1-Halo-3-Phenyl-1,2-Propadiene들의 가수분해에 대한 반응속도론적 연구

李剛烈・劉智라・鄭實贊"・許泰聖

가톨릭대학교 화학과 '한서대학교 화학과 (1997. 3. 25 접수)

Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of 1-Halo-3-Phenyl-1,2-Propadienes

Kang-Ryul Lee, Yoo Hil Ra, In-Chan Jung[†], and Tae Sung Huh

Department of Chemistry, the Catholic University of Korea, Puchon 150-701, Korea [†]Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-850, Korea (Received Match 25, 1997)

요 약. haloallene 유도체(1-halo-3-phenyl-1,2-propadiene) 에 대해 EHMO계산을 하여, 에너지적으로 안정 한 haloallene 분자의 구조를 결정하였다. MO 계산 데이터와 속도론적인 실험 결과로부터 haloallene의 기수분 해반응 데카니즘을 제안하였다. pH 8.0 이하에서는 중간체로 carbonium ion II이 생성되는 용매도움 S_v1 메카 니즘에 의해 진행된다. 그러나 pH 9.5 이상에서는 전위상태 III를 거치는 S_v2' 메카니즘에 의해 진행된다.

ABSTRACT. Extended Hückel Molecular Orbital (EHMO) calculations of haloallene (1-halo-3-phenyl-1,2propadiene) derivatives have been performed. From the MO calculation data and kinetic experimental results, the mechanism for the hydrolysis of haloallenes is proposed.; Below pH 8.0, the hydrolysis proceeds through a solvent assisted S_N 1 mechanism involving the formation of carbonim ion II as intermediate. However above pH 9.5, the hydrolysis proceeds through an S_N 2' mechanism via transition state III.

서 론

탄소·탄소 이중결합 확합물은 일반적으로 친전자 성 첨가반응을 일으키지만 이중결합 옆에 전자를 당 기는 원자나 원자단이 결합되어 있으면 친핵체가 첨 가되는 이른바 Michael 형의 반응이 일어나게 된다.¹ Michael 형의 반응에 대한 정성적 연구는 많이 이루 어져 있으나 정량적 연구는 미흡한 실정이다.^{2,3} 특히 탄소-탄소 이중결합에 다른 이중결합이 연이어 있는 알렌 화합물에 대해서는 거의 되어 있지 않다. Heunion과 Maloney⁴는 강엽기성 용액에서 1-chloro-3methyl-1,2-butadiene의 염기 촉매하에서 가수분해를 속도론적으로 연구하여 양성자 이탈이 속도결정단 계인 메카니즘을 제안하였다.

Jacobs 와 Fenton⁵은 염기성 용액에서 1-chloro-1,3, 3-triphenylpropadiene의 가수분해 메카니즘을 밝혔는 데 Cl⁻ 이탈에 따른 카르보늄 이온 중간체를 거치는 반응메카니즘을 제안하였다. 그러나 산성 용액과 약 알칼리성 용액에서의 가수분해에 대한 속도론적 연 구는 거의 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 1과 같은 1-halo-3-phenyl-1,2-propadiene을 택하여 pH 변화에 따른 가수분해 속도상 수, 열역학적 파라미터, 용매효과, 염효과 및 EHT-MO이론⁸으로 그 반응메카니즘을 규명하였다.

출발물질은 S. K. Landor^{6.7}의 방법에 따라 1phenyl-2-propyn-1-ol로부터 합성하였다. 1-chloro-3phenyl-1,2-propadiene(1a): bp. 92-94 °C(10 Torr); ¹H NMR (CDCl₃/TMS) δ=5.98(d, J=5.6 Hz, 1H), 6.13 (d, J=5.2 Hz, 1H), 7.30(m, 5H); IR(KBr/disk, cm⁻¹) 1940, 3300; C₈H₇Cl (138.6) calcd. C 69.33, H 5.09; found C 69.29, H 5.11 1-bromo-3-phenyl-1,2-propadiene(**1b**): bp. 96-98°C(10 Torr); ¹H NMR(CDCl₃/TMS) δ =6.35(s, 2H), 7.30(m, 5H); IR(KBr/disk, cm⁻¹) 1940, 3300.; C₈H₇Br (183.1) calced. C 52.49, H 3.85; found C 52.54, H 3.75. 1-iodo-3-phenyl-1,2-propadiene(**1c**): bp. 80 °C (3 Torr); ¹H NMR(CDCl₃/TMS) δ = 6.35(d, J=8.1 Hz, 1H), 6.55(d, J=7.8 Hz, 1H), 7.30(m, SH); IR(KBr/disk, cm⁻¹) 1940, 3300; C₈H₇I(230.1) calcd. C 41.77, H 3.07; found C 41.85, H 3.11

