

유황의 친핵치환반응(제2보). 아세톤-물  
혼합용매에서의 염화벤젠설폰의 가용매반응

金 旺 起 · 李 益 春\*

전남대학교 문리과대학 화학과

(1973. 1. 10 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (II).  
Solvolysis of Benzenesulfonyl Chloride in Acetone-Water Mixtures

Wang Ki Kim and Ikchoon Lee\*

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,

Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received Jan. 10, 1973)

요약. 10~50 wt. % 아세톤-물 혼합용매 속에서의 benzenesulfonyl chloride 치환체들의 가용매반응을 속도론적으로 연구한 결과  $S_N2$  성격이 지배적이었으며 general base-catalyzed 반응이 일어나고 있음을 알았다.

**Abstract.** Kinetic studies of p-substituted benzenesulfonyl chlorides have been carried out in 10~50 wt. % water-acetone mixtures.

Results show that  $S_N2$  character almost predominates and general base-catalyzed reaction occurs.

서 론

Benzenesulfonyl chloride 치환체들과 몇 가지 nucleophile 과의 친핵치환반응이나 할로젠 교환 반응에 대한 보고를 보면 대략 그 반응의 메카니즘을  $S_N2$ 와  $S_N1$ 의 두가지로 논하고 있다.

Rogne<sup>1</sup>는 여러가지 nucleophile 과의 치환반응을 연구하여 그 메카니즘이 단순한 concerted 형 치환, 즉  $S_N2$ 라 결론지었고 반면 Ciuffarin<sup>2</sup> 등은 leaving group effect 등을 기초로 중간체 형성을 가정하는  $S_N1$ (혹은 Addition Elimination) 메카니즘이라 결론짓고 있다. 우리는 전보에서<sup>3</sup> 할로젠 교환반응의 결과를 기초로  $S_N2$ 형 메카니즘으로 반응이 진행되어야 한다는 결론을 내려 Rogne의 결론을 지지 한바있다.

본연구에서는 물함량이 10, 20, 30, 40, 및 50 wt % 의 acetone 수용액에서 p-H, p-Br, p-NO<sub>2</sub> 및 p-OCH<sub>3</sub> 치환기를 가진 benzenesulfonyl chloride 의 가용매분해반응속도를 20 와 30°C 에서 측정하여 반응속도상수와 활성화 파라미터를 구하고 그 메카니즘을 검토하였다.

실 험

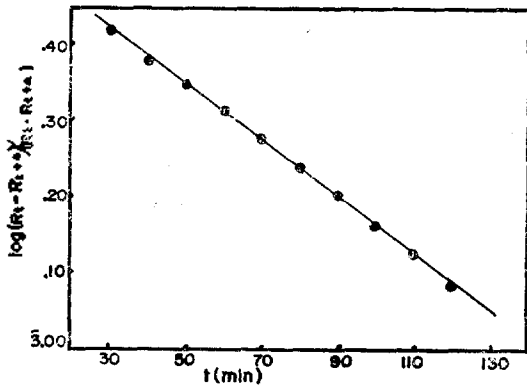
(1) 시약과 기기. Substrates 는 Aldrich Chemical Co., 시약으로서 정제하여 무수 acetone 에 용해, 농도를  $a \times 10^{-2} M$  로 하여 원액으로 하였다. 즉  $\phi SO_2Cl$ : 감압증류 (120°C/15 mm),  $a=1.050$

p-Br $\phi SO_2Cl$ : 석유 ether 로 재결정 (m. p 7=8~79°C),  $a=1.597$ . p-NO<sub>2</sub> $\phi SO_2Cl$ : 석유 ether 로 재결정 (m. p=81~82°C),  $a=1.597$ . p-CH<sub>3</sub>O $\phi SO_2Cl$ : 석유 ether 로 재결정 (m. P=38~39°C.)

