

1-Phenyl-2-phenylthioethyne 誘導體의 酸-觸媒 加水分解反應

成洛道[†] · 李英行* · 金泰麟**
忠南大學校 農科大學 農化學科
*圓光大學校 文理科大學 化學科
**高麗大學校 理科大學 化學科
(1984. 5. 22 접수)

Acid-Catalyzed Hydrolysis Mode of 1-Phenyl-2-phenylthioethyne Derivatives

Nack-Do Sung[†], Yung-Hyang Lee* and Tae-Rin Kim**

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 300~31, Korea

*Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Wonkwang University, Iri 520, Korea

**Department of Chemistry, College of Sciences, Korea University, Seoul 135, Korea
(Received May 22, 1984)

$\alpha\beta$ 탄소-탄소 불포화 화합물에 대한 산-가수 분해 반응은¹ α 탄소나 보다 전기음성인 원자에 대한 양성자화에 의하여 일반 또는 특정 산-촉매 반응으로 진행되는 A-1(Ad₂, SN_{1C}A, A_{AC}1) 반응이나 A-2(SN_{2C}A, A_{AL}2) 반응 및 A_SE₂형²의 반응이 일어나게 되는데, 이들 반응의 유형을 규명하려면 용매 동위원소 효과($k_{(D_2O)}/k_{(H_2O)}$) <1; 일반 산 촉매, α isotope effect, $\alpha=0$; A₂, $\alpha=1.0$; A₁)³, 엔트로피 변화($\Delta S^\ddagger=0\sim-10e.u.$; A-1, $\Delta S^\ddagger=-15\sim-20e.u.$; A-2)^{1b} 그리고 Brønsted α 값⁴ ($\alpha>0.7$; 일반 산 촉매)등을 비교하는 방법들이 알려져 있다.

산-촉매 반응에서 Hammett의 산도함수(H_0)에 대한 반응속도 의존성을 취급하는 경험식인 Bunnett 식 (1), (2)⁵ 및 Bunnett-Olsen 식 (3)⁶에 의하여 활성화 착물과 기질사이의 hydration parameter로부터 반응속도 결정단계에서 산-촉매 반응의 유형 및 용매인 물분자의 역할과 양성자화 위치 등이 시사되고 있다.⁵

$$\log k_\phi + H_0 = w(\log a_{H_2O}) + \text{const.} \quad (1)$$

$$\log k_\phi - \log [H^+] = w^*(\log a_{H_2O}) + \text{const.} \quad (2)$$

$$\log k_\phi + H_0 = \phi(H_0 + \log [H^+]) + \text{const.} \quad (3)$$

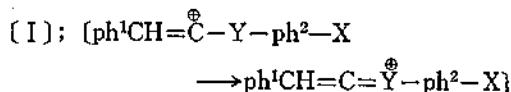
본 연구에서는 0.5-4.0M의 황산 수용액속에서 1-phenyl-2-phenylthioethyne⁷ 유도체의 산-촉매 가수분해 반응 메카니즘을 제안하기 위하여 H_0 함수에 따른 1차 반응 속도상수(k_ϕ)를 자외선 분광법으로 측정하여 Table 1에 정리하였다. 반응속도는 H_0 함수에 비례하므로 반응속도식은 $kt = k_0 + k(H_0)$ 와 같이 쓸 수 있다. Bunnett 관계식 및 Bunnett-Olsen 식에 의하여 얻은 hydration parameter,^{5,6} w, w^* , 및 ϕ 를 Table 2에 요약하였으며 상관계수와 유의성이 양호하였다.

Hydration parameter, $w = -0.03$ (lit. 0~ -2.5) 값은 속도결정단계에서 물분자가 친핵체로 작용하지 않고 α 탄소에 대한 양성자화에 의하여 일반 산-촉매 반응이 일어남을 알 수 있으며 $w < 0$ 일 경우에는 A-1 ($w > 0$); A-2) 반응임

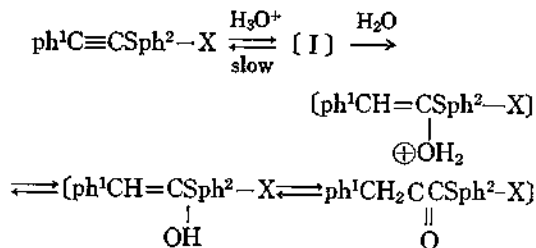
을 시사한다^{8a}.

$w^* = -0.1$ (lit, $w^* > -2$) 그리고 $\phi = 0.7$ (lit, $\phi = 0.58$)⁴ 값으로 부터는 속도결정 단계에서 hydronium 이온이 양성자 전달체로 작용한다는 사실을 알수 있다⁵. 또한 Hammett 의 반응상수가 $\rho = -2.14$ (H_2SO_4 2M 에서) 이 됨은 $-ph^2$ 에 전자 밀계의 세기가 클수록 vinyl 양이온 (I)의 안정화가 증가하기 때문에 반응속도가 빨라진다.

(I)의 공명안정화는 Y의 전기음성도가 작을수록 증가하므로⁹ 반응속도는 acetylenic thioether (Y=S) > acetylenic ether (Y=O) > ynamine (Y=N)의 순으로 증가할 것이다.



