

염화포름산 알킬의 구조와 반응성,
할로젠화 이온 교환반응에 대한 분자궤도론적 고찰*

李 本 守**·윤 춘 李***

서울대학교 공과대학 응용화학과

(1974. 5. 1 접수)

Structure and Reactivity of Alkylchloroformates.
MO Theoretical Interpretations on Halide Exchange Reaction. *

Bon-Su Lee** and Ikchoon Lee***

Department of Applied Chemistry, College of Engineering

Seoul National University, Seoul, Korea

(Received May 1, 1974)

요 약. 염화포름산 알킬의 할로젠화 이온 교환반응을 반응속도론적으로 연구하고, 이의 전자 구조적 특성을 CNDO/2 MO 계산으로 연구하였으며 이로부터 구조와 반응성 간의 관계를 논의하였다.

염화포름산 알킬의 에너지면에서의 가장 안정한 입체배치가 알킬기와 염소원자 사이가 서로 트랜스인 입체배치임을 알았으며, 결합주위의 회전장애가 π -전자 비편재화에 기인됨을 밝혔다.

염화포름산 알킬은 하전분리가 심한 극성물질이며, 이것이 카르보닐 산소와 알콕시 산소의 효과 및 염소의 효과에 기인됨을 밝혔다.

반응속도에 미치는 용매효과는 $(\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{CH}_3\text{CN} \gg \text{MeOH}$ 순으로 반응성이 감소되는 작용을 나타냈으며, 친핵성도는 양성자성 용매중에서 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, 비양성자성 용매 중에서 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 이었으며 알킬기의 기여는 $\text{CH}_3- > \text{C}_2\text{H}_5- > i\text{-C}_3\text{H}_7-$ 순이었다.

초기상태와 천이상태의 안정화 기여를 기초로 용매효과를 해석하였으며 초기상태 탈용매화의 특성으로 친핵성도를 논의하였다. 이 반응에 대하여 가장 유리한 메카니즘을 첨가-제거 메카니즘으로 제안하였다.

염화포름산 알킬의 반응성을 결정하는 구조적 요인은 하전, C-Cl 결합에 대하여 σ^* 인 LUMO의 에너지준위 및 이 MO에서 C-Cl 결합의 반결합배치임을 밝혔다.

Abstract. CNDO/2 MO theoretical studies and kinetic studies of halide exchange reactions for alkylchloroformates have been carried out in order to investigate structure-reactivity relationship of alkylchloroformates.

From the result of energetics, it was concluded that the most stable configuration of alkylchloro-

*Ph. D. Thesis of B. Lee

**Yun Am Foundation Fellow

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

roformate is that in which alkyl group and chlorine are trans to each other, and that the hindered rotation about the bond between the carbonyl carbon and alkoxy-oxygen bond is attributed to the π -electron delocalization.

It has been found that the large charge separation is due to -M effect of carbonyl and alkoxy oxygens and -I effect of chlorine.

The order of rates in solvents studied was $(\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{CH}_3\text{CN} \gg \text{MeOH}$. The nucleophilic order showed the qualitative trends of $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ in protic solvent, and of $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ in dipolar aprotic solvents. Alkyl group contribution has the decreasing order of $\text{CH}_3- > \text{C}_2\text{H}_5- \gg i\text{-C}_3\text{H}_7-$.

The solvent effect has been interpreted on the basis of initial and final state contribution. A transition state model has been suggested, and it has been proposed that the most favorable mechanism is the addition-elimination.

From the results of activation parameters and electronic properties, an energy profile has been proposed.

Structural factors determining reactivities of alkylchloroformates have been shown to be charge, energy level of σ^* LUMO to C-Cl bond and σ^* antibonding strength with respect to C-Cl bond in this MO. Charge and polarizability of nucleophile, and the interaction of these effects with solvent structures are also found to be important.

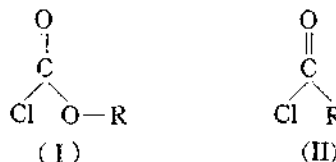
서 론

포화 할로젠화알킬 또는 할로젠화 아릴알킬에 대한 친핵성 치환반응은 수십년내에 대단히 광범한 연구의 대상이 되어 왔으며 이 종류의 반응에 대한 메카니즘 및 반응성 연구는 확고한 실험적 및 이론적 배경을 갖게 되었다¹.

이에 반하여 카르보닐 탄소에 대한 친핵성 치환 반응은 특히 가수분해 또는 가용매 분해반응에 대하여 다각적으로 연구되었으나² 메카니즘의 확인조차도 부분적일뿐 확고한 근거를 갖지 못하고 있다. 그러나 확실한 것은 이들 반응이 포화 할로젠화 알킬에 비하여 더 복잡한 메카니즘을 가지며, 특히 단일 메카니즘이 아니고 여러단계의 메카니즘을 가질 수 있다는 가능성이다. 지금까지 제안된 메카니즘은 S_N1 , S_N2 및 첨가-제거 메카니즘 등 3종류로 구분된다².

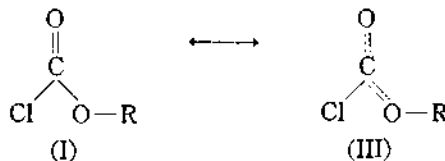
카르보닐 작용기를 갖는 화합물중 메카니즘 확인 및 구조-반응성간의 관계 연구에 중요한 화합물은 염화포름산 에스테르(I)와 유기산의 염화물(II) 등이다. 특히 염화포름산 에스테르의 가용매 분해반응에 대한 결과³에서 다음과 같은 몇가지 메카니즘에 대한 정보와 구조적 요인을

정성적으로 이해할 수 있다.

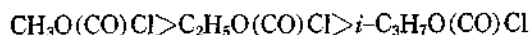


가) 일반적으로 염화포름산알킬의 가용매 분해반응은 상응하는 유기산 염화물의 반응에 비하여 훨씬 더 느리며 이는 S_N1 메카니즘의 불합리성을 입증하는 것이다.

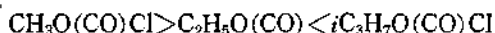
나) 이는 염화포름산알킬의 바닥상태가 큰준계이설 효과에 의하여 안정화 되는 것으로 간주될 수 있다. 따라서 알킬기(R-)의 전자-주개로서의 작용이 크면 클수록 반응이 느려질 것으로 예상되며, 이 또한 염화포름산알킬의 2분자-가 메탄올 분해반응에 대한 R. Leimu^{3a}의 연구에서 입증된 것이다. 즉, (I)의 R에 따른 반응속도의 크기가 다음의 순서를 갖기 때문이



다.

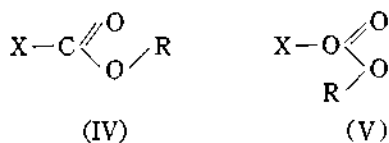


다) 만일 S_N1 경로에 따라 반응이 진행된다면 반응성은 아실리움 이온($\text{O}=\text{C}^+-\text{OR}$)의 안정도에 따라 증대될 것이나 (I)의 바닥상태 안정도는 위의 성향에 역행되는 것이다. 따라서 $-\text{OR}$ 기의 전자받게로서의 성향이 크면 클수록 S_N1 경로는 불리하게 될 것이다. 이러한 경향은 염화포름산알킬의 가수분해에서 보여진다^{3c}. 반응 속도 순서는



A. Queen^{3a}등에 의하면 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$ 기가 다른 $\text{RO}-$ 기에 비하여 전자주게로서의 성향이 크기 때문에 S_N1 경로를 보다 유리하게 만드는 것으로 볼 수 있을 것이라 하였다.

라) 바닥상태의 기여는 전자적 효과 이외에도 입체 배치의 문제를 고려하여야만 된다. 일반적으로 포름산알킬 또는 그의 유도체는 (III)의 기여때문에 $\text{C}_{(3)}-\text{O}_{(4)}$ 결합축 주위의 회전이 제한을 받음으로써 입체배치 이성체가 존재한다. 그런데 포름산 알킬($\text{X}=\text{H}$)에 있어서는 카보닐 산소와 알킬기가 서로 시스(IV)인 입체배치가 가장 바람직하다는 것이 일반적인 견해이다⁴.



