

황산 수용액내에서 4'-Halogenated Azoxybenzenes의 Wallach Rearrangement 반응에 대한 치환체효과: 반응메카니즘과 Linear Free Energy Relationship

琴三錄* · 李孝堂

고려대학교 자연과학대학 화학과
(1992. 9. 2 접수)

Substituent Effects on the Wallach Rearrangement of 4'-Halogenated Azoxybenzenes in Conc. Sulfuric Acid: Reaction Mechanism and Linear Free Energy Relationship

Sam-Rok Keum* and Hyo-II Lee

Department of Chemistry, College of Science and Technology, Korea University,
Jochiwon 339-700, Korea

(Received September 2, 1992)

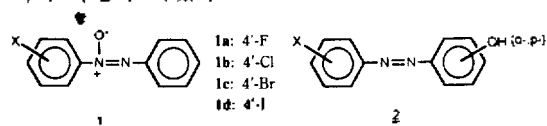
요 약. 진한 황산 용액에서 4'-halogenated azoxybenzene 유도체의 Wallach 자리옮김 반응을 UV-Vis 분광학적 방법으로 재조사하였다. 흥미롭게도 $\log(\text{rate})$ 와 ρ 비편재화 파라미터라 불리는 치환체 상수, σ_R^+ 와의 도식에서 아주 좋은 직선관계($\log k_{\text{obs}} = -0.61 \sigma_R^+ - 3.29$, $\gamma = 0.998$)를 얻었다. 그 결과로 공명효과에 의해 크게 안정화될 수 있는 즉 + 전하를 가진(DC⁺⁺) 중간체를 거치는 B-L 메카니즘이 Wallach 재배열 반응에 더욱 강력히 주장된다.

ABSTRACT. The Wallach rearrangement of 4'-halogenated azoxybenzenes in strong sulfuric acid was reinvestigated by UV-Vis spectrophotometric method. Interestingly an excellent linearity ($\log k_{\text{obs}} = -0.61 \sigma_R^+ - 3.29$, $\gamma = 0.998$) was obtained on plotting $\log(\text{rate})$ vs. substituent constant, σ_R^+ , which is known as the Pi delocalization parameter. Thus B-H mechanism via a charged intermediate (DC⁺⁺), which can be largely stabilized by resonance, is far more favored for the Wallach rearrangement.

서 론

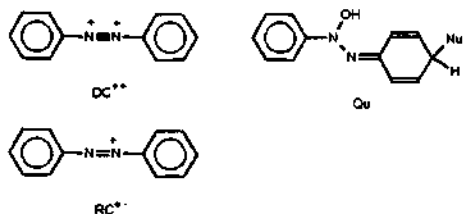
산-촉매 반응에 대한 연구는 많은 연구 분야에서 이미 중요한 위치를 차지하고 있다¹⁻³. 이들 산촉매 반응에는 Beckmann, Schmidt, Fisher-Hepp, Bamberger 그리고 Benzidine 재배열 등 다수가 알려져 있으며 본인 등이 몇해전에 발표한 헤테로 화합물들의 유사염기 형성⁴ 등이 있다. 이들 반응들은 모두가 전자가 결핍되어 있는 질소 원자에 양성자가 첨가되는 첫번째 단계를 포함하며, 이어 다음 여러 단계로의 촉매역할을 해준다. 그러나 이들중 아직 정확한 반응메카니즘이 밝혀지지 않았거나 몇 가지 메카니즘 혹은 반응중간체에 제안되어 있는 반응들

이 아직 많다. Azoxyarene (1) 이 황산용액에서 또는 햇빛이나 루이스산에 의해서 *o*- 또는 *p*-Hydroxyazoarene (2)으로 변환하는 소위 Wallach 재배열⁵⁻⁸도 이에 속한다 하겠다.



특히 이 Wallach 재배열 반응은 초기에는 Wallach와 Belli^{5a}에 의해 처음발견 되었으나 그후 많은 연구가 되어 무려 10여개의 반응중간체가 제시되기도 했다⁵⁻⁸. 결국은 많은 반응속도론적 및 생성물에 대한 연구로부터 두개의 핵심적인 중간체인, Dica-

tonic intermediate(DC^{++})와 Quinonoidal intermediate(Qu)를 각각 중심으로 이루어진 Buncl-Lawton 메카니즘⁵⁶ 그리고 Duffey-Hendly 메카니즘⁵⁷로 촛점이 모아졌었다.



