

치환 피리딘 존재하에서의 염화아렌 술폰닐의 가메탄올 분해반응의 속도론적 연구

金亨泰[†]·李益春^{*}·林明珠

부산대학교 사범대학 화학교육과

^{*}인하대학교 이과대학 화학과

(1989. 5. 1 접수)

Kinetics of Methanolysis of Arenesulfonyl Chloride in the Presence of Pyridines

Hyong Tae Kim[†], Ikchoon Lee^{*}, and Myung Soo Rim

Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

^{*}Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 1, 1989)

요 약. 여러가지 피리딘 존재하에서 1-염화안트라센술폰닐(1-ASC) 및 3-페난트렌술폰닐(3-PSC)이 메탄올 속에서 각각 일으키는 반응의 메카니즘을 속도론적으로 논의하였다. 이들 반응에 대한 Brønsted 계수(β)는 20°C에서 1-ASC: 0.55, 3-PSC: 0.43였고 Hammett 반응상수(ρ)는 같은 온도에서 1-ASC: -3.5, 3-PSC: -2.6이었다. 두 반응계에 대한 반응성-선택성 원리를 검토한 결과, 등선택성 온도는 34.3°C였으며 이보다 높은 온도에서는 이 원리가 성립하지 않음을 알았다. 활성화 파라미터와 함께 위의 결과로부터 이들 반응은 속도 결정단계에서 synchronous S_N2 메카니즘에 의해 진행되는 것으로 결론 지어졌다.

ABSTRACT. Kinetics for the reactions of pyridines with 1-anthracenesulfonyl chloride (1-ASC) and 3-phenanthrenesulfonyl chloride (3-PSC) was investigated in methanol as solvent. Structural variation in pyridine followed Brønsted and Hammett relations for both 1-ASC and 3-PSC; the corresponding coefficients, β and ρ , at 20°C were 0.55, -3.5 for 1-ASC, and 0.43, -2.6 for 3-PSC respectively. Reactivity-selectivity principle was checked in competition system 1-ASC/3-PSC. As a result, this principle was found to hold at experimental temperatures, whereas to break down over in the range of isoselective temperature (34.3°C). Judging from the above results and activation parameters, we concluded that these reactions proceeded by synchronous S_N2 mechanism in rate-determining step.

서 론

할로겐화 술폰닐의 중성 또는 알칼리성 수용액 및 물-혼합용매 속에서의 가수분해 그리고 가알코올 분해반응에 대한 속도론적 연구는 사슬모양 그리고 헤테로 고리모양 화합물을 막론하고 상당히 많이 행해져 왔다. 그러나 이민의 촉매작용하에서 일어나는 할로겐화 술폰닐의 가수분해나 가

알코올 분해반응에 대한 속도론적 연구는 비교적 적다.

일반적으로 양성자성 용매 속에서 arenesulfonyl halide와 amine 사이에 일어나는 반응은 매우 불안정한 sulfonylammonium 중간체를 거쳐 일어나는데¹ amine이 1차 또는 2차일 경우에는² 양성자성 용매의 존재에도 불구하고 이 중간체에서 수소가 제거되어 sulfonamide가 화학양론적

으로 당량이 얻어지며, 3차 amine 일 경우에는^{1,2} 단순히 가용매 분해반응 생성물만이 얻어진다.

피리딘 또는 치환피리딘은 carbonyl 화합물이나⁴ phosphoryl 화합물의⁵ 가수분해에 대하여 친핵적으로 촉매작용을 한다고 밝혀진 바 있다. Rogne는 피리딘 존재하에서 염화벤젠 술폰닐이¹ 또는 메탄올⁶ 속에서 일으키는 가용매 분해반응의 속도론적 연구에서 용매-동위원소 효과 등을 조사하여 피리딘이 친핵적으로 촉매작용을 한다고 결론지은 바 있다. 어떤 치환반응이 일반염기 촉매작용하에서 일어나는지 또는 친핵적 촉매작용하에서 일어나는지를 속도론적으로 구별할 수는 없다. 그러나 이 반응과정에서 생성되는 중간체가 대단히 불안정하고¹, 용매에 대한 기질의 반응성보다 친핵체에 대한 반응성이 더 크며³, 좋은 이탈기를 가지며^{4b}, 술폰닐기의 전기음성도가 크다는^{4b,7} 사실에 비추어 볼 때 Rogne의 용매-동위원소 효과를 이용한 친핵적 촉매작용에 대한 결론이 타당함을 이해할 수 있다.

본 연구에서는 같은 tricyclic conjugating system에 속하는 1-anthracenesulfonyl chloride(1-ASC)와 3-phenanthrenesulfonyl chloride(3-PSC)의 두 기질을 택하여 이들이 여러가지 피리딘 존재하에서 메탄올과 어떻게 반응하는가를 속도론적으로 밝히고자 한다. 먼저 전기전도도법으로 반응속도를 결정하고 Brønsted 및 Hammett의 반응파라미터 β 및 ρ 값을 구하여 활성화 파라미터와 함께 두 반응계열의 메카니즘을 비교함과 동시에 reactivity-selectivity principle(RSP)을 검토하고자 한다.

실 험

시약 및 용매. 1-ASC는 안트라퀴논에서 출발하여 합성하고⁸ 톨루엔을 써서 재결정하였으며, 3-PSC는 Fieser의 방법에⁹ 따라 합성한 후 아세톤에서 재결정하였고 원소분석, IR 및 NMR로 확인하였다.

