DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 27, No. 1, 1983
Printed in the Republic of Korea

염화나프탈렌술포닐과 피리딘의 친핵성 치환반응에 대한 용매효과

李益春* · 嚴泰瑩 · 成大東 · 廉 杰
*仁荷大學校 理科大學 化學科
東亞大學校 理科大學 化學科

(1982. 6. 16 접수)

Solvent Effect on the Nucleophilic Substitution Reaction of Naphthalene Sulfonyl Chloride with Pyridine

***Ikchoon Lee, Tae Seop Uhm, Dae Dong Sung,** and **Geol Yeom**
**Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea*
Department of Chemistry, Donga University, Busan 600, Korea

(Received June 16, 1982)

요 약. 단일양성자성용매(메탄올, 에탄올, 1-프로판올)와 단일반양성자성용매(아세톤, 아세토니트릴, 아세토페논, 니트로벤젠) 및 이성분혼합용매계(메탄올-아세톤, 메탄올-아세토니트릴, 메탄올-벤젠)에서 염화나프탈렌술포닐과 피리딘의 친핵성치환반응에 미치는 용매효과를 전기전도도법으로 연구하였다. 단일양성자성용매의 반응속도상수는 유전상수가 큰 쪽에서 크게 관측되었고 반양성자성용매의 반응속도상수는 유전상수가 큰 쪽에서 작게 나타났다. 아세토니트릴은 유전상수가 큰 반양성자성용매인데도 다른 반양성자성용매들보다 속도상수가 크게 관측되었다. 본 친핵성치환반응에서 용매효과는 π^*가 중요하고 염소이온의 이탈효과보다 수소결합형성이 전이상태를 안정화시키는데 기여함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Solvent effects on nucleophilic substitution reaction of naphthalene sulfonyl chlorides with pyridine in protic and aprotic solvent have been studied by means of conductometry. Results showed that the rate constants increased with dielectric constants for protic solvents, while they decreased with dielectric constants for aprotic solvents, except for acetonitrile which has a higher dielectric constant but had also greater rate constant. The rate constants were shown to be more susceptible to polarity-polarizability parameter, π^*, than to hydrogen bond donor acidity parameter, α, indicating that the pulling effect of hydrogen bonding solvent.

1. 서 론

반응중심이 네자리 배위 황원자인 유기황화합물의 친핵성 치환반응은 최근에 널리 연구 보고된 바 있다[1~7].

이러한 친핵성 치환반응에 있어서 염화벤젠술포닐과 몇 가지 친핵체와의 치환반응 메카니즘에 대해서는 S_N2형이라는 Rogne의 주장과 S_AN형으로 진행한다는 Ciuffarin 등의 주장이 맞서 논의되어 왔다.

또한 치환된 염화벤젠술포닐의 할로겐교환반응[8], 아세톤-물 혼합용매속에서의 염화벤젠술포닐의 가용매분해반응[9], 아세토니트릴-물 혼합용매에서의 파라치환 염화벤젠술포닐의 가용매분해반응[10]등 이들 반응의 메카니즘도 주로 S_N2성격이 강한 반응으로 보고된 바 있다.

한편 Stangeland[11] 등은 염화벤젠술포닐과 피리딘의 친핵성 치환반응에 미치는 용매효과를 쌍극반양성자성용매와 물 혼합용매계에서 그 반응성을 연구한 바 있으며 Arcoria[12] 등은 헤테로고리화합물인 치환된 염화데노일술포닐과 아닐린과의 반응에 미치는 용매효과를 양성자성용매와 반양성자성용매에서 속도론적으로 연구하여 양성자성용매는 유전상수가 클수록 속도상수가 크게 나타나며 반양성자성용매는 유전상수가 작을수록 속도상수가 크게 나타난다고 하였다.

그러나 반양성자성용매중 아세토니트릴에서는 이러한 현상에 일치되지 않는다고 보고하였다.

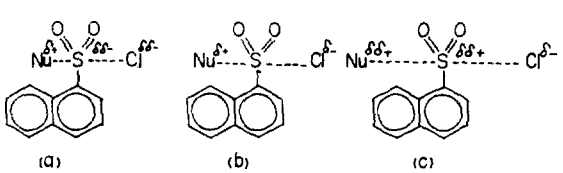
이와같은 친핵성 치환반응의 반응기질은 벤젠고리와 헤테르고리계의 할로겐화술포닐과 나프탈렌계 할로겐화술포닐[13~15]에 대한 연구보고가 있을 뿐이다.

