

이성분 혼합용매에서 염화 안트라퀴논-2-카르보닐의 가용매 분해반응^{1,2}

李鍾八·成大東·嚴泰燮[†]·李益春*·孫世哲*

동아대학교 이과대학 화학과

*인하대학교 이과대학 화학과

(1984. 12. 24 접수)

Solvolysis of Anthraquinone-2-Carbonyl Chloride in Binary Solvent Mixtures^{1,2}

Jong Pal Lee, Dae Dong Sung, Tae Sup Uhm[†], Ikchoon Lee* and Se Chul Sohn*

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 600-02, Korea

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received December 24, 1984)

요 약. 메탄올-아세토니트릴, 메탄올-아세톤, 에탄올-아세토니트릴 및 에탄올-아세톤의 이성분 혼합용매에서 2-염화 안트라퀴논 카르보닐의 가용매분해반응 속도상수를 전기전도도법으로 측정하였다. 메탄올-아세토니트릴 이성분 혼합용매에서는 메탄올의 몰분율 $X_{MeOH}=0.73\sim 0.81$ 에서, 메탄올-아세톤 이성분 혼합용매에서는 메탄올의 몰분율 $X_{MeOH}=0.83$ 에서 각각 최대 반응속도 현상이 나타났다. Kivinen 관계식과 Grunwald-Winstein 관계식등의 적용으로부터 본 반응이 S_N2 형태의 반응메카니즘으로 진행함을 알 수 있었다. Taft의 분광용매화 관계식의 적용으로부터 메탄올-아세토니트릴 및 메탄올-아세톤 혼합용매에서는 용매의 수소결합주계효과(α)와 극성-편극성 효과가 중요하게 작용함을 알 수 있었으며, 에탄올의 이성분 혼합용매에서는 용매의 수소결합주계 효과만이 반응에 크게 기여함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The rate constants for the solvolysis of anthraquinone-2-carbonyl chloride in binary solvent mixtures, methanol-acetonitrile, methanol-acetone, ethanol-acetonitrile and ethanol-acetone, have been studied by means of conductometry. Maximum rate phenomena were observed at the methanol mole fraction, $X_{MeOH}=0.73\sim 0.81$ for methanol-acetonitrile and at $X_{MeOH}=0.83$ for methanol-acetone mixtures. The Kivinen and Grunwald-Winstein plots indicated that the reaction proceeds *via* S_N2 type mechanism. Application of Taft's solvatochromic correlation on the solvolysis rate revealed that both α and π^* are important for reactions in methanol-acetonitrile and methanol-acetone mixtures, while only α influences significantly on the rate in ethanol-acetonitrile and ethanol-acetone mixtures.

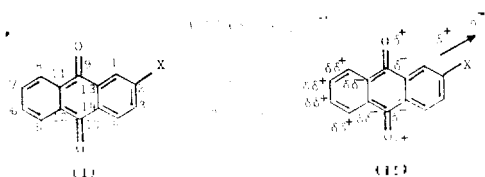
서 론

방향족 할로젠화 아실유도체들의 가용매분해 반응이나 친핵성 치환반응에 관한 연구는 주로 벤젠 유도체나 나프탈렌 유도체가 연구 대상이

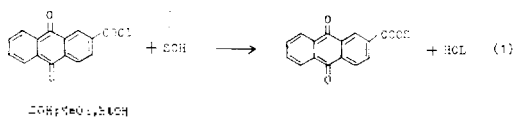
되어 논의되어 왔다³⁻⁸.

2-염화 안트라퀴논 카르보닐 (Anthraquinone-2-Carbonyl Chloride, 2-AQC)은 염화 벤조일의 벤젠 고리에 5~12위치의 탄소원자들이 불포화된 하나의 열사슬로 붙어있는 구조 I ($X=COCl$)

로 간주할 수 있다⁹. 구조적인 면으로 볼 때 Hruska¹⁰와 Smith¹¹ 등은 SCS(substituent chemical shift)의 자료 해석으로부터 9,10-위치 카르보닐의 주위 환경과 2-위치에 치환된 치환체(X)들 사이의 입체 상호작용때문에 안트라퀴논의 편극효과가 구조 II와 같이 나타날 것이라고 예상한 바 있다.



