

메탄올-아세토니트릴 혼합용매에서 벤조산 무수물과 아닐린의 친핵성 치환반응

李炳春 · 辛永國 · 李丞祐 · 李益壽[†] · 李元熙[†]

충북대학교 자연대학 화학과

[†]인하대학교 이과대학 화학과

(1996. 11. 21 접수)

Nucleophilic Substitution Reactions of Benzoic Anhydrides with Aniline in Methanol-Acetonitrile Mixtures

Byung Choon Lee, Young-Kook Shin, Seung Woo Lee, IkChoon Lee[†], and Won Heui Lee[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Chongju 361-763, Korea

[†]Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

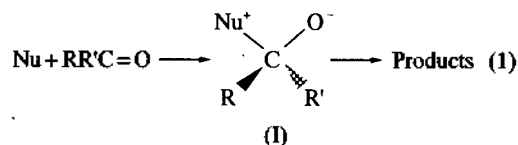
(Received November 21, 1996)

요약. 메탄올-아세토니트릴 혼합용매에서 벤조산 무수물의 아닐린에 의한 친핵성 치환반응을 35.0 °C에서 속도론적으로 연구하여 반응 메커니즘을 밝혔다. 벤조산 무수물에있는 두 개의 카르보닐 탄소에서 경쟁적으로 치환반응이 일어나므로 반응 생성물의 비율로부터 각각의 반응속도 k_{XY} 와 k_{XZ} 를 구하였다. Hammett ρ_f 값과 교차작용상수 $\rho_{f'}$ 를 이용하여 전이상태구조 및 반응메커니즘을 규명하였다. 현저히 큰 ρ_X , ρ_{XY} , ρ_{XZ} 및 양의값을 갖는 ρ_f 의 크기로부터, 본 반응이 사각고리 전이상태를 갖는 전면공격 S_N2 메커니즘으로 진행됨을 알았다.

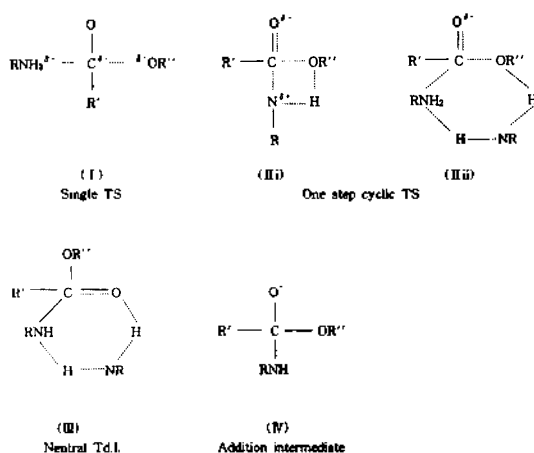
ABSTRACT. Kinetic studies for the nucleophilic substitution reactions of the benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35.0 °C have been carried out in order to elucidate the reaction mechanism. Individual rate constants k_{XY} and k_{XZ} were decided from the ratios of the reaction products for the competitive substitution reaction at either one of the two carbonyl carbons in benzoic anhydride. Transition state structure and reaction mechanism were elucidated by the Hammett ρ_x , ρ_y , and ρ_z values and cross interaction constant ρ_x , ρ_y , and ρ_z values. The reaction of the benzoic anhydride has been proposed to proceed by a frontside attack S_N2 mechanism with four-membered ring transition state from unusually large magnitude of the ρ_x , ρ_{xy} , ρ_{xz} and positive ρ_f values.

서론

아실 계통 화합물들의 화학반응은 벤질 계통의 화합물 등과 함께 그 반응성과 반응 메커니즘에 관한 연구가 화학자들에게 중요하게 취급되고 있는 분야 중의 하나이다. 지금까지 연구된 실험 및 이론적 결과들에 의하면 크게 두 가지 방식으로 나누어지는데, 하나는 식 (1)로 표현되는 일련의 반응과정 중 (I)의 단계가 안정한 사면체형 중간체를 거치는 두 단계 메커니즘으로 진행된다는 것이고,^{1,2} 다른 하나는 (I)이 사면체형 전이상태로서 한 단계 메커니즘으로 진행된다는 것이다.³⁻⁶



