

티오시안산 메틸의 친핵성치환 반응에 관한 이론적 연구*

李鍾春[†] · 宋昌鉉

인하대학교 이과대학 화학과
(1986. 7. 23 접수)

Theoretical Studies on the Nucleophilic Substitution Reaction of Methyl Thiocyanate*

Ikchoon Lee[†] and Chang Hyun Song

Department of Chemistry Inha University, Incheon 160-01, Korea

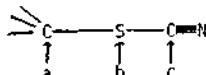
(Received July 23, 1986)

요약. 반경험적 분자궤도함수법인 MNDO방법을 사용하여 SH⁻, CN⁻ 그리고 OH⁻와 메틸티오시안네이트(MTC)의 친핵성치환반응을 연구하였다. 각 친핵체에 대해 MTC에반응중심의 계산된 포텐셜에너지곡면(Intrinsic term)과 전이상태에서의 친핵체의 음하전크기(Solvation term)을 고려하여 가스상과 용액상에 대한 선택성을 논의하였다. 결과로써 SH⁻에 대해서는 선택성의 두 성분 모두 4-methylbenzylthiocyanate(4-MBTC)에 대해 얻어진 실험결과와 일치한 반면 CN⁻의 경우에는 고유항(Intrinsic term)의 선택성만이 일치하였고 OH⁻의 경우에는 두 항목 어느것도 실험결과로 얻은 선택성과 일치하지 않았다. 정류점에서 모든 종에 대한 MNDO 최적화된 구조들을 밝혔다.

ABSTRACT. Nucleophilic substitution reactions of methylthiocyanate(MTC) with anion nucleophiles, SH⁻, CN⁻ and OH⁻, have been investigated using MNDO method. For the three reaction centers of MTC, gas-phase and solution-phase selectivities are discussed for each nucleophile by considering potential energy profiles calculated(intrinsic term) and magnitudes of negative charge on the nucleophile at the transition state(solvation term). It was found that both components of the selectivity for SH⁻ agreed with the experimental results obtained for 4-methylbenzylthiocyanate (4-MBTC), but the selectivity order for CN⁻ was found to agree only with that of the intrinsic term and that of OH⁻ disagreed with any theoretical selectivity order. The MNDO optimized geometries for all species at the stationary points are reported.

서 론

유기티오시안산 화합물과 각종 친핵체와의 친핵성치환반응¹은 티올(thiol)을 제조하기 위한 합성적인 목적 외에도 티오시안산화물의 세계의 반응중심, a, b, 및 c에 대한 다양한 친핵체들



Scheme 1.

의 선택성과 메카니즘구명이라는 측면에서 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 이와같은 친핵체의 선택성과 반응성에 관한 연구는 동일한 반응조건하에서 이루어지지 못하였으며 용매효과 등과 같이 큰 반응조건에 영향을 엄격히 고려하지 않고 주로 친핵체와 기질 고유의 성질만으로 설명하여 왔다.

최근에 이르러 기질과 친핵체만으로 진행되는 가스상 S_N2 반응이 실험적²으로 나 이론적³으로 연구 가능하게 되어 메카니즘 구명에서 상호

* Determination of Reactivity by MO Theory(Part 46).

Table 1. Reaction products in the reactions of CH₃SCN with anionic nucleophiles at the reaction sites

Nucleophile	Reaction site		
	a	b	c
SH ⁻	CH ₃ SH+SCN ⁻	CH ₃ SSH+CN ⁻	NCSH+CH ₃ S ⁻
CN ⁻	CH ₃ CN+SCN ⁻	CH ₃ SCN+CN ⁻	NCCN+CH ₃ S ⁻
OH ⁻	CH ₃ OH+SCN ⁻	CH ₃ SOH+CN ⁻	NCOH+CH ₃ S ⁻

보완적인 역할을 하게 되었다. 이와같은 연구의 결과로써 기질과 친핵체 고유의 성질과 용매효과에 의한 반응성 및 선택성을 분리하여 설명할 수 있게 되었다.

본 연구에서는 반경험적인 MO 방법인 MNDO 방법⁴을 사용하여 티오시아나화물에 대한 몇가지 친핵체의 S_N2 반응성과 선택성을 티오시아나메틸(CH₃SCN, MTC) (I)을 써서 연구하였다.

Table 1에 각 음이온친핵체가 반응중심 a, b, c에서 반응했을 때의 생성물을 요약해 놓았다.

계 산

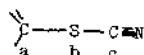
반경험적분자궤도함수법인 MNDO방법을 사용하여 반응물, 생성물 및 착물(complex)들에 대하여 아무런 대칭조건없이 모든 기하파라미터를 최적화하였고 전이상태(TS)는 반응좌표방법⁵과 기울기법 최소화법(gradient norm minimization 방법)⁶을 채택한 MNDO TS 프로그램(Program)을 병행하여 사용하였다. 또 에너지표면상에서 에너지가 가장 높은 TS에 대해서만 힘상수(Force constant)를 계산하여 Hessian 행렬(matrix)이 한 개의 음(negative)의 고유값(eigenvalue)⁷을 갖는지 확인하였다. 이와같은 방법으로 찾은 TS가 과연 그 반응의 TS인지를 확인하기 위하여 반응좌표상에서 TS를 조금 지난 지점에서 모든 기하파라미터를 최적화했을 때 얻어지는 구조가 생성물쪽의 착물과 같은가를 알아보았다.

