

## Benzylbenzenesulfonate류의 구조-반응성 관계 (1보). Benzylbenzenesulfonate류와 피리딘류의 반응 메카니즘

鄭德泳 · 林鍾煥 · 權正玟 · 呂壽東\* · 沈光澤†

경북대학교 화학교육과

†울산전문대학 공업화학과

(1994. 9. 5 접수)

### Structure-Reactivity Relationship of Benzylbenzenesulfonates (Part I.) Mechanism of the Reaction of Benzylbenzenesulfonates with Pyridines

Duk-Young Cheong, Jong-Hwan Park, Jeong-Min Kweon, Soo-Dong Yoh\*, and Kwang-Taik Shim†

Department of Chemistry Education, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Department of Industrial Chemistry, Ulsan Junior College, Ulsan 680-190, Korea

(Received September 5, 1994)

**요 약.** 치환(Z)-벤질 (X)-아렌 술포네이트류와 치환(Y)-피리딘과의 Menshutkin형 반응을 35 °C 아세토니트릴 용액에서 전기전도도법으로 측정하였다. 이 반응의 2차 반응속도상수로부터 Hammett  $\rho$ 값을 구하였다. 음의  $\rho_Y$ 값은 전이 상태에서 친핵체로부터 기질의 벤질기에 하전 이동이 일어나 친핵체의 질소에 양의 하전을 띤다. 양의  $\rho_X$ 값은 이탈기인 술포네이트에 음의 하전이 발달되어 있음을 나타내며 음의  $\rho_Z$ 값은 반응 중심인 벤질 탄소에 양의 하전을 띠고 있음을 각각 나타낸다. 복합 Hammett의 상호작용 항은  $|\rho_{YZ}| > |\rho_{XY}| > |\rho_{ZX}|$ 의 순으로 나타났으며 이들의 결과로부터 치환 benzyl arenesulfonate류와 치환 pyridine류의 반응은 dissociative  $S_N2$  mechanism으로 진행됨을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The Menshutkin type reactions of substituted(Z)-benzyl (X)-arenesulfonates with substituted(Y)-pyridines were studied by the electroconductometric method in acetonitrile at 35 °C. Hammett  $\rho$  values were calculated by the second order rate constants for the reaction of substituted (Z)-benzyl (X)-arenesulfonates with substituted(Y)-pyridines. The negative  $\rho_Y$  values meant positive charge development on the nitrogen of pyridine at transition state owing to the charge development on the oxygen atom of benzenesulfonate. And the negative  $\rho_Z$  values meant positive charge development on the benzylic carbon. Application of the multi-Hammett interaction,  $|\rho_{YZ}| > |\rho_{XY}| > |\rho_{ZX}|$ , the Menshutkin type reaction of substituted benzyl arenesulfonates with substituted pyridines was shown to be dissociative  $S_N2$  mechanism.

### 서 론

치환 benzyl류의 친핵 치환반응은 Baker와 Nathan<sup>1</sup>에 의해 pyridine과의 Menshutkin 반응이 발표되었고, Hammett 도시 결과 곡선형으로 나타났으며, Swain과 Langsdorf<sup>2</sup>에 의해 보고된 치환 benzylchloride와 trimethylamine과의 반응에서도 Hammett 식은 성립되지 않은 것으로 나타났다.

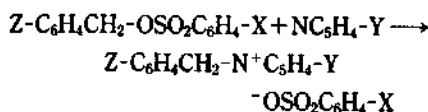
Yoh 등<sup>3,4</sup>은 치환 benzylbromide와 thiourea 및

thiobenzamide와의 친핵 치환반응에 대해 치환기 효과를 검토하였으며, 곡선형의 Hammett 도시로서 치환기에 따른 반응메카니즘의 변화를 보고한 바 있다. 그 외의 많은 연구자들도 치환 benzyl계의 친핵 치환반응에 대한 치환기 효과의 연구가 이루어졌으며 친핵체가 중성인 경우는 L형의 Hammett 도시<sup>5,6</sup>를 나타내고 음이온 친핵체는 U형 Hammett 도시<sup>6-8</sup>를 따르는 것으로 보고되고 있다.

