

## 메탄올-아세토니트릴 혼합용매에서 염화알칸술폰닐과 아닐린의 친핵 치환반응에 대한 속도론적 연구\*

李鑫春<sup>†</sup> · 姜漢根 · 李海晃  
 인하대학교 이과대학 화학과  
 (1985. 3. 13 접수)

## Kinetic Studies on Nucleophilic Substitution Reactions of Alkane Sulfonylchlorides with Anilines in MeOH-MeCN Mixtures

Ikchoon Lee<sup>†</sup>, Han Keun Kang and Hai Whang Lee

Department of Chemistry, College of Science, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received March 13, 1985)

**요약.** 염화 알칸술폰닐과 파라 치환된 아닐린간의 친핵성 치환반응을 메탄올-아세토니트릴 혼합 용매하에서 연구하였다. 기질의 반응성, 친핵체의 치환기효과 및 용매효과로부터 반응 메카니즘이  $S_N2$ 임을 알았다. *i*-PSC의 경우 메탄올 조성이 커짐에 따라 전이상태가 더 loose해 짐을 알았다.

**ABSTRACT.** Nucleophilic substitution reactions between Alkanesulfonylchlorides and *p*-substituted anilines in methanol-acetonitrile mixture have been studied kinetically. Reactivities of substrates, substituent effects of nucleophile and solvent effects indicate that the studied reaction proceeds via  $S_N2$ . The kinetic results show that transition state of the reaction between *i*-PSC and anilines becomes looser as the composition of methanol increases.

### 1. 서 론

전보<sup>1</sup>에서는 메탄올-아세토니트릴 혼합용매하에서 염화 메탄술폰닐(MSC), 염화 에탄술폰닐(ESC) 및 염화 이소-프로판술폰닐(*i*-PSC)의 가메탄올 분해반응에 대해 연구하여 연구된 반응계의 메카니즘이  $S_N2$ 임을 알았다.

본 연구에서는 메탄올-아세토니트릴 혼합용매하에서 MSC, ESC 및 *i*-PSC와 파라 치환된 아닐린간의 친핵성 치환반응(1)을 속도론적으로 연

구하여 반응 메카니즘 및 용매효과를 규명하는데 기여하고자 한다.

### 2. 실험

**시약.** 아닐린 치환체는 재증류 또는 재결정하여 사용하였으며 그 이외의 시약은 전보의 경우와 같다.

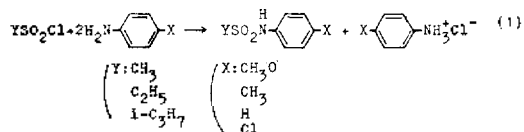
**반응속도 측정.** 전기전도도법으로 1차 속도상수를 구한 후 식 (2)에 따라 염화 알칸술폰닐과 아닐린간의 2차 속도상수를 구하였으며 대표적인 예를 Fig. 1에 도시하였다.

$$k_{obs} = k[\text{Aniline}] + k' \quad (2)$$

$k_{obs}$  ; 측정된 1차 속도상수

$k$  ; 염화 알칸술폰닐과 아닐린간의 2차 속도상수

$k'$  ; 염화 알칸술폰닐의 가메탄올 1차 분해 반응 속도상수



\*Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (Part 21)

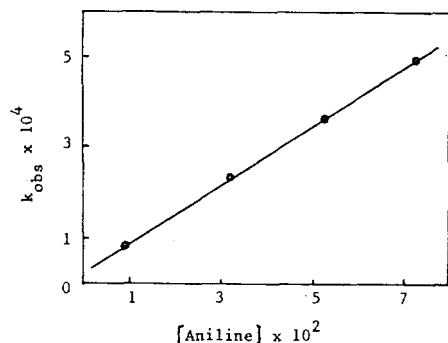


Fig. 1. Typical plot of  $k_{obs}$  vs. [Aniline]. Reaction: MSC +  $\phi$ -NH<sub>2</sub>. Solvent: MeOH (50vol. %) + MeCN (50 vol. %). Temp: 45.0°C.  $k$  (=slope) =  $5.82 \times 10^{-3}$  l mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

메탄올-아세트니트릴 혼합용매하에서 메탄올

의 부피조성 변화에 따른 MSC, ESC 및 *i*-PSC와 파라 치환된 아닐린간의 친핵 치환반응에 대한 2차반응 속도상수를 Table 1에 수록하였으며 Fig. 2에는 log  $k$  대 log (MeOH)의 관계를 도시하였다.

