

## 核磁氣 共鳴分光法에 依한 N-Benzylideneaniline 誘導體중 Imidoyl Proton 의 Chemical Shift에 미치는 自由에너지 關係

成洛道<sup>†</sup>, 朴天圭\*, 朴文奎\*, 權奇星\*, 金泰麟\*\*

<sup>†</sup>忠南大學校 農科大學 農化學科

\*忠南大學校 理科大學 化學科

\*\*高麗大學校 理科大學 化學科

(1984. 9. 22 접수)

## Linear Free Energy Relationship on the Chemical Shift of Imidoyl Proton in N-benzylideneaniline Derivatives by PMR Spectrometry

Nack-Do Sung<sup>†</sup>, Cheon-Kyu Park\*, Moon-Kyu Park\*, Ki-Sung Kwon, \* and Tae-Rin Kim\*\*

<sup>†</sup>Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University,  
Daejon 300-31, Korea

\*Department of Chemistry, Chungnam National University,  
Daejon 300-31, Korea

\*\*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea.

(Received September 22, 1984)

**요 약.** N-benzylideneaniline 유도체의 C-phenyl group 파라위치에 치환기가 변화함에 따라 imidoyl 양성자의 화학적 이동( $H_{\alpha}$ -SCS)에 미치는 자유에너지 직선관계(LFER)를 검토하기 위하여 치환기별  $H_{\alpha}$ -SCS와  $\sigma$ ,  $\sigma^+$ ,  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R$ , F 및 R 등의 여러가지 자유에너지 관계 파라미터를 Hammett, Okamoto-Brown식과 그리고 Taft와 Swain-Lupton의 DSP식에 적용한 바, 2.8~3.2의 섞임계수(blending coefficient,  $\lambda$ ) 값을 얻음으로써 공명효과(R)가 유발효과(I)나 장효과(F)보다  $H_{\alpha}$ -SCS에 크게 영향을 미친다는 사실을 알 수 있었으며 Swain-Lupton의 식으로 구한  $\%R=66.6$  과  $\%F=33.4$ 의 값으로 부터  $H_{\alpha}$ -SCS에 미치는 공명효과(R)와 장효과(F)의 비가 2:1이라는 정량적인 관계를 알았다.

**ABSTRACT.** The effects of linear free energy relationship (LFER) on the imidoyl proton ( $H_{\alpha}$ )-substituent chemical shift (SCS) in case of varying *para*-substituted C-phenyl group in N-benzylideneaniline derivatives were studied. The  $H_{\alpha}$ -SCS values and LFER parameters such as  $\sigma$ ,  $\sigma^+$ ,  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R$ , F and R were applied to the Hammett, Okamoto-Brown, and Taft, Swain-Lupton's dual substituents parameter(DSP) equations. The results were: (1) the blending coefficient values,  $\lambda=2.8 \sim 3.2$ , it's means that the resonance effect (R) was larger than inductive effect (I) and field effect (F), and (2) the values of percent resonance and percent field effects were  $\%R=66.6$  and  $\%F=33.4$ , respectively, yielding the ratio of resonance effect (R) to field effect (F) of 2:1.

### 서 론

의 구조와 반응성 관계를 정량적(Quantitative Structure Activity Relationship, QSAR)으로 계획하기 위하여 많은 유기화합물들의 반응속도

1950년대부터 지금에 이르기까지 유기화합물

상수, 평형상수, 적외선 스펙트럼<sup>1</sup>,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  과  $^{19}\text{F}$ -NMR shift<sup>2</sup>, UV 스펙트럼<sup>3</sup>, 쟁극자 능률값 ( $\mu$ )<sup>4</sup> 및 활성 저해 상수( $pI_{50}$ )<sup>5</sup> 등으로부터 자유에너지 적선관계(LFER)<sup>6</sup>에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.<sup>7</sup>

