

## (Bromomethyl)phenylacetic Acids의 가용매 분해반응에 대한 Extended Grunwald-Winstein 식의 적용

이영훈<sup>†</sup> · 성미혜 · 이권엽 · 최송희 · 경진범\*

한양대학교 응용화학과

<sup>†</sup>한서대학교 식품생물공학과

(접수 2009. 8. 19; 수정 2010. 4. 22; 게재확정 2010. 5. 8)

### Application of the Extended Grunwald-Winstein Equation to Solvolyses of (Bromomethyl)phenylacetic Acids

Young Hoon Lee<sup>†</sup>, Mi Hye Seong, Kwon Yub Lee, Song Hee Choi, and Jin Burm Kyong\*

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan-si, Gyeonggi-do 426-791, Korea

\*E-mail: jbkyong@hanyang.ac.kr

<sup>†</sup>Department of Food and Biotechnology, Hanseo University, Seosan, ChungNam 356-706, Korea

(Received August 19, 2009; Revised April 22, 2010; Accepted May 8, 2010)

**주제어:** 가용매 분해반응, 브로모메틸페닐아세트산, Grunwald-Winstein 식

**Keywords:** Solvolysis, (Bromomethyl)phenylacetic acids, Grunwald-Winstein equation

#### 서론

가용매 분해 반응에 대한 최초의 연구는 Berthelot와 St. Gille에 의해 이루어졌으며,<sup>1,2</sup> Hughes와 Ingold는<sup>3,4</sup> 용매가 친핵체 역할을 하는 가용매 분해 반응에 대한 반응 속도를 측정하여 친핵성 일분자 치환반응(two-step process  $S_N1$ ) 과 친핵성 이분자 치환반응(one-step process  $S_N2$ )에 대한 이론적 개념들을 체계화하였다. Winstein과 그의 공동연구자들은<sup>5,6</sup> 속도결정단계인 전이 상태에서 친핵체와 기질 사이에서 공동으로 상호작용을 한다면 친핵성 치환반응( $S_N$ )이라 하고, 상호 작용이 없다면 limiting (*Lim*) 이라는 용어를 사용하였다. Sneen과 Shiner등은<sup>7,8</sup> 친핵적으로 용매화 되지 않는 인접 이온쌍 중간체 물질(intimate ion pair intermediate or contact ion pair,  $R^+X^-$ )을 경유하는  $S_N1$ 과  $S_N2$  메커니즘의 단일화를 제안했다.

또한 Bentley와 그의 공동연구자들은<sup>9,10</sup> 간단한 비활성화된 1차와 2차 물질에 대한 가용매 분해 메커니즘의  $S_N1$ - $S_N2$  spectrum을 제안하였다. 특히 그들은 새로운 항, 친핵적 용매 이웃도움(nucleophilic solvent assistance),  $S_N2$  (intermediate) 메커니즘을 정의하였다.

Grunwald와 Winstein은<sup>5,6</sup> *t*-butyl chloride를 기준 물질로 하여 가용매 분해 반응 속도와 용매 이온화력 간의 상관관계를 정의하였으며, 이를 이용하여 여러 유기 물질에 대한 반응성을 고찰하였다. 그렇지만 기준 물질로 사용된 *t*-butyl chloride

는 근래에 들어와 약간의 친핵성을 나타낸다는 사실이 Bentley와 그의 공동 연구자들에<sup>11,12</sup> 의해 밝혀졌다. 이들은 *t*-butyl chloride의 반응을 해석함에 있어서 용매에 의한 이탈기-용매 사이의 친전자성 도움(electrophilic assistance) 뿐만 아니라 *t*-butyl cation과 용매 사이의 친핵성 도움(nucleophilic assistance)도 고려되어야 한다고 주장하였다. 따라서 Bentley 등<sup>12</sup> 친핵성도에 보다 덜 민감한 기준 물질로 bridgehead compound인 adamantyl 유도체를 용매의 이온화력에 대한 기준 물질로 제시하였다. 이러한 adamantyl 유도체들은 일반적으로 사용되는 기준 물질보다 비교적 반응성이 좋으며, 구조적으로 반응 중심의 면이 막혀 있기 때문에 친핵성 치환 공격이 면에서 일어날 수 있는  $S_N2$  메커니즘이 배제되고  $S_N1$  메커니즘으로 반응이 진행된다고 알려져 있다. 따라서 이 물질에 대한 용매 이온화력 크기를 정의하고 이것을 이용하여 다른 물질들의 반응 메커니즘을 규명하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편 Kevill과 그의 공동 연구자들은<sup>13</sup> 용매의 이온화력뿐만 아니라 용매 친핵성도에 민감한 반응에 대하여 extended Grunwald-Winstein 식의 용매의 친핵성도,  $N_T$  항을 이용하여 용매의 친핵성도에 대한 기질의 민감도  $\rho$  값을 구하여 반응성을 고찰하였다.

