

신남산 유도체 VI. Cinnamenylisophorone 유도체에 대한 Thiourea의 친핵성 첨가반응메카니즘과 그 반응속도론적 연구

정덕채* · 이기창 · 황용현 · 류정욱 · 윤철훈

*인천대학교 화학과
명지대학교 화공학과

Cinnamic Acid Derivatives VI, The Kinetics and Mechanism of the Nucleophilic Addition of Thiourea to Cinnamenylisophorone Derivatives

Jung, Duck-Chae* · Lee, Ki-Chang · Hwang, Young-Hyun
Ryu, Jung-Wook · Yun, Cheol-Hun

*Dept. of Chemistry, Incheon University
Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

(Received July. 22, 1993)

ABSTRACT

The kinetics of the addition of thiourea to cinnamenylisophorone derivatives (X: H, *p*-Br, *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-OCH₃) was investigated using ultraviolet spectrophotometry in 20%(v/v) dioxane-H₂O at 25°C. A rate equation which can be applied over wide pH range (pH 1.0~13.0) was obtained.

In order to investigate the substituent effects of cinnamenylisophorone derivatives, Hammett constant was plotted. As the result, the rate of nucleophilic addition of thiourea to cinnamenylisophorone derivatives was facilitated by electron donating group. It was found that addition of neutral thiourea which was not dissociated at the pH 1.0~9.0 was proceeded, the reaction was proceeded by addition of dissociated anion of thiourea above the pH 10.0.

On the basis of this kinetic study, the reaction mechanism of nucleophilic addition of thiourea was investigated.

I. 서 론

Cinnamenylisophorone의 출발물질인 이소포론의 친핵성 반응에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 이소포론과 벤즈알데히드와의 반응은 이소포론의 3-위치 탄소의 메틸기와 알데히드가 반응하여 cinnamenylisophorone의 생성물이 얻어진다.¹⁾ 이는 이소포론의 5-위치의 탄소에 결합된 두개의 메틸기가 4, 6-위치와의 반응을 방해하고 있는 것으로 생각되어 진다. 이와같이 합성한 cinnamenylisophorone은 벤즈알

데히드의 치환기에 따라 여러가지 색상을 나타내는 특이한 물질인 것으로 알려져 있다.²⁾

특히 이 화합물의 구조에는 탄소-탄소 이중결합이 있기 때문에 이 화합물은 다른 화합물과 쉽게 반응이 일어나는 것으로 생각되어 진다.

탄소-탄소 이중결합의 첨가반응에는 흔히 볼 수 있는 친전자성 및 친핵성 첨가반응이 있다. 친핵성 첨가반응, 이른바 Michael형 반응은 탄소음이온이 생성된 후 양성자가 첨가되는 경로로 일어남이 밝혀졌으며³⁾ 이러한 반응을 행하는 화합물로는 α , β -불포화 케톤, 알데히드, 에스테르, 니트릴 화합물 외에

quinone, monoimide와 diimide 화합물들이 있고 이들 화합물에 첨가되는 친핵제로는 엔올레이트, 알코올, 아민 및 thiol 등이 있다.⁴⁾

신남산 계열의 화합물들은 반응성이 커서 많은 유도체를 생성할 수 있기 때문에 중요시 되고 있으며, 이 일종인 cinnamethylisophorone은 염료와 도료 등에서 널리 사용되고 있으며 특히 캔 종류의 코팅용으로 많이 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 신남산계열의 일종인 cinnamethylisophorone 유도체(X:H, *p*-Br, *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-OCH₃)를 합성하여 thiourea를 첨가 반응시켜 넓은 pH 범위에서 속도상수를 측정하여 이를 반응 속도론적으로 고찰하였다. 즉 이를 합리적으로 설명할 수 있는 반응 속도식을 유도하고, 이를 토대로 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과 등의 결과로부터 이 화합물의 친핵성 첨가반응 메커니즘을 규명하였다.

II. 실험

1. 합성실험

Cinnamethylisophorone 유도체는 벤즈알데히드류(X:H, *p*-Br, *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-OCH₃)와 이소포론을 축합하여 합성하였으며, 합성된 화합물들을 IR, NMR, UV 스펙트럼 및 mp 등으로 확인하였다.⁵⁾

- 1) 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one[I]
수율 : 75%, mp : 78~79.5°C
UV(EtOH) : λ_{max} 327nm
- 2) 1,1-dimethyl-3-(4'-bromo)styryl-3-cyclohexen-5-one[II]
수율 : 72%, mp : 105~107°C
UV(EtOH) : λ_{max} 328nm
- 3) 1,1-dimethyl-3-(4'-methyl)styryl-3-cyclohexen-5-one[III]
수율 : 70%, mp : 80.0~81.0°C,
UV(EtOH) : λ_{max} 328nm
- 4) 1,1-dimethyl-3-(3'-methyl)styryl-3-cyclohexen-5-one[IV]
수율 : 68%, mp : 85.5~87.0°C
UV(EtOH) : λ_{max} 330nm
- 5) 1,1-dimethyl-3-(4'-methoxy)styryl-3-cyclohexen-5-one[V]
수율 : 69%, mp : 63.5~64.0°C

UV(EtOH) : λ_{max} 352nm

2. 첨가반응 속도상수의 측정

반응속도 상수측정에 사용된 용액은 20% dioxane-H₂O 혼합용액이었으며, 완충용액은 전보⁶⁾와 같이 제조하였다.

100ml 메스플라스크에 98ml의 완충용액을 가한 후, 25°C로 조절된 항온조 속에 담그어 온도 평형이 이루어지게 하였다. 여기에 2.0×10^{-3} M의 cinnamethylisophorone 유도체 [I]~[V]의 에탄올 용액 1.0ml와 2.0×10^{-3} M thiourea 에탄올 용액 1.0ml를 가하여 각각의 농도가 2.0×10^{-5} M이 되게 한 후 반응시간에 따른 농도변화, 즉 흡광도 변화를 자외선 분광기를 이용하여 각 유도체의 최대 흡수 파장에서 측정하였다.

같은 방법으로 cinnamethylisophorone 유도체 [II]~[V] 각각에 대하여 여러 pH에서 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하였다.

또 반응 차수를 확인하기 위하여 pH 12.0에서 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one[I]의 농도를 2.0×10^{-5} M로 일정하게 하고, thiourea의 농도를 변화시켜 가면서 반응시간에 따른 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one[I]의 흡광도(A) 변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응차수의 확인

Cinnamethylisophorone 유도체[I]~[V]에 대한 thiourea 첨가 반응차수를 확인하기 위하여 cinnamethylisophorone 유도체 [I]~[V]의 시간에 따른 농도변화, 즉 흡광도 변화를 2차 반응 속도식에 의하여 직접 구한 반응속도상수와 thiourea의 농도를 변화시켜 유사 1차 반응으로 간접적으로 구한 반응속도상수를 비교하여 보았다.

즉, pH 12.0에서 thiourea의 농도를 2.0×10^{-5} M로 하였을 때 측정된 흡광도 값을 log를 취하여 반응시간에 대하여 plot하여 본 결과 Fig. 1과 같이 직선이 되므로 전형적인 유사 1차 반응임을 알 수 있었다.

같은 방법으로 구한 유사 1차 반응 속도상수를 thiourea의 농도에 대하여 plot한 결과 Fig. 2와 같이 직선이 되었다. 따라서 이 직선의 기울기로부터 2차

반응 속도상수 $k_{obs} = 6.713 \times 10^{-4} (M^{-1}sec^{-1})$ 를 구하였다.

