

고압하에서 브롬화벤질류의 반응에 대한 속도론적 연구

金永哲* · 景鎮範 · 金世聯 · 崔成瑛

漢陽大學校 化學科

(1995. 2. 8 접수)

Kinetic Studies for the Reaction of *para*-Substituted Benzyl bromides under High Pressure

Young Cheul Kim* , Jin Burm Kyong, Se Kyong Kim, and Sung Yong Choi

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

(Received February 8, 1995)

요 약. 3-피콜린과 파라치환 브롬화벤질류의 반응을 온도와 압력 및 치환기 변화에 따라 속도론적으로 연구하였다. 속도상수로부터 활성화 파라미터들과 Hammett ρ 값을 계산하였다. 결과적으로 반응중심에는 양의 전하가 진전되고 결합형성 보다는 결합파괴가 촉진됨을 알 수 있었다. 압력증가에 따라 반응 속도와 전하이동능력은 증가하고, 낮은 온도에서의 전하이동에 대한 압력효과가 더욱 크게 작용하고 있음을 알 수 있다.

ABSTRACT. Kinetics for the reaction of *para*-substituted benzyl bromides with 3-picoline have been studied with the changes of substituent, pressure and temperature. The activation parameters and the Hammett ρ -values were determined from the values of rate constants. The results of these studies showed that the positive charge developed in the reaction center and bond cleavage was greater than bond formation. The reaction rate and the ability of charge transfer were increased with elevating pressure. The effect of pressure for the charge transfer was more enhanced at low temperatures.

서 론

고압장치를 이용하여 압력 변화에 따른 속도론적 연구를 통해 속도 상수와 여러가지 활성화 파라미터를 구함으로써 보다 정확한 반응메카니즘 규명에 필요한 많은 정보를 얻을 수 있다. 반응용액에 압력을 증가시키면 반응속도는 증가하는 경우도 있고 감소하는 경우도 있는데, 반응속도의 압력의존성을 나타내는 활성화부피 ΔV^\ddagger 를 구하면, 압력증가에 따라 반응속도가 증가하는 반응의 경우 ΔV^\ddagger 는 음의 값을 가지며, 반응속도가 감소하는 경우 ΔV^\ddagger 는 양의 값을 나타내게 된다.¹ 특히 전이상태에서 전하분리가 일어나는 반응의 경우 ΔV^\ddagger 값은 큰 음의 값을 나타내게 되며, ΔV^\ddagger 값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합형성이 진전된 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

또한 치환체변화에 대한 주어진 반응의 감도로

전하이동의 정도를 나타내는 Hammett ρ 값을 여러 압력조건에서 구하여 압력변화에 따른 전이상태 구조변화를 예측할 수 있는데, Ellis 등²은 용매분자에 의한 부피변화가 나타날 때 ρ 에 대한 압력효과가 존재하며 반응분자 자체의 부피변화는 매우 작음을 설명하였다.

본 연구에서는 3-피콜린과 파라치환 브롬화벤질류 (*p*-CH₃, *p*-H, *p*-NO₂)의 반응메카니즘을 연구하기 위하여 온도와 압력 및 치환체변화에 따른 반응속도상수를 측정하였다. 이로부터 각 조건에서의 활성화 파라미터들(E_a , ΔV^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger)을 구하고, 기질의 치환체변화에 따른 Hammett ρ 값을 산출하여 반응상수 ρ 의 압력 및 온도의존성과 전이상태 구조를 규명하였다.

실 험

Acetonitrile는 Merck제를, 3-picoline, benzylbro-

mid 및 *p*-methyl benzylbromide는 Aldrich제 (HPLC grade)를 사용하여 고진공장치³(10⁻⁵~10⁻⁶ torr)내에서 여러번 degassing한 후 P₂O₅ column을 통하여 vacuum transfer하여 정제하였고, *p*-nitrobenzylbromide(Aldrich, HPLC grade)는 petroleum ether에 용해시킨 후 재결정하여 사용하였다. 각 온도와 압력조건에서 농도변화에 따른 반응용액의 전도도를 측정하기 위하여 백금 전극으로 된 고압전도도셀, 고압용기 및 고압장치(Swiss NOVA)를 conductance meter(YSI model 32, Ohio)와 recorder(KIPP & ZONNEN BD 60, Holland)에 연결하여 사용하였으며, 고압전도도셀과 실험장치는 전보에 설명하였다.⁴

