

## 화학반응성의 분자궤도론적 연구(제 5 보).

### 염화알킬의 친핵성치환 반응성에 대한 시그마 분자궤도론적 연구

李 益 春 · 李 本 守 · 金 光 洙

서울대학교 공과대학 응용화학과  
(1973. 1. 10 接受)

## Determination of Reactivities by Molecular Orbital Theory(V).

### Sigma Molecular Orbital Treatment of $S_N$ Reactivities of Alkylchlorides.

Ikchoon Lee\*, Bon-Su Lee and Kwang-Su Kim.

Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Seoul National University

(Received Jan. 10, 1973)

요약 일련의 염화알킬(염화메틸, 에틸, 이소-프로필, 트랜스 *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸)의 바닥상태 전자구조와 친핵성 치환반응성을 근사적 시그마 분자궤도법( $\sigma$ -MO)인 EHT와 CNDO/2법을 이용하여 비교 검토하였다.

염화알킬처럼 상호 구조적 차이가 현저하지 못한 경우에 있어서는 EHT법이 CNDO/2법에 비하여 비교적 부정확함을 알았다.

CNDO/2 계산에 의하면, 쌍극자모멘트의 계산치가 실험치보다 약간 크게 주어지며 대체로 primary < secondary < tertiary 염화알킬의 순서임을 보여주었다.

염화알킬의 최고 점유궤도함수(HOMO)는 완전히 또는 거의 가깝게 중첩되어 있으며  $\alpha$  탄소와 Cl 사이에 비교적 약한  $\pi$ -반결합( $\pi^*$ )성을 가지고 있으며, 전자밀도가 거의 염소원자에 집중되어 있어 염소의 *p*-고립상 전자와 같은 특성을 가지고 있음을 알았다. 그 반면 최저 비점유 궤도함수(LUMO)는  $\alpha$ -탄소와 염소 사이에 강한 시그마-반결합( $\sigma^*$ )성을 가짐을 알았다.

염화알킬의  $S_N2$  반응성은 주로  $\sigma^*$ 인 LUMO에 의하여 좌우되며, 특히 이 MO에서  $\alpha$ -탄소와 염소간의 반결합 세기가  $S_N2$  반응성의 척도가 될 것으로 예측되며, 결합-polarizability와의 관련성도 논의하였다.

염화알킬의  $S_N1$  반응성은 주로  $\pi^*$ 인 HOMO에서  $\alpha$ -탄소와 염소간의 반결합 세기가 큰 역할을 하며 바닥상태의 C-Cl 결합세기도 상당한 역할을 할 것으로 기대된다.

**Abstract.** Ground electronic structures and  $S_N$  reactivities of a series of alkylchlorides(methyl, ethyl, *iso*-propyl, *trans n*-butyl, *sec*-butyl, *tert*-butylchloride) have been studied using approximate  $\sigma$ -MO method, such as EHT and CNDO/2.

It was found that CNDO/2 gives better results for the systems such as alkylchlorides whose structural differences are not remarkable, in comparison with EHT method.

\* Department of Chemistry, College of Sciences, Inha University

According to CNDO/2 results, calculated dipole moments for alkylchlorides are slightly higher than observed values, showing the order of primary < secondary < tertiary alkylchlorides.

It was also found that highest occupied (HO) MO's are completely or nearly degenerate, and show relatively weak  $\pi$ -antibonding nature between  $\alpha$ -carbon and Cl atoms. Furthermore, the electrons in this MO are largely confined to Cl atom, and hence these behaves as likely as  $p$ -lone pair electrons of Cl atom.

On the contrary, lowest unoccupied (LU) MO's show strong  $\sigma$ -antibonding nature between  $\alpha$ -carbon and Cl atoms whose electron clouds are directed along the C-Cl axis.

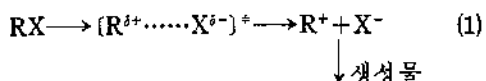
It has been discussed that the  $S_N2$  reactivities of alkylchlorides may largely be controlled by  $\sigma^*$  LUMO, and the antibonding strength between  $\alpha$ -carbon and Cl atoms in this MO may become the measure of  $S_N2$  reactivity. The relationship between  $S_N2$  reactivity and C-Cl bond polarizability has also been discussed.

It has been suggested that the unique structure factors determining  $S_N1$  reactivities may be  $\pi$ -antibonding strength between  $\alpha$ -carbon and Cl atoms in HOMO and C-Cl bond strength in ground state.

## 서 론

Ingold와 Hughes<sup>1</sup>가 친핵성 치환반응( $S_N$ )이 일분자경로( $S_N1$ )와 2분자경로( $S_N2$ )를 거쳐 진행될 것으로 제안한 이후 포환탄소 중심의 치환 반응에 대한 많은 연구 결과들이 이 메카니즘을 확인하였다. 또한 구조와 반응성간의 관계를 경험적으로 해석하여 유기화학적 개념 설정에 커다란 기여를 한 바 있다<sup>2</sup>.

일반적으로 secondary 및 tertiary alkylhalide ( $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{CH}-X$  or  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{C}-X$ )의 solvolysis 반응은 대체로  $S_N1$  반응의 특성을 크게 띄는 것으로 알려져 있으며, 이 반응의 특징은 carbonium ion의 중간체 생성으로 요약된다. 즉,



따라서  $S_N1$  반응의 반응성도 carbonium ion 생성의 어렵기 및 생성된 carbonium ion의 안정도와 관련하여 논의되어 있다. 이러한 전제 밑에서 Grunwald와 Winstein은  $S_N1$ 형의 solvolysis 반응성을 용매의 이온화력( $Y$ )와 관련시키고 있다<sup>3,4</sup>.

$$\log(k/k_0) = mY \quad (2)$$

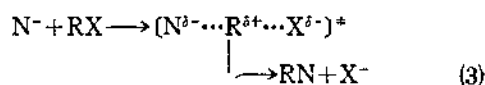
그러나 실험적으로 용매의 이온화력이 동일한

용매중에서라도 현저히 다른 반응성이 나타나고 있음은 단순히 이온화과정 이외에도 반응성에 영향을 미치는 요인이 다소 복잡함을 뜻하고 있다<sup>5</sup>.

