

S_N2 반응의 반응경로 및 반응성에 관한 분자궤도함수 이론적 연구

李益壽[†] · 趙正基 · 李海晁 · 吳赫根*

인하대학교 이과대학 화학과

*전북대학교 자연과학대학 화학과

(1989. 12. 11 접수)

Molecular Orbital Studies on the Reaction Path and Reactivity of S_N2 Reactions. Determination of Reactivity by MO Theory (Part 69)

Ikchoon Lee[†], Jeoung Ki Cho, Hai Whang Lee, and Hyuck Keun Oh*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received December 11, 1989)

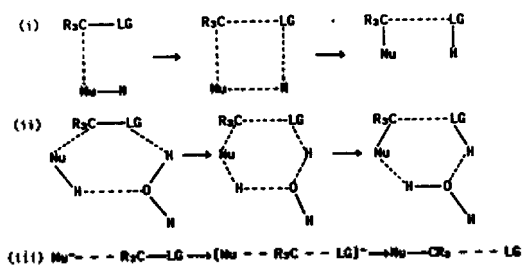
요약. 기체상 S_N2 반응의 형태는 중성 2분자반응, 용매화반응, 이온반응 등으로 나눌 수 있으며, 메카니즘적으로 중성 2분자 반응은 retention 생성물을 만들며 이온반응은 inversion 생성물을 만든다. 한편 용매인 물 한 분자에 의하여 6-중심 전이상태를 거치는 용매화반응의 경우는 친핵체 (또는 이탈기) 및 치환기에 의한 전자효과와 입체효과에 따라 두 생성물이 경쟁적으로 만들어진다. 여기에서 얻어진 결과를 이용하여 이온반응의 경우, 중앙 methyl group을 매우 bulky하게 하고 이탈기 능력을 크게 해줌과 동시에 음이온인 친핵체의 하전을 분산시켰을 때 inversion과 retention TS 사이의 에너지 차이가 아주 작게 나타났다. S_N2 반응의 반응중심을 보다 더 큰 2주기 원소로 바꾸었을 때, 5가의 전이상태에 미치는 입체장애가 작아지므로 활성화에너지 장벽이 낮아진다. 반면, 같은 주기에서 원자의 크기가 작아지면 에너지 장벽은 올라간다. B 원자의 경우 에너지 장벽이 가장 낮운데, 그것은 C와 N 원자보다도 더 크며 또한 4가의 전이상태를 이루므로 입체장애가 거의 무시되기 때문이다.

ABSTRACT. The gas-phase S_N2 reactions can be classified into neutral bimolecular, solvated, and ionic reactions; the neutral bimolecular reaction proceeds via retention mechanism whereas the ionic reaction produces inversion products. In the reaction of solvated nucleophile with one solvent molecule, a six-center transition state (TS) is formed and the two processes *i.e.*, retention and inversion, are found to compete with a favored path depending on the electronic effect of the nucleophile and substituents in the substrate and on the steric requirement. In the ionic reaction, the difference in the energy barrier between the two processes reduces to a small value when the substrate methyl group is made bulky, leaving ability of the leaving group is improved and at the same time the negative charge of the nucleophile is dispersed. When the reaction center atom in the S_N2 reaction is changed to a larger sized second row elements, the activation barrier decreases since the steric crowding in the penta-coordinated TS is relieved. However within the same row, the barrier was found to increase as the atomic size decreased. For the boron, B, the barrier height was the least since in addition to the relatively large atomic size compared to C and N, it forms tetra-coordinated TS so that the steric crowding becomes nearly negligible.

[†] In commemoration of the 60th birthday.

서론

MO 이론적으로 다루어지는 기체상 S_N2 반응¹의 형태는 2가지 방법으로 나눌 수 있는데 중성 2분자반응, 용매화반응 및 이온반응의 반응형태로 나누는 방법과, inversion 과 retention 의 반응메카니즘으로 나누는 방법이다. 이 두 가지 분류를 서로 연관시키면, (i) 중성 2분자반응의 경우 4-중심 전이상태를 거치는 retention 메카니즘만 가능하며, (ii) 용매화반응의 경우는 6-중심 전이상태를 거치는데 기질의 친핵체에 따라서 retention 과 inversion 메카니즘이 경쟁적으로 진행된다. 친핵체가 음이온인 이온반응의 경우는 inversion 으로 반응이 진행된다.