한편 고리화합물에 치환된 염화 카르보닐 화합물의 가용매 분해반응 및 친핵성 치환반응은 S_N2^{4-6} 또는 $S_A N^7$ 메카니즘으로 진행된다고 논의되고 있으나 S_N2 형태의 메카니즘으로 진행된다는 것이 타당하다는 쪽으로 기울고 있다^{6,8}. 방향족 할로젠화 아실유도체에 관한 많은 연구에도 불구하고 2-AQC의 가용매 분해반응에 대한 메카니즘 및 용매효과에 관한 연구는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 입체 상호작용때문에 생긴 편극효과가 반응속도에 크게 영향을 줄 것으로 예상되는 2-AQC의 가용매 분해반응을 양성자성 용매인 메탄올 및 에탄올과 반양성자성 용매인 아세토니트릴 및 아세톤으로 만든 각각의 이성분 혼합용매계에서 수행하여 그 결과로부터 2-AQC 가용매 분해반응(1)의 반응 메카니즘 및 용매효과를 연구하였으며 2-염화 안트라센 카르보닐 (Anthracene-2-carbonyl chloride, 2-AC) 및 2-AQC의 확장 Hückel MO (EHMO) 계산 결과와 실험 결과의 경향성을 비교 검토하였다.



실 험

1. 시약. 2-AQC는 동경화성 특급시약을 정제하여 사용하였다. 메탄올은 Evers 법¹²에 따라 재증류하여 사용하였으며 에탄올은 Merck GR을

그대로 사용하였다. 아세토니트릴은 Danyluk 법¹³에 따라 오산화인(P_2O_5)으로 부터 재증류한 것을 사용하였으며 아세톤은 무수 황산칼슘으로 탈수하여 분별증류한 것을 사용하였다.

2. 반응속도 측정. 반응기질 원액은 2-AQC를 무수 아세톤에 녹여 0.05 몰농도로 하였다. 반응속도 측정은 숫자식 전기전도도계 To-A CM2-A형으로 측정하였으며 이때 사용한 전극의 용기상수는 0.985cm^{-1} 이었다. 항온조는 Julabo F-20을 사용하였으며 온도 정밀도는 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이었다. 혼합용매에 대한 반응기질의 초기농도는 4.98×10^{-4} 몰농도이었으며 전술한 가용매분해반응에서 유사 1차 반응속도상수는 Guggenheim식¹⁴으로부터 구하였다. 반응속도상수의 실험오차는 $\pm 5\%$ 이내 이었다. 본반응의 활성화과라미터는 문헌⁵의 방법대로 구하였다.

3. 반응 생성물 확인. 2-AQC의 가용매 분해반응 생성물인 에스테르 화합물의 확인에는 ^1H nmr은 Varian EM-360A를 사용하였으며 IR 측정에는 Perkin Elmer 680을 사용하였고 녹는점 측정은 Mettler FP-61을 사용하였다. 이때 2-AQC의 에스테르 확인 자료는 다음과 같다.
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{COOCH}_3$: mp, 161.3°C ; ^1H nmr, δ^{CDCl_3} = 4.2ppm ($-\text{CH}_3$); IR, 1245cm^{-1} (C—O—C).
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$: mp, $145\sim 146^\circ\text{C}$ (ref. ¹⁵ 147°C); ^1H nmr, δ^{CDCl_3} = 4.15ppm ($-\text{C}_2\text{H}_5$); IR, 1125cm^{-1} (C—O—C).

