

## 시안화 벤조일의 가용매분해반응\*

金楨化 · 李益春\*\* · 孫世哲\*\* · 嚴泰燮\*\*\*

진주교육대학

\*\*인하대학교 이과대학 화학과

\*\*\*동아대학교 이과대학 화학과

(1982. 7. 13 접수)

## Solvolysis of Benzoyl Cyanide

Jeong Wha Kim, Ikchoon Lee\*\*, Se Chul Sohn\*\* and Tae Sup Uhm\*\*\*

Jinjoo Teachers College, Jinjoo 620, Korea

\*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

\*\*Department of Chemistry, Dong A University, Busan 600, Korea

(Received July 13, 1982)

**요 약.** 여러가지 수용성 혼합용매와 에탄올-TFE 혼합용매에서 시안화 벤조일의 가용매분해반응에 대한 유사-1차반응속도상수를 1, 5, 10, 15, 20°C에서 구하였다. Kivinen plot의  $n$  값, Grunwald-Winstein plot의  $m$  값, Leffler 관계식의  $\beta$  값, 확장된 Grunwald-Winstein 식의  $m$  및  $l$  값을 구하였다. More O'Ferrall plot와 양자역학적 해석 방법을 이용하여 용매 변화에 따른 전이상태 변화를 논의하였으며 본 반응은 associative  $S_N2$  반응 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The pseudo-first order rate constants have been obtained for the solvolysis of benzoyl cyanide in various aqueous solvent mixtures and ethanol-trifluoroethanol mixtures at 1, 5, 10, 15 and 20°C. Values of  $n$  in the Kivinen plot,  $m$  values of Grunwald-Winstein plot,  $\beta$  values of Leffler relationship and values of  $m$  and  $l$  in the extended Grunwald-Winstein plot have been calculated and studied the transition state variation caused by solvent changes using the More O'Ferrall plot and quantum mechanical approach. It has been shown that the reaction proceed *via* the associative  $S_N2$  mechanism, using the transition state parameters and quantum mechanical model approach.

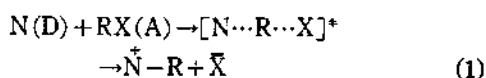
### 1. 서 론

카르보닐 탄소원자에 대한 친핵성치환 반응이나 가용매분해반응에 관한 연구는 많은 보고가 되었으며 특히 벤젠유도체의 대표적인 예인 염화 벤조일에 대한 연구는 여러 관점에서 보고된 바 있으며 여러 형의 반응 메카니즘이 제안되고 있

다. 이들 대부분의 반응은 이탈기가 염소원자 혹은 일부 할로젠 원자일 때가 대부분이고 시안화 이온과 같이 이 원자 이온이 이탈기로 작용할 것으로 예상되는 시안화 벤조일의 친핵성치환반응은 아직 보고된 바 없다. 반응 메카니즘을 연구하는데 있어서 전이상태 구조에 미치는 반응물의 영향을 고려해 보는 것이 크게 도움이 될 수 있다. Jencks<sup>2</sup>는 확장된 Grunwald-Winstein 식<sup>3</sup>을 이용하여 용매 변화에 따른 전이상태 변화를

\*카르보닐탄소원자의 친핵성 치환반응(제15보)

논의한 바 있다. Harris 등<sup>4</sup>과 Lee 등<sup>5</sup>은 Potential Energy Surface(PES) model<sup>6</sup>을 이용하여 치환된 벤질 유도체 및 치환된 벤젠 술포닐 유도체에 대해서 각각 논의한 바 있으며 이와 같은 해석은 다음과 같은 친핵성치환반응에 Hammond의 가설<sup>7</sup>과 Thornton의 이론<sup>8</sup>을 적용하므로써 논의가 가능하게 된다.



