

β -Nitrostyrene 유도체에 대한 Thiourea의 친핵성 첨가반응에 관한 반응속도론적 연구

金泰麟[†] · 鄭然秀 · 鄭明淑*

고려대학교 화학과

*단국대학교 화학과

(1990. 11. 14 접수)

Kinetic Studies on the Nucleophilic Addition of Thiourea to β -Nitrostyrene Derivatives

Tae-Rin Kim[†], Yeun-Soo Chung, and Myung-Sook Chung*

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

*Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received November 14, 1990)

요 약. β -Nitrostyrene 유도체(p -H, p -Cl, p -CH₃, p -OCH₃, p -NO₂)에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응 속도를 자외선 분광분석법으로 측정하여 pH에 따르는 반응속도 상수의 변화, general base 및 치환기 효과 등으로부터 넓은 pH 범위에서 실험치와 잘 일치하는 반응속도식을 구하였고, 실험사실에 잘 맞는 반응 메카니즘을 제안하였다. 즉, pH 9.00 이상에서의 반응속도는 hydroxide ion의 농도에 비례하는 sulfide anion이 첨가되는 전형적인 Michael type의 반응이 일어나며, pH 9.00~7.00에서는 thiourea의 중성분자와 그의 anion들이 경쟁적으로 첨가되며 pH 7.00 이하에서는 thiourea의 중성분자만이 첨가됨을 알았다.

ABSTRACT. The rate constants for the nucleophilic addition reactions of thiourea to β -nitrostyrene derivatives(p -H, p -Cl, p -CH₃, p -OCH₃, p -NO₂) were determined by UV spectrophotometer and rate equations which can be applied over a wide pH ranges were obtained. On the basis of substituent effect, general base catalysis and rate equations, a reaction mechanism was proposed and revealed quantitatively. Above pH 9.00, sulfide anion adds to the double bond(Michael type addition) and between pH 7.00 and 9.00, the neutral molecules and its anions add to the double bond competitively. Below pH 7.00, the addition reaction to double bond is initiated by the addition of neutral thiourea molecule.

서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 일반적인 첨가반응은 먼저 친전자체가 첨가되는 친전자성 첨가반응이다. 그러나 이중결합 옆에 전자를 끄는 기가 있으면 친핵체가 먼저 첨가되는 이른바 Michael 반응이 일어난다. 이 반응에서 이중결합 첨가물로는 α,β -불포화 케톤, 알데히드, 에스테르, 니트릴, 니트로 화합물 및 polyhalo olefin 등이 있고, 그리고 친핵체로는 엔올레이트 음이온 및 알코올, 아민, thiol 등이 흔히 쓰인다¹.

Michael-형 반응에서 반응성은 친핵체의 염기도와 탄소-탄소 이중결합의 극성에 달려 있으며 일반적으로 polyhalo olefin, 니트릴, 에스테르, 케톤의 순으로 반응성이 증가한다².

Jung 등³은 N-methylmorpholine을 촉매로 β -nitrostyrene에 cysteine을 첨가시켜 생성물을 분리확인 하였으며, Kamlet 등⁴은 중성 및 산성용액에서 β -nitrostyrene에 대한 babituric acid의 첨가반응속도를 반응속도론적으로 연구하였다.

Crowell⁵ 및 Kim 등⁶은 β -nitrostyrene의 가수분해

반응의 연구에서 산성 용액에서는 염기성 용액에서와 전혀 다른 복잡한 반응메카니즘으로 진행된다는 것을 알았으며 이것을 반응속도론적으로 규명하였다.

Esterbauer 등⁷은 α, β -불포화 알데히드와 cysteine과의 반응에서 두 분자의 cysteine이 첨가되어 thiazolidine 유도체를 만든다는 사실을 밝혔으며, 또한 α, β -불포화 카르보닐 화합물과 glutathion 사이의 반응을 반응속도론적으로 연구하였다⁸.

Patai 등⁹은 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ 와 morpholine과의 첨가 반응에서 X의 치환기 효과를 반응속도론적으로 연구한 결과 그 반응성의 순서는 다음과 같음을 알았다. $\text{COPh} > \text{SO}_3\text{ph} > \text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{COOpH} > \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p} > \text{COOCH}_3 > \text{CN} > \text{CONH}_2 > \text{PO}(\text{COC}_2\text{H}_5)_3 > \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$.