4-methylpyridine(Wako 제)과 3-methylpyridine(Fluka 제)은 수산화칼륨을 넣어 어두운 곳에 하루 이상 방치한 후 감압증류하여 사용하였으며 pyridine(Wako 제)은 수산화칼륨을 넣고 장

시간 방치한 다음, 상압에서 분별증류하여 사용하였다. 그리고 4-acetylpyridine(Fluka 제)과 3-acetylpyridine(Fluka 제)은 그대로 감압증류하여 사용하였다.

메탄올(Merck 제)은, 50 ml의 메탄올에 마그네슘 5g과 요오드 0.5g을 가하고 서서히 가열하여 30분간 환류시킨 후 약 900 ml의 메탄올을 가하여 두 시간 동안 더 가열, 환류시킨 후 증류하고 molecular sieve 4A를 넣어 보관하였다가 사용직전에 다시 증류하였고 원액을 만드는데 사용한 아세톤(Wako 제)은 구운 석고를 넣어 방치하였다가 사용직전에 증류하여 사용하였다.

기기 및 반응속도상수 결정. 전기전도도 측정에는 To-A Electronics Co. Conductometer CM-2A형을 사용하였으며 셀상수는 0.0995 cm^{-1} 이었다. 항온조는 Haake FS형을 썼으며 이때의 온도변화는 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 였다.

메탄올에 녹인 피리딘 또는 치환피리딘 용액 일정량(30.0 ml)을 전도도 측정용기에 넣고 항온조속에서 일정한 온도로 유지시킨 다음, 아세톤에 녹인 기질 일정량(0.1 ml)을 원액에서 취하여 이 용기에 가하고 반응을 시키면서 전기전도도를 측정하였다. 기질의 농도는 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 피리딘류의 농도는 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 범위에서 행하였다. 반응속도는 기질의 농도에 관하여 1차 속도식에 따랐으므로 20°C 및 30°C 에서 각각 Guggenheim 식을¹⁰ 적용하여 관측되는 속도상수 k_{obs} 값을 결정하였다(실험오차: 2~4%).

활성화 파라미터의 결정. 활성화에너지 E_a 값을 Arrhenius식에 따라 $\log k$ vs. $1/T$ 도식의 기울기에서 구하고 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 값은 다음 식에 의하여 계산하였다. 즉

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

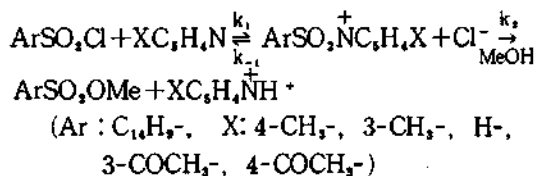
$$\Delta S^\ddagger = R \ln(hk/k_B T) + \Delta H^\ddagger / T$$

결과 및 고찰

속도해석. 염화아렌 술폰닐이 피리딘류의 존재하에서 가메탄을 분해반응을 일으킬 때에는 다음 scheme에 따라 일어난다고 알려져 있다^{3b}. 먼저 불안정한 4차 화합물인 술폰닐피리딘류 중간체가

Table 1. Observed first-order rate constants for the reactions of 1-ASC and 3-PSC with substituted pyridines in methanol

Pyridines	[P _y] × 10 ² (mol·l ⁻¹)	k _{obs} × 10 ⁵ (sec ⁻¹)			
		20 °C		30 °C	
		1-ASC	3-PSC	1-ASC	3-PSC
<i>p</i> -CH ₃	1.00	66.9	72.3	84.4	105.1
	3.00	129.8	158.2	200.9	260.9
	5.00	192.2	205.5	294.7	410.4
	7.00	262.6	283.6	401.6	557.0
<i>m</i> -CH ₃	1.00	16.6	71.8	26.2	105.0
	3.00	49.8	127.8	79.4	171.5
	5.00	84.2	174.2	139.5	261.2
	7.00	112.5	216.0	203.2	368.3
H	1.00	39.3	39.4	46.6	57.3
	3.00	56.3	76.6	81.1	115.7
	5.00	76.9	106.7	109.7	170.7
	7.00	97.3	135.8	141.1	229.1
<i>p</i> -COCH ₃	1.00	6.1	10.4	14.3	20.0
	3.00	8.4	16.5	18.1	26.1
	5.00	11.0	22.1	21.5	32.0
	7.00	13.4	26.3	25.1	38.7
<i>m</i> -COCH ₃	1.00	11.8	9.6	13.3	15.3
	3.00	13.3	14.8	15.4	19.3
	5.00	14.7	17.1	17.6	25.6
	7.00	16.4	22.7	19.8	28.1



생성되고 이것이 메탄올과 빠른 속도로 반응하여 아레술폰산메틸과 피리딘이 생성된다.

위에서 둘째 단계가 속도결정단계이고 첫째 단계가 평형상태에 있다면 관측되는 속도상수 (k_{obs})는 Kk_2 에 비례한다 ($K = k_1/k_{-1}$). 그런데 사용되는 피리딘의 치환기가 전자주개 능력이 클수록 K 값이 커지는 반면에 이 반응의 중간체는 안정화되어 k_2 값은 작아질 것이므로 Kk_2 에 미치는 알짜효과는 그다지 크지 않을 것이다. 그러나 실험결과는 Table 1에서 보는 바와 같이 치환기 변화에 따른 속도변화가 상당히 크므로 첫째 단계가 속도결정단계임을 지지해 준다.

