

황의 친핵성 치환반응 (제12보). 이성분 수용액에서의 염화디메틸су파모일의 가용매 분해반응

李炳春 · 李益春*

충북대학교 사범대학 과학교육과

*인하대학교 이과대학 화학과

(1980. 4. 17 접수)

Nucleophilic Displacement at Sulfur Center (XII).

Solvolysis of Dimethylsulfamoyl Chloride in Aqueous Binaries

Byong Choon Lee and Ikchoon Lee*

Department of Science Education, Choongbuk University, Cheongju 310, Korea

Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, Korea

(Received April 17, 1980)

요약. 염화디메틸су파모일의 가용매분해반응속도와 활성화파라미터를 메탄올-물, 에탄올-물, 아세톤-물 및 아세토니트릴-물, 혼합용액에서 결정하였다. 각종 용매효과 상관관계에 따르면 이 가용매 분해반응은 전이상태에서 이탈기의 절단이 진전된 S_N2 (dissociative S_N2) 메카니즘으로 진행됨을 보여주었다.

ABSTRACT. Rates and activation parameters have been determined for the solvolysis of N,N-dimethylsulfamoyl chloride in aqueous binaries of MeOH, EtOH, $(Me)_2CO$ and MeCN. Various solvent effect correlation showed that the solvolysis proceeded via the dissociative S_N2 mechanism.

서 론

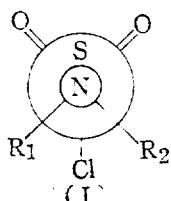
Arenesulfonyl chloride의 가용매 분해반응에 관한 연구는 비교적 많이 이루어져¹ 보고되어 있으나 sulfamoyl chloride에 관한 계통적인 연구는 되어있지 않다. 우리는 sulfamoyl chloride, R_2NSO_2Cl , ($R=H$, CH_3)의 형태를 semi-empirical MO 방법으로 정한 바 있으며 이들이 모두 (I)형의 구조를 가졌을 때 안정함을 밝힌 바

있다².

본 연구에서는 N, N-dimethylsulfamoyl chloride, $(CH_3)_2NSO_2Cl$ 의 가용매 분해반응을 메탄올-물, 에탄올-물, 아세톤-물 및 아세토니트릴-물 등 이성분혼합용액에서 연구하여 반응속도에 미치는 각종 용매효과를 고찰 검토하고, 메카니즘을 논의하였다.

실 험

시약 및 기기. N, N-($CH_3)_2NSO_2Cl$ (DSC)는 Merck 제품을 그대로 사용하였으며 용매인 아세톤은 무수염화칼슘, 아세토니트릴은 오산화인으로 탈수하여 재증류하여 사용하였으며 메탄올은 생석회로 일차탈수시킨 후 마그네슘으



로 이차탈수시켜 분별 증류하여 사용하였다. 물은 증류수에 $KMnO_4$ 를 가하여 재증류한 것을 사용하였다.

전기 전도도측정기는 Beckmann Model RC-18A 형 Conductivity Bridge 를 사용하였으며 측정에 사용된 전기 전도용 용기는 용량이 20 mL이고 용기상수는 0.5 cm^{-1} 의 범위에 든 것을 사용하였다.

반응속도상수의 결정. 이 성분 혼합용매중 물의 농도는 반응기질인 DSC의 농도보다 월등하게 크므로 유사일차반응이 되며 반응속도상수는 Guggenheim 식³으로 정하였고 k 값의 재현성은 $\pm 3\%$ 이었다.