이들이 연구한 염화나프탈렌술포닐과 파라치환 아닐린의 친핵성 치환반응은 매우 낮은 활성화파라미터값을 갖는 결과로 2분자적 첨가-제거반응(S_AN) 메카니즘과 잘 일치되지만 associative S_N2 메카니즘으로도 동일하게 잘 설명될 수 있다고 하였다.

또한 염화나프탈렌술포닐의 물-에탄올과 물-아세톤의 이성분 혼합용매에서의 가용매분해반응도 S_N2형 메카니즘으로 진행함을 밝혔다.

이와같이 술포닐화합물의 친핵성 치환반응에 대해서는 S_N2와 S_NA형 메카니즘이 제안되어 있으나 황원자에서의 S_N2반응은 *Scheme* 1과 같이 전이상태의 변화 즉 결합의 형성(bond-formation)이 앞지르느냐 또는 결합의 파괴(bond-cleavage)가 앞지른 상태냐에 따라 두 상태의 정도에 차가 있는 일련의 전이상태를 생각할 수 있다.

(a)에서 (b)와 (c)로 갈수록 결합의 파괴가 결합의 형성을 앞지르게 되며 따라서 황원자에는 양의 하전이, 이탈기인 염소원자에는 음의 하전이 점점 편재화된다.



Scheme 1.

여기서 (a)상태를 "associative S_N2 전이상태" (c) 상태를 "dissociative S_N2 전이상태"라고 부르며 (c)가 극단적으로 진행된 형이 S_N1형 메카니즘이다.

따라서 본 실험연구는 아직 보고된 바 없는 각 단일용매 및 이성분 혼합용매속에서 염화나프탈렌술포닐과 피리딘의 친핵성 치환반응에 미치는 용매효과와 그 반응성을 속도론적으로 연구하여 보고한다. 즉 양성자성용매인 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 반양성자성용매인 아세토니트릴, 아세톤, 아세토페논, 니트로벤젠의 각 단일용매에서와 메탄올과 반양성자성 용매인 아세톤, 아세토니트릴 및 벤젠과의 이성분 혼합용매계에서 그 반응속도를 관측하여 반응속도상수를 결정하고 용매의 특성에 따르는 전이상태의 구조 및 용매효과에 대해 논의하고자 한다.

2. 실 험

(1) 시약 및 기기

1-염화나프탈렌술포닐(1-NSC)과 2-염화나프탈렌술포닐(2-NSC)은 Tokyo Kasei 특급시약을 에테르로 재결정하여 사용하였으며 이것을 무수아세톤에 녹여 0.101*M* 농도의 용액을 만들어 반응기질원액으로 사용하였다.

용매인 무수에탄올(EtOH)은 Merck제 특급시약을 그대로 사용하였으며 메탄올(MeOH) 1-프로판올(1-PrOH) 및 니트로벤젠은 일본 Junsei 특급시약을 각각 Evers[16]법, Keyes[17]법, Barreira[18]법에 의해 정제하여 사용하였다. 아세톤($(Me)_2CO$) 및 아세토니트릴(MeCN)은 일본 Katayama 특급시약을 각각 Timmermans[19]법, Danyluk[20]법에 의해 정제하여 사용하였다. 친핵체로 사용한 피리딘은 일본 Junsei 특급시약을 Leis[21]법에 의해 정제한 후 아세톤에 희석하여 사용하였다.

전기전도도계는 일본 To-A electronics Co.제 digital conductometer CM-2A를 사용하였으며 이 때 사용한 전극상수는 0.998 cm^{-1}이었다. 그리고 항온조는 일본 Mitamura Riken(±0.03°C)

Table 1. The observed pseudo-first order rate constants ($k_{obs}\times10^4 sec^{-1}$) and the second order rate constants ($k_2\times10^3$ $l\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$) for the reaction of 1-, and 2-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine in various solvents.

