

카르보닐탄소원자의 친핵성 치환반응 (제12보). 아세토니트릴-물
및 아세톤-물 혼합용 매속에서 메틸클로로취메이트와 그
티오유도체들의 가용매분해반응에 관한 연구

羅相武 · 高慶信* · 李益春**

아주공과대학 화학공학과

*중앙대학교 문리과대학 화학과

**인하대학교 이과대학 화학과

(1979. 8. 4 접수)

Nucleophilic Substitutions at a Carbonyl Carbon Atom (XII).
Solvolytic of Methylchloroformate and Its Thioanalogues
in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{H}_2\text{O}$ Mixtures

Sangmoo La, Kyeong Shin Koh and Ikchoon Lee**

Department of Chemical Engineering, Ajou Institute of Technology,
Suwon 170, Korea

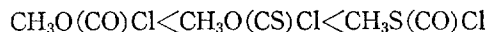
*Department of Chemistry, Chung-ang University, Seoul 151, Korea

**Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received Aug. 4, 1979)

요 약. 메틸클로로취메이트, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 와 메틸티오노클로로취메이트, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ 및 메틸
티올클로로취메이트, $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ 의 가용매분해 반응속도상수를 아세톤-물 및 아세토니트릴-물혼합용
매속에서 전기전도도법으로 측정했으며 활성화파라미터, ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 구하였다.

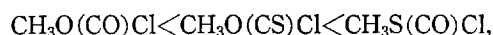
그 결과로 몰함량이 큰 영역에서는 속도순위가



이며, 한편 dipolar aprotic solvent가 큰 부분에서는 속도의 순위가 꺼꾸로 임을 알았다. $\log k$ 대
solvent parameter인 Y , $\frac{D-1}{2D+1}$ 와 $\log(\text{H}_2\text{O})$ 의 plots는 몰함량이 큰 부분에서 S_N1 성격이 증가함을
보여준다.

몰함량이 큰 영역에서 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 S_N2 로 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ 은 중간정도의 메카니즘으로 반응하나
 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 S_N1 메카니즘으로 반응함을 알았다.

ABSTRACT. Solvolysis rate constants for methylchloroformate, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$, methylthion-
chloroformate, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$, and methylthiolchloroformate, $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$, have been determined
conductometrically in acetone-water and acetonitrile-water mixtures, and activation parameters,
 ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger , have been derived. Results show that in water-rich regions the order of rate
increases as



while in dipolar aprotic solvent-rich region this order reverses. The plots of $\log k$ vs. solvent parameters, Y , $\frac{D-1}{2D+1}$ and $\log(H_2O)$ show that the order of rate increase in water-rich region is the results of increase in S_N1 character. It is concluded that $CH_3S(CO)Cl$ solvolyzes via S_N1 mechanism whereas $CH_3O(CO)Cl$ reacts via S_N2 and $CH_3O(CS)Cl$ via intermediate mechanism in water-rich region.

서론

가용매분해반응에서 흥미있는 점은 용매조성에 따른 반응성의 변화이다. Carboxylic acid chloride 계통의 solvolysis 연구는¹ 여러가지 극성의 용매에서 이루어져 있으나 극성이 큰 수용액에서는 반응속도가 너무 빨라 실험이 어려워

진다. 반면 chloroformate($R-X-C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Y \end{matrix}$, $X=Y=O$) 류는 주로 $R-X=C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Y^- \end{matrix}$ 형의 conjugation에 의한 초기상태 안정화 효과때문에 반응성이

Table 1. Rate constants and activation parameters for the hydrolysis of methylchloroformate and it's thioanalogs in acetone-water mixtures.

