

고압 및 고진공에서의 피리딘과 벤조일클로라이드류의 반응에 관한 속도론적 연구

김 세 경*

한양대학교 자연과학대학 화학과
(2004. 4. 1 접수)

Kinetic Studies for the Reactions of Pyridine with Benzoylchlorides under High Pressure and High Vacuum

Se-Kyong Kim*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received April 1, 2004)

요 약. 아세토니트릴 용매내에서 파라치환 염화벤조일류(p -CH₃, p -H, p -NO₂)와 피리딘의 반응속도를 온도와 압력변화에 따라 전기전도도법으로 측정하여 유사 1차반응속도상수와 2차반응속도상수를 구하였다. 이들 반응속도상수로부터 활성화파라미터들(ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)와 Hammett ρ 를 구하였다. 이때 ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$ 및 ΔS^\ddagger 는 모두 음의 값을 나타내었으며, 모든 압력 조건에서 기질의 치환기효과 ρ_s 는 양의 값을 나타내었다. 압력과 치환기 변화에 따른 속도론적 연구를 종합하면, 전체적인 반응은 전형적인 S_N2 반응메카니즘을 따르며, 압력 증가에 따라 결합 형성이 더욱 촉진된 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

주제어: 전도도법, 속도론, 고압, 고진공

ABSTRACT. The reaction rates of *para*-substituted benzoyl chlorides (p -CH₃, p -H, p -NO₂) with pyridine have been measured employing the conductometry method in acetonitrile. The pseudo first-order and second-order rate constants were determined at various pressures and temperatures. The activation parameters (ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger) and the Hammett ρ -values are determined from the values of rate constant. The values of ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$ and ΔS^\ddagger are all negative. The Hammett ρ -values are positive for the substrate (ρ_s) over the given pressure range. The results of kinetic studies, for the pressure and substituent changes, show that these reactions are proceeded by a typical S_N2 reaction mechanism and its bond formation is favored with elevating pressure.

Keywords: Conductometry, Kinetic, High Pressure, High Vacuum

서 론

친핵성 치환반응에 대한 속도론적 연구를 통한 전이 상태 구조 규명에 많은 연구가 이루어지고 있으나, 대부분의 경우 대기압에서의 치환기효과나 용매효과를 연구하여 반응메카니즘을 제안하고 있다. 그러나 높은 압력을 장시간 유지할 수 있는 분체점이 Bridgman¹⁾에 의해 해결됨에 따라 압력파라미터를 이용하여, 압력변화

에 따른 반응속도의 측정으로부터 초기상태와 전이상태간의 부피변화 ΔV^\ddagger 를 결정함으로써, 반응메카니즘에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다.²⁾ 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 된

다.⁵ 특히 전이상태에서 전하분리가 일어나는 반응의 경우 ΔV^\ddagger 값은 큰 음의 값을 나타내게 되며, ΔV^\ddagger 값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합형성이 촉진된 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다. Evans와 Polanyi 등 여러 연구자들^{6,7}은 이러한 ΔV^\ddagger 의 성질을 반응분자 자체의 부피변화와 용매 분자와의 상호 작용인 electrostriction 효과에 의한 부피변화로 나누어 상세히 연구하였다. 특히 Dickson과 그 공동 연구자들⁸은 온도가 증가하면 전이상태에서 전하전도도가 촉진되어 용매의 electrostriction 효과가 증가하고, ΔV^\ddagger 는 음의 값으로 증가하게 되어 더욱 안정된 전이상태구조로 되는 ΔV^\ddagger 의 온도 의존성을 연구하였다.

또한 치환체변화에 대한 주어진 반응의 감도로 전하 이동의 정도를 나타내는 Hammett ρ 값을 여러 압력조건에서 구하여 압력변화에 따른 전이상태 구조변화를 예측할 수 있는데, Ellis 등⁹은 Hammett ρ 에 대한 압력효과를 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 진전됨을 뜻하고, 음의 ρ 값을 가진 반응은 전이상태에서 반응중심에 양의 하전이 발달된 것을 의미한다.

