

## ETABr 용액내에서 P-Nitrophenyldiphenylphosphinate의 탈인산화반응에 미치는 Benzimidazole의 촉매효과

김 정 배 · 김 학 윤  
계명대학교 환경대학

(2006년 12월 15일 접수; 2007년 4월 26일 채택)

### Dephosphoylation of P-Nitrophenyldiphenylphosphinate by Benzimidazole Catalyzed with Ethyl tri-n-octyl Ammonium Bromide(ETABr)

Jeung-Bea Kim and Hak-Yoon Kim

Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
(Manuscript received 15 December, 2006; accepted 26 April, 2007)

The phase transfer catalysis(PTC) reagent, ethyl tri-octyl ammonium bromide(ETABr), strongly catalyzes the reaction of p-nitrophenyl diphenyl phosphinate(p-NPDPIN) with benzimidazole(BI) and its anion(BI<sup>-</sup>). In ETABr solutions, the dephosphorylation reactions exhibit higher first order kinetics with respect to the nucleophile, BI, and ETABr, suggesting that reactions are occurring in small aggregates of the three species including the substrate(p-NPDPIN), whereas the reaction of p-NPDPIN with OH<sup>-</sup> is not catalyzed by ETABr. This behavior for the drastic rate-enhancement of the dephosphorylation is referred as 'aggregation complex model' for reaction of hydrophobic organic phosphinates with benzimidazole(BI) in hydrophobic quarternary ammonium salt(ETABr) solutions.

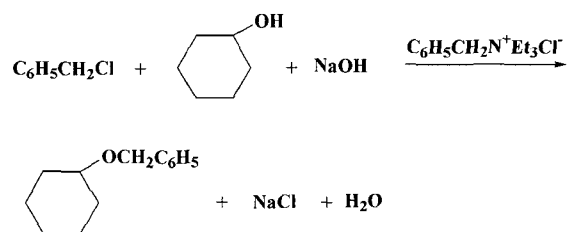
Key Words : Dephosphoylation, ETABr, Benzimidazole, Aggregation complex model

#### 1. 서 론

지난 수십 년 동안 계면에서 일어나는 반응에 대한 많은 연구가 있었다<sup>1-8</sup>. 특히 서로 섞이지 않는 두 상 간에 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. 특히 유기 에스테르와 유기 포스페이트들의 가수분해반응(hydrolysis)<sup>9,10</sup> 및 탈인산화반응(dephosphorylation)<sup>11,12</sup> 등은 효소반응과 관련하여 많은 관심을 가지고 있다. 이러한 연구는 Jarrouse와 Gelod<sup>13</sup>에 의하여 quaternary ammonium salt인 benzyl tri-ethyl ammonium chloride의 작용이

alkali 수용액 내에서 cyclohexanol과 benzyl chloride의 서로 섞이지 않는 두 상 간의 반응을 현저하게 증진시킴을 관찰하였다(Scheme 1).

한편, 이미다졸(imidazole)과 그 유도체들은 탈아실화반응(deacylation)이나 탈인산화반응에 매우 효과적인 시약이며, 이들의 반응은 미셀화된 계면활성제(micellized surfactant)에 의해 반응이 촉진된다.



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

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

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<sup>14,15</sup>.

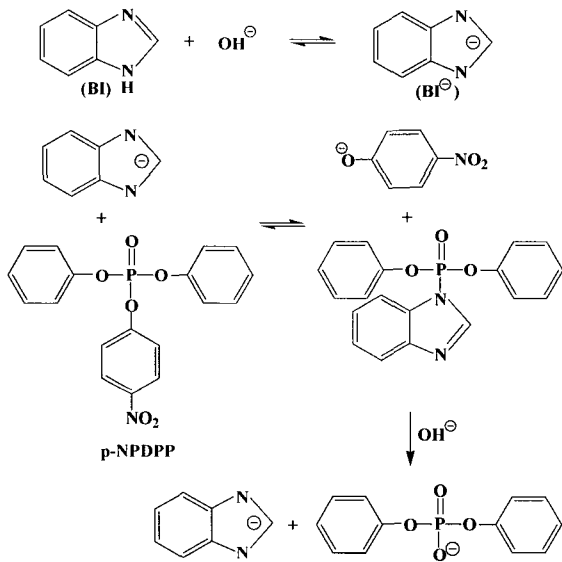
또한 Bunton et al.<sup>16</sup>은 phase transfer agent로서 ethyl tri-*n*-octyl ammonium bromide(ETABr)와 ethyl tri-*n*-octyl ammonium mesylate(ETAMs)가 benzimidazole ion(BI<sup>⊖</sup>)과 naphth-2, 3-imidazole ion(NI<sup>⊖</sup>)에 의해 *p*-nitrophenyl dipheyl phosphate(*p*-NPDPP)를 가수분해(탈인산화)할 때 강한 촉매작용을 나타냄을 확인하고, 그 반응 mechanism을 규명하였다. 이때 BI<sup>⊖</sup> 및 NI<sup>⊖</sup>는 염기(general base)가 아니라 친핵체(nucleophile)로 작용한다고 하였다(Scheme 2).

