

Benzohydrazonyl Bromide의 가수분해 反應 메카니즘에 관한 反應速度論的 研究

權 奇 星 · 金 泰 麟*

충남대학교 문리과대학 화학과
*고려대학교 이공대학 화학과

(1976. 3. 5 접수)

Kinetic Studies on the Mechanism of Hydrolysis of Benzohydrazonyl Bromide

Ki-Sung Kwon and Tae-Rin Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts & Science
Chungnam University, Taejeon, Korea

*Department of Chemistry, College of Science and Engineering
Korea University, Seoul, Korea

(Received March 5, 1976)

요 약. 60% dioxane 수용액에서 hydrazonyl bromide의 여러 유도체(*p*-H, *p*-CH₃, *p*-OCH₃, *p*-Br, *p*-Cl 및 *p*-NO₂)의 pH에 따르는 가수분해 반응속도를 25°C에서 자외선 분광광도법으로 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 반응속도식을 구하였다.

가수분해 반응속도에 미치는 치환기효과를 검토하기 위하여 Hammett plot한 결과 pH 2 이하에서는 $\rho = -0.94$, pH 4 이상에서는 $\rho = 0.54$ 을 얻었다. pH에 따르는 반응속도 상수의 변화에 미치는 용매효과 브롬음이온효과 및 치환기효과등으로부터 hydrazonyl bromide의 가수분해는 pH 2 이하에서는 carbonium ion 중간체를 거쳐 반응이 진행되는 S_N1 pH 4 이상에서는 hydrazonyl bromide에 직접 hydroxide ion이 반응하는 이른바 S_N2 반응이 그리고 pH 2와 pH 4 사이에서는 이두반응이 경쟁적으로 일어남을 알수 있었다.

ABSTRACT. The kinetics of hydrolysis of hydrazonyl bromides (*p*-H, *p*-CH₃, *p*-OCH₃, *p*-Br, *p*-Cl & *p*-NO₂) have been investigated by UV spectrometry in 60% dioxane-water at 25°C and a rate equation which can be applied over wide pH range was obtained.

Below pH 2, the rate of hydrolysis of a series of hydrazonyl bromide is accelerated by electron-donating group ($\rho = -0.94$), whereas at the pH values greater than 4, the ρ -value is 0.54. The rate equation, solvent-, substituent- and bromide ion-effect on the rate of hydrolysis are rationalized in terms of S_N1 and S_N2 mechanism: below pH 2, the hydrolysis proceed through S_N2, however, above pH 4, the hydrolysis is started by the attack of hydroxide ion and in the range pH 2~4, these two reactions occur competitively.

1. 서 론

Azomethine의 치환반응은 탄소원자에서의 치환과 질소원자에서의 치환으로 크게 나눌 수 있다. 탄소원자에 전자 끄는기가 결합되어 있으면 탄소원자에 대한 친핵성 치환반응이 일어난다. 이 반응에 대한 정성적인 연구와 유기합성 특히 헤테로고리화합물 합성의 중간체로서의 응용은^{1,2} 이미 많이 보고되어 있을 뿐만 아니라 그의 반응 메카니즘도 정성적으로는 잘 설명되고 있다. 그러나 정량적이고 반응속도론적인 연구는 그리 많이 볼수 없다.

Scott³가 연구한 산성에서 *N*-arylbenzohydrazidic bromide의 가수분해반응 tetrazolyhydrazidic bromide⁴의 여러치환체들은 중간체인 azocar-bonium ion을 거치는 S_N1 과정에 의해 일어남을 밝혔으며 이와 유사한 반응은 각종 imidoyl halide 유도체들의 반응에서도 많이 볼수 있다^{5,6}.

중간체로서 1.3 dipolar ion이 생긴다는 사실은 Smith⁷가 처음으로 밝혔으며 그후 Huisgen⁸의 일련의 연구로 그 보편성이 더욱 인정 되었다. 이와같은 1.3 dipolar ion이 여러가지 고리첨가반응을 하는 것이 알려져 있으나⁹ 그의 메카니즘에 관해서는 약간의 논란도 없지 않았다¹⁰.