본 연구에서는 파라치환 염화벤조일류($p\text{-C}_6\text{H}_5$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-NO}_2$)와 피리딘의 반응메카니즘을 연구하기 위하여 온도와 압력 및 치환체변화에 따른 반응속도상수를 진공장치와 고압장치를 이용하여 구하였다. 이로부터 각 조건에서의 활성화파라미터들(ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 와 ΔG^\ddagger)을 구하고, 기질의 치환체변화에 따른 Hammett ρ 값을 산출하여 반응상수 ρ 의 압력 의존성을 연구하였으며, 위의 결과를 종합하여 치환체와 압력변화에 따른 전이상태구조의 변화를 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. Acetonitrile, pyridine, benzoyl chloride 및 p -methylbenzoyl chloride는 모두 Aldrich제(HPLC grade)를 사용하여 고진공장치(10^{-5} - 10^{-6} torr)에서 여러번 degassing한 후 P_2O_5 column을 통하여 vacuum transfer하여 정제하였고, p -nitrobenzoyl chloride (Aldrich, HPLC grade)는 CCl_4 (Aldrich, HPLC grade)에 용해시

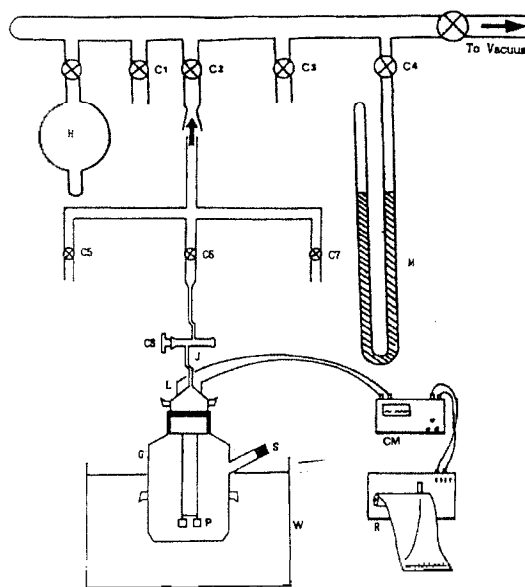


Fig. 1. Schematic diagram of high vacuum apparatus. C1-C8: Vacuum stop cocks M: Manometer J: Joint I: Platinum wire S: Septum P: Platinum electrodes W: Water bath CM: Conductor meter R: Recorder G: Glass vessel H: gas storage bulb

kin 후 세결정하여 사용하였다. 각 온도와 진공 및 고압 조건에서 농도변화에 따른 반응용액의 전도도를 측정하기 위하여 백금 전극으로부터 고압전도도셀, 고압용기, 진공장치 및 고압장치(Swiss NOVA)를 conductance meter(YSI model 32, Ohio)와 recorder(KIPP & ZONNEN BD 60, Holland)에 연결하여 사용하였으며, 진공장치를 Fig. 1에 나타내었다.

반응속도의 측정. 피리딘과 파라치환 염화벤조일류($p\text{-C}_6\text{H}_5$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-NO}_2$)의 반응은 Menshutkin반응¹⁰의 결과로 염(pyridinium salt)이 생성됨으로 반응용액의 전도도는 증가한다. 기질의 농도를 10^{-1} - 10^{-5} M 범위, 피리딘의 농도를 10^{-1} - 10^{-3} M 범위에서 변화시키면서 일정한 온도와 진공 및 여러압력하에서 반응을 진행시켰다. 친핵체인 피리딘의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사 1차반응으로 진행시켰으며,

$$\frac{d[Y-C_6H_4COCl]}{dt} = k_2[X-C_5H_4N][Y-C_6H_4COCl] \quad (1)$$

$$-\frac{d[Y-C_6H_4COCl]}{dt} = k_{obs}[Y-C_6H_4COCl] \quad (2)$$

반응시간 경과에 따른 전도도 λ_t 및 무한시간 전도도 λ_∞ 를 측정함으로써 식 (3)에 의해 유사1차반응속도상수를 구하였다.¹¹

$$-\ln(\lambda_\infty - \lambda_t) = k_{\text{obs}} \cdot t + \text{const.} \quad (3)$$

또한 피리딘의 농도변화에 따른 k_{obs} 값으로부터 2차 반응속도상수(k_2)를 구하였고, 고압 전도도셀을 고압 장치에 연결하고 진공전도도셀은 진공장치에 연결하여 진행시켰다.

