

술펜아미드의 가수분해반응에 미치는 친핵체의 촉매작용

李鍾八* · 嚴泰堡 · 成大東 · 李益春†

동아대학교 자연과학대학 화학과

†인하대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 5. 2 접수)

Nucleophile Catalysis in the Hydrolysis of Sulfinamides

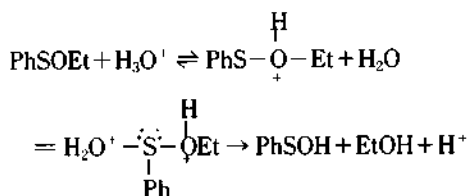
Jong-Pal Lee*, Tae-Seop Uhm, Dae-Dong Sung, and Ikchoon Lee†

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

†Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 2, 1996)

2배위 및 3배위 황화합물들이 가수분해될 때 무기산이나 할로젠화 이온과 같은 친핵체에 의해 촉매작용을 받는다는 사실이 알려져 있다.¹⁻³ 이들 화합물들의 산촉매 가수분해반응 메카니즘은 식 (1)에서 보는 바와 같이 반응 중심인 황 원자 주위에 다섯 개의 전자쌍이 관련된 초원자가 중간체(hypervalent intermediate)가 관련된다는 사실이 흥미의 대상이 되어 오고 있다.



Okuyama 등은⁴ 삼배위 황화합물인 술펜아미드의 산촉매 가수분해반응 메카니즘이 초원자가 중간체가 관련된다는 사실을 pH-rate profile의 속도론적 증거와 ¹⁸O 교환반응의 실험적 증거에 의해 증명하였다.

한편, 술펜산 유도체가 산촉매 가수분해될 때 할로젠화이온들에 의해 촉매작용을 받는다는 사실은 Kice⁵ 등이 aryl sulfinyl sulfone의 가수분해 반응에서 선행 연구한 것 이외 약간의 연구 보고⁶⁻⁹가 있을 뿐이며, Tillet¹⁰에 의해 연구된 *N*-(*p*-tosyl)benzenesulfinamide의 가수분해반응은 할로젠화이온의 촉매작용이 반응용액의 산의 농도에 무관하며, 반응

메카니즘은 할로젠화이온이 공격하는 단계가 속도 결정 단계라고 하였다.

본 연구는 술펜아미드가 산촉매 가수분해될 때 할로젠화이온의 촉매작용을 체계적으로 검토하기 위하여 몇 가지 sulfinamide를 합성하고 염화이온과 브롬화이온이 촉매작용을 할 때 반응용액이 산의 영향을 받는지를 검토하여, 촉매반응의 메카니즘을 제안하고자 본 실험을 수행하였다.

반응기질로 사용한 *N*-arylbenzenesulfinamide는 알려진 방법¹¹에 따라 합성하여 *N*-phenylbenzenesulfinamide(a), *N*-(*p*-methoxyphenyl)-benzenesulfinamide(b), *N*-(*p*-methylphenyl)-benzenesulfinamide(c), *N*-(*p*-chloro-phenyl)-benzenesulfinamide(d), *N*-phenyl-(*p*-methylbenzene)-sulfinamide(e), *N*-phenyl-(*p*-chlorobenzene)-sulfinamide(f), *N*-phenyl-(*o*-methyl-benzene)-sulfinamide(g), 그리고 *N*-phenyl-(*o*-chlorobenzene)-sulfinamide(h)를 얻었다. 반응속도측정은 유사일차반응으로 진행시켜 온도는 25 °C로 조절하고, 이온강도는 0.1 M(NaClO₄)로 조절된 10⁻³ M HClO₄ 수용액에서 할로젠화이온의 농도를 0.01~0.1 M까지 변화시켜가며 UV/Vis 분광광도법으로 측정하였다.

