

N-Oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide의 -S-N= 결합에 대한 전기화학적 환원

金海珍[†] · 鄭櫻鎭* · 崔圭源** · 金日光*** · 林善英

[†]전남대학교 자연대학 화학과

*전남대학교 사범대학 화학교육과

**서울대학교 자연대학 화학과

***원광대학교 자연대학 화학과

(1991. 2. 5 접수)

Electrochemical Reduction on the -S-N= Bond of N-Oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide

Hae-Jin Kim[†], Keun-Ho Jung*, Qw-Won Choi**, Il-Kwang Kim***, Sun Young Leem

[†]Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Chemical Education, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

**Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

***Department of Chemistry, Wonkwang University, I-ri 570-749, Korea

(Received February 5, 1991)

요약. N-Oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide(ODBS; 가황촉진제)의 전기화학적 환원을 직류와 시차펄스 폴라로그래피 순환 전압전류법, 조절전위 전기량법으로 연구하였다. ODBS의 전극환원과정은 단일 환원파(-1.86 volts vs. Ag/0.1M AgNO₃ in AN)에서 비가역으로 3전자가 이동하는 E-C-E-C 반응 메커니즘으로 진행되었다. 조절전위 전기분해 결과 sulfenamide(-S-N=) 결합이 끊어지고 mercaptobenzothiazole(MBT)과 benzothiazole disulfide(MBT dimer) 그리고 유리된 sulfur 등이 생성물로 얻어졌다. pH 변화에 따른 폴라로그래피의 해석과 생성물 분석의 결과를 바탕으로하여 전기화학적 반응 메커니즘을 제안하였다.

ABSTRACT. The electrochemical reduction of N-oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide (ODBS; vulcanization accelerator) was investigated by direct current polarography, differential pulse polarography, cyclic voltammetry and controlled potential coulometry. The irreversible electrode reduction of ODBS proceeded E-C-E-C reaction mechanism by three electrons transfer with irreversible one wave (-1.86 volts vs. Ag/0.1M AgNO₃ in AN). As the results of controlled potential electrolysis, mercaptobenzothiazole (MBT), benzothiazole disulfide (MBT dimer) and extricated sulfur were products which followed by cleavage of the sulfenamide (-S-N=) bond. Upon the basis of products analysis and polarogram interpretation with pH variable, electrochemical reaction mechanism was suggested.

서론

천연고무는 단위체 isoprene으로 구성된 거대분자인데, 자연에서 채취한 천연고무 단위체에 황을 반응시키면 단위체 사이에 sulfide bridge를 형성하여 3차원 망상구조를 만들기 때문에 경화되는 가

황반응이 Hayward와 Goodyear에 의하여 처음으로 연구되었다.

가황반응은 활성화된 황분자의 농도에 의존하는 1차 반응으로서 그 속도가 매우 느리다. 그러나 탄산납, 산화납, 마그네시아 등이 첨가되면 가황반응은

촉진된다^{2,3}. 1933년에 Oenslager는 천연고무에 황, 산화납과 함께 aniline을 반응시키면 고무의 가황속도를 수시간에서 1시간 이내로 단축시킬 수 있다고 보고하였다⁴. 헤테로 고리아민 화합물 중에서 mercaptobenzothiazole의 가황반응은 촉진기능 뿐 아니라 가황고무의 노화방지 기능이 있다는 사실이 발견되었고⁵, 이 mercaptobenzothiazole과 amine의 반응 유도체인 sulfenamide 화합물이 가황촉진 기능과 노화방지 기능이 가장 우수하므로 타이어 고무용 가황촉진제로 많이 사용되고 있다^{6,7}.

Sulfenamide의 C-NMR 실험결과 amine 기에 인접한 탄소보다 benzothiazole 기에 인접한 탄소의 chemical shift가 크므로, 가황촉진제의 특성은 -S-N= 결합의 전자분포에서 질소원자가 황보다 negative한 것과 관계가 있고⁸, 플라토그래피의 반과전위와도 관계가 있는 것으로 알려져 있다⁹. 그러나 이들 가황반응 촉진제에 대한 최적조건과 반응 메카니즘 및 반응성에 대한 구체적 내용은 잘 알려져 있지 않으므로 이에 대한 기초연구는 흥미 있는 과제이다.

그러므로 본 연구에서는 여러 가지 sulfenamide 중에서 우선 일반적으로 사용되는 N-oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide를 택하여 직류, 시차펄스 플라토그래피, 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 그리고 조절전위 전기분해와 생성물의 확인을 근거로하여 환원반응과정과 전기화학적 반응성을 제시하였다.

