

Hammett 치환기 상수에 대한 분자궤론적 해석 (I)

朴柄珏 · 李甲龍*

영남대학교 이과대학 화학과

*효성여자대학교 사범대학 화학과

(1985. 9. 25 접수)

Molecular Orbital Analyses on Hammett Substituent Constant (I)

Byung-Kak Park and Gab-Yong Lee*

Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 632, Korea

*Department of Chemistry, Hyosung Womens's University, Daegu 634, Korea

(Received September 25, 1985)

요 약. 치환-벤조산, -벤젠 및 -나프탈렌의 세 계열에 대해 LCAO MO 법으로 Hammett 치환기 상수를 해석하였다. Hammett σ 값은 이론적으로 유도효과와 공명효과의 독립적인 기여의 합으로 취급됨을 알았다. 즉, 유도효과를 정적유도효과(static inductive effect, I_s)와 동적유도효과(dynamic inductive effect, I_d)로 나누어 각각 net charge 및 근사자기편극률 지수로 취하고 공명효과로서 치환분자와 비치환분자의 HOMO 에너지 차(ΔE^{HOMO})로 취하였으며 계산결과 Hammett σ 값은 정적유도효과, 동적유도효과 및 ΔE^{HOMO} 의 합에 의존됨을 알았다.

ABSTRACT. The Hammett's substituent constants were analyzed for the substituted-benzoic acid, -benzene and -naphthalene by LCAO MO method. Hammett's σ -values have been theoretically proved to treat as the sum of independent contribution of inductive effect and resonance effect. That is, I_s (static inductive effect) and I_d (dynamic inductive effect) corresponding to inductive effect are chosen as net charge and approximate self atom polarizability indices respectively, and ΔE^{HOMO} which is the difference in HOMO energy level between substituted molecule and unsubstituted molecule as resonance effect. In conclusion, it has been found that the observed σ -values depend on the sum of I_d , I_s and ΔE^{HOMO} .

1. 서 론

많은 자유에너지 직선관계중에서 가장 잘 알려진 것이 Hammett 식이다¹⁻⁴. 주지하는 바와 같이 Hammett는 방향족 화합물의 반응성에 미치는 치환기의 영향에 관하여 $\log(k/k_0) = \sigma\rho$ 의 관계가 있음을 밝혔으며 수용액에서 벤조산과 벤조산 치환체의 전리평형을 표준반응으로 하여 ρ 의 값을 임의로 1로 정하여 치환벤조산과 벤조산 자신의 이온화상수의 비의 대수를 치환기상수 σ 로 취하고 여러 치환기에 대한 치환기 상수 값

을 측정하였다. 그후 많은 연구자들에 의해 여러 계열에 대해서 σ 의 성질이 연구되었다⁵⁻⁹.

한편 Hammett 관계식을 분자궤론적으로 해석하려는 시도가 많이 행해지고 있다¹⁰⁻²⁰. 즉, Jaffé는 치환기가 결합된 탄소의 하전과 Hammett 치환기 상수 σ 가 비례한다고 보고하였으며¹⁰ Imafuku 등¹¹도 치환기가 결합된 탄소의 전자밀도와 σ 간에 직선관계가 성립한다고 보고하였다. 또한 Kuthan 등¹²은 메타-, 파라-치환 벤조산과 그 해리에 의해 생기는 이온간의 π 전자에너지 변화(ΔW)를 조사하여 파라 치환기 상수 σ_p

는 ΔW 와 관계가 있으나 메타 치환기 상수 σ_m 과는 관계가 없다는 결론을 얻었으며 Rousseau 등¹³은 치환벤젠에서 제 1 이온화전위 및 전자친화력으로 부터 각각 $E_{\text{HOMO}} = -IP$, $E_{\text{LUMO}} = -EA$ 로 취하여 치환기 상수 σ 와 비교한 결과 σ 값이 증가할 수록 HOMO 및 LUMO 에너지가 낮아짐을 보였다. Taft 등¹⁴은 *ab initio* 분자궤도법에 의해 산도에 미치는 치환기 효과를 연구하여 치환기 변화에 따른 산도에 미치는 감도는 중성산에서 보다 음이온에서 더 큼을 보고하였다.

한편 Hammett 치환기 상수 σ 는 일반적으로 유도효과(σ_f)와 공명효과(σ_R)의 독립적인 기여의 합에 관계가 있음은 잘 알려진 사실이다²¹. 그러나 이상에서 보는 바와 같이 이 두 효과를 고려하여 연구한 예는 없다. 즉, 유도효과에 해당하는 전자밀도뿐만 아니라 공명효과에 해당하는 π 전자 에너지 변화뿐만 아니라 주로 연구되었다.

