Journal of the Korean Chemical Society
2003, *Vol. 47, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

압력변화에 따른 퀴놀린 유도체와 *p*-치환 염화벤조일류의 속도론적 연구

임종완 · 김세경*
한양대학교 자연과학대학 화학과
(2003. 2. 27 접수)

Kinetics on the Reaction of Substituted Quinolines and *p*-Substituted Benzoylchlorides under Various Pressures

Jong-Wan Lim and Se-Kyong Kim*
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received February 27, 2003)

요 약. 온도(10, 15, 20, 25 °C)와 압력(1, 200, 500, 1000 bar) 변화에 따라 *p*-치환염화벤조일류(*p*-CH_3, *p*-H, *p*-NO_2)와 퀴놀린 유도체(quinoline, 6-chloroquinoline)의 반응을 아세토니트릴 용매내에서 전기전도도법에 의하여 속도상수(k_2)를 구하였다. 이로부터 여러 활성화파라미터-활성화에너지(Ea, $\Delta V^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$)를 구하였으며, 또한 Hammett반응상수 ρ_X와 기질의 치환기 효과에따른 ρ_Y를 구하였다. 속도상수는 온도와 압력 증가에 따라 증가하였으며, 친핵체인 quinoline과 기질에 전자 받게 치환기(*p*-NO_2)가 치환된 경우 더욱 증가 하였다. 이때 활성화부피($\Delta V^{\neq}$), 활성화엔트로피($\Delta S^{\neq}$)는 모두 음의 값으로 나타났으며, 모든 압력 조건에 따라서 친핵체의 치환기 효과 ρ_X는 음의 값을 ρ_Y는 양의 값을 나타내었다. 이러한 속도론적인 연구 결과 전반적인 반응은 S_N2 반응메카니즘을 따르며, 압력이 증가함에 따라 결합형성이 진전되어지는 반응 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

주제어: 압력, 열역학, 속도론

ABSTRACT. The reaction rates of substituted quinolines (6-Clqui., qui.) with *p*-substituted benzoylchlorides (*p*-CH_3, *p*-H, *p*-NO_2) have been measured by conductometry in acetonitrile, and the rate constants are determined at various temperatures (10, 15, 20, 25 °C) and pressures (1, 200, 500, 1000 bar). From the values of rate constants, the activation parameters (Ea, $\Delta V^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$) and the pressure dependence of Hammett ρ values were determined. The rate constants increased with increasing temperatures and pressures, and are further increased to introduction to the electron acceptor substituents in substrate (*p*-NO_2) with quinoline. The activation volume and the activation entropy are all negative. And the Hammett ρ values are negative for nucleophile (ρ_X) and positive for the substrate (ρ_Y) over the pressure range studied. The results of kinetic studies for pressure and substituent show that these reactions proceed through a typical S_N2 reaction mechanism and "associative S_N2" favoring bond formation with increasing pressures.

Keywords: Pressure, Thermodynamics, Kinetics

서 론

Arnett[1]와 Brown등은 대기압하에서의 alkylpyridine류의 반응을 여러 용매내에서 연구하여 속도상수와 열역학파라미터를 구하고 입체장애 효과와 용매의 극성에 따른 용매효과의 중요성을 설명하였으며, Laidler와 Eyring[2]은 반응에 관한 전이상태를 연구하여 반응메카니즘을 제안하였다. 이와같이 친핵성 치환반응에 대한

속도론적 연구를 통하여 전이상태 구조 규명에 많은 연구가 이루어 지고 있으나, 대부분의 경우 대기압하에서의 치환기 효과나 용매효과를 연구하여 반응메카니즘을 제안하고 있다.

Hyne[3]은 고압하에서 benzylchloride의 가용매 분해 반응에 대한 용매효과를 연구하였으며, Tokura, Kondo[4]등은 pyridine, triethylamine과 benzyl bromide와 ethyliodide의 반응에 대한 용매효과를 고압하에서 연구하였다. 따라서 압력 변화에 따른 반응속도를 측정하여 초기상태와 전이상태간의 부피변화인 활성화부피 $\Delta V^{\neq}$를 결정함으로써 화학반응의 전이상태 구조에 대하여 많은 정보를 얻을 수가 있게 되었다.

Evans와 Polani[5]는 $\Delta V^{\neq}$성질을 반응분자 자체의 부피변화와 용매분자와의 상호작용인 전하수축효과에 의한 부피변화로 나누어 연구하였으며, Dickson[6] 등은 온도가 증가하면 전이상태에서 전하의 전도도가 촉진되어 용매의 전하수축효과의 증가에 의해 활성화부피는 음의 값으로 되어 더욱 안정 한 전이상태구조로 되는 활성화부피의 온도 의존성에 대하여 연구하였다.

