

2-Fluorenylidene chalcone 유도체에 대한 Thioglycolic acid의 친핵성 첨가 반응에 관한 연구

이기창 · 이광일* · 황용현 · 류정욱 · 윤철훈

명지대학교 화학공학과
*경기대학교 화학과

Nucleophilic Addition Reaction of Thioglycolic acid to 2-Fluorenylidene chalcone Derivatives

Lee, Ki-Chang · Lee, Kwang-Il* · Hwang, Yong-Hyun
Ryu, Jung-Wook · Yoon, Cheol-Hun

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University
**Dept. of Chemistry, Kyung Ki University*

(Received March, 12, 1996)

ABSTRACT

Fluorenylidene chalcone derivatives were synthesized by condensation. The structure of compounds were ascertained by means of UV, melting point, IR and ¹H-NMR spectra.

The nucleophilic addition reaction kinetics of Thioglycolic acid to fluorenylidene chalcone were investigated by UV in 20% dioxane-H₂O at 25°C. The rate equation which were applied over pH1.0~13.0 range.

On the basis of general base catalysis and confirmation of addition reaction product, the nucleophilic addition reaction kinetics of thioglycolic acid to fluorenylidene chalcone were measured by change.

From the result of the above caption, a plausible nucleophilic addition reaction mechanism of thioglycolic acid to fluorenylidene chalcone was proposed. These compounds may be used as the materials for the preparation of the engineering plastics or the germicide.

I. 서 론

α, β -불포화 카르보닐화합물은 각각의 관능기로서의 고유성질은 물론, 그 밖의 여러 성질도 가질 수 있고 반응성이 커서, 합성에 대한 연구와 안정성 및 향균

성에 대한 성능실험을 통하여 공업화를 시도 추세이다.

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 알데히드의 첨가로부터 시작되는 친전자성 첨가반응인 미카엘 첨가와 같은 전자유인성기가 있으면 음이온이 첨가되는 친핵성반응인 Michael반응이

