

Tetramethyltin과 Iodine의 친전자 치환반응에 대한 압력의 영향

權五千* · 李煥勛

한양대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 1. 22 접수)

The Effect of Pressure on the Electrophilic Substitution Reaction of Tetramethyltin with Iodine

Oh Cheun Kwun* and Young Hoon Lee

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received January 22, 1993)

요 약. 메탄올용매내에서 요오드와 테트라메틸주석 사이의 iododestannylation에 대한 반응속도를 분광학적 방법으로 연구하였다. 이 결과로부터 일시적인 전하이동착물의 흡수 스펙트럼이 관찰되었으며, 흡수 스펙트럼의 후속적인 감소현상으로 요오드에 의한 테트라메틸주석의 분해반응임을 알았다. 따라서 iododestannylation에 대한 속도상수를 온도 10, 25 및 35°C 압력을 1600 bar까지 변화시켜 가면서 측정하였으며, 이때의 반응속도상수는 온도와 압력에 따라 증가함을 알았다. 이 반응속도상수로부터 ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger 의 값을 구하였다. 활성화 부피와 활성화 압축률계수는 모두 음의 값이며, 활성화 엔탈피는 양의 값을, 활성화 엔트로피는 음의 값을 나타내었다. 이들 값으로부터 전이상태의 용매구조변화 및 메카니즘을 규명하였다. 이러한 사실로부터 본 반응은 S_E2 메카니즘이 지배적이며 압력이 증가함에 따라 S_E2 의 성격이 약화됨을 알았다.

ABSTRACT. Ultraviolet spectrophotometric investigation has been carried out on the system of iododestannylation iodine and tetramethyltin in methanol. The transient CT absorption spectrum can be observed and the subsequent disappearance of CT absorption spectrum was accompanied by the cleavage of tetramethyltin with iodine. From there, the rate constants for the iododestannylation were determined at 10, 25 and 35°C up to 1600 bar and the reaction rates were increased with increasing temperature and pressure. From these rate constants, the values of the activation parameters (ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger) were obtained. The activation volumes and activation compressibility coefficients were both negativity. The activation enthalpies were positive and activation entropies had large negative values. From these values discussed in terms of solvent structure variation of transition state and mechanism. From these results, it was found that the reaction is followed with S_E2 mechanism and weakened S_E2 mechanism nature by increasing pressure.

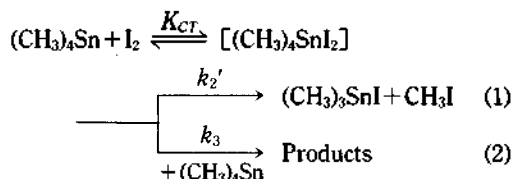
서 론

전자주계인 요오드와 많은 유기화합물 전자받게들 사이에 전하이동착물의 유형은 오래 전부터 알려져 왔으며 이론적으로나 실험적으로 광범위하게 연구 되어 왔다¹⁻³. 이들 연구의 대부분이 영속적인 유기 CT-complex의 물리적 특성만을 고려하였으며 일시적인 유기금속 CT-complex에 대한 관심은 화학적

조작의 미비로 정성적인 논의로써 제한되었다. 그러나 최근에 와서 CT 현상과 반응속도론적 현상을 동시에 측정할 수 있는 화학적 조방법의 보완으로 할로젠과 유기금속의 상호작용이 활발히 연구 중에 있다⁴⁻⁶.

따라서 본 연구는 메탄올 용매내에서 테트라메틸 주석과 요오드간의 iododestannylation을 다음과 같

은 메카니즘에 의해 진행된다고 보았다.



Scheme 1.

