

β, β -Diethoxycarbonylstyrene 유도체에 대한 3-Mercaptopropionic Acid의 친핵성첨가반응에 관한 반응속도론적 연구

金泰麟¹ · 崔允禎 · 鄭明淑

고려대학교 이과대 화학과

(1988. 8. 19 접수)

Kinetic Studies on the Nucleophilic Addition of 3-Mercaptopropionic Acid to β, β -Diethoxycarbonylstyrene Derivatives

Tae-Rin Kim¹, Yun-Chung Choi, and Myung-Sook Chung

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 19, 1988)

요 약. β, β -Diethoxycarbonylstyrene 유도체(H, p-OCH₃, 3,4,5-(OCH₃)₃, 3,4-methylenedioxy)에 대한 3-mercaptopropionic acid의 친핵성 첨가반응 속도상수를 자외선 분광법으로 측정하여 넓은 pH범위에서 적용될 수 있는 속도식을 구하였다. pH에 따르는 속도상수의 변화, 일반염기촉매작용등을 바탕으로 이 첨가반응 메카니즘을 제안하였다. 즉 pH 6.0 이하에서는 중성인 3-mercaptopropionic acid 분자의 첨가로 이 반응이 시작되며 pH 6.0~8.0영역에서는 이 중성분자와 황화음이온의 첨가가 경쟁적으로 일어나며, pH 8.0 이상에서는 황화음이온에 의해서만 첨가반응이 진행된다.

ABSTRACT. The rate constants of the nucleophilic addition reaction of 3-mercaptopropionic acid to the β, β -diethoxycarbonylstyrene derivatives (H, p-OCH₃, 3,4,5-(OCH₃)₃, 3,4-methylenedioxy) were determined by ultraviolet spectrophotometry, and rate equation which could be applied over a wide pH range was obtained. On the basis of pH-rate profile and the presence of general base catalysis, a plausible mechanism of this addition reaction was proposed: Below pH 6.0 the reaction was initiated by the addition of neutral 3-mercaptopropionic acid molecule, and in the range of pH 6.0~8.0, a neutral 3-mercaptopropionic acid molecule and a sulfide anion competitively attacked to the double bond. Above pH 8.0, the reaction proceeded through the addition of a sulfide anion.

서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 보통 친전자성이다. 그러나 이중결합 옆에 전자끌개가 있으면 친핵성 첨가반응, 이른바 Michael 반응이 일어난다¹

Esterbauer 등은^{2,3} α, β -불포화 알데히드와 cysteine과의 반응에서 2분자의 cysteine이 첨가되어 thiazolidine 유도체를 만든다는 사실을 밝혔

고, α, β -불포화 카르보닐화합물과 glutathion 사이의 반응을 반응속도론적으로 연구한 결과 정반응은 이차반응이며 첨가생성물이 분해되는 역반응은 일차반응임을 알았다.

Eckstein 등은⁴ 트리에틸아민 존재하에 β -nitrostyrene에 티오페놀 유도체를 반응시켜 첨가생성물을 분리·확인하였으며 이 첨가생성물들은 살균, 살충 및 구충효과가 있음을 밝혔고, α, β -불포화 카르보닐 화합물과 sulfhydryl 화합

물과의 반응에서 생성된 첨가생성물 역시 항중양성 및 항균성을 가지고 있음을 알았다.^{5,6}

Markisz등은⁷ 염기성 용매 속에서 acrylonitrile과 ethylacetoacetate와의 반응을 반응속도론적으로 연구하였으며, Patai등은⁸ styrene과 morpholine과의 첨가반응에서 벤젠고리의 치환기 효과를 반응속도론적으로 연구하였다.

Kim등은⁹ mercaptan의 탄소-탄소 이중결합에 대한 친핵성 첨가반응을 반응속도론적으로 연구하여, 염기성 용액에서 뿐만 아니라 잘 알려져 있지 않은 산성용액에서의 복잡한 메카니즘도 정량적으로 설명할 수 있었다.

Truce등의^{10,11} mercaptan 첨가반응의 입체화학적 연구와 중간생성물에 대한 분광학적 연구가 있으나 모두 염기성 용매속에서 일어나는 반응들이며 Michael형의 일반적인 반응 메카니즘으로 설명할 수 있었다.

