

친핵성치환반응에서 압력과 온도변화에 따른 친핵체 효과

김세경* · 최성용 · 고영신[†]

한양대학교 자연과학대학 화학과

[†]서울교육대학교 과학교육과

(2004. 4. 29 접수)

Nucleophile Effects for the Reactions of Nucleophilic Substitution by Pressure p_x and Temperature

Se-Kyong Kim*, Sung-Yong Choi, and Young-Shin Ko[†]

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

[†]Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea

(Received April 29 2004)

요 약. 고진공 및 고압에서 친핵체변화에 따른 반응을 온도변화에 따라 속도론적으로 연구하였다. 유사 1° 차반응 속도상수, 2° 차반응속도상수, 열역학함수 및 Hammett ρ 값을 구하였다. ΔV^{\ddagger} , $\Delta\beta^{\ddagger}$ 및 ΔS^{\ddagger} 는 모두 음의 값을 나타내었으며, 모든 압력 조건에서 친핵체의 치환기효과 ρ_x 는 음의 값을 나타내었다. 전체적인 반응은 전형적인 S_N2 반응에 카니즘을 따르며, 압력과 친핵체 변화에 따라 반응메카니즘에 변화가 생김을 알 수 있다.

주제어: 친핵체, 속도론, 고압, 고진공, 치환기 효과

ABSTRACT. Kinetics for the nucleophiles have been studied under high vacuum and high pressures in various temperatures. Pseudo-first order rate constants, second order rate constants, thermodynamic parameters and Hammett ρ -values are determined. The values of ΔV^{\ddagger} , $\Delta\beta^{\ddagger}$ and ΔS^{\ddagger} are all negative. The Hammett ρ -values are negative for the nucleophile (ρ_x) over the pressure range studied. The results of kinetic studies for pressure and nucleophile show that these reactions proceed in typical S_N2 reaction mechanism and change of mechanism.

Keywords: Nucleophile, Kinetics, High Pressure, High Vacuum, Substituent Effect

서 론

반응속도에 대한 연구는 대부분 대기압하에서 이루어지고 있으나, 고진공장치와 압력장치를 이용하면 압력변화에 따른 반응속도의 변화를 연구함으로써 더욱 정확한 속도론적 해석이 가능하다. 특히, 친핵성치환반응에 대한 압력과 온도 변화에 따른 친핵체효과를 연구함으로써 반응메카니즘을 다양한 방법으로 해석할 수 있다. 압력과 친핵체변화에 따른 반응속도를 측정하고 이로부터 여러 가지 열역학함수와 Hammett 상수를 구하여 초기상태와 전이상태간의 부피변화인 ΔV^{\ddagger} 를 결

정함으로써 반응메카니즘에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다.¹ 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. 특히 전이상태에서 전하분리가 일어나는 반응의 경우 ΔV^{\ddagger} 값은 큰 음의 값을 나타내게 되며, ΔV^{\ddagger} 값이 음이면 전이상태에서의 용매 효과와 결합형성이 촉진된 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다. Evans와 Polanyi 등 여러 연구자들^{2,6}은 이

리한 ΔV^\ddagger 의 성질을 반응분자 자체의 부피변화와 용매 분자와의 상호 작용인 electrostriction 효과에 의한 부피 변화로 나누어 상세히 연구하였다.

또한 친핵체변화에 대한 주어진 반응의 감도로 전하 이동의 정도를 나타내는 Hammett ρ 값을 여러 압력조건에서 구하여 압력변화에 따른 전이상태 구조변화를 예측할 수 있는데, Ellis 등은 Hammett ρ 에 대한 압력 효과를 연구하여 용매분자에 의한 부피변화가 나타날 때 ρ 에 대한 압력효과가 존재하며 반응분자 자체의 부피변화는 매우 작음을 설명하였다. 이때 Hammett ρ 값은 결합형성에 따른 ρ 값과 결합파괴에 따른 ρ 값으로 나누어 생각할 수 있으며, ρ 값이 양이면 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 전전됨을 뜻하고, 음의 ρ 값을 가진 반응은 전이 상태에서 반응중심에 양의 하전이 발달된 것을 의미한다.

실 험

시약 및 기기. 친핵체로 사용된 pyridine, 3-methylpyridine, 3-chloropyridine과 기질인 benzoyl chloride는 모두 Aldrich(HPLC grade)를 사용하였으며, 이들 물질들을 고진공장치(10^{-5} ~ 10^{-6} torr)를 이용하여 3번에 걸친 degassing 과정과 P_2O_5 column을 통해 진공정제하여 사용하였다.

