

酸性溶媒 속에서의 β -Nitrostyrene 에 대한
Mercaptan 의 親核性 添加反應에 관한 연구 [IV]

n-Amyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Octyl- *n*-Decyl- Mercaptan 과의 반응

高麗大學校 化學科

金 葵 麟 · 崔 永 翔

(1969, 7. 22 接受)

The Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Addition
of Mercaptan to a β -Nitrostyrene in Acid Media Part IV.
The Reactions of *n*-Amyl, *n*-Hexyl, *n*-Octyl,
and *n*-Decyl Mercaptan with β -Nitrostyrene.

by

Tae-Rin Kim and Young-Sang Choi

Department of Chemistry, College of Engineering and Science,

Korea University, Seoul

(Received July 22, 1969)

ABSTRACT

The nucleophilic addition rate constants of *n*-amyl-, *n*-hexyl-, *n*-octyl- and *n*-decyl mercaptide ion to 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene were determined and found to be $2.82 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $1.00 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $2.23 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ and $1.77 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ respectively.

At low pH, for *n*-amyl-, *n*-hexyl-, *n*-octyl- and *n*-decyl mercaptan the values determined are $2.82 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $1.95 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $7.08 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ and $5.63 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ respectively.

The rate equations which can fully explain the addition mechanism over wide pH range were also be obtained.

요 약

Nucleophile 의 親核性 添加反應性을 精確적으로 연구하고자 전보에 이어 3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene 에 대한 *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-Octyl, *n*-decylmercaptan 의 添加反應速度常數를 측정된 결과 *n*-amylmercaptide, *n*-hexylmercaptide, *n*-octylmercaptide, *n*-decylmercaptide ion 에 대해 각각 2.82×10^8 , 1.00×10^8 , 2.23×10^8 과 $1.77 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 를 얻었고, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-Octyl, *n*-decylmercaptan 분자에 대해서는 각각 2.82×10^{-2} , 1.95×10^{-2} , 7.08×10^{-2} 과 $5.63 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 를 얻었으며, 열기성 뿐만 아니라 산성용매 속에서도 그의 반응메카니즘을 잘 설명 할 수 있는 반응속도 식도 구하였다.

서 론

전보 (1)(2)(3) 에 이어 아직까지 시도된 바 없는 이중결합에 대한 친핵성 시약의 添加反應性을 精確적으로 연

구하고자 여러 가지 mercaptan 을 pH 를 변화시켜 가면서 nitrostyrene 에 반응시켜 그의 반응메카니즘을 잘 설명할 수 있는 반응속도 식과 중성의 mercaptan 분자 및 mercaptide ion 의 첨가속도 상수도 구하였다.

실 험

3,4-methylenedioxy- β -nitrostyrene(NS)은 piperonal 과 nitromethane 을 축합하여 만들었고⁽⁴⁾, mercaptan 은 일본 Sica(reagent grade)제를 사용하였다.

pH 3 이하는 염산을, pH 3.5~6 은 acetate buffer 용액을, pH 6 이상은 phosphate buffer 를 사용하였고 모든 반응 용액의 ionic strength 는 0.1 로 하였다.

반응 속도는 *n*-amylmercaptan 과 *n*-hexylmercaptan 에서는 전보와 같이 25°C 의 항온기 속에서 NS 의 농도를 $2.07 \times 10^{-3} M$ 로 일정하게 하고 mercaptan 은 NS 에 비해 많은 량을 취하여 시간에 따르는 NS 의 농도변화를 spectrophotometer 에 의해 측정하여 Pseudo-first-order rate-constant(k_1')를 구하였으며, 이 값과 mercaptan 의 농도에서 일정 pH 에서의 이차첨가 반응 속도상수를 구하였다.

n-octylmercaptan 의 반응 초기 농도는 NS 와 거의 같게 취하였으며, *n*-decylmercaptan 은 NS 와 완전히 같은 초기 농도를 취하여 NS 의 농도 변화물 위와 같은 방법으로 측정하여 직접 2 차반응속도 식에 대입하여 반응 속도 상수를 구하였다. 다만, *n*-decylmercaptan 은 물에 대한 용해도가 극히 적어서 부득이 40% methanol-

결 과

1). *n*-amylmercaptan 과 *n*-hexylmercaptan 과의 반응 전보에서와 같이 여러 pH 에서 $2.07 \times 10^{-3} M$ 의 NS 일정 농도에 비해 6~200 배의 mercaptan 을 가하여 반응 water 의 혼합 용매 속에서 실험을 하였다.

