

MeOH-MeCN 혼합용매계에서 브롬화벤질 및 요오드화벤질과 아닐린 사이의 친핵성 치환반응

李益春¹ · 孫世哲 · 宋鎭鳳* · 李炳春**

인하대학교 이과대학 화학과

*경기대학교 이과대학 화학과

**충북대학교 사범대학 과학교육과

(1984. 1. 27 접수)

Nucleophilic Substitution Reactions of Benzyl Bromides and Benzyl Iodide with Anilines in MeOH-MeCN Mixtures

Ikchoon Lee¹, Se Chul Sohn, Ho Bong Song* and Byung Choon Lee**

Department of Chemistry, Inha University, In Chon 160, Korea

*Department of Chemistry, Kyung-Gi University, Su Won 170, Korea

**Department of Science Education, Choongbuk National University Cheongju 310, Korea

(Received January 27, 1984)

요 약. 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서 파라치환된 브롬화 벤질 및 요오드화 벤질과 아닐린 치환체 사이의 친핵성 치환반응을 35.0 °C에서 연구하였다. Hammett 관계식, Bronsted 관계식을 이용하여 반응 선택성 파라미터인 ρ_N , ρ_C 및 β 값을 구했으며 분광용매화 관계식의 계수 a , s 등을 구했다. 분광용매화 관계식의 계수 a , s 및 a/s 값으로부터 혼합용매의 π^* 효과가 본 반응에 크게 작용함을 알았다. PES 모형을 적용하여 본 반응이 dissociative S_N2 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었으며 이탈기 효과의 논의에는 PES 모형이 실험결과와 잘 일치하지 않음을 알 수 있었다. 양자역학적 해석방법을 이용하여 본 반응의 전이상태 변화를 논의했으며 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Kinetic studies for the nucleophilic substitution reactions of *para*-substituted benzyl bromides and benzyl iodide with anilines were carried out in MeOH-MeCN mixtures at 35.0 °C. Hammett ρ_N , ρ_C , Brønsted β and solvatochromic correlation coefficient a , s values were determined in order to clarify the transition state variations caused by changing nucleophiles, substituents, leaving group and solvents. The results of solvatochromic equation showed that π^* effect was a dominant factor for the reaction systems studied. It was shown that the reaction proceeds *via* the dissociative S_N2 mechanism using the potential energy surface model approach. The potential energy surface model approach however failed to account for the transition state variation due to leaving group changes. The quantum mechanical approach showed that kinetic results were consistent with proposed dissociative S_N2 mechanism.

서 론

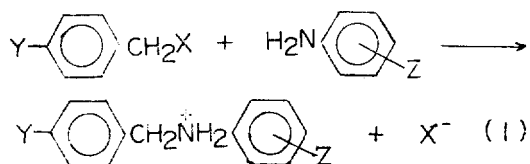
벤질 유도체의 친핵성 치환반응 메커니즘이나 치환기 및 용매 변화 등에 따른 전이상태 변화에 관한 연구는 이들 유도체의 반응이 S_N1 - S_N2 경계반응 메커니즘으로 진행된다는 면에서 관심

을 갖고 연구되고 있다.¹⁻⁶ 벤질 유도체의 반응 메커니즘 및 전이상태 변화를 해석함에 있어 Hammett 형태의 관계식¹, 용매효과², 동위원소 효과³ 및 반응성-선택성 관계⁴ 등을 이용하여 논의되고 있다. 유기 반응의 메커니즘이나 전이상태 구조 변화를 논의하는데 PES(Potential En-

rgy Surface) 모형이 많이 이용되고 있으나⁵⁻⁷ PES 모형 해석은 이탈기 변화에 따른 전이상태 구조 변화를 논의함에 있어 실험 결과와 잘 일치하지 않는다는 단점이 있다는 것이다.⁸ Pross와 Shaik⁹ 등은 간단한 양자역학적 모형을 이용하여 PES 모형에 의한 해석상의 문제점을 해결하고자 하였다. 최근에 Taft⁹ 등은 유기반응의 용매효과를 논의하기 위하여 다음과 같은 분광용매화 관계식을 제안하였으며 이들 관계식은 유기반응의 전이상태 변화를 논의하는데 이용되고 있다.^{5,10}

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$$

본 연구에서는 파라 치환된 할로겐화 벤질과 아닐린 치환체 사이의 친핵성 치환반응을 메탄올-아세트니트릴 혼합용매계에서 수행하여 Hammett 관계 및 Brønsted 관계식을 이용하여 치환기 변화나 용매변화 등에 따른 전이상태 구조 변화 등을 논의하고자 하였다. 또한 Lee¹¹ 등이 분광 용매화 비교법으로 구한 메탄올-아세트니트릴 혼합용매의 π^* (용매의 극성-편극성 척도) 및 α (용매의 수소결합 주계 산도 척도)를 이용하여 본 반응에 분광 용매화 관계식을 적용하고 PES 모형과 양자역학적 해석 방법을 적용하여 반응 (I)의 전이상태 구조를 규명하고자 하였다.



