

치환염 벤조일과 파라니트로아닐린과의 친핵반응에 미치는 용매효과에 관한 연구

金 旺 起

전남대학교 사범대학 과학교육과
(1974. 5. 1 접수)

Solvent Effect in Nucleophilic Reactions of Substituted Benzoyl Chlorides with *p*-Nitroaniline

Wang Ki Kim

Department of Science Education, Chonnam National University, Kwangju, Korea
(Received May 1, 1974)

요 약. 아세톤, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올 등의 용매에서 치환염 벤조일과 파라니트로아닐린과의 친핵치환반응에 대한 속도상수를 전기 전도도법으로 구하고 활성화 파라미터를 계산하였다. 결과로 반양성자성 용매보다는 양성자성 용매에서 반응속도가 빨랐고 같은 성질의 용매에서는 유전상수가 큰 쪽이 반응이 더 빨랐으며 각 용매에 있어서의 Hammett 도시는 정의 기울기를 가진 직선을 나타내었으며, 반응은 첨가-제거 메카니즘으로 일어났다.

Abstract. The rate constants for the nucleophilic substitution reactions of substituted benzoyl chlorides with *p*-nitroaniline in such solvents as acetone, acetonitrile, methanol, ethanol, etc. were conductometrically determined, and the activation thermodynamic parameters were also evaluated. In result, the reaction rates were faster in protic solvents than in aprotic solvent; in the solvents of similar property, the reaction rate in the solvent of the large dielectric constant was faster than that in the solvent of the small dielectric constant. Hammett plots in individual solvents showed the straight lines with positive slope; and we concluded that the reaction occurred *via* the addition-elimination mechanism.

서 록

용매효과는 반응속도와 메카니즘에 지대한 영향을 미치므로 이에 대한 정량적인 취급문제는 물리유기화학의 기본연구로 되어 있다.

Hughes와 Ingold¹는 최초로 반응속도에 미치는 용매효과를 ion-solvating power에 의하여 정성적으로 논의하였다.

정량적인 최초의 논의는 Grunwald, Winstein²에 의하여 ionizing power의 척도와 가용매분해

반응속도와의 상관관계로서 이루어졌으나 이 상관관계는 널리 적용되지 않는다.

그후, 용매의 성질과 반응속도와의 정량적인 상관관계에 대한 몇가지 식들이 제한되어 있으나 완전한 일반성이 없다³.

카르복실산 유도체의 친핵치환반응에 대하여는 많은 연구가 보고되어 있다⁴. 그러나 이 보고들의 대부분은 혼합용매에서의 가용매분해반응에 관한 것들이며, 그 메카니즘은 여러가지로 논의 되어지고 있다.

염화벤조일의 가용매분해 반응은 전형적인 카르보닐 탄소 원자의 친핵치환반응이며 이런 형의 반응 메카니즘으로는 지금까지 S_N1 , S_N2 , S_{AN} (혹은 첨가-제거) 및 S_N2 와 S_{AN} 의 병행 메카니즘들이 제안되어 있다⁵.

저자는 아세톤-물 혼합용매에서의 염화벤조일의 가용매분해 반응에 있어서의 반응속도와 메카니즘에 대한 치환기효과와 용매효과를 보고한 바 있다⁶.

결과로 물함량이 적은 용매에 있어서는 직선에 가까운 경의 기울기를 가진 Hammett 도식을 이루었으나 물함량이 50% 정도로 많은 용매에서는 오목한 곡선을 이루고 있어 직선성에서 크게 벗어나고 있었다. 결국 염화벤조일의 가용매분해 반응에 대한 메카니즘은 물함량이 큰 부분에서 S_N1 형 반응이 우세하게 나타나기 시작하나 주로 2분자 과정의 메카니즘으로 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 2분자 과정이 S_N2 인지 S_{AN} 인지 또는 이 둘이 병행되는 메카니즘인지는 알 수 없어 더 많은 연구를 요한다고 하였다.

본 연구에서는 아세톤, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올 등의 무수용매에서 비치환, p -Cl, m -Cl 및 p -NO₂ 치환기를 가진 염화벤조일과 파라니트로아닐린과의 친핵반응속도를 0°C와 10°C에서 전기 전도도법으로 측정하여 속도상수와 활성화파라미터를 구하고 반응속도와 메카니즘에 미치는 용매 효과를 검토하였다.

