

# 신남산 유도체 III, Benzalacetophenone 유도체에 대한 Thioglycolic acid의 친핵성 첨가반응 메카니즘과 그 반응속도론적 연구

이기창 · 황용현 · 박은경 · 류정욱 · 이광일\*

명지대학교 화학공학과  
\*경기대학교 화학과

## Cinnamic Acid Derivatives III, The Kinetics and Mechanism of the Nucleophilic Addition of Thioglycolic Acid to Benzalacetophenone Derivatives

Lee, Ki-Chang · Hwang, Yong-Hyun · Park, Eun-Kyung  
Ryu, Jung-Wook · Lee, Kwang-II\*

*Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University*  
*\*Dept. of Chemistry, Kyong Gi University*

(Received May 10, 1990)

### ABSTRACT

The Kinetics of the addition of benzalacetophenone derivatives was investigated by ultraviolet spectrophotometry in 5% dioxane-H<sub>2</sub>O at 50°C. A rate equation was obtained in wide range of pH.

The substituent effects on benzalacetophenone derivatives were studied, and addition were facilitated by electron attracting groups. The final product was benzalacetophenone-β-thioglycolic acid synthesized by the addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone.

On the base of the rate equation, substituent effect, general base effect and final product, the plausible addition mechanism was proposed: Below pH 9.0, only neutral thioglycolic acid molecule was added to the carbon-carbon double bond, and in the range of pH 9.0~11.0, neutral thioglycolic acid molecule and thioglycolic acid anion competitively attacked the double bond. By contrast, above pH 11.0, the reaction was dependent upon only the addition of thioglycolic acid anion.

### I. 서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 보통 양이온

의 첨가로 시작되는 친전자성 첨가반응이나<sup>1,2)</sup> 이중결합 옆에 인접한 치환기가 전자유인성기일 경우에는 이중결합의 β-탄소가 부분적인 양전하를 띄게 되어 음이온이 먼저 첨가되는 친핵성 첨가반응이 일어난다.<sup>3)</sup>

이때 사용되는 친핵제로 thiol<sup>4)</sup>, HCN<sup>5)</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>6)</sup> 등이 연구되어 왔다. 또한 이와같은 Michael첨가반응에 관한 연구로는 Ogata<sup>7)</sup>, Jones<sup>8)</sup>, Kim<sup>9)</sup> 등의 보고가 있다.

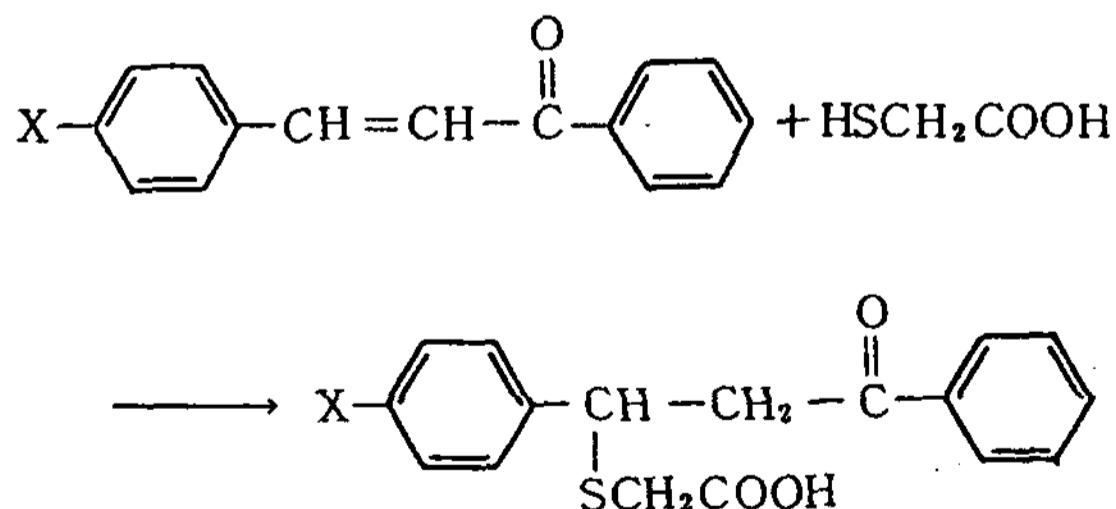
$\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 화합물들과 효소 및 mercaptan화합물과의 반응생성물은 항종양성 및 항균성을 가지고 있으며, 생화학적으로는 여러대사 과정에서 inhibitor 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11)</sup>

본 연구에서는 신남산 유도체 II보<sup>12)</sup>에서 발표한 benzalacetophenone유도체에 대한 Thioglycolic acid의 친핵성 첨가반응 속도를 넓은 pH범위에서 측정, 이를 잘 설명할 수 있는 반응 속도식을 유도하고, 반응 속도에 미치는 pH의 영향, 치환기효과 및 benzalacetophenone유도체에 thioglycolic acid를 첨가시켜 그 유도체를 합성한 결과로부터 benzalacetophenone유도체에 대한 thioglycolic acid의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 구명하였다.

## II. 실험

### 1. 합성실험

출발물질 benzalacetophenone유도체는 전보와 같이 아세트 페논과 벤즈알데히드류(pH, p-OCH<sub>3</sub>, p-Br, p-Cl, p-NO<sub>2</sub>)를 축합하여 합성하였으며<sup>12)</sup> 첨가물인 benzalacetophenone- $\beta$ -thioglycolic acid는 다음과 같이 합성하였다.



흰색 침상결정, 수율:30%, mp:128~130°C, 합성된 화합물은 IR, NMR 및 MS 스펙트럼과 융점 측정등으로 확인 하였다.

