DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 2, 1988
Printed in the Republic of Korea

혼합용매에서의 용매화 (제 7 보). 등유전상수 용매에서 *t*-Butyl Halide의 가용매분해반응

李益春† · 李海晃 · 嚴泰燮* · 成大東* · 柳俊夏*
인하대학교 이과대학 화학과
*동아대학교 이과대학 화학과

(1987. 11. 19 접수)

Solvation in Mixed Solvents (VII). Solvolysis of *t*-Butyl Halide in Isodielectric Solvents

Ickchoon Lee†, Hai Whang Lee, Tae Seop Uhm*, Dae Dong Sung*, and Zoon Ha Ryu*
Department of Chemistry, Inha University, Inchon 402-751, Korea
**Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 609-735, Korea*

(Received November 19, 1987)

요 약. 등유전상수 용매로 취급되는 MeOH-Nitromethane, MeOH-nitrobenzene 및 MeOH-ethylene glycol 혼합용매 하에서 *t*-butyl halides(X=Cl, Br, I)의 가용매 분해반응을 연구 하였다. MeOH-NM 및 MeOH-NB에서 *t*-butyl halide의 가메탄올 분해반응 속도는 40~100% (v/v) MeOH 조성에서 최대치를 보였다. 최대속도 현상은 용매의 극성-편극성과 수소 결합 주게능력의 협력적인 결과로 설명하였다. Y값의 변화로 부터 극성-편극성과 수소결합 주게능력이 기질의 반응성에 미치는 효과를 논의 하였다. E.G.에서 기질의 반응성은 MeOH에 비해 20배 이상 빠름을 보였으며 이는 아마도 E.G.의 특이한 용매구조에 기인 한다고 여겨 진다.

ABSTRACT. Solvolyses of *t*-butylhalides (X=Cl, Br, I) in quasi isodielectric solvent system, MeOH-Nitromethane, MeOH-Nitrobenzene and MeOH-ethyleneglycol have been studied kinetically. Methanolyses for *t*-butylhalides in MeOH-NM and MeOH-NB show rate maxima at 40~100 % (v/v) MeOH. The rate maxima observed have been interpreted as a result of cooperative enhancement of polarity-polarizability and hydrogen bond donor ability of solvents. The influences of polaritypolarizability and hydrogen bonddonor ability on reactivities of substrates have been discussed in terms of Y value changes. The solvolysis rates for *t*-butylhalides in E.G. are more than 20 fold faster than those in MeOH and this was attributed to the solvent structure of E.G.

서 론

이성분 혼합용매계의 물리및 화학적 성질은 때때로 불연속의 변칙성(anomaly)을 보인다[1]. 이와같은 변칙성은 반응속도에도 영향을 미쳐서 MeOH-MeCN(MeOH-AN) 혼합용매계의 경우 50~90% (v/v) MeOH 조성에서 최대속도를 나타낸다[2]. 이는 MeOH의 고분자 용매구조가 cosolvent의 첨가에 따라 파괴 됨에 기인 한다고 여겨진다. 본연구에서는 MeOH-AN의 경우와 같이 등유전상수 용매로 취급할 수 있는 MeOH-nitromethane(MeOH-NM) 및 MeOH-nitrobenzene(MeOH-NB) MeOH-ethyleneglycol(MeOH-EG) 혼합용매에서 S_N1 경로로 진행되는 *t*-Butyl Halides(Cl, Br, I)의 가용매 분해반응을 연구하여 cosolvent 변화에 따른 반응성 및 용매효과, 기질의 이탈기 효과등을 규명 하고자 한다. *Table* 1에는 연구된 용매의 물리적 성질및 극성치를 요

Table 1. Some properties and parameters of studied solvents

Solvent	μ^a	η	D^b	$E_T{}^c$	Z^d	π^{*e}	α^f	classification
MeOH	1.69	0.5506[g]	32.6	55.5	83.6	0.60	0.98	protic
Nitromethane	3.54	0.677[g]	38.6	46.3	71.2	0.85	0.23	dipolar aprotic
Nitrobenzene	4.19	2.165[h]	34.6	42.0	—	1.01	0	dipolar aprotic
Ethlene glycol	2.25	26.09[h]	37.7	56.3	85.1	0.85	0.92	protic
MeCN	3.94	0.375[h]	36.0	46.0	71.3	0.85	0.15	dipolar aprotic
DMF	3.82	0.9243[g]	36.7	43.8	68.5	0.88	0	dipolar aprotic

[a] Dipole moment(debye). [b] Dielectric constant. [c] Dimorth-Reichardt solvent polarity parameter(kcal/mole). [d] Kosower solvent polarity parameter(Kcal/mole) from ref 3. [e] Solvent polarity-polarizability parameter from ref. 4. [f] Solvent hydrogen bond donor parameter from ref. 4. [g] Viscosity coefficient (centipoise) at 20°C. [h] Viscosity coefficient (centipoise) at 15°C.

약 하였으며 참고로 MeCN과 DMF의 자료를 첨부하였다.

