

염화벤질류의 가용매분해반응에 대한 압력의 영향. 에탄올-물 혼합용매내에서 *p*-메톡시 염화벤질의 분해반응

權五千¹ · 景鎮範 · 崔琪俊
한양대학교 화학과
(1985. 12. 23 접수)

The Effect of Pressure on the Solvolysis of Benzylchlorides. *p*-Methoxybenzyl Chloride in Ethanol-Water Mixtures

Oh Cheun Kwun¹, Jin Burm Kyong, Kee Joon Choi
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea
(Received December 23, 1985)

요 약. 에탄올-물 혼합용매내에서 *p*-메톡시 염화벤질의 가용매 분해 반응에 대한 속도상수를 온도 2°와 10°C, 압력을 1~1600 bar로 변화시켜 가면서 측정하였다. 이 반응의 속도 상수(k)는 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하고 에탄올-물 분율이 증가함에 따라 감소함을 알았다. 또한 이 반응 속도 상수로 부터 ΔV_0^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 의 값을 얻었다. 이때 ΔV_0^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 는 에탄올-물 분율이 약 0.30인 부근에서 extremum behavior가 나타남을 알았고, 이러한 현상을 용매구조 변화로 논의하였다. 이러한 사실로부터 본 반응은 S_N1 메카니즘이 지배적이며 압력이 증가함에 따라서는 S_N1 성격이 약해짐을 알았다.

ABSTRACT. The rate constants for the solvolysis reactions of *p*-methoxybenzylchloride in ethanol-water mixtures were determined at 2° and 10°C up to 1600 bar. Rates of reaction were increased with increasing temperature and pressure, and decreased with increasing solvent composition of ethanol mole fraction. From the rate constants, the values of the activation parameters (ΔV_0^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , and ΔS^\ddagger) were evaluated. The values of ΔV_0^\ddagger and $\Delta\beta^\ddagger$ exhibit the extremum behavior at about 0.30 mole fraction of ethanol. This behavior is discussed in terms of solvent structure variation. From these results, it could be postulated that the reaction proceeds through S_N1 mechanism.

서 론

최근 고압하에서 가용매 분해 반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁴. 이러한 주된 원인은 고압하에서 반응속도를 측정하여 활성화 부피 변화 ΔV^\ddagger 를 결정함으로써 그 반응의 전이 상태에 대한 많은 정보를 줄 수 있고 더우기 메카니즘 연구에 유용한 도구로 사용될 수 있기 때문이다⁵.

Hyne과 그 공동연구자들은⁶ 반응메카니즘을 규명하는데 활성화 부피 및 활성화 압축율계수가 다른 활성화 파라미터 ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 보다 반응메카니즘을 규명하는데 더 쉬운 파라미터들이라고 제안하였다. Laidler와 Martin⁷은 고압하에서 아세톤-물 혼합용매내에서 염화벤질류에 대한 반응메카니즘을 규명한 바 S_N2 (1) 반응임을 예견하였다. 이미 본 연구실에서도 에탄올-물 혼합용매내에서 염화벤질류에 대한 압력의 영향

을 고찰한 바 있다⁸. 그러나 염화벤질류중 *p*-메톡시 염화벤질에 대한 연구보고가 되어 있지 않아 다른 치환체와 비교하기 위하여 연구하게 되었다.

본 연구에서는 여러 압력하에서 *p*-메톡시 염화벤질의 가용매분해반응을 에탄올-물 혼합용매에 따라 반응속도 상수를 측정하여 이로부터 여러 활성화 파라미터 (ΔV^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger)를 구하였고, 또한 압력에 따른 속도 상수와 혼합용매의 유전상수 및 전이상태에서 참여할 물 분자수를 비교하여 초기 상태와 전이상태간의 용질-용매구조 변화에 대하여 고찰하였고, 가용매 분해반응에 대한 반응메카니즘을 검토하였다.

실 험

p-메톡시 염화벤질 (GR grade, Tokyo Kasei, Japan)을 반응기질로 사용하였고 또한 물은 이온 교환 수지를 통한 다음 일반적인 증류법에 의하여 3차 증류하여 25°C에서 κ 전도도가 9.0×10^{-7} mho. cm⁻¹인 증류수를 사용하였다.

