

## MeOH-DMSO 혼합용매중에서 *tert*-butyl halide의 이온화에 미치는 용매효과

司空烈<sup>†</sup> · 金時俊 · 金鎭成 · 李本守<sup>\*</sup>

한양대학교 자연과학대학 화학과

인하대학교 이과대학 화학과

(1984. 6. 5 접수)

## Study of Solvent Effects on the Ionization of *tert*-butyl Halide in MeOH-DMSO Mixtures

Yeol Sakong<sup>†</sup>, Shi Choon Kim, Jin Sung Kim and Bon-su Lee<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received June 5, 1984)

요 약. MeOH-DMSO 혼합용매중에서 *t*-butyl halide의 가메탄올 분해반응 속도상수 및 활성화 파라미터를 전기전도도법으로 측정하였고, Taft의 분광용매화 변수인 용매의 극성-편극성( $\pi^*$ ), 수소결합 주기산도( $\alpha$ ) 및 수소결합 받기염기도( $\beta$ )를 분광법에 의해서 5가지의 지시약을 이용하여 측정계산하였다. 분광용매화변수와 반응속도상수로부터 얻은 활성화파라미터를 써서 용매의 부피조성비에 따른 가용매분해반응의 속도상수 변화를 논의한 결과, *t*-butyl halide의 이온화에 용매의  $\pi^*$ ,  $\alpha$  및  $\beta$ 가 협동적으로 기여했고, 또한 이탈기와 혼합용매사이의 이온-쌍극자 작용과 수소결합주기-받기 작용과 같은 독특한 상호작용이 전이상태의 안정화에 미치는 가장 중요한 용매효과 인자들임을 밝혔다.

**ABSTRACT.** Rate constants and activation parameters for the methanolysis of *t*-butyl halide (*t*-BuCl, *t*-BuBr, *t*-BuI) in various MeOH-DMSO mixtures were measured by conductometric method. Taft's solvatochromic parameters, such as polarity-polarizability(SPP's),  $\pi^*$ , hydrogen bond donor (HBD) acidity,  $\alpha$ , and hydrogen bond acceptor (HBA) basicity,  $\beta$  of the solvents, were determined by the so called solvatochromic method using five indicators. The variation of methanolysis rate with the solvent composition was discussed on the basis of the activation parameters and the correlation of the rates with the solvatochromic parameters. It is concluded that the polarity-polarizability, HBD acidity and HBA basicity of the mixtures had an effect on the ionization of *t*-butyl halide cooperatively, also that the specific interaction between the leaving groups and the solvents, such as ion-dipole and hydrogen bond acceptor-donor interaction, is the most important factor of solvent effects on the stabilization of transition states.

### 1. 서 론

단일용매 뿐만 아니라 2 성분 용매에서 할로젠

화 알킬 및 알킬<sup>1</sup>에 대한 가용매분해반응이 오래 전부터 연구되어 왔으며, 용매효과 연구와 관련된 된 모형반응으로서 할로젠화 삼차부틸의 반응이

큰 관심의 대상이 되어왔다.

Winstein과 Grunwald<sup>2</sup>는 *t*-BuCl의 가용매분해반응을 모형으로 용매의 이온화능  $Y$ 를 정의하여 가용매분해반응의 메카니즘과 반응성 해석에 적용시켜 왔으며, 그후 많은 연구자들<sup>3</sup>에 의하여 이것의 장단점이 논의 및 보완되고 있다. 그러나 아직까지도 이온화 메카니즘에 미치는 용매효과의 구체적인 특성이 제대로 밝혀지지 못하고 있다.

이와는 다른 시도로써 Brooker<sup>4</sup>와 Kosower<sup>5</sup> 등에 의하여 분광용매화 척도로서 용매극성이 제안되었으며, Taft와 Kamlet<sup>6</sup>은 용매의 극성-편극성( $\pi^*$ ), 수소결합주기산도( $\alpha$ ), 수소결합받기 염기도( $\beta$ )라는 분광용매화변수들 정의하여 각종 반응성에 미치는 용매효과에 대한 논의를 심화시키고 있다.

