

황의 친핵치환 반응(제 5 보). 각종 Sulfonyl Chloride 에 대한 EHT계산

李 益 春 · 金 宜 洛* · 裨 蕃 浩**

인하대학교 이과대학 화학과 · *카톨릭의과대학 화학교실

(1973. 12. 15 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center(V). EHT Calculations on Sulfonyl Chlorides

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

Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

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

(Received Dec. 15, 1973)

요 약. Sulfonyl chloride RSO_2Cl , $R=C_6H_5-$, CH_3- , OCH_3- 및 $(CH_3)_2N-$ 에 대하여 EHT계산을 하였으며 바닥상태의 전자구조 특성과 S_N 반응성을 논의하였다.

특히 $R=OCH_3$ 의 경우 Bunce¹이 제안한 Cl에서의 치환가능성을 검토하였다.

Abstract. The extended Hückel calculations have been conducted on sulfonyl chlorides RSO_2Cl , where $R=C_6H_5-$, CH_3- , OCH_3- and $(CH_3)_2N-$. Results are discussed using ground state electronic structures. S_N reactivity has been discussed using calculated reactivity indices. Particularly, which the substitution of chlorine is take placed or not on $ROSO_2Cl$ in which is suggested by Bunce *et al.*, is discussed by means of some basis on the MO theoretical ground.

서 론

각종 분자궤도론적 계산이 화합물들의 구조와 반응성을 설명하는데 사용되고 있다. 특히 우리는 확장 Hückel 방법(EHT)¹, 및 Pople의 CND O(complete neglect of differential overlap)법²을 써서 여러 분자들의 바닥상태의 성질을 고찰하므로써 그들의 친핵성 반응성을 정성적으로 혹은 반 정량적으로 합리화할 수 있음을 밝힌바 있다³.

본 논문에서는 RSO_2Cl 형 화합물에서 R기가 $-C_6H_5$, $-CH_3$, $-OCH_3$ 및 $-N(CH_3)_2$ 로 변할 때의 친핵치환 반응성을 이 화합물들의 바닥상태의 EHT 계산 결과로부터 이론적으로 고찰코자 한다. 이미 전보에서⁴ 논의한 바와 같이 각종 반응성 지수를 유도하여 sulfonyl sulfur center의 직접치환 반응성을 검토하여 본 결과 lowest unoccupied 분자궤도(LUMO) 혹은 lowest unoccupied sigma antibonding (LUSA) MO의 valence inactive population이 가장 적절한 것임을 보였다. 또 $R=OCH_3$ 인 경우, 즉 methyl chlorosulfate에서는 친핵제가 치환될 수 있는 곳

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

은 황원자 뿐이 아니고 메틸탄소일 수도 있고 특히 최근 Buncel 등이 제안한⁵ 염소원자에 서의 치환가능성도 배제할 수 없음을 지적하였다.

계 산

EHT 계산에 사용된 Slater exponent (ξ) 및 Coulomb 적분 H_{rs}^0 , 값들은 Table 1에 요약된 바와 같다. EHT계산은 QCPE에서 얻은 program을 이용하였다. 각 분자들의 geometry는 문헌에서 얻은 가장 적절한 평균적인 원자간 거리와 결합각을 이용하여 계산하였으며 대표적인 것을 들어 보면 다음과 같다⁶.

$d_{C-C(\text{aromatic})}$	= 1.395 Å	$\angle \text{CNS}$	= 118°
$d_{C(sp^3)-O}$	= 1.50 Å	$\angle \text{CSO}$	= 121°
$d_{C(sp-s)}$	= 1.775 Å	$\angle \text{OSCl}$	= 113°
d_{S-Cl}	= 1.99 Å	$\angle \text{OSO}$	= 122°
d_{C-N}	= 1.47 Å	$\angle \text{COS}$	= 121°
d_{N-S}	= 1.62 Å		
d_{S-O}	= 1.43 Å		