중성 2분자반응은 후면 공격의 경우 친핵체와 이탈기의 하전분리가 일어나서 그 분리된 하전의 안정화가 없는 zwitterion 을 만들므로, 이탈기와 친핵체의 수소원자간에 수소결합이 가능한 전면공격을 하게된다. 용매화반응에서는 후면공격에서도 용매분자에 의하여 이탈기와 친핵체간에 수소결합이 가능해진다. 그러므로 친핵체에 의한 입체효과 및 전자효과에 의하여 2가지의 공격이 경쟁적으로 일어난다. 이온반응의 경우는 반응경로를 통하여 이탈기와 친핵체가 같은 하전을 가지므로 전면공격을 하는 경우는 반발에 의하여 불리하다. 그러므로 케도상호작용²의 면에서 유리한 후면공격으로 반응이 진행된다.

한편 앞에서 3가지 반응형태들은 기하학적으로는 서로 전혀 다른 구조를 보이지만, inversion 또는 retention 메카니즘의 어느 경우라도 반응성의 척도(intrinsic barrier)²가 되는 parameter 인 바닥상태와 전이상태 사이의 결합길이 변화에 대한 고찰은 매우 흥미롭다.

계산

계산방법은 반경험적 MNDO^{3,4} 및 AMI^{5,6} 방법과 비경험적 *ab-initio* 방법(3-21G⁷)을 이용하였다. 중성분자간의 계산에서는 친핵체로 NH_3 , H_2O , HF , HCl , HBr 을 사용하였으며, 용매화반응에서는 친핵체를 HCl 로 하고 중앙 메틸기의 치환체를 H , F , Cl , CH_3 , Br 로 조합하여 계산하였다. 바닥상태와 전이상태의 구조는 gradient norm 의 최소화방법⁸으로 완전히 최적화시켰다. 전이상태 확인을 위한 힘상수 계산⁹에서는 모두 단 하나의 음의 고유값을 얻었다. 또한 intrinsic barrier 를 정성적으로 고찰하기 위하여 HCl 인 친핵체에 대하여 메틸기를 BH_2 , NH_2 , SiH_3 , SH 로 바꾸어 MNDO 방법으로 계산하였다.

이온반응에 대해서는 우선 MNDO와 Gaussian 86 프로그램을 이용한 *ab initio* (3-21G⁷) 계산을 수행하여 정성적으로 intrinsic barrier 를 고찰하기 위하여 역시 중앙 메틸기를 BH_2 , NH_2 , SiH_3 , SH 로 바꾸어 계산하였다.

한편 실제의 실험에 적용하기 위하여 실험적 모델반응계에 대해서도 수행하였다.

결과 및 토의

중성 2분자반응

안정한 반응착물에 대한 구조, 전면공격에 대한 전이상태의 구조, 그리고 전면공격과 후면공격에 대한 활성화에너지 장벽을 Table 1~3에 나타내었다.

중성 2분자반응은 2개의 시그마 전자쌍이 반응에 관여하는 형태로써 frontier molecular orbital(FMO) 이론¹⁰에 따르면 2단계 반응으로 진행되어야 한다. 그런데 이탈기의 LUMO 에너지가 낮고, 친핵체가 가지고 있는 고립 전자쌍의 크기가 크면 기질과 친핵체가 먼 거리에서도 반응할 수 있어서 연속적으로 진행되며(대칭인 전이상태) 에너지적으로 유리하다(Table 2, Scheme 1). 즉, Table 2에서 보여진 바와 같이 1주기 원소들의 경우에는 친핵체가 가지고 있는 고립전자쌍이 반응을 하기 위하여 기질에 가까이 다가가면 결국 C-LG의 LUMO와 Nu-H의 HOMO가 반응에

Table 1. Optimized geometric parameters calculated by AM1 for reactant clusters for neutral bimolecular reaction

X	Nu-H LG(X ₁) = Nu(X ₂)				
	NH ₂	HO	F	Cl	Br
C-X ₁	1.434	1.413	1.378	1.746	1.908
C-X ₂	3.319	3.116	3.026	4.150	4.822
X ₂ -H	1.000	0.962	0.827	1.291	1.425
< X ₁ CX ₂	66.6	56.8	64.7	61.8	59.4
< CX ₂ H	100.1	65.3	68.3	33.7	34.1

Table 2. Optimized geometric parameters calculated by AM1 for TSs for neutral bimolecular reaction

