

S-Aryl Arenethiosulfonate 유도체의 살충애력과 살란력

이상익 · 김영수^{1*} · 박창규¹

동부화학 중앙연구소, ¹서울대학교 농화학과

초록 : 19종의 S-Aryl arenethiosulfonate 유도체를 합성하여 살충애력 및 살란력을 검정하였다. 치환 thiophenol, chloronitrobenzene, 치환 aniline 등으로부터 합성된 diphenyl disulfide 유도체와 m-chloroperoxybenzoic acid 와의 산화반응을 통하여 목적화합물을 얻었다. 점박이응애(*Tetranychus urticae*) 성충 및 알에 대한 유도체들의 살충효과를 검정한 결과, 3종의 para 치환체가 50% 이상의 강한 살란효과를 나타냈으나 성충에 대하여는 효과가 없었다. Ovex, genite 등의 살충애력을 지닌 sulfonate계 화합물이 meta 또는 para chloro 치환체인 반면에 thiosulfonate계 화합물의 meta 또는 para-chloro 치환체는 활성이 없었다.(1997년 1월 7일 접수, 1997년 3월 29일 수리)

서 론

Organophosphorus 화합물과 carbamate 화합물을 제외한 대부분의 살충제들이 응애에 대한 방제력이 약한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러므로 최근까지 사용되었거나 사용중인 살충제들은 일반 살충제와 비교하여 화학구조와 물성에 있어 상당한 차이점을 보여주고 있다. 예를 들면 cyhexatin 등 유기주석계, flucycloxuron, flufenoxuron 등 benzoylurea계 및 fenpyroximate 등 pyrazole계 화합물이 개발되어 사용되고 있으며, 최근에는 cyanopyrrole이나 cyanopyrazole환을 가진 fipronil과 AC 303630 등의 화합물이²⁾ 시판되었거나 실용화 단계에 있다.

이 가운데 ovex, genite 등과 같이 sulfide, sulfone 및 sulfonate 결합의 양쪽에 치환된 방향족 고리를 지닌 화합물의 살충애력은 초기에 개발된 azobenzene 유도체의 경우와 같이 sulfonate group 등과 같은 다리원자단의 형태와 치환체의 성질에 의존하며, 특히 chloro group 등의 치환체가 강한 활성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.^{3,4,5)} 이 밖의 다리원자단으로는 azosulfide (chlorfensulide 등)와 methylenesulfide(chlorbenside 및 fluorobenside 등) 등이 있으며 공통적으로 방향족 고리의 meta 또는 para 위치에 halogen 원자가 치환되어 있다.⁶⁾

다리원자단으로 sulfonate group을 지닌 화합물의 살충애력은 방향족 고리의 치환체 성질에 크게 의존하기 때문에 chloro group을 다른 halogen 이나 alkyl group 등으로 치환하면 활성이 감소되는 것으로 보고되어 있다.⁴⁾ 한편, Metcalf 등⁷⁾은 다양한 다리 원자단과 살충애력과의 상관관계를 연구하여 di-(4-chlorophenyl)ether, 4-chlorobenzyl-4-chlorophenyl ether, 4-chlorobenzyl-4-chlorobenzoate 및 bis-(4-chlorophenoxy)-methane 등도 강한 살충애력을 나타낸다고 하였다. 또한, Kenaga와 Siegler 등은 sul-

fonate계 화합물의 Mexican bean beetle 유충에 대한 살충효과를 검정하여 살충효과의 증감에 필요한 치환기의 성질이 응애알에 대한 살란력 실험의 경우와 유사하다는 점을 밝히기도 하였다.^{4,6)}

본 연구에서는 다리원자단이 thiosulfonate group으로 구성된 S-aryl arenethiosulfonate 유도체들을 합성하여 살충애력 및 살란력을 검토하였다.

재료 및 방법

시약 및 기기

치환 thiophenol, chloronitrobenzene, 치환 aniline, m-chloroperoxybenzoic acid(MCPBA) 등을 비롯한 대부분의 시약은 Aldrich사와 Fluka사의 특급을, 그리고 acetone, chloroform, dichloromethane, ethyl ether 등의 용매는 Junsei사의 특급을 사용하였다.