가용매 분해 반응에서 오르토 이성질체 (*o*-isomer)와 파라 이성질체(*p*-isomer)들의 속도 차이에 대한 이상성은 Andrew와 Keefer에<sup>14</sup> 의해서 체계적인 연구가 시작되었고, 오르토 이성질체가 파라 이성질체 보다 반응 속도가 빠른 경우는 치

환체에 의한 인접기 참여 효과에 의한 것이고, 느린 경우는 입체적 장애 효과에 의한 것으로 나누어 보고하였다. 이와 같이 이전 연구들은 오르토 이성질체와 파라 이성질체의 구조적인 현상들을 논의 하였으나 반응 메커니즘에 대하여는 광범위하게 연구되지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 친핵적 용매와 친전자적 용매 내에서 *p*-(bromomethyl)phenylacetic acid (*p*-BMPA)와 *o*-(bromomethyl)phenylacetic acid (*o*-BMPA)의 가용매 분해 반응에 대한 반응 메커니즘을 정확히 해석하는 것을 목표로 두고, 이를 위한 기본적인 도구로서 extended Grunwald-Winstein을 이용하여 용매의 이온화력에 대한 민감도와 용매의 친핵성도에 대한 민감도 및 활성화 파라미터들을 구함으로써 반응 메커니즘을 논의하고자 한다.

## 실험

### 반응기질의 합성 및 시약 정제

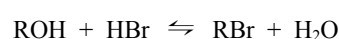
기질인 *o*-(bromomethyl)phenylacetic acid (*o*-BMPA, BrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)은 이전 연구자들과 같은 방법으로 합성하였다.<sup>15</sup> *o*-Toylacetic acid (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, Aldrich) 2.3 g과 CCl<sub>4</sub> 15 mL를 혼합하여 additional funnel에 넣고 30 mL의 CCl<sub>4</sub>에 benzoyl peroxide (Aldrich) 0.01 g과 *N*-bromosuccinimide (NBS, Aldrich) 2.7 g을 녹인 용액에 첨가한 후 두 시간 동안 환류 시켰다. 그 후 반응 혼합물을 여과시켜 녹지 않은 부분을 제거한 다음 액체를 회전증발기를 사용하여 농축시켰다. 농축된 액체를 CCl<sub>4</sub>에 녹인 후 여과시킨다. 다시 액체 부분을 CCl<sub>4</sub>에 녹인 후 냉각시켜 결정을 얻었고, 침전된 결정은 다시 여과하여 2회 재결정하였다. 이 물질의 확인은 녹는 점 측정기와 NMR, FT-IR를 이용하여 확인하였다. 이때 녹는 점은 129 ~ 132 °C (lit<sup>15</sup> 128.5 ~ 131 °C)이었다. *p*-(Bromomethyl)phenylacetic acid (*p*-BMPA, BrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, Aldrich)는 CCl<sub>4</sub>로 재결정하여 사용하였다. 재결정 후 *p*-BMPA의 녹는점은 180 ~ 184 °C (lit<sup>15</sup> 179 ~ 183 °C)였다. 모든 용매와 2,6-lutidine (2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, Aldrich)<sup>16</sup>는 이전과 같은 방법으로 정제하여 사용하였다.