본 연구에서는 인산화합물의 분해반응과 관련하여 상이동촉매(PTC)인 quaternary ammonium salts로서 ETABr을 사용하여, *p*-NPDPP의 탈인산화 반응에서 benzimidazole(BI) 및 그의 음이온(BI<sup>⊖</sup>)에 의해 추진되는 반응속도와 반응 model에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

ETABr과 benzimidazole은 Aldrich사 고급시약을 정제 없이 사용하였다. 기질(substrate)인 *p*-nitrophenyldiphenylphosphinate(*p*-NPDPP)는 다음과 같이 합성하여 사용하였다. Ethylene chloride(200ml)

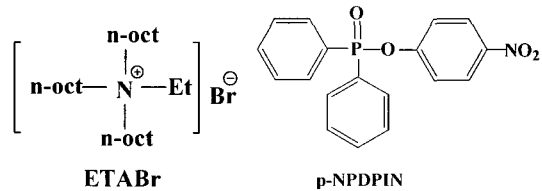


Scheme 2. Dephosphorylation of *p*-nitrophenyldiphenylphosphate(*p*-NPDPP) mediated by benzimidazole in CTABr solution.

에 녹인 0.1ml의 di(phenyl)phosphinyl chloride(Sigma Co.)에 0.99 mole의 *p*-nitrophenol 과 0.098 mole의 pyridine 혼합용액을 가하여 상온에서 10시간 교반하여 준다. 분액깔대기(separatory funnel)에 옮겨 100ml의 찬 증류수로 2번 씻고 알칼성 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 10시간 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. 실험방법

모든 실험은 25±0.2°C에서 0.01M carbonate buffer(pH 10.7) 또는 10<sup>-4</sup>~10<sup>-2</sup> NaOH 용액 속에서 실시하였다. Carbonate buffer의 pH는 HCl 용액을 가감하면서 pH meter로 결정하였다. 기질의 농도는 3.0×10<sup>-6</sup>M을 사용하여 친핵체인 OH<sup>⊖</sup> 나 BI<sup>⊖</sup>에 비해 미량을 유지하였다. 여러 가지의 ETABr 용액은 1×10<sup>-1</sup> M 용액을 증류수로 희석하여 사용하였다.

모든 반응의 속도상수(k<sub>ψ</sub>, sec<sup>-1</sup>)는 분광학적 방법을 이용하여 400 nm에서 반응의 결과 생성된 *p*-nitrophenoxide 이온의 농도변화를 측정하여 유사 1차 반응속도상수(pseudo first order rate constant, k<sub>ψ</sub>, sec<sup>-1</sup>)를 측정하였다. 느린 반응에서는 UV-visible Spectrophotometer (Beckmann DU-8B)와 Diode Array Spectrophotometer(HP8450 및 HP9451)를 사용하였으며, 그리고 빠른 반응에서는 Stopped-Flow Spectrometer(Durrum 2274)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Carbonate buffer 수용액 속에서의 *p*-NPDPP의 탈인산화반응

*p*-NPDPP의 탈인산화반응에 대하여 Table 1에

Table 1. Effect of ETABr on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by BI

