

고압하에서 DMF 용매내에서 피리딘과 염화벤질류의 반응에 대한 속도론적 연구

崔琪俊 · 李煥勛 · 景鎮範[†] · 金正林

漢陽大學校 自然科學大 化學科

(1987. 11. 9 접수)

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

Kee Joon Choi, Young Hoon Lee, Jin Burm Kyong[†], and Jeong Rim Kim

Department of Chemistry, Han Yang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 9, 1987)

요 약. 염화벤질류와 피리딘사이의 반응을 DMF 용매내에서 반응시켜 반응온도를 40°와 50°C로 하고, 압력은 여러 압력으로 변화시켜 속도 상수를 구하였다. 이들 상수로 부터 활성화부피, 활성화압축율계수, 활성화엔탈피, 활성화자유에너지를 구하였다. ΔV^* 과 $\Delta \beta^*$ 의 값은 모두 음이며, ΔH^* 는 양의 값을 ΔS^* 는 큰 음의 값을 얻었다. 이러한 사실로 부터 치환체 및 압력에 따른 초기상태와 전이상태를 비교 검토하여 이 반응은 이분자 반응임을 추정할 수 있었다.

ABSTRACT. Rates of the reaction for *p*-nitrobenzyl chloride, benzyl chloride and *p*-methylbenzyl chloride with pyridine in DMF solvent have been measured by an electric conductivity method at 40° and 50°C under various pressures. From those rate constants, the activation parameters (ΔV^* , $\Delta \beta^*$, ΔH^* , ΔS^* , ΔG^*) were evaluated. ΔV^* and $\Delta \beta^*$ are both negative valued, but ΔH^* is positive and ΔS^* is large negative value. From the evaluation of the initial state and transition state which was resulted from substituents and pressure, it was found that this reaction proceeds through bimolecular reaction.

서 론

최근 고압하에서 Menschutkin 반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~4}. 이러한 주된 원인은 고압하에서 반응속도를 측정하여 활성화부피 (ΔV^*) 및 활성화압축율계수 ($\Delta \beta^*$)를 결정함으로서 그 반응의 전이상태에 대한 많은 정보를 줄 수 있고, 더우기 반응메카니즘 연구에 유용한 도구로 사용될 수 있기 때문이다.

이미 Tertiary amine과 Alkyl halide를 써서 quarternary Salt로 되는 Menschutkin 반응⁵이 이루어진 이후로 중성반응물을 이온성 생성물로 전환시키는 수많은 연구가 이루어져 왔다. 또한 Marcus⁶는 Gibbs free energy를 반응에 대한 전자전이와 양성자전이에 관계지워 전이상태에 대

한 이론적 배경을 설명하려고 노력했으며, Kondo와 그 공동연구자들⁷은 Pyridine과 ethyl iodide의 반응에 대한 활성화부피를 측정하여 solvation effect를 연구 검토하였다. 이미 본 연구실에서는 염화벤질류와 혼합용매 간의 관계를 압력에 따라 전이상태구조와 초기상태구조를 물성론적으로 연구한바 있다⁸. 따라서 본 연구에서는 고압하에서 연구된 바가 없는 pyridine과 염화벤질류(*p*-nitrobenzyl chloride, benzyl chloride, 4-methylbenzyl chloride) 사이의 반응을 DMF(dimethyl formamide) 용매내에서 압력에 따른 속도상수를 측정하여 반응속도와 압력관계를 다루고 이 결과로 부터 활성화부피를 결정하여 반응물질 자체에서 생기는 부피변화 (ΔV_{intr}^*)인지, 반응물질과 용매와의 작용으로 일어나는 부

피변화(ΔV^*_{solv})인지를 규명하고, Solvolysis 반응이나, Ionization 반응과의 Charge development를 비교검토하며, 낮은 압력과 높은 압력에서의 반응모델을 연구하고자 한다.

실 험

시약 및 기기

염화벤질(GR grade, Kanto, Japan), p -메틸염화벤질(GR grade, Tokyo, Japan)은 무수염화칼슘으로 채워진 column을 통한 다음 일반적인 중류법에 의하여 정제하였고, p -나이트로염화벤질(GR grade, Tokyo, Japan)은 에틸에테르에 용해시킨 다음 재결정하여 사용하였다. 피리딘(GR grade, E. Merck, Germany)와 DMF(GR grade, E. Merck, Germany)는 정제하지 않고 사용하였다.

