

황의 친핵치환 반응(제 4 보). 아세토니트릴-물 혼합용매에서의 파라치환염 벤젠술포닐의 가용매분해

金 旺 起 · 李 益 春*

전남대학교 사범대학 과학교육과
(1973. 5. 21 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center(IV). Solvolysis of *p*-Substituted Benzenesulfonyl Chlorides in Acetonitrile-Water Mixtures

Wang Ki Kim and Ikchoon Lee*

Department of Science Education, Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received May 21, 1973)

요 약. 물함량 50% 이하의 아세토니트릴-물 혼합용매내에서의 염화벤젠술포닐의 *p*-H, *p*-NO₂, *p*-Br, *p*-OCH₃ 치환체들의 가용매분해를 반응속도론적으로 연구한 결과 Hammett 도시는 concave 한 곡선들이나 S_N2 성격이 압도적이었으며 물은 친핵체 뿐만 아니라 general base 로도 작용하고 있음을 알았다.

Abstract. The solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides (substituents: *p*-H, *p*-Br, *p*-NO₂, *p*-OCH₃) in acetonitrile-water mixtures below 50% of water content has been studied kinetically.

Results show that Hammett plots give concaved curves but the mechanism is predominantly S_N2 and water acts both as nucleophile and general-base.

서 론

염화벤젠술포닐 치환체들과 몇가지 친핵체와의 치환반응의 메카니즘에 관하여 Rogné¹는 S_N2라 결론지었고 Ciuffarin² 등은 S_AN(혹은 Addition Elimination)라 결론 짓고 있다. 우리는 전보³에서 아세톤-물 혼합용매내에서의 파라치환염 벤젠술포닐의 가용매 분해반응은 S_N2 성격이 지배적이고 general base 촉매반응이 일어나고 있다는 결론을 내린바 있다.

본 연구에서는 아세톤($\epsilon=20.7$) 보다 유전정

수가 더큰 아세토니트릴($\epsilon=37.5$)과 물 혼합용매의 조성변화(물함량 10~50%)에 따르는 염화벤젠술포닐의 *p*-H, *p*-Br, *p*-NO₂, *p*-OCH₃ 치환체들의 가용매 분해반응속도를 20°C와 30°C에서 전기전도도법으로 측정하여 반응속도 상수와 활성화파라미터를 구하고 이것을 기초로 반응메카니즘을 검토하였다.

실 험

시약과 기기. 아세토니트릴은 분별증류 하였고 그 외의 시약과 기기는 전보³와 동일하다.

반응속도상수의 결정. 반응조건은 전보와 동일하게 하여 Guggenheim⁴ 법으로 속도상수를 결

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

Table 1. Rate constants, ΔH^\ddagger & ΔS^\ddagger for solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides in aq. acetonitrile.

Substituents	Water wt. %	Rate constants, $10^4 k(\text{sec}^{-1})$		ΔH^\ddagger (kcal/mole)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u)
		20°C	30°C		
<i>p</i> -H	10	0.59	1.36	14.1	34.2
	20	1.92	4.73	15.3	27.9
	30	3.84	9.41	15.3	27.9
	40	6.65	16.6	15.6	24.5
	50	11.5	28.8	15.7	23.2
<i>p</i> -NO ₂	10	4.31	9.25	12.9	34.5
	20	12.0	29.0	15.0	25.3
	30	21.1	49.9	14.6	25.5
	40	27.8	74.9	16.9	17.2
	50	41.3	114	17.3	15.0
<i>p</i> -Br	10	0.94	2.09	13.5	35.3
	20	2.81	6.81	15.1	27.9
	30	4.70	11.5	15.2	26.5
	40	7.45	19.2	16.1	22.5
	50	11.3	29.4	16.3	21.0
<i>p</i> -OCH ₃	10	0.40	0.85	12.7	39.9
	20	1.21	2.85	14.5	31.5
	30	2.24	5.82	16.3	24.2
	40	4.29	11.6	17.0	20.5
	50	7.96	21.9	17.3	18.3

정 하였다.

결과와 고찰

과라치환염 벤젠술포닐의 가용매 분해반응에 대한 속도상수 k 와 활성화파라미터의 값들은 Table 1에 종합하였다.

활성화파라미터는 전보에서와 같은 식으로 계산하였다. Table 1에서 보여주고 있는 바와 같이 반응속도 상수는 물함량이 증가함에 따라 증가하고 있으며 치환기 효과로서는 동일 물 농도에서 $p\text{-OCH}_3 < p\text{-H} < p\text{-Br} < p\text{-NO}_2$ 순으로 k 값이 증가하고 있다. 이것은 bond-formation이 쉬울수록 k 값이 클을 말해주며 전이상태 형성에서는 bond-breaking에 비하여 bond-formation이 중요하며 동시에 전이상태에서 bond-formation이 더 많이 진전된 상태임을 말해준다. 아세톤-물 혼합용매에 있어서의 속도상수와 비교하여 보면 동일치환체, 동일 물 농도에 대하여

물 함량이 높을 때 아세토니트릴-물 혼합용매에 있어서의 속도상수가 훨씬 작다. 따라서 반응속도에 미치는 용매조성의 효과는 단순한 bulk effect 즉 유전상수의 크기로 정해지는 것이 아니라는 것을 알 수 있다. 이 사실은 또한 전이상태 형성에서 bond-formation이 bond-breaking보다 더 중요하다는 위의 결론과 잘 부합된다. 즉 S_N1형의 반응에서와 같이 bond-breaking이 진전되어 charge separation이 전이상태에서 비교적 크게 이러었다면 유전상수가 큰 용매 즉 아세토니트릴-물 쪽이 더 잘 solvation을 이룩하여 전이상태를 안정화 시킴으로 k 값이 커질 것이기 때문이다.

