

강산성용액에서 엔올에스테르의 가수분해에 대한 반응속도론적 연구

許泰聖* · 俞慶花

성심여자대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 1. 14 접수)

Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Enol Ester in Strong Acidic Solution

Tae-Song Huh* and Kyung-Hoa Yoo

Department of Chemistry, Song Sim University, Bucheon 150-701, Korea

(Received January 14, 1994)

요 약. 강산성 용액에서 α -벤조옥시스티렌(1)의 가수분해를 속도론적으로 다루었다. 과염소산이 5.5 M보다 낮은 농도($H_0 < -3.0$)에서 수화파라메타 $\omega = +7.6$, $\phi = +0.54$ 를 얻었다. 용매동위원소효과 k_{H_2O}/k_{D_2O} 는 0.72였고 Hammett σ^+ 상수에 대한 치환기 효과 $\rho = -0.60$ 이었다. 이 결과와 다른 증거로부터 이 산도 범위에서 엔올에스테르의 가수분해는 $A_{AL}2$ 형태의 메카니즘에 의해 진행된다. 과염소산 농도가 5.5 M 이상에서는 동위원소효과, k_{H_2O}/k_{D_2O} 는 3.32이었고, 치환기효과, $\rho = -1.6$ 이었으며 속도상수는 산도함수, H_0 에 비례하였다. 따라서 반응메카니즘은 변하여 올레핀이 양성자화되는 첫단계가 속도결정단계가 된다.

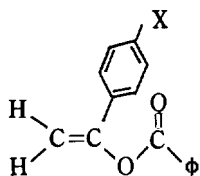
ABSTRACT. The hydrolysis of α -benzoxystyrene(1) in strong acidic solution has been investigated kinetically. In perchloric acid concentration lower than 5.5 M ($H_0 < -3.0$), hydration parameter $\omega = +7.6$, and $\phi = +0.54$ were obtained. The solvent isotope effect k_{H_2O}/k_{D_2O} is 0.72. The substituent effect was found to conform to the Hammett σ^+ constant with $\rho = -0.60$. On the basis of these results and other evidence, the hydrolysis of the enol ester proceeds by $A_{AL}2$ type mechanism. In concentration greater than 5.5 M ($H_0 > -3.0$), isotope effect, k_{H_2O}/k_{D_2O} is 3.32, substituent effect, ρ is -1.60 and the rate is linear with the acidity function, H_0 . Thus, the mechanism changes one involving initial, and rate-determining olefin protonation.

서 론

에스테르의 가수분해에 대한 연구는 많이 이루어져 있어서 몇가지 가능한 과정을 통해서 일어남이 알려져 있다. 중성 및 염기성에서는 $B_{AC}2$ 형태의 반응이 가장 보편적인 반응으로 알려져 있다. 산성에서는 $A_{AC}2$ 반응이 가장 보편적이며 $A_{AC}1$ 과 $A_{AL}1$ 은 드문 반응이며 $A_{AL}2$ 반응은 극히 드문 반응이다.

Kiprianova와 Rekasheva 등²은 비닐에스테르의 가수분해에서 $H_2^{18}O$ 의 ^{18}O 이 가수분해 생성물인 아세트산이나 벤조산에 결합되지 않는다는 결과로부터 알킬-산소 절단이 일어남을 밝혔다. Yrjana 등³은

아세트산비닐과 아세트산 1-메틸비닐의 ΔS^\ddagger 값이 각각 -26.7 eu와 -17.5 eu이고 중수소 용매동위원소 효과 k_H/k_D 가 포름산 에틸에서와 같은 1.33인 결과로부터 비닐에스테르의 산촉매 가수분해반응은 정상적인 $A_{AC}2$ 임을 제안하였다. 그러나 Noyce와 Pollack⁴은 α -아세톡시스티렌의 강산성 가수분해반응에서 높은 산도($H_0 < -2.6$)에서는 양성자가 첨가되는 단계가 속도 결정단계인 반응임을 제안하였다. 그러나 $H_0 > -2.6$ 인 산도에서는 전형적인 에스테르의 가수분해 반응 메카니즘이라고 제안하고 있다. 본 연구에서는 α -벤조옥시스티렌유도체(1)를 택하여



1

- 1a, X = *p*-CH₃
 1b, X = H
 1c, X = *p*-Cl
 1d, X = *p*-NO₂

속도론적 고찰에 의해 강산성에서 가수분해 메카니즘을 규명하였다.

