

## 가용매분해반응에 대한 압력의 영향(II). Methyl-, Phenyl Chloroformate와 1-Adamantyl 유도체에 대한 반응

權五千 · 金正林 · 景鎮範\* · 李煥勳† · 金鎮喆

漢陽大學校 化學科

†한서大學校 化學科

(1996. 3. 23 접수)

## The Effect of Pressure on the Rate of Solvolysis(II). Reactions of Methyl-, Phenyl Chloroformate and 1-Adamantyl Derivatives

Oh Cheun Kwun, Jeong Rim Kim, Jin Burm Kyong\*,

Young Hoon Lee†, and Jong Chul Kim

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

†Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 325-820, Korea

(Received March 23, 1996)

**요 약.** 이성분혼합용매내에서 methyl-, phenyl chloroformate와 1-adamantyl 유도체들의 가용매분해 반응속도를 여러 온도와 압력하에서 전도도방법에 의하여 측정하였다. 이들 속도상수로부터 활성화 부피( $\Delta V_o^\ddagger$ ), 활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ ), 활성화 엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ ) 값을 구하였다. 이때 모든 혼합물내에서  $\Delta V_o^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 는 음의 값을 나타내었으며,  $\Delta H^\ddagger$ 는 양의 값을 얻었다. 이 현상을 용매구조변화에 대하여 논의하였다. 또한 활성화 부피와 활성화 엔트로피 값들을 플롯하여 본 반응에 대한 반응 경향성을 조사하였다. 이들 결과로부터 methyl-, phenyl chloroformate와 1-adamantyl fluoroformate(알코올수용액)는 이분자반응이, 1-adamantyl fluoroformate(TFE 수용액)와 1-adamantyl tosylate는 일분자반응이 일어나는 것으로 추정할 수 있었다.

**ABSTRACT.** The rates of solvolysis of methyl chloroformate, phenyl chloroformate and 1-adamantyl derivatives in binary solvent mixtures have been measured by conductometric method at various temperatures and pressures. The activation parameters were estimated from the rate constants. The activation volume ( $\Delta V_o^\ddagger$ ) and the activation entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ) are both negative, but the activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ) is positive. This behavior is discussed in terms of electrostriction of solvation. The reactivities of these reactions were also estimated from the correlation of the activation volumes with the activation entropies. From these results, it could be estimated that the solvolyses of 1-adamantyl fluoroformate (in aqueous TFE) and 1-adamantyl tosylate have pathway involving unimolecular reaction, while the reaction of methyl chloroformate, phenyl chloroformate and 1-adamantyl fluoroformate (in aqueous alcohol) proceed through a bimolecular reaction.

### 서 론

이미 오래전부터 여러 유기 혼합용매내에서 친핵성치환반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-7</sup> Grunwald-Winstein은 *t*-butyl chloride를 기준 물질로 하여 반응속도와 용매의 이온화력 및 용매의 친핵성도의 상관관계를 이용하여 반응성을 고

찰하였고,<sup>1,2</sup> 그 후 bridgehead 구조를 이루고 있는 1-adamantyl chloride<sup>7</sup> 및 1-adamantyl tosylate<sup>6</sup>를 기준물질로 이용하여 반응 메커니즘을 규명 보고하였다. 그 이외에도 치환기 효과,<sup>8</sup> 이탈기 효과,<sup>9</sup> 용매효과<sup>10</sup> 및 동위원소 효과<sup>11</sup> 등을 사용하여 반응메커니즘 및 전이상태 구조를 논의하였다.

한편 최근에는 높은 압력을 장시간 유지할 수 있는 장치가 개발됨에 따라 압력변화에 따른 가용매분해 반응속도( $k$ )를 측정하여 활성화 부피,  $\Delta V^\ddagger$  및 활성화 압축율,  $\Delta \Phi^\ddagger$ 을 계산함으로써 전이상태에 대한 많은 정보를 얻을 수 있고, 이것으로부터 반응메카니즘을 추정할 수가 있다.

