

치환 페나실토실레이트류의 가용매 분해반응*

朴炳洙[†]·金成洪·呂壽東^{**}

안동대학 화학과

^{**}경북대학교 사범대학 화학교육과

(1989. 1. 27 접수)

Solvolysis of Substituted Phenacyl Tosylates

Byung Soo Park[†], Sung Hong Kim, and Soo Dong Yoh^{**}

Department of Chemistry, Andong National University, Andong 760-380, Korea

^{**}Department of Chemistry Education, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received January 27, 1989)

요약. MeOH-MeCN, MeOH-Me₂CO의 이성분 혼합용매에서 치환 페나실토실레이트류의 가용매 분해반응을 55°C에서 전기 전도도법으로 연구하였다. 기질의 치환기가 전자받개 이거나 전자주개가 모두 페나실토실레이트 보다 반응속도를 증가시켰으며 *m*-NO₂의 경우는 80% MeOH-20% MeCN에서, 나머지 기질은 90% MeOH-10% MeCN에서 최대 반응속도를 나타내었다. 전이상태 파라미터의 비인 $1/m$ 값으로부터 기질의 치환기가 전자받개에서 전자주개로 변함에 따라 전이상태는 기질과 친핵체의 결합 형성이 감소되고, 기질과 이탈기의 결합과력이 증가되는 dissociative S_N2 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었으며 이 결과는 PES 모형과 QM 해석 방법에 의한 전이상태 구조변화의 논의와도 일치하였다.

ABSTRACT. The solvolysis of substituted phenacyl tosylates was studied in binary solvent mixtures of methanol-acetonitrile and methanol-acetone at 55°C. Except for *m*-nitrophenacyl tosylate, the rate constants were increased with both of electron-donating substituents and electron-withdrawing ones and its rate constants were the largest in the binary solvent mixtures of 90% MeOH-10% MeCN. The results show that the reactions were changed with dissociative S_N2 mechanism judging from the magnitude of $1/m$ values going from the electron-withdrawing group to the electron-donating one of the substrate. And above results were consisted with the account for the PES model and QM approach.

서론

페나실 유도체의 친핵성 치환반응은 반응중심 탄소에 인접한 카르보닐기의 영향으로 2-페닐에틸 유도체보다 상당히 큰 반응성을 가지는 것으로 알려져 있으며 이에 대한 많은 연구가 보고된 바 있다¹⁻¹⁰. 페나실 유도체의 경우, 이탈기가 할로젠화 이온인 경우와 아렌설포네이트(ArSO₃⁻)인 경우가 대부분이며 최근 치환 브롬화페나실과 퀴놀린⁹,

치환 페나실토실레이트와 피리딘¹⁰과의 친핵 치환 반응에 대한 연구에서 이들 반응은 모두 S_N2 메카니즘으로 진행되며 concave upward한 Hammett 도시를 나타내는 것으로 보고된 바 있다.

페나실 유도체의 가용매 분해반응에 대한 연구는 비교적 적으며 이탈기를 할로젠 원자로 하여 수용성 이성분 혼합용매계를 사용한 연구가 보고된 바 있다^{2,8}. 그러나 페나실 유도체의 가용매 분해반응에서 비수 혼합용매계에서 Extended Grunwald-Winstein 식¹¹을 적용하여 반응메카니즘을 조사

*이 논문을 회갑기념으로 이익훈 교수님께 바칩니다.

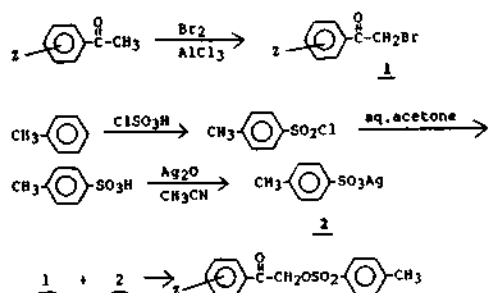
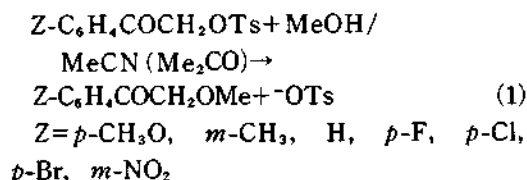


Fig. 1. Over-all scheme of the syntheses of substrate.