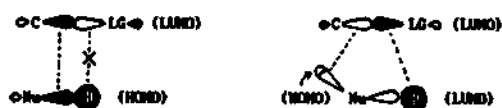
X	Nu-H LG(X ₁) = Nu(X ₂) and D = dummy atom				
	NH ₂	HO	F	Cl	Br
C-X ₁	1.881	1.981	1.868	2.371	2.378
C-X ₂	1.595	1.735	1.513	2.371	2.378
C-H	2.159	2.283	2.114	2.510	2.601
< X ₁ CX ₂	85.3	70.8	70.5	74.6	78.8
< DCH	74.2	78.8	74.2	90.0	90.0
< X ₂ DCH	0.4	3.5	0.0	0.1	0.4

Table 3. Calculated barriers (in kcal/mol) by AM1 for inversion and retention processes

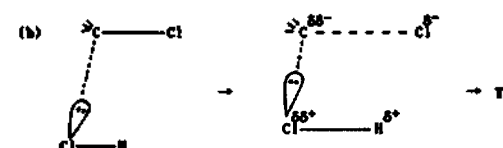
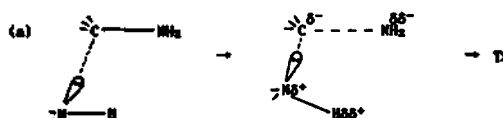
Process	X				
	NH ₂	HO	F	Cl	Br
Inversion	—	—	—	84.0	79.2
Retention	125.9	102.4	119.3	71.7	72.7
$\delta\Delta H_f^\ddagger$ ^a	—	—	—	12.3	6.5

$$^a \delta\Delta H_f^\ddagger = \Delta H_f^\ddagger (\text{inversion}) - \Delta H_f^\ddagger (\text{retention}).$$

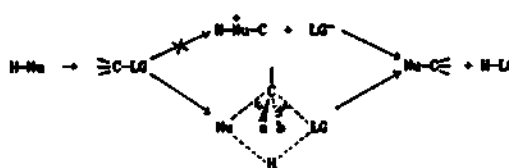
관여하는 형태가 되지만, 2주기 원소들의 경우에는 친핵체의 고립전자쌍이 반응에 관여하므로 친핵체가 기질에 가까이 다가가지 않더라도 이탈기가 충분히 이탈하여 Nu-H의 LUMO와 쉽게 중첩할 수 있게 된다(Scheme 2). (a)에서 N이 C쪽으로 갈수록 N의 양전하는 크게 증가하며 N-H의 HOMO 에너지가 올라가므로, 이 HOMO가 반응에 관여하기 시작한다. (b)에서는 친핵체인 Cl이 먼거리에서도 반응을 시작하므로 Cl-H의 HOMO는 상대적으로 큰 영향을 받지



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

않는다. 또한 이탈기인 Cl이 충분히 많이 이탈하여 친핵체가 가지고 있는 H와도 크게 결합할 수 있는 구조가 된다(Cl-H의 LUMO 에너지는 낮아진다).

Table 3에는 inversion과 retention에 대한 활성화에너지 장벽을 비교해 놓았는데, 1주기 원소에 대한 inversion TS는 수립되지 않았으며 2주기 원소에 대해서만 2가지 과정 모두 수립되었다. 이것은 inversion 과정에서 일어나는 이탈기와 친핵체간의 전하분리를 작게하기 위하여 친핵체 수소원자와 이탈기가 접근할 때 발생하는 입체장애 요인 때문이다. 즉 1주기 원소에 대해서는 중심 탄소원자와 친핵체(또는 이탈기) 사이의 결합거리가 짧아서 Scheme 3의 a, b에 의한 입체장애 요인이 크게 나타나지만, 2주기 원소에 대해서는 상대적으로 작게 나타난다. 그러므로 친핵체가 Br인 경우, Cl보다 inversion과 retention 사이의 활성화에너지 차이가 더욱 감소하였다.

용매화반응

구조. 용매화반응에서 나타나는 반응착물은 용매분자의 배향에 따라 아주 다양한 구조를 보여준

Table 4. Optimized geometric parameter, M-X (A), for reacting substrates, $MR_1R_2R_3-X$ (M = C, B, Si, N, or S; $R_1R_2R_3$ = combination of H, F, Cl, Br, and CH_3 ; X = F, Cl, or Br)

$MR_1R_2R_3=CH_3$	X =	F	Cl	Br						
	M-X ^a	1.375	1.741	1.905						
X = Cl, M = C,	$R_1R_2R_3 =$	H ₃	H ₂ F	H ₂ Cl	H ₂ Br	H ₂ CH ₃	Cl ₃	F ₃	CH ₃ F ₂	
	M-X ^a	1.741	1.779	1.741	1.734	1.758	1.760	1.817	1.829	
X = Cl,	$MR_1R_2R_3 =$	CH ₃	BH ₂	SiH ₃	NH ₂	SH				
	M-X ^b	1.795	1.758	2.113	1.736	1.973				

^aAM1 calculation. ^bMNDO calculation.