본 연구의 결과를 문헌에 보고된 4-methylbenzylthiocyanate(4-MBTC)에 대한 실험결과와 비교하기 위하여 두 화합물의 하전분포를 계산하여 Table 2에 요약하였다.

Table로부터 MTC와 4-MBTC의 3개의 반응중심의 하전분포가 거의 같음을 알 수 있다. 반응성의 척도인 상호작용에너지⁸, ΔE, 식(1)

Table 2. Formal charges of the reaction centers for three reaction paths, a, b and c on 4-methylbenzylthiocyanate (4-MBTC) and Methylthiocyanate(MTC)

	a	b	c
MTC	+0.02	+0.13	+0.17
4-MBTC	+0.05	+0.13	+0.17



$$\Delta E = \frac{q_a q_b}{R_{ab} \epsilon} + 2 \sum_m \sum_n \frac{(C_a^m C_b^n \beta_{ab})^2}{E_m - E_n} \quad (1)$$

에서 첫번째 항인 정전기적 상호작용 에너지에 관한 한 세개의 반응중심 각각 이 두개의 유기 티오시아나화합물에 대하여 같으며 궤도간 상호작용 에너지를 나타내는 두번째 항도 역시 궤도기가 직접 붙어있는 메틸기탄소 이외에는 거의 같을 것으로 생각되므로 4-MBTC의 실험결과를 써서 MTC의 선택을 비교하는 것이 타당하다는 것을 알 수 있다.

결과 및 고찰

A. 반응물과 생성물의 구조

아래의 Fig. 1에는 반응물과 생성물인 중성분

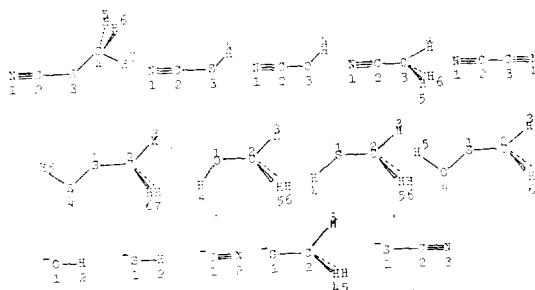


Fig. 1. Numberings for reactants, products, and anions.

Table 3. Geometrical parameters, charge distribution and heats of formation for the species in Fig. 1.

Species	Bond length (Å)						Bond angle (degree)				Charge (a. u.)				ΔH_f (kcal/mol)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
NCSCH ₃	L ₁₂ 1.162	L ₂₃ 1.625	L ₂₄ 1.745	L ₂₅ 1.104	A ₂₃₄ 104.70	A ₂₄₅ 111.18	-0.06	-0.17	+0.13	+0.02	28.34					
				6 1.104		6 111.70										
				7 1.106		7 104.39										
NCCH ₃	L ₁₂ 1.162	L ₂₃ 1.451	L ₂₄ 1.111		A ₂₃₄ 110.71		-0.08	-0.11	+0.13	+0.02	19.07					
NCSH	L ₁₂ 1.163	L ₂₃ 1.620	L ₂₄ 1.311		A ₂₃₄ 98.97		-0.05	-0.18	+0.18	+0.06	36.98					
NCOH	L ₁₂ 1.162	L ₂₃ 1.311	L ₂₄ 0.954		A ₂₃₄ 111.06		-0.10	+0.03	-0.15	+0.22	-7.80					
NOCN	L ₁₂ 1.161	L ₂₃ 1.378	L ₂₄ 1.161				-0.01	+0.01	+0.01	-0.01	66.28					
CH ₃ SSH	L ₁₂ 1.733	L ₂₃ 1.106	L ₁₄ 1.933	L ₄₅ 1.306	A ₁₂₃ 105.24	A ₂₁₄ 104.18	-0.10	+0.04	+0.03	-0.08	-6.72					
					A ₁₂₃ 108.14		-0.33	+0.19	+0.02	+0.18	-57.36					
CH ₃ OH	L ₁₂ 1.392	L ₂₃ 1.115	L ₁₄ 0.947		A ₁₂₃ 106.57	A ₂₁₄ 100.85	-0.11	+0.03	+0.03	+0.05	-8.21					
CH ₃ SH	L ₁₂ 1.726	L ₂₃ 1.106	L ₁₄ 1.305				+0.04	+0.03	+0.02	-0.32	-36.87					
CH ₃ SOH	L ₁₂ 1.740	L ₂₃ 1.106	L ₁₄ 1.614	L ₁₆ 0.946	A ₁₂₃ 104.86	A ₂₁₄ 103.45										
OH ⁻	L ₁₂ 0.939						-0.10	+0.00			-5.77					
CN ⁻	L ₁₂ 1.178						-0.44	-0.56			55.21					
SCH ₃ ⁻	L ₁₂ 1.671	L ₂₃ 1.117			A ₁₂₃ 112.97		-0.89	+0.19	-0.10		-29.60					
SH ⁻	L ₁₂ 1.290						-0.97	-0.03			-11.18					
SCN ⁻	L ₁₂ 1.575	L ₂₃ 1.174					-0.61	-0.00			-14.51					

125
 Table 3. Geometrical parameters, charge distribution and heats of formation for the species in Fig. 1.

자의 음이온들의 가장 안정한 형태와 번호표지 (numbering)를 나타내었고 Table 3에는 기하파라미터, 하전분포 및 생성열을 나타내었다.