기질의 반응성은 연구된 모든 용매조성 및 모든 친핵체에 대해 MSC > ESC >> *i*-PSC의 순이며 메탄올의 부피 조성이 증가할수록 반응속도가 증가하였다. 친핵체의 반응성은 모든 기질에 대해  $p$ -OCH<sub>3</sub> >  $p$ -CH<sub>3</sub> > H >  $p$ -Cl의 순으로 치환기가 전자받기에서 전자주기로 가면서 친핵체의 공격중심 원자인 질소에 음의 하전이 더 발달되어 공격이 더 용이해 짐을 의미하며 결합형성 과정의 중요성을 내포하고 있다.

기질의 구조에 따른 반응성을 고찰하기 위해서 Taft 식<sup>2</sup>,  $\log (k/k_0) = \rho^* \sigma^* + SE_s$ , 을 이용하

Table 1. Second order rate constants ( $10^3 k/l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) for the reactions of Alkane Sulfonyl Chlorides with Anilines at 35.0°C and 45.0°C in MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v%)	$\phi$ -NH <sub>2</sub> X	Y-SO <sub>2</sub> Cl(35.0°C)		Y-SO <sub>2</sub> Cl(45.0°C)		
		Me	Et	Me	Et	<i>i</i> -Pr
100	$p$ -CH <sub>3</sub> O	48.9	22.5	86.4	40.3	2.13
	$p$ -CH <sub>3</sub>	22.9	11.5	33.0	18.8	0.625
	H	5.14	3.48	13.3	7.41	0.486
	$p$ -Cl	1.41	1.00	3.20	2.00	0.250
90	$p$ -CH <sub>3</sub> O	41.3	21.2	72.8	34.0	1.46
	$p$ -CH <sub>3</sub>	19.1	9.65	28.4	16.0	0.560
	H	4.80	3.33	11.1	6.75	0.368
	$p$ -Cl	1.40	0.980	3.14	1.99	0.210
80	$p$ -CH <sub>3</sub> O	35.0	20.0	64.4	32.0	1.10
	$p$ -CH <sub>3</sub>	16.6	9.33	25.0	15.0	0.511
	H	4.45	3.04	10.0	6.51	0.320
	$p$ -Cl	1.29	0.941	2.73	1.65	0.166
70	$p$ -CH <sub>3</sub> O	33.7	18.0	58.9	30.5	0.933
	$p$ -CH <sub>3</sub>	14.5	8.00	21.7	13.6	0.457
	H	4.23	2.94	9.09	5.40	0.267
	$p$ -Cl	1.20	0.911	2.44	1.60	0.120
50	$p$ -CH <sub>3</sub> O	26.4	15.3	49.5	28.4	0.771
	$p$ -CH <sub>3</sub>	10.4	6.39	14.6	10.0	0.429
	H	3.44	1.91	5.82	3.56	0.205
	$p$ -Cl	0.820	0.582	1.49	1.02	0.084

Correlation Coefficient:  $r=0.997 \pm 0.003$ .

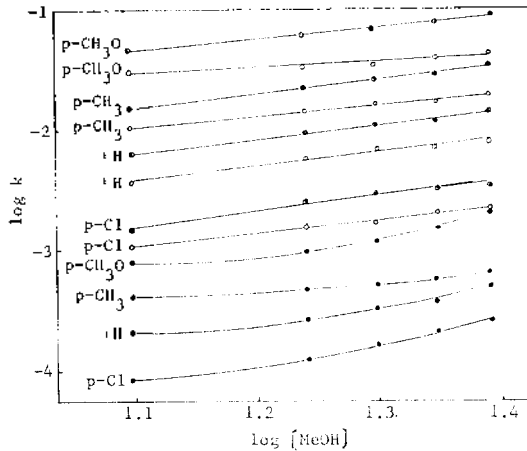


Fig. 2 Plot of  $\log k$  vs.  $\log [\text{MeOH}]$  for the reactions of Alkane Sulfonyl Chlorides with *p*-substituted Anilines at 45.0°C in MeOH-MeCN mixtures. (—○—: MSC, —○—: ESC, —●—: *i*-PSC).