할로젠의 소멸에 따른 속도법칙 $-d[\text{I}_2]/dt = \{k_2' + k_3[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}] \cdot K_{CT}[\text{I}_2][(\text{CH}_3)_4\text{Sn}] / (1 + K_{CT}[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}])\}$ 으로부터 테트라메틸주석의 농도를 10^{-2} mol/l 정도로 묶어서 반응 (2)를 무시한 $-d[\text{I}_2]/dt = k_2'K_{CT}[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}][\text{I}_2] = k_2[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}][\text{I}_2]$ 의 속도법칙을 사용하였다. 또한 반응속도의 압력의존성으로부터 전이상태의 구조를 파악하여 메카니즘을 규명하기 위하여 활성화 파라미터(ΔV^\ddagger , $\Delta \beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger)를 구하여 Hyne⁷과 Issacs⁸ 등과 같이 이들 활성화 파라미터를 사용하였다. 또한 이 값들로부터 이미 보고된 전이상태구조가 'two opened'인가, 혹은 'four centered cyclic'인가, 즉 S_E2 mechanism인지 S_N2 mechanism인지를 연구 검토하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 테트라메틸주석(Reagent grade, E. Merck, Germany)는 10^{-4} ~ 10^{-5} torr의 진공 장치내에서 degassing한 다음 P_2O_5 column을 통하여 정제하였다. 메탄올(GR grade, E. Merck, Germany), 요오드(GR grade, E. Merck, Germany, containing less than 0.0005% chlorine and bromine)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

반응용액의 흡수스펙트럼을 자외선 분광기(SHIMADZU 210-A, Japan)로 여러 온도와 압력하에서 측정하기 위하여 고압 분광 cell과 고압장치(Swiss, NOVA)^{9,10}를 사용하였으며, 실험온도는 항온조(JULABO F20, Germany)를 이용하여 고압분광 cell의 온도를 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 범위 이내로 유지시키면서 일정한 시간이 경과한 후에 반응조작을 통한 흡광도를 측정하였다.

용액의 제조방법은 이미 만들어 놓은 요오드의

저장용액(1.0×10^{-2} ~ 1.0×10^{-3} mol/l)으로 사용할 때마다 표준용액 2.145×10^{-5} mol/l로 만들어 용량 플라스크에 채운 후 증발에 의한 농도변화를 막기 위하여 parafilm(American Can. Co.)으로 봉하고 $4\sim 5^\circ\text{C}$ 의 저온에서 보관하여 사용하였다. 테트라메틸주석의 농도는 본 연구실에서 제작한 용량 0.62 ml의 고압분광 cell^{9,10}내에 요오드 용액을 넣고, micro 자동피펫($1\sim 50 \mu\text{l}$, FINLAND)으로 $1\sim 5 \mu$ 정도 주입시켜 조정하여 사용하였다.

반응속도의 측정. Scheme 1에서 iododestannylation의 속도법칙은 테트라메틸주석의 농도가 묶을 때는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_2[(\text{CH}_3)_4\text{Sn}][\text{I}_2] \quad (3)$$

여기서 테트라메틸주석의 농도는 요오드의 농도에 비해서 과량이므로 반응 후의 농도를 무시하면 식 (4)가 된다.

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_{\text{obs}}[\text{I}_2] \quad (4)$$

이 때 유사일차반응속도상수 k_{obs} 는 Guggenheim 법¹¹으로 식 (5)를 이용하여 최소자승법을 사용함으로써 구할 수 있다.

$$\ln(A_t - A_{t+\Delta}) = -k_{\text{obs}}t + \text{constant} \quad (5)$$

여기서 A_t 는 시간 t 에서 요오드의 흡광도이고, $A_{t+\Delta}$ 는 $t+\Delta$ 시간에서의 흡광도이다. Δ 는 constant increment로서 반감기의 2~3배 되는 시간을 나타낸다. 이렇게 하여 구한 반응속도상수 k_{obs} 을 테트라메틸주석의 농도에 따라 plot하여 그 기울기로부터 이차속도상수 k_2 를 구할 수 있으며, 밀도보정항을 위한 식 (6)¹²을 이용하여 고압에 적용할 수 있는 몰분율 단위로 된 이차속도상수 k_2' 를 구하였다.

$$k_2'(\text{mol}\cdot\text{fract}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}) = \frac{1000\rho}{M} \cdot k_2(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}) \quad (6)$$

여기서 ρ , M 은 용매의 밀도와 분자량이다.