실험

시약. N-Oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide(이하 ODBS)는 정제된 Monsanto Chemicals 제품을 그대로 사용하였으며, 지지전해질은 tetrabutylammonium perchlorate(TBAP) TCI 특급시약을, 용매는 Aldrich제 HPLC급 acetonitrile(AN)을 그대로 사용하였으며, 수분 함유량은 porapak Q관을 사용한 GC로 0.03% 이하인 것을 확인하였다. pH 조절용 시약은 perchloric acid(60% HClO₄ in H₂O)와 tetramethylammonium hydroxide(20% TMAOH in H₂O) BDH 특급시약을 사용하였고 작업전극과 전기분해용 수은은 Aldrich제

특급(99.995%)을 그대로 사용하였다.

기기 및 장치. EG & G PARC model 303A SMDE(static mercury drop electrode ; ohmic drop 보상을 위한 3전극형)를 polarographic analyzer(PARC model 174A)에 연결시키고 X-Y recoder(PARC model RE-0074)를 사용하여 직류 및 시차펄스 플라토그램을 얻었으며, universal programmer(PARC model 175)를 이용하여 cyclic voltammogram을 얻었다. 전기분해에서 potentiostat/galvanostat(PARC model 173)와 digital coulometer(PARC model 179)를 사용하여 조절전위 전기량법으로 환원생성물을 얻었으며 성분확인에는 Camag thin layer chromatograph(TLC)와 Waters 510 high performance liquid chromatograph(HPLC)를 사용하였다. AN 용액의 pH 측정에는 일반적인 방법으로¹⁰ Orion Reserch digital model 611 pH/millivolt meter와 combination된 전극(Cat. No. 9104)을 사용하였고, 측정된 pH를 보정없이 나타내었다. 적하 수은전극 모세관은 dimethyldichlorosilane 용액으로 siliconizing하여 사용하였다. 반응용액 중의 용존산소를 제거하기 위해서 시판 질소를 구입하여 vanadous chloride 용액과 염기성 pyrogallol 용액에 통과시킨 다음 calcium chloride 층에서 습기를 제거하고 탈수된 AN 용액에 통과시켜 정제된 질소 기체가 미리 AN 용액에 포화되도록 하였다.

실험 방법. PARC의 3전극형 SMDE system을 사용하여 Ag/0.1 M AgNO₃ in AN 기준전극과 백금선 대조전극 그리고 적하수은 작업전극을 반응용기에 연결하였다. 이때 기준전극은 염다리를 따로 쓰지 않고, 낮은 확산과 작은 저항을 가진 EG & G의 porous-Vycor(glass No. 7930)를 사용하여 시료용액으로부터 분리하였다.

0.1 M TBAP 지지전해질의 AN 용액에 ODBS를 10⁻³ M 정도 되도록 하고 액성을 변화시키거나 pH를 조절하면서 질소기체 분위기에서 플라토그램과 cyclic voltammogram을 얻었다. 조절전위 전기분해에서는 고인수는 작업전극, 백금선 대조전극, Ag/AgNO₃ 기준전극을 장치하고 electrometer probe로 전위를 일정하게 유지한 다음 synchronous stirring motor로 저어주면서 진행하였다. 전기분해 시간에 따라 전극반응 용액의 플라토그램과 cyclic vol-

tammogram을 얻어가면서 전극반응 경과를 추적하였으며 전해반응이 끝난 용액을 감압증류하고 크로마토그래프로 생성물을 분석하였다.

결과 및 고찰

전류 유형. 0.1 M TBAP를 지지전해질로 하는 AN 용액에서 N-oxyl-diethylenebenzothiazole-2-sulfenamide(ODBS)의 폴라로그래피 결과, ODBS 분자의 sulfenamide 결합(-S-N=)은 -1.86 volts(이하의 모든 전위는 Ag/0.1 M AgNO₃ in AN을 기준

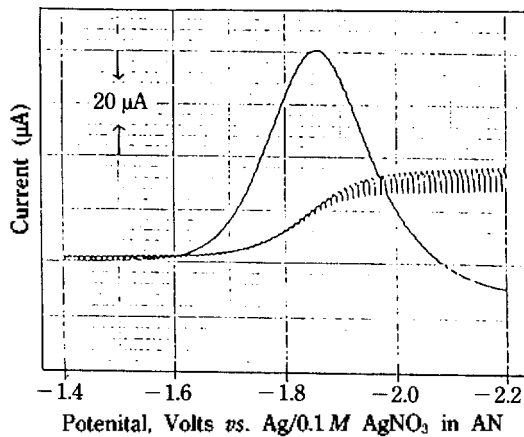


Fig. 1. Typical polarograms of $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1 M TBAP AN solution.

