

친핵성 치환반응에서 최대속도현상과 Hammett 상관관계

성대동 · 임귀택 · 김양희 · 김민식*

동아대학교 화학과, *경남전문대학 식품영양과

The Rate Maxima and Hammett Correlation for the Nucleophilic Substitution

Dae-Dong Sung, Kyui-Taek Lim, Yang-Hee Kim, Min-Sik Kim*

Dept. of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Kyung-Nam Junior College, Pusan 616-010, Korea

Abstract

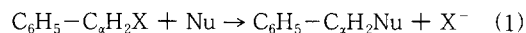
The nucleophilic substitution reactions of *p*-substituted benzyl bromide with *p*-substituted *N,N*-dimethylanilines in methanol and acetonitrile binary solvent mixture which is known to an isodielectric solvent system kinetically and the results are as follows. The positive charge is developed on the reaction center of the substrate and it means that the bond cleavage is preceded more than bond formation in the transition state on the analogy of Hammett ρ_X values. The bond formation is not progressed in the case of electron donating substituent of substrate. However, the bond formation is much developed in the case of electron withdrawing substituent of substrate on the analogy of Hammett ρ_Y values. The nucleophilic attacking ability is shown a highest at 80%(V/V) methanol content and the bond formation is well progressed at the same methanol composition on the result of a cross interaction coefficient, ρ_{XY} . The result of transition state structure that is applicated to the potential energy surface model is in accord with the result that is applicated to the reaction susceptibilities. The reaction is subject to the polarity-polarizability term more than the hydrogen bond donor acidity term by application to the solvatochromic parameter equation.

Key words : maximum rate phenomenon

서 론

반응 중심 원자가 벤질 탄소원자인 친핵성 치환반응은 지방족 탄화수소와 마찬가지로 Walden반전¹⁾을 일으키는 반응경로를 따라 반응이 진행된다고 오래 전부터 알려져 왔다. 그 후 수많은 화학자들에 의해 벤질 할라이드 및 벤질 탄소원자에 대한 친핵성 치환반응은 많이 연구되어 왔다.²⁻⁴⁾ 벤질 할라이드의 친핵성 치환반응은 일분자적 친핵성 치환반응(unimolecular substitution reaction : S_N1)과 이분자적 친핵성 치환반응(bimolecular substitution reaction : S_N2)의 경계 반응 메카니즘으로 진행된다고 알려져 왔다.⁵⁻⁹⁾ 벤

질 할라이드의 친핵성 치환반응은 식(1)에서 보는 바와 같이 벤질 탄소(C₂)에 친핵체(Nu)가 공격하여 치환반응이 진행된다.



S_N1 반응 메카니즘과 S_N2 반응 메카니즘 및 경계 반응 메카니즘은 퍼텐셜 에너지 표면 모형(potential energy surface : PES model)⁷⁾으로 설명할 수 있고 벤질 할라이드의 벤질 탄소(C₂)에서 친핵성 치환반응이 일어나는 반응 메카니즘도 퍼텐셜 에너지 표면 모형으로 해석할 수 있다.

반응 중심원자가 벤질 탄소인 방향족 고리 화합물의 반응은 지방족 포화 탄소 원자와는 달리 방향족 고리

Corresponding author : Min-Sik Kim

에 치환된 치환기 변화와 반응하는 친핵체의 영향에 따라 S_N1 혹은 S_N2 및 경계 반응 메카니즘으로 그 변화의 폭이 넓다.¹⁰⁻¹²⁾

치환기 변화와 용매 효과에 의해 반응 메카니즘이 변하는 반응 기질로서는 benzhydryl bromide와 benzyl halide가 잘 알려져 있다.¹³⁾

Phenyl의 *ortho*- 및 *para*-위치에 치환된 carboxyphenoxy benzhydryl bromide와 carbethoxy benzhydryl bromide의 가용매 분해 반응은 극성이 큰 혼합 용매 속에서는 용매의 극성 변화에 따라 반응 메카니즘이 크게 변한다고 하였다.¹⁴⁾

Benzhydryl bromide에 비해 benzyl halide의 친핵성 치환 반응 메카니즘에 대한 연구는 Harris 등¹⁵⁻¹⁷⁾의 몇몇 연구진에서 수행한 연구들 뿐이고 이들의 결과도 대부분 benzyl halide의 분해 반응에 국한되거나 일부 benzyl halide의 가아민(aminolysis) 분해반응에 대한 것들이다.

Benzyl halide중 반응성이 크고 반응 용매와 친핵체에 민감하게 반응하는 것은 benzhydryl bromide이다. 본 연구에서는 이탈기 효과가 크게 나타날 것으로 예상되는 benzhydryl bromide와 친핵체로서는 지금까지 연구 보고된 바 없는 *N,N*-dimethyl aniline의 친핵성 치환반응에 미치는 치환기 효과와 용매 효과를 체계적으로 알아보기 위하여 methanol과 acetonitrile의 혼합 용매 속에서 반응 속도론적으로 연구하였다.

실험 및 방법

1. 시약 및 기기

반응 기질인 *p*-methoxybenzyl bromide(*X-p*-OCH₃), benzyl bromide(*X-p*-H)와 *p*-nitrobenzyl bromide(*X-p*-NO₂)는 미국 Aldrich사 제품을 구입하여 정제한 후 물리상수 값들이 문헌치와 일치함을 확인한 후 사용하였다.

친핵체인 *N,N*-dimethylaniline(*Y-H*), *p*-methoxy-*N,N*-dimethylaniline(*Y-p*-OCH₃), *p*-methyl-*N,N*-dimethylaniline(*Y-p*-CH₃), *p*-nitro-*N,N*-dimethylaniline(*Y-p*-NO₂)와 *p*-fluoro-*N,N*-dimethylaniline(*Y-p*-F)은 스위스 Fluka제 시약을 구입하여 정제한

후 물리상수 값들이 문헌치와 일치함을 확인한 후 사용하였다.

