DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 4, 1986
Printed in the Republic of Korea

2-Phenylethyl Arenesulfonates와 피리딘과의 고압반응에 관한 연구

呂壽東† · 朴鍾煥
경북대학교 사범대학 화학교육과
(1985. 6. 26 접수)

Studies on the Reaction of 2-Phenylethyl Arenesulfonates with Pyridine under High Pressure

Soo-Dong Yoh† and **Jong-Hwan Park**
Department of Chemistry, Teachers College, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea
(Received August 26, 1985)

요 약. 2-Phenylethyl arenesulfonates와 피리딘과의 아세토니트릴 용매중에서의 반응속도를 40~60°C, 1~2,000bar에서 전기 전도도법으로 측정하였다. 반응속도는 온도가 높아지고 압력이 커짐에 따라 증가하였으며 아세톤 용매내에서 benzyl benzenesulfonate와 피리딘과의 반응속도 보다는 렸다. 2-phenylethyl m-nosylate의 활성화 부피($\Delta V^{\neq}$)와 활성화 엔트로피($\Delta S^{\neq}$)는 benzyl benzenesulfonate보다 음의 값으로 컸다. 따라서 본 반응의 2-phenylethyl계가 전이 상태에서 벤질계보다 S_N2성이 크다고 추정된다. Hammett도시한 결과는 압력의 증가에 따라 값이 감소하여 S_N2성이 증가하였다. 이들의 모든 결과로 부터 고압하에서의 본 반응은 S_N2 메카니즘으로 진행되며 압력의 증가는 S_N2 반응성을 더욱 조장하였다.

ABSTRACT. Kinetics of the reaction of 2-phenylethylarenesulfonates with pyridine in acetonitrile were investigated by an electric conductivity method under 1 to 2,000 bars and at 40~60°C. The rates of these reactions were increased with raising temperatures and pressures, but less than those of the reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridine in acetone. The activation volumes and activation entropies of 2-phenylethyl m-nosylate were more negatively large than those of benzyl benzenesulfonate. From these phenomena it can be deduced that 2-phenylethyl system has more firmly S_N2 character in tranistion state. The Hammett reaction constants are also estimated from the second-order reaction constants. With increasing pressures the reation parameters (ρ) were decreased, but the S_N2 characters were increased. From these results, the reaction mechanism can be adequately described as typical S_N2 process under high pressure.

서 론

상압에서 알킬할라이드나 벤질할라이드등이 삼차아민과 반응하여 4차암모니움염을 형성하는 Menschutkin 반응[1~7]과 치환 benzylarenesulfonates와 치환디메틸아닐린 및 치환피라딘과의 Menschutkin형 반응[8,9]에 관하여는 많은 연구 보고가 되어있다.

최근에는 Benzylbenzenesulfonate와 피리딘의 아세톤 용매하에서의 반응을 1~2,000bars, 20~40°C의 범위에서 전기전도도법으로 반응속도론적 연구가 수행되었으며[10], 이 반응은 S_N2형

으로 진행되어 전이상태에서의 C…N 결합형성이 반응속도를 결정하는 중요한 단계라는 사실이 밝혀졌다.

본 연구에서는 S_N2 반응성이 더 클것으로 기대되는 2-Phenylethylarenesulfonates와 피리딘의 반응을 압력에 따른 Hammett 반응상수를 고찰해 보았다.

그리고 2-Phenylethyl m-nitrobenzenesulfonate와 피리딘과의 반응으로부터 활성화부피, 활성화엔탈피 및 활성화엔트로피 등을 구하여 그 반응메카니즘을 고찰하였다.

실 험

1. 약품 및 기기

시험에 사용한 시약은 Aldrich(U.S.A.)회사의 특급시약을 사용했으며 특히 피리딘은 NaOH로 탈수시킨 뒤 재증류하여 갈색 앰플에 보관하여 사용하였다. 용매로 사용한 아세토니트릴은 증류 후 탄산 칼륨을 넣어 3일간 방치 후 재증류하여 사용하였다.

합성한 물질의 IR Spectra 및 원소분석은 대전기계창에 의뢰했고 NMR Spectra는 Varian EM-360 60MHz NMR Spectrometer를 사용했다. 전도도 측정은 AC Conductivity Bridge (Rhode Schwarz, Germany)를 사용했다.

