

메탄올 속에서 치환아닐린과 염화메탄솔포닐의 친핵성반응의 속도론적 연구

李錫琪

부산대학교 문리과대학 화학과
(1975. 1. 8 접수)

Kinetic Studies on Nucleophilic Reactions of Methanesulfonyl Chloride with Substituted Aniline in Methanol

Suk-Kee Lee

Department of Chemistry, Busan National University, Busan, Korea

(Receive Jan. 18, 1975)

요약. 메탄올 속에서 여러가지 치환기를 가진 아닐린과 염화메탄솔포닐의 반응을 속도론적으로 연구한 결과 S_N2 반응메카니즘으로 진행됨을 알았다.

아닐린의 치환기 효과를 Brønsted plot와 Hammett plot로 검토한 결과 직선관계를 얻었다. β 값 ($\beta=0.84$)과 ρ 값 ($\rho=-2.46$)으로 보아 전이상태에서 bond formation이 보다 진행된 상태임을 짐작할 수 있었다.

오르토 메틸아닐린의 반응속도는 아닐린의 오르토위치의 입체효과 때문에 아닐린의 메타, 파라치환체를 바탕으로 얻어진 Brønsted plot에서 벗어남을 보여주었다.

파라치환체에 있어서는 치환기의 electron donating ability가 증가함에 따라 ΔH^\ddagger 의 값은 감소하고 ΔS^\ddagger 의 값은 음의 값이 커지고 있음을 보여주었다.

ABSTRACT. Rates of reactions of methanesulfonyl chloride with various substituted anilines have been measured in methanol.

Substituent effects in aniline are found to be linearly correlated with pK_a (Brønsted relation with $\beta=0.84$) and ρ (Hammett equation with $\rho=-2.46$) respectively.

The results are interpreted in terms of degree of bond-formation at the transition state, which was found to have progressed relatively further.

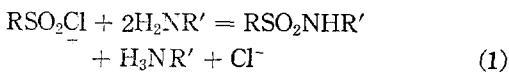
The rates for *o*-methylaniline deviated from the Brønsted plot established by meta and para substituted anilines because of a steric effect of ortho position in aniline. Activation parameters, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger have also been determined.

The enthalpy of activation showed a regular variation in that electron donating substituents in the *p*-substituted aniline decrease ΔH^\ddagger and increase the negative value of ΔS^\ddagger .

서 론

포화탄소 원자와 카르보닐탄소, 원자에 대한 친핵성 치환반응은 널리 연구되어 왔다¹. 그러나 황 중심 원자에 대해서는 할로제솔포닐의 가용매 분해반응에 관한 것과², negative nucleophile의 direct substitution에 관한 약간의 연구 보고³, 그리고 황 중심 원자의 친핵성 치환반응에 대한 몇편의 보고가 있을 뿐이다⁴.

Tetra co-ordinated sulfur에서 친핵성 치환반응을 할 때의 반응성에 미치는 구조의 영향을 연구하기 위하여 Rogne는 메탄올 속에서 몇몇 aromatic sulfonyl chloride와 일련의 치환아닐린과의 반응에 대한 속도상수를 측정하였다⁵. 이때의 반응은 식⁶ (1)에 따라 일어난다고 하였다.



이와같은 황 중심의 친핵성 치환반응에 대하여 aromatic sulfonyl chloride와 친핵성 물질과의 반응에서는 반응메카니즘이 S_N2 라고 하는 Rogne^{5,7} 등과 addition-elimination ($S_A N$)이라고 하는 Ciuffarine⁸ 등의 주장이 맞서 논란을 벌이고 있다. 그러나 염화 알칸솔포닐류의 친핵성 반응에 관해서는 아직 연구되어 있지 않다. 본 실험은 지금까지 보고되어 있지 않은 이 반응메카니즘에 대하여 속도론적으로 연구한 것이다.

포화탄소 원자의 여러가지 화학반응에 있어서 그 반응메카니즘을 구명하기 위하여서는 일반적으로 식 (2)의 모양을 갖춘 직선 자유에너지 관계⁹의 식들이 쓰이고 있다.

$$\log k = a \log k_0 + b \quad (2)$$

여기서 k 및 k_0 는 치환기를 가진 물질 및 치환기를 가지지 않은 물질의 평형상수 혹은 반응속도상수이며 a 와 b 는 상수이다.