Clovis¹¹는 *N*-(phenyl)benzohydrazidic chloride을 triethylamine의 염기 존재하에서 에틸렌과 반응시켰던 바 1.3 dipolar ion을 거치는 고리첨가 생성물이 생성됨을 알았고 Gibson¹²은 *o*-nitrobenzylidene 2.4-dibromophenyl hydra-zonyl bromide가 염기촉매하에서 반응할때 1.3 dipolar ion의 인접니트로기에 의해 분자내 친핵성 치환반응이 일어남을 밝혔다. 이와같이 중간체로서 1.3 dipolar ion이 생기는 반응은 Barnish¹³가 연구한 *N*-(2-nitro-4-bromophenyl)-benzohydrazonyl bromide의 고리생성반응, Bac-chetti¹⁴의 carbethoxyhydrazidic halide의 분해 반응에서도 볼 수 있다.

Butler¹⁵는 hydrazidic halide의 반응메카니즘을 S_N1 및 S_N2 반응으로 진행 되리라는 것을 암시하였다. 그러나 S_N1 형 반응의 중간체인 acylium ion의 생성 가능성에 대해서는 약간의

논란¹⁶이 되기도 하였으나 치환기효과¹⁷, 염의 영향¹⁸, 공동이온효과 및 용매의 영향¹⁹ 등으로 부터 타당함을 알았다.

Hegarty²⁰는 70% dioxane속에서 hydrazidic halide가 가수분해 될때 pH에 따르는 속도상수의 변화를 그려본 결과 pH 3 이하에서는 수소이온농도에 무관하나 pH 5 이상에서는 pH에 따라 급격히 증가함을 알았다. 산성용매에서 일어나는 hydrazidic halide의 가수분해는 중성 및 염기성에서 일어나는 반응과는 달리 매우 복잡하여 용매의 성질과 치환기가 전자를 끄는 힘에 따라 또는 입체적인 영향에 의해 그 반응메카니즘이 변화함도 알았다²¹.

본 연구에서는 *N*-(*p*-nitrophenyl)benzohydra-zonyl bromide의 arylidene 고리에 각종 치환기가 결합된 여러 유도체를 합성하여 반응속도와 메카니즘에 미치는 여러가지 영향과 아울러 아직 잘 알려져 있지않은 산성과 중성용매에서의 가수분해 속도상수를 측정하여 넓은 pH 범위에서 실험사실과 잘 맞는 반응속도식을 구해 그의 반응메카니즘을 정량적으로 밝히고자 한다.

2. 실험

1,4-dioxane은 일본제 Wako 시약 (Reagent grade)을 사용하였고 메탄올 및 에탄올은 각각 재증류하여 사용하였다. 아세트, 질산칼륨, 초산 및 초산나트륨등은 각각 일본 Kishida 제 (Reagent grade)을 그대로 사용하였으며 각종 hydrazonyl bromide는 Burgess와 Gibson²²의 방법에 따라 각종 benzohydrazone과 브롬으로부터 합성하였다.

모든 반응은 dioxane-H₂O의 60% 용매속에서 하였으며 KNO₃ 용액을 가해 전체 이온세기를 0.1이 되게끔 하였다. 반응속도는 25°C의 항온기 속에서 100 ml들이 메스플라스크속에 완충용액 95~98 ml를 넣어 25°C로 한다음 여기에 1.0×10⁻³ M의 hydrazonyl bromide의 dioxane 용액 2 ml를 피펫으로 넣어 잘 혼합하여 시간에 따르는 시료물질의 농도변화를 spectrophotometer (Beckman DU11)에 의해 일정한 파장(*p*-H : λ_{max} = 375 nm, *p*-CH₃ : λ_{max} = 365 nm, *p*-

OCH₃: λ_{\max} =360 nm, *p*-Br: λ_{\max} =378 nm, *p*-Cl: λ_{\max} =378 nm 및 *p*-NO₂: λ_{\max} =385 nm)에서 측정하였다.

3. 결과

N-(*p*-Nitrophenyl)-benzohydrazonyl Bromides의 가수분해. *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromides을 dioxane-H₂O 혼합용매에 녹여 그의 농도가 $2.00 \times 10^{-5} M$ 이 되도록 하여 일정한 pH에서 시간에 따르는 농도변화 즉 optical density(OD)를 측정하여 log OD 값을 시간에 대해 그려본 결과 전형적인 일차반응임을 알았다.

