

MeOH-MeCN 혼합용매에서 치환된 벤젠술폰산벤질의 가용매 분해반응

李益春[†] · 李元熙 · 姜結鉉 · 孫世哲 · 金忠植^{*}

인하대학교 이과대학 화학과

^{*}동아대학교 이과대학 화학과

(1984. 7. 11 접수)

Solvolysis of Substituted Benzyl Benzenesulfonates in MeOH-MeCN Mixtures

Ikchoon Lee[†], Won Hee Lee, Chul Hyun Kang, Se Chul Sohn and Choong Shik Kim^{*}.

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

^{*}Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 600-02, Korea

(Received July 11, 1984)

요 약. 기질의 치환기가 Y이고 이탈기의 치환기가 Z인 치환된 벤질 벤젠술폰네이트 유도체들의 가용매 분해반응 속도를 MeOH-MeCN 혼합용매에서 측정하였다. 결과로부터 본 반응은 전이 상태에서 기질-이탈기 사이의 결합파괴가 친핵체-기질 사이의 결합형성보다 우세한 dissociative S_N2 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었다. 복합 Hammett 관계 분석에서 상호작용항 ρ_{YZ} 가 작은것으로부터 본 반응에서는 기질 및 이탈기의 치환기 사이에 직접적인 상호작용이 중요하지 않음을 알 수 있었으며 이는 본 반응이 dissociative S_N2 반응임을 뒷받침해주는 것으로 설명할 수 있었다. 전이 상태 변화에 대한 QM 해석 방법은 실험 결과와 잘 일치됨을 알 수 있었으며 PES 모형 해석에 의해서는 이탈기 효과를 고려함에 있어 실험결과와 일치되지 않는 면이 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Methanolysis rates of benzylbenzenesulfonates, substituted both on the substrate (Y) and on the leaving group (Z), were determined in MeOH-MeCN mixtures. The results showed that the reaction proceeds *via* the dissociative S_N2 mechanism, in which bond breaking proceeds in greater degree compared to bond formation at the transition state (TS). Multiple Hammett correlation analysis showed that the cross term, ρ_{YZ} , is very small and hence the cross interaction of two substituents, Y and Z, at the TS is not important, supporting the dissociative S_N2 type mechanism. While transition state variations predicted by the quantum mechanical model is shown to agree in general with the experimental results, those predicted by the potential energy surface model failed to account for the leaving group effect properly.

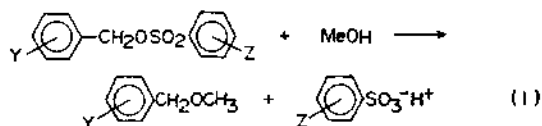
서 론

벤질 유도체의 가용매 분해반응이나 친핵성 치환반응은 S_N1 - S_N2 경계반응 메커니즘으로 진행되는 면에서 반응에 미치는 치환기 효과¹, 용매효과² 및 동위원소 효과³ 등을 통해서 전이

상태 변화에 대해 논의되어 왔으며 최근에는 PES(Potential Energy Surface) 모형 해석방법^{1b-f,4} 및 QM (Quantum Mechanical) 해석방법^{1c-f,5} 등이 적용되어 반응 메커니즘이나 전이 상태 변화에 관하여 논의되고 있다. 그러나 이와 같은 논의는 이탈기가 할로젠 이온인 경우가

대부분이며 이탈기가 벤젠 술폰산에스테르 치환체인 경우의 가용매 분해반응⁶이나 Menshutkin 형태의 친핵성 치환반응⁷에 관한 연구는 보고된 바가 적다고 하겠다. 전이상태 변화에 관한 논의를 위해 Shaik⁵ 등이 제시한 QM 해석 방법은 PES 모형에 의한 해석상의 난점을 보완해 주며 보다 실험적 결과와 잘 일치되는 해석 방법이 제시되고 있다^{10,11}. 또한 Taft⁸ 등이 제시한 분광용매화 관계식도 유기 반응에 미치는 용매효과에 관한 논의에 적용되고 있다^{10,11}.

본 연구에서는 메탄올-아세트니트릴 혼합용매계에서 치환된 벤젠술폰산벤질 유도체들의 가용매 분해반응을 수행하여 Hammett 관계식, 복합 Hammett 관계 분석¹⁰ 및 Lee¹¹ 등이 분광용매화 비교법으로 구한 메탄올-아세트니트릴 혼합용매의 α (수소결합 주계 산도)⁸와 π^* (용매의 극성-편극성)⁸ 값을 이용하여 본 반응에 분광용매화 관계식을 적용하고 PES 모형 해석방법 및 QM 해석방법을 이용하여 치환기 변화와 용매변화에 따른 반응 (I)의 전이상태 변화와 반응 메커니즘을 체계적으로 규명해 보고자 한다.



