

질산기의 친핵성 치환반응. 아세토니트릴용매에서 질산치환벤질류와 아닐린류와의 반응속도론

金旺起[†] · 孫昌國

전남대학교 사범대학 화학교육과

(1988. 8. 30 접수)

The Nucleophilic Substitution Reactions of the Nitrate Group. The Kinetics of Substituted Benzyl Nitrates with Anilines in Acetonitrile

Wang Ki Kim[†] and Chang Kook Sohn

Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received August 30, 1988)

요 약. 순수한 아세토니트릴용매에서 질산파라-치환 벤질과 파라-치환 아닐린간의 친핵성 치환 반응에 대한 2차반응속도상수를 전기전도도법으로 구하여 Hammett ρ_x 와 ρ_y 값 및 Brønsted β 값을 계산하였다. 이때 아닐린의 치환기 변화에 따르는 ρ_x 는 음의 값으로 주어졌으며 기질의 치환기에 따라서는 U자 모양의 비직선형 Hammett 도시가 얻어졌다. 포텐셜에너지표면 및 양자역학적 모형을 적용하여 치환기 변화에 따른 전이상태 구조의 변화를 고찰하여 본 결과 본 반응은 기질의 치환기의 성질에 따라 결합형성의 정도가 크게 변화하는 S_N2 반응메카니즘으로 진행함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The second-order rate constants for the nucleophilic substitution reactions of para-substituted benzyl nitrates with para-substituted anilines in acetonitrile were conductometrically determined. Hammett ρ_x and ρ_y values and Brønsted β values were obtained from these kinetic data. The reactions of Benzyl nitrates with the series of anilines showed linear Hammett plots with negative slopes. For the change of substituents in the benzyl nitrates, nonlinear Hammett plots with a concave upwards curve were obtained. We applied the potential energy surface and the quantum mechanical models in order to examine the transition state variations caused by changes in substituents on the nucleophile and the substrate. The results showed that the reaction was proceeded via the S_N2 -type reaction mechanism in which the extent of bond-formation was greatly changed depending on the property of the substituents in substrate.

서 론

벤질유도체의 친핵성 치환반응은 유기분자의 반응메카니즘 연구에 있어서 매우 중요한 반응계로서 많이 연구되어 왔다.¹⁻⁵ 치환기 및 용매변

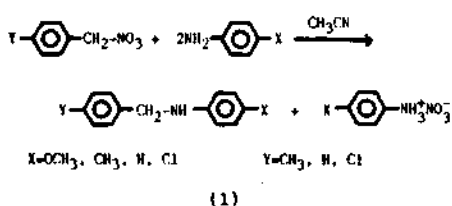
화에 따르는 전이상태의 구조변화를 예측하기 위하여 최근 PES(potential energy surface)모델⁶과 QM(quantum mechanical)모델⁷이 널리 적용되고 있다.⁸

본 연구에서는 질산 파라치환 벤질과 아닐린

Table 1. Observed pseudo-first order rate constants for the reactions of benzyl nitrates with substituted anilines in acetonitrile

