

벤조산 유도체 II. Furyl Chalcone 유도체의 가수분해 반응메카니즘과 그 반응속도론적 연구

이기창 · 황용현 · 류완호* · 양천회* · 이석우**

명지대학교 화학공학과
* 독립대전산업대학 화학공학과
** 경기대학교 화학과

Benzoic acid II. The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis to 2-Furyl Chalcone Derivatives

Lee, Ki-Chang · Hwang, Yong-Hyun
Ryu, Wan-Ho* · Yang Cheon-Hoi* · Lee, Seok-Woo**

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University
** Dept. of Chemical Engineering, Taejon National Polytechnic University*
*** Dept. of Chemistry, Kyong Gi University*

(Received May. 20, 1993)

ABSTRACT

The hydrolysis kinetics of 2-furyl chalcone derivatives [I]~[V] was investigated by ultraviolet spectrophotometry in 30% dioxane-H₂O 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 1.0~12.0) were obtained.

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

On the basis of the rate equation, substituent effect, general base effect and final product, the plausible hydrolysis mechanism was proposed: Below pH 4.0, it was only proportional to concentration of hydronium ion, at pH 4.0~9.0, neutral H₂O molecule competitively attacked on the double bond.

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

I. 서 론

헤테로 고리화합물은 2종 이상의 원자로 구성된 고리를 가진 화합물이며 5원 헤테로 고리화합물에는 푸란, 피롤, 티오펜 등이 있다. 이들은 방향족성이며 친전자성 치환반응, 즉 니트로화, 할로젠화, Fridel-

crafts 아실화반응, Reimer-Tiemann 반응 등을 한다.

푸란¹⁾의 구조는 피롤과 비슷하다. 푸란의 산소는 sp² 혼성궤도 함수에 비공유 전자쌍을 가지고 있으며 반응성이 크다.

한편 불포화 알데히드 또는 케톤은 분자내에 이중결합을 가지고 있어서 작용기로서의 특징적 성질²⁻⁵⁾을 모두 가지고 있으며 이중결합의 β-탄소가 양전하

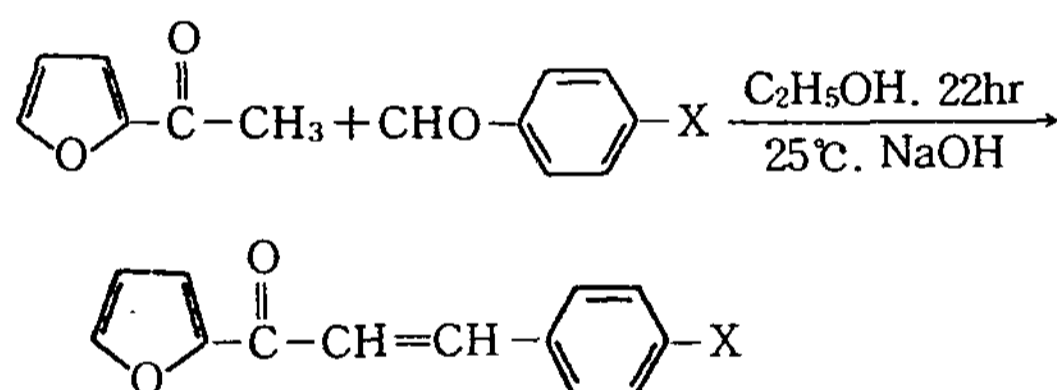
를 띠게 되어 음이온이 첨가되는 친핵성 첨가반응 즉 Michael반응⁶⁾이 일어난다. 반응의 유무는 이중결합을 가진 화합물인 수용체와 친핵제의 반응성에 좌우된다.

본 연구에서는 벤즈알데히드 유도체와 2-아세틸푸란을 반응시켜 furyl chalcone유도체를 합성하였으며,⁷⁾ 이를 pH 1.0~12.0의 각 범위에서 반응속도를 측정하여 반응속도식을 유도하였다. 또 이를 토대로 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과, 일반염기 효과 등의 결과로부터 furyl chalcone유도체의 가수분해 반응메카니즘을 규명하였다.

II. 실험

1. 합성실험

시료로 사용한 2-furyl chalcone유도체는 벤즈알데히드류(*p*-H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-CH₃, *m*-CH₃)와 2-아세틸 푸란을 사용하여 다음과 같이 합성하였으며,⁷⁾ 그 물성치는 Table 1에 나타내었다.



2. 가수분해반응 속도상수의 측정

가수분해반응 속도상수 측정에 사용한 반응용액은 30% dioxane-H₂O 혼합용액을 사용하였으며 전보와 같이 제조하였다.⁸⁾

2-Furyl chalcone유도체의 가수분해반응 측정은 25°C로 조절된 항온조에 완충용액을 담그어 미리 온도평형이 이루어지게 한 다음 여기에 디옥산에 용해된 1.0×10^{-3} M의 2-furyl chalcone유도체 1ml를 가하고 각 유도체들의 최대흡수파장(λ_{max})에서 시간에 따른 흡광도의 변화, 즉 2-furyl chalcone유도체의 농도 변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응차수의 확인

2-Furyl chalcone유도체 중 1-(2-furyl)-3-aryl-2-propen-1-one[I]의 반응차수를 구하기 위하여 pH 12.0에서 이 화합물의 최대 흡수파장인 323nm에서 시료가 가수분해 될 때 시간변화에 따른 흡광도 값에 log를 취하여 이를 plot한 결과 Fig. 1과 같이 직선이 되므로 전형적인 1차 반응임을 알 수 있었고, 이 직선의 기울기로부터 1차 반응속도상수 $k_{\text{obs}} = 2.003 \times 10^{-6}$ 을 구하였다.

같은 방법으로 2-furyl chalcone유도체 [I]~[V]에 대하여 pH 1.0~12.0까지 구한 가수분해 속도상수는 Table 2에 나타내었다. Fig. 2는 1-(2-furyl)-3-aryl-2-propen-1-one [I]의 pH와 log k_{obs} 와의 관계를 plot한 결과이다.

