

황의 친핵성 치환반응(제8보). 물-에탄올 혼합용매 속에서 1-및 2-염화나프탈렌 술폰닐의 가용매 분해반응

嚴泰燮 · 李益春* · 金載錄**

동아대학교 문리과대학 화학과
인하대학교 이과대학 화학과

(1976. 6. 9 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center(VIII). Solvolysis of 1- and 2-Naphthalene Sulfonyl Chlorides in Ethanol-Water Mixture

Tae Seop Uhm, Ik choon Lee* and Jae Rok Kim**

Department of Chemistry, Dong-A University, Busan, Korea

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

(Received June 9, 1976)

요 약. 물-에탄올 혼합용매속에서 1-염화 및 2-염화나프탈렌술폰닐의 두 나프틸 화합물의 가용매 분해반응을 전기 전도도법을 사용하여 속도론적으로 연구하였다.

연구결과 2-나프틸 화합물의 반응속도상수가 1-나프틸 화합물의 것보다 컸다. 이것은 MO 이론의 예측과는 반대였으며 천이상태에서 1-나프틸 화합물의 peri-hydrogen 효과에 기인된 것으로 설명될 수 있었다.

Winstein 그림표의 m 값과 Kivinen 그림표의 n 값에 의하면 물-에탄올 혼합용매속에서의 두 염화나프탈렌술폰닐의 가용매 분해 치환반응은 S_N2 형 반응과정으로 진행된다고 결론지었다.

ABSTRACT. Kinetic studies on solvolytic reactions of 1- and 2-naphthalene sulfonyl chlorides in ethanol-water mixtures have been carried out by means of conductometry at several temperatures.

The rate constant for 2-naphthyl compound was larger than that for 1-naphthyl compound. This was contrary to the prediction of MO theory and could be rationalized as due to the peri-hydrogen effect in the transition state for 1-naphthyl compound.

Based on m values of Winstein plots and n values of Kivinen plots it was concluded that the solvolytic displacement of the two naphthalene sulfonyl chlorides in ethanol-water mixtures proceed via S_N2 process.

서 론

반응중심이 네자리 배위 황원자인 할로젠술

포닐의 가용매 분해반응¹이나 친핵성 치환반응에 대한 연구²는 비교적 많이 이루어져 있다. 염화벤젠술폰닐과 몇 가지 친핵제와의 치환반응 메커니즘에 대해서는 S_N2 형이라는 Rogne³의 주

**Atomic Energy Research Institutes, Seoul, Korea

장파 S_{AN} (addition elimination)형이라는 Ciu ffarin⁴ 등의 주장이 맞서 왔으나 S_N2 형으로 보는 것이 더 타당하리라는 것이 우세 한듯하다.

그러나 이들 반응기질은 주로 벤젠의 유도체 들인 것이며 고리수가 더 많은 방향족 염화술포 닐 화합물의 반응에 대한 것은 없다.

반응중심이 탄소인 염화아릴메틸 화합물에 대 해서는 주로 분자궤도론(MO)적 이론과의 대비 를 목적으로 많은 가용매 분해반응⁵과 할로젠 치환반응이 연구되어 있으며, Dewar의 섭동분 자궤도론(PMO)이 실험 사실을 만족스럽게 관련 지워 줄 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 1-염화 및 2-염화나프탈렌술포 닐의 가용매분해반응을 25~45°C에서 0~50 (v/v)%까지의 물-에탄올 혼합용매속에서 측정 하고 그 반응성을 속도론적으로 조사하여 메카 니즘을 검토하였다.

실 험

시약 및 기기. 1-염화나프탈렌술포닐(1-NSC) 은 Fischer Reagent Chemical을 에테르로서 재 결정하여 사용하였으며 2-염화나프탈렌술포닐(2- NSC)은 일반방법으로 합성한 후 에테르와 석유 에테르를 써서 재결정하여 사용하였다.