이상과 같은 Bunnett 관계식에 의한 hydration parameter 와 Hammett 의 치환기효과 결과로부터 실험사실을 합리적으로 설명할수 있는 세 산성 용액속에서 1-phenyl-2-phenylthioethyne 의 가수분해반응에 대한 Ad_{E2} (addition electrophilic bimolecular) 반응메카니즘^{8b}을 제안하였다.



Scheme; Ad_{E2} mechanism of 1-phenyl-2-phenylthioethynes in 0.5~4.0M H₂SO₄-H₂O at 25°C.

위 반응의 1 단계는 속도결정단계에서 hydronium 이온에 의하여 탄소원자에 양성자 전달이 이루어지는 일반 산-촉매반응이 일어나 중간체인 vinyl 양이온 (I)을 생성하며 2 단계 반응은 (I)에 대한 물분자의 친핵첨가반응이 일어난다. 이때 반응속도 결정단계가 1 단계인 사실을 입증하는 근거로는 반응속도가 aH₂O에 두관 ($w \approx 0$)하기 때문이라고 설명할수 있다. oxonium 이온은 일반염기인 물분자에 의하여 탈 양성자화가 된다음, 호변이성질 현상에 의하여 keto 형인 산-가수분해 생성물이 S-phenylbenzylthioate 임을 bp. obs.; 162~164°C; 3.0mmHg (lit,¹⁰ 163~164°C; 3.0mmHg)와 ir spec. (s, C=O, *st*, 1700cm⁻¹)로부터 확인하였다.

한편, (II) 및 (III)과 같은 vinyl 양이온 (I)에 대한 착화합물의 생성은 Y=O > N > S의 순으로 bifunctional catalysis⁹가 용이하게 일어날

Table 1. Hammett acidity function (H₀), log aH₂O and k_φ of acid hydrolysis of 1-phenyl-2-phenylthioethyne in H₂SO₄-H₂O mixture at 25°C

H ₂ SO ₄ (M)	-H ₀ ^a	log aH ₂ O ^b	k _φ (×10 ⁵)sec ^{-1c}		
			p-H	p-Cl	p-CH ₃
0.5	-0.13	-0.008	1.40	0.357	2.50
1.0	0.25	-0.018	2.26	0.610	4.30
1.5	0.56	-0.030	4.95	1.44	9.15
2.0	0.84	-0.043	10.3	2.94	25.0
2.5	1.12	-0.063	19.2	4.80	45.5
3.0	1.38	-0.085	39.6	18.5	81.3
3.5	1.62	-0.111	48.7	17.8	168.
4.0	1.85	-0.142	141.	30.0	—

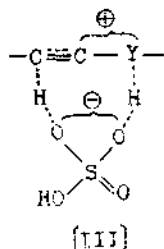
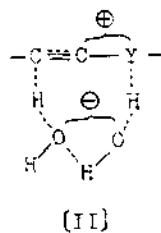
^a For H₂SO₄ of the specified molarity. ^b logarithm of the activity of water in concentrated acid at 25°C. ref. 7.

Table 2. Correlation coefficients for the hydrolysis of 1-phenyl-2-phenylthioethynes in strong acidic media at 25°C

Coordinate	Hydration parameters	Substituents			r	r ²
		p-CH ₃	p-H	p-C		
(log k _φ + H ₀) vs. W(log aH ₂ O)	W ^a	-0.028	-0.033	-0.072	0.963-0.975	0.930-0.950
(log k _φ - log(H ⁺)) vs. W*(log aH ₂ O)	W* ^a	-0.092	-0.133	-0.104	0.953-0.982	0.908-0.965
(log k _φ + H ₀) vs. φ(H ₀ + log(H ⁺))	φ ^b	0.703	0.712	0.703	0.994	0.988

^a Bunnett hydration parameter. ^b Bunnett and Olsen's hydration parameter. r; Correlation coefficient. r²; Index of determination representing the proportion of variance in the dependent variable accounted for regression.

것이며 본 반응에서는 (III)과 같은 착화합물의 생성이 예상된다.



인용문헌

- (a) A. Streitwieser, Jr. and B. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 324 (1974); (b) *ibid.*, **1**, 24 (1963).
- V. Gold Ed., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **6**, 63 (1968).
- A. J. Kresge and J. Chiang, *J. Chem. Soc.*, (B), **53**, 58 (1967).
- H. Kwart and M. B. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5123 (1960).
- J. F. Bunnett, *ibid.*, **83**, 4956, 4968, 4973 & 4978 (1961).
- (a) J. F. Bunnett and F. P. Olsen, *ibid.*, **96**, 28 55 (1974); (b) *ref. 2.*, **13**, 83 (1976).
- Yung-Hyung Lee Tae-Rin Kim, *The Sciences and Technolgies. Korea Univ.* **21**, 187 (1980).
- (a) T. H. Lowry and K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry" 2nd Ed., Ch. 8., p. 632., Harper & Row Pub. New York 1981. (b) *ibid.*, Ch. 7., p. 509., 1981.
- W. F. Verhelst and W. Drenth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 6692 (1974).
- K. Miyaki, *J. Pharm. Soc., Jpn.*, **76**, 436 (1956).