

β-Nitrostyrene 에 대한 Mercaptan 의 親核性 添加反應에 關한 研究(I)

釜山大學校 文理科大學 化學科

朴 玉 鉉

(1968. 6. 10. 受理)

The Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Addition of Mercaptan to a β-Nitrostyrene in Acidic Media(I)

by

OK HYUN PARK

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science,
Pusan National University, Pusan

(Received June 10, 1968)

ABSTRACT

The rate-constants of the nucleophilic addition reaction of *n*-butylmercaptan to 3,4-methylenedioxy-β-nitrostyrene were determined at various acidic pH and a rate equation which can be applied over wide pH range was obtained.

From this equation, one may conclude that this reaction is started by addition of mercaptan molecule below pH 3, while above pH 6, the overall rate of addition is almost only depend upon the concentration of nitrostyrene and the mercaptide ion. At pH 3~6, the complex mechanism of this addition reaction can also be fully explained by the rate equation.

요 약

여러 酸性溶媒 속에서 3,4-methylenedioxy-β-nitrostyrene 에 대한 *n*-butylmercaptan 의 親核性 添加反應速度常數를 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 反應速度式을 구하였다.

이 식에 의하면 pH 3 이하에서는 mercaptan 분자가 첨가하며 pH 6 이상에서는 mercaptide ion 이 첨가함을 알 수 있고 이 중간 pH 범위에서 일어나는 복잡한 반응 메카니즘도 이 식에 의해 정량적으로 잘 설명할 수 있음을 알았다

序 論

炭素二重結合에 대한 添加反應에 관하여 지금까지 cation 이 먼저 첨가하는 electrophilic addition reaction (親電子性添加反應)은 비교적 많은 사람들에 의해 연

구되었다. 그러나 anion 이 먼저 첨가하는 즉 Michael 형 반응과 같은 nucleophilic addition reaction(親核性 添加反應)은 정성적인 범위에서는 그 메카니즘도 잘 설명된 것도 있고, 합성의 응용⁽¹⁻³⁾도 비교적 많이 보고되고 있기는 하나 정량적인 反應速度論的研究은 보기 드물다.

Hine⁽⁶⁾이 취급한 1, 1, 1, 3-tetranitro-2-phenyl propane 의 분해반응, Walker 와 Young⁽⁵⁾들이 연구한 Chalcone 의 분해반응, Stewart⁽⁴⁾가 검토한 4-hydroxy-3-methoxy- β -nitrostyrene 의 분해반응 및 Ogata⁽⁷⁾가 보고한 acrylonitrile 에 대한 ethanolamine 과 acetyl acetone 의 添加反應速度의 연구들은 모두 염기성용매 속에서 이루어졌던 것이다. 그러나 산성용매속에서의 첨가반응에 관한 연구는 매우 드물며, Kamlet^(8,9)가 보고한 barbituric acid 의 β -nitrostyrene 에 대한 첨가반응이나 Noyce⁽¹⁰⁾가 실험한 ketol 의 분해반응 등은 산성에서 취급하기는 하였으나 모두 정성적인 정도의 설명밖에 이루지 못하였다. Crowell⁽¹¹⁾의 보고에 의하면 trans-dibenzoyl ethylene 에 대한 methanol 의 첨가반응은 base 쪽에서는 정량적인 관계가 있으나 산성쪽에서는 매우 복잡함을 암시하였으며 본 실험에서 사용한 β -nitrostyrene 의 산성용매 속에서의 가수분해는 염기성 촉매하에서 일어나는 반응과정과는 달리 매우 복잡함을 알았다.⁽¹²⁻¹⁴⁾

Patai⁽¹⁵⁾는 arylmethylenemalononitrile 의 가수분해를 95% ethanol 과 염기성용매 속에서는 실험을 하였으나 산성용매 속에서의 연구는 찾아 볼 수가 없다.

二重結合의 탄소 옆에 electron-attracting group 가 있는 α, β -불포화화합물에 대한 염기성용매 속에서의 mercaptan 의 첨가반응은 일찌기 Kharash⁽¹⁶⁾와 Hurd⁽¹⁷⁾등에 의해 밝혀졌으며 이 반응은 carbonyl compound 의 정량에도 이용될 만큼 잘 알려져 있다.⁽¹⁸⁾

Truce⁽¹⁹⁻²²⁾등의 mercaptan 첨가반응의 立體化學의 연구, Dmuhovsky⁽²³⁾의 중간생성물에 관한 分光學的인 연구, Fujio⁽²⁴⁾등의 steric effect 에 관한 실험, Mallik⁽²⁵⁾의 methylacrylate 에 여러 mercaptan 이 첨가할 때의 反應速度論의 연구도 있으나 이상은 모두 염기성 촉매 속에서 일어나는 반응이며 이 과정은 Michael 형 반응의 일반적인 메카니즘으로 설명할 수 있다.

