

**N-(*p*-니트로페닐)-벤조히드라조닐아지드 유도체의
가수분해 반응메카니즘과 그의 반응속도론적 연구**

成洛道·權奇星*·金泰麟**

원광대학교 문리과대학 화학과

*충남대학교 문리과대학 화학과

**고려대학교 이공대학 화학과

(1977. 11. 25 접수)

**Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of
N-(*p*-Nitrophenyl)-benzohydrazonyl Azide Derivatives**

Nack-Do Sung, Ki-Sung Kwon* and Tae-Rin Kim**

Department of Chemistry, Won-Kwang University, Iri, Korea

*Department of Chemistry, Chung-Nam National University, Daejeon, Korea

**Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received Nov. 25, 1977)

요 약. N-(*p*-Nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide (*p*-CH₃, *p*-CH₃O, *p*-NO₂, *p*-Cl, *p*-Br) 유도체들의 가수분해 반응 속도상수를 25°C의 50% dioxane 수용액속에서 자외선 분광광도법으로 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘맞는 반응속도식을 구하였다.

위 반응속도식과 가수분해 반응속도에 미치는 치환기 효과를 검토하기 위하여 Hammett의 식에 도시한 결과 pH 5.0 이하에서는 $\rho = -0.47$ 을, pH 7.0 이상에서는 $\rho = 0.68$ 을 얻었다. 또한 반응속도에 미치는 염의 효과, 용매효과, 그리고 azide ion 효과로부터 이 가수분해 반응은 pH 5.0 이하에서는 S_N1 반응, pH 7.0 이상에서는 hydrazonyl azide에 hydroxide 이온이 직접 반응하는 S_N2 반응이 일어나며 pH 5.0와 pH 7.0 사이에서는 이 두반응이 서로 경쟁적으로 반응함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The rate constants for the hydrolysis of the derivatives of N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide (*p*-CH₃, *p*-CH₃O, *p*-NO₂, *p*-Cl, *p*-Br) have been determined by UV spectrophotometry in 50% dioxane-water at 25°C and a rate equation which can be applied over wide pH range was obtained.

Below pH 5, the rate of hydrolysis of hydrazonyl azides is accelerated by electron-donating group ($\rho = -0.47$), whereas at the pH values greater than 7, the ρ -value is 0.68. The effect of salt, solvent, substituent and azide ion on the rate of hydrolysis are rationalized in terms of S_N1 and S_N2 mechanism; below pH 5, the hydrolysis proceed through S_N1, however, above pH 7, the

drolysis is started by the attack of hydroxide ion and in the range of pH 5~7, these two reactions occur competitively.

1. 서 론

탄소-질소 이중결합으로 이루어진 azomethine 기는 탄소-탄소 이중결합과 carbonyl 기의 중간적인 성질¹을 가지는 것으로써 azomethine의 탄소원자에 전자를 끄는기가 결합되어 있으면 탄소원자에 대한 친핵성 치환반응이 일어난다. 또한 azomethine은 헤테로 고리화합물의 중간체로써 많이 응용^{2~4}되고 있으며 그의 반응메카니즘도 정성적으로는 잘 설명되고 있으나 정량적인 반응속도론적 연구는 매우 드물다.

Scott⁵는 산성용액중에서 N-arylbenzohydrazidic bromide의 가수 분해반응이 중간체인 azo-carbonium 이온을 거치는 S_N1 과정에 의해 일어나며 N-5-tetrazolylhydrazidic bromide⁶의 여러 치환체들도 S_N1 과정에 의하여 반응이 일어남을 밝혔다. Butler⁷는 hydrazidic halide의 반응메카니즘은 S_N1과 S_N2 반응으로 진행될 것이라고 암시하였다. 그러나 S_N1형 반응의 중간체인 acylium 이온의 생성 가능성에 대하여는 약간의 논란⁸이 되기도 하였지만 Hammet parameter, 용매의 영향, 공명이온 효과 및 염의 영향으로부터 타당함을 알았다.