본 연구에서는 지금까지의 다른 연구자들이 행해온 바와는 달리 가용매분해반응에 참여하는 용매분자를 MeOH로 고정시키고, 여기에 비반응성의 비양성자성 용매인 DMSO를 첨가하여 용매의 성질을 체계적으로 변화시킴으로써 MeOH-DMSO 혼합용매의 특성변화를 측정할  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  값으로부터 해석하고, 나아가 이들 혼합용매중에서 *t*-BuX (X=Cl, Br, I)의 가용매분해반응속도를 측정하여 *t*-BuX의 이온화에 미치는 용매효과를 논의하고자 한다.

## 2. 실험 및 이론

**시약 및 기기.** MeOH와 DMSO는 E. Merck계 특급시약을 사용하였고, *t*-BuCl과 *t*-BuI는 Wako계 특급시약, *t*-BuBr은 Wako계 1급시약을 감압정제하여 사용했다. 지시약으로 사용한 *p*-nitrophenol, 1-ethyl-*p*-nitrobenzene, N, N-dimethyl aminobenzophenone, N, N-dimethyl-*p*-nitroaniline, *p*-nitroanisole은 Wako계 특급시약을 썼다. Conductivity bridge는 Barnstead/Sybron계 PM-80을, UV분광기는 Simazu UV/Vis150을 사용하였다.

**반응속도 측정.** 100, 90, 80, 70, 60, 50, 30 (v/v) %인 MeOH-DMSO 혼합용매에서 반응속도를 전기전도도법으로 측정하였고, 반응온도는

35, 45, 55°C ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ )였다. 이때 기질인 *t*-BuX의 농도는  $1.2 \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ 로 하였고 Guggenheim식<sup>7</sup>에 의하여 유사일차 반응속도 상수( $k$ )를 구하였다.

$$k t + \ln(\lambda' - \lambda) = \text{constant} \quad (1)$$

식(1)에서  $\lambda$ 는 시간  $t$ ,  $\lambda'$ 는 시간  $t + \Delta$ 에서의 전기전도도이고,  $\Delta$ 는 반감기의 2.5배에 해당하는 시간간격이다.

**활성화파라미터 계산.** 속도상수의 온도의존성에 대한 Arrhenius 그림표로부터 활성화 에너지를 구하였고, 이로부터 활성화 엔탈피( $\Delta H^*$ )와 활성화 엔트로피( $\Delta S^*$ )를 계산하였다.

**분광용매화 변수의 측정과 계산.** Taft의 용매화에너지 직선관계<sup>8</sup>를 나타내는 식(2)에 합당한 조건의 지시약을 사용하여  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ 를 측정 계산하였다.

$$\nu = \nu_0 + s \pi^* + a \alpha + b \beta \quad (2)$$

여기서  $\nu$ 는 최대흡수 피크의 진동수이고  $s$ ,  $a$ ,  $b$ 는 각각의 분광용매화 변수에 대한 지시약의 susceptibility를 나타내는 계수이다.

$\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  척도를 결정하기 위하여 사용한 지시약은 *p*-nitroanisole(I), 1-ethyl-*p*-nitrobenzene(II), N, N-dimethyl-*p*-nitroaniline(III), N, N-dimethylaminobenzophenone(IV) 및 *p*-nitrophenol(V)이다.

MeOH-DMSO 혼합용매에 지시약의 농도를  $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ 로 조정하고, 측정할  $\lambda_{\text{max}}$  값에서  $\nu_{\text{max}}$  값을 결정하였다. 지시약(I), (II)에서는  $a$ 와  $b$ 의 값이 0이므로<sup>9</sup> 식(2)는 다음과 같이 되며,

$$\nu_{\text{max}} = \nu_0 + s \pi^* \quad (3)$$

지시약(I), (II)에 대하여 다음과 같은 계수를 결정하였다.

$$\nu(\text{I})_{\text{max}} = 34.162 - 2.512 \pi^* \quad (4)$$

$$\nu(\text{II})_{\text{max}} = 37.767 - 2.367 \pi^* \quad (5)$$

이들 식에 지시약(I), (II)의  $\nu_{\text{max}}$  값을 대입하여 각각의  $\pi^*$  값을 얻어 평균을 취하였다.