한 예로 pH 3.50에서 *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide의 375 nm에서의 시간에 따르는 log OD의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 1과 같으며 이 기울기에서 구한 일차반응 속도상수 k_{obs} 는 $5.75 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 이다, Table 1은 같은 방법으로 여러 pH에서 구한 일차반응 속도상수값 들이다. 이 k_{obs} 의 log 값을 여러 pH에 대해 그려본 결과는 Fig. 2와 같다 Table 2는 hydrazonyl bromide의 각종 유도체들에 대해 각 pH에서 같은 방법으로 구한 일차반응 속도상수 (k_{obs})을 나타낸 것이다.

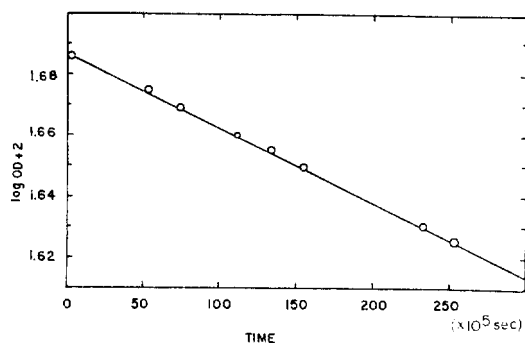


Fig. 1 The plots of log OD vs. time for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide at pH 3.50, 25°C and 0.10 ionic strength.

4. 고찰

반응속도식. Fig. 1에서 보는 바와같이 일정한 pH에서 가수분해 속도는 hydrazonyl bromide

(HB)의 농도의 일차에 비례한다. 그리고 Fig. 2에서 보는바와 같이 pH에 따르는 반응속도상수, k_{obs} 는 두부분 즉 hydroxide ion 농도에 비례하는 부분과 pH에 무관하는 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있다. 이와같은 경향은 각종 다른 유도체들에서도 찾아볼 수 있다. 따라서 반응속도식은 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Table 1. First-order rate constants for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide in 60% dioxane-H₂O at 25°C.

pH	$k_{\text{obs}}(\text{sec}^{-1})$	$k_{\text{cat}}(\text{sec}^{-1})$
0.50	1.61×10^{-7}	1.25×10^{-7}
1.00	0.86×10^{-7}	1.25×10^{-7}
1.50	1.25×10^{-7}	1.27×10^{-7}
2.00	1.44×10^{-7}	1.33×10^{-7}
2.50	1.46×10^{-7}	1.45×10^{-7}
3.00	3.07×10^{-7}	2.14×10^{-7}
3.50	5.75×10^{-7}	4.07×10^{-7}
4.00	8.75×10^{-7}	1.01×10^{-6}
4.50	3.30×10^{-6}	2.94×10^{-6}
5.00	8.91×10^{-6}	8.91×10^{-6}
5.50	4.71×10^{-5}	2.83×10^{-5}
6.00	6.91×10^{-5}	8.92×10^{-5}
6.50	—	2.82×10^{-4}
7.00	—	8.92×10^{-4}

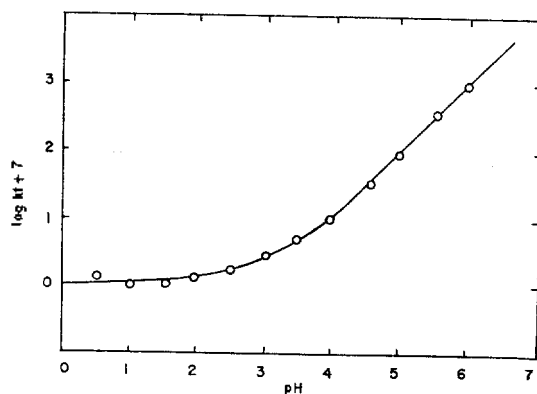


Fig. 2 pH-rate profile for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide at 25°C and 0.10 ionic strength; circles are experimental points and curve is drawn according to equation (2).

