

1-Arylpyrrole Imine의 가수분해 반응의 속도론적 연구

柳鶴洙 · 蔡熙珠*†

연세대학교 이과대학 화학과

*연세대학교 원주대학 화학과

(1981. 8. 28 접수)

Kinetic Studies of the Hydrolysis of 1-Arylpyrrole Imine.

Hak-Soo Lyu and Hee-Ju Chae*†

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Wonju College, Yonsei University, Wonju 220, Korea

(Received August 28, 1981)

요 약. 일련의 1-aryl-2-pyrrolydineaniline (3)을 합성하여 20% MeOH 용액에서 산촉매에 의한 가수분해 반응을 속도론적으로 연구하였다. 화합물 3a-h의 가수분해 반응에 대한 치환기의 효과는 비록 적었지만 치환기가 전자끌리는기 일수록 가수분해 반응속도는 증가하며 $\log k_{obs}$ 를 Hammett σ 상수에 대하여 도시한 결과 직선관계를 나타냄으로서 치환기가 pyrrole 화합물의 방향성에 상당한 관계를 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 그 직선의 기울기로부터 구해낸 ρ 값이 양의 값을 갖는 사실은 imine의 가수분해 반응 메커니즘과 일치하는 것으로, pH 4에서 8 사이의 완충용액에서 imine의 가수분해 반응의 속도결정 단계는 양성자가 첨가된 imine에 물분자가 공격하는 것이고, 반면에 pH 8 이상의 영역에서는 free imine에 물분자가 공격하는 것이 속도결정 단계가 된다. 이는 치환기가 반응속도에 미치는 영향과도 일치하는 값이다.

ABSTRACT. The kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of a series of 1-aryl-2-pyrrolydineaniline (3) have been studied in 20% MeOH solution using UV spectrophotometer. Substituents in 3 showed a relatively small effect, with hydrolysis facilitated by electron withdrawing group. By obtaining linear plots of $\log k_{obs}$ against Hammett σ constants, it was able to show that substituents had a considerable contribution to the aromaticity of pyrrole compounds. The small positive ρ values were consistent with the rate-determining addition of water to the protonated schiff base in the buffer solution of pH 4 to 8, whereas the addition of water to the free imine seemed to be the rate-determining in the solution of acidities greater than pH 8.

서 론

Pyrrole 화합물의 방향성에 관한 연구는 벤젠과 다른 방향족 헤테로고리화합물과의 공명에너지, 산성도와 염기성도를 비교함으로써¹⁻³, pyrrole 유도체들의 UV spectroscopy와 IR spectroscopy를 고찰함으로써^{4,5}, 그것들의 NMR 연구

를 통해서, 또는 pyrrole의 친전자성 치환반응에 대한 반응성, Diels-Alder^{6,7} 반응 등의 화학반응을 통해서 pyrrole 화합물이 방향성과 디엔(diene)성을 나타냄을 증명하는 많은 연구보고가 있다.

pyrrole의 NMR spectrum 연구는 1957년 Reeves에 의해 처음으로 벤젠의 고리수소와 유

사함이 보고되어지면서 부터 활발히 진행되어, Jones⁸ 과 그의 연구진은 1-arylpyrrole 에서의 pyrrole 고리수소의 화학적 옮김값을 구하여 이 값을 Hammett σ constant⁹에 대하여 도사하여 본 결과 직선관계를 나타냄으로서 pyrrole 의 ring current 가 pyrrole 고리수소의 화학적 옮김 값에 대해서, 또한 치환기의 효과가 pyrrole 의 방향성에 직접적인 공헌을 하고 있음을 밝혀냈으나¹⁰, pyrrole 의 방향성에 미치는 치환기의 효과에 관한 체계화된 관찰 방법은 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 아직 보고된 바 없는 일련의 1-aryl substituted pyrrole imine 를 합성하여 처음으로 이들 pyrrole 의 schiff base 가 완충용액의 촉매작용으로 인하여 가수분해 되어 pyrrole aldehyde 화합물이 생성되는 반응을 속도론적으로 연구하여 중전의 benzaldehyde 의 schiff base 의 가수분해 반응 메카니즘과^{11~13} 비교하여 pyrrole imine 의 가수분해 반응의 메카니즘을 밝히고, 또한 치환기의 효과가 가수분해 반응속도에 미치는 영향을 조사하여 가수분해 반응메카니즘의 타당성 및 pyrrole 화합물의 방향성에 관한 보다 정량적인 지식을 얻고자 하였다.

실 험

녹는 점은 Fisher-Johns 녹는점 측정장치에서 측정하였고 모든 mp 혹은 bp 값은 보정하지 않았다. 완충용액의 pH 측정은 Chemtrix Electrode type 60A 를 사용하였다. 적외선 스펙트럼은

Perkin Elmer IR 710B 와 Beckman IR-18 분광 광도계에서 기록하였다. 자외선 분광광도계는 Shimadzu Model UV-200 double beam spectrophotometer 를 사용하였다. NMR 스펙트럼은 Perkin-Elmer R 12B (60MHz)를 사용하여 얻었다.

1. 1-Arylpyrrole(1)의 합성

2,5-dimethoxy tetrahydrofuran (Aldrich Chemical Co., bp 145-147°C)과 각 amine 을 Josey 방법에 따라¹⁴ 용매로 glacial acetic acid 를 사용하여 1~3 h 정도 환류한 후 용매 제거 후 진공분별 증류하거나 재결정하여 생성물을 얻는다.