Table 5. Optimized geometric parameters calculated by AM1 for inversion and retention TSs for solvation reaction between methyl halides (substrates) and halides (nucleophiles)

Parameter	X	F ^b		Cl ^b		Br ^c	
		Retention	Inversion	Retention	Inversion	Retention	
C-X ₁		1.687	2.181	2.315	2.253	2.291	
C-X'						2.334	
X-H		0.853	1.773	1.739	1.911	1.753	
X'-H'						2.003	
C-O		2.536	2.830	4.053	2.893	4.149	
<XCX(or XCX')		70.8	135.7	81.4	140.0	85.6	
<CXH		121.7	73.2	115.2	70.9	111.3	
<CX'H'						114.1	
<XCXH(or X'CXH)		82.6	3.1	13.5	2.3	14.4	
<XCX'H'						-17.0	
<XD ^a CO		52.1	1.1	5.8	1.5	8.5	

^aDummy atom same as that of Table 5. ^bSymmetric TS. ^cAsymmetric TS.

다. 그러므로 이러한 복잡성을 피하고 간단히 하기 위하여 활성화에너지를 구하기 위한 반응물의 에너지는 기질, 친핵체 그리고 용매($1H_2O$)가 서로 분리된 상태의 것으로 하였다.

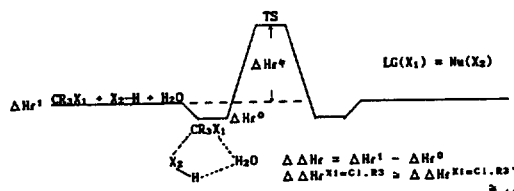


Table 4~7에 기질 및 전이상태의 구조를 나타내었다. 전이상태의 구조들은 모두 약간의 chair form이며, 그 정도에 있어서는 retention TS에서 더 크게 나타난다. Table 5에서 X=F인 경우, inversion TS는 C-H와 C-F 간의 반발이 크게 작용하여 수렴되지 않으므로 전이상태를 확인할 수 없었다(Scheme 4). 즉 입체장애를 받지 않

고 상대적으로 안정한 carbene을 만든다.

한편 본 연구에서 또 다른 용매분자에 의한 용매 효과를 고찰하기 위하여 계산된 반응계에 대해서는 구조적 변화가 크게 중요하지 않으므로 생략하였다. Table 7에는 대표적인 반응에 대한 intrinsic barrier를 고찰하기 위한 것으로써, inversion process에 대한 것을 정리하여 나타내었다.

반응성과 메카니즘. S_N2 반응의 메카니즘을 결정하는 요소들으로써 이탈기 능력, 치환기 효과, 그리고 친핵체와 이탈기 사이의 수소결합이 중요하다. 반응성을 결정하는 요소는 기질(이탈기)의 LUMO와 친핵체의 HOMO가 중첩하기 위해 5가지 TS를 만들 때 기질과 친핵체간의 반발로써, 기질의 반응중심 원자의 종류에 크게 좌우한다.

$CH_3X + XH$, X = F, Cl, Br : 앞에서 언급된 바와 같이 X가 F인 경우는 retention TS만 얻어졌는데, 이는 retention TS가 inversion TS

Table 6. Optimized geometric parameters calculated by AM1 for inversion and retention TSs for solvation reaction between substituted methyl halides (substrates) and HCl (nucleophile)

R ₁ R ₂ R ₃ Parameter	H ₂ F		H ₂ Cl		H ₂ Br		Cl ₃		F ₃	
	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R
C-X ₁	2.269	2.524	2.231	2.430	2.211	2.362	3.229	3.227	2.777	2.585
X-H	1.738	1.727	1.746	1.731	1.753	1.740	1.675	1.675	1.698	1.738
C-O	2.993	4.169	2.957	4.134	2.943	4.098	4.299	1.445	3.296	4.331
<XCX	126.1	80.0	128.4	80.1	129.5	80.6	80.3	76.0	108.4	73.6
<CXH	76.8	112.5	76.3	114.6	76.3	115.6	94.1	99.1	74.7	117.0
<XCXH	5.0	9.6	4.3	9.9	3.9	9.8	11.0	16.1	8.1	16.9
<XDCO	3.4	3.6	2.5	3.7	2.1	3.6	5.8	7.9	6.1	6.9

*I and R represent inversion and retention respectively.