또 Bernasconi등의 benzylidene Meldrums acid와 piperidine 또는 morpholine과의 반응, 그리고 1,1-dinitro-2,2-diphenylethylene에 대한 amine류의 반응 및 기타 activated double bond에 대한 친핵성 첨가반응에 대한 일련의 반응속도론적 보고가 있다.^{12,13}

위와같이 친핵성 첨가반응은 정성적으로는 잘 규명되고 있고 염기성에서의 정량적 연구는 많이 보고되어 있으나 산성용매 속에서의 복잡한 첨가반응 메카니즘은 잘 이루어져 있지 않다.

이 연구에서는 β, β -diethoxycarbonylstyrene (DECS) 유도체를 합성하여 이에 대한 3-mercaptopropionic acid의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 반응속도론적으로 규명하려고 한다.

실 험

반응속도 측정에 사용한 완충용액은 pH 3.0 이하에서는 염산을 그대로, pH 3.5~6.0사이에서는 초산완충용액을, pH 6.5~7.5사이에서는 인산완충용액을, pH 8.0~10.5사이에서는 붕산과 수산화나트륨을 사용해서 만들었고 pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨만을 사용하였다. 모든 반응용액은 NaCl을 가하여 이온세기가 0.1이

되도록 하였다.

100ml 들이 메스플라스크에 완충용액 98ml을 넣고 25°C 항온조 속에 담그어 미리 25°C가 되게 한 다음 여기에 $1.0 \times 10^{-3}M$ DECS의 알코올 용액 1.0ml와 $1.0 \times 10^{-3}M$ 3-mercaptopropionic acid 수용액 1.0ml을 가하여 각각의 농도가 $1.0 \times 10^{-5}M$ 이 되게 한 다음 시간에 따른 DECS의 농도변화 즉 흡광도의 변화를 자외선분광계 (Pye Unicam SP 500 Series 2) 최대흡수 파장에서 측정하였다.

결 론

이 반응이 이차 반응인가를 확인하기 위하여 시간에 따른 DECS의 농도변화를 이차반응 속도식에 대입하여 직접 구한 반응속도 상수와 3-mercaptopropionic acid의 농도를 변화시키면서 유사일차 반응으로 간접적으로 구한 반응속도 상수값을 비교하여 보았다. 한 예로 pH 3.0에서 DECS의 농도를 일정하게 하고 여러 다른 농도의 3-mercaptopropionic acid를 각각 반응시킨 다음 시간에 따른 DECS의 농도변화를 그려 본 결과 전형적인 유사일차 반응임을 알았다.

이 유사일차 반응속도 상수를 3-mercaptopropionic acid의 농도에 대하여 그려보면 직선이 되며 (Fig. 2), 여기서 구한 기울기 $k=1.60 \times$

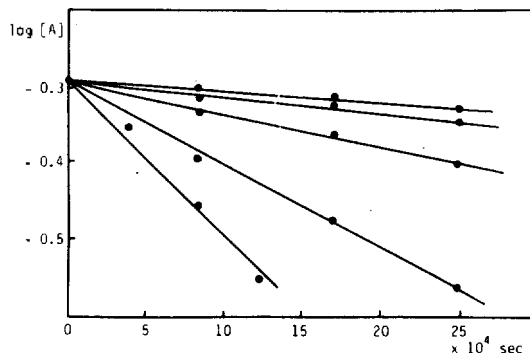


Fig. 1. The plot of log absorbance of 3-mercaptopropionic acid vs. time at pH 3.0 and 25°C and 0.1 ionic strength.