본 실험에서는 아직 잘 알려져 있지 않은 산성용매 속에서의 nucleophilic addition reaction 의 메카니즘을 β -nitrostyrene 에 *n*-butylmercaptan 을 반응시켜 pH 변화에 따르는 그의 속도상수를 측정하여 가정한 메카니즘에 대한 반응속도식을 구해 정량적으로 이 반응메카니즘을 설명코자 한다.

實 驗

3, 4-Methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS) 은 piperonal 과 nitromethane 을 축합합성⁽²⁶⁾하였고, *n*-butyl mercaptan 은 日本 Tokyo-Kasei 계(G. R.)를, 그리고 반응물의 용제로 사용한 methanol 은 Katayama 계(reagent grade)를, 그밖에 완충용액에 사용한 모든 시약은 E.

Merck 계(reagent grade)를 사용하였다.

반응용액은 pH 0 에서 7 사이에 몇개의 pH 값으로 나누어 3.5~5.8 까지는 acetate buffer solution 을, 6.0 이상은 phosphate buffer 를, 그리고 3.5 이하의 것은 염산을 각각 사용했으며, 이들 용액의 ionic strength 는 pH 0 및 1 을 제외하고 모두 식염수로서 0.1 로 조절하였다. 100 ml 의 mess flask 에 미리 99 ml 의 눈금을 표시하여 여기에 mercaptan 의 methanol 용액(1×10^{-3} M)을 적당량 가하고 미리 만들어둔 반응용액을 약 99 ml 로 채워서 25°C 의 항온기 속에 넣어둔다. 온도가 일정히 유지되면 99 ml 로 되어 있음을 확인하고 NS methanol 용액(2×10^{-3} M)을 1 ml 加하여 정확히 100 ml 로 채워서 잘 혼합하여 Spectrophotometer(Beckmann D. U.)에 의해 372 m μ 에서 NS 의 optical density(O. D.)를 측정함으로써 시간에 따르는 농도변화를 구하였다. NS 는 372 m μ 에서 그 extinction coefficient 가 비교적 큰 1.49×10^4 의 극대치를 가지고 있어 농도측정이 간편하였다.

結 果

이 반응은 본질적으로 second-order reaction 에 속하나 NS 의 농도가 10^{-5} M 부근이어서 이에 대응하는 낮은 농도의 mercaptan 을 定量하기 곤란하기 때문에 pseudo-first-order reaction 으로 하여 간접적으로 second-order rate-constant 를 구하였다. 즉 반응중 mercaptan 의 농도를 일정하게 유지하기 위해서 mercaptan 의 농도를 NS 의 농도(2×10^{-5} M)의 20 내지 200 배로 취하였다.

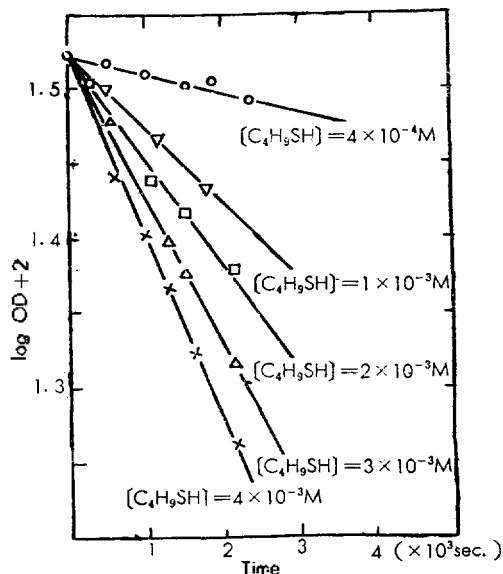


Figure 1. The plots of log[NS] vs. time at pH=4.73, 25°C and 0.10 ionic strength

Table 1. The changes of optical density (O. D.) of NS with time for *n*-butyl mercaptan at pH=4.78 and 25°C

Concentrations of <i>n</i> -butyl mercaptan									
4.0×10 ⁻³ M		3.0×10 ⁻³ M		2.0×10 ⁻³ M		1.0×10 ⁻³ M		0.4×10 ⁻³ M	
time×10 ⁻³ (sec.)	O. D. of NS	time×10 ⁻³ (sec.)	O. D. of NS	time×10 ⁻³ (sec.)	O. D. of NS	time×10 ⁻³ (sec.)	O. D. of NS	time×10 ⁻³ (sec.)	O. D. of NS
0.000	0.342	0.000	0.320	0.000	0.302	0.000	0.301	0.000	0.283
0.490	0.292	0.480	0.291	0.260	0.288	0.385	0.284	0.420	0.281
0.770	0.273	0.830	0.262	0.760	0.263	0.950	0.269	0.770	0.277
1.105	0.249	1.130	0.230	1.270	0.243	1.330	0.263	1.220	0.273
1.380	0.233	1.745	0.217	1.715	0.226	1.670	0.247	1.595	0.171
1.770	0.212	—	—	—	—	—	—	1.940	0.268

