

## Ethylacrylate 에 대한 *n*-Butylmercaptan 의 친핵성 첨가반응에 관한 연구

권 동 숙 · 김 태 린\*

이화여자 대학교 화학과  
(1972. 5. 8 접수)

### The Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Addition of *n*-Butylmercaptan to Ethylacrylate

Dong-Sook Kwon and Tae-Rin Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Ewha Womans University, Seoul

(Received May 8, 1972)

**Abstract** The rate constants for the addition reaction of *n*-butylmercaptan to ethylacrylate have been measured by iodometry and for the proposed reaction mechanism a rate equation which can be applied over wide pH range was derived. From this rate equation, one may conclude that the reaction is started by addition of *n*-butylmercaptan molecule below pH 4. However, above pH 7, this addition reaction is proceeded by the *n*-butylmercaptide ions. At pH 4-7, the complex addition reaction mechanism can also be revealed by this rate equation.

**요약** Ethylacrylate에 대한 *n*-butylmercaptan의 첨가반응속도상수를 iodometry로 측정하여 넓은 pH범위에서 잘 맞는 속도식을 구하였다. 이 식에 의하면 pH 4 이하에서는 *n*-butylmercaptan 분자가 첨가하며 pH 7 이상에서는 *n*-butylmercaptide ion이 첨가함을 알 수 있고 pH 4~7 사이에서 일어나는 복잡한 첨가반응 메카니즘도 이 식으로 잘 설명 될 수 있음을 알았다.

#### 서 론

탄소이중결합에 anion이 먼저 첨가하는 이른바 Michael형 반응과 같은 친핵성 첨가반응에 관한 정성적 연구와 합성의 응용은 많이 보고되었고 그의 반응 메카니즘도 정성적으로는 잘 설명되고 있다. 그러나 정량적인 반응속도론적 연구

는 많이 볼 수가 없다<sup>1-6</sup>.

Stewart<sup>7</sup>의 alkali 존재하에서의 4-hydroxy-3-methoxy- $\beta$ -nitrostyrene의 분해반응, Walker와 Young<sup>8</sup>의 염기성 용매중의 chalcone의 분해반응, Ogata<sup>9</sup>에 의한 염기 촉매반응하에서 일어나는 acrylonitrile에 대한 ethanolamine과 acetyl acetone의 첨가반응속도의 연구, Hine<sup>10</sup>이 취급한 1, 1, 1, 3-tetranitro-2-phenylpropane의 염기 촉매에 의한 분해반응 등은 모두 염기성용매 속

\*고려대학교 화학과

에서의 첨가반응에 관한 연구인데 매우 드물기는 하지만 산성용매 속에서 일어나는 첨가반응에 관한 연구로는 Kamlet<sup>11,12</sup>가 보고한 barbituric acid의  $\beta$ -nitrostyrene에 대한 첨가반응이나 Noyce<sup>13</sup>가 실험한 ketol의 분해반응 등이 있으나 모두 정성적인 정도의 설명밖에 이루지 못하였다. Crowell<sup>14</sup>의 보고에 의하면 trans-dibenzyl ethylene에 대한 methanol의 첨가반응은 염기쪽에서는 정량적인 관계가 있으나 산성 쪽에서는 매우 복잡함을 암시하였으며  $\beta$ -nitrostyrene의 산성용매속에서의 가수분해는 염기성 촉매하에서 일어나는 반응과정과는 달리 매우 복잡함을 알았다. Patai<sup>15</sup>의 arylmethylene malonitrile의 가수분해 메카니즘에 관한 연구, 최근에는 Ogata의 methylvinylketone에 대한 aniline의 첨가반응 메카니즘<sup>16</sup> acrylonitrile 및 methylvinylketone의 Michael형 첨가반응속도에 미치는 구조 및 용매효과에 관한 연구<sup>17</sup>, acrylphosphorane의 친핵성 첨가반응메카니즘<sup>18</sup>, electrophilic olefin에 대한 amine의 첨가반응<sup>19</sup> 및 electron-attracting group가 결합된 탄소삼중결합의 첨가반응 메카니즘에 관한 연구<sup>20</sup>과 Rapport 및 그의 공동연구자에 의한 일련의 탄소이중결합에 대한 친핵성첨가반응에 관한 연구 등이 있다<sup>21</sup>. 그러나 이것들은 모두 증성 및 염기성용매속에서의 반응 메카니즘에 관한 연구들이며 넓은 pH 범위 특히 산성에서의 반응메카니즘에 관한 반응속도론적 연구는 볼 수가 없다. Truce<sup>22~25</sup>등의 mercaptan 첨가반응의 입체화학적 연구, Dmuchovsky<sup>26</sup>의 중간생성물에 관한 분광학적인 연구, Fujio<sup>27</sup>등의 steric effect에 관한 실험, Mallik<sup>28</sup>의 methyl acrylate에 여러 mercaptan이 첨가할 때의 반응속도론적인 연구, Fujio와 Tsuruta<sup>29</sup>의  $\alpha$ -alkyl acrylic acid와 lauryl mercaptan과의 Michael형 첨가반응에 대한 연구 등도 있으나 이것들 역시 모두 염기성 촉매 속에서 일어나는 반응들이며 Michael형 반응의 일반적인 메카니즘으로 설명할 수 있다.