Table 1. Pseudo-first-order rate constants(k') for the reaction of β,β-diethoxycarbonylstyrene with 3-mercaptopropionic acid at pH 3.0, 25°C and 0.1 ionic strength

Conc. of 3-mercaptopropionic acid(7)	k' (sec ⁻¹)
2.0×10^5	1.20×10^{-7}
3.0×10^5	1.63×10^{-7}
5.0×10^5	3.80×10^{-7}
10.0×10^5	10.2×10^{-7}
20.0×10^5	23.0×10^{-7}

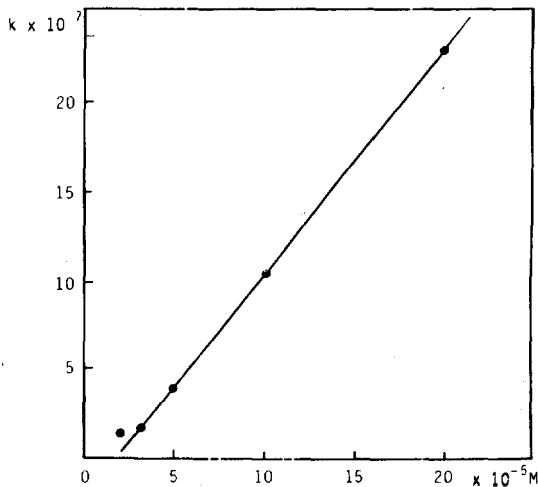


Fig. 2. The plot of pseudo-first-order rate constants vs. concentration of 3-mercaptopropionic acid.

$10^{-2} M^{-1} \cdot sec^{-1}$ 는 DECS과 3-mercaptopropionic acid의 초기농도를 같게 하여 구한 이차반응 속도상수 $k=1.60 \times 10^{-2} M^{-1} \cdot sec^{-1}$ 와 (Fig. 3) 잘 일치함을 알았다. 위와 같은 방법으로 넓은 pH에서 첨가반응 속도상수를 구한 결과는 Table 2 및 Fig. 4에 나타내었고, Table 3은 같은 방법으로 측정된 DECS 유도체에 대한 3-mercaptopropionic acid의 첨가반응속도 상수값이다.

한편 이 반응이 일반열기에 의해 촉진되는지를 알기 위해 CH_3COOH 와 CH_3COONa 의 농도비를 1:1(이때 pH는 4.78)로 하여 초산 음이온의 농도변화에 따른 반응속도 상수를 측정

Table 2. The rate constants for the addition reaction of 3-mercaptopropionic acid to β,β-diethoxycarbonylstyrene at various pHs and 25°C

pH	Buffer solution	$k(M^{-1} sec^{-1})$	
		Obs	Calc
0.0	HCl	$2.01 \times 10^{+2}$	2.00×10^{-2}
1.0	“	1.68×10^{-2}	2.00×10^{-2}
2.0	“	2.01×10^{-2}	2.00×10^{-2}
3.0	“	1.68×10^{-2}	2.00×10^{-2}
4.0	HAc + NaAc	2.35×10^{-2}	2.08×10^{-2}
5.0	“	2.68×10^{-2}	2.74×10^{-2}
6.0	“	6.00×10^{-2}	6.10×10^{-2}
7.0	$KH_2PO_4 + K_2HPO_4$	14.7×10^{-2}	14.5×10^{-2}
8.0	$H_3BO_3 + NaOH$	76.2×10^{-2}	75.1×10^{-2}
9.0	“	826×10^{-2}	677×10^{-2}
10.0	“	6700×10^{-2}	6700×10^{-2}
11.0	NaOH	66067×110^{-2}	66908×10^{-2}

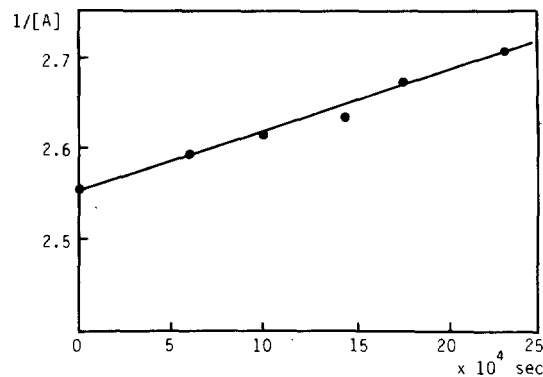


Fig. 3. The plot of $1/[A]$ of β,β-diethoxycarbonylstyrene vs. time at pH 3.0 and 25°C.

하였다 (Table 4 및 Fig. 5). 여기서 이 반응은 처음에는 일반열기에 의해 촉진되었지만 일반열기의 농도가 증가함에 따라 일정한 극대값을 가지게 됨을 보여주고 있다 (Fig. 5).