TABLE 1. Pseudo-first-order(k_1') and second-order rate-constants(k_2) for the reaction of NS with *n*-amylmercaptan(a) and *n*-hexylmercaptan(b) at various pH and 25°C

a) *n*-Amylmercaptan

pH	$[n-C_5H_{11}SH]$ (M)	k_1' (sec ⁻¹)	pH	$[n-C_5H_{11}SH]$ (sec ⁻¹)	k_1' (sec ⁻¹)
0.07±0.01	0.1×10^{-3}	1.12×10^{-6}	1.01±0.01	0.1×10^{-3}	2.69×10^{-6}
"	$0.5 \times "$	$4.20 \times "$	"	$0.5 \times "$	$4.76 \times "$
"	$1.0 \times "$	$8.04 \times "$	"	$1.0 \times "$	$13.20 \times "$
"	$1.5 \times "$	$11.7 \times "$	"	$2.5 \times "$	$20.20 \times "$
"	$k_2(M^{-1}sec^{-1})=7.35 \times 10^{-3}$		"	$k_2=7.26 \times 10^{-3}$	
2.02±0.01	0.1×10^{-3}	1.83×10^{-6}	3.05±0.02	0.1×10^{-3}	1.76×10^{-6}
"	$0.5 \times "$	$4.90 \times "$	"	$0.5 \times "$	$4.66 \times "$
"	$1.5 \times "$	$1.30 \times "$	"	$1.0 \times "$	$10.20 \times "$
"	$2.5 \times "$	$20.30 \times "$	"	$1.5 \times "$	$14.60 \times "$
"	$k_2=7.83 \times 10^{-3}$		"	$k_2=9.05 \times 10^{-3}$	
3.93±0.06	0.1×10^{-3}	0.498×10^{-5}	4.48±0.01	0.1×10^{-3}	1.13×10^{-5}
"	$0.5 \times "$	$1.71 \times "$	"	$0.5 \times "$	$4.39 \times "$

중에도 mercaptan 의 농도를 거의 일정하게 유지할 수 있도록 하였다. NS 의 농도 변화(여기서는 optical density (OD))를 측정하여 시간에 대해 log OD 를 그려 본 결과 Fig. 1 과 같이 전형적인 Pseudo-first-order reaction 임을 알았다.

Fig. 1 의 기울기에서 구한 Pseudo-first-order rate-constant(k_1')를 다시 *n*-hexylmercaptan 에 대해 그려 보면 Fig. 2 와 같이 직선이 되며, 그 기울기에서 구한 여러 pH 에서의 second-order rate-constant(k_2)는 Table 1 과 같다.

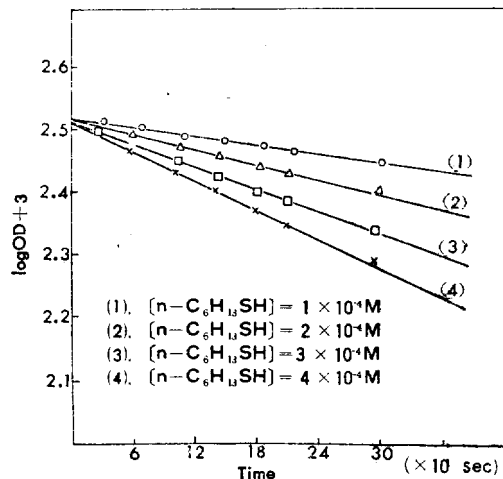


Fig. 1. The plots of log [NS] vs. time for the addition reaction of *n*-hexyl mercaptan to NS at pH 4.45 ± 0.02 , 25°C, and 0.1 ionic strength.

3.93±0.06	1.0×10 ⁻³	3.41 × 10 ⁻⁵	4.48±0.01	1.0×10 ⁻³	7.54×10 ⁻⁵
"	1.5 × "	5.12 × "	"	1.5 × "	11.4 × "
"	k _t =3.20×10 ⁻²		"	k _t =7.10×10 ⁻²	
4.98±0.01	0.1×10 ⁻³	0.296×10 ⁻⁴	5.84±0.02	0.1×10 ⁻³	0.498×10 ⁻⁵
"	0.5 × "	1.11 × "	"	0.5 × "	1.71 × "
"	1.0 × "	3.59 × "	"	1.0 × "	3.41 × "
"	1.5 × "	5.47 × "	"	1.5 × "	5.12 × "
"	k _t =3.80×10 ⁻¹		"	k _t =7.00×10 ⁻¹	
6.00±0.01	1×10 ⁻⁴	1.58×10 ⁻⁴	6.35±0.01	1×10 ⁻⁴	0.395×10 ⁻³
"	4 × "	9.05 × "	"	3 × "	1.25 × "
"	8 × "	21.30 × "	"	6 × "	3.11 × "
"	12 × "	31.6 × "	"	7 × "	4.77 × "
"	k _t =2.75		"	k _t =5.50	