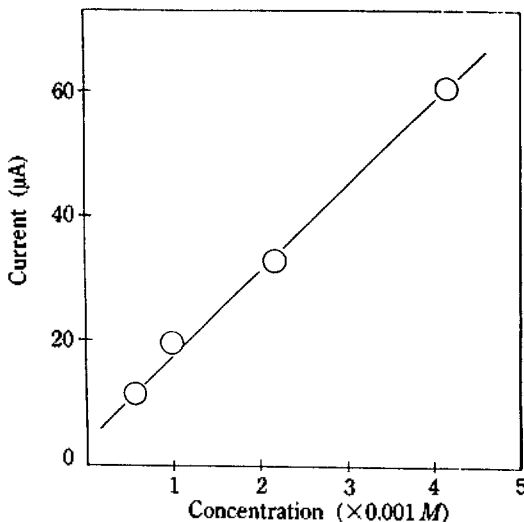


Fig. 2. Concentration dependence on the limiting current of ODBS in 0.1 M TBAP AN solution.

으로 함) 근방에서 1단계 전극반응으로 환원되는 것을 알았으며, 그 전형적 직류 및 시차펄스 폴라로그래프를 Fig. 1에 보였다. 이 환원파가 Ilkovic¹¹식에 적용되는 확산전류인가를 판별하기 위하여 먼저 반응물의 농도를 0.50, 1.00, 2.00 및 $4.00 \times 10^{-3} M$ 로 변경시키면서 직류 폴라로그래프를 얻고 농도변화에 따른 환원전류의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 환원전류는 농도에 비례하여 증가하므로 확산 지배적인 것을 보여주었으나 기울기를 연장시키면 원점을 벗어나므로 약간의 흡착 전류가 포함되어 있음을 알았다. $8.00 \times 10^{-3} M$ 이상의 농도에서는 Fig. 3에 보인 바와 같이 극대현상이 나타나기 시작하였다. 이를 억제하기 위하여 gelatin을 사용해 보았으나 사라지지 않았으며 이러한 현상은 I.M. Kolthoff 등¹²의 disulfide 화합물 연구결과와 매우 유사하였다. 다음으로 적하수는 전극의 방울수명을 0.5, 1.0, 2.0 및 5.0 sec로 바꾸어주면서 직류 폴라로그래프를 얻었고 방울수명($t^{1/6}$)이 증가함에 따른 환원전류 변화를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 환원전류는 $i_{Faradic} = Kt^{-1/2}$ 과¹³ 거의 일치하는 것이고, 수은 방울수명이 길어짐에 따라 감소하여서 확산전류인 것을 보여주었으나 약간의 음편기가 있는 것은 흡착현상이 포함된 것으로 보인다. 환원전류의 유

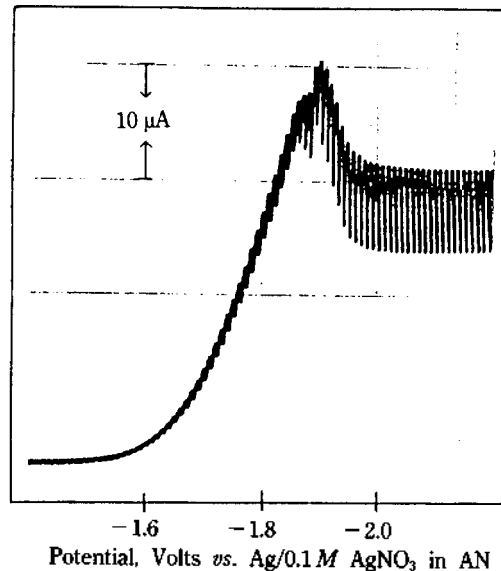


Fig. 3. Typical first kind of maximum for $8.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1 M TBAP AN solution.

형을 판별하는 또 다른 방법으로 10°C부터 35°C까지 약 5°C 간격으로 온도를 변화시키면서 직류 폴라로그래를 그리고 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 환원전류는 온도에 따라 증가하였으며 이 때 온도계수(d_i/dt)는 2.8%이었다. 한계 전류의 온도계수가 1.3~1.6%이면 확산전류이고, 5~20% 범위이면 반응전류로 구분되는데¹⁴, 본 실험에서 구한 2.8%는 이들 값의 중간 정도로 볼 수 있으므로 반응전류가 일부 포함된 확산 지배적 전류 유형임을 알 수 있었다.

이상과 같이 반응물의 농도와 수는 방울의 수명 및 용액 온도를 변화시키면서 얻은 폴라로그래로부터 전류 유형을 조사한 결과 ODBS의 환원전류는

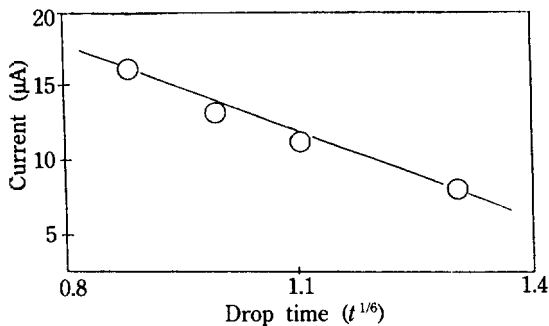


Fig. 4. Variation of limiting current with a drop times for $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1 M TBAP AN solution.

