-BI<sup>⊖</sup>에 의해 추진되는 반응속도의 영향이 89%로서 대부분을 차지하였으며, OH<sup>⊖</sup>에 의한 영향은 미비하였다. 또한 친핵체(R-BI)의 알킬기가 길어질수록 친핵체가 속도에 미치는 영향은 감소하였다.

일반적으로 어떤 기질의 미셀과의 결합상수( $K_s$ )가 증가하면 미셀속의 이들 기질의 농도가 증가하여 반응속도가 증가한다. 그러나 R-BI의 알킬 유도체들은 H-BI에 비해서 알킬기가 증가할수록  $K_s$  값이 증가하는데 반하여 1차 속도상수값은 오히려  $\frac{1}{3}$  이하로 감소

하였다.

R-BI<sup>⊖</sup>의 알킬기들은 H-BI<sup>⊖</sup>의 수소에 비하여 큰 공간을 차지하기 때문에 미셀유사층(micellar pseudo phase) 내에서의 기질인 IPNPIN과의 충돌시 입체장해(steric effect)가 작용하여 H-BI<sup>⊖</sup>에 의한 반응보다 급격히 감소한다고 가정할 수 있다. 이때의 입체효과는 기질인 IPNPIN과의 충돌시 R-BI<sup>⊖</sup>의 알킬기 때문에 충돌의 유효성(probability factor)이 감소함으로써 생기는 반응속도의 감소효과와 다음에 제시하는 효과를 나누어 생각할 수 있다. 즉, R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기는 그들의 소수성(hydrophobicity) 때문에 미셀의 핵(core) 속으로 뚫고 들어가서 마치 배가 정박할 때 닻(anchor) 처럼 고정될 것으로 가정하였다. 이 가정이 옳다면 분자 전체가 자유롭게 움직이지 못하기 때문에 IPNPIN과의 반응에서 충돌빈도(collision frequency)가 BI<sup>⊖</sup>에 비하여 훨씬 떨어지게 되고 이로 말미암아 반응속도가 감소하게 될 것이다.

미셀이 아닌 다른 소수성 용매에 의해서도 R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬기의 영향이 있을 가능성이 있기 때문에 H<sub>2</sub>O-dioxane(50:50v %)을 혼합용매로 하여 1차속도 상수를 측정하였다. 소수성 기질인 IPNPIN의 용해도의 차이에 의해서 수용액속에서의 반응보다 약 2 배로 증가하였으나, R-BI<sup>⊖</sup>들의 알킬의 변화에 따른 영향은 거의 발견되지 않았다.

이와 같은 현상은 미셀의사층 내에서의 R-BI<sup>⊖</sup>들은 알킬기의 소수성 및 입체효과 때문에 이들 알킬기가 미셀의 핵속으로 침투해 들어가게 되고(anchor effect), 이로 말미암아 분자의 운동이 자유롭지 못하기 때문에 이것이 반응속도를 감소시키는 더 중요한 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

- 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.
- Blatt, A. H., 1943, *Organic Synthesis*, Collective vol II, 65.
- 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 tetraalkyl ammonium ions; Dephosphorylation of p-nitrophenyl diphenyl phosphate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 5788-5794.
- 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., 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.
- 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, E. J., 1966, Reaction mechanism in phosphate ester hydrolysis, *John Wiley*, 65-89.
- 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 Interf. Sci.*, 250, 230-237.
- Hartly, G. S., 1936, Aqueous solution of paraffin chain

- salt, Herman Paris. press, 125-258.
- Hong, Y. S., Park, C. S., Kim, J. B., 1984, Chemical reactions in surfactant solution( I). Substituent effects of 2-alkylbenzimidazole ion on dephosphorylation in CTABr solution, J. Kor. Chem. Soc., 29(5), 522-532.
- 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. Environ. Sci., 14(2), 241-249.
- Kim, J. B., 2005, Dephosphorylation of an organic phosphinate by nucleophile in anionic and cationic micellar solutions, J. Environ. Sci., 15(5), 485-491.
- Maximiano, F. A., Chaimovich, H, Cuccovia, I. M., 2006, Decarboxylation of 6-nitrobenzisoxazole-3-carboxylate in mixed micelles of zwitterionic and positively charged surfactants, Langmuir, 22, 8050-8055.
- McBain, J. W., 1913, Micellar formation of aqueous solution, Trans. Faraday Soc., 9, 99-112.
- 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.
- 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.
- Perrin, D. D., Dempsey, B., 1974, Buffers for pH and metal ion control, Chapman and Hall(London), 5.
- Santiago, J. Y., Nicholas, D. G., Bunton, C. A., 2004, Examination of the pseudophase model of monomer-micelle interconversion in cetylpyridinium chloride, J. Colloid Interf. Sci., 281, 482-487.