지시약(III), (IV)는 용매에 수소결합 주기로서

의 작용을 못하므로  $b=0$ 인 경우에 해당된다. 따라서 식 (2)는 다음과 같이 단순화 된다.<sup>10</sup>

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha \quad (6)$$

이미 알려진 이들 지시약에 대한  $s$ 와  $a$  계수를 부분적으로 조정하여 앞에서 구한  $\pi^*$  평균값을 대입, (III), (IV)의  $\nu_{\max}$ 로부터 혼합 용매의  $\alpha$  값을 구했다.

$$\nu(\text{III})_{\max} = 27.996 - 3.436\pi^* + 0.390\alpha \quad (7)$$

$$\nu(\text{IV})_{\max} = 30.313 - 2.013\pi^* + 1.065\alpha \quad (8)$$

$\beta$ 를 구하기 위하여는 비수소결합성 용매중에서 지시약(I), (V)가 다음과 같은 관계식<sup>11</sup>을 이루므로

$$\nu(\text{V})_{\text{calcd}} = 0.902\nu(\text{I}) + 4.16 \text{ kK} \quad (9)$$

수소결합주기로서 능력을 갖는 *p*-nitrophenol 지시약이 MeOH-DMSO 혼합용매에의 수소결합 주기 작용때문에 일으키는  $\nu_{\max}$ 의 편기로 부터 다음과 같이 된다.

$$\nu(\text{V-I})_{\text{DMSO}} = \nu(\text{V})_{\text{calcd}} - \nu(\text{V})_{\text{obsd}} \quad (10)$$

$$\nu(\text{V-I})_{\text{DMSO}} = 1.47\beta + 0.64 \text{ kK} \quad (11)$$

여기서 혼합용매가 나타내는  $\beta$  값을 구했다.

### 3. 결과 및 고찰

여러가지 온도와 조성의 MeOH-DMSO 혼합 용매에서 측정된 *t*-BuX (X=Cl, Br, I)에 대한 가메탄을 분해반응 속도상수를 Table 1에 요약 하였으며, 아울러 25°C 때로 환산한 활성화엔트

Table 1. Pseudo-first order rate constants and activation parameters for *t*-BuCl, *t*-BuBr, *t*-BuI in MeOH-DMSO mixtures

Compounds	MeOH vol. %	Temperatures			$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
		35°C	45°C	55°C		
<i>t</i> -BuCl ( $k \times 10^6$ )	100	3.9±0.07	13.1±0.3	39.1±0.6	22.7	-9.74
	90	3.1±0.04	11.6±0.3	34.3±0.6	23.5	-7.44
	80	2.5±0.03	8.7±0.1	28.8±0.4	24.0	-6.22
	70	1.9±0.04	5.7±0.2	18.5±0.3	22.2	-12.8
	60	1.4±0.02	4.2±0.1	14.4±0.4	22.6	-12.1
	50	1.0±0.04	3.3±0.1	9.2±0.1	21.4	-16.4
	30	0.7±0.02	2.1±0.07	5.8±0.2	20.8	-19.3
<i>t</i> -BuBr ( $k \times 10^4$ )	100	1.4±0.02	4.5±0.03	14.3±0.3	22.6	-2.84
	90	1.3±0.02	4.3±0.08	12.8±0.2	21.9	-4.91
	80	1.2±0.03	4.0±0.07	11.7±0.2	21.7	-5.97
	70	1.1±0.02	3.8±0.07	10.6±0.2	21.5	-6.65
	60	1.0±0.01	3.4±0.06	9.8±0.3	21.7	-6.33
	50	0.9±0.01	3.1±0.07	8.9±0.2	21.7	-6.51
	30	0.9±0.0009	2.7±0.005	7.8±0.2	21.0	-8.79
<i>t</i> -BuI ( $k \times 10^3$ )	100	0.4±0.01	1.4±0.01	4.3±0.08	22.1	-2.24
	90	0.5±0.01	1.7±0.02	4.9±0.1	21.7	-3.19
	80	0.6±0.01	2.0±0.02	5.4±0.1	20.9	-5.10
	70	0.8±0.02	2.4±0.03	6.3±0.1	20.5	-6.16
	60	1.0±0.02	2.9±0.03	7.6±0.2	20.1	-7.15
	50	1.2±0.02	3.5±0.04	9.0±0.2	19.7	-8.11
	30	1.9±0.03	5.6±0.08	13.5±0.3	18.8	-9.99

\*Rate constants are mean of two or three kinetic runs, and errors shown are standard deviations.

\*Standard deviations of activation parameter are within ±3%.

