

단 신

피리딘의 4 차화 반응에 관한 용매 효과

呂壽東¹·權成旭·鄭德泳·朴美善

경북대학교 화학교육과
 (1989. 12. 11 접수)

Solvent Effects on the Quaternization of Pyridine

Soo-Dong Yoh¹, Sung-Wook Kwon, Duk-Young Cheong, and Mi-Sun Park

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received December 11, 1989)

Menschutkin 형 반응의 용매효과는 기질에 따라 용매효과가 다르다. 친핵체를 phenacyl benzenesulfonate¹와 benzyl benzenesulfonate²로 하는 친핵성 치환반응에서, 전자의 경우 반양성자성 용매인 아세토니트릴에서 양성자성 용매인 메탄올보다 반응성이 빨랐으나 후자의 경우는 오히려 메탄올에서 더욱 반응 속도상수가 컸다.

또 Maccarone³ 등도 아닐린의 benzylation에서 용매효과를 연구한 결과 알코올에서 큰 반응성을 보였는데 이에 대하여 그는 Swain⁴ 등이 주장한 "push-pull" 메카니즘으로 설명하였다.

본 연구에서도 양성자성, 반양성자성 용매의 특성을 연구하기 위하여 benzyl benzenesulfonate와 피리딘의 친핵성 치환반응을 각종 알코올과 아

세토니트릴에서 연구하였다 (Table 1).

그 결과 알코올에서 반응 속도상수가 아세토니트릴에서의 것보다 훨씬 컸으며 알코올류에서는 유전상수 (D), 친전자상수 (E_T) 등의 극성 파라미터와 반응 속도상수 $\log k_2$ 는 좋은 상관성을 나타내었다 (Fig. 1, 2).

이와 같은 반응 속도상수가 용매의 극성을 나타내는 D , E_T 등과 상관성을 나타낸다는 것은 이 반응의 전이상태가 극성을 띠고 있어 용매화되고 있으며 동시에 이 용매화는 이탈기의 해리에 큰 영향을 주고 있음을 보여준다고 하겠다.

이를 보다 상세히 알아보기 위하여 등유전상수를 가진 메탄올과 아세토니트릴의 혼합용매에서 반응 속도상수를 조사한 결과는 Table 2와 같다.

Table 1. Kinetic data for the reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridine in various solvents

No.	Solvent	$10^4 k_2$ (L/mol.s ⁻¹)			ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)
		35°C	45°C	55°C			
1	Methanol	42.3	86.6	161.9	12.8	27.8	21.6
2	Ethanol	27.8	46.6	101.6	13.1	28.0	22.0
3	1 Propanol	20.1	38.9	78.0	14.2	25.1	22.2
4	2 Propanol		37.5				
5	1 Butanol	16.0	31.6	63.3	14.4	24.7	22.3
6	2 Methyl 2 propanol		28.7				
7	Benzyl alcohol		51.0				
8	Ethylene glycol		63.8				
9	Acetonitrile	13.2	25.2	54.8	13.6	27.8	22.4

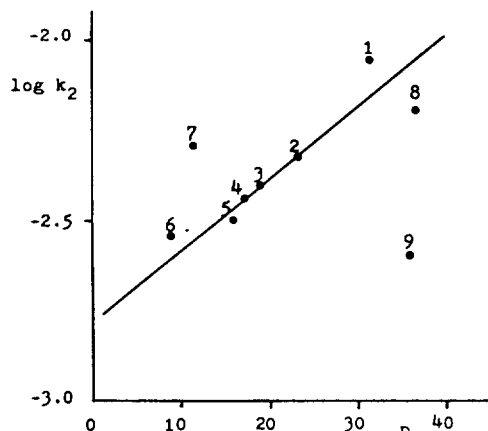


Fig. 1. Correlation between $\log k_2$ and dielectric constant (D) for the reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridine at 45°C in the solvent 1-9, as Table 1. (6; D at 50°C, 9; D at 25°C).

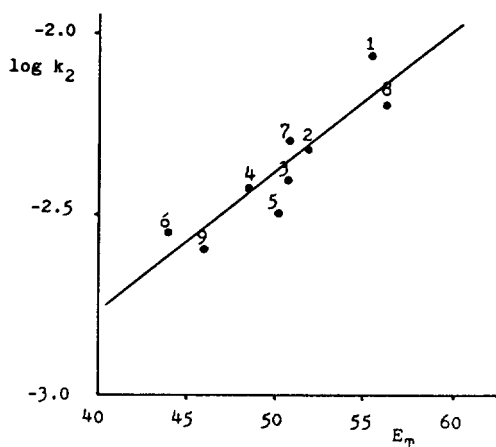


Fig. 2. Correlation between $\log k_2$ and Dimroth-Reichardt parameter E_T for the reaction of benzyl benzenesulfonate with pyridine at 45°C in the solvent 1-9, as Table 1.