### 용액의 제조와 반응속도 측정

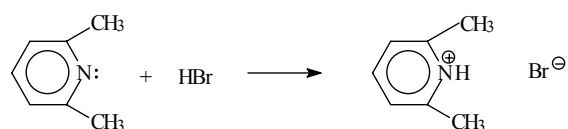
이성분 혼합 용매인 메탄올 수용액(MeOH-H<sub>2</sub>O), 에탄올 수용액(EtOH-H<sub>2</sub>O), 아세톤 수용액(Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O), 트리플루오르 에탄올-에탄올(TFE-EtOH) 등은 부피 비로 제조되었으며, 트리플루오르 수용액(TFE-H<sub>2</sub>O)은 무게 비로 제조하였다. *p*-BMPA와 *o*-BMPA의 가용매 분해 반응은 비교적 느리게 진행되므로 45.0 ± 0.02 °C의 온도 조건에서 실험하였다. 또한 항온조 내에서 오랜 시간 동안 반응이 진행되는 경우, 용액의 증발에 의한 용액의 농도 변화를 방지하기 위하여 길이 25 cm 정도의 파이렉스 재질로 된 유리관으로 앰플을 만들어 사용

하였다.

MeOH-H<sub>2</sub>O, EtOH-H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 용액은 50 mL를 만들어 5 mL씩, TFE-H<sub>2</sub>O와 TFE-EtOH용액들은 25 mL를 만들어 2 mL씩을 사용하여 100 mL 삼각플라스크에 취한 후 지시약(Lacmoid을 dry acetone에 소량 녹인 용액)을 20 mL 첨가한 후 적정하였다. 적정에 사용된 표준용액은 5.00 × 10<sup>-4</sup> M sodium methoxide (NaOMe/MeOH)을 사용하였으며, 속도 측정 장치는 Metrohom 665 Dosimat (swiss)을 이용하였다. 본 실험에서 가용매 분해 반응에 의하여 생기는 Br<sup>-</sup>은 40.0 °C 이상의 비수용성 용매 내에서 친핵 공격을 하게 되므로 [HBr]에 대한 적정 값은 이론 값 보다 상당히 적은 값이 얻어진다.<sup>17</sup>



따라서 상기 식과 같은 부반응을 방지하기 위해서 100% MeOH, 100% EtOH, TFE-EtOH과 같은 비수용성 용매 내에서의 가용매 분해 반응에는 2,6-lutidine을 기질의 농도보다 약간 과량을 첨가하여 반응을 진행시켰다.



용매 내에 작은 양의 물 (H<sub>2</sub>O)이 포함되면 ROH<sub>2</sub><sup>+</sup>보다는 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>의 형성이 더 유리하므로 위와 같은 복잡한 반응이 진행되지 않는다.

## 결과 및 고찰

### *p*-BMPA 및 *o*-BMPA의 가용매 분해 반응

*p*-BMPA 및 *o*-BMPA의 가용매 분해 반응의 결과로 반응이 진행함에 따라 용액 속의 산 이온의 농도는 증가한다. 이 증가된 산의 농도를 자동 적정법을 이용하여 반응 속도 상수를 결정하였다. 결정된 속도 값들과 기준 물질에 대한 값 (1-adamantyl bromide의  $Y_{Br}$  값<sup>5,6</sup> 및 용매 친핵성도에 대한 기준 물질 *S*-methylthiophenium ion의  $N_T$  값들)<sup>13</sup>을 Table 1에 함께 나타내었다.

이전 연구에서 일분자성 반응을 나타내는 *t*-butyl chloride의<sup>5</sup> 속도 상수 비,  $k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH} = 95$ , 1-adamantyl chloride의<sup>12</sup> 속도 상수 비는  $k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH} = 320$ 로 용매의 이온화력에 속도상수가 상당히 민감하지만, 이분자성 반응을 나타내는 benzyl chloroformate의<sup>18</sup> 속도 상수 비는  $k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH} = 3.4$ , *p*-methylbenzoyl chloride는<sup>19</sup>  $k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH} = 5.3$ , *p*-nitrobenzyl chloroformate<sup>18</sup>  $k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH} = 4.0$ 으로서 용매의 이온화력에 둔감함을 알 수 있었다. 따라서

**Table 1.** Specific rates of solvolysis of *p*-(bromomethyl)phenylacetic acid<sup>a</sup> and *o*-(bromomethyl)phenylacetic acid<sup>a</sup> in pure and binary solvents at 45.0 °C together with the appropriate solvent nucleophilicity ( $N_T$ ) and solvent ionizing power ( $Y_{Br}$ ) and  $k_o/k_p$  ratio