여기서 Y = *p*-CH₃, H, *p*-Cl, *p*-NO₂; Z = *p*-CH₃, H, *p*-Cl, *m*-NO₂이다.

실험

시약. 용매로 사용한 메탄올과 아세트니트릴은 각각 Merck GR 및 J. T. Baker GR 을 그대로 사용하였다. 반응 기질로 사용한 벤젠 술폰산 벤질 유도체들은 문헌^{7a-d}에 보고된 방법대로 아세트니트릴 용매에서 치환된 벤젠 술폰산 은 염과 브롬화 벤질 치환체로부터 합성하였다. 합성된 기질은 무수 에테르에서 2회 이상 재결정하여 사용하였으며 각 기질의 녹는점은 다음과 같다. [Y, Z, mp(°C)]: *p*-CH₃, *p*-CH₃, 57.5 (lit.^{6a} 57.9-58.5°C); H, *p*-CH₃, 58.0 (lit.^{6a} 58.5~58.9°C, lit.^{7e} 57-58°C); H, H, 57-58 (lit.^{7e} 57-58°C); H, *p*-Cl, 55-57 (lit.^{7a} 56-

57°C); H, *m*-NO₂, 66 (lit.^{7a} 68°C); *p*-Cl, *p*-CH₃, 52 (lit.¹² 53~53.5°C); *p*-Cl, H, oil; *p*-Cl, *p*-Cl, 78; *p*-Cl, *m*-NO₂, 65; *p*-NO₂, *p*-CH₃, 103 (lit.^{6a} 105~105.5°C); *p*-NO₂, H, 89~90 (lit.^{7a} 90~91°C); *p*-NO₂, *p*-Cl, 128~131 (lit.^{7b} 130-131°C); *p*-NO₂, *m*-NO₂, 107~108 (lit.^{7b} 109~110°C).

반응속도 측정. 반응속도는 전기 전도도법으로 측정하였으며 전도도 기기는 Wescan Model 212 conductivity meter 를 사용하였다. 실험에 사용된 전도도 용기는 용량이 15ml 이고 용기상수가 0.1~0.5cm⁻¹인 것을 사용하였다. 항온조는 HAAKE T-31형을 사용하였으며 반응온도는 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 범위에서 일정하게 조절하였다. 친핵체인 메탄올의 농도가 기질에 비해 과량이므로 유사 1차 반응속도 상수를 Guggenheim¹³식에 의해 구하였으며 반응속도 상수의 실험오차 범위는 $\pm 5\%$ 이내 이었다.

결과 및 고찰

용매효과 및 치환기 효과. 메탄올-아세트니트릴 혼합용매에서 벤젠 술폰산 벤질 유도체들의 가용매 분해반응 속도상수를 Table 1과 2에 요약하였다. 혼합용매의 메탄올 함량이 증가할수록 반응속도 상수도 증가하며 벤질 치환기 Y가 전자주기이고 이탈기의 치환기 Z가 전자받기일수록 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 본 반응의 전이상태는 벤질 탄소에 양하전이 진전되며 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 친핵체-기질 사이의 결합형성보다 앞서 진행되는 반응일 것으로 예상할 수 있다. Fig. 1에는 기질의 치환기 변화에 따른 Hammett 관계를 도시하였다. Hammett 도시는 치환기의 σ 척도보다는 σ^+ 척도에 더 좋은 직선관계를 보여주며 따라서 전이상태에서 반응중심 탄소에 양하전이 크게 형성된다고 말할 수 있다. 벤질 유도체들의 반응에서 벤질의 치환기가 전자주기인 경우는 직선에서 벗어남을 보이는데 이러한 비직선형 Hammett 관계는 (1) 치환기 변화에 따른 반응 메커니즘의 변화, 즉 벤질의 치환기가 전자받기 치환기에서 전자주기 치환기

Table 1. Pseudo first order rate constants ($k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$) for solvolysis of substituted benzyl benzenesulfonates in MeOH-MeCN mixtures at 35.0°C

MeOH (v/v %)		Z=p-CH ₃	H	p-Cl	m-NO ₂
100	Y=p-CH ₃	596	—	—	—
	H	50.3	83.5	206	1240
	p-Cl	27.9	43.2	109	679
	p-NO ₂	1.59	2.68	6.66	35.2
90	p-CH ₃	509	—	—	—
	H	40.7	67.8	171	1070
	p-Cl	22.9	35.8	90.6	583
	p-NO ₂	1.36	2.26	5.73	30.9
80	p-CH ₃	384	—	—	—
	H	32.0	53.5	138	859
	p-Cl	17.9	28.5	73.5	485
	p-NO ₂	1.10	1.83	4.43	26.1
70	p-CH ₃	279	—	—	—
	H	23.8	41.5	108	695
	p-Cl	13.6	22.1	58.7	392
	p-NO ₂	0.825	1.53	3.63	21.9
50	p-CH ₃	139	—	—	—
	H	12.5	21.7	58.5	403
	p-Cl	7.26	12.0	33.4	229
	p-NO ₂	0.529	0.978	2.12	14.9

