

신남산 유도체 II, Benzalacetophenone 유도체의 가수분해 메카니즘과 반응속도론적 연구

황용현 · 이기창 · 류정욱 · 이광일* · 최봉종**

명지대학교 화학공학과

* 경기대학교 화학과

** 관동대학교 환경공학과

Cinnamic Acid Derivatives II, The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Benzalacetophenone Derivatives

Hwang, Yong-Hyun · Lee, Ki-Chang · Ryu, Jung-Wook ·
Lee, Kwang-Il* · Choi, Bong-Jong**

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

**Dept. of Chemistry, Kyong Gi University*

***Dept. of Environmental Engineering, Gwan Dong University*

(Received Sep. 28, 1989)

ABSTRACT

The Kinetics of the hydrolysis of benzalacetophenone derivatives has been investigated by ultraviolet spectrophotometry in 5% dioxane - H₂O at 50°C. A rate equation which can be applied over wide pH range was obtained. The substituent effects on the hydrolysis of benzalacetophenone derivatives were facilitated by electron attracting groups.

Based on the rate equation, substituent effect, general base effect, activation parameters and final product, the hydrolysis of benzalacetophenone derivatives seems to be initiated by the neutral molecule of H₂O which does not dissociate at below pH 9.0 but proceeded by the hydroxide ion at above pH 11.0. In the range of pH 9.0 ~ 11.0 these two reactions occur competitively.

I. 서 론

α , β -불포화 케톤이나 알데히드는 반응성이 크고, 이들 화합물과 효소 및 sulfhydryl 화합물과의 반응

생성물들은 항종양성 및 항균성을 갖고 있음이 알려져 있다.^{1,2)}

일반적으로, 탄소-탄소 이중 결합에 대한 첨가 반응은 친전자체의 첨가로 시작되는 친전자성 첨가 반응이다. 그러나, 탄소-탄소 이중 결합 옆에 전자 유

인성 기가 있으면, 이중 결합의 β탄소가 부분적인 양하전을 띠게 되므로 보통의 탄소-탄소 이중 결합과는 달리 친핵성 첨가 반응, 이른바 Michael 반응이 일어난다.⁹⁾ 이 때 사용되는 친핵제로는 Grignard 시약, thiol, H₂O 등이 연구되어 왔다.⁴⁻⁶⁾

이와 같은 탄소-탄소 이중 결합에 대한 친핵성 첨가 반응, 치환 반응 및 이성질화 반응등⁷⁻¹⁰⁾은 비교적 잘 연구되어 왔으나, 정성적인 연구가 대부분이며 정량적인 연구는 별로 없는 실정이다.

본 연구에서는 신남산 유도체 제 1 보에 이어 α, β-불포화 카르보닐 화합물 중에서 benzalacetophenone 유도체를 합성하고, 이 화합물들의 가수분해 반응 속도를 넓은 pH 범위에서 측정, 이를 잘 설명할 수 있는 반응 속도식을 유도하고 반응 속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과, 활성화 파라미터 및 최종 생성물의 확인 등의 결과로부터 benzalacetophenone 유도체의 가수분해 반응 메카니즘을 구명하였다.

II. 실험

Benzalacetophenone 유도체는 아세트페논과 벤즈알데히드류(*p*-H, *p*-OCH₃, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-NO₂)를 축합하여 합성하였다.^{8,10)}

가수분해 반응 속도상수 측정에 사용한 용액은 5% dioxane-H₂O 혼합 용액을 사용하였으며, pH의 조절은 pH 3.0 이하에서는 염산을 pH 3.5~6.0 사이에서는 acetate buffer를 pH 6.5~7.5 사이에서는 phosphate buffer를, pH 8.0~10.5 사이에서는 borate-NaOH buffer를, pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨을 사용하였다. 또한 반응 용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 0.1이 유지되도록 하였다.

반응 속도상수 측정을 위하여 자외선 분광기(Uvikon 820)를 사용하였다. 즉, 100 ml 메스플라스크에 99 ml의 완충 용액을 넣어 50°C로 유지된 항온조 속에서 온도 평형이 이루어지게 한 다음, 1.5×10⁻³ M의 benzalacetophenone 유도체의 디옥산 용액 1 ml를 가하고, 각 유도체들의 최대 흡수 파장(λ_{max}, nm, *p*-H : 308, *p*-OCH₃ : 342, *p*-Br : 312, *p*-Cl : 320, *p*-NO₂ : 316)에서 시간에 따른 흡광도의 변화, 즉 benzalacetophenone 유도체의 농도 변

화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응 차수의 확인

가수분해 반응 차수를 확인하기 위하여 benzalacetophenone을 디옥산에 녹여 1.5×10⁻³ M 용액을 만들고, 이 용액 1 ml를 취하여 5% dioxane-H₂O 혼합 용액으로 이루어진 완충 용액에 넣어 그 농도가 1.5×10⁻⁶ M이 되도록 조절하였다. 그리고, 이 물질의 최대 흡수 파장인 308 nm에서 시료가 가수분해될 때 시간의 변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다.

한 예로써, pH 12.0에서 측정한 흡광도의 대수값을 시간에 대하여 plot를 한 결과, Fig. 1과 같이 직선이 되므로 전형적인 1차 반응임을 알 수 있었고, 이 직선의 기울기로부터 1차 반응 속도상수 *k*_{obs}를 구하였다.

같은 방법으로 benzalacetophenone 유도체에 대하여 넓은 pH에서 구한 가수분해 반응 속도상수를 Table 1과 2에 나타내었으며, pH와 log *k*_{obs}와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

2. 가수분해 생성물의 확인

Benzalacetophenone 4.16 g (0.02 mole)을 100 ml의 에탄올에 용해시킨 후, 혼탁하지 않을 때까지 증류수를 가한 다음 수산화나트륨을 가하여 용액의

