

MeOH-MeCN 혼합용매계에서 할로젠화 벤질과 피리딘 사이의 친핵성 치환반응

宋鎭鳳 · 李奎春*

경기대학교 이과대학 화학과

*인하대학교 이과대학 화학과

(1984. 4. 25 접수)

Nucleophilic Substitution Reactions of Benzyl Halides with Pyridines in MeOH-MeCN Mixtures

Ho Bong Song and Ikchoon Lee*

Department of chemistry, Kyoung-Gi University, Suweon 440-760, Korea

*Department of chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 25, 1988)

요 약. 메탄올-아세토니트릴 혼합 용매계에서 할로젠화 벤질(파라 치환된 브롬화 벤질과 요오드화 벤질)과 피리딘 사이의 친핵성 치환반응을 속도론적으로 연구 하여 반응 메카니즘을 밝혔다. 치환기 상호 작용 계수 ρ_{XY} 값으로부터 할로젠화 벤질과 피리딘 사이의 반응은 전이 상태에서 dissociative S_N2 메카니즘으로 진행 되고 있음을 알 수 있었다.

Hammett (ρ_X , ρ_Y) 값, Brønsted β_N 값, 분광 용매화 관계식의 계수 a , s 및 a/s 값을 이용하여 비교 하였다. PES 모형과 QM 모형의 분석결과는 QM 모형 해석에 잘 적용 됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Kinetic studies for the nucleophilic substitution reactions of benzyl halides(para-substituted benzyl bromides and benzyliodide) with substituted pyridines in MeOH-MeCN mixtures have been carried out in order to elucidate the reaction mechanism. Cross interaction coefficient, ρ_{XY} values suggested that the reactions between benzylhalides and substituted pyridines exhibit an dissociative S_N2 mechanism. Hammett (ρ_X , ρ_Y), Brønsted β_N and solvatochromic correlation coefficient a , s , a/s values were illustrated. Kinetic results were compared between potential energy surface model and quantum mechanical model. The quantum mechanical approach showed to be consistent with kinetic results.

서 론

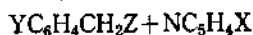
할로젠화 벤질의 친핵체 치환 반응은 S_N1 - S_N2 경계 반응 메카니즘으로 진행 된다는 면에서 연구 되고 있다¹ 반응 메카니즘 및 전이 상태의 구조는 치환기 효과², 이탈기 효과³, 용매효과⁴, 및 동위 원소 효과⁵ 등을 이용하여 논의 하여 왔다.

최근에는 Harris⁶ 등이 PES 모형을 pross와

shaik^{10,7} 등은 QM 모형을 이용 하였고 Taft⁸ 등은 분광 용매화 관계식으로 용매 효과를 논의 하였다. 또한 Lee^{9,10} 등은 여러 치환기들 사이의 상호 작용 계수(Cross Interaction Coefficient) ρ_{ij} 를 구하여 전이 상태 구조변화를 반 정량적으로 메카니즘의 판단기준을 제시 하였다.

본 연구에서는 파라 치환된 할로젠화벤질과 여러 치환된 피리딘 사이의 친핵체 치환 반응을 메탄올-아세토니트릴 혼합용매계에서 속도론적

으로 연구 하여 치환기 변화 이탈기 변화 그리고 혼합 용매의 용매 조성 변화에 따른 용매 효과등을 고찰 하기 위해서 지금까지 열거한 여러 가지 파라미터와 해석 방법을 이용 하여 다음 반응의 전이 상태 변화와 반응 메카니즘을 규명 하고자 하였다.



X: P-NH₂, P-CH₃, H, P-CN, m-Br.

Y: P-CH₃, H, P-Cl.

Z: Br, I.

실 험

시약, 친핵체인 피리딘류(ToKyo Kasei ; GR)는 Leis¹¹법으로 재정제 하여 사용 하였으며 브롬화 벤질(ToKyo Kasei ; GR), 요오드화 벤질(Kodak ; GR), 아세트 니트릴(J. T. Baker ; GR) 및 메탄올(Merk ; GR)은 상품 그대로 사용 하였다.

