

## $\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-Phenylnitrone 유도체에 대한 Sodium Thiophenoxide의 친핵성 첨가반응 메카니즘과 그의 반응 속도론적 연구

李光一\* · 李錫雨 · 郭任根 · 金榮珠 · 盧承一 · 李基昌†

경기대학교 이과대학 화학과

†명지대학교 공과대학 화학공학과

(1993. 12. 10 접수)

### Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Addition of Sodium Thiophenoxide to $\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-Phenylnitrone Derivatives

Kwang-Il Lee\*, Suck-Woo Lee, Chun-Geun Kwak, Young-Ju Kim,  
Seung-Il Rho, and Ki-Chang Lee†

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

†Department of Chemical Engineering, Myongji University, Seoul 120-120, Korea

(Received December 10, 1993)

**요 약.**  $\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-phenylnitrone 유도체의 첨가 반응속도상수들 25°C 의 수용액속에서 자외선 분광광도법으로 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 반응속도식을 유도하였다. 첨가반응생성물은  $\alpha$ -phenylthiobutylidene-aniline이었으며, 첨가반응속도상수 측정과 반응속도식의 유도, 일반염기 효과, 치환기 효과 및 최종생성물의 결과로부터 반응 메카니즘을 제안하였다. 즉, pH 3.0 이하에서는 티오펜올의 첨가로 반응이 시작되며, pH 3.0~10.0에서는 티오펜올과 티오펜옥사이드 음이온이 경쟁적으로 첨가되어 진행되며, pH 10.0 이상에서는 티오펜옥사이드 음이온의 첨가에 의해서 반응이 진행된다.

**ABSTRACT.** The rate constants of the nucleophilic reaction of  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitrone and its derivatives have been determined by ultraviolet spectrophotometry at 25°C and a rate equation which can be applied over a wide pH range was obtained. Final product of the addition reaction was  $\alpha$ -phenylthiobutylidene-aniline. Base on the rate equation, general base effect, substituent effect and final product, plausible mechanism of addition reaction have been proposed. Below pH 3.0 the reaction was initiated by the addition of thiophenol, and in the range of pH 3.0~10.0, proceeded by the competitive addition of thiophenol and thiophenoxide anion. Above the pH 10.0, the reaction proceeded through the addition of a thiophenoxide anion.

### 서 론

탄소-질소 이중결합으로 이루어진 azometine기는 결합길이, 결합 에너지 및 쌍극자 능률값에서 카르보닐기와 탄소-탄소 이중결합의 중간적인 성질을 나타내며 수용액 반응에서도 탄소-탄소 이중결합과 카르보닐기의 반응성에 대하여 중간적 성질을 나타낸다<sup>1</sup>.

Azometine 탄소 원자에 전자를 끄는 기가 결합

되어 있으면 탄소 원자에 친핵성 첨가 반응, 이른바 Michael 반응이 일어난다<sup>2</sup>. 이러한 azometine은 해대로 고리 화합물의 합성에 대한 중간체로 많이 이용되며, 그에 대한 정성적인 메카니즘도 많이 알려져 있다<sup>3,4</sup>.

Truce 등<sup>5,6</sup>의 mercaptan 첨가 반응의 입체 화학적 연구와 중간 생성물에 대한 분광학적 연구가 있으나 모두 염기성 용매에서 일어나는 반응들이며 Mi-

chael형의 일반적인 반응 메커니즘으로 설명할 수 있다.

Berasconi 등<sup>7a</sup>의 benzylidene meldrums acid와 piperidine 또는 morpholine과의 반응, 그리고 1,1-dinitro-2,2-diphenylethylene에 대한 amine류의 반응 및 기타 conjugated double bond에 대한 친핵성 첨가 반응에 대한 일련의 반응속도론적 보고가 있다.

Kim 등<sup>9,10</sup>은 *N*- $\alpha$ -diphenylnitron의 가수분해 반응과 cysteine 및 thiophenol의 첨가 반응에 관한 연구를 정량적으로 설명하였다. 일반적으로 nitron은 질소원자에 결합되어 있는 산소 원자 때문에 염료, 의약, 감광제 및 유기 합성의 중간체로서 널리 이용되고 있다<sup>11,12</sup>. 그러나 정량적인 반응속도론적 첨가 반응 메커니즘은 잘 이루어져 있지 않다.

