

고압하의 메탄올 용매내에서 염화벤질류와 피리딘과의 반응에 대한 반응속도론적 연구

權五千[†] · 金永哲 · 景鎭範 · 崔瑾俊

한양대학교 이과대학 화학과

(1987. 4. 21 접수)

Kinetics of the Reaction of Benzyl Chlorides with Pyridine in Methanol Solvent under High Pressure

Oh Cheun Kwun[†], Young Cheul Kim, Jin Burm Kyong, and Kee Joon Choi

Department of chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received April 21, 1987)

요 약. 파라니트로 염화벤질 ($p\text{-NO}_2$), 염화벤질 ($p\text{-H}$) 및 파라메틸 염화벤질 ($p\text{-CH}_3$)과 피리딘 사이의 반응을 메탄올용매내에서 반응시켜 이들의 반응 온도를 40° 와 50°C 로 하고, 압력은 1~2000bar로 변화시켜 전기전도도법으로 측정하여 유사 1차 반응속도 상수와 2차 반응속도 상수를 구하였다. 이 때 반응속도 상수는 $p\text{-NO}_2 < p\text{-H} < p\text{-CH}_3$ 의 순으로 증가됨을 알았다. 염화벤질류와 피리딘의 반응속도상수는 온도, 압력이 증가함에 따라 증가하고 피리딘의 농도가 증가할수록 증가하였다. 상기 반응속도 상수로 부터 활성화부피, 활성화 압축율 계수, 활성화엔탈피, 활성화 엔트로피 및 활성화 자유에너지를 구하였다. 활성화 부피와 활성화 압축율 계수는 모두 음의 값이며, 활성화 엔탈피는 양의 값을 활성화 엔트로피는 큰 음의 값을 나타내었다. 이러한 사실로부터 치환체 및 압력에 따른 초기상태와 전이상태를 비교 검토하여 반응메카니즘을 고찰한 결과 전체반응은 S_N2 반응으로 진행되고 있으나, 압력이 증가함에 따라 S_N2 반응성이 약화됨을 알았다.

ABSTRACT. Rates of the reaction for p -nitro benzyl chloride, benzyl chloride and p -methyl benzyl chloride with pyridine in methanol solvent have been measured by an electric conductivity method at 40°C and 50°C under various pressures (1~2000bar). Pseudo first-order rate constants and second-order rate constants were determined. Rates of these reactions were increased in the order $p\text{-NO}_2 < p\text{-H} < p\text{-CH}_3$ and increased with temperature, pressure and concentration of pyridine. From those rate constants, the activation parameters were evaluated. The activation volume and the activation compressibility coefficient are both negative values, but the activation enthalpy is positive and the activation entropy is large negative value. From the evaluation of the ground state and transition state which was resulted from substituents and pressure, it was found that this reaction proceeds through S_N2 reaction, and S_N2 fashion is slightly disappeared as pressure increases.

서 론

Tertiary amine과 Alkyl halide를 써서 quar-

ternary salt로 되는 Menshutkin 반응이¹ 이루어진 이래로 중성반응물을 이온성 생성물로 전환시키는 수많은 연구가 이루어져 왔다.²⁻⁶

Kukes^{7,8}, Tokura^{9,10} 등은 Lewis 산염기 개념을 이용하여 Menshutkin 반응을 체계적으로 연구하였고, Marcus¹¹ 는 Gibbs 자유에너지를 반응에 대한 전자전이와 양성전이에 대하여 연구 고찰하였다.

이와같이 모든 반응이 거의 대기압하에서 이루어지던 것을 높은 압력을 장시간 유지할수 있는 문제점이 해결됨에 따라 압력 파라미터를 이용하여 초기상태와 전이상태간의 부피변화를 결정함으로써 반응메카니즘 규명에 많은 도움을 얻게 되었다.¹²

Evans 와 polanyi 등 여러 연구자^{13~15} 들은 활성화 부피의 성질을 반응분자 자체의 부피 변화와 반응분자와 용매분자 사이의 부피변화를 가지고 상세히 연구하였다.

본 연구에서는 고압하에 연구된 바가 없는 염화벤질류와 피리딘 사이의 반응을 메탄올 용매 내에서 압력 1~2000bar 하에서, 온도 40°C 와 50°C 에서 각각 반응속도상수를 구하였다. 이로부터 활성화 부피, ΔV^\ddagger , 활성화 압축률 계수, $\Delta\beta^\ddagger$, 활성화 엔탈피, ΔH^\ddagger , 활성화 엔트로피, ΔS^\ddagger 및 활성화 자유에너지, ΔG^\ddagger 를 산출하여 압력변화와 치환체에 따른 반응메카니즘을 연구하고, 치환체에 따른 용매의 효과 및 압력의존성을 열역학 관계식에 적용 검토하였다.