여 얻은  $\rho^*$ 와  $S$  값을 Table 2에 요약하였다.

모든 용매조성 및 친핵체에 대해서 대체로 작은  $\rho^*$  값을 갖는 반면 비교적 큰  $S$  값을 가짐을 볼 수 있으며 이는 기질의 반응성이 알킬기의 극성효과에 의해 영향을 별로 받지 않으며 주로 입체장애 효과에 의해 좌우됨을 보인다고 하겠다.<sup>3</sup>

Table 3에 연구된 용매조성에서 각 기질에 대한 친핵체인 아닐린의 Hammett  $\rho_N$  값과 Brönsted  $\beta$  값이 요약되어 있다. 일반적으로  $\rho_N$ 은 전이상태에서 친핵체 아닐린의 공격중심인 질소원자에 발달된 하전의 정도를 나타내며  $\beta$ 와 더불어 전이상태에서 결합형성의 진행도를 보인다고 할 수 있다<sup>4,5</sup>.  $|\rho_N|$  및  $\beta$  값은 MSC  $\geq$  ESC  $>$  *i*-PSC

Table 2.  $\rho^*$  and  $S$  values for the reactions of Alkane Sulfonyl Chlorides with Anilines in MeOH-MeCN mixtures at 45.0°C.

MeOH (v/v%)	$\phi\text{-NH}_2$ X	$\rho^*$	$S$
100	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	1.28	2.90
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.17	3.73
	H	0.56	2.83
	<i>p</i> -Cl	0.55	2.13
90	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	1.08	3.17
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.07	3.65
	H	-0.06	3.17
	<i>p</i> -Cl	0.32	2.37
80	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	0.56	3.53
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.42	3.76
	H	-0.51	3.38
	<i>p</i> -Cl	0.52	2.38
70	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	0.25	3.73
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.65	3.83
	H	-0.03	3.27
	<i>p</i> -Cl	-0.16	2.85
50	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	-0.39	4.00
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.89	3.62
	H	-0.04	3.11
	<i>p</i> -Cl	-0.30	2.78

이므로 전이상태에서 결합형성의 정도가 동일한 순서일 것이 예상된다. *i*-PSC의 경우 메탄올 함량의 감소에 따라 MSC나 ESC에 비해 비교적 뚜렷하게  $|\rho_N|$ 과  $\beta$  값이 증가하는 것으로 보

Table 3. Hammett  $\rho_N$  values and Brönsted  $\beta$  values for the reactions of MSC, ESC and *i*-PSC with Anilines in MeOH-MeCN mixtures at 45.0°C

MeOH (v/v%)	$\rho_N$			$\beta$		
	MSC*	ESC*	<i>i</i> -PSC†	MSC*	ESC*	<i>i</i> -PSC†
100	-2.77	-2.56	-1.63	1.00	0.93	0.59
90	-2.65	-2.41	-1.53	0.96	0.87	0.56
80	-2.66	-2.52	-1.54	0.96	0.91	0.56
70	-2.66	-2.51	-1.70	0.96	0.91	0.61
50	-2.90	-2.70	-1.92	1.05	0.98	0.69

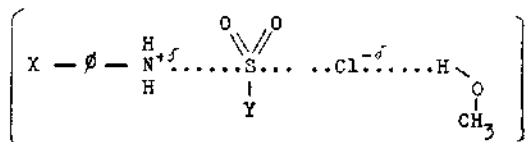
\*Correlation Coefficient:  $r=0.997 \pm 0.003$ . †Correlation Coefficient:  $r=0.970 \pm 0.030$

아 메탄올의 함량이 감소할수록 친핵체로부터 기질의 하전 이동이 증가함을 볼 수 있으며 결합형성 또한 증가함을 알 수 있다.