### 2. 반응 속도상수의 측정

반응속도상수 측정에 사용한 완충용액은 전보와 같이 제조 하였으며, 반응속도상수 측정은 자외선 분광

기(Uvikon-820)를 사용하였다. 즉, 100ml 메스플라스크에 98ml의 완충용액을 넣어 50°C로 조절된 항온조속에서 온도 평형이 이루어지게 한 다음,  $1.5 \times 10^{-3}$ M의 benzalacetophenone유도체 dioxane 용액 1.0ml와  $5 \times 10^{-3}$ M의 thioglycolic acid dioxane 용액 1ml를 가하고, 각각의 benzalacetophenone 유도체들의 최대흡수파장( $\lambda_{\text{nm}}$ : p-H:308, p-OCH<sub>3</sub>:342, p-Br:312, p-Cl:320, p-NO<sub>2</sub>:316)에서 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다

## III. 결과 및 고찰

### 1. 반응차수의 확인

Benzalacetophenone 유도체들에 대한 thioglycolic acid 첨가 반응 차수를 확인하기 위하여 시간에 따른 benzalacetophenone의 흡광도 변화를 2차 반응 속도식에 의하여 직접 구한 반응 속도 상수와 thioglycolic acid의 농도를 변화시켜 유사 1차 반응으로 간접적으로 구한 반응 속도 상수를 비교하여 보았다.

즉, pH 12에서 benzalacetophenone의 농도를  $1.5 \times 10^{-5}$ M로 일정하게 하고, thioglycolic acid의 농도를 변화시켜 가면서 반응에 따른 benzalacetophenone의 흡광도 변화를 측정하였다.

pH 12에서 thioglycolic acid의 농도를  $1.5 \times 10^{-5}$ M로 하여 시간에 따른 benzalacetophenone의 흡광도(A)의 변화를 측정하여, 흡광도 A에 log를 취한 후 시간에 대하여 plot한 결과 직선이 되므로 전형적인 유사 1차 반응임을 알 수 있었다.

같은 방법으로 구한 유사 1차 반응 속도 상수를 thioglycolic acid의 농도에 대하여 plot한 결과 Fig. 1과 같이 직선이 되었다. 따라서 이 직선의 기울기로부터 2차 반응 속도 상수  $k_{\text{obs}} = 3.042 \times 10^{-4} (\text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ 을 구하였다.

한편 pH 12.0에서 benzalacetophenone과 thioglycolic acid의 처음농도를  $1.5 \times 10^{-5}$ M로 똑같이 하고, 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 흡광도(A)의 역수를 취하여 시간에 대하여 plot한 결과 Fig.2와 같이 직선이 됨으로 2차반응 속도상수  $k_{\text{obs}} = 1.898 \times 10^{-4} (\text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ 를 구하였다. 따라서 앞서 구한 값과 거의 일치함으로 이 반응이 2차반응임을 알 수 있었다.

같은 방법으로 benzalacetophenone 유도체에 thi-

oglycolic acid가 넓은 pH범위에서 첨가되는 첨가 반응 속도상수를 Table 1, 2에 나타내었으며, pH와 log  $k_{obs}$ 와의 관계를 Fig.3에 나타내었다.

2. 치환기 효과

Benzalacetophenone 유도체의 친핵성 첨가반응에서의 치환기 효과를 살펴보기 위하여 pH4.0과 pH12.0

에서 각 유도체들의 log  $k_{obs}$ 값을 Hammett constant  $\sigma$  값<sup>13)</sup>에 대하여 plot한 결과는 Fig.4와 같으며, 이 직선의 기울기로 부터 얻은  $\rho$ 값은 0.519와 0.456으로서 다같이  $\rho > 0$ 임을 알 수 있었다.

즉, 전자흡인성이 큰 치환기가 있을수록 반응속도가 증가되었는데 이것은 반응중심의 양전하가 클수록 친핵성 시약이 더욱 빨리 반응하고 S<sub>N</sub>2형의 반응에

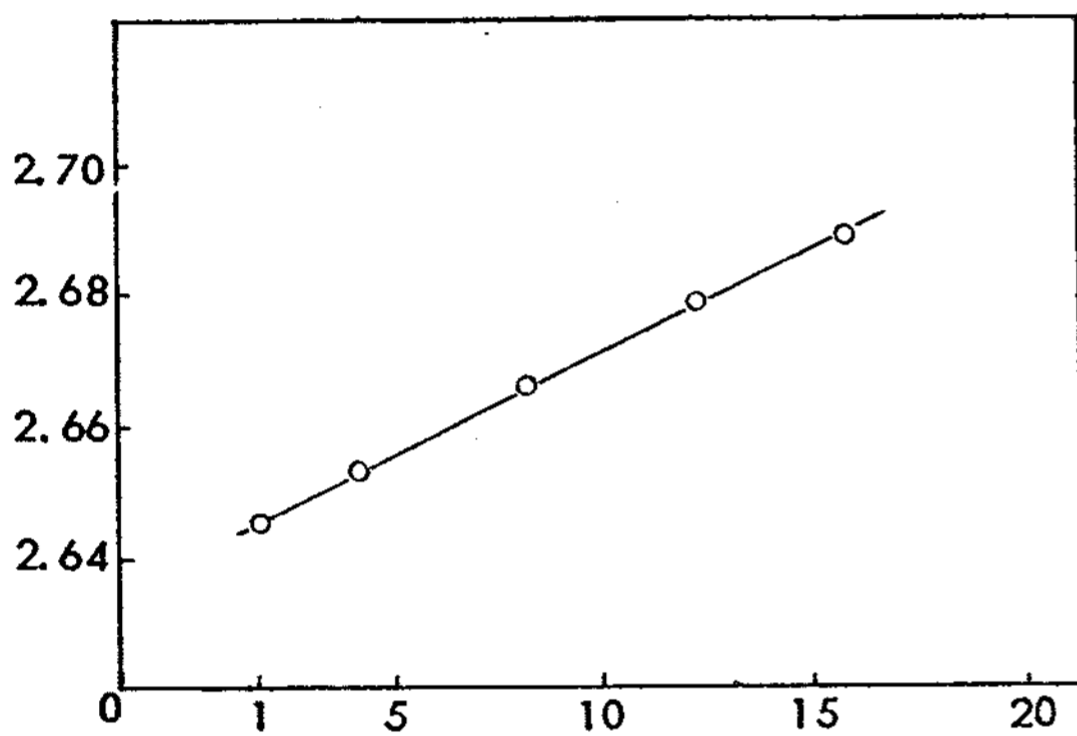


Fig. 1. The plot of pseudo-first order rate constants vs concentration of thioglycolic acid at pH 12.0 and 50°C