Solvent	rate constant	Pyridine concentration(M)	1-NSC				2-NSC			
			20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C
MeOH	k_{obs}	0.05	5.21	7.21	9.48	12.6	8.62	11.3	14.2	17.0
		0.14	10.2	13.9	18.4	22.9	20.2	25.9	32.1	37.9
		0.23	14.8	21.2	27.4	32.2	29.1	37.9	48.6	56.6
	k_2		5.33	7.77	9.96	10.9	11.4	14.8	19.1	22.0
EtOH	k_{obs}	0.05	1.47	2.10	3.38	5.31	4.58	5.70	7.75	9.72
		0.14	3.13	4.88	7.14	9.87	9.90	12.2	15.5	20.0
		0.23	5.39	7.72	11.6	15.4	15.4	18.5	23.0	29.4
	k_2		2.18	3.12	4.57	5.61	6.01	7.11	8.47	10.9
1-PrOH	k_{obs}	0.05	1.46	2.51	3.41	4.79	2.84	5.59	7.42	8.22
		0.14	2.43	4.17	5.98	8.23	5.79	9.40	12.8	15.9
		0.23	3.41	5.76	8.47	11.8	8.63	13.3	18.1	22.6
	k_2		1.08	1.81	2.81	3.89	3.22	4.28	5.93	7.99
MeCN	k_{obs}	0.05	8.29	9.48	11.3	13.0	20.8	24.5	27.3	30.0
		0.14	17.4	19.9	23.1	26.2	38.0	44.8	52.8	61.6
		0.23	26.2	29.9	34.0	38.0	55.4	65.7	77.9	90.1
	k_2		9.95	11.3	12.6	13.9	19.2	22.9	28.1	33.4
$(Me)_2CO$	k_{obs}	0.05	0.473	0.654	0.911	1.24	1.21	1.82	2.48	3.19
		0.14	0.498	0.692	0.969	1.31	1.28	1.88	2.58	3.28
		0.23	0.501	0.731	1.03	1.39	1.33	1.95	2.62	3.37
	k_2		0.0156	0.0428	0.0661	0.0833	0.0667	0.0722	0.0778	0.100
Acetophenone	k_{obs}	0.14		0.600	0.942	1.87	1.35	2.34	3.54	5.11
		0.23	0.547	0.625	0.983	1.95	1.42	2.39	3.61	5.17
		0.33	0.581	0.672	1.04	2.03	1.49	2.48	3.69	5.27
	k_2		0.0358	0.0381	0.0517	0.0841	0.0736	0.0740	0.0790	0.0845
Nitrobenzene	k_{obs}	0.14		0.121	0.191	0.314	0.923	1.43	1.67	1.91
		0.23		0.134	0.206	0.333	0.931	1.46	1.71	1.96
		0.33	0.109	0.151	0.223	0.375	0.941	1.50	1.75	2.01
	k_2			0.0158	0.0168	0.0323	0.0095	0.0369	0.0421	0.0526

제를 사용하였다.

(2) 반응속도상수의 결정

양성자성용매와 반양성자성용매의 각각 단일용매속에서 NSC와 피리딘의 치환반응을 피리딘의 농도를 0.05~0.33 M까지 변화시켜 가면서 20~35°C의 온도범위내에서 각각 일정온도로 유지된 항온조의 전도도용기내에서 반응을 진행시켰으며 메탄올과 반양성자성용매와의 혼합용매계에 대한 치환반응은 메탄올의 함량을 75~95%로 변화시키고 등시에 피리딘의 농도를 0.05~0.23 M로 변화시키면서 25°C에서 반응을 진행시켰다.

친핵체인 피리딘의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사일차반응으로 진행시켰으며 반응속도상수는 Guggenheim식에서 구하였다. 이때 NSC의 반응초기농도는 $4.74\times10^{-4}M$이었다.

Table 2. Activation parameters for the reaction of 1-, and 2-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine in various solvents.

