

Phenyl N-phenylbenzthioimide 誘導體들의 酸-觸媒 加水分解 反應메카니즘

成洛道[†] · 朴天圭* · 權奇星* · 金泰鎮**

[†]忠南大學校 農科大學 農化學科

*忠南大學校 自然科學大學 化學科

**高麗大學校 理科大學 化學科

(1990. 10. 23 접수)

Acid-Catalyzed Hydrolysis Mechanism of Phenyl N-phenylbenzthioimide Derivatives

Nack-Do Sung[†], Cheon-Kyu Park*, Ki-Sung Kwon*, and Tae-Rin Kim**

[†]Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

**Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 23, 1990)

Azomethine group을 포함하는 화합물들의 산-가수분해 반응에 있어서 amidrazone, imidine 및 amidine 등은 imino group의 N원자 그리고 imidate, thioimide, imidoester 및 imidic acid ester 등은 N원자 이외의 헤테로원자에 대한 양성자화 반응이 일어날 것¹이지만 구조가 상이함에 따라 반응은 다양하게 일어난다².

산성 수용액속에서 이들의 반응은 주로 양성자화된 이탈기의 self-ionization으로 carbocation을 생성하는 A-1형(S_N1CA, A_{AC}1 및 A_{DE}2) 반응³이나 양성자화된 기질(SiH⁺)에 대하여 속도결정 단계에서 물 분자의 친핵성 공격이 일어나는 A-2형(S_N2CA 및 A_{AC}2) 반응 및 A_{SE}2형 반응⁴ 등이 일어나며 동위원소 효과⁵, 열역학적 활성화 파라미터⁶ 및 Bronsted α값⁷ 등으로 반응메카니즘의 유형을 구분 할 수 있다.

그러나 본 연구에서는 산성 수용액속에서 이탈기인 S-phenyl group에 치환기(X)가 변화함에 따른 phenyl N-phenylbenzthioimide유도체(S)들⁸의 가수분해 반응이 산도함수에 대한 반응속도상수 의존성에 따라 일어나는 산-촉매 반응메카니즘의 유형을 검토하기 위하여 25°C의 황산 수용액(1~5 M)속에

서 반응속도상수(k_ψ)를 측정(Table 1)하고 Bunnett식 (log k_ψ + H₀ = W(log aH₂O) 및 log k_ψ - log [H⁺] = W*(log aH₂O))⁹과 Bunnett-Olsen식 (log k_ψ + H₀ = φ(H₀ + log[H⁺]))¹⁰에 적용(Fig. 1, 2)하여 얻은(Table 2) hydration parameter(평균값 : W = 9.86, W* = 3.18 및 φ = 1.50)값으로부터 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 산-촉매 가수분해 반응 메카니즘을 제안하고자 한다.

Table 1. Hammett acidity function, activity of water and 1st order rate constants(10⁻⁶sec⁻¹) of the hydrolysis of phenyl N-phenylbenzthioimide derivatives in strong aqueous sulfuric acid mixture at 25°C

H ₂ SO ₄ (M)	H ₀ ^a	Log aH ₂ O ^b	4-CH ₃	4-H	4-Cl	4-NO ₂
1.0	-0.26	-0.018	2.83	1.91	2.73	3.14
2.0	-0.4	-0.043	2.84	1.74	2.75	2.92
3.0	-1.38	-0.085	2.88	1.71	2.73	2.53
4.0	-1.85	-0.142	2.04	2.01	2.65	2.80
5.0	-2.28	-0.219	2.88	2.10	2.44	2.58

^aFor sulfuric acid of the specified molarity, ^bLogarithm of the activity of water in concentrated sulfuric acid at 25°C.

Hammett-Zuck식의 개량으로 생각할 수 있는 Bunnett식은 1M 이상의 비교적 묽은 산성 수용액속에서만 적용되며, 산도가 커지면 Hammett acidity function (H_0)과 $\log k\psi$ 사이에 직선성이 잘 성립하지 않는 경우가 많다.

기수분해 반응생성물은 keto형의 benzanilide(MS (m/e, %): M^+ 197(79), 105(100), Brady시약; 양성반응(carbonyl group))이었으며 반응속도는 H_0 함수에 의존적이 아닌 무관한 관계(Rate = $-d[S]/dt = k\psi[S]$, (4-CH₃): $k\psi = 2.70 \times 10^{-6} s^{-1}$, (4-H): $k\psi = 1.90 \times 10^{-6} s^{-1}$, (4-Cl): $k\psi = 2.66 \times 10^6 s^{-1}$, 및 (4-NO₂): $k\psi = 2.80 \times 10^{-6} s^{-1}$)를 나타내므로 본 반응은 속도결정 단계에서 azomethine 탄소원자에 대한 물 분자의 친핵성 반응이 일어날 것이 예상된다.