고진공반응은 본 연구실에서 제작한 고진공셀(용량 12 mL)에서 실행하였으며, 고압반응은 고압장치를 이용하여 자체 제작한 고압 전기전도도셀내에서 반응을 진행시켰다.

각 온도와 진공 및 고압조건에서 농도변화에 따른 반응용액의 전도도를 측정하기 위하여 백금 전극으로 된 고압전도도셀, 고압용기, 고진공장치 및 고압장치(Swiss NOVA)를 conductance meter(YSI model 32, Ohio)와 recorder(KIPP & ZONNEN BD 60, Holland)에 연결하여 사용하였다.

반응속도의 측정. 친핵체의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사일차반응으로 진행시켰으며, 반응시간 경과에 따른 전도도(λ_t) 및 무한시간 전도도(λ_∞)를 측정함으로써 식 (1)에 의해 유사일차반응속도상수($k_{obs.}$)를 구하였다.

$$-\ln(\lambda_\infty - \lambda_t) = k_{obs.} t + c_{const.} \quad (1)$$

또한 친핵체의 농도변화에 따른 $k_{obs.}$ 값으로부터 2차

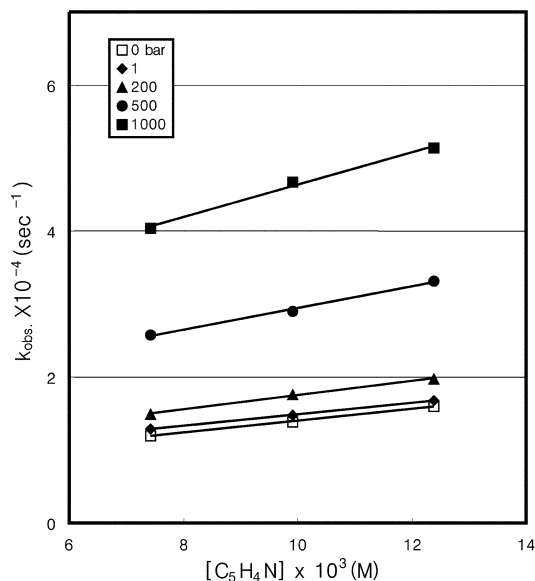


Fig. 1. Concentration effects of 3-methylpyridine on the pseudo first-order rate constant ($k_{obs.}$) with benzoyl chloride in acetonitrile at 25 °C under various pressures.

반응속도상수(k_2)를 구하였다.

결과 및 고찰

반응속도의 압력 및 온도의존. 친핵체의 농도변화에 따른 $k_{obs.}$ 값의 관계를 Fig. 1에 나타내었으며 이로부터 k_2 를 구하여 Table 1에 나타내었다.

전이상태이론⁹에 의해 반응속도상수의 압력의존성을 다음 식 (2)과 같이 활성화부피, ΔV^\ddagger 로 나타낼 수 있으며, 활성화부피 ΔV^\ddagger 를 계산하기 위하여 $\ln k_2$ 와 P의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

속도상수 k_2 와 압력 P에 대한 여러 가지 이론식¹⁰이 제시되고 있지만 다음과 같은 2차식이 주로 이용되고 있다.

$$\ln k = A - BP + CP' \quad (3)$$

친핵체와 염화벤조일류의 반응에 대한 실험결과를 고찰한 결과 식 (3)과 같은 2차함수꼴이 적합하였으며, 식 (3)의 적합성은 여러 연구자들¹¹에 의해 이미 밝혀진 바

Table 1. Second-order rate constants (k_2) for the reaction of substituted pyridines (X-C₅H₄N) with benzoyl chloride in acetonitrile at various temperatures and pressures

X-C ₅ H ₄ N	Temp.(°C)	$k_2 \times 10^3 (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$				
		0	1	200	500	1000 bar
3-CH ₃	10	2.427	2.562	3.187	4.830	7.486
	15	3.329	3.515	4.226	7.053	11.94
	20	5.138	5.407	6.818	10.67	19.18
	25	7.589	7.951	9.684	14.78	22.16
H	10	1.798	1.939	2.709	4.201	7.336
	15	2.767	2.896	4.097	6.656	11.99
	20	3.702	4.301	6.229	9.978	19.00
	25	6.339	6.679	9.105	14.00	23.73
3-Cl	10	0.125	0.143	0.182	0.244	0.409
	15	0.206	0.246	0.313	0.420	0.702
	20	0.334	0.370	0.480	0.647	1.097
	25	0.545	0.641	0.803	1.064	1.758