10⁻³ M HClO₄, 0.05 M NaCl 수용액에 *N*-(*p*-methoxyphenyl)-benzenesulfinamide(b)를 첨가하였을 때의 UV spectrum을 Fig. 1에 나타내었다. 213 nm와

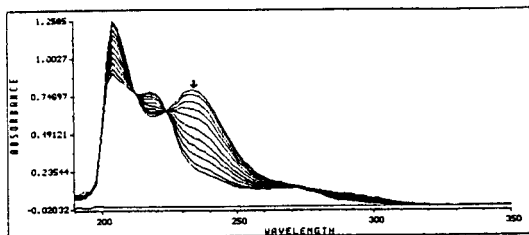


Fig. 1. UV spectral changes during the reaction of *N*-(*p*-methoxy-phenyl)-benzenesulfonamide(b) in the presence of chloride ion, $[Cl^-] = 5 \times 10^{-2} M$, at $[H^+] = 1 \times 10^{-3}$.

Table 1. Rate constants for nucleophilic catalyzed reaction of *N*-phenylbenzenesulfonamide(a) with chloride ion and bromide ion at 25 °C and ionic strength 0.10 M (NaClO₄)*

[Nu:](M)	$10^3 k_{obs} (s^{-1})$	
	[Cl ⁻]	[Br ⁻]
0.00	0.87	0.87
0.01	1.18	2.20
0.02	—	3.33
0.025	1.60	—
0.03	—	4.45
0.04	—	5.77
0.05	2.39	—
0.07	—	9.36
0.075	3.11	—
0.09	3.45	12.0
0.10	3.87	13.6

$k_{Cl^-} = 3.0 \times 10^{-2} (M^{-1} \cdot s^{-1})$, $k_{Br^-} = 12.5 \times 10^{-2} (M^{-1} \cdot s^{-1})$

*Measured at $10^{-3} M HClO_4$ solution.

224 nm에서 등흡광점을 보이며 234 nm에서 시간변화에 따른 흡광도의 감소량으로부터 유사일차반응 속도상수를 얻었으며, 다른 반응기질에 대해서도 동일 방법으로 유사일차반응속도상수를 얻었다. 대표적으로 $10^{-3} M HClO_4$ 수용액에서 *N*-phenylsulfonamide가 가수분해될 때 염화이온과 브롬화이온의 농도변화에 따른 유사일차반응속도상수를 Table 1과 Fig. 2에 도시하였다. 할로젠화이온의 농도가 증가함에 따라 유사일차반응속도상수가 증가하므로 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{obs} = k_0 + k_N [Nu:]$$

위 식에서 k_0 는 친핵체 할로젠화이온의 비촉매

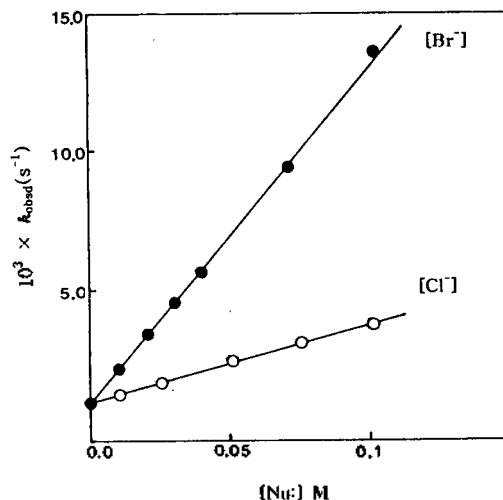


Fig. 2. Dependence of the hydrolysis of *N*-phenylbenzenesulfonamide on nucleophile concentrations at 25 °C and $[HClO_4] = 1 \times 10^{-3} M$.

Table 2. Rate constants for nucleophilic catalyzed reaction of sulfonamides $YC_6H_4S(O)NHC_6H_4Z$ at 25 °C and ionic strength 0.10 M (NaClO₄)*

No.	Substrate		$k_N (M^{-1} \cdot s^{-1})$	
	Y	Z	[Cl ⁻]	[Br ⁻]
a	H	H	3.0×10^{-2}	1.3×10^{-1}
b	H	<i>p</i> -CH ₃ O	2.0×10^{-2}	6.9×10^{-2}
c	H	<i>p</i> -CH ₃	1.9×10^{-2}	8.4×10^{-2}
d	H	<i>p</i> -Cl	5.1×10^{-2}	2.1×10^{-1}
e	<i>p</i> -CH ₃	H	3.7×10^{-2}	1.2×10^{-1}
f	<i>p</i> -Cl	H	4.2×10^{-3}	1.9×10^{-2}
g	<i>o</i> -CH ₃	H	4.7×10^{-2}	1.5×10^{-1}
h	<i>o</i> -Cl	H	2.4×10^{-2}	9.1×10^{-2}

*Measured at $10^{-3} M HClO_4$ solution.