용액의 제조방법은 반응기질을 순수한 용매인 DMF에 녹여 용량플라스크에 채운후 증발에 의한 농도변화를 방지하기 위하여 Sealing film (whatman)으로 밀폐시키고 저온에서 보관했으며 실험을 행할때마다 필요한 양을 취했다.

반응용액의 저항을 각 압력에 따라 측정하기 위하여 고압전도도 cell을 제작했으며 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는바와 같이 전극은 백금을 사용했으며 압력 전달 매체는 mineral oil을 사용하여 Mercury에 압력을 가하게 된다. 압력장치는 Swiss NOVA 4000을 사용하였으며,

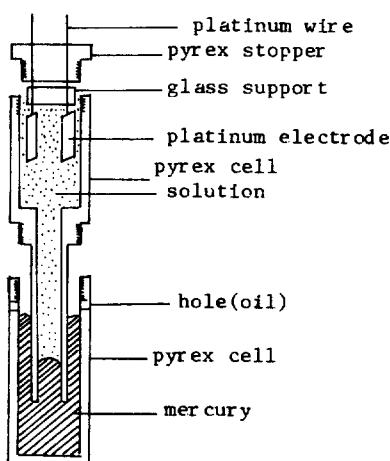


Fig. 1. High-pressure conductance cell.

저항측정장치는 Conductivity Bridge(Fisher Magic Eye Type Model 31)을 Capacitor와 Oscilloscope(Trio, CS-1060, Japan)에 연결하여 사용하였다. 실험온도는 항온조(Neslab, endocal, RTE-900)를 이용하였다.

반응속도 측정

Menschutkin 반응의 결과로 이온이 생성되므로 반응용액의 전도도가 증가한다. 본 반응에서 피리딘의 농도는 염화벤질류의 농도에 비하여 과량으로 취하여 Pseudo first-order reaction으로 진행시켰으며, 반응속도상수는 최소차승법을 사용하여 Guggenheim plots, $\ln(\lambda_t - \lambda_{t+\Delta}) = -k_1 t + \text{constant}$,에 의하여 구하였다⁹. 이렇게하여 구한 반응속도상수 k_1 을 다시 피리딘의 여러농도에 따라 plot하여 그 기울기로 부터 second-order rate constant, k_2 를 구하여 Table 1에 종합하였다.

반응속도의 압력의존과 온도의존

초기 상태와 전이상태 간의 partial molar volume에 차로서 정의된 활성화부피 ΔV^* 는 다음식에 의하여 실험적으로 결정할 수가 있다.

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

ΔV^* 를 계산하기 위하여 $\ln k$ 대 P 의 관계를 고찰하면, 속도상수 k 와 압력 P 에 대한 정확한 이론식이 알려져 있지 않지만 다음과 같은 실현식들이 제안되어 있다^{10~12}.

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

$$\ln k = a + bP + cP^2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{P} \ln(k_p/k_0) = a + bP^{0.523} \quad (4)$$

$$\frac{1}{P_{n+1} - P_n} \ln(k_{n+1}/k_n) = a + b(P_{n+1} + P_n/2) \quad (5)$$

본 실험에서 상기 (2)~(5)식들의 표준편차를 비교하여 본 결과 (3)식이 우수하다는 것을 알았다¹³. 따라서 (1)식과 (3)식으로 부터 ΔV^* 와 $(\partial \Delta V^* / \partial P)_T$ 를 구할 수 있으며, 또한 (7)식을 이용하여 $\Delta \beta^*$ 와 $\Delta \phi$ 를 구하면 다음과 같다.

$$\Delta V^* = -RT(b + 2cP) \quad (6)$$

$$(\partial \Delta V^* / \partial P)_T = -2RTc \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta \beta^* &= -(\partial \Delta V^* / \partial P)_T \\ &= -\{(\partial \bar{V}_i / \partial P)_T - \sum_i (\partial \bar{V}_i / \partial P)_T\} \\ &= 2RTc \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta\phi^* = -\frac{1}{\Delta V^*} \left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial P} \right)_T = \Delta\beta^*/\Delta V^* \\ = -2RTc/RT(b+2cP) \quad (9)$$

(6)~(9)식의 값들은 식(3)의 계수 a, b, c 로부터 구할 수 있다. 또한 활성화상태에서의 solvation shell 내의 압축율에 따른 Charge development ΔP 를 알아보기 위하여 다음과 같은 식을 도입하였다.¹⁴

$$(\partial \Delta V^*/\partial P)_T = \frac{1}{\Delta P} (-\Delta V^*_0) + \text{constants} \quad (10)$$

또한 반응속도의 온도의존에 대한 식으로는 다음과 같다.

$$\Delta H^* = -R \left(\frac{\ln k_2/T_2 - \ln k_1/T_1}{1/T_2 - 1/T_1} \right) \quad (11)$$

$$\Delta S^* = R \ln k - R \ln k_B T/h + \Delta H^*/T \quad (12)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (13)$$

상기와 같은 활성화 파라미터들로 부터 압력과 온도에 따른 용질—용매 간의 상호작용을 고찰하였다.