그리고 알코올류 1-7의 E_T 값과 $\log k_2$ 로부터의 상관관계 $\log k_2^* = 0.0394 E_T - 4.342$ 와 메탄올-아세트니트릴 혼합용매계로부터 구한 $\log k_2$ 와의 차이인 $\Delta \log k_2 (= \log k_2 - \log k_2^*)$ 와 $\log[\text{EtOH}]$ 의 도식 결과 그 기울기가 거의 1 (slope = 1.02, $r = 0.996$)로 나타났다. 한편 E_T 값은 음하전에 대한 용매화의 척도^{5,6}이므로 그 기울기가 (+)를 가짐은 전이상태에서 용매가 친전자적으로 안정화에 기여한다고 볼 수 있다. 다시말하면 전이상태에서

Table 2. Second order rate constants ($10^3 k_2$ / mol.sec) at 50°C for the reaction of benzyl benzenesulfonate with 3-Cyanopyridine in methanol-acetonitrile mixtures

MeOH vol %	x^a	mol/l	E_T^b	3-cyano ^d	
				$\log k_2$	$\Delta \log k_2^e$
100	1.0	24.7	55.5	-2.00	0.16
90	0.92	22.2	54.7	-1.99	0.20
80	0.84	19.8	54.0	-2.08	0.13
70	0.75	17.3	53.1	-2.18	0.07
30	0.36	7.4	48.8	-2.75	-0.33
20	0.24	4.9	48.3	-2.94	-0.50

^aMolar fraction of Methanol acetonitrile Mixture. ^bThe E_T values for the solvent mixtures were calculated by the equation $E_{T(\text{mix})} = E_{T(\text{MeOH})}x(\text{MeOH}) + E_{T(\text{A.N.})}x(\text{A.N.})$. ^c $\Delta \log k_2 = \log k_2 - \log k_2^*$, $\log k_2^* = 0.00394 E_T - 4.342$ (plot of $\log k_2$ vs. E_T at 45°C, Fig. 2, sol. 1-7). ^dPlot of $\Delta \log k_2$ vs. $\log [\text{MeOH}]$, slope; 1.02 ($r = 0.996$).

알코올이 술폰산 음이온을 안정화시킨다고 할 수 있으며 따라서 이들 용매와 $\Delta \log k_2$ 와의 도식에서 얻어지는 기울기는 전이상태에 대한 알코올의 분자 기여도라고 할 수 있다. 즉 $k_2 = k_3[\text{MeOH}]^a$ 로 표현할 수 있으며 $a=1$ 일 때 1분자의 알코올이 이들 반응에 관여함을 의미하며 따라서 "push-pull" 메카니즘으로 진행된다.

따라서 본 연구의 반응 속도상수는 $\log k_{\text{obs}} = \log k_3 [\text{Pyridine}][\text{ROH}]$ 로 나타낼 수 있으며, 이것은 기질인 benzyl benzenesulfonate에 대하여 피리딘은 친핵체로, 알코올은 친전자체로서 작용하는 "push-pull" 메카니즘으로 진행하고 있음을 알 수 있다.

이 연구의 일부는 과학재단의 지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사를 드립니다.

이 논문을 회갑기념으로 이익춘 교수님께 바칩니다.

인용문헌

1. Oh-Seuk Lee, Ph.D. Thesis, 1986, Graduate School Kyungpook Nat. Univ.
2. Soo-Dong Yoh, Sung-Sik Park, and Jae-Hwan Choi, *J. Science Education, Teacher's College, Kyungpook Univ.*, 5, 57 (1981).

3. F. P. B. E. Maccarone, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **42**, 1415 (1977).
4. C. G. Swain, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1119, 1948 (1948); **73**, 2813 (1951); **77**, 3731 (1955).
5. C. Reichardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 29 (1965), F. W. Fowler and A. R. Katrizky, *J. Chem. Soc., B*, 460 (1971).
6. I. A. Kopple and V. A. Palm in "Advances in Linear Free Energy Relationships" Ed. Denum Press, New York, N.Y., 1972, p.203.
7. Ikchoon Lee, *et al.*, *J. Kor. Chem. Soc.*, **28**, 366 (1984).