

술폰아미드의 산촉매 가수분해 반응에서 중간체 존재의 속도론적 증거

李鍾八* · 成大東 · 嚴泰燮

동아대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 7. 7 접수)

Kinetic Evidence for Intermediates in Acid Hydrolysis of Sulfinamides

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

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

(Received July 7, 1994)

황 원자에 친핵성 치환반응은 concerted S_N2 반응메카니즘이나, 초원자가 중간체(hypervalent intermediate: sulfurane)가 관련된 첨가-제거 반응메카니즘으로 진행된다고 알려져 있다(Scheme 1). 비록 몇몇 안정한 sulfurane이 염의 형태나 용액반응에서 발견되어지고는 있지만^{2,3}, 반응중심이 황인 친핵성 치환반응에서 대부분 존재하는 불안정한 중간체의 증거는 매우 드물다. 이러한 불안정한 중간체의 존재는 속도론적 방법으로 제시될 수 있다. Okuyama 등은 2배위 황화합물인 ethylbenzenesulfenate의 산촉매 가수분해 반응에서 중간체의 존재를 속도론적으로 제시하였다⁴.

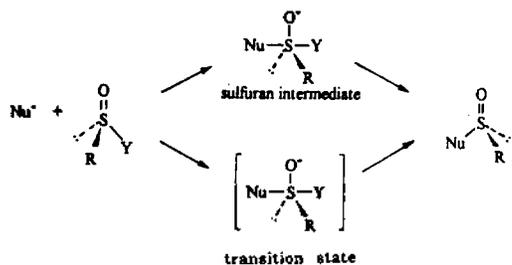
Sulfenic acid 유도체나 sulfenate ester의 가수분해반응은 많은 연구가 진행되고 있으나, sulfonamide류의 가수분해반응은 Tillett⁵와 Anderson⁶에 의한 연구 뿐으로서, 이들이 제안한 반응 mecha-

nism은 존재 가능한 중간체의 실험적 증거를 제시하는데 실패하였다.

본 연구는 *N*-arylbenzenesulfinamide류의 산촉매 가수분해반응의 속도자료로부터 이들 반응의 메카니즘이 초원자가 중간체와 관련된다는 속도론적 증거를 처음으로 제시하고자 한다.

반응기질 *N*-arylbenzenesulfinamide는 문헌⁷에 따라 합성하여 *N*-phenylbenzenesulfinamide(a), *N*-(*p*-methoxyphenyl)-benzenesulfinamide(b), *N*-(*p*-methylphenyl)-benzenesulfinamide(c), *N*-(*p*-chlorophenyl)-benzenesulfinamide(d), *N*-(3,4-dimethylphenyl)-benzenesulfinamide(e), *N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-benzenesulfinamide(f), *N*-methyl, *N*-phenylbenzenesulfinamide(g), *N*-methyl, *N*-(*p*-methoxyphenyl)-benzenesulfinamide(h), 그리고 *N*-methyl, *N*-(*p*-methylphenyl)-benzenesulfinamide(i)를 얻었으며, 반응속도 측정은 25 °C, 이온강도 0.1 M(N₄ClO₄)로 조절된 HClO₄ 수용액에서 반응기질을 첨가하여 UV 분광광도법을 이용하였다.

10⁻³ M HClO₄ 수용액에서 *p*-(methylphenyl)-benzenesulfinamide(b)를 첨가했을 때 UV spectrum을 Fig. 1에 나타내었다. 211, 222 nm에서 각각 등흡광점을 보이며, 235 nm에서 시간의 변화에 따른 흡광도 변화로부터 유사일차반응속도상수를 구하였다. 이와 같은 방법으로 구한 속도자료로부터 pH 변화에 대한



Scheme 1.

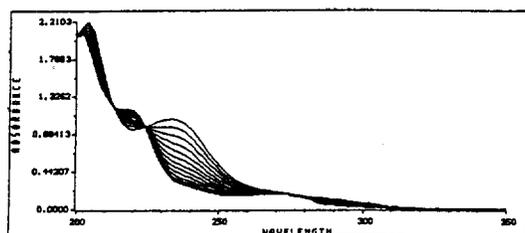


Fig. 1. UV spectral changes during the reaction of (b) in aqueous perchloric acid at $[\text{HClO}_4] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ and $[\text{b}] = 6.62 \times 10^{-5} \text{ M}$.

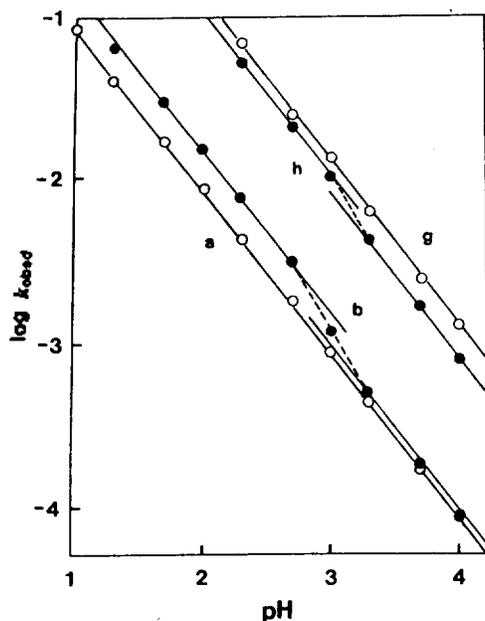


Fig. 2. The pH-rate profile for hydrolysis of (a), (b), (g) and (h)

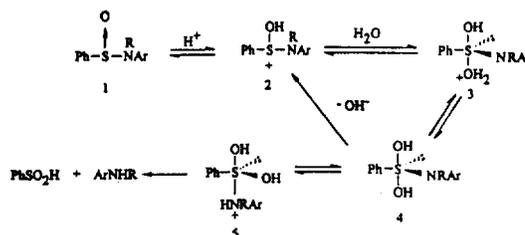
반응속도상수의 대수값을 도시하여 Fig. 2에 나타내었다.