결과 및 고찰

각 이성분 혼합용매계에서 구한 2-AQC의 가용매 분해반응 속도상수를 Table 1에 요약하였다. 반응속도 상수는 혼합용매의 알코올 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 메탄올의 이성분 혼합용매계에서는 최대 가용매 분해반응속도 현상이 나타나고 있다. 즉 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서는 메탄올의 몰분율이 0.73~0.81 (70~80 v/v% MeOH) 부근에서 최대 반응속도 현상이 나타나며 메탄올-아세톤 혼합용매계에서는 메탄올의 몰분율이 0.83 (80v/v% MeOH) 부근에서 최대 반응속도 현상이 나타나고 있다. 메탄올-아세토니트릴 혼

Table 1. Pseudo-first order rate constants ($k_1 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$) for solvolysis of anthraquinone-2-carbonyl chloride in various binary solvent mixtures

Solvent	ROH (v/v%)	Temp. °C						
		-20.0	-17.5	-15.0	-12.5	-10.0	-5.0	0.0
MeOH—MeCN	100	5.18	6.15	7.61	9.31	11.2		
	90	5.67	7.00	8.45	10.8	13.2		
	80	5.70	7.55	9.85	13.1	17.5		
	70	5.88	7.31	9.31	11.9	14.5		
	50	4.56	5.69	6.42	8.64	10.2		
	30	2.72	3.27	4.24	4.92	5.97		
	20	1.92	2.33	2.66	3.39	3.93		
MeOH—(Me) ₂ CO	90	6.46	8.02	9.67	12.3			
	80	7.59	9.46	11.7	15.2			
	70	6.33	7.86	9.54	12.1			
	50	5.23	6.35	7.73	9.87			
	30	2.54	2.95	3.90	4.60			
EtOH—MeCN	90			16.0		23.9	42.2	
	80			12.2		17.7	29.6	
	70			9.21		12.6	19.9	31.0
	50			5.20		7.68	11.0	15.8
	30			4.57		5.77	7.80	10.3
EtOH—(Me) ₂ CO	90			3.01		5.67	6.75	10.8
	80			1.81		2.84	3.80	6.12
	70			1.48		1.83	2.95	4.09
	50			0.980		1.36	1.90	2.58
	30			0.730		1.01	1.24	1.60

합용매에서의 최대 반응속도 현상은 본 반응 뿐만 아니라 다른 S_N1 또는 S_N2 형태의 가용매 분해반응에서도 나타나고 있으며^{2,5,6,16} 이러한 현상은 최대 반응속도가 나타나는 위치에서 용매의 수소결합주계 효과(α)와 극성-편극성 효과(π^*)가 동시에 크게 작용하기 때문인 것으로 논의되고 있다.^{2,16} 즉, 70~80v/v% 메탄올-아세토나트릴 혼합용매 조성에서 메탄올의 고분자 사슬구조가 공용매인 아세토나트릴에 의해서 효과적으로 파괴되어 자유 메탄올의 양이 증가되기 때문에¹⁷ 자유 메탄올에 의한 용매의 수소결합주계 효과와 극성-편극성 효과의 증가로 인하여 반응속도의 최대 현상이 나타나게 된다고 설명할 수 있다. Table 1에서 반응온도가 높아질수록 최대 반응속도의 증가 폭이 커지는 것은 높은 온도의 혼합용매에서는 메탄올의 수소결합

구조의 파괴가 가속화되어 이탈기와 반응할 수 있는 자유 메탄올의 양이 증가하며 따라서 전이 상태 안정화가 크게 증가되기 때문으로 볼 수 있다. 에탄올의 이성분 혼합용매에서는 에탄올의 함량 감소에 따라 반응속도상수도 감소함을 보여주고 있다. 이러한 경향은 혼합용매중의 반양성자성 용매의 함량이 증가됨에 따라 단순히 에탄올의 함량 감소에 의한 용매의 친핵성의 감소가 반응속도에 영향을 미치지 때문으로 생각된다.

Table 2에는 각 이성분 혼합용매에서의 활성화 파라미터를 요약하였다. 활성화 파라미터는 전반적으로 혼합용매의 알코올 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보여주고 있으나 메탄올의 혼합용매에서는 ΔH^\ddagger 값이 최대 반응속도 현상이 나타나는 용매조성에서 가장 크게 나타

Table 2. Activation parameters^a and isokinetic temperatures (β) for solvolysis of anthraquinone-2-carbonyl chloride in various binary solvent mixtures