실 험

염화벤질 (GR grade, Kanto, Japan), 파라메틸 염화벤질 (GR grade, Tokyo Kassei, Japan)

은 무수 염화칼슘으로 채워진 column 을 통한 다음 일반적인 분별증류법에 의하여 정제하였고, 파라니트로 염화벤질 (GR grade, Tokyo, Japan) 은 에틸에테르에 용해시킨 다음 재결정하여 사용하였다. 피리딘 (GR grade, Merck, Germany) 은 3회 증류하여 사용하였고, 메탄올도 같은 방법으로 분별증류하였다.

용액의 제조방법은 반응기질 (염화벤질, 파라니트로 염화벤질, 파라메틸 염화벤질) 을 순수한 용매인 메탄올에 녹여 용량 플라스크에 채운후 증발에 의한 농도변화를 방지하기 위하여 Lab. sealing film (whatman) 으로 밀폐시키고 4~5°C 에서 보관했으며 사용할때마다 pipette 을 이용하여 필요한 양을 취했다.

염화벤질류의 용액은 본 연구실에서 제작한 용량 5ml 고압전도도 셀내에 주사기 (100 l, Gilson) 를 사용하여 피리딘의 농도 2.365, 2.548, 4.230×10^{-2} mole/l 를 각각 일정량 취하여 고압셀에 주입하여 반응 용액으로 사용하였다. 실험장치 및 실험방법은 이미 발표한 바가 있다.¹⁶

반응속도 측정은 Menshutkin 반응의 결과로 이온이 생성됨으로 반응용액의 전도도가 증가한다. 본 반응에서 피리딘의 농도는 염화벤질류의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사 일차반응으로 진행시켰다. 이때 재연성있는 정확한 측정이 곤란하므로 Guggenheim plot 에 의하여 구하였다.¹⁷ 이렇게 하여 구한 반응속도 상수 k_1 을 다시 피리딘의 세농도에 따라 plot 하여 그 기울기로부터 2차 속도상수 k_2 를 구할 수 있다.

Table 1. Rate constants for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in methanol at 40°C and 50°C under various pressures

Benzyl chlorides	Temp. (°C)	$k_2 \times 10^4 (l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$					
		Pressure (bar)					
		1	200	500	1000	1500	2000
<i>p</i> -NO ₂	40	1.81	2.03	2.21	2.30	2.59	2.80
	50	4.91	5.80	6.60	7.10	8.34	9.26
<i>p</i> -H	40	2.39	2.49	2.79	3.04	3.20	3.37
	50	5.89	6.52	7.46	8.30	9.11	10.2
<i>p</i> -CH ₃	40	3.01	3.28	3.60	3.85	4.01	4.11
	50	6.58	7.50	8.48	9.37	10.13	11.23

결과 및 고찰

여러 압력, 온도 및 치환체에 따라 측정된 2차 반응속도 상수들(k_2) 최소자승법으로 구하여 Table 1에 종합하였다.

Table 1에서 2차 반응속도 상수값은 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하고, 치환기에 따라서는 $p\text{-NO}_2 < p\text{-H} < p\text{-CH}_3$ 순으로 증가함을 알 수가 있었다.

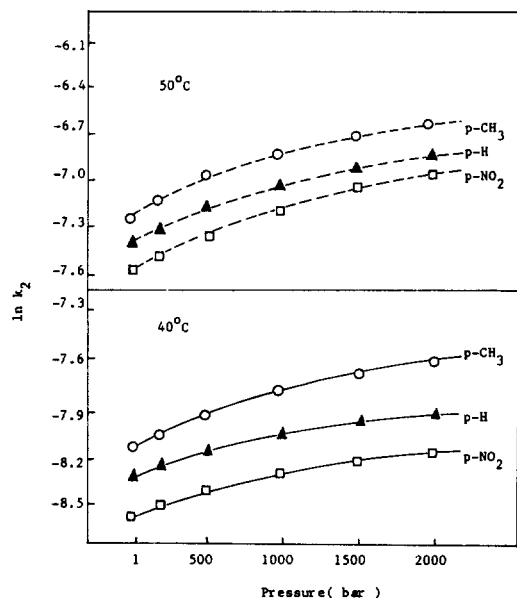


Fig. 1. Pressure dependence of $\ln k_2$ for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in methanol at 40° and 50°C under pressures.

