

N,N-Dimethyl-N-Dodecyl-N-(2-Methylbenzimidazolyl) Ammonium Chloride 미셀 용액속에서 p-Nitrophenyl Carboxylic Ester의 가수분해

김정배 · 김학윤

계명대학교 환경대학

(2008년 1월 3일 접수; 2008년 1월 30일 채택)

Hydrolysis of p-Nitrophenyl Carboxylic Ester in N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-(2-methylbenzimidazolyl) Ammonium Chloride Micellar Solution

Jeung-Bea Kim and Hak-Yoon Kim

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

(Manuscript received 3 January, 2008; accepted 30 January, 2008)

Abstract

New functional surfactant, N,N-dimethyl-N-dodecyl-N-(2-methyl benzimidazolyl) ammonium chloride(DDBAC) having benzimidazole(BI) functional group have been synthesized and the critical micellar concentration of DDBAC measured by surface tentiometry and electric conductivity method was $8.9 \times 10^{-4} M$. Micellar effects in DDBAC functional surfactant solution on the hydrolysis of p-nitrophenylacetate(p-NPA), p-nitrophenylpropionate(p-NPP) and p-nitrophenylvalerate(p-NPV) were observed with change of various pH (Tris-buffer). The pseudo first rate constants of hydrolysis of p-NPA, p-NPP and p-NPV in optimum concentration of DDBAC solution increase to about 160, 280 and 600 times, respectively, as compared with those of aqueous solution at pH 8.00(Tris-buffer). It is considered that benzimidazole functional moiety accelerates the reaction rates of hydrolysis because they act as nucleophile or general base. In optimum concentration of DDBAC solution, the rate constants of hydrolysis of p-NPP and p-NPV increase to about 1.5 and 3.0 times, respectively, as compared with that of p-NPA. It means that the more the carbon numbers of alkyl group of substrates, the larger the binding constants between DDBAC micelle and substrates are. To know the hydrolysis mechanism of p-NPCE(p-NPA, p-NPP and p-NPV), the deuterium kinetic isotope effects were measured in D_2O solutions. Consequently the pseudo first order rate constant ratios in H_2O and D_2O solution, k_{H_2O}/k_{D_2O} , were about 2.8~3.0 range. It means that the mechanism of hydrolysis were proceeded by nucleophile and general base attack in approximately same value.

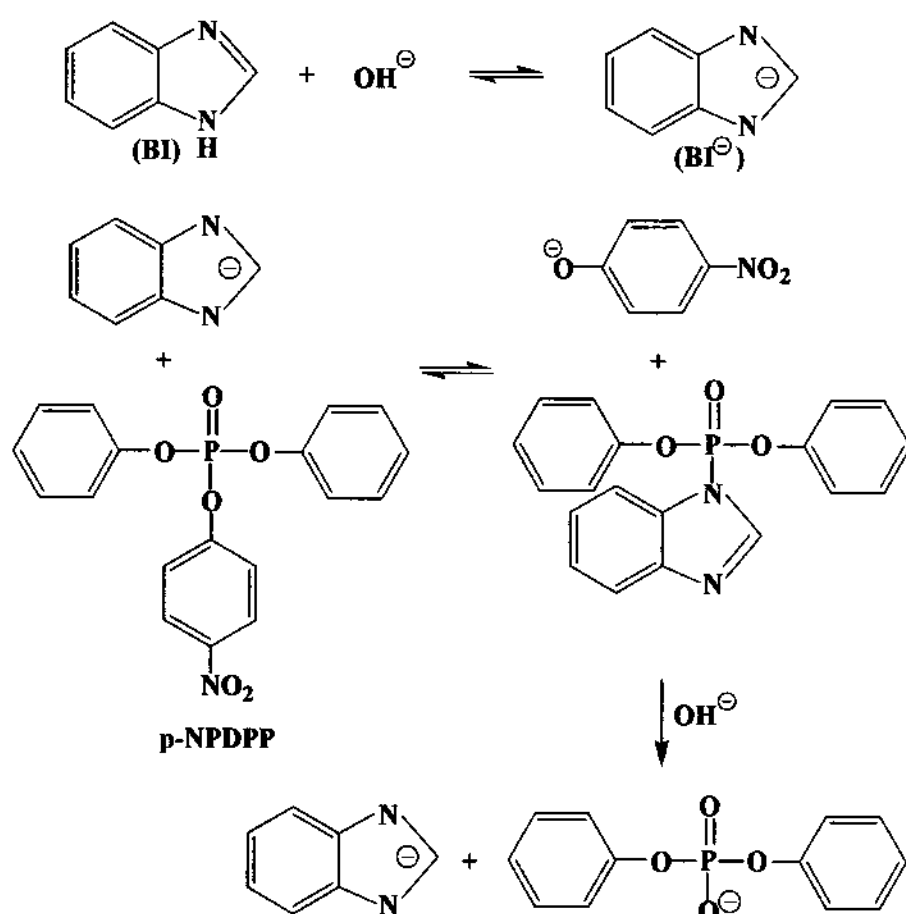
Key Words : Functional micelle, Hydrolysis, Benzimidazole, Deuterium kinetic isotope effect

