

## 치환 브롬화페나실과 퀴놀린과의 반응에 관한 반응속도론적 연구

金昌錫·洪津瑛\*†

충북대학교 사범대학 과학교육과  
\*한양대학교 자연과학대학 화학과  
(1984. 3. 13 접수)

### Kinetics and Mechanism for Reactions of Substituted Phenacyl Bromides with Quinoline

Chang Suk Kim and Soon-Yung Hong\*†

Department of Science Education, Chungbuk National University,  
Cheongju 310, Korea

\*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received March 13, 1984)

**요 약.** 9종류의 *m*- 또는 *p*-치환 phenacyl bromide와 quinoline을 같은 몰 비로 메탄올 용매 하에서 반응시켜 반응속도를 전기 전도도법으로 측정하였다. 이들 반응은  $S_N2$  과정에서 따라 진행하며 전자 주는 기나 전자 끄는 기가 모두 반응속도를 촉진하였으며 이 사실을 설명할 수 있는 반응 메카니즘을 제시하였다. 또 이 반응에 수반하는 열역학적 parameter도 구하였다.

**ABSTRACT.** Rates of reactions of nine *m*- or *p*-substituted phenacyl bromides with quinoline in methanol were measured by an electric conductivity method. These reactions were found to proceed through an  $S_N2$  path and were accelerated by both electron-donating and electron-withdrawing substituents. A plausible reaction mechanism for this observation was proposed. Some activation parameters for these reactions were also calculated.

#### 1. 서 론

Aryl 또는 alkyl halide와 tert-amine이 반응하여 4차 암모늄 염을 생성하는 소위 Menshutkin 반응<sup>1</sup>에 관하여는 오래전부터 많은 연구가 이루어져 오고 있다. Aryl halide로서는 주로 phenacyl bromide<sup>2~6</sup>가 취급되고 amine으로는 pyridine,<sup>4,7~9</sup> aniline<sup>6</sup>이 취급된 반응에서 반응속도에 미치는 용매의 영향, 치환기의 영향등에 대하여 광범위하게 연구되어 있다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 바가 없는 quinoline을 선택하여 이것을 치환 phenacyl bromide와 반응시켜 반응속도에 미치는 치환기의 영향을 조사하여 이들 반응의 메카니즘을 고찰하였다.

#### 2. 실험

(1) 분석기기. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer IR-567 spectrometer을 사용하여 얻고 <sup>1</sup>H NMR spectrum은 Varian T-60A(60MHz) spectrometer에서 tetramethylsilane을 internal standard로 하여 얻었다. 원소분석에는 Hewlett-Packard Model 185 analyzer를 이용하였다. mp 값은 Yamato Type MP-1 측정기를 사용하여 얻었으며 측정 온도는 보정하지 않았다.

(2) 시료의 합성. 치환phenacyl bromide류는 Langley<sup>10</sup>의 방법에 따라 해당하는 *m*- 또는 *p*-acetophenone을 브롬화하여 얻고 mp 또는 IR spectrum을 문헌의 값들과 비교함으로써 구조를 확인 하였다. 이들 치환 phenacyl bromide에

quinoline 을 반응시켜 모두 같은 합성 조건에서 다음과 같이 9 종류의 quinolinium bromide 를 합성하였다.

**1-Phenacylquinolinium Bromide : Phenacyl bromide** 0.4976g (0.0025mole) 을 녹인 메탈올용액 15ml 에 quinoline 0.58ml (0.6351g, 0.005 mole) 을 가하였다. 이 혼합물을 50°C 의 항온수조에 넣어 1 시간 교반하였다. 실온으로 냉각하여 얻은 결정물을 *n*-hexane 과 acetone 으로부터 각각 재결정하여 0.360g 의 황색 침상 결정 생성물을 얻었다. 수득율 44%; mp 114°C; IR (KBr) 570, 1686, 2900, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.2(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 6.9~8.3(*m*, 12H aromatic).

원소분석 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NOBr 에 대한 계산값 : C, 62.21; H, 4.30; N, 4.28. 실험값 : C, 62.22; H, 4.03; N, 4.10.

