

1-(phenoxymethyl)benzotriazole 유도체 중 methylene 양성자의 chemical shift 에 관한 자유에너지 관계의 조성과 용매 의존성

成 洛 謙

충남대학교 농과대학 농화학과
(1989. 3. 29 접수)

Solvent Dependence and Component of Linear Free Energy Relationship on the Chemical Shift of Methylene Proton in 1-(phenoxymethyl)benzotriazole Derivatives

Nack-Do Sung

Department of Agricultural Chemistry, Chung-Nam National University, Daejeon 302-764, Korea

(Received March 29, 1989)

요 약. 1-(phenoxymethyl)benzotriazole (1)과 1-(thiophenoxymethyl)benzotriazole (2) 유도체 중의 X 치환기가 전자를 끄는 세기($\rho < 0$)와 methylene group의 인접 Y 원자에 의한 local diamagnetic effect ($Y=O(1) > S(2)$), 그리고 용매의 극성파라미터 ($E_T = \text{Kcal/mol}$: acetone; 42.2 > chloroform; 39.0)가 클수록 methylene group의 수소원자(H_m)와 용매사이에 B-형의 수소결합성이 증가되었으며 (1)의 methylene group에 대한 substituent chemical shift(CH_2-SCS)에 미치는 자유 에너지 직선관계(LFER)의 조성은 아세톤 용액 중에서 장(F) (또는 유발(I))-효과 보다 공명(R)-효과가 더 크게 나타나는 용매 의존적인 경향이었다.

ABSTRACT. The increase of B-type hydrogen bonding character between the hydrogen atom(H_γ) of methylene group in 1-(phenoxymethyl)benzotriazole (1) and 1-(thiophenoxymethyl)benzotriazole(2) derivatives, and solvents was caused by some factors such as; electron withdrawing strength ($\rho > 0$) of X-substituent; local diamagnetic effect by Y atom ($Y=O(1) > S(2)$) with adjacent methylene group; and solvent polarity parameter ($E_T = \text{Kcal/mol}$; acetone; 42.2 > chloroform; 39.0). From the basis on the findings, linear free energy relationship (LFER) components on the substituent chemical shift of methylene group (CH_2-SCS) in (1) exhibited a tendency that resonance(R)-effect was much larger than field(F) (or inductive(I))-effect in acetone and that the electrical effects were depend upon the solvent.

서 론

유기화합물들의 물리적 성질과 정량적인 구조와 반응성 관계(QSAR)를 합리적으로 설명하는데 있어서 자유에너지 직선관계(LFER)의 유용성이 증대되고 있다¹. 일찍이 Hammett가 반응속도와 용매의 유전상수 사이에 LFER이 있음을 예상하고 용매에 따라 반응상수(Rho)가 용매 의존적임을 논의한² 이후로 용매효과에 미치는 용매분자들

의 수소결합 뿐만 아니라, 여러가지 다양한 유형의 반응에 관한 LFER이 정량적으로 다루어지고 있다³.

일련의 많은 연구들은 치환기들의 electrical effect가 결합을 통한 유발(I) 효과와 공간을 통한 장(F) 효과의 조합으로 되어 있는 localized effect(σ_L) 상수와 공명(R) 효과인 delocalized effect(σ_R) 상수로 분리되어⁴ 치환기를 X라고 할 때 전체 치환기 효과를 다음과 같은 이중치환 파라

Table 1. HOMO, LUMO energies (ev) and formal net charges of side chain atoms in(1) by EHT method

X	O _α	C _β	2H _γ ^a	HOMO	LUMO
p-NO ₂	-0.76884	0.68058	0.00576	-12.2906	-10.7971
p-CN	-0.78642	0.68058	0.00496	-12.2829	-10.6775
p-Cl	-0.79217	0.68059	0.00462	-12.2680	-10.2491
p-H	-0.79506	0.68060	0.00448	-12.2605	-10.0205
p-CH ₃	-0.79740	0.68062	0.00440	-12.2546	-9.8516
p-CH ₃ O	-0.80205	0.68061	0.00430	-12.2505	-9.7501

^aSummation values of two hydrogen atomic charge in methylene group.