한 연구는 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 이탈기가 -OTs 이온인 치환 페나실토실레이트류를 합성하여 메탄올-아세트니트릴, 메탄올-아세트론의 이성분 혼합용매계에서 가용매 분해반응(1)에 대한 속도상수를 측정하여 Extended Grunwald-Winstein 식을 적용, 반응속도의 정량적 해석과 메카니즘의 변화에 관하여 논의하였다. 또한 Potential Energy Surface(PES) 모형과 양자역학적 해석 방법으로 전이상태의 구조변화에 관하여 설명하였다.



실 험

시약 및 기기. 용매로 사용한 메탄올과 아세트론은 Wako 특급시약을 재증류하여 사용하였으며 아세트니트릴은 증류 후 무수 탄산칼슘을 넣어 3 시간 방치 후 재증류하여 사용하였다. 전도도 기기는 Metrohm 660 Conductivity meter 를 사용하였고 ¹H-NMR 은 Varian 60-MHz Spectrophotometer 를 사용하였으며 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240 CHN analyzer 를 사용하였다.

기질의 합성. 반응기질인 치환 페나실토실레이트류의 합성과정을 Fig. 1에 나타내었다. 일례로서 *m*-methyl phenacyl tosylate 의 합성은 다음과 같다. Emmon's method⁶에 의해 *p*-methyl

Table 1. Physical properties of substituted phenacyl tosylates

Subs.	mp (°C)	(lit. ¹ mp (°C))	Yield (%)
<i>p</i> -CH ₃ O	119	(119-120)	37
<i>m</i> -CH ₃	113-114	-*	34
H	99-100	(99)	45
<i>p</i> -Cl	125	(125-126)	47
<i>p</i> -Br	131-132	(130-131)	49
<i>m</i> -NO ₂	112-113	(112-113)	32

*Analytical data were presented in experimental section.

benzene sulfonic acid로부터 silver *p*-methyl benzene sulfonate 를 합성하였으며 500 ml 의 아세트니트릴에 silver *p*-methyl benzene sulfonate 14.6 g (0.055 mole) 을 녹인 후 *m*-methyl phenacyl bromide 15.29 g (0.05 mole) 을 가한 다음, 50°C에서 15시간 교반시킨 후 침전된 브롬화은(AgBr)을 여과하고 용액을 감압증류한 후 결정을 얻었다. Benzene-isopropyl alcohol로 재결정을 하여 mp, 62-63°C의 흰색 결정을 얻었다 (yield 34%). Anal. Calcd. for C₁₆H₁₆O₄S: C, 63.14; H, 5.29, Found: C, 63.38; H, 5.16. ¹H-NMR(CDCl₃), 5.3(s, 2H, CH₂), 7.3~8.1(m, 8H, aromatic), 2.4(s, 6H, CH₃). *m*-NO₂, *p*-Br, *p*-Cl, H, *p*-CH₃O phenacyl tosylate도 같은 방법으로 합성하였으며 물리적 성질 및 수득률을 Table 1에 나타내었다.

반응속도의 측정. 반응속도는 전기 전도도법으로 측정하였으며 실험에 사용한 혼합용매의 조성은 MeOH-MeCN, MeOH-Me₂CO에서 메탄올에 대해 각각 100~50% (v/v)이고 80% EtOH-20% H₂O 혼합용매를 사용하였다. 반응온도는 55±0.05°C 범위에서 일정하게 조절하였으며 반응기질은 5×10⁻³ M 농도로 하여 사용하였다. 반응결과 생성되는 proton과 tosylate 이온 증가에 따른 전기전도도 변화를 측정하여 Guggenheim 식¹³에 의해 유사 1차 반응속도 상수를 구하였다.

결과 및 고찰

MeOH-MeCN 및 MeOH-Me₂CO 혼합용매계

Table 2. Rate constants ($k_1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$) for solvolysis of substituted phenacyl tosylates in MeOH-MeCN and MeOH-Me₂CO at 55 °C

Subs. Solv. (v/v)%	<i>p</i> -CH ₃ O	<i>m</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br	<i>m</i> -NO ₂
MeOH	2.46	2.17	1.57	2.20	2.11	1.52
90 MeOH-10 MeCN	2.56	2.32	1.72	2.63	2.12	1.67
80 MeOH-20 MeCN	1.89	1.83	1.09	1.83	1.85	1.74
70 MeOH-30 MeCN	1.48	1.39	0.89	1.13	1.14	1.13
50 MeOH-50 MeCN	0.90	0.72	0.38	0.74	0.64	0.52
90 MeOH-10 Me ₂ CO	1.28	1.22	0.97	1.33	1.39	1.02
80 MeOH-20 Me ₂ CO	1.07	0.95	0.41	0.96	0.90	0.73
70 MeOH-30 Me ₂ CO	0.82	0.68	0.29	0.67	0.54	0.50
50 MeOH-50 Me ₂ CO	0.30	0.21	0.11	0.40	0.23	0.30
80 EtOH-20 H ₂ O	2.47	2.18	1.85	2.53	2.45	2.16