Table 2. Pseudo first order rate constants ($k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$) for solvolysis of substituted benzyl benzenesulfonates in MeOH-MeCN mixtures at 25.0°C

MeOH (v/v %)		Z=p-CH ₃	H	p-Cl	m-NO ₂
100	Y=p-CH ₃	200	—	—	—
	H	17.9	29.2	73.4	455
	p-Cl	9.38	14.7	37.6	249
	p-NO ₂	0.451	0.768	1.98	12.5
90	p-CH ₃	169	—	—	—
	H	14.0	24.1	61.4	396
	p-Cl	8.11	12.7	32.4	215
	p-NO ₂	0.421	0.715	1.82	11.3
80	p-CH ₃	134	—	—	—
	H	11.0	19.2	49.8	333
	p-Cl	6.40	10.0	26.2	181
	p-NO ₂	0.347	0.604	1.57	10.0
70	p-CH ₃	106	—	—	—
	H	8.80	14.8	39.5	268
	p-Cl	5.00	7.98	21.0	147
	p-NO ₂	0.296	0.540	1.32	8.36
50	p-CH ₃	53.1	—	—	—
	H	4.73	8.00	21.7	159
	p-Cl	2.55	4.55	12.1	88.5
	p-NO ₂	0.174	0.308	0.758	5.06

로 변화할수록 S_N2 에서 S_N1 또는 이온쌍 메카니즘으로 바뀌는 경우^{3d,14} (2) 단일 메카니즘에서 치환기 변화에 따른 전이상태 구조의 변화¹⁵ (3) 전이상태의 안정성에 미치는 치환기 작용의 차이¹⁶ 등으로 인해서 나타난다고 볼 수 있다.

Kochi¹⁶ 등은 물-아세톤 혼합용매에서 파라 치환된 벤질 토실레이트의 가수분해 반응에 관한 연구에서 p-CH₃와 p-CH₃O 치환기인 경우 직선에서 벗어나는 것은 이들 치환기들은 정상적인 공명안정성에 극성효과가 첨가해서 나타나기 때문으로 논의하였다. 또한 Westaway^{1d} 등과 Young^{1b} 등은 벤질 화합물에서 나타나는 비직선형 Hammett 관계는 극성효과와 공명효과 사이의 중요성이 치환기에 따라 변화되기 때문에 나타나는 현상이라고 논의하였다.

본 반응에서의 Hammett ρ_c 값은 p-CH₃치환기를 제외한 H, p-Cl 및 p-NO₂ 치환기만으로 구하였으며 이들 Table 3에 요약하였다. ρ_c 값

의 부호는 전이상태에서 친핵체-기질 사이의 결합형성과 기질-이탈기 사이의 결합파괴 정도를 예측할 수 있게 해주며 $\rho_c > 0$ 이면 전이상태에서 친핵체-기질 사이의 결합형성이 유리하고 $\rho_c < 0$ 이면 기질-이탈기 사이의 결합파괴가 유리하다고 할 수 있다^{16,9a}. 본 반응에서 전체적으로 ρ_c 값의 부호가 음인 것으로 부터 전이상태에서 벤질의 반응중심인 탄소에 양하전이 진전됨을 말해주며 본 반응은 기질-이탈기 사이의 결합파괴가 친핵체-기질 사이의 결합형성보다 우선해서 일어난다고 볼 수 있다. $|\rho_c|$ 값이 100% 메탄올에서 50% 메탄올로 갈수록 감소한 것은 이탈기의 이탈정도는 같다고 할 때 혼합용매의 아세톤 니트릴 함량이 증가함에 따라 용매의 극성-편극성 효과가 증가하므로 친핵체-기질 사이의 결합형성에 용매효과가 주로 작용하기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 2에 이탈기의 치환기 변화에 따른 Ham-

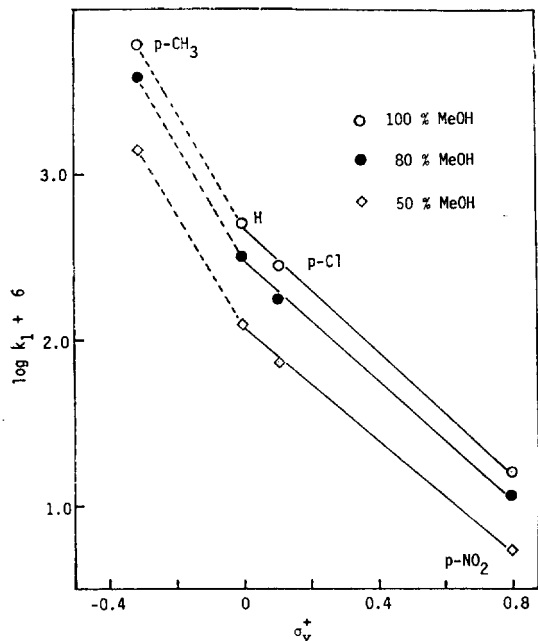


Fig. 1. Hammett plots for solvolysis of substituted benzyl tosylate ($Y-C_6H_4CH_2OSO_2C_6H_4-p-CH_3$) in MeOH-MeCN mixtures at 35.0°C.

