DAEHAN HWAHAK HWOEIEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 25, No. 3, 1981
Printed in the Republic of Korea

에탄올-물 혼합용매내에서의 *p*-니트로벤질클로라이드의 가용매 분해반응에 대한 압력의 영향

權五千† · 金正林 · 柳志哲

한양대학교 이과대학 화학과

(1981. 1. 10 접수)

The Effect of Pressure on the Solvolysis Reaction of *p*-Nitrobenzyl Chloride in Binary Mixture of Ethanol-Water

Oh Cheun Kwun†, Jeong Rim Kim and **Jee Cheol Ryu**

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received Jan. 10, 1981)

요 약. *p*-니트로벤질클로라이드의 가용매분해 반응속도를 50와 60 °C에서 압력을 1~1200 bar로 변화시키고 에탄올-물 혼합용매의 조성이 0.0~0.5인 에탄올 몰분율의 범위내에서 전기전도도법으로 측정하였다. 반응의 속도상수로부터 활성화 파라미터, ΔV_0^*, ΔH^* 및 ΔS^*를 구한결과 ΔV_0^*는 혼합용매의 몰분율이 0.3부근에서 extremum을 나타내었고 ΔH^*와 ΔS^*는 0.1부근에서 extremum을 나타내었다. 이러한 현상은 용매구조의 변화에 의하여 검토되었고 ΔV^*의 압력의존성도 고찰하였다. ΔH^*와 ΔS^*의 압력의존성은 그 부호에 있어서 고전열역학계에 대한 Maxwell관계의 식과 일치함을 보여주었다.

ABSTRACT. The rates of solvolysis for *p*-nitrobenzyl chloride have been measured by the electric conductivity method in aqueous ethanol from 0.0 to 0.5 mole fraction of ethanol under various pressures up to 1200 bar at 50 and 60 °C. The activation parameters, ΔV_0^*, ΔH^* and ΔS^* are evaluated from the rate constants. The results indicated thatΔV_0^* exhibits an extremum behavior near 0.3 mole fraction of ethanol and ΔH^* and ΔS^* near 0.1 mole fraction of ethanol. This behaviors are discussed in terms of solvent structure variation and the pressure dependences of ΔV^*, ΔH^* and ΔS^* are also discussed individually. The signs of the pressure dependence of ΔH^* and ΔS^* are shown to be consistent with those required by the Maxwell relationships for classical thermodynamic systems.

서 론

친핵성 치환반응에서 용매가 친핵체 역할을 하는 가용매분해 반응에 대해서 대기압하에서는 수많은 연구가 이루어져 있으나 고압하에서의 반응에 대한 연구보고는 비교적 적은 편이다. 고압하에서의 연구는 Bridgman[1]에 의해서 높은 압력을 오랫동안 유지할 수 있는 장치가 개발된 이후 이루어지기 시작했고 친핵성 치환반응의 메카니즘을 규명하는데 많은 도움을 주게 되었다[2~4].

Hyne[5]은 대기압하에서의 벤질클로라이드와 그 치환체들에 대한 가용매분해 반응을 에탄올-물 혼합용매내에서 연구하여 열역학 파라미터를 구하고 치환기에 따른 반응메카니즘을 연구하였

다. Hyne[6~10]은 또 벤질클로라이드와 p-클로로벤질클로라이드의 가용매분해 반응의 압력효과를 여러가지 유기용매내에서 연구하여 용매의 조성과 활성화부피 $\Delta V^{\ddagger}$의 관계를 조사하였고 초기상태의 분몰랄부피를 측정하여 전이상태의 분몰랄부피를 구함으로써 메카니즘을 연구하였다.

Sera[11]는 1, 2, 3급 알킬토실레이트의 가용매분해반응에 대한 연구에서 치환체가 바뀜에 따라 $\Delta V^{\ddagger}$가 변하며 이 $\Delta V^{\ddagger}$를 Hammett식의 치환기상수와 비교함으로써 두 파라미터간의 관계를 고찰하였다.

