

할라이드의 S_N2 형 반응성에 미치는 술페닐, 술피닐 및 술포닐기의 효과에 대한 확장 Hückel 계산

金 宜 洛 · 李 圭 龍 · 裴 善 浩* · 李 益 春**

가톨릭의과대학 화학교실
(1973. 2. 13 접수)

Extended Hückel Calculations of the Effect of Sulfenyl, Sulfinyl and Sulfonyl Groups on the Reactivity of Halides in S_N2 Reactions

Ui Rak Kim, Kyu Yong Lee, Sun Ho Bai* and Ikchoon Lee**

Department of Chemistry, Catholic Medical College, Seoul, Korea

(Received Feb. 13, 1973)

요 약. 확장 Hückel 법을 사용하여 술페닐, 술피닐 및 술포닐기가 할라이드의 S_N2 형 반응에 미치는 효과를 고찰하고 각종 반응성 지수를 비교, 검토한 결과 bond formation 과정의 반응성 지수중 Frontier electron에 의한 것이 가장 합리적인 것임을 밝혔다.

Abstract. Extended Hückel calculations have been carried out to study the effect of sulfenyl, sulfinyl and sulfonyl groups on the reactivity of halides in S_N2 reactions.

Results indicate that the most reasonable reactivity index is that based on the Frontier electron for the bond formation process.

서 론

카르보닐기, $>CO$ 는 S_N2 형 반응을 크게 촉진시킨다는 사실이 잘 알려져 있다.¹ 예를들어 염화벤질과 염화벤조일의 친핵치환 반응을 비교할 때 염화벤조일의 반응속도가 훨씬 빠르며,² 염화-2-페닐에틸 (ϕCH_2CH_2Cl)와 염화페나실 ($\phi COCH_2Cl$)의 친핵치환 반응을 비교할 때에도 $>CO$ 기가 중간에 끼어 있는 염화페나실의 반응속도가 월등히 빠르다.³ 이는 $>CO$ 기의 존재로 치환반응의 속도가 촉진되는데 카르보닐기

의 탄소원자에서 치환반응이 일어나는 카르보닐기에 인접해 있는 포화 탄소원자에서 반응이 일어나는 상관 없다. 유히은 유기물 속에서 술페

닐($-S-$), 술피닐($\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \end{array}$) 및 술포닐($\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$)

화합물을 형성한다. 이러한 기에 의한 친핵치환 반응에의 영향은 이들과 상응하는 탄소화합물과는 상당히 다르다.⁴

이것은 황원자의 d -궤도가 반응에 참여할 수 있는 가능성 때문에 황원자에서의 치환반응이 탄소 원자에서의 치환반응과 다를 것이 예상된다. 또 황은 d -궤도를 가졌고 또 원자가 전자는 $3p$ 이고 탄소와 산소의 원자가 전자는 $2p$ 이므로 콘쥬게이션 및 하이퍼콘쥬게이션 특성이 상당히 다르게 나타난다.

*Department of Physics, Catholic Medical College, Seoul, Korea

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

이들 기를 함유하는 Y가 YCH_2Cl 형 할라이드의 친핵 반응성에 미치는 효과를 $>CO$ 기를 함유하는 Y와 비교 할 때 현저한 차이가 있음이 알려져 있다.⁴

본 연구에서는 술페닐, 술폴닐 및 술폴닐기가 Y에 함유된 YCH_2Cl 형 할라이드의 S_N2 형 반응성과 황원자에서의 S_N2 형 반응성을 Hoffmann의 확장 Hückel 방법(EHT)에 의하여 분자궤도론적으로 고찰하였다.

계 산

본 연구에서 사용한 확장 Hückel theory⁵는 포화화합물의 MO법으로서는 가장 간단한 방법의 하나로서 이미 여러 연구자들에 의하여 구조나 반응성 연구에 많이 사용되어 왔으며 전자간의 반발항을 무시하는 대신에 overlap integral을 계산에 포함시킨 방법으로서 계산시간이 짧게 걸리고 반정량적인 자료를 얻을 수 있는 간단한 방법이다.

