

酸性溶媒 속에서의 β -Nitrostyrene 에 대한 親核性
添加反應에 관한 研究 (II)
Ethylmercaptan 과 Isopropylmercaptan 과의 反應

高麗大學校 化學科

金 泰 麟 · 崔 永 翔

(1968. 8. 13. 受理)

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

by

TAE-RIN KIM and YOUNG-SANG CHOI

Department of Chemistry, College of Engineering and Science,
Korea University, Seoul

(Received August 13, 1968)

ABSTRACT

In order to attempt the quantitative correlation of nucleophilic addition(not nucleophilic substitution) reactivity of nucleophile, the addition constants of ethyl and isopropyl mercaptan to 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene were determined and found to be 6.82×10^7 and 2.86×10^7 M^{-2} , sec^{-1} respectively.

From the rate equation obtained, the addition mechanism at basic media especially the complex addition mechanism at acidic media which has not been revealed can also be fully explained.

요 약

Nucleophile 의 親核性添加反應性을 定量的으로 연구하고자 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene 에 대해 우선 ethylmercaptan 과 isopropylmercaptan 을 써서 그의 添加反應速度常數를 測定한 결과 ethylmercaptide 와 isopropylmercaptide ion 에 대해 각각 6.82×10^7 M^{-2} , sec^{-1} , 2.86×10^7 M^{-2} , sec^{-1} 를 얻었으며 염기성 뿐만 아니라 산성 촉매속에서도 그의 반응메카니즘을 잘 설명할 수 있는 속도식도 구하였다.

서 론

유기화합물의 親核性置換反應 뿐만 아니라^(1,2,3) 금

속화합물에 대한 nucleophile 의 반응성에 관한 정량적 인 연구는 이미 보고 되었으며⁽⁴⁾ 우리가 흔히 볼 수 있는 二重結合에 대한 親電子性添加反應도 비교적 많이 연구되고 있다. SN 반응에서 nucleophile 의 반응성

과 親核性添加反應(nucleophilic addition reaction)에서 nucleophile의 반응성 사이에는 어떤 정량적인 비례관계가 성립되리라 예측되나 몇개의 nucleophile에 대한 실험결과는⁽³⁾ 이것을 부정하고 있으며 이에 대한 정량적인 연구는 아직 볼 수 없다. 따라서 이 실험에서는 nucleophilic addition reaction에서의 nucleophile의 반응성(nucleophilic additivity)에 대한 정량적인 연구를 하고자 二重結合 옆에 전자를 잡아 당기는 힘이 강한 nitro기가 있는 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)에 대해 반응성이 크고 그의 k_b 값이 잘 알려져 있는 mercaptan 중에서 우선 ethyl-과 isopropyl mercaptan을 써서 그들의 농도를 변화시켜 가면서 여러 pH에서 二次反應速度常數를 구하여 mercaptan의 nucleophilic additivity를 측정하고 아울러 전 보고와 같이 그의 메카니즘을 잘 설명할 수 있는 반응속도식을 구하였다.

실 험

3,4-Methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)은 piperonal과 nitromethane을 축합하여 만들었고⁽⁴⁾ mercaptan은 日本 Sica(reagent grade)제를 사용하였다. pH 3이하의 염산을, pH 3.5~6 사이는 acetate buffer 용액을, pH 6 이상은 phosphate buffer 용액을 사용하였고 모든 반응 용액의 ionic strength는 소금물을 써서 0.1로 하였다. 반응속도는 25°C의 항온기 속에서의 NS의 농도를 $2.07 \times 10^{-5}M$ 로 일정하게 하고 mercaptan은 NS농도에 비해 많은량을 취하여 시간에 따르는 NS의 농도

변화를 spectrophotometer(Beckman DU 2)에 의해 372 m μ 에서 측정하였다.