본 실험에서는 여러압력하에서 p-니트로벤질클로라이드의 가용매분해 반응을 에탄올-물 혼합용매의 각 조성에 따라 각각 가용매분해시켜 전기전도도법에 의하여 그 반응속도 상수를 결정하고 이로부터 $\Delta V_0^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ 및 $\Delta S^{\ddagger}$를 구하여 이들 파라미터의 압력의존성을 고찰함으로써 반응에 대한 압력의 영향을 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. p-니트로벤질클로라이드(Special grade, Tokyo Kasei, Japan)를 ethyl ether에 용해시킨 다음 재결정하였고, 에탄올(Special grade, E. Merck, Germany)을 Todd Column에서 분별증류하였으며 물은 이온교환수지를 통한 것을 재증류하여 비전도도가 1×10^{-7} mho·cm^{-1}인 증류수를 사용하였다. conductivity bridge(Fisher, Magic eye type Model 31)을 capacitor(cardwell No. 1626391)와 연결하였고, conductivity cell은 *Fig.* 1에 나타낸 것과 같이 제작하였는데 부피가 약 5 cm^{3}인 유리 실린더 속에 백금전극을 고정시키고 양끝에는 테프론 튜브를 연결하여 압력전달장치로 사용하였다. cell은 고압용기속에 넣어서 항온조에 의하여 실험온도를 유지시키고 압력측정[12]은 압력장치(NOVA제, Swiss)에 고압용기를 연결하여 행하였다.

반응속도의 결정. p-니트로벤질클로라이드의 가용매분해 반응의 결과로 이온이 생성되므로 반응용액의 전도도가 증가한다. 본 실험에서는 에탄올의 몰분율이 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5인 에탄올-물 혼합용매속에서의 가용매분해 반응

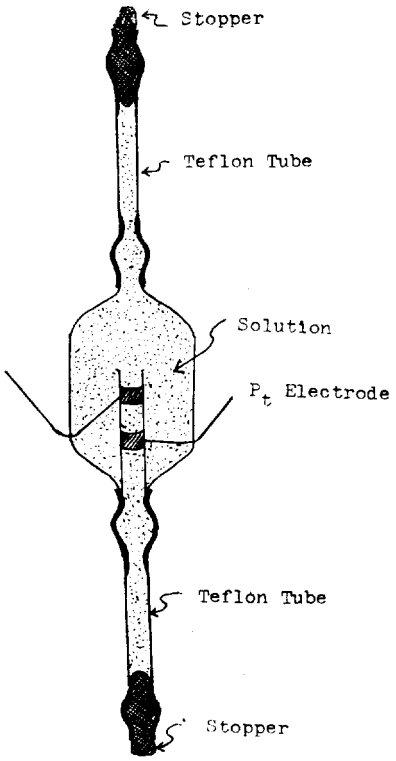

Fig. 1. Schematic drawing of the electroconductivity cell.

을 온도 50 및 60 °C로 각각 일정하게 유지된 항온조내에서 압력이 1, 200, 400, 800, 1200 bar로 유지된 저항측정용기에서 진행시켜 일정한 시간 간격으로 감소되는 반응용액의 저항을 측정함으로써 반응속도를 결정하였다[13]. 반응용액은 p-니트로벤질클로라이드의 농도가 1×10^{-3} mole·l^{-1}되게 하여 혼합용매중의 물의 농도가 훨씬 크므로 반응은 유사일차반응으로 관측되었다. 유사일차반응 속도상수는 Guggenheim plot[14]에 의하여 최소자승법으로 구하였다. 실측예로서 50 °C에서 몰분율이 0.3인 에탄올-물 혼합용매내의 p-니트로벤질클로라이드의 가용매분해 반응에 대한 시간(t)대 $\ln(R_t-R_{t+\Delta})/(R_t\cdot R_{t+\Delta})$를 각 압력에 대하여 plot 한 것이 *Fig.* 2에 나타나 있다. 여기서 R은 저항 Δ는 constant increment로서 반감기의 2~3배에 해당된 시간 간격을 나타낸다. 직선의 기울기로부터 구한 일차속도 상수는 1, 200, 400, 800 및 1200 bar에서 각각 6.14×

10^{-7}, 7.23×10^{-7}, 9.23×10^{-7}, 1.11×10^{-6} 및 1.33×10^{-6} sec^{-1} 이었다.

결과 및 고찰

실험한 온도, 압력 및 혼합용매의 조성에 따른 *p*-니트로벤질클로라이드의 유사일차반응 속도상수 k의 값을 *Table* 1에 종합하였다. k값은 압력과 온도의 상승과 더불어 증가하고 있고 에탄올의 몰분율이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

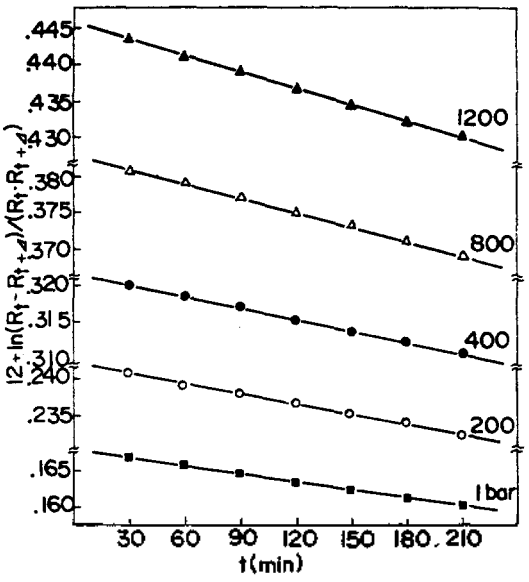

Fig. 2. Plot on the time dependence of $\ln(R_t-R_{t+\Delta})/(R_t-R_{t+\Delta})$ for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in 0.3 mole fraction ethanol-water mixture at 50 °C under various pressures.