Anilines	Sub. (mol/l)	p-Chlorobenzyl nitrate 10 ³ k ₁ (sec ⁻¹)			Benzyl nitrate 10 ³ k ₁ (sec ⁻¹)			p-Methyl-Benzyl nitrate 10 ³ k ₁ (sec ⁻¹)		
		Temp.(°C)								
		55	60	65	55	60	65	60	65	
p-OCH ₃	0.6	—	—	—	—	—	—	34.9	42.4	
	0.5	14.4	20.3	27.5	10.0	12.9	16.8	29.5	35.6	
	0.4	11.0	16.3	22.0	8.48	10.8	14.0	24.7	29.3	
	0.3	8.93	12.6	16.8	6.82	8.70	11.1	—	—	
	0.2	5.46	8.00	11.8	5.28	6.40	8.10	—	—	
p-CH ₃	0.6	—	—	—	—	—	—	19.6	27.0	
	0.5	6.40	9.22	13.0	4.30	6.35	9.56	16.3	20.9	
	0.4	4.98	7.37	10.7	3.30	4.86	7.10	12.1	15.4	
	0.3	3.41	5.54	7.87	2.10	3.26	4.86	—	—	
	0.2	2.30	3.60	5.15	1.00	1.81	2.85	—	—	
p-H	0.6	—	—	—	—	—	—	12.2	16.9	
	0.5	2.71	4.38	7.91	2.45	3.86	5.84	9.75	11.8	
	0.4	1.88	3.22	6.25	1.66	2.88	4.32	6.25	8.59	
	0.3	0.97	2.18	4.63	0.89	1.84	2.81	—	—	
	0.2	0.13	0.96	3.00	0.10	0.87	1.32	—	—	
p-Cl	0.6	0.75	1.25	2.46	1.45	2.25	3.72	9.93	12.8	
	0.5	0.27	0.65	1.67	0.97	1.51	2.66	6.11	7.31	
	0.4	—	0.14	0.94	0.50	0.79	1.62	2.50	3.45	
	0.3	—	—	—	—	—	0.51	—	—	
	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	

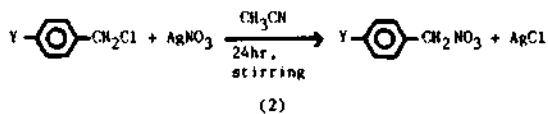
치환체간의 친핵성 치환반응 식 (1)을 아세토니릴용매에서 수행하여 Hammett ρ



값과 Brønsted β값을 구하였으며 이 결과를 PES모델 및 QM모델에 적용하여 친핵체 및 기질의 치환기 변화에 따르는 전이상태 구조의 변화를 논의하였다.

실 험

용매로 사용한 아세토니트릴은 Coetzee법으로 정제하여 사용하였으며 치환아닐린도 보고된 방법¹⁰에 따라 정제하여 사용하였다. 또한 질산 벤질류는 보고된 방법¹¹에 따라 합성한 후 IR 및 TLC로 확인하여 사용하였다.



그리고 식(1)의 반응을 질산 벤질의 농도(5×10⁻³M)보다 아닐린의 농도(0.2M~0.6M)를 훨씬 많은 과량으로 유지하여 유사 1차로 반응시켰으며 전기전도도를 측정하여 Guggenheim법¹²으

Table 2. Second order rate constants for the reactions of benzylnitrates with substituted anilines in acetonitrile($k_2 \times 10^5 M^{-1} S^{-1}$)

Substrates	Temperature (°C)	Nucleophiles			
		<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl
<i>p</i> -Cl	65	52.3	26.4	16.2	7.62
	60	41.0	18.7	11.4	5.55
	55	29.8	13.9	8.60	3.48
<i>p</i> -H	65	29.0	22.4	15.1	10.7
	60	21.6	15.1	9.96	7.14
	55	15.8	11.1	7.83	4.70
<i>p</i> -CH ₃	65	65.5	58.0	41.6	31.2
	60	51.0	42.5	29.8	24.8

로 유사 1차 반응속도상수를 구하였다. 그 결과는 Table 1과 같다. 유사 1차 반응속도 상수를 아닐린의 농도에 대해 도시하여 그 기울기로부터 2차 반응속도상수 k_2 를 구하였으며 그 결과를 Table 2에 요약하였다.

$$k_{obs} = k_2[\text{anilines}] \quad (3)$$

식 (3)에서 k_{obs} 는 유사 1차 반응속도상수이다.