실제로 NS의 농도변화 즉 optical density(O. D.)의 log 값을 시간에 대하여 plot 한 결과는 전형적인 pseudo-first-order reaction임을 확인할 수 있었다. 일례로서 pH 4.8에서 *n*-butylmercaptan의 여러 농도에 대한 NS의 optical density의 변화를 측정 한 결과는 Table 1에서 볼 수 있으며 Fig. 1은 시간에 따르는 log(O. D.)의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 1의 기울기에서 구한 각 pseudo-first-order rate-constant(k_1')을 다시 *n*-butyl mercaptan의 농도에 대해 plot 하면 Fig. 2와 같이 직선이 된다. 이것은 이 반응이 일정한 pH에서는 second-order reaction임을 의미하며 그 기울기 k_2 는 이 반응의 second-order rate-constant에 해당한다.

위와 같은 방법으로 여러 pH에서 구한 pseudo-first-order rate-constant(k_1') 및 second-order rate-constant(k_2)의 값들을 구하면 Table 2와 같다.

Table 3. Second-order rate-constants (k_2) for the addition reaction of *n*-butyl mercaptan to NS at 25°C

pH	Buffer solution	$k_2(M^{-1}\cdot sec^{-1})$	
		Observed	Calculated
0.00±0.01	HCl	6.55×10 ⁻³	pH=0 6.55×10 ⁻³
0.91±0.01	"	6.00×10 ⁻³	
1.00±0.02	"	4.80×10 ⁻³	1.0 6.55×10 ⁻³
2.14±0.01	"	5.43×10 ⁻³	2.0 6.63×10 ⁻³
3.02±0.02	"	7.50×10 ⁻³	3.0 7.43×10 ⁻³
3.06±0.02	"	8.70×10 ⁻³	
3.47±0.02	HAc+NaAc	1.00×10 ⁻²	3.5 9.29×10 ⁻³
4.03±0.01	"	1.63×10 ⁻²	4.0 1.52×10 ⁻²
4.11±0.05	"	2.10×10 ⁻²	
4.54±0.02	"	3.15×10 ⁻²	4.5 3.39×10 ⁻²
4.78±0.05	"	5.50×10 ⁻²	
5.01±0.02	"	8.73×10 ⁻²	5.0 9.15×10 ⁻²
5.53±0.02	"	5.67×10 ⁻¹	5.5 2.73×10 ⁻¹
5.72±0.07	"	2.57×10 ⁻¹	
5.97±0.01	NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	1.40	6.0 8.40×10 ⁻¹
6.89±	"	4.03	6.5 2.65
			7.0 8.32

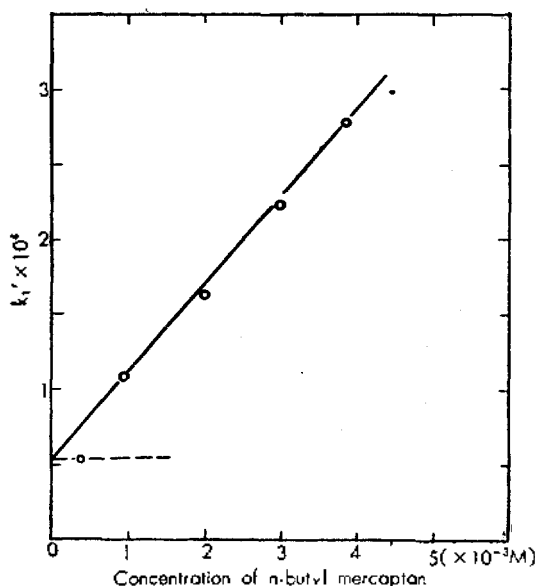
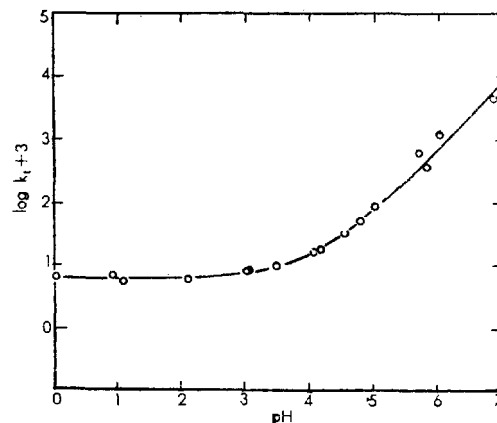
Figure 2. The plots of k_1' vs. [RSH] at pH=4.8; the dependence of the pseudo-first-order constant k_1' for the reaction of *n*-butyl mercaptan with NS on the concentration of *n*-butyl mercaptanFigure 3. pH-rate profile for the reaction of *n*-butyl mercaptan with NS at 25°C. The points are experimental. The drawn line is calculated according to the equation (10)

