

Arylmethylenemalononitrile 의 가수분해반응메카니즘과 그의 반응속도론적 연구

金 泰 麟 · 林 茂 一

高麗大學校 理工大學 化學科

(1972, 1, 18 接受)

Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of an Arylmethylenemalononitrile

Tae-Rin Kim and Mu-Il Lim

Department of Chemistry, College of Science and Engineering, Korea University, Seoul, Korea

(Received Jan. 18, 1973)

요약 여러 pH에서 3,4-methylenedioxyphenylmethylenemalonitrile의 가수분해속도상수를 자외선 분광광도법에 의하여 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 반응속도식을 구하였다. 이 속도식에 의하면 가수분해 반응메카니즘 특히 중전에 잘 규명된 바 없는 산성용매 속에서의 반응과정을 잘 설명할 수 있다. 즉 pH 5 이하에서는 물의 첨가로써 가수분해가 시작되며 pH 6~8 사이에서는 물분자와 수산화이온의 첨가가 경쟁적으로 일어나나 pH 9 이상에서는 수산화이온만이 첨가된다. 한편 친핵성 시약과 촉매 역할을 겸하고 있는 수산화이온 및 물의 역할로 잘 설명할 수가 있었다.

Abstract The rate-constants of hydrolysis of 3,4-methylenedioxyphenylmethylenemalonitrile are determined by ultraviolet spectrophotometry at various pH and a rate equation which can be applied over wide pH range is obtained. The rate equation reveals that below pH 5.0 and above pH 9.0, the hydrolysis is initiated by the addition of water and hydroxide ion respectively. However, at pH 6.0-8.0 the competitive addition of water and hydroxide ion occurs. The catalytic contribution of hydroxide ion and water can be fully explained by the rate equation obtained.

서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 보통 친전자성 첨가반응이다. 그러나 이중결합 옆에 전자를 유인하는 기가 있으면 친핵성 첨가반응이 일어난다. 이 반응은 다시 진행되어 여러가지 다른 생성물 즉 단순히 음이온이 첨가되어

zwitter ion이 생기는 경우, 고리화합물을 만드는 경우, 자리옮김반응, 치환반응, 중합반응, cis-trans 이성질화 및 분해반응등이 일어난다¹⁻⁴.

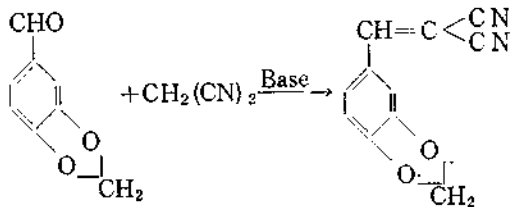
중성 및 염기성에서의 친핵성 첨가반응에 관한 연구는 비교적 잘 알려져 있고 그 반응메카니즘도 간단하기 때문에 반응속도론적 연구도 일부 보고되고 있다².

Methylvinylketone에 aniline이 첨가될 때의 반응 메카니즘⁵ tricyanovinylbenzene에 aryphosphorane의 첨가반응⁶, olefin에 대한 amine의 친핵성첨가반응⁷, 탄소삼중결합에 대한 할로젠화수소의 친핵성첨가반응⁸, 1,1-dicyano-2-p-dimethylaminophenyl 1-2 halogeno-ethylene에 대한 첨가반응⁹ 및 acrylonitrile와 methylvinylketone이 첨가반응을 할 때의 구조 및 용매효과¹⁰ 등에 관한 연구가 있다. 그러나 산성에서는 첨가반응이 잘 일어나지 않고 그 반응메카니즘도 매우 복잡하기 때문에¹¹⁻¹⁵ 놀랍게도 이것에 관한 정량적 연구는 잘 보고된 바 없다.

여기서는 3,4-methylenedioxyphenylmethylenemalononitrile에 대해 염기성 뿐만 아니라 아직 잘 규명된 바 없는 산성 속에서의 가수분해 반응메카니즘을 반응속도론적으로 규명하고자 한다.

실 험

3,4-Methylenedioxyphenylmethylenemalononitrile (MN)은 piperonal와 malononitrile을 축합하여 만들었다¹⁶.



완충용액을 만드는데 쓴 시약은 독일 Merk제 및 미국 Matheson Coleman & Bell제를 사용하였다. pH 3이하는 염산 pH 3.5~6.0 사이는 acetate, pH 7 부근은 phosphate, pH 8 이상은 부산에 수산화나트륨을 혼합하여 완충용액을 만들었고 pH는 Zeromatic II pH meter (Beckman)로 측정하였다.