결과 및 고찰

네가지 혼합용매계에서의 DSC의 가용매 분해 반응속도상수를 Tables 1~4에 기록하였다. 어느 경우에서나 물함량이 증가할 수록 k 값이 증가함을 볼 수 있다. 물은 유전상수가 유기 cosolvent 의 것보다 월등하게 크고, 또 강력한 수소결합성 용매이므로 물의 함량 증가에 따르는 k 값의 증가는 가용매 분해반응에서는 당연한 것으로서 흔히 관측되는 결과이다.⁴ Cosolvent의 35°C에서의 유전상수⁵ 크기 순은 MeCN(33.74) > MeOH(29.94) > EtOH(22.88) > $(Me)_2CO$ (19.76)이나 k 값의 크기 순은 MeOH > EtOH > $(Me)_2CO \approx MeCN$ 이다. 즉 protic solvent 에서의

Table 1. Pseudo-first order rate constant (k_1) and activation parameters for solvolysis of N,N-dimethylsulfamoyl chloride in methanol-water mixtures.

RNSO ₂ Cl	Water content (V/V %)	Rate constant, $k_1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$			ΔH^\ddagger * (kcal)	$-\Delta H^\ddagger$ * (e.u)	ΔG^\ddagger * (kcal)
		35 °C	40 °C	45 °C			
Dimethyl	10	1.96	3.10	4.91	17.3	19.5	23.3
	20	4.05	6.28	9.79	16.7	20.0	22.9
	30	7.38	11.8	17.7	16.6	19.1	22.5
	40	13.1	19.9	31.0	16.4	18.6	22.1
	50	24.1	32.9	52.3	14.5	23.6	21.8
	60	34.5	56.7	83.4	16.5	16.0	21.5
	70	55.4	85.1	127	15.5	18.7	21.3
	80	74.3	113	180	16.6	14.5	21.1

*Calculated value at 35 °C.

Table 2. Pseudo-first order rate constant (k_1) and activation parameters for solvolysis of N,N-dimethylsulfamoyl chloride in ethanol-water mixtures.

RNSO ₂ Cl	Water content (V/V %)	Rate constant. $k_1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$			ΔH^\ddagger * (kcal)	$-\Delta S^\ddagger$ * (e.u)	ΔG^\ddagger * (kcal)
		35 °C	40 °C	45 °C			
Dimethyl	10	0.793	1.17	1.81	15.5	27.4	33.9
	20	1.55	2.53	3.92	17.5	19.3	23.4
	30	2.85	4.77	7.24	17.8	17.1	23.1
	40	5.56	8.36	12.6	15.3	23.9	22.7
	50	9.66	15.3	22.7	16.6	20.5	22.3
	60	19.1	29.7	46.6	15.9	19.5	21.9
	70	39.1	59.4	83.6	14.7	18.1	21.0
	80	65.4	101	149	15.4	18.7	21.2

*Calculated value at 35 °C.

Table 3. Pseudo-first rate constant (k_1) and activation parameters for solvolysis of N,N-dimethylsulfamoyl chloride in acetone-water mixtures.

RNSO ₂ Cl	Water content (V/V%)	Rate constant, $k_1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$			ΔH^\ddagger (kcal)	$-\Delta H^\ddagger$ (e.u)	ΔG^\ddagger (kcal)
		35 °C	40 °C	45 °C			
Dimethyl	20	0.150	0.251	0.364	16.6	26.8	24.8
	30	0.481	0.730	1.08	15.2	29.0	24.1
	40	1.39	2.01	3.01	14.4	29.5	23.5
	50	3.65	5.63	7.91	15.1	25.4	22.9
	60	8.72	13.1	19.3	14.9	24.3	22.4
	70	19.0	31.2	46.9	17.0	15.9	21.9
	80	41.5	65.4	69.5	15.8	18.3	21.4
	90	72.4	111	160	14.8	20.4	21.1

*calculated value at 35 °C.

Table 4. Pseudo-first order rate constant (k_1) and activation parameters for solvolysis of N,N-dimethylsulfamoyl chloride in acetonitrile-water mixtures.