여기서 X; Br, I. Y; *p*-CH₃, H, *p*-Cl, *p*-NO₂. Z; *p*-CH₃O, *p*-CH₃, H, *p*-Cl, *m*-NO₂이다.

실 험

시약. 반응에 사용한 기질 및 친핵체들은 재결정 또는 재증류하여 사용하였으며 브롬화 벤질(Tokyo Kasei GR) 및 요오드화 벤질(Kodak GR)은 그대로 사용하였다. 아세트니트릴(J. T. Baker GR) 및 메탄올(Merck GR)은 상품 그대로 사용하였다.

반응속도 측정. 반응속도는 전기전도도법으로 측정하였으며 전도도 가기는 Beckmann Model RC-18A 형 Conductivity Bridge 를 사용하였다.

측정에 사용된 전도도 용기는 용량이 15 ml 이고 용기상수는 오차 범위가 0.5 cm⁻¹ 범위에 든 것을 사용하였으며 항온조는 독일 HAAKE 제 T-31형을 ±0.05 °C 범위에서 일정하게 조절하여 사용하였다. 반응은 기질에 비해 친핵체인 아닐린의 농도(0.025~0.15M)를 과량으로 하여 유사 1차반응속도 상수 k_{obs} 를 Guggenheim 법¹²으로 구하였다. k_2 값은 다음 식으로 부터 k_{obs} 대 아닐린 농도를 도시하여 구하였으며 k_2 값은 좋은 직선성을 보여주었다.

$$k_{obs} = k_2[\text{Aniline}]$$

결과 및 고찰

친핵체 및 기질의 치환기 효과. 메탄올-아세트니트릴 혼합용매 중에서 브롬화 및 요오드화 벤질과 아닐린 치환체 사이의 친핵성 치환반응에 대한 2차 반응 속도 상수를 Table 1과 2에 요약하였다. 반응 속도 상수가 기질 및 친핵체의 치환기가 전자주개로 갈수록 커짐을 볼 수 있다. 본 반응의 2차 반응 속도 상수로 부터 구한 Brønsted β 값과 Hammett ρ_N 및 ρ_C 값을 Table 3, 4 및 5에 요약하였다. Brønsted β 값이 0.4~0.7 사이의 값을 나타내고 있으며 이러한 β 값의 크기로 부터 본 반응의 전이상태에서 친핵체-기질 사이의 결합형성이 중간 정도 이루어졌다고 생각할 수 있다. 또한 전반적으로 브롬화 벤질의 치환기가 전자받게 치환기로 갈수록 β 값이 증가하는 경향을 알 수 있으며 친핵체-기질 사이의 결합형성이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

한편, Table 4에서 친핵체 아닐린의 반응중심인 질소 원자에 진전된 하전의 정도를 나타내 주는 ρ_N 값의 부호가 전반적으로 음인 것으로부터 친핵체의 반응 중심 원자에 양하전이 진전되었음을 알 수 있으며 $|\rho_N|$ 의 크기가 벤질의 전자받게 치환기로 갈수록 증가한 것은 친핵체로부터 하전의 이동이 많이 이루어진 것이므로 친핵체-기질 사이의 결합형성이 더 진전된 것의 미한다.