Hammond의 가설은 반응좌표를 따라 평행하게 이동하는 전이상태의 구조를 예측할 수 있게 해주며, Thornton의 규칙은 반응좌표와 수직하게 이동하는 전이상태를 예측하는데 적용할 수 있다. 또한 More O'Ferrall 방법<sup>4</sup>은 2차원적인 potential energy 그림을 이용하여 전이상태 구조에 미치는 치환기와 용매효과를 설명할 수 있게 해주며 이 방법에는 3가지 규칙을 적용하므로써 사용될 수 있다<sup>4</sup>. 한편 Pross 등<sup>9</sup>은 식 (1)에서와 같은  $S_N2$  반응에서 전이상태 구조에 미치는 친핵체 및 치환체들의 영향을 측정하기 위해 반응물들의 가능한 배치를 고려하여 그들의 1차결합으로 만든 파동함수로 반응착물을 설명하는 방법을 제시하였다. 친핵체 N(D)가 기질 RX(A)를 공격하면 DA 사이에는 새로운 결합이 형성되며 A의 결합은 끊어지게 된다. orbital의 관점에서 볼 때 반응물들의 frontier orbital들에 있는 원자가 전자들의 분포에 따라 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 3가지 배치를 얻을 수 있다. 즉 DA(ground),  $D^+A^-$ (charge transfer),  $DA^*$ (polarization) 배치이다. 반응 착물을 표시하는 파동함수를 앞서의 3가지 주된 반응물 배치의 1차 결합으로 나타낼 수 있다.

$$\psi_2 = C_1(\text{DA}) + C_2(\text{D}^+\text{A}^-) + C_3(\text{DA}^*) \quad (2)$$

전이상태는 치환체 변화나 용매 변화에 의해서 불안정화 되는 배치에 대해서는 더 적게, 안정화 되는 배치에 대해서는 더 많이 mixing되므로써 식 (2)에 영향을 줄 것이다. 전이상태의 구조에 기여되는 각 배치의 결합 특성을 논의해 보면, DA 배치는 D에서 A로 전자 이동이 없으므로

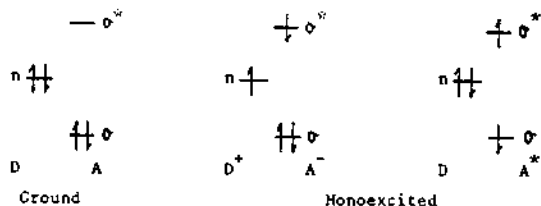


Fig. 1 Ground and excited reactant configurations for the description of  $S_N2$  reactions.

Table 1. Valence bond description of donor-acceptor configurations and their structural effect on reaction complex.

Config-uration	Valence bond description		Structural effect on reaction complex	
	primary	secondary	N-R	R-X
DA	N:R··X	N:R+:X-	loose	tight
$D^+A^-$	N·+·R:X-	N·+R:·-X	tight	loose
$DA^*$	N:R+:X-	N:R··X	loose	loose

N-R의 결합이 형성되지 않은 상태이며  $\sigma$  궤도에만 2개의 전자가 있으므로 R-X 결합에는 아무 변화가 없는 상태이다. 따라서 N-R 결합은 loose하고 R-X 결합은 tight할 것이다.  $D^+A^-$  배치는 D에서 A로 전자 이동이 있으므로 N-R의 결합이 형성된 상태이며,  $\sigma^*$  궤도에 전자가 하나 채워져 있으므로 R-X 결합은 약화된 상태이다. 따라서 N-R 결합은 tight하고 R-X 결합은 loose하다.  $DA^*$  배치는 D에서 A로 전자 이동이 없으므로 N-R 결합은 형성되지 않은 상태이며,  $\sigma$  궤도와  $\sigma^*$  궤도에 전자가 하나씩 채워져 있는 상태이므로 R-X 결합은 약화된 상태이다. 따라서 N-R 및 R-X 결합은 모두 loose한 경우가 될 것이다. 이상과 같은 각 배치의 전이상태 구조를 Table 1에 요약하였다.

본 연구에서는 확장된 Grunwald-Winstein 식과 More O'Ferrall 도식 및 양자역학적 해석 방법을 이용하여 시안화 벤조일의 가용매분해반응 (3)에 대한 용매조성 변화에 따른 전이상태 구조 변화를 논의하고자 하였다.

