

황의 친핵성 치환반응(제 9 보). 물-아세톤 혼합용매 속에서 1-염화 및 2-염화나프탈렌 술포닐의 가용매 분해반응

嚴泰燮·李益春*·李德石**

동아대학교 문리과대학 화학과

*인하대학교 이과대학 화학과

**부산대학교 문리과대학 화학과

(1977. 2. 9 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (IX). Solvolytic of Naphthalene Sulfonyl Chlorides in Acetone Water Mixtures

Tae Seop Uhm, Ik Choon Lee* and Euk Suk Lee**

Department of Chemistry, Dong A University, Busan, Korea.

*Department of Chemistry, In Ha University, In Cheon, Korea

**Department of Chemistry, Busan National University, Busan, Korea

(Received Feb. 9, 1977)

요 약. 1-염화 및 2-염화나프탈렌술포닐의 가용매 분해반응을 아세톤-물혼합용매속에서 전기 전도도법으로 실시하여 여러가지 용매 파라미터 및 활성화파라미터와 관련지워 용매효과와 반응 메카니즘을 논의하였다.

반응은 S_N2 메카니즘으로 진행되나 몰함량이 크면 bond-breaking이 약간 증가한다. 또한 바닥상태 안정화효과와 천이상태에서의 peri-hydrogen 효과 때문에 2-나프탈렌 화합물의 반응속도가 1-나프탈렌 화합물의 반응속도보다 빨랐으며 이 효과는 에탄올-물 혼합용매속에서와 비슷하였다.

ABSTRACT. The solvolysis of 1-naphthalene- and 2-naphthalenesulfonyl chlorides in acetone-water mixtures have been studied by means of conductometry. The solvent effect and mechanism have been discussed in terms of variation in solvent composition and activation parameters.

The reaction was predominantly S_N2 type, but bond breaking increased with the increase of water content. The rate constant for 1-naphthyl compound was smaller than that of 2-naphthyl compound due to the ground state stabilization effect and peri-hydrogen effect, and the latter effect was similar to that in ethanol-water mixtures.

서 론

반응중심이 황원자인 방향족 할로젠화술포닐의 반응성에 대한 연구중 벤젠고리가 들인 나프탈렌계 할로젠화술포닐에 관한 것은 거의 보고된 것이 없었다.

우리는 에탄올-물 혼합용매 속에서 염화나프

탈렌술포닐의 가용매 분해반응을 실시한 결과 S_N2 성격이 지배적임을 알 수 있었다¹. 한편 설포닌 동분자케도합수이론(PMO)에 따르면 1-염화나프탈렌의 친핵성 치환반응 속도가 염화메틸나프탈렌에서 보다 빨라야 하며 이것은 실험적으로도 확인된 바 있다². 그러나 2-염화나프탈렌술포닐의 반응속도는 1-염화나프탈렌술포닐

보다 빨랐다는 사실로 미루어 보아 1-나프탈렌 화합물이 천이상태에서 peri-hydrogen 효과를 가지기 때문이라는 결론을 내린바 있다.

본 연구에서는 aprotic 용매인 아세톤과 물 혼합용매의 조성변화(물 함량 10~80 v/v%)에 따르는 1-염화 및 2-염화나프탈렌술포닐의 가용매 분해반응속도를 20~50°C에서 전기 전도도 방법으로 측정하여 속도상수 및 활성화 파라미터를 결정하였다. 또 반응속도에 미치는 용매효과를 여러가지 면에서 고찰하고 전보의 결과와 아울러 염화벤젠술포닐³의 결과를 함께 비교 검토하고자 한다.

실 험

시약과 기기. 아세톤은 Hayashi Co, G. R. 를 그대로 사용하였고 그 외의 시약과 기기는 전보와 동일하다.

반응속도상수의 결정. 에탄올-물에서 보다 반

응속도가 느리게 진행되므로 측정이 용이한 범위로 온도(20~50°C) 및 물함량의 혼합조성(10~80 v/v%)을 넓혔고 유사일차 반응속도상수(pseudo-first order rate constant)를 Guggenheim 법⁴으로 오차범위 ± 3% 이내로 결정하였다.

결과 및 고찰

물-아세톤 혼합용매조성의 물함량 및 온도변화에 따른 가용매 분해반응에 대한 속도상수와 Arrhenius 그림의 기울기로부터 최소자승법으로 구한 활성화 에너지 값에서 계산된 활성화 파라미터의 값들은 Table 1에 일괄 표시하였다.

