

Tetramethyltin과 Iodine 사이의 Iododestannylation에 대한 압력의 영향

權五千* · 李煥勳† · 全寅成

한양대학교 자연과학대학 화학과, †한서대학교 화학과

(1995. 1. 21 접수)

The Effect of Pressure on the Iododestannylation between Tetramethyltin and Iodine

Oh Cheun Kwun*, Young Hoon Lee†, and In Seung Jeun

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

†Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

(Received January 21, 1995)

요 약. 요오드와 테트라메틸주석간의 전하이동에 따른 상호작용을 사염화탄소 용매내에서 분광학적방법으로 연구하였다. 이들의 결과로부터 일시적인 전하이동 착물의 흡수 스펙트럼($\lambda_{max}=270$ nm)이 관찰되었으며, 흡수 스펙트럼의 후속적인 감소현상으로 요오드에 의한 테트라 메틸주석의 분해반응임을 알았다(iododestannylation). 따라서 iododestannylation에 대한 속도상수를 온도 10, 25 및 35 °C, 압력을 1200 bar까지 변화시켜 가면서 측정하였으며, 이때의 반응속도상수는 온도와 압력에 따라 증가함을 알았다. 이 반응속도 상수로부터 ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 의 값을 구했으며 이들 값으로부터 전이상태의 용매구조 변화 및 메카니즘을 규명하였다. 이러한 사실로부터 본 반응은 S_F2 메카니즘이 지배적이며 압력이 증가함에 따라 S_F2 의 성격이 약화됨을 알았다.

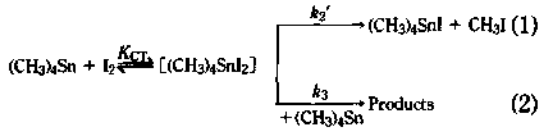
ABSTRACT. UV spectrophotometric investigation has been carried out on the system of charge-transfer (CT) complex with iodine and tetramethyltin in carbon tetrachloride solvent. The transient CT absorption spectrum can be observed in $\lambda_{max}=270$ nm and the subsequent disappearance of CT absorption spectrum was accompanied by the cleavage of tetramethyltin with iodine (iododestannylation). From there, the rate constants for the iododestannylation were determined at 10, 20 and 35 °C up to 1200 bar and the reaction rates were increased with increasing temperature and pressure. From these rate constants, the values of the activation parameters (ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) were obtained and from these values discussed in terms of solvent structure variation of transition state and mechanism. From these results, it was found that the reaction is followed with S_F2 mechanism and weakened S_F2 mechanism nature by increasing pressure.

서 론

전자주게-받게 상호작용은 Mulliken의 전하이동 (CT) 이론의 발전이래로 광범하게 연구되었다.¹⁻³ 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 반응속도론적현상을 동시에 측정할 수 있는 화학적 방법의 보완으로 할로젠과 유기금속의 상호작용이 활발히 연구중에 있다.⁴⁻⁶

따라서 본 연구는 사염화탄소 용매내에서 테트라 메틸주석과 요오드간의 iododestannylation을 다음과 같은 메카니즘에 의해 진행된다고 보았다.



Scheme 1.

