

## Vanillylidene imine 유도체의 가수분해 반응에 관한 속도론적 연구

성기천 · 김기준

대전대학교 공과대학 화학 공학과

(A study on the kinetics velocity for hydrolysis reaction  
of vanillylidene imine derivatives)

Sung, Ki-Chun · Kim, Ki-Jun

Dept. of chemical Engineering, Dae-Jin University

(Received Aug., 14, 1995)

### ABSTRACT

The Kinetics velocity for hydrolysis reaction of vanillylidene imine derivatives has been measured by ultra-violet ray spectrophotometer in 20wt% dioxane-H<sub>2</sub>O at 25°C. It was measured the reaction rate Constant of vanillylidene imine derivatives that can be applied widely following to pH-change at 25°C. Final products that hydrolyzed the vanillylidene imine certified in vanillin and aniline derivative, and the effect of substitution radical that has affected on hydrolysis reaction was largely promoted to reaction rate by electron attrating group in acidity and electron donating group in basic. From the results of rate constant to hydrolysis reaction, substituent radical effect and final products, It has certified the hydrolysis reaction mechanism of vanillylidene imine derivatives.

### I. 서 론

바닐린은 난 초과의 한 단위인 vanillin plant로서 글루코시드 형태로 자연계에 존재하는데 주로 오일, 발삼 및 수지<sup>1,2)</sup> 등에서 추출, 정제하여 얻어진다. 또한 바닐린은 화학적으로 합성이 가능하며 주로 아황산 펄프 제분소로부터 나오는 아황산염 용액의 주성분인 리그닌으로 붙어 합성된다.

바닐린은 식품공업, 향료산업 이외에 공산품이나 의

약품의 원료로 이용되는데 40%의 바닐린은 Aldomat, L-dopa, Trimethaprin<sup>3-5)</sup>과 같은 의약품 제조에 사용되며 금속산업에도 유용하게 이용된다.

바닐린은 자체 구조 내에 히드록시기, 알데히드기 및 메톡시기를 갖고 있는데 이러한 관능성기를 지님으로서 알데히드반응, 페놀성 히드록시기 반응 및 방향족 핵의 반응<sup>6)</sup> 등을 일으킬 수 있다. 바닐린의 알데히드기는 알데히드기에 다양한 첨가물을 결합시키는 알데히드 축합반응<sup>7-9)</sup>을 수행하며 또한 이 알데히드기는 부분적으로 또는 완전히 환원되기도 한다. *p*-hy-

droxy benzaldehyde와 같이 바닐린은 일반적인 방향족 알데히드의 반응 즉 Cannizzaro반응, Benzoin반응, 그리고 바닐린산에서 볼 수 있는 Fehling 용액에 의한 산화 반응<sup>10)</sup>은 일으키지 않는데 만약 바닐린에 있는 히드록시기는 바닐린산과 작용하여 축합 또는 산화 반응이 쉽게 일어날 수도 있다.

본 연구에서는 바닐린을 주성분으로 아닐린 유도체와 반응시켜 다양한 vanillylidene imine 유도체를 합성하였고 넓은 pH범위에서 자외선 분광기, 적외선 분광기, 핵자기 공명 분광기를 이용하여 가수분해 반응을 측정, 확인함과 동시에 이에 따른 반응속도식과 반응 메카니즘<sup>11~15)</sup>을 규명하고자 하였다.

## II. 실험 및 방법

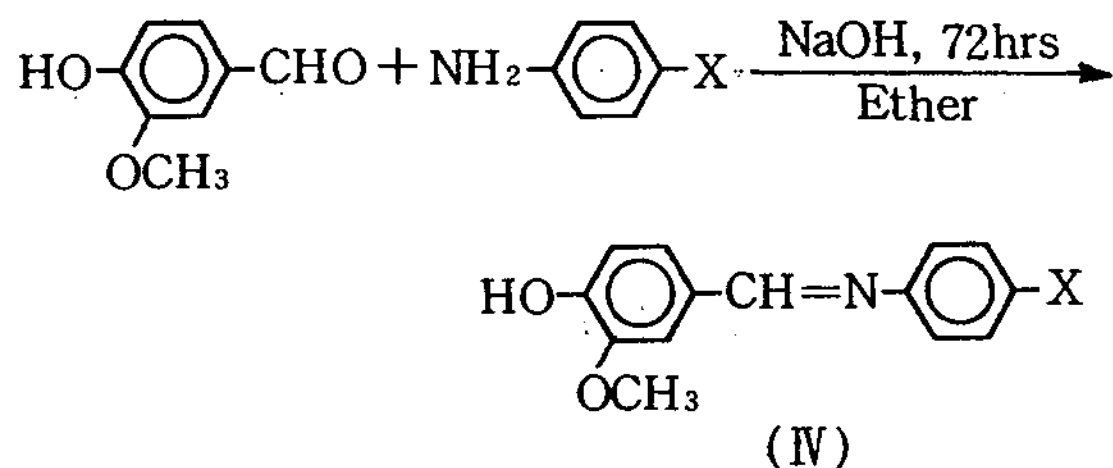
### 1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 시약으로 바닐린은 Aldrich 사제 특급시약을, 아닐린은 Junsei 사제 1급시약을, 치환기를 가진 바닐린 유도체(*p*-methoxy)는 Fulka 사제 1급시약을 각각 사용 하였으며 디옥산은 Junsei 사제 특급시약을 사용하였다. 그 밖에 반응시 사용한 용매 및 재결정 용매, 그리고 반응속도 측정에 사용된 시약은 국산 시약을 사용 방법에 준하여 사용하였다. 또한 반응물질을 확인하기 위하여 JASCO-810형 적외선 분광기(IR), Varian EM-360형 핵자기 공명 분광기(NMR) 및 Buchi-512형 용점 측정장치를 사용하였고 반응속도 측정은 Uvikan-920형 자외선 분광기(UV) 등을 사용하였다.