따라서 본 연구에서는 파라, 메타-벤조산 치환체 22종, 파라, 메타-벤젠 치환체 22종, 파라, 메타-나프탈렌 치환체 22종 이들 세 계열에 대한 66종의 치환분자에 대해 유도효과 및 공명효과에 대한 기여로서 net charge와 편극률의 합, 및 치환분자와 비치환분자 사이의 HOMO 에너지 차(ΔE^{HOMO})로 취하여 Hammett 치환기 상수 σ 와의 관계를 고찰하고자 한다.

2. 이론 및 모형

(1) 계산. 치환벤젠, 치환벤조산 및 치환나프탈렌의 세 계열에 대해 HMO법으로 계산하였으며 본 연구에서 필요한 양자화학적 양은 net charge, 자기편극률(self atom polarizability), 그리고 치환분자와 비치환분자의 HOMO 에너지 차(ΔE^{HOMO})이다. 이들 세 양들의 정의는 다음과 같다. 먼저 net charge는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{net charge} = 1 - q_r \quad (1)$$

이 net charge는 후술하는 바와 같이 정적유도효과(static inductive effect, I_s)에 대응된다. 또 자기편극률(π_{rr})은 분자내 섭동론²²에 의해서

$$\pi_{rr} = 4 \sum_i^{\text{OCC}} \sum_j^{\text{UNOCC}} \frac{(C_r^i)^2 (C_r^j)^2}{E_i - E_j} \quad (2)$$

로 표시되며²³ 이 양은 후술하는 바와 같이 동적 유도효과(dynamic inductive effect, I_d)에 대응한다. (2)식에서 C_r^i , C_r^j 는 각각 i , j 번째 분자궤도를 점유하는 r 번째 원자궤도의 계수이며 \sum_i^{OCC} 와 \sum_j^{UNOCC} 는 각각 점유궤도 및 비점유궤도에 대한 계수들의 합을 의미하며 E_i 및 E_j 는 i , j 번째 분자궤도의 에너지이다.

(2)식의 계산을 단순히 하기 위하여 본 연구에서는 자기편극률을 모든 점유궤도 및 비점유궤도에 대해 계산을 하지 않고 Fig. 1과 같이 FMO(Frontier Molecular Orbital) 이론²⁴에 의하여 반응계에서 가장 중요한 역할을 하는 HOMO, LUMO 궤도와 HOMO 바로 아래의 궤도(sub-HOMO라 임의로 부름)와 LUMO 바로 위의 궤도(sub-LUMO라 임의로 부름)의 네 분자궤도들만 취하여 계산하였으며 이렇게 계산되어지는 자기편극률을 임의로 근사자기편극률(π_{rr}')이라 부르고 이 계산은 다음식과 같이 표현될 수 있다.

$$\pi_{rr}' = 4 \sum_{i=\text{sub-HOMO}}^{\text{HOMO}} \sum_{j=\text{LUMO}}^{\text{sub-LUMO}} \frac{(C_r^i)^2 (C_r^j)^2}{E_i - E_j} \quad (3)$$

Ingold²⁵에 의하면 유도효과는 분자의 정상상태에서의 전하이동을 나타내는 정적유도효과와 반응순간에 일어나는 전자의 이동을 뜻하는 동적유도효과로 나눌 수 있다. 따라서 치환기 상수는 유도효과와 공명효과로 나눌 수 있는데 유도효과는 상술한 정적유도효과와 동적유도효과

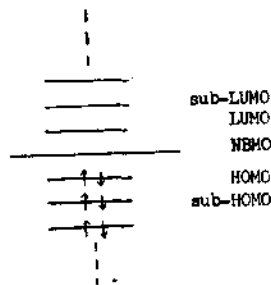


Fig. 1. Representation of sub-HOMO and sub-LUMO.

의 합이 될 수 있다.

한편 공명효과는 필자들이 다음과 같이 정의하였다. 즉 치환분자의 HOMO 에너지 (E_X^{HOMO})와 비치환분자의 HOMO 에너지 (E_H^{HOMO}) 차 (ΔE^{HOMO})

$$\Delta E^{\text{HOMO}} = E_X^{\text{HOMO}} - E_H^{\text{HOMO}} \quad (4)$$

로 표시한다. (4)식이 공명효과에 대응한다는 물리적 근거로는 Rousseau 등¹³이 σ 와 HOMO 에너지와의 관계를 조사하여 σ 가 증가할수록 HOMO 에너지가 낮아짐을 보고 한것으로 부터 찾을 수 있다. 즉 짝진계를 단순 LCAO MO 법으로 취급할때 π 전자의 비편재화(고전적 공명에 해당)를 고려한 것이므로 치환기 변화에 따른 HOMO 에너지의 변화가 공명에너지와 직접 관계가 된다는 것을 쉽게 짐작할 수 있다.