1-ASC 및 3-PSC는 피리딘류가 존재하지 않는 상태에서도 가메탄을 분해반응을 일으킬 것이므로 첫째단계에서 피리딘류 및 메탄올에 대한 이들 기질의 반응이 병행하여 일어난다고 가정하면 k_{obs} 는 다음 관계식으로 주어진다. 즉

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_N [P_y]$$

여기서 k_0 는 순수한 메탄올 속에서의 속도상수이고 k_N 은 2차 속도상수이다.

이 관계식에 따라 k_{obs} vs. $[P_y]$ 도서를 하였던바, 좋은 직선을 나타내며 위의 가정이 타당함을 보여주었다. 이 기울기에서 k_N 값을 계산하여 Table 2에 실었다.

Table 1 및 2를 보면 여러가지 피리딘이 메탄올 속에서 기질과 반응할 때 1차 속도상수 k_{obs} 는 물론, 2차 속도상수 k_N 도 모든 피리딘에 대하여 3-PSC의 경우가 크고 또한 전자주개 치환기를 가진 피리딘일수록 크며, 반면에 전자받개 치환기를 가진 피리딘일수록 작아지고 있음을 볼 수 있다. 이것은 친핵체에 전자주개 치환기가 치환되면 반응중심인 질소원자상에 음전하가 증가됨으로써 친

Table 2. Second-order rate constants for the pyridine-catalyzed methanolysis of 1-ASC and 3-PSC

Pyridines	pKa	k _N × 10 ³ (l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)					
		20 °C			30 °C		
		1-ASC	3-PSC	BSC*	1-ASC	3-PSC	BSC*
<i>p</i> -CH ₃	6.02	32.5	34.1	59.2	52.3	71.6	111.1
<i>m</i> -CH ₃	5.68	16.1	24.0	41.5	29.6	44.0	82.5
H	5.21	9.73	16.0	23.4	15.6	28.5	45.4
<i>p</i> -CHCH ₃	3.48	1.22	2.67	—	1.79	3.10	—
<i>m</i> -COCH ₃	3.18	0.76	2.08	—	1.09	2.24	—

* The values for BSC (benzenesulfonyl chloride) were determined by interpolation from data in reference (6).

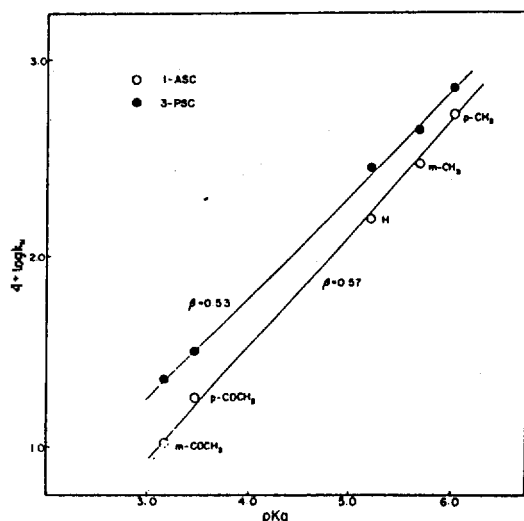


Fig. 1. Brønsted plot for the reactions of 1-ASC and 3-PSC with pyridines in methanol at 30°C.

핵성이 커지고 이에 따라 결합형성이 용이하게 되기 때문으로 해석된다.

Brønsted 상관관계. Fig. 1은 확장된 Brønsted 관계를¹¹ 나타낸 것으로서 피리딘류의 물속에서의 pK_a 값에 대한 2차 속도상수 k_w 의 대수 값을 30°C에서 도사한 것이다.

이 관계는 상당히 좋은 직선성을 보여주고 있으며 (1-ASC: $\gamma=0.9993$, 3-PSC: $\gamma=0.9995$) 기울기에 상당하는 Brønsted 계수 β 는 친핵체의 염기도 변화에 대한 반응속도의 감도를 나타내며 이 값은 1-ASC에서는 0.57, 3-PSC에서는 0.53이었다. 20°C에서의 β 값은 각각 0.55 ($\gamma=0.9981$) 및 0.43 ($\gamma=0.9998$)으로서 β 값이 온도에 의존함을 보여준다. 이 β 값은 전이상태의 결합형성의 정도를 반영하는 파라미터로 알려져 있다. Brønsted 등은¹² $\beta=1.0\sim 1.5$ 일 때 그리고 Jencks 등은¹³ acyl 이동반응에서 $\beta=1.7$ 일 때 결합형성이 완전하다고 주장하고 있다. 일반적으로 $\beta=0.6\sim 1.5$ 범위의 값은 결합형성이 큰 것으로¹³⁻¹⁶ 생각되어 온 한편, $\beta=0\sim 0.3$ 인 경우는 결합형성이 작은 것으로¹⁷⁻¹⁹ 논의되어 왔다. 또한 반응계열이 크게 다르거나 친핵체의 종류가 다른 경우에 β 값을 결합형성의 비교에 관련지우는 것은 별로 의미가 있다고 할 수 없다¹⁷. 더욱이 물 이외의 용매에서 측정된 속도값을 물 속에서의