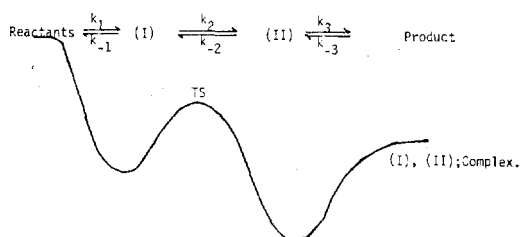
간단히 위 결과의 특징적인 면을 살펴보면 Table 3의 첫번째 부분에서 CN 기의 group 하전으로부터 치환기들의 전자끌기 (electron withdrawing)의 세기가 $CN > OH > CH_3 = H > SH = CH_3 S$ 순 (HCN에

대한 MNDO 계산에 따르면 CN group 하전은 -0.19이다)임을 알 수 있다. 결국 SH와 CH₃S는 H에 비해 전자주게 치환기로 작용하고 있다. 또한 치환기 변화에 따른 CN 기의 group 하전이나 물리가 상당히 다름에도 불구하고 CN 기의 결합길이는 전혀 영향을 받지 않음을 볼 수 있다. 세번째 표에서 soft base 인 SH의 경우 전자로부터 전자를 잡아당기는 세기는 $CN > CH_3 > H$ 순이며 일반

적으로 전자주게 치환기로 알려진 메틸기가 여기서는 오히려 전자받게로 작용하며 Yamataka⁹ 등의 연구결과와 일치한다.

B. 반응성

일반적으로 가스상 S_N2 반응은 아래의 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 이중웰퍼텐셜(double well potential) 에너지곡면으로 나타낼 수 있다.



Scheme 2.

위 에너지 곡면에 따르면 가스상 S_N2 반응은 세 단계 가역연속반응¹⁰이며 여기서 전체 반응이 상당히 발열반응일 경우에는 두번째 단계(k₂)가 속도결정 단계가 되며 반응물과 (I)이 평형에 도달하는 높은 압력하에서는 전체 반응성은 반응물과 TS간의 에너지차이로 결정된다. 그러나 흡열반응의 경우에는 k₂는 상당히 복잡하며 반응이 느리기 때문에 실험적으로는 거의 다루어지지 않고 있다.

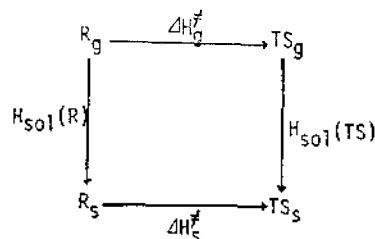
다음에 각 친핵체와 MTC 간의 S_N2 반응에 대하여 살펴 보았다.

(1) MTC + SH⁻

soft base인 SH와 MTC 간의 가스상 S_N2 반응에 대한 에너지곡면을 Fig. 2. 나타내었고 정류점에 해당하는 구조와 하전분포를 Fig. 3에 각 반응 중심별로 나타내었다. 먼저 Fig. 2를 보면 경로 a, b는 이중웰(double well) 에너지곡면으로 전형적인 가스상 S_N2 반응인 반면 c는 상당히 복잡한 메커니즘(mechanism)을 거치는 것을 알 수 있다. 에너지곡면으로부터 MTC의 세계의 반응중심에 대한 SH의 선택성은 앞서 논의한 바와 같이 반응경로 a, c는 전체적으로 발열반응인 반면 b는 비록 a에 비해 에너지곡면상에서 가장 높은지점 TS가 낮기는 하지만 전

체반응이 흡열과정이므로 반응속도는 느릴 것으로 예상되어 결국 기체상에서 기대되는 SH의 선택성은 a > c > b가 될 것이다.