b) n-Hexylmercaptan

pH	(n-C ₆ H ₁₃ SH) (M)	k _t ' (sec ⁻¹)	pH	(n-C ₆ H ₁₃ SH) (M)	k _t ' (sec ⁻¹)
0.02±0.02	1×10 ⁻⁴	0.67×10 ⁻⁶	1.02±0.01	1×10 ⁻⁴	0.59×10 ⁻⁶
"	2 × "	1.17 × "	"	2 × "	1.07 × "
"	3 × "	1.56 × "	"	3 × "	1.56 × "
"	4 × "	2.16 × "	"	4 × "	1.93 × "
"	k _t (M ⁻¹ ·sec ⁻¹)=4.81×10 ⁻³		"	k _t =4.44×10 ⁻³	
2.02±0.01	1×10 ⁻⁴	0.66×10 ⁻⁶	3.04±0.02	1×10 ⁻⁴	0.86×10 ⁻⁶
"	2 × "	1.15 × "	"	2 × "	1.65 × "
"	3 × "	1.73 × "	"	3 × "	2.29 × "
"	4 × "	2.21 × "	"	4 × "	2.77 × "
"	k _t =5.28×10 ⁻³		"	k _t =6.75×10 ⁻³	
3.99±0.01	1×10 ⁻⁴	2.88×10 ⁻⁶	4.45±0.02	1×10 ⁻⁴	4.69×10 ⁻⁶
"	2 × "	4.80 × "	"	2 × "	9.07 × "
"	3 × "	6.28 × "	"	3 × "	13.70 × "
"	4 × "	8.72 × "	"	4 × "	17.90 × "
"	k _t =1.95×10 ⁻²		"	k _t =4.40×10 ⁻²	
5.50±0.01	1×10 ⁻⁴	3.26×10 ⁻³	6.00±0.01	1×10 ⁻⁴	1.29×10 ⁻⁴
"	2 × "	6.33 × "	"	2 × "	2.13 × "
"	3 × "	10.10 × "	"	3 × "	3.07 × "
"	4 × "	13.7 × "	"	4 × "	3.84 × "
"	k _t =3.40×10 ⁻¹		"	k _t =9.00×10 ⁻¹	
6.40±0.02	1×10 ⁻⁴	2.30×10 ⁻⁴	6.90±0.01	1×10 ⁻⁴	0.53×10 ⁻³
"	2 × "	4.84 × "	"	2 × "	1.25 × "
"	4 × "	0.59 × "	"	3 × "	2.01 × "
"			"	4 × "	2.79 × "
"	k _t =2.45		"	k _t =7.50	

5.00±0.01	1×10 ⁻⁵	1.38×10 ⁻⁵
"	2× "	2.56× "
"	3× "	3.58× "
"	4× "	4.89× "
"	k _t =1.18×10 ⁻¹	

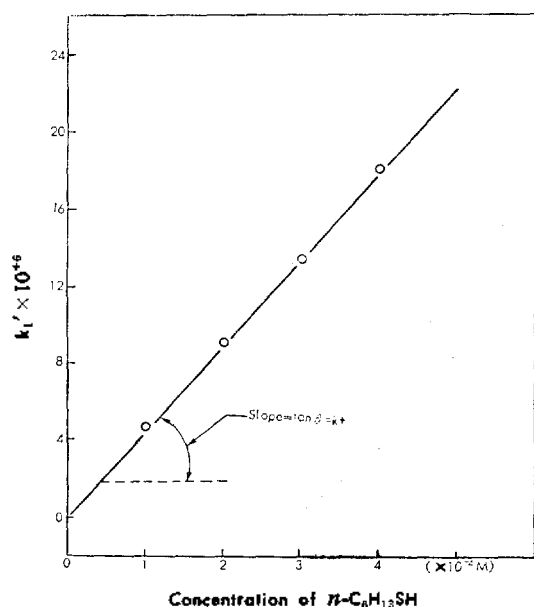


Fig. 2. The plots of k_1' vs. $[n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}]$ at pH 4.45 ± 0.02; the dependence of the Pseudo-first-order rate-constant (k_1') for the reaction of n -hexylmercaptan with NS on the concentration of n -hexylmercaptan.

Table 2는 NS에 n -amylmercaptan (a)과 n -hexylmercaptan (b)이 첨가할 때 여러 pH에서 측정된 second-order rate-constant (k_t)의 실험치와 뒤에서 나오는 반

TABLE 2-a. Second-order rate-constants (k_t) for the reaction of NS with n -amylmercaptan at 25°C

pH	Buffer Solution	$k_t (M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$		
		Observed	pH	Calculated
0.07±0.01	HCl	7.36×10 ⁻³	0.0	7.19×10 ⁻³
1.01±0.01	"	7.26×10 ⁻³	1.0	7.19×10 ⁻³
2.02±0.01	"	7.83×10 ⁻³	2.0	7.54×10 ⁻³
3.05±0.02	"	9.05×10 ⁻³	3.0	1.04×10 ⁻²
3.93±0.06	HAc+NaAc	3.20×10 ⁻²	4.0	3.84×10 ⁻²
4.48±0.01	"	7.10×10 ⁻²	4.5	8.42×10 ⁻²
5.48±0.02	"	7.00×10 ⁻¹	5.0	3.02×10 ⁻¹
6.00±0.01	KH ₂ PO ₄ + K ₂ HPO ₄	2.75	5.5	8.20×10 ⁻¹
			6.0	2.85
			7.0	27.20