결과 및 고찰

Table 2를 보면 질산 벤질과 아닐린간의 친핵성 치환반응의 반응속도는 아닐린의 치환기 X가 전자주개일수록 X=OCH₃ > CH₃ > H > Cl의 순서로 증가함을 알 수 있다. 한편 질산 벤질의 치환기 Y에 대해서는 X가 전자주개 치환기 일때는 Y=CH₃ > Cl > H의 순서로서, X가 전자받개인 Cl일때는 Y=CH₃ > H > Cl의 순서로서 반응속도가 증가하였다. 치환기 성질에 따라서 천이 상태 구조가 어떻게 변하는지 예측하기 위하여 치환기 X 및 Y의 변화에 따른 Hammett 도시를 하여 각각 치환기 상수 ρ_x 와 ρ_y 를 구하였다. Fig. 1은 아닐린의 치환기 X의 변화에 따른 각 질산 벤질치환체에 대한 Hammett도시로서 $\rho_x = -1.0 \sim -1.6$ 사이의 음의 값을 가지며

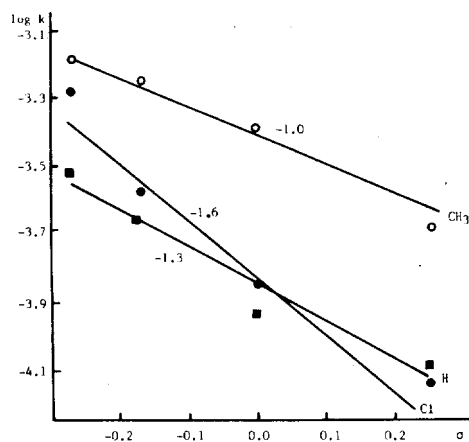


Fig. 1. Hammett plots for three substituted benzylnitrates at 65°C.

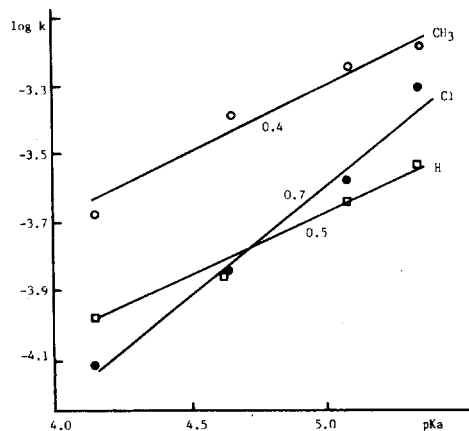


Fig. 2. Brønsted plots for the reactions of benzylnitrates with anilines at 65°C.

기질의 치환기 Y가 전자주개에서 전자받개로 갈수록 ρ_x 의 절대값은 크게 주어진다.

이 사실로부터 천이상태에서 아닐린의 질소 원자는 (+)전하를 띠고 있으며 Y의 전자받개 성질이 강해질수록 결합형성이 진전됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 $\log k_2$ 를 아닐린의 Pka값에 대해 도시한 Brønsted도시로서 $\beta = 0.4 \sim 0.7$ 인 값을 얻었다. 이 결과도 Hammett도시의 결과가 마찬가지로 치환기 Y가 전자받개일때 더 큰 값을 가지는 것으로 보아 Y가 전자받개일때 천이상태

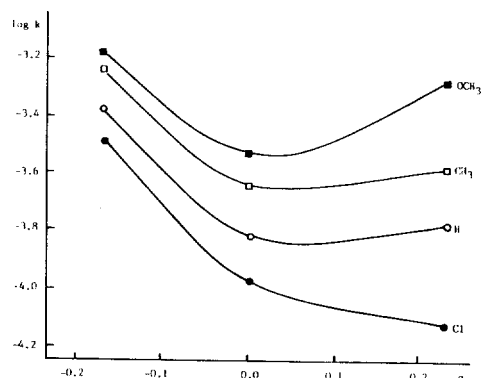


Fig. 3. Hammett plots for four substituted anilines at 65°C; values increase in the order $X = \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$.