Mulliken의 population analysis로 계산되는 각종 MO 양들은⁷ 다음과 같다. j -th MO의 A 원자의 partial valence-inactive atom population;

$$P_j^A = \sum_r C_r^j P_r^j = 2 \sum_r (C_r^j)^2$$

원자 A 와 B 간의 atom bond population;

$$M_{AB} = 4 \sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{occ}} \sum_t^{\text{occ}} C_r^j C_s^j S_{rst}$$

원자 A 의 gross atom population;

$$M_A = 2 \sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{occ}} \sum_t^{\text{occ}} C_r^j C_s^j S_{rst}$$

여기서 C_r^j 는 j 번째 MO에서의 AO r 의 계수이고, \sum 는 원자 A 에 속하는 모든 AO에 대

하여 합산함을 뜻한다. 또 net charge Z 는 valence electron의 수 n 와 M_A 와의 차이이다.

$$Z = n - M_A$$

결과 및 고찰

바닥상태의 전자구조, 원자들의 net charge와 atom bond population은 Fig. 1에 요약된 바와 같다. 이미 누차 지적된 바와 같이 EHT계산의 결과는 분자 안의 원자간 charge separation이 크게 과장되어 나타나는 경향이 있다⁸. 메틸기의 net charge를 보면 CH_3 -기 전체로서는 항상 positive이다. 이것은 메틸기가 전자 주개로 작용함을 표시한다. 물론 메틸기내의 탄소원자만을 보면 경우에 따라서는 negative charge를 띠 때도 있다(Figs. 1b 및 1c). 또 한가지 특기할만한 사실은 강한 electronegativity를 가진 Cl 원자가 Fig. 1b를 제외한 모든 경우 positive charge를 가졌다는 사실이다. 이것은 전보의 CNDO 및 EHT 계산에서 얻은 결론과는 다른 경향이다.

S_N 반응성. 본 논문에서 취급된 화합물들을 모두가 sulfur center에서 친핵성 치환반응이 일어나는 것으로 보고 되어 있다⁹. LUMO와 LUSA MO의 에너지와 MO 특성을 다른 자료와 함께 Table 2에 요약하였다. MSC와 BSC의 LUMO는 약한, sigma반결합성(σ^*)이나 DMSC와 MCS에 대해서는 LUSA-MO가 LUMO보다 약간 높은 준위에 들어 있다.

S_N2 형 직접 치환반응에서는 substrate의 LU MO 혹은 LUSA-MO에 친핵체의 전자쌍이 들어가는 것으로 생각되고 있다¹⁰ Nagakura의 charge transfer 반응 이론에 의하면¹¹ 친핵치환 반응은 LUMO 혹은 LUSA-MO 준위가 낮을수록 잘 일어난다. 또 섭등론에 의하면¹⁰ 반응물과

Table 1. Slater exponent(ξ) and coulomb integrals(H_{rs}^0) used in the EHT calculation

	H	C	S	O	N	Cl
$H_{rs}^0 (ns)$	13.60	-21.01	-20.08	-36.07	-26.09	-24.02
$H_{rs}^0 (np)$	—	-11.27	-13.32	-18.53	-14.42	-15.03
ξ	1.00	1.59	1.98	2.24	1.92	2.20

친핵체간의 interaction에서 nucleophilic attack에 따르는(전이상태의) 안정화에너지는 대략 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\frac{P_r^{LU}}{\Delta\epsilon} = \frac{P_r^{LU}}{\epsilon^{LU} - \epsilon^{HO}}$$

여기서 $\Delta\epsilon$ 은 반응물의 LUMO와 친핵체의 HOMO 간의 에너지차이며 P_r^{LU} 은 반응center r에서의 LUMO의 valence inactive population이다. 여기서 어떤 고정된 한 친핵체(즉 $\epsilon^{HO} = \text{constant}$)에 대하여 생각할 때 안정화에너지는 ϵ^{LU} 가 낮을수록 또 P_r^{LU} 가 클수록 클 것이 예상된다. Table 2에서 보면 에너지면에서 볼 때 LUMO 보다는 LUSA-MO의 순위가 반응성

과 더 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

또 반응 center의 P_r^{LU} 값은 LUMO 및 LUSA-MO가 모두 S_N2 반응성과 일치한다. 따라서 S_N2 반응성은 단순한 LUMO 보다는 LUSA-MO 쪽이 더 좋은 반응성지수가 됨을 결론지을 수가 있다.

