

酸性溶媒 속에서 β -Nitrostyrene 에 대한
Mercaptan 의 親核性 添加反應에 관한 研究 (III)
n-Propylmercaptan 및 tert-Butylmercaptan 과의 반응

부산대학교 문리과대학 화학과
朴 玉 鉉 · 金 泰 麟*
(1968. 8. 13. 受理)

The Kinetics and Mechanism of Nucleophilic
Addition of Mercaptan to a β -Nitrostyrene
in Acidic Media (III)
n-Propyl- and tert-Butylmercaptan

by

OK-HYUN PARK and TAE-RIN KIM*
Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan
(Received August 13, 1968)

ABSTRACT

The rate equations for the nucleophilic addition reactions of *n*-propyl- and tert-butyl mercaptan to 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene over wide pH range were obtained. From this equations, the rate constants for *n*-propyl- and tert-butyl mercaptide ions at high pH were obtained numerically as 1.26×10^6 and 3.98×10^6 M^{-2} , sec^{-1} , and for *n*-propyl- and tert-butyl mercaptan at low pH, 7.07×10^{-3} and 1.5×10^{-3} M^{-1} , sec^{-1} respectively.

要 約

親核性 添加反應에 있어서의 nucleophile 의 反應性을 정량적으로 연구하고자 前報에 이어 여러 pH에서 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene 에 *n*-propyl- 과 tert-butylmercaptan 을 첨가시켜 그의 添加反應速度常數를 측정하고 결과 *n*-propylmercaptide ion 과 tert-butylmercaptide ion 에 대해 각각 1.26×10^6 과 3.98×10^6 $M^{-2} \cdot sec^{-1}$ 을 얻었으며, 또 *n*-propyl- 및 tert-butylmercaptan 분자의 添加反應速度常數로서 7.07×10^{-3} 과 1.50×10^{-3} $M^{-1} \cdot sec^{-1}$ 을 각각 얻었다. 한편 염기성 뿐만 아니라 산성용매 속에서도 그의 反應 메카니즘을 잘 설명할 수 있는 全體反應速度式을 구하였다.

序 論

親核性置換反應 (SN)에 있어서 nucleophile 의 反應

性(nucleophilic reactivity)에 관한 정량적인 연구는 많이 볼 수 있으나⁽¹⁾ 親核性添加反應(nucleophilic addition reaction)에서의 nucleophile 의 반응성에 관해서는 아직 정량적인 연구가 되어 있지 않다.

* 고려대학교 이공대학 화학과

한편 SN 반응에서의 nucleophile의 반응성과 친핵성 첨가반응에서의 nucleophile의 반응성 사이에 어떤 비례관계가 있으리라고 예측되나 몇가지 nucleophile에 대한 실험결과⁽²⁾는 이것을 부정하고 있으므로 이에 대한 정량적인 연구가 더욱 많이 필요하다.

이 실험에서는 nucleophilic addition reaction에서의 nucleophile의 반응성과 그의 物理化學的性質 사이에 있으리라고 생각되는 어떤 정량적인 관계를 규명할 목적으로 더욱 많은 메타를 얻고자 전보에 이어 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)에 대해 nucleophilicity가 비교적 크고 pKa 값이 잘 알려진 mercaptan 중에서 *n*-propylmercaptan과 *tert*-butylmercaptan을 NS에 첨가시킴으로써 여러 pH에서의 첨가반응속도상수를 구하고 제 1보에서와 같이 이들 반응 메커니즘을 잘 실

명할 수 있는 反應速度式을 구함으로써 각 mercaptan의 nucleophilic reactivity를 구하였다

實 驗

3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)은 piperonal과 nitrostyrene을 축합하여 만들었고⁽³⁾ mercaptan은 일본 Tokyo Kasei제(reagent grade)를 사용하였다. 그 밖의 완충용액에 사용한 모든 시약은 E. Merck 및 Katayama 제의 reagent grade였다.

반응용액은 pH 3 이하는 염산을, pH 3.5~5.8 사이는 acetate buffer 용액을, 그리고 pH 6 이상은 phosphate buffer 용액을 쓰고, 이들 용액의 ionic strength는 pH 0 및 1을 제외하고는 모두 식염수로서 0.1로 조절하였다.

