

Benzobisoxazole 분자를 활용한 치환기 효과의 표준화

양창혁 · 정기호[†] · 고경철*

전남대학교 화학교육과

[†]전남대학교 치의학전문대학원 예방치과학교실

(접수 2024. 6. 17; 게재확정 2024. 6. 21)

Standardization of Substituent Effects based on Benzobisoxazole Molecule

Changhyeok Yang, Ki-Ho Chung[†], and Kyoung Chul Ko*

Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

[†]Department of Preventive and Public Health Dentistry, Chonnam National University School of Dentistry,

Gwangju 61186, Korea. *E-mail: kcko1982@jnu.ac.kr

(Received June 17, 2024; Accepted June 21, 2024)

요약. 최근에 benzobisoxazole (BBO) 분자가 HOMO와 LUMO 에너지 준위를 각각 독립적으로 조절하는데 사용될 수 있다는 연구가 보고되었다. 이 연구에서는 이 흥미로운 BBO 분자의 특성을 치환기에 따른 치환기 효과를 정량적으로 조사하는데 이용해보았다. BBO 분자를 중심으로 π -켄주계이션 길이를 확장시켜 4개의 BBO 모델 시스템을(1BBO, 2BBO, 3BBO, 4BBO) 디자인하고 제안했다. 치환은 두 방향(x-축, y-축), 총 15개의 치환기가 고려되었다. DFT 방법으로 계산된 x-축 치환 LUMO 에너지 준위와 y-축 치환 HOMO 에너지 준위 사이의 강한 상관관계로부터, BBO 모델 시스템들이 치환기 효과를 표준화 할 수 있음을 밝혔다. 또한 3BBO 시스템의 x-축 치환 HOMO 에너지 준위가 치환기 효과의 순서를 규정하는데 가장 적합한 것을 입증했다. 우리가 제안한 방법은 어떤 임의의 치환기에 대한 치환기 효과를 예측하는데 활용될 수 있고, 유기 센서나 유기 발광 다이오드 개발에 활용될 수 있다.

주제어: Benzobisoxazole, 치환기, 표준화, 밀도범함수이론

ABSTRACT. Recently, it was reported that the benzobisoxazole (BBO) molecule can be used for independent modulation of the HOMO and LUMO energy levels. In this study, we utilized this interesting property of BBO to quantitatively investigate the substituent effects according the substituents. We designed and proposed four BBO model systems (1BBO, 2BBO, 3BBO and 4BBO) by extending the π -conjugation lengths based on a BBO molecule. Two directions of substitution (x-axis and y-axis) and 15 various substituents were considered. From strong correlation between the LUMO energy levels of x-axis substitution and HOMO energy levels of y-axis substitution calculated from DFT method, it is found that the standardization of substitution effects can be established from BBO model systems. In addition, we demonstrated that the HOMO values of y-axis substituted 3BBO show the best performance to define the order of substituent effects. Our proposed way can be used to expect the substituent effect of any arbitrary substituents and develop the organic sensors and organic light emitting diodes.

Key words: Benzobisoxazole, Substituents, Standardization, DFT

서론

화학분야에서는 여러가지 치환기(substituent)들을 다양한 분자에 도입하는 연구들을 자주 접할 수 있다. 그 이유는 치환기마다 전자 구조와 분자 오비탈 에너지 준위에 미치는 영향이 다르고 이점을 활용해서 결합하는 분자에 독특한 특성을 부여할 수 있기 때문이다. 보통 수소(-H)를 기준으로 치환기의 전자 밀도 주계-받계 능력에 따라, 치환기를 활성화기(activator)와 비활성화기(deactivator)로 분류할 수 있다. 특히 유기화학 분야에서는 방향족 고리 화합물의

반응성에 대한 치환기 효과를 상대적으로 비교한 내용들은 교과서에서 다룰 정도로 친숙한 개념이다.¹ 이처럼 잘 알려진 치환기 효과를 활용하면 원하는 특성을 갖는 기능성 분자의 구조를 이론적으로 예측할 수 있고, 실제로 실험적으로 합성을 시도하기도 한다.

