

Benzyl Benzenesulfonate와 置換피리딘類의 反應에 關한 反應速度論的 研究(第5報).

李愚鵬 · 呂壽東 · 洪淳瑛*

慶北大學校 師範大學 化學科

*漢陽大學校 文理科大學 化學科

(1976. 7. 16 接受)

Kinetics of the Reaction of Substituted Pyridines with Benzyl Benzenesulfonate(V)

Woo Bung Lee, Soo Dong Yoh and Soon Yung Hong

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

*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received July 16, 1976)

要約. Benzyl benzenesulfonate와 3- 또는 4-치환피리딘의 反應速度를 아세톤 용매중, 35°C에서 전기 전도도법으로 측정하였다.

Benzyl benzenesulfonate와 피리딘의 S_N2 반응에서 Hammett 치환기 상수와 $\log k$ 를 圖示하면 반응 속도는 치환기의 電子를 주는 능력이 클 수록 增加하였고 4-NH₂ 피리딘은 Hammett의 σ 값보다 σ^+ 로 잘 相關지어졌다. 이 結果는 NH₂기 σ 와 피리딘 고리안의 N 원자와 共鳴의 寄與가 큼을 나타낸다. Brönsted 圖示에서 4-NH₂와 電子를 당기는 기는 直線에서 反應이 큰쪽으로 벗어 났으며 이는 置換 基에 대한 溶媒效에 基因된다고 생각된다.

여기에 符合되는 반응메카니즘은 熱力學的 파라미터도 구하였다.

ABSTRACTS. The rate constant of the reaction of 3- or 4-substituted pyridines with benzyl benzenesulfonate in acetone at 35°C were determined by an electric conductivity method. According to the Hammett plot, the rates were increased the electron donating ability at the S_N2 reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridine and 4-NH₂ pyridine was correlated with σ^+ than Hammett σ value. This result was explained that NH₂ group and N atom in pyridine are largely contribute by resonance.

In Brönsted plot, 4-amino and electron attracting group were deviated from the increasing part at linearity. It was considered to solvent effects on substituents. A mechanistic possibility was proposed to account for the results. Some activation parameters were also calculated.

서론

Benzyl chloride와 아닐린과의 4級化는 일찌기 Menshutkin 반응¹으로서 널리 알려져 있으며, 著者는 이들과 類似한 물질인 pyridine과 benzylarenesulfonate와의 反應에서 benzylarenesulfonate의 置換基效果를 檢討한바 있다². 本報에서는 親核試藥인 피리딘의 反應性을 더 깊이 檢討하기 위하여 置換피리딘과 反應시켜 反應速度常數 및 熱力學的 파라미터를 求하였다. 이 데이터로부터 Brönsted 및 Hammett 關係를 圖示하여 置換基效果를 檢討하고 이에 따른 반응 메카니즘을 究明하였다.

실험

試藥 및 機器. 본실험에서 사용된 置換피리딘類는 kasei(日本)製의 1급시약이며, 액체는 蒸溜해서 고체는 再結晶하여 사용하였다. 용매로 사용한 아세톤은 市販品에 KMnO₄를 넣어서 1日間 還流한 후 widmer 증류탑을 써서 分別증류하여 使用하였다³.

各種 피리딘은 NaOH로 건조한 후 分別 증류하여⁴ 갈색이 적은 ampoule에 보관하여 使用하였다. 에스테르의 合成에 使用한 아세토니트릴은 증류후 K₂CO₃를 使用 脫水後 다시 증류하여 사용하였다^{5,6}. 其他 다른 용매도 모두 無水狀態로 한것을 實驗에 使用하였다. IR은 Hitachi EPI-2G Infrared Grating Spectrophotometer이고 NMR은 Varian A-60 Spectrometer이며, G.C는 Yanakimoto gas Chromatography GCG-55이며, 電氣傳導度는 Yanakimoto MY-7, Electric Conductivity Outfit로서 측정하였다.

無色結晶을 얻었다. 收得率 88%, nmr 스펙트럼: 5.15ppm (-CH₂-, s), 7.2-7.9 ppm(페닐링, m).