실 험

시 약. 용매로 사용한 메탄올은 Aldrich제 spectrometric grade를 Knox 방법[5]에 따라 정제하였다. 메탄올에 마그네슘 리본을 24시간 동안 담근후 65°C에서 환류냉각 시킨후 증류하고 이것을 다시 질산은으로 처리한후 65°C에서 환류냉각시킨후 재증류하여 사용하였다. Nitromethane(NM)은 Merck GR급을 Murray-Rust[6] 법에 따라 정제하였다. NM을 염화칼슘으로 탈수 시킨후 재증류하고 여분의 수분을 다시 오산화인으로 탈수시키고 101.5°C에서 재증류하여 사용하였다. Nitrobenzene(NB)은 동경화성제 특급시약을 Smyth 법[7]에 따라 오산화인으로 탈수 시킨 다음 5°C에서 분별재결정을 5회 반복하여 정제 한후 사용하였다. Ethylene glycol(EG)은 동경화성제 특급시약을 Hanai 방법[8]에 따라 무수황산나트륨으로 탈수시킨 다음 70°C(3torr)에서 분별증류하였고 이것을 다시 −17.4~15.2°C에서 재결정하여 사용하였다. 반응기질로 사용한 *t*-Butyl chloride(*t*-BuCl)는 Fluka제 시약 Puriss ~99%(GC)를 Howlett 법[9]에 따라 정제하였다. 즉 50.8°C(760torr)에서 분별증류 한후 이것을 −25.4°C(760torr)에서 분별재결정 한것을 사용하였다. *t*-Butyl bromide(*t*-BuBr)은 Fluka제 시약 Purum~99%(NT)를 Goshorn 등의 정제방법[10]에 따라 72~74°C(760torr)에서 분별증류하고, 이것을 다시 −20°C(760torr)에서 분별재결정하여 사용하였다. *t*-Butyl iodide(*t*-BuI)는 Fluka제 시약 Purum~99%(T)급을 Stone 등의 방법[11]에 따라 알루미늄 foil로 빛을 차단시킨 증류장치내에서 20.8°C(30torr)에서 감압증류 한후 이것을 다시 −38°C(760torr)에서 분별 재결정하였다. 3-Nitro-4-aminotoluene, 4-methoxy-2-nitroaniline, 4-nitrophenol은 동경화성제 시약특급을 각각 에탄올에서 재결정하여 사용하였다.

Table 2. Spectral data(*kk*) for *p*-nitrophenol(1) and *p*-nitroanisole(2) and the β values of MeOH-$MeNO_2$ mixtures

MeOH (v/v%)	$\nu(2)_{max}$	$\nu(1)$		$-\Delta\Delta\nu$	β
		$\nu(1)_{obsd}$	$\nu(1)_{calcd}$		
100	32.8	32.1	33.7	1.61	0.600
90	31.8	31.2	32.8	1.59	0.574
80	31.4	30.8	32.4	1.57	0.538
70	31.2	30.7	32.2	1.55	0.505
50	31.0	30.6	32.1	1.50	0.423
40	30.9	30.5	32.0	1.47	0.371
30	30.4	30.4	31.9	1.44	0.317
0	30.5	30.3	31.6	1.25	0.000

분광용매화 파라미터 측정. 분광용매화 비교법에서 최대흡광 스펙트럼의 측정은 Shimadzu UV/VIS240 분광광도계를 사용하였고, 이때 각 혼합용매계에 대한 지시약의 농도는 대략 $10^{-4}M$로 하였으며 각 2성분 혼합용매계에서 측정한 λ_{max} 값으로 부터 kK 단위의 ν_{max} 값을 구하였다.

Table 3. Spectral data(kK) for *p*-nitroanisole(3) *N,N*-dimethyl-4-nitro-aniline(4) and π^* values of meOH-$MeNO_2$ mixtures

MeOH(v/v%)	$\nu(3)_{max}$	$\nu(4)_{max}$	$\pi^*(3)$	$\pi^*(4)$	π^*(av.)
100	32.8	25.6	0.600	0.600	0.600
90	31.3	25.5	0.763	0.673	0.718
80	31.0	25.4	0.792	0.718	0.755
70	30.9	25.3	0.798	0.764	0.781
60	30.8	25.2	0.810	0.804	0.807
50	30.8	25.1	0.813	0.818	0.816
40	30.5	25.0	0.840	0.859	0.849
30	30.4	25.0	0.851	0.873	0.862
20	30.6	25.0	0.839	0.886	0.863
0	30.5	25.1	0.850	0.850	0.850

Table 4. Spectral data(kK) for 3-nitro-4-aminotoluene(5), 4-methoxy-2-nitroaniline(6) and α values in MeOH-$MeNO_2$ mixtures