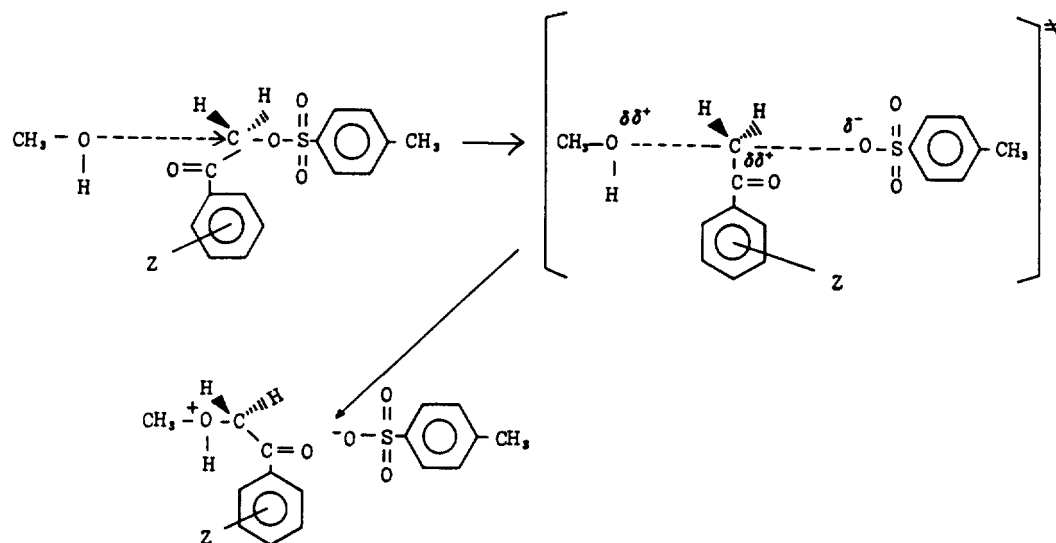


Fig. 2. Schematic representation of the reaction profile.

에서 치환 페나실토실레이트류의 가용매 분해반응에 대한 반응속도 상수를 Table 2에 요약하였다.

치환기 및 용매효과. 100% MeOH에서 *m*-nitrophenacyl tosylate의 경우를 제외하고는 전반적으로 전자받개 치환기나 전자주개 치환기 모두 반응속도를 증가시켰으며 이러한 결과는 이미 보고된 바 있는 치환 페나실브롬과 퀴놀린⁸, 치환 페나실토실레이트와 피리딘¹⁰과의 반응에 대한 치환기 효과와 일치한다.

즉, 전자주개 치환기의 경우 Fig. 2에서와 같이 양하전을 갖는 전이상태를 안정화시켜 줄 뿐만 아

니라 양하전에 대한 기질의 수용능력을 증대시킴으로써 결합과괴를 보다 용이하게 하여 주며 전자받개 치환기의 경우 음하전에 대한 기질의 수용능력을 증가시킴으로써 결합형성을 보다 용이하게 해줌을 알 수 있다.

혼합용매의 조성에 따른 반응속도 변화는 *m*-NO₂ 치환기의 80% (v/v) MeOH-MeCN에서의 최대 반응속도를 제외하고는 90% (v/v) MeOH-MeCN에서 최대 반응속도를 나타내며 메탄올의 함량이 적을수록 반응속도도 감소함을 보여준다. MeOH-MeCN 혼합용매계에서 여러 가

Table 4. Valence bond description of donor-acceptor configuration and their structural effect on the reaction complex*

configuration	valence bond		structural reaction	effect on complex
	primary	secondary		
DA	N:R · X	N:R ⁺ · X ⁻	loose	tight
D ⁺ A ⁻	N ⁺ · R:X ⁻	N ⁺ R: ⁻ · X	tight	loose
DA [*]	N:R ⁺ · X ⁻	N:R · X	loose	loose

*A. Pross and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3702 (1981).

