

Benzoyl Styrene 유도체의 가수분해 반응 메카니즘과 그 반응속도론적 연구

이기창 · 윤철훈 · 황성규 · 오세영

명지대학교 공과대학 화학공학과

The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis to Benzoyl Styrene Derivatives

Ki-Chang Lee, Chul-Hun Yoon, Sung-kwy Hwang, Se-Young Oh

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

(Received March, 29, 1995)

ABSTRACT

The Hydrolysis kinetics of Benzoyl Styrene Derivatives[I]~[IV] was investigated by ultraviolet spectrophotometry in 5% dioxane-H₂O at 40°C. The structure of these compounds were ascertained by means of ultraviolet, melting point, IR and NMR spectra.

The rate equations which were applied over a wide pH range (pH 1.0~13.0) were obtained. The substituent effects on Benzoyl styrene derivatives[I]~[IV] were studied, and the hydrolysis were facilitated by electron attracting groups.

On the basis of the rate equation and substituent effect and final product, the plausible hydrolysis reaction mechanism was proposed : At pH 1.0~pH 9.0, not relevant to the hydrogen ion concentration, neutral H₂O molecule competitively attacked on the double bond. By contrary, Above pH 9.0, It was proportional to concentration of hydroxide ion.

I. 서 론

불포화 알데히드 또는 케톤은 분자 속에 탄소-탄소 이중결합과 탄소-산소 이중결합을 모두 가지고 있다. 따라서, 이러한 화합물들은 카르보닐기와 탄소-탄소 이중 결합이 가지는 작용기로서의 특징적 성질을 모두 가지고 있다. 특히 공액이중 결합인 α, β -불포화 카르보닐 화합물은 탄소-탄소 이중 결합이 짝지워져 있기 때문에 각각의 작용기로서의 성질은 물론 그 밖의 다른 성질도 가질 수 있다.^{1~4)}

한편, α, β -불포화케톤이나 알데히드는 반응성이 크고, 이들 화합물과 효소 및 Cysteine 화합물과의 반응 생성물질은 항종양성 및 항균성을 가지고 있음이 알려져 있으며,^{5, 6)} 최근에는 이들 화합물들의 합성에 대한 연구와 그 화합물의 안정성 및 항균성에 대한 성능 실험 등을 통하여 공업화를 시도하고 있는 추세이다. 따라서 이러한 화합물들의 화합물들의 반응 메카니즘, 생성물의 물리적 성질 및 화학적 성질을 밝히는 것은 큰 의미가 있다고 할 수 있다. 알켄에 있는 탄소-탄소 이중결합은 비극성이지만 카르보닐기와 짝지워져 있는 이중결합은 극성이다. 이중결합 옆에 전자

유인성기가 있으면 음이온이 먼저 첨가되는 친핵성 반응인 Michael반응이 일어난다.

본 연구에서는 메톡시벤즈알데히드와 아세토페논류 (*p*-OCH₃, *p*-CH₃, H, *p*-NO₂)와 반응시켜 최종 생성물인 Benzoyl styrene 유도체를 합성하였다. 이 합성물의 구조를 확인하고, 이를 자외선 분광기를 이용 pH 1.0~13.0에서 측정하고 이를 합리적으로 설명할 수 있는 반응속도식을 유도하였다. 반응속도식을 유도하였다. 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과, 일반염기효과 등의 결과로부터 Benzoyl styrene 유도체의 가수분해 반응메카니즘을 규명하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

Benzoyl styrene 유도체의 합성에 사용된 시약으로서, 메톡시벤즈알데히드와 아세토페논류 (*p*-OCH₃, *p*-CH₃, H, *p*-NO₂)는 Aldrich제 특급시약을, 각각 그대로 사용하였으며 디옥산은 Junsei제 특급시약을 그대로 사용하였다. 그밖에 사용한 반응용매 및 재결정용매, 그리고 반응속도 측정에 사용된 시약은 국산 시약을 재증류하여 사용하였다.

2. Benzoyl styrene 유도체의 합성

메톡시벤즈알데히드 6.8g(0.05mole)과 *p*-메톡시아세토페논 7.8g(0.052mole)를 에탄올 50mL에 용해시키고, 여기에 5% NaOH 수용액 3mL를 가한 후 실온에서 7시간 동안 반응시켰다. 생성된 용액과 침전물에 10% acetic acid를 가한 다음 여과시킨 후, 에탄올 또는 메탄올로써 2회 재결정하여 Benzoyl styrene 유도체인 *p*-methoxybenzoyl *p*-methoxystyrene [I]을 얻었다.

같은 방법으로 메톡시벤즈알데히드와 아세토페논류 (*p*-CH₃, H, *p*-NO₂)를 각각 반응시켜 다음과 같은 Benzoyl styrene 유도체 [II]~[IV]을 얻었다.

