

## 아렌 술폰산 벤질과 N, N-디메틸 아닐린類와의 Menshutkin型 反應에 關한 置換基效果

呂壽東<sup>†</sup> · 都野雄南\* · 湯川泰秀\*\*

경북대학교 사범대학 화학교육과

\* 일본구주대학 이학부 화학과

\*\* 일본 대판대학 산업과학연구소

(1984. 5. 9 접수)

## The Substituent Effect on Menshutkin-Type Reaction of Benzyl Arenesulfonates with N, N-dimethyl Anilines

Soo-Dong Yoh<sup>†</sup>, Yuho Tsuno\* and Yasuhide Yukawa\*\*

Chemistry Education, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki  
Fukuoka 812, Japan

\*\*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Suita,  
Osaka 565, Japan

(Received May 9, 1984)

치환기 효과는 반응 메카니즘을 밝히는데 매우 중요하며 지금까지는 기질<sup>1~10</sup>의 치환기 효과를 주로하고, 일부 친핵체의 치환기 효과도 고려하여 연구한 바 있다.

그러나 반응메카니즘은 기질 이외에 이탈기와 친핵체의 치환기 효과를 종합적으로 동시에 검토함이 매우 중요하다고 생각된다.

따라서 저자들은 지금까지 전혀 그 예가 없는 기질, 이탈기 및 친핵체의 치환기 효과를 3변수 계로 하여 그에 합당한 반응메카니즘을 고찰하려고 하였다. 전보<sup>11</sup>에서 아렌술폰산치환벤질과 피리딘 및 N, N-디메틸아닐린과의 반응 메카니즘을 검토함에 있어 기질의 벤질부와 이탈기인 술포네이트부의 반응상수  $\rho_Z$ ,  $\rho_X$ 를 검토 하였다.

본 연구에서는 전보와 같이 아세톤 용매중, 35°C에서 친핵체인 디메틸아닐린과의 반응상수  $\rho_Y$ 를 구하고  $\rho_X$ ,  $\rho_Y$ ,  $\rho_Z$ 를 3변수 계로하여 그에 합당한  $S_N2$  반응 메카니즘을 상세히 고찰

하였다.

아렌술폰산치환벤질과 디메틸아닐린을 35°C 아세톤 용매에서 반응시켜 기질의 치환기효과를 검토한 결과  $\rho_Z$ 와  $\sigma_Y$ 에 관한 연구<sup>11</sup>는 친핵체의 치환기 상수가 양의 값으로 커짐에 따라서 서서히  $\rho_Z$ 의 값은 음으로 커져  $\sigma_Y$ 의 함수로 되어 있었다. 이는 친핵체의 친핵력이 약할수록 C...O의 결합이 약해지고 있음을 의미하며 Z(기질의 치환기) = H~p-NO<sub>2</sub>의 범위에서 ZY간의 상호작용은 있으나 ZX 간에는 거의 없음을 확인 하였다.

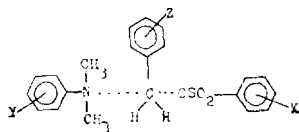
결국 ZY나 ZX 사이의 상호작용의 유무는 치환기변화에 의한 반응메카니즘의 변화 ( $S_N2 \rightarrow S_N1$ )에 대응한다고 생각된다.

한편 이탈기부의 치환기효과  $\rho_X$ 는 Y(친핵체의 치환기)가 p-MeO에서 m-NO<sub>2</sub>로 바뀔 때 따라 양의 값으로 커져서 친핵체에 전자를 끄는 기가 붙어 있을수록 C...O 결합이 약해지고 있으며  $\rho_X$ 에 대한  $\sigma_Y$ 의 도시는 기울기 0.75의

Table 1. The rate constants for the reaction of benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate with substituted *N,N*-dimethyl anilines in acetone

| Sub. of anilines          | t°C | $k_2 \times 10^4$<br>( $\text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) | $\Delta H^\ddagger$ (kcal) | $\Delta S^\ddagger$ (e. u) |
|---------------------------|-----|--|----------------------------|----------------------------|
| <i>p</i> -MeO             | 35  | 487  | 9.20                       | -34.8                      |
|                           | 25  | 286  |                            |                            |
|                           | 15  | 161  |                            |                            |
| <i>p</i> -Me              | 35  | 240  |                            |                            |
| H                         | 35  | 116  |                            |                            |
| <i>p</i> -Br              | 35  | 56.2   |                            |                            |
| <i>m</i> -NO <sub>2</sub> | 35  | 14.2   |                            |                            |
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub> | 35  | 2.55   |                            |                            |

Table 2. Substituent effect of nucleophiles ( $\rho_Y$ )



| Sub. of sulfonate (X)     | Sub. of benzyl (Z) |       |                           |
|---------------------------|--------------------|-------|---------------------------|
|                           | <i>p</i> -Me       | H     | <i>p</i> -NO <sub>2</sub> |
| H                         | -1.94              | -1.90 |                           |
| <i>p</i> -Cl              |                    | -1.80 |                           |
| <i>m</i> -NO <sub>2</sub> |                    | -1.37 | -2.31                     |

직선이 성립 되었다( $\rho_X$ 는  $\sigma_Y$ 의 함수).