Bauer 등^{10,11}은 acrylonitrile 및 acrylamides와 2- 및 4-vinylpyridine에 대한 thiourea의 첨가생성물을 분리확인 하였다.

Eckstein 등¹²은 triethylamine 존재하에서 β -nitrostyrene에 thiophenol 유도체를 반응시켜 첨가생성물을 분리하였고 이 첨가생성물이 살균, 살충 및 구충 효과가 있음을 밝혔다. 또한 α, β -불포화 카르보닐 화합물과 sulfhydryl 화합물과의 반응에서 생성된 첨가생성물 역시 항종양성 및 항균성을 가지고 있음을 알았다¹³⁻¹⁶.

또한, Bernasconi의 친핵성 첨가반응에 대한 일련의 연구가 있다¹⁷⁻²⁵. 위와 같이 activated double bond에 대한 친핵성 첨가반응으로 시작되는 가수분해 반응 및 친핵성 첨가반응 메카니즘 및 첨가반응 생성물의 분리는 일부 이루어지고 있으나 산성 용액에서의 첨가반응에 대한 반응속도론적 연구는 잘 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 β -nitrostyrene 유도체를 합성하여 이에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응에 대한 반응속도 상수를 측정하여 반응속도에 미치는 pH의 영향, general base catalysis 및 치환기효과 등에 의해 첨가반응 메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 합성에 사용한 benzaldehyde, nitromethane, thiourea, *p*-chlorobenzaldehyde, *p*-

methoxybenzaldehyde 및 *p*-nitrobenzaldehyde는 Merck(독일) 제품을, *p*-tolualdehyde는 Eastman(미국) 제품을 사용하였다.

합성된 물질의 확인에 사용한 적외선 분광분석기는 Perkin Elmer Infrared Spectrophotometer 710 B형, NMR은 Varian Model EM 360A(60 MHz), G.C는 Pye Unicam G.C.D. Chromatography이며 반응속도 측정에 사용한 자외선 분광기는 Pye Unicam SP 500 Series 2형 이었다.

β -Nitrostyrene 유도체의 합성. β -Nitrostyrene의 합성 및 그의 유도체는 이미 알려진 방법에 의해 합성하였다²⁶.

반응속도 측정. 반응속도 측정에 사용한 용액은 pH 3.00 이하에서는 HCl을, pH 4.00~6.00 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.00에서는 phosphate buffer를, pH 8.00~10.00에서는 boric acid와 NaOH를 사용하여 완충용액을 만들었고 pH 11.00 이상에서는 NaOH만을 사용하였으며, 모든 완충용액은 NaCl을 가하여 ion의 세기가 0.1이 되도록 하였다.

100 ml 메스플라스크에 98 ml의 완충용액을 넣고 25°C로 유지된 항온조에 담고 여기에 $3.0 \times 10^{-3} M$ β -nitrostyrene의 알코올 용액 1 ml와 $3.0 \times 10^{-3} M$ thiourea 1 ml를 가하여 시간에 따른 β -nitrostyrene의 농도변화 즉, 흡광도의 변화를 최대 흡수파장인 311 nm에서 자외선 분광기로 측정하였다.

결 과

반응차수 결정과 반응속도 상수 측정. 이 반응이 이차반응인가를 확인하기 위하여 시간에 따른 β -nitrostyrene의 농도 변화를 이차반응속도식에 대입하여 직접 구한 반응속도 상수와 thiourea의 농도를 변화시켜 가며 유사 일차반응으로 간접적으로 구한 반응속도 상수를 비교하여 보았다. 한 예로, pH 4.00에서 β -nitrostyrene의 농도를 일정하게 하고 thiourea의 농도를 변화시켜 가면서 반응시켜 시간에 따른 β -nitrostyrene의 흡광도 변화를 그려본 결과 전형적인 유사 일차반응임을 알았다. 그 기울기 즉 유사 일차반응속도 상수를 구하고, 이것을 thiourea의 농도에 대하여 다시 그려보면 직선이 되며 이 직선의 기울기 $k = 1.03 \times 10^{-4} (M^{-1} \text{sec}^{-1})$ 가 이