Solvent	ROH (v/v%)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (eu)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	β (°K) ^b
MeOH-MeCN	100	9.7	35	18.7	235
	90	10.7	31	18.7	($r=0.996$)
	80	14.3	27	18.5	
	70	11.6	27	18.6	
	50	10.2	33	18.8	
	30	10.0	35	19.0	
	20	9.1	40	19.3	
MeOH-(Me) ₂ CO	90	10.5	31	18.6	182
	80	11.5	27	18.5	($r=0.971$)
	70	10.7	31	18.6	
	50	10.5	32	18.7	
	30	10.3	34	19.1	
EtOH-MeCN	90	12.6	22	18.3	230
	80	11.3	28	18.4	($r=0.999$)
	70	10.6	31	18.6	
	50	9.5	37	18.9	
	30	6.9	47	19.0	
EtOH-(Me) ₂ CO	90	10.6	33	19.2	222
	80	10.4	35	19.4	($r=0.998$)
	70	8.6	42	19.5	
	50	8.4	44	19.8	
	30	6.6	51	19.9	

^aAt 258 °K. ^b r =correlation coefficients.

남을 알 수 있는데 이것은 증가된 용매의 수소 결합주게 효과에 의해서 반응기질의 결합질단이 크게 영향을 받기 때문에 ΔH^\ddagger 값이 크게 나타난다고 볼 수 있다. 일반적으로 가용매 분해반응에서는 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이에 일차 비례관계¹⁸가 성립함이 알려져 있으며 메탄올 및 에탄올의 이성분 혼합용매계에서도 이런 관계가 잘 나타나고 있음을 Fig.1에서 알 수 있다. Leffler¹⁸의 동속관계(isokinetic relationship)로부터 구한 동속온도, β 값을 Table 2에 요약하였다. 각 이성분 혼합용매계에서의 동속온도, β 값은 182~235°K로서 실험온도 258°K(-15°C) 보다 작은 값을 나타내고 있으며 따라서 2-AQC의 가용매 분해반응은 엔트로피에 의해 조절되는 반응이며

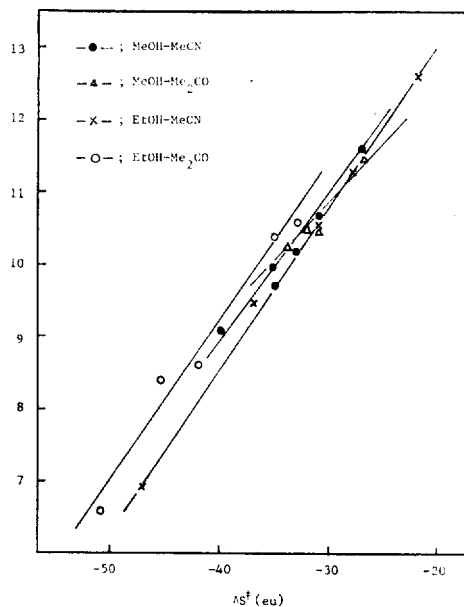


Fig. 1. Plots of entropy-enthalpy correlation for solvolysis of 2-AQC in various binary solvent mixtures.

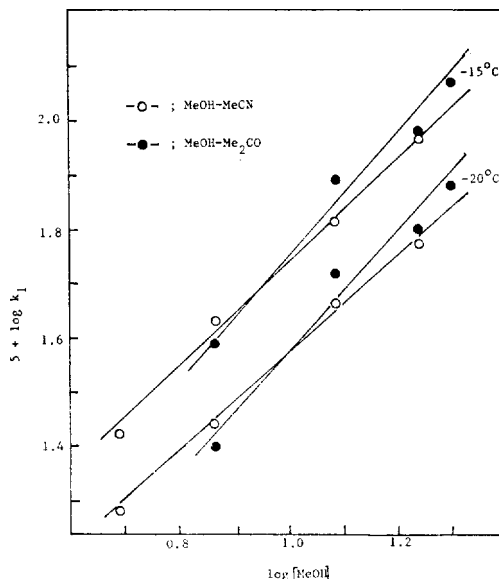


Fig. 2. Kivinen plots for solvolysis of 2-AQC in MeOH-MeCN and MeOH-Me₂CO binary solvent mixtures.