저자들은 치환기효과, 동위원소효과 특히 산-촉매반응에서 산도함수에 대한 반응속도 의존성을 나타내는 ω 및 ϕ 값으로부터 산도가 $H_0 > -3.0$ 인 범위에서 엔올에스테르의 가수분해 반응메카니즘이 A_{AC}2 형태의 반응임을 제안하였고 산도가 $H_0 < -3.0$ 인 범위에서는 Noyce⁴ 등이 제안한 반응메카니즘과 유사한 A_{SS}2 반응임을 제안하였다.

실 험

출발물질은 D. J. Lyman⁵ 등의 방법에 따라 아세토벤젠유도체와 염화 벤조일로부터 합성하였고 *p*-니트로유도체는 액체 크로마토그래피로 분리하여 사용하였다.

α -벤족시-*p*-메틸스티렌(1a), mp. 45~46°C, ¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃/TMS) δ 2.30(s, 3H), 5.16(d, $J=2.2$ Hz, 1H), 5.58(d, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.25(m, 9H); IR(KBr, cm⁻¹) 1770, 1650. α -벤족시스티렌(1b), mp.

37~38°C (lit.⁵ mp. 37.5~38.5°C), ¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃/TMS) δ 5.00(d, $J=2.2$ Hz, 1H), 5.45(d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.43(m, 10H); IR(KBr, cm⁻¹) 1770, 1650. α -벤족시-*p*-클로로스티렌(1c), 54~55°C, ¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃/TMS) δ 5.05(d, $J=2.1$ Hz, 1H), 5.58(d, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.35(m, 9H); IR(KBr, cm⁻¹) 1770, 1650. α -벤족시-*p*-니트로스티렌(1d), 75~76°C, ¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃/TMS) δ 5.25(d, $J=2.2$ Hz, 1H), 5.38(d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.38(m, 9H), IR(KBr, cm⁻¹) 1770, 1650. 반응속도 측정에 사용한 용액은 70% 과염소산 용액을 사용하여 만들었으며, 반응용액을 항온조 속에서 25°C 물 유지하면서 여기에 $2.0 \times 10^{-3} M$ α -아세톡시스티렌 유도체의 아세토니트릴 용액 1.5 ml를 가하여 최종농도가 $3.0 \times 10^{-5} M$ 이 되게 한 다음, 시간에 따른 α -아세톡시스티렌 유도체의 농도변화 즉 흡광도 변화를 290 nm에서 SHIMADZU UV-Vis 160A 분광광도계로 측정하였다.

결과 및 고찰

반응속도 상수. 일정한 산도에서 시간에 따른 α -벤족시-*p*-니트로스티렌(1d)의 농도변화의 대수값을 도식한 결과 전형적인 유사일차반응을 나타냈으며 Hammett의 H_0 함수¹¹, $\log[H^+]$, 분분자의 $\log a_{H_2O}$ 값⁶ 및 k_t 값을 Table 1에 정리하였다. Fig. 1은 $\log k_t$ 를

Table 1. H_0 , $\log a_{H_2O}$, $\log[H^+]$, and rate constant of hydrolysis of α -benzyloxy-*p*-nitrostyrene in various HClO₄-H₂O mixtures at 25°C

