

카르보닐 탄소원자의 친핵성 치환반응(제 7 보).
물-에탄올 및 물-아세톤 혼합용매속에서
2-염화테노일의 가용매 분해반응

孫晉彦 · 尹庫基* · 李益春**
동아대학교 공과대학 공업화학과
**인하대학교 이과대학 화학과

(1976. 4. 22 접수)

Nucleophilic Substitution at a Carbonyl Carbon Atom(VII).
Kinetic Studies on the Solvolysis of 2-Thenoyl Chloride in
Binary Mixtures of Acetone-Water and Ethanol-Water

Jin-Eon Sohn, Sang-Kee Yoon* and Ikchoon Lee**

Department of Industrial Chemistry, Dong-A University, Busan, Korea

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

(Received April 22, 1976)

요 약. 여러가지 조성의 물-아세톤 및 물-에탄올 혼합용매 속에서 2-염화테노일의 가용매 분해반응속도를 20~40°C에서 측정하여 활성화 파라미터를 계산하고 Winstein 그림포의 기울기와 혼합용매조성에 따른 속도 상수의 변화를 검토하였다. 실험결과 혼합용매의 물함량이 증가할 수록 S_N1 반응성이 강하게 나타남을 보았다. 그러나 염화벤조일의 가용매 분해반응속도 보다는 느림을 알았다.

ABSTRACT. The rates of solvolysis for 2-thenoyl chloride have been measured in aqueous acetone and aqueous ethanol at various temperatures ranging from 20 to 40°C. The activation parameters and the Grundwald-Winstein's slope are determined by the analysis of solvolysis rates.

The results indicated that the reaction rates of solvolysis are considerably slower than those of the reaction for benzoyl chloride due to the electron donating effect of thiophene nucleus.

The results also showed that the reaction proceeds with the S_N1 mechanism in water-rich solvents whereas the S_N2 character increases with the decrease of water content, and overall reaction is subject to entropy control.

서 론

벤젠유도체의 포화탄소원자와 카르보닐탄소원

*Department of Chemistry, Dong-A University,
Busan, Korea

자에 대한 친핵성 치환반응이나 가용매분해 반응에 대해서는 수많은 연구가 알려져 있으나, 벤젠고리 보다 작은 헤테로고리 화합물인 티오펜이나 푸란유도체의 반응 특성에 대한 연구보고는 비교적 적은 편이다. Braude¹는 치환된 알릴

알코올의 산 촉매 자리옮김 반응에서 이 티오펜기와 푸란기는 전자주게 치환기라 하였으며 Marino²는 티오펜카르복시산이나 푸란카르복시산은 벤조산보다 센 산이며 그 이유는 헤테로원자인 황이나 산소의 전자받게 유발효과 때문이라고 하였다.

이 외에도 몇가지 문헌상에 나타난 결과를 간추려서 Arcoria³는 이것을 티오펜과 푸란핵의 이중성 전자특성(dual electronic nature)이라 하였으며 이러한 반응성을 검토하기 위하여 벤젠속에서 치환아닐린과 2-, 및 3-염화티노일 그리고 2-, 와 3-염화푸로일의 아닐린과의 반응을 연구하고 그 결과를 염화벤조일과 비교하여 2-푸로일 > 벤조일 > 3-티노일 > 3-푸로일 > 2-티노일의 순으로 반응성이 감소한다고 보고하고 있다.⁴⁵

그러나 가용매분해 반응에 의한 티오펜유도체의 반응특성 연구는 아직 보고된 바 없다.

그러므로 본 실험은 2-염화티노일을 20, 25, 30, 35 및 40°C에서 10, 20, 30, 40 및 50% (v/v) 물-아세톤 혼합용매와 물-에탄올 혼합용매속에서 각각 가용매 분해시켜 전기전도법에 의하여 그 반응속도를 측정하고 속도상수 및 활성화과라 미터를 계산하여 가용매 분해반응의 메커니즘을 검토하고자 한다.