Smith⁹는 중간체로서 1,3-dipolar이온이 생기는 사실을 처음으로 밝혔으며 그후에 Huisgen¹⁰의 연구로 인정되었고 이와같은 중간체로서 1,3-dipolar 이온이 생기는 반응은 Barnish¹¹의 N-(2-nitro-4-bromophenol)-benzohydrozoyl bromide의 고리 생성반응, Gibson¹²의 *o*-nitrobenzylidene-2,4-dibromophenyl hydrozoyl bromide의 염기 촉매하의 고리 생성반응, Clovis¹³의 N-(phenyl)-benzohydrazidic chloride가 triethylamine의 염기 존재하에서의 고리첨가 생성반응등에서도 볼 수가 있다.

Hegarty¹⁴는 70% dioxane속에서 hydrazidic halide가 가수분해될 때 pH에 따르는 속도상수로부터 산성에서는 중성이나 염기성에서 일어나는 반응과는 달리 매우 복잡하여 용매의 성질과

전자를 끄는 치환기에 따라 또는 입체적인 영향에 의하여 그 반응메카니즘이 변화함을 알았다.

본 연구에서는 N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide의 arylidene 코리에 각종 치환기가 결합된 여러 유도체를 합성하여 반응속도에 미치는 여러가지 영향과 잘 알려져 있지 않은 산성과 중성용액중에서 hydrazonyl azide 유도체들의 가수분해 속도상수를 측정함은 물론, 넓은 pH 범위에서 실험사실과 잘 맞는 반응속도식을 구하여 N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide 유도체의 가수분해 반응메카니즘을 정량적으로 밝히고자 한다.

2. 실험

합성에 사용한 시약으로 각종 치환기가 결합된 benzaldehyde와 *p*-nitrophenylhydrazine(reagent grade)은 각각 Cica 제와 Merk 제를 썼으며 용매로 사용한 dioxane과 methanol은 Hayashi 제를 재증류하여 썼다. 우선 각종의 hydrazonyl bromide는 Burgess와 Gibson¹⁵의 방법에 따라 hydrazone과 bromine으로 부터 합성하였고 hydrazonyl azides의 합성은 Hegarty¹⁶의 방법에 따라 hydrazonyl bromide와 sodium azide로부터 합성하여 생성물은 Hitach, Grating infrared spectrophotometer, Model EPI-G3의 IR spectrum으로부터, C=N의 신축진동수는 1570~1620 cm⁻¹, C-Br은 500~600cm⁻¹, C-N₃는 2225 cm⁻¹에서 확인하였다.

완충용액의 pH는 TOA Model HM-6A를 사용하여 조절하였고 모든 반응은 dioxane-water 50% 용매속에서 하였으며 KNO₃ 용액을 가하여 전체 이온의 세기를 0.10이 되도록 하였다. 반응속도는 25°C의 항온기속에서 100ml 들이 메스 플라스크내에 완충용액 95~98ml을 넣어 반응온도가 25°C로 되게한 다음 여기에 1.0×10⁻³M의 hydrazonyl azide dioxane용액 2~3 ml을 띄웠으므로 넣어 잘 혼합한후 시간에 따르는 시료

Table 1. First-order rate constants for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide at 25°C in 50% dioxane-water.

Buffer solution	pH	k_{obs} (sec ⁻¹)	k_{cal} (sec ⁻¹)*
HCl	0.50	1.32×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	1.00	1.32×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	1.50	1.38×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	2.00	1.35×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	2.50	1.28×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	3.00	1.28×10^{-4}	1.30×10^{-4}
HAc+NaAc	3.50	1.30×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	4.00	1.33×10^{-4}	1.30×10^{-4}
	4.50	1.33×10^{-4}	1.31×10^{-4}
	5.00	1.33×10^{-4}	1.33×10^{-4}
	5.50	1.53×10^{-4}	1.48×10^{-4}
	6.00	1.73×10^{-4}	1.61×10^{-4}
	6.50	2.07×10^{-4}	2.05×10^{-4}
KH ₂ PO ₄ +K ₂ HOO ₄	7.00	4.85×10^{-4}	4.46×10^{-4}
	7.50	6.92×10^{-4}	6.83×10^{-4}
H ₃ BO ₃ +NaOH	8.00	3.32×10^{-3}	3.29×10^{-3}

*The value is calculated according to the equation(2).