치환기 효과를 정량화한 실험 중, 가장 잘 알려진 결과로는 Hammett이 수행한 벤조산(benzoic Acid)의 meta-와 para- 위치에 다양한 치환기를 도입한 후 산해리 반응의 평형상수(K_a)를 측정된 결과를 들 수 있다.² 여기서 치환기 상수(Substituent constants, σ) 값을 $\log K_Z - \log K_0$ 로 계산했

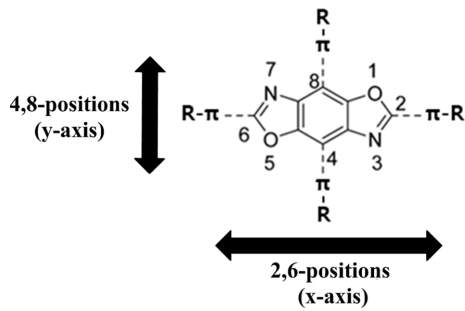


Figure 1. Benzobisoxazole (BBO) molecule and substitution directions of x-axis and y-axis corresponding to 2,6-positions and 4,8-positions, respectively.

는데, 이때 K_0 와 K_Z 는 벤조산의 K_a 와 특정 치환기가 도입된 벤조산 분자의 K_a 를 각각 나타낸다. 하지만 치환기 효과의 정량적인 비교가 가능한 Hammett의 치환기 상수 (σ)값은 실험적으로 측정이 가능한 몇몇 종류의 치환기들에 대해서만 그 치환기 효과의 상대적인 세기에 대해서 비교가 가능하다. 즉, 실험에서 측정이 어렵거나, 아직 합성되지 않은 임의의 치환기들에 대해서는 치환기 효과를 예측하지 못한다는 한계를 가지고 있다.

최근 유기발광소자(OLED) 관련 연구에서 Benzobisoxazole (BBO) 분자의 2,6-위치(x-축)와 4,8-위치(y-축) 방향으로 치환기들을 치환했을 때, LUMO와 HOMO 에너지 레벨이 각각 효과적으로 조절된다는 연구 결과가 보고되었다.^{3,4} (Fig. 1) 본 연구에서는 이 BBO 분자의 HOMO, LUMO 에너지 준위 변화라는 흥미로운 특징을 활용해서, 다양한 치환기들의 치환기 효과를 비교해보고자 한다.

구체적으로 BBO 분자를 중심으로 π 공액계이션(conjugation)으로 확장된 BBO 분자 모델 시스템을 구축하고, 이 모델 시스템에 x-축, y-축 방향으로 치환기를 붙여서 밀도범함수이론(Density Functional Theory, DFT) 계산을 수행하고자 한다. 첫째로, 치환기에 따른 HOMO, LUMO 에너지 준위 변화를 통해 치환기 효과를 정량적으로 구분할 수 있는지를 판단한다. 둘째로, 실험적으로 잘 알려진 Hammett의 치환기 상수(σ)값과의 비교를 통해 정량적인 치환기 효과 비교에 가장 적합한 BBO 분자 모델 시스템을 정립을 한다. 끝으로, OLED 분야에서 잘 사용되는 Carbazole,⁵ Pyrazoloquinoline⁶ 치환기들의 치환기 효과에 대해 정량적인 분석을 시도 한다.

본 연구를 통해 정립된 치환기 효과의 표준화 결과는 특정 분자의 분자 오비탈 에너지 준위를 원하는 대로 조절하는데 활용될 수 있다. 따라서 빛의 흡수나 방출을 이용하는 화학 센서, 디스플레이 소자와 같은 기능성 분자 개발에 응용될 수 있다. 또한 임의의 치환기를 분자에 결합시켰을 때의 치환기 효과도 높은 정확도로 예측을 할 수 있다는 장점을 가질 수 있다.