RNSO ₂ Cl	Water content (V/V%)	Rate constant, $k_1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$			ΔH^\ddagger (kcal)	$-\Delta S^\ddagger$ (e.u)	ΔG^\ddagger (kcal)
		35 °C	40 °C	45 °C			
Dimethyl	20	0.199	0.330	0.510	17.7	23.0	24.7
	30	0.530	0.860	1.36	17.7	20.8	24.1
	40	1.32	1.97	3.22	16.7	22.1	23.5
	50	2.95	4.63	7.42	17.3	18.6	23.0
	60	6.33	10.3	16.6	18.2	14.2	22.6
	70	14.8	23.4	38.0	17.7	14.1	22.0
	80	33.0	51.8	83.6	17.5	13.1	21.5
	90	70.4	110	169	16.4	15.3	21.1

*calculated value at 35 °C.

k 값이 aprotic solvent에서보다 크며, 수소결합에 의한 이탈기의 결합 파괴촉진이 일어나는 push-pull 메카니즘⁶이 작용함을 암시해 주고 있다. (Me₂)CO과 MeCN의 경우 35, 40 °C에서는 물 함량이 약 40% (V/V) 이하에서는 k 값이 MeCN에서 크고 40% 이상에서는 (Me)₂CO에서 k 값이 커져 순서가 뒤 바뀐다. 이것은 물 함량이 적은 영역에서는 cosolvent의 유전상수가 반응속도에 큰 영향을 미치지만 물 함량이 커지면 물구조를 효과적으로 파괴시키는 cosolvent가 반응에 유리함을 뜻한다. (Me)₂CO는 MeCN보다 size가 크고 물과의 약한 수소결합으로 물구조를 MeCN보다 효과적으로 파괴시킬 것이 예상되며 free H₂O의 농도가 클 수록 반응속도가 증가

할 것이 예상된다.

한편 활성화파라미터, ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 는 protic solvent에서는 큰 차이가 없으나 aprotic solvent의 경우 MeCN에서 (Me)₂CO에서보다 ΔH^\ddagger 가 일반으로 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 MeCN에서 bond-breaking이 보다 진전된 상태의 전이상태를 이루고 있음을 시사해 주고 있다.⁷

반응속도의 정전기이론에 따르면⁸ 가용매분해 반응속도는 용매의 유전상수와 더불어 증가한다. 유전상수가 D 인 용매에서 일어나는 S_N1 메카니즘의 반응에 대한 electrostatic free energy of activation $\Delta G_{e.s.}^\ddagger$ 는 다음 식으로 주어진다.⁹

$$\Delta G_{e.s.}^\ddagger = \frac{Z_A^2 e^2}{2Dr_A} + \frac{Z_B^2 e^2}{2Dr_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{\rho D} \quad (1)$$

여기서 ρ 는 Z_Ae 및 Z_Be 이고 반지름이 r_A 및 r_B 인 두 개의 구로 구성된 quasi-ionic 활성화물에서 두 구간의 거리이다. 간단하게 $r_A=r_B=r$, $\rho=2r$ 및 $Z_A=1$, $Z_B=-1$ 이라 생각할 때,

$$\Delta G_{\text{c.s.}}^{\ddagger} = \frac{e^2}{2Dr} \quad (2)$$

이 되며, $\log k$ 대 $1/D$ 의 plot에서 직선의 기울기 $\frac{e^2}{2r}$ 로부터 r 값의 추산이 가능해진다.¹⁰

Fig. 1에서 DSC의 네 가지 용매계에서의 가용매 분해반응에 대한 $\log k$ 대 $1/D$ 의 plot를 볼 수 있다. 식 (2)가 요구하는 바와 같은 직선은 아니

며, 낮은 D 값 영역에서는 기울기가 감소하는 것으로 보아 이 영역에서 S_N2 성격이 커짐을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. Regression analysis¹¹로 구한 r 값(r_{\ddagger} 로 표시)을 Table 5에 요약하였다. MeCN에서는 S_N1 형으로 반응하는 tert-BuCl 와 tert-BuBr에 가까운 r_{\ddagger} 값을 보여주고 있으며 기타의 용매계에서는 S_N2 형으로 반응하는 EtBr의 것에 가까운 값을 가진다. 이 것으로 보아 MeCN에서는 bond-breaking이 다른 용매계에서 보다 더 진전된 전이상태를 가지리라는 앞서의 결론과 부합된다.

