

황의 친핵성 치환반응 (제13보). 메탄올-아세토니트릴계에서의
파라치환 염화벤젠술포닐의 가용매 분해반응

李益壽 · 丘寅鮮

인하대학교 이과대학 화학과

(1980. 9. 6 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (XIII).
Solvolysis of *para*-Substituted Benzenesulfonyl Chlorides
in MeOH-MeCN Mixtures

Ikchoon Lee and In Sun Koo

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received Sept. 6, 1980)

요 약. *p*-CH₃, *p*-H, *p*-Cl 및 *p*-NO₂ 기로 치환된 염화벤젠술포닐의 가용매 분해반응을 MeOH-MeCN 혼합용매계에서 연구하였다. 반응속도는 *p*-NO₂ > *p*-CH₃ > *p*-H > *p*-Cl의 순위로서 비직선 Hammett 관계를 나타내어 S_N1-S_N2 경계반응메카니즘으로 반응함을 알았다. 반응성은 모든 경우 약 90~95% 메탄올용액에서 최대였으나, $f_i = \frac{k_1}{k_i}$ 로 정의되는 각 기질의 메탄올 단위체 선택성(monomer selectivity)은 80% 메탄올 용액에서 최대이며, 그 크기 순위는 *p*-NO₂ > *p*-Cl > *p*-H > *p*-CH₃로써 전이상태 구조가 tight할 수록 f_i 값이 크며 메탄올 단위체를 예민하게 선별 감지함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Solvolysis of *p*-CH₃, *p*-H, *p*-Cl and *p*-NO₂-benzenesulfonyl chlorides have been studied in MeOH-MeCN mixtures. A nonlinear Hammett plot with a ratio order of *p*-NO₂ > *p*-CH₃ > *p*-H > *p*-Cl was obtained; the reaction was thought to proceed by an S_N1-S_N2 borderline mechanism. In all cases the reactivity was a maximum at 90~95% (v) methanol, whereas methanol monomer selectivity defined as $f_i = \frac{k_1}{k_i}$ (k_1 ; observed pseudo-first order rate constant; k_i ; hypothetical rate constant for MeOH solution having the same polymer structure as in the pure MeOH) was a maximum at 80% methanol with a decreasing order of f_i as *p*-NO₂ > *p*-Cl > *p*-H > *p*-CH₃. This was interpreted as the decrease in tightness of transition state; the larger the f_i , the tighter is the MeOH attached to the substrate, and hence the more susceptible the substrate becomes to the approaching monomer methanol.

1. 서 론

염화벤젠술포닐 치환체에 대한 친핵성 치환반응에 대한 연구는 많이 보고되어 있으나¹ S_N2 메카니즘으로 알려진² 염화벤젠술포닐의 파라치환체의 MeOH-MeCN 혼합용매계에서의 가메탄올분해반응에 대한 연구는 보고된 바가 없다. 최근 본 연구실에서는 MeOH-MeCN 혼합용매계에 대

하여 많은 관심을 가지고, 각 성질을 연구 검토하고 있다.³ 이 연구의 일환으로 본 연구에서는 염화벤젠술포닐의, *p*-CH₃, *p*-H, *p*-Cl, *p*-NO₂ 치환체를 MeOH-MeCN 혼합용매계에서 메탄올 부피 %를 100, 95, 90, 85, 80, 70, 50으로 바꾸면서 25, 35, 45 °C에서 가메탄올분해반응 속도상수를 정하고 Hammett 관계, 활성화파라미터, Frontier molecular orbital (FMO) 이론등을

이용하여 이 계열의 반응메카니즘과 MeOH-Me-CN 혼합용매계의 용매구조의 변화를 규명하고 치환기 변화에 따른 각 기질의 메탄올 단위체 선택성의 변화를 알아 보고져 하였다.

2. 실험

시약. 염화벤젠설포닐의 파라치환체는 Tokyo Kasei GR을 그대로 사용하였다. 용매 메탄올도 Merck GR을 그대로 사용하였다. 아세토니트릴은 Cica계 시약을 KOH로 일차 탈수시킨후 2차로 P₂O₅를 넣고 2차 증류하여 사용하였다(b. p 82°C)⁴.