방향족 치환 결까지 화합물과 같이 자기장중에 공명된 서로 다른 전자환경에 있는 특정한 핵의 substituent chemical shift(SCS)에 관한 일련의 연구중에서<sup>8</sup> Wittstruct 등은 cinnamic acid 중  $\text{H}_\alpha$  및  $\text{H}_\beta$ 의 화학적 이동에 미치는 치환기 효과를 연구한 결과, electric effect 나 magnetic field effect 보다는 유발효과(I)와 공명효과(R)가 더 큰 영향을 미치며<sup>9</sup>, methylcinnamate에 있어서 *trans* 이성체는 *cis* 이성체보다 큰 공명효과(R)를 나타내는 반면에 *cis* 이성체는 ester group이 공명효과(R)를 감소시킴으로 유발효과(I)가 나타남을 알았다.<sup>10</sup> cinnamononitrile의  $\alpha$  및  $\beta$  비닐 양성자의 화학적 이동은 *para* 위치에 치환된 *trans* 이성질체가 *meta* 위치에 치환된 *cis* 이성질체보다 더 큰 공명효과(R)의 영향을 받는다고 보고된 바 있다.<sup>11</sup>

또한, 방향족 Schiff 염기인 N-benzylideneaniline 유도체의  $\text{H}_\alpha$ -SCS에 미치는 electric effect 가 C-phenyl 치환체에서는  $\rho > 0$ 이 나, N-phenyl 치환체에서는  $\rho < 0$ 가 됨을 알았으며,<sup>12,13</sup> 두 phenyl group의 치환기 변화에 따른  $\text{C}_\alpha$ -SCS<sup>12a</sup> 및 N-SCS<sup>14</sup>에 대한 유발효과( $\sigma_I$ )가 다르다는 것을 정성적으로는 알았으나, 구체적으로 검토된 바 없다.

본 연구에서는 C-phenyl group의 치환기가 변화함에 따른 imidoil 양성자의 화학적 이동에 미치는 유발효과(I)와 공명효과(R) 그리고 장효과(F) 사이의 정량적인 관계를 고찰하고자 한다.

## 실 험

### 1. N-benzylideneaniline(NBA) 유도체의 합성<sup>15</sup>

합성에 사용한 모든 시약과 용매는 Perrine의 방법<sup>16</sup>에 따라 정제하여 사용하였으며, 수분을 제거한 벤젠용액에 benzaldehyde 10.6g(0.1M)과 aniline 9.3g(0.1M)을 250ml 들이 three-neck

flask에 넣어 실온에서 1시간동안 저어준 다음 생성된 침전을 95% ethyl alcohol로 재결정하여 옅은 노란색의 결정을 얻었다.

N-(*p*-sub, benzylidene) aniline의 합성시에는 aniline과 aldehyde 혼합용액에 축매로 benzenesulfonic acid 0.1g을 가한 다음 4시간 정도 환류하면서 Dean Stark trap을 사용하여 수분을 분리 제거하고 benzene용액을 진공증발시킨 다음 잔유물을 hexane-ether용액으로 재결정하였으며 화합물 별, 기기분석 결과는 다음과 같다.

**N-Benzylideneaniline:** Yield; 65%, mp; 49~51°C (lit<sup>13</sup>. mp; 50°C), IR(KBr)<sup>17a</sup>  $\text{cm}^{-1}$ ; 1600(s, C=N). NMR( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) $\delta$  (ppm)<sup>17a</sup>; 6.9~7.30 (m, 5H, N-ph.), 7.5~7.65, (m, 5H, ph.), 8.46 (s, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ), *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ : C, 86.2; H, 6.03; N, 7.67, Found: C, 86.8; H, 6.08; N, 7.70

**N-(*p*-Nitrobenzylidene) aniline:** Yield; 85%, mp; 92~93°C (lit<sup>13</sup>. mp; 92°C), IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ ; 1585 (m, C=N), 1345 (vs, NO<sub>2</sub>). NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) $\delta$  (ppm); 7.35 (m, 5H, ph), 8.0~8.4 (q, 4H, ph), 8.56 (s, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ), *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 69.02; H, 4.42; N, 12.39, Found: C, 69.0; H, 4.39; N, 12.41

**N-(*p*-Methoxybenzylidene) aniline:** Yield; 63%, m.p.; 63~65°C (lit<sup>13</sup>. mp; 64°C), IR (KBr)<sup>17b</sup>  $\text{cm}^{-1}$ ; 2780 (s,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ), 1600 (m, C=N), NMR( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )<sup>17b</sup>  $\delta$  (ppm): 3.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.65~6.81 (d, o-2H), 7.6~7.73 (d, m-2H), 7.0~7.3 (m, 5H, N-ph), 8.38 (s, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ), *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ : C, 79.62; H, 6.16; N, 6.60, Found: C, 79.65; H, 6.17; N, 6.58.