\*Department of Chemistry, College of Science, Inha University, Incheon, Korea

Table 1. The Rate of Solvolysis of  $p\text{-CH}_3\text{O}\phi\text{SO}_2\text{Cl}$  in 50 % water-acetone mixture at 20°C

$t$ (min.)	$R_t$	$t+\Delta$ ( $\Delta=180$ )	$R_{t+\Delta}$	$\log(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta})$
30	1098×10	210	287×10	3.420
40	860	220	281	.380
50	717	230	276	.348
60	623	240	272	.316
70	550	250	269	.279
80	498	260	267	.240
90	460	270	265	.204
100	430	280	264	.165
110	406	290	263	.127
120	385	300	262	.086

Fig. 1 Plot of  $\log(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta})$  vs. time for solvolysis of  $p\text{-CH}_3\text{O}\phi\text{SO}_2\text{Cl}$  in 50 % acetone-water mixture at 20°C.

$a=1,670$ . 무수 acetone 은 무수  $\text{CaCl}_2$  로탈 수시 킨후 분별증류 (56~56.5°C) 하여 사용하였고 물은 증류수에  $\text{KMnO}_4$  를 가하여 재증류하여 사용하였다. 사용기기는 전보<sup>4</sup>에서와 동일하다.

(2) 반응속도상수의 결정. Acetone 중의 몰함량은 substrate 보다 월등히 많은 대과량이므로 반응도중 몰농도의 변화는 무시할 수 있으므로 그 반응속도는 Pseudo-first-order 이다. Pseudo-first-order-reaction 의 속도상수는 일반적으로

$$\ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda t} = kt \quad (1)$$

에 의하여 반응초의 전도도  $\lambda_0$  와 시간의 경과에 따르는 전도도  $\lambda t$  와 무한시간의 전도도  $\lambda_\infty$  를 측정하므로써 구하여지나  $\lambda_\infty$  와  $\lambda_0$  의 재현성있는 정확한 측정이 곤란하므로 Guggenheim 식<sup>5</sup>

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

에 의하여 구하였다. 여기서  $\lambda$  는  $t$  시간에 있어서의 전도도이고  $\lambda'$  는  $t+\Delta$  시간에 있어서의 전도도이며  $\Delta$  는 constant increment 로서 정확한  $k$  를 얻기 위하여 반감기의 2~3 배에 해당된 시간 간격으로 잡았다. 전도도에 관여한 (2)식을 저항에 관여한 식으로 변환하면

$$\ln(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta}) = kt + \text{const.}, \quad (3)$$

이다. 반응은  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  로 유지되는 항온수조내의 conductivity cell 에서 진행시켰으며 반응농도는 원액농도의  $\frac{1}{10}$  로 하였다. 실측일례로서

50 % water-acetone 혼합액에서의  $1,050 \times 10^{-5}$  M  $\phi\text{SO}_2\text{Cl}$  의 가용매반응속도를 20°C 에서 측정 한 값들은 Table 1 과 같다. Table 1 의  $t$  대  $\log(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta})$  를 plot 하면 Fig. 1 에서 보여 준바와 같이 직선이며 이 직선의 기울기에서 얻은 속도상수는  $k=16.9 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  ( $t_{\frac{1}{2}}=68$  min) 이다.

#### 결과와 고찰

반응속도결정의 실측일례와 같은 방법으로 구한  $p$ -substituted benzenesulfonyl chlorides 의 가용매분해반응에 대한 속도상수와  $\Delta H^\ddagger$  및  $\Delta S^\ddagger$  값은 Table 2 에 종합하였다.  $\Delta H^\ddagger$  와  $\Delta S^\ddagger$  는 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta H^\ddagger = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_1}{k_2} \text{ (cal)} \quad (4)$$

$$\Delta S^\ddagger = 2,303 \log(hk/kT) + \Delta H^\ddagger / T \text{ (e. u)} \quad (5)$$

Table 2. Rate constants,  $\Delta H^\ddagger$  &  $\Delta S^\ddagger$  for solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides in aqueous acetone.

