

## 3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one 유도체들의 산-촉매 가수분해 반응 메카니즘

權奇星\* · 朴贊獻 · 成洛道†

충남대학교 자연과학대학 화학과

†충남대학교 농과대학 응용생물화학부

(1996. 11. 7 접수)

## Acid-Catalyzed Hydrolysis Mechanism of 3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one Derivatives

Ki-Sung Kwon\*, Chan-Hun Park, and Nack-Do Sung†

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

†Division of Applied Biology and Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received November 7, 1996)

**요 약.** 30 °C의 센(-Ho < 2.23) 과염소산 수용액 속에서 3,3-bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one 유도체들의 산-촉매 가수분해 반응을 속도론적으로 연구하였다. 치환기 효과, 가수분해 생성물의 분석, Bunnett식 및 Bunnett-Olsen식의 hydration 파라미터( $\omega$  및  $\phi$ )로부터 3.8 M 이하의 묽은 산 용액에서는 A-1형 반응( $3.3 > \omega$ ,  $0.58 > \phi$  및  $\rho < 0$ )이 그리고 3.8 M 이상의 진한 산 용액에서는 A-2형 반응( $0 < \omega$ ,  $0 < \phi$  및  $\rho > 0$ ) 메카니즘으로 산-촉매 가수분해 반응이 일어난다.

**ABSTRACT.** Acid-catalyzed hydrolysis of 3,3-bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one derivatives were studied kinetically in concentrated aqueous hydroperchloric acid(-Ho < 2.23) at 30 °C. The substituent effect, analysis of hydrolysis product, hydration parameter( $\omega$  &  $\phi$ ) from the Bunnett equation and the Bunnett-Olsen equation on the rate indicate that the acid-catalyzed hydrolysis of the substrates below 3.8 M hydroperchloric acid media occurs through A-1 type reaction( $3.3 > \omega$ ,  $0.58 > \phi$  &  $\rho < 0$ ) mechanism and above 3.8 M hydroperchloric acid, the reaction proceeds A-2 type reaction( $0 < \omega$ ,  $0 < \phi$  &  $\rho > 0$ ) mechanism.

### 서 론

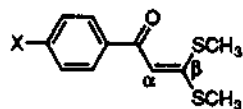
강한 산성 수용액속에서 acetal이나 ketal<sup>1</sup> 그리고 thioacetal이나 thioketal<sup>2</sup>들의 산-촉매 가수분해반응은 헤테로원자에 대한 양성자화 반응으로 고리형이 아닌 화합물은 알콜분자의 이탈이 일어나지만, 고리 화합물은 고리열림 반응으로 짝산의 분해가 일어나 중간체로서 oxocarocation이나 thiooxocarocation을 생성하는 단계가 속도결정 단계가 되는 A-1반응과 친핵체의 첨가로 carbonoxygen이나 carbon-sulfur결합이 분해하는 A-2형의 반응이 일어난다.<sup>3</sup>

$\alpha,\beta$  탄소-탄소 불포화 이중결합을 포함하는 ketene dithioacetal<sup>4</sup>이나 cyclic ketene dithioacetal들(thiolane)<sup>5</sup>의 산-촉매 가수분해 반응의 경우에는 Markovnikov

법칙에 따라 탄소원자에 대한 양성자화 반응으로  $\alpha$ -dithio carbocation이 생성된다. 이때 S원자는 O원자보다  $\pi$ -전자 주개로서의 성질이 작으므로 alkylthio 카르보-양이온보다 카르보닐기의 산소원자에 대한 양성자화가 먼저 일어나며<sup>6</sup>  $\alpha$  탄소보다  $\beta$  탄소에 작은 알킬 치환체일수록<sup>5(b)</sup> 그리고 작은 고리화합물일수록<sup>5(a)</sup> 산-촉매 가수분해 반응<sup>7</sup>이 빨리 일어난다.

본 연구에서는 carbonyl기와  $\alpha,\beta$  탄소-탄소 불포화 이중결합으로 구성된 4-치환 phenacylidene.기를 포함하는 ketenedithio acetal 유도체로서 몇 가지 3,3-bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one 유도체(S)들을 합성하고 연구된 바 없는 산성 수용액중의 가수분해 반응 속도상수를 측정하여 반응속도식과 가수

분해 반응 생성물의 분석, 치환기 효과, Bunnett식 및 Bunnett-Olsen식의 수화(hydration) 파라미터( $\omega$  및  $\phi$ )<sup>8</sup>로부터 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 산-촉매 가수분해 반응 메커니즘을 제안하고자 한다.



