

## 염화벤조일류와 피리딘과의 반응에 대한 압력의 영향

金永哲\* · 景鎭範 · 金世勳 · 具德滋

한양대학교 화학과

(1991. 8. 13 접수)

## The Effect of Pressure on the Reaction of *p*-Substituted Benzoyl Chlorides with Pyridine

Young Cheul Kim\*, Jin Burm Kyong, Se Kyong Kim, and Deog Ja Koo

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 13, 1991)

**요 약.** Acetonitrile 용매내에서 pyridine과 치환된 benzoyl chloride류의 반응을 압력변화(1~1000 bar)에 따라 속도론적으로 연구하였다. 속도상수로부터 활성화파라미터들( $\Delta V^\ddagger$ ,  $\Delta\beta^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$ )을 구하였다. 압력이 증가함에 따라 속도상수는 증가하고,  $\Delta V^\ddagger$ ,  $\Delta\beta^\ddagger$  및  $\Delta S^\ddagger$ 는 모두 음의 값을 나타내었으며, 치환기효과와 종합하여 반응메커니즘을 고찰한 결과 전체적인 반응은  $S_N2$  반응메커니즘으로 진행되나, 치환제와 압력변화에 따라 전이상태 구조에 약간의 변화가 있으리라 생각된다.

**ABSTRACT.** Kinetic studies for the reaction of pyridine with substituted benzoyl chlorides were conducted under various pressures (1~1000 bar) in acetonitrile. Form rate constants, the activation parameters ( $\Delta V^\ddagger$ ,  $\Delta\beta^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$ ) were evaluated. Rates of these reaction increased with an increase in the pressure. The activation volume, the activation compressibility coefficient and the activation entropy were negative. From substituents effect and these results, it was found that these reactions proceed through  $S_N2$  mechanism, but the structure of transition state was slightly changed with substituents and pressure.

### 서 론

최근 고압하에서 가용매분해반응<sup>1,2</sup>과 중성반응물을 이온성 생성물로 전환시키는 많은 연구들<sup>3-6</sup>이 이루어지고 있다. 고압하에서 반응속도를 측정하여 활성화부피변화  $\Delta V^\ddagger$ 를 결정함으로써, 전이상태의 구조 규명에 많은 정보를 제공하여 주며, 보다 정확한 반응메커니즘을 설명할 수 있다. 특히 Hynes과 그 공동 연구자들은 다른 파라미터들 보다 활성화 부피 및 활성화 압축률계수의 중요성을 제안하였다.

Evans와 Polanyi 등 여러 연구자들<sup>7,8</sup>은  $\Delta V^\ddagger$ 의 성질을 반응분자 자체의 부피변화와 용매분자와의 작용에 의한 부피변화로 나누어 상세히 연구하였으며, 특히 전이상태에서 용매분자의 electrostriction 효과가 중요함을 설명하였다. Tokura<sup>9</sup>와 Haberfield<sup>10</sup>는 고압하에서 pyridine의 반응에 대한 용매효과를

연구하였으며, Kazuhiro 등<sup>11</sup>은 1-aryl-1-methylethyl chloride의 가용매분해반응에 대한 압력과 치환기 효과를 폭넓게 연구하였다.

본 연구에서는 여러 압력하에서 치환된 벤조일류와 피리딘과의 반응 속도상수를 측정하여, 이로부터 여러 가지 활성화파라미터들( $\Delta V^\ddagger$ ,  $\Delta\beta^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  및  $\Delta G^\ddagger$ )을 구하고 치환제 변화에 따른 치환기 효과를 Hammett 관계식에 적용하여 전이상태의 구조와 반응메커니즘을 규명하고자 한다.

### 실 험

**시약 및 기기.** Acetonitrile, pyridine, benzoyl chloride 및 *p*-methylbenzoyl chloride는 Aldrich제 특급시약을 사용하여 고진공장치( $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  torr) 내에서 여러번 degassing 한 후  $P_2O_5$  column을 통

하여 vacuum transfer하여 정제하였고, *p*-nitrobenzoyl chloride은 Aldrich제 특급시약을 CCl<sub>4</sub>에 용해시킨 후 재결정하여 사용하였다.