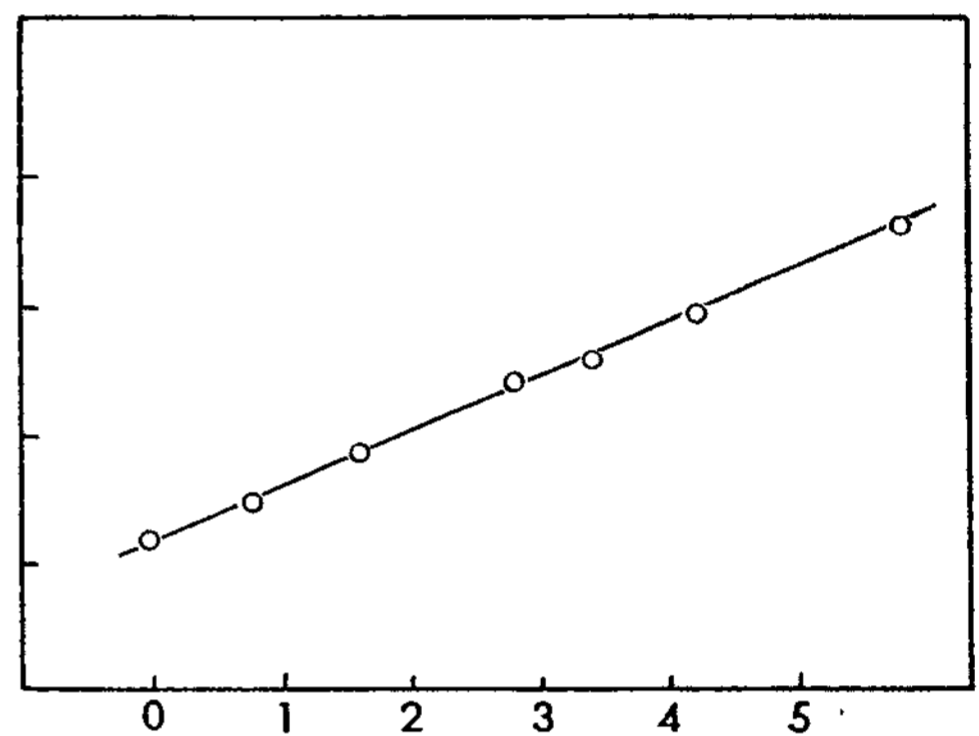


Fig. 2. The plot of 1/A vs time for the nucleophilic addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone at pH 12.0 and 50°C

Table 1. The rate constants for the nucleophilic addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone in 5% dioxane-H<sub>2</sub>O at various pH and 50°C

pH	$k(M^{-1} sec^{-1}) \times 10^6$	
	Observed	Calculated
1.0	2.581	2.581
2.0	2.972	2.852
3.0	3.107	2.854
4.0	2.943	2.877
5.0	3.036	3.036
6.0	3.217	3.353
7.0	3.135	3.458
8.0	3.021	3.483
9.0	3.471	3.611
10.0	4.083	4.767
11.0	16.43	16.43
12.0	139.8	133.1
13.0	1620	1299

Table 2. The rate for the nucleophilic addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone derivatives in 5% dioxane-H<sub>2</sub>O at various pH and 50°C

pH	$k(M^{-1} sec^{-1}) \times 10^6$			
	OCH <sub>3</sub>	Br	Cl	NO <sub>2</sub>
1.0	2.285	4.265	4.331	9.353
2.0	2.516	4.305	4.342	9.519
3.0	2.445	4.200	4.638	9.731
4.0	2.584	3.491	4.035	9.624
5.0	2.396	4.437	4.548	9.662
6.0	2.208	4.910	5.034	1.104
7.0	2.561	4.709	4.870	9.921
8.0	2.617	5.044	5.343	9.823
9.0	2.649	5.189	5.260	1.026
10.0	3.254	5.616	7.185	1.273
11.0	13.21	26.36	25.41	56.62
12.0	115.7	278.5	270.6	482.0
13.0	1614	3158	2614	3267

의하여 첨가반응이 진행되는 것이라고 설명할 수 있다.

### 3. General base 효과

Benzalacetophenone에 대한 thioglycolic acid의 친핵성 첨가 반응이 general base에 의하여 촉진되는 것을 알아보기 위하여, 아세트산과 sodium acetate 농도비를 1:1로 하여 아세트산이온 농도 변화에 따른 반응 속도 상수를 측정하여, Fig.5와 같은 결과를 얻었으며, 이 반응은 general base의 농도에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

### 4. 친핵성 첨가 반응 메카니즘과 반응 속도식의 유도

Benzalacetophenone[BAP]에 대한 thioglycolic acid[TA]의 친핵성 첨가 반응은 Fig. 2에서와 같이 일정한 pH값에서는 첨가반응속도가 benzalacetophenone 농도와 thioglycolic acid의 농도에 비례하는 2차 반응이었으며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 변화에 따른 전체 반응 속도 상수는 pH에 무관한 부분과 히드록시 이온농도에 비례하는 두 가지 경우로 생각할 수 있으며, 이 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_1 [\text{TA}] [\text{BAP}] \\ &= \{k_{11} + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]\} [\text{TA}] [\text{BAP}] \end{aligned}$$