Compound	X_{H_2O}	Rate constants $\times 10^5$ (sec ⁻¹)			ΔH^\ddagger (kcal·mole ⁻¹)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
		25 °C	35 °C	45 °C		
CH ₃ O(CO)Cl	0.30	1.62	3.24	6.33	12.2	39.3
	0.58	4.36	9.09	17.4	12.4	36.7
	0.83	17.7	41.6	88.2	14.5	26.9
	0.85	28.4	67.4	130	15.1	23.8
	0.90	31.8	73.5	156	14.7	25.2
	0.94	41.3	102	206	15.9	20.6
	0.96	46.8	111	241	15.0	23.4
	0.99	55.1	157	313	15.7	20.5
CH ₃ O(CS)Cl	0.30	0.427	0.741	1.74	16.0	29.9
	0.58	1.74	3.76	11.0	16.7	24.0
	0.83	29.20	94.3	280	20.7	5.2
	0.85	72.1	234	695	20.7	3.2
	0.90	101	367	957	22.9	-4.7
	0.94	193	607	1780	20.3	2.7
	0.96	221	787	2240	21.2	-0.6
	0.99	339	1070	3470	21.3	-1.7
CH ₃ S(CO)Cl	0.30	0.107	0.237	0.596	15.5	33.5
	0.58	0.759	1.91	5.38	17.8	22.0
	0.83	23.7	73.5	188	18.9	11.6
	0.85	71.1	207	574	19.0	8.8
	0.90	116	336	951	19.2	5.4
	0.94	279	777	1870	18.1	9.4
	0.96	408	1090	2710	17.3	11.2
	0.99	697	2290	6310	21.6	-4.0

감소된다는 사실이 알려져 있다², 그러나 우리는 전보에서³ X나 Y가 O대신 S인 경우 둘다 O 일때보다 protic solvent에서는 반응성의 증가를 가져오며 S_N1 반응성의 증가는 $CH_3O(CO)Cl < CH_3O(CS)Cl < CH_3S(CO)Cl < CH_3S(CS)Cl$ 이며 X=Y=O 일때는 거의 S_N2 반응이 지배적이고 X=Y=S 일때는 거의 S_N1 반응이 지배적이며 몰함량의 증가로 solvent polarity가 증가하면, X=S, Y=O인 methylthiolchloroformate도 거의 S_N1 반응성을 나타냄을 밝힌 바 있다. 위의 S_N1 반응성순위는 MO 계산결과⁴와도 잘 일치하는 것

으로서 X=Y=S인 경우 cation, $R-\overset{+}{X}=\overset{+}{C}\cdots Y$ 의 안정화가 매우 커지며 따라서 S_N1 반응성의 증가를 가져오는 것으로 해석 되었다.

본 연구에서는 이들 methylchloroformate와 티오유도체의 가용액분해를 dipolar aprotic solvent인 CH_3CN 및 CH_3COCH_3 의 수용액속에서 연구하고 용매조성에 따르는 이들 화합물의 반응성 변화와 메카니즘을 논의하고자 한다.

실 험

시 약. $CH_3O(CO)Cl$, $CH_3O(CS)Cl$, $CH_3S(CO)Cl$, $CH_3S(CS)Cl$. 전보에 보고된 바와 같이 합성 및 정제 했으며³ 용매로 사용된 CH_3CN 및 CH_3COCH_3 의 정제는 잘알려진 방법에 따라 실시하였다⁵.

반응속도 측정. 전기전도도법에 의해 실시하였으며 사용된 기기 및 측정은 전보에서와 같다³. 반응은 유사일차로 진행시켰으며 속도상수 k 는 Guggenheim plots³로부터 구했다.

$$\ln(\lambda' - \lambda) + k \cdot t = \text{constant}$$

활성화파라미터의 계산. ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 는 다음식에 의해 계산하였다.

$$k = \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} = \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

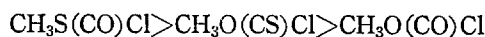
이 식에 의해 계산된 값들을 Table 1, 2에 종합하였다.

결과 및 검토

Table 1에 보면 acetone-water 혼합용매속에서

서의 속도상수, k 와 활성화파라미터, ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 값이 주어져 있다.

디티오 화합물, $CH_3S(CS)Cl$ 은 수용액에서는 속도가 너무 빨라 속도측정이 어려웠다. 이 Table에 수록된 세가지 화합물은 모두 몰함량의 증가와 더불어 k 값이 증가함을 볼 수 있다. 또 몰함량이 작은 부분 (즉, $X_{H_2O}=0.311$)에서는 k 의 순서가 $CH_3O(CO)Cl > CH_3O(CS)Cl > CH_3S(CO)Cl$ 이지만 몰함량이 커지면 (즉, $X_{H_2O}=0.985$) k 의 순위가 뒤바뀔을 알 수 있다.



이와 같은 현상은 protic solvent를 사용했던 전보의 ethanol-water 혼합용매에서도 볼 수 있었으며, 몰함량이 작은 용매조성에서는 S_N2 반응성이 지배적이고 몰함량이 큰 용매조성에서는 S_N1 반응성이 커지기 때문이라고 해석되었다.