### 2. Vanillylidene imine 유도체의 합성

Vanillylidene imine 유도체는 바닐린과 아닐린 유도체(*p*-OCH<sub>3</sub>)를 사용하여 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 먼저 250mL 삼구 플라스틱에 바닐린 7.60g(0.05mol)과 아닐린 4.66g(0.05mol) 및 에틸에테르 40mL를 넣고 여기에 NaOH 0.02g(5×10<sup>-4</sup>mol)을 넣은 후, 상온에서 72시간 동안 교반하여 생성된 결정을 여과하여 에탄올로 재결정하여 Vanillylidene imine 유도체(IV)를 얻었다.

또한 같은 방법으로 하여 바닐린과 아닐린 유도체(*p*-OCH<sub>3</sub>)를 축합 반응시켜 최종 생성물인 Vanillylidene imine 유도체를 얻었다.



(Vanillylidene imine derivatives)

### 3. 반응속도상수 측정

가수분해 반응 속도상수 측정에 사용된 용액은 20 wt% dioxane-H<sub>2</sub>O 혼합용액을 사용하였으며 pH조절을 위하여 pH 5.0~6.0 사이에서는 acetate buffer, pH 7.0은 phosphate buffer, pH 8.0~10.0 사이에서는 borate-NaOH buffer, pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨을 각각 사용하였다.

또한 모든 반응용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 0.1이 되도록 하였다. 100mL 메스 플라스크에 99mL의 완충용액을 넣고 25°C로 조절된 항온조에 담그어 미리 온도 평형이 이루어지게 한 다음 여기에 2.0×10<sup>-3</sup>M의 Vanillylidene imine 유도체의 디옥산용액 1mL를 가하고 각 유도체들의 최대 흡수파장(λ