반응 용매로 사용한 methanol(MeOH)과 acetonitrile(MeCN)은 각각 일본 Tokyo Kasei제 HP-LC용 특급 시약을 구입하여 불순물이 없는 것은 ¹H NMR, FT-IR 및 GC/MS로 확인한 후 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 반응속도상수의 결정

초기 농도나 또는 이에 상당하는 어떤 물리적 양을 알고 무한 시간 후의 농도나 이에 비례하는 물리적 양을 알 수 없는 일차반응에 대해서는 Guggenheim이 제시한 속도 상수 결정 방법에 따라 반응속도 상수를 구할 수 있다.

즉, 어느 시각 t_1 에서의 농도에 비례하는 물리적 양을 λ_1 , 어느 일정한 시간 증가분 Δ 의 시각($\lambda_1 + \Delta$)에서의 그 양을 λ_1' 라면 일차반응의 경우 다음의 관계식이 각각 성립한다.

$$(\lambda_1 - \lambda_x) = (\lambda_0 - \lambda_x) \cdot \exp(-kt_1) \quad (2)$$

$$(\lambda_1' - \lambda_x) = (\lambda_0 - \lambda_x) \cdot \exp[-k(t_1 + \Delta)] \quad (3)$$

λ_1 (λ_1' 또는 λ_1') 및 λ_x 는 각각 초기 상태와 무한 시간 후의 농도에 비례하는 물리적 성질이다. 식(2)와 식(3)의 차이를 구하면

$$\lambda_1 - \lambda_1' = \exp(-kt_1) \cdot (\lambda_0 - \lambda_x) [1 - \exp(-k\Delta)] \quad (4)$$

이고 양변에 대수를 취하면 주어진 일차반응에 대해서는 $(\lambda_0 - \lambda_x) [1 - \exp(-k\Delta)]$ 이 일정하므로

$$\ln(\lambda_1 - \lambda_1') + kt_1 = \text{const.} \quad (5)$$

이 된다. 또한 $t_2, t_3 \dots t_i$ 에 대해서도 위와 같은 관계식이 성립할 것이므로

$$\ln(\lambda_i - \lambda_i') + kt_i = \text{const.} \quad (6)$$

식(5)와 식(6)을 일반적으로 간단히

$$\ln(\lambda - \lambda') + kt = \text{const.} \quad (7)$$

로 나타낸다. 이 관계식을 Guggenheim equation¹⁸⁾이라 부른다.

식(7)에서 λ 및 λ' 는 각각 시간 t 및 $t + \Delta$ 시간에 있어서의 전기 전도도 값이고 Δ 는 상수 증가분으로서 반감기의 3배에 해당하는 시간 간격으로 잡았다. 이들 측정치들을 시간 t 와 $\log(\lambda' - \lambda)$ 에 대해 그림으로 표시하여 이 직선의 기울기로부터 유사 일차반응 속도상수, k_{obs} 를 구하였다. 이렇게 구한 유사 일차반응 속도상수, k_{obs} 로부터 본 반응의 2차 속도상수, k_2 는 다음 식으로부터 구하였다.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_2[\text{Nu}] \quad (8)$$

여기서 $[\text{Nu}]$ 는 친핵체인 *N,N*-dimethylaniline과 치환기를 갖는 *N,N*-dimethylaniline의 농도이고, k_0 는 반응 기질이 친핵체에 관계없이 methanol에 의해 가용매 분해될 때의 속도 상수인데 본 실험 연구에서는 $k_0 \ll k_2[\text{Nu}]$ 임이 관측되었다.

친핵체의 농도는 각각 0.164M, 0.282M, 0.370M로 변화시켰고 이 때의 각 k_{obs} 값을 친핵체의 농도, $[\text{Nu}]$ 에 대해 그래프 상에서 그림으로 표시하였더니 좋은 직선 상관관계가 나타났다. 이 직선의 기울기로부터 2차 속도 상수, k_2 값을 Table 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

Table 1에는 MeOH-MeCN 이성분 혼합용매 중에서 반응 기질(*X*-benzyl bromide)와 친핵체(*Y,N,N*-dimethylaniline)의 친핵성 치환반응의 2차 반응속도 상수를 나타내었다. Table 1에서 보면 반응 기질의 *para*-위치에 치환된 치환기가 전자받개기에서 전자주개기로 바뀔수록 2차반응 속도상수가 증가하고 반면에 친핵체의 치환기 효과는 다른 경향을 보여 준다.

친핵체인 *N,N*-dimethylaniline의 *para*-위치에 치환된 치환기는 *Y-p*-OCH₃, *Y-p*-CH₃, *Y-p*-H 및 *p*-F 4개의 경우는 전자받개기로부터 전자주개기로 바뀔수

록 2차 반응속도상수가 증가하는데 *Y-p*-NO₂의 경우는 이러한 경향이 크게 벗어나 있다. 이것은 본 반응이 친핵체가 *Y-p*-NO₂인 경우에는 일반적인 친핵성 치환반응의 경향에서 크게 벗어남을 뜻한다.

반응 기질과 친핵체의 치환기 변화에 따른 치환기 효과를 알아보기 위하여 Hammett식에 대입하여 구한 기질의 반응기상수(ρ_X)와 친핵체의 반응기상수(ρ_Y)값을 Table 2와 3에 각각 나타내었다.

Table 1과 2를 비교해 보면 반응성 경향은 친핵체의 치환기가 *Y-p*-NO₂인 경우를 제외하고 전형적으로 S_N2반응에서 관측되는 경향과 같다.¹⁹⁾ Table 1과 2에서 보면 *X-p*-NO₂를 제외하고 친핵체에 전자주개 치환기(electron donating substituent : EDS)일 때와 기질에도 전자주개 치환기일 때 반응속도 상수가 크게 나타난다. 이러한 경향을 Hammett이론²⁰⁾ 및 교차 상호작용 상수 이론²¹⁾에 적용해 볼 때 전이 상태에서 반응 중심에 양의 전하가 형성됨을 뜻한다.

이러한 결과는 Table 2의 결과와 Table 3의 결과를 기질의 치환기(*X*)의 변화와 친핵체의 치환기(*Y*)의 변화에 대해 반응속도 상수의 대수 값을 도시한 Hammett그림표인 Figure 1(a), (b), (c)와 Figure 2(a), (b), (c)에서 ρ_X 와 ρ_Y 값이 음(-)의 기울기를 갖는 사실로부터 알 수 있다.

