

2-Phenethyl *p*-Bromobenzenesulfonate 와 치환 피리딘과의 고압반응 (제2보)

呂壽東[†] · 朴慶煥 · 金成洪 · 朴鍾煥

경북대학교 사범대학 화학교육과

(1987. 7. 20 접수)

A Kinetic Study of 2-Phenethyl *p*-Bromobenzenesulfonate with Substituted Pyridines Under High Pressure(II)*

Soo-Dong Yoh[†], Kyung-Hwan Park, Sung-Hong Kim, and Jong-Hwan Park

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

Taegu 635, Korea

(Received July 20, 1987)

요약. 2-phenylethyl *p*-bromobenzenesulfonate 와 치환피리딘과의 반응속도를 아세토니트릴 용매 중에서 1~2,000bars 및 45~55°C에서 전기전도도법으로 측정하였다. 반응속도는 온도와 압력이 증가함에 따라서 증가하였으며 또한 피리딘에 전자주게 치환기가 도입됨에 따라 반응속도가 증가하였다. 압력이 증가함에 따라 Hammett $|\rho|$ 값과 Brønsted β 값이 증가하였으며 등속온도는 점차 감소하였다. 이러한 결과들은 본 반응이 압력의 증가에 따라 S_N2 성이 증가함을 나타내었다.

ABSTRACT. Kinetics of the reaction of 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate with substituted pyridines in acetonitrile were investigated by an electric conductivity method at 1-2000 bars and 45~55°C. The rates of these reactions were increased with raising temperatures, pressures and by changing electron-donating substituents in pyridine. When raising pressure the Hammett reaction parameter $|\rho|$ and Brønsted β values were increased, and isokinetic temperature observed from isokinetic relationship between ΔH^* and ΔS^* was decreased. These results indicate that the S_N2 characters were increased with raising pressure.

서 론

상압에서 알킬 할라이드나 벤질 할라이드 등이 삼차아민과 반응하여 4 차압모늄염을 형성하는 Menshutkin 반응¹⁻⁷과 치환 benzylarenesulfonate 와 치환다메틸아닐린 및 피리딘과의 Menshutkin 형 반응^{8,9}에 관하여는 많은 연구보고가 되어 있다. 최근에는 benzylbenzenesulfonate 와 피리딘과의 아세톤용매에서 반응을 1~2,000bars, 20~40°C의 범위에서 전기전도도법으로 반응속도론적 연구¹⁰가 수행되었으며 이 반응은 S_N2 형으로 진행되어 전이상태에서의 C...N 결합형성

이 반응속도를 결정하는 중요한 단계라는 사실이 밝혀졌다. 또한 벤질계보다 S_N2 반응성이 더 클것으로 기대되는 2-phenethylarenesulfonates와 피리딘과의 반응속도론적 연구가 보고되었다. 이 결과는 벤질계에 비해 S_N2 반응성이 더 큰것으로 추정되었으며, 압력이 증가함에 따라 Hammett 반응상수값은 감소하였으며 이 반응은 엄격한 S_N2 반응으로 진행됨을 시사¹⁵하고 있다.

본 연구에서는 45, 50, 55°C 온도에서 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate 와 치환피리딘의 반응을 아세토니트릴 용매에서 압력에 따른 반응속도를 연구하고 압력의 변화와 Hammett 반

응상수 및 등속관계 등을 이용 본 반응이 S_N2 반응임을 더욱 강조하고자 한다.

실 험

약품 및 기기

실험에 사용된 시약은 Wako(Japan)제 특급시약을 사용하였으며 피리딘은 NaOH로 탈수시킨 뒤 재증류한 후 갈색얇음에 보관하여 사용하였으며 다른 피리딘치환체는 그대로 사용하였다. 용매로 사용한 아세토니트릴은 증류후 탄산칼륨을 넣어 3일간 방치후 재증류하여 사용하였다. 전도도 측정은 Conductivity Bridge (Rhode Schwarz Co, Germany)을 사용하였다.

2. 시료의 합성

A. 2-Phenethyl *p*-Bromobenzenesulfonate의 합성. Tipson의 방법¹³에 의하여 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate을 합성하였으며 이 방법은 다음과 같다.

