

## 열역학함수간의 직선관계(제 6 보)

### 염화벤질의 염소교환에 미치는 용매효과

서울대학교 공과대학 응용화학과

이 의 춘 · 박 용 자\*

(1968, 8, 5. 수리)

## Linear Relationships between Thermodynamic Parameters. Part 6

### Solvent Effect on Chloride Exchanges in Benzyl Chloride

by

IKCHOON LEE and YONG JA PARK\*

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul

(Received August 5, 1968)

#### ABSTRACT

Rate constants and activation parameters have been determined for the chloride exchanges of benzyl chloride in 60, 70, 80 and 90 vol. % ethanol-water solutions. Results showed a good linearity when applied to our general equation. The significance of this linear fit has been discussed in conjunction with the Dewar's relation which was derived from the PMO method.

#### 서 론

활성화 파라메터와 치환기효과 및 용매효과를 관계지어주는 식(1)은 이미 전보에서 유도하였고 적용성을 검토한바 있다<sup>(1)</sup>.

$$\delta\Delta H^\ddagger = a\pi + b\delta\Delta S^\ddagger \dots\dots\dots(1a)$$

$$\delta\Delta F^\ddagger = a\pi - (b-T)\delta\Delta S^\ddagger \dots\dots\dots(1b)$$

여기서  $\pi$ 는 독립변수로서 치환기나 용매에 따르는 potential energy 변화를 나타내며 치환기효과를 다루는 경우 Hammett 치환기 상수  $\sigma$ 로 바꾸어 놓을수 있고

용매효과를 다루는 경우 Grunwald-Winstein<sup>(2)</sup>의 용매 상수 Y로 바꾸어 놓을수 있다. 즉 후자의 경우 식 (1)은 다음과 같이 된다.

$$\delta\Delta H^\ddagger = aY + b\delta\Delta S^\ddagger \dots\dots\dots(2a)$$

$$\delta\Delta F^\ddagger = aY + (b-T)\delta\Delta S^\ddagger \dots\dots\dots(2b)$$

Leffler<sup>(3)</sup>는 식(1)의 타당성을 논의 하였고 또 Kendall et al. <sup>(4)</sup>은 식(1)을 그들의 실험결과에 이용하여 그 적용성을 검토한바 있다. 또 Ritchie와 Sager<sup>(5)</sup>는 전혀 다른 각도로부터 (1)식을 유도하였으며 Hepler et al. <sup>(6)</sup>과 Avedikian<sup>(7)</sup>은 식(1) 유도에서 사용된 조건의 타당성을 실험적으로 증명하였다.

이와같이 일반식(1)이 도입된 후 많은 연구자들이 적절 간점으로 이를 지지하는 증거를 얻고 있으나 아직 용

\* Atomic Energy Research Institute, Present address; Chemistry department, University of Cincinnati, Ohio, U. S. A.

대효과에 관한 실험적인 결과는 적다. 따라서 본보에서는 benzyl chloride와 Cl<sup>35</sup>으로 표지된 chloride 이온간의 교환반응속도를 4 가지 에탄올-물 혼합액에서 측정하여 식(1) 또는 (2)의 일반성을 검토해보고자한다.

실험 및 결과

사용된 재료와 반응속도 측정방법은 이미 보고된 것과 같다<sup>(6)</sup>.

분배계수: 반응후 n-heptane 으로 benzyl chloride를 추출할때 완전히 추출되지 않음으로 이것을 보정해 주기 위하여 n-heptane 층과 에탄올-물 혼합액층 사이의 benzyl chloride의 분배계수를 측정할 필요가 있다. 여기에 사용된 방법은 이미 보고된 것과 같으며<sup>(6)</sup>, 그 결과는 Table 1에서 보느바와 같다.

Table 1. Distribution coefficient, K, of benzyl chloride

$$K = \frac{(\phi\text{CH}_2\text{Cl}) \text{ in ethanol-water layer}}{(\phi\text{CH}_2\text{Cl}) \text{ in } n\text{-heptane layer}}$$

Vol. % EtOH	K
80	0.613
70	0.355
60	0.206

이 실험에서 얻은 반응속도상수 k와 활성화 파라미터, ΔH\* 및 ΔS\*는 Table 2에 요약하였다. 90%에 에탄올에 대한 값들은 비교를 위하여 함께 적어 놓았다.

Table 2. Summary of results

	Vol. % Ethanol			
	60%	70%	80%	90%*
k × 10 <sup>5</sup> (l mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	55.0° 10.1	8.78	6.17	4.69
	62.0° 20.5	16.1	11.5**	9.03***
	70.0° 38.1	36.4	20.7	19.2
ΔH≐(KCal)†	18.8	20.2	20.3	20.2
-ΔS≐(e. u)†	24.1	20.4	20.7	21.6

\* Taken from ref. (8). Recalculated using absolute rate expression.  
 \*\* Value at 60.0°C  
 \*\*\* Value at 62.35°C  
 † At 55.0°C

고찰

Table 2에서 볼 수 있는 바와같이 에탄올함량의 증가와 더불어 반응속도 상수는 줄어들고 있다.

