

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE  
(Journal of the Korean Chemical Society)  
Vol. 33, No. 6, 1989  
Printed in the Republic of Korea

## 티오시안산 염에 의한 염화벤질의 치환반응에 미치는 상이동 촉매효과

張勝鉉<sup>†</sup>·尹武洪·金昌洙<sup>\*</sup>·鄭光輔<sup>\*\*</sup>·沈載厚<sup>\*\*</sup>

대구대학교 자연과학대학 화학과

\*대구대학교 사범대학 화학교육과

\*\*동국대학교 공과대학 화학공학과

(1989. 7. 4 접수)

## Phase Transfer Catalytic Effects for Thiocyanate Displacement on Benzyl Chloride

Seung Hyun Chang<sup>†</sup>, Mu Hong Yoon, Chang Su Kim<sup>\*</sup>, Kwang Bo Chung<sup>\*\*</sup>, and Jae Hu Shim<sup>\*\*</sup>

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-830, Korea

\*Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan Gun 713-830, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received July 4, 1989)

**요약.** 액-액 불균일계에서 염화벤질의 KSCN에 의한 친핵치환반응에 미치는 상이동 촉매 효능을 검토하였다. 반응은 염화벤질의 농도에 의존하는 유사일차 반응이었고, 반응속도 상수( $k_{\text{obsd}}$ )는 촉매농도에 비례하였으며, 반응온도 및 용매 등에 영향을 받았다. 본 친핵치환반응에 대한 상이동 촉매능의 순위는  $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{BTMAC} < 18\text{-crown-6} < \text{BTEAC} < \text{PEG} < \text{TBAC} < \text{CTMAB}$  이었다. 반응의 활성화 에너지 및 엔트로피는 각각  $15\text{--}20 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-12\text{--}-29 \text{ eu}$  이었으며, 반응은 미세한 유탁액으로 이루어지는 중간상인 interphase에서 일어남을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The catalytic effects of several phase-transfer catalysts (PTC) on the liquid-liquid heterogeneous nucleophilic displacement reaction of thiocyanate on benzyl chloride have been determined. Reactions followed a pseudo-first order dependency on the benzyl chloride concentration and the observed rate constant ( $k_{\text{obsd}}$ ) were linearly related to the concentration of catalyst and varied with variables such as reaction temperature and solvent. The sequences of catalytic activity of the displacement were  $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{BTMAC} < 18\text{-crown-6} < \text{BTEAC} < \text{PEG} < \text{TBAC} < \text{CTMAB}$ . Enthalpies and entropies of activation associated with the displacement were  $15\text{--}20 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-12\text{--}-29 \text{ eu}$  respectively and the reaction occurs in the interphase comprising of microemulsion.

### 서 론

일반적으로 불균일 이상계의 유기반응에서 활성화 부족은 상이동 촉매에<sup>1~3</sup> 의해 극복될 수 있다. Starks<sup>4</sup>는 이상계 반응이 친유성 onium salt에 의해 촉매화될 수 있다고 하였으며, 이 반응에 대한 메카니즘을 상세히 밝힌 바 있다. 이것은 onium salt와 같은 상이동 촉매가 음이온과의 특

이적 용매화로, 불가능하던 이상간의 반응이 가능하게 되며, 더욱이 상이동 촉매에 의하여 수용상으로부터 유기상으로 이동한 활성화된 음이온은 이온쌍의 이완으로 반응성이 매우 높게된다. 이러한 점을 이용하여 새로운 합성법의 개발이나 반응 속도의 측정 및 수율의 증대 등 다방면에 걸쳐 연구가 진행되어 왔고<sup>5~9</sup>, onium salt 이외의 크라

운 에테르<sup>10,11</sup>, 폴리에틸렌 글리콜<sup>12</sup> 등에 의한 상이동 현상, 특히, 이상간의 친핵치환반응에서 친핵제로서 할로겐 및 많은 종류의 음이온 등<sup>4,13~16</sup>에 대해서도 보고가 되어 있다.

한편, 불균일 이상간의 반응속도는 촉매의 종류 및 농도, 교반속도, 온도 등 여러가지 요인들에 영향을 받으며, Starks<sup>14</sup>는 반응이 유기상에서 일어난다고 하였고, Hidemitsu<sup>17</sup>는 잘 교반된 반응 혼합물 속에 존재하는 물과 유기용매의 경계면에서 일어난다고 하였으며, Fendler<sup>18,19</sup> 등은 음이온과 촉매, 반응기질 및 극성 용매 사이에 형성되는 미세한 유탁액(microemulsion)에서 일어난다고 하였다.