또한, Hammett식($\log k = \rho \sigma$)에 적용한 바, 치환기 효과는 나타나지 않음($\rho = 0$)을 알 수 있었다.

한편, hydration parameter W 는 반응속도의 medium 의존성을 나타내는 것으로 강한 염기성 기질은 $\log k$ aH₂O와 $k\psi$ 사이의 관계가 직선(Fig. 1)이며,

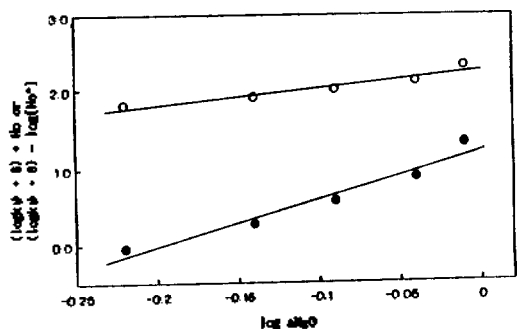


Fig. 1 Acid-catalyzed hydrolysis of phenyl N-phenylbenzthioimide (4-H) in aqueous sulfuric acid solution. Plots of ($\log k\psi + H_0$) (●) and ($\log k\psi - \log [H^+]$) (○) against $\log aH_2O$.

기울기(W)는 hydrated SH⁺와 전이상태에서 수화되는 물 분자의 평균 수를 의미한다. W^* 는 진한 산 촉매반응의 감응에 대한 보다 정밀한 지표로서 유용한 보조 파라미터이고, ϕ 는 산 농도변화에 대한 평형계수의 감응을 특징 지우는 파라미터로 치환기들은 polar effect에 대한 평형이나 또는 반응속도의 감응을 나타내는 Hammett식의 반응상수(Rho)와 유사하게 쓰인다.

N원자나 O원자에 양성자화된 기질분자(SH⁺)에 대한 hydration parameter의 기준에 의하면¹¹ 반응속도결정단계(rds)에서 물 분자의 역할을 예상할 수 있다. 즉, $W = -2.5 \sim 0.0$, 및 $\phi < 0$ 의 값은 SH⁺에 대한 수화 정도가 상대적으로 낮은 경우로 rds에서 물 분자가 참여하지 않는 A-1형 반응이 일어나며 $W = 1.2 \sim 3.3$, $W^* < -2$ 및 $\phi = 0.22 \sim 0.56$ 일 때는 rds에서 물 분자가 친핵체로서 작용하는 A-S_N2형 반응 그리고 $W > 3.3$, $W^* > -2$ 및 $\phi > 0.58$ 인 양($\phi > 0$)의 값은 기질에 대한 수화에 비하여 상대적으로 SH⁺에 대한 수화 정도가 보다 큰 경우로 rds에서 물 분자가 양성자 전달체로 작용하는 A-2형 반응이 일어난다고 알려져 있다¹⁰. 전형적인 A-1형 및 A-2

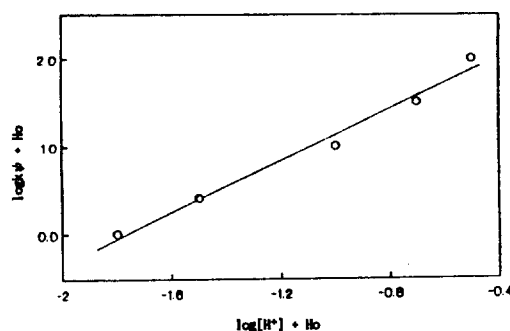


Fig. 2. Correlation of ($\log k\psi + H_0$) for (4-H) in aqueous sulfuric acid solution with ($H_0 + \log [H^+]$).

Table 2. Hydration parameters for the hydrolysis of phenyl N-phenylbenzthioimide derivatives in strong aqueous sulfuric acid media at 25°C

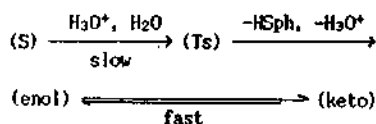
Coordinates	Hydration parameters	4-CH ₃	4-H	4-Cl	4-NO ₂	r
$\log k\psi + H_0$ vs. $\log aH_2O$	W^*	9.75	9.24	9.82	9.92	0.96~0.97
$\log k\psi - \log [H^+]$ vs. $\log aH_2O$	W^{*b}	3.25	2.74	3.33	3.43	0.85~0.90
$\log k\psi + H_0$ vs. $\log [H^+] + H_2O$	ϕ^c	1.53	1.45	1.53	1.55	0.98~0.99

^aBunnett hydration parameter, ^bBunnett and Olsen's hydration parameter and ^cCorrelation coefficient.