또한 Hammett ρ값은 결합형성에 따른 ρ값과 결합파괴에 따른 ρ값으로 나누어 생각할 수 있는데 ρ값이 양의 값을 나타내면 전이상태에서 반응의 중심에 음의 하전이 진전됨을 의미하고, 음의 값을 나타내면 반응의 중심에 양의 하전이 진전된 것을 의미한다. 따라서 친핵체와 기질의 치환체 변화에 따른 ρ값을 이용하여 압력변화에 따른 전이상태 구조를 결합의 진전도로서 설명하고자 한다. 본 연구에서는 치환된 quinoline(quinoline, 6-chloroquinoline)과 *p*-치환 염화벤조일류(*p*-CH_3, *p*-H, *p*-NO_2)의 반응에 대한 보다 정확하고 정량적인 반응메카니즘을 연구하기 위하여 여러 압력구간(1, 200, 500, 1000 bar)과 온도(10, 15, 20, 25 °C)변화에 대하여 아세토니트릴을 용매로하여 전기전도도법으로 반응속도상수를 결정하였다. 이들 반응속도상수로부터 각 압력과 온도 조건에서 활성화에너지(Ea), 활성화부피($\Delta V^{\neq}$), 활성화압축률계수($\Delta\beta^{\neq}$), 활성화엔탈피($\Delta H^{\neq}$), 활성화엔트로피($\Delta S^{\neq}$), 활성화자유에너지($\Delta G^{\neq}$) 등의 활성화파라미터들을 구하였으며, 이들로부터 친핵체와 기질의 변화에 따른 Hammett 반응상수 ρ_X, ρ_Y 값을 구하고, 위의 모든 결과들을 종합하여 속도론적으로 quinoline류와 *p*-치환 염화벤조일류의 반응에 대한 전반적인 반응메카니즘과 치환체와 압력변화에 따른 전이상태 구조의 변화를 연구하고자 한다.

실 험

시약 및 반응용액. 친핵체로 사용된 quinoline, 6-chloroquinoline과 기질인 benzoylchloride(*p*-H), *p*-methylbenzoylchloride(*p*-CH_3)는 모두 Aldrich(HPLC grade)를 사용하였으며, 고진공장치(10^{-5}~10^{-6} torr)를 이용하여 3번에 걸친 degassing 과정과 P_2O_5 column을 통하여 vacuum transfer하여 정제하였으며, *p*-nitrobenzoylchloride(*p*-NO_2, Aldrich: HPLC grade)는 CCl_4(Aldrich: HPLC grade)에 용해 시킨 다음 재결정화하여 사용하였다. 반응은 본 연구실에서 제작한 고압 전기전도도셀내에서 반응을 시켰으며, 친핵체로 quinoline류와 기질(*p*-CH_3, *p*-H, *p*-NO_2)모두 아세토니트릴 용매에 일정량 녹여 친핵체와 기질 모두 용매와의 반응을 방지하기 위하여, 저장용액을 만들지 않고 필요한 농도로 묽혀서 바로 사용하였으며, 치환된 quinoline과 benzoylchloride 및 p-methylbenzoylchloride는 micro pipet(0.1~25 μl RAININ)을 사용하여 필요한 양을 직접 취하였으며, *p*-nitrobenzoylchloride는 저장용액을 만들지 않고 필요한 농도로 묽혀서 바로 사용 하였다. 이때 농도의 변화를 최대한 방지하기 위하여 기질은 전도도를 측정하기 직전에 반응 시켰다.

본 연구에서 사용된 치환된 quinoline의 농도는 치환된 기질에 따라 10^{-2}~10^{-3} M이었으며, 기질의 농도는 10^{-4}~10^{-5} M이었다.

반응속도의 측정. 일정온도와 압력하에서 각각의 농도에 따른 반응용액의 전도도를 측정하기 위하여 본 연구실에서 제작한 고압전도도셀, 고압용기 및 고압장치(Swiss, NOVA)를 conductivity meter(YSI model 32 Ohio)와 recoder(KIPP&ZONNEN BD60, Holland)에 연결하여 여러 온도(10, 15, 20, 25°C)와 압력(1, 200, 500, 1000 bar)하에서 전도도의 변화를 측정하였다. 본 반응들은 Menschutkin[8] 반응의 결과로 염이 생성되어 반응용액의 전도도가 증가하게 된다. 이때 친핵체의 농도를 기질의 농도에 비해 크게하여 유사1차반응으로 진행 시켜 Guggenheim식[7]에 의하여 유사1차 반응속도상수($k_{obs.}$)를 결정하였다. 또한 치환된 quinoline의 농도 변화에 따른 $k_{obs.}$ 값으로부터 2차반응속도상수(k_2)를 다음 식에 의하여 구하였다.