본 연구에서는 SCN<sup>-</sup>를 친핵제로 하여 염화벤질의 치환반응의 반응속도를 GLC 법에 의해 측정하여, 몇 가지 상이동 촉매의 효능을 비교하고, 반응속도에 영향을 미칠 것으로 예상되는 여러 조건을 알아보려고 하였다.

### 실험

**시약 및 기기.** Benzyl chloride(GR 98%)와 dimethyl phthalate(DMP), benzyl trimethyl ammonium chloride(BTMAC, GR) 및 benzyl triethyl ammonium chloride(BTEAC, GR), tetr-a-n-butyl ammonium chloride(TBAC, GR), 18-crown-6(18-C-6)는 Tokyo Kasei Kogyo 제품을 사용하였고, KSCN는 Junsei Chemical의 EP를 polyethylene glycol(MW. : 3400, PEG) 및 hexadecyl trimethyl ammonium bromide(CTMAB)는 Aldrich Chemical 제품을 사용하였고, 기타 시약들은 일급 시약 또는 특급 품을 그대로 사용하였다. 생성물 확인을 위한 IR-spectrum은 Schmadzu IR-400 spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 반응속도 상수 측정에 사용한 GLC는 Yanaco-G 180 flame ionization instrument(6 ft × 1/16 in. 10% SE-30 on chromosorb W, 80~100 mesh)를, 교반속도 측정에는 stroboscope(U-chida)를 사용하였고, 반응온도는 Haake-D<sub>3</sub> Temperature Controller를 사용하여 측정온도의 ±0.1°C 범위내에서 조절하였다.

### 이상계에서의 친핵치환 반응속도 상수 측정.

이상계 친핵치환반응에서의 상이동 촉매능을 검토하기 위해 염화벤질에 KSCN 수용액을 첨가하여 반응시키고, 시간변화에 따른 기질의 농도변화를 GLC 법에 의해 측정하였다. 시료용액은 염화벤질:톨루엔:내부기준물질 DMP를 부피비 50:40:10%로 혼합하여 기질로 하고, KSCN 수용액은 585 g/500 ml의 물로 하여 항온이 유지되게 제작한 이중시험관에 각각 5.0 ml씩 시료를 넣고, 자석교반기를 사용하여 1200 rpm으로 유지해 주면서 교반하였다. 반응물을 매 8분마다 1분간 정차하여 상을 분리시킨 후 유기층에서 시료를 취하여 GLC 법에 의해 생성물의 농도를  $x$ 로 하고 반응을 안하고 남아있는 염화벤질의 농도( $[BC]_0 - x$ )의 대수를 시간  $t$ 에 대해 도시하여 그 기울기를 최소자승법으로 계산하여 반응속도 상수값( $k_{obsd}$ )으로 하였다.

### 결과 및 고찰

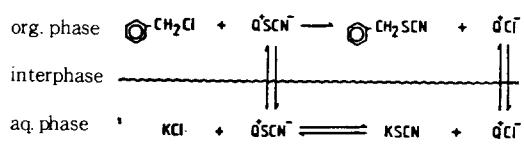
**생성물의 확인.** 생성물 벤질 티오시안산의 IR-spectrum 분석결과 2,150 cm<sup>-1</sup> 및 760 cm<sup>-1</sup>에서 C=N 및 S-C 신축진동을 확인할 수 있었으며, 무색 결정으로서 녹는점은 39~40°C(lit.<sup>20</sup> mp. : 41°C)이었다.

**이상계에서의 친핵치환반응.** 이상계에서의 반응은 Scheme 1의 메카니즘으로 진행되며, 반응속도식은 식 (1), (2)로 나타낼 수 있다.

$$\ln(1/\{[BC]_0 - [BT]\}) = k_{obsd} \cdot t - \ln[B]_0 \quad (1)$$

$$\ln([BC]_0 / \{[BC]_0 - [BT]\}) = k_{obsd} \cdot t \quad (2)$$

여기서,  $[BC]_0$ 는 염화벤질의 초기농도,  $[BT]$ 는 시간  $t$ 에서 벤질 티오시안산의 농도로서 식 (2)에 따라 염화벤질의 초기농도와 남아있는 염화벤질 농도의 대수를 시간  $t$ 에 대해 도시하여 그 기울기



Scheme 1.