Substituents	Water wt. %	Rate Constants $10^5 k$ (sec <sup>-1</sup> )		$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/mole)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u)
		20 °C	30 °C		
<i>p</i> -H	10	—	0.96	—	—
	20	1.70	3.72	13.3	34.2
	30	4.29	9.50	13.5	32.6
	40	9.45	19.6	14.3	28.6
	50	16.9	40.3	14.8	25.5
<i>p</i> -Br	10	1.25	2.63	12.6	38.1
	20	4.03	9.98	15.4	26.0
	30	8.40	18.4	13.3	31.9
	40	16.5	35.8	13.1	31.1
	50	28.2	69.1	15.3	22.7
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	10	11.0	18.0	8.2	48.8
	20	28.0	52.8	10.6	38.7
	30	48.0	96.0	11.7	33.9
	40	73.2	150	12.1	31.7
	50	101	257	16.0	17.7
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	10	—	0.25	—	—
	20	0.60	1.44	14.9	22.5
	30	2.17	5.02	14.2	31.3
	40	5.50	13.8	15.7	24.5
	50	13.9	33.4	14.9	25.6

Table 2에서 보여 준바와 같이 반응속도 상수는 물함량이 증가함에 따라 증가하고 있다.

치환기효과로서는 동일 물 농도에서 *p*-OCH<sub>3</sub> < *p*-H < *p*-Br < *p*-NO<sub>2</sub> 순으로 속도상수가 증가하고 있어 전자공여치환기는 반응속도를 억제하고 전자흡인치환기는 반응속도를 증가시키고 있다.  $\Delta H^\ddagger$ 는 물함량이 증가함에 따라 증가하는 경향성이 있고  $\Delta S^\ddagger$ 의 negativity는 감소하는 경향성을 나타내고 있다.

응매효과, 반응속도상수를 Grunwald-Winstein식<sup>6</sup>

$$\log(k/k_0) = mY \quad (6)$$

에 적용하여 Y대  $\log k$ 를 plot 하면 Fig. 2와 같다. 모두 좋은 직선성을 보여 주고 있고 직선의 기울기 즉 *m* 값은 0.37~0.65이며 *p*-NO<sub>2</sub> < *p*-Br < *p*-H < *p*-OCH<sub>3</sub>의 순으로 증가하고 있다. 즉 *m* 값으로부터 *p*-NO<sub>2</sub> 치환체는 S<sub>N</sub>2 성격이 매우 크나 *p*-OCH<sub>3</sub>로 옮겨가면 *m* 값이 증가하여 S<sub>N</sub>1 성

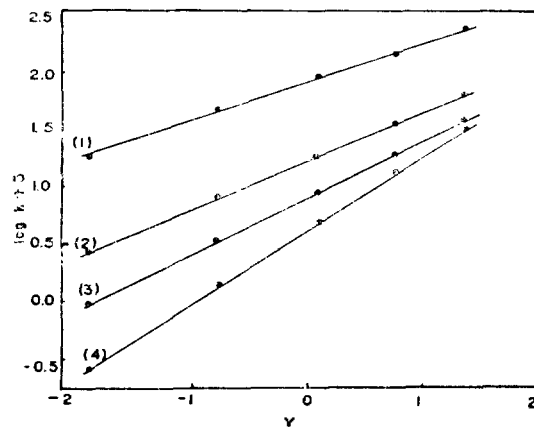


Fig. 2. Grunwald-winstein plot at 30 °C, for the solvolysis of benzenesulfonyl chlorides and the points are (1) *p*-NO<sub>2</sub>, (2) *p*-Br, (3) *p*-H and (4) *p*-OCH<sub>3</sub>.