Solvent	1-NSC			2-NSC		
	$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mol)	$-\Delta S^{\neq}$ (e.u)	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mol)	$-\Delta S^{\neq}$ (e.u)	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)
MeOH	8.0	41.3	20.3	8.0	40.1	19.9
EtOH	9.4	38.6	22.5	6.7	46.0	20.4
1-PrOH	11.9	31.1	23.9	9.1	39.0	21.9
MeCN	4.4	52.9	20.1	6.7	43.6	19.1
$(Me)_2CO$	13.4	33.5	23.4	2.7	68.5	23.1
Acetophenone	6.5	57.1	23.5	0.5	75.6	23.1
Nitrobenzene	8.6	51.6	24.0	13.3	26.2	21.1

각각의 순수단일용매에서 구한 k_{obs}의 값을 Table 1에 종합하여 수록하였다.

이와같이 구한 모든 유사일차반응의 속도상수는 ±3.0 % 실험오차 범위내에 수렴하였다. 그리고 각 순수단일용매에서 구한 NSC와 피리딘의 치환반응에 대한 속도상수로부터 계산된 활성화파라미터 $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ 및 $\Delta G^{\neq}$의 값을 *Table* 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

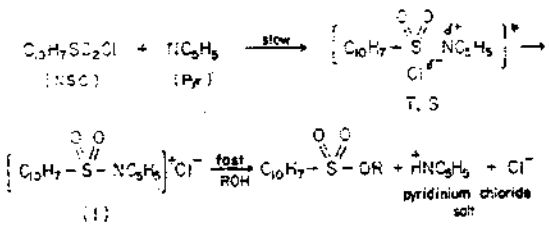
NSC와 피리딘의 친핵성치환반응은 *Table* 1에서 보는 바와 같이 피리딘의 농도증가에 따라 유사일차반응속도상수 (k_{obs})의 값이 증가하며 2차반응속도상수(k_2)값 역시 온도상승에 따라 증가함을 알수 있다.

그러나 반응기질의 농도($4.74\times10^{-4}M$)에 비하여 피리딘의 농도($0.05\sim0.23M$)가 훨씬 크기 때문에 k_{obs}값은 피리딘의 농도에 의존하지 않아야 할 것이나 실험결과에서 k_{obs}의 값이 피리딘의 농도에 의존한다는 것은 피라딘이 친핵체로서 작용할 뿐만 아니라 촉매로서도 작용함을 시사한다고 하겠다.

Stangeland[11]에 의하면 염화벤젠술포닐의 pyridine catalized hydrolysis에서나 피리딘이 직접 치환하는 반응에서든 어느 경우나 황원자에서의 친핵성치환으로 불안정한 Sulfonyl ammonium 중간체(*Scheme* 2)를 형성하는 첫 단계가 속도결정단계라고 하였다.

한편 Foon과 Hambly[22]는 이 때 피리딘에 의해 가용매분해반응이 촉진되어 속도가 빠르게 나타난다고 하였다.

일반적으로 용매가 친핵성 치환반응에 관여하지 않는 할로겐화 아렌술포닐과 아닐린의 반응에서는 아닐린이 무촉매반응과 촉매반응으로 동시에 작용함이 알려져 있다[23,24]. *Scheme* 2에서와 같이 가용매분해가 가능한 용매에서는 중간체가 fast step에서 분해되어 생긴 HCl이 또 다른 한 분자의 피리딘과 반응하여 pyridinium chloride염을 형성한다. 무수에테르 속에서 피리딘과 NSC간에 이와같은 부가물의 형성을 확인할 수 있었고 이 물질이 곧 미량의 물로 분해됨



Scheme 2.

으로 보아 중간체가 반응물로 되돌아가지 않음을 알 수 있다[11].

가용매분해가 일어나지 않는 용매에서는 중간체(Ⅰ)과 같은 염으로 존재한다. 본 연구에서 사용한 용매중, 알콜류는 가용매분해가 가능한 용매이며 기타는 가용매분해가 일어나지 않는 용매들이다.

따라서 NSC와 피리딘의 친핵성 치환반응에서 가용매분해가 가능하든 불가능하든 항상 중간체(Ⅰ)의 형성이 속도결정단계이므로 전이상태는 S_N2형일 것이고 속도식은 (1)식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{rate}=k_2[\text{pyr}][\text{NSC}] \qquad (1)$$

피리딘의 농도를 과량으로 잡았으므로

$$k_{obs}=k_2[\text{pyr}] \qquad (2)$$

이며 k_{obs}를 피리딘의 농도에 대해 plot해서 기울기를 구하면 k_2값을 얻을 수 있으며 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 매우 좋은 직선성을 보이는 것은 반응이 정확히 피리딘에 관해서 1차, NSC에 관해서 1차인 총 2차반응으로서 가정한 메카니즘대로 진행됨을 뒷받침해준다고 하겠다.