결과 및 고찰

반응속도의 압력 및 온도의존. 압력변화에 따라 반응속도는 변하며, 전이상태이론¹²에 의해 반응속도상수의 압력의존성을 다음과 같이 활성화부피 ΔV^\ddagger 로 나타낼 수 있다.

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

활성화부피 ΔV^\ddagger 를 계산하기 위하여 $\ln k_2$ 와 P의 관계를 고찰해보면(Table 1, Fig. 2), 속도상수 k_2 와 압력 P에 대한 정확한 이론식이 알려져있지 않지만 다음과 같은 4가지 실험식이 주로 이용되고 있다.^{13,14}

$$\ln k = A + BP; \text{Linear} \quad (5)$$

$$\ln k = A + BP + CP^2; \text{Quadratic} \quad (6)$$

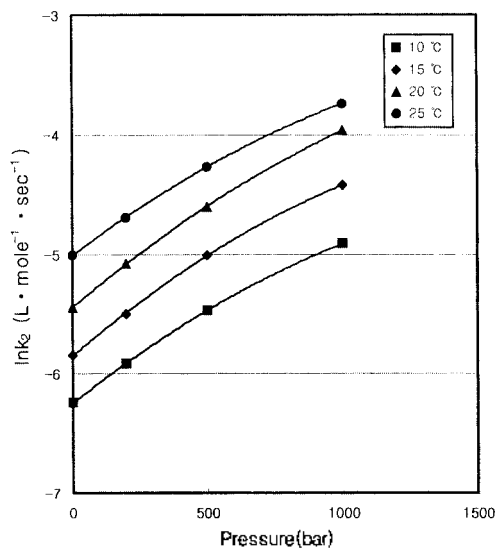


Fig. 2. Pressure dependence of $\ln k_2$ for the reaction of pyridine with benzoyl chloride in acetonitrile under various pressures.

$$\frac{\ln(k_P/k_O)}{P} = A + BP^{0.523}; \text{Benson-Berson} \quad (7)$$

$$\frac{\ln(k_{n-1}/k_n)}{P_{n-1} - P_n} = A + B \left(\frac{P_{n-1} + P_n}{2} \right); \text{Incremental} \quad (8)$$

피리딘과 염화벤조일류의 반응에 대한 실험결과를 고찰한 결과 식 (6)과 같은 2차함수꼴이 적합하였으며, 식 (6)의 적합성은 여러 연구자들¹⁵에 의해 이미 밝혀진 바

Table 1. Second-order rate constants (k_2) for the reaction of *p*-substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at various temperatures and pressures

Y-C ₆ H ₄ COCl	Temp. (°C)	$k_2 \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$				
		0	1	200	500	1000 bar
<i>p</i> -CH ₃	10	1.058	1.120	1.385	2.284	3.536
	15	1.705	1.726	2.147	3.566	5.523
	20	2.511	2.697	3.335	5.555	8.686
	25	3.962	4.127	5.100	8.364	12.79
<i>p</i> -H ^o	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
<i>p</i> -NO ₂	10	18.46	19.60	29.51	51.12	89.82
	15	24.85	26.02	39.38	70.74	128.8
	20	32.35	34.24	52.92	94.13	172.1
	25	47.31	49.70	73.53	126.3	219.7

^o*p*-H: Benzoyl chloride

있다. 따라서 식 (4)의 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 식 (9)으로 변 환된다.