X = OCH<sub>3</sub> (1), CH<sub>3</sub> (2), H (3) & Cl (4)  
(S)

## 실 험

**시약 및 기기.** 합성에 사용한 시약으로는 4-치환 acetophenone, carbon disulfide, methyl iodide, 및 sodium *t*-butoxide 등은 Merck 및 Sigma제 GR급을, 그리고 benzene, diethyl ether 및 anhydride sodium sulfate 등은 Fluka제 GR급을 사용하였다.

구조확인용에 이용한 기기로서는 Philips SPS, IR spectrophotometer, Varian EM-360 model(200 MHz) NMR spectrometer 및 JEOL, JMS-DX 303 GC/Mass spectrometer이었으며 반응 속도상수의 측정에는 Beckman 5260 UV/Visible spectrophotometer를 사용하였다.

**3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one 유도체(S)의 합성.** Gomper 등<sup>9</sup>의 방법을 이용하여 dry benzene 50 mL에 sodium *t*-butoxide 1 M과 4-치환 acetophenone 및 carbon disulfide 각 0.5 M을 서서히 가하고 실온에서 3시간 동안 충분히 저어준다. Ice bath에서 methyl iodide 1.1 M를 가하고 실온에서 1시간 동안 저어준 다음에 water bath에서 5시간 동안 환류하여 반응을 시킨다. Benzene을 제거하여 얻어진 열은 노란색을 띠는 기름상의 3,3-bis-(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one 유도체(1~4)에 대한 기기분석 결과는 다음과 같다.

3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-(4-methoxyphenyl)-1-one, 1; IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1600(s, carbonyl), 145(vs, CH<sub>3</sub>, antisym.), 975~995(s,  $\alpha,\beta$  vinyl H-C=), NMR(acetone-d<sub>6</sub>/TMS)  $\delta$  ppm: 2.70 & 2.43(two s, 6H, (SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.83(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.96(s, 1H,  $\beta$ CH), 7.00(d, 2H, *m*-ph), 8.00(d, 2H, *o*-ph,  $\delta=50$  Hz,  $J=4.5$  Hz), GC/MS(% me): 134(100), M<sup>+</sup> 234(17).

3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-tolyl-1-one, 2; IR

(neat) cm<sup>-1</sup>: 1615(s, C=O, st), 1475(vs, CH<sub>3</sub>, antisym.), 980~1000(s, vinyl H-C=), NMR(acetone-d<sub>6</sub>/TMS)  $\delta$  ppm: 2.37(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.57 & 2.67(two s, 6H, (SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.93(s, 1H,  $\beta$ CH), 7.27(d, 2H, *m*-ph), 7.90(d, 2H, *o*-ph,  $J=4.0$  Hz,  $\delta=38$  Hz), MS(m/e): 92(45), 119(100), 223(52), M<sup>+</sup> 236(5).

3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one, 3; IR(neat) cm<sup>-1</sup>: 1620(s, C=O, st), 1475(vs, CH<sub>3</sub>, antisym.), 956~985(s, vinyl H-C=), NMR(acetone-d<sub>6</sub>/TMS)  $\delta$  ppm: 2.58 & 2.78(two s, 6H, (SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.93(s, 1H,  $\beta$ CH), 7.60(m, 3H, *m* & *p*-ph), 8.00(d, 2H, *o*-ph), MS(% m/e): 77(45), 104(100), 209(55), M<sup>+</sup> 223(15).

3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-(4-chlorophenyl)-1-one, 4; IR(neat) cm<sup>-1</sup>: 1615(s, C=O, st), 1470(vs, CH<sub>3</sub>, antisym.), 960~990(s, vinyl H-C=), NMR(acetone-d<sub>6</sub>/TMS)  $\delta$  ppm: 2.50 & 2.70(two s, 6H, (SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.92(s, 1H,  $\beta$ CH), 7.53(d, 2H, *o*-ph), 8.60(d, 2H, *m*-ph,  $\delta=32$  Hz,  $J=4.2$  Hz), MS(m/e %): 75(45), 111(50), 140(100), 243(45), M<sup>+</sup> 258(4).