Substrate의 변화에 따른  $S_N1$  반응성의 변화는 대체로 tertiary > secondary > primary alkylhalide의 순서를 나타낸다<sup>2</sup>.

이러한 구조와  $S_N1$  반응성간의 관계를 이론적으로 취급한 예는 지금까지는 Hückel type MO 이론이 적용되는  $\pi$ -system에 주로 국한되어 왔으나 뚜렷한 결론에 도달하지 못하고 있다<sup>4,5</sup>.

이와 달리 Finkelstein 반응계와 같은  $S_N2$ 형 반응은  $S_N1$  반응보다는 훨씬 단순한 반응 메카니즘을 가지는 것으로 인정되고 있으며; 특히 nucleophile( $N^-$ )의 후면 공격, 즉 Walden inversion 반응으로 요약되는 1 단계 반응이다<sup>2,6</sup>.



이 반응에 대하여는 nucleophile의 nucleophilicity와 관련한 반응성의 정량적 해석이 상당히 진척되어 Swain-Scott 방정식으로부터 Edward 방정식으로 주어지는 4 변수 방정식으로 발전되었다<sup>3,6</sup>. 즉,

$$\log(k/k_0) = \alpha En + \beta H \quad (4)$$

여기서  $E_n$  과  $H$  는 각기 nucleophile 의 polarizability 인자와 염기도 인자이며,  $\alpha$  와  $\beta$  는 위 각 성질에 대한 substrate 의 감도이다.

Alkylhalide 류의  $S_N2$  반응성은  $S_N1$  반응성과는 정반대로 primary > secondary > tertiary 의 순으로 alkyl group 변화에 따라 달라지고 있다<sup>2</sup>. 그러나 여전히  $S_N2$  반응에 대하여도 위와 같은 구조 변화에 따른 반응성 변화의 요인에 대한 근본적 해명은 어려운 상태에 머무르고 있다.

실험적 관점에서 식 (4)에 대한 substrate 의  $\alpha$  와  $\beta$  값은  $S_N2$  반응의 반응성에 미치는 구조적 요인의 추출에 커다란 시사를 주고 있다.

이외에도 일반적인 Lewis 의 산-염기 반응에 대한 HSAB(Hard and Soft, Acid and Base) principle 도 반응성의 정성적 설명을 일반화하고 있으나<sup>7a</sup> 포화탄소 중심에 대한 softness 는 borderline case 에 속하기 때문에<sup>7b</sup> hard-hard, soft-soft 상호작용의 관점에서만 반응성을 설명하기란 모호하게 된다.

반응성에 대한 이론적 추구는 지금까지 대략  $\pi$ -conjugated system 에 국한되어 왔으며 그 연구 결과로 free valence, charge, localization energy, superdelocalizability, reactivity number 등이 여러 반응 type 의 반응지표로 제시되었다<sup>4,5</sup>. 이러한 지표는  $\pi$ -conjugated system 에 대한 HMO 이론으로부터 주어지는 것이므로 그 용도가 한정되며, 따라서  $\sigma$  결합분자에 대한 반응성을 설명하기 위해서는  $\sigma$ -MO 이론이 도입되기에 이르렀다.

Klopman 은 반응성의 일반적인 해석을 perturbation 취급법을 써서 행하여, 그로부터 charge-controlled reaction 또는 frontier-controlled reaction 의 개념을 설정하였으며<sup>6</sup>, Fukui 등은  $S_N2$  type 의 반응성을 EHT 이론을 도입하여 frontier orbital 이론으로 설명하는 연구보고를 수차 발표하였다<sup>9</sup>.

그러나 EHT 이론으로 얻어진 결과는 이 방법이 비교적 단순화시킨 계산 방법임에 비추어 실제 물질의 전자적 특성을 과장하거나 숨길 여지가 많은 것임이 확실하다. 따라서 본 연구자들은 좀 더 정교한 CNDO/2법을 alkylhalide 류의

$S_N$  반응성 연구에 도입하여 EHT 이론과 비교 검토하고  $S_N1$  및  $S_N2$  반응의 반응성을 좌우하는 요인을 추출하여 유기반응성에 대한 이론적 근거를 분자궤도론적으로 추적하고자 한다. 논의의 간편성을 위하여 분자궤도법 계산은 RCl (R: Me, Et, iso-Pr, n-Bu-, sec-Bu tert-Bu)에 대하여 행하였다.

이론

1) LCAO-SCF-MO. LCAO-SCF-MO 이론<sup>10a</sup>에 의하면

$$(F - \epsilon S) C = 0 \tag{5}$$

의 secular equation 을 풀어 고유치와 eigenvector 를 얻는다. 이때 matrix element 는 다음과 같이 주어진다.

$$F_{\mu\nu} = \langle x_\mu | H_{(0)} | x_\nu \rangle + \sum \sum D_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu) \} \tag{6}$$

$$D_{\lambda\sigma} = \sum_i^{\sigma\sigma} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \tag{7}$$

$$(km | ln) = \int x_k(1) x_l(2) \frac{1}{r_{12}} x_m(1) x_n(2) d\tau_1 d\tau_2 \tag{8}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle x_\mu | x_\nu \rangle \tag{9}$$

그러나 계산을 단순화시키기 위하여 matrix element 를 얻어내는데 가정을 써서 다음의 근시법을 쓰게 된다.