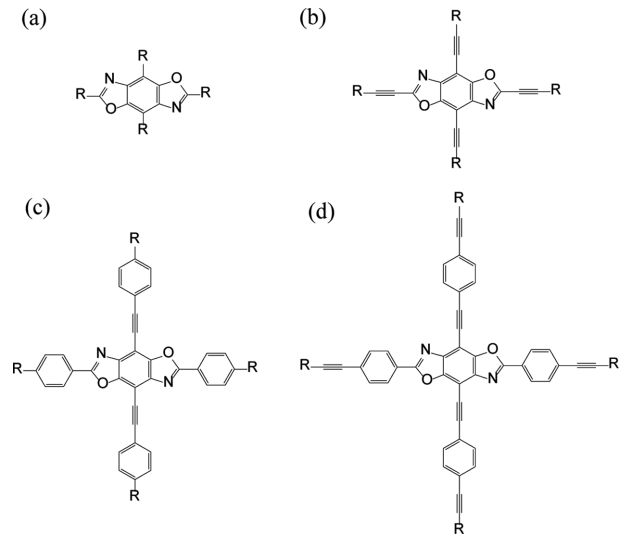


Figure 2. BBO model systems (a) 1BBO, (b) 2BBO, (c) 3BBO and (d) 4BBO.

실 험

DFT 계산은 B3LYP/6-311++G** 레벨로 수행했으며, 구조 최적화 후 진동 계산을 통해 퍼텐셜 에너지 표면에서 최소(Minimum) 구조임을 확인했다. 본 연구에서 고려한 π 공액계이션으로 확장된 BBO 분자 모델 시스템은 총 4개로 1BBO, 2BBO, 3BBO, 4BBO 라고 명명했다(Figure 2). 2,6-위치(x-축)와 4,8-위치(y-축) 방향으로 치환기(-R)를 각각 변화 시키며 구조 최적화를 한 후 HOMO, LUMO 에너지 준위 값을 얻었다. 고려된 치환기 종류는 총 15개로 $-NMe_2$, $-NH_2$, $-NH(n-Bu)$, $-OH$, $-OMe$, $-OEt$, $-CH_3$, $-SiMe_3$, $-H$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-COOEt$, $-CF_3$, $-CN$, $-NO_2$ 이다. x-축 치환에서는 y-축의 치환기는 $-H$ 로 고정이 되었고, y-축 치환에서는 x-축의 치환기가 $-H$ 로 고정이 되었다. 모든 분자들에 대한 DFT 계산은 Gaussian 16 프로그램을 사용했다.⁷ 계산된 데이터들의 상관 관계는 선형 최소 제곱법을 활용한 1차원 데이터 피팅(fitting)을 통해 분석했고, 결정계수 R^2 값이 1에 얼마나 가까운지에 따라 상관 관계성의 강도를 비교했다. R 값으로 Pearson's r 의 정의를 사용했다.

결과 및 고찰

BBO 분자를 활용한 치환기 효과의 정량화 가능성

앞에서 언급한 바와 같이 BBO 분자는 x-축(2,6-positions)과 y-축(4,8-positions) 치환 방향에 따라 분자의 LUMO와 HOMO 에너지 레벨이 각각 효과적으로 조절될 수 있다고 알려져 있다.³ 이 점을 확인하고자 x-, y-축 치환에 따른 BBO 모델 시스템의 계산된 HOMO, LUMO 에너지 값 중 가장 높은 값,

Table 1. The variation of HOMO and LUMO values (in eV) according to x-axis and y-axis substitutions for 1BBO, 2BBO, 3BBO and 4BBO model systems

Model system	Substitution directions		HOMO (eV)	LUMO (eV)
1BBO	x-axis	Max. value	-5.0962	-0.5159
		Min. value	-8.1340	-4.2349
		Difference	3.0379	3.7190
	y-axis	Max. value	-4.9204	-1.1233
		Min. value	-8.0173	-3.8365
		Difference	3.0969	2.7132
2BBO	x-axis	Max. value	-5.3255	-1.9211
		Min. value	-7.2611	-4.4779
		Difference	1.9355	2.5568
	y-axis	Max. value	-4.9098	-2.1296
		Min. value	-7.5060	-4.3721
		Difference	2.5962	2.2425
3BBO	x-axis	Max. value	-5.1065	-2.1424
		Min. value	-6.1057	-3.5647
		Difference	0.9992	1.4223
	y-axis	Max. value	-4.8888	-2.1840
		Min. value	-6.3079	-3.4817
		Difference	1.4191	1.2977
4BBO	x-axis	Max. value	-5.2698	-2.5369
		Min. value	-6.1520	-3.8175
		Difference	0.8822	1.2806
	y-axis	Max. value	-5.0774	-2.5802
		Min. value	-6.3435	-3.7266
		Difference	1.2661	1.1464

가장 낮은 값, 그 값들의 차이를 표로 정리해보았다(Table 1) 15개의 치환기 중, 가장 높은 값을 보이는 치환기는 전자를 주는 능력이 뛰어난 $-NMe_2$ 또는 $-NH(n-Bu)$ 이고, 반대로 가장 낮은 값을 보이는 치환기는 전자를 끌어 당기는 능력이 뛰어난 $-NO_2$ 였다.