10 <sup>3</sup> [BI], M	rate constant, k <sub>w</sub> (sec <sup>-1</sup> )×10 <sup>3</sup>					
	10 <sup>3</sup> [ETABr], M					
	0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
0.00	4.30	4.53	4.51	4.67	4.69	4.71
0.25	-	6.82	7.42	8.92	12.0	15.3
0.50	-	7.17	8.04	11.2	16.8	26.2
1.00	5.02	7.54	9.68	18.5	30.3	74.0
1.50	-	8.42	12.2	30.3	65.0	116
2.00	6.29	10.2	14.5	47.0	120	271

25°C, 10<sup>-2</sup>M carbonate buffer(pH 10.7), 3.0×10<sup>-6</sup> M p-NPDPIN

ETABr의 농도변화는 가로축에, BI의 농도변화는 세로축에 나타내었다. ETABr과 BI를 사용하지 않은 순수한 10<sup>-2</sup>M carbonate buffer(pH 10.7)속에서 기질인 p-NPDPIN의 탈인산화반응 속도상수(k<sub>w</sub>)는 4.30×10<sup>3</sup>sec<sup>-1</sup>이었다. 그리고 10<sup>-2</sup>M carbonate buffer속에서 benzimidazole(BI)에 의해서 추진되는 속도상수값(×10<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>)은 1×10<sup>-2</sup>M BI 용액에서는 5.02, 2×10<sup>-2</sup>M BI 용액에서는 6.29로서 순수한 수용액 속에서의(ETABr이 없을 때) p-NPDPIN의 탈인산화반응 속도상수에 미치는 BI 촉매의 영향은 미미하였다. 또한 BI를 사용하지 않고 ETABr의 농도를 증가하였을 때도 p-NPDPIN의 탈인산화반응 속도상수 값의 변화는 거의 없었다.

### 3.2. ETABr 수용액 속에서의 탈인산화반응

#### 3.2.1. ETABr 수용액 속에서의 OH<sup>-</sup> 이온에 의한 탈인산화반응

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 OH<sup>-</sup>의 농도(1×10<sup>-3</sup>M)에서는 ETABr의 농도에 관계없이 OH<sup>-</sup>의 농도가 증가함에 따라 속도상수의 증가가 미미했으나, 보다 높은 OH<sup>-</sup>의 농도(4×10<sup>-3</sup>M)에서는 거의 정량적으로 증가하였다. 이것은 기질(p-NPDPIN)이 원천적으로 OH<sup>-</sup> 또는 BI<sup>-</sup>와 같은 친

Table 2. First order rate constant of dephosphorylation of p-NPDPIN by OH<sup>-</sup> in ETABr solutions

10 <sup>3</sup> [OH <sup>-</sup> ], M	rate constant, k <sub>w</sub> (sec <sup>-1</sup> )×10 <sup>3</sup>			
	10 <sup>3</sup> [ETABr], M			
	0.00	1.00	2.50	5.00
0.00	4.52	4.62	4.49	4.53
1.00	5.01	5.19	5.14	5.08
2.00	9.48	9.08	9.29	9.02
4.00	18.1	18.3	19.1	18.3

10<sup>3</sup> k<sub>w</sub> (sec<sup>-1</sup>), 25°C, 10<sup>-2</sup>M carbonate buffer(pH 10.7), 3.0×10<sup>-6</sup> M p-NPDPIN

핵체에 의해 쉽게 탈인산화 되지만, 물에 불용이기 때문에 수용액속에서의 OH<sup>-</sup>에 의한 반응은 매우 느리며, 이것과 물에 녹아 있는 OH<sup>-</sup>는 주로 계면에서 반응하게 된다. 따라서 과량으로 사용한 친핵체의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하여 유사1차반응으로 진행되지 않는다. 즉 친핵체의 농도의 증가는 계면에서 이것의 농도의 증가를 의미하기 때문에 반응속도가 증가하는 것으로 판단되며, 이 반응은 계면에서의 2차반응에 해당된다. 이것은 소수성인 p-NPDPIN은 물속보다 ETABr에 더 잘 수용되고, BI는 물과 ETABr속에서 평형을 유지하면서 두 층에 존재하기 때문인 것으로 판단된다(평형의 위치는 물 층에 치우쳐 있다). 그러나 OH<sup>-</sup>를 친핵체로 사용하였을 때, ETABr의 농도 증가는 반응속도에 거의 영향을 주지 않는다. 이것은 기질인 DPNPIN의 농도가 상대적으로 매우 낮은 상태에서 친수성의 OH<sup>-</sup>가 상전이촉매인 ETABr 속에 일부 수용되기는 하되 다량 수용되지는 못하기 때문인 것으로 생각된다.