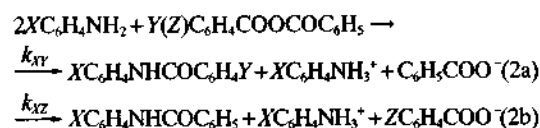
비양성자성 용매에서의 가아민 분해반응은 Scheme 1의 중간체를 거치지 않는 단일 전이상태 (Single TS(I)),⁷ 사각 고리형 전이상태(Four membered cyclic TS(II)),⁸ 친핵체 두 분자가 관여하여 형성된 고리형 전이상태(Cyclic TS(III))⁹ 또는 중간체 (Intermediate)를 이루는 사면체형 중간체(Td., I),¹⁰ III, IV를 거치는 것으로 보고되어 있다. 최근 Wil-



Scheme 1. Transition state(TS) and intermediate structures for aminolysis of benzoate.

liam¹¹ 등은 아실이동(Acyl transfer) 반응은 단일 전이상태를 거치는 concerted 메카니즘이 가능하다고 하였다.

본 연구에서는 두 개의 반응 중심이 있는 산 무수물인, 벤조산 무수물(Benzoic anhydrides)을 기질로 사용하여 메탄올-아세트니트릴 혼합용매에서 가아민 분해반응(식 (2))을 속도론적으로 연구하여 용매 효과를 포함한 보다 상세한 메카니즘 및 전이상태 구조를 밝히고자 한다. 벤조산 무수물은 두 개의 카르보닐 탄소를 가지는 구조적인 특성 때문에 친핵체와 기질이 각각의 반응 중심에서 각기 다른 반응정도를 보여준다. 그러므로 반응 후 생성되는 생성물의 조성이 두 가지의 반응에 대한 반응속도와 비례함을 바탕으로 각각의 반응속도 상수(k_{NY} 와 k_{YZ})를 구하여 지금까지 거의 연구되지 못했던 경쟁반응 (2a)와 (2b)에 대한 친핵성 치환 반응을 논의하고자 한다.



$X = p\text{-CH}_3, H, p\text{-Br}, m\text{-Cl}$

$Y(Z) = p\text{-CH}_3 O, p\text{-CH}_3, H, p\text{-Cl}, m\text{-Cl}, p\text{-NO}_2$

반응 메카니즘과 전이상태 구조를 논의하는 데에는 주로 치환기 효과 및 용매 효과 등을 이용하고 있으며, 전이상태를 구분하는 한 방법으로는 치환기

변화에 따른 반응성의 정도를 알 수 있는 Hammett 값을 결정하고, 그 값이 양 또는 음의 값에 따라 전이상태 구조를 해석하는 것이다. Lee¹³ 등은 반응 중심간의 거리에 역비례하는 치환기 i 와 j 사이의 교차 작용 상수(Cross Interaction Constant) ρ_{ij} 를 제시하여, 고전적인 전이상태 해석 방법이 갖고 있는 문제점을 극복하였고 여러 화학 반응계에 넓게 적용되어 보다 정확한 전이상태 구조를 해석하는데 많은 도움을 주고 있다(식 (3)).

$$\log(k_{ij}/k_{HH}) = \rho_i \sigma_i + \rho_j \sigma_j + \rho_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (3)$$

교차 작용 상수값은 전이상태에서 결합형성, 결합절단의 기하학적인 구조에 대한 반정량적인 정보를 제공하며 이러한 판단 기준은 친핵성 치환반응,¹⁴ 제거반응,^{13c} 배치보존 치환반응¹⁵ 등에서 매우 잘 적용되었다.