Fig. 1(a), (b), (c)와 Table 2에서 치환기 변화에 따른 Hammett, ρ_X 값은 2차 반응속도상수의 대수 값의 크기를 그림으로 표시하여 구한 *Y-p*-OCH₃ → *Y-p*-CH₃ → *Y-p*-H → *Y-p*-F에서는 거의 직선적으로 감소하나 *Y-p*-F → *Y-p*-NO₂에서는 반대로 증가한다. 이것은 *Y-p*-NO₂의 경우에 S_N2반응 메카니즘에서 크게 벗어남을 뜻한다. 즉 *Y-p*-NO₂의 경우 전이 상태에서 반응 중심에 음(-)의 전하가 형성됨을 뜻한다. 일반적으로 ρ_X 의 부호는 전이 상태에서 친핵체와 기질 사이에 결합 형성 혹은 결합 파괴의 정도를 예측해준다. 즉 $\rho_X > 0$ 이면 결합 형성이 유리해지고 $\rho_X < 0$ 이면 결합 파괴가 유리해진다.^{22, 23)} 본 반응에서 *Y-p*-OCH₃ → *Y-p*-CH₃ → *Y-p*-H → *Y-p*-F의 반응 계열에서는 $\rho_X < 0$ 이므로 기질의 반응 중심 원자인 C원자에 양(+)의 전하가 형성되었음을 알 수 있고 이것은 친핵

Table 1. Second order rate constants($k_2 \times 10^{-4} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) for the Reaction of X-Substituted Benzyl Bromides with Y-Substituted *N,N*-Dimethylanilines in MeOH-MeCN Solvent Mixtures at 45°C

MeOH content (v/v)%	X \ Y	Y				
		<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -H	<i>p</i> -F	<i>p</i> -NO ₂
100	<i>p</i> -OCH ₃	43.3	30.7	18.4	4.08	7.45
	<i>p</i> -H	24.7	18.3	12.5	1.89	3.82
	<i>p</i> -NO ₂	6.18	2.14	1.91	0.987	3.74
90	<i>p</i> -OCH ₃	49.1	38.6	22.6	10.2	12.7
	<i>p</i> -H	39.6	31.4	26.5	2.09	3.84
	<i>p</i> -NO ₂	7.24	3.78	2.49	1.24	3.81
80	<i>p</i> -OCH ₃	50.6	49.4	29.1	14.4	18.8
	<i>p</i> -H	47.4	43.7	37.4	3.10	3.87
	<i>p</i> -NO ₂	10.3	5.14	3.82	2.26	3.83
70	<i>p</i> -OCH ₃	47.2	34.3	24.2	12.9	21.4
	<i>p</i> -H	41.4	32.5	27.8	2.67	3.91
	<i>p</i> -NO ₂	9.16	4.83	3.14	2.10	3.85
60	<i>p</i> -OCH ₃	40.6	32.7	22.7	9.71	24.3
	<i>p</i> -H	38.4	26.2	21.8	2.12	4.13
	<i>p</i> -NO ₂	8.34	4.04	2.97	1.84	3.90
50	<i>p</i> -OCH ₃	38.7	29.9	18.4	7.83	28.7
	<i>p</i> -H	29.7	21.0	12.2	2.04	4.56
	<i>p</i> -NO ₂	7.25	3.83	2.74	1.43	4.14
40	<i>p</i> -OCH ₃	32.1	21.4	14.4	6.28	31.3
	<i>p</i> -H	27.5	16.7	11.9	1.96	6.77
	<i>p</i> -NO ₂	6.18	2.49	1.87	1.06	5.26
30	<i>p</i> -OCH ₃	30.8	19.1	12.8	5.49	38.9
	<i>p</i> -H	21.9	13.5	10.9	1.63	7.29
	<i>p</i> -NO ₂	5.97	2.23	1.42	0.943	6.22
20	<i>p</i> -OCH ₃	24.6	17.6	10.7	4.18	45.6
	<i>p</i> -H	15.2	10.7	8.98	1.56	10.19
	<i>p</i> -NO ₂	4.39	2.14	1.39	0.878	8.37
10	<i>p</i> -OCH ₃	20.3	13.2	8.94	3.49	—
	<i>p</i> -H	11.6	9.11	8.48	1.44	14.5
	<i>p</i> -NO ₂	4.14	1.94	1.23	0.794	10.1
0	<i>p</i> -OCH ₃	18.7	11.6	8.22	2.04	—
	<i>p</i> -H	10.2	8.57	7.37	1.15	20.9
	<i>p</i> -NO ₂	3.89	1.26	0.946	0.431	12.7

Table 2. Hammett ρ_Y^a and brönsted β_Y^b values for the reaction of X-substituted benzyl bromides with Y-substituted *N,N*-dimethyl anilines in MeOH-MeCN solvent mixtures at 45°C

MeOH content (v/v)%	β_X		Y= <i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -H	<i>p</i> -F	<i>p</i> -NO ₂
	ρ_X						
100	ρ_X		-2.74	-2.84	-3.10	-3.13	2.68
	β_X		1.25	1.27	1.37	1.39	1.28
90	ρ_X		-2.89	-2.90	-3.12	-3.17	2.75
	β_X		1.28	1.29	1.38	1.41	1.36
80	ρ_X		-2.91	-2.93	-3.19	-3.22	2.91
	β_X		1.30	1.32	1.40	1.42	1.38
70	ρ_X		-2.83	-2.91	-3.06	-3.18	2.84
	β_X		1.32	1.34	1.41	1.43	1.39
60	ρ_X		-2.74	-2.89	-3.01	-3.09	2.82
	β_X		1.33	1.36	1.42	1.45	1.40
50	ρ_X		-2.72	-2.83	-2.97	-3.01	2.80
	β_X		1.36	1.37	1.43	1.45	1.41
40	ρ_X		-2.70	-2.79	-2.91	-2.96	2.77
	β_X		1.37	1.38	1.44	1.47	1.42
30	ρ_X		-2.68	-2.73	-2.88	-2.92	2.76
	β_X		-1.40	1.41	1.45	1.49	1.43
20	ρ_X		-2.65	-2.70	-2.84	-2.90	2.74
	β_X		-1.41	1.43	1.47	1.50	1.45
10	ρ_X		-2.62	-2.68	-2.80	-2.87	2.73
	β_X		-1.43	1.44	1.48	1.51	1.47
0	ρ_X		-2.61	-2.67	-2.79	-2.85	2.71
	β_X		-1.44	1.45	1.49	1.50	1.49