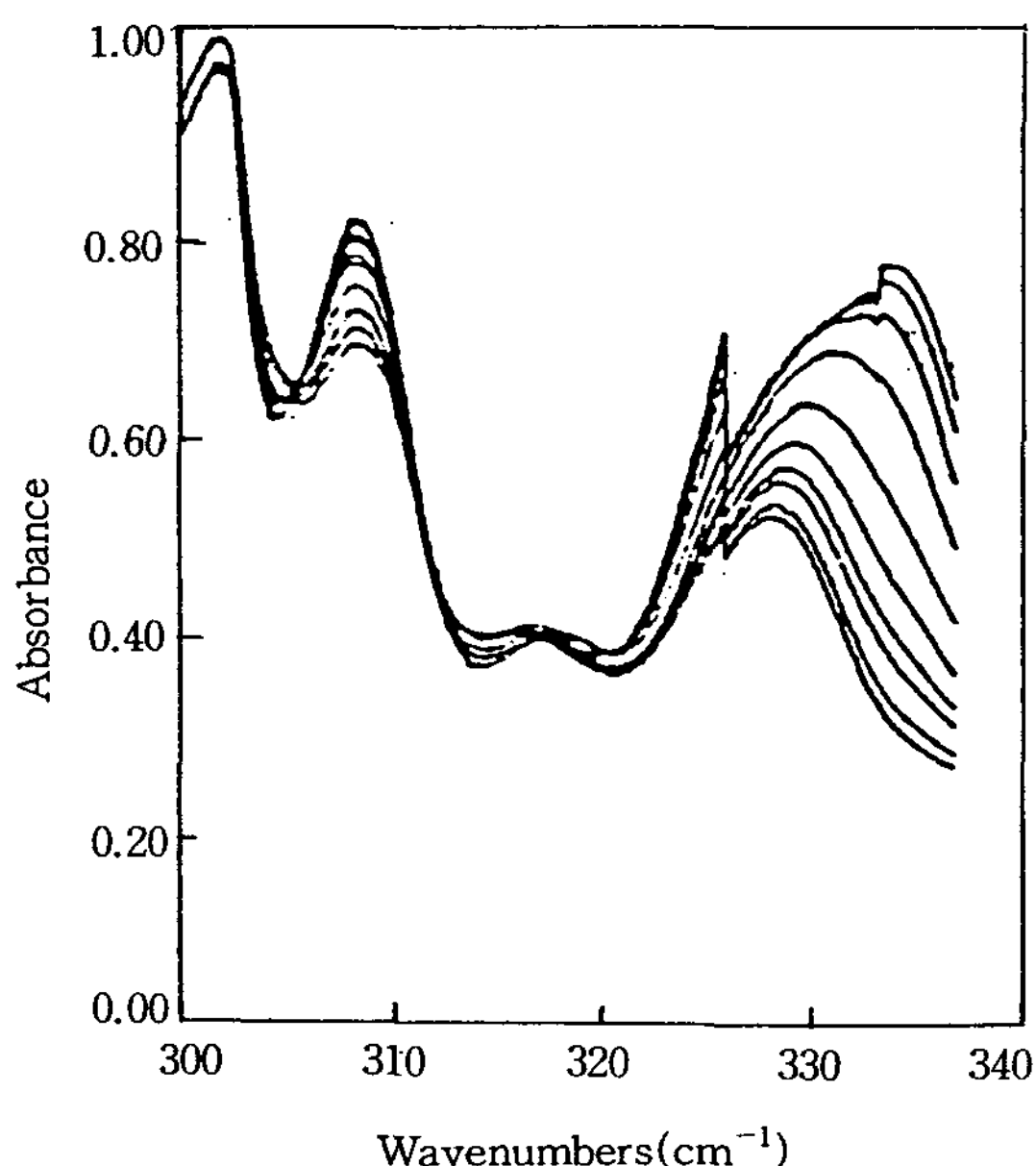


Fig. 1. UV spectra for the hydrolysis of 2.0×10<sup>-6</sup>M Vanillylidene imine [I] with various time intervals in 20wt% dioxane-H<sub>2</sub>O.

MAX)에서 시간에 따른 흡광도(A)의 변화, 즉 Vanillylidene imine 유도체의 농도변화를 측정하였다.

Vanillylidene imine을 디옥산에 녹여  $2.0 \times 10^{-3} M$  용액을 만들고 이 용액을 1mL 취하여 20wt% dioxane-H<sub>2</sub>O 혼합용액에 넣고 그 농도가  $2.0 \times 10^{-5} M$ 이 되도록 하였다.

또한 시료가 가수분해될 때 시간의 변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였으며 측정한 흡광도의 로그값을 시간에 대하여 플롯해 본 결과 다음과 같이 직선으로(Fig. 2) 1차 반응임을 알 수 있었고 이 직선의 기울기로부터 1차 반응속도 상수 Kabs를 구하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 실험결과

바닐린과 아닐린 유도체(*p*-OCH<sub>3</sub>)를 반응시켜 최종 생성물인 Vanillylidene imine 유도체(I)의 구조

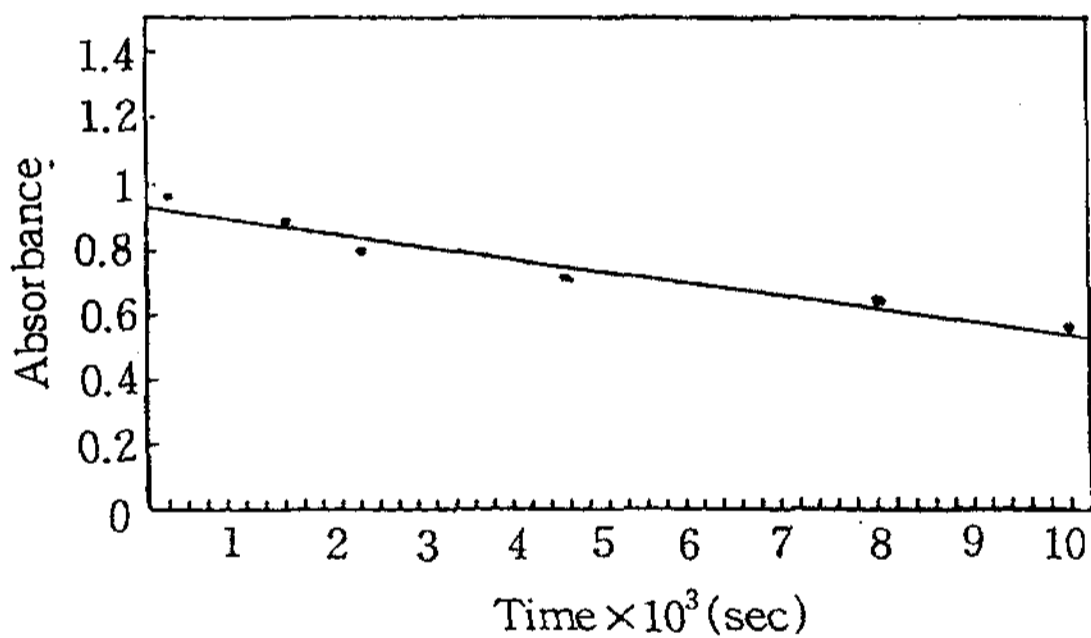


Fig. 2. The plot of absorbance vs. time for the hydrolysis of Vanillylidene imine at pH 12.0 and 25°C.