반응 속도 측정. 반응 속도는 전도도법으로 측정 하였으며 전도도 기기는 Beckmann Model RC-18A 형 Conductivity Bridge 를 사용 하였다. 항온조는 Poly Science Model 90(±0.05°C)를 사용 하였다. 친핵체인 피리딘의 농도를 반응기질의 농도 보다 크게 하여 유사 1차 반응속도 상수 k_{obs} 를 Guggenheim 법¹²으로 구하였다. k_2 값은 다음식으로 부터 k_{obs} 대 피리딘 농도를 도시하여 구하였으며 k_2 값은 좋은 직선성을 나타내었다.

$$k_{obs} = k_2 [\text{Pyridine}]$$

결과 및 고찰

치환기 효과. 메탄올-아세트 니트릴 혼합 용매계에서 치환된 브롬화 벤질(X)과 피리딘(Y) 사이의 친핵체 치환반응에 대한 2차 속도상수를 Table 1에 요약 하였다.

반응속도는 친핵체의 치환기(X) 및 기질의 치환기(Y)가 전자주개로 갈수록 증가 하고있다. 이는 전이 상태에서 친핵체의 친핵성이 클수록 기질의 반응 중심에 진전된 양하전의 안정화가 증가되어 반응 속도가 빠른 것으로 설명 할수

Table 1. Second order rate constants, $k_2(\times 10^4 M^{-1} \text{sec}^{-1})$, for the reactions of Benzylbromides (Bb) and Benz yliodide (BI) with Pyridines in MeOH-MeCN mixtures at 50°C

| MeOH (v/v) % | Y (BB) | X=P-NH ₂ | P-CH ₃ | H | m-Br | P-CN |
|--------------|-------------------|---------------------|-------------------|------|------|-------|
| 100 | P-CH ₃ | 152 | 50.5 | 32 | 11.9 | 5.31 |
| | H | 76.7 | 21.4 | 13.5 | 4.70 | 2.24 |
| | P-Cl | 31.6 | 7.40 | 4.20 | 1.41 | 0.513 |
| 90 | P-CH ₃ | 210 | 54.7 | 38.0 | 13.6 | 6.91 |
| | H | 113 | 26.8 | 16.0 | 5.60 | 2.58 |
| | P-Cl | 50.1 | 10.9 | 5.47 | 1.77 | 0.793 |
| 80 | P-CH ₃ | 263 | 69.2 | 43.2 | 15.8 | 7.24 |
| | H | 158 | 38.0 | 22.9 | 7.80 | 3.47 |
| | P-Cl | 81.3 | 16.2 | 9.33 | 2.75 | 1.12 |
| 70 | P-CH ₃ | 355 | 85.1 | 52.5 | 16.6 | 7.40 |
| | H | 214 | 50.1 | 29.6 | 10.0 | 3.98 |
| | P-Cl | 138 | 29.5 | 17.2 | 4.17 | 1.82 |
| 50 | P-CH ₃ | 631 | 141 | 83.2 | 26.3 | 11.5 |
| | H | 437 | 91.2 | 52.5 | 15.1 | 6.46 |
| | P-Cl | 263 | 50.1 | 27.5 | 7.24 | 2.89 |
| 100 | | 117 | 32.4 | 21.8 | 7.08 | 3.40 |
| 90 | | 174 | 44.2 | 28.7 | 8.99 | 3.75 |
| 80 | | 208 | 47.5 | 32.9 | 9.09 | 4.47 |
| 70 | BI | 315 | 67.4 | 40.5 | 11.7 | 5.11 |
| 50 | | 478 | 83.9 | 61.1 | 15.9 | 6.55 |

있다.

2차 반응 속도 상수 값으로부터 Hammett 관계식¹³ ρ_X 를 구하여 Table 2에 요약 하였다.

ρ_X 값이 모두 음의 값을 나타 내는 것은 전이 상태에서 친핵체로부터 기질의 하전 이동이 일어나 친핵체의 반응 중심인 N 원자에 양하전이 진전되었음을 의미 한다.

또한 기질의 치환기가 전자 받게 일수록 증가 함을 볼수 있다. 이는 결합형성의 정도가 기질의 치환기가 전자받게 일수록 더 진전됨을 의미 한다. Fig. 1에 MeOH에서 브롬화 벤질과 피리딘 사이의 반응에 대해 Brønsted¹⁴ 도서를 하였는데 좋은 직선성을 보이고 있다. 여기에서 피리딘의 치환기중 P-NH₂는 proton acceptor 위치의 수가 2개 이므로

Table 2. The Hammett ρ_X values*

| MeOH (v/v) % | Y=P-CH ₃ | H | P-Cl |
|--------------|---------------------|---------------------------|-------|
| 100 | -1.10 | -1.16(-1.17) ^b | -1.34 |
| 90 | -1.12 | -1.24(-1.26) | -1.37 |
| 80 | -1.18 | -1.25(-1.27) | -1.40 |
| 70 | -1.27 | -1.30(-1.36) | -1.44 |
| 50 | -1.32 | -1.39(-1.40) | -1.47 |

* Correlation Coefficient; $r > 0.998$. ^b ρ_X values for the Benzyl iodide substrates.

