

여러가지 물혼합용매 속에서 *p*-Chlorobenzyl Chloride 의 가용매분해

부산대학교 문리과대학 화학과 이석기·이억석
(1971. 6. 2 接愛)

Solvolysis of *p*-Chlorobenzyl Chloride in Various Aqueous Mixtures

Suk-Kee Lee and Euk-Suk Lee

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Pusan National University.

(Received June. 2, 1971)

Abstract The thermodynamic parameters for the solvolysis of the *p*-chlorobenzyl chloride taking place in the various aqueous mixtures were determined.

From the application of these data to the formula $\delta_M \Delta H^\ddagger = a'Y + b\delta_M \Delta S^\ddagger$ the following conclusion was obtained: That the substrate constant a' differs in different aqueous solvent was found, and using each a' value the solvolysis mechanism of *p*-chlorobenzyl chloride in each aqueous mixture can be determined.

서 론

일반적으로 용매라면 유기 무기물질을 불문하고 용해시키는 성질을 가진 화합물을 용매라고 부르는 경우와, 화학반응의 속도를 크게 하거나 반응이 진행되는 방향을 정하는데 관여하는 환경을 만들어 내는 화합물을 용매라고 부르는 경우가 있다. 전자의 경우는 넓은 것끼리는 잘 녹는다는 일반적 개념으로서 경험적으로, 또 용해 parameter 등에 의해 정량적으로 이해되고 있고 후자의 경우는 반응에 관계하는 기질이나 cation, anion 등의 공격시약 및 transition state 나 생성물에 대해서 용매가 어떻게 작용하고 있는가 즉 용매의 solvation power로 설명된다.

이 solvation power는 여러가지 형태로 나타나는데, 가장 중요한 요소중의 하나인 ionizing

power Y 값이 가용매분해 반응에 미치는 영향에 대해서 연구하고자 본인들은 과거에 EtOH, MeOH, AcOH, (CH₃)₂CO 등의 여러가지 물혼합용매 속에서 *p*-substituted benzyl chloride의 가용매분해 반응에 대해서 연구보고한 바 있다.¹

Benzyl chloride는 border line case에 속하고 있는 물질이며 같은 조건하에는 용매의 종류 및 조성에 따라서 가용매분해 반응의 기구가 달라짐을 예기할 수 있고 이에 대한 연구결과²가 보고되어 있다.

Hyne은 *p*-substituted benzyl chloride에 대하여 50% 이하의 alcohol-water 이성분혼합용매 조성의 변화에 따르는 solvolysis reaction의 thermodynamic parameter를 측정하여 reaction mechanism을 연구보고 하였다.³

가용매분해에 대한 용매효과등 많은 연구가 보고⁴⁻⁸되어 있으나 benzyl chloride의 HCOOH-

H₂O 혼합용매에 대한 가용매분해반응의 data는 볼 수 없다. 본 실험에서는 60% 이상의 HC·OOH-H₂O 이성분혼합용매조성의 변화에 따르는 *p*-chlorobenzyl chloride의 가용매분해반응속도를 측정하여 열역학적 parameter를 계산하고 Grunwald-Winstein의 *Y* 값⁹을 Lee equation¹⁰ $\delta\Delta H^\ddagger = a'Y + b\delta\Delta S^\ddagger$ 의 식에 적용하여 *a'* 값을 구하여 *S_N1* type의 반응임을 판별하여 반응기구를 연구함으로써 solvation power인 ionizing power *Y*가 가용매분해에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

1. 시 약 *p*-Chlorobenzyl chloride; Eastman Kodak Company (U. S. A) G. R. 재분류하여 사용했음. (m. p 28~29°C)

Absolute formic acid 및 silver nitrate, potassium thiocyanate, Nitrobenzene, Fealum, Nitric acid 등은 chemical pure를 사용하였으며 용매의 각용량 percentage 등은 전보 1) a)와 같음.

2. 반응속도상수의 측정 실험방법도 전보와 같이 했으며 실험결과는 Table Ia-If에 나타낸 바와 같다. 단 *b*는 *p*-chlorobenzyl chloride의 농도로써 0.05 M이고 silver nitrate의 농도는 Table Ia-Id에서는 0.04986 M, Table Ie-If에서는 0.04988 M이다. Potassium thiocyanate의 농도는 Table Ia-Ie에서는 0.05007 M, Table I.f에서는 0.05085 M이다.