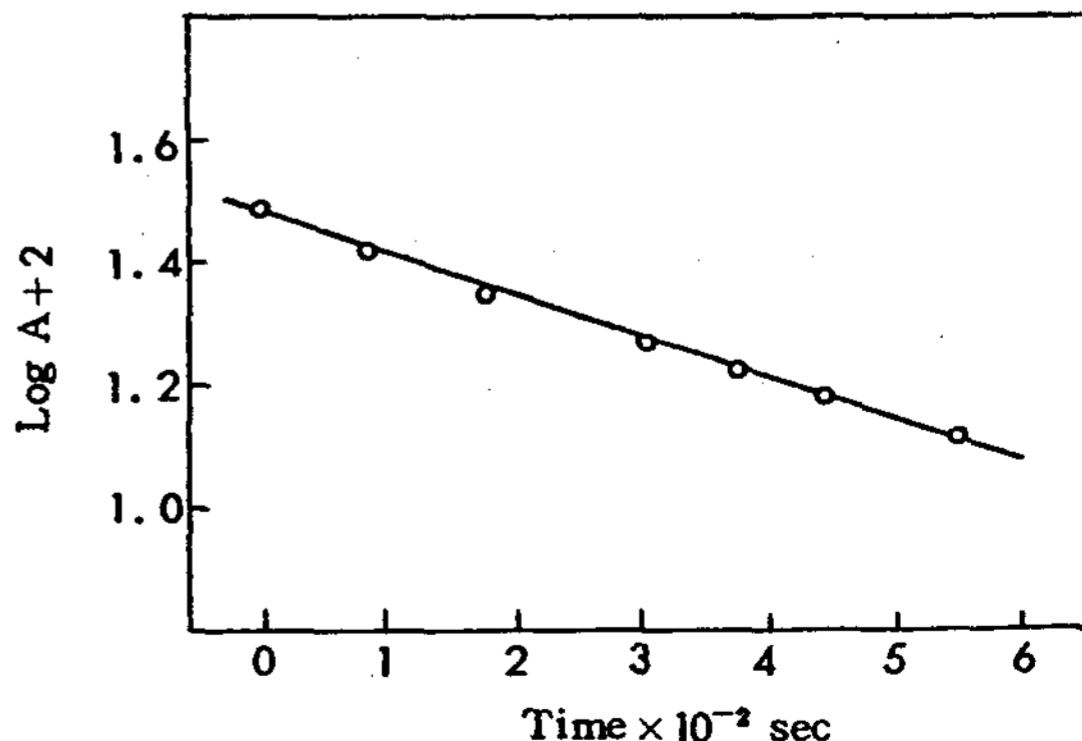


Fig. 1. The plot of log A(absorbance) vs. time for the hydrolysis of benzalacetophenone at pH 12.0 and 50°C

Table 1. First order rate constants for the hydrolysis of benzalacetophenone in 5% dioxane-H₂O at various pH and 50°C

Buffer Solution	pH	k (sec ⁻¹)	
		Observed	Calculated
HCl	1.0	1.824 × 10 ⁻⁶	1.824 × 10 ⁻⁶
	1.5	1.869 × 10 ⁻⁶	1.825 × 10 ⁻⁶
	2.0	1.901 × 10 ⁻⁶	1.825 × 10 ⁻⁶
	2.5	1.786 × 10 ⁻⁶	1.826 × 10 ⁻⁶
	3.0	1.681 × 10 ⁻⁶	1.828 × 10 ⁻⁶
HAC+NaAC	3.5	1.882 × 10 ⁻⁶	1.835 × 10 ⁻⁶
	4.0	1.912 × 10 ⁻⁶	1.854 × 10 ⁻⁶
	4.5	1.930 × 10 ⁻⁶	1.889 × 10 ⁻⁶
	5.0	1.926 × 10 ⁻⁶	1.926 × 10 ⁻⁶
	5.5	1.764 × 10 ⁻⁶	1.948 × 10 ⁻⁶
K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	6.5	1.875 × 10 ⁻⁶	1.961 × 10 ⁻⁶
	7.0	1.940 × 10 ⁻⁶	1.963 × 10 ⁻⁶
	7.5	1.949 × 10 ⁻⁶	1.964 × 10 ⁻⁶
H ₃ BO ₃ +NaOH	8.0	1.876 × 10 ⁻⁶	1.967 × 10 ⁻⁶
	8.5	1.865 × 10 ⁻⁶	1.976 × 10 ⁻⁶
	9.0	1.963 × 10 ⁻⁶	2.006 × 10 ⁻⁶
	9.5	1.983 × 10 ⁻⁶	2.101 × 10 ⁻⁶
	10.0	2.167 × 10 ⁻⁶	2.399 × 10 ⁻⁶
NaOH	10.5	2.990 × 10 ⁻⁶	3.343 × 10 ⁻⁶
	11.0	6.327 × 10 ⁻⁶	6.327 × 10 ⁻⁶
	11.5	1.987 × 10 ⁻⁵	1.996 × 10 ⁻⁵
	12.0	6.068 × 10 ⁻⁵	4.560 × 10 ⁻⁵
	12.5	1.631 × 10 ⁻⁴	1.400 × 10 ⁻⁴
	13.0	3.271 × 10 ⁻⁴	4.384 × 10 ⁻⁴

pH 값이 12.0 이 되도록 조절하였다.

그 후, 이 용액을 수욕상에서 3시간 동안 환류시켜 갈색의 투명한 용액을 얻었고 이 용액을 HPLC로 분석한 결과 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 벤즈알데히드와 아세트페논임을 확인할 수 있었다.

따라서 benzalacetophenone 을 가수 분해하면 최종 생성물로서 벤즈알데히드와 아세트페논으로 됨을 알 수 있었다.

3. 치환기의 효과

Benzalacetophenone 유도체의 가수 분해 반응에서의 치환기 효과를 살펴보기 위하여 pH 4.0 과 pH 12.0 에서 각 유도체들의 log k_{obs} 값을 Hammett constant¹¹⁾ σ 값에 대하여 plot 를 한 결과는 Fig. 4 와 같으며, 이 직선의 기울기로부터 얻은 ρ 값은 0.438 과 0.590 으로서 다같이 ρ > 0 임을 알 수 있