활성화 부피, ΔV^* 는 다음과 같이 속도상수의 압력 의존성에 관계된다.

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

또한 속도상수는 압력에 따라 다음과 같은 2차 함수꼴로 변환되므로 식(2)를 (1)식에 대입하면 다음과 같다. (Fig. 1).

$$\ln k = a + bP + cP^2 \quad (2)$$

$$\Delta V^* = -RT(b + 2cP) \quad (3)$$

여기서 a, b, c는 일반적인 상수이다. 활성화 압축률 계수는 다음식으로 나타낼 수가 있다.¹⁸

$$\Delta \beta^* = -(\partial \Delta V^* / \partial P)_T = 2RTc \quad (4)$$

식(2)로부터 상수들 구하여 식(3) 및 (4)에 대입함으로써 활성화 부피 ΔV^* 및 활성화 압축률 계수 $\Delta \beta^*$ 를 구할 수 있다. 이 결과를 Table 2에 종합하였다.

여기서 ΔV^* 는 압력에 따라 감소하며 온도가 증가함에 따라 증가하고, 치환기에 따라서는 $p\text{-NO}_2 < p\text{-H} < p\text{-CH}_3$ 순서로 증가하였다. 또한 $\Delta \beta^*$ 가 모두 음의 값을 가지고 있으므로 압력이 증가함에 따라 $\Delta \beta^*$ 의 변화율이 감소하고 있음을 뜻한다. 염화벤질류와 피리딘과의 반응에서 일어나는 부피변화는 $\Delta V^* = \bar{V}_i - \bar{V}_s$ 로 정의된다.¹⁹

여기서 \bar{V}_i 는 전이상태의 분몰랄부피이고 \bar{V}_s 는 초기상태의 분몰랄부피를 나타낸다. 본 연구에서 활성화 부피가 모두 음의 값을 나타내고 있는데 이는 초기상태의 분몰랄 부피가 전이상

Table 2. Activation volume parameters for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in methanol at 40°C and 50°C under various pressures

Benzyl chlorides	Temp. (°C)	$-\Delta V^* (\text{ml} \cdot \text{mole}^{-1})$						$-\Delta \beta^* \times 10^3 (\text{ml} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1})$
		Pressure (bar)						
		1	200	500	1000	1500	2000	
$p\text{-NO}_2$	40	7.31	6.93	6.25	5.13	4.01	2.89	2.24
	50	12.0	11.1	9.87	7.75	5.64	3.53	4.22
$p\text{-H}$	40	9.39	8.75	6.61	6.16	4.55	2.93	3.23
	50	12.1	11.3	9.98	7.85	5.72	3.59	4.26
$p\text{-CH}_3$	40	10.7	9.96	8.87	7.04	5.21	3.39	3.65
	50	13.5	12.5	11.0	8.61	6.19	3.76	4.84

태의 분몰랄 부피보다 큼을 의미하고 있다. 이러한 결과를 여러 압력하에서 고찰하여 보면 반응기질 ($p\text{-NO}_2$, $p\text{-H}$, $p\text{-CH}_3$)이 전이상태에서 C 원자와 Cl 원자간의 결합 길이가 늘어남에 따른 부피 증가보다는 쌍극자 상태를 이루면서 주위의 용매를 끌어 당기는 electrostriction 현상에 의한 부피 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 생각된다. 이를 활성화 압축을 계수 $\Delta\beta^*$ 로 고찰하여 보면 온도가 낮고, 치환기가 전자 흡인체

인 물질이 압력에 따라 부피의 변화율이 적음을 알 수가 있다. 이는 온도가 낮고, 전자 흡인체인 물질이 electrostriction effect가 제일 작음을 알 수가 있다. 즉 전기적 억압상태가 약함을 암시해 준다.

또한 활성화 파라미터 ΔH^* , ΔS^* , ΔG^* 는 전보에서 사용한 이론식들로부터 계산하여 Table 3에 종합하였다.