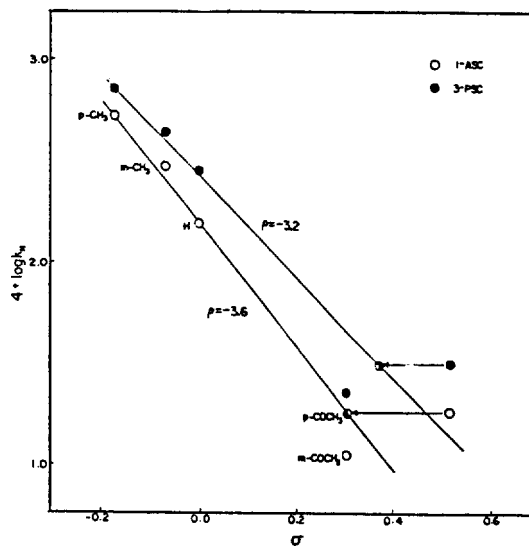


Fig. 2. Hammett plot for the reactions of 1-ASC and 3-PSC with pyridines in methanol at 30°C.

pK_a 값과 관련시켜 얻는 β 값의 비교에도 한계성이 있다^{6,10}. 그러나 반응계열의 특성과 실험조건이 유사할 경우에는 β 값의 비교에 상당한 신빙성이 있다¹⁷.

따라서 이러한 논의에 비추어 볼 때 1-ASC ($\beta=0.57$) 및 3-PSC ($\beta=0.53$)의 경우, 모두 전이상태에서의 결합형성의 정도는 그다지 크다고 할 수는 없으나 1-ASC 쪽이 다소 크다고 생각된다.

Hammett 상관관계. Fig. 2는 Hammett 도사를 나타낸다. 1-ASC 및 3-PSC의 경우 모두 4-COCH₃ 치환피리딘을 제외한다면 좋은 직선성을 보여주고 있다 (1-ASC: $\gamma=0.9977$, 3-PSC: $\gamma=0.9947$) 이들 직선의 기울기에 상당하는 ρ 값은 30°C에서 전자의 경우는 -3.6, 후자의 것은 -3.2이다. 이 ρ 값은 온도에 비교적 크게 의존하므로^{20,21} 20°C에서 계산한 결과, 각각 -3.5 ($\gamma=0.9991$), -2.6 ($\gamma=0.9943$)이었다. 여기서 ρ 값이 음의 값을 가진다는 것은 첫째 단계가 속도결정단계임을 보여주는 증거이기도 하다.

4-COCH₃ 치환피리딘은 두 경우 모두 직선에서 크게 벗어났다. 그러나 $\sigma_1=0.27$ ($\sigma=0.52$) 값을 썼던 바, 거의 직선상에 놓였다. 대부분의 경우 4-COCH₃ 치환기는 피리딘에서 보통의 σ 값은 맞

Table 3. Activation parameters for the reaction of 1-ASC and 3-PSC with pyridines in methanol

Pyridines	E_a (kcal·mol ⁻¹)		ΔH^* (kcal·mol ⁻¹)		$-\Delta S^*$ (eu·mol ⁻¹)		ΔG^* (kcal·mol ⁻¹)	
	1-ASC	3-PSC	1-ASC	3-PSC	1-ASC	3-PSC	1-ASC	1-PSC
<i>p</i> -CH ₃	8.41	14.7	7.81	14.1	38.7	17.3	19.5	19.3
<i>m</i> -CH ₃	10.7	12.1	10.1	11.5	32.2	26.8	19.9	19.6
<i>H</i>	8.35	11.5	7.74	10.9	41.3	29.6	20.3	19.9
<i>p</i> -COCH ₃	6.73	2.97	6.13	2.37	50.9	62.2	21.6	21.2
<i>m</i> -COCH ₃	6.34	1.58	5.74	0.98	53.2	67.5	21.9	21.4

지 않는다. 그 이유로서 Rogné는¹ 치환기와 반응 중심 사이의 direct conjugation 상호작용 때문이라 해석하고 있는 한편, Johnson은^{21b} 다음과 같이 설명하고 있다. 즉 (-I, -R)효과가 큰 파라치환기는, σ 를 정의한 벤젠고리의 탄소원자보다 피리딘의 질소원자의 전기음성도가 크기 때문에 유발효과만 나타낸다는 것이다.

ρ 값이 음의 기울기를 가지는 것은 친핵체에 전자받게 치환기가 치환될 때 반응속도가 감소한다는 것을 의미하지만, 이 값의 크기는 전이상태에서의 반응 중심상의 양전하의 크기를 나타내는 것으로 알려져 있다²¹. 이 경우의 반응중심은 피리딘의 질소원자를 가리키므로 ρ 값의 크기로 보아 1-ASC 반응의 전이상태의 질소원자상의 양전하가 다소 크며 따라서 결합형성도 크다는 것을 의미한다. 이것은 β 값에 따른 결합형성의 크기에 대한 논의와 일치한다. β 값은, 염기(또는 산)의 해리 평형에 있어서의 ρ 값과 이들 염기(또는 산)의 촉매반응에서의 ρ 값과의 비에 상당한다는²² 점을 감안할 때 Brønsted 관계는 입체효과가 무시되는 경우, 사실상 Hammett 관계의 특수한 경우에 불과하므로 두 관계에 의한 위와 같은 결론이 일치함은 당연하다.