2. 1-Aryl-2-formylpyrrole (2)의 합성

문헌의 방법에 따라^{15,16} 앞에서 합성한 1-arylpyrrole 과 N,N-dimethyl formamide 로 부터 합성하여 진공분별 증류하거나 필요하면 재결정하여 aldehyde 화합물을 얻는다. (Table 1)

3. Pyrrol Imine (3)의 합성

문헌의 방법에 따라¹⁹ 앞에서 합성한 1-aryl-2-formylpyrrole 에 amine, 무수에탄올, 벤젠 및 촉매량의 p-toluene sulfonic acid 를 넣고 Dean-stark trap 을 달아 5시간 동안 환류하여 용매는 감압 증류하여 제거하고 잔기는 중화한 후 진공분별 증류하여 각 imine 생성물을 얻었다.

1-Phenyl-2-pyrrolydeneaniline(3a). 1-phenyl-2-formylpyrrole (6.84 g, 40.0 mmole)과 aniline (3.73 g, 40.0 mmole)의 반응으로 노란색의 액체를 얻음. (8.6 g, 86%) bp 166°C/3 mm, mp 54°C; IR (neat) 3050, 2890, 1628(s, C=N),

Table 1. Physical data of 1-Aryl-2-formylpyrrols (2).

Compound	Yield (%)	mp or bp (°C)	lit. mp or bp (°C)	Method of identification
2a	84	38~39, 101/0.2mm	90~93/0.1mm ¹⁷	NMR, IR, UV
2b (m-Cl)	90	58, 151/2mm		NMR, IR, UV
2c (p-Cl)	95	91		NMR, IR, UV
2d (p-OEt)	75	62~64		NMR, IR, UV
2e (m-Me)	78	128/2mm		NMR, IR, UV
2f (p-Et)	86	156/8mm		NMR, IR, UV
2g (p-Br)	86	95	94 ¹⁸	NMR, IR, UV
2h (p-CO ₂ Et)	85	98		NMR, IR, UV
2i (m-NO ₂)	77	169	169 ¹⁸	NMR, IR, UV
2j (p-NO ₂)	90	157-158		NMR, IR, UV

1510, 1465(*s*, aromatic C=C), 1210 (*s*, C-N), 1040, 745, 710 (*s*, monosubstituted benzene); UV (methanol) nm (ϵ) 334(17550); NMR(60M-Hz, CCl₄) δ 6.36(*t*, 1H, β -H), 6.97 (*m*, 1H, α -H), 8.11(*s*, 1H, imine proton).

1-(*m*-Chlorophenyl)-2-pyrrolydeneaniline (3b). 1-(*m*-chlorophenyl)-2-formylpyrrole(5.00 g, 24.0mmole)과 aniline (2.26g, 24.0mmole) 의 반응으로 황색액체 (2.0g, 29%)를 얻음. bp 202°C/0.5mm; IR(neat)3130, 3060, (*w*, C-H), 1620 (*vs*, C=N), 1575, 1480 (*s*, C=C), 1360, 1145, 1060, 845, 670 (*m*, C-Cl); UV(methanol) nm(ϵ) 330 (17800); NMR(CCl₄) δ 6.27 (*t*, 1H, β -H), 6.70(*m*, 1H, α -H), 8.10 (*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Chlorophenyl)-2-pyrrolydeneaniline (3c). 1-(*p*-chlorophenyl)-2-formylpyrrole(5.00 g, 24.0mmole)과 aniline (2.26g, 24.0mmole) 과의 반응으로 노란색 고체 (3.5g, 52%)를 얻음. bp 162°C/8mm, mp 84°C; IR (KBr) 3130, 3060, 1615 (*vs*, C=N), 1585, 1490, 1375, 1085, 820, 740, 690 (*s*, mono-substituted benzene); UV (methanol) nm (ϵ)332(12150); NMR(CCl₄) δ 6.24 (*t*, 1H, β -H), 6.90 (*m*, 1H, α -H), 8.01 (*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Ethoxyphenyl)-2-pyrrolydeneaniline (3d). 1-(*p*-ethoxyphenyl)-2-ormylpyrrole(5.00 g, 23.3mmole)과 aniline (2.20g, 23.3mmole)과 의 반응으로 오렌지색 액체 (4.0g, 59%)를 얻음. bp 182°C/8mm; IR (neat)3120, 3060 (*w*, C-N), 2995(*s*, -CH₃), 2885(*m*, -CH₂), 1618(*vs*, C=N), 1590, 1518, 1458, 1380, 1305, 1250 (*s*, C-O), 1158, 1090, 1045 (*s*, C-O), 840, 740, 690; UV (methanol) nm (ϵ)335(20460); NMR (CCl₄) δ 1.35 (*t*, 3H, -CH₃, $J=7.3$ Hz), 3.93(*q*, 2H, -CH₂, $J=7.3$ Hz), 6.26(*t*, 1H, β -H), 6.90(*m*, 1H, α -H), 8.06(*s*, 1H, imine proton).

1-(*m*-Methylphenyl)-2-pyrrolydeneaniline (3e). 1-(*m*-methylphenyl)2-formylpyrrole (5.00g, 27.0mmole)과 aniline (2.52g, 27.0mmole) 과의 반응으로 분홍색 액체 (3.0g, 67%)를 얻