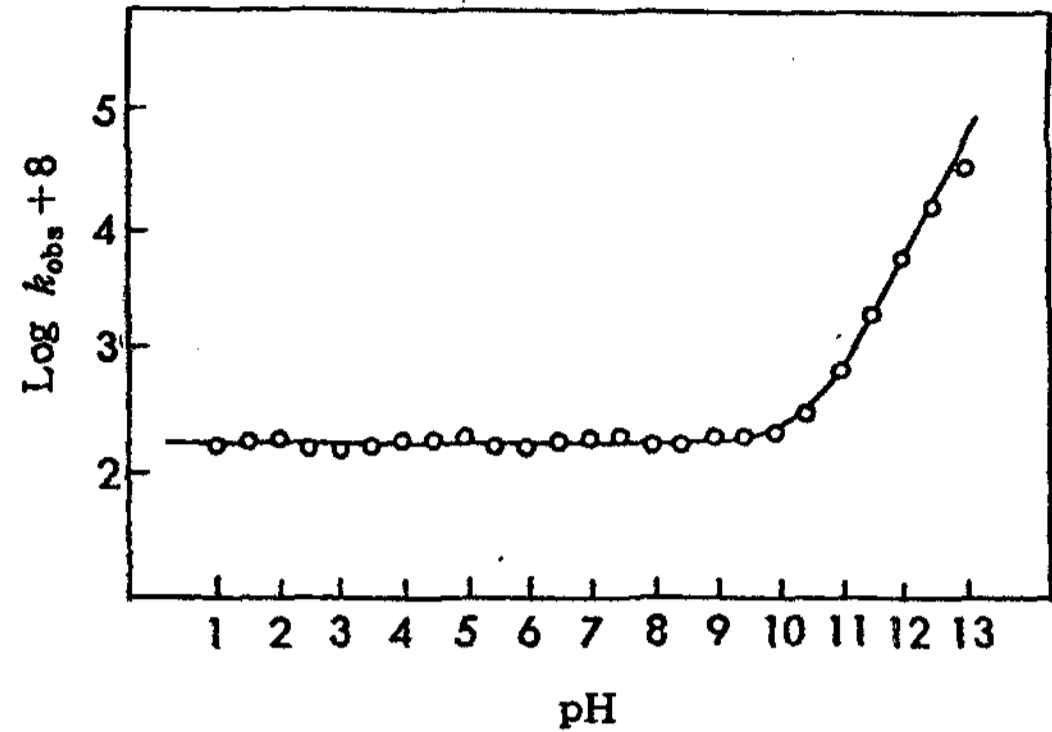


Fig. 2. pH-Rate profile for the hydrolysis of benzalacetoph-

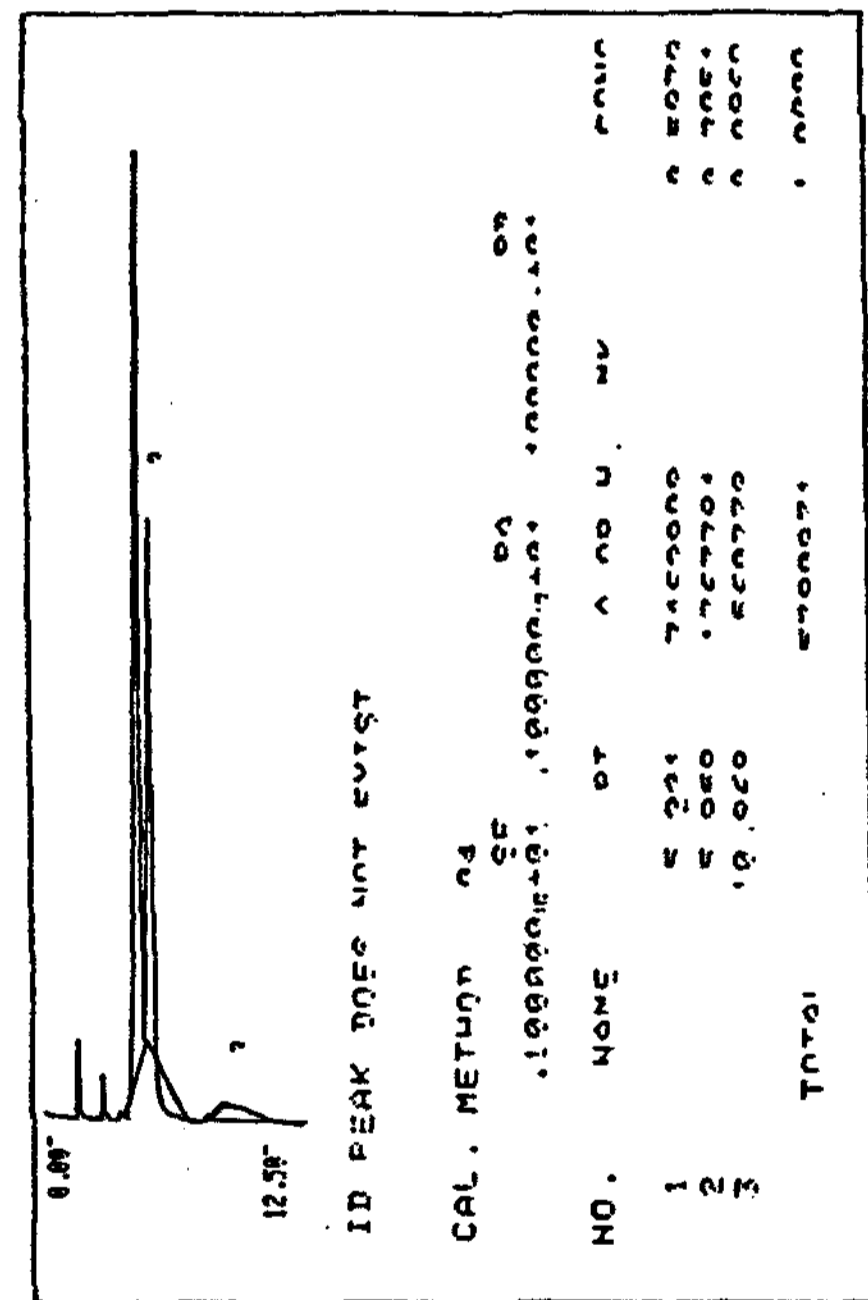
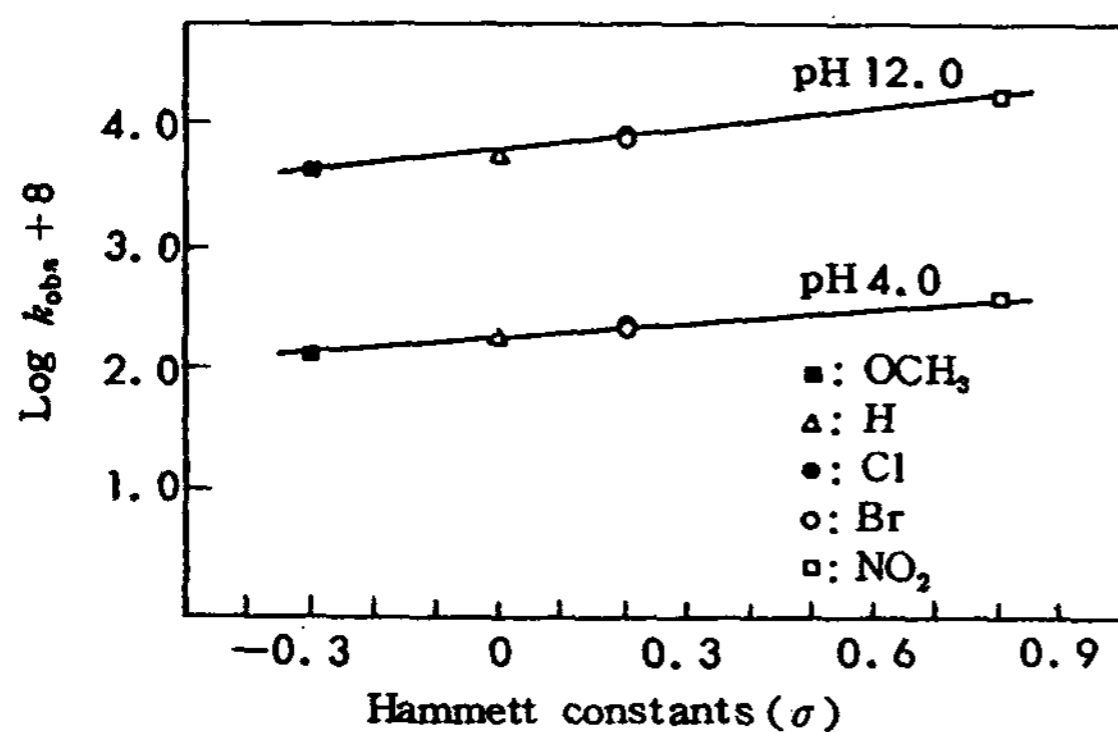