2. 시료의 합성

A. Arenesulfonyl Chlorides

치환 벤젠을 Chlorosulfonation하여 얻었으며[11,12] m.p. 및 수율은 *Table* 1과 같다.

Table 1. Physical consstants, yields and analytical data of arenesulfonyl chlorides

Sub.	m.p., °C (lit.)	Yld. (%)	C(%) Found	C(%) Calcd.	H(%) F	H(%) C	N(%) F	N(%) C
m-NO_2	61(61.5-62)[13]	57	32.48	32.51	1.67	1.81	6.30	6.32
p-Cl	52(54)[14]	58						
p-Br	73(74-75)[15]	70	38.05	38.33	2.14	2.14		
H	15(14-15)[15]	75						
p-CH_3	68(69)[15]	62						

Table 2. Physical constants and yields of 2-phenylethylarenesulfonates

substituents	m.p., °C(lit.)	Yields(%)
m-NO_2	72(72-74)[17]	60
p-Cl	50(51)[18]	62
p-Br	57(58-59)[19]	65
H	15-16(14-15)[20]	69
p-CH_3	38-39(36-37)[21]	70

B. 2-Phenylethylarenesulfonates[16]

2-Phenylethyl *m*-nitrobenzenesulfonate를 한 예로 들면 다음과 같다.

약 40m*l*의 정제 피리딘에 2.73g(0.022mole)의 2-phenylethyl alcohol을 넣고 0°C에서 교반시켰다. 계속 교반하면서 4.88g(0.022mole)의 *m*-nitrobenzenesulfonyl chloride를 조금씩 가하여 약 3시간 교반한 후 얼음물에 넣어 결정을 얻고, 이것을 n-헥산에서 재결정하였다. m.p. 및 수율은 *Table* 2와 같다.

C. 2-Phenylethylpyridinium arenesulfonates

일례로서 2-phenylethylpyridinium m-nitrobenzenesulfonate의 합성방법을 보면 무수 아세토니트릴 80m*l*에 2-phenylethyl *m*-nitrobenzenesulfonate 2.15g(0.007mole)을 넣고 0.554g (0.007mole)의 피리딘을 가하여 4일간 환류시켜 용매를 증류시킨 뒤 결정을 얻었다. 이 결정을 무수에테르로 씻고 *i*-프로필 알코올에 3회 재결정하여 무색의 결정을 얻었다. m.p.는 122~123°C, 수율은 40% 였다.

이 물질의 원소분석, IR 및 NMR Spectra는 다음과 같다.

원소분석	계산치 C, 59.06 ; H, 4.70 ; N, 7.25 실험치 C, 59.52 ; H, 4.94 ; N, 7.33
IR (cm^{-1})	3300(ν_s=C−H), 1355(ν_{as} SO_2), 1200 (ν_s SO_2) 1050(ν_s S=O), 835(*p*-치환체) 1600(δ_{c-c} aromatic ring)
NMR (ppm ; $CDCl_3$)	δ3.25(2H, t, β-H) 5.15(2H, t, α-H) 9.00(2H, d, 피리딘의 α-H) 8.7(1H, s, γ-H) 8.35(2H, t, 피리딘의 β-H)

3. 측정장치

전도도의 측정장치는 고압발생기, 압력측정기, 항온조, 전도도브릿지 및 전도도셀로 이루어져 있다.

고압발생장치는 NOVA 제의 수동식 유압펌프이고 여기에 사용한 압력 전달액은 전기 전도성이 없는 피리딘유이다.

용기 내의 압력 측정은 Burdon 제의 압력계를 사용하였으며 항온조는 Beckmann 회사의 것을 사용했다. 고압 용기와 전도도셀은 제작하여 사용하였으며 고압 용기는 강철 용기로서 내부에 전도도셀을 달게 되어있다. 전도도셀은 Pyrex 유리에 백금극을 봉입하고 두개의 가지를 내어 Teflon 관을 연결하고 그 끝은 유리마개로 막아 압력에 따른 셀의 체적 변화가 용이하도록 하였다. 이 Teflon 관이 압력을 전달해 주며 압력 전달액과 용액을 분리시킨다. 셀의 용적은 2～3 cm^3 이다.

