

# Thienyl Chalcone 유도체의 가수분해 반응메카니즘과 그 반응속도론적 연구

황용현 · 이기창 · 김진영

명지대학교 화학공학과

## The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis to Thienyl Chalcone Derivatives

Hwang, Yong-Hyun · Lee, Ki-Chang · Kim, Jin-Yeong

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

(Received Sep. 24, 1993)

### ABSTRACT

The hydrolysis reaction kinetics of 2-thienyl chalcone derivatives [II]~[V] was investigated by ultraviolet spectrophotometry in 20% dioxane-H<sub>2</sub>O at 25°C and the structure of these compounds were ascertained by means of ultraviolet, infrared and NMR spectra.

The rate equations which were applied over a wide pH range (pH 1.0~13.0) were obtained.

The substituent effects on 2-thienyl chalcone derivatives [II]~[V] were studied, and the hydrolysis were facilitated by electron attracting groups.

On the basis of the rate equation, substituent effect and final product, the plausible hydrolysis reaction mechanism was proposed: At pH 1.0~9.0, not relevant to the hydrogen ion concentration, neutral H<sub>2</sub>O molecule competitively attacked on the double bond.

By contraries, above pH 9.0, it was proportional to concentration of hydroxide ion.

### I. 서 론

$\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카르보닐화합물은 탄소-탄소 이중결합과 탄소-산소 이중결합을 모두 가지고 있기 때문에 각각의 작용기로서의 성질을 가질 수 있다.<sup>1~4)</sup>

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 보통 양이온의 첨가로부터 시작되는 친전자성 첨가반응이나<sup>5~7)</sup> 이중결합 옆에 인접한 치환기가 카르보닐기 같은 전자 유인성기일 경우에는 이중결합의  $\beta$ -탄소가 부분적인 양전하를 띠게 되어 음이온이 먼저 첨가되는 친핵성 첨가반응, 이른바 Michael 반응이 일어난다.<sup>8)</sup>

한편, 헤테로 고리 화합물 및 그 유도체는 2개의 이중결합이 있음에도 불포화성을 나타내지 않고 방향족성이며, 대개 친전자성 치환반응을 한다. 5원자 고리화합물은 6원자 고리화합물과 벤젠보다는 용이하게 치환반응이 일어나며 반응성이 크다. 5원자 고리화합물중 티오펜의 황과 산소는  $sp^2$  혼성궤도 함수에 비공유 전자쌍을 가지고 있다. 티오펜에 있어서 해당되는 두 Kekulé 구조가 관여되는 공명으로서 벤젠과 같은 안정화는 불가능하다.

본 연구에서는 티오펜을 원물질로 하여 Friedel-Crafts 아실화 반응을 이용하여 중간생성물을 합성하고, 이를 벤즈알데히드류와 반응시켜 2-thienyl chalcone 유도체를 합성하였다. 이에 대한 가수분해

Table 1. Values of the physical, chemical, yield properties 2-thienyl chalcone derivatives[ II ]~[ V ]

Compd.	X	mp.(°C)	Recryst. solvent	Appearance	Yield (%)	Molecular formula	UV( $\lambda_{max}$ ) EtOH(nm)
I		10~11	Ether	pure liquid	58.3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OH	258
II	<i>p</i> -Br	128	EtOH	pale yellow crystal	82.3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> OSBr	324
III	<i>p</i> -Cl	133	EtOH	pale yellow crystal	78.6	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> OSCl	322
IV	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	142	EtOH	pale yellow crystal	68.4	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> OS	330
V	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	82	EtOH	pale yellow crystal	64.9	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> S	350

반응 속도를 측정하고, 반응속도식을 유도하였으며, 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과 및 가수분해 생성물의 확인 등의 결과로부터 이들 화합물의 가수분해 반응 메커니즘을 밝혔다.

## II. 실험

### 1. 합성실험

출발물질인 1-(2'-thienyl)-3-(4'-substituted) phenyl-2-propen-1-one 유도체는 티오펜과 아세틸 클로라이드를 반응하여 얻은 2-acetyl thiophene과 벤즈알데히드류(*p*-Br, *p*-Cl, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>)를 축합하여 합성하였다<sup>9)</sup>.

그 물성치는 Table 1에 나타내었으며, IR, NMR 스펙트럼으로 분자구조를 확인하였다.<sup>9)</sup>

### 2. 가수분해반응 속도상수의 계산

2-Thienyl chalcone 유도체의 가수분해 반응속도 상수 측정에 사용된 용액은 20% dioxane-H<sub>2</sub>O 혼합 용액을 사용하였으며, pH의 조절은 pH 3.0 이하에서는 염산을, pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.0에서는 phosphate buffer를 pH 8.0~10.0 사이에서는 borate-NaOH를, pH 11.0 이상에서는 NaOH를 각각 사용하였다. 또한 모든 반응 용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가  $\pm 0.1$ 이 유지되도록 하였다.

100ml 메스플라스크에 99ml의 완충용액을 넣고, 25°C로 조절된 항온조속에서 담그어 미리 온도 평형이 이루어지게 하였다. 여기에  $2.0 \times 10^{-3}$ M의 2-thienyl chalcone 유도체의 디옥산용액 1.0ml를 가하여 그 농도가  $2.0 \times 10^{-5}$ M이 되도록 한 후 각 유도체들의

최대 흡수파장( $\lambda_{max}$ )에서 시간에 따른 흡광도(A)의 변화, 즉 2-thienyl chalcone 유도체의 농도 변화를 측정하였다.

