

Bis-IBA 유도체의 합성 및 신경작용제 가수분해 촉매 효과 연구

A Study on the Synthesis of bis-IBA Derivatives and their Catalytic Effects on the Hydrolysis Reaction of Nerve Agents

양 일 우 · 강 덕 구

육군사관학교 화학과 교수 · 군사과학대학원 재료과학과

ABSTRACT

Four bis-iodosobenzoic acid derivatives have been synthesized in 5 steps following literature methods from 5-hydroxyanthranilic acid; 1) diazotization and iodination, 2) acid protection, 3) tosylate substitution, 4) acid deprotection, 5) oxidation of iodo-substituent to iodoso group.

Catalytic effects of new 5,5'-tri-, tetra-, deca-, polyethyleneglycoxy- bis(2-iodosobenzoic acid) on hydrolysis reactions of PNPDP(p-nitrophenyl diphenyl phosphate), sarin and soman have been measured to determine the role of ethyleneglycoxy substituents as phase transfer catalysts.

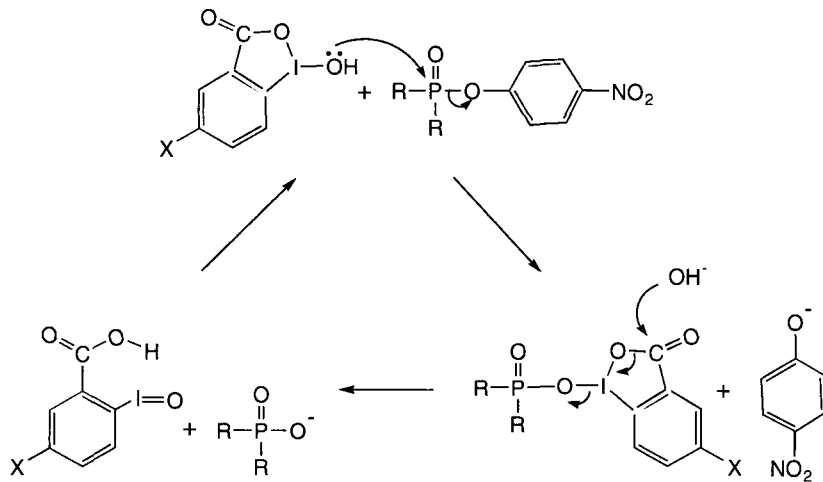
At $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, pH 8.0, and cetyltrimethyl ammonium chloride(CTACl) micelle solution condition, bis-IBA derivatives hydrolyzes PNPDP with maximum pseudo-first order rate constant($k_{\text{obsd}}^{\text{max}}$) of $0.32035 \sim 0.13659 \text{ sec}^{-1}$, which corresponds to 2~18 times rate increase than those of unsubstituted o-IBA[iodosobenzoate($k_{\text{obsd}}^{\text{max}}=0.0645\text{sec}^{-1}$), iodoxybenzoate ($k_{\text{obsd}}^{\text{max}} = 0.0178 \text{ sec}^{-1}$)].

At the similar condition for PNPDP hydrolysis, bis-IBA derivatives also act as efficient catalysts for hydrolytic cleavage of nerve agents such as sarin and soman. Hydrolysis rate constant with 5,5'-polyethyleneglycoxy- bis(2-iodosobenzoic acid) shows 7 times increase than that of simple 5-hydroxy-2-iodosobenzoic acid.

1. 서 론

유기인 신경작용제 화합물들의 분해를 위해 1980년대 이후로 많이 연구되고 있는 유기화합물들 중에는 hydroxide, peroxide, hydroperoxide⁽¹⁾, hydroxymate, oximate⁽²⁾, amino acids, imidazole, pyridines⁽³⁾, aldehyde functionalized surfactant⁽⁴⁾ 등이 포함된다.

그러나 이러한 독성물질 분해 화합물들은 반응속도가 느리거나, 높은 pH(> 10)조건이 필요하고, 시약 재생효과가 없어 다량의 시약을 사용해야 하는 등 비효율적이라는 제한 사항을 갖고 있다. 이러한 제한사항을 극복하기 위한 효율적인 촉매 화합물 연구가 활발히 진행되고 있다. 그중 o-iodosobenzoic acid(o-IBA) 화합물들이 특별한 관심을 끄는 것은 신경작용제 분해



(그림 1) o-IBA 유도체의 PNPDPP 분해반응 메커니즘^(9,10)

촉매로서의 반응 메커니즘이 잘 확립되었을 뿐만 아니라 (그림 1), I-O 작용기의 para- 위치에 필요한 물성을 갖는 치환기를 선택하여 붙일 수 있기 때문이다^(5,6,7).