본 실험에서는 이들 직선적 자유에너지 관계의 식들 가운데서 Brønsted 관계식¹⁰ 및 Hammett 관계식¹¹을 황 중심 원자의 친핵성 치환반응에 적용하여 직선관계 성립 여부를 검토하여 반응메카니즘을 구명하기로 했다.

곧 여러가지 유기용매 속에서 여러가지 aliphatic sulfonyl chloride와 친핵체간의 반응을 속도론적으로 연구하기 위하여 대표적인 전자주는 기의 하나인 메틸기와 전자받는기인 클로로기 및 니트로기들의 치환기를 메타 또는 파라위치에 갖고 있는 아닐린과 염화메탄솔포닐을 메탄올 속에서 각각 주어진 다른 온도에서 반응시켜 그 반응속도를 측정하고 열역학적 파라미터를 결정하였다. 그리고, Brønsted plot과 Hammett plot에서 직선관계를 얻어, sensitivity parameter β 와 ρ 의 값을 구하여 전이상태를 검토하였다. 또한 오르토-메틸아닐린에 대한 반응속도를 결정하여 임체장애를 결정하였다. 그리하여 위에서 결정된 열역학적 파라미터 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 를 검토하였다.

실 험

시약과 기기. 염화메탄솔포닐(MSC)은 Wako Pure Chemical Ind. Ltd. 제 시약을 재증류 하였고, *m*-메틸아닐린, 아닐린, *m*-클로로아닐린 등은 1급시약을 재증류 하였다. *m*-니트로아닐린은 메탄올에서 재결정 하였고 *p*-메틸아닐린, *p*-클로로아닐린은 1급시약을 그대로 사용하였다. 메탄올은 Katayama Chemical 제 시약 특급을 재증류하여 사용하였다.

전도도 측정장치로는 conductivity bridge model type RA-18(Beckman)을 사용하였으며, cell constant는 0.2 cm^{-1} 이었다. 항온조는 type BH-2(Yamato)를 사용하였다.

반응속도 측정. 주어진 온도로 유지되는 항온조 속에 장치된 conductivity cell 속에서 반응을 진행시켰다. 반응온도는 오차 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 의 범위에서 15, 25, 35°C로 각각 고정했다.

일정한 온도가 유지되고 있는 항온조속에 장치된 conductivity cell 속에 아닐린의 메탄을 용액을 넣고 항온이 되도록 10분간 유지해 두었다. 여기에 0.05 ml의 염화솔포닐-아세톤용액을 가하여 전도도를 측정하였다. 이때의 염화솔포닐의 최종 농도는 약 $5 \times 10^{-4} M$ 이다. 메탄올 속의 아닐린의 농도는 최저 0.01 M, 최고 0.5 M 사이에서 변화를 시켰다. 반응의 결과로 이온(H_3NR^+ , Cl^-)이 생기므로 반응용액의 전도도가 증가한다.

반응속도는 전도도 λ 의 증가로써 측정하였다. 아닐린의 농도는 항상 substrate의 농도보다 월등하게 크므로 pseudo first-order rate constant는 Guggenheim식¹² (3)에 의해 구하였다.

$$k_t + \ln(\lambda - \lambda') = \text{const.} \quad (3)$$

이때 λ 는 t 시간에 있어서의 전도도이고 λ' 는 $t+\Delta$ 시간에 있어서의 전도도이다. Δ 는 상수이다. 2차 반응속도 상수는 아닐린의 농도의 변화에 따라 실측된 1차 반응속도 상수의 plot에서 얻어지는 직선의 기울기로 부터 계산하였다. 염화술포닐과 아닐린에서 얻어진 sulfonanilide의 생성에 대해서는 잘 알려져 있으므로 생성물은 유리시키지 않았다. MSC와 여러종류의 아닐린 치환체와의 반응에 대한 전도도를 주어진 온도에서 측정할 때, 아닐린의 농도를 바꾸어가면서 이를 측정하였다. 그 결과중에서 대표적인 것 하나만을 Table 1에 나타내었다.

위의 data에서 반응시간에 따른 $\log(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_t)$ 의 변화를 plot한 것을 Fig. 1에 나타내었으며

Table 1. The conductometrical data for the reaction of MSC with aniline in methanol at 25 °C.
 $[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}] = 5 \times 10^{-4} M$.
 $[\phi\text{NH}_2] = 0.02474 M$. $\Delta = 120 \text{ min}$.