Table 1에서 보여 주고 있는 바와 같이 반응기질인 두 염화나프탈렌술포닐(NSC)의 반응속도 상수는 물 함량이 증가함에 따라 증가되고 있으며 같은 온도 및 물 함량조성에서 비교하면 2-나프탈렌 화합물이 1-나프탈렌 화합물보다 전반적으로 k_{obs} 값이 크게 나타나고 있다. 즉 반응

Table 1. Pseudo-first order rate constants (k_{obs}) and activation parameters for solvolysis of 1-and 2-naphthalenesulfonyl chlorides in aqueous acetone.

ArSO ₂ Cl	water content (v%)	rate constants 10 ⁵ k_{obs} (sec ⁻¹)							* ΔH^\ddagger (kcal. mol ⁻¹)	*- ΔS^\ddagger (e. u)
		20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C		
1-Naphthyl	10	—	—	—	—	—	1.37	—	—	—
	20	—	—	—	—	2.50	3.85	4.97	13.1	35.8
	30	—	—	—	—	6.64	9.20	13.3	14.1	32.7
	40	—	—	—	—	14.4	20.8	30.2	14.7	29.1
	50	—	—	—	—	30.2	44.6	65.7	15.1	26.6
	60	—	—	26.6	38.3	61.0	—	—	15.7	23.3
	70	—	—	58.8	83.8	138	—	—	16.3	19.8
	80	—	—	128	210	309	—	—	17.1	15.5
	90	—	—	239	382	—	—	—	**17.7	**10.2
2-Naphthyl	10	—	—	—	—	2.31	3.01	3.92	10.8	45.3
	20	—	—	—	—	7.20	9.63	13.2	11.8	39.9
	30	—	—	—	—	17.2	23.8	31.7	12.5	36.1
	40	—	—	—	—	33.8	46.5	64.6	12.8	33.7
	50	—	—	—	—	65.2	90.2	125	13.4	30.3
	60	—	—	58.9	81.0	120	—	—	**13.1	**30.0
	70	—	73.4	110	—	—	—	—	**13.4	**28.0
	80	64.2	121	169	—	—	—	—	**15.1	**21.5

* Calculated values at 40°C, **30°C, error: $k_{obs} = \pm 2.8\%$, $\Delta H^\ddagger = \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = \pm 1.5$ e. u.

속도는 2-NSC가 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 이것은 에탄올-물 혼합액에 대하여 이미 보고된 바와 같은 결과로서 천이상태에서의 1-나프탈렌 화합물이 인접수소원자의 입체장애를 받는 소위 peri-hydrogen 효과가 나타나는 사실로 설명될 수 있다.

Jenkins 등³ 및 Kim 등⁵이 관측한 염화벤젠술포닐(BSC)의 아세톤-물 혼합용매 중 가용매 분해반응 속도상수도 역시 염화나프탈렌술포닐과 같이 물 함량 증가에 따라 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 또한 물의 농도 증가에 따라 어느 NSC에서나 규칙성있게 ΔH^* 값은 약간씩의 증가를 보이고 $-\Delta S^*$ 값은 점차적으로 감소하는 추세를 나타내며 일반적으로 그 값의 크기도 전형적인 S_N2 반응의 크기 값을 보여 주고 있다. 이와 같은 결과는 물 함량 증가에 따라 용매의 ionizing power가 증가하고 동시에 bond-stretching이 진전되고 전하분리가 천이상태에서 비교적 크게 일어났다면 물 함량이 많을수록 solvation이 증가되므로 천이상태를 안정화시키므로서 반응속도는 빨라지는 것이 당연한 것으로 보아 진다.

Table 2는 같은 두 나프탈렌 화합물에 대한

물-에탄올(k_E)¹ 및 물-아세톤(k_A) 혼합용매 중의 분해반응 속도상수를 비교한 것으로 역시 전보의 에탄올 수용액중에서도 물 함량 증가에 따라 k_{obs} 값이 증가하고 있으며 두 혼합용매중에서의 k_{obs} 값을 비교하면 어느 조성에서든지 에탄올 혼합액에서의 값(k_E)이 아세톤 혼합액에서의 값(k_A)보다 큼을 알 수 있다. 이것은 같은 혼합조성에서 유전상수가 큰 용매, 즉 에탄올($D=24.3$)-물 쪽이 유전상수가 작은 아세톤($D=20.7$)-물 쪽보다 더 ion-solvating power가 크므로 더 잘 용매화를 일으켜 천이상태를 안정화시키므로서 k_E 값이 커지는 것으로 해석된다.