모든 BBO 모델 시스템(1BBO, 2BBO, 3BBO, 4BBO)의 경우, x-축에 치환을 했을 때 LUMO 에너지 변화량(3.7190, 2.5568, 1.4223, 1.2806)은 y-축에 치환을 했을 때 LUMO 에너지 변화량(2.7132, 2.2425, 1.2977, 1.1464) 보다 크다. 또한 y-축에 치환을 했을 때 HOMO 에너지 변화량(3.0969, 2.5962, 1.4191, 1.2661)은 x-축에 치환을 했을 때 HOMO 에너지 변화량(3.0379, 1.9355, 0.9992, 0.8822) 보다 값이 크다는 점을 알 수 있다. 결과적으로 우리의 DFT 계산 결과는 BBO 모델 시스템에서 x-축과 y-축 치환에 따라 각각 LUMO와 HOMO 에너지가 더욱 효과적으로 조절됨을 명확히 보여주고, 이 결과는 앞서 발표된 연구 결과와도 잘 일치 한다.³ 추가적으로 BBO 모델 시스템의 컨쥬게이션 길이가 증가할수록 HOMO, LUMO 에너지 변화 폭이 줄어든다는 점도 알 수 있다.

BBO 모델 시스템의 치환기 효과의 정량화 가능성을 판별하기 위해, x-축 치환은 LUMO 에너지 값을 사용하고, y-축 치환은 HOMO 에너지 값을 사용해서 Fig. 3과 같은 상관관계 그래프를 그려보았다. 두 분자 오비탈 에너지 값들의 결정계수 R^2 값은 0.88341(1BBO), 0.92406(2BBO), 0.91430(3BBO), 0.89900(4BBO)로 상당히 좋은 상관 관계가 있음을 보여준다. 2BBO, 3BBO, 4BBO, 1BBO 순서대로 R^2 값이 1에 가깝고, 2BBO와 3BBO 모델 시스템이 0.9 이상의 상관성이 높은 R^2 값을 보여줌을 알 수 있다.

x-축 치환의 LUMO 에너지 값과 y-축 치환의 HOMO 에너지 값이 보여주는 높은 상관 관계성을 활용해서 강한 전자-받게 치환기부터 강한 전자-주게 치환기 순으로 치환기 효과를 Table 2와 같이 정렬해 보았다. 모델 시스템들 사이의 전반적인 치환기 효과의 순서는 유사하지만, 아민기 쪽의 순서를 보면 1BBO는 $-NMe_2 > -NH(n-Bu)$ 순서이지만, 2BBO-4BBO는 $-NH(n-Bu) > -NMe_2$ 로 약간의 차이를 보이고 있다. 좀 더 확연한 차이는 할로젠 치환기($-F$, $-Cl$, $-Br$)와 $-H$ 부분에서 찾을 수 있다. BBO, 2BBO, 4BBO 모델의 경우, 이 부분의 치환기 값들이 겹쳐져 있어서 순서를 명확히 구분해 줄 수 없다. 반면에 3BBO 모델 시스템은