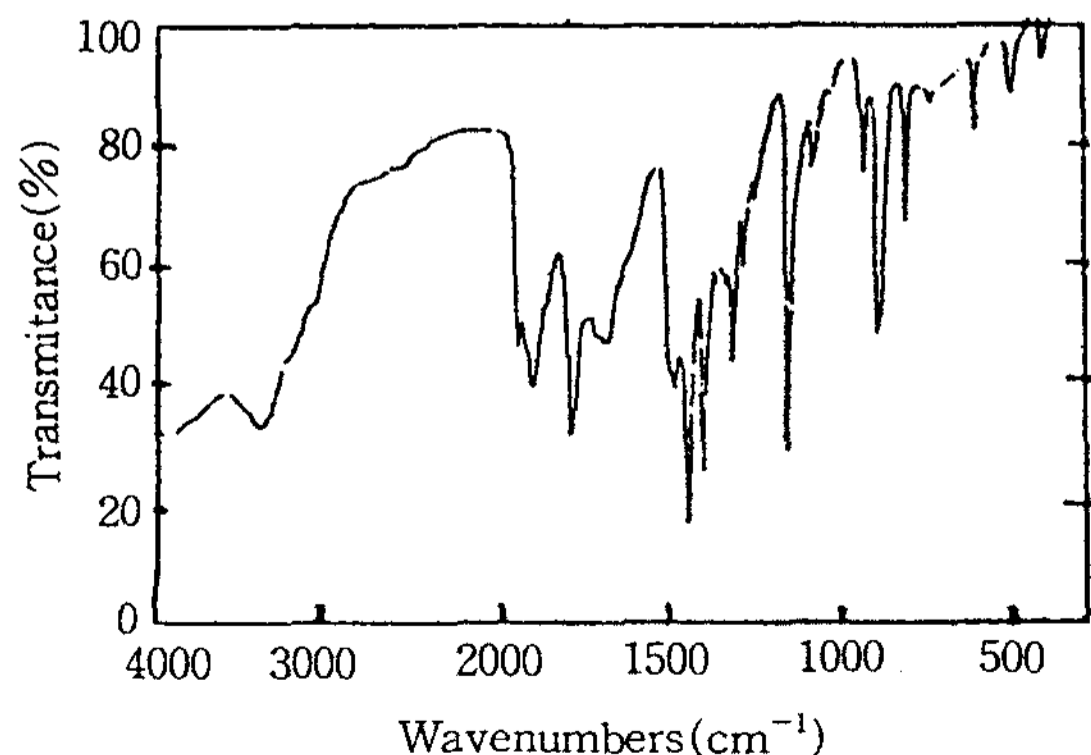
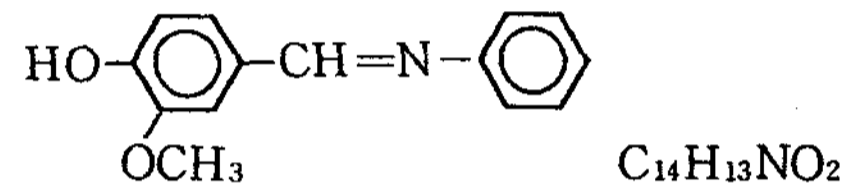


Fig. 3. IR spectrum of Vanillylidene(*p*-methoxy)imine(KBr).

식을 UV, IR, NMR 등을 사용하여 측정, 확인하였다. 바닐린의 IR-spectrum에서는  $850 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 1, 4,-치환된 방향족 고리의 스펙트럼이 나타나 있고  $3000 \text{ cm}^{-1}$  부근에서는 알데히드기의 CH 피이크가 나타났으며  $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 에서는 알데히드기의 C=N, 피이크가 나타났다.

한편 NMR spectrum에서는 4.0 PPM 부근에서 알데히드기의 6H가 나타나 있고 6, 7~7.7 PPM에서 바닐린의 방향족 고리인 9H가 나타났다.

[ I ] N-[(C<sub>3</sub>-methoxy-4-hydroxy) phenyl-methylene] (4 methoxy) benzenamine



- 1) MP : 130°C
- 2) UV (Et-OH, λ<sub>MAX</sub>) : 338nm
- 3) IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3,300 (C=N stretching), 1,500(C=N Bond) 750, 840(1,4-di-substituted Ar), 2,980(Ar-CH)
- 4) NMR (Cdcl<sub>3</sub>, δ) : 6.8~7.7(Ar 8H, CH=N 1H) 8.3~8.4(Ar-OH, 1H), 3.7~4.0(Ar-m, *p*-OCH<sub>3</sub> 6H)