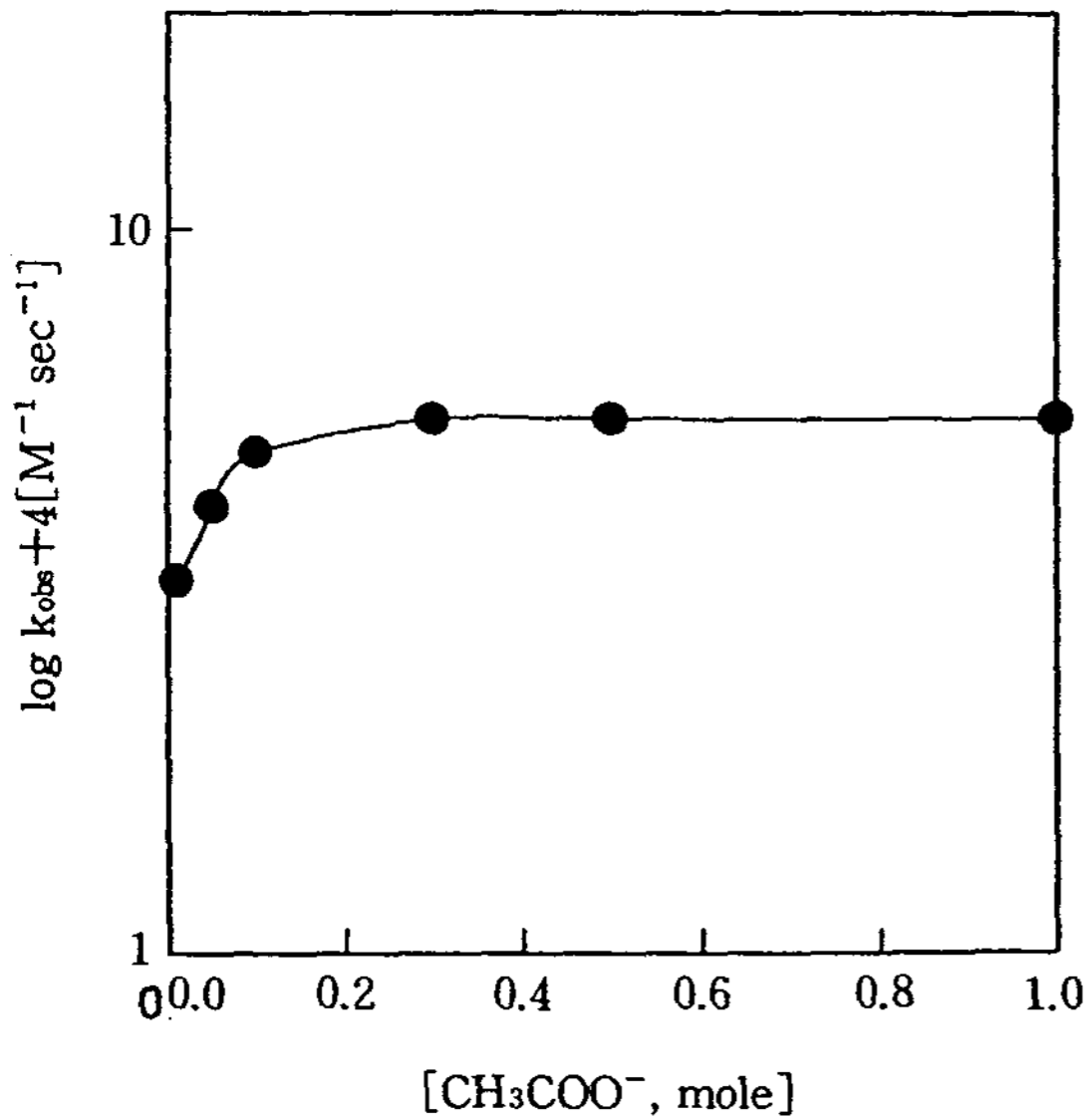


Fig. 3. The rate constants for the nucleophilic addition of TA to FC[I] in 20% dioxane-H₂O with various acetate concentration at pH 4.78 and 25°C.