- *p*-methylbenzoyl *p*-methoxystyrene [II]
- benzoyl *p*-methoxystyrene [III]
- *p*-nitrobenzoyl *p*-methoxystyrene [IV]

3. Benzoyl styrene 유도체의 가수분해반응 속도 상수 측정

Benzoyl styrene 유도체 [I]~[IV]에 대한 가수분해 반응 속도 상수측정에 사용된 용액은 5% dioxane-H₂O 혼합 용액을 사용하였으며, pH의 조절은 pH 3.0 이하에서는 염산을, pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.0에서는 phosphate buffer를, pH 8.0~10.0 사이에서는 borate-NaOH를, pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨을 각각 사용하였다. 또한 모든 반응용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 ±0.1이 유지되도록 하였다. 100mL 메스플라스크에 99 mL의 완충용액을 넣고, 40°C로 조절된 항온조 속에 담구어 미리 온도평형이 이루어지게 하였다. 여기에 2.0×10⁻³M의 Benzoyl styrene 유도체의 디옥산용액 1.0mL를 가하여 그 농도가 2.0×10⁻⁵M이 되도록 한 후, 각 유도체들의 최대 흡수파장(λ_{max})에서 시간에 따른 흡광도(A)의 변화, 즉 Benzoyl styrene 유도체의 농도변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응차수의 확인

Benzoyl styrene 유도체 [I]~[IV]의 반응속도 상수는 5% dioxane-H₂O 완충용액에서 Benzoyl styrene 유도체 [I]~[IV]의 반응시간에 따른 농도변화를 자외선 분광측정법에 의하여 측정하였다. 측정된 흡광도값을 1차 속도식에 대입하여 초기 속도법으로 반응속도 상수를 구하였다. 한 예로써 *p*-methoxybenzoyl *p*-methoxystyrene [I]의 pH 12.0에서 측정된 흡광도값에 log를 취하고 시간에 대해 플롯한 결과 Fig. 1과 같이 직선이 되므로 전형적인 1차 반응임을 알 수 있었고, 직선의 기울기로부터 1차반응 속도 상수 k_{obs}를 구하였다. 같은 방법으로 여러 pH에서의 반응속도상수를 구하여 Table 1에 나타내었다.

이와 같이 구한 Benzoyl styrene 유도체에 대한 가수분해 반응에 대한 각 pH에서의 속도상수 값을 Table 1에 나타내었으며 이를 Fig. 2에 플롯하여 나타내었다.

2. 치환기 효과

Benzoyl styrene 유도체 [I]~[IV]의 가수분해반응에서의 치환기 효과를 살펴보기 위하여 pH 3.0과 pH 11.0에서 각 유도체들의 log k_{obs} 값을 Hammett

상수(σ)[7] 값에 대하여 플롯한 결과는 Fig. 3과 같다. 즉, 이 반응은 ρ 값이 (+)를 가지므로 전자 유인

성기에 의해서 반응이 빨라짐을 알 수 있었으며, pH가 높을수록 치환기의 영향이 크다는 것을 알 수 있었

Table 1. The rate constants for the hydrolysis to Benzoyl styrene derivatives in 5% dioxane-H₂O at various pH & 40°C

pH	$k_t(M^{-1} sec^{-1})$							
	-OCH ₃		-CH ₃		-H		-NO ₂	
	k _{obs}	k _{cal}	k _{obs}	k _{cal}	k _{obs}	k _{cal}	k _{obs}	k _{cal}
1.0	2.326×10^{-6}	2.252×10^{-6}	3.528×10^{-6}	3.515×10^{-6}	4.162×10^{-6}	4.465×10^{-6}	7.665×10^{-6}	8.132×10^{-6}
2.0	2.131×10^{-6}	2.254×10^{-6}	3.878×10^{-6}	3.538×10^{-6}	4.189×10^{-6}	4.467×10^{-6}	8.254×10^{-6}	8.135×10^{-6}
3.0	2.098×10^{-6}	2.260×10^{-6}	4.072×10^{-6}	3.601×10^{-6}	4.224×10^{-6}	4.471×10^{-6}	8.025×10^{-6}	8.143×10^{-6}
4.0	2.351×10^{-6}	2.276×10^{-6}	3.976×10^{-6}	3.727×10^{-6}	4.229×10^{-6}	4.482×10^{-6}	7.836×10^{-6}	8.165×10^{-6}
5.0	2.587×10^{-6}	2.316×10^{-6}	4.091×10^{-6}	3.944×10^{-6}	4.311×10^{-6}	4.511×10^{-6}	8.114×10^{-6}	8.223×10^{-6}
6.0	2.389×10^{-6}	2.416×10^{-6}	4.181×10^{-6}	4.292×10^{-6}	4.044×10^{-6}	4.587×10^{-6}	7.965×10^{-6}	8.380×10^{-6}
7.0	2.753×10^{-6}	2.663×10^{-6}	4.304×10^{-6}	4.830×10^{-6}	4.496×10^{-6}	4.790×10^{-6}	7.984×10^{-6}	8.792×10^{-6}
8.0	3.231×10^{-6}	3.260×10^{-6}	4.595×10^{-6}	5.651×10^{-6}	5.876×10^{-6}	5.328×10^{-6}	9.870×10^{-6}	9.825×10^{-6}
9.0	4.875×10^{-6}	4.624×10^{-6}	6.194×10^{-6}	6.914×10^{-6}	8.070×10^{-6}	6.733×10^{-6}	1.384×10^{-5}	1.219×10^{-5}
10.0	7.741×10^{-6}	7.362×10^{-6}	9.086×10^{-6}	8.894×10^{-6}	1.167×10^{-5}	1.018×10^{-5}	1.908×10^{-5}	1.706×10^{-5}
11.0	1.069×10^{-5}	1.167×10^{-5}	1.266×10^{-5}	1.209×10^{-5}	1.816×10^{-5}	1.709×10^{-5}	2.672×10^{-5}	2.603×10^{-5}
12.0	1.543×10^{-5}	1.641×10^{-5}	1.833×10^{-5}	1.749×10^{-5}	2.433×10^{-5}	2.632×10^{-5}	3.943×10^{-5}	4.156×10^{-5}
13.0	2.111×10^{-5}	1.994×10^{-5}	2.775×10^{-5}	2.705×10^{-5}	3.372×10^{-5}	3.383×10^{-5}	6.809×10^{-5}	6.769×10^{-5}

