

分子軌道論에 의한 反應性 決定 (제22보).  $\alpha$ -Methylstyrene 에 대한  
Phenylthiyl Radical 부가반응에서의 치환기  
효과에 관한 分子軌道論的 연구

李益春 · 全容求  
仁荷大學校 理科學 化學科  
(1981. 8. 4 접수)

Determination of Reactivity by MO Theory (XXII). MO Studies  
of Substituent Effects on Rates of Phenylthiyl  
Radical Additions to  $\alpha$ -Methylstyrene

Ikchoon Lee and Young Gu Cheun  
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea  
(Received Aug. 4, 1981)

요 약. Thiophenol 이  $\alpha$ -methylstyrene 에 부가되는 반응에 대하여 CNDO/2 방법을 써서 분자궤도론적으로 고찰하였다. 전체 부가반응은 두 단계, 즉 (1) 티오펜올이 분해하여 Phenylthiyl 라디칼이 되는 단계와 (2) 이 라디칼이  $\alpha$ -methylstyrene 에 부가되어 새로운 단위체 라디칼이 되는 단계로 되어 있으나 부가반응속도를 결정하는데 지배적인 과정은 첫째 (1) 과정을 계산결과로 알 수 있었다. 이것이 바로 thiyl 라디칼의 치환기에 대한 Hammett 관계에서 음의  $\rho$  값이 실험적으로 얻어진 이유이다. *p*-Chlorophenylthiyl 및 *m*-trifluoromethyl phenylthiyl 라디칼이 *p*-methoxy- $\alpha$ -methylstyrene 에 부가될 때 Hammett 직선관계로 부터 벗어나는 이유는 전체 반응속도에 미치는 부가반응단계 (2)의 기여가 증가하였기 때문이라고 설명 할 수가 있었다.

**ABSTRACT.** The addition of thiophenol to  $\alpha$ -methylstyrene has been studied MO theoretically using CNDO/2 method. Although overall reaction proceeds in two steps *i.e.*, (1) decomposition of thiophenol to give phenylthiyl radical and (2) addition of the radical to  $\alpha$ -methylstyrene to give a new monomer radical, theoretical results suggested that the phenylthiyl radical formation step, (1), was the dominant process in determining the rate of addition; this was the rationale behind the negative  $\rho$  value obtained experimentally from the Hammett plots for substituents on the thiyl radicals. The departure from a linear Hammett plot for addition of *p*-chlorophenylthiyl and *m*-trifluoromethyl phenylthiyl to *p*-methoxy- $\alpha$ -methylstyrene could be explained as a result of an increased contribution of the addition step, (2) to the overall reaction rate.

서 론

Thiol 이 알켄류에 라디칼 부가반응을 일으킬 때 thiyl 라디칼은 친전자성 라디칼이며; *anti*-Markovnikov 법칙에 따라 부가된다는 사실은 이미 오래전부터 알려져 있다<sup>1</sup>.  $\alpha$ -methylstyrene

(I)에 대한 thiyl 라디칼의 부가반응에 관한 연구는 먼저 thioglycolic acid 를 써서<sup>2</sup> 이루어 졌고, 최근에는 치환된 thiyl radical (II)을 써서 다 각도로 이루어진 바 있다<sup>3</sup>.

Gleicher 와 그의 공동 연구자들은<sup>3</sup>  $\alpha$ -methylstyrene 에 대한 부가반응 (1)에 대한 치환기 Y

Table 1. Relative rates for addition of substituted Phenylthiyl radical (Y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S·) to  $\alpha$ -methylstyrene (X C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) at 70°C.<sup>2,3</sup>

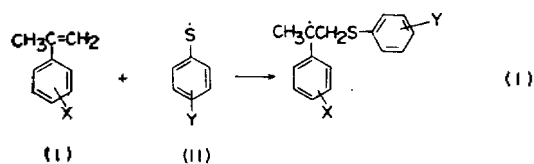
X	Y					
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	D-NO <sub>2</sub>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	2.85	2.31	1.85	2.50	2.24	—
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	2.58	1.54	1.36	1.84	1.52	0.67
H	1.27	1.11	1.00	0.99	—	0.53
<i>p</i> -Cl	1.62	0.98	0.98	0.85	0.79	—
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	1.09	0.78	0.58	0.44	0.34	—

Table 2. Hammett Type correlation for addition of substituted thiyl radicals to  $\alpha$ -methylstyrenes at 70°C.