음. bp 152°C/2mm; IR (neat)3130, 3050 (*w*, C-H), 2930 (*m*, CH₃), 1618(*s*, C=N), 1580, 1500, 1450 (*s*, C=C), 1370(*s*), 1035, 730, 690; UV (methanol)nm (ϵ) 332 (19500); NMR (CCl₄) δ 2.32 (*s*, 3H, -CH₃), 6.27 (*t*, 1H, β -H), 6.84 (*m*, 1H, α -H), 8.08(*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Ethylphenyl)-2-pyrrolydeneaniline (3f). 1-(*p*-ethylphenyl)-2-formylpyrrole(4.50g, 22.6 mmole)과 aniline(2.10g, 22.6mmole)과의 반응으로 황색액체 (2.5g, 40%)를 얻음. bp 152°C/6mm; IR (neat)2950 (*s*, -CH₃), 2920, 2865, 1625 (*vs*, C=N), 1580, 1500 (*s*, C=C) 1440, 1320, 1080, 1020, 820, 720; UV (methanol)nm (ϵ) 334 (15460); NMR (CCl₄) δ 1.26(*t*, 3H, -CH₃, $J=7.4$ Hz) 2.68 (*q*, 2H, -CH₂, $J=7.4$ Hz), 6.26 (*t*, 1H, β -H), 8.06 (*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Bromophenyl)-2-pyrrolydeneaniline (3g). 1-(*p*-bromophenyl)-2-formylpyrrole(5.00 g, 20.0mmole)과 aniline (1.6g, 20.0mmole)과 의 반응으로 황색고체 (3.2g, 49%)를 얻음. bp 125°C/0.5mm, mp 82-83°C; IR (KBr) 3120, 3040 (*w*, C-H), 1650 (*vs*, C=N), 1600, 1575, 1450 (*s*, C=C), 1365, 1320 (*s*, C-N), 1050, 1020, 675; UV (methanol) nm (ϵ) 331 (14070); NMR(CCl₄) δ 6.36 (*t*, 1H, β -H), 7.00 (*m*, 1H, α -H), 8.15(*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Carbomethoxyphenyl)-2-pyrrolydeneaniline(3h). 1-(*p*-carbomethoxyphenyl)-2-formylpyrrole (5.00g, 20.6mmole)과 aniline (1.92g, 20.6 mmole)과의 반응으로 노란색 고체 (3.0g, 46%)를 얻음. bp 218°C/0.5mm, mp 117~119°C; IR (KBr) 1710(*s*, COOR), 1610 (*s*, C=N), 1580, 1440 (*s*, aromatic C=C), 1265, 1100 (*s*, C-O), 1070 (*m*, aromatic); UV (methanol) nm (ϵ) 333 (15800); NMR (CCl₄) δ 1.41 (*t*, 3H, -CH₃, $J=7.3$ Hz), 4.42 (*q*, 2H, -CH₂, $J=7.3$ Hz), 6.43(*t*, 1H, β -H), 8.26(*s*, 1H, imine proton).

1-Phenyl-2-pyrrolydene-*p*-ethoxyaniline(3i). 1-phenyl-2-formylpyrrole (4.90g, 28.7 mmole)과 *p*-phenetidine(3.93g, 28.7mmole)과의 반응으로 황색고체 (2.4g, 29%)를 얻음. mp 114°C;

IR (KBr) 2990(*s*, -CH₃), 2940, 2890, 1670(*s*, C=N), 1500, 1450(*s*, C=C), 1475, 1370, 1340, 1250(*s*, C-O), 1150, 1070, 1060(*s*, C-O), 820, 720, 690; UV (methanol) nm (ϵ) 345 (20290); NMR (CCl₄) δ 1.38 (*t*, 3H, -CH₃, $J=6.9$ Hz), 3.96 (*q*, 2H, -CH₂, $J=6.9$ Hz), 6.31 (*t*, 1H, β -H), 6.76 (*s*, 1H, α -H), 8.08 (*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Ethoxyphenyl)-2-pyrrylidene-*p*-ethoxyaniline (3j) 1-(*p*-ethoxyphenyl)-2-formylpyrrole (4.00g, 18.6mmole)과 *p*-phenetidine (2.55g, 18.6mmole)과의 반응으로 황색고체 (3.8g, 61%)를 얻음. bp 142°C/3mm, mp 116~119°C; IR(KBr) 2990, 2930, 2900, 1610(*s*, C=N), 1500, 1440, 1380, 1235(*s*, C-N), 1035, 820, 720; UV(methanol) nm (ϵ) 344 (17500), 295 (11500); NMR(CCl₄) δ 1.38 (*dt*, 6H, -CH₃, $J=6.7$ Hz), 3.93(*dq*, 4H, -CH₂, $J=6.7$ Hz), 6.25 (*t*, 1H, β -H), 8.03 (*s*, 1H, imine proton).

1-(*m*-Methylphenyl)-2-pyrrylidene-*p*-ethoxyaniline (3k) 1-(*m*-methylphenyl)-2-formylpyrrole (4.50g, 24.3mmole)과 *p*-phenetidine (3.34g, 24.3mmole)과의 반응으로 황색 고체 (4.40g, 60%)를 얻음. bp 188°C/1mm, mp 120~121°C; IR(KBr) 2970, 2880, 1622(*s*, C=N), 1600, 1500(*s*, C=C), 1460, 1240, 1038(*s*, C-O), 825, 790, 705; UV (methanol) nm (ϵ) 345 (21770); NMR(CCl₄) δ 1.47(*t*, 3H, -CH₃, $J=7.2$ Hz), 2.42(*s*, 3H, -CH₃), 3.94(*q*, 2H, -CH₂, $J=7.2$ Hz), 6.26(*t*, 1H, β -H), 8.06(*s*, 1H, imine proton).

1-(*p*-Ethylphenyl)-2-pyrrylidene-*p*-ethoxyaniline (3l) 1-(*p*-ethylphenyl)-2-formylpyrrole (4.50g, 22.6mmole)과 *p*-phenetidine (3.10g, 22.6mmole)과의 반응으로 황색고체 (3.4g, 65%)를 얻음. bp 153°C/5mm, mp 75°C; IR(KBr), 3050, 2965(*s*), 2930(*m*), 2880(*s*), 1605(*s*, C=N), 1485, 1465, 1320(*s*, C-N), 1220(*s*, C-O), 1020(*s*, C-O), 820, 770; UV(methanol) nm (ϵ) 342(20200).