본 연구에 사용된 program은 quantum chemistry program exchange(QCPE)에서 구하였고, input data로서는 Table 1에서 보는 바와 같으며 또 input로서 필요한 각 화합물속의 원자들간의 적교 좌표는 vector program법을 써서 계산하였으며 이를 위한 원자간의 거리 및 각도는 문헌에서 구하였다.

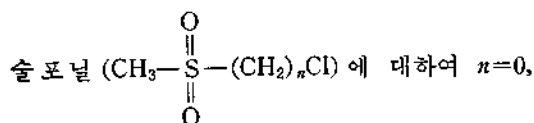
결과 및 검토

본 연구에서는 세가지 계열의 화합물 술페닐 ($CH_3S(CH_2)_nCl$), 술폴닐 ($CH_3-\overset{O}{\parallel}S-(CH_2)_nCl$) 및

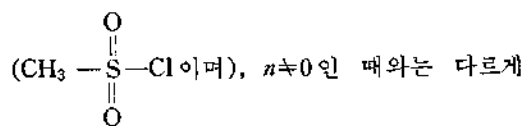
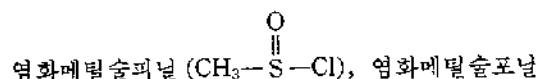
Table 1. Input parameters

	Slater exponent	-VISP* ⁷	
		S	P
C	1.590	-21.01	-11.27
O	2.230	-36.07	-18.53
S	1.970	-20.08	-13.32
Cl	2.20	-24.02	-15.03

* Valence shell ionization potentials



1, 2 및 4인 화합물에 대하여 시도 하였다. $n=0$ 일 때는 각 염화메틸술페닐(CH_3SCl),



친핵반응이 일어나는 곳이 황원자이다. 즉 이배위, 삼배위 및 사배위의 황의 친핵치환 반응이 된다. $n \neq 0$ 인 경우는 염소원자가 붙어 있는 탄소원자(C_α)에서 치환이 일어나므로 반응이 근본적으로 다른 것이 된다. 반응 중심 원자인 황 혹은 C_α 를 X로 표시하면 확장Hückel법에서 계산되는 각 MO량들은 Table 2에 요약된 바와 같다. 여기서 LU는 lowest unoccupied MO를 나타 내는 것이며 각 MO량들은 다음과 같이 정의 된다.⁸

$$P_X^{(LU)} = 2(C_r^{LU})^2$$

$$M_{X-Cl}^{(LU)} = 4 \sum_r^X \sum_s^{Cl} C_r^{(LU)} C_s^{(LU)} S_{rs}$$

$$M_X = 2 \sum_i^{occ} \sum_j^X C_i^{(O)} C_j^{(O)} S_{ij}$$

$$P_X = 2 \sum_i^{occ} (C_i^{(O)})^2$$

$$V_X = M_X - P_X$$

$$M_{X-Cl} = 4 \sum_i^{occ} \sum_r^X \sum_s^{Cl} C_i^{(O)} C_r^{(O)} S_{rs}$$

위 식에서 \sum_i^{occ} 는 occupied orbital에 대한 합산이

고 \sum_r^X 는 원자 X에 속하는 원자궤도함수(AO)에

대한 합산이고 $C_i^{(O)}$, $C_r^{(LU)}$ 는 각각 i 번째 MO 혹은 LUMO에서의 AO_r 의 계수이다.