그러나 Book⁵등은 쌍극자 능률에 대한 연구에서 염화 및 불소화 포름산 에스테르($\text{X}=\text{Cl}$, or F)는 알킬기가 할로젠 원자에 대하여 시스인 배치형태(V)가 유리하다는 결론을 내리고 있다. 이에 반하여 Gorman⁶등은 전자회절실험에서 염화포름산메틸의 안정한 입체배치가 시스형(V)이 아니라 트란스형(IV)임을 밝혔다. 또한 Lee⁷는 염화 및 불소화 포름산메틸에 대한 CNDO/2 계산에서 Gorman의 실험사실을 확인하고 (IV), (V)간의 회전에너지 장벽을 ~ 10 Kcal/mol로 보고하고 있다.

그러나 이러한 연구에서는 아직도 염화포름산 알킬의 본질적 구조요인과 구체적인 전자적 특성에 대한 논의가 상실되어 있고 따라서 좀 더 광범위한 이론적 및 실험적 연구에 의하여 메카니즘에 대한 타당성과 구조-반응성간의 상관관계에 대한 확증을 얻어낼 필요성이 있으며, 뿐만 아니라 유기화학적 개념으로의 일반화가 요구되는 것이다.

따라서 본 논문에서는 염화포름산알킬의 입체 배치, 바닥상태 전자구조등을 분자궤도론적으로 연구하고 할로젠 음이온 교환반응을 반응속도론적으로 연구함으로써, 입체배치, 전자분포, 결합특성 등을 이론적으로 분석해 내고, 알킬기에 따른 반응성 변화, 친핵자의 특성, 용매효과 등을 실험적으로 추출하여, 이들 이론적 결과와 실험사실에 대한 비교 연구로 부터 카보닐 탄소 원자가 갖는 고유한 구조적 특성을 추출해 내고자 한다.

본 연구에 채택된 분자궤도법은 근사적 자기-무당착장(SCF)이론인 Pople과 Segal⁸의 CNDO/2 MO 이론이다. 이 방법 이외에도 다른 진보적 근사법이 있으나 계산의 어려움까지 고려한다면 비교적 복잡한 분자의 계산에 대해서는 오히려 CNDO/2방법이 유리할뿐만 아니라 정확한 양자역학적 계산에 비추어 비교적 좋은 근사방법이라고 할 수 있다. 그 외에도 CNDO/2방법은 다른 시그마-전자계의 입체배치⁹, 전자구조 및 반응성¹⁰의 이론적 해석에 성공적으로 적용되고 있다. 우리는 이미 포화탄소 중심의 반응성 해석에 이를 적용한 바 있다¹¹.

이들 연구에서 우리는 결합지표법을 응용하여 포화탄소 중심의 친핵성 치환 반응성에 미치는 구조적 요인이 반응중심의 양(+)-하전의 크기, $\text{C}-\text{Cl}$ 결합에 대하여 s -반결합성인 비결유체도 함수의 에너지 및 그 준위에서 $\text{C}-\text{Cl}$ 간의 반결합성의 기여가 경쟁적으로 작용한다는 견해를 제안한 바 있다.

할라이드 이온(Cl^- , Br^- , I^-)의 교환반응은 메탄올, 아세토니트릴, 아세톤 중에서 수행하였으며 온도효과도 아울러 관찰하였다.

본 연구의 대상인 염화포름산알킬은 염화포름

산메틸, 에틸 및 이소-프로필을 택하였다.

$$W_{A-B} = \sum_r \sum_s p_{rs}^2 \quad (1)$$

계산 및 실험

(1) 계 산

분자의 좌표계산. 염화포름산알킬의 분자에 대하여는 Fig. 1에서처럼 번호를 붙인다.

분자의 좌표계산은 Hildebrandt¹²의 좌표계산 프로그램을 개량하여 IBM 1130으로 계산하였으며 이에 이용된 결합길리와 결합각은 보고된 값중에서 가장 적절한 평균치를 이용하였으며 아래와 같다¹³.

$$\begin{array}{ll} d_{C-O} = 1.19 \text{ \AA} & d_{O-O} = 1.36 \text{ \AA} \\ d_{C-Cl} = 1.75 \text{ \AA} & d_{O-C(5)} = 1.47 \text{ \AA} \\ d_{C-C} = 1.54 \text{ \AA} & d_{C-H} = 1.08 \sim 1.11 \text{ \AA} \\ \angle CICO_2 = 112^\circ & \angle OCO = 126^\circ \\ \angle COC = 111^\circ & \angle CCC = 109.5^\circ \\ \angle HCH = 106.5^\circ & \end{array}$$

분자의 입체배치와 관련하여 $\theta = 0^\circ$, 및 180° 에 대하여 계산하였다.

CNDO/2 MO 계산. QCPE에서 입수한 프로그램을 이용하여 IBM 360으로 계산하였으며 기본 원자궤도함수는 원자가 전자각의 s , 및 p 궤도함수를 취하였다. 이 계산에 이용된 원자변수와 결합변수는 Pople의 값을 취하였다¹⁴.

유도된 MO 양의 계산. CNDO/2 MO 계산 결과로부터 바닥상태 전자구조를 해석하기 위하여 결합지표법^{11,15}을 응용 MO 양을 계산하였다.

r, s 원자궤도함수간의 결합지표, $W_{r,s}$ 는 단순히 그 사이의 결합차수 p_{rs} 의 제곱에 해당된다. 따라서 A 와 B 원자간의 결합지표 W_{A-B} 는

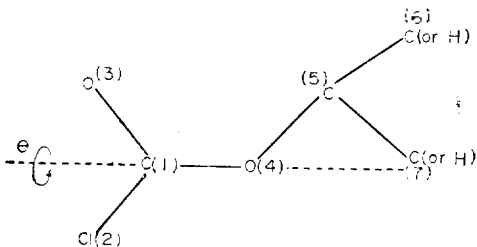


Fig. 1. Molecular geometry showing rotational axis and numbering scheme.

또한,

$$p_{rs} = 2 \sum_j^{occ} C_j^r C_j^s \quad (2)$$

그런데 계수 C 의 기본적인 성질때문에 한 원자에 대한 결합지표 기여의 합은 그 원자의 전자밀도 q 의 2배가 된다. 즉,

$$\sum_B W_{A-B} = \sum_{B(A)} W_{A-B} + W_{A-A} = 2q_A \quad (3)$$

따라서 식(3)에서 원자의 전자밀도는 두가지 요인의 기여로 분리된다. q_A 에 대한 첫항의 기여는 화학결합에 참여하는 전자밀도, 즉 원자가 활성전자밀도, $q_A(VA)$, 이며, 두번째 항은 화학결합에 기여하지 않는 원자가 불활성전자밀도, $q_A(VI)$ 이다. 다시 말하면,

$$\begin{array}{l} q_A(VA) = \frac{1}{2} \sum_{B(A)} W_{A-B} \\ q_A(VI) = \frac{1}{2} W_{A-A} \end{array} \quad (4)$$

고전적인 하전의 개념과 이를 비교하기 위하여 다음의 양을 정의한다. 한전밀도 Z_A 는

$$Z_A = N_A - q_A \quad (5)$$

여기서 N_A 는 원자가 전자각의 전자수이다. 원자가 활성하전밀도, $Z_A(VA)$ 및 원자가 불활성하전밀도, $Z_A(VI)$ 는

$$Z_A(VA) = \frac{n_A}{2} - q_A(VA) \quad (5)$$

$$Z_A(VI) = N_A - \frac{n_A}{2} - q_A(VI) \quad (7)$$

이때 n_A 는 고전적인 전자쌍결합의 수이다.

i -번째 MO에서 부분결합지표 W_{i-s} , 부분전자밀도, q_i^s 도 같은 방법으로 정의된다.

(2) 실험

물 질. 염화포름산알킬은 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 GR 시약을 정제없이 사용하였으며 할라이드 이온 원으로 사용된 물질은 LiCl (Merk, GR), $(Et)_4NCl$, (Eastman, GR), $(Et)_4NBr$ (日本 東京化成 특급), KI (Merk, GR)를 사용하였다. 각 염의 동위원소는 다음과 같이

준비하였다.