2) EHT<sup>11</sup>.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^o (\equiv VSIP) \tag{10}$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} k S_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^o) \tag{11}$$

$$E_T = 2 \sum_j^{\sigma\sigma} \epsilon_j \tag{12}$$

3) CNDO/2<sup>10b,12</sup>.

$$(km | ln) = \delta_{km} \delta_{ln} \quad (km | ln) = (kk | ll) \tag{13}$$

$$(k^A k^A | l^B l^B) = (s^A s^A | s^B s^B) = \gamma_{AB} \tag{14}$$

$$H_{\mu\nu}^o = \langle x_\mu^A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} - \sum_{B \neq (A)} \frac{Z_B}{r_B} | x_\nu^A \rangle$$

$$= U_{\mu\mu} - \sum_{B(C,A)} \langle x_{\mu}^A | \frac{z_B'}{r_B} | x_{\mu}^A \rangle \quad (15)$$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) - (z_A' - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \quad (16)$$

$$F_{\lambda\lambda} = H_{\lambda\lambda}^{\circ} + \sum_B \rho_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} \rho_{\lambda\lambda} \gamma_{AA} \quad (17)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\circ} - \frac{1}{2} \rho_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \\ = \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) s_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \rho_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad (18)$$

$$E_T = \sum \epsilon_j + \frac{1}{2} \sum \sum \rho_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{\circ} + \sum_{A < B} \sum_{r_{AB}} \frac{z_A' z_B'}{r_{AB}} \quad (19)$$

## 계산

1) **Molecular Geometry.** RCI의 좌표계산은 Hildebrandt<sup>13</sup>의 좌표계산 program을 개량하여 서울공대 전자계산소의 IBM 1130으로 계산하였으며 이 계산에 이용된 결합변수는 다음과 같다<sup>14</sup>.

$$d_{C-C} = 1.54 \sim 1.55 \text{ \AA} \quad d_{C-H} = 1.09 \sim 1.11 \text{ \AA} \\ d_{C-Cl} = 1.76 \sim 1.78 \text{ \AA} \quad \angle HCH = 108.5 \sim 109.5^{\circ} \\ \angle CClC = 109.5 \sim 110.5^{\circ}$$

여기서  $d$ 는 결합길이,  $\angle$ 은 결합각을 뜻한다.

2) **EHT 계산.** EHT 계산은 QCPE에서 입수한 program을 이용하여 IBM 360/50을 써서 계산하였으며, 이 계산에 이용된 Slater exponent와 coulomb integral<sup>11</sup>을 Table 1에 수록하였다.

3) **CNDO/2 계산.** QCPE에서 입수한 program을 이용하여 CDC 6400으로 계산하였다. 이 계산에 이용된 atomic parameter와 bonding parameter<sup>10a</sup>는 Table 2에 수록하였다.

CNDO/2 계산에서 Cl에 대하여도 basis set는 3s, 3p orbital만을 취하였다.

Table 1. Slater exponent ( $\xi$ ) & coulomb integrals ( $H_{\mu\mu}^{\circ}$ ) used in the calculation of EHT.

	H	C	Cl
$H_{\mu\mu}^{\circ} (ns)$	-13.60	-21.010	-15.030
$H_{\mu\mu}^{\circ} (np)$	-	-11.270	-24.020
$\xi$	1.0	1.590	2.2

Table 2. Atomic and bonding parameters used in CNDO/2 calculation

	H	C	Cl
$\frac{1}{2} (I_r + A_r)$	7.176	14.051	21.591
$\frac{1}{2} (I_p + A_p)$	-	5.572	8.708
$B_A^{\circ}$	9	21	22.33

4) **MO-theoretical 양.** 실험자료를 설명하기 위하여 다음과 같은 MO-theoretical 양을 계산하였다. EHT 계산에 대하여는 Mulliken의 population analysis를 적용하였다.

partial atom population.

$$f_A^i = 2 \sum_j \sum_k C_{rj}^i C_{sk}^i S_{rs} \quad (20)$$

atom population

$$M_A = 2 \sum_j \sum_k \sum_l C_{rj}^i C_{sk}^i C_{sl}^j S_{rs} \quad (21)$$

$j$ 번째 MO에서 A와 B 원자간의 partial atom bond population

$$M_{A-B}^j = 4 \sum_r \sum_s C_{rj}^A C_{sj}^B S_{rs} \quad (22)$$

atom bond population

$$M_{A-B} = 4 \sum_j \sum_r \sum_s C_{rj}^A C_{sj}^B S_{rs} \quad (23)$$

CNDO/2 결과에 대하여는 [bond index<sup>15</sup> 해석법을 응용하였다. A, B 원자간의 bond index  $W_{A-B}$ 는

$$W_{A-B} = \sum_r \sum_s P_{rs}^2 \quad (24)$$

여기서  $P_{rs} = 2 \sum_j C_{rj}^A C_{sj}^B$ 이다.

그런데

$$\sum W_{A-B} = \sum_{B(C,A)} W_{A-B} + W_{A-A} = 2q_A \quad (25)$$

$$q_A = \frac{1}{2} \sum_{B(C,A)} W_{A-B} + \frac{1}{2} W_{A-A} \quad (26)$$

식 (25)의 우변 첫항은 원자 A의 total valence

active electron density 를 나타내며, 두번째 항은 A 원자의 valence inactive electron density 를 나타낸다.

j 번째 MO 에서 partial bond index  $W_{AB}^j$  는

$$W_{AB}^j = \sum_r^A \sum_s^B (Prs^j)^2 \quad (27)$$

여기서  $Prs^j = 2C_r^j C_s^j$  로 정의되는 것이다.

**결과 및 고찰**

1) 분자궤도함수의 특성. 계산된 염화알킬의 wave function 을 살펴보자. 포화탄화수소의 염화물이 갖는 MO 특성을 고찰해 보자. 예를 들어  $CH_3Cl$  은 Fig 1 (a) 에서와 같이 좌표를 잡았을 때 Fig. 1 (b) 에 도시한 MO 특성을 보이고 있다.