모든 반응물질은 100 ml 메스플라스크속에 넣어 이온강도는 pH 1 이하를 제외하고는 0.1이 되도록 소금물을 가하여 조절하였다. 가수분해 반응속도는 25 °C 항온기 속에서 100 ml 들이 메스플라스크속에 MN의 메탄올용액 (약 1.00 × 10⁻³ M) 1 ml를 넣어 그의 농도를 약 1.00 × 10⁻⁵ M로하여 시간에 따르는 농도 변화를 Spec-

trophotometer (Beck man Model Du)에 의해 371 m μ 에서 측정하였다.

결 과

여러가지 pH에서 MN의 농도를 1.01 × 10⁻⁵ M로 일정하게하고 시간에 따르는 농도변화 즉 optical density (OD)를 측정하여 log OD를 시간에 대해 그려본 결과 Fig. 1과 같이 전형적인 일차반응임을 알았다.

다음 Table. 1은 이 직선의 기울기에서 구한 여러 pH에서의 MN의 가수분해속도상수(k₁) 값 들이며, Fig. 2는 pH에 따르는 log k₁의 변화하는 모양을 그린 것이다.

다음은 MN 가수분해가 general acid 및 base에 의해 촉진되는 것을 알고자 acetic acid와 sodium acetate 농도비를 1 : 1로 하여 (이때 pH

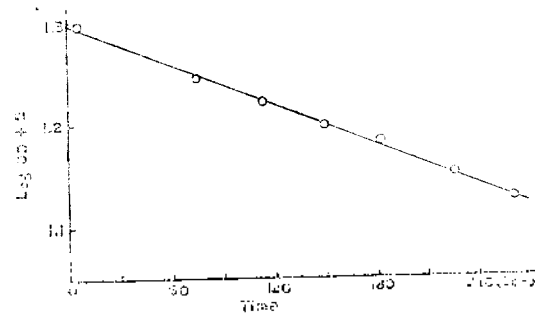


Fig. 1. The plots of Log[MN] vs. time at pH 4.45 and 25 °C

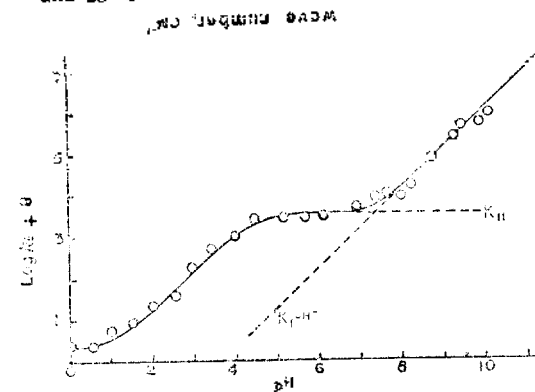


Fig. 2. pH-rate profile for the hydrolysis of MN at 25 °C. The points are experimental; The drawn line is calculated according to the equation (8), and the dashed lines show the contribution of each rate constant.

Table 1. Rate-constants for the hydrolysis of MN at various pH and 25 °C

pH	Buffer solution	k_t (sec. ⁻¹)		
		observed	pH	calculated*
0.00	HCl	2.08×10^{-8}	0.00	2.24×10^{-8}
0.50	"	2.11×10^{-8}	0.50	2.64×10^{-8}
1.00	"	5.49×10^{-8}	1.00	3.72×10^{-8}
1.50	"	8.13×10^{-8}	1.50	7.65×10^{-8}
2.00	"	2.08×10^{-7}	2.00	1.83×10^{-7}
2.50	"	4.18×10^{-7}	2.50	4.44×10^{-7}
3.01	"	1.83×10^{-6}	3.00	1.56×10^{-6}
3.47	HAc + NaAc	4.45×10^{-6}	3.50	4.56×10^{-6}
3.95	"	8.93×10^{-6}	4.00	1.12×10^{-5}
4.45	"	2.50×10^{-5}	4.50	2.21×10^{-5}
5.20	"	3.02×10^{-5}	5.00	3.31×10^{-5}
5.50	"	3.45×10^{-5}	5.50	3.36×10^{-5}
6.15	"	3.78×10^{-5}	6.00	3.74×10^{-5}
6.90	KH ₂ PO ₄ + K ₂ HPO ₄	5.20×10^{-5}	6.50	4.02×10^{-5}
7.30	"	8.53×10^{-5}	7.00	5.01×10^{-5}
7.85	"	9.19×10^{-5}	7.50	8.04×10^{-5}
8.10	"	1.67×10^{-4}	8.00	1.77×10^{-4}
8.70	Boricacid + NaOH	7.67×10^{-4}	8.50	4.81×10^{-4}
9.20	"	2.37×10^{-3}	9.00	1.45×10^{-3}
9.40	"	4.33×10^{-3}	9.50	4.47×10^{-3}
9.70	"	5.29×10^{-3}	9.70	7.08×10^{-3}
9.75	"	5.34×10^{-3}	9.75	1.12×10^{-2}
10.0	"	1.11×10^{-2}	10.0	1.41×10^{-2}
			11.0	1.41×10^{-1}