용매-용질사이의 상호작용이 크게 나타남을 알 수 있다¹⁸. 또한 Table 2에서 ΔH^\ddagger 값은 비교적 작은 양의 값이며 ΔS^\ddagger 값은 -22~-50eu의 큰

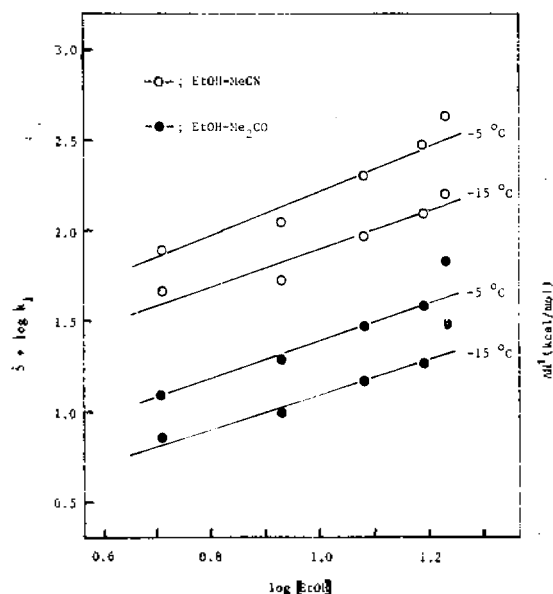


Fig. 3. Kivinen plots for solvolysis of 2-AQC in EtOH-MeCN and EtOH-Me₂CO binary solvent mixtures.

음의 값을 보여주는 것으로 부터 본 반응이 S_N2 메카니즘의 일반적인 경향을 보이고 있음을 알 수 있다¹⁹.

Fig. 2와 3에는 log k₁에 대한 log (ROH) 도시의 예를 나타냈으며 기울기에 해당하는 Kivinen의 n 값²⁰을 Table 3에 요약하였다. n 값은 몇가지 이유로 해서 ROH에 관한 완전한 반응차수로는 볼 수 없어도¹⁹ 메카니즘의 판단에 많은 도움을 준다. 그 예로 1분자 반응에서는 n 값이 6~7정도이며 2분자 반응에서는 n 값이 2~3보다 작은 값을 갖는다²⁰. Fig. 2와 3에서 메탄올-아세토니트릴 용매계를 제외하고는 좋은

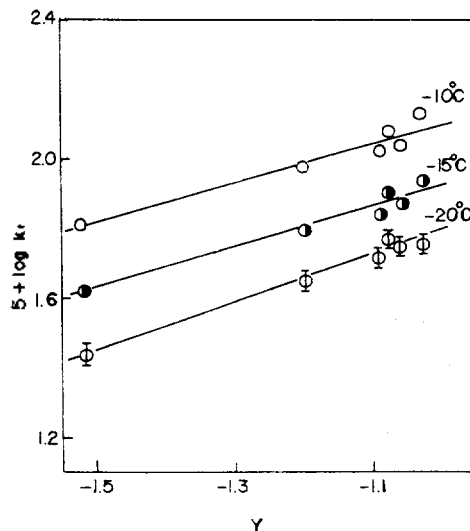


Fig. 4. Plots of log k₁ vs. Y(t-BuCl)-value for methanolysis of anthraquinone-2-carbonyl chloride in MeOH-MeCN binary solvent mixtures.

직선성을 보여주지 않지만 최소자승법으로 구한 값은 알코올 농도의 대수값이 대략 0.7~1.3인 메탄올의 이성분 혼합 용매계에서는 0.9~1.16의 값이며 에탄올의 이성분 혼합용매계에서는 1.14~1.59의 값을 보여주는 것으로 부터 (Table 3) 이와같은 혼합용매 조성에서는 본 반응이 S_N2 형태의 메카니즘으로 진행한다고 예상할 수 있다. Fig. 3에서 ROH의 함량이 많은 부분에서 직선에서 벗어나는 것은 용매에 의한 수소결합 주계 효과와 극성편극성 효과가 작용하여 전이 상태의 전하분산이 효과적으로 이루어짐과 동시에 이탈기와의 수소결합 능력이 증가되어 전이 상태가 안정화되기 때문으로 생각된다.