Cl³⁶동위원소는 벨기에 국의 동위원소 센터에서 HCl³⁶형으로 공급되는 것을 구입하여 LiOH 또는 (Et)₄NOH로 중화 해당 염으로 변화시켰으며, (Et)₄NBr⁸²는 (Et)₄NBr를 한국원자력연구소 Triga Mark II 원자로에서 직접 활성화시켜 얻었으며 I¹³¹은 염의 형태로 동 연구소에서 구입하였다.

용매는 日本국 和光純藥등 제조원의 1급시약을 건조제(아세톤 및 메탄올에 대해서는 염화칼슘, 아세토니트릴에 대해서는 5산화인)로 처리수일간 방치한후 Todd 분별 증류탑에서 환류, 증류시켜 정제하였다.

반응속도 측정. 반응속도 측정방법은 할라이드 이온의 동위원소(Cl³⁶, Br⁸², I¹³¹)를 이용한 극미량 동위원소 법을 응용하였다.

반응속도 측정시는 H자형 용기의 양쪽에 각기 기질과 염의 보관용액을 넣은후 항온조에 넣어 온도를 일정하게 유지시킨 후 항온조 속에서 혼합하여 잘 흔들어준 후 일정한 시간 간격마다 용액의 일부분(5 ml)을 취하여 벤젠(10 ml), 물(5 ml) 제로 용매 추출한후 유기층의 방사능 증가를 계수기로 측정 반응속도를 계산한다.

염소의 방사능(β -붕괴)은 한국원자력 연구소의 액상 섬광 계수기(Aloka, LSC-100)로 측정하였다. 섬광계 용액은 벤젠용매에 PPO 2.5 g/l 및 POPOP 150 mg/l를 용해시켜 만들었다.

브롬 및 요오드의 방사능(γ -붕괴)은 凹-형 NaI 결정 섬광계수기(Baird Co. 및 Aloka Model)로 측정하였다.

염화이온교환반응의 속도상수는 다음 식으로 계산하였다.

$$k_t = \frac{-1}{(a+b)} \ln(1-F) \quad (8)$$

여기서 a, b 는 각기 기질과 염의 초기농도이며 F 는 반응분율로서 평형시간에서의 방사능에 대한 시간 t 에서의 방사능의 비로 계산된다.

나머지 두 할로젠화이온의 교환반응 속도상수는

$$k_t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$= \frac{1}{a-b} \ln \frac{(1-F')}{(1-F)} \quad (9)$$

로부터 계산되며, 여기서 $F = \frac{x}{b}$ 는 반응용액 중 염의 총방사능에 대한 시간 t 에서 유기층의 방사능증가의 비로 계산하고 $F' = \frac{x'}{a} = \frac{x}{b} \times \frac{b}{a}$ 에서 계산된다. 두 경우 모두 우변의 양을 t 에 대하여 도식하고 이 그림표의 기울기에서 k 를 구하였다. 반응속도의 결정은 적어도 2회 이상의 독립적인 반응측정으로 결정하였다.

Arrhenius 그림표로부터 활성화 에너지를 구하고

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (10)$$

및

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{(\Delta S^\ddagger/R)} e^{(-\Delta H^\ddagger/RT)} \quad (11)$$

에서 활성화 엔탈피 및 엔트로피를 계산하였다.

메탄을 용매중에서는 가메탄을 분해반응이 일어나긴 하지만 control 반응의 결과로 부터 할로젠화염 존재하에서 무시될 정도이며 이를 확실히 하기 위하여 반응진행정도가 10% 미만인 조건에서 속도를 측정하였다.

결과 및 고찰

(1) 입체 배치

알킬기의 변화에 따른 트랜스(IV) 및 시스(V)형의 총 에너지의 차이를 계산하여 Table 1에 수록하였다.

이 결과에서 어떤 경우나 트랜스형이 더욱 안정함을 알 수 있다. 이 결과는 Lee⁷, Forsen¹⁶ Shoemaker 및 Gorman⁶등의 결과와 일치되는 것이다.

Table 1에서 알킬기가 이소 프로필처럼 큰 경우에는 트랜스형이 시스형보다 훨씬 더 안정함을 볼 수 있으며 이는 염소와 알킬기간의 입체 장애효과에 의한 기여가 시스형의 불안정성을 좌우하는 주요인임을 암시하고 있다. 그러나 알킬기가 에틸일 때는 메틸기보다 크기가 큰데도 불구하고 에너지 차이가 더 작다.

Forsen¹⁶ 등은 포름산 메틸에 대한 *ab initio* LCAO-MO-SCF 계산에서 트란스형이 안정하며 이것이 카르보닐 산소와 메틸-수소간에 Coulomb 인력이 작용하기 때문으로 설명하고 있다. 염화 포름산 메틸에서도 이는 타당성을 가지며 따라서 염화 포름산 에틸의 트란스형에 비하여 상대적으로 더 안정하게 되기 때문일 것으로 보인다.

(2) 쌍극자 모멘트

Table 2에 쌍극자 모멘트의 계산치와 측정치를 수록하였다.

Table 2에서 쌍극자 모멘트의 측정치는 벤젠 용액중에서나 기체상에서나 모두 시스형에 대한 계산치에 더 가까운 것을 볼 수 있다.

그러나 CNDO/2 MO 계산도 어디까지나 근사적 계산에 불과하므로 이에 근거한 쌍극자 모멘트의 계산치가 실험치와 일치하는 것은 오히려 이상하다. 특히 MO의 근사계산에서는 참에너지보다 에너지가 크게 주어지며 이에 따라 하전 분리가 크게 확대되고 따라서 쌍극자 모멘트는 실제의 참 값보다 크게 주어져야 한다^{11,17}.

염화알킬에 대한 쌍극자 모멘트의 CNDO/2 MO 계산치가 실험치보다 ~0.3 Debye 단위 만큼 큰 것이 보고 되어 있다¹¹. 이런 점에서 오히려 트란스형에 대한 계산치와 실험치의 차이가 여기에 일치하고 있다. 따라서 트란스형이 더 안정한 입체배치로 생각된다.

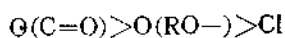
이는 에너지 면에서 고려한 것과 일치된다.

R-기에 따른 쌍극자 모멘트의 변화는 R-기가 하전의 분리를 유발하는 것을 보여주고 있다.

(3) 바닥상태 전자구조

염화포름산 알킬의 가장 안정한 입체배치는 알킬기가 염소에 대하여 트란스형임을 알았으므로 전자구조에 대한 해석도 트란스형에 대한 MO에 근거를 두어야 한다. 트란스형에 대한 계산 결과중 하전밀도를 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2에서 보면 염소 및 산소는 전자-받게로서의 성향을 나타내며 그들의 정성적 성향을 감소하는 순으로 나타내면



이며 알킬기는 전자 주개로 작용하고 정성적 성향은

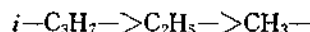


Table 1. Energy difference between cis and trans conformations of alkylchloroformates, $\Delta E_{cis-trans}$ (in Kcal/mole)

Alkyl group	$\Delta E_{cis-trans}$
Me ⁻	3.9
Et ⁻	3.0
i-Pr ⁻	6.4

Table 2. Dipole moments

	μ_{calc}		μ_{obs}^*	
	trans	cis	Benzene sol'n.	Gas phase
CH ₃ ⁻	2.91	2.61	2.38	2.58
C ₂ H ₅ ⁻	3.22	2.90	2.66	2.87
i-C ₃ H ₇ ⁻	3.41	3.05	2.86	—

* Reference (5)

