

## Benzyl Arenesulfonate의 離脫基의 置換基效果에 關한 研究(第 1 報)

呂 壽 東

慶北大學校 師範大學 化學科

(1974. 8. 26 接受)

## Substituent Effects on the Leaving Groups in Benzyl Arenesulfonates

Soo Dong Yoh

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National  
University, Taegu, Korea

(Received Aug. 26, 1974)

**要約.** Benzyl arenesulfonate와 피리딘과의 아세톤 용매중에서의 反應速度를 測定하였다. Benzyl arenesulfonate의 離脫基의 置換基效果는 *p*-MeO基 및 *p*-NO<sub>2</sub>基를 除外하고는 Hammett式에 잘 적용되었으며, 전자끄는기는 反應속도를 증가시켰다. 離脫基의 置換基效果는 벤질炭素에 아민이 親核적으로 공격하여 전이상태에서 置換基의 電子끄는 능력이 C-N結合의 形成과 C-O結合의 조개짐에 변화를 주고 있다는 사실로서도 설명이 되어진다. 置換基效果는 benzyl *p*-bromobenzenesulfonate가 benzyl *p*-nitrobenzenesulfonate보다 N-C結合이 tight한 전이상태의 구조를 가지고 있음을 말해주며 이는 結合의 形成과 조개짐에 있어 Thornton의 S<sub>N</sub>2 전이상태 구조의 예상과도 잘 符合된다.

**Abstract.** Determination has been made of the kinetics of the reaction of benzyl arenesulfonates with pyridine in acetone. The substituent effects of the leaving groups in benzyl arenesulfonates are correlated by Hammett equations, with the exception of *p*-MeO and *p*-NO<sub>2</sub> groups, where the electron attracting substituents in the benzyl arenesulfonate increase the rate. The substituent effects of the leaving groups are as expected due to the nucleophilic attack of amine on the benzyl carbon atom. This can be understood in terms of changes in bond formation (C-N) and bond breaking (C-O) in the transition state with changes in electron-attracting ability of the substituents. The predicted substituent effects may indicate a small increase in bond formation and thus a tighter transition state, in benzyl *p*-bromobenzene sulfonate than in benzyl *p*-nitrobenzenesulfonate. Prediction made by Thornton concerning the substituent effects on S<sub>N</sub>2 transition state structures agrees with the changes in bond formation and bond breaking.

### 서 론

Alkyl arenesulfonate類의 加에탄올분해나 加水分解에 依해서 置換基效果를 考察한 例는 이미 報告된 바 있으나<sup>1</sup> benzyl arenesulfonate에 對한

연구는 별로 보고된 바 없다. 著者は benzyl arenesulfonate와 아민과의 Menshutkin型 反應에서 sulfonate의 離脫基, 親核試藥인 아민, 그리고 벤질基質의 置換基效果를 各各 檢討하여 그에 따른 反應機構를 究明하고자 한다. 優先 첫단계로서

benzyl arenesulfonate의 離脫基의 置換基效果를 檢討하기 爲하여 Menshutkin 反應의 가장 代表的인 피리딘을 親核試藥으로한 四級化 反應을 行하였다. 그結果 얻어진 熱力學的 데이터로부터 置換基效果를 考察하였다.

## 실 험

### 試藥 및 機器

본실험에서 사용한 모든 시약은 Wako 製의 一級試藥이며 溶媒로 使用한 아세톤은 市販品에  $\text{KMnO}_4$ 를 넣어서 1日間 환류한 후 蒸溜했으며 無水  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 加하여 三日間 室溫에서 放置한 후 50 cm의 widmer 증류탈을 써서 分別 증류하여 中溜를 使用하였다<sup>2a</sup>. 피리딘은  $\text{NaOH}$ 로 건조한 후 分別 증류하여 갈색의 ampoule에 보관하여 使用했으며, 아세토니트릴은 증류후  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 使用하여 脫水後 다시 증류하여 使用하였다<sup>3</sup>. 實驗에 使用된 IR은 Hitachi EPI-2G Infrared Grating Spectrophotometer, NMR은 Varian A-60 Spectrometer, G.C는 Yanakimoto Gas Chromatography GCG-55型이며, 電氣傳導度는 Yanakimoto MY-7, Electric Conductivity Outfit 로서 측정하였다.

### 試料의 合成

本研究의 合成 過程은 Fig. 1과 같다.

