

고압하에서 1-Adamantyl Fluoroformate의 가용매분해반응에 대한 속도론적 연구

景鎮範* · Dennis N. Kevill¹ · 金鍾結
漢陽大學校 化學科
(1992. 5. 19 접수)

Kinetics of the Solvolysis of 1-Adamantyl Fluoroformate under High Pressure

Jin Bum Kyong*, Dennis N. Kevill¹, and Jong Chul Kim
Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received May 19, 1992)

요 약. 메탄올 및 에탄올 수용액내에서 1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응속도를 여러 압력하에서 전도도방법을 이용하여 측정하였다. 이들 속도상수로부터 활성화부피(ΔV^\ddagger), 활성화압축율계수($\Delta\beta^\ddagger$), 활성화엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger), 그리고 활성화 착물에서의 charge development(ΔP)를 구하였다. 또한 에탄올 수용액내에서 가용매분해반응으로 인한 생성물에 대한 selectivity를 GC를 이용하여 측정하였다. 그 결과 ΔV^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 의 값은 모두 음의 값을 ΔH^\ddagger 는 양의 값을 ΔS^\ddagger 은 큰 음의 값을 얻었다. 이 현상을 용매구조변화에 대하여 논의하였다. 이들 결과로부터 본 반응은 acyl carbon을 공격하는 이분자성반응과 가용매분해과정(S-D)인 용매-분리이온쌍반응으로 추정할 수가 있었다.

ABSTRACT. Specific rates of solvolysis of 1-adamantyl fluoroformate in hydroxylic solvents have been measured by an electric conductivity method under various pressures. The activation parameters (ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) and average pressure within the solvation-shell of activated complex (charge development) have been estimated from the rates. Also, the selectivities for the formation of solvolysis products in aqueous ethanol have been determined by response-calibrated GC. The values of ΔV^\ddagger and $\Delta\beta^\ddagger$ are both negative, but ΔH^\ddagger is positive and ΔS^\ddagger is large negative. This behavior is discussed in terms of electrostriction of solvation. From these results, it could be postulated that the solvolysis of 1-adamantyl fluoroformate have two major reaction pathway.

서 론

최근 고압하에서 화학반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 주된 원인은 고압하에서 반응속도를 측정하여 활성화부피 및 활성화압축율을 결정함으로써 전이상태에 대한 많은 정보를 얻을 수 있고, 더욱이 반응메카니즘 연구에 유용한 도구로 사용될 수 있기 때문이다.

이미 대기압하에서 친핵체 역할을 하는 가용매분해반응에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다²⁻⁷. Grunwald-Winstein 등⁸⁻¹⁰은 tert-butyl chloride를 기

준물질로하여 가용매분해반응에 미치는 용매효과에 관한 연구를 하였고, Bentley¹¹⁻¹⁴ 및 Kevill¹⁵들은 primary, secondary alkyl tosylate, 1-adamantyl halide 및 1-adamantyl chloroformate의 가용매분해반응에 대한 S_N1-S_N2 borderline에 해당되는 메카니즘의 평가기준을 연구보고하였다.

이렇게 가용매분해반응에 대한 연구가 대기압하에서 많이 이루어지고 있지만 다른 한편으로는 높은 압력을 장시간 유지할 수 있는 장치가 Bridgman¹⁶에 의해 고안됨에 따라 반응메카니즘을 논할 때 활성화

엔트로피(ΔS^*)를 사용하는 것보다 압력을 변화시켜 가면서 반응속도를 측정하여 얻을 수 있는 활성화 부피(ΔV^\ddagger)를 이용하는 것이 보다 직접적이고 더욱 정확한 방법임이 잘 알려진 사실이다.