실 험

시약과 기기. 2-염화티노일은 일본 TOKYOKASEI 계 특급시약으로서 그대로 무수아세톤에 녹혀 $2.855 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 농도의 용액을 만들어 원액으로 사용하였다. 무수아세톤은 일본 SHIMAKYU'S PURE CHEMICALS 계 특급시약을 또한 무수에탄올은 E. MERCK 계 특급시약을 그대로 사용하였으며 물은 재증류된 증류수를 다시 이온교환수지를 통한 것을 사용하였다. 전기전도도는 digital conduct meter (TOA Electronics Ltd., Tokyo, Model CM-2A) 로서 측정하였다. 이때 사용한 전극은 전극상수 $0.990 \times 1 \text{ cm}^{-1}$ 인 것이었다.

반응속도상수의 결정. 아세톤이나 에탄올 중의 물 함량은 용질보다 매우 과량이므로 반응중 물의 농도 변화는 무시할 수 있으므로 반응은 유사

일차 반응이고 그 속도식은 다음과 같이 표시된다.

$$\ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{\lambda_a - \lambda_0}{\lambda_a - \lambda_t} = kt \quad (1)$$

식 (1)에서 λ_0 는 $t=0$ 일때, λ_t 는 t 시간 경과후 또한 λ_a 는 무한시간후의 각 전도도를 나타내는 것이다. 그러나 이론적인 위의 식 (1)로서 재현성 있는 정확한 측정이 곤란하므로 Guggenheim 식⁶

$$kt + \ln(\lambda' - \lambda) = \text{constant} \quad (2)$$

에 의하여 구하였다. 식 (2)에서 λ 는 t 시간에, λ' 는 $t+\Delta$ 시간에 있어서의 전도도이고 Δ 는 constant increment로서 반감기의 2~3배에 해당하는 시간 간격을 나타내는 값이다.

또한 반응속도와 혼합용매 조성에 따라 반응속도 측정이 가능한 범위에서 용질원액을 희석하여 $1.137 \sim 6.964 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 농도범위를 택하였다. Table 1은 실험의 한 보기를 표시한 것으로 즉, 30(v/v) % 물-아세톤 혼합용매에서 $1.420 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 농도의 2-염화티노일 용액의 가용매 분해 반응 속도를 25°C에서 측정된 값을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 1에 시간 t 에 대하여 $\log(\lambda' - \lambda)$ 값을 나타내었고 그 직선의 기울기에서 속도상수 k 를 구하였다. 이때 k 는 $3.349 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ($t_{1/2} = 35 \text{ min}$) 이었다.

결과 및 고찰

여러가지 온도와 조성의 혼합용매에서 측정된

Table 1. The rates of the solvolysis of 2-thenoyl chloride in 30% aqueous acetone at $25 \pm 0.03^\circ \text{C}$.

t (min)	λ_t ($\mu\text{S/cm}$)	$t+\Delta$ ($\Delta=120$)	$\lambda'_{t+\Delta}$ ($\mu\text{S/cm}$)	\log ($\lambda' - \lambda$)
20	61.10	140	128.9	1.8312
25	68.40	145	129.7	1.7875
30	74.95	150	130.3	1.7431
35	80.85	155	130.3	1.6985
40	85.85	160	131.3	1.6576
45	90.70	165	131.8	1.6138
50	95.10	170	132.2	1.5694

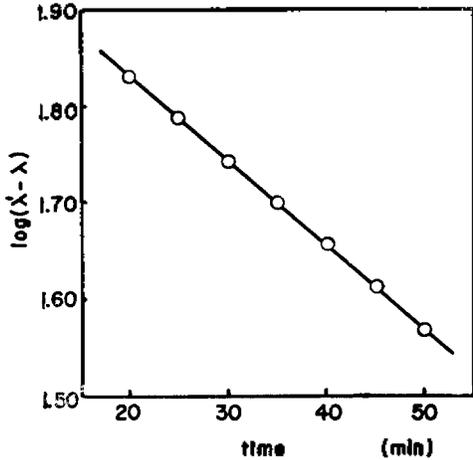


Fig. 1. Plot of $\log(\lambda' - \lambda)$ vs. time for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in 30% aqueous acetone at 25°C.

속도상수로부터 Fig. 2, 3의 Arrhenius plot를 통하여 활성화에너지를 구하고 또한 식 (3), (4)에 의하여 활성화엔탈피(ΔH^*) 및 엔트로피(ΔS^*)를 계산하여 그 결과를 k 값과 더불어 Table 2에 나타내었다.