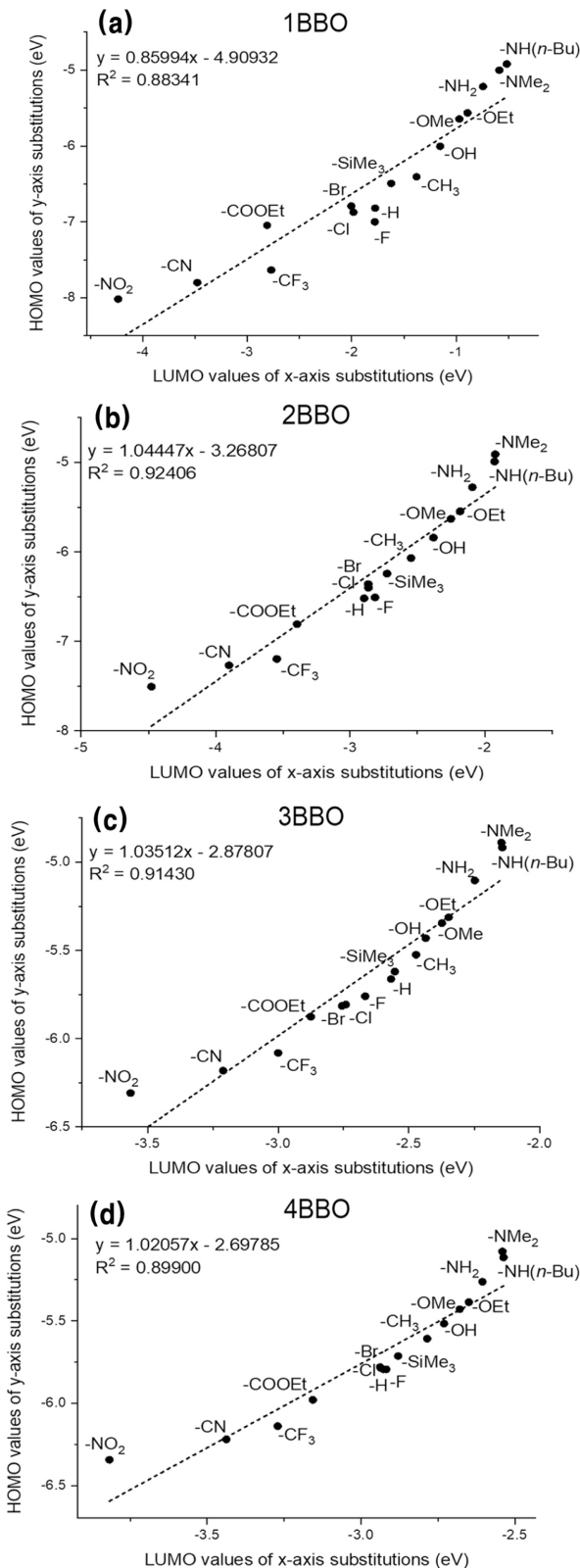


Figure 3. The correlation plots between the LUMO values of x-axis substitutions and HOMO values of y-axis substitutions for (a) 1BBO, (b) 2BBO, (c) 3BBO and (d) 4BBO model systems.

치환기 효과의 순서가 $\text{Br} > \text{-Cl} > \text{-F} > \text{-H}$ 로 치환기 순서를 명확하게 구분해 주고 있다.

치환기 효과 표준화에 적합한 BBO 모델 시스템

어떤 BBO 모델 시스템이 치환기 효과를 정량화 하는데 가장 적합한지 알아보기 위해, 실험적으로 측정된 Hammett의 치환기 상수값 (σ)² y-축 치환 HOMO값과 x-축 치환 LUMO값과의 상관관계를 분석해보았다. Table 3에 그들의 상관관계 결정계수 R^2 값을 정리해보았다. Hammett 실험에서는 벤조산을 중심으로 meta-위치 치환, para-위치 치환 두 경우를 고려했다.

전반적으로 para 위치의 σ 값들이 meta 위치의 σ 값들보다, BBO 모델 분자들의 HOMO, LUMO 값들과 더 좋은 상관성을 보여주고 있다. 또 하나 흥미로운 사실은 모든 경우에 대해 3BBO 분자 모델 시스템의 R^2 값이 가장 크다는 점이다. 특히 para 위치의 σ 값의 경우, 3BBO 분자의 y-축 치환의 HOMO와 $R^2=0.95068$ 로 상관성이 가장 크게 나왔고, 그 다음으로 4BBO 분자가 $R^2=0.94686$ 로 두 번째로 상관성이 크다는 점을 확인할 수 있다.