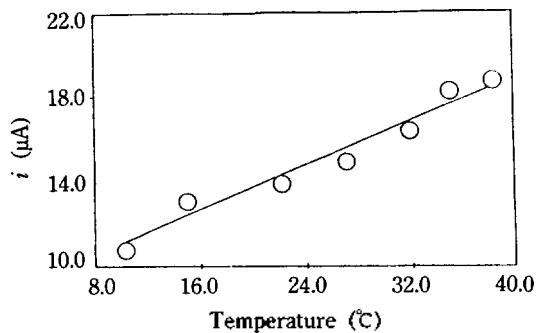


Fig. 5. Plot of current vs. temperature for $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1 M TBAP AN solution.

확산 지배적이며 일부의 흡착전류와 반응전류가 포함되어 있음을 알았다.

가역성 고찰. 전극반응 과정의 가역성 여부를 조사하는 방법은 여러 가지가 있으나, 여기에서는 직류 폴라로그래와 cyclic voltammogram의 해석을 통하여 고찰하였다. ODBS의 폴라로그래에서 전위 변화에 대한 $\log(i/i_d - i)$ 값의 도식 결과는 Fig. 6에 보였고 Fig. 6에서 얻어진 기울기와 전자이동수는 조절전위 전기분해법으로 얻어진 전자수와 함께 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 전위에 대한 $\log(i/i_d - i)$ 의 관계를 나타낸 직선의 도표에서 기울기의 값이 $59.1/n$ mV이거나 $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 의 값이 $56.4/n$ mV에 가까운 값을 가질수록 가역성에 가까운 전극반응이고, 차이가 커질수록 비가역적인 전극반응이다. 이때 완전 비가역과정에서의 기울기 값은 $54.2/an$ mV이고, $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 값은 $51.7/an$ mV에 적용시킨다¹⁵. Table 1에서 $\log(i/i_d - i)$ 값의 변화에 대한 전위변화의 기울기는 130 mV이고, $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 값이 100 mV이었다. 또한 조절전위 전기량법으로 전기분해 하면서 얻어진 전자이동수($n=3$)를 실제로 전극반응에 관여한 전자수로 볼 때 전자이동계수(α)는 값은 약 0.14이었으며, 이것은 전극반응이 완전 비가역 과정으로 진행되는 것을 의미한다. Cyclic voltammogram에서는 i_{pa}/i_{pc} 값이 1에 가까워지거나 1

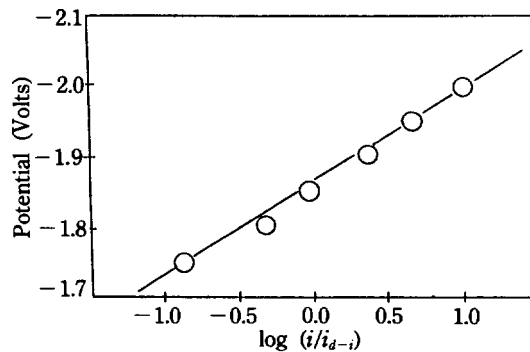


Fig. 6. A plot $\log(i/i_d - i)$ vs. potential for $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS polarograms.

Table 1. Polarographic data for the reduction of $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1 M TBAP AN solution

$-E_{1/2}$ (Volts) vs. Ag/0.1M AgNO ₃ in AN	Slope (-mV)	$ E_{3/4} - E_{1/4} $ (mV)	Polarographic electron transfer (an)	Coulometric electron transfer (n)
1.86	130	100	0.42	3.27

$E_p - E_{p/2}$ 전위차 값이 59/n mV에 접근하면 가역과정으로 보고, $|E_p - E_{p/2}|$ 값이 48/an mV이거나 주사속도 10배 증가에 따라 -30/an mV 이상 음전위 이동되면 비가역으로 판별하게 된다^{16,17}. ODBS의 전극반응에 대한 전형적인 cyclic voltammogram을 Fig. 7에 보였고, Fig. 7에서 얻어진 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면 i_{pc} 에 대응되는 i_{pa} 가 나타나지 않았고, 주사속도가 10배 증가되는데 따라 E_{pc} 값은 약 800/an mV씩 음전위쪽으로 이동되었다. 또한 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값들이 주사속도의 증가에 따라 약간씩 감소하는 것으로 보아 이 환원과는 반응전류가 포함되는 비가역과정이고 E-C 반응과정으로 진행되는 것을 알았다¹⁸. 이상의 결과를 종합하여 보면 ODBS의 전극 환원반응은 -1.86 volts에서 단일 환원파로 나타나며 반응전류와 흡착전류가 포함되는 완전 비가역 과정인 것을 알 수 있었다.