용매로 사용된 무수에탄올은 E. Merck 시약 특급을 그대로 사용하였다. 전도도 용수는 두차 례증류한 후 이온교환수지 처리를 하여 비전도도

값이 1×10^{-6} mho·cm⁻¹ 이하인 것을 썼고, 전도 도측정장치로는 digital conductmeter model CM- 2A(To-A electronics Ltd. Japan)를 사용하였으 며 이때 전극상수는 0.985 cm⁻¹이다. 또한 사용 한 항온조는 서독 Karl Kolb사제 ($\pm 0.03^\circ\text{C}$)를 사용하였다.

반응속도 측정. 본 연구에서는 무수에탄올과 10, 20, 30, 40 및 50 (v/v)%의 물-에탄올 혼합 용매속에서의 가용매 분해반응을 온도 25, 35 및 45°C로 각각 고정시켜 일정히 유지된 항온조내 의 전도도 측정용기에서 진행시켜 일정한 시간 간격으로 증가되는 반응생성물의 전도도 λ 로서 반응속도를 측정하였다.

혼합용매중 물의 농도는 반응기질인 염화나프 탈렌술포닐(NSC)의 농도보다 월등하게 크므로 반응은 유사일차반응으로 관측되었다. 이때 NSC 는 0.1 M의 무수아세톤 원액을 만들어 반응시 톡혀진 반응농도는 $A \times 10^{-3}$ mole·l⁻¹ 정도로 하 였다. A는 1.96~5.65이다. 유사일차반응 속도 상수(k)는 다음의 Guggenheim⁶ 식 (1)에 의해 구하였다.

$$\ln(\lambda' - \lambda) + kt = \text{constant} \quad (1)$$

여기서 λ' 및 λ 는 각각 t , $t+\Delta$ 시간에 있어 서의 전도도이며 Δ 는 상수로서 반감기의 3배에 해당된 시간 간격으로 잡았다.

이와 같이 측정된 값들중 대표적인 한 예로서 25°C, 80% 에탄올 수용액에서 1.96×10^{-3} M

Table 1. The solvolysis of 2-naphthalenesulfonyl chloride in 80% aqueous ethanol at 25°C: $[2-\text{ArSO}_2\text{Cl}] = 1.96 \times 10^{-3}$ M.

t (mins.)	λ (μS , cm ⁻¹)	$t+\Delta$ ($\Delta=225$)	λ' (μS , cm ⁻¹)	$\lambda' - \lambda$	$\log(\lambda' - \lambda)$
20	33.1	245	150.8	117.7	2.0708
25	39.2	250	151.8	112.6	2.0515
30	45.0	255	152.7	107.7	2.0222
35	50.6	260	153.6	103.0	2.0128
40	56.0	265	154.5	98.5	1.9934
45	61.1	270	155.3	94.2	1.9741
50	66.0	275	156.2	90.2	1.9552
55	70.5	280	157.0	86.5	1.9370
60	74.8	285	157.7	82.9	1.9186

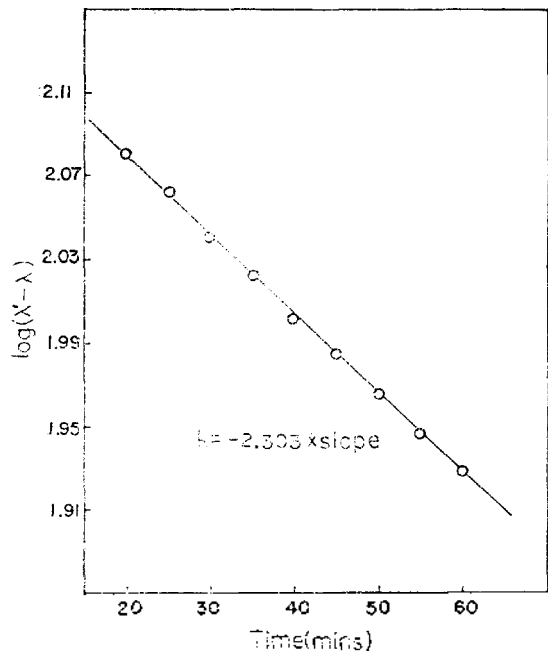


Fig. 1. Plot of $\log(\lambda' - \lambda)$ vs. time for solvolysis of 2-naphthalenesulfonyl chloride in 80% aqueous ethanol at 25°C.