Table 5의 ρ_C 값을 고려해 보면 일반적으로 ρ_C 값의 부호는 전이상태에서의 친핵체-기질 사

Table 1. Second-order rate constants ($k_2 \times 10^3 M^{-1} s^{-1}$) for the reaction of *para*-substituted benzyl bromides with anilines at 35.0°C in MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	Z- ϕ -NH ₂	<i>p</i> -Y- ϕ -CH ₂ Br			
		Y=CH ₃	H	Cl	NO ₂
100	Z= <i>p</i> -CH ₃ O	14.9	7.31	7.52	4.02
	<i>p</i> -CH ₃	10.7	4.48	4.75	2.44
	H	6.41	3.12	2.33	1.10
	<i>p</i> -Cl	4.29	1.56	1.43	0.518
	<i>m</i> -NO ₂	1.26	0.280	0.275	0.0458
90	<i>p</i> -CH ₃ O	15.4	7.64	7.93	4.45
	<i>p</i> -CH ₃	10.1	4.84	4.90	2.56
	H	6.14	2.97	3.10	1.36
	<i>p</i> -Cl	3.83	1.55	1.43	0.541
	<i>m</i> -NO ₂	1.21	0.479	0.461	0.159
80	<i>p</i> -CH ₃ O	15.8	7.68	8.32	4.60
	<i>p</i> -CH ₃	10.2	4.73	4.97	2.74
	H	5.95	2.78	2.87	1.41
	<i>p</i> -Cl	3.98	1.47	1.47	0.570
	<i>m</i> -NO ₂	1.32	0.392	0.492	0.207
70	<i>p</i> -CH ₃ O	15.6	7.68	8.49	4.95
	<i>p</i> -CH ₃	9.55	4.59	4.88	2.41
	H	5.31	2.70	2.67	1.44
	<i>p</i> -Cl	3.47	1.45	1.46	0.547
	<i>m</i> -NO ₂	1.19	0.450	0.597	0.222
50	<i>p</i> -CH ₃ O	14.5	7.32	8.06	4.71
	<i>p</i> -CH ₃	8.24	3.94	4.24	2.40
	H	4.67	2.52	2.41	1.20
	<i>p</i> -Cl	2.53	1.24	1.13	0.474
	<i>m</i> -NO ₂	0.600	0.285	0.331	0.0580

Correlation coefficients: $r=0.990 \pm 0.009$.

Table 2. Second-order rate constants ($k_2 \times 10^3 M^{-1} s^{-1}$) for the reaction of benzyl iodide with anilines at 35.0°C in MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	Z- ϕ -NH ₂				
	Z= <i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂
100	13.2	8.94	5.17	3.27	0.650
90	15.5	8.95	5.72	3.52	0.640
80	17.9	9.73	5.66	3.71	0.844
70	17.4	10.4	6.27	3.36	0.856
50	20.6	11.6	6.50	3.98	0.941

Correlation coefficients: $r=0.994 \pm 0.005$.

이의 결합 형성과 기질-이탈기 사이의 결합 파괴의 정도를 예측할 수 있게 해주며 $\rho_C > 0$ 이면

Table 3. Brønsted β values for the reaction of benzyl halides with anilines at 35.0°C in MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	<i>p</i> -Y- ϕ -CH ₂ I	<i>p</i> -Y- ϕ -CH ₂ Br			
		Y=H	Y=CH ₃	H	Cl
100	0.43	0.39	0.46	0.52	0.64
90	0.45	0.43	0.49	0.52	0.65
80	0.48	0.43	0.51	0.53	0.65
70	0.50	0.46	0.51	0.54	0.67
50	0.50	0.53	0.53	0.59	0.70

Correlation coefficients: $r=0.990 \pm 0.008$.

Table 4. Hammett ρ_N values for the reaction of benzyl halides with anilines at 35.0°C in MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	<i>p</i> -Y- ϕ -CH ₂ I	<i>p</i> -Y- ϕ -CH ₂ Br			
		Y=H	Y=CH ₃	H	Cl
100	-1.20	-1.08	-1.28	-1.44	-1.78
90	-1.23	-1.19	-1.35	-1.44	-1.79
80	-1.31	-1.18	-1.40	-1.47	-1.79
70	-1.38	-1.28	-1.41	-1.49	-1.86
50	-1.38	-1.47	-1.47	-1.64	-1.94

Correlation coefficients: $r=0.991 \pm 0.007$.

Table 5. Hammett ρ_C values for the reaction of benzyl bromides with anilines at 35.0°C in MeOH-MeCN in mixtures

MeOH (v/v %)	Z- ϕ -NH ₂				
	Z= <i>p</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂
100	-0.52	-0.57	-0.74	-0.86	-1.36
90	-0.48	-0.54	-0.61	-0.80	-0.83
80	-0.48	-0.51	-0.57	-0.77	-0.83
70	-0.44	-0.64	-0.52	-0.75	-0.77
50	-0.43	-0.48	-0.56	-0.69	-1.06

Correlation coefficients $r=0.945 \pm 0.050$.

