

고압 및 고진공장치를 이용한 친핵성치환반응에 대한 속도론적 분석

김세경*

*한양대학교 자연과학대학 화학과
(2004. 5. 13. 접수, 2004. 8. 20 승인)

Kinetic Analysis by High Pressure and High Vacuum Apparatus for the Nucleophilic Substitution Reaction

Se-Kyong Kim*

*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received May. 13, 2004, Accepted Aug. 20, 2004)

요약 : 고진공 및 고압장치를 이용하여 온도와 압력변화에 따른 친핵성치환반응을 속도론적으로 연구하여, 속도상수와 활성화파라미터 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. 압력이 증가함에 따라 반응속도는 증가하였으며, 진공상태에서의 반응속도는 다소 감소함을 알 수 있었으며, 반응은 S_N2 반응메카니즘을 따름을 알 수 있었다.

Abstract : Kinetics have been studied by high vacuum and high pressure apparatus under various temperatures and pressures for the nucleophilic substitution reaction. Rate constants, activated 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. Consequently the rate constant increases as the pressure increases, and some decrease in vacuum. So these reactions proceed in typical S_N2 reaction mechanism.

Key words : high pressure, high vacuum, kinetics

1. 서론

대부분의 화학반응에 대한 연구는 대기압하에서 이루어지고 있으나 화학반응에 압력을 가하여 반응속도를 측정하여 여러 가지 활성화파라미터를 결정함으로써 화학반응의 전이상태 구조에 대하여 많은 정보를

얻을 수가 있으며, 특히 고진공 상태에서의 반응은 가장 이상적인 반응조건이라 할 수 있다.

Hyne¹은 고압 하에서 benzylchloride의 가용매 분해 반응에 대한 용매효과를 연구하였으며, Kondo등²은 pyridine, triethylamine과 benzylbromide와 ethyliodide의 반응에 대한 용매효과를 고압 하에서 연구하여 활성화부피를 구하고 활성화부피와 활성화엔트로피의 상관관계로 설명하였다. Yohi등³은 pyridine과 phenethylaren-sulfonate 간의 반응의 경우 전이상태에서 전하분리가 진전되어 ΔV^\ddagger 값은 음의 값을 나타내며, 압력이 증가

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-587-6658 Fax : +82+(0)2-525-6658
E-mail : chemkssk@hanmail.net

함에 따라 반응속도는 증가하고 전지간 반발과 입체장애의 영향으로 인하여 반응속도가 다소 변화하게 되어 반응속도상수와 압력과의 관계를 2차식으로 나타내는 것이 타당하다고 주장하였다. Dickson등⁴은 온도가 증가하면 전이상태에서 전하의 진전도가 촉진되어 용매의 전기적 억압효과의 증가에 의해 활성화부피는 음의 값으로 되어 더욱 안정화 한 전이상태구조로 되는 활성화부피의 온도의존성에 대하여 연구하였다. Ellis등⁵은 치환체의 변화에 대한 반응의 감도로 전하이동의 정도를 나타내는 Hammett ρ 에 대한 압력효과를 연구하였으며, 용매분자에 의한 부피의 변화가 있는 경우 Hammett ρ 에 대한 압력효과가 존재하며, 이때 반응분자 자체의 부피 변화는 매우 적음을 설명하였다.

본 연구에서는 치환된 pyridine류와 *p*-nitrobenzoylchloride의 친핵성치환반응에 대한 반응메카니즘을 연구하기 위해 여러 압력구간과 온도변화에 대하여 아세토니트릴 용매내에서 전기전도도법으로 반응속도상수를 결정하고 여러 가지 활성화파라미터들과 친핵체의 변화에 따른 Hammett 반응상수 ρ 값을 구하여 압력의존성을 연구하였다. 위의 모든 결과들을 종합하여 속도론적으로 pyridine 유도체와 *p*-nitrobenzoylchloride의 반응에 대한 반응성 및 전반적인 반응메카니즘을 연구하고자 한다.