용액상실험결과와 비교하기 위하여 일반적으로 가스상-액상 에너지곡면변화¹¹를 생각하여 보면용액상에서의 활성화엔탈피는 다음과 같다.



$$\begin{aligned} \Delta H_s^\ddagger &= \Delta H_g^\ddagger + H_{sol}(TS) - H_{sol}(R) \\ &= H_g(TS) - H_g(R) + H_{sol}(TS) - H_{sol}(R) \\ &= (H_g(TS) + H_{sol}(TS)) - (H_g(R) \\ &\quad + H_{sol}(R)) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 ΔH_g^\ddagger : 용액상 활성화 엔탈피, $H_g(TS)$: 가스상 TS 엔탈피, $H_{sol}(TS)$: 용액상 TS의 용액(solution) 엔탈피, $H_g(R)$: 가스상 반응물 엔탈피, $H_{sol}(R)$: 용액상 반응물의 용액(solution) 엔탈피

주어진 친핵체의 모든 반응경로에 대해 반응물은 공통이기 때문에 식 (2)의 두번째항은 반응경로와는 무관하다. 그러므로 반응경로에 따르는 용액상의 상대적 반응성은

$$\Delta \Delta H_{sol}^\ddagger = \Delta H_g(TS) + \Delta H_{sol}(TS) \quad (3)$$

로 주어지며 여기서 첫째항인 $\Delta H_g(TS)$ 는 에너지 경로상에서 에너지가 가장 높은 TS들의 에너지 차이를 나타내며 이 항의 크기는 친핵체와 기질간의 상호작용에너지 차이에 의해서만 결정되므로 고유항(intrinsic term)으로 정의할 수 있고 두번째항인 $\Delta H_{sol}(TS)$ 은 TS들의 용매화(solution) 에너지 차이를 나타내며 이 항의 크기는 TS와 용매분자들간의 상호작용에너지차이에 의해서만 결정되므로 용매화항(solution term)으로 정의할 수 있다.

SH⁻와 MTC 간의 반응에서 식 (3)의 첫째항, 고유항(Intrinsic term)에 의한 반응성은 Fig. 2로

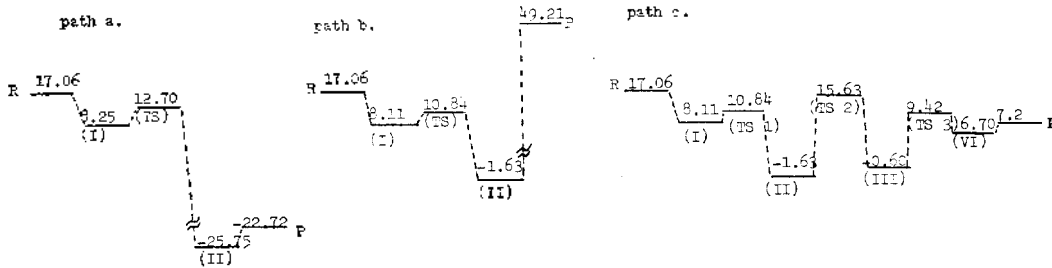


Fig. 2. Potential energy profiles for the three reaction paths involved in MTC+SH⁻ (figures are heats of formation in kcal/mol).

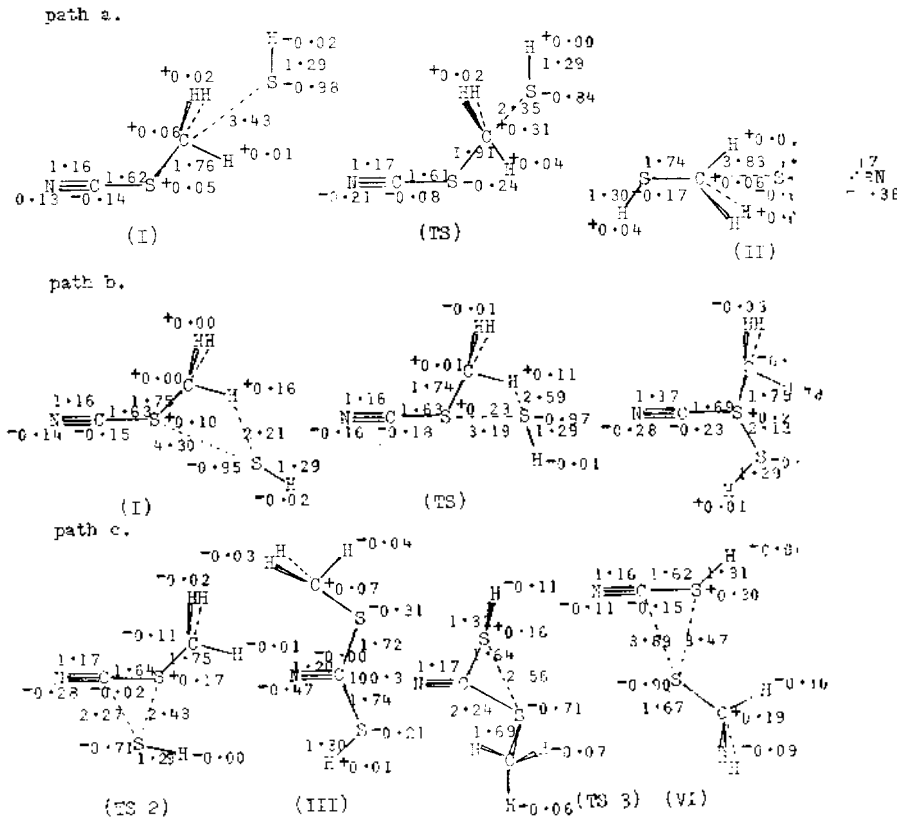


Fig. 3. Geometries and charges for species at the stationary points on the potential energy surface for the reaction, MTC+SH⁻. (bond lengths and angles are in Å and degree and charges are in a. u.)