Table 2에서는 또한 highest occupied(HO)

MO와 LUMO의 에너지 ϵ^{HO} 및 ϵ^{LU} 가 주어지며 이 두 level 간의 차이 $\Delta\epsilon$ 를 적어 놓았다. 이 결과 각 계열마다 ϵ^{HO} 는 대략 큰 차이가 없는 값들을 가지고 있으나 ϵ^{LU} 는 크게 차이가 있음을 알 수 있다. 특히 $n=0$ 인 경우는 $n \neq 0$ 인 경우 보다 현저하게 다르며(술폴닐은 제외) $\Delta\epsilon$ 값의 차이는 주로 ϵ^{LU} 값의 차이로 생기고 있다. 술퍼닐의 경우는 ϵ^{LU} 가 아주 낮아 $\Delta\epsilon$ 는 가장 작은 값을 가지나 술퍼닐의 경우는 ϵ^{HO} 가 비교적 낮아 $\Delta\epsilon$ 는 최대의 값을 가진다. 즉 술폴닐은 비교적 안정한 화합물인데 비하여 술퍼닐은 가장 불안정하여 쉽게 들뜰수 있을 것이다⁴.

따라서 염화술퍼닐은 화학적으로 활성일 것이 예기 된다. 확장Hückel법의 한전자에너지의 합 E 는 다음 식으로 주어 진다.

$$E = \sum \{M_x + (K-1)V_x\} hrr$$

여기서 $(K-1)V_x hrr$ 은 분자 형성에 수반되는 안정화에너지에 해당하는 것이 알려져 있다.⁹ 이때 K 는 Wolfsbergs-Helmholtz의 상수¹⁰(1.75)이며 같은 종류의 AO에서는 hrr 가 일정하므로 V_x 는 같은 종류의 원자간에서 어는 것이 분자의 안정화에 더 기여하는 가를 나타내 준다. Table 2에서 보면 $n=0$ 일 때 황원자로 인한 전체 안정화는 술폴닐>술퍼닐>술페닐의 순위이다. Frontier orbital¹²이론에 의하면 친핵반응에서는 LUMO가 가장 중요하며 P_x^{LU} 는 이론적인 반응성 지수가 된다. 즉 P_x^{LU} 의 값이 클수록 결합형성이 쉬워지므로 S_N2형 반응이나 AE₂형 반응은 촉진된다. 또 M_{X-Cl}^{LU} 는 친핵체 환으로 인한 X-Cl결합의 bond breaking의 용이도를 나타내는 반응성 지수로서 같은 S_N2형 반응이라도 bond breaking이 진행되는 정도가 다르므로 bond breaking이 천이상태에서 많이 진행되는 형의 반응에서는 이 지수의 negative value가 클수록 anti bonding 성격이 크고 또 반응성이 커질 것이다.

$n=0$ 의 경우를 비교하면 P_x^{LU} 값은 술페닐>술폴닐>술퍼닐의 순서로 되지만 M_{X-Cl}^{LU} 값으로 본 반응성 순위는 술퍼닐>술폴닐>

술페닐로 완전히 바뀌어 진다. 따라서 만일 bond breaking이 크게 진행되지 못한 상태에서 천이상태가 이루어진다면 반응성은 술페닐때가 가장 클 것이나 상당히 진행된 상태에서 이루어 진다면 술퍼닐때 가장 큰 반응성을 가질 것이다. 일반적으로 술페닐 화합물이 술퍼닐화합물 보다 직접 치환반응성이 크다는 사실이 알려져 있으므로¹³ bond breaking이 크게 진행되지 못한 상태에서 천이상태가 형성됨을 시사한다. 실험적인 직접 치환반응성 순위는 술페닐>술퍼닐>술폴닐이며 술퍼닐화합물의 반응성이 술폴닐의 경우보다 큰 것은 위에서 논의한 분자의 안전성과도 관계가 있다¹³.

Frontier orbital만을 생각하지 말고 전체 occupied orbital을 모두 고려하면 반응성 지수는 atom population M_x 및 atom bond population M_{X-Cl} 이다.