반응속도는 100ml의 mess flask에 미리 만들어둔

Table 1. The changes of optical densities(O.D.) of NS with time at pH=4.58 & 25°C

Concentrations of <i>n</i> -propylmercaptan							
10.0×10 ⁻³ M		5.0×10 ⁻³ M		3.0×10 ⁻³ M		1.5×10 ⁻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
0	0.199	0	0.202	0	0.203	0	0.202
0.640	0.183	0.685	0.192	0.745	0.195	0.825	0.196
1.285	0.168	1.335	0.183	1.800	0.187	1.853	0.193
1.910	0.154	1.935	0.178	2.725	0.178	2.765	0.189
2.590	0.140	2.635	0.170	3.745	0.174	3.790	0.187
3.285	0.132	2.235	0.163	4.605	0.168	4.885	0.184
3.885	0.122	3.915	0.158	5.420	0.164	5.715	0.178

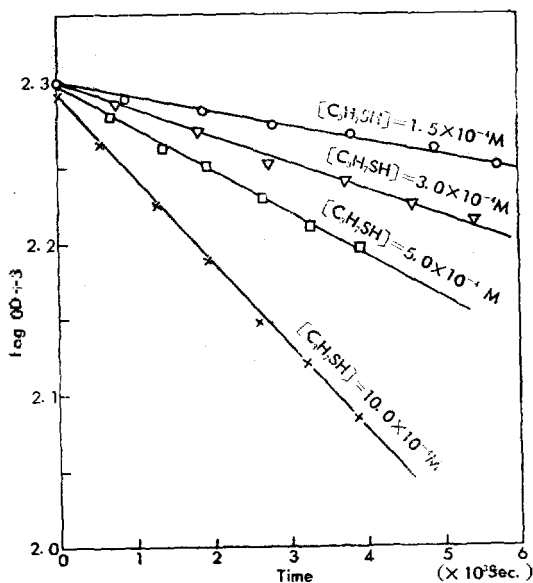


Figure 1. The plots of log OD of NS vs. time at pH=4.58, 25°C and 0.10 ionic strength

mercaptan의 methanol 용액(1.0×10^{-2} M)을 필요량 넣은 다음 반응용액으로써 약 99ml로 채워 25°C의 항온기속에서 일정한 온도로 되면 NS의 methanol 용액(2.0×10^{-3} M)을 1ml 가하여 시간에 따르는 NS의 농도변화는 spectrophotometer(Beckmann Model DU)에 의해 측정하였다.

結 果

이 반응은 본래 second-order reaction이나 제 1보에서 이미 말한바와 같은 이유로 pseudo-first-order reaction으로 하기위하여 일정한 NS의 농도(2.0×10^{-3} M)에 비해 mercaptan의 농도를 10~200 배로 하였다.

NS의 농도변화는 optical density (OD)를 측정하였으며 일예로 pH 4.58에서 *n*-propylmercaptan의 여러 농도에 대한 NS의 OD 변화를 측정된 결과는 Table 1과 같으며 Fig. 1은 시간에 따르는 logOD의 변화를 그린 것이다.

Fig. 1의 각 직선은 전형적인 pseudo-first-order reaction임을 나타내며, 그 기울기에서 구한 각 pseudo-first-

Table 2, Pseudo-first-order (k_1') and second-order rate-constant (k_1) for the reaction of NS with *n*-propylmercaptan(a) and tert-butylmercaptan(b) at various pH and 25°C(a) *n*-propylmercaptan