물질의 농도변화를 Unicam SP 1800 Ultraviolet Spectrophotometer 에 의해 일정한 파장 (*p*-H, *p*-CH₃, *p*-CH₃O, *p*-Cl, *p*-Br: $\lambda_{max}=395\sim396$ nm, *p*-NO₂: $\lambda_{max}=415\sim420$ nm)에서 측정하였다.

3. 결 과

N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azides의 가수분해: N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azides(이하 NBHA라 약함)을 50% dioxane-water 혼합용매에 녹여 반응용액의 농도가 $2.00 \times 10^{-5}M$ 이 되게하고, 일정한 pH에서 시간에 따르는 농도변화 즉, optical density (OD)를 측정하여 log OD 값을 시간에 대하여 plot 한 결과 전형적인 일차반응임을 알았다. 반응의 한 예로 pH 1.50에서 NBHA의 파장 395 nm에서 시간에 따르는 log OD의 변화는 Fig. 1과 같고 이 기울기에서 구한 일차 반응속도상수는 $k_{obs}=1.38 \times 10^{-4}sec^{-1}$ 이다. 같은 방법으로 여러 pH에서 구한 NBHA의 일차 반응속도상수 값들은 여러 pH에 대하여 그려본 결과는 Fig. 2와 같다.

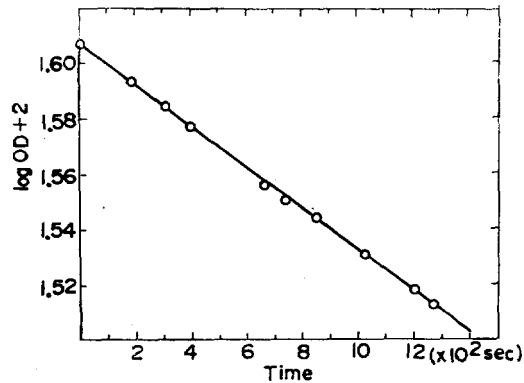


Fig. 1. The plots of OD vs. time for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide at pH 1.50, 25°C and 0.10 ionic strength.

또한 NBHA의 유도체들에 대하여 여러 pH에서 구한 일차반응 속도상수 k_{obs} 는 Table 2와 같다.

4. 고 찰

NBHA의 가수분해 반응속도식: 일정한 pH에서 가수분해 반응속도는 Fig. 1에서의와 같이 NBHA의 농도의 일차에 비례하며 Fig. 2에서

Table 2. First-order rate constants for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide derivatives in 50% dioxane-water at 25°C.

Buffers solution	pH	10 ⁴ k _{obs} (sec ⁻¹)				
		<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br
HCl	0.50	0.57	1.70	1.80	0.92	1.20
	1.00	0.55	1.58	2.08	1.15	1.30
	1.50	0.57	1.84	1.73	1.20	1.30
	2.00	0.57	1.74	1.73	1.10	1.20
	2.50	0.50	1.59	1.65	1.15	1.07
	3.00	0.56	1.76	1.62	1.20	0.92
HAc+NaAc	3.50	0.55	1.85	1.68	1.20	1.33
	4.00	0.46	1.77	1.70	1.25	1.21
	4.50	0.57	1.85	1.73	1.12	1.09
	5.00	0.57	2.00	1.75	1.20	1.10
	5.50	0.61	1.95	1.75	1.20	1.32
	6.00	1.73	1.68	1.60	1.15	1.25
	6.50	3.07	1.78	1.65	2.05	2.60
KH ₂ PO ₄ +K ₂ HPO ₄	7.00	6.45	2.30	2.02	4.48	4.68
	7.50	36.80	3.68	3.45	5.75	6.84
H ₃ BO ₃ +NaOH	8.00	55.30	19.50	18.30	34.50	35.80

