

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)

요약. 강산성 용액에서 α -벤족시스티렌(1)의 가수분해를 속도론적으로 다루었다. 과염소산이 5.5 M보다 낮은 농도($H_o < -3.0$)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_{AL2} 형태의 메카니즘에 의해 진행된다. 과염소산 농도가 5.5 M 이상에서는 동위원소효과, k_{H_2O/D_2O} 는 3.32이었고, 치환기효과, $\rho = -1.60$ 이며 속도상수는 산도함수, H_o 에 비례하였다. 따라서 반응메카니즘은 변하여 올레핀이 양성자화되는 첫단계가 속도결정단계가 된다.

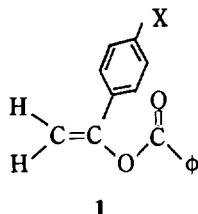
ABSTRACT. The hydrolysis of α -benzoxystyrene(1) in strong acidic solution has been investigated kinetically. In perchloric acid concentration lower than 5.5 M($H_o < -3.0$), hydration parameter $\omega = +7.6$, and $\phi = +0.54$ were obtained. The solvent isotope effect k_{H_2O}/K_{D_2O} is 0.72. The 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_{AL2} type mechanism. In concentration greater than 5.5 M($H_o > -3.0$), isotope effect, k_{H_2O/D_2O} is 3.32, substituent effect, ρ is -1.60 and the rate is linear with the acidity function, H_o . 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_{AC2} 형태의 반응이 가장 보편적인 반응으로 알려져 있다. 산성에서는 A_{AC2} 반응이 가장 보편적이며 A_{AC1} 과 A_{AL1} 은 드문 반응이며 A_{AL2} 반응은 극히 드문 반응이다¹.

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

아세트산비닐과 아세트산 1-메틸비닐의 ΔS^* 값이 각각 -26.7 eu 와 -17.5 eu 이고 중수소 용매동위원소 효과 k_H/k_D 가 포름산 에틸에서와 같은 1.33인 결과로부터 비닐에스테르의 산촉매 가수분해반응은 정상적인 A_{AC2} 임을 제안하였다. 그러나 Noyce와 Pöllack⁴은 α -아세톡시스티렌의 강산성 가수분해반응에서 높은 산도($H_o < -2.6$)에서는 양성자가 첨가되는 단계가 속도 결정단계인 반응임을 제안하였다. 그러나 $H_o > -2.6$ 인 산도에서는 전형적인 에스테르의 가수분해 반응 메카니즘이라고 제안하고 있다. 본 연구에서는 α -벤족시스티렌유도체(1)를 택하여



- 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 $H_o > -3.0$ 인 범위에서 엔올에스테르의 가수분해 반응메카니즘이 A_{AL2} 형태의 반응임을 제안하였고 산도가 $H_o < -3.0$ 인 범위에서는 Noyce⁴ 등이 제안한 반응메카니즘과 유사한 A_{SE2} 반응임을 제안하였다.

실驗

출발물질은 D. J. Lyman⁵ 등의 방법에 따라 아세토페논유도체와 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°C를 유지하면서 여기에 $2.0 \times 10^{-3} M$ α -아세톡시스티렌 유도체의 아세토니트릴 용액 1.5 mL을 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 도시한 결과 전형적인 유사일차반응을 나타냈으며 Hammett의 H_o 함수¹¹, $\log[H^+]$, 물분자의 $\log a_{H_2O}$ 값⁶ 및 k_t 값을 Table 1에 정리하였다. Fig. 1은 $\log k_t$ 를

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

[HClO ₄]	$\log[H^+]$ ¹¹	H_o	$\log a_{H_2O}$ 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

$-[H_o]$ 에 대해 도시한 결과이며 $H_o = -3.0 \sim -6.0$ 까지는 기울기가 1이고 그 이하 ($H_o > -3.0$)에서는 0.32인 두 부분으로 이루어져 있다. 따라서 α -벤족 시유도체의 가수분해는 H_o 가 $-3.0 \sim -6.0$ 인 범위에서는 속도결정 단계에서 양성자의 참여를 예상할 수 있다. Fig. 2는 $H_o > -3.0$ 인 범위에서 $\log k_t$ 를 $\log [H^+]$ 에 대해 도시한 결과로 좋은 직선을 보여주고 있으며 기울기가 1이다. 이 조건하에서는 속도결정 단계에서 물분자가 참여한다는 보고가 있다¹⁰. 따라서 $H_o > -3.0$ 인 영역에서는 $H_o = -3.0 \sim -6.0$ 영역에 서와는 다른 메카니즘을 거쳐 반응이 진행될 것으로 예상된다.