전보에서 논의한대로 우리는 용매효과를 식(2)로 다룰수 있다<sup>(1)</sup>. 여기서 용매효과를 나타내는 파라미터로서 Y를 사용하였으며 이것은 원래 Grunwald와 Winstein이<sup>(2)</sup> S<sub>N</sub>1형 solvolysis 반응을 써서 결정된 것이며 지금까지는 주로 그런 종류의 반응에 대해서만

이용되어 왔다. 본보에서 다루어진 benzyl chloride의 chloride 교환반응은 전형적인 S<sub>N</sub>2 반응일 것이라는 예측과 또 solvolysis 반응이 아니라는 점에서 Y값을 사용한 식(2)의 사용이 가능한가를 시험해 보는 것이 우선 중요한 일의 하나라 할수 있다. 실제로 식(2a)를 적용, 각 상수를 결정하면 a=-0.272, b=316°K이며 직선상관계수 r은 0.999로서 매우 좋은 직선성이라 할수 있다. 여기서 b는 실험(중간)온도, 335°K 보다 작으며 따라서 제 I 보에서 논의한 결과에 의하면 이 반응은 entropy controlled이다<sup>(1)</sup>. 그러나 T-b≐20°에 불과하며 큰 차이는 아니다. 따라서 enthalpy의 영향도 적지 않게 작용하고 있다. 전보에서 논의한대로 |a|값은 일반적으로 어떤 반응의 S<sub>N</sub>1 성격을 나타내는 척도이며 전형적인 S<sub>N</sub>1 반응은 1에 가까운 1보다 큰값을 가진다<sup>(1)</sup>. 여기서 얻은 |a|값은 아주 작으며 우리가 예기했던 바와같이 S<sub>N</sub>2형 반응의 특징을 지니고 있다.

Dewar<sup>(3)</sup>는 섭동론적인 분자궤도(PMO)법을 써서 S<sub>N</sub>1 반응과 S<sub>N</sub>2 반응은 transition state에서 departing group과 entering nucleophile이 어느정도 alkyl 혹은 arylalkyl carbon과 covalent bonding을 이루고 있는가에 따라 연속적인 variation을 가질수 있으며 arylmethyl chloride (ArCH<sub>2</sub>Cl)의 solvolysis(S<sub>N</sub>1 성격이 강함)와 arylmethyl chloride-iodide 교환반응(S<sub>N</sub>2 성격이 강함)서 공통적으로 사용할 수 있는 식(3)을 유도하였다.

$$\log k = -\frac{C}{RT} + \frac{2}{RT} \cdot A_0 r (\beta - \beta') \dots \dots \dots (3)$$

여기서 C는 상수, A<sub>0</sub>r은 ArCH<sub>2</sub> methylene 탄소의 AO의 nonbonding MO 계수, β는 탄소-탄소간의 resonance integral, β'는 departing group-methylene carbon 및 entering nucleophile-methylene carbon resonance integral, β<sub>d</sub> 및 β<sub>e</sub>의 root mean square 값이다. 즉 β' = √β<sub>d</sub><sup>2</sup> + β<sub>e</sub><sup>2</sup>이다. 일정한 온도에서 식(3)은 다음과 같이 적을수 있다.

$$\Delta F^* = -C + 2A_0 r (\beta - \beta') \dots \dots \dots (4)$$

Substrate를 고정하여, 2A<sub>0</sub>r=a'라 놓고 δ(β-β')=π'라 놓아 용매변화(δ)에 따르는 ΔF\*의 변화를 보면 δΔF\* = a'π'.....(5)

이다. 이것은 δΔS\* = 0이라는 가정하에 식(3)이 유도되었다는 사실을 상기하면<sup>(9)</sup> 그와같은 조건에서는 식(1b)와 다름이 없다. 즉 PMO법을 써서 이론적으로 유도된 식(5)는 S<sub>N</sub>1형, S<sub>N</sub>2형을 막론하고 적용되며 일반식(1b)와 같으므로 식(1b) 또는 식(2b)가 본보에서 논의된바와 같이 S<sub>N</sub>2형 반응에도 적용된다는 것은 놀라운 사실이 아니라 하겠다. 따라서 식(1)은 용매효과를 논의하는데 있어서 일반적으로 적용이 가능한 식이며 Dewar의 이론은 이에 대한 이론적인 근거를 제공

하고 있다.

끝으로 분배계수측정을 도와주신 이화여자대학교 대학원의 이도자양에게 감사하는 바이다.

#### 인 용 문 헌

- (1) 이익춘, 대한화학회지, **7**, 211 (1963).  
이익춘, 박용자, *ibid.*, **7**, 338 (1963).  
이익춘, *ibid.*, **7**, 264 (1963).  
이익춘, *ibid.*, **9**, 8 (1965).
- (2) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
- (3) J. E. Leffler, *Org. Chem.*, **31**, 533 (1966).
- (4) A Campbell Ling and F. H. Kendall, *J. Chem. Soc. (B)*, 440 (1967).
- (5) C. D. Ritchie and W. F. Sager, *Prog. in Phys. Org. Chem.*, Vol. 2, (Ed. by S. Cohen, A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, Interscience Publishers, 1964), p. 323.
- (6) L. P. Fernandez and L. G. Hepler, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1783 (1959). L. G. Hepler, *ibid.*, **85**, 3089 (1963).
- (7) L. Avedikian, *Bull. Soc. Chim. France*, 2570 (1966). L. Avedikian, *ibid.*, 254 (1967).
- (8) 박용자, 이익춘, 대한화학회지, **9**, 23 (1965).
- (9) M. J. S. Dewar and R. J. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 2946 (1957). M. J. S. Dewar, *Advances in Chemical Physic*, Vol. 8, (Ed. by R. Daudel, Interscience Publishers, New York, 1965), p. 65.