물함량이 증가함에 따라 ΔH^\ddagger 는 증가하는 경향이 있고 $-\Delta S^\ddagger$ 는 감소하는 경향이 있는데 이것은 물함량이 증가함에 따라 bond-stretching이 진전된 방향으로 향해가는 성향을 암시해준 것이다.

Bond-breaking 에서는 많은 에너지 (ΔH^\ddagger)가 필요한데 ΔH^\ddagger 값들이 비교적 작은 값들이므로 보아서 본 가용매분해반응은 S_N2 형임이 짐작된다. 이것은 또한 위에서 논의한 용매효과와도 일치한다.

물의 농도에 관한 가용매분해반응의 속도식은

$$k_{obs} = (H_2O)^n \quad (1)$$

로 나타낼 수 있으므로

$$\log k_{obs} = \log k + n \log (H_2O) \quad (2)$$

이다. $\log (H_2O)$ 대 $\log k_{obs}$ 를 도시하면 Fig. 1과 같다. n 값이 2~3인 경우 S_N2 형이고 이보다 훨씬 큰 6~7인 경우 S_N1 이다⁶는 바에 의하면 본 반응은 모두 S_N2 형이나, 각 직선의 기울기는 전자흡인치환기 쪽에서 전자공여치환기 쪽으로 갈수록 점차적으로 약간씩 증가하는 경향성이 있어서 S_N1 성격이 약간씩이나마 커지는 쪽으로 이동하고 있다할 수 있다. 이것을 좀더 확인 검토하기 위하여 Hammett 식

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (3)$$

를 도시하던 Fig. 2와 같다. 물함량 10%의 경우는 거의 직선성에 가까우나 물함량이 증가함에 따라 concave 한 정도가 커져가고 있다. 그러나 모두 positive slope를 가지므로 S_N2 형임을 암시하고 있다⁷. 전보의 아세톤-물 혼합용매에서의 Hammett 도시는 10, 20, 30%인 경우 좋은 직선성을 보이나 40, 50%인 경우는 전자공여치환기 쪽에서 직선에서 약간 벗어나 concave 하게 되어 있었다.

Positive slope는 아세톤-물 혼합용매의 경우보다도 아세톤나트릴-물 혼합용매의 경우가 더 작는데, 이것은 아세톤보다 유전상수가 더 큰 아세톤나트릴의 경우 ionizing power가 더 크므로 bond-stretching이 전자의 혼합용매에서 보다 후자의 혼합용매에서 더 우세하게 진행됨을 의미한다. 즉 용매의 유전상수가 더 클수록 따라서 bond-stretching이 더욱 진전된 전이상태를 형성한다. 따라서 용매효과에서 논의한 바와 같이 전이상태에서 bond-breaking에 비하여 bond-formation이 월등하게 중요한 것은 사실

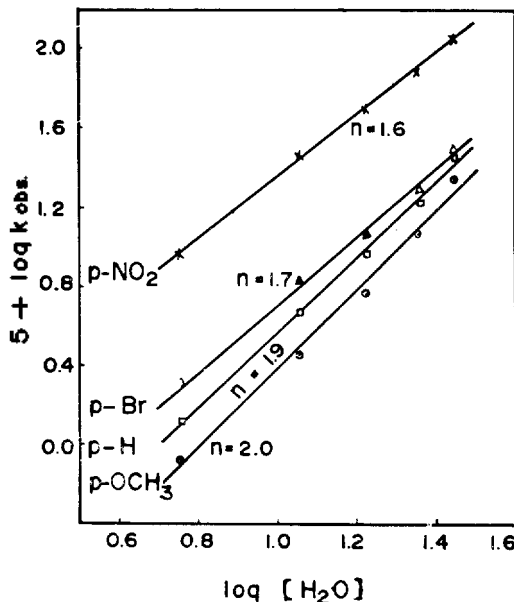


Fig. 1. Plots of $\log k_{obs}$ vs. $\log (H_2O)$ for the solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides at 30°C.