한편, pH 12.0에서 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I]과 thiourea의 처음 농도를 $2.0 \times 10^{-5} M$ 로 똑같이 하고, 시간에 따른 흡광도 변화 값을 역수를 취하여 시간에 대해 plot하여 보니 Fig. 3과 같이 직선이 되므로 이 직선의 기울기로부터 2차 반응 속도상수 $k_{obs} = 6.318 \times 10^{-4} (M^{-1}sec^{-1})$ 를 구하였다. 따라서 앞서 구한 값과 거의 일치하므로 이 반응이 2차 반응임을 알 수 있었다.

같은 방법으로 각 pH에서 구한 반응 속도상수를 Table 1과 Fig. 4에 나타내었다. 또 다른 cinnamenyliosphorone 유도체 [II]~[V]의 첨가반응 속도상수를 여러 pH에서 측정하여 Table 2에 나타내었다.

2. 치환기 효과

Cinnamenyliosphorone 유도체 [I]~[V]에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응에서의 치환기 효과를 위하여 pH 3.0과 pH 12.0에서 구한 각 유도체들의 속도상수 값을 Hammett constant (σ)^{7,8)}에 대하여 Fig. 5에 plot하였다. 이 직선의 기울기로부터 각 pH에서의 ρ 값을 구한 결과 pH 3.0에서는 $\rho = -0.782$ 이고, pH 12.0에서는 $\rho = -0.275$ 이었다. 각 pH에서 ρ 값이 모두 음의 값을 가지는 것으로 보아

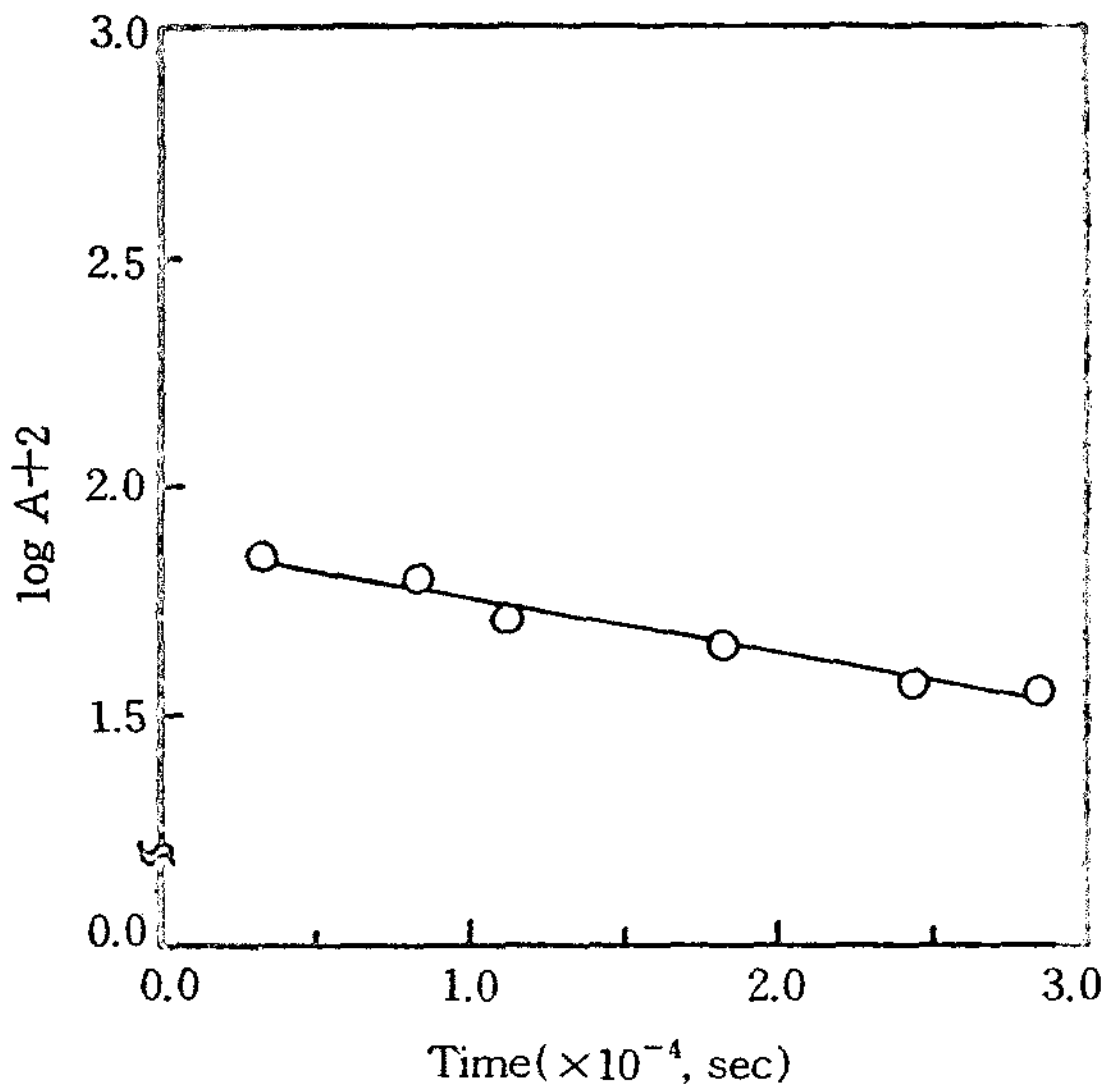


Fig. 1. The plot of log A vs. time for the nucleophilic addition of thiourea to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I] in 20%(v/v) dioxane-H₂O at pH 12.0, 25°C.

친핵성 첨가반응은 전자공여성 기에 의해서 반응이 빨라짐을 알 수 있었다.