Table 1. Rate constants for the addition reaction of thiourea to β -nitrostyrene at various pH and 25°C

pH	Buffer solution	$k_t(M^{-1}sec^{-1})$	
		obs.	calc.
0.0	HCl	0.917×10^{-1}	9.18×10^{-2}
1.0	HCl	0.92×10^{-1}	9.18×10^{-2}
2.0	HCl	0.919×10^{-1}	9.19×10^{-2}
3.0	HCl	0.92×10^{-1}	9.28×10^{-2}
4.0	HOAc+NaOAc	1.13×10^{-1}	1.01×10^{-1}
5.0	HOAc+NaOAc	1.67×10^{-1}	1.64×10^{-1}
6.0	HOAc+NaOAc	3.20×10^{-1}	3.14×10^{-1}
7.0	$KH_2PO_4 + K_2HPO_4$	3.85×10^{-1}	3.73×10^{-1}
8.0	$H_3BO_3 + NaOH$	4.05×10^{-1}	3.96×10^{-1}
8.5	$H_3BO_3 + NaOH$	4.28×10^{-1}	4.34×10^{-1}
9.0	$H_3BO_3 + NaOH$	5.30×10^{-1}	5.53×10^{-1}
9.5	$H_3BO_3 + NaOH$	9.15×10^{-1}	9.26×10^{-1}
10.0	$H_3BO_3 + NaOH$	2.11	2.11
10.5	$H_3BO_3 + NaOH$	5.16	5.50
11.0	NaOH	16.43	17.68

Table 2. Rate constants for the addition reaction of thiourea to β -nitrostyrene derivatives at various pH and 25°C

pH	$k_{tobs}(M^{-1}sec^{-1})$			
	<i>p</i> -methoxy	<i>p</i> -methyl	<i>p</i> -chloro	<i>p</i> -nitro
0.0	1.69×10^{-2}	3.02×10^{-2}	1.11×10^{-1}	1.54×10^{-1}
1.0	1.71×10^{-2}	3.04×10^{-2}	1.12×10^{-1}	1.52×10^{-1}
2.0	1.71×10^{-2}	3.04×10^{-2}	1.11×10^{-1}	1.54×10^{-1}
3.0	1.73×10^{-2}	3.08×10^{-2}	1.16×10^{-1}	1.55×10^{-1}
4.0	2.50×10^{-2}	3.37×10^{-2}	1.53×10^{-1}	2.14×10^{-1}
5.0	5.63×10^{-2}	5.43×10^{-2}	3.05×10^{-1}	3.45×10^{-1}
6.0	9.80×10^{-2}	1.29×10^{-1}	4.29×10^{-1}	4.77×10^{-1}
7.0	1.20×10^{-1}	1.73×10^{-1}	4.31×10^{-1}	4.91×10^{-1}
8.0	1.25×10^{-1}	1.91×10^{-1}	4.74×10^{-1}	5.45×10^{-1}
8.5	1.35×10^{-1}	2.13×10^{-1}	5.88×10^{-1}	6.94×10^{-1}
9.0	2.05×10^{-1}	2.83×10^{-1}	1.05	1.29
9.5	3.80×10^{-1}	4.80×10^{-1}	1.84	2.37
10.0	9.61×10^{-1}	1.12	5.15	6.62
10.5	2.95	3.19	14.8	18.6
11.0	7.21	10.7	44.3	59.4

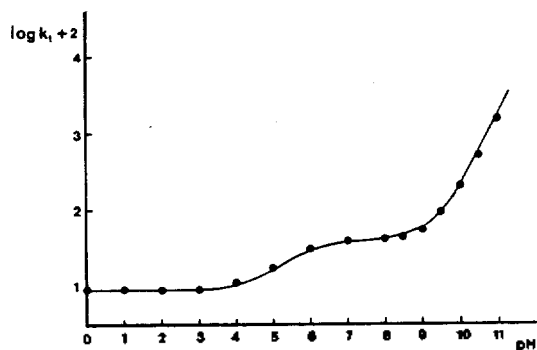


Fig. 1. pH-rate profile for the addition reaction of thiourea to β -nitrostyrene at 25°C. Circles are experimental points and the curve is drawn according to equation(8).