또한 두 혼합용매중 속도상수의 비(k_E/k_A)는 대략 16~2.3의 크기 정도로 물 함량증가에 따라 그 비 값은 감소하는 추세를 보이고 있는데 이것은 천이상태에서 전하분리가 생기므로 몰함량이 증가해서 결국 어느 혼합용매쪽에서나 혼합조성의 유전상수값이 비슷해지므로 그 비값은 1.0(순수한 물쪽)에 접근해 감을 알 수 있다.

두 혼합용매조성중에서의 염화벤젠술포닐(BSC)의 가용매 분해속도상수를 비교하기 위하여 Table 3에 세 반응기질의 k_{obs} 값을 비교 수록 하였다.

Table 2. Comparison of solvolysis rate constants (k_{obs}) of 1-and 2-naphthalenesulfonyl chlorides in aqueous ethanol and in aqueous acetone at 45°C.

Substrates	Water content (V%)	Rate const. $10^6 k$ (sec ⁻¹)		Ratio of rate const. k_E/k_A
		* k_E aq. EtOH	k_A aq. acetone	
1-Naphthyl	0	8.53	—	—
	10	21.9	1.37	16.0
	20	32.6	3.85	8.5
	30	49.3	9.20	5.4
	40	68.2	20.8	3.3
	50	101	44.6	2.3
2-Naphthyl	0	16.7	—	—
	10	47.9	3.01	15.9
	20	74.0	9.63	7.7
	30	108	23.8	4.5
	40	145	46.5	3.1
	50	212	90.2	2.4

*ref. (1) error %: $k_E \pm 3.0\%$, $k_A \pm 2.8\%$.

Table 3. Comparison of solvolysis rate constants for benzenesulfonyl chloride and naphthalenesulfonyl chlorides in binary mixtures.

Solvent	Water content (v%)	Rate const. $10^5k(\text{sec}^{-1})$		
		*C ₆ H ₅ SO ₂ Cl	1-Naphthyl	2-Naphthyl
Acetone-H ₂ O (40°C)	10	1.72	—	2.31
	20	7.62	2.50	7.20
	30	19.7	6.64	17.2
	40	50.5	14.4	33.8
	50	83.8	30.2	65.2
	60	162	61.0	120
	70	—	138	—
EtOH-H ₂ O (25°C)	10	—	**23.6	3.70
	20	11.8	43.6	5.28
	30	17.2	62.2	7.87
	40	26.1	95.6	10.5
	50	39.6	131	15.0
	60	—	210	—

* ref. (3), ** 40°C.

아세톤-물쪽에서는 물 함량 10%에서 속도상수의 크기순서가 $\phi\text{SO}_2\text{Cl} > 2\text{-NSC} > 1\text{-NSC}$ 이고, 에탄올-물쪽에서는 물 함량이 50% 이상에서 역시 그와 같은 순이 된다. 이러한 사실은 염화아릴메틸류에서는 $1\text{-NMC} > 2\text{-NMC} > \phi\text{CH}_2\text{Cl}$ 의 순서로² (peri-hydrogen 효과가 있다면 $2\text{-NMC} > 1\text{-NMC} > \phi\text{CH}_2\text{Cl}$ 의 순) 나타나는데 ArSO_2Cl 에서는 반대 순이므로 ArCH_2Cl 에서와는 속도결정 요인이 다르다고 생각된다. 다시 말하면 ArCH_2Cl 에서는 천이상태에서의 카르보늄양이온 안정화가 중요했으나 ArSO_2Cl 에서는 반대로 오히려 바닥상태에서의 전하 비편재화로 인한 안정화가 중요해지는 것으로 보인다. SO_2Cl 기는 강력한 전자 끄는기로써 바닥상태에서 ArSO_2Cl 형의 전하분리가 일어난다면 이런 효과는 바닥상태를 안정화 시키며 그 안정화의 순위는 $1\text{-NSC} > 2\text{-NSC} > \text{phenyl}$ 의 순이 될 것이다. 이것은 1-NSC기가 공주제이션에 의하여 전자들 더 잘 내놓기 때문이다. 이것을 Streitwieser는 σ^+ 상수⁶로 정하였고 σ^+ 상수 값은 $1\text{-NSC} = -0.35$, $2\text{-NSC} = -0.20$, $\text{phenyl} = 0.00$ 이다.