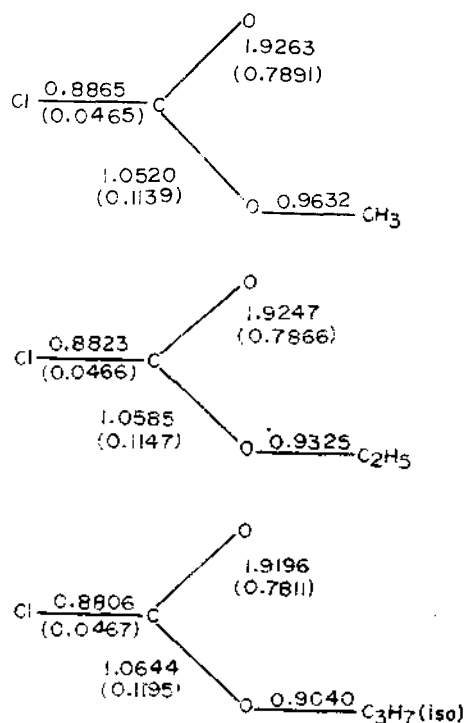


Fig. 2. Charge density, Z

순서로 감소된다. 이러한 결과는 고전적 개념과 잘 일치하는 것이다. 특히 전자-주개와 전자-받개 사이에 상호유발 효과가 존재함도 관찰할 수 있다. 뿐만 아니라 카보닐 산소의 하전 -0.27 크기는 염화 페나실에서의 카보닐탄소에 대한 결과¹¹와 거의 같으며 이는 $>C=O$ 결합에 있어서의 산소에 대한 고유한 전자적 성질인 것으로 고려된다. 염소의 하전밀도는 염화알킬에 대한 계산 결과¹¹에서 보다는 약간 더 큰 음의 하전을 갖는다. 특히 카보닐 탄소원자는 $+0.5$ 단위의 양(+)하전을 띠며 이와같은 심한 하전분리가 염화포름산 알킬의 특징이 되고 있다.

전체적으로 염화포름산 알킬은 대단히 극성이 큰 물질로 작용하게 될 것이다.

위에서 논의된 결보기 전자이동은 원자가 비활성전자와 원자가 활성전자의 이동으로 분리하여 고려함으로써 전자이동에 대한 더 깊은 이해를 가질 수 있게 된다. Table 3에 원자가 비활성 하전밀도를 주요원자에 대하여 요약하였다.

Table 3에서 산소(카르보닐 및 알콕시)원자의 음하전은 대부분 원자가 활성전자의 이동만에 기인되어 포름산 에스테르 구조중의 산소는 유도효과의 작용을 거의 나타내지 아니하고 공명효과만에 의하여 전자-받개로 작용한다(-M 효과).

그러나 산소의 유도효과가 결보기로는 나타나지 아니하며 이는 σ -유도효과와 π -유도효과가 서로 상쇄되기 때문임을 Table 4에서 볼 수 있다. 특히 카르보닐 산소가 σ -주개($+I_o$), π -받개($-I_o$)로 작용하여 카르보닐 결합의 $[>C^+-O^-]$ 이온 결합 기여가 거의 없음을 나타내는 반면,

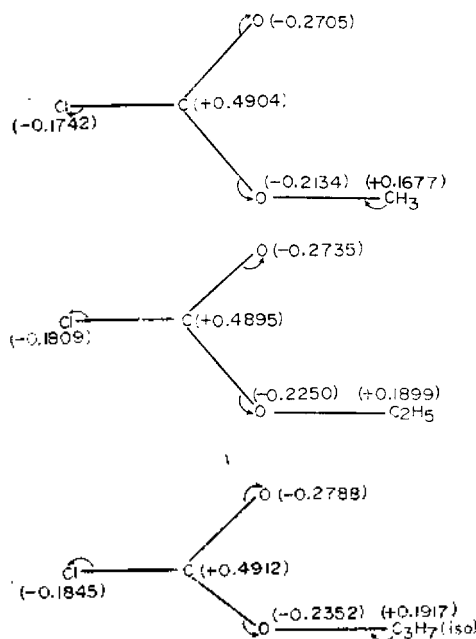


Fig. 3. Bond index W_{A-B} (Values in parenthesis are π -bond index)

Table 3. Valence inactive charge density, $Z(VI)$

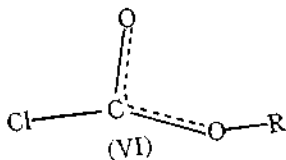
Atom Position		$CH_3O(CO)Cl$	$C_2H_5O(CO)Cl$	$i-C_3H_7O(CO)Cl$
$C_{(1)}$	σ	0.2499	0.2391	0.2393
	π	0.1941	0.1955	0.1969
$Cl_{(2)}$	σ	-0.1640	-0.1730	-0.1784
	π	0.0757	0.0757	0.0755
$O_{(3)}$	σ	0.4524	0.4529	0.4533
	π	-0.4131	-0.4174	-0.4251
$O_{(4)}$	σ	-0.2332	-0.2498	-0.2600
	π	0.3383	0.3379	0.3316
$C_{(5)}$	σ	0.0847	0.1462	0.1591

알콕시 산소는 σ -반계 ($-\text{I}\pi$), π -주계 ($+\text{I}\pi$)로 작용한다¹.

나머지 탄소 및 염소의 총하전은 주로 원자가 비활성전자의 이동, 즉 유도효과에 기인되며 카보닐 탄소는 $-\text{I}\sigma$, $+\text{I}\pi$ 효과를 나타내고, 염소는 $-\text{I}\sigma$, $+\text{I}\pi$ 효과를 갖는 것으로 보인다.

염화 포름산 알킬의 결합특성을 Fig. 3에서 볼 수 있다.

C-Cl 결합은 정상적인 단일결합 ($W_{A-B}=1$)에 비하여 상당히 약하며 염화알킬 및 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{CH}_2, \text{S}$)¹¹ 등에서의 C-Cl 보다도 약하다. 또한 이 경우 대단히 약한 π -결합성을 나타내고 있는데 이는 이 구조가 동일 평면상에 존재하는 때문으로 보인다. 알킬기가 메틸에서 이소프로필로 바뀔 때 따라 C-Cl 결합은 점차 약화되고 있다. 카보닐 $\text{C}_1=\text{O}_3$ 결합은 거의 2중결합성을 그대로 유지하나 σ -결합이 상당히 강화된 반면 π -결합은 π -원자가 활성전자의 비편재화 때문에 약화되는 것으로 보인다. C_1-O_4 결합은 결합성이 고전적 C-O 결합에 비하여 상당히 강화되는데 이는 카보닐 C-O의 즉, (VI)의 기여가 10% 정도 있음을 말해주는 것이다.



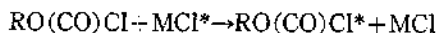
따라서 C_1-O_4 결합에 존재하는 2중결합성 때문에 이 결합축 주위로의 내부회전이 제한을 받게 될 것이다.

이는 염화포름산 메틸에서의 회전장벽이 대략 10 kcal/mole 이라는 Lee⁷의 결과와 정성적으로 일치하는 것이다. 또한 알킬기의 변화에 따라 CH_3 -에서 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -으로 갈 수록 회전장벽이 높아질 것이며 부드러운 반응조건에서는 C_1-O_4 결합과 파괴가 어려울 것으로 기대된다.

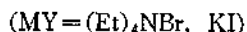
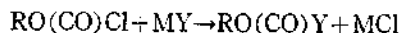
O_4-C_5 결합은 보통 단일 결합에 가까우나 메틸-산소 결합에서 제일 강하고 이소프로필-산소 결합에서 가장 약하다. 따라서 알킬-산소 결합붕괴가 일어나는 조건에서는 $i\text{-C}_3\text{H}_7-\text{O}$ 결

합이 상대적으로 용이하게 붕괴될 것으로 보인다. Queen^{3c}은 염화포름산알킬의 가수분해반응의 연구로 부터 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CO})\text{Cl}$ 에서는 $i\text{-C}_3\text{H}_7-\text{O}$ 결합의 파괴도 다른 반응과 동시에 일어날 가능성이 있음을 시사하고 있으며 이는 전자구조 해석에 의한 몇 결과와 일치하고 있다.

(4) 반응성



$\text{MCl}^* = \text{LiCl}(\text{CH}_3\text{CN}$ 용매), $(\text{Et})_4\text{NCl}$ (아세톤 및 MeOH) 반응에 대하여 $\log(1-F)$ 대 t 의 그림표는 모든 반응에서 좋은 직선성을 보였으며 이 그림표에서 $(-2.303 \times \text{기울기}) / (a+b)$ 로 2차 반응속도 상수를 구하였다. 또,



반응에 대해서는 $\log(1-F)/(1-F')$ 대 t 의 그림표가 모든 경우에 좋은 직선성을 보였으며 이 그림표로부터 $(2.303 \times \text{기울기}) / (a-b)$ 로 2차 반응속도 상수를 구하였다.