a) and b) : Correlation coefficient : $\gamma > 0.990$

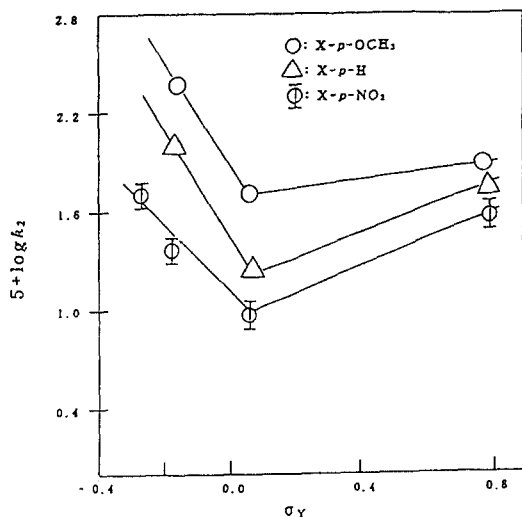


Fig. 1(a). Hammett ρ_x plots for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethyl anilines in 100% MeOH at 45°C.

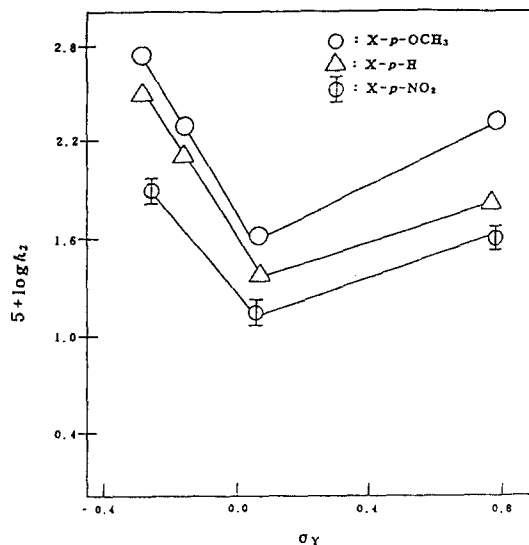


Fig. 1(c). Hammett ρ_x plots for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethyl anilines in 60%(V/V) MeOH-MeCN mixtures at 45°C.

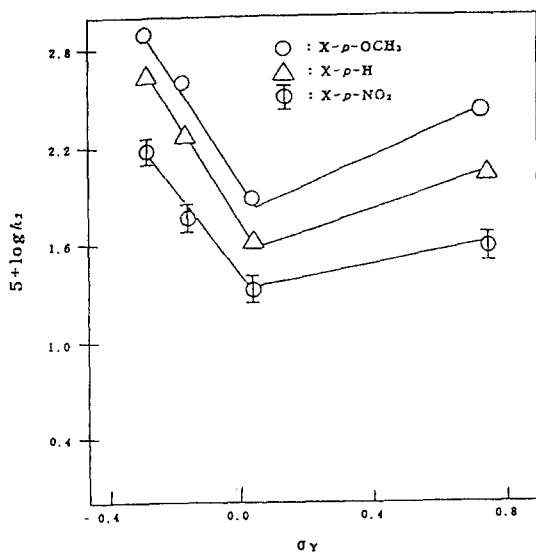
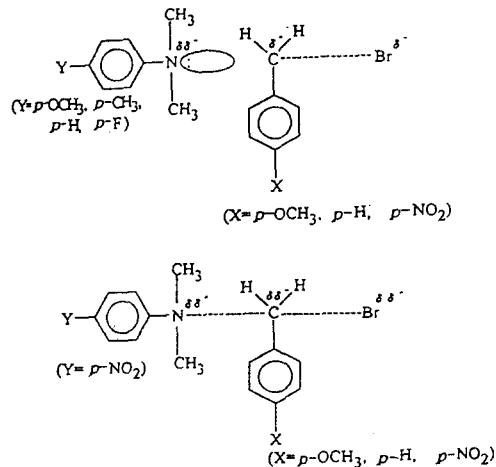


Fig. 1(b). Hammett ρ_x plots for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethyl anilines in 80%(V/V) MeOH-MeCN mixtures at 45°C.

체와 기질 사이의 결합 형성보다는 기질과 이탈기 사이의 결합 파괴가 우선적으로 일어남을 뜻한다.

그러나 $Y-p-F \rightarrow Y-p-NO_2$ 의 반응 계열에서는 $\rho_x > 0$ 이므로 기질의 반응 중심 원자인 C원자에 음(-)의 전하가 형성되고 이것은 친핵체와 기질사이의 결합 형성이 기질과 이탈기의 결합 파괴보다 더 빨리 진행되었음을 뜻한다. 이러한 결과를 간단히 그림으로 나타내면 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Predicted transition state structure.

Fig. 2(a), (b), (c)와 Table 3에서 보면 치환기 변화에 따른 2차 반응속도 상수의 대수 값을 그림으로 표시하여 구한 Hammett ρ_Y 값은 X-*p*-OCH₃ → X-*p*-H → X-*p*-NO₂ 반응 계열에 대해 거의 직선성을 보이며 이 때 $\rho_Y < 0$ 값을 보인다.