화합물의 구조는 TMS를 내부 표준물질로 하여 CDCl₃중에서 400 MHz Jeol LA400 spectrometer로 얻은 proton NMR spectrum과 GC-HP 5972A MSD가 장착된 HP-5890 series II 모델의 gas chromatograph에서 EI mode로 얻은 mass spectrum으로 확인하였다. 화합물의 정제는 Merck사의 200 μm 두께의 silica gel TLC plate와 silica gel, 그리고 Pyrex사의 내경 2 cm의 glass column을 사용하였다.

치환 thiophenol을 이용한 disulfide 합성

Trifluoromethyl 및 nitro 치환체를 제외한 모든 disulfide(**1-13**)는 McCallan 등의 방법⁷⁾을 참조하여 아래와 같은 과정으로 합성하였다. 0~10°C로 냉각된 NaOH(20 mmole)와 KI(0.05 g) 5 ml가 혼합된 수용액에 20 mmole의 치환 thiophenol을 30분간 천천히 넣고, iodine(10 mmole)을 가

찾는말 : 점박이 응애, thiosulfonate, sulfonate, 살충애력, 살란력
*연락처자

하여 1시간 동안 교반하였다. 반응물은 ethyl ether로 추출한 다음, 용매를 감압, 증류하여 제거하고 ethanol을 이용한 재결정이나 column chromatography(Silica gel, hexane/dichloromethane, 9/1)로 정제하였다.

치환 aniline을 이용한 disulfide 합성

Trifluoromethyl 치환 disulfide(14-17)는 Borgert, Martini, Sheppard 등의 방법⁸⁻¹⁰⁾을 이용하여 합성하였다. 치환 aniline으로부터 합성된 arenesulfonyl chloride(20 mmole)에 55~58% hydriodic acid 14 ml/을 30분간 천천히 가한 후에, 3시간 동안 환류하였다. 반응물을 냉각하고 sodium bisulfite 수용액을 가한 다음, ethyl ether로 추출하여 용매를 제거하고 ethanol을 이용한 재결정이나 column chromatography(Silica gel, hexane/dichloromethane, 9/1)로 정제하였다.

Chloronitrobenzene을 이용한 disulfide 합성

3-Nitro 및 4-nitro 치환 disulfide(18-19)는 Borgert 등의 방법⁹⁾을 참조하여 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 30 ml의 95% ethanol에 7.2 g(30 mmole) sodium sulfide를 가하여 서서히 가열하며 1 g(30 mmole) sulfur를 넣고 투명한 적갈색 sodium disulfide 용액이 얻어질 때까지 저어주었다. 이 용액을 40 mmole 3-chloronitrobenzene이나 4-chloronitrobenzene의 ethanol 용액 5 ml에 서서히 가하고 2시간 동안 가열하였다. 냉각된 반응물을 여과하고 잔사를 물, ethanol 세척한 다음, ethanol상에서 재결정으로 정제하였다.

S-aryl arenethiosulfonate의 합성

Thiosulfonate 유도체는 Jansen 등의 방법¹¹⁾을 참조하여 아래의 방법으로 합성하였다. Disulfide(2 mmole)의 chloroform용액 20 ml에 m-chloroperoxybenzoic acid (MCPBA, (4 mmole)) chloroform 용액 8 ml를 30분간 천천히 넣고 실온에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응액을 5% sodium hydrogen carbonate 수용액과 묽은 염산 그리고 물로 씻어내고 무수 sodium sulfate로 건조하였다. 용매를 제거하고, 잔류물을 hexane/chloroform 혼합액상에서 재결정을 수행하였다.

살용애력 및 살란력 측정^{12,13)}

직경 2 cm로 절단한 강남콩 잎을 농도 500 ppm으로 조제된 S-aryl arenethiosulfonate 용액(water/acetone, 9/1, Tween 20 0.5 g/L)에 침지후 꺼내어 건조하고, petrish 바닥에 증류수로 적신 솜을 깔았다. 여기에 점박이 응애 (*Tetranychus urticae*, Pyridaben selection strain) 성충 10개체를 올려 놓고 25°C, 상대습도 60%로 보관하여 3일 후 살아 있는 개체수를 관찰하였다. 무처리구는 화합물이 처리되지 않은 water/acetone 혼합액(water/acetone, 9/1)에 동일한 처리를 하여 측정하였다. 대조 약제로 ovex와 genite를 water/acetone(9/1,v/v) 혼합액에 녹여 500 ppm 농도에서 살용애력을 3회 반복 측정하여 자료화하였다.