전이 상태에서 결합 형성이 유리하고 $\rho_C < 0$ 이면 결합 파괴가 유리하다는 것이 보고된 바 있다.^{5,10b,13} 본 반응에서 ρ_C 값의 부호가 전체적으로 음인 것은 기질의 반응 중심 탄소에 양하전이 진전되었음을 의미하므로 기질-이탈기 사이의

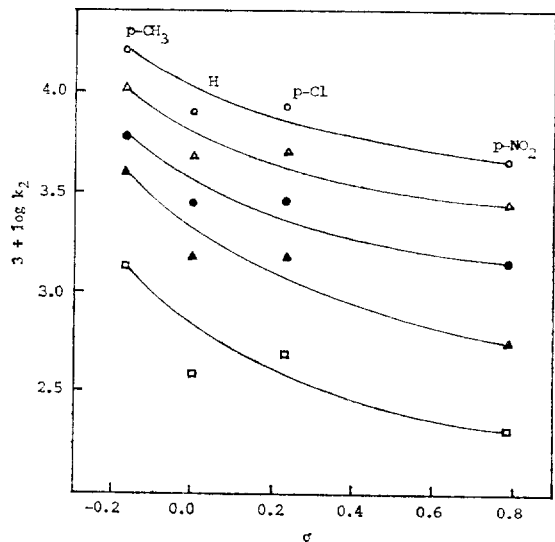


Fig. 1. Hammett plots for the Reaction of Benzyl Bromides with Anilines in 80% MeOH of MeOH-MeCN Mixtures at 35.0°C. ○: $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, △: $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, ●: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, ▲: $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, □: $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

결합 파괴가 친핵체-기질 사이의 결합형성보다 더 진행된 것으로 설명할 수 있다. 브롬화 벤질의 치환기 변화에 따른 Hammett 관계를 Fig. 1에 보여주고 있으며 이와같은 비 직선형 Hammett 관계¹⁻⁵는 할로젠화 벤질의 반응에서 나타나는 전형적인 예로써 치환기가 $p\text{-CH}_3$ 인 경우는 기질-이탈기 사이의 결합파괴가, 치환기가 $p\text{-NO}_2$ 인 경우는 친핵체-기질 사이의 결합형성이 중요함을 의미한다^{2b}. $|\rho_c|$ 값의 크기는 친핵체의 치환기가 전자받게 치환기로 갈수록 증가하는 경향을 보이고 있으며 친핵체-기질 사이의 결합형성이 적게 이루어졌음을 의미한다.

한편 ρ_N 과 ρ_C 값의 비교에서 $|\rho_N|$ 이 $|\rho_C|$ 보다 상대적으로 큰 것은 친핵체의 질소원자에서 많은 양의 하전이 이동했음에도 불구하고 기질의 탄소 원자에는 적은 양의 옴하전이 진행된 것을 의미한다. ρ_N 과 ρ_C 값의 큰 차이는 전이상태에서 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 많이 진행된 것으로 본 반응이 dissociative S_N2 형태의 메카니즘으로 진행됨을 시사해주는 것으로 설명할 수 있다.

또한 친핵체-기질 사이의 결합형성과 기질-이

Table 6. Jenck's cross interaction coefficients (p_{xy}) and correlation coefficients (r) for the reaction of benzyl bromides with anilines in MeOH-MeCN mixtures

MeOH(v/v%)	p_{xy}	r
100	0.53	0.992
90	0.60	0.991
80	0.60	0.975
70	0.61	0.991
50	0.71	0.991

탈기 사이의 결합 파괴 진행 정도의 짝지음 상수인 cross-interaction coefficient p_{xy} 로 부터도 본 반응이 S_N2 반응메카니즘으로 진행됨을 시사해 주고 있다.

$$p_{xy} = \frac{\partial \rho_N}{-\partial \sigma_y} = \frac{\partial \rho_C}{-\partial \sigma_x}$$

Jenck's^{1b} 등에 따르면 양의 p_{xy} 값은 PES 그림에서 대각선 경로를 따라 반응이 진행됨을 의미하는 것으로써 결합형성과 결합 파괴 과정이 동시에 이루어짐을 의미한다. Table 6에 요약된 바와 같이 메탄올-아세토니트릴 혼합용매에서의 브롬화 벤질에 대한 p_{xy} 값이 0.53~0.71인 것과 염화 벤질의 p_{xy} 값이⁵ 80% 메탄올과 50% 메탄올 혼합용매에서 각각 0.38과 0.26인 것으로 부터 본 반응이 S_N2 메카니즘으로 진행됨을 나타내주고 있다.

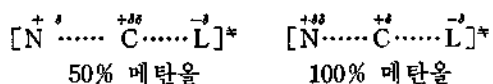
용매효과. 메탄올-아세토니트릴 혼합용매의 특이한 효과가 여러 반응에서 나타나고 있으며 이는 메탄올의 고분자 사슬구조의 파괴와 관련된 것으로 보고되고 있다¹⁴. 최근 Lee^{10a} 등은 *t*-butyl halides의 메탄올-아세토니트릴 혼합용매에서의 가용매 분해반응에 관한 연구로부터 80% 메탄올 조성에서 용매의 수소결합 주효과(α 효과)와 용매의 극성-편극성효과(π^* 효과)가 거의 같은 정도로 중요하다는 것을 밝힌 바 있다.