반응속도의 압력의존과 온도의존, 초기상태와 전이상태간의 분몰랄부피의 차로써 정의된 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 다음식에 의하여 실험적으로 결정할 수가 있다.

$$\Delta V^* = -RT(\partial \ln k_2^*/\partial P)_T \quad (7)$$

ΔV^* 를 계산하기 위하여 $\ln k_2^*$ 와 P 의 관계를 고찰해 보면 일반적으로 식 (8)이 가장 적합하다는 것으로 알려졌다^{7,13,14}.

$$\ln k_2^* = A + BP + CP^2 \quad (8)$$

본 실험의 결과에서도 $\ln k_2^*$ 대 P 의 관계가 비선형임을 알 수 있으며(Fig. 1), 이상과 가운 근저에 의하여 이차함수꼴인 식 (8)을 택하였다. A, B 및 C 는 상수이고, P 는 압력을 나타낸다. 식 (8)을 일정 온도에서 미분하면 식 (9)가 얻어진다.

$$(\partial \ln k_2^*/\partial P)_T = B + 2CP \quad (9)$$

따라서 식 (7)과 (9)로부터 활성화부피 ΔV^* 와 대기압(zero 기압) 하에서의 활성화부피 ΔV_o^* 에 관한 식이 다음과 같이 유도된다¹⁶.

$$\Delta V^* = -RT(B + 2CP) \quad (10)$$

$$\Delta V_o^* = -RTB \quad (11)$$

또한 ΔV^* 의 압력의존성은 압력에 관한 식 (10)을

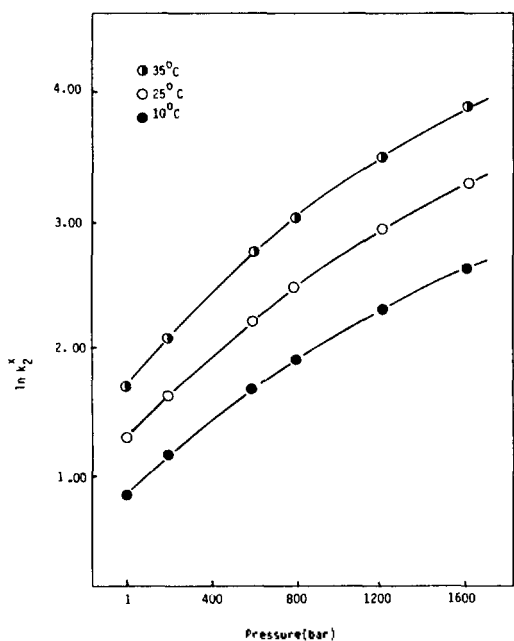


Fig. 1. Pressure dependence of $\ln k_2^*$ for the iododestannylation of tetramethyltin at various temperatures.

미분함으로써 얻어진다.

$$-\Delta\beta^* = (\partial \Delta V^*/\partial P)_T = -2RTC \quad (12)$$

(10)~(12)식의 값들은 식 (8)의 계수 A, B, C 로부터 구할 수 있다. 또한 활성화상태에서의 solvation shell내의 압축률에 따른 charge development ΔP 를 알아보기 위하여 다음과 같은 식을 도입하였다¹⁶.

$$(\partial \Delta V^*/\partial P)_T = \frac{1}{\Delta P} \cdot (-\Delta V_o^*) + \text{constants} \quad (13)$$

또한 반응속도의 온도의존에 대한 식으로는 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{k_2^*}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^*}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (14)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (15)$$

상기와 같은 활성화 파라미터들로부터 압력과 온도에 따른 용질-용매의 상호작용을 고찰하였다.

결과 및 고찰

활성화부피(ΔV^*)의 측정. 압력, 온도, 용매 등의 여러 조건에서 iododestannylation에 대한 이차속도 상수를 밀도보정을 위한 식 (6)을 이용하여 고압하에 적용할 수 있는 몰분율 단위로 된 이차속도상수 k_2^* 를 구하여 Table 1에 종합하였고, Table 1의 결과를 $\ln k$ 대 P 로 plot한 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 온도와 압력이 증가함에 따라 반응속도값이 증가함을 알 수 있고, Fig. 1로부터 직선이 아닌 이차함수꼴의 곡선임을 알 수 있으며, 이러한 사실로부터 이차최소자승법을 사용

Table 1. Second order rate constants (k_2^* mol-fraction⁻¹·sec⁻¹) for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in methanol under various temperatures and pressures