이와 같이 치환 benzyl 유도체의 친핵성 치환반응은 가용매 분해 반응이나 친핵 치환반응 어느 것이나 기질의 치환기 변화에 따른 Hammett 식의 자유에너지 직선관계가 성립되지 않는다. 이는 벤질기의 치환기에 따라 반응 메카니즘이 변화되고 있음을 나타낸다. 한편, 이러한 사실을 보다 정량적으로 검토하기 위해 Yoh 등<sup>9-14</sup>은 아탈기(X), 친핵체(Y) 및 기질(Z)의 치환기에 대한 3변수계의 상호작용항(interaction term) 개념을 도입하여 반응 메카니즘을 연구하고자 하였으며 반응 메카니즘의 반정량적 연구에 중요한 정보를 제공한 바 있다.

$$\log k_{XZ}/k_{00} = \rho_X \sigma_X + \rho_Y \sigma_Y + \rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y \quad (1)$$

본 연구는 벤질 아렌술포네이트류와 치환 피리딘과의 반응을 Hammett 식과 확장 Hammett 식 및 3변수계 상호작용항으로부터 그 메카니즘을 조사하고자 한다.



X: *p*-CH<sub>3</sub>, H, *p*-Cl

Y: 4-NH<sub>2</sub>, 3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, H, 3-Cl, 3-CN

Z: 4-CH<sub>3</sub>, H, 4-Br, -Br, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>

## 실 험

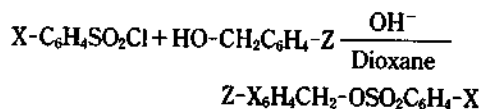
### 시약 및 용매의 정제

기질 및 친핵체로 사용한 시약은 Aldrich와 Merck계 특급 시약을 사용하였으며, 친핵체로 사용한 pyridine류는 일반적인 정제 방법<sup>15</sup>에 따라 액체인 경우 수산화 칼륨으로 탈수시킨 후 재증류하여 사용하였으며, 고체의 경우는 적당량 용매에 녹여 재결정하여 갈색 앰플에 보관하여 사용하였다.

용매로 사용한 아세트니트릴은 Merck계 특급시약을 사용하였으며, 정제 방법<sup>16</sup>은 다음과 같다. 아세트니트릴 2l에 오산화인 20g을 넣고 24시간 환류시킨 후 증류하는 과정을 3회 반복 후 3차 증류물을 얻었고 이 3차 증류물 2l에 무수탄산나트륨 50g을 넣어 3일간 방치하여 건조시킨 후 반응속도를 측정하기 전에 다시 증류하여 사용하였다.

### 기질의 합성

반응기질인 치환-benzyl arenesulfonate류의 합성은 Kochi 등<sup>17,18</sup>의 방법을 이용하였다.



Kochi 등의 방법으로 합성한 경우를 benzylosylate의 예로 살펴보면 다음과 같다: 디옥산 15 ml에 benzylalcohol 1.62 g(0.015 mole)을 완전히 용해시켜 0°C로 유지시킨 후 toluenesulfonylchloride 2.86 g(0.015 mole)을 가하고 교반기로 10분간 교반하다가 33% NaOH 수용액을 15~20분간 적하하였다. 적하가 완료된 후 0°C에서 1시간 더 반응시키고 반응물을 1l의 빙수에 추가하여 조결정을 얻었다. 이 조결정을 에테르에 녹여 1차로 수분을 제거시킨 후 무수 MgSO<sub>4</sub>와 활성탄으로 건조시키고 여과하여 감압하에 용매를 제거하여 농축시켰다. 에테르로 재결정하여 흰색 결정을 얻었다(mp. 57~58°C; Lit.<sup>17</sup>, 58.5~58.9).

다른 치환 benzylarenesulfonate류 등도 같은 방법으로 합성하였으며, 물리적 성질은 Table 1과 같고 <sup>1</sup>H NMR data 중 δ=5.2 ppm의 benzylic carbon의 -CH<sub>2</sub>- peak으로부터 ester가 합성되었음을 확인하였다.

