

# N-tert-Butyl- $\alpha$ -Phenylnitrone 유도체의 가수분해 반응메카니즘과 반응속도론적 연구

곽 천근 · 이 광일

국립기술품질원 유기화학과  
경기대학교 화학과

A Study on the Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of  
N-tert-Butyl- $\alpha$ -Phenylnitrone Derivatives.

Chun-Geun Kwak · Kwang-II Lee

Dept. of Organic Chemistry, National Institute of Technology and Quality, Kwacheon 427-010, Korea

Dept. of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

## ABSTRACT

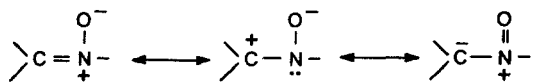
The rate constants of hydrolysis of N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone and its derivatives have been determined by UV spectrophotometry at 25°C and a rate equation which can be applied over a wide pH range was obtained.

On the basis of rate equations derived and judging from the hydrolysis products obtained and general base and substituent effects, plausible mechanism of hydrolysis in various pH range have been proposed. Below pH 4.5, the hydrolysis was initiated by the protonation and followed by the addition of water to  $\alpha$ -carbon. Above pH 10.0, the hydrolysis was proceeded by the addition of hydroxides ion to  $\alpha$ -carbon. In the range of 4.5~10.0 the addition of water to nitrone was rate controlling step.

## 1. 서 론

일반적으로 nitrone으로 알려져 있는 azomethine-N-oxide는 탄소-질소에 쌍극성 이중결합을 가지고 있으며 3가지 공명혼성구조를 가지고 있다.

일반적으로, nitrone은 질소 원자에 결합되어 있



는 산소원자로 인해 반응성이 크기 때문에 염료, 의약품, 감광제 및 유기합성의 중간체로 널리 사용되고 있다.

Azomethine기는 탄소-질소 이중결합으로 이루어져 있으며 결합길이, 결합에너지 및 쌍극자 능률 값에서 카르보닐기와 탄소-탄소 이중결합의 중간적인 값을 가지고 있으며, 수용액 반응에서도 카르보닐기와 탄소-탄소 이중결합의 반응성에 대해 중간적 성질을 나타낸다. 이러한 nitrone의 산소원자에는 친전자성 반응이 그리고 탄소원자에는

친핵성 반응이 일어난다고 알려져 있다<sup>1~7)</sup>.

Jenks와 Cordes<sup>8)</sup>는 Schiff base의 가수분해 반응속도 상수를 측정하여 pH에 따르는 속도상수의 대수 값을 그래프로 나타내어 종 모양의 곡선을 얻었고, 이러한 연구로부터 산성, 중성, 염기성에서의 가수분해 반응 메커니즘을 밝힌바 있다.

또한, Kim과 Lee<sup>9~11)</sup>등의  $\alpha$ ,N-diphenylnitron의 가수분해 반응, cysteine과 thiophenol의 첨가반응에 관한 연구 및 Lee와 Kwak<sup>12)</sup> 등의  $\alpha$ -(n-butyl)-N-phenylnitron의 가수분해 반응에 관한 연구결과로부터 산성에서는 수소이온이, 중성에서는 물분자가 그리고 염기성에서는 히드록시이온의 공격에 의해 반응이 진행된다는 것을 정량적으로 설명하였다.

본 연구에서는 자유라디칼 화학종에 대하여 높은 친화력을 가지고 있어 spin trapping제로 많이 사용되고 있을 뿐만 아니라 많은 생물학적 시스템에서 산화방지제로의 기능을 가지고 있는 것으로 알려진<sup>13)</sup> N-tert-butyl-hydroxylamine의 유도체를 합성하여 넓은 pH 범위에서 가수분해 반응속도를 측정하고, 실험사실을 잘 설명할 수 있는 반응 속도식을 유도하고 아울러 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과, 일반염기효과 및 최종생성물의 확인 등의 결과로부터 이 화합물의 가수분해 반응 메커니즘을 반응 속도론적으로 규명하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

N-tert-Butyl-hydroxylamine을 합성하기 위해 사용한 tert-nitrobutane과 염화암모늄은 Alderich사제 특급시약을 사용하였으며, N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitron 유도체의 합성에 사용된 benzaldehyde 및 기타 다른 유도체들은 Junsei사제 1급 시약을 사용하였다. N-tert-butyl-hydroxylamine의 합성에 촉매로 사용한 아연분말은 Fluka사제 1급 시약을, 반응용매 및 재결정용매로 사용한 메탄올과 에탄올 등은 Junsei사제 1급 시약을 사용하였다. 합성된 물질을 확인하기 위하여 사용된

기기로는 Nicolet 800 FT-IR 및 Varian EM 360형 핵자기 공명분광기를 사용하였고, 반응속도 측정은 Sincro UV S-2040 자외선 분광기를 사용하였다.