Fig. 3. HPLC Chromatogram of benzaldehyde and acetophenone obtained from the hydrolysis of benzalacetophenone

Experimental condition:
 Column : μ-Bondapak Cu
 Mobile phase : 40% MeOH-H₂O
 Detector : UV 280 nm
 Flow rate : 1 ml/min
 Chart speed : 1 cm/5 min
 Injection size : 10 μl
 1. Benzaldehyde
 2. Acetophenone

Table 2. First order rate constants for the hydrolysis of benzalacetophenone derivatives in 5% dioxane-H₂O at various pH and 50°C

Buffer Solution	pH	k (sec ⁻¹)			
		<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
HCl	1.0	1.274 × 10 ⁻⁶	2.363 × 10 ⁻⁶	2.300 × 10 ⁻⁶	4.154 × 10 ⁻⁶
	1.5	1.383 × 10 ⁻⁶	2.374 × 10 ⁻⁶	2.329 × 10 ⁻⁶	4.103 × 10 ⁻⁶
	2.0	1.366 × 10 ⁻⁶	2.387 × 10 ⁻⁶	2.530 × 10 ⁻⁶	3.991 × 10 ⁻⁶
	2.5	1.429 × 10 ⁻⁶	2.424 × 10 ⁻⁶	2.487 × 10 ⁻⁶	3.894 × 10 ⁻⁶
	3.0	1.441 × 10 ⁻⁶	2.365 × 10 ⁻⁶	2.328 × 10 ⁻⁶	4.217 × 10 ⁻⁶
HAC + NaAC	3.5	1.309 × 10 ⁻⁶	2.415 × 10 ⁻⁶	2.353 × 10 ⁻⁶	4.070 × 10 ⁻⁶
	4.0	1.407 × 10 ⁻⁶	2.479 × 10 ⁻⁶	2.532 × 10 ⁻⁶	4.252 × 10 ⁻⁶
	4.5	1.503 × 10 ⁻⁶	2.460 × 10 ⁻⁶	2.533 × 10 ⁻⁶	4.176 × 10 ⁻⁶
	5.0	1.529 × 10 ⁻⁶	2.412 × 10 ⁻⁶	2.578 × 10 ⁻⁶	4.305 × 10 ⁻⁶
	5.5	1.463 × 10 ⁻⁶	2.322 × 10 ⁻⁶	2.431 × 10 ⁻⁶	4.182 × 10 ⁻⁶
	6.0	1.378 × 10 ⁻⁶	2.382 × 10 ⁻⁶	2.538 × 10 ⁻⁶	4.115 × 10 ⁻⁶
K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	6.5	1.525 × 10 ⁻⁶	2.559 × 10 ⁻⁶	2.550 × 10 ⁻⁶	4.085 × 10 ⁻⁶
	7.0	1.460 × 10 ⁻⁶	2.421 × 10 ⁻⁶	2.765 × 10 ⁻⁶	3.922 × 10 ⁻⁶
	7.5	1.580 × 10 ⁻⁶	2.472 × 10 ⁻⁶	2.657 × 10 ⁻⁶	3.947 × 10 ⁻⁶
H ₃ BO ₃ + NaOH	8.0	1.521 × 10 ⁻⁶	2.466 × 10 ⁻⁶	2.575 × 10 ⁻⁶	4.005 × 10 ⁻⁶
	8.5	1.394 × 10 ⁻⁶	2.452 × 10 ⁻⁶	2.588 × 10 ⁻⁶	4.107 × 10 ⁻⁶
	9.0	1.559 × 10 ⁻⁶	2.452 × 10 ⁻⁶	2.626 × 10 ⁻⁶	4.340 × 10 ⁻⁶
	9.5	1.583 × 10 ⁻⁶	2.978 × 10 ⁻⁶	3.030 × 10 ⁻⁶	4.821 × 10 ⁻⁶
	10.0	1.626 × 10 ⁻⁶	3.425 × 10 ⁻⁶	3.952 × 10 ⁻⁶	6.048 × 10 ⁻⁶
	10.5	2.524 × 10 ⁻⁶	5.892 × 10 ⁻⁶	6.021 × 10 ⁻⁶	1.320 × 10 ⁻⁵
NaOH	11.0	5.076 × 10 ⁻⁶	1.042 × 10 ⁻⁵	1.156 × 10 ⁻⁵	2.882 × 10 ⁻⁵
	11.5	1.425 × 10 ⁻⁶	2.408 × 10 ⁻⁵	2.610 × 10 ⁻⁵	6.405 × 10 ⁻⁵
	12.0	4.460 × 10 ⁻⁶	8.105 × 10 ⁻⁵	8.352 × 10 ⁻⁵	1.937 × 10 ⁻⁴
	12.5	1.128 × 10 ⁻⁴	2.042 × 10 ⁻⁴	2.234 × 10 ⁻⁴	5.084 × 10 ⁻⁴
	13.0	2.230 × 10 ⁻⁴	4.246 × 10 ⁻⁴	5.047 × 10 ⁻⁴	1.053 × 10 ⁻³

Fig. 4. Hammett plots for the hydrolysis of benzalacetophenone derivatives in 5% dioxane-H₂O at pH 4.0, 12.0 and 50°C

었다. 즉, 전자 유인성이 큰 치환기가 있을수록 반응 속도가 증가되었는데, 이것은 반응 중심의 양전하가 클수록 친핵성 시약이 더욱 빨리 반응하는 S_N2 형의 반응에 의하여 가수 분해가 진행되는 것이라고 설명할 수 있다.

4. 활성화 파라미터

Benzalacetophenone의 활성화 파라미터를 살펴 보기 위하여 각 유도체에 대하여 pH 12.0 일때, 50°C, 60°C, 70°C 및 80°C에서의 가수분해 반응 속도상수를 측정하였다.