기질의 치환기(Z)가 전자주개인 경우 매우 불안정하여 상온에서 빠르게 분해되므로 건조한 아세트니트릴 용액속에 녹여 -20°C에서 보관하였으며 사용 직전에 용매를 제거한 후 사용하였다.

Benzylpyridinium benzenesulfonate의 합성. 건조한 아세트니트릴 40 ml에 benzylbenzenesulfonate 3.23 g(0.013 mole)을 용해시켜 무수피리딘 1.05 g(0.013 mole)을 넣고 약 3시간 환류시킨 후 약 6시간 실온에서 방치시킨 다음 무색결정을 석출하여 20 ml의 무수 에테르로 씻어 건조 후 *i*-PrOH로 재결정하였다(mp. 130~131°C; Lit.<sup>19</sup>, 130~131°C).

### 반응속도의 측정

반응이 진행됨에 따라 생성되는 염의 농도는 전기 전도도에 1차 비례로 증가하므로 반응이 진행됨<sup>20</sup>에 따른 염의 농도변화를 전기 전도도법으로 측정하였다. 반응 온도는 35±0.03°C 범위에서 일

정하게 유지하였으며, 반응시의 기질농도는  $5 \times 10^{-4}$  M로 하였다. 친핵체의 농도는 기질농도의 20~200 배로 하여 유사 1차 반응조건으로 하였으며 기질 및 친핵체의 농도는 반응속도를 측정할 때와 같은 35 °C에서 제조하였다. 유사 1차 반응속도는  $\ln(\lambda_0 - \lambda_t) = -k_{obs}t + C$ 로부터  $\ln(\lambda_0 - \lambda_t)$ 를 시간  $t$ 에 대해 도

시하여 최소 자승법에 의해 그 기울기로부터 구하였으며  $k_{obs}$ 를 친핵체의 농도로 나누어 2차 반응속도를 결정하였다. 무한 전도도값( $\lambda_0$ )는 최소한 8반감기 이상에서 전도도값이 변하지 않을 때의 값으로부터 구하였으며 반감기까지 40 term 이상 전도도값이 기록될 수 있도록 시간 간격을 조절하여 예상 반감기의 2.5배까지 측정할 값으로부터 속도상수를 결정하였다. 유사 1차 속도상수에 대한 상관계수는 0.999 이상이었다. 전도도를 측정할 때 사용한 기기는 시간간격에 대해 자동기록 장치가 부착된 일본 TOA제 CM-60S 전도도기기를 사용하였다.

Table 1. Physical constants of substituted (Z)-benzyl substituted (X)-benzenesulfonates

(Z, X)	mp. °C (lit.) <sup>a</sup>	(H) NMR, $\delta$ (ppm)
(4-CH <sub>3</sub> , 4-CH <sub>3</sub> )	53(53)	
(H, 4-CH <sub>3</sub> )	57.5~58.5 (57.3~58.2)	
(4-Br, 4-CH <sub>3</sub> )	76~77 (76.8~77.5) <sup>b</sup>	
(3-Br, 4-CH <sub>3</sub> )	103.5~105 (105.2~105.6) <sup>b</sup>	
(3-NO <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> )	86.5~87 (86.5~87.5)	
(4-NO <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> )	102~103 (102.7~103.4)	
(4-CH <sub>3</sub> , H)	—	5.1(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 2.3(s, 3H, -CH <sub>3</sub> ) 7.2(s, 4H, Ph). 7.6~8.0(m, 5H, Ph)
(H, H)	58(59) <sup>c</sup>	
(4-Br, H)	53	5.2(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -) 7.2~7.9(m, 9H, Ph)
(3-Br, H)	—	5.3(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.3~8.1(m, 9H, Ph)
(3-NO <sub>2</sub> , H)	65~65.5	5.4(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.7~8.3(m, 9H, Ph)
(4-NO <sub>2</sub> , H)	91~91.5	5.4(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.5~8.1(m, 9H, Ph)
(4-CH <sub>3</sub> , 4-Cl)	29(dec.)	5.2(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.4(s, 4H, Ph), 7.6~8.1(m, 4H, Ph)
(H, 4-Cl)	56(56~57) <sup>c</sup>	
(4-Br, 4-Cl)	97.5~98	5.2(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.3~8.1(m, 8H, Ph)
(3-Br, 4-Cl)	26	5.3(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.3~8.1(m, 8H, Ph)
(3-NO <sub>2</sub> , 4-Cl)	85	5.4(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.7~8.5(m, 8H, Ph)
(4-NO <sub>2</sub> , 4-Cl)	129.5~131	5.4(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 7.5~8.4(m, 8H, Ph)