Fig. 1에 $\log k$ 대 $\frac{D-1}{2D+1}$ 그림을 나타내었다.

두 극성 분자간의 반응 $A+B \rightarrow M^* \rightarrow \text{products}$ 에

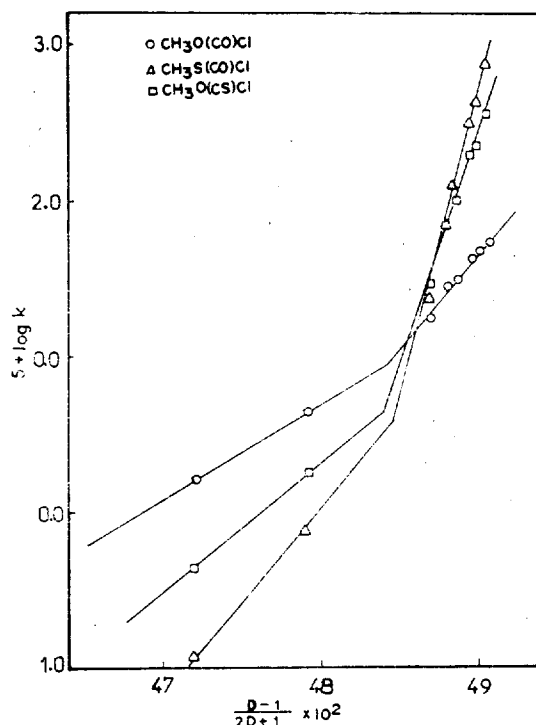


Fig. 1. $\log k$ vs. $\frac{D-1}{2D+1}$ plots for the hydrolysis of CH_3XCYCl in acetone-water at mixtures 25 °C.

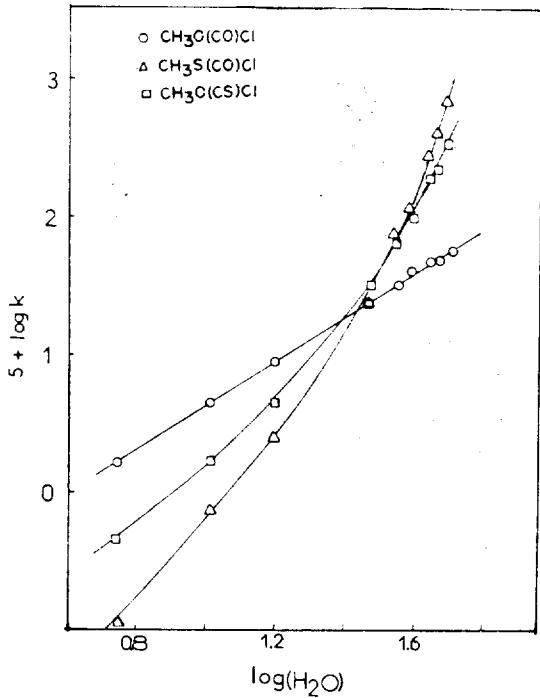


Fig. 2. $\log k$ vs. $\log (H_2O)$ plots for the hydrolysis of $CH_3XCXYCl$ in acetone-water mixtures at $25^\circ C$.

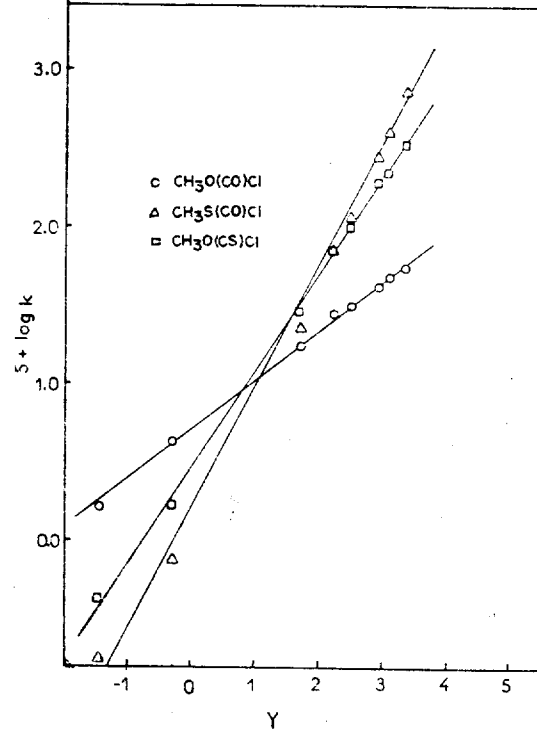


Fig. 3. Winstein plots for the hydrolysis of $CH_3XCXYCl$ in acetone-water mixtures at $25^\circ C$.

