

알코올-물 혼합 용매계에서 치환된 염화신남오일의 가용매분해반응에 관한 속도론적 연구

丘寅祥* · 金貞順 · 安善慶 · 染奇烈 · 李益春[†]

경상대학교 과학교육학부 화학전공

[†]인하대학교 화학과

(1999. 5. 27 접수)

Kinetic Studies on Solvolyses of Substituted Cinnamoyl Chlorides in Alcohol-Water Mixture

In Sun Koo*, Jung-Soon Kim, Sun Kyoung An, Kyull Yang, and Ichoon Lee[†]

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

[†]Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 27, 1999)

요 약. 아세톤, 에탄올, 메탄올 이성분 혼합수용액에서 파라치환된 cinnamoyl chloride의 가용매분해반응을 25 °C에서 수행하였다. 이들 속도자료로부터 Grunwald-Winstein관계식, Hammett 식, PES 모형과 QM 모형을 이용하여 해석 하였다. 파라 치환된 cinnamoyl chloride의 일차반응속도상수를 이용하여 Grunwald-Winstein 도식을 한 결과 세 개의 분리된 곡선으로 분산 현상을 보였으며 알코올 수용액에서 큰 m 값을 나타내었다. PES 모형과 QM 모형에 의한 전이상태 변화에 대한 예측으로부터 본 연구에서의 반응은 결합 이탈이 많이 진행된 S_N1형 S_N2 반응으로 진행되고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Solvolyses of *para*-substituted cinnamoyl chlorides in aqueous binary mixtures of acetone, ethanol, methanol were investigated at 25.0 °C. These data were interpreted using the Grunwald-Winstein relationship, Hammett equation, and quantum mechanical model. Grunwald-Winstein plots of the first-order rate constants for *para*-substituted cinnamoyl chlorides with Y_{Cl} showed marked dispersions into three separate curves for the three aqueous mixtures with a large m value for aqueous alcohol solvents. This study has shown that the potential energy surface and quantum mechanical model predict transition state variation correctly for S_N1 like S_N2 reaction mechanism of *para*-substituted cinnamoyl chlorides.

서 론

여러 가지 이성분 혼합용매계에서 방향족 고리를 포함하고 있는 벤조일계 및 술폰일계의 가용매분해반응에 대한 Grunwald-Winstein¹ 도식에서 나타나는 분산현상^{2,3}은 반응속도의 정량적인 해석을 어렵게 하고 있다.^{2,3} Bentley등은 이러한 분산현상을 단순히 용매효과에 의한 전이상태 변화로 해석하는데는 많은 의문이 있음을 지적하고 이러한 분산현상의 원인을 용매조성변화에 따른 메카니즘의 변화를 수반하는 이중통로 반응메카니즘 때문이라고 보고하였다.^{3~5} 또한 에스테르,⁶ 아미드유도

체⁷와 산 염화물 등을 포함하는 양성자성 용매계에서의 많은 아실 전이반응은 용매중의 한 분자가 친핵체로서 작용하고 다른 분자는 일반 염기⁸로 작용하는 삼차반응으로 알려져 있으며, 카복시산 염화물의 가메탄올분해반응에서는 이차와 삼차 과정이 동시에 포함되는 것으로 보고 되고 있다.⁹ 가능한 다른 과정은 기질과 메탄올이 아세토니트릴보다 과량으로 존재하면 일반 염기로서 작용할 수 있다.¹⁰ 할로젠화 아실의 친핵성 치환반응은 치환기 변화 혹은 용매 조성 변화에 따라 첨가-제거(addition-elimination)반응, S_N1형 또는 S_N2형

반응으로 진행되는 것으로 알려져 있다.^{10,11} 속도-생성물 연구에 따르면, 염화벤조일의 반응메카니즘은 용매의 극성 변화에 따라 반응메카니즘이 변화되는 즉, 극성이 적은 용매계에서는 첨가-제거 반응으로 진행되고, 극성이 큰 용매계에서는 S_N2 형 반응으로 진행되는 것으로 보고되었다.¹² Lee 등의 구조-반응성 상관관계 (structure-reactivity correlation)를 이용한 연구에 의하면, cinnamoyl chlorides의 MeOH-MeCN 혼합용매계에서의 가용매분해반응은 S_N2 형 반응 메카니즘으로 진행되고, 아세토니트릴 용매계에서의 가이민분해반응은 속도결정 단계에서 이탈기의 이탈이 포함되는 단계형 (stepwise) 메카니즘으로 보고한 바 있다.¹³