1. 서 론

계면에서 일어나는 반응, 특히 상이 달라 서로 잘 섞이지 않는 두 화합물 사이의 반응은 micelle을 비

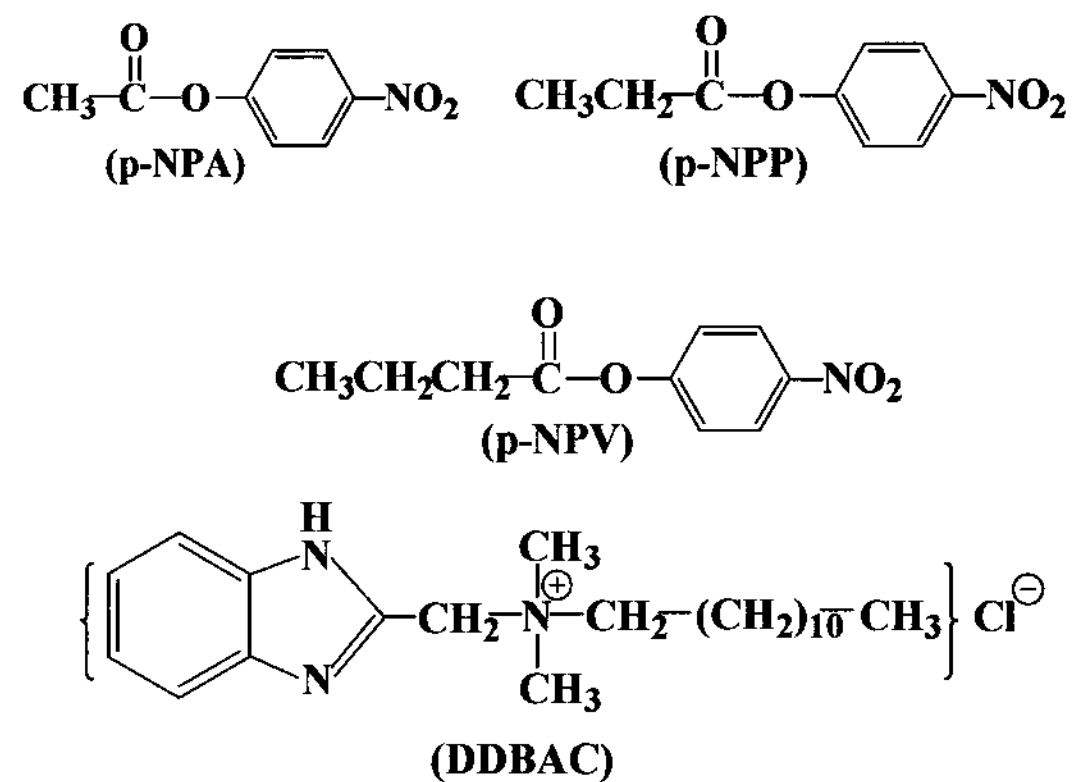
뿐만 아니라 여러 가지 계면활성제 물질을 사용하면 효과적으로 반응을 촉진시킬 수도 있고, 억제시킬 수도 있다¹⁻³⁾. 여러 가지 계면활성제에 의한 촉매작용 혹은 억제반응에 의한 연구는 유기화학, 생화학, 환경화학, 제약화학, 고분자화학 등, 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다. 미셀 현상은 1913년 McBain⁴⁾에 의해 처음 제안된 이래, 1930년대에 Hartley⁵⁾는 이에 대한 물리적 성질을 논의한 바 있고, 여러 가지의 미셀을 화학반응에 적용하기 시작했다. 특히 유기에스테르의 가수분해반응⁶⁻⁸⁾이나 포스페이트의 탈인산화반응^{9,10)}은 효소 반응과 관련하여 많은 흥미를 끌고 있다. 한편, 이미다졸(imidazole)과 그 유도체들은 탈아실화반응이나 탈인산화반응에 매우 효과적인 시약이며, 이들의 반응은 미셀화된 계면활성제에 의해 반응이 촉진된다. 이 두 가지 반응의 경우, 미해리된 이미다졸 부분(nonionic imidazole moiety)은 일반염기로 작용하며 이미다졸 음이온은 친핵체로 작용한다는 보고가 있다^{11,12)}.

또한 Bunton 등¹³⁾은 phase transfer agent로서 ethyl tri-*n*-octyl ammonium bromide(ETABr)와 ethyl tri-*n*-octyl ammonium mesylate(ETAMs)가 benzimidazolid ion(BI[⊖])과 naphth-2, 3-imidazolid ion(NI[⊖])에 의해 *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate(*p*-NPDPP)를 탈인산화할 때 강한 촉매작용을 나타냄을 확인하고, 그 반응 메커니즘을 규명하였다. 이때 BI[⊖] 및 NI[⊖]는 염기가 아니라 친핵체로 작용한다고 하였다 (Scheme 1).



Scheme 1. Dephosphorylation of *p*-nitrophenyldiphenylphosphate(*p*-NPDPP) mediated by benzimidazole in CTABr solution.

본 연구의 목적은 한 분자내에 미셀 형성 능력과 화학반응을 촉진시키는 능력을 가지는 작용기가 붙어있는 functional surfactant를 합성하고 DDBAC 용액내에서 *p*-nitrophenyl carboxylic ester 화합물들에 대한 가수분해 반응을 속도론적으로 다루어 그 메커니즘을 알아보려고 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 사용하였다. 용점 측정기는 Gallenkamp Model 611, UV는 Beckman Model DU-8B Spectrophotometer, IR은 Shimadzu사의 Model-1430 그리고 NMR은 Bruker사의 300MHz WP 300 System을 사용하였다.

p-Nitrophenyl carboxylic ester 유도체인 *p*-NPA와 *p*-NPP 및 *p*-NPV의 합성은 Bender와 Nakamura¹⁴⁾의 방법에 따랐다. 즉 *p*-nitrophenol과 해당 유기산을 tetrahydrofuran(THF)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 acetone과 acetonitrile로 재결정하여 녹는점을 측정하고 IR 및 NMR로써 확인하였다.

