

## 삼요오드화 3,5-디아릴-1,2,4-디지아졸륨과 히드라진과의 반응에 관한 반응속도론적 연구

朴文煥 · 金昌錫\* · 洪淳瑛†

한양대학교 자연과학대학 화학과

\*충북대학교 사범대학 과학교육과

(1985. 2. 27 접수)

### Kinetics on the Reaction of 3,5-Diaryl-1,2,4- dithiazolium Triodide with Hydrazine

Moon-Hwan Park, Chang-Suk Kim\* and Soon-Yung Hong†

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

\*Department of Science Education, Chungbuk National

University, Cheongju 310, Korea

(Received February 27, 1985)

**요 약.** 7 종류의 *m*- 또는 *p*-페닐환 치환 3,5-diphenyl-1,2,4-dithiazolium triodide 와 과량의 히드라진을 피리딘 용매하에서 반응시켜 유사 1 차 반응속도 상수를 자외선 분광분석법으로 구하였다. 이 반응에 수반하는 몇 가지 열역학적 파라미터를 산출하고 반응속도에 미치는 치환기의 효과를 조사하였으며 반응생성물의 구조를 확인하였다. 이 반응은 전자 끄는기에 의하여 촉진되고 Hammett rule 에 잘 따랐다. 이와같은 반응속도론적 결과를 이용하여 이 반응의 메카니즘을 제시하였다.

**ABSTRACT.** Pseudo first-order rate constants for reactions of seven *m*- or *p*-phenyl-ring substituted 3,5-diphenyl 1,2,4-dithiazolium triodides with hydrazine in excess, in pyridine, were determined by a UV spectrophotometry. For these reactions, calculated some activation parameters, identified the reaction products, and investigated the effect of substituent on the reaction rate. These reactions were accelerated by electron-withdrawing substituents and obeyed the Hammett rule. From the observed kinetics, a reaction mechanism was proposed.

### 서 론

3,5-Diaryl-1,2,4-dithiazolium salt 류는 Liebscher 와 Hartmann<sup>1</sup> 에 의하여 처음으로 합성되었다. 이 화합물의 1,2,4-dithiazolium ion 은 1,2-dithiolium ion<sup>2</sup>과 마찬가지로 한 가지의 공유 결합구조로는 나타낼수 없고 공명혼성구조로만 나타낼수 있으며 여러가지 특이한 반응성이 예상된다. Shibuya<sup>3</sup> 는 이 1,2,4-dithiazolium salt 류에 암모니아, 히드라진 또는 히드록실아민을

반응시켜 3,5-diaryl-1,2,4-thiadiazole, 3,5-diaryl-1,2,4-triazole, 또는 3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazole 의 몇 가지 유도체를 합성하였다.

본 연구에서는 3,5-diaryl-1,2,4-dithiazolium salt 류 가운데서 지금까지 보고된바가 없는 몇 가지 유도체를 추가 합성하고 이 화합물에 히드라진을 반응시켜 해당하는 3,5-diaryl-1,2,4-triazole 의 유도체를 합성하며 이 triazole 의 생성반응을 반응속도론적으로 조사하여 이 반응의 메카니즘을 고찰하기로 하였다.

실 험

1. 시료 합성

합성에 이용된 시약으로는 시판 일급 또는 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 생성물의 재결정용 및 기기분석용 용매는 보통의 방법으로 정제하여 사용하였다. 녹는점은 Yamato MP-1 Melting Point Apparatus 로 측정하였으며 측정온도는 보정하지 않았다. 자외선 스펙트럼은 Shimadzu UV-210A Double-Beam Spectrophotometer 로 측정하였으며 적외선 스펙트럼은 시료를 KBr 과석어 pellet 을 만들어 Perkin-Elmer 298 IR Spectrophotometer 로 측정하였다. 원소 분석은 한국화학연구소에 의뢰하였다.

3, 5-Diaryl-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide. Shibuya<sup>3</sup>의 방법에 따라 *m*- 또는 *p*-치환 benzonitrile 과 요오드를 1 : 2 몰비로 섞은 혼합물을 chloroform 에 녹여 여기에 황화수소를 불어 넣는 방법으로 합성하고 acetonitrile 또는 DMF

에서 재결정하여 갈색 또는 흑갈색의 침상 결정물을 얻었다. 이들 생성물의 분석치를 Table 1 에 요약하였다. 이 가운데서 화합물 1c-1g 의 5종은 미지의 화합물이다.