반응용액의 저항을 각 압력에 따라 측정하기 위하여 고압전도도 셀 고압용기 및 고압장치 (Swiss, NOVA)를 사용하였으며 실험장치 및 사용 방법은 전보와 동일하다⁸.

p-메톡시 염화벤질의 가용매 분해반응 속도를

압력 1~1600 bar, 온도를 2°와 10°C, 에탄올-물 혼합용매내에서 연구하였다. 사용된 용매 조성은 에탄올 몰 분율 0, 0.10, 0.20, 0.30, 및 0.40이고 반응기질의 농도는 8.2×10^{-3} mole. l⁻¹이었다. 반응기질의 가용매분해 반응의 결과로 이온이 생성되므로 반응용액의 전도도가 증가한다. 본 반응에서 용질의 농도에 비해 용매의 농도를 과량으로하여 유사일차 반응으로 진행시켰으며, 이때 유사일차 반응 속도는 최소 자승법을 사용하여 Guggenheim plots에 의하여 결정하였다.

결과 및 고찰

여러 압력 온도 및 혼합용매의 조성에 따라 측정된 일차반응속도 상수를 Table 1에 종합하였다. 모든 경우에 있어서 반응속도 상수는 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하고, 에탄올 몰 분율이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

초기 상태와 전이 상태사이에 분 몰랄 부피차로써 정의된 활성화 부피, ΔV^\ddagger 는 다음과 같이 반응속도 상수의 압력 의존성에 관계된다.

$$\Delta V^\ddagger = -RT(\partial \ln k / \partial p)_T \quad (1)$$

ΔV^\ddagger 를 계산하기 위하여 $\ln k$ 대 p 의 관계를 고찰해 보면, 속도상수 k 와 압력 p 에 대한 정확한 이론식이 알려져 있지 않고 여러 실험식들이 제

Table 1. Rate constants for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride at 2° and 10°C at various pressures in aqueous ethanol

Temp. (°C)	Pressure (bar)	$k \times 10^6$ (sec ⁻¹) for mole fraction of ethanol				
		0	0.10	0.20	0.30	0.40
2	1	69.8	10.5	1.60	0.381	0.183
	200	73.6	11.3	1.75	0.447	0.214
	400	79.1	12.6	2.13	0.542	0.254
	800	83.2	13.7	2.61	0.653	0.284
	1200	85.2	14.5	3.14	0.801	0.326
	1600	86.9	14.7	3.31	0.867	0.377
10	1	201	25.1	4.34	1.09	0.528
	200	213	27.1	4.76	1.28	0.621
	400	230	30.3	5.79	1.56	0.743
	800	242	33.3	7.14	1.89	0.833
	1200	249	35.6	8.62	2.33	0.953
	1600	254	35.9	9.05	2.52	1.113

안되어 있다^{6,9}.

Golinkin⁶ 등은 여러 실험식들의 상대적인 장점과 표준편차를 비교한 결과 에탄올-물 혼합용매내에서 염화벤질의 가용액 분해반응에서는 이차함수 꼴인

$$\ln k = A + Bp + Cp^2 \quad (2)$$

식이 가장 적합하다는 것을 밝혔다. 본 실험결과에서도 $\ln k$ 대 p 의 관계도 직선이 아님을 알 수가 있다(Fig. 1).

이상과 같은 근거에 의하여 본 연구에서도 이차함수 꼴인 (2)식을 채택했다. (1)식과 (2)식으로부터 활성화부피 $\Delta V^\ddagger = -RT(B + 2Cp)$ 이 되고, 대기압(0가압)하에서의 활성화 부피 ΔV_0^\ddagger 는 다음과 같이 주어진다⁵.

$$\Delta V_0^\ddagger = -RTB \quad (3)$$

또한 ΔV^\ddagger 의 압력의존성, 즉 활성화 압축을 계수 $\Delta\beta^\ddagger$ 는 다음과 같다.

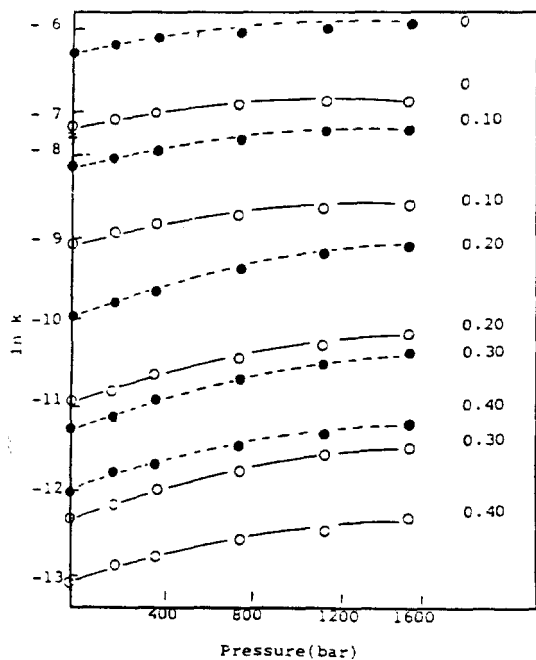


Fig. 1. Pressure dependence of $\ln k$ for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride in various mole fractions of ethanol-water mixtures. (—○—; 2°C, ···●···; 10°C).