Table 2. Pseudo-first-order rate-constant (k_1') and second-order rate-constant (k_1) for the reaction of NS with *n*-butyl mercaptan at various pH and 25°C

pH	[<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)	pH	[<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)
0.00±0.01	0.4×10 ⁻³	0.36×10 ⁻⁵	0.91±0.02	1×10 ⁻⁴	0.81×10 ⁻⁵
"	1×10 ⁻³	1.17×10 ⁻⁵	"	4×10 ⁻⁴	2.65×10 ⁻⁵
"	2×10 ⁻³	2.05×10 ⁻⁵	"	7×10 ⁻⁴	4.49×10 ⁻⁵
"	3×10 ⁻³	2.14×10 ⁻⁵	"	10×10 ⁻⁴	6.05×10 ⁻⁵
		$k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})=6.55\times 10^{-3}$			$k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})=6.00\times 10^{-3}$
3.02±0.02	1×10 ⁻⁴	1.15×10 ⁻⁶	3.06±0.01	0.4×10 ⁻³	0.30×10 ⁻⁵
"	4×10 ⁻⁴	3.58×10 ⁻⁶	"	1×10 ⁻³	0.90×10 ⁻⁵
"	7×10 ⁻⁴	5.64×10 ⁻⁶	"	2×10 ⁻³	1.90×10 ⁻⁵
"	10×10 ⁻⁴	7.29×10 ⁻⁶	"	3×10 ⁻³	2.50×10 ⁻⁵
		$k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})=7.50\times 10^{-3}$			$k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})=8.70\times 10^{-3}$
4.11±0.05	0.4×10 ⁻⁴	0.82×10 ⁻⁶	4.54±0.02	1×10 ⁻⁴	0.43×10 ⁻⁵
"	1×10 ⁻⁴	1.95×10 ⁻⁶	"	4×10 ⁻⁴	1.41×10 ⁻⁵
"	2×10 ⁻⁴	2.87×10 ⁻⁶	"	7×10 ⁻⁴	2.49×10 ⁻⁵
"	3×10 ⁻⁴	4.80×10 ⁻⁶	"	10×10 ⁻⁴	3.19×10 ⁻⁵
		$k_1=1.50\times 10^{-2}$			$k_1=3.15\times 10^{-2}$
5.53±0.02	1×10 ⁻⁴	0.46×10 ⁻⁴	5.72±0.07	0.4×10 ⁻³	2.31×10 ⁻⁴
"	4×10 ⁻⁴	2.10×10 ⁻⁴	"	1×10 ⁻³	5.11×10 ⁻⁴
"	7×10 ⁻⁴	3.96×10 ⁻⁴	"	2×10 ⁻³	6.90×10 ⁻⁴
"	10×10 ⁻⁴	4.37×10 ⁻⁴	"	3×10 ⁻³	9.13×10 ⁻⁴
		$k_1=5.67\times 10^{-1}$			$k_1=2.57\times 10^{-1}$
1.00±0.02	0.4×10 ⁻³	0.32×10 ⁻⁵	2.14±0.01	0.4×10 ⁻³	0.33×10 ⁻⁵
"	1×10 ⁻³	0.72×10 ⁻⁵	"	1×10 ⁻³	0.82×10 ⁻⁵
"	2×10 ⁻³	1.14×10 ⁻⁵	"	2×10 ⁻³	1.26×10 ⁻⁵
"	3×10 ⁻³	1.49×10 ⁻⁵	"	3×10 ⁻³	1.49×10 ⁻⁵
		$k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})=4.80\times 10^{-3}$			$k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})=5.40\times 10^{-3}$
3.47±0.02	1×10 ⁻⁴	1.37×10 ⁻⁶	4.03±0.01	1×10 ⁻⁴	0.24×10 ⁻⁵
"	4×10 ⁻⁴	5.31×10 ⁻⁶	"	4×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻⁵
"	7×10 ⁻⁴	7.09×10 ⁻⁶	"	7×10 ⁻⁴	1.26×10 ⁻⁵
"	10×10 ⁻⁴	10.2×10 ⁻⁶	"	10×10 ⁻⁴	1.68×10 ⁻⁵
		$k_1=1.00\times 10^{-2}$			$k_1=1.62\times 10^{-2}$
4.78±0.05	0.4×10 ⁻⁴	0.35×10 ⁻⁴	5.01±0.02	1×10 ⁻⁴	0.96×10 ⁻⁵
"	1×10 ⁻⁴	1.30×10 ⁻⁴	"	4×10 ⁻⁴	3.29×10 ⁻⁵
"	2×10 ⁻⁴	1.60×10 ⁻⁴	"	7×10 ⁻⁴	5.61×10 ⁻⁵
"	3×10 ⁻⁴	2.20×10 ⁻⁴	"	10×10 ⁻⁴	8.77×10 ⁻⁵
		$k_1=5.50\times 10^{-2}$			$k_1=8.73\times 10^{-2}$
5.97±0.01	1×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻⁴	6.89±0.03	0.4×10 ⁻⁴	1.21×10 ⁻³
"	4×10 ⁻⁴	5.02×10 ⁻⁴	"	1×10 ⁻⁴	5.75×10 ⁻³
"	7×10 ⁻⁴	9.12×10 ⁻⁴	"	2×10 ⁻⁴	6.90×10 ⁻³
"	10×10 ⁻⁴	13.4×10 ⁻⁴	"	3×10 ⁻⁴	6.90×10 ⁻³
		$k_1=1.40$			$k_1=4.03$