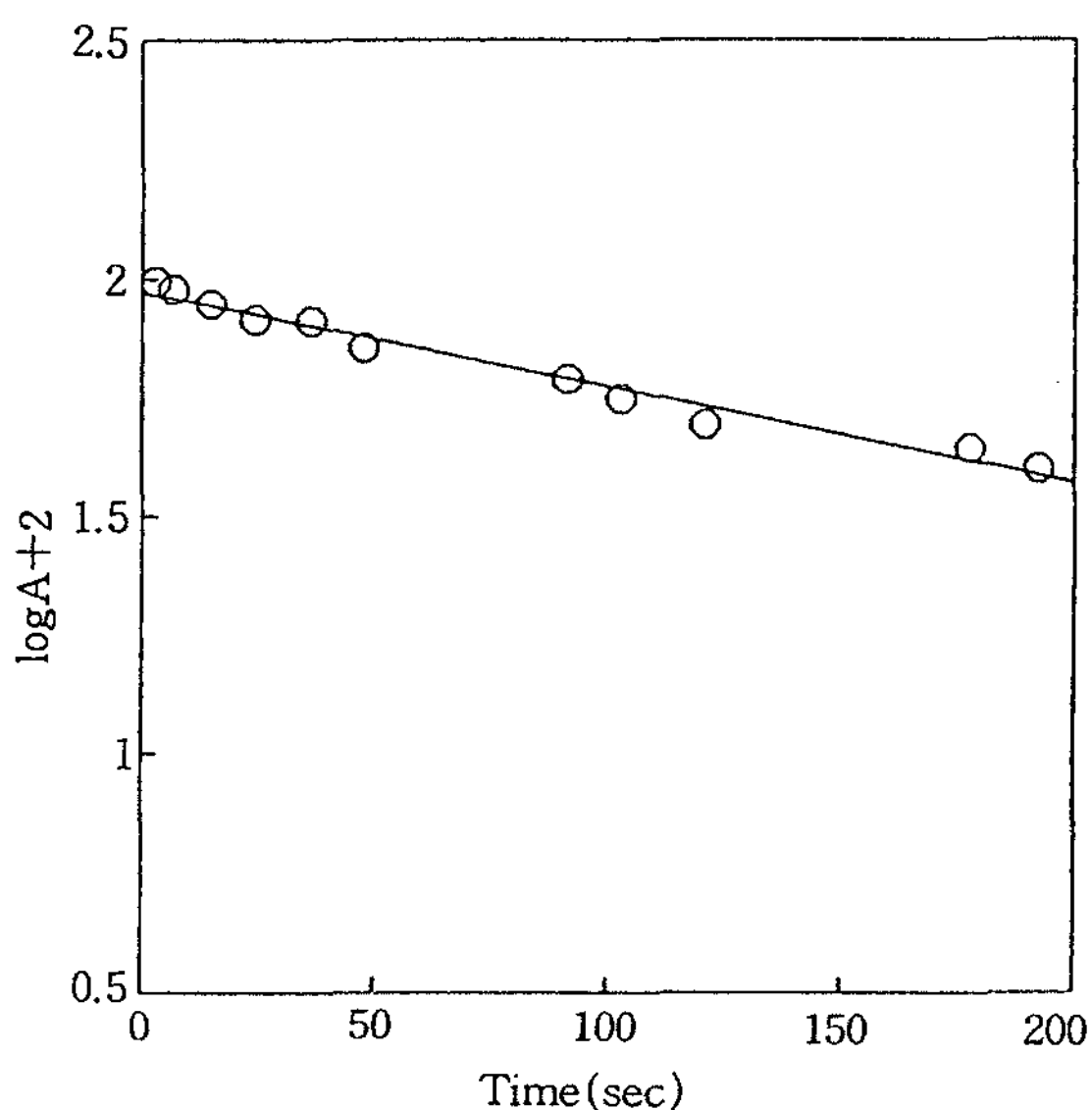


Fig. 1. The plot of log A vs. time for the hydrolysis($2 \times 10^{-5}M$) to *p*-methoxybenzoyl *p*-methoxystyrene [I] in 5% dioxane-H₂O at pH 12.0 & 40°C.