본 연구는 카르보닐기 인접위치에 이중결합을 가지고 있는 화합물의 가용매분해반응에 관한 Grunwald-Winstein 도식에서 분산현상을 용매이온화력에 대한 값과 용매친핵성도 값의 상관관계를 이용하여 그 원인을 살펴보고자 한다. 또한 친핵체가 기질을 공격하는 반응에 대한 Hammond 가설과¹⁴ Thornton 규칙을¹⁵ 적용한 PES(Potential Energy Surface)모형을¹⁶⁻¹⁷ 이용하여 전이상태구조를 예측하여 보고, 전이상태를 반응물질의 원자배열에 대한 일차결합항으로 정의한 QM (Quantum Mechanical)모형을¹⁸ 이용하여 용매효과와 치환기변화에 따른 전이상태구조 변화를 논의하였다. 본 연구에서는 EtOH-H₂O, MeOH-H₂O, acetone-H₂O, TFE-H₂O, TFE-EtOH 혼합용매에서 cinnamoyl chloride와 전자를 끌어 당기는 치환기를 가지는 *p*-nitrocinnamoyl chloride 및 *p*-chlorocinnamoyl chloride의 가용매분해반응에 대한 속도상수를 확장된 Grunwald-Winstein 식에 적용시켜 분산현상의 원인을 살펴보고 또한 용매의 이온화력의 변화와 기질의 치환기변화에 따른 전이상태구조를 예측하고 반응메카니즘을 규명하고자 하였다.

실 험

용매인 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 trifluoroethanol (TFE)는 Merck dried GR급을 사용하였고, 물은 Buchi Fontavapor 210을 이용하여 이차증류한 다음 ELGA UHQ PS를 통과시켜 전도도가 10^{-6} mhos/cm 이하인 것을 사용하였다. 기질인 *p*-nitrocinnamoyl chloride와 *p*-chlorocinnamoyl chloride는 각각 *p*-nitrocinnamic acid와 *p*-chlorocinnamic acid Aldrich GR(99%)급 시약을

질소 기류하에서 SOCl_2 로 갑압 증류시킨후 CCl_4 로 재결정 하여 분광학적 방법으로 확인한 후 사용하였다.¹³

반응속도는 전보와 같이 친핵체의 농도가 기질의 농도에 비해 월등히 크게하여 유사일차반응으로 진행시켜 전기전도도법으로 측정하였다.¹⁹ 반응속도 측정에 사용된 전도도 측정장치는 자체 제작한 전도도 증폭기를 이용하였으며²⁰ 항온조는 EYELA(NTT-1200)를 사용하여 $25(\pm 0.03)^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 동일 용매 조성에 대해 2회 이상 측정하였다. 본 연구의 반응은 매우 빠른 반응으로 진행됨으로 기존의 방법으로는 속도상수를 측정하는데 어려움이 많고 실험의 재현성과 일관성을 갖추기 위하여 아날로그-디지털변환기를 부착한 IBM-XT/AT에 확장 연결하여 처리하였다. 그리고 반응속도상수 값은 LSKIN프로그램²¹을 이용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

용매효과 및 치환기 효과. 25°C 아세톤, 에탄올, 메탄올 수용액과 TFE, TFE-EtOH 혼합용매계에서 cinnamoyl chloride, *p*-chlorocinnamoyl chloride와 *p*-nitrocinnamoyl chloride의 가용매분해반응에 대한 반응속도상수값을 Table 1과 2에 요약하였다.

Table 1과 2를 살펴보면 혼합용매계가 메탄올, 에탄올, 아세톤으로 갈수록 반응 속도가 감소되며, 물 함량이 증가하면 반응속도가 증가함을 볼 수 있다. 또한 EtOH-TFE 혼합용매계에서는 TFE 함량이 증가할수록 반응속도가 증가되고 있음을 볼 수 있다. 이와같이 혼합용매계의 이온화력이 증가함에 따라 반응속도가 크게 증가되고 있음을 볼 수 있는데 이는 본 연구에서 반응이 전이상태에서 기질과 이탈기간의 결합이탈이 크게 증가된 반응메카니즘으로 결합 이탈단계가 반응속도 결정단계임을 시사해 준다. 또 이 표를 보면 강한 전자받개 치환기에서 전자받개 능력이 감소되는 순서로 반응속도가 크게 증가되고 있음을 볼 수 있는데 이러한 현상 역시 전이상태에서 결합이탈이 중요한 반응임을 시사해 준다.

Table 1과 2의 반응속도상수를 이용하여 Fig. 1~3에 Grunwald-Winstein 식의 관계를 도시를 하였다. 이때 이용된 용매의 이온화력의 척도인 Y_{cat} 값은 다리결친 화합물인 2-adamantyl chloride의 가용매분해반응을 표준반응으로 하여 구한 값을 택하였다.²²

Table 1. Rate constants(k) solvolyses of *para*-substituted cinnamoyl chlorides in aqueous binary mixtures of 25 °C

v/v %	k×10 sec ⁻¹								
	MeOH			EtOH			Acetone		
	H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂	H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂	H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
100	0.628	0.364	0.229	0.107	0.0736	0.0692			
90	2.24	1.05	0.491	0.601	0.331	0.193			
80	6.31	3.21	0.820	1.95	1.07	0.318	0.148	0.105	0.0490
70	10.9	8.56	1.33	4.11	2.82	0.490	0.704	0.447	0.112
60	20.4	10.9	2.36	6.48	3.38	0.626	3.20	1.78	0.198
50	25.6	27.6	4.63	12.8	10.8	1.79	8.44	6.93	0.584
40			8.48			3.58	9.82	15.2	2.22
30							12.5	27.4	6.37

