

화학반응성의 분자궤도론적 연구 (제 6 보).
C₆H₅YCH₂Cl 형 화합물의 시그마분자궤도론적 고찰

李益春 · 李本守* · 李在義

인하대학교 이과대학 화학과

(1974. 1. 29 접수)

Determination of Reactivities by Molecular Orbital Theory (VI).
Sigma MO Treatment on C₆H₅YCH₂Cl

Ikchoon Lee, Bon-Su Lee* and Jae-Eui Yie

Department of Chemistry, College of Science, Inha University, Incheon, Korea

(Received Jan. 29, 1974)

요 약. C₆H₅YCH₂Cl (Y=None, -CH₂-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-)에 대하여 EHT 및 CNDO/2 MO 계산을 행하고 이에 bond index 해석법을 적용하여, 분자내의 하전분포는 주로 원자가 비활성 전자의 이동에 기인되며, -O- > -S- > -CH₂- > -SO₂-의 순서로 σ-전자받게의 특성과 π-전자주게의 특성을 나타내며 -CO-는 σ-전자주게, π-전자받게로 작용함을 밝혔다.

또한 C₆H₅YCH₂Cl의 S_N2반응성이 현저한 용매효과가 없을 때 -O- ≈ -CO- >> -S- ≈ None > -CH₂-의 순일 것으로 제안하였으며 실험 사실과 거의 일치함을 알았다. 이로 부터 S_N형 반응에 크게 영향을 미치는 효과는 용매효과를 제외하면 반응중심의 양(+)하전 크기, C-Cl 결합에 대하여 σ-반결합성인 비점유궤도함수의 에너지 및 그 준위에서의 C-Cl 간 반결합성이 경쟁적으로 작용할 것임을 밝혔다.

Abstract. Extended Hückel Theory and CNDO/2 MO calculation methods have been applied to C₆H₅YCH₂Cl (Y=None, -CH₂-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-).

It has been shown that charge distributions in molecules are mainly controlled by the migration of valence inactive electron, giving the order of σ-acceptor and π-donor effects -O- > -S- > -CH₂- > -SO₂-.

The -CO- group exceptionally acts as σ-donor and π-acceptor. It was also predicted that, S_N2 reactivities of C₆H₅YCH₂Cl would be in the order of -O- ≈ -CO- >> -S- ≈ None > -CH₂-, neglecting solvent effect.

From the results of our studies, we conclude that the structural factors influencing S_N reactivities

*Department of Applied Chemistry, Seoul National University, Seoul, Korea

will be:

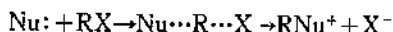
- (1) positive charge developments on reaction center carbon atom
- (2) energy level of σ -antibonding unoccupied MO with respect to C—Cl bond.
- (3) σ -antibonding strength of C—Cl bond at that level.

서 론

분자궤도(MO) 이론을 적용해서 유기화합물의 전자구조와 반응성을 설명하는 시도는 많은 연구자¹에 의하여 다각적으로 논의되어 왔으며 이러한 연구에 의하여 주어진 결과들이 다수의 실험적 사실들을 비교적 명쾌하게 설명할 수 있었음에 비추어 다른 대부분의 화합물에 대하여도 적절한 해석방법만을 확립한다면 실험 사실을 설명할 수 있을 뿐만아니라 예측할 수 있을 것임을 확신할 수 있게 해 준다.

특히 본 연구자들은 전보²에서 할로겐화 알킬에 대하여 Hoffmann³의 EHT 및 Pople, Santry⁴의 CNDO/2 MO 계산 결과를 Mulliken의 population 해석법⁵ 및 bond index 해석법⁶을 적용하여 알킬기의 변화에 따른 전자구조의 변화나 S_N 형의 반응성을 설명한 바 있다.

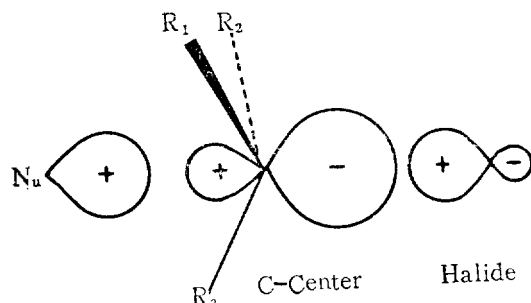
S_N2 형의 반응에서



일반적인 염기로 작용하는 Nu:은 한쌍의 전자를 RX에 제공하는데, 이때 RX의 비결핵유궤도함수(UMO)와 Nu:의 최고점유궤도함수(HOMO)간의 상호작용이 위의 반응을 수행하는 방향으로 작용하기 위해서는 UMO가 C—X결합에 대하여 σ -반결합(σ -antibonding)의 성향을 가져야 하고 또한 전자쌍을 받아들일 수 있는 용량이 커야 될 것이다².

본 저자² 및 다른 연구자⁷의 결과에 의하면 RX의 MO 특성에 의하여 알킬기(R—)의 변화에도 불구하고 RX의 최저비점유궤도함수(LUMO)가 이러한 조건을 만족하고 있다. 즉 RX의 LUMO와 Nu:의 HOMO 상호작용을 다음과 같이 도해할 수 있다.