**N-(*p*-Methylbenzylidene) aniline:** Yield; 70%, bp; 147~148°C/5mmHg (lit.<sup>13</sup> bp; 146°C/3mmHg), IR(NaCl)  $\text{cm}^{-1}$ ; 1610 (m, C=N), 1450, 1180 (s,  $\text{CH}_3$ ), NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) $\delta$  (ppm): 2.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.20 (d, o-2H), 7.30 (m, 5H, N-ph), 7.7~7.85 (d, m-2H), 8.41 (s, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ), *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ :

C, 86.15; H, 6.66; N, 7.18, Found: C, 86.1; H, 6.65; N, 7.2.

N-(*p*-Bromobenzylidene)aniline: Yield; 65%, mp; 73~74°C (*lit.*<sup>13</sup> mp; 74°C), IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1585(*m*, C=N), 1345 (*vs*, NO<sub>2</sub>), NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ(ppm): 7.25 (*m*, 5H, ph), 7.6 ~7.7 (*m*, 4H, ph), 8.43 (*s*, 1H, H<sub>a</sub>), *Anal.* Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NBr: C, 60; H, 3.75; N, 5.39, Found: C, 60; H, 3.74; N, 5.37.

N-(*p*-Chlorobenzylidene)aniline: Yield; 55%, mp; 64~65°C (*lit.*<sup>13</sup> mp; 65°C), IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1620 (*m*, C=N), NMR(CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm): 7.30 (*m*, 5H, ph), 7.40~7.5 (*d*, o-2H), 7.8 ~7.9 (*d*, m-2H), 8.42 (*s*, 1H, H<sub>a</sub>), *Anal.* Calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NCl: C, 72.38; H, 4.64; N, 6.49, Found: C, 72.40; H, 4.65; N, 6.47.

## 2. 기기 및 회귀식 계산

NBA 유도체의 녹는점은 Fisher-Johns 회사제의 용점측정기로 측정하였으며 IR 스펙트럼은 JASCO A-1 model 을, 그리고 원소분석은 Perkin-Elmer 240 CHN Analyzer를 이용하여 얻었다.

NMR 스펙트럼은 상온에서 CDCl<sub>3</sub>용매와 내부 표준물질로 TMS 를 써서 Varian EM. 360A model(60MHZ)를 사용하여 δ8.40ppm 부근의 H<sub>a</sub> 피크를 sweep width 5ppm 으로 확장시켜 스펙트럼을 읽었다. CDCl<sub>3</sub>용매에 녹인 NBA 의 농도는 0.2~0.5mole/l 가 되도록 하였으며 Sadtler 표준 NMR 스펙트럼<sup>17</sup>과 비교한바 잘 일치하였다.

NBA 유도체 별, imidoyl 양성자의 화학적 이

동과 여러 치환기 상수에 대한 회귀계산<sup>18</sup>은 SPSS Version H. Release 8.1(Regression Anal, part) 프로그램을 이용하여 Inter-Data computer로 하였다.

## 결과 및 고찰

N-benzylideneaniline(NBA) 유도체의 C-phenyl group 파라위치에 치환기가 변화함에 따라 H<sub>a</sub>-SCS에 미치는 자유에너지 직선관계를 검토하기 위하여 σ, σ<sup>+</sup>, σ<sub>I</sub>, σ<sub>R</sub>, F 및 R 등의 여러가지 치환기 상수<sup>19</sup>들과 H<sub>a</sub>-SCS 를 Table 1에 정리하였다.

치환기 효과를 알아보기 위하여 Table 1의 자료를 Hammett 식<sup>20</sup> (또는 Okamoto-Brown 식<sup>21</sup>) (1)에 적용하였다. Hammett의 치환기 상수(σ)는 σ<sub>p</sub>=σ<sub>I</sub>+σ<sub>R</sub> 또는 σ<sub>m</sub>=σ<sub>I</sub>+ασ<sub>R</sub> 을 뜻하므로 공명 효과(R)와 유발효과(I) (또는 장효과(F))를 분리 검토하기 위하여 Taft(2)<sup>22</sup> 및 Swain-Lupton (3)<sup>23</sup>의 dual substituent parameter(DSP)식<sup>24</sup>에 적용하였다. DSP식에 의한 치환기의 electronic effect는 polarity factor(ρ<sub>I</sub> 또는 f)와 charge-transfer factor (ρ<sub>R</sub> 또는 r)의 합으로 나타낸 transmission factor인데 (1)식 및 (2), (3)식에 적용한 결과를 Table 2에 요약하였다.