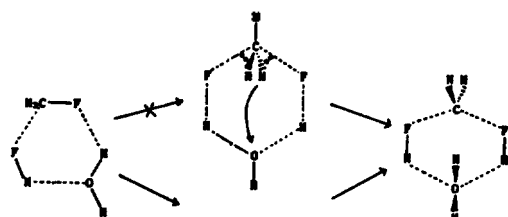
Table 7. Optimized geometric parameters calculated by MNDO for inversion TSs for solvation reaction between MH_n (n = 1,2,3) (substrate) and HCl (nucleophile)

Parameter	X				
	C	B	Si	N	S
M-X	2.161	1.929	2.323	1.965	2.121
X-H	2.266	2.170	2.080	2.206	2.345
M-O	3.170	3.696	3.721	2.922	3.076
<XMX	138.5	105.6	105.4	147.3	143.4
<MXH	78.7	107.3	97.5	77.1	77.3
<XMXH	5.0	7.4	3.2	6.4	6.4
<XDMO	-0.8	0.1	-1.9	-1.6	-2.1

Table 8. Calculated barriers (in kcal/mol) by AM1 for the reaction of XH + CH₃X, X = F, Cl, and Br

Process	X		
	F	Cl	Br
Inversion	—	63.8	66.8
Retention	121.0	78.8	85.2
δΔH _f [‡] ^a	—	-15.0	-18.4

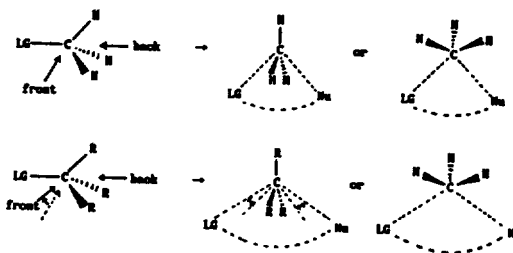
^aδΔH_f[‡] = ΔH_f[‡] (inversion) - ΔH_f[‡] (retention).



Scheme 4

보다 안정함을 의미하는 것이 아니며, inversion TS에서의 입체반발을 작게하기 위하여 다른 생성물을 만드는 것이다. Poor leaving group일수록 반응을 일으키게 하는 driving force로써 leaving group의 LUMO와 친핵체의 HOMO와의 중첩이 더욱 중요해지므로, X=F인 경우 기질의 C-H 길이를 적당하게 고정시켜서 inversion TS를 계산하면 역시 retention TS보다 낮은 에너지를 갖는다. Table 8에 각 친핵체에 대한 활성화에너지 장벽을 나타내었다.

CR₁R₂R₃(CH₃, CH₂F, CH₂Cl, CH₂Br, CH₂



Scheme 5

CH₃, CCl₃, CF₃, or CF₂CH₃) + HCl : inversion process는 기질에 의한 입체장애가 작고, 궤도 상호작용이 중요하게 나타나는 반응계일수록 유리하므로, retention과 경쟁적으로 반응이 일어날 수 있는 반응계는 상대적으로 궤도상호작용의 기여가 작은 good leaving group을 가져야하며, 이때 입체장애의 정도에 따라 두 경로가 경쟁적으로 진행된다. 입체장애 요인은 inversion과 retention 경로에서 서로 다르게 나타난다. Inversion에서는 전이상태에서 6각고리 안쪽에 있는 메틸기의 치환체가 공격할 때의 입체장애가 크게 나타난다. Scheme 5에서 보면 반응물에서 전면공격의 경우 치환체에 의하여 친핵체가 이탈기쪽으로 좀

Table 9. Calculated barriers (in kcal/mol) by AM1 for the reaction of HCl + CR₁R₂R₃Cl

CR ₁ R ₂ R ₃ Process	CH ₃	CH ₂ F	CH ₂ Cl	CH ₂ Br	CH ₂ CH ₃	CCl ₃	CF ₃	CF ₂ CH ₃
Inversion	63.8	53.2	61.1	64.4	51.8	82.8	85.9	75.5
Retention	78.8	67.4	77.6	81.7	75.1	83.4	81.7	60.8
$\delta\Delta H_f^\ddagger$ ^a	-15.0	-14.2	-16.5	-17.3	-15.3	-0.6	4.2	14.7

^a $\delta\Delta H_f^\ddagger = \Delta H_f^\ddagger$ (inversion) - ΔH_f^\ddagger (retention).