Table 3. The Bronsted β_N values*

| MeOH (v/v) % | Y=P-CH ₃ | H | P-Cl |
|--------------|---------------------|------|-------------|
| 100 | 0.24 | 0.24 | 0.28 |
| 90 | 0.25 | 0.27 | 0.29(0.998) |
| 80 | 0.24 | 0.25 | 0.28 |
| 70 | 0.25 | 0.28 | 0.30 |
| 50 | 0.26 | 0.28 | 0.30 |

* Correlation Coefficient; $r > 0.998$.

Table 4. The Hammett ρ_Y values*

| MeOH (v/v) % | X=P-NH ₂ | P-CH ₃ | H | m-Br | P-CN |
|--------------|---------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 100 | -1.70 | -2.08 | -2.20 | -2.31 | -2.55 |
| 90 | -1.57 | -1.76 | -2.12 | -2.23 | -2.36 |
| 80 | -1.27 | -1.58 | -1.67 | -1.84 | -2.03 |
| 70 | -1.02 ^{b)} | -1.15 | -1.21 | -1.52 | -1.52 |
| 50 | -0.951 | -1.12 | -1.20 | -1.40 | -1.36 |

* Correlation Coefficient; $r > 0.995$. ^b Correlation Coefficient; $r = 0.992$.

식(1)과 같이 보정항 q 를 2로하여 도시 하였다.¹⁵

$$\log k_b = \log G_b - \beta \log (ka \cdot q) \quad (1)$$

이렇게 구한 Bronsted β_N 값을 Table 3에 요약 하였다. β_N 값은 $|\rho_X|$ 값과 같은 경향으로 기질의 치환기가 전자 받개로 갈수록 증가 하고 있음을 나타 내고 있다. 또한 β_N 값은 0.24~0.30으로 비교적 적은 값을 나타내고 있다. 브롬화 벤질과 아닐린 사이의 반응¹⁰에서는 0.4~0.7 사이의 값으로 본 반응의 결합 형성 정도가 비교적 작게 나타나고 있다. 이는 결합 형성의 측면에서 볼때 친핵도가 증가 하면 exothermicity가 증가 하여 early TS를 이루어 결합 형성이 감소

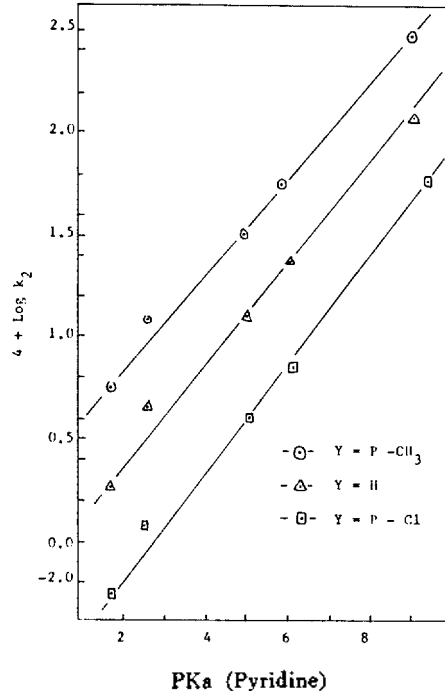


Fig. 1. The Bronsted plots for the reactions of Benzyl bromides with Pyridines in MeOH.

한다는 BEP principle¹⁶과 잘 일치 하고 있다. Table 4에서와 같이 ρ_Y 값은 모두 음의 값을 보이고 있으며 친핵체의 치환기가 전자 받개로 갈수록 증가 하고 있다. ρ_Y 값이 음의 값이면 결합 형성 보다 결합 절단이 더 진전 되어 기질의 반응 중심에 양 하전이 진전 되었음을 의미하므로^{7,8} 본 반응의 전이 상태에서는 결합 형성보다 결합 절단이 더 진전된 dissociative S_N2 형 메카니즘을 거치는 반응임을 알수 있다.