이렇게 계산된 k_2값은 *Table* 1에 함께 나타내었고 k_2값의 크기 순위는 MeOH>EtOH>1-PrOH이며 유전상수의 순위와 같다.

즉 용매가 전이상태를 안정화시켜 주는 정도에 따라 속도가 결정된다고 볼 수 있다. 가용매분해반응은 중간체(Ⅰ)이 형성된 후 진행되지만 속도가 빠르므로 k_2와는 무관하다.

가용대분해가 일어나지 않는 용매들인 MeCN, $(Me)_2CO$, Acetophenone, Nitrobenzene의 경우 유독 MeCN의 k_2값이 큰 이유는 역시 유전상수

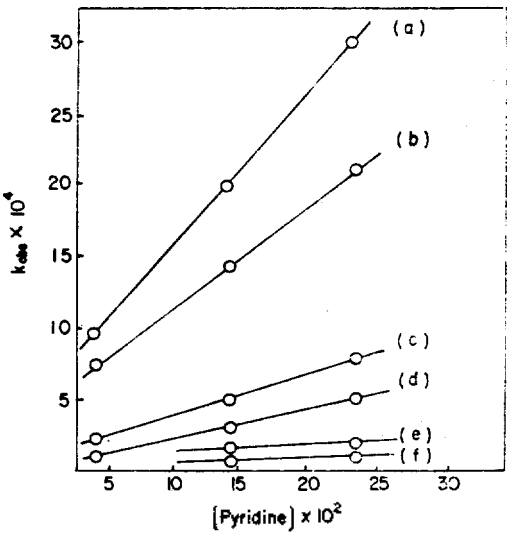


Fig. 1. Plot of the observed pseudo-first order rate constants against the pyridine concentration for the reaction of 1-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine in various solvents at 25°C.
(a) MeCN (b) MeOH (c) EtOH (d) 1-PrOH (e) Acetone (f) Acetophenone

값이 크기 때문에 전이상태를 안정화시켜 주기 때문일 것으로 생각된다. 그 밖의 용매에서는 k_2의 순위가 유전상수의 순위와 일치하지 않는데 이것은 이미 Ciuffarin[7] 등이 밝힌 바와 같이 이 반응이 용매의 유전상수나 Polarity에만 의존하지 않으며 Specific Solvation이 큰 역할을 하기 때문인 것으로 보인다.

즉 양성자성용매에서 k_2값이 큰 이유는 전이상태에서 이탈기 $Cl^{\delta-}$를 수소결합으로 잘 Solvation시키기 때문이라 생각된다.

Kamlet와 Taft[25]는 용매효과를 논의하는데 용매의 대표적인 세가지 성질을 나타내는 Parameter를 정하여 직선관계식을 유도하였다.

즉 용매의 hydrogen bond donor(HBD) acidity scale, α와 hydrogen bond acceptor(HBA) basicity scale, β 및 용매의 polarity-polarizability scale인 π^*를 도입하여, 다음 식으로 각종 용매의 물리화학적인 성질 XYZ의 linear solvation energy relationship을 논의하였다.

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \qquad (3)$$

여기서 s, a 및 b는 각종 스펙트럼상의 화학적 성질과 반응성 파라미터에 의해서 결정되어지는 것으로서 XYZ에 대한 감도의 척도이다.

특히 이 식은 S_N2형의 반응에 대한 용매효과에 잘 적용되며 이 때는 π^*와 α만으로도 좋은 직선성을 보인다고 하였다. 본 연구의 반응 역시 S_N2형 반응이므로 π^*와 α scale(*Table* 3)을 써서 다음 직선성을 검토해 보았다.

Table 3. Second order rate constants (k_2), dielectric constants, electrophilicity, π^* and α for the reaction of 1-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine in various solvents at 25°C.