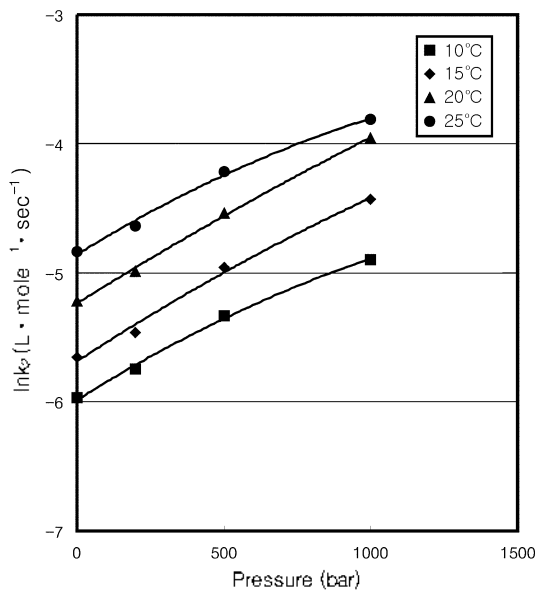


Fig. 2. Pressure dependence of $\ln k_2$ for the reaction of 3-methylpyridine with benzoyl chloride in acetonitrile under various pressures and temperatures.

있다. 식 (2)의 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 식 (4)에 의해 계산할 수 있으며,

$$\Delta V^\ddagger = -RT(B+2CP) \quad (4)$$

대기압(1기압)에서의 활성화부피(ΔV_0^\ddagger)는 계수 C의 값이 매우 작기 때문에 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta V_0^\ddagger = -RTB \quad (5)$$

또한 ΔV^\ddagger 의 압력의존성, 즉 활성화압축률계수($\Delta\beta^\ddagger$)는 다음과 같다.

$$\Delta\beta^\ddagger = -(\partial\Delta V^\ddagger/\partial P)_T \quad (6)$$

식 (3)의 계수 A, B 및 C 값으로부터 ΔV^\ddagger 와 ΔV_0^\ddagger 및 $\Delta\beta^\ddagger$ 를 계산할 수 있으며, 여러 가지 친핵체와 염화벤조일류의 반응에 대한 ΔV^\ddagger 값을 온도와 압력변화에 따라 Table 2에 종합하였다.

일반적으로 ΔV^\ddagger 는 반응초기(V_1)와 전이상태(V_2) 사이의 분몰부피변화인데¹²

$$\Delta V^\ddagger = V_2 - V_1 \quad (7)$$

식 (2)에 의해 $\Delta V^\ddagger < 0$ 이면, 즉 전이상태의 부피가 초기상태의 부피보다 작으면 반응속도는 압력증가에 따라 빨라지고 $\Delta V^\ddagger > 0$ 이면 느려진다. Table 2에서 ΔV^\ddagger 값은 모두 음의 값을 보이고 있으며, $|\Delta V^\ddagger|$ 는 압력증가에 따라 감소하고 온도증가에 따라 증가하고 있다. 이는 압력증가에 따라 반응초기 부피감소와 입체장애 효과의 증가에 따른 주위 용매분자와의 electrostriction 효과의 감소에 의해 V_2 와 V_1 의 차이가 다소 작아지고, 온도증가에 따른 반응초기 부피증가와 electrostriction 효과가 증가하여 V_2 와 V_1 의 차이가 더욱 커지기 때문이다. 또한 ΔV^\ddagger 는 반응물 자체의 부피변화(ΔV_s^\ddagger)와 전이상태에서의 반응물질과 용매와의 작용을 나타내는 electrostriction 효과로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화(ΔV_s^\ddagger)로 구분할 수 있다.

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_s^\ddagger + \Delta V_s^\ddagger \quad (8)$$

Table 2. Activation volume parameters for the reaction of substituted pyridines (X-C₅H₄N) with benzoyl chloride in acetonitrile at various temperatures and pressures

X-C ₅ H ₄ N	Temp. (°C)	-ΔV [‡] (mL · mole ⁻¹)				-Δβ 10 ² (mL · mole ⁻¹ · bar ⁻¹)
		1 ^a	200	500	1000 bar	
3-CH ₃	10	33.1	30.0	25.4	17.8	15.3
	15	33.6	33.2	29.9	24.5	10.8
	20	34.1	32.8	30.9	27.7	6.42
	25	34.7	31.1	25.6	16.4	18.3
H	10	41.0	37.0	30.9	20.8	20.2
	15	44.9	40.5	33.7	22.5	22.5
	20	45.5	41.6	35.7	25.8	19.8
	25	41.3	37.2	31.1	21.0	20.4
3-Cl	10	35.9	31.7	25.2	14.5	21.4
	15	38.3	34.5	28.5	17.5	22.4
	20	42.2	37.5	30.3	18.4	23.8
	25	45.3	40.3	33.9	21.7	25.4

^aWhen the -ΔV[‡] at 1atm apperas to -ΔV₀[‡].

