

압력변화에 따른 β -피콜린과 염화벤조일류의 반응에 대한 연구

金永哲* · 金世卿

한양대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 1. 27 접수)

A Study for the Reaction of β -Picoline with *p*-Substituted Benzoyl Chlorides by Pressure

Young Cheul Kim* and Se Kyong Kim

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

(Received January 27, 1992)

요 약. 10°C와 20°C에서 β -피콜린과 치환된 벤조일클로라이드류의 반응을 압력변화에 따라 아세토니트릴 용매내에서 전기전도도법으로 연구하였다. 유사1차속도상수와 2차속도상수로부터 여러 가지 활성화파라미터들(ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger)을 구하고, Hammett ρ 값의 압력의존성을 설명하였다. ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$ 및 ΔS^\ddagger 는 모두 음의 값을 나타내었고, 압력증가에 따라 속도상수와 Hammett ρ 값은 증가하며, 결합형성이 더욱 촉진된 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The reaction of β -picoline with substituted benzoyl chlorides has been studied by means of conductometry under various pressures in acetonitrile. From the values of pseudo-first order and second order rate constants, the activation parameters (ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger) and the pressure dependence of Hammett ρ value were studied. The activation volume, the activation compressibility coefficient and the activation entropy were all negative. By increasing pressure the rate constant and Hammett ρ value were increased, and the reaction mechanism was proceed in bond formation favored.

서 론

친핵성 치환반응에 대한 속도론적 연구를 통한 전이상태 구조 규명에 수 많은 연구가 이루어졌으나, 대부분의 경우 상압하에서의 치환체 변화에 따라 반응메카니즘을 제안하고 있다. 그러나 압력변화에 따른 반응속도를 측정하여 활성화부피변화 ΔV^\ddagger 를 결정함으로써, 전이상태의 구조 규명에 많은 정보를 제공하여 보다 정확한 반응메카니즘을 설명할 수 있다. 최근 고압하에서 가용매분해반응^{1,2}과 중성반응물을 이온성 생성물로 전환시키는 많은 연구들^{3,4}이 이루어지고 있으며, 특히 Hyne과 그 공동 연구자들⁵은 다른 파라미터들 보다 활성화부피 및 활성화 압축률계수의 중요성을 제안하였다.

또한 Evans와 Polanyi 등 여러 연구자들^{6,7}은 ΔV^\ddagger 의 성질을 반응분자 자체의 부피변화와 용매분자와의 작용에 의한 부피변화로 나누어 상세히 연

구하였으며, 특히 전이상태에서 용매분자의 electrostriction 효과가 중요함을 설명하였다. Tokura⁸와 Haberfield⁹는 고압하에서 피리딘의 반응에 대한 용매효과를, Arnett 등¹⁰은 치환된 피리딘의 알킬화 반응에 대한 연구를 하였으며, Brown¹¹은 입체장애 효과의 중요성을 설명하기 위하여 알킬치환 피리딘류의 반응을 상압하에서 폭넓게 연구하였다.

본 연구에서는 여러 압력하에서 β -피콜린과 치환된 벤조일류의 반응속도상수를 측정하여, 이로부터 여러 가지 활성화파라미터들(ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger)과 압력변화에 따른 Hammett ρ 값을 구하여 전이상태의 구조와 반응메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 아세토니트릴, β -피콜린, 벤조일

클로라이드 및 *p*-메틸벤조일클로라이드는 Aldrich제 특급시약을 사용하여 고진공장치¹²(10^{-5} ~ 10^{-6} torr) 내에서 여러번 degassing한 후 P_2O_5 column을 통하여 vacuum transfer하여 정제하였고, *p*-니트로벤조일클로라이드는 Aldrich제 특급시약을 CCl_4 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 사용하였다. 실험장치 및 사용방법은 전보와 동일하다⁷.