이 결과로부터 3BBO 분자의 y-축 치환의 HOMO값이 치환기 효과의 정량화에 가장 적합하다는 사실을 확인할 수 있다. Fig. 4는 R^2 값이 가장 컸던 3BBO 분자의 y-축 치환 HOMO 에너지 값과 para-치환된 Hammett의 치환기 상수값 사이의 상관관계 그래프이다.

임의의 치환기의 치환기 효과 예측

끝으로 Hammett의 실험적 치환기 상수값과 가장 잘 일치 하는 3BBO 모델 시스템을 기준으로 임의의 치환기의 치환기 효과를 예측할 수 있는지 확인해보았다. 유기 발광 다이오드(OLED) 분야에서 자주 사용되는 치환기인 Carbazole, Pyrazoloquinoline의 치환기 세기를 예측해보았다.^{5,6}(Fig. 5) 3BBO 분자의 x-축과 y-축 방향에 Carbazole, Pyrazoloquinoline을 치환을 시키고, 구조 최적화를 한 후 HOMO, LUMO 에너지 값을 계산했다. 그 결과 Carbazole, Pyrazoloquinoline에 대해 y-축 치환 HOMO가 -5.5876 eV, -5.2842 eV로 각각 얻어졌고, x-축 치환 LUMO는 -2.7143 eV, -2.5005 eV로 예측되었다.

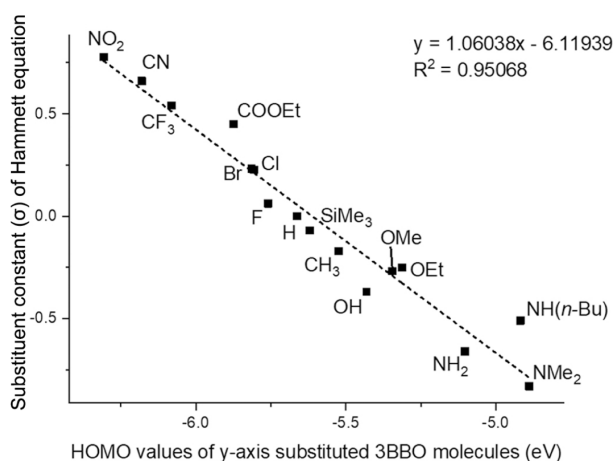
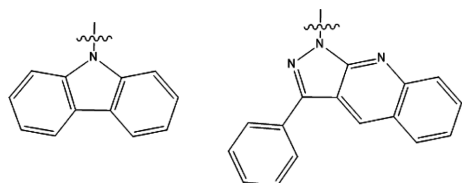
위 계산 값을 반영해서 Fig. 6와 같은 상관관계 그래프를 그려보았다. Carbazole 기의 치환기 효과는 -F와 -H 사이에 위치하며, 약한 전자-받게 치환기로 예측되었다. 반면 Pyrazoloquinoline기는 -OH와 -OMe 사이에 위치하며 약한 전자-주게 치환기로 예측된다. 하지만 Fig. 6의 상관관계 그래프는 대략적인 치환기 효과의 상대적 세기를 예측할

Table 2. Order of substitution effects from strong electron-donating ability to strong electron-withdrawing ability expected from BBO model systems

	Order of substitution effects																														
1BBO	-NO ₂	>	-CN	>	-CF ₃	>	-COOEt	>	-Br ≈ -Cl	>	-F	>	-H	>	-SiMe ₃	>	-CH ₃	>	-OH	>	-OMe	>	-OEt	>	-NH ₂	>	-NMe ₂	>	-NH(<i>n</i> -Bu)		
2BBO	-NO ₂	>	-CN	>	-CF ₃	>	-COOEt	>	-H	>	-F ≈ -Cl ≈ -Br	>	-SiMe ₃	>	-CH ₃	>	-OH	>	-OMe	>	-OEt	>	-NH ₂	>	-NH(<i>n</i> -Bu)	>	-NMe ₂				
3BBO	-NO ₂	>	-CN	>	-CF ₃	>	-COOEt	>	-Br	>	-Cl	>	-F	>	-H	>	-SiMe ₃	>	-CH ₃	>	-OH	>	-OMe	>	-OEt	>	-NH ₂	>	-NH(<i>n</i> -Bu)	>	-NMe ₂
4BBO	-NO ₂	>	-CN	>	-CF ₃	>	-COOEt	>	-H ≈ -Cl ≈ -F ≈ -Br	>	-SiMe ₃	>	-CH ₃	>	-OH	>	-OMe	>	-OEt	>	-NH ₂	>	-NH(<i>n</i> -Bu)	>	-NMe ₂						