그러나 Buncl 등⁶은 다시 2,2',4,4',6,6'-hexamethyl azoxybenzene과 azoxynaphthalenes에서 B-L 메카니즘 D-H 메카니즘이 동시에 유효하는 이종메카니즘을 주장하였고, Oae⁷ 등의 라디칼 양이온 마카니즘 중간체(RC^+)를 중심으로 한 라디칼 메카니즘도 도의시 될 수 없었다. 단지 특수한 경우인 dihalogenated azoxyarene의 경우에는 라디칼 중간체 RC^+ 가 생성되며 이때는 생성물로 소량의 hydroxyazo 화합물 그리고 대부분의 경우 친핵체가 치환되지 않은 azo 화합물이 주로 얻어졌다. 더욱 최근에 본인과 Buncl⁶에 의해 발표된 heterocyclic azoxyarene인 α -와 β -phenylazoxypridine 이성체들의 경우엔 B-L 메카니즘이 더욱 유효했다.

이처럼 지금까지의 많은 연구에도 불구하고 아직 어느 뚜렷한 반응메카니즘으로 귀결되지 않았으며, 보고된 결과로는 그 치환체 효과 혹은 LFER에 대한 구체적인 보고가 아직 없었다. 따라서 본 연구에서는 반응중 여러가지의 다른 치환체를 사용하지 않고 오직 한가지 계통의 치환체를 이용 그 전이상태의 구조를 크게 변화시키지 않고 오직 치환체의 전자적 효과만을 볼 수 있다고 간주되는 4'-halogenated azoxybenzene(**1a-1d**)을 그 모체로 삼아 일정한 반응조건에서 그 반응속도를 조사하고 치환체 효과 그리고 LFER에 대해 조사하고, 다른 종류의 치환체까지 확장하여 그에 따른 반응메카니즘을 조사하고자 하였다.

실 험

시약 및 기기. 합성에 사용된 nitrobenzene은 하야시제 시약을 그리고 브롬과 염소가 치환된 아

닐린은 화광순약 공업제 시약을 그리고 불소와 요드가 치환된 nitrobenzene은 동경화성제 시약을 사용했다.

합성된 물질의 녹는점은 Fisher-Johns Melting Point Apparatus를 그리고 반응속도론에는 자외선 분광기 Beckmann Model 35 Spectrophotometer를 사용하였다.

기 질. 4'-halogenated azoxyarenes(β -azoxyarenes)의 합성은 알려진 방법에 의해 nitrobenzene을 환원하여 얻은 nitrosobenzene과 할로젠이 치환된 아닐린을 빙초산 용액에서 축합반응시켜 얻은 아조화합물을 peracetic acid로 산화시킨 후 pet. ether에서 재결정하여 얻었다. 얻어진 화합물들의 mp. **1a-1d**가 각각 59~61, 60~61(lit⁹. 62), 90~91(lit⁹. 92) & 115~117°C였다.

반응속도. 각각의 화합물 약 0.01 g을 정확히 달아 무수알콜 25 ml에 녹여 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ mol/l의 stock solution을 만들어 알미늄호일에 싸서 서늘한 곳에 보관하였다. 이용액 30 μ l를 정확히 취한 황산용액 3 ml가 들어있는 큐벳에 넣고 기포가 생기지 않도록 조심스럽게 혼든다음 분광기에 넣고 시간의 경과에 따라 반응물의 감소 혹은 생성물의 증가량을 조사분석하였다.

결과 및 고찰

UV-Vis 분광학적 속도 자료의 분석. 95.6% 황산에서 β -azoxybenzene 유도체의 짝산의 형태는 390 nm 근처에서 그 최대파장을 나타냈으며 시간이 경과함에 따라 410 nm 근처에서 isosbestic point를 보유하면서 점차 465 nm에서 최대파장을 가지는 반응생성물인 4'-halo-4-hydroxyazobenzene으로 반응이 진행되었다. 한가지 예로 화합물 **1a**의 Wallach 재배열에 대한 kinetic run을 Fig. 1에 실었다. 이로부터 얻은 kinetic data는 Table 1에 수록되어 있으며 이로부터 $\log(A - A_0)$ vs. time을 도시해 본 결과 좋은 직선을 각각 얻었으며 이때 직선함수의 상관계수 γ 는 항상 >0.99 였다. 즉 이 연구 되어진 모든 경우의 반응들은 유사 일차반응 속도식에 준했으며 모든 결과는 Table 2에 총괄 수록되어 있다.