이와 같은 바닥상태 안정화 효과는 부분적인 전하분리효과이므로 물 함량이 클수록 크리라

예상되며 본 실험에서처럼 일정한 물 함량 이상에서만 나타나는 이유를 이해할 수 있다.

또 어느 혼합조성에서나 $k_{2-N} > k_{1-N}$ 인 관제를 보인 것은 Table 4에서 그 속도 상수의 비 (k_{2-N}/k_{1-N})의 값으로 알 수 있다. 반응속도가 peri-hydrogen 효과만에 기인된다면 ArSO_2Cl 의 k 값은 항상 작아야 할 것이나 앞에서 지적했듯이 물 함량이 커지면 ArSO_2Cl 의 k 값은 가장 커진다.

이것은 한 마디로 바닥상태효과라 할 수 있겠고 또 어떤 용매조성에서나 k_{2-N}/k_{1-N} 값이 1.0보다 크다는 사실은 peri-hydrogen 효과가 작용하고 있음을 시사해 준다.

다음에 몇가지 용매파라미터에 의해 용매효과를 고찰해 보기로 한다. Grunwald-Winstein 식 ($\log k/k_0 = mY$)에 따라 $\log k_{obs}$ 대 Y 의 관계를 그림으로 그리면 Fig. 1과 같다.

아세톤-물 혼합조성에 대한 2-NSC는 거의 직선관계가 만족되나 1-NSC의 기울기는 물 함량 변화에 따라 약간 concave한 곡선경향을 보임으로 정확하게 위 관계식을 만족하지는 않는다. 그러나 대체적으로 기울기 m 값은 $1\text{-NSC} > 2\text{-NSC}$ 인 경향을 나타내는데 이것은 천이상태에서 1-NSC의 bond-breaking이 2-NSC보다 약간 더

Table 4. Ratio of the rate constants ($k_{2\text{-NSC}}/k_{1\text{-NSC}}$) for solvolysis of 2-naphthyl(2-NSC) and 1-naphthyl(1-NSC) compounds in binary mixtures.

Water content (v%)	Acetone-H ₂ O					*EtOH-H ₂ O		
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	25°C	35°C	45°C
10	—	—	—	—	—	2.8	2.6	2.2
20	—	—	2.8	2.5	2.7	2.8	2.5	2.3
30	—	—	2.6	2.6	2.4	2.6	2.4	2.2
40	—	—	2.4	2.2	2.1	2.5	2.2	2.1
50	—	—	2.2	2.0	1.9	2.4	2.3	2.1
60	2.2	2.1	2.0	—	—	—	—	—
70	1.9	2.0	—	—	—	—	—	—

* Ref. (1)

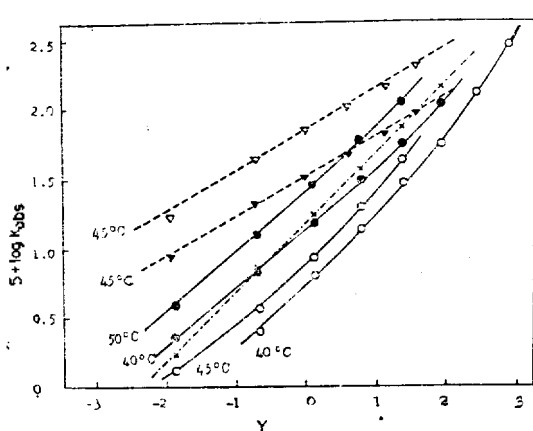


Fig. 1. Grunwald-Winstein plot for solvolysis of sulfonyl chlorides in aq. acetone and in aq. ethanol.

▽: 2-NSC (aq. EtOH), ▼: 1-NSC (aq. EtOH), ●: 2-NSC (aq. Acet.), ○: 1-NSC (aq. Acet.), ×: ρ -SO₂Cl (aq. Acet.).