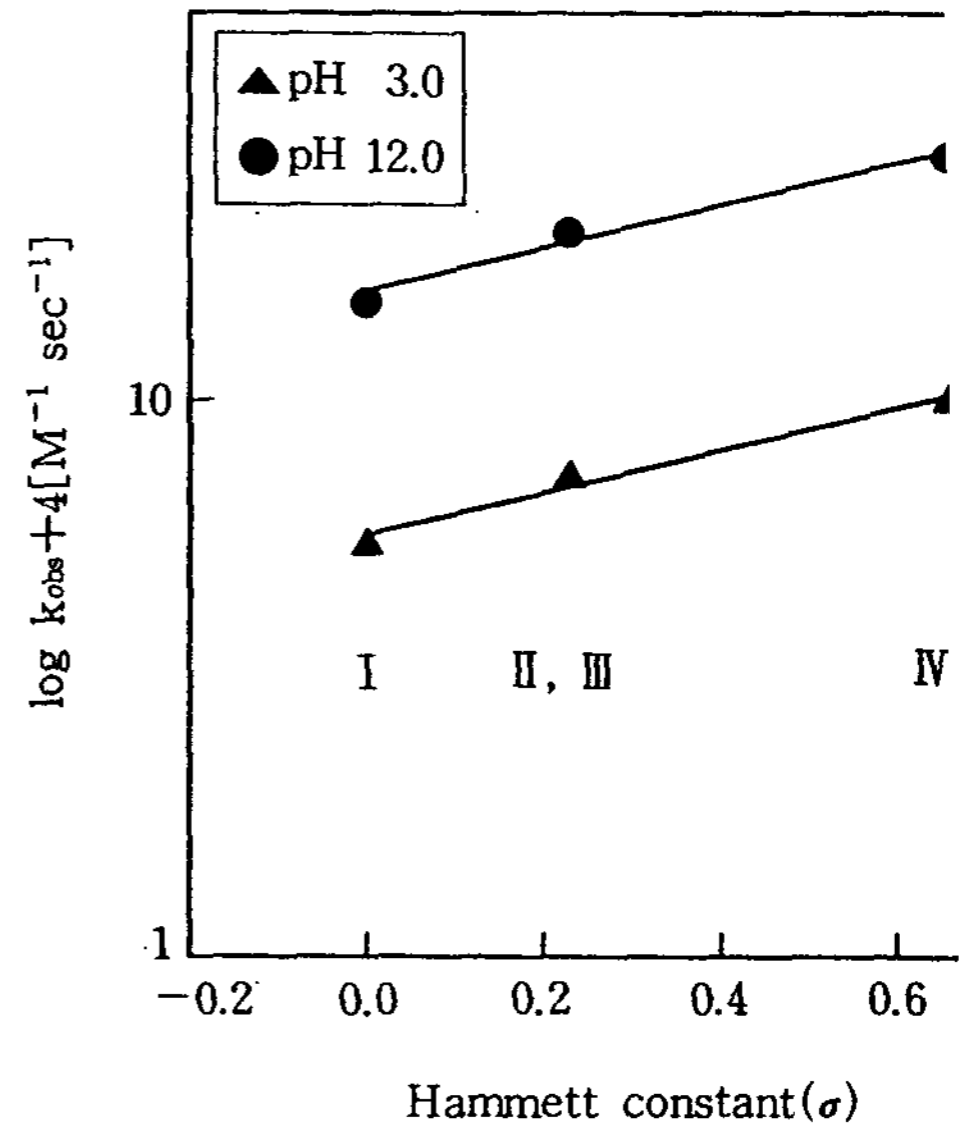


Fig. 4. Hammett plots for the nucleophilic addition of TA to FC derivative[I] in dioxane-H₂O at pH 3.0, pH 12.0 and 25

2차반응이었다. 그러므로 Fig. 2에서와 같이 pH변화에 따른 전체 반응속도상수는 pH와 비례하지 않는 부분과 수산화 이온[OH⁻]의 농도에 비례하는 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_{\text{obs}} [\text{FC}] [\text{TA}] \\ &= (k_0 + k^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]) [\text{FC}] [\text{TA}] \end{aligned}$$

그러므로, $k_t = k_0 + k^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$ (1)

(1)식에서 k^{OH⁻}은 염기성 용액에서 수산화이온이 먼저 첨가되는 이른바 Michael형 첨가반응에 해당되는 부분이며, k₀는 pH와 무관한 부분을 나타낸다.

pH 10.0 이상에서의 반응속도상수는 수산화 이온농도에 비례하므로 이 반응의 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2 [\text{FC}] [\text{TA}] \\ &= k^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{FC}] [\text{TA}] \end{aligned}$$
(2)

이 식에서 [FC][TA]=constant이므로, rate = k^{OH⁻}[OH⁻]가 되어 수산화 이온농도에 비례하는 Michael형 첨가반응임을 알 수 있었다.

즉, pH 10.0 이상에서 반응속도상수는 수산화 이온농도에만 비례하므로 k^{OH⁻}의 값은 pH 10.0에서의 기울기로부터 k^{OH⁻}[OH⁻]=3.2×10⁻²의 얻었다.

한편, pH에 무관한 부분에서의 FA에 첨가도 학종으로는 TA, H₂O, OH⁻를 고려할 수 있겠으나 pH에서는 OH⁻를 무시할 수 있고, H₂O가 주는 속도도 매우 느리다. 그러므로 k₀는 pH 1.0 사이에서 측정된 반응속도상수의 평균값인 5.10⁻⁴을 취하였다. 위에서 구한 상수를 (1)식에 대여 구한 전체반응 속도는 다음과 같다.

$$k_t = 5.571 \times 10^{-4} + 3.2 \times 10^{-2} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots$$

- FA[II] k_t = 7.478 × 10⁻⁴ + 4.3 × 10⁻² [OH⁻]
- FA[III] k_t = 7.488 × 10⁻⁴ + 4.3 × 10⁻² [OH⁻]
- FA[IV] k_t = 1.030 × 10⁻³ + 5.9 × 10⁻² [OH⁻]

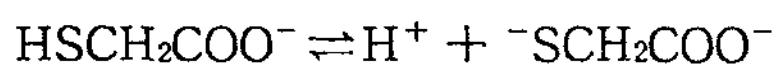
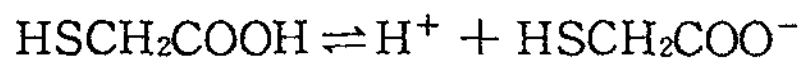
5. 반응 메카니즘

TA는 pH에 따라 해리하므로 넓은 pH영역에도체에 첨가되는 첨가제로써 다음과 같은 화학종

Table 2. The percent concentration of chemical species of TA at various pH

pH	[⁻ SCH ₂ COOH]%	[HSCH ₂ COO ⁻]%	[⁻ SCH ₂ COO ⁻]%
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

각할 수 있다.

