

## Dichloroisocyanuric Acid Sodium Salt에 의한 p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate의 가수분해 반응

이 용 한 · 박 훈 · 최 귀 남 · 장 성 일 · 김 태 흥

국방과학연구소

(1993년 8월 2일 접수, 1993년 10월 8일 채택)

### Hydrolysis of p-Nitrophenyldiphenylphosphate by Dichloroisocyanuric Acid Sodium Salt

Yong-Han Lee, Hoon Park, Kui-Nam Choi, Sung-Il Chang, and Tae-Heung Kim

Agency for Defence Development, P. O. Box 35, YuSung, Taejon 305-600, Korea

(Received August 2, 1993, Accepted October 8, 1993)

**요 약 :** DCI (dichloroisocyanuric acid sodium salt)에 의한 PNPDP (p-nitrophenyldiphenylphosphate)의 미셀 내에서의 분해 반응을 pH 8.0 borate 완충용액에서 속도론적으로 살펴보았다. 양이온성 계면활성제인 CTAC (cetyltrimethylammonium chloride) 또는 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)를 첨가하면 반응은 빠르게 촉진되었으며, 특히 CTAB의 경우는 DCI의 N-Cl 결합이 N-Br 결합으로 전환되어 반응이 진행되었다.

**Abstract:** Esterolysis reactions of PNPDP (p-nitrophenyldiphenylphosphate) by DCI (dichloroisocyanuric acid sodium salt) in borate buffer pH 8.0 micellar phase were studied. The rate of the hydrolysis reaction was rapidly increased by adding cationic surfactants, CTAC (cetyltrimethylammonium chloride) or CTAB (cetyltrimethylammonium bromide), to the DCI solution. Especially in CTAB micellar system, the N-Cl bond of DCI was transformed to the N-Br bond during the reaction.

#### 1. 서 론

유기인계 화합물들의 가수분해 반응은 오래 전부터 농약 및 독성물질의 제독과 관련하여 연구되어 왔으며, 이러한 물질들의 분해를 촉진시키기 위한 여러 시도가 이루어져왔다. 반응성 측정 모델로서 PNPDP (p-nitrophenyldiphenylphosphate), PNPDEP (p-nitrophenyldiethylphosphate) 등을 사용하여 왔으며, 미셀 및 마이크로 에멀전 상태에서 여러 종류의 촉매에 대한 가수분해 연구가 발표된 바 있다.

예를 들면 Menger의 A2촉매 (N, N, N'-trimethyl

-N'-tetradecylethylene diamine Cu(II) complex)는 pH 6.0에서 PNPDP와의 가수분해 반응시 완충용액에 비해  $10^5$ 배 이상의 속도 증가를 나타내며, pH 7.0에서 신경작용제인 GD (1, 2, 2-trimethylpropylmethylphosphonofluoridate)와의 반응에서는 반감기가 0.85 분으로 가수분해가 크게 촉진된다고 보고하였으며[1], Moss 등에 의해 보고된 iodosobenzoic acid 유도체들은 PNPDP, PNPDEP 및 GD, GB (isopropylmethylphosphonofluoridate) 등을 효과적으로 가수분해시킨다고 알려졌다[2]. 특히 iodosobenzoic acid 유도체 중 5-(N-(n-hexadecyl)-N, N-

dimethyl - N - ( $\beta$  - ethyloxy) ammonium) iodosobenzoate는 pH 8.0에서 PNPDP를 빠르게 분해시키며 속도상수값은  $1.14s^{-1}$ 에 해당된다고 보고하였다[3]. 한편 설피드 화합물을 효과적으로 산화시키며 또한 유기인계 화합물의 가수분해 반응을 촉진시키는 화합물로서 hypochlorite 화합물이 있다.

