

혼합용매에서의 용매화 (제 3 보). 이성분 혼합용매 중에서 용매효과에 대한 분광용매화 분석

李益春[†] · 羅相武* · 李本守 · 孫世哲

인하대학교 이과대학 화학과,

*아주대학교 문리과대학 화학과

(1983. 12. 12 접수)

Solvation in Mixed Solvent (III). Solvatochromic Analysis for the Solvent Effect of Binary Mixed Solvent

Ikchoon Lee[†], Sang-Mu La*, Bon-Su Lee and Se Chul Sohn

Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, Korea

*Department of Chemistry, A-Ju, University, Suwon 170, Korea

(Received December 12, 1983)

요 약. MeOH-MeCN 혼합용매의 Taft 용매 파라미터인 π^* (용매의 polarity-polarizability), α (용매의 수소결합 주게 산도) 그리고 β (용매의 수소결합 받게 염기도)를 여러 지시약을 사용하여 분광용매화 비교법으로 구하였다. 또한 Swain의 용매 파라미터인 A(음이온을 용매화 시키는 척도)와 B(양이온을 용매화 시키는 척도)를 반응속도 자료를 이용하여 최소 자승법으로 구하였다. 용매 상수 β 는 용매의 염기도에 의존하며 혼합용매의 MeOH 함량이 증가할 수록 (MeOH)_n의 기여에 의해 증가하는 것을 알 수 있었다. π^* 는 용매의 쌍극자 모멘트에 의존하며 혼합용매의 MeCN 함량이 증가할 수록 π^* 값도 커지며 α 는 MeOH의 수소결합주게 효과에 의해 혼합용매의 MeOH 함량이 증가할 수록 크게 증가하는 것을 나타냈다. 앞서 보고된 반응들에 용매 파라미터를 적용하여 반응상수를 구하였으며 Taft의 반응상수 a, s 와 Swain의 반응상수 a, b 사이에는 용매 척도의 차이 때문에 서로 연관성이 없었다. 그러나 그들의 비인 a/s 와 a/b 는 서로 좋은 직선관계를 보여 주었으며 이들 반응상수 비를 이용하여 반응 메커니즘이나 치환기 변화 및 이탈기 변화에 미치는 용매효과를 논하였다.

ABSTRACT. Solvatochromic comparison methods were applied to determine Taft's solvent parameters, π^* (solvent polarity-polarizability), α (solvent hydrogen bond donor acidity) and β (solvent hydrogen bond acceptor basicity) for MeOH-MeCN solvent mixtures. Swain's solvent parameters A(anion solvation scale) and B(cation solvation scale) were also determined by least square fitting of kinetic data in the same binary solvent mixtures. It was found that: (i) β depends on the basicity of the solvent and increases with the MeOH content owing to the increase in polymeric structure of methanol; (ii) π^* depends on the dipole moment of the solvent and increases with the MeCN content of the solvent; (iii) α increases rapidly with the MeOH content as the hydrogen bond donor acidity of the solvent mixtures increases. Taft's reaction constants a and s and Swain's reaction constants a and b were determined for the reactions reported from our laboratory previously using solvent parameters determined in this work. No meaningful inter-relationship was found between the two set of reaction parameters, but a good linear correlation was

found between the ratios a/s and a/b . Solvent effect on the reaction mechanism, substituent effect and leaving group ability were examined in the light of these reaction constants ratios.

1. 서 론

용매의 물리적 특성을 나타내는 척도는 여러 가지가 제시되고 있으며 반응에 미치는 용매효과와 논의에 이용되고 있다. 대표적인 예들이 Winstein-Grunwald의 Y_{RZ} ¹, Kosowar의 Z_{RZ} ², Brooker의 χ_{RZ} ³, Dimroth의 E_T ⁴ 등이며, 이들 용매의 척도는 Y 값을 제외하고는 대부분이 순수한 용매에 관한 것이다.