반응과정에서 이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에서는 ΔV_i[‡]에 의하여 ΔV[‡]가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV_s[‡]에 의해서 ΔV[‡]가 결정된다. 이것은 이온성 용매분자를 끌어당기는 electrostriction 효과 때문이며, 이러한 현상 때문에 용매의 부피에 큰 변화가 있다고 보고되었다.¹³ 따라서 ΔV[‡]값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합형성이 촉진된 메커니즘으로 ΔV_s[‡]에 의해 지배되며, ΔV[‡]값이 양이면 결합의 파괴에 의한 메커니즘으로 ΔV_i[‡]에 의해 지배된다. 본 연구에서는 전체적으로 ΔV[‡]<0의 값을 나타내고 있

는데, 이는 전이상태에서 벤조일클로라이드류의 C-Cl 결합길이가 늘어남에 따른 부피변화보다 극성이 큰 용매인 아세토니트릴 분자에 의한 electrostriction 효과에 따른 부피변화 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 생각된다.

ΔV[‡]의 압력의존성인 Δβ[‡]값은 모두 음의 값을 나타내고 있는데, 이는 압력증가에 따라 -ΔV[‡]의 변화율이 감소하고 있음을 뜻한다.

압력변화에 따른 열역학적 고찰. 2차속도상수(k₂)값으로 부터 계산한 열역학적 활성화파라미터들(ΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡] 및 E_a)을 Table 3에 종합하였다.

Table 3. Activation thermodynamic parameters for the reaction of substituted pyridines with benzoyl chlorides in acetonitrile at 25°C under various pressures

X-C ₅ H ₄ N	Pressure (bar)					
	0	1	200	500	1000	
ΔH ^{‡a}	3-CH ₃	54.67	55.19	54.53	54.01	53.61
	p-H	51.64	51.28	51.06	50.51	50.09
	3-Cl	66.52	66.48	66.10	65.68	65.28
-ΔS ^{‡b}	3-CH ₃	112.4	113.2	112.2	110.5	107.8
	p-H	104.1	101.6	101.1	99.05	95.62
	3-Cl	84.31	83.27	82.56	81.58	78.66
ΔG ^{‡c}	3-CH ₃	84.32	84.20	83.70	82.61	81.43
	p-H	84.92	84.72	83.90	82.80	81.40
	3-Cl	91.03	90.68	90.10	89.39	88.15
E _a ^d	3-CH ₃	54.06	53.70	53.48	52.92	52.50
	p-H	57.09	57.61	56.94	56.43	56.02
	3-Cl	68.94	68.90	68.52	68.10	67.70

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

Table 4. Isokinetic temperatures (T_{iso}) for the reaction between substituted pyridines ($X-C_5H_4N$) with benzoyl chloride

$X-C_5H_4N$	3-CH ₃	H	3-Cl
$T_{iso}(K)$	260.06	159.19	236.67

전자주게 치환체(3-CH₃)의 친핵체의 경우 E_a 는 모든 온도와 압력조건에서 작아지고 있음을 알 수 있으며, 특히 전자주게 치환체인 친핵체의 경우 $-\Delta S^\ddagger$ 값이 증가하고 있으며, 압력증가에 따라 ΔH^\ddagger 값은 증가하는 반면 $-\Delta S^\ddagger$ 값과 ΔG^\ddagger 값은 감소하고 있다. 이것은 ΔG^\ddagger 값이 $-\Delta S^\ddagger$ 값에 영향을 받고 있는 것으로, 이러한 경향성은 여러 연구자들¹⁴에 의해 엔트로피 조절반응인 2분자반응메카니즘임을 입증하여 주고 있다.

또한 식 (9)에 의해 Lefler 등¹⁵이 제안한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이의

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

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

등속도관계로 부터 구한 등속온도(isokinetic temperature, T_{iso})를 Table 4에 나타내었다.

여기서 등속온도(T_{iso})가 실험온도(T_{exp})와 같을때 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 엔트로피조절반응으로 용매효과에 기인된다는 것이 잘 알려져 있다. 본 실험의 결과 등속온도가 실험온도(283.15 K, 293.15 K)보다 작으므로 반응속도는 ΔS^\ddagger 에 의한 엔트로피 조절반응인 2분자 반응임을 알 수 있다.