2. 치환기 효과

2-Furyl chalcone유도체의 가수분해 반응에서의 치환기 효과를 살펴보기 위하여 pH 2.0, pH 8.0과 pH 12.0에서 각 유도체들의 log k_{obs} 값을 Hammett constant^{9, 10)} (σ) 값에 대하여 plot한 결과는 Fig. 3과

Table 1. Values of the physical, chemical, yield properties for 2-furyl chalcone derivatives [I]~[V]

| Compd. No. | X | mp. (°C) | Recryst. solvent | Appearance | Yield (%) | Molecular formula | UV(λ_{max}) EtOH(nm) |
|------------|---------------------------|----------|------------------|---------------------|-----------|---|---------------------------------------|
| I | -H | 75.0 | EtOH | pale yellow crystal | 69.0 | C ₁₃ H ₁₀ O ₂ | 323 |
| II | <i>p</i> -CH ₃ | 109~110 | EtOH | pale yellow crystal | 71.3 | C ₁₄ H ₁₂ O ₂ | 335 |
| III | <i>p</i> -Cl | 135~136 | EtOH | pale yellow crystal | 68.4 | C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl | 325 |
| IV | <i>p</i> -Br | 128.0 | EtOH | pale yellow crystal | 78.8 | C ₁₃ H ₉ O ₂ Br | 326 |
| V | <i>m</i> -CH ₃ | 50.2 | EtOH | pale yellow crystal | 62.6 | C ₁₄ H ₁₂ O ₂ <i>m</i> | 325 |

같으며 이 직선의 기울기로부터 얻은 ρ 값은 pH 2.0의 $\rho=+0.680$, pH 8.0의 $\rho=+0.231$ 그리고 pH 12.0의 $\rho=+1.172$ 으로서 다 같이 $\rho > 0$ 이 되므로 전자유인성기에 의해 반응이 촉진되어짐을 알 수 있었다.

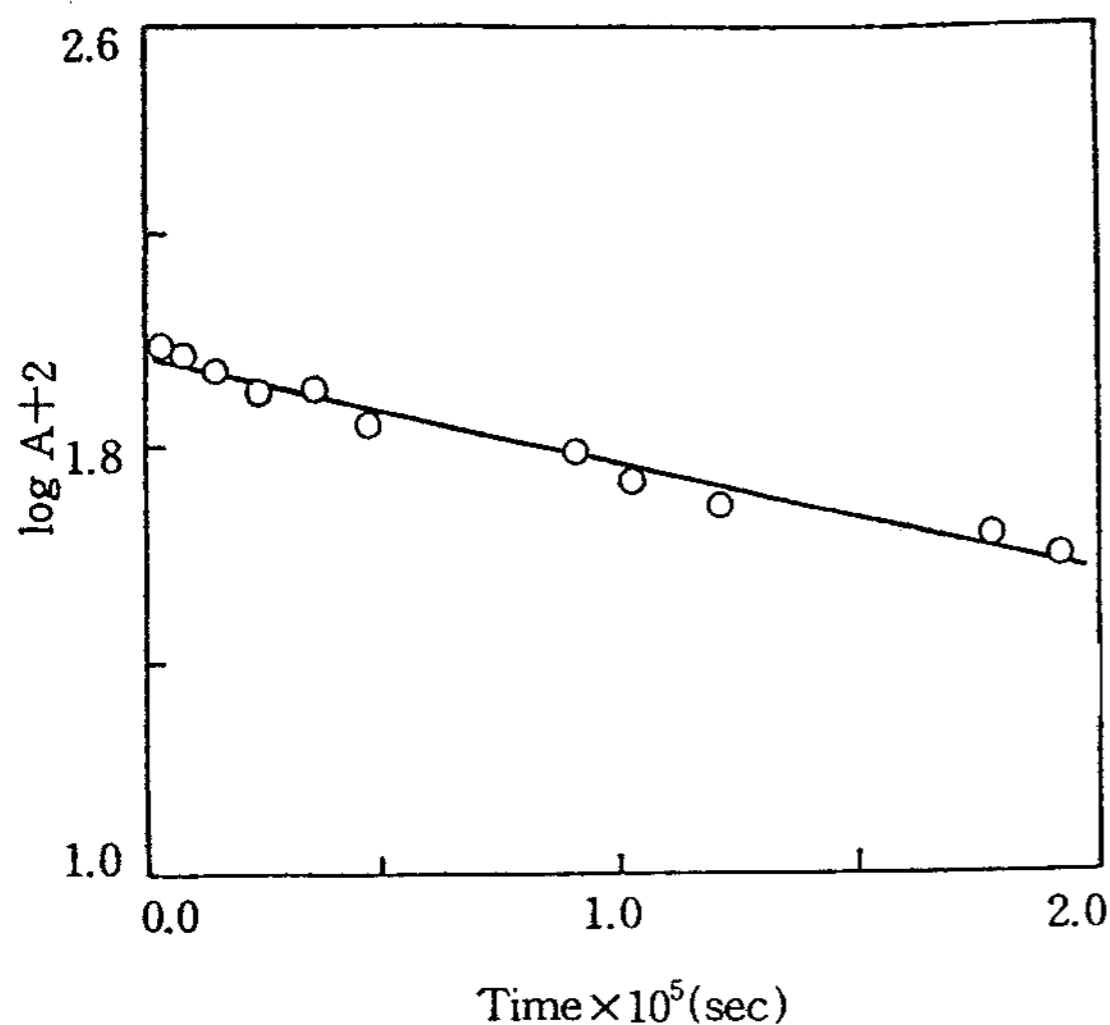


Fig. 1. The plot of log A (adsorbance) vs. time for the hydrolysis ($1.0 \times 10^{-5}M$) to 1-(2'-furyl)-3-aryl-2-propen-1-one [I] in 30% dioxane-H₂O at pH 12.0, 25°C.