k의 압력의존. 속도상수 k와 압력관계에 대한 정확한 이론식은 알려져 있지 않지만 다음과 같은 형태의 4가지식[15]이 주로 채택되고 있다.

$$\ln k = A + BP \tag{1}$$

$$\ln k = A + BP + CP^2 \tag{2}$$

$$\frac{\ln k/k_0}{P} = A + BP^{0.523} \tag{3}$$

$$\frac{\ln k_{n+1}/k_n}{P_{n+1}-P_n} = A + B\left(\frac{P_{n+1}+P_n}{2}\right) \tag{4}$$

Golinkin은 위의 실험식들의 상대적인 장점을 검토한 결과 에탄올-물 혼합용매에서의 벤질클로라이드의 가용매분해 반응에서는 2차함수꼴인 식 (2)가 가장 좋다는 것을 밝혔다. 이외에도 벤질클로라이드의 가용매분해 반응에 대한 $\ln k$ *vs.* P 관계를 이 4개의 식으로 분석하여 표준편차를 비교해 본 결과 역시 식(2)에서의 표준편차가 가장 작다는 것이 알려져 있다[10,16]. *Fig.* 3에서 보는바와 같이 본 실험의 결과에서 나타난 $\log k$ *vs.* P 관계는 직선이 아님을 알수가 있다. 이상과 같은 근거에 의하여 본 연구에서는 2차함수꼴인 식(2)를 채택하였다. 전이상태이론[17,18]에 의하면 반응의 활성화부피 $\Delta V^{\neq}$는 다음과 같이 속도상수의 압력의존성에 관계된다.

Table 1. Pseudo-first order rate constants. $10^6\,k\,sec^{-1}$ for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in aqueous ethanol.

Temp. (°C)	Press. (bar)	Mole fraction of ethanol					
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
50	1	5.62	1.96	0.952	0.614	0.288	0.198
	200	6.00	2.22	1.12	0.723	0.328	0.219
	400	6.20	2.46	1.29	0.923	0.356	0.240
	800	6.49	2.68	1.49	1.11	0.393	0.256
	1200	6.79	2.98	1.70	1.33	0.427	0.280
60	1	15.5	5.24	2.62	1.73	0.823	0.568
	200	16.6	5.90	3.07	2.03	0.940	0.632
	400	17.3	6.52	3.55	2.58	1.03	0.694
	800	18.0	7.17	4.08	3.10	1.13	0.735
	1200	18.7	7.87	4.61	3.69	1.20	0.798

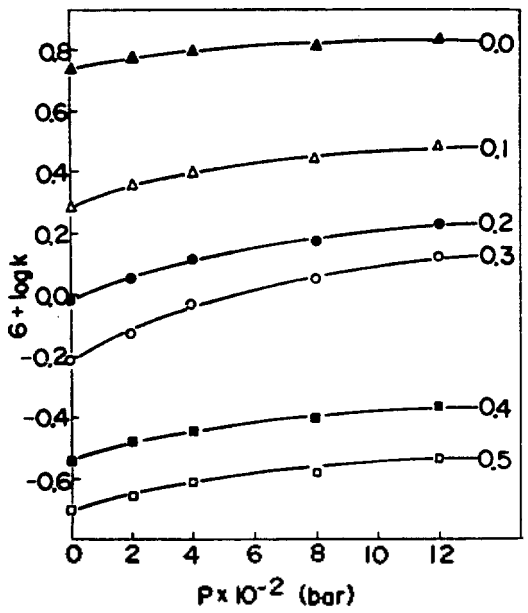

Fig. 3. Pressure dependence of log*k* for the solvolysis of p-nitrobenzyl chloride in various mole fractions of ethanol-water mixture at 50 °C.

$$\Delta V^{*}=-RT(\partial \ln k/\partial P)_{T} \qquad (5)$$

식 (2)와 식 (5)로부터 다음과 같은 식이 유도되고 ΔV^{*}를 계산할 수가 있다.

$$\Delta V^{*}=-RT(B+2CP) \qquad (6)$$

실제로 ΔV^{*}는 압력의 함수로서 보통은 대기압(0가압)하에서의 활성화부피 ΔV_0^{*}를 사용하게 된다[19].

$$\Delta V_0^{*}=-RTB \qquad (7)$$

ΔV^{*}의 압력 의존성은 압력에 관한 식(6)을 미분함으로써 다음과 같이 주어진다.

$$(\partial \Delta V^{*}/\partial P)_{T}=-2RTC \qquad (8)$$

식(2)의 계수 A, B 및 C는 $\ln k$와 P의 관계로부터 최소자승법에 의하여 구하고 B와 C의 값으로부터 식 (7)과 식 (8)에 의하여 ΔV_0^{*}와 $(\partial \Delta V^{*}/\partial P)_{T}$를 각각 계산하여 *Table* 2에 종합하였다.

