不飽和エステルの加水分解における銀イオンの動力学的効果

(1982 年 11 月 4 日 受理)

武 石 誠*・藤 井 庄 三・羽 山 茂

3-ブテン酸 2,4-ジニトロフェニルエステルの加水分解において銀イオンが顕著な反応促進効果を示した。飽和カルボン酸エステルでは銀イオンの効果が認められず, 一方, アクリル酸エステルや 4-ペンテン酸エステルのときは銀イオンの効果は非常に小さかった。得られた結果から, 3-ブテン酸エステルが炭素-炭素二重結合で銀イオンと錯体を形成するさいにエステルカルボニルが活性化されるものと推定した。この系にアリルアルコールを加えると銀イオンの反応促進効果は減少した。これはアリルアルコールが銀イオンと錯体を形成するためで, 加水分解速度の変化からその錯形成定数を計算することができた。

1 緒 言

アミノ酸エステルの加水分解における 2 価金属イオンの反応促進効果¹⁾が報告されて以来, 生体内反応との関連から各種エステルの分解における金属イオンの研究されてきた^{2)~10)}。金属イオンを含む加水分解酵素のモデルとして, Breslow ら¹¹⁾¹²⁾は配位子エステルの反応を報告している。E-M-S 型金属酵素は酵素タンパク-金属イオン-基質の三元錯体と見なすことができ, したがって, そのモデルとしては求核分子-金属イオン-エステルの三元錯体を用いた研究^{13)~15)}に興味をもたれる。著者らは高分子-金属錯体を用いて配位子エステルの分解を検討し, 反応が E-M-S 型酵素のように高分子-金属イオン-エステルの三元錯体を経て進むことを明らかにした¹⁶⁾。

これら一連の反応における金属イオンの効果は, 銅, ニッケル,

亜鉛などの 2 価イオンに対する基質分子中の窒素や酸素原子の強い配位に基づくものである。一方, 炭素-炭素不飽和結合をもつ化合物が銀イオンと錯体を形成することはよく知られている。しかし, 炭素-炭素不飽和結合と銀イオンの相互作用は非常に弱く, その錯形成定数は 2 価金属イオンへ窒素や酸素原子が配位する場合にくらべてきわめて小さい。そのため銀イオンと不飽和結合の相互作用が反応速度に顕著な影響をおよぼす例はほとんど知られていなかった。

著者らは不飽和エステルの加水分解において銀イオンが反応促進作用を示す例を見だし報告した¹⁷⁾。そこではエステル分子の炭素-炭素二重結合と銀イオンの電荷移動相互作用が, エステルカルボニルの活性化につながると推定される。この反応にアリルアルコールを加えると反応速度が低下した。これはアリルアルコールが銀イオンと錯体を形成することにより, 銀イオンのエステル分解触媒作用を競合的に抑制することによる。したがって, この反応を速度論的に解析すればアリルアルコールと銀イオンの錯形成定数が計算できる。炭素-炭素二重結合と銀イオンの相互作用は弱く, 錯形成定数も小さいためその決定にはしばしば困難をともなう。本報はエステルの加水分解速度よりその錯形成定数を決定する方法を提出するものである。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬および溶媒は一級または特級品を精製しないでそのまま用いた。

2.2 エステルの合成

2.2.1 酢酸 2,4-ジニトロフェニルエステル [I] の合成: 2,4-ジニトロフェノール 0.03 mol を 40 ml の無水酢酸に溶解し, 80°C の湯浴中で 10 時間反応後無水酢酸を減圧除去した。粗生成物を四塩化炭素を用いて再結晶した。mp 72.5~73°C (文献値¹⁸⁾)

17) M. Takeishi, S. Fujii, S. Niino, S. Hayama, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3361.

18) M. L. Bender, B. W. Turnquest, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1656(1957).