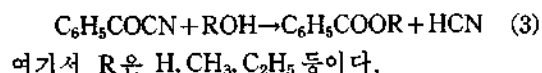


Table 2. The Rate Constants ( $k_{obs}$ ) and activation parameters for solvolysis of benzoyl cyanide in binary solvent mixtures.

Solvent	H <sub>2</sub> O Content (v/v%)	Rate constants ( $k_1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ )					$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u)
		1°C	5°C	10°C	15°C	20°C		
H <sub>2</sub> O- EtOH	10		2.88	4.22	6.59	9.60	12.6	29.4
	20		4.14	6.33	9.62	14.3	12.8	27.7
	30		6.29	9.44	14.6	22.0	13.2	26.2
	40		11.0	17.2	26.5	40.1	13.4	23.9
	50		17.8	27.6	44.2	65.1	13.5	22.3
	60		31.6	49.7	77.4	117	13.6	20.9
	70		50.7	85.9	134	196	13.9	18.4
	80		62.7	100	158	245	14.2	17.5
	90		97.9	157	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O- MeOH	10	8.51	11.1	15.5	21.3		9.74	36.9
	20	12.3	16.2	22.6	31.3		9.90	35.5
	30	16.5	21.9	30.8	42.9		10.2	34.0
	40	31.6	42.2	60.0	84.9		10.5	31.3
	50	50.1	66.8	95.3	135		10.6	30.3
	60	78.3	106	152	—		10.9	28.1
	70	98.3	132	192	—		11.0	27.3
	80	145	198	—	—		11.3	25.4
	90	120	162	—	—		11.0	27.0
H <sub>2</sub> O- (Me) <sub>2</sub> CO	20		0.168	0.256	0.403	0.642	13.9	30.4
	30		1.47	2.30	3.41	5.89	14.1	25.2
	40		3.13	5.01	7.95	10.2	14.2	23.3
	50		8.40	13.2	21.3	33.1	14.3	21.1
	60		18.8	30.2	48.2	74.8	14.4	19.3
	70		39.2	64.5	101	159	14.5	17.2
	80		58.0	95.3	151	241	14.7	15.7
	90		63.1	102	166	262	14.8	15.2
	H <sub>2</sub> O- Dioxan	20		—	1.89	2.56	3.40	9.08
30			2.03	2.76	3.81	5.16	9.42	41.4
40			3.68	5.07	6.94	9.30	9.44	40.1
50			9.12	12.6	17.4	23.7	9.75	37.3
60			23.0	33.4	44.2	61.4	9.86	35.0
70			43.7	62.2	92.1	120	10.5	31.3
80			73.7	103	147	211	10.8	29.4
90			105	149	216	302	10.9	28.3
H <sub>2</sub> O- TFE		30		14.3	21.2	31.1		11.7
	40		19.7	29.1	43.0		11.8	28.3
	50		23.0	34.7	51.1		12.1	26.8
	60		31.9	47.9	71.5		12.3	25.7
	70		43.0	65.0	97.6		12.5	24.3
	80		59.1	89.8	136		12.7	23.0
EtOH- TEF	30			1.65	1.97	2.35	5.23	57.3

50	1.72	2.09	2.53	5.80	55.1
60	1.83	2.25	2.73	5.96	54.5
70	1.93	2.39	2.92	6.18	53.6
80	2.23	2.77	3.41	6.43	52.4
90	2.03	2.49	3.07	6.26	53.2

## 2. 실험

시약, 시안화 벤조일 (BCN)은 일본 Tokyo Kasei 제특급 시약을 그대로 사용하였고, 용매인 메탄올 (MeOH), 아세톤 ((Me)<sub>2</sub>CO), 디옥산 (dioxan)은 각각 특급 시약을 Evers 법<sup>10</sup>, Coetzee 법<sup>11</sup>, Hess 법<sup>12</sup>에 의해 정제하였고, 트리플루오르에탄올 (TFE)은 Tokyo Kasei 제 특급 시약을 재증류하여 사용하였으며, 물은 2차 증류한 물을 이온교환수지에 통과시켜 비전도도가  $1 \times 10^{-6} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$  이하인 것을 사용하였다. 에탄올 (EtOH)은 Merck 제 absolute EtOH를 정제하지 않고 사용하였다.