격이 증가하고 있음을 알수 있다. 따라서 *p*-NO<sub>2</sub> 치환체에서는 transition state에서 sulfur에서의

bond-making 이 중요하며 *p*-OCH<sub>3</sub> 치환체에서는 sulfur-chlorine bond stretching 이 비교적 많이 진행된 상태임을 뜻한다. 이러한 경향은 활성화 파라미터에서도 볼 수 있다. 즉 일반적으로 볼때 *p*-NO<sub>2</sub> 치환체의  $\Delta H^*$  값은 작고  $-\Delta S^*$  는 크데 비하여 *p*-OCH<sub>3</sub> 치환체의  $\Delta H^*$  값은 크고  $-\Delta S^*$  값은 작다. bond stretching 이 많이 진행될수록 큰 에너지 ( $\Delta H^*$ )를 요하고 엔트로피 감소 ( $-\Delta S^*$ )는 작아진다<sup>7</sup>. 또 *p*-NO<sub>2</sub> 치환체의 경우 50% 물 혼합용매에서는  $\Delta H^*$  값이 비교적 커지고  $-\Delta S^*$  값이 작아지고 있다. 이것은 물함량의 증가로 *p*-NO<sub>2</sub> 치환체에서도 bond stretching 이 transition state 에서 많이 진행되어 있음을 뜻한다. 따라서 용매의 ionizing power 가 증가하면 transition state 에서의 bond stretching 이 증가함을 말해 준다.

치환기효과, Hammett 식<sup>8</sup>

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (7)$$

를 plot 하면 Fig. 3 과 같다. 물함량이 10, 20, 30% 인 경우 좋은 직선성을 보이나 40, 및 50% 인 경우는 전자공여치환기쪽에서 직선으로부터 벗어나고 있다. 직선부분의 기울기로 정한  $\rho$  값은 물함량이 10~50% 로 증가함에 따라  $\rho=1.8$  에서  $\rho=1.0$  으로 감소하고 있다. 모두 positive 값이므로 S<sub>N</sub>2 형 메카니즘임을 나타내주고 있으

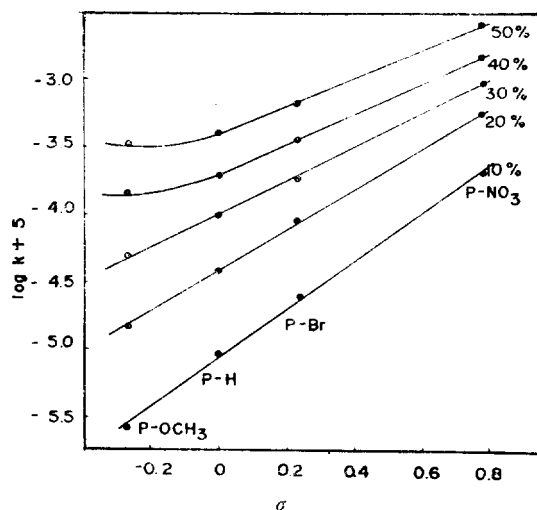


Fig. 3. Hammett plot for solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides in aq. acetone at 30°C.

며 물함량이 증가하면  $\rho$  값이 감소하고 있어 S<sub>N</sub>2 성격이 감소함을 보이고 있다. 따라서 물함량이 증가하여 ionizing power 가 증가하면 transition state 에서의 bond-breaking 이 점점 중요성을 지니게됨을 알 수 있다. 특히 전자공여치환체는 물함량이 큰 용매에서 bond-breaking 이 bond-making 에 비해 더 증진된 transition state 를 형성하여 직선에서 벗어나고 있다. 즉 concave 한 Hammett plot 는 transition state 가 S<sub>N</sub>2 로부터 S<sub>N</sub>1 성격까지 연속적인 변화를 한다는 Swain<sup>9</sup> 의 생각과 일치하며 용매조성에 따르는 transition state 의 연속적인 변화는 Winstein 의 생각과 부합된다. 따라서 S<sub>N</sub>2 반응이기는 하나 ionizing power 가 큰 용매속에서, 특히 전자공여치환체는 S<sub>N</sub>1 성격이 증가된 즉 bond-breaking 이 비교적 진진된 transition state 를 형성한다는 결론을 얻을 수 있다.