3. 일반 염기 효과

Cinnamenyliosphorone 유도체 [I]~[V]에 대

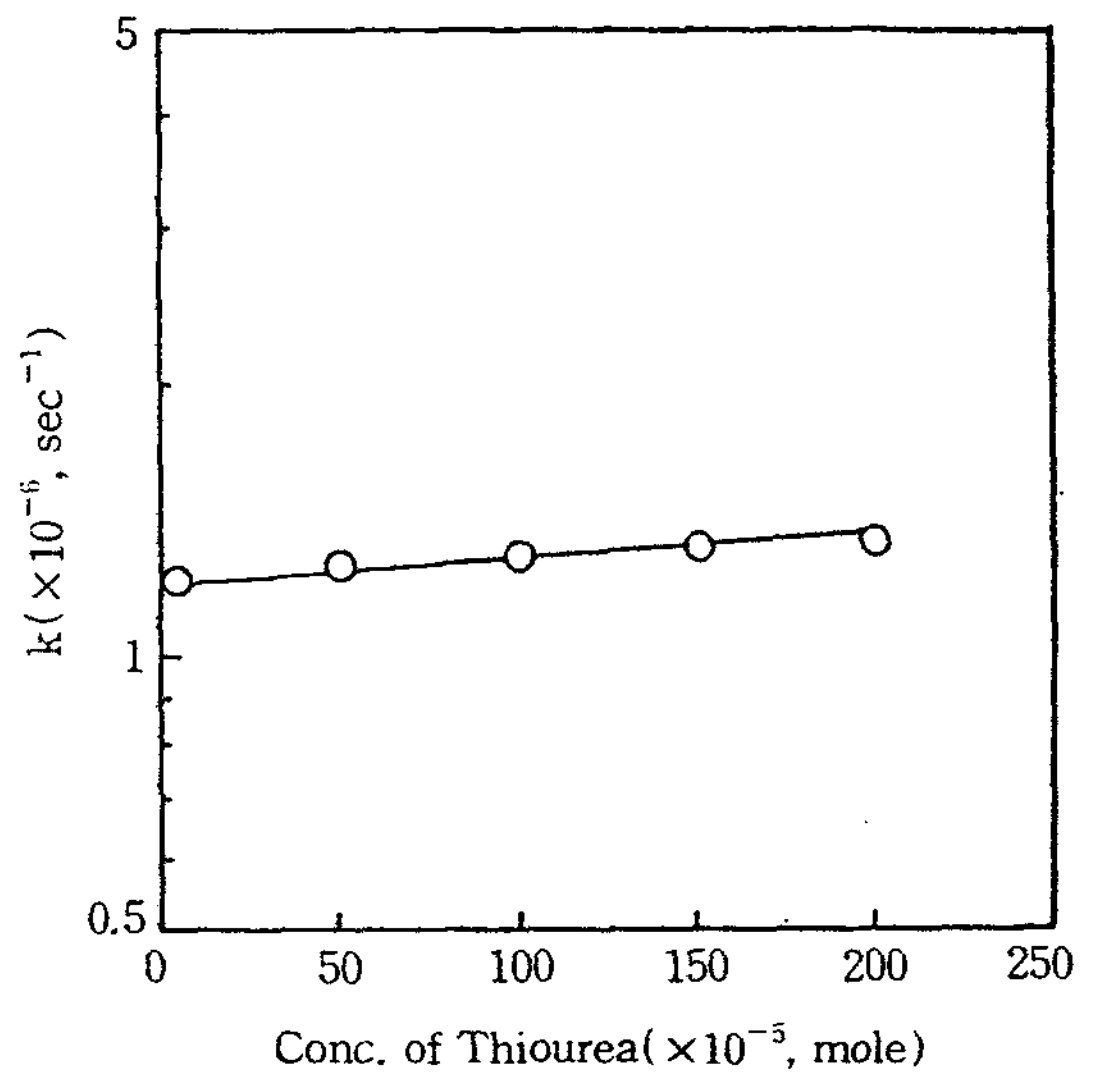


Fig. 2. The plot pseudo-first order rate constants vs. concentration of thiourea to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I] in 20%(v/v) dioxane-H₂O at pH 12.0, 25°C.

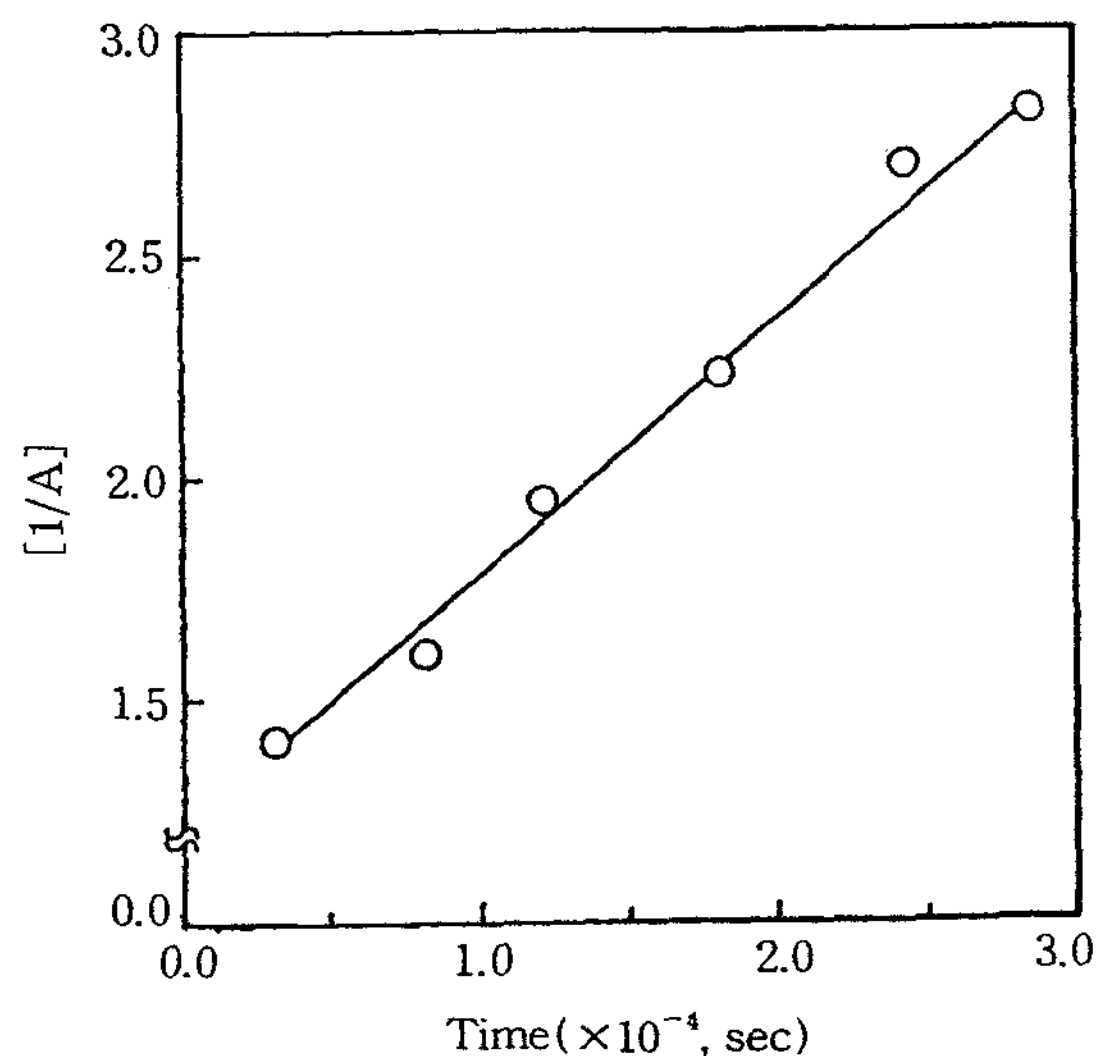


Fig. 3. The plot of 1/A vs. time for the nucleophilic addition of thiourea ($2.0 \times 10^{-5} M$) to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I] in 20%(v/v) dioxane-H₂O at pH 12.0, 25°C.

