

아세토니트릴 - 메탄올 혼합용매계에서 질산벤질과 아닐린의 친핵성 치환반응

孫鳳國[†]·金旺起·李受貞·梁奇烈*
 전남대학교 사범대학 화학교육과
 *경상대학교 사범대학 화학교육과
 (1989. 10. 18 접수)

Kinetic Studies on the Nucleophilic Reactions of Substituted Benzylnitrates with Anilines in CH₃CN-CH₃OH

Chang-Kook Sohn[†], Wang Ki Kim, Soo-Jeong Lee, and Kiyull Yang*

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

*Department of Chemistry Education, Gyoung Sang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received October 18, 1989)

요 약. 50~100% CH₃CN-CH₃OH 혼합용매계에서 파라-치환된 질산벤질과 아닐린과의 친핵성 치환반응에 대한 2차 속도상수를 전기전도도법으로 구하였다. 속도자료를 이용하여 Hammett ρ_N 과 ρ_C 값, Brønsted β 값 및 용매화 파라미터 계수들을 구하였으며 이들을 PES 및 양자역학 모형에 적용하여 구조변화를 논의하였다. 연구결과 결합형성보다 결합절단이 비교적 많이 진행된 상태에서 치환기 변화에 따라 결합절단의 진척이 결합형성을 촉진하는 동시적 S_N2 반응메카니즘으로 진행됨을 알았다.

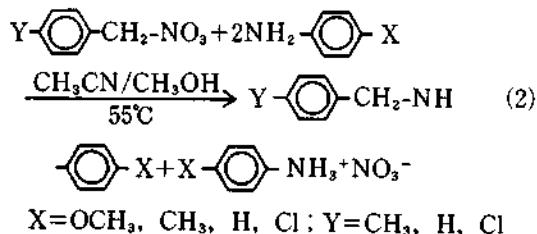
ABSTRACT. Kinetic studies on the nucleophilic reactions of p-substituted benzylnitrates with substituted anilines have been conductometrically carried out in 50-100% CH₃CN-CH₃OH mixtures. From the kinetic data, Hammett ρ_C and ρ_N values, Brønsted β values, and solvatochromic coefficients were determined in order to examine the transition state variations caused by changes in substituents and solvent properties. It is concluded that the reaction proceeds via a synchronous S_N2 mechanism in which bond formation is more advanced than bond cleavage.

서 론

벤질유도체의 가용매 분해반응 및 친핵성 치환반응은 유기분자의 반응메카니즘 연구를 목적으로 널리 연구되어 왔다^{1,2}. 치환기 및 용매변화에 따르는 전이상태 구조변화를 예측하기 위하여 PES (potential energy surface) 모형³ 및 양자역학적 모형이⁴ 널리 적용되고 있다. 또한 유기반응의 용매효과를 논의하기 위해서는 Taft 등에⁵ 의하여 제안된 용매화에너지 직선관계식이 많이 이용되고 있다^{1,6}.

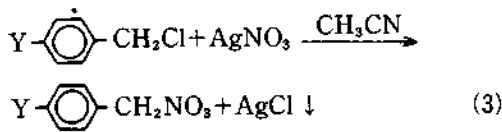
$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + aa + b\beta \quad (1)$$

본 연구에서는 이러한 모형들을 적용하여 CH₃OH-CH₃CN 혼합용매계에서 진행되는 파라 치환된 질산벤질류와 아닐린 치환체간의 친핵성 반응의 치환기 및 용매변화 등에 따른 전이상태의 구조변화를 논의하였다.



실험

시약. 용매로 사용한 아세토니트릴은 Coetzee 법으로⁷ 정제하였으며 아닐린 치환체들도 보고된 방법에 따라 정제하여 사용하였다⁸. 또한 질산벤질류는 보고된 방법에 따라 합성한 후 IR 및 TLC로 확인하였다⁹.