이 때 측정된 속도상수 k_{obs} 와 온도에 대하여 Ar-

Arrhenius plot 를 한 결과는 Fig. 5와 같았으며, 그 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있었다. 활성화 에너지 값은 실제로 반응 속도상수 값이 가장 컸던 *p*-nitrobenzalacetophenone이 제일 작았고, *p*-methoxybenzalacetophenone이 제일 컸다. [E_a (kcal/mole), *p*-H: 14.70, *p*-OCH₃: 15.90, *p*-Br: 14.09, *p*-Cl: 13.92, *p*-NO₂: 12.75]

5. General base 효과

Benzalacetophenone의 가수 분해 반응이 general base에 의하여 촉진되는 것을 알아보기 위하여 아세트산과 sodium acetate의 농도비를 1:1로 하여(이때, pH 4.80) acetate 이온 농도 변화에 따른 반응 속도 상수를 측정하여 Fig. 6과 같은 결과를 얻었으며, 이 반응은 general base의 농도에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

6. 가수분해 반응 메카니즘과 반응 속도식의 유도

Benzalacetophenone [BAP] 유도체의 가수 분해 반응은 Fig. 1에서와 같이 일정한 pH 값에서는 가수 분해 반응 속도가 [BAP]의 농도에 비례하는 전형적인 1차 반응이었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH 1~13의 변화에 따라 가수 분해 반응 속도 상수가 변화하며, 또한 전체 반응 속도 상수 k_t 는 수산화 이온 농도에 비례하는 부분과 pH에 무관한 부분의 두가지 경우로 생각할 수 있으므로, 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{d[\text{BAP}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{BAP}] \\ &= (k_0 + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]) [\text{BAP}] \\ \therefore k_{\text{obs}} &= k_t = k_0 + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

(1)식에서 k_0 는 수산화 이온 농도에 비례하지 않고 복잡하게 변화하는 부분의 가수 분해 속도 상수이며, k_{OH} 는 수산화 이온 농도에 비례하는 부분의 가수 분해 속도 상수이다.

pH 11 이상에서의 가수 분해 반응은 수산화 이온 농도에 직접 비례하므로 탄소-탄소 이중 결합에 수산화 이온이 첨가되는 친핵성 첨가 반응으로서 다음과 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 생각된다.

pH 11.0 이상 :

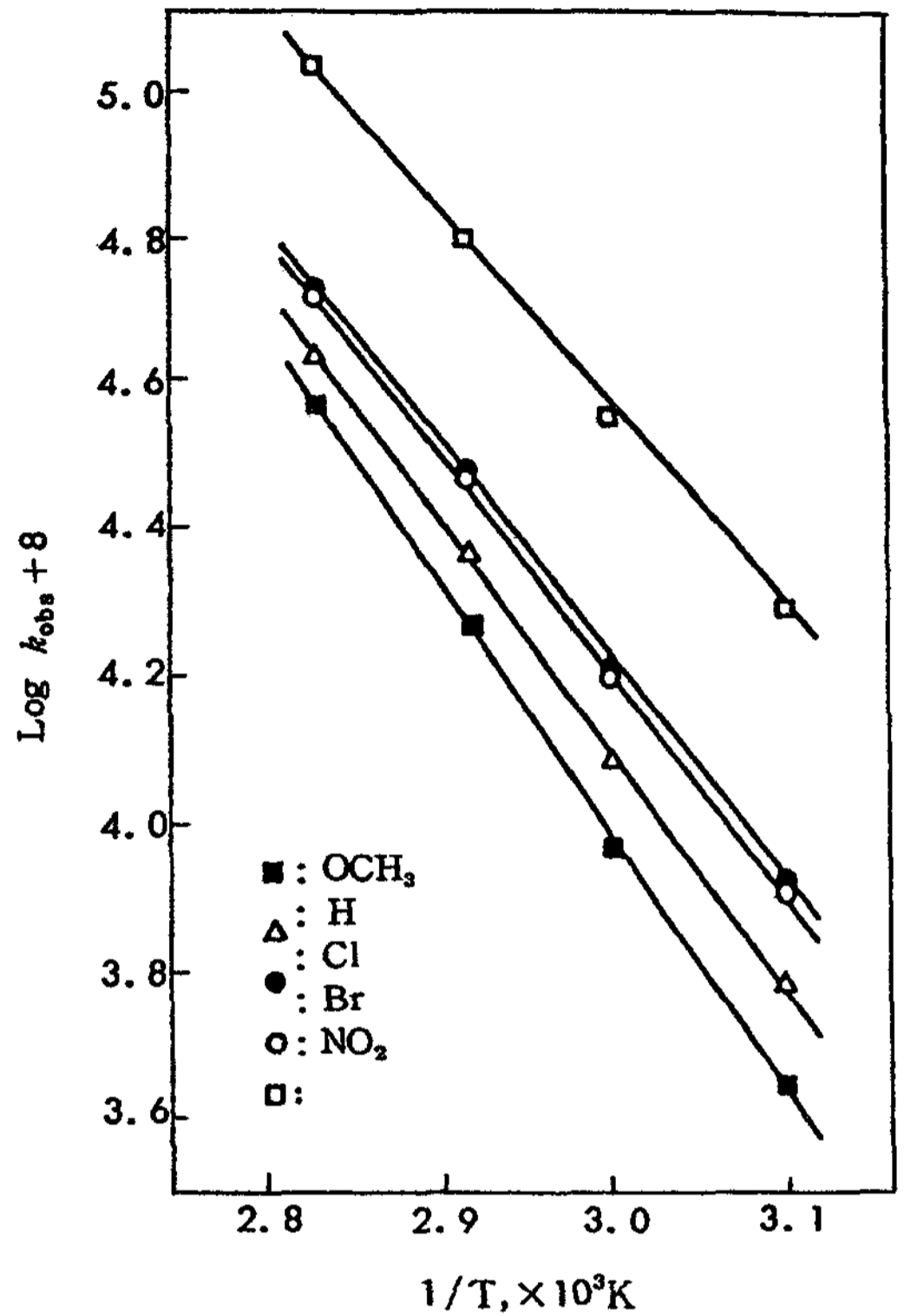


Fig. 5. Arrhenius plots for the hydrolysis of benzalacetophenone derivatives in 5% dioxane-H₂O at pH 12.0

