

아렌 술플산 벤질과 N, N-디메틸 아닐린類와의 Menschutkin型
反應에 關한 置換基效果

呂壽東[†] · 都野雄甫* · 湯川泰秀**

경북대학교 사범대학 화학교육과

* 일본구주대학 이학부 화학과

** 일본 대관대학 산업과학연구소

(1984. 5. 9 접수)

The Substituent Effect on Menschutkin-Type Reaction of
Benzyl Arenesulfonates with N, N-dimethyl Anilines

Soo-Dong Yoh[†], Yuho Tsuno* and Yasuhide Yukawa**

Chemistry Education, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki
Fukuoka 812, Japan

**The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Suita,
Osaka 565, Japan

(Received May 9, 1984)

치환기 효과는 반응 메카니즘을 밝히는데 매우 중요하며 지금까지는 기질^{1~10}의 치환기 효과를 주로하고, 일부 친핵체의 치환기 효과도 고려하여 연구한 바 있다.

그러나 반응메카니즘은 기질 이외에 이탈기와 친핵체의 치환기 효과를 종합적으로 동시에 검토함이 매우 중요하다고 생각된다.

따라서 저자들은 지금까지 전혀 그 예가 없는 기질, 이탈기 및 친핵체의 치환기 효과를 3변수 계로 하여 그에 합당한 반응메카니즘을 고찰하려고 하였다. 전보¹¹에서 아렌술폰산치환벤질과 피리딘 및 N, N-디메틸아닐린과의 반응 메카니즘을 검토함에 있어 기질인 벤질부와 이탈기인 술포네이트부의 반응상수 ρ_Z , ρ_X 를 검토하였다.

본 연구에서는 전보와 같이 아세톤 용매중, 35°C에서 친핵체인 디메틸아닐린과의 반응상수 σ_Y 를 구하고 ρ_X , ρ_Y , ρ_Z 를 3변수 계로하여 그에 합당한 S_N2 반응 메카니즘을 상세히 고찰

하였다.

아렌술폰산치환벤질과 디메틸아닐린을 35°C 아세톤 용매에서 반응시켜 기질의 치환기효과를 검토한 결과 ρ_Z 와 σ_Y 에 관한 연구¹¹는 친핵체의 치환기 상수가 양의 값으로 커짐에 따라 서서히 ρ_Z 의 값은 음으로 커져 σ_Y 의 함수로 되어있었다. 이는 친핵체의 친핵력이 약할수록 C...O의 결합이 약해지고 있음을 의미하며 Z(기질의 치환기)=H~p-NO₂의 범위에서 ZY 간의 상호작용은 있으나 ZX 간에는 거의 없음을 확인하였다.

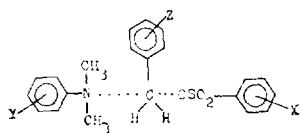
결국 ZY나 ZX 사이의 상호작용의 유무는 치환기변화에 의한 반응메카니즘의 변화 ($S_N2 \rightarrow S_N1$)에 대응한다고 생각된다.

한편 이탈기부의 치환기효과 ρ_X 는 Y(친핵체의 치환기)가 p-MeO에서 m-NO₂로 바뀜에 따라 양의 값으로 커져서 친핵체에 전자를 끄는 기가 불어 있을수록 C...O 결합이 약해지고 있으며 ρ_X 에 대한 σ_Y 의 도시는 기울기 0.75의

Table 1. The rate constants for the reaction of benzyl *m*-nitrobenzenesulfonate with substituted N,N-dimethyl anilines in acetone

Sub. of anilines	$t^{\circ}\text{C}$	$k_2 \times 10^4$ ($\text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	ΔH^{\ddagger} (kcal)	ΔS^{\ddagger} (e. u.)
<i>p</i> -MeO	35	487	9.20	-34.8
	25	286		
	15	161		
<i>p</i> -Me	35	240		
H	35	116		
<i>p</i> -Br	35	56.2		
<i>m</i> -NO ₂	35	14.2		
<i>p</i> -NO ₂	35	2.55		

Table 2. Substituent effect of nucleophiles (ρ_Y)



Sub. of sulfonate (X)	Sub. of benzyl (Z)		
	<i>p</i> -Me	H	<i>p</i> -NO ₂
H	-1.94	-1.90	
<i>p</i> -Cl		-1.80	
<i>m</i> -NO ₂		-1.37	-2.31

직선이 성립 되었다(ρ_X 는 σ_Y 의 함수).