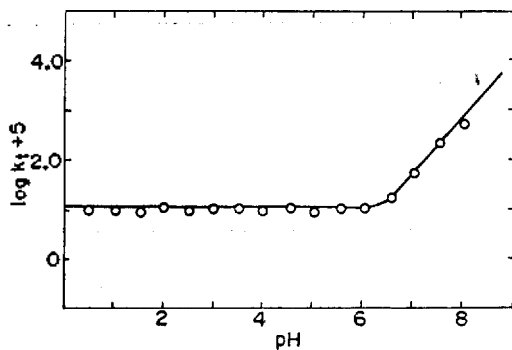


Fig. 2. pH-Rate profile for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide at 25°C and 0.10 ionic strength.

pH에 따르는 반응속도상수 k_{obs} 는 hydroxide 이온농도에 비례하는 부분과 pH에 무관한 부분의 두 부분으로 구성되어 있다. 따라서 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -\frac{d[\text{NBHA}]}{dt} = k_{obs} [\text{NBHA}] \\ &= (k_0 + k_{OH} [\text{OH}^-]) [\text{NBHA}] \end{aligned}$$

$$\therefore k_{obs} = k_0 + k_{OH} \cdot K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1)$$

여기서 k_0 는 물의 촉매하에 진행되는 가수분해 속도상수로써 pH에 무관한 부분이며 k_{OH} 는 hydroxide 이온에 의하여 진행되는 속도상수이고 K_w 는 물의 용해도적이다. NBHA 유도체들에 대한 속도상수 계산의 한계로, 높은 pH에서 직선을 그어 pH 7.0과 pH 8.0의 속도상수값으로부터 $k_{OH} = 3.16 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 을 얻었으며 k_0 는 낮은 pH 부근에서의 값 1.30×10^{-4} 를 취한다. 이 값들과 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ 를 (1)식에 대입하면,

p-H, NBHA:

$$\begin{aligned} k_{obs} &= 1.30 \times 10^{-4} + 3.16 \times 10^3 [\text{OH}^-] \\ &= 1.30 \times 10^{-4} + 3.16 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned} \quad (2)$$

Fig. 2의 그은 선은 (2)식에 의해 k_{obs} 를 구하며 각 pH에 따라 $\log k_{obs}$ 를 그린 것으로 실험값과 이론값이 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 같은 방법으로 여러 NBHA 유도체들에 대하여 구한 반응속도식은 다음과 같다.

Table 3. The change of rate constants for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-methylbenzohydrazonyl azide with the concentration of magnesium chloride and sodium chloride at pH 1.00, 7.50 and 25°C.

pH	MgCl(mole/l)	$k_{obs}(sec^{-1})$	pH	NaCl(mole/l)	$k_{obs}(sec^{-1})$
1.00	0.05	3.75×10^{-4}	7.50	0.10	1.53×10^{-3}
	0.10	4.90×10^{-4}		0.15	1.38×10^{-3}
	0.15	5.75×10^{-4}		0.20	1.53×10^{-3}
	0.20	6.58×10^{-4}		0.24	2.30×10^{-3}
	0.24	9.87×10^{-4}		0.32	2.30×10^{-3}
	0.32	9.87×10^{-4}		0.36	2.30×10^{-3}
			0.40	1.92×10^{-3}	

Table 4. Rate constants for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-methylbenzohydrazonyl azide in mixed solvents at pH 1.00, 4.00, 7.50 and 25°C.