반응용액의 전도도를 각 압력변화에 따라 측정하기 위하여 고압전도도 cell과 고압장치(Swiss, NOVA)를 conductance meter(YSI model 32)와 recorder(KIPP & ZONEN BD 60)에 연결하여 사용하였으며, 실험장치 및 사용방법은 전보와 동일하다<sup>8</sup>.

**반응속도 측정.** 치환된 benzoyl chlorides(*p*-CH<sub>3</sub>, *p*-H, *p*-NO<sub>2</sub>)와 pyridine과의 반응은 Menshutkin 반응<sup>12</sup>의 결과로 염(salt)이 생성됨으로 반응용액의 전도도는 증가한다. Pyridine의 농도를 10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup> M 범위에서 변화시키면서 일정한 온도에서 반응을 진행시켰다. 친핵체인 pyridine의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사일차반응으로 진행시켜, Guggenheim식<sup>13</sup>에 의하여 유사일차반응 속도상수(*k*<sub>1</sub>)를 최소자승법으로 결정하였다. 또한 pyridine의 농도변화에 따른 *k*<sub>1</sub> 값으로부터 2차 반응속도상수(*k*<sub>2</sub>)를 다음식에 의하여 구하였다.

$$k_1 = k_2[\text{Pyridine}] \quad (1)$$

**결과 및 고찰**

**반응속도의 압력 및 온도 의존.** 여러 압력 및 여러 온도에서의 2차 반응속도상수(*k*<sub>2</sub>)를 Table 1에 종합하였다. 모든 경우에 있어서 *k*<sub>2</sub>는 온도와 압력 증가에 따라 함께 증가함을 알았다.

전이상태이론<sup>14</sup>에 따르면 활성화부피 Δ*V*<sup>‡</sup>는 다음과 같이 반응속도상수의 압력의존성에 관계된다.

$$\Delta V^{\ddagger} = -RT(\partial \ln k_2 / \partial P)_T \quad (2)$$

Δ*V*<sup>‡</sup>를 계산하기 위하여 ln *k*<sub>2</sub>와 압력 *P*의 관계를 고찰해 보면, *k*<sub>2</sub>와 *P*에 대한 정확한 이론식이 알려져 있지 않고 여러 실험식들이 제안되어 왔다<sup>6,15</sup>. 본 실험의 결과에서는 ln *k*<sub>2</sub> 대 *P*의 관계가 2차 함수 꼴인 (3)식이 가장 적합하였으며

$$\ln k_2 = A + BP + CP^2 \quad (3)$$

(3)식의 적합성은 이미 밝혀진 바 있다<sup>6</sup>. (3)식의

Table 1. Second-order rate constants for the reaction of substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at 10°C and 20°C under various pressures

Substitute	Temp. (°C)	<i>k</i> <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup> (l · mole <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup> )			
		Pressure (bar)			
		1	200	500	1000
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	10	1.11	1.39	2.28	3.54
	20	2.65	3.34	5.56	8.69
<i>p</i> -H	10	1.94	2.71	4.20	7.34
	20	4.30	6.23	9.98	19.0
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	10	19.6	29.5	51.1	89.8
	20	34.2	52.9	94.1	172

로부터 (2)식은 다음과 같이 되며

$$\Delta V^{\ddagger} = -RT(B + 2CP) \quad (4)$$

대기압(1기압) 하에서의 활성화부피 Δ*V*<sub>0</sub><sup>‡</sup>는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta V_0^{\ddagger} = -RTB \quad (5)$$

또한 Δ*V*<sup>‡</sup>의 압력의존성, 즉 활성화 압축률계수 Δβ<sup>‡</sup>는 다음과 같다.

$$\Delta \beta^{\ddagger} = -(\partial \Delta V^{\ddagger} / \partial P)_T = 2RTC \quad (6)$$

2차 최소자승법에 의해 (3)식의 계수 *B*와 *C*값으로부터 Δ*V*<sup>‡</sup>, Δ*V*<sub>0</sub><sup>‡</sup> 및 Δβ<sup>‡</sup>를 계산하여 Table 2에 종합하였다.