반응속도 측정. 치환된 벤조일클로라이드류(*p*- CH_3 , *p*-H, *p*- NO_2)와 β -피콜린과의 반응은 Menshutkin 반응¹³의 결과로 염(pyridinium salt)이 생성됨으로 반응용액의 전도도는 증가한다. β -피콜린의 농도를 10^{-2} ~ 10^{-3} M 범위에서 변화시키면서 일정한 온도와 압력에서 반응을 진행시켰다. 친핵체인 β -피콜린의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게 하여 유사일차반응으로 진행시켜, Guggenheim 식¹⁴에 의하여 유사일차 반응속도상수(k_1)를 최소자승법으로 결정하였다. 또한 β -피콜린의 농도변화에 따른 k_1 값으로부터 2차 반응속도상수(k_2)를 다음식에 의하여 구하였고,

$$k_1 = k_2 [\beta\text{-picoline}] \quad (1)$$

반응은 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조내에서 고압장치와 고압전도도 cell을 이용하여 진행시켰다.

결과 및 고찰

반응속도의 압력 및 온도 의존. 여러 압력 및 여러 온도에서의 유사일차반응속도상수(k_1)와 2차반응속도상수(k_2)를 Table 1과 2에 종합하였다. 농도 증가에 따라 k_1 은 증가하며, 모든 경우에 있어서 k_1 과 k_2 는 온도와 압력증가에 따라 함께 증가함을 알았다.

전이상태이론¹⁵에 따르면 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 다음과 같이 반응속도상수의 압력 의존성에 관계된다.

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

ΔV^\ddagger 를 계산하기 위하여 $\ln k_2$ 와 압력 P 의 관계를

Table 1. Pseudo first-order rate constants, $k_1 \times 10^4$, for the reaction of substituted benzoylchlorides with β -picoline in acetonitrile

Y-C ₆ H ₄ -COCl	Temp. (°C)	Press. (bar)	[3-picoline] · 10 ³ M		
			7.43	9.91	12.4
<i>p</i> -CH ₃	10	1	0.436	0.468	0.505
		200	0.646	0.674	0.728
		500	0.832	0.905	0.956
		1000	1.37	1.44	1.55
	20	1	0.818	0.901	0.970
		200	1.14	1.27	1.32
<i>p</i> -H	10	500	1.62	1.76	1.90
		1000	2.25	2.44	2.70
		1	0.535	0.582	0.662
		200	0.817	0.888	0.975
	20	500	1.30	1.41	1.53
		1000	2.31	2.52	2.68
<i>p</i> -NO ₂	10	1	1.14	1.26	1.40
		200	1.65	1.84	1.99
		500	2.32	2.59	2.85
		1000	3.69	4.24	4.64
	20	1	1.95	2.14	2.32
		200	2.55	2.77	2.99
<i>p</i> -NO ₂	10	500	2.95	3.31	3.69
		1000	3.49	4.09	4.63
		1	2.95	3.17	3.47
		200	3.89	4.28	4.62
	20	500	4.42	5.06	5.69
		1000	4.95	5.99	7.17

고찰해 보면, k_2 와 P 에 대한 정확한 이론식이 알려져 있지 않고 여러 실험식들이 제안되어 왔다^{5,16}. 본 실험의 결과에서는 $\ln k_2$ 대 P 의 관계가 2차 함수 꼴인 (3)식이 가장 적합하였으며, Fig. 1에 나타내었다.

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

(3)식의 적합성은 이미 밝혀진 바 있다⁵. (3)식으로부터 (2)식은 다음과 같이 되며

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

대기압(1기압)하에서의 활성화부피 ΔV^*_0 는 계수 C의 값이 매우 작기 때문에 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta V^*_0 = -RTB \quad (5)$$

또한 ΔV^* 의 압력의존성, 즉 활성화 압축률계수 $\Delta\beta^*$ 는 다음과 같다.

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

2차 최소자승법에 의해 (3)식의 계수 B와 C값으로부터 ΔV^* , ΔV^*_0 및 $\Delta\beta^*$ 를 계산하여 Table 3에 종합하였다.