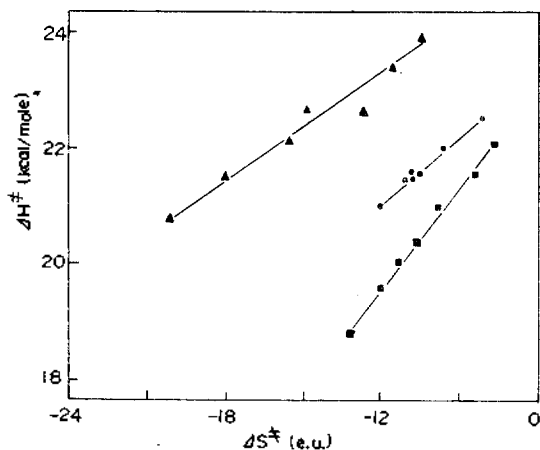


Fig. 1. Plot of  $\Delta H^\ddagger$  vs.  $\Delta S^\ddagger$  for solvolysis of *t*-butylhalide in MeOH-DMSO mixtures at 25°C ( $\blacktriangle$ ; *t*-BuCl,  $\bullet$ ; *t*-BuBr,  $\blacksquare$ ; *t*-BuI).

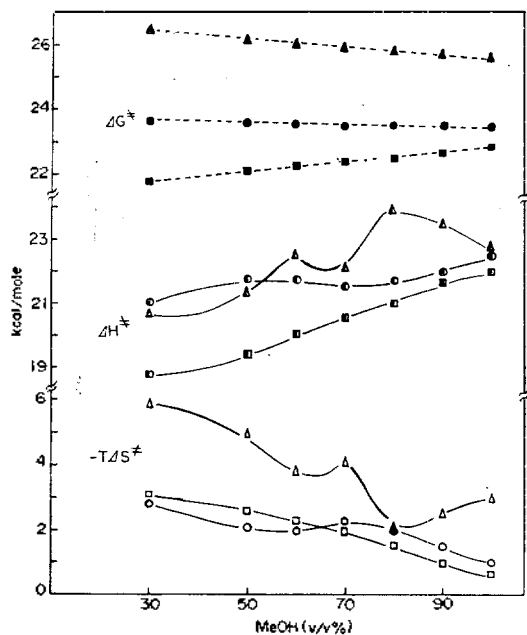


Fig. 2. Variation of activation parameters at 25°C in MeOH-DMSO mixtures. ( $\blacktriangle$ ; *t*-BuCl,  $\bullet$ ; *t*-BuBr,  $\blacksquare$ ; *t*-BuI).

로써 ( $\Delta S^\ddagger$ ) 및 활성화엔탈피 ( $\Delta H^\ddagger$ )도 함께 수록하였다. 반응속도상수를 비교해보면, *t*-BuCl의 경우는 메탄올의 함량이 줄어들면서 반응속도가 크게 감소하는 성향을 보이고 있으며

$$\left( \frac{k_{t\text{-BuCl}}}{k_{t\text{-BuI}}} \right)_{30\% \text{ MeOH} / 100\% \text{ MeOH}} = 0.18$$

Table 2. Spectral data (kK) for *p*-nitroanisole (I), 1-ethyl-*p*-nitrobenzene(II) and the  $\pi^*$  values of MeOH-DMSO mixtures

MeOH vol. %	$\nu(\text{I})_{\text{max}}$	$\nu(\text{II})_{\text{max}}$	$\pi^*(\text{I})$	$\pi^*(\text{II})$	$\pi^*(\text{av.})$
100	32.69	36.38	0.586	0.586	0.586
90	32.54	36.21	0.648	0.658	0.652
80	32.40	36.11	0.701	0.700	0.701
70	32.28	35.96	0.748	0.763	0.756
60	32.17	35.89	0.793	0.793	0.793
50	32.10	35.80	0.820	0.831	0.826
30	31.92	35.65	0.892	0.894	0.893
10	31.73	35.51	0.968	0.954	0.963
0	31.65	35.40	1.000	1.000	1.000

Table 3. Spectral data (kK) for N,N-dimethyl-*p*-nitroaniline (III), N,N-dimethyl-*p*-aminobenzophenone(IV) and the  $\alpha$  values of MeOH-DMSO mixtures