반응속도의 측정. 질산벤질의 농도 ($5 \times 10^{-3} M$)보다 아닐린 농도 ($0.2 \sim 0.6 M$)를 훨씬 크게 유지시키면서 유사 1차로 반응시켜 이의 유사 1차 반응속도상수를 전기전도도법으로 구하였다. 측정에 사용된 전기전도도 기기는 DKK Model AO-6 디지털 전도도계이었다. 유사 1차 반응속도상수 k_1 을 아닐린 농도에 대하여 도시하여 그 기울기로부터 2차 반응속도상수 k_2 를 구하였으며 그 결과는 좋은 직선성 ($r=0.990 \pm 0.009$)을 보여주었다.

$$k_1 = k_2 [\text{아닐린}] \quad (4)$$

결과 및 고찰

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ 혼합용매 중에서 질산벤질류

Table 1. Second order rate constants ($k_2 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$) at 55 °C

Y	$\text{CH}_3\text{CN}(\% \text{ v/v})$	X			
		OCH ₃	CH ₃	H	Cl
Cl	90	4.47	3.20	1.86	0.920
	80	5.31	3.56	1.99	0.960
	70	5.99	4.13	2.24	0.980
	50	7.01	5.37	2.69	1.09
H	90	5.37	3.98	2.40	1.20
	80	6.31	4.55	2.63	1.26
	70	7.76	5.43	2.91	1.34
	50	8.72	6.91	3.54	1.51
CH ₃	100	4.65	3.53	2.40	1.28
	90	6.17	4.47	2.75	1.40
	80	7.41	5.26	3.16	1.58
	70	9.12	6.28	3.61	1.72
	50	10.3	8.71	4.68	2.04

와 아닐린 치환체간의 2차 반응속도상수 k_2 를 Table 1에 요약하였다.

Table 1을 보면 반응속도는 아닐린의 치환기 X 및 질산벤질의 치환기가 전자주개 일수록 증가함을 알 수 있다. 그리고 용매의 CH_3OH 함량이 증가할수록, 즉 용매의 극성이 커질수록 2차 반응속도상수는 증가한다. 본 반응의 2차 반응속도상수로부터 구한 Brønsted β 값과 Hammett ρ_N 및 ρ_C 값을 각각 Table 2, 3 및 4에 요약하였다.

β 값은 0.5~0.7사이의 값으로서 기질치환기 Y가 전자받개 일수록, 그리고 용매의 CH_3OH 함량이 증가할수록 커지는데 이는 전이상태에서 친핵체-기질 사이의 결합형성이 중간정도 이루어져 있으며 결합형성의 정도는 Y가 전자받개일 때, 그리고 용매의 극성이 커질 때 증가함을 의미한다.

Table 3 및 4에서 반응상수 ρ_N 과 ρ_C 의 부호는 모두 음으로서 친핵체의 반응중심인 질소원자 및 기질의 반응중심인 벤질탄소원자에 양전하가 전개

Table 2. Brønsted β values at 55 °C

$\text{CH}_3\text{CN}(\% \text{ v/v})$	Y		
	Cl	H	CH ₃
90	0.589	0.562	0.530
80	0.623	0.584	0.557
70	0.656	0.639	0.601
50	0.686	0.649	0.602

Table 3. Hammett ρ_N values

$\text{CH}_3\text{CN}(\% \text{ v/v})$	Y		
	Cl	H	CH ₃
100	—	—	-1.11
90	-1.37	-1.30	-1.28
80	-1.47	-1.40	-1.33
70	-1.58	-1.52	-1.43
50	-1.64	-1.56	-1.47

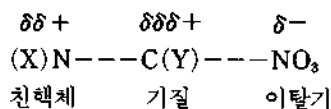
Table 4. Hammett ρ_C values

$\text{CH}_3\text{CN}(\% \text{ v/v})$	X			
	OCH ₃	CH ₃	H	Cl
90	-0.33	-0.36	-0.43	-0.45
80	-0.36	-0.43	-0.50	-0.53
70	-0.45	-0.46	-0.52	-0.62
50	-0.40	-0.52	-0.60	-0.65

되어 있음을 알 수 있다. 일반적으로 $|\rho_N|$ 의 크기는 β 값의 크기와 마찬가지로 친핵체 - 기질간의 결합형성의 척도를 나타내는데 β 값의 경향과 일치하고 있다.