저자 등은 아자크라운 에테르를 부착한 새로운 o-IBA 유도체를 합성하여 촉매 효과 증대를 확인한 바 있으며 이러한 촉매 효율성의 증가는 아자크라운 에테르의 상이동 기능에 의한 것으로 보고한 바 있다⁽⁸⁾.

본 연구에서는 한 분자 내의 두개의 IBA기능 그룹이 상이동 촉매효과를 나타낼 것으로 기대되는 ethyleneglycoxy 사슬로 연결된 bis-IBA 화합물들을 합성하여 신경작용제 가수분해 촉매 효과를 조사하였다.

2. 실험

(1) 시약 및 기기

실험에 사용된 시약은 미국의 Aldrich, 독일의 Merk, 일본의 Sigma, Junsei, 동경화학 그리고 국내의 동양화학 제품을 구입하여 사용하고, p-nitrophenyl

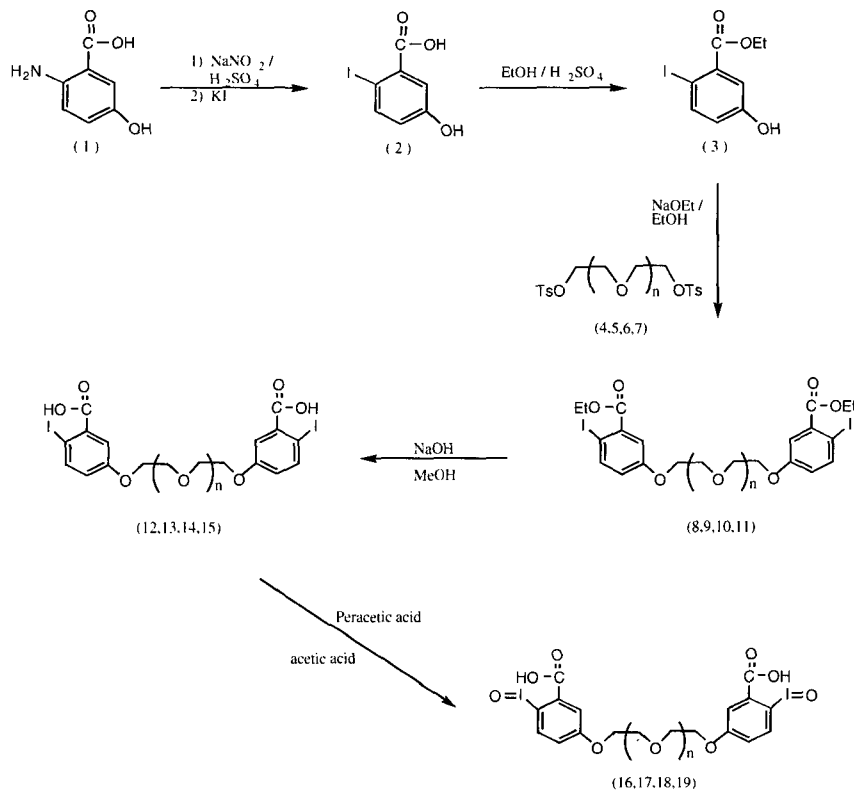
diphenylphosph-ate(PNPDPP)는 보고된 방법⁽¹¹⁾에 의하여 합성 사용하였으며, sarin, soman 은 합성된 순도 95% 이상의 화합물을 사용하였다.

합성된 물질의 확인은 TNM-EX-90A(90MHz) ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectrometer를 사용하였으며, 가수분해 반응속도측정은 Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer와 Orion 96-09 F- selective electrode를 사용하였고 결과는 IBM Computer의 Origin Program(ver.5.0)을 이용하여 분석하였다.

