

S_N2 반응에서의 반응메카니즘과 압력과의 상관관계

김 세 경*

서울교육대학교 과학교육과
(2005. 3. 14 접수)

Correlation of Organic Reaction Mechanism with Pressure in S_N2 Reaction

Se-Kyong Kim*

Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea
(Received March 14, 2005)

요 약. 유기반응메카니즘과 압력과의 상관관계를 속도론적으로 연구하였다. 진공 및 고압장치를 이용하여 반응속도를 측정하여 다양한 활성화파라미터들을 계산하였으며, 다양한 압력과 온도에서 치환기변화에 따른 Hammett 값을 구하여 반응메카니즘의 변화를 연구하였다. 특히, 열역학함수들과 활성화부피와의 관계로부터 압력변화에 따라 전이상태 구조에 변화가 생김을 알 수 있었다.

주제어: 반응메카니즘, 속도 상수, 고압, 고진공

ABSTRACT. Correlations of organic reaction mechanism with pressure have been studied by kinetics. Various activation parameters were calculated from reaction rate in vacuum and high pressure apparatuses. Besides the change of reaction mechanism were studied from the Hammett ρ -values by changing pressure, temperature and substituent. The relation of thermodynamics with activation volume suggests that the transition state changes upon changing pressures.

Keywords: Reaction Mechanism, Rate Constant, High Pressure, High Vacuum

서 론

유기화학반응의 메카니즘에 대한 연구는 다양한 방법으로 이루어지고 있으며, 특히, 온도를 변화시키면서 반응물질에 압력을 가하거나 감압하여 반응속도의 변화를 연구하여 이로부터 여러 가지 활성화 파라미터들을 구함으로써 보다 정확한 반응메카니즘을 규명할 수 있다. 또한 치환체 변화에 따른 반응속도 연구로부터 전이상태 구조를 규명하는데 많은 도움을 얻을 수 있다. 반응용액에 압력을 증가시키면 반응속도는 증가하는 경우도 있고 감소하는 경우도 있는데, 초기상태와 전이상태간의 부피변화인 V^\ddagger 를 결정함으로써 반응메카니즘에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다.¹ 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 용매효과와 결합형성이 촉진된 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있으며 이는 엔트로피변화와 밀접한 관계가 있다. 또한 이러한 ΔV^\ddagger 의 성질을 반응분자 자체의 부피변화와 용매 분자와의 상호 작용인 정전기 억압효과에 의한 부피변화로 나누어 설명할 수도 있다.³ Hammett 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 전이 상태에서 반응중심에 양의 하전이 발달된 것을 의미하며 ρ 값의

압력의존도에 대한 연구도 이루어지고 있다.⁴

실험방법

실험에 사용된 acetonitrile, 3-chloropyridine, benzoyl chloride 및 p-methylbenzoyl chloride는 모두 Aldrich제 특급시약을 사용하여 고진공장치내에서 진공정제 하였고, 반응조건에서의 0 bar는 10⁻⁵~10⁻⁸ torr의 초진공 상태를 의미한다.

p-nitrobenzoyl chloride는 CCl₄에 용해시킨 후 재결정하여 사용하였다. 반응속도를 구하기 위해 자체 개발한 백금전극 전도도 셀을 고진공장치 및 고압장치 (Swiss NOVA)에 연결하여 전도도측정기(YSI model 32, Ohio)를 이용하여 여러 온도와 압력조건에서 농도변화에 따른 전도도를 측정하였다.

친핵체의 농도(10⁻¹~10⁻³M)를 기질의 농도(10⁻⁴~10⁻⁵M)보다 매우 크게하여 아세토니트릴 용매내에서 유사 일차반응으로 진행시켰으며, 반응시간 경과에 따른

전도도(λ_t)와 무한시간 전도도(λ_{∞})를 측정하여 유사일차반응속도상수(k_{obs})를 구하고 친핵체의 농도변화에 따른 k_{obs} 값으로부터 2차반응속도상수(k_2)를 구하였다.

$$\begin{aligned}
 & Y-C_6H_4COCl + NC_3H_4Cl \\
 & \rightarrow Y-C_6H_4CONC_3H_4Cl^+ + Cl^- - \frac{d[Y-C_6H_4COCl]}{dt} \\
 & = k_2[NC_3H_4Cl][Y-C_6H_4COCl] - \frac{d[Y-C_6H_4COCl]}{dt} \\
 & = k_{obs}[Y-C_6H_4COCl] - \ln(\lambda_{\infty}/\lambda_t) = k_{obs} \cdot t - C
 \end{aligned}$$

결과 및 고찰

반응속도와 활성화부피. 온도와 압력변화에 따른 k_{obs} 값과 k_2 를 구하여 Table 1과 Table 2에 나타내었으며, 모든 경우에 있어서 k_2 는 온도와 압력증가에 따라 증가하고 있으며, 기질에 전자받게 치환체가 치환된 경우 반응속도는 증가하였다.

