DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 22, No. 3, 1978
Printed in Republic of Korea

# 黃의 親核性 置換反應 (제10보). 鹽化페닐메탄술포닐의 加溶媒分解反應

李益春 · 金旺起*

仁荷大學校 理科大學 化學科

*全南大學校 師範大學 科學敎育科

(1977. 10. 6 接受)

# Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (X). Solvolysis of Phenylmethanesulfonyl Chloride

**Ikchoon Lee** and **Wang Ki Kim***

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

**Department of Science Education, Chonnam National University, Kwangjoo, Korea*

(Received Oct. 6, 1977)

**要 約** 메탄올-물, 에탄올-물, 아세톤-물 및 아세토니트릴-물의 二成分 混合溶媒에서 鹽化페닐메탄술포닐의 加溶媒分解反應을 速度論的으로 硏究하였다.

反應速度는 反陽性子溶媒에서 보다 陽性子溶媒에서 더 빨랐으며, 이온化能力에 對한 反應速度의 感度 즉 Winstein 圖示의 $m$와 轉移狀態의 溶媒和數는 陽性子溶媒에서 훨씬 작았다. 이것은 陽性子溶媒의 水素結合溶媒和에 依한 初期狀態의 安定化로서 생각할 수 있다. 反應은 모든 溶媒系에 있어서 轉移狀態의 結合形成이 結合破壞를 앞지르는 $S_N2$ 메카니즘으로 일어난다 할 수 있다.

**ABSTRACT.** The kinetics of phenylmethanesulfonyl chloride in methanol-water, ethanol-water, acetone-water and acetonitrile-water has been investigated.

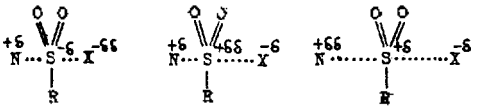
The rate was faster in protic solvents than in aprotic solvents while susceptibility of rate to the ionizing power, *i.e.*, $m$ of the Winstein plot and solvation number of the transition state were much smaller in protic solvents.

This was considered in the light of initial state stabilization by hydrogen-bonding solvation of the protic solvents. It was concluded that the reaction proceeds by an $S_N2$ mechanism in which bond-formation precedes bond-breaking at the transition state in all solvent systems.

## 序 論

鹽化페닐메탄술포닐, $phCH_2SO_2Cl$은 黃原子에서의 親核性 置換으로 加溶媒分解된다.[1] 술포닐化合物의 親核性 置換反應에 對해서는 $S_N2$ 메카니즘[2]과 添加-除去($S_A2$)메카니즘[3]이 提案되어 있으나 前者가 더 妥當性있는 것으로 생각된다.[2] $S_N2$ 메카니즘은 $S_AN$에 比해 훨씬 簡單할 뿐 아

니라 모든 實驗 事實을 滿足스럽게 說明할 수가 있다. 黃原子에서의 $S_N2$ 反應도 炭素原子에서처럼[4] 結合-形成(bond-formation)이 거의 完成되고 結合-破壞(bond-breaking)가 아직 始初段階인 것, (I)에서부터 反對로 結合-破壞가 結合-形成을 훨씬 앞지른것, (III)에 이르기까지 程度의 差가 다른 一連의 轉移狀態를 생각할 수가 있다.



(I) (II) (III)

(I)에서 (III)으로 갈 수록 結合-破壞가 結合-形成을 앞지르게 되며 따라서 黃原子에는 陽電荷가 離脫基, X에는 陰電荷가 漸漸 偏在化 된다. (I)은 "Associative $S_N2$", 또는 "tight" 轉移狀態라 불리며 親核體로부터 傳達된 電子는 아직 X에 傳達되지 못하고 黃原子上에 모여있는 狀態이며 置換基 R이, 이 電子를 받아드리는 能力이 클 수록(電子吸引性이 强할 수록) 安定化되며 反應速度는 빨라진다. (III)은 "Dissociative $S_N2$" 또는 "loose" 轉移狀態라 불리며 離脫基X가 電子를 相當히 크게 끌어 당겨 S原子는 强하게 陽電荷를 띄게된다. 따라서 R이 電子를 내놓는 能力이 클수록(電子供與性이 强할수록) 이 轉移狀態를 安定化시키며 反應速度는 빨라진다. (II)에서는 N의 電子가 X로 傳達되기는 하였으나 結合-破壞가 若干 結合-形成을 앞질러 S原子는 若干의 陽電荷를 띄고 있는 狀態이다. 여기서는 R의 電子供與性이 轉移狀態安定化에 미치는 影響이 (III)에서보다 훨씬 작다. (III)이 極端的으로 進行된 꼴이 $S_N1$형 메카니즘이며 술포늄 이온이 形成된다.