**속도상수의 측정 및 반응 생성물의 확인.** 30 °C로 유지된 항온기 속에서 기질 유도체의 저장 용액(2.0 × 10<sup>-3</sup> M) 1 mL를 일정한 농도(1.5~5.0 M)의 과염소산 용액 99 mL에 가한 다음에 자외선 분광기를 이용하여  $\lambda_{max}$  345 nm(log $\epsilon=4.30$ )에서 시간에 따른 기질의 농도변화인 흡광도를 측정한다. 일직선이 나타나므로서 일차 반응임을 알았으며, 유도체 별 및 산-농도 별로 시간과 흡광도의 직선관계 기울기로부터 1차반응 속도상수(sec<sup>-1</sup>)를 구하였다.

가수분해 반응 생성물을 확인하기 위하여 2 M의 과염소산 용액에 1(3 mL)를 넣어 10시간 동안 환류하고 중화한 다음에 에테르로 추출하였다. 추출물로부터 얻은 혼합물을 silica gel column에 넣어 benzene과 hexane의 1:5 혼합용매로 분리한 바, 주 생성물로 기름상의 액체인 enol형의 3-methylthio-1-propen-1-hydroxyl-1-(4-methoxyphenyl)-3-one, 5, IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3200~3540(s, OH st.), 2950(w, C-H, st.), 1650(s, carbonyl, st.), 1480(vs, CH<sub>3</sub>, antisym.), 975~995(s, vinyl), NMR(acetone-d<sub>6</sub>/TMS)  $\delta$  ppm: 2.43(s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.86(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.00(d, 2H, *m*-ph,  $J=4.5$  Hz), 7.96(d, 2H, *o*-ph,  $\delta=54$  Hz), 8.17(s, 1H,  $\beta$ CH), GC/MS(% me): 69(10), 77(12), 134(100),

177(23), M<sup>+</sup> 244(6)를 확인하였다.

### 결과 및 고찰

**수화 파라미터.** 1.5~5.0 M의 과염소산 용액(-Ho < 2.23)에서 3,3-bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-one 유도체(S)별로 측정된 반응 속도상수( $k_{obs}$ )와 산도함수(-Ho) 및 물분자의 활성도( $\log a_{H_2O}$ )<sup>10</sup> 등을 Table 1에 정리하였다. 한 예로 비치환체인 3에 대한 산도함수에 따른 가수분해 반응속도 상수의 변화(Fig. 1)가 1.5~4.0 M에서는 산도함수에 비례하지만, 4.0 M 이상에서는 일정한 반응속도를 나타내는 두 부분으로 구성되어 있다. 그러나 반응속도가 산도함수에 비례하는 영역이 대부분이므로 속도식은 (2)식과 같이 쓸 수 있다. 여기서 산-가수분해 반응속도는 기질(S)의 농도에 1차이고  $k_{obs}$ 는 유사 1차반응 속도 상수이다.

$$\text{Rate} = -\frac{d[S]}{dt} = k_{obs}[S] = k[-Ho][S] \quad (1)$$

$$k_{obs} = k[-Ho] \quad (2)$$

일반적으로 묽은 산성 수용액에서는  $a_{H_2O}$ 가 1.0에 가까운 값을 나타내므로 산도함수는 pH와 같게 되어 hydronium 이온의 농도에 비례하게 된다.<sup>11</sup> (2)식과 같은 형태의 식으로 나타낸 3에 대한 산촉매 가수분해 반응속도식( $r > 0.997$ )은 다음 (3)식과 같으며 Fig. 1의 점은 실험 측정값이고 실선은 (3)식으로 계산된 값을 그린 것인데 잘 맞고 있음을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 1과 같은 직선관계는 특정 산-촉매

반응으로 진행되는 반응의 속도 결정단계에서 기질 분자에는 양성자와 물 분자만이 첨가됨을 암시하며 대략 4.0 M을 경계로 반응메커니즘이 변화할 것임을 시사하고 있다. 또한,  $\log k$ 와  $\log[H^+]$ 에 대한 경우에도 Fig. 1과 같이 일직선 관계로 같은 경향이였다.