3에서 l/m 값이 m -NO₂ 치환기의 2.55로부터 p -CH₃O 치환기의 1.33으로 작아지고 있어 실험 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다. 만일, 전이상태가 "early" 전이상태인 E에 있거나 "late" 전이상태인 G에 있을 경우 기질의 치환기가 전자주개로 됨에 따라 왼쪽 뒷모서리가 안정화되며 이 경우, Hammond 효과²⁰에 의해 전이상태가 각각 F, H 방향으로 이동하게 될 것이며 이 경우들은 실험결과와 일치하지 않는다. 따라서 본 반응은 S_N2 반응 경로상의 중간 부근에 위치할 것으로 예상된다. 용매 조성에 따른 전이상태의 변화를 보면, 메탄올 함량의 증가에 따라 용매의 이온화 능력이 증가하게 되고 Fig. 3의 왼쪽 모서리를 안정화할 것이므로 전이상태 A는 Hammond 규칙에 의한 C방향과 Thornton 규칙에 의한 B방향의 합벡터 방향인 D방향으로 이동하게 될 것이며 전이상태 D는 친핵체-기질 사이의 결합이 감소되고 기질-이탈기 사이의 결합의 변화는 별로 없는 상태이다. 또, 이 경우를 양자역학적인 해석방법에 적용하면, 기질에 전자받개 치환기가 도입됨에 따라 D⁺A⁻ 배치는 안정화되고 DA^{*} 배치는 불안정해 질 것이며 Table 4에 나타난 바와 같이 D⁺A⁻ 배치가 안정화 되면 친핵체와 기질 사이의 결합은 단단해 지고 기질-이탈기 사이의 결합은 느슨한 전이상태가 될 것이다. 기질에 전자주개 치환기가 도입되면 DA^{*} 배치를 안정화시킬 것이며 친핵체-기질 기질-이탈기 모두 느슨한 전이상태를 예상할 수 있다.

Table 3에서 기질의 치환기가 전자주개로 갈수록 l/m 값은 감소하고 있으며 전이상태에서 친핵체-기질 사이의 결합형성은 감소되며 기질-이탈기 사이의 결합과괴는 점차 증가함을 보여주고 있다. 따라서 기질의 치환기 변화에 따른 양자역학

적 해석과 Table 3의 실험결과는 잘 일치함을 알 수 있다. 결론적으로, 기질의 치환기 변화 및 용매 변화에 따른 반응성 파라미터 m , l 그리고 l/m 값과 PES 모형 해석 및 QM 해석으로부터 치환 페나실토실레이트류의 가메탄올 분해반응은 기질의 치환기가 전자받개로 부터 전자주개로 갈수록 친핵체-기질 사이의 결합형성은 감소되고 기질-이탈기 사이의 결합과괴는 증가되는 dissociative S_N2 메타니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

본 연구는 문교부 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. G. Pearson, S. H. Langer, F. V. Williams and W. J. McGuire, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5130 (1952).
2. P. D. Bartlett and E. N. Trachtenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5808 (1958).
3. F. G. Bordwell and W. T. Brannen, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4645 (1964).
4. A. J. Sisti and S. Lowell, *Can. J. Chem.*, 42, 1896 (1964).
5. J. W. Thorpe and J. Warkentin, *Can. J. Chem.*, 51, 927 (1973).
6. A. Halvorsen and J. Songsted, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 327 (1978).
7. D. J. Pasto, K. Garves and M. P. Serve, *J. Org. Chem.*, 32, 774 (1967).
8. W. Forster and R. M. Laird, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 135 (1982).
9. C. S. Kim and S. Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, 28, 265 (1984).
10. O. S. Lee and S. D. Yoh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2, 99 (1985).

11. S. Winstein, A. H. Fainberg and E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4146 (1957).
12. W. D. Emmons and A. F. Ferris, *J. Chem. Soc.*, **75**, 2257 (1953).
13. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
14. M. A. Coplan and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1181 (1964).
15. A. D. Aprano, M. Gofferd and R. Triols, *J. Chem. Soc. Faraday trans. I*, **72**, 79 (1976).
16. H. W. Lee, S. La and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 115 (1980).
17. I. Lee, B. S. Lee, I. S. Koo and S. C. Shon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 1890 (1983).
18. (a) I. Lee and S. C. Shon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 19 (1985); (b) S. C. Shon, *Doctor Thesis*, Inha University, Incheon, 1985.
19. E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2915 (1967).
20. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).