pH	[<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)	pH	[<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)
0.04±0.01	1.5×10 ⁻⁴	2.47×10 ⁻⁶	1.03±0.01	1.5×10 ⁻⁴	1.11×10 ⁻⁶
"	3.0×10 ⁻⁴	4.11×10 ⁻⁶	"	3.0×10 ⁻⁴	2.02×10 ⁻⁶
"	5.0×10 ⁻⁴	5.99×10 ⁻⁶	"	5.0×10 ⁻⁴	2.49×10 ⁻⁶
"	10.0×10 ⁻⁴	9.54×10 ⁻⁶	"	10.0×10 ⁻⁴	4.65×10 ⁻⁶
$k_1=9.44\times 10^{-3}$ (M ⁻¹ .sec ⁻¹)			$k_1=4.14\times 10^{-3}$		
1.05±0.01	0.5×10 ⁻³	3.96×10 ⁻⁶	1.99±0.02	0.5×10 ⁻³	2.63×10 ⁻⁶
"	1.0×10 ⁻³	5.89×10 ⁻⁶	"	1.0×10 ⁻³	4.74×10 ⁻⁶
"	1.5×10 ⁻³	6.64×10 ⁻⁶	"	1.5×10 ⁻³	6.35×10 ⁻⁶
"	2.0×10 ⁻³	7.89×10 ⁻⁶	"	2.0×10 ⁻³	7.45×10 ⁻⁶
$k_1=2.70\times 10^{-3}$			$k_1=3.71\times 10^{-3}$		
2.03±0.01	1.5×10 ⁻⁴	0.94×10 ⁻⁶	2.96±0.02	1.5×10 ⁻⁴	1.42×10 ⁻⁶
"	3.0×10 ⁻⁴	1.56×10 ⁻⁶	"	3.0×10 ⁻⁴	2.30×10 ⁻⁶
"	5.0×10 ⁻⁴	2.37×10 ⁻⁶	"	5.0×10 ⁻⁴	3.84×10 ⁻⁶
"	10.0×10 ⁻⁴	4.32×10 ⁻⁶	"	10.0×10 ⁻⁴	6.79×10 ⁻⁶
$k_1=4.08\times 10^{-3}$			$k_1=6.83\times 10^{-3}$		
3.27±0.03	0.5×10 ⁻³	4.11×10 ⁻⁶	3.57±0.03	1.5×10 ⁻⁴	3.95×10 ⁻⁶
"	1.0×10 ⁻³	6.99×10 ⁻⁶	"	3.0×10 ⁻⁴	7.20×10 ⁻⁶
"	1.5×10 ⁻³	8.67×10 ⁻⁶	"	5.0×10 ⁻⁴	10.70×10 ⁻⁶
"	2.0×10 ⁻³	10.80×10 ⁻⁶	"	10.0×10 ⁻⁴	18.50×10 ⁻⁶
$k_1=4.54\times 10^{-3}$			$k_1=1.93\times 10^{-2}$		
pH	[<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)	pH	[<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH] (M)	k_1' (sec ⁻¹)
3.70±0.04	0.5×10 ⁻³	0.95×10 ⁻⁵	4.58±0.03	1.5×10 ⁻⁴	2.09×10 ⁻⁵
"	1.0×10 ⁻³	1.74×10 ⁻⁵	"	3.0×10 ⁻⁴	3.65×10 ⁻⁵
"	1.5×10 ⁻³	2.65×10 ⁻⁵	"	5.0×10 ⁻⁴	6.46×10 ⁻⁵
"	2.0×10 ⁻³	3.25×10 ⁻⁵	"	10.0×10 ⁻⁴	12.80×10 ⁻⁵
$k_1=1.59\times 10^{-2}$			$k_1=1.25\times 10^{-1}$		
4.61±0.04	0.5×10 ⁻³	0.52×10 ⁻⁴	4.92±0.01	1.5×10 ⁻⁴	2.56×10 ⁻⁵
"	1.0×10 ⁻³	1.13×10 ⁻⁴	"	3.0×10 ⁻⁴	5.53×10 ⁻⁵
"	1.5×10 ⁻³	1.73×10 ⁻⁴	"	5.0×10 ⁻⁴	9.38×10 ⁻⁵
"	2.0×10 ⁻³	2.09×10 ⁻⁴	"	10.0×10 ⁻⁴	18.60×10 ⁻⁵
$k_1=9.06\times 10^{-2}$			$k_1=2.25\times 10^{-1}$		
5.55±0.02	1.5×10 ⁻⁴	0.91×10 ⁻⁴	5.87±0.03	0.5×10 ⁻³	3.46×10 ⁻⁴
"	3.0×10 ⁻⁴	1.98×10 ⁻⁴	"	1.0×10 ⁻³	6.79×10 ⁻⁴
"	5.0×10 ⁻⁴	2.83×10 ⁻⁴	"	1.5×10 ⁻³	9.28×10 ⁻⁴
"	10.0×10 ⁻⁴	5.92×10 ⁻⁴	"	2.0×10 ⁻³	11.10×10 ⁻⁴
$k_1=4.51\times 10^{-1}$			$k_1=5.82\times 10^{-1}$		
5.88±0.03	1.5×10 ⁻⁴	1.51×10 ⁻⁴	6.49±0.02	0.5×10 ⁻³	1.42×10 ⁻³
"	3.0×10 ⁻⁴	2.66×10 ⁻⁴	"	1.0×10 ⁻³	2.74×10 ⁻³
"	5.0×10 ⁻⁴	4.55×10 ⁻⁴	"	1.5×10 ⁻³	3.21×10 ⁻³
"	10.0×10 ⁻⁴	8.44×10 ⁻⁴	"	2.0×10 ⁻³	5.04×10 ⁻³
$k_1=8.29\times 10^{-1}$			$k_1=2.41$		

