DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 29, No. 6, 1985
Printed in the Republic of Korea

MeOH-MeCN 혼합용매계에서 4-치환-2, 6-이니트로 염화벤젠과 아닐린 치환체와의 반응에 대한 속도론적 연구

姜大鎬 · 丘寅鮮 · 李鍾建* · 李益春**
경상대학교 사대 과학교육과
*부산대학교 이과대학 화학과
**인하대학교 이과대학 화학과
(1985. 3. 22 접수)

Kinetic Studies on the Reaction of 4-Substituted-2, 6-dinitrochlorobenzenes with Substituted Anilines in MeOH-MeCN Mixtures

Dae-Ho Kang, In-Sun Koo, Jong Gun Lee*, and Ikchoon Lee**
Department of Science Education, Gyeongsang National University, Jinju 620, Korea
**Department of Chemistry, Busan National University, Busan 600, Korea*
***Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea*
(Received March 22, 1985)

요 약. MeOH-MeCN 혼합용매계에서 4-치환-2, 6-이니트로염화벤젠과 아닐린 치환체 사이의 친핵성 치환반응속도를 전기 전도법에 의해 측정하였다. 기질의 고리에 있는 치환기의 치환기변화에 따른 속도상수의 크기순서는 4-NO_2>4-CN>4-CF_3이었고, 아닐린 고리에 있는 치환기에 의한 속도상수의 크기는 p-OCH_3>p-CH_3>H> p-Cl>m-NO_2 순서였다. MeOH 함량이 많은 용매에서 속도상수가 MeCN 함량이 많은 용매속에서의 속도상수보다 컸다. MeOH-MeCN 혼합용매계와 친핵체 변화에 대한 속도론적 연구로 볼 때 Cl의 이탈단계가 속도결정단계로 보여졌다. MeOH에 의한 친전자적 촉매작용은 알코올의 수소와 이탈기 염소원자 사이의 전이상태에서 수소결합 형성으로 이루어지고 친핵성 촉매작용은 전이상태에서 알코올의 산소와 아민의 수소사이의 수소결합에 의한것으로 생각되었다. 모든 이의 사실로 보아 본 반응은 제 2 단계가 속도결정단계인 S_NAr 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있고 이와같은 메카니즘은 PES 모형으로도 설명할 수 있다.

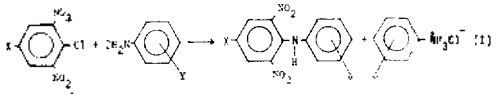
ABSTRACT. The rates of reaction between 4-substituted-2, 6-dinitrochlorobenzenes with *para*-substituted anilines in methanol-acetonitrile mixtures were measured by conductometry. It was observed that the rate constant increases in the order of X=4-NO_2>4-CN> 4-CF_3, where X is a substituent in the substrate. The rate constant also increases in the order of Y=p-OCH_3>p-CH_3>H>*p*-Cl>*m*-NO_2, where Y is a substituent in the aniline ring. Kinetic studies in the methanol-acetonitrile solvent system with various nucleophiles showed that the N-C bond forming step is making a great contribution to the overall second order rate constant. The electrophilic catalysis by methanol probably consists of the hydrogen bonding between alcoholic hydrogen and leaving chloride in the transition state. The nucleophilic catalysis by methanol may be ascribed to the formation of hydrogen bonds between alcoholic oxygen and hydrogens of amines in the

transition state. All these experimental facts are supporting the operation of S_NAr machanism with the second step being the rate determining. This mechanism can be succesfully fitted to the PES model.

1. 서 론

여러 다른 용매계에서 니트로기로 활성화된 할로벤젠과 친핵체들과의 친핵성 치환반응은 많이 연구되어 왔다[1~6]. Hughes와 Ingold[7] 등은 용매의 극성이 증가하면 초기상태보다 전이상태에서 전하분산이 크게 진전되어 반응속도가 증가한다고 하였다. 그러므로 할로겐화 벤젠과 중성염기와의 반응은 용매가 비극성 용매에서 극성 양성자성 용매로 바뀌면 반응속도가 증가될 것으로 예상된다. 이런 현상을 다르게 표현하면 기질과 용매간의 정전기적 상호작용만 존재하는 중성 또는 극성분자의 반응에서는 Kirkwood 관계[8]가 잘 성립된다고 할 수 있다. Parker[9,10] 등은 아릴할라이드와 음이온성 친핵체와의 친핵성 치환반응에 대한 용매효과를 연구해 왔다. 그들에 의하면 초기상태와 전이상태에서의 용매화는 반응성을 결정하는 가장 중요한 인자로 보고 하였다[9,10]. 또한 특수 용매효과가 관여하는 반응에는 용매의 변화에 따라 전이상태 및 반응성에 큰 차이를 나타낸다[11~15]. 그러므로 용매효과의 논의가 없이 반응메카니즘이나 반응성에 대한 결론을 내린다고 하는 것은 바람직하지 않은 것으로 생각된다.