저자의 한사람은 낮은 pH범위내에서  $\beta$ -nitrostyrene에 대한 mercaptan의 첨가반응을 반응속도론적으로 연구한 결과 종전에 잘 알려져 있는

염기성 용매 속에서 뿐만 아니라 아직 잘 알려져 있지 않은 산성 용매 속에서의 복잡한 반응메카니즘까지도 잘 설명할 수 있는 반응속도식을 구하였다<sup>30</sup>.

본 실험에서는 아직 잘 알려져 있지 않은 산성용매 속에서의 친핵성첨가반응 메카니즘을 ethyl acrylate에 *n*-butylmercaptan을 반응시켜 pH 변화에 따르는 반응속도상수를 측정하여 이에 알맞는 반응메카니즘을 제안하여 그의 첨가반응메카니즘을 정량적으로 설명코자 한다.

## 실 험

Ethylacrylate와 *n*-butylmercaptan은 일본 Tokyo Kasei제(reagent grad)를, 요오드는 재순화한 Merck제를 그리고 용매인 methanol, indicator로 사용한 starch 및 완충용액에 사용한 모든 시약은 Merck제와 일본 Kisida 제(reagent grade)를 썼다.

반응용액은 pH 3이하의 염산을, 4 부근은 acetate buffer를 pH 6이상은 phosphate buffer 용액을 썼고 소금물을 가하여 반응용액의 ionic strength는 0.1이 되도록 조절하였다. Mercaptan의 methanol 용액은 표준요오드용액을 써서 농도를 정하였다.

반응속도는 25°C의 항온조 속에서 100ml 들이 graduate flask에 mercaptan의 methanol 용액(1 M)을 필요량 가한 후 미리 만들어 둔 반응용액을 넣고 잘 흔들어서 항온 25°C로 한 다음 ethyl acrylate 용액(5M)을 필요량 가하여 시간에 따르는 mercaptan의 농도변화를 표준요오드용액(0.02 M)으로 microburette를 써서 측정하여 구하였다.

본 실험에서는 한번 적정에 반응용액 5ml씩을 사용하였다.

## 결 과

이 반응은 본래 second-order reaction이기 때문에 시간에 따르는 농도변화를 2차속도식에 대입하여 직접 2차반응속도상수를 구할 수도 있으나 물에 대한 *n*-butyl mercaptan의 용해도가 적기 때문에 pseudo-first-order reaction 으로 하

여 간접적으로 second-order rate constant를 구하였다. 반응도중 ethylacrylate의 농도는 일정하게 유지하였다.

반응의 한 예로 pH 5.48에서 ethylacrylate [EA]의 여러 농도에 대하여 *n*-butyl mercaptan의 농도변화를 측정할 결과를 보면 Table 1과 같으며 Fig. 1은 시간에 따르는  $\log(C_4H_9SH)$ 의 변화를 나타낸 것인데, 이 반응은 전형적인 pseudo-first-order reaction임을 알 수 있다.

Fig. 1의 기울기에서 구한 pseudo-first-order rate constant( $k_1'$ )을 다시 ethylacrylate의 농도에 대하여 plot하면 Fig. 2와 같이 직선이 되었다. 이것은 반응이 일정한 pH에서는 second-order reaction임을 의미하며 그 기울기  $k_2$ 는 이 반응의 second-order-rate constant에 해당한다.

위에서와 같은 방법으로 구한 여러 pH에서의 pseudo-first-order rate constant( $k_1'$ ) 및 second-

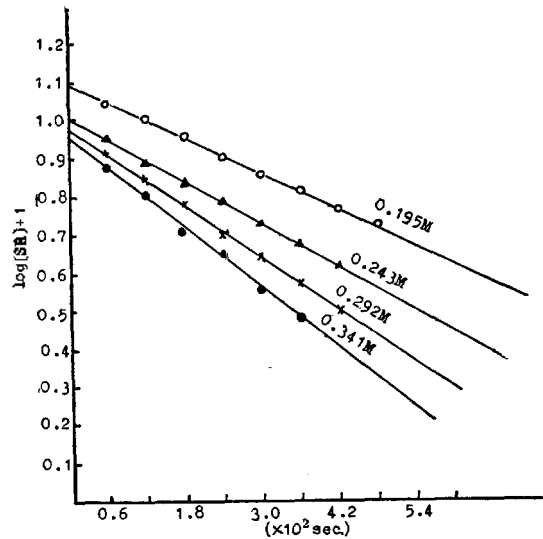


Fig. 1. The plot of  $\log(C_4H_9SH)$  vs. time at pH=5.48, 25°C and 0.10 ionic strength

Table 1. The changes of mercaptan concentration with time for *n*-butyl mercaptan at pH=5.48 and 25°C.