#### 2. 반응속도 상수

Vanillylidene imine 유도체의 반응속도 상수는 20

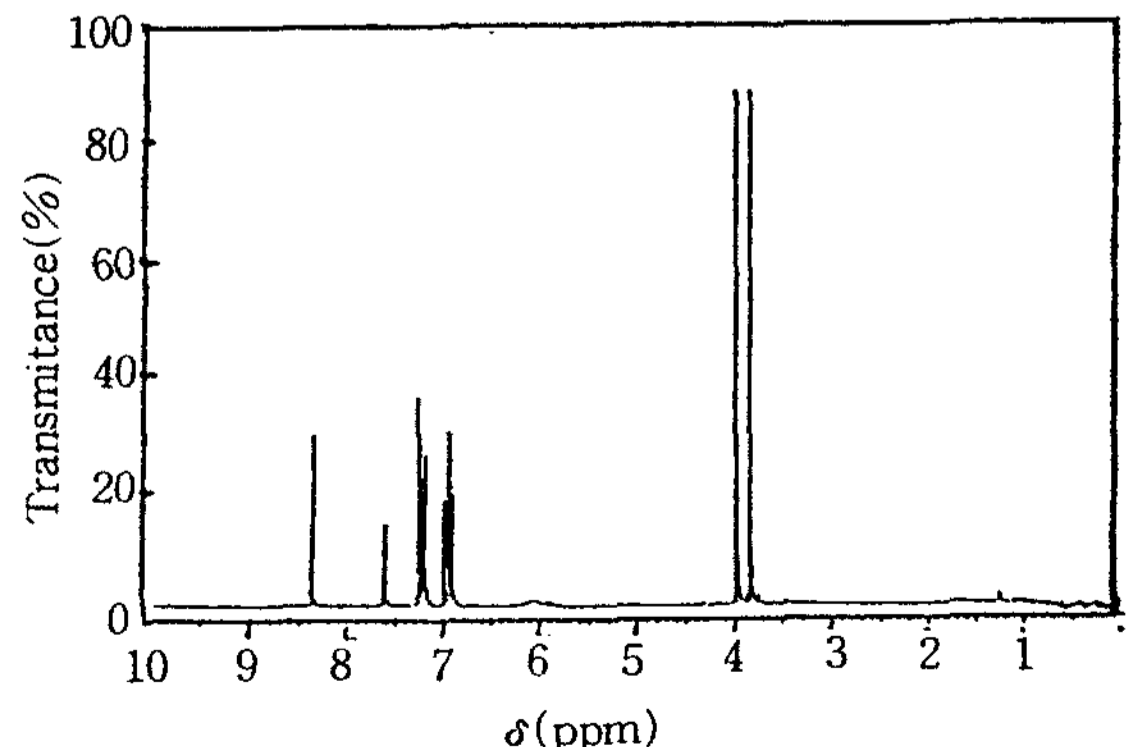


Fig. 4. NMR spectrum of Vanillylidene(*p*-methoxy)imine(CDCl<sub>3</sub>).

wt % dioxane-H<sub>2</sub>O 완충용액에서 Vanillylidene imine 유도체의 반응시간에 따른 농도변화를 분광광도 측정법에 의해 측정하였다.

또한 Vanillylidene imine 의 pH변화에 따른 흡광도 A값에 로그를 취하고 시간에 대하여 플롯한 결과 Fig. 5와 같이 직선으로 나타났으며 이 직선의 기울기로부터 가수 반응속도 상수를 구하여 pH와 가수 반응속도와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

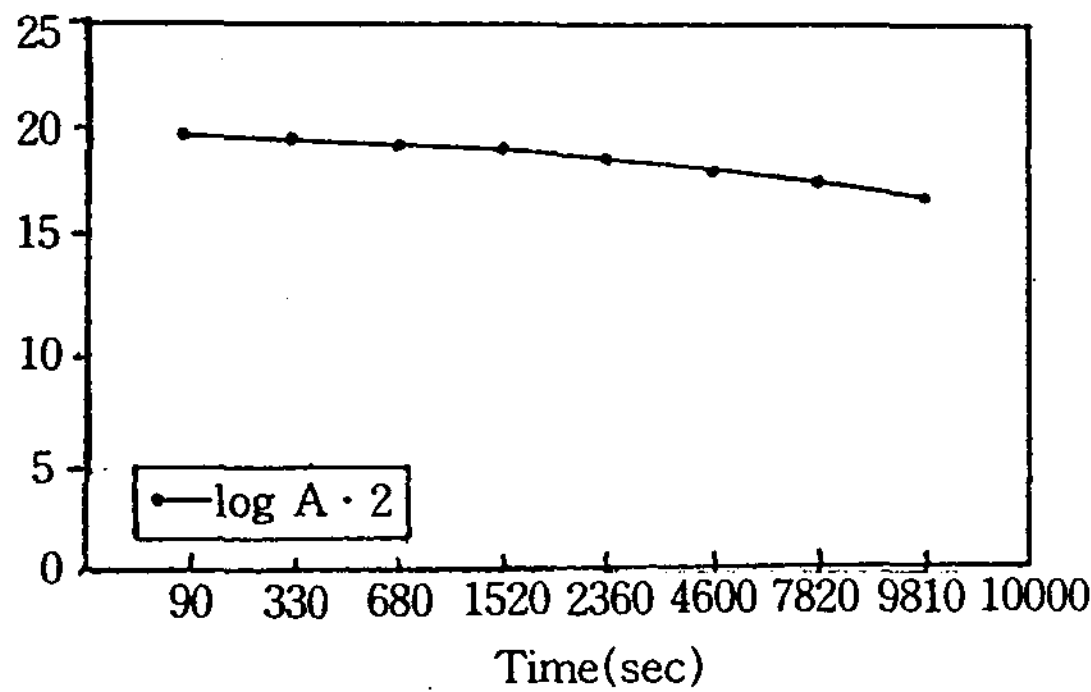


Fig. 5. The plot of log A vs. time for the hydrolysis of Vanillylidene imine at pH 12.0 and 25°C.