Table 2에서 ΔV_0^{*}가 모두 음의 값을 나타내고 있는 것은 p-니트로벤질클로라이드가 전이상태에서는 더 강한 쌍극자 상태로 되기 때문에 초기상태보다는 용매환경의 직접적인 영향으로 인하여 electrostriction이 증가했음을 의미한다. 혼합용매의 조성에 따라 변하는 ΔV_0^{*}의 모습을 *Fig.* 4에 나타내었다. 에탄올의 몰분율이 0.0

Table 2. Activation volume and its pressure dependence for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in aqueous ethanol.

Temp. (°C)	Mole fraction of ethanol	$-\Delta V_0^{*}$ (ml·mole^{-1})	$10^3(\partial \Delta V^{*}/\partial P)_T$ (ml·mole^{-1}·bar^{-1})
50	0.0	5.87	4.02
	0.1	13.6	9.08
	0.2	18.4	12.2
	0.3	24.7	16.0
	0.4	13.2	9.76
	0.5	11.0	7.64
60	0.0	6.67	5.23
	0.1	13.3	9.35
	0.2	19.4	13.9
	0.3	25.2	16.6
	0.4	14.5	11.9
	0.5	11.9	8.25

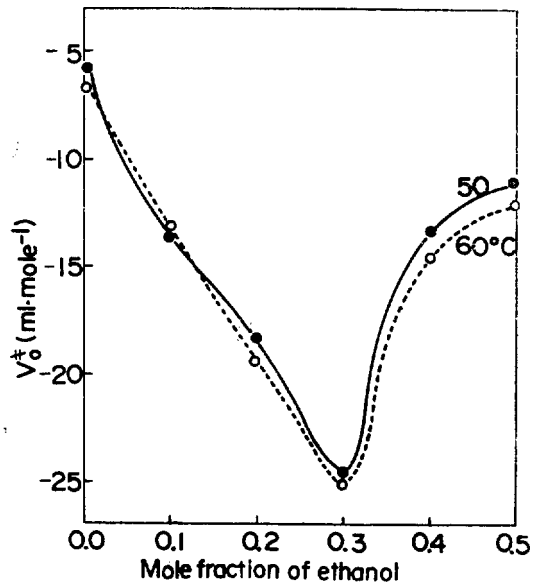

Fig. 4. Activation volume as a function of mole fraction ethanol for the solvolysis of *p*-nitrobenzyl chloride in aqueous ethanol.

(순수한 물)에서부터 에탄올성분이 증가함에 따라 $|\Delta V_0^*|$은 증가하다가 몰분율이 0.3에서부터는 다시 감소하고 있는데 이것은 혼합용매의 구조변화 현상으로 설명할 수가 있다. 즉 용매가 순수한 물일 경우 물분자들은 수소결합에 의하여 단단한 구조를 이루기 때문에 electrostriction의 효과가 크지 못하지만 에탄올분자가 섞이게 되면 용매중에 hole이 생기게 되므로 electrostriction의 효과는 커지게 된다. 그러나 에탄올의 분자수가 더욱 증가하게 되면 hydrolysis보다는 ethanolysis가 더 우세하게 되어 에탄올분자에 의한 electrostriction이 주로 나타나게 될 것으로 생각된다. 따라서 에탄올-물 혼합용매에서의 *p*-니트로벤질클로라이드의 가용매분해 반응은 에탄올의 몰분율이 0.3이하인 혼합용매에서는 주로 hydrolysis에 의하여 진행되고, 에탄올의 몰분율이 0.3이상인 경우는 주로 ethanolysis에 의하여 진행된다는 것을 알수가 있다. ΔV^*의 압력의존성 $-(\partial\Delta V^*/\partial P)$를 활성화압축률이라 부르는데 다음과 같이 정의할 수가 있다.

$$-(\partial\Delta V^*/\partial P)=-(\partial\bar{V}_t/\partial P)+(\partial\bar{V}_g/\partial P) \quad (9)$$