$$\Delta V^\ddagger = -RT(B \cdot 2CP) \quad (9)$$

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

$$\Delta V_0^\ddagger = -RTB \quad (10)$$

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

$$\Delta\beta^\ddagger = -(\partial\Delta V^\ddagger / \partial P)_T = 2RTC \quad (11)$$

식 (6)의 계수 A, B 및 C 값으로 부터 ΔV^\ddagger 와 ΔV_0^\ddagger 및 $\Delta\beta^\ddagger$ 를 계산할 수 있으며, 피리딘과 치환된 염화벤 조일류의 반응에 대한 활성화부피(ΔV^\ddagger)값을 온도와 압 력변화에 따라 Table 2에 종합하였다.

모든 경우에 있어서 k_{23} 는 온도와 압력증가에 따라 증 가하고 있으며, 기질에 전자받게 치환체가 치환된 경우 반응속도는 증가하였다. 일반적으로 ΔV^\ddagger 는 반응초기 (I_1)와 전이상태(I_2) 사이의 분몰부피변화인데¹⁶

$$\Delta V^\ddagger = V_2 - V_1 \quad (12)$$

식 (4)에 의해 $\Delta V^\ddagger < 0$ 이면, 즉 전이상태의 부피가 초 기상태의 부피보다 작으면 반응속도는 압력증가에 따라 빨라지고 $\Delta V^\ddagger > 0$ 이면 느려진다. Table 2에서 ΔV^\ddagger 값 은 모두 음의 값을 보이고 있으며, $-\Delta V^\ddagger$ 는 압력증가 에 따라 감소하고 온도증가에 따라 증가하며 기질의 치

환기에 따라 $p\text{-Cl}$, $p\text{-H}$, $p\text{-NO}_2$ 순으로 증가하고 있다. 이는 압력증가에 따라 반응초기 부피감소와 입체장애효 과의 증가에 따른 주위 용매분자와의 electrostriction 효 과의 감소에 의해 I_1 와 I_2 의 차이가 다소 작아지고, 온도증가에 따른 반응초기 부피증가와 electrostriction 효과가 증가하여 I_1 와 I_2 의 차이가 더욱 커지기 때문 이며, $p\text{-NO}_2$ 치환기의 경우는 전이상태에서의 전하편 재화 효과에 의한 electrostriction 효과가 더욱 크게 작용하기 때문이다. 또한 ΔV^\ddagger 는 반응물 자체의 부피 변화(ΔV_r^\ddagger)와 전이상태에서의 반응물질과 용매와의 작 용을 나타내는 electrostriction 효과로 인한 용매분자의 제배열에서 생기는 부피변화(ΔV_s^\ddagger)로 구분할 수 있다.⁶

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_r^\ddagger + \Delta V_s^\ddagger \quad (13)$$

반응과정에서 이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에서는 ΔV_r^\ddagger 에 의하여 ΔV^\ddagger 가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV_s^\ddagger 에 의하여 ΔV^\ddagger 가 결정된다. 이것은 이온성 용매분자를 끌어당기는 electrostriction 효과 때문이며, 이러한 현상 때문에 용매의 부피에 큰 변화가 있다고 보고되었다.^{17,18} 따라서 ΔV^\ddagger 값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합형성이 촉진된 메카니 즘으로 ΔV_s^\ddagger 에 의해 지배되며, ΔV^\ddagger 값이 양이면 결합 의 파괴에 의한 메카니즘으로 ΔV_r^\ddagger 에 의해 지배된다. 본 연구에서는 전체적으로 $\Delta V^\ddagger < 0$ 의 값을 나타내고 있는데, 이는 전이상태에서 벤조일클로라이드류의 C-Cl 결합길이 늘어남에 따른 부피변화보다 극성이 큰 용 매인 아세토니트릴 분자에 의한 electrostriction 효과에

Table 2. Activation volume parameters, for the reaction of *p*-substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at various temperatures and pressures