Solvent	$k_2\times10^3$ $l$mol^{-1} sec^{-1}	Dielectric constant	Electrophilicity	π^*	α
MeOH	7.77	32.65	14.94	0.60	0.98
EtOH	3.12	24.30	11.57	0.54	0.85
1-PrOH	1.81	20.10	10.58	0.53	0.76
MeCN	11.3	37.50	5.21	0.76	0.22
Acetophenone	0.0381	17.39	0.73	—	—
$(Me)_2CO$	0.0428	20.74	2.13	0.68	0.10
Nitrobenzene	0.0158	34.82	0.30	—	—

$$\log k_2 = A + s\pi^* + a\alpha \qquad (4)$$

여기서 A, s 및 a를 결정하여 보면,

$$\log k_2 = -11.63 + 11.03\pi^* + 3.50\alpha \qquad (5)$$

여기서 $\log k_2$의 실험치와 식(5)로부터의 계산치 간의 상관관계를 보면

$$r \text{ (correlation coefficient)} = 0.842$$

이 된다.

식 (5)에서와 같이 s의 크기가 a의 크기보다 큼을 알 수 있고 좋은 직선성을 보여주지 않는 것은 실험자료가 5개점뿐인 것에 기인하는 듯하다. 식(5)로 보아 이 반응이 용매의 polarity-polarizability와 hydrogen bond donating ability가 모두 관계됨을 알 수 있고 전자가 더 중요함을 알 수 있다.

MeCN 용매에서의 k_2값이 MeOH에서 보다 더 큰 것은 분명히 전이상태의 안정화에 용매의 polarity-polarizability가 더 중요함을 알 수 있고 따라서 이 반응에서 이탈기 Cl^-의 결합파괴

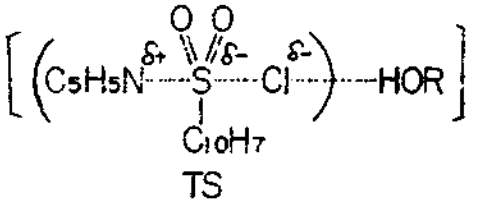
가 크지 않으며 결합성이 긴밀된 구조, 즉 ass. S_N2형임을 말해준다(*Scheme* 3). 즉 *Scheme* 3에서 보는 바와 같이 전이상태 TS는 polarity-polarizability가 기여함을 알 수 있고 ROH는 HBD acidity scale인 α의 크기로 결정됨을 나타낸다고 하겠다.

Table 1에서 보는 바와같이 2차반응 속도상수 k_2값도 2-NSC가 1-NSC 보다 큰 값을 나타내는데 이것은 Uhm[13~15]이 보고한 바와같이 1-NSC가 전이상태에서 인접수소효과 (peri-hydrogen effect)에 기인된 입체장애에 의한 결과와도 잘 일치한다.

유전상수 및 π^*와 α에 대한 2차반응속도상수와의 관계를 나타내면 *Table* 3과 같고 log k_2와 유전상수를 도시하면 *Fig.* 2에서 보는 바와 같이 아세토니트릴을 제외하고는 양성자성용매는 양의 기울기를 나타내는 직선성을 보이고 반양성자성용매는 음의 기울기를 나타내는 직선성을 보이고 있다. 그러나 log k_2와 친전자도를 도시하면 *Fig.* 3과 같이 양성자성 용매는 직선성을 나타내지만 반양성자성용매는 거의 직선성이 나타나지 않는다. *Fig.* 2와 *Fig.* 3에서 양성자성용매는 유전상수D와 친전자도E가 증가할수록 반응속도상수가 증가함을 알 수 있으나 반양성자성용매에서는 반응속도상수 k_2는 친전자도에 의존하지 않고 유전상수와 큰 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

혼합용매계에서 염화나프탈렌술포닐과 피리딘의 친핵성 치환반응에 미치는 용매효과를 검토한 결과 반응속도상수의 크기순서는 *Table* 4에서 보는 바와 같이 MeOH-MeCN>MeOH-$(Me)_2$CO>MeOH-C_6H_6순이었다. 이것은 반양성자성용매의 유전상수의 크기순서 즉 MeCN(36.2)>$(Me)_2CO$(20.7)>C_6H_6(2.28)과도 잘 일치하고 있다.

