

염화아릴메틸의 친핵치환 반응. 이성분혼합용매내에서
9-클로로메틸안트라센의 가용매 분해반응의 속도론적 연구

金 旺 起*

서독 달부르그필립스대학교 물리화학과

(1980. 5. 6 접수)

Nucleophile Substitution von Arylmethylchloriden.
Kinetische Untersuchung der Solvolyse von 9-Chlormethyl-
anthracen in binären Lösungsmittelgemischen

Wang-Ki Kim*

Fachbereich Physikalische Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-
Straße, Lahnberge, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Received May 6, 1980)

요 약. 이 성분 혼합용매(물-아세트니트릴, 물-아세톤, 물-메탄올, 물-에탄올)내에서 9-클로로메틸안트라센의 가용매분해반응에 대한 속도상수를 여러 온도에서 전기전도도법으로 구하고, 활성화파라미터 E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 를 계산하였다.

결과로, 9-클로로메틸안트라센의 가용매 분해반응속도는 비양성자성용매에서 보다 양성자성용매에서 빨랐고, 동일 계열의 용매에서는 유전상수가 큰 쪽에서 반응이 더 빨랐다. 그리고 활성화파라미터의 값들은 몰함량이 증가함에 따라 증가하였다. 반응은 S_N1 메카니즘으로 일어났으며, 물은 전이 상태에서 친핵체와 일반염기로 관여하였다.

ZUSAMMENFASSUNG. Die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse-Reaktionen von 9-Chlormethylantracen wurden bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlichen binären Lösungsmittelgemischen (Wasser/Aceton, Wasser/Acetonitril, Wasser/Methanol, Wasser/Äthanol) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Die Aktivierungsparameter E_a , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger wurden berechnet. Die Meßergebnisse deuten darauf hin, daß die Solvolyse von 9-Chlormethylantracen in protonischen Lösungsmitteln schneller abläuft als in aprotischen Lösungsmitteln; in den Meßreihen mit protosichen bzw. mit aprotischen Lösungsmitteln steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels an, und die Aktivierungsparameter nehmen mit steigendem Wassergehalt zu. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion nach einem S_{N1} -Mechanismus abläuft. Die experimentellen Daten deuten darauf hin, daß Wasser einerseits als Nucleophil und andererseits als allgemeine Base am Reaktionsmechanismus beteiligt ist.

EINLEITUNG

Die erste Untersuchung über die Solvolyse-

geschwindigkeit der Arylmethylchloride führte Dewar¹ durch; in dieser Arbeit werden die Meßergebnisse (Leitfähigkeitsmessung) der Solvolysereaktion verschiedener Arylmethylchloride in Ameisensäure mit den theoretischen Wer-

* Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Gwangju 500-05, Korea

ten verglichen, die man erhält, wenn man die relative Reaktivität mit Hilfe der Perturbation-MO-Theorie berechnet. Streitwieser² verknüpfte die Ergebnisse der Solvolysengeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Lineare-Freie-Energie-Beziehung. Bentley und Lacadie³ haben die Solvolysereaktion von mehreren Arylmethylchloriden in Trifluoräthanol untersucht. Sie verglichen ihre Messungen mit den entsprechenden Experimenten Dewars und stellten fest, daß eine Lineare-Freie-Energie-Beziehung existiert.

Bis jetzt sind die Untersuchungen über die Solvolysengeschwindigkeit von 9-Chlormethylantracen (9-CMA) in unterschiedlichen binären Lösungsmittelgemischen nicht bekannt. In dieser Arbeit werden die Solvolysengeschwindigkeiten von 9-CMA in verschiedenen binären Lösungsmittelgemischen (Me₂CO-Wasser, MeCN-Wasser, MeOH-Wasser, EtOH-Wasser) in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration (10~50 Vol. %) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ermittelt und die Aktivierungsparameter E_a , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger hieraus berechnet.

Die Einflüsse des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsmechanismus werden in der vorliegenden Arbeit diskutiert.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien. Zu der vorliegenden Untersuchung wurden folgende Chemikalien verwendet: 9-CMA (98 %, EGA), Me₂CO, MeCN, MeOH, EtOH (99.8 %, wasserfrei, E. Merck). Das verwendete Wasser wurde in einer Quarzdestille doppelt destilliert.

