DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 1, 1987
Printed in the Republic of Korea

혼합용매에서의 용매화(제 5 보) : 메탄올-아세톤 혼합용매계에서 *tert*-Butyl Halides와 1-Adamantyl Tosylate의 가용매 분해반응

李益春† · 羅相武* · 孔炳厚** · 李本守 · 孫世哲
인하대학교 이과대학 화학과
*아주대학교 이과대학 화학과
**충북대학교 사대과학교육과
(1986. 8. 25 접수)

Solvation in Mixed Solvents(Part V): Solvolysis of *tert*-Butyl Halides and 1-Adamantyl Tosylate in Methanol-Acetone Mixtures

Ikchoon Lee†, Sang-Mu La*, Byung Hoo Kong, Bon-Su Lee,** and **Se Chul Sohn**
Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, Korea
**Department of Chemistry, A-Ju University, Suwon 170, Korea*
***Department of Science Education, Chungbuk National University, Chungju 310, Korea*
(Received August 25, 1986)

요 약. 메탄올-아세톤 혼합용매계에서 *tert*-butyl halides와 1-adamantyl tosylate 가용매 분해반응과 메탄올-클로로포름 혼합용매계에서 *tert*-butyl bromide의 가용매 분해반응을 연구하였다. 메탄올-아세톤 혼합용매의 이온화 능력의 척도를 구하였으며 기질의 변화에 따른 Y값의 변화를 논의하였다. 메탄올-아세톤 혼합용매계의 Y값은 1-adamantyl tosylate를 이용하여 구한 값이 가장 좋은 결과를 줌을 알 수 있었으며 용매에 의한 이탈기의 electrophilic assistance는 OTs>Cl>Br>I 순서로 커짐을 알 수 있었다.

ABSTRCT. Solvolysis of *tert*-butyl halides and 1-adamantyl tosylate in methanol-acetone mixtures and Solvolysis of *tert*-butyl bromide in methanol-chloroform mixtures have been studied. Solvent ionizing power of methanol-acetone mixtures were calculated by the Grunwald-Winstein equation and discussed the Y value variation caused by substrate changes. Y values based on 1-adamantyl tosylate is superion to others since it varies in wide range for methanol-acetone mixtures. It was found that the order of electrophilic assistance to leaving group is OTs>Cl>Br>I.

서 론

Grunwald-Winstein 관계식[1,2]에 *tert*-butyl Chloride(*t*-BuCl)가 기준 물질로 이용된 후에 *tert*-butyl halides(*t*-BuX; X=Cl, Br, I)의 가용매 분해반응에 미치는 용매효과에 관한 연구는 여러 면에서 상당한 관심을 갖고 논의되어 왔다[3~10]. Grunwald-Winstein 관계식, (1)은 다음과 같이 표현된다. 용매의 이온화

$$\log(k/k_0)=mY \qquad (1)$$

능력의 척도인 Y는 기준 용매인 80% EtOH/H_2O 용매에서의 가용매 분해반응 속도상수(k_0)와 임의의 용매에서의 가용매 분해반응 속도상수(k)의 항으로 정의되며 m은 용매 변화에 따른 반응 기질의 감도이다. 관계식 (1)은 선택된 반응

기질의 가용매 분해반응이 완전한 S_N1 반응으로 진행될 때 잘 적용된다고 볼 수 있다.

한편 Bentley[7]와 Kevill[11]등의 연구를 비롯한 최근의 여러 연구결과[12,13]는 *t*-BuX의 가용매 분해반응은 S_N2 메카니즘이 포함된 반응으로 진행된다고 보고하고 있으며, 따라서 *t*-BuX의 가용매 분해반응은 용매에 의한 이탈기-용매 사이의 상호작용(electrophilic assistance) 뿐만아니라 *t*-butyl Cation-용매 사이의 상호작용(nucleophilic assistance)도 동시에 고려해야 된다고 논의하고 있다.