고찰 및 결론

첨가반응속도 상수는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 pH 3.0 이하에서는 거의 일정한 값을 가

Table 3. The rate constants for the addition reaction of 3-mercaptopropionic acid to β , β -diethoxycarbonylstyrene derivatives at various pH and 25°C

pH	$k_{\text{obs}}(\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$		
	3,4-Methylenedioxy	3,4,5-Trimethoxy	p-Methoxy
0.0	1.90×10^{-2}	3.69×10^{-3}	1.39×10^{-2}
1.0	1.52×10^{-2}	3.72×10^{-3}	0.93×10^{-2}
2.0	2.09×10^{-2}	3.72×10^{-3}	1.39×10^{-2}
3.0	1.52×10^{-2}	3.88×10^{-3}	1.39×10^{-2}
4.0	1.90×10^{-2}	3.88×10^{-3}	1.53×10^{-2}
5.0	2.66×10^{-2}	6.00×10^{-3}	1.63×10^{-2}
6.0	5.80×10^{-2}	25.9×10^{-3}	2.79×10^{-2}
7.0	8.53×10^{-2}	131.5×10^{-3}	7.10×10^{-2}
8.0	13.14×10^{-2}	677×10^{-3}	34.5×10^{-2}
9.0	14.9×10^{-2}	4670×10^{-3}	488×10^{-2}
10.0	116.5×10^{-2}	33200×10^{-3}	3020×10^{-2}
11.0	1083×10^{-2}	332100×10^{-3}	30204×10^{-2}
12.0	10083×10^{-2}		

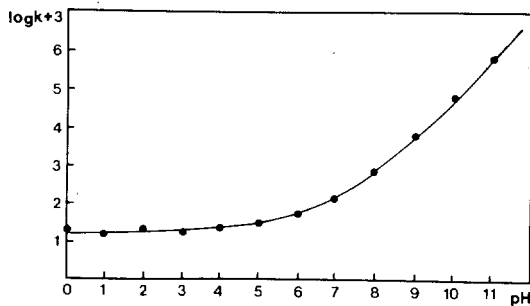


Fig. 4. pH-rate profile for the addition reaction of 3-mercaptopropionic acid to β , β -diethoxycarbonylstyrene at 25°C. ; Circles are experimental points and curve is drawn according to equation (10).

지며 pH 3.0~8.0사이에서는 복잡한 곡선을 나타내고, pH 8.0이상에서는 pH에 따르는 $\log k_1$ 의 기울기가 1.0이 되어 k_1 는 수산화 이온의 농도에만 비례함을 알 수 있다. 따라서 전체 반응속도상수, k_1 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$k_1 = k_{10} + k_1^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (1)$$

(1)식의 오른쪽 두번째 항 즉, 수산화 이온

Table 4. Addition rate constants (k_1) vs. $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ at pH 4.78 and 25°C

$[\text{CH}_3\text{COO}^-](\text{M})$	$k_{\text{obs}}(\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$	$k_{\text{calc}}(\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$
0.01	6.27×10^{-2}	5.53×10^{-2}
0.02	6.58×10^{-2}	6.26×10^{-2}
0.03	6.90×10^{-2}	6.77×10^{-2}
0.04	7.14×10^{-2}	7.06×10^{-2}
0.05	7.32×10^{-2}	7.27×10^{-2}
0.06	7.51×10^{-2}	7.42×10^{-2}
0.10	7.58×10^{-2}	7.58×10^{-2}
0.15	8.03×10^{-2}	7.96×10^{-2}
0.20	8.09×10^{-2}	8.11×10^{-2}
0.25	8.20×10^{-2}	8.19×10^{-2}
0.30	8.25×10^{-2}	8.23×10^{-2}
0.35	8.3×10^{-2}	8.27×10^{-2}