결 과

여러가지 pH에서 $2.07 \times 10^{-5}M$ 의 일정한 NS 농도에 비해 20~200 배의 mercaptan을 가하여 반응중에도 mercaptan의 농도를 일정하게 유지할 수 있도록 하

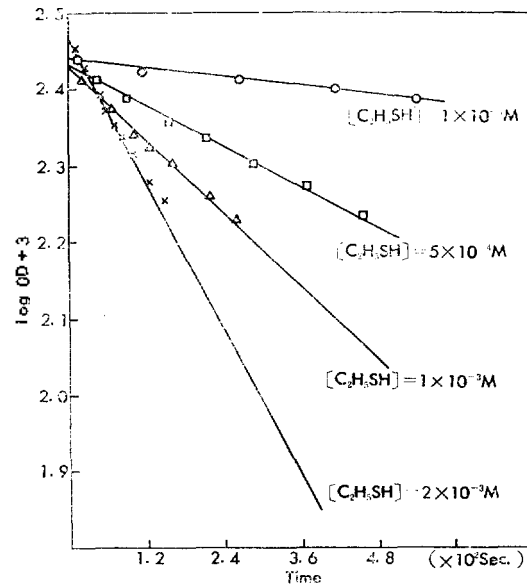


Figure 1. The plots of log [NS] vs. time for the addition reaction of ethyl mercaptan to NS at pH=5.42, 25°C and 0.1 ionic strength

Table 1. The change of optical density(OD) of NS with time at pH=5.42 and 25°C

Ethyl mercaptan							
[C ₂ H ₅ SH]=1×10 ⁻⁴ M		[C ₂ H ₅ SH]=5×10 ⁻⁴ M		[C ₂ H ₅ SH]=1×10 ⁻³ M		[C ₂ H ₅ SH]=2×10 ⁻³ M	
time×10 ⁻³ (sec)	OD of NS	time×10 ⁻³ (sec)	OD of NS	time×10 ⁻³ (sec)	OD of NS	time×10 ⁻³ (sec)	OD of NS
0.120	0.277	0.120	0.275	0.120	0.274	0.120	0.287
1.140	0.265	0.420	0.259	0.240	0.260	0.240	0.280
2.640	0.258	0.900	0.245	0.360	0.253	0.360	0.268
4.140	0.252	1.500	0.228	0.660	0.236	0.480	0.260
5.400	0.244	2.160	0.218	0.990	0.217	0.600	0.249
7.200	0.236	2.880	0.202	1.260	0.211	0.720	0.235
9.060	0.221	3.820	0.189	1.420	0.209	0.840	0.225
		4.560	0.172	2.19	0.188	0.960	0.217
				2.64	0.170	1.140	0.205
						1.380	0.190
						1.74	0.179

였다. NS의 농도변화(여기서는 optical density(OD))를 측정하여 시간에 대해 log OD를 그려 본 결과 전형적인 pseudo-first-order reaction임을 알았다. 일례로

pH=5.42에서 ethylmercaptan의 여러 농도에 대한 372m μ 에서의 NS의 optical density를 측정된 결과는 Table 1과 같으며 Fig. 1은 시간에 따르는 log OD의

변화를 나타낸 것이다.

Fig. 1의 기울기에서 구한 pseudo-first-order rate constant(k_1')를 다시 ethylmercaptan의 농도에 대해 plot 해보면 Fig. 2와 같이 직선이 된다. 이것은 이 반

응이 일정한 pH에서는 second-order reaction임을 의미하며 그 기울기에서 구한 second-order rate constant (k_2)는 Table 2와 같다.

Table 2. Pseudo-first-order(k_1') & second-order rate constants(k_2) for the reaction of NS with ethylmercaptan(a) and isopropylmercaptan(b) at various pH and 25°C