2. 실험

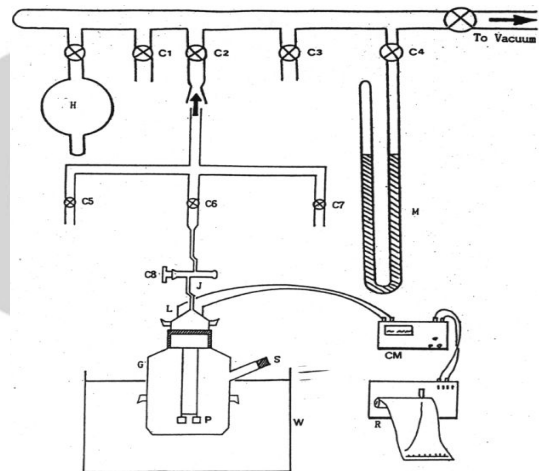
2.1. 시약

본 연구에 사용된 pyridine, 3-methylpyridine, 3-chloropyridine (Aldrich, 특급시약)는 모두 고진공장치 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr) 내에서 진공정제하여 사용하였으며, *p*-nitrobenzoylchloride (Aldrich, 특급시약)는 CCl_4 (Aldrich, 특급시약)로 재결정화하여 사용하였다.

2.2. 실험기기

고진공 반응은 일정온도와 각각의 농도변화에 따른 반응용액의 전도도를 측정하기 위하여 백금전극이 고정되어 있는 고진공 전기전도도셀과 진공장치를 conductance meter (YSI model 32, Ohio)와 recoder (Kipp & Zonnen BD 60, Holland)에 연결하여 사용하였다. 이때 사용한 고진공 장치는 pyrex 유리로 제작되었고, trap이 부착되어 있는 vacuum line, mechanical pump (Edward, England)와 diffusion pump로 구성되어 있으며, Fig. 1에 나타내었

다. 고진공 전기 전도도셀은 pyrex 유리로 만든 전도도셀로써 그 내부는 백금판을 일정한 거리를 두고 고정시켜서 전극으로 삼고 그 전극으로 부터 백금도선을 빼내어 외부의 전도도 측정 장치에 연결하였다. 전도도셀의 몸체에서 돌출 되어 나온 가지의 끝 부분에는 고진공 상태를 유지시켜 줄 수 있는 septum으로 막고 반응시킬 물질을 micro syringe로 주입하였다. 용매인 acetonitrile이 담겨있는 고진공 전기 전도도셀을 degassing 한 후 전기 전도도셀을 고진공 장치로부터 분리하여 항온조내에서 실험하고자 하는 온도를 유지하며 항온을 시킨다. 친핵체를 micro syringe로 취해 septum을 통하여 주입한 후 곧바로 기질을 micro syringe로 주입하여 반응을 시키면서 온도 10, 15, 20, 25 °C를 일정시간 유지시키며 conductance meter에 나타나는 전도도의 변화를 측정하였다.

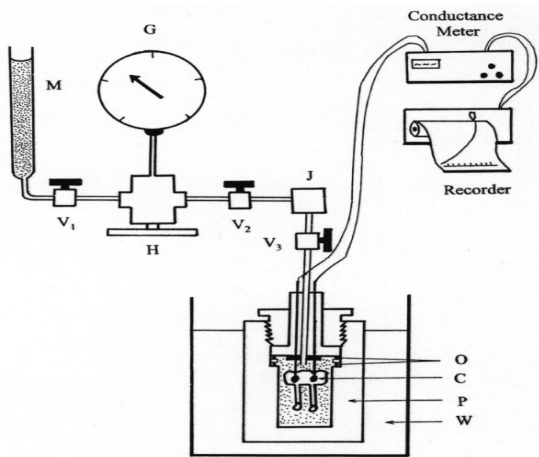


C1 ~C8	: Vacuum stop cocks	M	: Manometer
J	: Joint	L	: Platinum wire
S	: Septum	P	: Platinum electrodes
W	: Water bath	CM	: Conductor meter
R	: Recorder	G	: Glass vessel
H	: gas storage bulb		

Fig. 1. Schematic diagram of high vacuum apparatus.

고압반응은 일정압력 하에서 반응용액의 전도도를 측정하기 위하여 고압전도도셀, 고압용기 및 고압장치 (Swiss, NOVA)를 conductance meter와 recoder에 연결하여 사용하였다. 이때 고압전도도셀은 pyrex 유리로 제작

하였고, 그 내부에 전극으로 이용하기 위하여 백금판을 일정 거리를 두고 고정시켰으며, 백금전극으로부터 백금 도선을 빼내어 고압용기 외부의 전도도 측정장치에 연결하여 사용하였다. pyrex 유리로 된 셀과 연결된 silicon 튜브는 전기전도도셀 내의 반응용액에 압력을 전달하는 역할을 하며, 용액의 유출을 막기 위하여 pyrex glass stopper를 사용하였다 또한 전도도셀이 들어가는 고압용기는 스테인레스 강철로 제작되었으며, 고압용기 내에서 외부로 압력이 새어나오는 것을 방지하기 위하여 전도도셀로부터 전기 도선이 나오는 electrical head 부분을 bakelite와 teflon rod를 사용하여 nut로 최대한 밀폐시켰다. 고압용기와 전도도셀 사이로 새어나오는 압력의 방지는 탄력성이 좋은 고무 O-ring을 사용하였으며, 고압 실험장치는 Fig. 2에 나타내었다.