β -azoxybenzene 유도체의 Wallach 재배열에 대한

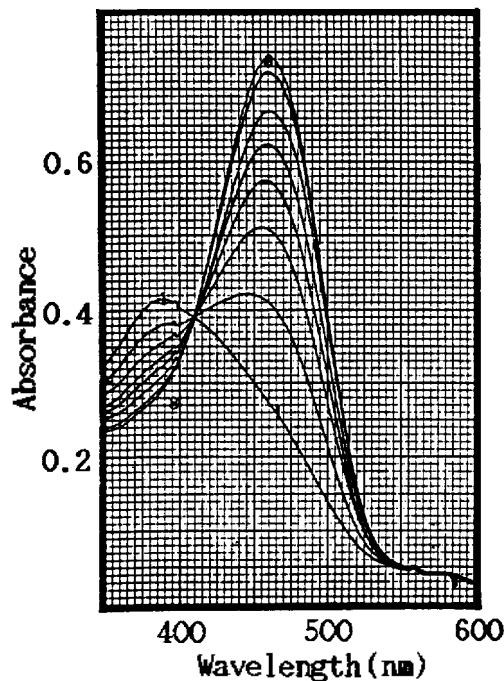


Fig. 1. Representative kinetic run for the wallach rearrangement of **1a** in 95.6% sulfuric acid.

속도상수는 아족시 화합물의 농도 $5.0 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-4}$ 범위내에서는 초기농도에 무관하였다.

Linear free energy relationship. 일반적으로 화학반응에서 치환체의 반응속도에 주는 영향으로부터 그 반응중간체의 구조 혹은 반응 경로에 대한 지식을 알 수 있다는 사실에는 여러 설명이 필요하지 않을 것이다. 물론 여러가지 종류의 치환체 상수 즉 σ , σ_p^+ , σ^+ 그리고 σ_R^+ 가 존재하지만 경우에 따라서 잘 선택해야 함은 사용자의 임의라 하겠다.

이 할로겐이 치환된 β -azoxybenzene의 Wallach 재배열 반응에서의 치환체 효과를 보기 위해서 위 Table 2의 kinetic data를 Hammett의 치환체 상수 σ 혹은 σ^+ 등에 대해 plot해 본 결과 산란되거나 좋은 직선을 얻지 못하였다. 그러나 대신 치환체 상수 σ_R^{+10} 에 대해서는 좋은 직선(Fig. 2)을 얻을 수 있었다. 이때 얻은 직선의 식은 식 1과 같다.

$$\log k_{\text{obs}} = -0.61 \sigma_R^+ - 3.29 \quad \gamma = 0.998 \quad (1)$$

Fig. 2의 도식에서 기울기가 0.61이었다. 즉 Hammett eq에서 $\rho < 0$ 이므로 +R 효과에 의해 전자들

Table 1. Kinetic data for the wallach rearrangement of 4'-fluoroazoxybenzene (**1a**) in 95.6% sulfuric acid

No.	Time(min)	Abs. ^a	$-\ln(A-A_0)$
1	0	0.272	0.76
2	5	0.410	1.11
3	10	0.508	1.46
4	15	0.572	1.78
5	20	0.623	2.15
6	27.5	0.699	2.65
7	47.5	0.723	4.07
∞	178	0.74	

^afollowed at 465 nm.

Table 2. Slope parameters and correlation coefficients obtained from the plots of $\log(A-A_0)$ versus time for the wallach rearrangement of 4'-halogenated azoxybenzene (**1a-d**) in conc. sulfuric acid

Substrate	Slope ($10^3 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$)	$\log k_{\text{obs}} + 4$	Corr. Coeff.	σ_R^{+a}
1a	1.16	1.06	0.999	-0.57
1b	0.88	0.94	0.999	-0.36
1c	0.80	0.90	0.999	-0.30
1d	0.72	0.86	0.999	-0.25

^adata obtained from ref. 10.