수화작용 파라미터. Fig. 2은 Table 1의 결과에 따라 $H_o < -3.0$ 인 범위에서 H_o 함수에 대한 반응 속도 의존성을 다룬 Bunnett 관계식 (1)⁷을 도시한 것이며 좋은 직선관계를 보여준다. 이 직선의 기울기로부터 수화작용 파라미터, ω 값을 구하였고, Bunnett-Olsen 관계식 (2)에 의해 ϕ 값을 구하였다⁸. 이

결과로부터 ω 값은 +7.6이고, ϕ 값은 +0.54였다.

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

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

Bunnett 기준에 의하면 속도결정 단계에서 물분자가 작용하는 경우에는 $\omega > +1.2$ 이고, $\phi > +0.22$ 값을 나타낸다고 보고한 바 있다. 여기서 비교적 큰 ω 값을 나타내는 경우에는 물분자가 양성자 전달체이자 친핵체로 작용함을 의미한다⁷. 이 결과는 이 반응이 A-2 형태의 반응임을 입증해 주고 있으나 $A_{AC}2$ 인지 $A_{AL}2$ 인지는 구별할 수 없다. Kiprianova와 Rekasheva²는 $H_2^{18}O$ 에 의한 비닐에스테르 가수분해에서 ^{18}O 이 생성물인 아세트산이나 벤조산에 결합되지 않는다는 사실로부터 엔올에스테르의 가수분해는 아실-산소절단이 아니라 알킬-산소 절단임을 제안하였다. 따라서 α -벤족시스티렌의 가수분해에서도 양성자가 카르보닐기에 작용하여 반응이 진행되는 정상적인 에스테르 가수분해인 $A_{AC}2$ 반응이 아니라 $A_{AL}2$ 반응임을 예상할 수 있다.

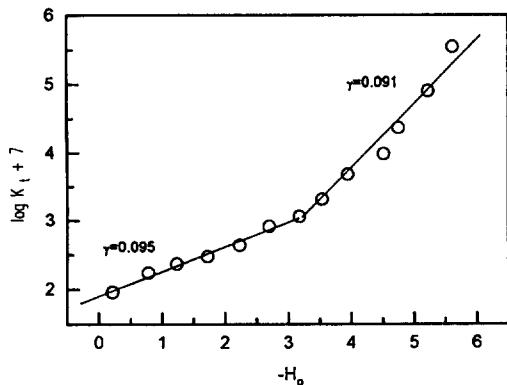


Fig. 1. The plot of logarithmic rate constant ($\log k_t$) vs. Hammett acidity function ($-H_o$) for hydrolysis of α -benzoxy-*p*-nitrostyrene in strong acidic solutions at 25°C.

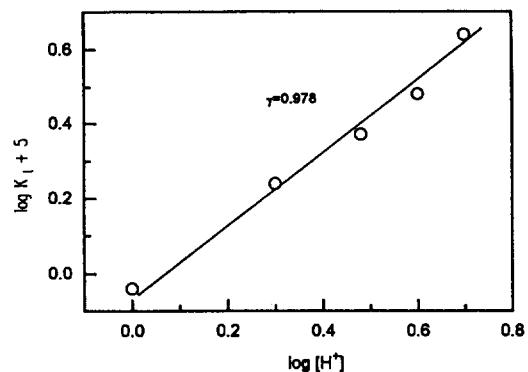


Fig. 2. The plot of $\log k_t$ vs. $\log [H^+]$ for the hydrolysis of α -benzoxy-*p*-nitrostyrene in aqueous perchloric acid at 25°C.