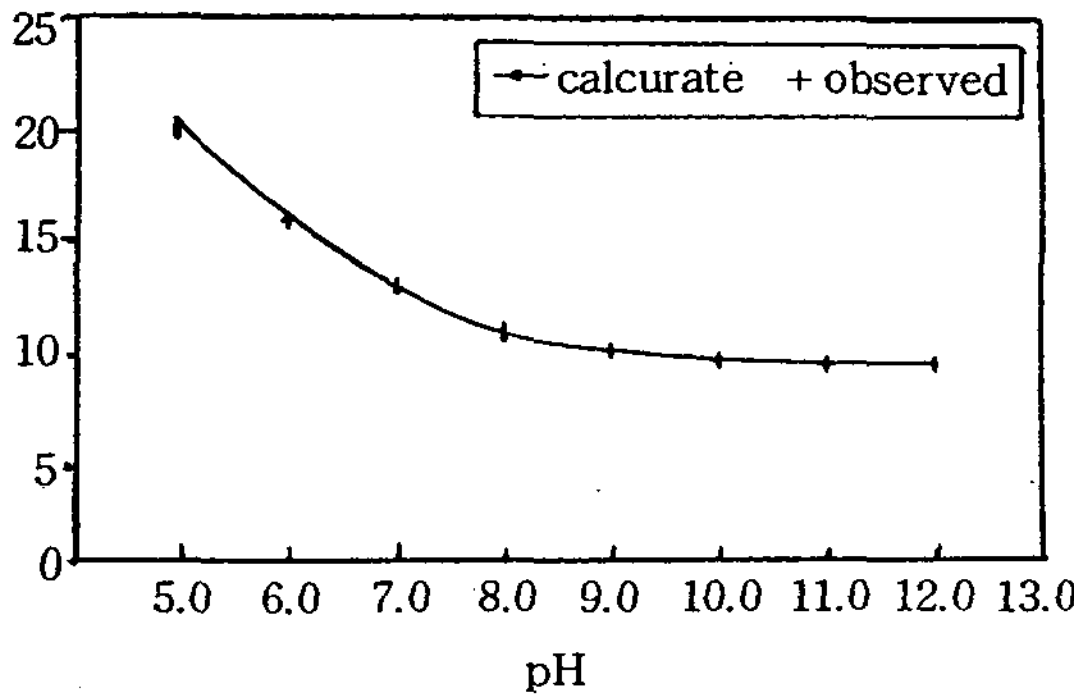


Fig. 6. pH-Rate profile for the hydrolysis of Vanillylidene(p-methoxy)imine at various pH and 25°C.

3. 반응메카니즘과 반응속도식

Vanillylidene imine [VI]의 가수분해반응은 반응속도가 농도에 비례하는 1차 반응이다.

그리고 Fig. 6에서와 같이 pH변화에 따른 전체 반응속도 상수 값을 K<sub>t</sub>라 하면 반응속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Rate = \frac{-d[VI]}{dt} = K_t[VI]$$