본 보에서는 아렌술포산 치환벤질과 치환 *N,N*-디메틸아닐린을 35°C, 아세톤 용매에서 반응시켜 치환기 효과를 검토하였다. 그중 한 예를 Table 1에 나타내었으며 친핵체의 치환기가 전자주기 일수록 반응속도 상수가 큰 2분자 치환 반응이었다.

한편 친핵체의 치환기 효과  $|\rho_Y|$ 는 Table 2에서와 같이 Z=H 일때 X(이탈기의 치환기)가 H, *p*-Cl, *m*-NO<sub>2</sub>로 변함에 따라 감소하고 그 기울기는 0.75였다( $\sigma_X$ 의 함수). 따라서 이 범위의 치환기에서는 전보와 관련지어 C...O의 개열과 N...C의 결합이 동시에 일어나는 협동(concerted) S<sub>N</sub>2 반응임을 알 수 있다. 이 순서로 X가 H, *p*-Cl, *m*-NO<sub>2</sub>로 변함에 따라 전이 상태에서 C...O 결합이 작아지며 Z=*p*-NO<sub>2</sub>의 경우는  $|\rho_Y|$ 는 증대하나 *p*-Me의 경우는 거의

변화가 없다. 이러한 사실은 Swain, Thornton<sup>12</sup> 그리고 Harris<sup>13</sup> 등이 주장한 S<sub>N</sub>2 반응의 전이상태 구조와 잘 일치한다.

그러면 이들에 대한 이론적 고찰을 위하여 치환기 Z를 일정하게 하고 치환기 X, Y에 의한 제의 자유에너지의 변화를  $\Delta G^\ddagger(XY)$ 라 하고 X=Y=H를 임의의 기준으로 해서  $\Delta G^\ddagger(OO)$ 로 표시하기로 한다.  $\Delta G^\ddagger(XY)$ 가 미분 가능한 함수라면 Taylor 전개에 의해서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger(XY) = & \Delta G^\ddagger(OO) + \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial Y} \Delta Y \\ & + \frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X \partial Y} \Delta X \Delta Y + \frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X^2} \Delta X^2 \\ & + \frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial Y^2} \Delta Y^2 + \dots \end{aligned}$$

$\Delta G^\ddagger(XY) - \Delta G^\ddagger(OO)$ 는  $\log k_{XY}/k_{OO}$ 로 변형해도 좋다.  $\Delta X, \Delta Y$ 를  $\sigma_X, \sigma_Y$ 라 두면,

$\frac{\partial}{\partial X} (\log k_{XY}) = \rho_X, \frac{\partial}{\partial Y} (\log k_{XY}) = \rho_Y$ 로 놓을 수 있다.  $\frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial X} \right) = \frac{\partial \rho_X}{\partial X}$ 에 상당하며  $\rho_X$ 의 X 치환기에 의한 변화, 즉 Hammett 측으로 부터의 벗어남이다.

마찬가지로  $\frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial Y^2}$ 는  $\rho_Y$ 의 Y 치환기에 의한 변화에 상당한다.

본 연구에서는 어느 경우에도 Hammett 측에 잘 맞기 때문에  $\frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X^2}, \frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial Y^2}$ 의 2차 편미분항은 무시된다.

나머지 2차미분항  $\frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial Y} \right) = \frac{\partial \rho_Y}{\partial X}$ 는  $\rho_Y$ 의 X 치환기에 의한 변화이다. 같은 2차미분항  $\frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial}{\partial Y} \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial X} \right) = \frac{\partial \rho_X}{\partial Y}$ 는  $\rho_X$ 의 Y 치환기에 의한 변화에 상당하며 교환성이 있으므로  $\frac{\partial \rho_Y}{\partial X} = \frac{\partial \rho_X}{\partial Y}$ 가 된다.

따라서  $\frac{\partial \rho_Y}{\partial \sigma_X} = \frac{\partial \rho_X}{\partial \sigma_Y}$ 가 된다.

즉  $\rho_Y$ 의  $\sigma_X$ 에 대한 의존성은  $\rho_X$ 의  $\sigma_Y$ 에 대한 의존성과 같다. 다음식으로 일반화 시킬 수 있다.

$$\log k_{XY}/k_{00} = \rho_X \sigma_X + \rho_Y \sigma_Y + \rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y$$

이 제 3 항  $\rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y$  는 XY 사이의 상호작용항으로 그 크기는 상호작용의 크기를 나타낸다고 생각한다.