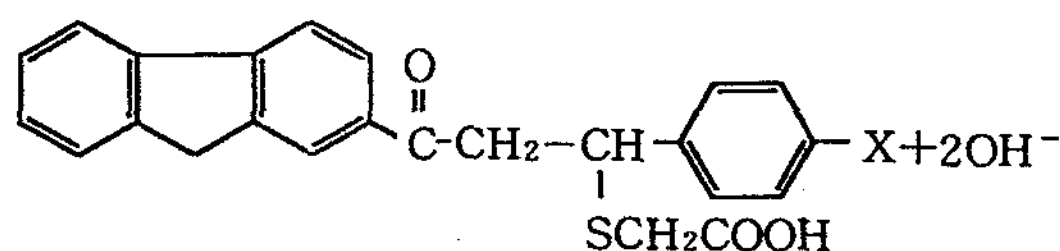
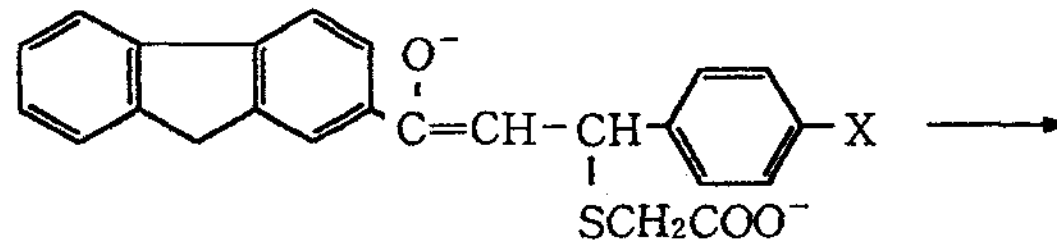
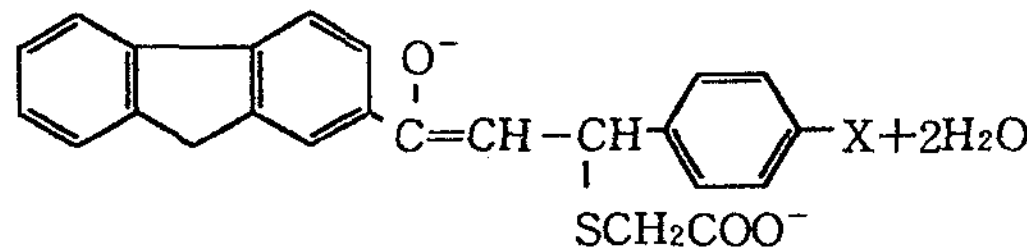
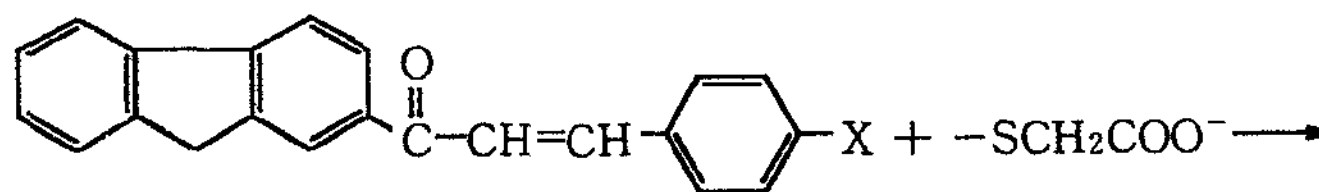


한편, TA의 해리상수는 $k_1=2.512 \times 10^{-4}$, $k_2=2.818 \times 10^{-11}$ 이므로 이를 이용하여 pH에 따르는 화학종의 농도를 계산하면 Table 2와 같다.

pH 10.0 이상의 높은 pH 범위에서는 반응속도가

수산화이온 농도에 직접 비례하는데, 이에 대하여는 Karash⁹⁾가 설명한 바와 같이 FC유도체의 탄소-탄소 이중결합에 주로 음이온이 직접 첨가된다고 할 수 있으며, 이때 주로 2차 해리된 [⁻SCH₂COO⁻]가 첨가되며, ~COO⁻쪽 보다는 친핵성이 큰 ⁻SCH₂~ 쪽으로 첨가되어 다음과 같은 반응메카니즘에 의해 반응이 진행 되리라 생각된다.