TABLE 2-b. Second-order rate-consts (k_t) for the reaction of NS with n -Hexylmercaptan at 25°C

pH	Buffer Solution	$k_t (M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$		
		Observed	pH	Calculated
0.02±0.02	HCl	4.81×10 ⁻³	0.0	4.44×10 ⁻³
1.02±0.01	"	4.44×10 ⁻³	1.0	4.44×10 ⁻³
2.02±0.01	"	5.28×10 ⁻³	2.0	4.57×10 ⁻³
3.04±0.02	"	6.75×10 ⁻³	3.0	5.85×10 ⁻³
3.99±0.01	HAc+NaAc	1.95×10 ⁻²	4.0	1.76×10 ⁻²
4.45±0.02	"	4.40×10 ⁻²	4.5	4.26×10 ⁻²
5.00±0.01	"	1.18×10 ⁻¹	5.0	1.15×10 ⁻¹
5.50±0.01	"	3.40×10 ⁻¹	5.5	3.34×10 ⁻¹
6.00±0.01	"	9.00×10 ⁻¹	6.0	1.02
6.40±0.02	KH ₂ PO ₄ + K ₂ HPO ₄	2.45	6.5	3.19
6.90±0.01		"	7.50	7.0

응속도 식에 의해 계산한 이론치를 비교한 값들이다.

2) n -octylmercaptan 및 n -decylmercaptan과의 반응
NS에 대한 mercaptan의 친핵성 첨가반응은 second-order reaction임을 알았다.

n -octylmercaptan에서는 NS의 초기농도를 2.07×10⁻⁵M로 하고 n -octylmercaptan의 초기농도를 2.26×10⁻⁵M로 하여 이차 반응속도 식에 대입하여 속도상수를 구하였다. 한 예로 Table 3은 pH 4.49에서 n -octylmercaptan의 시간에 따르는 $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ 의 값들이며

Fig. 3은 시간에 대해 $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ 를 그린 것이며 이 직선의 기울기로부터 second-order rate-constant (k_t)를

TABLE 3. The Changes of $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ with time at pH 4.49 and 25°C where $a = [n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}] = 2.26 \times 10^{-5}\text{M}$ and $b = [\text{NS}] = 2.07 \times 10^{-5}\text{M}$.

time(sec)	(a-x)	(b-x)	$\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$
0.012×10 ⁴	2.14×10 ⁻⁵	1.95×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻³
1.14× "	2.10× "	1.91× "	3.0× "
4.25× "	2.03× "	1.84× "	4.6× "
7.03× "	1.94× "	1.75× "	6.6× "
10.50× "	1.85× "	1.66× "	8.8× "
16.84× "	1.71× "	1.52× "	13.0× "
20.90× "	1.65× "	1.46× "	15.0× "

구하였다.

한편 *n*-decylmercaptan 에서는 NS 와 *n*-decylmercaptan 의 초기 농도를 다같이 $2.07 \times 10^{-5} M$ 로 하여 앞서와 같이 속도상수를 구하였는데 Table 4 는 pH 5.25 에서 *n*-decylmercaptan 의 시간에 따르는 $\frac{1}{a-x}$ 의 값들이며 Fig. 4 는 시간에 대해 $\frac{1}{a-x}$ 을 나타낸 것이다.

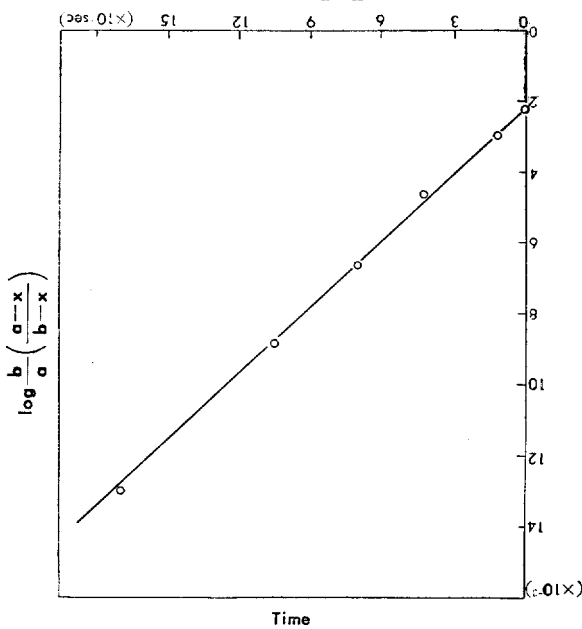


Fig. 3. Second-order plot for the addition reaction of *n*-octylmercaptan to NS at pH 4.49 and 25°C.

여기서 a 는 *n*-decylmercaptan 과 NS 의 초기농도를 표시하며 이 직선의 기울기에서 second-order rate-constant (k_2)를 구하였다.

