

Ethanol-Water 溶液內에서의 p-Nitrobenzyl Chloride 의 Solvolysis

釜山大學校 文理科大學

李 億 石

(1965. 12. 10. 受理)

Solvolysis of *p*-Nitrobenzyl chloride in the Ethanol-water Mixtures

by

Euk Suk Lee

Dept. of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Pusan University

(Received, Dec. 10, 1965)

Abstract

The thermodynamic parameters for the solvolysis of the *p*-nitrobenzyl chloride which take place in the ethanol-water mixture media were determined. From the application of this data to the formula $\delta_M \Delta H^\ddagger = a'Y + b\delta_M \Delta S^\ddagger$ the following conclusion was obtained.

The substrate constant a' for this reaction was not varied in the media which contain more than 50% alcohol and less than 50% alcohol. From this, it is clear that the mechanism of this reaction is the same both in the water-rich solvent and in the alcohol-rich solvent.

要 約

Ethanol-water mixture 內에서 일어나는 *p*-nitrobenzyl chloride 의 solvolysis 反應에 대한 熱力學的 parameter 를 구하고 이 data 를 $\delta_M \Delta H^\ddagger = a'Y + b\delta_M \Delta S^\ddagger$ 에 適用함으로써 反應常數 a' 가 50% 이하의 alcohol solvent 에서나 50% 이상의 solvent 에서 같다는 것을 알 수 있었다. 즉 water-rich solvent 에서나 alcohol-rich solvent 에서나 solvolysis 反應의 mechanism 은 변함이 없다는 것을 알았다.

序 論

Benzyl chloride 의 ethanol-water mixture 내에서의 solvolysis 에 관하여서는 몇 사람이 部分的으로 研究報告하였다. Winstein⁽¹⁾ 은 50, 80 및 100% ethanol solution 을 써서 50°C 에 대한 反應速度常數 k 를 결정하였고 Hyne⁽²⁾ 은 benzyl chloride 와 이것의 para 유도체에 관하여 50% 이하의 5개의 ethanol solution 에 대한 thermodynamic parameter 를 결정하였다.

Ikchoon Lee⁽³⁾ 는 50% 이상의 ethanol solution 내에서 benzyl chloride 의 solvolysis 에 대하여 實測한 ther-

modynamic parameter 와 Hyne 의 data 를 Ikchoon Lee's equation $\delta_M \Delta H^\ddagger = a'Y + b\delta_M \Delta S^\ddagger$ 에 適用하여 物質常數 a' 가 50% 이하의 ethanol solution 에서는 $a' = -0.877$ 이고 50% 이상에서는 $a' = -0.593$ 이므로 약 50%에서는 solvolysis 反應의 mechanism 의 變化가 있음을 報告하였다. 그러나 50% 이하에서는 SN2 型의 反應을 한다는 *p*-nitrobenzyl chloride 에 대한 Hyne 의 data⁽⁵⁾ 로부터 Ikchoon Lee 는 $a' = -0.665$ 라고 報告하였고 著者は 50% 이상의 alcohol-water solution 내에서 *p*-nitrobenzyl chloride 의 solvolysis 反應에 관한 thermodynamic parameter 를 이용하여 a' 를 구하고 50% 이상의 alcohol-water mixture 의 solvolysis 反應의

mechanism 과 50% 이하의 alcohol-water mixture 내의 solvolysis 反應의 mechanism 을 比較하고자 한다. Hyne 는 50% 이하의 solution 에서 反應速度를 測定할 때 conductivity 를 測定하는 方法을 使用하였다. water-rich solvent 에서는 *p*-nitrobenzyl chloride 의 溶解度가 대단히 작아서 titration method 를 使用하여 反應速度를 測定하기가 곤란하다. 그러나 ethanol-rich solvent 에서는 *p*-nitrobenzyl chloride 의 溶解度가 比較的 크므로 titration method 인 Volhard method 로써 反應速度를 測定하였다.

實 驗

1) 試 藥

***p*-nitrobenzyl chloride:**—E. Merk. G.R. 를 *n*-heptane 으로써 再結晶精製한 것을 사용하였다(m. p. 71°C).

absolute ethanol:—E. Merk G.R. 를 사용하였으며 各容量 percentage 를 다음과 같은 方法으로 20°C 에서 distilled water 를 가하여 만들었다. 즉, $x\%$ ethanol water solution = ethanol absolute x ml + water (100- x) ml.