$$\Delta\beta^\ddagger = -(\partial\Delta V^\ddagger/\partial p)_T = 2RTC \quad (4)$$

(2)식의 계수 A, B 및 C 는 $\ln k$ 대 p 의 관계로부터 최소 자승법에 의하여 구하고, B 와 C 의 값으로부터 ΔV_0^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 를 계산하여 Table 2에 종합하였다. 또한 혼합용매의 조성에 따른 ΔV_0^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 에탄올의 몰 분율이 증가함에 따라 증감을 보여주고 있으며, 0.30 몰분율에서 가장 작은

Table 2. Activation volume parameters for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride in aqueous ethanol at 2°C and 10°C

Temp. (°C)	Mole fraction of ethanol	$-\Delta V_0^\ddagger$ (ml·mole ⁻¹)	$-\Delta\beta^\ddagger \times 10^3$ (ml·bar ⁻¹ ·mole ⁻¹)
2	0	6.88	4.86
	0.10	10.8	7.51
	0.20	19.0	10.1
	0.30	20.5	10.9
	0.40	15.4	7.12
10	0	7.51	4.91
	0.10	11.2	7.03
	0.20	20.0	10.8
	0.30	21.6	11.6
	0.40	16.2	7.37

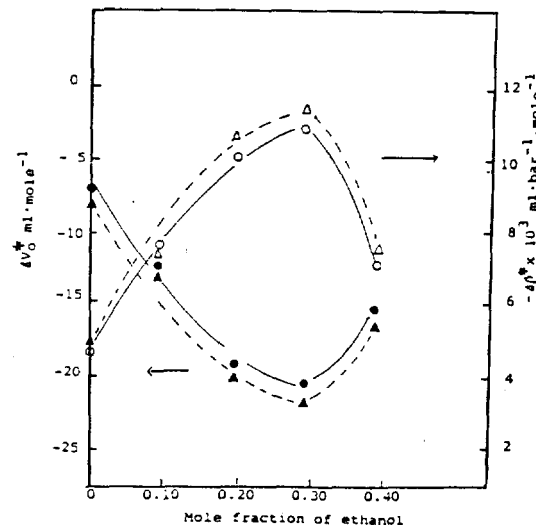


Fig. 2. Solvent composition dependence and pressure dependence of activation volume for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride in aqueous ethanol.

Table 3. Activation enthalpy and entropy for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride in aqueous ethanol

Activation parameter	Pressure (bar)	Mole fraction of ethanol				
		0	0.10	0.20	0.30	0.40
ΔH^\ddagger (k cal/mole)	1	19.9	16.3	18.8	19.8	20.1
	200	20.0	16.4	18.8	19.8	20.1
	400	20.1	16.4	18.8	19.9	20.2
	800	20.1	16.6	18.9	20.0	20.3
	1200	20.2	16.8	19.0	20.1	20.2
	1600	20.2	16.7	18.9	20.1	20.4
$-\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	1	0.45	17.3	12.2	11.3	11.7
	200	-0.01	16.9	11.8	10.9	11.4
	400	-0.49	16.5	11.4	10.1	10.5
	800	-0.61	15.6	10.6	9.37	10.1
	1200	-0.99	14.8	10.0	8.61	10.0
	1600	-1.04	15.1	10.1	8.51	9.07

값을 보여준다. 또한 $\Delta V_0^\ddagger < 0$ 이므로 압력 증가에 따라 반응 속도는 빨라지며, $\Delta\beta^\ddagger$ 가 모두 음의 값을 나타내고 있으므로 압력이 증가함에 따라 ΔV^\ddagger 의 변화율은 증가하는 것을 의미한다. 일반적으로 ΔV^\ddagger 는 반응물 자체의 변화에서 생기는 부피변화 $\Delta_1 V^\ddagger$ 와 반응물과 용매작용으로 일어나는 부피변화 $\Delta_2 V^\ddagger$ 로 나누어 생각할 수 있는데, 즉 $\Delta V^\ddagger = \Delta_1 V^\ddagger + \Delta_2 V^\ddagger$ 로 이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에 있어서는 $\Delta_1 V^\ddagger$ 에 의하여 ΔV^\ddagger 가 결정되고 이온이 관여하는 반응에서는 $\Delta_2 V^\ddagger$ 가 ΔV^\ddagger 에 큰 영향을 미친다. 그 이유는 이온이 polar 또는 polarizable 한 용매분자를 끌어당기는 electrostriction 현상 때문이며 이로 인하여 용매 부피의 변화가 일어난다¹⁰.