어떠한 $S_N2$ 轉移狀態가 이 轉移狀態 스펙트럼 (I)~(III)의 어디에 位置하느냐 하는 것은 溶媒和, 荷電의 程度, 非結合相互作用 및 結合에너지들 사이의 綜合的인 效果로 決定된다. S, X 및 N上에 電荷가 形成되는 過程은 轉移狀態에너지를 增加시키는 結果를 가져오므로 이 電荷를 非偏在化(delocalize)시킴으로서 轉移狀態를 安定化시킬 수 있다. 이것은 비단 上記한 바와 같은 S上의 電荷에 限한 것이 아니며 N이나 X에서도 마찬가지로 適用된다. 즉 一例로 만일 親核體 N이 아닐린이라면 $p$-$OCH_3$基를 가진 아닐린은 아닐린窒素原子上에 形成되는 陽電荷를 잘 分散(非偏在化)시킬 수 있으므로 (I)형의 轉移狀態를 만들기 쉬워진다. 또 X가 電子끄는기를 가진것이라면 陰電荷를 잘 分散, (非偏在化)시킬 수 있어 (III)형의 轉移狀態 形成이 쉬워진다. 이 電荷分散이 單純한 極性(polar)效果에 依하지 않고 $\pi$-콘쥬게이션으로 이루어진다면 越等하게 그 效果는 커지고 훨씬 安定하게 된다. 溶媒和는 電荷形成을 容易하게 하므로 (III)은 陽性子溶媒에서 가장 有利해지며, 反對로 (I)은 極性 反陽性子溶媒에서 有利하다.

本 硏究에서는 메탄올-물, 에탄올-물, 아세톤-물 및 아세토니트릴-물 混合溶媒系에서 $PhCH_2SO_2Cl$의 加溶媒分解反應을 速度論的으로 다루었으며 溶媒系 變化에 따르는 轉移狀態 變化와, 아울러 $PhCH_2$ 基로 말미암은 메카니즘의 變化를 살펴보았다.

## 實 驗

**1. 試藥 및 機器.** $PhCH_2SO_2Cl$은 東京化成工業株式會社製를 石油에테르로 再結晶하였으며 各溶媒는 脫水劑로 脫水(아세톤은 無水鹽化칼슘, 아세토니트릴은 $P_2O_5$로 脫水, 에탄올, 메탄올은 生石灰로 一次脫水시킨後 마그네슘으로 2次脫水)시킨後 分別蒸溜하였다.

물은 蒸溜水에 $KMnO_4$를 加하여 再蒸溜하였다. 電氣傳導度브릿지는 Beckmann Model RC-18A를 使用하였다.

**2. 反應速度常數의 決定.** 反應은 類似一次로 進行시켜 前報[5]와 같은 方法으로 速度常數를 求하였다.

**3. 活性化파라미터의 計算.** $\Delta H^{\ddagger}$와 $\Delta S^{\ddagger}$는 다음式에 依하여 計算하였다.

$$k=\frac{K_BT}{h}e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}=\frac{K_BT}{h}e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

이 式을 利用하여 計算된 값들을 Table 4에 綜合하였다.