물첨가의 영향. 비수용매의 전기화학 반응에 물

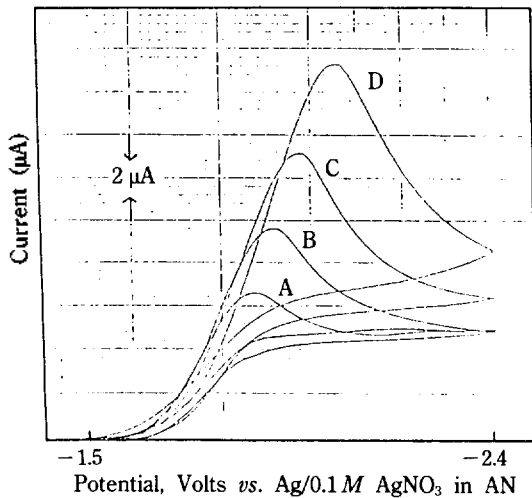


Fig. 7. Cyclic voltammograms on the $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1M TBAP AN solution. A; 20, B; 50, C; 100, D; 200 mV/sec.

Table 2. Cyclic voltammetric data for the reduction of $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in 0.1M TBAP AN solution

Reduction step	Sweep rate (mV/sec)	Peak potential (Volts)	Current (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$
		$-E_{pc}$	i_{pc}	($\mu A/volts$)
1st wave	200	1.91	8.90	19.9
	100	1.86	6.72	21.2
	50	1.83	4.92	21.9
	20	1.81	3.16	22.4

을 첨가하면, 첫째 용매의 조성비가 달라지므로 용매화에너지 변화에 따른 반파전위 혹은 봉우리 전위의 변화가 일어나게 되고¹⁹ 둘째 물이 양성자 주계로 작용하여 반응 중간물 혹은 생성물과 반응하게 된다. 본 실험에서는 ODBS의 농도를 $1.00 \times 10^{-3} M$, 지지전해질 TBAP의 농도를 0.10M로 고정시키고 물의 양을 0.5~9.0%까지 증가시키면서 직류 플라로그래를 얻었다. 반파전위와 봉우리 전위는 변하지 않았고, 환원전류만 약간 감소하는 경향을 보였으며 물의 양이 증가하는데 따른 확산전류의 감소계수 (i_d/H_2O %)는 2.8%이었다. 따라서 기대하였던 바와 달리 물첨가는 용매화 현상에 영향을 주는 것으로 보기 어렵고 양성자 주계로 반응물과 치환반응하여 반응물을 감소시키거나 농도를 묽히는 요인으로 작용하는 것으로 보인다²⁰.

산·염기 첨가의 영향. 플라로그래피에서는 산이나 염기를 가하여 pH의 변화에 따르는 환원전류와 반파전위의 변화를 관찰함으로써 반응과정을 쉽게 예측할 수 있다¹⁴. 본 실험에서는 HClO₄와 TMAOH를 사용하여 pH 2에서 pH 11까지 변화시키면서 직류 플라로그래를 얻었으며, pH에 따른 환원전류와 반파전위의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 pH=5 이하의 산성용액이면 산의 첨가량에 비례하여 환원전류는 급격히 감소하였으나 반파전위는 일정하였는데 이것은 산축매 혹은 친핵성 치환반응으로 -S-N= 결합이 먼저 끊어져서 전극 환원되기 어려운 물질로 분해되는 것으로 해석된다. pH=5 이상에서의 염기성 용액에서는 반파전위와 환원전류가 일정한 것으로 보아 전자이동이 먼저 일어난 후 양성자 첨가반응이 뒤 따르는 E-C-E-C 반응 메커니즘으로 진행되는 것을 알았다^{14,21}.

조절 전위 전기분해. 전기화학반응에 관여한 전자수를 아는 방법에는 직류 플라로그래에 전위에

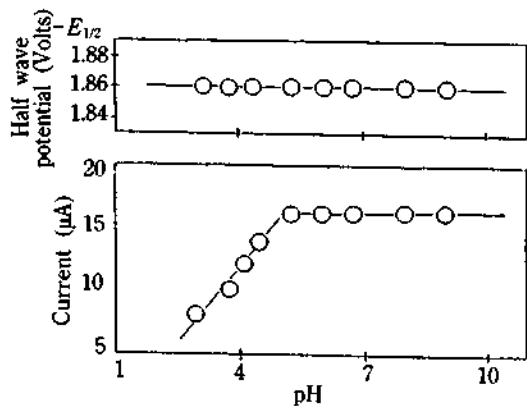


Fig. 8. Effect of pH change on half wave potential and limiting current of $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in $0.1 M$ TBAP AN solution.