(2) Bis-IBA 촉매의 합성

5-hydroxy-2-iodobenzoic acid(2)는 문헌적 방법^(7,12)으로 5-hydroxyanthranilic acid(1)를 이용하여 다이아조화 및 요오드화의 2단계 반응을 통하여 합성하였다. 생성물의 수득율은 86%로 양호하였으며, 구조는 보고된^(7,12) 녹는점과 ¹H-NMR로 확인하였다.

Bis-IBA 유도체의 합성은 5-hydroxy-2-iodobenzoic acid(2)로부터 ① 에스테화에 의한 acid의 protection⁽¹²⁾,



- 16 : 5,5'-Triethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid) n=2
- 17 : 5,5'-Tetraethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid) n=3
- 18 : 5,5'-Polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid) n=9
- 19 : 5,5'-Polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid) n=20

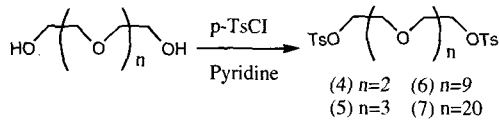
[그림 2] Bis-IBA 유도체의 합성

㉠ try-, tetra- deca-, polyethyleneglycol의 tosylation, ㉡ sodium ethoxide를 이용, try-, tetra-, deca-, polyethyleneglycol-p-ditosylate에 ethyl-5-hydroxy-2-iodobenzoate 치환반응 ㉢ NaOH에 의한 ester의 deprotection⁽¹²⁾ ㉣ peracetic acid에 의한 요오드의 oxi -dation에 이르는 5 단계 반응으로 진행하였다(그림 2). 반응에 필요한 acid의 보호를 위하여 보호기로는 ethyl ester를 선택하였는데, 이는 반응조건에서 안정하고 또한 높은 수득

율로 합성되고 제거될 수 있기 때문이다.

보호기를 부착한 또 다른 이유 중의 하나는 여러 단계의 반응에서 중간 생성물의 분리가 용이하다는 점이다.

Bis-IBA 형태를 연결하는 사슬의 합성은 그림3에서 보인바와 같이 tri-, tetra-, poly- ethyleneglycol을 p-toluenesulfonylchloride와반응시킴으로 하이드록실기를 tosylation하여 얻었다(그림 3).



(그림 3) Tri-,tetra-,polyethyleneglycol의 tosylation

5,5'-tri-, tetra-, deca-, polyethylenegly- coxybis(ethyl-2-iodobenzoate) 합성은 sodi- um ethoxide 에 화합물 (3) 을 녹인후 EtOH에 녹인 화합물(4,5,6,7)에 서서히 부가하면서 26시간동안 환류시킨 후 크로마토그래피법 [SiO₂, 1차; ethylacetate/hexane (4:1,v/v), 2차; CHCl₃/MeOH(10:1,v/v)]으로 분리하여 화합물(8,9,10,11)을 합성하였다.

5,5'-tri-, tetra-, deca-, polyethylenegly- coxybis(2-iodobenzoic acid)합성은 MeOH 용액에서 NaOH를 가하고 환류한 후 CH₂Cl₂로 추출, 분리하여 deprotection시킴으로써 화합물 (12, 13, 14, 15)을 합성하였다.

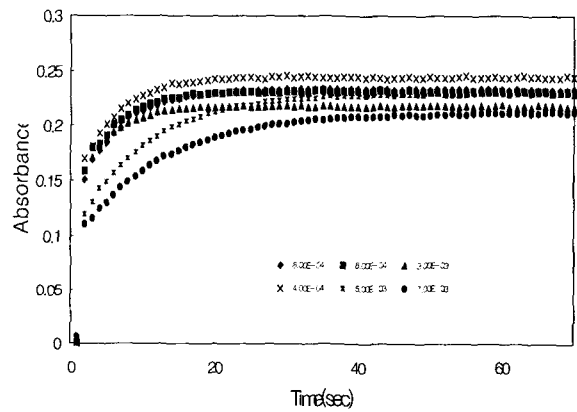
화합물 (16, 17, 18, 19) 합성을 위한 요오드의 산화는 ① chlorination / hydrolysis⁽⁸⁾, ② fuming nitric acid에 의한 방법⁽¹³⁾, ③ peracetic acid에 의한 방법, ④ H₂O₂/Ac₂O를 이용⁽¹⁴⁾하여 반응용기 에서 직접 peracetic acid를 만들어서 수행 하는 방법이 알려져 있으나, 본 실험에서는 위험성과 불편함이 적은 peracetic acid 에 의한 방법을 선택하여 화합물 (16,17,18,19)을 합성 하였다.