$$\delta H_a\text{-SCS} = \rho\sigma \text{ (or } \sigma^+ \text{)} + \delta H_a, o \quad (1)$$

Table 1의 H<sub>a</sub>-SCS는 methyl cinnamate<sup>10</sup> 와 βcinnamonnitrile<sup>11</sup> 유도체의 H<sub>a</sub>-SCS 나 H-SCS 변화에 비하여 δ0.2ppm 정도의 작은 이동범위를 나타내고 있다. 이는 styryl group에 nitrile 이나 ester group 등, 다른바 -M group 들의 con-

Table 1. Imidoyl proton (H<sub>a</sub>)-SCS and charge density (ΔδC<sub>a</sub>-H<sub>a</sub>) of N-benzylideneaniline derivatives and values of substituent constants

| Sub. (X)                   | δH <sub>a</sub> ppm | ΔδC <sub>a</sub> -H <sub>a</sub> <sup>a</sup> | σ <sub>p</sub> | σ <sub>p</sub> <sup>+</sup> | σ <sub>I</sub> | σ <sub>R</sub> | F      | R      |
|----------------------------|---------------------|---|----------------|-----------------------------|----------------|----------------|--------|--------|
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub>  | 8.56                | +0.003  | 0.778          | 0.79                        | 0.64           | 0.19           | 1.109  | 0.155  |
| <i>p</i> -Cl               | 8.42                | -0.006  | 0.227          | 0.11                        | 0.47           | -0.23          | 0.690  | -0.161 |
| <i>p</i> -Br               | 8.43                | —   | 0.232          | 0.15                        | 0.45           | -0.22          | 0.727  | -0.176 |
| <i>p</i> -H                | 8.46                | —   | 0.000          | 0.00                        | 0.00           | 0.00           | 0.000  | 0.000  |
| <i>p</i> -CH <sub>3</sub>  | 8.41                | -0.007  | -0.170         | -0.31                       | -0.05          | -0.10          | -0.052 | -0.141 |
| <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> | 8.38                | -0.022  | -0.268         | -0.78                       | 0.26           | -0.41          | 0.413  | -0.500 |

<sup>a</sup> Ref. 25.

Table 2. LFER analysis of imidoyl proton ( $H_\alpha$ )-SCS data of N-(*p*-sub. benzylidene) aniline derivatives

| Coordinate   | $\rho$ | $\rho_{I(f)}$ | $\rho_{R(r)}$ | $\delta H_\alpha \cdot o$ | $r^b$ | $r^{2c}$ |
|--|--------|---------------|---------------|---------------------------|-------|----------|
| $\delta H_\alpha$ -SCS vs. $\sigma$                              | 0.149  | —             | —             | 8.424                     | 0.890 | 0.793    |
| $\delta H_\alpha$ -SCS vs. $\sigma^+$                            | 0.108  | —             | —             | 8.444                     | 0.898 | 0.807    |
| $\Delta\delta C_\alpha$ - $H_\alpha$ <sup>a</sup> vs. $\sigma$   | 0.019  | —             | —             | -0.011                    | 0.853 | 0.728    |
| $\Delta\delta C_\alpha$ - $H_\alpha$ <sup>a</sup> vs. $\sigma^+$ | 0.015  | —             | —             | -0.007                    | 0.943 | 0.889    |
| $\delta H_\alpha$ -SCS vs. $\sigma_I$ & $\sigma_R$               | —      | 0.089         | 0.206         | 8.447                     | 0.962 | 0.925    |
| $\delta H_\alpha$ -SCS vs. $F$ & $R$                             | —      | 0.055         | 0.177         | 8.444                     | 0.933 | 0.871    |

<sup>a</sup> Charge density of  $\Delta\delta C_\alpha$ - $H_\alpha$ . <sup>b</sup> Correlation coefficient. <sup>c</sup> Index of determination representing the proportion of variance in the dependent variable accounted for the regression.

$$\delta H_\alpha\text{-SCS} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R + \delta H_\alpha \cdot o \quad (2)$$

$$\delta H_\alpha\text{-SCS} = fF + rR + \delta H_\alpha \cdot o \quad (3)$$

jugation effect에 의하여  $H_\alpha$ -SCS나  $H_\beta$ -SCS가 비교적 큰 반면에 NBA의  $H_\alpha$ -SCS 변화는 N-ph 결합의 비틀림 ( $\theta=55.2^\circ$ )으로 인한<sup>25</sup> conjugation effect의 결과와 NBA의 phenyl group이 전자를 끄는 세기가 -M group들에 비하여 약하기 때문이다.