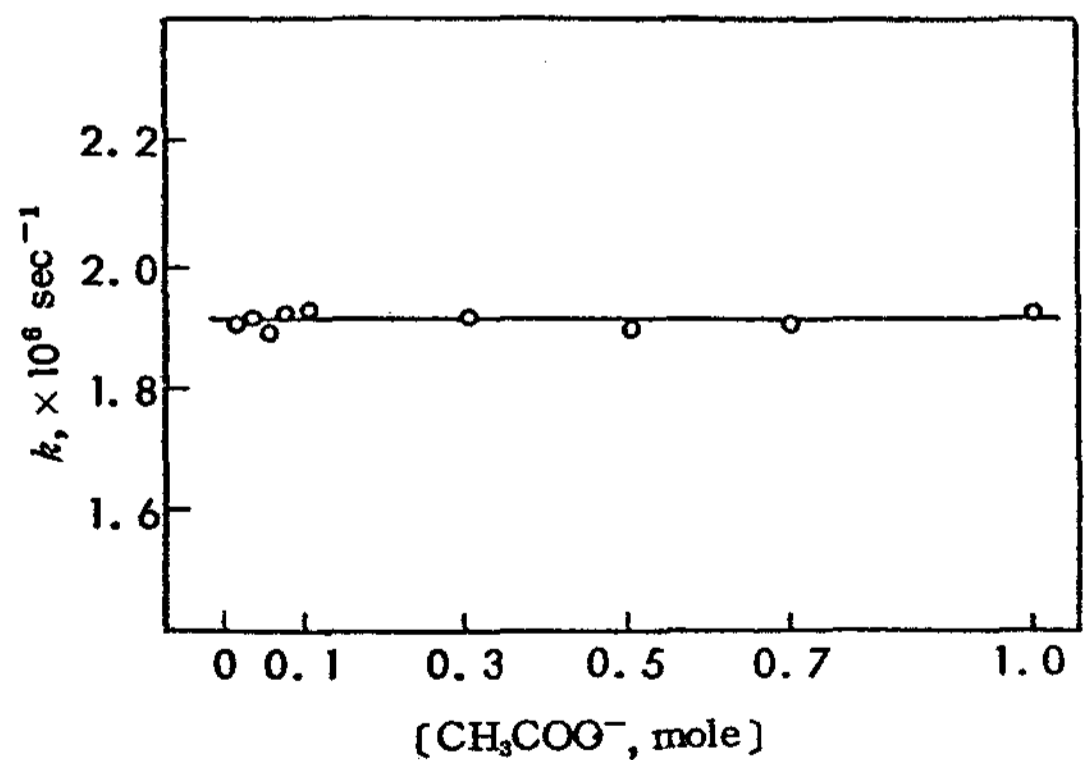
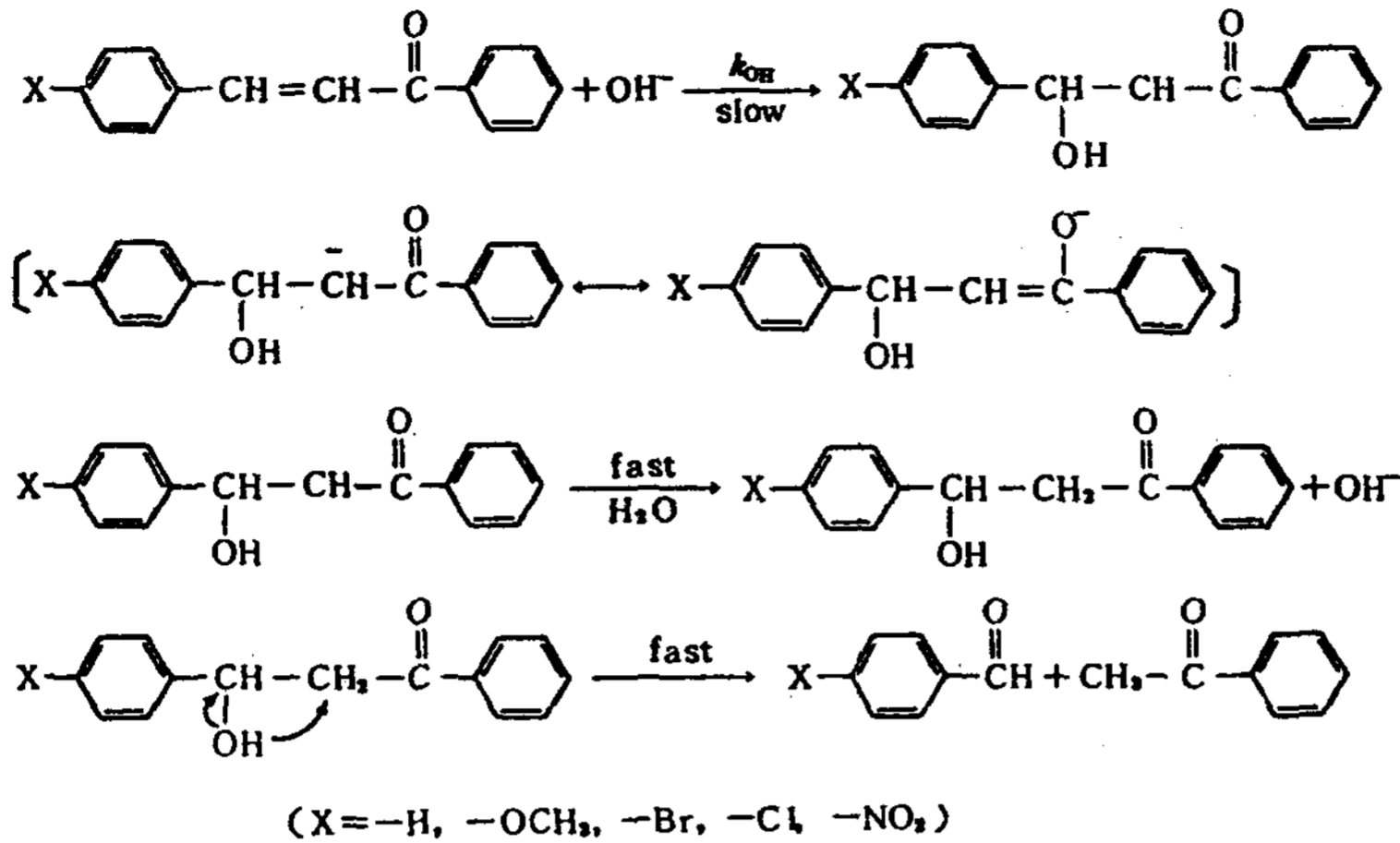


Fig. 6. Effect of general base concentration on the rate constants of hydrolysis of benzalacetophenone in 5% dioxane-H₂O at pH 4.80 and 50°C.



음이온을 가진 탄소 원자에 양성자가 결합되는 제 2 단계는 빠르게 진행되며, 또한 전자 유인성기에 의하여 반응이 촉진되므로 이 반응에서는 수산화 이온이 β탄소에 첨가되는 제 1 단계가 반응 속도 결정 단계가 될 것으로 생각 되었다.