$$\log k = 1.38(-Ho) - 0.21 \quad (3)$$

산의 농도변화에 따라 어떤 유형의 산-촉매 반응이 일어나는지를 알아보기 위하여 Bunnett식 (4)<sup>10</sup>과 Bunnett-Olsen식 (5)<sup>8</sup>에 적용하였다. (4)식에서  $\omega$ 값은 양성자화된 기질(SH<sup>+</sup>) 분자에 수화되는 물 분자의 평균수를 뜻하며 (5)식의  $\phi$ 값은 산 농도 변화에 대한 평형계수의 감응을 특징짓는 파라미터로서 N 원자나 O 원자에 양성자화된 기질분자에 대한 수화 파라미터의 기준<sup>8,10</sup>이 설정되어 있다.<sup>12</sup> 이같은 논의가 적용되는 조건은 반응용액이 비교적 묽은 산의 용액일

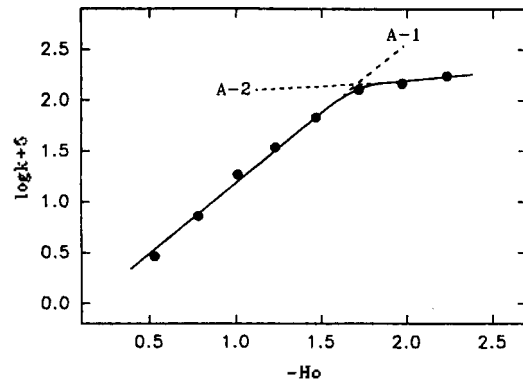


Fig. 1. Acidity function(-Ho) rate profile for the acid catalyzed hydrolysis of 3 at 30 °C.

Table 1. First order rate constants of acid catalyzed hydrolysis of 3,3-Bis(methylthio)-2-propen-1-phenyl-1-ones, 1-4, in hydroperchloric acid water mixture at 30 °C

HClO <sub>4</sub> (M)	-Ho <sup>a</sup>	log a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>b</sup>	$k_{obs} (\times 10^{-3}) \text{ sec}^{-1}$				Rho <sup>c</sup> (r)
			1	2	3	4	
1.5	0.53	-0.030	5.34	4.26	2.90	0.92	-1.522 (0.979)
2.0	0.78	-0.043	12.00	10.30	7.20	3.06	-1.191 (0.983)
2.5	1.01	-0.060	29.60	21.40	18.50	9.50	-0.928 (0.980)
3.0	1.23	-0.081	41.20	37.20	34.60	19.00	-0.652 (0.943)
3.5	1.47	-0.106	83.40	70.20	68.40	65.70	-0.173 (0.831)
4.0	1.72	-0.135	155.00	138.00	129.00	126.00	-0.165 (0.831)
4.5	1.97	-0.172	138.00	144.00	148.00	151.00	0.074 (0.935)
5.0	2.23	-0.215	155.00	158.00	174.00	178.00	0.128 (0.952)

<sup>a</sup>Hammett acidity function for hydroperchloric acid of the specified molarity, <sup>b</sup>logarithm of the activity of water in concentrated acid at 25 °C, <sup>c</sup>Reaction constant from Hammett equation(r: Correlation coefficient).

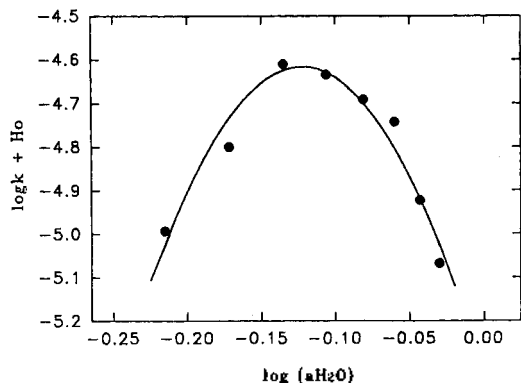


Fig. 2. Bunnett plots for the acid catalyzed hydrolysis of 3 in 1.5-5.0 M hydroperchloric acid at 30 °C.