Table I. a The concentration of chloride ion for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride in 100% formic acid solution at 60±0.05°C

time (hrs)	KSCN (ml)	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	log { <i>b</i> -ρ(<i>t</i>)} ₊₂
0	4.782	0.00198	0.6966
2	4.572	0.00408	0.6779
5	4.353	0.00627	0.6574
10	3.945	0.01036	0.6165
21	3.284	0.01698	0.5407

Table I. b The concentration of chloride ion for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride in 80% formic acid solution at 60±0.05°C

time (hrs)	KSCN (ml)	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	log { <i>b</i> -ρ(<i>t</i>)} ₊₂
0	4.774	0.00206	0.6590
2	4.436	0.00544	0.6526
4	4.181	0.00800	0.5985
6	3.917	0.01064	0.5686
8	3.671	0.01310	0.5387
10	3.470	0.01511	0.5127
12	3.230	0.01752	0.4793

Table I. c The concentration of chloride ion for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride in 60% formic acid solution at 60±0.05°C

time (hrs)	KSCN (ml)	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	log { <i>b</i> -ρ(<i>t</i>)} ₊₂
0	4.731	0.00249	0.6817
2	4.204	0.00777	0.6311
4	4.038	0.00948	0.6134
6 1/2	3.263	0.01719	0.5231
12 1/2	2.590	0.02393	0.4250

Table I. d The concentration of chloride ion for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride in 100% formic acid solution at 75±0.05°C

time (hrs)	KSCN (ml)	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	log { <i>b</i> -ρ(<i>t</i>)} ₊₂
0	4.745	0.00235	0.6828
2	4.028	0.00953	0.6127
4	3.424	0.01558	0.5433
6	3.019	0.01963	0.4898
8	2.491	0.02492	0.4082
10	2.188	0.02795	0.3535
12	1.934	0.03049	0.3016

시간에 따르는 log{(b-ρ(*t*))의 변화를 plot 한 결과 이 반응은 first order rate law가 잘 성립함을 알았다.

따라서 반응속도상수 *k*의 값은 각 직선의 기울기로 부터 계산했다. 이 *k*의 값을 다음식¹¹

$$\log kx = \log \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303RT}$$

에 대입하여 열역학적 parameter 를 계산하였다. 그 결과를 Table II 에 표시하였다.

Table I. e The concentration of chloride ion for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride in 80% formic acid solution at 75±0.05°C

time (hrs)	KSCN (ml)	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	log {b-ρ(t)} ₊₂
0	4.757	0.00150	0.6883
2 $\frac{2}{3}$	3.240	0.01693	0.5232
3	3.119	0.01816	0.5069
4	2.716	0.02226	0.4476
6 $\frac{1}{2}$	1.906	0.03050	0.2965
7	1.791	0.03167	0.2700

Table I. f The concentration of chloride ion for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride in 60% formic acid solution at 75±0.05°C

time (hrs)	KSCN (ml)	[Cl ⁻] _{t=ρ(t)}	log {b-ρ(t)} ₊₂
0	4.777	0.00130	0.6731
1/2	4.241	0.00675	0.6197
1 $\frac{1}{2}$	3.320	0.01612	0.5091
2	3.043	0.01893	0.4695
2 $\frac{1}{2}$	2.679	0.02263	0.4112
3	2.424	0.02523	0.3651

결과 및 고찰

Table II 의 반응속도상수 *k* 와 Table III 의 *Y*

Table II. Specific rates. Δ*H*[‡]&Δ*S*[‡] for the solvolysis of *p*-chlorobenzyl chloride

	reaction temp. (°C)	formic acid(%)				
		60	70	80	90	100
<i>k</i> × 10 ⁷ (sec ⁻¹)	60.0	15.66	11.95	9.44	6.40	4.82
<i>k</i> × 10 ⁷ (sec ⁻¹)	75.0	66.64	48.62	38.53	28.55	21.91
Δ <i>H</i> [‡] (kcal/mole)		21.58	20.89	20.94	22.28	22.61
-Δ <i>S</i> [‡] (e. u.)		20.55	23.15	23.48	20.22	19.79

의 값을 반응속도 별로 Grunwald-Winstein 식⁹⁾

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

에 대입하여 그 linearity 를 계산한 결과 linear correlation coefficient *r* 는 뚜렷이 60°C, 75°C 에 서 각각 0.995, 0.998 을 얻었다. 여기서 *Y* 는 속도론적 입장에서 용매의 극성을 나타내는 solvent polarity parameter 로서 용매의 ionizing power 의 척도이다. *Y* 에 따르는 log *k* 의 변화를 plot 한 것을 Fig. I 에 나타내었다.