$$k_{obs.}=k_2[X\text{-}C_9H_7N] \quad (1)$$

결과 및 고찰

반응속도의 온도 · 압력 의존성. 유사1차 반응속도 상수의 변화로 부터 2차반응속도상수(k_2)를 계산하였으며, 이때 2차반응속도상수는 quinoline이 6-chloroquinoline 보다 크게 나타났음을 알 수 있었다. k_2는 온도와 압력의 증가에 따라 증가하며, 기질에 전자받게(p-NO_2) 치환기가 치환된 경우 k_2는 더욱 증가함을 알 수 있었다.

압력변화에 따른 k_2의 변화를 25 °C에서 그 예로 *Fig.* 1에 나타내었다. 압력변화에 따른 k_2로부터 다음 식 (2)과 같은 2차식의 계수 A, B, C 값을 구하고, 식 (3~5) 식에 대입하여 활성화부피($\Delta V^{\neq}$, $\Delta V_0^{\neq}$)를 구하여 *Table* 1에 나타내었다.

$$\text{Quadratic Eq.: } \ln k = A + BP + CP^2 \quad (2)$$

$$\Delta V^{\neq} = -RT(B + 2CP) \quad (3)$$

$$\Delta V_0^{\neq} = -RTB \quad (4)$$

$$\Delta\beta^{\neq} = -\left(\frac{\partial \Delta V^{\neq}}{\partial P}\right) = 2RTC \quad (5)$$

반응초기(V_i)와 전이상태(V_t)사이의 분몰부피 변화인 $\Delta V^{\neq}$는 모두 음(-)의 값을 나타내어 압력 증가에 따른 반응속도의 증가를 보여주고 있으며,

$$\Delta V^{\neq} = V_t - V_i \quad (6)$$

$|-\Delta V^{\neq}|$는 압력 증가에 따라 감소하고, 온도 증가에 따라 증가하는 경향성을 나타내고 있다.

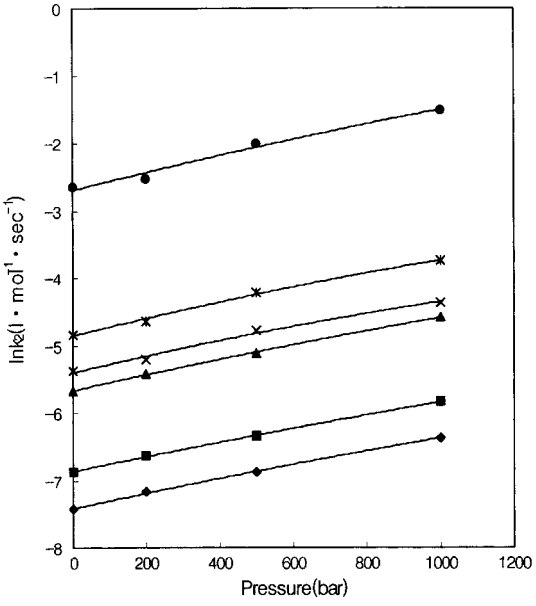

Fig. 1. Pressure dependence of $\ln k_2$ for the reaction of 6-chloroquinoline and quinoline with p-substituted benzoylchlorides in acetonitrile at 25 °C (6-Cl-qui.: -◆ -: p-CH_3, -■ -: H, -▲ -: p-NO_2,, qui.: - × -: p-CH_3, - ∗ -: H, - ● -: p-NO_2)

압력 증가에 따라 $|-\Delta V^{\neq}|$는 감소하고 있으며, 이는 압력 증가에 따라 반응초기 부피감소와 입체장애 효과의 증가에 따른 주위 용매분자와의 전하수축(electrostriction) 효과의 감소에 의해 V_t와 V_i의 차이가 다소 작아지고, 온도 증가에 따라 반응초기 부피증가와 전하수

Table 1. Activation volume parameters for the reaction of p-substituted benzoylchlorides with 6-chloroquinoline in acetonitrile at various temperatures and pressures