최근, Lee⁵ 등은 MeOH-MeCN 혼합용매에서의 *t*-Butyl halides 가용매분해반응에 관한 연구에서 반응속도 상수의 최대 현상을 보고한 바 있으며, 최대 반응속도가 나타나는 용매 조성의 기질의 이탈기가 변함에 따라 이동한다고 보고하였다.

MeOH와 MeCN의 물리적 성질을 비교해 보면 두 용매는 등유전상수의 용매들이며 그들의 여러 물리적 성질도 비슷한 점이 많은 용매이다. 그러나 이들 혼합용매에서의 반응에는 특이성이 나타난다는 것이 여러 논문⁶에 보고된 바 있으며 이런 현상을 MeOH의 수소결합 구조의 파괴에 기인하는 것으로 논의하고 있다⁶.

Taft와 Kamlet⁷ 등은 용매의 특성을 나타내는 척도를 정의하기 위해 분광용매화 비교법을 이용한 용매화 직선관계식(Linear Solvation Energy Relationship, LSER)을 유도하였으며 그 식을 다음과 같이 표현하였다.

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (1)$$

여기서 XYZ 는 여러가지 반응성 파라미터에 해당하며, π^* 는 용매의 polarity-polarizability 항이며 α 는 용매의 수소결합주개 산도(Hydrogen Bond Donor Acidity, HBD Acidity), β 는 용매의 수소결합받개 염기도(Hydrogen Bond Acceptor Basicity, HBA Basicity)항을 나타낸다. s 와 a , b 는 용매특성에 대한 감도이다.

또한 Swain⁸ 등은 많은 반응속도론적 자료를 이용한 통계적인 해석 방법으로부터 다음과 같

은 두 파라미터의 LSER을 유도하였다.

$$XYZ = XYZ_0 + aA + bB \quad (2)$$

XYZ 는 반응성 파라미터이며, A 는 용매가 음이온을 용매화 시키는 척도이며 B 는 양이온을 용매화시키는 척도이다. a , b 는 용매 척도의 감도이다.

본 연구에서는 uv/vis. 자료를 이용한 분광용매화 비교법으로 부터 MeOH-MeCN 혼합용매의 π^* , α 및 β 값을 구하였으며, 본 혼합용매 내에서의 여러 반응속도 자료를 이용하여 A , B 값을 구하였다. 또한 이들 용매 파라미터를 본 혼합용매계에서 수행된 여러 반응에 적용하여 각각의 반응성 계수값들을 구하고 그들로부터 반응에 미치는 용매효과 등을 논의해 보고자 하였다.

2. 실험

시약. 분광용매화 비교법 측정 및 반응속도 측정에 사용한 시약은 필요에 따라 재결정 또는 재증류하여 사용하였으며 MeOH는 Merck GR을 MeCN은 J. T. Baker GR을 사용하였다.

기기 및 측정방법. 분광용매화 비교법에서는 겹빛살형 Hitachi Model 200-20 uv/vis 분광광도계를 이용하여 (ν_{max})를 측정하였으며 지시약의 농도는 $\sim 10^{-4}$ 몰농도로 하였다. 염화 벤젠술폰과 아닐린 사이의 반응에 대한 반응속도 측정은 이미 보고된 바와같은 방법을 사용하였으며, 1-AdBr의 반응속도 측정은 유리된 HBr을 phenolphthalein 지시약을 사용하여 Methanolic NaOH로 적정하는 방법을 이용하였다¹⁰.

