

2-염화티오펜술포닐의 가용매 분해반응*

崔靈徽 · 吳智恩 · 姜大鎭 · 丘實鮮 · 李益春[†]

경상대학교 사범대학 과학교육과

[†]인하대학교 이과대학 화학과

(1993. 3. 16 접수)

Solvolysis of 2-Thiophenesulfonyl Chloride*

Jin-Chel Choi, Jieun Oh, Dae Ho Kang, In Sun Koo, and Ikchoon Lee[†]

Department of Science Education, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received March 16, 1993)

요 약. 25°C에서 메탄올, 에탄올, 아세톤 이성분 혼합수용액과 물, 메탄올에서의 가용매분해반응 속도 상수를 결정하고, 이들 속도자료를 Grunwald-Winstein 식과 Kivinen 관계식을 이용하여 해석하였다. 또한 물과 메탄올에서의 속도론적 용매 동위원소 효과와 알코올-물 혼합용매계에서 생성물 선택성 값을 결정하였다. 염화 2-티오펜술포닐의 가용매 분해반응에 대한 속도론적 용매 동위원소 효과는 메탄올과 물에서 각각 2.24와 1.47이었다. 에탄올-물에서의 술포닐 에스테르 형성에 대한 선택성 값은 최대값을 나타내었다. 메탄올과 물에서의 속도론적 용매 동위원소 효과, 알코올 수용액에서의 선택성 자료와 용매효과로부터, 본 연구에서의 반응은 극성이 낮은 용매계에서는 일반염기 촉매반응과 또는 S_N1 반응이 유리하고, 극성이 큰 용매계에서는 S_N2 반응이 유리한 반응으로 진행되는 것으로 제안하였다.

ABSTRACT. Rate constants of solvolysis of 2-thiophenesulfonyl chloride were determined in aqueous binary mixtures with methanol, ethanol, acetone in water and in methanol. These data are interpreted using the equation of Grunwald-Winstein and Kivinen relationship. Also, kinetic solvent isotope effects in water and in methanol and product selectivities in alcohol-water mixtures were determined. Kinetic solvent isotope effect for hydrolysis of 2-thiophenesulfonyl chloride was 2.24 and 1.47 for methanol and water, respectively. Selectivity values for formation of ester relative to acid in ethanol-water mixtures show maximum S value. From kinetic solvent isotope effect in methanol and water, selectivity data in aqueous alcoholic solvents and solvent effects, it is proposed that the reaction channel favoured in low polarity solvents is general-base catalysis and/or is possibly addition elimination (S_N1) reaction pathway and in high polarity solvents is S_N2 reaction mechanism.

서 론

여러 해 동안 가용매 분해반응에 대한 Grunwald-Winstein¹⁻³ 도식에서의 분산(dispersion) 현상은 이성분 혼합 용액에서의 가용매 분해반응에 대한 반응속도의 정량적인 해석을 어렵게 하고 있다⁴. 이러한 분산현상은 보통 방향족 고리를 포함하고

있는 기질 화합물의 속도론적 연구에서 주로 나타난다.

이러한 현상의 이유로서 메카니즘의 변화 혹은 일반염기 촉매효과⁵, 이온쌍 귀환(ion pair return)⁶⁻⁸, 친핵성 용매도움과 인접기 도움효과⁷⁻⁹ 등이 포함될 수 있다.

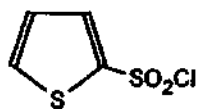
방향족 고리를 포함하는 벤질 탄소양이온 혹은 방향족 카르보닐 양이온의 안정화는 전이상태 혹은

*Limitation of the transition state variation model (4).

중간체에서 벤젠 고리와의 짝지움 현상에 의해서 전하가 분산될 것으로 예상된다. 그러므로 Grunwald-Winstein 도시에서의 분산현상은 반응중심의 전하와 고리간의 짝지움 효과에 의해서 용매효과의 차이가 나타날 것으로 생각된다.