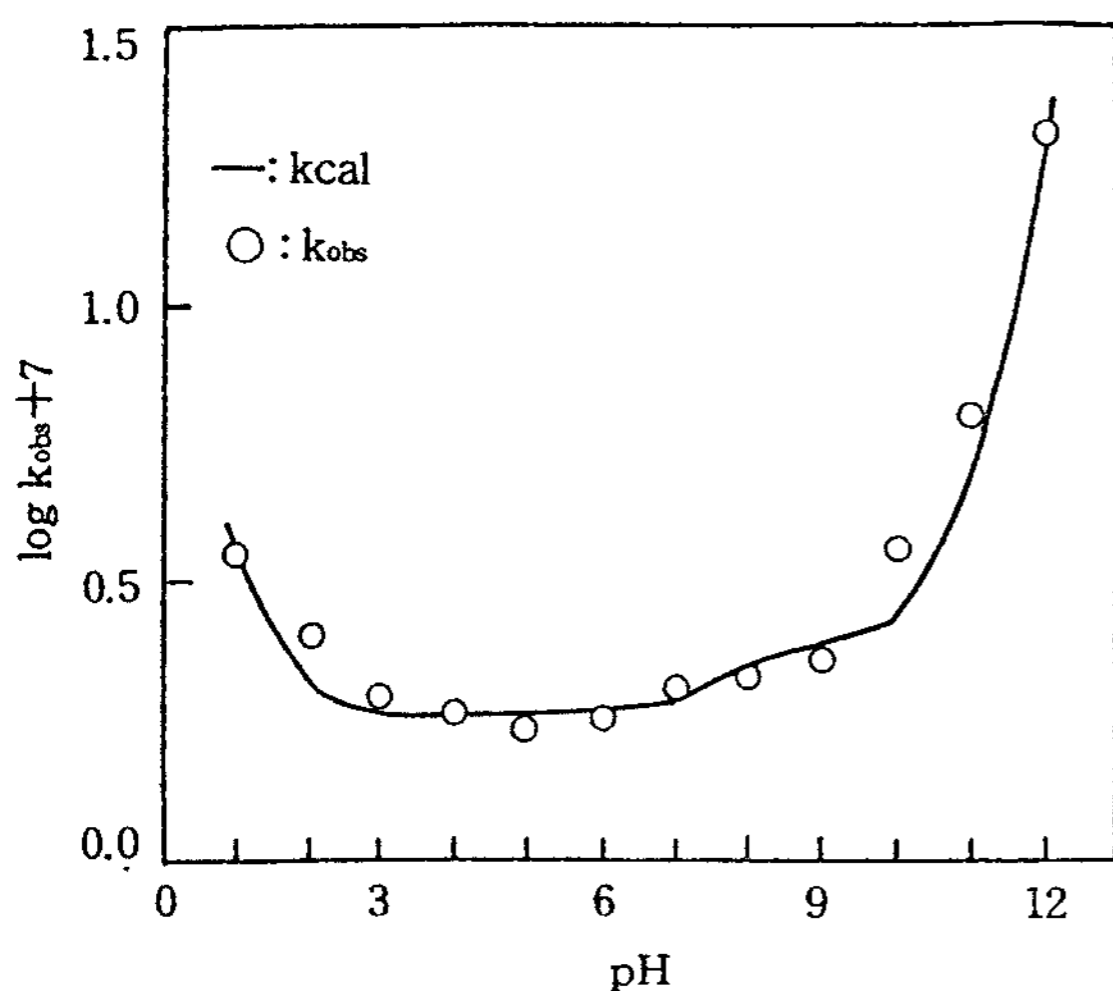


Fig. 2. pH-Rate profile for the hydrolysis to 1-(2'-furyl)-3-aryl-2-propen-1-one [I] in 30% dioxane-H₂O at various pH, 25°C.

3. 일반염기 효과

2-Furyl chalcone 유도체의 가수분해 반응이 일반염기에 의해서 촉진되는가를 알아보기 위해 아세트산과 sodium acetate 농도비를 1:1로 하여 acetate

Table 2. The rate constants for the hydrolysis to 2-furyl chalcone derivatives [I]~[V] in 30% dioxane-H₂O at various pH, 25°C

| pH | k_t (sec ⁻¹) | | | | | |
|------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | <i>p</i> -H | | <i>p</i> -CH ₃ | <i>p</i> -Cl | <i>p</i> -Br | <i>m</i> -CH ₃ |
| | <i>k</i> _{obs} | <i>k</i> _{cal} | <i>k</i> _{obs} | <i>k</i> _{obs} | <i>k</i> _{obs} | <i>k</i> _{obs} |
| 1.0 | 3.548 | 3.482 | 3.192 | 5.579 | 6.220 | 3.214 |
| 2.0 | 2.518 | 1.990 | 1.735 | 3.550 | 4.169 | 1.857 |
| 3.0 | 1.908 | 1.841 | 1.553 | 2.888 | 3.428 | 1.626 |
| 4.0 | 1.824 | 1.826 | 1.462 | 2.202 | 2.398 | 1.577 |
| 5.0 | 1.720 | 1.826 | 1.432 | 1.950 | 2.275 | 1.775 |
| 6.0 | 1.809 | 1.837 | 1.483 | 2.140 | 2.722 | 1.718 |
| 7.0 | 1.980 | 1.928 | 1.763 | 2.120 | 2.398 | 1.986 |
| 8.0 | 2.143 | 2.245 | 2.014 | 2.488 | 2.465 | 1.312 |
| 9.0 | 2.255 | 2.443 | 2.327 | 2.871 | 2.970 | 2.402 |
| 10.0 | 3.578 | 2.623 | 2.579 | 3.456 | 3.993 | 2.614 |
| 11.0 | 6.226 | 4.145 | 4.455 | 6.310 | 8.862 | 4.276 |
| 12.0 | 20.03 | 19.35 | 16.16 | 40.32 | 56.44 | 17.28 |