Fig. 1 (b) 에서 점유분자궤도함수 (OMO) 중에서 가장 높은 준위인 6, 7 준위는 degenerate 하며 C 와 Cl 간에 상당히 강한  $\pi$ -antibonding 특성을 나타내고 있으며, 최저비점유 분자궤도함수 (LUMO) 는 C, Cl 간에 강한  $\sigma$ -antibonding 의 특성을 나타내고 있다 (참고문헌 (9a) 참조). Et-, iso-Pr-, n-Bu-, sec-Bu-, t-Bu-chloride 에서도 HOMO 와 LUMO 가  $CH_3Cl$  에서와 똑같은 특성을 보이고 있음은 특기할 만하다. 단지 MeCl 의 HOMO 가 나타내는 degeneracy 는 symmetry 때문에 t-BuCl 에서만 유지될 뿐, 나머지 분자는 near-degeneracy 로 나타나고 있는 점이 다를 뿐이다. 이와 같은 정성적 MO 특성은 EHT 결과에서도 똑같이 보이거나 atomic orbital 의 coefficient 는 현저히 달라 정량적 관계의 일관성이 다소 약해진다. 이들 정량적 비교는 다음 항에서 자세히 논의될 것이다.

2) 바닥상태 전자구조. Alkylhalide (RX) 류는 R 기의 변화에 따라 상당한 물리적 성질의 차이를 나타낼 것이며 그중 몇가지는 바닥상태 전자구조의 차이에 기인될 것이다. 특히 charge 분포와 분자의 극성 및 bond strength 에 상당한 차이가 있을 것으로 기대된다.

Table 3 에 CNDO/2 와 EHT 법으로 계산된 분자 주요 골격 부분의 gross atomic population 을 수록하였다. Table 에서 alkyl 기, R 이 어떠한

경우라도  $\alpha$ -탄소의 전자밀도는 4 보다 작아서 약간의 양의 하전을 띠고 있으며 CNDO/2 계산에 의하면  $CH_3Cl$  에서  $C\alpha$  와 Cl 의 net charge 는 각각 +0.0747 과 -0.128 이고 t-BuCl 에서  $C\alpha$  와 Cl 의 net charge 는 각각 +0.1618 및 -0.1915 이다. 대체로 R-기가 primary 에서 secondary, tertiary 로 변함에 따라  $C\alpha$  와 Cl 간의 charge

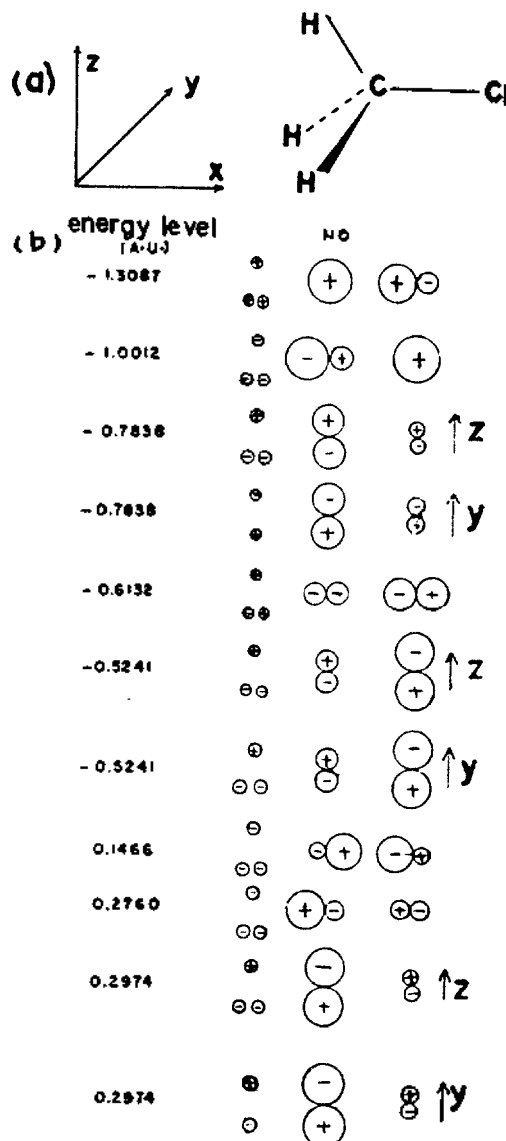


Fig. 1. (a) Molecular geometry and (b) schematic representation of MO's for  $CH_3Cl$  (CNDO/2)

Table 3. Gross atomic population of RCl  
(a) CNDO/2

R	C <sub>α</sub>	Cl	C <sub>β</sub>
Me	3.9253	7.1289	
Et	3.8872	7.1510	4.0253
<i>n</i> -Bu	3.8900	7.1615	3.9911
<i>iso</i> -Pr	3.8592	7.1690	4.0267
<i>t</i> -Bu	3.8382	7.1915	4.0255

(b) EHT

R	C <sub>α</sub>	Cl
Me	3.9488	7.3749
Et	3.7981	7.3866
<i>n</i> -Bu	3.8100	7.3876
<i>iso</i> -Pr	3.6544	7.3886
<i>sec</i> -Bu	3.6665	7.3937
<i>t</i> -Bu	3.5010	7.4097

separation 이 약간씩 커지고 있다. 이러한 경향은 EHT 계산에서도 마찬가지로이지만 EHT 계산 결과가 CNDO/2 계산결과보다 더 과장된 charge separation 을 주고 있다. 이것은 EHT 계산에서 무시되고 있는 전자간 반발력을 고려한다면 실제 RX에서의 전자분포는 CNDO/2 계산결과에 더 가까울 것으로 이해될 수 있다. 물론 Cl의 전자친화도가 C와 H보다도 크므로 C<sub>α</sub>-Cl 사이에 상당한 극성이 나타나는 것은 당연하다. 그러나 표 4에 수록된 쌍극자 능력을 비교해 볼 때 CNDO/2 계산에 의한 쌍극자능률이 실험치보다 대략 0.5 debye unit 정도 크게 계산된 사실로부터 CNDO/2에 의하여 계산된 전자분포도 실제 RX 분자에서의 전자분포를 다소간 과장하여 보여주는 것임을 알 수 있다.