Y-C_6H_4-COCl	Temp. (°C)	$-\Delta V^{\neq}$ (mL · mole^{-1})				$-\Delta\beta\times10^2$ (mL · mole^{-1} · bar^{-1})
		1[a]	200	500	1000 bar	
p-CH_3	10	28.8	27.4	25.1	21.4	7.49
	15	29.3	30.8	26.9	20.6	12.7
	20	31.1	31.5	27.3	20.4	13.8
	25	32.6	27.5	25.7	22.8	5.93
p-H[b]	10	29.0	25.6	24.4	22.4	3.94
	15	31.0	25.6	24.6	22.9	3.31
	20	32.5	27.3	25.9	23.5	4.81
	25	33.8	26.3	24.9	22.7	4.47
p-NO_2	10	29.3	27.9	25.9	22.4	6.98
	15	33.9	31.4	27.5	21.1	12.8
	20	34.3	31.8	28.0	21.6	12.7
	25	35.8	28.2	26.4	23.4	6.03

[a]When the $-\Delta V^{\neq}$ at 1atm appears to $-\Delta V_0^{\neq}$.
[b]p-H: Benzoylchloride

축 효과가 증가하여 V_t와 V_i의 차이가 더욱 커지기 때문이다. $\Delta V^{\neq}$는 반응물 자체의 부피변화($\Delta V_r^{\neq}$)와 전이상태에서의 반응물질과 용매와의 작용을 나타내는 전하수축 효과로 인한 용매 분자의 재배열에서 생기는 부피변화($\Delta V_s^{\neq}$)로 구분할 수 있다.[9,10]

$$\Delta V^{\neq} = \Delta V_r^{\neq} + \Delta V_s^{\neq} \quad (7)$$

반응과정에서 이온이 생성되거나 소멸이 일어나지 않는 경우에는 반응물 자체의 부피변화에 의하여 $\Delta V^{\neq}$가 결정되며, 이온이 관여하는 반응에서는 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화에 의해서 $\Delta V^{\neq}$가 결정된다. 이것은 이온성 용매분자의 부피에 큰 변화가 있다고 보고되어 있다.[10,11]

또한 Sera[11], Lenoble[11,13], Laidler[2] 등에 의하면 $\Delta V_0^{\neq} \geq 0$ 이거나 $\Delta V_0^{\neq} \simeq -5 mL \cdot mol^{-1}$인 경우는 결합의 파괴가 진행되는 반응메카니즘 즉 일분자 성향이 큰 반응성을 나타내며, $\Delta V_0^{\neq} \simeq -10 mL \cdot mol^{-1}$ 정도의 값을 가지는 경우는 일분자 반응과 이분자반응의 경계 반응에 해당되나 다소 일분자 반응이 우세한 성향을 나타내며, $\Delta V_0^{\neq} < -20 mL \cdot mol^{-1}$의 값을 나타내는 경우 이분자성이 큰 반응으로 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 전체적으로 $\Delta V^{\neq}$값이 음의 값을 나타내고 있으며, 비교적 큰 음의 값을 나타냄으로써 전체적으로 결합형성으로 결정되어지는 전형적인 S_N2 반응의 특징을 나타내고 있으며, 용매분자에 의한 전하수축 효과가 주로 반응에 관여함을 알 수 있다.

온도 · 압력 변화에 따른 열역학적 고찰. 각각의 친핵체와 치환된 염화벤조일류의 반응에 대한 2차속도상수로부터 열역학적 활성화파라미터들($\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$, Ea)을 계산하여 *Table* 2에 나타내었다.

이때 $\Delta H^{\neq}$값은 압력 증가에 따라 감소하고 있으며, *p*-CH_3 > *p*-H > *p*-NO_2 순으로 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한 $\Delta S^{\neq}$는 모두 음의 값을 나타내고 있으며, $|-\Delta S^{\neq}|$는 압력 증가에 따라 감소하고 *p*-CH_3 < *p*-H < *p*-NO_2 순으로 증가하고 있음을 알 수 있었으며, $\Delta G^{\neq}$값은 $|-\Delta S^{\neq}|$의 경향성과 유사하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 한편 Leffler[14] 등은 $\Delta H^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$사이의 등속도관계(isokinetic relation)를 다음 식 (8)과 같이 나타낼 수 있으며, 기울기 $T_{iso.}$를 등속도온도(isokinetic temperature)라 하였다.

$$\delta\Delta H^{\neq} = T_{iso.}\ \delta\Delta S^{\neq}) \quad (8)$$

$$\begin{aligned}\delta\Delta G^{\neq} &= \delta\Delta H^{\neq} - T\ \delta\Delta S^{\neq} \\ &= T_{iso.}\ \delta\Delta S^{\neq} - T\ \delta\Delta S^{\neq} \\ &= (T_{iso.} - T) \cdot \delta\Delta S^{\neq}\end{aligned} \quad (9)$$