MeOH(v/v%)	$\nu(5)_{max}$	$\nu(6)_{max}$	$\alpha(5)$	$\alpha(6)$	α(av.)
100	23.9	22.6	0.976	0.980	0.978
90	23.8	22.6	0.847	0.761	0.804
80	23.8	22.5	0.703	0.730	0.717
70	23.8	22.5	0.702	0.696	0.699
60	23.8	22.5	0.656	0.646	0.651
50	23.8	22.5	0.635	0.576	0.606
40	23.8	22.6	0.573	0.460	0.517
30	23.8	22.6	0.501	0.427	0.464
20	23.9	22.6	0.442	0.377	0.410
0	24.0	22.7	0.216	0.220	0.218

MeOH-NM 2성분 혼합용매의 β값은 4-nitrophenol(1)과 4-nitroanisole(2)를 이용하여 분광용매화 비교법으로 구하였다. 각 혼합용매에 대한 이들 지시약들의 ν_{max} 값을 *Table* 2에 요약하였다. Taft 등[12]에 의하여 제안된 이들 두 지시약 사이의 분광용매화 관계식 (1)로

$$\nu(1)_{max}=0.90\nu(2)_{max}+4.16 \quad (1)$$

부터 $\nu(1)_{max}$에 대한 계산치를 구하였고 또한 용매의 β값의 척도를 나타내는 $-\Delta\Delta(1-2)_{\leftarrow OH}$는 식(2)로 부터 구하였다.

$$-\Delta\Delta\nu(1-2)_{\leftarrow OH}=\nu_{max}^{Cal\cdot eq(1)}-\nu(1)_{max}^{obsd} \quad (2)$$

$-\Delta\Delta(1-2)_{\leftarrow OH}$와 β값 사이의 관계는 식(3)으로 표현된다.

$$-\Delta\Delta\nu(1-2)_{\leftarrow OH}=0.60\beta+1.25 \quad (3)$$

식(3)으로 분터 구한 β값을 표 2에 요약하였다. MeOH-NM 2성분 혼합용매의 π^* 척도는 4-nitroanisole(3)과 N,N-dimethyl aniline(4)을 이용하여 구하였다. 이때 $\pi^*(3)$과 $\pi^*(4)$는 다음과 같은 관계식으로 구하였다.

$$\nu(3)_{max}=38.45-9.42\pi^*(3)$$
$$\nu(4)_{max}=27.02-2.29\pi^*(4)$$

Table 3에 MeOH-NM 혼합용매계에 대한 각 지시약들의 ν_{max} 값과 π^* 값을 요약하였다.

MeOH-NM 혼합용매계에 대한 α값은 3-nitro-4-aminotoluene(5)과 4-methoxy-2-nitroaniline (6)을 사용하여 구하였다. 이들 각 지시약을 적용하여 유도한 관계식은 다음 식(5), (6)과 같다.

$$\nu(5)_{max}=25.29-1.35\pi^*-0.61\alpha \quad (5)$$
$$\nu(6)_{max}=24.13-1.49\pi^*-0.65\alpha \quad (6)$$

이식에 앞서 구한 π^*값과 측정한 ν_{max}값을 대입하여 α값을 계산하였고, 이들을 *Table* 4에 나타내었다.

반응속도 측정. 반응속도는 전기전도도법으로 측정 하였으며 전도도 기기는 To-A CM-20E 전기전도도계를 사용 하였다. 실험에 사용된 전도도 용기는 용량이 15m*l*이고 용기 상수가 1.015 cm^{-1}인 것을 사용하였다. 반응온도는 ±0.05°C 범위내에서 일정하게 유지 시켰으며, 이때 사용한 항온조는 Julabo F-20이었다. 반응속도상수는 Guggenheim 식[13]을 이용하여 구하였다. 반응속도상수는 3~4회 측정하여 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

MeOH-Nitromethane, MeOH-Nitrobenzene에서 *t*-Butyl Halides의 가메탄올 분해반응. *Table* 5에서 MeOH-NM에서 *t*-BuX(X=Cl, Br, I)의 가메탄올 분해반응 속도상수와 활성화 파라미터가, *Table* 6에 MeOH-NB에서 *t*-BuX(X=Br, I)의 가메탄올 분해반응 속도상수와 활성화 파라미터가 요약되어 있다. 두 혼합용매

Table 5. First order rate constants (k_1, s^{-1}) and activation parameters for the methanolyses of *t*-butylhlides in MeOH-$MeNO_2$ solvent mixtures