Time (min.)	$10^{-6}\bar{\lambda}_t$	$\bar{\lambda}_{t+\Delta}$	$\bar{\lambda}_{t+\Delta} - \bar{\lambda}_t$	$\log(\bar{\lambda}_{t+\Delta} - \bar{\lambda}_t)$
0	56.7	195.4	138.7	2.1422
1	58.9	196.2	137.3	2.1377
2	61.0	196.7	135.7	2.1326
3	63.1	197.4	134.3	2.1281
4	65.2	198.0	132.8	2.1232
5	67.2	198.7	131.5	2.1189
6	69.0	199.3	130.3	2.1149
7	70.8	199.9	129.1	2.1109
8	72.6	200.5	127.9	2.1069
9	74.4	201.1	126.7	2.1028
10	76.2	202.6	125.4	2.0983
11	77.9	202.1	124.2	2.0941
12	79.7	202.7	123.0	2.0899
13	81.4	203.2	121.8	2.0857
14	83.2	203.8	120.6	2.0823
15	84.9	204.3	119.4	2.0770

위의 Fig. 1에 나타난 기울기에서 1차 반응속도 상수를 구하였다. 즉 RSO_2Cl 에 관하여 1차이다. 또한 아닐린 농도의 변화에 따른 이를 1차 속도 상수의 값을 plot 하니 직선이 얻어졌다.

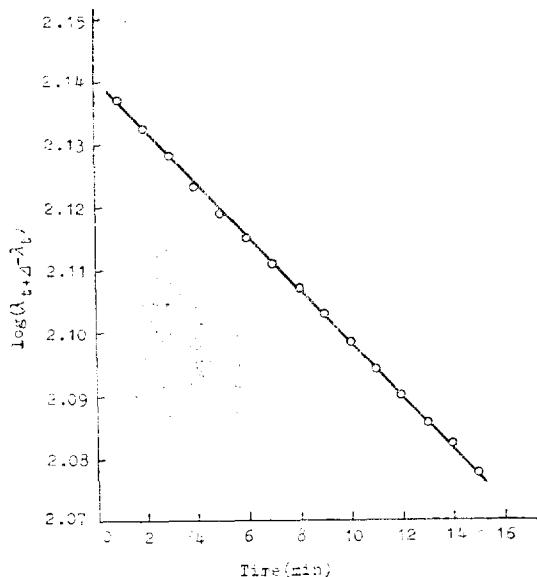


Fig. 1. Plot for the reaction of aniline with MSC in methanol at 25 °C.
 $[\text{MSC}] = 5 \times 10^{-4} M$, $[\phi\text{NH}_2] = 0.02474 M$.

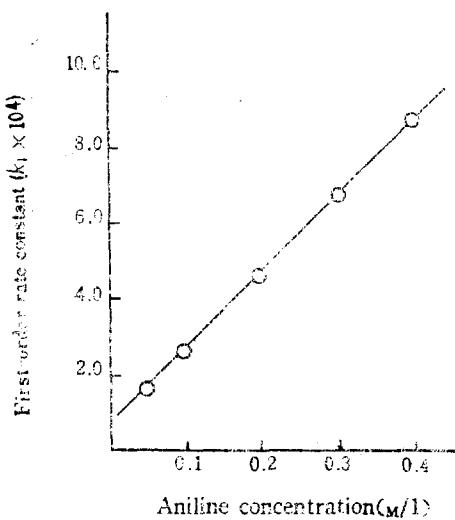


Fig. 2. Plot of the observed first-order rate constants against the aniline concentration for the reaction of MSC with *p*-chloroaniline in methanol at 35 °C.

Table 2. Rate constants and activation parameters for the reaction of methanesulfonyl chloride with aniline in methanol at 15, 25 and 35°C.

Aniline	Substituent <i>pKa</i>	$10^4 k/l \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$			$\Delta H^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
		15 °C	25 °C	35 °C		
<i>p</i> -Methylaniline	5.08	48.5	84.5	111	6.70	-45.5
<i>m</i> -Methylaniline	4.71	20.2	44.4	75.0	10.9	-34.8
Aniline	4.59	18.8	36.5	54.6	8.70	-40.4
<i>p</i> -Chloroaniline	3.98	5.08	9.78	20.3	11.5	-35.7
<i>m</i> -Chloroaniline	3.52	3.06	5.27	8.10	7.9	-48.9
<i>m</i> -Nitroaniline	2.46	0.388	0.536	1.17	9.0	-49.9
<i>o</i> -Methylaniline	4.39	2.29	8.70	17.0	14.7	-25.1

이 직선의 기울기로부터 2차 반응속도상수를 구하였다.