여기서 |−Δ*V*<sup>‡</sup>는 압력증가에 따라 감소하며, 온도증가에 따라 증가하고 benzoyl chloride의 치환기에 따라, *p*-CH<sub>3</sub> < *p*-H < *p*-NO<sub>2</sub> 순으로 증가하고 있다. 이는 압력증가에 따라 반응초기 부피가 감소하고, 전이상태의 polarity 증가에 따른 주위의 용매분자와의 electrostriction 효과가 감소하기 때문이며, 온도증가에 따른 반응초기 부피증가와 electrostriction 효과증가에 의하고, *p*-NO<sub>2</sub> 치환기의 경우는 전이상태에서의 전하편재화 효과에 의한 electrostriction 효과가 더욱 크게 작용하기 때문이다. 또한 Δβ<sup>‡</sup>가 모두 음의 값을 나타내고 있으므로 압력증가에 따라 |−Δ*V*<sup>‡</sup>의 변화율이 감소하고 있음을 의미한다.

일반적으로 Δ*V*<sup>‡</sup>는 반응초기와 전이상태 사이의

Table 2. Activation volume parameters for the reaction of substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile

Substitute	Temp. (°C)	$-\Delta V^*$ (ml·mole <sup>-1</sup> )				$-\Delta\beta^* \times 10^2$ (ml·mole <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )
		1 bar <sup>a</sup>	200 bar	500 bar	1000 bar	
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	10	38.4	34.2	27.8	171.	2.13
	20	39.7	35.2	28.5	17.3	2.32
<i>p</i> -H	10	41.1	37.1	31.0	20.8	2.04
	20	45.6	41.7	35.7	25.8	1.98
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	10	53.5	46.4	35.6	17.7	3.58
	20	58.3	50.6	39.1	19.8	3.86

<sup>a</sup>represent  $-\Delta V_s^*$ .

Table 3. Activation thermodynamic parameters for the reaction of substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at 20°C

Substitute	$\Delta H^*$				$-\Delta S^*$				$\Delta G^*$			
	Pressure (bar)											
	1	200	500	1000	1	200	500	1000	1	200	500	1000
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	13.7	13.9	14.1	14.3	23.5	22.3	20.8	19.3	20.6	20.5	20.2	19.9
<i>p</i> -H	12.6	13.2	13.7	15.1	26.5	23.7	20.9	14.8	20.3	20.1	19.8	19.5
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	8.63	9.06	9.50	10.2	35.8	33.4	30.8	27.4	19.1	18.9	18.5	18.2

\* $\Delta H^*$ : kcal·mole<sup>-1</sup>,  $\Delta S^*$ : cal·mole<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $\Delta G^*$ : kcal·mole<sup>-1</sup>.

부피변화 ( $\Delta V^* = V_t - V_i$ )인데, 이는 반응물 자체의 부피변화( $\Delta V_s^*$ )와 전이상태에서의 electrostriction 효과로 인한 용매 분자의 재배열에서 생기는 부피변화( $\Delta V_m^*$ )로 구분할 수 있다<sup>16</sup>.

$$\Delta V^* = \Delta V_s^* + \Delta V_m^* \quad (7)$$

$\Delta V^*$  값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합 형성이 촉진된 메카니즘으로  $\Delta V_s^*$ 에 의해 지배되며,  $\Delta V^*$  값이 양이면 결합의 파괴에 의한 메카니즘으로  $\Delta V_m^*$ 에 의해 지배된다. 또한 (2)식에 의해  $\Delta V^* < 0$  이면 반응속도는 압력증가에 따라 빨라지고,  $\Delta V^* > 0$  이면 느려진다.

본 연구에서는 전체적으로  $\Delta V^* < 0$ 의 값을 나타내고 있는데, 이는 전이상태에서 benzoyl chloride 류의 C-Cl 결합길이가 늘어남에 따른 부피변화보다 극성이 큰 용매인 acetonitrile에 의한 electrostriction 효과에 따른 부피변화 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 생각된다.

열역학적 활성화파라미터  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  및  $\Delta G^*$ 는 정보에서 사용한 이론식들<sup>17</sup>로부터 계산하여 Table

3에 종합하였다.  $\Delta S^*$  값은 전체적으로 음의 값을 나타내고 있으며, 압력증가에 따라  $|\Delta S^*|$  값은 감소하고,  $\Delta H^*$  값은 증가하며  $\Delta G^*$  값은 감소하고 있으므로, 이러한 경향성은 일반적으로 S<sub>N</sub>2 반응의 특징으로 알려져 있다. Lefler<sup>17</sup>의  $\Delta H^*$ 와  $\Delta S^*$  사이의 등속관계로부터 치환기에 따른 본 반응의 등속온도( $T_{iso}$ )를 구한 결과,

$$T_{iso} = 123 K(p\text{-CH}_3), 218 K(p\text{-H}), 180 K(p\text{-NO}_2)$$

로 나타났고, 모든 경우 등속온도가 실험온도보다 낮으므로 이들 반응은 엔트로피 조절반응인 S<sub>N</sub>2 메카니즘으로 예상된다.