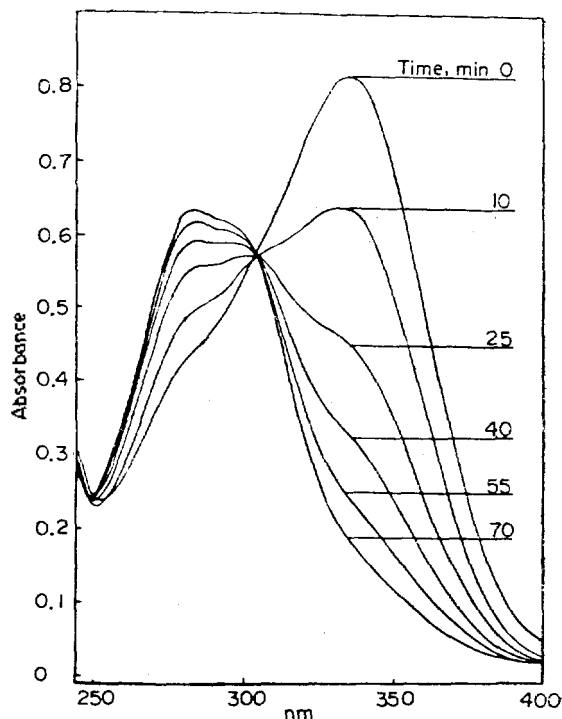


Fig. 1. UV spectra as a function of time for the hydrolysis of 3d in 20% MeOH solution at 10°C; [3d] = 4.20×10^{-5} M, pH 7.0.

4. 반응속도 측정

반응속도 측정에 사용한 완충용액은 Britton-Robinson²⁰ 법에 따라 pH 3~12까지 조성이 동일한 완충용액을 반응속도 측정시마다 정확한 pH 값을 측정하여 사용하였다. (3.92g H₃PO₄+2.40g HOAc+2.47g H₃BO₃)/l의 모액을 만들어 0.200M NaOH액으로 적정하여 pH meter를 사용하여 정확한 값을 측정하였다. imine 화합물 3a-l의 가수분해 반응속도를 측정하기 위한 파장의 선택은 2-formyl pyrrole (2)의 UV spectra는 λ_{max} 값이 280~292nm 정도의 값을 지님에 반해 그에 대응되는 imine 화합물의 UV spectra에서는 λ_{max} 값이 330~345nm 사이로 상당한 shift를 보임으로서, imine 화합물의 λ_{max} 를 잡아 imine의 가수분해 반응에 따른 농도변화에 기인되는 340nm 근처에서의 흡광도의 점차적 감소를 측정할 수도 있고 imine 가수분해 반응의 생성물인 2-formylpyrrole의 농도증가에 기인한 290nm 근처에서의 흡광도의 점차적 증대를 측정

할 수도 있음으로서 비교적 용이하게 행해질 수 있었다. Fig. 1에서 보는바와 같이 imine 화합물의 농도감소에 따른 점차적 감소가 더욱 뚜렷함을 보임으로서, 본 실험의 반응속도 측정은 imine 화합물의 λ_{max} 의 파장에서 일정한 시간간격으로 측정하였다. 그리고 1차 반응속도상수 (pseudo-first order rate constant)는 $\ln(A_{\infty}-A_0)/(A_{\infty}-A_t)$ 값을 시간 t 에 대해서 도시하여 그 기울기로 부터 구하였다²¹. 초기시간은 imine 용액과 완충용액을 혼합 후 UV 계기로 측정을 시작한 때이며 무한대의 시간은 반응이 95% 이상 완결된 때로 잡았다.

실험결과 및 고찰

반응속도 측정에 기준 물질로 사용한 3a에 대한 pH 4.0에서의 속도상수 k_{obs} 를 구한 일례를 Table 2에 적고 또한 $\ln(A_{\infty}-A_0)/(A_{\infty}-A_t)$ 대 시간 t 에 대한 도시를 하여 그 기울기로 부터 속도상수 k_{obs} 를 구한 방법이 Fig. 2에 나타나 있다. 위의 실험결과로부터 우선 지적할 수 있는 사실은 imine 의 가수분해 반응은 1차반응으로 진행된다는 사실이며 관측된 $\log k$ 값이 산성용액에서는 $[H^+]$ 의 감소에 따라 현저히 감소하지만, Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 9.00 이상의 염기성 용액에서는 거의 일정한 값을 나타냄으로서, 반응속도가 pH에 의존하는 영역에서와 pH에 의존하지 않는 영역에서의 가수분해반응 메카니즘이 다를 것으로 예측된다. Willi와 Robertson¹²은 제한된 산성영역에서의 가수분해 반응 속도는 다음의 간단한 식을 따른다고 보았다.

$$k_{obs} = k_H^+[H]^+ + k_{HA}(HA) \quad (1)$$

그러나 N-benzylideneaniline 과 그 유도체들의 가수분해 반응속도식^{13, 22~23}은 식 (1)에서 보다 복잡한 속도식을 따름을 알 수 있었다. 이를 pyrrole imine 의 가수분해 반응에도 적용하여 산의 영향을 받는 영역에서와 산의 영향을 받지 않는 영역으로 나누어 속도 상수식을 구하여 그로부터 반응속도 결정단계를 결정하여 메카니즘을 추론하여 실험값과 비교 관찰하였다.

