

## 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서 할로젠화 페닐과 피리딘유도체와의 친핵성 치환반응에 대한 속도론적 연구

丘寅鮮\* · 梁奇烈 · 朴鍾根 · 李焜春<sup>1</sup>

경상대학교 사범대학 화학교육과

<sup>1</sup>인하대학교 화학과

(1996. 10. 21 접수)

## Kinetic Studies on Nucleophilic Substitution Reaction of Phenacyl Halides with Pyridines in MeOH-MeCN Mixtures

In Sun Koo\*, Kiyull Yang, Jong Keun Park, and Ikchoon Lee<sup>1</sup>

Department of Chemical Education, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 21, 1996)

**요 약.** 25°C와 35°C에서 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에 대한 할로젠화 페닐과 피리딘 치환체의 친핵성치환반응을 속도론적으로 연구하였다. 전이상태 파라미터인  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$  및 Brønsted  $\beta$ 값으로 보아  $S_N2$  반응 메커니즘을 예상할 수 있었고, 이탈기 변화에 따른 QM모형의 적용으로 이들 반응의 전이상태 역시 생성을 돕는 구조임을 알 수 있었다.

**ABSTRACTS.** Kinetic studies on nucleophilic substitution reaction of phenacyl bromide and phenacyl chloride with pyridines were conducted at 25°C and 35°C in methanol-acetonitrile solvents mixtures. It was shown that the reaction proceeds via an  $S_N2$  reaction mechanism based on the transition state parameters,  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  and Brønsted  $\beta$  values. Quantum mechanical model predicted a product-like transition state, where bond-formation is much more progressed than bond breaking, upon changing the leaving group to that with a better leaving ability.

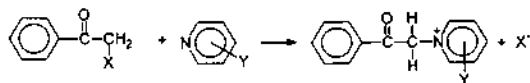
### 서 론

이성분 혼합용매계에서 벤젠고리 및 헥세로 고리 산염화물에 대한 가용매분해반응은 Arcoria<sup>1,2</sup> Shon<sup>3,4</sup> 등에 의해 보고된 바 있으며, phenacyl halide에 대한 친핵성 치환반응은 Barnard 등에<sup>5</sup> 의해서 친핵체가 pyridine인 경우의 연구가 보고되어 있다. Parker 등은<sup>6,7</sup> 아릴할라이드와 음이온성 친핵체와의 친핵성 치환반응에 대한 용매효과를 연구해 왔다. 이들은 초기상태와 전이상태에서의 용매화가 반응성을 결정하는 가장 중요한 인자라고 보고하였다. 또한 특수용매 효과가 관여하는 반응에는 용매 변화에 따르는 전이상태 구조 및 반응성에 큰 차이를 나타낸다.<sup>8,9</sup> 그러므로 반응 메커니즘이나 반응성에 관한 논의를 하기 위해서는 용매효과에 관한 상세한 논의가 필요한 것으로 생각된다. 이들 친핵성 치환반응에

관한 속도론적 연구는 주로 단일용매계에서 덩어리 용매효과(bulk solvent effect)만을 취급하였지만, 혼합용매계에 대한 특수용매 혹은 일반용매 효과에 관한 연구가 더 필요하다고 생각된다. 본 연구에서는 친핵성치환반응에 대한 특수용매효과를 검토하기에 적합한 혼합용매계로 생각되는 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서 할로젠화페닐과 치환된 피리딘과의 친핵성치환반응을 수행하여 이차반응속도상수  $k_2$ 값을 25°C와 35°C에서 구하였다. 이  $k_2$ 값을 이용하여 활성화 파라미터인  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 와 Brønsted  $\beta$ 값<sup>10</sup>을 구하였다. 이러한 전이상태 파라미터를 이용하여 기질에 대한 이탈기효과와 친핵체의 치환기 효과를 논의함은 물론, Hammond 규칙<sup>11</sup>과 Thornton 규칙<sup>12</sup>을 써서 전이상태 변화를 논의하는 PES 모형(potential energy surface model)<sup>13</sup>과 Pross<sup>14</sup> 등이

제한한 QM 모형(quantum mechanical model)을 적용하였다.

