

Tetramethyltin과 Iodine의 S_F2 분해반응에 대한 압력의 영향

權五千* · 景鎮範 · 李煥勛
 漢陽大學校 自然科學大學 化學科
 (1992. 9. 1 접수)

The Effect of Pressure on the S_F2 Cleavage Reaction of Tetramethyltin with Iodine

Oh Cheun Kwun*, Jin Burm Kyong, and Young Hoon Lee
 Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
 (Received September 1, 1992)

요 약. *n*-헥산과 아세톤 용매내에서 요오드와 테트라메틸주석간의 전하이동 상호작용을 분광학적 방법으로 연구하였다. 이들의 결과로부터 일시적인 전하이동착물의 흡수 스펙트럼이 관찰되었으며, 흡수 스펙트럼의 후속적인 감소현상이 요오드에 의한 테트라메틸주석의 분해반응임을 알았다(iododestannylation). 따라서 iododestannylation에 대한 속도상수를 온도 10, 25 및 35°C, 압력을 1600 bar까지 변화시켜 가면서 측정하였으며, 이때의 반응속도상수는 온도와 압력에 따라 증가함을 알았다. 이 반응속도상수로부터 ΔV[‡], Δβ[‡], ΔH[‡] 및 ΔS[‡]의 값을 얻었으며, 이들 값으로부터 전이상태의 용매구조 변화 및 메카니즘을 규명하였다. 이러한 사실로부터 본 반응은 S_F2 메카니즘이 지배적이며 압력이 증가함에 따라 S_F2의 성격이 약화됨을 알았다.

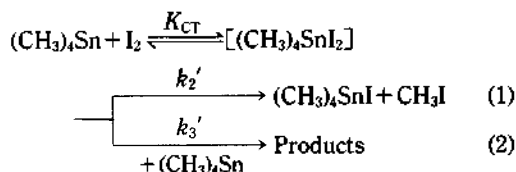
ABSTRACT. Ultraviolet spectrophotometric investigation has been carried out on the system of charge-transfer (CT) complex with iodine and tetramethyltin in *n*-hexane and acetone. From these results, the transient CT absorption spectrum can be observed and the subsequent disappearance of CT absorption spectrum is accompanied by the cleavage of tetramethyltin with iodine (iododestannylation). Therefore, the rate constants for the iododestannylation were determined at 10, 25 and 35°C up to 1600 bar and the rates of reaction were increased with increasing temperature and pressure. From these rate constants, the values of the activation parameters (ΔV[‡], Δβ[‡], ΔH[‡] and ΔS[‡]) were obtained and discussed in terms of solvent structure variation of transition state and mechanism from these values. It could postulated that the reaction is followed with S_F2 mechanism and weakened S_F2 mechanism nature by increasing pressure.

서 론

전자주기-받기 상호작용은 Mulliken의 전하이동 (CT) 이론의 발전이래로 광범하게 연구되었다¹⁻³. 이들 연구의 대부분이 영속적인 유기 CT-complex의 물리적 특성만을 고려하였으며 일시적인 유기금속 CT-complex에 대한 관심은 화학적 조작의 미비로 정성적인 논의로써 제한되었다. 그러나 최근에 와서 CT현상과 반응속도론적 현상을 동시에 측정할 수 있는 화학적 방법의 보완으로 할로젠과 유기금속의

상호작용이 활발히 연구중에 있다⁴⁻⁶.

따라서 본 연구는 *n*-헥산과 아세톤 용매내에서 테트라메틸주석과 요오드간의 iododestannylation을 다음과 같은 메카니즘에 의해 진행된다고 보았다.



Scheme 1.

할로젠의 소멸에 따른 속도법칙 $-d[I_2]/dt = \{k_2' + k_3[(CH_3)_4Sn]\} \cdot K_{CT}[I_2][(CH_3)_4Sn] / \{1 + K_{CT}[(CH_3)_4Sn]\}$ 으로부터 테트라메틸주석의 농도를 10^{-2} mol/l 정도로 묽혀서 반응 (2)를 무시한 $-d[I_2]/dt = k_2'K_{CT}[(CH_3)_4Sn][I_2] = k_2[(CH_3)_4Sn][I_2]$ 의 속도법칙을 사용하였다. 또한 반응속도의 압력의존성으로부터 전이상태의 구조를 파악하여 메카니즘을 규명하기 위하여 활성화파라미터(ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger)를 구하여 Hyne⁷과 Issacs⁸ 등과 같이 이들 활성화파라미터를 사용하였다. 또한 이 값들로부터 이미 보고된 전이상태구조가 'two opened' 인가, 혹은 'four centered cyclic' 인가, 즉 S_E2 mechanism인지 S_P2 mechanism인지를 연구 검토하고자 한다.