Epstein 등은 염소 수용액 중에서 GB의 분해를 측정하였으며 특히 hypochlorite 이온이 촉매 작용을 한다고 보고하였다[4]. 이러한 hypochlorite 이온은 알파효과를 나타내는 알파친핵체( $\alpha$ -nucleophile)로서 가수분해에 효과적이므로 NaOCl 또는  $Ca(OCl)_2$  등이 독성이 큰 유기인계 화합물의 가수분해에 사용되고 있다. 그러나 이러한 hypochlorite 화합물들은 물에 대해서 용해도가 낮거나 강한 염기에서만 안정하므로 본 연구에서는 물에 대한 용해도가 크고 수용액 중에서 hypochlorite를 생성할 수 있는 N-chloro 화합물인 DCI(dichloroisocyanuric acid sodium salt)를 선택하여 PNPDP와의 반응시 계면활성제의 영향 및 계면활성제 반대이온(counter ion)에 따라 DCI에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

반응성 측정 모델 화합물로서 사용한 PNPDP는 문헌에 나온 방법[5]에 따라 합성하였으며 DCI 및 계면활성제들은 Aldrich 및 Fluka 시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2. 반응속도 측정

계면활성제의 농도 변화에 따른 DCI에 의한 PNPDP의 가수분해 반응속도상수는 Varian의 DMS 200 Spectrophotometer에 소형의 stopped flow 장치인 Hi-Tech Scientific SFA-11 rapid kinetics accessory를 연결하여 400nm에서 반응의 진행에 따라 생성되는 p-nitrophenoxide의 농도를 측정하여 유사 1차반응속도식에 적용하여 얻었다. CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)를 첨가한 반응계에서는 p-nitrophenoxide가 생성되면서 소멸되는 연속반응으로 진행되므로 p-nitrophenoxide가 최대흡광도를 나타내는 농도 및 시간을 식(1, 2)에 적용[6]하여 계산하였다.

$$k_1$$


$$k_2$$


$$C_B = C_{A0}k_1/k_2 - k_1[e^{-k_1t} - e^{-k_2t}] \quad (1)$$

$$t_{B, \max} = 1/k_1 - k_2 \ln k_1/k_2 \quad (2)$$

$C_B$ : B의 농도,  $C_{A0}$ : A의 초기 농도

$t_{B, \max}$ :  $C_B$ 가 최대값을 나타낼 때의 반응시간

반응속도 측정시 이용하는 stopped flow 방법은 일정 압력으로 실린더 내에 있는 반응용액을 피스톤으로 밀어 주고 시간에 따른 반응의 진행은 분광광도 또는 형광분석법을 이용하여 빠른 반응을 측정하는데 사용된다. 이 방법의 장점은 소량의 반응물들을 매우 짧은 시간 내에 섞어 반응을 측정할 수 있다는 것이다. 본 연구에서 사용한 소형의 stopped flow 장치인 Hi-Tech Scientific SFA-11 rapid kinetics accessory (Fig. 1)는 UV spectrophotometer에 연결하여 사용함으로써 일반적인 stopped flow 장비에서 한계가 있는 느린 반응속도도 쉽게 측정할 수 있을 뿐만 아니라 장치도 간단하다.

반응속도 측정 방법은 먼저 한쌍의 solution reservoir(7)에 반응용액을 넣고 3-port valve(6)를 통하여 drive syringe(4) 내로 주입시킨 후 3-port valve를 돌려서 drive syringe를 flow circuit로 조정한다. 계속해서 drive syringe 내의 용액을 손으로 밀어주면 stopping syringe(3)의 plunger가 mechanical stop(1)에 부딪치므로 반응 용액의 일정량이 cell (12) 내로 주입된다. 한편 stopping syringe의 잔여 용액은 waste reservoir(5)로 밀어낸다. 이와 같은 과정을 여러 번 반복하여 flow circuit 내에 공기를 빼낸 후 drive syringe 내의 용액을 밀면 flow circuit 내의 항온된 반응물들이 cell에서 혼합된다. 이때 생성되는 p-nitrophenoxide의 흡광도를 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. DCI와 PNPDP와의 반응시 계면활성제 영향

PNPDP의 hydroxide에 의한 가수분해 반응에서 양이온성 계면활성제인 CTAB가 첨가되면 반응속도가 증가된다는 보고[7]와 같이 일정 농도의 DCI를 사용하여 PNPDP를 가수분해시킬 경우 계면활성제