### 2. N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitron 및 유도체의 합성

#### 2-1. N-tert-Butyl-hydroxylamine의 합성

온도계 및 기계식 교반기를 설치한 500ml 3구 플라스크에 tert-nitrobutane 51.51g (0.50 mol), 염화암모늄 27.28g(0.51mol) 및 증류수 200ml를 넣고 5~10°C에서 기계식 교반기로 교반하면서 혼합하였다. 이 온도를 유지하면서 아연분말 88.5g을 30~35분에 걸쳐 천천히 첨가한 후 차가운 상태로 여과하여 얻은 여액을 2N-HCl로 중화하여 감압증발 시킨 후 아세톤으로 미 반응 염화암모늄을 추출하였다<sup>14)</sup>. 이것을 여과하여 얻은 여액을 상온에서 감압증발 시켜 백색의 결정을 얻었다. 이것을 메탄올로 재결정하였다.

#### 2-2. N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitron 및 유도체의 합성

100ml 3구 플라스크에 N-tert-butyl-hydroxylamine 3.56g(0.04mol)을 무수 에탄올 30ml에 용해시키고 40~55°C로 유지하면서 benzaldehyde 5.83g(0.05mol)을 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각하여 감압증발 한 후 에탄올로 재결정하여 무색 결정의 N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitron을 얻었다<sup>15)</sup>.

같은 방법으로 benzaldehyde 대신 p-chloro-benzaldehyde, p-methoxy benzaldehyde 및 p-methylbenzaldehyde를 N-tert-butyl-hydroxylamine과 반응시켜 각각의 N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitron의 유도체를 합성하였다.

#### 2-3. 분자구조확인

합성한 N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitron 유도체를 <sup>1</sup>H-NMR, IR 및 UV 등의 기기를 이용하여 분석한 결과는 다음과 같다.

N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitrone  
(수율 : 88.6%, 녹는점 72~73°C)

UV : 292nm

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2850~3000(CH, NH),  
1600(aromatic C=C),

1350~1450(C=N)

1150~1200(N-O), 760(aromatic C-C)

NMR( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.5~2.2(d, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ),

7.8~8.3(m, 5H, ArH),

7.7(s, 1H, CH=N)

N-tert-Butyl- $\alpha$ -(p-chlorophenyl)nitrone  
(수율 : 83.2%, 녹는점 111~112°C)

UV : 293nm

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2850~3000(CH, NH),

1610(aromatic C=C), 1350~1450(C=N)

1150~1200(N-O), 760(aromatic C-C),

690(C-Cl)

NMR( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.6~2.4(d, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ),

8.3~9.2(m, 4H, ArH), 7.9(s, 1H, CH=N)

N-tert-Butyl- $\alpha$ -(p-methylphenyl)nitrone  
(수율 : 85.4%, 녹는점 77~78°C)

UV : 289nm

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2850~3000(CH, NH),

1600(aromatic C=C), 1340~1420(C=N)

1150~1200(N-O), 766(aromatic C-C)

NMR( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.4~2.0(d, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ),

7.4~8.2(m, 4H, ArH), 7.4(s, 1H, CH=N)

N-tert-Butyl- $\alpha$ -(p-methoxyphenyl)nitrone  
(수율 : 88.4%, 녹는점 70~71°C)

UV : 296.5nm

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2850~3000(CH, NH),

1600(aromatic C=C), 1350~1450(C=N)

1150~1200(N-O), 766(aromatic C-C)

NMR( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.3~2.0(d, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ),

3.7(s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>)

7.6~8.8(m, 4H, ArH), 7.4(s, 1H, CH=N)

### 3. N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitrone에 대한 가수분해 생성물의 확인

N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitrone 2.0g을 60 ml의 메탄올에 용해시킨 후 혼탁하지 않을 때까지 증류수를 가하고, 실험조건과 동일하게 염화나트륨을 가하여 이온세기가 0.1이 되게 한 다음, 용액의 pH가 4.0 및 11.0이 되도록 조절하였다. 이 혼합물을 1시간 동안 환류 반응시킨 후, 용액을 기체크로마토그래피로 분석한 결과 benzaldehyde를 확인하였다.