Concentrations of ethylacrylate							
$1.9 \times 10^{-1}M$		$2.4 \times 10^{-1}M$		$2.9 \times 10^{-1}M$		$3.4 \times 10^{-1}M$	
time $\times 10^{-1}$ (sec.)	titor Iodine(ml)	time $\times 10^{-2}$ (sec.)	titor of Iodine(ml)	time $\times 10^{-2}$ (sec.)	titor of Iodine(ml)	time $\times 10^{-2}$ (sec.)	titor of Iodine(ml)
0.6	1.049	0.6	0.950	0.6	0.910	0.6	0.880
0.9	1.022	0.9	0.922	0.9	0.880	1.2	0.800
1.2	1.000	1.2	0.895	1.2	0.845	1.5	0.760
1.5	0.973	1.5	0.870	1.5	0.810	1.8	0.720
1.8	0.950	1.8	0.840	1.8	0.773	2.1	0.680
2.1	0.927	2.1	0.810	2.1	0.740	2.4	0.641
2.4	0.905	2.4	0.781	2.4	0.703	3.0	0.560
3.0	0.853	3.0	0.730	3.0	0.725	3.6	0.482
3.6	0.810	3.6	0.671	3.6	0.670	4.2	0.400
4.2	0.760	4.2	0.612	4.2	0.613		
4.8	0.713	4.8	0.555	4.8	0.443		
5.4	0.665	5.4	0.500				
6.0	0.625						

order rate constant ( $k_2$ )의 값들은 Table 2와 같다.

Table 3은 여러 pH에서 측정된 second-order rate-constant ( $k_2$ )를 비교한 것이며 Fig. 3은 pH에 따르는  $\log k_2$ 의 변화를 그린 것이다.

## 고 찰

Fig. 3의 곡선에서 반응속도상수( $k_2$ )는 다음과 같은 두 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있다.

$$k_2 = k_{10} + k'(\text{OH}^\ominus) \quad (1)$$

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

pH	(Ethylacrylate) ( $M$ )	$k_1'$ (sec. <sup>-1</sup> )	pH	(Ethylacrylate) ( $M$ )	$k_1'$ (sec. <sup>-1</sup> )
1.00	$2.4 \times 10^{-1}$	$0.391 \times 10^{-3}$	1.52	$2.4 \times 10^{-1}$	$4.365 \times 10^{-4}$
	$2.9 \times 10^{-1}$	$0.600 \times 10^{-3}$		$2.9 \times 10^{-1}$	$6.075 \times 10^{-4}$
	$3.4 \times 10^{-1}$	$0.810 \times 10^{-3}$		$3.4 \times 10^{-1}$	$6.909 \times 10^{-4}$
	$3.9 \times 10^{-1}$	$1.03 \times 10^{-3}$		$3.9 \times 10^{-1}$	$8.562 \times 10^{-4}$
$k_t = 4.37 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 2.69 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
2.62	$2.46 \times 10^{-1}$	$5.35 \times 10^{-4}$	3.46	$0.97 \times 10^{-1}$	$3.577 \times 10^{-4}$
	$3.08 \times 10^{-1}$	$7.99 \times 10^{-4}$		$1.46 \times 10^{-1}$	$5.68 \times 10^{-4}$
	$3.69 \times 10^{-1}$	$10.75 \times 10^{-4}$		$1.95 \times 10^{-1}$	$8.37 \times 10^{-4}$
	$4.30 \times 10^{-1}$	$13.30 \times 10^{-4}$		$2.43 \times 10^{-1}$	$10.9 \times 10^{-4}$
$k_t = 4.58 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 4.72 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
4.30	$0.97 \times 10^{-1}$	$4.7 \times 10^{-4}$	4.90	$1.95 \times 10^{-1}$	$5.3 \times 10^{-4}$
	$1.46 \times 10^{-1}$	$7.2 \times 10^{-4}$		$2.43 \times 10^{-1}$	$6.99 \times 10^{-4}$
	$1.95 \times 10^{-1}$	$9.7 \times 10^{-4}$		$2.92 \times 10^{-1}$	$11.85 \times 10^{-4}$
	$2.43 \times 10^{-1}$	$12.1 \times 10^{-4}$		$3.41 \times 10^{-1}$	$16.31 \times 10^{-4}$
$k_t = 5.0 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 6.94 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
4.99	$1.95 \times 10^{-1}$	$3.59 \times 10^{-4}$	5.08	$1.95 \times 10^{-1}$	$2.51 \times 10^{-4}$
	$2.43 \times 10^{-1}$	$4.06 \times 10^{-4}$		$2.43 \times 10^{-1}$	$5.57 \times 10^{-4}$
	$2.92 \times 10^{-1}$	$9.27 \times 10^{-4}$		$2.92 \times 10^{-1}$	$10.31 \times 10^{-4}$
	$3.41 \times 10^{-1}$	$15.58 \times 10^{-4}$		$3.41 \times 10^{-1}$	$14.87 \times 10^{-4}$
$k_t = 8.01 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 8.22 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
5.48	$1.95 \times 10^{-1}$	$1.75 \times 10^{-3}$	5.91	$1.95 \times 10^{-1}$	$0.77 \times 10^{-3}$
	$2.43 \times 10^{-1}$	$2.17 \times 10^{-3}$		$2.43 \times 10^{-1}$	$1.41 \times 10^{-3}$
	$2.92 \times 10^{-1}$	$2.60 \times 10^{-3}$		$2.92 \times 10^{-1}$	$2.11 \times 10^{-3}$
	$3.41 \times 10^{-1}$	$3.05 \times 10^{-3}$		$3.40 \times 10^{-1}$	$3.02 \times 10^{-3}$
$k_t = 8.91 \times 10^{-3} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 1.50 \times 10^{-2} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
6.47	$0.467 \times 10^{-1}$	$2.23 \times 10^{-3}$	6.86	$1.08 \times 10^{-1}$	$0.95 \times 10^{-2}$
	$0.934 \times 10^{-1}$	$3.93 \times 10^{-3}$		$2.16 \times 10^{-1}$	$1.81 \times 10^{-2}$
	$1.401 \times 10^{-1}$	$5.92 \times 10^{-3}$		$4.32 \times 10^{-1}$	$3.45 \times 10^{-2}$
	$2.333 \times 10^{-1}$	$9.87 \times 10^{-3}$		$6.48 \times 10^{-1}$	$4.94 \times 10^{-2}$
$k_t = 4.25 \times 10^{-2} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 8.16 \times 10^{-2} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
7.73	$0.934 \times 10^{-1}$	$3.116 \times 10^{-2}$	8.04	$0.937 \times 10^{-1}$	$0.426 \times 10^{-1}$
	$2.335 \times 10^{-1}$	$7.41 \times 10^{-2}$		$2.335 \times 10^{-1}$	$1.279 \times 10^{-1}$
	$4.67 \times 10^{-1}$	$13.81 \times 10^{-2}$		$3.269 \times 10^{-1}$	$1.772 \times 10^{-1}$
	$7.01 \times 10^{-1}$	$21.87 \times 10^{-2}$		$4.67 \times 10^{-1}$	$2.709 \times 10^{-1}$
$k_t = 6.25 \times 10^{-1} (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$			$k_t = 1.195 (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$		
8.49	$1.73 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-2}$			
	$3.24 \times 10^{-2}$	$12.14 \times 10^{-2}$			
	$5.40 \times 10^{-2}$	$19.32 \times 10^{-2}$			
	$10.8 \times 10^{-2}$	$38.38 \times 10^{-2}$			
$k_t = 3.70 (M^{-1}, \text{sec.}^{-1})$					

