

황의 친핵성 치환반응 (제17보)
2-염화안트라센 술폰닐의 가용매 분해반응

金亨泰[†] · 呂壽東* · 李益春**

釜山大學校 師範大學 化學教育科

*慶北大學校 師範大學 化學教育科

**仁荷大學校 理科大學 化學科

(1982. 9. 17 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (XVII).
Solvolysis of 2-Anthracenesulfonyl Chloride

Hyong Tae Kim[†], Soo Dong Yoh* and Ikchoon Lee**

Department of Chemical Education, Busan National University, Busan 607, Korea

*Department of Chemical Education, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

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

(Received September 17, 1982)

요 약. 물-메탄올, 물-에탄올, 물-아세톤 및 물-아세토니트릴의 2-성분 혼합용매 속에서 2-염화안트라센 술폰닐의 가용매 분해반응을 전기전도도법을 써서 속도론적으로 고찰하였다. 물의 물분율이 같은 혼합용매속에서는 쌍극자성 반양성자 용매에서 보다 양성자성 용매에서 속도가 컸으며, 물-메탄올 혼합용매에서는 실험 농도의 전체 범위에 걸쳐 물-에탄올에서 보다 항상 속도가 컸으나 아세톤과 아세토니트릴의 경우에는 물분율 0.9에서 속도의 크기가 뒤바뀌었다. 용매의 이온화 능력에 대한 반응의 감도를 나타내는 m 와 전이상태에서의 물의 관여차수 n 값은 모두 쌍극자성 반양성자용매에서 컸다. 이들 값과, 속도상수에서 결정한 활성화 파라미터로부터 2-염화안트라센 술폰닐의 가용매 분해반응은 S_N2 메커니즘으로 진행된다는 것을 알았다.

ABSTRACT. The kinetics of 2-anthracenesulfonyl chloride in methanol-water, ethanol-water, acetone-water and acetonitrile-water has been studied by electroconductometric method. For media in which water has the same mole fraction, the rate was greater in protic solvent than in dipolar aprotic solvent and it was greater consistently in methanol-water than in ethanol-water over the whole range of solvent composition investigated, while the two rates in acetone-water and acetonitrile-water were inverted at about 0.9 of mole fraction of water. Both m value, susceptibility of rate to the ionizing power and n value, solvent participation number in the transition state were much smaller in protic solvent. These values and the activation parameters show that solvolysis of 2-anthracenesulfonyl chloride proceeds by S_N2 mechanism.

서 론

반응중심이 탄소원자인 화합물의 친핵성 가용

매 분해반응이나 치환반응은 사슬 모양이나 고리모양 화합물을 막론하고 무수히 행해져 왔다.

그러나 반응중심이 유흥원자인 경우의 이러한

반응의 속도론적 연구는 비교적 적다. 이러한 연구의 대부분은 반응기질이 주로 지방족¹ 및 벤젠고리 유도체²나 헤테로고리 할로젠화 술폰닐 또는 술폰닐 화합물의 친핵성 치환반응에 관한 것이다. 나프탈렌 술폰닐 화합물의 경우^{3a-c}와 페난트렌 술폰닐 화합물^{3d}의 경우는 최근에 Uhm 등과 Lee 등에 의해 논의된 바 있으나 안트라센 술폰닐 화합물에 대한 것은 논의된 바 없다. 네자리 배위 유황원자에서 일어나는 많은 친핵성 치환반응은 concerted one-step S_N2 메카니즘으로 일어나든지 또는 다섯자리 배위 중간체를 경유하는 첨가-제거메카니즘 즉 $S_{AN}^{2n,0}$ 로 일어난다고 보고되어 왔다. Rogne^{2m}는 술폰화합물이 친핵성 치환반응을 할 때 다섯자리 배위 중간체를 거치는 증거가 없다고 하여 떨어지기 쉬운 이탈기를 가진 술폰닐 화합물에 대해서는 S_{AN} 메카니즘이 아니라고 논의하였다. 그러나 Ciuffarin²ⁿ은 이탈기의 이동성을 분석한 결과 플루오르벤젠 술폰닐의 친핵성 치환 반응은 S_{AN} 메카니즘으로 진행된다고 강조하고 있다. 일반적으로 유기 및 무기반응의 반응성에 미치는 용매효과는 그 용매의 성질에 따라 매우 다르다. 물, 메탄올 및 에탄올과 같은 극성 양성자성 용매는 친핵적 및 친전자적 용매화를 하는 이원적 용매이다. 따라서 양이온이나 음이온은 물론, 극성 분자에도 강하게 용매화를 할 수 있다. 그러나 이들 용매는 분자 자신들간의 강한 수소 결합으로 인한 강한 구조를 가지고 있기 때문에 용매화를 하는데 상당한 에너지가 필요하며 하전밀도가 작거나 크기가 큰 화학종의 용매화에는 적합하지 못하다¹³. 반면에 아세톤, 아세토니트릴과 같은 쌍극자성 반양성자 용매는 이들 분자들이 쌍극자 능률과 분극률이 비교적 커서 강한 쌍극자-쌍극자 상호작용과 London 분산력에 의하여 응집되어 있으나 수소결합이 없으므로 비교적 약한 구조를 가지고 있다. 따라서 이 용매는 양이온, 음이온 그리고 중성분자를 막론하고 분극률이 크고, 크기가 큰 화학종에 대해서는 극성 양성자용매 보다 용매화가 잘 일어난다고 알려져 있다¹³. 그러므로 이와 같은 두가지 유형의 용매속에서 아직 논의된 바가

없는 2-염화안트라센 술폰닐의 가용매 분해반응을 속도론적으로 고찰하고자 한다.