Benzaldehyde를 검출하기 위하여 2,4-dinitrophenylhydrazine을 가하여 노란색의 2,4-dinitrophenylhydrazone의 침전을 얻어 정제한 후 <sup>1</sup>H-NMR, IR 등으로 분석한 결과는 다음과 같다.

녹는점 : 234°C

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3300(N-H), 3000(C-H),

1625(Ar C=C), 1555(C=N)

780~850(o-, p-NO<sub>2</sub>)

NMR(DMSO-D<sub>6</sub>) :  $\delta$  3.1(s, 1H, CH=N),

6.5~8.0(m, 8H, 2Ar)

### 4. 반응속도의 측정

가수분해 반응속도 측정에 사용된 용액은 pH 3.0이하에서는 HCl을, pH 4.0~6.0에서는 acetate 완충용액을, pH 7.0에서는 phosphate 완충용액을, pH 8.0~10.0에서는 boric acid-NaOH 완충용액을 그리고 pH 11.0이상에서는 NaOH을 사용하였다. 모든 용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 0.1이 되도록 하였다.

100ml 메스플라스크에 99ml의 완충용액을 넣고, 25°C로 조절된 항온조에 담그어 온도 평형이 이루어지게 한 다음 1ml의 N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone 유도체를 가하여 N-tert-butyl- $\alpha$ -phenyl-nitrone 유도체 농도변화 즉, 흡광도 변화를 자외선 분광기로 각 유도체들의 최대 흡수 파장에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 가수분해 반응속도 상수

여러 pH에서 *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone*의 농도를  $3.5 \times 10^{-5}M$ 로 일정하게 하고 시간에 따른 *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone*의 농도변화 즉, 흡광도 변화(A)를 측정하여  $\log A$ 를 시간

Table 1. The time dependency of absorbance of *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone* at 292nm.

<i>N-tert-Butyl-<math>\alpha</math>-phenylnitrone</i> = $3.5 \times 10^{-5}M$		
Time(sec) $\times 10^4$	Absorbance Value	$\log A + 2$
1.01	0.685	1.835
2.56	0.651	1.813
3.81	0.625	1.795
5.22	0.594	1.773

에 대해 그려본 결과 전형적인 일차반응임을 알았다. 한 예로 pH 3.0에서 *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone*의 최대흡수파장 292nm에서 흡광도 변화를 측정하여 Table 1과 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 이 기울기에서 구한 일차반응속도상수  $k_{obs}$ 는  $1.43 \times 10^{-6}$ 이다. Table 2는 같은 방법으로 여러 pH에서 구한 일차반응속도상수 값들이다. 이  $k_{obs}$ 의  $\log$ 값을 여러 pH에서 그려본 결과는 Fig. 2와 같다.

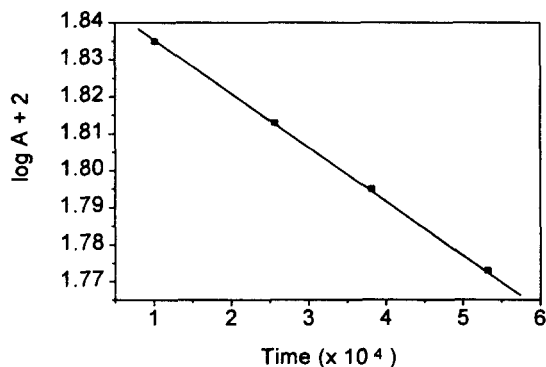
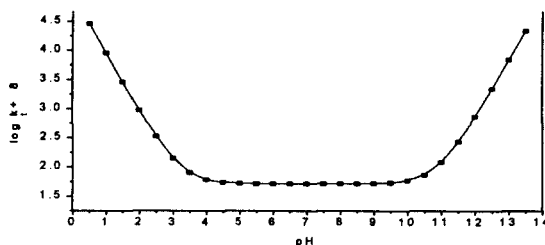


Fig. 1. The plot of  $\log A$  vs time for the hydrolysis *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone* at pH 3.0 and 25°C.