이때,  $[\text{TA}] [\text{BAP}] = \text{constant}$ 로 놓으면 다음과 같이

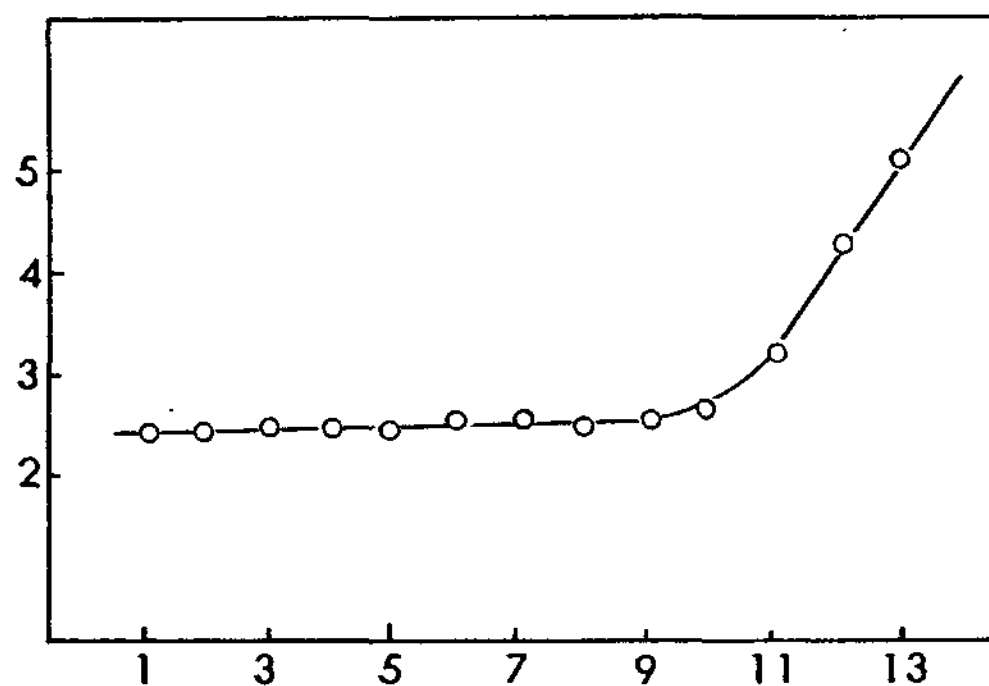


Fig. 3. pH-Rate profile for the nucleophile addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone at 50°C

된다.

$$k_1 = k_{11} + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(1)$$

(1)식에서,  $k_{\text{OH}}$ 는 히드록시 이온 농도에 비례하는 부분, 즉 염기성 용액에서 음이온이 먼저 첨가되는 이른바 Michael첨가 반응이 해당되는 부분이며,  $k_{11}$ 은 그 나머지 부분, 즉 pH에 무관한 부분을 나타낸다. Thioglycolic acid는 pH에 따라 해리하므로 넓은 pH 영역에서 유도체에 첨가될 수 있는 첨가제는 다음과 같이 세 화학종을 생각할 수 있다.

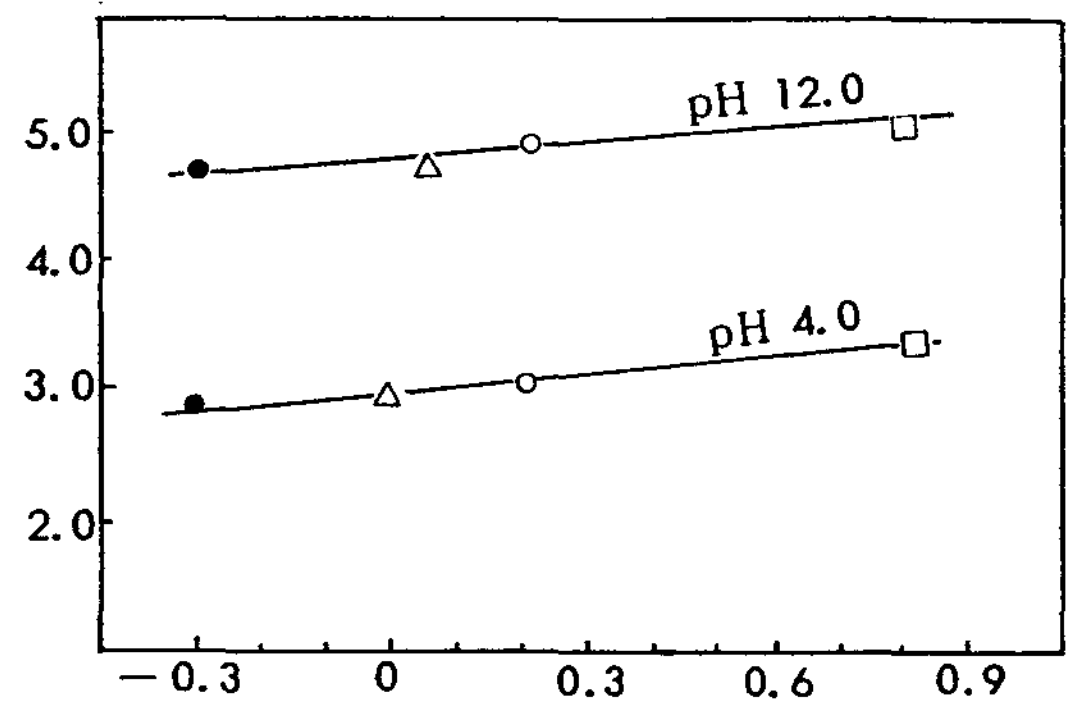


Fig. 4. Hammett plots for the nucleophilic addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone derivatives in 5% dioxane-H<sub>2</sub>O at pH 4.0,12.0 and 50°C