이에 대한 전형적인 그림표를 Fig. 4에 그렸으며, 얻어진 반응속도 상수의 전형적예를 Table 4에 요약하였다.

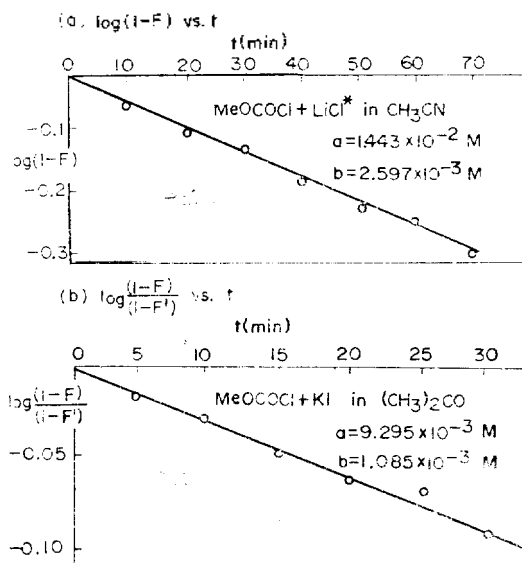
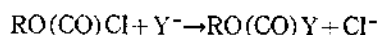


Fig. 4. Typical plot of:

Table 4. Typical concentration dependence of 2nd-order rate constant for the reaction: $\text{ROCOCl} + \text{LiCl}$ in CH_3CN

Alkyl(R)	25 °C			35 °C		
	$a \times 10^2 \text{ M}$	$b \times 10^4 \text{ M}$	$k \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$	$a \times 10^2 \text{ M}$	$b \times 10^3 \text{ M}$	$k \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
(a) R=Et-	2.47	8.66	1.26	1.24	2.60	5.60
	2.47	5.02	1.22	1.24	0.43	5.02
	1.24	8.66	1.25	1.24	4.33	5.47
			mean:1.24	1.61	1.30	5.52
					mean:5.40	
(b) R=Me-	2.89	0.87	2.06	1.44	2.60	1.05
	2.89	2.60	2.36	1.44	0.43	0.95
	2.89	8.66	2.33	1.44	4.33	1.16
			mean:2.25	1.44	1.30	1.21
				1.44	4.33	1.15
					mean:1.10	

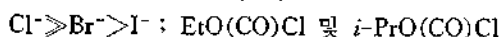
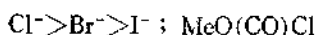
Table 4에서 반응물 농도에 따른 반응속도 상수의 의존성을 보면 상당한 범위에 걸친 기질과 염 농도의 변화에도 반응속도 상수는 불규칙적인 약간의 변화를 보이며 대략 $\pm 5\%$ 오차범위내에서 평균치에 수렴하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 이들 반응은 기질과 염에 대하여 각기 1차인 단순 2차 반응이며 또한 각 용매중에서 MY 염의 이온 쌍 생성이 크게 문제되지 않음을 말해 주고 있다. 따라서 구해진 반응속도 상수는



반응, 즉 자유 할라이드이온 교환반응에 대한 속도상수로 간주된다.¹⁸ 위에서 확인된 바와 같이 농도에 무관한 2차 반응속도 상수의 평균치를 반응, 용매에 따라 Table 5에 요약하였다.

Table 6에서 25 °C 때의 반응속도 상수를 비교하면 세 종류의 효과를 비교할 수 있다.

아세트론 용매중에서의 친핵성도의 순서는



아세트니트릴용매 중에서의 친핵성도의 순서는 세 기질에서 모두 다음의 경향이며,



메탄올 용매 중에서의 친핵성도의 순서는 모

든 기질에서 모두 다음의 경향을 갖는다.



이와 같은 친핵성도의 순서는 염화 알킬류의 할라이드 교환반응에서 볼수 있는 성향과 매우 흡사하며 다수 보고된 바 있다^{16,18}.

따라서 이와 같은 성향은 염화포름산알킬류의 고유한 구조적 특성에 기인되는 것이 아니며 용매에 의존하는 것을 특징으로 볼 수 있다.

Parker¹⁹ 및 Lee, *et al.*¹⁸에 의하면 이러한 친핵성도는 초기상태에서 할라이드 이온의 탈용매화의 정도와 평행하게 변하는 것임이 일반적으로 인정되는 것이다.

아세트론 및 아세트니트릴과 같은 쌍극성 비양성자성 용매중에서는 크기가 크고 편극성이 큰 음이온(예: I^-)이 크기가 작고 편극성이 작은 음이온(예: Cl^-)에 비하여 크게 용매화됨으로 탈용매화가 어려워지고 따라서 친핵성도는 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 의 순서가 되는 것이며 메탄올과 같은 극성인 양성자성용매 중에서는 반대로 크기가 작고 하전밀도가 큰 음이온이 하전밀도가 작고 크기가 큰 음이온에 비하여 훨씬 크게 용매화됨으로 친핵성도는 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 의 순서로 되는 것으로 간주된다.

아세트론용매 중에서 Br^- 및 I^- 이온은 염화포름산메틸의 중심탄소보다도 염화포름산에틸 및

Table 5. Summary of rate data, k , $M^{-1}\text{sec}^{-1}$.

(1) Methylchloroformate

Solvent	Temp. (°C)	Nucleophile		
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
(CH ₃) ₂ CO	0.	1.51×10^{-2}		
	10.1	4.52×10^{-3}		
	10.0	$1.02 \times 10^{-1(d)}$	4.08×10^{-3}	2.25×10^{-3}
	20.0	1.98×10^{-1}	8.75×10^{-3}	
	25.0		1.64×10^{-2}	$6.51 \times 10^{-3(b)}$
	30.0			1.10×10^{-2}
CH ₃ CN	30.0	4.94×10^{-3}		
	35.0	1.10×10^{-2}	1.53×10^{-3}	
	40.0		2.16×10^{-3}	
	45.0		3.80×10^{-3}	
	50.0			5.44×10^{-3}
	54.0			8.70×10^{-3}
CH ₃ OH	40.0		1.10×10^{-3}	
	45.0		2.09×10^{-3}	
	50.0	6.25×10^{-4}	$3.50 \times 10^{-3(d)}$	$1.77 \times 10^{-4(c)}$
	55.0	1.39×10^{-3}		3.31×10^{-4}
	59.9	3.01×10^{-4}		

(a) 15.6°C, (b) 25.3°C, (c) 45.5°C, (d) 49.0°C

(2) Ethylchloroformate

Solvent	Temp. (°C)	Nucleophile		
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
(CH ₃) ₂ CO	10.1	1.59×10^{-2}		
	15.0	$3.19 \times 10^{-3(c)}$	4.09×10^{-4}	
	20.0	2.14×10^{-2}	7.56×10^{-4}	
	30.0			4.03×10^{-4}
	35.0			7.98×10^{-4}
	40.7			1.57×10^{-3}
CH ₃ CN	30.0	2.62×10^{-3}		
	25.0	5.40×10^{-3}	2.33×10^{-4}	
	40.0	4.79×10^{-4}		
	45.0		1.01×10^{-3}	
	50.0			3.90×10^{-4}
	54.0			4.28×10^{-4}
CH ₃ OH	40.0		8.92×10^{-5}	8.65×10^{-5}
	45.0		1.55×10^{-5}	$1.50 \times 10^{-4(b)}$
	50.0	3.79×10^{-5}	$2.85 \times 10^{-5(c)}$	2.74×10^{-4}
	55.0	8.05×10^{-6}		
	60.0	1.64×10^{-5}		

(a) 15.8°C, (b) 45.5°C, (c) 49.0°C

(3) *iso*-Propylchloroformate

Solvent	Temp. (°C)	Nucleophile		
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
(CH ₃) ₂ CO	25.1	1.02 × 10 ⁻²		
	30.0	2.11 × 10 ⁻²		
	35.0	2.97 × 10 ⁻²		
	40.0		5.06 × 10 ⁻⁴	
	45.0		7.49 × 10 ⁻⁴	
	50.0		1.37 × 10 ⁻³	
	58.0			3.06 × 10 ⁻⁴ 1.07 × 10 ⁻³