전자는 반응중심 원자의 polarity(positive)로 인한 bond formation의 용이도를 나타내 주고, 후자는 bond breaking의 용이도를 나타내 준다. M_{X-Cl} 은 반응속도가 술퍼닐>술페닐>술폴닐의 순서로 될 것을 예상케 하나 M_x 는 술폴닐>술퍼닐>술페닐의 순위로 될 것이 예상된다. 이들은 모두 실험적인 순위와는 다르므로 Frontier electron만을 고려했을 때 보다 좋지 못한 결과이다.

$n \neq 0$ 인 경우의 각 계열의 화합물에 대하여 반응성을 고려하면 우선 술폴닐 계열의 경우 M_x 를 제외한 S_N2형 반응지수로는 M_x 가 적합하지 못함이 알려져 있다.

모든 반응성 지수 즉 P_x^{LU} , M_{X-Cl}^{LU} 및 M_{X-Cl} 들이 모두 n 의 증가와 더불어 반응성이 증가하리라는 결론을 얻을 수 있고³, 황원자 양쪽 탄소원자는 모두 negative net charge를 가지고 있으므로 divalent 황은 약전자공여체의 구실을 하고 있다.

술퍼닐 계열의 경우는 bond formation의 순위 P_x^{LU} 및 M_x 는 n 의 증가에 따라 반응성이 감소함을 보이나 bond breaking의 순위 M_{X-Cl}^{LU} 및 M_{X-Cl} 는 n 의 증가에 따라 반응성이 증가함을 보여주고 있어 경향이 정반대가 된다.

Table 2.

(1) $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$				
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=4$
$\epsilon^{\text{LU}}(\text{eV})$	-5.1640	-2.8017	-2.3848	-2.3260
$\epsilon^{\text{HO}}(\text{eV})$	-12.3520	-12.2476	-12.2678	-12.2615
$\Delta\epsilon(\text{eV})$	7.1880	9.4459	9.8830	9.9355
P_X^{LU}	0.2318	0.0158	0.0728	0.1780
$M_{X-\text{Cl}}^{\text{LU}}$	0.0076	0.0232	0.0060	-0.0088
M_X	5.9199	3.5702	3.7754	3.8010
V_X	0.5087	1.3810	1.3699	1.3528
$M_{X-\text{Cl}}$	0.4824	0.5478	0.5415	0.5424
P_X	5.4112	2.1892	2.4055	2.4482

(2) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$				
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=4$
$\epsilon^{\text{LU}}(\text{eV})$	-7.6645	-3.2720	-3.2703	-3.1100
$\epsilon^{\text{HO}}(\text{eV})$	-11.6390	-11.4435	-11.4324	-11.4274
$\Delta\epsilon$	3.9745	7.7705	8.1621	7.7174
P_X^{LU}	0.0738	0.3674	0.1362	0.0116
$M_{X-\text{Cl}}^{\text{LU}}$	-0.0004	0.1168	0.0960	0.0168
M_X	4.4655	3.5814	3.7626	3.7803
V_X	0.7278	1.3678	1.3726	1.3583
$M_{X-\text{Cl}}$	0.4290	0.5637	0.5388	0.5377
P_X	3.7377	2.2136	2.3900	2.4220

(3) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}\overset{\text{O}}{\parallel}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$				
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=4$
$\epsilon^{\text{LU}}(\text{eV})$	-3.4885	-3.3865	-3.0300	-2.7841
$\epsilon^{\text{HO}}(\text{eV})$	-14.4592	-13.5756	-13.3050	-12.8116
$\Delta\epsilon(\text{eV})$	10.9707	10.1891	10.2750	10.0275
P_X^{LU}	0.1252	0.0014	0.2788	0.1292
$M_{X-\text{Cl}}^{\text{LU}}$	0.0028	0.0004	0.0968	0.1116
M_X	2.7878	3.6863	3.7628	3.7799
V_X	1.1429	1.3669	1.3758	1.3593
$M_{X-\text{Cl}}$	0.5324	0.5535	0.5400	0.5379
P_X	1.6449	2.3194	2.3870	2.4206

$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-$ 기는 electron withdrawer로 작용하고 있으며 이 inductive electron withdrawing 효과는 n 의 값이 커질수록 작아지므로 반응성은 n 가 클수록 감소될 것이 예상된다. 따라서 bond formation을 기준으로 한 반응지수가 옳음을 알

수 있다. 물론 술폰닐기로 인한 입체장해 효과로 실제 반응속도의 순위가 달라질 가능성이 있다⁴.

