

카르보닐 탄소 원자의 친핵성 치환반응 (제 3 보).  
 아세톤—물 혼합용액에서의 염화벤조일의 가용매반응

金 旺 起 · 李 益 春\*

전남대학교 물리과학대학 화학과  
 (1972, 11, 17 접수)

Nucleophilic Substitution at a Carbonyl Atom(III).  
 Solvolysis of Benzoyl Chlorides in Acetone—Water Mixtures

Wang Ki Kim and Ikchoon Lee\*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received Nov. 17, 1972)

요 약. 아세톤—물 혼합용매속에서의 benzoyl chloride 치환체들의 solvolysis 반응을 속도론적으로 연구하였다. 결과로 물함량이 적은 부분에서는 2분자과정으로 반응이 진행되고 물함량이 큰 부분에서는 1분자과정이 점점 큰 비율을 차지하게 됨을 알았다.

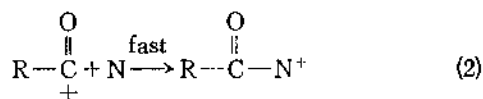
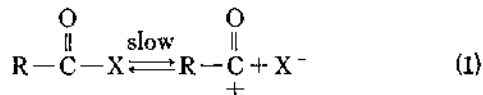
Abstract. Kinetic studies of benzoyl chlorides solvolysis have been carried out in acetone-water mixtures. Results show that bimolecular process predominates in the low water content region but  $S_N1$  process becomes increasingly important in the high water content solvent composition.

서 론

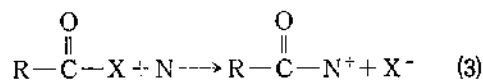
Benzoyl chloride의 solvolysis 반응에 관해서는 오래전부터 많은 연구가 보고되어 있다<sup>1</sup>. 이 보고들은 여러 각도에서 다른 것들이기는 하나 아직껏 그 메카니즘은 완전히 밝혀져 있지 않다. 본 연구에서는 지금까지 보고되어 있지 않은 치환체와 용액범위를 포함한 좀더 종합적인 검토를 시도하였다.

Benzoyl chloride의 solvolysis는 전형적인 carbonyl carbon atom의  $S_N$ 형 반응이며 이런 형의 반응 메카니즘으로서는 지금까지 다음과 같은 것들이 제안되어 있다<sup>2</sup>.

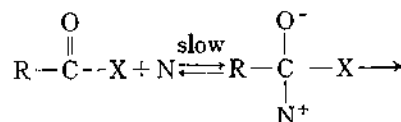
(a)  $S_N1$ 형



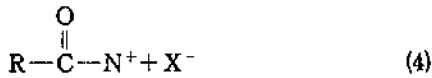
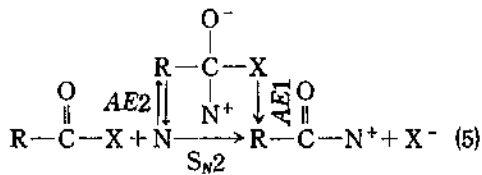
(b)  $S_N2$ 형



(c) Addition-Elimination (A<sub>E</sub>)형



\*\* Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

(d) Concurrent  $S_N2$  and AE형

여기서 N은 nucleophile이고 AE1 및 AE2는 unimolecular 및 bimolecular addition-elimination 과정이다. (d)형에서는  $S_N2$ 와 AE가 병행하여 일어나지만 AE과정은 slow step이 AE2일 수도 있고 AE1과정 일 수도 있다.

Carbonyl carbon atom의 친핵반응을 모두 위에 적은 네가지 메카니즘 중 하나만으로 설명할 수는 없겠으나 어떤 공통성을 발견하려는 노력은 (d)형의 메카니즘을 제안하기에 이르렀던 것이다<sup>2</sup>.

본 연구에서는 0°와 10°C에서 4종의 benzoyl Chlorides 치환체를 사용하여 5, 10, 20 및 50(w/w)%의 acetone-water 혼합용액에서의 solvolysis 반응을 속도론적으로 연구하였으며 결과를 치환기, 용매 및 온도효과 등 과정에서 검토하였다.