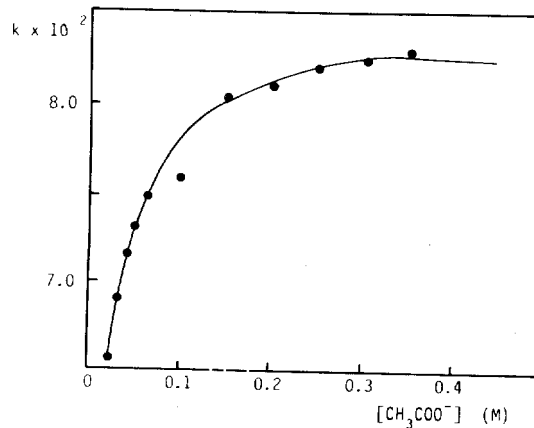
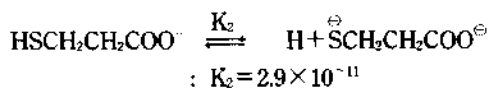
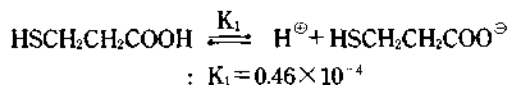


Fig. 5. General base catalyzed addition reaction of 3-mercaptopropionic acid to β , β -diethoxycarbonylstyrene at pH 4.78 and 25°C. Circles are experimental points and curve is drawn according to equation (13).

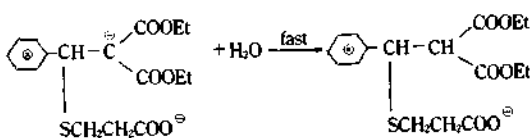
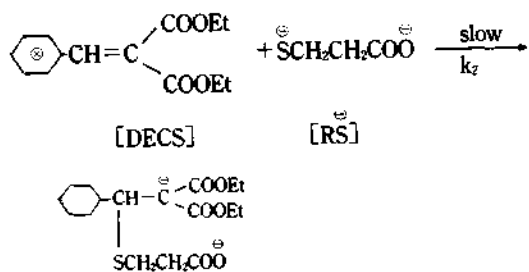
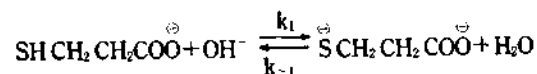
농도에 비례하는 부분은 염기성 용액에서 음이온이 먼저 첨가되는 이른바 Michael 첨가반응에 해당하는 부분이며 k_{10} 는 나머지 복잡한 곡선을 나타내는 부분이다.

3-Mercaptopropionic acid는 pH에 따라 다음과 같이 헤리하트로 넓은 pH영역에서 DECS 유도체에 첨가될 수 있는 첨가제의 종류로는 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 및 $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

등 세가지 화학종을 생각할 수 있다. 이것들의 산해리 상수는 다음과 같다.



또 친핵체로 $\overset{\ominus}{\text{S}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 도 생각할 수 있겠으나 K_1 과 K_2 의 큰 차이로 미루어 $\overset{\ominus}{\text{S}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 의 농도는 매우 작음으로 무시해도 좋을 것이다. 비교적 높은 pH에서 볼 수 있는 수산화 이온의 농도에 비례하는 경우 주로 $\overset{\ominus}{\text{S}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus}$ 가 첨가되는데 $-\text{COO}^{\ominus}$ 쪽 보다는 친핵성이 큰 $\overset{\ominus}{\text{S}}$ -쪽이 첨가되어 다음과 같은 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각된다.



위 반응속도식은 다음 (2)식과 같이 hydroxide ion의 농도에 비례함을 알 수 있다.

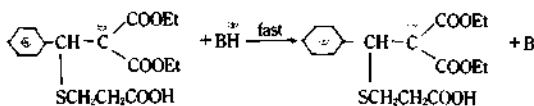
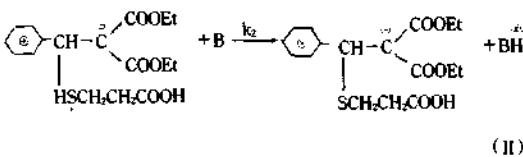
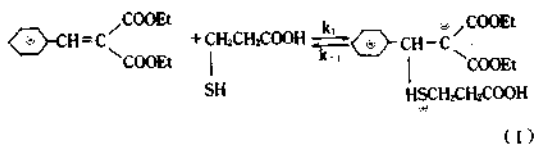
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2 [\text{DECS}] [\text{RS}^{\ominus}] \\ &= k_1/k_{-1} \cdot k_2 [\text{DECS}] [\text{RSH}] [\text{OH}^{\ominus}] \\ &= k' [\text{DECS}] [\text{RSH}] [\text{OH}^{\ominus}] \end{aligned}$$