한편, ρ_c 값을 고려하여 보면 친핵체의 치환기 X가 전자받개일 때, 그리고 용매의 극성이 커질 때 $|\rho_c|$ 값은 커지는데, 이는 결합절단이 진척되어 있음을 의미한다.

일반적으로 $|\rho_N| > |\rho_c|$ 의 경향을 보이는 것으로부터 벤질탄소원자가 친핵체의 질소원자보다 치환기의 영향에 더욱 민감함을 알 수가 있다. 반응상수 ρ_c 의 크기는 결합절단의 기여(ρ_b)와 결합형성의 기여(ρ_f)로 이루어져 있는데¹⁰, ρ_b 는 (+)부호를 ρ_f 는 (-)부호를 가져야 하므로 ρ_b 의 기여가 ρ_f 의 기여보다 우세하여 전체적으로 ρ_c 의 부호가 음으로 주어진 결과를 보인다고 할 수 있다. 즉 본 반응의 전이상태는 결합절단이 결합형성보다 우세한 느슨한 구조를 가지는데, 이는 해리형 S_N2 반응 메카니즘의 전이상태 구조에 해당한다.



친핵체 치환기 X가 전자받개일 때 $|\rho_c|$ 값이 증가한 것은 벤질탄소원자에 양전하가 증가한 것으로서 기질 - 이탈기간의 결합절단이 친핵체 - 기질간 결합형성에 비하여 우세하게 일어남을 의미한다.

한편 Table 3과 4로부터 용매의 메탄올 함량이 증가하면 $|\rho_c|$ 값이 증가함을 볼 수 있다. 이 결과는 용매의 수소결합능력이 커질수록 벤질탄소원자의 양전하가 커지는 것을 나타내며 이 때 친핵체 기질간의 결합형성도 크게 일어나게 되어 $|\rho_N|$ 값의 증가를 보인다. 또한 $|\rho_c|$ 값을 보면 일반적으로 X가 전자주개일 때보다 전자받개일 때 메탄올 함량증가에 따른 $|\rho_c|$ 값의 변화가 큰데, 이 결과도 용매의 수소결합 효과에 의해 느슨한 구조가 유리해짐을 의미한다. 따라서 본 반응은 용매의 수소결합주개 성질에 의해 결합절단이 진전됨에 따라 결합형성이 촉진되는 동시적 (synchronous) S_N2 메카니즘의 성격을 띠고 있다

Table 5. Solvatochromic coefficients *a* and *s* and their ratio *a/s*

Y	X				
	OCH ₃	CH ₃	H	Cl	
Cl	<i>a</i>	1.12	0.992	0.715	0.249
	<i>s</i>	2.52	0.839	0.660	0.250
	<i>a/s</i>	0.444	1.18	1.08	0.996
H	<i>a</i>	1.40	1.20	0.751	0.430
	<i>s</i>	4.09	1.90	0.667	0.294
	<i>a/s</i>	0.342	0.632	1.13	1.46
CH ₃	<i>a</i>	1.49	1.32	1.07	0.822
	<i>s</i>	4.38	1.37	1.23	1.14
	<i>a/s</i>	0.340	0.964	0.870	0.721

Correlation Coefficient $r=0.996 \pm 0.002$

고 할 수 있다. 이 결과는 I. Lee 등의 염화벤질에 대한 연구의 결과와¹⁰ 일치한다. 그러나 Koshy⁹ 등은 염화벤질 및 질산벤질의 가용매 분해 반응에 대한 α -동위원소효과 연구로부터 Cl-보다 NO₂-의 이탈능력이 더 큼을 보였고, 따라서 질산벤질의 반응은 염화벤질의 반응보다 결합절단이나 결합형성이 더 많이 진행된 전이상태를 가질 것으로 기대된다. 따라서 질산벤질의 전이상태의 구조는 할로겐화벤질의 전이상태 구조보다 더 큰 쌍극성을 보일 것이므로 용매의 수소결합주개 효과(α)뿐만 아니라 극성-편극성 효과(π^*)에 의해서도 크게 영향을 받을 것으로 기대된다.