여러 pH 에서 *n*-octylmercaptan 에 대한 second-order

TABLE 4. The changes of $\frac{1}{a-x}$ with time at pH 5.25 and 25°C. Where $a = [n-C_{10}H_{21}SH] = [NS] = 2.07 \times 10^{-5} M$

time(sec)	(a-x)	$\frac{1}{(a-x)}$
0.0	2.07×10^{-5}	
0.12×10^3	$2.04 \times "$	4.91×10^4
$2.40 \times "$	$2.00 \times "$	$5.00 \times "$
$3.84 \times "$	1.97×10^{-5}	5.06×10^4
$6.00 \times "$	$1.95 \times "$	$5.13 \times "$
$7.92 \times "$	$1.93 \times "$	$5.18 \times "$
$9.72 \times "$	$1.90 \times "$	$5.27 \times "$
$12.18 \times "$	$1.86 \times "$	$5.38 \times "$
$16.14 \times "$	$1.84 \times "$	$5.43 \times "$

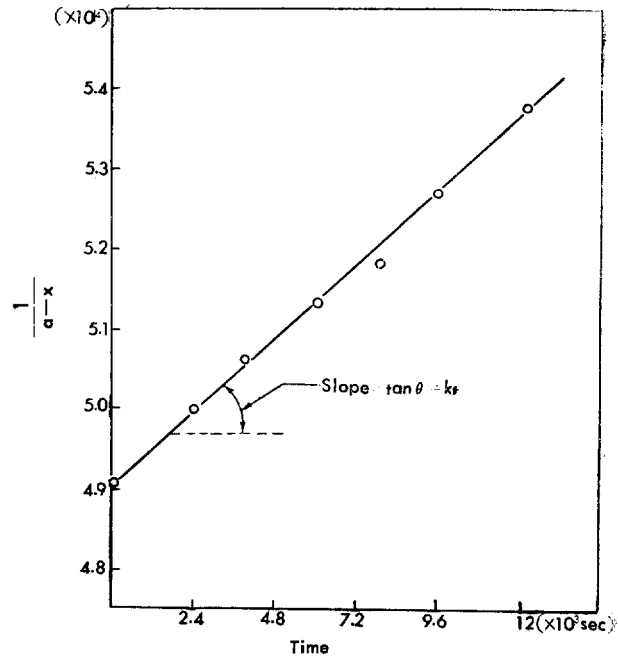


Fig. 4. Second order plot for the addition reaction of *n*-decylmercaptan to NS at pH 5.25 and 25°C.

rate-constant(k_2)의 값은 Table 5-a 와 같으며 *n*-decylmercaptan 에 대한 값은 Table 5-b 와 같다.

TABLE 5-a. Second-order rate-constants(k_2) for the reaction of NS with *n*-octylmercaptan at various pH and 25°C

pH	Buffer Solution	$k_2(M^{-1} \cdot sec^{-1})$		
		Observed	pH	Calculated
0.07	HCl	8.17×10^{-3}	0.0	1.00×10^{-2}
1.08	"	1.08×10^{-2}	1.0	1.00×10^{-2}
2.03	"	1.44×10^{-2}	2.0	1.02×10^{-2}
2.93	"	2.00×10^{-2}	3.0	1.27×10^{-2}
3.47	HAc+NaAc	2.63×10^{-2}	3.5	1.85×10^{-2}
3.90	"	3.91×10^{-2}	4.0	3.68×10^{-2}
4.49	"	7.47×10^{-2}	4.5	9.26×10^{-2}
5.05	"	2.78×10^{-1}	5.0	2.59×10^{-1}
5.55	"	6.20×10^{-1}	5.5	7.58×10^{-1}
5.98	"	1.98	6.0	2.29
6.43	$KH_2PO_4 + K_2HPO_4$	5.65	6.5	7.12
6.92	"	15.15	7.0	23.00

TABLE 5-b. Second-order rate-constants(k_2) for the reaction of *n*-decylmercaptan to NS at various pH and 25°C

pH	Buffer Solution	$k_2(M^{-1} \cdot sec^{-1})$		
		Observed	pH	Calculated
0.25	HCl	1.00×10^{-2}	0.0	1.20×10^{-2}

1.15	HCl	1.23×10^{-2}	1.0	1.20×10^{-2}
2.25	"	1.48×10^{-2}	2.0	1.22×10^{-2}
3.05	"	2.17×10^{-2}	3.0	1.46×10^{-2}
3.55	HAc+NaAc	2.33×10^{-2}	3.5	1.88×10^{-2}
4.60	"	9.17×10^{-2}	4.0	3.44×10^{-2}
5.00	"	2.08×10^{-1}	4.5	7.80×10^{-2}
5.25	"	3.85×10^{-1}	5.0	2.11×10^{-1}
5.66	"	6.54×10^{-1}	5.5	6.05×10^{-1}
5.80	"	1.13	6.0	1.83
6.10	"	2.25	6.5	5.66
6.20	"	3.33	7.0	17.80
6.50	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	4.00		
6.75	"	9.17		