2.2. *N,N*-Dimethyl-*N*-dodecyl-*N*-(2-methylbenzimidazol-2-yl) ammonium bromide (DDBAC)의 합성

o-Phenylenediamine과 chloroacetic acid를 4N-HCl

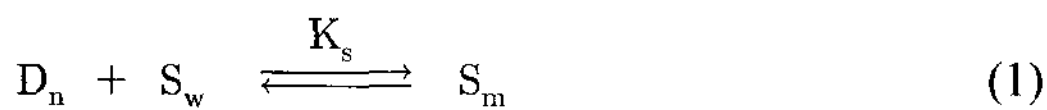
용액에 녹여 80°C에서 8시간 반응시키면 2-chloromethylbenzimidazole을 얻을 수 있다. 그리고 이 반응물질을 THF에 녹이고 dimethyldodecylamine을 첨가하여 실온에서 36시간 반응시켜서 용매를 제거하면 syrup상의 물질을 얻을 수 있다. 이것을 hexane으로 수회 세척하여 미 반응물질을 제거하고 ethanol과 물에서 재결정하여 IR 및 NMR spectrum으로 확인하였다.

2.3. DDBAC의 임계미셀농도 측정

계면활성제는 농도가 묽을 때 이들 분자들이 무질서하게 단량체 형태의 균일용액 형태로 존재한다. 그러나 이들 단량체들이 일정 농도에 이르게 되면서로 회합하기 시작하여, micelle을 형성하는데 이때의 농도를 임계미셀농도(critical micellar concentration, cmc)라 한다. 일반적으로 cmc 부근에서는 용액의 물리적 성질이 갑자기 변하게 된다. 계면활성제의 cmc 측정방법에는 표면장력법, 전기전도도법, 비색법, 점도측정법 등이 이용되고 있는데 본 실험에서는 표면장력법과 전기전도도법을 이용하여 합성한 functional micelle인 DDBAC의 cmc를 측정하였다.

2.4. DDBAC micelle과 p-nitrophenyl carboxylic ester 화합물과의 결합상수(K_s) 결정

Micelle과 기질의 결합상수(K_s)는 일반적으로 다음 식 (1)과 같이 표시된다.



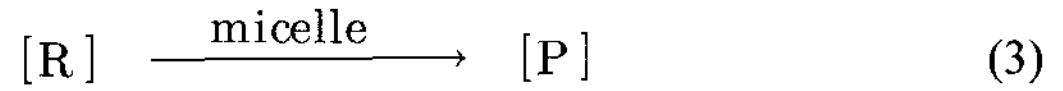
여기서 D는 계면활성제의 농도이고, D_n은 micelle화 된 계면활성제 농도(D-cmc)이며, S_w는 수용액 속에서의 기질의 농도이고 S_m은 micelle-substrate complex의 농도이다. 그리고 K_s는 식(2)로 나타낼 수 있다.

$$K_s = \frac{[S_m]}{[S_w] \cdot D_n} \quad (2)$$

2.5. DDBAC micelle 용액속에서 p-nitrophenyl carboxylic ester의 가수분해 속도상수(k_φ, sec⁻¹) 결정

DDBAC micelle 용액속에서 기질인 p-NPA, p-NPP 그리고 p-NPV가 분해되어 생성되는 p-nitrophenoxide

ion의 농도 변화로 부터 다음과 같은 식 (3)에 의하여 가수분해 속도상수(k_φ, sec⁻¹)를 결정하였다.



여기서 반응물을 R, 생성물을 P로 나타내었으며, 이식을 일차반응속도식으로 표시하면 식 (4)가 된다.

$$\ln \frac{[P_i]}{[P_0]} = k_\phi \times t_i \quad (4)$$

여기서 k_φ는 유사일차속도상수이고, [P_i]와 [P₀]는 각각 생성물 P의 어떤 시간(t_i)에서의 농도와 초기농도이다. 그리고 생성물의 농도는 흡광도에 비례하므로 시간에 따른 흡광도(A_t)의 변화를 측정하여 일차방정식으로 표시하면 식 (5)로 주어진다.

$$\ln(A_\infty - A_t) = -k_\phi \times t_i + \text{constant} \quad (5)$$

여기서 A_∞는 무한대 시간에서의 생성물의 흡광도이고, A_t는 어떤 시간(t_i)에서의 흡광도이다. ln(A_∞ - A_t)를 t_i에 대해 plot하여 직선이 되면 그 기울기로부터 유사일차속도상수값(k_φ, sec⁻¹)을 얻을 수 있다.

2.6. 동위원소효과

기질인 p-nitrophenyl carboxylic ester들의 가수분해 반응에서 DDBAC의 작용기인 benzimidazole(BI)이 친핵체로 작용하는지, 일반염기로 작용하는지의 메카니즘을 알아보기 위해 중수소를 가진 D₂O용액(DCl Tris buffer)속에서 반응속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DDBAC의 임계미셀농도 측정

합성된 DDBAC의 cmc는 표면장력법과 전기전도도법으로 측정하였는데 그 결과는 8.9×10⁻⁴M로 잘 일치 하였으며 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

3.2. p-Nitrophenyl carboxylic ester 화합물과 DDBAC micelle과의 결합상수(K_s)

기질과 계면활성제 사이의 결합상수값은 반응속도에 영향을 끼친다. 기질인 p-nitrophenyl carboxylic ester 화합물과 DDBAC와의 결합상수값을 Table 1에 나타내었다. 기질이 가지는 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 DDBAC와의 결합상수값이 증가하였다.