## 結果 및 檢討

*Table* 1에 네가지 混合溶媒系에서의 鹽化페닐메탄술포닐, $PhCH_2SO_2Cl$의 加溶媒分解反應 速度常數를 收錄하였다. 어느 경우에나 물 含量이 增加하면 速度는 增加하고 있다. 이 反應은 ionogenic reaction이므로 誘電常數가 큰 물이 添加될 수록 速度가 빨라지는 것은 당연하다. 괄호안에 나타낸 鹽化벤젠술포닐($PhSO_2Cl$)의 速度常數[5]와 比較하면 速度가 S와 Ph基사이에 메틸렌-$CH_2$-가 挿入되므로서 훨씬 減少함을 알 수 있고 速度差는 물含量 增加와 더불어 더욱 벌어진다. 溶媒系 變化에 따르는 速度變化를 보면 速度크기順이 다음과 같고

$$MeOH > EtOH > (Me)_2CO > MeCN$$

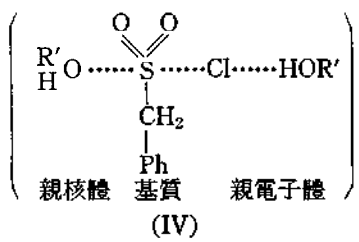
誘電常數의 크기 順[6] MeCH>MeOH>EtOH>$(Me)_2CO$와 一致하지 않는다(*Table* 2). 一般으로 反陽性子溶媒에서 보다 陽性子溶媒에서 速度가 큰 것은 轉移狀態에서 溶媒의 水素結合 能力이 離脫基의 結合-破壞를 돕기 때문이며 Swain의 Push-Pull 메카니즘[7] (IV)이 適用됨을 뜻한다.

*Table* 1. Solvolysis rate constants of phenylmethanesulfonyl chloride in binary mixtures ($k \times 10^5$ $sec^{-1}$).

| Solvents | Temp. (°C) | Water percentage (v/v) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% |
| MeOH | 20 | | 1.54 | 2.36 | 3.25 | 4.00 | 5.38 |
| | 25 | 1.17 | 2.48 | 3.84 | 5.24 | 7.46 | 8.39 |
| | 30 | 1.58 | 4.05 | 6.26 | 8.50 | 11.5 | 14.3 |
| | 35 | | 6.22 | 9.47 | 13.3 | 15.5 | 18.2 |
| EtOH | 20 | | 0.660 | 1.46 | 1.91 | 2.72 | 3.47 |
| | 25 | | 1.16 | 2.52 | 3.42 | 4.37 | 6.26 |
| | 30 | 0.640 | 1.69 | 3.58 | 4.90 | 6.91 | 9.41 |
| | 35 | 0.982 | 2.92 | 6.66 | 8.52 | 10.7 | 15.6 |
| MeCN | 20 | | (0.591) | 0.401(1.92) | 0.63(3.84) | 0.86(6.65) | 1.14(11.5) |
| | 25 | | 0.187 | 0.680 | 1.11 | 1.57 | 2.07 |
| | 30 | | 0.240(1.36) | 0.850(4.73) | 1.60(9.41) | 2.30(16.6) | 3.02(28.8) |
| | 35 | | 0.402 | 1.65 | 2.41 | 4.29 | 5.11 |
| $(Me)_2CO$ | 20 | | 0.279 | 0.651(1.70) | 1.13(4.29) | 1.87(9.45) | 2.71(16.9) |
| | 25 | | 0.449 | 1.07 | 1.75 | 2.84 | 4.38 |
| | 30 | | 0.620(0.96) | 1.45(3.72) | 2.49(9.50) | 4.19(19.6) | 6.37(40.3) |
| | 35 | | 1.08 | 2.87 | 4.35 | 6.32 | 9.11 |

*Table* 2. Dielectric constants ε (25°C) of various solvents.

| Solvent | ε |
|---|---|
| Water | 78.5 |
| Methanol | 32.6 |
| Ethanol | 24.3 |
| Acetonitrile | 36.2 |
| Acetone | 20.7 |



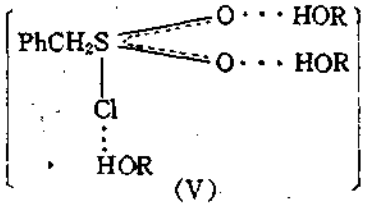

(IV)

여기서 R′는 -H, $-CH_3$ 또는 $-C_2H_5$이며 親

電子體가 Cl과 水素結合을 이루므로서 序論에서 說明한 것과 같이 Cl에 形成되는 陰電荷를 分散시켜주는 구실을 담당하는 것이다. 이 效果는 程度의 差는 있어도 모든 메카니즘, (I)~(III)에 共通되는 轉移狀態 安定化 效果이다.