속도상수이며 k_N 은 친핵체 할로젠화이온의 촉매속도상수이다. 이 값은 Fig. 2와 같이 유사일차반응속도상수를 할로젠화이온의 농도 변화에 대해 도시한 기울기로부터 구하였으며 모든 반응기질에 대한 할로젠화이온의 촉매속도상수를 Table 2에 요약하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 모든 반응기질에 대한 할로젠화이온의 반응성은 일반적인 경향성과 마찬가지로 브롬화이온이 염화이온보다 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 hard and soft acid and base (HSAB)이론¹²에 의하면 soft한 황원자에 보다 쉽게 공격할 수 있는 할로젠화이온은 브롬화이온이 soft

Table 3. Effects of bromide ion concentrations on the hydrolysis rate of *N*-phenylbenzenesulfinamide in aqueous perchloric acid solution at 25 °C

[Br ⁻] (M)	10 ³ <i>k</i> _{obs} (s ⁻¹) [HClO ₄] × 10 ³ M		
	5.0	1.0	0.2
0.00	4.50	0.87	0.16
0.01	10.9	2.20	—
0.02	17.8	3.33	—
0.025	—	—	0.72
0.03	24.3	4.45	—
0.04	—	5.77	—
0.05	—	6.99	1.30
0.07	—	9.36	—
0.075	—	—	1.84
0.09	—	12.0	—
0.10	—	13.6	2.55
<i>k</i> _{Br⁻} (M ² ·s ⁻¹)	0.67	0.13	0.02

하므로 브롬화이온의 반응성이 크다는 사실과 일치하며 수용액에서의 친핵도가 브롬화이온이 크다는 사실과도 일치하는 결과로 예상할 수 있다.

한편, 각 반응기질의 치환기 변화에 대한 친핵체의 촉매속도상수는 이탈기 아닐린의 치환기가 전자받개치환기인 (d)가 전자주개치환기를 가진 (b)와 (c)보다 크게 나타남을 볼 수 있고, benzenesulfinyl group의 벤젠고리에 전자주개치환기를 가진 반응기질(e)과 (g)가 전자받개치환기를 가진 (f)와 (h)보다 촉매속도상수가 크게 나타남을 볼 수 있다. 또한 친핵체가 촉매작용을 하는 경우 반응용액의 산의 농도에 영향을 받는지를 검토하기 위하여 *N*-phenylbenzenesulfinamide가 브롬화이온에 의해 촉매작용을 받아 가수분해 될 때 반응용액의 산의 농도를 0.2~5.0 × 10⁻³ M 농도로 변화시켜 보았다. Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 유사일차반응속도상수가 산의 농도에 일치 비례함을 볼 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 sulfinamide가 가수분해 될 때 산 및 친핵체의 촉매작용에 대한 메카니즘은 Kobayashi¹³와 Tillet¹⁰ 등이 연구한 sulfinate와 *N*-(*p*-tosyl)arylsulfinamide의 산촉매 가수분해반응에서 나타난 치환기효과와 비슷한 것으로 보아, 본 반응도 이들이 제안한 메카니즘인 pre-equilibrium protonation 단계와 친핵체가 공격하는 두 단계로