이상과 같이 여러용매계에서 니트로기로 활성화된 할로벤젠과 친핵체들과의 친핵성 치환반응은 많이 연구되어 왔으나 이들의 연구에 의하면 이탈기의 이탈과정은 반응속도에 별로 영향을 미치지 않는 S_AN형 반응으로 보고하고 있다[1~6]. 그러나 최근 Lee[6] 등은 니트로기로 활성화된 할로벤젠과 아닐린과의 친핵성 치환반응에 대한 이탈기 효과의 논의에서 이탈과정도 반응속도에 영향이 있음을 지적하였다. 그리고 두개의 니트로기로 활성화된 할로벤젠과 친핵체들과의 반응에 대한 연구로서 할로겐의 4-위치에 치환기가 있는 기질에 관한 연구는 별로 많이 보고 된 바 없고 또한 이들 친핵성 치환반응에 관한 속도론적 연구도 단일 용매계에서 덩어리(bulk) 용매효과를 주로 연구하였으며 혼합용매계에서 다루는 특수용매효과에 대한 연구는 거의 보고된 바가 없으므로 본 연구에서는 4-치환된 2,6-이니트로염화벤젠과 아닐린치환체 사이의 친핵성 치환반응을 메탄올-아세토니트릴(MeOH-MeCN) 혼합용매계에서 수행하여 이차반응속도 상수 k_2값을 구하고 이 k_2값을 Hammett 관계식 및 Brønsted 관계식에 적용하여 전이상태의 파라미터인 ρ_N, ρ_S 및 β값을 구하였다. 이러한 전이상태 파라미터를 이용하여 기질 및 친핵체의 치환기 효과 및 용매효과를 논의하고 또한 용매화 에너지직선관계식과 PES 모형을 적용하여 반응 (1)의 전이상태 구조 및 반응메카니즘을 규명해 보고자 하였다.



여기서 X=4-NO_2, 4-CN, 4-CF_3

Y=*p*-OCH_3, *p*-CH_3, H, *p*-Cl, *m*-NO_2

2. 실 험

(1) 시약 및 기기·기질인 picryl chloride(2,4,6-trinitrochlorobenzene)와 아닐린 치환체는 일본 Tokyo Kasei제 특급시약을, 2,6-dinitro-4-cyanochlorobenzene과 2,6-dinitro-4-trifluoromethylchlorobenzene은 Aldrich 특급시약을 그대로 사용하였고, 아닐린은 일본 Junsei 일급시약을 감압증류하여 사용하였다(10torr, 6p 68~68.5°C; lit[16]. 68.3°C). 또 용매인 메탄올은 Merck제 특급시약을 사용하였고 아세토니트릴은 J.T. Baker 특급시약을 그대로 사용하였다.

전도도 기기는 숫자식 전기전도계(일본 TOA제), CM-15A형을 사용하였고 항온조는 덴마크 Heto T-623형을 사용하였으며 온도는 ±0.05°C 범위내에서 일정하게 조절하였다.

(2) 반응속도상수의 결정. 반응시 생성되는 $X\phi NH^+_3$이온과 Cl^-이온에 의한 전도도의 증가량이 생성물의 농도변화와 일차비례하는 것을

이용하여 전기전도도법으로 반응속도를 측정하였다. 반응은 친핵체의 농도를 기질의 농도에 비해 월등히 크게하여 유사일차 반응속도 상수 k_{obs}를 Guggenheim[17]식에 의하여 구하였다. 이때 k_{MeOH}는 k_2에 비해서 무시할 수 있는 값이므로 반응속도식은 다음과 같다.

$$k_{obs}=k_2\,[\text{Anilines}] \qquad (2)$$

이때 k_2는 k_{obs}대 아닐린 농도(4개의 아닐린농도를 변화시킴)의 기울기로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 친핵체 및 기질효과

Table 1~3에 나타난 이차반응속도 상수값들은 메탄올 함량이 증가하면 반응속도가 증가되

Table 1. Second-order rate constants ($k_2\times10^2$ M^{-1} S^{-1}) for the reaction of 2,4,6-trinitrochlorobenzene with anilines in MeOH-MeCN mixtures at 10°C and 25°C

Substitutuents	*p*-CH_3		*p*-H		*p*-Cl		*m*-NO_2	
Temp. (°C) / MeOH v/v%	10	25	10	25	10	25	10	25
100	126	244	36.3	70.0	6.33	1.18	0.117	0.226
90	96.0	197	28.6	54.9	5.77	1.11	0.106	0.202
80	94.3	194	28.5	47.2	4.70	0.987	0.0994	0.191
70	79.5	151	26.6	44.1	3.40	0.845	0.0872	0.166
50	62.2	105	21.5	35.0	2.78	0.640	0.0763	0.144
30	43.8	96.6	15.4	28.3	—	0.511	0.0549	0.102

Table 2. Second-order rate constants ($k_2\times10^2$ M^{-1} S^{-1}) for the reaction of 2,6-dinitro-4-cyanochlorobenzene with anilines in MeOH-MeCN mixtures 1t 10°C and 25°C

Substituents	*p*-OCH_3		*p*-CH_3		*p*-H		*p*-Cl		*m*-NO_2	
Temp. (°C) / MeOH v/v%	10	25	10	25	10	25	10	25	10	25
100	76.6	153	26.3	50.2	5.56	13.5	1.09	2.91	0.0132	0.0565
90	81.1	144	24.5	48.3	4.99	11.1	1.05	2.42	0.0128	0.0625
80	79.9	135	19.9	45.8	4.45	8.83	0.894	2.20	0.0124	0.0544
70	77.0	121	13.4	39.9	3.89	7.17	0.725	1.91	0.0105	0.0389
50	53.6	97.2	12.8	30.1	2.83	5.24	0.605	1.41	0.0086	0.0324
30	45.6	82.0	11.5	18.8	2.45	4.44	0.473	1.11	0.0059	0.0227