한 예로써, 1-(2'-thienyl)-3-(4'-bromo)phenyl-2-propen-1-one [ II ]을 에탄올에 녹여  $2.0 \times 10^{-3}$ M 용액을 만들고, 이 용액 1.0ml를 취하여 20% dioxane-H<sub>2</sub>O 혼합용액으로 이루어진 완충용액(pH 11.0)에 넣어 그 농도가  $2.0 \times 10^{-5}$ M이 되도록 한 후,

Table 2. The rate constants for the hydrolysis to 1-(2'-thienyl)-3-(4'-bromo)phenyl-2-propen-1-one [ II ] in 20% dioxane-H<sub>2</sub>O at various pH, 25°C

Buffer solution	pH	k(sec <sup>-1</sup> )	
		Observed	Calculated
HCl	1.0	$1.722 \times 10^{-6}$	$1.722 \times 10^{-6}$
	2.0	$1.797 \times 10^{-6}$	$1.722 \times 10^{-6}$
	3.0	$1.742 \times 10^{-6}$	$1.722 \times 10^{-6}$
HAC+NaAc	4.0	$1.940 \times 10^{-6}$	$1.722 \times 10^{-6}$
	5.0	$1.956 \times 10^{-6}$	$1.728 \times 10^{-6}$
	6.0	$1.933 \times 10^{-6}$	$1.780 \times 10^{-6}$
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.0	$2.078 \times 10^{-6}$	$2.008 \times 10^{-6}$
	8.0	$2.192 \times 10^{-6}$	$2.192 \times 10^{-6}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +NaOH	9.0	$2.228 \times 10^{-6}$	$2.227 \times 10^{-6}$
	10.0	$3.341 \times 10^{-6}$	$2.260 \times 10^{-6}$
	11.0	$4.101 \times 10^{-6}$	$2.553 \times 10^{-6}$
NaOH	12.0	$1.146 \times 10^{-6}$	$5.483 \times 10^{-6}$
	13.0	$3.724 \times 10^{-6}$	$3.475 \times 10^{-6}$

이 물질의 최대 흡수 파장 ( $\lambda_{max}$ )에서, 이 물질이 가수분해 될 때의 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하였다.

같은 방법으로 2-thienyl chalcone 유도체[III]~[V]에 대하여 여러 pH값에서 반응 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하여 가수분해 반응속도 상수를 구하였다.

### 3. 가수분해 생성물의 확인

Thienyl chalcone 1.47g(0.005mole)을 30ml 에탄올에 용해시키고, 투명하게 될때까지 증류수를 가한 다음 NaOH를 가하여 pH 12.0이 되도록 조절한 후 이 용액을 20시간 동안 환류시켜 미색의 용액을 얻었다.

이 용액을 TLC로 분석한 결과 2-acetyl thiophene과 벤즈알데히드를 확인하였으며, 이 용액을 정제하여 2-acetyl thiophene을 얻어 IR스펙트럼으로 확인하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 반응차수의 확인

2-Thienyl chalcone 유도체중 1-(2'-thienyl)-3-(4'-bromo)phenyl-2-propen-1-one [II]의 반응차수를 구하기 위하여 pH 11.0에서 이 화합물의 최대