즉 $k_{\text{obs}} = k_1' [\text{OH}^{\ominus}]$ (2)

이것은 전형적인 Michael형 반응이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 낮은 pH범위에서

의 첨가반응 속도상수는 수산화 이온 농도에 비례하지 않으므로 위와는 다른 과정을 거쳐 반응이 진행되리라고 예상된다. 첨가되는 친핵체로서는 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus}$, H_2O 및 OH^{\ominus} 등을 고려할 수 있겠으나 낮은 pH에서는 OH^{\ominus} 농도를 무시할 수 있고 물분자가 첨가되는 속도도 매우 느리므로 무시할 수 있다.¹⁴ pH 1.0~3.0사이에서 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 와 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus}$ 의 농도비는 다르지만 속도상수 k 는 거의 일정한 것으로 미루어 이들의 반응성은 비슷하다고 보고 3-mercaptopropionic acid의 중성분자와의 반응만을 고려해서 다음과 같은 메카니즘을 가정해 보았다.



여기서 B는 일반염기이다.

(I)과 같은 쯔비터 이온의 존재는 아직 실험할 수 없으나 산성용액에서 β-nitrostyrene의 가수분해 때에도 이와 유사한 쯔비터 이온을 가정함으로써 실험결과를 잘 설명할 수 있었다.¹⁵ 중간체(II)와 같은 음이온이 히드로늄 이온과 같은 센산으로부터 양성자를 받아 들이는 속도는 대단히 빠르므로 전체 반응속도를 지배하는 것은 제 1단계와 제 2단계 반응이 될 것이다. 극단적인 경우를 생각하면 일반염기의 농도가 매우 큰 경우에는 제 2단계 반응이 빨리 일어나 제 1단계가 반응속도 결정단계가 되며 반응속도상수(k_{10})는 일정한 값 k_1 을 갖게 된다. 이것은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH 4.78에서 일반염기인 초산 음이온의 농도가 커짐에 따라 반응

속도가 일정한 값을 가진다는 실험적 사실과도 일치한다.

반대로 낮은 pH에서나 일반염기의 농도가 매우 묽으면 제 2 단계가 반응속도 결정단계가 되며 중간농도에서는 제 1 단계와 제 2 단계가 다같이 전체 반응속도에 영향을 미치기 때문에 우리가 측정할 수 있는 반응속도상수(k_{10})는 여러 가지 상수를 내포하게 된다.

위에서 가정한 반응 메카니즘과 같이 일반적으로 제 1 단계가 가역반응, 제 2 단계가 비가역반응이고 중간체(I)가 대단히 불안정하며, 반응중 농도는 변하지 않고 미량으로 존재한다면 중간체(I)에 대해 steady-state approximation을 적용시키면 실제 측정할 수 있는 반응속도 상수 k_{10} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_{10}[\text{DECS}] [\text{RSH}] \\ &= \frac{k_1 \cdot k_2[\text{DECS}] [\text{RSH}] \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\therefore k_{10} = k_1 \cdot k_2 \Sigma[\text{B}] / (k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{또는 } 1/k_{10} &= \frac{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_1 \cdot k_2 \Sigma[\text{B}]} \\ &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \cdot k_2 \Sigma[\text{B}]} \quad (5) \end{aligned}$$

식 (5)에서 일반염기의 농도가 커지면 $k_{10} \approx k_1$ 이 됨을 곧 알 수 있다. 산성에서는 촉매작용을 하는 일반염기로서는 몰과 수산화 이온을 생각할 수 있으므로 (5)식은 (6)식으로 다시 쓸 수가 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\{(k_1/k_{-1}) k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]\}} \quad (6)$$

pH 3.0이하에서는 수산화 이온의 농도는 매우 작으므로 (6)식은 (7)식으로 유도할 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]\} (k_1/k_{-1})} \quad (7)$$

식 (5)에서 일반염기의 농도가 커지면 k_{10} 는

극대값 k_1 을 취하게 되는데 극대값 k_1 을 취하게 되는데 극대값 k_1 은 Fig. 5에서 나타난 것처럼 pH 4.78에서 $8.30 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이 된다.