Table 3. Hammett Rho plus (ρ_c^+) values

Temp.	MeOH(v/v%)	Z=p-CH ₃	H	p-Cl	m-NO ₂
35.0°C	100	-1.87	-1.85	-1.87	-1.93
	90	-1.85	-1.83	-1.83	-1.92
	80	-1.83	-1.82	-1.86	-1.90
	70	-1.83	-1.78	-1.83	-1.88
	50	-1.72	-1.67	-1.78	-1.79
25.0°C	100	-1.99	-1.96	-1.95	-1.95
	90	-1.91	-1.90	-1.90	-1.93
	80	-1.94	-1.86	-1.86	-1.90
	70	-1.84	-1.79	-1.83	-1.88
	50	-1.78	-1.76	-1.82	-1.87

Correlation coefficients; $r=0.995 \pm 0.005$.

mett 관계를 도시하였다. ρ_L 값을 Table 4에 요약하였으며 ρ_L 값이 전체적으로 양의 값을 갖는 것으로 부터 이탈기의 반응중심에는 음하전이 진전됨을 의미한다. $|\rho_L|$ 값은 기질의 치환기가 H에서 p-NO₂로 갈수록 감소하는 경향을 볼 수 있으며 이는 기질의 치환기가 전자받기로 갈수록 기질-이탈기 사이의 결합과피 정도가 감소되어 이탈기 반응중심에 진전된 음하전이 감소된다고 설명할 수 있다.

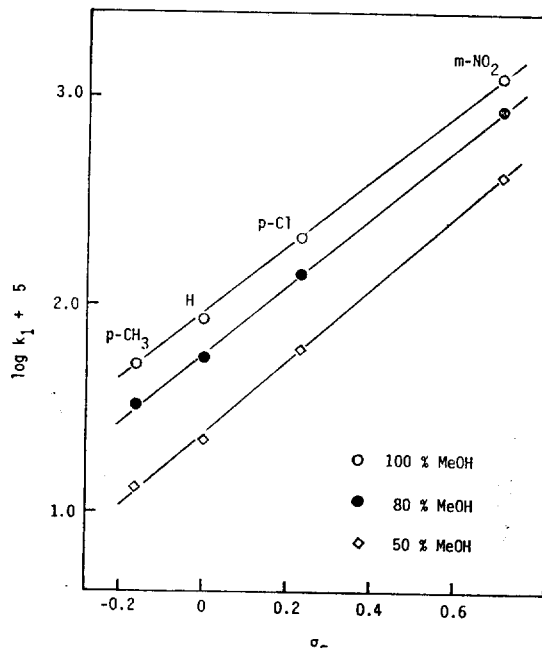


Fig. 2. Hammett plots for solvolysis of benzyl benzenesulfonates ($C_6H_5CH_2OSO_2C_6H_4-Z$) in MeOH-MeCN mixtures at 35.0°C.

Table 4. Hammett Rho (ρ_L) values

Temp.	MeOH(v/v%)	Y=H	p-Cl	p-NO ₂
35.0°C	100	1.60	1.61	1.54
	90	1.63	1.63	1.56
	80	1.65	1.66	1.58
	70	1.68	1.69	1.62
	50	1.74	1.73	1.65
25.0°C	100	1.62	1.65	1.66
	90	1.67	1.65	1.64
	80	1.70	1.68	1.67
	70	1.71	1.70	1.66
	50	1.76	1.77	1.68

Correlation coefficients; $r=0.999 \pm 0.001$.

용매효과 면에서 살펴보면 혼합용매의 아세트니트릴 함량이 증가할수록 $|\rho_L|$ 값이 증가한 것은 기질-이탈기 사이의 결합과피 정도가 증가한 것으로 볼 수 있으며 따라서 $|\rho_C|$ 값의 크기도 증가되어야 할 것으로 생각된다. 그러나 Table 3의 $|\rho_C|$ 값은 혼합용매의 아세트니트릴 함량이 증가할수록 감소함을 보여주고 있다. 이것은 용매의 극성-편극성 효과의 증가로 인하여 100%

Table 5. Kivinen n values for solvolysis of substituted benzyl benzenesulfonates in MeOH-MeCN mixtures

Temp.		Z= <i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂
35.0°C	Y= <i>p</i> -CH ₃	2.49	—	—	—
	H	2.33	2.25	2.10	1.89
	<i>p</i> -Cl	2.26	2.15	1.98	1.83
	<i>p</i> -NO ₂	1.87	1.67	1.93	1.44
25.0°C	<i>p</i> -CH ₃	2.23	—	—	—
	H	2.19	2.17	2.14	1.78
	<i>p</i> -Cl	2.21	2.02	1.91	1.74
	<i>p</i> -NO ₂	1.63	1.55	1.64	1.53

Correlation coefficients; $r=0.996\pm 0.004$.