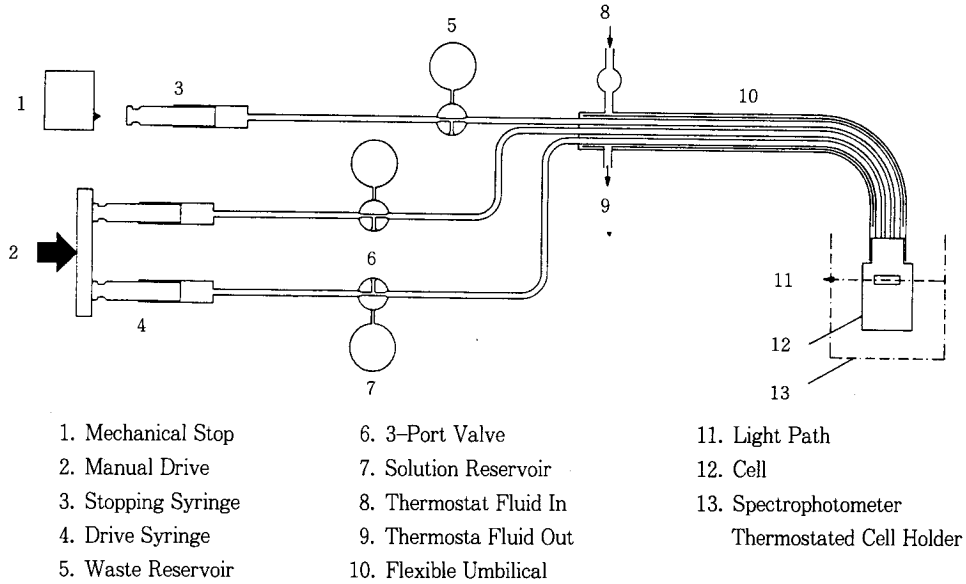


Fig. 1. Schematic diagram of Hi-Tech Scientific SFA-11 rapid kinetics accessory.

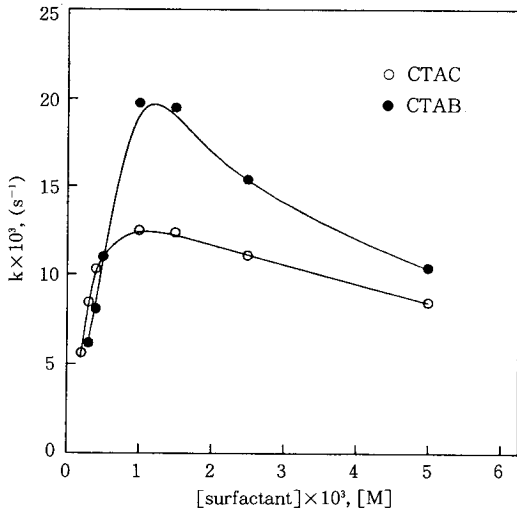


Fig. 2. Pseudo-first order rate constants for the cleavage by  $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  DCI as a function of [surfactant] at pH 8.0 and 25°C;  $[\text{PNPDPP}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

를 첨가함에 따라 양이온성 계면활성제인 CTAC (cetyltrimethylammonium chloride), CTAB 두 경우 모두 반응성을 크게 증가시킴을 알 수 있었다(Fig. 2). 또한 CTAB를 첨가한 경우가 CTAC보다 큰 값으로

나타났다. 속도상수값이 가장 크게 나타나는 농도는 CTAC, CTAB 모두 임계미셀농도 (critical micelle concentration : CMC)영역인 약  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  근처이며 이때 CTAB의 경우 CTAC보다 약 1.6배의 큰 값을 보여 주었으며 계면활성제의 농도가 더욱 진행되면 반응속도상수값은 모두 작아졌다. 이러한 경향은 친핵체와 phosphate나 ester와 같은 중성분자 사이의 미셀 촉진반응에서 많이 보고된 바 있으며[8], 양이온성 계면활성제의 임계미셀농도 영역 부근에서 PNPDP의 대부분이 미셀 내로 용해됨에 따라 반응속도상수값은 최대값을 나타내나 그 이상의 농도에서는 단지 Stern layer영역에 존재하는 친핵체의 반응성을 감소시키는 현상으로 여겨진다.

CTAC 미셀에서의 DCI와 PNPDP의 반응은 유사 1차반응에 따르나 CTAB 미셀 조건에서는 PNPDP의 가수분해 생성물인 p-nitrophenoxide가 생성되면서 소멸되는 연속반응으로 진행되었다. CTAC 미셀과 CTAB 미셀계의 차이는 단지 반대이온이 다르다는 것밖에 없다.