실험 및 결과

(1) 시약과 기기. 치환염 벤조일은 모두 Aldrich Chemical Co. 시약으로서 ϕ COCl, p -Cl ϕ -COCl, m -Cl ϕ COCl는 감압증류 하였고 p -NO₂ ϕ -COCl는 석유에테르로 재결정 하였으며 p -NO₂ ϕ -NH₂를 Chameleon Chemical Reagent로서 에탄올로 재결정 하였다. 각 용매는 무수 CaCl₂로 탈수시킨 후 분별증류 하였다.

전기 전도도 브릿지는 Fisher제의 Magic eye-type로서 Model R-16B를, 전기전도도 용기는 용기상수 약 4cm⁻¹이게끔 자작하여 사용하였다.

(2) 반응속도 상수의 결정. 일반적으로 2

차 반응의 속도 상수를 구하는 식은

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1)$$

이다 만일 $b \gg a$ 인 경우에

$$a-b \simeq -b \text{ 이고 } b-x \simeq b \text{ 이므로}$$

$$k = \frac{1}{tb} \ln \frac{a}{a-x} \quad (2)$$

이다. b 는 일정하므로 1차 속도상수식과 같다.

이런 조건하에 있어서의 반응은 유사일차이다.

본 반응의 농도조건은 p -NO₂ ϕ -NH₂농도 (0.1 ~ 0.5M/l)를 치환염 벤조일 (약 5×10^{-4} M/l)보다 월등히 많은 대과량으로 하여 유사일차로 반응시켰다.

유사일차 반응의 속도상수는 일반적으로

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} = \frac{C_\infty - C_0}{C_\infty - C_t} \quad (3)$$

에 의하여 반응초의 전도도 C_0 와 반응시간의 경과에 따르는 전도도 C_t 와 반응이 완결된 시간에 있어서의 전도도 C_∞ 를 측정함으로써 구하여 지나 C_0 와 C_∞ 의 재현성 있는 정확한 측정이 곤란하므로 Guggenheim 식⁷

$$kt + \ln(C-C') = \text{const.} \quad (4)$$

에 의하여 구하였다. 여기서 C 는 t 시간에 있어서의 전도도이고 C' 는 $t+\Delta$ 시간에 있어서의 전도도이며 Δ 는 일정한 시간 간격으로서 정확한 속도상수를 얻기 위하여 반감기의 2~3배에 해당된 시간 간격으로 잡았다.

전도도에 관한 식을 저항에 관한 식으로 변환하면

$$\ln(R-R')/RR' = kt + \text{const.}$$

이다. 반응은 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지되는 수조내의 전도도 용기에서 진행시키면서 시간의 경과에 따라 저항을 측정하였다.

실측 예로서 0°C와 10°C에서 0.3M p -NO₂ ϕ -NH₂ 50 cc에 5.561×10^{-2} M ϕ COCl 0.5 cc를 가하여 측정한 속도 data는 Table 1과 같고 Table 1a의 data를 이용하여 t 대 $\log(R-R')/RR'$ 를 도시하면 Fig. 1과 같다.

Table 1a. Rate data for the nucleophilic reaction of *p*-nitroaniline with benzoyl chloride in anhydrous acetone at 0 °C

<i>t</i> (min)	<i>R</i> (<i>Q</i>)	<i>t</i> + <i>Δ</i> (<i>Δ</i> =39)	<i>R</i> (<i>Q</i>)	log(<i>R</i> - <i>R'</i>)/ <i>RR'</i>
6	2,190×100	45	1,080×100	̄.6715
9	1,900	48	1,060	.6202
12	1,700	51	1,043	.5690
15	1,555	54	1,028	.4182
18	1,445	57	1,018	.4626
21	1,365	60	1,009	.4126
24	1,300	63	1,000	.3632
27	1,250	66	991	.3203

Table 1b. Rate data for the nucleophilic reaction of *p*-nitroaniline with benzoyl chloride in anhydrous acetone at 10 °C