본 연구에서도 전이상태에서 기질의 C와 Cl의 결합길이가 늘어남에 따른 부피증가 보다는 쌍극자 상태를 이루면서 주위의 극성용매인 물 분자를 끌어당기면서 생기는 전기적 억압현상에 의한 부피감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 보여진다. 한편 활성화 부피는 전이상태의 분 몰랄부피 \bar{V}_i^\ddagger 와 초기상태의 분 몰랄부피 \bar{V}_g^\ddagger 의 차이로 표시되며 ($\Delta V^\ddagger = \bar{V}_i^\ddagger - \bar{V}_g^\ddagger$), 에탄올 물 분율별로 보면 Fig. 2에서 ΔV^\ddagger 가 0.30 몰에서 음의 값으로 가장 크고, 따라서 활성화 압축을 계수도 0.30 몰에서 음의 값으로 가장 큼을 보

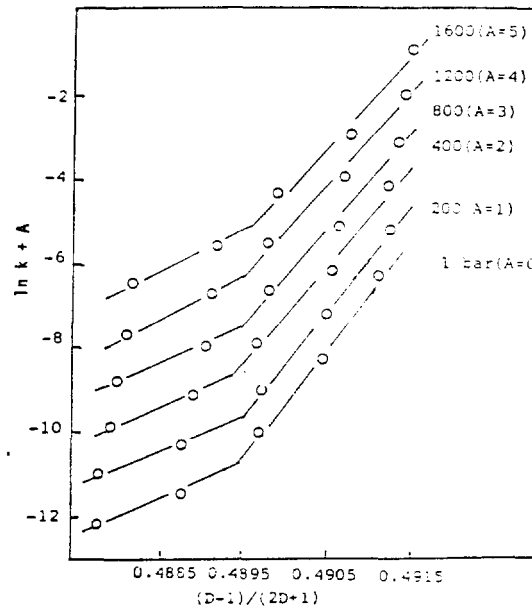


Fig. 3. $\ln k + A$ versus $(D-1)/(2D+1)$ plots for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride in ethanol-water mixtures at 10°C under various pressures.

여준다. 이것은 electrostriction 현상이 0.30 몰에서 가장 크게 작용하는 extremum behavior를 나타냄을 뒷받침 한다.

또한 활성화 파라미터 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 는 전보에서 사용한 이론식들⁸로 부터 계산하여 Table 3에 종합하였다. Table 2와 3에서 ΔH^\ddagger , $-\Delta$

V^\ddagger 값은 대체적으로 크며, $-\Delta S^\ddagger$ 는 작은 값을 나타내고 있다. 이러한 값들은 에탄올-물 혼합용매내에서 S_N1 메카니즘의 일반적인 특징들이다^{5,11}.

반응속도 상수에 따른 용매의 유전상수(D)의 의존관계를 전보에서와 같이 $\ln k$ 대 $(D-1)/(2D+1)$ 의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 혼합용매의 유전상수는 Wyman¹², Akerlöf¹³ Dunn¹⁴ 및 Owen¹⁵들의 데이터를 이용하였다. 여러 압력하에서 유전상수가 큰 영역에서는 좋은 직선 관계를 나타내지만, 낮은 부분에서는 편기 됨을 알 수가 있다. 또한 Fig. 3으로부터 0.20~0.30 몰 분율에서의 직선성으로부터 편기는 메카니즘의 변화와 용매구조 변화를 나타내고 있다. 이러한 사실은 Hilton과 Jefferson의 연구에서도 제안된 바가 있다¹⁶. 그러나 이 결론은 더 광범위하게 생각할 때 정당화 되지 못한 것 같다. 따라서 Kivinen¹⁷은 여러가지 가용매 분해반응에 대하여 전이상태에서 반응에 관여한 물 분자수를 계산하여 반응메카니즘을 규명하였다. 그에 따르면 $\ln k$ 대 $\ln(H_2O)$ 의 기울기 즉 n -value가 $n \leq 2$ 이면 S_N2 반응이며, $n > 5$ 이면 S_N1 반응이라고 제안하였다. Table 4에서 보는바와 같이 본 연구에서 $n > 5$ 이므로 본 반응은 S_N1 메카니즘이라고 가정할 수 있고, 압력이 증가함에 따라 n -value가 미소하나마 감소함을 알 수 있으므로 낮은 압력보다는 높은 압력에서 S_N1 반응이 약화됨을 예견할 수가 있다.