이것은 이 반응이 아닐린에 관하여도 1차임을 말해 준다. 대표적인 예를 Fig. 2에 나타내었다. 활성화 파라미터는 T^{-1} 에 대한 $\ln(k/T)$ 의 변화를 최소 차승법으로 계산하였다.

결과 및 고찰

실측된 반응속도상수는 Fig. 1에서 보듯이 1차 이었다. 아닐린의 농도에 대한 실측된 반응속도상수값의 plot도 또한 Fig. 2에서 보인 바와 같이 모든 경우에 직선이 나타났다. 따라서 이 반응은 전형적인 2차 반응이다. 15, 25, 35°C에서 구한 2차 반응속도 상수와 이로부터 계산된 활성화 파라미터들을 Table 2에 종합하였다.

MSC의 가용매 분해의 1차 반응속도 상수는 25°C에서 $k_1 = 3.18 \times 10^{-5}$ 이었다. 따라서 가용매 분해속도는 $m\text{-NO}_2\phi\text{NH}_2$ 이외의 경우에는 본 반응속도에 큰 영향이 없었으며 보정을 요하지 않았다. 보정치는 모두 실험오차 이내에 들어갔다. $m\text{-NO}_2\phi\text{NH}_2$ 의 경우, 가용매 분해 반응속도상수를 보정하여 사용하였다.

이 반응은 각 물질 즉 RSO_2Cl 와 $\text{R}'\text{NH}_2$ 에 의하여 각각 1차이므로 반응속도식은 (4)로 표시된다.

$$\text{Rate} = k[\text{RSO}_2\text{Cl}][\text{H}_2\text{NR}'] \quad (4)$$

여기서 k 는 2차반응속도 상수이다. 일반적으로

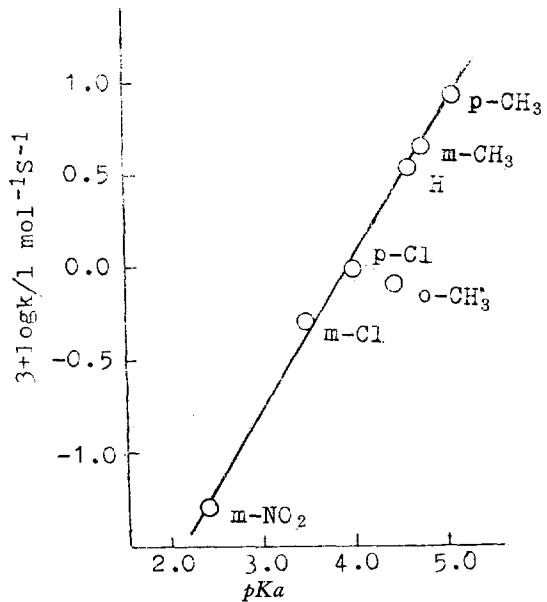


Fig. 3. Brønsted plot for the reaction of substituted anilines with MSC in methanol at 25°C.

로 반응속도는 염화벤젠솔포닐의 경우에 비하여 느린 편이다.

예컨대, 25°C에서는 아닐린과의 속도상수값이 염화벤젠솔포닐의 경우 $6.86 \times 10^{-2} l \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이다.

이것은 MSC의 경우보다 약 20배 빠르다는 것을 보여 준다.

이와같은 현상은 비록 친핵체가 아닐린의 경우만이 아니고 halide의 경우에도 마찬가지임이 보고되고 있다¹³.

여러 종류의 치환 아닐린과 MSC의 반응에 대한 속도상수는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 Brønsted plot 즉, pK_a 값에 대한 $\log k$ 의 변화를 나타낸 직선의 기울기와 선상관계수는 최소 자승법에 의해 계산했다. 단 pK_a 값은 인용문헌¹⁴에서 발췌하였다.

Fig. 3에서 직선의 기울기 Brønsted slope β 는 0.84이었다. 선상관계수 γ 는 0.997이었다.