반응속도 측정. 전기전도도법에 의해 측정하였고, 사용된 기기 및 측정은 전보와 같다.⁵ 유

사일차반응속도상수 k_1 은 Guggenheim⁶법으로 도출하여 구하였다.

$$\ln(\lambda' - \lambda) + k_1 t = \text{constant} \quad (1)$$

이때 k_1 의 오차범위는 $\pm 5\%$ 이내였다.

활성화파라미터의 계산. Arrhenius 도식에 의해서 E_a^* 를 계산하고, ΔH^* 와 ΔS^* 를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 MeOH-MeCN 혼합용매계에서의 파라치환된 염화벤젠설포닐의 가메탄올분해반응속도 상수 k_1 값을 요약하였다. 이 표를 보면 메탄올 부피%가 90~95% 근방에서 최대분해

Table 1. Rate constant ($k_1 \times 10^4 \text{sec}^{-1}$) for methanolysis of *para* substituted benzenesulfonyl chloride in methanol-acetonitrile mixtures.

MeOH (v) %	Compound											
	<i>p</i> -CH ₃			<i>p</i> -H			<i>p</i> -Cl			<i>p</i> -NO ₂		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
50	0.515	1.11	2.27	0.517	1.08	2.17	0.477	1.05	2.09	1.17	2.24	4.17
70	0.814	1.90	3.98	0.797	1.78	3.72	0.761	1.67	3.48	1.63	3.31	6.35
80	0.961	2.21	4.83	0.913	2.09	4.50	0.844	1.95	4.19	1.80	3.68	6.99
85	1.01	2.32	5.12	0.947	2.16	4.74	0.859	2.04	4.46	1.82	3.75	7.52
90	1.03	2.44	5.47	0.970	2.28	4.99	0.887	2.08	4.55	1.78	3.80	7.72
95	1.05	2.52	5.67	0.976	2.32	5.16	0.899	2.07	4.66	1.74	3.73	7.85
100	1.02	2.51	5.72	0.955	2.30	5.07	0.872	2.05	4.57	1.66	3.64	7.43

Table 2. Activation parameters for methanolysis of *para* substituted benzenesulfonyl chloride in methanol-acetonitrile mixtures at 25°C.

MeOH (v) %	Compound											
	<i>p</i> -CH ₃			<i>p</i> -H			<i>p</i> -Cl			<i>p</i> -NO ₂		
	ΔH^*	ΔS^{*b}	ΔG^{*a}	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*
50	13.4	33.2	23.3	13.0	34.5	23.3	13.3	33.7	23.3	11.4	38.3	22.8
70	14.3	29.3	23.0	13.9	30.6	23.0	13.7	31.4	23.1	12.2	34.9	22.6
80	14.6	27.9	22.9	14.4	28.7	23.0	14.5	28.5	23.0	12.4	34.1	22.6
85	14.7	27.5	22.9	14.6	27.9	22.9	14.9	27.1	23.0	12.6	33.4	22.6
90	15.1	26.1	22.9	14.8	27.2	22.9	14.8	27.4	23.0	13.2	31.4	22.6
95	15.3	25.4	22.9	15.1	26.2	22.9	14.9	27.0	23.0	13.6	30.1	22.6
100	15.6	24.4	22.9	15.1	26.3	22.9	15.0	26.8	23.0	13.5	30.5	22.6

^akcal/mol; ^be. u.

반응속도를 보이고 있다. Table 2에 각 치환체에 대한 활성화파라미터가 요약되어 있다. 대체로 메탄올 부피%가 증가함에 따라서 ΔH^\ddagger 값이 증가하는 경향이 있음을 볼 수 있다. 이것은 메탄올의 농도 증가에 따라 전이상태에서 결합결단이 진전되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.⁷ 또 전자받기인 *p*-NO₂일때 보다는 전자주는기인 *p*-CH₃일때 ΔH^\ddagger 값의 증가 현상을 관측할 수 있는데 이것 또한 치환기의 전자공여성이 커질수록 결합결단이 더욱 진전된 전이상태를 가진다는 것을 보여주는 것이라 할 수 있다.⁷

