DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 1, 1988
Printed in the Republic of Korea

2-Phenethyl *p*-Bromobenzenesulfonate와 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*-bromobenzenesulfonate와 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 β값이 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 substitutents in pyridine. When raising pressure the Hammett reaction parameter $|\rho|$ and Brønsted β values were increased, and isokinetic temperature observed from isokinetic relationship between $\Delta H^{\ddagger}$ and $\Delta S^{\ddagger}$ was decreased. These results indicate that the S_N2 characters were increased with raising pressure.

서 론

상압에서 알킬할라이드나 벤질할라이드 등이 삼차아민과 반응하여 4차암모늄염을 형성하는 Menschutkin 반응[1-7]과 치환 benzylarenesulfonate와 치환디메틸아닐린 및 피리딘과의 Menschutkin형 반응[8,9]에 관하여는 많은 연구보고가 되어 있다. 최근에는 benzylbenzenesulfonate와 피리딘과의 아세톤용매에서 반응을 1~2,000bars, 20~40°C의 범위에서 전기전도도법으로 반응속도론적 연구[10]가 수행되었으며 이 반응은 S_N2형으로 진행되어 전이상태에서의 C…N 결합형성이 반응속도를 결정하는 중요한 단계라는 사실이 밝혀졌다. 또한 벤질계보다 S_N2반응성이 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 시사[15]하고 있다.

본 연구에서는 45, 50, 55°C 온도에서 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate와 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 갈색앰플에 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*-Bromobenzensulfonate의 합성. Tipson의 방법[13]에 의하여 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate을 합성하였으며 이 방법은 다음과 같다.

약 40m*l*의 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*-Phenthyl Pyridinium *p*-Bromobenzenesulfonate의 합성. 무수 아세토니트릴 80m*l*에 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 전보[15]와 동일하다.

4. 반응속도의 측정

아세토니트릴 용매에서 2-phenethyl *p*-bromobenzenesulfonate와 치환피리딘이 반응하여 *N*-phenethyl pyridinium *p*-bromobenzenesulfonate가 생성됨을 확인하였다. 이 반응에서 피리딘의 농도를 에스테르 농도의 50배로 하여 유사일차반응조건으로 만든 후 반응속도를 측정하였다. 속도상수의 계산은 Guggenheim식을 이용했다. 즉 식 $\ln(\lambda_{t+\Delta}-\lambda_t)=-k_{obs}\cdot t+C$로부터 $\ln(\lambda_{t+\Delta}-\lambda_t)$와 t를 도시하여 그 기울기로부터 k_{obs}을 얻고 다시 피리딘의 농도로 나누어 2차반응속도상수 k_2를 얻었다.

결과 및 고찰

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

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

속도상수는 온도 및 압력의 증가에 따라 증가

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

Pyridine substituent	*p*/atm				
H	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

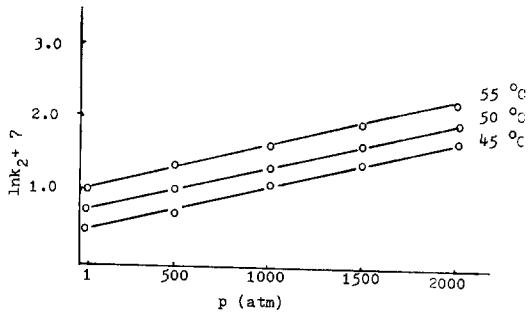

Fig. 1. The plots of the $\ln k_2$ against pressure for the reaction of 2-phenethyl brosylate with pyridine.

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

Pyridine substituent ΔV^*(cm³/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, $11.46\times10^{-4}l$/mole·sec)[10] 이것은 전이상태에서 벤질양이온이 π전자에 의한 비편재화로 더욱 안정화되기 때문이라고 생각된다[10].

또한 phenacyl bromide 와 피리딘의 반응속도상수값은 본 반응의 속도상수보다 큰 값을 나타내었다. (40°C, 1,000bars, $5.78\times10^{-1}l$/mol·sec)[17] 이러한 속도상수증가는 카르보닐기의 π 궤도함수와 치환이 일어나는 탄소원자의 궤도함수가 중첩되기 때문이다[8].