Substrate	MeOH (%v/v)	25°C	30°C	35°C	45°C	$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mol)	$-\Delta S^{\neq}$ (e. u)
t-BuBr($k_1\times10^5$)	100	3.71±0.01		13.4±0.30	47.2±0.60	23.4	0.3
	90	5.49±0.20		18.8±0.30	61.2±0.60	22.1	4.0
	80	7.32±0.10		23.5±0.20	72.3±0.30	21.0	7.1
	70	8.86±0.20		28.1±0.10	82.5±0.10	20.4	8.7
	60	9.39±0.01		30.2±1.00	90.6±0.10	20.7	7.4
	50	9.87±0.01		30.9±0.10	88.9±0.30	20.1	9.5
	40	9.55±0.01		30.4±0.00	82.5±0.30	19.7	10.9
	30	8.56±0.20		26.2±0.20	75.7±1.00	19.9	10.3
t-BuI($k_1\times10^5$)	100	1.18±0.01	2.72±0.40	4.15±0.20		21.3	4.7
	90	1.77±0.10	3.68±0.03	6.90±0.01		24.3	5.7
	80	2.60±0.14	5.19±0.01	9.91±0.12		23.8	5.0
	70	3.64±0.01	6.51±0.01	12.5±0.20		21.9	0.8
	60	5.01±0.01	8.72±0.03	14.9±0.10		19.4	8.9
	50	6.03±0.01	10.0±0.40	16.5±0.20		17.8	13.6
	40	7.44±0.13	11.6±0.20	17.8±0.10		15.3	21.5
	30	6.02±0.04	9.80±0.03	15.8±0.10		17.0	16.2
	20	5.15±0.01	8.18±0.01	12.8±0.20		16.0	19.9

t-BuCl[a]($k_1\times10^5$)	40	50	60	70	80	90	100
MeOH(%v/v)	10.5	12.4	14.1	12.8	12.3	9.50	6.80

[a] Data for *t*-BuCl at 60°C.

Table 6. First order rate constants(k_1, s^{-1}) and activation parameters for the methanolyses of *t*-butylhalides in MeOH-$C_6H_5NO_2$ solvent mixtures

Substrate	MeOH (%v/v)	25°C	35°C	45°C	$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mol)	$-\Delta S^{\neq}$ (e. u.)
t-BuBr($k_1\times10^5$)	100	3.71±0.01	13.4±0.3	47.2±0.6	23.4	0.3
	90	3.70±0.70	13.5±0.1	41.8±0.1	22.3	4.0
	80	3.97±0.29	13.3±0.4	40.8±0.8	21.4	7.0
	70	3.90±0.20	12.8±0.4	39.1±0.2	21.2	8.0
	60	3.61±0.13	11.9±0.1	35.5±1.0	20.9	8.6
	50	3.20±0.11	10.4±0.1	30.8±0.5	20.7	9.5
	40	2.73±0.11	8.95±0.18	25.1±1.0	21.7	6.9
	30	2.23±0.06	6.88±0.12	19.5±0.4	19.8	13.3
t-BuI($k_1\times10^4$)	100	1.18±0.01	4.15±0.20	13.1±0.1	21.3	4.7
	90	1.29±0.01	4.18±0.05	13.0±0.1	21.2	5.32
	80	1.38±0.05	4.53±0.20	13.5±0.2	20.9	6.1
	70	1.51±0.10	4.58±0.10	13.3±0.1	19.9	9.3
	60	1.48±0.10	4.40±0.02	12.8±0.5	19.7	10.0
	50	1.32±0.10	4.36±0.10	12.6±0.4	20.7	6.9
	40	1.29±0.17	4.05±0.01	11.4±0.1	21.8	3.4
	30	1.00±0.11	3.17±0.04	9.63±0.06	21.0	6.6

에서 기질의 반응성은 모두 I>Br>Cl 의 순으로 결합세기에 역비례 한다(MeOH-NB 에서 *t*-BuCl 의 반응속도가 매우 느려 속도상수를 구하지 않았음). 이는 이탈기가 떨어져 나가는 단계가 속도 결정단계인 S_N1 메카니즘의 전형적인 예라 할 수 있겠다. 기질의 반응성은 전체적으로 MeOH-NB 보다 MeOH-NM 에서 크게 나타났다.

MeOH-NM 에서 *t*-BuCl 는 60°C 에서 60% (v/v), *t*-BuBr 는 25~45°C 에서 50~60% (v/v), *t*-BuI 는 25~45°C 에서 40% (v/v) MeOH 조성에서 최대속도를 보인다. MeOH-NB 에서 *t*-BuBr 는 25~45°C 에서 80~100% (v/v), *t*-BuI 는 25~45°C 에서 70~80% (v/v) MeOH 조성에서 최대속도를 보인다. MeOH-MeCN 에서[2,6] *t*-BuCl 는 25~55°C 에서 80~90% (v/v), *t*-BuBr 는 25~45°C 에서 70~80% (v/v), *t*-BuI 는 25~45°C 에서 50~60% (v/v) MeOH 조성에서 최대속도를 보였으며 MeOH-DMF 에서[14] *t*-BuBr 는 25~45°C 에서 100% (v/v) MeOH 조성에서 최대속도를 보였다. 가메탄올 분해반응속도가 용매조성 변화에 일차적으로 변하지 않고 반응계에 따라서 40~100% (v/v) MeOH 조성에서 최대값을 보이는 것은 용매구조의 변화에 기인[15] 됨을 입증하는 것이며 앞의 결과로 보아 MeOH 의 구조를 깨는데 효과적인 cosolvent 는 DMF>NB>AN>NM 의 순이며 이같은 사실은 온도효과와도 일치하고 있다. 온도가 올라가면 MeOH 용매구조가 더 파괴 될 것이며 이에 따라 속도의 최대치를 보이는 MeOH 조성이 큰쪽으로 이동할 것이 예상되며 이같은 실험 결과와 잘 일치하고 있다.