Taft[8] 등은 분광용매화 파라미터를 이용한 관계식을 *t*-BuX 가용매 분해반응에 적용하여 용매효과를 논의하면서 용매의 극성-편극성(π^*) 효과와 수소결합주게(α)효과만이 *t*-BuX의 가용매 분해반응에 영향을 주며, 용매의 친핵성 효과를 나타내는 수소결합받게(β)효과는 가용매 분해반응에 영향을 주지않는다고 보고한 바 있다.

본 연구진은 메탄올-아세토니트릴(MeOH-MeCN) 혼합용매계에서 1-adamantyl 유도체들의 가용매 분해반응에 미치는 용매효과에 관한 연구를 통하여 용매에 의한 이탈기의 안정화 및 carbocation의 안정화가 동시에 S_N1 반응속도에 영향을 준다고 보고한 바 있으며[12], 이온화 능력이 작은 용매에 대한 이온화 능력의 척도 *Y*값은 용매와 수소결합 능력이 큰 이탈기를 갖는 기질로부터 얻어진 *Y*값이 좋은 결과를 준다고 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 전보[9,12]에 이어 메탄올-아세톤(MeOH-Me_2CO) 혼합용매계에서 *t*-BuX(X=Cl, Br, I) 및 1-AdOTs의 가용매 분해반응과 메탄올-클로로포름(MeOH-$CHCl_3$) 혼합용매계에서 *t*-BuBr의 가용매 분해반응을 수행하여 혼합용매의 용매조성 변화에 따른 반응에 미치는 용매효과 및 기질의 이탈기 변화 효과등에 관해 논의하였다.

실 험

시 약. 용매로 사용한 메탄올[14], 아세톤[14] 및 클로로포름[15]은 문헌의 방법대로 정제하여 사용하였다. 반응기질인 *t*-BuCl(bp 50.8°C, 760mm Hg), *t*-BuBr(bp 83°C, 760mmHg) 및 *t*-BuI(bp 20.8°C, 30mmHg)는 TCI GR급 시약을 재증류하여 사용하였으며 1-AdOTs는 1-adamantyl bromide와 silver-*p*-toluene sulfonate로부터 합성하여[12] 사용하였다. mp 73~78°C(lit.[16] 72~79°C).

반응속도의 측정. 반응속도 상수는 Backmann model RC-18A형 전도도기기를 이용하여 전기전도도법으로 측정하였으며, 반응 온도는 ±0.05°C 범위에서 일정하게 유지하였다. 반응속도 상수는 Guggenheim식[17]을 이용하여 구하였으며, 2~4회 측정하여 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

MeOH-Me_2CO 혼합용매계에서 *t*-BuX(X=Cl, Br, I)와 1-AdOTs의 가용매 분해반응에 대한 반응속도 상수값을 *Table* 1에 요약하였다. *Table* 1의 반응속도 상수는 혼합용매의 MeOH 함량이 증가할수록 반응속도 상수도 따라서 증가함을 보여주고 있다. MeOH-MeCN 혼합용매계에서 *t*-BuX의 가용매 분해반응은[9] 이탈기에 따라 다르긴 하지만 혼합용매의 MeOH 함량이 50~80v/v%인 영역에서 최대 반응속도 현상이 나타남을 보여주나, MeOH-Me_2CO 혼합용매계에서의 반응은 순수한 MeOH에서 반응속도 상수가 가장 큰 값임을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 Me_2CO의 카르보닐 산소가 MeCN의 질소보다도 용매의 염기도(solvent basicity)가 크기때문에[18,19], Me_2CO의 첨가에 따라 첨가비대로 MeOH의 수소결합 구조를 파괴하고 유리된 OH작용기를 Me_2CO···H-OMe 형태로 붙잡아버리기 때문으로 볼 수 있다. MeOH는 E_T[20] 및 Z[21] 값등이 나타내는 바와 같이 Me_2CO 보다는 극성이 더 큰 용매이며, 또한 medium의 유전효과에 의해 하전 또는 쌍극자를 안정화시켜 주는 능력의 척도인 용매의 극성-편극성(π^*)효과[22] 역시 Me_2CO(π^*=0.71)의 경우가 MeOH(π^*=0.60)에 비하여 별로 크지 못하므로, 혼합용매의 Me_2CO 함량 증가에 의해 발생되는 수소결합주게(α)효과의 감소에 의한 용매화의 감소를