부터 $b(H_g(\text{TS})=10.84) > a(H_g(\text{TS})=12.70) > c(H_g(\text{TS})=15.63)$ 이다. 또 일반적으로 하전의 편재화정도가 클수록 극성(polarity)이 큰 용매에서 용매화에 의한 안정화가 크다는 사실¹²이 잘 알려져 있다. 따라서 가장 에너지가 높은 TS에 해당하는 Fig.3의 TS들의 하전편재화 정도

는 TS에서의 음이온의 것이 지배적일 것으로 예상되며 하전으로부터 $b(-0.98) > a(-0.84) > c(-0.71)$ 이며 결국 식 (3)의 두번째항, 용매화항(solvation term)에 의한 반응성은 $b > a > c$ 이다. 그러므로 이 반응에서는 고유항(intrinsic term)과 용매화항(solvation term)이 같은 방향

으로 작용하고 있으며 극성(Polarity)이 큰 용매에서 이 반응의 용액상선택성은 $b > a > c$ 이다. 이것은 4-MBT와 CH_3S^- 간의 용액상 선택성 실험결과와 일치한다.

Fig. 3에서 경로 a 의 착물 (I), (II)을 보면 친핵체인 음이온이 MTC에 접근했을 때 음이온으로부터 기질인 MTC로 전하이동은 전혀 일어나지 않았으며 Table 3의 MTC와 CH_3SH 를 착물 (I), (II)내의 MTC, CH_3SH fragment와 비교해 보면 음이온의 전기장으로 인한 MTC 분자내의 편극 작용으로 말미암아 음이온의 반대쪽으로 전하의 이동이 일어났음을 볼 수 있다. 그러므로 착물 (I), (II)의 착물화에너지의 주성분은 음이온-염기쌍자간의 정전기적 상호작용에너지와 편극에너지라는 것을 쉽게 알 수 있다. 한편 TS에서는 친핵체로부터 이탈기로 상당한 전하이동이 일어나며 반응중심인 탄소에 큰 양하전이 발달됨을 볼 수 있다. 그러나 경로 b 의 착물 (I)은 전하분포나 구조의 관점에서 황원자간의 착물이라기 보다는 SH^- 와 SH^- 을 향한 메틸기수소간의 착물에 가까우며 (II)는 모든 면에서 안정한 중간체에 해당된다. TS에서는 경로 a 와 달리 전하이동이 전혀 일어나지 않았으며 반응중심인 황원자와 이탈기간에 결합과괴(bond breaking)가 전혀 일어나지 않은 것을 보아 이 경로에서의 TS와 착물 (I)의 에너지차이는 친핵체인 SH^- 와 기질인 MTC의 케도함수간의 중첩에 의한 화학적 활성화에너지라기 보다는 단순히 SH^- 와 메틸기수소간의 정전기적인력에 반대하여 SH^- 을 $\text{S}_\text{N}2$ 반응이 가능한 배향으로 옮겨가는데 필요한 에너지로 생각할 수 있다. 반응경로 c 에서는 TS에서 반응물쪽으로 모든 기하파라미터를 최적화했을 때 얻어지는 반응물쪽의 착물은 경로 b 에서의 (II)와 같은 구조와 에너지를 가지나 생성물쪽에서 얻어지는 착물은 생성물중성분자와 음이온(CN^- 와 CH_3S^-)간에 형성되는 착물 (VI)와는 완전히 다른 구조 (III)을 가졌으며 이들 사이에는 새로운 TS(TS_2)가 발견되었다. 그러므로 화학반응의 메카니즘을 에너지곡면상의 최소점유를 있는 최소에너지경로라고 정의했을 때 경로 c 의 전체 메카니즘은

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 상당히 복잡한 모양을 가진다. Fig. 3에서 경로 c 의 (I), (II) 그리고 TS_1 의 구조는 경로 b 에서의와 같으므로 착물 (III)과 (VI)만을 나타내었고 여기서 (III)은 모든 면에서 중간체이고 (VI)은 착물에 해당함을 알 수 있다.

(2) MTC+ CN^-

아래 Fig. 4, 5에 MTC와 soft base인 CN^- 간의 반응에 대하여 반응중심별로 에너지곡면과 정류점의 구조를 나타내었다. Fig. 4의 에너지곡면을 보면 반응경로 a 는 앞서와 마찬가지로 이중샘(double well) 에너지곡면을 가지나 b 는 단일샘(single well) 에너지곡면을 나타내며 결국 c 도 앞서의 반응에 비해 한 단계가 적다.