여기서 $-(\partial\bar{V}_t/\partial P)$ 및 $-(\partial\bar{V}_g/\partial P)$는 각각 전이상태와 초기상태의 분몰랄압축율이다[20]. *Table* 2에서 $(\partial\Delta V^*/\partial P)$는 모두 양의 값을 나타내고 있으며 이것은 압력이 증가함에 따라 ΔV^*의 변화율은 감소하는 것을 의미한다. 또 온도가 높으면 활성화압축율이 감소하는 것도 보여주고 있다. *Fig.* 5는 $(\partial\Delta V^*/\partial P)$에 대하여 용매조성의 효과를 나타낸 것인데 에탄올의 몰분율이 0.3일때 $(\partial\Delta V^*/\partial P)$의 값이 최대를 보이고 있다. 즉 순수한 물에서부터 0.3몰분율까지는 에탄올의 성분이 증가함에 따라 식 (9)의 $-(\partial\bar{V}_t/\partial P)$가 $-(\partial\bar{V}_g/\partial P)$에 비해서 점점 더 작아지고 있으므로 이것은 강하게 쌍극자를 형성한 전이상태 주위의 억압된(electrostricted) 용매층(solvent shell)이 초기상태 주위의 solvent shell보다도 점점 더 단단해지게 된다는 것을 의미한다. 따라서 에탄올의 몰분율이 0.3일때 용매의 구조는 가장 엉성하고 그 결과 전이상태의 electrostriction이 가장 강하게 나타난다는 것을 알수가 있다.

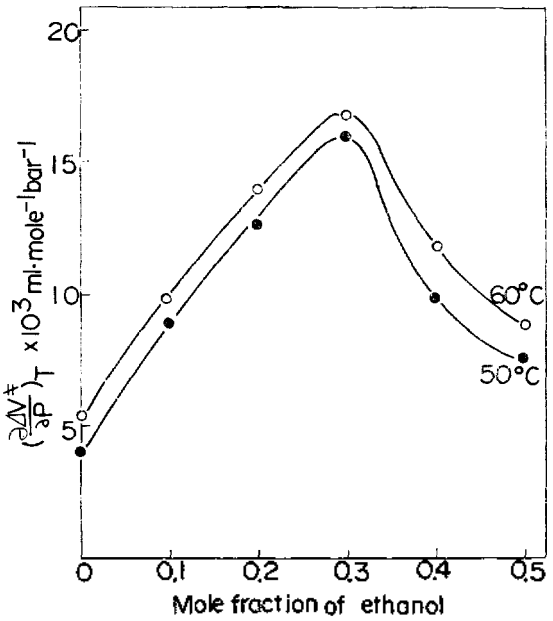

Fig. 5. Pressure dependence of activation volume as a function of solvent composition.

k의 온도의존. 전이상태이론에 의하면 속도상수 k의 온도의존식에 의하여 다음과 같이 활성화 엔탈피 ΔH^*와 엔트로피 ΔS^*를 구할 수가 있다.

$$\Delta H^*=R\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)\ln\frac{k_2T_1}{k_1T_2} \quad (10)$$

$$\Delta S^*=\frac{\Delta H^*}{T}+R\ln\frac{hk}{\kappa T} \quad (11)$$

여기서 h는 planck상수이고 κ는 Boltzmann상수이다. 이들 식에 의하여 계산된 ΔH^*와 ΔS^*의 값들을 *Table* 3에 종합하였다. *Table* 3에서 보는 바와 같이 ΔH^*와 ΔS^*는 각각 비슷한 값을 나타내고 있고 압력의 변화에 대해서는 거의 일정한 값들이지만 용매의 조성에 따라서는 어느정도 차이를 나타내고 있다. ΔH^*와 ΔS^*의 용매조성에 따르는 변화를 *Fig.* 6과 *Fig.* 7에 각각 도시하였다. 전반적으로 볼때에 ΔH^*는 비교적 큰 값들이고 $-\Delta S^*$는 작은 값들이지만 0.1몰분율에서는 다른 조성에 비해서 ΔH^*는 작고 $-\Delta S^*$는 큰 값을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 본 연구의 경우 전체적으로 볼때는 반응이

Table 3. Activation enthalpy and entropy for the solvolysis of p-nitrobenzyl chloride in aqueous ethanol.