여기서 $-\Delta V^*$ 는 압력증가에 따라 감소하며, 온도증가에 따라 증가하고 벤조일클로라이드의 치환기에 따라, $p\text{-CH}_3 < p\text{-H} < p\text{-NO}_2$ 순으로 증가하고 있다. 이는 압력증가에 따라 반응초기 부피 감소와 입체장애효과의 증가에 따른 주위 용매분자와의 electrostriction 효과의 감소에 의해 V_i 와 V_i' 의 차

이가 다소 작아지고, 온도증가에 따른 반응초기 부피증가와 electrostriction 효과가 증가하여 V_i 와 V_i' 의 차이가 더욱 커지기 때문이며, $p\text{-NO}_2$ 치환기의 경우는 전이상태에서의 전하면재화 효과에 의한 electrostriction 효과가 더욱 크게 작용하기 때문이다. 또한 $\Delta\beta^*$ 가 모두 음의 값을 나타내고 있으므로 압력증가에 따라 $-\Delta V^*$ 의 변화율이 감소하고 있음을 의미한다.

일반적으로 ΔV^* 는 반응초기와 전이상태 사이의 부피변화($\Delta V^* = V_i - V_i'$)인데, 이는 반응물 자체의 부피변화(ΔV^*)와 전이상태에서의 electrostriction 효과로 인한 용매 분자의 재배열에서 생기는 부피

Table 2. Second-order rate constant for the reaction of substituted benzoylchlorides with β-picoline in acetonitrile

Y-C ₆ H ₄ COCl	Temp. (°C)	$k_2 \times 10^3$ (l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)			
		Pressure (bar)			
		1	200	500	1000
p-CH ₃	10	1.39	1.66	2.50	3.79
	20	3.07	3.69	5.69	9.06
p-H	10	2.56	3.19	4.83	7.48
	20	5.41	6.82	10.7	19.2
p-NO ₂	10	29.9	35.4	60.1	92.7
	20	41.5	59.1	102	179

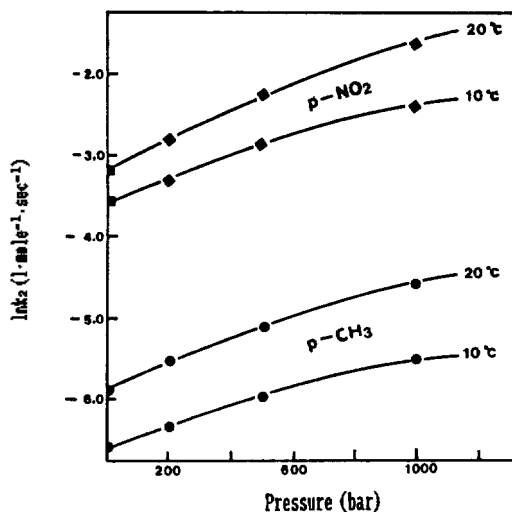


Fig. 1. Plots of $\ln k_2$ vs. pressure for the reaction of β-picoline with p-substituted benzoyl chloride in acetonitrile.

Table 3. Activation volume parameters for the reaction of substituted benzoylchlorides with β-picoline in acetonitrile

Y-C ₆ H ₄ COCl	Temp. (°C)	$-\Delta V^*$ (ml·mole ⁻¹)				$-\Delta\beta^* \times 10^2$ (ml·mole ⁻¹ ·bar ⁻¹)
		1 bar*	200 bar	500 bar	1000 bar	
p-CH ₃	10	29.9	27.6	24.0	18.1	1.19
	20	32.1	30.0	26.8	21.5	1.05
p-H	10	33.1	30.1	25.5	17.8	1.54
	20	34.2	32.9	31.0	27.7	0.65
p-NO ₂	10	36.4	32.9	27.5	18.6	1.78
	20	50.9	44.9	35.7	20.3	3.06

*represent $-\Delta V^*_0$.

변화(ΔV^\ddagger)로 구분할 수 있다¹⁷.