할로젠화 벤질의 반응에서는 일반적으로 비직선형 Hammett 관계^{14, b}를 보이므로서 기질의 치환기가 전자 주개일 경우 기질-이탈기 사이의 결합절단이 또한 전자받개 치환기일 경우는 친핵체기질 사이의 결합 형성이 중요 하다고 알려지고 있으나⁴ 본 반응에서는 Hammett 도시가 직선적 관계를 이루고 있다. 이와 같이 직선적 관계를 보이는 것은 $|\rho_Y|$ 값이 $|\rho_X|$ 값 보다 크다는 사실과 일치 하고 있다.

즉 결합 형성을 할때 친핵체로 부터 기질로의

Table 5. The cross interaction constants, ρ_{ij} , for the reactions of Benzylbromides with Pyridines in MeOH-MeCN mixture

| MeOH (v/v) % | 100 | 90 | 80 | 70 | 50 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ρ_X | -1.19 | -1.23 | -1.27 | -1.33 | -1.39 |
| ρ_Y | -2.16 | -1.98 | -1.68 | -1.27 | -1.23 |
| ρ_{XY}^a | -0.61 | -0.62 | -0.58 | -0.43 | -0.43 |

^a Correlation Coefficients: $r > 0.999$.

Table 6. Solvatochromic Coefficients a, s, and a/s values for the reactions of Benzylbromides with Pyridines in MeOH-MeCN mixtures

| Y | X=P-NH ₂ | CH ₃ | H | m-Br | P-CN | |
|-------------------|---------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| P-CH ₃ | a | -3.44 | -3.15 | -3.11 | -2.45 | -2.39 |
| | s | -4.89 | -4.99 | -5.07 | -3.98 | -3.95 |
| | a/s | 0.70 | 0.63 | 0.61 | 0.67 | 0.61 |
| | r | 0.990 | 0.960 | 0.982 | 0.960 | 0.962 |
| H | a | -3.69 | -4.02 | -2.92 | -1.81 | -2.16 |
| | s | -4.82 | -3.10 | -3.80 | -1.67 | -2.74 |
| | a/s | 0.77 | 1.30 | 0.77 | 1.08 | 0.79 |
| | r | 0.987 | 0.980 | 0.975 | 0.969 | 0.967 |
| P-CI | a | -3.18 | -3.26 | -2.44 | -2.86 | -2.40 |
| | s | -2.62 | -3.32 | -1.46 | -3.03 | -1.83 |
| | a/s | 1.18 | 0.89 | 1.26 | 0.94 | 1.31 |
| | r | 0.990 | 0.989 | 0.976 | 0.977 | 0.993 |

r=Correlation Coefficients.

하전 이동에 비해 이탈기의 결합 절단이 훨씬 더 많이 진전 되어 전이 상태에서 기질의 반응 중심에 큰 양하전이 진전 된 것이므로 결합 절단만이 중요한 역할을 한다고 할수 있다.

한편 Lee⁹ 등의 Cross interaction Constant ρ_{ij} 를 식 (2)에 의해 multiple regression analysis⁹로 구한 ρ_{XY} 값을 Table 5에 수록 하였다.

$$\log(k_{ij}/k_{HH}) = \rho_i \sigma_j + \rho_j \sigma_i + \rho_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (2)$$

Lee⁹에 따르면 ρ_{ij} 는 두 치환기간의 작용으로 반응 중심 사이의 거리에 역비례하는 값으로 전이 상태에서 친핵체-기질, 기질-이탈기 사이의 거리를 나타낸다.

Table 5에 의하면 ρ_{XY} 는 음의 값을 가지며 MeOH(100% v/v)에서 -0.61의 값을 보이고 있다. 벤질 유도체의 아닐린 과의 친핵성 치환반

응⁴은 -0.6~-0.7의 값을 갖는 것으로 보고 된 바 있는데 피리딘과의 반응에서도 같은 범위의 값으로 결합 형성의 정도가 잘 일치 함을 볼 수 있다. 또한 $\rho_X, \rho_Y, \rho_{XY}$ 값이 모두 음인 것은 기질의 치환기가 전자 받개로 갈수록 ($\partial \rho_Y > 0$) 친핵체의 결합 형성이 증가 ($\partial \rho_X < 0$) 하는 것을 의미 한다⁹.

$$\rho_{ij} = \frac{\partial \rho_i}{\partial \sigma_j} < 0$$

이는 dissociative S_N2형의 전이 상태 구조에 해당 하며 Table 2와 Table 3의 ρ_X 및 β_N 값에서 같은 경향을 확인 할수 있다.

따라서 본 반응은 전이 상태에서 결합형성 보다 결합 절단이 더 진전된 dissociative S_N2 메카니즘으로 진행 된다고 할수 있다.