Table 6. Summary of rate constants for the halide exchange reactions of alkylchloroformates at 25 °C

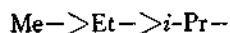
Solvent	Alkyl(R)	Nucleophile		
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
(CH ₃) ₂ CO	Me	2.82 × 10 ^{-1*}	1.64 × 10 ⁻²	1.10 × 10 ⁻²
	Et	1.02 × 10 ⁻¹	1.22 × 10 ⁻³	2.10 × 10 ^{-4**}
	<i>i</i> -Pr	1.02 × 10 ⁻²	1.91 × 10 ^{-4*}	1.70 × 10 ^{-3*}
CH ₃ CN	Me	2.25 × 10 ^{-3*}	6.05 × 10 ^{-4**}	4.57 × 10 ⁻⁴
	Et	1.24 × 10 ^{-3*}	7.42 × 10 ^{-5**}	2.14 × 10 ^{-5**}
CH ₃ OH	Me	1.35 × 10 ^{-7*}	1.93 × 10 ^{-6**}	7.42 × 10 ^{-6**}
	Et	2.58 × 10 ^{-7*}	1.95 × 10 ⁻⁶	1.21 × 10 ^{-5**}

*Some are extrapolated values from the Arrhenius plot.

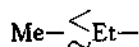
이소프로필의 중심 탄소를 공격하기 어려움을 보이고 있다.

이는 부분적으로는 입체장애효과로 고려된다. 만일 할라이드 음이온이 염소의 후면에서 공격한다면 염소에 대하여 트랜스 위치에 놓인 알킬기의 크기가 커지고 공격하는 친핵자의 크기가 커질 때 공격시의 입체장애효과가 대두되는 것으로 간주할 수 있다.

알킬기의 변화에 따른 반응성의 변화는 물론 용매특성에 대한 의존성이 약하며 이러한 성향을 정성적 경향의 순서로 분류하면, 아세톤 용매에서는 Cl⁻, Br⁻, I⁻ 교환반응에 대하여,



메탄올 용매에서는 Cl⁻, Br⁻, I⁻ 교환반응에 대하여

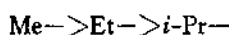


이 결과는 또한 염화 포름산 알킬의 반응성을

좌우하는 고유한 구조적 인자가 알킬기에 따라 크게 변하지 않음을 말해 주고 있다.

이러한 특성은 대단히 적은 하전과 알킬-산소 결합세기 정도의 변화를 제외하고는 알킬기에 따른 바닥상태 전자구조의 변화가 미미한 점과 일치되고 있다. 그런데 메탄올 용매중에서의 성향이 아세톤 용매중에서의 성향과 엇갈리는 것은 25 °C의 반응속도 상수자료가 부분적으로 다른 온도에서의 자료에 대한 Arrhenius 온도 의존성으로 부터 외연장 또는 내연장하여 얻은 것이기 때문이다.

실제의 반응속도에서의 MeOH 용매중의 반응성 순서는 아세톤 용매중에서의 성향과 일치되는 것이다. (Table 5 참조) 따라서 R-변화에 따른 염화포름산알킬의 고유한 반응성 순서는



로 보는 것이 타당하다.

Fukui²⁰, Lowe²¹, Dedieu 및 Veillard²², Lee,

*et al.*¹¹ 등의 이론적 연구결과에 의하면 반응성을 좌우하는 요인은 용매효과를 제외하고 바닥상태의 하전효과, FMO(frontier molecular orbital)의 에너지 및 전자적 특성 등이 주요인이며 유기화학적 관점에서 입체장애효과등이 그 이외에 관련된다.

앞에서 논의되었지만 염화포름산 알킬의 주요 골격에서 심한 하전의 분리가 일어남으로써 중심탄소원자가 강한 양(+)¹¹의 하전을 띠어 친핵성 반응에 민감할 것으로 예상된다(Fig. 2).

반응중심의 양(+)¹¹하전 크기에 좌우되는 Coulomb 상호작용은 R-기의 변화에 따라 큰 변화를 갖지 못하나 대략 $i\text{-Pr} > \text{Me} > \text{Et}$ 의 순이다. 친핵성 반응에서 친핵자의 전자쌍을 일반적 산으로 작용하는 기질이 받아 들이기 위해서는 기질의 비점유 궤도함수가 산-염기 반응에 크게 관여하게 될 것이다^{23,24}. 이 반응형의 반응성이 크기 위해서는 우선 비점유궤도함수의 에너지 준위가 낮아야 될 것이므로²⁴ 최저 비점유궤도함수(LUMO)가 가장 바람직하다.

염화포름산알킬의 LUMO 에너지 ϵ^{LU} 는 알킬기에 따라 약간의 차이는 있으나 0.11~0.12 au의 크기이며 염화 알킬의 그 값에 비하여 0.03~0.04 au 만큼 낮은 값이며¹¹ 따라서 염기의 전자쌍이 이 분자궤도 함수에 주어지더라도 에너지면에서는 유리하다는 결론을 내릴 수 있다. 이와같은 에너지면의 기여는 반응속도에 상대적으로 다음과 같은 효과를 나타낼 것이다.

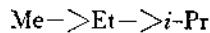
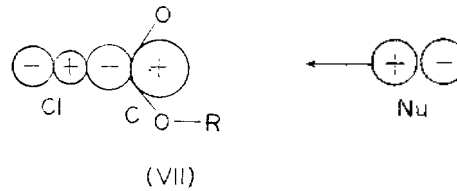


Table 7에서 보면 RO(CO)Cl의 LUMO 특성

Table 7. Partial bond index of bond A-B in σ^* LUMO, W_{A-B} and LUMO energy, ϵ^{LU} , and frontier electron density in σ^* LUMO, q_A^{LU}

Bond	MeOCOCi	EtOCOCi	<i>i</i> -PrOCOCi
$C_{(1)}-Cl_{(2)}$	0.6596	0.6494	0.6334
$C_{(1)}-O_{(4)}$	0.1308	0.1344	0.1324
$O_{(4)}-C_{(5)}$	0.0119	0.0133	0.0130
ϵ^{LU}	0.1144	0.1196	0.1222
$q_{C(1)}^{LU}$	0.9458	0.9428	0.9332
$q_{Cl(2)}^{LU}$	0.6970	0.6888	0.6784

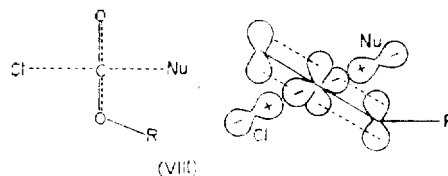
은 이 MO의 전자밀도가 대부분 $C_{(1)}$ 및 $Cl_{(2)}$ 에 집중되어 있어서 할로젠 교환반응과 같은 친핵성 반응에 유리하게 작용하고 있다. 특히 이 LUMO는 C-Cl 결합에 대하여 강한 σ -반결합성을 가지고 있다(VII).



따라서 전자간 반발을 최소로 하면서 탄소중심에 염기가 접근하기 위해서는 염소의 후면에서 친핵자의 공격이 이루어져야 될 것이다.

이 LUMO의 배향성만을 고려하면 염화알킬의 친핵성 반응에서 S_N2 메카니즘에 따라 반응이 진행될 것으로 보이나 다음과 같은 이유로 S_N2 메카니즘이 불리함이 입증된다.

첫째 sp^2 혼성상태에 있는 카르보닐 탄소에 친핵자가 염소의 후면에서 공격할 때 전자간 반발을 최소로 할 수 있는 천이상태는 (VIII)로 나타낼 수 있을 것이다. 그런데 (VIII)의 천이상태를 갖기 위해서는 카르보닐 탄소가 sp 혼성으로의 변화와 동시에 O-C-O 결합사이에 비편재화된 2중결합성을 강조하면서 나머지 p 궤도함수



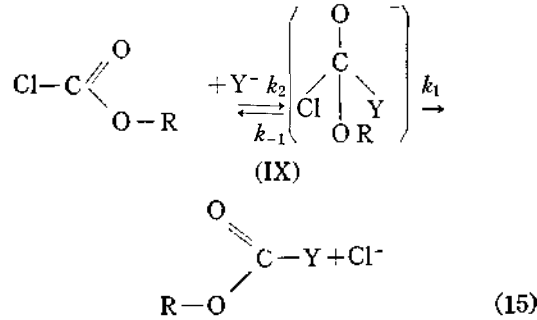
에 의하여 모든 결합이 90°에 가까운 각을 이루며, 또한 평면상에 존재해야 될 것이다. 그러나 위의 같은 혼성변화는 에너지면에서 불리하게 된다.