Table 1. Pseudo first-order rate constants, $k_{obs} / 10^4 \text{ s}^{-1}$, for the reaction of p-substituted benzoyl chlorides(YC₆H₄COCl) with 3-chloropyridine(X) in acetonitrile at various temperatures and pressures

| YC ₆ H ₄ Temp. Press. | [X]/10 M | | | YC ₆ H ₄ Temp. Press. | [X]/10 M | | | YC ₆ H ₄ Temp. Press. | [X]/10 ² M | | | | | |
|---|----------|-------|-------|---|----------|-------|-------|---|-----------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| COCl (°C) (bar) | 1.050 | 1.580 | 2.100 | COCl (°C) (bar) | 1.050 | 1.580 | 2.100 | COCl (°C) (bar) | 5.258 | 7.887 | 10.50 | | | |
| | 0 | 0.222 | 0.265 | 0.291 | 0 | 0.291 | 0.332 | 0.423 | 0 | 0.355 | 0.471 | 0.553 | | |
| | 1 | 0.251 | 0.294 | 0.327 | 1 | 0.329 | 0.384 | 0.479 | 1 | 0.419 | 0.545 | 0.644 | | |
| 10 | 200 | 0.382 | 0.425 | 0.483 | 10 | 200 | 0.516 | 0.617 | 0.707 | 10 | 200 | 0.724 | 0.878 | 1.027 |
| | 500 | 0.506 | 0.586 | 0.644 | | 500 | 0.802 | 0.915 | 1.058 | | 500 | 1.137 | 1.407 | 1.556 |
| | 1000 | 0.704 | 0.829 | 0.930 | | 1000 | 1.250 | 1.458 | 1.679 | | 1000 | 1.549 | 1.941 | 2.246 |
| | 0 | 0.317 | 0.379 | 0.429 | | 0 | 0.427 | 0.523 | 0.644 | | 0 | 0.533 | 0.714 | 0.829 |
| | 1 | 0.353 | 0.423 | 0.483 | | 1 | 0.480 | 0.601 | 0.738 | | 1 | 0.615 | 0.820 | 0.960 |
| 15 | 200 | 0.537 | 0.619 | 0.702 | 15 | 200 | 0.769 | 0.946 | 1.098 | 15 | 200 | 1.027 | 1.292 | 1.484 |
| | 500 | 0.738 | 0.855 | 0.985 | | 500 | 0.912 | 1.155 | 1.353 | | 500 | 1.564 | 1.912 | 2.226 |
| | 1000 | 1.031 | 1.235 | 1.432 | | 1000 | 1.690 | 2.265 | 2.842 | | 1000 | 2.161 | 2.722 | 3.262 |
| p-CH ₃ | 0 | 0.404 | 0.484 | 0.585 | p-H | 0 | 0.548 | 0.686 | 0.902 | p-NO ₂ | 0 | 0.701 | 0.958 | 1.171 |
| | 1 | 0.455 | 0.551 | 0.662 | | 1 | 0.631 | 0.794 | 1.020 | | 1 | 0.811 | 1.101 | 1.340 |
| 20 | 200 | 0.692 | 0.851 | 0.971 | 20 | 200 | 1.022 | 1.275 | 1.526 | 20 | 200 | 1.330 | 1.735 | 2.061 |
| | 500 | 0.970 | 1.124 | 1.361 | | 500 | 1.536 | 1.845 | 2.216 | | 500 | 1.990 | 2.417 | 3.011 |
| | 1000 | 1.355 | 1.641 | 2.006 | | 1000 | 2.129 | 2.665 | 3.281 | | 1000 | 2.772 | 3.503 | 4.502 |
| | 0 | 0.514 | 0.665 | 0.884 | | 0 | 0.712 | 0.995 | 1.285 | | 0 | 0.897 | 1.310 | 1.646 |
| | 1 | 0.557 | 0.745 | 0.966 | | 1 | 0.782 | 1.095 | 1.455 | | 1 | 1.007 | 1.425 | 1.858 |
| 25 | 200 | 0.847 | 1.085 | 1.375 | 25 | 200 | 1.275 | 1.704 | 2.118 | 25 | 200 | 1.633 | 2.163 | 2.751 |
| | 500 | 1.202 | 1.553 | 1.937 | | 500 | 2.160 | 2.753 | 3.277 | | 500 | 2.416 | 3.131 | 3.964 |
| | 1000 | 1.679 | 2.237 | 2.821 | | 1000 | 2.568 | 3.455 | 4.414 | | 1000 | 3.383 | 4.525 | 5.920 |