실 험

시 약. 친핵체로 사용한 아민린들은 Aldrich GR 급을 메탄올과 아세트니트릴은 Merck GR급을 그대로 사용하였다. 벤조산 무수물($Y(Z)C_6H_4COOCOC_6H_5$)은 잘 알려진 방법에 의하여 합성하였다.^{3,16} 치환기가 $p\text{-CH}_3 O, p\text{-CH}_3, p\text{-Cl}, m\text{-Cl}$ 인 경우에는 benzoic acid 0.02 mol을 ether 20 mL에 녹이고 같은 mol의 benzoyl chloride를 넣고 교반시킨 후, 30 °C를 유지시키면서 pyridine 0.04 mol을 천천히 가하였다. 1시간 반응시킨 후 5% HCl로 피리딘염을 제거시키고 2% $NaHCO_3$ 로 벤조산을 제거시킨 후 황산마그네슘으로 물을 제거시키고 용매를 감압하에서 제거하였다. 얻어진 Oil 상태의 생성물을 추출하여 순수한 생성물을 얻었고, 원소분석을 하였다. 치환기가 $p\text{-NO}_2$ 인 경우에는 먼저 $p\text{-nitrobenzoyl chloride}$ 와 pyridine을 ether 중에서 반응시켜 피리딘염을 만든 후 벤조산을 가하여 합성하였고 벤젠과 석유에테르로 재결정하였다. 벤조산 무수물은 150 mL의 물에 $NaHCO_3$ 0.1 mol을 녹이고 pyridine 2 mL을 넣은 후 20 °C에서 30분에 걸쳐 천천히 benzoyl chloride를 가하고 1시간 더 반응시켰다. 반응 후 무수물을 추출하여 얻어진 흰색의 고체는 위와 같이 재결정하였다. 확인 결과는 다음과 같다.

$p\text{-CH}_3 O C_6 H_4 C O O C O C_6 H_5$: IR, ν_{max} (KBr), 3050(aromatic, CH), 2900(CH, sta.), 1750(C=O, two peaks); NMR,

δ (60 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$), 7.0~8.3(9H, ring), 3.9(3H, *p*- CH_3); (elemental analysis. calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$: C, 70.3%; H, 4.7%. found: C, 70.3%; H, 4.7%).

p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_5$: IR, ν_{max} (KBr), 3050(aromatic, CH), 2950(CH, sta.), 1730, 1760(C=O, two peaks); NMR, δ (60 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$), 7.3~8.3(9H, ring), 2.5(3H, *p*- CH_3); (elemental analysis. calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 75.0%; H, 5.0%. found: C, 74.9%; H, 5.0%).

p- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_5$: mp 40 °C(lit.^{10b} mp 40~42 °C); IR, ν_{max} (KBr), 3060(aromatic, CH), 1730, 1750(C=O, two peaks); NMR, δ (60 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$), 7.5~8.3(10H, ring).

m- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_5$: IR, ν_{max} (KBr), 3050(aromatic, CH), 1730, 1750(C=O, two peaks); NMR, δ (60 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$), 7.5~8.3(9H, ring); (elemental analysis. calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}$: C, 64.2%; H, 3.8%. found: C 64.2%; H, 3.4%).

p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_5$: mp 128 °C(lit.^{10b} mp 130 °C); IR, ν_{max} (KBr), 3100(aromatic, CH), 1730, 1760(C=O, two peaks); NMR, δ (60 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$), 7.4~8.5(9H, ring).

반응속도 측정. 반응속도는 반응중 생성되는 이온들의 농도 증가(식 (2) 참조)와 전도도의 증가량이 일차 비례함을 이용하여 전기전도도법으로 측정하였다. 전도도 기기는 YSI-35형 bridge를 사용했고,

독일 Lauda제 항온조를 사용하여 각 온도는 ± 0.05 °C 범위 내에서 일정하게 유지하였다. 실험에 사용된 전도도 용기는 백금판과 은선을 이용하여 만들었으며 용기상수는 $0.2\sim 0.4 \text{ cm}^{-1}$ 이다. 아닐린 농도는 0.10~0.40 M 범위이고 기질의 농도는 10^3 M 정도 되게 하여 유사 일차반응 조건을 유지하였으며, 유사 일차반응속도상수(k_{obs})는 다음 식 (4)에 의하여 Guggenheim법¹⁷으로 구하였다.

$$\ln(\lambda' - \lambda) + k_{\text{obs}} \cdot t = \text{constant} \quad (4)$$

이차 반응속도 상수, k_2 는 식 (5)에서와 같이 아닐린 농도에 대해 k_{obs} 를 도식하여 기울기로부터 구했으며, 직선성은 0.997 이상이였다.

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2 [\text{aniline}] \quad (5)$$

식 (5)에서 얻은 k_1 은 k_2 보다 10% 이내로 작았고, 별도로 측정된 solvolysis 속도상수와 잘 일치하였다.