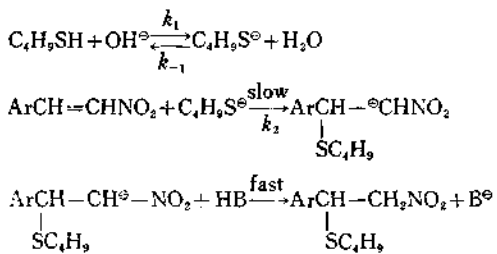
Table 3 은 여러 pH 에서 측정한 second-order rate-constant(k_i)를 비교한 것이며, Fig. 3 은 pH 에 따르는 $\log k_i$ 의 변화를 그린 것이다. 여기서 보는 바와 같이 k_i 의 pH 에 대한 변화는 매우 복잡하다. 즉 pH 3 이하의 낮은 산성에서는 k_i 는 거의 변함이 없고 pH 5 이상에서는 $\log k_i$ 의 기울기는 1 이 되며 k_i 는 hydroxide ion 농도에 바로 비례함을 알 수 있다.

考 察

Fig. 3 의 곡선을 해석하면 k_i 는 다음과 같은 두 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있다.

$$k_i = k_{i0} + k' [OH^-] \dots \dots \dots (1)$$

이 식의 오른쪽 제 2 항은 hydroxide ion 만 에 비례하는 부분이며 제 1 항은 나머지 복잡한 곡선을 나타내는 부분이다. 비교적 높은 pH 에서 hydroxide ion 농도에 비례하는 경우는 일찍이 K. Harash(18) 등이 지적한 바와 같이 mercaptide ion 이 첨가하는 다음과 같은 메카니즘에 의해 반응이 진행한다고 생각할 수 있다.



위 반응의 속도식은 다음(2)식과 같이 hydroxide ion 농도에 비례하게 되어 실험결과를 잘 설명해 주고 있다.

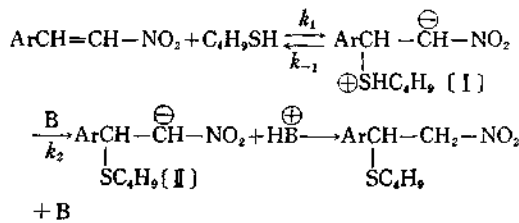
$$\begin{aligned}
Rate &= k_2 [NS] [C_4H_9S^-] \\
&= \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [NS] [C_4H_9SH] [OH^-] \\
&= k' [NS] [C_4H_9SH] [OH^-] \dots \dots \dots (2)
\end{aligned}$$

위와 같이 비교적 높은 pH 에 있어서 hydroxide ion 농도에 비례하는 부분은 Michael 형 첨가반응의 일종으로서 잘 설명할 수 있다. 그러나 낮은 pH 범위에서는 hydroxide ion 농도에 비례하지 않 기 때문에 그 반응 메카니즘도 위와는 전혀 달리 생각해야 한다. 본래 mercaptan 은 약산이기 때문에 높은 pH 에서는 mercaptide ion 으로 존재하겠으나 산성용매속에서는 대부분 해리하지 않는 mercaptan 의 분자 상태로 있을 것이 이 것이 NS 에 첨가한다고 생각 할 수 있다. 물론 이때 NS 에 첨가하는 nucleophile 로서는 mercaptan 이 외에 물이나 hydroxide ion 도 생각할 수 있으나 낮은 pH 에서는 hydroxide ion 농도는 무시할 수 있고 또 물의 첨가속도는 매우 느리기 때문에(12,14) mercaptan 의 첨가

속도에 비해 무시할 수 있을 것이다.

이상과 같은 고찰에 의하여 다음과 같은 새로운 메카니즘을 가정해 보았다.

즉



여기서 [I] 과 같은 dipolar ion 의 존재는 아직 실증할 수는 없지만 이 반응은 general base 에 의해 촉진되며 산성에서 NS 가 加水分解될 때 도 이와 비슷한 dipolar ion 을 가정함으로써 실험결과를 잘 설명한 바 있어(12)(14)(15) 타당성이 있다고 본다. Intermediate [II] 와 같은 anion 은 proton(27)을 받아드리는 속도가 극히 빠름으로 전체반응속도를 지배하는 것은 제 1 과 제 2 단계 반응이 될 것이다.