이상에서의 (1)식과 (3)식 및 (4)식의 이론적인 합이 실험적인 치환기 상수 σ 가 유도효과와 공명효과의 기여의 합으로 표시된다는 실험적 근거에 합당하는 식이 될 것이다. 따라서 이론적인 σ 값을 다음과 같이 σ_X^{th} 로 표시한다.

$$\sigma_X^{th} = (1 - q_r) + \pi_{rr}' + \Delta E^{\text{HOMO}} \quad (5)$$

여기서 하첨자 X 는 파라, 메타 치환체들의 치환위치를 표시하며 상첨자 th 는 이론적 σ 값을 의미한다.

단순 LCAO MO 계산에 사용한 parameter는 Table 1과 같다.

(2) 모 형. (5)식의 q_r 및 π_{rr}' 양을 계산할 때 계산위치 r 은 Fig. 2와 같이 파라 위치에 치환기 X 가 치환되었을 때는 4 위치를 취하였으며 메타 위치에 치환기 X 가 치환되었을 경우에는 1 위치를 취하였다(•로 표시).

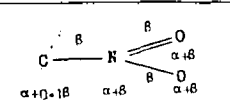
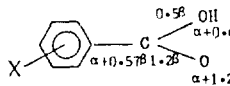
이렇게 계산위치를 선정할 이유는 다음과 같다.

Fig. 3에서 Y기의 쌍극자 모멘트의 결합벡터량 m_1 과 X 치환기의 쌍극자 모멘트의 결합벡터량 m_2 의 합은

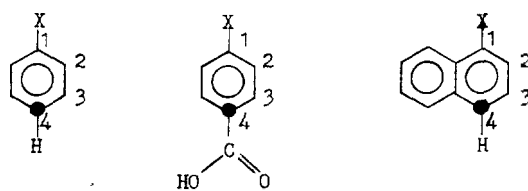
$$\mu^2 = m_1^2 + m_2^2 - 2m_1m_2 \cos \theta \quad (6)$$

로 표시된다³¹.

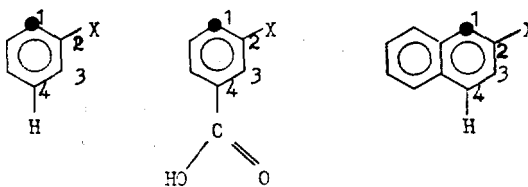
Table 1. Adopted parameters of hetero atoms and substituents

Substituents	a*	b**	1***	References
F	2.1	0.2	1.25	} 26
Cl	1.8	0.18	0.8	
Br	1.4	0.14	0.7	
I	1.2	0.12	0.6	
NH ₂	0.4	0.0	0.6	
OH	0.6	0.0	0.7	
OCH ₃	0.5	0.0	0.6	
CH ₃	2.0	-0.2	0.7	28, 29
$\text{---C} \begin{matrix} \beta \\ \equiv \\ \text{N} \end{matrix}$ $\alpha + 0.1\beta \quad \alpha + 0.6\beta$				****
				26
				30

*Coulomb integral of substituent, $\alpha_X = \alpha + a\beta$. **Coulomb integral of carbon atom adjacent to substituent, $\alpha_{adj} = \alpha + b\beta$. ***Resonance integral between C-X, $\beta_{c-x} = 1\beta$. ****Adopted by authors.



(a) Para-substituted molecules



(b) Meta-substituted molecules

Fig. 2. Illustrations of the position for the reactivity indices.

Y기에 미치는 치환기 X의 영향을 보기 위해서 Y기는 전자끄는기, X 치환기는 전자 미치는기로 생각하고 Y에 대하여 치환기 X가 오르토,

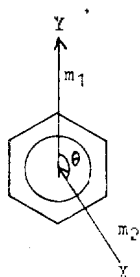
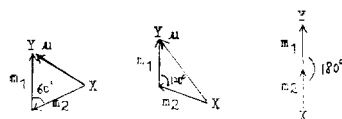


Fig. 3. Direction of vector for the dipole moment calculation.



ortho-substitution meta-substitution para-substitution

Fig. 4. Angles for the dipole moment calculation.

메타, 파라 위치에 있을때 두 벡터량의 각도 θ 는 각각 60, 120, 180도이다. (Fig. 4 참조) 따라서 θ 가 180도인 파라위치일때 (6)식의 계산에서 μ 의 값이 가장 크다. 이것은 파라 위치에 치환기가 있을때 Y기에 가장 크게 영향을 미친다는 것을 뜻한다. 그리하여 Y기가 결합된 탄소에 가장 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. 그

래서 필자들은 치환기 X와 파라 위치에 있는 탄소를 계산위치로 선택하였다.