실 험

시약 기기. 테트라메틸주석(Reagent grade, E. Merck, Germany)는 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr의 진공장치내에서 degassing한 다음 P_2O_5 column을 통하여 정제하였다. *n*-헥산(GR grade, E. Merck, Germany), 아세톤(GR grade, E. Merck, Germany) 및 요오드(GR grade, E. Merck, Germany, containing less than 0.0005% chlorine and bromine)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

반응용액의 흡수스펙트럼을 자외선 분광기(SHIMADZU 210-A, Japan)로 여러 온도와 압력하에서 측정하기 위하여 고압 분광 cell(Fig. 1)과 고압장치(Swiss, NOVA)⁹를 사용하였으며, 실험온도는 항온조(JULABO F20, Germany)를 이용하여 고압분광 cell의 온도를 $\pm 0.01^\circ C$ 범위 이내로 유지시키면서 일정한 시간이 경과한 후에 반응조작을 통한 흡광도를 측정하였다.

용액의 제조방법은 이미 만들어 놓은 요오드의 저장용액($1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol·l⁻¹)으로 사용할 때마다 표준용액 6.368×10^{-4} mol·l⁻¹로 만들어 용량 플라스크에 채운 후 증발에 의한 농도변화를 막기 위하여 parafilm(American Can. Co.)으로 봉하고 4~5°C의 저온에서 보관하여 사용하였다. 테트라메틸주석의 농도는 본 연구실에서 제작한 용량 0.62 ml의 고압분광 cell내에 요오드 용액을 넣고, micro 자동피펫(1~50 μ l, FINLAND)으로 1~5 μ

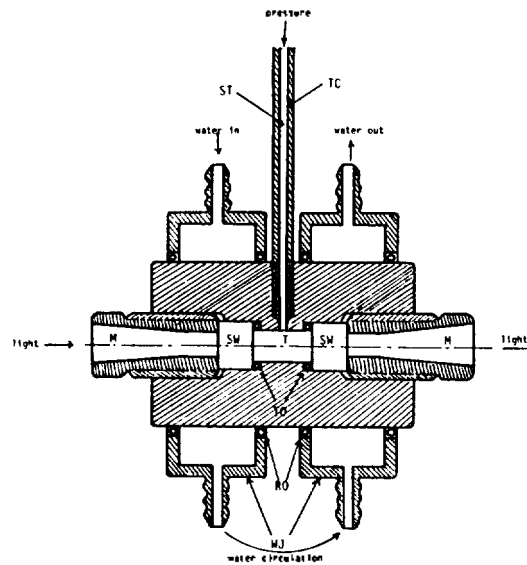


Fig. 1. High pressure optical cell. M: tightening screws, SW: sapphire windows, RO: rubber o-rings, T: teflon coated cell, TO: teflon o-rings, TC: teflon coated capillary, WJ: water jackets, ST: steel tube.

정도 주입시켜 조정하여 사용하였다.

반응속도의 측정. Scheme 1에서 iododestannylation의 속도법칙은 테트라메틸주석의 농도가 묽을 때는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-d[I_2]/dt = k_2[(CH_3)_4Sn][I_2] \quad (3)$$

여기서 테트라메틸주석의 농도는 요오드의 농도에 비해서 과량이므로 반응 후의 농도를 무시하면 식 (4)가 된다.

$$-d[I_2]/dt = k_{obs}[I_2] \quad (4)$$

이때 유사일차반응속도상수 k_{obs} 는 Guggenheim법¹⁰으로 식 (5)를 이용하여 최소자승법을 사용함으로써 구할 수 있다.