Table 2. Second-order rate constants(k_2) for the reaction of *p*-substituted benzoyl chlorides (YC₆H₄COCl) with 3-chloropyridine at various temperatures and pressures

| YC ₆ H ₄ -COCl | Temp. (°C) | $k_2 \times 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | | | | |
|--------------------------------------|------------|--|-------|-------|-------|----------|
| | | 0 | 1 | 200 | 500 | 1000 bar |
| <i>p</i> -CH ₃ | 10 | 0.066 | 0.072 | 0.096 | 0.132 | 0.215 |
| | 15 | 0.106 | 0.124 | 0.157 | 0.235 | 0.350 |
| | 20 | 0.173 | 0.197 | 0.266 | 0.372 | 0.620 |
| | 25 | 0.352 | 0.389 | 0.503 | 0.700 | 1.087 |
| <i>p</i> -H | 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 |
| <i>p</i> -NO ₂ | 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 | 1.143 | 1.623 | 2.132 | 2.952 | 4.839 |

반응속도의 압력의존도에 대한 여러 가지 이론식⁴이 제시되고 있지만 클로로피리딘과 염화벤조일류의 반응에 대한 실험결과를 고찰한 결과 다음과 같은 2차식이 적합하였으며, 이식의 적합성은 여러 연구자들⁶에 의해 이미 밝혀진 바 있다.

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

반응속도상수의 압력의존성을 전이상태이론⁷에 의해 다음과 같이 활성화부피(ΔV^\ddagger)로 나타낼 수 있으며, 특히, 대기압에서의 활성화부피(ΔV_0^\ddagger)는 계수 C의 값이 매우 작기 때문에 다음과 같이 주어진다. 또한 ΔV^\ddagger 압력의존성을 나타내는 활성화압축률계수($\Delta\beta^\ddagger$)를 구

할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta V^\ddagger &= -RT \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial P} \right)_T = -RT (B - 2CP) \\ \Delta V_0^\ddagger &= -RTB \\ \Delta\beta^\ddagger &= -(\partial \Delta V^\ddagger / \partial P)_T \\ &= 2RTC \end{aligned}$$

계수 A, B 및 C 값으로부터 ΔV^\ddagger 와 ΔV_0^\ddagger 및 $\Delta\beta^\ddagger$ 를 계산하여 온도와 압력변화에 따라 Table 3에 종합하였다.

일반적으로 ΔV^\ddagger 는 반응초기(I)와 전이상태(I[‡]) 사이의 분몰부피변화이며,⁸ 전이상태의 부피가 초기상

Table 3. Activation volume parameters for the reaction of *p*-substituted benzoyl chlorides(YC₆H₄COCl) with 3-chloropyridine at various temperatures and pressures

| YC ₆ H ₄ -COCl | Temp. (°C) | $-\Delta V^\ddagger (\text{mL} \cdot \text{mole}^{-1})$ | | | | $-\Delta\beta^\ddagger \times 10^2 (\text{mL} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$ |
|--------------------------------------|------------|---|------|---------|------|--|
| | | 1200 | 500 | 1000bar | | |
| <i>p</i> -ClI ₃ | 10 | 31.5 | 29.0 | 25.2 | 18.8 | 12.7 |
| | 15 | 35.1 | 31.1 | 25.0 | 14.8 | 13.0 |
| | 20 | 34.2 | 31.5 | 27.3 | 25.1 | 13.8 |
| | 25 | 32.5 | 29.6 | 25.1 | 17.7 | 14.8 |
| <i>p</i> -II | 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 |
| <i>p</i> -NO ₂ | 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 |