반응속도 상수 측정에 사용된 용액은 pH 3.0 이하 에서는 염산을 묽혀서 사용하였고 pH 3.5~6.0 사이 에서는 아세트산염을, pH 8.0-10.5 사이에서는 붕산 과 수산화나트륨만을 사용하였다. 모든 용액은 NaCl을 가하여 이온의 세기가 0.1이 되도록 하였다. 100 mL 메스플라스크에 98 mL 가량의 완충용액을 넣고 25℃ 항온조 속에 담그어 항온시킨 후 여기에 1.0×10^{-3} M 1-halo-3-phenyl-1,2-propadiene(1a-c)? 알코올 용액을 가하여 2.0×10⁻⁵ M 이 되게 한 다음 시간에 따른 1-halo-3-phenyl-1,2-propadiene(1a-c)의 농도변화 즉, 흡광도 변화를 260 nm에서 분광 광도 계로 측정하였다. 기질과 친핵체의 구조적 안정도는 EHT-MO 이론인 QCPE 344를 이용하였고 분자 결 합각과 결합길이는 Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology에 수록되어 있는 data를 인용하였다.⁹

결과 및 고찰

EHT계산. 1-halo-3-phenyl-1,2-propadiene 분자의 기하학적 모양에 따른 안정도를 조사하기 위한 구조 는 Fig. 1에 나타냈으며 이 계산에 사용한 EHT파라 미터⁹를 Table 1에 수록하였다. Cα-Cβ와 Cβ-Cγ의 π-결합은 서로 수직으로 놓여 있으며 C-C 평면에 대한 페닐기의 각도를 회전시키면서 분자전체 에너지를 계산하여 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과에 서 페닐기가 Cβ-Cγ 평면과 90°를 이룰 때가 가장 안 정하다. 또 Cα와 Cγ의 알짜전하를 비교하면 Cy인 경 우가 더 양하전을 띠게되므로 친핵체가 Cγ 탄소를 공 격하리라 예측할 수 있다.

반응속도 상수 및 속도식. pH 4.0에서 시간의 변 화에 따른 1a의 log OD변화를 도시하면 Fig. 2과 같



Fig. 1. Molecular geometry and atom net charge of 1-halo-3-phenyl-1,2-propadiene.

Table 1. EHT parameters in this calculation⁹

	Н	С	0	Cl	N
Hii(ns), eV	- 13.60	- 21.40	- 32.30	- 30.00	- 26.00
Hii(np), eV	-	- 11.40	- 14.80	- 15.00	- 13.40

Hii is diagonal matrik element, which means Coulomb's energy. ns and np are s- and p-orbital, respectively.

은 직선이 얻어지므로 이 반응은 유사 일차 반응임 을 알 수 있다. 1b와 1c에 대해서도 Fig. 2과 같은 직 선을 얻을 수 있었다. 이 기울기로부터 얻은 반응속 도 상수(k,)를 Table 3에 수록하였다. pH에 따른 1a 의 속도상수 변화를 Fig. 3에 나타냈다. pH 0에서 pH 8까지는 pH에 관계없이 거의 일정한 k, 값을 가 지며 pH가 9.5이상에서는 pH에 따른 log k,의 기울 기가 0.92에 가까우므로 k,는 hydroxide ion의 농도 에 근사적으로 비례함을 알 수 있다. 따라서 반응 속 도 상수 k,는 다음 (1)식 과 같이 두 부분으로 구성되 어 있다고 할 수 있다.