둘째로 염화포름산알킬의 입체배치는 알킬기가 염소에 대하여 트란스인 형태가 가장 안정하며 이론적 연구에 의하면 시스-트란스 회전 장벽이 ~10 kcal 정도이다⁷. 그런데 (VIII)에서 트란스형의 생물이 생성되기 위해서는 C₍₁₎-O₍₄₎ 결합축 주위로 알킬기의 회전이 (VIII)의 상태 가까이에서 이루어져야 한다. 그런데 (VIII)의 상태에서 강화된 C₍₁₎-O₍₄₎ 결합의 2중 결합성 때문에 회전장벽이 더 커지고 따라서 활성화 엔탈피는 이런 효과가 없을 때에 비하여 ~10 kcal 이상 커져야만 될 것이다. 이 조건 또한 S_N2 메카니즘의 불합리성을 말해준다.

셋째로 Table 7에서 볼 수 있듯이 염화포름산알킬이 친핵자의 전자쌍을 완전히 받아 들일 경우 C-Cl 결합을 파괴시키는 σ-반결합성 (W_{C-Cl^{LV}})이 바닥상태에서의 C-Cl 결합의 결합성 (W_{C-Cl})에 훨씬 미치지 못하므로 천이상태에서 C-Cl 결합은 상당한 정도의 결합성을 포함하고 있어야 된다. 이 경우 반응좌표를 따른 친핵자의 공격과 동시에 C-Cl 결합의 파괴가 동등한 정도로 일어날 수 없으며 이는 S_N2 메카니즘에 따라 반응이 진행될 수 없음과 동시에 천이상태 보다 안정한 반응 중간체의 존재를 예견케 해준다.

넷째로 다른 카보닐 탄소 화합물의 친핵성 반응에 대하여 제안된 메카니즘은 일반적으로 S_N2가 아닌 첨가-제거 메카니즘이며²⁵, 특히 유기산 유도체의 반응에 대한 Bender²의 결론과 할로젠화 벤조일에 대한 Litvinenko²⁶ 등의 결론이 이를 뒷받침해준다. 따라서 위의 네가지 이유를 모두 만족할 수 있는 메카니즘은 첨가-제거 메카니즘으로 받아 들일 수 있고 (8)와 같이 정리될 수 있다.

특히 4번체 구조의 중간체 (IX)에서는 C₍₁₎-O₍₄₎ 결합의 2중결합성이 거의 없어지고 따라서 C₍₁₎-O₍₄₎ 결합축 주위로 자유회전이 가능해 질 것이므로 활성화 엔탈피에 대한 여분의 기여가 없게 될 것이다.



메카니즘(15)에서 (IX)에 대한 정상상태 가정을 도입하면 반응속도식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{d(\text{ROCOY})}{dt} = k_1(\text{IX}) = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1}} (\text{ROCOCl}) (\text{Y}^-) \quad (16)$$

염화이온 교환반응(Y⁻=Cl⁻)에서는 k₁=k₋₁이므로,

$$\frac{d(\text{ROCOY})}{dt} = \frac{k_2}{2} (\text{ROCOCl}) (\text{Cl}^-) \quad (17)$$

이며, 따라서 첫 단계의 중간체 생성과정이 반응속도 결정단계이다.

브롬화이온(Y⁻=Br⁻) 및 요드화이온(Y⁻=I⁻) 교환반응에서는 k₁ << k₋₁이므로²⁵

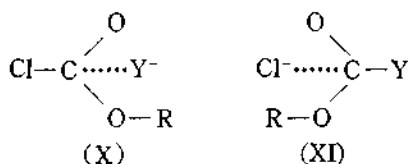
$$\frac{d(\text{ROCOY})}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} (\text{ROCOCl}) (\text{Y}^-) \quad (18)$$

따라서 k_{ob}=Kk₁이고 여기서 K= $\frac{k_2}{k_{-1}}$ 는 첫 단계에 대한 예비평형상수이다. 그러므로 이 경우에는 두번째 단계, 즉 이탈기의 결합파괴 단계가 반응속도 결정단계이다. 그러나 k_{ob}에는 예비 평형상수 K도 포함되므로 첫단계의 결합형성이 용이하면 할수록 k_{ob}도 증가될 것이다. 이때 동위원소 교환반응에서의 반응속도 결정단계가 일반적인 경우와 다른 이유는 단순히 첫단계와 두번째 단계가 '중간체 (IX)를 중심으로 반응좌표에 따라 대칭적으로 변하기 때문이다. 이와 같은 메카니즘에 대한 결론은 Litvinenko²⁶ 등의 결론과 잘 일치하고 있다.

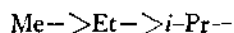
이 두 경우에 있어서 반응좌표에 따른 정성적 에너지 그림표를 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5에서의 에너지 꼭지점에 해당되는 천

이상태는 Hammond 요청에 따라 (X), (XI)으로 표현될 것이다.



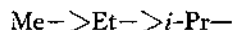
위의 메카니즘에서 첫단계의 반응성에 영향을 미치는 염화포름산 알킬의 구조적 요인은 하전 효과, LUMO의 에너지 준위 및 입체장애 효과일 것이다. 그런데 하전효과는 알킬기의 변화에 따라 별 차이가 없으므로 알킬기에 따른 첫 단계의 반응성 변화는 Table 7 및 알킬기의 크기와 관련하여서



의 순으로 예견된다.

또한 두번째 단계의 반응성에 미치는 영향은 C-Cl 결합의 파괴를 용이하게 만드는 요인에 귀착되므로 바닥상태에서 C-Cl 결합의 불안정성 및 LUMO에서 C-Cl 결합의 σ -반결합성에 평행하게 주어질 것이다. 따라서 알킬기의 변화에

따라 예견되는 반응성 순서는 Fig. 3 및 Table 7에서



의 순으로 된다. 따라서 전체적인 반응성 순서도 위의 순서로 나타나게 될 것이다. 이는 실험적 사실을 명백히 설명해 주고 있는 것이다.

Table 6에서 용매효과를 고려하면 대체로 친핵자가 Cl⁻일 때는,



Br⁻, I⁻일 때는



순이다.

이와 같은 용매효과는 용매에 의한 초기상태의 안정화 및 천이상태의 불안정화로 설명될 수 있다. 주어진 친핵자에 대해서 초기상태 안정화는 염화 포름산 알킬과 용매와의 상호작용으로 해석된다. 즉 염화 포름산 알킬은 크기가 작고 하전분리가 커서 이온성분과 유사한 성질을 가지며 따라서 극성인 비-양성자성 용매보다는 극성인 양성자성 용매중에서 더욱 크게 용매화될 것이며 따라서 후자의 용매중에서 초기상태 안정화의 기여가 크게 나타날 것이다. 또 (X)의 구조를 갖는 천이상태는 비교적 크기가 커지고 또 음이온성이 증대될 뿐만 아니라 하전의 분산효과가 크게 나타날 것이므로 극성인 양성자성 용매에서 보다 극성인 비-양성자성 용매에서 보다 더 안정화 될 것이다^{23,28}. 따라서 위의 두가지 효과, 즉 초기상태 안정화 효과 및 천이상태 불안정화 때문에 MeOH에서의 반응성이 아세톤에서의 반응성 보다 작게 주어질 것이다. Table 8의 활성화 엔탈피가 이와 같은 경향을 나타내고 있다. 특히 친핵자가 Cl⁻일 때 이 효과는 ΔH^\ddagger 에 약 12~15 kcal의 증가를 기여하게 되어 반응속도에는 $\sim 10^{-7}$ 정도의 감소가 나타나게 된다. 그 반면 초기상태의 용매화와 천이상태의 탈용매화는 모두 ΔS^\ddagger 의 증가를 이루게 되어 부분적으로 반응 속도를 증가시키는 역의 효과를 보여 전체적으로 $\sim 10^{-7} \sim 10^{-5}$ 의 반응속도 감소를 주게 되는 것이다.