약 40ml의 정제피리딘에 2.73g (0.022mole) β -phenethyl alcohol을 넣고 0°C에서 교반시켰다. 계속 교반하면서 5.71g (0.022mole)의 *p*-bromobenzenesulfonyl chloride를 조금씩 가하면서 약 3시간동안 교반한 후 얼음물에 넣어 결정을 얻고, 이것을 *n*-헥산에서 재결정하였다.

(m. p 57°C (lit 58~59°C))¹⁴.

B. *N*-Phenethyl Pyridinium *p*-Bromobenzenesulfonate의 합성. 무수 아세토니트릴 80ml에 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate (2.387g, 0.007mole)을 넣고 0.554g (0.007mole)의 피리딘을 가하여 4일간 환류시켜 용매를 증류시킨뒤 결정을 얻었다. 이 결정을 무수 에테르로 씻고 이소프로필알코올에 3회 재결정하여 무색의 결정을 얻었다. (m. p 156~157°C)¹⁵.

3. 측정장치

전도도의 측정장치는 고압발생기, 압력측정기, 항온조, 전도도브릿지 및 전도도셀로 이루어져 있으며 기타 상세한 장치는 전보¹⁵와 동일하다.

4. 반응속도의 측정

아세토니트릴 용매에서 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate와 치환피리딘이 반응하여 *N*-phenethyl pyridinium *p*-bromobenzenesulfonate

가 생성됨을 확인하였다. 이 반응에서 피리딘의 농도를 에스테르 농도의 50배로 하여 유사일차반응조건으로 만든 후 반응속도를 측정하였다. 속도상수의 계산은 Guggenheim식을 이용했다. 즉 식 $\ln(\lambda_{t+d} - \lambda_t) = -k_{obs} \cdot t + C$ 로부터 $\ln(\lambda_{t+d} - \lambda_t)$ 와 t 를 도시하여 그 기울기로부터 k_{obs} 을 얻고 다시 피리딘의 농도로 나누어 2차반응속도상수 k_2 를 얻었다.

결과 및 고찰

2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate와 치환피리딘의 아세토니트릴 용매하에서 반응에 대한 2차속도상수를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타낸바와 같이 속도상수는 압력의 증가와 함께 증가하였으며 피리딘 치환기의 전자주개능력이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 탄소원자에 아민의 친핵적공격으로 기대된다.

속도상수는 온도 및 압력의 증가에 따라 증가

Table 1. Second-order rate constants $10^4 k_2 / \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ for the reaction of phenethyl brosylate with pyridines in acetonitrile at various temperatures and pressures

Pyridine substituent	<i>p</i> /atm					
<i>H</i>	1	500	1000	1500	2000	
	45°C	13.94	18.15	27.18	37.54	48.87
	50°C	18.65	24.41	33.67	43.69	56.17
55°C	25.26	31.83	45.64	60.62	77.19	
3-CH ₃	45°C	18.42	25.72	34.20	45.12	59.52
	50°C	27.68	37.18	42.18	45.12	67.61
	55°C	34.27	43.72	55.94	72.73	92.64
3, 5-(CH ₃) ₂	45°C	28.12	39.36	53.17	71.72	93.17
	50°C	35.78	50.61	67.39	84.58	105.15
	55°C	54.57	69.39	90.21	118.27	149.46
4-NH ₂	45°C	164.98	230.41	289.50	345.99	450.17
	50°C	202.38	280.67	379.45	493.45	638.14
	55°C	291.40	383.73	469.40	547.93	703.96

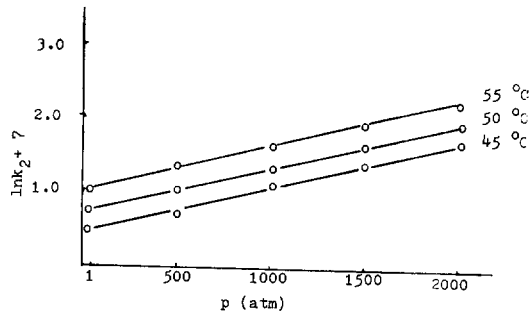


Fig. 1. The plots of the $\ln k_2$ against pressure for the reaction of 2-phenethyl brosylate with pyridine.