<sup>a</sup>C. S. Kim, Doctor Thesis, Dong-A Univ., Pusan, 1984;

<sup>b</sup>Ref. 11; <sup>c</sup>S. D. Yoh, *J. Korean Chem. Soc.* 1975, 19, 116; O. Banjoko and R. Okwuiwe, *J. Org. Chem.* 1980, 45, 4966.

### 결과 및 고찰

치환(Z)-benzyl benzenesulfonate류와 치환(Y)-피리딘류의 4차화 염의 형성 반응에 대한 속도상수를 35 °C 아세토니트릴 용매중에서 전기 전도도법으로 구하였다. 기질(Z)과 이탈기(Z)에 대한 친핵 치환 반응의 2차 속도상수( $k_0$ )는 Table 2~4와 같으며 기질과 친핵체의 치환기가 모두 전자받개에서 전자주개로 갈수록 반응속도는 증가하였다. 그러나 benzyl arenesulfonate류와 치환 피리딘의 반응은 Table 5와 같이 친핵체의 치환기가 전자받개에서 전자주개로 감에 따라 반응속도가 증가하였으나 이탈기에 대한 반응속도는 이탈기의 치환기가 전자 받개에서 전자 주개로 감에 따라 감소하였다. 이는 이탈기의 경우, 이탈 능력이 감소함에 따른 반응속도의 감소 때문이라 생각된다. 한편, benzyl arenesulfonate와 치환

Table 2. Second-order rate constants,  $10^4 k_2$  (l/mol·s), for the reactions of substituted (Z)-benzyl *p*-methyl benzenesulfonates with substituted (Y)-pyridine in acetonitrile at 35 °C

Y \ Z	Z					
	4-CH <sub>3</sub>	H	4-Br	3-Br	3-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>
4-NH <sub>2</sub>	424.4	254.3	209.9	140.0	122.6	116.9
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	91.44	48.22	39.14	24.70	18.67	16.40
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78.20	39.59	30.78	19.07	13.94	13.31
4-CH <sub>3</sub>	59.85	29.53	24.26	14.14	10.74	10.32
3-CH <sub>3</sub>	53.55	25.10	21.74	12.92	9.162	8.845
H	37.29	17.78	12.98	9.583	5.411	5.049
3-Cl	5.813	2.560	1.693	0.8355	0.5231	0.4251
3-CN	2.042	1.132	0.5171	0.2818	0.1439	0.1387

Table 3. Second-order rate constants,  $10^4 k_2$ , (l/mol·s), for the reactions of substituted (Z)-benzyl benzenesulfonates with substituted (Y)-pyridine in acetonitrile at 35 °C

Y \ Z	Z					
	4-CH <sub>3</sub>	H	4-Br	3-Br	3-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>
4-NH <sub>2</sub>	675.7	468.5	408.8	295.2	227.0	212.2
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	169.4	86.98	70.69	46.82	30.67	29.40
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	144.2	77.00	57.21	38.92	25.60	24.32
4-CH <sub>3</sub>	113.9	53.31	44.70	28.62	19.80	17.17
3-CH <sub>3</sub>	99.85	46.54	37.98	23.63	17.17	14.79
H	68.22	32.66	24.90	15.13	10.09	8.952
3-Cl	9.400	4.230	3.300	2.100	1.120	0.7300
3-CN	4.044	1.470	1.095	0.6136	0.3402	0.2348

Table 4. Second-order rate constants,  $10^4 k_2$ , (l/mol·s), for the reactions of substituted (Z)-benzyl *p*-chloro benzenesulfonates with substituted (Y)-pyridine in acetonitrile at 35 °C