## 2. 일반염기효과

이 가수분해 반응이 일반염기(general base)에 의해 촉진되는지를 알아보기 위하여 acetic acid ( $CH_3COOH$ )와 sodium acetate( $CH_3COONa$ )의 농도비를 1:1로(pH 4.78) 하여 acetate ion 농도변화에 따른 반응속도 상수를 측정하였다. 그 결과를 Table 3과 Fig. 3에 나타내었으며, 이 결과로부터 *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone*에 대한 가수분해 반응은 일반염기의 농도에 무관함을 알 수 있었다.

Fig. 2. pH Dependence of the first order rate constant for the hydrolysis of *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone* at 25°C; points are experimental, the solid line represents values calculated from the equation ②



## 3. 치환기효과

*N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitrone* 유도체의 가수분해 반응속도에 대한 치환기의 영향을 알아보기 위하여 pH 3.0, 7.0, 12.0에서 각 유도체들의  $\log k_{obs}$ 값을 Hammett 상수  $\sigma$ 에 대하여 도시한 결과는 Fig. 4와 같으며, 이 직선의 기울기로부터 Hammett  $\rho$ 값을 구해보면, pH 3.0에서  $\rho = 3.44$ , pH 7.0에서  $\rho = 2.67$ , pH 12.0에서  $\rho = 4.05$ 이다. 그 결과  $\rho > 0$ 이므로, 이 반응은 전자 끄는기에 의해 촉진됨을 알 수 있었다.

## 4. 반응속도식의 유도

*N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone* 유도체의 가수분해 반응은 Fig. 1에서 보는바와 같이 일정한 pH에서는 그 속도가 *N-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone*의 농도에 비례하는 일차 반응이었으며, Fig. 2에서 보는바와 같이 pH에 따르는 속도상수

Table 2. The rate constants for the hydrolysis of N-*tert*-butyl- $\alpha$ -phenylnitronoyl-*o*-carboxylate at various pH and 25 °C.

Buffer Soution	pH	k(sec <sup>-1</sup> )	
		Observed	Calculated
HCl	0.5	$2.90 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-4}$
	1.0	$9.21 \times 10^{-5}$	$9.10 \times 10^{-5}$
	1.5	$2.88 \times 10^{-5}$	$2.91 \times 10^{-5}$
	2.0	$9.74 \times 10^{-6}$	$9.57 \times 10^{-6}$
	2.5	$3.29 \times 10^{-6}$	$3.38 \times 10^{-6}$
	3.0	$1.43 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-6}$
	3.5	$8.15 \times 10^{-7}$	$8.08 \times 10^{-7}$
	HAc + NaAc	4.0	$6.20 \times 10^{-7}$
4.5		$5.55 \times 10^{-7}$	$5.50 \times 10^{-7}$
5.0		$5.32 \times 10^{-7}$	$5.30 \times 10^{-7}$
5.5		$5.25 \times 10^{-7}$	$5.24 \times 10^{-7}$
6.0		$5.23 \times 10^{-7}$	$5.22 \times 10^{-7}$
6.5		$5.22 \times 10^{-7}$	$5.22 \times 10^{-7}$
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7.0	$5.21 \times 10^{-7}$	$5.21 \times 10^{-7}$
	7.5	$5.22 \times 10^{-7}$	$5.22 \times 10^{-7}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH	8.0	$5.22 \times 10^{-7}$	$5.22 \times 10^{-7}$
	8.5	$5.23 \times 10^{-7}$	$5.23 \times 10^{-7}$
	9.0	$5.31 \times 10^{-7}$	$5.28 \times 10^{-7}$
	9.5	$5.46 \times 10^{-7}$	$5.43 \times 10^{-7}$
	10.0	$6.02 \times 10^{-7}$	$5.91 \times 10^{-7}$
NaOH	10.5	$7.67 \times 10^{-7}$	$7.41 \times 10^{-7}$
	11.0	$1.25 \times 10^{-6}$	$1.21 \times 10^{-6}$
	11.5	$2.66 \times 10^{-6}$	$2.72 \times 10^{-6}$
	12.0	$7.51 \times 10^{-6}$	$7.47 \times 10^{-6}$
	12.5	$2.31 \times 10^{-5}$	$2.25 \times 10^{-5}$
	13.0	$7.25 \times 10^{-5}$	$7.00 \times 10^{-5}$
	13.5	$2.35 \times 10^{-4}$	$2.20 \times 10^{-4}$

$k_{\text{obs}}$ 는 수소이온 농도 및 히드록시 이온에 비례하는 부분과 pH에 무관하게 거의 일정한 값을 가지는 부분 구성되어 있다.