반응의 이차속도상수가 될 것이다. 한편, β -nitrostyrene과 thiourea의 초기 농도($3.0 \times 10^{-5} M$)를 일정하게 하고 흡광도를 측, 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 직접 구한 이차반응속도 상수는 $k_t = 1.13 \times 10^{-1} (M^{-1}sec^{-1})$ 이 되며 앞의 값과 잘 일치하므로 이 반응이 이차반응임을 알았다. 위와 같은 방법으로 넓은 pH 범위에서 구한 k_t 값을 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. Table 1의 k_t 값과 Fig. 1의 곡선은 뒤에 나오는 반응속도식 (12)식에 의해 계산한 값이다. Table 2는 같은 방법으로 β -nitrostyrene 유도체에

대한 결과이다.

General base 효과. 이 반응속도가 general base에 의해 촉진 되는지 알기 위해 CH_3COOH 와 CH_3COONa 의 농도비를 1 : 1로(이 때 pH 4.78)하여 acetate ion의 농도 변화에 따른 반응속도 상수를 측정하여 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 이 반응은 pH 4.78에서 general base에 의해 촉진되기는 하지만 acetate ion의 농도가 어느 정도 커지면 극대값을 갖게 됨을 알 수 있다.

치환기 효과. 반응속도에 미치는 치환기의 영향을 고찰하기 위해 pH 1.00, pH 5.00 및 pH 10.00에서 β -nitrostyrene 유도체에 대한 thiourea의 $\log k_t$ 값을 Hammett σ 값에 대해 그려 본 결과 Fig. 3과 같다. 이 직선들로부터 ρ 값을 구해 보면 thiourea의 경우 pH 1.00에서 0.81이 되며, 또 이 반응이 electron withdrawing group에 의해 촉진됨을 알았다.

고찰 및 결과

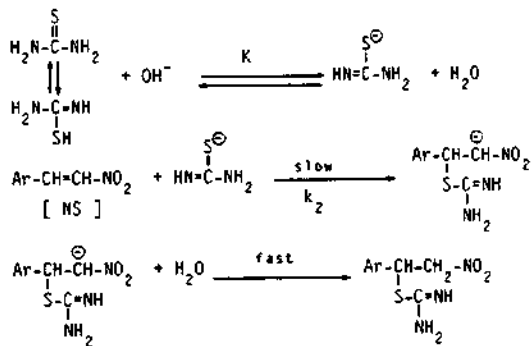
β -Nitrostyrene에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응속도는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH 3.00 이하에서는 산성 농도에 관계 없이 거의 일정한 값을 가지지만 pH 3.00~8.00 사이에서는 복잡한 곡선을

나타내고, pH 9.00 이상에서는 pH에 따르는 log k_t 의 기울기가 1이되어 반응속도가 hydroxide ion의 농도에 비례함을 알 수 있다. 따라서 반응속도 상수 k_t 는 다음과 같이 두 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있다.

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

(1)식의 오른쪽 두번째 항 즉, hydroxide ion의 농도에 비례하는 부분은 염기성 용액에서 음이온이 먼저 첨가되는 이른바 Michael 첨가반응에 해당하는 부분이며, k_{10} 는 나머지 복잡한 과정을 나타내는 부분이라 할 수 있다.

비교적 높은 pH에서 볼 수 있는 hydroxide ion의 농도에 비례하는 경우 다음과 같은 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각된다.



윗 반응의 속도식은 다음 (2)식과 같이 hydroxide ion의 농도에 비례함을 알 수 있다.

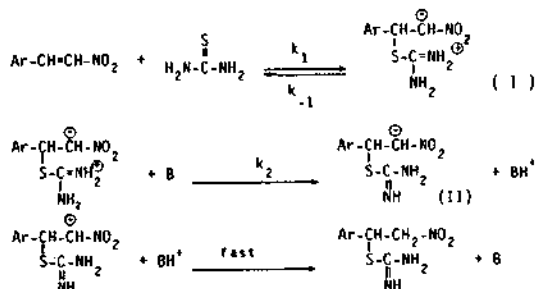
$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= k_2[\text{NS}][\text{RS}^-] \\
 &= K k_2[\text{NS}][\text{RSH}][\text{OH}^-] \\
 &= k_t'[\text{NS}][\text{RSH}][\text{OH}^-] \quad (2)
 \end{aligned}$$