Table 2. Rate constants (k) solvolyses of *para*-substituted cinnamoyl chlorides in trifluoroethanol-water and trifluoroethanol-ethanol binary mixtures of 25 °C

v/v %	k×10 sec ⁻¹		
	H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
100TFE-0.0H ₂ O	8.40	3.60	0.0570
97TFE-3.0H ₂ O	10.6	3.86	0.0761
90TFE-10H ₂ O	16.1	5.17	0.145
70TFE-30H ₂ O	20.3	12.0	0.558
80TFE-20EtOH	3.34	1.07	0.0432
60TFE-40EtOH	1.25	0.545	0.0361

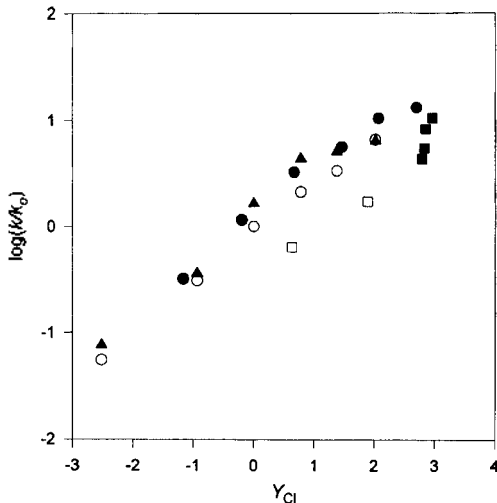


Fig. 1. Plot of log(k/k₀) for cinnamoyl chloride against Y_{Cl} (solvent code: ●; methanol, ○; ethanol, ▲; acetone, ■; TFE, □; TFE-EtOH).

$$\log(k/k_0) = mY + c \quad (1)$$

만약 본 반응이 단일메카니즘으로 진행된다고 하면

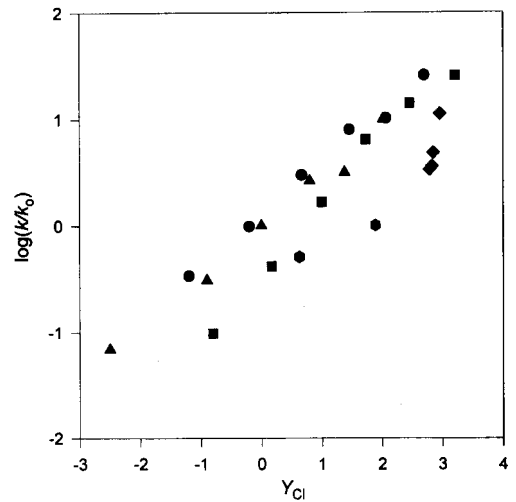


Fig. 2. Plot of log(k/k₀) for *p*-chlorocinnamoyl chloride against Y_{Cl} (solvent code: ●; methanol, ■; ethanol, ▲; acetone, TFE. ●; TFE-EtOH, ◆; TFE-EtOH).

용매 이온화력의 척도인 Y값에 대한 속도상수의 상용 대수(log k)값 도시는 한 개의 동일 직선상에 놓여야 할 것으로 예상된다.

Grunwald-Winstein의 도시를 보면 다섯 가지의 용매계가 하나의 직선상에 놓이지 않고 크게 분산되어 있음을 알 수 있다. 이러한 분산현상은 벤조일계^{23,24} 및 술폰일계의^{25,26} 친핵성 치환반응에서도 관측되었으며, Bentley등은^{2,3,4,24} 이러한 분산현상을 단순한 용매효과로 보기에는 의문이 있음을 지적하였다. 또한 이러한 현상은 반응메카니즘의 변화 또는 지방족 표준물질과 방향족 화합물간의 용매효과와의 차이에 기인된 것으로 생각된다. 가용매분해반응 형태의 친핵성 치환반응은 용매 자체가 친핵체로 작용하는 동시에 친전자체로 작용하여

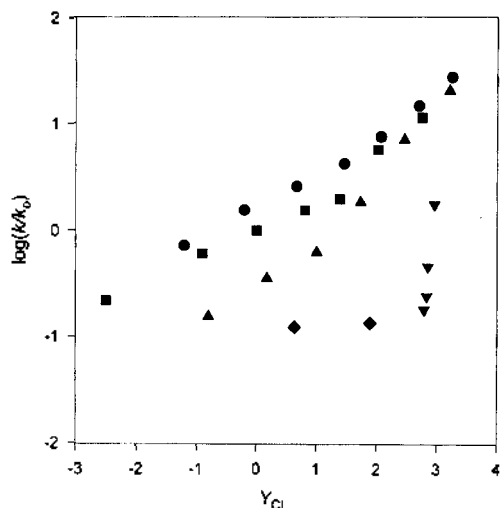


Fig. 3. Plot of $\log(k/k_0)$ for *p*-nitrocinnamoyl chloride against Y_{C1} (solvent code: ●; methanol, ■; ethanol, ▲; acetone, ▼; TFE, ◆; TFE-EtOH).