Scheme 1에서 요오드의 소멸에 따른 속도법칙은 $-d[\text{I}_2]/dt = \{k_2' + k_3[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}]\} \cdot K_{\text{CT}}[\text{I}_2][(\text{CH}_3)_4\text{Sn}] / \{1 + K_{\text{CT}}[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}]\}$ 으로 주어지며, K_{CT} 와 k_2' 은 CT-complex의 형성과 소멸에 대한 평형상수와 일차 속도상수이고 k_3 는 테트라메틸주석의 농도가 낮은 경우에 10^{-8} 정도의 작은 값을 갖기 때문에 반응 (2)를 무시한 $-d[\text{I}_2]/dt = k_2'K_{\text{CT}}[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}][\text{I}_2] = k_2[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}][\text{I}_2]$ 의 속도법칙을 사용하였다. 또한 반응속도의 압력의존성으로부터 전이상태의 구조를 파악하여 메카니즘을 규명하기 위하여 활성화파라미터(ΔV^\ddagger , $\Delta \beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger)를 구명하였고, Hyne⁷과 Issacs 등⁸과 같이 이들 활성화 파라미터를 사용하였다. 또한 이 값들로부터 이미 보고된 전이상태 구조가 'two opened'인가, 혹은 'four centered cyclic'인가, 즉 $S_{\text{E}}2$ mechanism인지 $S_{\text{F}}2$ mechanism인지를 연구 검토하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 테트라메틸주석(Reagent grade, E. Merck, Germany)는 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr의 진공 장치내에서 degassing한 다음 P_2O_5 column을 통하여 정제하였다. 사염화탄소(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 cell과 고압장치(Swiss, NOVA)¹⁰를 사용하였으며, 실험온도는 항온조(JULABO F20, Germany)를 이용하여 고압분광 cell의 온도를 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 범위 이내로 유지시키면서 일정한 시간이 경과한 후에 반응조작을 통한 흡광도를 측정하였다.

용액의 제조방법은 이미 만들어 놓은 요오드의 저장용액($1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)으로 사용

할 때마다 표준용액 $6.263 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 만들어 용량 플라스크에 채운 후 증발에 의한 농도변화를 막기 위하여 parafilm(American Can. Co.)으로 봉하고 $4 \sim 5^\circ\text{C}$ 의 저온으로 보관하여 사용하였다. 테트라메틸주석의 농도는 본 연구실에서 제작한 용량 0.62 mL의 고압분광 cell¹⁰내에 요오드 용액을 넣고, micro 자동피펫($1 \sim 50 \mu\text{L}$, FINLAND)으로 $1 \sim 5 \mu$ 정도 주입시켜 조정하여 사용하였다.

반응속도의 측정. Scheme 1에서 iododestannylation의 속도법칙은 테트라메틸주석의 농도가 높을 때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_2[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}][\text{I}_2] \quad (3)$$

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

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_{\text{obs}}[\text{I}_2] \quad (4)$$

이때 유사일차 반응속도상수 k_{obs} 는 Guggenheim 법¹¹으로 식 (5)를 이용하여 최소자승법을 사용함으로써 구할 수 있다.

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

여기서 A_t 는 시간 t 에서 요오드의 흡광도이고 $A_{t+\Delta}$ 는 $t + \Delta$ 시간에서의 흡광도이다. Δ 는 constant increment로서 반감기의 2~3배 되는 시간을 나타낸다. 이렇게 하여 구한 반응속도상수 k_{obs} 를 테트라메틸주석의 농도에 따라 plot하여 그 기울기로부터 이차속도상수 k_2 를 구할 수 있으며, 밀도보정항을 위한 식¹²을 이용하여 고압에 적용할 수 있는 물분율 단위로 된 이차속도상수 k_2' 를 구하였다.

반응속도의 압력의존과 온도의존. 테트라메틸주석과 요오드 사이의 iododestannylation이 일어날 때 수반되는 활성화부피 변화 ΔV^\ddagger 는 다음과 같이 정의한다.

$$\Delta V^\ddagger = \bar{V}_i - \bar{V}_g \quad (6)$$

\bar{V}_i 는 전이상태의 분몰부피, \bar{V}_g 는 초기상태의 분몰부피를 나타내며 다음 식에 의하여 실험적으로 결정할 수가 있다.

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

ΔV^* 를 계산하기 위하여 $\ln k_2^*$ 와 P 의 관계를 고찰해 보면 일반적으로 식 (8)이 가장 적합하다는 것으로 알려졌다.^{8,13,14}

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

본 실험의 결과에서도 $\ln k_2^*$ 대 P 의 관계가 비선형임을 알 수 있으며(Fig. 1), 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 도입하였다.¹⁵

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

또한 반응속도의 온도의존에 대한 식으로는 다음과 같다.