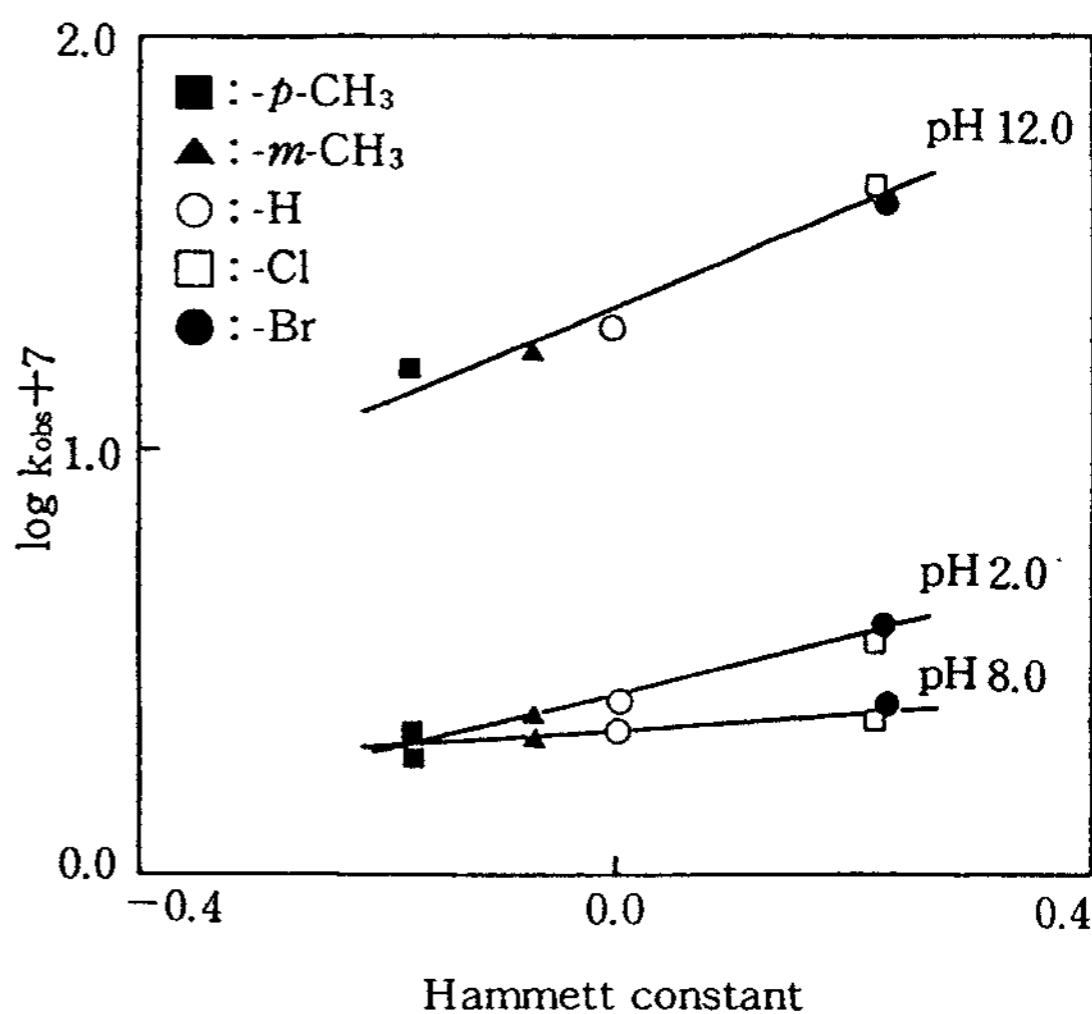


Fig. 3. Hammett plots for the hydrolysis to 2-furyl chalcone derivatives [I]~[V] in 30% dioxane-H₂O at pH 2.0, 8.0 and 12.0., 25°C.

이온 농도변화에 따른 반응속도상수를 측정하여 Fig. 4와 같은 결과를 얻었으며 이 반응은 general base의 농도에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