Y \ Z	Z					
	4-CH <sub>3</sub>	H	4-Br	3-Br	3-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>
4-NH <sub>2</sub>	1901	1024	950.2	629.4	493.9	486.9
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	495.4	244.1	190.4	120.8	82.13	79.50
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	464.1	206.9	153.4	97.30	71.35	63.43
4-CH <sub>3</sub>	362.9	170.1	124.1	85.67	47.02	36.99
3-CH <sub>3</sub>	319.2	148.8	104.4	66.77	44.56	26.98
H	223.0	94.53	68.90	44.19	28.45	24.06
3-Cl	38.92	13.90	9.802	5.373	2.687	2.426
3-CN	10.86	4.356	2.927	1.587	0.8444	0.6399

Table 5. Second-order rate constants,  $10^4 k_2$ , (l/mol·s), for the reactions of benzyl-(X)-arenesulfonates with substituted (Y)-pyridine in acetonitrile at 35 °C

Y \ Z	Z					
	4-CH <sub>3</sub>	H	4-Br	3-Br	3-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>
4-NH <sub>2</sub>	161.9	254.3	468.5	1024	1292	6582
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32.20	40.22	86.98	244.1	238.8	1581
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26.45	39.58	77.00	206.0	192.7	1265
4-CH <sub>3</sub>	19.46	29.53	53.31	170.1	169.7	1002
3-CH <sub>3</sub>	18.81	25.10	46.54	148.8	135.0	898.1
H	11.59	17.78	23.66	94.53	89.82	608.1
3-Cl	1.418	2.560	4.230	13.90	17.28	104.5
3-CN	0.5591	1.132	1.470	4.356	4.311	33.53

피리딘의 2차 반응의 속도 상수로부터 Hammett 관계식  $\rho_r$ 를 Table 6에 요약하였다. 피리딘에 대한 Hammett  $\rho_r$ 값은 친핵체와 기질사이의 결합정도를 측정할 수 있는 척도로 표시되어지며 전이상태에서

Table 6. Hammett coefficients and interaction terms for the reactions of (Z)-benzyl (X)-arenesulfonates with substituted (Y)-pyridines in acetonitrile at 35 °C

Z	$\rho_r$			$\rho_{XY}$
	X= <i>p</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>p</i> -Cl	
4-CH <sub>3</sub>	-1.92	-1.89	-1.84	0.19
H	-1.97	-2.04	-1.98	0.15
4-Br	-2.17	-2.10	-2.08	0.22
3-Br	-2.26	-2.21	-2.16	0.24
3-NO <sub>2</sub>	-2.45	-2.34	-2.31	0.30
4-NO <sub>2</sub>	-2.46	-2.49	-2.38	0.22
$\rho_{XY}$	-0.60	-0.54	-0.53	

Table 7. Hammett coefficients and interaction terms for the reactions of (Z)-substituted benzyl (X)-arenesulfonates with substituted (Y)-pyridines in acetonitrile at 35 °C

Y	$\rho_X$	$\rho_Z$	$\rho_{XY}$
4-NH <sub>2</sub>	1.63	-0.507	-0.07
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.77	-0.754	-0.16
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.72	-0.773	-0.17
4-CH <sub>3</sub>	1.77	-0.785	(-0.52)
3-CH <sub>3</sub>	1.76	-0.792	(-0.58)
H	1.76	-0.866	-0.19
3-Cl	1.91	-1.05	-0.17
3-CN	1.76	-1.17	-0.17