3-피콜린과 파라치환 브롬화벤질류의 반응은 Menshutkin반응⁵의 결과로 염이 생성됨으로 반응이 진전됨에 따라 전도도는 증가한다. 기질의 농도를 10⁻³~10⁻⁴ M 범위로, 3-피콜린의 농도를 10⁻¹~10⁻³ M 범위에서 변화시키면서 일정한 온도와 압력하에서 반응을 진행시켰다. 친핵체인 3-피콜린의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사일차반응으로 진행시켰으며,

$$-\frac{d[Y-C_6H_4CH_2Br]}{dt} = k_{obs}[Y-C_6H_4CH_2Br] \quad (1)$$

반응시간 경과에 따른 전도도λ_t 및 무한시간 전도도λ_∞를 측정함으로써 (2)식에 의해 유사일차반응속도상수를 구하고,

Table 1. Second-order rate constants(*k*₂) for the reaction of *para*-substituted benzylbromides with 3-picoline at 10, 20 and 25 °C under various pressures

Y-C ₆ H ₄ CH ₂ Br	Temp. (°C)	<i>k</i> ₂ × 10 ³ (L·mole ⁻¹ ·s ⁻¹)			
		1 bar	200	500	1000
<i>p</i> -CH ₃	15	0.796	1.112	1.568	2.056
	20	1.133	1.517	1.999	2.452
	25	1.642	2.031	2.459	2.831
<i>p</i> -H	15	0.556	0.836	1.258	1.728
	20	0.882	1.235	1.714	2.075
	25	1.359	1.724	2.198	2.491
<i>p</i> -NO ₂	15	0.212	0.405	0.702	1.095
	20	0.412	0.667	1.037	1.417
	25	0.750	1.091	1.514	1.768

$$-\ln(\lambda_{\infty} - \lambda_t) = k_{obs}t + const. \quad (2)$$

또한 3-피콜린의 농도변화에 따른 *k*_{obs}값으로부터 2차반응속도상수(*k*₂)를 구하였다.

결과 및 고찰

반응속도상수와 활성화부피. 전이상태이론⁶에 의해 반응속도상수의 압력의존성을 다음과 같이 활성화부피(Δ*V*^{*})로 나타낼 수 있다.

$$\Delta V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

속도상수 *k*₂와 압력 *P*에 대한 여러가지 실험식이 알려져 있으나,⁷⁻¹¹

$$\ln k = A + BP + CP^2 \quad (4)$$

3-피콜린과 브롬화벤질류의 반응에 대한 실험결과를 고찰한 결과 (4)식과 같은 2차함수꼴이 적합하였다. (3)식의 활성화부피 Δ*V*^{*}는 (5)식에 의해 계산할 수 있으며,

$$\Delta V^* = -RT(B + 2CP) \quad (5)$$

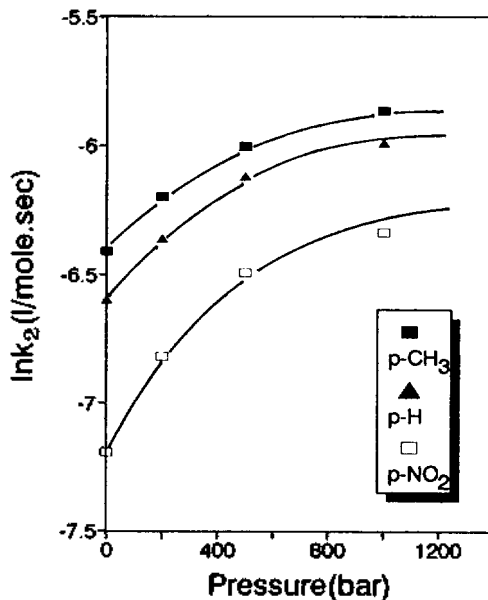


Fig. 1. Pressure dependence of ln*k*₂ for the reaction of 3-picoline with *para*-substituted benzylbromide at 25 °C.