용매 효과. Table 2와 Table 3의 ρ_X 값과 β_N 값을 보면 혼합용매의 아세트 니트릴 함량이 증가 할수록 이들 값이 증가 하는 경향을 보이는 것은 아세트 니트릴 함량이 증가 할수록 즉 극성-편극성 효과가 증가 하여 결합 형성이 더 진전된 것으로 볼수 있다.

그러나 Table 5의 ρ_{XY} 값을 보면 메탄올 함량이 증가 할수록 결합 형성이 증가하는 것을 볼수 있다.

일련의 계에 대한 Hammett 도식으로 부터 얻은 ρ_X 값이 전이 상태에서 하전의 정도를 나타 내는 값이기는 하나 결합 형성의 정도를 ρ_X 값만으로 판단 하는 것은 위험 할수도 있다고 보고⁹ 된바 있다.

Table 4의 ρ_Y 값을 살펴 보면 메탄올 함량이 감소 할수록 결합 절단이 상대적으로 많이 감소 했음을 볼수 있다.

따라서 결합 절단이 증가 하면 결합형성도 증가 한다는 벤질계에 대한 일반적 견해와 일치 되는 경향을 갖고 있다. 이는 본 반응이 극성-편극성 보다는 수소 결합 주계 효과가 크게 영향을 받는 것을 암시하고 있으며 Table 6에서와 같이 Taft^{7,8} 용매화 직선관계식으로 부터 구한 a/s 값이 기질의 치환기가 전자 주계 일때는 0.7~0.6으로 π^* (극성-편극성) 영향이 큰데 비해 전자 받계 일때는 대체로 α (수소결합주계) 영향

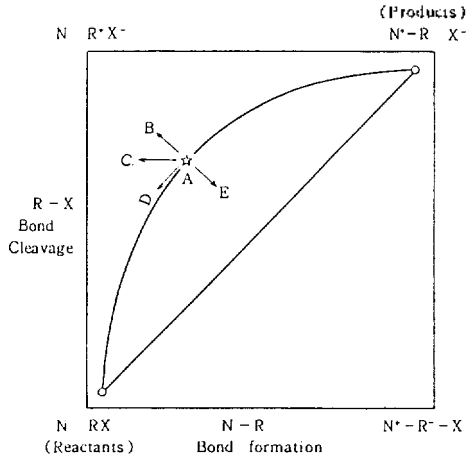
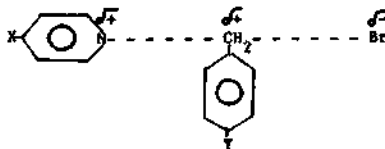


Fig. 2 Potential energy surface for nucleophilic substitution of Benzyl Bromide.

이 커짐을 알수 있다.

이러한 사실은 앞서 논의한 바와 같이 벤질계 이면서도 본 반응의 경우 직선적 Hammett 도서를 보이는 것으로 부터 기질의 치환기가 전자 주게 전자 받게 모두 결합 형성 보다는 결합 절단이 훨씬 중요한 반응임을 시사 하고 있다. 따라서 본 반응은 전이 상태에서 결합절단이 결합형성 보다 더 진전 되어 있는 dissociative S_N2 메카니즘을 거치는 반응이며 결합 형성의 정도는 친핵체가 아닐년인 경우와 비슷 하거나 다소 작은 다음의 전이 상태 구조를 갖는다고 말 할수 있다.



PES 모형 및 QM 모형 해석. 본 반응의 치환기 변화에 대한 전이상태의 구조 변화를 PES 모형^{6,7,17}과 QM 모형 해석에 적용하여 보았다. 앞서 논의 한 바와 같이 dissociative S_N2 메카니즘으로 진행되는 벤질 유도체의 반응에 대한 전이 상태는 Fig. 2로 진행 될것이다⁶.

Lee 등¹⁸은 dissociative S_N2 반응은 QM 모형에 잘 적용되며 PES 모형은 associative S_N2 반응에 적용 된다고 보고 하였다.

Fig. 2에서 이탈기의 이탈 능력이 증가 할수록

윗 모서리가 안정화 되어 전이 상태는 B방향 (Thornton rule)^{17c, 19}과 D방향 (Hammond rule)^{17b, 18}의 벡터합인 C방향으로 이동 하게 되므로 결합 절단은 예측 할수 없으나 결합 형성은 감소 할것이다. 그런데 Table 3의 $|\rho_X|$ 값은 이탈기가 Br일때 보다 이탈능력이 큰 I 일때 다소 크게 나타 나므로 PES 모형 해석에 잘 적용 되지 않음을 알수 있다.