X	$\sigma$ Correlation		$\sigma^+$ Correlation	
	$\rho_Y$	$\gamma^*$	$\rho_Y$	$\gamma^*$
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	-0.08	-0.31	-0.08	-0.56
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.17	-0.44	-0.15	-0.59
H	-0.24	-0.97	-0.18	-0.98
<i>p</i> -Cl	-0.37	-0.93	-0.27	-0.96
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	-0.69	-0.98	-0.41	-0.99

\* Correlation coefficient.

및 X의 효과를 보고하였으며, 이들의 실험결과를 참고로 Table 1에 요약하였다. 이 실험결과



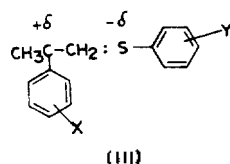
에 대하여 Hammett 관계를 적용하여 보면 Table 2 및 Table 3과 같으며, 두 경우 모두  $\sigma$  상수보다는  $\sigma^+$  상수가<sup>4</sup> 약간 더 좋은 적선성을 주고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라,  $\rho_X$  및  $\rho_Y$ 가 모두 음의 값이다. 이것은 전이상태에서  $\alpha$ -methylstyrene의 반응중심이나 thiyl 라디칼의 반응 중심에 공히 양전하가 형성되고 있음을 뜻하는 것으로서<sup>4</sup> 친전자성 라디칼 부가를 전제로 한 가장 타당한 전이상태 구조, (III)<sup>5</sup>과는 모순되는 결과이다.

Table 3. Hammett Type correlations for addition of substituted  $\alpha$ -Methylstyrene to thiyl radicals at 70°C.

Y	$\sigma$ Correlation		$\sigma^+$ Correlation	
	$\rho_X$	$\gamma^*$	$\rho_X$	$\gamma^*$
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	-0.53	-0.85	-0.38	-0.90
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.57	-0.94	-0.37	-0.99
H	-0.60	-0.96	-0.38	-0.99
<i>p</i> -Cl	-0.96	-0.98	-0.59	-0.98
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	-1.02	-0.98	-0.63	-0.98

\* Correlation coefficient.

즉 Gleicher 등의 연구결과에 따르면<sup>3</sup> thiyl 라디칼은 친전자성 라디칼이고 따라서 전이상태는



구조 (III)이 되어야 하며, S 원자상에 음전하가 형성되어야 한다. 따라서  $\log k_Y/k_H$  대  $\sigma_Y$  plot의 기울기  $\rho_Y$ 는 positive 값,  $\rho_Y > 0$ , 이어야 한다. 이것은 실험결과,  $\rho_Y < 0$ ,와는 상반되는 것이다. 이와 같은 반응메카니즘상의 모순성을 설명하기 위하여 Gleicher 등은 치환기 효과를 전이상태에서 뿐만 아니라 바닥상태에서도 고려해야 한다는 어색한 해석을 내렸다.

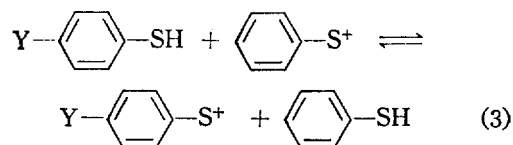
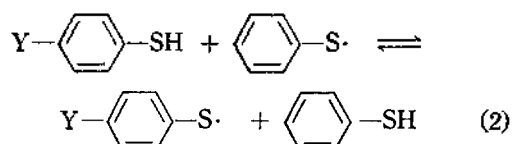
본 연구에서는 이러한 실험적인 사실들을 합리적으로 설명해 보고자 분자 궤도론(MO)적인 고찰을 시도하였다.

## 계 산

각 화합물의 결합길리와 결합각은 표준값<sup>6</sup>을 사용하였으며, thiophenol 치환체들에 대해서는 중성분자, 라디칼 및 양이온 등 세가지 형태에 대한 CNDO/2<sup>7</sup> 계산을 실시하였다. 계산에 사용된 CNDO/2 program은 QCPE로부터 입수한 것이었다.