극단적인 경우를 생각하면 general base(B)의 농도가 큰 경우는 제 2 단계반응은 빨리 일어나 제 1 단계가 rate-determining step 이 되며 反應速度常數(k_{i0})은 일정한 값 k_i 을 갖게 된다. 반대로 낮은 pH 에서나 general base 의 농도가 극히 작으면 제 2 단계가 rate-determining step 이 될 것이다. 이 중간 농도에서는 제 1 과 제 2 단계가 다같이 전체 반응속도에 영향을 미칠것임으로 여기서 측정할 수 있는 apparent rate-constant(k_{i0})는 여러가지 속도상수를 내포하게 된다.

위에서 가정한 반응메카니즘과 같이 제 1 단계를 reversible, 제 2 단계를 irreversible 이라고 하여 intermediate [I] 에 대해 일반적인 steady-state approximation 을 적용시키면 실제 측정할 수 있는 k_{i0} 을 다음 (5) 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
Rate &= -\frac{d(NS)}{dt} = k_{i0} [NS] [C_4H_9SH] \\
&= k_2 [I] \sum [B]_i \dots \dots \dots (3)
\end{aligned}$$

그리고

$$\begin{aligned}
d[I]/dt &= 0 = k_1 [NS] [RSH] - k_{-1} [I] - k_2 [I] \sum [B]_i \\
\text{에서} & [I] = k_1 [NS] [RSH] / (k_{-1} + k_2 \sum [B]_i) \dots \dots \dots (4)
\end{aligned}$$

(3)과 (4)에서

$$\begin{aligned}
Rate &= k_{i0} [NS] [RSH] = \frac{k_1 k_2 [NS] [RSH] \sum [B]_i}{k_{-1} + k_2 \sum [B]_i} \\
\therefore k_{i0} &= \frac{k_1 k_2 \sum [B]_i}{k_{-1} + k_2 \sum [B]_i}
\end{aligned}$$

$$\text{혹은 } \frac{1}{k_{i0}} = \frac{k_{-1} \sum [B]_i + k_2}{k_1 k_2 \sum [B]_i} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2 \sum [B]_i / k_{-1}} \dots \dots \dots (5)$$

General base(B)의 농도가 크면 (5)식에서 k_{i0} 은 k_i 이

됨을 곧 알 수 있다. 산성에서 촉매작용을 하는 general base로서는 물, hydroxide ion 및 mercaptan 등을 생각할 수 있다. 이 중에서 *n*-butyl mercaptan은 *pKa*가 10.66⁽²⁸⁾이며 다른 general base에 비해 매우 강한 산 즉 약한 염기이기 때문에 Brønsted catalysis law에 의하면 물이나 hydroxide ion에 비해 general base로서의 촉매작용은 충분히 무시할 수 있다. 따라서 (5)의 일반식은 (6)식과 같이 쓸 수 있다. 즉

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})(k_2^{H_2O}(H_2O) + (k_2^{OH^-}(OH^-)))} \quad (6)$$

pH 2 이하에서는 (OH⁻)는 매우 작아서 $k_2^{OH^-}(OH^-)$ 는 $k_2^{H_2O}(H_2O)$ 에 비해 무시할 수 있기 때문에 (6)식은 다음 (7)식으로 표시할 수 있다. 즉

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})(k_2^{H_2O}(H_2O))} \dots\dots\dots(7)$$

이 (6), (7)식에 포함된 여러 속도상수는 다음과 같이 실험적으로 구할 수 있다. 즉 Fig. 3에서 pH 4 이상에서는 hydroxide ion 농도에 비해하여 mercaptide ion이 첨가할 것이므로 pH 4는 중성의 mercaptan 분자가 첨가하는 上限일 것이다. 따라서 (5)식에서 k_{10} 의 극대치는 $k_1=8.92 \times 10^{-3}$ 을 취하였다. $k_1 k_2^{H_2O}(H_2O)/k_{-1}$ 의 값은 다음과 같이 결정하였다. pH 2 이하에서는 hydroxide ion의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 general base 촉매로서는 물만이 작용하는 (7)식에, 앞서 구한 $k_1=8.92 \times 10^{-3}$ 과 극히 낮은 pH에서의 $k_1=6.55 \times 10^{-3}$ 을 대입하여 $k_1 k_2^{H_2O}(H_2O)/k_{-1}=2.46 \times 10^{-2}$ 를 얻었다.

$k_2^{H_2O}$ 은 general base로서의 물의 효과를 나타내는 척도가 되며 Brønsted plot를 할 때 중요하나 분리하여 구할 수는 없고 개개의 k_{-1} , $k_2^{H_2O}$ 등은 별도로 실험을 해야 그 값을 알 수 있다. 그러나 모든 촉매정수 속에 k_1/k_{-1} 이 공통으로 포함되기 때문에 $k_1 k_2^{H_2O}/k_{-1}$ 은 곧 $k_2^{H_2O}$ 와 같은 의미를 갖는다.