경우이다. 그러나 물의 활성도가 대략 1.0 이상의 매우 진한 산 농도 중에서는 기질분자가 모두 착산(SH<sup>+</sup>)으로 존재하므로 반응속도는 산도에 무관한 반응이 일어날 것이다.

$$\log k + Ho = \omega(\log aH_2O) \quad (4)$$

$$\log k + Ho = \phi(\log[H^+] + Ho) \quad (5)$$

유도체별로 수화 파라미터인  $\omega$ 와  $\phi$ 값을 구하기 위하여 (4)와 (5)식에 적용한 바, 모두 포물선형의 그래프를 나타내었다. 한 예로 3의 경우, (4)식에 적용(Fig. 2)한 상관성이 큰( $r > 0.970$ ) 2차식인 (6)식으로부터 최대값은  $\log aH_2O = -0.12$ (즉, HClO<sub>4</sub>, 3.8 M)이었다. (6)식에 따르면 3.8 M의 산 농도를 중심으로 상관성이 좋은( $r > 0.920$ ) 두 식 즉, 1.5~3.8 M의 묽은 산 농도에서는 식,  $\log k + Ho = -4.56(\log aH_2O) - 5.12$ 로부터  $\omega = -4.56$  그리고 3.8~5.0 M의 진한 산 농도에서는 식,  $\log k + Ho = 4.27(\log aH_2O) - 4.06$ 으로부터  $\omega = 4.27$ 을 각각 얻음으로써 기울기( $\omega$ )의 평균 절대값( $|\omega|$ )은 4.41이었다.

$$\log k + Ho = -47.97(\log aH_2O - 0.12)^2 + 6.05 \quad (6)$$

이와 같은 방법으로 유도체별, 기울기의 절대값( $|\omega|$ ) (1: 3.45, 2: 3.72, 3: 4.41 및 4: 6.33)을 각각 얻었다. 그러므로 진한 산 농도(3.8~5.0 M)에서는  $\omega$ 값의 기준( $\omega > 3.3$ )<sup>12</sup>에 따라 물 분자가 양성자 전달체이자 속도 결정단계에서 친핵체로 작용하는 A-2형 반응이 일어날 것으로 예상된다. 또한, 묽은 산 농도(3.8~1.5 M)에서는  $\omega$ 가 음의 값( $\omega < 0$ )을 나타내므로 속도 결정단계에서 카르보양이온이 생성되는 A-1형

반응이 일어남으로써 산의 농도에 따라 속도 결정단계가 변화함을 암시하고 있다. 또한,  $\phi$ 값의 경우에는 (5)식에 적용하여 위와 같은 방법으로  $\phi$ 값의 절대값( $|\phi|$ ) (1: 0.58, 2: 0.62, 3: 0.70 및 4: 0.95)를 각각 구하였다. 이 경우에도 3.8 M의 산 농도를 중심으로 3.8 M보다 진한 산 농도에서는 기준값( $\phi > 0.58$ )<sup>12</sup>보다 큰 값을, 그리고 3.8 M보다 묽은 산 농도에서는 음( $\phi < 0.0$ )의 값을 얻음으로써 앞서 구한  $\omega$ 값과 같은 경향을 나타내었다.

한편, 치환기(X)의 전자수수 관계가 달라짐에 따른  $\omega$ 와  $\phi$ 값과의 관계를 나타낸 상관성( $r > 0.970$ )이 좋은 식( $\omega = 5.80\sigma + 4.78$  및  $\phi = 0.69\sigma + 0.76$ )으로부터 X가 전자를 끌수록( $\sigma > 0$ ) 수화 파라미터가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 여기에서 기준값으로  $\omega$ 값이  $\phi$ 값의 크기에 비하여 10배 정도로 큰 값을 감안하면  $\omega$ 와  $\phi$ 값에 미치는 X의 영향은 비슷한 크기로 미치고 있음을 알 수 있다.