Table 2. Total energies for conformational isomers of 1chloro-3-phenyl-1,2-propadiene by EHT-MO calculation method

Rotational Angle (°)	Total Energy E_t (eV)	Stability order
0	- 1724.79746	2
30	- 1724.77887	3
60	- 1716.17633	4
90	- 1724.88308	1

Journal of the Korean Chemical Society



Fig. 2. The plotof log OD vs. time for the hydrolysis of 1chloro-3-phenyl-1,2-propadiene(1a) at pH 4.00 and 25°C.

$$Rate = \frac{d [P]}{dt} = k_1 [PhHC = C = CHCl]$$
$$= k_{10} [PhHC = C = CHCl] + k_{OH} [OH^-] [PhHC = C = CHCl]$$
$$= (k_{10} + k_{OH} [OH^-]) [PhHC = C = CHCl]$$
$$k_1 = k_{10} + k_{OH} [OH^-]$$
(1)



Fig. 3. pH-rate profile for the hydroysis of 1-chloro-3henyl-1,2-propadiene at 25 °C. The draw line is caculated according to the equation.²

1a인 경우 k₁₀값은 pH 8.0 이하의 낮은 pH에서 축 정된 속도상수 값을 평균하여 k₁₀=1.01×10⁻⁵ sec⁻¹을 얻었으며 [OH⁻]에 비례하는 기울기로부 k_{OH}=9.26×10⁻¹ sec⁻¹ [OH]⁻¹을 구하여, 이 결과를 (1)식에 대입하여서 (2)식을 얻는다.

$$\mathbf{k}_{i} = 1.01 \times 10^{-5} + 9.26 \times 10^{-15} / [H^{+}]$$
 (2)

|--|

		$\mathbf{k}_{t} (\text{sec}^{-1}) \times 10^{5}$			
pН	Buffer Solution	PhHC=C=CHCl		PhHC=C=CHBr	PhHC=C=CHI
		obs.	calc.	obs.	obs.
0.5	HCI	1.00	1.00	2.29	1.00
1.0	HC1	1.00	1.00	2.29	1.00
1.5	HCl	1.01	1.00	2.32	1.00
2.0	HC1	1.01	1.00	2.26	1.00
2.5	HC1	1.00	1.00	2.28	1.00
3.0	HCl	1.01	1.00	2.32	1.00
3.5	HCI	1.00	1.00	2.26	1.00
4.0	HCl	1.03	1.00	2.29	1.00
4.5	HAc+NaAc	1.00	1.00	2.32	1.00
5.0	HAc+NaAc	1.02	1.00	2.28	1.00
5.5	HAc+NaAc	1.00	1.00	2.35	1.00
6.0	HAc+NaAc	1.03	1.00	2.33	1.00
6.5	NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	1.00	1.00	2.29	1.00
7.0	NaH₂PO₄+Na₂HPO₄	1.03	1.00	2.29	1.00
7.5	NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	1.00	1.00	2.32	1.00
8.0	H ₃ BO ₄ +NaOH	1.50	1.10	2.29	1.00
8.5	H ₃ BO ₄ +NaOH	3.30	1.31	2.00	1.00
9.0	H3BO4+NaOH	4.00	1.91	4.00	1.00
9.5	H ₃ BO ₄ +NaOH	4.50	3.93	4.30	2.00
10.0	NaOH	8.72	10.27	9.20	4.20
10.5	NaOH	25.80	30.21	13.00	12,10
11.0	NaOH	100.00	93.61	35.00	39.80
11.5	NaOH	300.00	293.00	298.00	316.00

Table 4. The rate constants (k, sec 1) of 1-chloro-3-phenyl-1,2-propadiene at various temperature at pH 7.0 and pH 11.0

рH	20 °C	40 °C	60 °C	Δ^* (kcal mol ⁻¹)	$\Delta S^*(cal mol^{-1}K^{-1})$
7.0	7.69×10 ⁴	1.04×10^{-3}	2.68×10^{-2}	6.2	- 74
11.0	1.00×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.40×10^{-3}	4.42	- 70.3

Table 5. The rate constants for the hydrolysis of 1-halo-3-phenyl-1,2-propadienes in various methanol at pH 7.0, 10.0 and 25 °C. (μ =1.0, NaClO₄)