[HClO ₄]	$\log[H^+]$ ¹¹	H_0	$\log a_{H_2O}$ ⁶	k_t , sec ⁻¹	$\log k_t$
1.0	0.00	-0.22	-0.018	9.05×10^{-6}	-5.04
2.0	0.30	-0.78	-0.030	1.73×10^{-5}	-4.79
3.0	0.48	-1.23	-0.085	2.33×10^{-5}	-4.63
4.0	0.60	-1.72	-0.142	3.02×10^{-5}	-4.52
5.0	0.70	-2.23	-0.219	4.33×10^{-5}	-4.36
5.5	0.74	-2.70		8.36×10^{-5}	-4.08
6.0	0.78	-3.18		1.15×10^{-4}	-3.94
6.5	0.81	-3.54		2.07×10^{-4}	-3.68
7.0	0.85	-3.95		4.77×10^{-4}	-3.32
7.5	0.88	-4.52		9.56×10^{-4}	-3.02
8.0	0.90	-4.76		2.28×10^{-3}	-2.64
8.5	0.93	-5.23		7.95×10^{-3}	-2.10
9.0	0.95	-5.62		3.45×10^{-2}	-1.46

-[H₀]에 대해 도기한 결과이며 H₀ = -3.0 ~ -6.0 까지는 기울기가 1이고 그 이하(H₀ > -3.0)에서는 0.32인 두 부분으로 이루어져 있다. 따라서 α-벤조옥시유도체의 가수분해는 H₀가 -3.0 ~ -6.0인 범위에서는 속도결정 단계에서 양성자의 참여를 예상할 수 있다. Fig. 2는 H₀ > -3.0인 범위에서 log k_t를 log [H⁺]에 대해 도기한 결과로 좋은 직선을 보여주고 있으며 기울기가 1이다. 이 조건하에서는 속도결정 단계에서 물분자가 참여한다는 보고가 있다¹⁰. 따라서 H₀ > -3.0인 영역에서는 H₀ = -3.0 ~ -6.0 영역에서와는 다른 메카니즘을 거쳐 반응이 진행될 것으로 예상된다.

수화작용 파라미터. Fig. 2는 Table 1의 결과에 따라 H₀ < -3.0인 범위에서 H₀ 함수에 대한 반응 속도 의존성을 다룬 Bunnett 관계식 (1)⁷을 도기한 것이며 좋은 직선관계를 보여준다. 이 직선의 기울기로부터 수화작용 파라미터, ω값을 구하였고, Bunnett-Olsen 관계식 (2)에 의해 ϕ값을 구하였다⁸. 이

결과로부터 ω값은 +7.6이고, ϕ값은 +0.54이었다.

$$\log k_t + H_0 = \omega \log a_{H_2O} + \text{const} \quad (1)$$

$$\log k_t + H_0 = \phi [H_0 + \log [H^+]] + \text{const} \quad (2)$$

Bunnett 기준에 의하면 속도결정 단계에서 물분자가 작용하는 경우에는 ω > +1.2이고, ϕ > +0.22값을 나타낸다고 보고한 바 있다. 여기서 비교적 큰 ω값을 나타내는 경우에는 물분자가 양성자 전달체이자 친핵체로 작용함을 의미한다². 이 결과는 이 반응이 A-2 형태의 반응임을 입증해 주고 있으나 A_{AC}2인지 A_{AL}2인지는 구별할 수 없다. Kiprianova와 Rekasheva²는 H₂¹⁸O에 의한 비닐에스테르 가수분해에서 ¹⁸O이 생성물인 아세트산이나 벤조산에 결합되지 않는다는 사실로부터 엔올에스테르의 가수분해는 아실-산소결단이 아니라 알킬-산소 결달임을 제안하였다. 따라서 α-벤조옥시스티렌의 가수분해에서도 양성자가 카르보닐기에 작용하여 반응이 진행되는 정상적인 에스테르 가수분해인 A_{AC}2 반응이 아니라 A_{AL}2 반응임을 예견할 수 있다.

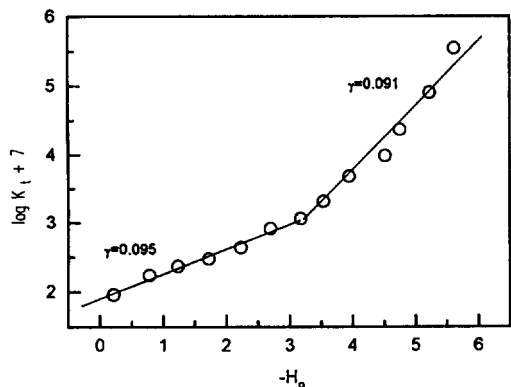


Fig. 1. The plot of logarithmic rate constant (log k_t) vs. Hammett acidity function (-H₀) for hydrolysis of α-benzyoxy-*p*-nitrostyrene in strong acidic solutions at 25°C.