이 연구에서는  $\alpha$ -탄소에 페닐기 대신 부틸기로 치환된  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitron의 유도체를 합성하고 sodium thiophenoxide를 첨가반응시켜 넓은 pH 범위에서 첨가반응속도를 측정하고, 반응 속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과, 일반염기 효과, 최종 생성물의 확인 등의 결과로부터 이 화합물의 친핵성 첨가 반응 메커니즘을 반응속도론적으로 규명하려 한다.

## 실 험

**시약 및 기기.**  $\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-phenylnitron 유도체의 합성과 가수분해 반응속도상수의 측정에 사용된 nitrobenzene, *N*-phenylhydroxylamine 유도체, *n*-butyraldehyde 등은 Aldrich사제 및 Sigma사제 GR급 시약을 사용하였다. Benzene, dioxane 등의 용매는 Junsei사제 GR급 시약을 그리고 기타 완충용액 제조시에는 모두 Aldrich사제 및 국산 덕산약품시약 등을 사용하였다. 합성 물질과 생성물의 확인 및 반응속도 상수의 측정에 사용된 기기로는 Beckman Du-7 자외선 분광기, Jasco 810형 적외선 분광기, Varian EM 360(60 MHz)형 핵자기 공명 분광기를 사용하였고 화합물의 녹는점을 측정하기 위하여 Philip-harris사제 녹는점 측정장치를 사용하였다.

**$\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-Phenylnitron 유도체의 합성.** Kamm<sup>14</sup>의 합성법에 따라 염화 암모늄과 니트로 벤

젠으로 *N*-phenylhydroxylamine을 만든 다음 Wheeler<sup>15</sup>의 방법에 따라 *N*-phenylhydroxylamine에 *n*-butyraldehyde를 가하여  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitron을 합성하였다. 나머지  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitron 유도체들은 *N*-phenylhydroxylamine 대신에 (*p*-methoxy)-*N*-phenylhydroxylamine, (*p*-methyl)-*N*-phenylhydroxylamine, (*p*-chloro)-*N*-phenylhydroxylamine을 *n*-butyraldehyde와 반응시켜 각각의 유도체를 합성하였다.

**$\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-Phenylnitron:** <sup>1</sup>H-NMR(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.7~1.2(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5~2.0(q, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.3~2.6(t, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.5(s, 1H, CH), 6.7~7.3(m, 5H, ArH); IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 3040(C-H), 2800~3000(C-H), 1450~1480(Ar. C=C), 1580~1600(C=N), 1455(N-O), 680~740(Ar. C=H)

**반응속도의 측정.** 반응속도의 측정에 사용한 용액은 pH 3.0 이하에서는 HCl을, pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate 완충용액을, pH 7.0에서는 phosphate 완충용액을, pH 8.0~10.0에서는 boric acid-NaOH 완충용액을, pH 11.0 이상에서는 NaOH만을 사용하였다. 완충용액은 NaCl을 가하여 이온강도가 0.1이 되도록 하였다. 100 ml들이 부피 플라스크에 98 ml의 완충용액을 넣고, 25°C로 조절된 항온조에 담그어 온도 평형이 이루어지게 한 다음, 각 유도체들의 최대 흡수 파장에서 시간에 따른 니트론의 농도 감소, 즉 흡광도 감소를 자외선 분광기로 최대 흡수 파장에서 측정하였다.