실 험

기질의 합성. 기질로 사용한 2-염화안트라센 술폰닐(2-ASC)는 안트라키논에 20%의 발연황산을 작용시켜 술폰화 시킨 다음⁴, NaCl 포화수용액으로써 나트륨염을 만들고 이 생성물을 20% 암모니아수와 아연가루로써 환원시켜 2-안트라센술폰산 나트륨을 만든다⁵. 다음에 2-안트라센술폰산나트륨에 식초산, 오염화인 및 옥시염화인을 작용시켜 2-ASC를 얻고 이것을 톨루엔으로써 분별결정애 의하여 정제하였다: mp 123~124°C. (lit.⁶ mp 122°C).

용 매. 메탄올 및 에탄올은 Merck 계, 아세토니트릴은 Hayashi 계 특급을 그대로 사용했으며 아세톤은 Katayama 계 특급에 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 를 가하여 탈수시킨후 증류하여 사용하였다. 물은 Barntead Sybron Co., 210 Biopure Distilled Water Cell 로써 처리한 전기전도도 1.000 $\mu\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하의 것을 사용하였다.

기 기. 전기전도도 측정에는 숫자식 전도도계인 To-A, CM2-A type, 항온조는 Haake FS type 를 사용하였으며 cell constant 는 1.015 cm^{-1} , 온도의 정밀도는 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 였다.

반응속도상수의 결정. 실험에 사용한 혼합용매의 조성은 MeOH-H₂O, EtOH-H₂O, Me₂CC-H₂O 및 MeCN-H₂O 에서 물에 관하여 각각 20~60, 20~50, 30~90, 30~80% (w/w) 이고 온도는 20~45°C 범위에서 행하였다. 친핵체로 작용하는 물의 농도는 기질의 농도에 비하여 월등히 크므로 Guggenheim 식⁷을 이용하여 유사일차 반응 속도상수 k_{obs} 를 구하였다 (Table 1). k_{obs} 값에 대한 실험오차는 각 혼합용매계에 대해서 $\pm 2.0\%$ 이내였다. 활성화 파라미는 전보 3-d와 같은 방법으로 구하였다.

결과 및 고찰

네가지 물혼합 용매계에서 2-염화안트라센 술폰닐의 중성 가수분해는 특히 물함량이 크지 않을 때 전형적인 S_N2 반응의 활성화 파라미터를

Table 1. Rate constants for the solvolysis of 2-ASC in binary aqueous media.

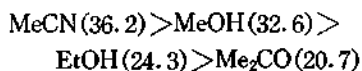
Cosolvent	Water content		Rate constants(sec ⁻¹) × 10 ⁵					
	wt. %	Mole fraction	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
MeOH	20	0.308	18.6	29.2	42.9	63.1	88.0	
	30	0.433	26.3	41.5	59.2	84.4	132	
	40	0.542	35.1	54.0	79.2	120	177	
	50	0.640	48.8	75.9	113	171	251	
	60	0.727	65.3	104	151	229	347	
EtOH	20	0.390		10.2*	15.2	19.1	31.3	39.7
	30	0.523		12.3*	18.1	24.0	37.0	49.5
	40	0.630		14.9*	21.8	31.4	44.5	63.4
	50	0.681		19.3*	28.4	43.3	56.9	88.3
Me ₂ CO	30	0.580	1.16*	1.60*	2.13	3.11	3.82	
	40	0.683	1.87*	2.78	4.19	6.33	8.65	
	50	0.763	3.17	5.29	7.28	11.0	16.9	
	60	0.829	6.90	11.0	16.1	23.7	38.1	
	70	0.883	15.6	24.4	36.3	56.5	81.2	
MeCN	80	0.928	40.6	55.2	95.0	139	205	
	90	0.967	72.5	107	183	282	436	
	30	0.494		1.66*	2.50	3.67	5.34	7.80
	40	0.603		2.84*	4.29	6.75	9.30	14.4
	50	0.695		4.05*	6.50	10.3	16.2	24.7
	60	0.774		6.81*	11.5	19.2	30.9	50.3
	80	0.901		28.3*	50.3	82.3	151	239

*Extrapolated by Arrhenius plot

나타내고 있다(Table 2). Fig. 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 양성자성 용매인 MeOH, EtOH의 물혼합용매 속에서도 쌍극자성 반양성자용매인 Me₂CO, MeCN의 물혼합용매 속에서도 모두 물함량의 증가에 따라 속도가 커지고 있다. 이들 반응은 ionogenic reaction⁸이므로 유전상수가 큰 물이 많아질에 따라 속도가 증가하는 것은 당연하다. 실험에 사용한 용매조성 범위에서 속도 크기 순서는 동일용매 조성에 대하여 대체적으로 다음과 같다.



그런데 순수한 공용매의 유전상수의 크기와 순서는 25°C에서



이고 동일조성의 혼합용매의 유전상수도 대체적

으로 위의 순서와 같으나 다만 MeCN와 MeOH는 $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.42$ 에서 그 순서가 바뀐 뿐이다⁹. 여기서 반응속도와 유전상수는 그 순서가 일치하지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 반응성이 혼합용매의 유전상수의 순서와 일치하지 않는 주요한 이유를 Hyne¹⁰은 solvent sorting에서 구하고 있다. 즉 전체적 조성과 유전상수가 기질 분자의 최근방에서의 것과는 그 값이 다르기 때문이라고 하고 있다. 반양성자성 용매에서 보다 양성자성 용매에서 반응속도가 크다는 결과를 설명하는데 필요한 사실을 몇가지 들면 다음과 같다.

1. 양성자성 물혼합용매는 수소결합으로 인한 강한 구조를 가지고 있다. 따라서 이 용매는 이원적 용매라 할지라도 응집에너지 밀도가 커서 기질분자가 들어갈 hole을 만드는데 큰 에너지가 필요하므로 크기가 크고 분극률이 큰 중성입자는 물론 하전입자도 용매화되기 어렵

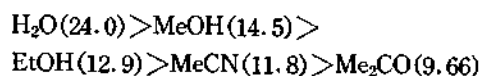
Table 2. Activation parameters for the solvolysis of 2-ASC in binary aqueous media.