Temp. (°C)	Pressure (bar)					
	1	200	600	800	1200	1600
10	2.294	3.126	5.297	6.935	10.33	13.38
25	3.648	5.126	9.430	12.39	20.18	27.64
35	5.445	7.930	16.09	21.54	35.21	50.70

Table 2. Activation volumes (ΔV^*) and compressibility coefficients ($\Delta\beta^*$) for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in methanol under various temperatures and pressures

Temp. (°C)	$-\Delta V^*$ ($\text{ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract}^{-1}$)						$-\Delta\beta^*\times 10^2$ ($\text{ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
	1(bar)	200	600	800	1200	1600	
10	38.81	35.66	29.35	26.20	19.89	13.58	1.577
25	45.09	41.73	35.03	31.67	24.97	18.26	1.676
35	52.69	48.49	40.07	35.87	27.46	19.04	2.103

Table 3. Comparison of iododestannylation with other reaction in charge development, ΔP

Reactions	Solvolysis ^a (mixed solvent)	Menschutkin ^b (pure solvent)	Iododestannylation (pure solvent)	Ionization ^c (pure solvent)
$\Delta P\times 10^{-3}(\text{bar})$	1.08	2.26	2.99	4.61

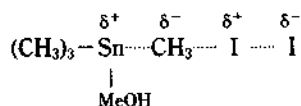
^aRef. 18, ^bRef. 19, ^cRef. 20.

하여 식 (8)의 계수 A, B 및 C를 구하고 그것으로부터 ΔV^* 및 $\Delta\beta^*$ 를 계산하여 Table 2에 종합하였다.

테트라메틸주석과 요오드사이의 iododestannylation이 일어날 때 수반되는 부피변화는 다음과 같이 정의한다.

$$\Delta V^* = \bar{V}_I - \bar{V}_g \quad (16)$$

V_I 는 전이상태의 분몰부피, V_g 는 초기상태의 분몰부피로 나타낸다. Table 1에 나타난 모든 활성화부피 ΔV^* 는 음의 값을 갖고 있다. 이러한 현상은 초기상태보다 더 극성인 전이상태에서 polar 또는 polarizable한 용매분자를 끌어당기는 전기적억압현상(electrostriction)이 일어나기 때문이다. 특히 메탄올 용매에서 다른 용매들^{9,10}과 달리 반응속도가 빠른 것은 테트라메틸주석의 Sn-C 결합이 d 궤도함수가 비어 있는 불안정한 dsp^3 혼성 궤도함수로 결합되어 있기 때문에 주석 원자에 비어 있는 5d 궤도함수에 대한 메탄올분자의 친핵성 공격을 가능하게 한다. 따라서 Scheme 2에서와 같이 메탄올에 의한 테트라메틸주석의 용매화가 쉽게 일어나면서 활성화착물을 형성할 것이다.



Scheme 2.

이는 주석의 penta co-ordination에 의해 더욱 진전될 것이며 메탄올내에서 전자이동에 의한 친전자체 요오드의 치환을 가속화시킬 것이다. 따라서 아주 극성이며 양성자 용매로서 유전상수가 큰 메탄올과 같은 용매는 친전자체가 공격하기 이전에 탄소원자로부터 이탈기(-Sn(CH₃)₃)가 쉽게 떨어져 나가도록 외적 친핵성 보조를 해줄 것이다. 이는 다른 용매^{9,10}보다 더 효과적이며 친전자체의 메틸기의 탄소공격을 활발하게 도와준다. 그러므로 음으로 ΔV^* 가 크게난 것은 Sn \cdots CH₃ 결합의 팽창에 의한 부피증가보다 부분적인 전하에 기이하는 주위 용매의 수축이 더 크게 작용하기 때문이며, 이온 또는 polar한 물질과 용매 분자사이에 정전기적인 상호작용이 일어남으로써 반응물질과 용매분자가 서로 부착하거나 조밀하게 배열하여 안정화가 되었다는 것을 의미한다. 또한 활성화부피가 다른 다른 유형의 반응보다 큰 것은 이온성이 큰 반응임을 알 수 있으며 특히 $|\Delta V^*|$ 값이 25~40 $\text{ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract}^{-1}$ 이상의 값이 나타나는 반응은 Issacs 등¹⁷이 보고한 것처럼 2분자반응이므로 본 연구가 친전자체에 의한 2분자 치환반응임을 알 수 있다. 그리고 압력이 증가함에 따라 $|\Delta V^*|$ 값이 10~20 $\text{ml}\cdot\text{mol}\cdot\text{fract}^{-1}$ 정도의 값으로 현저하게 감소하고 있으며, 이는 압력이 증가함에 따라 미소하나마 solvation의 부피변화가 일어남을 보여준다.