브롬화벤질의 경우 80% 메탄올 조성 부근에서 최대 2차반응속도 상수를 보인 것은 전이상태에서 α 효과와 π^* 효과가 동시에 중요함을 의미한다. 즉, 전이상태에서 용매의 α 효과에 의한 이탈기와 수소결합은 물론 π^* 효과에 의한

전하분산효과가 거의 같은 정도로 기여하여 전이상태 안정화에 따른 최대 반응속도가 나타남을 보여주고 있다.

요오드화 벤질의 경우 *t*-butyl iodide의 가용매 분해반응에서 나타난 결과^{10a}와 비교해 보면 *t*-BuI의 반응속도는 50% 메탄올 조성 부근에서 최대 1차 반응 속도 상수 값을 보이고 있으므로 요오드화 벤질의 친핵성 치환반응의 2차 반응 속도 상수 값도 메탄올 함량이 100%에서 50%로 갈수록 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

Table 3과 4의 β 값과 ρ_N 값을 살펴보면 혼합용매의 아세토니트릴 함량이 증가할수록 이들 값이 증가하는 경향을 보이는 것은 아세토니트릴 함량 증가에 따른 용매의 극성-편극성 효과 증가에 의해 친핵체-기질 사이의 결합 형성에 용매효과가 주로 나타나기 때문인 것으로 설명할 수 있으며 Table 5의 ρ_C 값의 경향도 같은 설명을 할 수 있다. 즉 혼합용매의 아세토니트릴 함량이 증가할수록 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 증가됨으로써 하전이동이 증가되면 결합 파괴의 정도는 일정하다고 할 때 벤질 탄소의 양하전은 감소하기 때문이다. 따라서 $|\rho_C|$ 값의 크기로부터 다음과 같은 전이상태를 나타낼 수 있다. 50% 메탄올 혼합용매에서 친핵체-기질 사이의 결합형성이 더 진전된 상태이다.



일반적으로 용매의 극성-편극성 효과의 증가는 bulky 한 양이온의 형성에 유리하고 용매의 수소결합주계 산도의 효과 증가는 크기가 작은 이탈기 형성에 유리하다고 말할 수 있다⁵.

용매화 에너지 직선 관계. 본 연구에서의 반응속도 자료에 Lee¹¹ 등이 분광용매화 비교법⁸으로 구한 각 메탄올-아세토니트릴 혼합용매의 용매 파라미터인 π^* , α 및 β 값을 이용하여 브롬화 벤질의 아닐린 반응에 대한 분광용매화 관계식의 계수인 a 와 s 및 $\frac{a}{s}$ 를 치환기 변화에 따라 구했으며 이를 Table 7에 요약하였다. Table 7을 살펴보면 전체적인 경향성은 벤질의 치환기가 *p*-CH₃에서 *p*-NO₂로 갈수록 a/s 값이 감

Table 7. Solvatochromic coefficients a , s and a/s values for the reaction of benzyl bromides with anilines in MeOH-MeCN mixtures

β -Z- ϕ -NH ₂	Coeffi-cient	β -Y- ϕ CH ₂ Br			
		Y=CH ₃	H	Cl	NO ₂
Z=CH ₃ O	a	0.854	0.409	0.729	0.285
	s	1.89	1.02	1.77	1.25
	a/s	0.452	0.401	0.412	0.228
	r	0.985	0.976	0.998	0.996
CH ₃	a	1.43	1.05	1.24	1.52
	s	2.50	2.39	2.63	2.80
	a/s	0.572	0.439	0.472	0.543
Cl	r	0.999	0.973	0.999	0.747
	a	3.20	0.609	2.01	1.75
	s	5.67	1.24	4.14	3.61
	a/s	0.564	0.491	0.486	0.485
	r	0.999	0.999	0.995	0.994

r : correlation coefficients.

소됨을 알 수 있으며 아닐린의 치환기가 전자주계 (*p*-CH₃O)에서 전자받게 (*p*-Cl)로 갈수록 a/s 값이 증가하는 경향을 보이고 있다. a/s 값이 전 반적으로 1보다 작은 것으로 보아서 전이상태에서 용매의 α 효과보다는 π^* 효과가 중요함을 의미하며 벤질 치환기가 전자받게 치환기 (*p*-NO₂)로 치환됨에 따라 전이상태 구조가 단단(tight)해져서 π^* 효과의 기여가 중요하게 되어 전하분산이 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다. 한편 아닐린 치환기가 전자받게 치환기 (*p*-Cl)일수록 a/s 값이 증가하는 경향은 전이상태가 느슨(loose)해져서 용매의 π^* 효과가 상대적으로 감소하여 α 효과의 기여가 증가하는 전이상태 구조로 예상된다. 이상과 같은 분광용매화 관계의 논의로부터 기질이나 친핵체의 치환기 변화에 따른 전이상태의 변화를 논의할 수 있으며 본 반응이 S_N2 형태의 반응임을 뒷받침 해 주고 있음을 알 수 있다.