**반응속도 측정.** 반응속도 측정은 숫자식 전기전도계 (일본 TOA제 CM-15A형)를 자동전압조정기에 연결하여 사용하였고 항온조는 일본 TOA 계를 사용하였다. 가용매분해반응은 유사 1차 반응으로 진행시켰으며 반응속도상수는 Guggenheim 식<sup>13</sup>에 의해 구하였다.

**생성물 분석.** 반응 (3)에서 생성되는  $\phi\text{COOR}$  (R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)은 G.l.c로서 retention time을 비교하여 확인하였으며, 80/100 mesh Chromosorb WH.P.에 8% SE-30을 packing 한 2.4m  $\times$  1/8 in column을 사용하였다. 특히 HCN의 존재는 AgNO<sub>3</sub>와의 백색 침전으로 알 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

**용매 효과.** Table 2에 각 용매계에 대한 여러 반응온도에서의 유사-1차반응속도상수값과 활성화 파라미터를 요약하였다. 이 Table를 보면 EtOH-H<sub>2</sub>O, MeOH-H<sub>2</sub>O, (Me)<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O, dioxan-H<sub>2</sub>O, 과 TEF-H<sub>2</sub>O 혼합용매계에서는 물의 함량이 증가함에 따라서 반응속도상수값이 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 TFE-EtOH 용매계에서는 TFE 함량이 증가함에 따라서 반응속도상수값이 작아짐을 알 수 있다. 물은 구조상

hydrogen bonding donor 능력뿐만 아니라 hydrogen bonding acceptor 능력을 가진 용매이므로 물의 함량이 증가함에 따라서 반응속도가 증가한 결과는 전이상태에서 push-pull의 양쪽 작용이 촉진되는 S<sub>N</sub>2 메카니즘이라는 것을 시사해 주며, TEF-EtOH 용매계에서 TFE의 함량이 증가함에 따라 반응속도가 감소한 것으로 보아 이런 경향은 두 용매의 유전상수 (25°C에서 TEF=26.14, EtOH=24.32)는 비슷하나 TFE가 EtOH보다 친핵도는 작은 반면에 이온화 능력은 더 크므로 본 반응의 메카니즘이 bond formation이 앞선 associative S<sub>N</sub>2 메카니즘의 가능성을 시사해 주고 있다. Grunwald-Winstein plot (Fig. 2),  $\log(k/k_0) = mY$ ,로 부터 얻은  $m$  값이 Table 3에 요약되어 있다. 이 Table의  $m$  값으로 볼 때,  $m \approx 1$ 이면 S<sub>N</sub>1형 반응이고,  $m \approx 0$ 인 경우는 S<sub>N</sub>2 반응메카니즘으로 진행된다는 판단기준에 의하면 각 용매계에 대한 본 반응은 S<sub>N</sub>2 반응의 성격이 큰 것으로 볼 수 있으며, H<sub>2</sub>O-(Me)<sub>2</sub>CO와 H<sub>2</sub>O-dioxan 혼합용매계는  $m$  값이 0.5 이상의 큰 값인 것으로 보아 전이상태에서 bond breaking이 상당히 진전되어 있음을 예측할 수 있다. TFE-EtOH, H<sub>2</sub>O-EtOH 혼합용매계에서의 extended Grunwald-Winstein 식,  $\log(k/k_0) = mY + lN$ ,에 의해 구한  $m$  및  $l$  값을 Table 4에 benzoyl chloride<sup>14</sup>의 경우와 비교하여 보았다. 이 Table를 보면 benzoyl cyanide에서의  $m$ ,  $l$  값이 Benzoyl chloride에서의 값보다 큼을 알 수 있다.