Table 3. Hammett ρ_Y ^{a)} and Brönsted β_Y ^{b)} values for the reaction of X-substituted benzyl bromides with Y-substituted *N,N*-dimethyl anilines in MeOH-MeCN solvent mixtures at 45°C

MeOH content (V/V)%	β_Y			
	ρ_Y	X= <i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -H	<i>p</i> -NO ₂
100	ρ_Y	-0.960	-1.23	-1.27
	β_Y	1.78	1.83	1.89
90	ρ_Y	-1.36	-1.39	-1.41
	β_Y	1.81	1.85	1.93
80	ρ_Y	-1.38	-1.43	-1.56
	β_Y	1.84	1.88	1.88
70	ρ_Y	-1.35	-1.38	-1.48
	β_Y	1.79	1.82	1.87
60	ρ_Y	-1.33	-1.37	-1.39
	β_Y	1.74	1.80	1.83
50	ρ_Y	-1.27	-1.31	-1.37
	β_Y	1.69	1.78	1.80
40	ρ_Y	-1.14	-1.28	-1.35
	β_Y	1.63	1.74	1.79
30	ρ_Y	-0.987	-1.10	-1.29
	β_Y	1.61	1.72	1.75
20	ρ_Y	-0.914	-0.994	-1.35
	β_Y	1.59	1.69	1.68
10	ρ_Y	-0.837	-0.932	-1.09
	β_Y	1.57	1.68	1.67
0	ρ_Y	-0.415	-0.487	-0.578
	β_Y	1.48	1.53	1.52

a) and b) : Correlation coefficient : $\gamma > 0.990$

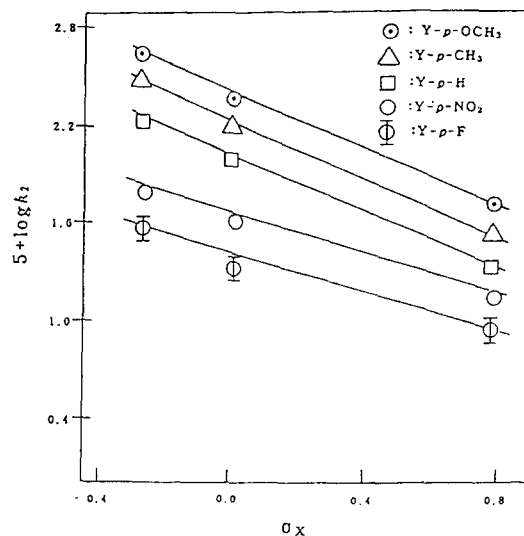


Fig. 2(a). Hammett ρ_Y plots for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethyl anilines in 100% MeOH at 45°C.

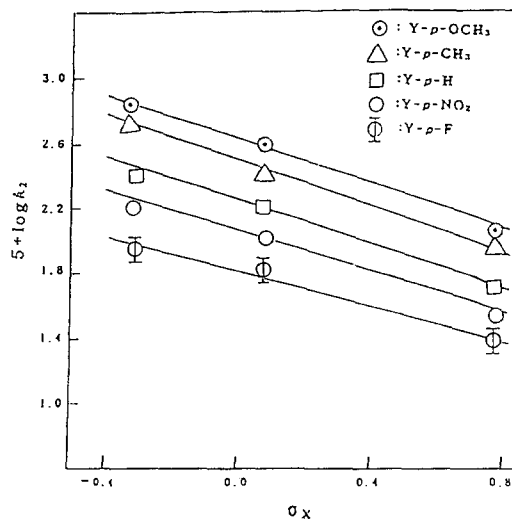


Fig. 2(b). Hammett ρ_Y plots for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethyl anilines in 80%(V/V) MeOH-MeCN mixtures at 45°C.

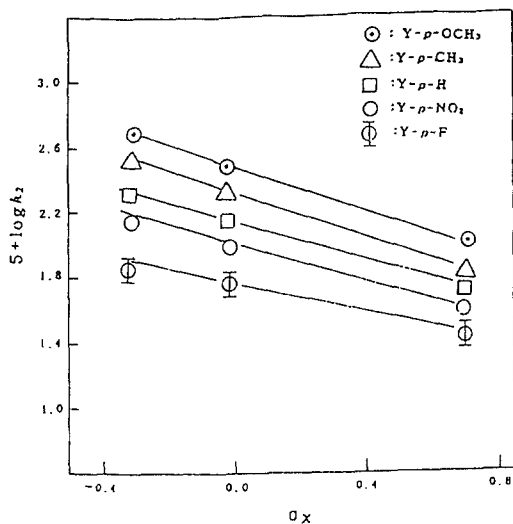
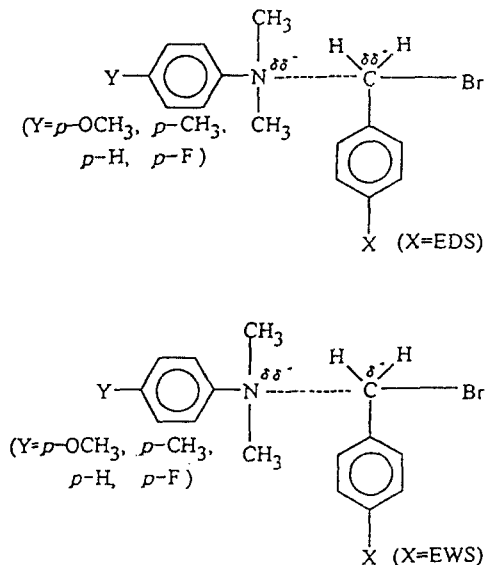


Fig. 2(c). Hammett ρ_Y plots for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethyl anilines in 60%(V/V) MeOH-MeCN mixtures at 45°C.

일반적으로 $|\rho_Y|$ 값의 크기는 결합 형성의 척도를 나타내 준다.²⁴⁾ Table 3과 Figure 2(a), (b), (c)에서 보면 $|\rho_Y|$ 값의 크기는 $|\rho_X|$ 값의 크기보다 작고 $|\rho_Y|$ 값의 크기는 치환기가 전자 주계기로부터 전자 받게기로 변할수록 커진다. 이것은 기질의 치환기가 전자 주계기(X=EDS)일수록 Scheme 2에서 보는 바와 같이 결합 형성의 정도가 낮은 것²⁵⁾을 의미한다.