- C : Conductance cell G : Pressure gauge
- H : Pressure handle J : Joint
- M : Mineral oil O : O-ring
- P : High pressure vessel V1, V2, V3:Ventilator
- W : Water bath

Fig. 2. Schematic diagram of high pressure apparatus.

2.3. 반응속도의 측정

기질의 농도를 $10^4 \sim 10^5$ M 범위로, 친핵체의 농도를 $10^1 \sim 10^3$ M 범위에서 변화시키면서 일정한 온도와 진공 및 여러 압력하에서 반응을 진행시켰다. 친핵체인 피리딘의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게하여 유사1차반응으로 진행시켰으며, 반응시간 경과에 따른 전도도 λ_t 및 무한시간 전도도 λ_∞ 를 측정함으로

$$\begin{aligned} & - \frac{d[p-NO_2C_6H_4COCl]}{dt} \\ & = k_2[X-C_5H_4N][p-NO_2C_6H_4COCl] \\ & - \frac{d[p-NO_2C_6H_4COCl]}{dt} \\ & = k_{obs} [p-NO_2C_6H_4COCl] \end{aligned}$$

써 다음 식에 의해 유사1차반응속도상수 (k_{obs})를 구하였다.

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

또한 피리딘의 농도변화에 따른 k_{obs} 값으로부터 2차 반응속도상수 (k_2)를 구하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 고진공 및 고압에서의 속도상수와 활성화부피

반응시간 경과에 따른 전도도 측정값으로부터 구한 유사1차반응속도상수와 친핵체의 농도변화에 따른 2차 반응속도상수 (k_2)를 Table 1에 나타내었다. 모든 친핵체에 대해 온도와 압력증가에 따라 k_2 는 증가하였으며, 전자주개치환체가 치환된 친핵체의 경우 k_2 는 더욱 커짐을 알 수 있었다.

Table 1. Second-order rate constants (k_2) for the reaction of substituted pyridines ($X-C_5H_4N$) with p-nitrobenzoylchloride in acetonitrile at various temperatures and pressures

X- C ₅ H ₄ N	Temp. (°C)	$k_2 \times 10^3$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)				
		0	1	200	500	1000 bar
3-CH ₃	10	25.83	28.86	35.43	60.13	92.66
	15	33.31	34.79	45.66	78.34	130.7
	20	40.68	41.68	59.08	102.1	168.8
	25	59.90	68.98	80.82	135.5	202.7
H	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
3-Cl	10	0.378	0.429	0.578	0.800	1.330
	15	0.565	0.659	0.871	1.263	2.101
	20	0.899	1.009	1.395	1.947	3.300
	25	1.014	1.623	2.132	2.952	4.839

속도상수 k_2 와 압력 P 에 대한 여러 가지 이론식⁶이 제시되고 있지만 다음과 같은 2차식이 주로 이용되고 있으며, 여러 연구자들^{3,7}에 의해 이미 밝혀진 바 있다.

$$\ln k = A + BP + CP^2$$

반응속도상수의 압력의존성을 나타내는 활성화부피 (ΔV^\ddagger)는 전이상태이론⁸에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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

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

$$\Delta V_0^\ddagger = -RTB$$

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

$$\Delta \beta^\ddagger = - \left(\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial P} \right)_T = 2RTC$$

계수 A , B 및 C 값으로부터 ΔV^\ddagger 와 ΔV_0^\ddagger 및 $\Delta \beta^\ddagger$ 를 계산하여 온도와 압력변화에 따라 Table 2에 종합하였다.