또한 Table 3에서 전하의 상대적인 분포를 비교해 보면 α-탄소에 CH<sub>3</sub>-기가 치환되면 α-탄소에는 positive charge 가 증가되어 결국 C<sub>α</sub>-Cl 결합의 극성을 증대시키고 있다. 이는 포화 alkyl-halide에서 CH<sub>3</sub>-치환기가 C<sub>α</sub>-Cl 결합에 대한 charge separation 의 유발효과를 가짐을 뜻한다.

$W_{A-B}$ 는 A-B결합의 valence-active electron 의 수를 뜻하므로 A-B결합의 절대적인 세기를 나타낸다.  $1/2W_{A-A}$ 는 A 원자의 core 부분에 존재하는 valence inactive electron 의 수를 의미한다.

Table 4. Calculated and observed dipole moments ( $\mu$ ) of RCl. (CNDO/2)

R	$\mu_{calc}$	$\mu_{obs}$
Me	2.3049	1.87
Et	2.5121	2.05
<i>n</i> -Bu	2.6248	—
<i>iso</i> -Pr	2.6449	—
<i>t</i> -Bu	2.8485	—

염화 Et, *iso*-Pr, *t*-Bu에서 side chain 의 methyl carbon 은 약간의 음전하를 띄고 있으나 *n*-Bu에서 β-methylenic carbon 은 약간의 양전하를 띄고 있는 것이 특색이다.

Fig. 2에 EHT 계산의 atom bond population,  $M_{A-B}$ 와 CNDO/2 계산의 bond index 해석 결과,  $W_{A-B}$  및  $1/2W_{A-A}$ 를 도시하였다. 여기서 EHT 결과와 bond index 사이에는 수치상 큰 불일치를 보이고 있으며 정성적인 경향도 꽤 달라 나타나고 있다. 단지 일치하는 경향은 *n*-Bu system 이 *t*-Bu 보다는 Et-system 에 더 유사하다는 점과 *sec*-Bu 도 마찬가지로 *iso*-Pr system 에 더 유사하다는 점이다. 이 결과를 토대로 하면 MeCl 을 제외하고 이들을 primary, secondary, tertiary alkyl chloride 로 크게 분류할 수 있으며 그 분류에 따라 C<sub>α</sub>-Cl 결합세기가 primary>secondary>tertiary 의 순서이며 MeCl 에서 C-Cl 결합의 세기는 primary system 보다는 tertiary system 에 훨씬 더 유사하게 보인다.

또한 α-수소에 대한  $W_{C-H}$ 는 Me>Et~*n*-Bu/*iso*-Pr 의 순으로 감소되어 이도 primary>secondary 의 순서를 보이고 있다.

이러한 경향은 α-탄소의 valence inactive electron density,  $1/2W_{A-A}$ 에서도 마찬가지로이다 즉, Me>primary>secondary>tertiary 순이다. 이는 α-carbon 에 non-hydrogen atom 의 결합이 *p-p* type 의 interaction 을 강화하여 valence active electron 을 상대적으로 증가시키기 때문으로 여겨진다. 그리고  $W_{C-C\beta}$  값이 1보다 약간 크다는 것은 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 결합이 2중결합성을 무시된 정도나마 가지고 있음을 보이며 *p-p* type interaction 에 의한 valence inactive electron 의 감소와도 일치되는 결과이다.

3)  $S_N2$  반응성. 다수의 실험적<sup>1,2,3</sup> 및 이론적<sup>9,16,17</sup> 확증으로부터  $S_N2$  반응이 rearward attacking 즉, Walden inversion을 통하여 진행됨을 확인할 수 있다. 특히 Lowe<sup>16</sup> 및 Dedieu<sup>17</sup> 와 Veillard 등이 이론적 측면에서 입증한 바로는 RX의 C-axis 방향으로 nucleophile이 접근한다는 것이다. 따라서 substrate는 다음의 두 가지 조건을 만족하는 어떤 특성에 의하여 반응성에 큰 영향을 받을 것이다. (1) substrate는 N<sup>-</sup>의 전자쌍을 수용할 수 있는 low-lying vacant orbital을 가지고 있어야 하고, (2) 그러한 orbital은 C<sub>3</sub>-axis와 평행하게<sup>17</sup> 접근하는 nucleophile과 interaction이 크게 되어야 할 것이다. 이와 같은 조건을 만족하는 RX의 MO는 Fig. 1의 CH<sub>3</sub>Cl에서 보는 바와 같이 LUMO이다. 이 LUMO는 C-Cl 간의 강한  $\sigma$ -antibonding이며 C<sub>3</sub>-axis 방향으로 전자쌍이 집중되어 있어 후면에서 공격하는 nucleophile의 전자쌍을 쉽게 수용할 수 있을 뿐만 아니라 C-Cl 결합이 쉽게 깨지도록 기여하게 된다.

Table 5에서 LUMO에 대한 frontier electron density ( $f^{LU}$ )를 살펴 보기로 하자.