<pH 10.0 이상>



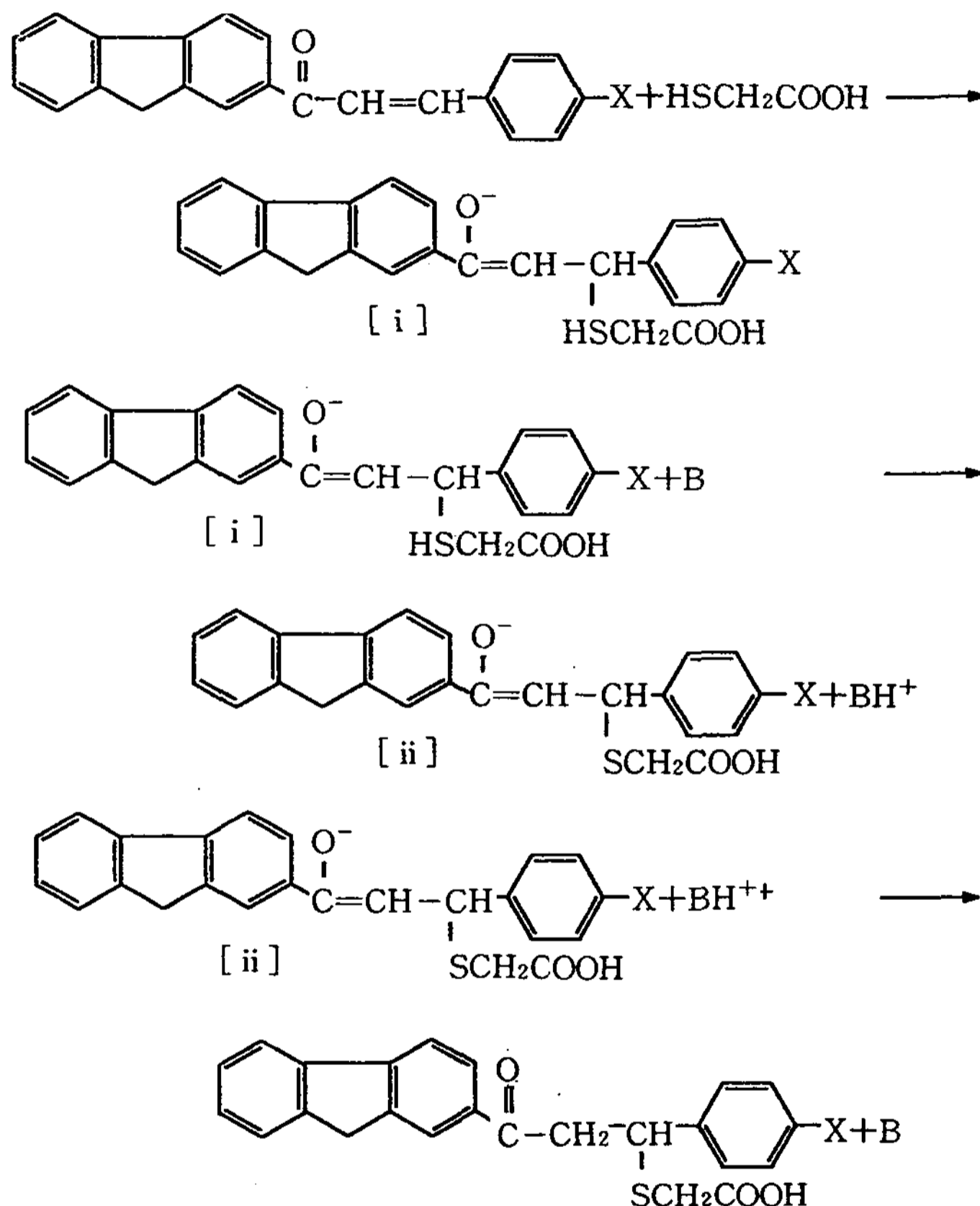
Scheme 1.