그러므로

$$K_t = K_H[H^+] + K_0 \dots\dots\dots(1)$$

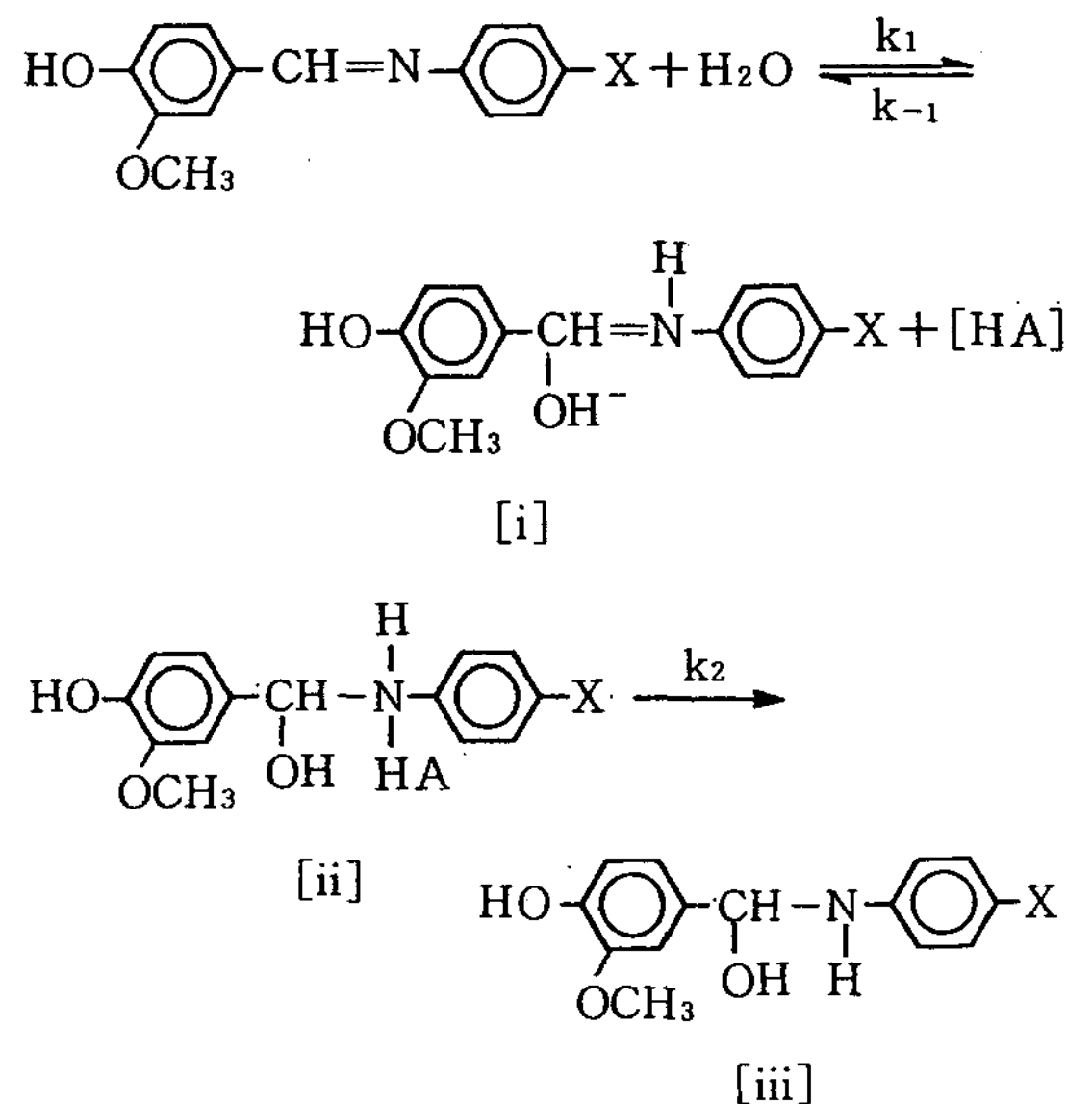
K<sub>H</sub>는 양성자의 촉매작용으로 인하여 진행되는 가수분해 속도 상수이고 K<sub>0</sub>은 pH에 무관한 속도 상수 값, 즉 H<sub>2</sub>O의 촉매작용에 의하여 진행되는 가수분해 속도 상수이다.

$$Rate = K_H[H^+][VI] \dots\dots\dots(2)$$

중성의 H<sub>2</sub>O분자가 먼저 탄소-질소의 이중 결합에 반응(i)하여 쌍극자 이온을 생성하고 General acid [HA]에 의해 양성자가 첨가된 다음 Carbinol amine 이 생성 된다.

한편, 치환기의 효과에서 전자 유인성기, 즉 δ값이 큰 치환기일수록 반응속도가 빠른 경향을 보였는데 이것은 전자 유인성기가 imine탄소의 양전하의 크기를 크게 하고 질소 원자의 비공유 전자쌍을 분산시켜 양성자와 된 imine을 불안정하게 하여 H<sub>2</sub>O분자의 공격이 쉽게 이루어져 반응속도가 빨라지게 된다.

따라서 중성의 H<sub>2</sub>O분자와 반응을 고려하여 다음과 같이 반응 메카니즘을 가정하여 보았다.



General acid [HA]의 농도가 큰 경우에는 반응속도 상수 K<sub>0</sub>은 일정한 값 K<sub>1</sub>을 갖게 된다.

높은 pH에서나 [HA]의 농도가 중간의 경우에는

제1단계, 제2단계가 모두 반응속도에 영향을 미치므로 측정할 수 있는 반응속도 상수  $K_0$ 는 여러가지 상수를 포함하게 된다. 따라서 제1단계가 가역반응, 제2단계는 비가역이고 중간체  $[i]$ 는 매우 불안정하며 반응 중 농도가 변하지 않는다면 다음과 같이 속도 상수를 나타낼 수 있다.

$$Rate = K_0[V] = K_1[V] - K_{-1}[i] \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{d[i]}{dt} = 0 = k_1[V] - [K_{-1}[i] + K_2[i] \Sigma[HA]]$$

$$[i] = \frac{K_1[V]}{K_{-1} + K_2 \Sigma[HA]} \dots \dots \dots (4)$$

(3)과 (4)식에서

$$Rate = \frac{K_1 K_2 [V] \Sigma[HA]}{K_{-1} + K_2 \Sigma[HA]} = K_0 [V]$$

$$K_0 = \frac{K_1 K_2 \Sigma[HA]}{K_{-1} + K_2 \Sigma[HA]} \text{ or}$$

$$\frac{1}{K_0} = \frac{K_{-1} + K_2 \Sigma[HA]}{K_1 K_2 \Sigma[HA]} =$$

$$\frac{1}{K_0} + \frac{1}{(K_1/K_{-1}) K_2 \Sigma[HA]} \dots \dots \dots (5)$$

염기성에서 촉매작용을 하는  $[HA]$ 는  $H_2O$ 와 수소 이온을 고려하면 (5)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{(K_1/K_{-1}) [K_2 [H_2O] + K_2 [H^+]]} \dots \dots \dots (6)$$

pH 5.0~12.0 사이에서  $[HA]$ 는 수소 이온 농도를 무시할 수 있다. 따라서 (6)식은 (7)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{(K_1/K_{-1}) [K_2 [H_2O]]} \dots \dots \dots (7)$$