따라서 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{-d[\text{Nitronoyl}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Nitronoyl}] \\ &= \{k_0 + k_{\text{H}}(\text{H}_3\text{O}^+) + k_{\text{OH}}(\text{OH}^-)\} [\text{Nitronoyl}] \end{aligned}$$

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \quad \text{①}$$

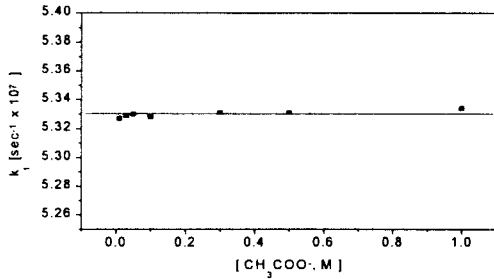


Fig. 3. Effect of general base concentration on the hydrolysis of *N-tert-butyl-α-phenylnitron* at pH 4.78 and 25°C.

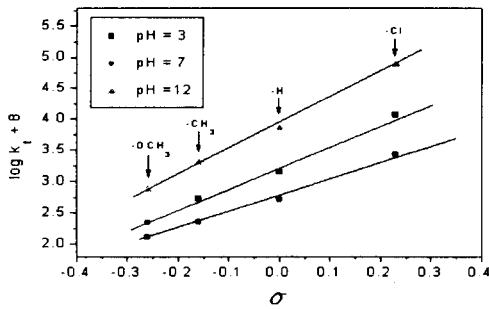


Fig. 4. Hammett plots for the hydrolysis of *N-tert-butyl-α-phenylnitron* derivatives at various pH.

여기서  $k_0$ 는 pH에 무관한 속도상수이며,  $k_{\text{H}}$  및  $k_{\text{OH}}$ 는 수소이온 농도 및 히드록시 이온의 촉매작용으로 인하여 진행되는 가수분해 속도상수이다.  $k_0$ 는 pH 7.0에서 극소수 값인  $5.21 \times 10^{-7}$ 을 취하였고,  $k_{\text{H}}$ 는 pH 3.0과 pH 4.0에서의 직선의 기울기인  $9.55 \times 10^{-4}$ 을 얻었고,  $k_{\text{OH}}$ 는 pH 11.0과 pH 12.0에서의 직선의 기울기 값인  $6.59 \times 10^{-4}$ 을 얻었다. 위에서 구한 모든 값들을 ①식에 대입하면 pH에 따르는 전체반응속도상수  $k_{\text{obs}}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = 9.55 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] + 5.21 \times 10^{-7} + 6.59 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] \quad \text{②}$$

위 식에서 구한 값들을 나타낸 Table 2에서 보느냐와 같이 실험치와 계산 값이 잘 일치함을 알 수 있었다.

같은 방법으로 구한 *N-tert-butyl-α-phenylnitron* 유도체의 가수분해 반응 속도식은 다음과 같다.

*N-tert-Butyl-α-(p-chlorophenyl)nitron*

$$k_t = 8.98 \times 10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+] + 2.67 \times 10^{-6} + 7.53 \times 10^{-3} [\text{OH}^-]$$

*N-tert-Butyl-α-(p-methylphenyl)nitron*

$$k_t = 3.12 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] + 2.30 \times 10^{-7} + 1.82 \times 10^{-4} [\text{OH}^-]$$

*N-tert-Butyl-α*

*-(p-methoxyphenyl)nitron*

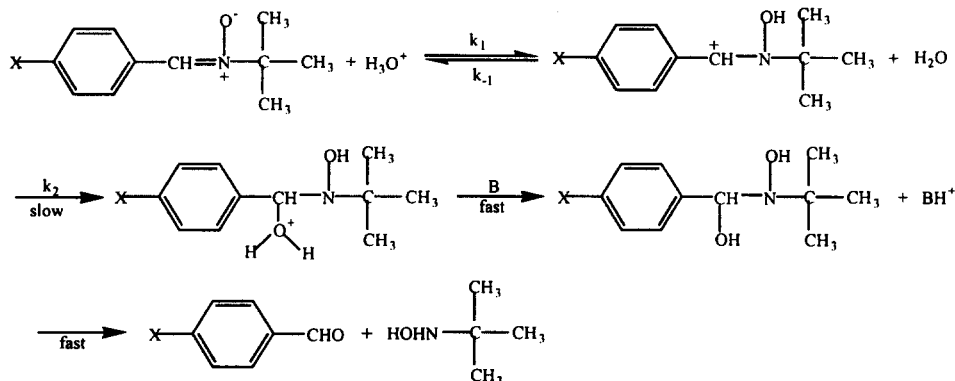
$$k_t = 9.58 \times 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] + 1.31 \times 10^{-7} + 6.35 \times 10^{-5} [\text{OH}^-]$$