4. 반응 속도의 측정

아세토니트릴 용매에서 2-phenylethylarenesulfonates 와 피리딘이 반응하여 2-phenylethylpyridiniumarenesulfonates 가 생성된다. 이 반응에서 피리딘의 농도를 에스테르 농도의 50배로 하여 유사일차반응조건하에서 Guggenheim 식[22]을 사용했다. 즉 식 $\ln(\lambda_{t+\Delta}-\lambda_t)=-k_{obs}\cdot t+C$ 로 부터 $\ln(\lambda_{t+\Delta}-\lambda_t)$와 t를 도시하여 그 기울기로부터 k_{obs}를 얻고 다시 피리딘의 농도로 나누어 2차반응속도상수 k_2를 얻는다.[22]

결과 및 고찰

2-phenylethyarenesulfonates 가운데 2-phenylethyl *m*-nosylate 와 피리딘과의 아세토니트릴 용매하에서의 반응에 대한 2차속도상수를 *Table* 3에 나타내었다.

속도상수는 온도 및 압력의 증가에 따라 증가하였으며 benzyl benzenesulfonate 와 피리딘과의 반응속도상수[10]보다는 적은 값을 나타내었다. 그것은 전이상태에서 벤질양이온이 benzenesulfonate 음이온에서 떨어져 나온 후 벤젠고리의 π전자에 의한 conjugation 으로 더 안정화되기 때문이다[10].

Table 3. Second order rate constants, $k_2\times10^4$(1mole^{-1} sec^{-1}) of the reaction of 2-phenylethyl *m*-nosylate with pyridine in acetonitrile at various temperatures and pressures

T(°C)	p(bars)				
	1	500	1,000	1,500	2,000
40	2.014	2.226	2.412	2.665	2.887
50	4.264	4.584	4.923	5.313	5.918
60	7.086	7.591	8.183	8.862	9.628

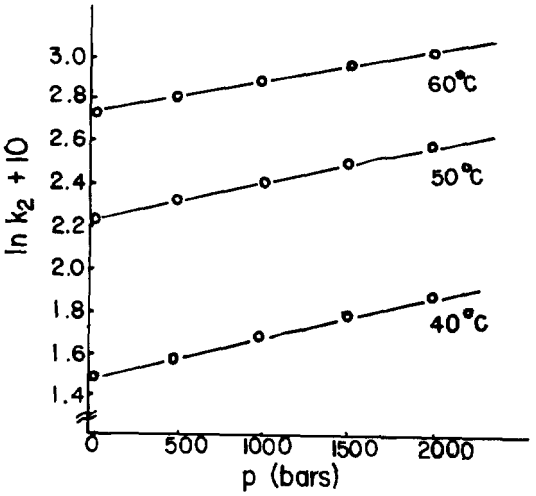

Fig. 1. The plots of lnk_2 vs p.

Table 4. Activation volume(ΔV^*) for the reaction of 2-phenylethyl *m*-nosylate with pyridine in acetonitrile at various temperatures

T(°C)	40	50	60
ΔV^*(cm^3/mole)	−13.89	−12.78	−12.60

활성화 부피는 *Fig.* 1의 기울기로부터 얻어지며 식(1)에 의해 계산하여 *Table* 4에 그 값을 나타내었다.

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

식 (1)를 적분하면

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

여기서 k_2 및 k_0는 압력이 p일때와 상압에서의 2차속도상수를 각각나타낸다. *Table* 4에서

활성화 부피는 전부음의 값을 가지며 온도가 증가할수록 그 절대값은 감소하는 경향을 볼 수 있다. $\Delta V^{\neq}$는 $V^{\neq}-V_0$로 나타낼 수 있는데 $V^{\neq}$는 전이상태에서 활성화물의 부피이며 V_0는 반응물의 부피이다.

V_0는 V_1(2-phenylethyl *m*-nosylate), V_2(pyridine) 및 V_3(acetonirrile)로 구성되어 있다.

겉보기 활성화물의 부피 $V^{\neq}$는 $V_a^{\neq}$(활성화물 자체의 부피)와 $V_3^{\neq}$의 합으로 표시되며 특히 $V_3^{\neq}$는 V_3와는 다르다. V_1과 V_2의 합은 전기적 찌그러짐(electrical distortion)이 생긴다하여도 $V_a^{\neq}$와 별 차이가 없다고 생각할 수 있으나 $V_3^{\neq}$는 처음 상태에서와는 많이 다르다고 가정할 수 있다. 그것은 전하를 띤 활성화물은 반응물보다는 더 큰 전기적 억압(electrostriction)을 유발하기 때문에 활성화물이 반응물보다 더 많은 전하를 띠게 되어 활성화부피가 음의 값을 가지는 것은 당연하다.

