DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 5, 1988
Printed in the Republic of Korea

단 신

N-(*p*-Chlorobenzoyl)-C-Phenoxyimidoyl Chloride 유도체중 작용기들의 신축흡수에 미치는 자유에너지 관계[1]

成洛道† · 李淑周* · 尹世重* · 權奇星** · 金泰麟***
†충남대학교 농과대학 농화학과

(1988. 4. 16 접수)

Linear Free Energy Relationship on the Stretching Absorptions of the Functional Groups in *N*-(*p*-Chlorobenzoyl)-C-Phenoxyimidoyl Chloride Derivatives[1]

Nack-Do Sung†, Sook-Ju Lee*, Se-Jung Young*, Ki-Sung Kwon, and Tae-Rim Kim*****
†*Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejon 301-764, Korea*

(Received Aprile 16, 1988)

유기화합물의 정량적인 구조와 반응성관계(QSAR)[2]를 체계적으로 이해하기 위하여 제안된 여러가지 유형의 자유에너지 관계식들이[3] 새로운 유기물의 반응성을 규명하는 합리적 접근방법으로[4] 유용하게 이용되고 있다[5]. 이러한 연구의 일환으로 탄소를 포함하는 불포화 이중결합 화합물중에서 중간적인 반응성을 나타내는 azomethine group으로 구성된 일련의 파라-치환 N-(p-chlorobenzoyl)-C-phenoxyimidoyl chloride 유도체(Ⅰ)를 합성하고 MO 함수 계산결과[6] 비고리형 imidate의 4가지 평면 배열은 E-ap>Z-sp>E-sp>Z-ap 순으로 안정하고, (Ⅰ)도 같은 경향이었다.

(Ⅰ)유도체 내 O-phenyl group의 파라-치환기(Y) 변화에 따른 작용기들의 신축진동에 미치는 정량적인 자유에너지 관계(LFER)[8]를 검토하기 위하여 실온의 KBr 용매중에서 Nicolet 5 MK FT-IR 분광기로 얻은 작용기들의 신축 진동수와 자유에너지 파라미터인 치환기 상수[9] 등을 Hammett 형의 단순치환 파라미터(SSP)식[10]과 Taft와 Swain-Lupton의 다중치환 파라미터(DSP)[11]식에 적용하여 SPSS Version H. Release 8.1 (Regression Anal. part) 프로그램으로 계산하였다. 치환기 상수(σ)와 실험적으로 측정된 작용기들의 신축진동수(νcm^{-1})와의 관계($\nu=\nu_0+\rho\sigma$)로부터 (Fig. 1) carbonyl group($\nu_{C=O}$; 1754~1756cm^{-1})과 azomethine group ($\nu_{C=N}$; 1562~1565cm^{-1})에는 Y-치환기의 영향이 미치지 않는($\rho=0$) 반면에, 에테르 결합(ν_{C-O-C} ; 1262~1288cm)에는 Y-치환기의 영향이 미치고 있음($\rho<0$)을 알 수 있다.

이 현상은 (Ⅰ) 유도체(E-ap)에서 C-phenyl group(X-ph-C)이 benzimidochloroformyl group의 면에 대하여 $\theta=90°$ (또는 0°)이고, O-phenyl group(Y-ph-O)이 수직($\theta=90°$)으로 비틀리어 있는 Brocktehurt model (Fig. 2)과 같은 형태(∠Caro.−O−C=115°)로 존재하기 때문에 conjugation effect가 포함된 결합을 통한 transmission effect가 carbonyl group과 azomethine

* Department of Science Education (Chemistry), Kongju National Teacher's College, Kongju 314-110, Korea. ** Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejon 301-764, Korea. *** Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

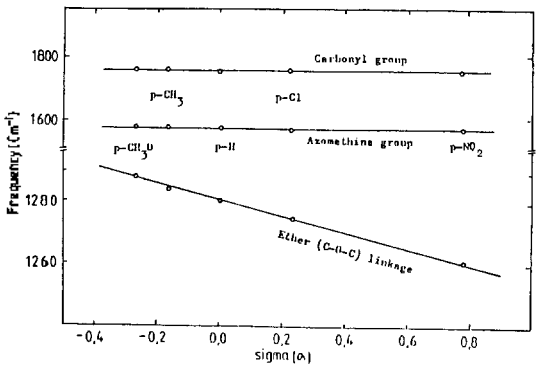

Fig. 1. Correlation on the stretching frequency of functional groups and substituent constant(σ) in N-(p-chlorobenzoyl)-C-phenoxy imidoyl chlorides. (C=O & C=N; ρ=0 and C-O-C; ρ=-24.4).

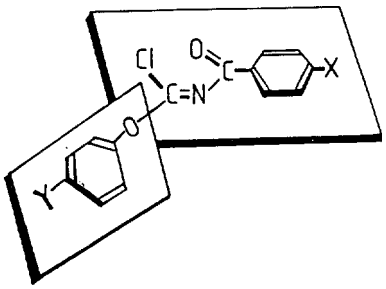

Fig. 2. Molecular structure (Brocktehurt Model) of N-(p-chlorobenzoyl)-C-phenoxyimidoyl chloride (I) (E-ap), (X=p-Cl), Y=p-OCH, p-CH_3, p-H, p-Cl & p-NO_2). Benzene ring of the phenoxy part is distorted (90°) from the plane of the trans benzimidochloroformyl skeleton.