또한 용매화 분광관계식<sup>15</sup>을 적용하여  $\pi^*$ (polarity-polarizability)와  $\alpha$ (hydrogen bond donor acidity) 효과의 척도를 나타내는  $a$ 값과  $S$ 값을 구하여 용매효과에 따른 전이상태 구조 및 반응메커니즘을 규명해 보고자 하였다.



X = Cl, Br  
Y = H, 2-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>

### 실 험

**시약 및 기기.** Penacyl halide와 pyridine 치환체는 Tokyo kasei GR을, 용매인 메탄올과 아세토니트릴은 Merck 특급시약을 그대로 사용하였다. 전도도 측정은 Suntex Model SC-17을 사용하였으며 전도도 셀은 용량이 20 mL이고 용기상수가 0.9 cm<sup>-1</sup>인 것을 사용하였다. 항온조는 Heto Model T-623을 사용하였

으며 온도는 25°C 와 35°C로 ±0.05°C 범위내에서 일정하게 조절하였으며 <sup>1</sup>H NMR은 Varian EM-360A 60 MHz를 사용하였다.

**생성물 확인 및 반응속도 결정.** 각 반응의 생성물 구조의 확인은 <sup>1</sup>H NMR로 확인하였다(<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 4.4(s, 2H, CH<sub>2</sub>), δ 7.1~8.0(m, 5H, aromatic), δ 8.2~8.6(m, 5H, pyridine)). 반응속도 측정은 친핵체의 농도를 기질의 농도에 비해 월등히 크게 하여 유사 1차반응속도상수와 각 혼합용매에서의 2차반응속도상수는 전보<sup>16</sup>와 같은 방법으로 구하였다.

### 결과 및 고찰

**활성화 파라미터와 용매효과.** Table 1과 2에 양성자성 용매인 메탄올과 비양성자성 용매인 아세토니트릴 혼합용매계에서 할로젠화 펜아실과 피리딘 치환체와의 반응에 대한 25°C 및 35°C 때의 2차반응속도상수를 요약하였다. 이 표를 보면 반응속도가 친핵체의 치환기가 전자주개로 갈수록 반응속도가 증가하고 있으나, 2-CH<sub>3</sub>인 경우에는 반응속도가 현저하게 감소되고 있음을 볼 수 있다. 또한 양성자

Table 1. Second-order rate constants( $k_2 \times 10^5$ , M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>) for the reaction of  $\phi\text{COCH}_2\text{Cl}$  with pyridines in MeOH-MeCN mixtures

MeOH(v/v)%	Compound							
	H		2-CH <sub>3</sub>		3-CH <sub>3</sub>		4-CH <sub>3</sub>	
	25°C	35°C	25°C	35°C	25°C	35°C	25°C	35°C
100	2.18	4.22	2.07	4.32	3.22	6.04	4.24	7.55
90	3.03	5.72	2.35	4.81	4.21	7.71	5.22	9.33
80	3.99	7.38	2.58	5.14	5.31	9.53	6.41	11.2
70	5.07	9.22	2.78	5.48	6.58	11.5	7.74	13.2
50	6.21	11.1	2.99	5.77	7.82	13.3	9.23	15.4
30	7.18	13.2	3.16	5.98	9.27	15.3	10.8	17.5

Table 2. Second-order rate constants( $k_2 \times 10^4$ , M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>) for the reaction of  $\phi\text{COCH}_2\text{Br}$  with pyridines in MeOH-MeCN mixtures

MeOH(v/v)%	Compound							
	H		2-CH <sub>3</sub>		3-CH <sub>3</sub>		4-CH <sub>3</sub>	
	25°C	35°C	25°C	35°C	25°C	35°C	25°C	35°C
100	3.28	5.83	0.151	0.287	6.34	10.7	9.48	15.5
90	3.81	6.65	0.200	0.379	7.40	12.3	10.7	17.0
80	4.97	8.54	0.238	0.471	8.64	14.0	12.0	18.8
70	5.72	9.60	0.292	0.538	9.98	15.5	13.5	20.9
50	7.32	12.2	0.379	0.693	11.1	17.1	14.8	22.6
30	8.80	14.4	0.483	0.859	12.6	19.1	16.2	24.2

Table 3. Activation parameters for the reaction of phenacyl chloride with pyridines in MeOH-MeCN mixtures at 35°C

MeOH(v/v)%	H		2-CH <sub>3</sub>		3-CH <sub>3</sub>		4-CH <sub>3</sub>	
	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$
100	11.0	46	12.8	46	10.8	47	10.3	48
90	11.0	46	12.5	47	10.4	48	9.5	49
80	10.6	47	12.0	48	10.0	48	9.5	50
70	10.3	48	11.8	49	9.5	50	9.1	51
50	10.0	48	11.3	50	9.0	51	8.7	52
30	9.6	49	11.0	51	8.5	52	8.2	53

<sup>a</sup>kcal/mol, <sup>b</sup>e.u.