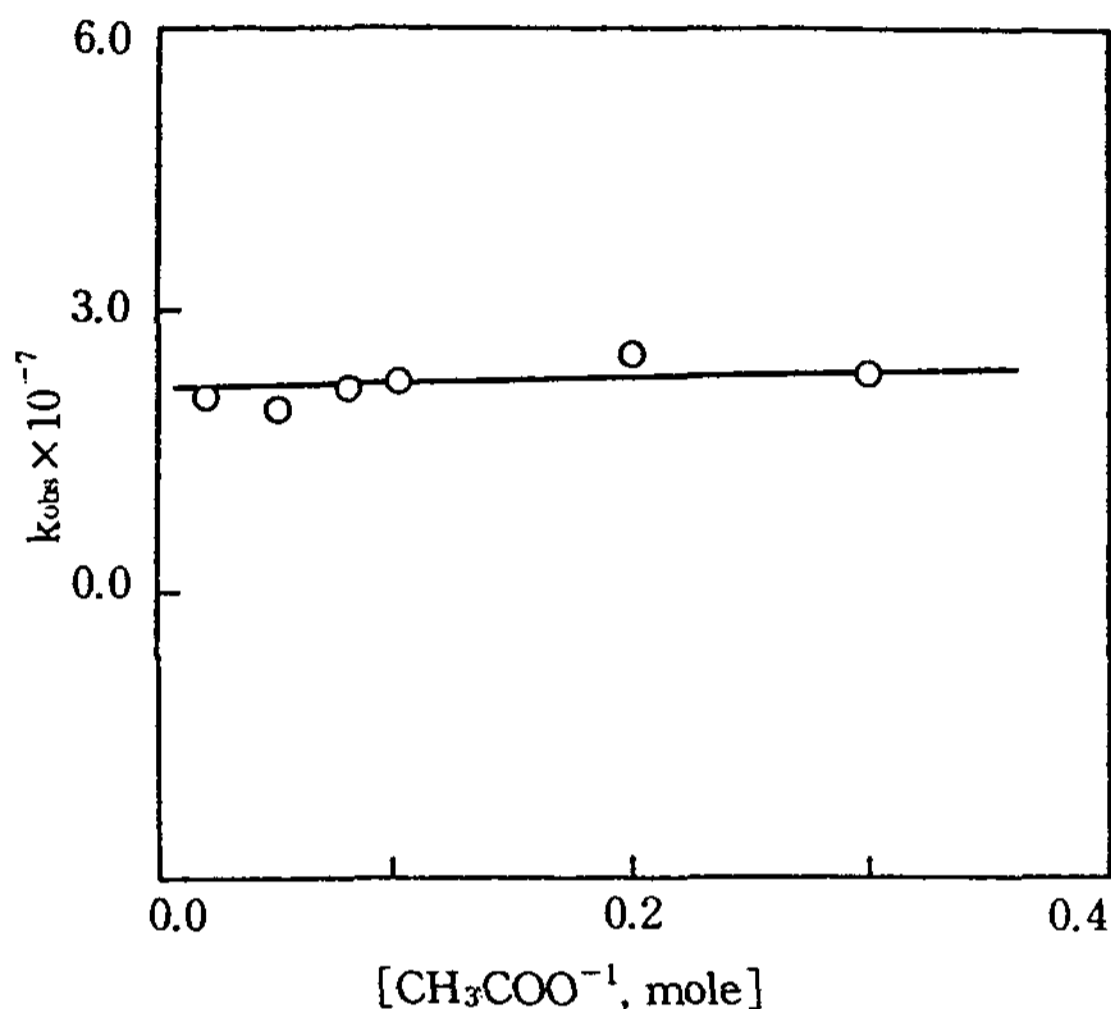


Fig. 4. Effect of general base on the rate constants of hydrolysis to 1-(2'-furyl)-3-aryl-2-propen-1-one [I] in 30% dioxane-H₂O with various acetate concentration at pH 4.80, 25°C.

4. 가수분해 반응 메카니즘과 반응속도식의 유도

2-Furyl chalcone 유도체의 가수분해 반응은 Fig. 1에서와 같이 일정한 pH에서는 그 속도가 2-furyl chalcone 유도체의 농도에 비례하는 1차 반응이었다. 그리고 Fig. 2에서와 같이 pH 변화에 따른 전체 반응속도상수는 pH 3.0 이하에서는 히드록시온의 농도에 비례하는 부분과 중간영역에서 복잡한 곡선을 나타내는 부분 그리고 pH 10.0 이상에서는 히드록시드 이온의 농도에 비례하는 세 부분을 생각할 수 있다. 따라서 이 반응의 전체 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{FC}] = \{k^{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k^0 + k^{\text{OH}^-}\}[\text{FC}]^*$$

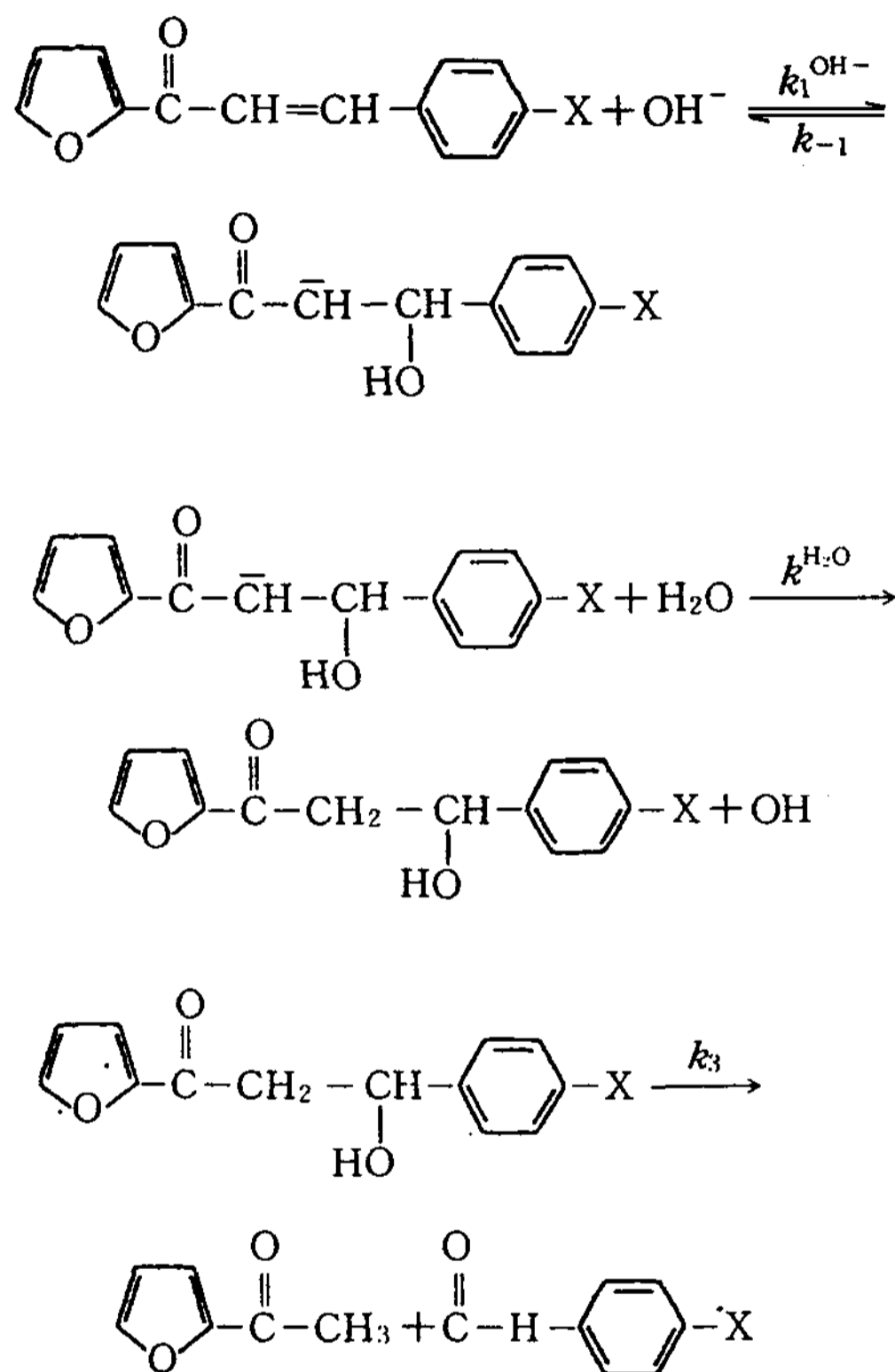
이 때 [FC]* = constant로 놓으면 다음과 같다.

$$k_1 = \{k^{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k^0 + k^{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]\} \dots\dots\dots (1)$$

(1)식에서, k^H는 hydronium ion 농도에 비례하는 부분으로 염기성 용액에서 음이온이 먼저 첨가되는

이른바 Michael 첨가반응이 해당되는 부분이다. 나머지 k⁰는 pH 4.0~pH 9.0 사이에서 일어나는 복잡한 부분의 속도상수 값이다.

pH 10.0 이상에서의 반응속도는 hydroxide ion 농도에 비례하는 경우 다음과 같은 메카니즘에 의해 진행된다고 생각된다.