대하여 Kirkwood식⁶을 적용하면 식 (1)이 성립한다.

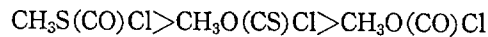
$$\ln k = \ln \left(\kappa \frac{T}{h} K_0^* \right) - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \left(\frac{\mu_A^2}{a_A^3} + \frac{\mu_B^2}{a_B^3} - \frac{\mu_M^2}{a_M^3} \right) + \frac{\phi A + \phi B - \phi M^*}{kT} \quad (1)$$

여기서 우변의 첫항은 천이상태 이론에서 나오는 양들이며 K_0^* 는 기체상의 값이어서 용매조성에는 무관하다. 따라서 첫항은 용매변화에 대해 상수이다.

또 a 및 μ 는 각각 분자의 지름과 dipole moment이고 ϕ 는 nonelectrostatic contribution을 나타내며, D 는 유전상수이다. nonelectrostatic term인 ϕ 가 매우 작을 때는 $\log k$ 에 $\frac{D-1}{2D+1}$ 간의 직선관계가 있어야 함을 보여준다⁷.

Fig. 1을 보면 D 값이 큰 영역에서는 직선성이 좋으나 D 값이 낮은 부분에서는 직선성에서 벗어나고 있다. 이것은 극성이 작은 용매계에서는

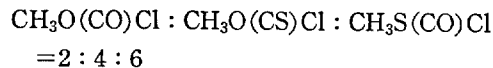
윗식에서 nonelectrostatic 항 ϕ 가 중요해짐을 뜻하는 것으로서 흔히 관측되는 사실이다⁸. 직선 부분의 기울기로 보아 양(+)의 크기는,



순이며 용매극성에 따르는 극성 transition state의 안정화가 바로 그런 순서로 되어 있음을 알 수 있다.

즉 기울기의 순위는 S_M1 성격의 순위로 볼 수 있으며 우리들의 MO 계산 결과와도 일치한다.

Fig. 2를 보면 $\log k$ 대 $\log(H_2O)$ 의 plot⁹를 볼 수 있다. $CH_3O(CO)Cl$ 을 제외하고는 직선성이 전용대영역에서 유지되지 못하며 몰함량 이른 영역에서는 그 기울기 n 값이 대략 다음과 같다.



위 값의 크기로 보아⁹ $CH_3S(CO)Cl$ 은 거의 S_M1 메카니즘으로 반응하며 $CH_3O(CO)Cl$ 은 S_M2 메

카니즘으로 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ 은 중간정도의 메카니즘으로 반응함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 1에서의 기울기로부터 얻은 결론과도 일치한다. 다음에 $\log k$ 에 대한 ionizing power Y 의 plot¹⁰를 보면 Fig. 3과 같다. 세 화합물 모두 직선성은 꽤 좋은 편이며 기울기 m 값은 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl} : \text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl} : \text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl} = 0.78 : 0.62 : 0.31$ 이다.

이것은 첫째 화합물 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 거의 S_N1 반응이고 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 거의 S_N2 반응이며 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ 은 중간정도의 메카니즘이라는 앞서의 결론과 일치한다. 전체용매범위에서 거의 좋은 직선이며 용매조성에 따른 메카니즘의 변화는 없는 것으로 보인다.

다음에 Table 2를 보면 acetonitrile-water에서의 속도상수와 활성화파라미터 값이 요약되어 있다.

여기서도 물함량의 증가와 더불어 모든 화합물의 k 는 증가하며, 물함량이 작은 영역에서는 k 의 순위가 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl} > \text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl} > \text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ 이나 물함량이 큰 영역에서는 순위가 꺼꾸로 뒤바뀐다.

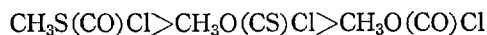


Fig. 4에는 $\log k$ 에 $\frac{D-1}{2D+1}$ 의 plot를 나타내었다. Acetone-water에서와는 달리 전용매 영역에서 직선성이 좋다. 이것은 CH_3CN 의 D 값 (36.0, 25°C)이 CH_3COCH_3 의 D 값 (20.7, 25°C) 보다 크기 때문에 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ 용매계의 D 값이 전영역에서 비교적 크기 때문이다.