Fig. 1에 Hammett 도서가 도시되어 있다. 이것을 보면 $\log k$ 대 σ 가 직선 관계를 가지지 않음을 알 수 있으며, 경계반응 (*S_N1-S_N2*) 메카니즘의 대표적인 염화벤질계의 Hammett 관계와 유사하다.⁸ 따라서 염화벤젠술포닐의 파라치환체의 가메탄올분해반응 역시 경계반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다. 이것은 arylsulfonyl계 (ArSO₂)를 arylmethyl(ArCH₂)계에서 -CH₂ 대신 -SO₂로 바뀐 단일중심섭동(monocentric perturbation)으로 볼 수 있어⁹ 유사한 메카니즘으로 가용분해함을 이해할 수 있다. 염화벤질계의 경계반응메카니즘에서는 치환체가 H일때 최소점

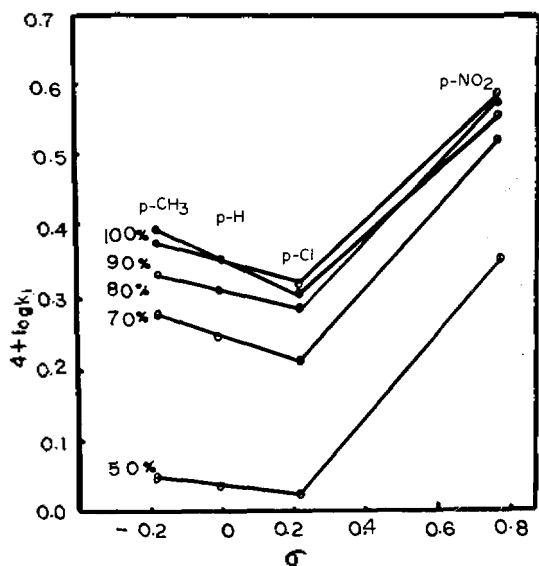


Fig. 1. Hammett plot for the methanolysis of *para*-substituted benzenesulfonyl chlorides in MeOH-MeCN mixtures at 35°C.

을 나타내는 데 비해 Fig. 1에서는 *p*-Cl에서 최소점을 갖는다. 이것은 H일때가 *p*-Cl일때보다 전이상태에서 결합결단이 더욱 진전되어 반응속도가 증가한 것으로 생각할 수 있다. 즉 메탄올에 의한 이탈기의 수소결합 형성으로 끌어당김 효과가 우세하게 작용함을 뜻한다. 그리고 *p*-NO₂에서 반응성이 최대이고, 다음으로 *p*-CH₃의 반응성이 큰 것은 FMO 이론¹⁰으로 다음과 같이 설명된다. Fig. 2의 FMO 그림에서와 같이 기질의 LUMO인 $\sigma_{s\alpha}^*$ 의 에너지 준위가 *p*-CH₃>*p*-H>*p*-Cl>*p*-NO₂ 순서이므로 친핵체인 메탄올의 HOMO와의 상호작용에 의한 안정화에너지 SE¹¹는 *p*-NO₂일때

$$SE \approx 2\beta^2/\Delta E, (\Delta E: \text{상호작용 궤도간의 에너지 차}, \beta: \text{궤도간의 상호작용 행렬원소}) \quad (2)$$

가장 크므로 *p*-NO₂ 치환체의 반응성이 최대가 됨을 이해할 수 있다. *p*-CH₃ 치환체의 반응성이 크게 증가한 현상은 이탈기가 떨어져 멀어질수록 $\sigma-\sigma^*$ 에너지준위간의 간격이 좁아지는 효과¹² 때문인 것으로 설명된다. 즉 Fig. 3에서와 같이 전이상태에서 결합결단이 진전될수록 LUMO인 σ_{s-x}^* 의 에너지는 낮아지고 HOMO인 σ_{s-x} 의 에너지는 높아진다. 그러므로 결합결단이 진전된 상태의 전이상태를 가지는 *p*-CH₃ 치환체에서는 LUMO인 σ_{s-cl}^* 궤도의 에너지준위가 낮아

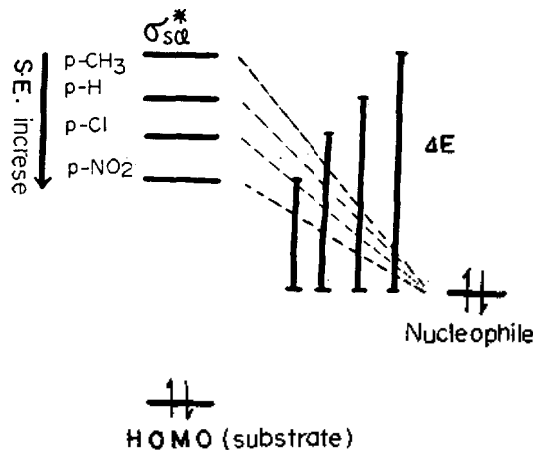


Fig. 2. FMO diagram showing the interaction of the nucleophile lone pair orbital Nu. with substrate LUMOs.