(3) PNPDPP 및 sarin, soman 가수분해 반응속도 측정

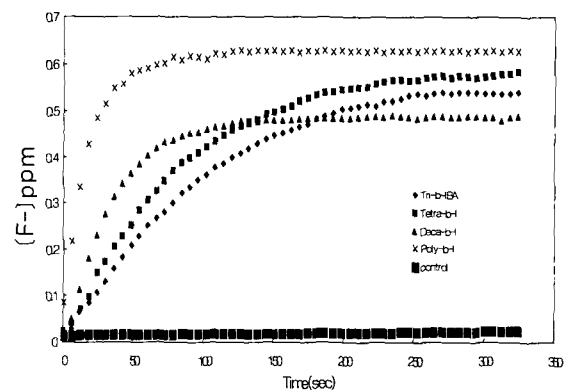
유사 1차반응 조건을 적용하여 작용제인 기질의 PNPDPP의 초기농도를 1×10⁻⁵~3.3×10⁻⁵ M로, bis-IBA 유도체의 농도는 기질의 10 ~ 100배로 유지 시켰으며, CTACl(cetyltrimethylammonium chloride)의 농도는 0 ~ 5×10⁻⁴ M로 변화시키며 측정하였다. 반응 용액의 온도는 25℃±0.2℃로 유지하였다. pH는

HEPES buffer(N-[2-hydroxyethyl]piperazine-N'-[2-ethane sulfonic acid])를 사용하여 8.0으로 고정시켰다.

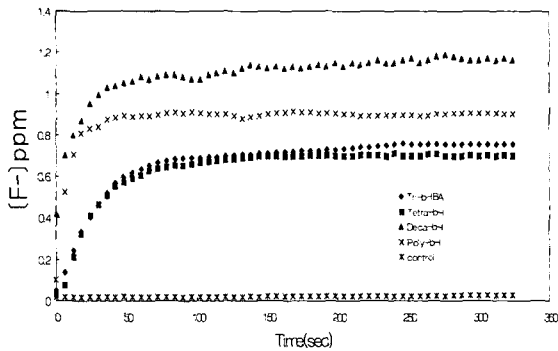
반응속도 결정을 위해서 PNPDPP의 분해에 의해 생성된 p-nitrophenol의 흡광도를 HP-8452A Diode Array Spectrophotometer를 이용하여 400nm에서 측정 하였으며, sarin, soman의 가수분해 반응은 분해 산물인 F 이온 농도를 Orion 96-09 F selective electrode로 반감기의 10배 이상 기간 측정하였고 (그림 4, 5, 6), 측정 결과는 IBM 컴퓨터용 Origin(ver5.0)과 MS- Excel 7.0 프로그램을 사용하여 분석하였다.



(그림 4) 5,5'-polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)에 의한 CTACl 농도별 PNPDPP 가수분해 반응의 흡광도 변화

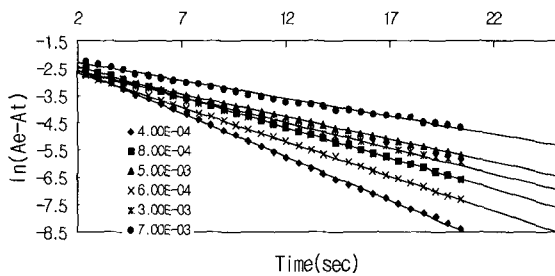


(그림 5) Bis-IBA유도체에 의한 GB 가수분해 반응의 (F-) 변화, ((CTACl=1×10⁻²)일때)

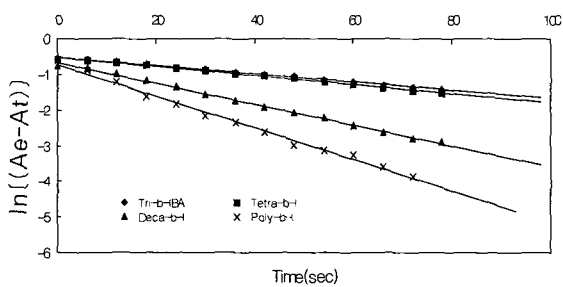


(그림 6) Bis-IBA 유도체에 의한 GD 가수분해 반응의 (F) 변화, ((CTACI=1×10⁻²)일때)