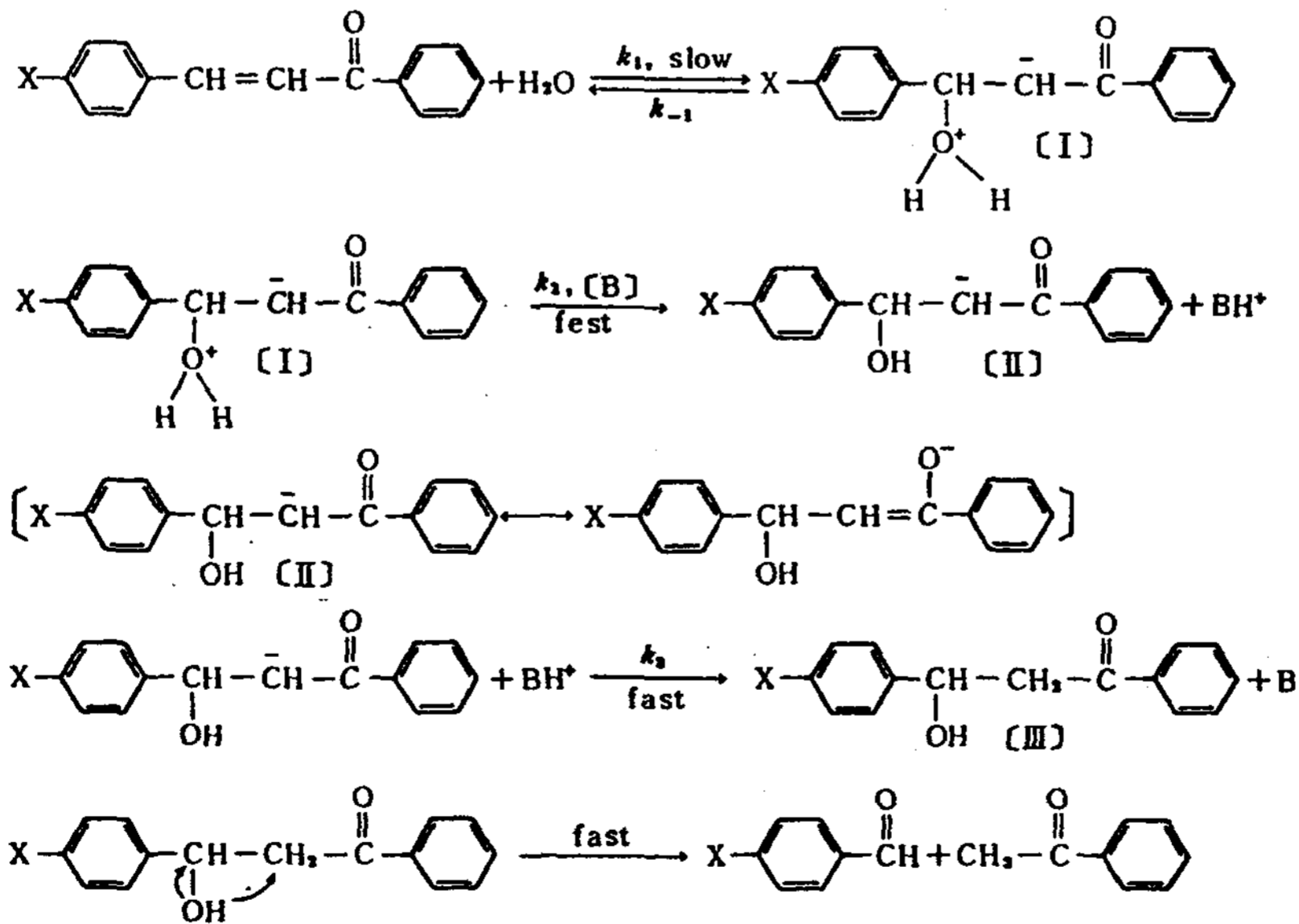
$$\text{Rate} = k_{\text{OH}} [\text{BAP}] [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (2)$$

여기서, $k_1 = k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]$ 가 되므로 전형적인 Mich-

ael 반응임을 알 수 있었다.

한편, 낮은 pH 범위에서의 가수 분해 반응 속도는 수산화 이온 농도에 비례하지 않으므로 그 반응 메카니즘도 다를 것이라 생각된다. 따라서, 중성 물분자의 반응을 고려하여 다음과 같은 반응 메카니즘을 가정하여 보았다.

pH 1.0 ~ 9.0 :



위의 반응은 중성의 물분자가 제일 먼저 탄소-탄소 이중 결합에 반응하여 [I] 과 같은 dipolar ion 을 생성하고, general base [B] 에 의하여 deproton-

ation이 되어 음이온[II]가 생긴 다음, general acid 가 빠르게 반응하여 [III]이 생성될 것이다.

이때, 첨가될 수 있는 친핵제로는 물 이외에 수산

화 이온도 생각할 수 있으나 낮은 pH에서는 수산화 이온 농도는 무시할 수 있다. 한편, [I]과 같은 dipolar ion을 실증할 수는 없었으나, 산성 용액에서 β-nitrostyrene의 가수 분해¹²⁾에서도 이와 유사한 dipolar ion을 가정하여 실험 결과를 설명한 바 있다.

Intermediate [II]와 같은 음이온은 양성자를 받아 들이는 속도가 매우 빠르므로, 이 반응은 제 1 단계와 제 2 단계가 전체 반응 속도를 지배하게 될 것이다. general base (B)의 농도가 큰 경우는 제 2 단계 반응이 빨리 일어나 제 1 단계가 속도 결정 단계가 될 것이므로, 반응 속도 상수 k_0 는 일정한 값 k_1 을 갖게 된다. 또한, 낮은 pH에서나 general base의 농도가 묽으면 제 2 단계가 속도 결정 단계가 될 것이며, 이 중간 농도에서는 제 1 단계와 제 2 단계가 전체 반응 속도에 영향을 미칠 것이므로 측정할 수 있는 반응 속도 상수 k_0 는 여러가지 상수를 포함하게 될 것이다.

위에서 가정한 반응 메카니즘에 따라 제 1 단계가 가역 반응, 제 2 단계가 비가역 반응이고, dipolar ion인 intermediate [I]은 매우 불안정하며 반응 중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면, [I]에 대하여 steady-state approximation을 적용시킬 수 있으며, 이 때, 측정할 수 있는 apparent rate constant (k_0)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_0 [\text{BAP}] \\ &= k_1 [\text{BAP}] - k_{-1} [\text{I}] \\ &= k_2 [\text{I}][\text{B}] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$d[\text{I}]/dt = 0 = k_1 [\text{BAP}] - \{k_{-1}[\text{I}] + k_2[\text{I}] \cdot \Sigma[\text{B}]\}$$

$$\text{그러므로, } [\text{I}] = \frac{k_1 [\text{BAP}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots (4)$$

(3)식과 (4)식으로 부터,

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{k_1 k_2 [\text{BAP}] \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]} \\ &= k_0 [\text{BAP}] \end{aligned}$$

$$\text{여기서, } k_0 = \frac{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}$$

$$\begin{aligned} \text{또는, } \frac{1}{k_0} &= \frac{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]} \\ &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