Table 2 First-order rate Constants for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide derivatives in 60 % dioxane-H₂O at 5 °C 2.

pH	10 ⁷ · <i>k</i> _{obs} (sec ⁻¹)				
	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br
0.50	0.64	1.79	1.31	0.92	1.10
1.00	0.71	3.47	1.45	0.92	1.37
1.50	0.78	3.37	1.35	1.45	0.98
2.00	0.81	3.23	2.17	1.06	1.18
2.50	2.16	3.32	2.36	1.05	1.30
3.00	4.23	3.15	1.49	2.19	1.58
3.50	9.33	6.14	3.65	2.53	1.77
4.00	40.1	8.80	6.00	22.0	5.41
4.50	1.60	25.5	25.7	82.5	16.5
5.00	174	71.8	81.5	255	29.9
5.50	640	368	285	432	78.5
6.00	2340	1010	736	954	249
6.50	25100	2450	2550	2800	1490

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -\frac{d(\text{HB})}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{HB}] \\ &= \{k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]\}[\text{HB}] \\ \therefore k_{\text{obs}} &= k_0 + k_{\text{OH}} K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1) \end{aligned}$$

여기서 k_0 는 pH에 무관하는 부분, 더 정확하게는 물의 촉매하에 진행되는 가수분해 속도상수이며 k_{OH} 는 hydroxide ion에 의해 진행되는 속도상수이고 K_w 는 물의 용해도적이다.

한 예로 *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide에 대한 각 속도상수는 다음과 같이 구하였다. 높은 pH쪽에서 직선을 그어 pH 4.00 및 pH 5.00의 속도상수값으로 부터 $k_{\text{OH}} = 8.94 \times 10^3$ 을 얻을 수 있고 k_0 는 낮은 pH 즉 pH 1.50 부근에서의 값 1.25×10^{-7} 을 취한다. 이 값들과 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ 을 (1)식에 대입하면

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= 1.25 \times 10^{-7} + 8.94 \times 10^{-3}[\text{OH}^-] \\ &= 1.25 \times 10^{-7} + 8.94 \times 10^{-11}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2) \end{aligned}$$

Fig. 2의 직선은 (2)식에 의해 k_{obs} 을 구해 pH에 따라 $\log k_{\text{obs}}$ 을 그린 것이다. 실험치와 이론치가 잘 일치함을 볼 수 있다.

같은 방법으로 각종 다른 hydrazonyl bromide의 유도체들에 대해 구한 반응속도식은 다음과

Table 3. Rate constants for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide in mixed solvents at pH 5.50 and 28 °C.

Solvent, Vol. (%)		<i>k</i> (sec ⁻¹)
MeOH-H ₂ O	90-10	5.94 × 10 ⁻⁶
	80-20	5.26 × 10 ⁻⁶
	70-30	5.71 × 10 ⁻⁶
	60-40	6.14 × 10 ⁻⁶
	50-50	6.58 × 10 ⁻⁶
40-60	6.37 × 10 ⁻⁶	
Dioxane-H ₂ O	85-15	5.47 × 10 ⁻⁵
	80-20	6.90 × 10 ⁻⁵
	75-25	6.91 × 10 ⁻⁵
	70-30	7.48 × 10 ⁻⁵
	60-40	7.08 × 10 ⁻⁵

같다.

N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-methoxybenzohydrazonyl bromide:

$$k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-7} + 7.00 \times 10^{-11}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-methylbenzohydrazonyl bromide:

$$k_{\text{obs}} = 1.35 \times 10^{-7} + 7.36 \times 10^{-11}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-chlorobenzohydrazonyl bromide:

$$k_{\text{obs}} = 9.21 \times 10^{-8} + 954 \times 10^{-11}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-bromobenzohydrazonyl bromide:

$$k_{\text{obs}} = 1.00 \times 10^{-7} + 2.45 \times 10^{-11}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (6)$$

N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-nitrobenzohydrazonyl bromide:

$$k_{\text{obs}} = 6.40 \times 10^{-8} + 1.24 \times 10^{-10}/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7)$$

용매효과, 물에 메탄올 혹은 dioxane의 혼합 비율을 달리했을 때 *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide의 반응속도상수들 측정된 결과는 Table 3 및 Table 4와 같다. 높은 pH에서는 뚜렷한 용매효과가 없는 반면에 낮은 pH에서는 용매효과가 현저하게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 즉 낮은 pH 용액의 경우 물의 함량이 많아질 수록 반응속도가 현저히 증가함을 볼 수 있다.