Parameter	Press. (bar)	Mole fraction of ethanol					
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\Delta H^{\neq}$ (kcal·mole^{-1})	1	21.1	20.4	21.0	21.5	21.8	21.9
	200	21.1	20.2	21.0	21.4	21.9	22.0
	400	21.2	20.2	21.0	21.4	22.0	22.0
	800	21.2	20.3	20.9	21.3	21.9	21.9
	1200	21.0	20.0	20.6	21.1	21.5	21.7
$-\Delta S^{\neq}$ (e.u)	1	17.5	21.7	21.3	20.5	21.2	21.6
	200	17.1	22.0	21.1	20.6	20.7	21.1
	400	16.8	21.8	20.6	20.2	20.2	20.7
	800	16.9	21.2	20.5	19.9	20.3	21.1
	1200	17.2	21.8	21.3	20.1	21.3	21.4

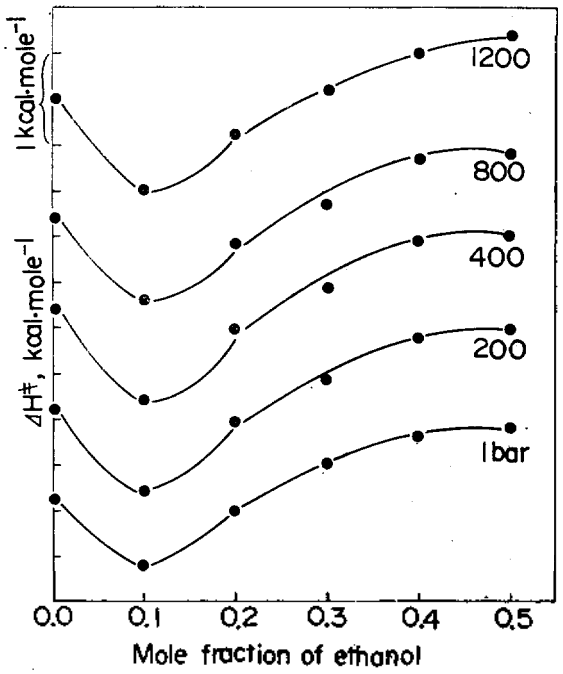

Fig. 6. Solvent composition dependence of activation enthalpy for p-nitrobenzyl chloride solvolysis in ethanol-water mixtures at various pressures.

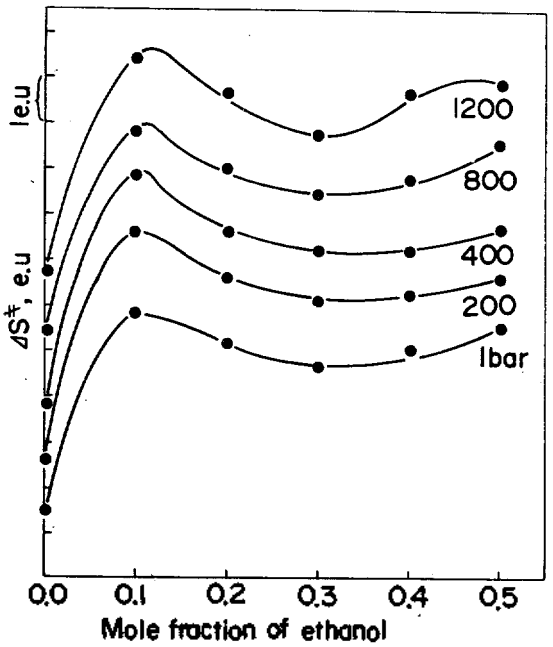

Fig. 7. Solvent composition dependence of activation entropy for p-nitrobenzyl chloride solvolysis in ethanol-water mixtures at various pressures.

주로 S_N1형의 메카니즘에 의하여 진행되는 것으로 볼 수가 있으나 0.1 몰분율인 혼합용매 내에서는 S_N2형의 반응성이 증가하였음을 보여주는 결과라 할 수 있다[21]. *Fig.* 4, 6 및 7에서 보는 바와같이 $\Delta V_0^{\neq}$의 extremum은 $\Delta H^{\neq}$나 $\Delta S^{\neq}$보다는 에탄올의 농도가 더 높은 곳에서 나타나고 있다. 이것은 만일 extremum이 나타나는 원인이 $\Delta V_0^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ 및 $\Delta S^{\neq}$에 대해서 모두 같다면 $\Delta V_0^{\neq}$에 있어서 extremum이 나타나도록하는 인자(factor)는 $\Delta H^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$에 있어서의 인자와는 또 다른 용매조성에 관한 의존성을 포함하고 있다는 것을 나타내주고 있다. 이러한 사실은 아마도 $\Delta V_0^{\neq}$의 거동이 $\Delta H^{\neq}$나 $\Delta S^{\neq}$보다는 더 직접적으로 용매구조에 의하여 영향을 받

기 때문인 것으로 생각되며, Mitchell[22]에 의하면 에탄올이 물과 혼합될 때의 excess thermodynamic parameter는 에탄올의 몰분율이 0.2와 0.4 사이에서 extremum을 나타낸다.