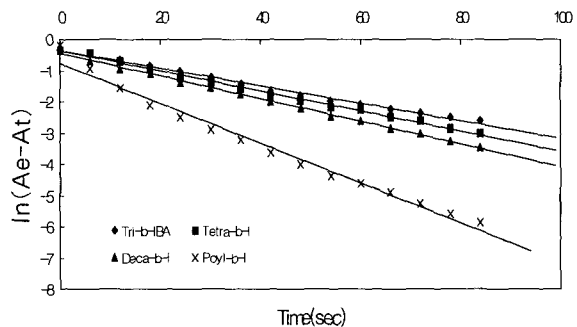
유사 1차반응은 $\ln(A_{\infty}-A_t)$ 와 시간의 그래프(그림 7, 8, 9)가 직선이라는 것으로 확인 되었으며, 유사1차반응 속도상수(k_{obs})는 non-linear least square 방법으로 구하였다.



(그림 7) 5,5'-polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)에 의한 CTACI 농도별 PNPDPG 가수분해 반응의 $\ln(A_{\infty}-A_t)$ vs Time 그래프



(그림 8) Bis-IBA 유도체에 의한 GB 가수분해 반응의 $\ln((F)_{\infty} - (F)_t)$ vs Time 그래프, ((CTACI=1×10⁻²)일때)



(그림 9) Bis-IBA 유도체에 의한 GD 가수분해 반응의 $\ln((F)_{\infty} - (F)_t)$ vs Time 그래프, ((CTACI=1×10⁻²)일때)

3. 결과 및 고찰

(1) Bis-IBA 유도체에 의한 PNPDPG 및 sarin, soman 가수분해 반응

Bis-IBA 유도체의 촉매 성능은 I-O 그룹의 벤젠고리, 그리고 벤젠고리 5번 위치에 어떠한 치환체를 연결하느냐에 크게 좌우된다^(6,7). 5번 위치에 긴 알킬 그룹이나 알킬암모늄 그룹을 치환시키면 가수분해속도의 현저한 증가가 관찰되었다. I-O 그룹은 촉매효과를 나타내기 위한 필수 요소이며 벤젠고리는 I-O 작용기의 안정화에 필요한 기능을 수행하고 있는 것으로 보고되었다. (표 1과 표2).

PNPDPG 가수분해에서 IBA 운반수단으로 여러 방법들이 시도되어 왔다. ① CTACI micell, ② zwitterionic surfactant vesicle, ③ covesicles with dihexadecyl dimethylammonium bromide⁽¹⁵⁾, ④ hexadecane/water (4%/60%, w/w) microemulsion stabilized by CTABr(18%) and 1-butanol(18%)⁽¹⁶⁾, ⑤ myristyl trimethyl ammonium bromide / water nematic lyotropic liquid crystal⁽¹⁰⁾ 등이 그것이다. 현재로는 CTACI micell 수용액이 가장 양호한 결과를 나타내고 있다.

[표 1] *o*-IBA 관련 화합물들의 PNPDPG 가수분해 반응 속도 상수 비교^{6,7}

<i>o</i> -IBA 유도체	k_{obsd} 최대값(sec ⁻¹)	[CTACl] M ^a
CTACl	0.00018	1 × 10 ⁻³
	0.0645	1 × 10 ⁻³
	0.0178	8 × 10 ⁻⁴
	0.00956	-
	0.0073	1.5 × 10 ⁻³
	0.00026	2 × 10 ⁻³
	0.001	-
	0.00282	-
	0.014	-
	0.01	-

a : *o*-IBA 유도체의 k_{obsd} 최대값을 나타낼 때의 CTACl 농도

이와 같이 유기용매에 잘 녹는 유기물질과 수용성 시약과의 반응에서는 용질이 혼합되지 않으므로 계면 활성 시약을 첨가하지 않으면 속도가 매우 느리다. 이러한 반응에서 계면 활성제의 역할은 그 표면에 활성화된 반응 물질의 농도를 국지적으로 증대시키는 것

으로 이해되고 있다.