Table 4. Rate constants for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide in MeOH-H₂O mixed solvents at pH 1.50 and 28°C.

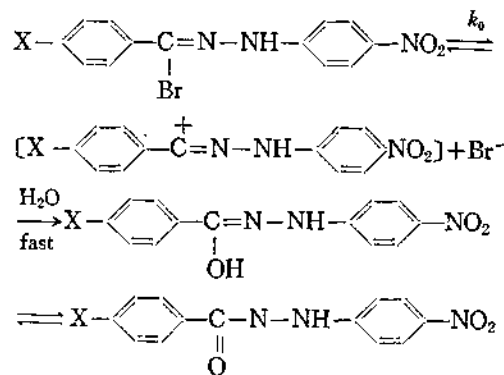
Solvent, Vol. (%)	$k(\text{sec}^{-1})$
MeOH-H ₂ O	
90~10	4.91×10^{-7}
85~15	5.10×10^{-7}
80~20	6.14×10^{-7}
75~25	6.58×10^{-7}
70~30	7.38×10^{-7}
65~35	8.90×10^{-7}
60~40	13.90×10^{-7}

이것은 반응속도 결정단계에서 S_N1 반응때와 같이 전하의 분리가 반응물질 보다 더욱 크게 일어남을 추정할 수 있다.

치환기 효과. pH 2.00 및 2.50에서의 $\log k_{obs}$ 값을 σ 값에 대해 그려본 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 이 직선 부분의 기울기로 부터 구한 ρ 값은 다같이 -0.94 이다. 이것은 S_N1 반응 때와 같이 반응이 일어나는 곳의 전자분포가 커지면 음하전을 가진 이탈기가 더욱 쉽게 떨어져 나갈 것이며 생긴 양이온도 전자주는기에 의해 더욱 안정화 되므로 반응속도는 빨라진다고 설명할 수 있다. 그러나 *p*-NO₂ 치환체의 경우는 직선에서 약간 벗어나고 있다. 이것은 아마 NO₂기는 전자를 끄는 힘이 매우 크므로 반응이 일어나는 탄소의 양하전이 커짐에 따라 브롬음이온의 이탈이 더욱 어렵게 되어 브롬음이온이 떨어져 나가 기전에 친핵성이 약한 물분자 까지도 적극적으로 참여하기 때문이 아닌가 생각된다. 다시말하면 브롬음이온의 이탈이 속도결정단계가 아닌 다른 반응메카니즘에 의해 반응이 진행되기 때문이라 생각된다.

한편 Fig. 5는 pH 6.00에서 Hammett plot를 한 것이다. 낮은 pH 때와는 달리 ρ 값이 0.54 인 좋은 직선성을 보여주고 있다. 이것은 반응속도가 치환기의 전자를 끄는 힘이 클수록 빨라짐을 나타내며 낮은 pH 용액에서와는 다른 반응메카니즘 즉 반응중심의 양전하가 클수록 친핵성 시약이 더욱 빨리 반응하는 이른바 S_N2 형 반응에 의해 가수분해가 진행된다고 하면 실험사실을 잘 설명할 수 있다.

위의 용매효과와 치환기효과로 부터 *N*-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl bromide의 가수분해는 낮은 pH에서는 다음과 같은 S_N1 형 반응에 의해 진행된다고 하면 잘 설명이 된다.



즉 C-Br 결합이 끊어져 azocarbenium ion이 생기는 과정이 반응속도 결정단계이며 이 azocarbenium ion은 곧 물과 반응하여 enol form을 거쳐 안정한 keto form인 hydrazide로 되는 것이다. 이때에 생긴 hydrazide는 IR spectrum과 녹는점 (*p*-H; m.p=192°C (lit. 193°C), *p*-CH₃; m.p=228°C (lit. 230°C), *p*-OCH₃; m.p=190°C, *p*-Br; m.p=245°C (lit. 248°C), *p*-Cl; m.p=242°C (lit. 245°C))을 측정하여 확인 하였다.