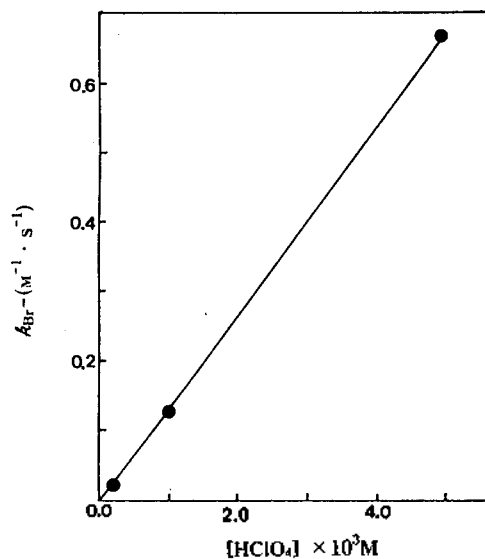
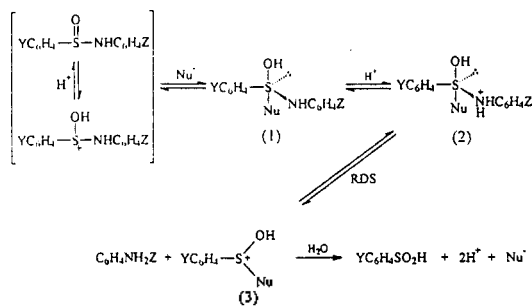


Fig. 3. Dependence of *k*_{Br⁻} for the bromide ion catalyzed hydrolysis of *N*-phenylbenzenesulfinamide on perchloric acid concentrations.

진행될 것이 예상된다. 즉 본 반응의 메카니즘은 반응기질이 용액 중의 산에 의해 양성자화되어 반응기질을 활성화시킨 후 친핵체가 sulfinyl sulfur에 공격하여 (1)과 같은 중간체가 만들어질 것으로 예상되며, Table 2의 각 반응기질에 대한 친핵체의 촉매속도상수 *k*_N값의 경향으로부터 이탈기 아닐린의 벤젠고리에 전자받개치환기를 가진 반응기질의 *k*_N값이 가장 크게 나타남으로 보아 (2)와 같은 중간체의 생성이 예상된다면, 이탈기 아닐린의 양성자화된 질소원자의 “+”하전은 전자받개치환기에 의해 쉽게 안정화되어 중성 아닐린의 형태로 이탈될 것으로 예상된다. 이 때 Hammett의 ρ_{Z(Br⁻)}값은 반응 (a), (b), (c) 및 (d)에 대해서 ρ_{Z(Br⁻)} = 0.98 ± 0.03 (r = 0.999)로서 1.0에 가까운 양의 값이다. 이와 같은 값은 보통 음이온 이탈기에 대한 값과 유사하므로 위의 설명은 타당성이 있다고 생각된다. Scheme 1에서 보는 바와 같이 중성인 형태로 아닐린이 이탈된 후 (3)과 같은 sulfonium cation의 생성이 가능할 것이라고 예상되는 속도론적 근거는 benzenesulfinyl group의 벤젠고리에 전자주개치환기를 가진 반응기질(e)과 (g)의 촉매속도상수가 크게 나타남으로도 예상되는 결과와 일치하는 현상으로 볼 수 있으며,



Scheme 1.

Hammett ρ_{YCl} 값을 반응 (a), (e) 및 (f)에서 구하면 $\rho_{\text{YCl}} = -2.5 \pm 0.9$ 로서 매우 큰 음의 값을 가짐으로 보아도 전이상태에서 반응중심 황원자에 양하전이 생성됨을 뜻한다. 그러므로 본 반응은 sulfonium cation이 생성되는 단계가 속도결정단계가 될 것으로 예상된다.

본 연구는 1996학년도 동아대학교 학술연구조성비 (자유공모과제)의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. Okuyama, T.; Nakamura, T.; Fueno, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9345.
2. Okuyama, T.; Toyoda, M.; Fueno, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**; Vol. 63, No. 5.
3. Okuyama, T.; Fueno, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, vol. 63, No.11.
4. Okuyama, T.; Lee, J. P. Kazunobu Ohnishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6480.
5. Kice, J. L.; Guaraldi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, vol 90, 4067~4081.
6. Price, W. B.; Smiles, S. *J. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3235.
7. Finley, K. T.; Kaiser, R. S.; Reeves, R. L.; Werimint, G. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2083.
8. Stirling, C. J. M. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5856.
9. Rappoport, Z. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1969**, *7*, 1.
10. Asefi, H.; Tillett, J. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1979**, 1579.
11. Furukawa, M.; Okawara, T. *Synthesis*, **1976**, 339.
12. Pearson, R. G.; Songstad, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *89*, 1872.
13. Kobayashi, M.; Nishi, R.; Minato, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 888.