기질인 p-NPDPIN의 농도의 영향을 알기 위해 이 기질의 농도를 0.3~2.0×10<sup>-5</sup>M로 변화시켜 속도상수를 측정하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 기질의 농도가 증가하여도 속도상수의 변화는 거의 없었다. 이는 이 반응이 친핵체에 대해 1차 속도반응임을 뜻한다.

#### 3.2.2. ETABr 용액 속에서 p-NPDPIN의 탈인산화반응에서의 BI 농도의 영향

본 연구에서 주된 관심사인 친핵체인 BI 농도의 영향을 알아보기 위하여 ETABr 용액 속에서 BI의 농도변화에 대한 속도상수를 측정하여 Table 1과 Fig. 1(plots of k<sub>w</sub> against [ETABr]) 및 Fig. 2(plots of log k<sub>w</sub> against [ETABr])에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이, BI를 사용하지 않고 carbonate

Table 3. Effect of substrate concentration on dephosphorylation of p-NPDPIN in ETABr solutions

10 <sup>5</sup> [p-NPDPIN], M	rate constant, k <sub>w</sub> (sec <sup>-1</sup> )×10 <sup>3</sup>	
	10 <sup>3</sup> [ETABr], M	
	2.5	5.0
0.30	6.80	7.44
0.50	6.93	7.67
0.75	7.35	8.07
1.00	7.68	8.04
1.25	7.65	7.99
1.50	7.57	7.66
2.00	7.02	7.23

10<sup>3</sup> k<sub>w</sub> (sec<sup>-1</sup>), 25°C, 10<sup>-2</sup>M carbonate buffer(pH 10.7), 2.5×10<sup>-3</sup> M BI

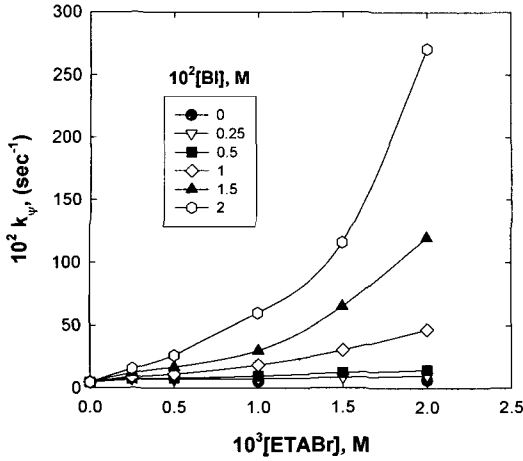


Fig. 1. Effect of ETABr on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by BI solution.

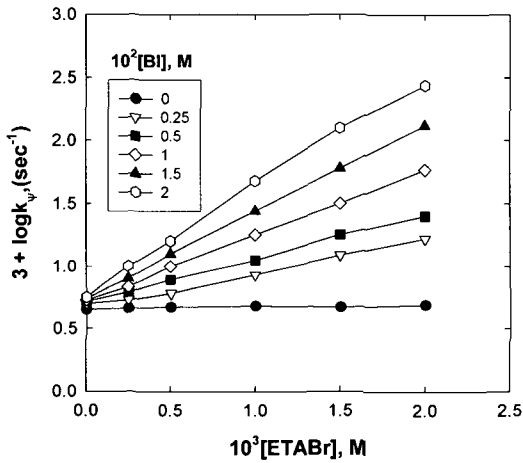


Fig. 2. Effect of ETABr on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by BI solution.

buffer 용액 속에서 반응시킬 경우 ETABr의 농도가 증가하여도 반응속도는 거의 증가하지 않았으나, BI를 사용할 경우 이 친핵체의 농도가 증가함에 따라 반응이 급격히 빨라짐을 볼 수 있다. 이는 이 반응에서 BI가 반응을 촉진시키는 촉매 역할을 함을 암시하고 있다. 또한, 일정한 BI의 농도에서 ETABr의 농도를 증가시키기에 따라 반응속도가 급격히 증가함을 알 수 있다(Table 1 및 Fig. 1과 2). 이는 물에 불용성인 p-NPDPIN과 일부 용해하는 BI를 ETABr이 함께 수용하여 p-NPDPIN과 BI의 충돌빈도를 높여 줌을 뜻한다.