- 山形大学工学部高分子化学科, 992 米沢市城南
- 1) H. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2036(1952).
 - 2) M. L. Bender, B. W. Turnquest, *ibid.*, 79, 1889(1957).
 - 3) R. H. Barca, H. Freiser, *ibid.*, 88, 3744(1966).
 - 4) M. D. Alexander, D. H. Busch, *ibid.*, 88, 1130(1966).
 - 5) R. J. Angelici, B. E. Each, *ibid.*, 89, 4605(1967).
 - 6) J. E. Hix, Jr., M. M. Jones, *ibid.*, 90, 1723(1968).
 - 7) D. A. Buckingham, D. M. Foster, A. M. Sargenson, *ibid.*, 91, 3451, 4102(1969).
 - 8) Y. Murakami, J. Sunamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1827(1971).
 - 9) R. W. Hay, C. R. Clark, J. A. G. Edmonds, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 9.
 - 10) C. M. Hsu, B. S. Cooperman, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5652(1976).
 - 11) R. Breslow, D. E. McClure, R. S. Brown, J. Eisennach, *ibid.*, 97, 194(1975).
 - 12) R. Breslow, D. E. McClure, *ibid.*, 98, 258(1976).
 - 13) R. Breslow, D. Chipman, *ibid.*, 87, 4195(1965).
 - 14) D. S. Sigman, C. T. Jorgensen, *ibid.*, 94, 1724(1972).
 - 15) C. M. Hsu, B. S. Cooperman, *ibid.*, 98, 5657(1976).
 - 16) M. Takeishi, T. Watanabe, S. Niino, S. Hayama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 3081(1980).

71~71.5°C)。

分析値 C 42.06%, H 2.77%, N 12.21%

C₈H₅N₂O₆ としての

計算値 C 42.48%, H 2.65%, N 12.39%

2.2.2 酪酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔2〕の合成: 2,4-ジニトロフェノール, 酪酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドをそれぞれ 0.026 mol, 40 ml の酪酸エチルに溶解し, 室温で 15 時間静置した。生成する *N,N'*-ジシクロヘキシル尿素を β -ブチロラクトンで減圧除去した。粗生成物をベンゼンを溶媒としてシリカゲルカラムを通し精製した。mp 33.5°C (文献値¹⁹⁾ 35~35.5°C)。

分析値 C 46.92%, H 3.92%, N 10.62%

C₁₀H₁₀N₂O₆ としての

計算値 C 47.24%, H 3.93%, N 11.02%

2.2.3 吉草酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔3〕の合成: 2,4-ジニトロフェノール, 吉草酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドをそれぞれ 0.03 mol, 100 ml の酢酸エチルに溶解し, 〔2〕と同様に合成精製し油状物を得た。

分析値 C 49.25%, H 4.77%, N 10.73%

C₁₁H₁₂N₂O₆ としての

計算値 C 49.25%, H 4.47%, N 10.44%

2.2.4 アクリル酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔4〕の合成: ジニトロフェノール, アクリル酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドをそれぞれ 0.06 mol, 70 ml の酢酸エチルに溶解し, 室温で 5 時間静置した。生成する *N,N'*-ジシクロヘキシル尿素を β -ブチロラクトンで減圧除去した。粗生成物をベンゼン-ヘキサン (1:1) 混合溶媒を用いてシリカゲルカラムを通し精製した。mp 42~43°C (文献値²⁰⁾ 44~45°C)。

分析値 C 45.28%, H 2.31%, N 12.12%

C₉H₈N₂O₆ としての

計算値 C 45.48%, H 2.65%, N 12.39%

2.2.5 3-ブテン酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔5〕の合成: 2,4-ジニトロフェノール, ビニル酢酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドをそれぞれ 0.03 mol, 40 ml の酢酸エチルに溶解し, 室温で 5 時間静置した。生成物は同様にベンゼンを溶媒としてシリカゲルカラムで精製した。得られたものは油状であった。

分析値 C 47.54%, H 3.31%, N 11.21%

C₁₀H₈N₂O₆ としての

計算値 C 47.62%, H 3.17%, N 11.11%

2.2.6 4-ペンテン酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔6〕の合成: 2,4-ジニトロフェノール, 4-ペンテン酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドから〔5〕と同様に合成精製した。mp 28~29°C。