Anal. Cald. for C₁₃H₁₂O₃S: C, 62.88; H, 4.87; S, 12.91. Found: C, 62.95; H, 4.90; S, 12.85.

Benzylpyridinium Benzenesulfonate. 前報에 따라 건조아세톤에서 合成 確認하였다.

檢量線. 別途로 合成한 鹽을 無限大 反應時間後의 溶液條件과 꼭 같이하여 濃度를 變化시켜

(0.0005~0.0025 M/l) 전도도를 측정 한 結果를 Table 1에 나타내었으며 그 데이터에 따른 檢量線을 Fig. 1에 나타내었다.

反應速度의 測定. Benzyl benzenesulfonate와 치환피리딘과의 아세톤 중의 반응속도는 反應의 進行에 따라 生成되는 염의 電氣傳導度를 측정하여 계산하였다. 그중 한 예는 25 ml의 부피플라스크에 0.0002 M의 에스테르로 아세톤에 녹이고 꼭 같은 다른 부피플라스크에는 0.05 M의 피리딘의 아세톤 용액을 ±0.01로 조절된 항온조에 넣어 所定の 온도로 25 ml가 되게 한다. 다음 이 에스테르 용액을 전도도 측정용 cell에 옮겨 다시 所定の 온도가 될 때까지 항온조에 넣어 둔다. 그 후 피리딘용액 25 ml을 전도도 cell에 부어 反應을 開始하며 混合後의 濃度比는 1:20으로서 피리딘과염의 條件下에서 類似一次反應速度로 測定하였다.

類似一次反應의 속도상수는 일반적으로

Table 1. Data of calibration graph in acetone at 35 °C.

Conc. BPBS* (mol/l)	Pyridine (mol/l)	Conductance (μΩ)
0.00250	0.04750	1624
0.00200	0.03800	1384
0.00150	0.02850	1142
0.00125	0.02375	1000
0.00100	0.01900	888
0.00050	0.00950	493

*Conc. Benzylpyridinium benzenesulfonate.

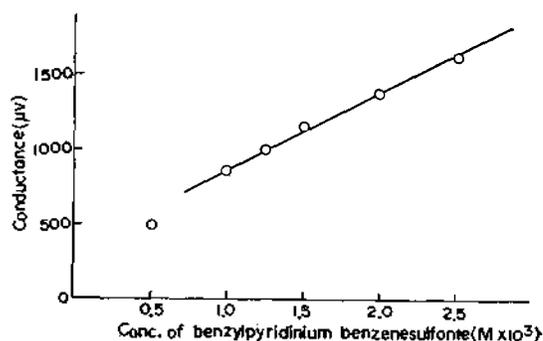


Fig. 1. Calibration graph of concentration vs. conductance for benzylpyridinium benzenesulfonate in acetone at 35 °C.

$$\ln a \frac{a}{a-x} = \ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t} = k_t \quad (1)$$

에 의하여 반응초의 전도도 λ_0 와 시간의 경과에 따르는 전도도 λ_t 와 무한시간의 전도도 λ_{∞} 를 측정하므로써 구하여지나 λ_{∞} 와 λ_0 의 재현성 있는 정확한 측정이 곤란하므로 Guggenheim 식⁷

$$k_t + \ln(\lambda' - \lambda) = \text{constant} \quad (2)$$

에 의하여 구하였다. 여기서 λ 는 t 시간에 있어서의 전도도이고 λ' 는 $t + \Delta$ 시간에 있어서의 전도도이며 Δ 는 constant increment로서 정확한 k 를 얻기 위하여 반감기의 2~3배에 해당된 시간 간격으로 잡았다. 二次反應常數는 類似一次速度常數를 피리딘의 初濃度로 나누어 換算하였다.

한예로서 0.0025 mol benzenesulfonate 와 0.05

mol 피리딘을 35°C에서 측정한 값들은 Table 2와 같다. Table 2의 대수와 반응속도간에 대한 圖示하면 Fig. 2에서 보여준 바와 같이 직선관계이며, 이 직선의 기울기에서 얻은 속도상수는 $k=0.262 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ($t_{1/2}=138 \text{ min}$)이다.