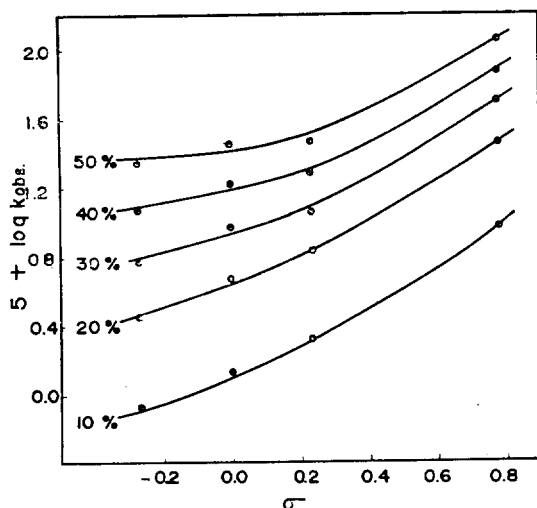


Fig. 2. Plots of Hammett eq. for the solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides in various water concentration at 30°C.

이나 아세톤-물에서와 비교하면 상대적으로 약간이나마 bond-breaking이 더 진행된 상태라 할 수 있다. 즉 전이상태에서의 bond-breaking의 정도는 bulk solvent의 성질(예컨대 유전상수),

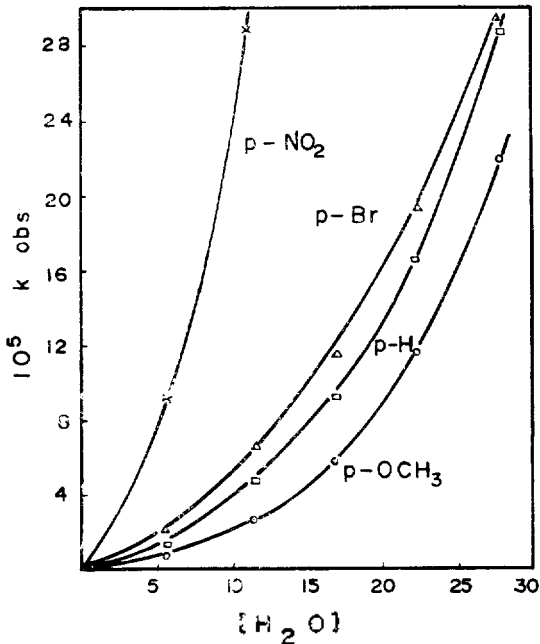
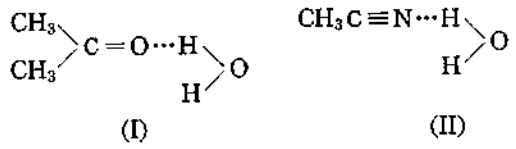


Fig. 3. Plots of k_{obs} vs. $[H_2O]$ for the solvolysis of *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides in various water concentration at 35°C.

에 의하여 결정되지만 bond formation은 bulk solvent의 성질보다는 친핵제인 물분자의 nucleophilicity로 결정되고 있다는 것이다. *p*-NO₂ 치환체와 같이 bond-formation이 지배적인 화합물에서는 아세톤-물에서의 *k* 값이 항상 아세토니트릴-물에서의 값보다 크다. 이것은 아세톤 분자와의 물의 수소결합(I)과 아세토니트릴과의 물의 수소결합(II)으로 인한 물의 nucleophilicity 차이에 기인된 것이라 생각된다.



만일 본 가용매 분해반응이 S_N1과 S_N2형이 혼합되어서 동시에 진행 된다면 속도식은

$$k_{obs} = k_1 + k_2(H_2O) \quad (4)$$

로 나타낼수 있다. 여기서 k_1 은 S_N1의 속도상수이고 k_2 는 S_N2의 것이며 H₂O는 친핵제이다. (H₂O) 대 k_{obs} 의 도시는 Fig. 3에서 보여 주고 있는 바와 같이 직선이 아니고 포물선형이므로 다음의 2차식으로 쓸수 있다.

$$k_{obs} = k_1 + k_2(H_2O) + k_3(H_2O)^2 \quad (5)$$

여기서 k_3 는 물이 general-base로 작용한다는 생각⁸의 촉매작용 상수이다. 곡선의 외연장점은 모두 영에 모이게 되므로 $k_1=0$ 라 할수 있어 S_N1형의 반응성은 거의 없다고 할수있다. 따라서 S_N1+S_N2인 "mixed"형 반응의 증거는 찾아볼 수 없으므로 아세토니트릴-물 혼합용매 내에서의 파라치환염 벤젠술포닐의 가용매분해 반응은 S_N2형이 지배적이나 아세톤-물 혼합용매의 경우 보다는 S_N1형으로 향해가는 성향이 더 크다고 할수 있다. 물은 전보에서와 마찬가지로 전이상태에서 친핵제로 작용할 뿐만아니라 전이상태를 안정화시켜 주는 general-base로도 작용한다고 할수 있다.

Reference

1. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B), 727, 1056(1970).
2. E. Ciuffarin, L. Senator and M. Isolar, *J.C.S. Perkin*, 2, 468(1972).
3. W. K. Kim and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, 17, 163(1973)
4. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538(1926).
5. B.C. Archer and R.F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259(1950).
6. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845(1965)
7. L.P. Hammett, "Phys. Org. Chem.," 2nd Ed., Chap. 11, McGraw-Hill Co., New York, 1970.
8. S.L. Johnson, "Advances in Phys. Org. Chem.," Ed., Vol. 5, P. 237, by V. Gold, Academic Press, New York, 1967.