미터 (DSP) 식 (1)으로 쓰고 있다⁶.

$$\sigma_{TX} = \lambda\sigma_{LX} + \delta\sigma_{RX} \quad (1)$$

본 연구에서는 확장 Hückel 이론(EHT)방법⁷에 의한 1-(phenoxymethyl) benzotriazole (1) 유도체의 MO 함수를 계산하고 치환기(X) 변화에 따른 (1)과 1-(thiophenoxymethyl) benzotriazole (2) 유도체 중의 methylene 수소원자와 deuterioacetone 및 deuteriochloroform 용매 사이에 형성되는 B형의 수소결합⁸에 의한 association shift 및 substituent chemical shift(CH₂-SCS)에 미치는 LFER의 조성과 용매 의존성을 검토하기 위하여 여러가지 LFER 식 중에서 (1)식의 σ_{LX} 항이 I-효과(ρ, σ_i)와 F-효과(f)로 표시되는 Taft 식^{9a}와 Swain-Lupton(SL)식^{9b}을 이용하여 실험 사실을 합리적으로 설명하고자 한다.

실험 및 계산

1H-benzotriazole과 formaldehyde(Fluka제)로부터 Mannich 반응¹⁰을 이용하여 얻은 1-(hydroxymethyl) benzotriazole을 chlorination시켜 1-(chloromethyl) benzotriazole을 합성¹¹한 다음에 다시 phenol과 thiophenol 유도체(Aldrich제)와의 반응으로 새로운 8종의 1-(phenoxymethyl) benzotriazole (1)과 4종의 1-(thiophenoxymethyl) benzotriazole (2) 유도체들을 합성하였다¹².

TMS를 내부 표준물질로 한 실온의 CDCl₃와 CD₃COCD₃ 용매조건에서 Varian FT-80A model(80 MHz) NMR spectrometer를 이용하여 (1)과 (2) 유도체(C=0.3~0.5 M/l)의 치환기(X) 변화에 따른 methylene group의

chemical shift(δ 5.85~7.18 ppm)를 sweep width 5 ppm으로 확장하여 측정하였다. MO 함수들은 EHT 방법⁷에 따른 QCPE 프로그램(#344)를 이용하여 CYBER 170형 컴퓨터로 계산하였으며 (1)의 MO 함수와 측정된 CH₂-SCS 및 여러가지 치환기 상수¹³를 Hammett형의 단순치환 파라미터(SSP)식과 Taft와 SL의 DSP 식^{9a,9b}에 적용하여 SPSS Version H, Release 8.1 (Regression Anal. Pt.) 프로그램과 Inter-Data 컴퓨터를 이용하여 회귀관계식들을 계산하였다¹⁵.

결과 및 고찰

(1)과 용매 분자사이의 섭동작용. (1)의 가장 안정한 형태는 O_α-C_β 결합을 회전축으로 한 benzotriazolyl-1-yl(BT) group과 phenyl group이 anti(또는 anti peri planar) 배열된 형태의 phenoxy group 중 C₁₉₈₀-O_α 결합을 중심으로 0~90° 회전(전체에너지(ev) : 0°=-1525, 5866, 90°=-1518, 1838, 에너지차(ΔE_r)=170, 7Kcal/mol)함에 따라 phenyl group은 ortho H 원자와 methylene group 양성자(H_γ)와의 사이에 상호작용이 가장 작도록 수직($\theta=0^\circ$)으로 배향된 형태를 유지할 것이다.

한 예로 (1)의 가장 안정한 형태(anti, 및 $\theta=0^\circ$)에 대한 치환기(X)별 결과치를 구성하는 원자들의 알짜전하와 HOMO 및 LUMO 에너지 계산 결과(Table 1)로부터 알짜전하에 미치는 치환기 효과($\delta O_\alpha=0.025\sigma-0.795$, $\delta C_\beta=-3.50 \times 10^{-5}\sigma+0.681$, $\delta 2H_\gamma=1.10 \times 10^{-3}\sigma+4.5 \times 10^{-3}$, $r < 0.910$)가 O_α > 2H_γ > C_β의 순서로 C_β보다 H_γ에 더 큰 영향을 미친다는 사실은 고립 분자계에서 결합을 통한 transmission effect 보다 methylene