위 반응메카니즘에서 azocarbenium ion이 생

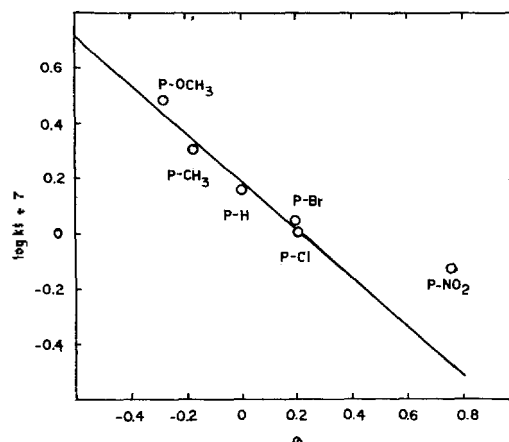


Fig. 3. Hammett plot for the hydrolysis of the benzohydrazonyl bromides at pH 2.00 and 25°C in 60% dioxane-H₂O.

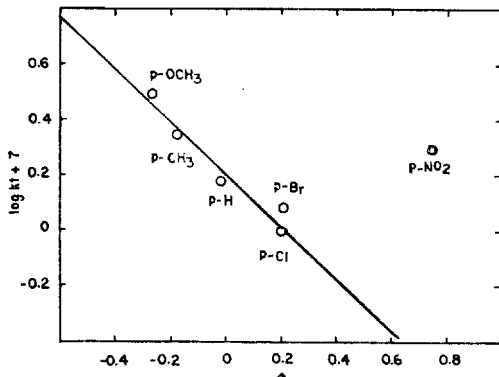


Fig. 4. Hammett plot for the hydrolysis of the hydrazonyl bromides at pH 2.50 and 25°C in 60% dioxane-H₂O.

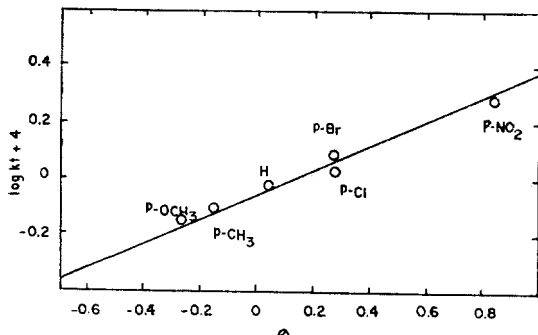


Fig. 5. Hammett plot for the hydrolysis of the hydrazonyl bromides at pH 6.00 and 25°C in 60% dioxane-H₂O.

성되는 단계가 속도결정단계이기 때문에 전자주는기에 의해 반응속도는 빨라질 것이며 그 결과는 Fig. 3에서와 같이 실험사실과 잘 부합되고 있다. 그러나 *p*-NO₂ 치환체의 경우는 NO₂기의 강한 전자끄는힘 때문에 브롬원자의 이탈은 늦어져 완전히 떨어져 나가기 전에 새로운 결합이 형성 되므로 S_N1 성격은 약화되어 낮은 pH에서 이미 S_N2 성격이 많이 기여하고 있기 때문이 아닌가 생각된다.

위에서 단순한 이온화 메카니즘에 의한 azo-carbonium ion 중간체의 생성반응의 타당성을 뒷바침 해 주는 또 하나의 실험적 사실은 Table 4에서와 같이 용매효과에서도 찾아 볼수 있다. 즉 물함량의 증가로 용매의 이온화 능력이 커짐에 따라 반응속도도 빨라지고 있음을 볼수 있다.

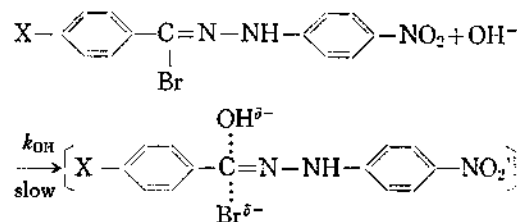
Table 5. The changes of rate constants for the hydrolysis of *N*-(*p*-nitrophenyl)-bezohydrazonyl bromide with the concentration of bromide ion in 60% dioxane-H₂O at 28°C pH=2.00 & pH=5.000