	Y ¹⁰	k, (sec ⁻¹)			
МеОН (%)		рН=7.0			pH=10.0
		PhHC=C=CHCl	PhHC=C=CHBr	PhHC=C=CHI	PhHC=C=CHCl
27.9	2.68	3.16×10 ⁻⁵	7.08×10^{-5}	3.22×10 ⁻⁵	1.87×10^{-4}
30	2.58	1.01×10^{-5}	3.20×10^{-5}	2.25×10^{-5}	1.60×10^{-4}
35.8	2.31	6.13×10^{-6}	1.91×10 ⁻⁵	1.26×10^{-5}	1.20×10^{-4}
40	2.12	2.82×10^{-6}	1.01×10^{-5}	1.06×10 ⁻⁵	9.54×10 ⁻⁵
46.7	1.81	1.78×10^{-6}	6.31×10^{-6}	5.63×10^{-6}	8.23×10 ⁻⁵
55.6	1.35	5.02×10^{-7}	2.48×10^{-6}	3.56×10^{-6}	4.67×10 ⁻⁵

이 식으로 계산한 결과를 Table 3 및 Fig. 3에 나타 냈다. 1b와 1c의 경우에도 같은 방법으로(3) 및 (4) 식을 얻을수 있었다

$$\mathbf{k}_{1} = 2.30 \times 10^{-5} + 2.64 \times 10^{-14} / [H^{+}]$$
(3)

 $\mathbf{k}_{t} = 1.01 \times 10^{-5} + 3.02 \times 10^{-14} / [H^{+}]$ (4)

가수분해 생성물의 확인. 1-chloro-3-phenyl-1,2propadiene(1a)의 가수분해 생성물을 확인하기 위해 서 산성과 염기성에서 반응속도 측정시와 같은 조건 하에서 반응시켰다. 얻어진 생성물을 methanol로 재 결정하여 'H NMR과 IR 스뫡트라를 얻었으며 이 결 과로부터 가수분해 생성물은 할로알렌을 합성할때 의 출발물질인 1-phenyl-2-propyn-1-ol임을 확인 할 수 있었다.

1-phenyl-2-propyn-1-ol: $IR(KBr Pellet, cm^{-1})$ 3200 (broad), 2150; ¹H NMR(CDCl₃, δ), 2.64(s, 1H), 2.65 (s, 1H), 5.42(s, 1H), 7.31~7.54(m, 5H).

1-bromo-3-phenyl-1,2-propadiene과 1-iodo-3-phenyl-1,2-propadiene에서도 같은 결과를 얻었다. 이 결 과는 표준물질의 데이터와 잘 일치하였다.

열열학적 활성화 파라미터, pH 7.0과 11.0에서 반응속도상수의 온도 의존성을 알아보기 위하여 Arrhenius식과 열역학적 관계식으로 구한 열역학적 파 라미터를 Table 4에 나타냈다. 이 결과 큰 음의 엔트 로피 값(pH 7.0에서 - 74 cal/mol-K, pH 11.0에서 - 70.3 cal/mol-K)과 비교적 작은 엔탈피 값(pH 7.0에 서 6.2 kcal/mol, pH 11.0에서 4.42 kcal/mol)을 얻었 는데 이것은 2분자 반응이나 용매도움 S_W1 반응에서 나타나는 일반적인 경향과 잘 일치한다.

용매효과와 이탈기 효과. 용매효과를 검토하기 위하여 메탄올-물의 혼합비율을 다르게 한 용매계에 서 가수분해 속도상수를 측정하여 Table 5에 수록하 였다. 용매의 조성변화에 따르는 가수분해 속도상수 값을 Grunwald-Winstein식에 대입하였다.

$$\log(k/k_o) = mY \tag{5}$$

Fig. 4는 pH 7.0에서 반응속도 상수의 대수값을 용 매의 이온화척도인 Y값¹⁰에 대하여 도시한 것이다. 이 직선의 기울기로부터 m=2.34(1a), 2.32(1b) 및



Fig. 4. The plots of log $k_t vs. Y$ for the hydrolysis of PhHC=C=CHCl(1a, \Box), PhHC=C=CHBr(1b, C) and PhHC=C=CHI(1c, \triangle) in various aqueous methanol at pH 4.0 and 25 °C.