<i>t</i> (min)	<i>R</i> (<i>Q</i>)	<i>t</i> + <i>Δ</i> (<i>Δ</i> =36)	<i>R</i> (<i>Q</i>)	log(<i>R</i> - <i>R'</i>)/ <i>RR'</i>
6	1,640×100	42	891×100	.7098
9	1,415	45	876	.6385
12	1,279	48	864	.5746
15	1,185	51	853	.5164
18	1,115	54	844	.4595
21	1,065	57	837	.4078
24	1,023	60	832	.3511
27	992	63	828	.3003

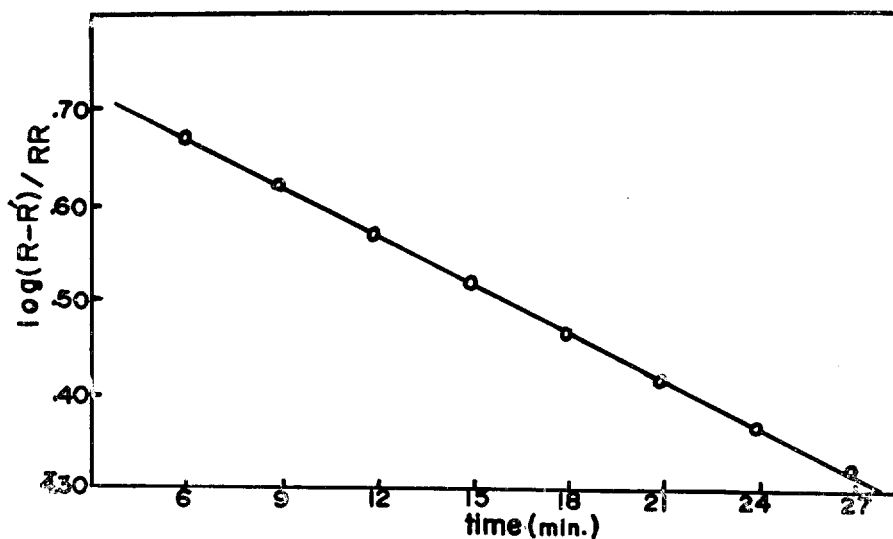


Fig. 1. Plot of log (*R*-*R'*)/*RR'* vs. time for the reaction of *p*-nitroaniline with benzoyl chloride in anhydrous acetone at 0 °C

Table 2. Pseudo-first-order rate constants, $10k(\text{sec}^{-1})$, for the reaction of *p*-nitroaniline with substituted benzoyl chlorides in anhydrous acetone

Substrate	Temp. (°C)	Molarity				
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
ϕCOCl	0	0.20	0.35	0.65	0.79	1.02
	10	0.28	0.54	0.79	1.14	1.41
<i>m</i> -Cl ϕCOCl	0	0.89	1.73	2.61	3.57	4.64
	10	1.24	2.61	4.22	5.41	6.72
<i>p</i> -Cl ϕCOCl	0	0.42	0.69	1.17	1.69	2.11
	10	0.66	1.28	2.02	2.74	3.49
<i>p</i> -NO ϕCOCl	0	2.76	5.41	8.18	10.9	
	10	3.83	8.40	12.0		

Table 3. Second-order-rate constants, $k(\text{lsec}^{-1} \text{mole}^{-1})$, for the reactions of *p*-nitroaniline with substituted benzoyl chlorides in various solvents

Substrates	Solvents							
	Acetone ($D=20.7$)		Acetonitrile ($D=36.2$)		Methanol ($D=32.6$)		Ethanol ($D=24.3$)	
	0 °C	10 °C	0 °C	10 °C	0 °C	10 °C	0 °C	10 °C
ϕCOCl	1.99×10^{-3}	2.86×10^{-3}	3.65×10^{-3}	5.61×10^{-3}	1.12×10^{-2}	1.61×10^{-2}	6.63×10^{-3}	1.02×10^{-2}
<i>p</i> -Cl ϕCOCl	4.83	7.12	5.10	8.64	2.82	4.45	1.42	2.47
<i>m</i> -Cl ϕCOCl	9.34	13.8	7.94	12.2	5.35	9.71	3.09	5.48
<i>p</i> -NO ϕCOCl	27.2	41.1	31.0	45.6				