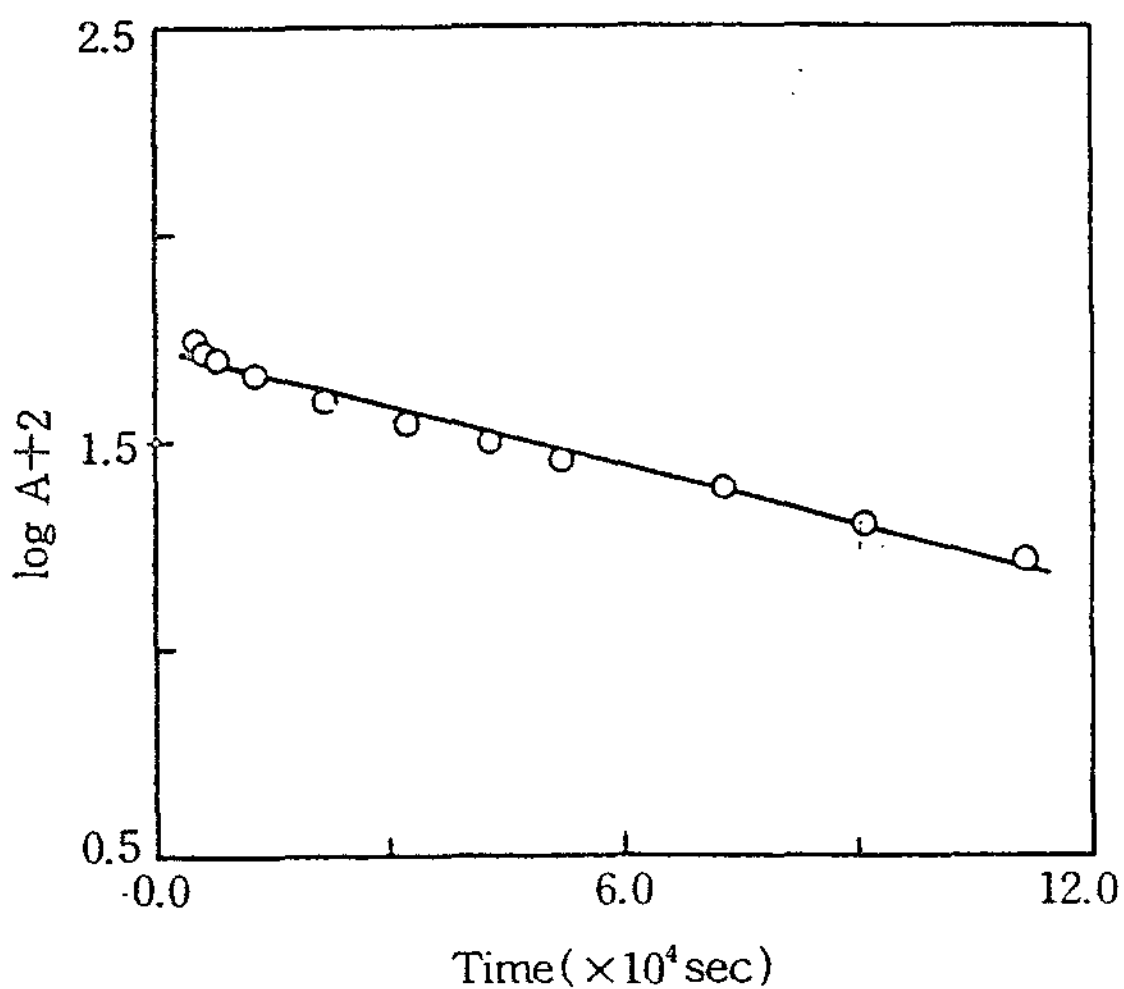


Fig. 1. The plot of log A(absorbance) vs. time for the hydrolysis to 1-(2'-thienyl)-3-(4'-bromo)phenyl-2-propen-1-one [II] in 20% dioxane-H<sub>2</sub>O at pH 11.0, 25°C.

흡수파장인 324nm에서 시료가 가수분해 될때 시간 변화에 따른 흡광도 값에 log를 취하여 작도한 결과 Fig. 1과 같이 직선이 되므로 전형적인 1차 반응임을 알 수 있었고, 이 직선의 기울기로 부터 1차 반응 속도상수  $k_{obs} = 4.101 \times 10^{-6}$ 을 구하였다. 같은 방법으로 2-thienyl chalcone 유도체[III]~[V]에 대하여 pH 1.0~13.0까지 구한 가수분해 속도상수는 Fig. 2에 나타내었다.

### 2. 치환기 효과

2-Thienyl chalcone 유도체[II]~[V]의 가수분해 반응에서의 치환기 효과를 살펴보기 위하여 pH 3.0, pH 12.0에서 각 유도체들의 log  $k_{obs}$  값을 Hammett 상수<sup>10-11)</sup> ( $\sigma$ ) 값에 대하여 작도한 결과는 Fig. 3과 같다.

이 직선의 기울기로 부터 얻은  $\rho$  값은 pH 3.0에서  $\rho = +0.358$ , pH 12.0에서  $\rho = +0.532$ 이었다. 즉 이 반응은 전자유인성기에 의해서 반응이 빨라짐을 알 수 있었으며, pH가 높을수록 치환기의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

### 3. 가수분해 반응 메카니즘과 반응 속도식의 유도

2-Thienyl chalcone 유도체[TC]의 가수분해 반응은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일정한 pH에서 그 가수분해 반응속도가 2-thienyl chalcone 유도체[TC]