Table 3. Second-order rate constants ($k_2\times10^3$ $M^{-1}S^{-1}$) for the reaction of 2,6-dinitro-4-trifluoromethylchlorobenzene with anilines in MeOH-MeCN mixtures at 10°C and 25°C

Substituents	*p*-OCH_3		*p*-CH_3		H		*p*-Cl	
Temp. (°C) / MeOH v/v%	10	25	10	25	10	25	10	25
100	80.7	130	22.4	52.6	6.50	15.5	1.29	2.98
90	77.8	134	17.6	40.6	5.82	14.6	1.03	2.50
80	68.0	127	15.4	37.1	4.82	14.2	0.983	2.38
70	60.5	107	13.5	33.7	3.73	11.2	0.885	1.97
50	47.9	92	12.5	24.7	3.22	7.18	0.700	1.74
30	40.3	84.9	9.91	20.0	2.25	5.00	0.525	1.36

Table 4. Hammett ρ_N values for the reaction of 4-substituted-2, 6- dinitrochlorobenzenes with anilines in MeOH-MeCN mixtures at 10°C and 25°C

Temp. (°C)	MeOH (v/v %)	x-$\phi(NO_2)_2Cl$					
		X=4-NO_2		4-CN		4-CF_3	
		ρ_N	(r)	ρ_N	(r)	ρ_N	(r)
10	100	−3.46	(1.00)	−3.67	(0.996)	−3.48	(0.992)
	90	−3.37	(0.999)	−3.73	(0.993)	−3.58	(0.988)
	80	−3.40	(1.00)	−3.80	(0.990)	−3.51	(0.988)
	70	−3.41	(0.999)	−3.83	(0.981)	−3.52	(0.983)
	50	−3.35	(0.999)	−3.79	(0.988)	−3.56	(0.990)
	30	−3.35	(0.999)	−3.88	(0.991)	−3.59	(0.991)
25	100	−3.46	(1.00)	−3.42	(0.999)	−3.24	(0.990)
	90	−3.40	(0.999)	−3.35	(0.998)	−3.33	(0.994)
	80	−3.40	(0.999)	−3.38	(0.997)	−3.31	(0.993)
	70	−3.37	(0.999)	−3.47	(0.997)	−3.36	(0.996)
	50	−3.29	(1.00)	−3.44	(0.996)	−3.33	(0.988)
	30	−3.39	(1.00)	−3.47	(0.995)	−3.47	(0.981)

r; correlation coefficient.

Table 5. Brønsted β values for the reaction of *para*-substituted Anilines with 4-substituted-2, 6- dinitrochlorobenzenes in MeOH-MeCN mixtures at 10°C and 25°C

Temp. (°C)	MeOH (v/v %)	4-NO_2		4-CN		4-CF_3	
		β	(r)	β	(r)	β	(r)
10	100	1.16	(0.999)	1.30	(0.994)	1.23	(0.989)
	90	1.13	(1.00)	1.33	(0.990)	1.27	(0.983)
	80	1.14	(1.00)	1.34	(0.987)	1.25	(0.981)
	70	1.14	(0.999)	1.36	(0.975)	1.25	(0.977)
	50	1.16	(0.999)	1.34	(0.983)	1.26	(0.985)
	30	1.32	(0.995)	1.38	(0.987)	1.27	(0.987)
25	100	1.16	(1.00)	1.16	(0.998)	1.15	(0.997)
	90	1.14	(1.00)	1.14	(0.997)	1.18	(0.991)
	80	1.14	(1.00)	1.15	(0.995)	1.18	(0.990)
	70	1.13	(1.00)	1.17	(0.995)	1.19	(0.993)
	50	1.10	(1.00)	1.17	(0.995)	1.18	(0.983)
	30	1.14	(1.00)	1.18	(0.993)	1.23	(0.975)

r; correlation coefficient.

고 있음을 볼 수 있고 또 친핵체 치환기는 전자주게정도가 클수록 (예 p-OCH_3) 기질의 4위치의 치환기는 전자받게정도가 클수록(예 4-NO_2) 반응속도가 증가되고 있음을 보여주고 있다. 본 연구에서 아닐린 치환체 변화에 따른 Hammett ρ_N 값과 Brønsted β 값을 *Table* 4, 5에 요약하였다. 이때 ρ_N 값은 -3.38 ± 0.06으로 큰 음의 값을, β는 1.16 ± 0.03의 값을 갖는다. 이 ρ_N 값과 β 값의 부호와 크기는 Benzyl 유도체와 아닐린 치환체 사이의 반응[19]에서의 ρ_N 값이 대략 -1.0 ~ -2.0사이의 값을 나타내는 것과 Benzenesulfonyl chloride와 아닐린 치환체사이의 반응[186]

Table 6. Hammett ρ_S values for the reactions of anilines with 4-substituted -2, 6-dinitrochlorobenzenes in MeOH-MeCN mixtures at 10°C and 25°C