이러한 상호 작용 때문에 할로겐화 알킬의 S_N2 반응은 정전기적 효과가 아닌 순 전자구조적 효



과에 의하여 Walden Inversion으로 특징지어지는 입체화학적 효과를 가져야 되는 것으로 설명하였다.

뿐만 아니라 알킬기의 변화에 따르는 반응성의 변화 역시 Nu:의 전자쌍이 제공될 때 C—X가 이를 수용할 수 있는 용량의 크기와 C—X결합의 반결합성향의 크기에 의하여 좌우될 것이므로 본 저자들은 전보²에서 LUMO의 부분전자밀도 및 C—X결합에 대한 LUMO의 반결합성향의 척도인 부분결합지표(partial bond Index)를 이 반응의 반응지표로 제안한 바 있다. 이러한 제안은 Fukui⁸의 frontier orbital 이론과도 일치하며 primary > secondary > tertiary 할로겐화 알킬 순의 S_N2 반응성 순서와도 아주 잘 일치되는 것이었다.

본 연구에서는 할로겐화 알킬과 전자구조가 현저히 다르고 π -전자효과 및 heteroatom의 효과를 포함하는 할로겐화물에 대하여 바닥상태 전자구조와 반응성 효과를 EHMO 및 CNDO/2 MO 법을 적용하여 논의하고자 한다. 본 연구의 대상인 계는 $\text{C}_6\text{H}_5\text{YCH}_2\text{Cl}$ (Y=None, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$)로 취한다.

이들 화합물 또는 이와 유사한 화합물에 대한 실험적 연구는 그리 많지 않으나 최근에 몇 보고서에서 그러한 연구 결과를 얻을 수 있다.

T. Fueno⁹ 등은 ring substituted phenyl vinyl

coulomb 적분은 Table 1. 에 수록하였다.

3) CNDO/2 MO계산. QCPE 에서 입수한 program 을 이용하여 CDC 6400 으로 계산하였다. 이 계산에 이용된 원자변수와 결합변수는 Table 2. 에 수록하였다.

4) 유도된 MO양. MO 결과를 해석하기 위하여 다음과 같은 MO 양을 계산하였다.

EHMO 계산 결과에 대하여는 Mulliken 의 population analysis⁵ 를 적용하였다. 부분원자점유도 f_A^j 는 j 번째 MO 에서 주어진 A 원자의 전자점유도를 뜻하며 다음과 같이 주어진다.

$$f_A^j = 2 \sum_r^A \sum_s^{\text{occ}} C_r^j C_s^j S_{rs} \quad (16)$$

원자점유도 M_A 는 A 원자의 전자점유도를 나타낸다.

$$M_A = \sum_j^{\text{occ}} f_A^j \quad (17)$$

j 번째 MO 에서 A와 B 원자간의 부분원자결합점유도 M_{A-B}^j 는

$$M_{A-B}^j = 4 \sum_r^A \sum_s^B C_r^j C_s^j S_{rs} \quad (18)$$

A-B 원자간 결합의 원자결합점유도 M_{A-B} 는

$$M_{A-B} = 4 \sum_j^{\text{occ}} M_{A-B}^j \quad (19)$$

CNDO/2 MO계산 결과에 대해서는 결합지표 (bond index) 해석법을 응용하였다^{2,6}. A와 B 원자간의 결합지표 W_{A-B} 는

$$W_{A-B} = \sum_r^A \sum_s^B p_{rs}^2 \quad (20)$$

여기서 p_{rs} 는 r 과 s 원자궤도함수간의 결합차수 (bond order)이다.

$$p_{rs} = 2 \sum_j^{\text{occ}} C_r^j C_s^j \quad (21)$$

그런데 계수의 기본적인 성질때문에 한 원자간에 대한 결합지표 기여의 합은 그 원자의 전자밀도 q 의 2배가 된다. 즉

$$\sum_B W_{A-B} = \sum_{B(A)} W_{A-B} + W_{A-A} = 2q_A \quad (22)$$

따라서

$$q_A = -\frac{1}{2} \sum_{B(A)} W_{A-B} + \frac{1}{2} W_{A-A} \quad (23)$$

여기서 원자의 전자밀도가 두가지 항의 기여로 주어지게 되며 첫번째 항은 화학결합만에 참여하는 전자밀도, 즉 원자가활성 전자밀도(VAED)이고 두번째 항은 화학결합에 기여하지 않는 나머지 전자밀도, 즉 원자가 불활성전자밀도(VIED)이다. 다시 말하면

$$\text{VAED} = \frac{1}{2} \sum_{B(A)} W_{A-B} \quad (24)$$

$$\text{VIED} = \frac{1}{2} W_{A-A} \quad (25)$$

고전적인 전하의 개념과 이를 비교하기 위하여 다음의 양을 정의한다. 하전밀도 Z_A 는

$$Z_A = z_A - q_A \quad (26)$$

여기서 z_A 는 원자번호이다.