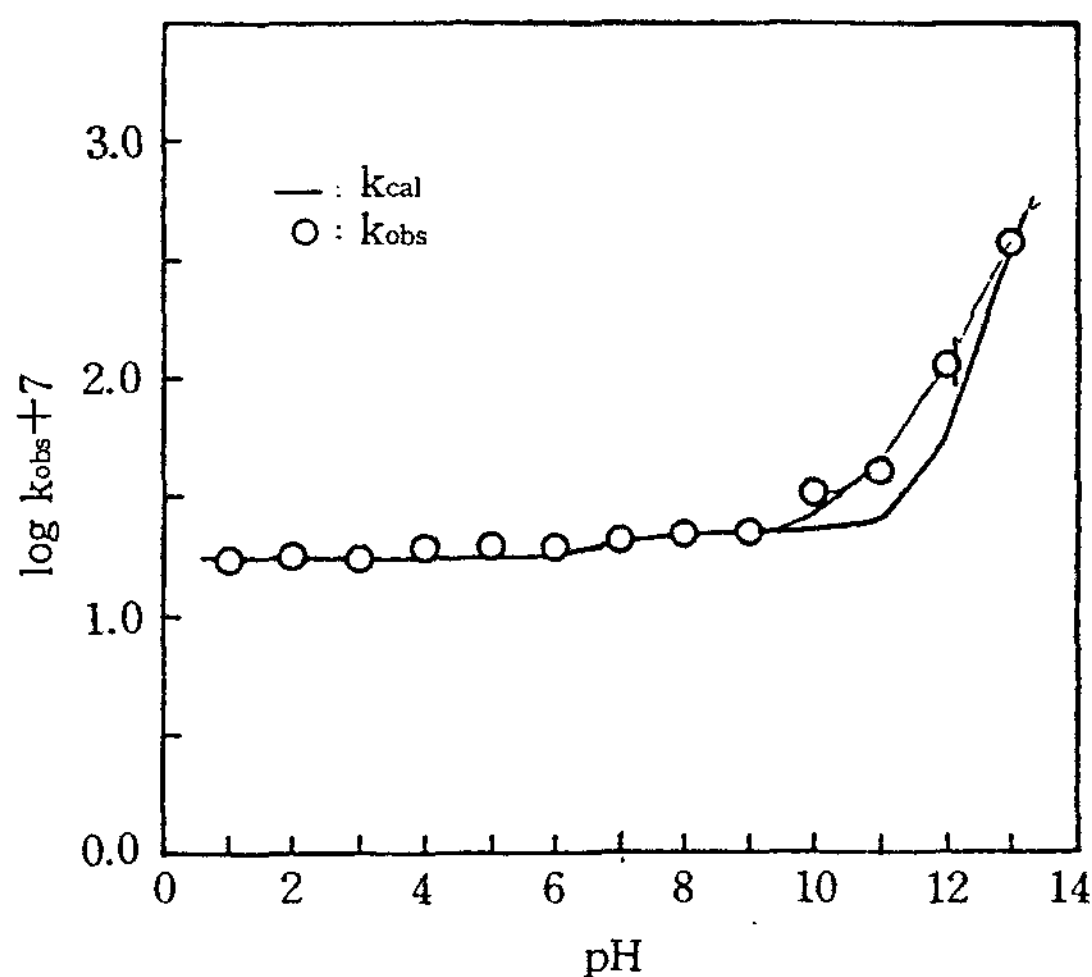


Fig. 2. pH-Rate profile for the hydrolysis to 1-(2'-thienyl)-3-(4'-bromo)phenyl-2-propen-1-one [II] in 20% dioxane-H<sub>2</sub>O at various pH, 25°C.

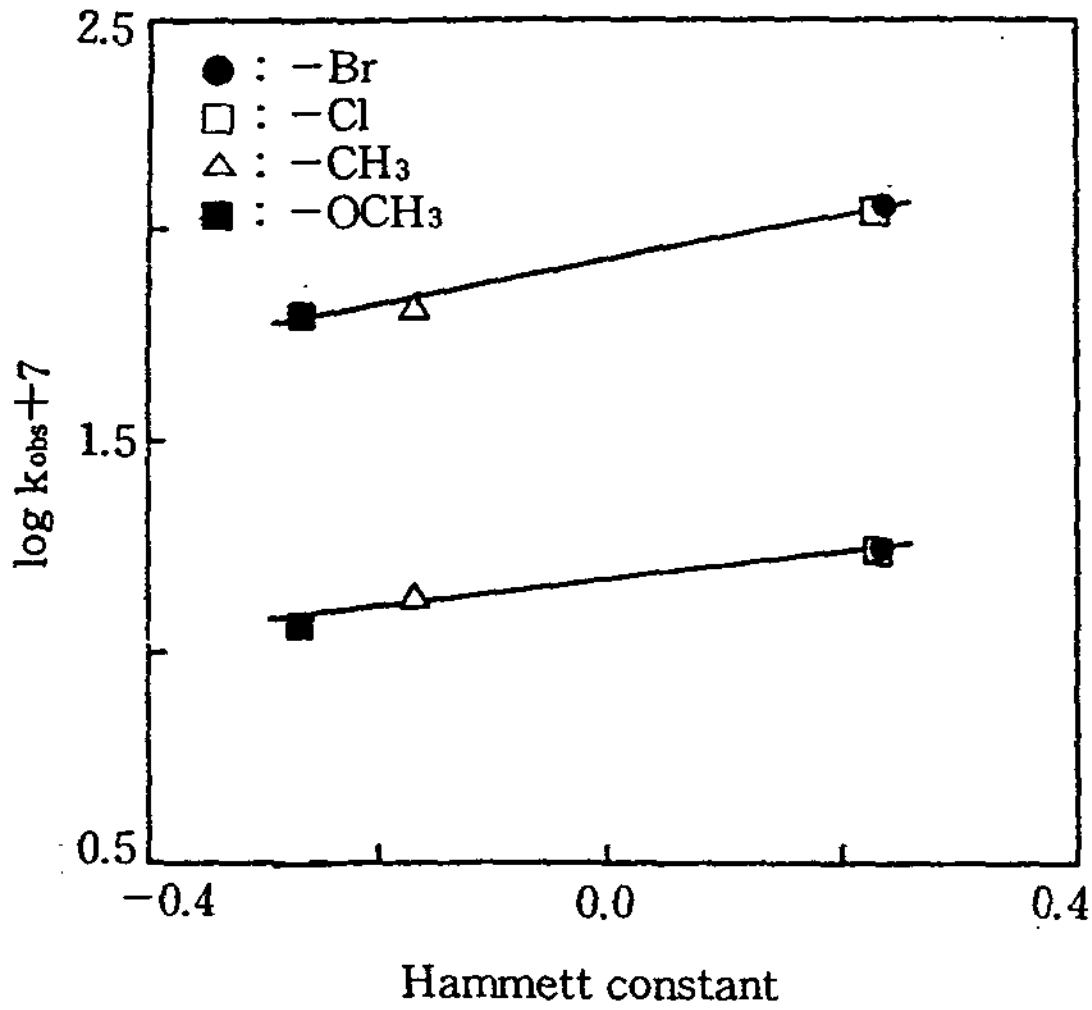


Fig. 3. Hammett plots for the hydrolysis to 2-thienyl chalcone derivatives [II]~[V] in 20% dioxane-H<sub>2</sub>O at pH 3.0, 12.0, 25°C.

의 농도에 비례하는 1차 반응이었다.

그리고 Fig. 2에서와 같이 pH 변화에 따라 가수분해 반응속도가 변화하며, 또한 전체 반응속도 상수값  $k_t$ 는 수산화 [OH<sup>-</sup>]이온의 농도에 비례하는 부분과 수소이온 농도 [pH]와는 무관한 두 부분으로 구성되

어 있다고 생각할 수 있으므로 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = \frac{-d[\text{TC}]}{dt} = k_t[\text{TC}] = \{k^0 + k^{\text{OH}}[\text{OH}^-]\}[\text{TC}]$$

따라서 전체 반응속도상수( $k_t$ )은 다음과 같다.