현재까지의 많은 연구자들은 Grunwald-Winstein 도시에서의 m (용매 이온화력의 감도)값을 이용하여 메카니즘을 판단해 왔는데, 이 도시에 따른 분산효과에 기인된 용매효과 혹은 반응메카니즘의 변화¹⁰⁻¹³ 등을 고려해 볼 때 많은 무리가 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서 취급된 술포닐계 화합물에서도 분산 현상이 관측되어 Grunwald-Winstein 도시에 의한 메카니즘 판단 기준만으로 반응메카니즘을 해석하는 것은 어려움이 있을 것으로 생각되고, 술포닐계 화합물 역시 벤젠 고리와의 짝지움 효과에 따른 용매효과의 현저한 차이가 있을 것으로 생각되어 이에 관한 연구가 요구된다. 이러한 연구를 수행하기 위하여 2-염화티오펜술포닐(1)의 가용매 분해반응에 대한 속도론적 연구 뿐만 아니라 물과 메탄올에서 용매 동위원소 효과 및 메탄올-물, 에탄올-물과 아세톤-물 혼합 용매계에서의 생성물 연구에 의한 선택성^{10,11,14,15} 값을 구하여 반응메카니즘을 규명하고, 분산의 원인을 살펴보고자 하였다.



(1)

실 험

시 약. 2-염화티오펜술포닐은 Tokyo Kasei 특급시약을 2차 정제하여 사용하였다. 용매로 사용한 메탄올은 Riedel-de Haen(수분함량 0.01% 이하) 것을 사용했고, D₂O와 CH₃OD는 Aldrich제(순도 99.9% 이상)를 사용하였다. 물은 1차 증류수를 ELGA사의 모델 UHQ 순수제조기에 통과시켜 비전도도가 1×10^{-5} mhos·cm⁻¹ 이하인 것을 사용하였다. 기질 용액을 만들기 위해 사용한 아세토니트릴은 Merck제 시약(수분함량 0.02% 이하)를 Molecular sieves(8~12 mesh)로 건조시켜 사용했으며 에탄올과

아세톤은 Merck제 GR급 시약(수분함량 0.01% 이하)을 사용하였다.

반응속도 측정. 반응속도는 25°C에서 전기전도도법으로 측정하였고, 이때 사용한 전도도측정 장치는 컴퓨터 확장 연결을 이용한 아날로그-디지털 변환기를 제작하여 사용하였으며, 항온조는 EYELA (NTT-1200)를 사용하여 25(±0.03)°C로 유지하였다. 전도도 셀은 높은 극성 용매계에서의 혼합 문제를 해결하기 위해서 터보-교반기(Turbo-stirr)를 부착한 백금 전도도 셀을 제작하여 사용하였다. 이때 전도도 셀의 용량은 5 ml인 것을 사용하였다. 본 반응은 반응시 생성되는 수소이온과 염화이온에 의한 전도도 증가량이 생성물 농도 변화에 일차 비례하는 것을 이용하여 전기 전도도법으로 반응속도를 측정하였다. 반응은 친핵체의 농도가 기질에 비해 월등히 크므로 유사 일차 반응으로 보고 반응속도 상수는 LSKIN 프로그램을 이용하여 비선형 회귀분석법으로 구하였다.

생성물 연구. 에탄올-물과 메탄올-물 혼합 용매계에서 2-염화티오펜술포닐의 가용매 분해반응 생성물 연구는 HPLC를 이용하여 수행했다. HPLC에 사용된 펌프는 Waters사의 M45, UV 검출기는 Cecil사제 모델 CE2112, 적분기는 Hewlett Packard사의 HP 3090A를 사용하였고, 자동시료주입기는 Perkin Elemer IS 101를 사용하였고, 칼럼은 15 cm×1/4 inch 5 μm SPHERISORB ODS(phase separation)를 사용하였다. 이때 칼럼은 고정상이 비극성이고, 이동상은 극성이 큰 역상크로마토그래피 칼럼을 사용하였다. 가용매 분해반응에서 생성물인 술포산과 술포닐에스테르의 농도는 HPLC를 이용하여 구한다. 응답인자(response factor)를 이용하여 보정하고 술포산과 술포닐에스테르 농도비를 이용하여 다음 식 (2)으로 선택성 값을 계산하였다^{10,11,14,15}.