3.2.3. BI 용액속에서 p-NPDPIN의 탈인산화반응에서의 ETABr 농도의 영향  
p-NPDPIN의 탈인산화반응에서 상이동촉매인

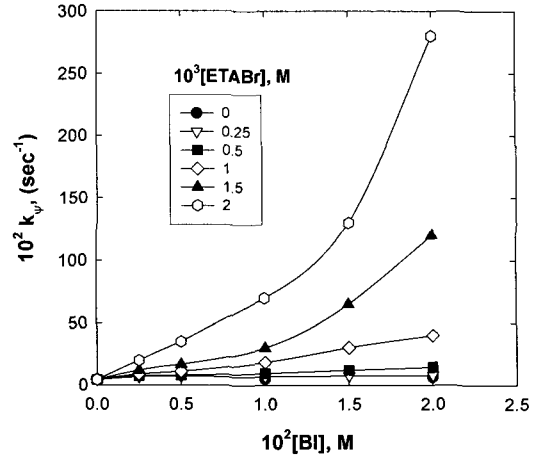


Fig. 3. Effect of BI on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by ETABr solution.

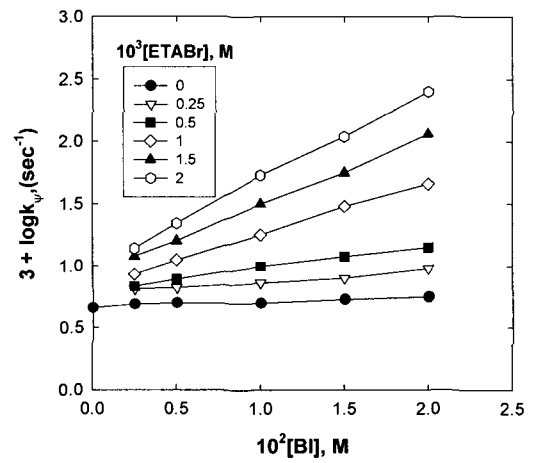


Fig. 4. Effect of BI on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by ETABr solution.

ETABr 농도의 영향을 알아보기 위하여 BI 용액 속에서 ETABr의 농도를 변화시키면서 속도상수를 측정하여 Fig. 3(plots of  $k_p$  against [BI]) 및 Fig. 4(plots of  $\log k_p$  against [BI])에 나타내었다. 그림에서와 같이 높은 BI의 농도( $2 \times 10^2$  M)에서 ETABr의 농도를 증가시키기에 따라 반응속도가 급격히 증가함을 알 수 있으며 이것은 1차반응속도식에 따르지 않는다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 물에 불용성인 p-NPDPIN과 일부 용해하는 BI를 ETABr이 함께 수용하여 p-NPDPIN과 BI의 충돌빈도를 높여 줌으로서 반응속도를 증가시키는 것으로 사료된다.

3.3. ETABr 수용액 속에서의 BI에 의해 추진되는 탈인산화반응의 모델

Table 1에서 나타낸 유사속도상수( $k_p$ )를 ETABr

및 BI의 농도 변화로 plot 하여 Fig. 1,2,3,4,5 및 6에 나타내었다. 이들 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, BI 및 ETABr의 농도변화에 따른 속도상수의 변화는 이 반응이 단순한 1차 및 2차 반응속도식에 맞지 않는다. 먼저 Fig. 1 및 3을 보면, 속도상수가 BI 및 ETABr의 농도증가에 따라 급속히 상승함을 알 수 있다.

한편, ETABr의 농도와  $\log k_p$ 를 plot한 Fig. 2와 BI의 농도와  $\log k_p$ 를 plot한 Fig. 4를 보면, 속도곡선이 반응물들이 낮은 농도 영역에서는 서서히 변화하지만 높은 농도 영역에서는 급격히 그리고 직선적으로 커지고 있다. 또한,  $\log[ETABr]$  및  $\log[BI]$ 와  $\log k_p$ 를 plot한 Fig. 5 및 6을 보면 속도

곡선이 초기에는 직선으로 변하다가 농도가 커짐에 따라 곡선형태(또는 변곡직선)로 변하며, BI 및 ETABr의 각 농도가 증가함에 따라 직선의 기울기가 급격히 커진다.