Cosolvent	wt. % H ₂ O	E_a (kcal·mole ⁻¹)	$\Delta H_{298.2}^\ddagger$ (kcal·mole ⁻¹)	$-\Delta S_{298.2}^\ddagger$ (e. u·mole ⁻¹)	$\Delta G_{298.2}^\ddagger$ (kcal·mole ⁻¹)
MeOH	20	14.1	13.5	29.3	22.2
	30	14.3	13.7	28.1	22.1
	40	14.7	14.1	26.2	21.9
	50	14.9	14.3	24.8	21.7
	60	15.0	14.4	23.8	21.5
EtOH	20	13.6	13.1	33.0	22.9
	30	14.5	13.9	30.2	22.8
	40	14.6	14.0	29.5	22.7
	50	15.0	14.4	27.4	22.6
Me ₂ CO	30	11.1	10.5	45.3	24.0
	40	14.2	13.6	33.8	23.7
	50	14.9	14.3	30.1	23.3
	60	15.3	14.7	27.3	22.9
	70	15.2	14.6	26.2	22.4
	80	15.2	14.6	24.4	21.9
MeCN	90	16.7	16.1	18.3	21.5
	30	14.5	13.9	33.7	24.0
	40	15.2	14.6	30.5	23.7
	50	17.1	16.5	23.3	23.4
	60	18.8	18.2	16.5	23.1
80	20.2	19.6	8.90	22.3	

다¹²⁻¹⁷.

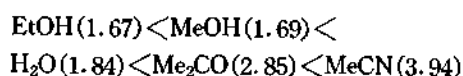
2. 쌍극자성 반양성자용매는 분산상호 작용이나 상호 분극물의 크기를 나타내는 분자분극이 크다¹⁵.

3. 용해도 파라미터¹⁸는 양성자성 용매에서 크므로 structure-breaking interaction 이 크다.



4. 반응중심 원자인 유황은 분극률이 비교적 크며 안트릴기의 비편재화된 π 전자와 S=O 결합의 π 전자로 인하여 2-ASC는 대단히 soft한 분자이다.

5. 쌍극자성 반양성자 용매는 쌍극자 능률이 크다.

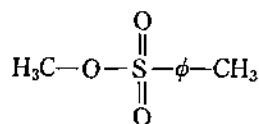


6. 다섯자리 배위 활성화착체의 중심원자의

하전은 주위의 원자 또는 원자단에 파묻혀 용매 분자와의 상호 작용이 작다¹⁹.

7. 크기가 작지 않고 전하를 크게 띄지 않은 친 핵체나 이탈기를 가진 활성화착체는 쌍극자성 반양성자 용매에 용매화가 잘 일어난다²⁰.

8. 2-ASC와 부분적으로 유사한 아래 화합물은 수소결합 수용체를 여러개 가지고 있으므로



외견상 양성자성 용매에 용매화가 잘 될 것 같으나 실험결과^{14, 15}에 의하면 $\log^M \gamma^{\text{DMF}} = -0.6$, (M: MeOH)으로서 반양성자성 용매인 DMF에 용매화가 잘 되며 안정하다.

9. 실험 결과에 의하면 50% (v/v) 혼합용매 속에서의 2-ASC의 용해도의 순서는 $\text{MeOH} < \text{EtOH} < \text{Me}_2\text{CO} \approx \text{MeCN}$ 이었다.

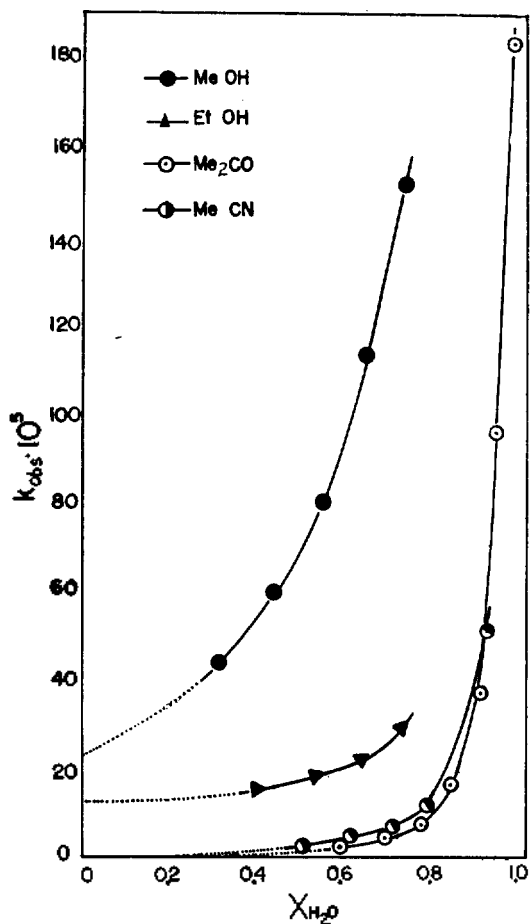


Fig. 1. Dependence of k_{obs} upon the mole fraction of water at 30°C.