* Calculated from the equation (8).

는 4.65 이다) sodium acetate 농도변화에 따르는 반응속도상수를 측정된 결과 다음 Table 2 및 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 이 반응은 general base에 의해 촉진되기는 하지만 반응속도상수는 그 농도에 비례하지는 않고 acetate ion 농도가 커짐에 따라 일정한 극대값을 가지게 됨을 알 수 있다.

고 찰

Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH에 따르는 MN의 가수분해속도상수의 변화는 매우 복잡하다. 즉 낮은 pH에서는 복잡한 곡선을 나타내고 pH 8 이상에서는 pH에 따르는 $\log k_t$ 의 기울기가 1

Table 3. Rate-constant for the hydrolysis of MN at various acetate ion concentration at pH 4.65 and 25 °C.

[CH ₃ COO ⁻] (M)	kobs. $\times 10^5$ (sec. ⁻¹)	kcalc. $\times 10^5$ (sec. ⁻¹)**
0.001	1.61	2.44
0.0015	1.81	2.47
0.002	2.13	2.49
0.0025	2.33	2.51
0.005	2.41	2.59
0.010	2.53	2.73
0.015	2.76	2.83
0.020	2.92	2.92
0.025	2.96	2.98
0.030	3.03	3.04
0.050	3.27	3.18
0.070	3.38	3.27
0.100	3.46	3.35
0.130	3.54	3.39
0.150	3.60	3.42

** calculated from the equation (10)

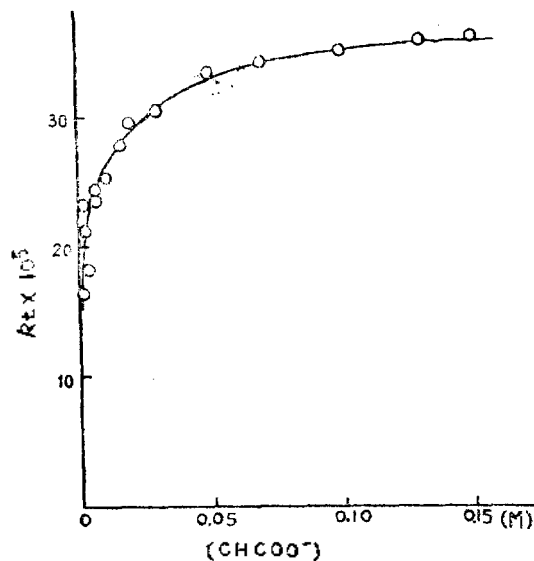
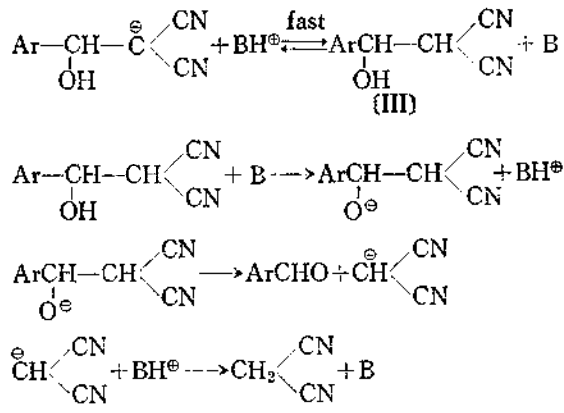
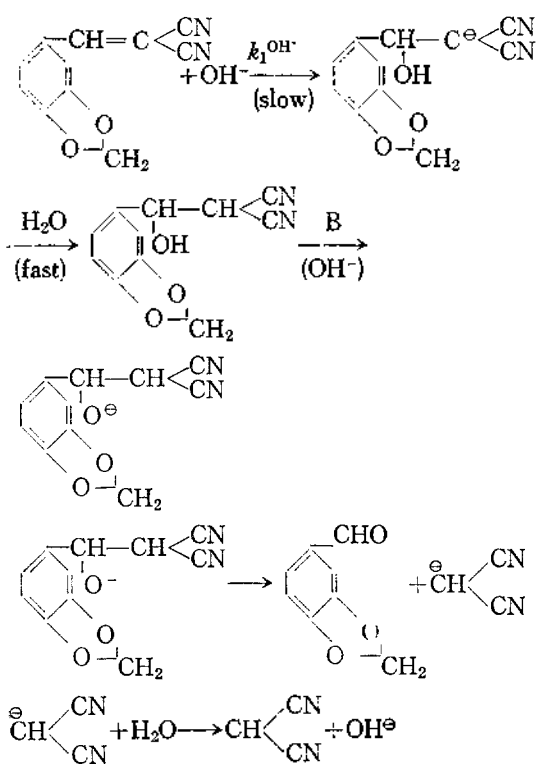