태의 부피보다 작으면($\Delta V_i^\ddagger < 0$) 반응속도는 압력증가에 따라 빨라지고, 부피가 증가하면($\Delta V_i^\ddagger > 0$) 느려진다. Table 3에서 ΔV_i^\ddagger 값은 모두 음의 값을 보이고 있으며, $-\Delta V_i^\ddagger$ 는 압력증가에 따라 감소하고 온도증가에 따라 증가하며 기질의 치환기에 따라 $p\text{-CH}_3 < p\text{-H} < p\text{-NO}_2$ 순으로 증가하고 있다. $\Delta \beta^\ddagger$ 값은 모두 음의 값을 나타내고 있는데, 이는 압력증가에 따라 $-\Delta V_i^\ddagger$ 의 변화율이 감소하고 있음을 뜻한다. 이는 압력증가에 따라 반응초기 부피감소와 입체장애효과의 증가에 따른 주위 용매분자와의 정전기적압효과의 감소에 의해 V_i 와 V_i^\ddagger 의 차이가 다소 작아지고, 온도증가에 따른 반응초기 부피증가에 따라 V_i 와 V_i^\ddagger 의 차이가 더욱 커지기 때문이며, $p\text{-NO}_2$ 치환기의 경우는 전이상태에서의 전하편재화효과에 의한 정전기적압효과가 더욱 크게 작용하기 때문이다. 또한, ΔV_i^\ddagger 는 반응물 자체의 부피변화(ΔV_f^\ddagger)와 전이상태에서의 반응물질과 용매와의 작용으로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화(ΔV_s^\ddagger)로 구분할 수 있으며($\Delta V_i^\ddagger = \Delta V_f^\ddagger + \Delta V_s^\ddagger$), 반응과정에서 이온의 생성이나 소멸이 일어나지 않는 반응에서는 ΔV_i^\ddagger 의하여 ΔV_i^\ddagger 가 결정되고, 이온이 관여하는 반응에서는 ΔV_s^\ddagger 에 의해서 ΔV_i^\ddagger 가 결정된다. 이것은 이온성 용매분자를 끌어당기는 정전기적압효과 때문이며, 이러한 현상 때문에 용매의 부피에 큰 변화가 있다고 보고되었다.⁹ 따라서 ΔV_i^\ddagger 값이 음이면 전이상태에서의 용매효과와 결합형성이 촉진된 메카니즘으로 ΔV_i^\ddagger 의 의해 지배되며, ΔV_i^\ddagger 값이 양이면 결합의 파

괴에 의한 메카니즘으로 ΔV_i^\ddagger 에 의해 지배된다. 본 연구에서는 전체적으로 $\Delta V_i^\ddagger < 0$ 의 값을 나타내고 있는데, 이는 전이상태에서 벤조일클로라이드류의 C-Cl 결합 길이가 늘어남에 따른 부피변화보다 극성이 큰 용매인 아세토니트릴 분자에 의한 정전기적압효과에 따른 부피변화 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 생각된다.

활성화파라미터. Table 2의 k_2 값으로부터 계산한 열역학적 활성화파라미터들(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger)을 Table 4에 종합하였다.

특히 전자받게 치환체($p\text{-NO}_2$)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 연구자들¹⁰에 의해 엔트로피 조절반응인 2분자반응메카니즘임을 입증하여 주고 있다. 또한 Lefler 등¹¹이 제안한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이의 등속도관계로부터 구한 등속온도($T_{100} = 227, 236, 248$)는 모두 실험온도보다 작게 나타났으며, 등속온도가 실험온도와 같을 때 용매효과나 치환기효과에 무관하게 반응속도상수의 변화가 없게 되며, 일반적으로 등속온도가 실험온도보다 크게 나타나면 반응속도는 주로 엔탈피에 의해 조절되며, 등속온도가 실험온도보다 작으면 반응속도는 엔트로피에 의한 엔트로피 조절반응으로 용매효과에 기인된다는 것이 잘 알려져 있다. 본 실험의 결과 등속온도가 실험온도보다 작으므로 반응속도는 ΔS^\ddagger 에 의한 엔트로피 조절반응인