(a) Ethylmercaptan					
pH	[C ₂ H ₅ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)	pH	[C ₂ H ₅ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)
0.02±0.01	1×10 ⁻⁴	0.709×10 ⁻⁶	1.02±0.01	1×10 ⁻⁴	0.485×10 ⁻⁶
"	5×10 ⁻⁴	1.96×10 ⁻⁶	"	5× "	1.200× "
"	10×10 ⁻⁴	3.42×10 ⁻⁶	"	10× "	2.130× "
"	25×10 ⁻⁴	7.56×10 ⁻⁶	"	25× "	4.710× "
$k_1=2.87×10^{-3}$			$k_1=1.83×10^{-3}$		
2.04±0.01	1×10 ⁻⁴	0.399×10 ⁻⁶	3.02±0.01	1×10 ⁻⁴	0.507×10 ⁻⁶
"	5× "	0.846× "	"	5× "	0.999× "
"	10× "	2.26× "	"	10× "	3.54× "
"	25× "	5.41× "	"	25× "	7.88× "
$k_1=2.00×10^{-3}$			$k_1=2.67×10^{-2}$		
3.98±0.02	1×10 ⁻⁴	1.92×10 ⁻⁶	4.45±0.02	1×10 ⁻⁴	0.384×10 ⁻⁵
"	5× "	8.45× "	"	5× "	1.82× "
"	10× "	13.7× "	"	10× "	2.83× "
"	25× "	33.6× "	"	25× "	5.93× "
$k_1=1.35×10^{-2}$			$k_1=2.40×10^{-2}$		
4.95±0.01	1×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁵	5.42±0.01	1×10 ⁻⁴	0.247×10 ⁻⁴
"	5× "	4.32× "	"	5× "	1.04× "
"	10× "	8.22× "	"	10× "	1.84× "
"	25× "	17.5× "	"	25× "	3.69× "
$k_1=7.50×10^{-2}$			$k_1=1.80×10^{-1}$		
5.91±0.07	1×10 ⁻⁴	0.312×10 ⁻⁴	6.42±0.01	1×10 ⁻⁴	0.524×10 ⁻⁴
"	5× "	3.22× "	"	5× "	3.73× "
"	10× "	6.98× "	"	10× "	12.7× "
"	25× "	13.9× "	"	25× "	20.1× "
$k_1=7.00×10^{-1}$			$k_1=1.40$		
6.92±0.01	1×10 ⁻⁴	1.63×10 ⁻⁴			
"	5× "	10.2× "			
"	10× "	21.6× "			
"	25× "	31.9× "			
$k_1=4.67$					
(b) iso-propylmercaptan					
pH	[iso-C ₃ H ₇ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)	pH	[iso-C ₃ H ₇ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)
0.21±0.03	0.1×10 ⁻³	0.93×10 ⁻⁶	1.05±0.02	0.1×10 ⁻³	0.291×10 ⁻⁶
"	0.5× "	0.722× "	"	0.5× "	0.616× "
"	1.0× "	1.43× "	"	1.0× "	1.45× "
"	2.5× "	3.62× "	"	2.5× "	3.25× "
"	4.0× "	5.47× "	"	4.0× "	5.40× "
$k_1=1.34×10^{-3}$			$k_1=1.42×10^{-3}$		

2.11±0.02	0.1×10 ⁻³	0.909×10 ⁻⁶	3.10±0.08	0.1×10 ⁻³	0.703×10 ⁻⁶
"	0.5× "	1.76 × "	"	0.5×10 ⁻⁴	0.132× "
"	1.0× "	1.76 × "	"	1.0×10 ⁻³	2.05 × "
"	2.5× "	3.63 × "	"	2.5× "	4.80 × "
"	4.0× "	5.44 × "	"	4.0× "	6.64 × "
$k_t=1.57\times 10^{-3}$			$k_t=1.63\times 10^{-3}$		
3.50±0.02	0.1×10 ⁻³	0.905×10 ⁻⁶	4.10±0.05	0.1×10 ⁻³	1.36×10 ⁻⁶
"	0.5× "	2.16 × "	"	0.5× "	2.47× "
"	1.0× "	3.68 × "	"	1.0× "	3.94× "
"	2.5× "	6.97 × "	"	2.5× "	8.65× "
"	4.0× "	10.4 × "	"	4.0× "	13.2 × "
$k_t=2.37\times 10^{-3}$			$k_t=3.05\times 10^{-3}$		
4.50±0.02	0.1×10 ⁻³	0.89×10 ⁻⁶	5.00±0.03	0.1×10 ⁻³	0.512×10 ⁻⁶
"	0.5× "	1.18× "	"	0.5× "	1.48 × "
"	1.0× "	2.22× "	"	1.0× "	2.43 × "
"	2.5× "	4.00× "	"	2.5× "	5.69 × "
"	4.0× "	6.57× "	"	4.0× "	7.95 × "
$k_t=1.57\times 10^{-2}$			$k_t=2.13\times 10^{-2}$		
5.53±0.02	0.1×10 ⁻³	0.96 × 10 ⁻⁶	6.17±0.03	0.1×10 ⁻³	0.145×10 ⁻⁶
"	0.5× "	4.66 × "	"	0.5× "	1.38 × "
"	1.0× "	8.64 × "	"	1.0× "	2.69 × "
"	2.5× "	27.3 × "	"	2.5× "	5.95 × "
"	4.0× "	45.4 × "	"	4.0× "	7.54 × "
$k_t=1.15\times 10^{-2}$			$k_t=1.50\times 10^{-1}$		