본 보에서는 아렌술폰산 치환벤질과 치환 N,N-디메틸아닐린을 35°C , 아세톤 용매에서 반응 시켜 치환기 효과를 검토하였다. 그중 한 예를 Table 1에 나타내었으며 친핵체의 치환기가 전자주기 일수록 반응속도 상수가 큰 2분자 치환 반응 이었다.

한편 친핵체의 치환기 효과 $|\rho_Y|$ 는 Table 2에 서와 같이 Z=H 일때 X(이탈기의 치환기)가 H, *p*-Cl, *m*-NO₂로 변함에 따라 감소하고 그 기울기는 0.75였다(σ_X 의 함수). 따라서 이 범위의 치환기에서는 전보와 관련지어 C···O의 개열과 N···C의 결합이 동시에 일어나는 협동(concerted) *S_N2* 반응임을 알 수 있다. 이 순서로 X가 H, *p*-Cl, *m*-NO₂로 변함에 따라 전이 상태에서 C···O 결합이 작아지며 Z=*p*-NO₂의 경우는 $|\rho_Y|$ 는 증대하나 *p*-Me의 경우는 거의

변화가 없다. 이러한 사실은 Swain, Thornton¹² 그리고 Harris¹³ 등이 주장한 *S_N2* 반응의 전이상태 구조와 잘 일치한다.

그러면 이들에 대한 이론적 고찰을 위하여 치환기 Z를 일정하게 하고 치환기 X, Y에 의한 계의 자유에너지의 변화를 $\Delta G^{\ddagger}(XY)$ 라 하고 X=Y=H를 임의의 기준으로 해서 $\Delta G^{\ddagger}(OO)$ 로 표시하기로 한다. $\Delta G^{\ddagger}(XY)$ 가 미분 가능한 함수라면 Taylor 전개에 의해서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}\Delta G^{\ddagger}(XY) = & \Delta G^{\ddagger}(OO) + \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial Y} \Delta Y \\ & + \frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial X \partial Y} \Delta X \Delta Y + \frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial X^2} \Delta X^2 \\ & + \frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial Y^2} \Delta Y^2 + \dots\end{aligned}$$

$\Delta G^{\ddagger}(XY) - \Delta G^{\ddagger}(OO)$ 는 $\log k_{XY}/k_{OO}$ 로 변형해도 좋다. $\Delta X, \Delta Y$ 를 σ_X, σ_Y 라 두면,

$\frac{\partial}{\partial X}(\log k_{XY}) = \rho_X, \quad \frac{\partial}{\partial Y}(\log k_{XY}) = \rho_Y$ 로 놓을 수 있다. $\frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial X} \right)$ 는 $\frac{\partial \rho_X}{\partial X}$ 에 상당하며 ρ_X 의 X 치환기에 의한 변화, 즉 Hammett 측으로 부터의 벗어남이다.

마찬가지로 $\frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial Y^2}$ 는 ρ_Y 의 Y 치환기에 의한 변화에 상당한다.

본 연구에서는 어느 경우에도 Hammett 측에 잘 맞기 때문에 $\frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial X^2}, \frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial Y^2}$ 의 2차 편미분 항은 무시된다.

나머지 2차미분항 $\frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial Y} \right) = \frac{\partial \rho_Y}{\partial X}$ 는 ρ_Y 의 X 치환기에 의한 변화이다. 같은 2차미분항 $\frac{\partial^2 \Delta G^{\ddagger}}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial X} \right) = \frac{\partial \rho_X}{\partial Y}$ 는 ρ_X 의 Y 치환기에 의한 변화에 상당하며 교환성이 있으므로 $\frac{\partial \rho_Y}{\partial X} = \frac{\partial \rho_X}{\partial Y}$ 가 된다.

따라서 $\frac{\partial \rho_Y}{\partial \sigma_X} = \frac{\partial \rho_X}{\partial \sigma_Y}$ 가 된다.

즉 ρ_Y 의 σ_X 에 대한 의존성은 ρ_X 의 σ_Y 에 대한 의존성과 같다. 다음식으로 일반화 시킬 수 있다.

$$\log k_{XY}/k_{OO} = \rho_X\sigma_X + \rho_Y\sigma_Y + \rho_{XY}\sigma_X\sigma_Y$$

이 제 3 항 $\rho_{XY}\sigma_X\sigma_Y$ 는 XY 사이의 상호작용 항으로 그 크기는 상호작용의 크기를 나타낸다고 생각한다.

또 ρ_{XY} 가 일정한 값이 얻어지면 XY 의 변동의 범위에서 일정한 반응메카니즘이 유지된다고 할 수 있다.