일반적으로 하전을 띠지 않은 반응물이 하전을 띤 활성화물을 형성할때 $\Delta V^{\neq}$가 음의 값을 가지면 S_N2 반응[23]으로 기대된다.

S_N2 반응인 benzylbenzenesulfonate와 피리딘의 반응에서 $\Delta V^{\neq}$의 값이 $-12.97 cm^3/mole$로서 본 반응보다 절대값이 적다[10]. Ethyl Iodide와 피리딘과의 반응[24]이나 Cetyl bromide와 피리딘의 반응 등의 유사 S_N2 Menschutkin 반응에서도 $\Delta V^{\neq}$가 $-15\sim-20 cm^3/mole$ 정도의 값을 가지는 것을 볼 수 있다.

앞에서 언급한 $\Delta V^{\neq}$를 제외한 다른 활성화 파라미터들을 아래 식들로부터 구해 *Table* 5에 나타내었다.

$$\ln\left(\frac{k^2}{T}\right)=-\frac{\Delta H^{\neq}}{R}\cdot\frac{1}{T}+\text{const.} \qquad (3)$$

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

$$\Delta S^{\neq}=(\Delta H^{\neq}-\Delta G^{\neq})/T \qquad (5)$$

활성화엔탈피는 *Fig.* 2에 의해 $ln\left(\frac{k_2}{T}\right)$와 $\frac{1}{T}$의 도시에서 그 기울기로부터 계산하였다. *Table* 5에 의하면 $\Delta H^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$는 압력증가에 따라 감소한다.

Table 5. Activation enthalpy, activation entropy and activation free energy for the reaction of 2-phenylethyl *m*-nosylate with pyridine in acetonitrile at 50°C

p(bars)	1	500	1,000	1,500	2,000
$\Delta H^{\neq}$(kcal/mole)	12.42	12.09	12.00	11.83	11.86
$\Delta S^{\neq}$(e. u./mole)	−44.84	−45.71	−45.86	−46.23	−45.92
$\Delta G^{\neq}$(kcal/mole)	26.91	26.86	26.82	26.77	26.70

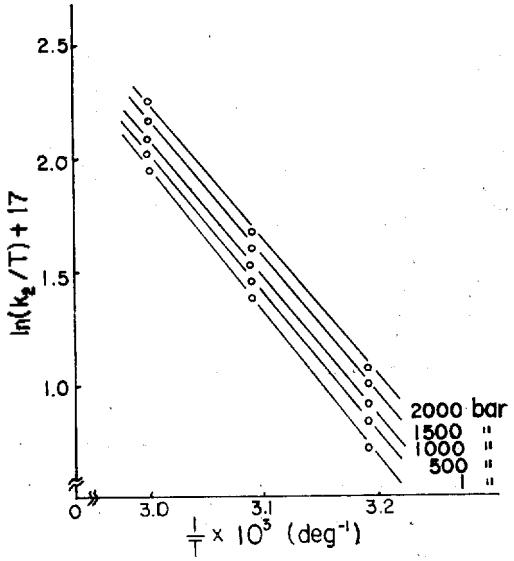

Fig. 2. The plots of $ln(k_2/T)$ vs $1/T$.

일반적으로 S_N2 반응은 $\Delta H^{\neq}$의 값이 비교적 작고 $\Delta S^{\neq}$값이 음으로 크다[25,26]. 따라서 이 반응은 압력의 증가에 따라 S_N2성이 더욱 증가한다는 것을 알 수 있다.

$\Delta S^{\neq}$의 값을 벤질계와 비교하면 2-phenylethyl계가 더 음으로 큰 값을 가지게 된다. 이는 S_N2성이 2-phenylethyl계가 벤질계보다 더 크다는 것을 알 수 있다.

이 모든 결과로 이 반응은 S_N2 반응으로 결론지어지며 반응속도는 전이상태에서 C…N 결합 형성에 의해 결정된다는 것을 알 수 있다.