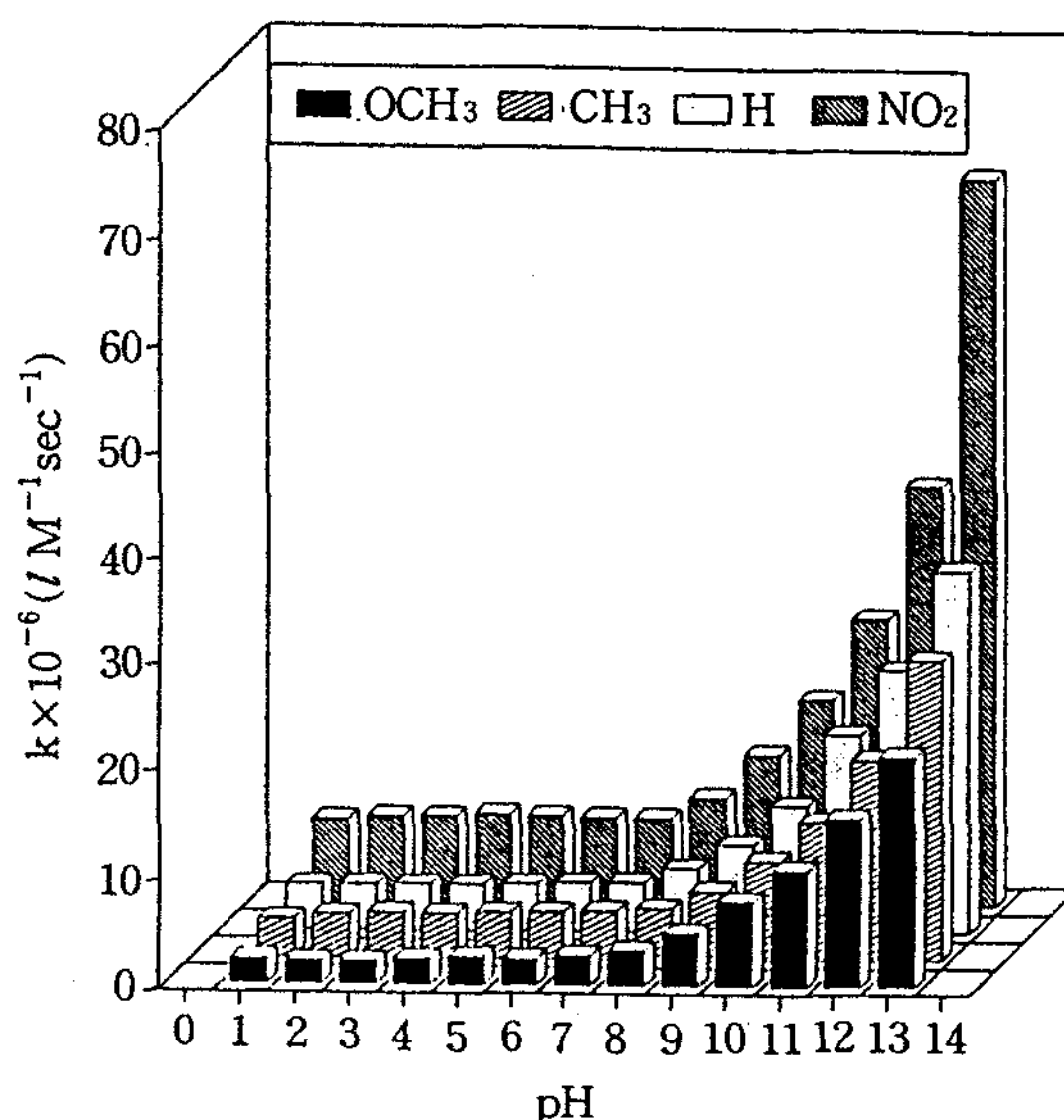


Fig. 2. The 3-Dimensional plot for pH-Rate profile for hydrolysis to Benzoyl styrene [I]~[IV] in 5% dioxane-H₂O at various pH & 40°C.