EHT 계산 결과에 따르면 frontier electron의

Table 5. Comparison of frontier electron density with  $S_N2$  reactivity using (a) CNDO/2 and (b) EHT for the reaction  $RBr+Br^-$  in acetone at 25°C

R	$f^{LU}$ (CNDO/2)		$f^{LU}$ (EHT)		k relative value
	C $\alpha$	Cl	C $\alpha$	Cl	
Me	1.1220	0.8326	1.3986	0.5683	76
Et	1.0370	0.7972	1.3847	0.5303	1
n-Bu	1.0970	0.7900	1.3036	0.5084	—
iso-Pr	0.9730	0.7718	1.3348	0.4882	0.65
sec-Bu	—	—	1.3033	0.4823	0.033
t-Bu	0.9152	0.7476	1.2947	0.4597	0.003

de la Mare, *J. Chem. Soc.* 3200 (1955)

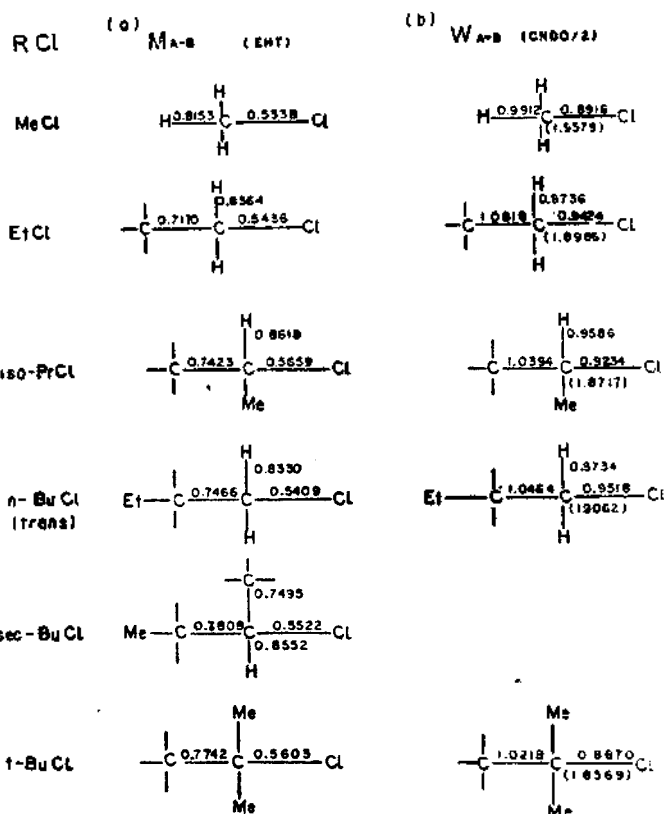


Fig. 2. Ground electronic structures of RCl

※ Values in the parenthesis are valence inactive electron densities of  $\alpha$ -carbon

대부분이 C $\alpha$ 에 모여 있고 그에 비하여 Cl에는 평균 0.5 전자 내외만이 분포되어 있으나  $\alpha$ -탄소와 Cl을 합친 전자밀도는 대략 2에 가까워서 N<sup>-</sup>의 전자쌍을 거의 수용할 수 있다. CNDO/2 계산 결과는 EHT와 비슷한 전자 수용능력을 보이긴 하나  $\alpha$ -탄소와 Cl 사이의 상대적인 전자분포만을 현저히 다르게 보여주고 있다.  $\alpha$ -탄소의  $f^{LU}$ 는 1 내외, Cl의  $f^{LU}$ 는 0.8 내외로 EHT에서보다 Cl의  $f^{LU}$ 가 크게 증가되는 성향을 보여주며, 이것이 생성된 활성화착물에서의 Cl의 leaving ability를 증가시킬 수 있는 요인으로 해석될 수 있다. 뿐만 아니라, 이러한 전자분포에 의하여 활성화착물에서 N<sup>-</sup>와  $\alpha$ -탄소간의 전자적 반발을 감소시켜 활성화착물을 안정화시킬 수 있는 요인이 주어지는 것으로 보인다.

R 기에 대하여는 Me-, primary-, secondary, tertiary—알킬기의 순으로  $\alpha$ -탄소와 Cl의  $f^{LU}$ 가 점점 감소하는 경향을 보이며, 이는 MeCl에서의  $\alpha$ -탄소보다 tertiary carbon center가 N-의 electron을 더 잘 수용하지 못하기 때문에  $S_N2$  반응성이 상대적인 감소를 초래하게 되는 이유로 볼 수 있겠다. 표 5에서  $f^{LU}$ 의 변화와  $S_N2$  reactivity의 순서는 정성적으로 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 논의의 전제로부터  $f^{LU}$  값이 nucleophile의 nucleophilicity에 대한 감도의 척도가 될 것으로 기대된다.

이외에도  $S_N2$  반응의 반응성에 큰 영향을 미치는 요인으로는 leaving group의 leaving ability를 들 수 있는데 이와 같은 실험적 현상과 관련될 수 있는 MO-theoretical quantity는 population analysis에서 주어지는 LUMO의 partial atom bond population  $M_{C-Cl}^{LU}$ 과 LUMO의 partial bond index,  $W_{C-Cl}^{LU}$ 이 될 것이다. 이들은 Table 6에 수록되었다.

Table 6. Comparison of  $S_N2$  reactivity with partial bond index for LUMO  $W_{C-Cl}^{LU}$  (CNDO/2) and partial atom bond population of LUMO,  $M_{C-Cl}^{LU}$  (EHT).

R	$W_{C-Cl}^{LU}$	$1/2M_{C-Cl}^{LU}$	(a) $k \times 10^3$ (1 mole <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	(b) $k_2$ rel. value
Me	0.9044	-0.9756	—	100
Et	0.8270	-0.9646	118.2	1.97
n-Bu	0.8429	-0.8914	—	—
iso-Pr	0.7469	-0.9270	2.1	0.040
sec-Bu	—	-0.8850	—	—
t-Bu	0.6841	-0.8508	small	0.009

(a)  $RBr + C_2H_5O \rightarrow ROC_2H_5 + Br^-$  ( $S_N2$ )

(b)  $RBr + Cl^- \rightarrow RCl + Br^-$  ( $S_N2$ )

C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry," Cornell University Press, Ithaca N. Y. (1953) p. 306, and p. 419

여기서도  $M_{C-Cl}^{LU}$ 보다는  $W_{C-Cl}^{LU}$ 이  $\alpha$ -탄소와 Cl 사이의 antibonding 특성을 더 잘 반영하고 있으며  $W_{C-Cl}^{LU}$ 의 변화로부터 RX의  $S_N2$  반응성이 MeCl > n-BuCl > EtCl > i-PrCl > t-BuCl 순으로 감소할 것을 예측할 수 있다.