Table 1. First order rate constantants[a] and activation parameters for solvolysis of *tert*-butyl halides and 1-adamantyl tosylate in methanol-acetone mixtures

compd	solvent[b]	k, s^{-1}			$\Delta H^{\neq}$[d]	$\Delta S^{\neq}$[e]
		25.0°C[c]	35.0°C	45.0°C		
t-BuCl[f]	100	0.753[g]				
	90	0.701	5.28±0.13[h]	20.8±0.6[i]	24.1	−5.7
	80	0.577[j]				
	70	0.411	3.08±0.03[h]	12.0±0.2[i]	23.9	−7.4
	60	0.284[j]				
	50	0.171	1.96±0.05[k]	6.13±0.09[i]	25.5	−4.0
	40	0.101[j]				
t-BuBr[l]	100	3.65[g,m]	13.0±0.3	46.7[g]	24.5	2.5
	90	2.86	10.9±0.2	38.1±0.5	23.8	0.5
	80	2.45	9.10±0.25	31.1±0.2	23.3	−1.3
	70	2.09	7.41±0.11	24.2±0.4	22.5	−4.6
	60	1.76	5.81±0.10	17.8±0.1	21.2	−9.1
	50	1.44	4.50±0.02	13.1±0.2	20.2	−12.9
	40	1.14	3.29±0.10	8.89±0.11	18.8	−18.2
	30	0.824	2.30±0.11	6.01±0.08	18.1	−21.0
t-BuI[n]	100	1.43[g]	4.64[g]	15.5[g]	22.9	0.5
	90	1.21	4.28±0.02	14.0±0.1	23.0	−1.0
	80	1.07	3.81±0.08	12.5±0.3	22.5	−1.1
	70	0.966	3.41±0.02	11.1±0.4	22.4	−1.8
	60	0.876	3.01±0.02	9.55±0.10	19.9	−3.6
	50	0.755	2.63±0.04	8.46±0.10	22.2	−3.0
	40	0.660	2.29±0.08	7.34±0.15	22.1	−3.5
	30	0.567	1.86±0.09	5.65±0.01	21.0	−7.8
1-AdOTs[o]	100	5.53±0.01[p]	18.8±0.1		21.7	−0.5
	90	4.06±0.01[p]	14.3±0.1		22.4	1.1
	80	2.68±0.01[p]	10.6±0.1		24.5	7.3
	70	1.75±0.01[p]	6.25±0.01		22.6	0.2
	50	0.599	2.36±0.04	8.76±0.11[q]	24.4	4.1

[a] Determined conductometrically in duplicate or quadruplicate; errors shown are average deviations. [b] Volume percent of methanol. [c] Calculated Values from data at other temperatures except where otherwise noted. [d] kcal/mole. [e] eu. [f] 10^6k. [g] Reference 9. [h] At 40.2°C. [i] At 51.4°C. [j] Reference 23. [k] At 42.5°C. [l] 10^5k. [m] Literature, 10^5k: 3.44[4]. [n] 10^4k. [o] 10^4k. [p] Determined conductometrically in duplicate. [q] At 45.2°C.

Me_2CO에 의한 극성-편극성 효과의 증가로 극복할 수 없을 것으로 생각된다. 따라서 MeOH-MeCN 혼합용매에서의 경우[9]와는 달리 MeOH에 Me_2CO가 첨가됨에 따라 반응속도가 급격히 감소되는 결과를 나타낸다고 볼 수 있다.