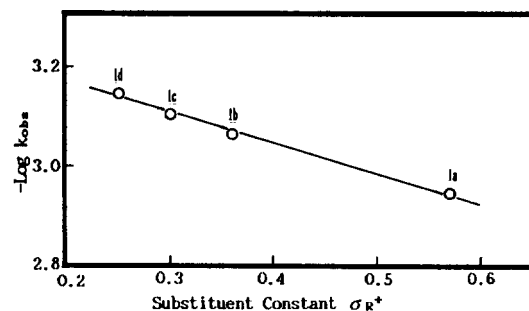


Fig. 2. Plot of $\log k_{\text{obs}}$ vs. for the wallach rearrangement of 4'-halogenated azoxybenzenes (**1a-1d**) in 95.6% sulfuric acid.

주는 그룹에 의해서 반응속도는 증가하게 된다. 즉 +R 효과에 의해 $I < Br < Cl < F$ 의 순서로 반응성은 증가한다. 또한 치환체 효과로부터의 직선관계는 아주 흥미로운 사실이라고 간주된다. 사실상 Pi 비편재화 파라미터라고 불리우기도 하는 이 치환체 상수 σ_R^+ 는 특히 고려되고 있는 방향족 system이 전

Table 3. Rate data^a for substituted α - and β -Azoxybenzene in 90% sulfuric acid at 30°C

Substituents	σ_p	σ_R^+	$10^5 k_{obs} \text{ s}^{-1}$	$\log k_{obs} + 7$
4-NO ₂	0.81		0.035	0.54
4'-NO ₂	0.81		3.00	2.48
3-NO ₂	0.71		0.065	0.81
3'-NO ₂	0.71		4.50	2.65
H	0.00		12.8	3.11
4-Br		-0.30	29.2	4.47
4'-Br		-0.30	32.7	3.51

^adata obtained from ref. 8.

자가 결핍되어 있는 경우에 잘 적용된다고 알려져 있기 때문이다¹⁰. 따라서 이들 할로젠 치환체가 중간체 DC⁺⁺의 안정도에 아래 그림에서 처럼 공명애 의해 크게 기여하며 Qu에는 상대적으로 그 기여도가 작거나 거의 무시할 수 있음을 나타낸다.



이 사실은 적어도 azoxybenzene 할로젠 유도체의 경우엔 Buncel-Lawton 이 반응속도론적으로 주장한 DC⁺⁺를 반응중간체로 한 B-L 메카니즘과 서로 상통한 사실이라고 볼 수 있다.

치환체 효과와 반응중간체. 할로젠 치환체와 또 다른 치환체의 경우를 포함하는 Wallach 재배열 반응에서의 좀더 일반적인 치환체 효과를 보기 위하여 종전에 보고된 자료¹¹를 이용하여 Table 3의 각 치환체에 따른 반응속도를 니트로 그룹의 σ_p , σ_m 과 할로젠족의 σ_R^+ 를 적용한 치환체 상수에 대해 도시해본 결과 Fig. 3에서와 같이 역시 좋은 직선성을 얻을 수 있었다. 이때 얻은 두 개의 다른 직선의 식은 아래와 같다.

$$\log k_{obs} = -0.85\sigma(\text{or } \sigma_R^+) - 3.80 \quad Y=0.989 \quad (2)$$

$$\log k_{obs} = -3.48\sigma(\text{or } \sigma_R^+) - 3.71 \quad Y=0.997 \quad (3)$$

윗 식 2에서는 그 기울기가 1보다 적은 값을 나타냈으며, 식 3에서는 이와 달리 1보다 훨씬 큰 3.48을 가졌다. 즉 전자의 경우는 앞의 할로젠 치환체의 경우와 같이 1보다 작은 감도를 나타냈으며, 후자의 경우에는 상당히 커다란 감도를 보여줬다. 사실상 여기에서 앞의 식 2는 β -이성질체에 해당되고 후자의 경우엔 α -이성질체의 경우이다. 즉 이 Wallach

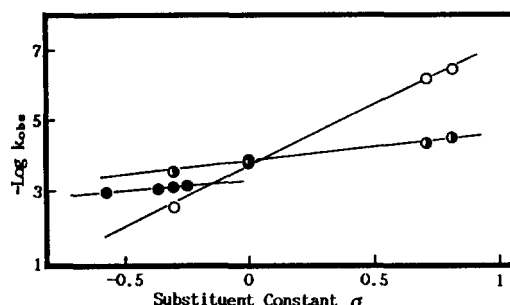
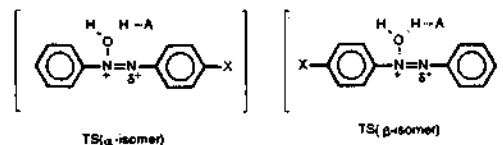