이와 같은 현상은 용액 속에서 두 반응 시약인 p-NPDPIN 및 BI와 상이동촉매인 ETABr 사이에 많은 수의 작은 응집된 입자(aggregates)를 형성함을 의미한다. 수용액 속에서는 불용성인 p-NPDPIN과 수용성인 BI가 충돌하여 반응할 기회가 적는데 반하여, ETABr은 이 두 시약을 함께 수용하여 세 분자 사이에 응집현상이 일어남으로 p-NPDPIN과 BI가 반응하기에 충분한 거리 내에 있게 된다. 바꾸어 말하면, 이 두 반응물질이 1:1 첨가생성물로 반응하기보다는 ETABr 수용액속에 많은 수의 반응분자들이 회합(응집)되어 있음을 뜻한다. 이를 Scheme 3에 나타내었다.

Fig. 2와 4에서 보면 기울기가 저농도에서 보다 고농도에서 크다는 것은 ETABr의 단량체(monomeric form)가 가장 활성적 형태(most active form)가 아니고, 두 반응물질들과 촉매인 ETABr 사이에 상호 협동 작용(cooperative interaction)이 있음을 뜻한다. 따라서 이러한 반응 메커니즘을 다분자응집모델(poly molecular aggregation complex model)이라 명명할 수 있을 것이다. 한편, BI 대신에 OH를 사용하였을 때에는 이런 현상을 관찰할 수 없는데, 이것은 OH는 수용성으로 주로 물속에 녹아 있고, ETABr 및 p-NPDPIN과는 응집하지 않기 때문으로 판단된다.

### 3.4. 새로운 반응에의 응용

이상에서 살펴본 바와 같이, 서로 잘 섞이지 않는 두 반응물의 반응에 ETABr 상이동촉매는 이들 반

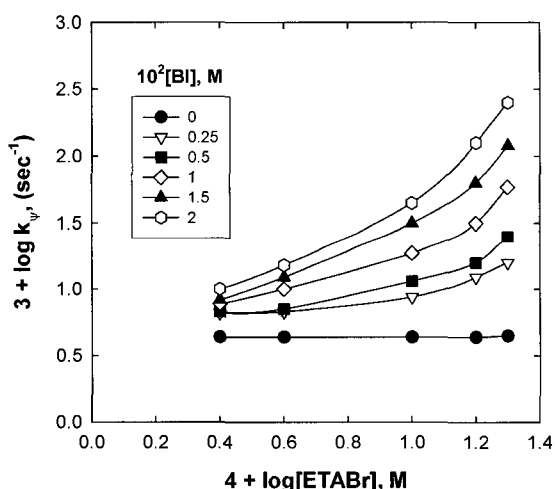


Fig. 5. Effect of ETABr on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by BI solution.

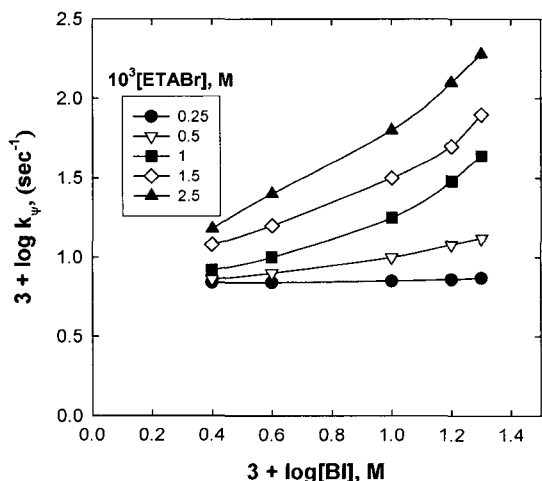
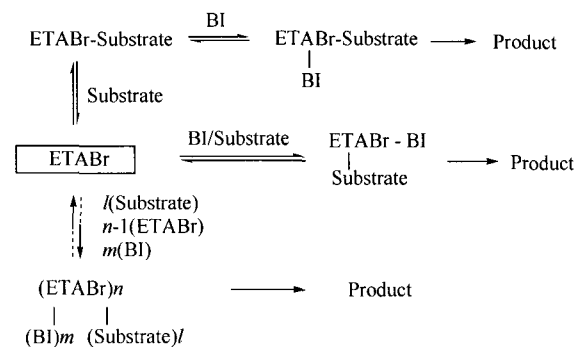


Fig. 6. Effect of BI on dephosphorylation of p-NPDPIN mediated by ETABr solution.