친핵체와 기질사이의 상호작용이 클수록  $\rho_r$ 값은 커진다. 치환 피리딘에 대한  $\rho_r$ 는 모두 음의 값을 나타내므로 전이상태에서 친핵체로부터 기질로의 하전 이동이 얼마나 친핵체의 반응 중심이 양 하전을 띠고 있음을 의미한다. 또한 기질의 치환기가 전자 받게일수록  $|\rho_r|$  값이 증가함을 볼 수 있다. 이는 기질의 치환기가 전자 받게인 경우 반응이 진행됨에 따라 반응 중심 탄소에 생기는 양하전의 증가를 상쇄시키기 위해 친핵체가 보다 접근해 있어야 하기 때문이라 생각된다. 한편, 이탈기의 경우 이탈기의 치환기가 전자 주계에서 전자 받게로 갈수록  $\rho_r$ 값은 감소하는 경향이 나타났다. 기질의 치환기 변화에 대한  $\rho_r$ 값의 변화량( $\Delta\rho_r$ )은 이탈기의 치환기 변화에 대한  $\Delta\rho_r$ 보다 매우 크게 나타났으며 이는 이탈기의 경우 이탈 능력이 매우 크므로 본 치환반응에서는 친핵체의 영향을 적게 받고 있음을 의미한다.

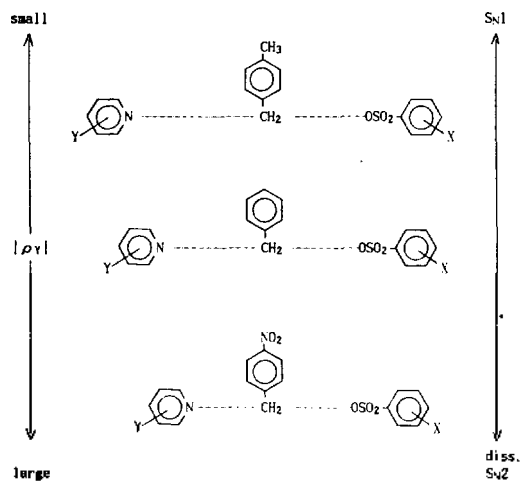


Fig. 1. Changes of the transition-state structure for the reaction between substituted benzyl arenesulfonates and substituted pyridines.

Table 7은 기질과 이탈기에 대한 치환기 효과를 Hammett 치환기 상수로부터 구한 결과인데  $\rho_Z$ 값은 전체적으로 음의 값을 나타냈고  $\rho_X$ 는 양의 값으로 나타났다. 그리고 같은 반응계열에서 친핵체의 치환기가 전자 주계기에서 전자 받계기로 갈수록  $|\rho_Z|$  값과  $\rho_X$ 값은 대체로 증가하였다. 이는 친핵체의 치환기가 전자 받계기로 변함에 따라 친핵 능력이 감소하게 되어 전이 상태에서 이탈기의 해리에 따른 반응중심 탄소의 양하전 안정화에 대한 기질의 치환기 효과가 크게 작용되기 때문이라 생각된다. 그리고 친핵체의 치환기 변화에 대한  $\rho_Z$ 의 절대값의 변화량과  $\rho_X$ 의 절대값의 변화량을 서로 비교해 보면  $\rho_Z$ 이 변화량이  $\rho_X$ 의 변화량보다 크게 나타났다. 이것은 이탈기의 경우 이탈능력이 매우 크므로 C...O 사이의 결합해리가 거의 완전히 이루어진 상태이기 때문에 친핵체의 치환기 변화에 거의 영향을 받지 않기 때문이라 생각된다. 이와 같이 Hammett  $\rho$ 값들은 전이 상태에 있어서 친핵체와 기질, 기질과 이탈기, 및 친핵체와 기질의 치환기 변화에 따른 전기적 성질의 변화에 대한 감도를 나타낸다고 할 수 있다. 본 반응에서는 친핵체와 기질의 상호 작용이 기질과 이탈기나 친핵체와 이탈기 사이의 전기적 상호 작용보다 크게 나타났다.