## 실 험

시약과 기기. Benzoyl, *p*-chlorobenzoyl, *m*-chlorobenzoyl chlorides는 Aldrich Chemical Co. 시약으로서 감압증류를 하였고 *p*-nitrobenzoyl chloride는 석유 ether로 재결정하였다. Acetone은 무수  $\text{CaCl}_2$ 로 탈수시킨후 분별증류하였으며 전도도수는 증류수에  $\text{KMnO}_4$ 를 가하여 재증류하였다. Conductivity bridge는 Fisher의 Magic eye type로서 Model RC-16 B를, Conductivity cell은 cell constant  $k=4\text{cm}^{-1}$ 이게끔 자작하여 사용하였다.

반응속도 측정. Solvolysis의 결과로 이온( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ )이 생성되므로 반응용액의 전도도가 증가한다. 반응속도는 전도도  $\lambda$ 의 증가로서 측정하였다. 물의 농도는 항상 substrate의 농도 보

다 월등히 크므로 pseudo-first order로 관측되었다. Pseudo-first-order rate-constants는 일반적으로

$$\ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t} = kt \quad (6)$$

에 의하여 반응초의 전도도  $\lambda_0$ 와 시간경과에 따르는 전도도  $\lambda_t$ 와 무한시간의 전도도  $\lambda_\infty$ 를 측정하므로써 구하여지나  $\lambda_\infty$ 와  $\lambda_0$ 의 재현성있는 정확한 측정이 곤란하므로 Guggenheim<sup>3</sup>식

$$kt + \ln(\lambda - \lambda') = \text{const.} \quad (7)$$

에 의하여 구하였다.  $\lambda$ 는  $t$ 시간에 있어서의 전도도이고  $\lambda'$ 는  $t+\Delta$ 시간에 있어서의 전도도이다. 여기서  $\Delta$ 는 constant increment로서 정확한  $k$ 를 얻기 위하여 반감기의 2~3배에 해당된 시간 간격으로 잡는다. 전도도에 관여한 식(7)을 저항에 관여한 식으로 변환하면

$$\ln(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta}) = kt + \text{const.} \quad (8)$$

이다. 반응은  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조내의 conductivity cell에서 진행시켰으며 반응농도로써 benzoyl, *p*-chlorobenzoyl, *m*-chlorobenzoyl chlorides는  $5 \times 10^{-2} \text{M/l}$ , *p*-nitrobenzoyl chloride는  $1 \times 10^{-3} \text{M/l}$ 로 하였다. 실측 일례로서 0°C에서 5% water-acetone mixture내의 benzoyl chloride의 solvolysis에 대한  $t$ 대  $\log(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta})$ 를 plot하면 Fig. 1과 같다. 이 직선의 기울기로 부터 얻은 속도정수는  $k=0.27 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 이었다.

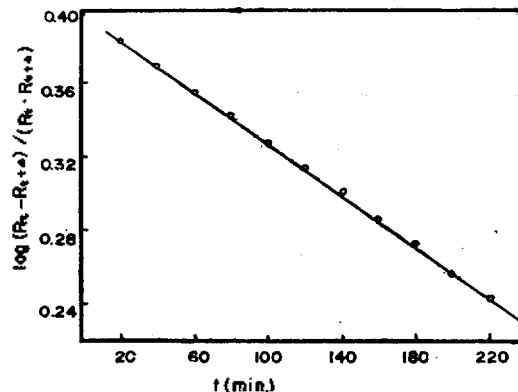


Fig. 1. The plot of  $\log(R_t - R_{t+\Delta}) / (R_t \cdot R_{t+\Delta})$  vs. time for the solvolysis of benzoyl chloride in 5% water-acetone mixture at 0°C.

결과 및 검토

결정된  $k$  값은 Table 1에 종합하였다. 모든 경우에 있어서 물의 함량이 증가할수록  $k$  값은 커진다. 또  $p$ -NO<sub>2</sub> 치환체의  $k$  값이 가장 크다는 사실을 알 수 있다. 관측된  $k$  값으로 부터 계산된 활성화 파라미터  $\Delta H^\ddagger$  및  $\Delta S^\ddagger$ 를 Table 2에 종합하였다. 일반적으로  $\Delta H^\ddagger$  값은 작은 편이고  $\Delta S^\ddagger$  값은 큰 negative 값을 가지고 있다. 이러한 경향은 흔히 S<sub>N</sub>2형 반응의 특징으로 알려져 있다. 물함량이 큰 용액에서는  $\Delta H^\ddagger$  값이 꽤 크고  $\Delta S^\ddagger$  값도 비교적 작은 negative 값을 가지고 있다. 이런 경향은 특히  $p$ -NO<sub>2</sub> 치환체의 경우에서 심하다. 물함량이 큰 용액에서는 S<sub>N</sub>1형의 반응성이 증가하였음을 보여주는 결과라 할 수 있

Table 1. Pseudo-first-order rate-constants, 10<sup>4</sup> k sec<sup>-1</sup>, for the solvolysis of substituted benzoyl chlorides.