Klopman<sup>8</sup> 또는 Edward 및 Pearson<sup>18</sup>의 견해에 따르면 alkylhalide의  $S_N2$  반응은 C-Cl의 polarizability에 의하여 좌우될 것으로 알고 있다. 그러나 분자계의 bond polarizability를 MO-theoretical하게 구해내는 것이 어려운 문제이므로 쉽사리 어떤 결론을 내리기는 힘들다. 본 연구자들은 몇가지 가정을 도입하여 bond polarizability에 상응하는 MO-quantity를 도입하는 시도를 행하여 실험적 사실에 입각한 개념을 확인해보고자 한다.

일반적으로 단위 외부장 내에서 유발하는 쌍극자모멘트를 우리는 polarizability라고 하며 다음과 같이 정의된다<sup>3</sup>. 외부장에 의하여 점유궤도함수  $\phi_n$ 에서 비점유 궤도함수  $\phi_k$ 로 전자가 천이될 때, polarization이 일어나게 되며<sup>16</sup>, 이때 polarizability

$$\alpha = 2e^2 \sum_k^{\dots} \sum_n^{\dots} \frac{|\phi_n r \phi_k d\tau|^2}{\epsilon_k - \epsilon_n} \quad (28)$$

LCAO-MO에서 분자궤도함수는 원자궤도함수의 일차결합으로 주어지는 것이므로

$$\phi_i = \sum_j C_{ij} \phi_j$$

$$\alpha = 2e^2 \sum_k^{\dots} \sum_n^{\dots} \frac{|\sum_j C_{nj} \phi_j r \sum_l C_{kl} \phi_l d\tau|^2}{\epsilon_k - \epsilon_n} \quad (29)$$

그런데 분자내의 원자 좌표를 Fig. 1(a)에서처럼 잡으면 bond polarizability,  $\alpha_{ab}$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha_{ab} = 2e^2 \sum_k^{\dots} \sum_n^{\dots} \frac{|\sum_j C_{nj} \phi_j X \sum_l C_{kl} \phi_l d\tau|^2}{\epsilon_k - \epsilon_n} \quad (30)$$

편의상 atomic term인  $\phi_j x \phi_l d\tau$ 의 계산에 다음과 같은 가정을 도입하면,

$$\int \phi_j x \phi_l d\tau = RS_{jl} \quad (31)$$

$$\alpha_{ab} = 2e^2 R^2 \sum_k^{\dots} \sum_n^{\dots} \frac{|\sum_j \sum_l C_{nj} C_{kl} S_{jl}|^2}{\epsilon_k - \epsilon_n}$$

$$= 2e^2 R^2 T_{ab} \quad (32)$$

$$T_{ab} = \sum_k^{\dots} \sum_n^{\dots} \frac{|\sum_j \sum_l C_{nj} C_{kl} S_{jl}|^2}{\epsilon_k - \epsilon_n} \quad (33)$$



Table 7. Comparison of  $S_N1$  reactivity with  $f^{HO}$  of  $C\alpha$  and  $Cl$ , and  $W_{C-Cl}^{HO}$  and  $M_{C-Cl}^{HO}$

R	CNDO/2			EHT			(a) $k$	(b) $k$
	$f^{HO} C\alpha$	$f^{HO} Cl$	$W_{C-Cl}^{HO}$	$f^{HO} C\alpha$	$f^{HO} Cl$	$1/2M_{C-Cl}^{HO}$	rel. value	rel. value
Me	0.0634	1.7918	0.1137	0.5395	0.9614	-0.079	0.58	1.05
Et	0.0872	1.7480	0.1359	0.5497	0.3562	-0.0534	1.00	1.00
<i>n</i> -Bu	0.0794	1.6792	0.1332	0.3960	0.2132	-0.0304	--	--
<i>iso</i> -Pr	0.1168	1.6442	0.1920	0.6206	0.1928	-0.0442	26.1	11.6
<i>sec</i> -Bu	--	--	--	0.5738	0.1213	-0.0336	--	--
<i>t</i> -Bu	0.1376	1.5530	0.2138	0.6265	0.1373	-0.0368	$\sim 10^8$	$1.2 \times 10^6$

(a) Solvolysis of  $RBr_2$  in  $HCO_2H$ .

(b) Solvolysis of  $RBr_2$  in  $H_2O$

이때  $RX$  system에서  $C-Cl$ 의 평균결합길이  $R$ 는 거의 일정하므로  $\alpha_{ab}$ 는  $T_{ab}$ 에만 의존하게 된다.

식 (33)으로 주어지는  $T_{ab}$ 를  $MeCl$ 과  $t-BuCl$ 에 대하여 적용하면  $T_{CCl}(MeCl)$ 은 0.2674이고  $T_{CCl}(t-BuCl)$ 는 0.0557이다.

이러한 계산 결과에 의하면 alkylhalide류의  $S_N2$  반응성이  $C-Cl$  bond polarizability와 밀접한 관련성을 가질 것으로 예견할 수 있다. 뿐만 아니라 위의  $T_{CCl}$ 은 비점유체도함수의 기여중 70~80%가 LUMO에 의하여 주어지는 것이므로  $RX$ 의 polarizability를 좌우하는 분자궤도함수가 L-UMO이며 따라서  $S_N2$  반응성이 LUMO 특성에 의하여 좌우되는 것이 당연한 귀결임을 확인할 수 있다.