Temp. (°C)	MeOH (v/v%)	X-ϕNH$_2$					
		p-CH_3		*p*-H		*p*-Cl	
		ρ_S	(r)	ρ_S	(r)	ρ_S	(r)
10	100	7.39	(0.992)	7.28	(0.999)	7.05	(0.998)
	90	7.24	(0.983)	7.05	(0.998)	7.28	(0.996)
	80	7.45	(0.990)	7.38	(0.999)	7.00	(0.997)
	70	7.38	(0.997)	7.26	(1.00)	6.60	(0.996)
	50	7.07	(0.994)	7.60	(1.00)	6.62	(0.995)
	30	6.86	(0.986)	6.82	(1.00)	6.64	(0.994)
25	100	6.94	(0.995)	6.90	(0.997)	6.65	(0.990)
	90	7.03	(0.988)	6.56	(0.998)	6.86	(0.994)
	80	7.16	(0.988)	6.37	(1.00)	6.74	(0.994)
	70	6.88	(0.986)	6.65	(1.00)	6.46	(0.995)
	50	6.79	(0.982)	7.03	(1.00)	6.55	(0.996)
	30	7.14	(0.997)	7.30	(0.999)	6.56	(0.996)

r: Correlation coefficient.

에서의 ρ_N값이 −2.0~−2.9의 값을 나타내는 것을 비교하였을 때 본반응의 ρ_N값의 절대값은 상당히 큼을 알 수 있다. ρ_N의 크기는 친핵체-기질사이의 결합형성의 척도로 이용할 수 있으므로[20] 본반응에서의 ρ_N값이 다른 두 반응계열에서의 ρ_N값보다는 크다는 것은 본반응이 친핵체-기질사이의 결합형성이 많이 진전된 전이상태를 갖는 것을 의미하며[6a-c], 또한 $\rho_N<0$인 것으로 부터 반응 중심인 질소원자는 양(+)전하를 띠게될 것이며 따라서 탄소 원자는 음(−)하전을 띠는 전이상태 구조가 예상된다. 또 기질의 치환기 변화에 따른 Hammett 도시의 기울기인 ρ_S값을 *Table* 6에 요약하였다. ρ_S값의 크기가 $\rho_S>0$인 것으로 보아 전이상태에서의 탄소원자에는 음전하가 진전됨을 알 수 있다. 또 용매조성의 변화에 대해서 $|\rho_N|$, ρ_S, β값이 큰 변화가 없는 것은 C-N결합형성단계가 빠른 단계이므로 제 일 전이상태에서의 C-N결합형성의 척도로 쓰일 수 있는 β값과 $|\rho_N|$, ρ_S값의 변화가 별로 없을 것으로 생각된다. 이와같이 용매조성의 변화에 따라서 $|\rho_N|$, ρ_s, β값의 큰 변화가 없음에도 불구하고 용매조성에 따른 이온화력의 증가[21~23]에 따라 반응속도의 증가현상은 C-N결합형성 보다는 C-Cl이탈단계에서 반응속도에 큰 영향을 주고 있는 것으로 설명된다.

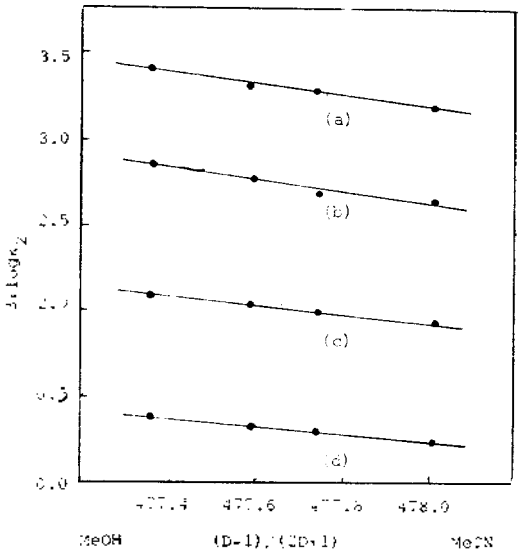


Fig. 1. Dependence of log k_2 on the dielectric constant of the solvent in reactions between 2, 4, 6-trinitrochlorobenzene with (a) p-toluidine, (b) aniline, (c) p-chloroaniline and (d) m-nitroaniline at 25°C.