MSC의 경우 친핵체가 메틸탄소를 공격하여 SO_2Cl 기를 치환하는 가능성도 고려할 수 있으나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 메틸탄소는 negative charge를 띠고 있으므로 그런 가능성은 희박할 것이며, 실제로도 일어나지 않는다⁹ 그 뿐 아니라, S-Cl 결합과 C-S 결합의 LUMO의 특성을 볼 때 S-Cl은 σ^* 인대 비하여 C-S는 σ 결합성이므로 C-S결합이 S-Cl결합보다 끊어지기 어려움을 결론지을 수 있다.

Table 2의 σ_I 값에 의하면 $-OCH_3$ 기가 가장 큰 inductive electron-withdrawing group임을 알 수 있다. 따라서 이것만으로 판단한다면 S원자에서 Cl을 치환할 때의 반응성은 MCS가 가장 커야 함을 알 수 있다. 이 화합물에 대한 실험자료가 없으므로 확인할 도리는 없으나 다른 반응성 지수로 볼 때는 BSC 보다는 반응성이 크지 않으리라 예측된다. 그러나 MSC는 가용매분해 반응성에는 C에서의 치환과 S에서의 치환이 병행하여 일어난다는 사실이 실험적으로 알려져 있다¹²

Fig. 1d에서 보면 S와 C가 모두 positive charge를 띠고 있어 electrophilic center가 될 가능성이 있음을 알 수 있어 실험적인 사실과도 일치한다¹². Positive charge의 크기로 보면 S가 C보다 크나 다른 효과, 입체 및 용매효과를 고

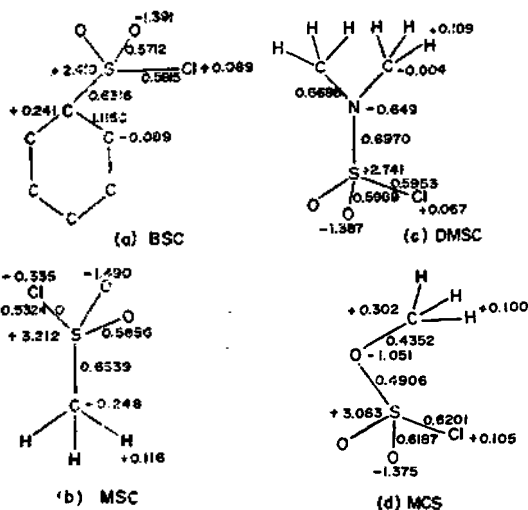


Fig. 1. Atom bond population and net charges of atoms for RSO_2Cl .

Table 2. Energies, and reactivity indices for RSO_2Cl

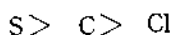
	ϵ (ev)		P_r^{LU}		σ_I for R(b)	k $M^{-1}sec^{-1}(c)$
	LUMO(a)	LUSA-MO	LUMO	LUSA-MO		
$C_6H_5SO_2Cl$ (BSC)	-8.0691	-8.0691	0.2744	0.2744	0.10	5.62
CH_3OSO_2Cl (MCS)	-4.4633	-4.1334	0.1605	0.1924	0.25	—
CH_3SO_2Cl (MSC)	-3.4885	-3.4885	0.1252	0.1252	0.00	8.36×10^{-2}
$(CH_3)_2NSO_2Cl$ (DMSC)	-4.1512	1.5388	0.0035	0.0110	-0.10	1.49×10^{-2}

(a) MO Characteristics are shown in parenthesis, (b) Taft's substituent constants for $RC-$ (13).