결과 및 고찰

Thiyl 라디칼 형성과 陽이온 형성에 미치는 치환기의 효과를 분자궤도론적으로 알아보기 위하여 다음식(2) 및 (3)과 같은 isodesmic equilibrium을 CNDO/2 계산으로 검토하였다.



이들 反應 (2)와 (3)에 대한 에너지 변화를 각각  $\Delta E_R$  및  $\Delta E_+$ 라 할때 이 값이 negative(positive)이면 치환기 Y가 thiyl 라디칼 또는 陽이온을 安定化(不安定化)시켜 라디칼 및 陽이온의 형성을 용이(어렵게)하게 해준다. 계산결과를 Table 4 및 5에 요약하였다. 이 두개의 표를 비교하여 보면 각 치환체들의  $\Delta E_R$  값은  $\Delta E_+$  값과 거의 같음을 알 수 있다. 즉 라디칼 형성에 미치는 치환기 효과는 陽이온 형성에 미치는 효과

와 거의 같다는 것을 알 수 있다.

또 Table 4 및 5에 주어진 유황 원자 상의 전하를 보면 thiophenol 일때는 陰값이었던 것이 라디칼이나 양이온이 되면 거의 크기가 같은 양전하를 갖게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 中性分子, 라디칼 및 양이온의 에너지와 전하 비교로부터 우리는 thiyl 라디칼이 分明히 친전자성 라디칼임을 분자궤도론적으로 확인할 수가 있다.

다음에  $\Delta E_R$ (및  $\Delta E_+$ )값과 치환기 상수  $\sigma$ (및  $\sigma^+$ )를 써서 Hammett type plot를 실시하여 보면 Fig.1 및 Fig.2와 같다. 이들은 모두 비슷한 크기의 陰의 기울기를 가진 좋은 직선을 나타내고 있다. 즉 라디칼 형성이나 양이온 형성에서 유황 원자상의 양전하가 develop 한다는 앞서의 분자궤도 계산결과로부터 우리는 최초의 thiophenol로부터 thiyl 라디칼이 되는 과정

Table 5. Substituent effect on cation formation ( $\text{YC}_6\text{H}_4\text{S}^+$ ) from thiophenols.

Thiophenol substituents(Y)	CNDO/2 energy	$\Delta E^+$ (kcal/mol)	Atomic charge on S	$\sigma^+$
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	-83.78251	-9.4	0.4268	-0.78
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-65.39375	-5.9	0.4343	-0.31
H	-56.72568	0.0	0.4596	0.0
<i>p</i> -Cl	-146.30760	5.4	0.4820	0.11
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	-146.37060	10.8	0.4808	0.52
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	-104.43262	13.6	0.4851	0.79

Table 4. Substituent effect on thiyl radical formation ( $\Delta E_R$ ) from thiophenols.

Substituent(Y)		CNDO/2 Energy	$\Delta E_R$ (kcal/mol)	Atomic charge of S	$\sigma$
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	N	-84.92996	-9.9	-0.0753	-0.27
	R	-83.78288			
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	N	-66.54718	-6.0	-0.0766	-0.17
	R	-65.39389			
H	N	-57.88850	0.0	-0.0729	0.0
	R	-56.72563			
<i>p</i> -Cl	N	-73.06711	5.4	-0.0632	0.23
	R	-71.89563			
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	N	-147.48756	11.5	-0.0530	0.47
	R	-146.30638			

N : Neutral molecule, R : Radical.

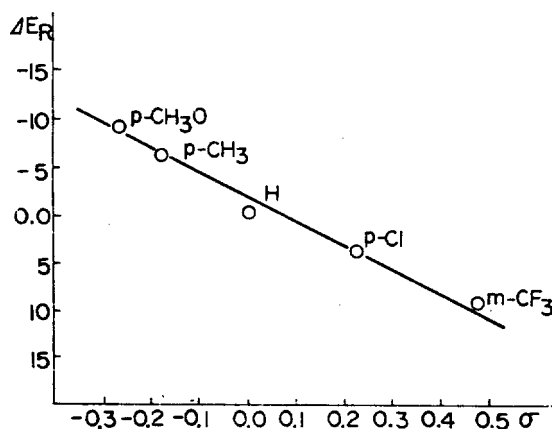


Fig. 1. Hammett type plots of  $\Delta E_R$  vs.  $\sigma$ .