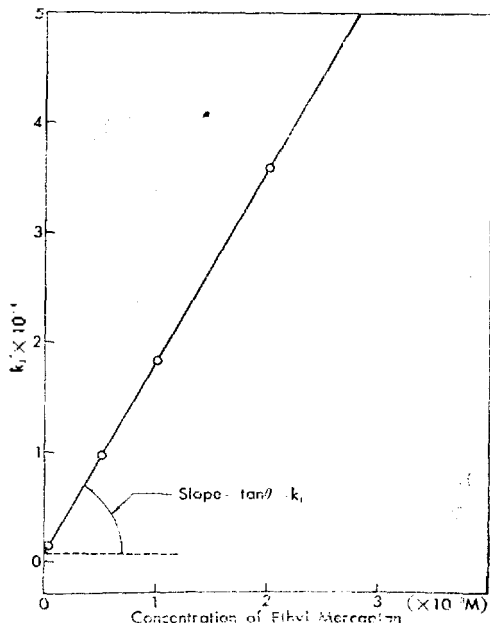


Figure 2. The plots of k_1' vs. $[C_2H_5SH]$ at pH 5.42 & the dependence of the pseudo-first-order rate constant (k_1') for the reaction of ethylmercaptan with NS on the concentration of ethylmercaptan

논 의

산성에서의 β -Nitrostyrene 에 대한 mercaptan 의 添加反應 메카니즘과 反應速度論

(a) Ethylmercaptan 과 β -nitrostyrene 과의 반응속도식

앞서 구한 second-order reate constant(k_2)의 pH 에 대한 변화는 계 1 보에서와 같이 대단히 복잡하다. 즉 pH 3 이하의 산성에서는 산농도에 무관한 대략 일정한 k_2 의 값을 가지며, pH 4 부근에서는 복잡한 곡선을 나타내며, 높은 pH(pH 5 이상)에서는 pH 에 따르는 log k_2 의 기울기는 1 이 되며 second-order rate constant (k_2)는 hydroxide ion 농도에 비례함을 알 수 있다. 다음 Table 3 은 NS 에 ethylmercaptan 이 첨가 할 때 여러 pH 에서 측정 한 k_2 의 값들이며 Fig. 3 은 log k_2 와 변화를 pH 에 대해 나타낸 것이다.

Table 3. Second-order rate constants(k_i) for the reaction of NS with ethylmercaptan at 25°C

pH	Buffer solution	k_i (M ⁻¹ , sec ⁻¹)		
		Observed	pH	Calculated
0.02±0.01	HCl	2.87×10 ⁻³	0.0	2.00×10 ⁻³
1.02±0.01	"	1.83×10 ⁻³	1.0	2.00×10 ⁻³
2.04±0.01	"	2.00×10 ⁻³	2.0	2.07×10 ⁻³
3.02±0.01	"	2.67×10 ⁻³	3.0	2.69×10 ⁻³
3.98±0.02	HAc+NaAc	1.35×10 ⁻²	4.0	8.90×10 ⁻³
4.45±0.02	"	2.40×10 ⁻²	4.5	2.62×10 ⁻²
4.95±0.01	"	7.50×10 ⁻²	5.0	7.05×10 ⁻²
5.42±0.01	"	1.80×10 ⁻¹	5.5	2.41×10 ⁻¹
5.91±0.01	"	7.00×10 ⁻¹	6.0	6.81×10 ⁻¹
6.42±0.01	KH ₂ PO ₄ +K ₂ HPO ₄	1.40	6.5	2.40
6.91±0.01	"	4.67	7.0	6.80