기질의 이온화를 촉진하게 되는 밀고-당기(push-pull)는 반응이므로 반응속도상수가 단순히 용매의 이온화력에 대해 좋은 상관관계를 나타내지 않을 것으로 예측된다.

본 연구에서 분산요인을 좀더 정량적으로 살펴보기 위해서 Kevill등이²⁷ 제안한 새로운 변수인 고리변수 (ring parameter, I)를 고려한 h 항을 Grunwald-Winstein 식의 오른쪽 항에 더한 식 (4)를 이용하여 $\log(k/k_0)$ 값과의 상관관계를 살펴보았다. 식 (2)의 관계의 한 예를 Fig. 4에 나타내었다.

$$\log(k/k_0) = mY + hI \quad (2)$$

Fig. 4를 보면 분산현상이 약간 감소되긴 하였지만 여전히 분산현상이 크게 개선되지 않았음을 볼 수 있다. 그러므로 본 연구에서의 분산현상의 요인은 방향족 고리에 의한 반응중심의 안정화가 약간의 영향을 주기는 하지만 다른요인이 더 크게 관여하고 있음을 예측할 수 있다. 또한 전자를 당기는 치환기를 포함할수록 고리변수의 큰 기여가 줄어든다는 것을 관찰할 수 있었다. Grunwald-Winstein 도식에서 친핵체의 영향에 따른 분산요인을 제거하기 위해 식 (2)에 I/N 항을 더하여 만든 확장된 Grunwald-Winstein 도식 (3)을²⁸ Fig. 5-6에 나타내었다.

$$\log(k/k_0) = mY + I/N \quad (3)$$

Fig. 5-6을 보면 분산현상이 많이 개선되었음을 알 수 있다. 이로부터 본 연구에서 분산현상의 주요인은

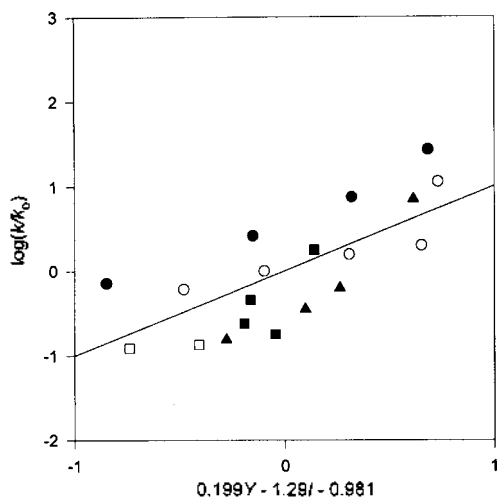


Fig. 4. Plot of $\log(k/k_0)$ for *p*-nitrocinnamoyl chloride against $(0.199Y - 1.29I - 0.981)$ (solvent code: ●; methanol, ○; ethanol, ▲; acetone, ■; TFE, □; TFE-EtOH).

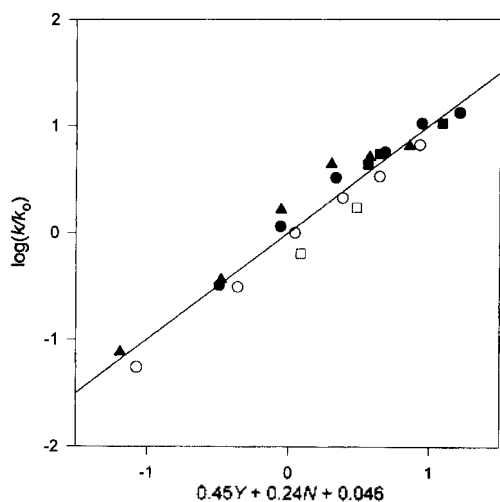


Fig. 5. Plot of $\log(k/k_0)$ for cinnamoyl chloride against $(0.45Y + 0.24N + 0.046)$ (solvent code: ●; methanol, ○; ethanol, ▲; acetone, ■; TFE, □; TFE-EtOH).

친핵성도인 것으로 생각할 수 있다.

Table 3에 치환된 염화신남오일의 가용매분해반응에 대한 확장된 Grunwald-Winstein 식 (3)을 다중회귀분석 하여 구한 용매의 이온화력 대한 감도 및 친핵성도의 감도인 m 값, I 값 및 m/I 값을 요약하였다. 전자받개 능력이 크게 감소된 H로 갈수록 m/I 값이 크게 증가(약 4배)하고 있음을 볼 수 있다. 이와같이 치환기의 전자받개능력이 감소될수록 m/I 값이 크게 증가하는 현상은 전자받개 능력이 감소되는 치환기 변화됨

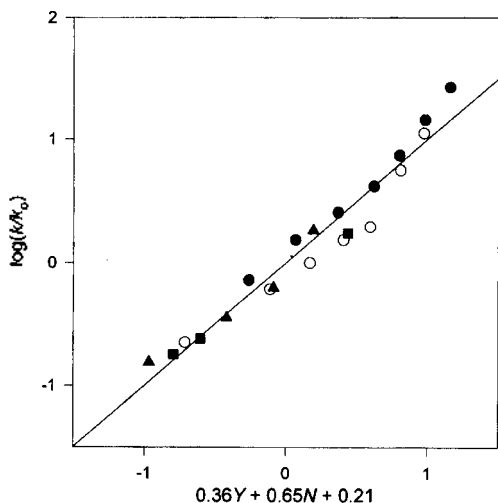


Fig. 6. Plot of $\log(k/k_0)$ for *p*-nitrocinnamoyl chloride against $(0.36Y+0.65N+0.21)$ (solvent code: ●; methanol, ○; ethanol, ▲; acetone, ■; TFE).