$$\ln(A_t - A_{t+\Delta}) = -k_{obs}t + \text{constant} \quad (5)$$

여기서 A_t 는 시간 t 에서 요오드의 흡광도이고 $A_{t+\Delta}$ 는 $t + \Delta$ 시간에서의 흡광도이다. Δ 는 constant increment로서 반감기의 2~3배되는 시간을 나타낸다. 이렇게 하여 구한 반응속도상수 k_{obs} 을 테트라메틸주석의 농도에 따라 plot하여 그 기울기로부터 이

차속도상수 k_2 를 구할 수 있으며, 밀도보정항을 위한 식 (6)¹¹을 이용하여 고압에 적용할 수 있는 물분율 단위로 된 이차속도상수 k_2^* 를 구하였다.

$$k_2^*(\text{mol-fra.}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}) = \frac{1000\rho}{M} \cdot k_2(l\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}) \quad (6)$$

여기서 ρ , M 은 용매의 밀도와 분자량이다.

반응속도의 압력의존과 온도의존, 초기상태와 전이상태간의 분몰랄부피의 차로써 정의된 활성화부피 ΔV^* 는 다음식에 의하여 실험적으로 결정할 수가 있다.

$$\Delta V^* = -RT(\partial \ln k_2^* / \partial P)_T \quad (7)$$

ΔV^* 를 계산하기 위하여 $\ln k_2^*$ 와 P 의 관계를 고찰해 보면 일반적으로 식 (8)이 가장 적합하다는 것으로 알려졌다.^{12,13}

$$\ln k_2^* = A + BP + CP^2 \quad (8)$$

본 실험의 결과에서도 $\ln k_2^*$ 대 P 의 관계가 비선형임을 알 수 있으며(Fig. 4), 이상과 같은 근거에 의하여 이차함수꼴인 식 (8)을 택하였다. A , B 및 C 는 상수이고 P 는 압력을 나타낸다. 식 (8)을 일정 온도에서 미분하면 식 (9)가 얻어진다.

$$(\partial \ln k_2^* / \partial P)_T = B + 2CP \quad (9)$$

따라서 식 (7)과 (9)로부터 활성화부피 ΔV^* 와 대기압하에서의 활성화부피 ΔV_0^* 에 관한 식이 다음과 같이 유도된다.

$$\Delta V^* = -RT(B + 2CP) \quad (10)$$

$$\Delta V_0^* = -RTB \quad (11)$$

또한 ΔV^* 의 압력의존성은 압력에 관한 식 (10)을 미분함으로써 얻어진다.

$$-\Delta\beta^* = (\partial \Delta V^* / \partial P)_T = -2RTC \quad (12)$$

(10)~(12)식의 값들은 식 (8)의 계수 A , B , C 로부터 구할 수 있다. 또한 활성화상태에서의 solvation shell내의 압축률에 따른 charge development ΔP 를 알아보기 위하여 다음과 같은 식을 도입하였다¹⁴.

$$(\partial \Delta V^* / \partial P)_T = \frac{1}{\Delta P} (-\Delta V_0^*) + \text{constants} \quad (13)$$

또한 반응속도의 온도의존에 대한 식으로는 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{k_2^*}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^*}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (14)$$

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

상기와 같은 활성화파라미터들로부터 압력과 온도에 따른 용질-용매간의 상호작용을 고찰하였다.

결과 및 고찰

활성화부피(ΔV^*)의 측정. 온도, 용매 등의 여러 조건에서 iododestannylation에 대한 이차속도상수를 밀도보정을 위한 식 (6)을 이용하여 고압하에서 적용할 수 있는 물분율 단위로 된 이차속도상수 k_2^* 를 구하여 Table 1에 종합하였고, Table 1의 결과를 $\ln k_2^*$ 대 P 로 plot한 그림을 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 온도와 압력이 증가함에 따라 반응속도값이 증가함을 알 수 있고, 용매에 따라서는 *n*-헥산보다 아세톤에서 더 빠름을 알 수 있다. 또한 Fig. 2로부터 직선이 아닌 이차함수꼴의 곡선임을 알 수 있으며, 이러한 사실로부터 이차최소자승법을 사용하여 식 (8)의 계수 A , B 및 C 를 구하고 그로부터 ΔV^* 및 $\Delta\beta^*$ 를 계산하여

Table 1. Second order rate constants for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in *n*-hexane and acetone under various temperatures and pressures

Temp. (°C)	Pressure (bar)					
	1	200	600	800	1200	1600
(a) <i>n</i> -hexane ($k_2^* \times 10^4$ mol-fra. $^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$)						
10	1.056	1.559	3.228	4.468	7.523	10.93
25	3.357	5.305	11.97	17.05	30.72	47.86
35	9.730	15.77	37.56	54.93	104.9	172.7
(b) acetone ($k_2^* \times 10^2$ mol-fra. $^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$)						
10	8.431	11.61	20.40	25.82	38.82	51.99
25	12.96	18.49	34.74	45.52	72.92	106.8
35	20.58	29.98	60.82	77.90	134.7	196.8

Table 2에 종합하였다.