반응차수의 결정 반응차수를 결정하기 위하여 피리딘의 농도를 고정하고 에스테르를 변화하니 Table 3와 같이 속도에도 변화가 있으므로 에스테르에 대해서 1차이고, 또 피리딘농도를 변화하니 Fig. 3와 같으므로 1차이다. 그러므로 이 반응은 2차반응임을 알았다.

結果 및 考察

Benzyl benzenesulfonate 와 피리딘과의 各溫度

Table 2. The rate of benzyl benzenesulfonate with pyridine in acetone at 25°C.

time (min)	λ_t (μ mho)	$t + \Delta$ ($\Delta=28$ min)	$\lambda'_{t+\Delta}$	$\log(\lambda'_{t+\Delta} - \lambda_t)$
0	10.0	280	224.2	2.3310
5	13.1	285	224.6	2.3508
10	15.0	290	225.1	2.3255
15	17.2	295	225.7	2.3224
20	19.0	300	226.1	2.3191
25	21.0	305	226.6	2.3159
30	23.2	310	227.0	2.3130
35	26.6	315	227.3	2.3092
40	27.6	320	227.7	2.3047
45	29.4	325	228.3	2.3012

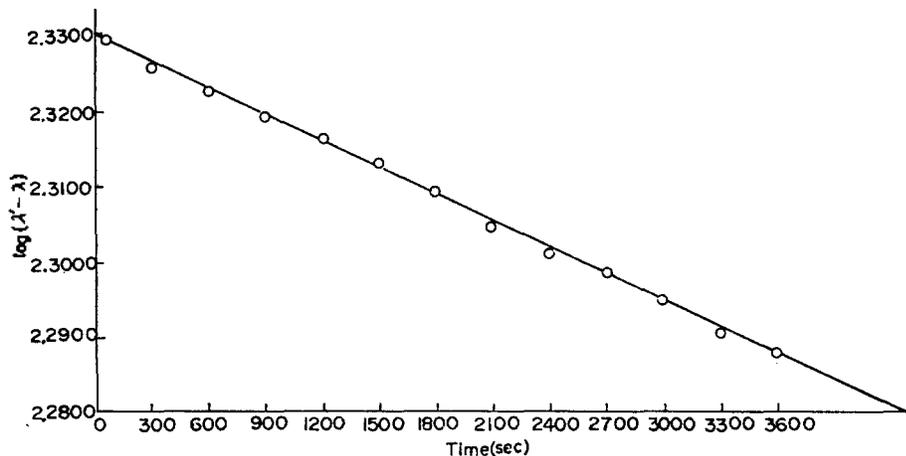


Fig. 2. The kinetic plot for the reaction of pyridine with benzyl benzenesulfonate in acetone at 35°C.

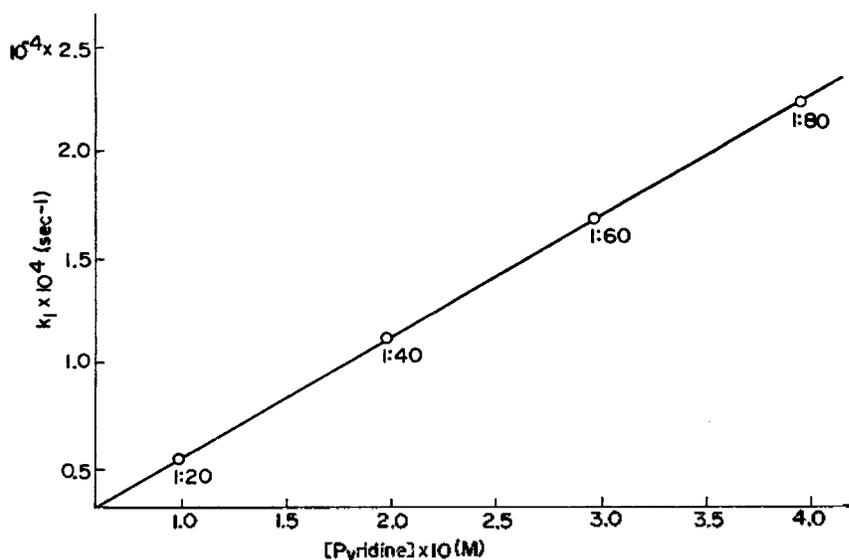


Fig. 3. Kinetic plot for the reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridine.