원자가활성 하전밀도(VACD)는

$$\text{VACD} = \frac{n}{2} - \text{VAED} \quad (27)$$

원자가불활성 하전밀도(VICD)는

$$\text{VICD} = (z - \frac{n}{2}) - \text{VIED} \quad (28)$$

이때 n 는 고전적인 전자쌍 결합의 수를 뜻한다. j 번째 MO 에서 부분결합지표 W_{A-B}^j 는

$$W_{A-B}^j = \sum_r^A \sum_s^B (p_{rs}^j)^2 \quad (29)$$

이때 $p_{rs}^j = 2C_r^j C_s^j$ 로 정의되는 부분결합차수이다. j 번째 MO 에서 전자밀도 q_A^j 는

$$q_A^j = \sum_r^A (C_r^j)^2 \quad (30)$$

이며, 이는 j 번째 MO 가 A 원자의 전자밀도에 기여하는 양을 의미하게 된다.

결과 및 고찰

1) 바닥상태 전자구조. $C_6H_5YCH_2Cl$ 의 바닥상태 전자구조는 염화알킬에 비해서 뿐만 아니라 Y-기의 변화에 따라서도 상당한 변화를 보인다.

Table 3 에 Y-기의 변화에 따른 총하전의 분포를 각 원자에 따라 요약하였다.

Table 3 에서 (a)와 (b)의 결과를 비교하면 전

Table 3. Atomic charge density, Z_A^* .

(a) CNDO/2 calculation

Position	Y					
	None	-CH ₂ -	-O-	-S-	-CO-	-SO ₂ -
C ₁	291	391	1759	687	-112	-464
C ₂	-13	-139	-512	-151	-411	207
C ₃	112	133	269	174	17	200
C ₄	28	-2	-140	-18	212	189
C ₅	116	132	262	172	-32	120
C ₆	-46	-97	-391	-88	236	207
C ₇	1033	1140	2218	1211	592	-96
Cl ₉	-1567	-1656	-1333	-1333	-1439	-696
X ₇	-	-44	-2199	-719	2280	8827
W ₁₆	-	-	-	-	-2705	-4761
φ-ring	488	418	1247	776	-90	459

(b) EHT calculation

Position	Y				
	None	-CH ₂ -	-S-	-CO-	-SO ₂ -
C ₁	936	1023	2009	-734	633
C ₂	-1494	-1816	-1739	3172	-971
C ₃	-862	861	-808	-78	-849
C ₄	-1234	-1277	-1339	-2751	-948
C ₅	-866	-844	-844	-1035	-849
C ₆	-1379	-1436	-1435	-2227	-971
X ₇	-	-1932	-2254	2733	28005
C ₈	1718	1756	3148	1529	-342
Cl ₉	-3729	-3823	-3689	4153	-1676
W ₁₀	-	-	-	-15069	-14492

*values are $Z_A \times 10^4$

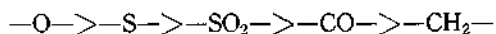
반적으로 EHT 계산에 근거한 하전분포가 CNDO 계산결과에 비하여 훨씬 현저함을 볼 수 있다. EHT 계산에 따르면 이와 같이 하전분리가 훨씬 크기 때문에 쌍극자 모멘트에 대하여도 훨씬 큰 값을 주게 될 것이다. 그런데 Lee, *et al.*²의 결과에 따르면 염화알킬에서도 이와 같은 현상은 마찬가지였다. 또한 CNDO/2 계산에 의한 쌍극자 모멘트도 알킬기의 변화에 따른 정상적 변화의 양상에 대해서는 실험치와 일치하지만 절대값은 실험치에 비하여 거의 0.5 debye 단위 만큼 크게

나타남을 보여 주었다. 이런 점에서 CNDO/2 하전이 실제 분자에서의 하전분포보다 과장되어 나오는 것이 사실이지만 EHT 하전보다는 실제 분자에 훨씬 가까운 결과를 줄 것이 틀림없다. 따라서 본 연구에서는 앞으로 대부분의 전자구조적 성질을 CNDO/2 계산에 근거를 두고 논의할 것이다.

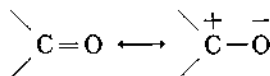
염화벤질과 염화페닐은 염화메틸과 염화에틸에서 수소원자 하나를 페닐기로 치환시킨 것이다. 본 저자의 이 연구에 앞서 발표된 결과²

에서 염화메틸은 α -탄소와 염소원자에서 각각 +0.0747, -0.1289의 하전분포를 가지며 염화 에틸은 α -탄소와 β -탄소 및 염소원자에 각각 +0.1128, -0.0253, -0.1510의 하전분포를 가지는 것으로 보고 되었다. 이 결과를 Table 3(a)에서의 염화벤질과 염화벤에틸에 대한 것과 비교하면 페닐기가 치환됨으로써 α -탄소에 양(+)의 하전이 증가되어 결과적으로 전체적인 하전의 분리를 더 크게 유발시켜 쌍극자 모멘트를 증가시키고 있다. 그러나 페닐기가 전자받개의 역할은 하지 못하고 단지 α -탄소와 Cl 간의 상대적인 전기 음성도의 차이를 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

Table 3에서의 Y-기의 변화에 따른 하전분포를 비교해 보자. Y-기가 어떤 관능기이건 모두 전자를 끌어내어 자신의 하전을 음(-)으로 만드는 성향을 가지는 것으로 보여지며 그러한 성향은 정성적으로 다음의 순서를 갖는다.