대한 전류값의 변화를 도식한 기술기로부터 쉽게 구할 수 있으나, 이 방법은 비가역적 반응이나 여러 전자가 이동하는 전극반응에는 잘 맞지 않는 경우가 있다. 따라서 복잡한 전극반응에서는 주로 조절전위 전기분해를 행하고, 그 결과로 얻어지는 전기량으로부터 전자를 구하는 방법이 보다 합리적이다. 본 실험에서는 Fig. 1에 나타난 ODBS의 플라로그래프로부터 sulfenamide 기가 충분히 환원된다고 생각되는 전위로서 -2.30 volts를 택하여 전위를 조절하고 고인수는 작업전극상에서 synchronous motor로 저어주면서 전기분해하였다. 전기분해과정을 logarithmic digital coulometer와 X-Y 기록기로 추적하면서 전극반응이 완결될 때까지 1시간 이상 행하였으며, 이때 얻어진 전극반응 전자수($n=3$)는 Table 1에 나타내었고 전기분해과정을 비교하는 cyclic voltammogram은 Fig. 9에 보였다. Fig. 9에서 전기분해 초기 생성물은 -1.86 volts 근방에서 1개의 환원파만 보였지만 전해시작 즉시 이 환원파가 사라지면서 보다 양전위 쪽에 환원 생성물의 산화파가 나타나기 시작하였다.

5.0 쿨롱 정도 분해된 전극반응 중간 생성물은 5개의 환원파($-0.18, -0.52, -0.84, -1.24$ 및 -1.86 volts)와 3개의 산화파($-0.12, -0.40$ 및 -0.72 volts)가 나타났으며, 12.0 쿨롱까지 완전히 전기분해된 생성물에서는 3개의 환원파($-0.18, -0.84$ 및 -1.24 volts)와 3개의 산화파($-0.12, -0.40$ 및 -0.72 volts)가 나타났다. 5.0 쿨롱까지

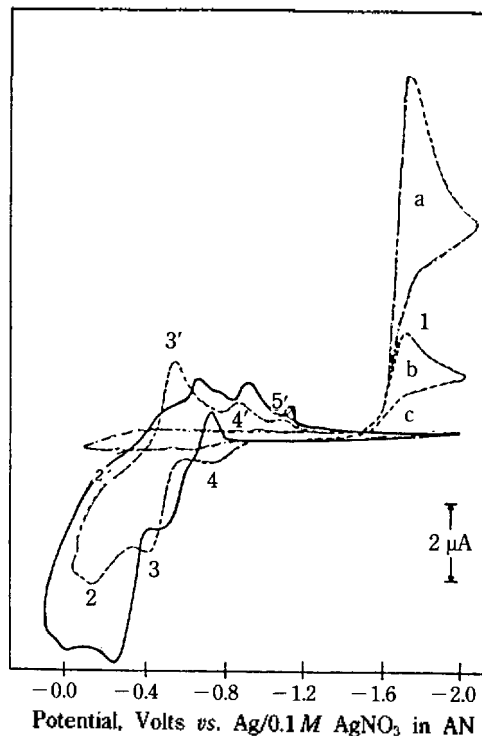


Fig. 9. Change in cyclic voltammogram for $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS by electrolysis charge: (a) $0.1 C$, (b) $5.0 C$, (c) $12.0 C$.

전기분해한 반응 중간 용액의 cyclic voltammogram에서 $-0.12 V$ 의 산화파(2)와 $-0.18 V$ 의 환원파(2'), $-0.40 V$ 의 산화파(3)와 $-0.52 V$ 의 환원파(3'), $-0.72 V$ 의 산화파(4)와 $-0.84 V$ 의 환원파(4')는 각각 동일 물질의 산화와 환원파로 생각되며, $-1.24 V$ 의 환원파(5')는 산화파가 나타나지 않는 흡착 전류로 생각된다. 그리고 12.0 쿨롱까지 완전히 조절전위 전기분해한 생성물의 경우에는 -1.86 volts의 환원파(1)는 사라지고 제 2, 3, 4의 산화파가 보다 양전위 쪽으로 이동하고 이에 대응하는 환원 파들은 음전위 쪽으로 이동하였다.

생성물의 전기화학적 확인. 전기분해된 생성물을 반과전위나 봉우리 전위를 비교하여 정성적으로 확인할 수 있다²¹. 본 실험에서는 환원반응 생성물이라고 예측되어지는 mercaptobenzothiazole(MBTh)을 동일 시료로하여 cyclic voltammogram을 얻은 결과 Fig. 10에서와 같이 -0.40 volts와 -0.52 volts에서 산화와 환원 전위가 일치하여 MBT가 생성

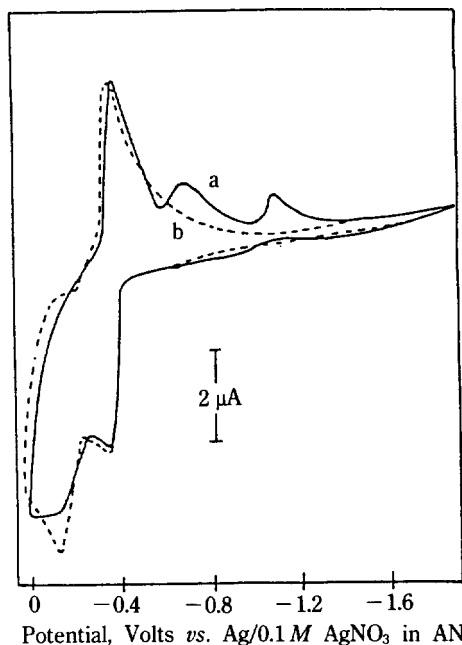


Fig. 10. Comparison of cyclic voltammogram for electrolysed $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS and 2-mercaptobenzothiazole (MBT): (a) electrolysed ODBS, (b) $1.00 \times 10^{-3} M$ MBT.