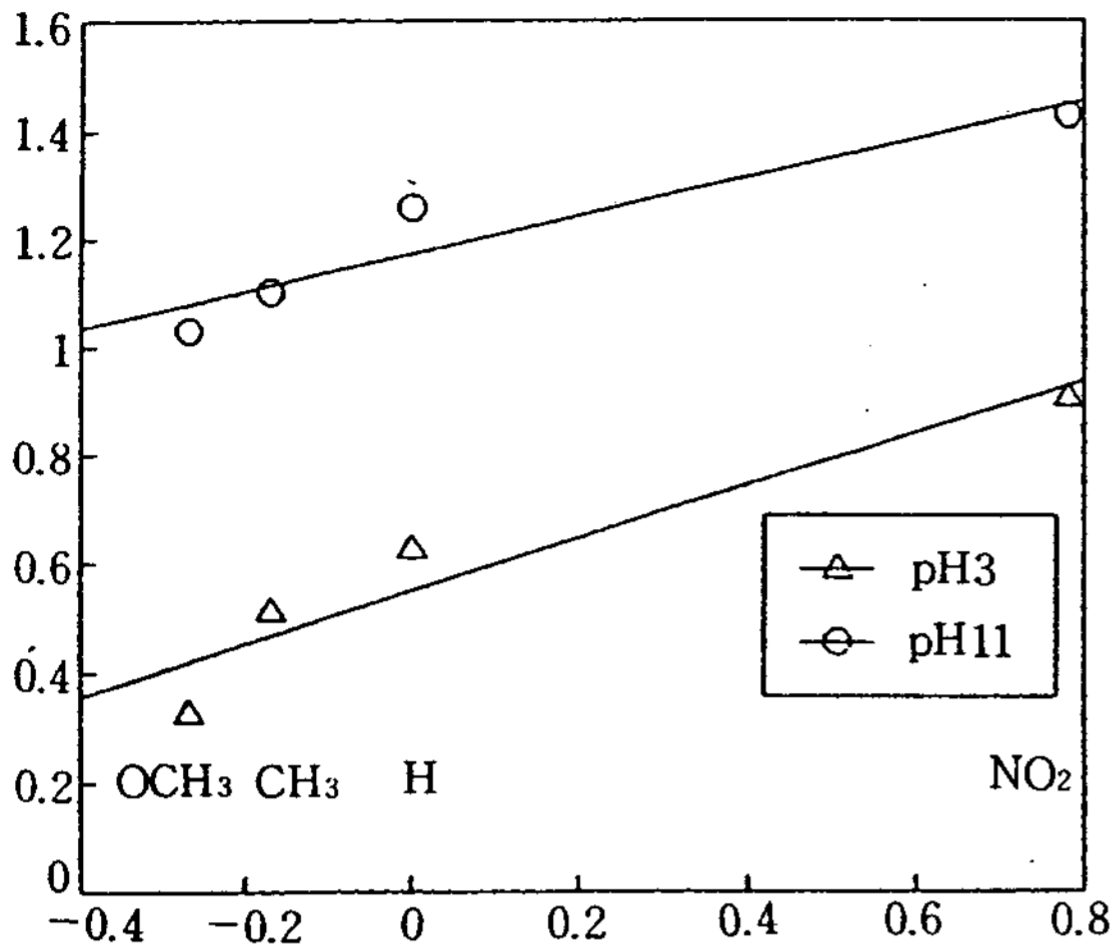


Fig. 3. Hammett plots for the hydrolysis to Benzoyl styrene derivatives [I]~[IV] in 5% dioxane-H₂O at pH 3.0, pH 11.0, & 40°C.

다.

3. 가수분해 반응메카니즘과 반응속도식의 유도

Benzoyl styrene 유도체의 가수분해반응은 일정한 pH에서 가수분해 반응속도가 Benzoyl styrene 유도체 [BS]의 농도에 비례하는 1차 반응이었다. 그리고 Fig. 2에서와 같이 pH변화에 따라 가수분해 반응속도가 변화하며, 또한 전체반응속도 k_t 는 수산화 이온 $[OH^-]$ 의 농도에 비례하는 부분과 수산화이온농도와는 무관한 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다.

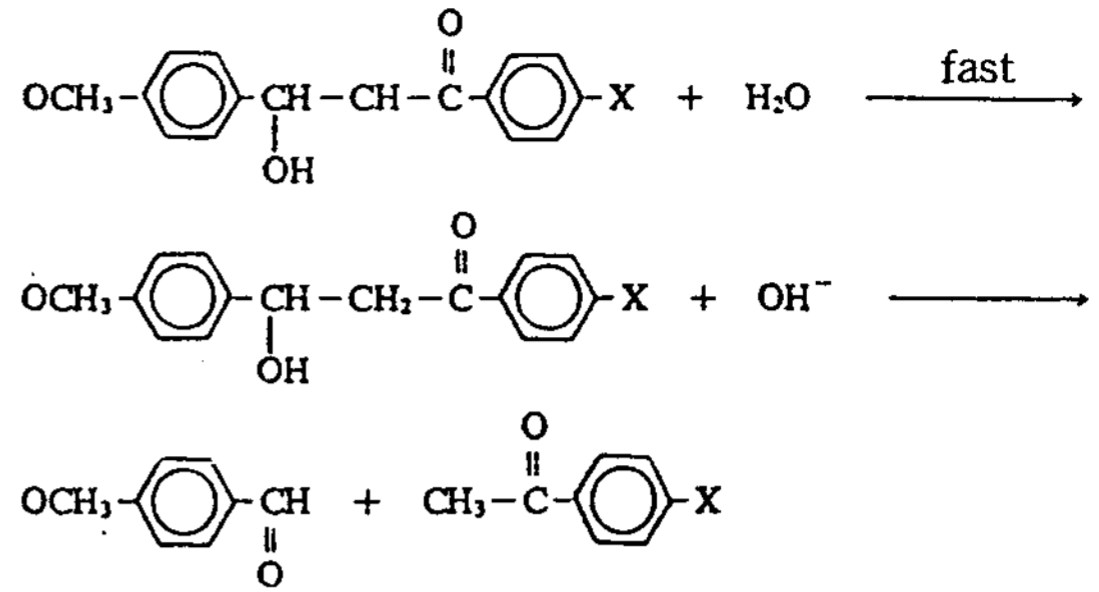
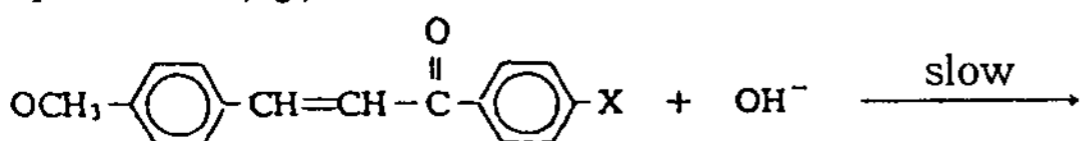
$$\text{Rate} = -d[BS]/dt = k_t[BS] = \{k_0 + k^{OH^-}[OH^-]\} [BS]$$