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

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

위의 식들로부터 구한 활성화 파라미터들을 이용하여 압력과 온도에 따른 용질-용매간의 상호작용을 고찰하였다.

결과 및 고찰

활성화부피(ΔV^*)의 측정. 압력, 온도, 용매 등의 여러 조건에서 iododestannylation에 대한 이차속도 상수를 밀도보정을 위한 식¹²을 이용하여 고압하에 적용할 수 있는 물분율 단위로 된 이차속도상수 k_2^* 를 구하여 Table 1에 종합하였고 Table 1의 결과를 k_2^* 대 P 로 plot한 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 온도와 압력이 증가함에 따라 반응속도값이 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 1로부터 직선이 아닌 이차함수꼴의 곡선임을 알 수 있으며, 이러한 사실로부터 이차최소자승법을 사

Table 1. Second order rate constants ($k_2^* \times 10^3$ mol-fraction⁻¹·sec⁻¹) for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in carbon tetrachloride under various temperatures and pressures

Temp. (°C)	Pressure (bar)				
	1	200	600	800	1200
10	0.656	1.009	1.969	2.618	4.347
25	1.810	2.724	5.874	8.108	14.17
35	5.640	8.802	19.71	27.96	51.28

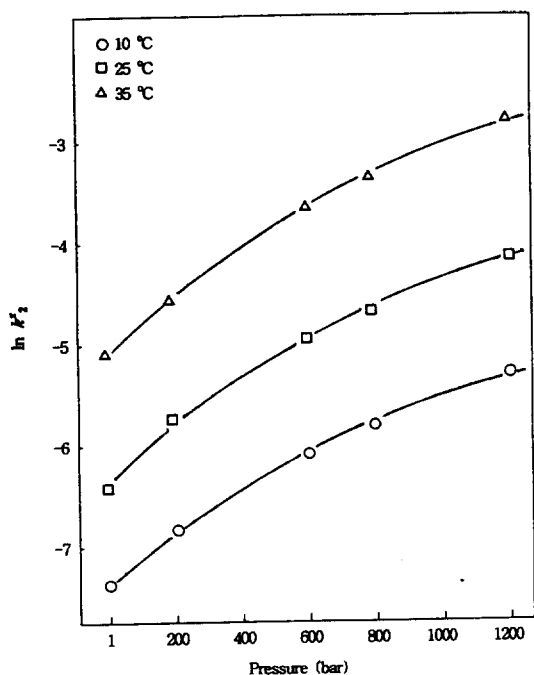
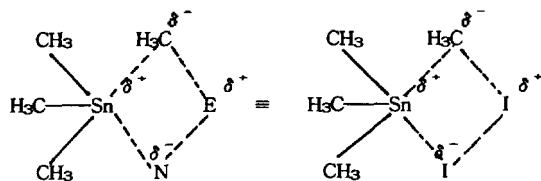


Fig. 1. Pressure dependence of $\ln k_2^*$ for the iododestannylation of tetramethyltin in carbon tetrachloride at various temperatures.

Table 2. Activation volumes (ΔV^\ddagger) and compressibility coefficients ($\Delta\beta^\ddagger$) for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in carbon tetrachloride at 10, 25 and 35 °C under various pressures

Temp. (°C)	$-\Delta V^\ddagger$ (mL·mol ⁻¹ ·fract ⁻¹)					$-\Delta\beta^\ddagger \times 10^2$ (mL·mol ⁻¹ ·fract ⁻¹ ·bar ⁻¹)
	1 (bar)	200	600	800	1200	
10	48.17	44.47	36.80	32.83	24.94	1.985
25	54.83	50.79	42.71	38.67	30.59	2.020
35	59.86	55.64	47.24	43.03	34.63	2.102



Scheme 2.