동일 혼합용매내에서 속도의 최대치를 보이는 MeOH 조성의 크기는 *t*-BuCl>*t*-BuBr>*t*-BuI 의 순이다. 연구된 용매계는 등유전상수계로 취급할 수 있으므로 (*Table* 1 참조) 기질과 용매간의 정전기적 상호작용은 조성전반에 걸쳐 거의 일정 하다고 보아도 무관하며 다른 효과가 없다면 반응속도는 전영역에 걸쳐 거의 일정해야 할 것이다. Parker 등[16]의 연구결과에 따르면 특수용매효과를 수소결합과 상호편극으로 구분 하였으며, 양성자성 용매는 Cl^- 등의 hard ion 과 수소결합효과가 큰 반면 반양성자성 용매는 I^- 등의 soft ion 과 상호편극 효과가 큼을 보였다. 따라서 이탈기의 hardness 순으로 최대속도를 보이는 용매조성은 MeOH 가 풍부한 쪽으로 이동 한다고 여겨진다. 이같은 정성적인 설명은 Taft[4,17] 의 분광용매화 방법을 이용하여 반정량화 할 수 있다.

$$\log k = \text{const} + s\pi^* + a\alpha \qquad (7)$$

Table 3 과 4 에는 MeOH-NM 혼합용매에서 3-nitro-4-aminotoluene 과 4-methoxy-2-nitroaniline 을 이용하여 구한 α 와 *p*-nitroanisole 과 N, N-dimethyl-4-nitroaniline 을 이용하여 구한 π^* 값을 요약하였으며 α 값은 MeOH 의 증가에 따라 π^* 값은 NM 의 증가에 따라 커짐을 보인다.

식 (7)에 의한 결과는 다음과 같다.

$$\log k(t\text{-BuCl}) = -9.22 + 4.89\pi^* + 2.16\alpha \quad (r=0.937,\ 60°C)$$

$$\log k(t\text{-BuBr}) = -8.21 + 4.13\pi^* + 1.31\alpha \quad (r=0.974,\ 25°C)$$

$$\log k(t\text{-BuI}) = -8.08 + 4.19\pi^* + 0.56\alpha \quad (r=0.952,\ 25°C) \qquad (8)$$

식 (8)에서 각 기질에 대한 a/s 값은 *t*-BuCl; 0.44, *t*-BuBr; 0.32, *t*-BuI; 0.14 이며 이탈기의 hardness 증가에 따라 a/s 값이 커짐을 볼 수 있고, 용매의 수소결합 주게능력이 상대적으로 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 반면에 이탈기의 softness 증가에 따라 용매의 극성-편극효과가 상대적으로 중요한 역할을 한다고 할 수 있으므로 속도가 최대치를 나타내는 현상은 수소결합주게능력과 편극효과의 협력적인 (cooperative) 결과라 할 수 있다. 또한 s 값은 그리 큰 차이를 보이지 않는 반면 a 값이 상대적으로 큰 차이를 보이는 것으로 보아 연구된 반응계의 반응성이 용매계의 α 에 더 의존 한다 하겠다. 여러 혼합용매에서 *t*-BuX 의 반응성을 비교하면 MeOH−NM>MeOH−AN>MeOH−NB>MeOH-DMF 이며 α 값은 NM>AN>NB~DMF 순이고 π^* 값은 NB>DMF>NM~AN 순으로 반응성이 α 와 π^* 에 모두 의존함을 보이지만 α 에 더 의존함을

Table 7. Various Y^a scales for *t*-butylhalides in MeOH-niromethane and MeOH-nitrnbenzene

MeOH (%v/v)	$Y_{t\text{-BuCl}}$ NM	$Y_{t\text{-BuBr}}$		$Y_{t\text{-BuI}}$	
		NM	NB	NM	NB
100	−0.898	−0.985	−0.985	−0.895	−0.895
90	−0.753	−0.814	−0.985	−0.719	−0.856
80	−0.641	−0.689	−0.955	−0.552	−0.827
70	−0.623	−0.606	−0.963	−0.405	−0.788
60	−0.582	−0.581	−0.996	−0.267	−0.796
50	−0.637	−0.560	−1.049	−0.186	−0.846
40	−0.710	−0.574	−1.118	−0.095	−0.856
30	—	−0.621	−1.206	−0.187	−0.967

[a] $Y=\log[k(\text{studied solvent})/k(80\%\ \text{EtOH-}H_2O)]$. [b] The data is at 60°C. k(80% EtOH-H_2O, 60°C) = $5.38\times10^{-4}s^{-1}$ is calculat8d from k(80% EtOH-H_2O, 50°C) = $1.85\times10^{-4}s^{-1}$(ref 21) and k(80% EtOH-H_2O, 25°C) = $9.24\times10^{-6}s^{-1}$(ref 22). [c] The data is at 25°C, k(80% EtOH-H_2O, 25°C) = 3.58×10^{-4} (ref 18b). [d] The data is at 25°C, k(80% EtOH-H_2O, 25°C) = 9.26×10^{-4} (ref 23).