Die Leitfähigkeitsmessung und die Meßzelle. Mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke wird die Leitfähigkeitsmessung vorgenommen. Die verwendete Leitfähigkeitsmeßzelle bestand aus einem thermostatisierbaren Glasgefäß ($V=25$

ml), in welches zwei platinierete Platinbleche eintauchten ($A=1\text{cm}^2$, $d=1\text{cm}$). Mittels eines Magnetrührers konnte die Reaktionslösung ausreichend gerührt werden.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse-Reaktion. Bei meinen kinetischen Untersuchungen war die Wasserkonzentration stets größer als die Substratanfangskonzentration ($2 \times 10^{-4} M$), folglich kann man die Solvolyse von 9-CMA als eine Reaktion pseudo-erster Ordnung beschreiben. Für die Geschwindigkeitsgleichung dieser Reaktion gilt:

$$k \cdot t = \ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{L_\infty - L_0}{L_\infty - L} \quad (1)$$

Da die Bestimmung der Leitfähigkeit am Anfang der Reaktion sowie nach Beendigung der Solvolyse-Reaktion schwierig war, wurde an Stelle der Gl. (1) die Guggenheim-Gleichung⁴ (2) verwendet:

$$k \cdot t + \ln(L' - L) = \text{konst.} \quad (2)$$

Hierbei ist: L : Leitfähigkeit zur Zeit t , L' : Leitfähigkeit zur Zeit $t + \Delta$ (Δ : bestimmter Zeitabstand).

Mit Hilfe der Guggenheimgleichung ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 1. Ordnung zu bestimmen, ohne die Leitfähigkeit am Anfang und am Ende der Reaktion zu kennen (siehe *Tabelle 1*).

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden anhand eines von mir erstellten Computerprogramms ermittelt (Fehlerrechnung mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme) und können der *Tabelle 2* entnommen werden (die Fehlerabweichung betrug ca. 2%).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wird festgestellt, daß sich die Meßergebnisse reproduzieren ließen und daß sich die Reaktion von 9-CMA mit Hilfe der Guggenheimglei-

Tabelle 1. Leitfähigkeitsänderung bei der Solvolysereaktion von 9-Chlormethylantracen in 10% Wasser/Acetonitril-Gemisch bei 30°C.

<i>t</i> (min)	<i>L</i>	<i>t</i> + <i>Δ</i> (<i>Δ</i> =55min)	<i>L'</i>	ln(<i>L'</i> - <i>L</i>) (Meßwerte)	ln(<i>L'</i> - <i>L</i>) (Berechnet)	Abweichung (Prozent)
5	13.5	60	49.9	3.5946	3.5400	-1.52
10	22.4	65	50.5	3.3358	3.3367	0.03
15	28.6	70	51.1	3.1135	3.1334	0.64
20	33.4	75	51.7	2.9069	2.9301	0.80
25	37.2	80	52.1	2.7014	2.7268	0.94
30	40.2	85	52.4	2.5014	2.5235	0.88
35	42.7	90	52.8	2.3125	2.3202	0.33
40	44.7	95	53.0	2.1163	2.1169	0.03
45	46.2	100	53.2	1.9459	1.9136	-1.66
50	47.7	105	53.3	1.7228	1.7103	-0.73

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstante *k*(sec⁻¹) der Solvolysereaktion von 9-Chlormethylantracen in verschiedenen binären Lösungsmittelgemischen.