Table 1. Rate constants without catalysis for various temperatures

Temp.(°C)	20	30	40	50
$k_o \times 10$	4.00	8.33	19.00	39.00

Table 2. Influence of various catalytic concentration on pseudo first order rate constants at 30 °C

PTC	$k_{obsd} \times 10^5$				
	mole(1 × 10 <sup>3</sup> )				
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
NH <sub>4</sub> Cl	0.90		1.36	1.75	
BTMAC	1.10	1.78	3.02	4.50	
18 C 6	1.11	1.97	3.42	5.43	
BTEAC	1.14	2.28	3.71	6.17	
PEG	1.20	2.40	4.43	7.27	
TBAC	2.06	3.39	4.38	6.25	
CTMAB	2.35	6.60			

Table 3. Rate constants ( $k_{cat}$ ) on various PTC at 30 °C

PTC	$k_{cat} \times 10^2$				
	mole (1 × 10 <sup>3</sup> )				
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
NH <sub>4</sub> Cl	0.06		0.26	0.31	
BTMAC	0.53	0.95	1.46	1.83	
18 C 6	0.56	1.14	1.72	2.30	
BTEAC	0.61	1.45	1.92	2.67	
PEG	0.72	1.57	2.40	3.22	
TBAC	2.45	2.56	2.67	2.71	
CTMAB	2.02	5.77			

로부터  $k_{obsd}$ 를 구할 수 있다.

반응속도 상수. 이상 불균일계 치환반응 Scheme I에서 상이동 촉매없이 반응시켰을 때의 염화벤질의 농도변화를 Fig. 1 및 이로부터 구한 속도상수 값을 Table 1에 나타내었다.

또한, 대표적인 예로서 TBAC를 촉매로 사용하여 반응시켰을 때의 염화벤질의 농도변화를 Fig. 2 및 그로부터 구한 유사일차 반응속도 상수 값  $k_{obsd}$ 를 Table 2에 나타내었다.

순수한 촉매효과에 의한 속도상수를  $k_{cat}$ 라 하면 촉매를 사용하지 않았을 때의 속도상수  $k_0$ 로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{cat} = \frac{k_{obsd} - k_0}{[cat.]}$$

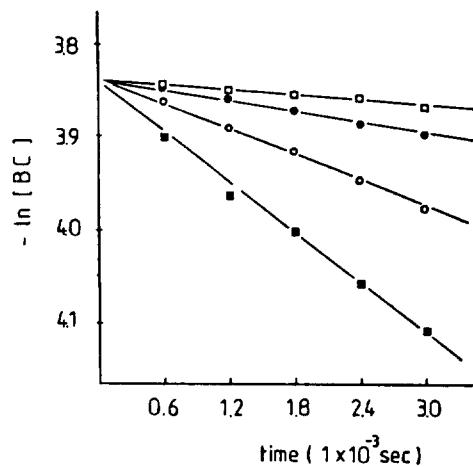


Fig. 1. The plot of  $\ln[BC]$  vs. time without catalyst at : 20 °C, : 30 °C, : 40 °C, : 50 °C.

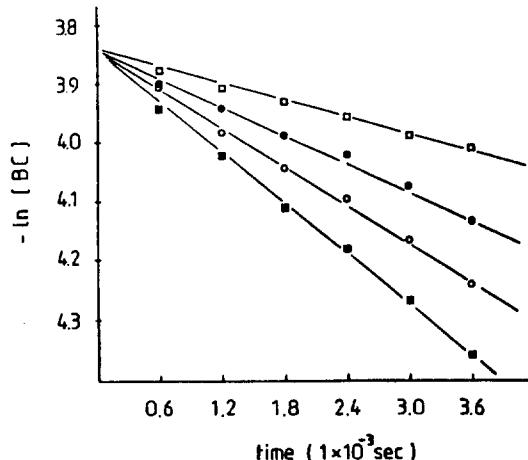


Fig. 2. The plot of  $\ln[BC]$  vs. time catalyzed by TBAC at 30 °C ;  $0.5 \times 10^{-3}$  M, ;  $1.0 \times 10^{-3}$  M, ;  $1.5 \times 10^{-3}$  M, ;  $2.0 \times 10^{-3}$  M.