는 의

제 I, II, III보에서의 같이 앞서 구한 second-order rate-constant(k_t)의 변화는 pH에 따라 매우 복잡하다. 어느 것이나 pH 3 이하의 산성에서는 산농도에 관계 없이 거의 일정한 k_t 값을 가지며, pH 4 부근에서는 복잡한 곡선을 나타내고 높은 pH(pH 5 이상)에서는 pH에 따르는 $\log k_t$ 의 기울기는 1이 되어 k_t 는 hydroxide ion 농도에 비례함을 알 수 있다.

a) 산성에서의 β -nitrostyrene에 대한 *n*-amylmercaptan의 첨가반응 메커니즘과 반응속도론 Fig. 5는 NS에 *n*-amylmercaptan이 첨가할 때 pH에 따르는 $\log k_t$

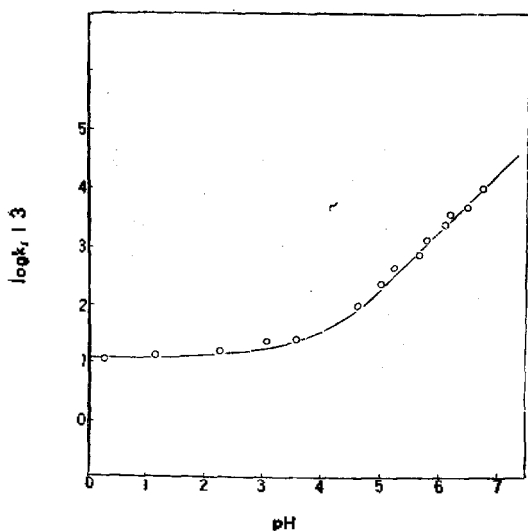


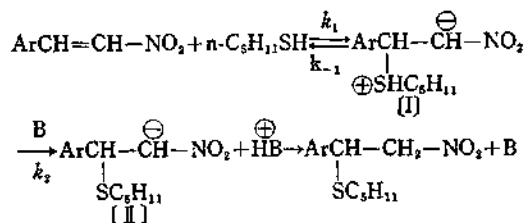
Fig. 5. pH-rate profile for the reaction of *n*-amylmercaptan with NS at 25°C: Circles are experimental points; curve is drawn according to the equation(5).

의 변화를 나타낼 것이다.

Fig. 5를 풀이하면 반응 속도상수 (k_t)는 다음과 같이 두 부분으로 구성되었다고 생각할 수 있다.

$$k_t = k_{10} + k'[\text{OH}^-] \quad (1)$$

(1)식의 오른쪽 두께 항은 염기성 속에서 이중결합에 anion이 먼저 첨가하는 이른바 Michael형 첨가반응에 해당하는 부분이지만, 낮은 pH에서는 hydroxide ion 농도에 비례하지 않아 그의 반응메카니즘은 전보에서와 같이 다음과 같은 새로운 반응 메카니즘을 가정하면 잘 설명할 수 있다.



위의 반응 메카니즘에서 전보와 같이 intermediate [I]에 대해 steady-state approximation을 적용하고 general base로서 물과 hydroxide ion만을 고려하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}}(k_2 \text{H}_2\text{O} + k_2 \text{OH}^-[\text{OH}^-])} \quad (2)$$

전보와 같이 여러 실험치를 대입하여 정리하면

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{2.82 \times 10^{-2}} + \frac{1}{9.61 \times 10^{-3} + 1.75 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \quad (3)$$

혹은

$$k_{10} = \frac{2.71 \times 10^{-4} + 1.83 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{3.78 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \quad (4)$$

(4)식은 k_{10} 과 hydroxide ion 농도는 단순한 직선 관계가 아님을 나타낸다.

k' 는 pH 7에서의 $k_t = 27.2$ 에서 $k' = 2.82 \times 10^7$ 을 얻어 정리하면 전체 반응 속도 상수 k_t 는 다음 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} k_t &= k_{10} + k'[\text{OH}^-] \\ &= \frac{2.71 \times 10^{-4} + 1.83 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{3.78 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \\ &\quad + 2.82 \times 10^7 [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (5)$$

Table 2-a에서 보던 (5)식에 의한 계산치와 실험치가 역시 잘 일치함을 알 수 있다.

여기서 k' 는 강염기성 용매속에서 일어나는 Michael reaction에 대한 third-order rate-constant, 즉 NS에 대한 mercaptide ion의 添加反應性を 나타내는 값으로서 장차 이중결합에 대한 nucleophile의 添加反應性を 이튼화하는데 중요한 자료가 될 것이다.

웠 (5)식에 의한 전보와 같이 pH 3 이하에서는 중성의 mercaptan 분자만 첨가되며 general base catalyst로서는 물만을 고려하면 된다. 그러나 pH 3 이상에서는 제 2 단계의 deprotonation 을 촉진하는 촉매로서 물 이외에 hydroxide ion 도 고려해야 된다.