결과 및 고찰

활성화부피 (ΔV^*) 측정

압력, 온도, 치환체등의 여러 조건에서 Menschutkin 반응에 대한 속도상수값을 Table 1에 종합하였고, Table 1의 결과를 $\ln k$ 대 P 로 plot 한 그림을 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하고, 치환기에 따라서는 p -NO₂ < p -H < p -CH₃ 순으로 증가함을 알 수 있었고 또한 Fig. 2로부터 직선이 아닌 이차함수꼴로 변함을 알았다. 이러한 사실로부터 식(3)을 이용하여 ΔV^* 및 $\Delta\beta^*$ 를 Table 2에 종합하였다.

Table 2에 나타난 ΔV^* 는 모두 음의 값이다. 이런 현상은 전이상태일 경우가 초기상태일 때 보다 더 polar인 상태이므로 주위 용매를 끌어당겨 electrostriction이 증가된 상태를 의미한다 ($\Delta V^* = \bar{V}_t - \bar{V}_i$). 다시 말하면 염화벤질류에서 C-Cl의 팽창에 의한 부피 증가보다는 부분적인 전하에 기인하는 주위 용매의 수축이 더 크게 작용하기 때문이다. 또한 각 치환체별로는 p -NO₂ < p -H < p -CH₃ 순으로 $|\Delta V_0^*|$ 값이 증가하고 있다. 즉 4-methylbenzyl chloride-

Table 1. Second-order rate constants ($k_2 \times 10^{41} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in DMF

Temp. (°C)		pressure (bar)				
		1	200	500	1000	1500
(a) 4-nitrobenzyl chloride						
40		1.74	1.94	2.04	2.10	2.15
50		3.61	4.19	4.54	4.79	5.06
(b) benzyl chloride						
40		2.30	2.37	2.65	2.76	2.96
50		4.03	4.62	5.26	5.79	6.37
(c) 4-methylbenzyl chloride						
40		3.42	3.87	4.10	4.28	4.80
50		5.45	7.39	7.93	8.26	9.30
						11.5

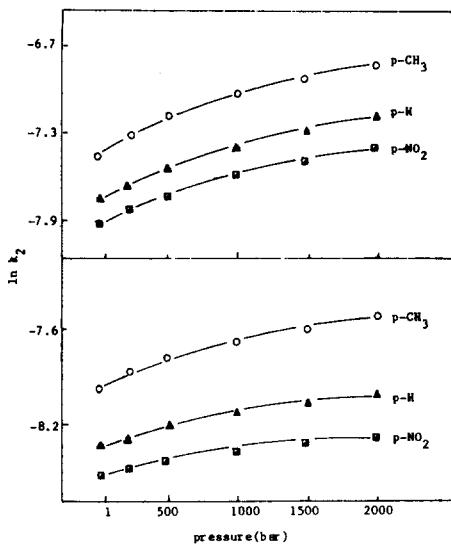


Fig. 2. Pressure dependence of $\ln k_2$ for the benzyl chlorides with pyridine in dimethyl formamide (DMF) at 40°C and 50°C under various pressures.

pyridine 계가 electrostriction이 가장 강하게 일어나고, 4-nitrobenzylchloride-pyridine 계가 가장 약하게 일어나고 있음을 뜻한다. electrostriction이란 ion 또는 polar 한 물질과 용매분자사이에 electrostatic interaction이 일어나는 현상을 의미하므로 음으로 ΔV^* 가 크다는 것은 반응물질과 용매분자가 서로 부착하거나 조밀하게 배열하여 안정화가 되었다는 것을 말한다. 또한 압축율 계수 $\Delta\beta^*$ 도 ΔV^* 의 경향성과 같으므로 각 치환체는 p -NO₂ < p -H < p -CH₃ 순으로