한 thiourea의 친핵성 첨가반응 일반 염기(general base)에 의하여 촉진되는가를 알아보기 위하여 아세트산과 sodium acetate 농도비를 1:1로 하여(이때 pH는 4.78) acetate 음이온 농도 변화에 따른 반응 속도상수를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타

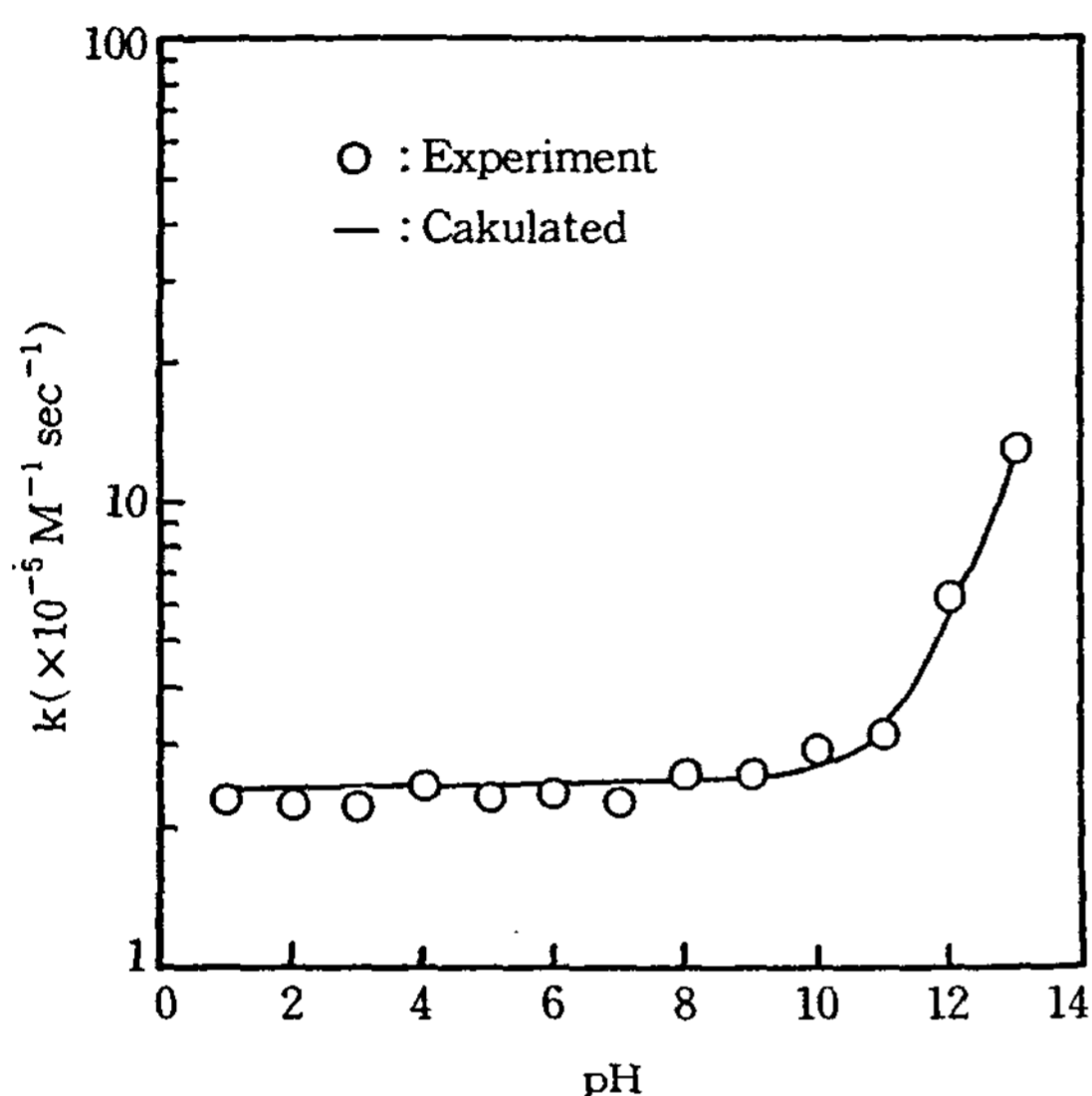


Fig. 4. pH-Rate constant profile for the nucleophilic addition of thiourea to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I] in 20%(v/v) dioxane-H₂O at various pH, 25°C.

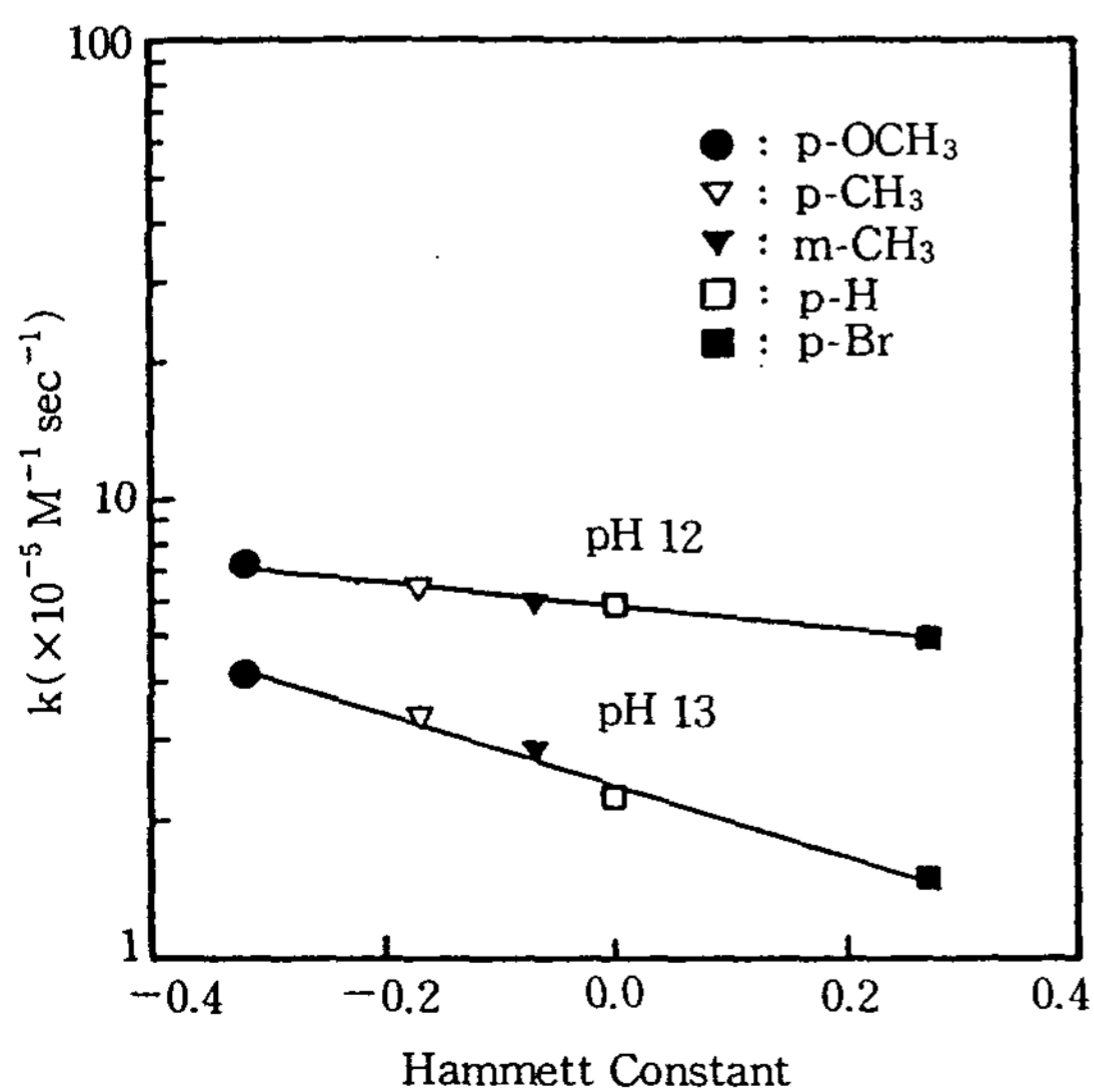


Fig. 5. Hammett plots for the nucleophilic addition of thiourea to arylideneisophorone derivatives in 20%(v/v) dioxane-H₂O at pH 3.0 and 12.0, 25°C.