Table 2에 나타난 모든 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 음의 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 초기상태보다 더 극성인 전이상태에서 polar 또는 polarizable한 용매분자를 끌어 당기는 전기적 억압현상(electrostriction)이 일어나기 때문이다. 즉, 테트라메틸주석의 탄소 원자들은 주석 원자와 불안정한 dsp^3 혼성화 궤도함수로 결합되어 있다. 따라서 Scheme 2에서와

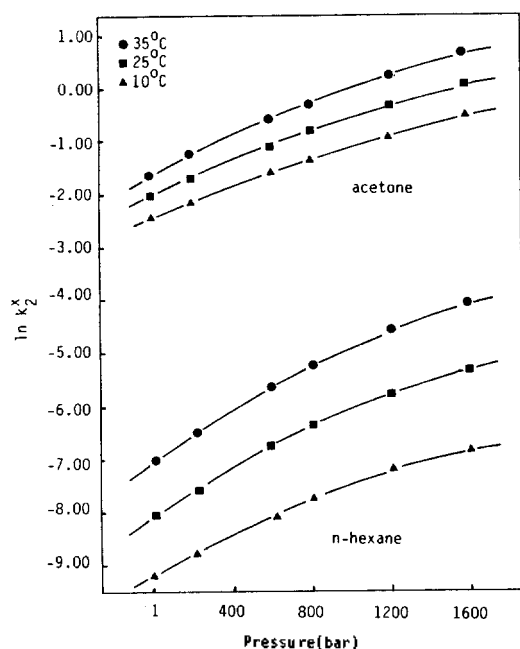
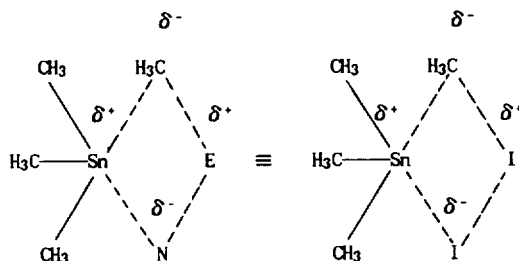


Fig. 2. Pressure dependence of $\ln k_2^\ddagger$ for the iododes-tannylation of tetramethyltin in *n*-hexane and acetone at various temperatures.

같이 요오드의 한 원자는 비어 있는 주석 원자의 d 궤도를 친핵체(N: pole nucleophile)처럼 공격하여 $\text{Sn}\cdots\text{C}$ bond breaking을 유도하며, 다른 한 요오드 원자는 탄소 원자를 친전자체(E: pole electrophile)로서 공격을 하여 $\text{C}\cdots\text{I}$ bond formation을 일으킨다.

그러므로 ΔV^\ddagger 가 음의 값을 나타낸다는 것은 $\text{Sn}\cdots\text{C}$ bond의 팽창에 의한 부피증가는 bond breaking-formation에 따른 비편재화된 전하로 인해서 주위 용매의 수축이 더 크다는 것을 의미한다. 또한, 이것은 용매분자가 비어 있는 주석 원자의 d 궤도함수를 공격해 들어갈 수 있는 친핵성도가 약하기 때문에 요오드의 특성인 E-N 효과¹⁵로 인해서 ΔV^\ddagger 가 four centered cyclic transition state($\text{S}_\text{T}2$)의 특징인 $-30\sim-40 \text{ ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract.}^{-1}$ 범위의 큰 값을 나타내는 것이다. *n*-헥산의 $|\Delta V^\ddagger|$ 값이 아세톤의 값보다 큰 것은 *n*-헥산이 아세톤보다 전기적 억압현상이 강하게 일어나고 있음을 뜻한다. 따라서 이온 또는 polar한 물질과 용매분자 사이에 정전기적 상호작용이 일어남으로써 음으로 ΔV^\ddagger 가 크게 나타난 것이며 ΔV^\ddagger 가 크다는 것은 반응물질과 용매분자가



Scheme 2.