진행된 상태임을 엿보여 주는 것이다. 대체로 기울기 m 값의 크기에 의한 반응 메커니즘의 판단기준에 의하면⁷ 본 연구의 실험치는 두 나프탈렌 화합물이 모두 $m=0.35\sim 0.45$ 이므로 S_N2 형 반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 또한 같은 용매조성의 염화벤젠술포닐의 기울기도 두 나프탈렌 화합물과 거의 같은 경향의 좋은 직선성을 보이며 이 반응 역시 S_N2 형으로 진행됨을 Jenkins³도 결론지었다. 그러나 Winstein 그림표의 기울기 값이 아세톤-물 용매에서 보다 에탄

올-물쪽이 더 작은 기울기 값의 좋은 직선성을 보이고 있는데 이것은 원래 용매의 Y 값이 용매의 이온화력을 나타내므로 주로 bond-breaking의 정도와 관계되는 값이지만 에탄올은 protic 용매로 반응초기상태에서 이미 수소결합을 하고 있어 바닥상태 안정화로 천이상태로 변화됨에 따르는 용매의 구조적 재정비의 변화가 그리 크지 않을 것이 예상되며, 반면 아세톤은 aprotic 용매이므로 물 함량 증가로 천이상태로 변화에 따르는 용매의 구조적 재정비 변화가 크리라 예상되기 때문에 bond-breaking이 약간 더 크게 일어나는 것으로 생각되며 이것은 Table 5의 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 의 비교에서도 반영되고 있다. 즉 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 아세톤에서 더 크다.

천이상태에서 n 개 물분자가 관여한다는 가정 아래 물의 농도에 관한 가용매 분해반응의 속도식은

$$k_{obs} = k'[\text{H}_2\text{O}]^n \quad (1)$$

로 나타낼 수 있으므로 대수를 취하면

$$\log k_{obs} = n \log [\text{H}_2\text{O}] + \log k' \quad (2)$$

이다. $\log[\text{H}_2\text{O}]$ 대 $\log k_{obs}$ 로 도시하면 Fig. 2와 같다. n 값에 의한 메커니즘 판단 가능기준⁸에 의하면 본 연구에서 얻은 n 값은 1.9~2.6의 값이므로 모두 S_N2 형 성격의 반응이라 판정할 수 있다. 그러나 물의 농도가 크면 기울기가 증가하는 추세를 보이며 앞서의 논의와 마찬가지로 bond-breaking이 약간 더 진행된 상태에서 천이

Table 5. Comparison of the activation parameters for solvolysis of 1- and 2-naphthalenesulfonyl chlorides in binary mixtures.

ArSO ₂ Cl	Water content (v%)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)		$-\Delta S^\ddagger$ (e. u)		ΔG^\ddagger (kcal/mol)	
		*	**	*	**	*	**
		Aq. EtOH ΔH_E^\ddagger	Aq. acet. ΔH_A^\ddagger	Aq. EtOH $-\Delta S_E^\ddagger$	Aq. acet. $-\Delta S_A^\ddagger$	Aq. EtOH ΔG_E^\ddagger	Aq. acet. ΔG_A^\ddagger
1-Naphthyl	0	15.9	—	25.5	—	23.5	—
	10	16.2	—	23.5	—	23.2	—
	20	16.5	13.1	22.8	35.8	23.3	24.3
	30	16.6	14.1	21.6	32.7	23.0	24.4
	40	16.9	14.7	19.9	29.1	22.8	23.8
	50	17.2	15.1	18.4	26.6	22.7	23.4
	60	—	15.7	—	23.3	—	23.0
	70	—	16.3	—	19.8	—	22.5
2-Naphthyl	0	13.1	—	33.1	—	23.0	—
	10	13.8	10.8	30.4	45.3	22.9	25.0
	20	14.0	11.8	29.1	39.9	22.7	24.3
	30	14.2	12.5	27.8	36.1	22.5	23.8
	40	14.6	12.8	25.8	33.7	22.3	23.3
	50	14.8	13.4	24.4	30.3	22.1	22.9

* calculated values at 25°C, ** 40°C, $\Delta H^\ddagger = \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = \pm 1.5$ e. u.

식으로 표시될 수 있다.

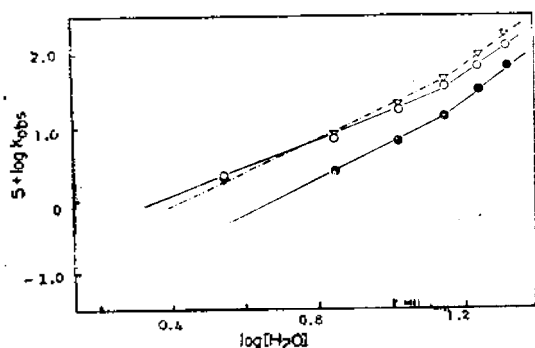


Fig. 2. Plot of $\log k_{obs}$ vs. $\log [H_2O]$ for solvolysis of 1- and 2-naphthalenesulfonyl chlorides and benzene-sulfonyl chloride in aq. acetone at 40°C
 ∇ : ϕ -SO₂Cl, \circ : 2-NSC, \bullet : 1-NSC.