AgNO₃ standard solution:—Johnson matthly and Co. Ltd., England spectro pure Ag metal 을 dil. HNO₃ 에 溶解하여 만들었다. 그 외에 KSCN, nitrobenzene, Fe alum indicator, 6N-HNO₃ 는 chemical pure 를 使用하였다.

2) 反應速度定數의 決定

±0.05°C 로 유지되는 恒溫槽內에서 일반적인 ampoule technique 를 사용하였으며 *p*-nitrobenzyl chloride 의 濃度는 0.1~0.05M 이었다. 反應速度決定의 한 예는 다음과 같다.

一定量의 *p*-nitrobenzyl chloride 를 50ml volumetric flask 에 넣고 20°C 에서 ethanol-water mixture 에 녹였다. *p*-nitrobenzyl chloride 가 완전히 溶解한 후 얼음물 속에 들어 있는 9個의 ampoule 에 나누어 넣고 密封한 후 一定溫度에서 ±0.05°C 로 유지되어 있는 thermostatic bath 에 넣었다. 일정한 時間마다 ampoule 을 한 개씩 꺼내어 얼음물 속에 넣어 反應을 정지시킨 후 正確히 5 ml 를 pipet 로 꺼내고 여기에다 AgNO₃ 5 ml, nitrobenzene 1 ml, 몇 방울의 Fe alum indicator 를 가하고 6N-HNO₃ 로 酸性으로 한 다음 Volhard method 를 使用하여 Cl⁻ ion 을 定量하였다. 實驗結果

Table 1a.

[Cl⁻] for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in 90% ethanol solution at 64±0.05°C.
 b =[*p*-nitrobenzyl chloride]=0.08159 M.
 AgNO₃=0.05889 M.
 [Cl⁻]=[AgNO₃]-0.01546(KSCN ml).

Time(hr.)	KSCN ml	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	{b-ρ(t)}
2	3.612	0.00305	0.07854
4	3.603	0.00319	0.07840
7	3.572	0.00367	0.07792
23	3.437	0.00575	0.07584
26	3.420	0.00602	0.07557
30	3.340	0.00725	0.07340
46	3.213	0.00922	0.07237

의 代表的인 한 예를 table 1 에 나타냈다.

이 反應은 Pseudo first order 이었고 t 對 $\log\{b-\rho(t)\}$ 의 plots 는 直線關係를 나타내는 故로 first order

Table 1b.

[Cl⁻] for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in 70% ethanol solution at 64±0.05°C.
 b =[*p*-nitrobenzyl chloride]=0.04662 M.
 AgNO₃=0.05889 M.
 [Cl⁻]=[AgNO₃]-0.01546 (KSCN ml).

Time(hr.)	KSCN ml	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	{b-ρ(t)}
2	3.607	0.00313	0.04349
5	3.545	0.00410	0.04252
21	3.332	0.00738	0.03924
29	3.220	0.00911	0.03751
45	3.040	0.01189	0.03473

Table 1c.

[Cl⁻] for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in 100% ethanol solution at 74±0.05°C.
 b =[*p*-nitrobenzyl chloride]=0.09325 M.
 AgNO₃=0.05214 M.
 [Cl⁻]=[AgNO₃]-0.01546 (KSCN ml).

Time(hr.)	KSCN ml	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	{b-ρ(t)}
1	3.355	0.00027	0.09298
3	3.347	0.00040	0.09285
4	3.336	0.00054	0.09271
5	3.323	0.00077	0.09248
6	3.314	0.00091	0.09234
8	3.292	0.00125	0.09200

Table 1d.

[Cl⁻] for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in 70% ethanol solution at 74±0.05°C.
b=[*p*-nitrobenzyl chloride]=0.05828 M.
 AgNO₃=0.05214 M.
 [Cl⁻]=[AgNO₃]-0.01546 (KSCN ml).

Time(hr.)	KSCN ml	[Cl ⁻] _t =ρ(t)	{b-ρ(t)}
1	3.320	0.00081	0.05747
2	3.294	0.00121	0.05707
3	3.213	0.00247	0.05581
4	3.166	0.00309	0.05519
5	3.128	0.00379	0.05449
7	3.095	0.00429	0.05399

rate law 가 잘 성립한다. 따라서 反應速度常數 *k* 는 다음 식에 의하여 計算된다.