메카니즘, 용매효과와 치환기효과로부터 치환 반응은 S<sub>N</sub>2 형이나 물함량이 크거나 전자공여치환체인 경우 S<sub>N</sub>1 성격이 약간 나타나게 된다는 결론을 내렸다. 반응속도식을 적어보면

$$\frac{dx}{dt} = k_{obs}[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}] \quad (8)$$

이며

$$k_{obs} = k[\text{H}_2\text{O}]^n \quad (9)$$

이므로

$$\log k_{obs} = \log k + n \log[\text{H}_2\text{O}] \quad (10)$$

이다. 여기서  $n$  은 물에 관한 반응차수를 나타내는 것이며 transition state 에 참여한 물분자의 수라 할 수 있다.  $\log k_{obs}$  대  $\log[\text{H}_2\text{O}]$  의 plot 를 보면 Fig. 4 와 같다. 각 치환체는 모두 좋은 직선성을 보이며 그 기울기 즉  $n$  값은 1.4 에서 3.4 까지  $p\text{-NO}_2 < p\text{-Br} < p\text{-H} < p\text{-OCH}_3$  의 순으로 변하고 있다. 이것으로 보아 전자흡인치환체인 *p*-NO<sub>2</sub> 와 *p*-Br 인 경우 모두  $n$  값이 2 보다 작고 *p*-H 및 *p*-OCH<sub>3</sub> 는 2 보다 크다  $n$  값의 크기로 부터 대략적인 메카니즘의 판단이 가능하며  $n$  가 6~7 인 경우 S<sub>N</sub>1 형이고 이 보다 훨씬 작은 2~3 인 경우 S<sub>N</sub>2 라는 것이 알려져 있다<sup>10</sup>. 따라서 이 판단으로 보면 모두 S<sub>N</sub>2 형의 메카니즘

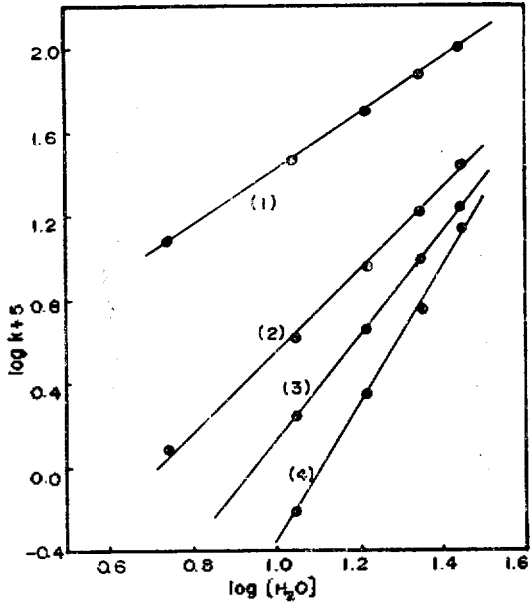


Fig. 4. Plot of  $\log k_{obs}$  vs  $\log[H_2O]$  at  $20^\circ C$ , for the solvolysis of benzenesulfonyl chlorides and the points are (1) *p*-NO<sub>2</sub>, (2) *p*-Br, (3) *p*-H and (4) *p*-OCH<sub>3</sub>.

에 속하나 *p*-OCH<sub>3</sub>인 경우  $S_N1$  성격이 증가될 메카니즘을 가짐을 알 수 있다.

동일형의 치환반응인 benzoyl chloride의 가용매반응에서 Archer and Hudson<sup>7</sup>과 Gold et al.,<sup>11</sup>은 물함량이 낮은 용매에서는  $S_N2$ 형이나 물함량이 증가하면  $S_N1+S_N2$ 의 "mixed"형 반응으로 메카니즘이 변한다고 하였다. 만일  $S_N1$ 형과  $S_N2$ 형이 혼합되어 동시에 진행된다면 다음과 같이  $S_N1$ 형과  $S_N2$ 형 반응 속도상수  $k_1$  및  $k_2$ 를 정할 수 있다. 즉  $S_N1$ 형에서는



이고  $S_N2$ 형에서는



이므로

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) + k_2(a-x)(b-x) \\ &= [k_1 + k_2(b-x)](a-x) \end{aligned} \quad (13)$$