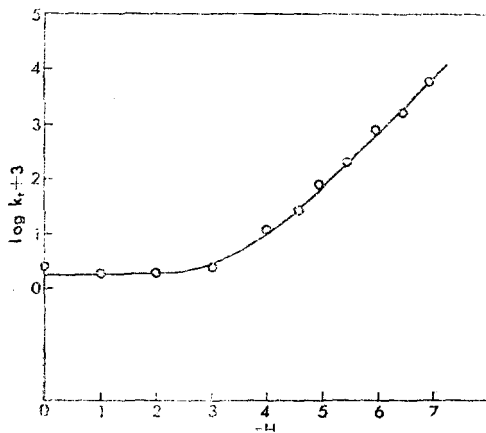


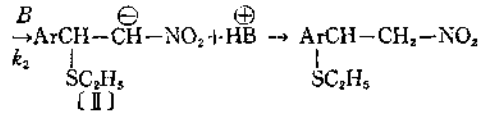
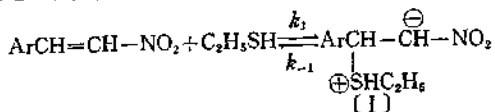
Figure 2. pH-rate profile for the reaction of ethylmercaptan with NS at 25°C & 0.1 ionic strength: Circles are experimental points; curve is drawn according to equation (7).

Fig. 3의 곡선을 분석하면 反應速度常數 (k_i)는 다음과 같이 두 부분으로 구성되었다고 생각할 수 있다.

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

오른쪽 제 2항은 열기 속에서 二重結合에 anion이 먼저 첨가하는 이른바 Michael 형 첨가반응에 해당하는 것이다.

그러나 낮은 pH 범위에서는 hydroxide ion 농도에 비례하지 않아 그의 반응과정은 위와 전혀 다르리라 예상되며 제 1보와 같이 다음과 같은 새로운 메카니즘을 가정하면 잘 설명할 수 있다.



이 反應에 카니즘의 특색은 제일 단계 반응은 mercaptide ion이 아니라 중성의 mercaptan 분자의 첨가로서 시작된다는 점이다.

이때 NS에 첨가하는 nucleophile로는 mercaptan 이외에 물이나 hydroxide ion도 생각할 수 있으나 낮은 pH에서는 hydroxide ion 농도는 무시할 수 있고 또 물의 첨가속도는 매우 늦기 때문에⁽⁵⁾⁽⁶⁾ mercaptan의 첨가 속도에 비해 무시할 수 있다.

일반적으로 이와 같이 제 1 단계가 reversible이며 제 2 단계가 irreversible reaction이고 intermediate [I]은 대단히 불안정하며 반응중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면 intermediate [I]에 대해 steady state approximation을 적용시켜서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$k_{i0} = \frac{k_1 k_2 \Sigma [B]}{k_{-1} + k_2 \Sigma [B]} \dots\dots\dots(2)$$

혹은

$$\frac{1}{k_{i0}} = \frac{k_2 \Sigma [B] + k_{-1}}{k_1 k_2 \Sigma [B]} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \Sigma [B]} \dots\dots\dots(3)$$

General base로서 물과 hydroxide ion만을 생각한다면 (3)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{k_{i0}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} (k_2 \text{H}_2\text{O} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \text{OH}^- [\text{OH}^-])} \dots\dots\dots(4)$$

제 1보와 같이 여러 실험치를 대입하여 정리하면

$$\frac{1}{k_{i0}} = \frac{1}{2.40 \times 10^{-2}} + \frac{1}{2.18 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \dots\dots\dots(5)$$

혹은

$$k_{i0} = \frac{5.23 \times 10^{-5} + 1.56 \times 10^5 [\text{OH}^-]}{2.65 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \dots\dots\dots(6)$$

(5)와 (6)식에서 k_{i0} 과 hydroxide ion 농도는 단순한 직선관계가 아님을 알 수 있다.

k' 는 높은 pH에서의 측정치 k_i 와, k_{i0} 의 극대치 2.40×10^{-2} 그리고 hydroxide ion 농도를 각각 (1)식에 대입하면 $k' = 6.82 \times 10^7$ 을 얻을 수 있다.