(2) 용매효과

본 연구에서 Menschutkin 반응과는 달리 log *k*

대 Kirkwood function[8,24](D-1)/(2D+1)의 도시가 *Fig.* 1에 나타낸바와 같이 음의 기울기를 가지는 직선임을 볼 수 있다. 이와같이 메탄올과 아세토니트릴의 유전상수의 차가 아주 작은데도 불구하고 *Fig.* 1의 도시가 음의 기울기를 나타내고 있음은 반응경로가 정전기적 상호작용보다는 알코올의 특수용매효과(Specific solvent effect)[25]가 더욱 크게 관여되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Suchkova와 Shein[12]의 결과와도 일치한다. 메탄올의 유전상수는 아세토니트릴에 비해 약간 작으므로, MeOH-MeCN 혼합용매계는 등유전상수 용매계로 취급된다[26]. 이 두 용매간의 중요한 차이는 단지 메탄올은 양성자성 용매(protic solvent)이고 아세토니트릴은 비 양성자성용매(aprotic solvent)라는 점이다. 그러므로 메탄올과 아세토니트릴간의 특수용매 효과의 차이는 두 용매의 양성자성과 비양성자성 성질에 의해서 나타나게 된다. *Table* 1~3에서 보는 바와 같이 MeOH-MeCN 혼합용매의 메탄올 함량이 증가함에 따라서 반응성이 크게 증가되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 아세토니트릴에 비해 메탄올에서 특수용매효과가 보다 크게 관련되어 있음을 시사한다. 메탄올은 아세토니트릴에 비해 염기와 메탄올의 히드록실의 수소와의 수소결합이 용이하게 형성되고 있음을 나타낸다[27,28]. 그러므로 메탄올의 함량이 증가되면 전이상태에서 메탄올과의 수소결합 효과가 증가하여 전이상태를 안정화하여 반응성이 크게 증가되는 것으로 설명이 된다. 이것은 전이상태에서 하전이 많이 진전된 것으로 예상되어 부가 중간체를 거치는 S_AN 반응메카니즘의 가능성이 있음을 강력히 뒷받침 해준다[6a]. *Table* 1~3을 보면 MeOH-MeCN 혼합용매계에서 치환 아닐린의 친핵성의 증가순서(m-NO_2<p-Cl<H<p-CH_3<p-OCH_3)로 반응속도가 증가하고 있다. 이 사실은 전이상태에서 결합형성단계가 전체반응속도에 영향을 주고 있음을 시사해준다[6a]. 또한 메탄올 함량이 증가하면 반응속도가 증가하나 혼합용매계의 조성변화에 따라 β값의 큰 변화가 별로 없는 현상은 결합이탈단계가 반응속도에 더 큰 영향을 주고 있음을 의미한다[6c]. 앞서 언급한 특수용매효과는 이탈기 Cl^-과 메탄올 수소와의 수소결합에 의한 이탈기의 안정화에 의해서 반응속도가 증가되고 있음을 암시한다. 이러한 현상은 본 연구에서 반응메카니즘이 이탈기의 제거단계가 전체반응속도에 큰 영향을 미치는 S_NAr 메카니즘의 가능성을 시사해준다[6c].

또한 초기상태에서 메탄올이나 아세토니트릴이 모두 중성극성분자에 대한 용매화 효과는 거의 비슷할 것이므로 반응성은 전이상태에서의 용매화가 중요할 것이다[29]. 본 연구에서 결합형성단계와 결합이탈단계의 두 전이상태를 거치는 반응메카니즘으로 생각하면 특수용매 효과에 의해 영향을 받는 단계는 결합이탈단계로 생각된다[6a](*Fig.* 2). 또한 유전상수값이 작은 메탄올 함량이 증가됨에 따라서 반응속도가 증가하는 현상은 결합이탈단계에서 메탄올에 의한 특수용매효과 즉 이탈기 Cl^-과의 수소결합이 중요함을 뜻한다. 이런현상은 아세토니트릴은 극성반양성자성용매(dipolar aprotic solrent)로서 단단한(hard)음이온인 Cl^-과 용매화가 잘 안되는 반면 메탄올은 단단한 (hard) 양성자성 용매 (Protic Solvent)로써 Cl^-과 수소결합에 의한 용매화가

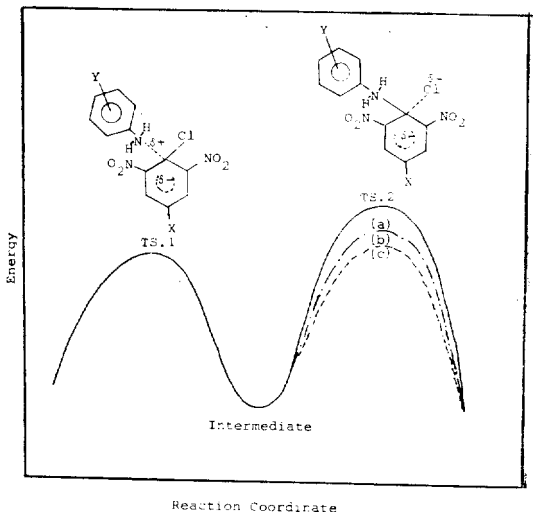


Fig. 2. Approximate energy-reaction coordinate diagram for the reaction of 4-substituted-2, 6-dinitrochlorobenzenes with substituted anilines in MeOH-MeCN mixtures. (a); 70% MeCN, (b); 30% MeCN, (c); pure MeOH.

Table 7. Activation parameters $\Delta H^{\neq}$ (Kcal mole^{-1}) and $\Delta S^{\neq}$ (e. u) for the reaction of 4-substituted-2,6-dinitrochlorobenzene with anilines in MeOH-MeCN mixtures at 25°C