이때 등속온도($T_{iso.}$)가 실험온도(T)와 같은 경우 용매효과나 치환기효과와는 무관하게 반응속도상수의 변화가 없게 되며, 등속온도가 실험온도 보다 크게 나타나는 경우 반응속도는 주로 엔탈피에 의해 조절되며, 등속온도가 실험온도 보다 작게 나타나는 경우에는 엔트로피에 의한 엔트로피 조절반응으로 용매효과에 기인한다는 것으로 보고 되어있다.[15]

식 (8)으로부터 등속도온도($T_{iso.}$)를 구한 결과 6-chloroquinoline: *p*-CH_3(235.7 K), *p*-H(110.4 K), *p*-NO_2 (164.3 K) 이었으며, quinoline: *p*-CH_3(221.1 K), *p*-H (273.3 K), *p*-NO_2(241.3 K)로 나타나 실험온도(283.15, 288.15, 293.15, 298.15 K) 보다 낮게 나타났으며, 활성화에너지는 동일한 친핵체와 기질 내에서 압력증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 즉, 친핵체인 경우 quinoline이 6-chloroquinoline 보다 작게 나타났음을 알 수 있었으며, 기질인 경우 *p*-CH_3 > *p*-H > *p*-NO_2 순으로 증가하였다. 이 때 활성화에너지의 압력에 따른 의존성을 대표

Table 2. Activation thermodynamic parameters[a] for the reactions of *p*-substituted benzoylchlorides with substituted quinoline in acetonitrile at 25 °C under various pressures

X-C_9H_7N	Y-C_6H_4-COCl	$\Delta H^{\neq a}$				$-\Delta S^{\neq b}$				$\Delta G^{\neq c}$				Ea[d]			
		1	200	500	1000[f]	1	200	500	1000[f]	1	200	500	1000[f]	1	200	500	1000[f]
C_9H_7N	*p*-CH_3	67.05	66.68	66.30	65.92	76.19	75.08	73.27	71.18	89.74	89.05	88.12	87.10	69.47	69.09	68.71	68.33
	p-H[e]	62.42	62.00	61.60	61.18	87.45	86.51	84.91	83.06	88.52	87.82	86.96	85.96	64.84	64.41	64.01	63.60
	p-NO_2	50.75	50.49	49.95	49.55	116.5	115.0	113.6	111.3	85.41	84.70	83.77	82.66	53.16	53.16	52.36	51.96
6-Cl-C_9H_7N	*p*-CH_3	71.62	71.19	70.67	70.36	66.70	65.87	64.98	61.80	91.43	90.77	90.07	88.79	74.03	73.61	73.08	72.77
	p-H[e]	65.42	65.27	65.01	64.61	83.17	80.58	79.56	76.66	90.04	89.43	88.73	87.49	67.84	67.69	67.43	67.03
	p-NO_2	55.42	54.88	54.44	54.28	106.6	106.2	104.9	101.1	87.09	86.44	85.69	84.39	57.84	57.30	56.86	56.70

[a]$\Delta H^{\neq}$: $KJ \cdot mole^{-1}$, [b]$\Delta S^{\neq}$: $J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$, [c]$\Delta G^{\neq}$: $KJ \cdot mole^{-1}$, [d]Ea : $KJ \cdot mole^{-1}$
[e]*p*-H: Benzoylchloride, [f]pressure: bar

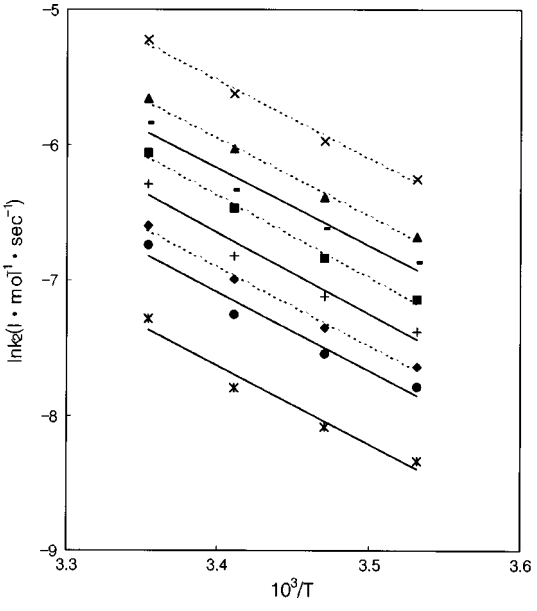

Fig. 2. Pressure dependence of activation energy for the 6-chloroquinoline and quinoline with benzoylchloride in acetonitrile at various pressures (6-Cl-qui.: -∗-: 1 bar, -●-: 200, -+-: 500, - – -1000, qui.: ⋯◆⋯: 1, ⋯■⋯: 200, ⋯▲⋯: 500, ⋯×⋯ : 1000).