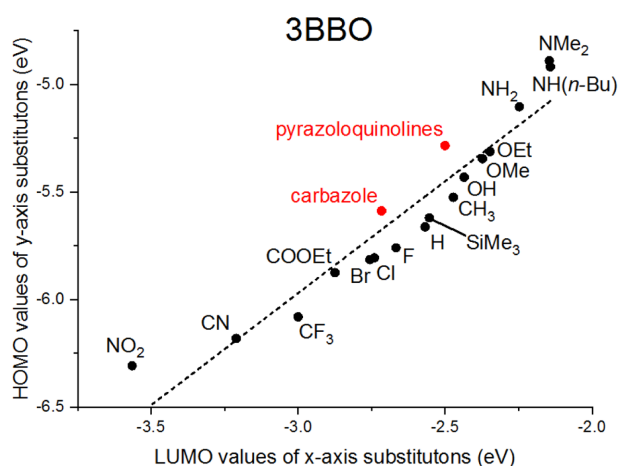
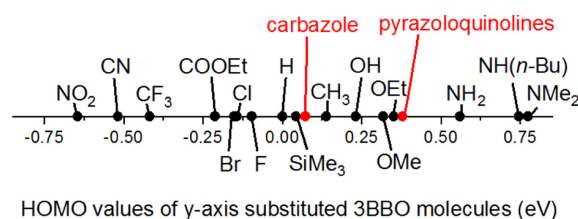
Table 3. Strength of correlation (R^2) between calculated HOMO of x-axis or LUMO of HOMO of x-axis of substituted BBO systems and experimental substituent constants for *para*- or *meta*- substitution measured from Hammett equation

R^2	LUMO of x-axis		HOMO of y-axis	
	<i>para</i> - σ	<i>meta</i> - σ	<i>para</i> - σ	<i>meta</i> - σ
1BBO	0.90648	0.81308	0.91853	0.80273
2BBO	0.90244	0.79004	0.93537	0.79612
3BBO	0.90883	0.86426	0.95068	0.86451
4BBO	0.86087	0.77587	0.94686	0.81807

**Figure 4.** Correlation plots between HOMO values of y-axis substituted 3BBO systems and experimental substituent constants (σ) for *para*- substitution measured from Hammett equation.**Figure 5.** Carbazole (left) and Pyrazoloquinoline (right).

수 있지만, 두 축의 값의 차이에 따라 치환기 순서가 미묘하게 바뀔 수 있다는 단점을 가지고 있다.

이 문제점을 해결하고자 Hammett *para*-위치의 치환기 상수값과 가장 큰 상관성($R^2=0.95068$)을 보인 *y*-축 치환의 HOMO 값을 기준으로 1차원 치환기 효과 그래프를 그림 Fig. 7과 같이 그려보았다. 이 순서에 따르면 Carbazole은

**Figure 6.** Position of the carbazole and pyrazoloquinoline substituents on the correlation plot between the LUMO values of x-axis substitutions and the HOMO level of x-axis substitutions for 3BBO model system.**Figure 7.** Position of the carbazole and pyrazoloquinolines substituents on the one-dimensional substituent effect graph showing HOMO values of y-axis substituted 3BBO shifted by +5.6624 eV to make the HOMO value of H substitution as zero.

-SiMe₃와 -CH₃ 사이의 치환기 세기를 가지며, Pyrazoloquinoline은 -OEt와 -NH₂ 사이에 위치해서, 중간 전자-주개 치환기 세기를 가지는 걸로 예측된다. Carbazole과 Pyrazoloquinoline은 분자 내에서 전자-주개 역할로 자주 사용된다고 잘 알려져 있다.

결과적으로 3BBO 모델의 *y*-축 치환 LUMO 에너지 값을 바탕으로 Carbazole, Pyrazoloquinoline의 치환기 효과를 예측해보았다. 지금까지 단계별로 정립한 계산 방법을 활용하면 임의의 치환기에 대한 치환기 효과의 상대적 세기를 예측할 수 있고, 정량적으로 표준화 할 수 있음을 밝혔다.