Lösungsmittel	Temp. (°C)	Wassergehalt (Vol. %)					
		0%	10%	20%	30%	40%	50%
MeCN	30		6.78×10 ⁻⁴	6.50×10 ⁻³	2.58×10 ⁻²	7.90×10 ⁻²	2.28×10 ⁻¹
	25		4.43×10 ⁻⁴	3.89×10 ⁻³	1.63×10 ⁻²	4.78×10 ⁻²	1.15×10 ⁻¹
	20		2.86×10 ⁻⁴	2.37×10 ⁻³	9.04×10 ⁻³	2.55×10 ⁻²	5.80×10 ⁻²
Me ₂ CO	30		2.11×10 ⁻⁵	5.06×10 ⁻⁴	3.31×10 ⁻³	1.69×10 ⁻²	9.63×10 ⁻²
	25		1.33×10 ⁻⁵	2.71×10 ⁻⁴	1.74×10 ⁻³	8.45×10 ⁻³	4.95×10 ⁻²
	20		7.69×10 ⁻⁶	1.63×10 ⁻⁴	8.95×10 ⁻⁴	4.47×10 ⁻³	2.32×10 ⁻²
MeOH	20	1.47×10 ⁻³	7.13×10 ⁻³	2.88×10 ⁻²	8.14×10 ⁻²	2.55×10 ⁻¹	1.08
	15	9.93×10 ⁻⁴	3.95×10 ⁻³	1.72×10 ⁻²	4.42×10 ⁻²	1.41×10 ⁻¹	5.17×10 ⁻¹
	10	5.21×10 ⁻⁴	2.43×10 ⁻³	8.88×10 ⁻³	2.45×10 ⁻²	7.43×10 ⁻²	2.53×10 ⁻¹
EtOH	20	6.46×10 ⁻⁵	8.31×10 ⁻⁴	4.20×10 ⁻³	1.48×10 ⁻²	4.01×10 ⁻²	1.21×10 ⁻¹
	15	3.99×10 ⁻⁵	5.89×10 ⁻⁴	2.33×10 ⁻³	8.16×10 ⁻³	2.26×10 ⁻²	5.95×10 ⁻²
	10	2.07×10 ⁻⁵	2.62×10 ⁻⁴	1.23×10 ⁻³	4.17×10 ⁻³	1.10×10 ⁻²	3.24×10 ⁻²

chung als eine Pseudo-Reaktion 1. Ordnung beschreiben läßt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k* wurde bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlichen binären Lösungsmittelgemischen (Wasser/Me₂CO, Wasser/MeCN, Wasser/MeOH, Wasser/EtOH) bestimmt. Die Aktivierungsenergie *E_a* wurde mit Hilfe der bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch Auftragen von ln *k* gegen 1/*T* nach der Arrhe-

nusgleichung (3) bestimmt.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (3)$$

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger wurden folgendermaßen berechnet.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (4)$$

Tabelle 3. Aktivierungsparameter der Solvolysereaktion von 9-Chlormethylanthracen in verschiedenen binären Lösungsmittelgemischen.

Aktivierungsparameter	Wassergehalt (Vol. %)	Lösungsmittel			
		MeCN	Me ₂ CO	MeOH	EtOH
E_a (kcal/mol)	0			17.1	18.7
	10	15.1	17.8	17.7	19.0
	20	17.7	19.9	19.3	20.2
	30	18.4	23.0	19.7	20.8
	40	19.9	23.4	20.3	21.3
	50	24.1	25.0	21.3	21.6
ΔH^\ddagger (kcal/mol)*	0			16.5	18.1
	10	14.5	17.2	17.1	18.4
	20	17.1	19.3	18.7	19.6
	30	17.8	22.4	19.1	20.2
	40	19.3	22.8	19.7	20.7
	50	23.5	24.4	20.7	21.0
ΔS^\ddagger (e. u.)*	0			-15.3	-15.9
	10	-25.2	-23.3	-9.9	-9.9
	20	-11.9	-9.8	-1.6	-2.6
	30	-7.0	4.1	1.8	2.2
	40	0.1	8.6	6.0	5.7
	50	16.0	17.5	12.4	9.2

*Messwerte bei 20 °C.

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger}{T} + R \ln \frac{hk}{k_B T} \quad (5)$$

In der Tabelle 3 sind die Aktivierungsparameter angegeben, die nach Gl. (4) bzw. (5) berechnet sind (bezogen auf 20 °C).

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zunahme des Wassergehalts ansteigt.

Auf Grund dieser Tatsache wird angenommen, daß Wasser die Ionisierung im Übergangszustand erleichtert. Geht man davon aus, daß der Übergangszustand bei einer S_N1 -Reaktion durch polare Lösungsmittel besser stabilisiert wird als durch unpolare Lösungsmittel, so wäre zu erwarten, daß die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Reihenfolge der Dielektrizitätskonstanten⁵ übereinstimmt:

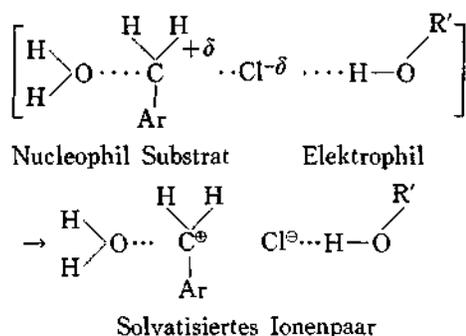


Diese Annahme stimmt mit den Messungen der vorliegenden Arbeit nicht überein.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von 9-CMA in den verschiedenen binären Lösungsmitteln, so erhält man folgendes Resultat (Tabelle 2):