6.55±0.04	1.5×10 ⁻⁴	0.52×10 ⁻³
"	3.0×10 ⁻⁴	1.41×10 ⁻³
"	5.0×10 ⁻⁴	2.69×10 ⁻³
"	10.0×10 ⁻⁴	5.68×10 ⁻³
$k_t=6.02$		

(b) tert-butylmercaptan

pH	[<i>t</i> -C ₄ H ₉ SH] (M)	k_t' (sec ⁻¹)	pH	[<i>t</i> -C ₄ H ₉ SH] (M)	k_t' (sec ⁻¹)
0.00±0.02	1 ×10 ⁻⁴	3.34×10 ⁻⁷	1.00±0.02	1 ×10 ⁻⁴	3.34×10 ⁻⁷
"	5 ×10 ⁻⁴	4.43×10 ⁻⁷	"	5 ×10 ⁻⁴	4.52×10 ⁻⁷
"	10 ×10 ⁻⁴	6.03×10 ⁻⁷	"	10 ×10 ⁻⁴	5.49×10 ⁻⁷
"	25 ×10 ⁻⁴	8.94×10 ⁻⁷	"	25 ×10 ⁻⁴	9.49×10 ⁻⁷
$k_t=2.34\times 10^{-4}(M^{-1}\cdot sec^{-1})$			$k_t=2.61\times 10^{-4}$		
1.84±0.02	1 ×10 ⁻³	3.50×10 ⁻⁷	2.89±0.01	0.4×10 ⁻³	0.684×10 ⁻⁶
"	2 ×10 ⁻³	9.60×10 ⁻⁷	"	1.0×10 ⁻³	0.953×10 ⁻⁶
"	3 ×10 ⁻³	10.7 ×10 ⁻⁷	"	2 ×10 ⁻³	1.20 ×10 ⁻⁶
"	4 ×10 ⁻³	14.2 ×10 ⁻⁷	"	3 ×10 ⁻³	1.60 ×10 ⁻⁶
"			"	4 ×10 ⁻³	2.64 ×10 ⁻⁶
$k_t=3.53\times 10^{-4}$			$k_t=5.03\times 10^{-4}$		
4.00±0.03	0.4×10 ⁻³	0.653×10 ⁻⁶	4.12±0.01	0.4×10 ⁻³	1.60 ×10 ⁻⁶
"	1 ×10 ⁻³	1.88 ×10 ⁻⁶	"	1 ×10 ⁻³	1.60 ×10 ⁻⁶
"	2 ×10 ⁻³	3.942×10 ⁻⁶	"	2 ×10 ⁻³	2.96 ×10 ⁻⁶
"	3 ×10 ⁻³	3.99 ×10 ⁻⁶	"	3 ×10 ⁻³	2.88 ×10 ⁻⁶
"	4 ×10 ⁻³	4.42 ×10 ⁻⁶	"	4 ×10 ⁻³	5.38 ×10 ⁻⁶
$k_t=1.50\times 10^{-3}$			$k_t=1.24\times 10^{-3}$		
4.68±0.02	0.4×10 ⁻³	0.1 ×10 ⁻⁵	5.75±0.05	0.4×10 ⁻³	1.05 ×10 ⁻⁵
"	1 ×10 ⁻³	0.5 ×10 ⁻⁵	"	1 ×10 ⁻³	0.69 ×10 ⁻⁵
"	2 ×10 ⁻³	1.02 ×10 ⁻⁵	"	2 ×10 ⁻³	8.63 ×10 ⁻⁵
"	3 ×10 ⁻³	1.49 ×10 ⁻⁵	"	3 ×10 ⁻³	10.1 ×10 ⁻⁵
"	4 ×10 ⁻³	1.67 ×10 ⁻⁵	"	4 ×10 ⁻³	17.7 ×10 ⁻⁵
$k_t=5.0\times 10^{-3}$			$k_t=4.55\times 10^{-2}$		
6.50±0.02	1 ×10 ⁻⁴	1.24 ×10 ⁻⁵	6.50±0.02	0.4×10 ⁻³	0.69×10 ⁻⁴
"	5 ×10 ⁻⁴	3.49 ×10 ⁻⁵	"	1 ×10 ⁻³	1.50×10 ⁻⁴
"	10 ×10 ⁻⁴	7.29 ×10 ⁻⁵	"	2 ×10 ⁻³	2.20×10 ⁻⁴
"	15 ×10 ⁻⁴	10.3 ×10 ⁻⁵	"	3 ×10 ⁻³	2.80×10 ⁻⁴
"			"	4 ×10 ⁻³	4.20×10 ⁻⁴
$k_t=6.70\times 10^{-2}$			$k_t=9.92\times 10^{-2}$		

order rate constant (k_t')를 다시 *n*-propylmercaptan의 농도에 대해 그리보면 Fig. 2와 같이 직선이 된다. 이것은 이 반응이 일정한 pH에서는 second-order reaction임을 의미하며 그 기울기 k_t 는 이 반응의 second-order rate-constant에 해당한다.