Journal of the Korean Chemical Society



Fig. 5. The plots of log $k_t vs. Y$ for the hydrolysis of 1chloro-3-phenyl-1,2-propadiene in various aqueous methanol at pH 10.0 and 25 °C.

2.28(1c)를 얻었는 데 이 값은 용매의 이온화력에 의 하여 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. Fig. 4에서 볼수 있는 바와 같이 pH 7.0에서는 Y값이 작을수록 (국성의 감소) 이탈기 효과가 커져서 반응속도는 I> Br>Cl의 순으로 되며 Y값이 커질수록 용매화 효과 가 커져서 용매화 효과가 이탈기 효과를 상쇄하여 Br>I≈Cl순서로 변화한다. Fig. 5은 pH 10.0에서 1a 의 log k를 Y값에 대해 도시한 것이다. 이 직선의 기 울기로 부터 m≈0.42를 얻었다. m값(S_N1:m>1, S_N2: m<1)의 기준에 따르면 pH<8.0에서는 1분자적 이온 성반응이 pH>9.5에서는 2분자적 반응이 예상된다.¹¹

공통이온 효과. pH 변화에 따른 반응메카니즘의 유형을 알아보기 위하여 sodium chloride의 농도를 변 화시켜 가면서 1a의 속도상수 k,를 측정하여 Table 6에 나타내었다. pH 7.0파 pH 10.0에서의 염효과가 달라지는 것으로 보아 이 두상태에서 반응 메카니즘 이 다르다는 것을 알 수 있다. pH 7.0에서는 공통이온 농도가 증가할수록 속도상수가 감소했으며 pH 10.0

Table 6. The change of rate constants for the hydrolysis of 1-chloro-3-phenyl-1,2-propadiene with the concentration of sodium chloride at pH 4.0, 10.0 and 25 $^{\circ}C$

N-CL 0.0	$\mathbf{k}_{\mathbf{i}}$ (sec ⁻¹)			
(NaCI (M)	рН 4.0	pH 10.0		
0.10	1.02×10^{-5}	1.99×10 ⁻⁴		
0.15	9.92×10 ⁻⁶	2.06×10^{-4}		
0.20	9.32×10^{-6}	2.02×10^{-4}		
0.25	8.66×10^{-6}	1.97×10^{-4}		
0.30	8.30×10^{-6}	2.11×10^{-4}		
0.35	8.12×10^{-6}	1.97×10^{-4}		
0.40	7.76×10^{-6}	2.10×10 ⁻⁴		

에서는 공통이온에 무관한 속도상수를 나타내었다.

기수분해 반응 메카니즘. haloallene들의 가수분해 메카니즘은 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 높은 pH(pH 9.5 이상)와 낮은 pH(pH 8.0 이하)에서의 반응 메카니즘이 서로 다르리라고 생각된다. 전술한 용매 효과, 이탈기효과, 역의 효과 그리고 EHT계산 결과로 부터 pH 8.0 이하에서는 다음 Scheme 1과 같은 용매 도움 S_N1 과정에 의해 반응이 진행된다고 가정할 수 있다.

재1단계에서는 친핵체인 물이 Cy를 공격하여 전 이상태 [을 거쳐 C-X 결합이 절단된다. hakoallenc이 이온화하여 carbonium ion II가 생기는 과정이 속도 결정단계이며 제2단계에서는 carbonium ion이 물분 자와 결합하여 생성물 2가 얻어진다. 이 pH 영역에 서의 용매효과도 Sw1 반응에 상응하는 상당히 큰 m 값(m=2.28~2.34)을 나타내 주고 있다. Table 4의 열 역학적 파라미터 값에서 대단히 큰 음의 활성화 엔





트로피 값(ΔS^{*}=-74 cal mol⁻¹ K⁻¹)과 적은 활성화 엔탈피 값(ΔH^{*}=6.2 K cal mol⁻¹)이 주어지고 있는데 이 사실은 이 반응이 용매도움 S_N1 반응임을 나타내 준다. 이 pH 영역에서는 haloallene 1이 용매의 도움 을 받아 I과 같은 전이상태를 거쳐 II과 같은 car bonium ion으로 된다. 또 Table 6의 염의 효과에서도 염의 농도가 증가 할수록 반응속도는 감소하고 있 다. 이와 같은 일련의 사실들은 pH 8.0 이하에서는 용매도움 S_N1형 메카니즘에 의해 가수분해 반응이 진행됨을 뒷받침해 주고 있다.