**첨가반응 최종 생성물 확인.** 첨가반응 최종 생성물은 산성과 염기성에서  $\alpha$ -phenylthiobutylidene-aniline이 생성됨을 확인하였다.

mp: 68~70°C; <sup>1</sup>H-NMR(60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.0~1.4(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.4~1.8(t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.4~2.8(t, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.8~8.0(m, thiophenyl), 7.6~7.8(m, phenyl); IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 3040(C-H), 2800~3000(C-H), 1580~1600(C=N), 1450~1480(Ar. C=C), 680~740(Ar. C=H)

## 결과 및 고찰

**첨가반응 속도상수 측정.** 이 반응이 이차 반응임을 확인하기 위해서 시간에 따라  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-

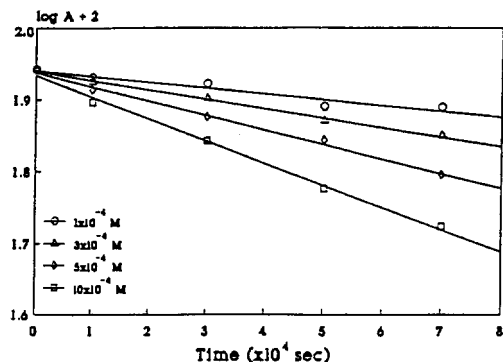


Fig. 1. Plots of log absorbance vs. time at various concentration of sodium thiophenoxide at pH 3.0 and 25 °C.

Table 1. Pseudo-first-order rate constant ( $k'$ ) for the reaction of  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone ( $7 \times 10^{-5} M$ ) with sodium thiophenoxide at pH 3.0 and 25°C

[PhSNa], $M$	$k'$ ( $\text{sec}^{-1}$ )
$1 \times 10^{-4}$	$4.620 \times 10^{-7}$
$3 \times 10^{-4}$	$10.68 \times 10^{-7}$
$5 \times 10^{-4}$	$18.70 \times 10^{-7}$
$10 \times 10^{-4}$	$35.82 \times 10^{-7}$

phenylnitronone의 농도 변화를 이차반응 속도식에 대입하여 직접 구한 반응속도상수와 sodium thiophenoxide의 농도를 변화시키면서 간접적으로 구한 반응속도상수를 비교하여 보았다. 한 예로, 넓은 pH에서 이차반응속도상수를 구하기 위해서, pH 3.0에서  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone의 농도( $7 \times 10^{-5} M$ )를 일정하게 하고, sodium thiophenoxide의 농도를 변화시키면서 시간에 따른 nitronone의 흡광도 변화를 그려본 결과 Fig. 1에서처럼 전형적인 유사 일차반응임을 알았다.

Fig. 1에서 구한 기울기 즉, 유사일차 반응속도상수는 Table 1과 같다. Fig. 1의 기울기에서 구한 각 유사일차 반응속도상수( $k'$ )는 sodium thiophenoxide의 농도에 대해서 그려보면, Fig. 2와 같은 직선이 된다. 여기서 구한 이 직선의 기울기  $k_1 = 3.50 \times 10^{-3} M^{-1} \text{sec}^{-1}$ 가  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone과 sodium thiophenoxide의 초기 농도를 일정하게 하고 시간에 따른  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone의 농도 변화, 즉,  $1/A$ 의 변화값을 구해 본 결과 Fig. 3과 같은

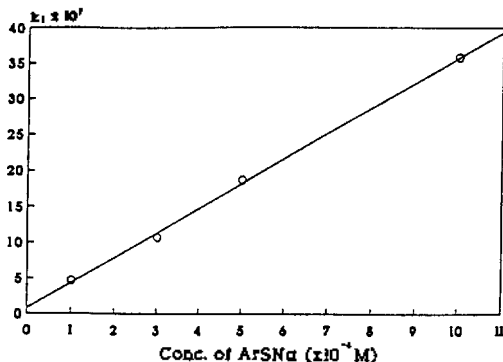


Fig. 2. The plot of pseudo-first-order rate constants vs. concentration of sodium thiophenoxide.

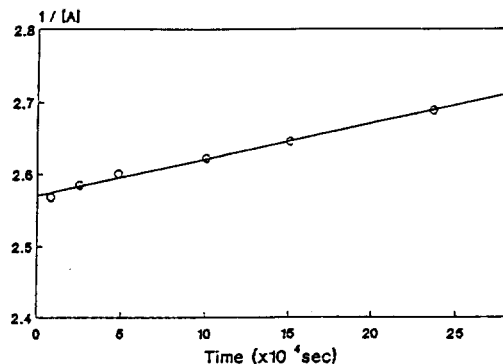


Fig. 3. The plot of  $1/[A]$  of  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone vs. time at pH 3.0 and 25°C.