위와 같은 방법으로 여러 pH에서 구한 pseudo-first-order rate-constant(k_t') 및 second-order rate-constant(k_t)의 값들은 Table 2a, 2b에서 보는 바와 같다.

考 察

여러 pH에서 측정된 *n*-propylmercaptan의 첨가반응의 second-order rate-constant(k_t)값들은 Table 3-a에서 보는 바와 같으며, Fig. 3-a는 log k_t 값의 pH에 따르는 변화를 그린 것이다. 한편 Table 3-b와 Fig. 3-b는 tert-butylmercaptan에 대한 것들이다.

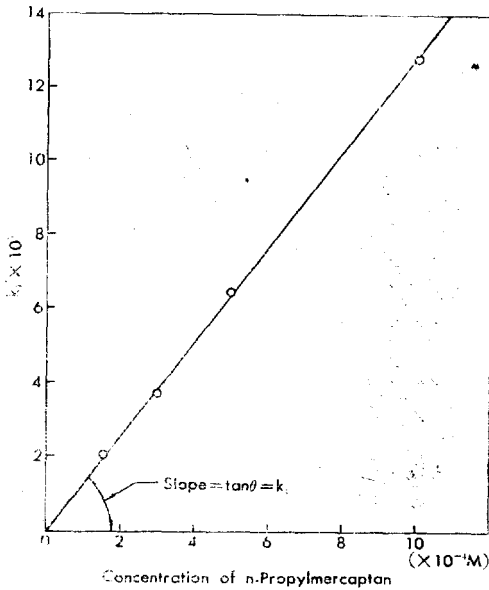


Figure 2. The plots of k_1' vs. $[CH_3S_3H]$ at pH = 4.58 ; the dependence of the pseudo-first-order constant (k_1') for the reaction of *n*-propylmercaptan with NS on the concentration of *n*-propylmercaptan

어는 것이나 제 1, 2항과 같이 pH 에 따르는 k_i 의 변화는 단순하지 않다. 즉 pH 3 이하의 강산성에서는 k_i 값이 산의 농도에 관계없이 거의 일정하며, pH 4 부근에서는 복잡한 뜻을 가진 곡선을 나타내고 pH 5 이상의 높은 pH 에서는 $\log k_i$ 의 기울기가 1 이 되므로 k_i 는 hydroxyl ion 농도에 직접 비례함을 보여 주고 있다.

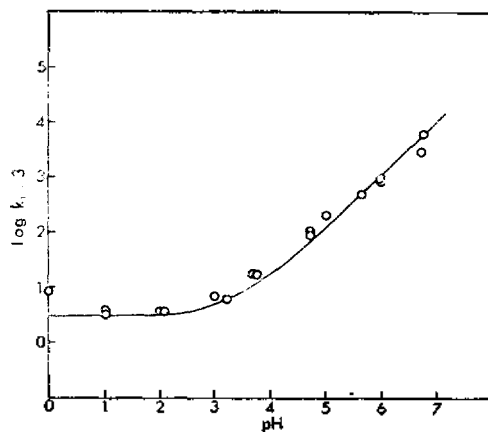


Figure 3-a. pH-rate profile for the reaction of *n*-propylmercaptan with NS at 25°C. The points are experimental; the drawn line is calculated according to the equation (5)

Table 3-a. Second-order rate constants (k_i) for the reaction of NS with *n*-propylmercaptan at various pH & 25°C