한편 치환기 효과에 대한 QM 모형⁽¹⁰⁾의 예측은 실험 결과와 잘 일치 하고 있다.

$$\psi_i = C_1(DA) + C_2(D^+A^-) + C_3(DA^*) \quad (3)$$

용매의 이온화력이 증가 하면 (MeOH 함량이 증가 하면) 이탈 능력을 증가시키기 때문에 기질-이탈기의 결합 전자쌍이 이탈기에 크게 편재화된 배치들(D^+A^- , DA^*)이 안정화 된다. 그런데 S_N2 반응에서는 D^+A^- 배치의 큰 안정성 때문에 DA^* 보다는 D^+A^- 가 전이상태에서 기여가 클것 이므로^(1c, 5b) 기질-친핵체 결합은 단단 하고 기질-이탈기 결합은 느슨한 구조의 전이 상태를 가져 $|\rho_{XY}|$ 의 증가(결합 형성 증가)를 예측 할수 있으며 이는 실험 결과 Table 5와 잘 일치 하고 있다.

따라서 본 반응은 QM 모형 해석에 더 잘 일치하는 dissociative S_N2 형 전이 상태를 거치는 메카니즘으로 진행 될을 알았다.

본 연구는 1987년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 연구 되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- (a) F. P. Ballistreri, E. Maccarone, G. Mussumarra, and G. A. Tomaselli, *J. Am. Chem.*, **42**, 1415 (1977); (b) P. R. Young, and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3288 (1979); (c) A. Pross and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981).
- (a) W. P. Jencks, *Chem. Rev.*, **85**, 511 (1985); (b) K. C. Westaway, and Z. Waszczylo, *Can. J. Chem.*, **60**, 2500 (1982).
- (a) S. D. Yoh, and I. H. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 143 (1984); (b) P. E. Peterson, and F. J. Waller, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 991

- (1972).
4. (a) E. C. F. Ko, and A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6477 (1968); (b) A. Arcoria, E. Maccarone, G. Musumara and G. A. Tomaselli, *Tetrahedron*, **31**, 2523 (1975).
 5. V. P. Vitullo, J. Grabowski, and S. Sridharan, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7333 (1978).
 6. J. M. Harris, S. G. Shafer, J. R. Moffet, and A. R. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3295 (1979).
 7. (a) I. Lee, and I. S. Koo, *Tetrahedron*, **39**, 1983; (b) I. Lee, S. C. Sohn, B. C. Lee and H. B. Song, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 208 (1983); (c) I. Lee, I. S. Koo, and H. K. Kang, *ibid.*, **2**, 41 (1981); (d) H. B. Song, and B. C. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 155 (1984).
 8. (a) M. J. Kammelt, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981); (b) I. Lee, N. I. Kim, and S. C. Sohn, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4723 (1983); (c) C. D. Johnson, "The Hammett Equation", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1973, Chap. 1.
 9. (a) I. Lee, and C. H. Song, *Bull. Korean Chem.*, **7**, 186 (1986); (b) I. Lee, and S. C. Sohn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1055 (1986); (c) I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**, 426 (1987); (d) I. Lee, H. Y. Kim, H. K. Kang, and W. H. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1216 (1987); (e) I. Lee, H. K. Kang and W. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7472 (1987); (f) I. Lee, and H. K. Kang, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1183 (1987).
 10. J-E. Dubois, M-F. Ruase, and A. Argile, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4840 (1984).
 11. D. G. Ieis, and B. C. Currans, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 79 (1945).
 12. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
 13. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1940, p. 184.
 14. J. N. Bronsted, and K. J. Peaderson, *J. Phys. Chem.*, **108**, 185 (1924).
 15. R. D. Gilliom, "Introduction to Physical Organic Chemistry", Addison-Wesley, Massachusetts, 1970, p. 181.
 16. M. J. S. Dewar, and R. C. Dougherty, "The PMO Theory of Organic Chemistry", Plenum, New York, 1975, p. 212.
 17. (a) R. A. More O' Ferral, *J. Chem. Soc.*, (B), 274 (1970); (b) G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955); (c) E. R. Thornton, *ibid.*, **89**, 2915 (1967).
 18. I. Lee, and H. S. Seo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7**, 448 (1986).
 19. T. H. Lowry, and K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organistry", Happer and Row York, 1976.