		p-OCH_3		*p*-CH_3		*p*-H		*p*-Cl		*m*-NO_2	
MeOH (v/v%)		$\Delta H^{\neq}$	$-\Delta S^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	$-\Delta S^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	$-\Delta S^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	$-\Delta S^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	$-\Delta S^{\neq}$
4-NO_2	100			6.8	34	6.8	36	6.4	41	6.8	48
	90			7.4	32	6.7	37	6.7	40	6.6	49
	80			7.5	32	5.1	43	7.7	37	6.7	48
	70			6.6	36	5.1	43	9.6	31	6.6	49
	50			5.3	41	4.9	44	8.9	34	6.5	50
	30			8.3	31	6.2	40	9.6	32	6.3	51
4-CN	100	7.1	34	6.6	38	9.3	31	10	32	16	20
	90	5.8	38	7.0	36	8.3	35	8.7	37	17	16
	80	5.3	40	8.7	31	7.1	40	9.5	34	16	20
	70	4.5	43	11	23	6.2	43	10	33	14	27
	50	6.1	38	9.0	30	6.3	43	8.9	37	14	28
	30	6.0	39	4.9	45	6.1	44	8.9	38	14	28
4-CF_3	100	4.7	47	9.0	34	9.1	36	8.8	41		
	90	5.5	44	8.8	35	9.7	34	9.3	39		
	80	6.4	41	9.2	34	11	30	9.3	39		
	70	5.8	43	9.6	33	12	27	8.4	42		
	50	6.7	41	7.0	42	8.4	40	9.6	39		
	30	7.7	38	7.3	42	3.2	58	10	38		

크게 일어날 것으로 설명된다. 이런현상은 Pearson의 HSAB이론[30]과 잘 일치하고 있고 Cl^-은 낮은 에너지의 LUMO를 가지고 메탄올은 높은 에너지 HOMO를 가지므로 HOMO와 LUMO 간의 orbital 상호작용이 유리해지는 것으로 설명된다[31]. 이상과 같은 논의로써 본 연구에서 반응메카니즘은 결합형성단계가 반응속도에 영향을 주지만 결합이탈단계가 반응속도에 더 큰 영향을 주고 있는 *Fig.* 2와 같은 S_NAr(nucleophilic aromatic substitution)반응메카니즘으로 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한 *Table* 7에서 보는 바와 같이 활성화파라미터인 $\Delta H^{\neq}$는 작은 양의 값을 갖고 $\Delta S^{\neq}$는 큰 음의 값을 갖는다는 사실로 보아도 앞에서 논의한 사실을 뒷받침해주고 있다.

4. 용매화 에너지 직선관계식(Linear Solvation Energy Relationship)

Lee 등은 MeOH-MeCN 혼합용매계에 대한 용매의 π^*(polarity-polarizability)값과 α(hydrogen bonding donor acidity)값을 분광광도법을 써서 구하여 보고한 바 있다[32]. 본 연구에서 얻은 속도자료와 각 혼합용매계에서의 π^*와 α값을 이용하여 최소자승법[33]를 적용시켜 식 (3)과 같은 분광용매화 관계식을 구하여 이 식에 대한 a, s, a/s 값과 상관계수(r), T 시험값을 *Table* 8에 요약하였다. 여기에서 좋은 직선성과 T 시험

$$\log k = s\pi^* + a\alpha + c \qquad (3)$$

값이 큰 신뢰성(highly significant)[33]을 나타내므로 본 연구에서 얻은 실험자료들은 믿을만한 자료임을 알 수 있다. *Table* 8을 보면 s값과 a값이 기질이나 친핵체의 치환기 변화에 따라 일관성있는 규칙성은 없지만 대부분 a/s값이 1보다 작음을 알 수 있다. 이는 용매효과가 치환기 변화에 대해서 큰 영향을 주고 있지 않음을 알 수 있으며 a/s 값이 1보다 작은 것은 전이상태에서 용매의 α 효과보다는 π^* 효과가 더 중요하게 작용함을 의미한다. 이것은 전이상태에서 친핵체-기질 사이의 결합형성이 많이 진전되어 있으며 따라서 전하분산 또한 효과적으로 이루어지고

Table 8. The coefficient a, s and a/s values of Solvatochromic Parameters π^* and α for the reaction of 4-Substituted -2, 6-dinitrachlorobenzene with anilines at 25°C

X-ϕ(NO$_2$)$_2$Cl		Y-ϕ-NH$_2$				
		p-OCH$_3$	*p*-CH$_3$	H	*p*-Cl	*m*-NO$_2$
4-NO$_2$	s		0.957	0.756	2.00	2.49
	a		1.08	0.667	1.42	1.54
	a/s		1.23	0.896	0.710	0.618
	r		0.976	0.996	0.985	0.996
	T		8.96	22.3	11.4	22.3
4-CN	s	1.66	4.86	0.896	1.62	3.35
	a	1.23	2.65	0.677	1.34	2.06
	a/s	0.741	0.545	0.777	0.827	0.615
	r	0.987	0.992	0.991	0.995	0.956
	T	12.3	15.7	14.8	19.9	6.52
4-CF$_3$	s	1.13	1.07	4.73	1.09	
	a	0.807	0.987	2.75	0.983	
	a/s	0.714	0.922	0.581	0.901	
	r	0.945	0.994	0.984	0.998	
	T	5.78	18.2	11.0	31.6	

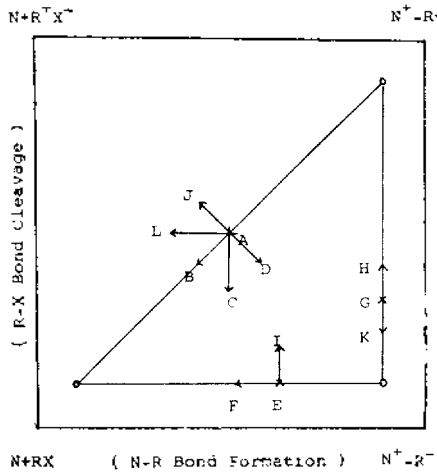
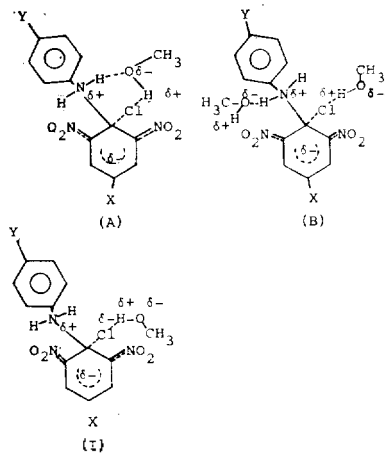


Fig. 3. Potential energy surface for a nucleophilic substitution of chlorobenzene. N stands for a nucleophile and energy minima and maxima are represented by circles and stars.