에서 결합형성이 더 많이 진전됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 기질의 치환기 변화에 따른 아닐린 치환체에 대한 Hammett 도서를 나타낸 것이다. X가 전자주개일 때는 현저하게 U자 모양의 비직선형 Hammett 도서를 보이고 있다.

Young과 Jencks는³ 이러한 모양의 비직선형 곡선이 천이상태에서 결합형성과 결합절단의 상대적인 양이 변화하므로써 생긴다고 보고하였다. 즉 $X = \text{Cl}$ 인 경우를 제외하고 Y가 전자주개일 때는 $\rho_Y < 0$ 이고 Y가 전자받개일 때는 $\rho_Y > 0$ 인 경향을 보이는 것은 Y가 전자받개에서 전자주개로 변할 때 천이상태에서 벤질탄소원자의 전하가 (+)에서 (-)로 변함을 의미한다. 일반적으로 반응중심의 전하가 (+)인 것은 기질과 이탈기간의 결합절단이 친핵체와 기질간의 결합형성보다 우세한 느슨한 천이상태 구조의 특성이며, 반응중심의 전하가 (-)인 것은 결합형성의 정도가 우세한 단단한 천이상태 구조의 특성이다.

Y가 전자주개일 때는 기질-이탈기간의 결합절단이 일어날 정도보다 훨씬 작은 정도로서 기질-아닐린간의 결합형성이 일어나며 이에 따라 벤질탄소원자에서 상당량의 (+)전하가 전개된다. 이때 X가 전자주개 일수록 $|\rho_Y|$ 값은 감소하므로 아닐린의 친핵성이 증가할수록 벤질탄소원자의 (+)전하량이 감소, 즉 기질-이탈기간의 결합절단이 상대적으로 감소한다고 할

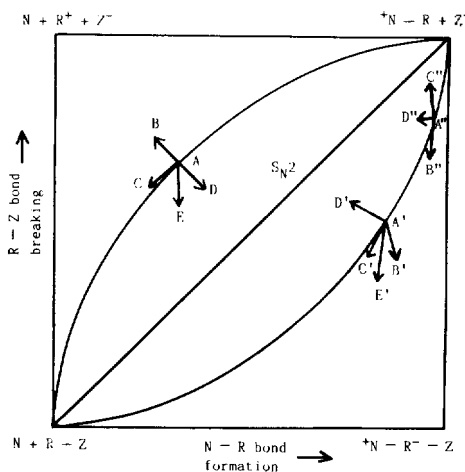


Fig. 4. A More O'Ferrall plot for a nucleophilic substitution of benzylnitrates(RZ) with anilines(N).

수 있다.

그러나 Y가 전자받개로 치환되면 기질-친핵체간의 결합형성이 매우 큰 정도로 이루어지기 때문에 벤질탄소원자의 (+)전하는 크게 감소할 것이고, 특히 X가 전자주개일 때는 오히려 음의 전하를 가지게 될 정도로 결합형성이 증가하게 된다. Y가 전자주개일 때 보다 Y가 전자받개일 때 $|\rho_Y|$ 의 값이 훨씬 작고 Y가 전자받개일 때 치환기 X의 변화에 따라 ρ_Y 의 부호가 변하는 것으로 보아 치환기 Y의 변화는 결합형성의 정도에 큰 영향을 주지만 이탈기의 이탈 정도에는 거의 영향을 주지 않는다고 결론지을 수 있다. 또한 Y가 전자받개일 때 X가 전자주개이면 큰 ρ_Y 값을 가지는데 이것은 X의 친핵성도가 증가 할 때 결합절단이 감소하여 벤질탄소원자에 더 큰 음의 전하가 전개됨을 의미한다. 그리고 치환기 Y의 성질에 관계없이 아닐린의 친핵성도가 증가(감소)하면 기질-이탈기간의 결합절단이 감소(증가)하는 본 실험결과는 벤질 유도체의 친핵성 치환반응에서 일반적으로 보고되어 왔던 견해¹³와 일치하는 것이다.