2-NSC의 가용매 분해속도를 측정한 값은 Table 1과 같으며 (1)식에 의한 시간 t 에 $\log(\lambda' - \lambda)$ 를 그린 그림표의 결과는 Fig. 1과 같이 직선의 기울기인 좋은 직선을 얻을 수 있는데 이 직선의 기울기로부터 얻은 속도상수 k 는 $1.47 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (반감기=75)이다. 이때 관측된 모든 속도상수는 $\pm 3\%$ 의 실험오차 범위 내에서 평균치에 수렴하고 있다.

그리고 각 온도에서 구한 속도상수를 사용하여 Arrhenius 그림표로부터 활성화 에너지를 구하고 식 (2) 및 (3)에 의하여 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 계산하였다.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (2)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln(hk/kT) + \Delta H^\ddagger/T \quad (3)$$

결과 및 고찰

이와같이 구한 온도 및 혼합용매 조성의 몰 함량 변화에 따른 반응물질의 반응속도상수 k 값과 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 값은 Table 2에 일괄 표시하였다.

Table 2에서 보던 두 반응기질 NSC의 속도상수는 어느 것이나 몰의 함량이 증가함에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 몰 함량이 증가할수록 ΔH^\ddagger 값은 증가하며 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 점차적으로 감소하는 경향성을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 몰함량 증가에 따라 천이상태에서 bond stretching이 진전된 방향으로, 따라서 charge separation이 증가하는 쪽으로 향해 가는 경향성을 암시해 주는 것이라 생각된다.⁷

또 일반적으로 1-NSC의 분해 속도는 2-NSC보다 작은 것으로 나타났고 활성화엔탈피 ΔH^\ddagger 값은 전반적으로 1-NSC에 대한 값이 2-NSC에 대한 값보다 약간 큰 값을 나타내었다. 이것은 1-NSC가 2-NSC보다 천이상태 형성이 어렵다는 것을 의미한다.

설동분자궤도(PMO) 이론에 따르면 열화메틸 나프탈렌(CMN)의 경우 1-CMN이 2-CMN보다 친핵성 치환반응성이 커야 하며 실제로도 그렇게 관측되었다.⁸ 다만 반응중심 탄소의 두 수소가 모두 큰 치환체로 치환된 $C^{10}H_7C(CH_3)_2Cl$ 에서는 반응성의 순서가 반대로 되었다. Table 3을 보면 반응중심 탄소에 붙어있는 수소원자가 모두 CH_3 기로 치환된 $C_{10}H_7C(CH_3)_2Cl$ 외의 CMN 화합물들의 친핵성 치환반응 속도는 모두 1-CMN 쪽이 빠르며 $k_{2-N}/k_{1-N} < 1$ 이다. 또 속도비는 양전하의 비편재화(delocalization)가 가장 효과적으로 일어나는 S_N1 형 반응 (I)에서 가장 작으며 이것은 바로 PMO 이론이 요구하는 대로이다. 즉 PMO 이론에 의한 계산은 아릴메틸 양이온과 아릴메틸 화합물의 π -에너지 차이가 클수록 반응성이 작아진다는 것이다. 천이상태에서 완전한 카르보늄 이온이 형성되지 못하는 S_N2 형 반응 (V)에서는 속도비가 S_N1 형 반응 (I)의 반응에 대한 속도비 보다 10배 정도 증가되어 있다. 이것은 전하 비편재화(charge delocalization)가 천이상태에서 부분적으로 밖에 일어나지 못하기 때문이다. 그러나 속도비가 1보다도 아직 작다.

카르보늄 양이온 형성에 입체장애를 이끄는 1-CMN의 반응 (VI)에서 비로서 속도비가 1보다 커지며 입체장애가 없는 2-CMN의 반응

Table 2. Pseudo-first order rate constants (k) and activation parameters for solvolysis of 1- and 2-naphthalene sulfonyl chlorides in aqueous ethanol.