Table 3. The rate constants for the hydrolysis of *N-tert-butyl-α-phenylnitron* according to various acetate concentration at pH 4.78 and 25°C.

$[\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{M}]$	$k_{\text{obs}} [\text{sec}^{-1} \times 10^7]$
0.01	5.32
0.03	5.32
0.05	5.33
0.10	5.32
0.30	5.33
0.50	5.33
1.00	5.33

### 5. 가수분해 반응 메커니즘

*N-tert-Butyl-α-phenylnitron*의 가수분해 속도 상수는 Fig. 2에서 알 수 있는바와 같이 산성과 염기성에서는 각각 수소이온 농도 및 히드록시 이온 농도에 비례함을 알 수 있었고, 중성부근에서는 물이 첨가되므로 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있었다. 전술한 치환기 효과에 나타난바



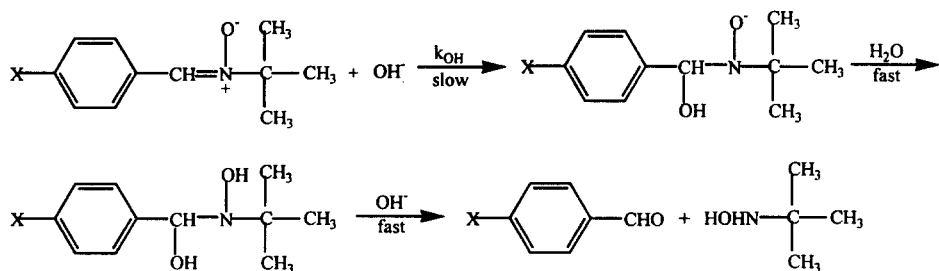
와 같이 산성, 중성, 염기성에서 모두  $\rho > 0$ 이므로 전자 끄는기에 의해서 반응이 빨라짐을 알 수 있었다.

가수분해 생성물로 benzaldehyde와 N-*tert*-butyl-hydroxylamine이 확인되었다. 따라서 산성용액에서의 가수분해 메카니즘은 양성자가 먼저 N-*tert*-butyl- $\alpha$ -phenylnitronoyl의 산소원자에

을 치환기 효과에서 확인하였다.

한편, 염기성에서 가수분해속도는 히드록시 이온 농도에 비례하므로 다음과 같은 메카니즘으로 진행된다고 생각된다.

위 메카니즘에 나타난 바와 같이 염기성에서는 히드록시 이온이 주로 존재할 것이며, 이것은 선택적으로  $\alpha$ -탄소 원자를 공격한다. 음이온을 가

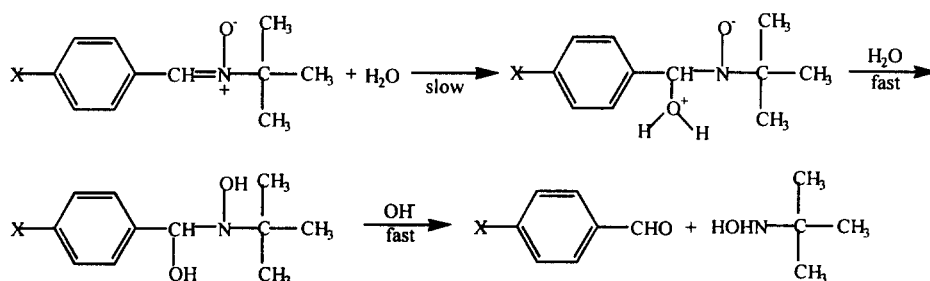


침가된 후 중성의 물분자가  $\alpha$ -탄소를 공격하는 다음과 같은 메카니즘으로 진행된다고 생각된다.