메탄올에서 보다는 50% 메탄올에서 친핵체-기질 사이의 결합이 증가되어 전하전달이 커지므로 상대적으로 양전하가 감소하여 $|\rho_C|$ 값이 감소되는 것으로 볼 수 있다.

치환기 변화나 용매변화에 따른 반응 메커니즘을 살펴보면 본 반응은 기질-이탈기 사이의 결합과 파괴가 친핵체-기질 사이의 결합형성보다도 우선적으로 일어난 전이상태를 갖는 dissociative S_N2 반응메커니즘으로 진행될 것으로 생각된다.

한편 Table 5에는 $\log[\text{MeOH}]$ 대 $\log k_1$ 도식의 기울기인 Kivinen¹⁶ n 값을 요약하였다. n 값이 전체적으로 1.5-2.5 사이의 값인 것으로부터 본 반응이 S_N2 형태의 반응¹⁶임을 뒷받침해 주고 있다.

복합 Hammett 관계 분석. 본 반응의 반응물인 벤젠 술폰산 벤질 유도체들은 기질 및 이탈기에 모두 치환기가 치환되어 있으므로 양쪽의 치환기가 서로 상호작용을 일으킬 것이 예상된다.

이와 같이 한 반응에서 두개의 치환기를 동시에 변화시켜 복합적인 Hammett 관계가 성립할 때 다음 방정식¹⁰으로 다룰 수 있다.

$$\log(k_{YZ}/k_{HZ}) = \rho_Y\sigma_Y + \rho_Z\sigma_Z + \rho_{YZ}\sigma_Y\sigma_Z \quad (1)$$

치환기 Z를 고정시켰을 때 실험적으로 나타나는 겉보기 반응상수 ρ_Y^{app} 는 본질적인 ρ_Y 뿐만 아니라 ρ_Z 에도 의존하게 된다. 즉,

Table 6. Rho values for multiple Hammett correlation analysis for solvolysis of substituted benzyl benzenesulfonates in MeOH-MeCN mixtures

Temp.	MeOH(v/v%)	ρ_Y	ρ_Z	ρ_{YZ}
35.0°C	100	-1.86	1.61	-0.08
	90	-1.83	1.64	-0.10
	80	-1.83	1.65	-0.09
	70	-1.81	1.69	-0.08
	50	-1.72	1.74	-0.12
25.0°C	100	-1.97	1.63	0.04
	90	-1.91	1.66	-0.02
	80	-1.87	1.69	-0.02
	70	-1.82	1.71	-0.07
	50	-1.79	1.77	-0.12

Correlation coefficients; $r=0.999\pm 0.001$.

$$\log(k_{YZ}/k_{HZ}) = (\rho_Y + \rho_{YZ}\sigma_Z)\sigma_Y \quad (2)$$

이므로

$$\rho_Y^{app} = \rho_Y + \rho_{YZ}\sigma_Z \quad (3)$$

로 나타낼 수 있다.

식 (1)로 부터 구한 각각의 ρ 값들을 Table 6에 요약하였다. r 은 실험적으로 구한 k_1 값과 최소자승법으로 구한 k_1 값 사이의 직선관계를 나타내 준다. Table 6의 ρ_Y 와 ρ_Z 값은 Hammett 도식에서 구한 ρ 값과 거의 같은 크기이고 또 같은 경향을 보여주며 상호작용항 ρ_{YZ} 이 단일항들에 비해 상당히 작은 것으로부터 본 반응에 있어서는 전이상태에서 기질-이탈기 사이의 결합 파괴가 상당히 크게 진행되어 기질의 치환체와 이탈기의 치환체 사이의 직접적인 상호작용항이 중요하지 않음을 알 수 있다. 극단적인 경우로서 S_N1 형의 반응이라면 ρ_{YZ} 은 거의 영의 값을 가져야 할 것이며 본 반응에서 $|\rho_{YZ}|$ 값이 매우 작다는 사실은 dissociative S_N2 반응형임을 재확인 해준다.