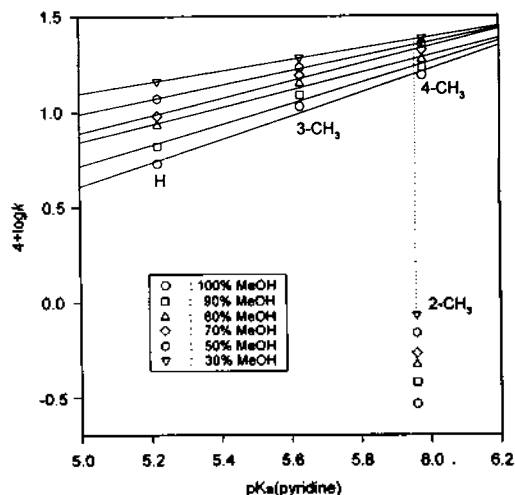
Table 4. Activation parameters for the reaction of phenacyl bromide with pyridines in MeOH-MeCN mixtures at 35°C

MeOH(v/v)%	H		2-CH <sub>3</sub>		3-CH <sub>3</sub>		4-CH <sub>3</sub>	
	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta H^{\ddagger a}$	$-\Delta S^{\ddagger b}$
100	9.9	41	11.4	42	8.9	43	8.3	44
90	9.6	41	11.1	42	8.6	44	7.9	45
80	9.3	42	10.9	43	8.2	45	7.6	46
70	8.9	43	10.7	43	7.7	46	7.3	47
50	8.7	43	10.3	44	7.4	47	7.1	47
30	8.4	44	10.1	44	7.0	48	6.8	48

<sup>a</sup>kcal/mol, <sup>b</sup>e.u.

성 용매인 메탄올의 함량이 증가함에 따라서 반응속도가 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이는 메탄올의 함량이 증가함에 따라서 바닥상태에서 친핵체 피리딘의 질소원자와 메탄올의 수소원자간의 수소결합이 증가되어 바닥상태의 안정화로 인해 피리딘의 친핵성을 감소시켜 친핵성 공격이 어려워지기 때문인 것으로 생각된다. Table 3과 4의 활성화 파라미터를 살펴보면 모든 반응에서 메탄올 함량의 증가에 따라서 반응속도가 감소되고 있고, 또한  $\Delta H^{\ddagger}$  값은 증가되고  $\Delta S^{\ddagger}$ 의 절대값은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 메탄올의 함량이 증가되면 메탄올에 의한 친핵체의 용매화 때문에 바닥상태가 안정화되어 반응속도가 느려지는 것으로 생각되고, 또한 전이상태구조와 용매간의 상호작용이 중요한 반응으로 엔트로피 효과가 엔탈피효과보다 더 중요하게 작용하고 있음을 뜻한다. 또한 작은  $\Delta H^{\ddagger}$  값과 비교적 큰 음(-)의  $\Delta S^{\ddagger}$  값은 본 연구에서의 반응이 전형적인 S<sub>N</sub>2형 반응메커니즘을 시사해준다.

**친핵체의 치환기 효과 및 기질의 이탈기 효과.** MeOH-MeCN 혼합용매에서 할로젠화 페닐실과 친핵체 피리딘과의 치환기 변화에 따른 Brønsted의 관계<sup>10</sup>를 Fig. 1과 2에 도시하였으며 이 그림의 기울

Fig. 1. Brønsted plot for the reaction of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>Br with pyridines in MeOH-MeCN mixtures at 35°C.