즉 $k_t = k_1^{OH}[OH^-]$

윗 식과 같이 hydroxide ion의 농도에 비례하는 부분은 센 염기 속에서도 이중결합에 음이온이 먼저 첨가되는 Michael 첨가반응이라고 볼 수 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 낮은 pH 범위에서의 첨가반응속도 상수 k_t 는 hydroxide ion 농도에 비례하지 않으므로 위와는 다른 과정을 거쳐 반응이 진행되리라고 예상된다. 산성 용액에서 thiourea는 해리하지 않은 중성분자로 존재하며, 이것이 β -nitrostyrene에 첨가된다고 생각할 수 있다. 이 때 β -

nitrostyrene에 첨가되는 화학종으로는 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{S}, \text{NH}_2$ H_2O 및 OH^- 를 고려할 수 있겠으나, 낮은 pH에서는 OH^- 를 무시할 수 있고 H_2O 가 첨가되는 속도로 매우 느리므로 무시할 수 있다. pH 1.00~3.00 사이에서 thiourea의 중성분자와의 반응만을 고려해서 다음과 같은 메카니즘을 가정해 보았다.



여기서 B는 general base이다.

(I)과 같은 형의 중간체는 산성 용액에서 acrylonitrile 및 vinylpyridine에 대한 thiourea의 첨가반응에서 분리되었다^{10,11}. 중간체(II)와 같은 음이온이 hydronium ion과 같은 센 산으로부터 양성자를 받아들이는 속도는 대단히 빠르므로⁶ 전체 반응속도는 1단계와 2단계 반응에 의해 지배될 것이다. 극단적인 경우를 생각하면 general base의 농도가 매우 큰 경우에는 1단계가 반응속도 결정단계가 되며, 반응속도 상수 k_{10} 는 일정한 값 k_1 을 갖게 된다. 이것은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 general base인 acetate ion의 농도가 어느 정도 커지면 반응속도 상수가

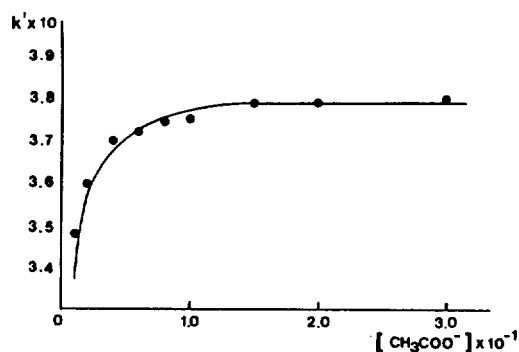


Fig. 2. General base catalyzed addition reaction of thiourea to β -nitrostyrene at pH 4.78 and 25°C. Circles are experimental points and the curve is drawn according to equation(11).

일정한 값을 갖는다는 실험적 사실과 잘 일치한다. General base의 중간 농도에서는 1단계와 2단계가 다 같이 반응속도에 영향을 미치기 때문에 우리가 측정할 수 있는 반응속도 상수 k_{10} 는 여러 가지 상수를 내포하게 된다. 위에서 가정한 반응메카니즘과 같이 일반적으로 제 1단계가 가역반응 제 2단계가 비가역반응이고 중간체(I)이 대단히 불안정 하며, 반응 중 농도가 변하지 않고 미량으로 존재한다면 중간체(I)에 대해 steady-state approximation을 적용시켜 실제 측정할 수 있는 반응속도 상수 k_{10} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \cdot k_2 \Sigma[B]} \quad (3)$$

식 (3)에서 general base의 농도가 커지면 k_{10} 이 k_1 으로 될을 알 수 있다. 산성에서는 촉매작용을 하는 general base로서는 H_2O 와 hydroxide ion을 생각할 수 있으므로 (3)식을 (4)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})[k_2^{H_2O}[H_2O] + k_2^{OH}[OH^-]]} \quad (4)$$

pH 3.00 이하에서는 hydroxide ion의 농도는 매우 작으므로 $k_2^{OH}[OH^-]$ 는 $k_2^{H_2O}[H_2O]$ 에 비해 무시할 수 있을 정도로 작아 (4)식은 (5)식으로 유도할 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})[k_2^{H_2O}[H_2O]]} \quad (5)$$