상태를 이루는 것으로 보인다. 염화벤젠술포닐의 경우도 역시 n 가 2.3의 값으로 NSC와 같은 S_N2형 반응메카니즘으로 진행됨을 또한 알 수 있다.

혼합용매의 조성변화에 따르는 유전상수와 반응속도상수와의 관계는 다음의 Kirkwood⁹ 관계

$$\ln k_D = \ln k_\infty' - \frac{\mu^2(D-1)}{a^3(2D+1)} \quad (3)$$

여기서 k_∞' 는 유전상수 $D \approx \infty$ 일 때의 k 값이며, 이것을 nonelectrostatic term 이라 하고 보통 무시할 만큼 작다¹⁰. 또 μ 는 쌍극자모멘트이고 a 는 극성분자의 반지름을 포함하는 상수이다.

$\log k_D = \log (k_{obs}/[H_2O]^n)$ 이므로 $n \approx 2$ 로 본다면 $\log (k_{obs}/[H_2O]^2)$ 대 $(D-1/2D+1)$ 을 도시하면 직선관계를 나타내야 하며 1-NSC와 2-NSC의 가용매 분해에 대한 것은 Fig. 3과 같다. 여기서 n 값은 앞서 Fig. 2에서 얻은 기울기 값을 평균하여 $n \approx 2$ 로 잡은 것이다. 일반적으로 혼합용매의 조성변화에 따르는 유전상수와 반응속도상수 사이에는 식 (3)의 직선관계가 성립해야 할 것이다¹¹.

그러나 본 실험결과를 $n \approx 2$ 로 취해 도시한 Fig. 3에 의하면, 물 함량이 적은 부분에서는 직선관계가 대체로 성립되나 물 함량이 많은 쪽에

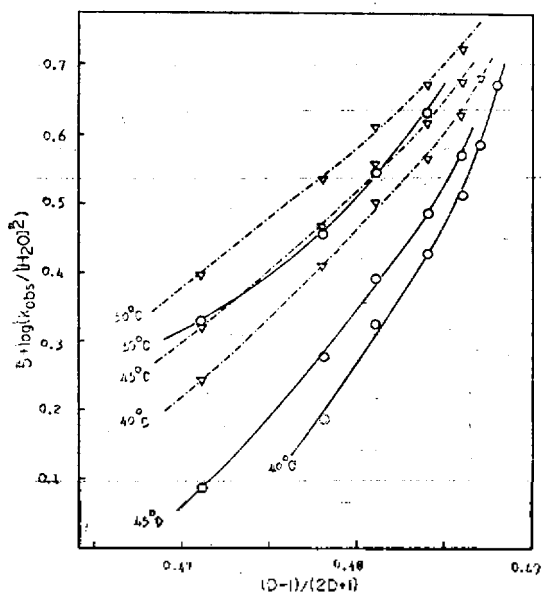


Fig. 3 Variation of reaction rate with the dielectric constant function $(D-1)/(2D+1)$.
 ∇ : 2-Naphthyl, \circ : 1-Naphthyl.

서는 직선관계에서 양(+)의 편차가 생긴다. 즉 물 함량이 적은 부분에서는 $n \approx 2$ 이나 물 함량이 많은 부분에서는 $n > 2$ 일 것이므로 양(+)의 편차가 일어난다고 할 수 있다.

이것은 열화벤조일 가용매 분해반응에서의 Gold 및 Hilton¹² 등의 결과나 Jenkins 및 Hambly³의 열화벤젠술폰닐 가용매 분해반응 결과와도 일치되는 현상이다.

끝으로 몇가지 활성화 파라미터를 계산하여 Table 5에 요약하였다. 여기서 두 종의 유전상수가 비슷한 protic 용매(에탄올)-물, aprotic 용매(아세톤)-물 혼합조성에 따른 활성화 파라미터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger 의 변화를 비교 검토해 볼 수 있다. 활성화 파라미터는 규칙성있게 물 함량의 증가에 따라 어느 경우나 ΔH^\ddagger 는 증가하고 ΔS^\ddagger 는 감소하며, 또한 ΔG^\ddagger 도 감소하고 있다.