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

pH	Buffer Solution	$k_2$ ( $M^{-1}, \text{sec}^{-1}$ )	
		Observed	Calculated
1.00	HCl	$4.37 \times 10^{-3}$	pH=0 $4.368 \times 10^{-3}$
1.52	"	$2.69 \times 10^{-3}$	1.0 $4.368 \times 10^{-3}$
2.62	"	$4.58 \times 10^{-3}$	2.0 $4.370 \times 10^{-3}$
3.46	HAc × NaAc	$4.72 \times 10^{-3}$	3.0 $4.41 \times 10^{-3}$
4.30	"	$5.00 \times 10^{-3}$	4.0 $4.74 \times 10^{-3}$
4.90	"	$6.94 \times 10^{-3}$	4.5 $5.49 \times 10^{-3}$
4.99	"	$8.01 \times 10^{-3}$	5.0 $7.61 \times 10^{-3}$
5.08	"	$8.22 \times 10^{-3}$	5.5 $1.28 \times 10^{-2}$
5.48	"	$8.91 \times 10^{-3}$	6.0 $2.40 \times 10^{-2}$
5.91	"	$1.50 \times 10^{-2}$	6.5 $5.31 \times 10^{-2}$
6.47	"	$4.25 \times 10^{-2}$	7.0 $1.366 \times 10^{-1}$
6.86	"	$8.16 \times 10^{-2}$	8.0 1.235
7.73	"	$6.25 \times 10^{-1}$	8.5 3.87
8.03	"	1.195	
8.49	"	3.700	

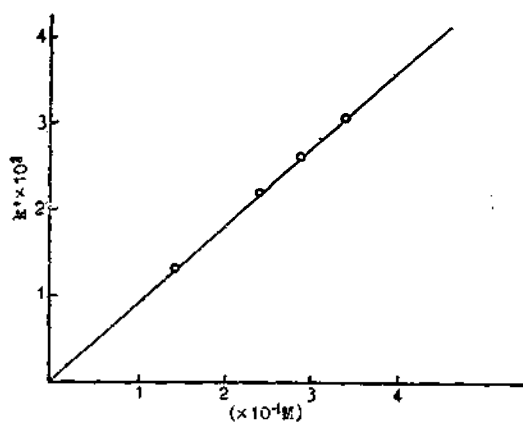


Fig. 2. The plot of  $k'$  vs. (Ethylacrylate) at pH=5.48 & 0.10 ionic strength

이 식의 오른쪽 제 2 항은 hydroxide ion 만에 비례하는 부분이며 제 1 항은 나머지 복잡한 곡선을 나타내는 부분이다.