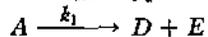
Diese Abweichung beruht auf der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer S_N1 -Reaktion sowohl von der Lösungsmittelpolarität als auch von der Protonisierungsfähigkeit des Lösungsmittelgemisches abhängt. Auf Grund des von Swain⁶ vorgeschlagenen "push-pull"-Mechanismus wird die Ablösung von Anionen im Übergangszustand durch protonische Lösungsmittel erleichtert.



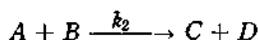
Hierbei sind Ar- die 9-Anthrylgruppe und R' die -H, -CH₃ und -C₂H₅-Gruppen. Die drei gestrichelten Linien bedeuten die Ion-Dipol Solvationsbindungen.

Falls die Reaktion nach einem gemischten Typ (S_N1+S_N2) verläuft, kann man dies formal mit folgenden Gleichungen ausdrücken⁷:

Für S_N1-Typ:



und für S_N2-Typ:



Daraus folgt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][B] = (k_1 + k_2[B])[A] \quad (6)$$

Bei Vernachlässigung der Änderung der H₂O-Konzentration ([B]=[H₂O] ≈ konstant) erhält man:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

Die Werte von k₁ und k₂ lassen sich im Falle einer linearen Abhängigkeit der k_{obs} von der H₂O-Konzentration aus dem Ordinatenabschnitt bzw. aus der Steigung ermitteln.

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} von der H₂O-Konzentration (v₁/V) dargestellt. Aus dem Verlauf der Kurve geht hervor, daß der in Gl. (7) angenommene Zusammenhang nicht vorliegt. Der in Abb. 1 dargestellte Verlauf der Kurve

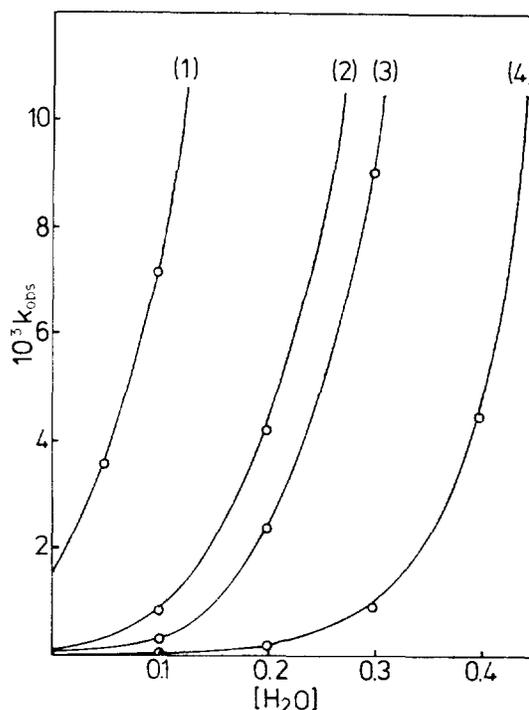


Abb. 1. Diagramm k_{obs} gegen [H₂O] (v₁/V) bei 20°C. Hierbei sind (1) MeOH, (2) EtOH, (3) MeCN, (4) Me₂CO

läßt sich erklären, wenn man Gl. (7) folgendermaßen ausdrückt:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2'[\text{H}_2\text{O}]^n \quad (8)$$

Hierbei bedeutet k₂' die katalysekonstante und Wasser wird als allgemeine Base⁸ aufgefaßt. In diesem Fall ist n größer als 2. Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß Wasser bei der untersuchten Solvolysereaktion nicht nur als Nucleophil, sondern auch als allgemeine Base wirkt. Unter der Voraussetzung, daß n Wassermoleküle am Übergangszustand teilnehmen,⁹ erhält man:

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{H}_2\text{O}]^n \quad (9)$$

$$\text{bzw. } \log k_{\text{obs}} = n \log[\text{H}_2\text{O}] + \log k_1 \quad (10)$$

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit von log k_{obs} gegen log [H₂O] (v₁/V).