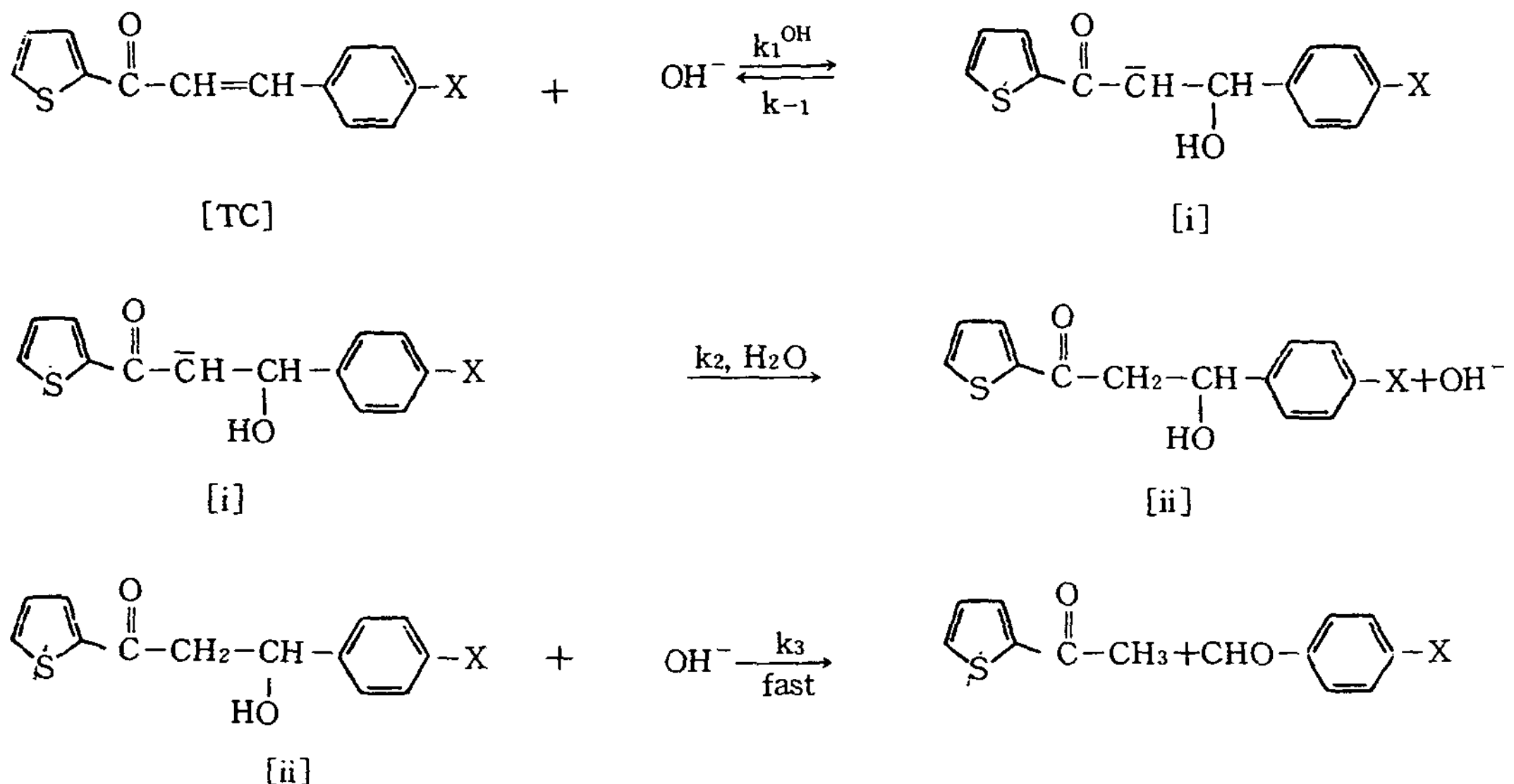
$$k_t = k^0 + k^{\text{OH}}[\text{OH}^-] \dots\dots\dots(1)$$

(1)식에서  $k^0$ 는 pH에 무관한 반응속도 상수값 즉, H<sub>2</sub>O의 촉매작용에 의하여 진행되는 가수분해 반응속도 상수이며,  $k^{\text{OH}}$ 는 수산화이온 농도에 비례하는 부분의 가수분해 반응속도 상수이다.

pH 10.0 이상에서의 가수분해 반응은 탄소-탄소 이중결합에 수산화이온이 직접 첨가되는 친핵성 첨가반응, 즉 Michael 반응으로서 다음과 같은 반응메카니즘으로 진행되리라 생각되어진다.