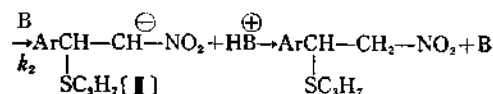
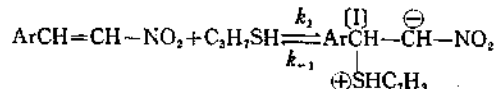
pH	Buffer solution	k_i ($M^{-1} sec^{-1}$)	
		Observed	Calculated
0.04±0.01	HCl	9.44×10 ⁻³	pH=0 2.70×10 ⁻³
1.03±0.01	"	4.14×10 ⁻³	1.0 2.70×10 ⁻³
1.05±0.01	"	2.70×10 ⁻³	
1.99±0.02	"	3.71×10 ⁻³	2.0 2.87×10 ⁻³
2.03±0.01	"	4.07×10 ⁻³	
2.96±0.02	"	6.83×10 ⁻³	3.0 4.21×10 ⁻³
3.27±0.03	HAc+NaAc	4.54×10 ⁻³	
3.57±0.03	"	1.93×10 ⁻²	3.5 7.38×10 ⁻³
3.70±0.04	"	1.59×10 ⁻²	4.0 1.69×10 ⁻²
4.58±0.03	"	1.25×10 ⁻¹	4.5 3.94×10 ⁻²
4.61±0.04	"	9.06×10 ⁻²	
4.92±0.01	"	2.25×10 ⁻¹	5.0 1.21×10 ⁻¹
5.55±0.02	"	4.51×10 ⁻¹	5.5 3.45×10 ⁻¹
5.87±0.03	"	5.82×10 ⁻¹	
5.88±0.03	"	8.29×10 ⁻¹	6.0 1.26
6.49±0.02	KH ₂ PO ₄ +K ₂ HPO ₄	2.41	6.5 3.39
6.55±0.04	"	6.02	7.0 12.6

(a) *n*-Propylmercaptan 의 β -nitrostyrene 에 대한 첨가반응 속도식

Fig. 3-a 의 곡선을 해석하면 반응속도상수 (k_i) 는 다음과 같이 두 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있다.

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

오른쪽 제 2 항은 염기속에서 二重結合에 anion 이 먼저 첨가하는 Michael 형 반응에 해당되며 이에 관해서는 이미 Kharasch⁽⁴⁾ 와 Hurd⁽⁵⁾ 등이 잘 설명한 바 있다. 제 1 항의 k_{i0} 에 관해서는 hydroxyl ion 의 농도에 바로 비례하지 않는 부분이며 강산성 속에서는 前報와 같은 다음 메카니즘에 의해 잘 설명될 수 있다.



즉 강한 산성속에서는 mercaptan 분자가 해리할 수 없어 일단 분자상태의 mercaptan 이 첨가한다고 생각된다. 이때 NS 에 첨가하는 nucleophile 로서는 mercaptan 이외에 물이나 hydroxide ion 도 생각할 수 있으나 낮은 pH 에서는 hydroxide ion 농도는 충분히 무시되고 물의 첨가속도는 극히 느리기 때문에^(6,7) mercaptan 의 첨가속도에 비해 무시할 수 있다.

위의 반응메카니즘에 정보와 같이 steady state approximation 을 적용시키면 k_{10} 은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{k_2 \sum [B] + k_{-1}}{k_1 k_2 \sum [B]} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) (k_2 \sum [B])} \dots\dots\dots(2)$$

여기서 general base 로서 물과 hydroxyl ion 만을 생각하면 위식은 다음 (3)식으로 된다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})(k_2^{H_2O}[H_2O] + k_2^{OH^-}[OH^-])} \dots\dots\dots(3)$$

Fig. 3-a 에서 제 1보와 같은 방법에 의하여 pH 3.5 를 윗한계로 하여 $k_{10(max)} \approx k_1 = 7.07 \times 10^{-3}$ 을 취하고, $k_2^{OH^-}[OH^-]$ 를 무시할 수 있는 pH 1 에서의 $k_t = 2.70 \times 10^{-7}$ 을 (3)식에 대입하여 $k_1 k_2^{H_2O}[H_2O]/k_{-1} = 4.36 \times 10^{-3}$ 을 구하고 다음 hydroxyl ion 농도를 무시할 수 없는 부근에서 다시 각 값을 대입함으로써 $k_1 k_2^{OH^-}/k_{-1} = 6.50 \times 10^7$ 을 얻으면 (3)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{7.07 \times 10^{-3}} + \frac{1}{4.36 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [OH^-]}$$

혹은 $k_{10} = \frac{3.08 \times 10^{-5} + 4.60 \times 10^5 [OH^-]}{1.14 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [OH^-]} \dots\dots\dots(4)$

한편 (1)식에 pH 3.5 에서의 $k_{10(max)} = 7.07 \times 10^{-3}$, 높은 pH(7 부근)에서의 hydroxyl ion 농도 그리고 그 농도에서의 k_t 의 측정치를 각각 대입함으로써 $k' = 1.26 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 을 얻을 수 있다. 이상으로서 pH 에 따르는全體反應速度常數 k_t 는 다음 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_{10} + k' [OH^-] = \frac{3.08 \times 10^{-5} + 4.60 \times 10^5 [OH^-]}{1.14 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [OH^-]} + 1.26 \times 10^8 [OH^-] \dots\dots\dots(5)$$