Substituents	H <sub>2</sub> O Content (w) %	H <sub>2</sub> O Content (w) %			
		5	10	20	50
0°C	H	0.27	0.66	1.23	4.70
	<i>p</i> -Cl	0.60	1.10	2.30	3.46
	<i>m</i> -Cl	0.90	2.04	4.25	7.23
	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	5.72	11.1	44.5	—
10°C	H	0.44	1.01	2.13	12.4
	<i>p</i> -Cl	0.84	2.30	5.44	10.6
	<i>m</i> -Cl	1.38	3.89	9.94	23.3
	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	10.9	24.2	65.3	—

Table 2.  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values for the solvolysis of benzoyl chlorides

Actiraton parameters	Substituents	Water content (W) %			
		5	10	20	50
$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/mole)	H	7.1	6.0	7.9	14.4
	<i>p</i> -Cl	4.6	10.8	12.7	16.7
	<i>m</i> -Cl	6.1	9.4	12.5	17.5
	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	9.4	11.5	5.3	—
$-\Delta S^\ddagger$ (e, u)	H	53.0	55.6	47.3	21.0
	<i>p</i> -Cl	61.1	37.0	28.6	13.2
	<i>m</i> -Cl	54.7	41.0	28.0	8.9
	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	38.7	29.9	49.7	—

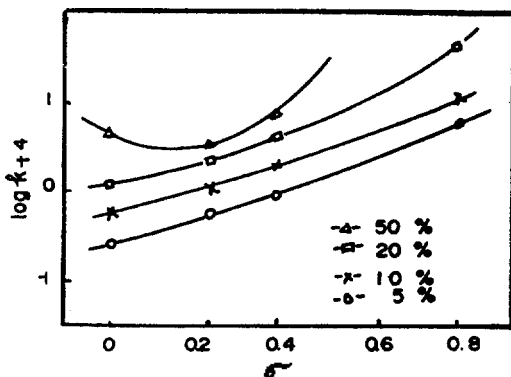


Fig. 2 Hammett plot for the solvolysis of benzoyl chlorides in acetone-water mixtures at 0°C.  $\log(k/k_0) = \rho\sigma$

다.

치환기 효과. 각 용액조성에서의 Hammett plot<sup>5</sup>를 보면 Fig. 2와 같다. 물함량이 적은 용액에서는 positive slope를 가진 직선에 가까운 곡선들을 이루고 있다. 즉 carbonyl carbon의 (positive) polarity가 클수록 반응속도가 빠르므로 positive slope를 가지며 대체로 S<sub>N</sub>2형 메카니즘이 작용하고 있음을 알 수 있다<sup>5</sup>. 물론 위 (d)형 메카니즘에서 보는바와 같이 AE2와 S<sub>N</sub>2가 병행해서 이러나는 반응에서는 이 둘을 Hammett plot 결과만으로 구별할 도리는 없으므로 S<sub>N</sub>2라는 단정을 내릴 수 없고 AE2 혹은 S<sub>N</sub>2, 또는 이 둘이 모두 동시에 이러나는 bimolecular 메카니즘이라 해야 옳을 것이다. 여하튼 5%, 10%, 20% 아세톤-물 혼합용액에서는 2분자 과정의 메카니즘이 우세하다고 할 수가 있을 것이다. 그러나 50% 아세톤-물 용액에서는 concave한 곡선을 이루고 있어 크게 직선성에서 벗어나고 있다. 따라서 이 용액에서는 순수한 2분자과정만이 아니고 어느정도 S<sub>N</sub>1형의 메카니즘이 참여하고 있다고 말할 수 있을 것이다<sup>6</sup>. 결국 solvolysis 메카니즘은 물의 함량이 증가함에 따라 2분자 과정에서 1분자과정으로 변해감을 알 수 있다.