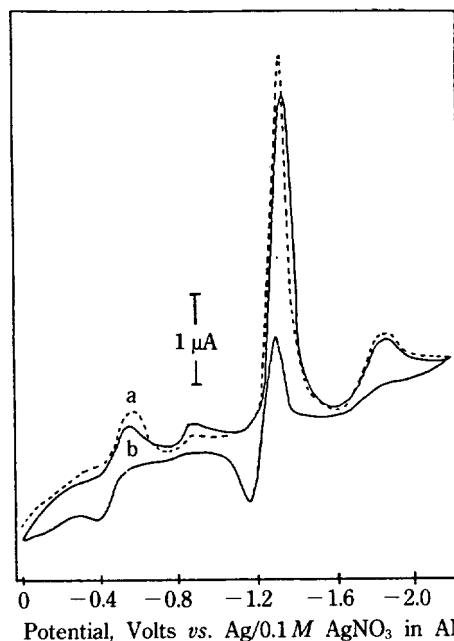


Fig. 12. Comparison of cyclic voltammogram for adsorbed materials on Hg pool electrode during electrolysis of $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS in $0.1 M$ TBAP AN solution: (a) 1st scan, (b) 2nd scan.

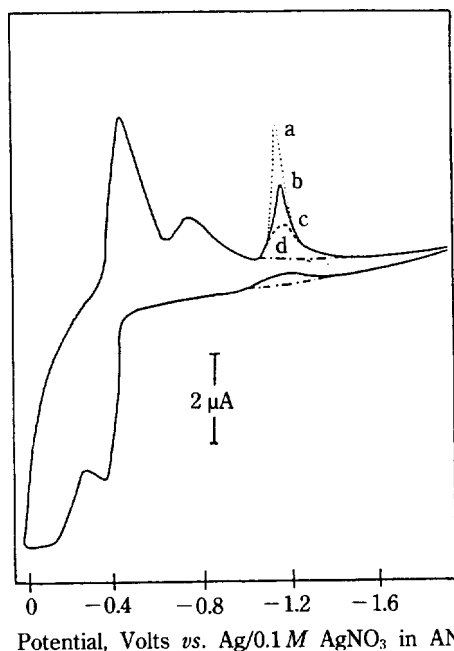
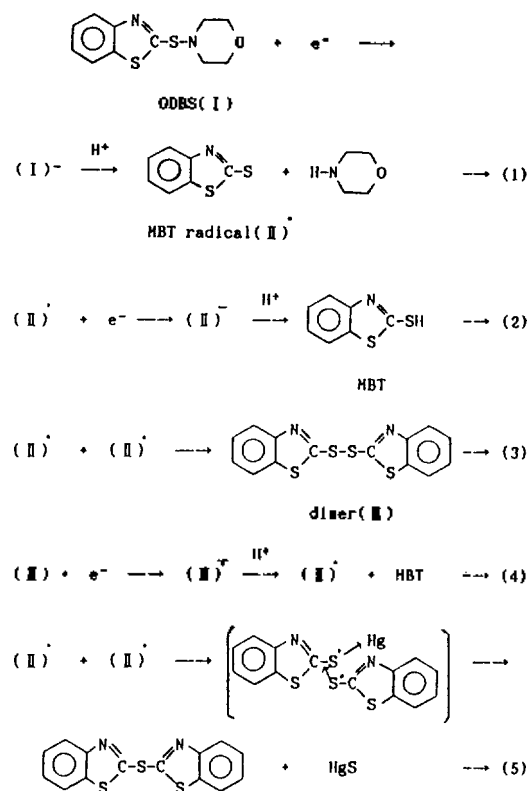


Fig. 11. Comparison of cyclic voltammogram for electrolysed $1.00 \times 10^{-3} M$ ODBS with using electrode. (a) added sulfur, (b) Pr, (c) Hg, (d) added Zn-SS/A.

