

β -Nitrostyrene 에 대한 Nucleophilic Addition Constant 의 측정 (I)

고려대학교 이공대학 화학과

金 泰 麟 · 崔 永 翔

(1966. 11. 30 受理)

Determination of Nucleophilic Addition Constant to β -Nitrostyrene (I)

by

Tae-Rin Kim and Young-Sang Choi

Dept. of Chemistry, College of Engineering and Sciences, Korea University

(Received Nov. 30, 1966)

Abstract

The nucleophilic addition constants to 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene were determined for various nucleophiles. Considerably more data would be desirable, but it appears at present that there is no proportionality between the nucleophilic addition and substitution constant.

요 약

여러가지 nucleophile 을 써서 3,4-methylene-dioxy- β -nitrostyrene 에 대한 nucleophilic addition constant 를 측정하여 이미 알려진 nucleophilic substitution constant 와 비교해 보았더니, 이 둘 사이에는 비례관계가 성립되지 않으리라 생각된다. 이것을 정량적으로 취급하려면 앞으로 많은 nucleophile 에 대해서 더욱 정확한 실험치를 얻을 수 있어야 하겠다.

서 론

SN_2 반응에 있어서 친핵체(nucleophile)의 반응성에 대한 정량적인 연구는 많은 사람들에 의해서 이루어졌으며, (1), (2) nucleophile 은 친핵체의 이온화 포텐셜 μ 와 염기도에 관을 알다 (3), (4).

그러나 이중결합 옆에 $>C=O$, $-NO_2$, $-CN$, $-CO_2R$, $-SO_2R$, $-C(=O)NH_2$ 와 할로젠과 같은 전자 끌개는기가 있으면 이 이중결합은 보통의 탄소 이중결합과는 달리 친전자성 첨가반응(electrophilic addition)을 하지 않고 친핵성 첨가반응(nucleophilic addition)을 하게된다. 그러나 이 친핵성 첨가반응에 대한 정량적인 연구는 아직 볼 수가 없다.

이 실험에서는 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene (NS)을 써서 몇 개의 nucleophile 에 대해 nucleophilic addition constant 를 측정하여 이 값과 이미 알려진 SN_2 반응에서의 nucleophilic substitution constant 의 값을 비교해 보았다.

실 험

3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)은 piperonal

과 nitroethane 을 축합하여 만들었다(5). 모든 완충용액에 쓴 시약과 염산은 Wako 회사(reagent grade)를 사용하였고 용액의 이온의 세기는 0.1M 소금물을 가해서 0.05로 하였다. 반응속도는 100ml의 mess flask 속 에 98 내지 99ml의 완충용액을 넣고 여기에 0.002M NS의 메타놀용액 1 내지 2ml를 피펫으로 넣어 잘 혼합하여 25°C의 항온기 속에서 반응시켜 측정하였다. 이때 NS의 시간에 따르는 농도 변화는 spectrophotometer (Beckman model DU)에 의해 372m μ 에서 측정하였다.

Table 1. Extinction coefficient in water

Compounds	at 372m μ	at 366m μ
3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)	1.49×10^3 (max)	5.27×10^3
piperonal	0	9.65×10^3 (max)
1-piperonyl-2-nitroethanol	0	1.84×10^2

Table 1은 참고로 NS와 이것이 가수분해해서 생기는 piperonal과 가수분해의 중간 생성물이라 생각할 수 있는 1-piperonyl-2-nitroethanol에 대한 372m μ 과

366m μ 에서의 extinction coefficient의 값을 적은 것이다.

결과 및 논의

pH=6.6에서 친핵제로서 sodium thiosulfate를 사용하여 이것의 여러가지 농도에 대해 NS의 농도(여기서는 optical density) 변화를 372m μ 에서 측정할 결과는 Table 2와 같다.

Table 2 Optical density (OD) of NS at 372m μ and 25°C

Na ₂ S ₂ O ₃							
0.4M		0.2M		0.1M		0.02M	
Time $\times 10^3$ sec	OD	Time $\times 10^3$ sec	OD	Time $\times 10^3$ sec	OD	Time $\times 10^3$ sec	OD
0	0.201	0	0.288	0	0.340	0	0.362
0.120	0.164	0.100	0.265	0.090	0.326	0.062	0.360
0.600	0.120	0.275	0.241	0.240	0.329	0.235	0.354
0.810	0.086	0.400	0.223	0.330	0.298	0.350	0.354
1.020	0.066	0.565	0.206	0.485	0.285	0.660	0.340
1.200	0.052	0.700	0.192	0.745	0.265	0.840	0.336
1.320	0.044	1.035	0.163	1.045	0.244	1.415	0.323
1.500	0.038	1.140	0.154	1.493	0.221	1.600	0.321
1.680	0.034	1.320	0.141	2.030	0.194	2.295	0.311
1.860	0.029	1.385	0.135	3.270	0.141	2.500	0.309
2.040	0.028	1.560	0.124	3.445	0.135	3.130	0.302
2.400	0.025	1.840	0.106	3.990	0.116	3.250	0.300
3.610	0.024	2.175	0.087	5.630	0.073	5.600	0.280
5.40	0.023	2.760	0.060	7.260	0.044	10.140	0.245
10.80	0.023	4.260	0.030	10.560	0.021	—	—

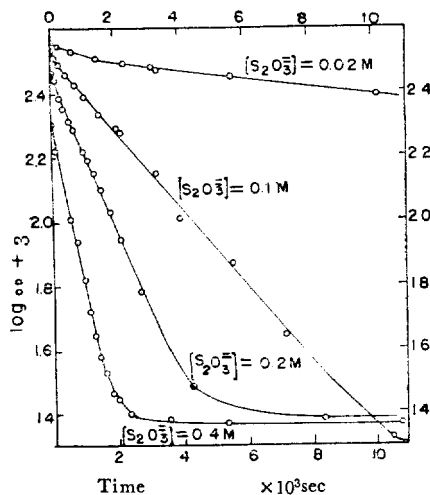


Fig. 1—The plots of log OD of NS vs Time at pH=6.6 at 25°C.