Table 2. Activation volume (ΔV^*) for the reaction of 2-phenethyl brosylate with pyridines in acetonitrile at various temperatures

Pyridine substituent ΔV^* (cm^3/mole)	45°C	50°C	55°C
H	-16.90	-15.94	-15.55
3-CH ₃	-15.25	-14.39	-13.46
3,5-(CH ₃) ₂	-15.65	-15.38	-13.80
4-NH ₂	-12.61	-12.26	-11.42

하였으며 benzylbenzenesulfonate 와 피리딘과의 반응속도상수보다는 적은 값을 나타내었다. (40°C, 1,000bars, $11.46 \times 10^{-4} \text{l/mole} \cdot \text{sec}$)¹⁰ 이것은 전이상태에서 벤질양이온이 π 전자에 의한 비편재화로 더욱 안정화되기 때문이라고 생각된다¹⁰.

또한 phenacyl bromide 와 피리딘의 반응속도상수값은 본 반응의 속도상수보다 큰 값을 나타내었다. (40°C, 1,000bars, $5.78 \times 10^{-4} \text{l/mol} \cdot \text{sec}$)¹⁷ 이러한 속도상수증가는 카르보닐기의 π 케도함수와 치환이 일어나는 탄소원자의 케도함수가 중첩되기 때문이다⁸.

활성화부피는 Fig. 1의 기울기와 다음 식(1)에 의해 계산하여 Table 2에 나타내었다.

$$\left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (1)$$

이 식을 적분하면

$$k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{P\Delta V^*}{RT}\right) \quad (2)$$

식 (2)에서 k_2 및 k_0 는 P bars 및 상압에서의 2 차속도상수를 각각 나타내고 있다. Table 2에서 활성화 부피는 전부 음의 값을 가지며 온도가 증가할수록 그 절대값은 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 경향성은 전보¹⁵와 동일하게 나타나고 있으며 일반적으로 하전을 띠지 않는 반응물이 하전을 띠는 활성화물을 형성할 때 ΔV^* 가 음의 값을 가지면 S_N2 반응으로 기대된다¹⁸는 사실과도 일치된다. S_N2 반응인 benzylbenzenesulfonate 와 피리딘의 반응에서 ΔV^* 의 값이 $-12.97 \text{cm}^3/\text{mole}$ ¹⁰로서 본 반응보다 절대값이 적다. 요오드화 에틸과 피리딘의 반응이나 브롬화 세틸 및 브롬화 페나실¹⁷과 S_N2 Menshutkin 반응에서도 ΔV^* 가 $-15 \sim 20 \text{cm}^3/\text{mole}$ 정도의 값으로서 본 연구와 일치함을 알 수 있다.

ΔV^* 이외의 다른 활성화파라미터들은 아래 식들로 부터 구하여 Table 3에 나타내었다.

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3)$$

$$\Delta G^* = -RT \ln \frac{h \cdot k_2}{\kappa \cdot T} \quad (4)$$

$$\Delta S^* = (\Delta H^* - \Delta G^*) / T \quad (5)$$

활성화엔탈피는 식(3)의 $\ln\left(\frac{k_2}{T}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 도사에서 그 기울기로부터 계산하였다.

Table 3에 의하면 ΔH^* 와 ΔS^* 는 압력증가에 따라 감소한다. 일반적으로 S_N2 반응은 ΔH^* 의 값이 비교적 적고 ΔS^* 의 값이 음으로 크다^{21,22} 따라서 이 반응은 압력의 증가에 따라 S_N2 성이 더욱 증가한다는 것을 알 수 있다.

친핵체의 치환기 효과를 고찰하기 위하여 Hammett 및 Brønsted plot 를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었으며 압력에 따라 그 값들을 Table 4에 나타내었다.

Hammett 반응상수 ρ 는 압력이 증가함에 따라 증가하였으며 이 사실은 압력이 증가함에 따라 반응중심에 전하이동의 정도가 증가했음을 나타낸다. 또한 Brønsted β 값은 전이상태에서 결합형성의 정도를 나타낼 수 있기 때문에 Table 4는 압력에 따라 전이상태에서 결합형성이 증가한다는 사실을 보여주고 있다.