Table 2. Activation volume parameters for the reaction of *para*-substituted benzylbromides with 3-picoline at 10, 20 and 25 °C under various pressures

Y-C ₆ H ₄ CH ₂ Br	Temp. (°C)	-ΔV* (mL·mole ⁻¹)			
		1 bar	200	500	1000
<i>p</i> -CH ₃	10	42.13	49.98	61.81	81.54
	20	36.64	43.88	54.78	72.96
	25	26.68	32.05	40.14	53.62
<i>p</i> -H	10	51.08	60.77	75.37	99.72
	20	43.78	53.03	66.97	90.22
	25	32.47	39.47	50.02	67.61
<i>p</i> -NO ₂	10	76.13	91.19	113.89	151.71
	20	60.11	72.29	90.66	121.28
	25	48.47	59.47	76.05	103.69

-ΔV₀ at 1 atm.

대기압에서의 활성화부피 ΔV₀*는 계수 C의 값이 매우 작기 때문에 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta V_0^* = -RTB \quad (6)$$

온도와 압력 및 치환체 변화에 따른 *k*₂값으로부터 ΔV*를 구하여 Table 2에 종합하였다.

모든 경우에 있어서 *k*₂는 온도와 압력증가에 따라 증가하고 있으며, 기질에 전자주게 치환체가 치환된 경우 반응속도는 증가하였다. 일반적으로 ΔV*는 반응초기(\bar{V})와 전이상태(\bar{V}^\ddagger) 사이의 분몰부피변화인데³

$$\Delta V^* = \bar{V}^\ddagger - \bar{V} \quad (7)$$

(3)식에 의해 ΔV* < 0이면, 반응속도는 압력증가에 따라 빨라지고 ΔV* > 0이면 느려진다. Table 2에서 ΔV*값은 모두 음의 값을 보이고 있으며, |-ΔV*|는 압력증가에 따라 증가하고 온도증가에 따라 감소하며 기질의 치환기에 따라 *p*-CH₃ < *p*-H < *p*-NO₂ 순으로 증가하고 있다. 이는 압력증가에 따라 전하이동능력이 증가하여 주위 용매분자와의 전하수축효과가 증가하고, 온도증가에 따라 전하이동능력이 감소하여 전하수축효과가 감소하기 때문이다. *p*-NO₂ 치환기의 경우는 전이상태에서의 전하편재화 효과에 의한 전하수축효과가 더욱 크게 작용하기 때문이다.

또한 ΔV*는 반응물 자체의 부피변화(ΔV₀*)와 전이상태에서의 반응물질과 용매와의 작용을 나타내는

전하수축효과로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화(ΔV₁*)로 구분할 수 있다.¹²

$$\Delta V^* = \Delta V_0^* + \Delta V_1^* \quad (8)$$

이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에서는 ΔV₁*에 의하여 ΔV*가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV₀*에 의해서 ΔV*가 결정된다. 이것은 이온성 용매분자를 끌어당기는 전하수축효과 때문이며, 이러한 현상 때문에 용매의 부피에 큰 변화가 있다고 보고되었다.^{13,14} 따라서 ΔV*값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합형성이 촉진된 메카니즘으로 ΔV₁*에 의해 지배되며, ΔV*값이 양이면 결합의 파괴에 의한 메카니즘으로 ΔV₀*에 의해 지배된다. 본 연구에서는 전체적으로 ΔV*가 음의 값을 나타내고 있는데, 이는 전이상태에서 브롬화벤질류의 C-Br 결합길이가 늘어남에 따른 부피변화보다 극성이 큰 용매인 아세토니트릴 분자에 의한 전하수축효과에 따른 부피변화 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 할 수 있다.

열역학적 고찰. Arrhenius식과 절대반응 속도식을 이용하여 2차속도상수(*k*₂)값으로부터 계산한 열역학적 활성화파라미터들(*E*_a, Δ*H*[‡], Δ*S*[‡] 및 Δ*G*[‡])을 Table 3에 종합하였다. 전체적으로 압력 증가에 따라 활성화 에너지(*E*_a)는 감소하여 반응 속도는 증가하고 있으며, 특히 전자 주게 치환체(*p*-CH₃)의 경우 더욱 작은 *E*_a값을 나타내고 있다.