계면활성제의 반대이온이 반응속도에 다소 영향을 줄 수는 있으나 반응 경향이 유사 1차반응과 연속반응으로 다르게 나타나는 것으로 보아 반대이온인 bromide이온이 DCI와 반응하여 PNPDP의 반응에

Table 1. Comparison of Rate Constants for the Hydrolysis of PNPDP with DCI\*

Surfactant	Catalyst	$k_1$ ( $s^{-1}$ )	$k_2$ ( $s^{-1}$ )	$k_1/k_0$
none	none	$5.4 \times 10^{-6}$		1
none	DCI	$1.9 \times 10^{-5}$		4
CTAC	none	$1.2 \times 10^{-4}$		22
CTAB	none	$1.0 \times 10^{-4}$		19
CTAC	DCI	$1.3 \times 10^{-2}$		2407
CTAB <sup>b</sup>	DCI	$2.0 \times 10^{-2}$	$7.9 \times 10^{-3}$	3704
LDS	DCI	$2.7 \times 10^{-5}$		5

\*Condition : 0.025M borate buffer, pH 8.0,  $25 \pm 0.1^\circ C$ , [DCI]= $5 \times 10^{-4} M$ , [PNPDP]= $2.5 \times 10^{-5} M$ , [Surfactant]= $1 \times 10^{-3} M$ .

<sup>b</sup>Calculated by series first-order kinetic equation.

참여할 가능성을 추측할 수 있다.

계면활성제의 종류에 따른 DCI에 의한 PNPDP의 분해 속도상수를 구하여 Table 1에 요약하였다. Table 1에서 pH 8.0 borate 완충용액에 DCI를 첨가하면 PNPDP의 가수분해 속도상수 값은 4배 증가하였으며 DCI가 없을 때 CTAC와 CTAB의 임계미셀농도 부근에서는 약 20배의 속도상수값이 증가하였다. DCI자체에 의한 가수분해 속도상수값보다 약 5배의 속도 증가를 보인 셈이다. 그러나 CTAC, CTAB 존재하에서 DCI에 의한 가수분해 속도상수 값은 각각 2407, 3704배로 증가하였다. 즉, 계면활성제를 첨가함에 따라 소수성(hydrophobicity)이 큰 PNPDP가 미셀 내에 용해되어 반응성이 증가된 것으로서 미셀 내에서 DCI의 효과는 CTAC의 경우 약 100배, CTAB의 경우 약 200배의 증가를 가져온 것이다. 한편 CTAB 미셀에서의 DCI에 의한 속도상수 값이 CTAC보다 약 1.5배 큰 값을 나타냈으며 이것은 DCI가 없을 때 CTAC가 CTAB보다 반응속도가 약간 빠른 것과는 반대되는 현상이다. 이러한 결과는 또한 DCI가 CTAB와 반응하여 PNPDP의 가수분해반응에 있어서 DCI보다 반응성이 큰 화합물로 전환될 수도 있다는 것을 암시하는 것이다.

2, 4- 와 2, 6-dinitrophenylphosphate dianion의 가수분해 반응시 양이온성 계면활성제는 반응성을 증가시키는 반면 음이온성 및 비이온성 계면활성제는 반응에 큰 효과가 없다는 보고[9]와 같이 일정농도의 DCI에서 계면활성제의 종류에 따른 가수분해 효과는 양이온성 계면활성제인 CTAC, CTAB는 각각

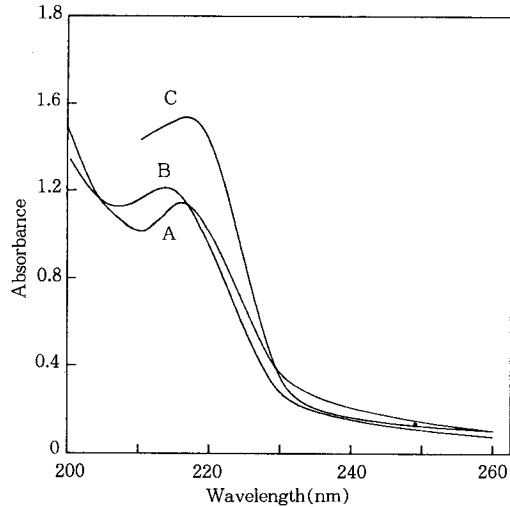


Fig. 3. UV spectra of  $1.43 \times 10^{-4} M$  DCI(A),  $1.43 \times 10^{-4} M$  DCI+ $2.86 \times 10^{-4} M$  CTAB(B),  $2 \times 10^{-4} M$  DCI+ $4 \times 10^{-4} M$  CTAC(C) in pH 8.0 borate buffer.