Solvent	Vol. (%)	$k(sec^{-1})$		
		pH=1.00	pH=4.00	pH=7.50
Dioxane-H ₂ O	90~10	1.76×10^{-4}	—	3.45×10^{-4}
	80~20	1.94×10^{-4}	—	2.82×10^{-4}
	70~30	2.44×10^{-4}	—	3.05×10^{-4}
	60~40	2.88×10^{-4}	—	4.00×10^{-4}
	50~50	3.05×10^{-4}	—	3.87×10^{-4}
	40~60	4.61×10^{-4}	—	3.87×10^{-4}
	30~70	15.30×10^{-4}	—	3.12×10^{-4}
MeOH-H ₂ O	90~10	—	7.37×10^{-5}	3.16×10^{-4}
	80~20	—	6.90×10^{-5}	1.53×10^{-4}
	70~30	—	5.17×10^{-5}	2.35×10^{-4}
	60~40	—	1.84×10^{-4}	2.30×10^{-4}
	50~50	—	1.64×10^{-4}	2.30×10^{-4}
	40~60	—	3.14×10^{-4}	2.73×10^{-4}

$$p\text{-CH}_3, \text{NBHA} : k_{obs} = 1.73 \times 10^{-4} + 1.81 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

$$p\text{-CH}_3\text{O}, \text{NBHA} : k_{obs} = 1.88 \times 10^{-4} + 1.90 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

$$p\text{-Cl}, \text{NBHA} : k_{obs} = 1.15 \times 10^{-4} + 3.37 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

$$p\text{-Br}, \text{NBHA} : k_{obs} = 1.23 \times 10^{-4} + 3.45 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (6)$$

$$p\text{-NO}_2, \text{NBHA} : k_{obs} = 5.53 \times 10^{-5} + 5.55 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7)$$

염의 효과. 반응속도와 용액속의 이온 분위기 사이에 관계를 알아보기 위하여 용액중에 MgCl₂ 와 NaCl의 농도를 달리하였을 때 NBHA의 가

수분해 반응속도를 측정한 결과는 Table 3과 같다. 즉, 높은 pH에서는 염의 농도가 증가할수록 일정한 경향이 없는 반면에 낮은 pH에서는 상대적으로 반응속도가 증가하고 있음을 볼 수 있다.

용매효과. 반응속도와 용매의 이온화 능력과의 관계를 검토하기 위하여 물에 대해 dioxane 이나 methanol의 혼합비율을 달리하였을 때 NBHA의 가수분해 반응속도를 측정한 결과는 Table 4와 같다. 높은 pH에서는 뚜렷한 용매 효과가 나타나지 않으나 낮은 pH에서는 물의 함량이 증가할수록 반응속도가 현저히 증가하고 있음을 볼 수 있다.

Table 5. the changes of rate constants for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-*p*-methylbenzohydrazonyl azide with the concentration of azide ion in 50% dioxane-water at pH 1.00, 7.50 and 25 °C.

pH	(N ₃ ⁻) (mole/l), <i>k</i> (sec ⁻¹)		pH	(N ₃ ⁻) (mole/l), <i>k</i> (sec ⁻¹)	
1.00	0.050	2.00 × 10 ⁻⁴	7.50	0.050	3.30 × 10 ⁻⁴
	0.075	1.04 × 10 ⁻⁴		0.075	1.85 × 10 ⁻⁴
	0.100	0.93 × 10 ⁻⁴		0.100	2.63 × 10 ⁻⁴
	0.125	0.75 × 10 ⁻⁴		0.125	2.59 × 10 ⁻⁴
	0.200	0.53 × 10 ⁻⁴		0.150	2.68 × 10 ⁻⁴
	—	—	0.200	2.73 × 10 ⁻⁴	

이것은 높은 pH와 낮은 pH에서 일어나는 가수분해 반응메커니즘이 다를 것을 암시해 주고 있다. 즉, 불 함량의 증가로 용매의 이온화 능력이 커짐에 따라 반응속도도 빨라지고 있음을 볼 수 있는데 이것은 이미 Fainberg¹⁷가 지적한 바와 같이 속도결정 단계에서 전하의 분리가 반응물질보다 더욱 크게 일어나고 있는 carbonium 이온 생성반응과 같은 전하 증가 반응에서 볼 수 있는 보편적인 현상으로 설명된다.

Azide 이온효과. 높은 pH와 낮은 pH에서 NBHA유도체에 대한 azide 이온효과는 Table 5와 같다. 즉, 낮은 pH에서는 azide 이온의 농도가 증가함에 따라 NBHA의 가수분해 속도상수 값은 느려지는 경향을 나타내고 있으나, 높은 pH에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않는다.