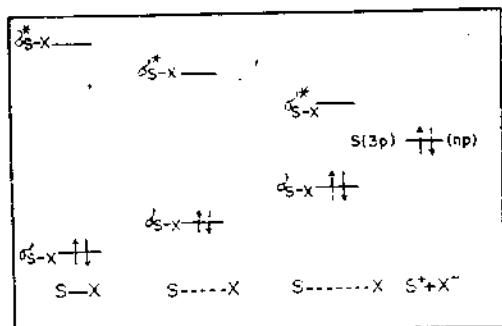


Fig. 3. Schematic diagram showing the effect of S-X bond breaking on the energies of σ_{S-X} and σ_{S-X}^* orbitals.

저 친핵체의 HOMO 와의 에너지 간격이 감소하므로 안전화에너지 식 (2)의 SE가 커지고 반응성이 증가 하리라 예상할 수 있다.

기질의 농도를 $[S]$, 친핵체의 농도를 $[N]$ 로 표시할때 반응속도는

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_1[S] \\ &= k_2[N][S] \end{aligned}$$

이므로 유사일차반응속도상수 k_1 은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_1 = k_2[N] \quad (3)$$

따라서 순수한 메탄올에서의 k_1 값을 k_0 라 하면

$$k_0 = k_2 n_0 \quad (4)$$

여기서 n_0 는 메탄올 100%일때의 농도로써 $n_0 = 24.70 M$ 이며, 반응용액 1l 중의 메탄올의 몰수를 n_i 로 나타내고 MeOH-MeCN 혼합용액을 iso-dielectric³, hypothetical ideal solution이라 가정한다면

$$\begin{aligned} k_i &= k_2 n_i \\ &= (k_2 n_0) n_i / n_0 \\ &= k_0 x_i \end{aligned} \quad (5)$$

식 (5)에서 x_i 는 n_i/n_0 이며, k_i 는 메탄올농도가 n_0 일때의 즉 순수한 메탄올의 고분자 구조¹³를 그대로 유지하면서 아세토나트릴과 혼합되어 그 농도비가 x_i 로 되었을때의 속도상수이다. 이때 Taft¹⁴ 등이 측정된 용매수소결합주거능력 (solvent hydrogen bond donor ability)의 척도

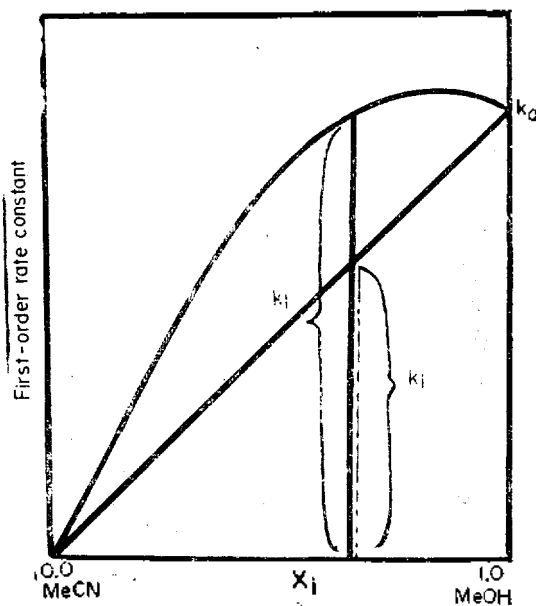


Fig. 4. Plots of first order reaction rate constant vs. $x_i (=n_i/n_0)$.