약 670배와 900배 이상의 속도증가를 보인 반면에 음이온성 계면활성제인 LDS (lithium dodecylsulfate)의 경우 약 1.4배의 미미한 속도 증가가 나타났다.

즉 계면활성제를 첨가하면 물에 잘 녹지 않는 PNPDP의 용해도를 증가시킬 수는 있으나 음이온성 계면활성제의 경우 양이온성 계면활성제보다 반응성이 낮은 것으로 보아 DCI에 의한 PNPDP의 가수분해 반응에서 계면활성제가 속도증가에 영향을 미치는 주요인은 미셀에서의 정전기적 작용이라는 것을 알 수 있다.

### 3. 2. 계면활성제의 반대이온에 따른 DCI와의 반응

CTAC와 CTAB의 각 미셀용액 내에서 DCI와 PNPDP의 반응 경향이 다르게 나타났으므로 계면활성제의 반대이온에 의한 반응 차이의 원인을 살펴보고자 가장 큰 속도상수값이 나타난 농도에 해당되는  $5 \times 10^{-4} M$  DCI에  $1 \times 10^{-3} M$  CTAC, CTAB를 각각 첨가하여 UV 스펙트럼을 살펴보았다.

DCI와 DCI/CTAC계는 Fig. 3과 같이 215nm에서 최대흡수파장이 동일한 반면에 DCI/CTAB계는 213nm에 나타나 hypsochromic shift가 나타남을 관찰하였다. 이는 DCI/CTAC계에서는 DCI에 변화가 없으나 DCI/CTAB계의 경우에는 DCI의 구조에 어떤 변화

가 있음을 말해준다.

앞에서 언급한 바와 같이 DCI/CTAC계와 DCI/CTAB계의 차이는 반대이온  $\text{Br}^-$  밖에 없으므로  $\text{Br}^-$ 가 DCI에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위하여 CTAB 대신에 같은 농도의 NaBr을 DCI에 첨가한 결과 DCI/CTAB계와 동일한 스펙트럼이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 CTAB의  $\text{Br}^-$  반대이온이 DCI에 영향을 준다는 것을 말해 준다. 한편 수용액에서 DCI로부터 생성되어 PNPDP의 가수분해반응에 참여할 것으로 예상되는  $\text{OCl}^-$ 의 UV 스펙트럼을 pH 8.0 완충용액에서 측정하고자 하였으나 pH 8.0에서는 Scheme 1의 평형식[10]에 나타난 바와 같이 DCI의 농도에 대해  $\text{OCl}^-$ 는 약 3.5% 이하로 존재하고 몰흡광계수가 작아서 UV 스펙트럼을 측정할 수 없었다. DCI/CTAB계에서도 같은 결과가 나타났다. 그러나 DCI는 pH 값이 커지면  $\text{OCl}^-$ 로 대부분 존재하므로 NaOH 수용액에서 계면활성제의 반대이온에 따른 DCI의 UV 스펙트럼을 살펴보았다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 DCI에서는  $\text{OCl}^-$  ( $\lambda_{\text{max, lit}}[11]=291\text{nm}$ ,  $\epsilon=350\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )가 나타난 반면에 DCI/CTAB의 경우는  $\text{OBr}^-$  ( $\lambda_{\text{max, lit}}[12]=331\text{nm}$ ,  $\epsilon=326\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )가 관찰되었다. 즉 pH 8.0 완충용액에서 DCI/CTAB계로부터 생성된 화학종으로서 pH 값이 커짐에 따라  $\text{OBr}^-$ 로 평형이 이동되고 PNPDP의 가수분해반응을 촉진시킬 수 있는 물질은  $\text{Br}_3^-$ 와 또한 DCI의 N-Cl 결합이 N-Br 결합으로 전환된 DBI (dibromoisocyanuric acid sodium salt)의 두 경우를 생각하였다.