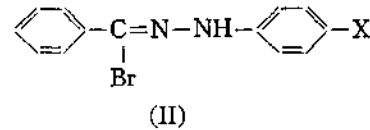
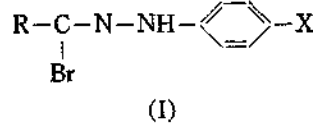
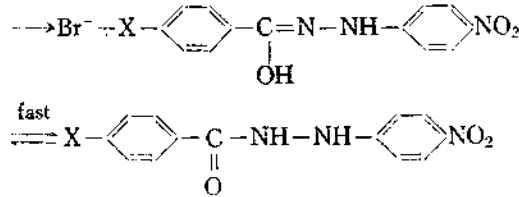
pH	[Br ⁻] (mol·l ⁻¹)	k (sec ⁻¹)
2.00	0.01	5.64×10 ⁻⁷
2.00	0.03	4.55×10 ⁻⁷
2.00	0.05	3.38×10 ⁻⁷
2.00	0.07	2.37×10 ⁻⁷
2.00	0.09	1.15×10 ⁻⁷
5.00	0.01	9.09×10 ⁻⁵
5.00	0.03	8.77×10 ⁻⁵
5.00	0.05	8.27×10 ⁻⁵
5.00	0.07	8.67×10 ⁻⁵

이것은 Fainberg¹⁹가 지적한 바와 같이 속도결정 단계에서 carbonium ion 생성반응과 같은 전하중가 반응에서 볼수 있는 일반적인 현상으로 설명된다.

Table 5는 pH 2.00와 pH 5.00에서 브롬이온 농도변화에 따르는 속도상수 값의 변화를 나타낸 것이다. S_N2형 반응이 진행되는 pH 5.00에서는 브롬이온의 농도변화에 따라 반응속도상수에는 큰 변화가 없지만 pH 2.00에서는 브롬이온의 농도가 증가함에 따라 반응속도는 오히려 감소하고 있다. 이것은 S_N1형 반응에서 일반적으로 볼수 있는 mass law effect 때문이다. 이와같은 일련의 사실들은 낮은 pH에서는 S_N1형 메카니즘에 의해 반응이 진행됨을 뒷받침해 주고있다.

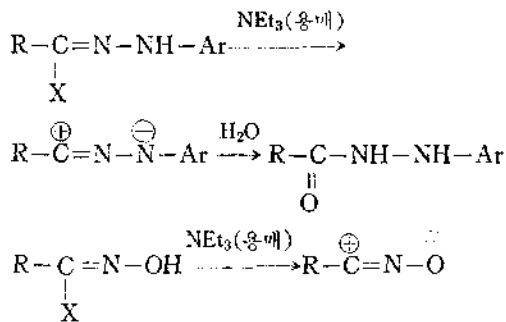
pH 4 이상에서의 가수분해 반응은 Fig. 2에서 보는 바와같이 pH에 비례하고 있어 낮은 pH 때와는 다르리라 생각된다. Fig. 5에 나타난 치환기효과와 반응속도가 hydroxide ion 농도에 비례한다는 사실로부터 다음과 같은 S_N2 반응메카니즘을 제안 하였다.





위 반응은 친핵성이 센 hydroxide ion이 메틴 탄소원자를 직접 공격하므로서 시작되며 생긴 엔올형인 이민알코올은 곧 안정한 아미드로 된다.

Triethylamine과 같은 염기성 용매 속에서 hydrazonyl halide나 α -halogen-oxime에 대하여 Huisgen⁸을 위시하여 많은 사람들은 다음과 같은 1.3 dipolar ion 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 설명하였다.



그러나 이 반응들은 산성이거나 중성이 아닌 센 염기성인 triethylamine속에서 이루어진 것들이다. 만일 dioxane-H₂O 용매에서도 1.3 dipolar ion에 의해 반응이 진행 된다면 메틴탄소원자의 음전하가 커짐에 따라 브롬음이온이 더욱 쉽게 떨어져 나감으로 ρ 값은 오히려 영보다 적은 값을 취해야 할 것이다. 그러나 위에서 보는 바와 같이 $\rho=0.54$ 이다.

Hegarty와 Cashman²⁰은 1.3 dipolar ion 메카니즘에 의해 반응이 진행되는 경우 메틴탄소원자에 알킬기가 결합하고 질소원자에 아릴기가 결합된 화합물 (I)에 대하여 치환기효과를 조사한 결과 $\rho > 0$ 인데 반해 알킬기 대신 아릴기가 결합된 화합물 (II)에 있어서는 $\rho < 0$ 임을 알았다. 이것은 두 화합물의 반응메카니즘이 다를 수 있음을 암시해 주고 있다.