Table 1. The rate constants for the nucleophilic addition of thiourea to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I] in 20%(v/v) dioxane-H₂O at various pH, 25°C

Buffer Solution	pH	K(M ⁻¹ · sec ⁻¹)	
		observed	calculated
HCl	1.0	2.318 × 10 ⁻⁵	2.317 × 10 ⁻⁵
	2.0	2.227 × 10 ⁻⁵	2.317 × 10 ⁻⁵
	3.0	2.216 × 10 ⁻⁵	2.317 × 10 ⁻⁵
HAc+NaAc	4.0	2.423 × 10 ⁻⁵	2.318 × 10 ⁻⁵
	5.0	2.317 × 10 ⁻⁵	2.318 × 10 ⁻⁵
	6.0	2.370 × 10 ⁻⁵	2.327 × 10 ⁻⁵
K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	7.0	2.278 × 10 ⁻⁵	2.393 × 10 ⁻⁵
	8.0	2.631 × 10 ⁻⁵	2.547 × 10 ⁻⁵
H ₃ BO ₃ +NaOH	9.0	2.615 × 10 ⁻⁵	2.609 × 10 ⁻⁵
	10.0	2.734 × 10 ⁻⁵	2.646 × 10 ⁻⁵
	11.0	2.965 × 10 ⁻⁵	2.933 × 10 ⁻⁵
NaOH	12.0	5.831 × 10 ⁻⁵	5.799 × 10 ⁻⁵
	13.0	2.924 × 10 ⁻⁴	3.445 × 10 ⁻⁴

Table 2. The rate constants for the nucleophilic addition of thiourea to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one derivatives [II] ~ [V] in 20%(v/v) dioxane-H₂O at various pH, 25°C

pH	K(M ⁻¹ · sec ⁻¹)			
	-Br	<i>p</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -OCH ₃
	k _{obs} (×10 ⁻⁵)	k _{obs} (×10 ⁻⁵)	k _{obs} (×10 ⁻⁵)	k _{obs} (×10 ⁻⁵)
1.0	1.499	3.215	2.871	4.190
2.0	1.486	3.297	2.885	4.193
3.0	1.483	3.381	2.843	4.145
4.0	1.528	3.472	2.987	3.967
5.0	1.515	3.374	2.941	4.321
6.0	1.542	3.568	2.973	4.542
7.0	1.521	3.724	3.145	4.476
8.0	1.526	3.621	3.974	4.624
9.0	1.534	3.743	3.093	4.977
10.0	1.547	3.921	3.249	5.469
11.0	1.695	4.518	3.416	5.605
12.0	4.937	6.473	5.915	7.189
13.0	32.97	29.74	28.24	19.98

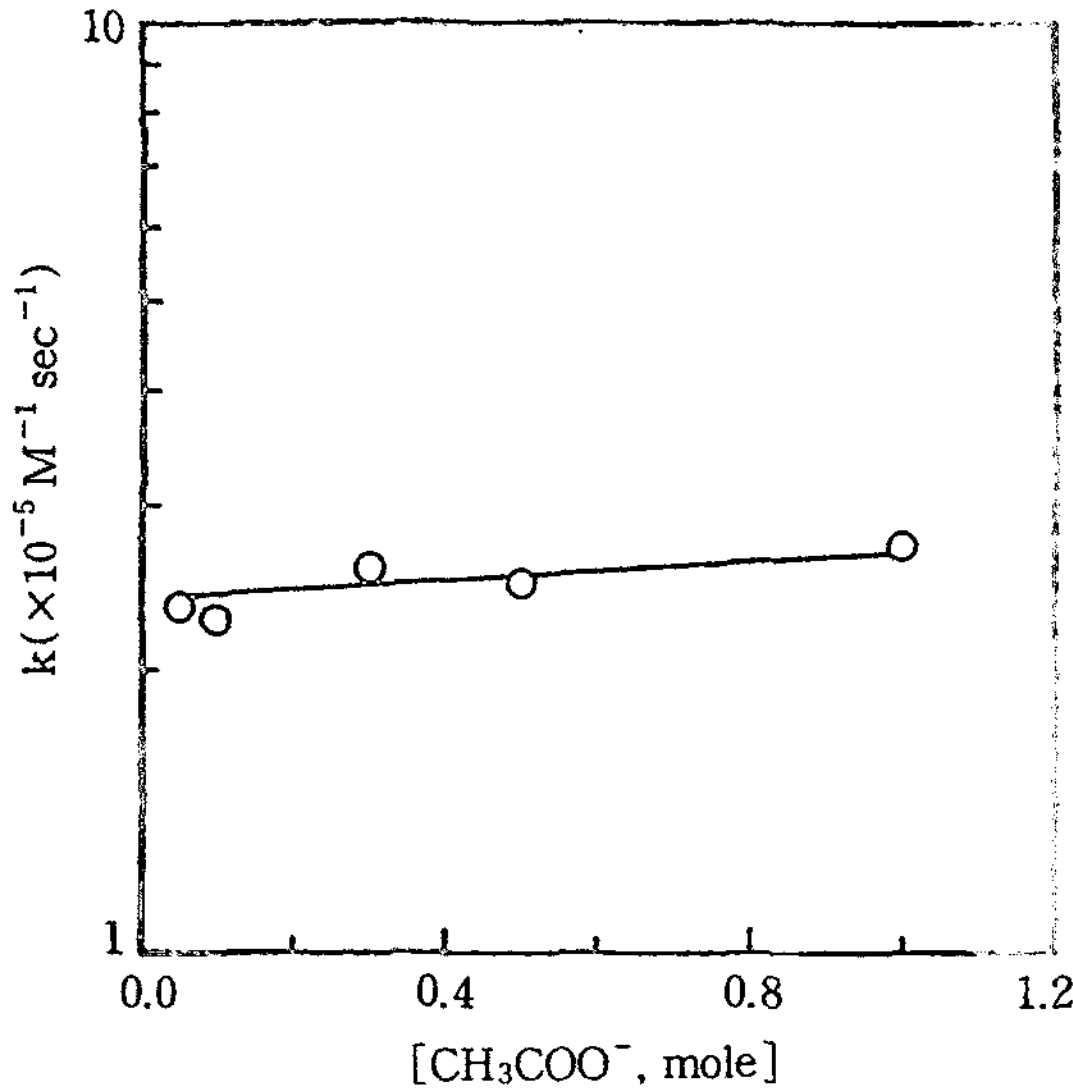
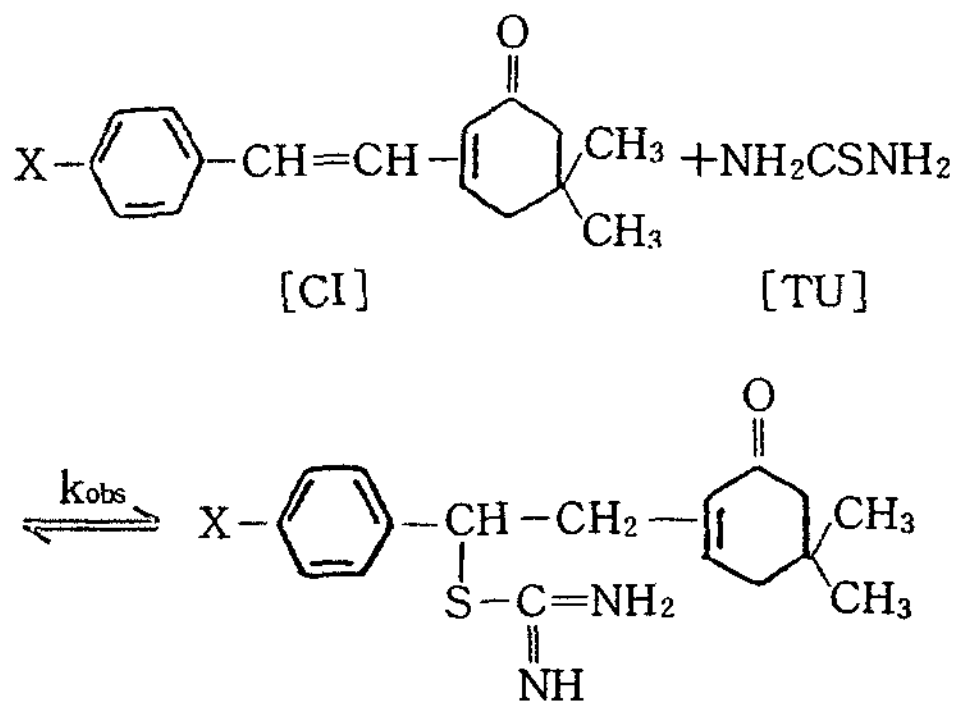