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V^\ddagger_0 + \Delta V^\ddagger_1 \quad (7)$$

ΔV^\ddagger 값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합 형성이 촉진된 메카니즘으로 ΔV^\ddagger_0 에 의해 지배되며, ΔV^\ddagger 값이 양이면 결합의 파괴에 의한 메카니즘으로 ΔV^\ddagger_1 에 의해 지배된다. 또한 (2)식에 의해 $\Delta V^\ddagger < 0$ 이면 반응속도는 압력증가에 따라 빨라지고, $\Delta V^\ddagger > 0$ 이면 느려진다.

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

열역학적 활성화파라미터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger 는 전보에서 사용한 이론식들⁷로부터 계산하여 Table 4에 종합하였다. ΔS^\ddagger 값은 전체적으로 음의 값을 나타내고 있으며, 압력증가에 따라 $|\Delta S^\ddagger|$ 값과 ΔG^\ddagger 값은 감소하고, ΔH^\ddagger 값은 증가하고 있으므로 이러한 경향성은 일반적으로 S_N2 반응의 특징으로 알려져 있다. Leffler¹⁸의 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이의 등속 관계를 Fig. 2에 나타내었고, 이로부터 치환기에 따른 본 반응의 등속온도(T_{iso})를 구한 결과,

$$T_{iso} = 199 \text{ K}(p\text{-CH}_3), 241 \text{ K}(p\text{-H}), 253 \text{ K}(p\text{-NO}_2)$$

로 나타났고, 모든 경우 등속온도가 실험온도보다 낮으므로 이들 반응은 엔트로피 조절반응인 S_N2 반응메카니즘으로 예상된다.

활성화 부피와 활성화 엔트로피 관계. Table 3과 4의 결과로부터 활성화부피(ΔV^\ddagger_0)와 활성화엔트로피

(ΔS^\ddagger)의 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

ΔV^\ddagger_0 와 ΔS^\ddagger 관계는 electrostriction theory의 설명이며, Menshutkin 반응의 경우 전이상태의 polarity가 반응물보다 크기 때문에 ΔV^\ddagger 는 전이상태와 용매의 작용에 의해 영향을 받는다. 즉 전이상태에서의 전하 분리에 의한 용매의 electrostriction 효과에 의해 ΔV^\ddagger_0 는 음의 값을 나타내며, 이는 용매의 자유도가 전이상태에서 크게 감소하여 ΔS^\ddagger 값도 음의 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한 $|\Delta V^\ddagger|$ 값이 증가하면 electrostriction 효과가 더욱 크게 작용하여 $|\Delta S^\ddagger|$ 값도 증가하게 되어, 전이상태의 안정도가 증가하는 $|\Delta V^\ddagger|$ 와 $|\Delta S^\ddagger|$ 의 상관관계를 설명할 수 있다. 그러나 압력증가에 따라 ΔV^\ddagger 의

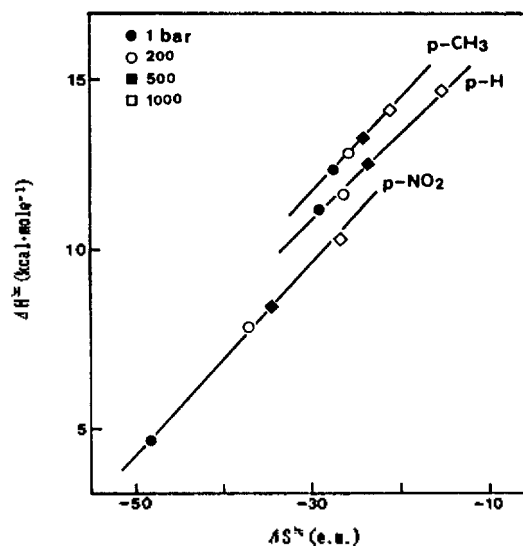


Fig. 2. Isokinetic relations for the reaction of β -picoline with p -substituted benzoyl chlorides for pressure change.