되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 유리될 것으로 예측되는 황을 확인하기 위하여 황을 첨가하여 cyclic voltammogram을 얻은 결과를 Fig. 11에 보였다. Fig. 11를 보면 -1.24 volts 근방에서 전기분해 생성물과 일치하는 환원파가 나타났다. 이로써 생성물에 황이 유리되어 있는 것을 알았으며 전해전극으로 백금그물을 사용하였을 때 더 많은 양의 황이 확인되는 것은 유리되는 황이 수은 전극에 더 많이 흡착된 것으로 해석된다. 또한 고무 가황반응에 첨가제로 쓰이는 zinc stearate를 가하면 황이 zinc에 흡착되어 버리고 황의 봉우리는 사라지는 결과를 보였다.

생성물의 분석 및 반응 메커니즘. 생성물의 확인을 보완하기 위하여 TLC와 HPLC 방법을 이용하였다. MBT를 Camag TLC system(용매: 벤젠)으로 전개하고 진조하여 254 nm UV에서 관찰한 결과 R_f 값이 0.11 로 전기분해 생성물과 일치하였으며, Waters 510 HPLC(novapak C-18)에서 methanol을 이동상으로 하여 multi wavelength detector로 측정된 결과 $t_R=6.29$ 로 일치하여 MBT 생성을 확



Scheme 1. Electrochemical reduction mechanism of ODBS.

인하였다. 유리된 황에 대하여는 AgNO₃를 첨가하여 Ag₂S 회색침전이 나타나는 것을 확인하였으며, 또한 조절전위 전기분해시 전극으로 사용하여던 수은을 작업전극용 모세관에 채우고 cyclic voltammogram을 얻어본 결과(Fig. 12) 상당량의 황이 포함된 것으로 나타났다.

이는 전극반응과정에 중간체인 라디칼 2개가 반응하여 최종 생성물로서는 도중 수은과 착물을 이루는 중간체가 생성되는 것으로 추측된다. 부수적으로 생성되는 MBT dimer(benzothiazoyl disulfide)도 TLC와 HPLC법으로 분석한 결과 R_f값이 0.42 t_R값이 6.5이었다. 따라서 환원전위에 대한 전류변화 및 전극환원 과정에 대한 pH 영향과 조절전위 전기분해에 따른 생성물의 확인분석 결과 등을 바탕으로 하여, ODBS의 전극환원에 대한 반응을 MBT와 MBT dimer가 얻어지면서 황이 유리되는 3전자 반응의 E-C-E-C 유형의 반응 메커니즘

(Scheme 1)으로 제안하였다.

결론

0.1 M TBAP의 AN 용액에서 N-oxyldiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide의 전기화학적 반응은 -1.86 volts에서 단일 환원파로 나타났으며 3전자가 소요되는 완전비가역의 E-C-E-C 반응과정이었다. 조절전위 전기분해결과 sulfenamide(-S-N=) 결합의 단일결합이 절단되면서 만들어지는 라디칼에 의해서 -S-S- 결합의 dimer가 생성되는 과정과 함께 MBT가 얻어지면서 황이 유리되는 것을 알았다.

인용문헌

1. (a) E. Hayward, U. S. Patent 1090 (issued in 1839); (b) C. Goodyear, U. S. Patent 3633 (issued in 1844).
2. H. P. Stevens, *J. Soc. Chem. Ind.*, **35**, 874 (1916).
3. G. D. Kratz and A. H. Flower, *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 971 (1920).
4. G. Oenslager, *Ind. Eng. Chem.* **25**, 232 (1933).
5. G. Bruni and E. Romani, *India Rubber J.*, **62**, 63 (1921).
6. E. Zaucker and M. Bogeman, U. S. Patent, 19286 (1934).
7. E. Morita, *Rubber Chem. and Technol.*, **53**, 744 (1988).
8. G. Alliger and I. J. Sjahum, "Vulcanization of Elastomer", Reinhold Publishing Cor., New York, Chap. 5 (1964).
9. M. Shikata and I. Tachi, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **10**, 368 (1938).
10. E. Dahmen, "Electroanalysis", Chap. 4. Elsevier, New York, (1986)
11. A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", p. 94, p. 97, Marcel Dekker Inc., New York, (1980).
12. I. M. Kolthoff and W. Stricks, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 4646 (1952).
13. E. P. Parry and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **37**, 1634 (1965)
14. P. Zuman, "The Elecidation of Organic Electrode Processes", Chap. 1.2, Academic Press, New York, (1969).

15. A. J. Bard and R. Fulkner, "Electrochemical Methods", p. 160, p. 170, John Wiley & Sons, New York, (1980).
16. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
17. L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, R. Greef and R. Peat, "Instrumental methods in Electrochemistry", Chap. 6. John Wiley, New York, (1985).
18. A. J. Bard and R. Fulkner, "Electrochemical Methods", p. 452, John Wiley & Sons, New York, (1980).
19. M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 93 (1967).
20. R. J. Trayor, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 25 (1975).
21. P. Zuman, "The Elucidation of Organic Electrode Processes", Chap. 2, Academic Press, New York, 3 (1969).