따라서 위의 사실들과 $\Delta G_{pr}^* < \Delta G_{apr}^*$ 임에 비추어 (Table 2), 양성자성 용매와 반양성자성 용매에서의 속도 차이는 Fig. 2에서의 같은, 반응물질과 활성화착체의 용매화 자유에너지의 차이에 기인한다고 제안한다. 용매의 이온화 능력의 척도 Y에 대한 $\log k$ 의 관계²¹를 나타낸 Winstein-Grunwald 도식을 보면 (Fig. 3) 좋은 직선을 보여주고 있다.

$$\log k = \log k_0 + mY$$

에서 m 는 Y의 변화에 대한 기질의 반응성의 감도를 나타내는 값으로서 이 도식의 기울기에 상당하며 k_0 는 표준용매속에서의 반응속도를 가리킨다. 각 혼합용매에서 결정된 m 값은 다음과

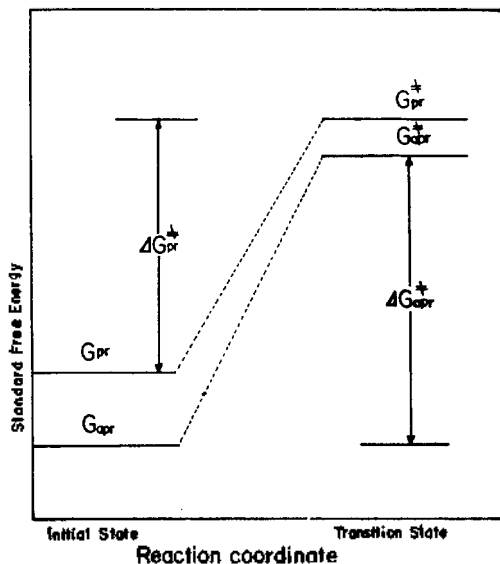


Fig. 2. Schematic representation of the energetics in protic and dipolar aprotic solvents.

같다.

(괄호 속은 선상관계수)

MeOH-H₂O; 0.27 (0.9982),

Me₂CO-H₂O; 0.57 (0.9918),

EtOH-H₂O; 0.19 (0.9714),

MeCN-H₂O; Y 값 미정

혼합용매의 Y 값은 원래 부피백분율 조성에 대하여 결정된 것인데 무게백분율에 상당하는 Y 값을 구하기 위하여 다음과 같은 실험식²²을 사용하였다. 보기로 Me₂CO 수용액에 대한 것은 다음과 같다 (적용범위 X=0.31~0.91).

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3$$

단, $a = -5.101$, $b = 14.955$, $c = -18.542$, $d = 12.459$.

$m \approx 1$ 일 때 S_N1형, $m < 1$ 일 때는 S_N2형으로 진행된다고 알려진 메카니즘 판단기준²³에 의하면 세가지 용매계에서 모두 $m < 1$ 이므로 S_N2형 범주에 속함을 알 수 있다. 그러나 그 수치의 크기로 보아 S-Cl의 결합신장과 전하분리가 Me₂CO 용매계에서 비교적 크고 EtOH에서 가장 작을 것으로 생각된다. S_N2 반응에서 기질이

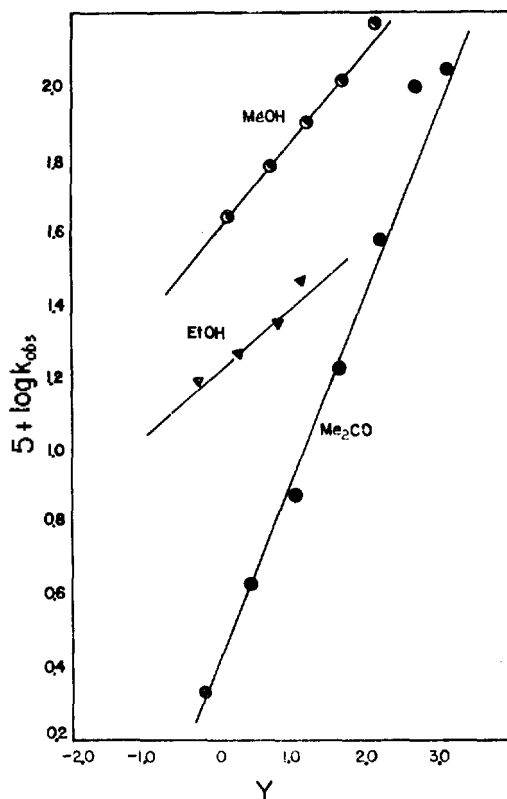


Fig. 3. Grunwald-Winstein plot at 30°C.

친핵체로 작용하는 용매의 공격을 받을 가능성이 있으므로 Y 이외에 용매의 친핵성의 인자가 들어가게 된다. 따라서 친핵성을 고려한 다음의 확장된 Winstein-Grunwald²⁴ 식이 유도되었다.

$$\log(k/k_0) = lN + mY$$

여기서 N 는 용매의 친핵성의 척도이고 l 는 이에 대한 반응성의 감도를 가리킨다. 그런데 Kaspi²⁵ 등에 의하면 MeOH나 EtOH의 물 혼합용매는 물 함량이 증가함에 따라(Y 증가) N 값은 완만한 비율로 작아지며 Me₂CO는 물 함량의 증가에 따라 약간씩 커진다고 보고하고 있다. 그리고 Bentley²⁶ 등은 MeOTs와 2-AdOTs의 새로운 기준에 의한 N , Y 값을 결정하여 $l \approx (1-m)/0.7$ 의 관계를 도출하고 있다. 이에 의하면 m 값이 작아질 때 l 값은 커지며, 같은 Y 값을 가지는 MeOH(또는 EtOH) 수용액과 Me₂CO 수용액의 N 값은 전체 용매조성에 걸쳐

전자에서가 크므로²⁵ 위의 양성자성 용매에서의 lN 항이 반양성자성 용매에서 보다 크다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 EtOH 용매계에서의 m 값이 가장 작은 것은 용매의 이온화 능력의 변화에 대한 2-ASC의 반응의 감도가 가장 작다는 것을 뜻할 뿐만 아니라 Y 값에 포함되어 있지 않던 용매에 고유한 친핵작용이 보다 크게 반영되었음을 의미한다²³.