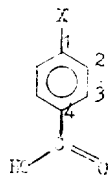
한편 메타 위치에 치환기 X가 있을때는 치환기 X가 Fig. 2 (b)에서 3 위치를 거쳐 Y가 결합되어 있는 4 위치의 탄소에 영향을 미치는 것 보다는 •로 표시된 1 위치에 바로 영향을 미쳐 파라 위치에 치환기가 있을때와 같은 상황이 되어서 위에서 설명한 이유로서 1 위치의 탄소가 4 위치 탄소에 영향을 미치는 것이 보다 효과적이라 생각되기 때문에 Fig. 2 (b)의 1 위치를 계산위치로 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

전술한 이론과 모형에 의해 파라 및 메타-치환벤조산, -치환벤젠, -치환나프탈렌에 대해 계산된 net charge, 근사자기편극률 및 ΔE^{HOMO} 값들과 Hammett 치환기 상수와의 관계를 조사하고자 한다.

(1) 파라 치환분자의 계산값과 σ_p 값의 비교: 파라 치환벤조산에 대해서 파라 위치를 표시하기 위해 (5)식에 의해 계산된 이론값을 σ_p^{th} 로 표시하고 경험적인 Hammett 치환기 상수를 σ_p 로 나타내어 이들을 각 양자화학적 양들과 함께

Table 2. The sum (σ_p^{th}) of net charge ($1-q_4$), approximate self atom polarizability (π_{44}') and difference (ΔE^{HOMO}) in HOMO energy between *para* substituted- and unsubstituted-benzoic acid, and observed σ_p values



Substituents (X)	$1-q_4$	π_{44}'	ΔE^{HOMO}	σ_p^{th}	σ_p
(1) NH ₂	-0.0453	0.0050	-0.3263	-0.3666	-0.66
(2) OH	-0.0478	0.0057	-0.2173	-0.2594	-0.37
(3) OCH ₃	-0.0417	0.0055	-0.2572	-0.2934	-0.268
(4) CH ₃	-0.0393	0.0120	-0.0133	-0.0406	-0.17
(5) H	-0.0069	0.0013	0.0	-0.0056	0.0
(6) F	-0.0433	0.0110	-0.0280	-0.0583	0.062
(7) I	-0.0184	0.0141	-0.0126	-0.0169	0.18
(8) Cl	-0.0190	0.0174	-0.0079	-0.0095	0.227
(9) Br	-0.0208	0.0152	-0.0119	-0.0175	0.232
(10) CN	0.0200	0.0458	-0.0012	0.0646	0.66
(11) NO ₂	0.0328	0.0024	0.0038	0.0390	0.778

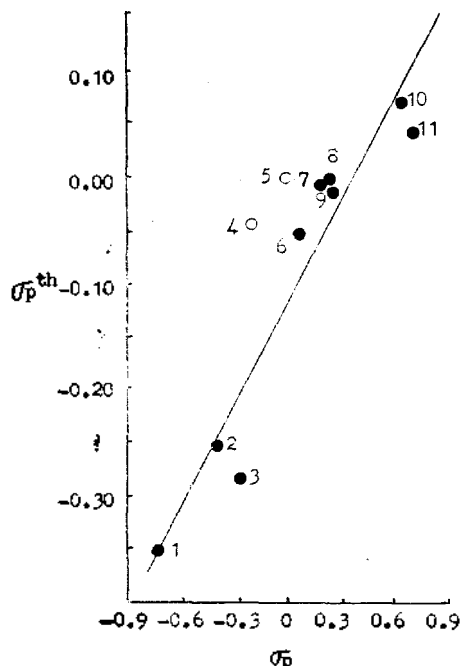


Fig. 5. Correlation of σ_p^{th} and σ_p for the *p*-substituted benzoic acids. A regression line shown correlates the filled circles with slope=0.3217, $r=0.9420$.

Table 2에 총괄하였다.

치환기 상수 σ_p 와 이론값인 σ_p^{th} 와의 상관성을 더 명백히 나타내기 위해 Table 2의 자료를 Fig. 5에 도시하였다.

이들의 직선식은 $\sigma_p^{th}=0.3217\sigma_p-0.1321$ 이고 상관계수는 0.9420이었다. 그런데 Table 2에 나타낸 net charge와 σ_p 와의 상관계수를 구해보면 0.9113이고 근사자기편극률과 σ_p 와의 상관계수는 0.4973이며 ΔE^{HOMO} 와 σ_p 와의 상관계수는 0.8883이었다. 이상에서 보는바와 같이 세 양을 합한 양 σ_p^{th} 와 σ_p 와의 상관성($r=0.9420$)보다 각각의 양과 σ_p 와의 상관성($r=0.9113, 0.4973, 0.8883$)이 좋지 못하다는 것을 알 수 있다.