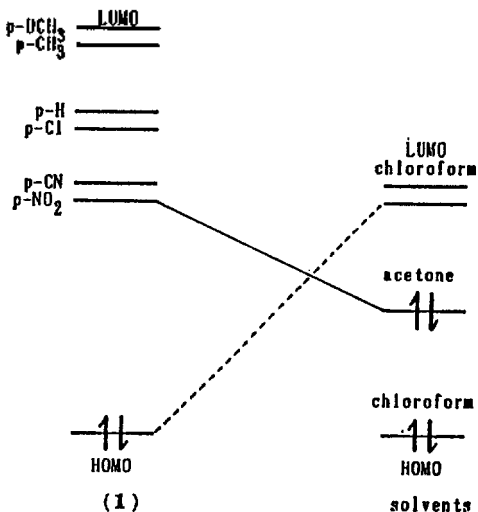


Fig. 1. Frontier orbital interaction between (1) and solvents, acetone (LUMO: -10.6273ev & HOMO: -11.4043ev) and chloroform (LUMO: -10.5673ev & HOMO: -12.2304ev).

group의 C-H 결합에서 일어나는 field induced σ -bond polarization이 X 치환 phenoxy group의 π -field에 의하여 direct through-space field effect(F_p)와 F-효과 영향이 더 많이 받는 것으로 이해된다. 그리고 LUMO 및 HOMO 에너지와 X의 관계($\text{HOMO} = -3.66 \times 10^{-2}\sigma - 12.260$, $\text{LUMO} = -0.996\sigma - 10.02$, $r < 0.997$)는 센 전자끌개 일수록 LUMO 에너지가 크게 감소하는 치환기 효과($\rho < 0$)로부터 친전자성은 (2) ($Y=S$)보다 (1) ($Y=O$)이 더 클 것임을 알 수 있다.

Klopman¹⁶의 이론에 의한 고립분자들간의 반응성을 알아보기 위하여 기질과 수용체 사이의 상호작용에 따른 Coulomb 항과 경계 궤도함수 항으로 나누어 검토한 바, 반응중심인 methylene group의 알짜전하($\rho=0$)에 대한 치환기 효과가 LUMO 에너지($\rho < 0$)에 비하여 작기 때문에 (1)과 용매 사이에는 전자 조절반응 보다 주로 궤도 조절반응이 일어날 것이다. 따라서 (1)과 용매 분자들 사이의 경계 궤도함수 상호작용(Fig. 1)은 (1)의 HOMO와 두 용매의 LUMO 사이에는 에너지 간격이 크므로 coulomb attraction으로 인하여 일어나는 hard-hard한 반응보다는 친 전자체인 (1)의 LUMO와 친핵체인 acetone의 HOMO 사

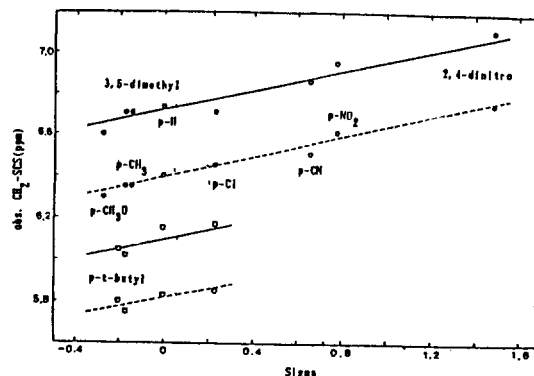


Fig. 2. Correlation relationship on the observed $\text{CH}_2\text{-SCS}$ (ppm) of (1) (○) & (2) (□), and sigma (σ) constant in deuterioacetone (—) and deuteriochloroform (---) solvents.

이에 강한 상호작용으로 인하여 soft-soft한 반응이 빠르게 일어날 것이므로¹⁶ X가 전자를 쉽게 끌수록 ($\rho < 0$) H_γ 와 acetone과의 사이에는 전형적인 B형의 H-결합성이 클 것임을 잘 설명해 주고 있다. 따라서 chloroform보다 극성인 acetone 용매 속에서 용매화가 일어나게 되면 anti형(BT: $\mu = 4.150\text{D}$)¹⁷이 나타내는 dipole의 위치에너지가 감소하므로¹⁸ (1)과 acetone 분자사이의 회합(H-결합)⁹은 계의 안정화에 기여하는 요인으로 작용할 것이다.