만약  $\text{Br}_3^-$  ( $\lambda_{\text{max, lit}}[13]=266$ ,  $\epsilon=35000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )가 생성된다면 몰흡광계수가 크므로 266nm에서 특성 band가 나타나야 하나 Fig. 5에 나타난 것과 같이 pH 8.0 완충용액에서 얻은 DCI/CTAB(1:2 몰농도비)의 UV 스펙트럼(A)에서는  $\text{Br}_3^-$ 의 band가 나타나지 않았다. 또한 DCI가 DBI로 전환되었더라도 Scheme 1의 DCI의 평형식과 비슷하게 DBI와 HOBr 사이의 평형상수 값이 작을 것으로 예상되고 또한 20°C에서 HOBr의  $\text{pK}_a$ 값도 8.69[14]로 실험조건인 pH 8.0 완충용액에서는  $\text{OBr}^-$ 가 작은 농도로 존재할 것이므로 UV 스펙트럼에서 잘 나타나지 않을 것이다. 또한 DCI의 N-Cl 결합이  $\text{Br}^-$ 에 의해 DBI의 N-Br 결합으로 교환이 이루어졌다면 용액중에  $\text{Br}^-$  대신  $\text{Cl}^-$ 가 존재할 것으로 생각되어 DCI와 NaBr을 1:2몰비로 섞은 혼합용액에 과량의  $\text{AgNO}_3$ 를 가한 결과 흰 침전의  $\text{AgCl}$ 이 생성되었다. 만약 수용액 중

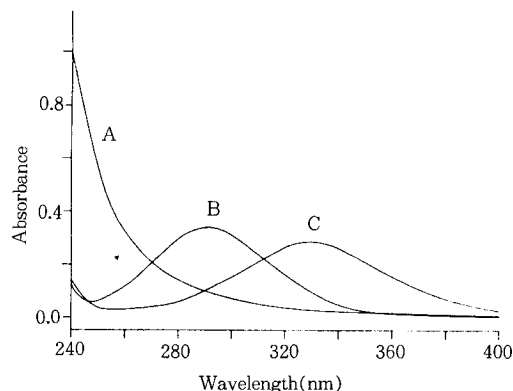


Fig. 4. UV spectra of DCI with CTAB in pH 8.0 buffer or NaOH solution. ( $[\text{DCI}]=1 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{CTAB}]=2 \times 10^{-3}\text{M}$ , A=DCI+CTAB/pH 8.0 buffer, B=DCI/NaOH, C=DCI+CTAB/NaOH)

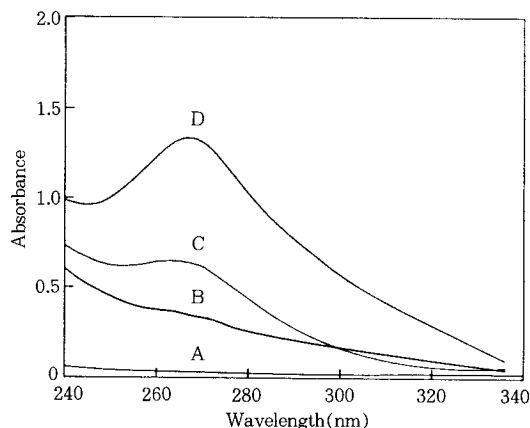
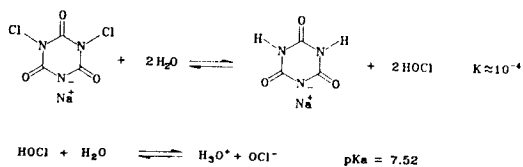
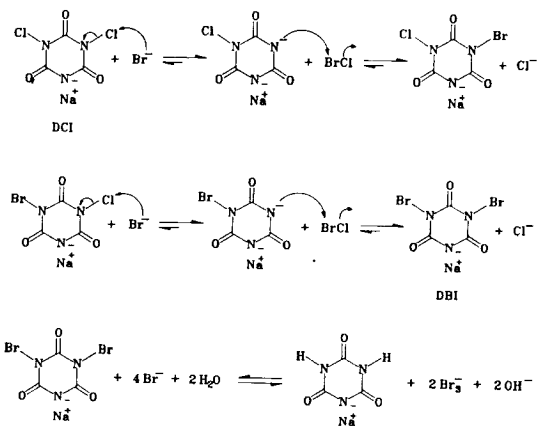