직선의 기울기는 모두 큰 편이며 그 순위는 앞서 CH_3COCH_3 에서와 같이

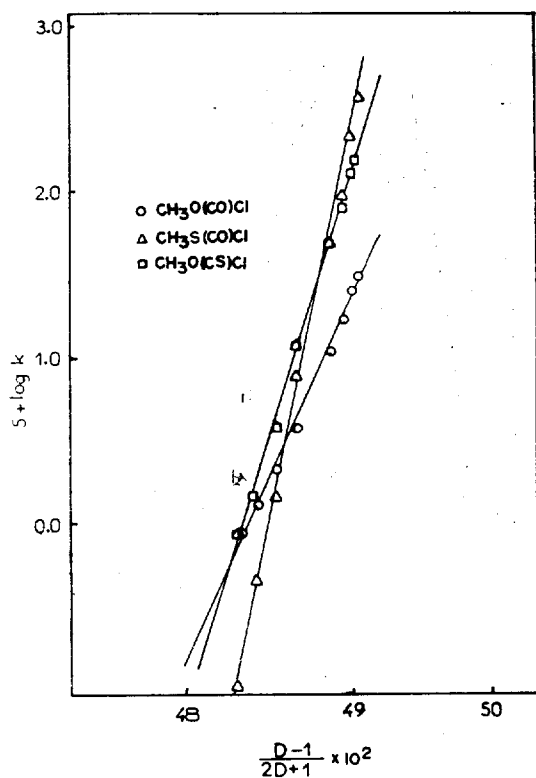
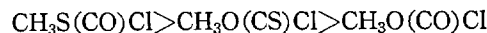


Fig. 4. $\log k$ vs. $\frac{D-1}{2D+1}$ plots for the hydrolysis of CH_3XCYCl in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ mixtures at 25°C.

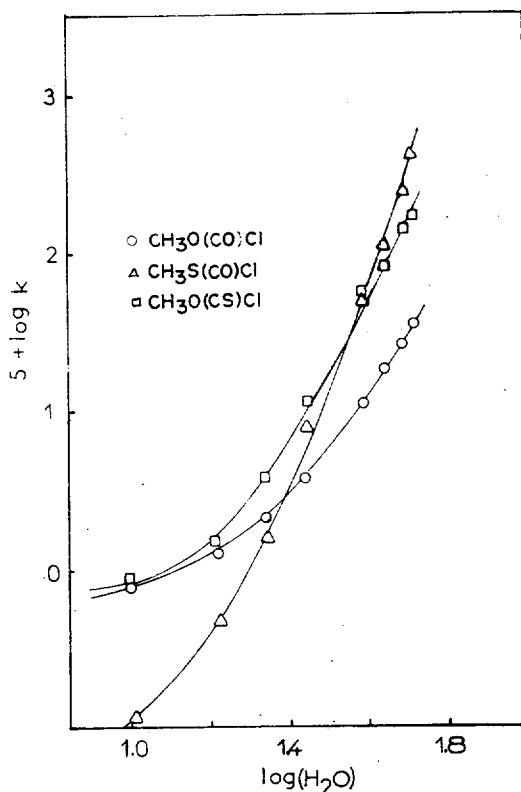


Fig. 5. $\log k$ vs. $\log(\text{H}_2\text{O})$ for the hydrolysis of CH_3XCYCl in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ mixtures at 20°C.

Table 2. Rate constants and activation parameters for the hydrolysis of methylchloroformate and its thioanalogues in acetonitrile-water mixtures.