PES 모형 해석. 본 반응의 친핵체 변화, 기질의 치환기 변화 및 이탈기 변화에 따른 전이상태 변화를 PES 모형을 이용하여 논의하였다. 할로젠화 벤질의 친핵성 치환반응은 dissociative S_N2 반응으로 진행되며¹⁰ Fig. 2와 같은 PES 모형의 S_N1과 S_N2 반응경로 사이의 경로를 거

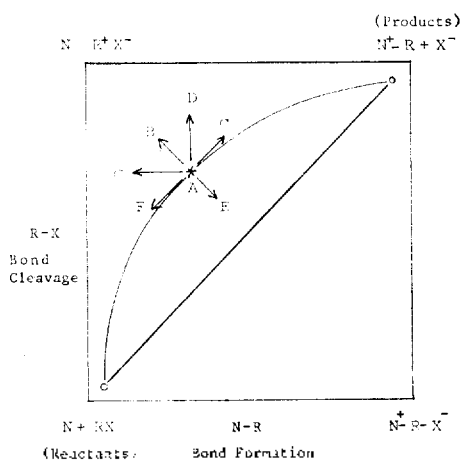


Fig. 2. PES diagram for the nucleophilic substitution reaction of benzyl bromides.

쳐 반응이 진행된다고 논의되었다^{5,6}.

PES 모형을 이용한 치환기나 용매변화 그리고 이탈기 변화에 따른 전이상태 변화에 대한 논의에서, 벤질 고리에 전자주게 치환기인 $p\text{-CH}_3$ 를 치환시키면 왼쪽 위 모서리를 안정화하므로 Thornton 규칙에 의해서 Fig. 2의 전이상태 A는 B로 이동하게 될 것이다. 이 경우의 전이상태 구조는 친핵체-기질 사이의 결합형성의 감소와 기질-이탈기 사이의 결합파괴가 증가된 느슨한 전이상태가 예상된다. 실험결과를 보면 Table 4와 3의 $|\rho_N|$ 과 β 값이 $p\text{-CH}_3$ 로 갈수록 감소하는 것으로 보아 친핵체-기질 사이의 결합형성이 감소된 것으로 설명할 수 있다. Fig. 1의 Hammett 도서를 보면 $p\text{-CH}_3$ 인 경우에 반응성이 크게 증가하는 것은 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 증가한 것으로 해석되므로 벤질 고리 치환체 변화에 따른 PES 모형 예측과 실험 결과는 잘 일치함을 알 수 있다.

친핵체 아닐린에 전자받게 치환기인 $m\text{-NO}_2$ 를 치환시키면 오른쪽 모서리들을 불안정화하게 할 것이며 따라서 전이상태 A는 Hammond 규칙에 의한 C방향과 Thornton 규칙에 의한 B방향의 합 벡터 방향인 D로 이동하게 될 것이다. 전이상태 D는 전이상태 A와 비교해서 친핵체-기질

사이의 결합 형성에는 변화가 없고 기질-이탈기 사이의 결합 파괴는 증가된 전이상태로 생각할 수 있다. 실험 결과와 비교해 보면 친핵체의 치환기가 $m\text{-NO}_2$ 로 갈수록 $|\rho_C|$ 값이 증가한 경향은 반응 중심인 탄소 원자에 양하전이 증가된 것으로 생각할 수 있으며 따라서 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 증가된 것으로 논의할 수 있다. 이 경우도 기질-이탈기 사이의 결합 파괴에 관한 논의에 대해서 PES 모형이 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

용매효과를 고려해 보면, 혼합용매의 아세토니트릴 함량을 증가시켜 용매의 π^* 효과를 증가시키면 PES 모형의 오른쪽 아래 모서리를 안정화할 것이므로 이 경우 전이상태 A는 Thornton 규칙에 의해서 E방향으로 이동할 것이다. 전이상태 E는 기질-친핵체 사이의 결합 형성이 증가되고 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 감소된 구조로 예상된다. 실험 결과와 비교해 보면 용매의 π^* 효과가 증가할수록 β 와 $|\rho_N|$ 이 증가했으므로 이는 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 증가한 것을 의미하며 $|\rho_C|$ 값이 감소한 것은 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 감소한 것을 의미하므로 용매효과에 관한 논의도 실험 결과와 PES 모형의 해석이 잘 일치함을 알 수 있다.