**Silver Benzenesulfonate.** 건조한 아세토니

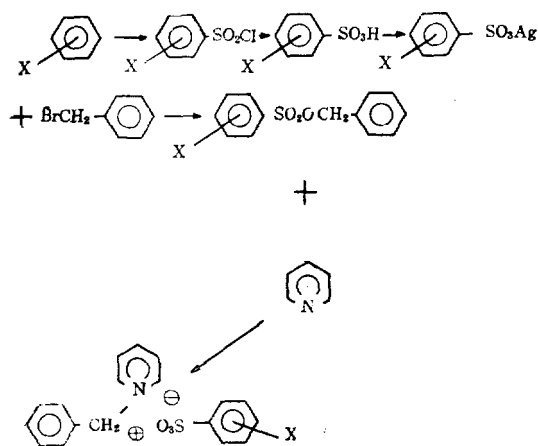


Fig. 1. Over-all scheme of the experiment.

트릴 200 ml에 市販의 벤젠술폰산 一水和物( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 10g(0.051 M)을 용해시키고, 市販의 酸化銀( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 7g(0.028 M)을 加했다. 이 混合物을 50°C로 2시간 攪拌하여 過剩의 酸化銀을 여과한후 溶媒를 減壓下에서 蒸溜除去하면 白色結晶이 얻어진다<sup>4</sup>. 99% 에탄올로서 씻으면 收得量 80%의 純粹한 silver benzenesulfonate가 얻어진다. 이하 다른 核置換 銀鹽도 이에 準하여 合成하였다. 分析結果와 收得率은 Table 1과 같다.

**Benzyl *p*-Toluenesulfonate.** Silver *p*-toluenesulfonate 6.1g(0.0218 M)를 건조한 아세토니트릴 300 ml에 용해한 溶液에 브롬화벤질 3.71g(0.0217 M)을 넣어 50°C로 5時間저으면서 反應시켰다. 침전한  $\text{AgBr}$ 를 여과하고 減壓下에서 溶媒를 蒸溜除去하고, 無수에테르로서 抽出後 에테르를 증발시키면 粗結晶이 얻어진다. 無수에테르로부터 再結晶하여 融점 58°C의 無色結晶을 얻는다. 其他 다른 benzyl arenesulfonate도 上記方法으로 合成無수에테르로 2~3回 再結晶하여 IR 및 NMR spectra(Fig. 2)를 얻었으며 元素分析結果를 Table 2에 나타내었다. 또 Fig. 2의 NMR 스펙트럼(內部標準 TMS, 용매  $\text{CDCl}_3$ )에서 benzyl *p*-chlorobenzenesulfonate의 Cl이 붙은 페닐環의 Cl로부터 오르토位置의 水素는 7.6 ppm에서 二重狀態,  $\text{SO}_3$ 의 오르토位置의 水素의 化學的移動은 7.9 ppm 부근에서 二重狀態, 7.2 ppm에서 벤질環의 單一狀態가 보인다. 그리고  $-\text{CH}_2-$ 의 水素는 약 5.20 ppm에서 역시 單一狀態로 나타났다(benzyl tosylate 5.0~5.1 ppm)<sup>5</sup>.

**Benzylpyridinium Benzenesulfonate.** 건조한 아세톤 40 ml에 benzyl benzenesulfonate 3.22g(0.0129 M)을 溶解시켜 無수피리딘 1.05g(0.0132 M)을 넣고, 약 4時間 환류시킨후 6時間 室溫으로 放置시킨다음, 析出した 無色結晶을 여과하여 20 ml의 무수에테르로서 씻어 건조후 *i*- $\text{PrOH}$ 로서 3回 再結晶하였다. 收得率 3.6g(89%), m.p 130~1°C, IR 스펙트럼은 Fig. 3에서와 같이  $1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1045\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{S}\rightarrow\text{O}$ 의 신축진동에 의한 강한 흡수가, 또  $770\sim 730$ ,  $710\sim 690\text{ cm}^{-1}$  등에서 一置換

Table 1. Analytical data and yields of silver arenesulfonates.  
Analysis(Calcd.)