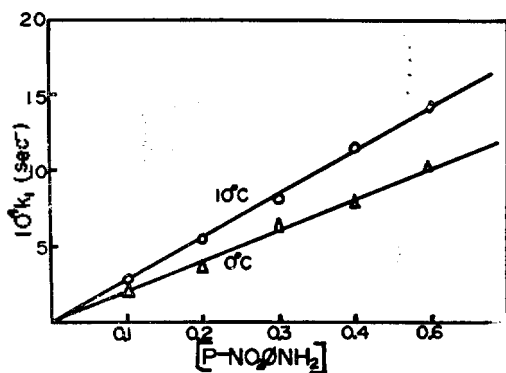


Fig. 2. Plot of pseudo-first-order rate constants against the *p*-nitroaniline concentration.

직선의 기울기로부터 구한 일차 속도상수는 0 °C와 10 °C에서 각각 6.53×10^{-4} , $7.93 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 이다.

이와 같은 방법으로 구한 파라니트로아닐린과 치환염 벤조일과의 1차 반응속도상수들은

Table 2에 종합 하였다.

그런데 파라니트로아닐린의 각농도에 대한 k_1 값들로부터 구한 반감기를 Noyes 식

$$n=1+\frac{\log t'_{0.5}/t_{0.5}}{\log a/a'} \quad (6)$$

에 대입하여 보면 2차 반응이다.

2차 속도상수는 ($p\text{-NO}_2\phi\text{NH}_2$)에 k_1 의 도시의 기울기로부터 구하였다. Table 2의 ϕCOCl 과 $p\text{-NO}_2\phi\text{NH}_2$ 과의 반응에 대하여 ($p\text{-NO}_2\phi\text{-NH}_2$)에 k_1 을 도시하면 Fig. 2와 같으며 이 직선의 기울기로부터 구한 2차 속도상수는 0 °C와 10 °C에서 각각 1.99×10^{-3} , $2.86 \times 10^{-3} \text{ liter mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 기울기는 모두 최소 자승법으로 계산하였다. 이와 같은 방법으로 구한 2차 속도상수 k 는 Table 3에 종합하였다.

양성자성 용매들에 있어서의 속도상수들은 가알콜분해 속도상수를 빼준 값들이다.

(3) 활성화 파라미터의 계산. 전이상태 이론

Table 4. Activation thermodynamic parameters for the reactions of *p*-nitroaniline with substituted benzoyl chlorides in various solvents

Solvents Act. Parameters Substrates	Acetone (<i>D</i> =20.7)		Acetonitrile (<i>D</i> =36.2)		Methanol (<i>D</i> =32.6)		Ethanol (<i>D</i> =24.3)	
	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
COCl	5.0	52	6.1	47	5.1	50	6.1	46
<i>p</i> -Cl COCl	5.4	48	7.5	41	5.7	45	8.0	38
<i>m</i> -Cl COCl	6.9	44	6.0	46	8.6	33	8.3	35
<i>p</i> -NO COCl	5.8	44	5.3	46				

에 의하여 활성화 엔탈피 ΔH^\ddagger 는

$$\Delta H^\ddagger = R \frac{TT'}{T'-T} \ln \frac{k'T}{kT'} \text{ (cal)} \quad (7)$$

활성화 엔트로피 ΔS^\ddagger 는

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger}{T} + R \ln \left(\frac{hk}{\kappa T'} \right) \text{ (e. u)} \quad (8)$$

로 주어진다. 이식들에 의하여 계산된 활성화 파라미터의 값들은 Table 4에 종합하였다.

고 찰

반응속도 상수는 동일용매에서 $p\text{-H} < p\text{-Cl} < m\text{-Cl} < p\text{-NO}_2$ 순으로 증가하고 있어 기질 벤젠 고리에 치환된 치환기의 전자흡인력이 클수록 반응속도를 증가시키고 있다. 이것은 반응 center의 양전하가 클수록 반응이 쉽게 진행됨을 말해준다.

비슷한 유전상수를 가진 반양성자성 용매와 양성자성 용매에서의 속도를 비교하여 보면 반양성자성에서 보다 양성자성 용매에서 반응속도가 더 빠르며 비슷한 성질의 용매에 있어서는 유전상수가 큰 쪽이 반응속도가 더 빠르다.

