

카르보닐탄소원자의 친핵성 치환반응 (제11보). 메탄올, 에탄올
및 에탄올-물 혼합용매중에서 메틸클로로취메이트와
그 티오유도체들의 가용매분해반응에 관한 연구

羅相武 · 高慶信* · 李益春**

아주공과대학 화학공학과
*중앙대학교 문리과대학 화학과
**인하대학교 이과대학 화학과

(1979. 7. 14 접수)

Nucleophilic Substitution at a Carbonyl Carbon Atom (XI).
Solvolysis of Methylchloroformate and Its Thioanalogues
in Methanol, Ethanol and Ethanol-Water Mixtures

Sangmoo La, Kyeong Shin Koh* and Ikchoon Lee**

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

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

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

(Received July 14, 1979)

요 약. 메탄올, 에탄올 및 에탄올-물 혼합용매중에서 메틸클로로취메이트, 메틸티올클로로취메이트, 메틸티오노클로로취메이트 및 메틸디티오클로로취메이트의 가용매분해반응에 대한 속도상수를 전기전도도법으로 구하고 활성화 파라미터를 계산하였다.

결과로 메틸클로로취메이트는 항상 S_N2 메커니즘으로 반응하며, 가수분해 순위는



로 S_N1 반응성이 감소하고, 메탄올에서는 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CS})\text{Cl}$ 은 S_N1 으로, 기타는 S_N2 로 반응하고, 에탄올에서는 모두 S_N2 로 반응하나 아직도 메틸클로로디티오취메이트는 S_N1 반응성이 어느정도 작용함을 알았다.

또한 에탄올-물 혼합용매에서 불함량이 큰 부분에서는 티오치환체의 S_N1 반응성이 증가하며 메틸클로로디티오취메이트는 S_N1 으로 반응함을 알았다. 에탄올-물 혼합용매중에서 S_N1 반응성의 순위는 가수분해속도의 순위와 같았다.

ABSTRACT. Solvolysis rate constants for methylchloroformate, methylthionochloroformate, methylthiolchloroformate and methyldithiochloroformate have been determined conductometrically in methanol, ethanol and ethanol-water mixtures and activation parameters have been derived. Results show that methylchloroformate solvolyzes through S_N2 process while methyldithiochloroformate solvolyzes by S_N1 process in all the solvent systems.

The rate of hydrolysis decreased in the order,

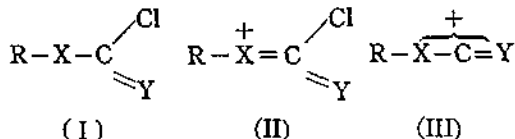


which corresponds to the order of decreasing S_N1 character.

In methanol, $\text{CH}_3\text{S}(\text{CS})\text{Cl}$ solvolyzed *via* the S_N1 mechanism while the others solvolyzed *via* the S_N2 process. In ethanol, however, S_N2 character was dominant for all the compounds, except methylthiochloroformate, for which S_N1 character was still strong enough to accelerate the rate of ethanolysis. In ethanol-water mixtures, $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ and $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ solvolyzed *via* S_N2 process in ethanol-rich region while the S_N1 character increased greatly in water-rich region for the solvolysis of these compounds. The order of S_N1 character for solvolysis in water-rich region was the same as the order of hydrolysis rate.

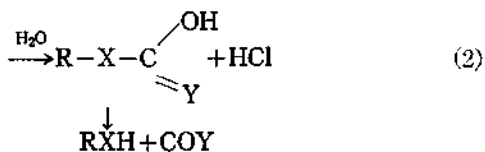
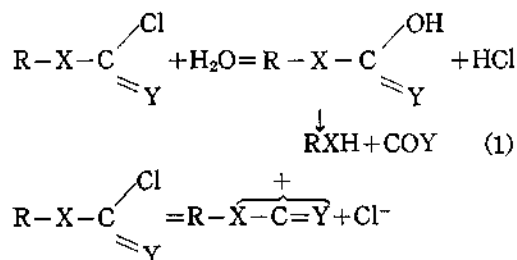
1. 서 론

메틸클로로황메이트 ((I), $X=Y=O$)와 티오 치환체 ((I), $X=S, Y=O$; $X=O, Y=S$ 또는 $X=Y=S$) 들은 다른 산염화물들보다 가수분해 반응속도가 훨씬 느리며 이것은 바닥상태전주계 이선효과 때문이라고 보고되고있다¹.

