Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 6, 1991
Printed in the Republic of Korea

단 신

# N-Benzoyl-C-(N-methylanilino)imidoyl Chloride 誘導體의 酸-觸媒 加水分解 反應 메카니즘

成洛道† · 李龍九 · 權奇星
†충남대학교 농과대학 농화학과
충남대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 6. 7 접수)

# Acid-Catalyzed Hydrolysis Mechanism of N-benzoyl-C-(N-methylanilino)-imidoyl Chloride Derivatives

**Nack-Do Sung†, Yong-Gu Lee, and Ki-Sung Kwon**
*†Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea*
*Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea*

(Received June 7, 1991)

Benzoylcarbonimidoyl dichloride와 para-치환(X) N-methylanilines와의 반응으로 합성된 N-benzoyl-C-(N-methylanilino)imidoyl chloride (S)[1]들은 N-methylanilino group의 para-위치에 여러 가지 치환기(X) (4-$NO_2$(1), 4-Cl(2), 4-H(3), 및 4-$OCH_3$ (4))가 결합된 carbonyl group[2a]과 imidoyl chloride group[2b]을 포함하는 3치환 amidine 유도체[2c]로서 용액 중에서 주로 (E)형의 평면성 구조를 가지는 반응성이 다양한 화합물이다[3].

실온의 비교적 진한 과염소산(1.0~4.0 M) 수용액속에서 일어나는 기질(S) 유도체($\lambda$=270~280 nm, log $\varepsilon$=4.54~4.64)의 산-촉매 가수분해 반응 메카니즘을 검토하기 위하여 Hewlet Packard 845 A형의 UV, spectrophotometer로 가수분해 반응속도를 측정하였으며 그 결과 얻어진 가수분해 반응속도상수[4]는 산도함수(−Ho)에 의존적(Rate=−d[S]/dt=$k$[S], log $k=k_H(-H_o)+k_o$)이었다.

각, 유도체 별 반응속도상수의 산도함수에 대한 의존성 ((1) : log $k$=0.48(−$H_o$)−2.45, (2) : log $k$=0.54(−$H_o$)−2.57, (3) : log $k$=0.46(−$H_o$)−2.46 및 (4) : log $k$=0.45(−$H_o$)−2.43, r>0.95)으로부터 본 반응은 (S)에 양성자가 첨가되는 특정 산-촉매 반응[5]이 일어남을 알았다.

산-촉매 가수분해 반응 메카니즘의 유형을 검토하기 위한 시도의 일환으로 산도함수에 대하여 반응속도가 의존적임을 설명하는 경험적 관계식인 Bunnett 식(log $k$ + $H_o$=$\omega$(log a $H_2O$))[6]과 Bunnett-Olsen 식(log $k$ + $H_o$=$\phi$($H_o$+log[$H^+$]))[7]에 적용 하여 보았다. 그 결과 얻어진 유도체 별 hydration parameter는 각각 $\omega$=5.90~6.86과 $\phi$=0.76~0.90 범위의 값이었다. 여기서 $\omega$값은 반응속도의 medium 의존성을 나타내는 것으로서 활성화 착물과 (S) 사이의 hydration 정도 차이를 뜻하는 척도이며, $\phi$ 값은 산 농도 변화에 대한 평형 계수의 감응을 특징짓는 파라미터이다[6,7].

본 연구 결과 얻은 반응 속도식과 $\omega$ 및 $\phi$값으로부터 본 반응은 반응속도 결정 단계(rds)에서 carbocation이 생성되는 AdE2와 Á-1 반응 그리고 일반 산-촉매 반응인 A-$SE_2$ 반응 등은 고려할 수 없으며 $A_{AC}2$형 반응과 유사한 A-2형의 반응이 일어날 것으로 생각된다.

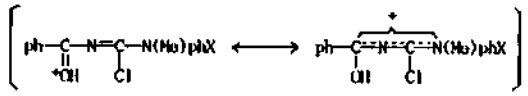
헤테로 원자에 양성자화 된 기질($SH^+$)에 대한 hydration parameter의 기준[8]($\omega$>3.3 및 $\phi$>0.58)에 의하여 본 반응의 rds에서 물분자는 친핵체로서의 성격보다는 양성자 전달체로서의 성격이 큰 A-2형[9]의 산 가수분해 반응이 일어나는 것으로 믿어진다. 따라서 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 2분자적인 A-2형의 산-촉매 가수분해 반응 메카니즘

을 가정(Scheme)하였다.