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

Temp. (°C)	$-\Delta V^\ddagger$ ($\text{ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract.}^{-1}$)						$-\Delta\beta^\ddagger \times 10^2$ ($\text{ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract.}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
	1(bar)	200	600	800	1200	1600	
(a) <i>n</i> -hexane							
10	51.01	42.92	38.71	34.60	26.39	18.17	2.053
25	59.63	55.05	45.87	41.27	32.09	22.09	2.297
35	64.96	60.28	50.87	46.16	36.75	27.35	2.352
(b) acetone							
10	39.37	36.23	29.95	26.81	20.53	14.25	1.570
25	45.27	42.11	35.80	32.64	26.32	20.00	1.579
35	51.01	47.32	39.96	36.27	28.90	21.53	1.842

서로 부착하거나 조밀하게 배열하여 안정화가 되었다는 것을 말한다. 또한 압축율계수 $\Delta\beta^*$ 도 ΔV^* 의 경향성과 같으므로 *n*-헥산이 아세톤보다 용매화 효과가 큼을 의미한다.

본 반응의 charge development를 알아보기 위하여 식 (13)과 Table 2를 이용하여 Fig. 3과 기울기를 구해본 결과 평균압력 ΔP 가 약 2.989×10^3 bar이었다. 이 값을 Table 3에서와 같이 여러 반응과 비교해 보았다. Table 3에서 나타난 바와 같이 본 연구의 iododestannylation은 전이상태에서 큰 charge development를 이루고 있음을 알 수 있다.

이와같이 이온이 활발하게 생성되거나 소멸되어서 charge development가 큰 값이 나오는 반응에서는 전이상태에서 용매분자의 영향이 크게 좌우되며, 따라서 용매에 의한 부피변화 ΔV_s^* 를 동반한다.

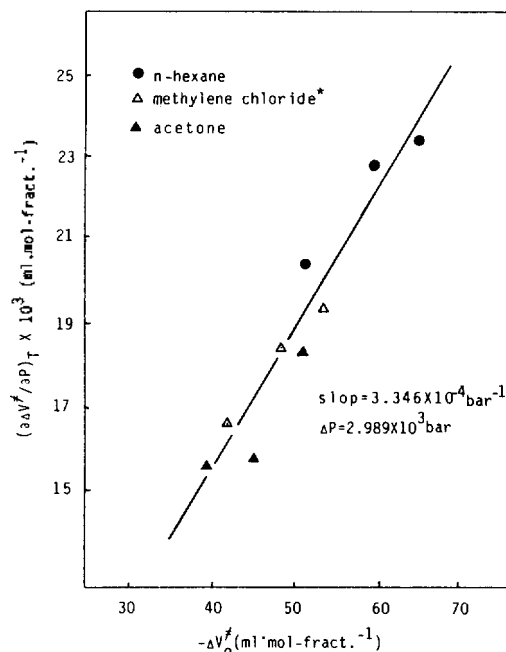


Fig. 3. Values of $(\partial\Delta V^*/\partial P)_T$ plotted against ΔV_s^* (*Reference 9).

이에 대한 Kondo 등¹⁹의 결과를 보면, charge development가 큰 반응에서는 결합이 끊어지므로 $\Delta V^* > 0$ 으로 예상되나, 실제로 $\Delta V^* < 0$ 이 나타나므로, 이것은 기질자체만의 ΔV_s^* 가 용매화에 의한 부피변화 ΔV_s^* 보다 작기 때문에 전 활성화부피 ΔV^* 는 ΔV_s^* 에 의해 좌우된다고 제안하였다. 따라서 본 연구에서도 ΔV^* 값이 음의 값을 나타냈을 뿐만 아니라 charge development가 상당히 크게 나왔으므로 전 활성화부피 ΔV^* 는 용매화에 따른 ΔV_s^* 에 의해 영향받는 것으로 알 수 있다.