기로부터 구한  $\beta$  값과 상관계수  $r$  값을 Table 5에 요약하였다. 이 표를 보면 메탄올의 함량이 증가됨에 따라서  $\beta$  값이 감소되고, 기질의 이탈기가 Cl에서 Br로 변화되면  $\beta$  값은 커지고 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 메탄올의 함량의 증가에 따른  $\beta$  값의 감소 현상은 메탄올 함량의 증가에 따라 전이상태에서 N-

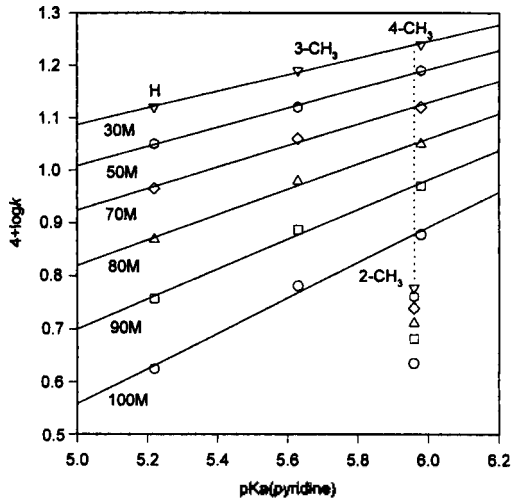


Fig. 2. Brønsted plot for the reaction of  $C_6H_5COCH_2Cl$  with pyridines in MeOH-MeCN mixtures at 35°C.

C결합 형성이 감소되고 있음을 뜻한다.

Table 1과 2의 2차반응속도상수를 보면 반응속도가 피리딘 치환체가 2-CH<sub>3</sub><H<3-CH<sub>3</sub><4-CH<sub>3</sub>순으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 피리딘 고리에 전자주개 치환기가 치환되면 친핵체의 전하이동능력이 증가되어 반응속도가 증가될 것으로 예상된다. 그러나 2-CH<sub>3</sub>인 경우는 pK<sub>a</sub>가 큰 값을 가지고 있음에도 불구하고 Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 반응성이 현저하게 감소되었음을 볼 수 있다. 이는 메틸기가 피리딘의 2-위치에 치환됨으로써 전하이동능력은 증가되었지만 전이상태에서 피리딘고리의 질소원자가 탄소원자를 공격할 때 메틸기의 입체장애 효과 때문에 반응성이 크게 감소되고 있음을 알 수 있다.

또한 기질의 이탈기가 염소원자에서 더 좋은 이탈기인 브롬 원자로 변화됨에 따라 반응속도가 대략 10배 정도 증가됨을 볼 수 있는데, 이는 본 연구의 반응은 전이상태에서 결합이탈을 수반하는 반응으로 좋은 이탈기일수록 전이상태에서 결합이탈이 증가되어 반응속도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 이탈기가 Cl인 경우보다 Br인 경우의 β값이 큰 것으로 보아 이탈기가 Br인 경우에서 C-N 결합 형성이 더 진전될 것으로 예상된다. 더 좋은 이탈기인 Br인 경우가 Cl인 경우보다는 전이상태에서 결합이탈이 많이 진전되어 있을 것이므로 본 연구에서 전이상태 구조는 결합형성은 물론 결합이탈도 촉진된 생성물 닮은 전이상태(product like transition state) 구조를 가

Table 5. Slope(β value) of Brønsted plot for the reaction of phenacyl halides with pyridines in MeOH-MeCN mixtures at 35°C

MeOH(v/v)%	-Cl		-Br	
	β	r	β	r
100	0.24	0.999	0.37	0.999
90	0.26	0.999	0.41	0.998
80	0.28	0.999	0.47	0.999
70	0.31	0.999	0.50	0.999
50	0.35	0.997	0.56	0.998
30	0.39	0.997	0.59	0.998

지고 있음을 시사해 준다.

2-CH<sub>3</sub>의 입체장애에 의한 반응성의 현저한 감소 현상과 전자주개 치환기인 3-CH<sub>3</sub>, 이나 4-CH<sub>3</sub>가 치환된 경우에 대한 반응성의 증가는 전이상태에서 결합형성이 중요하다는 것을 알 수 있고, 메탄올-아세트니트릴 혼합용매계의 조성 변화에 따른 반응속도의 변화와 β값의 변화로 보아 결합형성단계가 반응속도에 중요한 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 또한 초기상태에서 MeOH나 MeCN이 모두 중성 극성분자에 대한 덩어리용매효과(bulk solvation effect)는 비슷하지만, 반응성은 바닥상태에서 특수 용매효과가 중요할 것임을 시사해 준다.