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die

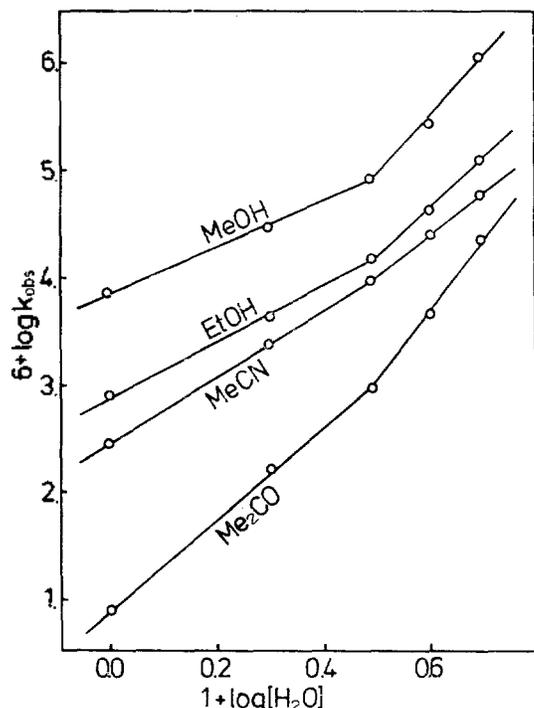


Abb. 2. Diagramm $\log k_{\text{obs}}$ gegen $\log [\text{H}_2\text{O}]$ (v_1/V) bei 20 °C.

Werte von n bei allen Lösungsmittelsystemen mehr als 3 betragen und sie mit Zunahme der H_2O -Konzentration steigen. Es ist allgemein bekannt, daß Reaktionen bei Werten von $n=6\sim 7$ nach S_N1 und bei $n<3$ nach S_N2 ablaufen¹⁰. Danach ist der S_N1 -Charakter mit zunehmender Wasserkonzentration noch stärker ausgeprägt.

Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde nach der Grunwald-Winstein-Gleichung¹¹

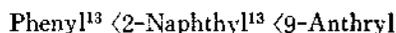
$$\log(k/k_0) = mY \quad (11)$$

$\log k_{\text{obs}}$ gegen Y (Tabelle 4)¹¹ aufgetragen (Abb. 3). Aus dem Diagramm geht hervor, daß die m -Werte für alle Lösungsmittelsysteme etwa 1 betragen. Die Werte von m liefern ebenfalls einen Hinweis dafür, daß die Reaktionen nach dem S_N1 -Mechanismus ablaufen, da allgemein gilt: $m \approx 1$ bei S_N1 und $m = 0,3\sim 0,4$ bei S_N2 ¹².

Tabelle 4. Y Werte¹³.

Wassergehalt (Vol %)	EtOH	MeOH	Me ₂ CO
0	-2.033	-1.090	
10	-0.747	-0.301	-1.856
20	0.000	0.381	-0.673
30	0.595	0.961	0.130
40	1.124	1.492	0.796
50	1.655	1.972	1.398

In der Reihe der Arylreste zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Reihenfolge:



Diese Reihenfolge ist ebenfalls mit Dewars¹ Perturbation-Molekül-Theorie zu erklären. Dewar hat aus der PMO folgende Gleichung abgeleitet:

$$RT \ln k_1 = -2a_{\text{or}}\beta + C \quad (12)$$

Hierbei bedeutet β das Resonanz-Integral zwischen C-C Bindungen und a_{or} der Koeffizient des nichtbindenden Molekülorbitals des Kohlenstoffs in der Ar-CH₂-Methylengruppe. Die $2a_{\text{or}}$ -Werte¹ der Phenyl-, 2-Naphthyl- und 9-Anthrylreste sind 1.51, 1.46 und 1.07, und stehen in Einklang mit der oben erwähnten Reaktivitätsreihenfolge.

Im Falle einer nach einem S_N2 -Mechanismus verlaufenden Reaktion wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Substanzen mit großen Substituenten verlangsamt sein, da der Angriff des Nucleophils durch große Substituenten sterisch gehindert wird. Dagegen wird kein sterischer Hinderungseffekt bei einem S_N1 -Mechanismus erwartet, da das Nucleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion nicht beteiligt ist.