Table 3. Activation enthalpy, entropy and free energy for the reaction of 2-phenethyl brosylate with pyridines in acetonitrile at 50°C and 1~2,000atm

Pyridine substituent		1	500	1000	1500	2000
H	ΔH^* (Kcal/mole)	11.69	11.01	10.10	9.29	8.82
	ΔS^* (eu/mole)	-35.00	-36.59	-38.74	-40.76	-41.71
	ΔG^* (Kcal/mole)	23.00	22.83	22.62	22.43	22.30
3-CH ₃	ΔH^* (Kcal/mole)	12.26	10.39	9.56	9.23	8.52
	ΔS^* (eu/mole)	-32.46	-37.66	-39.98	-40.54	-42.27
	ΔG^* (Kcal/mole)	22.75	22.56	22.48	22.33	22/18
3,5-(CH ₃) ₂	ΔH^* (Kcal/mole)	13.09	11.11	10.32	9.89	9.14
	ΔS^* (eu/mole)	-29.40	-34.81	-36.70	-37.57	-39.46
	ΔG^* (Kcal/mole)	22.59	22.36	22.18	22.03	21.89
4-NH ₂	ΔH^* (Kcal/mole)	11.14	9.93	9.39	8.92	8.66
	ΔS^* (eu/mole)	-31.97	-34.06	-36.14	-37.07	-37.35
	ΔG^* (Kcal/mole)	21.47	21.26	21.07	20.90	20.73

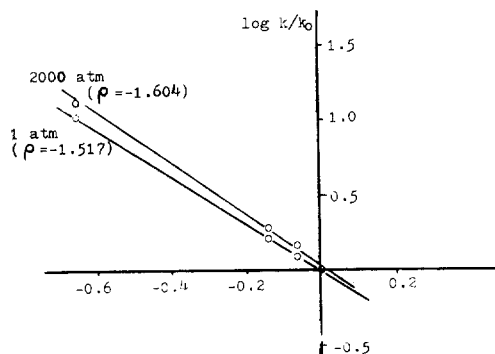


Fig. 2. The Hammett plots for the reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitrile at 50°C. The substituents included in this plot are the 4-NH₂, 3,5-(CH₃)₂, 3-CH₃, and H.

압력의 변화에 따라 ΔS^* 와 ΔH^* 의 관계로부터 얻은 등속관계를 Fig. 4에 나타내었으며 각 압력에 따라 얻은 등속온도를 Table 5에 실었다.

Fig. 4에서 4-아미노피리딘을 제외한 치환체들은 등속관계도에서 좋은 직선성을 나타냈으며 등속관계에서 4-아미노피리딘이 벗어난 것은 dodecylmonochloroacetate와 치환피리딘의 반응에서도 관찰²³되었는데, 4-아미노피리딘은 아미노기의 비공유전자쌍이 공명에 관여하여 피리딘 고리내의 N원자의 전자밀도를 증가시켜 친핵체로

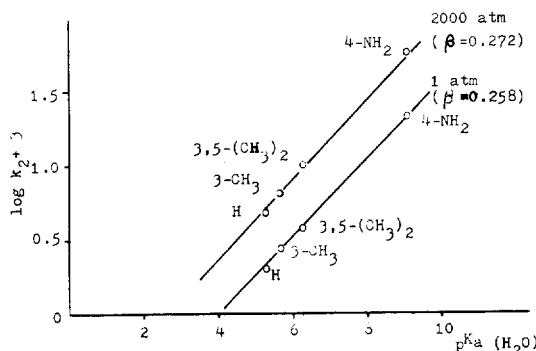


Fig. 3. The Brønsted plots for reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitrile at 50°C.

Table 4. The Hammett ρ values and Brønsted β values of the reaction 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitrile at 50°C and various pressures

P/atm	1	500	1000	1500	2000
ρ	-1.517	-1.543	-1.579	-1.592	-1.604
	(r=0.998)	(0.996)	(0.996)	(0.997)	(0.998)
β	0.258	0.262	0.268	0.270	0.272
	(r=0.998)	(0.998)	(0.999)	(0.999)	(0.999)

서의 공격을 용이하게 한다. 이로서 ΔH^* 는 감소하고 반응속도는 매우 증가하였다. 이 결과 ΔH^* 와 ΔS^* 과는 직선성에서 벗어난 것으로 추정된다. ΔH^* 및 ΔS^* 의 등속관계를 보면 상압