Fig. 3. General base catalyzed hydrolysis of MN at pH 4.65 and 25 °C

이 되어 k_t 는 수산화이온 농도에 비례함을 알 수 있다. 따라서 반응속도상수 (k_t)는 다음과 같은 두 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있다.

$$k_t = k_{11} + k_1 \text{OH}^- [\text{OH}^-] \quad (1)$$

즉 오른쪽 제 2항은 수산화이온 농도에 비례하는 부분이며 k_{11} 는 나머지 복잡한 곡선을 나타내는 부분이다. pH 8 이상의 수산화이온 농도에 비례하는 부분은 이중결합에 첨가하는 이른바 Michael형 반응으로서 다음과 같은 반응메카니즘으로 잘 설명할 수 있다.



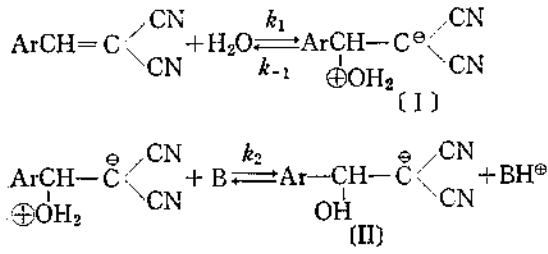
이 반응메카니즘의 특색은 제일단계반응이 분자의 첨가로 시작된다는 점이다. 물론 이때 첨가되는 친핵성 시약으로서 물 이외에 수산화이온도 생각할 수 있겠으나 낮은 pH에서는 수산화이온 농도를 무시할 수 있다.

(1)과 같은 dipolar ion의 존재는 아직 실증할 수 없지만 이 반응은 general base에 의해 촉진되며 산성에서 β -nitrostyrene이 가수분해될 때 이와 유사한 dipolar ion을 가정함으로써 실험결과를 잘 설명할 수 있었다.

중간생성물(II)와 같은 음이온이 hydronium ion과 같은 산으로부터 proton을 받아드리는 속도는 대단히 빠름으로¹⁷ 전체반응 속도를 지배하는 곳은 제 1과 제 2단계 반응이 될 것이다. 극단적인 경우로서 general base (B) 농도가 매우 큰 경우에는 제 2단계 반응이 빨리 일어나 물이 첨가되는 제 1단계가 반응속도결정단계가 되며 반응속도상수 (k_{11})은 일정한 값 k_1 을 취하게 된다. 이것은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 4.65에서 general base인 acetate ion 농도가 커짐에 따라 반응속도 상수가 일정한 값을 가진다는 실험사실에서 잘 설명된다. 이 때의 극대값이 k_1 이 될 것이다. 낮은 pH에서나 general base 농도가 매우 높으면 제 2단계가 반응속도결정단계가 되며 중간농도에서는 제 1과 제 2단계가 다 같이 전체반응속도상수에 영향을 미치기 때문에 우리가 측정할 수 있는 apparent rate constant (k_{11})은 여러가지 상수를 내포하게 된다.

일반적으로 제 1단계가 가역반응이고 제 2단계가 비가역반응이며 중간생성물(I)이 대단히

최종생성물은 piperonal과 malononitrile이다. 낮은 pH 범위에서는 수산화이온 농도에 비례하지 않아 그의 반응과정은 전연 다르리라 예상된다. 산성용매속에서 β -nitrostyrene의 가수분해 과정¹¹을 토대로 다음과 같은 반응메카니즘을 가정하면 실험 사실을 설명할 수 있다.