첫째로 이들 schiff base 의 가수분해 반응 메카니즘을 pH에 의존하지 않는 영역에서는 다음

Table 2. Rate constants for the hydrolysis reaction of 1-phenyl-2-pyrroliideneaniline (3a) in 20% MeOH solution at 10°C; $[3a]=4.00 \times 10^{-5}M$, pH 4.00

Time sec	A_t	$\ln \frac{A_{\infty}-A_0}{A_{\infty}-A_t}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{A_{\infty}-A_0}{A_{\infty}-A_t} \times 10^2$
0	0.146		
10	0.128	0.221	2.21
20	0.112	0.437	2.19
30	0.100	0.652	2.17
40	0.090	0.876	2.19
50	0.083	1.07	2.14
60	0.078	1.23	2.05
70	0.072	1.47	2.11
80	0.068	1.62	2.03
240	0.050		

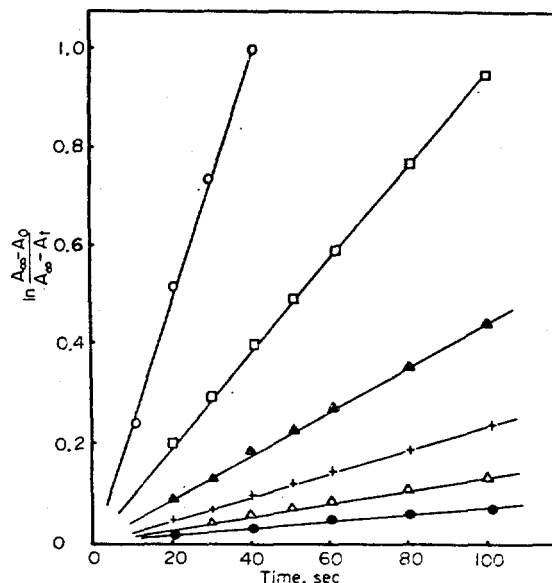
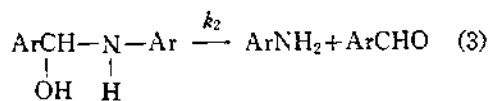
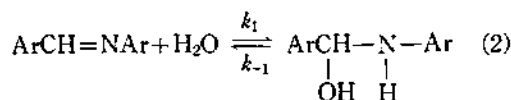


Fig. 2. First-order plots for the hydrolysis of 1-phenyl-2-pyrroliideneaniline (3a) in 20% MeOH solution at 10°C. $[3a]=4.00 \times 10^{-5}M$; ○, pH 4.00; □, pH 5.00; ▲, pH 5.50; +, pH 6.00; △, pH 6.50; ●, pH 7.00.

과 같이 쓸 수 있다.



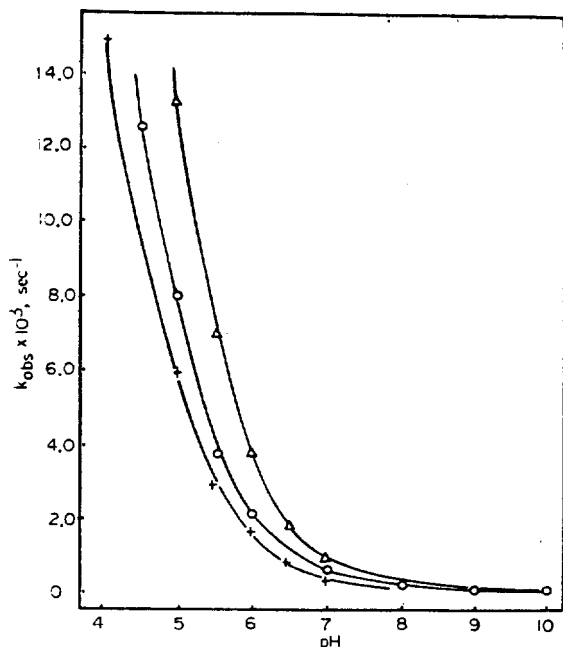


Fig. 3. Effect of acidity on the rate constants of hydrolysis reaction of 3 in MeOH solution at 10°C; ○, [3a] = 4.00×10^{-5} M; +, [3d] = 4.20×10^{-5} M; △, [3h] = 4.02×10^{-5} M.

분자가 공격하는 것이며 (2)와 (3) 단계에 대해서 정류상태 근사법 (steady-state approximation)을 적용하면

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ArCHOHNHAr}]}{dt} &= k_1[\text{ArCH=NAr}](\text{H}_2\text{O}) - k_{-1}[\text{ArCHOHNHAr}] - k_2[\text{ArCHOHNHAr}] = 0 \\ [\text{ArCHOHNHAr}] &= \frac{k_1[\text{ArCH=NAr}](\text{H}_2\text{O})}{k_{-1} + k_2} \\ \text{rate} &= k_2[\text{ArCHOHNHAr}] \\ &= \frac{k_1 k_2 [\text{ArCH=NAr}](\text{H}_2\text{O})}{k_{-1} + k_2} \\ \therefore k_{\text{obs}} &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (4a) \\ \text{or } k_{\text{obs}} &= \frac{k_1}{(k_{-1}/k_2) + 1} \end{aligned}$$

위의 메카니즘에서 단계 (2)는 free imine에 물이에 대하여 2가지 가정을 세워보기로 하자. 식 (4)에서 만약 $k_{-1} \gg k_2$ 이면 $k_{\text{obs}} = k_2 \cdot k_1/k_{-1}$ 으로 되어 반응속도는 어느 한 단계의 평형상수와 다른 한 단계의 속도상수와와의 적으로 나타날 것