더 이동하여 공격하므로 반응이 더욱 어려워진다. 전이상태에서는 후면공격의 경우 치환체에 의하여 친핵체와 이탈기 사이에 거리가 멀어지므로 반응이 불리해진다. Table 9에서 CCl₃와 CF₃를 비교하면 둘다 모두 입체장애 요소를 크게 주는 것들이지만 전자적인 면에서 CF₃가 이탈기의 능력을 상대적으로 더 크게 해줄 수 있으므로 retention 과정을 더 유리하게 진행시킨다. 한편 CF₂CH₃와 같이 이탈기의 이탈능력을 어느 정도 크게 해줌과 동시에 전이상태에서 inversion이 크게 불리하도록 CH₃기를 치환시킴으로써 retention이 훨씬 쉬워졌다. 치환체에 의한 이탈기의 능력은 Table 4의 안정한 분자들의 M-X 거리에서 나타난다.

R₁R₂R₃가 H₃에서 H₂F로 바뀐 경우는 F에 의하여 M-X 길이가 길어지지만, H₂Br 같은 경우는 오히려 짧아지며 retention 과정에서 반응초기에 입체장애 요소를만 작용한다. R₁R₂R₃가 F₂CH₃인 경우는 M-X 길이가 가장 길며 가장 bulky하므로 retention을 가장 유리하게 해주는 치환체이다.

용매효과: 더 많은 용매가 반응에 관여하는 경우를 연구하기 위하여, 1개의 물분자가 직접 관여하는 만드는 8-중심 전이상태와 원래의 6-중심 전이상태에 2개의 물분자가 용매화하였을 때를 계산하였다. 8-중심 전이상태를 만드는 경우는 $\delta\Delta H_f^\ddagger$ 가 -11.8(R₁R₂R₃가 F₃일 때), -20.5(R₁R₂R₃가 H₂F일 때)로 inversion이 더욱 유리해졌다. 이것은 inversion TS에서도 입체장애를 작게 하면서 수소결합을 크게할 수 있기 때문이다. 6-중심 전이상태에 2개의 물분자가 일반적인 용매화를 하였을 경우에도 3.8(R₁R₂R₃가 F₃일 때), -15.7(R₁R₂R₃가 H₂F일 때)로써 inversion이 유리한 쪽으로 바뀌는데 이것은 Cl 원자의 음이온성을 크게해 주기 때문이다.

Table 10. Optimized geometric parameters for reactants of ionic reaction

	M	C	B	Si	N	S
MNDO	X ₁ -M	1.830	1.773	2.126	1.750	1.983
	M-X ₂	3.346	-	-	3.283	3.173
3 21G*	X ₁ -M	1.864	1.757	2.056	1.785	2.053
	M-X ₂	3.168	-	-	3.181	3.446

Table 11. Optimized geometric parameters for transition states of ionic reaction

	M	C	B	Si	N	S
MNDO	X-M	1.434	1.413	1.078	1.746	1.908
	ΔH_f^\ddagger	10.0	-48.5	-32.2	11.3	-16.4
3 21G*	X-M	2.383	1.960	2.367	2.295	2.416
	ΔH_f^\ddagger	9.5	-36.7	-25.6	16.5	-5.1
Covalent bond radius ^a		0.77	0.82	1.17	0.74	1.04

^aReference 13.

MH_nCl + HCl, MH_n = CH₃, BH₂, SiH₃, NH₂
SH: M이 C → Si → B로 바꾸면서 활성화에너지 장벽이 74.3 → 31.9 → 9.4로 낮아진다. 고립전자쌍을 가진 반응체인 N → S로 바뀔 때에도 48.9 → 30.7로 바뀐다. Table 4와 7로부터 M-Cl의 변화를 보면 C → Si → B로 바뀔 때 0.366 → 0.210 → 0.171Å으로 바뀌며, N → S로 바뀔 때 0.230 → 0.148로 바뀐다. 즉, 에너지 장벽이 낮은 반응계일수록 결합길이의 변화가 크게 감소하는데, 이는 비어있는 궤도에 의하여 상대적으로 입체장애를 작게 받기 때문이다. 그러므로 활성화에너지 장벽을 크게하는 주요요인은 안정한 결합길에서 전이상태의 길이로 늘어나는 것에 기인한다.¹¹

이온반응

이온반응에 대해서는 intrinsic barrier에 미치는 요인을 고찰하기 위하여 앞에서와 같이 Cl⁻인

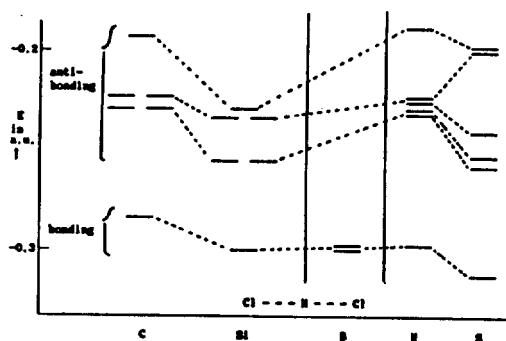


Fig. 1. Energy levels calculated by 3-21G* for anionic reaction, $MH_nCl + Cl^-$, $MH_n = CH_3, SiH_3, BH_2, NH_2, SH$.