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta S^* = R \ln(hk/KT) + \Delta H^*/T \quad (4)$$

Table 2에서 속도 상수 k 는 물-아세톤, 물-에탄올 혼합용매 어느 것이나 물의 함량이 증가함에 따라 증가하고 있으며 물-에탄올 혼합용매에서 더 큰 값을 나타내고 있음은 볼 수 있다. 이러한 현상은 기질과 물에 대한 cosolvent의 종류에 따라 비록 k 값의 차이는 있을지라도 친핵성인 가용매 분해반응에서 물의 함량이 증가함에 따라 속도상수가 커지는 사실은 Grundwald, Winstein 등의 보고를 위시하여 일반적으로 관측되는 현상이며 또 물-아세톤 보다 물-에탄올 용매에서 더 큰 k 값을 보인 사실도 용매의 극성을 나타내는 Grundwald-Winstein 식의 Y 값 차이로도 설명되는 현상이다⁷.

한편 2-염화테노일의 속도상수 k 값을 염화벤조일의 가용매 분해반응에 대한 Hudson⁸의 보고와 비교할 때 거의 같은 조건으로 측정된 k 값이 염화벤조일의 경우가 약간 크다. 또 Arcoria⁴ 등에 의하면 가용매 분해반응은 아니나, 벤젠중

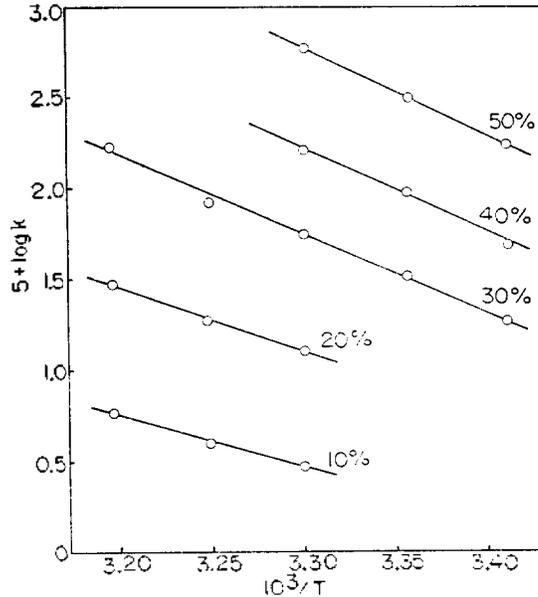


Fig. 2. Arrhenius plot for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous acetone.

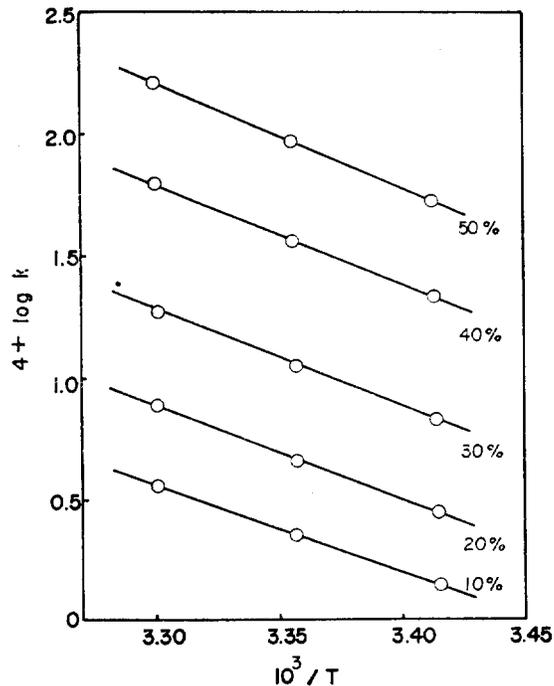


Fig. 3. Arrhenius plot for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous ethanol.

Table 2. Pseudo-first order rate constant k , activation parameter ΔH^\ddagger & ΔS^\ddagger for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous solvents*.