음이온을 가진 탄소원자에 양성자가 결합되는 제2 단계는 빠르게 진행되며, 또한 전자유인성기에 의하여 반응이 촉진되므로 이 반응에서는 수산화이온이 β-탄소에 첨가되는 제1단계가 반응속도 결정단계가 될 것으로 생각되었다. 그리고서 Markonikov's 규칙에 의해 양성자(H<sup>+</sup>)는 수소원자가 많은 -CH<sub>2</sub>에 첨가되어 -CH<sub>3</sub>로 된다.

pH 10.0 이상



Scheme 1

pH 10.0이상에서의 반응속도 상수는 수산화이온 농도에 비례하므로 이반응의 2단계가 속도결정단계 이므로 이에 대한 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

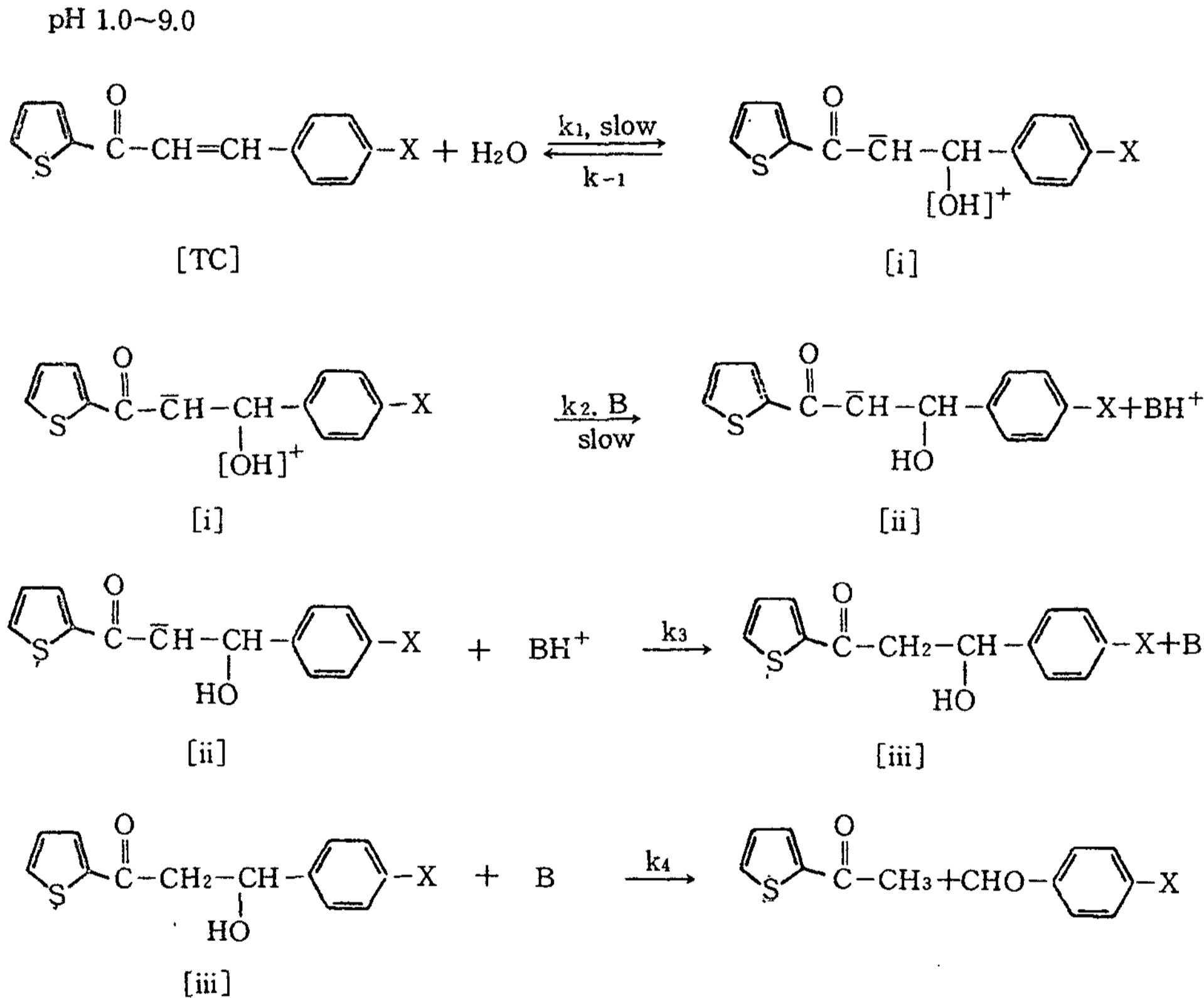
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2[i] \text{이고, } [i] = k_1/k_{-1}[\text{TC}][\text{OH}^-] \text{이므로} \\ \text{Rate} &= (k_1/k_{-1}) k_2[\text{TC}][\text{OH}^-] \\ &= k^{\text{OH}}[\text{TC}][\text{OH}^-] \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

이 식에서 수산화 이온농도에 비례하는 부분에서의 반응속도상수 항은  $k^{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ 이다. 즉, pH 10.0

이상에서 반응속도 상수는 수산화이온 농도에만 비례하므로  $k^{\text{OH}}$ 의 값은 pH 10.0~13.0의  $k_{\text{obs}}$ 로부터 기울기 값인  $k^{\text{OH}} = 3.255 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

한편, pH 1.0~9.0범위에서의 가수분해 반응속도는 pH 값과는 무관하고 수산화이온 농도에 비례하지 않으므로 그 반응메카니즘도 다른 것이라고 생각된다.

따라서, 중성 H<sub>2</sub>O분자와의 반응을 고려하여 다음과 같은 반응메카니즘을 가정하여 보았다.



Scheme 2

위의 반응은 중성의 H<sub>2</sub>O분자가 제일 먼저 탄소-탄소 이중결합에 반응하여 중간체[i]과 같은 쌍극성 이온(dipolar ion)을 생성하고 일반염기[B]에 의하여 deprotonation이 되어 중간체 [ii]가 생긴 다음 일반염기[B]가 빠르게 반응하여 중간체[iii]이 생성될 것이다.

이때 첨가될 수 있는 친핵제로는 H<sub>2</sub>O 이외에 수산화이온도 생각할 수 있으나 pH 1.0~9.0에서는 수산

화이온 농도는 무시할 수 있다.