Table 2와 3에서 Brønsted β_X 값의 경향을 비교해 보면 ρ_X 와 ρ_Y 값과 비슷한 경향을 보인다. 이러한 것은 앞에서 논의한 바와 같이 Scheme 1과 Scheme 2의 전이 상태 구조가 타당함을 의미한다.

중간체의 특성을 비교하기 위하여 교차 상호작용 상수, ρ_{XY} 값을 다항 회귀 분석법(multiple regression analysis)으로 구하여 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 S_N2 반응 메커니즘에서 $|\rho_{XY}|$ 값은 0.6~0.7²⁶⁾로 알려져 있다. $|\rho_{XY}|$ 값은 X와 Y사이의 거리를 나타내는 척도로 쓰인다²⁶⁾. $|\rho_{XY}|$ 값이 크면 결합 거리가 짧아지고 반대로 $|\rho_{XY}|$ 값이 작으면 결합 거리가 길어진다.^{27, 28)}



Scheme 2. Predicted Transition State Structure.

Table 4에서 보면 $|\rho_{XY}|$ 값은 0.114~0.78의 범위의 값을 갖는다. $|\rho_{XY}|$ 값으로만 비교해 볼 때 *p*-치환 benzyl bromide와 *p*-치환 *N,N*-dimethyl aniline과의 반응은 혼합 용매의 조성에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉, 80%(V/V) MeOH에서 $|\rho_{XY}|$ 값은 가장 큰 값을 보인다. 이것은 80%(V/V) MeOH 조성에서 친핵체가 반응 기질의 중심 원자에 공격하는 능력이 가장 크게 나타나고 그 결과 결합 형성이 아주 단단히 이루어졌음을 뜻한다. 그러나 혼합 용매중 MeCN의 함량이 증가할수록 $|\rho_{XY}|$ 값이 작아지는데 이것은 MeCN의 함량이 큰 쪽에서는 결합 형성이 덜 진전되었음을 뜻한다.

일반적으로 ρ_{XY} 의 부호가 음(-)의 부호일 때는 결합 파괴가 결합 형성보다 훨씬 더 진전된 dissociative S_N2 전이상태 구조^{27, 28)}를 갖고 반대로 ρ_{XY} 의 부호가 양(+)의 부호일 때는 결합형성이 결합파괴를 앞지른 associative S_N2 전이상태 구조²⁹⁾를 갖는다. 따라서 본 반응에서 $\rho_{XY} < 0$ 의 값을 나타내므로 전이상태에서 반응물의 구조는 결합파괴가 결합형성을 훨씬 앞지른 dissociative S_N2 전이상태 구조를 나타낼 것이고 특히 80%(V/V) MeOH에서 결합 파괴가

크게 일어날 것이 예상된다.

p-치환 benzyl bromide와 *p*-치환 *N,N*-dimethylaniline과의 친핵성 치환반응에서 얻어진 반응 감도, ρ_X , ρ_Y 및 ρ_{XY} 를 퍼텐셜 에너지 표면(potential energy surface : PES)모델에 적용해 보면 Figure 3과 같다. 본 반응은 PES모델에서 dissociative S_N2 반응 메카니즘으로 진행할 것이므로 전이 상태는 Figure 3의 O위치에 놓일 것이다. 반응물(R)은 전이상태 O를 거쳐 생성물(P)로 이동할 것이 예상된다. 친핵체인 *N,N*-dimethylaniline의 *p*-위치에 전자 주개 치환기인 $-OCH_3$ 가 치환될 경우 강한 친핵체로 작용할 것이고 PES모델에서 earlier TS를 안정화 시킬 것이다. 즉 *Y-p-OCH_3는 오른쪽 모서리 (P)와 (G)를 안정화시킬 것이다. 일반적으로 PES모델에서 반응 좌표와 평행한 방향에 해당하는 모퉁이의 화학종(반응물 또는 생성물)이 안정화된다면 전이 상태는 안정화되는 반대방향으로 반응 좌표를 따라 이동하게 된다. 이러한 효과를 Hammond효과³⁰⁾라 한다. 친핵체가 *Y-p-OCH_3인 경우의 TS를 PES모델에서 Hammond효과를 적용해보면 *Y-p-OCH_3의 TS는 Hammond효과가 anti-Hammond효과에 비해 같거나 또는 클 것이다. 즉 Fig. 3에서 OE=OC이거나 OC>OE일 것이다.***

본 반응에서 결합형성과 결합파괴는 $|\rho_X|$ 와 $|\rho_{XY}|$ 의 값으로 설명된다. 그리고 *Y-p-NO_2를 제외하고는 $\rho_X < 0$ 이므로 친핵체와 기질 사이의 결합 형성보다 기질과 이탈기 사이의 결합 파괴가 우선되었고 이러한 경향은 기질의 치환기가 전자주개 치환기(EDS)일때 더욱 강하게 나타날 것이다. 이때는 PES모델의 윗 왼쪽 모서리 D가 안정화 될 것이다. 이 경우 TS는 O에서 G로 이동하게 되고 그 결과 결합 파괴는 증가하게 되고 결합 형성은 감소할 것이다.*

본 반응에서 구한 $|\rho_X|$ 의 값은 대체로 2.61~3.22값을 보인다. 이러한 값은 일반적으로 방향족 산염화물과 aniline과의 친핵성 치환반응에서 관측되는 $|\rho_X|$ 값, 0.01~1.80의 값들⁵⁻⁹⁾보다 훨씬 큰 값을 보인다. 즉 $|\rho_X|$ 값의 증가는 전이상태에서 결합파괴가 크게 진전되면서 동시에 결합형성도 어느 정도 진행됨을 뜻한다. $|\rho_X|$ 값의 상대적 크기 증가는 PES모델 상에서 전이상태 O가 E 혹은 F방향으로의 벡터를 안정화시켜

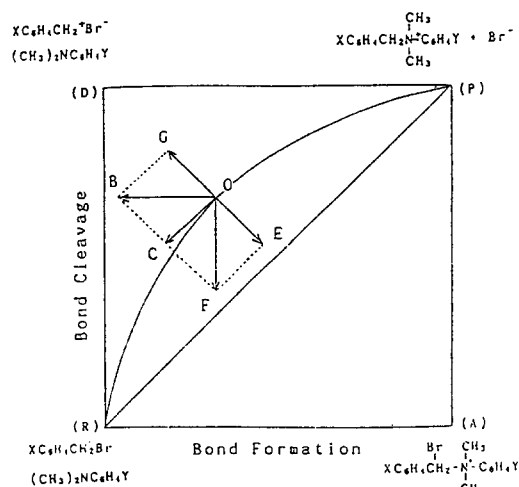


Fig. 3. The potential energy surface diagram showing transition state(TS) variation with substituent changes.