기체상에서 친핵체 CN^- 의 선택성은 이 자료(에너지 곡면)만 가지고는 예상하기 어려우나 전 반응경로가 열적으로 중성(경로 b) 혹은 발열반응(경로 a, c)이기 때문에 기체상에서 관측 가능하다. 용액상에서의 선택성을 알아보면 식 (3)의 첫번째, 고유항(Intrinsic term)에 의한 선택성은 $b(46.22) > c(74.84) > a(77.16)$ 이며 두 번째항(용매화항)에 의한 선택성은 $a(-0.93) > c(-0.63) > b(-0.60)$ 으로 앞서와는 달리 선택성을 좌우하는 두항의 순서가 다르며 4-MBTC와 CN^- 간의 용액상실험결과와 선택성인 $b > c > a$ 와 비교해서 용액상에서의 이 반응의 선택성은 고유항(intrinsic term)에 의한 것으로 설명할 수 있다(고유항 우세반응 intrinsic term dominant)

Fig. 5에서 정류점의 구조 및 하전분포를 보면 경로 b 의 (I)는 모든 점에서 중간체에 해당하며 다른 구조와 메카니즘에 대한 설명은 앞서와 마찬가지로이다.

(3) MTC+ OH^-

아래의 Fig. 6, 7에는 MTC와 hard base인 OH^- 이온간의 가스상 $\text{S}_\text{N}2$ 반응에 대한 에너지곡면과 정류점의 구조 및 하전분포를 나타내었다.

Fig. 6의 에너지곡면을 보면 반응경로 c 는 에너지곡면에서 가장 높은 TS가 a, b 경로와는 달리 반응물보다 에너지가 높으므로 반응이 a, b 경로에 비해 상당히 느릴 것으로 예상되나 전반

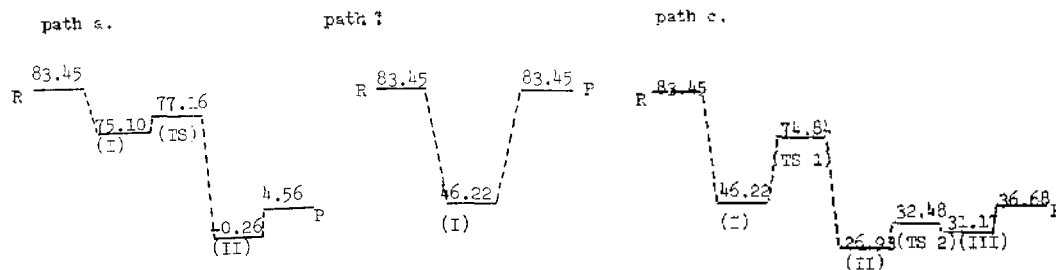


Fig. 4. Potential energy profiles for the three reaction paths involved in $\text{MTC} + \text{CN}^-$ (figures are heats of formation in kcal/mol).

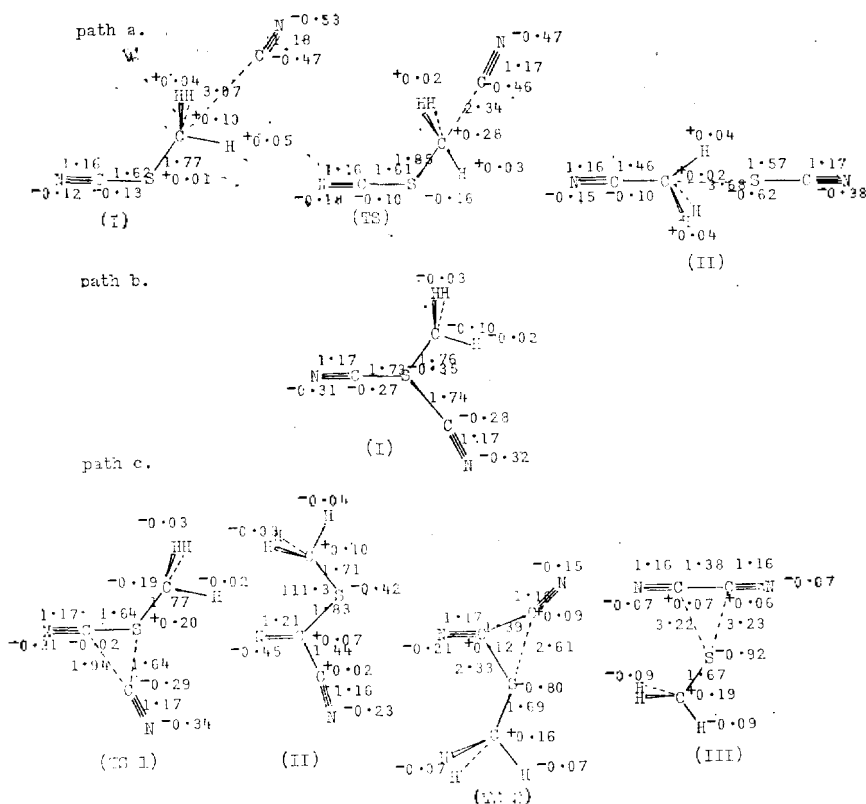


Fig. 5. Geometries and charges for species at the stationary points on the potential energy surface for the reaction, $\text{MTC} + \text{CN}^-$ (bond lengths and angles are in Å and degree and charges are in a. u).

웅경로가 발열반응으로써 가스상에서 관측가능 환경도틀이다.