치환기효과와 압력의존성. 반응메카니즘의 연구에 유용한 자유에너지 직선관계¹⁷ 중 치환기 변화에 따른 Hammett 방정식¹⁸이 잘 알려져 있다. 여기서 ρ 는 치환기의 변화에 대한 주어진 반응의 감도를 나타내는 반응상수(reaction constant)인데, ρ 값이 양일때의 반응은 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 진전됨을 뜻하고, 음일때의 반응은 양의 하전이 진전됨을 나타내어 결합형성과 파괴에 대한 척도로 사용되어 왔다.

또한 Hammett ρ 값은 압력과 온도 및 용매의 변화에 따라 영향을 받게되며, 특히 압력변화에 따른 ρ 값의 변화를 식 (11)과 같이 나타낼 수 있으며, 식 (2)을 이용하여 식 (12)과 같은 ρ 값의 압력의존식을 구할 수 있다.

Table 5. Hammett ρ_x values for the reaction between substituted pyridines ($X-C_5H_4N$) and benzoyl chloride in acetonitrile at various temperatures and pressures

Temp. (°C)	$-\rho_x$				
	0	1	200	500	1000 bar
10	3.399	3.306	3.434	3.434	3.355
15	3.195	3.053	3.252	3.252	3.273
20	3.118	3.076	3.230	3.230	3.303
25	3.025	2.891	3.033	3.033	2.933

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

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

일반적으로 전이상태에서 용매분자의 electrostriction 효과가 중요한 반응에 대해 ρ 값에 대한 압력효과가 존재하며, 일정온도에서 σ 값이 증가할 때(전자받게 치환기) $-\Delta V^\ddagger$ 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. Table 1의 속도상수(k_2)로 부터 구한 친핵체(X)에 대한 Hammett ρ_x 값을 압력변화에 따라 계산하여 Table 5에 종합하였다.

양의 ρ 값일 경우 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 진전되어 결합형성이 우세함을 뜻하고, 음의 ρ 값일 경우 반응중심에 양의 하전이 진전됨을 뜻한다. Table 5에서 ρ_x 값은 모두 음의 값을 나타내고 있으며, 따라서 친핵체의 중심에는 양의 하전이 진전된 전이상태구조를 의미한다.

결 론

이상의 결과로 부터 친핵성치환반응의 경우 압력과 온도증가에 따라 화학반응속도는 증가하였으며, 친핵체에 전자주게 치환기가 치환되는 경우 반응속도는 더욱 증가하였으며 열역학적 결과와 활성화부피변화와 잘 일치하고 있다. 반면에 고진공상태에서의 반응속도는 압력감소 효과에 의해 다소 감소함을 알 수 있으나 가장 이상적인 반응조건이라 생각되어 진다. 친핵체의 치환기변화에 따른 치환기효과를 종합하면 친핵체의 반응중심에는 양의 전하가 진전되고 기질의 중심에는 음의 전하가 진전되는 전형적인 S_N2 반응메카니즘으로 결합파괴는 초기단계이나 결합형성은 매우 진전된 전이상태로 진행됨을 알 수 있었다.

인용문헌

1. Lim, J. W.; Kim, S. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **2003**, *47*(3), 206.
 2. Eckert, C. *Rep. Prog. Phys. Chem.* **1972**, *23*, 239.
 3. Jenner, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 137.
 4. Asano, T.; LeNoble, W. J. *Chem. Rev.* **1978**, 407.
 5. Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.
 6. Haberfield, P.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1792.
 7. Dickson, S. J.; Hyne, J. B. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2394.
 8. Ellis, A. J.; Fyfe, W. S.; Rutherford, R. I. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 176.
 9. Tamura, K.; Ogo, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1973**, *46*, 2988.
 10. Benson, S. W.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 259.
 11. Hyne, J. B. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2104.
 12. Kondo, Y.; Tojima, H.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **1972**, *45*, 3579.
 13. Whalley, E. "Advances in Physical Organic Chemistry", vol.2, Academic Press, N.Y. **1964**, 93.
 14. Archer, B. L.; Hudson, R. F. *J. Chem. Soc.* **1950**, *24*, 3258.
 15. Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 533.
 16. Isaacs, N. S. "Physical Organic Chemistry", 1st Ed, John Wiley & Sons, N.Y. **1987**, 379.
 17. Charton, M. *Progr. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 81.
 18. Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *19*, 156.
 19. Lee, I.; Kim, N. I.; Sohn, S. C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *23*, 4723.
-