치환체 별로 localized shielding effect가 달라지는 정도에 따라 NBA의  $H_\alpha$ -SCS가 결정되는 데 Table 2의 weighting factor들이 모두  $\rho>0$ 의 값을 나타내는 이유는 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 C-phenyl group의 치환기가 전자 끄는 기일수록 imidoyl 수소원자( $H_\alpha$ )의 charge density가 감소하므로<sup>25</sup>  $H_\alpha$ -SCS가 down field로 이동하게 된다.

N-phenyl 치환체의 경우에는 reverse effect가 나타남을 보고한 바<sup>12</sup> 있는데, 이는 ph-CH=N의  $\pi$ -system은 같은 평면에 있으나 ph-N=CH는 같은 평면이 아닌 syn-gauch 형태를 취하므로 N-phenyl 치환체가 C-phenyl 치환체에 비하여,  $H_\alpha$ -SCS에 작은 through-bond transmission effect를 미치게 되며  $H_\alpha$  피크의 이동범위가 너무 적게 나타날 뿐만 아니라, 두 phenyl 치환체에서  $C_\alpha$ - $H_\alpha$  결합에 대한 electric-field vector의 분해성분이 반대 방향<sup>26</sup>으로  $H_\alpha$ -SCS에 미치는 치환기에 의한 through-bond transmission effect가 서로 다르기 때문에 induced charge effect가 변화하여  $H_\alpha$ -SCS에 미치는 electronic effect가 서로 다르게 나타나는 요인<sup>27</sup>이 된다.

Table 2에서  $\sigma$ 와  $\sigma^+$ 상수에 대한  $H_\alpha$ -SCS와 charge density( $\Delta\delta C_\alpha$ - $H_\alpha$ )의 weighting factor들이 비교적 작은 값과 양호하지 않은 상관계수( $r$ )를 나타내고 있음을 알 수 있다. 상관계수  $r$ 은 직선관계를 단족하는 모든 다른 계열과 새로운 계열사이의 유사성을 설정해주며 상호 관련된 특정 변수의 효과가 규칙적임을 의미하는 바, 양호하지 않은 상관계수와 작은 weighting factor를 나타내는 이유는 C-phenyl group의 파라치환기 변화에 따른  $C_\alpha$  및  $H_\alpha$  원자의 charge density 변화<sup>26</sup>와 그리고 차폐효과의 변화크기가 작기 때문으로 생각된다.

Taft(2)와 Swain-Lupton(3)의 DSP식중에서 어느 식이  $H_\alpha$ -SCS에 미치는 C-phenyl group의 치환기 효과를 잘 설명해주는 가를 알아보기 위하여 Table 2의 DSP식 중 weighting factor를 (2)와 (3)식에 적용한 (4) 및 (6)식으로부터 치환기 별,  $\sigma'$  및  $S$  값과  $H_\alpha$ -SCS와의 positive correlation 관계를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 직선 식은 (5)와 (7)식과 같으며 두 DSP식이 모두  $H_\alpha$ -SCS에 미치는 치환기 효과를 잘 설명해주고 있으나 Swain-Lupton(3)식에 의한 치환기 효과가 약간 크게 나타남을 알 수 있다.

$$\sigma' = 0.089\sigma_I + 0.206\sigma_R \quad (4)$$

$$\delta H_\alpha\text{-SCS} = 0.718\sigma' + 8.433 (r=0.976) \quad (5)$$

$$s = 0.055F + 0.176R \quad (6)$$

$$\delta H_\alpha\text{-SCS} = 1.161S + 8.441, (r=0.939) \quad (7)$$

한편, 공명효과( $R$ )와 유발효과( $I$ ) (또는 장효과( $F$ ))와의 비를 나타내는 섞임계수<sup>24</sup> ( $\lambda$  또는  $\lambda'$ )는 (8)과 (9)식으로부터  $\lambda \geq 1$  (또는  $\lambda'$ )의 값