Scheme 1

이 반응의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

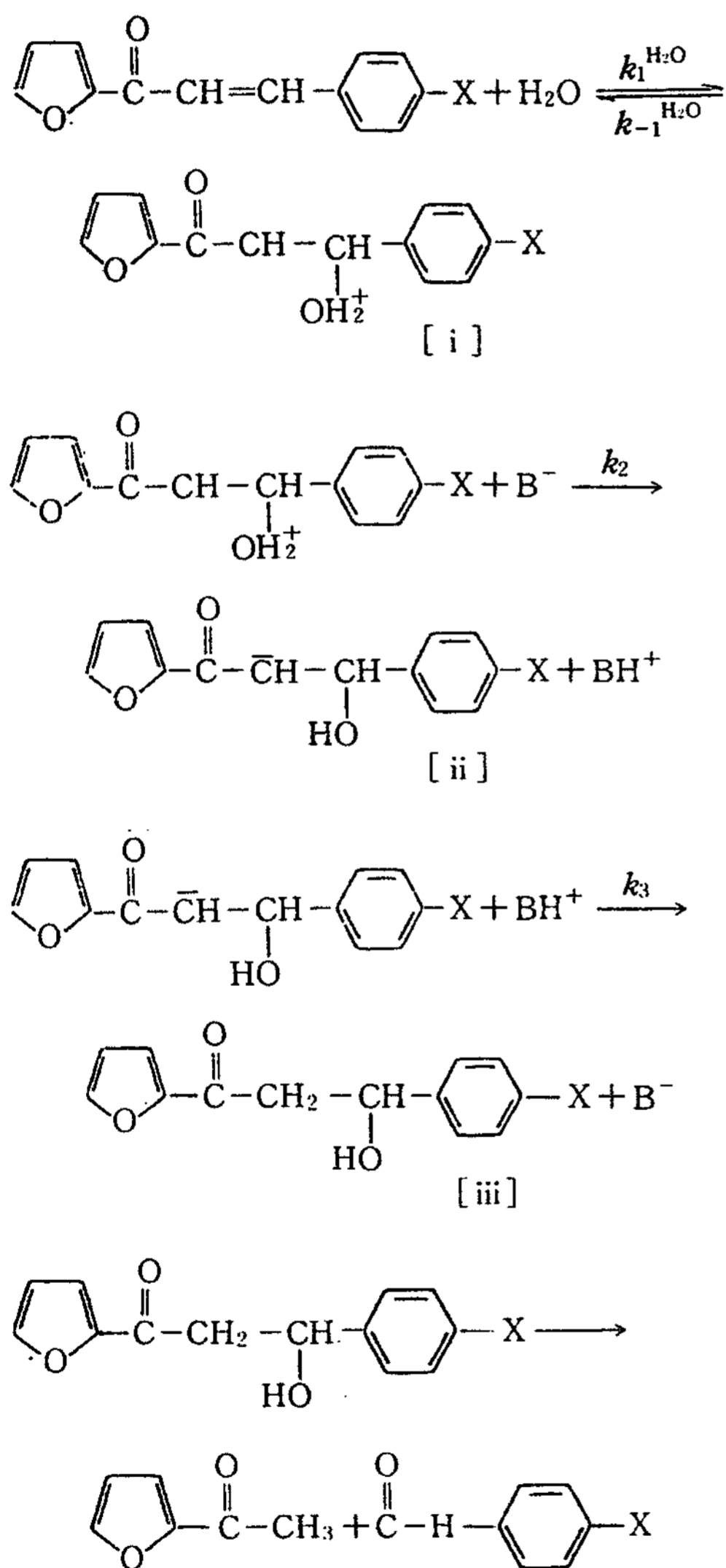
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2[\text{FC}] \\ &= k_1/k_1 k_2[\text{FC}][\text{OH}^-] \\ &= k^{\text{OH}^-}[\text{FC}][\text{OH}^-] \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

이 식에서 [FC] = constant이므로 rate = k^{OH}[OH]가 되어 hydroxide ion 농도에 비례하므로 Michael형 첨가반응임을 알 수 있었다.

즉 pH 10.0 이상에서 반응속도상수는 hydroxide ion 농도에만 비례하므로 화합물 [I]에 대한 k^{OH}의 값은 pH 10.0에서 k_{obs} = 3.578 × 10⁻⁷ sec⁻¹와 pH 12.0

에서 $k_{obs} = 2.003 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 의 기울기 값인 $k^{OH^-} [OH^-] = 1.689 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

pH 3.0 이하의 낮은 pH영역에서 hydronium ion의 농도에 직접 비례하는데 산성 pH영역에서는 hydroxide ion농도는 무시할 수 있으므로 가수분해 반응은 다음과 같은 반응 메카니즘으로 진행된다.