그러나 일반적으로 net charge와 σ_p 와의 상관성이 있다고 알려져 있다²⁷. 실제 여기서 보면 상관계수가 0.9113이므로 상관성이 비교적 좋을 수 있다. 이것은 net charge, 근사자기편극률, ΔE^{HOMO} 세 양중에서 net charge가 σ_p 에 가장 크게 기여함을 뜻한다. 즉 정적유도효과가 σ_p 에 가장 크게 기여함을 알 수 있다. 그

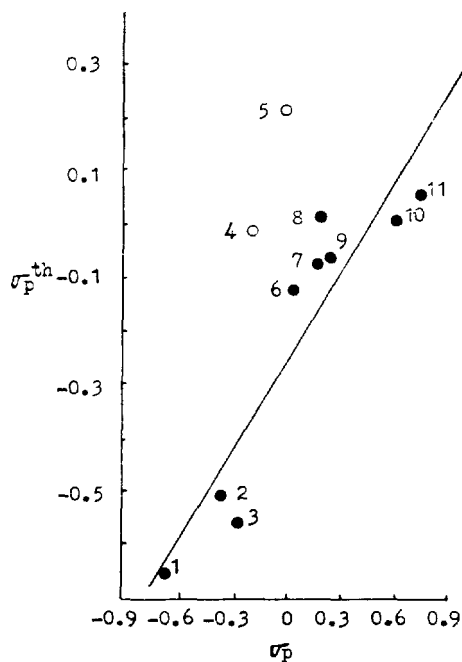


Fig. 6. Correlation of σ_p^{th} and σ_p for the *p*-substituted benzenes. A regression line shown correlates the filled circles with slope=0.5611, $r=0.9123$.

런데 자기편극률과 σ_p 와는 상관계수가 0.4973으로 거의 상관성이 없다. 그러나 실제로는 어느 정도의 기여를 한다고 생각하지 않으면 안된다. 또한 ΔE^{HOMO} 와 σ_p 의 상관계수는 0.8883으로 비교적 상관성이 있음을 볼 수 있다. 실제로 Rousseau 등¹³은 σ 가 HOMO 에너지와 관계가 있다는 것을 지적한 바 있다.

결론적으로 유도효과와 공명효과를 동시에 고려한 net charge, 근사자기편극률, ΔE^{HOMO} 들의 합이 유도효과 또는 공명효과 어느 한쪽만을 고려한 것보다 σ_p 와 더 훌륭한 상관성을 가짐을 알았다. 따라서 (5)식이 Hammett 치환기 상수를 예측하는 일반식이 될 것으로 믿는다.

파라 치환벤조산의 경우에서 σ_p^{th} 값이 경험적인 Hammett σ_p 값과 좋은 상관성을 나타냄을 알았으므로 파라 치환벤젠의 경우에는 파라 치환벤조산의 Table 2와 같은 표는 생략하고 치환기 상수 σ_p 값과 이론값인 σ_p^{th} 와의 상관성을 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6의 직선식은 $\sigma_p^{th}=0.5611\sigma_p-0.2674$ 이고 상관계수는 0.9123이므로 역시 경험적인

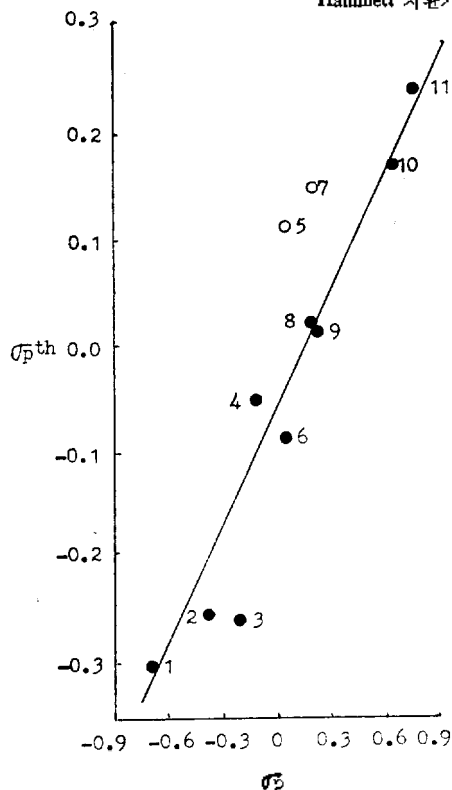


Fig. 7. Correlation of σ_p^{th} and σ_p for the *p*-substituted naphthalenes. A regression line shown correlates the filled circles with slope=0.3953, $r=0.9703$.

Hammett σ_p 값과 이론값 σ_p^{th} 사이에 좋은 상관성이 있음을 볼 수 있다.