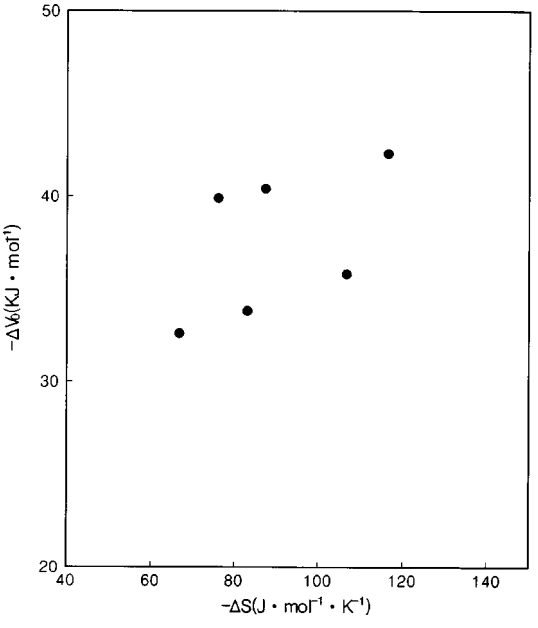

Fig. 3. The relation of activation entropy vs. activation volume for the reaction of 6-chloroquinoline and quinoline with *p*-substituted benzoylchlorides in acetonitrile at 25 °C, 1 bar. (–: 6-Cl-quinoline, ⋯: quinoline).

적으로 benzoylchloride에 대해서 *Fig*. 2에 나타내었다.

또한 압력변화에 따라 $|-\Delta S^{\neq}|$값과 $\Delta G^{\neq}$값이 감소하고 있는 경향성은 여러 연구자들[16]에 의해 엔트로피 조절반응인 2분자 반응메카니즘임을 입증하여 주고 있다. 따라서 본 반응의 경우 $\Delta S^{\neq}$에 의한 엔트로피 조절반응인 2분자 반응임을 알 수 있었다.

활성화부피($\Delta V^{\neq}$)와 활성화엔트로피($\Delta S^{\neq}$)

$\Delta V^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$의 상관관계를 6-chloroquinoline(25 °C, 1 bar)인 경우를 예로 *Fig*. 3에 나타내었다. 전이상태에서 전하분리가 일어나는 반응의 경우 $\Delta V^{\neq}$값과 $\Delta S^{\neq}$값이 큰 음(-)의 값을 나타낸다고 이미 보고되어 있다.[16-18] Eyring과 Sera 등은 $\Delta V^{\neq}$를 반응성 연구에 도입하여 $\Delta V^{\neq}$가 큰 음의 값을 갖는 경우 전이상태의 전하가 진전된 상태, 즉 전하수축 상태가 커지게 됨을 의미하며, 이때 용매 분자의 영향에 의하여 $\Delta S^{\neq}$가 큰 음의 값을 나타내고, $|-\Delta V^{\neq}|$값이 증가하면 $|-\Delta S^{\neq}|$값도 증가 한다고 보고하였다. 본 반응의 경우 $|-\Delta V^{\neq}|$값의 증가에 따라 $|-\Delta S^{\neq}|$값도 증가하고 있다.

Menschutkin 반응의 경우 전이상태의 극성이 반응물보다 크기 때문에 전이상태에서 $\Delta V^{\neq}$는 전하분리에 의한 용매의 전하수축 효과에 의해 $\Delta V^{\neq}$는 음의 값을 나타내며, $|-\Delta V^{\neq}|$값이 증가하면 전하수축 효과가 더욱 크게 작용하여 용매분자의 자유도 감소에 따라 $|-\Delta S^{\neq}|$값도 증가하게 되어 전이상태의 안정도가 증가하는 $|-\Delta V^{\neq}|$와 $|-\Delta S^{\neq}|$의 상관관계를 설명 할 수 있다. 그러나 압력 변화에 따라 반응물과 전이상태의 부피가 변하기 때문에 $\Delta V^{\neq}$값에 약간의 변화가 생겨 $\Delta V^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$의 상관관계는 다소 불확실하게 되므로 $\Delta V^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$의 상관관계는 대기압에서 의미가 있음을 알 수 있었다. 따라서 반응메카니즘의 규명에 있어서는 대기압에서의 활성화부피 변화($\Delta V_0^{\neq}$)의 적용이 유용함을 알 수 있었다.

압력변화에 따른 반응상수 Hammett ρ

속도상수(k_2)와 다음 식 (10)을 이용하여 각 온도와 압력에서 기질의 치환체(ρ_Y)에 대한 Hammett ρ_Y 값과 친핵체의 치환체(ρ_X)에 대한 Hammett ρ_X값을 계산하여 *Table* 3에 나타내었으며, 그에 관한 Hammett plot을 25 °C에 대해서 대표적으로 *Fig*. 4에 나타내었다.