(c) Rate constants for chlorine exchanges at 25°C in acetone(14).

리한다면 반드시 S가 C보다 반응 center로서 유리하다고는 할 수 없을 것이다. 또 LUMO의 특성을 볼 때 S-Cl, S-O 및 C-O 결합이 모두 π 결합성이나 S-O 결합성이 가장 강하다. 따라서 S-Cl 및 C-O 결합은 비교적 쉽게 끊어질 것이 예상된다. 특히 S-Cl 결합에서는 LU SA-MO가 LUMO 바로 윗 준위에 있어, 이 준위의 작용이 크리라 예상되어 이 S-Cl 결합이 가장 쉽게 절단될 것이다.

최근 Buncel 등은 chlorosulfate의 반응성을 면밀히 연구한 결과 친핵제가 Cl원자에서 치환을 일으킬 수 있다고 결론 짓고 있다⁵. Fig. 1d를 보면 Cl원자도 역시 positive charge를 띠고 있어 electrophilic center의 역할을 할 수 있음을 알 수 있어 Buncel의 제안이 전혀 불가능한 것으로 배제할 수 없는 것이라 할 수 있다. 그러나 S center와 Cl center를 비교할 때 S가 훨씬 큰 positive charge를 가지고 있으므로 다른 여건(입체 및 용매효과)을 무시한다면 S쪽이 월등히 지배적인 반응 center가 되어야 함을 알 수 있다. Table 3에서 보편 가능한 반응 center의 반응성 지수가 한결같이



의 순위로 작용할 것임을 나타내고 있다.

입체 방해효과를 고려할 때 S에서 보다는 C에서의 반응성이 비교적 크게 나타날라 예상할 수 있고 또 C에서의 반응이 불가능한 phenyl

chlorosulfate에서는 Cl에서의 반응성이 꽤 커지리라 예상된다. Buncel이 제안한 Cl center의 친핵성 직접치환 반응은 바로 이러한 예상을 실험적으로 뒷받침해 준다고 할 수 있다. Chlorosulfate의 반응은 S, C 및 Cl center 등 세곳에서 일어나므로 더 정밀한 분자궤도론적 고찰을 요하는 것으로서 이 방면의 이론적 연구가 본 저자들에게 의하여 진행중임을 부언해 둔다.

인용문헌

1. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397(1963); **40**, 2474, 2480, 2745(1964).
2. J. A. Pople and P. L. Beveridge, "Approximate MO-Theory", McGraw-Hill Book Co., N. Y. 1970.
3. 李益春, 과학기술처연구보고서, R-72-71(1972); R-73-75(1973).
4. 金宜洛, 李奎龍, 裴善浩, 李益春, 本誌, **18**, 3 (1974)
5. E. Buncel, A. Raoult and L-A. Lancaster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5964(1973).
6. Sutton, ed., "Interatomic Distances".
7. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338(1955).
8. O. Sinanoglu and K. B. Wiberg, Ed., "Sigma MO Theory", Yale Univ. Press, New Haven, 1970.
9. H. K. Hall, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1450 (1956).
10. K. Fukui, H. Hao and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 348(1969).
11. 井本英二, "有機反應機構" Vol. 11, P. 98, 東京化學同人, 1967.
12. E. Buncel, *Chem. Revs.*, **70**, 323(1970).
13. R. W. Alder, R. Baker and J. M. Brown, "Mechanism in Organic Chemistry", P. 30, Wiley-Interscience, London, 1971.
14. I. Lee, J. E. Yie and S. J. Kim, to be Published.

Table 3. P, L^U and Z values of atoms for CH_3OSO_2Cl

	P, L^U		Z
	LUMO	LUSA-MO	
C	0.0031	0.0576	+0.302
S	0.1605	0.1924	+3.083
Cl	0.0013	0.0076	-0.105