결 론

BBO 분자는 x-축으로 치환기를 붙이면 LUMO 에너지를 잘 변화 시키고, y-축으로 치환기를 붙이면 HOMO 에너지를 크게 변화시킨다고 잘 알려져 있다. 우리는 이렇게 흥미로운 특성을 가지고 있는 BBO 분자를 중심으로 켈주게이션의 길이를 조절해서 총 4개의 BBO 모델 시스템(1BBO, 2BBO, 3BBO, 4BBO)을 디자인했다. 총 15개의 치환기를 x-축과 y-축으로 치환을 하고 분자 오비탈 에너지 준위를 계산했다. 치환기 종류에 따른 x-축 치환 LUMO와 y-축 치환 HOMO 에너지의 상관관계 그래프를 통해, 치환기 효과가 정량화 될 수 있음을 밝혔다. 그 중 2BBO와 3BBO 모델 시스템이 0.9 이상의 R^2 값을 보여줬고, 두 값의 상관성이 높다는 결론에 이르렀다. 또한 3BBO 모델 시스템은 할로젠 치환기 효과의 순서를 $\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F} > -\text{H}$ 로 명확히 구분해 준다는 특징을 보여주었다.

다음 단계로 치환기 효과를 정량화하는데 가장 적합한 BBO 모델 시스템을 찾기 위해, Hammett의 실험적 치환기 상수(σ)와 BBO 모델의 y-축 치환 HOMO값과 x-축 치환 LUMO 값과의 상관관계를 분석했다. 그 결과 para-위치에 해당하는 실험적 σ 값과 3BBO 분자의 y-축 치환의 HOMO값이 $R^2=0.95068$ 로 상관성이 가장 높게 나왔다. 이를 통해 3BBO 분자의 y-축 치환의 HOMO값이 치환기 효과의 정량화에 가장 적합하다는 사실을 증명했다.

끝으로 y-축 치환의 HOMO값을 이용해서 임의의 치환기의 치환기 효과를 예측할 수 있지 확인하기 위해, Carbazole, Pyrazoloquinoline의 치환기 효과를 예측해보았다. 우리 계산 결과는 Carbazole은 $-\text{SiMe}_3$ 와 $-\text{CH}_3$ 사이의 치환기 세기를

가지며, Pyrazoloquinoline은 $-\text{OEt}$ 와 $-\text{NH}_2$ 사이에 위치한다는 것을 정량적으로 명확히 보여주었다.

본 연구를 통해 BBO 분자 시스템을 활용하면 치환기 효과를 표준화 할 수 있음을 알아내었다. 어떤 임의의 치환기라도 BBO 모델 시스템을 사용한 DFT 계산을 활용하면 치환기 효과를 정량적으로 예측할 수 있다. 우리의 연구 결과는 치환기를 분자에 결합시켜 분자의 오비탈 에너지 준위를 조절하는 데 활용할 수 있다. 좀 더 구체적으로 특정한 빛의 파장에 반응해서 빛의 색을 탐지하는 빛 탐지 센서나 다양한 색의 빛을 발광시키는 광원 및 디스플레이 소자 개발 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

Acknowledgments. 이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호: 2023-1160-01) 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. McMurry, J. *Organic Chemistry 5th ed.*; Brooks/Cole: Pacific Grove, CA, 2000; p 607.
2. Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.
3. Saeed, M. A.; Le, H. T.; Miljanic, O. S., *Accounts Chem. Res.* **2014**, *47*, 2074.
4. Burnea, F. K. B.; Ko, K. C.; Lee, J. Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 20688.
5. Ye, H.; Zhou, K.; Wu, H.; Chen, K.; Xie, G.; Hu, J.; Yan, G.; Ma, S.; Su, S.-J.; Cao, Y., *Opt. Mat.* **2016**, *60*, 244.
6. Tao, Y. T.; Balasubramaniam, E.; Danel, A.; Jarosz, B.; Tomasik, P. *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 1207.
7. Frisch, M. J. et al. *Gaussian 16, Revision B. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016.