Lee 등은 메탄올 - 아세트니트릴 혼합용매에 대한 용매의 π^* 값과 α 값을 분광광도법을 써서 구한 바 있는데¹¹, 본 연구에서 얻은 반응속도 자료와 이들 π^* 와 α 값을 이용하여 multiple linear regression 법으로부터 식 (5)의 용매 파라미터 계수 *a*와 *s*를 구하였으며 그 결과를 Table 5에 요약하였다.

$$\log k = s\pi^* + a\alpha + \text{상수} \quad (5)$$

Table 5로부터 치환기 변화에 따른 *a/s* 값에는 뚜렷한 일반적인 경향은 없지만 대체적으로 *a/s* 값이 1보다 작은 값을 보인다. 이것은 용매의 수소결합주개 효과 보다는 용매의 극성-편극성 효과가 전이상태 구조에 우세하게 작용하여 전하분산이 효과적으로 일어나 전이상태가 안정화되기 때

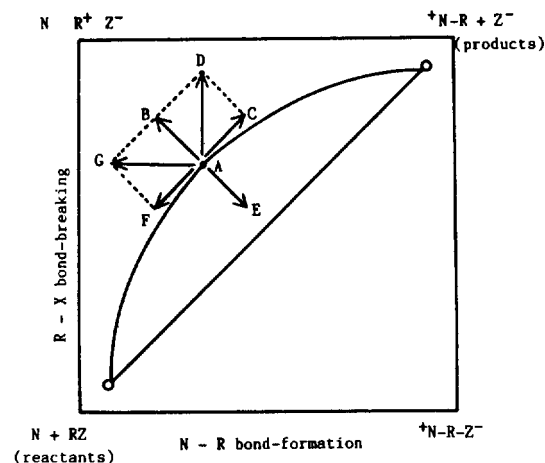


Fig. 1. A More O'Ferrall plot.

문인 것으로 해석된다. 그러나 이 결과는 본 반응의 혼합용매계가 아세토니트릴의 함량이 많도록 이루어졌기 때문인 것으로 생각되며 a/s 값의 크기로 보아 용매의 수소결합주개 효과 또한 큰 기여를 하고 있다고 할 수 있다. 그리고 대체적으로 X가 전자주개(OCH_3)일 때 a/s 값이 작은 반면에 X가 전자받개(Cl)일 때는 a/s 값이 큰 경향을 보이고 있다. 이는 X가 전자주개일 때는 용매의 π^* 효과의 기여가 커서 비교적 단단한 전이상태 구조를 유리하게 하고 X가 전자받개일 때는 용매의 α 효과의 기여가 상대적으로 증가하여 비교적 느슨한 전이상태 구조를 유리하게 하는 것으로 생각된다.

기질과 친핵체의 치환기 변화 및 용매 변화에 따른 본 반응의 전이상태 변화를 PES 모형을 이용하여 논의하여 보면 다음과 같다. 할로젠화벤질의 친핵성 치환반응에서와 마찬가지로 질산벤질의 친핵성 치환반응은 해리형 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응메카니즘으로 진행되므로 Fig. 1과 같은 PES 모형의 $\text{S}_{\text{N}}1$ 과 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응경로 사이의 경로를 거쳐 반응이 진행될 것이다. Y가 전자주개이면 Fig. 1의 왼쪽 위 모서리의 화학종이 안정화되므로 Thornton 규칙에¹² 따라 전이상태는 B 방향으로 이동한다. 이것은 결합형성이 감소하고 결합절단이 증가하는 방향에 해당하므로 전이상태 구조는 더욱 느슨해질 것이다. 이것은 본 실험에서 Y가 전자주개일 때 $|\rho_{\text{N}}|$ 과