MeOH-MeCN 혼합용매계는 가용매분해반응일 경우 일반적으로 반응속도상수가 MeOH의 함량이 몰분률(m.f) 0.85까지 증가하고 그 이상의 함량에서는 속도상수가 감소함이 알려져 있



Scheme 3.

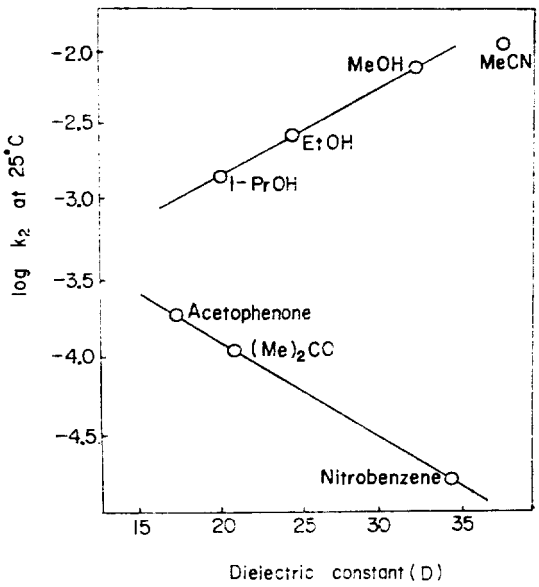


Fig. 2. Plot of log k_2 *vs.* dielectric constants of the solvents as in *Table* 4.

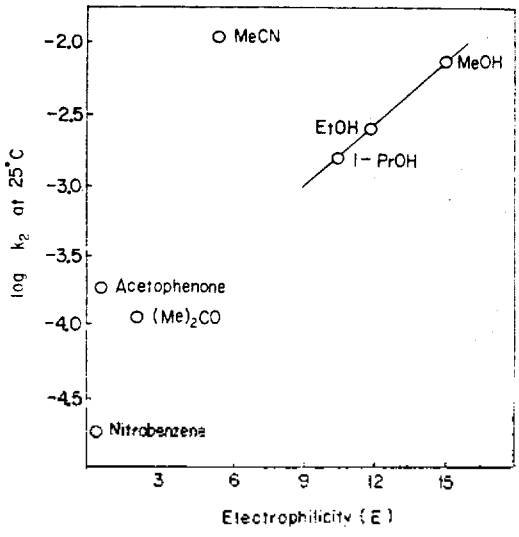


Fig. 3 Plot of log k_2 *vs.* electrophilicity parameter (E) of the solvents for the reaction of 1-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine as in *Table* 5.

Table 4. Second order rate constants (k_2) for the reaction of 1-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine in various solvent mixtures at 25°C.

Solvent	MeOH content (v/v%)	1-NSC($k_{obs}\times10^4$) pyridine concentration (M)			$k_2\times10^3$
		0.05	0.14	0.23	
MeOH-MeCN	95	10.0	21.4	29.4	10.8
	85	10.9	25.5	35.2	13.5
	75	9.28	15.0	27.4	10.1
MeOH-$(Me)_2CO$	95	7.26	14.9	23.2	8.37
	85	7.16	14.8	21.1	7.30
	75	6.16	14.5	19.1	6.74
MeOH-C_6H_6	95	5.61	12.5	20.2	7.70
	85	4.06	11.5	15.9	6.18
	75	3.24	8.50	12.7	4.95

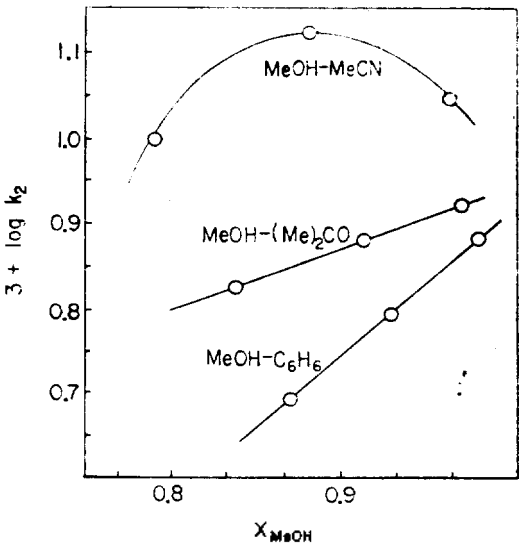


Fig. 4. Dependence of log k_2 on mole fraction of methanol in MeOH-MeCN, MeOH-$(Me)_2CO$ and MeOH-C_6H_6 binary solvent mixtures for the eactionr of 1-naphthalene sulfonyl chloride with pyridine.