Fig. 6. The rate constants for the nucleophilic addition of thiourea to 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyclohexen-5-one [I] in 20%(v/v) dioxane-H₂O with various acetate concentration at pH 4.78, 25°C.

내었다. 즉 Fig. 6에서 보는 바와 같이 이 반응은 acetate 음이온 농도가 증가하여도 반응속도가 빨라지지 않고 거의 일정한 속도를 가지는 것으로 보아 일반 염기에 의하여 반응이 촉진되지 않음을 알 수 있었다.

4. 친핵성 첨가 반응 메카니즘과 반응속도식의 유도

Cinnamylisophorone 유도체 [I]~[V]에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응은 다음과 같다.



pH 12.0에서 측정된 1,1-dimethyl-3-styryl-3-cyc-

lohexen-5-one [I]에 대한 thiourea [TU]의 친핵성 첨가반응은 Fig. 3에서와 같이 일정한 pH 값에서 그 속도가 cinnamylisophorone 유도체 [CI]의 농도와 thiourea [TU]의 농도에 비례하는 2차 반응이었으며, 이에 대한 반응 속도식은 다음과 같다.

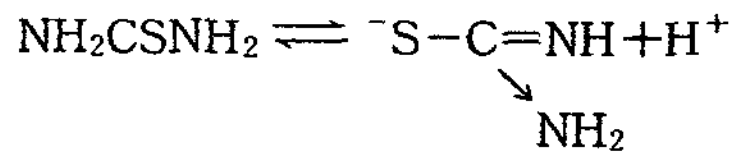
$$\text{Rate} = -d[\text{CI}]/dt = k_{\text{obs}} [\text{CI}][\text{TU}] \dots\dots\dots (1)$$

또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH 변화에 따른 전체 반응 속도상수(k_{obs})는 pH에 무관한 부분(K_o)과 수산화 이온 농도에 비례하는 (K^{OH-}) 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다.

따라서, 이 반응의 전체 반응 속도상수(k_{obs})는 (1)식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{\text{obs}} = K_o = K^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (2)$$

Thiourea의 pKa 값은 2.512×10⁻⁴이며, thiourea는 다음과 같이 해리된다.



따라서 pH 범위내에서 cinnamylisophorone 유도체에 첨가될 수 있는 친핵제로는 해리된 thiourea와 해리되지 않은 중성의 thiourea의 2종류이다.

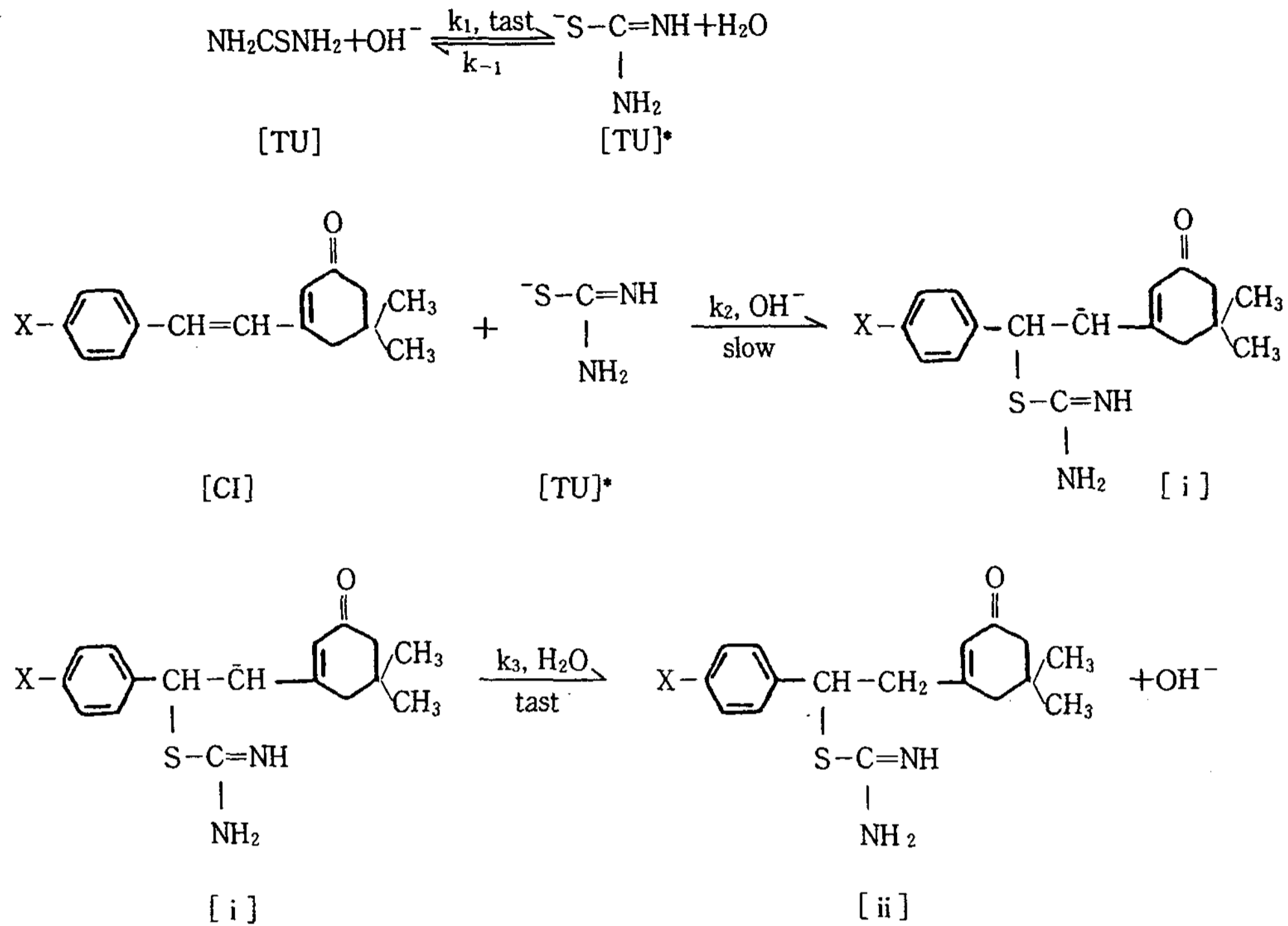
앞에서 비교적 높은 pH 범위에서의 첨가반응속도는 수산화 이온 농도에 비례하였는데 cinnamylisophorone 유도체에 해리된 thiourea가 직접 첨가되어 다음과 같은 메카니즘으로 반응이 진행된다고 생각된다(Scheme 1).