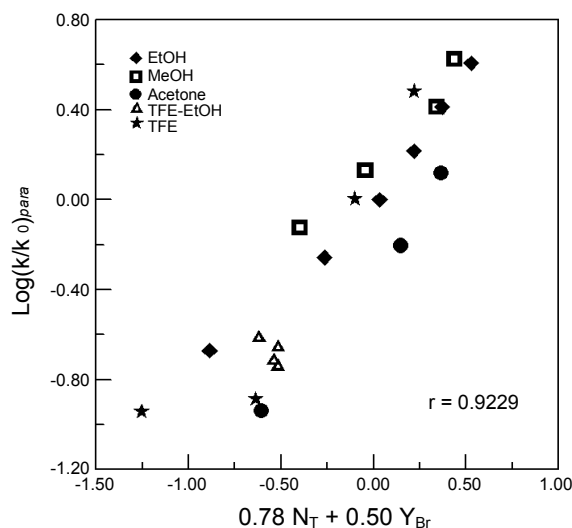
Solvent (%) <sup>b</sup>	$10^5 k_{para}, s^{-1}$	$10^5 k_{ortho}, s^{-1}$	$N_T^c$	$Y_{Br}^d$	$k_o/k_p$
100 MeOH	3.29 ± 0.03	3.30 ± 0.002	0.17	-1.12	1.00
90 MeOH	6.01 ± 0.05	6.01 ± 0.007	-0.01	-0.14	1.00
80 MeOH	11.3 ± 0.2	13.9 ± 0.01	-0.06	0.70	1.23
70 MeOH	19.1 ± 0.1	23.4 ± 0.02	-0.40	1.42	1.23
100 EtOH	0.934 ± 0.01	1.09 ± 0.01	0.37	-2.40	1.17
90 EtOH	2.42 ± 0.03	2.83 ± 0.01	0.16	-0.84	1.17
80 EtOH	4.38 ± 0.04	7.04 ± 0.02	0.00	0.00	1.61
70 EtOH	7.21 ± 0.06	14.5 ± 0.03	-0.20	0.68	2.01
60 EtOH	11.3 ± 0.1	27.4 ± 0.02	-0.38	1.26	2.42
50 EtOH	17.8 ± 0.2	46.7 ± 0.02	-0.58	1.88	2.62
80 Me <sub>2</sub> CO <sup>e</sup>	0.505 ± 0.010	1.37 ± 0.02	-0.37	-0.70	2.71
60 Me <sub>2</sub> CO <sup>e</sup>	2.73 ± 0.01	9.59 ± 0.02	-0.52	1.03	3.51
50 Me <sub>2</sub> CO <sup>e</sup>	5.73 ± 0.02	21.8 ± 0.02	-0.70	1.74	3.80
97 TFE <sup>f</sup>	0.513 ± 0.03	0.942 ± 0.005	-3.30	2.53	1.84
90 TFE <sup>f</sup>	0.566 ± 0.013	1.62 ± 0.01	-2.55	2.60	2.86
70 TFE <sup>f</sup>	4.43 ± 0.06	8.34 ± 0.03	-1.98	2.79	1.88
50 TFE <sup>f</sup>	13.3 ± 0.3	31.2 ± 0.02	-1.73	3.04	2.35
80T-20E <sup>g</sup>	0.798 ± 0.020	1.21 ± 0.01	-1.76	1.62	1.52
60T-40E <sup>g</sup>	0.839 ± 0.016	1.35 ± 0.002	-0.94	0.31	1.61
40T-60E <sup>g</sup>	0.980 ± 0.018	1.31 ± 0.01	-0.34	-0.57	1.34
20T-80E <sup>g</sup>	1.06 ± 0.02	1.20 ± 0.02	0.08	-1.42	1.13

<sup>a</sup>Substrate concentration of ca.  $(5.20 \sim 5.70) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . <sup>b</sup>Mixed at 25.0 °C on a volume/volume basis, except for TFE-H<sub>2</sub>O mixtures, which are on a weight-weight basis. <sup>c</sup>Values from ref. [13]. <sup>d</sup>Values from ref. [5, 6]. <sup>e</sup>Me<sub>2</sub>CO represents acetone. <sup>f</sup>Solvent prepared on weight/weight basis. <sup>g</sup>T-E represents 2,2,2-trifluoroethanol-ethanol mixtures.