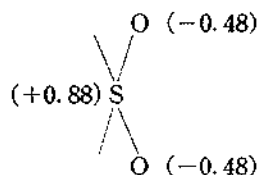


이에서 특기할 것은 카르보닐 $>C=O$ 기의 중심 탄소원자가 전기적으로 큰 양(+)의 하전을 띠고 있으나 산소의 큰 음(-)의 하전이 이를 보상하고 전체적으로 카르보닐기가 음(-)의 하전을 가지게 하고 있는 것이다. 이것은 $>C=O$ 기가 다음과 같은



공명 효과를 갖기 때문으로 보인다. 또한 $-SO_2-$ 기도 이러한 효과를 갖지만 카르보닐기에 비하여 훨씬 현저한 성향을 갖는다.

그러나 술포닐기의 산소는 분자의 다른 부분



과 동일 평면성을 갖지 못하므로 카르보닐기에서 보이는 공명 효과의 기여가 아닌 순 유발효과일 것으로 기대된다.

벤젠고리와 Y-기 사이의 상호작용도 이와 비슷하다. $-O- > -S- > -SO_2- > -CH_2-$ 순으로 Y-기가 벤젠고리에 대하여도 전자를 끌어내는 쪽으로 작용하지만 카르보닐기만은 그 자신이 갖는 성질과 반대로 벤젠고리에 대해서 대단히 약하지만 전자주개로 작용함을 볼 수 있다.

α -탄소와 Y-기 사이의 상호작용은 위의 작용과 현저히 다르게 나타나고 있다. α -탄소가 $-SO_2-$ 의 경우에 음(-)의 하전을 띠는 것을 제외하고는 모두 양(+)의 하전을 띠나 염소원자의 전기 음성도 효과를 제외한 알짜 효과는

Table 4. Charge (C), valence active charge (VAC), and valence inactive charge (VIC) density at various positions based on CNDO/2.*

Position		Y					
		None	$-CH_2-$	$-O-$	$-S-$	$-CO-$	$-SO_2-$
ϕ ring	C	488	418	1247	776	-90	459
	VAC	43	46	224	118	69	223
	VIC	445	372	1023	658	-159	236
C_6	C	1033	1140	2218	1211	592	-96
	VAC	36	175	233	155	31	99
	VIC	997	965	1985	1056	561	-195
X_7	C	-	-44	-2199	-719	2280	8827
	VAC	-	11	-2566	-2083	175	2052
	VIC	-	-55	367	1364	2105	6775

*Values are $C \times 10^4$

-O-기만이 α-탄소의 양(+)의 하전을 띠게 함으로써 α-탄소를 강한 친전자적 중심으로 작용하도록 만들고 있다.

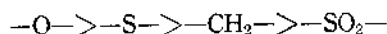
이와같은 하전의 효과는 결합지표 해석법을 적용하면 원자가 활성인 전자의 효과와 원자가 비활성인 전자의 기여로 나눌 수 있다. Table 4에 벤젠고리와 α-탄소 및 Y-기의 중심원자에 대하여 하전밀도(CD), 원자가 활성하전밀도(VA-CD) 및 원자가 비활성하전밀도(VICD)를 수록하였다. Table 4의 결과를 보면 전체적으로 하전의 분포가 원자가비활성 하전분포와 평행하게 변화되며 그 크기 또한 VICD에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 이로부터 C₆H₅YCH₂Cl형의 화합물에서 하전 분리의 효과는 그 대부분이 유발 효과에 의한 것이라는 결론에 도달할 수 있다. 그러나 -O-와 -S-기는 주위의 원자나 관능기의 원자가비활성 전자밀도를 감소시키는 반면 자기 자신에 있어서는 이렇게 끌어 당긴 전자를 주로 원자가 활성 전자밀도의 증가로 총당하고 있음이 특기할만하다. 이와같은 작용이 특별히 -O-, -S-를 포함하는 화합물의 안전성을 높이는 데 기여할 것으로 보인다.

Table 5에 원자가비활성 하전밀도를 σ-형 전자의 기여와 π-형 전자의 기여로 분리하여 C₆H₅YCH₂Cl의 중심원자 부분에 대하여 수록하였다.

Y-기가 벤젠고리에 미치는 효과를 보면 σ-형 상호작용과 π-형 상호작용이 서로 역행되어 나

타난다. Y-기가 벤젠고리에 대하여 카르보닐기를 제외하고는 σ-전자받게와 π-전자주게로 작용하고 있다. 벤젠고리와 상호작용에서 벤젠고리 쪽으로 σ-전자받게로 작용하는 Y-기의 성향은

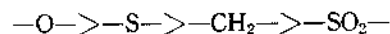
σ-전자받게의 세기



(-CO-는 σ-전자주게)

의 순서이며 π-전자주게로 작용하는 Y-기의 성향은

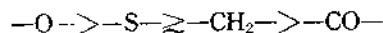
π-전자주게의 세기



(-CO-는 π-전자받게)

의 순서이다. 또한 α-탄소와 Y-기의 상호작용은 -SO₂-기만을 제외하고는 Y-기의 σ-전자받게 특성을 나타낸다. 그 세기의 정성적 순서는 다음과 같다.