4)  $S_N1$  반응성.  $S_N1$  반응은  $RX$ 가 ionizing power가 비교적 큰 용매 중에서 carbonium 이온 ( $R^+$ )으로 전환되어 가는 경로를 거쳐 진행된다<sup>2,6</sup>. 따라서  $S_N1$  반응에서는 반응과정 중 반응 center의 carbon이  $sp^3$  hybrid에서 점차  $sp^2$  hybrid로 혼성을 변화시켜 나가는 것으로 유추할 수 있다<sup>6</sup>. 이 경우 반응에 크게 작용할 수 있는 MO는 그림 1에서 보는 바와 같이 HOMO일 것으로 추정된다. 왜냐하면 이 HOMO가  $C-Cl$ 간의  $\pi^*$ 결합을 이루고 있기 때문이다.

표 7에서  $\alpha$ -탄소와  $Cl$ 의  $f^{HO}$  값을 비교해 보면 대부분의 전자가  $Cl$ 에 집중되어 있어 이 MO는 거의  $Cl$ 의 p-lone pair처럼 작용하고 있음을 볼 수 있다. 물론 이 경우도 EHT 계산결과는 CNDO/2 결과와는 판이하게 다른 현상을 보이고

있지만 CNDO/2 결과가 보다 정확성이 있을 것이므로 이 결과로부터 논의를 주로 전개하고자 한다. alkyl기가 primary에서 tertiary로 변함에 따라  $\alpha$ -탄소의 전자밀도는 약간 증가되며  $Cl$ 의 전자밀도는 다소 감소되고 있다.

그러나, 비록 tertiary alkylchloride에서  $Cl$ 의 lone pair 특성이 primary에서보다 꽤 줄어들긴 해도  $C-Cl$ 사이의 antibonding 특성은 현저히 향상되어 tertiary group일 때  $Cl$ 의 leaving ability가 증가되는 것으로 볼 수 있다. Table 7에서  $W_{C-Cl}^{HO}$ 과  $S_N1$  반응성을 비교해보면 정성적으로는 아주 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 이런 관점에서 alkylhalide류의  $S_N1$  반응성을 좌우하는 고유한 구조적 인자는 HOMO( $\pi^*$ )의 antibonding character일 것으로 볼 수 있다.

$S_N1$  반응성은 물론 용매에 따라 현저한 변화를 나타내고 있으며 이는  $RX$ 분자와 용매 사이의 상호작용에 따라 반응성이 크게 영향을 받음을 뜻한다<sup>6,3</sup>. 이와같은  $RX$ 와 용매 분자의 상호작용은 대체로 극성이 큰 용매분자가 극성이 있는  $C^+-X^-$  주위에 solvation하여  $C-X$ 결합을 이온화시키는 것이 주요인일 것이다. 다시 말하면  $R-X$ 분자와 용매분자 사이의 dipole-reorientation potential이 중요한 기여가 된다는 것이다<sup>3</sup>. 이 dipole reorientation potential은 dipole moment의 자승에 비례하는 양이므로<sup>3</sup>  $RX$ 물질의 dipole moment가 용매와의 상호작용을 나타내는 지표가 될 것이다. Table 3의 dipole moment는 물론 primary<secondary<tertiary의 순으로 증가됨으로 이에 의하여  $S_N1$  반응성이 더 증가되는 경

향을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

$S_{N1}$  반응성에서는 HOMO의  $\pi^*$  character와 dipole reorientation 효과의 상승작용에 의하여 primary와 tertiary RX 간에 큰 반응성의 차이를 주는 것으로 고려할 수 있겠다.

Streitwieser<sup>19</sup> 등이 지적한 바도 있지만 alkylchloride의 반응성을 steric hindrance와 연관시켰던 개념<sup>2,3</sup>은 부분적으로 옳지 못하며 electronic effect만에 의하여 반응성이 좌우되는 것으로 보인다.

#### 감 사

끝으로 본 연구를 재정적으로 지원해주신 과학기술처 당국에 깊은 사의를 표하며 본 계산에 도움을 주신 Canada Calgary 대학교의 전자계산소에 감사드립니다.

#### 인 용 문 헌

- (1) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry," p. 306, *Cornell University Press, Ithaca, N. Y.*, 1953.
- (2) E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry," Holt, Rinehart and Winston, N. Y., 1959.
- (3) K. B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry" p. 417, p. 427, John-Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1964.
- (4) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemist", p. 368, John-Wiley & Sons, Inc (1961).
- (5) M. J. S. Dewar, in "Advances in Chemical Physics," Vol VIII, p. 65, Wiley-Interscience, N. Y., 1965.
- (6) J. Hine, "Physical Organic Chemistry," 2nd ed. p. 123, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1962.
- (7) a) R. G. Pearson and J. Songstad., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** 1827 1927; (b) R. G. Pearson *ibid.*, **85**, 3533 (1963).
- (8) Klopman, *ibid.*, **90**, 223 (1968).
- (9) (a) K. Fukui and H. Fujimoto, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4303; (b) K. Fukui, H. Hao and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42** 348 (1969); (c) Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338. 2342 (1955).
- (10) J. A. Pople and P. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," (a) p. 31 (b) p. 77, McGraw-Hill Book Co., N. Y., (1970).
- (11) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).
- (12) (a) M. A. Whitehead, in "Sigma Molecular Orbital Theory", ed. by Octay Sinanoglu, and K. B. Wiberg., Yale University Press, New Haven, (1970), p. 49 (b) J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 129 (1965).
- (13) R. L. Hildebrandt, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1654 (1969).
- (14) "Interatomic Distances," (1958) and Interatomic Distances "Supplement" (1965) Chemical Society, London.
- (15) (a) C. Trindle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 219 (1969).  
(b) K. B. Wilberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968)  
(c) I. Lee and M. H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2330 (1971)
- (16) J. P. Lowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 301 (1971) and *ibid.*, **94**, 60 (1972).
- (17) A. Dedie and A. Veillard., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6730 (1972).
- (18) J. O. Edward and R. C. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
- (19) A. Streitwieser, Jr., and R. G. Jesaitis, in "Sigma Molecular Orbital Theory," ed by Octay Sinanoglu, and K. B. Wiberge, p. 197, Yal University Press, New Haven, (1970).