친핵체에 대하여 중앙 탄소원자를 C, B, Si, N, S로 바꾸어 MNDO 및 *ab-initio* 3-21G*로 계산하였다. Table 10과 11에 반응물 및 전이상태의 구조와 활성화에너지를 나타내었다.

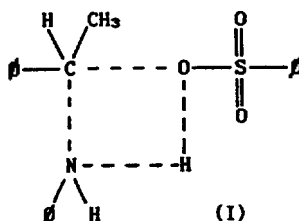
C, Si 및 N(고립전자쌍 포함)은 전이상태에서 5개의 ligand와 결합되어 penta-coordinated center¹²를 이루므로 크기가 작은 1주기원소 C와 N은 크게 입체효과가 증가하여 X-M 결합길이가 길어진다. 이로인하여 전이상태의 에너지가 높아지고 에너지 장벽이 커진다. 반면 Si는 2주기원소이며 원자의 크기가 크므로 5개의 ligand가 큰 입체적 반발없이 결합을 이룰 수 있어 M-X 결합길이는 크게 팽창되지 않아 에너지 장벽이 낮아질 수 있다. B는 1주기 원소로서 원자의 크기가 C보다 큰데다가 전이상태에서 4개의 ligand만이 결합되어 tetra-coordinated center를 이루므로 역시 ligand 간의 입체반발이 무시될 수 있어 에너지 장벽이 가장 낮게 된다. S의 경우는 2주기 원소로서 크기가 Si보다 작고 penta-coordinated center(두개의 고립전자쌍 포함)를 이루므로 ligand 간의 입체반발이 Si보다 커지므로 Si에서 보다는 불리하다.

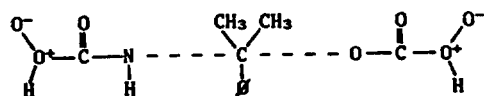
MNDO와 3-21G* 계산 모두 같은 경향의 에너지 장벽을 나타내는데, B, Si, S에서 비어있는 *p*-또는 *d*-궤도가 불안정한 Cl⁻ 음이온과 반응하여 대칭인 구조($X_1-M=M-X_2$)가 반응물보다 더 안정한 것으로 나타난다. 그러나 C와 N의 경우는 대칭구조인 전이상태가 되기 위해서는 X-M 거리

가 크게 늘어나야 하므로 상대적으로 높은 에너지 장벽을 가지게 된다. 이들 반응에서 나타나는 또 다른 특징은 S의 경우에는 대칭인 구조가 안정하기는 하지만 S가 가지고 있는 고립전자쌍과 친핵체의 고립전자쌍 사이의 반발로 인해 곧바로 single-well로 진행되지 않고 반응착물을 형성하며, 대칭구조를 갖기 위하여 약간의 에너지 장벽을 넘어야 한다. Fig. 1에 3-21G*로 계산된 몇 가지 중요한 에너지 준위를 나타내었다. Fig. 1에서 anti-bonding MO는 Cl-M-Cl 결합이 anti-bonding을 하고 있는 σ - 또는 π -형 결합이며, bonding MO는 σ -형 결합이다. M이 B인 경우는 다른 것들과 다른 형태의 MO를 가지므로 bonding σ -MO 준위만 나타내었다. C와 Si를 비교하면 Si에서 Si-M 사이의 결합이 크게 나타남을 알 수 있으며, B의 경우에는 B가 가지고 있는 비어있는 σ -형과 π -형 궤도 때문에 두 개의 결합궤도를 가지므로 더욱 안정한 구조를 만든다. N과 S의 비교에서는 다른 경향을 보이는데, 결합궤도에서는 같은 경향을 보이지만 반결합궤도에서 오히려 불안정해지는 궤도를 만드는 등의 불리한 요소를 가진다. 그러므로 S의 경우 안정한 대칭구조를 가지지만 반응착물 또한 존재하게 된다.