이 반응의 메카니즘으로부터 제2단계가 속도결정 단계이므로 이에 대한 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{array}{l}
 \text{Rate} = K_2 [\text{CI}][\text{TU}]^* \text{ 이고, } [\text{TU}]^* = K_1/K_{-1} \\
 [\text{TU}][\text{OH}^-] \text{ 이므로} \\
 \text{Rate} = (K_1/K_{-1})K_2 [\text{CI}][\text{TU}][\text{OH}^-] = K^{\text{OH}^-} \\
 [\text{CI}][\text{TU}][\text{OH}^-] \dots\dots\dots (3)
 \end{array}$$

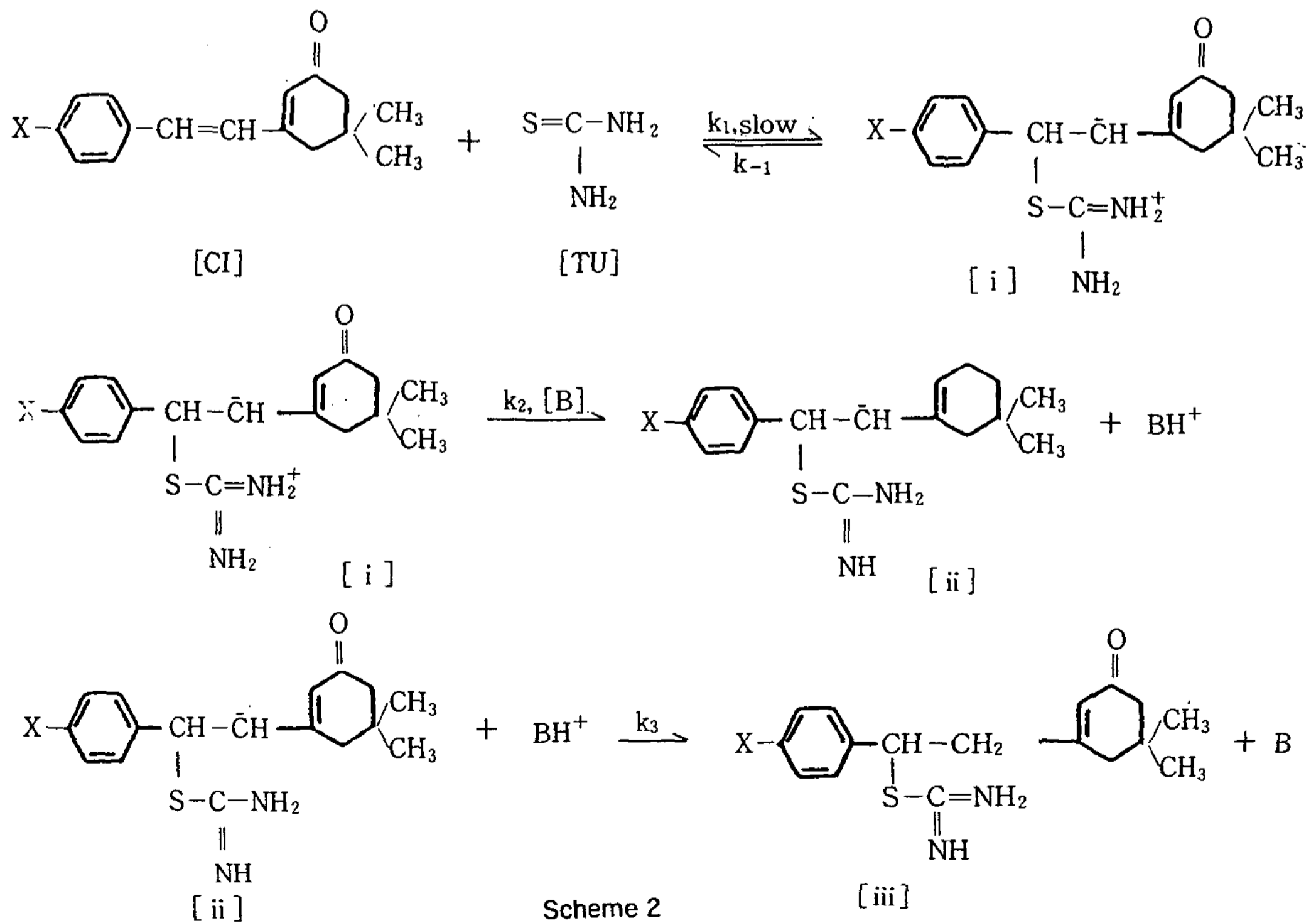
식(3)으로부터 수산화 이온농도에 비례하는 부분에서의 반응 속도상수(k_{obs}) 항은 K^{OH}[OH⁻]이다. 따라서 이 반응은 Michael형 첨가반응임을 알 수 있으며, pH 10.0 이상에서의 반응 속도상수(k_{obs})는 수산화 이온 농도에만 비례하므로 K^{OH}의 값은 pH 11.0에서 k_{obs} = 2.965×10⁻⁵ M⁻¹ sec⁻¹와 pH 12.0에서의 = 5.831×10⁻⁵ M⁻¹ sec⁻¹의 기울기로부터 K^{OH}

pH 10 이상



Scheme 1

pH 9.0 이하



Scheme 2

=3.184×10⁻³ M⁻¹ sec⁻¹를 구하였다. 즉 수산화 이온농도에 비례하는 부분에서의 반응 속도상수(k_{obs})항은 3.184×10⁻³[OH⁻]이다.

한편, pH 9.0 이하의 낮은 pH 범위에서의 첨가 반응 속도는 수산화 이온 농도에 비례하지 않으므로 그 반응 메카니즘도 다를 것이라고 생각된다. 따라서, 중성의 thiourea와의 반응을 고려하여 다음과 같은 반응 메카니즘을 가정하여 보았다(Scheme 2).

위의 반응 메카니즘은 cinnamylisophorone 유도체 속에 중성의 NH₂CSNH₂나 ⁻S=C(NH)₂가 직접 첨가되어 cinnamylisophorone 유도체와 평형을 이루어 [i]이 생성된 후 일반 염기[B]에 의하여 제2단계는 느리게 일어나서 [ii]가 생성되며 이 때 중간체 [ii]와 같은 음이온이 양성자를 받아 들이는 속도는 빠르므로 제3단계 반응은 빠르게 진행될 것이다. 따라서 일반 염기가 중간 정도의 값을 가지므로 제1단계와 제2단계 모두가 전체 반응속도 결정단계에 영향을 미칠 것이다. 그러나 [i]과 같은 dipolar ion을 분리하여 확인할 수는 없었지만 vinylpyridine에 대한 thiourea의 반응에서 분리된 바 있고,⁹ 10) 산성용액에서 β-nitrostyrene의 가수분해 반응에서도 이 같은 가정을 통하여 실험 결과를 설명한 바 있다.¹¹⁾