$$S = \frac{[\text{ester product}]}{[\text{water}][\text{sulfonic acid}][\text{alcohol}]} \quad (2)$$

이때 생성물인 산과 에스테르는 H-NMR로 확인하였다. 또 산과 에스테르의 좋은 분리와 적절한 머무름 시간(retention time)을 조절하기 위하여 전 개용액은 80% 메탄올-물 혼합 용액을 사용하였고, 흐름속도는 1 ml·min⁻¹으로 하였다. 이때 UV 검출

기의 파장은 240 nm로서 고정하여 사용하였다.

결과 및 고찰

Table 1에 2-염화티오펜술포닐(I)에 대한 반응속도가 메탄올-물, 에탄올-물, 아세톤-물 혼합 용매계에서 25°C에서 요약되어 있다. 이때 반응속도를 보면 메탄올-물 > 에탄올-물 > 아세톤-물의 순서로 반응속도가 빠르며, 물함량이 증가되면 반응속도가 빨라지는 현상이 보이고 있다. 이와같이 물함량 증가에 따라서 반응속도가 증가하는 것으로 보아 (I)의 가용매 분해반응은 전이상태에서 결합이탈이 관여하는 반응을 암시해 준다.

또 용매 동위원소 효과를 고려해 보기 위해 D₂O와 CH₃OD에서의 반응속도를 구하여 Table 2에 나타내었다. 이 자료로부터 $k_{\text{HOH}}/k_{\text{DOD}}$ 는 1.47이고 $k_{\text{MeOH}}/k_{\text{MeOD}}$ 는 2.24로서 비교적 큰 값을 보이는 것으로 보아 반응의 전이상태에서 용매 동위원소 효과가

Table 1. Rate constants k (sec⁻¹) for solvolyses of 2-thiophenesulphonyl chloride in aqueous binary mixtures at 25°C*

Solvent %v/v	$k/10^{-5}$		
	Methanol	Ethanol	Acetone
100	1.04	0.205	
90	2.53	0.639	
80	5.06	1.03	0.218
70	8.24	2.075	0.597
60	13.8	3.26	1.08
50	21.3	5.87	2.25
40	30.3	11.4	5.51
30	42.2	24.3	11.9
20	50.6	34.1	23.8
10	53.7	49.2	36.5
Water	53.2	53.2	53.2

*Determined conductimetrically in duplicate; average deviation $< \pm 3\%$.

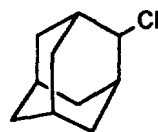
Table 2. Additional rate constants ($k \cdot \text{sec}^{-1}$) data for 2-thiophenesulphonyl chloride in solvents at 25°C

Solvents	k_{SOH}	k_{SOD}	KSIE
Water	5.32×10^{-4}	3.61×10^{-4}	1.47
Metanol	1.04×10^{-5}	4.65×10^{-6}	2.24

나타나고 있음을 알 수 있다.

Grunwald-Winstein 관계. Table 1의 속도 자료를 이용하여 Fig. 1에 Grunwald-Winstein 도식을 하였다. 이때 이용된 용매 이온화력의 척도인 Y_{Cl} 값은 Bentley 등이 2-염화아다만틸을 표준반응으로 하여 구한 자료를 이용하였다¹². Bentley 등은 3차염화부틸의 친핵성 치환반응에서는 후면공격이 어렵기는 하지만 강한 친핵체에 의해서 반전이 수반되는 S_N2 반응 성격을 포함할 것이라는 가정을 하여 이 반응은 완전한 S_N1 반응의 표준반응 모델화합물로서 문제가 있음을 지적하고 S_N1 반응의 새로운 표준모델 화합물로서 다리화합물인 2-염화아다만틸(2-adamantyl chloride, (2))을 기질로 선정하였다^{12,14,15,16}.