이탈기 효과를 고려해 보면, 할로젠화 이온의 이탈 능력은 $I > Br > Cl > F$ 순으로 알려져 있다. 이탈기 능력이 증가할수록 Fig. 2의 윗모서리들이 안정화하게 되며 전이상태 A는 Hammond 규칙에 의한 F방향과 Thornton 규칙에 의한 B방향의 벡터합 방향인 G로 이동하게 될 것이다. 전이상태 G는 전이상태 A에 비해 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 감소되고 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 증가된 전이상태로 예상된다. 염화 벤질의 실험결과⁵와 본 반응의 결과를 비교해 보면 Cl인 경우의 β 는 0.38이며 Br과 I인 경우는 0.46과 0.43으로 이탈기의 이탈 능력이 증가할수록 β 값이 증가한 것을 알 수 있다. 또한 $|\rho_C|$ 값도 Cl에서 Br로 갈수록 0.58에서 0.78로 증가한 것을 알 수 있다. 따라서 PES 모형 해석이 이탈기 효과를 고려하는 면에 있어서는 본 연구의 실험 결과와 잘 일치하지 않음을

Table 8. The structural effects of the key configurations on the reaction complex

Configuration	Structural effect	
	N-R	R-Y
DA	loose	tight
D ⁺ A ⁻	tight	loose
DA*	loose	loose

알 수 있다.

양자역학적 해석. 본 반응에 대한 전이상태 변화를 양자역학적 해석 방법을 이용하여 논의해 보면 기질의 치환기가 전자받기 치환기(*p*-NO₂)로 치환되면 D⁺A⁻배치는 안정화되고 DA* 배치는 불안정화될 것이다. D⁺A⁻배치가 안정화되면 Table 8에 나타낸 바와 같이 친핵체-기질 사이의 결합은 단단하고 기질-이탈기 사이의 결합은 느슨한 전이상태를 예상할 수 있다. 한편 기질의 치환기가 전자주개 치환기(*p*-CH₃O)로 치환되면 DA와 D⁺A⁻배치 보다는 DA*배치를 안정화하게 될 것이며 전이상태는 친핵체-기질 사이의 결합과 기질-이탈기 사이의 결합이 모두 느슨한 전이상태 구조가 예상된다³⁰. Table 3과 4에서 β값과 |ρ_N|값은 기질의 치환기가 전자주개에서 전자받개로 갈수록 증가하고 있으며 이는 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 점차 증가한 것을 나타내므로 양자역학적 해석이 실험 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

또한 친핵체의 치환기가 전자주개(*p*-CH₃O)로 갈수록 Table 8의 D⁺A⁻배치가 안정화될 것이 예상된다. Table 5에서 아닐린의 치환기가 전자주개로 갈수록 |ρ_C|값이 작아진 것은 반응중심 탄소에 양하전이 줄어든 것으로 생각되므로 친핵체-기질 사이의 결합이 증가된 것으로 설명할 수 있으며 이는 양자역학적 해석과 일치함을 보여주고 있다.

용매효과를 고려해 보면 메탄올-아세트니트릴 혼합용매의 메탄올 함량이 증가할수록 즉, 혼합용매의 이온화 능력이 증가할수록 이탈기의 이탈 능력을 증가시킬 것이므로 Table 8의 DA* 배치를 안정화할 것이다. 따라서 전이상태는 친핵체-기질 사이 및 기질-이탈기 사이의 결합이

모두 느슨한 전이상태로 될 것이다. 실험 결과는 Table 3, 4 및 5에서 보듯이 혼합용매의 메탄올 함량이 증가할수록 β와 |ρ_N|값은 감소하며 |ρ_C|값은 증가하고 있다. 이는 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 감소되고 기질-이탈기 사이의 결합 파괴도 증가된 것을 말해주며 따라서 용매효과에 의한 결과도 양자역학적 해석과 잘 일치함을 보여주고 있다.