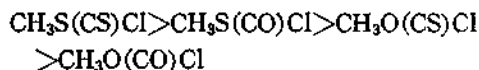


X원자의 비공유전자쌍이 π 결합 형성에서 참여도가 크면 바닥상태전주계이선의 효과가 증가하여 크게 안정화에 기여하여 반응성은 감소할 것이다. 이런 효과 때문에 클로로황메이트($X=Y=O$)는 그 티오유도체보다 반응성이 작을 것이다. 그뿐만 아니라 클로로황메이트는 물속에서 S_N2 메카니즘(1)으로 반응하고 기타의 티오유도체들은 S_N1 메카니즘(2)으로 반응할 것이라는 것이 보고되어 있다¹.

이런 결과들은 모두 가수분해반응의 결과만으로 내려진 결론이었다.



한편 분자궤도함수(MO) 이론 계산에 따르면² S_N1 반응성의 순위는 물속에서의 양이온(III)의 안정화 순위와 일치함을 알았다.



본 연구에서는 클로로황메이트와 그 티오유도체들의 친핵성 치환반응메카니즘 규명을 위한 연구의 일환으로 메틸클로로황메이트 ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$), 메틸티오노클로로황메이트 ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$), 메틸티오클로로황메이트 ($\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$) 및 메틸디티오클로로황메이트 ($\text{CH}_3\text{S}(\text{CS})\text{Cl}$)의 가수분해를 메탄올, 에탄올 및 에탄올-물 혼합용매에서 실시하였다.

2. 실험

시 약. 클로로황메이트 및 티오클로로황메이트의 합성. 클로로황메이트는 Aldrich Chemical 제 시약용을 무수황산나트륨으로 건조한 후 재증류(b. p $70\sim 72^\circ\text{C}$) 했고¹ 메틸티오노클로로황메이트는 티오포스젠과 메탄올로부터 합성했으며 메틸티오클로로황메이트는 포스젠과 메틸티올로부터, 메틸디티오클로로황메이트는 티오포스젠과 메틸티올로부터 합성하여 무수황산나트륨으로 건조한 후 재증류해서 사용했다.³⁻⁵

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ (b. p $70\sim 71^\circ\text{C}$, lit.¹ $70\sim 72^\circ\text{C}$)

Table 1. Rate data for the methanolysis of methylthiolchloroformate at 40°C.

Time(min)	λ_i (mho) $\times 10^4$	$t + \Delta t (\Delta t = 300)$	λ_d (mhos)	$\ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_i)$
0	0.116	300	2.169	0.7194
20	0.383	320	2.215	0.6055
40	0.618	340	2.226	0.4962
60	0.826	360	2.300	0.3880
80	1.020	380	2.336	0.2746
100	1.179	400	2.373	0.1773
120	1.331	420	2.400	0.0667

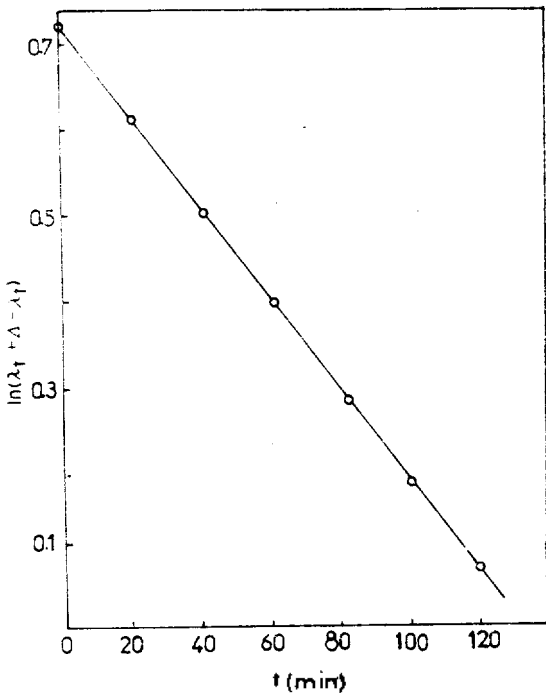


Fig. 1. Plot of $\ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_t)$ vs. time for the methanolysis of methylthiolchloroformate at 40°C.