생성물 분석. 반응속도 측정이 끝난 후 생성물의 분석에는 HP5890A Gas Chromatograph를 사용하였다. 예상되는 반응 생성물, anilide는 10% 수산화나트륨 수용액에서 치환된 염화 벤조일과 치환된 아닐린으로부터 합성하고¹⁸ 95% 에탄올 중에서 재결정하였다. GC에서 검출되는 두 가지 생성물 anilide의 종류와 상대적 양은 합성한 anilide를 메탄올에 녹여 GC로 머무름 시간과 면적을 이용하여 검정곡선을 그리고 이를 통하여 구하였다. 얻어진 생성물 비율을 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Ratios(R) of the reaction products, anilides, for the reactions of $\text{YC}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_5$ and $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ in methanol-acetonitrile mixtures at 35.0 °C ($R = [\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}]$)

MeOH %(v/v)	X	Y					
		<i>p</i> - CH_3O	<i>p</i> - CH_3	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> - NO_2
100	<i>p</i> - CH_3	0.67	1.16	1.00	1.00	0.95	0.55
	H	0.70	1.20	1.00	0.98	0.95	0.48
	<i>p</i> -Br	0.71	1.15	1.00	0.99	0.96	0.47
	<i>m</i> -Cl	0.73	1.21	1.00	0.99	0.95	0.49
90	<i>p</i> - CH_3	0.70	1.18	1.00	0.99	0.96	0.49
	H	0.70	1.20	1.00	0.98	0.95	0.48
	<i>p</i> -Br	0.72	1.16	1.00	0.99	0.96	0.48
	<i>m</i> -Cl	0.72	1.21	1.00	0.98	0.95	0.49
70	<i>p</i> - CH_3	0.69	1.16	1.00	0.99	0.97	0.49
	H	0.70	1.19	1.00	0.98	0.95	0.48
	<i>p</i> -Br	0.70	1.16	1.00	1.00	0.97	0.48
	<i>m</i> -Cl	0.72	1.19	1.00	0.99	0.95	0.49

결과 및 고찰

2차반응 속도상수, k_2 를 Table 2에 요약하였다. 속도는 기질의 치환기 Y가 전자받게 능력이 큰 치환기(Y=EWS)로 갈수록, 친핵체의 치환기 X가 전자주게 능력이 큰 치환기(X=EDS)로 갈수록 빠르다. 이러한 경향은 전이상태에서 Scheme 2에서 보는 바와 같이 반응 중심 탄소인 C¹ 또는 C²에 음전하가 진전됨을 의미한다.

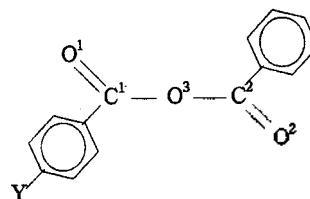
이것이 의미하는 것은 기질의 치환기(Y)가 전자주게 치환기(EDS)일 때 C¹과 C²의 낮은 전기음성도에 의하여 반응성이 작아진다는 것이다. 상대적으로 전자받게 치환기(EWS)에서는 C¹과 C²의 높은 전기음성도에 의하여 반응성이 커진다.

그런데 전이상태에서 친핵체가 가까이 접근하고, 결합파괴가 보다 많이 진행되는 것은 에너지적으로 불리하기 때문에 반응성은 낮을 것이다. 그러므로 강한 친핵체의 경우에는 관찰된 바와 같이 큰 반응성을 갖게 된다.

기질(Y)에 전자주게 치환기(EDS)가 있는 경우, C¹보다 C²가 상대적으로 낮은 음전하 이므로 친핵체의 C² 공격은 용이하지만, 이탈기로서는 YC₆H₄C¹O³가 C₆H₅C²O²보다 상대적으로 이탈 능력이 낮으므로 친핵체의 C² 공격은 용이하지 않다. 반면, Y=EWS일 때는 친핵체의 C¹ 공격은 용이하지만, 이탈기로서는 C₆H₅C²O²가 상대적으로 이탈 능력이 낮으므로 친핵체의 C¹ 공격은 용이하지 않다. 이러한 경향은 생성물 비율, 즉 선택성에 대한 친핵체의 영