σ-전자받게



(-SO₂-는 약한 σ-전자주게)

이는 C₆H₅YCH₃와 C₆H₅YCH=CH₂ 계에 대한 PMR 과 ¹³C NMR 실험의 chemical shift 자료로부터 Fueno⁹ 등이 얻은 결론과 아주 잘 일치하고 있다. 이들은 C₆H₅YCH₃에서 Y를 -O-, -S-, -CH₂-로 변화시킬때 chemical shift가 -CH₂- > -S- > -O-의 순이며 이것이 Y-기

Table 5. σ- and π-type valence inactive charge density at various positions based on CNDO/2*.

Position		Y					
		None	-CH ₂ -	-O-	-S-	-CO-	-SO ₂ -
σ	φ-ring	528	525	1613	960	-589	313
	X ₇		-306	-1039	659	529	7926
	C ₆	997	965	1987	1056	561	-195
π	φ-ring	-83	-153	-589	-302	430	-77
	X ₇		251	1406	708	1576	-1151
σ + π	φ-ring	445	372	1024	658	-159	236
	X ₇		-55	367	1367	2105	6775

*Values are C×10⁴

가 α -탄소에서 σ -전자를 끌어내기 때문인 것으로 설명하고 있다. 이들이 취한 연구 대상이 우리 연구대상과는 염소치환체라는 점단을 빼고는 똑같기 때문에 우리가 MO 연구 결과에서 얻은 결론과 일치한다. 즉 α -탄소에 대하여 σ -전자 받개로 작용하는 Y-기의 세기에 대한 순서가 위의 실험적 사실을 잘 재현해 주고 있다. 이에서 우리는 chemical shift 에 영향을 가장 크게 미치는 효과가 원자가비활성 전자밀도에 의한 것임을 부연할 수 있다. 위의 현상은 또한 $C_6H_5YCH_3$

의 메틸탄소에 대한 ^{13}C NMR chemical shift 의 자료에 의해서도 뒷받침 된다.

Fueno⁹ 등은 또한 $C_6H_5YCH=CH_2$ 의 에틸렌기의 β -탄소에 대한 ^{13}C NMR 의 chemical shift 가 정상적으로 $-O->-S-\sim-CH_2-$ 의 순서임을 보이고, 앞의 결과와 아울러 $-O-$ 는 σ -받개로 π -주개로 작용하며 $-S-$ 는 σ -받개, π -받개로 작용한다는 결론을 내리고 있다. 이 실험 결과도 또한 우리의 연구 결과를 부분적으로 정당화 시켜준다. 만일 Y-기가 에틸렌기와 π -상호

Table 6. Bond index, W_{A-B} , and atom bond population, M_{A-B} .

(a) W_{A-B} (CNDO/2)

Bond	Y					
	None	$-CH_2-$	$-O-$	$-S-$	$-CO-$	$-SO_2-$
C_1-C_2	1.4054	1.4118	1.4129	1.4371	1.3900	1.4422
C_2-C_3	1.4548	1.4516	1.4501	1.4439	1.4556	1.4428
C_3-C_4	1.4426	1.4452	1.4444	1.4450	1.4399	1.4441
C_4-C_5	1.4435	1.4415	1.4427	1.4441	1.4398	1.4441
C_5-C_6	1.4539	1.4559	1.4507	1.4439	1.4589	1.4428
C_6-C_1	1.4039	1.4105	1.4129	1.4366	1.3925	1.4422
C_1-X_7	1.0411*	1.0073	0.9796	0.9488	1.0393	0.8662
X_7-C_8	—	1.0417	0.9987	1.0056	1.0470	0.9240
X_7-W_{10}	—	—	—	—	1.8194	0.8257
C_8-Cl_9	0.9504	0.9509	0.9716	0.9806	0.9466	0.9984

* C_1-C_8

(b) M_{A-B} (EHT)

Bond	Y				
	None	$-CH_2-$	$-S-$	$-CO-$	$-SO_2-$
C_1-C_2	1.1115	1.1216	1.1070	1.0617	1.1087
C_2-C_3	1.0941	1.0882	1.0892	1.1519	1.0910
C_3-C_4	1.0934	1.0960	1.0934	1.0015	1.0940
C_4-C_5	1.0935	1.0907	1.0911	1.0566	1.0940
C_5-C_6	1.0949	1.0980	1.0951	1.1378	1.0910
C_6-C_1	1.1132	1.1120	1.0999	0.9457	1.1088
X_7-C_1	0.8132	0.8089	0.7589	1.0916	0.7471
C_8-X_7	—	0.7431	0.6714	0.7791	0.6469
X_7-W_{10}	—	—	—	0.5159	0.5382
X_7-W_{11}	—	—	—	—	0.5382
C_8-Cl_9	0.5501	0.5504	0.5581	0.5969	0.5549

작용을 하는 정성적 성향이 벤젠고리와 Y-기 사이의 π -상호작용과 유사하다고 가정하면 $-O->-S->-CH_2-$ 의 순으로 π -주계의 세기가 감소한다는 우리의 결론이 타당성을 가진다고 할 수 있다. 뿐만 아니라 $-S-$ 가 $-O-$ 와 달리 π -받개로 작용하리라는 결론은 그들의 실험적 사실만으로는 정당화되기 힘들며 오히려 약한 π -주계로 작용한다고 보는 우리의 견해가 주기율적인 성질에 비추어 보더라도 타당하다고 주장할 수 있다.