Y-C ₆ H ₄ -COCl	Temp. (°C)	$-\Delta V^\ddagger$ (mL · mole ⁻¹)				$-\Delta\beta \cdot 10^2$ (mL · mole ⁻¹ · bar ⁻¹)
		1	200	500	1000 bar	
<i>p</i> -Cl	10	38.3	34.1	27.8	17.2	21.2
	15	39.3	35.0	28.4	17.5	21.9
	20	39.5	35.4	29.1	18.7	20.9
	25	39.6	35.2	28.6	17.6	22.1
<i>p</i> -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
<i>p</i> -NO ₂	10	53.5	46.3	35.6	17.6	35.8
	15	56.3	49.1	38.1	19.9	36.4
	20	58.3	50.6	39.0	19.7	38.6
	25	59.0	48.2	31.9	19.9	44.2

^a*p*-H: Benzoyl chloride

Table 3. Activation parameters for the reaction of *p*-substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at 25 °C under various pressures

	Y-C ₆ H ₄ -COCl	Pressure (bar)				
		0	1	200	500	1000
ΔH^\ddagger ^a	<i>p</i> -CH ₃	58.61	58.77	58.66	58.48	58.10
	<i>p</i> -H	54.67	55.19	54.53	54.01	53.61
	<i>p</i> -NO ₂	40.87	40.57	40.15	39.69	39.38
$-\Delta S^\ddagger$ ^b	<i>p</i> -CH ₃	94.41	93.48	92.08	88.52	86.18
	<i>p</i> -H	104.1	101.6	101.1	99.05	95.62
	<i>p</i> -NO ₂	134.5	134.1	132.1	129.0	125.3
ΔG^\ddagger ^c	<i>p</i> -CH ₃	86.05	85.94	85.42	84.21	83.15
	<i>p</i> -H	84.92	84.72	83.90	82.80	81.40
	<i>p</i> -NO ₂	79.67	79.54	78.54	77.18	75.78
E _a ^d	<i>p</i> -CH ₃	61.02	61.19	61.08	60.87	60.52
	<i>p</i> -H	57.09	57.61	56.94	56.43	56.02
	<i>p</i> -NO ₂	43.29	42.99	42.58	42.11	41.79

^a ΔH^\ddagger : kJ · mole⁻¹, ^b ΔS^\ddagger : J · mole⁻¹ · K⁻¹, ^c ΔG^\ddagger : kJ · mole⁻¹, ^dE_a: kJ · mole⁻¹

따른 부피변화 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 생각 된다.

ΔV^\ddagger 의 압력의존성인 $\Delta\beta^\ddagger$ 값은 모두 음의 값을 나타 내고 있는데, 이는 압력증가에 따라 $-\Delta V^\ddagger$ 의 변화율이 감소하고 있음을 뜻한다.

압력변화에 따른 열역학적 고찰. 2차속도상수(k_2)값으로 부터 계산한 열역학적 활성화파라미터들(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 및 E_a)을 Table 3에 종합하였다. 특히 전자받게 치환체(*p*-NO₂)인 기질의 경우 $-\Delta S^\ddagger$ 값이 매우 큰 값으로 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 연구자들¹⁾에 의해 엔트로피 조절반응인 2분자반응메카니즘임을 입증하여 주고 있다.

또한 식 (14)에 의해 Leffler 등²⁾이 제안한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이의

$$\delta\Delta H^\ddagger - T_{iso} \delta\Delta S^\ddagger \quad (14)$$

$$\delta\Delta G^\ddagger - \delta\Delta H^\ddagger - T \delta\Delta S^\ddagger - (T_{iso} - T) \delta\Delta S^\ddagger \quad (15)$$

등속도관계(isokinetic relation)로부터 구한 등속온도(isokinetic temperature, T_{iso})를 Fig. 3와 Table 4에 나타 내었다. 여기서 등속온도(T_{iso})가 실험온도(T_{exp})와 같을 때 용매효과나 치환기효과에 무관하게 반응속도상수의 변화가 없게되며, 일반적으로 등속온도가 실험온도보다 크게 나타나면($T_{iso} > T_{exp}$) 반응속도는 주로 엔탈피에 의해 조절되며, 등속온도가 실험온도보다 작으면($T_{iso} < T_{exp}$)