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{b}{[b-\rho(t)]}$$

ρ(*t*)는 Volhard titration 에 의해서 결정된 solvolysis 가 일어난 *p*-nitrobenzyl chloride 의 濃度이다. 여기서 *b*는 *p*-nitrobenzyl chloride 의 처음의 濃度이고 table 2 에 있는 反應速度常數 *k* 는 위식에 table 1 의 data 를

Table 1e.

[Cl⁻] for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in 60% ethanol solution at 74±0.05°C.
b=[*p*-nitrobenzyl chloride]=0.04662 M.
 AgNO₃=0.05214 M.
 [Cl⁻]=[AgNO₃]-0.01546 (KSCN ml).

6 Time(hr)	KSCN ml	[Cl ⁻] _t =ρ(t)	{b+ρ(t)}
1	3.338	0.00053	0.04609
2	3.248	0.00193	0.04469
3	3.188	0.00285	0.04377
4	3.146	0.00350	0.04312
5	3.106	0.00412	0.04250
6	2.995	0.00584	0.04078

代入하여 計算한 平均値이다. 또 이것으로부터 thermodynamic parameter 를 計算하였다. 이 結果는 table 2 에 表示되어 있다.

ⓐ *k* 의 값은 3회 이상 決定한 값의 平均値이다. ± 2% 이내의 誤差를 가진다. ⓑ activation energy Δ*H*[‡] 는 64°C 와 74°C 두 溫度에 대한 *k* 의 값에서, 또 entropy of activation Δ*S*[‡] 는 다음 식(7)을 적용하여 計算하였다.

Table 2.

Specific rates, Δ*H*[‡] & Δ*S*[‡] for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chlorides

reaction temp. (°C)	ethanol %				
	60	70	80	90	100
<i>k</i> × 10 ⁷ sec ⁻¹ ⓐ	26.1	14.1	8.27	4.66	2.23
<i>k</i> × 10 ⁷ sec ⁻¹ ⓐ	52.4	32.1	23.7	13.3	4.26
Δ <i>H</i> [‡] (kcal/mol) ⓑ	15.26	18.42	23.68	24.21	14.21
-Δ <i>S</i> [‡] (e.u.) ⓒ	39.16	31.00	21.07	14.43	47.47

$$\log k_x = \log \frac{KT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303RT}$$

結果 및 考察

Table 2 의 反應速度常數 *k* 와 table 3 의 *Y* 의 값을 反應速度別로 Grunwald-Winstein 의 식(8), (9)에 代入하여

$$\log k = mY + \log k_0$$

그 linearity 를 檢査한 結果 linear correlation coefficient 로서 64°C, 74°C 에서 각각 0.988, 0.979 를 얻었다. 여기서 *Y* 는 溶媒의 ionizing power 를 나타내고 *m* 은 反應物質이 溶媒의 ionizing power 에 대한 susceptibility 를 나타내는 parameter 이다.

Ikchoon Lee 가 유도한 medium 効果에 관한 식 δ_MΔ

Table 3

Y; values of ethanol-water mixture.

ethanol %	<i>Y</i>
100	-2.03
90	-0.75
80	0.00
70	0.60
60	1.12

H[‡]=*a*'*Y*+*b*δ_MΔ*S*[‡] 에 적용하고 80% ethanol 의 data 를 中心으로 하여 least squares method 로 計算한 *a*' 值

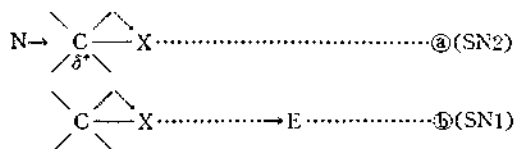
는 -0.648 이었고 table 2의 data 및 a' 値를 Ikchoon Lee equation 에 대입한 結果 linear correlation coefficient 는 0.971 이었다.

李益春⁽¹⁰⁾은 Hyne 의 data 를 $\delta_M \Delta H^\ddagger = a'Y + b\delta_M \Delta S^\ddagger$ 에 적용하여 $a' = 0.665$ 를 얻었다. 이 a' 는 本研究에서 얻은 a' 와 實驗誤差範圍內에서는 거의 일치한다. 여기서 사용한 Hyne 의 data 는 water-rich alcohol solution 즉 50% 이하의 alcohol solution 에 관한 data 이다.