각종 용매계에서의 $\log k$ 를 ionizing power Y 에 대하여 도시하면¹² Fig. 2와 같다.

$$\log(k/k_0) = mY \quad (3)$$

모두 좋은 직선성을 보여주었으며 메탄올-물

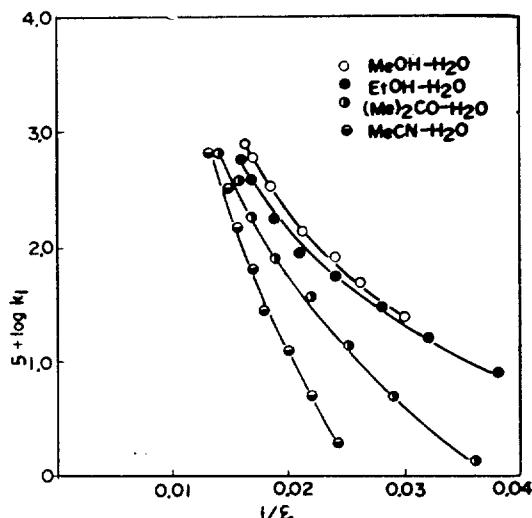


Fig. 1. Correlation between logarithm of the rate constant and the inverse of the dielectric constant for solvolysis of N, N-dimethylsulfamoyl chloride in MeOH-H₂O, EtOH-H₂O, (Me)₂CO-H₂O and MeCN-H₂O mixture at 35 °C

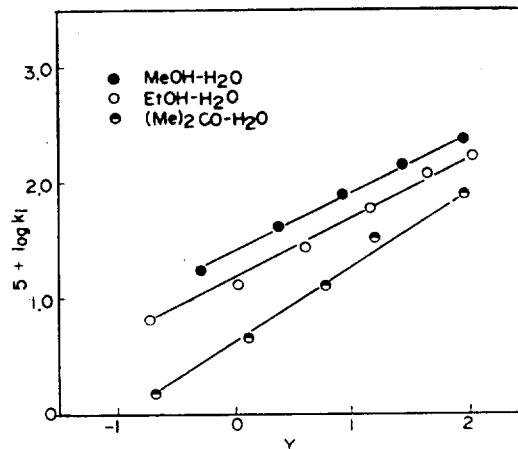


Fig. 2. Plot of $\log k_1$ vs. Y for solvolysis of N, N-dimethylsulfamoyl chloride in MeOH-H₂O, EtOH-H₂O and (Me)₂CO-H₂O at 35 °C.

Table 5. Dielectric constant correlation: comparison of slopes and r_{\ddagger} values at 35 °C.

Substrate	Medium	Slopes	r_{\ddagger} (Å)	Reference
$\text{CH}_3\text{NSO}_2\text{Cl}$	Aq. methanol	-107.0	1.08	This work
	Aq. ethanol	-82.7	1.39	This work
	Aq. acetone	-125.3	0.92	This work
	Aq. acetonitrile	-250.5	0.46	This work
EtBr	Aq. dioxane	-122.1	1.00	Ref. 10
tert-BuCl	Aq. dioxane	-423.5	0.29	Ref. 10
tert-BuBr	Aq. dioxane	-238.4	0.51	Ref. 10

에서는 $m \approx 0.58$, 에탄올-물에서는 $m \approx 0.59$, 아세톤-물에서는 $m \approx 0.80$ 이었다. 아세토니트릴-물 용매계에 대해서는 Y 값이 없어 도시가 불가능했다. Protic solvent 계에서의 m 값들이 아세톤-물 용매계에서보다 작은 것은 초기상태에서 용매화가 이루어져 있어 활성화과정에서 용매분자들의 ionizing power에 비교적 민감하지 못한 것 때문이라 생각된다.¹⁰ m 값의 크기로 보아 전이상태에서 이 탈기의 결합절단이 적지 않게 진행된 S_N2 형반응, 즉 dissociative S_N2 메카니즘¹³으로 반응함을 알 수 있다.