여기서  $m$  값을 결합과피의 척도로,  $l$  값을 결합형성의 척도로 볼 수 있으므로, benzoyl cyanide의 경우가 R-X 결합과피 및 N-R 결합형성이 모두 benzoyl chloride보다 더 크게 일어난 전이상태구조를 갖는 S<sub>N</sub>2 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다. 각 용매계에 대하여 식 (4)로 얻어지는 용매화 분자수  $n$  값을 구하여 보았다.

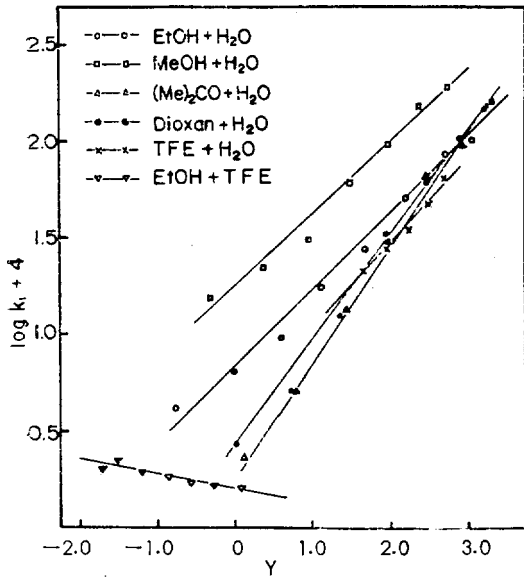


Fig. 2. Grunwald-Winstein plots for the solvolysis of benzoyl cyanide in various solvent mixtures at 10°C.

Table 3. *m* Values of Grunwald-Winstein plots for the solvolysis of benzoyl cyanide in various solvent mixtures.

Mixtures	<i>m</i>				
	1°C	5°C	10°C	15°C	20°C
EtOH-H <sub>2</sub> O	0.38	0.40	0.39	0.39	
MeOH-H <sub>2</sub> O	0.36	0.37	0.38	0.36	
(Me) <sub>2</sub> CO-H <sub>2</sub> O	0.64	0.65	0.66	0.66	
Dioxan-H <sub>2</sub> O	0.56	0.51	0.51	0.52	
TFE-H <sub>2</sub> O	0.43	0.44	0.46		
EtOH-TFE			-0.07	-0.08	-0.09

Correlation coefficients: 0.990 ± 0.007 (EtOH-TFE = 0.933 ± 0.008).

$$\log k = \log k' + n \log [\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

여기서 *k*는 유사-1차반응속도 상수이다. *n* 값은 여러가지 이유로 해서 물에 관한 반응차수로는 볼 수 없어도<sup>15</sup> 메카니즘의 판단에 많은 도움을 준다. 그 예로서 1분자 반응에서는 *n* 값이 5~6정도이고 2분자 가수분해반응에서는 *n* 값이 2~3정도가 된다<sup>15</sup>. 식 (4)를 도식하면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 완전한 직선성은 보여 주지 않되던 regression analysis로 구한 *n* 값은

Table 4. Derived values of the extended Grunwald-Winstein parameters *m* and *l* for the solvolysis of benzoyl cyanide and benzoyl chloride in EtOH-H<sub>2</sub>O and EtOH-TFE mixtures.

(a) Benzoyl cyanide.

Temp. (°C)	<i>m<sub>E</sub></i>	<i>m<sub>T</sub></i>	<i>m</i>	<i>l</i>
10	0.40	-0.07	0.44	0.60
15	0.39	-0.08	0.43	0.60
20	0.39	-0.09	0.43	0.62

Correlation coefficients: *m<sub>E</sub>* = 0.995 ± 0.001, *m<sub>T</sub>* = 0.933 ± 0.008.