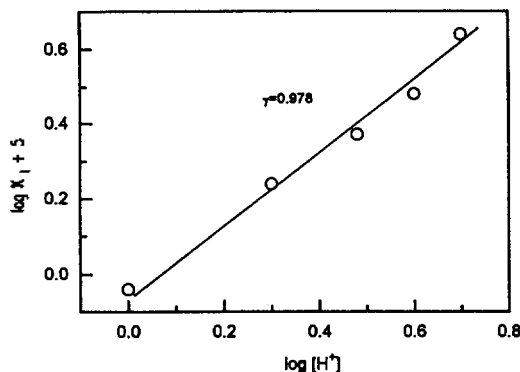
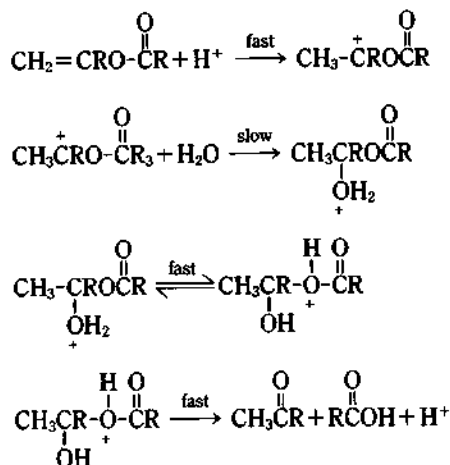


Fig. 2. The plot of log k_t vs. log [H⁺] for the hydrolysis of α-benzyoxy-*p*-nitrostyrene in aqueous perchloric acid at 25°C.

Table 2. Kinetic data for substituted α-benzyoxystyrenes in aqueous perchloric acid at 25°C

Substituents	σ ⁺ 10	H ₀ = -1.72		H ₀ = -3.18	
		k _t , sec ⁻¹	log k _t + 7	k _t , sec ⁻¹	log k _t + 7
<i>p</i> -CH ₃	-0.31	1.38 × 10 ⁻⁴	3.14	8.92 × 10 ⁻⁴	3.95
H	0	8.71 × 10 ⁻⁵	2.94	4.90 × 10 ⁻⁴	3.69
<i>p</i> -Cl	0.11	6.84 × 10 ⁻⁵	2.84	3.32 × 10 ⁻⁴	3.52
<i>p</i> -NO ₂	0.79	3.02 × 10 ⁻⁵	2.48	1.15 × 10 ⁻⁴	3.06



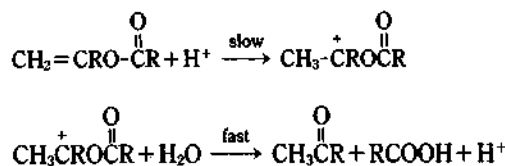
Scheme 1.

첨가되는 두번째 단계가 속도 결정단계인 다음 Scheme 1과 같은 A_{AL}2 형태의 반응메카니즘을 제안하였다.

log[H⁺]에 대한 log k₁의 도시로부터 얻은 기울기가 1이라는 사실과 Bunnett의 수화작용 파라메타 (ω = +7.6, φ = +0.54)로부터 첫단계에서 기질이 양성자화되어 카르보늄 이온이 되고 물이 첨가되는 두번째 단계가 속도결정 단계가 된다. 물이 첨가되는 단계가 속도결정 단계가 되기 위해서는 치환기 효과 ρ값이 양의 값을 가져야 하는데 실험값은 다소 음의 값을 갖는다(ρ = -0.60). 이 사실은 양성자화로 생성되는 카르보늄 이온(2)이 아웃 산소에 의해 비편재화되고 또 카르보늄이온(2)과 물이 관여하는 속도결정 단계에서 카르보늄이온의 안정성과 물의 첨가에 대한 치환기 효과는 서로 반대로 되어 치환기 효과가 상쇄되기 때문이라고 생각된다.