2-염화아다만틸은 이탈기의 후면이 가리워져서 친핵체가 후면공격 뿐만 아니라 중심 탄소원자의 반전이 어려울 것이므로 이러한 화합물을 표준물질로 한다면 S_N2 성격이 전혀 없는 완전한 S_N1형 반응으로 진행된다고 생각할 수 있다.



(2)

Fig. 1의 Grunwald-Winstein 도식을 보면 세 개의 용매계가 한 개의 직선상에 놓이지 않고 분산되어 있음을 알 수 있다.

만약 본 반응이 단일메카니즘으로 진행된다면 용

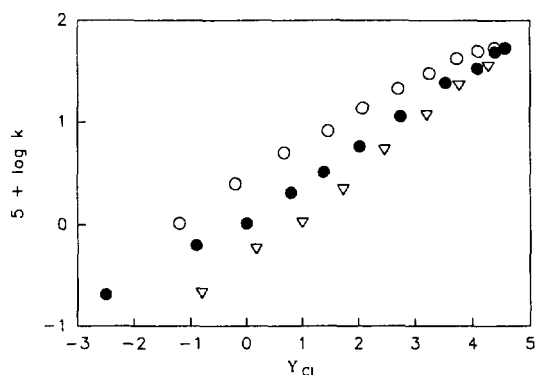


Fig. 1. Logarithms of first-order rate constants for solvolyses of 2-thiophenesulphonyl chloride at 25°C vs. Y_{Cl} (Y_{Cl} data from ref. 15, solvent codes: ○=methanol; ●=ethanol; △=acetone).

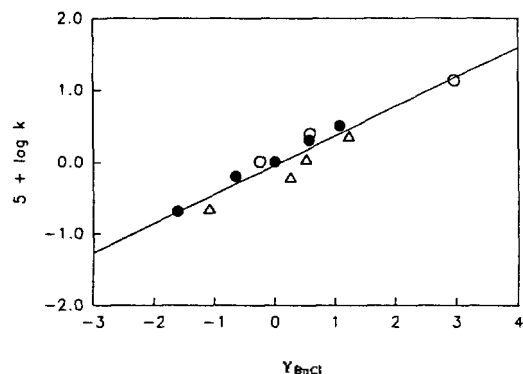
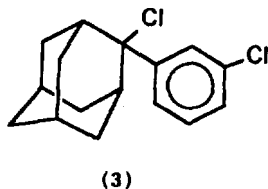


Fig. 2. Correlation of logarithms of rate constants for solvolyses of 2-thiophenesulphonyl chloride at 25°C vs. Y_{BnCl_2} (Y_{BnCl_2} data from ref. 17, solvent codes: ○ = methanol; ● = ethanol; △ = acetone, slope = 0.41, $r = 0.958$).

매 이온화력 척도인 Y 값에 대한 속도상수($\log k$)의 도시는 한 개의 동일 직선상에 놓아야 할 것으로 예상된다. 이러한 분산현상은 Benzoyl계의 친핵성 치환반응에도 관측되었으며, Bentley 등^{4,5,11,13a,13b}은 이러한 분산현상을 단순한 용매효과로 보기에는 의문점이 있음을 지적했다. 또한 이러한 현상은 반응 메커니즘의 변화 또는 지방족 표준물질과 방향족 화합물간의 용매효과 차이 등에 기인된 것으로 생각된다.