本實驗은 50% 이상의 alcohol solution 에서 한 것이나 50% 이하의 solution 의 a' 와 일치한다는 것은 solvent 의 組成이 달라져도 *p*-nitrobenzyl chloride 의 solvolysis mechanism 은 변화하지 않는다는 結論을 얻을 수 있다.

Ikchoon Lee⁽¹¹⁾가 指摘한 바에 의하면 a' 의 값에 따라 SN 1 또는 SN 2 型 反應을 分別할 수 있는데 $|a'|$ 가 mechanism 判斷에 이용된다면 위의 a' 값은 SN 2 反應型에 속하며 그 값이 50% 이하의 것과 일치한다는 것은 50% 이상에서도 *p*-nitrobenzyl chloride 의 solvolysis mechanism 은 SN 2 型에 의해서 진행된다고 할 수 있다. 이 結果를 考察하여 보면 benzyl chloride 는 SN 1, SN 2 型 反應의 border line case 이고 solvent 의 組成, 다시 말하면 溶媒의 ionizing power 와 nucleophilicity character 에 따라서 反應 mechanism 의 變化가 일어난다고 볼 수 있다. 그러나 benzene 核에 electron attracting group 인 $-\text{NO}_2$ group 이 있을 때는 反應中心의 炭素上의 charge 에 影響을 미칠 것이라는 것은 쉽게 상상할 수 있다. 極性溶媒 속의 solvolysis 에 있어서는 反應中心 炭素上의 positive charge 의 크기가 그 反應의 mechanism 에 큰 影響을 미칠 것이다.

本實驗에서 사용한 solvent 는 큰 nucleophilicity 를 가진 alcohol-water mixture solvent 이고 또 反應中心 炭素上에 positive charge 를 가지고 있는 故로



SN 2 反應인 ㉠에 의해서 일어날 것이다.

Ethanol-water mixture 의 組成이 變化하더라도 같은 nucleophilic character 의 支配를 받는다. 물론 물이 ethanol보다 강한 electrophilie⁽¹²⁾이며 그 nucleophilicity

는 비슷하므로 water-rich solvent 는 electrophilie 의 pull 作用이 nucleophilic 의 push 作用 보다 우세하지만 反應中心 炭素의 positive charge 의 影響 때문에 물의 electrophilic action 은 防害를 받고 ethanol-water mixture 의 全體의 性質인 nucleophilic character 에 의해서 더 큰 支配를 받을 것이다. 그리고 Ikchoon Lee 의 反應常數를 보면 benzene 核에 electron releasing group 이 있을 때는 일반적으로 $|a'|$ 의 값이 크다. 이런 境遇에는 solvent 의 ionizing power 에 그 反應이 큰 影響을 받기 때문에 $|a'|$ 의 값이 큰 것은 SN 1 型 反應을 하고 이와 反對로 $|a'|$ 의 값이 작은 것은 溶媒의 ionizing power 의 影響을 적게 받기 때문에 solvent 組成에 따른 ionizing power 變化가 그 反應型에 큰 影響을 주지 못한다. 다시 말하면 ethanol rich water mixture 에서나 water rich solvent mixture 에서나 같은 SN 2 mechanism 으로 反應이 진행할 것이다.

끝으로 本研究에 있어서 여러 가지의 便宜와 指導를 하여 주신 서울工大 李益春博士에게 感謝의 뜻을 표하는 바이다.

References

- 1) S. Winstein, E. Grunwald and H. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700(1951)
- 2) J. B. Hyne, R. Wills and R. E. Wonkka, *ibid.*, **84**, 2914 (1962)
- 3) 李益春, 文宗龜, Annual Report of A. E. R. I. Vol. 4, 1964 p. 53
- 4) 李益春 *J. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 211 (1962)
- 5) J. B. Hyne and R. Wills, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3650(1963)
- 6) 李益春 *J. Kor. Chem. Soc.*, **9**, 8(1963)
- 7) S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, "Theory of Rate Process"
- 8) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948)
- 9) E. Grunwald and S. Winstein, *ibid.*, **3**, 2700 (1951)
- 10) 李益春, *J. Kor. Chem. Soc.*, **9**, 8(1965)
- 11) 李益春 *J. Kor. Chem.*, **9**, 8 (1965)
- 12) C. G. Swain and C. B. Teott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141(1953)