위에서 가정한 반응 메카니즘에 따라 제1단계가 가역 반응, 제2단계가 비가역 반응이고, dipolar ion인 중간체 [i]은 매우 불안정하며 반응중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면 [i]에 대하여 steady-state approximation을 적용시킬 수 있으며, 이 때 측정 할 수 있는 apparent rate constant(K_o)는 다음과 같이 구하였다.¹²⁾

$$\text{Rate} = K_o [\text{CI}][\text{TU}] = K_2 [i] \Sigma[\text{B}] \dots (4)$$

$$d[i]/dt = 0 \\ = K_1 [\text{CI}][\text{TU}] - \{K_{-1}[i] + K_2[i] \Sigma[\text{B}]\}$$

$$\text{그러므로 } [i] = \frac{K_1 [\text{CI}][\text{TU}]}{K_{-1} + K_2 \Sigma[\text{B}]} \dots (5)$$

(4)식에 (5)식을 대입하면 다음과 같다.

$$\text{Rate} = K_o [\text{CI}][\text{TU}] = \frac{K_1 K_2 [\text{CI}][\text{TU}] \Sigma[\text{B}]}{K_{-1} + K_2 \Sigma[\text{B}]}$$

이 식을 K_o에 대해 정리 하면

$$\therefore K_o = \frac{K_1 K_2 \Sigma[\text{B}]}{K_{-1} + K_2 \Sigma[\text{B}]}$$

$$\text{또는 } \frac{1}{K_o} = \frac{K_{-1} + K_2 \Sigma[\text{B}]}{K_1 K_2 \Sigma[\text{B}]} \\ = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_1/K_{-1} \cdot K_2 \Sigma[\text{B}]} \dots (6)$$

산성에서는 촉매 작용을 하는 general base로서, 물과 수산화 이온을 생각할 수 있다. 따라서 (6)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_1/K_{-1} \{K_2 [\text{H}_2\text{O}] + K_2 [\text{OH}^-]\}} \dots (7)$$

한편 pH 3.0 이하에서는 general acid로서 수산화 이온의 농도는 무시할 수 있을 만큼 작으므로 (7)식은 (8)식과 같이 쓸 수 있으며 각 항을 구성하는 속도 상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_1/K_{-1} \{K_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]\}} \dots (8)$$

(6)식에서 general acid의 농도가 커지면 K_o는 극대값 K₁을 취하게 되는데 K_o의 극대값 K₁은 Fig. 4에서 나타난 것처럼 pH 9.0에서의 속도상수값인 2.615×10⁻⁵ M⁻¹ sec⁻¹이 된다.

pH 3.0 이하에서는 수산화 이온의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 K_o로서 pH 1.0에서의 k_{obs} = 2.318×10⁻⁵ 값을 (8)식에 대입하여 K₁/K₋₁ {K₂ [H₂O]} = 2.041×10⁻⁴의 값을 얻었다.

한편 (7)식의 K₁/K₋₁ {K₂ [OH⁻]}는 수산화 이온의 농도가 비교적 커서 general base로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에만 나타난다.

pH 5.0에서 k_{obs} = 2.317×10⁻⁵, K₁ = 2.615×10⁻⁵, K₁/K₋₁ {K₂ [H₂O]} = 2.041×10⁻⁴ 및 pH 5.0에서의 수산화 이온농도 [OH⁻] = 10⁻⁹ M을 (7)식에 대입하여 K₁/K₋₁ · K₂^{OH} = 7.794×10²을 얻었다.

위에서 얻은 모든 상수를 다시 (7)식에 대입하여 정리하면 K_o는 다음과 같이 된다.

$$K_o = \frac{5.337 \times 10^{-9} + 2.038 \times 10^{-2} [\text{OH}^-]}{2.303 \times 10^{-4} + 7.794 \times 10^2 [\text{OH}^-]}$$

위에서 얻은 두값(K_o, K^{OH})을 다시 (2)식에 대입하면 전체반응 속도상수 (K_t) (9)식과 같다.

$$K_t = \frac{5.337 \times 10^{-9} + 2.038 \times 10^{-2} [\text{OH}^-]}{2.303 \times 10^{-4} + 7.794 \times 10^2 [\text{OH}^-]} + 3.184 \times 10^{-3} [\text{OH}^-] \dots (9)$$

Table 1에 있는 반응속도상수 값(K_{cal})은 식(9)에 의

해 계산한 값들이고, Fig. 4의 실선도 이 값을 나타낸 것이며, 대체로 실험값과 이론값이 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 위에서 가정한 반응메카니즘에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있다.

Cinnamenylisophorone 유도체[II]~[V]에 대한 thiourea의 친핵성 첨가 반응에서의 전체 반응속도 상수 식(K_t)을 앞에서와 같은 방법으로 구하였다.

1, 1-dimethyl-3-(4'-bromo)styryl-3-cyclohexen-5-one[II]

$$K_t = \frac{1.008 \times 10^{-8} + 8.686[\text{OH}^-]}{6.723 \times 10^{-4} + 5.662 \times 10^5[\text{OH}^-] + 3.602 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (10)$$

1, 1-dimethyl-3-(4'-methyl)styryl-3-cyclohexen-5-one[III]

$$K_t = \frac{8.530 \times 10^{-9} + 4.278[\text{OH}^-]}{2.653 \times 10^{-4} + 1.143 \times 10^5[\text{OH}^-] + 2.172 \times 10^{-3}[\text{H}]} \dots\dots\dots (11)$$

1, 1-dimethyl-3-(3'-methyl)styryl-3-cyclohexen-5-one[IV]

$$K_t = \frac{1.237 \times 10^{-8} + 6.140[\text{OH}^-]}{4.309 \times 10^{-4} + 1.985 \times 10^5[\text{OH}^-] + 2.777 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (12)$$

1, 1-dimethyl-3-(4'-methoxy)styryl-3-cyclohexen-5-one[V]

$$K_t = \frac{1.319 \times 10^{-8} + 3.133 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]}{3.148 \times 10^{-4} + 6.294 \times 10^4[\text{OH}^-] + 2.500 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (13)$$

IV. 결 론

1. Cinnamenylisophorone유도체에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응 속도상수를 pH 1.0~pH 13.0까지 측정하여 모든 pH에 적용할 수 있는 전체 반응 속도상수 식(K_t)을 구하였다.

2. 친핵성 첨가반응에서의 치환기 효과는 산성과

염기성에서 다같이 전자공여성이 큰 치환기를 가진 유도체일수록 반응 속도가 촉진됨을 알 수 있었다.

3. 친핵성 첨가반응 속도상수 식과 치환기 효과 등의 결과로부터 cinnamenylisophorone 유도체의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 규명하였다.

문 헌

1. R. Lemke, *Chem. Ber.* **103**, 1168(1970).
2. W.R. Orndorff, R.C. Gibbs, and S. A. Nulty, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2767(1925).
3. S. Patai and Z. Rappoport, "The Chemistry of Alkenes", Chap. 8, John Wiley and Sons., New York(1964).
4. E. D. Bergmann, "Organic Reaction", Vol. 10, John Wiley and Sons., New York(1959).
5. G. Kabas, *Tetrahedron*, **22**, 1213(1966).
6. K. C. Lee, C. H. Yun, J. W. Ryu, S. W. Lee, and D. C. Jung, *Kor. Oil Chem. Soc.*, **8**(2), 161(1991).
7. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 1st Ed., McGraw-Hill Inc., New York (1940).
8. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 8th Ed., Section 3, McGraw-Hill Inc., New York(1973).
9. L. Bauer and T. L. Welsh, *J. Org. Chem.*, **26**, 1443(1961).
10. L. Bauer and L. A. Gardella, *J. Org. Chem.*, **26**, 82(1961).
11. T. I. Crowell and T. R. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6781(1973)
12. R. L. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3332 (1962).