식 (4)로 얻어지는 용매화 분자수 n 값¹⁴을 각 용매계에 대하여 구해보았다.

$$\log k_1 = \log k' + n \log [H_2O] \quad (4)$$

여기서 k_1 은 pseudo-first order rate constant이다. n 값은 여러가지 이유로서 물에 관한 반응차수로 볼 수는 없어도¹⁰ 메카니즘 판단에 많은 도움을 준다. 예로서 1분자반응에서는 n 값이 5~7 정도이고 2분자가 용매분해반응에서는 n 값이 2~3 정도가 된다¹⁰. 식 (4)를 도시하면 Fig. 3과 같다. 완전한 직선들은 아니지만 regression

analysis¹¹로 구한 n 값은 메탄올-물 및 에탄올-물의 경우 약 2정도이고 아세톤-물, 아세토니트릴-물 용매계에서는 약 4정도였다. 여기서도 protic solvent에서의 n 값이 작은 것은 앞서 m 값에서처럼 분자 DSC의 초기상태 용매화 때문인 것으로 해석된다.¹⁰ n 값의 크기로 보아도 역시 DSC의 가용매분해반응은 전이상태에서 이 탈기의 절단이 앞선 dissociative S_N2 반응인 것으로 볼 수 있다.

본 연구는 문교부 연구비로 이루어졌으며 이에 대하여 감사하는 바이다.

인용문헌

- I. Lee, T. Uhm and E. S. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 281 (1978) and references cited therein.
- I. Lee and B. C. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Submitted for publication.
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- J-E sohn, S-K Yoon and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 339 (1979).
- G. P. Cunningham, G. A. Vidulich and R. L. Kay, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, (3), (1967).
- C. G. Swain et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3731 (1955).
- (a) J. E. Sohn, S. K. Yoon and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 333 (1976); (b) D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1950).
- E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York, 1966.
- K. J. Laidler, *Suomen Kem. A*, **33**, 44 (1960).
- E. Buncel, J. P. Millington and J. F. Wiltshire, *Can. J. Chem.*, **55**, 1401 (1977).
- 정영진, "근대통계학의 이론과 실제" 보진재, 1963.
- E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
- R. Ta-Shma and Z. Rappoport, *ibid.*, **99**, 1845 (1977).
- A. Kivinen *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).

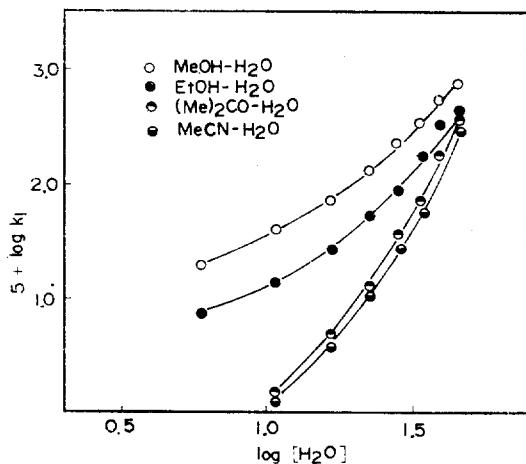


Fig. 3. Plot of $\log k_1$ vs. $\log [H_2O]$ for solvolysis of N,N-dimethylsulfamoyl Chloride in MeOH-H₂O, EtOH-H₂O, (Me)₂CO-H₂O, and MeCN-H₂O Mixture at 35°C.