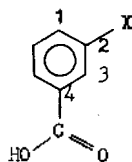
Fig. 7에 파라 치환나프탈렌에 대해 σ_p 값과 이론적인 σ_p^{th} 값의 상관성을 도시하였으며 이들의 직선식은 $\sigma_p^{th}=0.3953\sigma_p-0.0788$ 이고 상관계수는 0.9703으로서 파라 치환나프탈렌 계열에서도 역시 경험치와 이론치가 훌륭한 상관성을 나타냄을 볼 수 있다.

이상에서 보는 바와같이 파라-치환벤조산 계열, -치환벤젠 계열 및 -치환나프탈렌 계열의 세 계열에서 모두 전자 끄는기는 σ_p 와 σ_p^{th} 를 증가시키며 전자미는기는 반대로 이들 값을 모두 감소시킬 수 있으며 파라 치환분자에서 세 계열 모두 Hammett 치환기 상수 σ_p 와 σ_p^{th} 사이에 상관성이 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 가정한 모형이 타당함을 알 수 있다.

(2) 메타 치환분자의 계산값과 σ_m 값의 비교:

메타 치환벤조산에 대해서 메타 치환기 상수임을 표시하기 위해 경험적인 Hammett 치환기 상수는 σ_m 로 나타내고 이론값을 σ_m^{th} 로 표시하여 이들을 계산된 각 양자화학적 양들과 함께 Table 3에 총괄하였다.

Table 3. The sum (σ_m^{th}) of net charge ($1-q_1$), approximate self atom polarizability (π_{11}') and difference (ΔE^{HOMO}) in HOMO energy between meta substituted- and unsubstituted- benzoic acid, and observed σ_m values



Substituents (X)	$1-q_1$	π_{11}'	ΔE^{HOMO}	σ_m^{th}	σ_m
(1) NH ₂	-0.0036	0.0558	-0.3586	-0.3064	-0.16
(2) CH ₃	-0.0100	0.0475	-0.0020	0.0355	-0.069
(3) H	0.0478	0.0075	0.0000	0.0553	0.0
(4) OCH ₃	0.0003	0.0523	-0.2859	-0.2333	0.115
(5) OH	-0.0104	0.0621	-0.2494	-0.1977	0.121
(6) F	-0.0103	0.0570	-0.0058	0.0409	0.337
(7) I	0.0336	0.0365	-0.0019	0.0682	0.352
(8) Cl	0.0318	0.0340	-0.0011	0.0647	0.373
(9) Br	0.0295	0.0379	-0.0017	0.0657	0.391
(10) CN	0.0859	0.0372	-0.0002	0.1229	0.56
(11) NO ₂	0.1007	0.0112	0.0004	0.1123	0.71

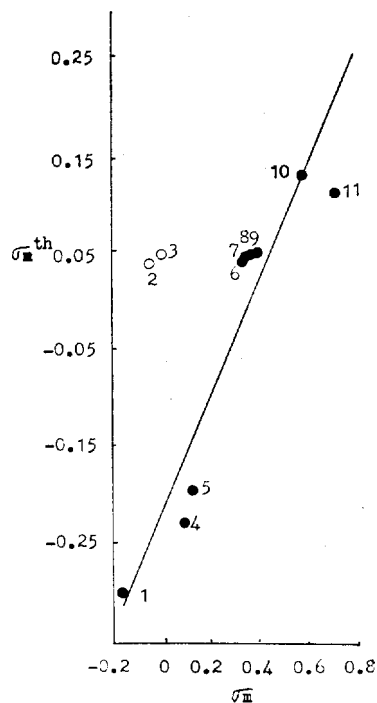


Fig. 8. Correlation of σ_m^{th} and σ_m for the *m*-substituted benzoic acids. A regression line correlating of the filled circles has slope=0.5963, $r=0.9210$.

치환기 상수 σ_m 과 계산값 σ_m^{th} 와의 상관성을 더 명백히 나타내기 위해 Table 3의 자료를 Fig. 8에 도시하였으며 이 직선식은 $\sigma_m^{th}=0.5963\sigma_m-0.2146$ 이고 상관계수는 0.9210 이었다. Table 2에 나타낸 σ_m 과 net charge 와의 상관계수는 0.8382 이고 근사자기편극률과 σ_m 과의 상관계수는 -0.8124 이며 ΔE^{HOMO} 와 σ_m 과의 상관계수는 0.8763 이었다.

메타 치환벤조산에서도 역시 치환기 상수를 유도효과와 공명효과를 모두 고려한 σ_m^{th} 와 σ_m 의 상관성($r=0.9210$)이 독립적인 각 양들과의 상관성보다 더 훌륭함을 알 수 있다.