용하여 식 (8)의 계수 A , B 및 C 를 구하고 그로부터 ΔV^\ddagger 및 $\Delta\beta^\ddagger$ 를 계산하여 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 끌어당기는 전기적 억압현상(electrostriction)이 일어나기 때문이다. 즉, 테트라메틸주석의 탄소 원자들은 주석원자와 불안정한 dsp^3 혼성화 궤도함수로 결합되어 있다. 따라서 Scheme 2에서와 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 부피 증가보다는 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 효과¹⁶로 인하여 ΔV^\ddagger 가 four centered cyclic transition state(S_F2)의 특징인 $-40 \sim -60 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{fract}^{-1}$ 범위의 큰 값을

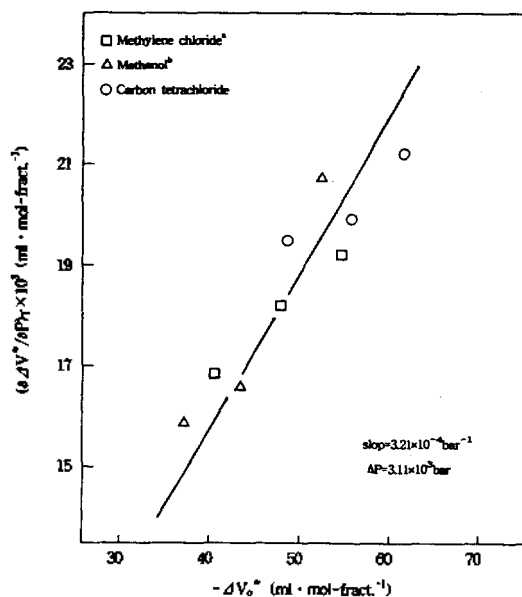


Fig. 2. Values of $(\partial\Delta V^\ddagger/\partial P)_T$ plotted against ΔV^\ddagger (°Ref. 9, °Ref. 10).

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

Reactions	Solvoly- sis ^a (mixed solvent)	Menschut- kin ^b (pure solvent)	iododestan- nylation (pure solvent)	ioniza- tion/ (pure solvent)
$\Delta P \times 10^{-3}$ (bar)	1.08	2.26	3.18	4.16

^aRef. 17, ^bRef. 18, °Ref. 19.

나타내는 것이다.

본 반응의 charge development를 알아보기 위하여 식 (13)과 Table 2를 이용하여 Fig. 2와 기울기를 구해본 결과 평균압력 ΔP 가 약 $3.11 \times 10^3 \text{ bar}$ 이었다. 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.

이와 같이 이온이 활발하게 생성되거나 소멸되어서 charge development가 큰 값이 나오는 반응에서는 전이상태에서 용매분자의 영향이 크게 좌우되며, 따라서 용매에 의한 부피변화 ΔV_s^\ddagger 를 동반한다. 이에 대한 Kondo²⁰ 등의 결과를 보면, charge deve-

Table 4. Activation parameters for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in carbon tetrachloride under various pressures

Pressure (bar)	ΔH_{av}^*	$-\Delta S_{av}^*$	ΔG^*		
			10 °C	25 °C	35 °C
1	58.53	99.38	88.67	88.16	89.15
200	58.53	94.38	85.67	87.09	88.04
600	62.86	74.98	84.09	85.21	85.96
800	64.72	66.04	83.42	84.41	85.07
1200	67.57	51.80	82.23	83.01	83.53

* ΔH^* : $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{fract}^{-1}$, ΔS^* : $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{fract}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ΔG^* : $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{fract}^{-1}$.