$$\%F = 100 - \%R = 33.35 \quad (11)$$

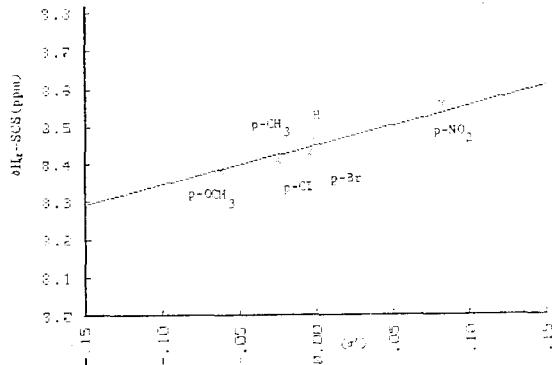


Fig. 1. The plots of  $H_\alpha$ -SCS vs.  $\sigma'$  for the N-(*p*-sub. Benzylidene) aniline derivatives.

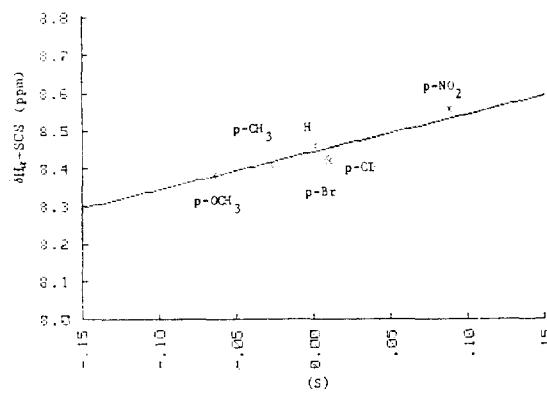


Fig. 2. The plots of  $H_\alpha$ -SCS vs. S for the N-(*p*-sub. benzylidene) aniline derivatives.

을 나타내므로 Table 2의 DSP식에서 예측되는 바와 같이 두 DSP식이 모두 유발효과(*I*)와 장효과(*F*)보다 비교적 큰 공명효과(*R*)를 나타냄을 정성적으로 알 수 있다(*R*>*F&I*).

$$\lambda_p = (\rho_R / \rho_I)_p = 2.80 \quad (8)$$

$$\lambda'_p = (r/f)_p = 3.19 \quad (9)$$

Dawson<sup>28</sup>의 방법에 따라 치환기 변화에 의한  $H_\alpha$ -SCS에 미치는 자유에너지 관계를 검토하기 위하여 Williamson과 Norrington<sup>29</sup>에 의하여 제안된 *F*와 *R* 상수의 weighting factor인 *f*와 *r*값을 Swain-Lupton 식(10)에 적용하였다.<sup>23</sup>

$$\%R = 100\phi|r| / (\phi|f| + \phi|r|) = 66.65 \quad (10)$$

(10)식중  $\phi$ 는 *F* 상수, 그리고  $\psi$ 는 *R* 상수들의 상이한 수리적 범위를 보정하기 위한 값으로  $\phi=0.365$ 와  $\psi=0.228$ 을<sup>23</sup> 취하여 계산한 바,  $\%R=66.6$ 와  $\%F=33.4$ 이었다. 따라서 C-phenyl group의 치환기가  $H_\alpha$ -SCS에 미치는 공명효과(*R*)와 장효과(*F*)는 2:1의 비율로 공명효과(*R*)가 장효과(*F*)보다 크게 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

이 결과는 앞서 설명한 바와 더불어, C-phenyl group의 치환기에 의한 conjugation effect가 같은 평면에 있는 ph-CH=N의  $\pi$ -결합을 통하여 전달되는 through-bond transmission effect<sup>30</sup>가 direct through-space field effect(*F<sub>D</sub>*)와 through-space field effect<sup>31a</sup>보다 더 크게 azomethine( $C_\alpha$ ) C 원자의 charge density 변화를 유발하기 때문으로 설명된다. 따라서 C-phenyl group과 azomethine 결합 사이에는 field-induced  $\pi$ -electron의 동인 extended  $\pi$ -polarization(*F<sub>π-π</sub>*)이 일어나게 되며 field-induced  $\pi$ -polarization이 일어날 때 direct  $\pi$ -polarization(*F<sub>π</sub>*)도 동시에 이루어지게 될 뿐만 아니라<sup>31b</sup>,  $C_\alpha$ -H $\alpha$  결합에서는 field-induced  $\sigma$ -bond polarization(*F<sub>σ</sub>*)이 일어나게 된다.