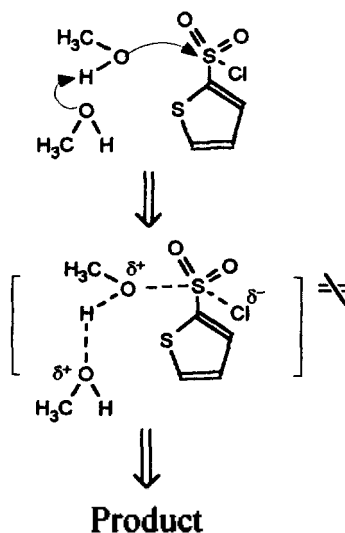
이러한 분산효과의 원인을 살펴보기 위해서 Liu 등¹⁷은 방향족 고리가 한 개 포함된 BnCl_2 (2-aryl-2-chloroadamantane (3))을 이용하여 새로운 이온화력 척도인 Y_{BnCl_2} 을 구하였다. 본 연구에서 얻어진 속도자료를 이용하여 $\log k$ 대 Y_{BnCl_2} 관계를 도시해 본 결과, 아세톤 혼합 용매인 경우에서 약간의 분산이 나타나고 있지만 비교적 좋은 직선관계를 보여주고 있다(Fig. 2).



이는 본 연구에서 기질인 방향족 술포닐은 전이 상태에서 음전하가 방향족 고리로의 분산현상으로 인하여 용매효과가 지방족과는 다르게 나타나고 있

음을 뜻한다. 또 Fig. 2의 기울기인 m 값이 0.41 정도인 것으로 보아 본 반응은 이분자 반응을 알 수 있지만, Y_{BnCl_2} 을 이용한 반응메커니즘의 판단은 극히 제한적으로 이용될 수 있다. 왜냐하면, BnCl_2 는 물 함량이 많은 다양한 용매계에서의 반응속도 측정이 어렵기 때문에 여러가지 용매계에 대한 속도 자료가 충분하지 않으므로 여러 혼합 용매계에서의 반응메커니즘을 판단하는데 어려움이 따른다. Y 값의 척도는 용매의 이온화력 척도이므로 혼합 용매계의 Y 값이 커짐에 따라 전이상태에서 결합이탈을 촉진할 것이므로 본 연구의 반응은 결합이탈이 크게 진전될 전이상태 구조를 갖는 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응메커니즘으로 진행될 가능성이 있음을 시사해 준다.

Fig. 1의 Grunwald-Winstein 도시를 보면 혼합 용매계의 물 함량이 증가하면 분산 정도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있으며, 세 개의 혼합 용매계의 직선이 순수한 H_2O 용매계로 갈수록 한 점으로 모아지는 현상을 알 수 있다. 따라서 물 함량이 많은 극성이 큰 혼합 용매계(high polarity solvent)에서는 용매의 큰 이온화력에 의한 결합이탈(bond breaking)을 수반되는 $\text{S}_{\text{N}}2$ 전이상태($[\text{Nu}^{\delta+} \cdots \text{S} \cdots \text{Cl}^{\delta-}]$)를 거치는 반응메커니즘으로 진행된다고 볼 수 있고, 물 함량이 적은 극성이 낮은 용매계(low polarity solvent)에서는 전이상태에서 Cl의 이탈효과가 중요하지 않고 용매의 친핵성도에 의한 결합형성이 더



Scheme 1. General base catalysis mechanism.

Table 3. Product selectivities (S) for solvolyses of 2-thiophenesulfonyl chloride in alcohol-water at 25°C

	Ester/Acid	S_{RSC}	S_{TRC}
Methanol-water			
90M	7.03	1.76	1.91
80M	4.38	2.46	2.67
70M	3.46	3.34	3.63
60M	2.70	4.03	4.38
50M	1.97	4.43	4.82
40M	1.35	4.55	4.95
30M	0.867	4.54	4.93
20M	0.509	4.95	4.99
10M	0.240	4.86	5.28
Ethanol-water			
90E	3.55	1.28	1.32
80E	1.91	1.54	1.59
70E	1.86	2.59	2.67
60E	1.67	3.60	3.71
50E	1.03	3.32	3.42
40E	0.660	3.21	3.31
30E	0.431	3.26	3.36
20E	0.229	2.98	3.07
10E	0.0979	2.85	2.94

중요한 반응으로서 H_2O 의 친핵체 및 일반염기 촉매로 작용하는 S_{AN} 형 반응임이 예측된다¹⁸(Scheme 1).