활성화 파라미터. Table 3에는 각 반응에 대한 활성화 파라미터를 실어두었다. 이것을 보면 전자받게 치환기를 가진 피리딘 쪽으로 갈수록 E_a 값과 함께 ΔH^* 값이 대체적으로 감소하고 있다. E_a 값의 감소는 반응속도를 크게하는 방향으로 작용하기 때문에 반응속도가 작아지고 있는(ΔG^* 증가) 실험결과와는 상반된다. 따라서 이들 반응은 엔트로피 조절반응임을 알 수 있다. 즉 Arrhenius 식에서 지수인자 A 는 온도에서는 다음 식으로

주어지므로 반응속도의 증가는

$$A = \frac{e^{\frac{e_s T}{h}}}{h} \exp(\Delta S^*)$$

ΔS^* 의 증가에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 보상의 법칙(등속관계)¹⁹ $\delta\Delta H^* = \beta\delta\Delta S^*$ 에 따른 ΔH^* vs. ΔS^* 도식의 기울기 β 값은 1-ASC에서는 192.7 K(-80.5°C), 3-PSC에서는 260.6 K(-12.6°C)였으며 선상관계수는 각각 0.9746 및 0.9999였다. 등속온도 β 값이 실험온도보다 낮으므로 엔트로피 조절반응임을¹⁹ 재확인할 수 있다.

본 반응의 활성화 파라미터 값들은 대체적으로 전형적인 S_N2 반응에 대한 값에 가깝지만²³ 전자받게 치환기 쪽에서는 전이상태에 이르는 과정에서 엔트로피 손실이 두드러지고 3-PSC 쪽이 다소 더 크다는 것을 Table 3에서 볼 수 있다. 이와 같은 큰 엔트로피 손실의 설명은 (1) 전이상태의 극성 (2) 용매화의 차이 (3) 초기상태의 탈용매화 등을 종합적으로 고찰함으로써 이루어질 것이지만 일차적으로 -COCH₃ 치환기가 다른 치환기보다 극성이 크기 때문에 일어나는 초기상태와 전이상태 사이의 용매화의 차이에 기인하는 것으로 보아진다.

또한 1-ASC와 3-PSC의 반응속도를 비교할 때 같은 조건에서 전반적으로 3-PSC 쪽이 크다. 그런데 3-PSC의 반응속도를 1-ASC의 것보다 크게 하는데 대한 활성화 파라미터의 기여는 전자받게 치환기를 가진 피리딘에서는 ΔS^* 가, 전자받게 치환기의 피리딘에서는 ΔH^* 가 지배하고 있음을 알 수 있다.

Reactivity-Selectivity Principle(RSP). 경쟁계 1-ASC 및 3-PSC에 대한 치환피리딘의 반응에서 RSP가 성립하려면 이들 두 반응계열의 반응성 사이에 양의 기울기를 가지는 직선관계가

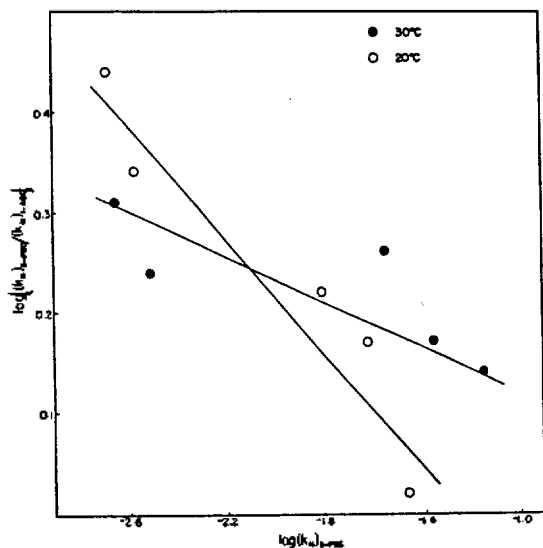


Fig. 3. Checking the reactivity-selectivity principle by the reactions of various substituted pyridines with 1-ASC and 3-PSC in methanol at 20° and 30°C.

있어야 하므로²⁰ $\log(k_N)_{3-PSC}$ vs. $\log(k_N)_{1-ASC}$ 도시를 한 결과, 20°C에서는 선상관계수 $\gamma=0.9975$, 30°C에서는 $\gamma=0.9985$ 의 합당한 직선을 얻을 수 있었다. 이러한 직선성은 RSP의 성립을 의미하므로 Fig. 3에 반응성-선택성 관계, 즉 $\log[(k_N)_{3-PSC}/(k_N)_{1-ASC}]$ vs. $\log(k_N)_{3-PSC}$ 도시를 하였던 바, 20°C에서는 $\gamma=0.9517$ 의 비교적 좋은 직선을 나타내었으나 30°C에서는 직선성이 좋지 못하였다($\gamma=0.8063$). 따라서 온도에 따른 RSP의 신빙성을 알기 위하여 우선 선택성의 온도의 의존성, 즉 온도의 역수에 대한 선택성 관계의 도시를 하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 직선들이 30°C보다 높은 어떤 온도에서 서로 교차하게 될 것이므로 20°C에서의 각 피리딘류에 대한 선택성의 크기의 순서가 30°C보다 다소 높은 어떤 온도에서 반전되리라는 것을 추정할 수 있다. 전이상태 이론에 의하면 반응변수(여기서는 치환기 변화)에 따른 선택성 변화가 영이 되기 위해서는, 즉 $\delta \log(k_i/k_j)=0$ 관계를 만족하기 위해서는 다음의 관계가(isoselective relationship) 성립한다²⁰. 여기서 T_{is} 는

$$\delta(\Delta H_i^* - \Delta H_j^*) = T_{is} \delta(\Delta S_i^* - \Delta S_j^*)$$