이 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 친핵체의 염기도에 대한 반응의 sensitivity의 척도로 쓰이는 Brønsted slope는 염화술포닐의 치환기의 electron attracting power에 의한다고 보고되어 있다⁵. 이 β 의 값은 bond formation의 정도를 나타내어 주는 것으로 완전한 bond formation의 값은 1.5정도의 값을 가진다는 것이 알려져 있다. 따라서 본 실험의 결과는 MSC와 아닐린간의 반응에서는 전이상태에서 약 반정도의 bond formation이 진행되고 있음을 시사한다.

염화벤젠술포닐의 경우보다 MSC의 경우가 전이상태에서 bond formation이 더 진행된 것임을 나타내 준다.

오르토-메틸아닐린의 속도상수가 Fig. 3에 나타난 직선의 식 (5)에서

$$\log k = 0.84 pK_a - 6.30 \quad (5)$$

크게 벗어남을 (6)에 의해 계산하였다.

$$\Delta \log k = \log k_{\text{calculated}} - \log k_{\text{observation}} \quad (6)$$

$\Delta \log k$ 의 값이 0.43이었다. 이러한 벗어남은 아닐린이 친핵적 공격을 할 때 아닐린의 치환기가 오르토위치에 있으므로 입체장애를 받기 때문이다.

MSC와 여러 종류의 아닐린 치환체와의 반응 속도상수와 σ 값과를 plot 한 Hammett plot를 Fig. 4에 나타내었다. 이 직선의 기울기 ρ 는 -2.46이었다. 선상관계수 γ 는 0.945이었다. 아닐린을 중심으로 볼 때는 MSC가 친전자 반응을 하는 것이므로 negative slope가 나오는 깊을 이해할 수가 있다. 즉 아닐린 질소 원자와 전자밀도가 크면 클수록 황 중심을 쉽게 공

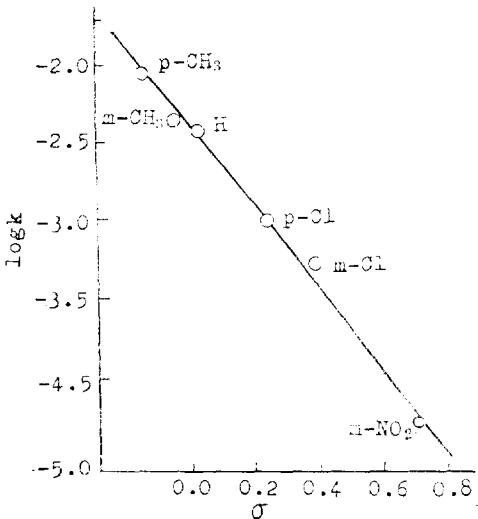


Fig. 4. Hammett plot for the reaction of substituted anilines with methanesulfonyl chloride in methanol at 25 °C. ($\gamma=0.945$)

격한다는 것이다.

이와 같이 직선 자유에너지 관계는 탄소원자에서 적용될 뿐만 아니라 황원자에서도 잘 성립함을 알 수 있다.

Table 2에서 보여주는 열역학적 파라미터 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 검토해 볼 때, 파라치환체에 있어서는 치환기의 electron donating ability가 증가함에 따라 ΔH^\ddagger 의 값은 감소하고 ΔS^\ddagger 의 값은 부값이 커지고 있다.

메타치환체에 있어서는, 이와같은 규칙성이 성립하지 않고 있다. 이것은 Rogne도 이미 발견한 바이며 여러가지 단순한 치환기효과 이외에도 요인이 있기 때문에 이와 같은 현상이 일어난다고 설명하고 있다¹⁵.

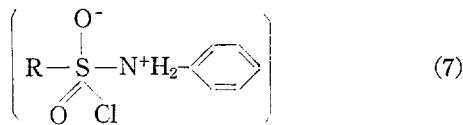
오르토치환체에 있어서는 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 의 값이 증가하고 있다. 이것은 bulk effect¹⁶보다 오히려 용매화의 steric inhibition을 나타내는 것으로서 steric interference가 직선 자유에너지 관계식으로부터 벗어난다는 원인이 된다는 일반적인 관찰¹⁷과 일치하고 있다.

aromatic sulfonyl chloride와 아닐린의 여러 가지 치환체에 관한 반응은 황에서 2분자 친핵

치환 반응이 일어나는 $S_N 2$ 형 반응이다. 염화알칸슬포닐에 속하는 MSC와 아닐린의 여러 가지 치환체와의 반응에서도 속도론, 활성화 파라미터 등으로 황 위에서 아닐린이 친핵적 공격을 하고 있음을 짐작할 수 있다. 물론 Ciuffarin이 주장하는 바 addition elimination ($S_A N$) mechanism에서처럼 다음 (7)과 같은 중간체를 거쳐 반응한다고 설명할 수도 있으나, Rogne가 말하였듯이 구태어 그와 같은 복잡한 단계를 가정할 필요는 없는 것으로 본다.