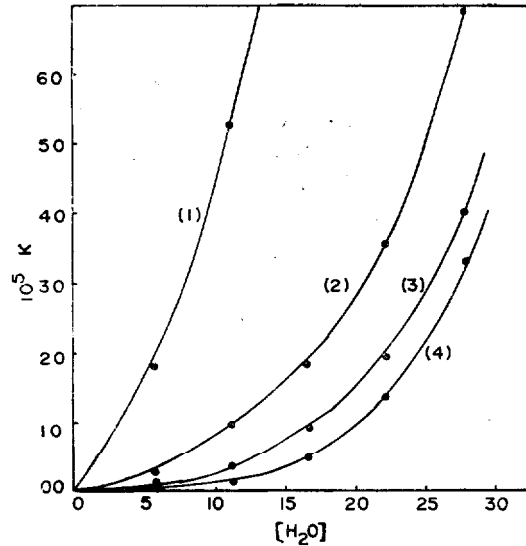


Fig. 5. Plot  $k$  vs.  $[H_2O]$  at  $30^\circ C$ , for the solvolysis of benzenesulfonyl chlorides and the points are (1) *p*-NO<sub>2</sub>, (2) *p*-Br, (3) *p*-H, and (4) *p*-OCH<sub>3</sub>.

여기서 nucleophile은 H<sub>2</sub>O이며 그 농도는 substrate에 비하여 월등히 많으므로 물농도의 변화는 무시할 수 있기 때문에

$$b=[H_2O] \cong (b-x) \quad (10)$$

이다. 따라서 (10)식은

$$k_{obs} = k_1 + k_2[H_2O] \quad (14)$$

로 적을 수 있다.  $[H_2O]$ 대  $k_{obs}$ 의 plot가 직선인 경우 절편은  $k_1$ 이며 이것은  $S_N1$ 반응의 속도상수이고 기울기  $k_2$ 는  $S_N2$ 형 반응의 속도상수이다. Fig. 5는 이러한 plot를 보이는 것이며 일반적으로 직선이 아님을 알 수 있다. 곡선의 외연장점은 모두 영에 모임으로  $k_1=0$ 라 할 수 있어  $S_N1$ 형 반응성은 거의 없다는 결론을 내릴 수 있다. 따라서 어떠한 치환체들간에  $S_N2$ 형 반응이며  $S_N1+S_N2$ 인 mixed형 반응의 증거는 찾아볼 수 없다. 따라서  $S_N2$ 형반응에서 transition state가 bond-making이 압도적으로 중요한 반응에서 bond-breaking이 중요성을 띄게 되는 형으로의 연속적인 변화는 볼 수 있으나 두 메카니즘이 혼합된 것은 아니라는 앞에서의 결론과 일치한다. Fig. 5의 곡선들은 일반적으로 다음식으로 주어진다

다.

$$k_{obs} = k_1 + k_2[H_2O] + k_3[H_2O]^2 \quad (15)$$

$k_3$ 는 물이 nucleophile로 작용할뿐 아니라 general base로 작용한다는 생각의<sup>12</sup> catalysis constant라 할 수 있을 것이다.

따라서 transition state에서 물은 nucleophile로 작용할뿐 아니라 transition state를 안정화시켜주는 general base로도 작용한다고 할 수 있다.

#### Reference

1. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B), 727 (1970)  
O. Rogne, *J. O. S. Perkin* 2, 489 (1972)
2. E. Ciuffarin, L. Senator, and M. Isolar, *J. C. S. Perkin* 2, 468 (1972).
3. J. E. Yie and I. Lee, Submitted for publication.
4. W. K. Kim and I. Lee, Submitted for publication.
5. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538 (1926).
6. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 846 (1948).
7. B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259 (1950).
8. L. P. Hammett, "Phys. Org. Chem.," 2nd Ed., Chap 11, McGraw-Hill Co., New York, 1970.
9. Swain and Langsdorf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2813 (1951).
10. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845 (1965).
11. V. Gold, J. Hilton and E. G. Jefferson, *J. Chem. Soc.*, 2756 (1954).
12. S. L. Johnson, "Advances in Phys. Org. Chem.," ed., Vol. 5, p. 237, by V. Gold, Academic Press, New York, 1967.