이탈기 효과를 고려해보면 Shaik와 Pross⁸ 등은 양자역학적 해석 방법에 의한 이탈기 효과를 고려하면서 PES 모형의 문제점을 제시한 바 있다. 이탈기의 이탈 능력이 증가하면 이미 기질-이탈기 결합전자쌍이 이탈기에 크게 편재된 배치들을 안정화하게 될 것이다. 전이상태에서 D⁺A⁻와 DA* 배치의 안정화는 기질-이탈기 사이의 결합이 느슨하도록 영향을 줄 것이다. 이탈기 변화에 따른 친핵체-기질 사이의 결합에 미치는 효과는 Table 8에서 볼 수 있듯이 D⁺A⁻배치와 DA*배치의 상반된 효과때문에 분명하지가 않다. 그러나 Pross⁸ 등은 D⁺A⁻배치의 큰 안정성 때문에 DA* 배치보다 D⁺A⁻배치가 더 크게 전이상태에 영향을 줄 것이라고 설명하였으며 이탈기 능력이 증가하면 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 증가할 것으로 예측하였다. 본 연구에서 얻은 실험 결과와 염화 벤질의 결과⁵를 비교해 보았을 때 할로젠화 벤질의 이탈기 이탈 능력이 증가하면 결합 형성 정도를 나타내는 파라미터인 β값과 |ρ_N|값이 전반적으로 증가되는 현상을 알 수 있으며 |ρ_C|값도 증가하는 것으로부터 이탈기가 많이 이탈된 것을 의미한다고 할 수 있다.

Westaway와 Ali^{3d} 등은 벤질 유도체의 S_N2 반응에 관한 연구에서 이탈기의 이탈 능력이 증가되면 친핵체-기질 사이의 결합 형성이 증가되고 기질-이탈기 사이의 결합 파괴도 크게 일어난다고 보고하였으며 이는 양자역학적 해석과 일치한다고 하였다. Ballistreri^{1a} 등은 할로젠화 벤질의 야민화 반응에서 이탈기가 염소에서 브롬 및 요오드로 갈수록 Hammett ρ_N 값이 -0.87, -1.40 및 -1.46으로 증가한다는 결과를 보고한 바 있다. 즉, 이탈기 이탈 능력이 증가함에

따라 DA* 배치 보다는 D*A-배치의 기여가 전이상태에 크게 기여하게 된다는 것이다.

양자역학적 해석과 PES 모형 사이의 차이는 PES 모형 해석이 반응좌표상의 수직인 효과와 평행인 효과를 동시에 고려해야한다는 면에서 고려되어야 하는 두 효과의 크기에 모호성이 있다는 것이며 따라서 실험적인 결과의 일치하지 않는 면이 있다고 하겠다. 반면에 전이상태 변화의 예측과 논의에 관한 양자역학적 해석방법은 실험결과와 잘 일치한다고 할 수 있다.

본 연구는 과학재단의 지원으로 이루어졌으며 이에 대해 사의를 표하는 바이다.

인 용 문 헌

- (a) F. P. Ballistreri, E. Maccarone and A. Mamo, *J. Org. Chem.*, **41**, 3364 (1976); (b) P. R. Young and W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3288 (1979).
- (a) D. A. da Roza, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **95**, 7003 (1973); (b) A. Arcoria, E. Maccarone, G. Musumarra and G. A. Tomaselli, *Tetrahedron*, **31**, 2523 (1975); (c) F. P. Ballistreri, E. Maccarone, G. Musumara and G. A. Tomaselli, *J. Org. Chem.*, **42**, 1415 (1977).
- (a) D. G. Graczyk, J. W. Taylor and C. R. Turnquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 7333 (1978); (b) V. P. Vitullo, J. Grabowski and S. Sridharan, *ibid.*, **102**, 6463 (1980); (c) K. C. Westaway and S. F. Ali, *Can J. Chem.*, **57**, 1354 (1979); (d) K. C. Westaway and Z. Waszczylo, *ibid.*, **60**, 2500 (1980).
- (a) H. Aronovitch and A. Pross, *Tetrahedron Letters*, 2729 (1977); (b) H. Aronovitch and A. Pross, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 540 (1978); (c) Y. Karton and A. Pross, *ibid.*, 857 (1979); (d) *ibid.*, 250 (1980).
- I. Lee, S. C. Sohn, B. C. Lee and H. B. Song, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 208 (1983).
- J. M. Harris, S. G. Shafer, J. R. Moffatt and A. R. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3295 (1979).
- (a) I. Lee, I. S. Koo and H. K. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 41 (1981); (b) I. Lee, I. S. Koo, S. C. Sohn and H. W. Lee, *ibid.*, **3**, 92 (1982); (c) I. Lee and I. S. Koo, *Tetrahedron*, **39**, 1803 (1983).
- A. Pross and S. S. Shaik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981).
- M. J. Kamelt, J. L. M. Abboud and R. W. Taft, *Prog. phy. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
- (a) I. Lee, B. Lee, I. S. Koo and S. C. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 189 (1983); (b) I. Lee, N. I. Kim and S. C. Sohn, *Tetrahedron Letters*, 4723 (1983).
- I. Lee, Submitted for publication.
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- C. D. Johnson, "The Hammett Equation", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1973, Chap. 1.
- (a) M. A. Coplan and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* **68**, 1181 (1964); (b) H. W. Lee, S. La and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 115 (1980).