(HBD)인 α -scale 은 (MeCN=0.270, MeOH=0.980)¹⁴ MeOH-MeCN 혼합용매계의 구조가 MeCN의 증가에 따라서 특이한 변화가 없고 n_0 일때의 고분자 구조가 그대로 유지된다면 일차관계를 가질 것이며 0.980에서 0.270까지 직선적으로 감소하는 것으로 생각하는 것이다. 따라서 Fig. 4와 같이 k_i 는 x_i 에 일차관계를 가질 것이다. 그러나 실제 측정된 k_1 값은 x_i 에 비례하지 않고, x_i 값의 변화에 대해서 (Fig. 4) 위로 볼록한 곡선을 그린다. 이것은 MeOH-MeCN 혼합용매계에서 메탄올의 고분자 구조가 비양자성용매 (cosolvent)인 아세토나트릴을 가함에 따라서 그 구조(고분자 구조)가 파괴되어 메탄올의 단위체 형태인 자유메탄올이 증가하여 기질주위에 자유메탄올의 농도가 증가하므로 α -scale의 증가를 초래하여 수소결합형성이 촉진되어 결합결단이 용이해지는 한편, 메탄올의 친핵성 또한 증가할 것이므로 밀고, 끌어당김 (push-pull) 메커니즘¹⁵에서 말하는 兩作用이 모두 커지게 되어 반응속도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 즉 이러한 메탄올분자의 밀고, 끌어당김 효과는 자유메탄올일때 가장 효과적일 것으로 기대된다. 따라서

Fig. 5에서 실측된 k_1 과 k_i 차이는 기질에 대한 단위체 메탄올의 선택성의 척도가 될 것이며 $f_i = k_1/k_i$ 라 할때, 반응계수(reactivity coefficient) f_i 를 메탄올 단위체 선택성 척도로 사용할 수 있다. 즉 f_i 값이 최대일때 단위체 선택성이 최대가 된다. 파라치환된 염화벤젠술폰닐에서 이 관계들 알아보기 위해서 Fig. 5에서 보는 바와 같이 각 치환체에 대해서 메탄올 100% 일때의 (농도 n_0)값인 k_0 점으로부터 원점까지 직선을 그으면 각 x_i 에서의 직선상의 점들이 k_i 라고 할 수 있다. 그러므로 각 x_i 에서 실측된 k_1 으로부터 f_i 를 구하였다. 이 경우 f_i 값이 최대가 되는 x_i 는 $x_i \approx 0.80$ (MeOH $\approx 80\%$) 부근이었다. 그러므로 MeOH 부피 80% 부근에서 동일용량의 MeOH-MeCN 혼합용액에 대하여 최대의 자유메탄올 절대 농도형성이 이루어지며 최대의 단위체선택성을 가질 것이 예상된다. 즉, 이 최대점 이상에서는 메탄올의 절대량은 증가하나 고분자 형성으로 자유메탄올을 랐은 적어진다. 또 이 최대점 이하에서는 MeCN 량이 증가하므로 메탄올 단위체 량이 감소한다. 한편 $x_i \approx 0.90 \sim 0.95$ (MeOH \approx

90~95%) 부근에서 최대의 반응속도 상수값 (maximum re activity)을 나타내는 것은 이때 반응속도를 증가시키는 두 요인, 단위체 선택성의 증가와 메탄올의 농도증가의 작용이 촉진되어 반응성이 최대로 됨을 시사한다.

Table. 3에 각 치환체에 대해서 f_i 가 최대일때의 f_i 값이 주어져 있다. 이 표에서 보면 f_i 값은 $p\text{-CH}_3 < p\text{-H} < p\text{-Cl} < p\text{-NO}_2$ 순서로 증가하므로 메탄올 단위체 선택성은 전자주는기에서 전자받기로 이동할 수록 증가한다고 말할 수 있다. 이 순서는 Karton 등¹⁶이 행한 염화벤질 치환체들의 용매선택성 순서와 일치한다. 이상과 같은 결과로써 Fig. 6과 같은 전이상태의 구조를 예상할 수 있다. Fig. 6에서 보면 치환체가 $p\text{-CH}_3$ 일 때는 slight bond formation-extensive bond cleavage 이므로 전이상태에서의 기질과 친핵체인 메탄올의 거리가 비교적 멀어 기질이 친핵체

Table 3. Maximum f_i values obtained for *para* substituted benzenesulfonyl chlorides.