Table 4. Activation thermodynamic parameters for the reaction of 3*p*-substituted benzoyl chlorides(YC₆H₄COCl) with 3-chloropyridine at 25 °C under various pressures

| | YC ₆ H ₄ COCl | Pressure(bar) | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 200 | 500 | 1000 |
| ΔH^\ddagger ^a | <i>p</i> -CH ₃ | 75.1 | 75.1 | 74.7 | 74.3 | 73.8 |
| | <i>p</i> -H | 66.5 | 66.5 | 66.1 | 65.7 | 65.3 |
| | <i>p</i> -NO ₂ | 60.0 | 59.6 | 59.2 | 58.7 | 58.3 |
| $-\Delta S^\ddagger$ ^b | <i>p</i> -CH ₃ | 59.8 | 59.0 | 58.1 | 56.6 | 54.3 |
| | <i>p</i> -H | 84.3 | 83.3 | 82.6 | 81.6 | 78.7 |
| | <i>p</i> -NO ₂ | 99.2 | 98.7 | 97.7 | 98.6 | 93.4 |
| ΔG^\ddagger ^c | <i>p</i> -CH ₃ | 92.5 | 92.2 | 91.5 | 90.7 | 89.6 |
| | <i>p</i> -H | 91.0 | 90.7 | 90.1 | 89.4 | 88.2 |
| | <i>p</i> -NO ₂ | 88.6 | 88.3 | 87.6 | 86.7 | 85.5 |
| Ea ^d | <i>p</i> -CH ₃ | 77.5 | 77.5 | 77.1 | 76.7 | 76.2 |
| | <i>p</i> -H | 68.9 | 68.9 | 68.5 | 68.1 | 67.7 |
| | <i>p</i> -NO ₂ | 62.4 | 62.0 | 61.6 | 61.1 | 60.8 |

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

2분자반응임을 알 수 있다.

한편 전이상태에서 전하분리가 일어나는 반응의 경우 ΔV_s^\ddagger 값($-30 \sim -50 \text{ ml}\cdot\text{mol}^{-1}$)과 ΔS_s^\ddagger 값($-20 \sim -30 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)은 큰 음의 값을 나타낸다고 이미 보고된바 있으며,¹² 본 반응의 경우 $-\Delta V_s^\ddagger$ 값의 증가에 따라 $-\Delta S_s^\ddagger$ 값도 증가하고 있다. 전이상태의 극성이 반응물보다 크기 때문에 전하분리에 의한 용매의 정전기억압효과에 의해 ΔV_s^\ddagger 음의 값을 나타내며, $-\Delta V_s^\ddagger$ 값이 증가하면 정전기억압효과가 더욱 크게 작용하여 용매분자의 자유도 감소에 따라 $-\Delta S_s^\ddagger$ 값도 증가하게 되어 전이상태의 안정도가 증가하는 $-\Delta V_s^\ddagger$ 와 $-\Delta S_s^\ddagger$ 의 상관관계를 설명할 수 있다. 그러나 압력변화에 따라 반응물과 전이상태의 부피가 변하기 때문에 ΔV_s^\ddagger 값에 변화가 생겨 ΔV_s^\ddagger 와 ΔS_s^\ddagger 의 상관관계는 다소 불확실하게 되어 ΔV_s^\ddagger 와 ΔS_s^\ddagger 관련성은 대기압에서 의미가 있음을 알 수 있었다.

Hammett ρ 와 압력의 상관관계. 반응메카니즘의 연구에 유용한 자유에너지 직선관계¹³중 치환기 변화에 따른 Hammett 방정식¹⁴이 잘 알려져 있다. 여기서 ρ 는 치환기의 변화에 대한 주어진 반응의 감도를 나타내는 반응상수인데, ρ 값이 양일 때의 반응은 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 발생됨을 뜻하고, 음일 때의 반응은 양의 하전이 발생됨을 나타내어 결합형성과 파괴에 대한 상대적인 척도로 사용되어 왔다. 또한 Hammett ρ 값은 압력과 온도 및 용매의 변화에 따라 영향을 받게되며, 특히 압력변화에 따른 값의 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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

일반적으로 전이상태에서 용매분자의 정전기억압효과가 중요한 반응에 대해 ρ 값에 대한 압력효과가 존재하며, 일정온도에서 σ 값이 증가할 때(전자받게

치환기) $-\Delta V_s^\ddagger$ 값이 증가하는 경우 $(\partial p/\partial P)_T$ 값이 양의 값을 나타내어 압력증가에 따라 값이 함께 증가하여 치환기 변화에 따른 전하이동 능력이 더욱 커짐을 알 수 있다. Table 2의 k_3 로 부터 구한 기질의 치환체(Y)에 대한 Hammett ρ_Y 값을 압력변화에 따라 계산하여 Table 5에 종합하였다.