메타 치환벤조산의 경우에서 역시 σ_m^{th} 값이 σ_m 값과 좋은 상관성을 나타냄을 알았으므로 메타 치환벤젠의 경우에도 각 값들을 나타낸 Table 은 생략하였으며 Hammett σ_m 값과 이론값인 σ_m^{th} 와의 상관성을 Fig. 9에 도시하였다.

Fig. 9의 직선식은 $\sigma_m^{th}=1.0572\sigma_m-0.4322$ 이고 상관계수는 0.9569로서 경험적인 Hammett

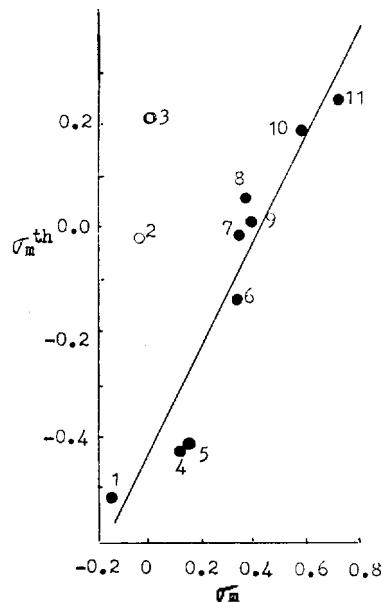


Fig. 9. Correlation of σ_m^{th} and σ_m for the *m*-substituted benzenes. A regression line correlating of the filled circles has slope=1.0572, $r=0.9569$.

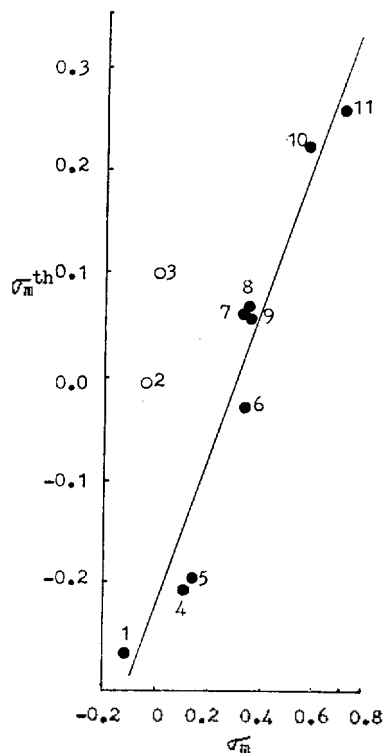


Fig. 10. Correlation of σ_m^{th} and σ_m for the *m*-substituted naphthalenes. A regression line correlating of the filled circles has slope=0.7039, $r=0.9669$.

σ_m 값과 이론적인 σ_m^{th} 값 간에 훌륭한 상관성을 나타냄을 볼 수 있다.

메타 치환나프탈렌에 대해 경험적인 σ_m 값과 이론적인 σ_m^{th} 값과의 상관성을 Fig. 10에 도시하였으며 이의 직선식은 $\sigma_m^{th} = 0.7039\sigma_m - 0.2228$ 이고 상관계수는 0.9669로서 메타 치환나프탈렌 계열에서도 역시 경험치와 이론치가 훌륭한 상관성을 나타냄을 볼 수 있다.

이상에서 보는 바와같이 메타-치환벤조산계열, -치환벤젠계열 및 -치환나프탈렌계열의 세 계열에서도 모두 전자미는기에서 전자끄는기로 치환될 수록 σ_m 및 σ_m^{th} 가 증가됨을 볼 수 있으며 메타 치환분자에서도 세 계열 모두 치환기상수 σ_m 과 이론값 σ_m^{th} 사이에 훌륭한 상관성을 나타냄을 알았다. 따라서 메타 치환분자에서 가정한 계산위치 즉 모형이 타당하다는 것을 입증한다.

결론적으로 Hammett 치환기 상수 σ 를 지금까지 고려한 바 없는 유도효과와 공명효과의 기여의 합으로 고려한 이론적인 양을 구하였다. 즉 유도효과는 net charge 와 근사자기편극률 그리고 공명효과로는 ΔE^{HOMO} 로 취하여 경험적 Hammett 치환기 상수 σ 와 이들 세 양의 합과의 상관성이 있음을 확인하였다. 그러므로 net charge, 근사자기편극률 및 ΔE^{HOMO} 를 계산하면 이들 세 양의 합으로부터 이론적으로 σ 값을 예측할 수 있다. 이 이론이 진실이라면 모든 치환반응에 적용할 수 있을 것이다.