따라서, $k_t = k_0 + k^{OH^-}[OH^-]$ (1)

(1)식에서 k^{OH^-} 는 수산화 이온농도에 비례하는 부분으로 염기성 용액에서 음이온이 먼저 참가되는 이른바 Michael형 첨가반응에 해당되는 부분이며, k_0 는 pH와 무관한 부분을 나타낸다.

pH 10.0 이상의 높은 pH범위에서는 반응속도가 수산화 이온농도에 직접 참가되는 친핵성 첨가반응, 즉 Michael반응으로서 다음과 같은 반응메카니즘으로 진행되리라 생각되어진다.

<pH 10.0 이상>



pH 10.0 이상에서의 반응속도 상수는 수산화이온 농도에 비례하므로 이 반응의 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

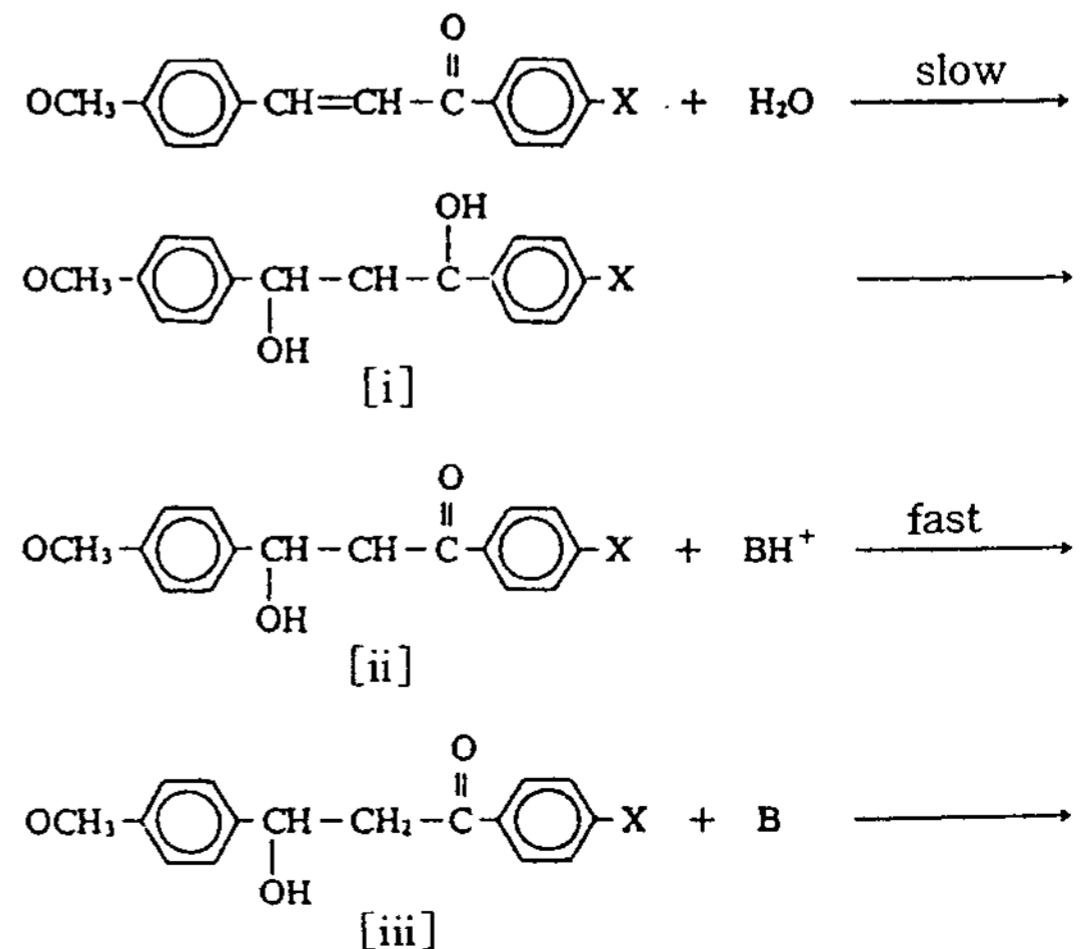
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2[BS] \\ &= k_1/k_{-1} k_2[BS][OH^-] = k^{OH^-}[BS][OH^-] \end{aligned} \dots\dots\dots (2)$$

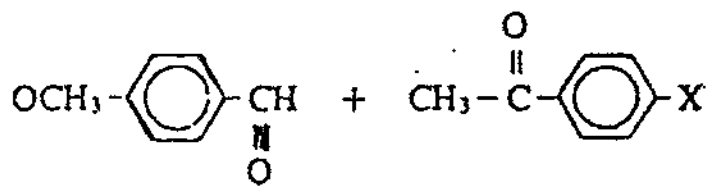
이 식에서 $[BS] = \text{constant}$ 이므로, $\text{rate} = k^{OH^-}[OH^-]$ 가 된다.