MeOH-Me_2CO 혼합용매계에서 2-AdOClO$_3$의 가용매 분해반응은 60v/v% MeOH 부근에서 최대반응속도 현상이 나타나지만[23], *Table* 1의 1-AdOTs의 경우는 순수한 MeOH에서 최대 반응속도 상수값을 보이는 것은 ClO_4^-에 대한 용매의 electrophilic assistance가 OTs^- 이탈기인 경우에 비해 작기 때문으로 생각된다[23,24].

Table 2에는 MeOH-$CHCl_3$ 혼합용매계에서의 *t*-BuBr의 가용매 분해반응에 대한 반응속도 상수값을 요약하였다. 용매조성 변화에 따른 반응속도 상수의 변화는 MeOH-Me_2CO 혼합용매계에서의 경우와 유사한 결과를 보이고 있으나, 혼합용매의 MeOH 함량 감소에 따른 반응속도

Table 2. First order rate constants[a] and activation parameters for solvolysis of *tert*-butyl bromide in methanol-chloroform mixtures

solvent[b]	10^5k, s^{-1}			$\Delta H^{\ddagger}$[d]	$\Delta S^{\ddagger}$[e]
	25.0°C[c]	35.0°C	45.0°C		
100	3.65[f]	13.0±0.3	46.7[f]	24.3	2.5
90	3.52	12.7±0.4	42.2±0.2	22.8	−2.4
80	3.12	11.3±0.2	37.7±0.2	22.9	−2.4
70	2.86	9.92±0.05	31.8±1.4	22.1	−5.2
60	2.65	8.80±0.06	27.1±0.6	21.3	−8.0
50	2.28	7.54±0.05	23.1±0.1	21.2	−8.6
40	2.02	6.40±0.20	18.8±0.3	20.4	−11.6
30	1.66	5.30±0.02	15.7±0.2	20.6	−11.4

[a] Determined conductometrically in duplicate; errors shown are average deviations. [b] Volume percent of methanol. [c] Calculated values from data at other temperatures except where otherwise noted. [d] kcal/mole. [e] eu. [f] Reference 9.

상수의 감소 폭은 Me_2CO의 경우에 비해 작음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 다음과 같은 효과때문으로 볼 수 있다. Taft[22]가 제시한 용매의 수소결합주게(α) 효과는 $CHCl_3$(α=0.44)가 Me_2CO(α=0.08)보다 상당히 크며 용매의 극성-편극성(π^*) 효과는 Me_2CO(π^*=0.71)가 $CHCl_3$(π^*=0.58)보다 크다. MeOH-Me_2CO 혼합용매계에서의 경우와 마찬가지로 MeOH에 $CHCl_3$가 첨가됨에 따라 나타나는 용매의 수소결합주게 효과의 감소를 $CHCl_3$의 극성-편극성 효과로 극복할 수 없을 것이며 따라서 혼합용매의 $CHCl_2$ 함량이 증가할수록 반응속도 상수는 감소될 것이다. 그러나 MeOH-$CHCl_3$ 혼합용매계에서의 경우가 MeOH-Me_2CO 혼합용매계에서의 경우보다 MeOH 함량 감소에 따른 반응속도 상수의 감소폭이 작게 나타난 것은 $CHCl_3$의 경우는 Me_2CO보다 수소결합주게 효과가 크기때문에 *t*-BuBr과 *t*-Bu-Br···H-C(Cl)$_3$ 형태의 수소결합이 가능할 것이며, 이와 같은 효과는 이탈기 Br에 대한 electrophilic assistance를 증가시켜 MeOH의 함량 감소에 따른 반응속도 상수의 감소는 cosolvent가 Me_2CO인 경우보다는 $CHCl_3$인 경우가 작게 나타나는 것으로 생각된다.