Buchann과 Hamann¹⁷은 고압하에서 tert-butyl chloride가 에탄올 수용액내에서 이온화할 때의 반응속도를 측정하여 그에 따른 이온 용매화 자유에너지를 고찰하였고, Sera들은¹⁸ primary, secondary 및 tertiary alkyl tosylate의 연구에서 치환체가 변화함에 따라 ΔV^\ddagger 가 변화하며, 이 ΔV^\ddagger 를 Hammett식의 치환기상수와 비교함으로써 두 파라미터 간의 관계를 고찰하였다. 특히 화학반응메카니즘을 보다 정확하게 규명하기 위하여 le Nobel과 그 공동 연구자들은^{19,20} 용액내에서 유기 및 무기반응을 고압하에서 측정하여 ΔV^\ddagger 의 평가기준에 대한 토대를 마련하였다.

본 연구에서는 연구가 이루어져 있지 않은 tertiary alkyl fluoroformate중 1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응을 압력을 변화시켜가면서 반응속도를 결정하고, 이로부터 활성화파라미터를 산출하여 본 반응에 대한 전이상태구조 및 반응메카니즘을 논의하였으며, 또한 대기압하에서 본 반응에 대한 생성물에 대하여도 고찰하였다.

실 험

시약 및 기기. 1-adamantyl fluoroformate(1-AdOCOF, Aldrich)는 petroleum ether로 재결정하여 사용하였고, 이때 mp. 32~34°C(lit.²¹ mp. 31~32°C)로써 문헌치와 잘 일치함을 확인하였다. 에탄올, 메탄올, 1-adamantanol, 1-adamantyl ethyl ether, 1-adamantyl ethyl carbonate 및 1-fluoroadamantane은 전 연구자들^{22~25}과 같은 방법으로 정제 및 합성하였다. 증류수는 이온교환수지를 통한 다음 일반적인 방법에 의해 증류하였다. 반응용액은 실험하고자하는 혼합용매를 주사기를 이용하여 전도도셀내에 넣고, 기질 1-adamantyl fluoroformate를 실험할 때마다 필요한 양만큼 화학천칭(Oertling, R 42, U. K. digital)으로 달아 농도가 $3.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3} M$ 정도되게 사용하였다.

각 압력에 따른 반응용액의 전도도는 이전에 실

험했던 방법과 같이 행하였고²⁶, 온도 유지는 항온조, Neslab, endocal, RTE-9DD를 사용하였다.

반응속도 및 활성화파라미터의 결정. 1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응의 결과로 이온이 생성되므로 반응용액의 전도도가 증가한다. 본 반응에서 혼합용매의 농도를 기질의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차반응으로 진행시켰다. 초기전도도 λ_0 와 무한 시간에서의 전도도 λ_∞ 의 재연성 있는 정확한 측정이 어렵기 때문에 Guggenheim plot에²⁷ 의하여 속도상수 k 를 측정하였다 [$\ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_\infty) = -kt + \text{constant}$].

또한 전이상태 이론에 따르면 활성화부피, ΔV^\ddagger 는 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$-\Delta V^\ddagger = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

여기서 ΔV^\ddagger 를 계산하기 위하여 $\ln k$ 대 P 의 관계를 고찰하면 속도상수 k 와 압력 P 간의 정확한 이론식이 정립되어 있지 않지만 일반적으로 이차식이 널리 알려져 있다.

$$\ln k = a + bP + cP^2 \quad (2)$$

식 (2)를 식 (1)에 대입하고 정리하면, $\Delta V^\ddagger = -RT(b + 2cP)$ 이고, 또한 대기압하에서의 활성화부피, ΔV^\ddagger_0 와 활성화압축율, $\Delta \beta^\ddagger$ 는 다음과 같다^{28~31}.