solvation effect 가 큼을 의미한다.
본 반응의 Charge development 을 알아보기

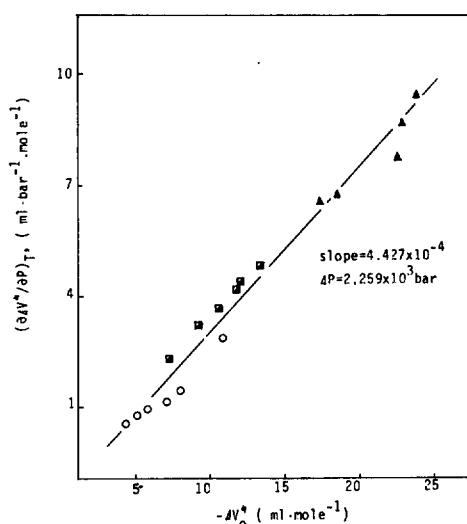


Fig. 3. Values of $(\partial \gamma V^*/\partial P)_T$ plotted against ΔV^* (—○— : DMF, —▲— : acetone, —■— : methanol).

위하여 식(10)과 Table 2를 이용하여 Fig. 3과 기울기를 구하니 약 2.26×10^3 bar 이었다. 이 값은 solvolysis 반응이나¹⁵ ionization 반응¹⁶과 비교하여 보면 다음과 같다.

Solvolysis Menschutkin Ionization
약 1.08×10^3 bar 약 2.26×10^3 bar 약 4.60×10^3 bar

위에서 보듯이 본 실험의 Menschutkin 반응도 전이 상태에서 큰 이온화반응을 이루고 있음을 알 수가 있다. 일반적으로 ΔV^* 는 반응물질 자체의 변화에서 생기는 부피변화와 반응물질과 용매와의 작용으로 일어나는 부피변화로 나누어 생각할 수 있다.

$$\Delta V^* = \Delta V_{\text{intr}}^* + \Delta V_{\text{solv}}^* \quad (14)$$

이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에 있어서는 ΔV_{intr}^* 에 의하여 ΔV^* 가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV_{solv}^* 에 큰 영향을 받는다¹⁷. Fig. 3에서 이온성이 강함을 알았으므로, 본 반응은 ΔV_{solv}^* 이 ΔV_{intr}^* 보다 ΔV^* 에 큰 영향을 미쳤으리라고 생각된다.

Table 2. Activation volumes(ΔV^*) and compressibility coefficients ($\Delta \beta^*$)

Temp. (°C)	1	200	$-\Delta V^*$ (ml · mole ⁻¹)			2000	$-\Delta \beta^* \times 10^3$ (ml · bar ⁻¹ · mole ⁻¹)
			500	1000	1500		
(a) 4-nitrobenzyl chloride							
40	4.54	4.43	4.25	3.97	3.68	3.39	0.58
50	7.06	6.83	6.47	5.88	5.28	4.69	1.19
(b) benzyl chloride							
40	5.13	5.00	4.80	4.48	4.15	3.83	0.65
50	8.11	7.84	7.43	6.75	6.07	5.38	1.36
(c) 4-methylbenzyl chloride							
40	5.49	5.34	5.10	4.71	4.32	3.93	0.78
50	10.9	10.3	9.41	7.94	6.47	5.00	2.94

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

pressure (bar)	4-nitrobenzyl chloride			benzyl chloride			4-methylbenzyl chloride		
	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*
1	14.1	30.9	23.8	10.6	41.3	23.6	8.73	46.6	23.3
200	14.9	28.1	23.7	12.8	34.4	23.5	12.4	34.7	23.2
500	15.4	26.3	23.6	13.1	33.0	23.5	12.6	33.8	23.2
1000	15.9	24.7	23.6	14.3	29.4	23.5	12.7	33.6	23.2
1500	16.5	22.6	23.6	14.8	27.6	23.4	12.7	33.4	23.1
2000	17.5	19.2	23.5	15.5	25.0	23.3	14.2	27.9	23.0

* ΔH^* : kcal · mole⁻¹, $-\Delta S^*$: cal · mole⁻¹ · deg⁻¹, ΔG^* : kcal · mole⁻¹.

활성화부피—활성화엔트로피의 상관관계

(ΔV^* — ΔS^*)

각 물질에 대한 반응속도상수로부터 활성화파라미터 ΔH^* , ΔS^* 및 ΔG^* 를 계산하여 Table 3에 종합하였다. Table 3에서 모두 ΔH^* 값은 비교적 적은 양의 값이며, ΔS^* 는 큰 음의 값을 이루고 있고, ΔG^* 는 ΔS^* 에 의존하고 있다. 즉 이 반응은 엔트로피 조절반응임을 알 수가 있다 이를 압력변화에 따른 그림으로 나타내었다(Fig. 4). 이러한 경향은 이분자반응의 전형적인 특징이다^{18, 19}. 또한 압력이 증가함에 따라 엔탈피값은 증가하고, 엔트로피는 감소하고 있으므로 이 분자성반응이 약화된다고 할 수 있다.