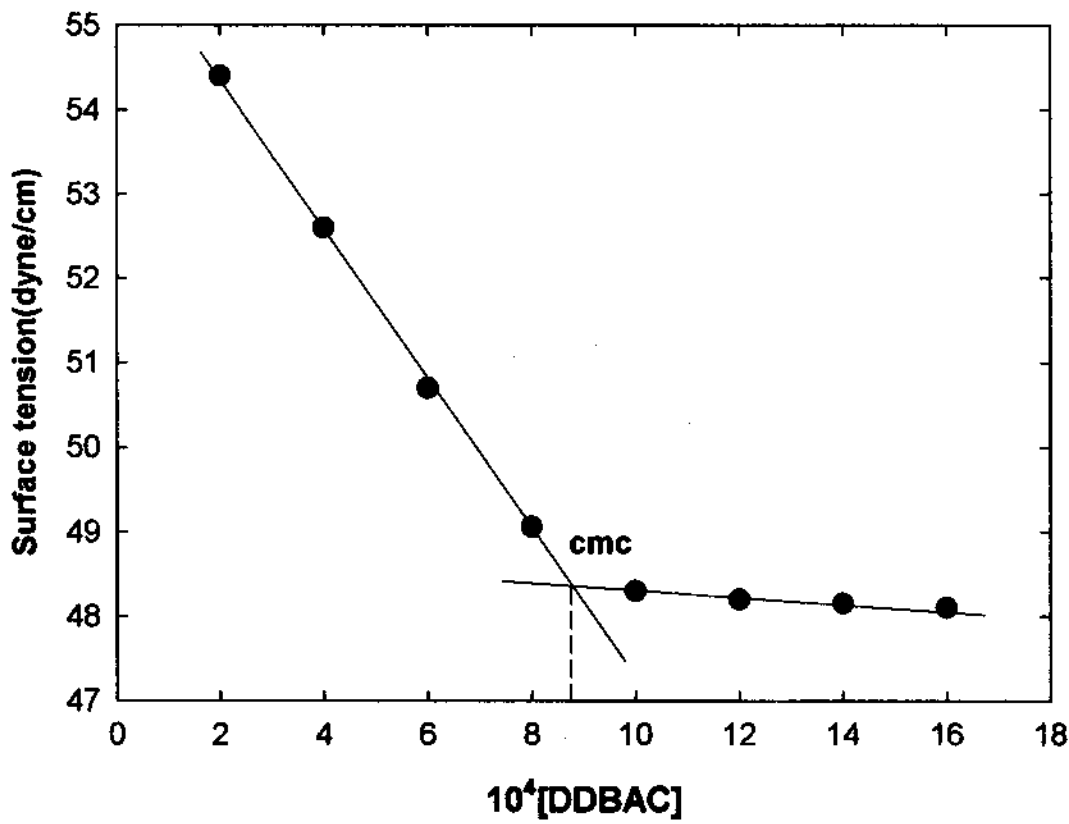


Fig. 1. Plot of surface tension as a function of the concentration of DDBAC in aqueous solution at 25°C.

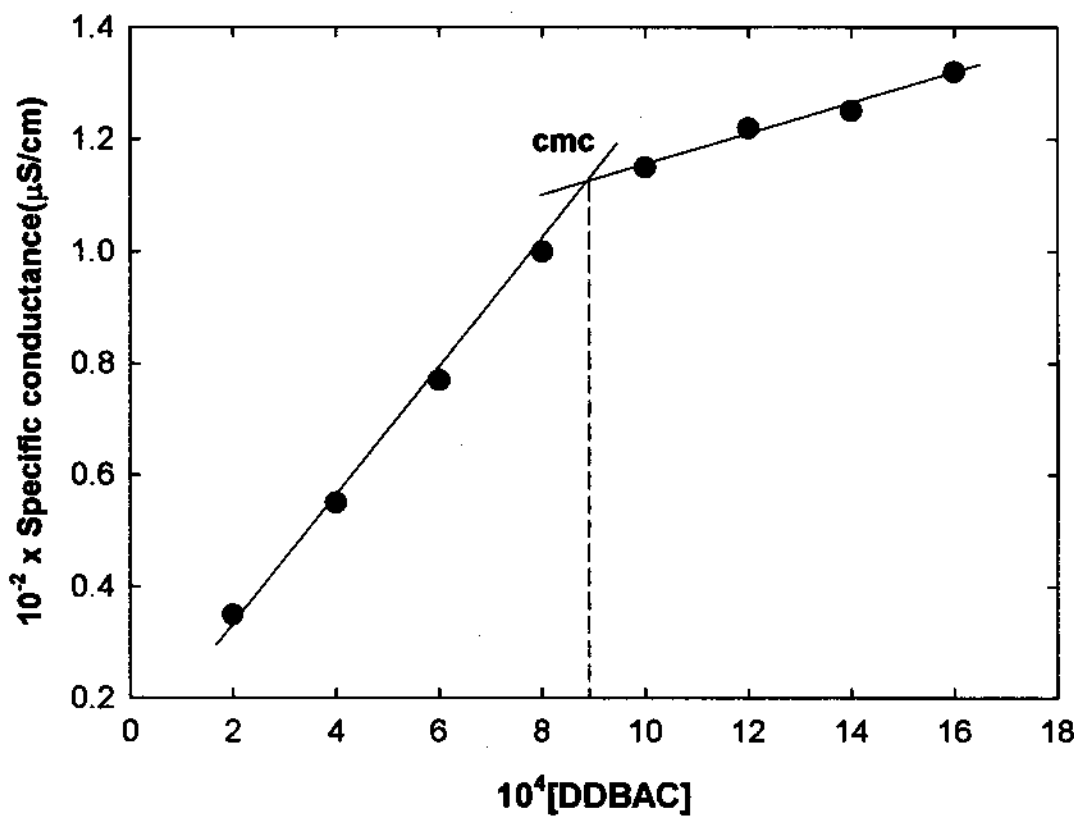


Fig. 2. Plot of specific conductance as a function of the concentration of DDBAC in aqueous solution at 25°C.

Table 1. The K_s values of p-nitrophenyl carboxylic esters^{a)} with DDBAC micelle

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	K_s ^{b)}
R = -CH ₃ (p-NPA)	48
-CH ₂ CH ₃ (p-NPP)	69
-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (p-NPV)	138

^{a)}Concentration of substrates : 6.6×10^{-5} M

^{b)}Monitored wave lengths are 305 nm

이것은 탄소수가 증가할수록 소수성 성질이 증가하고 이로 말미암아 micelle 핵 속에 잘 결합되기 때문이다. Micelle과 기질의 결합상수는 micelle 용액속에서 반응속도에 영향을 주게 되는데 일반적으로 결합

상수값이 크면 반응이 빨라진다. 기질끼리의 결합상수값을 비교하면 p-NPV는 p-NPA에 비해 2.8배 증가하였다.