알 수 있다. 이같은 결론은 S_N1 반응의 반응성을 좌우하는 용매의 이온화 세기인 Y 값[18]과 용매의 분광용매화 파라미터를 광범위하게 연관시켜 얻어낸 결과[19]인 Y가 π^*와 α의 혼합된 값이라는 사실이 뒷받침 해주고 있으며 MeOH-AN에서 행한 *t*-butyl halides[2e]와 adamantyl 유도체[20]의 가용매 분해반응 결과와도 일치 한다.

Table 7에 MeOH-NM 및 MeOH-NB에서의 Y값을 요약 하였다.

Table 7에서 MeOH-NM의 경우 30~100% MeOH 조성에서 Y값의 변화폭 ΔY는 *t*-BuCl; 0.188(40~100%), *t*-BuBr; 0.364, *t*-BuI; 0.708 이며 MeOH-NB의 경우 *t*-BuBr; −0.221, *t*-BuI; −0.072로 용매조성 변화에 따른 ΔY(반응성 변화)가 MeOH-NM에서 더 큼을 보이며, ΔY의 크기순이 *t*-BuI>*t*-BuBr>*t*-BuCl 임을 보인다. MeOH-NB 계에서도 MeOH-NM 계와 같은 경향성으로 α값은 MeOH 조성 증가에 따라 커지고 π^*는 NB조성증가에 따라 커진다고 하면 전체적으로 α값은 MeOH-NM계가, π^*값은 MeOH-NB계가 더 크다고 하겠다 (*Table* 1 참조). 앞에서 언급했듯이 Y값이 α와 π^*의 혼합된 값일 때 다음과 같은 관계식이 성립한다.

임의의 한 기질에 대해 주어진 온도에서

$$\begin{aligned}
&Y_{X,S}=C_X\pi_S^*+d_X\alpha_S+A_1(\text{S : solvent})\\
&Y_{X,M}=C_X\pi_M^*+d_X\alpha_M+A_1\\
&\quad(\text{M : 100\% MeOH})\\
&Y_{X,S}-Y_{X,M}=Y_{X,M\to S}(C_X\pi_S^*+d_X\alpha_S)\\
&\quad-(C_X\pi_M^*+d_X\alpha_M)\\
&\Delta Y_{X,M\to S}=(C_X\pi_S^*+d_X\alpha_S)+A_2\\
&(\text{X: leaving group } C_Xd_X\text{: Sensitivity coef-}\\
&\quad\text{ficient } A_1, A_2\text{: constant value})
\end{aligned}\tag{9}$$

S(solvent)가 30% MeOH-NM, MeOH-NB일 때 밀첨자를 편의상 NM 및 NB로 하면 임의의 한 기질에 대해

$$\begin{aligned}
&\Delta Y_{X,M\to NM}=C_X\pi^*_{NM}-d_X\alpha_{NM}+A_2\\
&\Delta Y_{X,M\to NB}=C_X\pi^*_{NB}+d_X\alpha_{NB}+A_2\\
&\Delta Y_{X,M\to NM}-\Delta Y_{X,M\to NB}=\Delta Y_{X,NB\to NM}\\
&\quad=C_X(\pi^*_{NM}-\pi^*_{NB})+d_X(\alpha_{NM}-\alpha_{NB})>0
\end{aligned}\tag{10}$$

가 되며 $\pi^*_{NB}>\pi^*_{NM}$, $\alpha_{NM}>\alpha_{NB}$이므로 $\Delta Y_{X,NB\to NM}>0$ ($\Delta Y_{Br,NB\to NM}=0.585$, $\Delta Y_{I,NB\to NM}=0.780$), 즉 MeOH-NB에 비해 MeOH-NM에서 ΔY가 큰 이유는 두 용매계 간의 수소결합주게 능력의 차이가 중요한 역할을 한다고 하겠으며, *t*-BuI가 *t*-BuBr에 비해 더 큰 영향을 받는다고 하겠다. MeOH-NB에서, 100% MeOH에서 30% aMeOH 조성으로 바뀔때 각 기질에 대한 $\Delta Y_{X,M\to NM}$은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
&\Delta Y_{Cl,M\to NM}=C_{Cl}(\pi^*_{NM}-\pi_M^*)+d_{Cl}(\alpha_{NM}-\alpha_M)\\
&\quad(100\%\,\text{MeOH}\to 40\%\,\text{MeOH}-\text{NM})\\
&\Delta Y_{Br,M\to NM}=C_{Br}(\pi^*_{NM}-\pi_M^*)+d_{Br}(\alpha_{NM}-\alpha_M)\\
&\quad(\alpha_{NM}-\alpha_M)\\
&\Delta Y_{I,M\to NM}=C_I(\pi^*_{NM}-\pi_M^*)+d_I(\alpha_{NM}-\alpha_M)
\end{aligned}\tag{11}$$

여기서 $\pi_{NM}^*-\pi_M^*>0$, $\alpha_{NM}-\alpha_M<0$이므로 $C_I>C_{Br}>C_{Cl}$ 및 $d_{Cl}>d_{Br}>d_{Br}>d_I$라고 예상할 때 $\Delta Y_I(0.708)>\Delta Y_{Br}(0.364)>\Delta Y_{Cl}(0.188)$이 되는 것은 $C_X(\pi^*_{NM}-\pi_M^*)$항, 즉 MeOH-NM에서는 용매의 극성-편극 효과가 용매조성 변화에 따른 기질의 반응성의 민감도를 좌우 한다고 하겠다.