기질에 대한 반응상수 ρ 는 결합형성에 따른 δ 값($\delta > 0$)과 결합파괴에 따른 δ 값($\delta < 0$)으로 나누어 생각할 수 있으며 치환체의 변화에 대한 반응의 감도로 전하이동 능력의 크기를 나타낸다. 따라서 양의 ρ 값일 경우 전이상태에서 반응중심에 음의 하전이 발생되어 결합형성이 우세함을 뜻하고, 음의 ρ 값일 경우 반응중심에 양의 하전이 발생됨을 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.

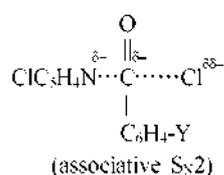
결론

반응속도는 압력과 온도증가 및 기질에 전자받게 치환체가 치환된 경우 모두 증가하였으며, 열역학적으로 고찰 결과 ΔS_s^\ddagger 에 의한 엔트로피 조절반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 또한, 전이상태에서 기질의 반응중심에는 음의 전하가, 친핵체의 반응중심에는 양의 전하가 되는 C-N 결합 형성이 우세한 전형적인 S_N2 반응메카니즘으로 결합파괴는 초기단계이나 결합형성은 매우 진전된 전이상태로 진행됨을 알 수 있었다. 압력변화에 따라 전이상태의 구조에 약간의 변화가 있으나 전체적으로 강한 C-N결합과 느슨한 C-Cl 결합을 형성하고, 기질에 전자받게 치환체가 치환된 경우 더욱 강한 C-N 결합구조를 갖는 반응으로 진행되

Table 5. Hammett ρ_Y values for the reaction of *p*-substituted benzoylchlorides with 3-chloropyridine at various temperatures and pressures

| Temp. (°C) | ρ_Y | | | | |
|---------------|----------|-------|-------|-------|----------|
| | 0 | 1 | 200 | 500 | 1000 bar |
| 10 | 0.744 | 0.723 | 0.766 | 0.773 | 0.779 |
| 15 | 0.704 | 0.697 | 0.717 | 0.721 | 0.755 |
| 20 | 0.691 | 0.689 | 0.707 | 0.712 | 0.717 |
| 25 | 0.608 | 0.611 | 0.624 | 0.630 | 0.646 |

고, 압력이 증가하는 경우 모든 경우에 반응속도는 증가하며, 정전기역압효과 감소와 입체장애효과의 증가에 따라 $|\Delta V^\ddagger|$ 값과 $|\Delta S^\ddagger|$ 값은 감소하고, 전하이동 능력은 더욱 증가하여 ρ_Y 값의 증가에 따라 C-N 결합 형성이 더욱 우세한 아래와 같은 associative S_N2 전이상태 구조의 성격이 증가하는 반응메카니즘으로 설명되어진다. 따라서 유기반응 메카니즘을 규명하는 한 방법으로 진공상태와 고압조건이 매우 유용함을 알 수 있었다.



인용문헌

- Asano, T.; LeNoble, W. J. *Chem. Rev.* **1978**, *407*.
- Kim, S. K.; Lim, J. W. *J. Kor. Chem. Soc.* **2002**, *46*(3), 187.
- Haberfield, P.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1792.
- Ellis, A. J.; Fyfe, W. S.; Rutherford, R. I. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 176.
- Benson, S. W.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 259.
- Dickson, S. J.; Hynes, J. B. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2394.
- Tamura, K.; Ogo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2988.
- Kondo, Y.; Tojima, H.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3579.
- Whalley, E. "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 2, Academic Press, N.Y. **1964**, 93.
- Archer, B. L.; Hudson, R. F. *J. Chem. Soc.* **1950**, *24*, 3258.
- Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 533.
- Isaacs, N. S. "Physical Organic Chemistry", 1st Ed, John Wiley & Sons, N.Y. **1987**, 379.
- Charton, M. *Progr. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 81.
- Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *19*, 156.