용매효과. 각 화합물에 대한 Grunwald-Winstein plots를 보면 Fig. 3과 같다. 모두 positive slope의 곡선이나 물함량이 적은 부분(Y값이 큰 negative 값을 가진 부분)에서는 비교적 직선에

가깝다. 그러나 50% 혼합용액에 대한 점은 크게 직선에서 벗어난다. 이것은 앞에서 Hammett plot을 논의할 때 언급한 것과 마찬가지로 이 용액에서 메카니즘이 변환을 시사해 주는 것이라 할 수 있다. 직선부분의  $m$  값은 모두 0.5 이하이며 이런 작은 값은  $S_N1$  성격이 매우 작은 것을 나타내주는 것이다<sup>8</sup>. 따라서 2분자과정의 메카니즘이 작용하고 있음을 다시 한번 확인할 수 있다. 다음에 transition state에 참여하는 물분자(물에 관한 반응차수)의

$$\log k = n \log (H_2O) + \text{const.} \quad (9)$$

수를 알아보기 위하여 식 (9)에 따라서  $\log k$  대  $\log (H_2O)$ 를 plot하여 보았다<sup>9</sup>. Fig. 4를 보면 모두 직선성을 나타내고 있으며 그 기울기 즉  $n$  값은 1에 가까운 값들(0.7~1.3)을 가지고 있다. Kivinen<sup>10</sup>의 해석에 의하면 이런 작은  $n$  값

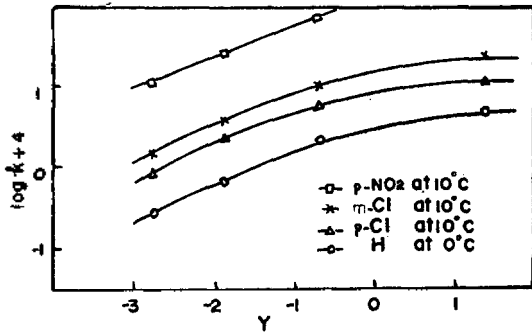


Fig. 3. Grunwald-Winstein plot for the solvolysis of benzoyl Chloride in acetone-water mixture.  $\log(k/k_0) = mY$

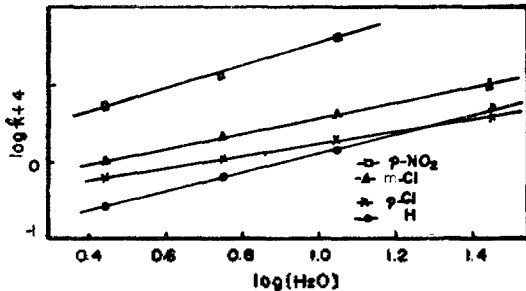


Fig. 4. Plot of  $\log k$  vs.  $\log(H_2O)$  at  $0^\circ C$  for the solvolysis of benzoyl chlorides in acetone-water mixture.  $\log k = n \log (H_2O) + \text{const.}$

은 2분자과정의 특징이다. 즉 kivinen은 여러 가지 solvolysis 반응에 대한  $n$  값을 비교해 본 결과  $S_N1$  형에 대해서는  $n$  값이 대략 6~7 이고  $S_N2$  형 반응에 대해서는 1~2 라 하였다<sup>10</sup>. 따라서 분명히  $S_N1$  형의 반응이 아님을  $n$  값으로부터 다시 한번 결론 지을 수가 있다.

지금까지의 논의에서 사용한  $k$  값은 관측된  $k$  값( $k_{obs}$ )이며 이것은 모든 경우에서 물의 양이 substrate (benzoyl chlorides)보다 월등히 많으므로 물의 농도가 반응도중 변하지 않는 가정 아래 성립하는 pseudo-first-order-rate constant이다. 즉 실제로는

$$k_{obs} = k_2 (H_2O)^n \quad (10)$$

이며  $n \approx 1$  이므로  $k_{obs}$ 는  $(H_2O)$ 와 직선관계를 갖어야 하며 그 기울기가 2분자과정의 속도상수  $k_2$ 이다. Fig. 5에서 보면 2분자과정이 우세하게 작용하고 있는 부분에서는 실제로 좋은 직선성을 보이고 있으며  $(H_2O) = 0$ 에서  $k_{obs} = 0$ 이 되어 대략 원점에 모임을 볼 수 있다. 기울기로부터  $k_2$  값의 크기 순위는  $-H < p-Cl < m-Cl < p-NO_2$ 이며 치환기는 모두 2분자 치환반응을 촉진시켜주는 효과를 가지고 있음을 알 수 있다. 물함량이 증가하여 순수한 2분자 과정이 아니