Fig. 1은 시간에 따르는 log OD의 변화를 나타낸 것이다.

여기서 이 반응은 전형적인 pseudo first order 반응을 알 수 있다. 이 slope에서 반응속도상수를 구하여 농도와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 2이다.

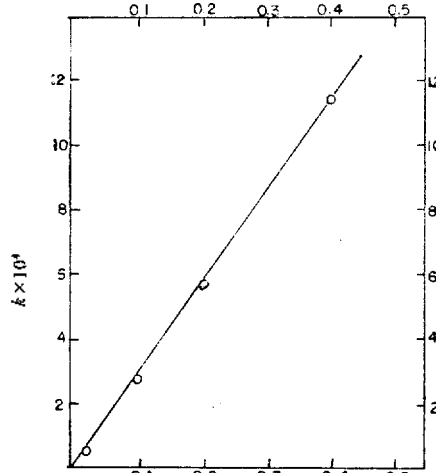


Fig. 2 Rate constants plotted against $[S_2O_3^{2-}]$ at pH=6.6

이 Fig. 2에서는 원점을 통과하는 좋은 직선을 얻을 수 있었고, 이 직선의 slope가 곧 thiosulfate이온의 nucleophilic addition constant가 된다.

다음 Table 3은 위와 같은 방법으로 여러가지 친핵제에 대해 측정된 nucleophilic addition constant의 값들이며, 이 값과 이미 알려진 nucleophilic substitution constant (n)의 값을 참고로 적어 비교해 보았다.

Table 3 Nucleophilic addition constant to NS and substitution constant (n) of various nucleophiles.

Reagents	nucleophilic addition constant k (l/mole ⁻¹ .sec ⁻¹)	nucleophilic substitution constant (n) [*]
OH ⁻	0.69	4.20
S ₂ O ₃ ²⁻	2.80×10^{-4}	6.36
Diethylbarbiturate	3.91×10^{-4}	—
H ₂ O	8.18×10^{-6}	0.00
SCN ⁻	≈ 0	4.77
Br ⁻	≈ 0	3.89
I ⁻	≈ 0	5.04
CN ⁻	≈ 0	5.1
HPO ₄ ²⁻	≈ 0	3.8

* J. Hine, "Physical organic chemistry", McGraw-Hill Book, Co. N. Y., 1962, p. 161.

여기서 물의 nucleophilic addition constant의 값은

Crowell⁽⁶⁾이 측정한 값을 취했으며 수산기에 대한 것은 pH를 변화시켜가면서 완충용액 속에 있는 general base의 농도가 영이 되도록 extrapolate하여 구한 값이다. 이 표에 적은 이외의 다른 여러가지 많은 친핵체에 대해서도 실험해보았으나 (예, pyridine, lutidine, toluidine, acetate ion 등) NS의 가수분해 속도는 general base에 의해 촉진되는 복잡한 반응⁽⁶⁾이기 때문에 좋은 결과를 얻을 수가 없었다.

Table 3에서 비교적 강한 친핵체인 수산기나 thiosulfate 이온은 큰 nucleophilic addition constant를 가지나, 큰 nucleophilic substitution constant를 갖는 SCN⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ 등은 거의 영에 가까운 첨가성을 나타낸 것은 주목할 만한 사실이다. 이 반응속도는 친핵체의 특성 뿐만 아니라, NS와 친핵체 사이의 입체장애 등에 의한 반응속도의 변화도 고려해야 하겠지만, substitution constant와 addition constant의 순서가 다를 뿐만 아니라 그 크기에 큰 차이가 있음을 알 수 있고 이 결과에서 두 상수 사이에는 비례관계가 성립되지 않으리라 생각된다.

이것은 대단히 흥미있는 사실이다. 그러나 앞으로 nucleophilic addition constant를 정량적으로 취급하려면 여러가지로 측정상의 곤란한 점은 있겠지만 더욱 많은 친핵체에 대해 정확한 실험치를 얻을 수 있어야 하겠다.

참고문헌

- (1) S. Winstein, A. H. Fainberg, and E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4146 (1957).
- (2) C. G. Swain et al., *ibid*, **77**, 3727, 3731, 3737 (1955); **75**, 1419 (1953).
- (3) J. O. Edwards, *ibid*, **76**, 1540 (1954); **78**, 1819 (1956).
- (4) J. O. Edwards & R. G. Pearson, *ibid*, **84**, 16 (1962).
- (5) N. A. Lange and M. J. Jorgenson, *ibid*, **53**, 38 65 (1931).
- (6) T. I. Crowell & A. W. Francis Jr., *ibid*, **83**, 591 (1961).