ΔV^\ddagger 는 반응초기 (V_i)와 전이상태 (V^\ddagger) 사이의 부피변화이며⁹, 전이상태의 부피가 초기상태의 부피보다 작으면 ($\Delta V^\ddagger < 0$) 반응속도는 압력증가에 따라 빨라짐을 의미한다. 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 입체장애효과의 증가에 따른 주위 용매분자와의 정전기억압효과가 감소하여 V_i 와 V^\ddagger 의 차이가 다소 작아지고, 온도증가에 따라 반응초기 부피증가와 정전기억압효과가 증가하여 V_i 와 V^\ddagger 의 차이가 더욱 커지기 때문이다. 또한 ΔV^\ddagger 는 반응물 자체의 부피변화 (ΔV_r^\ddagger)와 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화 (ΔV_s^\ddagger)로 구분할 수 있다. 반응과정에서 이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에서는 ΔV_r^\ddagger 에

의하여 ΔV^\ddagger 가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV_s^\ddagger 에 의해서 ΔV^\ddagger 가 결정된다. 이것은 이온성 용매 분자를 끌어당기는 정전기억압효과 때문이며, 이러한 현상 때문에 용매의 부피에 큰 변화가 있다고 보고되었다¹⁰. 따라서 ΔV^\ddagger 값이 음이면 전이상태에서의 용매 효과와 결합형성이 촉진된 메카니즘으로 ΔV_s^\ddagger 에 의해 지배되며, ΔV^\ddagger 값이 양이면 결합의 파괴에 의한 메카니즘으로 ΔV_r^\ddagger 에 의해 지배된다. 본 연구에서는 전체적으로 $\Delta V^\ddagger < 0$ 의 값을 나타내고 있는데, 이는 전이상태에서 *p*-nitrobenzoylchloride의 C-Cl 결합길이가 늘어남에 따른 부피변화보다 극성이 큰 용매인 아세토니트릴 분자에 의한 부피변화 감소가 더 큰 영향을 나타내기 때문이다. 또한, ΔV^\ddagger 의 압력의존성인 $\Delta \beta^\ddagger$ 값은 모두 음의 값을 나타내고 있는데, 이는 압력증가에 따라 $-\Delta V^\ddagger$ 의 변화율이 감소하고 있음을 뜻한다.

Table 2. Activation volume parameters for the reaction of substituted pyridines (X-C₃H₄N) with *p*-nitrobenzoylchloride in acetonitrile at various temperatures and pressures

X-C ₃ H ₄ N	Temp. (°C)	$-\Delta V^\ddagger$ (mL mole ⁻¹)				$-\Delta \beta \times 10^2$ (mL mole ⁻¹ bar ⁻¹)
		1	200	500	1000 bar	
3-CH ₃	10	36.4	32.9	27.5	18.6	17.8
	15	44.0	39.2	32.1	20.2	23.9
	20	50.8	44.7	35.6	20.3	30.5
	25	55.8	31.7	27.1	19.4	15.4
H	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
3-Cl	10	39.2	34.5	27.3	15.4	23.9
	15	45.2	40.4	33.5	21.1	27.8
	20	52.0	45.4	35.6	19.1	32.9
	25	56.4	49.2	39.4	23.4	36.3

3.2. 열역학적 활성화파라미터

2차속도상수 (k_2)값으로부터 계산한 열역학적 활성화 파라미터들 (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 및 E_a)을 Table 3에 종합하였다.

전자주게 치환체 (3-CH₃)인 친핵체의 경우 반응속도 증가에 의해 E_a 는 모든 온도와 압력조건에서 다른 치환체보다 작아지고 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 증가하고 있으며, ΔG^\ddagger 값은 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 전자주게 치환체가 치환된 친핵체의 경우 염기도 증가에 따른 전하

이동 능력이 증가하기 때문이며, 결합형성이 촉진되기 때문에 엔트로피의 감소는 더욱 커지게 되는 것으로 설명되어진다. 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 엔트로피에 의해 반응이 조절되는 2분자반응메카니즘임을 입증하여 주고 있다.¹¹

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

	X- C ₅ H ₄ N	Pressure (bar)				
		0	1	200	500	1000
ΔH^\ddagger ^a	3-CH ₃	35.75	36.66	35.90	35.50	34.21
	p-H	40.87	40.57	40.15	39.69	39.38
	3-Cl	60.03	59.57	59.15	58.65	58.34
$-\Delta S^\ddagger$ ^b	3-CH ₃	148.8	145.0	145.6	142.5	143.1
	p-H	134.5	134.1	132.1	129.0	125.3
	3-Cl	99.21	98.71	97.71	98.59	93.44
ΔG^\ddagger ^c	3-CH ₃	79.01	78.81	78.22	76.93	75.82
	p-H	79.67	79.54	78.54	77.18	75.78
	3-Cl	88.57	88.26	87.55	86.73	85.50
E _a ^d	3-CH ₃	39.16	39.07	38.31	37.92	36.63
	p-H	43.29	42.99	42.58	42.11	41.79
	3-Cl	62.44	61.98	61.56	61.07	60.76