ArSO ₂ Cl	Water content (v/v%)	Rate constant 10 ⁵ k (sec ⁻¹)			ΔH^{**} (Kcal · mol ⁻¹)	$-\Delta S^{**}$ (e. u.)
		25 °C	35 °C	45 °C		
1-naphthyl	0	—	3.84	8.53	15.9	25.5
	10	3.70	9.28	21.9	16.2	23.5
	20	5.28	13.7	32.6	16.5	22.8
	30	7.87	20.6	49.3	16.6	21.6
	40	10.5	29.0	68.2	16.9	19.9
	50	15.0	40.9	101	17.2	18.4
2-Naphthyl	0	—	8.51	16.7	13.1	33.1
	10	10.2	23.7	47.9	13.8	30.4
	20	14.7	33.9	74.0	14.0	29.1
	30	20.8	49.7	108	14.2	27.8
	40	26.7	65.0	145	14.6	25.8
	50	38.4	101	212	14.8	24.4


* Calculated values at 25 °C.

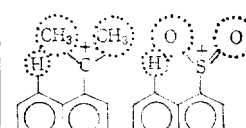
Table 3. Ratio of the rate constants (k_{2-N}/k_{1-N}) for the solvolysis of 2-naphthyl (2-N) and 1-naphthyl(1-N) compounds at 25 °C (Ref. 8).

Rate constant	Reaction						
	I ArCH ₂ Cl HCOOH*	II ArCH ₂ OTs CH ₃ COOH	III ArCHCH ₃ Cl 80 % aq. acetone	IV ArCH ₂ Cl 80 % aq. ** EtOH	V ArCH ₂ Cl KI, acetone ⁺	VI ArC(CH ₃) ₂ -Cl EtOH***	VII ArSO ₂ Cl 80 % aq. ** EtOH
k_{2-N}	2.63×10^{-6}	2.34×10^{-4}	4.79×10^{-6}	4.27×10^{-6}	1.38×10^{-3}	1.24×10^{-4}	1.47×10^{-4}
k_{1-N}	4.37×10^{-5}	1.66×10^{-3}	1.17×10^{-5}	9.34×10^{-6}	2.29×10^{-3}	6.76×10^{-5}	5.28×10^{-5}
k_{2-N}/k_{1-N}	0.060	0.14	0.41	0.46	0.60	1.9	2.8

$S_N1 \leftarrow \text{no peri-hydrogen effect} \rightarrow S_N2$
 $k_{2-N}/k_{1-N} < 1$

*40 °C, **50 °C, ***0 °C
⁺2nd-order rate constant (l · mol⁻¹ · sec⁻¹)
⁺⁺present data





속도가 더 빨라진다.

술포닐 황의 반응은 아릴메틸 탄소의 반응과 유사함이 알려져 있으므로 반응중심이 탄소에서 황으로 바뀐 NSC에서도 입체장애가 없었다면 1-NSC가 2-NSC보다 k 값이 클 것이 예상

된다. 그러나 속도비는 (반응 VII) 1보다 크게 나왔고 1-NSC의 천이상태 형성에서 상당한 입체장애가 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 1-NSC는 천이상태에서 강한 입체장애, peri-hydrogen effect로 인하여 2-NSC보다 반응속도가 느리다

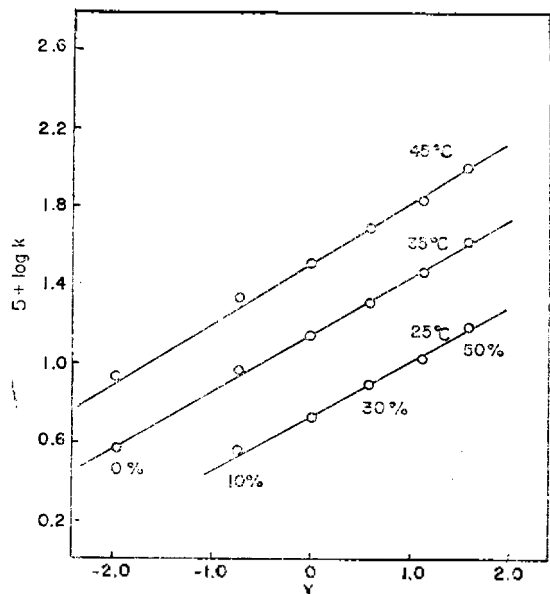


Fig. 2. Grunwald-Winstein plot for solvolysis of 1-naphthalene sulfonyl chloride in aqueous ethanol.