$$\Delta V^\ddagger_0 = -RTb \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta \beta^\ddagger &= - \left(\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial P} \right)_T = - \left\{ \left(\frac{\partial \bar{V}_T}{\partial P} \right)_T - \sum_i \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial P} \right)_T \right\} \\ &= 2RTc \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 \bar{V}_T 는 전이상태의 분몰랄부피이며, \bar{V}_i 는 초기상태의 분몰랄부피이다. 식 (3), (4)의 값들은 식 (2)의 계수로부터 얻을 수가 있다. 또한 활성화상태에서의 용매화접질내의 압축율에 따른 charge development($\Delta P = P_i - P_0$)를 알아보기 위하여 다음과 같은 식 (5)를 도입하였다³².

$$\left(\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\Delta P} (-\Delta V^\ddagger_0) + \text{constant} \quad (5)$$

식 (5)에서 $(\partial \Delta V^\ddagger / \partial P)_T$ 와 $(-\Delta V^\ddagger_0)$ 를 플롯트하여

그 직선의 기울기로부터 ΔP 를 구할 수가 있다. 그리고 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 값도 구하였다.

반응생성물분석. 에탄올 수용액(60~100% EtOH) 내에서 약 $7.0 \times 10^{-3} M$ 1-adamantyl fluoroformate 이 가용매분해반응의 결과로 생성물이 얻어진다. 이 생성물을 GC(Hewlett packard Model 430)에 의하여 이전에 연구한 방법¹⁵과 같이 분석하였다. 이때 얻어진 생성물들의 머무른 시간(min.)은 12.00에서 1-fluoroadmantane, 14.30에서 1-adamantyl ethyl ether, 19.80에서 1-adamantanol, 33.00에서 1-adamantyl ethyl carbonate가 각각 확인되었다. 이러한 결과들을 이용하여 이성분 혼합용매내에서 경쟁적 반응으로 인한 selectivity, S를 얻을 수가 있다^{14,33,34}.

$$S_{Acy} = \frac{[1\text{-adamantanol}][\text{ethanol}]}{[1\text{-adamantyl ethyl carbonate}][\text{water}]}$$

$$S_{S-D} = \frac{[1\text{-adamantanol}][\text{ethanol}]}{[1\text{-adamantyl ethyl ether}][\text{water}]} \quad (6)$$

결과 및 고찰

1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응. 1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응의 결과로 이온이 생성되므로 반응용액의 전도도가 반응이 진전됨에 따라 증가한다. 본 실험에서는 90, 80, 70, 60%인 에탄올 수용액과 90, 80%인 메탄올 수용액내에서 온도를 40°C와 50°C로 유지시키고, 압

력을 1, 200, 500, 1000 bar로 변화시켜가면서 일정한 시간간격으로 가용매분해반응에 따른 전도도를 측정하였다. 이를 이용하여 $\ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_t)$ 와 시간, t 로부터 반응속도상수, k 를 구하여 Table 1에 종합하였다.

Table 1에서 k 값은 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하고, 혼합용매내에서는 물의 함량이 증가함에 따라 증가함을 알 수가 있었다. 또한 모든 조건하에서는 에탄올 수용액보다는 메탄올 수용액에서 약 3배 정도 속도상수가 큼을 알 수가 있다. 이러한 현상은 가용매분해반응시 이온이 생성되므로 에탄올 수용액보다는 메탄올 수용액의 용매화 이온화력 (Y_{G-W})이 일반적으로 큰 값을 가지고 있기 때문으로 생각된다³⁵.

가용매분해반응의 생성물 연구. 1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응의 결과로 생성물이 얻어진다. 본 실험에서는 100, 95, 90, 80, 70 60%인 에탄올 수용액내에서 온도 50°C로 유지시키고, 반감기의 10배되는 위치에서 반응용액을 주사기로 약 1 μ 를 취하여 GC(FID)로 확인한 결과 생성물들은 1-adamantyl fluoride, 1-adamantyl ethyl ether, 1-adamantanol 및 1-adamantyl ethyl carbonate이 있다. 그 결과를 Table 2에 종합하였다.