활성화파라미터의 열역학관계. 본 연구에서 속도상수 k의 압력과 온도의존성으로부터 얻어진 활성화 파라미터, ΔV_0^*, ΔH^* 및 ΔS^*들을 다음의 고전열역학관계식에 적용하여 검토해 볼 수가 있다.

$$(\partial \Delta S^*/\partial P)_T = -(\partial \Delta V^*/\partial T)_P \quad (12)$$

$$(\partial \Delta H^*/\partial P)_T = \Delta V^* - T(\partial \Delta V^*/\partial T)_P \quad (13)$$

사실상, 식(12)와 식(13)의 파라미터들은 측정된 반응속도의 2차 도함수이고 이들은 반응속도, 압력 및 온도를 측정하는데 있어서 누적된 오차에 지배되므로 그 전체적인 오차는 대단히 크리라는 것은 곧 짐작할 수가 있다.

활성화엔탈피와 엔트로피를 압력에 대하여 도시한 것이 *Fig.* 8과 9에 나타나 있는데 ΔH^* *vs.* P와 ΔS^**vs.* P는 거의 곡선형으로 되어 있다. 이러한 곡선에서는 엔탈피의 압력의존성 $\partial \Delta H^*/\partial P$와 엔트로피의 압력의존성 $\partial \Delta S^*/\partial P$의 값을 구하는데 있어서 어려움이 많기 때문에 그 값의 크기보다는 *Fig.* 8과 9의 대기압에서의 기울기부호로써 검토대상으로 삼고 결과를 *Table* 4에 종합하였다. 또 본 연구에서의 활성화부피는 50와 60 °C에서 결정되었으므로 각용매의 조성에서 얻어진 $\partial \Delta V_0^*/\partial T$의 값도 *Table* 4에 나타내었다. *Table* 4에서 보는바와 같이 $\partial \Delta V_0^*/\partial T$의 값은 용매조성의 변화에 대해서 매우 예민하다는 것을 알수가 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 $\partial \Delta S^*/\partial P$의 값은 구할 수가 없지만 그 부호는 결정되었는데 *Table* 4에서 $\partial \Delta S^*/\partial P$와 $-(\partial \Delta V_0^*/\partial T)$의 부호는 각 용매의 조성에서 모두 같게 나타나고 있으므로 식(12)에서 요구하는 Maxwell 관계를 만족시키고 있다. 또한 $\Delta V_0^* - T(\partial \Delta V_0^*/\partial T)$를 계산하여 *Table* 4에 나타내었는데, $\partial \Delta H^*/\partial P$의 값도 역시 얻을 수가 없으나 그 부호는 결정할 수가 있으므로 그 결과를 종합하면 $\partial \Delta H^*/\partial P$와

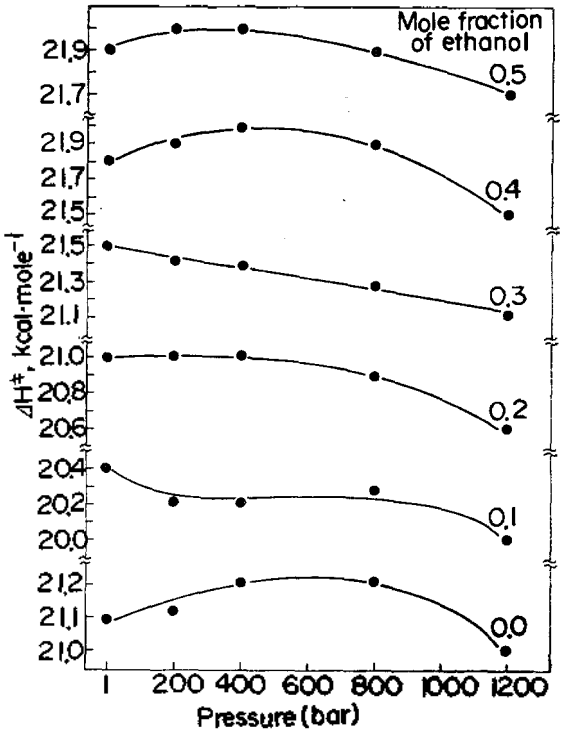

Fig. 8. Pressure dependence of activation enthalpy at various ethanol mole fractions.