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

Substituents	σ^+ ¹⁰	$H_o = -1.72$		$H_o = -3.18$	
		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

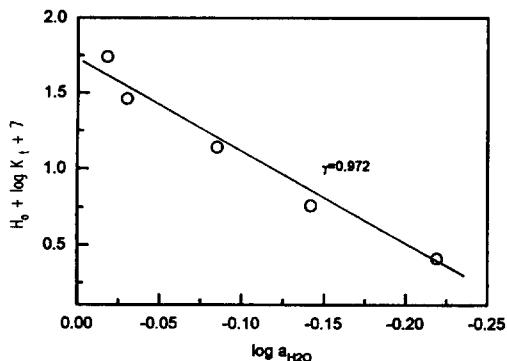


Fig. 3. The plot of $H_0 + \log k_t$ vs. $\log a_{H_2O}$ for hydrolysis of α -benzoxy- p -nitrostyrene in aqueous perchloric acid at 25°C.

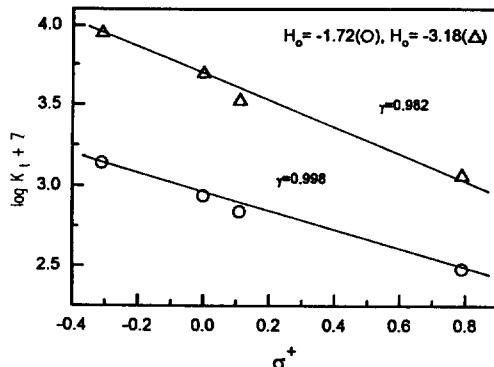
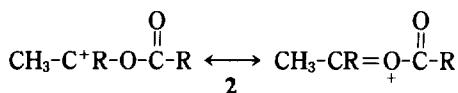


Fig. 4. Hammett plots for the hydrolysis of α -benzoxystyrenes in aqueous perchloric acid at 25°C.

치환기 효과. 반응속도에 미치는 치환기 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 $H_0 = -1.72$ 와 $H_0 = -3.18$ 에서 각 유도체의 $\log k_t$ 값을 Table 2에 나타내었으며 Hammett constant σ^+ 에 대해 도시하여 Fig. 4에 나타냈다. 이 결과는 좋은 직선관계를 보여주고 있으며 이 직선의 기울기로부터 $H_0 = -1.72$ 에서 $\rho = -0.60$ 과 $H_0 = -3.18$ 에서 $\rho = -1.60$ 이었다. 이와 같이 이중결합에 결합된 벤젠고리에 의한 치환기 효과는 이중결합에서 양성자화되어 2와 같은 카르보늄이온이 형성함을 의미한다. 정상적인 에스테르인 아세트산 벤질의 가수분해에서는 치환기 효과를 나타내 주지 않으며¹² 따라서 엔올에스테르와 정상적인 에스테르의 가수분해에서 생기는 중간체가 서로 다르리라는 것을 예측할 수 있다. J. A. Landgrebe⁹도 엔올에스테르의 산기수분해의 중간체로 이중결합에 양성자화된 π -복합체 성격을 띠 카르보늄 이온을 가정한 바 있다.

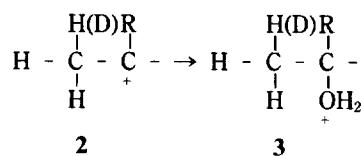


$H_0 = -3.18$ 에서 치환기 효과, $\rho = -1.60$ 은 치환기의 전자주개에 의해 조절되는 반응이며 한편 $H_0 = -1.72$ 에서 $\rho = -0.60$ 으로 감소한 것은 이 두 영역에서 반응메카니즘이 서로 다르다는 것을 나타내 준다. 물론 이 값들은 정상적인 카르보늄 중간체의 반응에서 보다는 덜 예민함을 나타내 준다. 이 사실은 에스테르의 비닐기에 이웃한 산소원자의 참여로 카르보늄 이온이 (2)와 같이 비편재화되기 때문이라고

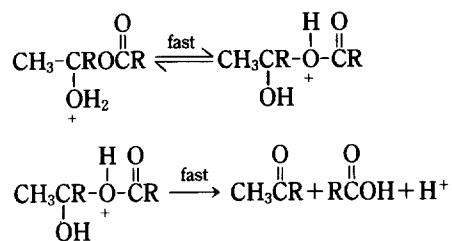
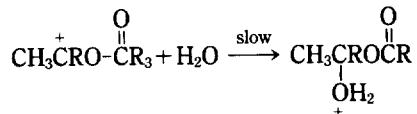
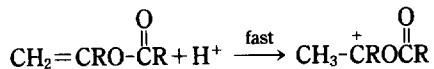
설명할 수 있다⁴.