$\text{CH}_2\text{-SCS}$ 에 미치는 LFER. 용매와 (1) 및 (2)의 X, Y가 변화함에 따라 $\text{CH}_2\text{-SCS}$ 에 미치는 LFER의 조성과 용매 의존성을 검토하기 위하여 $\text{obs. CH}_2\text{-SCS} = \rho\sigma$ 의 positive correlation 관계(Fig. 2)로부터 X 치환 phenyl group과 BT group의 ring current에 의한 anisotropic effect와 delocalized shielding effect 그리고 Y 원자에 의한 local diamagnetic effect 등과 용매의 극성에 따라 H_γ 와 용매사이의 H-결합세기에 의하여 H_γ 의 전자밀도가 감소하는 정도에 따라서 비치환체를 기준으로 $\text{CH}_2\text{-SCS}$ 가 이동되고 있으며 포화된 결가지 방향족 화합물의 chemical shift에 의한 substituent-induced change는 일반적으로 작은편¹⁹임을 알 수 있다. 유도된 SSP 식((2)~(5))들은 모두 좋은 상관성($r < 0.910$)을 나타내었다. 모든 경우에 X가 전자를 끌수록 ($\rho > 0$) $\text{CH}_2\text{-SCS}$ 가 down shift하며 n 전자를 가

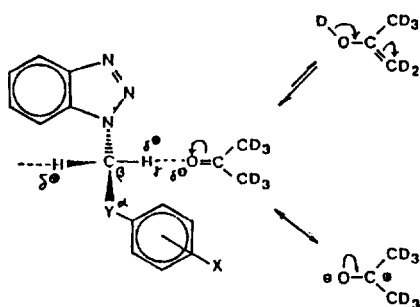


Fig. 3. Intermolecular association (B type H-bond) between Y(O(1) or S(2)) and deuterioacetone.

진 Y 원자는 X 와의 공명에 의하여 음전하와 oxonium 이온을 띠므로 σ (또는 σ^+) 상수에 적용한 반응상수는 비슷한 값($\rho^+ \geq \rho^-$)이었으나, σ 상수에 적용한 경우에는 $\sigma_p = \sigma_i + \sigma_R$ 이므로 가장 큰 반응상수와 좋은 상관성을 보였다.

(1) $CDCl_3$: obs. CH_2 -SCS = $0.233\sigma + 6.484$ (2)

(1) CD_3COCD_3 : obs. CH_2 -SCS = $0.251\sigma + 6.807$ (3)

(2) $CDCl_3$: obs. CH_2 -SCS = $0.280\sigma + 5.914$ (4)

(2) CD_3COCD_3 : obs. CH_2 -SCS = $0.344\sigma + 6.210$ (5)

고립분자계의 기질과 용매분자 사이의 경계 계도함수 상호작용(Fig. 1)에서 예상된 바와 같이 DN(donnicity)²⁰가 17.0인 CD_3COCD_3 의 enol 형($6 \times 10^{-7}\%$)²¹과 Y 원자 사이에 형성되는 A-형의 H-결합보다는 keto 형과 H_T 사이에 형성되는 B-형의 H-결합에 의한 π -complex(Fig. 3)가 methylene group을 더욱 deshielding하므로

(2)~(5)식으로부터 association shift(또는 H-bond shift, ΔCH_2 -SCS)는 $\delta 0.30$ ppm 정도 down shift 하지만, AN(accepticity)²⁰가 23.1인 $CDCl_3$ 에서는 chloro group의 염기도와 접근하는 H_T 의 entropy effect에 의하여 약한 H-결합을 하게된다²². 또한 같은 용매조건에서 Y가 S 원자에서 O 원자로 변환에 따라 Y 원자의 local diamagnetic effect에 의하여 CH_2 -SCS는 서로 다른 두 용매속에서 같은 물질이 나타내는 ΔCH_2 -SCS($\delta 0.30$ ppm)보다 약 2배 가까운 $\delta 0.58$ ppm 정도 down shift 하고 있다. 따라서 H-주계로 2,4-dinitro group 치환체 이외의 (1)은 자체 회합이 없는 화합물이며 H 받개로 작용하는 두 용매 사이에 형성되는 H-결합의 세기를 측정할 수 있는 이상적인 계로 생각된다.