**치환기 효과.** 산의 농도 변화에 따른 산-촉매 가수분해반응 속도에 미치는 치환기(X)의 영향을 검토하기 위하여 Hammett식( $\log k = \rho\sigma$ )<sup>13</sup>에 적용한 바, 상관성이 좋은( $r > 0.920$ ) 직선 관계식들로부터 구한 반응상수(Rho.)값을 Table 1에 정리하였다. 산의 농도와 반응상수의 관계( $\rho = 0.50([\text{HClO}_4]) - 2.17$ ,  $r = 0.974$ )식으로부터 5 M 이상에서는 양의 반응상수를 나타낼 것으로 예상된다. 따라서 대략 3.8 M 이상의 진한 산 용액에서는 반응상수가 작으나 양의 값( $\rho \geq 0$ )이므로 속도 결정단계에서 양성자화 반응( $\rho < 0$ )이 일어나는 산-촉매된 2분자적 친전자성 치환(A-S<sub>E</sub>2) 반응은 고려될 수 없다. 그러나 3.8 M 이하의 묽은 산 용액에서는 음( $\rho < 0$ )의 값이므로 산의 농도가 변함에 따라 반응 메카니즘이 달라지고 있음을 시사하고 있다.

큰 음의 반응상수가 작은 값으로 변화하는 것은 속도 결정단계에서 X가 전자를 밀수록( $\rho > 0$ ) carbonyl기에 양성자화가 촉진됨으로써 X와 가까운 carbonyl 탄소원자에 생성된 양하전이 X와 멀리에 위치한 azomethine 탄소( $\beta$ ) 원자로 편재화되고 있는 양하전을 안정화시키고 있음을 암시하고 있다. 그러므로 반응상수의 부호가 음의 값에서 양의 값으로 변화한다는 것은 산의 농도가 진한 산에서 묽은 산으로 변화함에 따라 A-2형(또는 A-S<sub>N</sub>2)의 반응( $\rho > 0$ )에서 A-1형의 반응( $\rho < 0$ )으로 메카니즘이 달라짐

을 의미한다.

Acetal이나 ketal 및 ortho ester 화합물들의 산-가수 분해 반응에서는 chiral기의 retention으로 alkoxy기 보다 C-(또는 S)alkoxy기가 분해되어 carbocation이 생성( $\rho < 0$ )되는 가능성이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>3</sup>

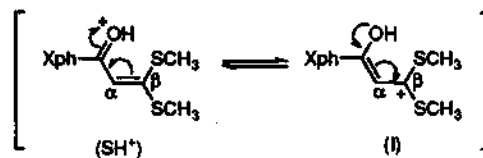
**산-촉매 가수분해 반응 메커니즘.** 산 산성 수용액 속에서 ketenedithio acetal들은 Markovnikov법칙에 따라 vinyl기에 대한  $\beta$ -carbon protonation으로  $\alpha$ -dithio carbocation을 생성하며 ketenedithio acetal<sup>(4a)</sup>보다  $\beta$ -phenyl치환 ketenedithio acetal<sup>(4b),(c)</sup>들은 phenyl conjugation으로 olefinic linkage가 안정화되기 때문에 양성자화 반응이 빠르다. 특히, alkylthio기가 크더라도 반응속도에 큰 영향이 없는 반면에  $\beta$  탄소가 bulky할수록 반응이 느린 것은 양성자화 반응이나 carbocationic transition state의 용매화 반응에 대한 입체장애가 반응성을 감소시키는 원인으로 믿어지며  $\beta$  탄소가 반응중심임을 암시한다.<sup>5(b)</sup> Ketene들에서 이러한 효과가 나타나는 것은 전이상태에서 비편재화된 양하전의 입체적 간섭에 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>14</sup>

고리 화합물인 thiolane분자의 경우에는 작은 고리 화합물일수록 반응성이 크며, 같은 분자에서 반응전의 vinyl기( $sp^2$ )와 양성자화 반응 후의 3원자(S-C-S) 중 C원자가 carbocation( $sp^2$ )을 띄게 되어 결합각의 무리가 작용하지만, 물 분자가 첨가되면 사면체 중간체( $sp^3$ )는 puckered conformation이 되어 혼성계도 함수의 변화( $sp^2 \rightarrow sp^3$ )를 수반하는 반응으로 무리가 없게 된다.<sup>5(b)</sup> 그러므로 thiolane의 carbocation에 대한 수화반응은 acyclic dithio acetal들보다 빠르게 일어난다.