이 현상은 S_N1 반응의 경우 속도결정 단계는 평형상태가 되어 있기 때문에 이탈기인 azide 이온을 증가시켜 주면 그의 역반응이 작용함으로써 정반응이 느려지는 이른바 mass law effect로 설명될 수 있다.

치환기효과. pH 1.50과 7.50에서의 log *k*_{obs} 값을 σ 값에 대하여 그린 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같으며 이 직선부분의 기울기로 부터 국한 ρ 값은 각각 -0.47과 0.68이다. 일반적으로 ρ 값이 $\rho < 0$ 이면 electron attracting group에 의하여 반응이 촉진되며 $\rho < 0$ 이면 electron donating group에 의하여 반응이 촉진된다.

낮은 pH부근에서 $\rho = -0.47$ 이라는 것은 S_N1 반응의 경우와 같이 전자를 주는 기에 의해 반응 중심의 전자분포가 커지면 보다 전기 음성의 이탈기가 더욱 쉽게 떨어져 나갈 것이며 생긴 양

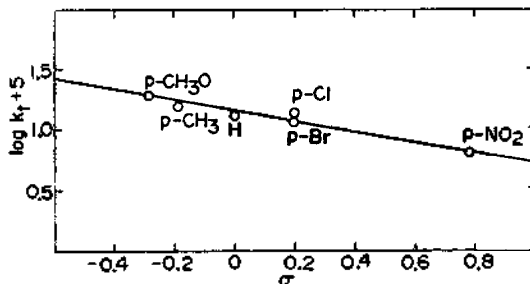


Fig. 3. Hammett plot for the hydrolysis of N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide derivatives at pH 1.50 and 25 °C in 50 % dioxane.

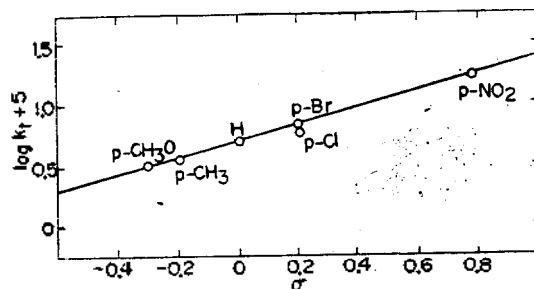
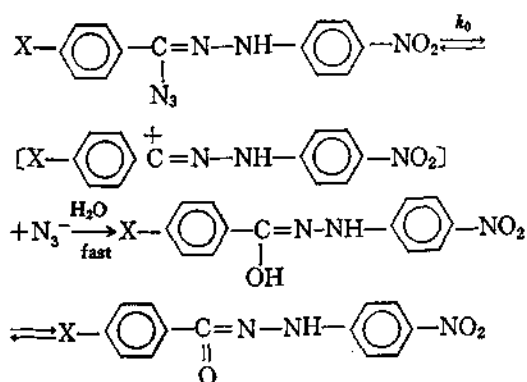


Fig. 4. Hammett plot for the hydrolysis N-(*p*-nitrophenyl)-benzohydrazonyl azide derivatives at pH 7.50 and 25 °C in 50 % dioxane.

이온도 더욱 안정화되므로 반응속도는 빨라진다고 설명할 수 있다. 또한 높은 pH에서 $\rho = 0.68$ 이라는 것은 반응속도가 치환기의 전자를 끄는 힘이 클 수록 반응이 빨라짐을 나타내며 낮은 pH에서와는 다른 메커니즘 즉, 반응중심의 양전하가 클수록 친핵성 시약이 더욱 빨리 반응하는 S_N2형의 반응에 의하여 가수분해가 진행된다고 하면 실험사실을 잘 설명할 수가 있다.

가수분해 반응메카니즘. NBHA 유도체들의 가수분해 반응메카니즘은 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 높은 pH와 낮은 pH에서의 반응메카니즘이 서로 다르리라고 생각된다.