pH 3.0이하에서는 수산화 이온의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 $k_1 = 8.30 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 값과 pH=0에서의 $k_1 = 2.01 \times 10^{-2} (\text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ 값을 식 (7)에 대입해서 $(k_1/k_{-1}) k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] = 2.65 \times 10^{-2}$ 의 값을 얻었다. 식 (6)의 $(k_1/k_{-1}) k_2^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$ 는 수산화 이온의 농도가 비교적 커서 일반염기로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타난다. 한 예로 pH 5.0에서 $k_1 = 8.30 \times 10^{-2}$, $k_2 = 2.68 \times 10^{-2}$, $(k_1/k_{-1}) k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] = 2.65 \times 10^{-2}$ 및 $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$ 을 (6)식에 대입해서 $(k_1/k_{-1}) k_2^{\text{OH}^-} = 1.33 \times 10^7$ 을 얻었다. 위에서 구한 모든 상수 값을 (6)식에 대입하면 k_{10} 는 (8)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1.10 \times 10^{-1} \times 1.33 \times 10^7 [\text{OH}^-]}{2.20 \times 10^{-3} + 1.10 \times 10^6 [\text{OH}^-]} \quad (8)$$

즉

$$k_{10} = \frac{2.20 \times 10^{-3} \times 1.10 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{1.10 \times 10^{-1} \times 1.33 \times 10^7 [\text{OH}^-]} \quad (9)$$

(1) 식의 $k_{10}^{\text{OH}^-}$ 는 높은 pH에서의 측정값인 k_1 와 k_{10} 의 극대값 8.30×10^{-2} , 수산화 이온의 농도를 각각 (1)식에 대입하면 $k_1^{\text{OH}^-} = 6.69 \times 10^6$ 을 얻을 수 있다. 위에서 구한 모든 상수 값을 (1)식에 대입하면 pH에 따르는 전체 반응속도 상수 k_1 는 다음 (10)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} k_1 &= k_{10} + k_1^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \\ &= \frac{2.20 \times 10^{-3} \times 1.10 \times 10^6 [\text{OH}^-]}{1.10 \times 10^{-1} \times 1.33 \times 10^7 [\text{OH}^-]} + 6.69 \times 10^6 [\text{OH}^-] \quad (10) \end{aligned}$$

Table 3에 있는 k_1 의 계산값은 식(10)에 의해서 계산된 값들이고 Fig. 4에 나타난 곡선도 이 식에 의하여 그려졌으며 이론값과 실험값이 잘 일치함을 알 수 있다. 식(10)에 의하면 넓은 pH범위에서 3-mercaptpropionic acid의 첨가반응, 즉 특히 잘 규명되지 않았던 산성에서의 친핵성 첨가반응 메카니즘도 정량적으로 잘 설

명할 수 있음을 알 수 있다.

Fig 5는 pH 4.78에서 k_1 의 변화를 초산 음이온의 농도에 대해 나타낸 것이다. 일반염기로서 H_2O , OH^- 및 CH_3COO^- 를 고려하면 k_{10} 는 다음 (11) 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})(k^{H_2O}[H_2O] + k_2^{OH^-}[OH^-] + k_2^{OAc^-}[OAc^-])} \quad (11)$$

여기서 앞에서 구한 k_1 , (k_1/k_{-1}) , $k_2^{H_2O}[H_2O]$, $(k_1/k_{-1}) \cdot k_2^{OH^-}$, $k_1^{OH^-}$, $[OH^-] = 3.16 \times 10^{-9}$, $[OAc^-] = 1.00 \times 10^{-1}$, 이때의 $k_{10} = 7.58 \times 10^{-2}$ 를 식(11)에 대입하면 $(k_1/k_{-1}) \cdot k_2^{OAc^-} = 8.10$ 을 얻을 수 있다.