(6)식속의 $k_1 k_2^{OH^-}(OH^-)/k_{-1}$ 은 hydroxide ion 농도가 비교적 커서 general base (B)로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타나며 pH 4 부근의 k_1 와 $k_1=8.92 \times 10^{-3}$, $k_1 k_2^{H_2O}(H_2O)/k_{-1}=2.46 \times 10^{-2}$ 그리고 hydroxide ion 농도 (pH=4)를 (6)식에 대입하면 $k_1 k_2^{OH^-}/k_{-1}=6.50 \times 10^7$ 을 얻을 수 있다. 이 값 역시 이 반응에서 hydroxide ion의 촉매효과를 나타내는 숫자이다.

위에서 구한 모든 정수들을 (6)식에 대입하면 k_{10} 는 다음 (8)식이 된다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{8.92 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2.46 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 (OH^-)} \quad (8)$$

$$k_{10} = \frac{2.19 \times 10^{-4} + 5.80 \times 10^8 (OH^-)}{3.35 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 (OH^-)} \dots\dots\dots(9)$$

이로서 k_{10} 과 hydroxide ion의 농도는 단순한 직선 관계가 아님을 알 수 있다.

(1)식의 k' 는 높은 pH에서 hydroxide ion의 농도와 그 pH에서의 k_1 의 측정치 그리고 k_{10} 의 극대치 8.92×10^{-3} 을 각각 (1)식에 대입하므로써 $k'=8.31 \times 10^7$ 을 얻을 수 있음으로 결국 (1)식의 k_1 는 다음(10)식으로 나타낼 수 있다. 즉

$$k_1 = k_{10} + k'(OH^-) \\ = \frac{2.19 \times 10^{-4} + 5.80 \times 10^8 (OH^-)}{3.35 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 (OH^-)} + 8.31 \times 10^7 (OH^-) \dots\dots\dots(10)$$

Table 3에 있는 k_1 의 계산치는 이 식에 의해 산출된 값이며 Fig. 3의 곡선도 이 식에 의해 그려진 것이다. 어느 것이나 측정치와 비교하면 놀라울 정도로 잘 일치함을 알 수 있다.

한편 k' 는 (2)의 속도식에서 보는 바와같이 강염기성 용매 속에서 일어나는 일종의 Michael 반응의 3차반응 속도상수로서 NS에 mercaptide ion이 nucleophilic addition을 할 때 그 반응성을 나타내는 값이며 장차 二重結合에 대한 nucleophile의 첨가반응성을 理論化하는데 필요한 중요한 기본자료가 될 것이다. 높은 pH에서는 hydroxide ion의 첨가도 동시에 일어나게 되나, 그 반응상수는 $0.69(M^{-1} \cdot sec^{-1})$ ⁽¹⁰⁾이므로 mercaptide ion에 비해 무시할 수 있다.

(10)식에 의하면 넓은 pH 범위에서의 mercaptan의 첨가반응 특히 전에 규명되지 않았던 산성에서의 첨가반응 메카니즘도 자세히 잘 설명할 수 있다. 즉 pH 2 이하의 強酸性용매 속에서는 중성의 mercaptan 분자만이 첨가하며, 이 때 general base 촉매로서는 물만 고려하면 된다.

그러나 pH 3 이상에서는 제 2 단계의 deprotonation 반응을 촉진하는 촉매로서 물 이외에 hydroxide ion도 참여한다고 생각된다. 더우기 hydroxide ion은 이 촉매작용 이외에도 mercaptan 분자를 보다 반응성이 강한 mercaptide ion으로 해리시키기 때문에 이 pH 부근에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion의 첨가는 경쟁적으로 일어나며 그 비율은 (10)식에 의하면 약 10:1이 된다. pH 4 부근에서는 거의 1:1, pH 5 부근에서는 반대로 1:10이 되며 pH 6 부근에서는 전체반응의 약 99%가 mercaptide ion에 의해 일어남을 알 수 있다. 이것은 중전에 염기성용매 속에서만 일어난다고 알려져 있는 Michael 반응이 NS와 *n*-butyl mercaptan의 경우에는 pH 7 이상에서 이미 완전히 일어난다는 것을 알려 준다.

結 論

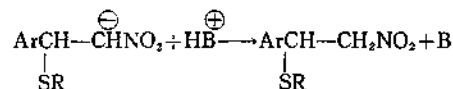
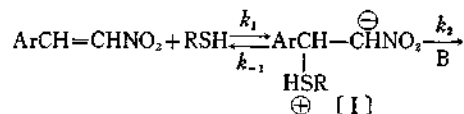
여러 산성 pH에서 β -nitrostyrene에 대한 *n*-butyl-

mercaptan의 親核性 添加反應速度常數를 측정하여 분석해본 결과

(1) 전체 반응속도상수(k_t)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_{10} + k'[\text{OH}^-]$$

(2) 이 식 속의 $k'[\text{OH}^-]$ 는 mercaptide ion이 첨가하는 Michael형 반응에 해당한 것이며 k_{10} 은 pH에 대해 복잡한 변화를 한다. 이것을 설명하기 위해 다음과 같은 메카니즘을 제안하였다.