동위원소 효과(k_{H2O}/k_{D2O} = 0.72)가 β-중수소 동위원소 효과를 나타내 준다는 것은 물이 첨가되는 단계가 속도결정 단계에 기여하리라는 것을 입증해 준다. 세번째와 네번째 단계는 빠른 반응이 된다. 이 영역에서는 산도가 증가할수록 카르보늄이온의 농도가 커져서 반응속도가 증가한다.

한편 높은 산도범위, H₀ = -3.0 ~ -6.0 영역에서는 산도와 log k₁값과의 관계, 동위원소효과 및 치환기효과로부터 양성자화되는 첫단계가 속도결정 단계인 다음 Scheme 2와 같은 A_{SE}2 메카니즘을 제안



Scheme 2.

하였다. Noyce 등⁴도 이 영역에서 α-아세톡시스티렌 유도체의 가수분해 반응의 메카니즘을 A_{SE}2라고 제안한 바 있다.

반응속도가 산도에 직접 비례하는 이 영역에서는 그 반응메카니즘이 H₀ > -3.0인 영역과는 달라진다. 산도함수(H₀)에 대한 log k₁의 도시로부터 얻은 기울기가 1이라는 사실은 양성자가 비닐기에 첨가되는 첫단계가 속도결정 단계가 된다. 치환기 효과(ρ = -1.60)도 속도결정 단계에서 전자주개에 의해 속도가 증가한다는 사실과 일치하고 있다. 또 동위원소 효과(k_{H2O}/k_{D2O} = 3.32)도 양성자가 비닐기에 첨가되는 단계가 속도결정 단계 A_{SE}2 반응임을 입증해 준다.

양성자화 단계가 속도결정 단계(rds)이므로 산도가 증가할수록 당연히 반응속도가 증가한다. 이렇게 양성자화 단계로 속도결정 단계가 변하는 것은 물이 관여하는 두번째 단계에서 반응속도가 빨라지기 때문이라고 생각된다. 따라서 H₀ = -3.0 ~ -6.0인 이 강산성 분위기 속에서는 물이 첨가되기 전에 이탈기가 빠르게 카르보늄 이온으로부터 이탈되는 중간체를 가정할 수 있으나 이 사실에 대한 실험적인 근거는 없다.

이 논문은 1993년도 성심여자대학교·특별연구비에 의하여 연구되었으며 이에 대한 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Branford, C. H.; Tipper, C. F. H. *Ester Formation and Hydrolysis and Related Reaction*; Elsevier Publishing Company: 1972; Vol. 10, p 100.
2. Kiprianova, L. A.; Rekasheva, A. F. *Dokl. Akad. Nauk. Sssr* 1962, 144, 386.
3. Yrjana, T. *Soumen Kemistilehti* 1966, B, 39, 81.
4. Noyce, D. S.; Pollack, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1, 119.

5. Muir, W. M.; Ritchie, P. D.; Lyman, D. J. *J. Org. Chem.* **1960**, *31*, 3790.
6. Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist's Companion*; John Wilky and-Sons: New York, U. S. A., **1872**; p 65.
7. Bunnett, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4956, 4968, 4973 and 4978.
8. Bunnett, J. F.; Olsen, F. P. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1899.
9. Landgrehe, J. A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2997.
10. Lowry, T. H.; Richardson, K. S. *Mechanism and theory in Organic Chemistry, 3rd Ed.*; Harper & Row Pub.: New York, U. S. A., **1987**, Ch. 3, p 275.
11. Paul, M. A.; Long, F. A. *Chem. Revs.* **1959**, *57*, 1.
12. Tomilla, E.; Hinshelwood, C. N. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1801.
13. Schubert, W. M.; Lamm, B.; Keeffe, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4727.
14. Schiner, V. J.; Jewett, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 945.