본 반응의 charge development를 알아보기 위해

여 식 (13)과 Table 2를 이용하여 Fig. 2의 기울기를 구해본 결과 평균압력 ΔP 가 약 2.993×10^3 bar이었다. 이 값을 Table 3에서와 같이 여러 반응과 비교해 보았다. Table 3에서 나타난 바와 같이 본 연구의 iododestannylation은 전이상태에서 큰 charge development를 이루고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 ΔV^\ddagger 는 반응물질 자체의 변화에서 생기는 부피변화 (ΔV_s^\ddagger)와 반응물질과 용매와의 작용으로 일어나는 부피변화(ΔV_s^*)로 나누어 생각할 수 있다.

이와같이 이온이 활발하게 생성되거나 소멸되어서 charge development가 큰 값이 나오는 반응에서는 전이상태에서 용매분자의 영향이 크게 좌우되며, 따라서 용매에 의한 부피변화 ΔV_s^* 를 동반한다. 이에 대한 Kondo 등²¹의 결과를 보면, charge development가 큰 반응에서는 결합이 끊어지므로 $\Delta V^\ddagger > 0$ 으로 예상되나, 실제로 $\Delta V^\ddagger < 0$ 이 나타나므로, 이것은 기질자체만의 ΔV_s^\ddagger 가 용매화에 의한 부피변화 ΔV_s^* 보다 작기 때문에 전 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 ΔV_s^* 에 의해 좌우된다고 제안하였다. 따라서 본 연구에서도 ΔV^\ddagger 값이 음의 값을 나타냈을 뿐만 아

니라 charge development가 상당히 크게 나왔으므로 전 활성화부피 ΔV^\ddagger 는 용매화에 따른 ΔV_s^* 에 의해 영향받는 것으로 알 수 있다.

활성화 파라미터. 활성화 파라미터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 및 ΔG^\ddagger 는 전이상태이론²²에 의하여 식 (14)와 (15)로부터 최소자승법을 이용하여 각각 구하였다(Table 4). Table 4에서 메탄올 용매에 대한 ΔH^\ddagger 값은 모두 비교적 적은 양의 값이며, ΔS^\ddagger 는 큰 음의 값을 이루고 있고, ΔG^\ddagger 는 ΔS^\ddagger 에 의존하고 있다. 즉 이 반응은 엔트로피조절반응임을 알 수가 있다. 이를 압력변화에 따른 그림(Fig. 3)으로 나타내 보면 그 경향성이 이분자반응의 전형적인 특징으로 나타난다^{16,23}. 이 반응에 대한 메카니즘을 더욱 뒷받침하기

Table 4. Activation parameters for the iododestannylation of tetramethyltin with iodine in methanol under various pressures

Parameter	Pressure (bar)					
	1	200	600	800	1200	1600
ΔH^\ddagger	22.30	24.19	29.28	29.88	32.72	35.75
$-\Delta S^\ddagger$	158.9	149.8	127.5	123.1	109.8	96.88
ΔG^\ddagger	69.68	69.84	67.28	65.43	64.63	

ΔH^\ddagger : KJ·mol·fract⁻¹, ΔS^\ddagger : J·mol·fract⁻¹·K⁻¹, ΔG^\ddagger : KJ·mol·fract⁻¹.