*p*-BMPA와 *o*-BMPA의 가용매 분해 반응에서 속도 비는 각각  $(k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH})_{para} = 4.7$ ,  $(k_{80\%EtOH}/k_{100\%EtOH})_{ortho} = 6.5$ 로서 용매의 이온화력에 민감하지 않는 이분자성 반응과 유사함을 알 수 있었다.

#### 용매의 이온화력과 친핵성도의 상관관계

*p*-BMPA와 *o*-BMPA의 가용매 분해 반응 속도 상수 값들과 용매의 이온화력( $Y_{Br}$ ) 및 친핵성도( $N_T$ )와의 상관관계를 분석하기 위해서 Grunwald-Winstein식들을 이용하였다. 반응 속도와 용매의 이온화력과의 상관관계를 나타내는 simple Grunwald-Winstein식,  $\log(k/k_0) = mY + c$ 를 적용한 결과 *p*-BMPA와 *o*-BMPA에 대한 상관 관계 계수는 각각  $r = 0.295$ 와  $r = 0.462$ 로 분산되는 정도가 크다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 용매의 친핵성도를 고려한 extended Grunwald-Winstein식,  $\log(k/k_0) = lN_T + mY_{Br} + c$ 에 적용하여 용매의 친핵성에 대한 민감도와 이온화력에 대한 민감도를 분석하였다. *p*-BMPA는  $l = 0.78$ ,  $m = 0.50$ ,  $r = 0.923$  이었고, *o*-BMPA는  $l = 0.80$ ,  $m = 0.59$ ,  $r = 0.964$  로 많이 개선되었다. 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 또한 이 두 물질에 대한  $\log(k/k_0)_{ortho}$  대  $\log(k/k_0)_{para}$ 를 플로트 한 결과 거의 유사한 경향성을 나타냄을 알 수 있었다 [ $\log(k/k_0)_{ortho} = 1.02 \log(k/k_0)_{para} + 0.041$ ,  $r = 0.950$ ].



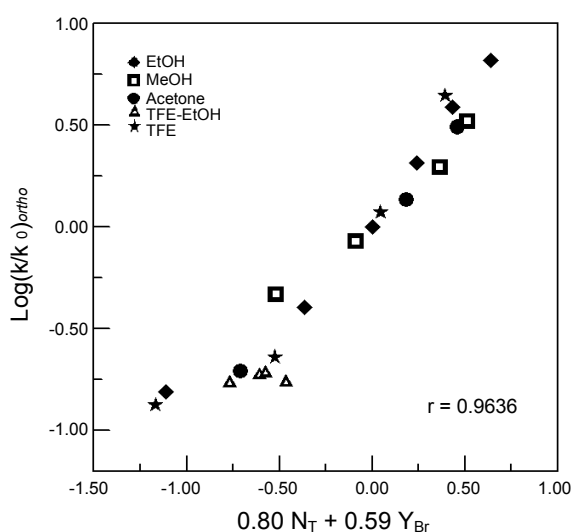
**Fig. 1.** Plot of  $\log(k/k_0)_{para}$  vs.  $0.78N_T + 0.50Y_{Br}$  for the solvolysis of *p*-(bromomethyl)phenylacetic acid in various organic solvents at 45.0 °C.

Extended Grunwald-Winstein식,  $\log(k/k_0) = lN_T + mY_{Br} + c$ 에서  $l$  값의 의미는 결합 형성을 의미하며,  $m$  값의 의미는 결합 깨짐을 뜻하는 파라미터로서 이전 연구자들에<sup>20</sup> 의하면  $l/m$  비 값이 1이면, 결합 형성과 결합 깨짐이 동시에 일어나는 전

형적인 이분자 반응(synchronous  $S_N2$ )이고,  $l/m$ 비 값이 1보다 크면 결합 형이 우선하는 회합성 이분자 반응이고,  $l/m$ 비 값이 1보다 작으면 결합 깨짐이 우선하는 이온화 경로(ionization pathway)로 진행되는 일분자 반응이라고 보고된 바 있다. 또한  $l/m$ 비 값이 약 2이상의 값을 가지면 중간생성물(intermediate)을 거쳐 진행되는 부가-첨가(addition-elimination) 반응으로 알려져 있다.<sup>10,11,21,22</sup> 따라서  $p$ -BMPA와  $o$ -BMPA는 각각  $l/m = 1.6$ 과  $1.4$ 이므로 모두 결합 형성이 우선하는 이분자성으로 진행되는 반응임을 알 수 있었다.