**1-(*p*-Methoxyphenacyl)quinolinium Bromide :** 황색 분말 생성물 0.59g 을 얻었다. 수득율 65%; mp 211~212°C; IR (KBr) 575, 1670, 2950, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.4(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 4.0(*s*, 3H OCH<sub>3</sub>), 7.2~8.3(*m*, 11H aromatic).

원소분석, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>Br 에 대한 계산값 : C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91. 실험값 : C, 60.29; H, 4.33; N, 3.88.

**1-(*m*-Methoxyphenacyl)quinolinium Bromide :** 황색 분말 생성물 0.55g 을 얻었다. 수득율 67%; mp 209°C; IR (KBr) 590, 1688, 2850, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.5(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 3.9(*s*, 3H OCH<sub>3</sub>), 7.2~8.4(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>Br 에 대한 계산값 : C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91. 실험값 : C, 60.30; H, 4.23; N, 3.87.

**1-(*p*-Methylphenacyl)quinolinium Bromide :** 황색 분말 0.57g 을 얻었다. 수득율 67%; mp 215°C; IR (KBr) 575, 1683, 3000, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ2.3(*s*, 3H CH<sub>3</sub>), 3.4(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.1~8.2(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NOBr 에 대한 계산값 : C, 63.17; H, 4.71; N, 4.09. 실험값 : C, 63.06;

H, 4.06; N, 3.99.

**1-(*p*-Chlorophenacyl)quinolinium Bromide :** 황색 분말 0.63g 을 얻었다. 수득율 70%; mp 211°C; IR (KBr) 580, 1678, 2850, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.4(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.2~8.4(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NOBrCl 에 대한 계산값 : C, 56.30; H, 3.61; N, 3.86. 실험값 : C, 56.20; H, 3.50; N, 3.74.

**1-(*m*-Chlorophenacyl)quinolinium Bromide :** 갈색 분말 0.22g 을 얻었다. 수득율 24%; mp 207°C; IR (KBr) 500, 1692, 2900, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.4(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.1~8.3(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NOBrCl 에 대한 계산값 : C, 56.30; H, 3.61; N, 3.86; 실험값 : C, 56.80; H, 3.36; N, 3.75.

**1-(*p*-Bromophenacyl)quinolinium Bromide :** 황색 분말 0.55g 을 얻었다. 수득율 54%; mp 216°C; IR (KBr) 560, 1675, 2950, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.4(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.2~8.1(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NOBr<sub>2</sub> 에 대한 계산값 : C, 50.16; H, 3.22; N, 3.44. 실험값 : C, 50.0; H, 3.60; N, 3.75.

**1-(*p*-Nitrophenacyl)quinolinium Bromide :** 갈색 침상 생성물 0.30g 을 얻었다. 수득율 32%; mp 76°C; IR (KBr) 585, 1520, 1682, 3100, 3350cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ3.6(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.3~8.3(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br 에 대한 계산값 : C, 54.71; H, 3.51; N, 7.51; 실험값 : C, 54.51; H, 3.32; N, 7.46.

**1-(*m*-Nitrophenacyl)quinolinium Bromide :** 황색 분말 0.61g 을 얻었다. 수득율 65%; mp 230°C; IR (KBr) 585, 1525, 1690, 2950, 3400cm<sup>-1</sup>; NMR (DMSO) δ 3.4(*s*, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.2~8.5(*m*, 11H aromatic).

원소분석 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br 에 대한 계산값 : C, 54.71; H, 3.51; N, 7.51; 실험값 : C, 54.32; H, 3.41; N, 7.12.