이와 같은 CH_2 -SCS에 미치는 LFER의 조성 과 용매 의존성을 검토하기 위하여 Taft 식과 SL 식에 적용한 결과(Table 2)로부터 $\epsilon = \rho_R/\rho_I$ 로 표시되는 medium function(ϵ)²³ (또는 blending coefficient(λ)²⁴, $\lambda = \rho_R/\rho_I$ 와 $\lambda' = r/f$)과 그 비($N_p = \lambda(1)/\lambda(2)$ 와 $N_{p'} = \lambda'(1)/\lambda'(2)$)가 λ (또는 λ') 및 N_p (또는 $N_{p'}$) > 1의 관계를 나타내므로 $CDCl_3$ 보다는 CD_3COCD_3 용매 중에서 그리고 (2)보다는 (1)이 I(또는 F)-효과보다 큰 R-효과를 나타내었으며 고립계의 (1) 역시 같은 경향이였다. 그리고 $\sigma' = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R$ 과 $s = fF + rR$ 식에 적용한 CH_2 -SCS = $\rho\sigma'$ (또는 ρs)의 관계로부터 CH_2 -SCS에 미치는 X의 치환기 효과를 설명하는데 있어서 이 두 식이 같은 정도로 기여하고 있음을 알 수 있었다.

Table 2. DSP analysis on the CH_2 -SCS of (1) and (2) by Taft and SL equations

Comps.	Solvents	Taft			SL			n ^c	r ^d
		ρ_I	ρ_R	λ^a	f	r	λ^b		
(I) ^e	—	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.180	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.206	6	0.915
(I)	$CDCl_3$	0.140	0.233	1.664	0.143	0.213	1.489		0.967-0.974
(1)	CD_3COCD_3	0.072	0.368	5.111	0.079	0.319	4.038	8	0.970
(2)	$CDCl_3$	0.197	0.268	1.452	0.170	0.341	2.005	4	0.810-0.855
(2)	CD_3COCD_3	0.246	0.766	3.113	0.325	0.751	2.311	4	0.993-0.998
		CDCl ₃ :N _p = 1.15'			CDCl ₃ :N _{p'} = 0.74 ^g				
		CD ₃ COCD ₃ :N _p = 1.64'			CD ₃ COCD ₃ :N _{p'} = 1.75 ^g				

^a λ (or ϵ) = ρ_R/ρ_I , ^b λ' (or λ') = r/f , ^cthe number of data used in the correlation, ^dcorrelation coefficient, ^eData for the two hydrogen atomic charges of methylene group in isolate system, ^f $N_p = \lambda(1)/\lambda(2)$ & ^g $N_{p'} = \lambda'(1)/\lambda'(2)$.

Table 3. Solvent dependence and LFER component on the CH₂-SCS of (1) and (2)

Comps.	Solvents.	Charton					Swain-Lupton				
		%R	%L	R ^a	Δ%R ^b	Δ%L ^b	%R	%F	R ^a	Δ%R ^b	Δ%F ^b
(1) ^c	—	54.17	45.83	1.18	—	—	42.88	57.12	0.75	—	—
(1)	CDCl ₃	62.47	37.53	1.66	0.00	20.60	52.27	47.73	1.10	0.00	19.34
(1)	CD ₃ COCD ₃	83.07	16.93	4.91	20.60	0.00	71.61	28.39	2.52	19.34	0.00
(2)	CDCl ₃	59.21	40.78	1.45	0.00	16.47	55.60	44.40	1.25	0.00	3.50
(2)	CD ₃ COCD ₃	75.69	24.31	3.11	16.47	0.00	59.10	40.90	1.44	3.50	0.00

^aRatio of %R & %L (or %R & %F), ^bdifference of %R(or %L, %F) values between CDCl₃ and CD₃COCD₃, ^cisolate system.