Table 3. Correlation of specific rates of solvolysis of *p*-substitutedcinnamoyl chloride in alcohol-water at 25°C

Substituents	<i>m</i>	<i>l</i>	<i>m/l</i>	<i>r</i>
H	0.45	0.24	1.89	0.946
<i>p</i> -Cl	0.49	0.37	1.32	0.893
<i>p</i> -NO ₂	0.35	0.63	0.55	0.899

에 따라서 *l*값에 비해 상대적으로 큰 *m*값을 가지고 있음을 의미한다. 즉 염화신남오일의 가용매분해반응은 전자받개 능력이 감소되면 전이상태에서 결합이탈이 크게 진전된 반응으로 느슨한 전이상태 구조를 가지는 dissociative S_N2 반응으로 진행될 가능성이 있음을 시사 해 준다.

Table 4에 TFE-EtOH 혼합용매계에서 파라치환 염화신남오일의 가용매분해반응에 대한 선택성(selectivity), k_E/k_T 값을 요약하고, Fig. 7에 $\log(k_T/k_E)$ 에 대한 그림을 도시하였다. 이 표와 그림을 보면 결합 이탈의 정도(degree of bond breaking)가 되는 k_T/k_E 값 및 $\log(k_T/k_E)$ 값은 전자주개능력이 크게 감소된 치환기일 수록, TFE함량이 증가하여 용매의 이온화력이 커질수록 크게 증가되고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상 역시 본 연구에서의 반응은 전자주개능력이 감소되는 치환기가 치환될수록 전이상태에서 결합이탈이 크게 촉진되는 반응임을 알 수 있다.

Fig. 8에 에탄올-물 혼합용매계에서 파라치환 염화신남오일의 가용매분해반응에 대한 Hammett²⁹ 그림을 도

Table 4. Selectivity (k_E/k_T) for *p*-substituted cinnamoyl chloride solvolyses in TFE-EtOH at 25°C

TFE (v/v%)	k_E/k_T for <i>Y</i> -cinnamoyl chloride		
	<i>Y</i>	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂
0%	H	1.00	1.00
60%	H	11.7	0.520
80%	H	31.2	0.621

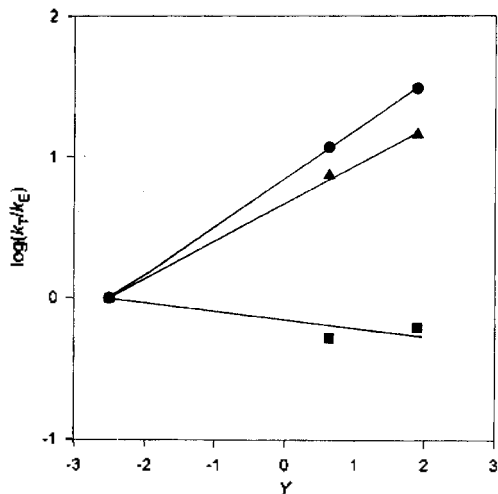


Fig. 7. Variation in $\log(k_T/k_E)$ at 25 °C with *Y* for solvolysis of *p*-substitutedcinnamoyl chlorides.

시하였다. Hammett 도시의 기울기로부터 구한 ρ_Y 값을 Table 5에 요약하였다. 이 표의 ρ_Y 값을 보면 음의 값

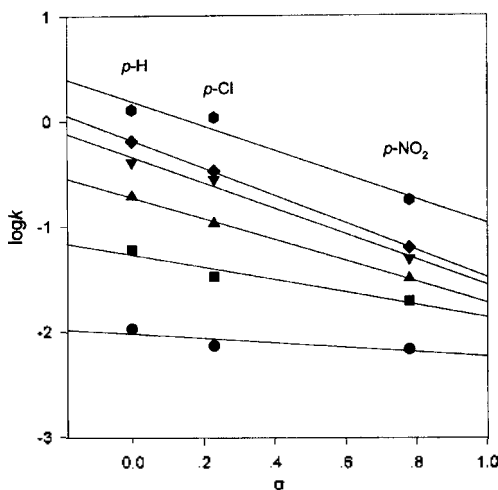


Fig. 8. Hammett plots for the solvolysis of *p*-substituted cinnamoyl chlorides in EtOH at 25 °C.