메탄올-아세토니트릴 혼합용매는 두 용매의 극성이 거의 비슷하여 반응계에 미치는 bulk 용매효과는<sup>6</sup> 같다고 할 수 있으므로 메탄올 조성이 커짐에 따라 반응속도가 증가하는 것은 메탄올이 양성자성 용매이므로 아세토니트릴에서는 기대하기 힘든 수소결합 주기 및 수소결합 받기 능력에 기인된다고 하겠다<sup>7</sup>. 하지만, 연구된 반응계에서 메탄올에 의한 수소결합 받기 효과는 기질과 친핵체의 구조로 보아 기질에서는 거의 불가능하며 친핵체의 경우 전이상태에서 질소에 결합한 수소에 양전하가 상당히 발달될 것이 예상되나 구조적 입체장애에 의해 그 효과는 작을 것이 예상된다. 또한 술포닐 산소의 하전은 반응경로 중에 별로 변하지 않을 것이므로 메탄올에 의한 수소결합 주기 효과는 기질의 이탈기인 염소에 중요한 역할을 하겠다. 이는 결합과괴 과정의 중요성을 암시한다.

따라서 메탄올-아세토니트릴 혼합용매하에서 염화 알칸술포닐과 아닐린간의 반응 메커니즘은 결합형성과 결합과괴가 모두 중요한 push-pull  $S_N2$ 로 진행된다고 할 수 있다.

Fig. 2에 도시한  $\log k$ 와  $\log [\text{MeOH}]$ 의 관계로부터 기울기를 구하면 대략 MSC; 1.2, ESC; 0.9 및 *i*-PSC; 0.8~1.6이며 기울기 값이 1 부근인 것으로 보아서 전이상태 구조는 다음과 같이 메탄올 한분자가 관여할 것이 예상된다<sup>8,9</sup>.



*i*-PSC의 경우 MSC나 ESC와는 달리 기울기가 연구된 용매조성 내에서 직선성을 보이지 않으며 메탄올이 풍부한 영역에서의 기울기가 메

탄올 조성이 적은 영역에 비해 상대적으로 큰 값을 가진다. 이는 아마도 메탄올이 풍부한 영역에서 이탈기인 염소에 메탄올 조성이 적은 영역에 비해 더 많은 음의 하전이 발달됨을 의미하며 따라서 메탄올의 조성 증가에 따라 전이상태가 더 loose하게 된다고 결론지을 수 있으며 앞에서 언급한 치환기효과 및 기질의 반응성에서 유추한 결과와 일치하고 있다.

연구된 반응의 활성화 파라미터 값은 MSC의 경우  $\Delta H^\ddagger$ 는 7~15 kcal·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger$ 는 -20~-40 e.u이며 ESC의 경우  $\Delta H^\ddagger$ 는 8~14 kcal·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger$ 는 -24~-40 e.u로서 전형적인 2 분자반응의 값들을 보이고 있다<sup>10</sup>.

본 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 사의를 표한다.

인 용 문 헌

1. I. Lee, H.K. Kang and H. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, in referre.
2. R. W. Taft, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (Ed. M. Newman), John Wiley & Sons, New York (1956).
3. R. D. Gilliom, "Introduction to Physical Organic Chemistry" Addison-Wesely, (1969).
4. (a) P. M. G. Bavin and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, 164 (1956); (b) M. J. S. Dewar and T. Mole, *ibid.*, 1441 (1956).
5. M. J. S. Dewar and T. Mole, *J. Chem. Soc.*, 342 (1957).
6. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2, 351 (1934).
7. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Kogakusha, Ltd, 2nd ed., 234 (1970).
8. F. P. Ballistreri, E. Maccarone, G. Musumarra and G. A. Thomaselli, *J. Org. Chem.*, 42, 1415 (1977).
9. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845(1965).
10. L. L. Schaleger and F. A. Long, "Advances in Physical Organic Chemistry", (Ed. V. Gold) Vol. 1. Academic Press, N. Y. (1963).