1.3 dipolar ion이 아닌 S_N2 메카니즘에 의해 가수분해반응이 진행되리라는 것은 그의 pK_a 값에서도 짐작할 수 있다. 대체로 hydrazonyl bromide의 pK_a 값은 약 10이다. 예컨대 N-(p-nitrophenyl)-p-nitrobenzohydrazonyl bromide의 pK_a는 10.17로서 10⁻⁵ M hydrazonyl bromide의 음이온의 농도는 pH 3에서 약 1×10⁻¹² M 정도로 작기 때문에 이것에 의한 반응은 무시할 수 있는 것이다. Huisgen 등에 의해 밝혀진 1.3 dipolar ion에 의해 진행되는 반응은 아민속에서 일어났기 때문에 HX가 쉽게 제거되어 1.3 dipolar ion의 농도는 매우 클 것이다.

Table 1에 있는 계산치는 위와 같이 S_N1 및 S_N2 반응메카니즘을 가정하여 구한 반응속도식 (2)~(7)에 따라서 산출된 값이며 Fig. 2의 곡선도 이 식에 의해 그려진 것이다. 여기서 실험치와 계산치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

반응속도식으로 부터 pH 2 이하에서는 S_N1에 의해 pH 4 이상에서는 S_N2 반응메카니즘에 의해 가수분해반응이 진행되며 2~4 사이에서는 이 두 반응이 경쟁적으로 일어남을 알 수 있을 뿐만 아니라 이 두 반응의 비율도 쉽게 계산할 수 있다.

인 용 문 헌

1. S. Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Bond" P. 597, John Wiley and Sons, York-London-Sydney, 1970.
2. H. Ulrich, "The Chemistry of Imidoyl Halide," Ch. 7, 173, New York, Plenum Press, 1968.
3. F.L. Scott, M. Cashman and A.F. Hegarty, J. Chem. Soc. (B), 1607 (1971).
4. a) F.L. Scott and D.A. Cronin, Tetrahedron Letters, 715 (1963); b) F.L. Scott and M.N.

- Holland, *Proc. Chem. Soc.*, 106 (1962).
5. I. Ugi, F. Beck and U. Fetzer, *Chem. Ber.*, **95**, 126 (1962).
 6. R. Buyle and H. G. Viehe, *Tetrahedron*, **24**, 4217 (1968).
 7. L. I. Smith, *Chem. Rev.* **23**, 193 (1938).
 8. R. Huisgen, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963).
 9. R. Huisgen, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 633 (1963).
 10. a) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968);
b) R. A. Firstone, *ibid.*, 2285; c) S. Morrocchi,
A. Ricca and A. Zanarotti, *Tetrahedron Letters*,
3329 (1969); d) S. Morrocchi, A. Ricca and
Zanarotti, *ibid.*, 3215 (1970).
 11. J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen and R.
Sustmann, *Chem. Rev.*, **100**, 60 (1967).
 12. M. S. Gibson, *Tetrahedron*, **18**, 1377 (1962).
I. T. Barnish and M. S. Gibson, *Chem. and Ind.*,
1699 (1965).
 14. T. Bucchetti, *Gazz. Chem. Ital.*, **91**, 866 (1961).
 15. R. N. Butler and F. L. Scott, *Chem. and Ind.*,
1216 (1970).
 16. M. L. Bender and M. C. Chen, *J. Amer. Chem.
Soc.*, **85**, 30 (1963).
 17. F. L. Scott and J. B. Aylward, *Tetrahedron
Letters*, 841, (1965).
 18. J. B. Aylward and F. L. Scott, *J. Chem. Soc.
(B)*, 1080 (1969).
 19. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Amer. Chem.
Soc.*, **78**, 2770 (1956)
 20. A. F. Hegarty, M. P. Cashman and F. L. Scott,
Chem. Comm., 684 (1971).
 21. A. F. Hegarty, M. P. Cashman and F. L. Scott,
J. Chem. Soc., perkn II 44 (1972)
 22. J. M. Burgess and M. S. Gibson, *Tetrahedron*,
18, 1001 (1962).