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ (b. p104~106°C, lit.³ 105~107°C)

$\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ (b. p108~109°C, lit.⁴ 110°C)

$\text{CH}_3\text{S}(\text{CS})\text{Cl}$ (b. p157°C, lit.⁵ 156~159°C)

용매로 사용한 무수 에탄올은 E. Merck제 특급시약을 그대로 사용했고 물은 KMnO_4 존재하에서 3차례 증류하여 비전도도 값이 $1 \times 10^{-6} \text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 것을 사용했으며 무수메탄올은 Mg과 iodine을 분석용 시약 메탄올에 용해하여 90분 환류시킨후 분별증류 하였다.

반응속도 측정. 반응속도는 전기전도도법에 의

해 측정했다. 전도도는 Leeds and Northrup 4959 Electrolytic Conductivity Bridge를 사용해서 측정했다.

클로로취메이트의 농도를 대략 $1 \times 10^{-4} \text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ 로 했으며 반응진행중 용매의 농도는 거의 일정하다고 볼 수 있으므로 반응은 유사일차반응이며 Guggenheim Method⁶로 Table 1에는 40°C에서의 메틸티올클로로취메이트의 메탄올 중에서의 가용매분해반응의 속도상수를 구하기 위하여 측정한 전도도 data를 제시하였다.

Fig. 1은 메탄올 중에서 메틸티올클로로취메이트의 가용매분해 반응속도를 40°C에서 측정한 것으로 $\ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_t)$ 에 대해 시간을 도시하여 직선을 얻었으며 이 직선의 기울기로부터 속도상수 k 를 구했다.

생성물의 분석 : Kivinen⁷ 및 Queen et al.¹에 의하면 반응생성물은 어느경우에나 위식 (1) 및 (2)에 나타난것과 같이 RXH , COY 및 HCl 뿐이라는 것이 실험적으로 밝혀져 있으므로 본 연구에서는 생성물의 분석을 실시하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

Mckinnon과 Queen은 클로로취메이트와 그 티오유도체에 대해서 물과 아세트산 수용액에서 가수분해속도상수를 결정 보고하였는데 참고로 그 결과를 Table 2'에 수록하였다.

본 실험실에서 구한 메틸클로로취메이트와 그 티오유도체들의 hydrolysis, methanolysis 및 ethanolysis에 대한 반응속도 상수 k 값과 활성화 파라미터 값을 Table 3, Table 4 및 Table 5에 수록했다.

Table 2. Rate constants for the hydrolysis of chloroformate and thiochloroformate esters in water and aqueous acetone.¹

Compound	Solvent	Temp. (°C)	$k(s^{-1}) \times 10^4$
CH ₃ O(CO)Cl	water	4.62	0.6738
CH ₃ S(CO)Cl	water	4.62	4.733
CH ₃ O(CS)Cl	water	4.96	1.733
CH ₃ S(CS)Cl	70% aqueous acetone	4.94	1.264
CH ₃ O(CS)Cl	70% aqueous acetone	20.23	0.0992

Table 3. Rate constants and activation parameters for the hydrolysis of methylchloroformate and its thioanalogues.

Compound	Rate constant ($k \times 10^4 s^{-1}$)			ΔH^* (Kcal mole ⁻¹)	S^* (e. u.)
	15°C	25°C	35°C		
CH ₃ O(CO)Cl	2.14	5.48	15.8	17.0	-16.3
CH ₃ S(CO)Cl	21.2	82.0	126	22.5	7.4
CH ₃ O(CS)Cl	8.38	29.2	93.3	20.6	-0.8
CH ₃ S(CS)Cl*					

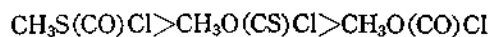
*low solubility in water

Table 4. Rate constants and activation parameters for the methanolysis of methylchloroformate and its thioanalogues.

Compound	Rate constants ($k \times 10^4 s^{-1}$)			ΔH^* (kcal · mole ⁻¹)	ΔS^* (e. u.)
	30°C	40°C	50°C		
CH ₃ O(CO)Cl	2.89	5.94	12.3	13.4	-30.3
CH ₃ S(CO)Cl	0.38	0.88	2.38	17.1	-22.2
CH ₃ O(CS)Cl	0.45	1.24	3.25	18.2	-18.3
CH ₃ S(CS)Cl	4.81	14.5	35.9	18.8	-11.3

Table 5. Rate constants and activation parameters for the ethanolysis of methylchloroformate and its thioanalogues.