살란력 검정은 점박이 응애가 산란한 강남콩 잎(직경 2 cm, 산란된 알 수 80~100개)을 살용애력 검정에서와 같은 방법으로 화합물을 처리하고 25°C, 상대습도 60%로 유지된 petridish에서 7일간 보관하여 부화되지 않은 알의 수를 관찰하였다. 검정 결과는 무처리구의 자연적 비부화란수에 의한 오차를 제거하기 위하여 Abbott's correction 방법으로 처리하였다. 대조 약제로는 살용애력 검정의 경우와 동일한 조건에서 ovex와 genite를 각각 사용하였으며 처리법은 thiosulfonate 화합물의 살란력 검정시험과 동일하였다.

물리화학적 파라미터¹⁴⁾

Thiosulfonate 및 다른 다리원자단을 지닌 화합물의 원자별 전하분포를 Hyperchem 프로그램을 이용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

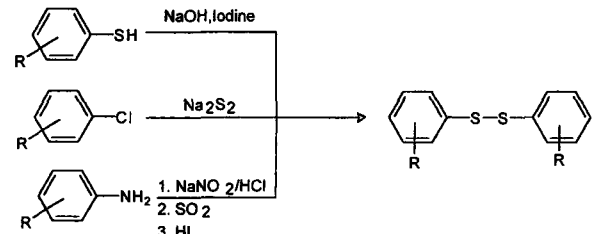
S-aryl arenethiosulfonate 합성

Thiophenol을 iodine으로 산화시켜 disulfide를 얻는 반응(Fig. 1)의 수율은 95~99%였다. Aryl halide에 sodium disulfide를 처리하여 disulfide를 형성시키는 반응은 chloronitrobenzene의 경우, 60% 정도의 수율을 나타냈는데, 이 반응은 nitro group 등의 강한 electron-withdrawing group이 있는 aryl halide에 한정적으로 적용이 가능하였다.

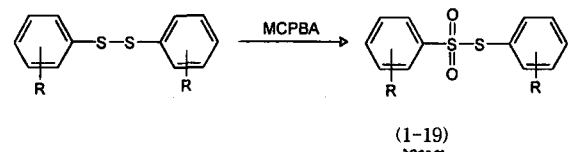
한편, 치환 aniline을 arylsulfonyl chloride로 전환시킨 후, hydriodic acid를 처리하여 disulfide를 얻는 반응의 수율은 75~83%로 비교적 높았다. 다만 arylsulfonyl chloride를 만들기 위해 aryl diazonium chloride를 만드는 반응 중 alkyl, alkoxy 치환체는 0~5°C 정도의 저온 유지가 필요하였고 전체 반응수율도 대체로 낮았다. 이것은 다른 치환체와 비교하여 alkyl 또는 alkoxy 치환 aryl diazonium chloride의 안정성이 낮기 때문인 것으로 사료된다.

MCPBA를 이용한 disulfide로부터의 thiosulfonate 합성 반응의 수율은 대부분의 치환체에서 낮았다(35~60%). 'H-

a) Synthesis of disulfides



b) Oxidation of disulfides



(1-19)

Fig. 1. Synthetic scheme of S-aryl arenethiosulfonates from substituted thiophenols, substituted anilines and chloronitrobenzene.