전이상태에 관여하는 물 분자의 수를 n 라 할 때 다음 식이 성립한다.

$$\log k_{obs} = \log k + n \log (H_2O)$$

위에서 k 는 전체 반응의 속도상수이다. 이 Kivinen 도시²⁷를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 직선을 나타내지 않고 물 함량의 증가와 더불어 기울기가 커지고 있음을 볼 수 있다. 이것은 물 함량의 증가에 따라 전이상태에 관여하는 물분자가 많아지고 있음을 뜻하므로 전이상태의 구조가 점진적으로 약간씩 변해가고 있음을 반영해 주는 것이라 생각되며 "친핵체와 이탈기가 다른 종류의 하전을 띄는 S_N2 전이상태의 구조는(Type II S_N2) 용매의 변화에 대하여 민감하게 변한다"라는 용매화규칙²⁸에 비추어 보면 수긍할 수 있다. 다만 민감하게 변하지 않는 것은 Westaway²⁸가 지적한 바와 같이 전이상태에서 친핵체와 이탈기가 띄는 하전의 크기에 대칭성이 크게 깨뜨려진 상태이기 때문일 것으로 여겨진다. 물에 공용매를 첨가함으로써 물 함량을 감소시켜 갈 때 n 값이 작아지는 이유 중의 하나는 유전상수가 감소하여 정전상호작용이 커짐으로서 공용매의 고립전자쌍이 반응중심의 양전하에 물분자와 경쟁적으로 작용하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

실험 범위에서의 n 값은 다음과 같다.

$$\begin{array}{ll} \text{MeOH} : 0.7 \sim 1.5 & \text{Me}_2\text{CO} : 2.1 \sim 6.1 \\ \text{EtOH} : 0.4 \sim 1.5 & \text{MeCN} : 1.7 \sim 4.3 \end{array}$$

n 에 의한 반응메카니즘 판단 기준에 의하면²⁷ $n=2 \sim 3$ 일 때 S_N2형, $n=6 \sim 7$ 일 때 S_N1형이라고 한다. 이에 비추어 본다면 네가지 용매계에서 대체적으로 S_N2 메카니즘으로 진행된다고

판단되지마는 반양성자성 용매에서는 물 함량이 클 때 특히 S_N1 성격을 다소 띄게 된다고 해석된다. 엄밀한 의미에서 n 값은 초기상태와 전이상태에서의 용매화된 물 분자의 차이 것이며, 물과 공용매 분자 사이의 상호작용의 크기^{9b}와 전이상태에서의 S-Cl 결합의 전하분리와 결합신장의 정도를 반영한다고 할 수 있다. 즉 양성자성 용매에서 n 값이 작은 것은 물분자와의 수소결합에 의한 상호작용이 크고 전이상태에서의 전하분리와 결합신장이 작기 때문일 것이며, 이것은 m 에 의한 판단결과와 일치한다. 또한 물의 함량이 적은 경우, 혼합용매의 활동도계수는 1.00보다 크므로^{9b} $\log k$ vs. $\log a$ 관계 (a : 활동도)에서 구한 n 값은 위의 값보다 큰 값을 나타낼 것이다. 이 도식을 두가지의 반양성자성 용매에서 시도하였던 바 모두 적신을 나타내었다. Me_2CO 및 $MeCN$ 용매계에서 각각 4.7 및

4.5 이었고 선상관계수는 0.9974 및 0.9996이었다. Fig.5에서 보는 바와 같이 물 함량이 증가함에 따라 ΔH^\ddagger 값이 모두 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그럼에도 불구하고 속도가 증가하는 것은 ΔS^\ddagger 값이 커지기 때문이므로 용매의 조성 변화에 따르는 반응속도 변화는 엔트로피 조절에 의하고 있음을 알 수 있으며 특히 이 현상은 물 함량이 비교적 큰 $MeCN$ 용매계에서 현저하다.

실험 범위에서 물 함량의 증가에 따라 양성자성 용매에서의 ΔH^\ddagger 값에 큰 변화가 없는 것은 물 함량의 증가에 따르는 결합신장의 변화가 작을 뿐만 아니라 초기 상태에서의 알코올-물 분자 사이의 수소결합을 파괴하는데 소요되는 에너지를 보상하기 위하여 전이상태에서 알코올 분자도 이에 상응하는 정도로 상당히 용매화에 참여하고 있기 때문인 것으로 생각된다¹². 동일한 도에서 $X_{H_2O} \rightarrow 1$ 이 됨에 따라 네가지 용매계에서 속도상수를 비롯한 모든 성질이 같은 값에 수렴

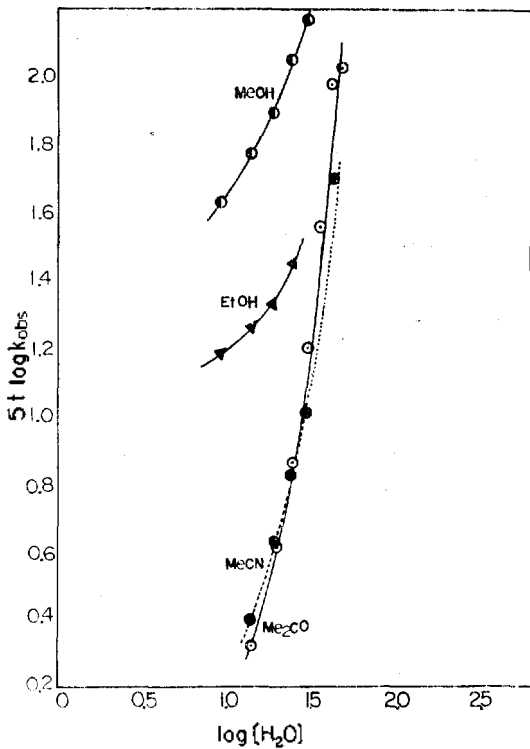


Fig. 4. Kivinen plot for the solvolysis of 2-ASC at 30°C.