여기서 100% EtOH의 가용매분해반응에서 소량의 1-adamantanol이 생성된 것은 실험과정에서 습기와 기질의 반응에 기인한 것으로 생각된다. 혼합용매의 물함량이 증가함에 따라 1-adamantanol은 증가하고, 1-adamantyl ethyl carbonate는 감소하였

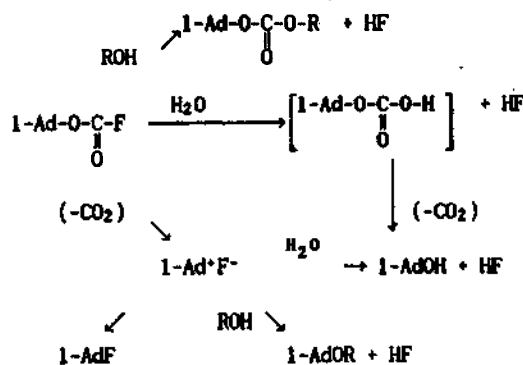
Table 1. Rate constants of solvolysis of 1-adamantyl fluoroformate in binary solvents under various pressures

T(°C)	P(bar)	$10^6 k, \text{sec}^{-1}$					
		90%EtOH	80%EtOH	70%EtOH	60%EtOH	90%MeOH	80%MeOH
40	1		6.202	10.07	16.13	8.576	18.71
	200		7.819	12.55	19.88	10.90	23.45
	500		10.65	17.15	26.90	15.08	32.48
	1000		16.05	27.55	43.06	23.50	54.03
50	1	5.414	11.47	19.12	25.23	15.44	34.50
		(0.233) ^a	(1.139) ^a	(3.422) ^a	(7.064) ^a		
		(5.181) ^b	(10.33) ^b	(15.70) ^b	(18.17) ^b		
	200	6.941	14.85	24.67	31.75	20.21	44.38
		9.466	20.57	34.25	43.11	29.11	62.18
		13.38	30.05	51.19	64.87	48.17	97.64

^a k_{S-D} : Values calculated by % of product via S-D (Table 2), ^b k_{acy} : Values obtained by $k - k_{S-D}$.

으며, 전 용매계를 통하여 1-adamantyl ethyl ether와 1-adamantyl fluoride는 적은 값으로 나타났다. 이미 연구한¹⁵ 1-adamantyl chloroformate의 가용매 분해반응에 대한 생성물과 비교하면 1-adamantyl chloroformate는 100% EtOH에서만 미량의 1-adamantyl ethyl carbonate(0.67%)가 검출되었다. 이와 같은 결과들로부터 1-adamantyl fluoroformate의 가용매분해반응을 Scheme 1과 같이 나타내었다.

위와 같이 1-Ad⁺F⁻로 진행(S-D)되는 과정과 acyl carbon을 공격하여 1-adamantyl ethyl carbonate와 1-adamantyl carbonic acid를 생성시키는 과정(acyl)으로 나뉜다. Scheme 1에서 acyl carbon을 통해서 얻어지는 생성물 1-adamantanol과 1-Ad⁺F⁻ 과정을 통해 생성물이 얻어지는 1-adamantanol 사이의 퍼센트, S-D를 통한 전체 퍼센트 및 selectivity, S_{acyl}와 S_{S-D}를 구하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나



Scheme 1. Kinetics of the solvolysis-decomposition.

타난 S_{S-D} 값은 가용매분해반응시 용매-분리이온쌍(R⁺||X⁻)이 미세한 selectivity 값들과 유사하며^{15,36-38}, S_{acyl}값에 대한 경향도 이미 연구된 치환염화벤조일과 유사하다³⁹.

또한 반응속도와 용매이온화력, Y_d⁴¹의 상관관계를 나타내는 Grunwald-Winstein 식⁸, log(k/k₀)=mY_d을 S-D 과정에 적용한 결과 m=0.649(상관계수, r=0.996)로써 용매이온화력에 민감한 편이며, 확장된 Grunwald-Winstein⁹식 log(k/k₀)=lN+mY_d을 acyl 반응과정에 적용한 결과 l=1.71, m=0.643(상관계수, r=0.976)로써 용매친해성도, N_T⁴¹에 더 민감한 반응을 보임을 알 수가 있다.