한편 hydroxide ion 은 촉매작용 이외에도 mercaptan 분자를 반응성이 더 강한 mercaptide ion 으로 만들어 이 pH 부근에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion 의 첨가는 경쟁적으로 일어남을 알 수 있다.

b) *n*-Hexylmercaptan 과 NS와의 반응속도 식

Fig. 6은 *n*-hexylmercaptan 에 대한 실험 결과이다.

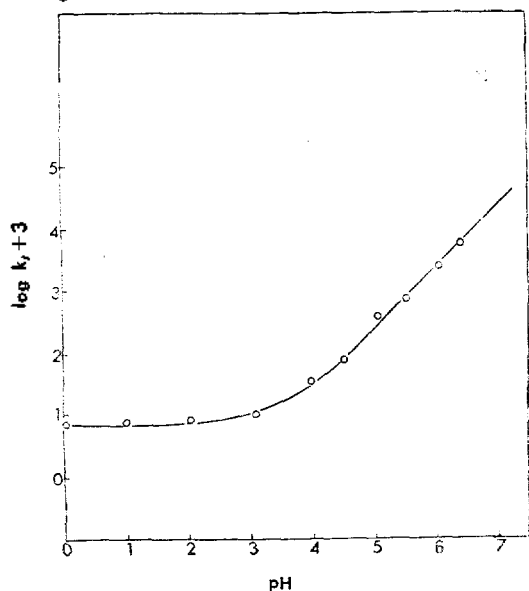


Fig 6. pH-rate profile for the reaction of *n*-hexylmercaptan with NS at 25°C: The points are experimental; the drawn line is calculated according to the equation(8).

pH 4에서 extrapolate 한 $k_t = k_{10} = 1.26 \times 10^{-2}$ 과 pH 7에서의 $k_t = 10.0$ 을 (1)식에 대입하여 $k' = 10^8$ 을 얻고 pH 1에서의 $k_{10} = 4.44 \times 10^{-3}$, pH 4에서의 $k_{10}(\max) = k_1 = 1.95 \times 10^{-2}$ 에서 $\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}) = 5.72 \times 10^{-3}$ 을 얻어 정리하면

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{1.95 \times 10^{-2}} + \frac{1}{5.72 \times 10^{-3} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \quad (6)$$

혹은

$$k_{10} = \frac{1.12 \times 10^{-4} + 1.21 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{2.52 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \quad (7)$$

$$\therefore k_t = k_{10} + k' [\text{OH}^-] = \frac{1.12 \times 10^{-4} + 1.21 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{2.52 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 10^8 [\text{OH}^-] \quad (8)$$

n-hexylmercaptan 도 실험치와 (8)식에 의한 이론치가 잘 일치함을 알 수 있다.

C). *n*-octylmercaptan 과 NS와의 반응속도식

Fig. 7은 *n*-octylmercaptan 에 대한 log k_t 의 pH에 따르는 변화를 나타낸 것이다.

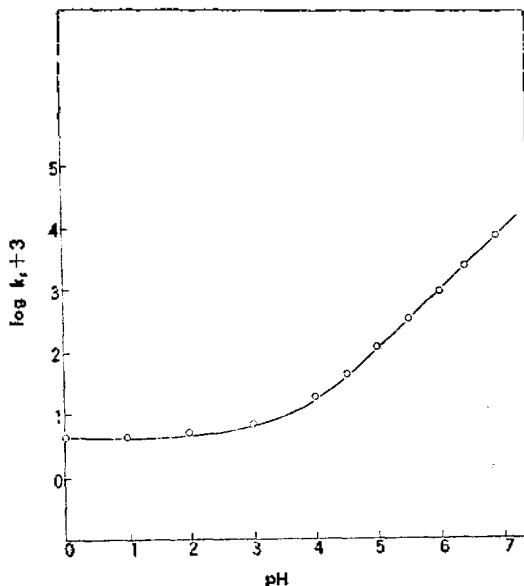


Fig 7. pH-rate profile for the reaction of *n*-octylmercaptan with NS at 25°C: Circles are experimental points; curve is drawn according to the equation(9)

앞과 같은 방법으로 pH 4.5에서의 $k_{10}(\max) = k_1 = 7.08 \times 10^{-2}$, pH 7.0에서의 $k_t = 23.0$ 에서 $k' = 2.23 \times 10^8$ 을 얻고, pH 1.0에서 $k_{10} = 1.0 \times 10^{-2}$ 으로부터 $\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}) = 1.16 \times 10^{-2}$ 을 얻어 정리하면

$$k_t = k_{10} + k' [\text{OH}^-] = \frac{8.24 \times 10^{-4} + 4.60 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{8.24 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 2.23 \times 10^8 [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Table 5-a에서와 같이 (9)식에 의한 계산치의 측정치는 역시 잘 일치한다.

d) *n*-Decylmercaptan 과 NS와의 반응속도 식

Fig. 8은 *n*-decylmercaptan 에 대한 log k_t 값은 pH변화에 대해 나타낸 것이다.