이탈기가 aniline인 (a)와 *N*-methylaniline(g)의 경우는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응용액의 산의 농도가 증가함에 따라 반응속도상수의 대수값은 증가하여 기울기가 -1 인 직선을 보였으며, 이와 유사한 결과를 *p*-chloroaniline(d), 2,4,6-trimethylaniline(f)에서도 볼 수 있었다(Table 1).

반면, 이탈기 aniline의 짝산의 $\text{p}K_a$ 가 대략 5 이상인 경우 즉 *p*-methoxyaniline(b), *N*-methy, *p*-methoxyaniline(h)에서는 $\text{pH} = 3$ 부근에서 변곡점을

Table 1. Catalytic constants for the acid-catalyzed hydrolysis of sulfinamides $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})\text{NRAr}$, at 25°C and the ionic strength $0.10 \text{ M}(\text{NaClO}_4)$

No.	Substrate		$\text{p}K_a$ (ArNRH_2^+)	$k_H/\text{M.S}$	
	R	Ar		$\text{pH} < 3$	$\text{pH} > 3$
a	H	C_6H_5	4.62	0.865	0.865
b	H	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	5.29	1.46	0.918
c	H	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	5.07	0.955	0.825
d	H	<i>p</i> - ClC_6H_4	3.81	1.27	1.27
e	H	3,4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	5.17	1.07	0.753
f	H	2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$	4.38	1.72	1.72
g	CH_3	C_6H_5	4.85	13.3	13.3
h	CH_3	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		10.6	8.09
i	CH_3	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	5.36	12.7	8.79



Scheme 2.

볼 수 있으며, 이와 유사한 결과를 *p*-methylaniline (c), 3,4-dimethylaniline(e) 그리고 *N*-methyl, *p*-methylaniline(i)에서도 볼 수 있었다(Table 1).

$\text{pH} < 3$ 과 $\text{pH} > 3$ 영역에서의 각 반응기질에 대한 촉매상수를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 *N*-arylsulfinamide의 반응성에 대한 치환기 효과는 비교적 작게 나타난다. 이러한 현상은 반응기질의 염기성과 친전자성이 서로 상쇄되기 때문에 예상되며, 이와 같은 결과는 ester 등의 가수분해반응에서 나타나는 현상과 유사한 결과로 볼 수 있다.

반면, 이탈기 aniline의 짝산의 $\text{p}K_a$ 가 약 5보다 큰 경우에는 Fig. 2와 Table 1에서 보는 바와 같이 $\text{pH} = 3$ 을 기준으로 촉매속도 상수의 값이 서로 다르게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 Scheme 2에서 보는 바와 같이 초원자가 중간체가 관련된 메카니즘으로 반응이 진행될 것으로 생각된다. 그러므로 본 반응은 반응기질 (b), (c) 그리고 (e) 등과 같이 이탈기 aniline의 고리에 전자 주게 치환기가 있을

경우 벤젠 고리물 통한 전자 주개효과가 효과적으로 작용하여 aniline의 질소원자에 전자밀도를 증가시키게 되어 반응용액의 pH가 낮을 수록 이탈기 aniline의 질소 원자에 양성자화가 용이하게 됨으로 중간체(5)가 쉽게 생기게 되고 그 결과 중간체(5)의 분해속도가 빠르게 됨으로서 (2)에 친핵적 공격이 속도결정단계가 될 것으로 예상된다.

그러나 pH가 높아지면 하전을 띄지 않는 중간체 (4)의 역반응이 일어날 수 있기 때문에 중간체의 분해과정이 속도결정단계가 될 것으로 생각된다.

한편 이탈기 aniline의 질소원자가 염기성이 약한 반응기질인 경우에는 중간체(5)의 생성이 불리하게 되어 전 pH 영역에서 중간체가 분해되는 과정이 속도결정단계가 될 것으로 생각된다.

본 연구를 도와주신 Osaka 대학의 Okuyama 교수께 감사드리며, 동아대학교 기초과학연구소의 재

정적 지원에도 감사드린다.

인 용 문 헌

1. Okuyama, T. *The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and Their Derivatives*; Patai, S., Ed.; Coiley, Chechester, 1990; Ch. 21.
2. Hayes, R. A. and Martein, J. C. *Organic Sulfur Chemistry*; Bermardi, F.; Csizmadia, I.G. and Mangini, A., Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1985; Ch. 8.
3. Perkins, C. W.; Wilson, S. R.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3209.
4. Okuyama, T.; Nakamura, T. and Fueno, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9345.
5. Amide Asefi and John G. Tillett, *Perkin Trans 2* **1979**, 1579.
6. Brian Biasotti, J. and Kenneth K. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1178.
7. Furukawa, M.; Okawara, T. *Synthesis* **1976**, 339.