또  $\rho_{XY}$  가 일정한 값이 얻어지면 XY의 변동의 범위에서 일정한 반응메카니즘이 유지된다고 할 수 있다.

이러한 관계는 XZ, YZ 사이도 성립 될 수 있으므로

$$\log k_{XYZ}/k_{000} = \rho_X \sigma_X + \rho_Y \sigma_Y + \rho_Z \sigma_Z + \rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y + \rho_{XZ} \sigma_X \sigma_Z + \rho_{YZ} \sigma_Y \sigma_Z$$

로 생각된다.

$\rho_{XY}$  는 X와 Y, 즉 친핵체와 이탈기와의 N...C...O의 협동(concertedness)의 정도,  $\rho_{YZ}$  는 N...C 결합성 정도,  $\rho_{XZ}$  는 이탈기 C...O 결합개열의 정도를 반영한다고 생각된다. 이와 같이 Taylor 전개로부터  $\rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y$  라고 하는 상호작용항이 분리된다고 생각하고 있으나 실험적으로 분리하려고 한 것은 이번이 처음이다. 여기서 본 연구의 결과로부터 Z=H의 경우 X, Y 간의 상호작용항의 분리를 시도해본 결과  $\rho_Y$  와  $\sigma_X$ ,  $\rho_X$  와  $\sigma_Y$  와의 직선 관계로부터 양쪽 모두 기울기가 0.75가 얻어진 것으로부터 이와같이 일 반화할 수 있다.

상호작용항은  $0.75\sigma_X \sigma_Y$  으로 정량적으로 표시할 수 있다. Z=H 일때  $\rho_{XY}$  가 0.75로 일정치를 갖는다는 것은 C...O 결합 개열과 N...C 결합성이 동시에 일어남을 뜻한다. N위의 전하의 변화는 O위의 전하의 변화로 상쇄되어 벤질 C 위에는 전하의 변화가 없음을 의미한다. 다음 X, Z 간의 상호작용항을 분리하면  $S_N2$  반응메카니즘이 우세할 것이라 예상되는 Z=p-NO<sub>2</sub>~H의 범위에서는  $\rho_{XZ} \approx 0.1$ 로 계산되며 이 값은 매우 작은 값으로 X와 Z와의 상호작용은 거의 무시될을 의미한다.

다음 Y, Z 간의 상호작용항을 보면  $S_N2$  메카니즘이 우세하다고 예상되는 Z=p-NO<sub>2</sub>~H의 범위에서는  $\rho_{YZ} = -1.2$ 의 큰 값이 얻어져 Y, Z 간의 상호작용이 큼을 알 수 있다.

한편  $S_N1$  메카니즘이 우세할 것으로 생각되는 Z=p-Me~H의 범위에서는 거꾸로  $\rho_{YZ}$  는 거

의 0이다. 따라서 기질의 치환체 Z의 변화에 의한 상호작용항  $\rho_{YZ}$ 의 변화는 유효한 반응메카니즘의 판별법이 될 수 있다고 생각한다.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to acknowledge the valuable assistance of Dr. Masami Sawada, Osaka University and Dr. Mizue Fujio, Kyushu University.

## 인 용 문 헌

1. C. G. Swain and W. P. Langsdorf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2813 (1951).
2. G. S. Hammond, J. Peloguin, F. T. Fang and J. G. Kochi, *ibid.*, **82**, 443 (1960).
3. A. Streitwieser, "Solvolytic Displacement Reactions," McGraw-Hill, 1962.
4. A. Streitwieser, H. Hammond, R. H. Jagow, R. W. Williams, R. G. Jesartis, C. J. Chang and R. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5141 (1970).
5. S. D. Yoh, D. S. Lee, and S. Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 215 (1969).
6. Y. J. Lim, S. D. Yoh and S. Y. Hong, *ibid.*, **15**, 219 (1971).
7. S. Y. Hong and S. D. Yoh, *ibid.*, **16**, 284 (1972).
8. A. V. Willi, C. Ho and A. Ghanbarpour, *J. Org. Chem.*, **37**, 1185 (1972).
9. C. G. Swain and E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 817 (1962).
10. F. P. Ballistreri, E. Maccarone and A. Mamo, *J. Org. Chem.*, **41**, 3364 (1976).
11. (a) S. D. Yoh, Ph.D thesis, Osaka University, 1973; (b) Y. Tsuno, M. Fujio, S. D. Yoh, M. Sawada, and Y. Yukawa, Presented at 25th Symposium on Reaction Mechanism, Chem. Soc. Jpn, at Tokyo abst. papers P.119 (1974).
12. C. G. Swain and E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 817 (1962); **89**, 2915 (1967).
13. J. C. Harris, J. L. Kurz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 349 (1970).