고 논의할 수 있다.

다음 용매 효과를 고찰컨데 반응속도 상수를 Grunwald-Winstein⁹식 (4)에 적용하여 ionizing power Y대 $\log k$ 의 그림표를 그리면 Fig. 2와 같다.

$$\log(k/k_0) = mY \quad (4)$$

각 온도에서 물 함량의 변화에 별 관계없이 좋은 직선성을 보였다. 이 직선의 기울기 m 에서 얻어진 값이 $m \geq 1$ 인 경우는 S_N1 형 반응성, $m < 1$ 인 경우는 S_N2 형 반응기구로 진행된다는 기준^{7a}에 의하면 본 실험치는 두 NSC의 경우 m 가 모두 0.3~0.4의 값인 S_N2 형으로 반응이 진행됨을 알 수 있다.

또한 천이상태에 참여하는 물분자의 수를 알기 위해 다음과 같이 반응속도 식을 적어보면

$$\text{rate} = k[\text{ArSO}_2\text{Cl}] \quad (5)$$

이며, 천이상태에서 n 개의 물분자가 참여한다는 가정아래 그 속도식은 다음과 같다.

$$\text{rate} = k'[\text{H}_2\text{O}]^n[\text{ArSO}_2\text{Cl}] \quad (6)$$

따라서 위 두식의 등식 관계에서 $k = k'[\text{H}_2\text{O}]^n$ 이므로 이 식에 대수를 취하면

$$\log k = n \log[\text{H}_2\text{O}] + \log k' \quad (7)$$

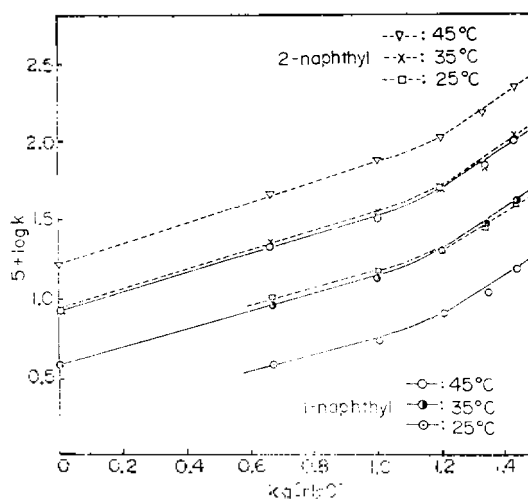


Fig. 3. Plots of $\log k$ vs. $\log(\text{H}_2\text{O})$ for solvolysis of 1- and 2-naphthyl compounds in aqueous ethanol.

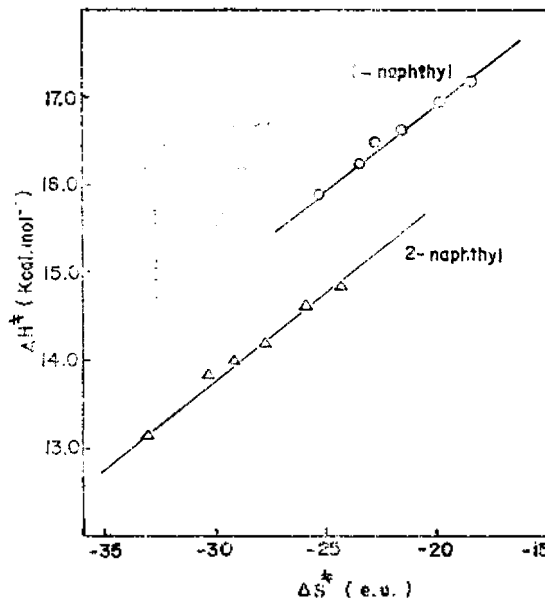


Fig. 4. Plots of ΔH^\ddagger vs. ΔS^\ddagger for solvolysis of 1- and 2-naphthalenesulfonyl chlorides in aqueous ethanol at 25°C

와 같다. 식 (7)에 따라 $\log k$ 대 $\log[\text{H}_2\text{O}]$ 의 그림표를 보면 Fig. 3과 같다.