전술한 용매효과, 염의 효과, azide 이온 효과, 그리고 치환기 효과의 결과로부터 낮은 pH에서는 다음과 같은 S_N1 과정에 의해 반응이 진행된다고 하면 실험사실을 잘 설명할 수가 있다.



제 1 단계 반응은 C-N₃ 결합이 끊어져 azocarbonium 이온이 생기는 과정이 속도 결정단계이며 제 2 단계는 물분자와 azocarbonium 이온이 결합하여 불안정한 enol 형을 거쳐 안정한 keto 형인 hydrazide 로 된다.

Fig. 3의 Hammet plot 결과 낮은 pH에서는 electron donating group ($\rho = -0.47$)에 의하여 반응속도가 증가되고 있음을 알 수 있다. Table 5에서는 azide 이온이 증가함에 따라 반응속도가 감소함을 볼 수 있는데 이것은 reversible 한 S_N1 반응에 대한 다음과 같은 속도방정식에 따르는 mass law effect 때문이다.

$$\text{Rate} = \frac{k_1 k_2 [\text{NBHA}] [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} [\text{N}_3^-] + k_2 [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_1 k_2' [\text{NBHA}]}{k_{-1} [\text{N}_3^-] + k_2'} \quad (8)$$

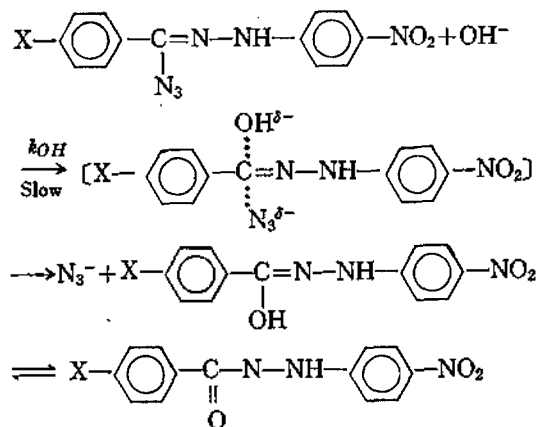
이와 같은 일련의 사실들은 낮은 pH에서는 S_N1 형 메카니즘에 의해 가수 분해반응이 진행될 수 있음을 뒷받침해 주고 있다.

pH 7.0 이상에서의 가수 분해반응은 Fig. 2에서와 같이 hydroxide 이온농도에 비례하고 있기 때문에 앞서의 낮은 pH 경우와는 다르리라고 생

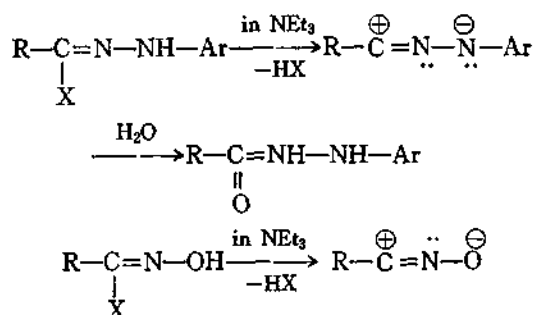
각된다. Fig. 4에 나타난 치환기 효과와 반응속도가 hydroxide 이온농도에 비례한다는 사실로부터 다음과 같은 S_N2 반응 메카니즘을 제안하였다.

이 반응은 NBHA 유도체에 친핵성이 강한 hydroxide ion이 methine 탄소원자를 공격함으로써 반응이 시작되며 생긴 enol 형인 imine alcohol 은 곧 안정한 amide 로 된다.

이 최종의 가수분해 생성물인 keto 형의 hydrazide 는 IR spectrum 과 녹는점¹⁸ ($p\text{-H}$: m. p = 192°C (lit. 193°C), $p\text{-CH}_3\text{O}$: m. p = 190°C, $p\text{-CH}_3$: m. p = 228°C (lit. 230°C), $p\text{-Cl}$: m. p = 242°C (lit. 245°C), $p\text{-Br}$: m. p = 245°C (lit. 248°C) 을 측정하여 각각 확인하였다.