압력에 따른 이탈기의 치환기 효과를 고찰해

Table 6. Second-order rate constants, $k_2 \times 10^4 (l \cdot mole^{-1} sec^{-1})$, of the reaction of 2-phenylethylarenesulfonate with pyridine in acetonitrile at various pressure at 50°C

Sub.	P(bars)				
	1	500	1,000	1,500	2,000
m-NO_2	4.264	4.584	4.923	5.313	5.918
p-Cl	1.272	1.458	1.874	2.158	2.459
p-Br	1.091	1.259	1.607	1.851	
H	0.636	0.792	1.053	1.251	1.441
p-CH_3	0.403	0.533	0.728	0.885	1.027

보면 먼저 아세토니트릴 용매하에서 압력에 따른 2-phenylethylarenesulfonates와 피리딘의 2차속도상수를 *Table* 6에 나타내었다.

이탈기에서는 전자를 끄는 치환기일수록 반응이 빨랐으며 전자를 주는 기일때는 그 반대였다. 전자를 끄는 기일 경우 반응이 빠른것은 전이상태에서 Sulfonate 음이온 $[^-O_3S-C_6H_4-X]$ 이 안정화되기 때문이다.

2-phenylethylarenesulfonates와 피리딘과의 반응을 상압과 2,000bar에서 Hammett 도시를 하면 *Fig*. 3과 같다.

Hammett ρ의 압력의존성은 Fischer 등[27]이 압력에 따라 ρ가 감소하는 것으로 보고된 바 있으며 본 연구에서도 압력의 증가에 따라 Hammett ρ가 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 이 결과는 압력의 증가에 따라 S_N2성이 증가함을 보여주고 있다.

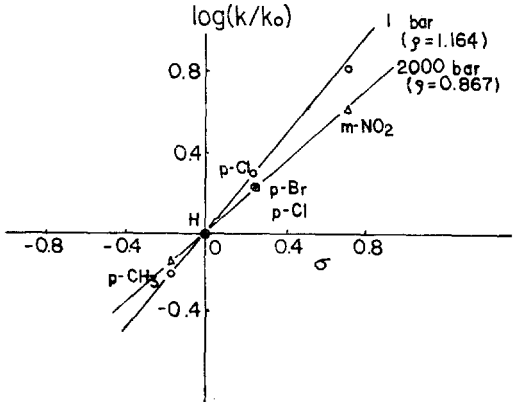

Fig. 3. Hammett plot for the reaction of 2-phenylethyl arenesulfonates with pyridine in acetonitrile at 50°C.

본 연구는 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의한 것으로 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. M. G. Gonikberg and Kitaigorodsky, *Dokl. Akad. N. Nauk. USSR*, **122**, 231 (1951).
2. S. D. Hamann, : High pressure physics and Chemistry. Vol. 2, P. 191, R. S. Bradley, Ed., Academic Press, New York, N. Y., 1963.
3. W. J. LeNoble, *J. Chem. Educ.*, **44**, 729 (1967).
4. K. Tamura, Y. Ogo, and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 2988 (1973).
5. Y. Okamoto and K. I. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 4015 (1975).
6. N. Menschutkin, *Z. Physik. Chem.*, **5**, 589 (1890), **6**, 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. H. H. Hodgson and J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 482 (1944).
12. M. S. Morgan and L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 375 (1948).
13. M. Fujio, K. Ikeda and Y. Tsuno, Memoirs, of the Faculty of Science Kyushu Univ. **13**(1), 125 (1981).
14. H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch and O. Steifort, *Chem. Ber*, **90**, 841 (1957).
15. R. D. Shriner, R. C. Fuson and D. Y. Curtin, : The Systematic Identification Organic Compounds. John Wiley & Sons, New York (1956) P. 331.

16. R.S. Tipson, *J. Org. Chem.* **9**, 235 (1944).
17. O. Rogne, *J.Chem. Soc.* (*B*), 9499 (1971).
18. S.Minami, S.D. Yoh and Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, 13(1), 155 (1981).
19. M.G. Jones Coke, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4284 (1969).
20. D. Klamann, *Monatsch Chem*, **54**, 84 (1953).
21. J.L. Coke, F.E. McFarlane and M.C. Mouring, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1154 (1969).
22. E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
23. E.R. Thornton,: Solvolysis Mechanism. The Ronald Press Comp., New York (1964), P.192.
24. R.O. Gibson, E.W. Fawcettand M.W. Perren, *Pro. Poy. Soc.*, **A15**, 2223 (1935).
25. D.A. Brown and R.F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
26. K.A. Lee, K.T. Howang, and S.D. Yoh, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 243 (1979).
27. A. Fischer, B.R. Mann and J. Vaughan, *J. Chem. Sco.*, 1093 (1961).