향이 상호 보완적이어서 두 가지, 즉 친핵체와 이탈기 중 어느 하나의 영향이 우세하지 않다면 생성물 비율은 친핵체에 의존하지 않을 것이다. 만약 속도 결정단계와 생성물 형성단계가 같다면 이와 같은 결과를 얻을 수 있을 것이고, 실제로 Table 1의 생성물 비율 값에서 볼 수 있다. Table 1에서 친핵체 변화에 대한 선택성 R값의 변화는 매우 작다. 그러나 기질의 치환기가 전자주게(Y=p-CH₃, R=1.2)에서 전자받게(Y=p-NO₂, R=0.5)로 바뀔 때 R값의 변화가 크며, 감소하는데 이러한 현상은 친핵체가 C² 위치로 공격하고 따라서 C²-O³ 결합의 파괴에서 생기는 치환된 벤조에이트의 이탈 능력이 매우 중요하게 작용하는 것으로 보여진다. 한편 기질에 강한 전자주게 치환기(Y=CH₃O)가 있는 경우 C¹에는 C²에 비해 상대적으로 높은 음전하를 가지고 있기 때문에 친핵체가 공격하는데 중요한 활성화 장벽이 있어, C²로 공격한 생성물 보다 C¹으로 공격한 생성물의 양이 적게 되고 R값이 작게 나타난다고 볼 수 있다.

반응 기질로 사용한 벤조산 무수물(Y(Z)C₆H₄COO-COC₆H₅)은 두 개의 반응중심(카르보닐 탄소)에서 친



Scheme 2. (BA)

Table 2. Second order rate constants, $k_2(\times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ for the reactions of benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35 °C

MeOH %(v/v)	X	Y					
		p-CH ₃ O	p-CH ₃	H	p-Cl	m-Cl	p-NO ₂
100	p-CH ₃	93.4	115	188	299	391	988
	H	26.3	36.3	52.5	120	180	479
	p-Br	3.98	5.62	10.7	23.8	35.0	170
	m-Cl	1.31	1.81	3.31	8.89	13.6	91.2
90	p-CH ₃	61.0	77.6	131	227	276	817
	H	15.2	20.6	36.6	81.8	109	401
	p-Br	2.09	3.16	5.62	15.5	26.9	129
	m-Cl	0.646	1.03	1.90	5.77	11.3	65.0
70	p-CH ₃	36.3	44.7	72.6	152	205	655
	H	7.55	14.8	27.8	51.8	105	296
	p-Br	1.29	2.04	4.37	10.8	21.1	106
	m-Cl	0.420	0.640	1.46	4.17	8.44	56.8

Table 3. Second order rate constants, $k_{XY}(\times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ for the reactions of benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35 °C

MeOH %(v/v)	X	Y					
		<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
100	<i>p</i> -CH ₃	37.4	61.8	94.0	149	190	351
	H	10.8	19.8	26.3	59.5	87.7	155
	<i>p</i> -Br	1.65	3.00	5.35	11.9	17.1	54.7
	<i>m</i> -Cl	0.554	0.990	1.66	4.42	6.61	29.9
90	<i>p</i> -CH ₃	25.1	42.0	65.5	114	136	270
	H	6.25	11.2	18.3	40.6	53.2	130
	<i>p</i> -Br	0.874	1.70	2.81	7.72	13.2	41.8
	<i>m</i> -Cl	0.269	0.564	0.950	2.86	5.51	21.3
70	<i>p</i> -CH ₃	14.8	24.0	36.3	75.7	101	214
	H	3.12	8.05	13.9	25.7	51.1	96.5
	<i>p</i> -Br	0.533	1.09	2.19	5.39	10.4	34.5
	<i>m</i> -Cl	0.175	0.348	0.730	2.08	4.11	18.6

Table 4. Second order rate constants, $k_{XZ}(\times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ for the reactions of benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35 °C