Table 8. First order pate constants (k_1, s^{-1}) and activation parameters for the solvolyses of *t*-butylhalides in MeOH-E. G. mixtures[a]

Substrate	MeOH (%v/v)	25°C	35°C	45°C	65°C	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$-\Delta S^{\ddagger}$ (e. u)
	100	0.123	0.386±0.002	1.23±0.04	9.10±0.02	21.2	14.6
	90	0.175	0.614±0.004	1.99±0.01	17.0 ±0.3	22.3	10.0
	80	0.239	0.803±0.005	2.83±0.04	26.4 ±0.4	23.5	5.7
	70	0.325	1.15 ±0.02	4.14±0.04	39.6 ±0.2	23.8	4.0
	60	0.435	1.56 ±0.03	5.70±0.02	57.4 ±0.4	24.3	1.8
t-BuCl ($k_1\times10^5$)	50	0.528	2.01 ±0.04	7.22±0.03	74.5 ±0.1	24.3	1.1
	40	0.736	2.66 ±0.02	8.87±0.01	79.7 ±0.3	22.9	5.3
	30	0.909	3.37 ±0.03	12.2 ±0.02	110 ±3	23.4	3.1
	20	1.10	4.27 ±0.04	15.2 ±0.3	154 ±2	24.2	21.2
	10	1.64	5.95 ±0.03	20.3 ±0.4	190 ±2	23.3	2.3
	0	2.75	9.15 ±0.02	28.2 ±0.4	257 ±3	22.5	4.1
	100	0.371±0.001	1.34 ±0.03	4.72±0.04		23.4	0.3
	90	0.602±0.003	2.07 ±0.03	6.44±0.03		21.8	4.9
	80	0.834±0.005	2.90 ±0.04	9.15±0.04		22.0	3.5
	70	1.27 ±0.01	4.07 ±0.03	12.7 ±0.4		21.1	5.6
	60	1.74 ±0.02	5.67 ±0.01	16.8 ±0.3		20.8	6.0
t-BuBr ($k_1\times10^4$)	50	2.10 ±0.02	7.65 ±0.04	22.1 ±0.1		21.6	2.9
	40	2.89 ±0.03	9.53 ±0.02	27.4 ±0.4		20.6	5.6
	30	4.27 ±0.02	13.9 ±0.1	38.7 ±0.1		20.2	6.2
	20	5.25 ±0.02	16.4 ±0.5	50.2 ±0.3		20.7	4.2
	10	6.02 ±0.02	20.4 ±0.3	66.1 ±0.1		22.0	0.5
	0	8.72 ±0.03	27.2 ±0.2	107 ±1		23.0	4.5
	100	1.18 ±0.01	4.15 ±0.02			22.1	2.4
	90	1.36 ±0.02	6.08 ±0.05			26.8	13.5
	80	2.51 ±0.02	8.89 ±0.04			22.5	0.4
	70	3.61 ±0.03	12.2 ±0.1			21.6	−1.7
	60	4.81 ±0.01	16.5 ±0.3			21.9	−0.2
t-BuI ($k_1\times10^4$)	50	5.92 ±0.02	23.1 ±0.2			24.3	8.1
	40	6.60 ±0.02	28.9 ±0.1			26.4	15.4
	30	10.3 ±0.2	30.0 ±0.2			18.9	−8.7
	20	13.2 ±0.4	46.2 ±0.4			22.3	3.0
	10	16.2 ±0.2	58.9 ±0.3			23.0	5.8
	0	25.7 ±0.2	92.4 ±0.3			22.8	6.0

[a] k_1 values for *t*-BuCl at 25°C are extrapolated values from Arrhenius plots.

MeOH-NB의 경우 100% MeOH에서 30% MeOH조성으로 바뀔때

$$\Delta Y_{Br,M\to NB}=C_{Br}(\pi^*_{NB}-\pi_M^*)+d_{Br}(\alpha_{NB}-\alpha_M)$$
$$\Delta Y_{I,M\to NB}=C_I(\pi^*_{NB}=\pi_M^*)+d_I(\alpha_{NB}-\alpha_M) \quad (12)$$

이며 $\pi^*_{NB}-\pi_M^*>0$, $\alpha_{NB}-\alpha_M<0$, $C_L>C_{Br}, d_{Br}>d_I$ 라고 가정할 때 $\Delta Y_I(-0.072)>\Delta Y_{Br}(-0.221)$이 되는 것은 MeOH-NM계에서와 같이 MeOH-NB계에서도 용매의 π^*가 용매조성 변화에 따른 기질의 반응성의 민감도를 좌우 한다고 하겠다.