*Fig.* 1은 log $k$對 溶媒의 이온化 能力Y를 그린 Winstein 圖示[8] log $k/k_0=mY$이다. 參考로 $PhSO_2Cl$에 對한것을[5] 함께 나타내었다. 一般으로 기울기 $m$은 $PhCH_2SO_2Cl$의 것이 $PhSO_2Cl$의 것보다 작으며 모두 $m<0.3$이다. 各 溶媒系에 對한 $m$값의 크기 順位는 MeCN>$(Me)_2CO$>EtOH>MeOH이며 反應速度의 順位와 正反對이다. $m$값의 크기로 보아 모두 $S_N2$反應에 屬함을 알 수 있고[9] 크기 順位로 보아서는 MeCN에서 가장 結合-破壞가 크고 MeOH에서 가장 작은 것으로 解析된다. 그러나 이것은 앞서 論議한 親電子體의 pulling 效果를 考慮할 때 矛盾된다. MeOH의 水素結合能이 가장 크므로 結合-破壞는 가장 MeOH에서 커야 할것이다. 또 한편 log $k$對 log[$H_2O$]의 *Fig.* 2 (Kivinen 圖示, $\log k=n\log[H_2O]+\text{const.}$)[10]를 보면 기울기 $n$값도 $m$값과 같은 傾向이다. 즉 $PhCH_2SO_2Cl$의 것이 $PhSO_2Cl$의 것보다 작고 모두 $n\leq 2$이며 溶媒系에서의 $n$값의 크기도 $m$값의 크기 順位와 同一하다. 이 $n$값 亦是 $S_N2$메카니즘 領域에 屬하며[10] 陽性子溶媒에서는 特히 1이하의 至極히 작은 값을 나타낸다. 이 $n$값은 大體로 轉移狀態 溶媒和에 參與하는 溶媒分子數를 나타냄으로[9] MeOH의 分子數가 가장 작다는 것은 亦是 (IV)로 보아 矛盾되는 일이다.

원래 술포닐化合物은 極性이 크므로 初期狀態에서 相當한 溶媒和가 일어날 것으로 期待되며 特히 陽性子溶媒에서는 (V)型의 安定化가 이루어질 수 있다.




初期狀態에서 많은 溶媒分子로 溶媒和되어 있다면 轉移狀態로 되면서 部分荷電을 가지더라도 溶媒分子들의 再編成이 相對的으로 크지 않을 것이며, 따라서 溶媒의 이온化能(Y)에 대한 感

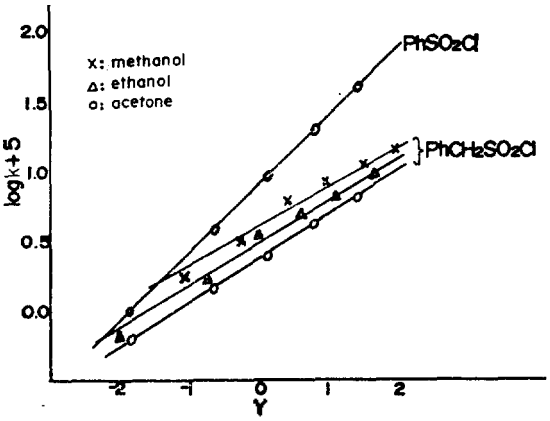



*Fig.* 1. Grunwald-Winstein plots at 30°C for the solvolysis of $PhCH_2SO_2Cl$.