용매화 에너지 직선관계. 본 연구에서의 반응 속도 자료와 메탄올-아세트니트릴 혼합용매계에 대해 Lee¹¹ 등이 분광용매화 비교법으로 구한 용매의 π^* 와 α 를 이용하여 최소자승법으로 구한 용매파라미터 계수 a , s 및 a/s 값을 Table 7에 요약하였다. r 은 실험치 k_1 과 최소자승법에 의해 구한 k_1 사이의 직선관계이다. a/s 값이 전체적

Table 7. Solvatochromic coefficients a and s , and their ratio a/s for solvolysis of substituted benzyl benzenesulfonates in MeOH-McCN mixtures at 25.0°C

Y	Coeffi.	Z= <i>p</i> -CH ₃	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂
H	a	2.97	3.34	3.24	3.02
	s	4.56	5.40	5.34	5.06
	a/s	0.65	0.62	0.61	0.60
<i>p</i> -Cl	a	3.59	2.85	2.86	2.87
	s	6.12	4.69	4.69	4.75
	a/s	0.59	0.61	0.61	0.60
<i>p</i> -NO ₂	a	2.59	2.74	3.26	3.18
	s	4.68	5.14	5.93	5.64
	a/s	0.55	0.53	0.55	0.56

Correlation coefficients; $r=0.998\pm 0.002$.

으로 1 보다 작은 값을 나타내고 있다. 용매의 π^* 값이 클수록 전하분산을 효과적으로 도와주어 전이상태 구조를 안정화시키는 효과를 주며 용매의 α 값이 크면 용매와 이탈기 사이에 수소결합을 이루어 결합과괴를 촉진시키는 효과를 준다. 따라서 본 반응의 a/s 값이 1 보다 작은 값을 나타낸 용매의 수소결합 주기효과보다 용매의 극성-편극성 효과가 본 반응의 전이상태 구조에 우선하게 작용하여 전하분산이 효과적으로 일어나 전이상태가 안정화되기 때문으로 해석된다. 치환기 변화에 따른 s 와 a 값의 변화를 살펴보면 전체적인 a/s 값의 변화는 크게 나타나지 않으나 대체적인 경향성은 벤질의 치환기가 전자받기 일수록 a/s 값이 감소하므로 전이상태가 단단해져서 용매의 극성-편극성(π^*) 효과의 기여가 증가되어 전이상태의 전하분산도 효과적으로 이루어진다고 볼 수 있다. 이탈기 변화에 따른 a/s 값의 변화가 일정한 것은 본 반응의 이탈기는 이탈능력이 큰 경우이므로 그에 따른 용매의 작용이 일정하게 나타나기 때문으로 볼 수 있다.

PES 모형해석. 기질과 이탈기의 치환기 변화 및 용매변화에 따른 본 반응의 전이상태 변화를 PES 모형을 이용하여 분석해 보면 다음과 같다.

Table 3의 ρ_c 값의 부호등으로 부터 본 반응은 기질-이탈기 사이의 결합과괴가 친핵체-기질 사이의 결합과괴가 친핵체-기질 사이의 결합형성보다도 우선적으로 일어나는 반응경로를 따라

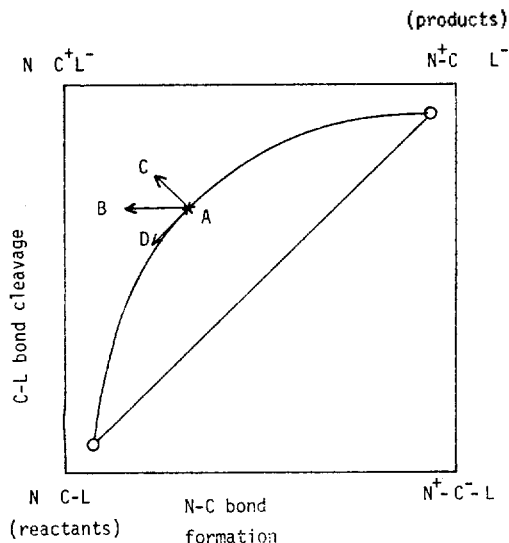


Fig. 3. A More O'Ferrall plot for the solvolysis of substituted benzyl benzenesulfonates.

진행될 것으로 예상된다. 즉 PES 그림의 S_N2 반응경로와 S_N1 반응경로 사이의 dissociative S_N2 경로를 거쳐 반응이 진행될 것이 예상되며 $1d-f, 4$ 전이상태는 반응경로 상의 중간 위치에 있을 것으로 예상된다^{1f, 4}.

기질 및 이탈기의 치환기 변화 및 용매조성 변화에 따른 Fig. 3의 전이상태 A의 변화에 대해 논의해 보면, 기질의 치환기가 전자받기에서 전자주기로 갈수록 Fig. 3의 왼쪽 윗 모서리가 안정화될 것이며 따라서 전이상태 A는 anti-Hammond 효과에 의해 C 방향으로 이동하게 될 것이다. 전이상태 C는 전이상태 A에 비해서 친핵체-기질 사이의 결합은 감소되고 기질-이탈기 사이의 결합은 증가된 전이상태가 될 것이다. 따라서 기질의 치환기가 전자받기에서 전자주기로 갈수록 $|\rho_c|$ 값은 증가할 것으로 예상되며 이는 Table 4의 실험결과와 일치됨을 보여주고 있다.