즉, pH 10.0이상에서 반응속도 상수는 수산화 이온 농도에만 비례하므로 k^{OH^-} 의 값은 pH 11.0~12.0에서의 k_{obs} 로 부터의 기울기인 $k^{OH^-}[OH^-] = 5.267 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

한편, pH와 무관한 부분에서는 수산화 이온농도에 비례하지 않으므로 그 반응메카니즘도 다를 것이라 생각된다. 따라서 중성 H₂O분자와의 반응을 고려하여 다음과 같은 반응메카니즘을 가정하여 보았다.

<pH 1.0~9.0>





위의 반응은 중성의 H₂O 분자가 제일 먼저 탄소-탄소 이중결합에 반응하여 중간체 [i]와 같은 쌍극성 이온(dipolar ion)을 생성하고 일반염기[B]에 의하여 deprotonation이 되어 중간체 [ii]가 생긴 다음 일반염기[B]가 빠르게 반응하여 중간체 [iii]이 생성될 것이다.

이 때 첨가될 수 있는 친핵제로는 H₂O, OH⁻ 등을 생각할 수 있으나 대부분 낮은 pH에서는 해리되지 않거나 그 농도가 매우 작고, 첨가속도도 매우 느리므로 무시할 수 있다.

한편, 중간체 [i]와 같은 쌍극성 이온을 확인할 수는 없었으나 β-nitrostyrene의 가수분해^{8), 9)}에서도 이와 유사한 쌍극성 이온을 가정하여 실험결과를 설명한 바 있다.

중간체 [ii]는 양성자를 받아들이는 속도가 매우 빠르므로 이 반응은 제1단계와 제2단계가 전체 반응속도를 지배하게 될 것이다. 일반염기[B]의 농도가 큰 경우에는 제2단계 반응이 빨리 일어나 제1단계가 속도결정단계가 될 것이므로 반응속도 상수 k₀는 일정한 값 k_t를 갖게 된다.

또한 낮은 pH에서나 일반염기[B]의 농도가 묽으면 제2단계가 속도결정단계가 될 것이며 이 중간농도에서는 제1단계와 제2단계가 모두 전체반응속도에 영향을 미칠 것이므로 측정할 수 있는 반응속도 상수 k₀는 여러가지 상수를 포함하게 될 것이다.

위에서 가정한 반응메카니즘에 따라 제1단계가 가역반응, 제2단계가 비가역반응이고 쌍극성 이온 상태인 중간체 [i]는 매우 불안정하지만 반응 중 농도는 변하지 않고 미량존재한다고 가정하면 중간체 [i]에 대하여 steady-state approximation을 적용할 수 있으며, 이 때 측정할 수 있는 apparent rate constant(k₀)[10]는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_0[\text{BS}] \\ &= k_1[\text{BS}] - k_{-1}[i] \\ &= k_2[i][\text{B}] \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

$$\frac{d[i]}{dt} = 0 = k_1[\text{BS}] - \{k_{-1}[i] + k_2^B[i] \Sigma[\text{B}]\}$$

$$\text{그러므로 } [i] = \frac{k_1[\text{BS}]}{k_{-1} + k_2^B \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots(4)$$

그러므로 (3)과 (4)식에서

$$\text{Rate} = \frac{k_1 k_2[\text{BS}] \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}$$

이 식을 k₀에 대하여 정리하면

$$k_0 = \frac{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}$$

또는,

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_0} &= \frac{k_{-1} + k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]} \\ &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})k_2 \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

산성에는 촉매작용을 하는 일반염기로서, H₂O와 수산화 이온을 생각할 수 있다.

그러므로 (5)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \cdot \{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]\}} \dots\dots\dots(6)$$

pH 7.0이하에서는 수산화 이온농도는 무시할 수 있을 만큼 작으므로 (6)식은 (7)식과 같이 쓸 수 있으며 각 항을 구성하는 속도상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1})\{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]\}} \dots\dots\dots(7)$$

(5)식에서 일반염기의 농도가 커지면 k₀는 극대값 k₁을 취하게 되는데 k₀의 극대값 k₁은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 pH 9.0의 속도상수 값인 4.875 × 10⁻⁶ sec⁻¹이 된다.

한편, pH 3.0 이하에서는 수산화 이온의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 k₀로서 pH 1.0에서의 k_{obs} = 2.326 × 10⁻⁶ 값을 (7)에 대입하면서 k₁/k_{-1}{k₂^{H₂O}[H₂O]} = 4.448 × 10⁻⁶의 값을 얻었다.}

한편, 수산화 이온농도가 비교적 크다면 일반염기로서 촉매작용을 무시할 수 없다.