分析値 C 49.95%, H 3.85%, N 10.63%

C₁₁H₁₀N₂O₆ としての

計算値 C 49.62%, H 3.76%, N 10.53%

2.2.7 3-クロロプロピオン酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔7〕の合成: 2,4-ジニトロフェノール, 3-クロロプロピオン酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドをそれぞれ 0.03 mol, 60 ml の酢酸エチルに溶解し室温で 10 時間静置した。生成する *N,N'*-

ジシクロヘキシル尿素を β -ブチロラクトンで減圧除去した。粗生成物を四塩化炭素を用いて再結晶した。mp 82~83°C。

分析値 C 39.49%, H 2.27%, N 9.90%

C₉H₅ClN₂O₆ としての

計算値 C 39.34%, H 2.55%, N 10.20%

2.2.8 3-ブロモプロピオン酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔8〕の合成: 〔7〕と同様に 3-ブロモプロピオン酸を用いて合成した。mp 82~82.5°C。

分析値 C 36.82%, H 2.28%, N 5.50%

C₉H₅BrN₂O₆ としての

計算値 C 36.94%, H 2.31%, N 5.39%

2.2.9 フェニル酢酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔9〕の合成: 〔2〕と同様にフェニル酢酸を用いて合成した。mp 43~44°C。

分析値 C 55.27%, H 3.18%, N 9.42%

C₁₄H₁₀N₂O₆ としての

計算値 C 55.62%, H 3.31%, N 9.27%

2.2.10 3-インドール酢酸 2,4-ジニトロフェニルエステル〔10〕の合成: 2,4-ジニトロフェノール, 3-インドール酢酸およびジシクロヘキシルカルボジイミドをそれぞれ 0.03 mol, 100 ml の酢酸エチルに溶解し, 室温で 17 時間静置した。生成する *N,N'*-ジシクロヘキシル尿素を β -ブチロラクトンで減圧除去した。粗生成物をエタノール-テトラヒドロフラン (THF) 混合溶媒を用いて再結晶した。mp 155~156°C。

分析値 C 55.98%, H 2.93%, N 12.12%

C₁₆H₁₀N₂O₆ としての

計算値 C 56.30%, H 3.22%, N 12.31%

2.3 緩衝溶液の調製

酢酸水溶液を水酸化カリウム水溶液で中和することにより, 酢酸-酢酸カリウム緩衝溶液を調製した。イオン強度は硝酸カリウムで調節した。エステルを溶解するためエタノール, 1-プロパノールまたはアリルアルコール 20 vol% とした。

2.4 加水分解

テフロン栓つきの 1 cm 石英セル中に緩衝溶液 3 ml を入れ, 20°C の恒温槽中にたもった。このセル中にエステルの THF 溶液 30 μ l を加えすばやく混合したのち, これを 20°C にした分光器 (島津 UV-210 A) の恒温セルホルダー中に入れて反応を開始した。加水分解反応は生成する 2,4-ジニトロフェノールの量を吸光度変化で測定することにより追跡した。これから得られるエステル分解の擬一次反応がプロットは, 反応率 50% 以下でよい直線性を示し, 擬一次速度定数 k_{obsd} が計算された。

3 結果と考察

3.1 銀イオンの反応促進効果

各種エステルの加水分解における銀イオンの効果を表 1 に示した。飽和カルボン酸エステル〔1〕, 〔2〕, 〔3〕では銀イオン濃度 0.2~0.5 mol/l で速度定数はわずかに低下するが, 銀イオン濃度を増しても速度定数はほぼ一定となる。不飽和カルボン酸エステルのうちアクリル酸エステル〔4〕と 4-ブテン酸エステル〔6〕の場合銀イオンの効果はほとんど見られず, 3-ブテン酸エステル〔5〕のみが銀イオンの顕著な反応促進作用を受ける。これは既報¹⁷⁾で述べたように, 炭素-炭素二重結合と銀イオンの相互作用

19) M. Clark, D. Woodcock, *J. Chem. Soc.*, 1962, 519.