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

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

이 식을 적분하면

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

식 (2)에서 k_2 및 k_0는 P bars 및 상압에서의 2차속도상수를 각각 나타내고 있다. *Table* 2에서 활성화 부피는 전부 음의 값을 가지며 온도가 증가할수록 그 절대값은 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 경향성은 전보[15]와 동일하게 나타나고 있으며 일반적으로 하전을 띠지 않는 반응물이 하전을 띤 활성화물을 형성할 때 ΔV^*가 음의 값을 가지면 S_N2 반응으로 기대된다[19]는 사실과도 일치된다. S_N2 반응인 benzylbenzenesulfonate 와 피리딘의 반응에서 ΔV^*의 값이 −12.97cm³/mole[10]로서 본 반응보다 절대값이 적다. 요오드화 에틸과 피리딘의 반응이나 브롬화 세틸 및 브롬화 페나실[17]과 S_N2 Menschutkin 반응에서도 ΔV^*가 −15~20cm³/mole 정도의 값으로서 본 연구와 일치함을 알 수 있다.

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

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

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

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

활성화엔탈피는 식(3)의 $\ln\left(\frac{k_2}{T}\right)$와 $\frac{1}{T}$의 도시에서 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_N2성이 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 $|\rho|$는 압력이 증가함에 따라 증가하였으며 이 사실은 압력이 증가함에 따라 반응중심에 전하이동의 정도가 증가했음을 나타낸다. 또한 Brønsted β값은 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

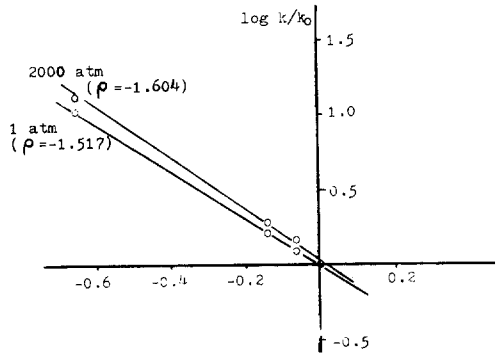

Fig. 2. The Hammett plots for the reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitrile at 50°C. The substitutents included in this plot are the 4-NH_2, 3,5-$(CH_3)_2$, 3-CH_3, and *H*.

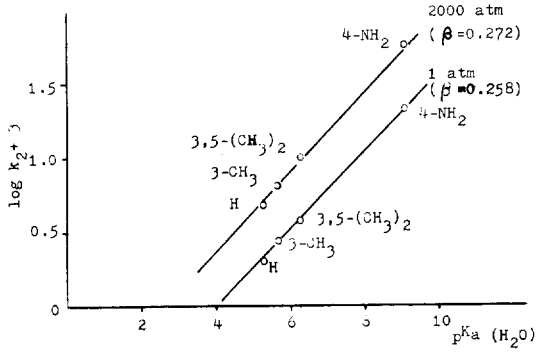

Fig. 3. The Brφnsted plots for reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitrile at 50°C.

Table 4. The Hammett ρ values and Brφnsted 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)

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 등속관계도시에서 좋은 직선성을 나타냈으며 등속관계에서 4-아미노피리딘이 벗어남은 dodecylmonochloroacetate와 치환피리딘의 반응에서도 관찰[23]되었는데, 4-아미노피리딘은 아미노기의 비공유전자쌍이 공명에 관여하여 피리딘 고리내의 *N*원자의 전자밀도를 증가시켜 친핵체로서의 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

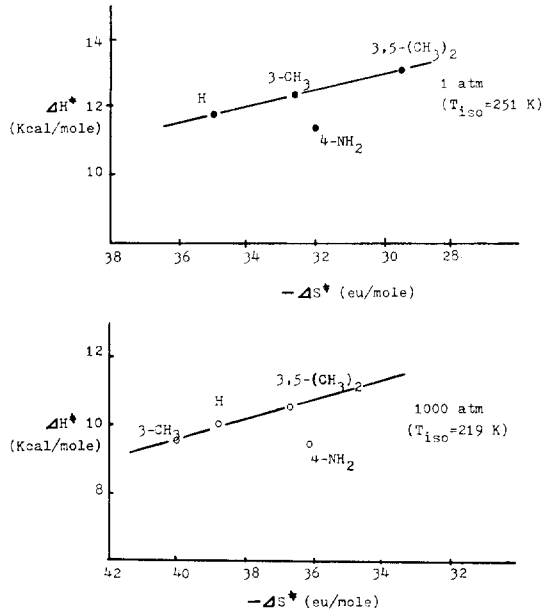

Fig. 4. Correlation between activation enthalpies and entropies for the reaction of 2-phenethyl brosylate with substituted pyridines in acetonitriles at 50°C and 1atm, 1000atm.

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

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

에서의 등속온도는 251K로서 이 반응은 $\Delta S^{\neq}$ 지배적이라고 할 수 있다. 압력이 증가함에 따라 등속온도는 감소하였으며, 따라서 $\Delta S^{\neq}$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 Kakakukaishi, **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, Willy-Interscience, New York 1071, 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).