그러므로 (6)의 $k_1/k_{-1}\{k_2^{OH^-}[OH^-]\}$ 을 구하려면 pH 5.0에서 $k_{obs}=2.587 \times 10^{-6}$, $k_1=4.875 \times 10^{-6}$ $k_1/k_{-1}\{k_2^{H_2O}[H_2O]\}=4.448 \times 10^{-6}$ 및 pH 5.0에서의 수산화 이온농도 $[OH^-]=10^{-9} M^{-1}$ 을 식(6)에 대입하면 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{OH^-}=1.064 \times 10^3$ 을 얻었다.

위에서 얻은 모든 상수를 다시 (6)식에 대입하여 정리하면 k_0 는 다음과 같다.

$$k_0 = \frac{2.168 \times 10^{-11} + 5.187 \times 10^{-3} [OH^-]}{9.323 \times 10^{-6} + 1.064 \times 10^3 [OH^-]}$$

위에서 구한 k_0 , k^{OH^-} 를 다시 (1)식에 대입하여 정리하면

$$k_t = \frac{2.168 \times 10^{-11} + 5.187 \times 10^{-3} [OH^-]}{9.323 \times 10^{-6} + 1.064 \times 10^3 [OH^-]} + 5.267 \times 10^{-4} [OH^-] \dots\dots\dots (8)$$

로 나타낼 수 있다.

앞에서와 같은 방법으로 구한 Benzoyl styrene 유도체에 대한 가수분해 반응속도상수는 다음과 같다.

• *p*-methylbenzoyl *p*-methoxystyrene [II]

$$k_t = \frac{5.077 \times 10^{-11} + 2.385 \times 10^{-2} [OH^-]}{1.439 \times 10^{-5} + 3.852 \times 10^3 [OH^-]} + 6.3 \times 10^{-4} [OH^-] \dots\dots\dots (9)$$

• benzoyl *p*-methoxystyrene [III]

$$k_t = \frac{6.936 \times 10^{-11} + 5.326 \times 10^{-3} [OH^-]}{1.667 \times 10^{-5} + 6.60 \times 10^3 [OH^-]} + 6.856 \times 10^{-4} [OH^-] \dots\dots\dots (10)$$

• *p*-nitrobenzoyl *p*-methoxystyrene [IV]

$$k_t = \frac{2.378 \times 10^{-10} + 3.366 \times 10^{-2} [OH^-]}{3.096 \times 10^{-5} + 2.432 \times 10^3 [OH^-]} + 1.412 \times 10^{-3} [OH^-] \dots\dots\dots (11)$$

4. 가수분해 생성물의 확인

가수분해반응의 최종생성물을 확인하기 위하여 *p*-methoxybenzoyl *p*-methoxystyrene [I] 1.34g (0.005mol)을 30mL 디옥산용액에 용해시키고 투명하게 될 때까지 증류수를 가한다. 또한 NaOH를 가하여 pH 12.0이 되도록 조절한 후 이 용액을 20시간 동안 환류시켰다. 위의 용액을 GC, HPLC로 분석한 결과 메톡시벤즈알데히드와 메톡시아세토페논임을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

메톡시벤즈알데히드를 아세토페논류(*p*-OCH₃, *p*-CH₃, H, *p*-NO₂)와 반응시켜 Benzoyl styrene 유도체 [I]~[IV]를 합성하였다. 이들 유도체를 가수분해 반응시켜 각각의 pH에 따른 가수분해 반응속도상수를 구하고, 치환기 효과 등을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자외선 분광 광도법에 의하여 각각의 pH에서의 가수분해 반응속도상수로부터 구한 전체 반응속도식의 계산값과 실험값은 1차 반응식으로 서로 잘 일치하고 있었다.

2. 가수분해 반응에서 속도상수를 Hammett 상수에 대하여 작도한 결과, 반응성은 *p*-NO₂ > H > *p*-CH₃ > *p*-OCH₃의 순이었고, 전자유인성기에 의하여 가수분해 반응속도가 촉진됨을 확인하였다.

3. Benzoyl styrene 유도체를 GC, HPLC로 분석한 결과 가수분해 생성물은 메톡시벤즈알데히드와 메톡시아세토페논이었다.

4. 반응속도식, 치환기 효과, 일반염기 효과 등으로부터 이 가수분해 반응의 반응메카니즘을 규명하였다.

문 헌

1. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd Ed., McGraw Hill inc., New York(1977).
2. J. A. Streitwieser and C. H. Heathcock, "Organic Chemistry", 3rd Ed., Macmillan Pub. Co., New York(1985).
3. R. O. C. Norman, "Principles of organic Synthesis", 2nd Ed., Chapman and Hall, New York(1978).
4. R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 3rd Ed., Allyn and Bacon, Inc., Boston(1976).
5. R. A. Alarcon and J. Meidenhofer, *Nature*, 233, 250(1971).
6. H. Zollner, *Biochem. Pharmacol.*, 22, 1171 (1973).
7. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry",

- 1st Ed., McGraw-Hill Inc., New York, 798 (1940).
8. T. I. Crowell and T. R. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6781(1973).
9. T. R. Kim, *Sci. and Eng. Proce, Korea univ.*, 8, 10(1966).
10. R. L. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, 82(2261), 3332(1962).