MeOH %(v/v)	X	Y					
		<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
100	<i>p</i> -CH ₃	56.0	53.2	94.0	150	201	637
	H	15.5	16.5	26.3	60.5	92.3	324
	<i>p</i> -Br	2.33	2.62	5.35	11.9	17.9	115
	<i>m</i> -Cl	0.756	0.820	1.66	4.47	6.99	61.3
90	<i>p</i> -CH ₃	35.9	35.6	65.5	113	140	547
	H	8.95	9.40	18.3	41.2	55.8	271
	<i>p</i> -Br	1.22	1.46	2.81	7.78	13.7	87.2
	<i>m</i> -Cl	0.377	0.466	0.950	2.91	5.79	43.7
70	<i>p</i> -CH ₃	21.5	20.7	36.3	76.3	104	441
	H	4.43	6.75	13.9	26.1	53.9	200
	<i>p</i> -Br	0.757	0.950	2.19	5.41	10.7	71.5
	<i>m</i> -Cl	0.245	0.292	0.730	2.09	4.33	38.2

핵성 치환 반응이 동시에 일어나기 때문에(Scheme 2) 치환기는 기질 쪽으로도, 이탈기 쪽으로도 작용하는 특성을 가진다. 생성물 형성단계가 속도 결정단계와 일치하므로 생성물 비율은 두 가지 경쟁적 속도비에 의해서 주어지며(식 (6b)), 두 종류의 속도상수 k_{XY} (식 (2a))와 k_{XZ} (식 (2b))는 식 (6a)와 식 (6b)를 이용하여 실험적으로 얻은 이차반응 속도상수 k_2 (Table 2)와 생성물 비율 R (Table 1)로부터 계산할 수 있다.

$$k_2 = k_{XY} + k_{XZ} \quad (6a)$$

$$R = k_{XY}/k_{XZ} \quad (6b)$$

계산된 k_{XY} 와 k_{XZ} 값들을 Table 3과 4에 각각 요약하였다.

식 (2a) 반응은 벤조산 무수물의 치환기(Y)들이 기질쪽에 있는 경우로 이탈기는 벤조산 음이온이 되며, 식 (2b) 반응은 이탈기에 치환기(Z)들이 있는 경우로 이때 기질은 치환기가 H가 된다. 그러므로 본 연구에서는 벤조산 무수물의 치환기가 두 반응에서 각기 기질의 변화와 이탈기의 변화로 작용함으로써 직접적인 두 치환기 변화를 비교할 수는 없으나 식 (2a) 반응은 기질과 친핵체와의 결합형성을, 식 (2b) 반응은 이탈기와 친핵체와의 상호작용 관계를 알 수 있다.

Table 5. Simple Hammett ρ_i values from k_{XY} for the reactions of benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35 °C

MeOH % (v/v)	Y =	$\rho_X^a(\text{YC}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_5)$					
		<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
100		-3.41	-3.36	-3.21	-2.86	-2.75	-1.98
90		-3.66	-3.48	-3.42	-2.99	-2.58	-2.06
70		-3.54	-3.46	-3.19	-2.90	-2.63	-1.96
	X =	$\rho_Y^b(\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$					
		<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Br	<i>m</i> -Cl		
100		0.89	1.09	1.41	1.62		
90		0.94	1.23	1.59	1.79		
70		1.09	1.35	1.70	1.91		

^aCorrelation coefficients ≥ 0.995 , ^bCorrelation coefficients ≥ 0.981 .

Table 6. Simple Hammett ρ_i values from k_{XZ} for the reactions of benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35 °C

MeOH % (v/v)	Y =	$\rho_X^a(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCOC}_6\text{H}_4\text{Z})$					
		<i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
100		-3.48	-3.37	-3.21	-2.86	-2.76	-1.89
90		-3.68	-3.49	-3.42	-2.97	-2.57	-2.05
70		-3.56	-3.46	-3.19	-2.90	-2.62	-1.96
	X =	$\rho_Z^b(\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$					
		<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Br	<i>m</i> -Cl		
100		1.04	1.31	1.62	1.84		
90		1.14	1.44	1.80	2.01		
70		1.29	1.57	1.91	2.13		

^aCorrelation coefficients ≥ 0.996 , ^bCorrelation coefficients ≥ 0.992 .