제1단계의 산에 의한 양성자의 첨가는 위의 구조에서 알 수 있듯이 산소원자가 음전하를 띄고 있으므로 선택적이고 신속하게 이루어질 것이며, 제3단계의 일반염기에 의한 양성자 제거는 Fig. 3에서 살펴 본 바와 같이 일반염기의 농도에 무관하므로 반응속도 결정단계가 아니다. 그러므로 물분자가 첨가되는 2단계 반응이 반응속도 결정단계가 되며, 이 반응은 전자 끄는기에 의하여 촉진됨

진 산소원자에 양성자가 첨가되는 2단계는 빠르게 진행되므로 2단계는 반응속도 결정단계가 아니다. 이 사실은 직접 히드록시 이온이 공격되는 반응속도 상수인  $k_{OH}$ 가 산성에서의 속도상수  $k_H$ 보다 빠르게 반응함을 보여준 실험결과와 잘 일치한다. (pH 3.0에서  $\rho = 3.44$ , pH 12.0에서  $\rho = 4.05$ ) 3단계도 역시 빠르게 일어나므로 전체 반응속도를 결정하는 반응속도 결정단계는 히드록시 이온이 첨가되는 1단계가 될 것이다.

중성 영역에서의 가수분해 반응은 산과 염기에



무관한 부분으로서 다음과 같이 물분자의 공격으로 시작되는 메카니즘을 생각할 수 있다.

중성부분에서는 산성용액에서와 같이 일반염기에 영향이 없으므로 일반염기에 의해 양성자가 제거되는 단계는 속도결정단계가 아니므로  $\alpha$ -탄소 원자에 물분자가 공격하는 단계가 속도결정단계가 되리라 생각된다.

#### IV. 결 론

*N*-*tert*-Butyl-hydroxylamine과 benzaldehyde 류(*p*-Br, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>)를 반응시켜 *N*-*tert*-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone 유도체를 합성하여 이들에 대한 가수분해 속도상수를 구하였고 아울러 치환기 효과, 일반염기효과 등을 살펴보았으며, 그에 따른 반응 메카니즘을 제안하였다.

1. *N*-*tert*-Butyl- $\alpha$ -phenylnitrone 유도체들의 대한 친핵성 첨가반응속도상수 측정하여 넓은 pH범위에서 적용 될 수 있는 반응 속도식을 구하였다.
2. 전자 끄는기에 의해 반응속도가 촉진되었다. 반응성은 *p*-Cl > *p*-H > *p*-CH<sub>3</sub> > *p*-OCH<sub>3</sub>의 순이었다.
3. 가수분해 반응 속도식과 치환기 효과, 일반염기 효과 등의 실험결과로부터 *N*-*tert*-butyl- $\alpha$ -phenylnitrone 유도체의 가수분해 반응 메카니즘을 제안하였다.

#### 문 헌

1. Masuis, M.; Suda, K; Yamauchi, M., *J.*

*Chem. Soc., Perkin Trans. I*,  
15, 1955 (1972).

2. Boyland, E.; Nery, R., *J. Chem. Soc.*, 3141 (1963).
3. Ohmori, H.; Ueda, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1437 (1977).
4. Ogata, Y.; Kaawaski, A., *ibid*, 134 (1975).
5. Masui, M.; Yamauchi, M., *Chem. Comm.*, 312 (1971).
6. Hammer, J.; Maacaluso, A., *Chem. Rev.*, 64, 473 (1964).
7. Clack, N. G.; Cawkill, E., *Tetrahedron Lett.*, 31, 2717 (1975).
8. Cordes, E. H.; Jenncks, W. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 832 (1962).
9. Kim, T. R.; Lee, K. I., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 12, 273, (1991).
10. Kim, T. R.; Pyun, S. Y.; Han, M. S.; Lee, K. I., *J. Kor. Chem. Soc.*, 35, 258 (1991).
11. Kim, T. R.; Pyun, S. Y.; Lee, K. I., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 12, 234 (1991).
12. Lee, K. I., Lee, S. W.; Kwak, C. G. etc., *J. Kor. Chem. Soc.*, 38, 442 (1994).
13. Anderson, K. A.; Philp, T. D.; Valerie, P. W. and Thomas, L. C., *J. Applied Physiology*, APS No. A643-5 (1995).



14. Kamm, O., *Organic Synthesis, Coll.* Vol. 1, 445. John Willy and Sons, Inc., New york, U.S.A. (1931).
15. Wheeler, O. H.; Gore, P. H., *J. Chem. Soc.*, **78**, 3363 (1956).