PES모델을 적용하여 치환기 변화에 따른 천이상태 구조의 변화를 살펴보기 위한 More O'Ferrall도형을 Fig. 4에 보였다.

Fig. 4에서 N, R 및 Z는 각각 친핵체, 기질 및

이탈기를 의미한다. 먼저 Y가 전자주개일때 천이상태는 느슨한 구조를 가질것으로 예상 되므로 천이상태는 Fig. 4에서 S_N1-S_N2 경계반응 경로중의 점A에 놓여 있을 것으로 생각된다. 이때 Y의 전자주개 성질이 증가할수록 Fig. 4의 왼쪽 위 모서리에 놓여있는 중간체 ($N+R^+Z^-$)가 안정화 될 것이므로 Thornton 규칙(anti-Hammond 규칙)¹⁴에 의해서 천이상태는 B방향으로 이동하여 결합형성이 감소하고 결합절단이 증가하는 천이상태 구조를 가지게 될 것이다. 실험결과 Y의 전자주개 성질이 증가 할수록 ρ_X 및 β 값의 크기가 감소하였고, 이것은 결합형성의 감소를 의미하는 것이므로 PES 모델에 의한 예측과 일치한다. 또 친핵체에 전자주개가 치환되면 오른쪽 모서리의 화학종 ($N-R+Z^-$)와 ($N-R-Z$)가 모두 안정화 되므로 천이상태는 Hammond 효과¹⁵에 의한 C 방향과 anti-Hammond 효과에 의한 D방향의 벡터합으로 주어지는 E방향으로 이동하게 된다. 이것은 결합절단이 감소하는 방향으로 천이상태 구조가 변화하는 것을 나타내는 것이다. 실험결과를 보면 X의 전자 주개성질이 커질수록 $|\rho_Y|$ 값이 감소하였고 이는 결합절단의 감소를 의미하므로 실험결과는 PES 모델에 의한 예측과 일치한다.

다음 Y가 전자받개인 경우 결합형성과 결합절단이 모두 많이 진전된 단단한 천이상태 구조를 가질것으로 예상되므로 천이상태는 Fig. 4에서 S_N2-S_N1 경계반응 경로중의 비교적 늦은 천이상태(late TS)인 점 A'에 놓여 있을 것으로 생각된다. Y의 전자주개 성질이 강하여지면 반응경로에 수직한 방향에 놓인 중간체($N+R^+Z^-$)가 안정화될 것이므로 천이상태는 D'방향으로 이동하여 결합형성의 감소를 초래할 것이다. 이것은 Y의 전자주개성질이 커질수록 $|\rho_X|$ 값이 감소하는 실험결과와 일치한다. 또 이때 X가 전자 주개이면 Hammond 규칙에 의한 C'방향과 anti-Hammond 방향에 의한 B'방향의 벡터합인 E'방향으로 천이상태가 이동하여 결합절단의 감소를 초래한다. 이것은 X가 전자주개일때 결합절단이 감소하여 큰 ρ_Y 값을 가지게 되는 실험결과와 일치한다.

그러나 천이상태가 매우늦은 A''에 놓이게 된다면 X가 전자주개일때 안정화 되는 오른쪽 모서리의 두 화학종은 모두 근사적으로 반응경로에 평행한 방향에 있게되므로 각각 상반된 Hammond효과에 의해 천이상태는 B''방향과 C''방향의 벡터합인 D''방향으로 이동하게 되므로 천이상태는 치환기 효과의 영향을 거의 받지 않게 되는데 이결과는 실험결과와 일치하지 않는다.