3, 5-Diaryl-1, 2, 4-triazole. 역시 Shibuya<sup>3</sup>의 방법에 따라 해당하는 3, 5-diphenyl-1, 2, 4-dithiazolium triiodide 의 유도체를 과량의 30% 히드라진 수용액과 반응시켜 생성된 화합물들에 탄올로서 재결정하여 흰색내지 연한 노란색의 결정을 얻었다. 이들 생성물의 분석치를 Table 2 에 요약하였으며 이 중 2c-2g 의 5종은 미지의 화합물이다. KBr pellet 상태에서 얻은 적외선 스펙트럼에서는 모두 1665~1430cm<sup>-1</sup>(6~7μ) 부분에 triazole ring 특유의 흡수대<sup>4</sup>가 관찰되었다.

2. 반응속도 측정

3, 5-Diaryl-1, 2, 4-dithiazolium triiodide(1a-1g)와 히드라진이 피리딘 용매하에서 반응하여 3, 5-diaryl-1, 2, 4-triazole(2a-2g)을 생성하는 반응속도는 출발물질(1a-1g)의 UV λmax에서의 흡광도 측정치로부터 산출하였다. 생성물질(2a-

Table 1. 3, 5-Diaryl-1, 2, 4-dithiazolium Triiodides

Compounds	Yield %	mp(°C)	Formulas	Elemental Analysis Found (Calcd.)					UV λmax nm in Pyridine (log ε)
				C	H	N	S	I	
3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1a)	79	175-176 <sup>a</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	26.20 (26.59)	1.61 (1.58)	2.02 (2.20)	9.89 (10.07)	58.25 (59.76)	308 <sup>c</sup> (4.81)
3, 5-Di( <i>p</i> -methoxyphenyl)-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1b)	62	218-220 <sup>b</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	27.95 (27.57)	2.05 (2.02)	2.15 (2.01)	9.31 (9.20)	—	307 <sup>d</sup> (4.72)
3, 5-Di( <i>m</i> -methoxyphenyl)-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1c)	74	100~101	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	28.01 (27.57)	2.04 (2.02)	2.08 (2.01)	9.43 (9.20)	—	301 (4.68)
3, 5-Di( <i>p</i> -chlorophenyl)-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1d)	58	153~154	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	24.05 (23.82)	1.26 (1.14)	2.04 (1.98)	10.15 (9.08)	9.08 <sup>e</sup> (10.04)	310 (4.61)
3, 5-Di( <i>m</i> -chlorophenyl)-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1e)	67	113~114	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	24.08 (23.82)	1.18 (1.14)	1.96 (1.98)	10.03 (9.08)	—	306 (4.65)
3, 5-Di( <i>p</i> -bromophenyl)-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1f)	79	231~232	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NS <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	22.04 (21.16)	1.12 (1.01)	1.85 (1.76)	8.06 (8.07)	—	309 (4.60)
3, 5-Di( <i>m</i> -bromophenyl)-1, 2, 4-dithiazolium Triiodide(1g)	74	82~83	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NS <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	21.80 (21.16)	1.05 (1.01)	1.84 (1.76)	8.01 (8.07)	—	310 (4.63)

<sup>a</sup> 177~179(Ref. 1), 177.1(Ref. 3). <sup>b</sup> 212~213(Ref. 1). <sup>c</sup> 296(4.68) in chloroform(Ref. 1). <sup>d</sup> 297(4.65) in chloroform(Ref. 1). <sup>e</sup> Chlorine.