또한 (14)식에 의해 Leffler,¹⁵ Jee 등^{16,17}이 제안한 Δ*H*[‡]와 Δ*S*[‡] 사이의

$$\delta \Delta H^{\ddagger} = T_{iso} \delta \Delta S^{\ddagger} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \delta \Delta G^{\ddagger} &= \delta \Delta H^{\ddagger} - T \delta \Delta S^{\ddagger} \\ &= (T_{iso} - T) \delta \Delta S^{\ddagger} \end{aligned} \quad (10)$$

등속도관계로부터 구한 등속온도(*T*_{iso})는 다음과 같다: *p*-CH₃ = 545 K, *p*-H = 512 K, *p*-NO₂ = 519 K. 여기서 등속온도(*T*_{iso})가 실험온도(*T*_{exp})와 같을 때 용매효과나 치환기효과에 무관하게 반응속도상수의 변화가 없게되며, 일반적으로 등속온도가 실험온도보다 크게 나타나면(*T*_{iso} > *T*_{exp}) 반응속도는 주로 엔탈피에 의해 조절되며, 등속온도가 실험온도보다 작으면(*T*_{iso} < *T*_{exp}) 반응속도는 엔트로피에 의한 엔트

Table 3. Activation thermodynamic parameters for the reaction of *para*-Substituted benzylbromides with 3-Picoline at 10, 20 and 25 °C under various pressures

Y-C ₆ H ₄ -CH ₂ Br	Temp. (°C)	ΔH [‡]				ΔS [‡]				ΔG [‡]				E _a ^d			
		1 bar	200	500	1000	1 bar	200	500	1000	1 bar	200	500	1000	1 bar	200	500	1000
<i>p</i> -CH ₃	15	3.82	2.79	1.47	0.35	291	292	293	295	87.6	86.8	86.0	85.3	6.22	5.18	3.87	2.75
	20	3.78	2.74	1.43	0.31	288	289	292	294	88.3	87.6	86.9	86.4				
	25	3.73	2.69	1.38	0.26	286	287	290	293	88.9	88.4	87.9	87.6				
	AV.	3.78	2.74	1.43	0.31	288	289	292	294	88.3	87.6	86.9	86.4				
<i>p</i> -H	15	5.29	3.83	2.40	0.75	289	290	292	293	88.4	87.5	86.5	85.7	7.68	6.22	4.80	3.14
	20	5.24	3.78	2.36	0.71	285	288	290	294	88.9	88.1	87.3	86.8				
	25	5.19	3.74	2.31	0.66	282	285	288	293	89.4	88.8	88.2	87.9				
	AV.	5.24	3.78	2.36	0.70	285	288	290	294	88.9	88.1	87.3	86.8				
<i>p</i> -NO ₂	15	8.46	6.12	4.20	1.72	286	288	290	295	90.8	89.2	87.9	86.8	10.9	8.51	6.60	4.12
	20	8.42	6.08	4.16	1.68	281	285	288	294	90.8	89.6	88.5	87.7				
	25	8.37	6.03	4.12	1.64	277	281	285	292	90.9	89.9	89.1	88.7				
	AV.	8.42	6.08	4.16	1.68	281	285	288	294	90.8	89.6	88.5	87.8				

^aΔH[‡]: kJ·mole⁻¹, ^bΔS[‡]: J·mole⁻¹K⁻¹, ^cΔG[‡]: kJ·mole⁻¹, ^dE_a: kJ·mole⁻¹.

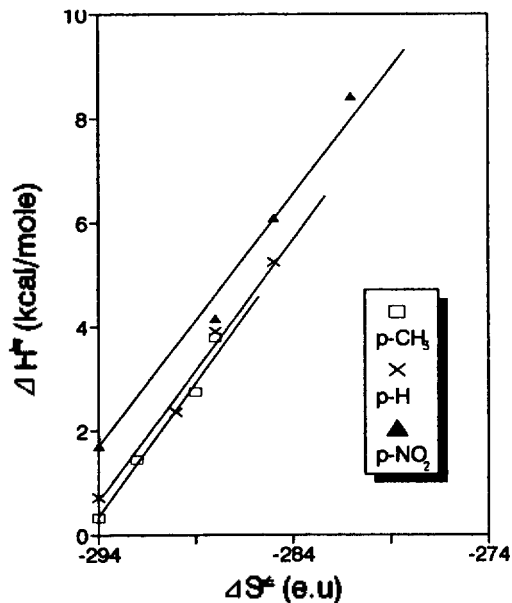


Fig. 2. Isokinetic relations for the reaction of 3-picoline with *para*-substituted benzylbromides (Y-C₆H₄-CH₂Br).