Table III * a) *Y* values of various solvents.

EtOH		MeOH		Formic acid	
%	<i>Y</i>	%	<i>Y</i>	%	<i>Y</i>
100	-2.033	100	-1.090	100	2.054
90	-0.747	90	-0.301	90	2.222
80	0.00	80	0.381	80	2.318
70	0.595	70	0.961	70	2.422*b)
60	1.124	60	1.492	60	2.524*b)

*a) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 846 (1948)

*b) *Y* 의 곡선에서 구한 값.

Lee 가 유도한 medium 효과에 관한식 δ_MΔ*H*[‡] = *a'**Y* + *b*δ_MΔ*S*[‡] 에 적용하고 80% 의 formic acid 의 data 를 중심으로 하여 least square method 로 계산한 *a'* 값이 -1.511 이었다. Table II 의 data 및 *a'* 값을 Lee's equation 에 대입한 결과 linear correlation coefficient *r* 는 0.999 였다. δΔ*S*[‡] 에 따르는 δΔ*H*[‡] - *a'**Y* 의 변화를 plot 한 것을 MeOH, EtOH 의 것과 비교해서 Fig. II a, Fig. II b. 에 나타내 보았다.

p-chlorobenzyl chloride 의 60% 이상의 EtOH 과 MeOH 에 대해서 얻어진 *a'* 값을 비교하면

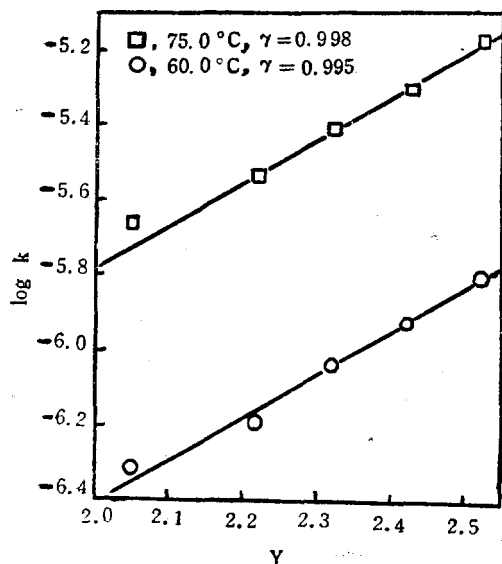


Fig. 1. Plots of $\log k$ vs. Y values for $p\text{-Cl}\phi\text{CH}_2\text{Cl}$

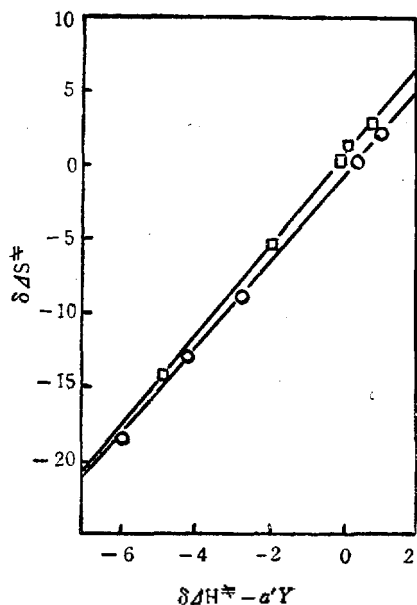


Fig. 1a. Plots of $\delta\Delta S^\ddagger$ vs. $\delta\Delta H^\ddagger - a'Y$ for $p\text{-Cl}\phi\text{CH}_2\text{Cl}$
 □, MeOH-H₂O, $\gamma=0.9996$
 ○, EtOH-H₂O, $\gamma=1.0000$

Table IV와 같다.