이러한 관계는 XZ, YZ 사이도 성립 될수 있으므로

$$\log k_{XYZ}/k_{OOO} = \rho_X\sigma_X + \rho_Y\sigma_Y + \rho_Z\sigma_Z + \rho_{XY}\sigma_X\sigma_Y + \rho_{XZ}\sigma_X\sigma_Z + \rho_{YZ}\sigma_Y\sigma_Z$$

로 생각된다.

ρ_{XY} 는 X 와 Y, 즉 친핵체와 이탈기와의 N...C...O의 협동(concertedness)의 정도, ρ_{YZ} 는 N...C 결합성 정도, ρ_{XZ} 는 이탈기 C...O 결합 개열의 정도를 반영한다고 생각된다. 이와 같이 Taylor 전개로 부터 $\rho_{XY}\sigma_X\sigma_Y$ 라고 하는 상호작용항이 분리된다고 생각하고 있으나 실험적으로 분리하려고 한 것은 이번이 처음이다. 여기서 본 연구의 결과로 부터 Z=H의 경우 X, Y 간의 상호작용항의 분리를 시도해본 결과 ρ_Y 와 σ_X , ρ_X 와 σ_Y 와의 직선 관계로 부터 양쪽 모두 기울기가 0.75가 얻어진 것으로 부터 이와같이 일 반화할 수 있다.

상호작용항은 0.75 $\sigma_X\sigma_Y$ 으로 정량적으로 표시 할 수 있다. Z=H 일때 ρ_{XY} 가 0.75로 일정치를 갖는다는 것은 C...O 결합 개열과 N...C 결합성이 동시에 일어남을 뜻한다. N위의 전하의 변화는 O위의 전하의 변화로 상쇄되어 벤질 C 위에는 전하의 변화가 없음을 의미한다. 다음 X, Z 간의 상호작용항을 분리하면 S_N2 반응메카니즘이 우세할 것이라 예상되는 Z=p-NO₂~H의 범위에서는 $\rho_{XZ} \approx 0.1$ 로 계산되며 이 값은 매우 작은 값으로 X 와 Z 와의 상호작용은 거의 무시됨을 의미한다.

다음 Y, Z 간의 상호작용항을 보면 S_N2 메카니즘이 우세하다고 예상되는 Z=p-NO₂~H의 범위에서는 $\rho_{YZ} = -1.2$ 의 큰 값이 얻어져 Y, Z 간의 상호작용이 큼을 알 수 있다.

한편 S_N1 메카니즘이 우세할 것으로 생각되는 Z=p-Me~H의 범위에서는 거꾸로 ρ_{YZ} 는 거

의 0이다. 따라서 기질의 치환체 Z의 변화에 의한 상호작용항 ρ_{YZ} 의 변화는 유효한 반응메카니즘의 판별법이 될 수 있다고 생각한다.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to acknowledge the valuable assistance of Dr. Masami Sawada, Osaka University and Dr. Mizue Fujio, Kyushu University.

인 용 문 현

1. C. G. Swain and W. P. Langsdorf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2813 (1951).
2. G. S. Hammond, J. Peloguin, F. T. Fang and J. G. Kochi, *ibid.*, **82**, 443 (1960).
3. A. Streitwieser, "Solvolytic Displacement Reactions," McGraw-Hill, 1962.
4. A. Streitwieser, H. Hammond, R. H. Jagow, R. W. Williams, R. G. Jesartis, C. J. Chang and R. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5141 (1970).
5. S. D. Yoh, D. S. Lee, and S. Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 215 (1969).
6. Y. J. Lim, S. D. Yoh and S. Y. Hong, *ibid.*, **15**, 219 (1971).
7. S. Y. Hong and S. D. Yoh, *ibid.*, **16**, 284 (1972).
8. A. V. Willi, C. Ho and A. Ghanbarpour, *J. Org. Chem.*, **37**, 1185 (1972).
9. C. G. Swain and E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 817 (1962).
10. F. P. Ballistreri, E. Maccarone and A. Mamo, *J. Org. Chem.*, **41**, 3364 (1976).
11. (a) S. D. Yoh, Ph.D thesis, Osaka University, 1973; (b) Y. Tsuno, M. Fujio, S. D. Yoh, M. Sawada, and Y. Yukawa, Presented at 25th Symposium on Reaction Mechanism, Chem. Soc. Jpn, at Tokyo abst. papers P. 119 (1974).
12. C. G. Swain and E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 817 (1962); **89**, 2915 (1967).
13. J. C. Harris, J. L. Kurz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 349 (1970).