단순 Hammett 계수 ρ_X , ρ_Y 와 ρ_Z 는 이들 속도상수를 이용하여 결정하였고 Table 5와 6에 요약하였다. ρ_X 값은 큰 음의 값으로서 전이상태에서 친핵체로부터 기질로의 전하이동에 의하여 친핵체의 반응중심(N)에 양전하가 많이 진전되었고, 결합 형성이 많이 형성되었음을 의미한다. $|\rho_X|$ 값의 크기 변화는 기질(Y)과 이탈기(Z)의 치환기가 전자받게 능력이 클수록 감소한다. 혼합용매에서 메탄올의 부피 %가 90 v/v일 때 최대값을 보이는데, 이것은 메탄올-아세트 니트릴 혼합용매에서 메탄올의 부피 %가 80-90 v/v일 때 free MeOH의 함량이 최대가 되며 이때 혼합용매의 이온화력이 최대가 되며,¹⁹ 이온화력이 크면 전이상태(I)이 안정화되기 때문으로 생각된다.

ρ_Y 값은 양의 값으로 비교적 큰 값을 가지며, $|\rho_Y|$ 값의 크기보다는 작은 값이므로 결합절단이 결합형성보다 적게 진행된 전이상태임을 알 수 있다. 한편,

Table 7. Cross-interaction constants, ρ_{ij} values by multiple linear regression for the reactions of benzoic anhydrides with anilines in methanol-acetonitrile mixtures at 35 °C

Parameter	MeOH%(v/v)	ρ_X	ρ_Y	ρ_{XY}	r^2
k_{XY}	100	-2.98	1.19	1.19	0.993
	90	-3.14	1.29	1.42	0.994
	70	-3.06	1.42	1.39	0.993
		ρ_X	ρ_Z	ρ_{XZ}	r^2
k_{XZ}	100	-3.16	1.30	1.48	0.997
	90	-3.14	1.50	1.45	0.996
	70	-3.19	1.56	1.53	0.998

ρ_Z 값은 친핵체의 치환기가 전자주게 능력이 증가할수록 감소하므로 강한 친핵체 일수록 결합절단이 감소하고, 좋은 이탈기일수록 결합형성이 억제됨을 알 수 있는데, 이러한 경향은 associative S_N2 메카니즘

의 치환기 변화에 따른 전이상태 구조 변화의 특성에 해당하며,²⁰ 결합형성이 결합절단보다 더 진전된 S_N2 메카니즘의 전이상태 구조를 가질 것으로 예상된다.

ρ_{Y} 값의 부호와 크기는 전이상태에서 친핵체로부터 기질로의 하전 이동과 기질에서 이탈기의 하전 이동에 대한 상대적인 양의 차이가 반영된 값으로서 결합형성과 결합절단의 정도를 알 수 있다.²¹ 본 연구에서의 ρ_{Y} 값은 양의 값이므로 전이상태에서 반응 중심 탄소에 음전하가 형성됨을 제시하는 것이며, 결합절단보다는 결합형성이 더 진전되었다고 할 수 있다. 혼합용매에서 메탄올 함량이 감소하고 아세토니트릴의 함량이 증가할 때 ρ_{Y} 와 ρ_{Y} 크기는 증가한다. 이것은 메탄올 함량이 감소하고 아세토니트릴의 함량이 증가할 때 혼합용매의 친핵도는 감소하고 극성은 증가하게 되어²² 기질이나 이탈기의 반응 중심에 유효양전하의 생성이 증가되기 때문이다.

Table 3과 4의 속도상수들을 식 (3)을 이용하여 multiple linear regression 분석하였으며,^{14b,23} 분석한 교차 상호작용 상수 ρ_{XY} 와 ρ_{XZ} 를 Table 7에 요약하였다. ρ_{XY} 의 크기는 전형적인 S_N2 반응에서 갖는 값^{14b,23} ($\rho_{\text{XY}} = 0.5-0.8$)보다 큰 $\rho_{\text{XY}} = 1.2-1.4$ 의 값을 갖는데 이 값은 전이상태에서 결합형성이 매우 많이 진전되었음을 보여주는 것이다. ρ_{XZ} 값은 1.5 정도로서 더욱 큰 값을 갖는데, 이는 기존의 연구된 유사한 반응들에서, S_N1 반응의 경우 $\rho_{\text{XZ}} = 0$,²⁴ 친핵체가 이탈기의 뒷면에서 공격하는 전형적 S_N2 반응에서 $\rho_{\text{XZ}} = -0.10$,^{14b,23} 친핵체가 이탈기의 전면에서 공격하는 S_N2 반응에서 $\rho_{\text{XZ}} = -0.5 \sim -0.815$,²⁵ 이었음을 감안할 때 특별히 큰 것이다. 결국 특별히 큰 값인 ρ_{X} , ρ_{XY} , ρ_{XZ} 등을 고려할 때 전이상태는 친핵체의 결합형성이 많이 진전된 상태에서 친핵체가 이탈기의 전면에서 공격하며 사각 고리 모양의 전이상태(Scheme 1, III)를 이룬다는 것을 알 수 있다.