(b) Benzoyl chloride

Temp. (°C)	<i>m<sub>E</sub></i>	<i>m<sub>T</sub></i>	<i>m</i>	<i>l</i>
10	0.25	-0.11	0.28	0.48
25	0.28	-0.08	0.31	0.46

Correlation coefficients: *m<sub>E</sub>* = 0.999, *m<sub>T</sub>* = 0.972 ± 0.004.  
 $l = (m_E - m_T) / 0.78$ ,  $m = m_E + 0.071 l$

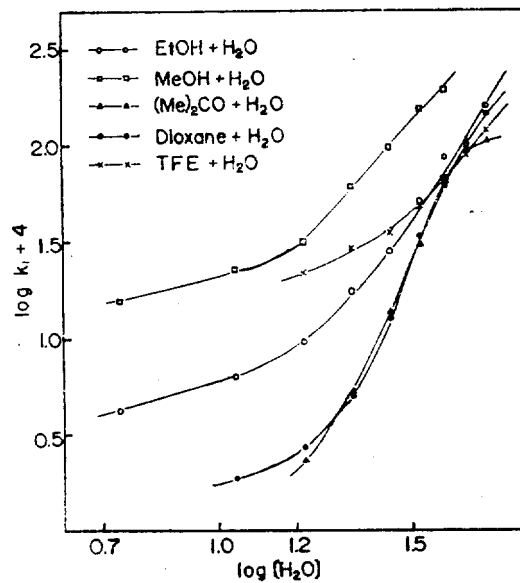


Fig. 3. Plots of  $\log k_t$  vs.  $\log [\text{H}_2\text{O}]$  for the solvolysis of benzoyl cyanide in various solvent mixtures at 10°C.

H<sub>2</sub>O-MeOH 및 H<sub>2</sub>O-EtOH의 경우는 각각 약 1.4와 1.7 정도이고, H<sub>2</sub>O(Me)<sub>2</sub>CO 경우는 약 3.8, H<sub>2</sub>O-dioxan은 약 3.2, H<sub>2</sub>O-TFE는 약 1.5이었다. 여기서도 양성자성 용매에서 *n* 값이 작은 것은 앞서의 *m* 값에서처럼 benzoyl cyanide 분자의 초기상태 용매화 때문인 것으로 해석될

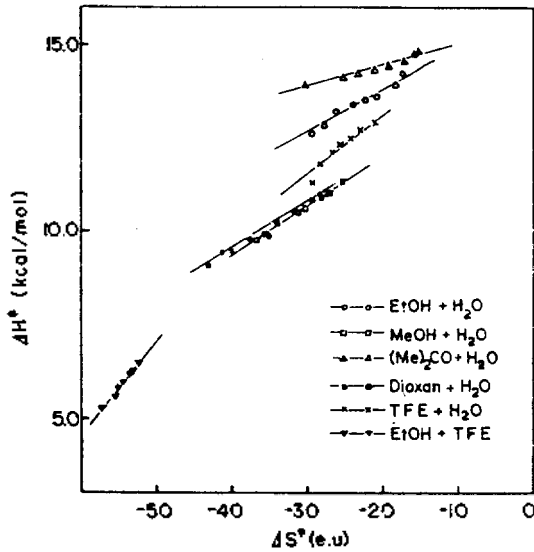


Fig 4. Plots of  $\Delta H^\ddagger$  vs.  $\Delta S^\ddagger$  for the solvolysis of benzoyl cyanide in various solvent mixtures.

Table 5. Isokinetic temperatures ( $\beta$ ) and correlation coefficients ( $r$ ) for the solvolysis of benzoyl cyanide in various solvent mixtures.

Mixtures	$\beta$	$r$
EtOH-H <sub>2</sub> O	112	0.984
MeOH-H <sub>2</sub> O	131	0.998
(Me) <sub>2</sub> CO-H <sub>2</sub> O	56	0.974
Dioxane-H <sub>2</sub> O	119	0.990
TFE-H <sub>2</sub> O	153	0.995
EtOH-TFE	246	0.999