위의 결과들을 종합하여 보면 본 반응 계열은 dissociative  $S_N2$  메카니즘을 따른다고 할 수 있으며 각

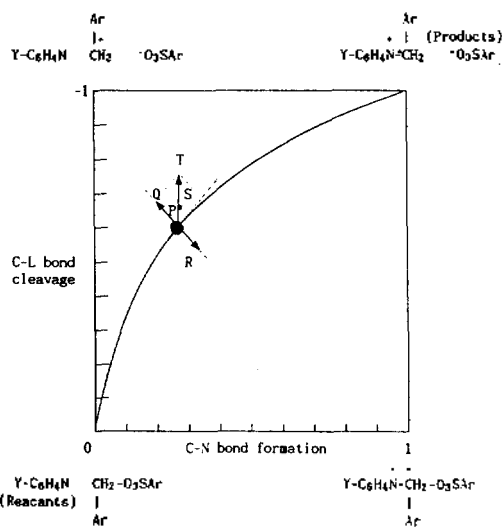


Fig. 2. Potential energy surface diagram showing TS variations with substituent changes in the nucleophile and the leaving group.

치환기의 변화에 따른 전이상태 변화를  $\rho_Z$ 에 대해 나타내면 Fig. 1과 같다. 기질의 치환기가 무치환에서 전자받계 기로 변함에 따라  $\rho_Z$ 이 증가하고 따라서 기질과 친핵체 사이의 결합은 진전된다. 그러나 이탈기의 해리는 약간 감소하게 되므로  $S_N2$ 성이 증가하게 된다. 한편, 기질의 치환기가 무치환에서 전자 주계 기로 변하면  $\rho_Z$ 값은 감소하고  $\rho_X$ 값은 약간 증가하므로  $S_N1$ 성이 증가하는 쪽으로 전이상태가 이동하게 된다.

Hammett 관계식의 결과를 potential energy surface diagram으로 나타내면 Fig. 2와 같다. 이탈기와 친핵체의  $\rho$ 값으로부터 전이상태는 midway 상태에 가까운 dissociative  $S_N2$ 인 P점에 있게 되고 기질의 치환기가 전자 주계에서 전자 받계로 갈수록 왼쪽 위 모서리가 불안하게 되므로 전이상태는 anti-Hammond 규칙에 따라  $\overrightarrow{PR}$ 로 이동되므로  $S_N2$ 성이 더욱 증가하게 된다. 반면, 기질의 치환기가 비공유 전자쌍 등을 가진 강력한 전자 주계 치환기인 경우는  $\overrightarrow{PQ}$ 로 이동하게 되어  $S_N1$  메카니즘이 우세하게 진행될 수도 있다고 생각된다. 또한 친핵체의 치환기가 전자 주계에서 전자받계기로 변함에 따라 오른쪽 모서리들이 불안하게 되므로 Hammond 규칙에 따라  $\overrightarrow{PS}$  방향으로 anti-Hammond 규칙에 따라  $\overrightarrow{PQ}$  방향으로 이동하여 그 합 벡터인  $\overrightarrow{PT}$  방향으로 전이상태가

이동하게 된다.

복합 Hammett 식은 식 (2)로 표현되며 이런 복합 Hammett 식으로부터 얻은 상호작용항,  $\rho_{ij}$ 는 치환기  $i$ 와  $j$  사이의 전기적 상호작용의 세기를 나타내는 값으로 그 값이 클수록 전이상태에서 두 치환기 사이의 거리가 가깝다. Table 6과 7의 상호작용항( $\rho_{ij}$ )의 상대적인 크기는  $|\rho_{YZ}| > |\rho_{XY}| < |\rho_{XZ}|$ 의 값이 가장 크므로 전체 반응은 친핵체와 기질의 치환기 변화에 의존한다. 그리고 이탈기의 이탈 능력이 증가할수록  $|\rho_{YZ}|$ 의 값이 감소하므로 전이 상태에서 기질과 친핵체의 거리가 멀어져 이들 사이의 정전기적 상호작용이 줄어들며, 기질의 치환기가 전자 주개로 갈수록 친핵체와 이탈기 사이의 상호작용 또한 감소한다.

$$\log k_{ij}/k_{00} = \rho_i\sigma_i + \rho_j\sigma_j + \rho_{ij}\sigma_i\sigma_j \quad (2)$$

$$\log k_{XYZ}/\log k_{000} = \rho_X\sigma_X + \rho_Y\sigma_Y + \rho_Z\sigma_Z + \rho_{XY}\sigma_X\sigma_Y + \rho_{YZ}\sigma_Y\sigma_Z + \rho_{ZX}\sigma_X\sigma_Z + \rho_{XYZ}\sigma_X\sigma_Y\sigma_Z \quad (3)$$

한편 식 (2)를 X, Y, Z의 3변수계로 확장하면 식 (3)을 얻을 수 있다.