Huisgen¹⁹ 은 triethylamine 과 같은 염기성 용매내에서 hydrazonyl halide 나 α -halogen oxime 에 대하여 다음과 같은 1,3-dipolar 이온 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 하였다.



만약 dioxane-water 용매에서도 1,3-dipolar

이온에 의하여 가수분해가 진행된다면 methine 탄소원자의 음전하가 증가함에 따라 azide 이온이 더욱 쉽게 이탈됨으로 반응상수 ρ 값은 오히려 $\rho < 0$ 이 되어야 하지만 본 NBHA 유도체의 반응은 $\rho = 0.68$ 이다. 이로써 NBHA 유도체의 반응은 1,3-dipolar 이온 메카니즘에 의하여 일어나지 않고 S_N2 반응 메카니즘에 의하여 반응이 진행되리라는 것을 NBHA의 pK_a 값으로부터도 짐작할 수 있다.

예컨대 NBHA의 pK_a 는 약 11로써 $10^{-5}M$, hydrazoneyl azide의 음이온농도는 pH 3에서 약 $1 \times 10^{-12}M$ 정도로 작기 때문에 이것이 의한 반응은 무시할 수 있으며 Huisgen 들에 의한 1,3-dipolar 이온 메카니즘은 염기성 용매인 amine 속에서 일어났기 때문에 HX가 쉽게 제거되어 1,3-dipolar 이온 농도는 매우 클 것이다.

Table 1의 계산값은 위와 같은 S_N1 및 S_N2 반응메카니즘을 가정하며 구한 반응속도식 (2)~(7)에 따라서 계산된 값이며 Fig. 2의 곡선도 이식에 의하여 그려진 것인데 실험값과 이론값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 pH 5 이하에서는 S_N1 , pH 7 이상에서는 S_N2 메카니즘에 의해 반응이 진행되며 pH 5~7사이에서는 S_N1 , S_N2 형의 두반응이 서로 경쟁적으로 일어나고 있음을 반응속도식으로 부터 정량적으로 알 수 있다.

또한 pH 9 이상의 염기성 용매속에서는 pK_a 값으로부터 1,3-dipolar 이온 메카니즘에 의하여 반응이 일어날 가능성도 있겠으나 반응속도가 너무빨라 측정할 수 없었다.

REFERENCES

1. S. Patai, "The chemistry of the carbon-nitrogen double bond", P. 2, John Willey and Sons., New York, 1970.
2. *ibid.*, P. 597., John Willey and Sons., New York, 1970.
3. E. H. Cordes & W. P. Jencks., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 832 (1962).
4. E. R. H. Jones & F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, (B) 786 (1965).
5. F. L. Scott, M. Cashmen & A. F. Hegarty, *ibid.*, 1607 (1971).
6. a) F. L. Scott & D. A. Cronin, *Tetrahedron Letters*, 715 (1963); b) F. L. Scott & M. N. Holland, *Proc. Chem. Soc.*, 106 (1962).
7. R. N. Butler & F. L. Scott, *Chem. and Ind.*, 1216 (1970).
8. M. L. Bender & M. C. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 30 (1963).
9. L. I. Smith, *Chem. Rev.*, **23**, 193 (1938).
10. R. Huisgen, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963).
11. I. T. Barnish & M. S. Gibson, *Chem. and Ind.*, 1969 (1965).
12. M. S. Gibson, *Tetrahedron*, **18**, 1377 (1962).
13. J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen and R. Sustman, *Chem. Rev.*, **100**, 60 (1967).
14. A. F. Hegarty, M. P. Cashman and F. L. Scott., *Chem. Comm.*, 684 (1971).
15. J. M. Burgess & M. S. Gibson, *Tetrahedron*, **18**, 1001 (1962).
16. A. F. Hegarty, M. P. Cashman and F. L. Scott, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 44 (1972).
17. A. H. Fainberg & S. Winstein, *A. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1956).
18. F. L. Scott & J. B. Aylward, *Tetrahedron Letters* 841 (1965).
19. R. Huisgen, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 633 (1963).