Table 5. Hammett σ values for the solvolysis of *p*-substituted cinnamoyl chloride in MeOH, EtOH and acetone at 25°C

v/v%	MeOH		EtOH		acetone	
	ρ	τ	ρ	τ	ρ	τ
100	-0.541	0.928	-0.209	0.673		
90	-0.802	0.947	-0.590	0.930		
80	-1.13	0.999	-1.00	0.999	-0.61	0.999
70	-1.23	0.966	-1.22	0.985	-1.04	0.997
60	-1.20	1.00	-1.307	0.999	-1.58	0.992
50			-1.15	0.955	-1.59	0.950

을 가지고 있음을 볼 수 있고 또한 몰함량이 증가되어 용매의 이온화능력이 증가되면 음의 ρ_V 값이 크게 증가되고 있음을 볼 수 있다. 음의 ρ_V 값은 전이상태에서 반응중심인 카르보닐 탄소가 양하전을 띠고 있음을 뜻하고 용매의 이온화력의 증가에 따른 음의 ρ_V 값의 큰 증가 현상은 용매의 이온화력의 증가에 따라서 전이상태에서 결합이탈은 크게 증가되는데 비해서 친핵체와 기질간의 결합형성은 아주 작게 이루어지고 있음을 뜻한다. 이상과 같은 치환기변화에 따른 용매효과와 논의와 용매의 이온화력의 변화에 따르는 Hammett 도식의 ρ_V 값의 논의로부터 본 연구에서의 반응메카니즘은 느슨한 전이상태 구조를 가지는 S_N1 형에 가까운 dissociative S_N2 반응으로 진행됨을 알 수 있다.

PES 모형의 해석¹⁶⁻¹⁷. Lee 등의¹³ 구조-반응성 상관관계(structure-reactivity correlation)를 이용한 연구에 의하면, cinnamoyl chlorides의 MeOH-MeCN 혼합용매계에서의 기용매분해반응은 S_N2 형 반응 메카니즘으로 진행되고, 아세토니트릴 용매계에서의 가이민반응은 속도결정단계에서 이탈기의 이탈이 포함되는 단계적 메카니즘으로 보고한 바 있다. 본 연구에서 알코올-물 혼합용매계와 아세톤-물 혼합용매계에서 큰 음의 ρ_V 값과 몰함량의 증가에 따른 용매의 이온화력이 증가함에 따라 더 큰 음의 ρ_V 값을 나타내는 것으로 보아 본 연구에서의 반응은 반응중심에 큰 음의 값의 양하전을 가지는 S_N1 형 S_N2 반응인 dissociative S_N2 반응으로 진행될 것으로 예상됨으로 PES 모형의 S_N1 과 S_N2 반응경로 사이의 경로를 거쳐 반응이 진행될 것으로 생각된다. 이와 같은 상태를 Fig. 9에서 논의해 보았다. PES 모형을 이용하여 기질의 치환기 변화와 용매조성 변화에 의한 이온화력의 변화에 따르는 전이상태의 변화를 논의해 보면 먼저 기질의 치환기를 강력한 전자 받개 치환기인 *p*-NO₂에서 H로 바꾸어 주면 기질의 전자 받개능력이 감소되게 됨으로 PES 모형의 위쪽

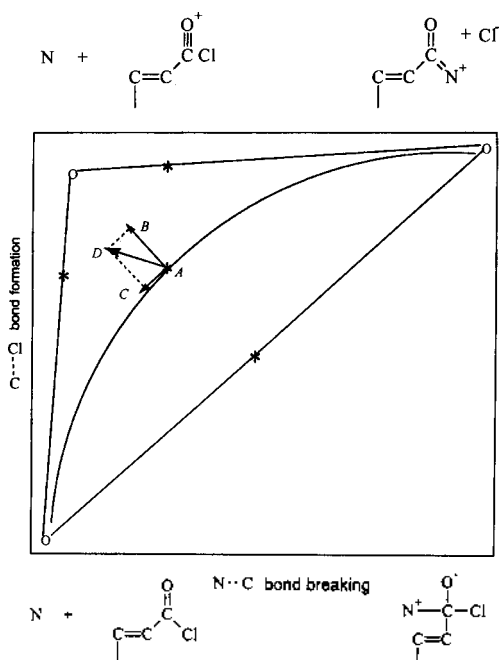


Fig. 9. A More O'Ferrall plot for a dissociative S_N2 process in *p*-substituted cinnamoyl chlorides.

왼쪽 모서리를 안정화하게 됨으로 전이상태 A는 Thornton 규칙¹⁸에 의해 B방향으로 이동하게 될 것이다. 이 경우의 전이상태 구조는 친핵체-기질 사이의 결합형성의 감소와 기질-이탈기 사이의 결합이탈이 증가된 구조가 된다. 이 경우에서의 Table 3과 4의 실험결과를 보면 mV 값이 크게 증가되고 있고, 결합이탈의 정도(degree of bond breaking)를 나타내는 선택성 k_{7/k_8} 값이 크게 증가되고 있음을 볼 수 있다. 이는 본 연구의 반응에서 기질의 치환기의 전자받개 능력이 감소됨에 따라서 전이상태에서 결합형성에 비해 결합이탈은 크게 이루어진 구조를 가지는 S_N1 형 S_N2 반응메카니즘임을 알 수 있다. 또한 혼합용매계의 몰함