Table 3-b. Second-order rate constants(k_t) for the addition reaction of tert-butylmercaptan to NS at 25°C

pH	Buffer solution	k_t (M ⁻¹ , sec ⁻¹)	
		Observed	Calculated
0.00±0.02	HCl	2.34×10 ⁻⁴	pH=0 2.57×10 ⁻⁴
1.00±0.02	"	2.61×10 ⁻⁴	1.0 2.58×10 ⁻⁴
1.84±0.02	"	3.53×10 ⁻⁴	2.0 3.05×10 ⁻⁴
2.89±0.01	"	5.03×10 ⁻⁴	3.0 6.26×10 ⁻⁴
4.00±0.03	HAc+NaAc	1.50×10 ⁻³	4.0 1.63×10 ⁻³
4.12±0.01	"	1.24×10 ⁻³	4.5 2.66×10 ⁻³
4.68±0.02	"	5.00×10 ⁻³	5.0 5.45×10 ⁻³
5.75±0.05	"	4.55×10 ⁻²	5.5 1.41×10 ⁻²
6.50±0.02	NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	9.92×10 ⁻²	6.0 4.13×10 ⁻²
6.50±0.02	"	6.70×10 ⁻²	6.5 1.27×10 ⁻¹
-	-	-	7.0 3.99×10 ⁻¹

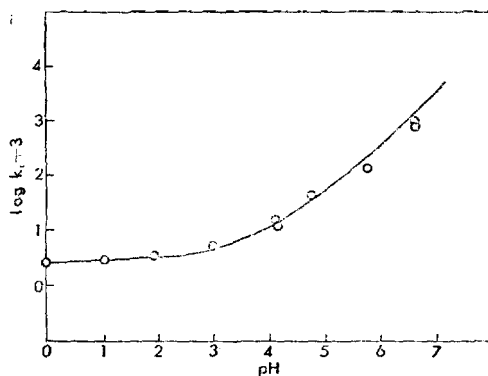


Figure 3-b. pH-rate profile for the reaction of tert-butylmercaptan with NS at 25°C. The points are experimental; the drawn line is calculated according to the equation (7)

Table 3-a 와 Fig. 3-a 에서 보는 바와 같이 (5)식에 의한 계산치와 실험치가 놀라운 정도로 잘 일치함을 알 수 있다.

(b) tert-Butylmercaptan 의 β-nitrostyrene 에 대한 첨가반응 速度式

여기서도 n-propylmercaptan 의 경우와 같이 Fig. 3-b 에 있어서 pH 4 에서의 $k_{10(max)} \approx k_1 = 1.50 \times 10^{-3}$ 과 pH 1 에서의 $k_t = 2.60 \times 10^{-4}$ 에 의하여 $k_1 k_2^{H_2O}[H_2O]/k_{-1} = 3.09 \times 10^{-4}$ 을 구하고 앞서 얻은 $k_1 k_2^{OH^-}/k_{-1} = 6.50 \times 10^7$ 을 (3)식에 대입함으로써 다음 (6)식을 얻었다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{1.50 \times 10^{-3}} + \frac{1}{3.09 \times 10^{-4} + 6.50 \times 10^7 [OH^-]}$$

혹은 $k_{10} = \frac{4.64 \times 10^{-7} + 9.75 \times 10^4 [OH^-]}{1.81 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [OH^-]} \dots\dots\dots(6)$

한편 Fig. 3-b 를 보면 tert-butylmercaptan 은 다른 mercaptan 과는 달리 낮은 pH 에서도 k_t 값이 일정하지 않다. 따라서 k' 를 구하기 위하여 기울기가 1 인 직선 부분을 pH 4 에 extrapolate 한 값 $k_t = 5.49 \times 10^{-4}$ 과 pH 7 에서의 $k_t = 3.99 \times 10^{-1}$ 을 (1)식에 대입하여 $k' = 3.98 \times 10^8$ 을 얻었다. 따라서 전체 반응속도식은 다음 (7)식과 같이 된다.

$$k_t = k_{10} + k' [OH^-] = \frac{4.64 \times 10^{-7} + 9.75 \times 10^4 [OH^-]}{1.81 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [OH^-]} + 3.98 \times 10^8 [OH^-] \dots\dots\dots(7)$$