4. 결 론

일반적으로 Hammett 치환기 상수 σ 는 유도효과(σ_I) 및 공명효과(σ_R)의 독립적인 기여의 합으로 나타낼 수 있음은 잘 알려진 사실이므로 본 연구에서는 유도효과를 정적유도효과(static inductive effect, I_s) 및 동적유도효과(dynamic inductive effect, I_d)의 합으로 취하여 각각 net charge 및 근사자기편극률 지수로 취급하고, 공명효과를 치환 및 비치환분자의 HOMO 에너지차(ΔE^{HOMO})로 취하여 치환기 효과를 이들 기여의 합(σ_X^{th})으로 가정하여 파라- 및 메타-치환벤조산, -치환벤젠, -치환나프탈렌의 세 계열에

대해 Hammett 치환기 상수 σ 와 비교한 결과 메타 및 파라치환기 상수 모두 이들 양자화학적 양의 합과 좋은 상관성이 있음을 알 수 있었으며 그 관계식은 다음과 같았다.

(1) 파라 치환벤조산

$$\sigma_p^{th} = 0.3217\sigma_p - 0.1321 (r = 0.9420)$$

(2) 파라 치환벤젠

$$\sigma_p^{th} = 0.5611\sigma_p - 0.2674 (r = 0.9123)$$

(3) 파라 치환나프탈렌

$$\sigma_p^{th} = 0.3953\sigma_p - 0.0788 (r = 0.9703)$$

(4) 메타 치환벤조산

$$\sigma_m^{th} = 0.5963\sigma_m - 0.2146 (r = 0.9210)$$

(5) 메타 치환벤젠

$$\sigma_m^{th} = 1.0572\sigma_m - 0.4322 (r = 0.9569)$$

(6) 메타 치환나프탈렌

$$\sigma_m^{th} = 0.7039\sigma_m - 0.2228 (r = 0.9669)$$

따라서 치환기 상수를 유도효과와 공명효과를 모두 고려한, net charge 및 자기편극률과 ΔE^{HOMO} 의 합(σ_X^{th})으로 나타낼 수 있음을 확인하였으며 우리들이 가정한 모형이 옳음을 알았다. 아울러 이 세 양의 합으로부터 본 연구에서 취급하지 않은 기타 계열에 대해서도 일반적으로 성립할 것이라 제안하는 바이다.

인 용 문 헌

1. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 2nd Ed., p. 355, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.
2. E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", p. 45, John Wiley, 1968.
3. K. J. Laidler, "Reaction Kinetics", Vol. 2, p. 39, Pergamon Press Ltd., 1963.
4. H. H. Jaffé, *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953).
5. H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
6. Y. Yukawa, Y. Tsuno, and M. Suwada, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **45**, 198 (1972).
7. A. J. Hoefnagel and B. M. Wepster, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5357 (1973).
8. S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1 (1973).
9. C. G. Swain and C. B. Scott, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, 75, 141 (1953).
10. H.H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 20, 279, 285, 1554 (1952); 21, 415 (1953).
 11. K. Imafuku, S. Nakama, and H. Matsumura, *Tetrahedron*, 26, 1821 (1970).
 12. J. Kuthan and V. Skala, *Z. Chem.*, 8, 340 (1968); *Chem. Abst.*, 70, 14594D.
 13. O.H. Rousseau and F. Texier, *J. Chem. Ed.*, 55, 437 (1978).
 14. G. Kemister, A. Pross, L. Radom, and R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, 45, 1056 (1980).
 15. F.L.J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.*, 72, 273 (1953).
 16. M.J.S. Dewar, P.J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3548 (1962).
 17. S.K. Knudson and J.P. Idoux, *J. Org. Chem.*, 44, 520 (1979).
 18. E.R. Vorpagel, A. Streitwieser, Jr., and S.D. Alexandratos, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3777 (1981).
 19. D.L. Grier and A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3556 (1982).
 20. R.W. Taft, in *Steric Effects in Organic Chemistry*, Chap. 13, M.S. Newman, ed. Wiley, New York, 1956.
 21. J. Shorter, "Correlation Analysis in Chemistry", p. 119, Plenum Press, New York, 1978.
 22. M.J.S. Dewar, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", p. 194, McGraw-Hill, New York, 1969.
 23. E. Heilbronner and H. Bock, "The HMO Model and its Application", p. 207, ed. Wiley, New York, 1976.
 24. K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 20, 722 (1952).
 25. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell Univ. Press, 1953.
 26. T. Yonezawa, *et al.*, "Introduction to Quantum Chemistry", p. 85, Kagakudojin, Kyoto, 1974.
 27. T. Yonezawa, *et al.*, *ibid.*, p. 179, Kagakudojin, Kyoto, 1974.
 28. 廣田穰, "分子軌道法入門", p. 131, 培風館, Tokyo, 1983.
 29. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", p. 135, ed. Wiley, New York, 1961.
 30. 飛田滿彦, "有機量子化學入門", p. 87, 學會出版センター, Tokyo, 1982.
 31. 兒島邦夫, "分子構造論入門", p. 41, 丸善, Tokyo, 1955.