다음은 QM모델을 적용하여 S_N2 반응의 천이상태구조를 논의하여 보기로 한다. 식(4)와 같은 S_N2 반응을 케도함수의 관점에서 볼때 반응은



주로 반응물의 frontier orbital내에 있는 전자쌍들의 재편성에 의하여 일어난다고 할 수 있는데 주로 DA, D^+A^- 및 DA^* 등 3가지 배치가 천이상태 구조에 기여한다고 보고되어 있다.⁷ DA 배치는 친핵체 D에서 기질 A로의 전하이동이 없는 배치로서 N-R결합은 느슨하고 R-Z결합은 단단한 배치이며, D^+A^- 는 D에서 A로 전하이동이 있는 배치로서 N-R결합이 단단하고 R-Z결합이 느슨한 배치이다. 끝으로 DA^* 배치는 기질자체내에서의 전자들뜸을 나타내는 배치로서 N-R과 R-Z결합이 모두 느슨한 배치이다. 따라서 기질의 치환기가 전자주개이면 DA^* 배치가 안정화될 것이고 기질의 치환기가 전자받개이면 D^+A^- 배치가 안정화될 것이다. 이러한 예측은 앞서 논의한 ρ_X 와 ρ_Y 값의 변화와 일치한다.

이상의 결과를 종합하여 볼때 순수한 아세트니트릴용매에서 질산벤질에 대한 친핵성 치환반응은 기질의 치환기 변화에 따른 결합형성의 정도에 의존하여 천이상태 구조가 결정되며 기질-이탈기간의 결합절단의 정도는 기질의 치환기성질에 별로 영향받지 않음을 알 수 있었다. 이것은 반양성자성 용매인 아세트니트릴에 의한 이탈기 NO_2 의 용매화 효과가 거의 무시되므로 아세트니트릴에서 기질 R-Z의 이온화능력은 치환기 Y의 영향을 거의 받지 않는다고 생각할

Table 3. Activation parameters for the reactions of benzylnitrates with substituted anilines in acetonitrile

Y	X	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
Cl	OCH ₃	11.7	39.2
	CH ₃	13.8	34.4
	H	15.3	31.1
	Cl	16.6	29.4
H	OCH ₃	13.0	36.5
	CH ₃	14.8	31.7
	H	16.9	26.4
	Cl	17.4	25.5
CH ₃	OCH ₃	10.3	42.9
	CH ₃	13.0	35.2
	H	14.1	32.6
	Cl	15.2	30.7

수 있다.

또한 Table 3에 활성화 파라미터 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 값을 요약하였다.

대체로 치환기의 전자주개 성질이 증가할수록 ΔH^\ddagger 값은 감소하고 $|\Delta S^\ddagger|$ 값은 증가하고 있으며 이는 극성을 띤 2분자반응의 특성을 나타낸다. 따라서 본 반응은 S_N반응이 아니라 기질의 치환기 성질에 따라 천이상태에서 반응중심의 하전종류가 바뀌는 성질을 수반하는 S_N2류의 반응으로 진행함을 알 수 있다.

끝으로 본 연구는 전남대학교 기성회연구비 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사하는 바이다.

인용문헌

1. J. W. Hill and A. Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2763 (1962).
2. F. P. Ballistreri, E. maccarone, and G. A. Tomasselli, *J. Org. Chem.*, **42**, 1415 (1977).
3. P. R. Young and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3288 (1979).
4. J. M. Harris, S. G. Shafer, J. R. Moffatt, and A. R. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, 3295 (1979).
5. K. C. Westaway and Z. Waszczylo, *Can. J. Chem.*, **57**, 1354 (1979).
6. R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc., B*, 274 (1970).
7. A. Pross and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981).
8. I. Lee and I. S. Koo, *Tetrahedron*, **39**, 1803 (1983) and references cited therein.
9. I. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 533 (1966).
10. D. D. Ferrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, N. Y., 1980.
11. K. M. Koshy and R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **52**, 2485 (1974).
12. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
13. M. J. Kamlet and R. W. Taft, J. C. S. Perkin II, 349 (1979).
14. E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2915 (1967).
15. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).