형 반응은 1단계 양성자화 반응이 빠르게 일어난 다음에 2단계 반응은 느리게 일어나는 특정 산-촉매 반응으로 반응속도가 pH에 의존적이다.

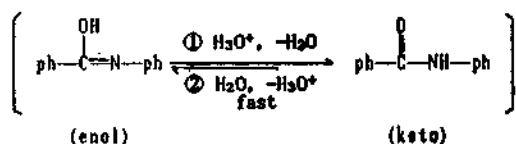
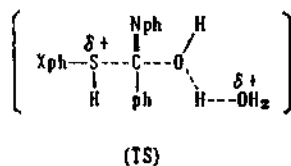
ppp방법(QCPE 71.2)으로 계산된 기질(S)유도체의 S원자는 N원자 보다 음하전이 크기 때문에¹² nitrogen protonation이 일어나지 않을 뿐만 아니라, hydration parameter(Table 2)로부터 carbocation을 생성하지 않을 것이므로 A-1형 반응³은 물론, rds에서 양성자 전달과 물 분자가 빠르게 친핵 첨가되는 단계를 포함하는 A₂2형 반응⁴ 등은 고려 할 수가 없다.

본 반응은 반응속도가 H₂O에 무관하며 hydration parameter는 rds에서 물 분자가 친핵체 이자 양성자 전달체로 작용하는 A-2형의 반응이 일어날 것임을 암시하고 있다¹¹. 따라서 rds에서 기질분자에 대한 양성자 전달과 물 분자의 친핵 공격이 동시에 일어나는 e-type의 일반 산 및 염기-촉매 반응¹³ 메커니즘을 Scheme 1에 제안하였다.



Scheme 1

반응의 첫 단계는 sulfur protonation으로 Arrhenius complex를 생성함과 동시에 활성화된 azomethine 탄소원자에 대하여 친핵 첨가된 물 분자의 H원자를 또 다른 물 분자가 일반 산 및 염기촉매 반응으로 작용하여¹⁴ 전이상태(TS)¹⁵를 경유하는 rds가 될 것이며, 반응속도가 aH₂O에 의존적(W>0)이므로 물 분자의 친핵첨가 단계가 rds임을 잘 설명하고 있다.



물 분자의 친핵첨가에 의하여 tautomerism 현상으로 생성된 enol형의 benzanilide는 hydronium 이온과 물 분자의 반응으로 keto형의 benzanilide를 생성하는 일련의 과정으로 일반 산-촉매 및 염기-촉매반응에 의하여 진행되는 소위 e-type의 A-2형 반응¹³ 메커니즘이 일어날 것으로 믿어진다.

인용문헌

1. S. Patai, ed., *The Chemistry of Imidate and Amidine*, Ch. 1, John Wiley & Sons., London 1975.
2. S. Patai, ed., *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double-Bond*, Interscience, New York, 1970.
3. T. H. Lowry and K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2nd ed., Ch. 8, 629, Harper & Row, Pub., New York, 1981.
4. V. Gold ed., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 6, 63-101 (1968).
5. A. J. Kresge and J. Chiang, *J. Chem. Soc.*, B53, 58(1967).
6. A. Streitwiser Jr. and B. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1, 24(1963).
7. H. Kwart and M. B. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5123(1960).
8. (a) F. C. V. Larsson and S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, 28, 5341(1972); (b) N. D. Sung, Y. J. Kim, K. S. Kwon, and T. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, 35(2), (1991).
9. J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4956, 4968, 4793, 4978(1961).
10. (a) J. F. Bunnett and F. P. Olsen, *ibid.*, 96, 2855 (1974); (b) *ibid.*, *Can. J. Chem.*, 44, 1899, 1917 (1967).
11. N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Ch. 9, p.337. Longman Scientific & Technical, 1987.
12. J. E. Bloor and B. R. Gilson, *Can. J. Chem.*, 43, 1761(1965).
13. (a) Ref. 3, Ch. 8, p. 609; (b) W. P. Jencks, *Acc. Chem. Res.*, 9, 425(1976).
14. (a) R. H. DeWolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1585 (1960); (b) R. H. DeWolfe and R. M. Roberts, *ibid.*, 75, 2942(1952).
15. Ref 9, 83, 4968.