3.3. 합성물질의 확인

합성된 N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-(2-methylbenzimidazolyl) ammonium chloride(DDBAC)의 IR spectrum의 결과는 다음과 같다. -NH-의 신축진동에 의한 흡수대가 $3,400 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타나며, phenyl기의 흡수대가 $3,100 \text{ cm}^{-1}$ 에, -C=N-의 흡수대가 $1,650 \text{ cm}^{-1}$ 에, -C=C-의 신축진동과 -CH₂-의 bending 흡수대가 $1,465 \sim 1,475 \text{ cm}^{-1}$ 사이에 강하고 broad하게 그 peak가 나타남을 볼 수 있었다.

DDBAC를 DMSO-d₆에 녹여 TMS를 internal standard로써 측정한 NMR spectrum의 결과는 다음과 같다. 긴 탄화수소 사슬의 말단의 methyl기의 proton은 0.9 ppm에 나타났고, 또 중심 질소 원자에 인접한 α 위치의 methylene의 proton은 3.3 ppm에, β 위치의 methylene의 proton은 1.8 ppm에 나머지 9개의 methylene proton은 1.2 ppm 부근에 중복되어 각각 그 peak가 나타남을 볼 수 있었다. 그리고 질소와 붙어 있는 두 methyl 기의 proton은 3.1 ppm에 그리고 methylene의 proton은 3.5 ppm에 각각 그 peak를 볼 수 있었다. 또한 phenyl 기의 proton은 7.2~7.6 ppm에, -NH-의 proton은 10.8 ppm에 그 peak를 볼 수 있었다.

3.4. DDBAC micelle 용액속에서 p-nitrophenyl carboxylic ester(p-NPCE) 화합물의 가수분해속도상수(k_{ϕ} , sec⁻¹)

Tris-buffer 용액의 pH를 변화(7.00, 7.50, 8.00) 시키면서 micelle 농도에 따른 p-NPA, p-NPP 그리고 p-NPV의 가수분해속도상수(k_{ϕ} , sec⁻¹)를 측정하여 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다.

이 반응에서 DDBAC micelle의 농도가 증가함에 따라 일차속도상수 (k_{ϕ})가 증가하다가 어느 농도 (약 8×10^{-3} M DDBAC)에서 최대 속도 (k_{max})를 나타내고 그 이후 다시 감소한다. 이러한 현상은 micelle 촉매에 의한 2분자 반응 (bimolecular reaction)의 일반적인 현상으로서 소수성 기질의 특유한 성질이다.

Tris-buffer 용액속에서 pH 8.0 일때 최적농도 (8×10^{-3} M)의 DDBAC functional micelle 용액에서 p-NPA, p-NPP 및 p-NPV의 가수분해속도상수는 순

Table 2. The pseudo first order rate constants of hydrolysis of p-nitrophenyl carboxylic esters^{a)} in DDBAC micellar solution at various pH

Substrates		Micelle	Rate constant, $10^4 k_p(\text{sec}^{-1})$						
			Concentration of DDBAC ^{b)} , (mole)						
			0	1×10^{-3}	3×10^{-3}	5×10^{-3}	8×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-2}
p-NPA	pH 7.00		0.36	0.72	4.33	9.60	12.3	11.8	10.4
	pH 7.50		0.39	0.94	8.73	21.7	36.2	31.2	20.5
	pH 8.00		0.47	1.63	24.3	44.5	76.9	65.2	51.5
p-NPP	pH 7.00		0.32	0.91	6.41	12.8	19.6	18.2	14.7
	pH 7.50		0.36	1.26	16.1	32.7	49.3	42.1	34.5
	pH 8.00		0.41	2.24	43.8	79.6	117	97.7	76.4
p-NPV	pH 7.00		0.28	1.36	22.1	25.6	29.2	26.4	19.1
	pH 7.50		0.31	2.12	30.8	53.4	69.2	63.2	46.9
	pH 8.00		0.35	5.33	105	157	217	182	126

^{a)}Concentration of substrates : 6.6×10^{-6} M, $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$

^{b)}N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-(2-methylbenzimidazolyl) ammonium bromide