Fig. 5는 ΔV_0^* 와 ΔS^* 의 관계를 나타내고 있다. 일반적으로 electrostriction이 강한 반응은 용매분자의 자유도(degree of freedom)를 억제시키므로 그 계의 엔트로피(ΔS^*)를 감소시키는 결과를 가져오게 된다. 즉 ΔV_0^* 가 감소하면 무질서도를 끓어서 ΔS^* 가 감소하게 된다. 본 실험결과에서도 ΔV_0^* 대 ΔS^* 의 관계가 압력에 따라

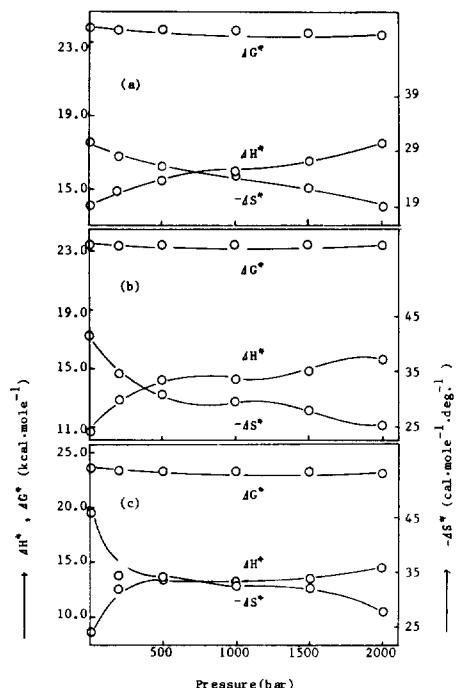
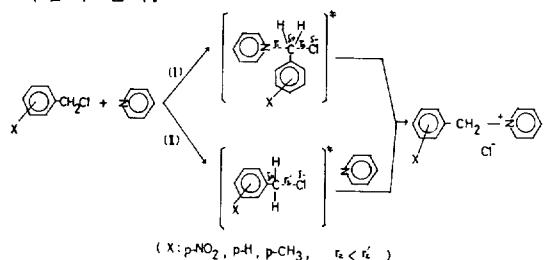


Fig. 4. Variation of ΔG^* , ΔH^* , ΔS^* with various pressure in DMF ((a) : $p\text{-NO}_2$, (b) : $p\text{-H}$, (c) : $p\text{-CH}_3$).

비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉 낮은 압력에서 이 반응은 전이상태에서 N…C…Cl의 bond breaking-formation에 의해 속도가 결정되는 전형적인 이분자반응(S_N2)이나, 고압으로 진행될 수록 C…Cl bond breaking의 경향성이 증가함을 의미한다. 이는 압력의 영향을 받아 solvation effect가 변하기 때문이다.

상기에 대한 전이상태의 분자모델을 추정하면 다음과 같다.



Scheme 1

(I)의 과정과 (II)의 과정을 비교하면 앞의 data로부터 $|\Delta V_{(1)}^*| > |\Delta V_{(2)}^*|$, $|\Delta S_{(1)}^*| > |\Delta S_{(2)}^*|$ 이므로 $r_2 < r'_2$ 가 된다.

이 반응에 대한 메카니즘을 더욱 뒷받침하기 위하여 다음과 같은 관계식을 인용하였다²⁰.

$$\delta \Delta H^* = T \delta \Delta S^* \quad (15)$$

여기서 T 는 isokinetic temperature라 하며 이 값으로 부터 반응메카니즘을 정성적으로 예측할

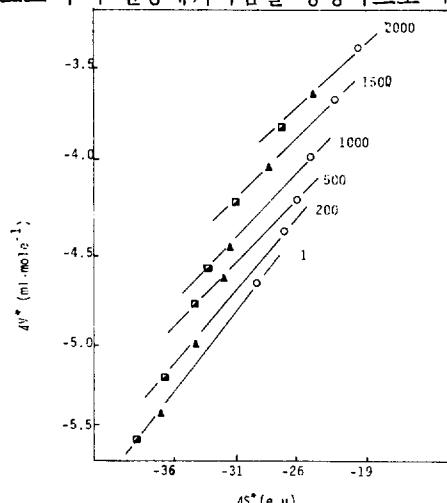


Fig. 5. Plots of ΔV^* vs. ΔS^* for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in DMF under various pressures (—○— : $p\text{-NO}_2$, —▲— : $p\text{-H}$, —■— : $p\text{-CH}_3$).