가용매분해반응의 압력 및 온도의존. 반응속도의 압력의존성을 고찰하기 위하여 본 실험 데이터를 식 (2)에 적용시켜 계수 a, b, c를 계산하여 이들 값을 식 (3)과 식 (4)에 대입하여 활성화부피 ΔV[‡]와 활성화압축률계수 Δβ[‡]를 Table 4에 종합하였다. 여러

Table 2. Percentages of products in the solvolysis of ca. 0.007M 1-adamantyl fluoroformate in aqueous ethanol at 50.0°C

Solvent (%EtOH) ^a	1-AdF (12.00) ^b	1-AdOEt (14.30) ^b	1-AdOH (19.80) ^b	1-AdOCOEt (33.00) ^b
100	0.79	6.0	3.3	89.9
95	0.35	2.0	12.2	85.5
90	0.53	2.3	18.8	78.4
80	1.43	3.8	32.1	62.7
70	2.5	5.3	44.1	48.1
60	3.4	6.7	55.1	34.8

^aOn volume-volume basis, ^bRetention time(min) under the GC condition.

Table 3. Percentages of products formation for solvolysis-decomposition(S-D) and attack at acyl carbon in aqueous ethanol and selectivity values(S)

Solvent (%EtOH)	1-AdOH ^a [1-AdOEt]	1-AdOH via S-D ^b	1-AdOH via attack at acyl carbon ^c	% of product via S-D ^d	S _{S-D} ^e	S _{acyl} ^f
95	0.29	0.58	8.32	3.03	1.63	0.57
90	0.58	1.33	14.2	4.30	1.54	0.50
80	1.15	4.37	24.4	9.93	1.37	0.48
70	1.80	9.54	31.3	17.9	1.25	0.47
60	2.54	17.0	34.8	28.0	1.13	0.46

^aValues obtained after solvolysis of 1-AdOCOCl at 25°C¹⁵, ^bValues calculated by multiplying the %1-AdOEt (Table 2) by the ratio in column 2, ^cThe %1-AdCOOH is taken as the difference between the measured (Table 2) %1-AdOH and the estimated %1-AdOH from S-D pathway, ^dSum of %1-AdOH via S-D, %1-AdF (Table 2) and %1-AdOEt (Table 2), divided by 0.967, ^eSee eq. (6).

Table 4. Activation volume parameters of solvolysis of ca. 0.003 M 1-adamantyl fluoroformate in aqueous organic solvents^a

Temp. (°C)	Solvent	$-\Delta V^\ddagger$ (ml·mole ⁻¹)	$-\Delta\beta^\ddagger \times 10^2$ (ml·bar ⁻¹ ·mole ⁻¹)
40	80%EtOH	31.7	1.38
	70%EtOH	29.3	0.62
	60%EtOH	27.7	0.43
	90%MeOH	32.6	1.27
	80%MeOH	30.0	0.46
50	90%EtOH	35.8	2.31
	80%EtOH	37.0	2.22
	70%EtOH	36.3	1.96
	60%EtOH	34.3	2.22
	90%MeOH	39.4	1.73
	80%MeOH	35.4	1.49

^aOn volume-volume basis.

혼합용매내에서 ΔV^\ddagger 값은 큰 음의 값을 나타내고 있다. 이는 압력증가에 따라 반응속도가 빨라짐을 의미한다(Table 1).

또한 활성화부피는 반응물질자체의 변화에서 생기는 부피변화 ΔV^\ddagger_{intr} 와 반응물질과 혼합용매와의 상호작용으로 일어난 부피변화 ΔV^\ddagger_{solv} 의 합으로 나타내므로 식 (7)과 같이 표현할 수가 있다.