활성화 파라미터. 활성화 파라미터 ΔH^* , ΔS^* 및 ΔG^* 는 전이상태이론²⁰에 의하여 식 (14)와 (15)로부터 최소자승법을 이용하여 각각 구하였다(Table 4). Table 4에서 두 용매에 대한 ΔH^* 값은 모두 비교적 적은 양의 값이며, ΔS^* 는 큰 음의 값을 이루고 있고, ΔG^* 는 ΔS^* 에 의존하고 있다. 즉 이 반응은 엔트로피조절반응임을 알 수가 있다. 이를 압력변화에 따른 그림(Fig. 4)으로 나타내 보면 그 경향성이 이분자반응의 전형적인 특징으로 나타난다^{14,21}. 이 반응에 대한 메카니즘을 더욱 뒷받침하기 위하여 다음과 같은 관계식을 인용하였다²².

$$\delta\Delta H^* = T\delta\Delta S^* \quad (16)$$

여기서 T 는 등속온도라 하며 이 값으로부터 반응

Table 4. Activation parameters for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in *n*-hexane and acetone under various pressures

Pressure (bar)	<i>n</i> -Hexane			Acetone		
	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*
1	60.98	105.7	92.50	22.88	184.5	77.89
200	63.73	92.72	91.38	24.52	176.1	77.01
600	67.24	74.16	89.35	28.59	157.0	75.41
800	69.37	64.06	88.47	29.06	153.4	74.78
1200	72.98	47.01	87.00	33.01	136.1	73.58
1600	76.58	31.20	85.98	35.70	124.1	72.69

Table 3. Comparison of iododestannylation with other reaction in charge development, ΔP

Reactions	Solvolytic ^a (mixed solvent)	Menschutkin ^b (pure solvent)	Iododestannylation (pure solvent)	Ionization ^c (pure solvent)
$\Delta P \times 10^{-3}$ (bar)	1.08	2.26	2.99	4.61

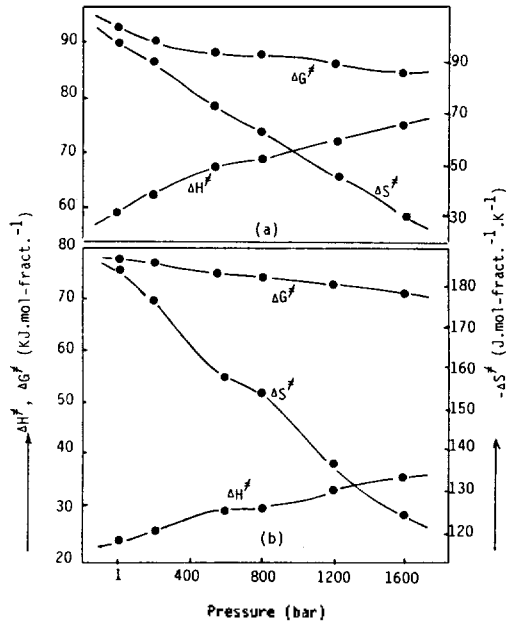


Fig. 4. Variation of ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger with various pressure in iododestannylation ((a) *n*-hexane, (b) acetone).

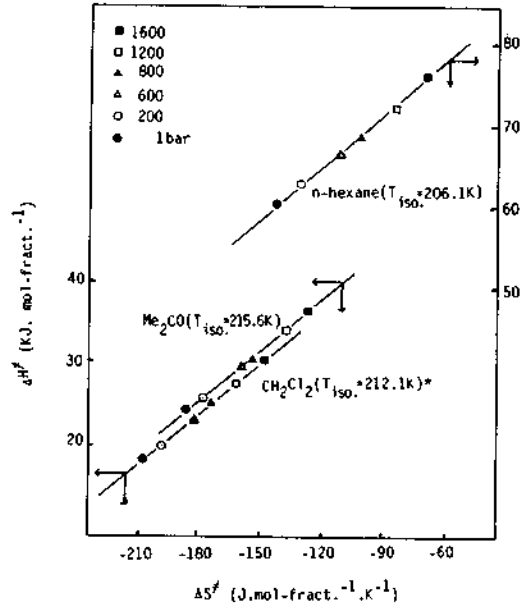
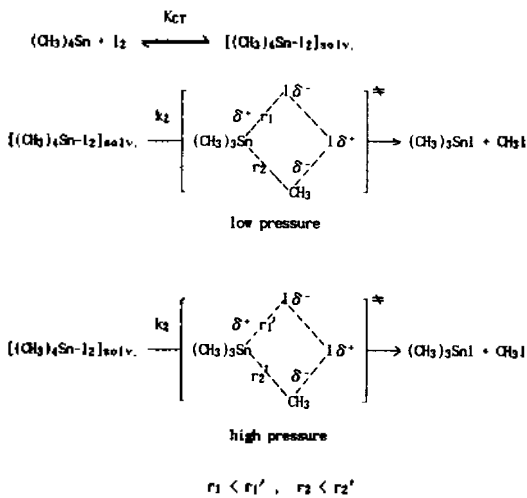