Substituent	C	H	S	N	Yield(%) <sup>a</sup>
<i>p</i> -MeO	28.67 (28.40)	2.29 (2.39)	11.10 (10.86)		70
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	30.11 (30.13)	2.44 (2.53)	11.30 (11.48)		90
H	27.20 (27.19)	1.82 (1.90)	11.90 (12.09)		80 <sup>b</sup>
<i>p</i> -Br	21.04 (20.95)	1.09 (1.17)	9.62 (9.32)		81
<i>p</i> -Cl	24.03 (24.06)	1.39 (1.35)	10.60 (10.71)		82
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	23.44 (23.25)	1.23 (1.30)	10.20 (10.34)	4.56 (4.52)	80
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	23.49 (23.25)	1.23 (1.30)	10.19 (10.34)	4.48 (4.52)	85

<sup>a</sup> After washing with 99% EtOH; <sup>b</sup> After recrystallization.

Table 2. Physical constants and analytical data of benzyl arenesulfonates.  
Analysis(Calcd.)

Substituent	m.p(lit.)	C	H	S	N
H	58(59) <sup>a</sup>	62.91 (62.88)	4.88 (4.87)	12.81 (12.91)	
<i>p</i> -MeO	75	60.48 (60.42)	4.96 (5.07)	11.55 (11.52)	
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	58(58.5~58.9) <sup>b</sup>	64.28 (64.10)	5.41 (5.38)	11.86 (12.22)	
<i>p</i> -Br	66~8	47.65 (47.72)	3.29 (3.39)	9.63 (9.80)	
<i>p</i> -Cl	56~7	55.10 (55.22)	3.82 (3.92)	11.50 (11.34)	
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	68(decomp.)	53.48 (53.24)	3.68 (3.78)	11.06 (10.93)	4.78 (4.78)
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	75(decomp.) <sup>c</sup>	53.18 (53.24)	3.79 (3.78)	10.99 (10.93)	4.65 (4.78)

<sup>a</sup> Beilstein, Ell II p. 21; Die Literature von 1920~1929, Umfasset.

<sup>b</sup> J.K. Kochi and G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3443(1953).

<sup>c</sup> A. Streitwieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3690(1965).

페닐링의 吸收가 보인다. 한편 Fig. 4의 NMR 스펙트럼(內部 標準 TMS, 용매 DMSO)에서 benzyl pyridinium benzenesulfonate는 피리딘의 α 위치의 水素가 9.2 ppm에서 나타났으며, γ proton이 8.6 ppm에서, 그리고 β 수소가 8.2 ppm에서 多重狀態로 보인다. 또한 2개의 페닐링의 水素가 7.5 ppm에서 多重狀態로, 벤질라디칼의 -CH<sub>2</sub>-의 水素가 5.9 ppm에서 單一狀態로 나타나 이 化合物의 全體水素 비율은 피리

딘의 α 水素로부터의 順序로 1:0.5:1:5.3:1이다. 그리고 2.8 ppm 부근에서 溶媒로 使用한 DMSO의 化學的移動이 보인다.

#### 反應速度的 測定

反應速度는 鹽의 生成에 따라 增加되는 傳導度의 變化로서 측정했으며 <sup>6</sup> 典型的인 例는 50 ml의 부피플라스크에 2.5 × 10<sup>-4</sup> M의 에스테르를 아세톤에 녹이고 똑같은 다른 부피플라스크에는 5.0 × 10<sup>-3</sup> M의 피리딘을 녹인 용액을 약 150 ml

Table 3. Physical constants, yields and analytical data of benzylpyridinium arenesulfonate. Analysis(Calcd.).

Substituent	m.p.(°C)	C	H	N	S	Yield(%)*
H	130~1	66.07 (66.03)	5.22 (5.23)	4.07 (4.28)	9.75 (9.79)	89.4
<i>p</i> -Br	144	53.28 (53.21)	3.70 (3.97)	3.33 (3.45)	8.06 (7.89)	85
<i>p</i> -Cl	130~130.5	59.78 (59.75)	4.24 (4.64)	3.75 (3.87)	8.97 (8.86)	80
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	120~121	66.81 (66.84)	5.57 (5.61)	3.98 (4.10)	9.50 (9.39)	94
<i>p</i> -MeO	114~115	63.64 (63.85)	5.21 (5.36)	3.72 (3.92)	9.10 (8.97)	87
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	126~127	57.83 (58.06)	4.23 (4.33)	7.46 (7.52)	8.70 (8.61)	48**

\* Before recrystallization; \*\* After recrystallization.