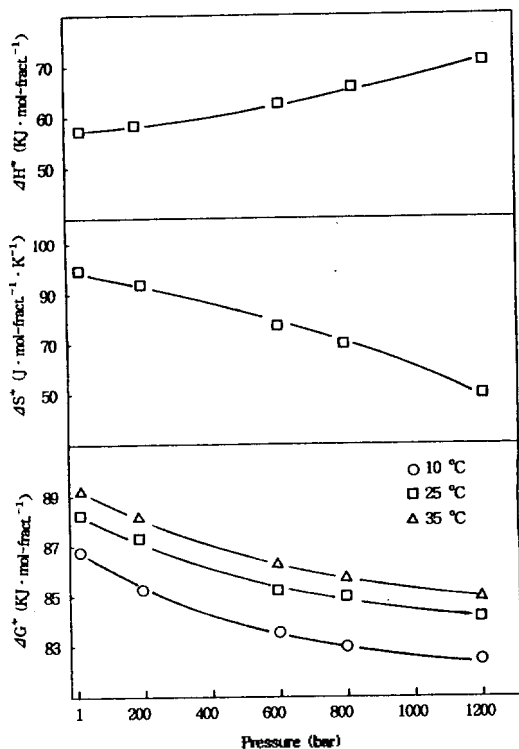


Fig. 3. Variation of ΔG^* , ΔH^* and ΔS^* with various pressure in iododestannylation.

lopment가 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 전체 활성화부피 ΔV^* 는 ΔV_s^* 에 의해 좌우된다고 제안하였다. 따라서 본 연구에서도 ΔV^* 값이 음의 값을 나타냈을 뿐만 아니라

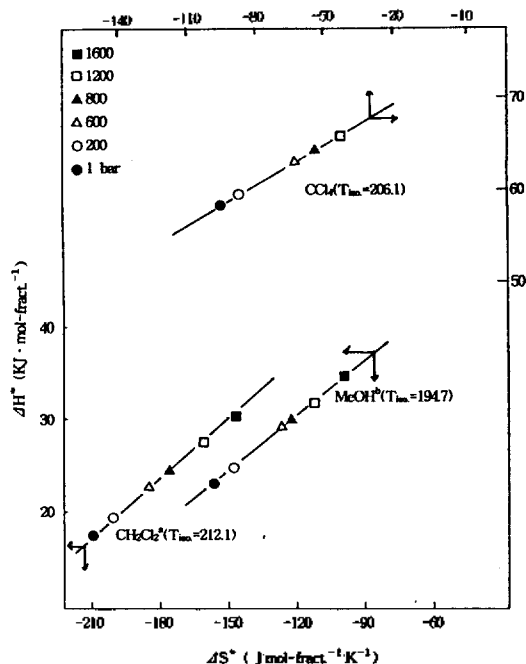


Fig. 4. The isokinetic relationship of iododestannylation between tetramethyltin and iodine in various solvents for pressure change (*Ref. 9, *Ref. 10).

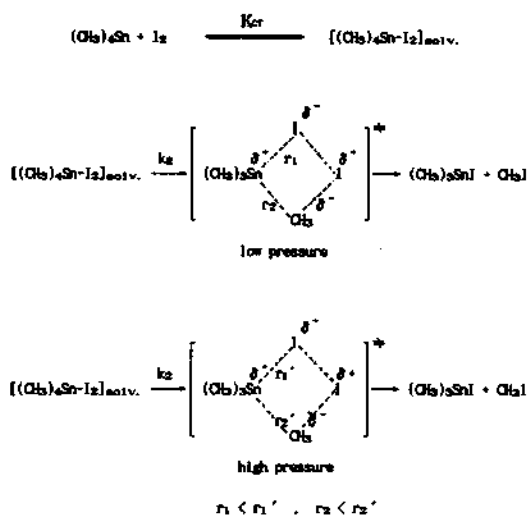
charge development가 상당히 크게 나왔으므로 전체 활성화부피 ΔV^* 는 용매화에 따른 ΔV_s^* 에 의해 영향받는 것으로 알 수 있다.