다<sup>15</sup>.  $n$  값의 크기로 보아 benzoyl cyanide의 가용매분해반응은  $S_N2$  반응메카니즘으로 진행될 것으로 생각할 수 있다. 한편 Table 2에서 활성화 파라미터를 살펴보면, 모든 용매계에서 물 함량이 증가함에 따라  $\Delta H^\ddagger$ 가 증가하고,  $\Delta S^\ddagger$ 도 증가하는 경향을 보여 주는 것으로 보아 물 함량의 증가에 따라 전이상태에서 bond-breaking이 촉진되는 것으로 해석할 수 있다. 또한 일반적으로  $\Delta H^\ddagger$  값은 작고,  $\Delta S^\ddagger$  값은 큰 음의 값을 보여주고 있는 것으로 부터 본 반응이  $S_N2$  반응 메카니즘의 일반적인 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. Leffler<sup>16</sup>는  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$  사이의 직선 관계식을 다음과 같이 표현하였다.

$$\delta\Delta H^\ddagger = \beta\delta\Delta S^\ddagger \quad (\delta\Delta G^\ddagger = \delta\Delta H^\ddagger - T\delta\Delta S^\ddagger)$$

이를 등속도관계 (isokinetic relation)라 부른다.  $\beta$ 는 기울기에 해당하는 비례상수이다. 다음의 관계식에서

$$\delta\Delta G^\ddagger = (1 - T/\beta)\delta\Delta S^\ddagger$$

$\beta = T$ 일 때는 치환기효과나 용매효과에 무관하게 반응속도상수의 변화가 없게 된다. 따라서  $\beta$ 를 등속온도 (isokinetic temperature)라 한다. 대체로 등속온도보다 낮은 온도 ( $\beta > T$ )에서는 반응속도는 주로 엔탈피에 의해 조절되며 등속온도보다 높은 온도 ( $\beta < T$ )에서는 반응의 조절 인자가  $\Delta S^\ddagger$ 이므로 반응은 엔트로피 조절반응으로 진행된다. 일반적으로 치환기효과는 엔탈피인자중에 포함되어 용매효과는 엔트로피 인자에 기인된다는 것이 알려져 있다. 본 연구에서 Leffler 관계를 Fig. 4에 도시하였고 기울기인  $\beta$  값을 직선성과 함께 Table 5에 요약하였다. 각 혼합용매계에 대해서  $\beta$  값은 실험온도인  $T_{exp} = 298^\circ\text{K}$ 보다 작음을 보여주고 있다. 즉  $\beta < T_{exp}$ 인 관계가 성립되므로 본 반응은 엔트로피 조절반응이며, 가용매분해반응에서는 용질-용매 상호작용이 크게 작용할 것이므로 엔트로피 항이 크게 작용한다고 설명할 수 있다.

**PES model.** 최근 치환기 변화나 용매 변화에 따른 전이상태의 변화에 대한 예측을 하는데 있어서 More O'Ferrall 도시에 Hammond 규칙과 Anti Hammond 규칙 (Thornton 규칙)을 이용하는 Potential Energy Surface Model (PES Model)이 많이 이용되고 있다. 본 연구에서도 용매의 조성변화에 따른 benzoyl cyanide의 가용매분해반응의 전이상태 변화를 PES Model을 써서 설명해 보았다. Extended Grunwald-Winstein식의  $m, l$  값을 Table 4에서 보면  $l$  값이  $m$  값보다 큰 것으로 보아 본 반응의 메카니즘은 bond-breaking 보다는 bond-formation이 우선한 반응으로 진행될 것으로 예상되며, 따라서 Fig. 5의 대각선 경로인 완전한  $S_N2$  반응경로 보다는 아래로 약간 블록한 associative  $S_N2$  경로로 진행된다고 예상할 수 있다. 각 혼합용매계에서 물 함량이 증가하면 용매의 이온화 능력이 증가하게

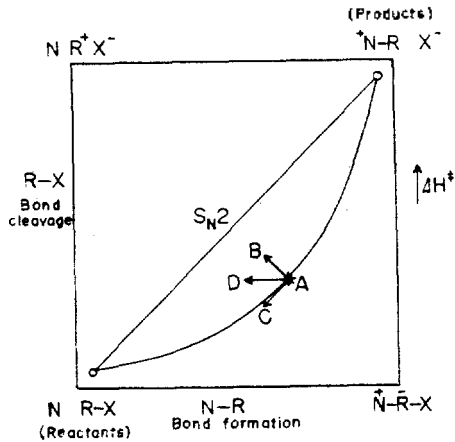


Fig. 5. A More O'Ferrall plot for an  $S_N2$  process in which N-R bond formation precedes R-X bond cleavage. Energy minima and maxima are shown as open circles and star marks, respectively.