있음을 뜻한다. 그러나 s값에 비해 a값도 상당히 큰 값을 가지는 것으로 보아 전이상태에서 α 효과 즉 메탄올과의 수소결합효과도 π^*효과 못지않게 크게 작용함을 뜻한다. 이것은 *Fig.* 2의



제 2 전이상태를 *Fig.* 1과 같이 A형수소결합 혹은 A형과 B형의 수소결합이 형성되어 이탈기와 질소원자를 동시에 안정화 시켜서 메탄올 함량이 증가하면 반응속도가 증가될 것으로 예상된다. 이러한 α효과의 논의도 본연구의 반응메카니즘은 결합이탈단계가 반응속도에 중요한 영향을 주는 S_NAr반응 메카니즘일 가능성을 시사해준다.

5. 퍼텐셜 에너지 표면(PES)모형의 적용

본 연구에서 반응이 S_N2와 S_AN중에서 어느 반응메카니즘을 거치는가를 *Fig.* 3의 PES모형을 사용하여 논의하고자 한다.

본 연구에서 σ_S가 증가하면(기질의 치환기를 전자받게 치환체 4-NO$_2$로 치환하면) *Fig.* 3의 PES의 오른쪽 아래쪽 모서리를 안정화시키게 되어 X축에 나란한 반응경로(→)를 고려하면 전이상태 E는 Hammond규칙[34,35]에 의하여 F로 이동하게 되어 결합형성의 정도가 감소할 것으로 예상되므로 $|\rho_N|$과 β값은 감소할 것으로 예상된다. 이경우 대각선 경로(↗)를 고려하면 전이상태 A는 Thornton규칙[36,37]에 따라 D로 이동하게 되어, $|\rho_N|$과 β값의 증가가 예상되고, 수직인 경로(↑)를 고려하면 Hammond규칙[34,35]에 따라 전이상태 G는 H로 이동하게 되어 $|\rho_N|$과 β값의 변화가 없을 것으로 예상된다. 그런데 이경우에서의 실험결과를 보면 *Table* 4, 5에서 보는 바와같이 $|\rho_N|$값, β값이 별다른 변화

Table 9. Summary of prediction for the different S_N reaction coordinates

	↑σ_S. Increase in e.w. Ability. lower lower right corner			↑PK_a. Increase in Nucleophilicity. lower right corner			↑[MeOH]. Increase in MeOH solvent ionizing power. lower upper corner			
	prediction		observed	prediction		observed	prediction			observed
		$\lvert\rho_N\rvert$ β	$\lvert\rho_N\rvert$ β		ρ_S	ρ_S		ρ_N β ρ_S		$\lvert\rho_N\rvert$ β ρ_S
→	←	− −		←	−		↑	0 0 0		
↗	↘	+ +	0 0	◇	+ −	0	◇	− − −		0 0 0
↑	↑	0 0		const.	0		↓	0 0 0		

가 없이 거의 일정한 값을 가지고 있음을 볼 수 있다.

아닐린의 친핵성(↑pKa)이 증가하면 오른쪽 모퉁이가 안정화될 것이므로, x축에 나란한 반응경로를 고려하면 전이상태 E는 Hammond 규칙[34,35]에 따라 F로 이동하게 되어 ρ_S값의 감소가 예상된다. 또한 이 경우 대각선 경로를 생각하면 전이상태 A는 Hammond 규칙[34,35]과 Thornton 규칙[36,37]의 벡터합의 방향인 C방향으로 이동하게 되어 두 효과의 크기에 따라서 ρ_S값은 감소 또는 증가할 수 있다. 수직인 반응경로에 대해서는 Hammond 효과가 두 다른 방향으로 작용할 것이므로 전이상태 G에 아무런 영향을 주지 못할 것이므로 ρ_S값의 불변이 예상된다. 그런데 아닐린의 pKa를 증가시키면 *Table* 6에서 보는 바와 같이 ρ_S값은 규칙성있는 증가와 감소현상이 보이지 않고 거의 일정한 값으로 간주할 수 있다.

또 메탄올 함량이 증가하면(↑[MeOH]) 용매의 이온화력이 증가할 것이므로 *Fig.* 3의 위쪽 두 모서리를 안정화시킬 것이므로 X축에 나란한 반응경로를 생각하면 Thornton 규칙[36,37]에 의해서 전이상태 E는 I로 이동하게 되어 $\lvert\rho_N\rvert$, β, ρ_S값의 불변이 예상된다. 또 이 경우 대각선 경로를 고려하면 전이상태 A는 Hammond 규칙[34,35]과 Thornton 규칙[36,37]의 벡터합의 방향인 L방향으로 이동하게 되어 $\lvert\rho_N\rvert$, β, ρ_S값의 감소가 예상되고, 수직인 반응경로를 고려하면 전이상태 G는 K로 이동하게 되어 $\lvert\rho_N\rvert$, β, ρ_S값의 불변이 예상된다.