이다. 이 경우의 반응속도 결정단계는 carbinolamine이 생성물로 분해되어지는 단계 (3)이며 치환기는 k_2 보다 k_1/k_{-1} 에 더욱 영향을 미칠 것으로, k_{obs} 의 σ 값에 대한 Hammett plot²⁴도 평형식과 속도식에 대한 ρ 값의 크기와 부호에 따라 기울기가 좌우될 것이다. 반대로 만약 $k_2 \gg k_{-1}$ 이면 $k_{\text{obs}} = k_1$ 으로 되어 schiff base에 물분자가 공격하는 단계반응 (2)이 반응속도 결정단계이며 중간체인 carbinolamine은 재빨리 생성물로 분해되어 질 것이다. 그런 경우 측정된 반응속도 상수는 어느 한 단계반응의 특정한 속도상수와 일치 될 것이며, 이는 imine의 농도에 대해서 1차임을 의미하고 $\log k_{\text{obs}}$ 와 σ 값과의 직선관계가 성립될 것이며 이를 Hammett 식에 대입해보면 양의 ρ 값을 가진 것이다. 위의 두 가정을 실험결과와 비교해보면, imine 화합물 3a~h에 대하여 각 pH에서의 반응속도 상수와 $\log k_{\text{obs}}$ 값을 σ 값에 대입하여 계산한 ρ 값이 (Table 3)위의 2번째 가정과 잘 일치됨을 알 수 있다. 즉 1-aryl-2-pyrrylideneaniline (3a-h)에서 전자끄는기 (electron-withdrawing group)를 갖는 imine 화합물 일수록 반응물의 초기상태에서의 imine 탄소의 carbonium ion character를 증가시키며 또한 전이상태에서 친핵제로부터의 음전하를 비편재화 시킴으로서 반응속도는 증가되고 따라서 양의 ρ 값을 갖는 사실과 잘 부합되며, 이는 pH에 의존하지 않는 영역에서의 가수분해 반응 메카니즘은 free imine에 물분자가 공격하는 단계가 느린 반응으로서 (2) 단계가 속도 결정단계이며 생성된 중간체인 carbinolamine은 아주 빠르게 생성물로 분해됨을 잘 뒷받침해 주고 있다. pH가 9 이상인 염기성용액에서 pH의 증가에 관계없이 반응속도가 거의 일정해짐을 Fig. 3으로 부터 알 수 있는 것과 같이 OH⁻의 농도는 반응속도에 아무런 영향을 주지 못하고 따라서 속도식에 포함되지 않을 것이다. 둘째로 pH에 의존하는 영역에서의 가수분해반응 메카니즘은 다음과 같이 추정할 수 있다.

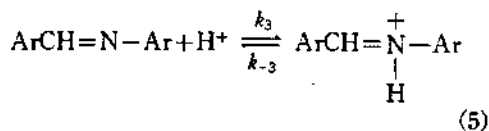
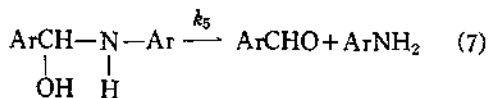
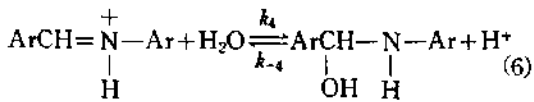


Table 3. Rate constants and ρ values for the hydrolysis reaction of 1-aryl-2-pyrrolydeneaniline (3a-h) in 20% MeOH Solution at 10°C.

pH	$k_{obs} \times 10^3, \text{sec}^{-1}$								ρ
	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	
4.00	21.4	31.3	27.4	15.6	19.7	18.4	30.1	37.7	0.482
5.00	8.10	12.0	9.67	5.95	7.37	6.55	10.4	13.2	0.472
5.50	3.78	5.39	5.10	2.86	3.50	3.19	5.03	7.05	0.485
6.00	2.14	3.08	2.90	1.70	2.00	1.69	2.79	3.85	0.481
6.50	1.10	1.57	1.41	0.843	1.01	0.946	1.45	1.83	0.454
7.00	0.602	0.881	0.801	0.465	0.556	0.508	0.779	0.985	0.445
8.00	0.181	0.262	0.240	0.136	0.168	0.155	0.234	0.324	0.463
9.00	0.129	0.197	0.168	0.103	0.121	0.10	0.158	0.277	0.449
10.00	0.122	0.196	0.164	0.094	0.114	0.110	0.160	0.223	0.465



단계 (6)과 단계 (7)로 부터 정류상태 근사법을 적용하면

$$[\text{ArCHOHNHAr}] = \frac{k_4[\text{ArCH}=\overset{+}{\text{N}}\text{HAr}](\text{H}_2\text{O})}{k_{-4}(\text{H}^+) + k_5}$$

$$\text{rate} = k_5[\text{ArCHOHNHAr}]$$

$$= \frac{k_4 k_5 [\text{ArCH}=\overset{+}{\text{N}}\text{HAr}]}{k_{-4}(\text{H}^+) + k_5} \quad (8)$$

한편 단계 (5)는 free imine 과 양성자가 첨가된 schiff base 사이의 전리평형이므로 전리상수는

$$K_{HIm} = \frac{[\text{ArCH}=\text{NAr}](\text{H}^+)}{[\text{ArCH}=\overset{+}{\text{N}}\text{HAr}]} = \frac{k_{-3}}{k_3}$$

$$[\text{ArCH}=\overset{+}{\text{N}}\text{HAr}] = \frac{[\text{ArCH}=\text{NAr}](\text{H}^+)}{K_{HIm}} \quad (9)$$

식 (9)를 식 (8)에 대입하면

$$\text{rate} = \frac{k_4 k_5 [\text{ArCH}=\text{NAr}](\text{H}^+)}{K_{HIm} [k_{-4}(\text{H}^+) + k_5]}$$

$$= \frac{k_4 [\text{ArCH}=\text{NAr}](\text{H}^+)}{K_{HIm} (k_{-4}/k_5 + 1)} \quad (10)$$