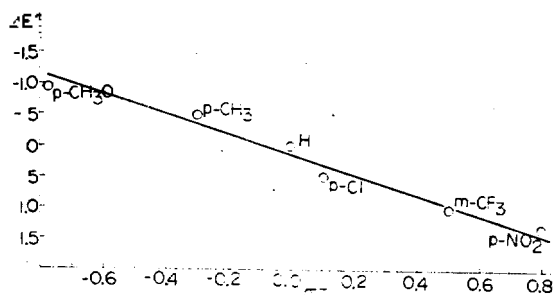


Fig. 2. Hammett type plot for  $\Delta E^\ddagger$  vs.  $\sigma^\ddagger$ .

은 유허 원자에 양전하가 형성되는 과정이며, 따라서 thiyl 라디칼이 친전자성 라디칼이라는 사실을 再確認 한다.

보통 라디칼 부가 반응은 먼저 thiophenol의 분해로 라디칼 R·을 형성하는 단계, (4)와 R·라디칼이 단위체 M(여기서는 styrene)에 부가되어 새로운 단위체 라디칼  $M_1\cdot$ 이 되는 단계, (5)로 나눌 수 있다.



이때 라디칼 R·이 용매 cage 안에 일정시간 붙들려 있을 수 있고 단위체 M과 반응하기 전에 副反應을 이르게 소모될 수 있다. 이러한 반응이 일어나는 정도는 물론 라디칼의 안정성, 단위체의 반응성 및 용매 S의 종류에 따라 결정된다.

최초 반응의 속도는 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{d[M_1\cdot]}{dt} = k_i[R\cdot][M] \quad (7)$$

$[R\cdot]$ 의 steady-state concentration은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0 = k_d[I] - k_i[R\cdot][M] - k_s[R\cdot][S] \quad (8)$$

여기서  $[I]$ 는 개시제의 농도이다. 식 (8)로 부터

$$[R\cdot] = \frac{k_d[I]}{k_i[M] + k_s[S]} \quad (9)$$

(9)식을 (7)식에 대입하면

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1\cdot]}{dt} &= \frac{k_i[M]}{k_i[M] + k_s[S]} \cdot k_d[I] \\ &= f \cdot k_d[I] \end{aligned} \quad (10)$$

여기서  $f = \frac{k_i[M]}{k_i[M] + k_s[S]}$ 이며, 이것은 라디칼 R·이 副反應에 의하여 소모되지 않고 실제로 부가반응을 해주는 分率을 나타낸다.  $f$ 의 크기는  $k_i$ 의 크기에 의존되며,  $k_s$ 에 비례한다. 따라서 식 (10)에 의하면 부가반응 (1) 또는 (5)의 속도는  $k_i$  및  $k_d$ 에 의하여 결정되나  $k_d$ 의 영향이 더 클것이 예상된다.

분자체도 계산으로 얻은 결과 즉 Table 4 및 Fig 1은 식(4) 즉  $k_d$ 에 관한 것이며, 개시반응 속도에 큰 영향을 주고 있는 과정에 대한 것임을 알 수 있다. 따라서 Gleicher 등의 실험결과<sup>3</sup> (Table 2)에서 보는 바와 같은 음의 기울기,  $\rho_Y < 0$ , 를 주는 이유가 식(10)에 의하여  $f$ 에 내포된  $k_i$ 보다  $k_d$ 의 영향이 지배적인 때문임을 알 수 있다.