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V^\ddagger_{intr} + \Delta V^\ddagger_{solv} \quad (7)$$

식 (7)은 이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에서는 ΔV^\ddagger_{intr} 에 의하여 ΔV^\ddagger 가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV^\ddagger_{solv} 가 ΔV^\ddagger 에 큰 영향을 미친다고 전 연구자들은 보고하였다^{31,41,42}. 본 연구에서도 ΔV^\ddagger 의 값은 주로 ΔV^\ddagger_{solv} 에 의한 것으로 생각되며, 이는 전이상태에서 acyl carbon의 C원자와 F원자간의 결합길이가 늘어남에 따른 부피증가보다는 쌍극자상태를 이루면서 주위의 극성용매인 혼합용매를 끌어당기면서 생기는 전기적 억압 현상에 의한 부피감소가 더 큰 영향을 미친다고 보여진다. Table 4에서 물의 함량이 증가할수록 $|\Delta V^\ddagger|$ 의 값은 감소하고 있다. 일반적으로 기용매분해반응에 대한 전기적억압 항(ΔV^\ddagger_{solv})은 전이상태에서 전하분산의 정도에 의존한다^{38,43,44}. 즉 발달된 전하가 전 분자에 광범위하게 더 많이 분산되었을 때 전기적 억압효과는 적게 나타난다. 따라서 본 반응에서도

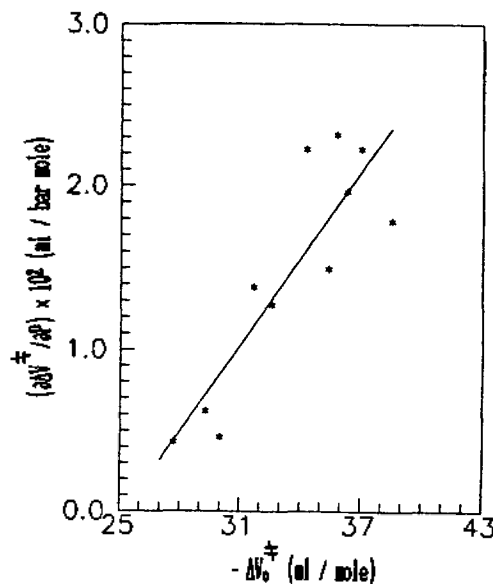


Fig. 1. The plot $(\partial\Delta V^\ddagger/\partial P)$ vs. ΔV^\ddagger (slope = 1.636×10^{-3} , $\Delta P = 6.11 \times 10^2$ bar).

수소결합에 의하여 전하분산이 일어나므로 물의 함량이 증가할수록 $|\Delta V^\ddagger|$ 값은 감소현상이 일어난다고 할 수 있다. 그리고 $\Delta\beta^\ddagger$ 도 모두 음의 값을 나타내고 있는데 이는 식 (4)로부터 압력변화에 따른 분 몰랄부피의 변화율을 의미하는 것으로써, 압력이 증가함에 따라 활성화부피변화가 감소하는 것을 말한다. 이는 전이상태에서 결합깨짐 보다는 결합형성이 선행되는 조건을 의미한다. Sera¹⁸, le Noble⁴³, Laidler⁴⁴와 같은 연구자들에 의하면 $|\Delta V^\ddagger|$ 값이 작은 반응에서는 이분자성향이, $|\Delta V^\ddagger|$ 값이 큰 반응에서는 이분자성향으로 알려져 있다⁴⁵.

본 반응의 solvation shell에 대한 charge development ΔP 를 알아보기 위하여 식 (5)와 Table 4를 이용하여 Fig. 1에 나타내었다.