이상으로서 (5) 및 (7)의全體反應速度式에 의하면 제 1보때와 같이 아직 잘 규명되어 있지 않은 산성에

서의 親核性添加反應의 메카니즘을 잘 설명할 수 있다. 즉 pH 2 이하의 강한 산성에서는 분자상태의 mercaptan 이 첨가되며 pH 3 이상에서는 제 2 단계의 deprotonation 반응을 촉진하는 촉매로서 물 이외에 hydroxyl ion 도 참여할 것이며 더우기 hydroxyl ion 은 이 촉매작용 이외에 mercaptan 분자를 mercaptide ion 으로 해리시키기 때문에 이 pH 부근에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion 이 경쟁적으로 첨가될 것이다.

그리고 (5)와 (7)식에 의하면 pH 6에서는 전체 반응의 약 99%가 mercaptide ion 에 의해 일어남을 알 수 있다. 따라서 지금까지 강염기성 용매에서만 일어난다고 생각되었던 Michael 반응은 pH 6 부근에서도 이미 일어난다고 볼 수 있다.

한편 k' 는 염기성 용액속에서 일어나는 Michael 형 반응의 3차반응속도상수이고 k_1 은 중성의 mercaptan 분자의 첨가반응상수이다. 어느 것이나 二重結合에 대한 nucleophile 의 첨가반응의 반응성을 이론화 하는데 필요한 중요한 자료가 될 것이다.

結 論

(1) β -Nitrostyrene 에 대한 *n*-propyl- 및 *tert*-butylmercaptan 의 親核性添加反應速度를 측정하여 넓은 pH 범위에 걸쳐 잘 맞는 다음과 같은 全體反應速度式을 구하였다.

n-propylmercaptan:

$$k_1 = \frac{3.08 \times 10^5 + 4.60 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{1.14 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-] + 1.26 \times 10^8 [\text{OH}^-]}$$

tert-butylmercaptan:

$$k_1 = \frac{4.64 \times 10^7 + 9.75 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{1.81 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-] + 3.98 \times 10^8 [\text{OH}^-]}$$

(2) 이들 反應速度式에 의하면 염기성 용액속에서는 물론 아직 알려지지 않은 산성용매 속에서의 첨가 반응 메카니즘을 정량적으로 잘 설명할 수 있다.

(3) 아직 연구된 바 없는 nucleophile 의 添加反應性과 그의 物理化學의 性質 사이에 있을 어떤 정량적인 관계를 규명하고자 전보에 이어 *n*-propylmercaptide 와 *tert*-butylmercaptide ion 의 첨가반응 속도상수 (k')로써 각각 1.26×10^8 과 $3.98 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 을 얻었으며

중성분자로서의 *n*-propylmercaptan 과 *tert*-butylmercaptan 의 첨가반응속도상수(k_1)는 7.07×10^{-3} 과 $1.50 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 를 각각 얻었으나 k_1 값은 k' 값에 비해 정확성이 작은 것이 흠이라고 생각된다.

끝으로 본 실험을 도와준 崔永翔·嚴泰燮군에게 심심한 사의를 표한다.

引 用 文 獻

- (1) a) C. G. Swain & C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
- b) C. G. Swain et al, *ibid*, **77**, 3727, 3731 (1955).
- c) S. Winstein, A. M. Fiainbey & E. Grunwald, *ibid*, **79**, 4146 (1957).
- d) J. O. Edwards & R. G. Pearson, *ibid*, **84**, 16 (1962).
- e) J. O. Edwards, *ibid*, **76**, 1540 (1954).
- f) A. J. Parker, *Chem. Soc., Quart. Revs.*, **16**, 163 (1962).
- g) J. F. Bunnett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, pp. 271-290 (1960).
- h) R. F. Hudson, *Chimia*, **16**, 173 (1962).
- i) Khairat M. Ibne-Rosa, *J. Chem. Ed.*, **44**, 89 (1967).
- j) K. M. Ibne-Rosa & J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 763 (1963).
- k) U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, & A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 241 (1966).
- (2) 金泰麟, 崔永翔, 本誌, **10**, 158 (1966).
- (3) N. A. Lange & W. E. Hambourger, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3865 (1931).
- (4) M. Kharasch & C. Fuch, *J. Org. Chem.*, **13**, 97 (1948).
- (5) C. D. Hurd & L. L. Geishbein, *ibid*, **69**, 2328 (1947).
- (6) T. I. Crowell & D. W. Peck, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1075 (1953).
- (7) 金泰麟, 高大理工論集, **8**, 29 (1966).