한편, 중간체[i]과 같은 쌍극성 이온을 확인할 수는 없었으나 산성용액에서 β-nitrostyrene의 가수분해 반응에서도 이와 유사한 쌍극성 이온을 가정하여 실험결과를 설명할 바 있다.<sup>12)</sup>

중간체[ii]와 같은 음이온은 양성자를 받아들이는 속도가 매우 빠르므로, 이 반응은 제1단계와 제2단계가 전체 반응속도를 지배하게 될 것이다. 일반염기

[B]의 농도가 큰 경우에는 제2단계 반응이 빨리 일어나 제1단계가 속도결정단계가 될 것이므로 반응속도 상수  $k^0$ 는 일정한 값  $k_1$ 을 갖게 된다.

또한 낮은 pH에서나 일반염기[B]의 농도가 묽으면 제2단계가 속도결정단계가 될 것이며, 이 중간농도에서는 제1단계와 제2단계가 모두 전체 반응속도에 영향을 미칠 것이므로 측정할 수 있는 반응속도 상수  $k^0$ 는 여러가지 상수를 포함하게 될 것이다.

위에서 가정한 반응메카니즘에 따라 제1단계가 가역 반응, 제2단계가 비가역 반응이고, 쌍극성 이온상태인 중간체[i]은 매우 불안정하지만 반응중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다고 가정하면 중간체[i]에 대하여 steady-state approximation을 적용시킬 수 있으며, 이 때 측정할 수 있는 apparent rate constant( $k^0$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k^0 [\text{TC}] \\ &= k_2 [i] \sum [B] \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

중간체[i]에 대하여 반응속도식을 세우고 steady-state approximation을 적용시키면 다음과 같다.

$$\frac{[di]}{dt} = 0 = k_1 [\text{TC}] - \{k_{-1}[i] + k_2[i] \sum [B]\} \dots \dots \dots (4)$$

그러므로

$$[i] = \frac{k_1 [\text{TC}]}{k_{-1} + \sum k_2^B [B]} \dots \dots \dots (5)$$

식(5)를 식(3)에 대입하면

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k^0 [\text{TC}] \\ &= \frac{k_1 [\text{TC}] \sum k_2^B [B]}{k_{-1} + \sum k_2^B [B]} \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

여기서,  $k^0 = \frac{k_1 \sum k_2^B [B]}{k_{-1} + \sum k_2^B [B]} \dots \dots \dots (7)$

또는,

$$\begin{aligned} \frac{1}{k^0} &= \frac{k_{-1} + \sum k_2^B [B]}{k_1 + \sum k_2^B [B]} \\ &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \sum k_2^B [B]} \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

위의 식(8)에서 일반염기[B]의 농도가 커지면  $k^0$ 가  $k_1$ 와 같아짐을 알 수 있다.

pH 1.0~9.0에서는 촉매작용을 하는 일반염기

[B]로서 H<sub>2</sub>O와 수산화이온을 생각할 수 있으므로 (8)식은 (9)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k^0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O}[H_2O] + k_2^{OH}[OH^-]\}} \dots \dots \dots (9)$$

그러나, pH 7.0 이하에서는 수산화이온의 농도가 매우 작으므로 무시할 수 있으며 (9)식은 (10)식으로 표현할 수 있고, 각항을 구성하는 반응속도 상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k^0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O}[H_2O]\}} \dots \dots \dots (10)$$

식(8)에서 일반염기[B]의 농도가 커지면  $k^0$ 는 극대값  $k_1$ 을 취하게 되는데,  $k^0$ 의 극대값  $k_1$ 은 pH 9.0에서의  $2.228 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 가 된다.

(10)식이 적용되는 낮은 pH범위, 즉 pH 1.0에서의  $k_{\text{obs}} (1.722 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1})$ 를  $k^0$ 로 취하고, 두 속도 상수를 (10)식에 대입하면

$$\frac{1}{1.722 \times 10^{-6}} = \frac{1}{2.228 \times 10^{-6}} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O}[H_2O]\}}$$

$(k_1/k_{-1}) \cdot \{k_2^{H_2O}[H_2O]\} = 7.582 \times 10^{-6}$ 을 얻었다.

(9)식에서  $(k_1/k_{-1}) \cdot k_2^{H_2O}[H_2O]$ 는 수산화이온의 농도가 비교적 커서 일반염기로써의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타나므로 pH 8.0에서 측정된  $k_{\text{obs}} = 2.192 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ 를  $k^0$ 로 취하고,  $k_1 = 2.228 \times 10^{-6} (k_1/k_{-1}) \cdot \{k_2^{H_2O}[H_2O]\} = 7.582 \times 10^{-6}$ 의 상수들을 (9)식에 대입하여 다시 쓰면

$$\begin{aligned} \frac{1}{2.192 \times 10^{-6}} &= \frac{1}{2.228 \times 10^{-6}} + \\ &\frac{1}{7.582 \times 10^{-6} + (k_1/k_{-1}) k_2^{OH}[OH^-]} \end{aligned}$$

$$(k_1/k_{-1}) k_2^{OH}[OH^-] = 1.281 \times 10^{-4}$$

$$(k_1/k_{-1}) k_2^{OH} = \frac{1.281 \times 10^{-4}}{[10^{-6.0}]} = 128.07 \text{sec}^{-1}$$

을 얻었다.