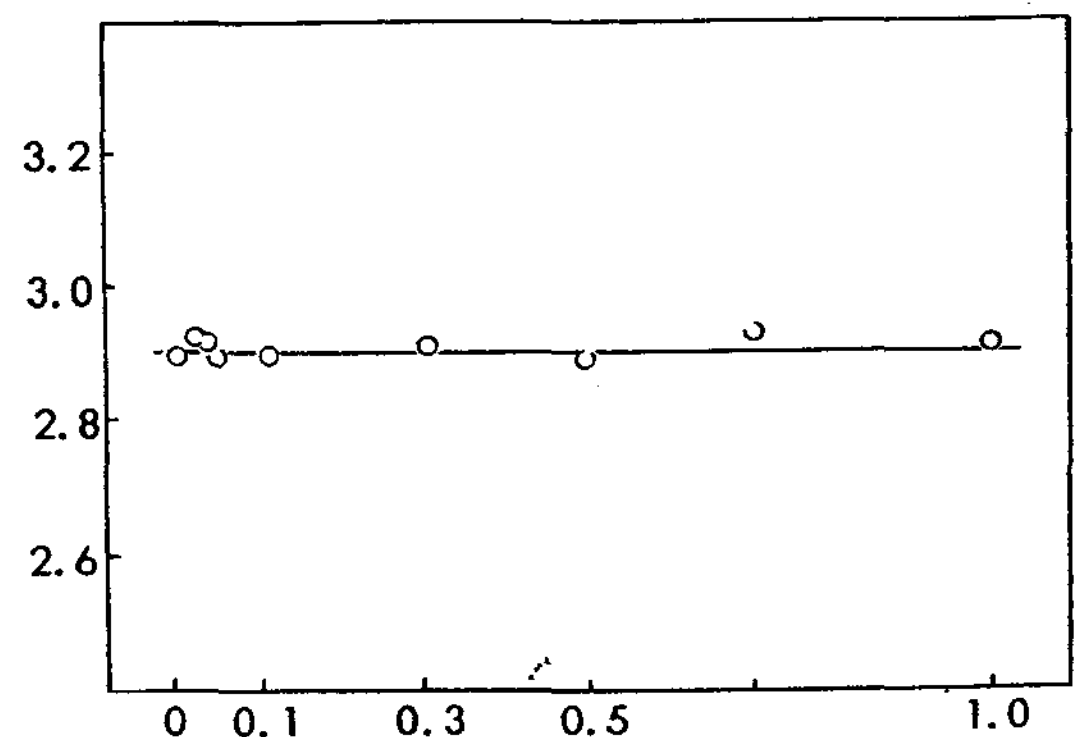
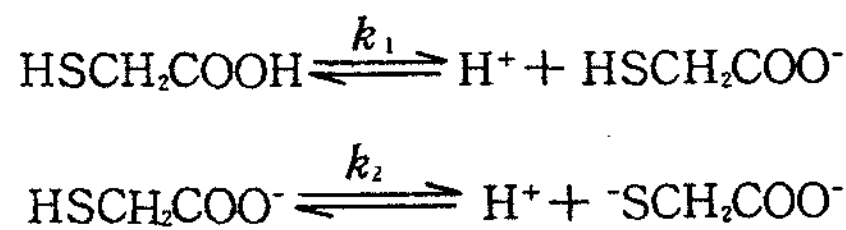
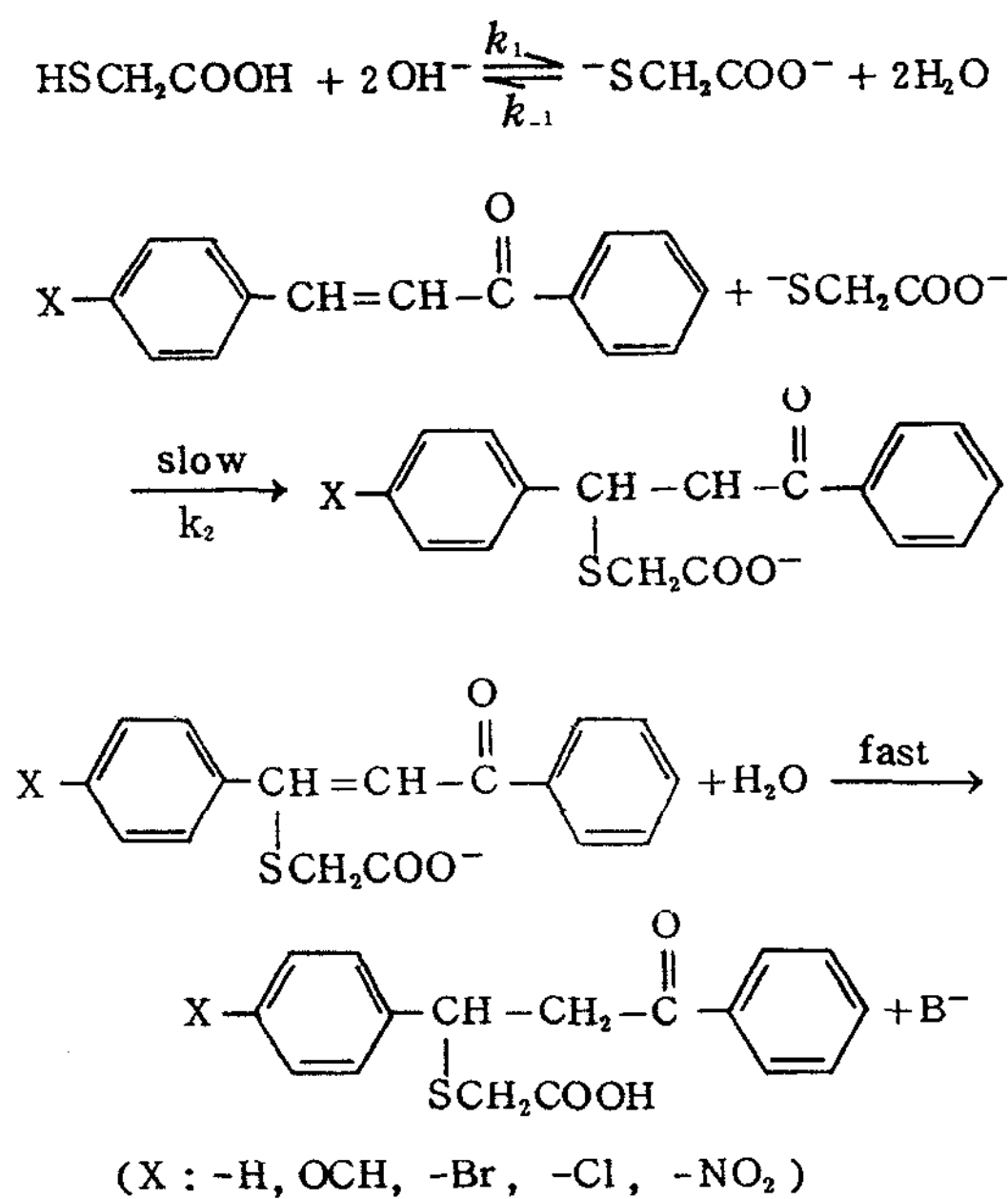


Fig. 5. Effect of general base concentration on the rate constant nucleophilic addition of thioglycolic acid to benzalacetophenone in 5% dioxane-H<sub>2</sub>O at pH 4.0 and 50°C



TA의 해리 상수는  $k_1=2.512 \times 10^{-4}$ ,  $K_2=2.181 \times 10^{-11}$  이므로 이 상수를 이용하여 pH에 따르는 각 화학종의 농도를 계산해 보면 Table 3과 같다.

pH 11이상에서의 첨가반응 속도는 히드록시 이온 농도에 직접 비례하므로 해리된 benzalacetophenone의 탄소-탄소 이중 결합에  $^-\text{SCH}_2\text{COO}^-$ 가 직접 첨가되는 첨가 반응으로서 그 반응메카니즘은 다음과 같이 진행될 것으로 생각된다.