이 그림으로부터 기울기를 구하여 역수를 취하면 $\Delta P \approx 6.00 \times 10^2$ bar이었다. 일반적으로 약산과 물의 해리에 대한 이온화반응은⁴⁶ $\Delta P \approx 4.61 \sim 10^3$ bar, 여러 유기용매내에서 pyridine과 benzyl bromide의 Menshutkin 반응은¹⁸ $\Delta P \approx 8.92 \times 10^2$ bar, DMF 용매내에서 pyridine과 benzyl chloride의 Menshutkin 반응은⁴⁷ $\Delta P \approx 2.26 \times 10^3$ bar, 에탄올수용액 내에서 치환 benzyl chloride의 기용매분해반응은⁴⁸ $\Delta P \approx 1.08 \times 10^3$ bar로 보고되어 있다. 이와 같은 결

Table 5. Activation parameters for the solvolysis of 1-adamantyl fluoroformate in aqueous organic solvents

P(bar)	ΔH^* , kcal·mole ⁻¹ (- ΔS^* , cal·mole ⁻¹ K ⁻¹) ^a				
	80% EtOH	70% EtOH	60% EtOH	90% MeOH	80% MeOH
1	11.7 (40.4)	12.3 (37.8)	8.36 (49.3)	11.2 (41.5)	11.7 (38.4)
200	12.3 (38.3)	13.0 (35.1)	8.78 (47.5)	11.8 (39.1)	12.2 (36.3)
500	12.6 (36.6)	13.3 (35.5)	8.85 (46.7)	12.6 (35.9)	12.4 (34.9)
1000	12.0 (37.7)	11.8 (37.2)	7.61 (49.7)	13.8 (31.2)	11.3 (37.6)

^aValues in parentheses are ΔS^* at 40°C.

과들과 본 연구와 비교할 때 전이상태에서 charge development는 비교적 적은 값이므로 전이상태에서 이온화반응, Menshutkin 반응 및 강한 가용매분해반응보다는 전하가 발달치 못한 상태이다.

반응속도의 온도의존을 고찰하기 위하여 Table 1의 반응속도상수 k 값을 각 온도에 따라 절대반응속도식에 대입하여 활성화엔탈피, ΔH^* 및 활성화 엔트로피, ΔS^* 값을 구하여 Table 5에 종합하였다.

모든 조건하에서 ΔH^* 값은 전반적으로 적은 값을 ΔS^* 값은 큰 음의 값을 나타내고 있다. 이러한 경향은 여러 연구자들에 의해^{47,49,50} 엔트로피 인자가 증가하고 있다는 것이 보고되어 있다.

결 론

1-adamantyl fluoroformate와 혼합용매간의 반응 경로에는 기질의 acyl carbon을 공격하는 반응과 일부 CO₂가 이탈되어 가용매분해반응(S-D)이 일어나는 두 가지 경로가 있음을 확인하였다. selectivity값의 결과로부터 S-D 과정은 용매이온화력에 민감한 용매-분리이온쌍(1-Ad⁺||F) 반응이며, acyl carbon 과정은 용매친핵성도에 민감한 이분자반응이다. 본 반응은 기질만의 ΔV_{int}^* 효과보다 기질과 용매간의 ΔV_{solv}^* 효과가 전이상태에 더 큰 영향을 미치고, ΔP 값으로 보아 전이상태에서 일반 이온화 반응 및 Menshutkin 반응보다 전하가 발달치 못한 구조로 이루고 있음을 의미한다. 또한 ΔV_{int}^* , ΔS^* 값

등을 비교하여 볼 때 본 반응은 주로 이분자반응으로 진행되는 과정이나 일부 반응은 S-D 과정을 지나는 용매-분리이온쌍(solvent-separated ion pair) 반응임을 알 수가 있었다.