위에서 얻은 모든 상수들을 (1)식에 대입하면 pH에 따르는 全體反應速度常數 k_i 는 다음 (7)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_i = k_{i0} + k'[\text{OH}^-] = \frac{5.23 \times 10^{-5} + 1.56 \times 10^5 [\text{OH}^-]}{2.65 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 6.82 \times 10^7 [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(7)$$

Table 3에서 보는바와 같이 (7)식에 의한 계산치와

실험치가 아주 잘 일치함을 알 수 있다.

한편 이 k' 는 強鹽基性溶媒속에서 일어나는 Michael reaction 에 대한 三次速度常數 즉 NS 에 대한 mercaptide ion 의 添加反應성을 나타내는 값으로서 장차 二重結合에 대한 nucleophile 의 添加反應성을 이론화 하는 데 필요한 중요한 자료가 될 것이다. 또 k_2 의 값은 중성인 mercaptan 분자의 添加速度常數이며 역시 nucleophile 의 添加性 연구에 중요한 자료가 되겠으나 k' 보다 정확한 값을 구할 수 없는 점이 아쉽다.

윗 (7)식에 의하면 제 1 보매와 같이 넓은 pH 범위에서 mercaptan 의 첨가반응 특히 전에 규명되지 않았던 산성에서의 첨가반응 메카니즘도 자세히 설명할 수 있다. 즉 pH 2 이하에서는 중성의 mercaptan 분자만이 첨가되며 general base catalyst 로서는 물론 고려하면 된다. 그러나 pH 3 이상에서는 제 2 단계의 deprotonation 반응을 촉진하는 촉매로서 물 이외에 hydroxide ion 도 생각해야 한다. 한편 hydroxide ion 은 이 촉매 작용 이외에도 mercaptan 분자를 더욱 반응성이 강한 mercaptide ion 으로 만들기 때문에 이 pH 부근에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion 의 첨가는 경쟁적으로 일어남도 알 수 있다.

(b) Isopropylmercaptan 과 NS 와의 반응속도식

Table 4 는 같은 방법으로 isopropylmercaptan 에 대해 구한 二次速度常數(k_t)이며 pH 에 따르는 변화는 Fig. 4 와 같다.

Ethylmercaptan 때와 같이 pH=4 에서의 $k_{10}(\max) = k_1 = 3.05 \times 10^{-3}$, pH=7 에서의 $k_2 = 2.86$ 을 (1)식에 대입하면

$$k_t = k_{10} + 2.86 \times 10^7 [\text{OH}^-] \dots \dots \dots (8)$$

Table 4. Second-order rate constants (k_t) for the reaction of NS with isopropylmercaptan at 25°C

pH	Buffer solution	k_t ($M^{-1} \text{ sec}^{-1}$)		
		Observed	pH	Calculated
0.12±0.03	HCl	1.34×10^{-3}	0.0	1.34×10^{-3}
1.05±0.02	"	1.42×10^{-3}	1.0	1.34×10^{-3}
2.11±0.02	"	1.57×10^{-3}	2.0	1.37×10^{-3}
3.10±0.08	"	1.63×10^{-3}	3.0	1.81×10^{-3}
3.50±0.02	HAc+NaAc	2.37×10^{-3}	3.5	2.77×10^{-3}
4.10±0.05	"	3.05×10^{-3}	4.0	4.26×10^{-3}
4.50±0.02	"	1.57×10^{-2}	4.5	1.18×10^{-2}
5.06±0.03	"	1.15×10^{-2}	5.0	3.15×10^{-2}
6.17±0.03	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	1.50×10^{-1}	6.0	2.87×10^{-1}
6.45±0.05	"	1.18	6.5	9.08×10^{-1}
7.06±0.01	"	2.70	7.0	2.86