결 론

벤조산 무수물의 가아민 분해반응에서 하나의 카보닐 탄소에 대한 반응은 친핵체의 전면 공격에 의한 S_N2 반응으로 진행된다. 전이상태에서 전면 방향으로의 친핵체 접근은 친핵체와 이탈기 사이에 강한 작용을 유발하고 그 결과 ρ_{XZ} 값이 크다. 이 반응에서 생성물 결정단계와 속도 결정단계가 같고, 그 결과

두 가지 반응 속도(k_{XY} 와 k_{XZ})를 결정하였다. 이들 두 가지 반응속도상수를 이용하여 교차 상호작용 상수 (ρ_{XY} 와 ρ_{XZ})를 구하였으며, 단순 ρ_{X} 값들과 교차 상호작용 상수(ρ_{XY} 와 ρ_{XZ})의 크기로부터 본 반응이 사각 고리를 이루는 전면 공격에 의한 S_N2 메카니즘으로 진행됨을 알았다.

본 연구는 충북대학교 학술재단의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- (a) Bender, M. L. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 53. (b) Johnson, S. L. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1967**, *5*, 237. (c) Jencks, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 161.
- March, J. *Advanced Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1985; Chapt. 10 and 16.
- Bunton, C. A.; Perry, S. G. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3070.
- Asubiojo, O. L.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3715.
- Yamabe, S.; Minato, T. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2972.
- Blake, J. F.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3856.
- Satchell, D. P. N.; Secemski, I. I. *J. Chem. Soc. B* **1969**, 130.
- Sami, A.; Shawali, A. S.; Biechler, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3020.
- Menger, F. M. *ibid.* **1966**, *88*, 3081.
- Rony, P. R. *ibid.* **1969**, *91*, 6090.
- (a) Chrystiuk, E.; Williams, A. *ibid.* **1987**, *109*, 3040. (b) Basaif, S.; Luthra, A. K.; Williams, A. *ibid.* **1989**, *111*, 2647.
- Lee, B. C.; Yoon, J. H.; Lee, C. G.; Lee, I. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 273.
- (a) Lee, I.; Song, C. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1986**, *7*, 186. (b) Lee, I.; Kim, H. Y.; Kang, H. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1216. (c) Lee, I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *8*, 426.
- (a) Lee, I.; Shon, S. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1055. (b) Lee, I. *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 317.
- Lee, I.; Kim, H. Y.; Kang, H. K.; Lee, H. W. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2678.
- (a) Allen, C. F.; Kibler, C. J.; McLachlin, D. M.; Wilson, C. V. *Organic Syntheses*; edited by Horn-

- ing, E. C., Wiley: New York, 1991; Vol. 3, p 28; ed., Academic Press: London, 1972; Chapt. 2.
17. Guggenheim, E. A. *Phill. Mag.* **1926**, 2, 538.
18. Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed.; Longman group: London, 1988; p 1262.
19. Symons, M. C. R.; Thomas, V. K.; Fletcher, N. J.; Pay, N. G. *J. Chem. Soc., Faraday I* **1981**, 77, 1899.
20. Lee, I.; Shim, C. S.; Chung, S. Y.; Kim, H. Y. and Lee, H. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1919.
21. Lee, I.; Sohn, S. C.; Lee, B. C.; and Song, H. B. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, 4, 218.
22. Lee, I.; La, S.-M.; Lee, B.-S.; Sohn, S. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1984**, 28, 210.
23. Lee, I. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1992**, 27, 57.
24. Lee, I.; Choi, M. S.; Lee, H. W. *J. Chem. Res.* **1994**, S92.
25. Koh, H. J.; Lee, H. W.; Lee, I. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 125.