에너지곡면과 정류점의 구조 및 하절분포는 MTC와 SH^- 간의 반응과 비슷하며 다참가치의 설명이 가능하다. 용액상선택성을 알아보면 식 (3)의 첫번째 항에 의한 선택성은 $a(15.92) >$

$b(16.38) > c(23.54)$ 이며 두번째항에 의한 선택성은 $b(-0.96) > a(-0.86) > c(-0.75)$ 로 두 항에 의한 선택성이 다르며 4-MBTC와 CH_3O^- 간의 용액상실험에서 반응경로 c를 거치는 생성물만이 관측되었다는 실험결과와는 정반대의 결과이다.

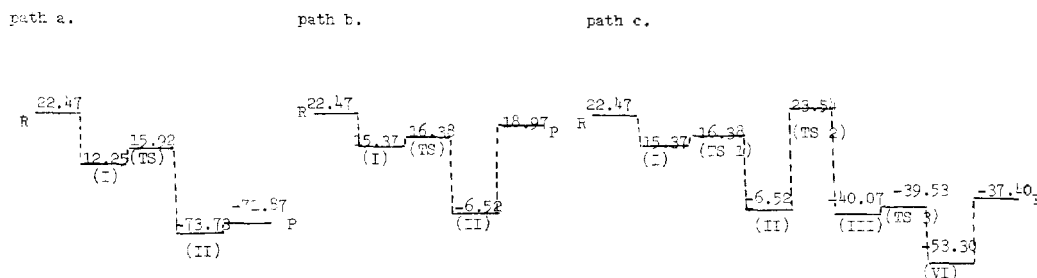


Fig. 6. Potential energy profiles for the three reaction paths involved in $\text{MTC} + \text{OH}^-$ (figures are heats of formation in kcal/mol).

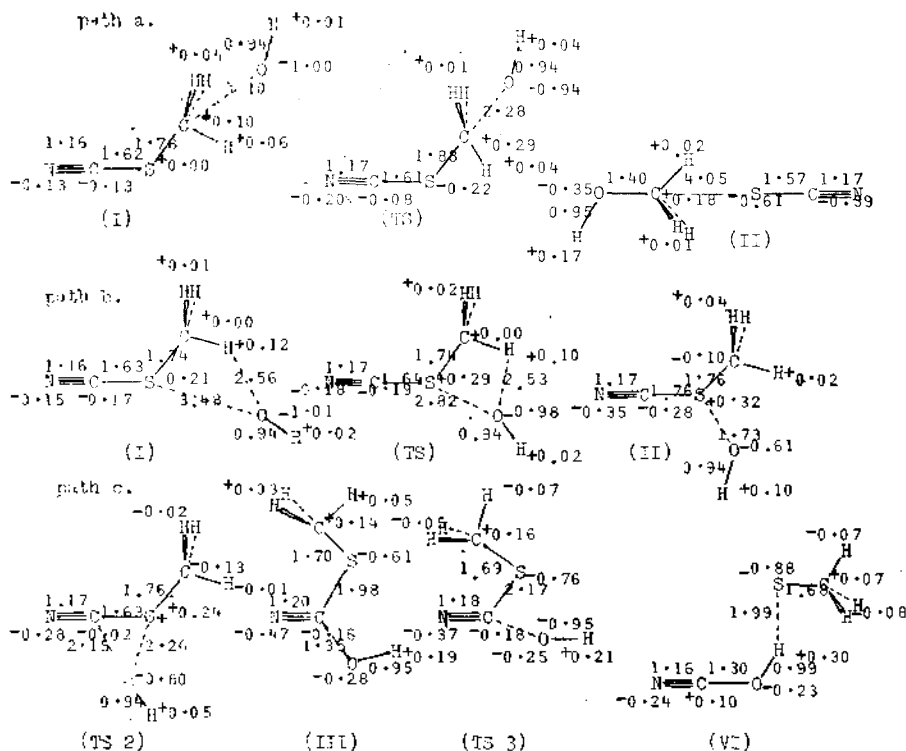


Fig. 7. Geometries and charges for species at the stationary points on the potential energy surface for the reaction, $\text{MTC} + \text{OH}^-$ (bond lengths and angles are in Å and degree and charges are in a.u.).

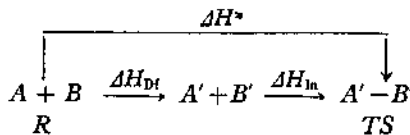
이상의 결과를 종합하여 보면 4-MBTC와 CH_3S^- 및 CN^- 이온간의 용액상 반응의 선택성은 O. Kikuchi *et al.*, 등의 논의대로 기질과 음이온의 공유한 성질의 관점에서 설명할 수 있겠으나 CH_3O^- 와의 반응에 대해서는 그들의 설명과는 달리 이 반응의 선택성은 기질과 친핵체의 공유한 성질의 결과가 아님을 나타내었다.

활성화에너지를 아래의 Scheme 3에 나타낸 바와 같이 개념적으로 변형엔탈피 (ΔH_{DI})와 상호작용엔탈피 (ΔH_{In})¹³로 나누어 생각함으로써 상대적인 반응성에 대한 많은 이해를 얻어왔다¹⁴.