기질에 대한 반응상수 ρ는 결합형성에 따른 ρ값(ρ>0)과 결합파괴에 따른 ρ값(ρ<0)으로 나누어 생각할 수 있으며,[19,20] 치환체의 변화에 대한 반응의 감도로 전하이동 능력의 크기를 나타낸다. 따라서 ρ값이 양(+)인 경우 전이상태의 반응 중심에 음의 하전이 진전되어 결합

Table 3. Hammett ρ_Y and ρ_X values for the reaction between substituted benzoylchlorides(Y-C_6H_4COCl) and quinolines(X-C_9H_7N) in acetonitrile at various temperatures and pressures

X-C_9H_7N	Temp. (°C)	ρ_Y 1	200	500	1000 bar
C_9H_7N	10	0.918	0.920	0.923	0.940
	15	0.848	0.852	0.867	0.889
	20	0.787	0.792	0.800	0.813
	25	0.769	0.771	0.776	0.795
6-ClC_9H_7N	10	0.899	0.905	0.911	0.917
	15	0.836	0.849	0.859	0.866
	20	0.775	0.787	0.791	0.800
	25	0.758	0.760	0.769	0.777

Y-C_6H_4COCl	Temp. (°C)	$-\rho_X$ 1	200	500	1000 bar
p-$CH_3C_6H_4COCl$	10	1.629	1.974	2.060	1.832
	15	1.551	1.952	1.919	1.675
	20	1.564	1.905	1.965	1.709
	25	1.387	1.739	1.848	1.581
C_6H_4COCl	10	1.678	2.089	2.203	1.936
	15	1.595	2.015	2.126	1.866
	20	1.619	2.008	2.105	1.817
	25	1.457	1.927	2.045	1.791
p-$NO_2C_6H_4COCl$	10	2.132	2.705	2.821	2.566
	15	2.194	2.593	2.602	2.374
	20	2.246	2.588	2.659	2.377
	25	2.033	2.426	2.522	2.279

의 형성이 우세함을 의미하고, 음(-)의 ρ값인 경우 반응의 중심에 양의 하전이 진전됨을 뜻한다. *Table* 3에서 ρ_Y 값은 모두 양의 값을 나타내고 있으며, 압력이 증가함에 따라 ρ_Y 값도 전체적으로 증가하고 있다. 이는 기질의 반응 중심에 음의 하전이 진전된 전이상태 구조를 의미하며, 압력이 증가함에 따라 치환기에 의한 전하이동 능력이 더욱 증가하여 치환기에 대한 감도가 더욱 커짐을 나타낸다. Hammett ρ에 대한 압력 의존식은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^{\neq} = -2.303RT\ \rho\sigma \quad (10)$$

$$\Delta V^{\neq} = \left(\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial P}\right)_T = -2.303RT\ \sigma\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \quad (11)$$

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

이러한 결과는 $\Delta V^{\neq}$값으로 부터 치환기 상수 σ가 증가할수록 $|-\Delta V^{\neq}|$ 값이 증가하여 식 (12)의 결과 $(\partial\rho/\partial P)_T$

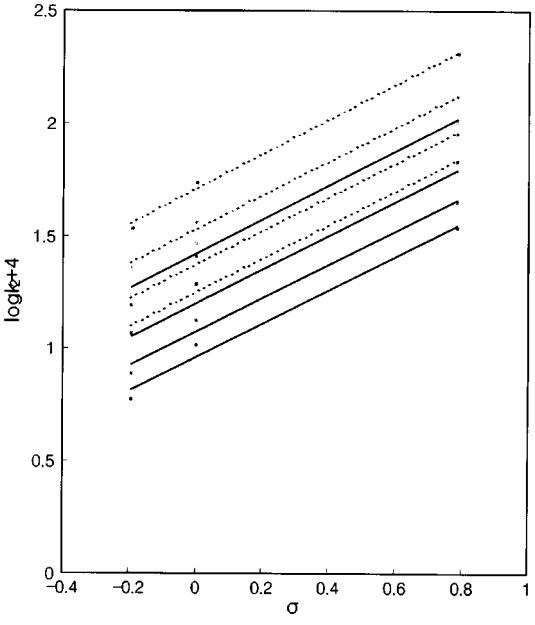

Fig. 4. Hammets plots for the reaction of 6-chloroquinoline and quinoline with p-substituted benzoylchlorides in acetonitrile at 25 °C(6-Cl-qui.: -●-: *p*-CH_3, -■-: *p*-H, -★-: *p*-NO_2, qui.: ⋯●⋯: *p*-CH_3, ⋯■⋯: *p*-H, ⋯★⋯: *p*-NO_2).