위에서 구한 모든 상수값을 식(9)에 대입하면  $k_0$ 는 (11), (12)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k^0} = \frac{1}{2.228 \times 10^{-6}} + \frac{1}{7.582 \times 10^{-6} + 128.07 [OH^-]}$$

$$\frac{(2.228 \times 10^{-6}) + (7.582 \times 10^{-6}) + 128.07[\text{OH}^-]}{(1.689 \times 10^{-11}) + 2.853 \times 10^{-4}[\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (11)$$

$$\therefore k_o = \frac{(1.689 \times 10^{-11}) + 2.853 \times 10^{-4}[\text{OH}^-]}{(9.810 \times 10^{-6}) + 128.07[\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (12)$$

위에서 구한  $k^0$  및  $k^{\text{OH}}$ 를 식 (1)에 대입하면 pH에 따른 전체 반응속도 상수  $k_t$ 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$k_t = \frac{(1.689 \times 10^{-11}) + 2.853 \times 10^{-4}[\text{OH}^-]}{(9.810 \times 10^{-6}) + 128.07[\text{OH}^-]} + 3.255 \times 10^{-4}[\text{OH}^-] \dots\dots\dots (13)$$

식 (13)에 의한 계산값을 Table 2에 실었으며 Fig. 2에 실험값은 원으로 계산값은 실선으로 나타내어 작도하였다. 이들 실험값과 계산값이 대체로 잘 일치함을 알 수 있었다.

같은 방법으로 구한 2-Thienyl Chalcone 유도체 [III]~[V]의 가수분해의 전체 반응속도 상수( $k_t$ )는 다음과 같다.

◇ 1-(2'-thienyl)-3-(4'-chloro)phenyl-2-propen-1-one [III]

$$k_t = \frac{4.197 \times 10^{-11} + 1.207 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]}{(2.461 \times 10^{-5}) + 654.72[\text{OH}^-]} + 3.812 \times 10^{-4}[\text{OH}^-] \dots\dots\dots (14)$$

◇ 1-(2'-thienyl)-3-(4'-methyl)phenyl-2-propen-1-one [IV]

$$k_t = \frac{1.041 \times 10^{-11} + 1.691 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]}{(8.070 \times 10^{-6}) + 104.9[\text{OH}^-]} + 2.669 \times 10^{-4}[\text{OH}^-] \dots\dots\dots (15)$$

◇ 1-(2'-thienyl)-3-(4'-methoxy)phenyl-2-propen-1-one [V]

$$k_t = \frac{1.565 \times 10^{-11} + 1.492 \times 10^{-5}[\text{OH}^-]}{(1.521 \times 10^{-5}) + 13.44[\text{OH}^-]} + 3.667 \times 10^{-4}[\text{OH}^-] \dots\dots\dots (16)$$

#### IV. 결 론

2-Acetyl thiophene [I]과 benzaldehyde ( $p$ -Br,  $p$ -Cl,  $p$ -CH<sub>3</sub>,  $p$ -OCH<sub>3</sub>)류를 반응시켜 2-thienyl chalcone 유도체 [II]~[V]를 합성하였다. 이들 유도

체를 가수분해 반응시켜 pH에 따른 반응 속도 상수를 구하고, 치환기 효과, 가수분해 생성물 등을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2-Thienyl chalcone 유도체 [II]~[V]들의 반응속도 상수를 pH 1.0~13.0의 범위에서 측정하였다. 각 pH에서의 반응속도 상수로 부터 구한 전체 반응속도 상수 식의 계산값과 실험값이 잘 일치하고 있다.

2. 가수분해 반응에서 치환기에 따르는 2-thienyl chalcone 유도체의 반응성은  $p$ -Br  $\geq$   $p$ -Cl  $>$   $p$ -H  $>$   $p$ -CH<sub>3</sub>  $>$   $p$ -OCH<sub>3</sub>의 순이었다. 즉 반응 속도 상수를 Hammett 상수에 대하여 플롯한 결과 전자 유인 성기에 의하여 반응속도가 촉진됨을 확인하였다.

3. 반응속도식, 치환기 효과 및 일반 염기효과 등으로 부터 이 가수분해 반응의 반응메카니즘을 규명하였다.

#### IV. 문 헌

1. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1977).
2. J. A. Streitwieser, and C. H. Heathcock, "Organic Chemistry", 3rd Ed., Macmillan Pub. Co., New York (1985).
3. R. O. C. Norman, "Principles of Organic Synthesis", 2nd Ed., Chapman and Hall, New York (1978).
4. R. T. Morrison, and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 3rd Ed., Allyn and Bacon Inc., Boston (1976).
5. H. O. House, "Modern Synthetic Reaction", W. A. Benjamin Inc., 595 (1972).
6. E. D. Bergman, "Organic Reaction", John Wiley and Sons Inc., New York, Vol. 10, 191 (1959).
7. B. M. Trost, "Comprehensive Organic Synthesis", Pergamon Press plc., New York, Vol. 4, 1 (1991).
8. REDA A. Kabli, Ali A. Khalaf, M. T. Zimaity, A. M. Khalil, A. M. Kaddah, and H. A. Alrifaie., "Synthesis of a New Series of Furyl and Thienyl substituted Pyrazolines

- Starting with Furyl and Thienyl Chalcones".  
*J. Indian. Chem. Soc.*, 68., 47~51(1991).
9. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry." 1st Ed., McGraw-Hill Inc., New York (1940).
10. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill Inc., New York, 3~128(1973).
11. M. S. Karasch, and C. F. Fuch, "The Peroxide effect in the Addition of Reagents to Unsaturated compounds", *J. Org. Chem.*, 13, 97(1948).