본 연구는 한양대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. Department of chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115, U.S.A.
2. E. D. Hughes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 173 (1964).
3. A. Streitwieser Jr., "Solvolitic displacement reaction", McGraw-Hill book Co., Inc., N.Y., 1962.
4. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
5. A. Queen, *Can. J. Chem.*, **45**, 1619 (1967).
6. D. N. Kevill, "The chemistry of acyl halides", Ed. S. Patai Wiley-Inter., New York, N.Y., 1972, pp. 381~453.
7. D. A. da Roza, L. J. Andrews, and R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7003 (1973).
8. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
9. S. Winstein, E. Grunwald, and H. W. Janes, *ibid.*, **73**, 2700 (1951).
10. A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **79**, 1597 (1957).
11. T. W. Bentley and P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7658 (1976).
12. F. L. Schadt, T. W. Bentley, and P. V. R. Schleyer, *ibid.*, **98**, 7667 (1976).
13. T. W. Bentley, C. T. Bowen, D. H. Morten, and P. V. R. Schleyer, *ibid.*, **103**, 5466 (1981).
14. T. W. Bentley and G. E. Carter, *ibid.*, **104**, 5741 (1982).
15. D. N. Kevill, J. B. Kyong, and F. L. Weitz, *J. Org. Chem.*, **55**, 4304 (1990).
16. P. W. Bridgman, "The physics of high pressure", Bell, London, 1952.
17. J. Buchanan and S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1425 (1953).
18. A. Sera, C. Tamagami, and K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3490 (1973); **47**, 704 (1974);

- 47, 881 (1974).
19. T. Asano and W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, **78**, 407 (1978).
 20. R. V. Eldile, T. Asano, and W. J. le Noble, *ibid.*, **89**, 549 (1989).
 21. L. Moroder, L. Wackerle, and E. Wunsch, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **357**, 1647 (1976).
 22. D. N. Kevill, K. C. Kolwyck, and F. L. Weitzl, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7300 (1970).
 23. D. N. Kevill and F. L. Weitzl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2162 (1972).
 24. R. C. Fort Jr. and P. V. R. Schleyer, *J. Org. Chem.*, **30**, 789 (1965).
 25. F. N. Stepanov and Y. I. Srebrodofskii, *J. Org. Chem., USSR (English Ed.)*, **2**, 1609 (1966).
 26. O. C. Kwun and J. B. Kyong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 259 (1985).
 27. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
 28. S. W. Benson and J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 152 (1961).
 29. E. Whalley, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **2**, 92 (1964).
 30. I. S. Golinkin, W. G. Laidlaw, and J. B. Hyne, *Can. J. Soc.*, **44**, 2193 (1966).
 31. H. Kelm, "High pressure chemistry", D. Reidel Pub. Co., Dor., Holland, 1977.
 32. Y. Kondo, H. Tojima, and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1408 (1967); **45**, 3579 (1972); **46**, 2988 (1973).
 33. J. M. Harris, D. c. Clark, A. Becker, and J. F. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4478 (1974).
 34. A. Pross and Y. Karton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 595 (1978).
 35. P. R. Wells, *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963).
 36. Kaspi and Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3829 (1980).
 37. S. P. McManus and S. E. Zutaut, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2859 (1984).
 38. T. Ando and S. Tsukamoto, *ibid.*, 2775 (1977).
 39. T. W. Bentley and I. S. Koo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1385 (1989).
 40. D. N. Kevill and S. W. Anderson, *J. Org. Chem.*, **56**, 1845 (1991).
 41. N. S. Issacs, "Liquid phase high pressure chemistry", John Wiley & Sons, 1981.
 42. M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
 43. W. J. le Noble, B. L. Yates, and A. W. Scaplehorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3751 (1967).
 44. K. J. Laidler and R. Martin, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1**, 113 (1969).
 45. D. N. Kevill, *Chem. Comm.*, 421 (1981).
 46. D. A. Lown, H. R. Thirsh, and L. W. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).
 47. K. J. Choi, Y. H. Lee, J. B. Kyong, and J. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 291 (1988).
 48. J. B. Kyong, *et al.*, *ibid.*, **30**, 40 (1986).
 49. D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 883 (1953).
 50. R. F. Hudson, *Ber. Bunsenges. Physic. Chem.*, **68**, 215 (1964).