**용매화 분광 관계식(solvatochromic relationship).** Koppel과 Palm 등은<sup>17</sup> 용매효과에 관한 다변수 방정식에서 polarity향과 polarizability향으로 나누어서 특수용매효과를 논의하였고, 여러 용매계열에서 용매효과에 관한 모형으로 전이상태에 변화에 따라서 Taft 등은<sup>15</sup> 식 (1)과 같은 용매화 분광 관계식을 제안하였다.

$$XYZ = XYZ_0 + S\pi^* + \alpha\alpha \quad (1)$$

식 (1)에서 π\*는 용매의 polarity와 polarizability를 동시에 나타내고, α는 친전자성을 나타내는 향으로 용매의 수소결합을 형성하는 능력(hydrogen bonding donor acidity)을 나타낸다.

Lee 등은<sup>18</sup> 메탄올-아세트니트릴 혼합용매계에서 할로젠화 삼차부틸의 가용매 분해반응에 대한 25°C에서의 속도자료를 Taft 등이 동일 기질에서 구한 용매화 분광 관계식<sup>15</sup>에 적용하여 π\*값과 α값을 구한 바 있으며, 또한 이성분 혼합용매 중에서의 용매효과에 대한 분광용매화 분석에서 메탄올-아세트니트릴

혼합용매계에 대한  $\pi^*$ 와  $\alpha$ 값을 새로 구하여 수정 보완하였다.<sup>19</sup>

본 연구에서의 속도자료와 각 혼합용매계에서  $\pi^*$ 와  $\alpha$ 값의 자료를 이용하여 다중회귀분석하여 식 (2)~(9)과 같은 용매화 분광 관계식을 구하였다.

$$\log k(X=\text{Br}, Y=\text{H})=0.76+0.44\pi^*-0.54\alpha(r=0.980) \quad (2)$$

$$\log k(X=\text{Br}, Y=2\text{-CH}_3)=-0.16+0.14\pi^*-0.76\alpha(r=0.998) \quad (3)$$

$$\log k(X=\text{Br}, Y=3\text{-CH}_3)=0.48+0.79\pi^*-0.16\alpha(r=0.992) \quad (4)$$

$$\log k(X=\text{Br}, Y=4\text{-CH}_3)=0.73+0.61\pi^*-0.13\alpha(r=0.993) \quad (5)$$

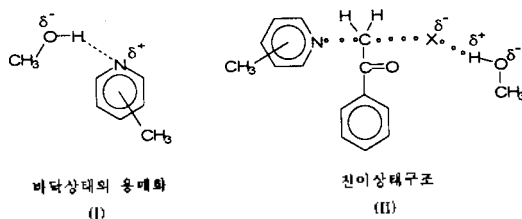
$$\log k(X=\text{Cl}, Y=\text{H})=0.57+1.1\pi^*-0.05\alpha(r=0.997) \quad (6)$$

$$\log k(X=\text{Cl}, Y=2\text{-CH}_3)=-0.26+0.87\pi^*-0.06\alpha(r=0.999) \quad (7)$$

$$\log k(X=\text{Cl}, Y=3\text{-CH}_3)=-0.33+1.6\pi^*-0.12\alpha(r=0.996) \quad (8)$$

$$\log k(X=\text{Cl}, Y=4\text{-CH}_3)=0.19+1.1\pi^*-0.23\alpha(r=0.993) \quad (9)$$

식 (2)~(9)의 용매화 분광 관계식을 보면  $\alpha$  효과의 척도인  $a$ 값의 부호가 모두 음(-)의 값을 알 수 있다. 이것은 친핵성 치환반응에서 친핵체가 아닐린의 경우의  $a$ 값의 부호(+)와는 다름을 알 수 있다. 이와 같은  $a$ 값의 부호의 변화는 친핵성 치환반응에서 친핵체가 아닐린인 경우와 피리딘의 경우에서의 용매 효과가 다르게 나타나고 있음을 암시해주고 있다.<sup>20</sup> 즉 친핵성 치환반응에서 친핵체가 아닐린인 경우는 바닥상태보다 전이상태 용매효과가 더 중요한 반면, 피리딘의 경우에는 바닥상태의 용매화가 더 중요함을 알 수 있다.<sup>21</sup> 친핵체 피리딘과 메탄올의 수소결합 형태의 바닥상태의 용매화(구조 I)는 메탄올 함량의 증가에 따른 반응속도의 감소효과를 가져올 것으로 예상된다. 구조 II와 같이 피리딘의 친핵성 공격을 하기 위해서 먼저 탈용매화(desolvation) 즉, 수소결합이 끊어져야 피리딘 질소원자의 공격이 용이해질 것이므로 전이상태에서 메탄올에 의한 친핵체와 메탄올의 수소결합효과가 감소될 것이므로  $a$ 값이 음(-)의 부호가 될 것으로 예상된다.<sup>6,21</sup>