메탄올-아세토니트릴 혼합용매의 이온화 척도 Y 값¹⁶과 log k₁의 관계를 Fig. 4에 도시하였다.

Table 3. Kivinen n values for solvolysis of anthraquinone-2-carbonyl chloride in various binary solvent mixtures

Solvent	Temp. °C						
	-20.0	-17.5	-15.0	-12.5	-10.0	-5.0	0.0
MeOH-MeCN	0.90	0.94	0.97	1.02	1.03		
MeOH-Me ₂ CO	1.07	1.14	1.07	1.16			
EtOH-MeCN			1.14		1.26	1.50	1.27
EtOH-Me ₂ CO			1.16		1.34	1.39	1.59

Correlation coefficients; MeOH systems, r=0.992±0.007. EtOH systems, r=0.930±0.050.

Grunwald-Winstein 관계식²¹, $\log(k/k_0) = mY$, 에서 구한 직선의 기울기 m 값은 0.3~0.4이었으며 m 값의 크기로 부터 메탄올-아세토니트릴 혼합용매에서의 2-AQC가용매 분해반응은 S_N2 형태의 메카니즘으로 진행될 것임을 알 수 있다²².

또한 본 반응의 반응속도 자료와 메탄올-아세토니트릴 및 메탄올-아세톤 혼합용매에 대한 분광용매화 파라미터²²를 용매화 에너지 직선관계식²⁴, $\log k = \log k_0 + s\pi^* + a\alpha$, 에 적용하여 계수 a 와 s 의 비인 a/s 를 구하였으며 이를 Table 4에 요약하였다. a/s 값은 온도에 관계없이 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서는 0.46 정도의 값을 나타내며 메탄올-아세톤 혼합용매계에서는 0.18 정도의 값을 나타내는 것으로 부터 메탄올의 이성분 혼합용매에서의 2-AQC가용매 분해반응은 용매의 극성-편극성 효과(π^*)가 수소결합 주계(α) 효과보다 더 큰 정도로 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 2-AQC 자체가 이미 편극효과가 크게 나타난 상태이기 때문으로 생각되며 Dewar²⁵의 반응성상수 Nr 과 반응속도상수의 비교에서도 같은 효과가 나타남을 알 수 있다.

Table 5에서 BC(benzoyl chloride), 2-NC(naphthalene-2-carbonyl chloride) 및 2-AC의 Nr 과 반응속도상수를 비교하여 보았을 때 2-AC의 반응속도상수는 BC나 2-NC의 반응속도상수보다, 약간 증가된 값을 가질 것으로 예상된다. 그러나 Table 5의 2-AQC의 경우는 반응속도상수값이 BC나 2-NC보다 2배 이상 크게 증가한 것을 알 수 있으며 따라서 예측된 반응속도 자료와의 정성적인 비교이기는 하지만 2-AC에 비해 2-AQC는 9,10-위치의 카르보닐기에 의한 편극효과가 반응에 영향을 주어 반응속도가 크게 증가한 것으로 설명할 수 있다.

EHT 계산 결과로 부터 2-AC와 2-AQC의 염화 카르보닐기의 하전분포 및 C-Cl결합의 결합

Table 4. Solvatochromic coefficients s and a , and their ratio a/s for solvolysis of anthraquinone-2-carbonyl chloride

Solvent	Coeffi	Temp. °C				
		-20.0	-17.5	-15.0	-12.5	-10.0
MeOH-MeCN	s	6.73	7.86	7.79	9.43	10.2
	a	3.14	3.60	3.57	4.25	4.57
	a/s	0.47	0.46	0.46	0.45	0.45
	r	0.970	0.981	0.979	0.989	0.985
MeOH-Me ₂ CO	s	11.6	12.7	11.8	13.1	
	a	2.06	2.22	2.07	2.26	
	a/s	0.18	0.17	0.18	0.17	
	r	0.990	0.992	0.990	0.989	

r = correlation coefficients.