Scheme I

이 반응식의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k_2[\text{BAP}][^-\text{SCH}_2\text{COO}^-]$$

$$\frac{k_1 - k_{-1}}{k_{-1}} [\text{BAP}][\text{TA}][\text{OH}^-]$$

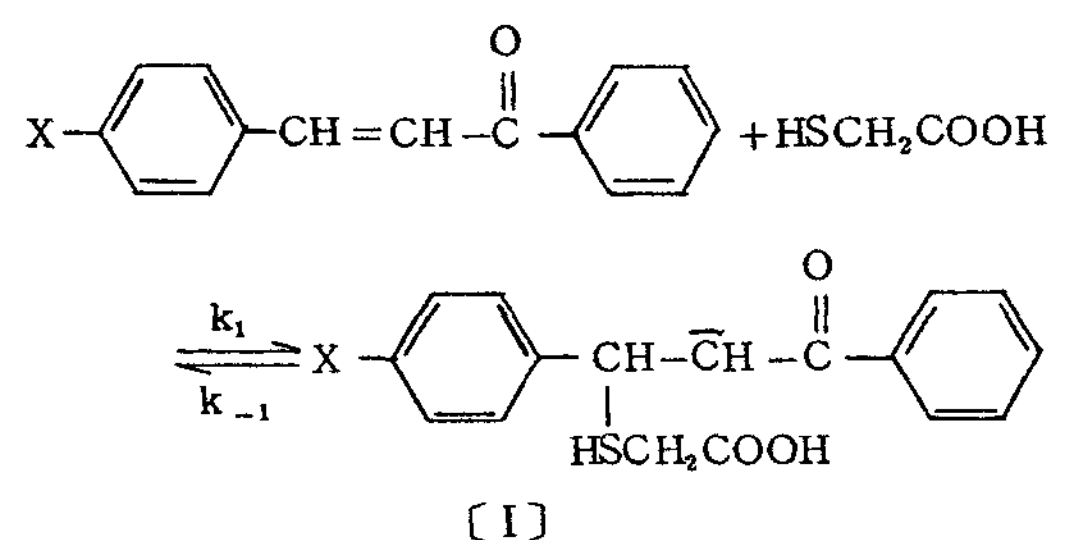
$$= k'[\text{BAP}][\text{TA}][\text{OH}^-] \dots\dots\dots(2)$$

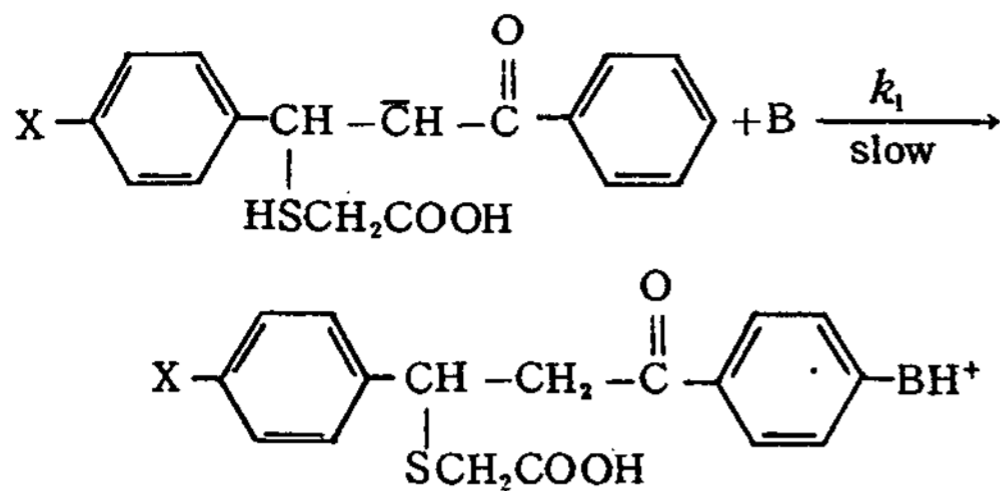
[BAP][TA]=constant 이므로 rate = k'[OH<sup>-</sup>]가 되므로 반응 속도 상수가 히드록시 이온 농도에 비례하는 Michael형 첨가 반응임을 알 수 있었다.

Table 3. The percent concentration of chemical species of thioglycolic acid at various pH

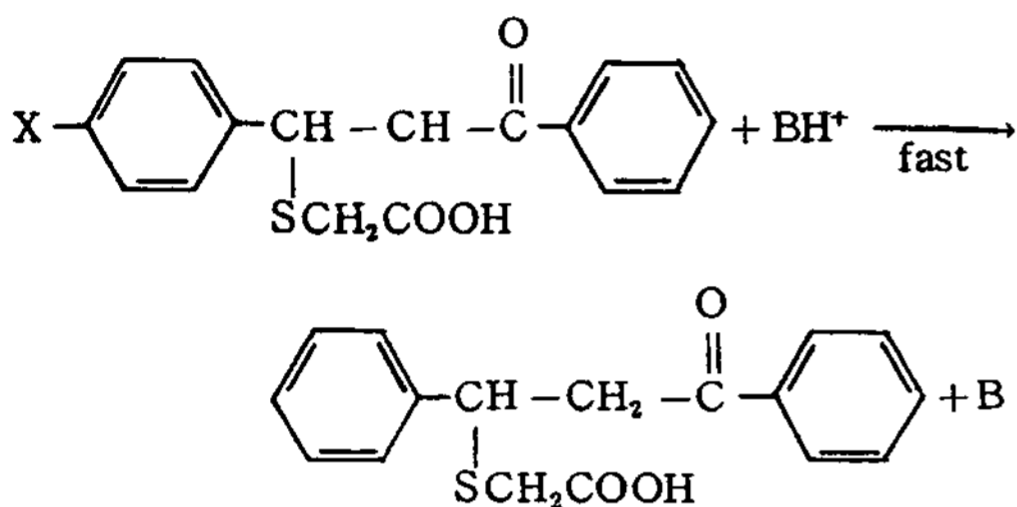
pH	HSCH <sub>2</sub> -COOH(%)	HSCH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup> (%)	<sup>-</sup> SCH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup> (%)
1.0	99.75	0.25	
2.0	97.55	2.45	
3.0	79.92	20.08	
4.0	28.47	71.53	
5.0	3.83	96.17	
6.0	0.40	99.60	
7.0	0.04	99.93	0.03
8.0		99.71	0.28
9.0		97.26	2.74
10.0		78.02	21.98
11.0		26.19	73.81
12.0		3.43	96.57
13.0		0.35	99.65