Scheme 3. 'Aggregation Complex Model' on hydrophobic phase transfer catalysis of dephosphorylation of p-NPDPIN(substrate) mediated by BI, where  $l$ ,  $m$  and  $n$  are intergers.

응시약들을 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. 결 론

본 연구에서는 상이동촉매(PTC)인 quaternary ammonium salts로서 ETABr을 사용하여, p-NPDPIN의 탈인산화 반응에서 촉매인 benzimidazole(BI) 및 그의 음이온(BI<sup>⊖</sup>)에 의해 추진되는 반응속도와 반응 model에 대해서 연구하였으며 그 결과는 다음과 같다.

순수한 수용액 속에서(ETABr이 없을때) p-NPDPIN의 탈인산화반응 속도상수에 미치는 BI의 영향은 미미하였다.

낮은 OH<sup>⊖</sup>의 농도에서는 ETABr의 농도에 관계 없이 OH<sup>⊖</sup>의 농도가 증가함에 따라 속도상수의 증가가 미미했으나 높은 OH<sup>⊖</sup>의 농도에서는 거의 정량적으로 증가하였다. 이 반응은 계면에서의 2차 반응에 해당된다. 이것은 소수성인 p-NPDPIN은 물속보다 ETABr에 더 잘 수용되고, BI는 물과 ETABr 용액 속에서 평형을 유지하면서 두 층에 존재하기 때문인 것으로 판단된다

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

BI를 사용하지 않고 carbonate buffer 용액 속에서 반응시킬 경우 ETABr의 농도가 증가하여도 반응속도는 거의 증가하지 않았으나, BI를 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 p-NPDPIN 및 BI와 상이동촉매인 ETABr 사이에 많은 수의 작은 응집된 입자(aggregates)를 형성함을 의미한다. 수용액 속에서는 불용성인 p-NPDPIN과 수용성인 BI가 충돌하여 반응할 기회가 적는데 반하여 ETABr은 이 두 시약을 함께 수용하여 세 분자 사이에 응집현상이 일어남으로 p-NPDPIN과 BI가 반응하기에 충분한 거리 내에 있게 된다. 바꾸어 말하면, 이 두 반응물질이 1:1 첨가생성물로 반응하기보다는 ETABr 수용액속에서 많은 수의 반응 분자들이 회합(응집)되어 있음을 뜻한다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) Bunton C. A., DeBuzaccarini F., Hamed F. H., 1983, Dephosphorylation in cationic micelles and microemulsions; Effects of added alcohols, *J. Org. Chem.*, 48, 2457-2461.
- 4) Bunton C. A., Moffatt J. R., 1985, Micellar reactions of hydrophilic ions; A coulombic model, *J. Phys. Chem.*, 89(20), 4166-4169.
- 5) Hong Y. S., Park C. S., Kim J. B., 1985, Chemical reactions in surfactant solution(1); Substituent effects of 2-alkylbenzimidazole ions on dephosphorylation in CTABr solutions, *J. Kor. Chem. Soc.*, 29(5), 522-532.
- 6) Fendler J. H., Fendler E. J., 1975, Catalysis in micellar and macromolecular system, Academic press, New York, N. Y., pp.30-47.
- 7) 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.
- 8) Hartly G. S., 1936, Aqueous solution of paraffin chain salt, Herman Paris. press, pp. 125-258.
- 9) 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.
- 10) Cook R. D., Rahhal-Arabi 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) Jarrouse J., Gelod C. R., 1951, Abnormal PTC effects on reactions of benzyl chloride and cyclohexanol, *Seances Acad. Sci., Ser. C*, 232, 1414-1417.
- 14) Bunton C. A., Moffatt J. R., 1988, Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions, *J. Phys. Chem.*, 92(10), 2896-2902.
- 15) 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.
- 16) 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.