유전상수와 반응속도 상수의 관계를 알아보기 위하여 Kikwood 식

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N(D-1)}{RT(2D+1)} \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} + \frac{\mu_{AB}^2}{r_{AB}^3} \right]$$

에 의하여 $\frac{D-1}{2D+1}$ 대 $\log k$ 를 도시하면 Fig. 3와 같다.

직선관계가 성립치 않음을 알 수 있다. 혼합용매의 조성변화에 따른 유전상수와 반응속도 상수와의 직선관계가 성립하나 유전상수가 다른

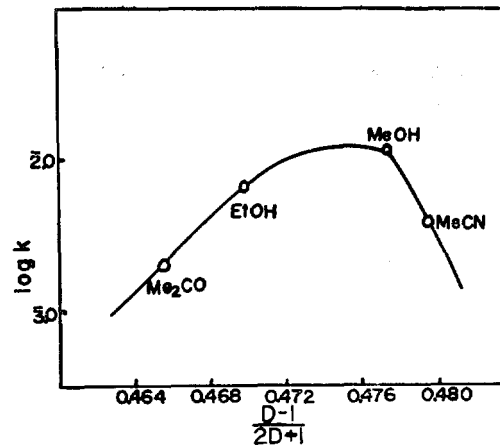


Fig. 3. Plot of $\log k$ vs. $\frac{D-1}{2D+1}$ for reaction of benzoyl chloride with *p*-nitroaniline in various solvents at 0°C.

상기한 용매에 있어서의 반응에 대하여는 직선관계가 성립치 않는다는 것이 알려져 있다⁹. 저자는 아세톤-물 혼합용매¹⁰와 아세트니트릴-물 혼합용매¹¹에서 파라치환염 벤젠술포닐의 가용매 반응에 대한 속도상수들을 비교하여 본 결과 동일치환체 동일물 농도에 대하여 몰함량이 높을 때 아세트니트릴-물 혼합용매에 있어서의 속도상수가 훨씬 작다는 것을 보고한 바 있다.

S_N1 형의 반응에서와 같이 결합-파괴가 진행되어 전하분리가 전이상태에서 비교적 크게 일어났다면 유전상수가 큰 용매 즉 아세트니트릴-물쪽이 더 잘 용매화를 이트켜 전이상태를 안정화 시킴으로 k 값이 커질 것이다. 따라서 반응속도에 미치는 용매 효과는 단순한 bulk 효과 즉 유전상수의 크기로 정해지는 것이 아니라는

것을 알 수 있다.

활성화 파라미터의 값들은 대체적으로 비슷한 값들이었으나 전반적으로 볼 때 ΔH^* 는 비교적 작은 값들이고 $-\Delta S^*$ 는 큰 값들이다.

Hammett 식¹²

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (10)$$

를 도시하면 Fig. 4와 같다.

모두 정의 기울기를 가진 좋은 직선성을 보인다. 양성자성 용매인 메탄올과 에탄올에서의 Hammett 도시는 비슷한 기울기를 가지나 반양성자성 용매에 있어서는 아세트니트릴의 경우에 기울기가 더 작다.

따라서 반양성자성 용매인 경우에 유전상수가 커서 이온화 힘이 크면 전이상태에서의 결합—늘어남이 더 증진되었음을 알 수 있다.

이런 효과는 활성화 파라미터의 값에서도 시사해 주고 있다. 결합—늘어남이 많이 진행될수록 큰 에너지(ΔH^*)를 요하고 엔트로피 감소($-\Delta S^*$)는 작아진다.

반양성자성 용매에 있어서는 유전상수가 큰 아세트니트릴의 경우가 아세톤의 경우에 비하여 대체적으로 ΔH^* 는 더크고 $-\Delta S^*$ 는 더 작으므로 아세트니트릴의 경우에 결합—늘어남이 더 진전되어 있음을 알 수 있다.