준다. Table 4에서 보는 바와같이 $|\rho_{XY}|$ 의 크기는 지금까지 보고된 다른 친핵성 치환에서의 $|\rho_{XY}|$ 값보다 큰 값을 보인다. 예로서 2-phenylethyl 유도체의 친핵성 치환반응에서 관측된 $|\rho_{XY}|$ 값은 0.02~0.15^{27, 28)} 이고 이 값은 Table 4에서의 $|\rho_X|$ 값, 0.11~0.64보다 대체로 작은 값에 해당된다. 이것은 본 반응의 TS에서 결합이 더욱 단단하게 형성되었음을 뜻한다.

친핵체의 *p*-위치에 $-NO_2$ 기가 치환된 *Y-p-NO_2기의 경우 결합 파괴와 결합 형성이 거의 같은 비율로 진행될 것이므로 PES모델 상에서 O는 OE방향과 OC방향의 벡터를 증가시킬 것이므로 전이 상태는 이들의 합 벡터인 OF방향으로 이동할 것이다.*

Table 2~4를 보면 반응 감도 ρ_X , ρ_Y 및 ρ_{XY} 는 혼합 용매의 조성에 따라 값들이 크게 다르게 나타난다. 이것은 혼합 용매의 조성이 전이 상태에서 반응물의 구조를 서로 다른 방향으로 인정화 시킴을 뜻한다.

$|\rho_X|$, $|\rho_Y|$ 및 $|\rho_{XY}|$ 값을 비교해 보면 MeOH함량이 80%(v/v)보다 MeOH함량이 작은 쪽으로 이동하면 감소함을 알 수 있다. 이것은 전이 상태의 구조가 반응 용매의 조성에 큰 영향을 받음을 뜻한다. 용매 조성의 변화가 전이 상태의 구조 변화에 미치는 효과는

Table 4. Hammett type cross interaction coefficients for the reactions between *p*-substituted benzyl bromides and *p*-substituted *N,N*-dimethylanilines in MeOH-MeCN solvent mixtures at 45°C

MeOH content(V/V)%	ρ_{XY}	$\gamma^{(a)}$
100	-0.64	0.978
90	-0.71	0.982
80	-0.78	0.999
70	-0.69	0.998
60	-0.54	0.932
50	-0.48	0.948
40	-0.42	0.995
30	-0.38	0.987
20	-0.27	0.943
10	-0.21	0.975
0	-0.114	0.994

a) Correlation coefficients at 99%±0.5 confidence level

Taft의 분광 용매화 파라미터식³¹⁾(solvatochromic parameter relationship)에 적용하여 판단할 수 있다.

Taft가 제안한 분광 용매화 파라미터식은 다음과 같이 나타내어진다.

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (9)$$

여기서 XYZ는 여러 종류의 반응에서 관측된 분광학적 측정치에 해당한다. α , β 및 π^* 척도는 각각 수소결합 주개(hydrogen bond donor : HBD)산도와 수소결합 받개(hydrogen bond acceptor : HBA)염기도 및 극성-편극성(polarity-polarizability)를 나타낸다. 그리고 s, a 및 b는 각각 π^* , α 및 β 의 감도를 나타낸다. 본 반응에서 구한 2차 반응속도 상수값과 MeOH-MeCN 이성분 혼합용매계의 각 조성성에 해당하는 α 와 π^* 를 (9)식에 대입한 후 다항 회귀 분석법(multiple regression analysis)으로 a값과 s값을 구하여 Table 5에 나타내었다. MeOH-MeCN혼합 용매계에서 β 값은 거의 0에 가까우므로 무시하였다.³²⁾

Table 5에서 보면 a/s값은 1.00보다 작은 값을

Table 5. Solvatochromic coefficients a, s and a/s for the reaction of X-substituted benzyl bromide with *N,N*-dimethylanilines in MeOH-MeCN solvent mixtures at 45°C

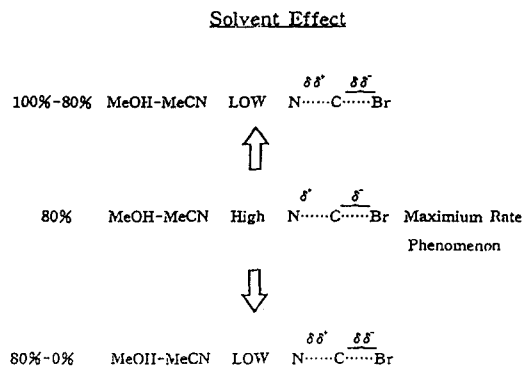
X	Coeff. Y=	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -H	<i>p</i> -F	<i>p</i> -NO ₂	
		<i>p</i> -OCH ₃				
	a	3.05	3.11	3.29	3.14	3.03
<i>p</i> -OCH ₃	s	4.57	5.02	5.31	5.45	5.97
	a/s	0.67	0.62	0.62	0.58	0.51
	a	2.49	2.97	2.88	2.85	2.77
<i>p</i> -H	s	4.17	4.74	4.82	4.75	4.39
	a/s	0.60	0.63	0.60	0.60	0.63
	a	3.46	3.23	3.19	3.43	3.24
<i>p</i> -NO ₂	s	6.23	6.18	6.07	6.24	6.19
	a/s	0.56	0.52	0.53	0.55	0.52

보인다. 이것은 본 반응이 HBD효과에 의해서 반응이 진행되기보다는 극성-편극성 효과에 의해서 반응이 지배됨을 뜻한다.