3. 결과 및 고찰

β 값의 결정. MeOH-MeCN 혼합용매의 β 값은 4-nitrophenol(1)과 4-nitroanisole(2)을 이용하여 분광용매화 비교법으로 구하였으며, 이들

Table 1. Spectral data (in kK) for *p*-nitrophenol(1) and *p*-nitroanisole(2) and the β values of MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	$\nu(2)_{max}$	$\nu(1)_{max}$		$-\Delta\nu$	β
		Obsd	Cal		
100	32.74	32.06	33.66	1.60	0.600
90	32.67	32.01	33.60	1.59	0.595
80	32.59	31.98	33.52	1.54	0.572
70	32.56	31.96	33.50	1.54	0.572
60	32.50	31.97	33.44	1.47	0.538
50	32.50	31.97	33.44	1.47	0.538
30	32.48	32.99	33.42	1.43	0.519
10	32.47	32.14	33.42	1.28	0.448
0 (MeCN)	32.46	32.42	33.41	0.99	0.310

화합물들의 각 혼합용매에 대한 ν_{max} 값을 Table 1에 요약하였다.

Taft¹¹ 등은 NHB(non-hydrogen bonding) 용매에 대해서 이들 두 화합물 사이의 분광용매화 관계식을 다음과 같이 1차식으로 표현하였다.

$$\nu(1)_{max} = 0.902\nu(2)_{max} + 4.16 \text{ kK} \quad (3)$$

여기서 $kK = \text{Kilokayser} = \text{cm}^{-1}/1000$ 이다. 화합물 (1)과 (2)는 HBD 용매에서 니트로기의 산소에 의해 HBA 기질로 작용할 수 있으며, 화합물 (1)은 HBA 용매에서 HBD 기질로 작용할 수 있으나 화합물 (2)는 HBD 기질로 작용할 수 없다. 따라서 이들 두 화합물을 이용하여 용매의 β 값을 구할 수 있다.

식 (3)으로 부터 $\nu(1)_{max}$ 에 대한 제산치를 구할 수 있으며 $-\Delta\nu(1-2)_{\text{OH}}$ 는

$$-\Delta\nu(1-2)_{\text{OH}} = \nu(1)_{max}^{\text{calc}} - \nu(1)_{max}^{\text{obsd}} \quad (4)$$

로부터 구할 수 있다. $-\Delta\nu(1-2)_{\text{OH}}$ 와 β 값 사이의 관계는 (5)식으로 표현된다.

$$-\Delta\nu(1-2)_{\text{OH}} = 2.1034\beta + 0.338 \text{ kK} \quad (5)$$

Table 1에 $-\Delta\nu$ 와 β 값을 요약하였으며 MeOH 함량이 작아질 수록 β 값도 작아짐을 알 수 있다.

π^* 값의 결정. 수소결합 효과가 배제된, 용매의 π^* 형태의 특성에 의존하는 효과는 다음과

같은 LSER 관계로 표현할 수 있다.

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* \quad (6)$$

즉, 식 (1)의 LSER에서 $a=b=0$ 인 표현식이다. MeOH-MeCN 혼합용매의 π^* 척도는 4-nitroanisole (3), 1-ethyl-4-nitrobenzene (4) 및 N, N-dimethyl-*p*-nitroaniline (5)을 이용하여 구하였다. $\pi^*(3)$, $\pi^*(4)$ 그리고 $\pi^*(5)$ 값은 다음과 같은 관계로부터 구하였다. 4-nitroanisole (3)에 대한 NHB, HBA 및 HBA-D 용매들과의 관계는 다음과 같이 표현된다¹².

$$\nu(3)_{max} = 34.12 - 2.343\pi^*(3) \quad (7)$$

식 (7)은 본 실험의 조건에 맞게 다음과 같이 변형하였다.

$$\nu(3)_{max} = 33.41 - 1.12\pi^*(3) \quad (8)$$

한편, 화합물 (4)와 (5)에 대해서는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\nu(4)_{max} = 37.25 - 1.48\pi^*(4) \quad (9)$$

$$\nu(5)_{max} = 26.26 = 1.00\pi^*(5) \quad (10)$$

Table 2에 MeOH-MeCN 혼합용매에 대한 각 화합물들의 ν_{max} 값과 π^* 값을 요약하였다.