MeOH vol. %	$\nu(\text{III})_{\text{max}}$	$\nu(\text{IV})_{\text{max}}$	$\alpha(\text{III})$	$\alpha(\text{IV})$	$\alpha(\text{av.})$
100	25.60	28.09	0.980	0.980	0.980
90	25.50	28.20	0.6562	0.752	0.704
80	25.38	28.30	0.532	0.565	0.549
70	25.31	28.40	0.227	0.367	0.297
60	25.21	28.45	0.157	0.250	0.204
50	25.08	28.47	0.199	0.169	0.184
30	24.89	28.45	0.097	0.061	0.079
10	24.70	28.36	0.000	0.020	0.010
0	24.56	28.30	0.000	0.000	0.000

Table 4. Spectral data(kK) for *p*-nitroanisole(I), *p*-nitrophenol (V) and the  $\beta$  values of MeOH-DMSO mixtures

MeOH vol. %	$\nu(\text{I})_{\text{max}}$	$\nu(\text{V})_{\text{obsd}}$	$\nu(\text{V})_{\text{calcd}}$	$-\Delta\Delta\nu$	$\beta$
100	32.69	32.09	33.61	1.520	0.620
90	32.54	31.93	33.48	1.550	0.641
80	32.40	31.82	33.35	1.530	0.627
70	32.28	31.69	33.24	1.550	0.641
60	32.17	31.57	33.15	1.580	0.660
50	32.10	31.44	33.08	1.640	0.702
30	31.92	31.23	32.92	1.690	0.737
10	31.73	31.03	32.75	1.720	0.757
0	31.65	30.96	32.68	1.730	0.764

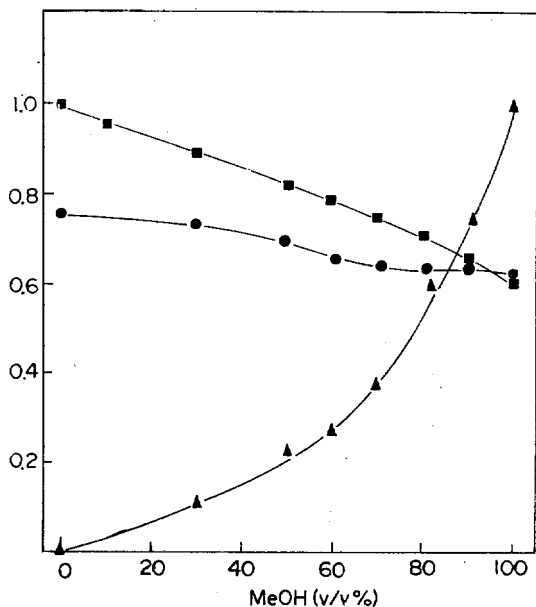


Fig. 3. Variation of solvatochromic parameters in MeOH-DMSO mixtures (■;  $\pi^*$  scale, ●;  $\beta$  scale, ▲;  $\alpha$  scale).

BuBr의 경우는 *t*-BuCl의 경우에 비하여 완만하게 감소하고 있다.

$$\left( \frac{k_{t\text{-BuBr}}}{k_{30\% \text{ MeOH}}} / \frac{k_{t\text{-BuBr}}}{k_{100\% \text{ MeOH}}} = 0.64 \right)$$

이에 반하여 *t*-BuI의 경우에는 DMSO의 함량이 많아짐에 따라 오히려 반응 속도가 현저히 증가되고 있음이 아주 대조적이다.

$$\left( \frac{k_{t\text{-BuI}}}{k_{30\% \text{ MeOH}}} / \frac{k_{t\text{-BuI}}}{k_{100\% \text{ MeOH}}} = 4.3 \right)$$

알코올수용액과 같은 2 성분 혼합용매중에서<sup>12</sup>는 용매의 조성변화에 따라 용매의 반응성도 또한 변화되므로 용매의 작용이 다소 복잡하게 나타나지만, 본 연구에 사용된 MeOH-DMSO 혼합용매에서는 반응에 참여하는 용매분자가 유일하게 MeOH뿐이다. 그러므로 MeOH 함량의 감소에도 불구하고 *t*-BuI의 가메탄을 분해반응속도가 증가된다는 사실은 이 반응이 메탄올용매분자가 속도결정단계에 직접 반응물로 참여하지 않는 메카니즘, 즉  $S_N1$ 형 메카니즘<sup>1,12</sup>에 의해 진행됨을 확실히 해주고 있는 것이다. 그리고 *t*-BuCl, *t*-BuBr 및 *t*-BuI에 대한 가용매분해반응의 전이상태에서 탄소-할로젠 사이의 불균일