같은 방법으로 pH 4.5에서 $k_{10}(\max) = k_1 = 5.63 \times 10^{-2}$ 과 pH 7.0에서 $k_t = 17.8$ 으로부터 $k' = 1.77 \times 10^8$ 을 얻어 정리하면

$$k_t = k_{10} + k' [\text{OH}^-] = \frac{8.58 \times 10^{-4} + 3.66 \times 10^8 [\text{OH}^-]}{7.16 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 1.77 \times 10^8 [\text{OH}^-] \quad (10)$$

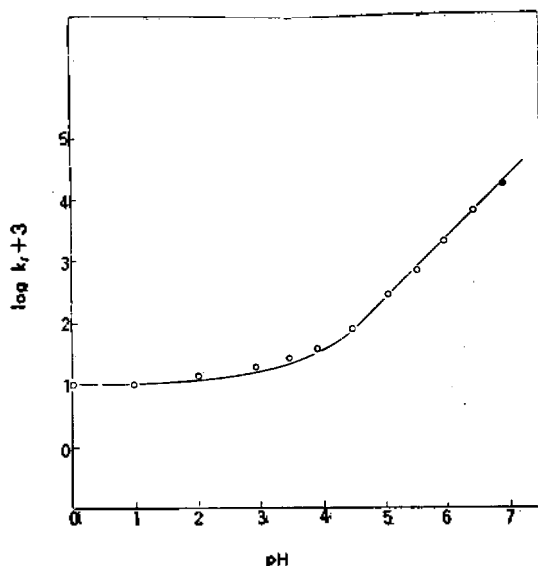


Fig. 8. pH-rate profile for the reaction of *n*-Decylmercaptan with NS at 25°C: The points are experimental; the drawn line is calculated according to the equation(10).

n-decylmercaptan에서도 실험치와 (10)식에 의한 이론치가 잘 일치함을 Table 5-b에서 알 수 있다.

결론

(1) β -nitrostyrene에 대한 *n*-amyl-, *n*-hexyl-, *n*-octyl- 및 *n*-decylmercaptan의 친핵성 첨가반응 속도상수를 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 다음과 같은 전체 반응속도 식을 각각 구하였다.

n-amylmercaptan;

$$k_t = \frac{2.71 \times 10^{-4} + 1.83 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{3.78 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 2.82 \times 10^2 [\text{OH}^-]$$

n-hexylmercaptan;

$$k_t = \frac{1.12 \times 10^{-4} + 1.21 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{2.52 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 10^8 [\text{OH}^-]$$

n-octylmercaptan;

$$k_t = \frac{8.24 \times 10^{-4} + 4.60 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{8.24 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 2.23 \times 10^8 [\text{OH}^-]$$

n-decylmercaptan;

$$k_t = \frac{8.58 \times 10^{-4} + 3.66 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{7.16 \times 10^{-2} + 6.50 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 1.77 \times 10^8 [\text{OH}^-]$$

(2) 위 반응속도 식에 의하면 염기성 용매 속에서 뿐만 아니라 특히 산성에서의 첨가반응 메커니즘을 잘 설명할 수 있다.

즉 pH 2 이하의 산성에서는 중성의 mercaptan 분자만이 첨가되며, 이때는 제 2 단계 반응을 촉진시키는 general base로서는 물만이 참여한다. pH 3~5에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion이 경쟁적으로 β -nitrostyrene에 첨가하며 이때 hydroxide ion은 general base catalyst(B)로서 뿐만 아니라 mercaptan 분자를 반응성이 더 강한 mercaptide ion으로 변화시키는 촉매 작용을 한다. 그리고 막연하게 강염기성에서만 일어난다고 생각되던 Michael reaction도 이 반응에서는 pH 7에서 이미 완전히 일어남을 알 수 있다.

(3) 아직 연구된 바 없는 nucleophile의 添加反應性과 그의 물리화학적 성질 사이의 정량적인 관계를 규명하고자 *n*-amylmercaptide, *n*-hexylmercaptide, *n*-octylmercaptide와 *n*-decylmercaptide ion의 添加反應速度常數(k')로서 각각 $2.82 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $1.00 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $2.23 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 및 $1.77 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 을 얻었으며 중성분자인 *n*-amylmercaptan, *n*-hexylmercaptan, *n*-octylmercaptan과 *n*-decylmercaptan의 添加反應速度常數(k_t)로서는 각각 $2.82 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $1.95 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $7.08 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 및 $5.63 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 을 얻었다.

참고 문헌

- 1) 朴玉鉉, 本誌, 12, 106(1968)
- 2) 金泰麟, 崔永翔, 本誌, 12, 170(1968)
- 3) 朴玉鉉, 金泰麟, 本誌, 12, 177(1968)
- 4) N. A. Lange & W. E. Hamberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 3865(1931)