마지막으로 술폰닐 계열의 화합물에서는 $>\text{SO}_2$ 기에 인접된 탄소원자는 net negative charge를 가지고 있다. 이것은 $>\text{SO}_2$ 기가 inductive electron releasing 효과를 가지고 있음을 말해 준다. 따라서 이 계열의 S_N2 반응성은 n 의 증가와 더불어 증가될 것이 예상된다. 그러나 이것은 EHT가 charge separation을 지나치게 과장하는 결과를 준다는 사실로 볼때 지나친 charge alternation의 결과일지도 모르므로 EHT 결과만으로 단정하기는 어렵다. 실험 결과에 의하면 $-\text{CH}_2\text{SO}_2$ 기는 inductive electron withdrawing group이다¹⁴. 단, 실험 결과는 용매효과를 포함하고 있음을 기억해야 할 것이다.

Table 2에서 보면 $M_{X-\text{Cl}}$ 과 P_X 는 n 의 증가와 더불어 반응성의 증가를 예상케 하나, $M_{X-\text{Cl}}^{\text{LU}}$ 는 오히려 반응성의 감소를 예상케 해 주고 있다. 또 P_X^{LU} 를 보면 반응성은 증가하다가 $n=2$ 에서 최대가 된 후 다시 감소함을 예상케 해 준다. S_N2 반응성 지수중 Frontier orbital 이론에 의한 P_X^{LU} 값이 가장 믿을 만한 것이므로 실제로도 P_X^{LU} 로 예상되는 반응성 순서가 되리라 생각된다. 즉 electron releasing 효과로 반응 중심 탄소가 하지만 이 효과는 중간에 CH_2 chain이 길어지면 급격히 약화 되어 CH_2 chain의 길이 반응성에 영향을 미치게 된다고 볼수 있다. 결론적으로 여러가지 반응성 지수중 bond formation 과정을 대표하는 Frontier orbital의 반응성 지수가 여러 경우에 가장 반응성을 잘 대표하는 것이라 할 수가 있다. 실험자료가 없으므로 정확한 결론을 내릴수가 없으며 앞으로 이 계열들의 화합물에 대한 직접 치환 반응의 실험 자료를 얻으므로써 위의 결론을 확인하여 볼 예정이다.

References

1. M. L. Bender, *Chem. Rev.*, **60**, 53 (1960).
2. H. K. Hall, Jr., *Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5993 (1955).

3. A. Streitwieser, Jr., "Solvolytic Displacement Reactions," McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
4. F. G. Bordwell and W. T. Brannen, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4645(1964).
5. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963)
6. E. Clement and D. L. Raimondi, *ibid.*, **38**, 2686(1963).
7. J. Hinze and H.H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962).
8. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955); K. Fukui, H. Hao and H. Fujimoto. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 348(1969).
9. H. Fujimoto, H. Oba and K. Fukui, *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 1005(1969).
10. M. Wolfsberg and L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837(1952).
11. K. Fukui and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2787(1967).
12. K. Fukui, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology" Ed. by P. O. Löwdin and B. Pullman, Academic Press, New York, 1964, and references cited therein.
13. E. Ciuffarin and A. Fava, "Prog. in Phys. Org. Chem.," Ed. Vol. 6, P. 81, by A. Streitwieser Jr., and R. W. Taft, Interscience Publishers, New York, 1968.
14. R. G. Pearson and R. L. Dillon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2439 (1953).