20) D. I. Mendeleev, *Zh. Obsch. Khim.*, 25, 210(1955).

Table 1 Effect of silver ions on the acetate-catalyzed hydrolyses of esters

Ester	$k_{\text{obsd}} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$						
	0	0.2	0.5	$[\text{Ag}^+] \times 10^2 \text{ (mol/l)}$ 0.8	1.0	1.2	1.5
$\text{CH}_3\text{COO-DNP}^a) [1]$	3.29		3.10		3.12		3.09
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-DNP} [2]$	1.29	1.11	1.11	1.10	1.09	1.10	1.09
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-DNP} [3]$	0.876		0.860		0.849		0.844
$\text{CH}_2=\text{CHCOO-DNP} [4]$	1.42		1.43		1.44		1.48
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COO-DNP} [5]$	12.3	18.9	28.7	39.2	45.8	52.3	61.5
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COO-DNP} [6]$	2.96		2.63		2.99		3.32
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO-DNP} [7]$	7.11	7.12	7.09	6.96	7.02	6.85	7.29
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COO-DNP} [8]$	7.50	8.23	8.49	8.31	8.44	8.42	8.41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO-DNP} [9]$	7.29	6.92	6.90	6.91	6.78	6.77	7.17
$\text{In-CH}_2\text{COO-DNP}^b) [10]$	4.83		3.85		3.68		4.38

a) DNP: 2,4-Dinitrophenyl. b) In: 3-Indolyl.

$[\text{Ester}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0.15 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.02 \text{ mol/l}$, $[\text{AgNO}_3] + [\text{KNO}_3] = 0.05 \text{ mol/l}$

Ethanol: 20 vol%, pH 5.26~5.30

が直接エステルカルボニルの活性化につながるものと考えられるが、錯体の構造は明らかではない。

[6] ではメチレン基が1個多いのでこの活性化が困難で銀イオンの効果が見られないものと思われる。一方、クロトン酸のような共役二重結合と銀イオンとの錯形成定数は非常に小さい ($9 \times 10^{-3} \text{ l/mol}^{21}$) ので、アクリル酸エステルに対する銀イオンの効果が観察されないのもであろう。また、ハロゲン化物と銀イオンとの錯形成が認められているので²²、[7]と[8]について検討したが、銀イオンの効果はほとんど見られなかった。銀イオンはベンゼン環とも錯体を形成するので、フェニル酢酸エステル[9]とインドール酢酸エステル[10]についても調べたが、この場合も銀イオンの効果は認められなかった。

2,4-ジニトロフェニルエステルの加水分解における酢酸イオンの触媒作用は Bender ら²³によって同位体トレーサーを使って調べられており、求核攻撃による酸無水物中間体を経て進むことが明らかにされている。

図1に水-エタノール系での[5]の加水分解における酢酸イオンの濃度と擬一次速度定数の関係をプロットした。反応は酢酸イオンに一次になった。銀イオン存在下では酢酸イオンの触媒作用が大きくなり、エステルが活性化されていることを示している。

図2に水-プロパノール系と水-アリルアルコール系での[5]の加水分解における銀イオンの効果を示した。銀イオンが増すと速度定数は直線的に増大する。水-1-プロパノール系における値は水-エタノール系における値¹⁷⁾とほとんど一致したが、水-アリ

Fig. 1 Acetate-catalyzed hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl 3-butenate

$[\text{Ester}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{COOK}] : [\text{CH}_3\text{COOH}] = 4 : 1$, $[\text{CH}_3\text{COOK}] + [\text{KNO}_3] = 0.25 \text{ mol/l}$
Ethanol: 20 vol%, pH 5.22~5.24

Fig. 2 Effect of silver ions on the acetate-catalyzed hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl 3-butenate

$[\text{Ester}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0.15 \text{ mol/l}$,
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.02 \text{ mol/l}$, $[\text{AgNO}_3] + [\text{KNO}_3] = 0.05 \text{ mol/l}$

Alcohol: 20 vol%, pH 5.88~5.90

21) S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 836 (1938).