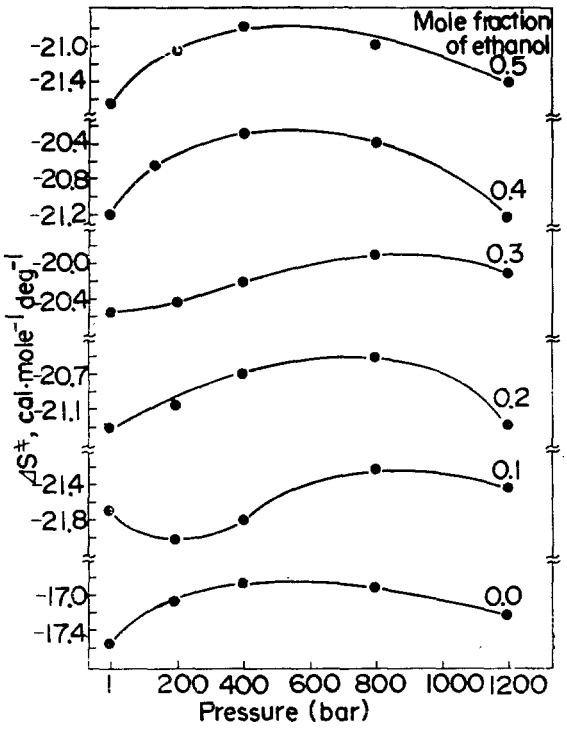

Fig. 9. Pressure dependence of activation entropy at various ethanol mole fractions.

Table 4. The relative signs of $\partial\Delta V_0^*/\partial T$, $\partial\Delta S^*/\partial P$, $\Delta V_0^* - T(\partial\Delta V_0^*/\partial T)$ and $\partial\Delta H^*/\partial P$ at 50°C and atmospheric pressure.

Mole fraction. of ethanol	ΔV_0^*	$-T(\partial\Delta V_0^*/\partial T)$	$\partial\Delta S^*/\partial P$	$\partial\Delta H^*/\partial P$	$\Delta V_0^* - T(\partial\Delta V_0^*/\partial T)$
0.0	− 5.87	+26	+	+	+20
0.1	−13.6	−10	−	−	−24
0.2	−18.4	+32	+	+	+14
0.3	−24.7	+16	+	−	− 9
0.4	−13.2	+42	+	+	+29
0.5	−11.0	+29	+	+	+18
		Maxwell relationship		Maxwell relationship	

$\Delta V_0^* - T(\partial\Delta V_0^*/\partial T)$의 부호는 식(13)과 일치하고 있음을 알 수가 있다. 열역학파라미터에 대한 식(12)와 식(13)의 타당성을 엄격하게 조사할 수 있는 수치를 얻어내는 것이 현재로서는 불가능하지만 반응속도의 복합 2차 도함수에서 얻어진 부호들이 Maxwell 관계를 만족시키고 있는 것은 본 연구에서 반응속도의 압력과 온도의존성으로부터 얻은 활성화파라미터들이 진실된 것임을 입증시켜주는 결과라하겠다. 또한 본 연구의 열역학계에 대한 Maxwell 관계의 타당성은 실제상태의 열역학을 운동론적인 계에 적용시킬 수 있다는 것을 입증해주고 있다.

REFERENCES

1. P. W. Bridgman, "The Physics of High Pressure", Bell, London, 1952.
2. M. G. Gonikberg and A. L. Kitaigorodsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **122**, 231 (1958).
3. S. D. Hamann, "High Pressure Physics and Chemistry", Vol. 2, P. 191, R. S. Bradley, Ed., Academic Press, New York, 1963.
4. W. J. le Noble, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 920 (1976).
5. (a) J. B. Hyne, R. Wills and R. E. Wonkka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2914 (1962); (b) J. B. Hyne and R. Wills, *ibid.*, **85**, 3650 (1963).
6. J. B. Hyne, H. S. Golinkin and W. G. Laidlaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2104 (1966).
7. H. S. Golinkin, I. Lee and J. B. Hyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1307 (1967).
8. Moyra J. Mackinnon, A. B. Lateef and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **48**, 2025 (1970).
9. Digby D. Macdonald and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **48**, 2494 (1970).
10. S. J. Dickson and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 2394 (1971).
11. A. Sera, *et al.*, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **46**, 3864 (1973); **47**, 704 (1974); **47**, 881 (1974).
12. H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N. F.*, **96**, 177 (1975).
13. R. E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **33**, 1536 (1955).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
15. H. S. Golinkin, W. G. Laidlaw and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
16. A. Kivinen and A. Vütala, *Suomen Kemistilehti*, (B) **40**, 19 (1967).
17. M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
18. S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "Theory of Rate Process", McGraw-Hill, New York, 1941.
19. W. J. le Noble, "Progress in Phys. Org. Chem.", Vol. 5, A. Streitwieser and R. W. Jaft, Ed., Interscience Publishers, New York, 1967.
20. H. S. Harned and B. B. Owen, "Phys. Chem. of Electrolytic Solutions", 3rd Ed., Reinhold, New York, 1958.
21. D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
22. A. G. Mitchell and W. F. K. Wynne-Jones, *Discussion Faraday Soc.*, **15**, 161 (1953).