낮은 pH범위에서의 첨가 반응 속도는 히드록시 이온 농도에 비례하지 않으므로 그 반응 메카니즘도 다를 것이라 생각된다. 한편, benzalacetophenone에 첨가되는 친핵제로는 Table 3에서 보인 것 이외에 H<sub>2</sub>O와 OH<sup>-</sup>를 들 수 있으나 대부분 낮은 pH에서 해리되지 않거나, 그 농도가 매우 적고 또 첨가속도도 매우 느리므로 무시할 수 있다. 즉 Table 3에 나타낸 바와 같이 낮은 pH값에서는 대부분 해리되지 않거나 SHCH<sub>2</sub>COOH로 존재하고 있다. 이때, pH에 따라 SHCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>와 중성분자의 농도비는 각각 다르지만 pH변화에 따라 속도 상수의 변화가 거의 없으므로 두 물질의 반응은 비슷하다고 가정하였다. 따라서, thioglycolic acid 중성분자의 반응을 고려하여 다음과 같은 메카니즘을 가정하여 보았다.





[II]



[III]

Scheme II

한편, [I]과 같은 dipolar이온을 분리하여 확인할 수는 없었지만 산성용액에서 nitrostyrene의 가수분해 반응에도 이와같은 가정을 통하여 실험결과를 설명한 바 있다.<sup>14)</sup>

중간체[II]와 같은 음이온을 양성자를 받아들이는 속도가 매우 빠를 것이므로 이 반응은 제1단계와 제2 단계가 반응을 지배하게 될 것이다.

General base(B)의 농도가 매우 큰 경우에는 제2단계 반응이 빨리 일어나 제1단계가 속도 결정 단계가 되며 이때, 반응 속도 상수  $k_{11}$ 은 일정한 값  $k_1$ 을 갖게 된다.

또한 낮은 pH값에서나 general base의 농도가 묽으면 제2단계가 속도 결정 단계가 될 것이며 또한, 이 중간 농도에서는 제1단계와 제2단계가 모두 전체 반응 속도에 영향을 미칠 것이므로 측정가능한 반응 속도 상수  $k_{11}$ 은 여러 가지 상수를 포함하게 될 것이다.

위에서 가정한 반응 메카니즘을 토대로 하여 제1단계가 가역 반응, 제2단계가 비가역 반응이고, 또한 dipolar ion인 중간체[I]는 매우 불안정하며 반응중에 농도가 변하지 않고 미량 존재하고 있다. 중간체[I]에 대하여 steady state approximation을 적용시켜 측정할 수 있는 반응 속도 상수( $k_{11}$ )은 다음과 같이 나타

낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= k_{11} [\text{BAP}] [\text{TA}] \\
 &= k_1 [\text{BAP}] [\text{TA}] - k_{-1} [\text{I}] \\
 &= k_2 [\text{I}] [\text{B}] \dots\dots\dots (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{I}]}{dt} &= 0 = k_1 [\text{BAP}] [\text{TA}] - \{k_{-1} [\text{I}] \\
 &\quad + k_2 [\text{I}] \Sigma[\text{B}]\} \dots\dots\dots (4)
 \end{aligned}$$

$$\text{그러므로, } [\text{I}] = \frac{k_1 [\text{BAP}] [\text{TA}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots (5)$$

(3)식과 (5)식으로 부터

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= \frac{k_1 k_2 [\text{BAP}] [\text{TA}] \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]} \\
 &= k_{11} [\text{BAP}] [\text{TA}]
 \end{aligned}$$

$$\text{여기서, } k_{11} = \frac{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}$$

$$\begin{aligned}
 \text{또는, } \frac{1}{k_{11}} &= \frac{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]} \\
 &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots (6)
 \end{aligned}$$

산성에서는 촉매작용을 하는 general base로서 물과 히드록시 이온을 생각할 수 있으므로 (6)식은 (7)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{k_{11}} &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2 [\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]\}} \\
 &\dots\dots\dots (7)
 \end{aligned}$$

한편, pH 3.0이하에서는 히드록시 이온의 농도가 무시할 수 있을 만큼 매우 작으므로 (7)식은 (8)식과 같이 표현할 수 있고, 각 항을 구성하는 속도상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{k_{11}} &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \{k_2 [\text{H}_2\text{O}]\}} \dots\dots\dots (8)
 \end{aligned}$$

식(6)에서 general base의 농도가 커지면  $k_{11}$ 은 극대치  $k_1$ 을 취하게 되는데,  $k_{11}$ 의 극대값  $k_1$ 은 Fig. 3에 나타난 것처럼 pH 9.0에서의 속도 상수 값인  $3.471 \times 10^{-6} (\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$ 이 된다.

pH 3이하에서는 히드록시 이온의 촉매 작용을 무시

할 수 있으므로  $k_1=3.471 \times 10^{-6} (M^{-1}sec^{-1})$  값과 pH 1.0에서의  $k_{obs}=2.851 \times 10^{-6} (M^{-1}sec^{-1})$  값을 (8)식에 대입하여  $k_1/k_{-1} k_2^{H_2O} [H_2O]=1.596 \times 10^{-5}$ 의 값을 얻었다.