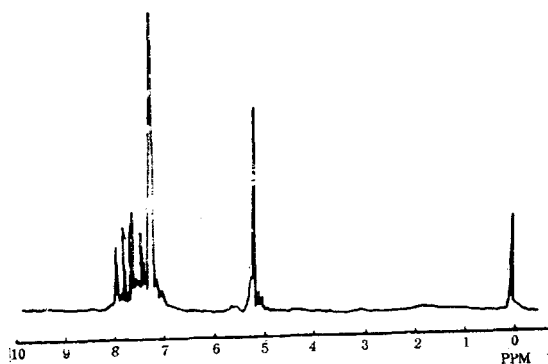
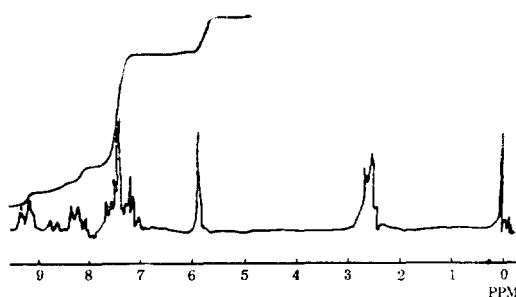
Fig. 2. NMR spectrum of benzyl *p*-chlorobenzenesulfonate.

Fig. 4. NMR spectrum of benzylpyridinium benzenesulfonate.

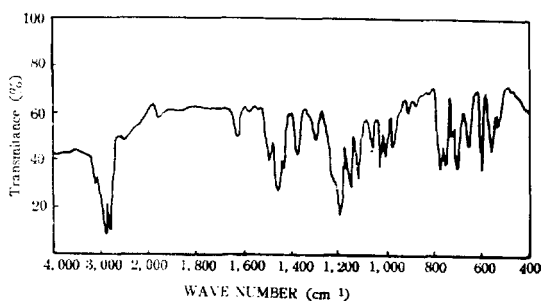
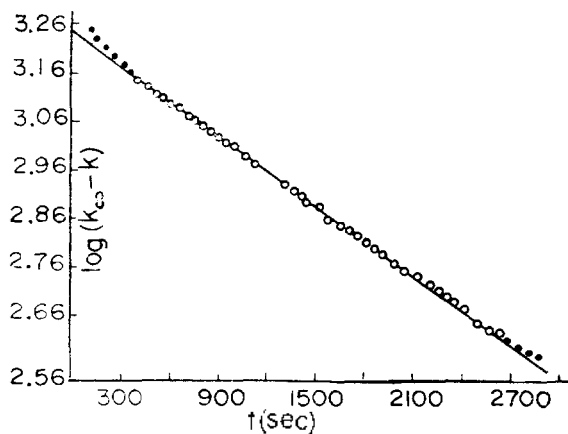


Fig. 3. IR spectrum of benzylpyridinium benzenesulfonate.

Fig. 5. The kinetic plot for the reaction of benzyl *p*-nitrobenzenesulfonate with pyridine in acetone at 25°C.

들이의 별도로 製作한 白金電極의 容器에 같이 섞어 유사一次반응 조건에서  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 유지된 恒溫槽內에서 반응시켰다. 一次速度定數는 半減期의 2~3 倍의 傳導度를 측정하여 (Fig. 5)

최소자승법을 써서 계산하였으며 피리딘의 농도

로서 나누어 다시 2次 速度定數를 換算하였다. 檢量線은 別途로 合成한 鹽을 無限大 反應時間 後の 溶液조건과 꼭 같이 하여 농도를 몰히가면서 전도도의 曲線을 얻었다(Fig. 6).

### 結果 및 考察

Benzyl arenesulfonate와 피리딘을 아세톤 용매 중에서 0~35°C 범위의 온도에서 측정한 반응

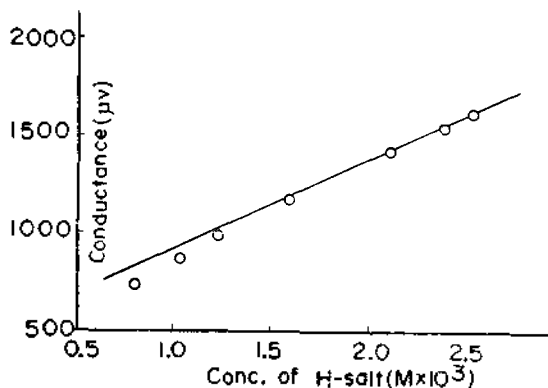


Fig. 6. Calibration graph of concentration vs. conductance for benzylpyridinium benzenesulfonate in acetone at 35°C.