비교적 높은 pH 에서 볼 수 있는 hydroxide ion 농도에 비례하는 경우는 일찌기 Karash 등이 지적한 바와 같이 mercaptide ion 이 첨가하는 다음과 같은 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각할 수 있다.

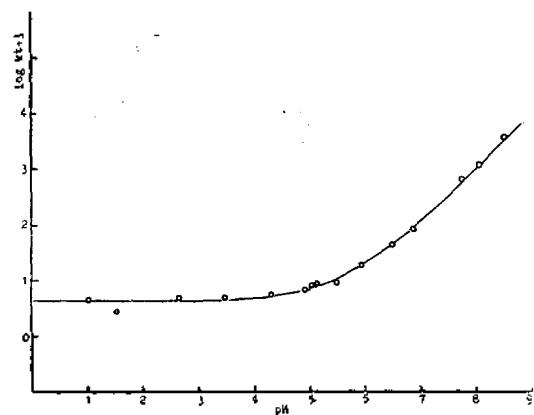
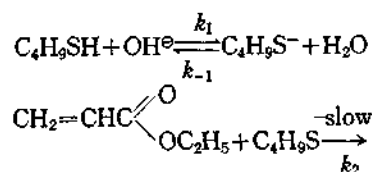
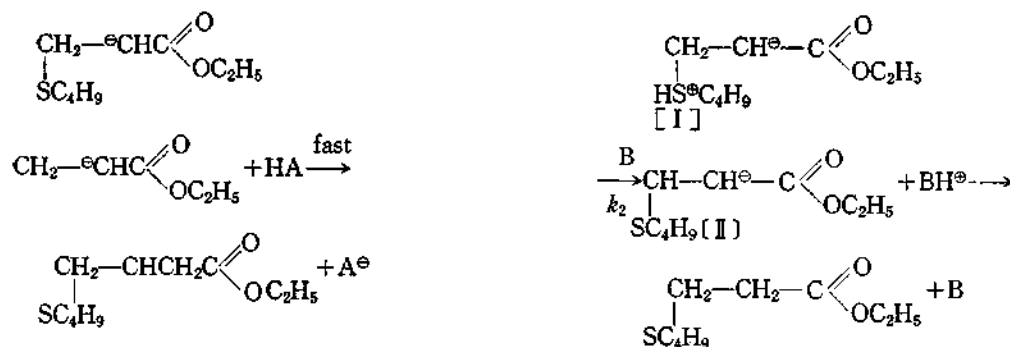


Fig. 3. pH rate profile for the addition reaction of *n*-butyl mercaptan to ethylacrylate at 25°C & 0.10 ionic strength; The points are experimental and drawn line is calculated according to the equation (13)





여기에서는 mercaptan 이나 물이 general acid (HA)의 역할을 하게 될 것이다.

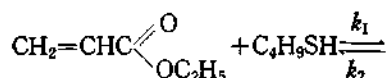
윗 반응의 속도식은 다음(2)식과 같이 hydroxide ion 농도에 비례하게 되어 실험결과를 잘 설명해 주고 있다.

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= k_2 [\text{EA}] [\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^\ominus] \\
 &= \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{EA}] [\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}] [\text{OH}^\ominus] \\
 &= k' [\text{EA}] [\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}] [\text{OH}^\ominus] \dots \dots (2)
 \end{aligned}$$

윗식과 같이 hydroxide ion 농도에 비례하는 부분은 강한 염기 용매속에서 이중결합에 anion 이 먼저 첨가하는 이른바 Michael형 첨가반응의 일종으로서 잘 설명할 수 있다.

그러나 낮은 pH범위에서는 hydroxide ion 농도에 비례하지 않는 반응과정은 위와 전혀 다르리라 예상된다.

본래 mercaptan은 약산이기 때문에 높은 pH에서는 mercaptide ion으로 존재하겠으나 산성 용매 속에서는 대부분 해리하지 않은 mercaptan 분자로 있을 것이며 이것이 ethylacrylate에 첨가한다고 생각할 수 있다. 물론 이때 ethylacrylate에 첨가하는 nucleophile로서는 mercaptan 이외에 물이나 hydroxide ion도 생각할 수 있으나 낮은 pH에서는 hydroxide ion 농도는 무시할 수 있고 또 물의 첨가속도는 매우 느리기 때문에 mercaptan의 첨가속도에 비해 무시할 수 있을 것이다. 이상과 같은 사실을 참작하여 다음과 같은 새로운 메카니즘을 가정해 보았다.



Intermediate [I]와 같은 anion은 hydronium ion 같은 강산으로부터 proton을 받아 들이는 속도가 대단히 빠르기 때문에<sup>3)</sup> 위의 반응에서 전체반응속도를 지배하는 것은 제 1과 제 2 단계 반응이 될 것이다.