(3) 중간생성물 [I]에 대한 steady-state approximation을 적용시켜 실험적으로 여러 상수를 구해 정리하면 다음과 같다.

$$k_t = k_{10} + k'[\text{OH}^-]$$

$$= \frac{2.19 \times 10^{-4} + 5.80 \times 10^{-5}[\text{OH}^-]}{3.35 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^{-7}[\text{OH}^-]} + 8.31 \times 10^7[\text{OH}^-]$$

(4) 위 속도식에 의해 염기성 용매속에서 뿐만 아니라 아직 알려져 있지 않은 산성에서의 첨가반응 메카니즘을 정량적으로 잘 설명할 수 있음을 알았다. 즉 pH 3 이하의 산성에서는 중성의 mercaptan 분자만이 첨가하며 이때는 제 2 단계 반응을 촉진시키는 general base로서는 물만이 참여한다. pH 3과 6 사이에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion이 경쟁적으로 첨가하며 이때 hydroxide ion은 general base 촉매(B)로서 뿐만 아니라 mercaptan 분자를 더 반응성이 강한 mercaptide ion으로 해리시키는 촉매역할도 겸한다. 막연하게 강염기성에서만 일어난다고 생각되었던 Michael 반응도 여기서는 pH 7에서 이미 완전히 일어나고 있음을 알 수 있다

끝으로 이 연구를 지도해 주신 高麗大學校 理工大學 化學科 金泰麟博士께 무한한 감사를 드리며 실험을 도와준 東亞大學校 文理科大學 化學科 嚴泰燮군에게 심심한 사의를 표합니다.

引用文獻

- 1) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (Cornell Univ. Press, 1953) p. 693
- 2) P. Nobler Jr., T. G. Borgardt and W. L. Reed, *Chem. Rev.*, **64**, 19 (1964)
- 3) E. D. Bergman, *Organic Reactions*, Vol. 10 (John Wiley & Sons, Inc., 1959) p. 191
- 4) J. Hine and L. A. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2915 (1960)
- 5) E. A. Walker and J. R. Young, *J. Chem. Soc.*, 2045 (1957)
- 6) R. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4531 (1952)
- 7) Y. Ogata, M. Okano, Y. Furuya and I. Tabrushi, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5426 (1956)
- 8) M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4896 (1955)
- 9) M. J. Kamlet, and D. J. Glover, *ibid.*, **78**, 4556 (1956)
- 10) D. S. Noyce, W. A. Pryor and A. H. Bottini, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1402 (1955)
- 11) T. I. Crowell, G. C. Helsley, R. E. Rutz, and W. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 443 (1963)
- 12) T. I. Crowell, D. W. Peck, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1075 (1953)
- 13) T. I. Crowell, A. W. Francis, Jr., *ibid.*, **83**, 591 (1961)
- 14) 金泰麟, 高大理工論集, **8**, 29 (1966)
- 15) S. Patai, E. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, 377 (1962)
- S. Patai, E. Rappoport., *ibid.*, 383 (1962)
- S. Patai, E. Rappoport., *ibid.*, 392 (1962)
- S. Patai, E. Rappoport., *ibid.*, 396 (1962)
- 16) M. Kharasch C. Fuch, *J. Org. Chem.*, **13**, 97 (1948)
- 17) C. D. Hurd L. L. Geishbein, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2338 (1947)
- 18) D. W. Belsing, W. P. Tyler, and S. A. Harrison, *Anal. Chem.*, **21**, 1073 (1949)
- 19) W. E. Truce, M. M. Bondakian, R. F. Heine and R. T. Manimie, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2743 (1956)
- 20) W. E. Truce, D. L. Goldhamer., *ibid.*, **81**, 5759 (1959)
- W. E. Truce, D. L. Goldhamer, *ibid.*, **81**, 5798 (1959)
- 21) W. E. Truce, D. L. Goldhamer and R. B. Kruse, *ibid.*, **81**, 4931 (1959)
- 22) W. E. Truce, R. B. Kruse, *ibid.*, **81**, 5372 (1959)

- 23) B. Dmuhovsky, B. D. Vineyard and F. B. Zienty, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2874 (1964)
- 24) 藤尾亮太, 鶴田復二, 日本工業化學雜誌, **69**, 142 (1966)
- 25) K. L. Mallik, M. N. Das, *Z. Physik. Chem.*, **41**, 35 (1964)
- 26) N. A. Lange, (M. J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3866 (1931)
- 27) E. F. Caldin, *Fast Reaction* (John Wiley & Sons Inc., 1964) p. 263
- 28) D. L. Yabrott, *Eng. Chem.*, **32**, 257 (1940)