Aus ehemaligen Experimenten¹³ geht folgende Reaktivitätsreihenfolge für die Arylsubstrate hervor:

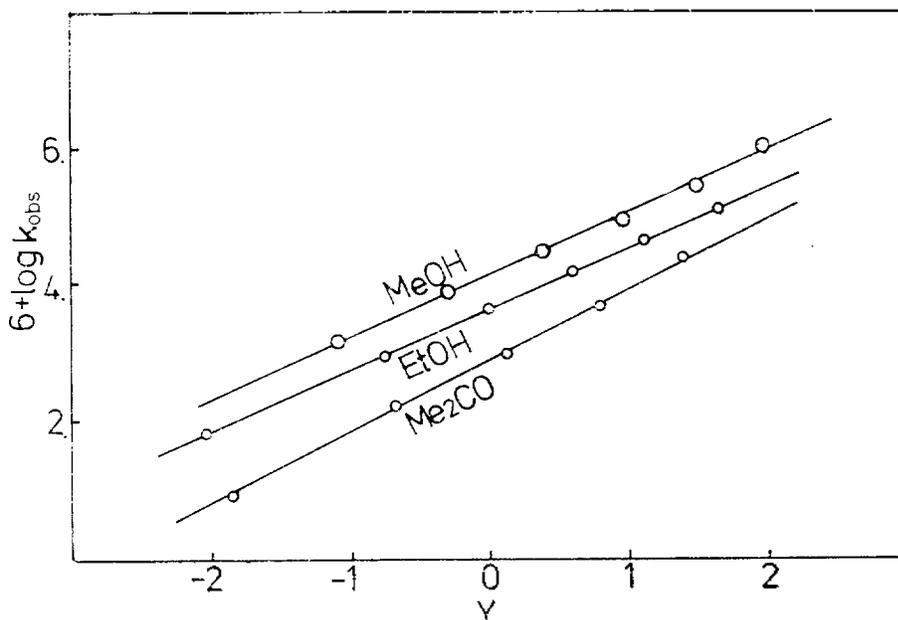


Abb. 3. Diagramm $\log k_{\text{obs}}$ gegen Y bei 20 °C.

Phenyl (2-Naphthyl (9-Anthryl

Aufgrund dieser Tatsache kann eine sterische Hinderung ausgeschlossen werden.

Die Aktivierungsparameter E_a , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger steigen mit zunehmender Wasserkonzentration (siehe Tabelle 3). Die Werte von E_a und ΔH^\ddagger sind relativ groß. Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger hat bei kleineren Wasserkonzentrationen negative Werte, verschieben sich aber mit Zunahme der H_2O -Konzentration in den Bereich positiver Werte.

Dies bedeutet, daß mit Zunahme der H_2O -Konzentration die monomolekulare Ionisierung des Substrats relativ weit fortgeschritten ist¹⁴.

Für die zahlreichen Anregungen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. D. Försterling. Für die Unterstützung bei der praktischen Durchführung bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Schreiber und Herrn H. J. Lamberz.

LITERATUR

1. M. J. S. Dewar and R. J. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 2789 (1956); *ibid.*, 2946 (1957); *ibid.*, 2952 (1957).
2. A. Streitwieser, Jr., "Solvolytic Displacement Reaction", P. 177, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
3. M. D. Bentley and J. A. Lacadie, *Tetrahedron Lett.*, **10**, 741 (1971).
4. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
5. E. A. Moelwyn-Hughes, *The Kinetic of Reactions in Solution*, 2nd Ed., P. 90~91, Oxford at the Clarendon Press, 1947; C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", P. 270, Verlag Chemie, Weinheim, West Germany, 1979.
6. C. Cardner Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1119 (1948).
7. Wang-Ki Kim and Ikchoon Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 163, (1973).
8. S. L. Johnson, "Advances in Physical Organic Chemistry", Ed., V. Gold, Vol. 5, P. 237, Academic Press, New York, 1967.
9. M. L. Tonnet and A. N. Hambly, *Aust. J. Chem.*, **24**, 703 (1971).
10. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
11. (a) S. Winstein and E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948); (b) W. Winstein,

- E. Grunwald and H. W. Jones, *ibid.*, **73**, 2700 (1951); (c) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, **78**, 2770 (1956).
12. (a) K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, P. 419, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964; (b) K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, S. 162, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.
13. Wang-Ki Kim *et al.*, *The Journal of Natural Science*. (at Chonnam National University, Korea) **6**, 63 (1975).
14. B. C. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259 (1950).