Table 4. Activation thermodynamic parameters for the reaction of substituted benzoylchlorides with β -picoline in acetonitrile at 20°C

Y-C ₆ H ₄ COCl	ΔH^\ddagger				$-\Delta S^\ddagger$				ΔG^\ddagger			
	1	200	500	1000	Pressure (bar)				1	200	500	1000
<i>p</i> -CH ₃	12.5	12.6	13.0	13.8	27.5	26.6	24.5	20.8	20.5	20.4	20.2	19.9
<i>p</i> -H	11.8	12.0	12.5	15.0	28.8	27.6	24.9	15.4	20.2	20.1	19.8	19.5
<i>p</i> -NO ₂	4.85	7.86	8.16	10.3	48.3	37.3	35.2	26.9	19.0	18.8	18.5	18.2

* ΔH^\ddagger : kcal·mole⁻¹, ΔS^\ddagger : cal·mole⁻¹·deg⁻¹, ΔG^\ddagger : kcal·mole⁻¹.

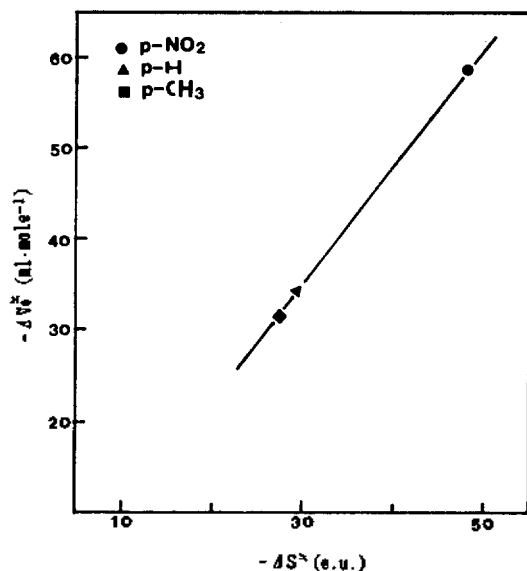


Fig. 3. The relations of activation entropy vs. activation volume for the reaction of β -picoline with *p*-substituted benzoyl chlorides in acetonitrile at 20°C.

값에 변화가 크기 때문에 ΔV^* 와 ΔS^* 의 상관관계는 다소 불확실함을 알 수 있었으며, 따라서 ΔV^* 와 ΔS^* 의 상관관계는 상압하에서 의미가 있음을 알 수 있었다.

압력변화에 따른 치환기 효과. Table 2에서 보는 바와 같이 벤조일클로라이드에 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 $|\Delta V^*|$ 는 커지며, 전자주기 치환체 ($-\text{CH}_3$)의 경우 반응속도는 느려지고 전하비편재화 효과에 의하여 $|\Delta V^*|$ 는 상대적으로 작아짐을 알 수 있다.

또한 Hammett 관계식으로부터 압력 변화에 따른 Hammett ρ 값을 구하기 위하여, 치환기상수(σ)와 $\ln k_2$ 관계를 Fig. 4에 나타내었으며, 이로부터 구한 ρ 값을 Table 5에 종합하였다. 여기서 ρ 값을 결합형성에 따른 ρ 값($\rho > 0$)과 결합파괴에 따른 ρ 값($\rho < 0$)으로 나누어 생각할 수 있는데^{19,20} 전체적으로 ρ 값이 양의 값을 갖는 결합형성에 의한 메카니즘으로 설명할 수 있다.