Fig. 5. UV spectra of  $\text{Br}_3^-$  produced by DCI and CTAB in pH 8.0 borate buffer. ( $[\text{DCI}]=1.67 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{CTAB}]$ ; A= $3.33 \times 10^{-4}\text{M}$ , B= $1.33 \times 10^{-3}\text{M}$ , C= $1.67 \times 10^{-3}\text{M}$ , D= $2.50 \times 10^{-3}\text{M}$ )

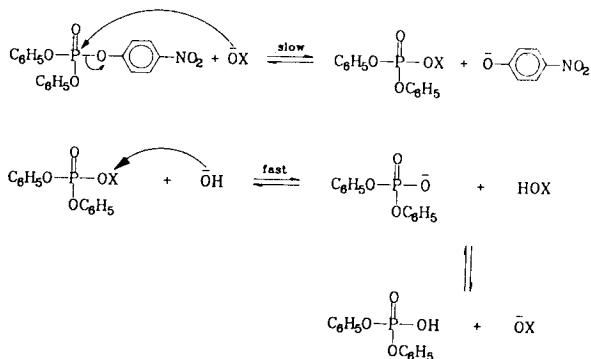
에  $\text{Br}^-$ 와  $\text{Cl}^-$ 가 존재한다면  $\text{AgBr}$ 의 용해도적(Solubility Product)이  $\text{AgCl}$ 보다 작으므로 노란색의 침전이 생성되어야 한다. 그러나 흰 침전의  $\text{AgCl}$ 이 생성되는 것으로 보아 DCI의 N-Cl이 DBI의 N-Br로 전환되었다는 것을 짐작할 수 있다. 한편 농도가 진한 0.1M의 DCI와 0.2M의 NaBr을 섞으면 흰색의 침전물이 생성되었으며 침전물의 UV 스펙트럼에서도  $\text{OBr}^-$ 가 나타났다. 또한 IR 스펙트럼에서도 약  $1650\text{cm}^{-1}$ 에서 carbonyl 특성 band를 확인할 수 있



Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.

었다. 즉 DCI와 CTAB 혼합시 (1:2 몰비) NaOH 용액에서는 OBr<sup>-</sup>를 확인하였고 수용액에서는 AgCl 침전이 생성되었다. 또한 농도가 진한 DCI, NaBr 혼합용액으로부터 얻은 침전물에서도 OBr<sup>-</sup>와 carbonyl 특성 band를 확인하였으므로 DCI의 N-Cl 결합은 Br<sup>-</sup>에 의해 BrCl을 거쳐 N-Br 결합으로 바뀌게 되는 것으로 추측된다(Scheme 2).

한편 CTAB 미셀용액 내에서 DCI와 p-nitrophenylacetate와의 가수분해반응에서는 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>가 촉매작용을 한다는 보고[15]와 같이 CTAB의 농도가 진해짐에 따라 Fig. 5와 같이 약 267nm에서 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>의 band가 증가하였다. 그러나 PNPDP의 가수분해반응시 가장 큰 속도상수값이 나타나는 DCI와 CTAB의 농도 영역([CTAB]/[DCI]=2)에서는 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>는 나타나지 않으며 [CTAB]/[DCI]=10인 경우에는 약 11%만이 존재함을 알 수 있었다.