식 (3)에서 general base의 농도가 커지면 k_{10} 는 극대치 k_1 을 취하게 되는데, k_{10} 의 극대치 k_1 은 Fig. 2에서 나타난 것 처럼 $3.80 \times 10^{-1} M^{-1} sec^{-1}$ 이다. pH 3.00 이하에서는 hydroxide ion의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 $k_1 = 3.80 \times 10^{-1} M^{-1} sec^{-1}$ 값과 pH 0.00에서의 $k_1 = 9.17 \times 10^{-2} M^{-1} sec^{-1}$ 을 식 (1)에 대입해서 얻은 $k_{10} = 9.17 \times 10^{-2}$ 의 값으로부터 k_1/k_{-1} ($k_2^{H_2O}[H_2O]$) = 1.21×10^{-1} 을 얻었다. (4)식의 k_1/k_{-1} ($k_2^{OH}[OH^-]$)는 hydroxide ion의 농도가 비교적 커서 general base로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타난다. pH 3.00~8.00 사이의 pH 5.00에서

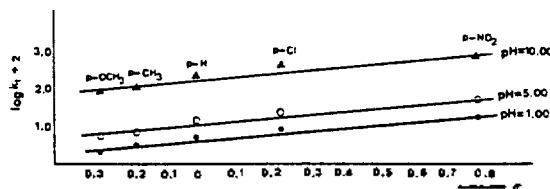


Fig. 3. Hammett plots for the addition reaction of thiourea to β -nitrostyrene derivatives at various pH.

$k_1 = 1.64 \times 10^{-1}$, $k_1 = 3.80 \times 10^{-1}$, $k_1/k_{-1}(k_2^{H_2O}[H_2O]) = 1.21 \times 10^{-1}$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-9}$ 을 (4)식에 대입해서 $k_1/k_{-1} k_2^{OH} = 1.68 \times 10^8$ 을 얻었다. 위에서 구한 모든 상수를 (4)식에 대입하면 pH 5.00에서 k_{10} 는 (6)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{3.80 \times 10^{-1}} + \frac{1}{1.21 \times 10^{-1} + 1.68 \times 10^8 [OH^-]} \quad (6)$$

$$k_{10} = \frac{4.60 \times 10^{-2} + 6.38 \times 10^7 [OH^-]}{5.01 \times 10^{-1} + 1.68 \times 10^8 [OH^-]} \quad (7)$$

pH 9.00 이상에서의 반응속도 상수는 hydroxide ion의 농도에 비례하므로 pH 10.00에서 $k_1 = 2.11$, $[OH^-] = 10^{-4}$, $k_1 = 3.80 \times 10^{-1}$ 을 (1)식에 대입하면 pH에 따른 전체 반응속도 상수 k_1 은 다음 식 (8)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k_1 = k_{10} + k_1^{OH}[OH^-] = \frac{4.60 \times 10^{-2} + 6.38 \times 10^7 [OH^-]}{5.01 \times 10^{-1} + 1.68 \times 10^8 [OH^-]} + 1.73 \times 10^4 [OH^-] \quad (8)$$

Table 2에 있는 계산치는 식 (8)에 의해 계산한 값들이고 Fig. 1의 곡선도 이 식에 의해 그려진 것이며, 실험치와 대체로 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 위에서 가정한 메카니즘에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있다. (8)식에 의하면 낮은 pH에서의 thiourea의 첨가반응 특히 잘 규명되지 않았던 산성용액에서의 친핵성 첨가반응 메카니즘도 잘 설명할 수 있다. 또, general base로서 H_2O , OH^- , CH_3COO^- 를 고려한다면 k_{10} 는 (4)식으로부터 (9)식을 유도할 수 있고,

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{1}{k_1} +$$

$$\frac{1}{(k_1/k_{-1})\{k_2^{H_2O}[H_2O] + k_2^{OH}[OH^-] + k_2^{OAC}[OAC^-]\}} \quad (9)$$

위에서 구한 상수값과 실험값을 (9)식에 대입하면 (10)식을 얻을 수 있으며 이 식에 (8)식에서 hydroxide ion에 비례하는 항을 첨가시켜 식 (11)을 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_{10}} = \frac{6.02 \times 10^{-1} + 2.83 \times 10^2 [OAC^-]}{8.44 \times 10^{-2} + 1.08 \times 10^2 [OAC^-]} \quad (10)$$

$$\frac{1}{k_i} = \frac{8.44 \times 10^{-2} + 1.08 \times 10^2 [OAC^-]}{6.02 \times 10^{-1} + 2.83 \times 10^2 [OAC^-] + 1.73 \times 10^4 [OH^-]} \quad (11)$$

k_{calc} 와 Fig. 2의 곡선은 (11)식에 의해서 계산된 값이며 실험치와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