그러나 반응식 (1)은 식(5)에 해당되는 것이며, 이때의 전이상태는 구조(III)으로 주어지는 것이 마땅할 것이다. Styrene의 치환기 효과는 이 과정 (5)에서만 나타날 것이며, 이때는 thiyl 라디칼이 친전자성 라디칼로 작용하므로 실험결과인 Table 3에서 보듯이,  $\rho_X < 0$ 이며, 따라서 反應中心炭素에 陽하전이 생기고, 유허 원자에는 陰하전이 ( $\rho_Y > 0$ )생겨야 할 것이다. 즉 R·이 M에 부가되는 반응의 전이상태에서는  $\rho_Y > 0$ 이나 전체 부가 반응의 지배적인 과정은  $k_d$ 이므로 이 과정의 치환기 효과,  $\rho_Y < 0$ ,와는 상반되는 효과를 주어  $\rho_Y$ 가 작은 陰의 값이 될 것이다. 이것은 Table 2에서 보듯이  $\rho_Y$  값이 작은 陰의 값이라는 點에서 기대한 대로임을 알 수 있다. 따라서 전이상태 구조 (III)이 실제로 전체 개시반응에서 관여하고 있음을 알 수 있다. 즉 관측된 속도 상수,  $k_{obs}$ ,는  $k_i$ 와  $k_d$ 의 積으로 주어질 것이며, thiyl 라디칼의 치환기 효과

는  $k_i$ 와  $k_d$ 에 미치는 효과의 합으로 주어져야 할 것이다. 이 둘은 서로 相反되는 치환기 효과를 가정으로  $\rho_Y$  값은 그 절대치가 작을 것이며, 이 둘중 지배적인 것에 대한 치환기효과물(즉  $\rho_Y$ 의 부호를) 갖게 될 것이다.

式(10)으로 보아  $k_d$ 는  $k_i$ 보다 크게 개시반응 속도에 기여하고 있으므로 정상적인 상황에서는 전체적인  $k_{obs}$ 에 미치는 치환기 효과는  $k_d$ 에 미치는 효과 ( $\rho_Y < 0$ )와 같은 것으로 나타나게 될 것이다. 즉  $\delta \log k_{obs} = \rho_Y \sigma_Y$ 에서  $\log k_{obs} = \log k_i + \log k_d$ 인데  $\delta \log k_d > \delta \log k_i$ 이므로  $\delta \log k_{obs} \cong \delta \log k_d$ 이다.

그러나, 만일  $\delta \log k_i > \delta \log k_d$ 이면  $\rho_Y > 0$  이어야 할 것이다. 즉  $k_i$ 의 기여가 증가하면  $k_d$ 로 정해지는 경향성과는 반대의 경향성으로 나타나게 될 것이다. 바로 이와 같은 상황은 특별히 구조 (III)이 안정화되는 경우이며,  $X = p\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $Y = p\text{-Cl}$  또는  $m\text{-CF}_3$  일때 Hammett plot의 직선에서 벗어나는 Table 1 및 2의 실험결과를 설명해준다. 즉 이 경우 특별히 구조 (III)이 안정화되며,  $k_i$ 의 기여가 크게 중요해지게 되어  $k_d$ 로 정해지는 경향성에서 벗어나게 된다고 할 수 있다.

지금까지의 설명으로 전이상태 구조가 구조 (III)인데도  $\rho_Y < 0$ 인 이유와,  $X = p\text{-CH}_3\text{O}$  및  $Y = p\text{-Cl}$ ,  $m\text{-CF}_3$ 인 경우 직선성에서 벗어나는 이유를 알 수 있다.

한편,  $\alpha$ -methylstyrene 반응 중심에 대한 최고 점유궤도(HOMO)와 최저 비점유궤도(LUMO)의 AO 계수와 원자 전하를 Table 6에 수록하였다. 우선 원자의 전하로 보아  $C_8$ 가 음의 전하를 띄고 있고, 그 음전하의 크기는 전자공여기를 가진 화합물에서 더 크며, 또한 HOMO의 에너지는 전자공여기를 가진 화합물에서 높다. 친전자성 라디칼 반응에서는 Fig 3에서 보는 바와 같이 라디칼의 singly occupied MO (SOMO)와 기질의 HOMO 간의 에너지 차가 작아 상호작용이 강력하여 반응성은  $\Delta E = E_{SOMO} - E_{HOMO}$ 가 작을수록 커진다.<sup>9</sup>

$$SE \cong \frac{H^2}{\Delta E} \quad (9)$$

여기서 H는 이들 분자궤도 간의 상호작용 matrix이며,  $H \cong C_r^{HO} \cdot C_s^{SO} \cdot \beta_{rs}$ 이다. 안정화 에너지 SE는  $\Delta E$ 가 작을 수록 또 H가 클 수록 커진다. 단일  $E_{SO}$ 를 고정시키면  $\Delta E$ 는  $E_{HO}$ 가