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad (1)$$

Evans와 Polanyi<sup>12</sup>는 이론적으로  $\Delta V^\ddagger$ 의 성질을 반응분자 자체의 부피변화와 반응분자와 용매분자 사이의 부피변화로 나누어 고찰한 바 있고, Hyne,<sup>13</sup> Laidler와 Martin<sup>14</sup> 등은 실험을 통하여  $\Delta V^\ddagger$ 의 변화를 반응분자와 용매분자 사이의 용매화 현상에 기인한 전기 수축 효과를 가지고 전이상태 구조를 설명하였다. 특히 Asano와 le Noble<sup>15,16</sup>은 여러 화합물들의 활성화부피를 측정하여 유기 및 무기반응들의 평가기준의 틀을 마련하였다.

본 연구에서는 haloformate류 중 methyl-, phenyl chloroformate, 1-adamantyl fluoroformate, 및 1-adamantyl tosylate와 혼합용매간의 가용매분해반응을 압력과 온도를 변화시켜 가면서 반응속도상수를 측정하고, 이로부터 활성화파라미터를 산출하여 본 반응들에 대한 전이상태구조 및 반응메카니즘을 논의하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** Methyl-( $\text{CH}_3\text{OCOC}$ l), phenyl chloroformate( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOC}$ l) 및 1-adamantyl fluoroformate( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OCOF}$ )(Aldrich Chemical Company)는 이전에 연구된 방법과 같이 증류 및 재결정하여 사용하였으며,<sup>5,17</sup> 1-adamantyl tosylate( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )는 앞서 연구된 방법과 같이 합성하여 사용하였다.<sup>6</sup>

사용된 모든 용매와 증류수, 반응용액 조제방법 및 압력장치(Swiss NOVA 4000), 생성물 확인(FID, GC-9A, CR-3A, Shimadzu), 전도도 장치(Metrohm CH-9100 Herisau conductometer 660, Switzerland)와 recorder(Pantos, Japan Model U-228), 항온조(Neslab, endocal, RTE-9DD)는 이전 본 연구실에서 실험했던 방법과 같이 행하였다.<sup>17</sup>

Table 1. Percentages of products in the solvolysis of phenyl chloroformate<sup>a</sup> in aqueous ethanol (E) at 15 °C

Solvent(%) <sup>b</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (18.98) <sup>c</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}_2\text{Et}$ (21.59) <sup>c</sup>
90E	5.20	94.8
80E	10.6	89.4
70E	11.0	89.0
60E	20.7	79.3

<sup>a</sup>Concentration of  $4.251 \times 10^{-3}$  M, <sup>b</sup>On volume-volume basis, <sup>c</sup>Retention time (min) under the GC condition.

**생성물 분석 및 속도측정.** 생성물 분석은 phenyl chloroformate일 경우 ethanol(EtOH) 수용액내에서 1-adamantyl fluoroformate는 EtOH 수용액, 2,2,2-trifluoroethanol(TFE) 수용액내에서 분석하였으며 그 결과를 Table 1, 2에 나타내었으며, 1-adamantyl tosylate의 생성물 분석은 문헌을 인용하였다.<sup>6</sup>

각 기질의 반응속도 결정은 가용매분해반응의 결과로 산 이온이 생성되므로 반응용액의 전도도가 증가한다. 기질의 농도에 비해 혼합용매의 농도를 과량으로하여 유사일차 반응으로 진행시켜 Guggenheim plot<sup>18</sup>에 의해 속도상수,  $k_{\text{obs}}$ 를 측정하여 Table 3에 종합하여 나타내었다. 특히 phenyl chloroformate일 경우 800 bar에서는 반응속도가 너무 빨라 속도 측정이 어려웠다.

Table 3의 속도상수를 이용하여 이전 연구와 같은 방법으로 여러 활성화파라미터들을 구하였다.<sup>17</sup>

## 결과 및 고찰

**가용매분해반응 및 생성물 분석.** Table 3에서 속도상수,  $k_{\text{obs}}$ 는 모든 물질에 대하여 온도와 압력이 증가함에 따라 모두 증가하고, 혼합용매내에서는  $\text{TFE-H}_2\text{O} > \text{MeOH-H}_2\text{O} > \text{EtOH-H}_2\text{O}$  순으로 반응속도가 큼을 알았다.