Compound	$f_i = k_1/k_i$
<i>p</i> -CH ₃	1.09
<i>p</i> -H	1.13
<i>p</i> -Cl	1.19
<i>p</i> -NO ₂	1.26

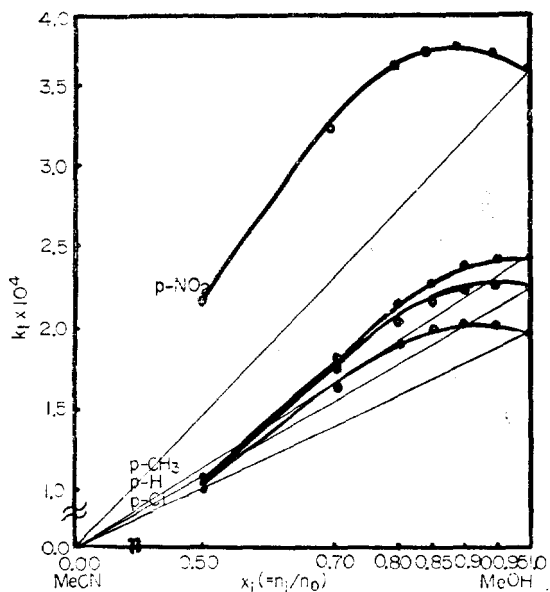


Fig. 5. Plots of first order reaction rate constant vs. x_i for the reaction of *para* substituted benzenesulfonyl chlorides in MeOH-MeCN mixtures at 35 °C.

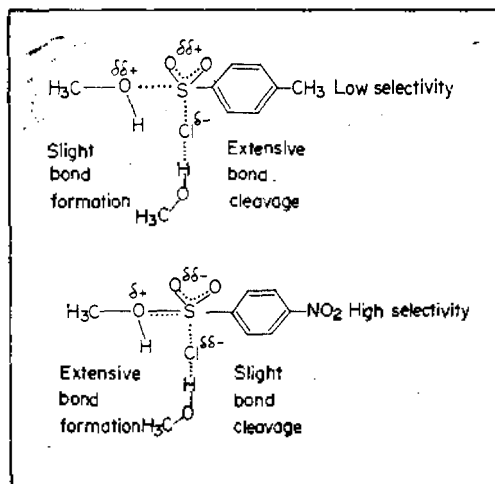


Fig. 6. The structure of transition state.

의 성격을 분명하게 구별하여 느끼지 못할 것이므로 선택성이 낮아진다. 치환체가 *p*-NO₂ 일때는 Extensive bond formation-slight bond cleavage 이므로 결합형성이 크게 진전된 상태여서 기질이 친핵체인 메탄올을 가까운 곳에서 느끼므로 선택성이 높아질 것으로 예상할 수 있다. 이와 같이 f_i 값의 크기는 기질의 메탄올 단위체 선별능력의 척도가 된 뿐 아니라 전이상태구조 (tightness) 결정에 도움이 된다. 즉 f_i 값이 클수록 전이상태는 tight 하고 f_i 값이 작을수록 전이상태는 loose 하다고 할 수 있다. 결론적으로 말해서 염화벤젠술폰닐계에서도 염화벤질계에서처럼 치환기에 따라 예민하게 전이상태가 dissociative (*p*-CH₃) S_N2 에서 associative (*p*-NO₂) S_N2 메카니즘으로 변하고 있음을 알 수 있다.

인 용 문 헌

- (a) W. A. Pryor and K. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2731 (1970); (b) I. Lee and W. K. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 8 (1974).
- O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1855 (1971).
- H. W. Lee, S. La and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 115 (1980).
- Robert C. Weast, Ed. "Handbook of Chemistry and Physics", 59th Edition, P. C-87 CRC. Press 1978~1979.
- I. Lee and W. K. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 111 (1978).
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
- I. Lee, K. B. Ryu and B. C. Lee, *J. Korean Chem.*, **23**, 277 (1979).
- M. J. S. Dewar and R. C. Dougherty, "The PMO theory of Org. Chem.", Chapt. 2, Plenum, New York, 1975.
- I. Fleming, "Frontier Orbitals and Org. Chem. Reactions", John-Wiley, London, 1976.
- N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yate and F. Bernardi, "Structural Theory of Org. Chem.", Topics in Curr. Chem. Vol. 70, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- K. Fukui and H. Fugimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **42**, 3399 (1969).
- H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
- R. W. Taft and M. J. Kamlet, *J. C. S. Perkin II.*, 1723 (1979).
- C. G. Swain and C. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 119, 2989 (1948); **73**, 2813 (1951); **77**, 3731 (1955).
- Y. Karton and A. Pross, *J. C. S. Perkin II.*, 250 (1980).