친핵자가 I⁻로 바뀌면 (CH₃)₂CO에서 보다

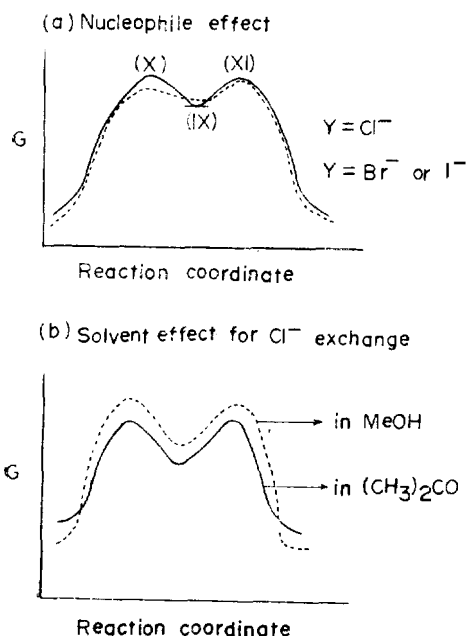


Fig. 5. Energy profile

Table 8. Summary of activation parameters

(a) ΔH^\ddagger , Kcal/mole (± 1.9 Kcal/mole)

Solvent	Nucl.		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
	R				
(CH ₃) ₂ CO	Me		18.0	22.5	18.0
	Et		18.8	17.5	24.0
	<i>i</i> -Pr		20.7	17.4	30.5
CH ₃ CN	Me		31.0	15.9	19.1
	Et		28.7	25.6	20.6
CH ₃ OH	Me		30.7	25.0	32.5
	Et		35.7	25.1	24.9

(b) ΔS^\ddagger , e. u (± 6 eu)

Solvent	Nucl.		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
	R				
(CH ₃) ₂ CO	Me		-0.4	8.4	-8.5
	Et		-0.3	-13.3	4.8
	<i>i</i> -Pr		1.4	-17.3	19.8
CH ₃ CN	Me		33.0	-20.2	-10.1
	Et		24.1	7.5	-10.7
CH ₃ OH	Me		12.2	-1.8	26.1
	Et		26.9	-1.9	-2.6

MeOH에서의 초기상태와 천이상태의 불안정화 (I⁻와 탈용매화 및 편극성의 증가)가 동시에 이뤄져 ΔH^\ddagger 에는 큰 영향을 줄 수 없다. 그 외에도 활성화 파라미터의 변화를 다양하게 만드는 요인은 친핵자와 알킬기 사이의 입체 장애 및 천이상태 입체구조의 적은 변형등의 존재인 것이다. 이와 같은 여분의 요인에 의한 ΔH^\ddagger 의 변화를 아세톤 용매중에서 *i*-PrOCOCl에 대한 Cl⁻ 및 I⁻교환반응에 대한 자료에서 볼 수 있을 것이다. 위의 논의를 요약 하여 반응 좌표에 따른 에너지 그림표를 도시하면 Fig. 5b와 같이 된다.

뿐만 아니라 위의 용매효과에 대한 논의는 Pearson²⁸ 등의 HSAB 원리와의도 일치한다. 이때 아세톤은 "soft" 용매, 메탄올은 "hard" 용매이고, 염화 포름산 알킬은 "hard" 산, 할라이드 이온은 "soft" 염기의 성향이 Cl⁻ < Br⁻ < I⁻로 중대되는 염기이며 이 반응의 천이상태(X)는 "soft" 염으로서의 성질을 현저하게 드러내고 있는 것이다. 결국 반응성에 미치는 구조적 요인은 분자궤도론적 연구에서 추론될 수 있으며, 이는

실험연구의 병행으로 그 실제적인 가치를 발휘할 수 있음을 알려주고 있다. 끝으로 아직도 이러한 연구는 고작해야 정성적인 범주를 벗어나지 못하고 있으나 이러한 분야의 계속적인 연구에 의하여 유기화학적 개념설정에 큰 기여를 하게 될 것으로 믿어 마지 않는다.

본 연구에 많은 도움을 주신 서울대학교 공과대학 응용화학과李文得교수님, 그리고 한국원자력연구소 崔載鎬, 梁慶麟박사께도 감사드린다.

인 용 문 헌

- (a) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., (1953), (b) A. Streitwieser, Jr., "Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill Book Co., Inc., N.Y., 1962. (c) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemist", John-Wiley & Sons Inc., 1961.
- M.L. Bender, *Chem. Revs.* **60**, 53(1960); A.

- Kivinen, *Acta, Chem, Scand.*, **19**, 845 (1965).
3. (a) R. Leimu, *Ber.*, **70**, 1040(1937); (b) A. Queen, T.A. Nour, M.N. Paddon-Row, and K. Preston, *Can. J. Chem.*, **48**, 522(1970); (c) A. Queen, *ibid*, **45**, 1619(1967); (d) E.W. Crunden and R.F. Hudson., *J. Chem. Soc.*, 3748(1961).
 4. G.W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry" Chapt. 5, John-Wiley & Sons, New York, 1955.
 5. E. Bock and D. Iwacha, *Can. J. Chem.*, **45**, 3177(1967); E. Bock, D. Iwacha, H. Hutton and A. Queen, *ibid*, **46**, 1645(1968).
 6. J.M.O. Gorman, W. Shand, Jr., and V. Schoemaker, *J. Amer. Chem Soc.*, **72**, 4222(1950).
 7. I. Lee, *J. Korean Nucl. Soc.*, **4**, 294(1972).
 8. J.A. Pople and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289(1966).
 9. J.A. Pople and M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967).
 10. O. Sinanoglu and K.B. Wiberg, "Sigma Molecular Orbital Theory", Yale Univ. Press, New Haven, 1970.
 11. I. Lee, B. Lee and K.S. Kim, *J. Korean Chem Soc.*, **17**, 95 (1973); I. Lee, B. Lee and J.E. Yie, *ibid*, **18**, 84(1974).
 12. R.L. Hilderbrandt, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1654 (1969).
 13. L.E. Sutton, ed., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions," Special Publication No. 11 and 18, The Chem. Society, London.
 14. J.A. Pople and P.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Co., N.Y., (1970).
 15. C. Trindle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 219 (1969); K.B. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968); I. Lee and M.H. Whangbo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2330(1971).
 16. T. Drakenberg, K. Dahlqvist and S. Forsen, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2178(1972).
 17. J.F. Yan, F.A. Momany, R. Hoffman and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **74**, 420(1970).
 18. M.H. Whangbo, B. Lee and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 109, 281(1969); B. Lee and I. Lee, *J. Korean Nucl. Soc.*, **1**, 87(1969).
 19. A.J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1(1969); R. Alexander, E.C.F. Ko, A.J. Parker, and T.J. Broxton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5049(1968); E.C.F. Ko and A.J. Parker, *ibid*, **90**, 6447(1968); E.M. Arnett, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1541(1965).
 20. K. Fukui, H. Hao, and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 348(1969) and other related papers.
 21. J.P. Lowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 301(1971); **94**, 60(1972).
 22. A. Dedieu and A. Veillard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16(1962).
 23. J.D. Bradley and G.C. Gerrans, *J. Chem. Educ.*, **50**, 463(1973)
 24. 井本英二, "有機反應機構", 11卷, p. 98 東京化學同人, 1967.
 25. C.D. Gutsche, "The Chemistry of Carbonyl Compounds, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
 26. V.A. Savelova and L.M. Litvinenko, *Organic Reactivity (USSR)*, **5**, 838(1968); L.M. Litvinenko, A.I. Kirichenko, and A.S. Savchenko, *ibid*, **5**, 90(1968); L.M. Litvinenko and G.V. Semenyuk, *ibid*, **7**, 1083(1970).
 27. R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963); R.G. Pearson, J. Songstad, *ibid*, **89**, 1827(1967).
 28. G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).