활성화 파라미터. 활성화 파라미터 ΔH^* , ΔS^* 및 ΔG^* 는 전이상태이론²¹에 의하여 식 (14)와 (15)로부터 최소자승법을 이용하여 각각 구하였다(Table 4). Table 4에서 ΔH^* 값은 모두 비교적 적은 양의 값이며, ΔS^* 는 큰 음의 값을 이루고 있고, ΔG^* 는 ΔS^* 에 의존하고 있다. 즉 이 반응은 엔트로피 조절반응임을 알 수 있다. 이를 입력변화에 따른 그림 (Fig. 3)으로 나타내 보면 그 경향성이 이분자반응의 전형적인 특징으로 나타난다.^{15,22}

이 반응에 대한 메커니즘을 더욱 뒷받침하기 위하여 다음과 같은 관계식을 인용하였다.²³

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

여기서 T 는 등속온도라 하며 이 값으로부터 반응메커니즘을 정성적으로 예측할 수 있다. 식 (16)을 이용하기 위하여 ΔH^* 와 ΔS^* 를 plot하면 Fig. 4와 같다.



Scheme 3.

등속온도(isokinetic temp.)와 실험온도(experimental temp.)를 비교하여 $T_{iso} > T_{exp}$ 이면 엔탈피조절반응인 단분자반응이며, $T_{iso} < T_{exp}$ 이면 엔트로피조절반응인 이분자반응으로 알려져 있다.²³ 본 실험에서의 T_{iso} 는 실험온도(298 K)보다 적게 나왔으므로 이는 이분자반응성을 더욱 뒷받침해 주는 결과라 하겠다(S_F2, low pressure). 이상의 결과로부터 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 변하고 있음을 예측할 수 있다.

인용문헌

- Mulliken, R. S.; Person, W. B. *Molecular Complexes*; Wiley Interscience: New York, 1968.
- Foster, R. *Organic Charge-Transfer Complexes*; Academic Press: New York, 1969.
- Tamres, M. *Molecular Complexes*; Foster, R., Ed.; Paul Elek Co., Ltd.: London, 1973.
- Kuwae, R.; Tanaka, T.; Kawakaki, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1979**, *52*, 437. *ibid.* **1975**, *48*, 2816.
- Colter, A. K.; Dack, J. M. R. *Molecular Complexes*; Foster, R., Ed.; Crane, Russack & Co.: New York, 1973; Vol. 1, p 363.
- Fukuzumi, S.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2246. *ibid.* **1980**, *85*, 2254.
- Hyne, J. B.; Golinkin, H. S.; Laidlaw, W. G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2104.
- Issacs, N. S.; Javaid, K. *Tetra. Lett.* **1977**, *35*, 3073; *ibid.* **1974**, *25*, 2407.
- Kwon, O. C.; Choi, K. J.; Lee, Y. H. *J. Basic Science Hanyang Univ.* **1988**, *7*, 199.
- Kwon, O. C.; Lee, Y. H. *This Journal*. **1993**, *37*, 555.
- Guggenheim, E. A.; Pure, J. E. *Physicochemical Calculation*, 2nd Ed.; North-Holland Pub. Co.: Holland, 1955.
- Abraham, M. H. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1974**, *11*, 24.
- Mackinnon, M. J.; Hyne, J. B. *J. Chem.* **1971**, *49*, 3840.
- Laidler, M. J.; Martin, R. *Inter. J. Chem. Kinetics* **1969**, *1*, 113.
- Kondo, Y.; Ohnishi, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1972**, *45*, 3579.
- Dessy, R. E.; Paulik, F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2683. *ibid.* **1961**, *83*, 1163. *ibid.* **1962**, *84*, 1172.
- Kwon, O. C.; Kyong, J. B. *This Journal* **1986**, *40*, 40.
- Kwon, O. C.; Choi, K. J.; Lee, Y. H.; Kyong, J. B.; Kim, J. R. *ibid.* **1988**, *32*, 291.
- Lown, D. A.; Thirsh, H. R. Jones, L. W. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 2073.
- Kondo, Y.; Tojima, H.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1967**, *40*, 1408.
- Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *The Theory of Rate Reaction*; McGraw-Hill: New York and London, 1941.
- Matsui, T.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 1751.
- Leffer, J. E. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1202.