Table 1. Melting points and spectral data of substituted S-aryl thiosulfonates

Compds. No.	R	M.P. (°C)	¹ H-NMR (δ)	MS
1	H	42~43(42-43) ^a	7.21-7.97(m)	250(M ⁺), 141, 109, 97, 77 (250, 141, 125, 109, 99, 77) ^a
2	2-F	50~51	7.02-7.65(m)	286(M ⁺), 159, 143, 127, 115, 95
3	4-F	70~71(70-71) ^b	6.94-7.52(m)	286(M ⁺), 159, 143, 127, 115, 95
4	2-Cl	110~111	7.22-7.68(m)	318(M ⁺), 175, 159, 143, 131
5	4-Cl	136~137(135-136) ^c	7.17-7.44(m)	318(M ⁺), 175, 159, 143, 131
6	2-Br	137~138	7.26-7.81(m)	408(M ⁺), 219, 205, 187, 177
7	3-Br	85~86	7.17-7.67(m)	408(M ⁺), 219, 205, 187, 177
8	4-Br	158(158-159) ^c	7.23-7.73(m)	408(M ⁺), 219, 205, 187, 177
9	2-Me	55	6.98-7.38(m), 2.59(s), 2.06(s)	278(M ⁺), 155, 139, 123, 111
10	3-Me	37	7.14-7.77(m), 2.47(s), 2.34(s)	278(M ⁺), 155, 139, 123, 111
11	4-Me	73~74(77-78) ^c	7.04-7.38(m), 2.34(s), 2.47(s)	278(M ⁺), 155, 139, 123, 111
12	2-MeO	110~111	6.76-7.56(m), 3.46(s), 4.04(s)	310(M ⁺), 171, 155, 139, 125
13	4-MeO	92~93	6.84-7.52(m), 3.84(s), 3.87(s)	310(M ⁺), 171, 155, 139, 125
14	2-CF ₃	132~133	7.48-7.96(m)	386(M ⁺), 209, 193, 177, 165
15	3-CF ₃	68~69	7.43-7.88(m)	386(M ⁺), 209, 193, 177, 165
16	4-CF ₃	120~121	7.48-7.95(m)	386(M ⁺), 209, 193, 177, 165
17	4-CF ₃ O	104	7.34-8.02(m)	386, 226, 209, 193, 181, 161
18	3-NO ₂	124~125	7.65-8.51(m)	340(M ⁺), 308, 186, 170, 154
19	4-NO ₂	179~180	7.62-8.35(m)	340(M ⁺), 308, 186, 170, 154

^{a,b,c}: Melting points or mass fragmentation patterns in paranthesis were from references 15, 18 and 19

NMR spectrum상 방향족 고리에 결합된 수소의 chemical shift는 6.76~8.51 ppm에서 나타났으며, Mass spectra를 검토한 결과, 4-trifluoromethoxy 치환체(17)를 제외한 모든 화합물에서 진이온(M⁺) 피크를 확인할 수 있었으며 fragmentation 양상도 문헌상에 보고된 값과¹⁵⁾ 유사하여 (Table 1) 화합물의 구조를 확인할 수 있었다.

살용애력 및 살란력

화합물의 살용애력 및 살란력을 검정한 결과, 전반적으로 매우 낮은 활성을 보였으므로 EC₅₀값을 구하기 위한 추가 실험 없이 500 ppm에서 3회 반복 측정하여 얻은 활성자료만을 Table 2에 정리하였다.

화합물의 살용애력은 4-trifluoromethoxy 치환체(17)가 최고 13.5%를 나타내었으나 sulfonate 유도체인 genite와 비교하여 매우 낮았다(Table 2). 다만 활성이 10% 이상인 치환체가 4-fluoro(3), 3-methyl(10), 4-trifluoromethoxy(17)인 점을 보면 고려하면 주로 meta와 para 치환체가 활성 증대에 영향을 주는 것으로 보인다. 그러나 ovex, genite 및 fenson 등의 sulfonate 유도체의 경우에는 para-chloro 치환체가 활성을 나타낸다는 보고⁴⁾가 있으나 thiosulfonate 화합물의 경우에는 살용애력 개선에 필요한 치환기가 sulfonate화합물 등의 경우와 다소 다르다. 그러나 전반적으로 살용애력이 낮은 것으로 보아 다리원자단으로서 thiosulfonate group은 살용애력의 개선에 기여하지 못하는 것으로 사료된다.

Thiosulfonate 유도체의 살란력은 para nitro 치환체(19)에서 89.5%로 가장 강하게 나타났는데 이 경우에도 주로 meta 또는 para 위치의 치환기가 활성의 증가 효과를 나타내는 것으로 보인다. 예컨대 4-methoxy(13), 4-trifluoromethyl(16) 및 4-nitro(19) 치환체 등 para위치에 치

Table 2. Biological activity(%) of substituted S-aryl thiosulfonates against Pyridaben selection strain of *Tetranychus urticae*^a

Compds. No.	Miticidal	Ovicidal
1	9.6	2.0
2	5.3	8.5
3	11.9	0.0
4	2.7	15.5
5	3.3	0.0
6	0.0	1.5
7	2.8	4.5
8	2.5	5.5
9	4.0	5.5
10	10.2	2.0
11	2.7	5.0
12	6.7	2.0
13	0.0	58.5
14	6.4	4.5
15	3.7	8.5
16	3.3	50.0
17	13.5	5.0
18	2.9	29.0
19	1.6	89.5
Ovex	1.6	100.0
Genite	100.0	4.5
Control	2.5	0.0

^aAll data are average of three replicate experiments at 500 ppm.