로피조절반응으로 알려져 있다. 본 실험의 결과 등 속온도가 실험온도(288.15, 293.15, 298.15 K)보다 크므로 반응속도는 ΔH[‡]에 의한 엔탈피 조절반응임을 알 수 있다.

치환기효과의 압력 및 온도의존성. 반응메카니즘의 연구에 유용한 자유에너지 직선관계⁹ 중 치환기 변화에 따른 Hammett 방정식⁸이 잘 알려져 있다. 기질에 대한 반응상수 ρ는 결합형성에 따른 ρ값(ρ > 0)과 결합파괴에 따른 ρ값(ρ < 0)으로 나누어 생각할 수 있으며¹⁰ 치환체의 변화에 대한 반응의 감도도 전하이동 능력의 크기를 나타낸다. 따라서 양의 ρ 값일 경우 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 진전되어 결합형성이 우세함을 뜻하고, 음의 ρ 값일 경우 반응중심에 양의 하전이 진전되어 결합파괴가 우세함을 뜻한다.

또한 Hammett ρ값은 압력과 온도 및 용매의 변화에 따라 영향을 받게되며, 특히 압력변화에 따른 ρ값의 변화를 (11)식과 같이 나타낼 수 있으며, (3)식을 이용하여 (12)식과 같은 ρ값의 압력의존식을 구할 수 있다.

$$\Delta G^{\ddagger} = -2.303 RT \rho \sigma \quad (11)$$

$$-\Delta V^{\ddagger} = 2.303 RT \sigma \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (12)$$

Table 1의 속도상수(k₂)로부터 구한 기질의 치환체(Y)에 대한 Hammett ρ값을 압력변화에 따라 계산하고 (Fig. 3), 여러 온도에서 Hammett ρ값의 압력의존도

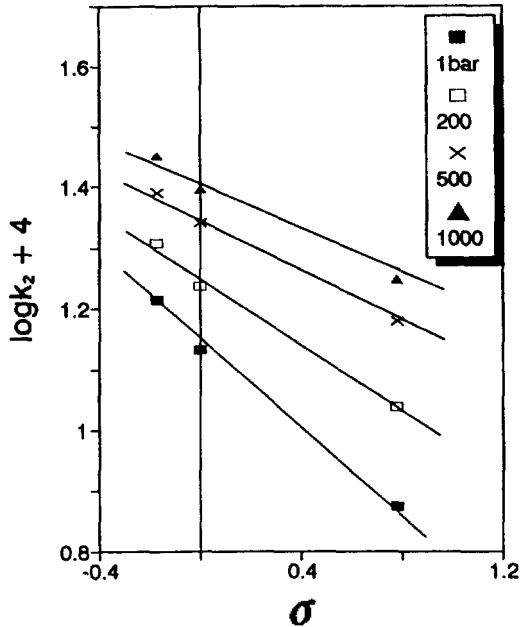


Fig. 3. Hammett plots for the reaction of 3-picoline with *para*-substituted benzylbromides under various pressures at 25 °C.

를 계산하여(Fig. 4) Table 4에 종합하였다.

전이상태에서 용매분자의 전하수축효과가 중요한 반응에 대해 ρ 값에 대한 압력효과가 존재하며, 일정온도에서 σ 값이 증가할 때 $|\Delta V^\ddagger|$ 값이 증가하는 경우 $(\partial \rho / \partial P)_T$ 값이 양의 값을 나타내어 압력증가에 따라 ρ 값이 함께 증가하여 치환기 변화에 따른 전하이동 능력이 더욱 커짐을 알 수 있다. 반면에 온도가 증가함에 따라 Hammett ρ 값의 압력의존도가 감소하여 낮은 온도에서의 전하이동 능력이 압력에 더욱 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. Table 4에서 ρ 값은 모두 음의 값을 나타내고 있으며, 압력증가에 따라 ρ 값은 전체적으로 증가하고 있다. 이는 기질의 반응중심에 양의 하전이 진전된 전이상태구조를 의미하며, 압력증가에 따라 치환기에 의한 전하이동 능력이 더욱 증가하여 치환기에 대한 감도가 더욱 커짐을 나타낸다.