Table 3. Table of [ester] vs. [pyridine].

[Ester]	[Pyridine]	$k_1 \times 10^4$ (sec ⁻¹)
0.00250	0.05	0.2620
0.00125	0.05	0.1312

에 따른 速度常數의 測定結果를 Table 4에 나타내었으며 그 結果에 따른 治性化 파라미터는 ΔH^\ddagger 는 9.2~16.8 kcal/mole이며 ΔS^\ddagger (e. u.)는 -53.6~-62.5로서 活性化 엔트로피의 減少는 S_N2 반응의 特性을 보이고 있는 것 같다⁶. 其外 等速關係, Brönsted 則 그리고 Hammett 則을 調査하여 本反應의 메카니즘을 檢討코져 한다.

等速關係의 考察. 本연구에서 ΔH^\ddagger 의 값이 적고 ΔS^\ddagger 의 減少가 크다는 사실은 雙極子-雙極子 반응의 경의 出發物에 電荷가 없었던 것이 전이 상태에서 陰陽의 電荷가 發生하여 용매와 電荷가 相互作用하고 結果는 ΔH^\ddagger 의 減少를 일으키고 또 용매의 自由度가 減少해서 ΔS^\ddagger 의 減少가 크다고 생각된다. 本연구에서 얻어진 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 相互圖示하면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 치환기에 따라 E_s 및 ΔS^\ddagger 값이 큰 차이가 없으며, 4-NH₂基를 除外하고 等速關係가 成立되었다. 4-NH₂는 뒤의 Hammett 則에서 言及한 바

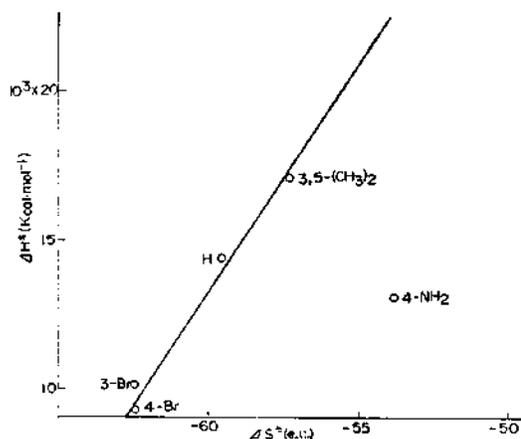


Fig. 4. The isokinetic relationship for the reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridines in acetone.

와 같이 ΔH^\ddagger 의 지나친 減少에 의하여 直線에서 벗어나고 있다.

Brönsted 則의 考察. 一般的으로 S_N2 反應에서는 親核性試藥의 鹽基度 K_B 와 速度定數와의 사이에 擴張 Brönsted 則의 直線關係가 인정되는 경우가 많이 알려져 있고, 置換dimethylaniline의 4級化 등에도 良好한 相關性이 얻어지고 있다⁹. 本反應에 있어서도 Fig. 5에서 보는 바와 같이 4-NH₂基를 除外하고는 좋은 直線關係가

얻어졌다.

$$\log k = 1.261 pK_a - 8.2 \quad (3)$$

그 原因이 되는 것에 pK_a 를 測定한 物속에서

는 $-\text{CN}$, $-\text{CO}$, $-\text{NH}_2$ 基 등은 水素結合이 消失 될 것이며, 따라서 $-\text{CN}$ 基 및 $-\text{CO}$ 基는 전자를 끄는 능력이 줄어들고, 반대로 $-\text{NH}_2$ 基는 전자를 주는 능력이 증가하여 속도상수가 큰쪽으로 편차가 일어난다. 이러한 사실은 Tsuruta 氏 등이

Table 4. Quaternization of substituted pyridines with benzyl benzenesulfonate in acetone.