일반적으로 이온화반응에서는 용매의 이온화력( $Y$ )과 유전상수( $\epsilon$ )가 증가할수록 반응속도가 증가하며, 용매의 친핵성( $N$ )이 증가할수록 반응속도가 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>19</sup> EtOH 및  $\text{H}_2\text{O}$ 는 모두 친핵성과 acidity가 크지만,  $\text{H}_2\text{O}$ (25 °C,  $\epsilon=78.54$ )은 EtOH(25 °C,  $\epsilon=24.32$ )보다 더 큰 이온화력을 갖는

Table 2. Percentages of products in the solvolysis of 1-adamantyl fluoroformate<sup>a</sup> in aqueous ethanol (E) and aqueous 2,2,2-trifluoroethanol (T) at 50 °C

Solvent (%) <sup>b</sup>	1-AdF (11.97) <sup>c</sup>	1-AdOEt (14.35) <sup>c</sup>	1-AdOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (14.58) <sup>c</sup>	1-AdOH (19.75) <sup>c</sup>	1-AdOCO <sub>2</sub> Et (33.04) <sup>c</sup>
100E	0.79	6.0	—	3.3	89.9
90E	0.53	2.3	—	18.8	78.4
80E	1.43	3.8	—	32.1	62.7
70E	2.5	5.3	—	44.1	48.1
90T	9.2	—	44.2	46.6	—
80T	8.8	—	28.9	62.3	—
70T	8.3	—	21.1	70.7	—

<sup>a</sup>Concentration of ca. 0.007 M or 0.008 M, <sup>b</sup>On volume-volume basis and on a weight-weight basis (TFE-H<sub>2</sub>O), <sup>c</sup>Retention time (min.) under the GC condition.

다.<sup>19</sup> 따라서 EtOH-H<sub>2</sub>O 혼합용매내에서는 EtOH의 양이 증가할수록 거의 변하지 않는 친핵성 때문에 이온화력이 현저하게 감소하며 반응속도 역시 감소한다. 이와는 대조적으로 H<sub>2</sub>O는 TFE(25 °C,  $\epsilon=26.14$ ) 보다 훨씬 친핵성이 강하다.<sup>19</sup> 따라서 TFE-H<sub>2</sub>O 혼합용매에 있어서 TFE양의 증가는 변하지 않는 이온화력에 의하여 현저한 친핵성의 감소를 가져오며, 친핵성이 강한 H<sub>2</sub>O양이 증가할수록 반응속도가 증가한다. 실제로 이러한 관계들이 이미 연구된 바가 있다.<sup>20</sup>

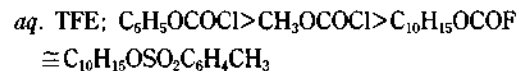
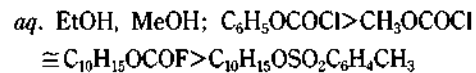
Table 1, 2에서 phenyl chloroformate일 경우 EtOH 수용액내에서는 phenol(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), phenylethyl carbonate(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCO<sub>2</sub>Et)가 각각 나타났으며, 1-adamantyl fluoroformate와 EtOH 수용액에 대한 생성물은 이미 전보<sup>17</sup>에서 보고한 바와 같이 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OEt, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OH, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCO<sub>2</sub>Et이며, TFE 수용액내에 대해서는 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OH이 각각 나타났다. Methyl chloroformate(CH<sub>3</sub>OCOC)와 1-adamantyl tosylate(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)의 생성물은 문헌으로부터 각각 CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCOEt와 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OH, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OEt가 얻어짐을 알았다.<sup>6</sup>

이상과 같이 CH<sub>3</sub>OCOC, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCOC의 가용매 분해 반응은 친핵체인 용매가 acyl carbon을 공격하는 과정인 반면, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCOF(TFE-H<sub>2</sub>O)와 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OTS의 가용매 분해 반응은 3차 carbon을 공격하는 반응임을 알 수가 있었다. 또한 EtOH-H<sub>2</sub>O 혼합용매내에서 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCOF의 가용매분해반응은 acyl carbon을 공격하는 과정과 CO<sub>2</sub>가 이탈되어 solvolysis-

decomposition이 일어나는 두 과정으로 설명할 수가 있다.