다. Shatzkaya[26] 등도 이러한 최대의 수가 증가하여 앞서 말한 HBD acidity α 값이 이 용매조성에서 최대가 되는 것으로 생각된다.

기타의 혼합용매들, 즉 $(Me)_2CO$-MeOH 및 C_6H_6-MeOH에서는 유전상수의 차가 크므로 MeOH의 함량의 증가와 더불어 k_2가 증가하는 것으로 보인다.

한편 *Table* 2에서 보는 바와 같이 대체로 활성화엔탈피값은 상대적으로 작고 활성화엔트로피의 값은 음의 값을 보인다. 이러한 현상은 일반적인 가용매분해 반응에서 나타나는 것과는 달리 친핵성치환반응에서 나타나는 경향과 일치하고 있다.

따라서 본 실험연구는 *Scheme* 2에서와 같이 중간체(I)이 반응속도를 결정하는 반응 즉 피리딘에 의한 친핵성 치환반응이 더 크게 작용하는 반응임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. C.G. Swain and C.B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 246 (1953)
2. F.E. Jenkins and A.N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **14**, 190 (1961)
3. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1855 (1971)
4. I. Lee and W.K. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **18**, 8 (1974)
5. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1294 (1968)
6. O. Rogne, *ibid.*, (B) 1855 (1971)
7. Ciuffarin and L. Senatore, *J. Chem. Soc.*, 1680 (1970)
8. J.E. Yie and I. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 154 (1973)
9. W.K. Kim and I. Lee, *ibid.*, **17**, 163 (1973)
10. W.K. Kim and I. Lee, *ibid.*, **18**, 8 (1974)
11. (a) L.J. Stangeland, L. Senatore, and Ciuffrin, *J. Chem. Soc.*, **Perkin II**, 852 (1972)
    (b) O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 727 (1970)
12. A. Arcoria, V. Librando, E. Maccarone, G. Musumara, and G.A. Tomaselli, *Tetrahedron*, **33**, 105 (1977)
13. T.S. Uhm, I. Lee, and J.R. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **20**, 358 (1976)
14. T.S. Uhm, I. Lee, and E.S. Lee, *ibid.*, **21**, 262 (1977)
15. T.S. Uhm, et al., *ibid.*, **22**, 281 (1978)
16. E.C. Evers and A.G. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1739 (1951)
17. F.G. Keyes and W.J. Winninghoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 1178 (1916)

18. F. Barreira and G.J. Hills, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1359 (1968)
19. J. Timmermans and L. Gillo, *Rocz. Chem.*, **18**, 812 (9138); *C.A.* **33**, 4582 (1939)
20. G.J. Janz and S.S. Danyluk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3846 (1959)
21. D.G. Leis and B.C. Currans, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 79 (1945)
22. R. Foon and A.N. Hambly, *Austral. J. Chem.*, **15**, 669 (1962); (b) p.684
23. R. Ta-Shma and Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, **Perkin Ⅱ**, 659 (1977)
24. L.M. Litvinenko, A.F. Popov, and V.A. Savelova, *Zh. O. Kh.*, **36**, 47 (1966)
25. (a) M.J. Kamlet and R.W. Taft, *J. Chem. Soc.*, **Perkin Ⅱ**, 337 (1979); (b) M.J. Kamlet and R.W. Taft, *ibid.*, 342 (1979); (c) M.J. Kamlet and R.W. Taft, *ibid.*, 349 (1979); (d) M.H. Abraham, R.W. Taft, and M.J. Kamlet, *J. Org. Chem.*, **46**, 3053 (1981); (e) M.J. Kamlet, P.W. Carr, R.W. Taft, and M.H. Abraham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 6062 (1981)
26. V.A. Shatzkaya, V.A. Savelova, L.M. Litvinenko, and L.V. Shoshina, *Reakts. Sposobnost. Organ. Soedin.*, 965 (1972), *Chem. Abstract*, **79**, 77896 (1973)