Substituent	σ^+	$10^4 k$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)			ΔH^\ddagger (Kcal·mol ⁻¹)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
		45°C	35°C	25°C		
4-NH ₂	-0.66	211.26	105.54		13.4	53.6
4-CH ₃	-0.17		4.16			
3-CH ₃	-0.07		8.76			
3,5-(CH ₃) ₂	-0.14	30	12.28	6.26	16.89	57.19
H	0		5.24	2.25	14.24	59.48
4-Cl			1.88			
3-Br	0.39	2.88	1.66	0.84	10.17	62.50
4-Br		2.63	2.26	1.36	9.15	62.13
3-CONH ₂	0.28 ^b		1.91			
3-C ₆ H ₅ CO	0.34		1.56			
3-CN	0.56		0.48			
4-CN	0.66		0.61			

^a D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).

^b M. Charton, *ibid.*, **28**, 3121 (1963).

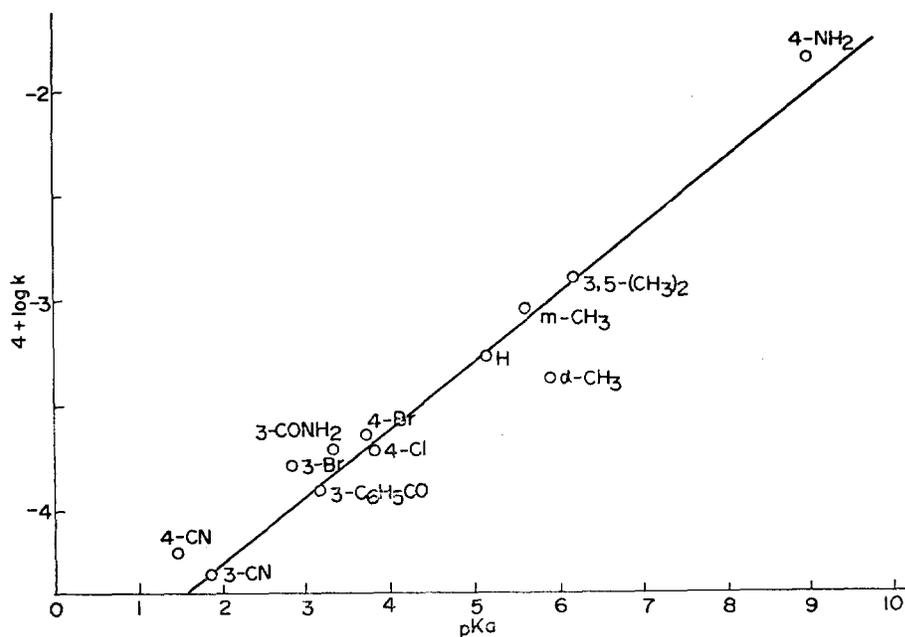


Fig. 5. Correlation between pK_a and $\log k$ for the reaction of pyridines with benzyl benzenesulfonate in acetone at 35°C.