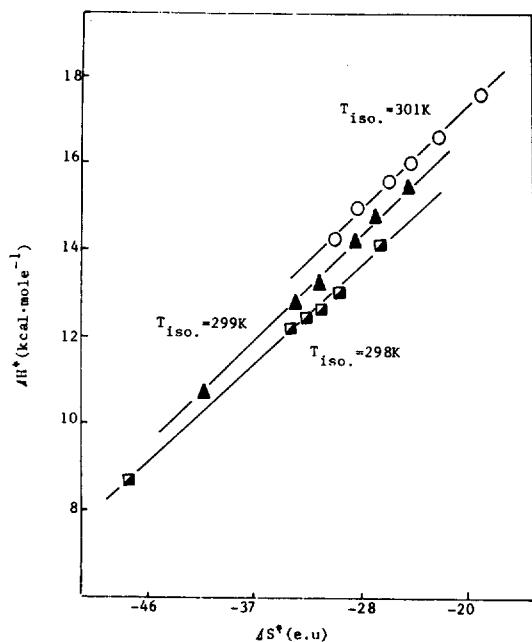


Fig. 6. The isokinetic relationship for the reaction of benzyl chlorides with pyridine in DMF (—○— : $p\text{-NO}_2$, —▲— : $p\text{-H}$, —■— : $p\text{-CH}_3$).

수 있다. 식(15)를 이용하기 위하여 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 plot 하면 Fig. 6과 같다. isokinetic temp. 와 experimental temp. 를 비교하여 $T_{iso} > T_{exp.}$ 이면 엔탈피조절반응인 S_N1 반응이며, $T_{iso} < T_{exp.}$ 면 엔트로피조절반응인 S_N2 반응으로 알려져 있다^{14, 21}. 본 실험에 의 T_{iso} 는 298K, 299K, 301K 이므로 실험온도보다 적다. 따라서 엔트로피조절반응인 이분자반응이다(S_N2).

이상과 같은 결과로 부터 전이상태의 분자모델은 Scheme 2과 같이 설명할 수 있고, 염화벤질류와 피리딘간의 반응성은 반응기질보다는 Solvation effect에 큰 영향을 받아 활성화부피 및 활성화엔트로피에 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 또한 본 반응은 일반 이온성 반응보다는 Charge development가 적으며, Solvolysis 반응보다는 적음을 알 수 있다. 그리고 낮은 압력에서는 일반적으로 S_N2 형 반응의 특징을 나타내며, 높은 압력으로 진행될수록 이분자성이 약화됨을 알 수가 있었다.

본 연구는 문교부 학술연구조성비의 지원에 의

하여 이루어졌으며 이에 감사한다.

인용문헌

- H. Hartmann, H. Kelm and G. Rinck, *Z. Physik. Chem. N.E.*, **44**, 335 (1965).
- R. E. Pincock and T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 51 (1966).
- C. Yamagami, A. Sera and K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 881 (1974).
- H. Kelm, "High Pressure Chemistry" proceed NATO Amsterdam, 1978.
- N. Menschutkin, *Z. Physik. Chem.*, **5**, 589 (1890); *ibid.*, **6**, 41 (1890).
- R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965).
- Y. Kondo, H. Tojima and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1408 (1967); *ibid.*, **41**, 992 (1968); *ibid.*, **42**, 1660 (1969); *ibid.*, **45**, 3579 (1972).
- O.C. Kwun and J.B. Kyong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 259 (1985).
- E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- S.W. Benson and J.A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 152 (1962).
- H.S. Golinkin, W.G. Laidlew and J.B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
- W.J. le Noble, *Prog. Physic. Org. Chem.*, **5**, 207 (1967).
- J.B. Hyne, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2104 (1966).
- Y. Kondo, M. Ohnishi and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3579 (1972).
- O.C. Kwun, et al., *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 40 (1986).
- D.A. Lown, H.R. Thirsh and L.W. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).
- M.G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
- D.A. Brown and R.F. Hudson, *J. Chem. Soc.* (London), 883 (1953).
- R.F. Hudson, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **68**, 215 (1964).
- J.E. Leffer, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).
- T. Matsui and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1751 (1970).