### 활성화 파라미터에 대한 고찰

$p$ -BMPA와  $o$ -BMPA를 각각의 혼합 용매마다 여러 온도 구



**Fig. 2.** Plot of  $\log(k/k_0)_{ortho}$  vs.  $0.80N_T + 0.59Y_{Br}$  for the solvolysis of  $o$ -(bromomethyl)phenylacetic acid in various organic solvents at  $45.0^\circ\text{C}$ .

간에서 가용매 분해 반응에 대한 속도 상수 값을 계산하였다. 이 속도 값들을 이용하여  $45.0^\circ\text{C}$ 에서의 활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ ) 및 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ ) 값들을 계산하여 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 반응의 Gibbs 자유 에너지가 활성화 엔탈피에 의해 조절되는 반응은 일분자성 반응의 특징이며, 활성화 엔트로피에 의해 조절되는 반응은 이분자성 반응의 특징으로 알려져 있다.<sup>23-26</sup> 여러 연구자들의 결과들을 비교, 종합한 결과 본 반응은 이분자성 결과들과 일치함을 알 수 있었다.

### 결론

여러 가지 이성분 혼합용매 내에서  $p$ -(bromomethyl)phenylacetic acid ( $p$ -BMPA)와  $o$ -(bromomethyl)phenylacetic acid ( $o$ -BMPA)의 가용매 분해 반응에 대한 속도 상수 값들은 친핵성 용매와 친전자성 용매에서 모두  $\text{H}_2\text{O}$ 의 함량이 많아질수록 속도 상수가 증가하는 현상을 보였고, TFE-EtOH 혼합용매 내에서 TFE 함량이 많아질수록 속도상수 값이 감소함을 알 수 있었다. 또한 친핵성 및 친전자성의 모든 용매 내에서  $p$ -BMPA와  $o$ -BMPA의 속도 비가 거의 일정 ( $k_o/k_p = 1.0 \sim 3.8$ )한 것으로 보아 본 반응들은 분자 내 참여 효과가 없는 것으로 판단된다(Fig. 2).

본 연구의 속도 상수 값들을 simple Grunwald-Winstein식에 적용시켜 상관계수( $r$ )를 구한 결과  $p$ -BMPA와  $o$ -BMPA에 대해서  $r = 0.295$ 과  $r = 0.462$ 로 분산되는 정도가 매우 심하였다. 반면, 동일한 속도 상수 값들을 extended Grunwald-Winstein식에 적용시키면  $p$ -BMPA의 경우에는  $l = 0.78$ ,  $m = 0.50$ ,  $r = 0.923$ ,  $o$ -BMPA의 경우에는  $l = 0.80$ ,  $m = 0.59$ ,  $r = 0.964$ 이었다. 따라서  $p$ -BMPA와  $o$ -BMPA는 모두 용매의 이온화력보다는 용매의 친핵성도에 민감한 반응임을 알 수 있었으며,  $l/m$  비는 각각 1.6 과 1.4이었다. 여기서  $l$ 은 결합 형성을,  $m$ 은

**Table 2.** Specific rates for the solvolyses of  $p$ -(bromomethyl)phenylacetic acid ( $p$ -BMPA)<sup>a</sup> and  $o$ -(bromomethyl)phenylacetic acid ( $o$ -BMPA)<sup>a</sup> at various temperatures, and enthalpies ( $\Delta H^\ddagger$ , kcal mol<sup>-1</sup>) and entropies ( $\Delta S^\ddagger$ , cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) of activation at  $45.0^\circ\text{C}$