또한 극성-편극성에 의한 반응의 영향은 친핵체의 치환기가 전자 주계기가 될수록 더욱 크게 나타남을 알 수 있다. 이러한 경향은 혼합 용매의 조성에서 α 와 π^* 의 합이 최대가 되는 80%(v/v)MeOH에서 가장 최대가 될 것이 예상된다.

이상과 같은 결과를 근거로 전이 상태에서 반응물의 구조 변화에 미치는 용매 효과를 그림으로 나타내면 Scheme 3과 같다.

Scheme 3에서 N은 친핵체인 *p*-치환 *N,N*-dim-



Scheme 3.

ethylaniline의 친핵성 반응 중심 원자인 질소 원자를 나타내고 C는 기질인 *p*-치환 benzyl bromide의 반응 중심 원자인 탄소원자를 나타낸다. 즉 80%(V/V) MeOH조성에서 이탈기인 Br은 MeOH분자와 수소결합에 의해 반응 중심 원자인 탄소로부터 충분히 떨어져 나간 상태이고 동시에 친핵체의 반응 중심인 질소 원자와 기질의 반응 중심인 탄소원자사이에 결합이 많이 진행된 상태이다. 따라서 80%(V/V)MeOH조성에서 최대 속도 현상이 나타나는 것은 타당하다고 할 것이다.

요 약

등유전성 용매로 알려진 methanol과 acetonitrile의 이성분 혼합용매에서 *p*-치환 benzyl bromide와 *p*-치환 *N,N*-dimethylaniline과의 친핵성 치환반응을 반응속도론적으로 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Hammett ρ_X 값으로부터 전이상태에서 반응기질의 반응 중심 원자에 양(+)하전이 증가하고 결합 형성보다는 결합파괴가 진전됨을 알 수 있었다. 그러나 친핵체에 $-\text{NO}_2$ 기가 치환된 *Y-p*- NO_2 인 경우 반응 중심 원자에 음(-)하전이 증가하여 결합파괴와 동시에 결합형성도 크게 진전되었음을 알 수 있었다.
2. Hammett ρ_Y 값으로부터 기질의 치환기가 전자 주기기일수록 결합형성이 작게 되고 기질의 치환기가 전자 받기기일수록 결합형성이 크게 되었음을 알 수 있었다.
3. 교차 상호작용 상수, ρ_{XY} 값으로부터 80%(v/v)의 methanol조성에서 친핵체가 반응 기질을 공격하는 능력이 가장 크게 나타나고 동시에 결합형성이 잘 진전됨을 보여 주었다.
4. 퍼텐셜 에너지 표면 모델에 적용했을 때 반응은 각 반응지수로부터 구한 반응물의 전이상태의 구조와 잘 일치하였다.
5. 분광용매화 피라미터식에 적용하였더니 본 반응은 용매의 편극-극성 효과에 크게 지배됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Walden, P. : *Ber.*, 26, 210(1893)
2. Philips, H. : *J. Chem. Soc.*, 123, 44(1923)
3. Bunton, C. A. : *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom*, Elsevier Publishing Co., New York(1963)
4. Hughes, E. D., Ingold, C. K. and Scott, A. D. : *J. Chem. Soc.*, 1201(1937)
5. Ballisteri, F. P., Maccarone, E., Musumarra G. and Toaselli, G. A. : *J. Org. Chem.*, 42, 1415(1977)
6. Young P. R., and Jencks, W. P. : *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3288(1979)
7. Harris, J. M., Shafer, S. G., Moffatt, J. R. and Becker, A. R. : *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3295(1979)
8. Karton, K. and Pross, A. : *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 250(1980)
9. Pross, A. and Shaik, S. S. : *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3702(1981)
10. Gandur, R. D., Maggiora, C. M. and Schowen, R. L. : *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6967(1974)
11. Capon, G. and Nimmo, K. : *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1113(1975)
12. Eliason, R. and Kreevoy, M. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, 228(1936)
13. Bansal, R. K. and Jain, S. K. : *Ind. J. Chem.* Vol. 23B, 282-284(1984)
14. Bansal, R. K. : *Organic Reaction Mechanism* Tata McGraw-Hill, Delhi 198(1978)
15. Harris, J. M., Shaefer, S. G., Moffat, J. R. and Becker, A. R. : *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3295(1979)
16. Lee, I., Koo, I. S. and Kang, H. K. : *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2, 41(1981)
17. Jencks, W. P. : *Chem. Rev.*, 72, 705(1972)
18. Guggenheim, E. A. : *Phil. Mag.*, 538(1928)
19. Lowry, T. H. and Richardson, K. S. : *Mechanism*

- and Theory in Organic Chemistry*, 2nd de., Harper and Row, New York, Chap. 4(1981)
20. Johnson, C. D. : *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 7(1973)
21. Lee, I. : *Chem. Soc. Rev.*, **19**, 317(1990)
22. Lee, I., Sohn, S. C., Lee, B. C. and Song, H. S. : *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 208(1983)
23. Lee, I., Kim, N. I. and Sohn, S. C. : *Tetrahedron Lett*, 4723(1983)
24. Gilliom, R. D. : *Introduction to Physical Organic Chemistry*, Addison Wesley, Reading, Chapt. 9(1970)
25. Johnson, C. D. : *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, Cambridge, P. 7(1973)
26. Lee, I., Shim, C. S., Chung, S. Y., Kim, H. Y. and Lee, H. W. : *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **2**, 1919(1988)
27. Han, G. L., Park, J. H. and Lee, I. : *Bull Korean Chem. Soc.*, **8**, 393(1983)
28. Lee, I., Choi, Y. H., Lee, H. W. and Lee, B. C. : *J. Chem. Soc. Perkin, Trans.*, **2**, 1537(1988)
29. Lee, I., Rhy, K. W., Shim, C. S. and Oh, H. K. : *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 751(1990)
30. Hammond, G. S. : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334(1955)
31. Kamlet, M. J., Abboud, J. L. M. and Taft, R. W. : *Prog. Phys. Org. Chem.* **13**, 485(1981)
32. McManus, S. P., Neamati-Mazrachi, N., Hovanes, B. A. and Harris, J. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3393(1985)
-
- (1995년 7월 28일 수리)