22) L. J. Andrews, R. M. Keefer, *ibid.*, 72, 3113 (1950).

23) M. L. Bender, M. C. Neveu, *ibid.*, 80, 5388 (1958).

Fig. 3 Competitive inhibition by allyl alcohol in the acetate-catalyzed hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl 3-butenate

[Ester] = 1×10^{-4} mol/l, [CH₃COOK] = 0.15 mol/l,
[CH₃COOH] = 0.02 mol/l, [AgNO₃] = 0.01 mol/l,
[KNO₃] = 0.04 mol/l
Allyl alcohol + Propanol : 20 vol%, pH 5.90

ルアルコール系では銀イオンの効果がいちじるしく低下する。銀イオンが存在しないときはほぼ等しい値を示すことから、これはアルコールの違いによる反応環境の変化によるものではない。銀イオンがアリルアルコールの炭素-炭素二重結合と相互作用するために、エステルの活性化が競合的に抑制されたものと考えられる。すなわち、アリルアルコールが銀イオンの触媒作用の障害剤として働いていることになる。

水-1-プロパノール緩衝液の1-プロパノールの一部をアリルアルコールで置きかえると反応速度は低下すると思われるが、図3に示したように、アリルアルコールの増加にともない、速度定数は予想どおり減少した。

3.2 動力学

以上の結果から、加水分解反応は(1)~(5)式によって表わされる。

ここで、Eはエステル[5]で、(1)式は無触媒の加水分解である。Pは生成物である。(2)式はエステル-銀イオン錯体の酢酸イオン触媒によらない加水分解である。前に述べたように反応率が低いところでは擬一次反応プロットは直線となるので、生成物と銀イオンの錯体生成を無視した。Aは酢酸イオンで、(3)式は酢酸イオンを触媒とする遊離なエステルの加水分解である。(4)式は銀イオンと錯体を形成したエステルの酢酸イオン触媒による加水分解である。(5)式におけるIは禁止剤としてのアリルアルコールで、銀イオンと錯形成平衡にある。それぞれの添加濃度を

fによって表わすと、 $[I]_f \gg [Ag^+]_f \gg [E]_f$ では

$$[E] = [E]_f - [EAg^+]$$

$$[Ag^+] = [Ag^+]_f - [IAg^+]$$

$$[I] = [I]_f$$

となり、アリルアルコール存在下での速度定数 $k_{obsd}(I)$ は(6)式で表わされる。

$$k_{obsd}(I) = \frac{k_0 + k_0 K_I [I]_f + k_1 K_E [Ag^+]_f + k_2 [A] + k_2 K_I [I]_f + k_3 K_E [Ag^+]_f [A]}{1 + K_E [Ag^+]_f + K_I [I]_f} \quad (6)$$

$[I]_f = 0$ のときの速度定数 $k_{obsd}(0)$ は(7)式で与えられる。

$$k_{obsd}(0) = \frac{k_0 + k_1 K_E [Ag^+]_f + k_2 [A] + k_3 K_E [Ag^+]_f [A]}{1 + K_E [Ag^+]_f} \quad (7)$$

これから速度定数は酢酸イオンに一次となり、図1の結果は矛盾しない。一方、酸素原子をもつアルケン分子と銀イオンの錯形成定数は一般に小さく0.1~10 l/mol程度である¹⁸⁾。いま $K_E = 10$ l/molと仮定すると、用いたエステルおよび銀イオン濃度では k_{obsd} 対 $[Ag^+]$ プロットの直線からのずれは10%となり、 $K_E = 1$ l/molのときそれは1%となる。後者の場合実験誤差範囲内で直線を得ることになり、図2の直線プロットは K_E が1 l/mol程度かそれ以下であることを示す。速度定数を求めるための擬一次反応プロットが直線性を示すことから K_E の値は小さいものと予想される。 K_E の値はエステルが加水分解しやすいために測定できないが、 $K_E = 1$ l/molとすれば、図1, 2から $k_1/k_0 = 130$, $k_3/k_2 = 330$ が得られる。もし K_E が1 l/molより小さければこの値はさらに大きくなり、これは銀イオンに配位したエステルの反応性が非常に大きくなることを示す。ここで観察された不飽和エステルの加水分解における銀イオンの効果は、オレフィン化合物と銀イオンの弱い相互作用が反応速度に大きな影響を与えるはじめての例と思われる。