Solvent	Water content (v/v%)	Rate constant, $10^4 k$ (sec ⁻¹)					ΔH^\ddagger (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u)
		20	25	30 ($\pm 0.03^\circ\text{C}$)	35	40		
Acetone	10			0.312	0.390	0.586	11.3	41.9**
	20			1.30	1.81	2.92	14.6	28.2
	30	1.88	3.35	5.60	7.65	16.9	14.7	24.9
	40	5.28	9.60	16.1			19.2	8.1
	50	18.3	32.1	56.9			19.4	4.8
Ethanol	10	1.42	2.30	3.59			15.8	22.2***
	20	2.81	4.49	7.80			17.4	15.5
	30	6.78	11.3	19.2			17.8	12.3
	40	21.3	37.3	63.6			13.7	6.9
	50	52.8	93.0	162			19.2	3.4

*Accuracy: $k \pm 3\%$, $\Delta H^\ddagger \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger \pm 1$ e. u.; **calculated value at 303°K; ***at 295°K

에서 아닐린들과의 친핵성 반응에서 메카니즘은 같으나 반응성이 염화벤조일쪽이 크다고 보고하였고 이것은 2-염화페노일의 카르보닐탄소의 양하전이 티오펜고리의 전자주개 성질 때문에 대응하는 염화벤조일의 카르보닐탄소의 양하전에 비하여 적은 때문이라 하였다.

또한 혼합용매에 있어서 활성화 파라미터의 변화량은 ΔH^\ddagger , $-\Delta S^\ddagger$ 모두 물-아세톤의 경우가 물-에탄올의 경우보다 차이가 크게 나타나며 두 용매 모두 물 함량이 클수록 ΔH^\ddagger 값은 증가하며 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 순차적으로 감소하고 있다. 이러한 경향은 물함량이 증가할수록 S_N1 형의 반응성이 증가하는 것이며 물함량이 적은 용액에서는 S_N2 형 반응의 특징으로 알려진 ρ^{\ddagger} 와 같이 ΔH^\ddagger 값은 비교적 작은 편이고 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 크게 나타나고 있다.

이 실험치를 Grunwald-Winstein 그림표로 나타내면 Fig. 4, 5와 같으며 두 그림 모두다 양의 기울기를 나타내는 곡선이나 물 함량이 큰 부분에서는 비교적 직선에 가깝다. 이때 물 함량이 큰 부분에서는 m 값이 1에 가까우며 S_N1 성격이 강하고 물 함량이 적은 곳에서는 m 값이 0.5에 가까워 S_N1 성격이 작아지고 S_N2 성격이 증가하며 가용매 분해 메카니즘이 변화함을 알 수 있다. 후자의 경우 완전한 직선이 아니므로 정확

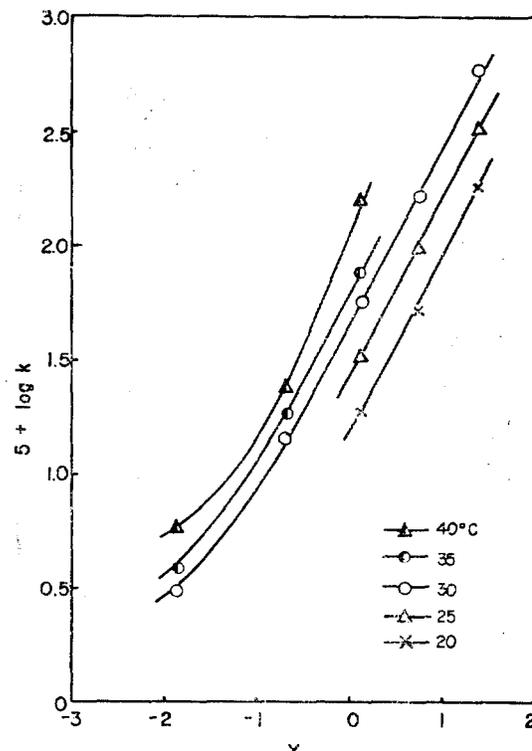


Fig. 4. Grunwald-Winstein plot for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous acetone.

한 m 값을 구하기는 어렵다.