Compound	X_{H_2O}	Rate constants $\times 10^5$ (sec^{-1})			ΔH^\ddagger ($kcal \cdot mole^{-1}$)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
		20 °C	30 °C	40 °C		
CH ₃ O(CO)Cl	0.40	0.828	1.95	4.64	14.5	32.1
	0.50	1.30	3.11	6.94	14.5	31.2
	0.60	2.17	5.26	12.2	15.1	27.8
	0.70	3.80	9.55	21.4	15.1	26.9
	0.85	10.6	27.1	61.8	15.4	23.8
	0.90	17.1	42.6	99.9	15.5	22.8
	0.95	26.0	64.7	165	15.2	22.8
	0.98	31.9	76.5	204	15.3	22.1
CH ₃ O(CS)Cl	0.40	0.866	1.50	6.77	18.2	19.4
	0.50	1.48	4.30	12.3	18.3	18.3
	0.60	3.76	11.0	30.0	18.4	16.7
	0.70	11.8	26.9	95.1	18.5	13.8
	0.85	49.0	125	399	18.5	10.5
	0.90	80.6	240	697	18.7	8.9
	0.95	134	361	1120	18.8	7.6
	0.98	162	443	1430	19.3	5.5
CH ₃ S(CO)Cl	0.40	0.105	0.316	0.95	18.9	21.4
	0.50	0.46	1.35	3.47	17.2	24.0
	0.60	1.53	5.36	13.8	17.3	21.2
	0.70	7.80	21.4	56.0	17.6	17.4
	0.85	53.0	145	391	18.1	11.7
	0.90	96.0	348	945	18.3	9.6
	0.95	217	631	1730	18.3	8.1
	0.98	326	871	2320	19.1	4.8

이다. 기울기로 보아 천이상태의 극성은 꽤 큰 편이며 대체로 acetone-water에서 보다 S_N1 성격이 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5를 보면 $\log k$ 대 $\log(H_2O)$ 의 curve를 볼 수 있다. 몰함량이 큰 부분의 직선의 기울기 n 은 $CH_3S(CO)Cl : CH_3O(CS)Cl : CH_3O(CO)Cl = 6.3 : 4.4 : 4.0$ 으로서 일률적으로 acetone-water의 경우보다 크다. 이 n 값으로 봐서 $CH_3S(CO)Cl$ 은 거의 완전한 S_N1 반응이고 나머지 두 화합물도 S_N1 성격이 꽤 크다. 이것은 물론 CH_3CN 의 D 값이 크고 일반적으로 CH_3CN-H_2O 의 극성이 커짐으로 천이상태의 charge stabilization이 잘되기 때문이다.

ΔH^\ddagger 값은 두 용매계에서 모두 $CH_3O(CO)Cl$ 의

것은 나머지 두 화합물의 값들보다 작으며 ΔS^\ddagger 값은 $CH_3O(CO)Cl$ 의 경우 큰 음의 값이고 나머지 두 화합물의 값들은 작은 음 또는 작은양의 값을 나타낸다. 특히 몰함량이 큰 영역에서 그런 경향을 보이며 $CH_3O(CO)Cl$ 이 S_N2 성격이 강한 반면 다른 두 화합물은 특히 몰함량이 큰 영역에서 S_N1 성격이 크다는 앞서의 논리와 부합된다.

결론적으로 말해서 dipolar aprotic solvent-water 용매계에서도 몰함량이 큰 영역에서는 S_N1 반응성이 증가하여 $CH_3S(CO)Cl$ 의 경우는 거의 완전한 S_N1 이고, $CH_3O(CO)Cl$ 은 S_N1 반응성이 증가하기는 하나 S_N2 반응성이 지배적이다.

물함량이 큰 영역에서는 용매의 극성이 매우 크므로 bulk property인 극성이 반응속도와 잘 관련지워 질 수 있고 천이상태의 charge stabilization이 잘 이루어져 S_N1 반응성을 증가시킴을 알 수 있었다. 특히 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ 의 경우 cation의 형성이 매우 용이하였고 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 cation 형성이 어려움을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. L. Bender, *Chem. Revs.*, **60**, 53 (1960).
2. D. M. McKinnon and A. Queen, *Can. J. Chem.*, **50**, 1401 (1972).
3. I. Lee, K. S. Koh and S. La, *J. Korean Chem. Soc.*, in press.
4. I. Lee *et al.*, *ibid.*, **16**, 334 (1972).
5. I. Lee *et al.*, *J. Korean Nucl. Soc.*, **8**, 77 (1976).
6. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).
7. (a) J. K. Laidler and H. Eyring, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **39**, 303 (1940)., (b) E. S. Amis and J. F. Hinton, "Solvent Effect on Chemical Phenomena", P. 264, Academic Press, N.Y., 1973.
8. R. P. Bell, *Trans Faraday Soc.*, **31**, 1557 (1935).
9. (a) A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965); (b) D. Geheb *et al.*, *Ber. Bunsenges, Physik, Chem.*, **76**, 160 (1972).
10. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
11. (a) D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953); (b) L. L. Schaleger and F. A. Long, "Advances in Phys. Org. Chem", Ed. V. Gold, Vol. 1., P. 1, Academic Press, 1963.