한편, (7)식의  $k_1/k_{-1} \{k_2^{OH} [OH^-]\}$ 는 히드록시 이온의 농도가 비교적 커서 general base로서의 촉매 작용을 무시할 수 없는 경우에 나타난다. pH 5.0에서의 속도 상수 값  $k_{obs}=3.036 \times 10^{-6}$ ,  $k_1=3.471 \times 10^{-6}$ ,  $k_1/k_{-1} \{k_2^{H_2O} [H_2O]\}=1.596 \times 10^{-5}$  및 pH 5.0에서의 히드록시 이온의 농도  $[OH^-]=10^{-9}$ 을 (7)식에 대입하여  $k_1/k_{-1} k_2^{OH}=8.265 \times 10^3$ 을 얻었다.

이와같이 구한 모든 상수를 식(7)에 대입하여 정리하면  $K_{11}$ 은 다음과 같다.

$$k_{11} = \frac{5.540 \times 10^{-11} + 2.869 \times 10^{-2} [OH^-]}{1.943 \times 10^{-5} + 8.265 \times 10^3 [OH^-]} \quad (9)$$

pH 11.0 이상에서의 반응 속도 상수는 히드록시 이온의 농도에 비례하므로, pH 11.0에서  $k_{obs}=1.643 \times 10^{-5}$ 과 그때의 히드록시 이온 농도  $[OH^-]=10^{-3}M$ , 또 pH에 무관한 속도 상수인  $k_{11}$ 은 히드록시 이온 농도에 비례하지 않는 부분에서의 극대값  $3.471 \times 10^{-6}$ 을 취하였으며 이들을 (1)식에 대입하여  $k_{OH}=1.296 \times 10^{-2}$ 를 얻었다. 위에서 얻은 두 값( $k_{11}$ ,  $k_{OH}$ )을 다시 (1)식에 대입하면 pH에 따른 전체 반응 속도  $k_t$ 는 다음식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_{11} + k_{OH} [OH^-] = \frac{5.540 \times 10^{-11} + 2.869 \times 10^{-2} [OH^-]}{1.943 \times 10^{-5} + 8.265 \times 10^3 [OH^-]} + 1.296 \times 10^{-2} [OH^-] \quad (10)$$

같은 방법으로 구한 benzalacetophenone 유도체에 대한 thioglycolic acid의 친핵성 첨가 반응 속도 상수를 식(11)~(14)에 나타내었다.

*p*-methoxybenzalacetophenone

$$k_t = \frac{4.405 \times 10^{-11} + 2.240 \times 10^{-2} [OH^-]}{1.928 \times 10^{-5} + 8.457 \times 10^3 [OH^-]} + 1.056 \times 10^{-2} [OH^-] \quad (11)$$

*p*-bromobenzalacetophenone

$$k_t = \frac{1.243 \times 10^{-10} + 3.459 \times 10^{-2} [OH^-]}{2.914 \times 10^{-5} + 6.666 \times 10^3 [OH^-]} + 2.117 \times 10^{-2} [OH^-] \quad (12)$$

*p*-chlorobenzalacetophenone

$$k_t = \frac{1.290 \times 10^{-10} + 4.776 \times 10^{-2} [OH^-]}{2.798 \times 10^{-5} + 9.079 \times 10^3 [OH^-]} + 2.015 \times 10^{-2} [OH^-] \quad (13)$$

*p*-nitrobenzalacetophenone

$$k_t = \frac{1.086 \times 10^{-9} + 6.153 \times 10^{-1} [OH^-]}{1.161 \times 10^{-4} + 5.997 \times 10^4 [OH^-]} + 4.636 \times 10^{-2} [OH^-] \quad (14)$$

식(10)에 의하여 계산한 값들을 Table 1에 정리하였으며, Fig. 3의 실선은 이식에 의하여 그린 것으로서 계산값과 실험값이 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 pH 1.0~7.0에서는 HSCH<sub>2</sub>COOH나 HSCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 이온이 benzalacetophenone에 직접 첨가되며 7.0~10.0에서는 HSCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>과 <sup>-</sup>SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>이 경쟁적으로 첨가되고 pH 10.0이상에서는 <sup>-</sup>SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>만이 반응에 참여함을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

1. Benzalacetophenone 유도체들에 대한 thioglycolic acid의 첨가 반응속도상수를 측정하여, 넓은 pH 범위에서 적용될 수 있는 반응 속도식을 구하였다.
2. Benzalacetophenone에 thioglycolic acid를 첨가 반응시켜 benzalacetophenone-β-thioglycolic acid를 합성하였다.
3. 첨가 반응에서 치환기에 따르는 benzalacetophenone 유도체의 반응성은 *p*-NO<sub>2</sub> > *p*-Br > *p*-Cl > *p*-H > *p*-OCH<sub>3</sub>의 순이었다.
4. 첨가 반응 속도식과 치환기 효과, general base 효과, 그리고 benzalacetophenone-β-thioglycolic acid의 합성 결과로 부터 이 반응의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 구명하였다.

#### 문 헌

1. H. O. House, "Modern Synthetic Reaction", W. A. Benzamin Inc., 595 (1972)
2. E. D. Bergman, "Organic Reaction", John Wiley

- and Sons. Inc., New York, **10** 191 (1959)
3. A. Michael, *J. Prakt. chem.*, **35**, 251 (1887)
  4. E. Boylend, and R. Nery, *J. Chem. Soc.* 3141 (1963)
  5. N. G. Clack, and E. Cawkill, *Tetrahedron Letters*, **31**, 2717 (1975)
  6. V. Belavita, *Gazzetta*, **70**, 584 (1940)
  7. V. Ogata, and I. kishi, *J. Chem. Soc.*, (B), 703 (1968)
  8. W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, **105**, 1547 (1914)
  9. T. R. Kim, and Y. S. Choi., *J. Kor. Chem. Soc.*, **12**, 170 (1968)
  10. R. A. Alarcon and J. Meiehofer, *Nature*, **232**, 250 (1971)
  11. H. Zollner, *Biochem. Pharmacol.*, **22**, 1171 (1973)
  12. Y. H. Hwang, K. C. Lee, J. W. Ryu, K. I. Lee, and B. J. Choi, *Kor. Oil. Chem. Soc.*, **6**, 2, 67 (1989)
  13. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 1st Ed., McGraw-Hill Inc, New York (1940)
  14. T. I. Crowell, and T. R. Kimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6781 (1973)