α 값의 결정. MeOH-MeCN 혼합용매의 α 값은 N, N-dimethyl-4-aminobenzophenone (6), 4-nitroaniline (7), 2-nitro-*p*-toluidine (8), 및 2-nitro-*p*-anisidine (9)을 이용하여 구하였다.

Taft¹² 등은 NHB 및 HBA 용매에 대한 화합물 (6)의 π^* 와의 관계식은

$$\nu(6)_{max} = 30.41 - 2.013\pi^* \quad (11)$$

이며, NHB 용매에 대한 화합물 (7), (8) 및 (9)의 π^* 와의 관계식은

$$\nu(7)_{max} = 31.10 - 3.138\pi^* \quad (12)$$

$$\nu(8)_{max} = 25.72 - 1.621\pi^* \quad (13)$$

$$\nu(9)_{max} = 24.33 - 1.596\pi^* \quad (14)$$

으로 유도하였다.

MeOH-MeCN 혼합용매는 HBD 용매로 작용

Table 2. Spectral data (in *kK*) for 4-nitroanisole(3), 1-ethyl-4-nitroaniline(4) and N,N-dimethyl-4-nitroaniline (5) and the π^* values of MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	$\nu(3)_{max}$	$\nu(4)_{max}$	$\nu(5)_{max}$	$\pi^*(3)$	$\pi^*(4)$	$\pi^*(5)$	$\pi^*(av)$
100	32.74	36.36	25.63	0.598	0.601	0.600	0.600
90	32.67	36.23	25.54	0.661	0.689	0.690	0.680
80	32.59	36.16	25.51	0.732	0.736	0.720	0.730
70	32.56	36.13	25.43	0.759	0.757	0.800	0.772
60	32.50	36.06	25.40	0.813	0.804	0.830	0.816
50	32.50	36.09	25.38	0.813	0.784	0.850	0.816
30	32.48	35.99	25.35	0.830	0.851	0.880	0.854
10	32.47	35.99	25.36	0.839	0.851	0.870	0.853
0(MeCN)	32.46	35.99	25.38	0.848	0.851	0.850	0.850

Table 3. Spectral data (in *kK*) for N,N-Dimethyl-4-aminobenzophenone(6), 4-nitroaniline(7), 2-nitro-*p*-toluidine(8) and 2-nitro-*p*-anisidine(9) and the α values of MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	ν_{max}				α				
	(6)	(7)	(8)	(9)	(6)	(7)	(8)	(9)	(av)
100	28.05	26.99	23.92	22.62	0.978	0.981	0.975	0.974	0.977
90	28.10	27.02	23.90	22.64	0.847	0.791	0.819	0.747	0.801
80	28.17	27.01	23.88	22.58	0.742	0.691	0.733	0.716	0.721
70	28.23	27.03	23.91	22.59	0.655	0.592	0.598	0.603	0.612
60	28.30	27.07	23.89	22.58	0.550	0.459	0.512	0.459	0.504
50	28.37	27.09	23.90	22.57	0.506	0.445	0.498	0.510	0.490
30	28.53	27.19	23.96	22.63	0.370	0.314	0.343	0.344	0.343
10	28.76	27.33	24.04	22.69	0.228	0.219	0.230	0.252	0.232
0(MeCN)	28.89	27.43	24.10	22.76	0.148	0.151	0.145	0.144	0.147

할 수 있으며, 화합물 (6)~(9)는 HBA 기질로 작용할 수 있으므로 분광용매화 관계식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\nu_{max} = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha \quad (15)$$

식 (15)를 각각의 화합물에 적용하여 다음과 같은 분광용매화 관계식을 유도하였다.

$$\nu(6)_{max} = 30.76 - 2.013\pi^* - 1.548\alpha \quad (16)$$

$$\nu(7)_{max} = 30.32 - 3.138\pi^* - 1.475\alpha \quad (17)$$

$$\nu(8)_{max} = 25.58 - 1.621\pi^* - 0.705\alpha \quad (18)$$

$$\nu(9)_{max} = 24.21 - 1.596\pi^* - 0.649\alpha \quad (19)$$

이들 식으로부터 앞서 구한 π^* 값 및 화합물 (6)~(9) 각각에 대한 ν_{max} 값을 이용하여 각 혼합용매의 α 값을 구할 수 있다. Table 3에 각화