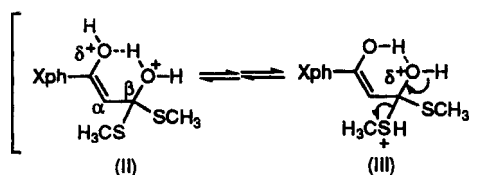
Scheme에는 앞서의 실험 사실로부터 사전 평형단계체를 가지는 A-1형 및 A-2형의 산-촉매 가수분해 반응<sup>7</sup> 메커니즘을 가정하여 제안하였다. 즉, 1.5-3.8 M 사이의 묽은 산 용액 중에서는 음의 반응상수( $\rho < 0$ )와 그리고  $\omega < 0$  및  $\phi < 0$ 의  $\omega$ 와  $\phi$ 값으로부터 이 결과를 만족하는 A-1형<sup>15</sup>이 일어날 것이다.

A-1 반응의 첫 단계는 carbonyl기의 산소원자에 대한 양성자화 반응으로 짝산( $SH^+$ )이 빠르게 생성되는 단계가 될 것이다. ( $SH^+$ )는 phenacylidene기로 인하여 conjugate된 평면성 공명구조를 유지함으로써 2단계 반응으로 양하전이 탄소 원자로 편재화가 일어나 중간체인 carbocation(I)이 생성되는 속도결정

단계(Rds)가 될 것이며 이때 치환기 효과는 전자를 밀수록( $\rho < 0$ ) 양하전의 안정화에 기여하게 된다. 또한, 반응속도는 산( $H_3O^+$ )의 농도에 의존적(Fig. 1)이므로 느린 단계(Rds)에 의하여 pre-equilibrium 반응은 언제나 specific acid-catalysis rate law에 따른다.<sup>17</sup>

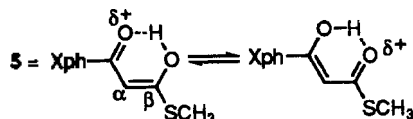


3단계 반응은 (I)의 탄소 원자에 대하여 물 분자는  $\sigma$ -접근방법<sup>16</sup>으로 친핵첨가하여 oxonium이온(II)을 생성하는 빠른 단계가 일어날 것이다. 이어지는 반응은 (II)의 methylthio기에 대한 양성자화 반응과 물 분자가 이탈되는 반응으로 (III)이 생성될 것이다. 이 단계에서 이탈된 물 분자는 일반 염기(B)로 작용하여 (III) 중의 첨가된 물 분자에 대한 탈양성자화 반응으로 methanethiol이 이탈되는 일련의 protolytic mechanism형의 반응으로 methanethiol과 5올 생성하는 일련의 반응이 일어날 것으로 예상된다.



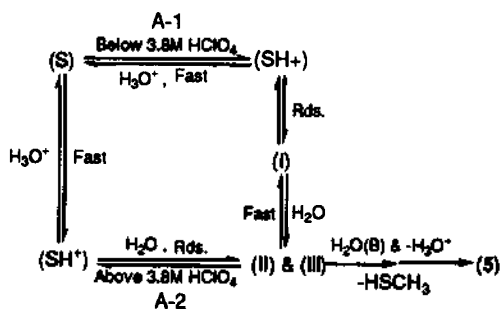
한편, 3.8-5.0 M 사이의 진한 산 용액에서는 양의 반응상수( $\rho > 0$ )와 양( $3.3 > \omega$  및  $0.58 > \phi$ )의  $\omega$ 와  $\phi$ 값 으로부터 A-2형<sup>15</sup> 반응이 일어날 것으로 판단된다. A-2형 반응의 첫단계는 물 분자가 양성자 전달체로 작용하여 양성자화가 빠르게 일어나 ( $SH^+$ )를 생성하는 단계이다. 따라서 2단계 반응은 carbonyl기에 대한 양성자화 반응으로 이탈된 친핵체인 물 분자가 ( $SH^+$ )에 첨가하여 전이상태를 생성하는 단계 즉, (II)가 생성되기 전단계가 반응속도 결정단계가 될 것이다. 왜냐하면, carbonyl기에 대한 양성자화 반응으로 생성된 hydroxyl기에 대하여 물 분자가 일반염기로 작용하는 탈양성자화 반응과  $\beta$ 탄소의 carbocation에 대한 물 분자의 친핵성 반응이 경쟁반응 관계에 있을 뿐만 아니라,<sup>4(c)</sup> 반응속도가  $aH_2O$ 에 의존적( $\omega > 0$ )이기 때문이다. 따라서 이어지는 반응은 (II)가 생성된 다음에 A-1형 반응의 경로와 같이 (III)을 경유

하여 생성물(5)에 이르는 일련의 과정으로 진행될 것이다.