량을 증가 시키면 용매의 이온화력이 증가하게 되어 PES 모형의 위쪽 두 모서리를 안정화 할 것이므로 Fig. 9의 전이상태 A는 Hammond 규칙¹⁴에 의한 C 방향과 Thornton 규칙에 의한 B방향의 합 벡터 방향인 D방향으로 이동하게 될 것이다. 이 경우 용매의 이온화력이 증가하게 되면 생성물 보다는 이온쌍의 안정화 효과가 중요하게 될 것이므로 Hammond 효과¹⁴ 보다는 Thornton 효과가¹⁵ 더 크게되어 합 벡터 D는 벡터 B방향으로 치우치게 될 것으로 예상된다. 그러므로 이 경우의 전이상태 구조는 친핵체-기질 사이의 결합형성의 감소와 기질-이탈기 사이의 결합이탈이 증가된 구조가 된다. 이 경우에서의 Table 5의 실험결과를 보면 $|p_v|$ 값이 증가함을 볼 수 있다. 이는 용매의 이온화력이 증가되면, 전이상태에서 반응중심이 큰 양하전을 가지는 구조로 결합형성은 덜 이루어진 반면 결합이탈은 크게 이루어진 구조임을 알 수 있다. 이러한 결과는 PES 모형에서 예측한 바와 잘 일치 하는 것으로 보와 본 연구에서 반응은 예상한 바와 같이 결합 이탈이 많이 진행된 S_N1형 S_N2 반응으로 진행되고 있음을 알 수 있다.

양자역학적 모형(QM model)의 해석¹⁶. 친핵체 및 기질의 치환기 변화에 따르는 QM 모형의¹⁶ 응용 및 기질의 이탈기 변화 및 용매의 이온화력의 변화에 대한 이 모형의 응용은 벤질계나 벤젠술폰닐계와 유사하게 적용할 수 있다. 본 연구에서의 반응에 대한 전이상태의 변화를 양자역학적 모형을 이용하여 논의해 보기로 하자. 기질의 치환기가 전자받개 치환기(*p*-NO₂)로 치환하면 D⁺A⁻ 배치는 안정화되고 DA^{*} 배치는 불안정화될 것이다. D⁺A⁻ 배치가 안정화되면 Table 6에 나타낸 바와 같이 친핵체-기질간의 결합은 단단하고 기질-이탈기 사이의 결합은 느슨한 전이상태를 예상할 수 있다. 또한 기질의 치환기를 전자주개 치환기(*p*-CH₃O)로 하면 DA와 D⁺A⁻ 배치보다는 DA^{*} 배치를 안정화하게 될 것이므로 전이상태는 친핵체-기질 사이의 결합과 기질-이탈기 사이의 결합이 모두 느슨한 전이상태 구조가 예상된다. 본 연구의 반응에서 먼저 기질의 치환기를 전자 강력한 받개 치환기인 *p*-NO₂에서 H로 바꾸어 주면 기질의 전자 받개능력이 감소되어 QM 모형의 DA와 D⁺A⁻ 배치보다는 DA^{*} 배치가 더 안정화하게 될 것이므로 전이상태는 친핵체-기질 사이의 결합과 기질-이탈기 사이의 결합이 모두 느슨한 전이상태 구조가 예상된다. Table 3과 4의 실험

Table 6. The structural effects of the key configurations on the reaction comple. [N⁺⋯R⋯X]

Configuration	Structural effect	
	N-R	R-X
DA	loose	tight
D ⁺ A ⁻	tight	loose
DA [*]	loose	loose

결과를 보면보면 m/l 값이 크게 증가되고 있고, 결합이탈의 정도를 나타내는 선택성 k_f/k_t 값이 크게 증가되는 것으로 설명할 수 있으며 이는 QM모형의 해석과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

용매효과를 고려해보면 알코올-물 혼합용매계에서 물 함량이 증가하거나 또는 EtOH-TFE 혼합용매계에서 TFE의 함량이 증가하게 되면 혼합용매계의 용매의 이온화력이 증가하게 되므로 이탈기의 이탈능력을 증가시킬 것이므로 Table 6의 DA^{*}배치를 안정화할 것이다. 따라서 전이상태는 친핵체-기질 사이 및 기질-이탈기 사이의 결합이 모두 느슨한 전이상태로 될 것이다. 이 경우 실험 결과인 p_v (Table 5)를 보면 용매의 이온화력이 증가됨에 따라서 $|p_v|$ 값이 크게 증가되고 있음을 볼 수 있고, 결합이탈의 정도를 나타내는 선택성 k_f/k_t 값이 증가되고 있음을 볼 수 있다. 이는 본 연구의 반응이 친핵체-기질간의 결합 형성이 덜 이루어지고 기질-이탈기 사이의 결합이탈은 증가된 구조로서 느슨한 전이상태 구조를 가지는 반응으로 진행되고 있음을 시사해 준다. 용매의 이온화력의 변화에 따르는 QM 모형의 해석 또한 실험결과와 아주 잘 일치되고 있음을 알 수있다. 이상과 같은 QM 모형의 논의로써 본 연구에서의 반응은 결합 이탈이 많이 진행된 S_N1형 S_N2 반응으로 진행되고 있음을 알 수 있다.