용매 조성변화에 따른 바닥상태의 수소결합 형태의 바닥상태의 용매화 효과가 중요함을 알 수 있고,

이는 반응 메커니즘의 논의에서 바닥상태의 용매효과를 고려하지 않으면 안된다는 것을 인식할 수 있다. MeOH의 함량이 증가하게 되면 전이상태에 비해서 바닥상태의 용매화에 의한 안정화 에너지인  $\Delta\Delta G$ 값이 전이상태에서 용매화에 의한 안정화 에너지인  $\Delta\Delta G^*$ 값보다 증가되고 있음을 암시해 준다. 이와 같은 예상은 본 연구에서 Table 1과 2의 반응속도 자료와 같이 메탄올 함량이 증가함에 따른 반응속도의 감소 현상은 용매화 분광관계식으로도 잘 설명되고 있음을 알 수 있다. 또 이탈기가 Br인 경우와 Cl인 경우의  $a$ 값을 보면 모두 음(-)의 값이고 Cl인 경우의  $a$ 값의 절대값이 훨씬 작음을 볼 수 있다. 즉 두 경우가 모두 바닥상태보다는 전이상태에서의 수소결합효과가 감소하였지만 이탈기가 Cl인 경우가 Br인 경우보다는 전이상태에서 이탈기와 메탄올간의 수소결합효과가 증가된 것으로 생각된다. 이상과 같이 용매화 분광 관계식을 이용하면 전이상태와 바닥상태의 용매화 정도를 예측할 수 있고, 친핵성 치환반응의 용매변화에 따른 반응성을 예측하는데 이용될 수 있다.

**PES 모형과 QM 모형의 해석.** 펜아실계의 친핵성 치환반응은 dissociative  $S_N2$  반응메커니즘으로 진행되는 것으로 보고되어 있으므로 Fig. 3의 PES 모형에서  $S_N2$ 와  $S_N1$  반응경로 사이의 경로로 반응이 진행된다고 가정할 수 있다. 이 반응경로는 이탈기가 Cl에서 더 좋은 이탈기인 Br로 바뀌면 반응속도가 증가하는 것으로 보아 전이상태에서 결합이탈이 중요한 반응인 것으로 보아서도 입증된다. 이탈기의 이탈능력이 증가하면 Fig. 3의 좌우 상단의 모서리(upper corner)를 안정화시킬 것이므로 전이상태 A는 B 방향(Hammond 규칙<sup>11</sup>)과 C 방향(Thornton 규칙<sup>12</sup>)의 벡터의 합 방향인 D 방향으로 이동하게 된다. 이러한 전이상태구조는 N-C 결합형성이 감소되고 결합이탈은 Hammond규칙과 Thornton규칙 크기에 의해서 좌우되는 구조임을 알 수 있다. 이탈기인 Cl을 Br로 바꾸어서 이탈능력을 증가시키면  $\beta$ 값이 커지는 것으로 보아 N-C 결합형성이 증가하고 C-X 결합이탈이 증가되는 것으로 나타났으므로 PES모형은 실험결과와 잘 일치되지 않지만, Thornton효과가 Hammond 효과보다 크게 작용한다고 하면 결합이탈에 대한 예측에 대해서만은 일치하고 있다고 할 수 있다.