용매효과에 의한 전이상태 변화를 살펴보면 메탄올-아세토니트릴 혼합용매의 메탄올 함량이 증가하여 용매의 이온화 능력이 증가하면 Fig. 3의 윗 모서리 들이 안정화될 것이다. 따라서 전이상태 A는 Hammond 효과에 의한 C 방향과 anti-Hammond 효과에 의한 D 방향의 합 벡터 방향인 B 방향으로 이동하게 될 것이다. 전이상

태 B는 전이상태 A에 비하여 친핵체-기질 사이의 결합은 감소되고 기질-이탈기 사이의 결합은 변화가 별로 없는 상태일 것이다. 실험 결과는 용매의 메탄올 함량이 증가할수록 $|\rho_C|$ 값은 증가하고 $|\rho_L|$ 값은 감소됨을 나타냈다. $|\rho_C|$ 값이 증가함에도 $|\rho_L|$ 값이 감소한 것은 친핵체-기질 사이의 결합형성 정도가 기질-이탈기 사이의 결합과 비교 감소 정도보다 더 크게 감소했기 때문으로 볼 수 있으며 혼합용매의 메탄올 함량이 증가함에 따라 기질-이탈기 사이의 결합과 비교 정도는 변함이 없을 것으로 예상되는 PES 모형 해석은 실험 결과와 잘 일치되지 않음을 알 수 있다. 용매의 이온화 능력의 증가로 인해서 NR^+X^- 보다는 N^+RX^- 를 더 안정화하면 배터 합 방향은 기질-이탈기 사이의 결합과 비교 정도가 감소되는 방향으로 이동하게 될 것이며 이 경우는 실험 결과와 일치되는 결과를 줄 것이다.

이탈기의 치환기를 전자받기로 치환할 경우 이탈기의 이탈능력은 증가하며¹⁷ 이 때는 Fig. 3의 왼쪽 윗모서리를 안정화할 것이다. 따라서 전이상태 A는 C로 이동하게 될 것이며 친핵체-기질 사이의 결합은 감소하고 기질-이탈기 사이의 결합은 증가된 전이상태가 예상된다. 실험 결과는 이탈기의 이탈능력이 증가할수록 $|\rho_C|$ 값은 증가하는 경향을 보이고 있으며 이는 PES에 측과 일치한다고 할 수 있다. 그러나 S_N2 반응에서 이탈기의 이탈능력이 증가하면 친핵체-기질 사이의 결합이 증가된다는 논의^{14,5}에 비추어 볼 때 이탈기 고려에 의한 친핵체-기질 사이의 결합정도 예측은 PES 모형에 의한 해석에 난점이 있음을 알 수 있다.

QM 모형해석. 기질의 치환기가 전자받기 치환기로 치환되면 친핵체의 전자가 기질의 빈 궤도인 σ^* 로 이동한 상태를 나타내는 D^+A^- 배치는 안정화되고 기질내에서 σ 궤도의 전자가 σ^* 궤도로 올라간 것을 나타내는 DA^* 배치는 불안정화할 것이다. D^+A^- 배치가 안정화되면 Table 8에 나타낸 바와 같이 친핵체-기질 사이의 결합은 단단해지고 기질-이탈기 사이의 결합은 느슨한 전이상태가 될 것이 예상된다. 한편 기질의 치환기가 전자주기 치환기로 치환되면 D^+A^- 배

Table 8. The Structural Effect of the Key Configurations on the Reaction complex, $N \cdots C \cdots L$.

Configuration	Structural effect	
	$N \cdots C$	$C \cdots L$
DA	loose	tight
D^+A^-	tight	loose
DA^*	loose	loose

치보다는 DA^* 배치를 안정화하게 할 것이며 전이상태는 친핵체-기질 사이의 결합과 기질-이탈기 사이의 결합이 모두 느슨한 전이상태 구조가 예상된다.^{14,5} Table 4에서 $|\rho_L|$ 값은 기질의 치환기가 전자주기로 갈수록 증가한 것을 알 수 있으며 이는 기질-이탈기 사이의 결합과 비교 증가한 것을 나타내므로 양자역학적 해석이 실험 결과와 일치함을 보여주고 있다.

메탄올-아세트오니트릴 혼합용매의 아세트오니트릴 함량이 증가되면 용매의 극성-편극성 효과가 증가하게 될 것이다. 따라서 전이상태에 미치는 D^+A^- 배치의 기여가 증가하게 될 것이며 D^+A^- 배치의 안정화는 Table 8에서 친핵체-기질 사이의 결합은 단단해지고 기질-이탈기 사이의 결합은 느슨해지는 효과를 줄 것이다. Table 3과 4에서 혼합용매의 아세트오니트릴 함량이 증가할수록 $|\rho_C|$ 값은 감소하며 $|\rho_L|$ 값은 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 친핵체-기질 사이의 결합은 증가하고 기질-이탈기 사이의 결합도 증가한 것을 의미하므로 실험 결과와 일치되는 해석을 보여줌을 알 수 있다.

