

## PC16) ETAX 상전이촉매 용액에서 유기산 에스테르의 가수분해 반응에 대한 benzimidazole(BI)에 의한 친핵적 효과

김정배 · 김경규  
계명대학교 환경학부

### 1. 서론

지난 수십년 동안 계면에서 일어나는 반응에 대한 많은 연구가 있었다. 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) 및 탈인산화반응(dephosphorylation)등은 효소반응과 관련하여 많은 관심을 가지고 있다(Dekeijzer 등).

특히 두 상 간에 일어나는 반응에서 PTC에 의한 촉매반응은 광범위한 분야에서 흥미를 끌고 있다. 본 연구에서는 가수분해 반응과 관련하여 3종류의 ETAX 상전이촉매(PTC : ETABr, ETACl, ETAMs)를 사용하여, 유기산 에스테르의 가수분해 반응에서 친핵체인 benzimidazole(BI)에 의해 추진되는 반응속도와 반응 model에 대해서 연구하였다.

### 2. 자료 및 방법

모든 시약은 고급시약을 정제 없이 사용하였다. 유기산 에스테르의 농도는  $3.0 \times 10^{-6} M$ 을 사용하여 친핵체인 BI에 비해 미량을 유지하였다. 여러 가지의 ETAX 용액은  $1 \times 10^{-1} M$  용액을 증류수와 희석하여 사용하였다. 모든 반응의 속도상수( $k_p, sec^{-1}$ )는 분광학적 방법을 이용하여 400 nm에서 반응의 결과 생성된 p-nitrophenoxide의 농도변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

순수한 Tris buffer(pH 8.3) 용액 속에서(ETAX와 BI가 없을 때) 유기산 에스테르의 가수분해 속도상수에 미치는 BI와 ETAX의 영향은 미미하였다. 그러나 BI를 사용할 경우 상전이촉매의 농도가 증가함에 따라 반응이 급격히 빨라짐을 볼 수 있다. PNA의 경우에  $2 \times 10^{-3} M$  ETABr과  $2 \times 10^{-3} M$  BI를 사용할 경우, ETACl과 BI를 사용하지 않았을 때의 경우보다 약 23배 정도 반응속도 상수값( $k_p$ )이 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 PNP의 경우에  $2 \times 10^{-3} M$  ETABr과  $2 \times 10^{-3} M$  BI를 사용할 경우, ETABr과 BI를 사용하지 않았을 때의 경우보다 약 31배 정도 반응속도 상수값( $k_p$ )이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 소수성인 PNP가 물속보다 ETAX에 더 잘 수용되고, BI는 물과 ETAX 용액 속에서 평형을 유지하면서 두 층에 존재하기 때문인 것으로 판단된다. BI 및 ETAX의 농도변화에 따른 속도상수의 변화는 이 반응이 단순한 1차 반응속도식에 맞지 않는다. 이와 같은 현상은 용액 속에서 두 반응 시약인 PNP 및 BI와 상전이촉매인 ETAX 사이에 많은 수의 작은 응집된 입자(agggregates)를 형성함을 의미한다. 수용액 속에서는 불용성인 PNP와과 수용성인 BI가 충돌하여 반응할 기회가 적은데 반하여 ETAX는 이 두 시약을 함께 수용하여 세 분자 사이에 응집 현상이 일어남으로 PNP과 BI가 반응하기에 충분한 거리 내에 있게 된다. 그리고 기질의 종류에 따른 속도의 빠르기는 NPV > NPP > NPA 순서였다. 가수분해 반응메카니즘에서 친핵체에 의한  $D_2O$  중수소 동위원소의 효과가 나타났다.

### 4. 참고문헌

- 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.
- Rodriguez, A., Graciani, M., Moya, M., 1996, The surface tension for the salt solutions and aqueous solutions, *Langmuir*, 12, 4090-4095.