Fig. 5. The isokinetic relationship of iododestannylation between tetramethyltin and iodine in various solvents for pressure change (*Reference 9).



Scheme 3.

메카니즘을 정성적으로 예측할 수 있다. 식 (16)을 이용하기 위하여 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 plot하면 Fig 5와 같다. 등속온도(isokinetic temp.)와 실험온도(experimental temp.)를 비교하여 $T_{iso} > T_{exp}$ 이면 엔탈피 조절반응인 단분자반응이며, $T_{iso} < T_{exp}$ 는 두 용매에 대해서 모두 실험온도(298 K)보다 적게 나왔으므로

이는 이분자 반응성을 더욱 뒷받침해주는 결과라 하겠다(S_F2 , low pressure).

이상의 결과들로부터 전이상태의 분자모델은 Scheme 3과 같이 나타날 것이라고 생각한다. 그러나 압력이 증가함에 따라 $|\Delta V^\ddagger|$, $|\Delta S^\ddagger|$ 값이 감소하며 ΔH^\ddagger 값이 급격히 증가하고 있는 것은 Sn...C bond breaking이 C...I bond formation보다 선행되기 때문에 초기상태와 전이상태의 부피차이가 감소하고 있는 것이며, bond breaking에 의한 반응열의 증가를 초래하는 것이다(S_F2 border line, high pressure). 따라서 압력이 증가함에 따라 메카니즘이 미소하나마 변화고 있음을 예측할 수 있다.

인 용 문 헌

1. R. S. Mulliken and person, "Molecular Complexes", Whilley Interscience, New York, 1968.
2. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", Academic Press, New York, 1969.
3. M. Tamres, "Molecular Complexes", R. Foster, Ed., Paul Elek Co., Ltd., London, 1973.
4. R. Kuwae, T. Tanaka, and K. Kawakaki, *Bull.*

- Chem. Soc. Japan*, **52**, 437 (1979); *ibid.*, **48**, 2816 (1975).
5. A. K. Colter and J. M. R. Dack, "Molecular Complexes", R. Foster, Ed., Crane, Russack & Cd., New York, Vol. 1, p. 363 (1973).
 6. S. Fukuzumi and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2246 (1980); *ibid.*, **85**, 2254 (1980).
 7. J. B. Hyne *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2104 (1966).
 8. N. S. Issacs and K. Javaid, *Tetra. Lett.*, **35**, 3073 (1977); *ibid.*, **25**, 2407 (1974).
 9. O. C. Kwun *et al.*, *J. Basic Science*, Hanyang Univ., **7**, 199 (1988).
 10. E. A. Guggenheim and J. E. Pure, "Physicochemical Calculation", North-Holland Pub. Co., Holland, 2nd Ed., 1955.
 11. M. H. Abraham, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 24 (1974).
 12. M. J. Mackinon and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 3840 (1971).
 13. K. J. Laidler and R. Martin, *Inter. J. Chem. Kinetics*, **1**, 113 (1969).
 14. Y. Kondo and M. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3579 (1972).
 15. R. E. Dessy *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2683 (1959); **83**, 1163 (1961); **84**, 1172 (1962).
 16. O. C. Kwun *et al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 40 (1986).
 17. O. C. Kwun *et al.*, *ibid.*, **22**, 291 (1988).
 18. D. A. Lown, H. R. Thirsh, and L. W. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).
 19. Y. Kondo, H. Tojima, and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1408 (1967).
 20. S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, "The Theory of Rate Reaction", McGraw-Hill New York and London, 1941.
 21. T. Matsui and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1751 (1970).
 22. J. E. Leffer, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).