속도정수와 活性化 파라미터를 Table 4에 나타내었다.  $\Delta H^\ddagger$ 는 10.2~13.3 kcal/mol이며  $\Delta S^\ddagger$ 는 -39.5~-22.8 e.u.로서 엔트로피의 많은 減少는  $S_N2$  반응의 한 側面을 나타내는 것 같다<sup>7</sup>. 本 研究에서  $\Delta H^\ddagger$ 의 값이 적고  $\Delta S^\ddagger$ 의 減量이 크다는 사실은 二重極子-二重極子인 반응의 경우, 출발物에 電荷가 없던것이 전이상태에서 正負의 電荷가 발생하여 溶媒와 電荷가 상호작용하고 그 결과는  $\Delta H^\ddagger$ 의 減少를 일으키고 또 용매의 自由度가 減少해서  $\Delta S^\ddagger$ 의 減量이 크다고 생각된다. 本 研究에서 얻어진  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 를 相互 圖示하면 Fig.

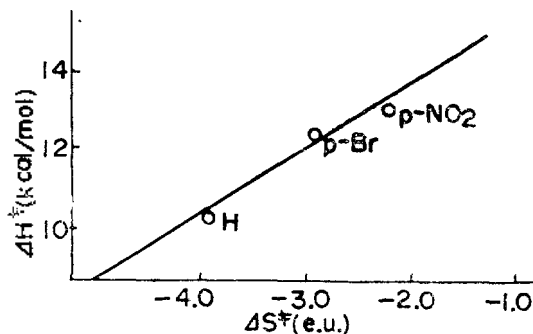


Fig. 7. The isokinetic relationship for the reaction of benzyl arenesulfonates with pyridine in acetone.

Table 4. Substituent effects of leaving groups(benzyl X-benzenesulfonate & pyridine in acetone).

X	T(°C)	$k_2 \times 10^4$ (l/mol. sec.)	$\log k/k_0(35^\circ\text{C})$	$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/M)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
p-NO <sub>2</sub>	35	224*	1.416	13.3	-22.8
	25	108			
	15	45.0			
	0	12.7			
m-NO <sub>2</sub>	35	201	1.364		
p-Br	35	29.0	0.524	12.6	-29.3
	25	13.5			
	15	6.50			
p-Cl	35	25.5	0.471		
H	35	8.70	0.000	10.2	-39.5
	25	4.82			
p-CH <sub>3</sub>	35	4.15	-0.321		
p-MeO	35	2.15	-0.609		

\* Extrapolated value from other temperatures.

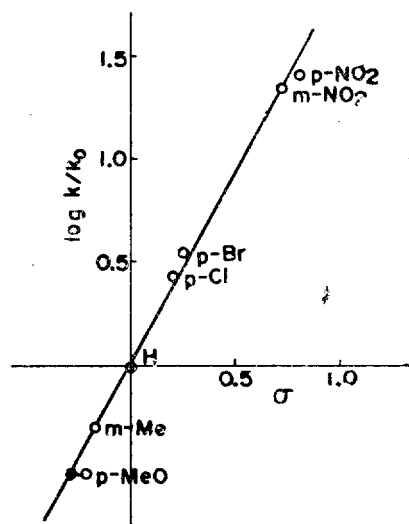


Fig. 8. Hammett plot for the reaction of benzyl arenesulfonates with pyridine in acetone at 35°C.