CNDO/2방법(OCPE 141)[10]으로 (S)의 모델 분자인 N-acryloyl-C-(N-methylvinyl)imidoyl chloride 분자의 구성 원자들에 대한 일짜 전하를 CDC CYBER 170~140형 컴퓨터로 계산한 바, 예상과 같이 carbonyl group의 O원자(−0.2906)가 azomethine group의 N원자(−0.2482)와 N-methylanilino group의 N원자(−0.1306)보다 큰 음하전을 나타내었다.

$$(S) \xrightarrow[\text{fast}]{k_1,\ H_3O^+\ \&\ -H_2O} (I)$$

따라서 1단계($k_1$) 반응은 hydronium ion에 의하여 oxygen protonation되어 Arrhenius complex ($SH^+$)인 oxonium ion($I_a$)과 공명기여 구조인 acylium ion이나 amidinium ion ($I_b$)이 빠르게 생성되는 preequilibrium 단계가 될 것이다.

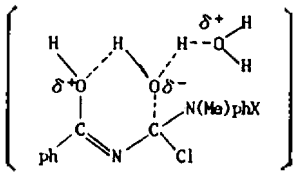


(Ia) (Ib)

또한 ($\log k + H_o$)와 물 분자의 활동도의 대수값 ($\log a\ H_2O$) 사이에 좋은 직선성 ($r>0.95$)과 큰 기울기($\omega$)를 나타내는 것으로 보아, (S)는 양성자를 잘 받아들이는 염기성 화합물이며, 비교적 큰 $\phi$값 ($\phi>0.58$)으로부터 1단계 양성자화 반응이 빠르게 일어날 것[8]임을 예상 할 수 있다.

$$(I) \xrightarrow[\text{rds}]{k_2,\ 2H_2O} (TS)$$

2단계 반응($k_2$)은 물 분자에 의한 ($I_a$)의 탈 양성자화 반응과 azomethine carbocation ($I_b$)에 대한 친핵성 반응이 서로 경쟁적이므로, ($I_b$)에 대한 물 분자의 친핵 첨가 반응이 느리게 일어나는 rds가 될 것이다.

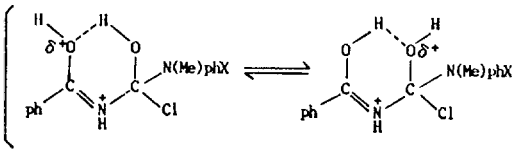


(TS)

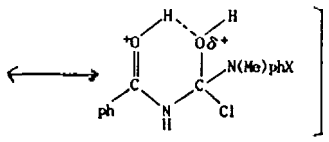
특히, log $k$가 $a\ H_2O$에 크게 의존적($\omega \gg 0$)이란 사실은 일반 염기로 작용하는 물 분자가 σ-approach 방법[9b]으로 ($I_b$)에 친핵 첨가된 물 분자의 수소원자를 이탈 시킴으로서[11] 물 분자는 주로 양성자 전달체로 작용하여[6] 분자내 회합된 전이상태(TS)를 형성하는 2단계 반응이 rds가 될 것임을 잘 설명하고 있다.

$$(TS) \xrightarrow[\text{②}\ H_3O^+\ \&\ -H_2O]{k_3,\ \text{①}\ -H_3O^+} (II)$$

(X)의 변화에 따라 log $k$에 미치는 치환기 효과를 검토하기 위하여 Hammett 식($\log k=\rho\sigma$)에 적용한 바, 치환기 효과($\rho=0$)는 없었다. 이는 (S)와 같이 반응 중심과 (X)사이에 communicating system을 구성하는 헤테로(N) 원자 때문이 아니라[12a], (X)와 반응 중심 사이의 거리가 길며 평면 구조가 아닌 syn-gauch 형태[12b]이므로 결합을 통한 transmission effect가 미치지 못하기 때문으로 생각된다.