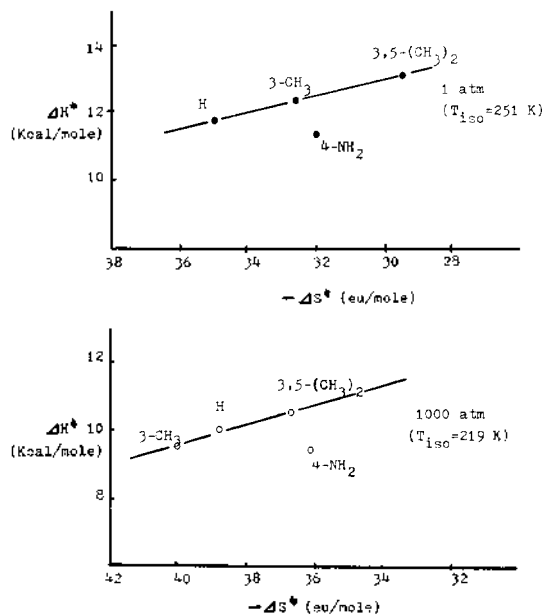


Fig. 4. Correlation between activation enthalpies and entropies for the reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitriles at 50°C and 1 atm, 1000 atm.

Table 5. The isokinetic temperature for the reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitrile at 50°C and 1-2000 atm

	<i>p</i> /atm				
	1	500	1000	1500	2000
T_{iso} (K)	251	234	219	205	196

에서의 등속온도는 251K로서 이 반응은 ΔS^\ddagger 지배적이라고 할 수 있다. 압력이 증가함에 따라 등속온도는 감소하였으며, 따라서 ΔS^\ddagger 의 의존성이 증가하였다는 것을 나타낸다.

그러므로 일반적으로 용액반응에서 S_N2 반응이 엔트로피 지배적이라는 사실을 입증할 수 있으며 아울러 본 반응이 압력의 증가와 함께 S_N2 반응성이 증가한다는 것을 보여주고 있다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학 육성 연구 조성비에 의한 것으로 이에 감사를 표한다.

인 용 문 헌

* Previous Papers in this Series: S.-D. Yoh, S.-H. Kim, and J.-H. Park, *J. Chem. Soc., Perkin*

Trans II, 1439 (1987).

1. M. G. Gonikberg and A. L. Kitaigorodsky, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **122**, 231 (1958).
2. S.-D. Hamann, "High Pressure Physics and Chemistry", Vol. 2. P. 191.
3. W. J. Le Nobel, *J. Chem. Edu.*, **44**, 729 (1967).
4. K. Tamura, T. Ogo, and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 2988 (1973).
5. T. Okamoto and K. I. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4015 (1975).
6. N. Menschutkin, *Z. Physik. Chem.*, **5**, 589 **5**, 41 (1890).
7. M. Tsuruta and K. Murai, *Nippon Kakakuishi*, **6**, 1118 (1972).
8. S.-D. Yoh, Ph. D. Thesis, Osaka University, 1973.
9. T. Tsuno, M. Fujio, S.-D. Yoh, M. Sawada and Yukawa, Presented at 25th Symposium on Reaction Mechanism. Chem. Soc. Japan, at Tokyo. Abst. Papers, P. 199 (1974).
10. J. U. Hwang, S.-D. Yoh and J. G. Jee, *J. Korean. Chem. Soc.*, **24**, 150 (1980).
11. Leffler, J. E., *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).
12. Leffler, J. E., *J. Org. Chem.*, **31**, 533 (1966).
13. R. S. Tipson, *J. Org. Chem.*, **9**, 235 (1944).
14. M. G. Jones Coke, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4284 (1969).
15. S.-D. Yoh and J. H. Park, *J. Korean. Chem. Soc.*, **28**, 143 (1984).
16. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
17. J. U. Hwang, J. J. Chung, S.-D. Yoh and J. G. Jee, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **4**, 237 (1983).
18. R. W. Alder, R. Baker, and J. M. Brown, *Mechanism in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1971, p. 199.
19. E. R. Thornton, "Solvolysis Mechanism", The Ronald Press Comp., New York (1964), P. 192.
20. R. O. Gibson, E. W. Fawcettand, M. W. Perren, *Pro. Poy. Soc.*, 2223 (1935).
21. D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
22. K. A. Lee, K. T. Howang, and S.-D. Yoh, *J. Korean. Chem. Soc.*, **23**, 243 (1979).
23. S.-D. Yoh, *Kyungpook Education Forum*, **20**, 103 (1978).