이들 결과로부터 전기적 억압 현상에 의한 부피 감소가 전이상태에서 C-Cl의 결합 길이가 늘어남에 따른 부피 증가 보다는 더 큰 영향을 나타내고 있음을 ΔV^\ddagger 를 통해 알 수 있었고, ΔV^\ddagger 와 $\Delta \beta^\ddagger$ 가 0.30 몰 분율에서 extremum behavior를 보이는 것은 기저 상태와 전이상태 간의 분 몰랄부피의 차이가 가장 큼을 의미하고, 또한 electrostriction 현상이 크게 작용함을 보여준다. 그리고 반응속도 상수와 유전 상수 및 n -value의 상관관계를 비교 고찰한 결과 용매 조성과 압력변화에 따라 반응메카니즘이 미소하나마 변하고 있음을 예측할 수 있었다.

Table 4. The number of H₂O molecules participated in the transition states at 10°C under various pressures

Pressure	n -value
1	11.5
200	11.4
400	11.1
800	11.0
1200	10.7
1600	10.4

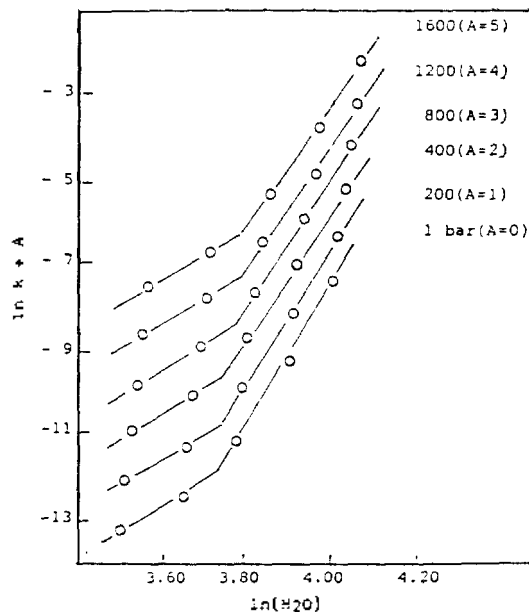


Fig. 4. $\ln k$ versus $\ln(H_2O)$ plots for the solvolysis of *p*-methoxybenzyl chloride in ethanol-water mixtures at 10°C.

인용문헌

1. W. J. leNoble and A. Shurpik, *J. Org. Chem.*, **35**, 3588 (1970).
2. M. L. Tonnet and E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **53**, 3414 (1975).
3. H. Kelm(Ed.), "High Pressure Chemistry," Proceedings of NATO Advanced Study Institute, Reidel, Amsterdam, 1978.
4. D. Büttner and H. Heydtmann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **73**, 640 (1969).
5. N. S. Isaacs, "Liquid Phase High Pressure

- Chemistry," John Wiley & Sons, (1981).
6. (1) J. B. Hyne, H. S. Golinkin and W. G. Laidlaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2104(1966); (2) S. J. Dickson and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 2394 (1971); (3) M. J. Mackinon and J. B. Hyne, *ibid.*, **49**, 3840 (1971).
 7. K. J. Laidler and R. Martin, *Inter. J. Chem. Kinetics*, **1**, 113 (1969).
 8. O. C. Kwun and J. B. Kyong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 259 (1985).
 9. S. W. Benson and J. A. Berson, *Can. J. Chem.*, **84**, 152 (1962).
 10. E. Whalley, "Advances in Physical Organic Chemistry," Vol. 2, Academic Press, N. Y., 1964
 11. D. A. Brown and R. F. Hudson *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
 12. J. Wyman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3292 (1931).
 13. G. Akerlöf, *ibid.*, **54**, 4125 (1932).
 14. L. A. Dunn and R. H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2906 (1969).
 15. B. B. Owen, et. al., *J. Phys. Chem.*, **65**, 2065 (1961).
 16. V. J. Hilton and E. C. Jefferson, *J. Chem. Soc.*, 2756 (1954).
 17. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).