대체로 물 함량증가에 따르는 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 의 변화율 $\delta\Delta H^\ddagger$ 나 $\delta\Delta S^\ddagger$ 는 아세톤-물 쪽이 더 크게 나타나고 또 $\Delta H_E^\ddagger > \Delta H_A^\ddagger$ 및 $|\Delta S_E^\ddagger| < |\Delta S_A^\ddagger|$ 로 나타나 있음은 앞서 Fig. 1에서 논의한 바와

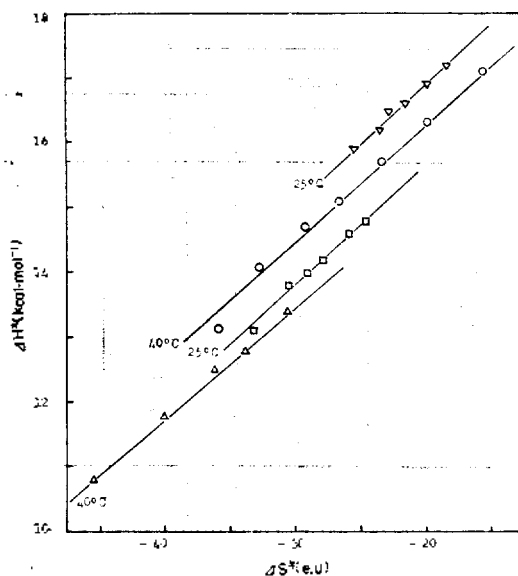


Fig. 4. Variation of ΔH^\ddagger with ΔS^\ddagger for solvolysis of 1- and 2-naphthyl compounds in binary mixtures.
 ∇ : 1-NSC (EtOH-H₂O), \circ : 1-NSC (acet.-H₂O),
 \square : 2-NSC (EtOH-H₂O), \triangle : 2-NSC (acet.-H₂O)

같이 바닥상태 안정화가 에탄올-물에서 크기 때문인 것으로 보인다.

Table 5에서 보면 일반적으로 물 함량의 증가와 더불어 ΔG^\ddagger 는 감소하며(따라서 반응속도는 빨라진다), ΔH^\ddagger 는 증가한다. 즉 ΔH^\ddagger 는 반대 방향으로 변한다. 그러나 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 물 함량의 증가와 더불어 감소함으로(반응속도를 빠르게 하는 방향으로 변한다). ΔG^\ddagger 의 변화는 $-\Delta S^\ddagger$ 의 변화로 결정된다. 즉 반응속도(ΔG^\ddagger)는 엔트로피 조절이다.

또한 Leffler의 관계식¹³

$$\delta\Delta H^\ddagger = \beta\delta\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

을 도시한 Fig. 4를 보면 등속관계가 잘 성립되는 좋은 직선성을 보이며 이 직선의 기울기인 등속온도(isokinetic temperature) β 는 1-NSC와 2-NSC가 아세톤-물에서 각각 199, 173°K의 값으로 모두 실험온도 $T_{exp} = 313^\circ\text{K}$ 보다 훨씬 작다. 즉 $\beta < T_{exp}$ 인 관계가 성립되었다. 따라서 이 반응은 엔트로피 조절반응이며 가용매 분해 반응에서는 일반적으로 용질-용매 상호 작용이 강할 것이므로 엔트로피 향이 크게 작용한다는 것

을 재확인할 수 있다.

References

1. T. S. Uhm, I. C. Lee and J. R. Kim, *J. Kore. Chem. Soc.*, **20**, 358 (1976).
2. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Org. Chemists", P. 370, John Willy & Sons, Inc., New York, 1961.
3. F. E. Jenkins and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **14**, 190 (1961).
4. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
5. W. K. Kim and I. C. Lee, *J. Kore. Chem. Soc.*, **17**, 163 (1973).
6. A. Streitwieser *et. al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5141 (1970).
7. D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
8. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
9. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).
10. E. S. Amis and J. F. Hinton, "Solvent Effects on Chemical Phenomena", Vol. 1, Chapt. 5, Academic Press, New York, 1973.
11. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism," 2nd. Ed., P. 141, John Willy & Sons, Inc., 1961.
12. V. Gold, J. Hilton and E. G. Jefferson, *J. Chem. Soc.*, 2756 (1954).
13. J. E. Leffler, E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Org. Reaction," P. 327, John Wiley & Sons, New York, 1963.