될 것이므로 이 경우는 Fig. 5의 upper corner 가 안정화 될 것이며 따라서 전이상태 A는 C 방향 (Hammond 규칙)과 B방향(AntiHammond 규칙)의 벡터 합인 D의 방향으로 이동 하게 될 것이다. 이것은 물 함량이 증가하면 전이 상태에서 bond-breaking의 증가를 의미하므로, PES model의 예측과는 잘 일치하지 않음을 알 수 있다. 그러나 물 함량의 증가에 따라 Hammond 효과 보다는 AntiHammond 효과가 더 크게 나타난다고 가정하면 PES model도  $\Delta H^\ddagger$ 의 예측과 잘 일치한다고 말할 수 있다.

**Quantum Mechanical (Q.M) Model.** Pross<sup>9</sup> 등은  $S_N2$  반응에서 전이상태 구조에 미치는 치환체 변화와 이탈기 변화 및 용매구조 변화에 따른 효과를 측정하기 위하여 반응물들의 가능한 배치들인 DA(ground),  $D^+A^-$ (charge transfer) 그리고  $DA^*$ (polarization) 배치를 고려하여 그 배치들의 일차 결합으로 만든 파동함수로 반응 작용을 설명하였다. 치환체 변화에 따라 위의 세 배치중 어느 배치를 안정화 하는가에 의해서 Table I과 같은  $S_N2$  반응의 전이상태 구조를 예측하였다. 본 연구에서 각 혼합용매계의 물 함량이 증가하면 용매의 이온화 능력이 증가할 것이므로  $DA^*$ 배치를 안정화하게 될 것으로 예측

되며 이런 경우의 전이상태는 loose한 전이상태의 구조가 예상된다. 이것은 물 함량의 증가에 따라서  $\Delta H^\ddagger$ 값이 증가되는 실험적 결과가 양자역학적 해석과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

인용 문헌

- (a) B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259 (1950); (b) D. A. Brown and R. F. Hudson, *ibid.*, 3352 (1953); (c) M. L. Bender and M. C. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 30 (1965); (d) R. F. Hudson and G. W. Loveday, *J. Chem. Soc.*, 776(1966); (e) W. K. Kim and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, 17, 235(1973); (f) I. Lee and H. W. Lee, *J. Korean Nuclear Soc.*, 7, 311(1975); (g) I. Lee, H. W. Lee and S. M. La, *J. Korean Chem. Soc.*, 24, 115 (1980)
- P. R. Young and W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 3288 (1979).
- F. L. Schadt, T. W. Bentley, and P. V. R. Sch layer, *ibid.*, 98, 7667 (1976).
- J. M. Harris, S. G. Shafer, J. R. Moffatt and A. R. Becker, *ibid.*, 101, 3296 (1979).
- I. Lee, I. S. Koo and H. K. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2, 41 (1981).
- R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc.*, (B), 274 (1970).
- G. S. Hammond, *J. Amer. Chem.*, 77, 334 (1955).
- E. R. Thornton, *ibid.*, 89, 2915 (1967).
- (a) S. S. Shaik, *ibid.*, 103, 3692 (1981); (b) A. Pross and S. S. Shaik, *ibid.*, 103, 3702 (1981).
- E. C. Evers and A. G. Knox, *ibid.*, 83, 618 (1961).
- J. E. Coetzee, *Pure. Appl. Chem.*, 13, 429 (1966).
- K. Hess and H. Frahm, *Ber.*, 71, B, 2627 (1938).
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538 (1926).
- I. Lee, unpublished results.
- A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845 (1965).
- J. E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Org. Reaction," P.327, John Wiley and Sons, N. Y., 1963.