Table 4에는 앞서의 반응들에 대하여 에너지 폭면에서 가장 높은 TS와 반응물간의 에너지차이를 변형에너지와 상호작용에너지로 나누어 나

Table 4. Component enthalpies (kcal/mol), ΔH_{Df} (deformation) and ΔH_{In} (interaction), of the enthalpies of activation for the reaction of MTC and anions

	SH ⁻			CN ⁻			OH ⁻		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
ΔH_{Df}	11.82	0.02	3.54	5.61		5.67	8.23	0.22	1.19
ΔH_{In}	-16.18	-6.24	-4.97	-11.90		-14.28	-14.78	-6.31	-0.12



$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_{Df} + \Delta H_{In}$$

여기서 ΔH_{Df} ; A, B를 TS에서의 A, B 구조(위 그림에서는 A', B'로 표시했음)로 변형하는데 필요한 엔탈피 ΔH_{In} ; 변형된 A', B'로부터 전이상태 구조를 형성하는데 필요한 엔탈피.

Scheme 3.

타내었다.

Table 4를 보면 MTC와 SH⁻ 및 OH⁻간의 반응에서 경로 b의 활성화에너지가 낮은 것은 앞서의 Fig. 3과 7에서 설명한 바와 같이 거의 영(zero)인 변형에너지와 큰 분자간상호작용 에너지(특히 정전기적항(electrostatic term)과 편극항(polarization term))에 기인됨을 알 수 있고 경로 c가 a보다 유리한 것은 메틸기의 반전으로 생기는 큰 변형에너지에도 불구하고 이것을 상쇄하고 남은 큰 분자간 상호작용에너지 때문임을 알 수 있다. 또한 MTC와 CN⁻간의 반응에서 경로 c가 a보다 유리한 것은 거의 비슷한 활성화에너지를 가지지만 분자간상호작용 에너지가 크기 때문임을 알 수 있다.

결론

(1) 주어진 친핵체에 대해서는 반응경로 (a, b 그리고 c) 변화에 따라 에너지곡면의 모양, 정류점의 구조, 그리고 전하분포에 상당한 차이가 있으나 어떤 한 반응경로를 볼때는 친핵체가 달라도 이들의 모양은 거의 같은 것으로 나타났다.

(2) Kikuchi et al.,의 4-MBTC와 CH₃S⁻ 및 CN⁻간의 용액상 실험결과로 얻은 선택성은 그들의 논의대로 가질과 음이온의 고유한 성질의

관점에서 설명할 수 있으나 CH₃O와의 반응에서 얻어진 선택성은 그들의 설명과는 달리 가질과 음이온의 고유한 성질만을 가지고는 설명될 수 없음을 나타내었다.

(3) 정성적으로 용매효과를 고려했을때 예상되는 선택성은 Symbiosis 효과에 따라 soft base인 SH⁻와 CN⁻은 soft acid인 황원자를 그리고 hard base인 OH⁻은 hard acid인 메틸기탄소를 공격하는 것이 가장 유리한 것으로 나타났다.

본 연구는 문교부 기초과학연구비와 한국이론물리 및 화학연구회의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 사의를 표하는 바이다.

인용문헌

- (a) S. Oae, N. Yamada, K. Fujimori, and O. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **56**, 248 (1983); (b) D. E. Giles and A. J. Parker, *Aust. J. Chem.*, **26**, 273 (1973).
- (a) M. J. Pellerite and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2672 (1983); (b) W. N. Olmstead and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 449 (1977); (c) G. Caldwell, T. F. Magneru and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 959 (1984).
- (a) A. Dedieu and A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6730 (1972); (b) F. Keil and R. Abbrichs, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4787 (1976); (c) S. Wolfe, D. J. Mitchell and H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7692 (1981); (d) J. Serre, *Int. J. Quantum Chem*, **10**, 325 (1976).
- M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907, 5231 (1977).
- (a) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa and L. E. Wade, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **93**, 4290 (1971); (b) L. Salem, "Electrons in Chemical Reactions: First Principles," John Wiley and Sons, p.28, 1982.
6. (a) A. Komornicki, K. Ishida and K. Morokuma, *Chem. Phys. Letters.*, **45**, 595 (1977); (b) J. W. McIver, Jr. and A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
7. I.G. Csizmadia, "Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules," Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
8. (a) H. Kollmar and H. O. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 462 (1970); (b) J. E. Williams, V. Buss and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6870 (1971).
9. H. Yamataka, S. Nagase, T. Ando, and T. Hanafusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 601 (1986).
10. J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetic and Mechanism," 3rd, John Wiley and Sons, p.298, 1981.
11. J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetic and Mechanism," 3rd, John Wiley and Sons, p.270, 1981.
12. L. Salem, "Electrons in Chemical Reactions: First Principles" John Wiley and Sons, p.216, 1982.
13. K. Kitaura and K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, **10**, 325 (1976).
14. I. H. Williams, D. Spangler, D. A. Femec, G. M. Maggiora, and R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 31 (1983).