한편, 용매변화에 따른 정량적인 LFER의 조성은 Charton²⁵과 Swain-Lupton^{70,26}이 제안한 (6)~(8)식으로 구하여 정리 (Table 3)하였으며 Taft 식의 ρ₁와 ρ_R값을 (6)과 (8)식²⁶에 적용하여 얻어지는 % delocalized effect (%R)는 ε 값과 간단하게 연관되어 있고 0~∞값을 나타내는 ε 값보다는 0~100 사이의 값을 가지므로 편리할 뿐만 아니라, % localized effect (%L)와 같이 빠르게 계산할 수 있는 잇점이 있다²⁷.

$$\%R = 100\delta/\lambda + \delta, \text{ (또는 } = 100\varepsilon/1 + \varepsilon) \quad (6)$$

또한, Williamson²⁸ 등에 의한 F와 R의 상수를 SL 식에 적용하여 얻은 f와 r을 (7)과 (8)식에 적용할 경우에는 %R은 물론 localized effect 중 I-효과를 제외한 %F를 구할 수 있으며 ϕ와 ψ상수는 F와 R 상수들의 상이한 수리적 범위를 보정하기 위한 값이다²⁸.

$$\%R = 100\phi r / (\phi f + \psi r) \quad (7)$$

$$\%L \text{ (또는 } \%F) = 100 - \%R \quad (8)$$

Taft 식과 SL 식의 회귀계수를 (6)~(8)식에 적용하여 구한 CH₂-SCS에 미치는 LFER의 조성에 관한 계산 결과 (Table 3), 고립계의 (1)에 대한 F(또는 I)-효과를 포함하는 localized effect(L)를 계산하기 위하여 (6)식에 적용한 경우에는 두 효과가 비슷(R≥L)한 경향이었으나, (7)식에 적용한 경우에는 2H_γ의 알짜전하에 미치는 F-효과가 R-효과보다 약간 큰 (F≥R)경향이였다. 이는 결가지들 구성하는 원자들의 알짜전하에 미치는 치환기 효과(C_R<2H_γ)가 I-효과보다 F-효과의 영향이라는 앞서의 설명과 잘 부합

된다. (7)식에 적용한 CDCl₃ 중 (1)의 경우에는 R-효과가 F-효과보다 약간 우세(R≥F)한 경향이였으나, 그 이외의 경우에는 두 효과의 비가 약 2~5:1의 비율로 R-효과가 더 큰 경향이였다. 그리고 (6)식에 적용한 경우에 (2)는 CD₃COCD₃ 중에서 두 효과의 비가 3:1 이상으로 R-효과가 컸으나 그 이외에는 CDCl₃ 중 (1)의 경우와 같은 경향임을 나타내고 있다. 또한, 두 효과의 차이(Δ%R, Δ%F 또는 Δ%L)는 규칙적인 변화를 나타내었으며 (7)식에 적용한 (2)의 경우에는 그 차이가 작았다. 이와 같은 사실로부터 두 용매의 극성 파라미터(E_r(Kcal/mol)²⁹: CHCl₃=39.0<CH₃COCH₃=42.2)와 Y 원자의 local diamagnetic effect가 클수록 ((1)(Y=O)>(2)(Y=S)) B-형의 H-결합성이 증가됨에 따라 F(또는 I)-효과보다 R-효과가 우세하게 영향을 미치는 것으로 설명된다.

한 예로, ethanol 중에서 결가지 carboxylic acid와 diazophenylmethane과의 반응에서는 포화되거나 불포화된 결가지 탄소수가 증가할수록 %R가 증가하는 경향이였고 (1)과 같이 -OCH₂-group일 때는 %R=36으로 보고되었다^{25a}. CD₃COCD₃속에서 para-치환 벤젠유도체 중 C_{1ps6}의 ¹³C-SCS와 상이한 반응성 파라미터와의 상관분석 결과를 비교한 바로는 치환기의 극성과 R-효과의 가장 좋은 척도로 σ_p⁺상수(%R=62)^{25c}임이 알려져 있으며³⁰ 용매가 변화함에 따라 σ_p와 σ_R 상수의 상대적인 기여도가 용매 의존적으로 변화함을 보고한 바 있다³¹.