Table 2. 3,5-Diaryl-1,2,4-triazoles

Compounds	Yield %	mp(°C)	Formulas	Elemental Analysis Found (Calcd.)				UV $\lambda_{max}$ nm in Pyridine (log $\epsilon$ )
				C	H	N	Cl or Br	
3,5-Diphenyl-1,2,4- -1,2,4-triazole (2a)	76	191~192 <sup>a</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	75.41 (76.00)	4.72 (5.01)	18.40 (18.99)		303 <sup>c</sup> (3.98)
3,5-Di( <i>p</i> -methoxyphenyl)- -1,2,4-triazole (2b)	80	216~217 <sup>b</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	68.12 (68.31)	5.25 (5.37)	14.13 (14.94)		302 <sup>d</sup> (4.15)
3,5-Di( <i>m</i> -methoxyphenyl)- -1,2,4-triazole (2c)	86	112~114	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	68.02 (68.31)	5.40 (5.37)	14.74 (14.94)		308 (4.18)
3,5-Di( <i>p</i> -chlorophenyl)- -1,2,4-triazole (2d)	82	142~144	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	57.46 (57.95)	3.24 (3.13)	14.30 (14.48)	25.01 (24.44)	305 (4.30)
3,5-Di( <i>m</i> -chlorophenyl)- -1,2,4-triazole (2e)	88	213~214	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	58.20 (57.95)	3.06 (3.13)	14.75 (14.48)	—	300 (4.25)
3,5-Di( <i>p</i> -bromophenyl)- -1,2,4-triazole (2f)	74	296~298	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	44.17 (44.36)	2.17 (2.39)	11.29 (11.09)	43.11 (42.16)	300 (4.05)
3,5-Di( <i>m</i> -bromophenyl)- -1,2,4-triazole (2g)	79	153~155	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	44.25 (44.36)	2.10 (2.39)	11.44 (11.09)	44.50 (42.16)	303 (4.16)

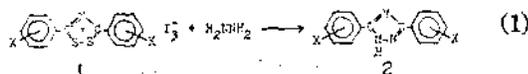
<sup>a</sup> 191.1(Ref. 3). <sup>b</sup> 216.2(Ref. 3). <sup>c</sup> 255(4.30) in ethanol (Ref. 3). <sup>d</sup> 264(4.43) in ethanol(Ref. 3).

2g)의 흡광도 변화로서도 반응 속도를 측정할 수 있으나 반응물질의 경우 몰흡광계수가 생성물질의 경우보다 더 큰값을 나타내며 흡수대의 모양도 더 뾰족하여 측정하기가 더 편리하였기 때문에 반응물질을 대상으로 하였다. 이 화합물(1a-1g)의 흡광도와 농도 사이에는 Beer-Lambert의 법칙이 잘 적용되었다. 반응상대물질인 히드라진의 농도를 몰비로 5배로하여 1차 반응식( $k_1t = \ln A_0/A$ ,  $A_0$ : 초기농도,  $A$ : 시간  $t$ 에서의 흡광도)에 따라 유사 1차 반응의 속도 상수를 구하였다.

3,5-Diaryl-1,2,4-dithiazolium triiodide와 히드라진의 농도는 각각  $2.25 \times 10^{-4}M$  및  $1.125 \times 10^{-3}M$ 로 하였으며 반응온도는 해당온도의  $\pm 0.05^\circ C$ 로 유지하였다. 측정시간의 범위는 30~60min이며 반응개시 시간부터 5min 간격으로 측정하였다. 반응시간  $t$ 와  $\ln A_0/A$ 의 plot에서는 모든 경우 좋은 직선 (least-square correlation coefficient,  $r=0.993\sim 0.998$ )이 얻어졌다.

### 결과 및 고찰

7종류의 3,5-diaryl-1,2,4-dithiazolium triiodide(1a-1g)와 히드라진의 반응에서 식(1)과 같이 해당하는 3,5-diaryl-1,2,4-triazole(2a-2g)이 생성되었다.



1a, X=H	2a, X=H
1b, X= <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	2b, X= <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O
1c, X= <i>m</i> -CH <sub>3</sub> O	2c, X= <i>m</i> -CH <sub>3</sub> O
1d, X= <i>p</i> -Cl	2d, X= <i>p</i> -Cl
1e, X= <i>m</i> -Cl	2e, X= <i>m</i> -Cl
1f, X= <i>p</i> -Br	2f, X= <i>p</i> -Br
1g, X= <i>m</i> -Br	2g, X= <i>m</i> -Br

Table 3. Pseudo First-order Rate Constants for Reactions of 3,5-Diaryl-1,2,4-dithiazolium Triiodides with Hydrazine in Pyridine at 15°C

Compounds	Rate Constant $k_1 \times 10^3 (\text{min}^{-1})$
1a	7.12
1a	2.65(5°C)
1a	15.16(25°C)
1a	26.45(35°C)
1b	22.98
1c	11.99
1d	16.81
1e	32.80
1f	15.98
1g	43.71