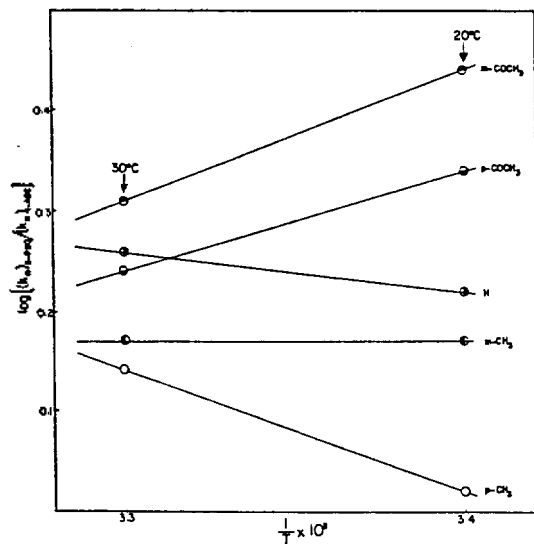


Fig. 4. Plot of selectivity vs. reciprocal of temperature for the reactions of pyridines in the competition system 1-ASC/3-PSC.

선택성이 같은 값을 가지게 되는 온도, 즉 동선택성 온도(isoselective temperature)이다. 앞에서 논의한 바와 같이 ρ 값은 온도에 의존하는 반면, ΔH^* 및 ΔS^* 값은 상당히 넓은 온도범위에서 온도에 무관하므로 T_{is} 는 ρ 보다 어느 반응계열의 특성을 나타내는 편리한 파라미터라 생각할 수 있다. 따라서 $(\Delta S_j^* - \Delta S_i^*)$ vs. $(\Delta H_j^* - \Delta H_i^*)$ 도시를 하여 T_{is} 값을 구하였던 바($j=1-ASC$, $i=3-PSC$), $T_{is}=307.4\text{K}(34.3^\circ\text{C})$ 를 얻었다($\gamma=0.9999$). Fig. 4에서 예견한 바와 같이 이 온도 부근을 넘어선 높은 온도에서는 RSP가 성립하지 않음을 알 수 있다. 여기서 선택성 온도가 비교적 낮은 것은 두 경쟁계 반응에서의 ΔS^* 값의 차의 변동, 즉 $\delta(\Delta S_j^* - \Delta S_i^*)$ 가 크다는 것을 반영해 준다.

Hammett ρ 값은 전이상태에서 반응중심 원자상의 전하의 진전도를 가늠하는 파라미터로서 전이상태 구조 예견에 이용되고 있지만, 온도에 따라 ρ 값이 변하므로 두 반응계열의 ρ 값을 비교할 경우에는 다음의 관계식에 따라 가능한한 T_{is} 에서 멀리 떨어진 온도에서 σ 에 대한 selectivity의 도시의 기울기로부터 ρ 값의 차를 구하는 것이 타당함을 알 수 있다.

$$\text{Selectivity} \equiv \log [(k_N)_{3\text{-PSC}} / (k_N)_{1\text{-ASC}}] \\ = (\rho_{3\text{-PSC}} - \rho_{1\text{-ASC}}) \sigma + (A - B)$$

위에서 A , B 는 $\sigma=0$ 인 치환기(H)를 가진 친핵체의 3-PSC 및 1-ASC에 대한 반응성을 나타내므로 주어진 온도에서는 상수이다. 이 도식에서 구한 ρ 값의 차는 20°C에서는 0.82($\gamma=0.9834$), 30°C에서는 0.36($\gamma=0.9216$)이었다. 이들 값은 Hammett 도식에서 결정된 것과 두 온도에서 모두 일치하였으며 실험온도가 선택성 온도에 가까와짐에 따라 직선성도 좋지 않게 되며 ρ 값의 차는 작아짐을 알 수 있다. $T_{1/2}$ 에서 두 반응계의 ρ 값은 같아지며 이 온도를 넘어서면 선택성의 크기는 반전되어(Fig. 4) RSP가 성립하지 않게 될 것이다.

전이상태. 위에서 언급한 바와 같이 동선택성 온도 부근을 경계로 하여 RSP가 성립하는 영역과 그렇지 않은 영역으로 나누어지게 된다. Giese에²⁰ 의하면 주어진 S_N2 반응계열에서 반응물질의 구조변화나 용매변화에 따른 전이상태의 구조변화는 결합형성과 결합신장이 같은 방향으로 변할 경우에 한해서 RSP가 성립한다는 것을 밝힌 바 있다. 이에 따른다면 실험온도가, RSP가 성립하는 영역에 속하므로 β 및 ρ 값의 크기를 감소할 때 3-PSC의 경우보다 1-ASC 반응에서 전이상태의 결합형성이 다소 더 클 뿐만 아니라 결합신장도 더 클 것이다.