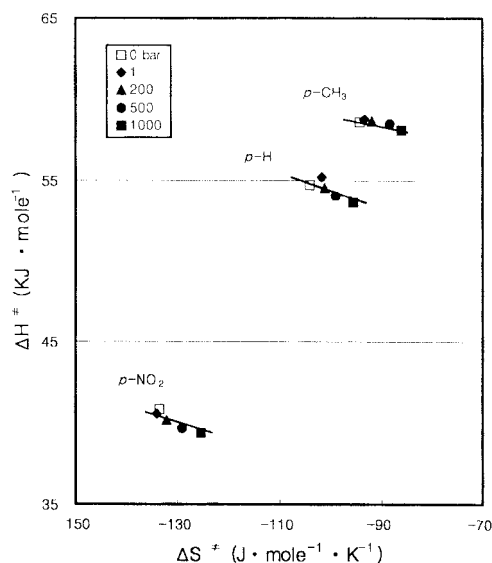


Fig. 3. Isokinetic relations for the reaction of pyridine with *p*-substituted benzoyl chlorides in acetonitrile at various pressures.

용속도는 엔트로피에 의한 엔트로피조절반응으로 용매 효과에 기인된다는 것이 잘 알려져 있다. 본 실험의 결과 등속온도가 실험온도(283.15, 293.15 K)보다 작으므로 반응속도는 ΔS^\ddagger 에 의한 엔트로피 조절반응인 2분자 반응임을 알 수 있다.

활성화부피와 활성화엔트로피. Table 2와 Table 3의 결과로부터 대기압에서의 활성화부피 ΔV_0^\ddagger 와 활성화

Table 4. Isokinetic temperatures (T_{iso} : K) for the reaction between pyridine with *p*-substituted benzoyl chlorides

p -CH ₃ C ₆ H ₄ COCl	C ₆ H ₅ COCl	p -NO ₂ C ₆ H ₄ COCl
261	260	146
65	159	157
248	236	274

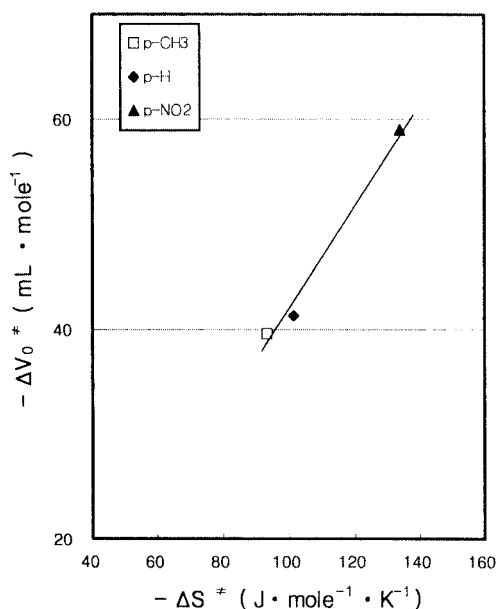


Fig. 4. The relation of activation entropy (ΔS^\ddagger) vs. activation volume (ΔV_0^\ddagger) for the reaction of pyridine with *p*-substituted benzoyl chlorides ($Y-C_6H_4COCl$) in acetonitrile at 25 °C.