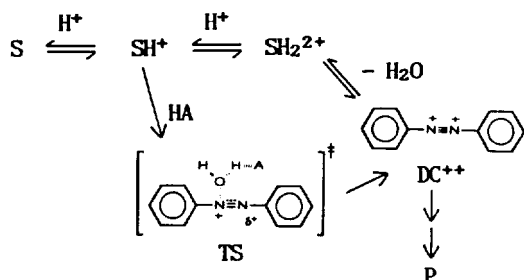
Fig. 3. Plots showing correlation between $\log k_{obs}$ and σ_R^+ for the wallach rearrangement of substituted isomeric azoxybenzenes (\circ , α -isomer; \square , β -isomer & \bullet , 4'-halogenated isomer).

재배열 반응에서는 아래 그림에서처럼 전이상태에서 β -질소 즉 양성자가 부착되어 있는 아록시 그룹에서 산소가 붙어있지 않은 질소로부터 비공유 전자쌍의 도움을 받아 물분자가 이탈하여 DC⁺⁺를 형성하게 되는데, β -이성질체의 경우에는 β -질소가 할로젠이 치환된 벤젠고리에 가깝게 위치하여, 부분적으로 양전하를 띤 전이상태를 할로젠의 비공유 전자쌍이 안정화시켜주며 이와 상반되게 α -이성질체의 경우에는 β -질소가 할로젠이 치환된 벤젠고리에 멀리 위치하여 안정화 정도를 작게한다.

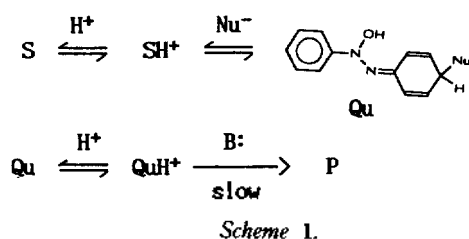


반응메카니즘. 초기에는 Wallach 재배열의 반응 메카니즘에 대해 여러 종류의 반응중간체를 기준으로 여러가지 메카니즘이 제안되었으나, 보다 근본적으로는 Buncel-Lawton^{5b}이나 Duffey-Hendly^{5c} 등의 반응속도론적 연구로써 이들은 각각 Dicationic 중간체 혹은 Quinonoidal 중간체를 이용하여 구체적인 반응단계에 적용 Log rate와 H₀ 혹은 이에 상응되는 값을 도시함으로써 B-L 혹은 D-H 메카니즘을 주장했다. Gore¹¹의 이중결합 dication의 변형으로부터 유래된 삼중결합 dicationic 중간체를 주축으로 한 B-L 메카니즘에서는 Scheme에서 볼 수 있듯이 첫째가 양성자화 반응이며 다음은 양성자 이전과 물분자의 이탈, 그리고 질소원자의 비공유 원자가 참여하는 협동메카니즘(concerted process)

B-L Mechanism



D-H Mechanism



의 경로 그리고 양성자화 반응이 바로 다음 질소 원자의 비공유전자쌍의 참여에 의해 바로 중간체 DC^{++} 를 유발시키는 경로 등으로 이루어진 이반응 단계는 빠른속도로 친핵체의 공격이 곧바로 재방향 축화 단계로 반응생성물에 이른다. 또한 D-H 메카니즘에서 비대칭성 azoxyarene의 반응성 차이에 역점을 두어 짝산 형태에 친핵체의 공격이 물분자의 이탈에 앞서 이루어지는 형태로 다시 이 친핵체의 공격으로부터 형성된 quinonoidal 중간체에 양성자의 첨가로부터 물 한분자의 이탈에의 동기가 된다.

결국 근본적인 차이는 친핵체의 공격이 반응속도 결정단계의 이전에 일어나느냐 혹은 물분자가 속도 결정단계에서 떨어진 후에 친핵체의 공격과 재방향 축화가 일어나느냐에 그 초점이 있게 된다. 다시말해서 후자라면 중간체 DC^{++} 가 먼저 형성되고 따라서 그에 상응되는 치환체효과가 예측될 것이다. 즉 공명에 의한 전자주개 치환체가 그 반응성을 높일 것으로 예상된다. 이는 친핵체의 공격이 그 이전일 경우에는 반응중간체로 Qu가 형성되어 여기에서는 비교적 큰 치환체 효과는 기대되지 않고 또한 σ_R' 과의 LFER도 기대될 수 없다. 이는 또한 본인과 Bunce¹⁾의 헤테로 고리체인 α -와 β -phenylazoxy-pyridine 이성체들의 연구에서 azoxybenzene의 경우에 생성되는 dicationic 중간체에 비해서 헤테로 고리

체인 α -와 β -phenylazoxy-pyridine에서 생성되는 tricationic 중간체의 생성과정의 난이도로부터 야기되는 낮은 반응성 차이가 오직 N^+-R 그룹의 전자유발 효과만으로 설명하기 곤란하다는 사실과도 일치한다.