그러나 공명효과(*R<sub>π</sub>*)와 장효과(*F*)에 대한 논의는 유기화합물의 입체구조에 따른 보정이 없는 한, 평면구조에 국한하여 검토되어야 할것이라고 사려된다.

### 인용문헌

1. A. R. Katritzky and R. D. Topsom, *Chem. Rev.*, **77**, 639 (1977).
2. W. J. Hehre, R. W. Taft, and R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **12**, 159, Interscience, New York 1976
3. R. T. C. Brownlee and R. D. Topsom, *Spectrochim. Acta. Part A.*, **29**, 385 (1973).
4. A. R. Katritzky and R. D. Topsom, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 87 (1970).
5. M. Eto, "Organophosphorus Pesticides," Ch. IV, 144, CRC Press Inc., 1974.
6. S. Ehrensen, R. T. C. Brownlee, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2**, 195, Interscience,

- New York, 1964.
7. N. B. Chapman and J. Shorter, "Correlaiton Analysis in Chemistry," Plenum Press, New York and London, 1978.
  8. D. J. Craik and R. T. C. Brownlee, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **14**, 1-174, Interscience, 1983.
  9. T. A. Wittstruck and E. N. Trachtemberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3803 (1967).
  10. S. C. Shim and J. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 29 (1981).
  11. S. C. Shim and S. K. Yoon, *ibid.*, **2**, 147 (1981).
  12. (a) N. Inamoto, K. Kushida, S. Masuda, H. Ohata, S. Satoh, Y. Yamura, K. Tokumaru, K. Tori, and M. Yoshida, *Tetrahedron Letters*, 3617 (1974); (b) N. Inamoto, S. Masuda, K. Tokumaru and M. Yoshida, *ibid.*, 3697 (1975); (c) J. S. Sandhu and Delpika Mago, *ibid.*, 1091 (1975).
  13. K. Tabei and E. Saitou, *Bull. Chem. Soc., Japan.* **42**, 1440 (1969).
  14. P. W. Westerman, R. E. Botto, and J. H. Roberts, *J. Org. Chem.*, **43**, 2590 (1978).
  15. H. Gilman, "Org. Syn.", Coll. Vol. 1, 80 (1956).
  16. D. D. Perrin, C. F. Armarego and Perrine, "Purification of Laboratory Chemicals," Ch. 13, 108~117, Pergamon Press, London, 1966.
  17. (a) Sadtler Standard Spectrum; N-Benzylidene-aniline; NMR 1208 (1966) & IR 339K (1966), (b) *ibid.*, N-(*p*-methoxybenzylidene)aniline: NMR 23271M (1976) & IR 22516(1966).
  18. A. L. Edwards, "Multiple Regression and Analysis of Variance and Covariance," Freeman, San Francisco, 1979.
  19. C. Hansch and A. Leo, "Substituents Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
  20. C. D. Johnson, "The Hammett Equation," Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1973.
  21. D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).
  22. (a) R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3120 (1952), (b) *ibid.*, **75**, 4231 (1953).
  23. C. G. Swain and E. C. Lupton Jr., *ibid.*, **90**, 4328 (1968).
  24. A. Streitwiser Jr and R. W. Taft Ed., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1~80, Interscience, 1973.
  25. (a) J. Bernstein and G. M. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 951 (1972); (b) *ibid.*, 946 (1972).
  26. N. Inamoto, S. Masuda, K. Tokumaru, K. Tori, and M. Yoshida, *Tetrahedron Letters*, 3701 (1975).
  27. (a) J. A. Pople and M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967); (b) D. J. Sardellar, *ibid.*, **95**, 3809 (1973).
  28. (a) D. A. Dawson, G. K. Hamer, and W. F. Reynolds, *Canad. J. Chem.*, **52**, 39 (1974); (b) *ibid.*, **53**, 373 (1975).
  29. (a) S. G. Williamson and F. E. Norrington, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 508 (1976). (b) *ibid.*, 105 & 492 (1983).
  30. J. Fukunage and R. T. Taft., *ibid.*, **97**, 1612 (1975).
  31. (a) G. K. Hamer and W. F. Reynolds, *Canad. J. Chem.*, **46**, 3813 (1968); (b) *ibid.*, **51**, 915 (1973).