이와 같은 방법으로 얻은 촉매농도에 따른  $k_{cat}$ 를 Table 3에 나타내었다. 그리고, KSCN을 PT로 약한다면

$$-\frac{d[BC]}{dt} = k_2 [BC] [PT] \quad (3)$$

에서, SCN<sup>-</sup> 이온의 유기상으로의 이동은 촉매 (이하 Q로 표시함)에 의존되며, 과잉의 SCN<sup>-</sup> 이온의 존재하에서는  $[QSCN] = [Q_0]^{2/3}$ 으로 식 (3)은

$$-\frac{d[BC]}{dt} = k_2 [BC] [Q_0] \text{로 표시될 수 있다.}$$

그런데,  $[BC]$ 에 비해 촉매가 이동시켜주는  $[QSCN]$ 은 과잉이므로

$$-\frac{d[BC]}{dt} = k_{obsd}(BC) \quad (4)$$

로 된다.

식 (4)와 Fig. 2 등으로부터 여러가지 상이동 촉매에 대한 유사일차 반응속도 상수  $k_{obsd}$ 를 구하여 Table 2에 나타내었으며, 이차 반응속도 상수  $k_2$

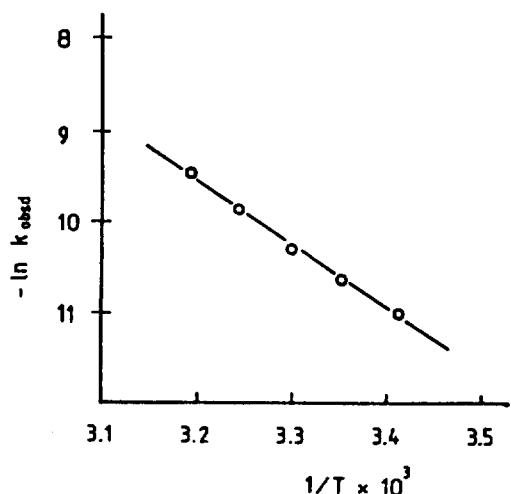


Fig. 3. Arrhenius plot for the reaction catalyzed by TBAC.

Table 4. Temperature dependence of rate constants catalyzed by TBAC

Temp.(°C)	20	25	30	35	40
$1/T \times 10^3$	3.42	3.36	3.30	3.25	3.12
$k_{obsd} \times 10^5$	1.67	2.44	3.39	5.27	7.94

<sup>a</sup>  $[TBAC] = 1.0 \times 10^{-3}$ .

Table 5. Rate constants and activation parameters

PTC	$k_{obsd} \times 10^5$		$k_2 \times 10^{2a}$	$Ea$ kcal·mol <sup>-1</sup>	$H^b$ kcal·mol <sup>-1</sup>	$-S^b$ eu.
	30 °C	40 °C				
NH <sub>4</sub> Cl	0.90	2.17	0.43	16.65	16.03	28.76
BTMAC	1.78	5.44	2.29	21.08	20.46	12.76
18 C 6	1.97	4.84	2.89	16.90	16.28	26.35
BTEAC	2.28	5.89	3.30	17.90	17.28	22.77
PEG	2.40	5.72	4.05	16.37	15.75	27.72
TBAC	3.39	7.94	6.82	14.18 <sup>c</sup>	13.56	28.08
CTMAB	6.60					

<sup>a</sup> At 30 °C. <sup>b</sup> at 40 °C. <sup>c</sup> from Table 4.

는 식 (5)로부터 구하였다.

$$k_2 = k_{obsd} / [Q_o] \quad (5)$$

**반응속도의 온도의존성 및 열역학적 고찰.** 1 mmol 의 TBAC 를 사용하여 여러 온도에서 측정한 속도상수는 Table 4와 같으며  $\ln k_{obsd}$ 를  $1/T$ 에 대해 도시한 결과 Fig. 3과 같이 좋은 선형관계의 Arrhenius plot 를 얻었다.

Table 5에 각 촉매 1mmol에 대한 30 °C, 40 °C에서의 속도상수값을 나타냈으며, 이로부터 활성화에너지  $Ea = R \left( \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1}$  에 의해 구하고, 상법에 의해  $\Delta H^*$  및  $\Delta S^*$ 를 구하여 함께 나타내었다.

**촉매효과.** Table 2에 나타낸 유사일차 반응속도 상수  $k_{obsd}$  값에서 볼 수 있듯이 사차염에 붙어 있는 알킬기가 클수록, 그리고, 구조가 대칭일수록 속도상수는 큰 값을 나타내었으며, 이는 Herriott<sup>15</sup> 등이 보고한 바와 일치되는 경향이었다.