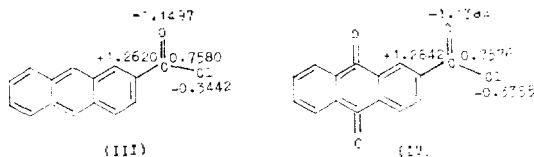
Table 5. Comparison of Dewar reactivity number, Nr , and first-order rate constants for solvolysis of ArCOCl at 25°C

Ar ^a	Nr^b	$k_1 \times 10^3 s^{-1}$ in MeOH	$k_1 \times 10^3 s^{-1}$ in 1:1 MeOH/(Me) ₂ CO
BC	2.31	4.50 ^c	1.45 ^d
2-NC	2.12	4.58 ^c	1.48 ^d
2-AC	1.89		
2-AQC		11.4 ^e	13.8 ^e

^a BC=benzoyl chloride, 2-NC=naphthalene-2-carbonyl chloride, 2-AC=anthracene-2-carbonyl chloride, 2-AQC=anthraquinone-2-carbonyl chloride. ^b reference 25. ^c reference 5. ^d G. Geuskens, M. Planchon, J. Nasielski and R.H. Martin, Helv. Chim. Acta, 42, 522 (1959). ^e This work. Calculated value from data at other temperatures.

차수 등을 (III)과 (IV)로 부터 정성적으로 비교하여 보았을 때 2-AC와 2-AQC사이의 결정적인 큰 변화는 보여주지 않으나 반응중심 탄소에는 2-AQC의 경우가 2-AC에 비해 양하전이 증가되었고 C-Cl결합의 overlap population이 감소되었으므로 S_N2 반응성이 커질 것이 예상된다.

이와같은 EHT 계산 결과의 경향과 Smith¹¹ 등이 제시한 실험적인 자료의 결과 등으로 미루어 볼때 2-AQC는 인접 카르보닐기에 의한 편극효과 증대로 인해서 2-AC보다 반응성이 증가되리라 예상되며 본 반응은 앞서 논의한 용매변화에 따른 선택성 파라미터의 변화 및 활성화 파라미터 변화 등으로 부터 기질-이탈기사이의 결합



합결단보다 친핵체-기질사이의 결합형성이 우세한 전이상태 구조를 갖는 associative S_N2 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Nucleophilic substitution at a carbonyl carbon atom (part 17).
2. Part 16: I. Lee, N. I. Kim and S.C. Sohn, *Tetrahedron letters*, **23**, 4723 (1983).
3. S. Patai, "The Chemistry of Acyl Halides," Interscience, London, 1972.
4. D.N. Kevill and F.D. Foss, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5054 (1969).
5. S.K. Yoon, T.S. Uhm and D.D. Sung, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 347 (1980).
6. I. Lee, I.S. Koo, S.C. Sohn and H.H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3**, 92 (1982).
7. S. Fisichella and G. Alberghina, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 567 (1978).
8. Reference 3, Chap. 6.
9. Y. Berger, M. Berger-Deguee and A. Castonguay, *Org. Magn. Reson.*, **15**, 244, 303 (1981).
10. F. Hruska, H. M. Hutton and T. Schaefer, *Can. J. Chem.*, **43**, 2392 (1965).
11. W.B. Smith and T.W. Proulx, *Org. Magn. Reson.*, **8**, 439 (1976).
12. E.C. Evers and A.G. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1739 (1951).
13. G. J. Janz and S.S. Danyluk, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3846 (1959).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
15. B. Prager, P. Jacobson, P. Schmidt and D. Stern, "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie," Berlin, Vol. 10, 1927, p. 836.
16. I. Lee, B-S. Lee, I.S. Koo and S.C. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 189 (1983).
17. M.C.R. Symons, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 179 (1981).
18. J.E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Organic Reactions," John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1963.
19. A. Frost and R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism," Wiley, New York, 1961, 2nd ed., Chap. 7.
20. A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
21. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
22. G.W. Klumpp, "Reactivity in Organic Chemistry," John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1982, Chap. 3.
23. (a) I. Lee, S. La, B-S. Lee and S.C. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 210 (1984); (b) I. Lee, unpublished results.
24. M. J. Kamlet, J.L.M. Abboud and R.W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
25. M. J. S. Dewar, "The PMO Theory of Organic Chemistry," McGraw-Hill Book co., New York, N.Y., 1969.