**가용매분해반응의 압력 및 온도 의존.** 본 연구에서는 반응속도상수,  $k_{obs}$ 와 압력,  $P$ 의 관계가  $\ln k = a + bP$ 에 따르면 이 식을 식 (1)에 대입하여 활성화 부피,  $\Delta V_o^*$ 를 구할 수가 있으며, 또한 반응속도의 온도의존을 고찰하기 위하여 절대반응속도론식을 이용하여 활성화엔탈피와 활성화엔트로피를 구하여 Table 4에 종합하여 나타내었다.

활성화부피는 큰 음의 값으로 이런 현상은 전이상태일 경우가 초기상태일 때보다 더 전하가 발달된 상태를 의미한다. 즉 전이상태일 경우 주위의 용매를 끌어당겨 전기적 억압 상태가 증가된 것을 의미한다. 각 물질을 비교하면  $|\Delta V_o^*|$ 값의 증가 순은 다음과 같다.



실험에서 사용된 혼합용매의 종류가 모두 같으나  $|\Delta V_o^*|$ 값이 차이가 난다는 것은 전이상태에서 각 물질의 전하의 발달상태가 다름을 의미한다. 특히 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCOC, CH<sub>3</sub>OCOC, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCOF(EtOH, MeOH 수용액내에서)에서는  $|\Delta V_o^*|$ 값이 큰 반면, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCOF(TFE 수용액내에서)와 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>는  $|\Delta V_o^*|$ 값이 상대적으로 작음을 알 수 있다.

이러한 현상은 (a) phenyl chloroformate가 다른

Table 3. Rate constant of methyl-, phenyl chloroformate and 1-adamantyl derivatives in binary solvent under various pressures

Substrate	Solvent (%) <sup>a</sup>	Temp. (°C)	10 <sup>4</sup> k(sec <sup>-1</sup> )				
			1 bar	200 bar	500 bar	800 bar	
CH <sub>3</sub> OCOCI	100 EtOH	20	0.314	0.361	0.483	0.633	
		25	0.450	0.583	0.786	0.999	
	90 EtOH	20	0.818	0.968	1.285	1.739	
		25	1.134	1.483	1.966	2.609	
	80 EtOH	20	1.134	1.388	1.871	2.488	
		25	1.623	2.022	2.719	3.739	
	100 MeOH	20	1.117	1.391	1.841	2.412	
		25	1.632	2.179	2.838	3.956	
	90 MeOH	20	2.436	3.035	4.057	5.261	
		25	3.707	4.713	6.362	8.502	
	80 MeOH	20	3.527	4.265	5.814	7.617	
		25	5.261	6.491	8.938	12.07	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCOCI	100 EtOH	5	6.898	8.669	12.97	—	
		10	9.217	12.29	19.02	—	
	90 EtOH	5	17.48	23.06	35.06	—	
		10	23.38	31.18	49.37	—	
	80 EtOH	5	26.32	34.41	54.44	—	
		10	34.36	45.83	74.84	—	
	100 MeOH	5	24.85	33.45	50.98	—	
		10	33.89	45.63	72.98	—	
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OCOF	90 TFE	35	1.976	2.198	2.581	—	
	80 TFE	35	2.243	2.475	2.870	—	
	70 TFE	35	2.579	2.830	3.259	—	
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OTs	100 EtOH	20	0.266	0.312	0.362	0.410	
		25	0.497	0.578	0.682	0.768	
		30	0.951	1.118	1.302	1.478	
	95 EtOH	25	2.417	2.680	2.866	3.495	
		15	2.414	2.797	3.156	3.566	
	90 EtOH	20	4.499	5.134	5.784	6.593	
		25	8.355	9.738	11.097	12.485	
		15	6.167	6.837	8.790	10.657	
	85 EtOH	15	15	1.685	1.986	2.323	2.624
			20	3.210	3.707	4.361	5.060
		100 MeOH	20	3.210	3.707	4.361	5.060
25			5.825	6.988	8.124	9.249	

<sup>a</sup>On volume-volume basis except for TFE-H<sub>2</sub>O mixtures, which are on a weight-weight basis.