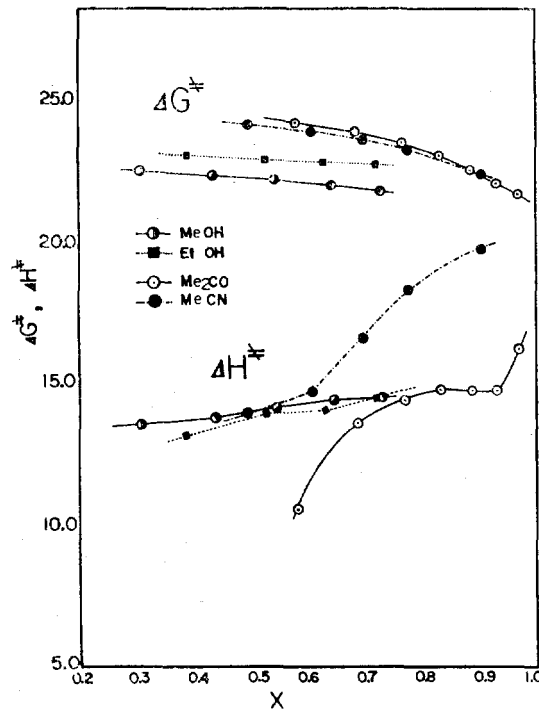


Fig. 5. Dependence of ΔG^\ddagger and ΔH^\ddagger upon X_{H_2O} .

할 것을 고려한다면 양성자성 용매계에서도 몰 함량이 클 때 ΔH^\ddagger 값이 급증할 것으로 판단된다. MeCN-H₂O 및 Me₂CO-H₂O의 두 용매계를 비교할 때 실험 범위의 전 용매조성에 걸쳐 전자에서의 ΔH^\ddagger (또는 E_a) 값이 큰데에도 불구하고 반응속도에 그다지 큰 차이가 없는 것은 ΔS^\ddagger 값이 크기 때문이며 또한 n 값에 의하면 두가지의 경우 전이상태에서의 전하분리에는 별로 차이가 없을 것이라는 점과 Me₂CO-H₂O 간 상호작용이 MeCN-H₂O에서 보다 크다¹³는 점(ΔH^\ddagger 증가에 기여)으로 보아 전이상태에서의 결합형성이 Me₂CO 수용액에서 크다는 것을 해아릴 수 있다. 이것은 Me₂CO 수용액의 유전상수가 작기 때문에 물분자가 전이상태에서 양의 부분하전을 가진 반응중심과 강한 상호작용을 한다는 사실과 일치한다. 그리고 Me₂CO-H₂O 용매계의 $X_{H_2O}=0.83\sim 0.93$ 범위에서 ΔH^\ddagger 값이 감소하는 경향을 보이고 있는 것은 solvent sorting¹⁰에 기인하는 것으로 해석되며 다른 용매계에서도 몰 함량이 클 때 이러한 현상이 나타날 것으로 예상된다. 이것은 혼합용매의 성분간의 용매화 능력의 차이가 클수록 또한 온도가 낮을수록 현저할 것이다. Fig. 6은 Leffler의 등속도관계²⁹를 도시한 것이다. 각 용매계에서의 등속온도 β 와 선상관계수는 다음과 같다.

MeOH-H₂O: $\beta=169^\circ\text{K}$ (0.9943),

Me₂CO-H₂O: $\beta=197^\circ\text{K}$ (0.9756),

EtOH-H₂O: $\beta=235^\circ\text{K}$ (0.9964),

MeCN-H₂O: $\beta=235^\circ\text{K}$ (0.9975).

위에서 보는 바와 같이 비교적 좋은 직선을 나타내고 있으며 등속도 관계식으로부터 $\delta\Delta G^\ddagger = (\beta - T)\delta\Delta S^\ddagger$ 또는 $\delta\Delta G^\ddagger = (1 - T/\beta)\delta\Delta H^\ddagger$ 를 얻을 수 있는데 만약 $\beta < T$ 일 경우 $\delta\Delta G^\ddagger$ 와 $\delta\Delta S^\ddagger$ (또는 $\delta\Delta G^\ddagger$ 와 $\delta\Delta H^\ddagger$)의 부호는 달라야 하므로 속도를 크게 즉 $\delta\Delta G^\ddagger < 0$ 되게 할려면 ΔS^\ddagger 가 증가($\delta\Delta S^\ddagger > 0$)하지 않으면 안된다(ΔH^\ddagger 의 증가는 감속에 기여하므로 불가함). 따라서 본 실험에서는 $\beta < T_{exp}$ 이므로 네가지 용매계에서의 반응은 모두 엔트로피 조절반응임을 재확인할 수 있다. 쌍극자-쌍극자간 반응에서는 이들 사이의 상호작용이 비교적 작으므로 용매의 유전상수가

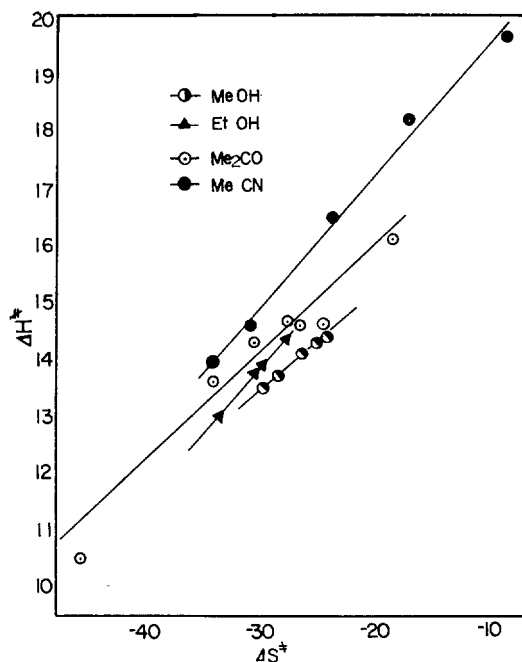


Fig. 6. Variation of ΔH^\ddagger with ΔS^\ddagger for the solvolysis of 2-ASC in aqueous mixtures.