극단적인 경우를 생각하면 general base(B)의 농도가 매우 큰 경우에는 제 2 단계 반응은 빨리 일어나 mercaptan이 첨가하는 제 1 단계가 rate-determining step이 되며 반응속도상수( $k_{10}$ )는 일정한 값  $k_1$ 을 갖게 된다.

반대로 낮은 pH에서나 general base의 농도가 매우 묽으면 제 2가 rate-determining step이 되며 이 중간 농도에서는 제 1과 제 2 단계가 다 같이 전체반응속도에 영향을 미치기 때문에 우리가 측정할 수 있는 apparent-rate-constant ( $k_{10}$ )는 여러가지 상수를 내포하게 된다.

위에서 가정한 반응메카니즘과 같이 일반적으로 제 1 단계가 reversible, 제 2 단계가 irreversible 이고 intermediate [I]은 대단히 불안정하며 반응중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면 intermediate [I]에 대해 steady-state approximation을 적용시킬 수 있어 실제 측정할 수 있는 apparent rate constant ( $k_{10}$ )를 다음 (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= -\frac{d[\text{EA}]}{dt} = k_{10} [\text{EA}] [\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}] \\
 &= k_2 [\text{I}] \Sigma [\text{B}] \quad (3)
 \end{aligned}$$

또

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{I}]}{dt} &= 0 = k_1 [\text{EA}] [\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}] - (k_{-1}[\text{I}] \\
 &\quad + k_2[\text{I}]\Sigma[\text{B}]) \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\therefore [I] = k_1[EA][C_4H_9SH] / (k_{-1} + k_2 \sum [B]) \quad (5)$$

(5)와 (3)에서

$$Rate = k_{10}[EA][C_4H_9SH] = \frac{k_1 k_2 [EA][C_4H_9SH] \sum [B]}{k_{-1} + k_2 \sum [B]} \quad (6)$$

$$\therefore k_{10} = \frac{k_1 k_2 \sum [B]}{k_{-1} + k_2 \sum [B]} \quad (7)$$

또는

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{k_2 \sum [B] + k_{-1}}{k_1 k_2 \sum [B]} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \sum [B]} \quad (8)$$

(8) 식에서 general base (B)의 농도가 크면  $k_{10}$ 은  $k_1$ 이 됨을 곧 알 수 있다.

산성에서 촉매작용을 하는 general base로는 물, hydroxide ion과 mercaptan 등을 생각할 수 있는데 이 중에서 mercaptan은 다른 general base에 비해 매우 강한 산 즉 약한 염기이기 때문에 (*n*-butylmercaptan의 pKa는 10.66, 10.78<sup>22</sup> 등이다). Brønsted의 Catalysis law에 의해 물이나 hydroxide ion에 비해 general base로서의 촉매작용은 무시할 수 있다.

따라서 (8)식은 (9)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} (k_2^{H_2O} [H_2O] + k_2^{OH^-} [OH^-])} \quad (9)$$

pH 3 이하에서는  $[OH^-]$ 는 매우 작으므로  $k_2^{OH^-}$   $[OH^-]$ 는  $k_2^{H_2O} [H_2O]$ 에 비해 무시할 수 있어 (9)식은 다음(10)식과 같이 쓸 수 있다.

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

(9)식과 (10)식 속의 여러 속도상수는 다음과 같이 실험적으로 구할 수 있다.

(8)식에서 general base의 농도가 크면  $k_{10}$ 은 극대치  $k_1$ 을 취하게 된다. Fig. 3에서 pH 5.9 이상에서는 hydroxide ion 농도에 비례하여 mercaptide ion이 첨가할 것이므로 pH 5.9는 중성 mercaptan분자가 첨가하는 상한일 것이다. 따라서 (5)식에서  $k_{10}$ 의 극대치로서 pH 5.9에서의

$k_{10} = 1.5 \times 10^{-2}$ 를 취하였다.

$k_1/k_{-1} k_2^{H_2O} [H_2O]$ 의 값은 다음과 같이 정하였다. pH 3 이하에서는 hydroxide ion의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 general base 촉매로서는 물만이 작용하는 (10)식이 성립한다. 앞서 구한  $k_1 = 1.50 \times 10^{-2}$ 와 극히 낮은 pH에서의  $k_2 = 4.37 \times 10^{-3}$ 을 (10)식에 대입하여  $k_1/k_{-1} k_2^{H_2O} [H_2O] = 6.17 \times 10^{-3}$ 을 얻을 수 있다.

$k_2^{H_2O}$ 는 general base로서의 물의 효과를 나타내는 척도가 되며 Brønsted plot를 할때 중요하나 분리하여 구할 수는 없고 개개의  $k_{-1}$ ,  $k_2^{H_2O}$  등은 별도로 실험을 해야 그 값을 알 수 있다. 그러나 모든 촉매상수 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.