서로 섞이지 않는 용매에 녹는 반응물간의 반응속도를 증대시킬 수 있는 방법 중, 근래에 이르러 급속히 발전하고 있는 새로운 방법은 'Phase Transfer Catalyst(PTC)'법에 따른 고리형 또는 사슬형 폴리에테르를 사용하는 방법이다.

[표 2] *o*-IBA 유도체의 5- 치환기 구조 변화에 따른 PNPDPG 가수분해 반응속도 상수 비교^{6,7}

<i>o</i> -IBA 유도체	k_{obsd} 최대값(sec ⁻¹)	[CTACl] M ^a
CTACl	0.00018	1 × 10 ⁻³
	0.0645	1 × 10 ⁻³
	0.0546	1 × 10 ⁻³
	0.0616	5 × 10 ⁻⁴
	1.03	2 × 10 ⁻⁴
	1.14	-

a : *o*-IBA 유도체의 k_{obsd} 최대값을 나타낼 때의 CTACl 농도

본 연구에서는 상이동 촉매 성질을 나타내는 polyethyleneglycoxy 그룹을 I-O 작용기의 para- 위치에 부착시킨 bis-IBA를 새로 합성하여 촉매 성능을 평가하고자 하였다. 성능평가에 필요한 화합물로서 5,5'-polyethyleneglycoxybis(2-iodobenzoic acid)(16,17,18,19)를 문헌적 방법^(12,13)을 준용하여 본 실험실에서 발전시켜온 방법으로 합성하였다. 촉매 성능의 평가는 합성된 bis-IBA 유도체에 의한 PNPDPG 및 sarin, soman 가수분해 반응을 유사 1차 반응조건([PNPDPG]=1×

(표 3) Bis-IBA 유도체에 의한 PNPDPG 가수분해 반응 (k_{obsd} , cm^{-1})

[CTACI]M	OH-IBA ^a	Tri-bis-IBA ^b	Tetra-bis-IBA ^c	Poly(400)bis-IBA ^d	Poly(900)bis-IBA ^c	Iodoso-	Iodoxy-
2.00E-04	0.00898	0.01549	0.03576	0.0544	0.27408	-	0.0048
3.00E-04	0.01646	0.02993	0.06722	0.0998	0.31225	-	-
4.00E-04	0.02143	0.0451	0.08882	0.1411	0.32035	-	0.0114
5.00E-04	0.0353	0.06274	0.11911	0.15225	0.31134	-	-
6.00E-04	0.03654	0.07553	0.13205	0.16625	0.27257	0.0478	0.0158
7.00E-04	0.04251	0.08504	0.13859	0.16502	0.26148	0.0585	0.0178
8.00E-04	0.04892	0.13659	0.1445	0.15078	0.25426	0.0645	0.0172
1.00E-03	0.05407	0.09295	0.14257	0.13987	0.21556	0.0445	-
2.00E-03	0.07069	0.08702	0.10641	0.11078	0.21396	-	0.0155
3.00E-03	0.05909	0.0815	0.0845	0.10344	0.1992	-	-
4.00E-03	0.04938	0.07168	0.06516	0.08066	0.16754	0.039	0.0135
5.00E-03	0.04214	0.06796	0.06449	0.0721	0.15492	0.0325	-
6.00E-03	0.0373	0.05037	0.05665	0.06369	0.13286	0.0304	-
7.00E-03	0.0333	0.04717	0.04303	0.05517	0.12049	0.0265	-

OH-IBA^a : 5-Hydroxy-2-iodosobenzoic acid(3)

Tri-bis-IBA^b : 5,5'-Triethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(16)

Tetra-bis-IBA^c : 5,5'-Tetraethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(17)

Poly(400,900)bis-IBA^{d,c} : 5,5'-Polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(18,19)