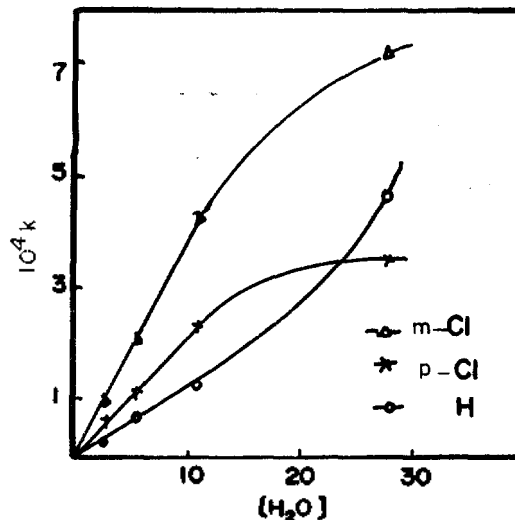


Fig. 5. Plot of  $k$  vs.  $(H_2O)$  at  $0^\circ C$  for the solvolysis of benzoyl chlorides in acetone-water mixture.

$$k = k_2 (H_2O)$$

( $p-NO_2$  is excluded since the slope is too large)

고  $S_N1$  형의 메카니즘이 우세해지는 용액범위에  
서는 식 (10)의 직선성은 성립하지 않으며 반응  
성의 크기 순서도 뒤 바뀌게 된다. 이것은 식  
(10)의 옳은 쪽에  $S_N1$  형 반응의 속도를 나타내  
는 또 한개의 항이 드러가기 때문이라 할 수 있  
다. 이러한 결론은 위에서 논의한 결론과 잘 일  
치한다. 따라서 일반적으로는 (11) 식으로 주어  
야 할 것이다.

$$k_{obs} = k_2(H_2O)^n + k_1(H_2O)^m$$

$$= (k_2 + k_1(H_2O)^{m-n}) (H_2O)^n \quad (11)$$

여기서  $n \geq 1$  이므로  $m' = m - 1$  이라는 것을 고려  
하였다.  $k_1 \neq 0$  인 부분에서는 (10) 식만으로 총분  
할 것이다.

메카니즘 지금까지의 논의로 보아  $S_N1$  형의  
반응은 불함량이 큰 부분에서 우세하게 나타  
나기 시작하나 주로 2 분자 과정의 메카니즘으로  
반응이 진행됨을 알 수 있다. 2 분자 과정이  
 $S_N2$  인지  $AE2$  인지 또는 이 둘이 병행되는 (d)  
형인지는 본 실험 결과만으로는 결정지을 수 없  
다. 동위원소 교환반응 실험결과로 Bunton<sup>11</sup> 은  
 $AE2$  라 결과되었으나 반듯이  $AE2$  가 아니라는  
의견도 있으며<sup>12</sup> 확실한 메카니즘의 결정은 더  
많은 연구를 요한다.

### 인 용 문 헌

(1) (a) B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem.*

*Soc.*, 3259 (1950).  
(b) D. A. Brown and R. F. Hudson, *ibid.*, 3352  
(1953).  
(c) M. L. Bender and M. C. Chen, *J. Amer.  
Chem. Soc.*, 85, 30 (1963).  
(2) (a) M. L. Bender, *ChemRev.*, 60, 53 (1960)  
(b) H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37,  
316 (1964).  
(3) E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538 (1926).  
(4) (1) (b),  
L. L. Schaleger and F. A. Long, "Advances in Phys.  
Org. Chem.," Vol. I, 1, 1963.  
(5) L. P. Hammett, "Phys. Org. Chem.," 2nd ed.,  
McGraw-Hill Co., New York, Chapt. 11, 1970.  
(6) V. Gold, et al., *J. Chem. Soc.*, 2756 (1954).  
(7) J. Hine, "Phys. Org. Chem.," 2nd ed.,  
McGraw-Hill Co, New York, Chapt. 7, 1962.  
(8) S. Winstein et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73,  
2700 (1951).  
(9) E. Tommila et al., *Ann. Acad. Sci. Fennicae A*  
11, 1955.  
(10) A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845  
(1965).  
(11) C. A. Bunton and T. A. Lewis, *Chem. and Ind.*,  
180 (1956).  
(12) S. L. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3819  
(1964).