Table 6에 고전적 화학결합에 대한 결합지표 W_{A-B} (CNDO/2 MO에서 유도)와 원자결합 점유도 M_{A-B} (EHMO에서 유도)를 수록하였다. 하전분포에서도 언급하였지만 EHMO에 근거를 두고 얻어낸 전자구조적 특성은 자칫 실제 현상을 왜곡시킬 위험이 있음을 여기서도 또한 볼 수 있다.

Table 6(a)에서 결합지표의 수치를 보면, 벤젠고리에서의 C-C 결합은 Kekulé 구조에서 확인되듯이 1.5 결합에 가까움이 명백하다. 그리고 염화벤질기의 경우를 보면 C=O 결합지표가 1.82정도로 2보다 작은 것은 C=O 결합이 부분적으로 비편재화 되어 있음을 뜻하며 앞에서 언급된 $\begin{matrix} + & - \\ \diagdown & / \\ C & - & O \end{matrix}$ 의 공명구조 기여가 20% 내외임을 암시해 준다. 또한 염화벤젠술폰닐메틸에서는 C(벤젠고리)-S 결합이 대단히 약하며 S-O 결합도 단일결합 이하로 약한 것으로 볼 수 있다. 그러나, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 등이 C-Cl 결합에 미치는 영향은 염화알킬보다는 물론이지만 염화벤젠이나 염화벤에틸에서 보다는 약간씩 결합세기가 증가되고 있다.

2) S_N 반응성. Ingold^{13,14}와 Hughes에 의하여 확립된 고전적 개념에 따르면 포화탄소중심의 친핵성 반응은 반응 중심의 탄소원자의 양(+)의 하전이 크게 전개될수록 빨리 진행된다는 정전기적 상호작용이 가장 중요시 된다¹⁶. 이와같은 관점에서 볼때 Y-기가 α -탄소에 미치는 하전효과는 꽤 다양한 편이다. Table 3에서 α -탄소의 양(+)하전의 크기는 $-O->-S->-CH_2->None->-CO->-SO_2-$ 의 순서로 감

소되며, 특히 $-O-$ 는 다른 기에 비하여 α -탄소에 현저히 큰 양(+)하전을 유발시키고 있고, $-S-$, $-CH_2-$, None 등은 염화알킬에서와 거의 같은 정도의 하전유발효과를 가지는 반면 $-CO-$ 에서는 이러한 효과가 현저히 감소하고, $-SO_2-$ 는 오히려 α -탄소를 친전자적 중심의 성격을 띄게 하고 있는 것이 특징이다. 이 결과로부터 단일 다른 효과를 모두 고려하지 않는다면 $-O-$ 기가 현저히 큰 S_N 반응성을 가질 것이며 $-SO_2-$ 는 친핵성 치환반응을 억제하는 효과를 줄 것으로 기대된다.

Lowe^{14a}와 Dedieu 및 Veillard^{14b} 등의 ab-initio 계산 결과 및 본 저자들의 MO-이론적 연구결과에서 확인된 바 있지만 S_N2 형의 반응에서 Walden Inversion으로 특징지어지는 입체효과는 단순한 입체장애의 효과가 아닌 MO-특성에 의한 것임은 거의 명백하다. 특히 S_N2 형 반응에서 친핵자와 가장 큰 상호작용을 일으키는 substrate의 MO는 C-Cl 결합에 대하여 σ -반결합성이 큰 비어 있는 궤도함수로서 가능한한 그 에너지 준위가 낮은 것일수록 바람직하다는 결론을 Lee, et al.²의 결과에서 추론할 수 있다⁷. 그런데 염화알킬에서는 α -탄소에 대한 양(+)하전의 전개가 +0.1~0.15 정도로 하전효과가 거의 일정하게 되므로 위와같은 MO 상호작용이 가장 큰 기여일 것으로 고려되었다. 이 상호작용 중의 가장 큰 기여는, 또한, 친핵자인 염기의 최고점유궤도함수의 전자쌍이 친핵성 중심에 전달될 때 C-Cl 결합이 파괴되는 방향으로 반응좌표의 이동이 일어나야 되므로, C-Cl 결합에 대하여 σ^* 인 비점유궤도함수에서 C-Cl 결합 영역에 전자를 수용할 수 있는 용량과 이것이 C-Cl 결합을 파괴시키는 정도에 있어야 한다. 이때 물론 염기와 일반적인 산 사이의 주계준위와 받계준위간의 에너지 차이도 확실적인 기여를 하게 될 것이다. 이를 부분적으로 Klopman의 Perturbation 이론¹⁷과 Nagakura의 하전 이전 이론¹⁸으로부터 확인되는 것이다.

$C_6H_5YCH_2Cl$ 의 MO 특성을 살펴보면 RCl의 MO 특성과는 현저한 차이를 준다. RCl에서는 R-기의 변화에도 불구하고 HOMO는 C-Cl 결

Table 7. Energy, partial electron density for α -carbon, chlorine, and X-atom, partial bond index, in σ^* -UMO with respect to C-Cl bond.