이탈기의 이탈능력이 증가할수록, 즉 벤젠술포네이트의 치환기가 전자주기 ($p-CH_3$)에서 전자받기 ($m-NO_2$)로 갈수록 Table 8의 D^+A^- 배치와 DA^* 배치를 안정화 할 것이 예상된다. 그러나 Westaway¹⁴와 Shaik⁵ 등은 이탈기능력이 증가할수록 D^+A^- 배치의 안정성에 의해 D^+A^- 배치가 전이상태 구조에 더 큰 영향을 줄 것이라고 논의하였다. 따라서 이탈기 능력이 클수록 전이상태의 구조는 친핵체-기질 사이의 결합은 단단해지고 기질-이탈기 사이의 결합은 느슨해지는 구조가 될 것이 예상된다. 본 반응의 실험 결과로 부터 이탈기의 이탈능력이 증가할수록 친핵체-기

질 사이의 결합형성 정도의 변화를 예측할 수 없으나 이탈기 능력이 증가할수록 반응속도가 증가하는 것과 $|\rho_c|$ 값이 증가하는 것은 기질-이탈기 사이의 결합과 파괴의 정도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

결론적으로 기질 및 이탈기의 치환기 변화 및 용매변화에 따른 반응성 파라미터 변화와 PES 모형 해석 및 QM 해석으로부터 본 반응은 친핵체-기질 사이의 결합형성보다 기질-이탈기 사이의 결합과 파괴가 우선해서 일어난 전이상태를 갖는 dissociative S_N2 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

본 연구는 한국 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); (c) K. C. Westaway and S. F. Ali, *Can. J. Chem.*, **57**, 1354 (1979); (d) K. C. Westaway and Z. Waszczylo, *ibid.*, **60**, 2500 (1982); (e) I. Lee, S. C. Sohn, B. C. Lee and H. B. Song, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 208 (1983); (f) I. Lee, S. C. Sohn, H. B. Song and B. C. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 155 (1984).
- (a) E. C. F. Ko and A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6447 (1968); (b) D. A. da Roza, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **95**, 7300 (1973); (c) A. Arcoria, E. Maccarone, G. Musumara and G. A. Tomaselli, *Tetrahedron*, **31**, 2523 (1975); (d) F. P. Ballistreri, E. Maccarone, G. Musumara and G. A. Tomaselli, *J. Org. Chem.*, **42**, 1415 (1977).
- (a) J. W. Hill and A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2763 (1962); (b) K. M. Koshy and R. E. Robertson, *ibid.*, **96**, 914 (1974); (c) D. G. Graczyk and J. W. Taylor, *ibid.*, **96**, 3255 (1974); (d) D. G. Graczyk, J. W. Taylor and C. R. Turnquist, *ibid.*, **100**, 7333 (1978); (e) V. P. Vitullo, G. Grabowski and S. Sridharan, *ibid.*, **102**, 6463 (1980).
- J. M. Harris, S. G. Shafer, J. R. Moffatt and A. R. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3295 (1979).
- A. Pross and S. S. Shaik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981).
- (a) J. K. Kochi and G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3443 (1953); (b) *ibid.*, **75**, 3445 (1953); (c) H. C. Brown, R. Bernheimer, C. J. Kim and S. E. Scheppele, *ibid.*, **89**, 370 (1967).
- (a) S. D. Yoh, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 116 (1975); (b) *ibid.*, **240** (1975); (c) *ibid.*, **449** (1975); (d) W. B. Lee, S. D. Yoh and S. Y. Hong, *ibid.*, **21**, 38 (1977); (e) T. Ando, H. Tamabe and H. Yamataka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 2084 (1984).
- M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
- (a) I. Lee, N. I. Kim and S. C. Sohn, *Tetrahedron Lett.*, 4723 (1983); (b) I. Lee, B-S. Lee, I. S. Koo and S. C. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 189 (1983).
- S. I. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 101 (1959).
- I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, in press.
- F. T. Fang, J. K. Kochi and G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 563 (1958).
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- (a) Y. Okamoto and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **22**, 854 (1957); (b) H. Aronovitch and A. Pross, *Tetrahedron Lett.*, 2729 (1977).
- (a) J. C. Harris and J. L. Kurz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 349 (1970); (b) F. L. Schadt, T. W. Bentley and P. v. R. Schleyer, *ibid.*, **98**, 7667 (1976).
- A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
- F. A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry," Plenum Press, Chap. 5. New York, 1977.