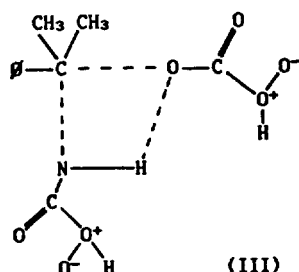
Application

앞에서 얻어진 결과로써 good leaving group에 대하여 치환체에 의하여 이탈능력을 크게 증가시켜주며 입체장애를 크게 해주면 retention TS에서 상대적으로 수소결합을 크게하여 전면공격을 유리하게 해준다. 구조적으로는 Table 6에서 보면 bulky한 계열수록 두 경로에서 모두 loose한 전이상태를 가지며, S_N1 반응형태¹⁴와 같이 된다. 이미 발표된 실험연구 결과에서도, 입체장애가 커서 dissociative TS(S_N1 형태의 TS)를 갖는 반응체에 대해서 전면으로 공격이 이루어짐을 보였다(I).





(II)



(III)

이러한 실험적 모델에 대하여 이론적으로 전형적인 inversion과 retention TS를 비교하기 위하여 음이온 반응계를 고려하였다.

이탈기(-O-C(=O)-OOH)는 실험에서의 것(-O-S₂(=O)₂-O)과 같이 좋은 이탈기 능력을 가지도록 한 것이며, 친핵체의 경우에 있어서도 전하(-1)를 분산시켜서 이탈기와 친핵체의 반발을 최소화하였다. 계산결과 (II)의 C-O 거리는 2.7Å, (III)의 C-O 거리는 4.2Å, <NCO는 147°로 나타났으며, 에너지적으로는 (II)가 (III)보다 2.3kcal/mol 정도 안정하였다. 이 정도의 에너지는 실제 용매분자계에서와 같이 용매분자에 의하여 하전이 분산되어 이탈기와 친핵체 사이의 반발이 감소함과 동시에 수소결합이 증가하여 충분히 극복될 만큼의 값이다. 용매화반응에서 10-20kcal/mol 정도 inversion이 유리하며, 또한 일반적인 이온반응에서 inversion만 가능한 것과 비교하면 2.3kcal/mol은 무시할 수 있을만큼 작은 값이며, 이러한 형태의 반응은 수소결합을 크게할 수 있는 bulk 용매에 의해 반응경로가 좌우될 것이다.

본 연구는 문교부의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사사를 드린다.

인용문헌

- (a) W. N. Olmstead and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4219 (1977); (b) J. A. Dodd and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5356 (1984); (c)

C.-C. Han, J. A. Dodd, and J. I. Brauman, *J. Phys. Chem.*, **90**, 471 (1986); (d) S. Winstein, *Quart. Rev.*, **23**, 141 (1969); (e) C. A. Bunton, "Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom", Elsevier, Amsterdam, 1963; (f) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Bell, London, 1969.

- N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", Longman Scientific & Technical, New York, 1987.
- (a) D. J. Mitchell, H. B. Schlegel, S. S. Shaik, and S. Wolfe, *Can. J. Chem.*, **63**, 1642 (1985); (b) S. Wolfe and D. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7692, 7694 (1981); (c) A. Dedieu and A. Veillard, *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 328 (1970); (d) A. Dedieu and A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6730 (1972); (e) F. Keil and R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4787 (1976); (f) Z. Shi and R. J. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1575 (1989); (g) I. Cernusak and M. Urban, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **53**, 2239 (1988); (h) Z. Havlas, A. Merkel, J. Kalcher, R. Janoschek, and R. Zahradnik, *Chem. Phys.*, **127**, 53 (1988).
- M. J. S. Dewar and W. J. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- Available from Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), No. 506.
- M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, and J. A. Pople, Gaussian 86; Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit: Pittsburgh, PA, 1984.
- A. Komornichi, K. Ishida and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 595 (1972).
- J. W. McIver, Jr. and A. Komornichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
- (a) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 781 (1969); (b) M. J. S. Dewar, *ibid.*, **10**, 761 (1971); (c) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection", Berlin and New York, Springer-Verlag, 1975; (d) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 57 (1971); (e) I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", New York, John Wiley

- and Sons, 1976.
11. (a) S. S. Shaik, "Progress in Physical Organic Chemistry; Vol. 15", R. W. Taft Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1985; pp. 197-337; (b) S. S. Shaik, H. B. Schlegel, and S. Wolfe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1322 (1988).
12. D. J. Mitchell, Ph. D. Thesis; Queen's University, 1981.
13. R. T. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press: New York, 1971, p. 7.
14. I. Lee, H. Y. Kim, H. K. Kang, and H. W. Lee, *J. Org. Chem.* **53**, 2678 (1988).