한편, pH와 무관한 부분에서는 수산화 이온농도에 비례하지 않으므로 그 반응메카니즘은 다를 것이라 생각된다. FC에 첨가되는 친핵제로는 H₂O, OH⁻등을 생각할 수 있으나 대부분 낮은 pH에서는 해리되지 않거나 그 농도가 매우 작고, 첨가속도 또한 매우 느리므로 무시할 수 있다. 그러므로 pH에 무관한 부분에서는 대부분 [S⁻CH₂COOH], [HSCH₂COO⁻]으로 존

재하고 있다.

이때 pH에 따라 농도비는 각각 다르지만 pH변화에 따라 속도상수변화가 거의 없으므로 두 물질의 반응성은 거의 비슷하다고 가정 하였다. 그러므로, pH에 무관한 부분의 반응메카니즘은 다음과 같이 가정하였다.

<pH 1.0~9.0>



위의 메카니즘에서는 FC유도체에 HSCH₂COOH가 직접 첨가되어 FC유도체와 평형을 이루어 중간체 [i]이 생성된 후, 일반염기에 의하여 제2단계는 느리게 일어나서 중간체 [ii]이 생성되며, 이때 중간체 [ii]와 같은 음이온이 양성자를 받아들이는 속도는 빠르므로 제3단계는 빠르게 진행될 것이다. 그러므로 일반염기가 중간 정도의 값을 가지므로 제 1, 2단계가 전체 반응속도 결정단계에 영향을 줄 것이다. 그러나

중간체 [i]과 같은 쌍극성 이온을 분리하여 확인할 수는 없었지만 산성용액에서 β-nitrostyrene의 가수분해 반응¹⁰⁾에서도 이와같은 가정을 통하여 실험결과를 설명한 바 있다.