결합과피의 정도가 이탈기에 따라 다소 차이는 있겠지만, 이들 세 화합물의 반응성이 DMSO의 함량변화에 의하여 다른 성향을 나타내는 이유는 주로 전이상태에서 부분적 양이온성을 띠는 *t*-butylium ion과 부분적인 음이온성을 띠는 이탈기에 대한 용매화의 차이에 기인되는 것으로 추측된다.

Parker<sup>13</sup> 등은  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 및  $\text{I}^-$ 이온에 대한 MeOH에서 DMSO로의 전이자유에너지를 각각 +6.2, 3.9 및 0.2 kcal/mole로 보고하고 있음에 비추어 볼때, 이탈기가  $\text{Cl}^-$ 인 경우보다는  $\text{I}^-$ 일 때 DMSO 함량이 많은 쪽에서 반응이 더 유리하게 될 것으로 판단된다. 그러나  $\text{I}^-$ 의 경우라 할지라도 DMSO의 용매화가 MeOH에서보다 더 안정한 것은 아니므로, *t*-BuI의 가메탄을 분해반응이 DMSO의 함량이 많아질수록 빨라지는 현상은 *t*-butyliumion의 용매화가 DMSO에서 더 유리해져야만 할 것이다. *t*-butylium ion과 연관해서 사메틸암모늄 양이온을 살펴보면, 이 양이온을 MeOH에서 DMSO로 전이시킬때의 자유에너지 변화  $\Delta G_{tr}(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+) = -1.9 \text{ kcal/mole}$ 이다<sup>13</sup>. 이들 자료를 대비해 볼때 *t*-BuCl에서는 양이온 용매화보다는 음이온 용매화 요인이 전이상태의 안정화에 더욱 중요한 역할을 행하며, 따라서  $\text{Cl}^-$ 과 MeOH과의 수소결합 상호작용이 음이온 안정화에 크게 기여할 것으로 판단된다. 이에 반하여 *t*-BuI의 경우에는 양이온 용매화가  $\text{I}^-$ 용매화보다 전이상태의 안정화에 더 크게 작용함으로써 DMSO 함량이 큰 용매로 옮겨갈수록 반응성이 증가되는 것으로 추정할수 있다. *t*-BuBr의 경우에는 음이온용매화가 양이온용매화 기여보다 다소 우세하기 때문에 *t*-BuCl 경우와 마찬가지로 음이온용매화가 유리한 MeOH 쪽에서 반응성이 크긴하나, 반응성 변화성향이 *t*-BuCl과 *t*-BuI의 두 극단의 중간성향을 나타내고 있다.

Fig. 1에 Leffler<sup>14</sup>의 등속도 관계( $\Delta H^*$  대  $\Delta S^*$ )를 도시하였다. 여기서  $\Delta H^*$  대  $\Delta S^*$  그림표는 좋은 직선관계를 보이고 있으며, 이는  $\Delta H^*$ 와  $\Delta S^*$ 가 서로 상쇄효과를 나타냄을 알 수 있다. 따라서 반응성에 미치는 용매효과를 논의하

고자할 때 이들 두가지 활성화변수중 어느 한쪽만으로 논의되어야 함을 뜻한다. 즉,  $t$ -BuCl와  $t$ -BuBr의 등속온도는 각각  $\beta_{Cl}=234K$ (상관계수=0.990),  $\beta_{Br}=260K$ (상관계수=0.988)로서 실험온도  $T_{exp}=308K$ 보다 낮기 때문에 이들 반응은 활성화엔트로피 조절반응이다. 그러므로 이들 반응에서는  $\Delta G^*$ 의 변화성향이 주로  $-T\Delta S^*$ 의 변화성향에 따라 좌우되는 것이다.