Table 3에서 ΔH^* 값은 압력이 증가할수록 증

Table 3. Activation thermodynamic parameters for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in methanol under various pressures

Activation thermodynamic parameters	Benzyl chlorides	Pressure (bar)					
		1	200	500	1000	1500	2000
ΔH^* (kcal/mole)	$p\text{-NO}_2$	19.4	20.5	21.4	22.0	22.8	23.4
	$p\text{-H}$	17.2	18.7	19.1	19.5	20.4	21.6
	$p\text{-CH}_3$	15.2	15.8	16.6	17.2	18.0	19.4
$-\Delta S^*$ (e. u.)	$p\text{-NO}_2$	13.8	10.2	7.13	5.03	2.06	1.02
	$p\text{-H}$	20.4	15.4	13.9	12.3	9.43	5.54
	$p\text{-CH}_3$	26.2	23.5	21.4	19.2	16.7	11.6
ΔG^* (kcal/mole)	$p\text{-NO}_2$	23.7	23.6	23.6	23.6	23.5	23.7
	$p\text{-H}$	23.2	23.5	23.4	23.4	23.4	23.6
	$p\text{-CH}_3$	23.2	23.1	23.0	23.0	22.9	23.8

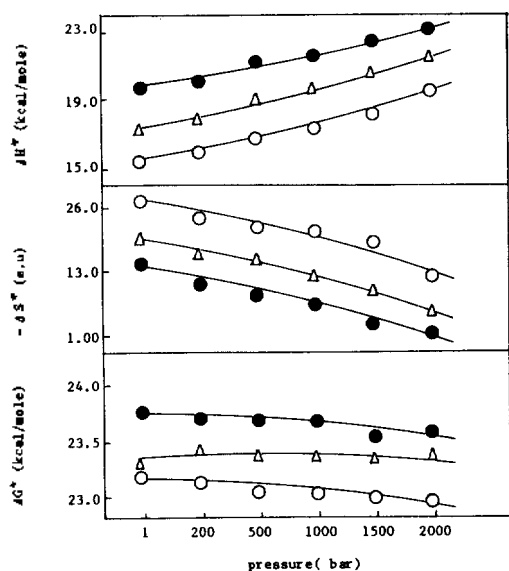


Fig. 2. The relationship of activation thermodynamic parameters versus pressures in methanol. (—●—; $p\text{-NO}_2$, —△—; $p\text{-H}$, —○—; $p\text{-CH}_3$).

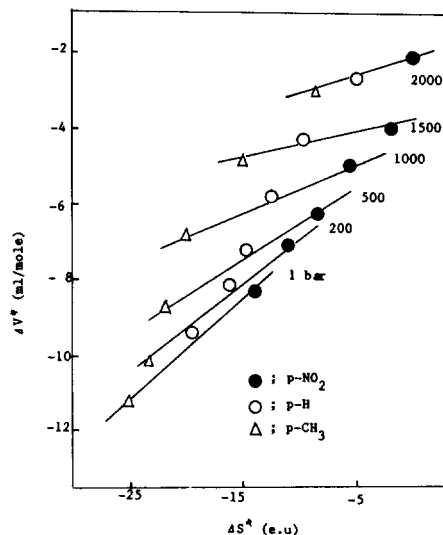


Fig. 3. Plots of ΔV^* versus ΔS^* for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in methanol under various pressures.

가함을 알 수 있었고, 치환기별로는 $p\text{-NO}_2 > p\text{-H} > p\text{-CH}_3$ 의 순서로 ΔH^\ddagger 값이 감소함을 알 수 있다.

또한 $-\Delta S^\ddagger$ 값을 보면 압력이 증가할수록 작어지며, 치환기별로는 $p\text{-NO}_2 < p\text{-H} < p\text{-CH}_3$ 순으로 커짐을 알 수가 있다. ΔG^\ddagger 값은 압력에 따라 거의 변화가 없지만 미소한 차이로 압력이 증가함에 따라 증가하고 있다. 상기 전체적인 반응에서 ΔG^\ddagger 값은 엔트로피 ΔS^\ddagger 에 영향을 받고 있다. 이를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 2이다. 이 그림에서 보면 Gibbs 자유에너지는 엔트로피의 영향을 많이 받고 있다. 이러한 경향은 이전 연구자들에 의하면 주로 S_N2 메카니즘의 반응이라는 것을 입증해 주고 있다.²⁰ 또한 엔탈피값은 압력이 증가함에 따라 증가하고, 엔트로피는 감소하고 있으므로 압력이 증가함에 따라 S_N2 메카니즘성이 약화된다고 할 수가 있다. 즉 낮은 압력에서 이 반응은 전이상태에서 $C\cdots N$ 결합형성에 의해 속도가 결정되는 전형적인 S_N2 메카니즘이나, 고압하에서는 $C\cdots Cl$ 결합 분열이 지배적으로 증가함을 의미한다.

활성화 엔트로피 ΔS^\ddagger 와 ΔV^\ddagger 값을 플로트하여 비교해보면 다음과 같다(Fig. 3).

이 그림에서 저압에서 고압으로 진행될수록 ΔV^\ddagger 값과 ΔS^\ddagger 값의 절대값이 작어짐을 알 수가 있다. 이는 압력이 증가할수록 전기적 억압이 감소함을 의미한다. 즉 다시말하면 불안정한 요소가 증가함을 뜻한다.