같은 방법으로 여러 β -nitrostyrene 유도체에 대한 thiourea의 첨가반응속도 상수식은 다음과 같다.

p-Methoxy- β -nitrostyrene :

$$k_i = \frac{2.11 \times 10^{-3} + 1.06 \times 10^7 [OH^-]}{1.25 \times 10^{-1} + 1.01 \times 10^8 [OH^-] + 8.56 \times 10^3 [OH^-]}$$

p-Methyl- β -nitrostyrene :

$$k_i = \frac{6.49 \times 10^{-3} + 7.20 \times 10^6 [OH^-]}{2.11 \times 10^{-1} + 4.16 \times 10^7 [OH^-] + 9.47 \times 10^3 [OH^-]}$$

p-Chloro- β -nitrostyrene :

$$k_i = \frac{6.82 \times 10^{-2} + 3.37 \times 10^8 [OH^-]}{6.19 \times 10^{-1} + 7.10 \times 10^8 [OH^-] + 4.68 \times 10^4 [OH^-]}$$

p-Nitro- β -nitrostyrene :

$$k_i = \frac{1.13 \times 10^{-1} + 4.25 \times 10^8 [OH^-]}{7.35 \times 10^{-1} + 8.25 \times 10^8 [OH^-] + 6.10 \times 10^4 [OH^-]}$$

위와 같이 β -nitrostyrene 유도체에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응도 그 반응메카니즘을 반응 속도론적으로, 정량적으로 설명할 수 있었다.

이 연구는 문교부 학술연구조성비의 도움으로 수행하였다.

인용문헌

- H. O. House, "Modern synthetic Reactions". W. A. Benjamin Inc., p. 595, 1972.
- C. F. Koelsch and S. T. Rolfson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1871(1950).
- V. G. Jung, M. Fouad, and G. Heusel, *Angew. Chem.*, **24**, 876(1975).
- M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4896(1955).
- T. I. Crowell and A. W. Francis Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 591(1960).
- T. I. Crowell and T. R. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6781(1973).
- H. Esterbauer, A. Ertl and N. Scholz, *Tetrahedron*, **32**, 285(1976).
- H. Esterbauer, H. Zollner and N. Scholz, *Zeitschrift fur Naturforsch.*, **30c**, 466(1975).
- H. Shemher, Z. Rapport, and S. Patai, *J. Chem. Soc.*, 1469(1970).
- L. Bauer and T. L. Welsh, *J. Org. Chem.*, **26**, 1443(1961).
- L. Bauer and L. A. Gardella, Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 82(1961).
- Z. Eckstein, Z. Ejmocki, W. Sobotka, and T. Urbanski, *Polish Pat.*, **43**, 915(1960).
- R. A. Alarcon and J. Meienhofer, *Nature*, **233**, 250(1971).
- H. Zollner, *Biochem. Pharm.*, **22**, 1171(1973).
- R. W. Kimes and D. R. Morris, *Biochem. Biophys. Acta*, **288**, 235(1971).
- P. J. Corney, J. T. Nodes, T. F. Slater, and G. W. White, *Europ. J. Cancer*, **11**, 231(1975).
- C. F. Bernasconi and G. D. Leonarduzzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5133(1982).
- C. F. Bernasconi and S. Fornarine, *ibid.*, **102**, 5329(1980).
- C. F. Bernasconi and D. J. Carre', *ibid.*, **101**, 2698(1979).
- C. F. Bernasconi and M. Panda, *J. Org. Chem.*, **52**, 3042(1987).
- C. F. Bernasconi, D. A. Kliner, and A. S. Mullin, *J. Org. Chem.*, **53**, 3342(1988).
- C. F. Bernasconi and F. Terrier, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **109**, 7115(1987).
23. C. F. Bernasconi and F. Terrier, *ibid.*, **110**, 6514 (1988).
24. C. F. Bernasconi and R. B. Killion, *J. Org. Chem.*, **54**, 2878(1989).
25. C. F. Bernasconi and P. Paschalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5893(1989).
26. N. A. Lange and W. E. Hambourger, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3865(1931).