용매조성비에 따른  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  및  $-T\Delta S^*$ 의 변화를 도사한 Fig. 2를 살펴보면  $t$ -BuCl에 대한  $-T\Delta S^*$ 의 값이 MeOH 함량이 70%인 영역에서 최소현상을 나타내고 있음을 볼 수 있으며, 이로부터 이 영역에서  $t$ -Bu<sup>δ+</sup>...Cl<sup>δ-</sup>전이상태에 대한 용매화가 가장적에 이뤄짐을 알 수 있다. 수소결합에 의해 형성된 MeOH 회합체구조가 DMSO의 첨가에 따라 파괴되면서 유리된 히드록실 작용기가 늘어나지만, DMSO의 산소에 의하여 히드록실기의 수소와 수소결합을 강하게 형성함으로써 염소이탈기에 대한 수소결합성 용매화가 저해될뿐만 아니라, DMSO의 산소에 의한 기질에의 용매화도 또한 방해될 받기 때문으로 보인다.

$t$ -BuBr에 대한  $-T\Delta S^*$ 는  $t$ -BuCl에 비하면 용매조성에 따라 독특한 성향을 나타내지 않으며, 이는 브롬이탈기에 대한 MeOH의 수소결합성 용매화가 약하게 작용하는 점을 고려하면 이해될 수 있다.  $t$ -BuI에 대한 등속온도  $\beta_I=417K$ (상관계수=0.999)로서  $\beta > T_{exp}$ 이므로 이는 엔탈피 조절반응이다.  $t$ -BuI의 가메탄을 분해반응은 DMSO 함량이 증가함에 따라 빨라지는데, 이것은 용매조성중에 DMSO의 함량이 많아지면서 전이상태의  $t$ -Bu 양이온 용매화가 증대됨에 따른  $\Delta H^*$ 의 감소에 의한 것으로 판단된다.

Table 2~4에 MeOH-DMSO 혼합용매의 각 조성비에 대한 극성-편극성 척도  $\pi^*$ , 수소결합주게 산도  $\alpha$  및 수소결합 받게 염기도  $\beta$ 를 요약하였으며, Fig. 3에 이들을 도사하였다.

MeOH에 DMSO를 첨가시키면 혼합용매의 극성-편극성은 순수한 MeOH의 값(0.59)<sup>9</sup>에서 순수한 DMSO의 값(1.00)<sup>9</sup>까지 단조롭게 증가됨을 볼 수 있으며, 이는 MeOH와 DMSO의

쌍극자-쌍극자 상호작용이 MeOH-MeOH 및 DMSO-DMSO 간의 그것과 극히 유사하기 때문으로 풀이된다. 이에 반하여 위의 경우 혼합용매의 수소결합 주기산도는 급격히 감소되고 있음을 알 수 있는데, 이러한 성향은 DMSO의 산소음극이 강하게 MeOH의 수소와 수소결합을 형성함으로써 용매가 용질과 수소결합을 형성하는 능력을 상실하는 것으로 판단된다.

그리고 MeOH에 DMSO를 첨가할 때, 혼합용매의 수소결합받기 염기도는 70% MeOH까지 변화가 거의 없다가 그 이후의 조성부서는 다소 완만하게 증가되고 있다. 이런 결과는 이미  $\alpha$ 의 변화성향에서 예측된 바와 같이, DMSO의 산소음극이 MeOH와 수소결합을 형성함으로써 MeOH의 산소에 의한  $\beta$ 기여가 약간 증가되는 반면, DMSO의 산소에 의한  $\beta$ 기여의 감소에 의한 것이다. 그러나 DMSO의 함량이 많아지면 유리된 DMSO의 산소에 의한  $\beta$ 기여가 생김으로써  $\beta$  값이 점차 증가되는 것으로 보인다.

위와 같은 분광용매화 자료의 성향으로부터도 MeOH-DMSO 혼합용매중에서 할로젠화 삼차부틸의 가메탄을 분해반응성에 미치는 용매효과가 다음과 같이 분명해진다. 분광용매화변수중 수소결합 받기 염기도  $\beta$ 는 전자쌍주기 척도와 비교되므로, 양이온 용매화를 증진시키는 요인으로 작용함으로써, DMSO의 함량이 많아짐에 따라 이탈기가 Cl, Br, I의 어느 것이라도 반응성이 다소간 증가하는 방향으로 기여할 것이다. Pearson<sup>15</sup>의 HSAB 원리에 따르면, 수소결합주기 성향이 큰 용매중에서는 Cl<sup>-</sup>이온의 수소결합성 용매화는 증진되는 반면에, I<sup>-</sup>의 용매화는 이에 영향을 별로 받지 않을 것이며, Br<sup>-</sup>이온의 용매화는 약하게 증진될 것이다. 용매의 극성-편극성은 용질 쌍극자에 대한 용매화의 기준이 되므로, 초기상태에 비하여 전이상태에서 C-X 결합파괴의 정도가 크면 클수록, 그리고 전하분산이 크면 클수록  $\pi^*$ 값이 큰 용매중에서 반응성이 증진되는 효과를 나타낼 것이다.