이 반응에 대한 메카니즘을 더욱 뒷받침하기 위하여 다음과 같은 관계식을 인용하였다.²¹

$$\delta \Delta H^\ddagger = T \delta \Delta S^\ddagger \quad (5)$$

여기서 T 를 등속온도(isokinetic temperature)라 하고 이 값으로 부터 반응 메카니즘을 예측하게 된다.

식(5)를 이용하기 위하여 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 플로트하면 Fig. 4와 같다. 이 그림으로 부터 최소 자승법을 이용하여 기울기를 구하면 각각의 치환체의 등속온도는 다음과 같다.

$$p\text{-NO}_2, T_{iso.} = 320K$$

$$p\text{-H}, T_{iso.} = 297K$$

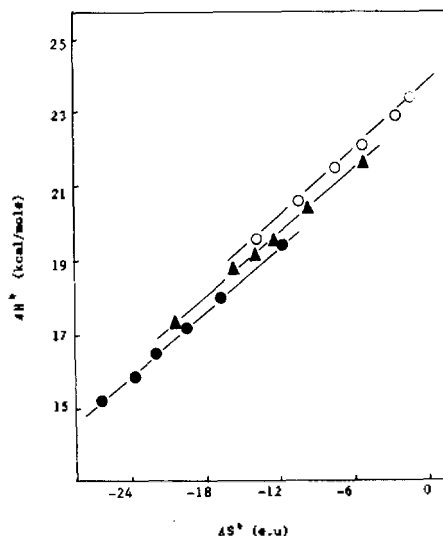


Fig. 4. The isokinetic relationship of the reaction in methanol for pressure change (○: $p\text{-NO}_2$, $T_{iso.} = 302K$, ▲: $p\text{-H}$, $T_{iso.} = 297K$, ●: $p\text{-CH}_3$, $T_{iso.} = 294K$).

$$p\text{-CH}_3, T_{iso.} = 294K$$

이들의 등속온도와 실험온도를 비교하여 반응메카니즘을 알 수가 있는데 본 실험에서는 등속온도가 실험온도보다 작으므로 이 반응은 엔트로피조절 반응이다. 이는 전 연구자들에 의하면 실험온도가 등속온도보다 크면 엔트로피 조절반응이고, 그 반대이면 엔탈피 조절반응이라고 보고된 바가 있다.^{14,22}

이상의 결과로부터 이 반응의 전이상태는 저압에서는 S_N2 형인 전형적인 $C\cdots N$ 결합형성이며, 고압에서는 $C\cdots Cl$ 결합분열이 지배적인 현상을 지니고 있다. 또한 고압으로 진행될수록 electrostriction effect가 $p\text{-CH}_3 > p\text{-H} > p\text{-NO}_2$ 순서로 약화됨을 알 수 있었다.

인용문헌

1. N. Menshutkin, Z. Physik. Chem. 5, 589 (1890), 6, 41 (1890).
2. H. Hartmann, H. d. Brauer, H. Kelm and G. Rinck, Z. Physikal. Chem. (N.F.), 61, 53 (1968).

3. C. A. Eckert, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 239 (1972).
4. M. H. Abraham, *Progr. Phys. Org. Chem. Soc.*, 11, 1 (1974).
5. E. M. Arnett, R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5892 (1980).
6. J. W. Viers, J. C. Schug, *ibid.* 104, 850 (1982).
7. E. S. Lewis and S. J. Kukes, *Am. Chem. Soc.*, 101, 417 (1979).
8. E. S. Lewis, S. J. Kukes and C. D. Slater, *ibid.* 102, 303 (1980).
9. E. M. Arnett and R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2930 (1978).
10. E. M. Arnett and C. Petro, *ibid.* 98, 1458 (1976).
11. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 679 (1965).
12. P. W. Bridgman, "The physics of high pressure", Bell London (1952).
13. M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 875 (1935).
14. Y. Kondo, M. Ohnishi and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3579 (1972).
15. K. Tamura and Y. Ogo, *ibid.* 46, 2988 (1973).
16. O. C. Kwun and J. B. Kyong *Bull. Korean Chem. Soc.*, 6, 259 (1985).
17. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538 (1926).
18. Y. Kondo and M. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3579 (1972).
19. H. Kelm, "High pressure chemistry" NATO scientific Affairs Div., (1977).
20. B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3258 (1950).
21. J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 20, 1202 (1955).
22. T. Matsui and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1751 (1970).