Compound	Rate constants ($k \times 10^4 s^{-1}$)			ΔH^* (Kcal. mole ⁻¹)	ΔS^* (e. u.)
	15°C	25°C	35°C		
CH ₃ O(CO)Cl	0.202	0.455	1.062	14.0	-31.2
CH ₃ S(CO)Cl	0.022	0.057	0.142	16.0	-28.6
CH ₃ O(CS)Cl	0.031	0.077	0.183	15.0	-31.5
CH ₃ S(CS)Cl	0.092	0.243	0.601	16.0	-25.9

Table 3의 k 값으로 봐서 가수분해순서는

로서 이것은 McKinnon과 Queen의 결과와 일치하고 있다.

이것은 앞서 말한 바와 같이 메틸클로로회메이

트와 티오유도체들의 가수분해순위가 S_N1 반응성의 순위이고 물속에서는 양이온의 안정화 효과가 클 것이므로 양이온의 안정화가 반응성을 좌우하기 때문이라 생각한다. 이 순위로 보아 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 의 S_N1 반응성이 가장 작고 거의 S_N2 로 반응하며 Queen¹ 및 전보²의 결과로

Table 6. Rate constants and activation parameters for the hydrolysis of methylchloroformate and its thioanalogues in ethanol-water mixtures.

Compound	X_{H_2O}	Rate constants ($k \times 10^5$)			JH^\ddagger (kcal · mole ⁻¹)	ΔS^\ddagger (e. u.)
		15 °C	25 °C	35 °C		
CH ₃ O(CO)Cl	1	21.4	54.8	158	17.0	-16.3
	0.948	22.5	64.1	159	16.7	-17.3
	0.928	25.4	62.1	176	16.5	-18.0
	0.882	25.7	59.5	145	14.7	-24.1
	0.856	24.2	53.9	131	14.3	-25.6
	0.797	19.8	41.4	107	14.3	-26.7
	0.517	8.59	23.5	46.3	14.3	-27.2
	0.263	5.45	10.3	26.5	13.3	-32.1
	0	2.02	4.5	10.6	14.0	-31.2
CH ₃ S(CO)Cl	1	212	820	1260	22.5	-7.4
	0.948	114	360	912	19.0	-1.0
	0.928	60.3	323	695	20.9	-0.3
	0.882	33.3	172	464	17.5	-12.3
	0.856	32.1	116	311	19.4	-6.85
	0.797	11.6	53.7	230	25.7	12.9
	0.517	0.92	2.81	8.44	18.9	-15.7
	0.263	0.34	1.15	3.04	18.5	-19.1
	0	0.21	0.57	1.42	16.0	-28.6
CH ₃ O(CS)Cl	1.000	83.8	292	933	20.6	-0.8
	0.948	43.5	252	455	20.1	-3.9
	0.928	38.5	168	425	20.5	-2.6
	0.882	26.3	148	417	19.3	-4.7
	0.856	25.9	102	295	20.2	-4.3
	0.797	12.0	41.2	186	20.4	-5.3
	0.517	1.6	4.0	11.2	16.5	-23.0
	0.263	0.56	1.83	3.55	15.7	-28.0
	0	0.31	0.77	1.83	15.0	-31.5
CH ₃ S(CS)Cl	0.517	0.2(0°C)	39.9(10°C)	71.4(15°C)	19.7	-4.4
	0.263	1.32(0°C)	59.8(35°C)	96.9(40°C)	17.9	-15.1
	0	0.92	2.43	6.0	16.0	-25.9

미루어보아 CH₃S(CS)Cl의 S_N1 반응성이 클 것이 예상된다.

Table 4와 Table 5에서 보면 메탄올중에서는 CH₃S(CS)Cl > CH₃O(CO)Cl > CH₃O(CS)Cl > CH₃S(CO)Cl 순위이며 또 에탄올중에서는 CH₃O(CO)Cl > CH₃S(CS)Cl > CH₃O(CS)Cl > CH₃S(CO)Cl 순위임을 알 수 있다.

즉 ethanolysis는 모두 S_N2로 반응하지만 CH₃S(CS)Cl 에서는 아직도 S_N1 반응성이 비

교적 강하게 작용함을 볼 수 있다. 메탄올에서는 CH₃S(CS)Cl의 강한 S_N1 성격과 CH₃O(CO)Cl의 강한 S_N2 성격이 나타나며, 나머지 두 화합물에서는 두 메커니즘이 경쟁적으로 일어나고 있는 것으로 볼 수 있다.