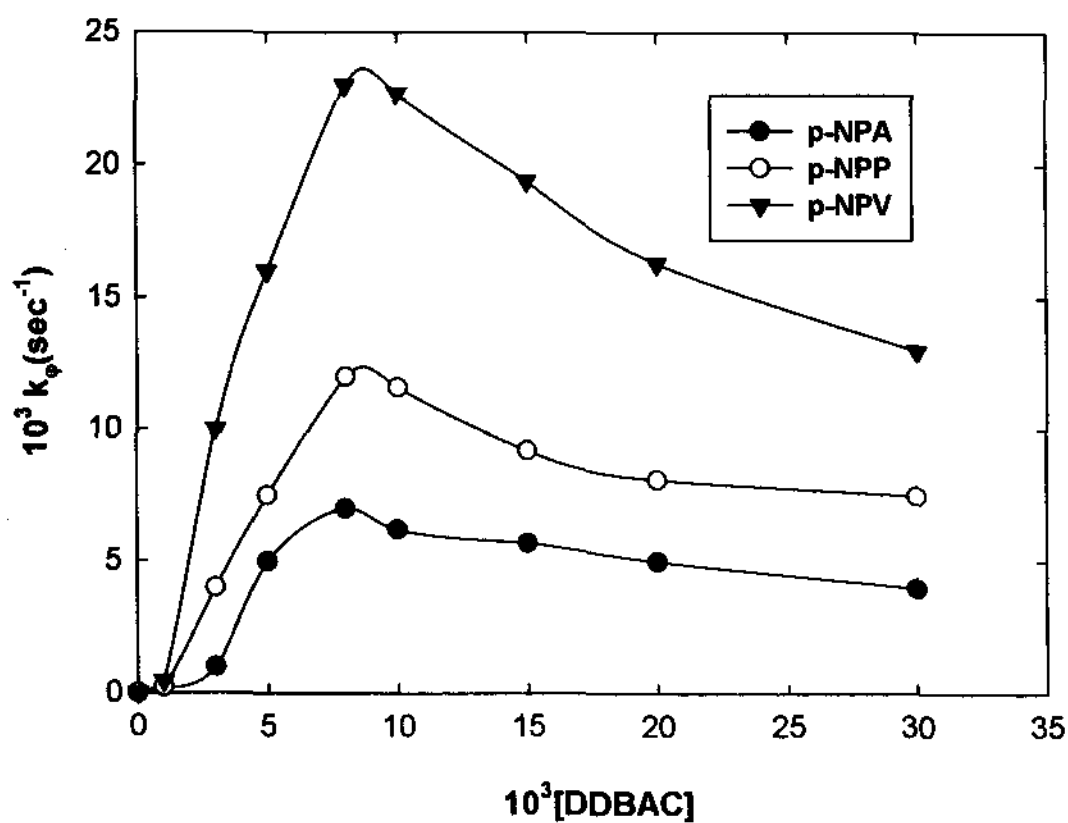


Fig. 3. Micellar effects upon hydrolysis of p-nitrophenyl carboxylic esters at pH 8.0(Tris-buffer), substrates: 6.6×10^{-6} M, $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

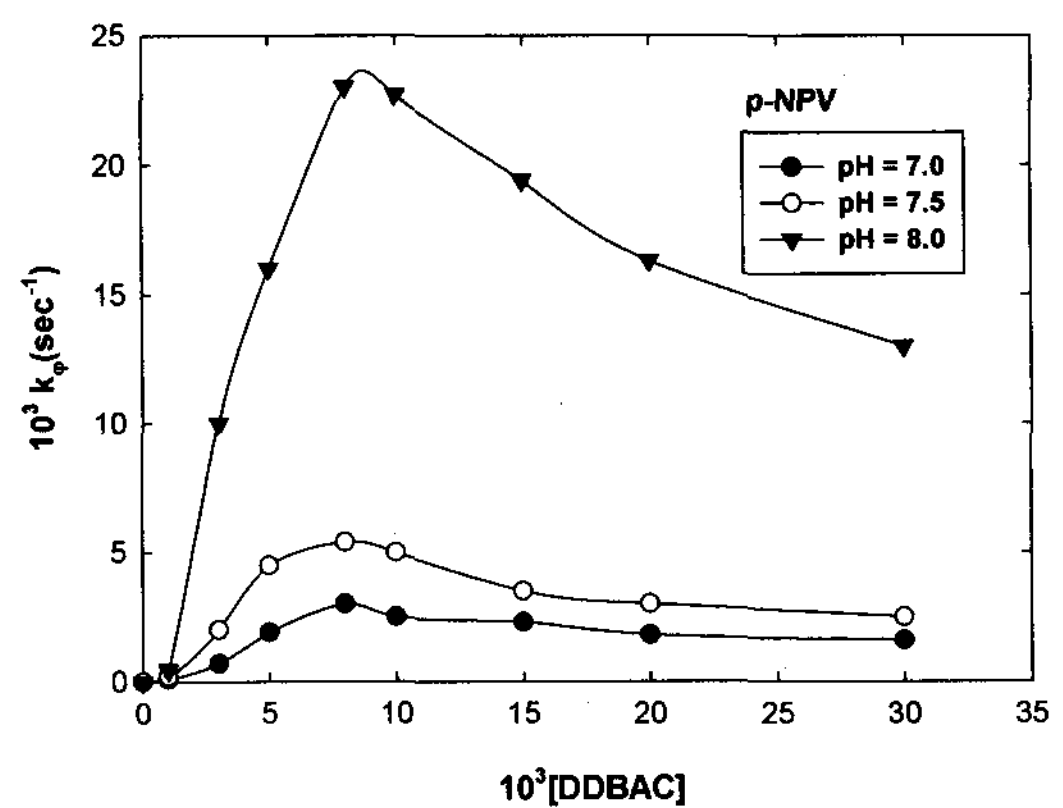


Fig. 4. pH effects upon hydrolysis of p-nitrophenyl valerate, substrates: 6.6×10^{-6} M, $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