Table 3에 25°C 때의 반응속도 자료와 함께 Grunwald-Winstein 식으로부터 구한 MeOH-Me_2CO 혼합용매의 Y값을 요약하였다. Y값은 각 기질에 대해 m=1로 하여 구하였다. Y값은 기질에 따라 크게 다르며 MeOH 함량이 적은 용매계에서 차이가 더 크게 남을 알 수 있다. 50~100v/v% MeOH 용매조성에서 Y값의 변화폭은 1-AdOTs의 경우가 0.965로 가장 크며, *t*-BuX의 경우는 *t*-BuCl인 경우가 0.642로 가장 크게 변화됨을 알 수 있다. 따라서 용매 조성변화에 따른 Y값의 변화는 MeOH-MeCN 혼합용매계에서와 마찬가지로 용매와 이탈기 사이의 수소결합효과가 크게 나타나는 기질에 대해 가장 크게 변화됨을 알 수 있다. *Table* 3에서 k_{Br}/k_{Cl}비와 k_I/k_{Cl}비 값은 100~40v/v% MeOH 용매조성 범위에서 각각 약 40~110배와 170~650배 정도 증가한 것을 알 수 있다. *t*-BuX의 용매에 의한 *t*-Butyl 양이온($(CH_3)_3C^+$)의 안정화 정도는 비슷하다고 생각되며 이탈기가 Cl인 경우에 비하여 Br과 I인 경우에 속도상수의 비가 크게 증가한 것은 이들 음이온의 이탈기 능력의 순서가 Cl<Br<I인 것과 일치되는 결과이다. 한편 100MeOH에서보다 40v/v% MeOH에서의 k_{Br}/k_{Cl} 및 k_I/k_{Cl}의 비가 각각 2.4배와 3.4배 만큼 큼을 알 수 있다. 양성자성 용매와 비양성자성 극성용매사이의 중요한 차이점의 하나는 음이온을 용매화시키는 능력에 있다고 생각되며 큰 하전 밀도를 갖는 작은 음이온은 강한 수소결합받게로 양성자성 용매에서 강하게 용매화 된다. *Table* 3에서 혼합용매의 비양성자성 극성 용매인 Me_2CO 함량이 많은 영역으로 갈수

Table 3. First order rate constants for solvolysis of *tert*-butyl halides and 1-admantyl tosylate in Methanol-acetone mixtures at 25.0°C and various Solvent ionizing power Y values

compd	$k \times 10^6 s^{-1}$							
	100MeOH	90MeOH	80MeOH	70MeOH	60MeOH	50MeOH	40MeOH	80EtOH/H_2O
t-BuCl	0.753	0.701	0.577[a]	0.411	0.284[a]	0.171	0.101[a]	9.24[b]
t-BuBr	36.5	28.6	24.6	20.9	17.6	14.4	11.4	358[b]
t-BuI	143	121	107	96.6	87.6	75.5	66.0	926[b]
1-AdOTs	553	406	268	175		59.9		4030[c]
Y_{Cl}	−1.089	−1.120	−1.204	−1.352	−1.512	−1.733	−1.961	
Y_{Br}	−0.992	−1.098	−1.165	−1.234	−1.308	−1.396	−1.497	
Y_I	−0.811	−0.884	−0.937	−0.982	−1.024	−1.089	−1.147	
$Y_{1\text{-AdOTs}}$	−0.863	−0.997	−1.177	−1.362		−1.828		
k_{Br}/k_{Cl}	48	41	43	51	62	84	113	
k_I/k_{Cl}	190	173	185	235	308	442	653	

[a] Reference 23. [b] P. v. R. Schleyer and R. D. Nicholas, *J. Am. Chom. Soc.*, 83, 2700(1661). [c] Reference 16.

록 k_{Br}/k_{Cl}과 k_I/k_{Cl}비가 증가한 것은 강한 수소결합 상호작용을 하지않는 I이온 같이 크게 편극화된 음이온이 Br이나 Cl이온인 경우보다도 용매화가 잘 된다는 것을 의미하며, Cl(hard anion)은 수소결합 상호작용을 크게할 수 있는 양성자성 용매에서 더 잘 용매화됨을 알 수 있다.