합물들에 대한 ν_{max} 값과 α 값을 요약하였으며 혼합용매의 MeOH 함량이 증가할 수록 α 값이 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 1에 MeOH-MeCN 혼합용매에 대한 π^* , α 및 β 값들을 MeOH 부피%에 따라 도시하였다. Fig.1에서 혼합용매의 MeOH 함량이 증가할 수록 β 값이 증가한 것은 MeOH의 염기도가 MeCN의 염기도 보다 크다는 설명의에 MeOH는 HBD 및 HBA 용매로 작용할 수 있는 용매이다. 이러한 MeOH 분자는 다른 MeOH 분자와 수소결합을 통해 연결되므로써 OH기의 산소에 전자밀도가 증가하게 될 것이다. 따라서 H_2O 보다는 $(H_2O)_n$ 의 염기도가 크다는 Gordon^{13a}의 논의와 마찬가지로 $(MeOH)_n$ 의 HBA 염기도도 유리된 MeOH의 HBA 염기도 보다 클 것이며 MeOH 함량이 증가할 수록 $(MeOH)_n$ 의 구조가

Table 4. Kinetic data and the A and B values of MeOH-MeCN mixtures

MeOH (v/v %)	t -BuCl ^a ($k_1 \times 10^6$)	t -BuBr ^a ($k_1 \times 10^6$)	BSC+AN ^b ($k_2 \times 10^2$)	1-AdBr ^b ($k_1 \times 10^7$)	A	B
100	0.752	3.65	7.02	0.244	0.750	0.500
90	0.822	4.39	7.22	0.289	0.733	0.528
80	0.809	4.75	6.71	0.319	0.730	0.537
70	0.779	4.92	6.46	0.298	0.699	0.566
50	0.594	4.22	5.11	0.232	0.673	0.579
30	0.285	4.26	3.98	0.150	0.580	0.649
0(MeCN)					0.370 ^c	0.860 ^c

^a Ref. (5), ^b This work, ^c Ref. (8).

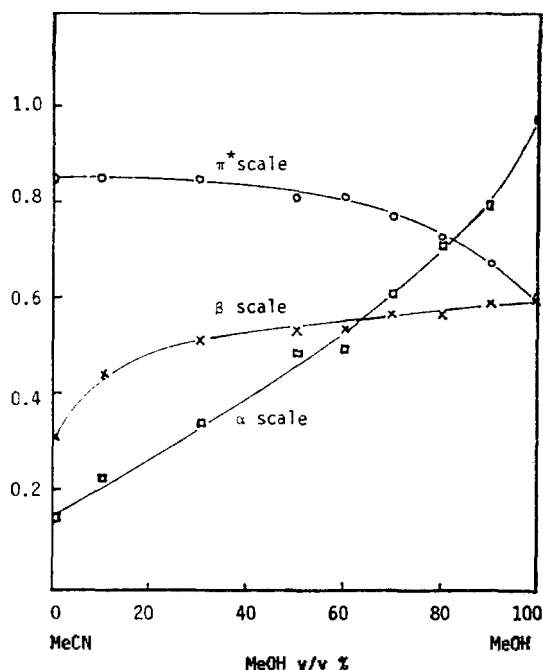


Fig. 1. Plots of α , π^* and β values vs. volume % of MeOH in MeOH-MeCN mixtures.

보다 많이 존재할^{13b} 것이므로 β 값은 증가하게 될 것이다.