이와 같은 보고들은 여기에서 얻은 결과와 비슷함을 설명하고 있으나 특히, CD₃COCD₃ 용매속

Table 4. Ortho substituent constants (lit.) of nitro group

X	σ	σ^+	σ^-	σ_I	σ_R	F	R
2-Nitro ^a	0.70(0.71 ^a , 0.80 ^b , 0.55 ^c)	0.96(0.75 ^d)	0.89(1.20 ^e)	0.79	0.51	0.70(0.67 ^f)	0.50(0.16 ^g)
2,4-Dinitro.	1.48(1.49 ^h)	1.75	2.13(1.24 ⁱ)	1.44	0.66	1.37	0.75

^aB. C. Baguley, W. A. Denny, B. F. Cain and G. J. Atwell, *J. Med. Chem.*, **24**, 170 (1981), ^bref. 14. p. 93 ^cI. J. Solomon and R. Filler, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3492 (1963), ^dC. G. Smith, K. K. Lam, J. A. Kirby and J. Posposil, *J. Org. Chem.*, **34**, 2090 (1969), ^eM. T. Tribble and J. G. Trayham, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 370 (1969), ^fG.B. Balin and D. D. Perrin, *Quart. Rev.* **20**, 75 (1966), ^greb. 13.

에서 (1)의 CH₂-SCS에 미치는 치환기(X)의 효과가 F(또는 I)-효과보다 R-효과가 현저하게 큰 영향을 미치고 있음은 field induced σ -bond polarization(F σ)이 일어나는 methylene group 중 H_v와 X나 또는 phenyl group의 π -field 사이에 π -bond system으로 구성된 CD₃COCD₃ 분자들의 회합과, 그리고 H_v와 CD₃COCD₃ 사이에 soft-soft 한 케도 조절반응에 의한 공명과 dipole interaction으로 설명하는 B-형의 H-결합인 π -complex^{8,32}(Fig. 3)를 통하여 공명(R π) 효과가 우세하게 전달되는 반면에 CDCl₃ 용매에서는 약한 H-결합과 σ -bond system을 통하여 R-효과보다는 주로 localized effect를 나타내는 것으로 생각된다. 이는 용매에 따른 H-결합을 통한 LFER의 용매 의존성 사이에 정량적인 차이가 있음을 뜻하며 H-결합의 공명에 관한 H-결합의 효과에 관하여는 많이 연구되어 있지 않다.³³

그러므로 용매의 물리 화학적 성질과 bond system이 다름에 따른 H-결합을 통한 LFER의 조성이 용매 의존적임을 입증하기 위한 구체적인 연구가 이루어져야 하겠다.

Ortho 치환기 상수. (1)중 2,4-dinitro group 치환체는 2-nitro group과 H_v 사이에 형성되는 분자내 B-형의 H-결합에 따른 proximity effect와 normal electrical effect로 구성된 ortho effect³⁴로 인하여 두 용매 중의 obs. CH₂-SCS= ρ σ (또는 $\Sigma\sigma$)관계(Fig. 2)에 있어서 편차가 예상되었으나¹⁴ 좋은 상관성을 나타내었다. 좋은 상관관계가 이루어진다는 사실은 상호 관련된 특정 변수의 효과가 규칙적으로 변수 사이의 유사성이 있음을 뜻하므로 (2)~(3)식을 근거로 구한 2,4-dinitro group($\sigma=1.48$)과 2-nitro group($\sigma=0.70$)의 σ 상수는 문헌값과 가까운 값

이었으며 여러가지 ortho 치환기 상수를 서로 다른 방법으로 구한 문헌 값들과 같이 정리(Table 4)하여 비교한바, 반응의 유형과 구조에 따라 차이가 있었다.³⁵

본 연구는 MO 계산에 대한 전용구 박사의 도움과 1988년도 문교부 학술진흥재단 지원연구비의 일부 보조에 의하여 이루어진 것으로 이에 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