본 실험에서 Y 값이 큰 용매일수록 a' 의 절대

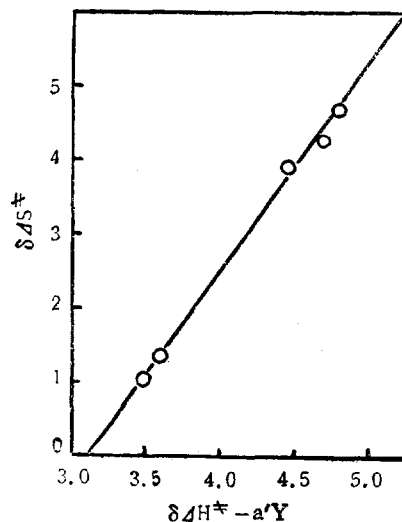


Fig. 1b. Plots of $\delta\Delta S^\ddagger$ vs. $\delta\Delta H^\ddagger - a'Y$ for $p\text{-Cl}\phi\text{CH}_2\text{Cl}$ in HCOOH-H₂O $\gamma=0.999$

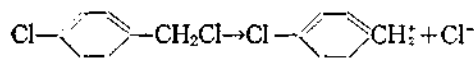
Table IV. The substrate constant a' values for $p\text{-chlorobenzyl}$ chloride in various aqueous mixtures.

Aqueous solvent (above 60%)	a' value
EtOH	-0.555 a)
MeOH	-0.681 b)
HCOOH	-1.511

a), b). 참고문헌 1) f) Table IV에서 옮김.

값이 커지고 있다. Lee가 a' 값에 따라 S_N1 또는 S_N2 type의 반응을 분별할 수 있다고 한 바에 따르면 Y 값이 큰 HCOOH에서는 S_N1 type임을 알 수 있다.

S_N1 type 반응의 그의 율속단계가 carbonium ion 생성이다.



따라서 S_N1 type 반응은 carbonium ion 생성의 난이와 그 안정도가 결정적인 요소가 된다고 생각된다. HCOOH는 ionizing power가 대단히 큰 용매인 고로 carbonium ion 생성이 비교적 용이

할 것이고 또 leaving group인 Cl⁻ion을 활성화수를 가진 HCOOH 수용액이 더 용매화할 것이므로 carbonium ion이 더 안정하게 될 것이라고 예기되며 ionizing power가 큰 용매속에서는 S_N1 type의 반응이 일어난다고 생각된다.

인 용 문 헌

- 1) a) Euk-suk Lee, 본보, 10, 11 (1966).
- b) 이역석, 부산대학교 개교 20주년 기념 논문집 23 (1966).
- c) 이역석, 이석기, 부산대학교 물리대 학보 10, 97 (1967).
- d) 이역석, 이석기, 조원제, 부산대학교 물리대 학보 11, 231 (1968).
- e) 김형터, 이역석, 부산대학교 공과대학 연구보고 9, 135(1969).
- f) 이역석, 이석기, 부산대학교 논문집 10, 345 (1969).
- g) 이석기, 이역석, 부산대학교 물리대학보 12, 211 (1969).
- 2) S. Winstein, E. Grunwald and H. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2700 (1951).
- 3) J. B. Hyne, R. Wills and R. E. Wonkka, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2914 (1962).
- 4) G. S. Hammond, C. R. Reeder, F. T. Fang, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 568 (1958).
- 5) R. F. Hudson. et. al., *J. Chem. Soc.*, 1953, 883.
- 6) E. Tommila. et. al, *Ann. Acad. Sci. Fennicae* 11, 91, 10 (1959).
- 7) a). B. Bensley. G. Kohnstam, *J. Chem. Soc.*, 287, (1956).
- b). *ibid.*, 4747, (1957).
- c). *ibid.*, 2066, (1960).
- d). G. Kohnstam. et. al, *ibid.*, 1963, 1583.
- 8) J. B. Hyne, H. S. Golinkin, W. G. Laidlaw. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2104. (1966).
- 9) E. Grunwald, S. Winstein, et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 846 (1948). 73, 2700 (1951). 78, 2770 (1956). 79, 1597, 1602, 1608, 4146 (1957).
- 10) Ik-Choon Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 7, 211 (1963).
- 1) S. Glastone, K. T. Laider. and H. Eyring, "The Theory of Rate Process" McCraw-Hill, 1941.