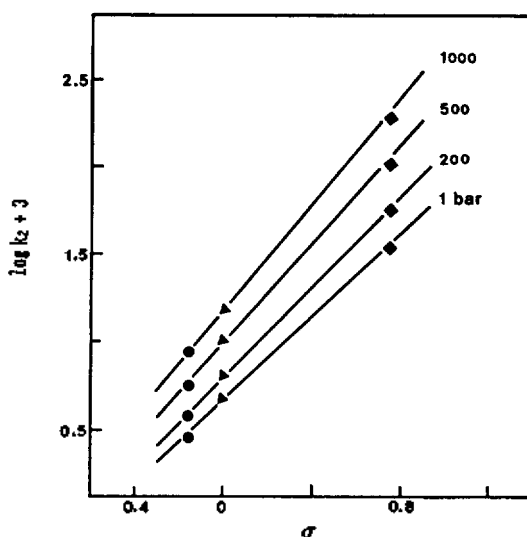


Fig. 4. Hammett plots for the reaction of β -picoline with *p*-substituted benzoyl chlorides at 20°C.

Table 5. Pressure effect on ρ -value* for the reaction of substituted benzoylchlorides with β -picoline in acetonitrile at 20°C

	Pressure (bar)			
	1	200	500	1000
ρ	1.18	1.25	1.30	1.33
r	0.99	0.99	0.99	0.99

* ρ : Hammett reaction constant, r : correlation coefficient.

또한 Hammett 관계식과 (2)식 및 (8)식을 이용하여 Hammett ρ 값에 대한 압력의존식을 (9)식과 같이 나타낼 수 있다²¹.

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

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

일반적으로 전이상태에서 용매분자의 electrostriction 효과가 중요한 반응에 대해 ρ 값에 대한 압력 효과가 존재하며, 치환기상수(σ) 값이 증가함에 따라 $|\Delta V^*|$ 값도 증가하여 (9)식에서의 $\partial\rho/\partial P$ 는 양의 값이 되어 Table 5에서 보는 바와 같이 압력증가에 따라 ρ 값은 함께 증가하게 된다. 이는 압력 증가에 따라 치환기의 전하이동 능력이 증가하여 결합형성이 촉진되는 치환기 효과를 설명할 수 있다.

따라서 압력변화에 따른 β -피롤린과 치환된 벤조 일클로라이드류의 반응은 C-N 결합형성이 우세한 전형적인 S_N2 반응메카니즘(associative S_N2)을 따르며, 치환체와 압력변화에 따라 전이상태의 구조에 약간의 변화가 있으나, 전체적으로 강한 C-N 결합과 느슨한 C-Cl 결합을 형성하고, 전자받기 치환체 ($-NO_2$)의 경우 더욱 강한 C-N 결합구조를 가지며, 압력 증가에 따라서는 반응초기의 부피감소와 electrostriction 효과 감소에 따라 $|\Delta V^\ddagger|$ 값과 $|\Delta S^\ddagger|$ 값이 감소하고 임계장애효과가 증가하여 전이 상태 구조의 안정도가 다소 작아질 것으로 생각되어 진다.

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. J. W. Viers and J. C. Schug, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 850 (1982).
5. S. J. Dickson and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 2394 (1971).
6. M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
7. O. C. Kwun and J. B. Kyung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 259 (1985).
8. Yasuhiko Kondo, Masaru Ohnishi, and Niichiro Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3579 (1972).
9. P. Haberfield, Abraham Nudelman, Allen Bloom, Richard Romm and Henry Ginsberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 1792 (1971).
10. E. M. Arnett and R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5892 (1980).
11. H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1248 (1956).
12. Y. C. Kim and D. J. Koo, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 301 (1991).
13. N. Menshutkin, *Z. Physik. Chem.*, **5**, 589 (1890).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
15. K. Tamura and Y. Ogo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988 (1973).
16. H. Kelm, "High Pressure Chemistry" NATO Scientific Affairs Division, p. 281 (1977).
17. E. Whalley, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 2, Academic Press, New York, p. 93 (1964).
18. J. E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Org. Reaction", p. 327, John Wiley and Sons, N. Y., 1963.
19. O. Rogne, *J. Chem. Soc. (B)*, 1294 (1969).
20. H. H. Jaffe, *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953).
21. A. J. Ellis, W. S. Fyfe, and R. I. Rutherford, *J. Chem. Phys.*, **31**, 176 (1959).