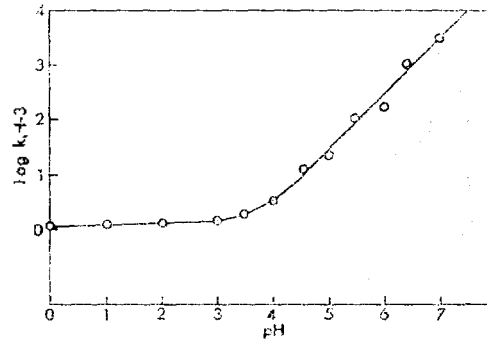


Figure 4. pH-rate profile for the reaction of isopropylmercaptan with NS at 25°C: Circles are experimental points; curve is drawn according to the equation (II)

같은 방법으로 여러 상수를 계산하여 (4)식에 대입하면

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_2}{k_{-1}}(k_2 \text{H}_2\text{O}[\text{H}_2\text{O}] + k_2 \text{OH}^-[\text{OH}^-])}$$

$$= \frac{1}{3.05 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2.39 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \dots \dots \dots (9)$$

혹은 $k_{10} = \frac{7.30 \times 10^{-6} + 1.98 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{5.44 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \dots \dots \dots (10)$

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

$$= \frac{7.30 \times 10^{-6} + 1.98 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{5.44 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 2.86 \times 10^7 [\text{OH}^-] \dots \dots \dots (11)$$

여기서도 역시 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있다.

결 론

(1) β-Nitrostyrene 에 대한 ethyl-와 isopropylmercaptan 의 親核性添加反應速度를 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 다음과 같은 반응속도식을 구하였다.

Ethylmercaptan: $k_t = \frac{5.23 \times 10^{-6} + 1.56 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{2.65 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 6.82 \times 10^7 [\text{OH}^-]$

Isopropylmercaptan: $k_t = \frac{7.30 \times 10^{-6} + 1.98 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{5.44 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 2.86 \times 10^7 [\text{OH}^-]$

2) 이 반응속도식에 의하면 鹽基性溶媒 속에서 뿐만 아니라, 특히 아직 알려져 있지 않은 산성에서의 첨가 반응 메카니즘을 정량적으로 잘 설명할 수 있다.

3) 아직 연구된 바 없는 nucleophile 의 添加反應性 과 그의 물리화학적 성질 사이의 정량적인 관계를 규명하고자 우선 ethylmercaptide 와 isopropylmercaptide ion 의 添加反應速度常數로서 각각 $6.82 \times 10^7 M^{-2} \text{ sec}^{-1}$

와 $2.86 \times 10^7 \text{ M}^{-1}, \text{sec}^{-1}$ 를 얻었으며, 이것보다 정확성은 떨어지나 중성인 ethylmercaptan과 isopropylmercaptan 분자의 添加反應速度常數로서 $2.40 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}, \text{sec}^{-1}$ 와 $3.05 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}, \text{sec}^{-1}$ 를 각각 얻었다.

인용 문헌

(1)

- a) C.G. Swain & C.B. Scott., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
 C.G. Swain et al, *ibid.* **77**, 3727, 3731 (1955).
 b) S. Winstein, A.M. Fiainbey & E. Grunwald, *ibid.*, **79**, 4146 (1957).
 c) J.O. Edward & R. G. Pearson, *ibid.*, **84**, 16 (1962).
 d) J.O. Edwards, *ibid.*, **79**, 1540 (1954).
 e) J.F. Bunnett, *Ann, Rev. Phys. Chem.*, pp. 271. -290 (1963).
 f) A.J. Parkker, *Chem. Soc., Quart. Revs.*, **16**, 163 (1962).
 g) R.F. Hudson., *Chimia*, **16**, 173 (1962).
 h) Khairat M. Ibne-Rasa, *J. Chem. Ed.*, **44**, 89 (1967).
 i) K.M. Ibne-Rasa & J.O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 763 (1963).
 (2) U, Belluco, L. Catt. Alini, F. Basolo, R.G. Pearson, & A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 241(1965).
 (3) 金泰麟, 崔永翔, 本誌, **10**, 158 (1966).
 (4) N.A. Lange and W.E. Hamburger, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3865 (1931).
 (5) T.I. Crowell and D.W. Peck, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1075 (1953).
 (6) 金泰麟, 高大理工論集, **8**, 29 (1966).