한편 MeCN의 쌍극자 모멘트는 3.92D로써 MeOH의 1.70D보다 상당히 크다. 따라서 이런 효과에 의해 혼합용매의 π^* 는 MeCN 함량이 증가할수록 커진다고 설명할 수 있으며, α 값은 MeCN이 HBD 용매로 작용할 수 있는 능력이 작은 용매이기 때문에 단순히 MeOH의 HBD 효과에 의해서 MeOH 함량이 증가함에 따라 α

값도 증가한다고 설명할 수 있다.

A 및 B 값의 결정. MeOH-MeCN 혼합용매의 A 및 B 값은 Table 4에 보여준 반응속도론적 자료와 순수한 MeOH와 MeCN의 A , B 값을 이용하여 최소자승법으로 구하였다. 이때 사용한 k_1 값과 k_2 값은 25°C 때의 반응속도 상수이다. Table 4의 A , B 값을 보면 혼합용매의 MeOH 함량이 증가할수록 A 값은 증가하나 B 값은 감소함을 보여주고 있다.

용매 파라미터의 응용. 분광용매와 비교법으로 구한 MeOH-MeCN 혼합용매의 π^* , α , β 값 및 반응속도 자료를 이용하여 구한 A , B 값들을 이미 보고된 MeOH-MeCN 혼합용매에서의 여러 반응들에 적용하여 반응상수인 s , a 및 a, b 값들을 구하였다.

Table 5에서 반응상수인 a , s 및 a/s 값을 살펴보면, "push-pull" 형태의 S_N2 반응메카니즘으로 진행된다고 보고된 염화나프탈렌^{14,15}, 염화벤젠술폰¹⁶, 염화 벤조일¹⁷, 및 시안화 벤조일¹⁸ 유도체들의 s 값은 a 값보다 큼을 알 수 있다. 즉 이탈기 음이온을 안정화 시켜주는 용매의 α 효과보다는 전이상태의 하전분산을 크게 안정화 시켜주는 π^* 효과가 크게 작용한다는 것을 말해 준다.

한편 S_N1 형태의 반응 메카니즘으로 진행되는 t -butyl halides와 1-AdBr의 경우는 S_N2 형의 반응에서 보다는 용매의 π^* 효과가 더 크게 작용한다고 볼 수 있다. t -butyl halides의 경우 이탈기가 Cl^- 에서 I^- 로 갈수록 s 값이 상대적으로 크게 증가한 것은 I^- 이온이 Cl^- 이온보다

Table 5. Reaction constants a, s and a/s for reactions of aliphatic and aromatic compounds

Reactions	a	s	a/s	r^b
<i>t</i> -BuCl ^a	2.89	5.78	0.50	0.990
<i>t</i> -BuBr	1.29	3.07	0.42	0.943
<i>t</i> -BuI	0.625	2.41	0.26	0.965
1-AdBr ^b	2.94	6.46	0.46	0.986
Dansyl-Cl ^c	2.85	4.68	0.61	0.970
1-NSC ^d	2.90	4.99	0.58	0.970
2-NSC	2.79	4.73	0.59	0.969
<i>p</i> -MeBSC ^e	2.82	4.80	0.59	0.970
BSC	2.64	4.56	0.58	0.967
<i>p</i> -ClBSC	2.80	4.95	0.57	0.964
<i>p</i> -NO ₂ BSC	2.33	4.41	0.53	0.943
<i>p</i> -MeOBCl ^f	3.32	5.34	0.62	0.983
<i>p</i> -MeBCl	2.62	4.26	0.61	0.978
BCl	2.35	3.97	0.59	0.966
<i>p</i> -ClBCl	2.33	4.02	0.58	0.960
<i>p</i> -MeBCN ^g	2.56	4.05	0.63	0.977
BCN	1.89	2.94	0.64	0.976
<i>p</i> -ClBCN	2.28	3.88	0.59	0.975

^a Ref. (5), ^b This work, ^c Ref. (14), ^d Ref. (15), ^e Ref. (16), ^f Ref. (17), ^g Ref. (18), ^h Correlation coefficients. *t*-Bu=tert-butyl, Ad=adamantyl, NSC=naphthalenesulfonyl chloride, BSC=benzenesulfonyl chloride, BCl=benzoyl chloride, BCN=benzoyl cyanide.