그러나 양성자성 용매인 경우는 그러한 결과를 보이지 않고 있다. 요컨대 반양성자성 용매

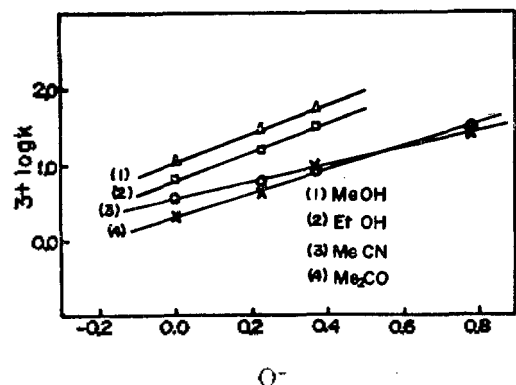
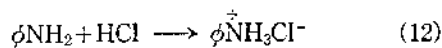
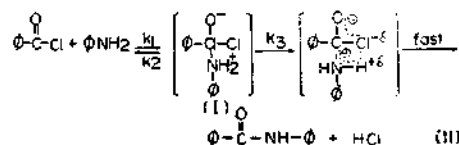


Fig. 4. Hammett plot for nucleophilic reactions of substituted benzoyl chlorides with *p*-nitroaniline in individual solvents at 0°C.

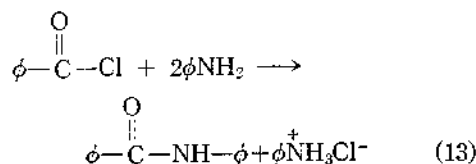
에서는 전이 상태에서의 결합—늘어남의 정도가 용매의 성질(요컨대 유전상수)에 의하여 결정되지만 양성자성 용매에서는 용매의 성질보다는 수소결합에 의한 용매화 효과가 더욱 크다 할수 있다.

카르복실산 유도체의 친핵성 치환반응은 중간체(I)를 거치는 S_N1 메커니즘이라는 설이 압도적인 듯하다¹³.

염화벤조일과 아닐린간의 반응은 다음 식으로 적을 수 있다.



전체 반응은 따라서 다음 식으로 표현될 것이다.



반응속도는 염화벤조일과 아닐린의 초기농도를 각각 a, b 라 하고 HCl의 농도를 x 몰 이라 하면

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x) \quad (14)$$

이다. 그러나 본 실험에서는 $b \gg a$ 이므로 유사 1차식으로 나타난다.

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x) \quad (15)$$

위의 식(11)에 정류상태 근사법을 적용하면

$$-\frac{d(I)}{dt} = k_1[\phi-COCl][\phi-NH_2] - k_2(I) - k_3(I) = 0 \quad (16)$$

로 적을 수 있으므로

$$(I) = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\phi-COCl][\phi-NH_2] \quad (17)$$

이다. 또한

$$-\frac{d(\phi\text{COCl})}{dt} = k_3(I) = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\phi\text{COCl}] (\phi\text{NH}_2) \quad (18)$$

이며, 따라서

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} = \frac{k_1}{(k_2/k_3) + 1} = \frac{k_1}{\alpha + 1} \quad (19)$$

이다. 그러므로 반응속도는 중간체의 생성속도 k_1 과 중간체의 partitioning $\alpha = k_2/k_3$ 에 의존된다. 그러나 만일 $k_2 \gg k_3$ 이면 즉 pre-equilibrium 이 이루어진 다음에 속도 결정단계에 따른다면

$$k = K^* k_3 \quad (20)$$

이다. 여기서 $K^* = k_1/k_2$ 이다.

또한 반대로 $k_3 \gg k_2$ 인 경우에는

$$k = k_1 \quad (21)$$

이다. 전자의 경우 반응속도는 중간체로부터 HCl의 제거단계가 속도 결정단계이나 후자의 경우는 첨가 중간체(I)의 생성단계가 속도 결정 단계이다. 후자의 경우는 단순한 S_N2 메카니즘과의 구별이 곤란할 것이며, (20)의 경우와(21)의 경우 전이상태에서의 전하발생 정도를 보면 후자의 경우가 전자보다는 더 분산된 상태이고 medium의 극성(유전상수)에 더욱 큰 영향을 받는 것은 따라서 전자의 경우가 될 것이다.

또 제거과정에서는 H^+ 와 Cl^- 가 생성되므로 반양성자성 용매에서 보다는 양성자성 용매의 영향이 더욱 커야 할 것이다.

즉 양성자성 용매는 수소결합을 할 수 있어 H^+ 와 Cl^- 이온의 용매화에 의한 안정화가 쉬워져서 속도가 빨라질 것이다.