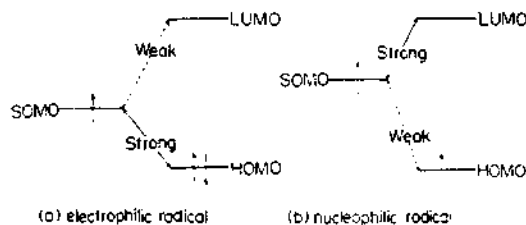
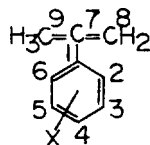


Fig. 3. Frontier orbital interactions for electrophilic and nucleophilic radicals.<sup>9</sup>

Table 6. Atomic charges, AO coefficients of frontier orbitals and frontier orbital energies for substituted  $\alpha$ -methylstyrenes.



X	CNDO/2 Energy		AO Coefficient				Atomic Charge	
	HOMO	LUMO	HOMO		LUMO		C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
			C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>		
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	-0.4088	0.1057	0.2637	0.4758	0.3593	0.4926	0.0519	-0.0877
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0.4191	0.1009	0.3027	0.5165	0.3379	0.4788	0.0503	-0.0849
H	-0.4359	0.1014	0.3533	0.5631	0.3533	0.4976	0.0472	-0.0806
<i>p</i> -Cl	-0.4308	0.0726	0.2773	0.4682	0.2821	0.4397	0.0505	-0.0805
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	-0.4565	0.0763	0.3711	0.5724	0.5724	0.3057	0.0464	-0.0739

높을 수록 작아지고 SE는 커진다.

Table 6에서 보면 전자 공여기를 가진 화합물의  $E_{HO}$ 가 전자 흡입기를 가진 것 보다 높으며, 따라서 반응성이 커야 할것이며, 이러한 계산결과는 실험결과와도 일치한다. 또 한편 H가 커도 SE가 커질 수 있다.

Table 6에서  $C_8$ 의 AO 계수를 보면 반응속도 순위와 일관성 있는 관계를 갖지 않는다. 따라서 SE는 energy gap controlled임을 알 수 있다<sup>10</sup>. S의 양전하 크기와  $\alpha$ -methylstyrene의  $C_8$ 원자의 음전하의 크기는 charge-controlled reaction<sup>11</sup>에서 반응성의 크기를 좌우할 것이 예상되며, 실제의 반응성 크기와 일치한다. 따라서 부가반응 (1)은 charge controlled 반응이거나 또는 orbital-controlled 반응<sup>11</sup>이라던 energy-gap이 지배적인 영향을 갖는 반응이라 할 수 있을 것이다.

끝으로 본 연구를 지원하여 준 文敎部와 한국 이론물리 및 화학연구회에 감사를 드리는 바이다.

#### 인용문헌

1. T. Posner, *Chem. Ber.*, **38**, 646 (1905)

2. (a) C. Walling, D. Seymour and K. E. Wolfstirn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2558(1948); (b) J. I. G. Cadogan and I. H. Sadler, *J. Chem. Soc. B*, 536 (1975).
3. B. N. Geers, G. J. Gleicher and D. F. Church, *Tetrahedron*, **36**, 997(1980).
4. C. D. Johnson, "The Hammett Equation," The University Press, Cambridge, England, 1973.
5. W. A. Pryor, "Free Radicals" McGraw-Hill, New York, 1966.
6. L. E. Sutton, Ed., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions," Special Pub. 11. The Chem. Soc., London, 1958.
7. J. A. Pople and P. L. Beveridge, "Approximate MO Theory," McGraw-Hill, New York, 1970.
8. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1975.
9. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Org. Chem. Reactions," John Wiley London, 1976.
10. N. D. Epiotis, F. Bernardi, A. Mangini, J. R. Larson and S. Shaik., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 7465(1977)
11. G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths," Ed. by G. Klopman Chapt. 4, John Wiley, New York, 1974,