직선의 기울기로부터 얻은 이차 반응속도상수  $k_1 = 3.53 \times 10^{-3} M^{-1} \text{sec}^{-1}$ 과 잘 일치하므로 이 반응이 이차 반응을 알았다.

위와 같은 방법으로 넓은 pH 범위에서  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone 유도체와 sodium thiophenoxide의 초기농도를 주어 직접적으로 구한  $k_1$ 값을 Table 2에 수록하였으며, 이  $k_{\text{obs}}$ 값을 여러 pH에서 그려본 결과는 Fig. 4와 같다.

치환기 효과.  $\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-phenylnitronone 유도체의 첨가반응에서 반응속도에 미치는 치환기의 영향을 살펴보기 위해 pH 2.0, 6.0, 12.0에서 각 유도체들의  $\log k$ 값을 Hammett  $\sigma$  constant값에 대하여 그림으로 그려본 결과 Fig. 6과 같이 각각  $\rho > 0$ 임(pH 2.0:  $\rho = 0.16$ , pH 6.0:  $\rho = 0.04$ , pH 12.0:  $\rho = 0.27$ )을 알 수 있었다. 따라서 이 반응은 전자 끄는기에 의하여 촉진됨을 알 수 있었다.

Table 2. The rate constants of the addition reaction of sodium thiophenoxide to  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone ( $7 \times 10^{-5} M$ ) at various pH and 25°C

pH	Buffer solution	$k_r \times 10^7$ (sec <sup>-1</sup> )	
		$k_{obs} \times 10^7$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_{cal} \times 10^7$ (sec <sup>-1</sup> )
1.0	HCl	282	371
1.5		81.2	12.0
2.0		36.6	40.9
2.5		17.9	15.8
3.0		10.7	79.3
3.5		6.31	5.44
4.0	HOAc + NaOAc	5.25	4.64
4.5		4.79	4.38
5.0		4.58	4.31
5.5		4.47	4.29
6.0		4.27	4.28
7.0	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.91	4.26
8.0	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH	4.07	4.27
8.5		4.37	4.29
9.0		4.89	4.35
9.5		5.37	4.54
10.0		5.62	5.09
10.5		7.04	6.88
11.0	NaOH	13.3	12.5
11.5		36.3	30.4
12.0		82.6	86.8
12.5		120	265
13.0		374	829

**일반염기 효과의 검토.** 이 반응속도가 일반염기에 의해 촉진되는지 알아보기 위해 CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa의 농도를 1:1로(pH 4.78)하여 acetate ion의 농도 변화에 따른 반응속도를 측정하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었으며 이 반응은 일반염기의 농도에 무관함을 알 수 있었다.

**첨가반응 속도식 및 반응 메커니즘.**  $\alpha$ -(*n*-Butyl)-*N*-phenylnitronone에 대한 sodium thiophenoxide의 친핵성 첨가반응 속도상수는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH 3.0 이하에서의 히드로늄 이온농도에 비례하는 부분과, pH 3.5~10.0 사이에서 pH에 무관하게 거의 일정한 값을 가지는 부분과, pH 10.0 이상에서의 수산화 이온의 농도에 비례하는 부분으

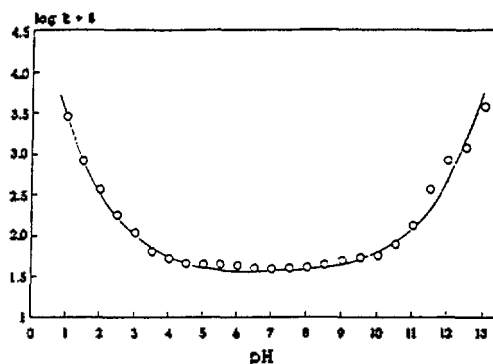


Fig. 4. pH-Rate profile for the addition reaction of sodium thiophenoxide to  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone at 25°C.