Table 3을 보면 반응속도의 순은



이다.

이것은 유전상수의 순 $\text{MeCN} > \text{MeOH} > \text{EtOH} > \text{Me}_2\text{CO}$ 에 따르는 것이 아니고 반양성자성 용매에서 보다 양성자성 용매에서 속도가 빠르며 같은 계열의 용매에서는 유전상수의 순으로 속도가 커짐을 보여 준 것이다.

따라서 $k = K^* k_3$ 이고 반응속도 단계는 (I)의

제거 단계임을 시사한다. 염화벤조일의 치환기 효과를 보면 전자끌기 치환기가 있는 것은 큰 k 값을 보인다(Table 3). 이것은 식(20)에서 k 값이 K^* 의 크기에 의존되므로 전자끌기 치환기가 있는 염화벤조일의 K^* 값이 크리라는 사실로부터 잘 설명된다.

k 가 K^* 에 의존된다는 것은 또 Hammett 도시가 모두 정의 기울기를 가졌다는 사실의 설명도 된다. 염화벤조일의 치환기는 주로 k_1 즉 K^* 에 영향을 미친다는 것이 정설이며 그것은 여기서도 볼 수 있다.

단순한 S_N2 메카니즘이거나 또한 첨가중간체(I)의 생성단계가 속도 결정단계라면 즉 $k = k_1$ 이라면 전이상태는 한 개의 큰 극성착물이며 양성자성 보다는 쌍극 반양성자성 용매에 의하여 더 잘 용매화 되고 따라서 더 잘 안정화되어 속도가 빨라야 할 것이다. 반면 H^+ 와 Cl^- 가 제거되는 과정이 속도 결정 단계라면(즉 식(11)의 메카니즘) 전하가 작은 이온으로 생성되어가므로 수소결합을 잘 이루키는 양성자성 용매에서 더 용매화가 잘 되고 안정화는 커져 속도가 빨라야 한다.

따라서 본 실험을 통해서 염화벤조일과 파라니트로아닐린간의 반응은 첨가-제거 메카니즘으로 결론지을 수 있다.

본 연구를 시종 지도하여 주신 인하대학교 이과대학장 李益春 박사님에게 심심한 사의를 표하는 바이다.

References

1. E. D. Hughes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 244(1935).
2. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 846(1948); 73, 2700(1951).
3. A. A. Frost and R. C. Pearson, "Kinetics and Mechanism," 2nd Ed, Chap. 7, John Willey & Sons, Inc., N. Y., 1961.
4. (a) L. Auther and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3259(1950). ; (b) D. A. Brown and R. F. Hudson, *ibid.*, 3352(1953); (c) R. F. Hudson and G. E. Moss, *ibid.*, 5157(1962); (d) M. L. Bender and M. C. Chen, *J. Amer.*

- Chem. Soc.*, **85**, 30 (1963).
5. (a) M. L. Bender, *Chem. Rev.*, **60**, 53(1960);
(b) M. Minato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**,
316 (1964).
 6. Ikchoon Lee and Wang Ki Kim, *J. Korean
Chem. Soc.*, **17**, 235(1973).
 7. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538(1926).
 8. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351(1934).
 9. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and
Mechanism," 2nd Ed., P. 141, John Wiley &
Sons, Inc., 1961.
 10. Wang Ki Kim and Ikchoon Lee, *J. Korean
Chem. Soc.*, **17**, 163(1973).
 11. Wang Ki Kim and Ikchoon Lee, *ibid.*, **18**, 8:
(1974).
 12. L. P. Hammett, "Phys. Org. Chem.," 2nd Ed.,
Chap. 11, McGraw-Hill Co., N. Y., 1970.
 13. (a) M. L. Bender, *Chem. Rev.*, **59**, 53(1959);
(b) L. M. Litvinenko, *et al.*, *Organic Reactivity*,
USSR, **5**, 90(1968); (c) V. A. Savelova and
L. M. Livinenko, *ibid.*, **5**, 838(1968).
 14. R. W. Alder, R. Baker and J. M. Brown, "Me-
chanism in Organic Chemistry," P. 195, Willey-
Interscience. London, 1971.