이상의 실험 결과들로부터 N-bromo 화합물 및 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성과정은 Scheme 2와 같이 생각하였으며 CTAB 미셀 내에서 DCI에 의한 PNPDP의 가수분해반응은 DCI로부터 친핵체인 OCl<sup>-</sup>가 생성되는 것과 같이 DBI로부터 생성된 OBr<sup>-</sup>의 한 친핵성 치환반응에 의해 반응성이 증가되는 것으로 여겨진다(Scheme 3). 또한 반응경향이 CTAC 미셀과는 다르게 연속반응으로 진행되는 것은 PNPDP의 이탈기(leaving group)인 p-nitrophenol과 브롬을 반응시키면 2, 6-dibromo-4-nitrophenol이 생성된다는 보고[16]와 같이 DBI로부터 생성된 HOBr은 HOCl보다 친전자성(electrophilicity)이 크며, 또한 HOCl을 사용하여 anisole을 chlorination시킬 때 Cl<sub>2</sub>O 또는 H<sub>2</sub>OCl<sup>+</sup>가 효과적이라는 보고[17]와 비슷하게 HOBr로부터 생성된 Br<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>OBr<sup>+</sup>의 반응성 차이에 의해 PNPDP의 p-nitrophenol group을 bromination 시킨 후 더욱 반응이 진행되어 aromatic ring이 깨지기 때문에 400nm에서 흡광도가 감소하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

미셀 내에서 DCI에 의한 PNPDP의 분해 반응속도 측정 및 계면활성제의 반대이온이 DCI의 활성화에 미치는 영향으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 계면활성제의 종류에 따른 반응속도는 양이온성 계면활성제인 CTAC, CTAB 미셀에서는 반응속도가 크게 증가하나 음이온성 계면활성제인 LDS에서는 미미한 속도증가가 나타났다.
2. CTAC와 CTAB 미셀 내에서 반응속도는 CMC 영역 부근에서 최대 속도상수값이 나타났으며 CTAB 미셀 내에서의 속도상수값이 CTAC보다 크게 나타났다.
3. 반응경향은 CTAC 미셀에서는 유사 1차반응에 따르나 CTAB 미셀 내에서는 연속반응으로 진행되었다.

4. CTAB 미셀 내에서 최대속도상수값이 나타난 농도( $[DCI]=5 \times 10^{-4}M$ ,  $[CTAB]=1 \times 10^{-3}M$ )에서는  $Br_3^-$ 를 확인할 수 없었으나 CTAB의 농도가 DCI에 비해 약 6배 이상인 영역부터  $Br_3^-$ 가 증가하기 시작했다.

5. CTAB 미셀 내에서 최대속도상수값이 나타난 농도에서 UV 스펙트럼,  $AgNO_3$  실험 및 IR 스펙트럼을 조사한 결과 DCI의 N-Cl 결합이 N-Br 결합으로 전환되어 반응함을 알 수 있었다.

6. CTAC 및 CTAB의 미셀 내에서 DCI는 계면활성제의 반대이온에 따라  $OCl^-$  또는  $OBr^-$ 를 생성하여 PNPDP를 효과적으로 가수분해시킴을 알 수 있었다.

### 참고 문헌

1. F. M. Menger, L. H. Gan, E. Johnson, and D. H. Durst, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2800(1987).
2. P. S. Hammond, J. S. Forster, C. N. Lieske, and H. D. Durst, *ibid.*, **111**, 7860(1989).
3. R. A. Moss, K. Y. Kim, and S. Swarup, *ibid.*, **108**, 788(1986).
4. J. Epstein, V. E. Bauer, M. Saxe, and M. M. Demek, *ibid.*, **78**, 4068(1956).
5. W. M. Gulick and D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2928(1966).
6. K. A. Connors, "CHEMICAL KINETICS The Study of Reaction Rates in Solution" pp. 66-68 VCH Publishers, New York(1990).
7. C. A. Bunton and L. Robinson, *J. Org. Chem.*, **34**, 773(1969).
8. F. M. Menger and C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4698(1967).
9. C. A. Bunton, E. J. Fendler, L. Sepulveda, and K. U. Yang, *ibid.*, **90**, 5512(1968).
10. H. F. Mark, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 3, pp. 567-570, John Wiley & Sons, New York(1978).
11. L. Farkas and M. Lewin, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5766(1950).
12. J. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3798(1966).
13. C. H. Cheek and V. J. Linnenbom, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1856(1963).
14. M. Soulard, F. Block, and A. Hatter, *JCS Dalton Trans.*, 2300(1981).
15. B. D. Park and Y. S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 1(1992).
16. B. D. Park and Y. S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 5(1992).
17. W. W. Hartman and J. B. Dickey, "Org. Synth.", Coll. Vol. II, p. 173(1957).
18. C. G. Swain and D. R. Crist, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3195(1972).