(5)식에서  $[HA]$ 의 농도가 커지면  $K_0$ 는 극대값  $K_1$ 을 취하게 되는데 Fig. 6에서 속도 상수값을 취하면  $4.943 \times 10^{-5}$ 이 된다. 이를 (1)식에 대입하면  $K_H = 3.873 \times 10^{-3} [H^+]$ 을 얻었다. 같은 방법으로 Fig. 5, Fig. 6에서 속도 상수값을 구하여 (6)식에 대입, 정리하면  $K_0$ 은 다음과 같다.

$$K_0 = \frac{2.09 \times 10^{-9} + 28.57 [H^+]}{8.024 \times 10^{-5} + 5.780 \times 10^5 [H^+]}$$

위에서 얻은 두 값( $K_0, K_H$ )를 (1)식에 대입하면 Vanillylidene imine 유도체의 가수 분해 속도 상수는 다음과 같다.

$$K_t = \frac{2.09 \times 10^{-9} + 28.57 [H^+]}{8.024 \times 10^{-5} + 5.780 \times 10^5 [H^+] + 3.873 \times 10^3 [H^+]} \dots \dots \dots (8)$$

Fig. 5 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 실험값과 계산 값이 거의 일치함을 알 수 있으며 pH 5.0~12.0 사이에서는  $H_2O$ 의 분자가 Vanillylidene imine을 공격함으로써 가수반응이 진행되며 반응속도를 결정하게 된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 바닐린과 아닐린 유도체를 반응하여 Vanillylidene imine유도체를 합성하였고 UV, IR, NMR 등을 측정하여 그 구조를 확인하였으며 Vanillylidene imine유도체의 가수분해 반응속도 상수를 측정하였다. 또한 pH변화에 따른 가수 분해 속도, 가수 분해 최종 생성물, 치환기의 효과 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Vanillylidene iminem 유도체의 가수분해 속도 상수를 측정하여 pH 5.0~12.0 사이에서 적용될 수 있는 반응속도식을 구했다.
2. 가수분해 반응에서 치환기의 효과는 산성에서 전자 유인성이 큰 유도체일수록 반응속도가 촉진되었고, 염기성에서는 전자 공여성이 큰 유도체일수록 반응속도가 촉진됨을 알 수 있다.
3. 가수분해 최종 생성물은 바닐린과 아닐린이었다.
4. Vanillylidene imine유도체의 가수분해 반응속도식과 반응 메카니즘을 확인하였다.

#### 문 헌

1. S. Patai, "The chemistry of the carbon-nitrogen bond", analysis of azomethine, John Wiley & Sons., New York N. Y., p.248

- (1970).
2. S. Patai, "The chemistry of the carbon-nitrogen bond", Cleavage of the C=N bond, John Wiley & Sons., New York N. Y., p. 456 (1970).
  3. Andrew Streitwiser and Claytom H., "Introduction to Organic Chemistry", Macmillan New York N. Y., p. 383~384, (1985).
  4. S. Patai, "The chemistry of Alkene", Schiff's Base, John Wiley & Sons., New York N. Y., p. 2(1970).
  5. C. K. Ingold, "The chemistry of Alkene", Schiff's Base, John Wiley & Sons., New York N. Y., p. 409(1964).
  6. S. Patai, "The chemistry of the carbon-nitrogen bond", analysis of azomethine, John Wiley & Sons., New York N. Y., p. 251 (1970).
  7. L. Haile and L. D. Hudac, J. Org. Chem., 27, p. 657(1959).
  8. J. W. Macgee and H. R. Henze, J. Amer. Chem. Soc., 62, p. 910(1940).
  9. S. Patai, "The chemistry of the carbon-nitrogen bond", Cleavage of the C=N bond, John Wiley & Sons., New York N. Y., p. 515 (1970).
  10. J. H. Billmann and K. M. Tai, J. Org. Chem, 23, p. 535(1938).
  11. J. W. Magee and H. R. Henze, J. Amer. Chem. Soc., 62, p. 941(1940).
  12. Scott. F. L. and A. F. Hergarty, J. Amer. Chem. Soc., Kinetics and Mechanism of the formation of Hydrazidic, B, p. 1907(1971).
  13. Smith. L. I., Chem. Rev., The mechanism for the dipolar of trimethyl amine, 23, p. 193 (1938).
  14. Huisgen and Agnew, Chem. Intern. Ed. Engl., Azomethine and their 1,3-dipolar cycloadditions, 2, p. 649(1963).
  15. Huisgen and R. Raab, Tetrahedron Letters, Neue 1,3-dipolar cycloadditions. Der Nitrilylide and Eine Tautomerie Bei Imidchloriden, 22, p. 565(1966).