^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

3.3. 치환기효과의 압력의존성

Hammett 방정식¹²에 의해 치환기의 변화에 대한 주어진 반응의 감도를 나타내는 반응상수 (ρ) 값이 양일 때의 반응은 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 진전됨을 뜻하고, 음일때의 반응은 양의 하전이 진전됨을 나타내어 결합형성과 파괴에 대한 척도로 사용되어 왔다.¹³ Hammett ρ 값은 압력과 온도 및 용매의 변화에 따라 영향을 받게되며, 특히 압력변화에 따른 ρ 값의 변화를 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있으며¹⁴, 이로부터 ρ 값의 압력의존식을 구할 수 있다.

$$\Delta G^\ddagger = - 2.303 RT \rho \sigma$$

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

일정온도에서 σ 값이 증가할 때(전자받게 치환기) - ΔV^\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 4에 종합하였다.

Table 4. Hammett ρ_x values for the reaction between substituted pyridines (X-C₅H₄N) and p-nitrobenzoylchloride in acetonitrile at various temperatures and pressures

Temp. (°C)	$-\rho_x$				
	0	1	200	500	1000 bar
10	4.846	4.824	4.973	4.973	4.898
15	4.679	4.553	4.757	4.757	4.769
20	4.381	4.279	4.565	4.565	4.546
25	4.292	4.299	4.412	4.412	4.321

양의 ρ 값일 경우 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 진전되어 결합형성이 우세함을 뜻하고, 음의 ρ 값일 경우 반응중심에 양의 하전이 진전됨을 뜻한다. Table 4에서 ρ_x 값은 모두 음의 값을 나타내고 있으며, 따라서 친핵체의 중심에는 양의 하전이 진전된 전이상태구조를 거쳐서 반응이 진행됨을 의미한다.

4. 결 론

Pyridine류와 p-nitrobenzoylchloride의 친핵성치환반응은 압력과 온도증가에 따라 반응속도는 증가하였으며, 고진공상태에서는 압력감소에 따라 반응속도가 다소 감소함을 알 수 있었으나 대기압에서의 반응속도와는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 그러나 고진공상태에서의 반응이 가장 이상적인 반응조건으로 생각되어진다. 반응속도상수의 압력의존성을 나타내는 활성화부피 (ΔV^\ddagger)는 모든 경우에 음의 값을 나타내고 있었으며 이는 전이상태에서 C-Cl 결합길이의 증가보다는 아세토니트릴 분자에 의한 부피변화 감소가 더욱 중요한 반응임을 나타낸다. 친핵체에 전자주게 치환기가 치환되는 경우 염기도 증가에 따라 모든 압력과 모든 온도에서 반응속도는 더욱 증가하였으며, 3-methylpyridine의 경우 활성화에너지는 감소하고 활성화엔트

로피와 활성화자유에너지 변화의 경향성이 일치하는 것을 알 수 있었으며 이는 전형적인 이분자성 친핵성 치환반응임을 알 수 있었다. 또한 결합의 형성과 파괴의 척도가 되는 Hammett ρ_x 값이 모두 음의 값을 갖는 것으로 보아 친핵체의 반응중심에는 양의 전하가 진전되고 기질의 중심에는 음의 전하가 진전되는 전이상태 구조로 결합의 파괴보다는 결합의 형성이 매우 진행된 전형적인 S_N2 반응메카니즘임을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. J. B. Hyne and H. S. Golinkin, *Can. J. Chem.*, **44**, 2193(1966).
2. Y. Kondo, H. Tojima and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3579(1972).
3. S. D. Yohi, J. H. Park and K. A. Lee, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1149(1987).
4. S. J. Dickson and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 2394(1971).
5. A. J. Ellis, W. S. Fyfe and R. I. Rutherford, *J. Chem. Phys.*, **31**, 176(1959).
6. S. W. Benson and J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 259(1964).
7. J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2104(1966).
8. K. Tamura and Y. Ogo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988(1973).
9. Y. Kondo, H. Tojima and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3579(1972).
10. E. Whalley, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, N.Y., p.93(1964).
11. B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, **24**, 3258(1950).
12. L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 156(1975).
13. I. Lee, N. I. Kim and S. C. Sohn, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4723(1983).
14. M. Charton, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **10**, 81(1973).