Dewar의 reactivity number(N_t)는²⁴ benzene: 2.31, phenanthrene($t=3$): 2.03, anthracene($t=1$): 1.57인데 여기서 t 는 교번탄화수소의 탄소의 위치를 가리킨다. Dewar에 의하면 이들 탄화수소의 위치 t 에서의 염기도(상대적)의 대수값은 N_t 값의 증가에 따라 직선적으로 감소한다²⁴. 이에 따르면 anthryl group($t=1$)의 염기도가 위의 셋 중에서 가장 클 것이므로 기질의 반응중심인 유희원자에 대하여 상대적으로 전자주게 효과를 미칠 것으로 기대된다. 이것이 사실이라면 반응속도의 크기는 1-ASC가 가장 작고 benzenesulfonyl chloride(BSC)가 가장 큰, 다음 순서가 될 것이다. 즉



Table 2에서 보는 바와 같이 본 실험결과와 Rogne의 것에서⁶ 위의 순서가 옳음을 알 수 있고 여기서 1-ASC 반응의 속도를 작게하는 데 안트라센의 meso-H에 의한 입체장애가 겹쳤으리라 생각된다. 그런데 전자주게 효과를 상대적으로 크게 미치는 1-ASC 반응에서 결합형성이 크다는 것을 설명하기 위해서는 later type의 전이상태를 가정할 수 있다. Hammond postulate에²⁵ 따르면 일련의 반응계에서 속도가 작은 반응의 전이상태가 생성물질의 분자구조와 더 유사할 것이기 때문이다. 이 때의 반응계열은 주어진 특성의 피리딘에 대한 일련의 염화 아렌솔포닐을 가리킨다.

Hammett 및 Brønsted 상관관계는 원래 일련의 반응계에서 메카니즘이 일정하다는 가정하에서 논의되는 것이지만 비록 직선관계가 성립한다 하더라도 Hammond postulate에²⁵ 비추어 볼 때 엄밀한 의미에서 속도가 큰 반응과 작은 반응의 전이상태 구조가 동일하다고 할 수 없다. 본 반응에서의 치환기상수의 변동 $\Delta\sigma=0.686$ 에 대한 활성화 자유에너지 변화 $\delta_s \Delta G^*$ ($=2.3RT\rho\Delta\sigma$)는 평균 활성화 자유에너지에 대하여 1-ASC 및 3-PSC 모두 0.2% 정도에 불과하므로 피리딘의 치환기 변동에 따른 전이상태의 구조변화는 두 반응계에서 다같이 작을 것으로 생각된다. 그러나 $-\text{COCH}_3$ 가 치환된 피리딘의 경우, 활성화 엔트로피의 손실이 두드러지게 큰 것으로 볼 때 이 과정에서의 전이상태는 전하분리가 고려할만한 정도로 진전되어 있는 것 같다.

위에서 논의한 바와 같이 본 반응들은 친핵체의 구조변화에 따른 전이상태의 구조변화가 두 반응계열 모두 결합형성과 결합신장이 같은 방향으로 일어나므로 synchronous 또는 dissociative S_N2 로 진행될 것이다. 만약 후자의 경우라면 전이상태에서 기질의 반응중심인 유희원자상에 양의 전하가 전전될 것이므로 전자주게 효과를 상대적으로 크게 나타내는, 염기성이 큰 anthracene($t=1$)의 경우가 반응성이 클 것으로 예견된다. 그러나 이와는 반대로 3-PSC의 반응속도가 크므로 이들 반응은 synchronous S_N2 로 진행될 것으로 판단된다.

Marcus는²⁶ 반응속도-평형관계를 정량적으로

기술하는 과정에서 활성화 장벽에너지(ΔE^*)는 반응에너지(ΔE^\ddagger)와 본성 장벽에너지(ΔE_0^*)에 의존한다고 하였다. Lee 등은²⁷ 이 관계를 S_N2 반응에 적용하여 associative S_N2 반응은 ΔE^* 가 ΔE^\ddagger 의 지배를 받을 때 (thermodynamic control), dissociative S_N2 는 ΔE_0^* 에 의해서 좌우될 때 (intrinsic control) 일어나며 synchronous S_N2 반응은 ΔE^* 가 ΔE^\ddagger 및 ΔE_0^* 두 가지 양에 같은 정도로 의존할 경우에 상당한다고 논의하고 있다. 이와 관련하여 그들은 친핵체 및 기질의 구조변화에 따른 전이상태의 구조변화를 두 부류로 나누었다. 즉 thermodynamic control을 받는 associative S_N2 와 intrinsic control을 받는 dissociative 및 synchronous S_N2 로 나누어 전이상태 구조변화의 판단을 체계화하기 시작하였다. 이에 따르면 전자는 퍼텐셜에너지 표면 모델 (PES)²⁸에 의한 판단 결과와 일치하고 후자는 양자역학적 모델(QM)²⁹에 일치한다고 한다. 최근에 Lee 등은³⁰ 에너지 성분분해 MO 모델(EDMO)을 사용하여 이를 더욱 발전시켰다. 이에 따르면 기질에 전자받게 치환기가 치환될 경우, 기질과 친핵체 사이의 네 가지 상호작용 중 편극에너지(E_{pi})가 우세할 때는 결합신장이 감소하며 associative S_N2 반응에 적용되고 전하이동에너지(E_{ct})가 우세할 경우에는 결합신장이 증가하여 dissociative S_N2 및 synchronous S_N2 반응에 적용된다는 것이다. 따라서 우리들이 고찰하고 있는 반응들은 synchronous 하게 진행된다고 생각되므로 E_{pi} 보다 E_{ct} 가 지배적인 역할을 하는 것으로 보여진다. 염소원자는 좋은 이탈기에 상당하므로 E_{ct} 가 우세한 역할을 함으로써 음전하가 친핵체로부터 파열되는 S-Cl 결합의 σ -antibonding 분자 궤도함수에 쉽게 이동되는 것으로 해석된다.