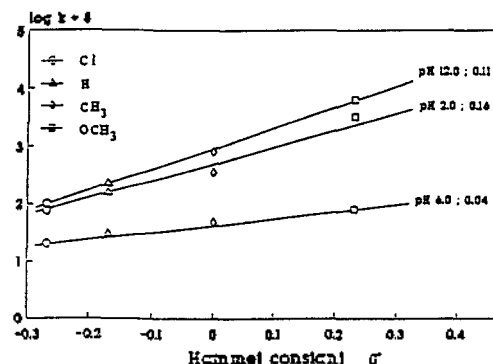


Fig. 5. Hammett plots for the addition reaction of sodium thiophenoxide to  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitronone derivatives at various pH.

로 구성되어 있다. 따라서 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{obs} = k_0 + k_H[H_3O^+] + k_{OH}[OH^-]$$

여기서  $k_0$ 는 pH에 무관한 속도상수값, 물의 촉매 작용에 의한 속도상수값이며,  $k_H$  및  $k_{OH}$ 는 수소이온 농도 및 수산화 이온의 촉매 작용으로 인하여 진행되는 첨가반응 속도상수이다. 산성에서의 ArSNa는 물속에서 ArS<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>로 해리되며, ArS<sup>-</sup>는 ArSNa와 평형을 이루고 있으므로, 전 ArSNa의 농도 [ArSNa]<sub>T</sub>는 평형상태에 있고 [ArS<sup>-</sup>]와 [ArSH]를 합한 것과 같으므로 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서  $K_a$ 는 ArSH의 산해리상수이다.

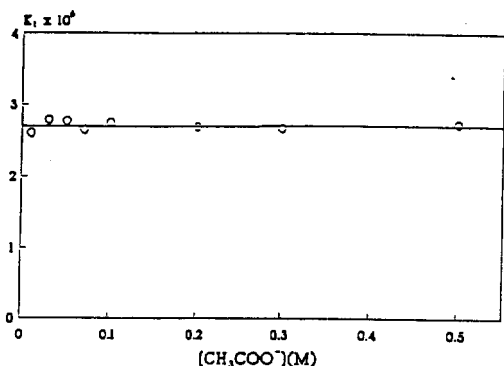


Fig. 6. Plot of the rate constants  $\nu s.$  acetate ion concentration for the addition reaction of sodium thiophenoxide to  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitron at pH 4.78 and 25°C.

$$\begin{aligned} [\text{ArSNa}]_T &= [\text{ArS}^-] + [\text{ArSH}] \\ &= [\text{ArSH}] \left[ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right] \quad (1) \end{aligned}$$

산성에서의 전체반응속도는  $[\text{ArSNa}]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{nitron}]$ 에 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k_t^{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{ArSNa}]_T [\text{nitron}] \\ &= k_t^{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}] [\text{nitron}] \\ k_t &= k_t^{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} \\ &= k_t^{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ 1 + \frac{3.16 \times 10^{-7}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

반응속도는 히드로늄 이온의 농도에 비례하므로 그 기울기,  $\text{ArSH}$ 의  $K_a = 3.16 \times 10^{-7}$  및  $K_a = 3.16 \times 10^{-6}$ 에서  $k_t^{\text{H}^+} = 3.66 \times 10^{-4}$ 을 얻을 수 있었다.

염기성에서도 역시 산성과 같은 방법으로  $[\text{ArSNa}]_T$ 는 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}]_T &= [\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}] \\ &= [\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

염기에서의 전체 반응속도는  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{ArSNa}]$  및  $[\text{nitron}]$ 의 농도에 비례하므로 속도식은 (4)와 같이

나타낼 수 있으며, 실제 반응속도는 (5)와 같다.

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k_t^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}]_T [\text{nitron}] \\ &= k_t^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} [\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-] [\text{nitron}] \quad (4) \end{aligned}$$

$$k_t = k_t^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (5)$$

높은 pH에서의 반응속도는 수산화 이온의 농도에 비례하므로 그 기울기, 티오펜의  $K_a = 3.16 \times 10^{-7}$  및  $k_t = 8.25 \times 10^{-6}$ 에서  $k_t^{\text{OH}^-} = 8.25 \times 10^{-4}$ 을 얻을 수 있었다.