용매 등위원소 효과. Table 2에 용매 등위원소 효과들을 요약하였으며, 용매 등위원소 효과인 $k_{\text{HOH}}/k_{\text{DOD}}$ 값이 1.47이고 $k_{\text{MeOH}}/k_{\text{MeOD}}$ 값은 2.24로서 비교적 큰 값을 보여주고 있다. 이는 전이상태에서 친핵체 이면서 용매인 물과 알코올의 O-H 결합이 끊어지는 반응임을 시사해 주고, KSIE값의 크기로 보아 물에서는 결합형성과 결합 이탈이 크게 진전될 전이상태 구조를 가질 것으로 생각된다. 또한 메탄올 용매에서의 큰 용매 등위원소 효과(2.24)로 보아 Scheme 1와 같이 메탄올의 O-H 결합의 절단이 수반되는 일반염기 촉매반응(general base catalysis)^{5,18}으로 진행될 것으로 추측된다.

생성물 연구. Table 3에 메탄올-물과 에탄올-물 혼합 용매계에서 2-염화티오펜술포닐의 가용매 분해반응에 대한 선택성 값을 요약하였고, Fig. 3에 선택성 값(S)을 용매 조성 변화에 대해서 도시하였

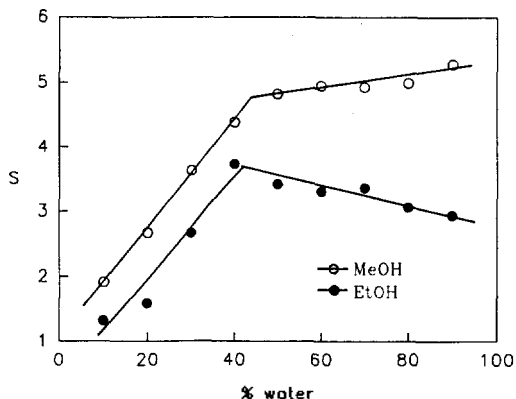
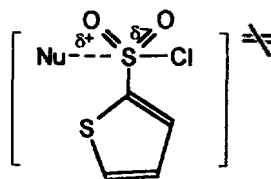


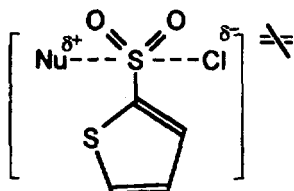
Fig. 3. Plot of S values (Table 3) for solvolysis of 2-thiophenesulfonyl chloride in alcohol/water vs. solvent composition.



Scheme 2. Transition state in low polarity solution (S_{AN}).

다. Table 3과 Fig. 3을 보면 60% 알코올 수용액 부근에서 두 개의 분리된 직선으로 나누어지는 현상을 볼 수 있고, 특히 에탄올 수용액인 경우를 보면, 선택성 값이 60% 에탄올 수용액 부근에서 최대값 ($S=3.71$)을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 90E 부근에서 60E까지의 용매조성에서는 일반적인 반응성-선택성 원리(Reactivity-Selectivity Principle)가 적용되지 않다가 다시 50E에서 10E은 반응성이 증가됨에 따라 선택성이 감소하는 RSP 원리가 적용되고 있음을 볼 수 있다.

이러한 현상은 속도자료에서 예측되는 메카니즘 변화점과 차이가 있기는 하지만 용매극성변화에 따라서 반응메카니즘이 변화되고 있음을 시사해 준다^{18,19,21}. 그러므로, 극성이 적은 용매계(100E-50E와 100M-50M)에서는 용매 이온화력에 덜 민감한 전이상태 구조를 가지는 S_{AN} 반응메카니즘(Scheme 2)이 일어날 것으로 예상되며 극성이 큰 용매계(40E- H_2O 와 40M- H_2O)에서는 용매 이온화력에 크게 영향을 받는 전이상태 구조를 가지는 $\text{S}_{\text{N}2}$ 반응메카니즘



Scheme 3. Transition state in high polarity solution (S_N2).