여러가지 조성의 물-에탄올 혼합용매 중에서 메틸클로로форми트와 그 티오유도체들의 가용 매분해상수를 15, 25, 35°C 에서 측정된 값과 활성화과라미터를 Table 6에 수록했다.

Table 6에서 보면 속도상수 k 는 몰함량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 이와 같이 친핵성인 가용매분해반응에서 몰함량이 증가함에 따라 속도상수가 커지는 것은 Grunwald-Winstein⁸ 등의 보고를 위시하여 일반적으로 관측되는 현상이다. 그러나 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 몰함량이 증가함에 따라 k 값이 증가하지만 몰 함량이 $47.2 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ 인 곳에서는 최대치를 보인다. 이것은 물구조와 유관한 것으로 생각된다⁹. 또한 용매효과를 고찰하기 위해서 반응속도상수를 Grunwald-Winstein 식⁸에 적용해서 $\log k$ 대 ionizing power Y 의 그림표를 그리면 Fig. 2와 같다.

$$\log(k/k_{\text{obs}}) = mY \quad (3)$$

물의 농도에 관한 가용매분해 반응의 속도식은

$$k_{\text{obs}} = k(\text{H}_2\text{O})^n \quad (4)$$

로 나타낼 수 있으므로

$$\log k_{\text{obs}} = \log k + n \log(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

가 된다. 이 식에서 $\log k_{\text{obs}}$ 대 $\log(\text{H}_2\text{O})$ 를 도서

하면 Fig. 3와 같다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 을 제외하고는 모두 다양한 기울기를 갖는 곡선이나 몰함량이 큰 부분에서는 직선에 가깝다. 이 직선의 기울기에서 얻어진 m 과 n 값이 $m \geq 1$ 및 $n = 6 \sim 7$ 인 경우는 S_N1 형 반응성, $m < 1$ 및 $n < 2$ 인 경우는 S_N2 형 반응성이 강하다는 Winstein⁸과 Kivinen⁷의 판단기준에 의하면 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 의 n 값은 0.7이고 m 값이 0.23으로 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 은 몰함량과 관계없이 언제나 S_N2 메카니즘으로 반응하며 몰함량이 작은 부분에서 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CO})\text{Cl}$ 과 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CS})\text{Cl}$ 의 n 값은 0.1~0.11이고 m 값은 0.23~0.3으로 S_N2 메카니즘으로 반응하나 몰함량이 커질수록 반응성이 증가한다. 또 $\text{CH}_3\text{S}(\text{CS})\text{Cl}$ 은 거의 언제나 물, 메탄올 및 에탄올에서 S_N1 메카니즘으로 반응하며 따라서 메틸클로로황메이트와 그 티오유도체들의 S_N1 반응성의 순위는 다음과 같다.

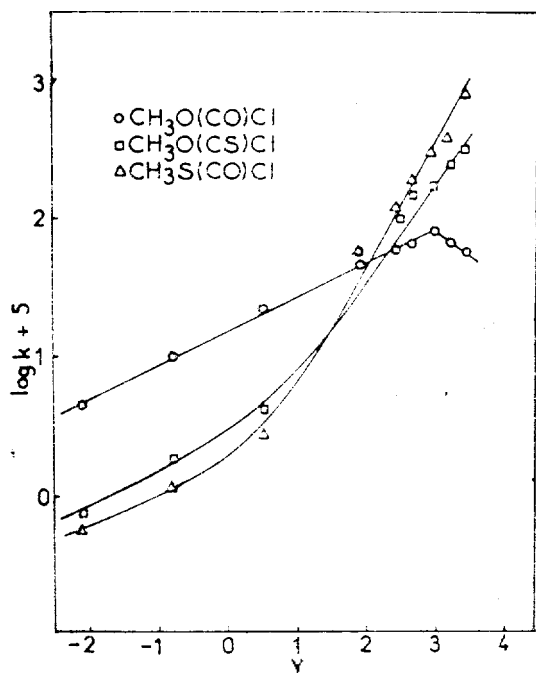


Fig. 2. Grunwald-Winstein plots in water-ethanol mixtures for the solvolysis of methylchloroformate and its thioanalogues at 25°C.