엔트로피 ΔS^\ddagger 의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 전이상태에서 전하분리가 일어나는 반응의 경우 ΔV_0^\ddagger 값(-30 ~ -50 ml·mol⁻¹)과 ΔS^\ddagger 값(-20 ~ -30 cal·K⁻¹·mol⁻¹)은 큰 음의 값을 나타내나고 이미 보고된 바 있으며,²¹ 본 반응의 경우도 이와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. ΔV_0^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 관계는 electrostriction theory의 설명이며, 본 반응의 경우 $-\Delta V_0^\ddagger$ 값의 증가에 따라 $-\Delta S^\ddagger$ 값도 증가하고 있다. Menschutkin 반응의 경우 전이상태의 polarity가 반응물보다 크기 때문에 전하분리에 의한 용매의 electrostriction 효과에 의해 ΔV_0^\ddagger 는 음의 값을 나타내며, $-\Delta V_0^\ddagger$ 값이 증가하면 electrostriction 효과가 더욱 크게 작용하여 용매분자의 자유도 감소에 따라 $-\Delta S^\ddagger$ 값도 증가하게 되어 전이상태의 안정도가 증가하는 $-\Delta V_0^\ddagger$ 와 $-\Delta S^\ddagger$ 의 상관관계를 설명할 수 있다. 그러나 압력변화에 따라 반응물과 전이상태의 부피가 변하기 때문에 ΔV^\ddagger 값에 변화가 생겨 ΔV^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 의 상관관계

는 다소 불확실하게 되어 ΔV^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 의 관련성은 대기압에서 의미가 있음을 알 수 있었다. 따라서 반응메카니즘의 연구에는 대기압에서의 부피변화(ΔV_0^\ddagger)가 유용함을 알 수 있다.

치환기효과와 압력의존성. 반응메카니즘의 연구에 유용한 자유에너지 직선관계²² 중 치환기 변화에 따른 Hammett 방정식²³이 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 (16)과 같이 나타낼 수 있으며, 식 (4)을 이용하여 식 (17)과 같은 ρ 값의 압력의존식을 구할 수 있다.

$$\Delta G^\ddagger = -2.303 RT \rho \sigma \quad (16)$$

$$-\Delta V^\ddagger = 2.303 RT \sigma \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (17)$$

일반적으로 전이상태에서 용매분자의 electrostriction 효과가 중요한 반응에 대해 ρ 값에 대한 압력효과가 존재하며, 일정온도에서 σ 값이 증가할 때(전자받개 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)로부터 구한 기질의 치환체(Y)에 대한 Hammett ρ_Y 값을 압력변화에 따라 계산하여(Fig. 5) Table 5에 종합하였다.

기질에 대한 반응상수 ρ 는 결합형성에 따른 ρ 값($\rho(0)$)과 결합파괴에 따른 ρ 값($\rho(1)$)으로 나누어 생각할 수 있으며²⁴ 치환체의 변화에 대한 반응의 감도로 전하이동 능력의 크기를 나타낸다. 따라서 양의 ρ 값일 경우 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 진전되어 결합형성이 우세함을 뜻하고, 음의 ρ 값일 경우 반응중심에 양의 하전이 진전됨을 뜻한다. Table 5에서 ρ_Y 값은 모두 양의 값을 나타내고 있으며, 압력증가에 따라 ρ_Y 값은 전체적으로 증가하고 있다. 이는 기질의 반응중심에 음의 하전이 진전된 전이상태구조를 의미하며, 압력증가에 따라 치환기에 의한 전하이동 능력이 더욱 증가하여 치환기에 대한 감도가 더욱 커짐을 나타낸다.

이상의 결과로부터 피리딘과 치환된 염화벤조일류

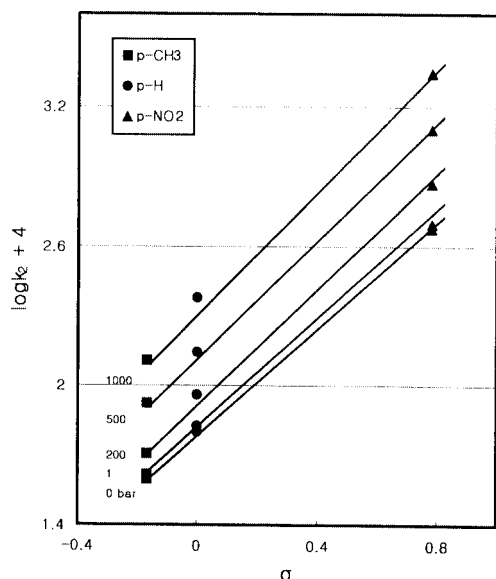


Fig. 5. Hammett plots for the reaction of *p*-substituted benzoyl chlorides with pyridine in acetonitrile at 25 °C.