(Scheme 3)의 변화를 가질 것으로 예상된다^{13,18,21}.

Kivinen 관계식. Kivinen²⁰은 전이상태에서 n 개의 분분자가 관여한다고 가정하고 물의 농도에 대한 가용매 분해반응의 속도식을 다음 (2)식과 같이 기술하였다.

$$k_{obs} = k \cdot [H_2O]^n \quad (2)$$

양변에 대수를 취하면 (3)식이 된다.

$$\log k_{obs} = n \cdot \log [H_2O] + \log k \quad (3)$$

(3)식으로부터 $\log k_{obs}$ 대 $\log [H_2O]$ 를 도시(Fig. 4)하면 n 값을 얻는데 이때 얻어지는 n 값을 Kivinen의 n 값이라 한다. 이때 Kivinen의 메카니즘 판단기준에 의하면 $n=6\sim7$ 이면 S_N1 형 반응메카니즘이고, $n < 2$ 이면 S_N2 형 반응메카니즘으로 진행된다고 알려져 있다²⁰.

본 연구에서 Kivinen의 메카니즘 판단기준을 적용하기 위해서 Fig. 4에 Kivinen 도시를 하여 보면 물함량이 변화함에 따라 한 용매계에서 얻어진 반응 속도상수의 변화가 일정한 기울기를 나타내지 않고 두 개의 직선으로 분명하게 나누어지고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 용매의 조성 변화에 따른 반응메카니즘 변화로 생각할 수 있다. Fig. 3에서 극성이 큰 아세톤 50%- H_2O 인 경우의 기울기는 Kivinen n 값이 4.82인 반면 극성이 작은 아세톤 60~80%인 경우에는 n 값이 2.32으로 크게 감소되었다. 이것을 Kivinen의 반응메카니즘 판단기준에 적용하면 극성이 큰 용매계에서는 결합이탈이 크게 증가된 전이상태의 구조를 갖는 S_N2 반응(S_N1 형 S_N2 반응)일 가능성을 시사하고 극성이 작은 용매계에서는 이분자 반응인 S_N2 형 반응²²으로 진행되고 있음을 시사해 준다.

에탄올 수용액의 경우에서 에탄올 60%- H_2O ($n =$

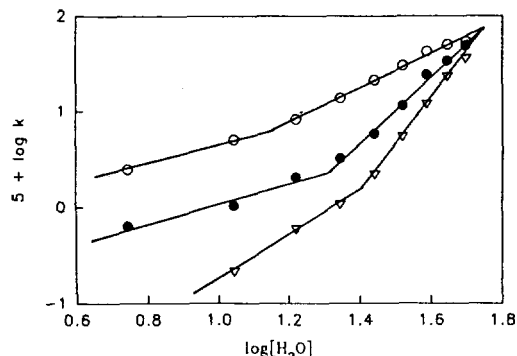


Fig. 4. Correlation of logarithms of rate constants for solvolysis of 2-thiophenylsulfonylchloride at 25°C vs. $\log [H_2O]$ (\circ = methanol, 90M~80M: slope 1.01($r=1.00$), 70M~20M: slope = 1.89($r=0.999$); \bullet = ethanol, 90E~60E: slope = 1.18($r=0.976$), 70E~10E: slope = 3.48($r=0.996$); \triangle = acetone, 80A~60A: slope = 2.32($r=0.999$), 50A~10A: slope = 4.82($r=0.999$)).

3.48)와 90~60%($n=1.18$)의 두 직선으로 나누어져 있고 메탄올 수용액의 경우 또한 메탄올 70~20%($n=1.89$)와 90~80%($n=1.01$)의 두 직선으로 분명하게 나누어져 있다. 즉, 세 용매계가 Kivinen 도시에서 용매의 극성변화에 따라 기울기가 변화되는 현상은 용매 동위원소 효과가 알코올 혼합 용매계에서의 용매조성 변화에 따른 선택성 값의 논의에서 예측된 바와 같이 용매의 극성변화에 따라 반응메카니즘이 변화함을 시사해 준다.