이 식 (3)을 본 반응계열에 적용하면 식 (4)의 결과를 얻을 수 있으며  $|\rho_{YZ}|$ 가

$$\log k_{XYZ}/\log k_{000} = 1.76\sigma_X - 2.04\sigma_Y - 0.866\sigma_Z + 0.25\sigma_X\sigma_Y - 0.57\sigma_X\sigma_Z - 0.17\sigma_X\sigma_Z + 0.11\sigma_X\sigma_Y\sigma_Z \quad (4)$$

가장 크므로 기질과 친핵체의 2분자 반응이며 친핵체의 치환기 변화에 대한 기질과 이탈기 사이의 상호작용항  $|\rho_{XZ}|$ 가 가장 작으므로 기질과 이탈기 사이의 결합 해리가 크게 진전되어 친핵체의 영향을 거의 받지 않은 결과라 할 수 있다. 그리고  $+\rho_X$ 와  $-\rho_Y$ 값이 크므로 이탈기와 친핵체에 각각 양과 음의 하전이 크게 발달되어 있으며  $|\rho_{XY}|$ 값이  $|\rho_{XZ}|$ 보다 크므로 기질의 치환기 변화에 따른 친핵체와 이탈기 사이의 상호 작용이 친핵체의 치환기 변화에 따른 기질과 이탈기의 상호작용보다 크게 작용하므로 전체적으로 dissociative  $S_N2$ 형의 메카니즘을 따른다고 할 수 있다.

이와 같은 복합 Hammett 관계식으로부터 유도된 상호작용항  $\rho_{ij}$ 는 각 치환기 사이의 구조 변화에 따른

상호작용의 감도 즉, 각 치환기 사이의 거리로부터 전이상태를 예측하는데 도움을 얻을 수 있다.

## 인 용 문 헌

1. Baker, J. W.; Nathan, W. W. *J. Chem. Soc.* **1936**, 236.
2. Swain, C. G.; Langsdorf, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2813.
3. Yoh, S. D.; Hong, S. Y.; Lee, D. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1969**, 13, 215.
4. Yoh, S. D.; Hong, S. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1972**, 16, 284.
5. Yoh, S. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, 19, 240.
6. Fuchs, R.; Carton, D. M. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1520.
7. Hudson, R. F.; Klopman, G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 1062.
8. Bowden, K.; Kook, R. S. *J. Chem. Soc.(B)* **1968**, 1529.
9. Yoh, S. D. *Ph. D. Dissertation*; Osaka Univ., 1973.
10. Yoh, S. D.; Sawada, M.; Yukawa, Y. *Abstract of the 28th Spring Meeting of the Chemical Society of Japan*; Tokyo, 1974; p 1128.
11. Tsuno, Y.; Fujio, M.; Yoh, S. D.; Sawada, M.; Yukawa, Y. *Abstract of the 25th Symposium on the Reaction Mechanisms*; Chemical Society of Japan; Tokyo, 1974; p 119.
12. Yoh, S. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, 19, 449.
13. Yoh, S. D.; Tsuno, Y.; Yukawa, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1984**, 28, 433.
14. Yoh, S. D.; Tsuno, Y.; Fujio, M.; Sawada, M.; Yukawa, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1989**, 2, 7.
15. Yoh, S. D.; Lee, K. A.; Kim, H. T.; Kang J. K. *Research Review of Kyungpook National Univ.* **1984**, 37, 369.
16. Coetsee, J. F.; Cunningham, G. P.; McGuire, D. K.; Padmanabhan, G. R. *Analytical Chemistry* **1962**, 34, 1139.
17. Kochi, J. K.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3443.
18. Robert, J. D.; Webb, R. L.; McElhill, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 408.
19. Yoh, S. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, 19, 116.
20. Yoh, S. D. *Research Review of Kyungpook National Univ.* **1973**, 17, 1.