アリルアルコールの存在下では(6)式と(7)式から(8)式が得られる。

$$\frac{1}{k_{obsd}(0) - k_{obsd}(I)} = \frac{m}{mk_0 + mk_2[A] - n} + \frac{m^2}{(mk_0 + mk_2[A] - n)K_I[I]_f} \quad (8)$$

$$m = 1 + K_E[Ag^+]_f$$

$$n = k_0 + k_1 K_E[Ag^+]_f + k_2[A] + k_3 K_E[Ag^+]_f[A]$$

K_E が1 l/mol以下とすれば、 $K_E[Ag^+]_f \ll 1$ から $m = 1$ となり、(8)式は(9)式のように簡単化できる。

$$\frac{1}{k_{obsd}(0) - k_{obsd}(I)} = \frac{1}{k_0 + k_2[A] - n} + \frac{1}{(k_0 + k_2[A] - n)K_I[I]_f} \quad (9)$$

図3のデータを(9)式にしたがってプロットした結果を図4に示す。直線が得られ、これから K_I を計算すると11 l/molとなった。四塩化炭素-水系を用いた分配法により、水中でのアリルアルコールと銀イオンの錯形成定数は12 l/molと求められており¹⁸⁾、両者はよく一致する。これは仮定した反応機構が正しいこ

Fig. 4 Plots of $1/\{k_{\text{obsd}}(0) - k_{\text{obsd}}(I)\}$ vs. $1/[I]_f$

とを示している。

アルケン-銀イオン錯体は生成の平衡定数が小さいために測定がむずかしく、ガスクロマトグラフィーによる方法²⁴⁾など種々報

24) M. A. Muhs, F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962).

告されているが、ここで示したように、反応を利用することにより容易にその値を測定できることは興味をもたれる。

飽和カルボン酸エステル [1]~[3] は表1に示したように、酢酸緩衝液中では銀イオンの作用を受けない。しかし、著者ら²⁵⁾は酢酸のかわりにポリアクリル酸を用いたとき、アルキル基の長い飽和カルボン酸エステルが銀イオンによる大きな反応促進作用を受けることを見だしすでに報告した。そこではポリアクリル酸と銀イオンの錯体に長鎖アルキルエステルが疎水相互作用で取り込まれ、三者の混合錯体中でエステルが銀イオンの活性化を受けると推定した。このポリマー系に不飽和カルボン酸エステルを適用すると、酢酸の場合とは異なり、 k_{obsd} 対 $[Ag^+]$ プロットが上に凸のカーブとなる²⁶⁾。ポリアクリル酸は銀イオンと相互作用が強く、ポリマー-銀イオン-エステルの三元錯体生成にともなうポリマーのコンホメーション変化など、反応は非常に複雑で現在検討中である。

25) M. Takeishi, T. Watanabe, S. Fujii, S. Niino, S. Hayama, *Makromol. Chem.*, **180**, 1099(1979).

26) 武石 誠, 未発表データ。

Kinetic Effect of Silver Ion on the Hydrolysis of Unsaturated Esters

Makoto TAKEISHI*, Shohzoh FUJII and Shigeru HAYAMA

Department of Polymer Chemistry, Yamagata University;
Jonan, Yonezawa-shi 992 Japan

The effect of silver ions on the hydrolysis of unsaturated esters has been investigated. The hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl 3-butenate is considerably accelerated by silver ions. This rate enhancement is attributed to the complexation of the silver ion with the ester. The silver ion-catalyzed hydrolysis is competitively inhibited by allyl alcohol. The complexation constant of the silver ion with allyl alcohol is calculated from the kinetic data of the reaction.