전체 반응속도는 (2)와 (5)를 합한 것이어야 하므로,

$$\begin{aligned} k_t &= k_t^{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} \\ &+ k_t^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

또한 중성 용액에서는 거의 일정한 값을 가지므로 pH 6.0에서의 극소수값인  $4.27 \times 10^{-7}$ 을 취하였다. 전체반응속도상수( $k_t$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} k_t &= k_t^{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} \\ &+ k_t^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} k_0 \\ &= 1.42 \times 10^{-10} + 3.66 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &+ 8.25 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \quad (7) \end{aligned}$$

Table 2에 있는 계산치는 (7)식에 의해 계산된 값들이고, Fig. 4의 곡선도 이 식에 의해 그려진 것이며 실험치와 계산값이 잘 일치함을 알 수 있다. 다른 유도체들의 반응속도식은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \alpha\text{-(n-butyl)-N-p-chlorophenylnitron} \\ k_t &= 7.26 \times 10^{-7} + 4.57 \times 10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &+ 6.31 \times 10^{-3} [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

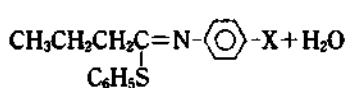
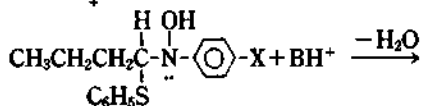
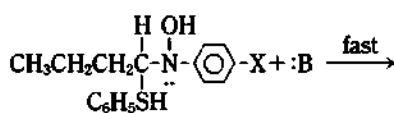
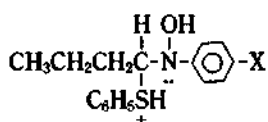
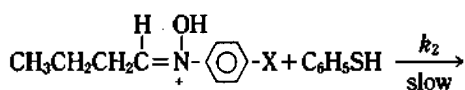
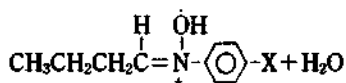
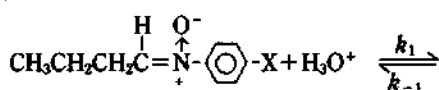
$$\begin{aligned} \alpha\text{-(N-butyl)-N-p-methoxyphenylnitron} \\ k_t &= 1.99 \times 10^{-7} + 8.13 \times 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &+ 1.02 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-*p*-methoxyphenylnitron

$$k = 2.64 \times 10^{-7} + 1.55 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] + 2.09 \times 10^{-4} [\text{OH}^-]$$

산성, 중성 염기성에서 다음과 같은 메카니즘을 통해 반응이 진행될 것으로 생각되어진다.

<산성>

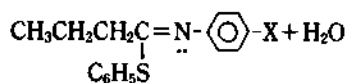
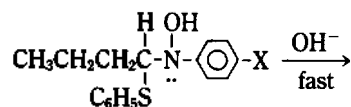
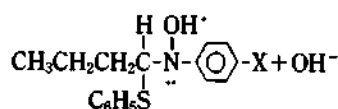
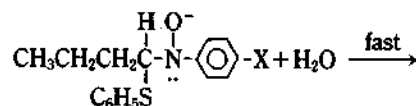
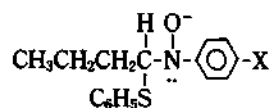
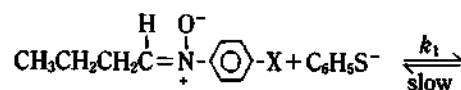