위에서 구한 모든 상수를 (11)식에 대입해서 (12)식과 (13)식을 얻었다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1.52 \times 10^{-1} + 8.10[OAc^-]}{5.69 \times 10^{-3} + 6.72 \times 10^{-1}[OAc^-]} \quad (12)$$

$$\therefore k_{10} = \frac{5.69 \times 10^{-3} + 6.72 \times 10^{-1}[OAc^-]}{1.52 \times 10^{-1} + 8.10[OAc^-]} \quad (12)$$

$$\therefore k_1 = \frac{5.69 \times 10^{-3} + 6.72 \times 10^{-1}[OAc^-]}{1.52 \times 10^{-1} \times 8.10[OAc^-] + 6.69 \times 10^5[OH^-]} \quad (13)$$

Fig. 5의 곡선은 식(13)에 의해 계산된 값이며 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다.

같은 방법으로 여러 DECS 유도체에 대한 3-mercaptopropionic acid의 첨가반응 속도 상수는 다음과 같다.

β, β-Diethoxycarbonyl-3, 4-methylenedioxy-styrene:

$$k_1 = \frac{2.20 \times 10^{-3} + 1.24 \times 10^6[OH^-]}{1.16 \times 10^{-1} \times 1.35 \times 10^7[OH^-] + 1.07 \times 10^5[OH^-]}$$

β, β-Diethoxycarbonyl-3, 4, 5-trinethoxy styrene:

$$k_1 = \frac{4.14 \times 10^{-4} + 2.37 \times 10^5[OH^-]}{4.38 \times 10^{-2} + 7.9 \times 10^6[OH^-] + 3.32 \times 10^5[OH^-]}$$

β, β-Diethoxycarbonyl-p-methoxystyrene:

$$k_1 = \frac{8.97 \times 10^{-4} + 2.43 \times 10^6[OH^-]}{6.44 \times 10^{-2} + 5.52 \times 10^6[OH^-] + 3.02 \times 10^5[OH^-]}$$

위와 같이 DECS 유도체에 대한 3-mercaptopropionic acid의 친핵성 첨가반응도 그 반응 메카니즘을 반응속도론적으로, 정량적으로 설명할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. H. O. House, "Modern Synthetic Reaction", W. A. Benjamin, Inc, 1972.
2. H. Esterbauer, A. Ertl, and N. Scholty, *Tetrahedron*, **32**, 285 (1960).
3. H. Esterbauer, H. Zollner, and N. Scholtz, *Zeitschrift für Naturforsch.*, **30**, 466 (1975).
4. S. Byrdy, Z. Eckstein, R. Kowlik, and Plenkiewicz, "Nitrocompounds," Pergamon Press, p. 509.
5. R. A. Alarcon and J. Meinhofer, *Nature*, **233**, 250 (1971).
6. H. Zollner, *Biochem. Pharm.*, **22**, 1171 (1973).
7. J. A. Markisz and J. D. Gettler, *Can. J. Chem.*, **47**, 1965 (1967).
8. H. Shemher, Z. Rapport, and S. Patai, *J. Chem. Soc. (B)* 1469 (1970).
9. (a) 金泰麟, 崔永翔, 大韓化學會誌, **12**, 477 (1968); (b) 金泰麟, 朴玉鉉, 大韓化學會誌, **12**, 177 (1968); (c) 金泰麟, 朴玉鉉, 大韓化學會誌, **12**, 106 (1968); (d) 金泰麟, 權東淑, 大韓化學會誌, **16**, 232 (1972); (e) 金泰麟, 許泰聖, 大韓化學會誌, **17**, 363(1973).
10. W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine, and R. J. McManimie, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2742 (1956).
11. W. E. Truce, D. L. Goldhamer, and R. B. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4931 (1959).
12. (a) C. F. Bernasconi and G. D. Leonarduzzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1361 (1980); (b) C. F. Bernasconi and G. D. Leonarduzzi, *ibid.*, **104**, 51 33(1982); (c) C. F. Bernasconi, K. A. Moward, and A. Kanavariot, *ibid.*, **106**, 6827 (1984).

13. (a) C. F. Bernasconi and M. W. Stronach, *J. Org. Chem.*, **51**, 2144 (1988); (b) C. F. Bernasconi and C. J. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5251 (1986); a1/ (c) C. F. Bernasconi and A. Kavarriot, *Ibid.*, **108**, 7744 (1986).
14. T. R. Kim and T. I. Crowell, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6781 (1973).