(3) 반응속도의 측정. 치환 phenacyl bromide 와 quinoline 간의 반응속도는 이들이 반응하여 ionic salt 를 생성함으로써 전기 전도도법으로 편리하게 측정할 수 있었다. 이 반응은 반응 물질의 mole 비를 같게할때 2차 반응 양식에 따른다고 가정하여 Guggenheim 의 식<sup>11</sup>(식1)을 적용하여 속도상수  $k_2$  를 구하였다. 식(1)에서  $k_2$  는 2차 반응속도 상수이며  $C_0$  는 반응 물질의 초기 농도이다.  $K_0$  는 농도가  $C_0$  인 반응 물질인

$$k_2 \cdot C_0 \cdot t = \frac{K_\infty - K_0}{K_\infty - K} - 1 \quad (1)$$

$$K_0 = \frac{K_{0A} - K_{0B}}{2} \quad (2)$$

치환 phenacyl bromide 의 초기 전도도  $K_{0A}$  와 quinoline 의 초기 전도도  $K_{0B}$  를 평균한 값(식 2)이다.  $K_\infty$  는 반응 종료시의 전기 전도도값이며 이것은 이들 반응에서 얻어지는 생성물을 미

Table 1. Rate data for the reaction of phenacyl bromide with quinoline in methanol at 35(±0.05)°C ( $C_0 = 0.005$  mole/l,  $K_0 = 6.2195 \times 10^{-6}$ v,  $K_\infty = 1.2121 \times 10^{-3}$ v)

T(min)	$K \times 10^6$	$k_2 \cdot C_0 \cdot t \times 10^8$	$k_2 \times 10^3$ (l·mole·min)
6	6.2305	0.0087	0.2900
10	6.3291	0.0912	1.8240
20	6.6667	0.3733	3.7330
30	7.0423	0.6821	4.5473
40	7.4074	0.9853	4.9265
50	7.6923	1.2222	4.8888
60	8.0000	1.4783	4.9277
70	8.3232	1.7470	4.9914
80	8.6207	1.9950	4.9875
90	8.8496	2.1857	4.8571
100	9.1743	2.4557	4.9114
120	9.8039	2.9810	4.9683
140	10.2564	3.3582	4.7974
160	10.7066	3.7348	4.6685
180	11.1982	4.1452	4.6058
200	11.7096	4.5735	4.5735
220	12.1655	4.9544	4.5040
240	12.7226	5.4220	4.5183

av. 4.3066

리 합성하여 이 생성물의 농도를  $C_0$  가 되게하여 측정한 전기전도도 값이다.  $K$  는 반응 진행 과정에서  $t$  시간 마다 측정된 전기 전도도 값이다. 반응 용매로는 메탄올을 사용하였다. 반응 속도 측정 결과의 한가지 예를 Table 1에 요약하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

치환 phenacyl bromide 와 quinoline 을 메탄올 용매안에서 1 : 1 mole 비로 반응시킬때 반응 속도 상수의 계산에 식 1이 잘 적용된다는 사실로부터 이 반응이 2차 반응 양식에 따라 진행된다는 것을 알 수 있다. 즉 전형적인  $S_N2$  과정을 따른다고 할 수 있다. 반응 초기단계(0~20 min)에서는 반응이 이 양식에서 조금 벗어나는 것 같은데 (Table 1) 이것은 초기 단계에서 phenacyl bromide 의 methanolysis 반응이 수반하는데 기인 하지 않는가 생각된다. Barnard<sup>12</sup> 들은 phenacyl bromide 와 pyridine 과의 반응에서 용매로서 메탄올을 사용할 경우 초기 단계에서 phenacyl bromide 의 methanolysis 반응이 약간 (0.1% 이하) 수반한다고 보고 하였다. Phenacyl bromide 와 quinoline 간의 반응에 관한 열역학적 parameter 를 구하기 위하여 30~45°C 에서의 반

Table 2. Second-order rate constants for reactions of Substituted phenacyl bromides with quinoline in methanol at 35°

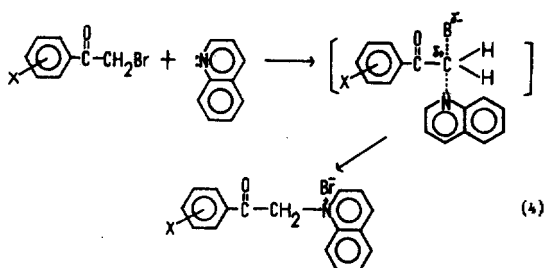
Substituent	$k_2 \times 10^3$ (l·mole·min)
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	9.8510
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	6.9544
H	4.3066
	2.8435(30°C)
	6.1923(40°)
	10.7492(45°)
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	4.9086
<i>p</i> -Cl	10.4980
<i>p</i> -Br	5.9636
<i>m</i> -Cl	5.7639
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	8.6769
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	12.5658