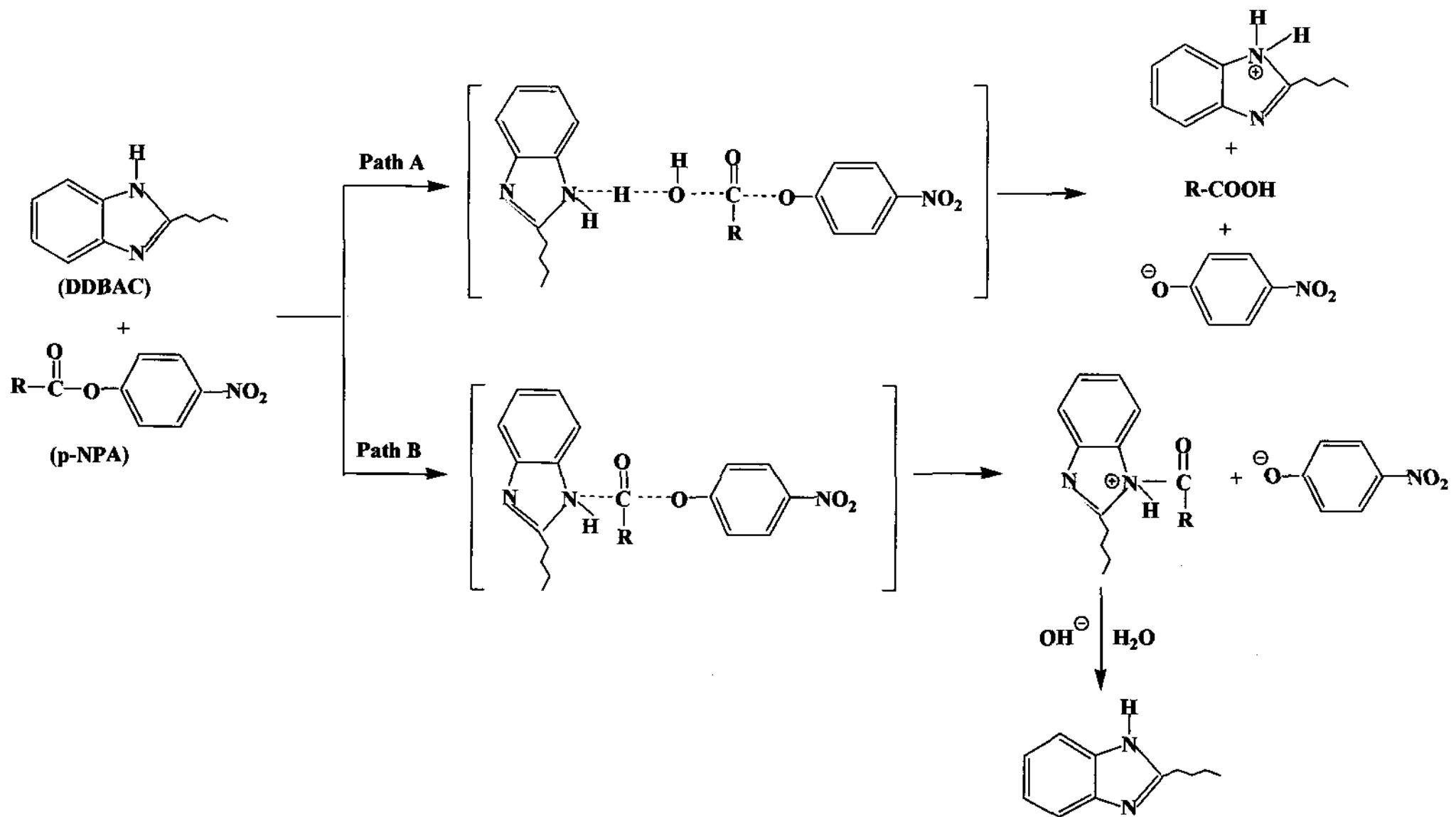
수한 수용액 용액에서 보다는 반응속도가 각각 약 160배, 280배, 600배가 빠르게 나타났다. 또한 pH 7.5와 pH 7.0 일 때도 반응속도의 절대값은 작지만 같은 경향성을 나타내었다.

이것은 DDBAC가 micelle을 형성할 뿐만 아니라, 형성된 micelle 자신이 작용기인 benzimidazole 형태를 가지고 있기 때문에 benzimidazole group이 친핵체로 작용하거나 일반염기로 때문에 가수분해 반응을 더 빨리 촉진시키는 것으로 판단된다.

그리고 Table 2에서 볼 수 있는바와 같이 최적농도의 DDBAC micelle 농도에서 기질인 p-NPA, p-NPP 및 p-NPV의 가수분해속도상수를 비교해 보면 기질의 알킬기의 탄소수가 길어질수록, 즉 소수성 성질

이 클수록 반응이 촉진된다. 바꾸어 말하면 이들 기질의 결합상수가 커지면 micelle의 Stern 층 내에 쉽게 모이고, 이때 물층과 micelle 층 사이에 평형상태에 놓여 있는 functional group인 benzimidazole과 쉽게 반응하기 때문인 것으로 판단된다.

그리고 Tris-buffer의 pH가 낮아질수록 p-NPA, p-NPP 및 p-NPV의 가수분해 속도상수도 작아진다. Fig. 4는 p-NPV를 고정시키고 pH를 변화시키며 관찰한 속도상수값이다. pH 7일 때가 pH 8일 때 보다 7배정도 느리게 나타났다. 이것은 pH가 낮아질수록 H^+ ion의 농도가 증가하므로 이들이 p-NPA, p-NPP 및 p-NPV와 반응하는 부위인 benzimidazole group의 질소의 비공유전자쌍을 점유하여 친핵체의 효과를 감소시켜서 반응속도가 떨어지기 때문이다.



Scheme 2. The hydrolysis mechanism of p-NPA with DDBAC micellar solution.

3.5. 동위원소효과를 이용한 가수분해 메커니즘

DDBAC micelle과 기질인 p-NPA, p-NPP 및 p-NPV의 가수분해 반응에서 micelle에 포함된 benzimidazole group이 친핵체로 작용하는지 또는 일반 염기로 작용하는지를 알아보기 위해 DCI Tris-buffer 용액 (pH 8.00)속에서 반응속도에 미치는 D_2O 동위원소효과(kinetic isotope effect)를 관찰하였다 (Scheme 2).

Scheme 2에서 보는바와 같이 반응경로가 path A, 즉 작용기인 benzimidazole group이 일반 염기로 작용한다면 전이상태에서 물이 관여하기 때문에 동위원소효과가 있을 것이고, 반응경로가 path B인 친핵체로 작용한다면 그 효과가 없을 것이다.