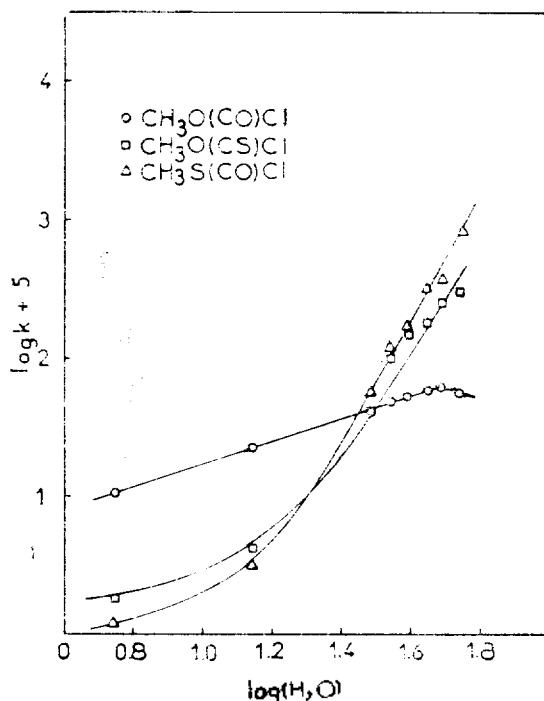


Fig. 3. Plots of $\log k$ vs. $\log(\text{H}_2\text{O})$ for the hydrolysis of methylchloroformate and its thioanalogues at 25°C.

Table 7. Nucleophilicity (N) of solvents.

Solvents	N
80% EtOH	0.00
EtOH	0.09
MeOH	0.01
H ₂ O	-0.26



용매의 nucleophilicity N^{10} 값을 보면 Table 7 과 같으며 따라서 S_N2 성격은 에탄올>메탄올> 물 순으로 감소할 것이 예상되며 이것은 실제로 실험결과와 잘 일치하고 있다.

S_N2 메카니즘은 ΔH^\ddagger 값이 비교적 작고 (≈ 10

Table 8. Activation parameters for (S_N1) solvolysis.¹⁰

Solvents	Substrates			
	<i>t</i> -BuCl		2-Adamantyltosylate	
	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
EtOH	26.1	-3.2	29.6	-2.2
MeOH	24.8	-3.1	—	—
80% EtOH-H ₂ O	22.3	-6.6	26.9	-3.0
80% MeOH-H ₂ O	21.8	-8.5	—	—
H ₂ O	23.2	12.2	—	—
Acetic acid	25.8	-2.5	28.1	-2.1
Formic acid	21.0	-1.7	24.8	3.6
97% Trifluoroethanol-H ₂ O	19.7	-10.0	23.3	-7.1
97% Hexafluoroisopropane-2-ol-H ₂ O	—	—	17.9	-17.0

kcal), ΔS^\ddagger 값이 큰 음의 값 (≈ -25 e. u.)을 가지며, S_N1 메카니즘은 ΔH^\ddagger 값이 비교적 크고 (≈ 20 kcal.), ΔS^\ddagger 값이 양 또는 작은 음의 값 ($+5$ e. u. 또는 -10 e. u.)을 갖는다고 하지만 본 실험결과에서 구한 활성화 파라미터와 Table 8 에 표시한 S_N1 메카니즘에 대한 활성화 파라미터를 비교해볼 때 활성화 파라미터는 S_N1 및 S_N2 메카니즘의 확실한 판단기준이 될 수 없다고 생각된다.

REFERENCES

1. D. M. McKinnon and A. Queen, *Can. J. Chem.*, **50**, 1401 (1972).
2. I. Lee, *et al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, **16**, 334 (1972).
3. H. C. Godt, Jr., and R. E. Wann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4047 (1961).
4. W. Autenrieth and H. Hefner, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **58**, 2151 (1925).
5. H. Rivier, *Bull. Soc. Chim. France*, **1**, 733 (1907).
6. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
7. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845~870 (1965).
8. E. Grunwald and Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
9. A. Arcoria, *et al.*, *Tetrahedron*, **33**, 105 (1977).
10. T.W. Bentley and P.R.R. Schleyer, "Advances in Phys. Org. Chem.", Vol.14, P.47, Academic Press, London, 1977.