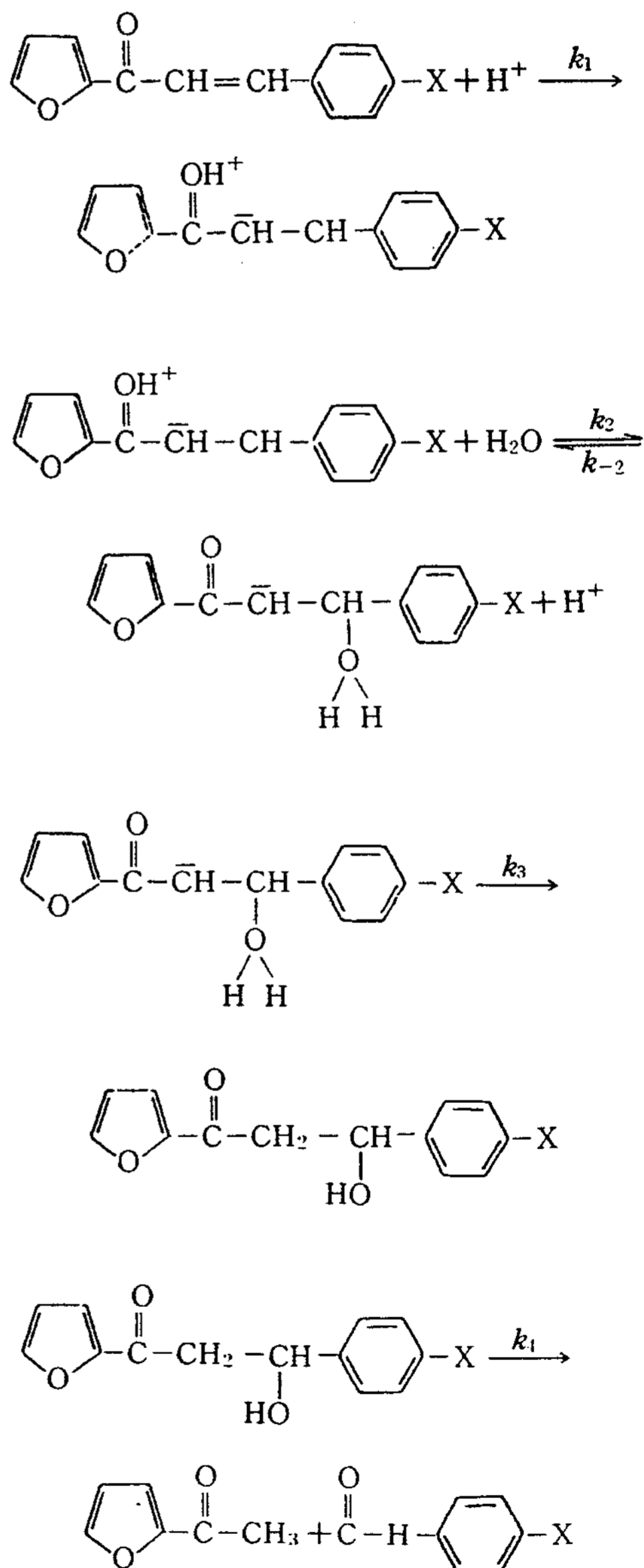
Scheme 2

한편 $k^{H^+}[H_3O^+]$ 는 다음과 같이 구하였다.

pH 3.0 이하에서는 주로 hydronium ion의 농도에만 영향을 받으므로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH

1.0과 pH 3.0에서 측정된 속도 상수값은 각각 $3.549 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 와 $1.908 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 이므로 그 기울기에서 $k^{H^+}[H_3O^+] = 1.658 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 를 얻을 수 있었다. 중성 영역인 pH 4.0~9.0에서는 Fig. 3에서와 같이 복잡한 곡선을 나타내었다.

이 영역에서는 2단계반응이 일어날 것으로 생각되어진다.



Scheme 3

즉, 이 영역에서는 중성의 물분자가 FC에 직접 첨가되어 FC와 평형을 이루어 [i]이 생성된 후 general base에 의하여 제2단계에서는 느리게 반응이 일어나서 [ii]가 생성된다. 이 때 반응속도 상수는 $k_1^{H_2O}$ 가 될 것이다. 그러나 general base가 중간정도의 값을 가지므로 제1단계와 제2단계 모두가 전체반응속도 결정단계에 영향을 미칠 것이다. 한편, [i]과 같은 쌍극성 이온을 분리하여 확인할 수는 없었지만 산성용액에서 β -nitrostyrene의 가수분해 반응에서 확인한 보고가 있다.

위에서 가정한 반응 메카니즘을 토대로 하여 제1단계가 가역반응, 제2단계가 비가역반응이고 또한 쌍극자 이온인 중간체 [i]에 대하여 steady-state approximation을 적용시켜 측정할 수 있는 반응속도상수 $[k^0]$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k^0 [\text{FC}] \\ &= [\text{FC} - \text{H}_2\text{O}] \cdot \Sigma k_2^B [\text{B}] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

여기서 $[\text{FC} - \text{H}_2\text{O}] = [i]$ 이므로

$$\begin{aligned} [di]/dt = 0 &= k_1 [\text{FC}] [\text{H}_2\text{O}] \\ &\quad - \{k_{-1} [i] + k_2 [i] \Sigma [\text{B}]\} \dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$[i] = \frac{k_1 [\text{FC}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} + \Sigma k_2^B [\text{B}]} \dots\dots\dots (5)$$

식(4)를 식(2)에 대입하면

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

여기서,

$$K_0 = \frac{k_1 \Sigma k_2^B [\text{B}]}{k_{-1} + \Sigma k_2^B [\text{B}]} \dots\dots\dots (7)$$

$$\begin{aligned} \text{또는 } \frac{1}{K_0} &= \frac{k_{-1} + \Sigma k_2^B [\text{B}]}{k_1 \Sigma k_2^B [\text{B}]} \\ &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \Sigma k_2^B [\text{B}]} \dots\dots (8) \end{aligned}$$

위의 식(8)에서 일반염기의 농도가 커지면 k^0 가 k_1 와 같아 짐을 알 수 있다. 산성에서는 촉매작용을 하는 일반염기 H_2O 와 hydroixde ion을 생각할 수 있으므로 (8)식은 (9)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O} [\text{H}_2\text{O}] + k_2^{OH^-} [\text{OH}^-]\}} \dots\dots\dots (9)$$

pH 3.0 이하에서는 hydroxide ion의 농도가 매우 작음으로 무시할 수 있으며 (7)식은 (8)식으로 표현할 수 있고 각 항을 구성하는 속도 상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O} [\text{H}_2\text{O}]\}} \dots\dots\dots (10)$$

식 (8)에서 general base의 농도가 커지면 k_0 는 극대값 k_1 를 취하게 되는데 k_0 의 극대값 k_1 은 Fig. 4와 같이 $2.457 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 가 된다. 식(10)이 적용된 낮은 pH 범위 즉, pH 4.0에서의 $k_{\text{obs}} = (1.824 \times 10^{-7} \text{ sec})$ 를 k^0 로 취하고 두 속도상수를 (10)식에 대입하면

$$\frac{1}{1.824 \times 10^{-7}} = \frac{1}{2.457 \times 10^{-7}} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O} [\text{H}_2\text{O}]\}}$$

$(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O} [\text{H}_2\text{O}]\} = 7.080 \times 10^{-7}$ 을 얻었다.