이들 triiodide 류(1a-1g)를 히드라진과 1:5 몰비로 피리딘 용매하에서 반응시켜 구한 유사 1

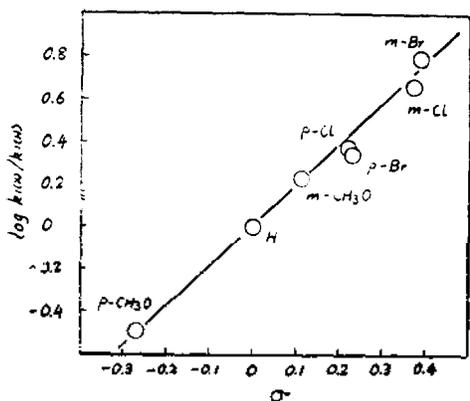


Fig. 1. Hammett plot for reactions of 3,5-diaryl-1,2,4-dithiazolium triodides with hydrazine in pyridine at 15°C.

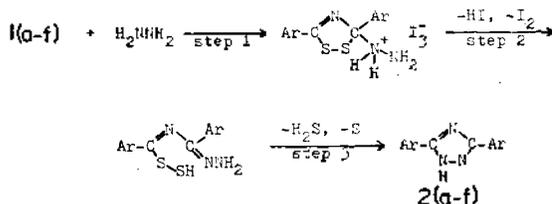
차반응속도 상수는 Table 3 과 같다.

3,5-diphenyl-1,2,4-dithiazolium triiodide (1a)와 히드라진과의 반응에서 Arrhenius plot에 의하여 활성화 에너지 (E<sub>a</sub>)를 구하고 절대반응속도식<sup>5</sup>에 의하여 25°C에서의 활성화 엔탈피 (ΔH<sup>‡</sup>), 활성화 엔트로피 (ΔS<sup>‡</sup>) 및 활성화 자유에너지 (ΔG<sup>‡</sup>)를 산출하였으며 그 값은 다음과 같다.

$$E_a = 14.31 \text{ kcal/mole}, \Delta H^\ddagger = 13.72 \text{ kcal/mole}, \Delta S^\ddagger = -12.71 \text{ eu}, \Delta G^\ddagger = 17.51 \text{ kcal/mole}.$$

이들 반응에서 3,5-diaryl-1,2,4-dithiazolium ion의 phenyl기에 있는 치환기의 효과를 조사하기 위한 Hammett plot<sup>6</sup>에서 Fig. 1과 같이 좋은 직선성 (least-square correlation coefficient,  $r = 0.992$ )이 나타났으며 직선의 기울기 (Hammett의 반응정수 ρ 값)가 1.75이었다.

즉 반응이 전자끄는기에 의해서 촉진된다는 사실을 알 수 있다. 따라서 3,5-diaryl-1,2,4-dithiazolium triiodide와 히드라진의 반응은 다음 Scheme 1과 같이 히드라진의 질소와 탄소 양이온에 친핵성 공격을 하는 것으로 이루어지며 step 1 또는 step 2는 전자 끄는기에 의해서 촉진될 수 있을 것이다. 이 반응과정은 Klingsberg<sup>7</sup>



Scheme 1.

와 Olofson 들<sup>8</sup>이 4-phenyl-1,2-dithiolium salt와 히드라진 또는 암모니아와의 반응에서 중간체로서 이핀 유도체가 생긴다고한 반응메카니즘을 참고하여 추정하였다.

3,5-Diaryl-1,2,4-dithiazolium triiodide의 3과 5 위치에 서로 다른 종류의 aryl기를 도입한 비대칭 화합물을 합성하여 히드라진과 반응시켜 반응속도를 조사하면 더욱 정확한 반응메카니즘을 밝힐 수 있을 것이라 예상되며 이것을 추후의 연구에 미루기로 한다.

### 인용문헌

1. J. Liebscher und H. Hartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1005~1012.
2. K. A. Jensen and A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 570 (1964).
3. I. Shibuya, *Nippon Kagaku Kaishi* (3), 389 (1979).
4. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra, Edition III," Aldrich Chemical Co., p.1224, 1981.
5. K. B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry," John Wiley & Sons, Inc., New York, p.345, 1964.
6. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria and Mechanism, Second Edition," McGraw-Hill Book Co., New York, p.355, 1970.
7. E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2934 (1961).
8. R. A. Olofson, J. M. Landesberg, R. O. Berry, D. Leaver, W. A. H. Robertson and D. M. McKinnon, *Tetrahedron*, **22**, 2119 (1966).