값이 양의 값이되어 압력 증가에 따른 ρ값의 증가를 보여 주고 있다. 이는 압력이 증가함에 따라 치환기의 전하이동 능력이 증가하여 결합의 형성이 촉진되는 반응 메카니즘으로 설명할 수 있다.

친핵체의 치환기 효과에 대한 ρ_X 값은 모두 음의 값을 나타내고 있으므로 친핵체의 반응 중심에는 양의 하전이 진전되며, 기질의 ρ_Y 값에 비해 $|-\rho_X|$값이 큰 것은 전이상태에서 반응중심 원자인 질소원자의 양의 하전이 상당히 진전됨을 뜻하며, 친핵체의 전하이동 능력이 반응에 매우 중요함을 의미한다. 또한 온도가 증가함에 따라 ρ_Y, ρ_X 값이 다소 감소하는 것으로 나타난 것은 온도의 증가에 따라 분자의 운동이 다소 활발하여짐으로써 그 반발력이 다소 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서 퀴놀린과 치환된 염화벤조일류의 반응에 대한 반응속도는 6-chloroquinoline < quinoline 순으로 증가하며, 본 실험의 모든 경우에서 반응속도상수 k_2는 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하였으며, 기질에 전자받게(*p*-NO_2) 치환체가 치환되있거나, 친핵체에 전자주게 치환체가 치환되있는 경우 반응속도는 증가하였다. 또한 등속도온도($T_{iso.}$)가 실험온도 보다 작게 나타났고, 전이상태에서 $\Delta V_0^{\neq}$값과 $\Delta S^{\neq}$는 대체적으로

큰 음(-)의 값을 나타냄으로써 본 반응들의 전이상태에서 전하분리가 일어나 반응의 중심에 음의 하전이 진전되어 결합형성이 우세함을 알수 있었다. 또한 친핵체의 반응 중심에는 양의 하전이 진전되어 반응 중심원자인 질소원자의 양(+)의 하전이 진전됨을 알 수 있었다. 또한 압력 증가에 따라 전하수축 효과 감소와 입체장애 효과의 증가에 따라 $|-\Delta V^{\neq}|$, $|-\Delta S^{\neq}|$ 값은 감소하며, 전하이동 능력은 더욱 증가하여 ρ_Y 값과 $|-\rho_X|$ 값의 증가에 따라 C-N 결합형성이 우세한 associative S_N2 전이상태 구조의 성격이 증가하는 반응메카니즘으로 설명되어진다.

인 용 문 헌

1. Arnett, E.M.; Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5892.
2. Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H. "*The theory of Rate Processes*," McGraw-Hill, N.Y., **1941**, p. 418.
3. Hyne, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2104.
4. Kondo, Y.; Tojima, H.; Tokura N. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1972**, *45*, 3579.
5. Evans, M. G.; Polanyi M. *Trans. Faraday Soc*. **1935**, *31*, 875.
6. Dickson, S.J.; Hyne, J. B. *Can. J. Chem.*, **1971**, *49*, 2394.
7. Guggenheim, E. A. *Phil. Mag*. **1926**, *2*, 538.
8. Menschutkin, N. *Z. Phys. Chem.* **1890**, *5*, 589.
9. Moelyn-Hughes, *Kinetics in Solutions*, 1947; p338.
10. Whalley, E. *Advances in Physical Organic Chemistry, 2nd Ed.*; Academic Press:N.Y. **1964**; p. 93.
11. A. Sera, A.; Miyazawa, T.; Matsuda, Y.; Togawa, Y.; Maruyama,K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1973**, *46*, 3490.
12. Lenoble, W. J.; Yates, B.L.; Scaplehorn, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3751.
13. Asano, T.; LeNoble, W. J. *Chem. Rev.* **1978**, 407.
14. Leffler, J. E.; Grunwald, E. *Rate and Equilibria of Org. Reaction*, John Wiley and Sons: N.Y. **1963**; p327
15. Harned, H. S.; Owen, B. B. *Physical Chemistry of ElectrolyticSolution*, 3rd Ed, Reinhold: New York, **1958**; p369.
16. Weale, K. *Chemical Reactions at High Pressures* **1967**, Spon, London.
17. Eckert, C. *Rep. Prog. Phys. Chem*. **1972**, *23*, 239.
18. Jenner, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 137.
19. Rogne, O. *J. Chem. Soc(B)*. **1969**, 1294.
20. Lee, I.; Kim, N.I.; Sohn, S.C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *23*, 4723.