한편 기울기의 양에 비하여 물의 양이 너무 크

기 때문에 반응과정에서 그 농도 변화는 무시하고 항상 일정하다고 볼 수 있기 때문에 가용매 분해반응은 유사일차반응이며 측정된 속도상수들 k 라하면 그 속도식은 식(5)와 같다.

$$-\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = k[\text{RCOCl}] \quad (5)$$

(단 $R = \text{C}_4\text{H}_9\text{S}-$; 2-테닐기)

그러나 전이상태에서 물의 기여도는 무시할 수 없는 것으로 생각한다면 속도식은 다음 식(6)과 같이 표시 하여야 할 것이다.

$$-\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = k' [\text{RCOCl}][\text{H}_2\text{O}]^n \quad (6)$$

식(6)에서 k' 는 $(n+1)$ 차 반응속도 상수를 표시 함은 물론이고 식(5)와 (6)에서 다음 식(7)을 얻게된다.

$$k[\text{RCOCl}] = k' [\text{RCOCl}][\text{H}_2\text{O}]^n$$

$$\text{즉, } k = k' [\text{H}_2\text{O}]^n \quad (7)$$

식(7)에서 n 는 물 분자의 반응차수를, 즉, 분자를 표시하며,

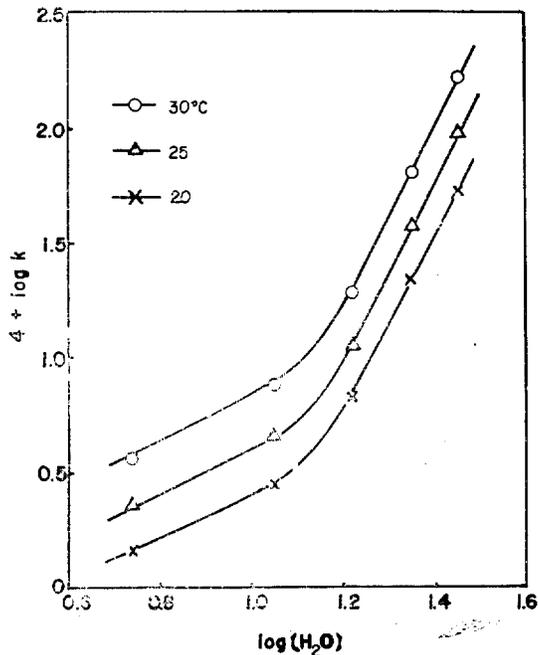


Fig. 5. Grunwald-Winstein plot for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous ethanol.

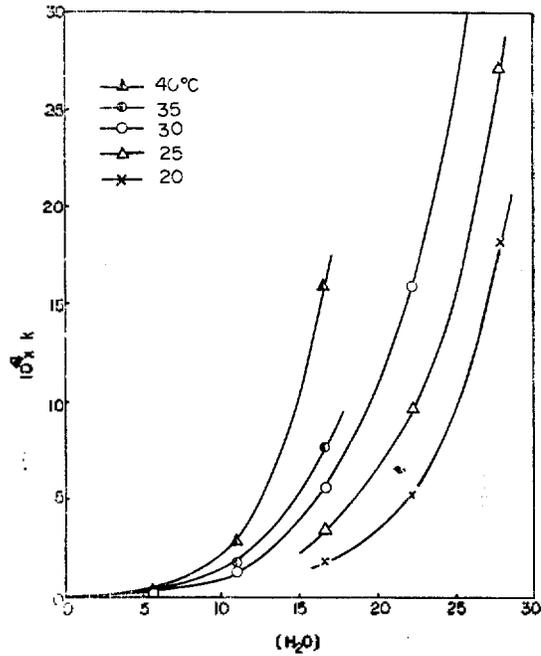


Fig. 6. Plot of $\log k_{\text{obs}}$ vs. $\log(\text{H}_2\text{O})$ for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous acetone.

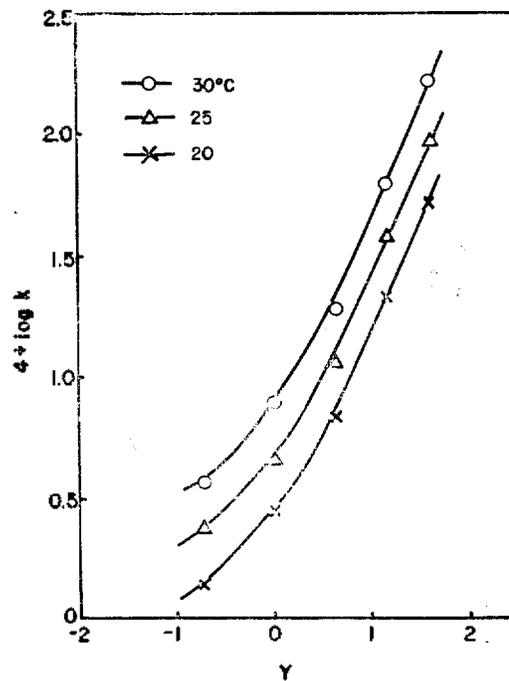


Fig. 7. Plot of $\log k_{\text{obs}}$ vs. $\log(\text{H}_2\text{O})$ for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous ethanol.