환된 화합물은 50% 이상의 살란력을 나타냈으나 4-chloro 치환체(5)는 활성이 없었다(Table 2).

전반적인 살란력은 sulfonate계 화합물인 대조 약제와 비교하여 현저히 낮았는데 이와 같은 차이점은 diaryl계 화합물의 살용애력에는 치환기의 물리 화학적 성질도 중요하지만¹⁾ 다리원자단의 형태와 전하분포등의 요인들이 살란력에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. Barnes 등¹⁷⁾의 보고를

Table 3. Net charges of S atom in various diaryl sulfides, benzyl phenyl sulfides, phenyl benzenesulfonates and S-aryl arenethiosulfonates

Compound Name	Charge
Diphenyl sulfide	0.1639
Benzylphenyl sulfide	0.0745
4-Chlorophenyl-4'-chlorophenyl sulfide	0.1745
4-Chlorobenzyl-4'-chlorophenyl sulfide	0.0821
Diphenyl sulfone	2.2819
4-Chlorophenyl-4'-chlorophenyl sulfone	2.2583
4-Chlorobenzyl-4'-chlorophenyl sulfone	2.2245
Phenyl benzenesulfonate	2.3766
4-Chlorophenyl 4'-chlorobenzenesulfonate	2.3817
S-Phenyl benzenethiosulfonate	2.1082
S-(4-Chlorophenyl) 4-chlorobenzenethiosulfonate ^a	2.1209
S-(4-Nitrophenyl) 4-nitrobenzenethiosulfonate ^a	2.1337
S-(4-Methoxyphenyl) 4-methoxybenzenethiosulfonate ^a	2.1043

^aNet charges of S in sulfonyl group.

검토한 결과에 따르면, 다리 원자단이 sulfonate, sulfide 및 sulfone 등의 순으로 활성이 컸으며, 이들 화합물중에서 sulfonyl group S 원자의 양하전을 계산하여 비교한 결과 (Table 3), 양하전의 크기가 클수록 강한 활성을 나타내는 것으로 미루어 살용에력을 나타내는 이들 화합물의 반응중심은 S 원자의 양하전과 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 즉 비치환 arenesulfone 및 sulfonate 다리원자단 화합물 중 S 원자의 양하전은 각각 2.2819와 2.3766, para-chloro 치환체에서는 각각 2.2245와 2.3817인 반면 thiosulfonate 화합물의 sulfonyl group내 S 원자의 양하전은 비치환체(1)의 경우 2.1081, para-chloro 치환체(5)는 2.1209를 나타냄으로써 S원자의 양하전 크기가 살란력에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 강한 살란력을 나타낸 thiosulfonate 유도체중 4-Methoxy(13) 치환체내 sulfonyl group의 S원자의 양하전은 2.1043로 나타나 살란력이 약한 비치환체(1)와 유사한 것으로 미루어보아 para 치환기의 물리화학적 성질도 살란력에 영향을 미치는 것으로 보인다.

Thiosulfonate를 제외한 다양한 다리원자단 화합물의 *Paratetranychus citri*, *Paratetranychus pilosus*, *Bryobia praetiosa* 등 다른 응애류에 대한 살용에력 또는 살란력 측정에 관한 연구에 따르면 para chloro group이 치환된 유도체가 대부분 강한 활성을 나타내었고, 특히, sulfonate계 화합물의 경우, 이 위치를 다른 halogen이나 alkyl group 등으로 치환하면 활성이 급격히 감소하는 것으로 보고되어 있다.^{4,5,16,17} 그러나 thiosulfonate계 화합물에서는 4-bromo 치환체(8), 4-chloro 치환체(5) 등이 모두 매우 낮은 활성을 보인 것은 검정대상 해충들의 종에 따른 상이한 점들 때문이거나 화합물의 3차원 구조상의 입체적인 차이에 기인한 것으로 보이지만 추후 구체적인 보완 연구가 이루어져야 하겠다.