제 1단계의 산에 의한 양성자 첨가는 위의 구조에서 알 수 있듯이 산소 원자가 음전하를 띄고 있으므로, 선택적이고 신속하게 이루어질 것이며, 제 3단계의 일반 염기에 의한 양성자의 제거는 Fig. 4에서 본 바와 같이 일반 염기의 농도에 무관하므로 반응 속도 결정단계가 아니다. 그러므로 반응속도 결정단계는 티오페놀이 첨가되는 2단계 반응이 반응속도 결정단계가 되며 이 반응은 전자 끄는기에 의해 촉진됨이 치환기 효과에서 입증되었다. 따라서 산성용액에서의 첨가반응 메카니즘은  $\text{H}^+$  이온이 먼저 니트론에 첨가된 후 티오페놀이  $\alpha$ -탄소를 공격하는 순서로 진행되리라 예상된다. 중성영역에서는 티오페놀과 티오페녹시드화 음이온이 평형상태를 이루어

공존하므로 중성인 티오페놀 분자와 티오페녹시드화 음이온이 경쟁적으로 첨가된다고 생각할 수 있다. Fig. 4에서 보듯이 중간 영역에서는 거의 일정한 값을 가지는데 이것으로 미루어 보아 티오페놀과 티오페녹시드화 음이온의 경쟁반응이 일어남을 알 수 있다.

한편, 알칼리 영역에서 첨가반응 속도상수  $k_1$ 는 수산화 이온의 농도에 비례하므로 티오페놀이 해리된 티오페녹시드화 음이온이  $\alpha$ -(*n*-butyl)-*N*-phenylnitron에 첨가된다고 생각할 수 있으며 다음 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각할 수 있다.

<염기성>



위 메카니즘에서 나타난 바와 같이 염기성에서는 티오페녹시드화 음이온이 주로 존재할 것이며 이것은 선택적으로  $\alpha$ -탄소 원자를 공격한다. 음전하를 가진 산소 원자에 양성자가 첨가되는 제 2단계는 빠르게 진행되므로 2단계는 반응속도 결정단계가 아니다. 이 사실은 직접 히드록시 이온이 공격되는 반응속도상수인  $k_{\text{OH}^-}$ 는 산성에서의 반응속도상수  $k_{\text{H}^+}$ 보다도 빠르게 반응함을 보여준 실험결과와 잘 일치한다(pH 2.0에서  $\rho=0.16$ , pH 12.5에서  $\rho=0.27$ ). 3단계도 역시 매우 빨리 일어나므로, 전체 반응속

도를 결정하는 속도 결정단계는 제 1단계일 것이다.

### 인 용 문 헌

1. Patai, D. *The Chemical of the Carbon-Nitrogen Double Bond 2*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1970.
2. House, H. O. *Modern Synthetic Reaction*; Benjamin, W. A., Inc.: 1972.
3. Ulrich, H. *The Chemical of Inidoyl Halide*; Plenum Press: New York, U. S. A., 1968; p 173.
4. Heine, H. W.; Park, O. H. *J. Org. Chem.* **1960**, (B), 461.
5. Truce, W. E.; Boudakian, M. M.; Heine, R. F.; Mcanimie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2742.
6. Truce, W. E.; Goldhamer, D. L.; Kruse, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1361.
7. a) Bernasconi, C. F.; Leonarduzzi, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1361; b) Bernasconi, C. F.; Leonarduzzi, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5133; c) Bernasconi, C. F.; Moward, K. A.; Kanavariot, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6827.
8. a) Bernasconi, C. F.; Stronach, M. W. *J. Org. Chem.* **1988**, *51*, 2144; b) Bernasconi, C. F.; Murray, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5251; c) Bernasconi, C. F.; Kanavariot, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *108*, 7744.
9. Kim, T. R.; Lee, K. I. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *12*, 273.
10. Kim, T. R.; Lee, K. I.; Pyun, S. Y.; Han, M. S.; Lee, K. I. *J. Org. Chem.* **1991**, *35*, 258.
11. Kim, T. R.; Lee, K. I.; Pyun, S. Y. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *12*, 301.
12. Huisgen, R. *Angew. Chem. Intern. Z.* **1960**, *2*, 565.
13. Kimura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 872.
14. Kamm, O. *Organic Synthesis*; John Willy and Sons, Inc.: New York, U. S. A., 1931; Coll. Vol. 1, p 445.
15. Wheeler, O. H.; Gore, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3363.