Y	ϵ^{σ^*} (A. u.) [*]	$q^{\sigma^*}_{C\alpha}$	$q^{\sigma^*}_{Cl}$	$q^{\sigma^*}_X$	$W^{\sigma^*}_{C-Cl}$
None	0.1176	0.2882	0.2746	—	0.0683
	0.4300	0.8240	0.5214	—	0.1657
—CH ₂ —	0.1559	1.0728	0.7840	0.0180	0.8410
—O—	0.1379	1.0298	0.7710	0.0650	0.7942
—S—	0.1112	0.6698	0.2840	0.6458	0.1902
	0.1639	0.3512	0.1072	0.7218	0.0377
	0.1814	1.1022	0.4470	0.4274	0.4924
—CO—	0.1294	1.0928	0.7694	0.0102	0.8404
—SO ₂ —	0.0392	0.4946	0.1038	0.6420	0.0459
	0.0999	0.0502	0.0218	0.1540	0.0012
	0.1257	0.7020	0.4964	0.2434	0.3484
	0.1425	0.7274	0.2768	0.5848	0.2015

*Atomic unit

합에 대하여 증첩되었거나 가까이 증첩된 π -반결합이며 LUMO는 σ -반결합이어서 이 σ^* -LUMO가 R-기의 변화에 따른 S_N2 반응성 변화를 좌우하였다. 그러나 $C_6H_5YCH_2Cl$ 에서는 Y-기의 변화에 따라 이러한 MO 특성에 일관성이 없으며, 비록 에너지준위는 RCl의 LUMO보다 낮을지라도 C-Cl결합에 대한 σ -반결합성인 MO가 LUMO가 아니고 더 높은 빈계도함수로 바뀌고 있다. 이 점을 고려하면 S_N2 반응성에 미치는 MO 상호작용은 LUMO에 의해서가 아니라도 C-Cl결합에 대하여 σ -반결합성을 띄며 가능한한 에너지 준위가 낮은 비점유계도함수(σ^* -UMO)에 의하여 조절될 것으로 기대된다.

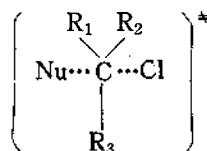
Table 7. 에 CNDO/2 계산에 근거한 σ^* -UMO의 에너지 준위와 α -탄소, 염소원자 및 X-원자에 대한 부분전자밀도 및 C-Cl결합에 대한 부분결합지표를 요약하였다.²

이 표에 요약한 σ^* -UMO는 앞에서 언급한 상호작용이 어느 정도나마 기여할 수 있을 만큼 비교적 낮은 에너지 준위(대체로 0.25 Au 이하)와 $W^{\sigma^*}_{C-Cl}$ 의 크기를 비교할 수 있을 만큼의 준위에 대해서만 수록한 것이다.

Table 7에서 볼 수 있듯이 $C_6H_5YCH_2Cl$ 화합

물을 Y-기에 따라 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. 우선 —CH₂—, —O—, —CO—기는 σ^* 준위 가까이에서는 유일한 기여로 주어질다는 점과 친핵자인 염기에서 받아들이는 전자쌍이 대부분 α -탄소와 Cl 원자에 집중된다는 점 및 $W_{C-Cl}^{\sigma^*}$ 가 거의 비슷한 정도의 크기를 갖는다는 점이다. σ^* -UMO 준위의 에너지면에서 보면 —CH₂—기가 붙어 있는 염화펜에틸은 염화펜옥시메틸과 염화펜아실에서 보다 에너지면에서 불리하다. 순서는 —CO— > —O— > —CH₂—이다.

두번째로 C-Cl결합과피효과가 크면



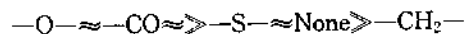
의 활성화 촉물이 정전기적 반발의 최소화로 인하여 안정화될 것이므로,¹³ $W^{\sigma^*}_{C-Cl}$ 이 큰 순서대로 반응성이 커지는 방향으로 될 것이다. 이 효과의 순서는 —CH₂— \approx —CO— > —O—로 나타나고 있다. 그런데 앞에서 논의한 하전효과에 의한 기여는 —O— > —CH₂— > —CO—이므로 이와 같은 세가지 효과의 합은 —O— \approx —CO— > —CH₂—의 순일 것으로 기대된다

나머지 Y-기 등은 모든 σ^* -UMO 준위에서 받아들인 전자쌍이 α -탄소와 Cl에 편재화되지 않고 벤젠고리 또는 S-원자에 많이 분산되는 것이 특징이다. 따라서 $W^{\sigma^*}_{C-Cl}$ 또한 앞의 그룹에 비하여 현저히 작아지고 있다. 그러나 이들은 σ^* -UMO 준위의 에너지면에서 상당히 유리한 효과를 가지고 있는 것이다. 이 두가지 효과를 모두 고려하면 $-SO_2-$ > $-S-$ \approx None의 순서로 S_N2 반응성이 감소할 것으로 기대되나 하전효과 때문에 $-SO_2-$ 를 가지는 벤젠술폰닐염화메틸에서의 α -탄소는 약한 친핵성 중심이거나 오히려 친전자성 중심으로 작용하므로 S_N2 반응성에 미치는 전체적인 기여는 $-S-$ \approx None > $-SO_2-$ 의 순서로 반전될 것이다. 두 그룹의 반응성을 비교하면 처음 그룹의 $-O-$, $-CO-$ 를 갖는 염화물은 친핵성 반응에서 두번째 그룹의 염화물보다 훨씬 큰 반응성을 가질 것이다. 그 이유는 두번째 그룹이 전체적으로 에너지면에서는 유리하지만 하전효과와 σ^* -반결합성의 기여가 작기 때문으로 해석된다. 종합하면 결국 S_N2 반응성은 $-O-\approx-CO-\gg-S-\approx None-\gt-CH_2-$ 의 순서로 나타나리라 예상된다. 물론 여기서 내린 결론은 용매효과를 제외하고 substrate의 고유한 전자적 효과만으로 논의한 것임을 전제로 하여야 한다.