10^5 M, [bis-IBA]= 1×10^4 M(10배), 그리고 sarin, soman 초기농도 3.3×10^5 M, [bis-IBA]= 3.3×10^3 M(100배), pH =8.0, 온도= $25^\circ C \pm 0.2^\circ C$)에서 측정함으로 비교하였다. 이때 사용된 CTACI의 농도로 조사된 4종의 bis-IBA 화합물 중 5,5'- polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid) (n= 18,19)가 가장 우수한 촉매 효과를 나타내었으며 PNPDPG의 최대 1차 반응속도 상수는 0.32035 sec^{-1} 로 OH-IBA(k_{obsd} 최대값 : 0.13659 sec^{-1})와 iodoxybenzoate (k_{obsd} 최대값 : 0.0178 sec^{-1})의 반응속도에 비해 2 ~ 18배 증가하였다. Sarin, soman의 가수분해 반응연구에서 CTACI의 농도는 0 M, 1×10^2 PNPDPG 는 $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^3$ M로 변화시켜 CTACI의 농도에 따른 가수분해 반응속도를 기 보고된 o-IBA유도체와 비교한 결과를 표 3에 정리하여 나타내었다.

M, 5×10^4 M로 변화 시키며 측정 하였고, 가수분해 속도상수는 [CTACI]= 1×10^2 M 일때 최대를 나타내었으며 (k_{obsd} ; GB : 0.05352 sec^{-1} , GD : 0.11724 sec^{-1})이

값을 기보고된⁽⁸⁾ OH-IBA와 비교해 보면 GB의 경우는 약 3.3~7배, GD의 경우는 약 2.2~5.4배 증가한 것으로 나타났다. 이러한 결과로 미루어 2-iodosobenzoic acid에 결합된 사슬모양의 polyethyleneglycoxy 그룹은 상이동 촉매로 작용하는 것으로 판단된다. 조사된 IBA 화합물들은 표 4에서 나타난 바와같이 CTACI 농도가 약간 높으면 GB, GD의 가수분해 속도는 현저하게 증가됨을 보이고 있으며(표 4), 친유성인 GB보다는 친수성인 GD의 가수분해 속도가 빠르게 진행됨이 확인되었다(표 4). 이러한 결과는 사슬 모양의 polyethyleneglycoxy그룹의 길이가 증가할수록 더 좋은 상이동 촉매로 작용함을 나타낸다.

4. 결 론

새로운 bis-IBA 합성은 ① 5-hydroxyan- tranic acid(1)를 이용하여 다이아조화 및 요오드화의 2단계

{표 4} Bis-IBA 유도체에 의한 GB, GD 가수분해 반응속도상수

신경작용제	Bis-IBA 촉매	[CTAC]M	k_{obsd}	비 고
GB	^a OH - IBA	1×10^{-2} M	0.0088 sec ⁻¹	HEPES Buffer (pH=8.0)
	^b Tri-bis-IBA		0.00989 sec ⁻¹	
	^c Tetra-bis-IBA		0.01216 sec ⁻¹	
	^d Deca-bis-IBA		0.02861 sec ⁻¹	
	^e Poly-bis-IBA		0.05352 sec ⁻¹	
	^b Tri-bis-IBA	5×10^{-3} M	0.00523 sec ⁻¹	
	^c Tetra-bis-IBA		0.00528 sec ⁻¹	
	^d Deca-bis-IBA		0.01331 sec ⁻¹	
	^e Poly-bis-IBA		0.02094 sec ⁻¹	
	^b Tri-bis-IBA	0 M	0.0041 sec ⁻¹	
	^c Tetra-bis-IBA		0.00498 sec ⁻¹	
	^d Deca-bis-IBA		0.00828 sec ⁻¹	
^e Poly-bis-IBA	0.0167 sec ⁻¹			
GD	^a OH - IBA	1×10^{-2} M	0.0217 sec ⁻¹	
	^b Tri-bis-IBA		0.03224 sec ⁻¹	
	^c Tetra-bis-IBA		0.03459 sec ⁻¹	
	^d Deca-bis-IBA		0.0479 sec ⁻¹	
	^e Poly-bis-IBA		0.11724 sec ⁻¹	
	^b Tri-bis-IBA	5×10^{-3} M	0.02662 sec ⁻¹	
	^c Tetra-bis-IBA		0.02768 sec ⁻¹	
	^d Deca-bis-IBA		0.0396 sec ⁻¹	
	^e Poly-bis-IBA		0.06339 sec ⁻¹	
	^b Tri-bis-IBA	0 M	0.02119 sec ⁻¹	
	^c Tetra-bis-IBA		0.02378 sec ⁻¹	
	^d Deca-bis-IBA		0.02531 sec ⁻¹	
^e Poly-bis-IBA	0.04607 sec ⁻¹			

^aOH-IBA : 5-Hydroxy-2-iodosobenzoic acid(3).