반응성에 미치는 영향이 용매의 특이성이나 구조에 의해서 분명치 않게 되기 쉽다. 따라서 유전상수의 영향을 상세하게 밝히기는 어려운 일로 알려져 있다.

반지름 r_A , r_B , 쌍극자능률 μ_A , μ_B 의 구상 2분자 반응에 대한 Laidler-Eyring³⁰ 식

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \frac{D-1}{2D+1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{r_{AB}^3} \right) + \frac{1}{kT} (\Phi_A + \Phi_B - \Phi_{AB})$$

에서 우변의 제 3항 즉 비정전항이 일정할 때 $\ln k$ vs. $(D-1)/(2D+1)$ 도시는 직선관계를 나타낼 것이다. 여기서 k_0 는 진공속에서의 속도상수이다. 그런데 Fig. 7에서 보는 바와 같이 직선을 나타내지 않고 위로 오목한 곡선을 나타내며 특히 양성자성 용매에서 그 곡률이 크다. 이것은 용매조성의 변화에 따라 비정전항 즉 수소결합이나 분산력이 변하는데 기인하는 것으로 보아진다. 공용매인 MeCN의 유전상수가 가장 큰데에도 불구하고 동일한 유전상수를 가지는 혼합용매 가운데 속도가 제일 작은 것은 동일한

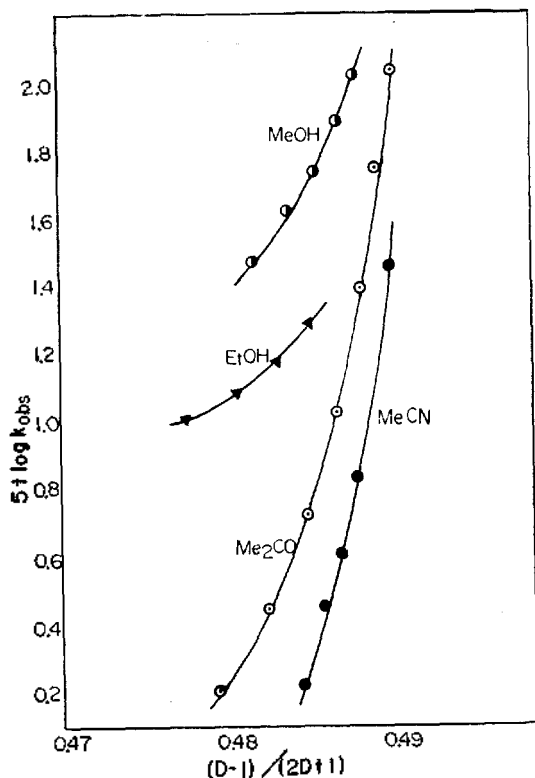


Fig. 7. Variation of the reaction rate with dielectric constant function, $(D-1)/(2D+1)$.

유전상수를 가지게 하기 위하여 가한 물의 양이 가장 적기 때문이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 $\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ 의 두 용매계에서는 조성 $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.9$ 에서 속도가 반전되고 있다. 이것은 순수한 물에 공용매물 가해갈 때 혼합용매의 유전상수는 이 값이 작은 Me_2CO 쪽이 빠른 속도로 감소하므로 초기에는 결합형성이 유리하게 되어 반응속도가 클 것이나 더 가할 경우에는 친핵체인 물분자와의 경쟁적 작용으로 속도역제 효과를 나타내기 때문으로 생각된다^{2f, k}. 2 성분 물혼합용매는 특히 물 함량의 변화에 따라 유전상수의 변화율이 다르고 또한 분자간 상호 작용과 분자배열이 달라짐으로서 용매의 구조가 변한다. Geheb^{9b}는 옥살산 2 에스테르의 중성 가수분해의 연구에서 $\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ 의 두 용매계는 각각 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8 \sim 0.9$ 와 $0.7 \sim 0.8$ 에서 용매의 구조가 현저하게

바뀐다고 보고하고 있다. 따라서 이 속도 반전 현상은 용매의 구조가 현저하게 변하는 이 영역에서 두 용매의 조성변화에 따르는 반응물질의 활동도의 변화율의 차이로 인하여 $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.9$ 에서 두 용매계에서의 반응물질의 활동도가 같은 값을 가지게 되기 때문인 것으로도 해석할 수 있다. $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ 이 됨에 따라 반양성자성 용매계에서는 반응속도가 원점에 수렴하고 있는 것은 당연하다 하겠으나 양성자성 용매계에서는 그렇지 못한 것은 methanolysis와 ethanolysis가 각각 일어날 것임을 보여준다. 외연장애 의한 30°C 에서의 속도상수의 기대값은 각각 23×10^{-5} , $13 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ 이다.

결론

2-염화안트라센 술폰의, 양성자성 용매인 MeOH 또는 EtOH 의 물 혼합용매와 쌍극자성 반양성자 용매인 Me_2CO 또는 MeCN 의 물 혼합용매 속에서의 중성 가수분해는 S_N2 메카니즘으로 진행된다고 생각되나 네가지 용매계에서 모두 물 함량이 증가함에 따라 결합신장이 점점적으로 진전되는 전이상태를 거친다고 생각된다. 양성자성 용매에서는 결합 형성과 결합 신장이 대등할 것으로 생각되나 반양성자성 용매에서는 결합형성보다 결합신장이 더 진전된 dissociative S_N2 메카니즘으로 진행된다고 추측되며 $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ 에서 보다 $\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ 에서 약간 결합형성이 더 중요한 것으로 보아진다.