7 과 같이 3 點밖에 없으나 等速關係側이 成立되며 等速溫度는 193°K(−80°C)로 算出된다. 이 isokinetic plot 에서 特長적인 事實은 arenesulfonate 部의 치환기效果가 活性化 엔트로피 支配라는 것이다. 즉 측정된 반응속도는 電子끄는 能力이 強할수록 빨라 그 順序는  $p\text{-NO}_2 > p\text{-Br} > \text{H}$ 의 順序이며, 活性化 엔탈피는  $p\text{-NO}_2$  體가 제일 크며  $\Delta G^\ddagger$  와  $\Delta H^\ddagger$  는 反比例되고 있다. 한편 活性化엔트로피는  $p\text{-NO}_2$  體가 가장 負로 적으며  $p\text{-NO}_2 > p\text{-Br} > \text{H}$ 의 順序로 되어,  $p\text{-NO}_2$  體가 가장 活性化엔트로피減量에 의한 反應억제효과가 적으며,  $\Delta G^\ddagger$  와  $\Delta S^\ddagger$  가 같은 方向이며  $\Delta H^\ddagger$  와  $\Delta S^\ddagger$  는 相殺적으로 움직이고 있으나 活性化엔트로피의 大小가 反應速度的 大小를 支配하고 있다. 이러한例는 類似한 다른반응에서도 찾아볼 수 있다<sup>1,8,9</sup>. Benzyl arenesulfonate 에 대한 반응속도경수의  $\log k/k_0$  를 Hammett 의  $\sigma$  値와 圖示한 結果  $\rho=1.91$ , 相關係數 0.997 의 좋은 직선 關係가 얻어졌다(fig. 8). 本研究의 離脫基部의 치환기效果에 關해서 非常히 特長적인 事實은 Hammett 의  $\sigma$  값<sup>10</sup>으로 相關係數가 지어진다는 事實이다. 따라서 이 反應에서는 附加共鳴 相互作用의 寄與가 벤조산의 해리의 경우와 같은程度로 포함하고 있음을 알수있다. Fig. 8 에서와 같이  $p\text{-MeO}$

體의 點은 Hammett  $\sigma$  와의 直線으로부터 벗어나고 있다. 이러한 편차에 대한 合理的 해석은 물이나 에탄올 등의 proton 性 용매중에서는 MeO—의 酸素原子가 용매와 水素結合型의 相互作用을 하는데 對하여 本研究에서와 같은 아세톤에서는 이러한 相互作用能이 없어 水中의  $\sigma$  값(−0.27)에 비해 전자를 주는능력이 크게되기 때문이라 생각되며  $\sigma_{p\text{-MeO}}$  in acetone = −0.35 였다.  $p\text{-NO}_2$  인 경우에도 마찬가지로 현상에 의해 아세톤 같은 반 양성자 용매에서는 전자를 끄는능력이 줄어들어 그 값이 적은 쪽으로 편차가 일어났다. 이러한 事實들은 Tsuruta 氏等<sup>11</sup>이 이미 言及한 용매효과와도 一致하며 또한 그들이 研究한 類似 Menshutkin 反應에 대한  $N,N$ -dimethylaniline 의 置換基效果와 比較해서, 本研究의 benzyl arenesulfonate 와 피리딘의 反應에 대한 전이상태를 推定하면 親核體인 피리딘이 벤질基質을 공격하여 N—C 결합을 形成하고 동시에 sulfonate 基가 이탈되어 C—O 결합의 쪼개짐이 일어나는  $S_N2$  반응이며,  $p\text{-Br}$  體가  $p\text{-NO}_2$  體에 비해 C—N 結合이 보다 tight 하며 그 순서는 전자를 주는능력의 順序와 일치한다. 이는 Thornton 等の  $S_N2$  전이상태 구조의 豫想과도 잘 一致한다<sup>12</sup>.

끝으로 本研究의 一部는 文敎部의 研究助成費로 이루어졌기에 感謝를 드린다.

## References

1. R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **31**, 589(1953).
2. a) J. A. Riddick, "Organic Solvents." P. 722, John Wiley and Sons, Inc. New York, Third Edn., 1970.  
b) Y. Yukawa et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1198(1972).
3. J. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **13**, 429(1966).
4. W. D. Emmons and A. F. Ferris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2257(1953).
5. A. Streitwieser et al., *ibid.*, **92**, 5141(1970).
6. a) S. D. Yoh, D. S. Lee and S. Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 215(1969); b) S. Y. Hong, S. D. Yoh, *ibid.*, **16**, 284(1972).
7. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and

- Mechanism" 2nd Ed., P. 137, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961. 8. M. S. Morgan and L. H. Cretcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 375(1948).
9. L. P. Hammett and M. K. Pfluger, *ibid.*, **55**, 4069(1933).
10. a) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" 2nd Edn., McGraw-Hill 1970; b) D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 429(1958).
11. M. Tsuruta *et al.*, *Nippon Kagaku Kaishi*, **6**, 1118(1972).
12. a) E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2915(1967); b) J. C. Harris and J. L. Kurtz, *ibid.*, **92**, 349(1970).