6. 첨가 생성물 확인

FC [I]유도체 0.01M(2.96g)을 에탄올 30mL에 용해시키고 1N NaOH 0.05mL를 가하여 혼합물을 교

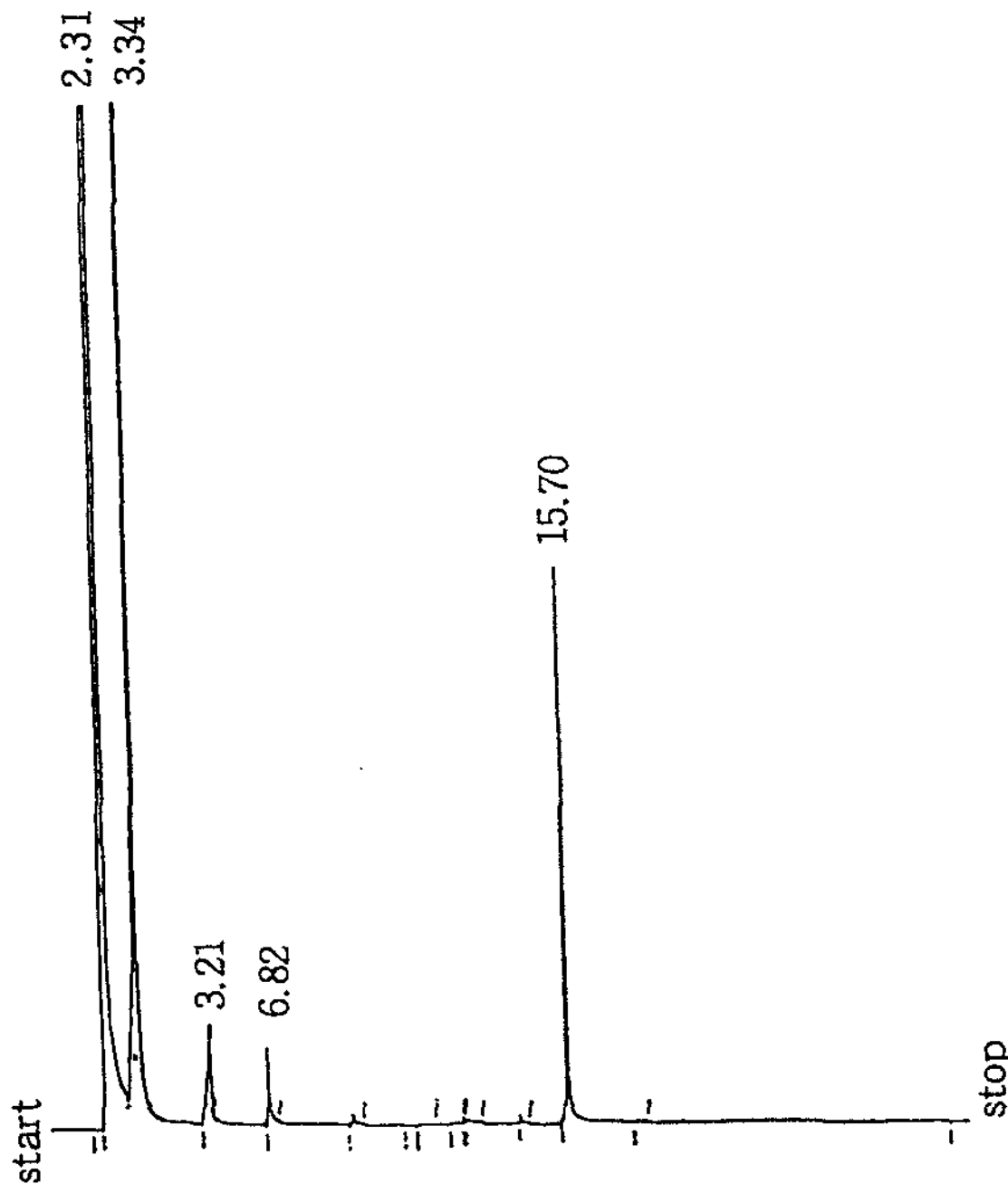


Fig. 5. GC chromatogram of FC-β-TA.

반하면서 25°C로 유지하였다.

별도로 TA 0.02M(1.44g)을 에탄올 10mL에 용해시키고, 이 용액을 분액깔때기로 약 50분간에 걸쳐 적하하면서 약 20시간 정도 교반하였다. 후에 이 용액을 0°C에서 약 48시간 동안 방치하여 생긴 침전물을 여과한 다음 에탄올로 재결정하여 FC-β-TA의 흰색 결정 0.85g을 얻었다.

이것을 GC로 분석한 결과, Fig. 5와 같이 FC의 RT는 6.8이고, TA의 RT는 5.2이었는데 첨가반응 합성 후, FC-β-TA가 15.7임을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

다양한 FC유도체를 합성하여 이들 유도체에 대한

친핵성 첨가반응속도를 측정하여 친핵성 첨가속도상수를 구하였으며 일반염기 효과, 치환기 효과, 친핵성 첨가반응 생성물 등을 살펴본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. FC유도체[I]의 친핵성 첨가반응속도상수를 측정하여 넓은 pH 범위에서 적용될 수 있는 반응속도식을 구한 결과, 비교적 실험값과 계산값이 잘 일치하였다.

2. 친핵성 첨가 최종생성물은 FC-β-TA이었다.

3. 친핵성 첨가반응속도식과 일반염기 효과, 치환기 효과 등의 실험결과를 토대로부터 FC유도체의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 제안하였다.

문 헌

1. *Ibid.*, Micheal addition, John Wiley & Sons, New York, 221(1977).
2. H. O. House, "Modern Synthetic Reaction", W. A. Benzamin Inc., 595(1972).
3. A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, 35, 251(1887).
4. E. D. Bergman, "Organic Reaction", John Wiley & Sons Inc., New York, Vol. 10, 191 (1959).
5. N. E. Holden and A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 2368(1931).
6. E. A. Royals, "Advanced Organic Chemistry", Prentice-Hall Inc., New York, 794(1958).
7. J. D. Surmatis, *et al.*, *J. Org. Chem.*, 35, 1053 (1970).
8. H. Esterbauer, A. Ertl and N. Scholz, *Tetrahedron*, 32, 285(1976).
9. H. Esterbauer, H. Zoller and N. Scholz, *Zeitschrift fur Naturforsch*, 30c, 466(1975).