(9)식에서 $(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O} [\text{H}_2\text{O}]\}$ 는 hydroxide ion의 농도가 비교적 커서 general base로서의 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타나므로 pH 8.0에서 측정된 $k_{\text{obs}} = 2.243 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 를 k_0 로 취하고 $k_1 = 2.457 \times 10^{-7}$, $(k_1/k_{-1}) \{k_2^{H_2O} [\text{H}_2\text{O}]\} = 7.080 \times 10^{-7}$ 의 상수들을 (9)식에 대입하면

$$\begin{aligned} \frac{1}{2.243 \times 10^{-7}} &= \frac{1}{2.457 \times 10^{-7}} \\ &\quad \times \frac{1}{7.080 \times 10^{-7} (k_1/k_{-1}) \{k_2^{OH^-} [\text{OH}^-]\}} \end{aligned}$$

$$(k_1/k_{-1}) k_2^{OH^-} [\text{OH}^-] = 1.867 \times 10^{-6}$$

$$(k_1/k_{-1}) k_2^{OH^-} = \frac{1.867 \times 10^{-6}}{[10^{-6.0}]} = 1.867 \text{ sec}^{-1}$$

을 얻었다.

위에서 구한 모든 상수값을 식(9)에 대입하면 k^0 는 (11, 12)식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{k^0} &= \frac{1}{2.457 \times 10^{-7}} + \frac{1}{7.080 \times 10^{-7} + 1.867 [\text{OH}^-]} \\ &= \frac{(2.457 \times 10^{-7}) + (7.080 \times 10^{-7}) + 1.867 [\text{OH}^-]}{(1.740 \times 10^{-7}) + 4.587 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

따라서

$$k^0 = \frac{(1.740 \times 10^{-7}) + 4.587 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]}{(9.537 \times 10^{-7}) + 1.867 [\text{OH}^-]} \dots\dots\dots (12)$$

위에서 구한 $k^{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$, k^0 및 k^{OH^-} 를 식(1)에 대입하면 pH에 따른 전체반응 속도상수 k_t 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$k_t = 1.658 \times 10^{-6} [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{1.740 \times 10^{-13} + 4.587 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]}{(9.537 \times 10^{-7}) + 1.867 [\text{OH}^-]} + 1.689 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (13)$$

같은 방법으로 구한 2-furyl chalcone 유도체의 [II]~[V]의 가수분해 속도상수는 다음과 같다.

- 1-(2'-furyl)-3-(*p*-methyl) aryl-2-propen-1-one [II]

$$k_t = 1.656 \times 10^{-6} [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{8.870 \times 10^{-14} + 1.857 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]}{(6.067 \times 10^{-7}) + 0.756 [\text{OH}^-]} + 1.303 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (14)$$

- 1-(2'-furyl)-3-(*p*-chloro) aryl-2-propen-1-one [III]

$$k_t = 2.718 \times 10^{-6} [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{5.214 \times 10^{-13} + 4.324 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]}{(2.368 \times 10^{-6}) + 17.60 [\text{OH}^-]} + 3.623 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (15)$$

- 1-(2'-furyl)-3-(*p*-bromo) aryl-2-propen-1-one [IV]

$$k_t = 2.820 \times 10^{-6} [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{2.454 \times 10^{-12} + 1.615 \times 10^{-5} [\text{OH}^-]}{(1.023 \times 10^{-5}) + 65.72 [\text{OH}^-]} + 5.197 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (16)$$

- 1-(2'-furyl)-3-(*m*-methly) aryl-2-propen-1-one [V]

$$k_t = 1.604 \times 10^{-6} [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{1.082 \times 10^{-13} + 8.543 \times 10^{-7} [\text{OH}^-]}{(6.860 \times 10^{-7}) + 3.477 [\text{OH}^-]} + 1.367 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (17)$$

IV. 결 론

1. 2-Furyl chalcone 유도체 [I]~[V]의 반응속도상수를 pH 1.0~12.0의 범위에서 측정하였다.

2. 가수분해 반응에서 치환기에 따르는 2-furyl chalcone 유도체의 반응은 $p\text{-Br} \geq p\text{-Cl} > p\text{-H} > p\text{-CH}_3 > m\text{-CH}_3$ 의 순이었다. 즉, 반응속도 상수를 Hammett 상수에 대하여 plot한 결과 전자 유인성기에 의하여 반응속도가 촉진됨을 확인하였다.

3. 가수분해 생성물은 벤즈 알데히드와 2-아세틸 푸란이었다.

4. 반응속도식, 치환기 효과 및 일반염기 효과 등으로부터 이 가수분해 반응의 메카니즘을 구명하였다.

참 고 문 헌

1. N. L. Allinger, *et al.*, Organic Chemistry, Worth Publishers Inc., New York, 733(1971).
2. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York(1977).
3. J. A. Streitwieser and C. H. Heathcock, Organic Chemistry, 3rd Ed., Macmillan Pub. Co., New York(1985).
4. R. O. C. Norman, Principles of Organic Synthesis, 2nd Ed., Chapman and Hall, New York(1978).
5. R. T. Morrison and R. N. Boyd, Organic Chemistry, 3rd Ed.
6. A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, 35, 251(1887).
7. REDA A. Kabli., *et al.*, *J. Indian. Chem. Soc.*, Vol. 68., 47~51(1991).
8. 김동환·이기창·류정욱·최봉종, 한국유화학회지, 8(1), 21(1991).
9. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 1st Ed., McGraw-Hill Inc., New York (1940).
10. J. A. Dean, Lang's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Inc., New York, 3~128(1973).