Table 5 및 6에서 활성화엔탈피는 비교적 큰 값인 반면 활성화엔트로피는 비교적 작은 음의

값을 갖는 전형적인 S_N1 성향을 보인다.

MeOH-Ethylene Glycol · *t*-ButylHalides의 가용매분해반응. *Table* 8에 MeOH-Ethyleneglycol 혼합용매에서 *t*-BuX(X=Cl, Br, I)의 가용매 분해반응속도상수가 요약 되어 있다. 기질의 반응성은 *t*-BuI>*t*-BuBr>*t*-BuCl의 순이며 EG의 조성 증가에 따라 속도가 증가한다. *Table* 1에 요약된 용매의 극성치를 비교할때 모든 기질에 대해 $k_{100\%EG}/k_{100\%M}=22\sim28$로 예상외의 큰 값을 보인다. 비록 EG이 한 분자내에 두개의 수소결합주게 능력을 갖는다 하더라도 MeOH에 비해 반응속도가 두배 이상 증가할 수는 없겠다. 따라서 EG에서 반응속도가 매우 크게 증가하는 현상은 EG용매의 구조에 기인한다고 결론 지·수 밖에 없다. EG는 다른 용매에 비해 상당히 큰 점도계수를 가지는 것으로 보아 (*Table* 1 참조) 수개의 EG 분자가 수소결합에 의해 큰 덩어리를 이룬다고 여겨진다. 마치 crown ether계가 양이온의 용매화에 효과적이듯이 EG의 큰 덩어리가 전이상태 $[t\text{-Bu}^+\cdots X^-]^*$를 효과적으로 용매화 시켜서 반응속도를 크게 증가 시키지 않을까 여겨진다. EG에서의 가용매 분해반응 등에 대한 연구는 아직까지 이루어 진것이 거의 없는 상태이며 이 분야에 대한 연구결과가 더 쌓인 후에 규명 될것으로 본다.

감 사. 본 연구는 1986년도 문교부 자유과제 학술 연구 조성비로 이루어 진것이며 이에 대하여 사의를 표한다.

인 용 문 헌

1. (a) M. A. Coplan and R. M. Fluoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1181 (1964); (b) A. D. Aprano, M. Gofferdi, and R. Triolo, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **72**, 79 (1976); (c) R. Criegee, *Chem. Engr. News*, Mar. 22, 1965.
2. (a) H. W. Lee, S. Laand I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 115 (1980); (b) I. Lee and I. S. Koo, *ibid.*, **25**, 7 (1981); (c) I. Lee and I. S. Koo, *Bull Korean Chem. Soc.*, **2**, 41 (1981); (d) O. Rogne, *J. Chem. Soc.* (B), 1294 (1968), *ibid.*, 663 (1969), *ibid.*, 1855 (1971); (e) I. Lee, B. S. Lee, I. S. Koo, and S. C. Shon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 189 (1983).
3. (a) E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", Wiley (1968); (b) J. F. Kingu, R. G. Pews, *Can. J. Chem.*, **43**, 847 (1965).
4. M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485, (1980).
5. E. C. Evers and A. G. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1739 (1951).
6. C. P. Wright and M. Murray-Rust, *et. al.*, *J. Chem. Soc.*, 199 (1931).
7. K. B. McAlpine, and C. P. Symth, *J. Chem. Phys.*, **3**, 55 (1935).
8. N. Koizumi and T. Hanai, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1496 (1956).
9. K. E. Howlett, *J. Chem. Soc.*, 1784 (1955).
10. R. H. Goshorn, T. Boyd, E. F. Degering, R. L. Shriner, and F. J. Wolf, "Org. Syn.," Vol. 1, P. 38, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1941.
11. H. Stone and H. Shechter, "Org. Syn." Coll. Vol. 4, P. 324 John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1963.
12. M. J. Kamlet and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 377 (1976).
13. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1928).
14. H. W. Lee and I. Lee, *BullInst. Basic Sci., Inha Univ.*, **3**, 101 (1982).
15. R. Foon and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **15**, 684 (1962).
16. (a) R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker and T. J. Broxton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5049 (1968); (b) A. J. Parker, Rate of bimolecular substitution reactions in protic and dipolar aprotic solvents, "Advance in Physical Organic Chemistry" (V. Gold Ed.), Academic Press, N. Y., 1967.
17. M. H. Abraham, R. W. Taft, and M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.*, **46**, 3053 (1981).
18. (a) S. Winstein, E. Grunwald, and J. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700 (1951); (b) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **78**, 2770 (1956).

19. M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, J. M. Harris and R. W. Taft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1097 (1987).
20. I. Lee, B. S. Lee, S. C. Sohn and B. C. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 19 (1985).
21. S. Winstein and A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
22. E. Grunwald and S. Winstein, *ibid.*, **70**, 846 (1948).
23. J. Shorter and C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 2412 (1949).