결론

아세톤, 에탄올과 메탄올 이성분 혼합 수용액속에서 2-염화티오펜술포닐의 가용매 분해 반응에 대한 용매효과, 용매 동위원소 효과와 알코올 수용액에서의 선택성 값 등의 논의로부터 본 반응은 일반열기 촉매반응을 수반하는 반응으로 진행됨을 알았다. 또한 용매의 극성변화에 따라 극성이 낮은 용매계에서는 S_N1 반응 그리고 극성이 큰 용매계에서는 S_N2 반응으로 메카니즘이 변화되는 두 동시성 반응경로로 진행됨을 알 수 있고, 이와 같은 반응메카니즘의 변화는 Grunwald-Winstein 도시에서의 분산현상의 한 요인으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단 지원비로 수행되었으며

이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
2. S. Winstein, E. Grunwald, and H. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700 (1951).
3. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1956).
4. T. W. Bentley, G. E. Cater, and H. C. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 983 (1985).
5. T. W. Bentley and H. C. Harris, *J. Org. Chem.*, **53**, 724 (1988).
6. S. P. McManus, M. R. Sedaghat-Herati, R. M. Karaman, N. Neamati-Mazraeh, S. M. Cowell, and J. M. Harris, *J. Org. Chem.*, **54**, 1911 (1989).
7. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1602 (1957).
8. S. Winstein, A. H. Fainberg, and E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4146 (1957).
9. M. Fujio, M. Goto, T. Yoshino, K. Funatsu, Y. Tsuji, S. Ouchi, and Y. Tsuno, *Mem. Fac. Science, Kyushi University, Ser. C.*, **16**, 85 (1987); *Chem. Abstr.*, **109**, 148671j (1988).
10. T. W. Bentley and G. E. Gream, *J. Org. Chem.*, **50**, 1776 (1985).
11. T. W. Bentley and H. C. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 619 (1986).
12. T. W. Bentley and K. Robert, *J. Org. Chem.*, **50**, 4821 (1985).
13. (a) T. W. Bentley, H. C. Harris, and I. S. Koo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 783; (b) T. W. Bentley and I. S. Koo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1385 (1989); (c) I. S. Koo, T. W. Bentley, and I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **34**, 304 (1990).
14. T. W. Bentley and G. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5741 (1982).
15. T. W. Bentley and G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **17**, 121~158 (1990).
16. T. W. Bentley, C. T. Bowen, H. C. Brown, and F. J. Chloupek, *J. Org. Chem.*, **46**, 38 (1981).
17. (a) K. T. Liu, H. C. Sheu, H. I. Chen, P. F. Chiu, and C. R. Hu, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3661 (1990); (b) K. T. Liu and H. C. Sheu, *J. Org. Chem.*, **56**, 3021 (1991).
18. I. S. Koo, T. W. Bentley, D. H. Kang, and I. Lee, *J. C. S. Perkin Trans. 2*, 175 (1991).
19. T. W. Bentley, I. S. Koo, G. Llewellyn, and J. Norman, *Croatica Chemica Acta*, **65**, 575 (1992).
20. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 835 (1965).
21. I. S. Koo, T. W. Bentley, G. Llewellyn, and Kiyull Yang, *J. C. S. Perkin Trans. 2*, 1175 (1991).
22. 문헌 18에 의하면 $n < 2$ 이면 S_N2 형 반응이라고 하였으나, 이 경우는 전이상태에서 용매의 이온화력 ($Y=4.57$)이 아주 큰 물분자의 관여도가 아주 적은 경우를 뜻하므로 포괄적 의미인 이분자 반응이라고 하는 것이 더 타당하다고 생각된다. 친핵성 치환 반응에서 S_N2 반응과 S_N1 반응이 이분자반응에 해당된다.