산성에서는 촉매 작용을 하는 일반 염기로서, 물과 수산화 이온을 생각할 수 있으므로 (5)식은 (6)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]\}} \dots\dots\dots (6)$$

한편, pH 3.0 이하에서는 general base로서 수산화 이온의 농도는 무시할 수 있을 만큼 작으므로 (6)식은 (7)식과 같이 되며 각항을 구성하는 속도 상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]\}} \dots\dots\dots (7)$$

(5)식에서 general base의 농도가 커지면 k_0 는 극대값 k_1 을 취하게 되는데, k_0 의 극대값 k_1 은 Fig. 2에 나타난 것처럼 pH 9.0에서의 속도 상수값인 $1.963 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1})$ 이 된다. pH 3.0 이하에서는 수산화 이온의 촉매 작용을 무시할 수 있으므로 k_0 로서 pH 1.0에서의 $k_{\text{obs}} = 1.824 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1})$ 값을 (7)식에 대입하여 $\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]\} = 2.576 \times 10^{-5}$ 의 값을 얻었다.

한편, (6)식의 $\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]\}$ 는 수산화 이온의 농도가 비교적 커서 general base로서의 촉매 작용을 무시할 수 없는 경우에 나타난다. pH 5.0에서 $k_{\text{obs}} = 1.926 \times 10^{-6}$; $k_1 = 1.963 \times 10^{-6}$, $\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]\} = 2.576 \times 10^{-5}$ 및 pH 5.0에서의 수산화 이온 농도 $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{M}$ 을 (6)식에 대입하여 $\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2^{\text{OH}^-} = 7.642 \times 10^4$ 을 얻었다.

이와 같이 얻은 모든 상수를 (6)식에 대입하여 정리하면 k_0 는 다음과 같다.

$$k_0 = \frac{5.057 \times 10^{-11} \times 1.500 \times 10^{-1} [\text{OH}^-]}{2.772 \times 10^{-5} + 7.642 \times 10^4 [\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (8)$$

pH 11.0 이상에서의 반응 속도 상수는 수산화 이온 농도에 비례하므로 pH 11.0에서 $k_{obs} = 6.327 \times 10^{-6}$ 과 그때의 수산화 이온 농도 $[OH^-] = 10^{-3}M$, 또 pH에 무관한 속도 상수인 k_0 는 수산화 이온 농도에 비례하지 않는 부분에서의 극대값 1.963×10^{-6} 을 취하였으며, 이들을 (1)식에 대입하여 $k_{OH} = 4.364 \times 10^{-3}$ 을 얻었다.

위에서 얻은 두 값(k_0, k_{OH}) 을 다시 (1)식에 대입하면 pH에 따른 전체 반응 속도 상수 k_t 는 다음 (9)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = \frac{5.057 \times 10^{-11} + 1.500 \times 10^{-1} [OH^-]}{2.772 \times 10^{-6} + 7.643 \times 10^4 [OH^-]} + 4.364 \times 10^{-3} [OH^-] \dots \dots \dots (9)$$

같은 방법으로 구한 benzacetophenone 유도체의 가수 분해 반응 속도 상수를 (10)식~(13)식에 나타내었다.

p-Methoxybenzalacetophenone;

$$k_t = \frac{1.086 \times 10^{-11} + 1.130 \times 10^{-1} [OH^-]}{8.527 \times 10^{-6} + 7.252 \times 10^4 [OH^-]} + 3.517 \times 10^{-3} [OH^-] \dots \dots \dots (10)$$

p-Bromobenzalacetophenone;

$$k_t = \frac{1.596 \times 10^{-10} + 2.027 \times 10^{-1} [OH^-]}{6.755 \times 10^{-6} + 8.276 \times 10^4 [OH^-]} + 7.968 \times 10^{-3} [OH^-] \dots \dots \dots (11)$$

p-Chlorobenzalacetophenone;

$$k_t = \frac{4.865 \times 10^{-11} + 1.862 \times 10^{-2} [OH^-]}{2.116 \times 10^{-6} + 7.090 \times 10^3 [OH^-]} + 8.934 \times 10^{-3} [OH^-] \dots \dots \dots (12)$$

p-Nitrobenzalacetophenone;

$$k_t = \frac{4.205 \times 10^{-10} + 1.896 \times 10^1 [OH^-]}{1.012 \times 10^{-4} + 4.370 \times 10^6 [OH^-]} + 2.448 \times 10^{-2} [OH^-] \dots \dots \dots (13)$$

(9)식에 의하여 계산한 값들을 Table 1에 정리하였으며, Fig. 2의 실선은 이 식에 의하여 그린 것으로서, 계산값과 실험값이 잘 일치함을 알 수 있었다.

따라서 pH 1.0 ~ 9.0까지는 중성의 물분자가 benzalacetophenone에 직접 첨가되며, pH 9.0 ~ pH 11.0 사이에서는 중성의 물분자와 수산화 이온이 경쟁적으로 첨가되고, pH 11.0 이상에서는 수산화

이온만이 반응에 참여함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

1. Benzalacetophenone 유도체들의 가수분해 반응 속도상수를 측정하여 넓은 pH 범위에서 적용될 수 있는 반응 속도식을 구하였다.
2. 가수분해 반응에서의 치환기 효과는 전자 유인성 기에 의하여 반응 속도가 촉진됨을 알 수 있었다.
3. 활성화 파라미터를 살펴본 결과 $p-OCH_3 > p-H > p-Br, p-Cl > p-NO_2$ 의 순이었다.
4. 가수분해 최종 생성물은 벤즈알데히드와 아세토페논임을 확인하였다.
5. Benzalacetophenone 유도체의 가수분해 반응 메카니즘을 구명하였다.

문 헌

1. R. A. Alarcon, and J. Meidenhofer, *Nature*, **233**, 250 (1971)
2. H. Zollner, *Biochem. Pharmacol.*, **22**, 1171 (1973)
3. A. Michael: *J. Prakt. Chem.*, **35**, 251 (1887)
4. G. R. Delpierre, and M. Lamehen, *Quart. Rev.* (London), **19**, 329 (1965)
5. E. Boyland, and R. Nery, *J. Chem. Soc.*, 314 (1963)
6. A. C. Cope, and A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4896 (1950)
7. T. I. Crowell, and T. R. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6781 (1973)
8. E. A. Walker, and J. R. Young, *J. Chem. Soc.*, 2045 (1957)
9. H. P. Rothbaum, I. Ting, and P. W. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 980 (1948)
10. W. B. Black, and R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5134 (1955)
11. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry," 1st Ed., McGraw-Hill Inc., New York (1940)
12. T. I. Crowell, and T. R. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6781 (1973)