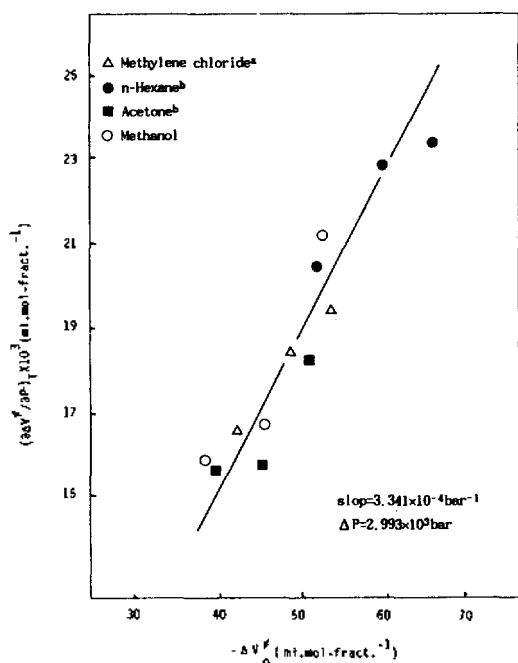


Fig. 2. Values of $(\partial \Delta V^\ddagger / \partial P)_T$ plotted against ΔV^\ddagger (Ref. 9, Ref. 10).

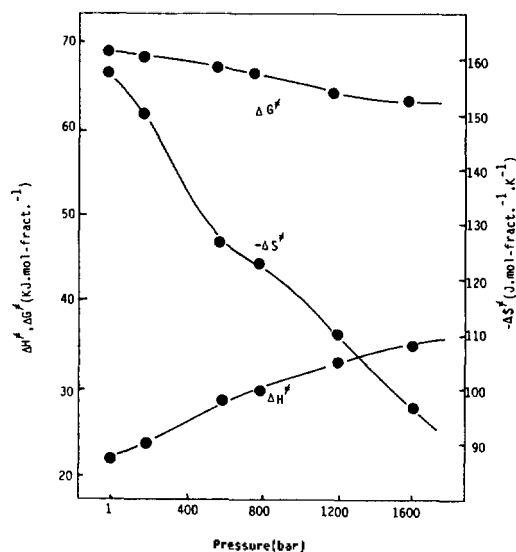


Fig. 3. Variation of ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger with various pressure in iododestannylation.

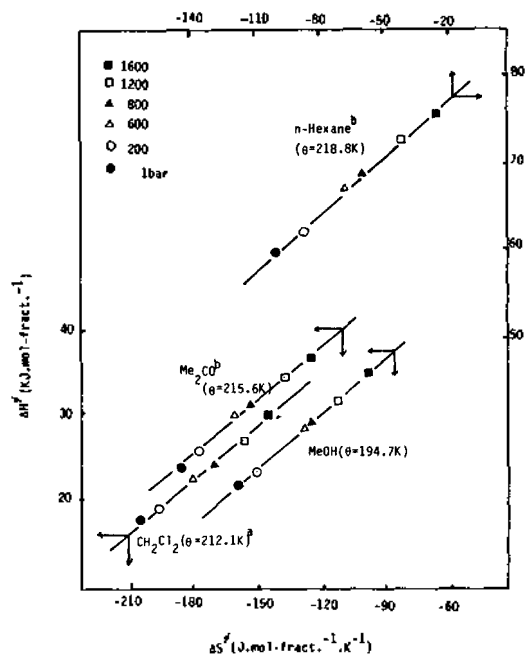


Fig. 4. The isokinetic relationship of iododestannylation between tetramethyltin and iodine in various solvents for pressure change (Ref. 9, Ref. 10).

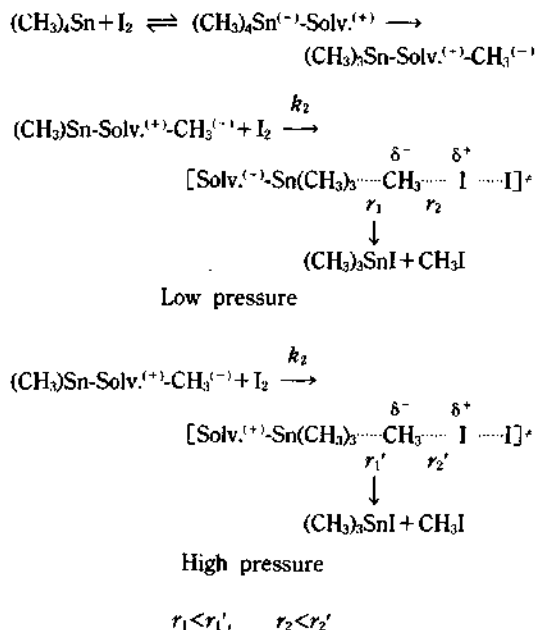
위하여 다음과 같은 관계식을 인용하였다²⁴.

$$\delta \Delta H^{\ddagger} = T \delta \Delta S^{\ddagger} \quad (17)$$

여기서 T 는 등속온도라 하며 이 값으로부터 반응 메카니즘을 정성적으로 예측할 수 있다. 식 (17)을 이용하기 위하여 ΔH^{\ddagger} 와 ΔS^{\ddagger} 를 plot하면 Fig. 4와 같다.