또한, 폴리에틸렌 글리콜도 우수한 상이동 촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있었는데 이는 구조적으로 유사한 고리형 폴리에테르와 같은 메카니즘으로 이완된 이온쌍을 생성할 수 있기 때문이다.

**중간상 효과.** Starks<sup>4</sup>는 둘 또는 셋의 메틸기나 한 두 개의 긴 알킬기를 포함한 사차염은 안정한 유탕액의 형성을 촉진하기 때문에 촉매능이 저하한다고 하였으나, 이 미세한 유탕액이 반응속도를 촉진시킨다는 보고<sup>22,23</sup>들도 있다. 이 미세한 유탕액이 유기상과 수용상의 중간에 새로운 하나의상을 이루므로 이를 이하 중간상(interphase)이라 한다.

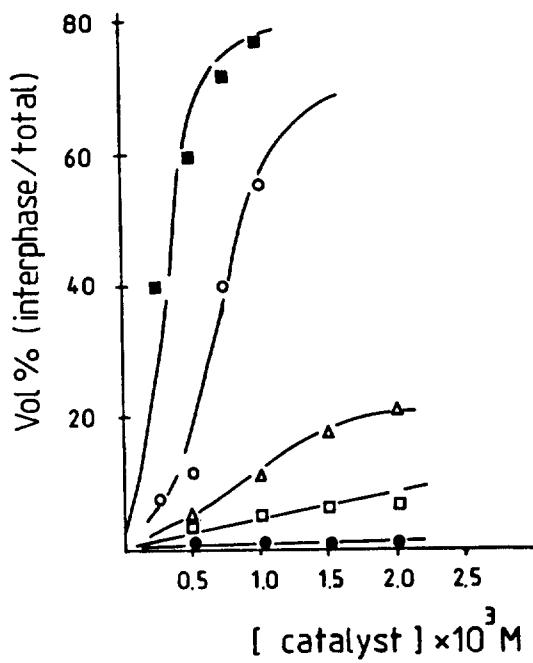


Fig. 4. The plot of interphase volume ratio *vs.* catalyst concentration, ●; TBAC, □; BTEAC, △; BTMAC, ○; CTMAB, ■; 18 C 6.

Table 6. Comparison of product concentration at different level and standing time

Inj. No.	Time min.	[BT] <sup>a</sup> mol/l	[BT] <sup>a</sup> mol/l
1	10	0.017	
2	20	(0.025) <sup>c</sup>	0.030
3	30	0.032	
4	40	(0.039) <sup>c</sup>	0.044
5	50	0.045	

<sup>a</sup>Sampling org. phase after standing 1 min. (inj. No. 1,3,5). <sup>b</sup>Sampling interphase after standing 30 sec. (inj. No. 2,4). <sup>c</sup>calculated value

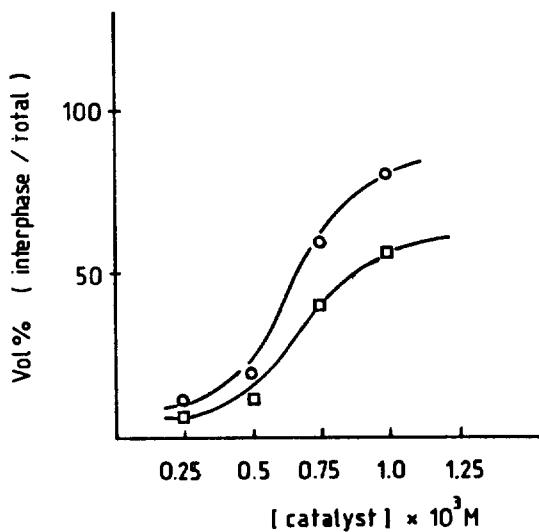


Fig. 5. The plot of interphase volume ratio *vs.* catalyst concentration in □; toluene, ○; chlorobenzene.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 일반적으로 잘 용해되는 tetra-n-alkyl-ammonium이나 폴리에틸렌글리콜을 제외한 상이동 촉매에 대한 속도상수를 보면, 촉매농도 증가에 따라 중간상의 용적비가 증가하고 이에 따라 반응속도도 비례함을 볼 수 있다.

중간상이 증가하는 것은 상이동 촉매의 농도가 증가함에 따라서 QSCN의 농도가 증가하여 이를 이 중간상을 형성하기 때문이라 생각된다. 이와 유사한 메카니즘이 고분자로 지지된 상이동 촉매<sup>24</sup>의 경우에도 보고되어 있다.