(9)식 속의  $k_1 k_2^{OH^-} [OH^-] / k_{-1}$ 은 hydroxide ion 농도가 비교적 커서 general base (B)로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타나며 pH 5.9 부근의  $k_1 = 1.5 \times 10^{-2}$ 와 pH 5.5 부근의  $k_2 = 8.91 \times 10^{-3}$ ,  $k_1/k_{-1} k_2^{H_2O} [H_2O] = 6.17 \times 10^{-3}$ , 그리고 hydroxide ion 농도(pH 5.5)를 (9)식에 대입하면  $k_1/k_{-1} k_2^{OH^-} [OH^-] = 5.00 \times 10^6$ 을 얻을 수 있다. 이 값 역시 이 반응에서 hydroxide ion의 촉매효과를 나타내는 숫자이다.

위에서 구한 모든 상수를 (9)식에 대입하면  $k_{10}$ 은 다음 (11)식이 된다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{2.12 \times 10^{-2} + 5.00 \times 10^6 [OH^-]}{9.26 \times 10^{-5} + 7.5 \times 10^4 [OH^-]} \quad (11)$$

또는

$$k_{10} = \frac{9.26 \times 10^{-5} + 7.5 \times 10^4 [OH^-]}{2.12 \times 10^{-2} + 5.00 \times 10^6 [OH^-]} \quad (12)$$

(11), (12)식에서  $k_{10}$ 과 hydroxide ion의 농도는 단순한 직선관계가 아님을 알 수 있다.

(1)식의  $k'$ 는 높은 pH에서의 hydroxide ion의 농도와 그 pH에서의  $k_2$ 의 측정치 그리고  $k_{10}$ 의 극대치  $1.50 \times 10^{-2}$ 를 각각 대입함으로써  $k'$ 는  $1.22 \times 10^6$ 을 얻을 수 있으므로 결국 (1)식에 위에서 구한 모든 상수를 대입하면 pH에 따르는 전체 반응속도상수  $k_2$ 는 다음(13)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_2 = k_{10} + k' [OH^-]$$

$$= \frac{9.26 \times 10^{-6} + 7.5 \times 10^{-4} (\text{OH}^-)}{2.12 \times 10^{-2} + 5.00 \times 10^6 (\text{OH}^-)} + 1.22 \times 10^6 (\text{OH}^-) \quad (13)$$

Table 3에 있는  $k_t$ 의 계산치는 이 식에 의해 계산한 값들이며 Fig. 3의 곡선도 이 식에 의해 그려진 것인데 측정치와 비교하면 놀라울 정도로 잘 일치함을 알 수 있다.

한편 이  $k'$ 는 센 염기용매속에서 일어나는 Michael reaction에 대한 3차반응속도상수로서 ethylacrylate에 mercaptide ion이 친핵성 첨가반응을 할때 그의 반응성을 나타내는 값으로서 장차 이중결합에 대한 nucleophile의 첨가반응성을 정량화하는 데 필요한 중요한 기본자료가 될 것이다.

(13)식에 의하면 넓은 pH범위에서 mercaptan의 첨가반응 특히 전에 규명되지 않았던 산성에서의 친핵성 첨가반응 메카니즘도 자세히 설명할 수 있다. 즉 pH 3 이하의 산성용매속에서는 중성의 mercaptan 분자만이 첨가하며 general base catalyst로서는 물론 고려하면 된다. 그러나 pH=5 이상에서는 제 2 단계의 deprotonation 반응을 촉진하는 촉매로서 물 이외에 hydroxide ion도 생각하여야 한다. 한편 hydroxide ion은 이 촉매작용 이외에도 mercaptan 분자를 더욱 반응성이 강한 mercaptide ion으로 만들기 때문에 이 pH부근에서는 mercaptan 분자와 mercaptide ion의 첨가는 경쟁적으로 일어나며 그 비율은 (13)식에 의하면 6:1, pH 6 부근에서는 거의 1:1, pH 7 부근에서는 1:10이 되며 pH 8에서는 99%가 mercaptide ion에 의해 일어남을 알 수 있다. 따라서 염기성 용매에서만 일어난다고 알려진 Michael reaction이 ethylacrylate와 *n*-butyl mercaptan의 경우에는 pH 8 이상에서 이미 완전히 일어남을 알 수 있다.

## 결 론

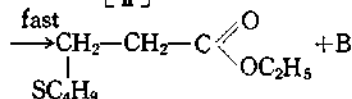
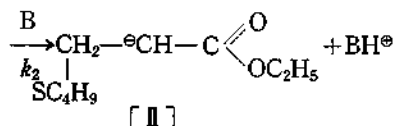
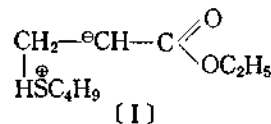
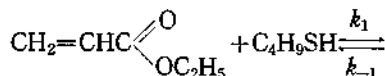
여러 산성 pH에서 Ethylacrylate에 대한 *n*-butylmercaptan의 친핵성 첨가반응속도 상수를 측정하여 분석한 결과,

(1) 전체반응속도상수( $k_t$ )는 다음과 같이 나타

낼 수 있었다.