불안정하여 반응도중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면 (1)에 대해 steady-state approximation을 적용시켜 다음 식을 얻을 수 있다.

$$k_{11} = \frac{k_1 k_2^B \Sigma(B)}{k_{-1} + k_2^B \Sigma(B)} \quad (2)$$

또는

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{k_{-1} + k_2 \Sigma(B)}{k_1 k_2^B \Sigma(B)} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2^B \Sigma(B)} \quad (3)$$

general base(B)로서 물과 수산화이온만을 생각하면 (3)식은 다음과같이 된다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 (k_2^{H_2O}(H_2O) + k_2^{OH^-}(OH^-))} \quad (4)$$

낮은 pH에서는 수산화이온 농도는 매우 적으므로 $k_2^{OH^-}(OH^-)$ 는 $k_2^{H_2O}(H_2O)$ 에 비해 무시할수 있어 (4)식은 다음 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 (k_2^{H_2O}(H_2O))} \quad (5)$$

(3)식에서 general base 농도가 크면 k_{11} 은 극대치 k_1 을 취하게 된다. 이 값으로는 pH 4.65에서 (Fig. 3) limiting value인 3.60×10^{-5} 을 취하였다. 이 값은 물의 친핵성 첨가반응성을 나타내는 숫자이다.

한편 $k_1 = 3.60 \times 10^{-5}$ 와 pH영에서 $k_1 = 2.08 \times 10^{-8}$ 을 (5)식에 대입하면 $k_1 k_2(H_2O)/k_{-1} = 2.08 \times 10^{-8}$ 을 얻게된다. $k_2^{H_2O}$ 값은 이 반응에서 general base로서의 물의 효과를 나타내는 척도가 되나 분리되어 구할 수 없고 개개의 k_{-1} , $k_2^{H_2O}$ 등은 별도 실험을 해야 그 값을 알 수 있다. 그러나 모든 촉매상수 속에 k_1/k_{-1} 이 공통으로 들어 있기 때문에 $k_1 k_2^{H_2O}/k_{-1}$ 은 곧 $k_2^{H_2O}$ 와 같은 의미를 갖는다. (4)식 속의 $k_1 k_2^{OH^-}(OH^-)/k_{-1}$ 은 수산화이온 농도가 비교적 커서 general base로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타나며 pH 3.0에서 $k_1 = 1.58 \times 10^{-6}$ 과 $k_1 k_2^{H_2O}(H_2O)/k_{-1} = 2.08 \times 10^{-8}$ 및 수산화이온 농도를 (4)식에 대입하면 $k_1 k_2^{OH^-}(OH^-)/k_{-1} = 1.63 \times 10^5$ 을 얻을

수 있다. 이 값 역시 이 반응에 대한 수산화이온의 촉매 효과를 나타내는 숫자이다.

위에서 구한 모든 상수들 (4)식에 대입하면 k_{11} 은 다음과 같은 (6)식으로 된다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{3.60 \times 10^{-5}} + \frac{1}{2.08 \times 10^{-8} + 1.63 \times 10^5 (OH^-)} \quad (6)$$

혹은

$$k_{11} = \frac{7.50 \times 10^{-13} + 5.86 \times (OH^-)}{3.60 \times 10^{-5} + 1.63 \times 10^5 (OH^-)} \quad (7)$$

(6) 혹은 (7)식에서 k_{11} 과 수산화이온 농도는 단순한 직선관계가 아님을 알 수 있다. 높은 pH에서의 측정치 k_1 와 k_{11} 의 극대치 3.60×10^{-5} 그리고 수산화이온 농도를 각각 (1)식에 대입하면 $k_1^{OH^-} = 1.41 \times 10^2$ 을 얻을 수 있다.

위에서 구한 모든 상수들 (1)식에 대입하면 pH에 따르는 전체반응속도상수 k_t 는 다음 (8)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_{11} + k_1^{OH^-} (OH^-) \\ = \frac{7.50 \times 10^{-13} + 5.86 (OH^-)}{3.60 \times 10^{-5} + 1.63 \times 10^5 (OH^-)} + 1.41 \times 10^2 (OH^-) \quad (8)$$

Table 1에서와 같이 (8)식에 의한 계산치와 실험치는 잘 일치함을 알 수 있다. 한편 $k_1^{OH^-}$ 는 MN에 대한 수산화이온의 친핵성첨가반응성을 나타내는 수자로서 k_1 값과 더불어 장차 친핵성 첨가반응성을 정량적으로 다룰때 기본자료가 될 것이다.