이탈능력이 크기 때문에 전이상태에서 I⁻ 이온이 기질로부터 많이 떨어져 나간 상태이므로 π^* 의 용매효과가 크게 나타난 것으로 볼 수 있다.

a/s 값을 보면, S_N2 형의 반응에서는 그 값이 전체적으로 0.6 정도의 값이 보여 주고 있으며 S_N1 형의 반응에서는 0.5 이하의 값을 보여 주고 있다. 또한, a/s 값은 일반적으로 이탈기에 따라 변하는 것으로 나타났다. 즉 이탈기가 Cl⁻인 경우는 0.5~0.6 사이의 값을, Br⁻인 경우는 0.4~0.5의 값을 그리고 I⁻인 경우는 0.25의 값을 갖음을 알 수 있으며, Lee⁵ 등이 이탈기 변화에 따라 구한 a/s 값을 비교했을 때 전체적으로 0.15 정도씩 작아진 값을 보여 주고 있다. Table 6의 a, b 값 등을 살펴보면, a, s 값의 경향과는 달리 음이온을 용매화시켜주는 용매효과가 보다 크게 나타남을 알 수 있다. a/b 값은 S_N2

Table 6. Reaction constants a, b and a/b for reactions of aliphatic and aromatic compounds

Reactions	a	b	a/b	r
<i>t</i> -BuCl	7.53	5.84	1.29	0.995
<i>t</i> -BuBr	4.16	5.13	0.810	0.966
<i>t</i> -BuI	4.71	6.95	0.678	0.948
1-AdBr	7.47	7.09	1.05	0.999
Dansyl-Cl	10.8	5.58	1.94	0.977
1-NSC	8.93	4.56	1.96	0.979
2-NSC	9.56	5.02	1.90	0.981
<i>p</i> -MeBSC	9.18	4.77	1.92	0.977
BSC	8.97	4.82	1.86	0.961
<i>p</i> -ClBSC	8.81	5.10	1.73	0.963
<i>p</i> -NO ₂ BSC	7.82	5.12	1.53	0.981
<i>p</i> -MeOBCl	9.68	4.43	2.19	0.981
<i>p</i> -MeBCl	7.84	3.83	2.05	0.979
BCl	7.64	4.45	1.72	0.980
<i>p</i> -ClBCl	7.40	4.40	1.68	0.979
<i>p</i> -MeBCN	8.05	3.60	2.24	0.984
BCN	6.35	2.57	2.47	0.974
<i>p</i> -ClBCN	7.05	3.32	2.12	0.978

형의 반응에서는 1.7~2.2 사이의 값을 나타내며 S_N1 형의 반응에서는 0.7~1.3의 값을 나타내 주고 있다. 또한 a/b 의 경향은 a/s 의 경향에서와 같이 이탈기의 이탈능력이나 이탈기의 종류에 따라 그 비가 변함을 알 수 있으며 *t*-butyl halides의 경우 이탈기의 이탈능력이 클수록 상대적으로 양이온을 용매화 시켜주는 용매효과가 크게 나타남을 알 수 있다.

한편, 염화 벤젠술포닐과 염화 벤조일유도체들은 associative S_N2 반응으로 진행된다고 보고된 바 있다^{16,17}. 이들 유도체들의 치환기 변화에 따른 a/b 값을 비교해 보면 기질의 치환기가 전자받게 능력이 커질수록 a/b 값이 감소하는 경향을 보여 주고 있으며 이는 a/s 의 경향에서도 나타나고 있다. 즉 상대적으로 b 값이 a 값보다 커졌다는 것을 의미하며 이는 기질의 치환기가 전자받게로 치환될수록 기질-친핵체 사이의 결합형성이 전이상태에서 증가된다는 결과와 일치하며^{16,17}, 용매의 양이온 안정화가 크게 증가한다는 것을 의미한다.