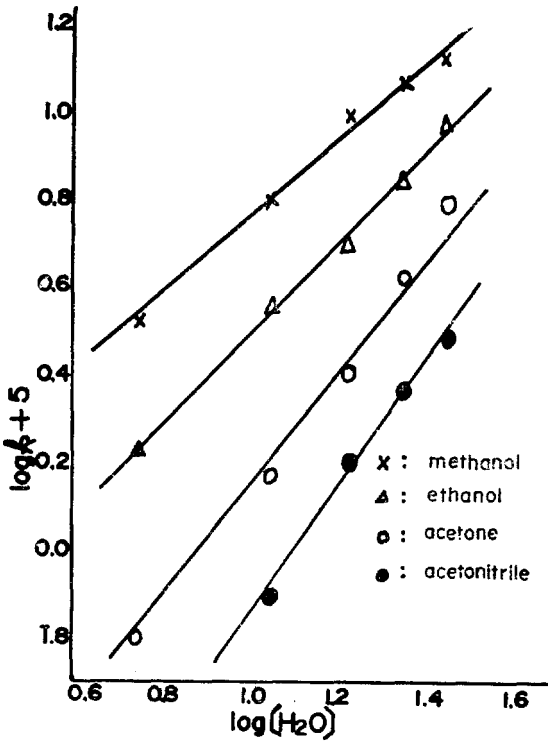



*Fig.* 2. Plots of log $k$ *vs.* log [$H_2O$] at 30°C for the solvolysis of $PhCH_2SO_2Cl$.

*Table*. 3. Rate ratio, $r=\frac{k_{MeOH}}{k_{EtOH}}$, and polar substituent constant $\sigma^*$.

| | $RSO_2Cl$ | | | | $(CH_3)_3CCl$ | $PhCHCH_3Cl$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| R | $PhCH_2$ | $CH_3$ | $CH_3CH_2$ | $C_6H_5$ | | |
| $r=\frac{k_{MeOH}}{k_{EtOH}}$ | 2.47 | 3.04 | 3.44 | 4.92 | 8.45 | 11.6 |
| $\sigma^*$ | +0.215 | 0.00 | −0.100 | +0.600 | | |

*Table* 4. Activation parameters for solvolysis of $PhCH_2SO_2Cl$ in binary aqueous mixtures.

| Activation pareameters | Water % | Solvents | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | MeCH | $(Me)_2CO$ | EtOH | MeOH |
| $\Delta H^*$ (*k*cal) | 10 | 13.4 | 13.4 | 16.0 | 16.5 |
| | 20 | 12.7 | 13.6 | 15.2 | 16.6 |
| | 30 | 15.4 | 13.4 | 16.0 | 16.6 |
| | 40 | 16.1 | 13.6 | 16.0 | 18.4 |
| | 50 | 16.2 | 14.5 | 17.0 | 16.9 |
| $\Delta S^*$ (e.u.) | 10 | 40.1 | 38.1 | 27.6 | 24.4 |
| | 20 | 39.9 | 36.0 | 28.8 | 23.0 |
| | 30 | 29.7 | 35.6 | 25.5 | 22.5 |
| | 40 | 26.7 | 33.1 | 24.9 | 16.0 |
| | 50 | 24.5 | 30.2 | 20.9 | 20.4 |

度가 작고, 溶媒和數의 變化($n$)도 작을 것이다. 特히 이것은 轉移狀態에서 結合-破壞가 크게 進行되지 않은 (I) 또는 (II)型에서 그러하다. 同一溶媒系에서 보면 一般으로 $n$값과 $m$값의 크기는 $PhCH_2SO_2Cl<PhSO_2Cl$이며 또 $p$-$NO_2Ph$-$SO_2Cl<PhSO_2Cl<p$-$CH_3OPhSO_2Cl$[11]이다. 이 값들의 크기는 轉移狀態에서의 結合-破壞의 程度를 나타내는 것으로 解析되며 $PhCH_2SO_2Cl$은 (I) 또는 (II)型에 가까운 轉移狀態를 가지고 反應함을 알 수 있다.

*Table* 3을 보면 몇가지 化合物의 加메탄올分解速度常數 $k_{MeOH}$와 加에탄올分解速度常數 $k_{EtOH}$의 比 $r=\frac{k_{MeOH}}{k_{EtOH}}$가 주어져 있다. 이 比의 $r$의 크기는 轉移狀態에서의 結合-破壞의 程度를 나타내는 것으로 解析되고 있다.[12] 즉 $S_N1$메카니즘으로 反應하는 鹽化 $t$-부틸과 鹽化 $\alpha$-페네틸은 各各 8.45 및 11.6이라는 큰 값을 가지나[12] 술포닐化合物의 값들은 이보다 훨씬 작다. 술포닐化合物의 경우 $RSO_2Cl$에서의 R의 變化에 따르는 比 $r$의 變化를 보면 R=Ph인것을 除外하고는 Taft의 極性置換常數 $\sigma^*$값[13]의 順이며 電子供與性이 가장 작은 $PhCH_2$의 比가 가장 작다. 이것은 아마도 (II)型의 轉移狀態에서 S에 形成되는 陽電荷의 分散能때문인듯 하다. R=Ph의 경우는 앞서도 說明한 바와 같이 S에 벤젠고리가 直接 連結되어 電荷를 conjugative dispersion 할 수 있기 때문에 陽電荷의 分散能이 越等히 큰 까닭으로 볼 수 있다. $R=PhCH_2$일때는 S와 Ph基사이에 메틸렌基 $-CH_2-$가 挿入되어 cojnugative dispersion이 不可能해지며 純粹한 極性效果만이 作用하게 된다.