응 속도를 측정 하였다 (Table 2). 이 값을 Arrhenius plot 하여 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하고 또한 절대반응 속도식(식3)으로 부터

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (3)$$

활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ ), 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ ) 및 활성화 자유에너지( $\Delta G^\ddagger$ )를 구한 값은 다음과 같다:  $E_a = 16.65 \text{ kcal/mole}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 16.06 \text{ kcal/mole}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -15.27 \text{ e. u.}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 20.6 \text{ kcal/mole}$ .

이들 반응에 미치는 치환기의 효과를 조사하기 위하여 여러가지 치환 phenacyl bromide 에 대한 속도상수를 구하여 Table 2 에 정리하였다. 이 속도 상수의 Hammett plot<sup>13</sup> (Fig. 1)에서 명백히 나타나듯이 전자 주는기 (electron-donating substituent) 나 전자 끄는기 (electron-withdrawing substituent) 가 다 같이 이 반응을 촉진한다는 사실을 알 수 있다. 따라서 이 반응(식4)은 두가지 다른 양상으로 진행된다는 사실을 알 수 있다.



즉 transition stage 에서 phenacyl bromide 에

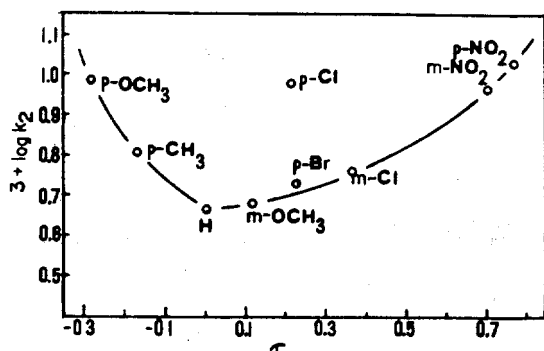


Fig. 1. The Hammett plot for reactions of substituted phenacyl bromides with quinoline in methanol at 35°C.

전자 주는기가 있을 때는 반응이 C-Br 결합해리 과정에 지배되고 한편 전자 끄는기가 있을 때는 C-N 결합 형성 과정에 지배된다는 사실을 알 수 있다.

그러므로 일반적인 Hammett plot 에서 나타나는 것과는 다르게 치환 phenacyl bromide 와 quinoline 에서는 상반된 slope 를 가지는  $S_N2$  로 진행하여 반응이 촉진됨을 알 수 있다. Phenacyl bromide 의 para 위치에 염소 원자가 있을 때는 반응 속도가 예상외로 크게 나타나는데 이 값이 의외로 크게 나타남에 대하여는 차후에 검토할 문제이다.

## 인용 문헌

1. N. Menschutkin, *Z. Phys. Chem.*, **5**, 589 (1890); **6**, 41 (1890).
2. A. Slatore and D. F. Twisse, *J. Chem. Soc.*, 93 (1909).
3. H. E. Cox, *ibid.*, 119, 142 (1921).
4. P. D. Bartlett and E. N. Trachtenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5808 (1958).
5. R. W. Taft, S. Ehrenson, I. C. Lewis and R. E. Glick, *ibid.*, **81**, 5352 (1959).
6. S. D. Yoh and D. J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 376 (1981).
7. A. Fischer, W. J. Galloway and J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 3951 (1964).
8. J. Pasto, K. Graves and M. P. Serve, *J. Org. Chem.*, **32**, 774 (1967).
9. S. D. Yoh, K. T. Shim and K. A. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 110 (1981).
10. W. D. Langley, "Organic Synthesis," John Wiley & Sons, Inc., Vol. 1, 1941, p. 127.
11. E. A. Guggenheim and J. E. Pure, "Physicochemical Calculation," North-Holland Pub. Co., Holland, 1955, P. 156.
12. P. W. C. Barnard and B. V. Smith, *J. Chem. Educ.*, **58**, 282 (1981).
13. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria and Mechanisms, Second Edition," McGraw-Hill Book Co., New York, 1970, P. 355.