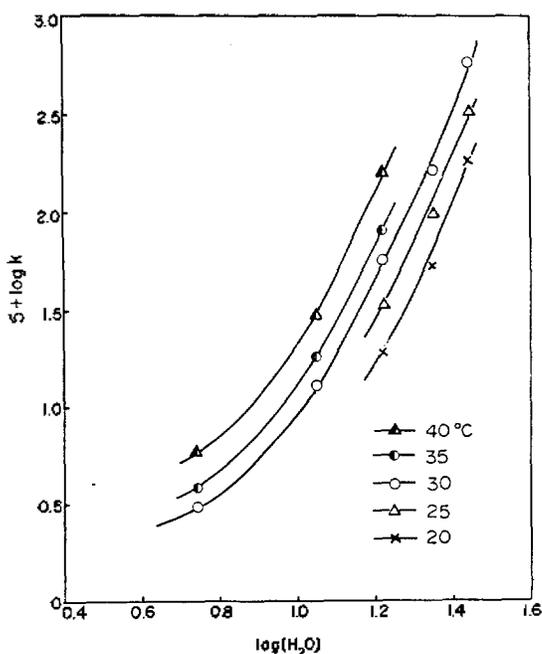


Fig. 8. Plot of k vs. $[H_2O]$ for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous acetone.

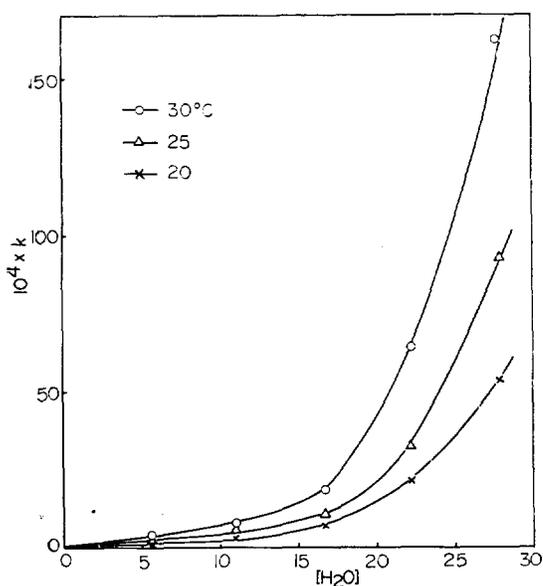


Fig. 9. Plot of k vs. $[H_2O]$ for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous ethanol.

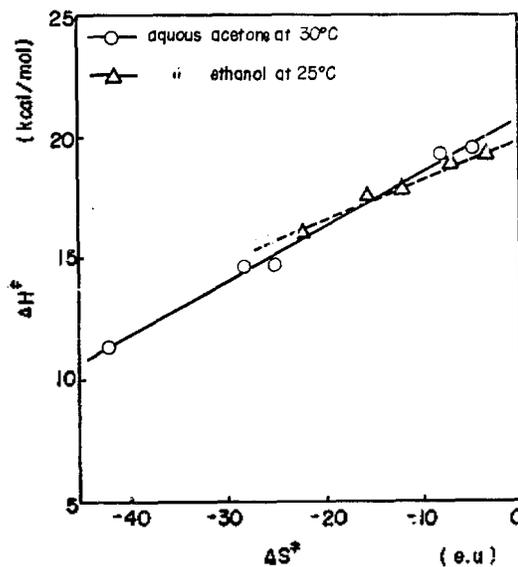


Fig. 10. Plot of ΔH^\ddagger vs. ΔS^\ddagger for the solvolysis of 2-thenoyl chloride in aqueous solvents.