Solvent <sup>b</sup> (%)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$p$ -BMPA			Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$o$ -BMPA		
		$10^4 k_F$ (sec <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$		$10^4 k_{Cl}$ (sec <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
100 MeOH	45.0	$3.29 \pm 0.03$	20.4	15.2	35.0	$1.26 \pm 0.02$	20.3	-15.3
	55.0	$9.32 \pm 0.10$			45.0	$3.30 \pm 0.01^f$		
	65.0	$23.5 \pm 0.7$			55.0	$10.1 \pm 0.2$		
100 EtOH	45.0	$0.934 \pm 0.010$	21.2	15.2	35.0	$0.331 \pm 0.077$	21.4	-14.1
	55.0	$2.67 \pm 0.05$			45.0	$1.32 \pm 0.01^f$		
	65.0	$7.18 \pm 0.03$			55.0	$2.05 \pm 0.02$		
80 EtOH	35.0	$1.51 \pm 0.02$	19.4	17.7	35.0	$2.40 \pm 0.01$	18.9	-18.4
	45.0	$4.38 \pm 0.04$			45.0	$7.04 \pm 0.02^f$		
	55.0	$11.0 \pm 0.2$			55.0	$17.4 \pm 0.03$		
	65.0	$27.9 \pm 0.3$			65.0	$40.8 \pm 0.02$		

<sup>a</sup>Substrate concentration of ca.  $(5.20 \sim 5.70) \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. <sup>b</sup>Mixed at  $25.0^\circ\text{C}$  on a volume/volume basis.

결합 깨짐을 의미하므로 *p*-BMPA와 *o*-BMPA는 모두 결합 형성이 우세한 이분자성 반응임을 예측 할 수 있었다.

또한 *p*-BMPA와 *o*-BMPA의 활성화 파라미터 값들을 비교한 결과 두 물질의 값들이 유사하므로 같은 반응성을 지니고 있음을 알 수 있었다. 위의 결과들을 종합하여 볼 때, *p*-BMPA와 *o*-BMPA의 가용매 분해 반응은 모든 용매 내에서 결합 형성이 우선하는 이분자 반응임을 알 수 있었다.

**감사의 글.** 이 논문은 2008년도 한서대학교 교비 학술연구 지원사업에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- Berthelot, M.; Pean de Saint-Gilles, L. *Ann. Chem. Et Phys.*, 3. Ser. **1862**, 65, 385.
- Berthelot, M.; Pean de Saint-Gilles, L. *Ann. Chem. Et Phys.*, 3. Ser. **1863**, 68, 255.
- Hughes, E. D.; Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1935**, 244.
- Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Cornell Univ. press, Ithaca: New York. 1953.
- Grunwald, E.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 846.
- Winstein, S.; Grunwald, E.; Jones, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2700
- (a) Seen, R. A.; Larsen, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 362.  
(b) Seen, R. A.; Larsen, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6031.
- Shiner, V. J.; Fisher, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2553.
- Bentley, T. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7658.
- Schadt, F. L.; Bentley, T. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7667.
- Bentley, T. W.; Bowen, C. T.; Parker, W.; Watt, C. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2486.
- Bentley, T. W.; Carter, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5741.
- Kevill, D. N.; Anderson, S. W. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1845.
- Singh A.; Andrews, L. J.; Keefer, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1179.
- Strauss, M. J.; Harman, I.; Andrews, L. J.; Keefer, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3473.
- Exner, M. M.; Waack, R.; Steiner, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 21.
- Kevill, D. N.; Abduljaber, M. H. *J. Chem. Soc. Perkin II* **1995**, 1985.
- Kyong, J. B.; Park, B. C.; Kim, C. B.; Kevill, D. N. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8051.
- Bentley, T. W.; Koo, I. S. *J. Chem. Soc. Perkin II* **1989**, 1385.
- Lee, I.; Sohn, S. C.; Lee H. W.; Kim, I. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1987**, 31, 419.
- (a) Bentley, T. W.; Gream, G. E. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1776.  
(b) Bentley, T. W.; Harris, H. C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1986**, 619. (c) Bentley, T. W.; Liewellyn, G. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, 17, 121.
- Lee, I.; Huh, C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, 10, 47.
- Bunnett, J. F. *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Part I, Ed. by A. Weissberger; Interscience Publishers: New York, 1961.
- Lee, I. *J. Korean Chem. Soc.* **1963**, 7, 211.
- Kim, W. K.; Lee, I. *J. Korean Chem. Soc.* **1973**, 17, 163.
- Lee, J. P.; Lee, Y. H. *J. Korean Chem. Chem.* **2008**, 52, 450.