실제로 이 두 메카니즘은 본 실험에서와 같은 열역학적 data만으로는 구별이 곤란하다.

Brønsted plot 나 Hammett plot와 같은 직선 자유에너지 관계의 성립은 메카니즘이 치환체의 종류에 따라 변하지 않는다는 증거가 되므로, 아닐린의 치환체들은 모두 같은 메카니즘으로 염화 메탄 슬포닐과 반응한다고 할 수 있다. $\beta = 0.84$ 라는 Brønsted 기울기로 보아 전이상태에서 bond formation이 보다 진행된 상태이다. 이것은 친핵체의 치환기 효과 즉 $\rho\sigma$ plot에서 꽤 큰 음의 ρ 값 ($\rho = -2.46$)을 보인 것으로도 짐작이 된다.



본 연구를 지도해 주신 부산대학교 李億石교수와 인하대학교 李益春교수, 그리고 실험을 도와 주신 부산대학교 강경태 전임강사에게 감사드린다.

REFERENCE

1. a) J. L. Gleave, E. D. Hughes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 236(1935); b) A. Streitwieser, Jr. "Solvolytic Displacement Reactions" P. 1~31, McGraw-Hill, 1962; c) C. A. Bunton, "Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom" P. 1~76 and literature cite in Elsevier Pub. Co. N.Y., 1963.
2. a) H. K. Hall, and Jun., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1450(1956); b) R. E. Robertson, B. Rossall, S. E. Sugamori and L. Treindl, *Cand. J. Chem.*, **47**, 4199(1969); c) E. Ciuffarin, L. Senator and Mauro Isolar, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 468(1972); d) F. E. Jenkins and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **14**, 190(1961); e) C. G. Swain and C. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 246(1953); f) Marie, L. Tonnet and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **24**, 703(1971).
3. E. Ciuffarin and A. Fava, *Progress in Phys. Org. Chem.*, **6**, 81(1968).
4. a) W. A. Pryor and K. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2731(1970); b) I. Lee and S. C. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 406(1973).
5. O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B), 1855(1971).
6. a) C. M. Suter, "The Organic Chemistry of Sulfur" Ch. 6, Wiley, H. Y. 1945; b) A. I. Vogel, "Elementary Practical Organic Chemistry" Longmans, Green and Co., London, 1958.
7. a) O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B), 1294(1968); b) O. Rogne, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 472(1972); c) O. Rogne, *J. Chem. Soc.* 489(1972); d) O. Rogne, *J. Chem. Soc.* 1334(1971).
8. a) L. J. Stangeland, L. Senator and E. Ciuffarin, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 852(1972); b) E. Ciuffarin, L. Senator and Isola, *J. Chem. Soc.* (B), 2187(1971); c) E. Ciuffarin and L. Senator, *J. Chem. Soc.*, 1680(1970).
9. a) J. E. Leffler and E. Grundwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions." John Wiley & Sons Inc., New York and London, 1963; b) P. R. Wells, *Chem. Rev.*, **63**, 171(1963),
10. J. N. Brønsted and K. J. Pedersen, *Z. Physikal. Chem.*, **108**, 185(1924).
11. L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 96(1937).
12. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538(1926).
13. I. Lee and J. E. Yie, to be published in *J. Kor. Nucl. Soc.* (1974).
14. a) P. D. Bolton and F. M. Hall, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1797(1967); b) P. D. Bolton and F. M. Hall, *Aust. J. Chem.*, **21**, 939(1968); c) P. D. Bolton and F. M. Hall, *J. Chem. Soc.* (B), 259(1969).
15. D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org.*

- Chem.* **23**, 420(1958).
16. M. B. Chapman, M. G. Rodgers and J. Shorter,
J. Chem. Soc. (B), 157(1968).
17. L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry",
2nd Ed., P. 319, McGraw-Hill, New York,
1970.