$$\log k = \log k' + n \log [H_2O]$$

또는

$$\log k = n \log [H_2O] + \text{constant} \quad (8)$$

이다. 식 (8)에 의거하여 전이상태에서 활성화 착물형성에 관여하는 물 분자수를 알아보기 위하여 $\log k$ 에 대한 $\log [H_2O]$ 를 Fig. 6, 7과 같이 나타내면 모두 곡선으로서 약 30% 물-혼합용매에서 굽어지는 두 직선으로 나타남으로 물 분자의 참여수가 현저하게 바뀔을 의미하며 메카니즘의 변화가 가능함을 의미한다. Kivinen¹⁰의 보고에 따르면 식 (8)에서 n 가 1~2 이면 S_N2 , 6~7 이면 S_N1 메카니즘이라 하였다. 혼합용매의 물함량이 적은 부분에서는 $n \approx 1$ 이므로 S_N2 인 성격이 강하고 물 함량이 큰 부분에서는 $n > 7$ 이므로 S_N1 형으로 바꾸어짐을 뜻한다. 또한 물 함량이 적은 혼합용매인 경우, 이미 알려진¹¹ 식 (9)에

$$k_{obs} = k_1 + k_2 [H_2O] \quad (9)$$

따라 물 농도 $[H_2O]$ 에 대한 k_{obs} 의 관계를 Fig.

8, 9에 나타난 바, 곡선의 외연장점은 모두 원점에 모임으로 k_1 는 0이 되며, S_N1 형 반응성은 거의 없다고 할 수 있다.

이러한 곡선은 일반적으로 2차곡선 식 (10)으로 나타낼 수 있고

$$k_{obs} = k_1 + k_2[H_2O] + k_3[H_2O]^2 \quad (10)$$

이때 물은 친핵체로 작용할 뿐만 아니라 전이상태를 안정화 시켜주는 일반 열기로도 작용한다는 제안을 잘 뒷받침하고 있다.

활성화파라미터인 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 와의 관계를 나타내면 Fig. 10과 같은 직선이며 이 직선의 기울기인 등속온도(isokinetic temperature) β 는 물-아세톤 혼합용매에서 219°K, 물-에탄올인 경우 180°K로서 모두 $\beta < T_{exp}$ 인 관계이므로¹² 두 반응은 모두 엔트로피 조절반응이다.

Table 2에서 보면 ΔH^\ddagger 는 일반적으로 물 함량이 작은 곳에서는 물함량이 많은 곳에서 보다 작다. 또 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 반대로 물함량이 작은 부분에서 크다. 이러한 사실은 물함량이 작은 것에서는 S_N2 성격이 강하고 물함량이 큰 부분에서는 S_N1 성격이 강하다는⁹ 앞에서의 논의와 잘 부합된다. 또 활성화 엔탈피의 변화폭에 비하여 활성화 엔트로피의 변화폭이 크며, 반응속도가 증가하는 쪽으로 $-\Delta S^\ddagger$ 도 감소하고 있어 전체 반응속도가 엔트로피에 의하여 조절되고 있음을 알수있다.

결 론

2-염화테노일의 가용매분해 반응은 염화벤조

일 보다 느리며 그 이유는 티오펜의 헤테로원자인 황의 전자주기에 의한 카르보닐탄소의 안정성 때문이다.

물-아세톤, 물-에탄올 혼합용매에서 가용매 분해반응의 메카니즘은 물함량의 증가에 따라 S_N2 에서 점차로 S_N1 반응성격이 강하게 나타나며 약 30% (v/v) 물-혼합용매에서 메카니즘이 변화한다. 또한 이반응의 등속온도는 실제의 반응 온도 보다 낮으므로 엔트로피 조절반응이다.

REFERENCES

1. E. A. Braude & J. S. Fawcett, *J. Chem. Soc.*, 4158 (1952).
2. G. Marino, *Advan. Heterocycl. Chem.*, **13**, 242 (1971).
3. A. Arcoria, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **39**, 3025 (1974).
4. *ibid.*, **38**, 32 (1973).
5. *ibid.*, **38**, 3774 (1973).
6. E. A. Guggenheim, *Phil., Mag.*, **2**, 538 (1926).
7. E. Grundwald & S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948); **73**, 2700 (1951); **78**, 2770 (1956); **79**, 1597, 1602, 1608, 4146 (1957).
8. B. L. Archer & R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259 (1950).
9. D. A. Brown & R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
10. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
11. I. Lee & W. K. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 163 (1973).
12. I. Lee, *ibid.*, **7**, 211 (1963).