여기에서 $[\text{H}^+]$ 은 매우 작으므로 $(k_{-4}/k_5)(\text{H}^+) + 1 \approx 1$ 이 되어 식 (10)은

$$\text{rate} = \frac{k_4 [\text{ArCH}=\text{NAr}](\text{H}^+)}{K_{HIm}} \quad (11)$$

$$k_{obs} = \frac{k_4 (\text{H}^+)}{K_{HIm}} \quad (12)$$

식 (12)는 관측된 속도상수가 산의 농도에 의존함을 의미하며 양변에 $-\log$ 를 취하면

$$-\log k_{obs} = -\log \frac{k_4}{K_{HIm}} - \log (\text{H}^+)$$

$$= -\log \frac{k_4}{K_{HIm}} + \text{pH}$$

K_{HIm} 은 양성자가 첨가된 imine 의 산해리 상수이므로 이 식으로부터 k_4 가 반응속도를 결정함을 알 수 있으며 이는 곧 단계 (6)이 반응속도 결정단계임을 의미한다. 따라서 pH에 의존하는 영역에서의 가수분해반응 메카니즘은 양성자첨가단계 (protonation step)가 빠른 평형을 이루며 물분자가 양성자가 첨가된 imine 을 공격하여 carbinolamine 을 형성하는 단계가 반응속도 결정단계이다. 이와같은 가수분해반응 메카니즘은 치환기가 반응속도에 미치는 영향에도 일치되는 것으로, 관측된 반응속도는 양성자가 첨가된 imine 의 안정도에도 어느정도 영향을 받을 수 있다. Fig. 4, 5에 도시된 바와 같이 σ 값이 큰 양의 값을 갖는 치환기 일수록 imine 탄소의 carbonium character 를 크게하고 pyrrole 고리의 질소원자에 있는 비공유전자쌍을 편제시킴으로서 intermediate 인 protonated imine 을 불안정하게 하여 물분자의 공격이 용

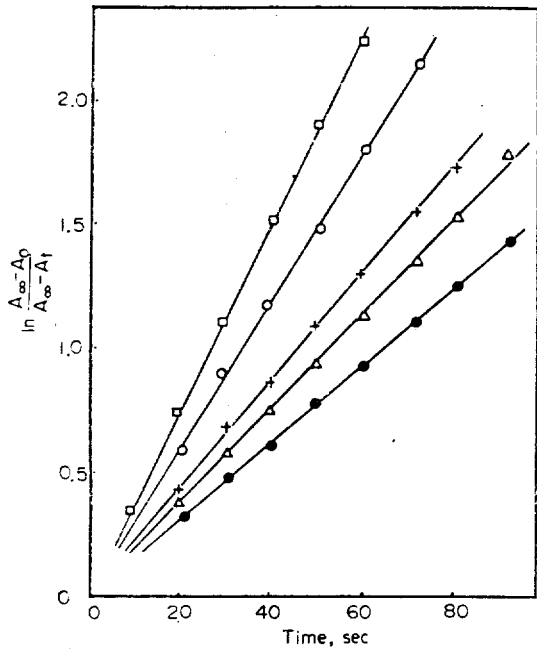


Fig. 4. First-order plots for the hydrolysis reaction of 3 in 20% MeOH solution at 10°C; +, [3a]= $4.00 \times 10^{-5} M$; ○, [3b]= $4.15 \times 10^{-5} M$; ●, [3d]= $4.20 \times 10^{-5} M$; △, [3e]= $4.30 \times 10^{-5} M$; □, [3h]= $4.02 \times 10^{-5} M$.

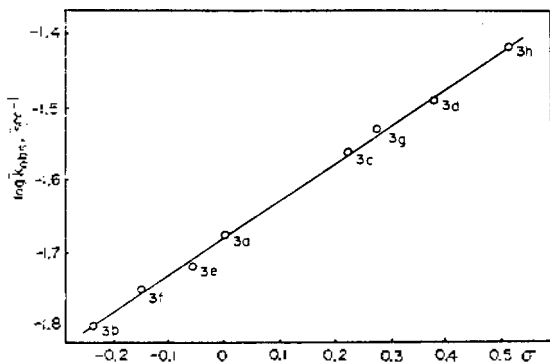


Fig. 5. Plots of $\log k_{obs}$ for the hydrolysis of schiff bases (3a~h) against σ constant.

이해지고 따라서 관측되는 반응속도는 증가할 것이다. 이러한 중간체의 안정도에 기인하는 요인은 치환기의 유발효과와 공명효과라 할 수 있으며 이 중간체의 공명구조를 그려보면 다음과 같다.

z 가 전자끄는기이면 중간체는 보다 불안정해지고 III 구조보다는 II가 유리하게 되어 imine 탄소에 물분자의 공격이 용이해지고, 반대로 z

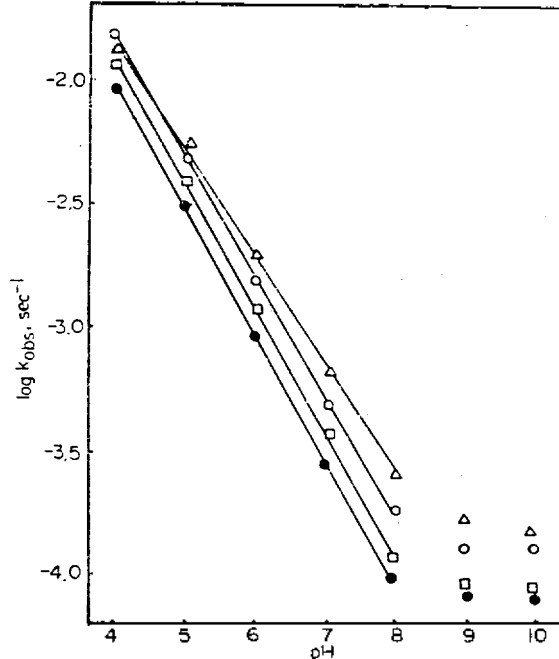
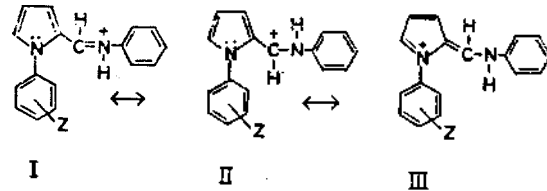


Fig. 6. Plots of $\log k_{obs}$ for the hydrolysis of schiff bases (3i~l) against pH ranges 4~10; ○, [3i]= $4.04 \times 10^{-5} M$; ●, [3j]= $4.00 \times 10^{-5} M$; △, [3k]= $4.06 \times 10^{-5} M$; □, [3l]= $4.08 \times 10^{-5} M$.