참 고 문 헌

- Matolcsy G., M. Nadasy, V. Andriská (1988) Pesticide chemistry, 240, 246-249, Elsevier, Tokyo, Japan
- Clive Tomlin (1994) Pesticide Manual, 10th ed., 7, 256, 450, 463, 478, 483, 1068, 1094, British Crop Protection Agency, United Kingdom
- Corbett J. R. (1988) The mode of action of pesticide, 41-43, Academic Press, Tokyo, Japan
- Kenaga E. E. and R. W. Hummep (1949) The toxicity of some substituted phenylbenzene sulfonates to the two-spotted spider mite and Mexican bean beetle, *J. Econ. Entomol.*, **42**, 996-997.
- Metcalf R. L. (1948) Acaricidal properties of organic compounds related to DDT, *ibid*, **41**, 875-882.
- Siegler E. H. and S. I. Gertler (1946) Toxicity of aromatic esters of benzenesulfonic acid to Codling moth larvae, *ibid.*, **39**, 662.
- Mcallan D. T., T. V. Cullum, R. A. Dean, F. A. Fidler (1951), The preparation and properties of sulfur compounds related to petroleum 1. The dialkyl sulfides and disulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3627-3632.
- Bogert, M. T. and A. Stull (1941) *Org. Syn. Coll. Vol. 1*, 220, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Martini, A. and G. Hilgetag (1972) Preparative organic chemistry, 656, John Wiley & Sons, New York, USA
- Sheppard W. A. (1973) *Org. Syn. Coll. Vol. 5*, 843, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Jansen H., B. Muller, K. Knobloch (1987) Allicin characterization and its determination by HPLC, *Planta Med.* **53**, 559-562.
- Obata T., K. Fujii, H. Yoshiya, K. Tsutsumiuchi (1992) Synthesis and insecticidal and acaricidal activity of new N-(α -substituted phenoxybenzyl)-4-pyrimidineamines, *Pestic. Sci.*, **34**, 133-138.
- Bettarini F., L. Capuzzi, P. L. Porta, S. Massimini, G. Meazza, F. Reggiori (1994) Synthesis and acaricidal activity of 3-aryl-5-arylmethyl-1,3,4-oxa(thia)diazole-2(3H)-ones *ibid*, **40**, 141-146.
- Hyperchem, (1996), Molecular modeling software (Version 5.0), Hypercube Inc., 419 Phillip Street, Waterloo, Ontario N2L 3X2 Canada.
- Freeman, F. and C. N. Angeletakis, (1982), Chemical ionization and electron impact mass spectra of thiosulfinates, thiosulfonates and sulfinylsulfones, *Org. Mass Spec.*, **17**, 114-122.
- Barnes M. M (1951) Studies with acaricides for control of mites in apple and pear orchards in Southern California, *J. Econ. Entomol.*, **44**, 672-684.
- Kenaga E. E. (1949) The toxicity of some bis(substituted phenoxy) methane to the Two-spotted spider mite and Mexican bean beetle, *ibid*, **42**, 998-999.
- Chau, M.M. and J. L. Kice (1976) A search for an α -disulfoxide as an intermediate in the oxidation of an aryl thiosulfinate, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7711-7716.
- Freeman F., L. G. Bartosik, N. Van Bui, M. C. Keindl, E. L. Nelson (1987) Preparation and spectral properties of symmetrical S-aryl arenethiosulfonates(thiosulfonates), Phosphorus and Sulfur, **35**, 375-386.

Acaricidal Activity of S-Aryl Arenethiosulfonates

Sang-ik Lee, Yuong-Soo Kuem^{1*} and Chang-Kyu Park¹ (*Dongboo Advanced Research Institute; ¹Department of Agricultural Chemistry, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea*)

Abstract : The acaricidal and ovicidal activity against red spider mite (*Tetranychus urticae*) was examined for a series of S-aryl arenethiosulfonates and compared with sulfonate acaricide, ovex and genite. Substituted diphenyl disulfides were obtained from substituted thiophenols, chloronitrobenzene and aniline derivatives. The S-aryl arenethiosulfonates were synthesised from the oxidation of disulfides. Three kind of para substituted compounds were found to have good ovicidal effect but acaricidal activity against adult mite was negligible in all S-aryl arenethiosulfonates.

key words : red spider mite, acaricidal, ovicidal, S-aryl arenethiosulfonate

*Corresponding author