Fig. 1에는 $Y_{1\text{-AdOTs}}$에 대한 Y_{Cl}, Y_{Br} 및 Y_I의 관계를 도시하였다. Y_{Cl}과의 도시에서는 m=0.69(n=5, r=0.987) 값을 나타내며 Y_{Br}과의 도시에서는 m=0.40(n=5, r=0.989) 값을, 그리고 Y_2와의 도시에서는 m=0.27(n=5, r=0.986)임을 보여주고 있다. m값의 비가 1-AdOTs : *t*-BuCl : *t*-BuBr : *t*-BuI에 대해 1 : 0.69 : 0.40 : 0.27을 나타내는 것은 *t*-BuBr과 *t*-BuI가 MeOH-Me_2CO 혼합용매에 의한 수소결합 효과(electrophilic assistance)를 *t*-BuCl보다도 적게 받는다는 것을 의미하며, 1-AdOTs의 경우는 *t*-BuCl보다도 용매의 수소결합효과를 더 많이 받는다는 것을 의미한다. 이와 같은 본 연구의 결과는 이탈기에 대한 용매의 electrophilic assistance의 순서[25]가 OTs>Cl>Br>I인 것과 일치한다.

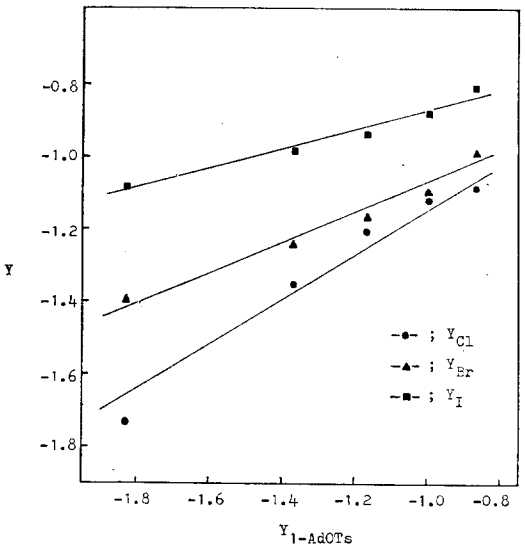


Fig. 1. Plots of Y_{Cl}, Y_{Br} and Y_I vs. $Y_{1\text{-AdOCTs}}$.

본 연구의 일부는 한국과학재단과 한국이론물리 및 화학연구회의 연구비로 이루어진 것이며 이에 사의를 표하는 바이다.

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. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem.*

Soc., **79**, 1602 (1957).
5. G. J. Frisone and E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1211 (1968).
6. A. J. Parker, U. Mayer, R. Schmid, and V. Gutmann, *J. Org. Chem.*, **43**, 1843 (1978).
7. T. W. Bentley and G. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5741 (1982).
8. M. H. Abraham, R. W. Taft, and M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.*, **46**, 3053(1981).
9. I. Lee, B-S. Lee, I. S. Koo, and S. C. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 189 (1983).
10. Y. Sakong, S. C. Kim, and J. B. Choo, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 265 (1986).
11. D. N. Kevill and S. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1579 (1986).
12. I. Lee, B-S. Lee, S. C. Sohn, and B. C. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 19 (1985).
13. T. W. Bentley, C. T. Bowen, W. Parker, C. I. F. Watt, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2486 (1979).
14. D. D. Perrin, W. L. F. Armdrego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
15. P. R. Luton and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin* **2**, 1507 (1979).
16. D. N. Kevill, K. C. Kolwyck, and F. L. Weitl, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7300 (1970).
17. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1928).
18. G. Briegleb, *Argew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 617 (1964).
19. M. J. Kamlet, J-L. M. Abboud, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
21. C. Reichardt, Justus Liebig, *Ann. Chem.*, **752**, 64 (1971).
21. E. M. Kosowar, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3253 (1958).
22. M. J. Kamlet, J-L. M. Abboud, M. H. Abraham, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983).
23. D. N. Kevill and M. S. Bahari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 572 (1982).
24. D. N. Kevill, M. S. Bahari, and S. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2895 (1984).
25. T. W. Bentley and K. Roberts, *J, Org. Chem.*, **50**, 4821 (1985).