^d5,5'-Decaethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(18)

^b5,5'-Triethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(16).

^e5,5'-Polyethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(19)

^c5,5'-Tetraethyleneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)(17)

반응, ⊖ acid의 protection⁽¹²⁾, ⊕ try-, tetra-, deca-, polyetyl-eneglycol로부터 sodium ethoxide를 이용한 tosylation, ⊖ acid의 deprotection⁽¹²⁾ ⊕ peracetic acid에 의한 요오드 oxidation의 5단계 반응으로 진행하였다.

새로운 5,5'-tri-/tetra-/deca-/polyethyl-eneglycoxybis(2-iodosobenzoic acid)에 의한 유사 신경작용제 PNPDP와 sarin, soman의 가수분해 성능을 측정한 결과 bis-IBA에 부착된 사슬모양의 polyethylene glycoxy그

룹이 상이동촉매 (Phase transfer catalyst)로 작용하여 반응속도가 단순한 *o*-IBA에 비해 현저하게 증가됨을 확인하였다.

새로 합성된 polyethyleneglycoxy그룹이 부착된 5,5'-polyethyleneglycoxybis(2-iodo-*o*-benzoic acid)(19)의 최대 1차 반응속도 상수는 0.32035sec^{-1} 로 iodosobenzoate (k_{obsd} 최대값: 0.0645sec^{-1})와 iodoxybenzoate (k_{obsd} 최대값: 0.0178sec^{-1})의 반응속도에 비해 5 ~ 18배 증가하였으며, 반응이 가장 빠를 때의 [CTACl]은 $4 \times 10^{-4}\text{M}$ 로서 8×10^{-4} (iodo-*o*-benzoate) 및 $7 \times 10^{-4}\text{M}$ (iodoxylbenzoate)에 비해 적은 농도의 CTACl을 사용했을 때 최대 반응속도를 보였다. 이러한 결과로 미루어 2-iodo-*o*-benzoic acid에 결합된 사슬모양의 polyethyleneglycoxy그룹이 상이동촉매 (Phase transfer catalyst)로 작용하는 것으로 판단되며, 5,5'-polyethyleneglycoxybis(2-iodo-*o*-benzoic acid)의 최대 1차 반응속도 상수는 연결사슬인 ethyleneglycoxy 그룹의 수 *n*의 증가에 따라 지속적인 증가를 나타내었으며 *n*=2인 화합물 16에 비해 *n*=20인 화합물 19에서 2.5배 증가된 속도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. R. A. Moss and Y. J. Ihara, *J. Org. Chem.*, **48**, 588(1983).
2. C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffat, D. Monarres, and G. Savelli, *J. Org. Chem.*, **49**, 426(1984).
3. a) C. A. Bunton and Y. Ihara, *J. Org. Chem.*, **42**, 2865(1977).
b) C. A. Bunton, S. E. Nelson, and C. Quen, *J. Org. Chem.*, **47**, 1157(1982).
4. F. M. Menger and L. G. Witesell, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 707(1985).
5. R. A. Moss, K. W. Alwis, and G. O. Bizzigotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 681(1983).
6. R. A. Moss, S. Chatterjee, and B. Wilk, *J. Org. Chem.*, **51**, 4303(1986).
7. R. A. Moss, K. W. Alwis, and J. S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2651(1984).
8. 양일우, 허유봉, 군사과학기술학회, '97 추계 학술대회 논문집, 293~302(1997).
9. R. A. Moss, K. Y. Kim, and Shanti Swarup, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 788~793(1986).
10. V. Ramesh, M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 738(1988).
11. W. M. Gulick, Jr., and D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2928(1966).
12. A. R. Katritzky, B. L. Duell, H. D. Durst, and B. L. Knier, *J. Org. Chem.*, **53**, 3972(1988).
13. D. H. R. Banon, C. R. A. Godfrey, J. W. Morzycki, and W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1947 (1982).
14. C. Willgerodt, and R. Gartner, *Ber.*, **41**, 2813(1908).
15. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, **107**(1953).
16. B. A. Burnside, B. L. Knier, R. A. Mackay and F. R. Longo, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4505(1988).