결론적으로 3-피콜린과 치환된 브롬화벤질류의 반응의 경우 온도와 압력 증가에 따라 반응 속도는 증가하며, ΔV^\ddagger 와 Hammett ρ 및 ΔS^\ddagger 값은 모두 음의 값을 나타내고 있다. 이는 결합 파괴가 촉진되고 용매에 의한 전하수축효과가 중요한 반응으로, 전이

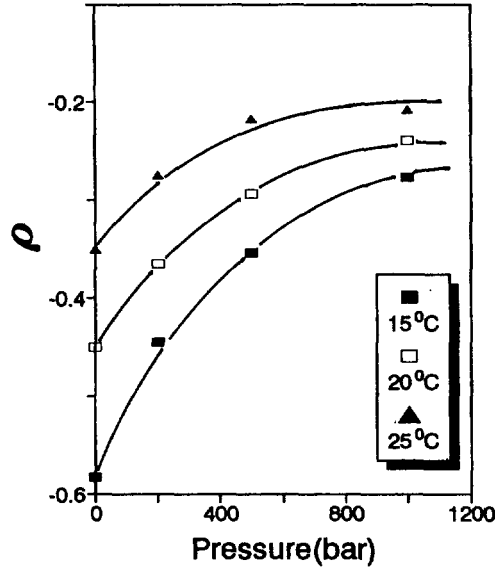


Fig. 4. Pressure dependence of Hammett ρ -value under various temperatures.

Table 4. Pressure effect on Hammett ρ -value for the reaction of *para*-substituted benzylbromides with 3-picoline at 10, 20 and 25 °C

Temp. (°C)	Pressure (bar)			
	1 bar	200	500	1000
ρ 15	-0.583	-0.444	-0.354	-0.277
20	-0.450	-0.365	-0.294	-0.239
25	-0.350	-0.275	-0.217	-0.208

상태에서 기질의 반응중심에 양의 전하가 진전되어 전자 주게 치환체의 경우 이를 더욱 안정화시켜 반응속도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 치환체의 전하이동 능력은 압력 증가에 따라 증가하고, 낮은 온도에서 압력 효과가 더욱 크게 작용하며, 전체적인 반응 메카니즘은 "dissociative S_N2 " 전이상태구조¹⁸로 진행됨을 알 수 있다.

인용문헌

1. Moelyn-Hughes, *Kinetics in solutions*; 1947; p 338.
2. Ellis, A. J.; Fyfe, W. S.; Rutherford, R. I. *J. Chem. Phys.* 1959, 31, 176.
3. Kondo, K.; Tojima, H.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1972, 45, 3579.
4. Kwun, O. C.; Kyong, J. B. *Bull. Korean Chem. Soc.*

- 1985, 6, 259.
5. Menshutkin, N. *Z. Phys. Chem.* 1890, 5, 589.
 6. Tamura, K.; Ogo, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1973, 46, 2988.
 7. Isaacs, Neil S. *Physical Organic Chemistry*, 1st Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1987; p 379.
 8. Charton, M. *Progr. Phys. Org. Chem.* 1973, 10, 81.
 9. Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 156.
 10. Lee, I.; Kim, N. I.; Sohn, S. C. *Tetrahedron Lett.* 1983, 23, 4723.
 11. Ta-shma, R.; Rappoport, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1845.
 12. Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* 1935, 31, 875.
 13. Whalley, E. *Advances in Physical Organic Chemistry*; Academic Press: New York, 1964; Vol. 2, p 93.
 14. Harned, H. S.; Owen, B. B. *Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, 3rd Ed.; Reinhold: New York, 1958; p 369.
 15. Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* 1966, 31, 533.
 16. Jee, J. G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987, 60, 4483.
 17. Kwun, O. C.; Lee, Y. H.; Jeun, I. S. *J. Korean Chem. Soc.* 1995, 39, 350.
 18. Kim, Y. C.; Kim, S. K. *J. Korean Chem. Soc.* 1993, 37, 577.