*Table* 4의 活性化파라미터를 보면 大體로 陽性子溶媒에서 $\Delta H^*$값이 反陽性子溶媒에서 보다

더 크고 $-\Delta S^{*}$값은 反陽性子溶媒에서 더 크다. 이것 또한 陽性子溶媒에서의 初期狀態 安定化效果때문이라 할 수 있다. 즉 初期狀態에서의 溶媒和가 크면 轉移狀態로 옮겨갈 때의 溶媒和 分子數의 增加는 相對的으로 크지 않을것이므로 엔트로피減少($-\Delta S^{*}$)는 작아지고 또 한편 溶媒和는 初期狀態를 安定化시키므로 親核體의 接近이 어려워져서 $\Delta H^{*}$는 커지는 傾向을 나타낼 것이다. 勿論 이러한 趨勢가 初期狀態 安定化의 明白한 證據는 될 수가 없다.

反陽性子용매인 MeCN과 $(Me)_2CO$ 中에서의 속도는 대체로 유전상수가 큰 MeCN에서 오히려 작고 $\Delta H^{*}$값은 크다. 이것 역시 極性이 큰 基質이(초기상태에서) 유전상수가 큰 MeCN 혼합물에서 어느정도 安定化되기 때문인것으로 생각된다.

結論的으로 여러가지 實驗資料를 綜合해 볼때 鹽化페닐메탄술포닐 $PhCH_2SO_2Cl$이 二成分水溶液에서 加溶媒分解될때는 比較的 "tight" 한 轉移狀態를 거치며 $\sigma^{*}$값과의 相關性으로 보아 (I)型보다는 (II)型에 더 가까운 轉移狀態를 갖는다. 또 이 술포닐化合物은 反應前 初期狀態가 陽性子溶媒中에서 溶媒和로 安定化되어 있다.

## REFERENCE


1. J. F. King and T. Durst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 5684 (1965).
2. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1294 (1968); *ibid.*, 1855 (1971); *ibid.*, 489 (1972).
3. L. J. Stangeland, L. Senator and E. Ciuffarin, *J. Chem. Soc.* Perkin II, 852 (1972); E. Ciuffarin and L. Senator, *J. Chem. Soc.*, (B), 1680 (1970).
4. R. Ta-Shma and Z. Rappoport, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 1845 (1977); R. W. Alder, R. Baker and J. M. Brown, "Mechanism in Organic Chemisty," Wiley-Interscience London, 1971. P. 194,
5. I. Lee and W. K. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 163 (1973); **18**, 8 (1974).
6. C. Reichardt, "Lösungsmittel-Effekte in der Organische Chemie," P. 162~163, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1973.
7. C. G. Swain and Coworkers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1119, 2989 (1948); **73**, 2813 (1951); **75**, 141 (1953); **77**, 3731 (1955).
8. E. Grunwald and S. Winstein, *ibid.*, **70**, 846 (1948); A. H. Fainberg and S. Winstein *ibid.*, **78**, 2770 (1956).
9. R. K. Mohanty and R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, 55, 1319 (1977).
10. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
11. F. E. Jenkins and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **14**, 190 (1961).
12. R. Foon and A. N. Hambly, *ibid.*, **24**, 713 (1971),
13. R. W. Taft, Jr., in "Steric Effects in Org. Chem.", Chapt. 13, Ed. by M. S. Newman, John Wiley, N. Y., 1956.