Table 5. Hammett ρ_V values for the reaction between pyridine (C_5H_5N) and *p*-substituted benzoyl chlorides ($Y-C_6H_4COCl$) in acetonitrile at various temperatures and pressures

Temp. (°C)	ρ_V				
	0	1	200	500	1000 bar
10	1.304	1.302	1.377	1.412	1.453
15	1.224	1.235	1.308	1.350	1.403
20	1.180	1.160	1.241	1.280	1.322
25	1.129	1.131	1.202	1.236	1.281

의 반응의 경우 전이상태에서 기질의 반응중심에 음의 전하가 진전되며, 친핵체의 반응중심에는 양의 전하가 진전되는 C-N 결합 형성이 우세한 전형적인 S_N2 반응 메커니즘으로 결합과피는 초기단계이나 결합형성은 매우 진전된 associative S_N2 전이상태²⁵로 진행된다. 따라서 압력변화에 따라 전이상태의 구조에 약간의 변화가 있으나 전체적으로 강한 C-N결합과 느슨한 C-Cl 결합을 형성하고, 기질에 전자받개 치환체(*p*-NO₂)가 치환된 경우 더욱 강한 C-N 결합구조를 갖는 반응으로 진행될 것으로 생각된다. 압력이 증가하는 경우 모든 경우에 반응속도는 증가하며, electrostriction 효과 감소와 입체장애효과의 증가에 따라 $-\Delta V^\ddagger$ 값과 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 감

소하고, 전하이동 능력은 더욱 증가하여 ρ_V 값의 증가에 따라 C-N 결합 형성이 더욱 우세한 associative S_N2 전이상태 구조의 성격이 증가하는 반응메커니즘으로 설명되어진다.

인용문헌

1. Bridgman, P. W. "The Physics of High Pressure". Bell London, 1952.
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. Moelyn-Hughes. "Kinetics in Solutions". 1947, 338.
6. Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* 1935, 31, 875.
7. Haberfeld, P.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* 1971, 36, 1792.
8. Dickson, S. J.; Ilyne, J. B. *Can. J. Chem.* 1971, 49, 2394.
9. Ellis, A. J.; Fyfe, W. S.; Rutherford, R. I. *J. Chem. Phys.* 1959, 31, 176.
10. Menshutkin, N. *Z. Phys. Chem.* 1890, 5, 589.
11. Guggenheim, E. A. *Phil. Mag.* 1926, 2, 538.
12. Tamura, K.; Ogo, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1973, 46, 2988.
13. Kelm, H. "High Pressure Chemistry". NATO Scientific Affairs Division, 1977, 281.
14. Benson, S. W.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 259.
15. Ilyne, J. B. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 2104.
16. Kondo, Y.; Tojima, H.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1972, 45, 3579.
17. Whalley, E. "Advances in Physical Organic Chemistry". Vol. 2. Academic Press, N.Y. 1964, 93.
18. Hamed, H. S.; Owen, B. B. "Physical Chemistry of Electrolytic Solution". 3rd Ed. Reinhold, N.Y. 1958, 369.
19. Archer, B. L.; Hudson, R. F. *J. Chem. Soc.* 1950, 24, 3258.
20. Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* 1966, 31, 533.
21. Isaacs, N. S. "Physical Organic Chemistry". 1st Ed. John Wiley & Sons, N.Y. 1987, 379.
22. Charton, M. *Progr. Phys. Org. Chem.* 1973, 10, 81.
23. Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 19, 156.
24. Lee, I.; Kim, N. I.; Sohn, S. C. *Tetrahedron Lett.* 1983, 23, 4723.
25. Tashma, R.; Rappoport, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1845.