등속온도(isokinetic temp.)와 실험온도(experimental temp.)를 비교하여 $T_{iso} > T_{exp}$ 이면 엔탈피조절반응인 단분자반응이며, $T_{iso} < T_{exp}$ 이면 엔트로피조절반응인 이분자반응으로 알려져 있다²⁴. 본 실험에서의 T_{iso} 는 메탄올 용매에 대해서 모두 실험온도(298 K) 보다 적게 나왔으므로 이는 이분자 반응성을 더욱 뒷받침해 주는 결과라 하겠다(S_E2, low pressure).

이상의 결과들로부터 전이상태의 분자모델은 Scheme 3과 같이 나타날 것이라고 생각한다. 그러나 압력이 증가함에 따라 $|\Delta V^{\ddagger}|$, $|\Delta S^{\ddagger}|$ 값이 감소하며 ΔH^{\ddagger} 값이 급격히 증가하고 있는 것은 높은 압력에서는 Sn—C bond breaking이 C—I bond formation보다 선행되기 때문에 초기상태와 전이상태의



Scheme 3.

부피차이가 감소하고 있는 것이며, bond breaking에 의한 반응열의 증가를 초래하는 것이다(S_E2 border line, high pressure). 따라서 압력이 증가함에 따라 메카니즘이 미소하나마 변하고 있음을 예측할 수 있다.

인 용 문 헌

1. R. S. Mulliken and Person, "Molecular Complexes", Wiley Interscience, New York, 1968.
2. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", Academic Press, New York, 1969.
3. M. Tamres, "Molecular Complexes", R. Foster, Ed., Paul Elek Co., Ltd., London, 1973.
4. R. Kuwae, T. Tanaka, and K. Kawakaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 437 (1979); *ibid.*, **48**, 2816 (1975).
5. A. K. Colter and J. M. R. Dack, "Molecular Complexes", R. Foster, Ed., Crane, Russack & Co., New York, Vol. 1, p. 363 (1973).
6. S. Fukuzumi and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2246(1980); *ibid.*, **85**, 2254 (1980).
7. J. B. Hyne, H. S. Golinkin, and W. G. Laidlaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2104 (1966).

8. N. S. Issacs and K. Javaid, *Tetra. Lett.*, **35**, 3073 (1977); *ibid.*, **25**, 2407 (1984).
9. O. C. Kwun, K. J. Choi, and Y. H. Lee, *J. Basic Science*, Hanyang Univ., **7**, 199 (1988).
10. O. C. Kwun, J. B. Kyong, and Y. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**, 287 (1993).
11. E. A. Guggenheim and J. E. Pure, "Physicochemical Calculation", North-Holland Pub. Co., Holland, 2nd Ed., 1955.
12. M. H. Abraham, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 24 (1974).
13. M. J. Mackinon and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 3840 (1971).
14. K. J. Laidler and R. Martin, *Inter. J. Chem. Kinetics*, **1**, 113 (1969).
15. H. Kelm and D. A. Palmer, "High Pressure Chemistry", Proceedings of NATO Advanced Study Institute, Reidel, Amsterdam, 1978.
16. Y. Kondo and M. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3579 (1972).
17. N. S. Issacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Willy & Sons, New York, 1981.
18. O. C. Kwun, J. B. Kyong, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 40 (1986).
19. K. J. Choi, Y. H. Lee, J. B. Kyong, and J. R. Kim, *ibid.*, **32**, 291 (1988).
20. D. A. Lown, H. R. Thirsh, and L. W. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968).
21. Y. Kondo, H. Tojima, and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1408 (1967).
22. S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, "The Theory of Rate Reaction", McGraw-Hill New York and London, 1941.
23. T. Matsui and N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1751 (1970).
24. J. E. Leffer, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).