인 용 문 헌

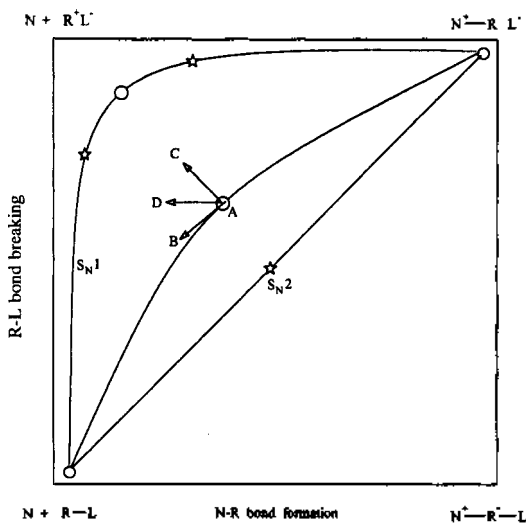


Fig. 3. Potential energy surface for a nucleophilic substitution of phenacyl halides; N is the nucleophile, and energy minima and maxima are represented by circles and asterisk, respectively.

Table 6. The structural effects of the key configurations on the reaction complex, [N...R...X]

Configuration	Structural effect	
	N-R	R-X
BA	loose	tight
B*A	tight	loose
BA*	loose	loose

친핵체와 기질에 대한 치환기 변화 혹은 이탈기 변화에 대한 전이상태 구조의 변화의 예측을 위한 QM 모형의 응용은 benzyl계<sup>14</sup>나 benzenesulfonyl계<sup>22</sup>와 유사하게 적용할 수 있다. 기질의 이탈능력이 증가하면 이탈기에 전자가 주로 하전되어 있는 배치인 B\*A 배치와 DA\* 배치가 안정화해줌으로 전이상태에서 두 배치의 기여도가 증가하게 된다. 이 경우 Table 6을 보면 전이상태에서 친핵체-기질간의 N-C 결합형성과 기질-이탈기간의 C-X 결합과괴가 모두 증가한 구조를 가질 것으로 예상된다. Table 6를 보면 이탈기가 Cl에서 더 좋은 이탈기인 Br로 변화되면 β값이 커지는 것으로 볼 수 있다. 이는 이탈능력이 증가되면 결합형성도 촉진되는 "synchronous S<sub>N</sub>2" 형의 반응메카니즘으로 진행되리라는 QM 모형의 예측과 일치됨을 알 수 있다.

- Arcoria, A.; Ballisteri, F. P.; Musumarra G.; Tomaselli, G. A. *J. Chem. Soc., Perkin 2* **1981**, 221.
- Arcoria, A.; Librando, V.; Maccarone, E. *Tetrahedron* **1977**, 33, 105.
- Lee, I.; Sohn, S. C.; Lee, B. C.; Song, H. B. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, 4, 208.
- Shon, J. E.; Yoon, S. K.; Lee, I. *J. Korean Chem. Soc.* **1979**, 23, 339.
- Barnard, P. W. C.; Smith, B. V. *J. Chem. Edu.* **1981**, 58, 3.
- Paker A. J. In *Rates of Biomolecular Substitution in Protic Solvents in Recent Advance in Physical Organic Chemistry*; Gold, V., Ed.; Academic Press: New York, 1967; pp 173-235.
- Miller, J.; Parker, A. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 117.
- Litvinenko, L. W.; Savelova, V. A. *Reakts. Spozobnost Org. Soedin.* **1965**, 5, 838.
- Shein, S. M.; Suchkova, L. A. *Reakts. Spozonot Org. Soedin.* **1968**, 5, 310.
- Bronsted, J. N.; Pederson, K. J. *J. Physik. Chem.* **1924**, 108, 185.
- Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334.
- Thornton, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2915.
- More O'Ferrall, R. A. *J. Chem. Soc.(B)* **1970**, 274.
- Pross, A.; Shaik, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3702.
- Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, 13, 485.
- Lee, I.; Koo, I. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1981**, 25, 7.
- Koppel, I. A.; Palm, V. A. In *Advances in Linear Free Energy Relationships*; Chapman, N. B.; Shorter, J., Ed.; Plenum Press: London, 1972; p 203.
- Lee, I.; Lee, B. S.; Koo, I. S.; Shon, S. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, 4, 189.
- Lee, I.; La, S. M.; Lee, B. S.; Shon, S. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1984**, 28, 210.
- Kang, D. H.; Koo, I. S.; Lee, I. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, 29, 565.
- Krygowsky, T. M.; Fawcett, W. R. *J. Amer. Soc.* **1975**, 97, 2143.
- Lee, I.; Koo, I. S. *Tetrahedron* **1983**, 39, 1803.

R-L bond breaking