Fig. 2에 a/s 값과 a/b 값의 도시를 보여 주고

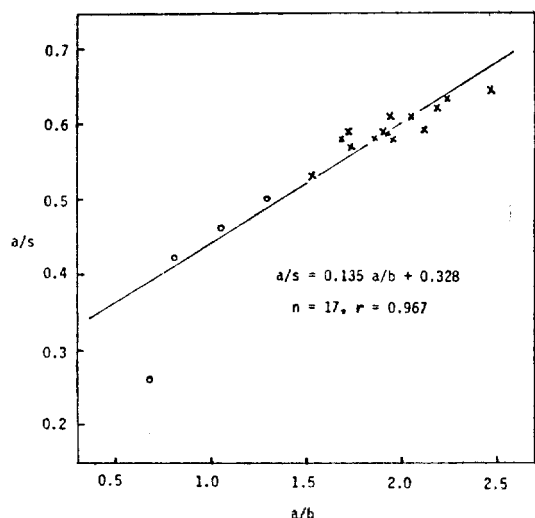


Fig. 2. Plot of a/b vs. a/s values.

있다. t -BuI를 제외하고는 직선성이 좋은 관계를 보이고 있으며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$a/s = 0.135a/b + 0.328$$

$$n = 17, r = 0.967.$$

이런 관계로부터 반응상수인 a , s 및 a , b 값은 용매척도의 변화량 차이때문에 서로 관련지어서 사용할 수 없으나 그 비인 a/s 와 a/b 값은 서로 관련지어서 사용할 수 있으며 이들 비 값들로부터 반응형태나 치환기 변화 및 이탈기 변화등을 논의할 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 문교부 학술연구 조성비와 한국 과학재단 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사드리는 바이다.

인 용 문 헌

- (a) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 847 (1948); (b) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **78**, 2770(1956).
- (a) E. M. Kosowar, *ibid.*, **80**, 3253 (1958); (b) E. M. Kosowar. "An Introduction to Physical Organic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1968.
- L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins and L. L. Lincoln, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2433 (1965).
- (a) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Seipman and F. Bohlman, *Justus Liebig Ann. Chem.*, **661**, 1(1963); (b) C. Reichardt, *ibid.*, **752**, 64 (1971); (c) C. Reichardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 29 (1965).
- I. Lee, B. S. Lee, I. S. Koo and S. C. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 189(1983).
- (a) M. A. Coplan and R. M. Fuoss, *J. phys. Chem.*, **68**, 1181 (1964); (b) O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 1294 (1938); *ibid.*, 663 (1969); *ibid.*, 1855 (1971); (c) I. Lee and I. S. Koo, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 7 (1981); (d) I. Lee, H. W. Lee and S. La, *ibid.*, **624**, 115(1980).
- M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, "Progress in Physical Organic Chemistry," Ed. by R. W. Taft, Vol. 13, P. 485~630, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell and S. Alunni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 502 (1983).
- I. Lee and I. S. Koo, *Tetrahedron*, **39**, 1803 (1983).
- J. MacMillan and J. Pryce, *J. Chem. Soc. (B)*, 337 (1970).
- M. J. Kamlet and R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 377(1976).
- M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft, *ibid.*, **99**, 6027 (1977).
- (a) J. E. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 650(1972); (b) M. C. R. Symons, *Acc. Chem. Soc.*, **14**, 179(1981).
- I. Lee and B. D. Chang, *Bull. Inst. Basic Sci., Inha Univ.*, **3**, 91 (1982).
- H. K. Kang, I. Lee, H. B. Song and J. K. Lee, *ibid.*, **2**, 33(1981).
- I. Lee, I. S. Koo, and H. K. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 41(1981).
- I. Lee, I. S. Koo, S. C. Sohn and H. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3**, 92 (1982).
- I. Lee, N. I. Kim and S. C. Sohn, *Tetrahedron Lett.*, in press.