인용문헌

- (a) H. Boeme and W. Schuerhoff, *Chem.: Ber.*, **84**, 28(1951); (b) R.B. Scott and R.E. Lutz, *J. Org. Chem.*, **19**, 830(1954); (c) H.K. Hall, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1450(1956); (d) R. Foon and A.N. Hambly, *Austral. J. Chem.*, **15**, 668, 684(1962); (e) M.L. Tonnet and A.N. Hambly, *Austral. J. Chem.*, **23**, 2427 (1970); (f) R. Foon and A.N. Hambly, *Austral. J. Chem.*, **24**, 713(1971); (g) I. Lee and J.E. Yie, *J. Korean Nucl. Soc.*, **6**, 23(1974); (h) S.K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 156(1975).
- (a) M.R. Goubau, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy.*

- Belg.*, 233(1911); (b) G. Berger and S.C.J. Olivier, *Rec. Trav. Chim.*, **46**, 515(1927); (c) I. Hedlund, *Arkiv Kemi Miner. Geol.* **14A**, 1 (1940); (d) E. Tommila and P. Hirsjarvi, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 659(1951); (e) C.G. Swain and C.B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 141, 246(1953); (f) F.E. Jenkins and A.N. Hambly, *Austral. J. Chem.*, **14**, 190, 205(1961); (g) R. V. Vizgert, *Uspekhi Khim.*, **32**, 1 (1963); (h) O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 1294(1968); (i) R.E. Robertson, B. Rossall, S.E. Sugamori, and L. Treindl, *Can. J. Chem.*, **47**, 4199(1969); (j) O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 727, 1056 (1970); (k) M.L. Tonnet and A.N. Hambly, *Austral. J. Chem.*, **24**, 703 (1971); (l) O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 1855(1971); (m) O. Rogne, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 489(1972); (n) E. Ciuffarin, L. Senatore, and M. Isola, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 468(1972); (o) L.J. Stangel and L. Senatore, and E. Ciuffarin, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 852(1972); (p) O. Rogne, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 823(1973); (q) J.E. Yie and I. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 154 (1973); (r) W.K. Kim and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 163(1973); (s) E. Ciuffarin and L. Senatore, *Tetrahedron Lett.*, 1635(1974); (t) W.K. Kim and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 8(1974); (u) A.R. Haughton, R.M. Laird, and M.J. Spence, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 637(1975).
3. (a) Z.G. Linetskaya and N.V. Sapozhnikova, *Zh. Prikl. Khim. Mosk.*, **21**, 876 (1948); *C.R. Acad. Sci. USSR*, **86**, 753(1952); (b) T.S. Uhm, I. Lee, and J.R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 358(1976); (c) T.S. Uhm, I. Lee, and E.S. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 262(1977); (d) I. Lee and I.S. Koo, *Bull. Inst. Basic Sci, Inha Univ.*, **1**, 39(1980).
 4. W. Anderau, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 197(1927).
 5. (a) R.E. Schmidt and H.P. Tust, *Chem. Ber.*, **37**, 70(1906); (b) P. Ferrero and A. Conzetti, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 1153(1928).
 6. Heffter, *Chem. Ber.*, **28**, 2258(1895).
 7. E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538(1926).
 8. H. Kwart and T.H. Lilley, *J. Org. Chem.*, **43**, 2374(1978).
 9. (a) H.S. Harned and B.B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions," 2nd Ed., p. 118, Reinhold Pub. Co., 1950; (b) V.D. Geheb, N.F. Kasanskaya und I.W. Beresin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 160(1972).
 10. (a) J.B. Hyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5129(1960); (b) J.B. Hyne, R.Wills and R.E. Wonkka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2914(1962).
 11. C.G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1119 (1948).
 12. E. Grunwald and E. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4517(1964).
 13. A.J. Parker, *Quart. Rev. (London)*, **16**, 163 (1962).
 14. R. Alexander, E.C.F. Ko, A.J. Parker, and T. J. Broxton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5049 (1968).
 15. A.J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
 16. B.G. Cox, *Ann. Rep. Prog. Chem.*, **70**, 256 (1973).
 17. G. Choux and R.L. Benott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6221(1969).
 18. (a) J.W. Moore and R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanisms," 3rd Ed., p. 249, John Wiley and Sons, New York, 1981; (b) T.R. Griffiths and D.C. Pugh, *Coord. Chem. Rev.*, **29**, 129 (1979).
 19. M.H. Abraham, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1343 (1972).
 20. (a) P. Haberfield, A. Nudelman, A. Bloom, R. Romm, and H. Ginsberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 1972(1971); (b) P. Haberfield, A. Nudelman, A. Bloom, R. Romm, H. Ginsberg and P. Steinberz, *Chem. Commun.*, 194(1968); (c) P. Haberfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2091(1971); (d) R. Fuchs and L.L. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3194(1973).
 21. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948).
 22. A.H. Fainberg and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2770(1956).
 23. (a) D.A. Brown and R.F. Hudson, *J. Chem.*

- Soc.*, 3352(1953); (b) R.K. Mohanty and R.E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **55**, 1319(1977).
24. S. Winstein, A.H. Fainberg, and E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4146(1957).
25. J. Kaspi and Z. Rappoport, *Tetrahedron Lett.*, 2035(1977).
26. (a) T.W. Bentley, F.L. Schadt and P.v.R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 992 (1972); (b) F.L. Schadt, T.W. Bentley and P.v.R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7667(1976).
27. (a) A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965); (b) E. Tommila, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 975(1955).
28. K.C. Westaway, *Can. J. Chem.*, **56**, 2691 (1978).
29. J.E. Leffler and E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions," p. 324, John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1963.
30. (a) K.J. Laidler and H. Eyring, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **39**, 303(1940); (b) E.S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", p. 60, Acad. Press, New York, 1966.