(IIa) (IIb)



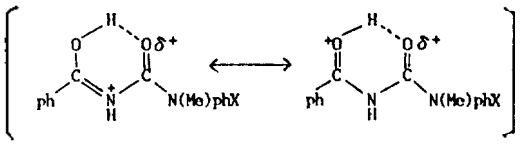
(IIc)

한편, 3단계 반응($k_3$)은 (TS)로부터 hydronium ion이 이탈된 다음, 2번째로 음하전이 큰 azomethine group의 N원자에 대한 양성자화 반응으로 tautomeric equilibria를 나타내는 azonium ion (II)들이 빠르게 생성될 것으로 예상된다.

$$(II) \xrightarrow[-H_3O^+\ \&\ -Cl^-]{k_4,\ H_2O} (III) \rightarrow\rightarrow (P)$$

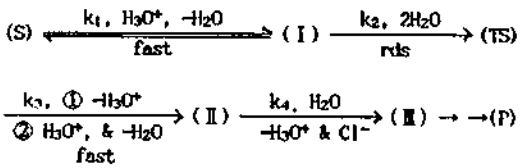
(II)에서 (III)에 이르는 단계($k_4$)의 반응은 (II)의 oxonium ion으로부터 양성자가 용매인 물 분자에 전달되는 protolytic 메카니즘으로 진행되어 carbonyl group으로 되면서 동시에 chloro group의 이탈

로 (III)이 생성될 것이며 결국 N-methyl group의 N원자에 대한 양성자화 반응과 다시 물 분자의 친핵첨가 반응 등의 몇 단계 반응을 거쳐 가수분해 반응 생성물(P)로 전환되는 일련의 산-촉매 가수분해 반응을 가정하였다. (P)는 H/P 5985 GC/MS spectrometer로 분석한 결과, 각각 N-methylaniline (m/e(%), $M^+$107(0.5))과 benzoylcarbamic acid(m/e(%), $M^+$151(0.3))이었다.



(IIa) (IIb)

그러나 hydration parameter 이외에도 용매 동위원소 효과[13]라든가 Brönsted α값[14] 또는 열 역학적 활성화 파라미터[15] 등을 구하여 검토함으로써 제안(Scheme)된 2분자적인 A-2형[9]의 산-촉매 가수분해 반응 메카니즘이 보다 구체적으로 규명되어야 할 것이다.



Scheme. A-2 mechanism.

## 인 용 문 헌


1. A. F. Hegarty and K. J. Dignam., *J. Chem. Soc., perkin* II. 1050. (1975).
2. (a) S. Patai, ed., The Chemistry of the Carbonyl Group, Interscience Pub. (1966); (b) S. Patai, ed., The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Ch. 13, Interscience Pub. (1970); (c) S. Patai, ed., The Chemistry of Amidines and Imidates, John Willy & Sons, (1975).
3. (a) J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca, and J. E. Rush, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 509 (1968); (b) H. Lumbroso and G. Pifferi, *Bull. Soc. Chim. Fir.*, 3401 (1969).
4. Y. G. Lee, The Thesis of ph. D. Degree, Graduate School of Chungnam National University, (1991).
5. H. Maskill, The Physical basis of Organic Chemistry, Ch. 8, 321, Oxford Science Pub, (1984).
6. J. F. Bunnett. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4956, 4968, 4973 & 4978 (1961).
7. (a) V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, R. A. Cox, and K. Yates, *ibid.*, **104**. 1958 (1982); (b) J. F. Bunnett, R. L. Mcdonald, and F. P. Olsen, *ibid.*, **96**, 2855 (1974); (c) J. F Bunnett and F. P Olsen, *Can. J. Chem.*, **44**, 1899 & 1917 (1967).
8. N. S. Isaacs, Physical Organic Chemistry, Ch. 9, p. 337, Long Scientific & Technical, (1987).
9. (a) T. H. Lowry, K. S. Richardson. Mechanism, and Theory in Organic Chemistry, 3rd ed., Ch.8, Harper & Row Pub. New York, (1987); (b) N. D. Sung, K. S. Kwon, Y. G. Cheun, and T. R. Kim, *J. Korean. Chem. Soc.*, **28**. 418 (1984).
10. J. A. Pople and D. W. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, p. 77, McGraw-Hill Book Co., New York, (1970).
11. Ref. 6., *38*, 4968.
12. (a) C. D. Johnson, Hammett Equation, Ch. 4, p. 103, Cambridge Univ. Press., (1980); (b) N. D. Sung, C. K. Park, M. K. Park, K. S. Kwon, and T. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 277 (1985).
13. A. J. Kresge and J. Chiang, *J. Chem. Soc., (B)*, **53**, 58 (1967).
14. H. Kwart and M. B. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5123 (1960).
15. A. Streitwieser. Jr. and B. W. Taft, Prog. Phys. Org. Chem., 1, 24, (1963).