생성물 5는 enol과 keto(dicarbonyl 화합물)<sup>18</sup>형의 토오토머를 생각할 수 있으나 enolisation<sup>19</sup>으로 비교적 안정한 cis-enol형의 화합물이 가수분해 생성물로 확인된 바 있다.

이상과 같이 1.5~5.0 M의 과염소산 용액속에서 일어나는 1~4 유도체들의 산-촉매 가수분해 반응은 3.8 M의 산 농도를 기준으로 1.5~3.8 M의 비교적 묽은 산 농도에서는 주로 중간체(I)을 거치는 일련의 A-1형 반응이 그리고 3.8 M 이상의 진한 산 농도에서는 (II)의 생성단계가 속도 결정단계가 되는 A-2형<sup>14</sup>의 반응 메카니즘(Scheme 1)으로 진행될 것이다. 그러나 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ )와 용매의 유전상수 변화에 따른 속도상수 변화 등을 검토함으로써 본 반응의 메카니즘 규명을 위한 구체적인 연구<sup>20</sup>가 더 이루어져야 하겠다.



Scheme 1.

본 연구의 일부는 1996년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

### 인용문헌

- (a) McClelland, R. A.; Ahmad, M.; Mandrapilas, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 970. (b) *ibid.* **1978**, *100*, 7027. (c) Chiangm, Y.; Kresge, A. J.; Lahti, M. O.; Week, D. P. *ibid.* **1983**, *105*, 6852.
- (a) Penn, D.; Satchell, D. P. N. *J. Chem. Soc., Per-*

- kin. Trans II* **1984**, 933. (b) Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S. *ibid.* **1987**, 513.
- Streitwiser, A.; Taft, R. W. eds.; *Progs. Phys. Org. Chem.*; Interscience Pub.: 1967; Vol. 4, p 1~41.
- (a) Okuyama, T.; Kawao, S.; Fueno, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3220. (b) *ibid.* **1980**, *102*, 6590. (c) *ibid.* **1983**, *105*, 4390.
- (a) Okuyama, T. *ibid.* **1984**, *106*, 7134. (b) Okuyama, T.; Kawao, S.; Fueno, T.; Fukiwara, W. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 85.
- Price, C. C.; Oae, S. *Sulfure Bonding*; Ronald Press: New York, 1962.
- Gold, V.; Bethell, D. eds.; *Adv. Phys. Org. Chem.*; Academic Press: London, 1976; Vol. 13, p 83~155.
- Bunnett, J. F.; Olsen, F. P. *Can. J. Chem.* **1967**, *44*, 1899 & 1917.
- (a) Gomper, G.; Topell, W. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861. (b) Thuillier, A.; Vialle, J. *Bull. Soc. Chem. France* **1959**, 1398. (c) Larsson, F. C. V.; Lawesson, S. O. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5341 and other cross references.
- Bunnett, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4968, 4793 & 4978.
- Banthorpe, D. V.; Hugres, E. D.; Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2418.
- Isaacs, N. S. *Physical Organic Chemistry*; Longman. Scientific & Technical: New York, 1987; Ch. 9, p 337~339.
- Johnson, C. D. *Hammett Equation*; Cambridge University Press: Cambridge, 1973.
- Kresge, A. J.; Straub, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3957.
- Lowry, T. H.; Richardson, K. S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd ed.; Harper & Row. Pub.: New York, 1987; Ch. 3, p 276 & Ch. 8, p 697.
- Sung, N. D.; Kwon, K. S.; Chun, Y. G.; Kim, T. *R. J. Korea Chem. Soc.* **1984**, *28*, 418.
- Maskill, H. *The Physical Basis of Organic Chemistry*; Oxford Science Pub.: 1984; Ch. 8, p 327.
- Guthrie, J. P.; Cullimore, P. A. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 240.
- Patai, S. ed. *The Chemistry of the Carbonyl Group*; Interscience: New York, 1978; Vol. 2, Ch. 3, p 198.
- Laidis, K. J. *Reaction Kinetics*; McGraw-Hill Pub. Co.: New York, 1975; Ch. 6.