pH 9.5 이상에서의 가수분해 반응은 Fig. 3에서와 같이 hydroxide ion 농도에 근사하게 비례하기 때문 에 앞서의 낮은 pH 경우와는 다른 Scheme 2와 같은 이분자 반응 경로에 따라 반응이 진행되리라 예상되 며 제 1단계에서 hydroxide ion은 C를 먼저 공격하 게 된다. 열역학적 파라미터 값도 대단히 큰 음의 활 성화 엔트로피값(ΔS^{*}=-70.3 kcal mol⁻¹ K⁻¹)파 작 은 활성화 엔탈피값(ΔH^{*}=4.42 kcal mol⁻¹)을 나타내 고 있는데 이 사실도 이 반응이 이 분자반응임을 입 중해 주고 있다.

Fig. 5의 용매효과에서 m=0.42로 용매의 Y값에 영향을 크게 받고 있지 않음을 알 수 있다. 이 pH 영 역에서는 m<1이어서 pH 8.0 이하에서 와는 달리 일 분자 반응이라기 보다는 이분자적인 친핵성 치환 반 응으로 반응이 진행된다고 가정할 수 있다. 또 Table 6의 염의 효과에서도 이 pH 영역에서는 공통 이온효과를 나타내지 않고 있다. 이와 같은 일련의 사실들은 III와 같은 동시성 전이상태를 거치는 S_W2' 형태의 반응에 의해 진행됨을 알 수 있다.

pH 8.0과 pH 9.5 사이에서는 속도식 (2)로부터 얻 어진 속도상수의 계산값과 실험값이 잘 일치하지 않 는 복잡한 반응이 일어나는 영역이고 반응메카니즘 이 S_W1으로부터 S_W2'로 연속적으로 변해가는 과정에 있다고 할 수 있다. hydroxide ion의 친핵성 도움으 로 X-가 먼저 이탈하여 다음 IV와 같은 중간체가 생



성되는 단계가 속도결정단계가 된다.

pH 10.0에서 용매효과가 m=0.42(감도는 낮음)라 는 사실도 이 pH에서 반응은 대부분 S_N2로 진행되 고 있지만 IV와 같은 이온성 중간체의 존재를 무시 할 수 없기 때문이다. hydroxide ion의 농도가 중가 할수록 전형적 S_N2' 반응으로 변하여 pH 10.5 이상에 서는 pH에 대한 log k,의 기울기가 0.98로 반응속도 는 hydroxide ion농도에 직접 비례하게 된다.

본 연구는 1996년도 가톨릭대학교 교비 연구비에 의해 수행되었음.

안 용 문 헌

- 1. Michael, A. J. Parkt. Chem. 1887, 35, 251.
- Patai, S. The Chemistry of Alkene; John Wiley & Sons: London-New York, 1964; p 409.
- Ingold, C. K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry; Cornell Univ. Press: Itaca, N. Y. 1969; p 248.
- Heunion, G. F.; Maloney, D. E. J. Am. Chem. Soc. 1961, 73, 4735.
- 5. Jacobs, T. L.; Fenton, D. E. J. Org. Chem. 1965, 30, 1809.
- Greaves, P. M.; Kall, M.; Landor, P. D.; Landor, S. R. J. Chem. Soc. (C), 1971, 668.
- Landor, S. R.; Patel, A. N.; Whiter, P. F.; Greaves, P. M. J. Chem. Soc. (C), 1966, 1223.
- Hoffmann, R. J. Chem. Phys. 1963, 39, 1397; ibid. 1964, 40, 2474, 2480, 2745.
- 9. Burns, G. J. Chem. Phys. 1964, 41, 1521.
- Fainberg, A. H.; Winstein, S. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2770.
- 11. Kivinen, A. Acta. Chem. Scanc. 1965, 19, 845.

Journal of the Korean Chemical Society