따라서 혼합용매의 조성중 DMSO 함량이 많아짐에 따라 증가된  $\pi^*$ 값과  $\beta$ 값으로부터 알 수 있는 반응성의 증가와, 한편으로  $\alpha$ 값의 현저한

감소에 의한 반응성의 감소가 *t*-BuX에 미치는 영향을 종합해 볼때, *t*-BuCl의 경우는 혼합용매의 수소결합 주기 성향의 감소에 의한 요인으로 반응성의 큰 감소를 나타낼 것으로 기대된다. 반면에 *t*-BuI의 경우는 수소결합 주기성향의 대폭적인 감소에도 불구하고 별다른 영향을 받지 않는 것은 I<sup>-</sup>이온의 수소결합받기 능력이 커 없기 때문에 주로  $\pi^*$ 값의 영향에 의한 반응성의 증가를 기대할 수 있으며, 실험적 사실과 잘 일치되고 있다. 이러한 해석은 MeOH-MeCN 혼합용매중에서 *t*-BuX에 대한 Lee<sup>16</sup> 등의 연구결과에 의해서도 설명된다.

결국 *t*-BuX 류의 이온화에 미치는 용매효과는 용매의 극성-편극성에 의한 전이상태 쌍극자의 안정화 요인이 주된 작용이며, 그외에 용매의 수소결합성 산도에 의한 음이온의 친전자성 용매화 및 용매의 염기도에 의해 좌우되는 양이온 용매화등의 요인이 상호보완적으로 작용하여 나타나는 것으로 결론지을 수 있다. 따라서 후자의 두가지 요인이 상쇄적으로 작용되지 않는 경우에는 이온화능이라는 용매의 특성만으로 이온화 메카니즘에 의해 진행되는 반응의 전이상태 변화인 반응성 변화를 예측 또는 해석하기 어려운 것으로 보인다.

### 인 용 문 헌

- (a) D. J. Raber, R. C. Bingham and P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5977 (1970); (b) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **79**, 1068 (1957); (c) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **79**, 1602 (1957).
- S. Winstein and E. Grunwald, *ibid.*, **70**, 847 (1948).
- (a) S. Winstein and E. Grunwald, *ibid.*, **73**, 2700 (1951); (b) S. Winstein, A. H. Fainberg and E. Grunwald, *ibid.*, **79**, 4146(1957).
- L. G. S. Brooker, G. H. Keyes and D. W. Heseltine, *ibid.*, **73**, 5350(1951).
- E. M. Kosower, *ibid.*, **80**, 3253 (1958).
- (a) M. J. Kamlet, M. E. Jones, R. W. Taft and Jose-Luis Abboud, *J. C. S. Perkin II*, 342 (1979); (b) M. J. Kamlet and R. W. Taft, *ibid.*, 349(1979).
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538(1926).
- M. J. Kamlet, J. L. Abboud and R. W. Taft, "Progress in Physical Organic Chemistry", Ed, Vol. 13, p. 533-535, John Wiley & Sons, 1981.
- M. J. Kamlet, J. L. Abboud and R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 6027(1977).
- R. W. Taft and M. J. Kamlet, *ibid.*, **98**, 2886 (1976).
- M. J. Kamlet and R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 377(1976).
- (a) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **78**, 2770 (1956); (b) W. H. Copper, F. Speith and A. R. Olson, *ibid.*, **76**, 6248(1954).
- A. J. Parker, U. Marye, R. Schmic and V. Guimann, *J. Org. Chem.*, **43**, 1848(1978).
- J. E. Leggler, E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Organic Reaction," P. 327, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533(1963).
- (a) I. Lee, B. Lee, I. S. K. and S. C. S., *Bull Korean Chem. Soc.*, **4**, 189 (1983); (b) I. Lee, S. M. N, I. B. Lee and S. C. S., *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 210(1984).