Table 3에서 보는바와 같이 k_{H_2O}/k_{D_2O} 값이 2.83에서 3.25로서 상당히 큰 동위원소효과를 볼 수 있다. 바꾸어 말하면 이들 반응은 작용기인 benzimidazole group의 상당히 많은 부분이 일반염기(Scheme에서 path A)로 작용함을 알 수 있다. 그러나 Bruice와 Benkovic¹⁵⁾은 수용액 속에서의 imidazole에 의해 추진되는 p-NPA의 가수분해 반응은 반응 중간 생성물인 N-acetylimidazole을 90% 이상을 회수하여 그 반응이 주로 친핵적 과정으로 진행됨을 보고한바 있다. 이 물질은 친핵적 치환생성물이기 때문에 10% 미만의 반응만이 일반염기의 공격에 의해 추진된다

Table 3. The deuterium solvent isotope effects(k_{H_2O}/k_{D_2O}) on hydrolysis reaction of p-nitrophenyl carboxylic esters^{a)} in DDBAC micellar solution

Micelle	Ratios of isotope effects(k_{H_2O}/k_{D_2O}) ^{b)}			
	Concentration of DDBAC ^{c)} , (mole)			
Substrates	1×10^{-3}	5×10^{-3}	8×10^{-3}	3×10^{-2}
p-NPA	2.83	3.25	2.97	3.05
p-NPP	2.99	3.12	2.84	3.15
p-NPV	2.91	2.96	3.14	2.87

^{a)}Concentration of substrates : 6.6×10^{-6} M, $30 \pm 0.2^\circ C$

^{b)}Tris-buffer: pH 8.0, DCI solution in D_2O

^{c)}N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-(2-methylbenzimidazolyl) ammonium bromide

고 본 것이다. 일반적으로 k_{H_2O}/k_{D_2O} 값이 1에 가까우면 친핵적 과정으로 보고, 5~7 또는 그 이상이면 일반염기에 의한 치환으로 볼 수 있다¹⁶⁾. 따라서 본 실험의 DDBAC functional micelle 용액속에서 기질인 p-NPA, p-NPP 및 p-NPV의 가수분해 반응은 두 메커니즘이 병행되어 진행된다고 판단된다.

4. 결 론

Benzimidazole(BI) 기를 작용기로 가지는 새로운 functional micelle인 N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-(2-

methylbenzimidazolyl) ammonium chloride(DDBAC)를 합성하여 표면장력법과 전기전도법으로 측정된 이 micelle의 임계미셀농도(cmc)는 $8.9 \times 10^{-4} \text{M}$ 이었다. 이 DDBAC functional micelle에 의한 p-nitrophenylacetate(p-NPA), p-nitrophenylpropionate(p-NPP), p-nitrophenylvalerate(p-NPV)의 가수분해반응에서 속도 상수를 측정하였다. 그리고 DDBAC 미셀 용액내에서 p-NPA, p-NPP, p-NPV의 가수분해 반응에 대한 메커니즘을 알아보기 위해 D_2O 동위원소 효과를 관찰하였다.

Tris-buffer 용액속에서 pH 8.0 일때 최적농도 ($8 \times 10^{-3} \text{M}$)의 DDBAC functional micelle 용액에서의 가수분해속도상수는 순수한 수용액 용액에서 보다도 p-NPA의 경우 약 160배, p-NPP의 경우 280배 그리고 p-NPV의 경우 600배가 빠르게 나타났다. 이것은 micelle에 포함되어 있는 benzimidazole group이 친핵체 또는 일반염기로 작용해서 가수분해반응을 촉진시키는 것으로 판단된다. 그리고 최적농도의 micelle 용액 속에서 p-NPA의 가수분해 속도에 비해 p-NPP는 약 1.5배, p-NPV의 경우는 약 3배 정도 증가한다. 이것은 기질의 탄소수가 증가할수록 DDBAC micelle과의 결합상수(K_s)가 증가하여 micelle의 Stern 층 내에 쉽게 모이고, 이때 물 층과 micelle 층 사이에 평형상태에 놓여 있는 functional group인 benzimidazole과 쉽게 반응하기 때문이다.

또한 Tris-buffer의 pH가 낮아질수록 그 반응속도가 감소하였다. 이것은 pH가 낮을수록 용액속의 H^+ ion 농도가 증가하여, H^+ ion이 DDBAC micelle의 작용기인 benzimidazole의 질소의 비공유전자쌍을 점유하여 친핵적인 효과를 감소시키기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 이들 p-NPA, p-NPP, p-NPV의 가수분해 반응에 대한 메커니즘을 밝히기 위해 D_2O 용액속에서 반응속도에 미치는 동위원소효과(kinetic isotope effect)를 관측한 결과 유사일차속도상수의 비 ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$) 값이 2.8에서 3.2 정도로서 이들 반응은 친핵적 과정과 일반염기에 의한 반응이 대략 같은 정도로 병행됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1) Fendler J. H., Fendler E. J., 1975, Catalysis in mi-

- cellar and macromolecular system, Academic press, New York, N.Y., 30~47pp.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) McBain J. W., 1913, Micellar formation of aqueous solution, *Trans. Faraday Soc.*, 9, 99~112.
- 5) Hartly G. S., 1936, Aqueous solution of paraffin chain salt, Herman Paris. press, 125~258pp.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) Gilter C., Ochoa-Solano A., 1968, Nonpolar Contributions to Rate of Nucleophilic Displacements of p-Nitrophenyl Esters in Micelles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 5004~5009.
- 9) Bunton C. A., Hong Y. S., Romsted L. S., Quan C., 1981, Micellar catalysis of dephosphorylation by benzimidazolid and naphth-2,3-imidazolid ions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 5784~5788.
- 10) 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.
- 11) Bunton C. A., Moffatt J. R., 1988, Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions, *J. Phys. Chem.*, 92(10), 2896~2902.
- 12) 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.
- 13) Bunton C. A., Hong Y. S., Romsted L. S., Quan C., 1981, Catalysis by hydrophobic tetraalkylammonium ions; Dephosphorylation of p-nitrophenyl diphenylphosphate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 5788~5794.
- 14) Bender M. L., Nakamura K., 1962, The effect of structure on the rates of some α -chymotrypsin catalyzed reactions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2577~

- 2582.
- 15) Bruice T. C., Benkovic S., 1966, Bioorganic mechanisms, W.A. Benjamin, New York, Chapter 1.
- 16) Morrison R. T., Boyd R. N., 1975, Organic chemistry, Allyn and Bacon, Inc., 3rd ed., 353~358pp.