가 전자주는기이면 중간체는 다소 안정해지며 III의 공명구조가 가능하게 되어 측정되는 반응속도는 보다 느려져야 할 것이다. 이는 실험결과와 잘 일치하는 것으로 치환기의 공명효과와 유발효과가 중간체의 안정도를 좌우함으로써 가수분해 반응속도에 영향을 미치며 $\log k$ 를 Hammett σ 상수에 대하여 도시해 본 결과 실험적 오차내에서 직선관계를 나타냄으로서 pyrrole imine의 가수분해 속도식은 Hammett 식에 잘 따름을 알 수 있다. Fig. 5는 $\log k = \log k_0 + \sigma\rho$ 의 식에 대입한 절편이 $\log k_0$ 이고 기울기가 ρ 인 직선의 식이다. 이로부터 구해낸 ρ 값은 +0.47이며 이는 앞에서의 가수분해반응 메커니즘에도 일치되는 값이다. 이와같은 사실을 더욱 뒷받침해 주기 위해서 imine 화합물 3i~l을 합

Table 4. Rate Constants and ρ Values for the Hydrolysis Reaction of 1-Aryl-2-pyrrolylidene-*p*-ethoxyaniline (3i-l) in 20% MeOH Solution at 10°C

pH	$k_{obs} \times 10^3, \text{sec}^{-1}$				ρ
	3i	3j	3k	3l	
4.00	12.8	9.75	11.7	11.0	0.889
5.00	4.75	3.68	4.51	3.97	0.870
5.50	2.49	1.72	2.70	1.98	0.720
6.00	1.37	1.05	1.45	1.08	0.736
6.50	0.689	0.520	0.939	0.594	0.820
7.00	0.378	0.272	0.563	0.333	0.824
8.00	0.159	0.099	0.218	0.109	0.588
9.00	0.140	0.087	0.166	0.097	
10.00	0.133	0.085	0.159	0.093	

성하여 같은 방법으로 측정된 반응속도를 Table 4에 실었다. 3a보다 3i의 반응속도가 현저히 감소하는 것은 치환기의 효과가 반응속도식에 영향을 미치며 Fig. 6에서 도시된 바와 같이 3i~l 화합물의 $\log k_{obs}$ 값이 pH4로부터 8 사이에서 직선관계를 나타낸 것은 지금까지의 사실을 잘 입증해 주는 것이다. 또한 Table 4에 3i~l 화합물의 각 pH에서의 반응속도를 Hammett 식에 대입하여 얻은 ρ 값이 적혀져 있다. 1-Aryl-2-pyrrolylidene-*p*-ethoxyaniline (3i~l)에서의 가수분해 반응의 ρ 값은 +0.78 정도의 값을 가짐을 보아 이제까지의 imine 화합물의 가수분해 반응 메커니즘의 타당성을 입증하게 되었다. 더욱이 ρ 값의 크기로서 치환기가 pyrrole imine의 가수분해 반응속도에 미치는 효과를 보다 정량적으로 추산할 수 있다. 이는 즉 벤젠 고리에 conjugate된 pyrrole ring에 미치는 치환기의 유발효과 보다 직접 벤젠 ring에 치환되어진 치환기의 유발효과가 반응속도에 큰 영향을 미치고 있음을 말한다. 3a~l까지의 imine 화합물은 비교적 Hammett 식을 잘 따름으로서 치환기의 효과가 pyrrole imine의 방향성에 미치는 영향을 정량적으로 입증하게 되었다.

인용문헌

1. G. M. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry," P. 75, 98~99. Wiley, New York, U. S. A., 1955.

- J. L. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4278 (1950).
- A. R. Katritzky, *Chem. Het. Compd.*, **8**(8), 917 (1971).
- G. H. Cookson, *J. Chem. Soc.*, 2789 (1953).
- Ulli Einser and P. H. Gore, *ibid.*, 922 (1958).
- R. M. Acheson, A. R. Hands and J. M. Vernon, *Proc. Chem. Soc.*, 164 (1961).
- R. M. Acheson and J. M. Vernon, *J. Chem. Soc.*, 1148 (1962).
- R. Alan Jones and T. McL. Spotwood, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4469 (1967).
- D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).
- J. A. Elvidge, *Chem. Commun.*, 160 (1965).
- R. L. Reeves, *J. Org. Chem.*, **30**, 3129 (1965).
- A. V. Willi and R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **31**, 361 (1953).
- A. V. Willi and J. F. Siman, *ibid.*, **46**, 1589 (1968).
- A. D. Josey, *Org. Syn. Coll.*, Vol. V, 716.
- R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz and C. Willard, *Org. Syn. Coll.*, Vol. IV, 831 (1963).
- E. E. Ryskiewicz and R. M. Silverstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5802 (1954).
- N. Elming and N. Clauson-Kaas, *Acta. Chem. Scand.*, **6**, 867 (1952).
- C. F. Candy, R. A. Jones and P. H. Wright, *J. Chem. Soc.*, (C), 2563 (1970).
- A. Bigelow and H. Eatough, *Org. Syn. Coll.*, Vol. 1, 80 (1941).
- Britton-Robinson, 日本化學會編, "化學便覽" P. 1312~1320. 丸善株式會社, 1966.
- A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism," 2nd Ed., p. 11~13. New York, 1961.
- R. L. Reves, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3332 (1962).
- E. H. Cordes and W. P. Jenckes, *ibid.*, **84**, 832 (1962).
- H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).