General base로서 H_2O , OH^- 및 CH_3COO^- 를 고려하면 (3)식에 의하여 k_{11} 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 (k_2^{H_2O}(H_2O) + k_2^{OH^-}(OH^-) + k_2^{Ac^-}(Ac^-))} \quad (9)$$

윗식에 k_1 , $k_1 k_2^{H_2O}(H_2O)/k_{-1}$, $k_1 k_2^{OH^-}/k_{-1}$ 및 k_1 와 pH 4.65에서의 $(OH^-) = 4.47 \times 10^{-10}$, $[CH_3$

COO⁻)=2.0×10⁻²M 및 k_t 값을 대입하면 k₁k₂ A_c^o/k₋₁-4.11×10⁻³을 얻을 수 있다. 위에서 구한 모든 상수들 (9)식에 대입하면

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{3.60 \times 10^{-5}} + \frac{1}{2.08 \times 10^{-5} + 1.63 \times 10^5 + 4.47 \times 10^{-10} + 4.11 \times 10^3 [Ac^-]} = \frac{1.09 \times 10^{-4} + 4.11 \times 10^{-3} [Ac^-_o]}{2.62 \times 10^{-9} + 1.48 \times 10^{-7} [Ac^-_o]} \quad (10)$$

위에서 구한 모든 상수들 (1)식에 대입하면 전체반응속도상수 k_t는,

$$k_t = \frac{2.62 \times 10^{-9} + 1.48 \times 10^{-7} [Ac^-_o]}{1.09 \times 10^{-4} + 4.11 \times 10^{-3} [Ac^-_o]} + 1.41 \times 10^2 [OH^-] \quad (11)$$

Fig. 3의 곡선의 (11)식에 의해 계산한 것이며 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있다.

윗 (8)식에 의하면 넓은 pH 범위에서 특히 전에 잘 규명되지 않았던 산성에서의 가수분해반응메카니즘을 정량적으로 잘 설명할 수가 있다.

즉 낮은 pH에서는 물이 첨가되며 pH 3 이하에서는 general base 촉매로서 물만 고려하면 된다. pH 6 과 8 사이에서는 물분자와 수산화이온의 첨가가 경쟁적으로 일어나며 (8)식에 의하면 그 비율은 pH 6에서는 25 : 1, pH 7에서는 2.5 : 1, pH 8에서는 1 : 4 가 되며 pH 9 이상에서는 수산화이온에 의해서만 반응이 진행됨을 알 수 있다.

한편으로는 친핵성서약으로서 또 한편으로는 촉매작용을 하는 물분자 및 수산화이온의 복잡한 역할도 윗 (8)식에 의해 잘 설명할 수가 있

고 막연하게 실험기 속에서만 일어난다고 생각되었던 Michael 반응이 이미 pH 9 이상에서 완전히 진행됨을 알 수 있다.

인 용 문 헌

- (1) E. D. Bergmann, "Organic Reactions." Vol. 10, John Wiley and Sons, New York, 1959.
- (2) S. Patai and Z. Rappoport, "The chemistry of Alkenes," Ch. 8, John Wiley and Sons, New York, 1964.
- (3) E. Winterfeldt, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **6**, 423 (1967)
- (4) Z. Rappoport, "Adv. Phys. Org. Chem.," Vol. 7, Academic Press, New York, 1969.
- (5) Y. Ogata, and I. Kishi, *J. Chem. Soc. (B)*, 703 (1968).
- (6) L. Maan and Hell, *J. Chem. Soc. (B)*, 1401 (1970).
- (7) Shenhav, E. Rappoport and S. Patai, *ibid*, 469 (1970)
- (8) K. Bowden and M. J. Priel, *ibid*, 1467 (1970).
- (9) Z. Rappoport and R. Ta-shma, *ibid*, 371 (1971).
- (10) J. A. Markig and J. D. Getler, *Can. J. Chem.*, **47**, 1966 (1969).
- (11) T. I. Crowel and A. Francis Jr. *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 591 (1961).
- (12) 김태린, 최영상, *J. Korean Chem. Soc.*, **12**, 170 (1968).
- (13) 김태린, 박옥현, *ibid* **12**, 170 (1968).
- (14) 김태린, 최영상, *ibid* **13**, 221 (1969).
- (15) 김태린, 권기성, *ibid* **13**, 289 (1969).
- (16) B. B. Corson and R. W. Stoughton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 2825 (1928).
- (17) E. F. Caldin, "Fast Reaction." John Wiley and Sons., p. 263, New York, 1964.