결 론

알코올-물 혼합용매계에서의 치환된 cinnamoyl chlorides의 가용매분해반응의 속도론적 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

본 연구에서 Grunwald-Winstein 도식에서 분산현상의 주요인은 전이상태에서 결합형성과 결합이탈이 모두 중요하므로 용매의 친핵성도를 고려하지 않았기 때 문임을 알았고, 치환기변화에 따른 m/l , k_f/k_t 값의 변화로 보아 본 반응은 느슨한 전이상태를 갖는 dis-

sociative S_N2반응으로 진행됨을 알았다. 또한 치환기변화와 용매의 이온화력에 관한 PES(Potential Energy Surface)모형과 QM(Quantum Mechanical) 모형의 적용으로부터 본 연구에서의 반응은 결합이탈이 많이 진행된 S_N1형 S_N2 반응인 dissociative S_N2 반응으로 진행됨을 알았다.

본 연구의 논문은 1998년도 경상대학교 발전기금재단 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- (a) Bentley, T. W.; Schleyer, P. von R. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 32. (b) Bentley, T. W.; Llewellyn, G. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *17*, 121. (c) Grunwald, E.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846.
- (a) Bentley, T. W.; Carter, G. E.; Harris, H. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 983. (b) Bentley, T. W.; Harris, H. C. *ibid.* **1986**, 619 (c) Bentley, T. W.; Freeman, A. E. *ibid.* **1984**, 53, 724.
- (a) Bentley, T. W.; Harris, H. C.; Koo, I. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 783. (b) Bentley, T. W.; Koo, I. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 41. (c) Bentley, T. W.; Koo, I. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1385.
- Bentley, T. W.; Harris, H. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 619.
- Bentley, T. W.; Harris, H. C. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 724.
- (a) Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1743. (b) Euranto, E. K.; Cleve, N. *J. Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1584. (c) Holterman, H. A. J.; Engberts, J. B. F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4256. (d) Stefanidis, D.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6045.
- Blokzijl, W.; Engberts, J. B. N.; Blander, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6411.
- Review: Johnson, S. L. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1967**, *5*, 23.
- (a) Kevill, D. N.; Foss, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5054. (b) Kevill, D. N.; Knauss, D. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 307.
- (a) Williams, A.; Douglas, K. T. *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 627. (b) Kivinen, A. In *The Chemistry of Acyl Halides*; S. Patai, Ed.; Wiley, New York, **1972**; ch.6 (c) R. J. E. Tallbot In *Comprehensive Chemical Kinetics*; Bamford, C. H.; Tipper, C. H., Eds.; Elsevier, Amsterdam, **1972**; vol. 10, ch. 3 (d) Hudson, R. F. *Chimia* **1961**, *15*, 394.
- (a) Hundson, R. F.; Moss, G. E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 5157. (b) Miller, J.; Ying, O. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 323. (c) Ba-Saif, S.; Luthra, A. K.; Williams, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6362. (d) Kevill, D. N.; Kim, C. B. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, 383. (e) Kevill, D. N.; Kim, C. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1853.
- (a) Bentley, T. W.; Cater, G. E.; Harris, H. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 948. (b) Bentley, T. W.; Harris, H. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 619. (c) Bentley, T. W.; Koo, I. S. *J. Chem. Soc., Chemical Communication*, **1988**, 41.
- Kim, T. H.; Huh, C.; Lee, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 2257.
- Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- Thornton, E. R. *ibid.* **1967**, *89*, 2915.
- Harris, J. M.; Shafer, S. G.; Moffatt, J. R.; Becker, A. R. *ibid.* **1979**, *101*, 3295.
- More O'Ferrall, R. A. *J. Chem. Soc.* **1970**, 274.
- Pross, A.; Shaik, S. B. *ibid.* **1981**, *103*, 3701.
- (a) Koo, I. S.; Yang, K.; Kang, K.; Lee, I.; Bentley, T. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1179. (b) Koo, I. S.; Yang, K.; Koo, J. C.; Park, J. K.; Lee, I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 1017.
- Yang K. Y.; Koo, I. S.; Lee, I.; Jo, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 280.
- Bentley, T. W.; Harris, H. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 783.
- Bentley, T. W.; Robert, K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4821.
- Bentley, T. W.; Bowen, C. T.; Brown, H. C.; Chloupek, F. J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 38.
- Bentley, T. W.; Harris, H. C. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 724.
- Koo, I. S.; Bentley, T. W.; Kang, D. H.; Lee, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 175.
- Bentley, T. W.; Jones, R. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 310.
- Kevill, D. N.; Ismail, N. H. H.; D'souza, M. J. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6303.
- Winstein, S.; Grunwald, E.; Jones, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *73*, 2700.
- Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry*; McGraw Hill, New York, **1960**; p 184.