group에 잘 미치지 않기 때문으로 설명된다. 그러나, 에테르 결합에 대하여는 Y-치환기가 전자를 밀수록 O-phenyl group의 공명으로 Caro.-O 결합[12]과 그리고 론주게이트된 benzimidoformyl group이 메조메리 효과에 의한 끌게(-M)로 작용하므로 phenoxy group의 산소원자와 인접 azomthine 탄소원자사이 C-O결합의 분극화가 증가하여 결국, 에테르 결합을 강하게 할 것이므로 결합력과 적외선 진동수와의 관계식에서 큰 결합력 상수로 인하여[13] 식, [ν ether=$-24.4\sigma+1280.0$, (r=0.998), ν ether=$-17.2\sigma^{+}+1277.3$, (r=0.972) 및 ν ether=$-16.7\sigma^{-}+1281.7$, (r=0.984)]과 같이 Y-치환기가 전자를 밀수록($\rho<0$) 높은 진동수를 나타내고 있으며, n-전자를 가지고 있는 산소원자는 Y-치환기와 공명에 의하여 음전하와 oxonium 이온을 띄므로 σ^{-}상수와 σ^{+} 상수에 적용한 상관성(r)은 비슷한 값 ($r=\sigma^{-}\geq\sigma^{+}$)이었으나 σ 상수는 R-effect 뿐만 아니라 I-effect가 포함($\sigma_P=\sigma_I+\sigma_R$)되여 있으므로 첫식이 가장 큰 상관성과 반응상수 ($\rho>\rho^{+}$ 또는 ρ^{-})를 나타내고 있다.

한편 Taft와 Swain-Lupton의 DSP[1]식에 적용하여 얻은 식, [ν ether=$-22.92\sigma_I-29.27\sigma_R+1280.5$, (r=0.984) 및 ν ether=$-21.56F-25.84R+1280.4$, (r=0.998)]으로부터 쉬임계수($\lambda_P=\rho_R/\rho_I=1.28$ 및 $\lambda_p'=r/f=1.20$)가 λ(or λ')≥1이고, σ'와 s 상수 ($\sigma'=\rho_I\sigma_I+\rho_R\sigma_R$ 및 $s=fF+rR$)의 회귀계수가 같은 값($\rho\sigma'=\rho s$)을 나타내므로 에테르 결합에 미치는 정성적인 R-effect와 F (or I)-effect는 서로 비슷한 크기 [R=F(or I)]로 영향을 미치고 있다. 그러나, Swain-Lupton의 DSP[11]식을 근거로 하여 구한[14]정량적인 자유에너지 관계(%R=42.8 및 %F=57.2)는 Brocktehurt model과 같은 구조적 특성으로 인하여 substituent dipole과 probe site 전하사이의 공간을 통한 직접적인 정전기적 상호작용으로 일어나는 F-effect(F_D)[15]가 R-effect(R_π)보다 약간 크게(%F=14.4>%R) 영향을 미치고 있음을 알았으며, 여기서 다루지 않은 Y-치환기 변화에 따른 에테르 결합의 신축진동 흡수는 앞서의 SSP식과 DSP으로부터 예측할 수 있다.

인 용 문 헌

1. Sook-Ju Lee, The Thesis of MS Degree, Graduate School of Kongju National Teacher's College. (1987).
2. (a) N.B. Chapman and J. Shorter ed., Correlation Analysis in Chemistry, Ch. 9. Plenum Press, New York and London 1978; (b) S.P. Gupta, P. Singh and M.C. Bindal, *Chem. Rev.* 83, 633 (1983).
3. (a) P.R. Wells, *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963); (b) C.D. Johnson, *ibid.*, **75**, 755 (1975).
4. P.S. Magee, G.K. Kohn an J.M. Menn ed., Pesticide Synthesis Through Rational Approa-

ches, American Chemical Soc., Washington DC. 1984.

5. Structure-Activity Relationships-Quantitative Approaches, The Significance in Drug Design and Mode of Action Studies. 化学の領域 増刊122, 136号, 東京 南江堂 1983.
6. Nack-Do Sung, Young-Gu Cheun, Ki-Sung Kwon and Tae-Rin Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 352 (1987).
7. S. Patai ed., The Chemistry of Amidine and Imidates, Ch. 1 & 2. Interscience, (1975).
8. (a) J. March, Advanved Organic Chemistry, 3rd ed., Ch. 9, John Wiley & Sons 1985, (b) Ref. 2a) Ch. 6, 284.
9. C. Hansch and A. Leo, Substituents Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John-Wiely & Sons, Inc., New York, 1979
10. (a) R. T. C. Brownlee, R. E. J. Hutchinson, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell and R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1757 (1968); (b) A. R. Katritzky, and R. D. Topsom, *Chem. Rev.*, **77**, 639 (1977).
11. R. W. Taft ed., Prog. Phys. Org. Chem., Vol. 13, 119-252, 1981.
12. Nack-Do Sung, Seung-Heui Park, Pyung-Keun Myung, Young-Gu Cheun and Chun-Bae Lee, *J. Korean Plant Protection*, **24**, 231 (1986).
13. J. B. Lambert, H. F. Shurvll, L. Verbit, R. G. Cooks & Stout, Organic Structure Analysis, Ch. 4. Macmillan Pub. Co. Inc., New York 1976.
14. (a) J. Shorter, Correlation Analysis of Organic-Reactivity, Ch. 3, 54., Research Studies Press, New York 1982; (b) Ref. 2a), Ch. 4, 144.
15. R. W. Taft ed., Prog. Phys. Org. Chem. Vol. 14, Ch. 1, Interscience 1983.