이 경우 *Table* 4~6을 보면 MeOH-MeCN 혼합용매계 조성변화에 따라 $\lvert\rho_N\rvert$, β, ρ_S값의 규칙성이 없이 거의 일정한 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 PES 모형의 적용의 결과를 *Table* 9에 요약하였다. *Table* 9에서 보는 바와 같이 PES 모형의 적용에서 기질의 치환가를 전자받게 능력이 큰것으로 변화시키거나 친핵체 아닐린의 pKa값의 변화와 용매의 이온화력의 변화에 따른 전이상태 변화의 예측으로써 본 연구에서의 친핵성 치환반응은 대각선 경로를 거치지 않고 수직한 경로와 수평한 반응경로를 거치는 반응메카니즘으로 S_N2반응메카니즘이 아닌 S_N1 또는 S_AN 메카니즘으로 진행될 것으로 예상되어 지나 Hammett ρ_N, ρ_S 값과 Brønsted β 값의 크기와 부호로 보아서 본 연구에서 반응메카니즘은 S_AN형의 반응으로 진행되고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 PES 모형의 논의와 기질과 친핵체 친환기효과와 용매효과를 고려한 논의로부터 '본 연구에서의 반응메카니즘은 Cl의 이탈단계를 속도결정단계로 하는 S_NAr형 반응으로 진행됨을 알 수 있다.

REFRENCES

1. J.F. Bunnett, P.R. Ryason, R.G. Tonkyn and

R.E. Zahler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 642 (1953).
2. F.H. Kendal and J. Miller, *J. Chem. Soc.* (B) 119(1967).
3. W. Greizerstein, R.A. Bonelli and J.A. Brieux, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1026 (1962).
4. F.H. Kendall, J. Miller and R. Wong, *J. Chem. Soc.* (B), 1521(1971).
5. S.I. Ette and J. Hirst, *J.C.S. Perkin II*, 76 (1974).
6. (a) H.W. Lee and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 83 (1977); (b) H.W. Lee and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 7(1978); (c) H.W. Lee and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 221 (1978); (d) 李益春, 李海晃, 인하대학교 산업과학 기술연구소 논문집 6집(1979).
7. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Bell, London, (1953).
8. J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phy.*, **2**, 351(1934).
9. J. Miller and A.J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 117(1961).
10. B.O. Koniglio *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **88**, 152 (1966).
11. C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.*, **29**, 3262(1964).
12. S.M. Shein and L.A. Suchkova, *Reakts. Sposobnost Organ. Soed.*, **5**. 310 (1968).
13. L.A. Suchkova and S.M. Shein, *ibid.*, **6**, No.2 (1969).
14. V.A. Savelova and L.W. Litivinenko, *ibdi.*, **5**, 838 (1968).
15. F.P. Bullestreri et al., *J. Org. Chem.*, **42**, 141 5 (1977).
16. R.C. Weast and M. J. Astle, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Florida, (1978-1979).
17. E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
18. (a) F.P. Ballistreri, E. Maccarone, and A. Mamo, J. org Chem., **41**, 3364 (1976); (b) I. Lee and I.S. Koo, Tetrahedron, **39**, 1803(1983)
19. I. Lee, S.C. Sohn, H.B. Song, and B.C. Lee, J. Korean Chem. Soc., **28**, 155(1984).
20. K.C. Westaway and Z. Waszezylo, Can. J. Chem., **60**, 2500 (1982).
21. M.A. Coplan and R.M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1181 (1964).
22. A.D'Aprano, M. Gofferdi and R. Triolo, *J.C.S. Faraday II*, **72**, 79 (1976).
23. H.W. Lee, S. La and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 115 (1980).
24. J.K. Laidler and H. Eyring, *Ann. N.Y. Acad. Soc.*, **89**, 303(1940).
25. I.A. Koppel and V.A. Palm, "Advances in Linear Free Energy Relationships", Ed. by N.B. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London and New York, Ch.5 (1972).
26. H.W. Lee, K.B. Song, H.B. Song and I. Lee, *Bull. Inst. Basic Sci. Inha Univ.*, **2**, 27 (1981).
27. I. Lee and I.S. Koo, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 7 (1981).
28. T.M. Krygowski and W.R. Fawcett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2143 (1975).
29. A.J. Parker, "Rates of Bimolecular Substitution in Protic and Aprotic Solvents in Recent Advance in Physical Organic Chemistry", Ed. by V. Gold, Academic Press, New York, 173-235 (1967).
30. R.G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966).
31. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley and Sons, London and New York, (1978).
32. I. Lee, S.M. La, B.S. Lee and S.C. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 210 (1984).
33. M.J. Moroney, "Facts from figures", W. Clowes and Sons, London and Beccles, (1958).
34. G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
35. J.E. Leffer, *Science*, **117**, 340 (1953).
36. E.R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2915 (1967).
37. D.A. Winey and E.R. Thornton, *ibid.*, **97**, 3103 (1975).