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

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



(3) 중간생성물 [I]에 대한 steady-state approximation을 적용시켜 실험적으로 여러 상수를 구하여 정리하여 다음의 식을 얻었다.

$$k_t = k_{10} + k'(\text{OH}^-) = \frac{9.26 \times 10^{-6} + 7.5 \times 10^4 (\text{OH}^-)}{2.12 \times 10^{-2} + 5.00 \times 10^6 (\text{OH}^-)} + 1.22 \times 10^6 (\text{OH}^-)$$

(4) 위의 속도식에 의해 염기성 용매 속에서 뿐만 아니라 아직 알려져 있지 않는 산성에서의 첨가반응메카니즘을 정량적으로 잘 설명할 수 있음을 알았다. 즉 pH 4이하의 산성에서는 중성의 mercaptan 분자만이 첨가하며 이때는 제 2 단계의 반응을 촉진시키는 general base로서는 물만이 참여한다. pH 4와 7 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 염기성에서만 일어난다고 생각되었던 Michael형 반응도 이 실험에서는 pH 8에서 이미 완전히 일어나고 있음을 알 수 있다.



(5) pH 1 이하의 강한 산성용매 속에서는 침가반응속도가 오히려 빨라지는 경향이 있다. 이것은 mercaptan이 또 다른 반응과정에 의해 침가되리라 예상되며 perchloric acid와 같은 센 산속에서의 세밀한 실험을 해야 이것을 밝힐 수 있으리라 믿는다.

### 인 용 문 헌

- 1) C. K. Ingold. "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", P. 693, Cornell Univ. press, 1953.
- 2) P. Nobler Jr., T. G. Borgardt & W. L. Reed, *Chem. Rev.*, **64**, 19 (1964).
- 3) E. D. Bergman; "Organic Reactions," Vol. 10, P. 191, Jhon Wiley & Sons Inc., 1959.
- 4) S. Patai & E. Rappoport, "The Chemistry of Alkens." John Wiley & Sons Inc., New Yook, 1964.
- 5) E. Winterfeldt, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **6**, 423 (1967).
- 6) Z. Rapport, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **7**, 1(1969), Academic press, New York
- 7) R. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4531 (1952).
- 8) E. A. Walker and J. R. Young, *J. Chem. Soc.*, 2045 (1957).
- 9) V. Ogata, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5426 (1956).
- 10) J. Hine and L. A. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2915 (1960).
- 11) M. J. Kamlet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4896 (1955)
- 12) M. J. Kamlet, and D. J. Glover, *ibid.*, **78**, 4556 (1956)
- 13) D. S. Noyce, W. A. Pryor and A. H. Bottini, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1402 (1955).
- 14) T. I. Crowell, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 443 (1963).
- 15) S. Patai & E. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, 377 (1962);  
S. patai & Rappoport, *ibid.*, 383 (1962);  
S. Patai & Rappoport, *ibid.*, 392 (1962);  
S. Patai & Rappoport, *ibid.*, 396 (1962);
- 16) Y. Ogata & I. Kishi, *J. Chem. Soc.*, (B), 703 (1968).
- 17) J. A. Markig & J. D. Gettler, *J. Chem.*, **47**, 1966 (1969).
- 18) L. Maan & C. D. Hell, *J. Chem. Soc.*, (B), 1401 (1970).
- 19) H. Shenhav, E. Rappoport & S. Patai, *J. Chem. Soc.*, (B), 469 (1970).
- 20) K. Bowden & M. J. Price, *J. Chem. Soc.*, (B), 1467 (1970).
- 21) Z. Rapport, R. Ra-Shama, *J. Chem. Soc.*, (B) 871 (1971).
- 22) W. E. Truce, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2742 (1956).
- 23) W. E. Truce, & D. L. Goldhamer, *ibid.*, **81**, 5759 (1959); W. E. Truce, & D. L. Goldhamer, *ibid.*, **81**, 5798 (1959).
- 24) W. E. Truce, D. L. Goldhamer, and R. B. Kruse, *ibid.*, **81**, 4931 (1959).
- 25) W. E. Truce, & R. B. Krice, *ibid.*, **81**, 5372 (1959).
- 26) B. Dmuchovsky, B. D. Vineyard and F. B. Zienty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2874 (1964).
- 27) 藤尾亮太, 鶴田旗二, 工業化學雜誌 **69**, 142 (1966)
- 28) K. L. Malik, M. N. Das, *Z. Physik. Chem.*, **41** 35 (1964).
- 29) Ryota Fujio and Teiji Tsuruta, *J. Chem., Soc., of Japan, Industrial Chemistry Section*, **69**, 924 (1966).
- 30) 金泰麟, 崔永翔, 本誌, **12**, 170 (1968).  
金泰麟, 朴玉鉉, 本誌, **12**, 177 (1968).  
朴玉鉉, 本誌, **12**, 106(1968).
- 31) E. F. Caldin, "Fast Reaction" P. 263, Jhon Wiley & Sons. Inc. 1964.
- 32) D. L. Yabrott, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 257(1940).