동위원소 효과. 반응속도에서 미치는 용매의 동위원소 효과를 알아보기 위해서 $H_0 = -1.72$ 와 $H_0 = -3.18$ 에서 $D_2O-DCIO_4$ 용매에서 엔올에스테르(1d)의 반응속도를 측정하였다. 동위원소 효과 k_{H_2O}/k_{D_2O} 값이 낮은 산도($H_0 = -1.72$)에서는 0.72이고, 높은 산도($H_0 = -3.18$)에서는 3.32였다. 높은 산도에서는 동위원소효과가 3.32라는 것은 양성자가 관여하는 단계가 속도결정 단계라는 것을 나타내 주며 이 사실은 중수소의 1차 동위원소 효과에 의한 것이다. Noyce⁴ 등도 A_{SE2} 반응으로 진행되는 α -에세특시스티렌유도체의 가수분해에 대한 동위원소효과는 3.25라고 보고한 바 있으며 W. M. Schubert 등¹³도 A_{SE2} 형태로 진행되는 스티렌의 수화반응에 대한 동위원소 효과도 1.9~4.0이라고 보고한 바 있다.

한편 낮은 산도범위에서는 동위원소 효과가 0.72로 높은 산도영역에서는 다른 메카니즘에 따라 반응이 진행되리라 예견할 수 있다. 이 결과로 sp^2 성격의 카르보늄이온 중간체(2)에 물이 첨가되어 sp^3 성격의 사면체구조(3)로 변화될 때 나타내는 2차 동위원소



반응메카니즘. 산도-속도 상관관계, 수화작용 파라미터, 치환기 효과로부터 다음과 같은 반응메카니즘을 제안하였다. 즉, $H_0 > -3.0$ 인 영역에서는 물이



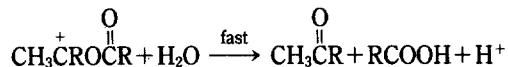
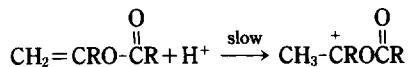
Scheme 1.

첨가되는 두번째 단계가 속도 결정단계인 다음 Scheme 1과 같은 A_{AL2} 형태의 반응메카니즘을 제안하였다.

$\log[\text{H}^+]$ 에 대한 $\log k_i$ 의 도시로부터 얻은 기울기가 1이라는 사실과 Bunnett의 수화작용 파라메타 ($\omega = +7.6$, $\phi = +0.54$)로부터 첫단계에서 기질이 양성자화되어 카르보늄 이온이 되고 물이 첨가되는 두번째 단계가 속도결정 단계가 된다. 물이 첨가되는 단계가 속도결정 단계가 되기 위해서는 치환기 효과 ρ 값이 양의 값을 가져야 하는데 실험값은 다소 음의 값을 갖는다($\rho = -0.60$). 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($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 0.72$)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, $H_\circ = -3.0 \sim -6.0$ 영역에서는 산도와 $\log k_i$ 값과의 관계, 동위원소효과 및 치환기효과로부터 양성자화되는 첫단계가 속도결정 단계인 다음 Scheme 2와 같은 A_{SE2} 메카니즘을 제안



Scheme 2.

하였다. Noyce 등⁴도 이 영역에서 α -아세톡시스티렌 유도체의 가수분해 반응의 메카니즘을 A_{SE2}라고 제안한 바 있다.

반응속도가 산도에 직접 비례하는 이 영역에서는 그 반응메카니즘이 $H_\circ > -3.0$ 인 영역과는 달라진다. 산도함수(H_\circ)에 대한 $\log k_i$ 의 도시로부터 얻은 기울기가 1이라는 사실은 양성자가 비닐기에 첨가되는 첫단계가 속도결정 단계가 된다. 치환기 효과($\rho = -1.60$)도 속도결정 단계에서 전자주개에 의해 속도가 증가한다는 사실과 일치하고 있다. 또 동위원소 효과($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 3.32$)도 양성자가 비닐기에 첨가되는 단계가 속도결정 단계 A_{SE2} 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 때문이다라고 생각된다. 따라서 $H_\circ = -3.0 \sim -6.0$ 인 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 현

1. Bransford, 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.; Keefe, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4727.
14. Schiner, V. J.; Jewett, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 945.