**활성화 부피와 활성화 엔트로피 관계.** Table 2와 3의 결과로부터 활성화부피( $\Delta V_s^*$ )와 활성화엔트로피( $\Delta S^*$ )의 관계를 Fig. 1에 나타내었다.  $\Delta V_s^*$ 와  $\Delta S^*$  관계는 electrostriction theory의 설명이며, Menschutkin 반응의 경우 전이상태의 polarity가 반응물보다 크기 때문에  $\Delta V_s^*$ 는 전이상태와 용매의 작용에 의해 영향을 받는다. 즉, 전이상태에서의 전하 분리에 의한 용매의 electrostriction 효과에 의해

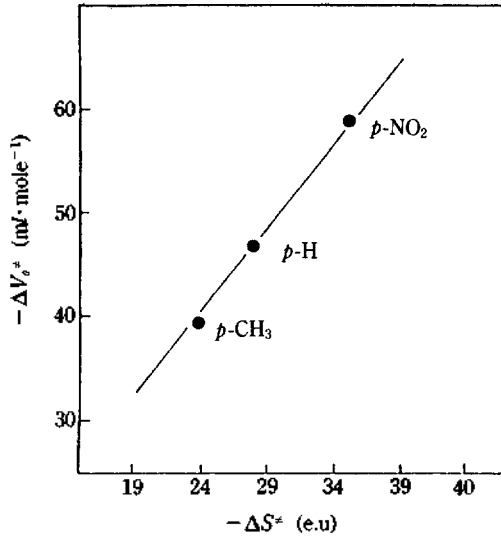


Fig. 1. The relations of activation entropy vs. activation volume for the reaction of pyridine with *p*-substituted benzoyl chloride in acetonitrile at 20°C.

$\Delta V_s^*$ 는 음의 값을 나타내며, 이는 용매의 자유도가 전이상태에서 크게 감소하여  $\Delta S^*$  값도 음의 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한  $|\Delta V_s^*|$  값이 증가하면 electrostriction 효과가 더욱 크게 작용하여  $|\Delta S^*|$  값도 증가하게 되어, 전이상태의 stability가 증가하는  $|\Delta V_s^*|$ 와  $|\Delta S^*|$ 의 상관관계를 설명할 수 있다.

**압력변화에 따른 치환기효과.** Table 1에서 보는 바와 같이 benzoyl chloride에 전자받기 치환체 ( $-\text{NO}_2$ )가 치환된 경우 반응속도는 더욱 빨라지고 있는데, 이는 전이상태에서 반응중심의 탄소원자의 음하전을 효과적으로 분산시켜 전이상태를 안정화 시킴에 의하여, 전하 편재화에 의한 electrostriction 효과가 증가하여  $|\Delta V_s^*|$ 는 커지며, 전자주기 치환체 ( $-\text{CH}_3$ )의 경우 반응속도는 느려지고 전하비편재화 효과에 의하여  $|\Delta V_s^*|$ 는 상대적으로 작아짐을 알 수 있다.

또한 Hammett 관계식으로부터 압력 변화에 따른 Hammett 반응상수( $\rho$ )를 구하기 위하여, 치환기상수( $\sigma$ )와  $\ln k_2$  관계를 Fig. 2에 나타내었으며, 이로부터 구한  $\rho$  값을 Table 4에 종합하였다. 여기서 Hammett 관계식과 (8)식을 이용하여 반응상수  $\rho$ 에 대한 압력의존식을 (9)식과 같이 나타낼 수 있다<sup>18</sup>.