물 함량이 약 30%에서 약간 굽은 두 부분의 직선으로 나타났다. 두 NSC의 두 부분 직선의 기울기, 즉 n 값이 물 함량이 적은 부분은 0.5~0.6, 물 함량이 많은 부분에선 1.2~1.3의 약간

다른 값이 얻어 졌다는 것은 물분자의 참여도 n 이 변함에 따라 메카니즘의 변화 가능성을 암시한다. Kivinen¹⁰의 n 값에 의한 메카니즘의 판단 기준에 의하면 $n=6\sim 7$ 인 경우 S_N1 형이고, $n<2$ 인 경우는 S_N2 형 성격이 강하게 나타난다고 알려져 있다. 여기서는 모두 n 값이 2보다 작게 나타나므로 이 판단으로 볼 때 모두 S_N2 형 반응 메카니즘이 강하게 보이므로 따라서 분명히 S_N1 형의 반응이 아님을 다시 한번 결론 지을 수가 있다.

끝으로 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 와의 관계를 나타낸 Fig. 4를 보면 Leffler¹¹의 isokinetic relation ($\delta\Delta H^\ddagger = \beta\delta\Delta S^\ddagger$)을 잘 성립시키는 좋은 직선성을 보이며 이 직선의 기울기인 등속온도 β 는 1-NSC의 값이 183, 2-NSC가 192의 값으로 모두 실험온도 ($T_{298^\circ K}$)보다 작은 관계로 두 반응은 모두 용매 효과에 의한 엔트로피 조절 반응임을 또한 알 수 있었다.

전이상태에서 부분적이나마 이온이 형성되는 가용매 분해반응에서는 용질-용매작용이 강할 것이므로 엔트로피 항이 크게 작용하는 것은 당연한 결과라 할 수 있다.

본 연구에 실험을 도와준 동아대학교 교육대학원 백순조군에게 감사할 드린다.

REFERENCES

1. a) C.G. Swain and C.B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 246 (1953); b) H.K. Hall and Jun, *ibid.*, **78**, 1450 (1956); c) F.E. Jenkins and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **14**, 190 (1961); d) R.E. Robertson, B. Rosall, S.E. Sugamori and L. Treindl, *Can. J. Chem.*, **47**, 4199(1969); e) Marie L. Tonnet and A.N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **24**, 703(1971); f) E. Ciuffarin, L. Senator and M. Isolar, *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 468 (1972); g) I.C. Lee and W.K. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 163 (1973); h) O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1294 (1968).
2. a) W.A. Pryor and K. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2731 (1970); b) O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1855 (1971); c) I.C. Lee and W.K. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **18**, 8 (1974).
3. a) O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1294 (1968); b) O. Rogne, *ibid.*, (B) 1855 (1971); c) O. Rogne, *ibid.*, 489 (1972).
4. a) L.J. Stangeland, L. Senator and E. Ciuffarin, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 852 (1972); b) E. Ciuffarin and L. Senator, *J. Chem. Soc.*, 1680 (1970);
5. a) M.J.S. Dewar and R.J. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 2789 (1956); b) *ibid.*, 2946, 2952 (1957); c) E. Berliner and N. Shien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3849 (1957); d) P.J.C. Fierens, H. Hannaert, J.V. Rysselberge and R.H. Martin, *Helv. Chim. Acta.*, **38**, 2009 (1955); e) M. Planchen, P.J.C. Fierens and R. H. Martin, *ibid.*, **42**, 517 (1959); f) 이석기, 부산대학교 논문집 자연과학편, **14**, 83 (1972);
6. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
7. a) D.A. Brown and R.F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953); b) L. L. Schaleger and F. A. Long, *Advances in Phys. Org. Chem.*, **1**, 1(1963).
8. a) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Org. Chemists." John Wiley & Sons. Inc., New York, 370, 1961. b) R.D. Gilliom, "Introduction to Phys. Org. Chem.," Addison Wesley, 247, 1970.
9. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948).
10. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
11. J.E. Leffler, E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Org. Reaction" John Wiley & Sons. New York, 327, 1963.