또한, 시료의 채취부위와 정치시간 차이에 의한 생성물의 농도를 비교해 보면 Table 6에서 보는 바와 같이 중간상에서의 생성물의 농도가 유기상에서 보다 높은 것으로 보아 반응이 중간상에서 일

Table 7. Interphase volume and rate enhancement by CTMAB in different solvents<sup>a</sup>

Solvent	M × 10 <sup>4</sup>			
	2.5	5.0	7.5	10.0
toluene	interphase <sup>b</sup>	7.5	11.2	40.6
	k <sub>cat.</sub> × 10 <sup>2</sup>	1.62	3.02	4.41
chlorobenzene	interphase <sup>b</sup>	11.2	19.0	60.2
	k <sub>cat.</sub> × 10 <sup>2</sup>	1.78	3.39	5.26

<sup>a</sup>at 30 °C, <sup>b</sup>vol %.

어남을 알 수 있었다. 한편, 용매 극성에 따르는 반응속도 상수 비교에서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 극성 용매 일수록 중간상의 용적비가 증가하여 반응속도도 대체적으로 증가하였다 (Table 7).

### 결 론

액-액 이상 불균일계에서의 상이동 촉매를 이용한 염화벤질의 티오시안산 친핵치환반응의 반응속도 상수 측정으로부터 다음의 결론을 얻었다.

1. 액-액 불균일계 친핵반응은 유사일차 반응이고, 반응에 대한 상이동 촉매 활성도 순위는  $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{BTMAC} < 18\text{-crown-6} < \text{BTEAC} < \text{PEG} < \text{TBAC} < \text{CTMAB}$  였다.

2. 반응속도는 촉매농도에 비례하였으며, 반응온도 및 용매 등에 영향을 받아, 반응온도가 높을수록, 용매의 극성이 클수록 큰 반응속도 상수값을 나타내었고, 속도상수로부터 활성화 에너지 및 엔트로피는 각각  $15\sim20 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ,  $-12\sim-29 \text{ eu}$  이었다.

3. 반응속도는 촉매가 형성하는 중간상의 용적비에 대체적으로 비례함으로 보아 반응은 중간상에서 일어남을 알 수 있었다.

본 연구는 1987년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 현

- W. P. Weber and G. W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis" Springer-verlag, New York, 1977.
- E. V. Dehmlow, *Chem. Technol.* **5**, 210 (1975).
- (a) E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **89**, 521 (1977); (b) *New Synth. Methods* **1**, 1 (1975).
- C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195 (1971).
- S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6270 (1976).
- S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **42**, 875 (1977).
- H. Molinari, F. Montanari, S. Quici, and P. Tundo, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3920 (1979).
- P. Tundo and P. Venturello, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6606 (1979).
- M. Kodomari, T. Kuzuoda, and S. Yoshitomi, *Synthesis* (2), 141, (1983).
- C. L. Liotta and H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2250 (1974).
- F. L. Cook, C. W. Bowers, and C. L. Liotta, *J. Org. Chem.*, **39**, 3416 (1974).
- J. H. Harris, N. H. Hundley, T. G. Shannon, and E. C. Struck, *J. Org. Chem.*, **47**, 4789 (1982).
- D. Landini, A. M. Maia, and F. Montanari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 950 (1975).
- C. M. Starks and R. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3613 (1973).
- A. W. Herriot and D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2345 (1975).
- C. A. Martin, P. M. McCrann, G. H. Angelos, and D. A. Taeger, *Tetrahedron Letters*, **23**, 4651 (1982).
- T. Hidemitsu, M. Morinaga, and H. Kimizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 85 (1981).
- J. H. Fendler, E. J. Fendler, R. T. Medary, and V. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7288 (1982).
- J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 269 (1972).
- G. G. Hawley, *The Condensed Chemical Dictionary*, 10th Ed. p.124.
- C. M. Starks and C. Liotta, "Phase-Transfer Catalysis, Principle and Techniques" Academic Press v.41 (1978).
- J. M. Brown and J. A. Jenkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commn.*, 458 (1976).
- C. J. O' Connor, E. J. Fendler, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 600 (1973).
- N. Ohtani, C. A. Wilkie, A. Nigam, and S. L. Regen, *Macromolecules*, **14**, 516 (1981).