- (a) T. Fujita, Structure-Activity Relationship. Quantitative Approach, Nankodo, Tokyo (1978); (b) *ibid.*, (1982).
- J. Shorter, Correlation Analysis of Organic Reactivity, Ch.5. p167. Research Studies Press. (1982).
- R. W. Taft ed., *Prog. Phys. Org. Chem.* **13**, 533-623, John Wiley & Sons, New York (1981).
- (a) N. B. Chapman, and J. Shorter eds., Correlations Analysis in Chemistry Recent Advances, Plenum press. New York & London (1978); (b) ref 2; (c) Nack-Do Sung, *J. Kor. Agri. Chem.*, **21**, 220 (1989).
- (a) R. W. Taft Jr., *J. Phys. Chem.* **64**, 1805 (1960); (b) J. Toullec, and M. El-Alaoui, *J. Org. Chem.* **50**, 4928 (1985); (c) M. C. Spanier, C. L. Deligny, H. C. van Houwelingen, and J. M. Welsie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*. 1401 (1985).
- Ref. 3. p119.
- (a) G. Brun, *J. Chem. Phys.* **41**, 1521 (1963); (b) K. Yates, Hückel Molecular Orbital Theory, Academic press. New York (1978).
- P. Schust, G. Zundel, and C. Sandorfy, eds. The Hydrogen-Bond Vol. I-III, North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1976).
- (a) C. Hansch, A. Leo, S. H. Wiger, K. H. Kim, D.

- Nikaitami, and E. J. Lien, *J. Med. Chem.*, **16**, 1207 (1973); (b) C. G. Swain, and E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4328 (1968).
10. R. Adams, ed., *Organic Reaction*, **1**, 303, John Wiley & Sons, Inc., New York (1942).
 11. J. H. Burckhalter, V. C. Stephen, and L. A. R. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3868 (1952).
 12. (a) A. R. Kartritzky, S. Rachwal, K. C. Caster, F. Mahn, K. W. Law, and O. Rubio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 781 & 791 (1987); (b) Nack-Do Sung, unpublished (1989).
 13. C. Hansch, and A. Leo, *Substituents Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1979).
 14. C. D. Johnson, *The Hammett Equation*, Cambridge Univ., Press, Cambridge (1973).
 15. A. L. Edward, *Multiple Regression, and Analysis of Variance, and Covariance*, Freeman, San Francisco (1987).
 16. I. Fleming, *Frontier Orbitals, and Organic Chemical Reactions*, Ch. 3 p. 37 John Wiley & Sons, Toronto (1980).
 17. A. R. Katritzky, ed., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **5**, p. 677 Pergaman Press, Oxford (1984).
 18. E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Ch. 6. p.131. McGraw-Hill, Tokyo (1962).
 19. Ref. 3, **14**, 61 (1983).
 20. V. Gutmann, *Chem. Rev.*, **18**, 225 (1976).
 21. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., Ch. 2. p.67. John Wiley & Sons, New York (1985).
 22. S. Patai, ed., *The Chemistry of Carbon-Halogen Bond*. pt. 1. Ch. 5, John Wiew & Sons., (1973).
 23. Ref. 3. p.119
 24. *ibid.*, **10**, 2 (1973).
 25. (a) M. Charton, *J. Org. Chem.*, **40**, 407 (1975); (b) ref. 3, p.125 & 249; (c) ref. 24, p.84 & (d) ref. 4(a) Ch. 5. p.194.
 26. (a) Ref. 4(a), p.148-9; (b) ref. 2. Ch. 3. p.57.
 27. Ref. 3, p.248-9.
 28. (a) S. G. Williamson, and F. E. Norrington, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 508 (1976); (b) *ibid.*, **105**, 492 (1983).
 29. C. Reichardt, *Angew. Chem. Internat. Edn.* **4**, 29 (1965).
 30. Ref. 4(a), Ch. 8. p.369.
 31. M. Charton, and B. I. Charton, *J. Org. Chem.* **33**, 3872 (1968).
 32. (a) Ref 9; (b) R. D. Gilliam, *Introduction to Physical Organic Chemistry*, Ch. 12, Addison-Wesley Pub. Co., (1970).
 33. G. Socrates, *Trans Faraday, Soc.*, **66**, 1052 (1970).
 34. Ref. 3, **8**, 235-317 (1971).
 35. M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6649 (1969).