결 론

피리딘 존재하에 메탄올 속에서 일어나는 1-ASC 및 3-PSC의 반응은 제조 화학적 관점에서는 친핵적 촉매작용에 의한 methanolysis 이고 속도론적 관점에서는 aminolysis에 상당한다. 두 반응 모두 기질의 반응중심에 전하의 집전이 없는 synchronous S_N2 메카니즘으로 진행되는 것으로

보이며 3-PSC보다 1-ASC의 반응에 대한 전이상태의 결합형성과 결합신장이 다소 크리라 판단된다. 또한 이들 반응의 등선택성 온도(34.3°C)는 비교적 높았으며 이 온도 이상에서는 reactivity-selectivity principle이 적용되지 않음을 확인할 수 있었다.

본 연구는 1988년도 문교부 지원 연구조성비에 의해 이루어진 것으로서 문교당국에 사의를 표한다.

인 용 문 헌

- (a) G. L. Schwartz and W. M. Dehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2444 (1917); (b) O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 727 (1970).
- (a) J. F. Bunnett and J. Y. Bassett, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2104 (1959); (b) *J. Org. Chem.*, **27**, 2345 (1962).
- E. Ciuffarin, L. Senatore, and M. Isola, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 468 (1972).
- (a) M. L. Bender, *Chem. Rev.*, **60**, 53 (1960); (b) S. L. Johnson, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **5**, 237 (1967); (c) A. R. Fersht and W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2125 (1969).
- T. C. Bruice and S. J. Benkovic, "Bio-Organic Mechanism," Vol. 2, W. A. Benjamin, New York, (1966).
- O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 1334 (1971).
- O. Rogne, *ibid.*, 1056 (1970).
- (a) Heffter, *Chemisch Berichte*, **28**, 2258 (1895); (b) H. T. Kim and S. D. Yoh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 88 (1985).
- L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2460, 2491 (1929).
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- (a) J. F. Bunnett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **14**, 271 (1963); (b) K. Okamoto, H. Kushiro, I. Nitta, and H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1900 (1967).
- J. N. Brønsted and K. J. Pedersen, *Z. Phys. Chem.*, **108**, 185 (1924).
- W. P. Jencks and M. Gilchrist, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2622 (1968).
- R. F. Hudson, *Chimia*, **16**, 173 (1963).
- (a) E. Ciuffarin and L. Senatore, *J. Chem. Soc. (B)*,

- 1680 (1970); (b) E. Ciuffarin, L. Senatore, and M. Isola, *ibid.*, 2187 (1971).
16. (a) J. R. Knowless, R. O. C. Norman, and J. H. Prosser, *Proc. Chem. Soc.*, 341 (1961); (b) G. Biggi and F. Pietra, *J. Chem. Soc. (B)*, 44 (1971).
17. L. J. Stangeland, L. Senatore, E. Ciuffarin, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 852 (1972).
18. (a) L. senatore, E. Ciuffarin, and A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3035 (1970); (b) H. J. Brass, J. O. Edwards, and M. J. Biallas, *ibid.*, **92**, 4675 (1970).
19. (a) J. E. Leffler and E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions," John Wiley and Sons, New York, 324 (1963); (b) H. T. Kim, S. D. Yoh, and I. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 167 (1983).
20. B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 125 (1977).
21. C. D. Johnson, "The Hammett Equation," Univ. Press, Cambridge, (a) p.152; (b) p.97 (1973).
22. (a) K.J. Laidler, "Reaction Kinetics," Vol. II, Pergamon, Oxford, 65 (1963); (b) C. D. Johnson, *Chem. Rev.*, **75**, 755 (1975).
23. (a) D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953); (b) L. L. Schaleger and F. A. Long, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1**, 1 (1963).
24. (a) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry," McGraw-Hill, New York, 295 (1969); (b) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," John Wiley, New York, 335 (1961).
25. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
26. R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1965).
27. I. Lee and H. S. Seo, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 448 (1986).
28. (a) E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2915 (1967); (b) R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc. (B)*, 274 (1970); (c) J. C. Harris and J. L. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 349 (1970); (d) D. A. Jencks and W. P. Jencks, *ibid.*, **99**, 7948 (1977).
29. (a) A. Pross and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981); (b) S. S. Shaik and A. Pross, *ibid.*, **104**, 2708 (1982); (c) A. Pross and S. S. Shaik, *ibid.*, **104**, 187 (1982); (d) S. S. Shaik, *ibid.*, **105**, 4359 (1983).
30. I. Lee and C. H. Song, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 186 (1986).