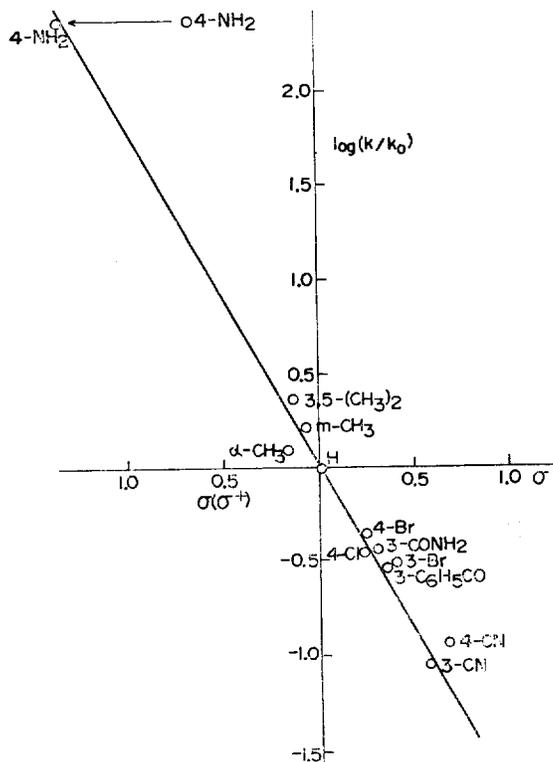


Fig. 6. Hammett plot for the reaction of pyridines with benzyl benzenesulfonate in acetone at 35 °C.

이미 言及한 용매 효과와도 일치한다¹⁰. 또 α-CH₃의 직선에서의 벗어남은 立體効果 등에 기인 한다고 생각된다.

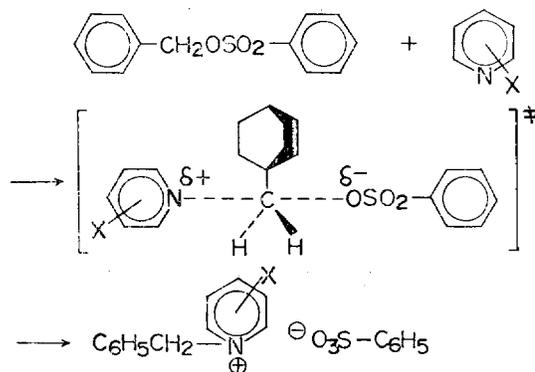
Hammett 則의 考察. 테메로고리화합물의 Hammett 則 관계는 고리內 전기음성도가 큰 原子를 가졌기 때문에 좋은 상관성을 얻을 수 없다는 것이 많이 보도되고 있다¹¹. 本反應에서는 Hammett σ 값의 圖示 (Fig. 6.)는 置換基全般에 걸쳐 4-NH₂ 및 4-CN 基를 除外하고는 좋은 상관성을 나타내고 있으며, Hammett 式은

$$\log k = -1.667 \sigma - 4 \quad (4)$$

로 나타냈다. -N=을 環에 가진 피리딘의 π 전자는 질소와 탄소원자의 전기음성도 차에 의하여 질소원자 쪽에 電子가 편재화되어 있다. 더욱이 4-NH₂ 基는 공명효과에 의하여 전자의 주는 방향이 고리질소원자의 작용방향과 같으므로 벤젠고리에 있어서 보다 전자를 주는 능력이 크다. 이는 σ보다 σ⁺ 값이 더욱 잘 적용되는 것이

므로 證明이 된다. 여기서 4-CN 基는 공명효과에 의하여 전자를 끄는 능력이 벤젠에서보다 줄어들어 반응속도가 큰쪽으로 기울어지고 있다고 생각된다.

以上과 같은 Brønsted 圖示, 等速度關係 및 Hammett 圖示로서 本反應은 아래와 같은 S_N2 反應메카니즘을 따른다는 것을 알 수 있다.



REFERENCE

1. N. Menshutcin, *Z. Physik. Chem.*, **5**, 589 (1860).
2. Soo Dong Yoh, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 116 (1975).
3. a) J. A. Riddick, "Organic Solvent" P. 722, John Wiley and Sons, 1970; b) Y. Yukawa *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1198 (1972).
4. D. D. Ferrin, "Purification of Laboratory Chemicals", P. 248, Pergamon Press Ltd., 1966.
5. J. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.*, **B**, 429(1966).
6. W. D. Emmons and A. P. Ferris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2257 (1953).
7. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
8. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed. P. 137, Wiley, New York, 1961.
9. 鶴田 稔, 村井幸一, 佐藤毅, 木村折言, 日化, 1118, (1972) H. H. Jaffé and H. L. Jones, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Vol. 3, P. 227 ~230, Ed. by A. R. Katritzky, A. J. Boulton and J. M. Lagowski, Academic Press, New York and London 1964.
10. 岡本邦男, "求核置換反應 -S_N2 反應", P. 150, 東京化學同人, 1969.