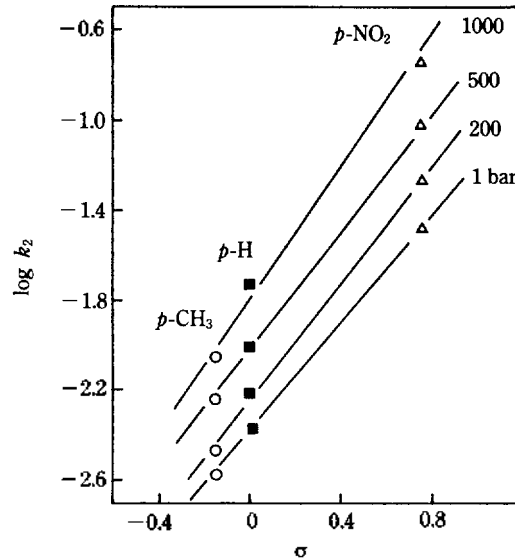


Fig. 2. Hammett plot for the reaction of pyridine with *p*-substituted benzoyl chloride at 20°C.

Table 4. Pressure effect on  $\rho$ -value for the reaction of benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at 20°C

	Pressure (bar)			
	1	200	500	1000
$\rho$	1.19	1.24	1.28	1.33
$r$	0.99	0.99	0.99	0.99

\* $\rho$ : Hammett reaction constant,  $r$ : correlation coefficient.

$$\Delta G^* = -2.303RT\rho\sigma \quad (8)$$

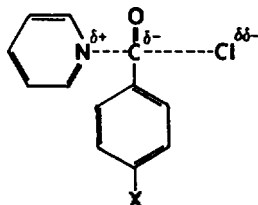
$$\partial\rho/\partial P = (-\Delta V_s^*)/2.303RT\sigma \quad (9)$$

일반적으로 전이상태에서 용매분자의 electrostriction 효과가 중요한 반응에 대해  $\rho$ 값에 대한 압력 효과가 존재하며, 치환기상수( $\sigma$ ) 값이 증가함에 따라  $|\Delta V_s^*|$  값도 증가하여 (9)식에서의  $\partial\rho/\partial P$ 는 양의 값이 되어 압력증가에 따라  $\rho$  값은 함께 증가하게 된다. 이는 압력증가에 따라 치환기 효과가 더욱 크게 작용함을 알 수 있다.

### 결론

이상의 결과로부터 pyridine과 benzoyl chloride 류의 반응은 전체적으로 C-N bond formation으로

진행되는 전형적인  $S_N2$  반응메카니즘을 따르며, 치환제와 압력변화에 따라 전이상태의 구조에 약간의 변화가 있으나, 다음과 같은 "associative  $S_N2$ " 구조로 생각할 수 있다.



즉, 전자받기 치환제( $-\text{NO}_2$ )의 경우, 다소 tight한 C-N 결합과 loose한 C-Cl 결합을, 전자주기 치환제( $-\text{CH}_3$ )의 경우 다소 loose한 C-N 결합과 loose한 C-Cl 결합 구조를 가지며, 압력증가에 따라서는 반응초기의 부피감소와 electrostriction 효과 감소에 따라  $|\Delta V_s^\ddagger|$  값과  $|\Delta S_s^\ddagger|$  값이 감소하여 전이상태 구조의 stability가 다소 작아질 것으로 생각되어진다.

#### 인 용 문 헌

1. B. T. Baliga and E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **48**, 528 (1970).
2. M. L. Tonnet and E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **53**, 3414 (1975).
3. M. H. Abraham, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **11**, 1 (1974).
4. E. M. Arnett and R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5892 (1980).
5. J. W. Viers and J. C. Schug, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 850 (1982).
6. S. J. Dickson and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 2394 (1971).
7. M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
8. O. C. Kwun and J. B. Kyung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 259 (1985).
9. Yasuhiko Kondo, Masaru Ohnishi, and Niichiro Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3579 (1972).
10. P. Haberfield, Abraham Nudelman, Allen Bloom, Richard Romm, and Henry Ginsberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 1792 (1971).
11. Akira Sera, Toshifumi Miyazawa, and Kazuhiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3490 (1973).
12. N. Menshutkin, *Z. Physik. Chem.*, **5**, 589 (1890).
13. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
14. K. Tamura and Y. Ogo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988 (1973).
15. H. Kelm, "High Pressure Chemistry" NATO Scientific Affairs Division, p.281 (1977).
16. E. Whalley, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 2, Academic Press, New York, p. 93 (1964).
17. J. E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Org. Reaction", p.327, John Wiley and Sons, N. Y. (1963).
18. A. J. Ellis, W. S. Fyfe, and R. I. Rutherford, *J. Chem. Phys.*, **31**, 176 (1959).