결론

결과적으로 위의 치환체 효과에 따른 LFER로부터 다음 몇 가지 중요한 결론을 내릴 수 있다.

여러가지 다른 농도의 황산용액에서 얻은 속도자료로부터 복잡한 반응속도식에 대입시키지 않고 치환체 효과와 그 LFER를 이용하여 반응중간체를 예측 또는 반응메카니즘을 제시할 수 있다고 본다. 또한 할로젠 치환체의 Pi 비편재 파라미터인 치환체상수 σ_R^+ 와의 LFER 관계로부터 다음 두 가지 사실을 알 수 있다. 첫째, 할로젠 치환체가 공명효과에 의해 반응중간체 DC^{++} 를 더욱 안정화시켜 반응성을 높여준다. 둘째, 따라서 반응중간체는 양전하가 없는 Qu라기 보다는 양전하를 가진 DC^{++} 라 간주되어 적어도 azoxybenzene 할로젠 유도체의 경우엔 Bunce-Lawton이 주장한 B-L 메카니즘이 유력시 된다고 할 수 있다. 마지막으로 2,2',4,4',6,6'-hexamethylazoxybenzene의 경우 황산의 농도에 따라서 달리 제시된 이중메카니즘²⁾을 재확인 하는데, 그리고 phenylazoxynaphthalene의 이성체의 경우엔 구조에 따라 B-L 혹은 D-H 메카니즘을 유발시킨다는 사실³⁾ 등을 이 치환체 효과를 아용 재확인할 수 있다.

이 논문은 1992년도 고려대학교 특별연구비에 의하여 연구되었으며, 연구비 지원에 심심한 감사를 표한다.

인용문헌

1. (a) C. H. Rochester, "Acidity Function", Academic Press, London and New York, 1970; (b) M. Liler, "Reaction Mechanisms in Sulfuric Acid", Academic Press, London, 1971.
2. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw-Hill, New-York, N.Y., 1969.
3. R. A. Cox and E. Bunce in "The Chemistry of

- the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups", S. Patai, Ed., Interscience, New York, N.Y., pp. 775~859, 1975.
4. S. R. Keum and H. H. Lee, *J. Sci. Tech.*, **6**, 85 (1988).
 5. (a) O. Wallach and L. Belli, *Chem. Ber.*, **13**, 525 (1980); (b) E. Bunzel and B. T. Lawton, *Can. J. Chem.*, **43**, 862 (1965); (c) D. Duffey and E. C. Hendly, *J. Org. Chem.*, **33**, 1918 (1968); (d) E. Bunzel, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 132 (1975); (e) J. Yamamoto, Y. Nishigaki, and M. Umezu, *Tetrahedron*, **33**, 3177 (1980); (f) S. R. Keum, *Prog. Chem. Chemical Ind.*, **25**(12), 774 (1985).
 6. (a) R. A. Cox and E. Bunzel, *Can. J. Chem.*, **51**, 3143 (1973); (b) A. Dolenko and E. Bunzel, *Can. J. Chem.*, **52**, 623 (1974).
 7. I. Shimao, K. Fujimori, and S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 546 (1982).
 8. (a) E. Bunzel and S. R. Keum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 518 (1983); (b) E. Bunzel and S. R. Keum, *Tetrahedron*, **39**, 1091 (1983); (c) E. Bunzel and S. R. Keum, *Heterocycles*, **20**, 1751 (1983); (d) E. Bunzel, S. R. Keum, M. Cygler, K. I. Varughese, and G. I. Birnbaum, *Can. J. Chem.*, **62**(8), 1628~1639 (1984).
 9. C. S. Hahn, K. W. Lee, and H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4975 (1967).
 10. S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1 (1973).
 11. P. H. Gore, *Chem. Ind.*, (London) 755 (1959).