Hayami, *et al.*¹⁰은 $C_6H_5YCH_2Cl$ 에 대한 염소동위원소 교환반응을 아세토니트릴 용매중에서 수행하여 Y-기를 $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$ 로 변화시켰을 때 염화벤에틸에 비하여 $-O-$ 는 $10^5 \sim 10^6$, $-S-$ 는 $10^2 \sim 10^3$ 배만큼 반응성을 증가시킨다는 보고를 발표하였다. 이들은 이 결과를 산소와 황원자의 전자주계로서의 작용때문으로 해석하고 있다. 우리의 논의를 여기에 작용시키면 Hayami 등이 내린 결론과는 동떨어지나 그들의 순서와 아주 좋은 일치를 볼 수 있으며 따

라서 그들의 결론이 너무 피상적이라고 할 수 있다.

또한 아세톤 용매 중에서 염화벤에틸의 염소이온 교환반응에 대한 C.H. Park¹⁹의 결과 및 염화벤에틸의 염소이온 교환반응에 대한 Lee, *et al.*²⁰의 반응속도 자료를 비교하면 우리의 결론이 극히 타당함을 입증할 수 있다. 아세토니트릴 용매중에서 이러한 형의 반응은 대체로 아세톤 용매중에서 보다 2~3배 정도 느리다²¹. 이러한 점을 고려하더라도 Y-기 변화에 따른 S_N2 반응성의 실험적 순서는



로 요약된다. 이러한 실험적 경향성*은 우리의 σ -MO 이론에 의한 결론과 아주 잘 일치하고 있는 것이다.

끝으로 본 연구는 1973년도 과학기술처 연구 조성비로 이루어 졌으며 이에 대하여 사의를 표한다.

References

- (a) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry", John Wiley & Sons Inc., 1961; (b) Octay Sinanoglu and K. B. Wiberg, "Sigma Molecular Orbital Theory" Yale Univ. Press, New Haven, 1970.
- I. Lee, "Mo Theoretical Studies on Chemical Reactivity", Ministry of Science Technology (Republic of Korea) Report No. R-72-71, 1972.
- R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); **40**, 2474, 2480, 2745(1964).
- (a) J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289(1966); (b) J. A. Pople and P. L. Beveridge. "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1970.
- (a) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338 (1955); (b) K. Morokuma, H. Kato, T. Yonezawa, and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc.*,

* 반응속도상수, k ($l \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)는 Y-기가 None, $-CO-$ 일 때 아세톤용매 중에서 각각 9.1×10^{-3} , 2.4 이며 Y-기가 $-CH_2-$, $-S-$, $-O-$ 일 때 아세토니트릴 용매중에서 각각 9.4×10^{-6} , 4.6×10^{-3} 및 1.4 이다. 이들 값은 문헌 (10), (19), (20)의 자료를 이용 Arrhenius plot로부터 $40^\circ C$ 로 외연장하여 얻었다.

- Japan*, **38**, 1265 (1965).
6. (a) C. Trindle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 219 (1969); (b) K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968); (c) I. Lee, and M. H. Whangbo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2330(1971).
 7. J. D. Bradely and G. C. Gerrans, *J. Chem. Educ.*, **50**, 463(1973).
 8. K. Fukui, H. Hao, and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 348 (1969) and Other Related Papers.
 9. T. Fueno, O. Kajimoto, K. Izawa and M. Masago, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **46**, 1418, 1422(1973).
 10. J. Hayami, N. Tanaka, S. Kurabayashi, Y. Kotani, and A. Kaji, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 3091(1971).
 11. R. L. Hilderbrandt, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1654 (1969).
 12. "Interatomic Distances(1958) and "Interatomic Distances Supplement(1965), The Chemical Society, London.
 13. C. K. Ingold. "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
 14. (a) J. P. Lowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 301 (1971), **94**, 60(1972); (b) A. Dedieu and A. Veillard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16(1962).
 15. E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, N. Y., 1959.
 16. J. O. Edward and R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16(1962).
 17. G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).
 18. 井本英二, "有機反應機構", 東京化學同人, 11卷, P. 98, 1967.
 19. C. H. Park, *J. Koeran Nucl. Soc.*, **5**, 20(1973).
 20. B. S. Lee and I. Lee, *J. Koeran Chem. Soc.*, **13**, 281(1969).
 21. B. S. Lee and I. Lee, Unpublished Data.