β 값이 감소하는 결과와 일치하는 것이다. 한편 X가 전자받개일 때 오른쪽 두 모서리에 있는 화학종이 불안정화되므로 각각 Thornton 규칙에 의해 B방향과 Hammond 규칙에¹³ 의해 C방향으로 전이상태가 이동하게 된다. 따라서 두 방향의 벡터합에 의해 전이상태는 결합절단의 정도가 증가하는 D 방향으로 이동하게 된다. 이는 본 실험에서 X가 전자받개일 때 $|\rho_{\text{C}}|$ 값이 증가하는 결과와 일치한다. 또한 용매의 메탄올 함량이 증가하면 α 효과에 의해 이탈기의 이탈능력이 촉진되므로 위 두 모서리의 화학종들이 안정화될 것이다. 따라서 전이상태는 B방향과 F방향의 벡터합인 G 방향으로 이동한다. 이 방향은 결합형성이 감소하는 방향이므로 전이상태의 구조는 느슨해진다. 그러나 메탄올 함량이 감소하여 용매의 극성-편극성이 증가할 때는 오른쪽 아래 모서리 화학종이 안정화될 것이므로 전이상태는 Thornton 규칙에 따라 E 방향으로 이동한다. 즉 결합형성이 증가하고 결합절단이 감소해야 한다. 그러나 본 실험에서 아세토니트릴 함량이 증가할수록 $|\rho_{\text{N}}|$ 과 β 값이 감소하므로 결합형성이 감소하는 결과를 얻었다. 따라서 본 반응에서 용매효과는 용매의 편극성만으로 해석할 수 없으며 용매의 수소결합 성질을 고려하여 본 반응이 용매의 α 효과에 의한 "push-pull" $\text{S}_{\text{N}}2$ 형 메카니즘으로 진행된다고 해석되어야 한다.

한편, 양자역학적 모형에서 Y가 전자받개일 때는 친핵체-기질 결합이 단단하고 기질-이탈기 결합이 느슨한 D^+A^- 배치가 안정화되며, Y가 전자주개일 때는 친핵체-기질 결합과 기질-이탈기 결합이 모두 느슨한 DA^* 배치가 안정화되는데 이 결과는 본 실험에서 Y가 전자주개일 때 β 와 $|\rho_{\text{N}}|$ 값이 감소하는 결과와 일치한다. X가 전자주개일 때는 D^+A^- 배치가 안정화되므로 본 실험에서 X가 전자주개일 때 $|\rho_{\text{C}}|$ 값이 감소하는 결과와 일치한다. 또한 메탄올 함량이 증가하면 이온화 능력이 증가하므로 DA^* 및 D^+A^- 배치가 안정화되어야 한다. 기질-친핵체 결합은 두 배치에서 상반되지만 기질-이탈기 결합은 느슨해져야 한다. 그러나 Pross 등은⁴ D^+A^- 배치가 DA^* 배치보다 더 큰 안정성을 가지므로 전이상태에서 D^+

A^- 배치가 더 큰 영향을 미친다고 보고하였는데 본 실험에서 메탄올 함량증가에 따라 $|\rho_N|$ 과 $|\rho_C|$ 값이 모두 증가한 결과를 보이는 것은 결합 형성과 함께 결합절단이 모두 많이 진척된 것을 의미하므로 본 실험의 결과는 Pross 등의 보고와도 일치하는 것이다.

이상의 논의로부터 CH_3OH-CH_3CN 혼합용매계에서 질산벤질과 아닐린과의 친핵성 치환반응은 용매의 α 효과에 의해 이탈기가 많이 이탈되어 있는 느슨한 전이상태 구조를 가지면서 치환기 변화에 따라 결합절단의 진척이 결합형성을 촉진하는 동시적 S_N2 반응메카니즘으로 진행된다고 결론지을 수 있다.

끝으로 본 연구는 89년 문교부 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어질 수 있었음을 감사드리며, 아울러 본 논문을 李益春 博士님의 回甲 紀念論文으로 奉모합니다.

인 용 문 헌

1. I. Lee, S. C. Sohn, H. B. Song, and B. S. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 155 (1984) and references cited therein.
2. W. K. Kim and C. K. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 31 (1989).
3. R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc.*, **B**, 274 (1970).
4. A. Pross and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981).
5. M. J. Kamelt, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft, *Prog. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
6. I. Lee, N. I. Kim, and S. C. Sohn, *Tetrahedron Letters*, 4273 (1983).
7. I. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 533 (1966).
8. D. D. Ferrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Pergamon Press, N.Y., 1980.
9. K. M. Koshy and R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **52**, 2485 (1974).
10. I. Lee and S. C. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 208 (1983).
11. I. Lee, S. M. La, B. S. Lee, and S. C. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 210 (1984).
12. E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2915 (1967).
13. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).