물질보다 반응 중심에 음의 전하가 진전되어 친핵 체인 용매가 전이상태에서 더욱 전기적 억압 효과가 커짐을 의미 한다. 즉 다른 물질보다 결합형성이 더 우세한 반응성을 지니고 있음을 의미한다. (b) TFE 수용액내에서 1-adamantyl fluoroformate와 알코올 수용액내에서 1-adamantyl tosylate의  $|\Delta V_{\ddagger}|$  값이

작다는 의미는 전이상태에서 반응중심에서 원자간의 결합길이가 늘어남에 따른 부피증가가 methyl-, phenyl chloroformate, 1-adamantyl fluoroformate (알코올 수용액내)에서보다 큼을 의미한다. 즉 결합 깨짐이 더 우세함을 의미한다. 이러한 현상은 이미 전 연구자들에 의하여 보고된 바가 있다.<sup>14,21-24</sup>

Table 4. Activation parameters of the solvolysis of methyl-, phenyl chloroformate and 1-adamantyl derivatives in binary solvent mixtures

Substrate	Solvent (%)	Temp. (°C)	$-\Delta V_o^*$ (mL/mol)	$\Delta H^*$ (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (cal/K·mol)
CH <sub>3</sub> OCOCI	100 EtOH	25	24.6	11.9	38.5
	90 EtOH	25	25.6	10.8	40.5
	80 EtOH	25	25.9	11.9	36.1
	100 MeOH	25	25.2	12.6	33.7
	90 MeOH	25	25.5	14.0	27.3
	80 MeOH	25	25.8	13.3	28.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCOCI	100 EtOH	10	34.2	9.45	38.9
	90 EtOH	10	35.3	9.49	38.0
	80 EtOH	10	36.8	8.64	38.2
	100 MeOH	10	36.2	9.12	37.5
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OCOF	90 TFE	35	13.7	19.2	14.2
	70 TFE	35	12.0	18.6	14.6
	80 EtOH	50	25.5	11.7	40.0
	70 EtOH	50	26.2	12.3	37.8
	60 EtOH	50	25.2	8.36	49.3
	90 MeOH	50	30.4	11.2	41.5
	80 MeOH	50	27.7	11.7	38.4
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OTs	100 EtOH	25	13.4	21.9	4.75
	90 EtOH	25	12.1	20.6	3.51
	100 MeOH	25	13.9	20.6	4.26

이미 본 연구실에서는 대기압하에서 methyl-, phenyl chloroformate, 1-adamantyl fluoroformate 및 1-adamantyl tosylate 의 가용매분해반응에 대한 용매의 이온화력의 상관관계를 Grunwald-Winstein 식을 이용하여  $m$ 값(용매의 이온화력에 대한 기질의 민감도)을 보고한 바 있다.<sup>6,25,26</sup> 그 값은 각각 다음과 같다.  $m_{\text{methyl}} = 0.395(r=0.993)$ ,  $m_{\text{phenyl}} = 0.331(r=0.948)$ ,  $m_{\text{1-adamantyl}} = 0.699(r=0.999)$ ,  $[m_{\text{1-adamantyl}} = 1.01$   $l_{\text{1-adamantyl}} = 2.78(r=0.987)$ , 용매의 친핵성도에 대한 기질의 민감도],  $m_{\text{1-adamantyl tosylate}} = 1.10(r=0.990)$ .

Table 4에서 보는 바와 같이 1-adamantyl fluoroformate(TFE 수용액) 및 1-adamantyl tosylate의 가용매분해반응에 대한 활성화 엔탈피,  $\Delta H^*$  값은 전반적으로 큰 값을, 활성화엔트로피,  $\Delta S^*$  값은 적은 음의 값을 가지며, methyl-, phenyl chloroformate, 1-adamantyl fluoroformate(알코올 수용액)의  $\Delta H^*$  값은 전반적으로 적은 값을,  $\Delta S^*$  값은 큰 음의 값을 나타내고 있다.

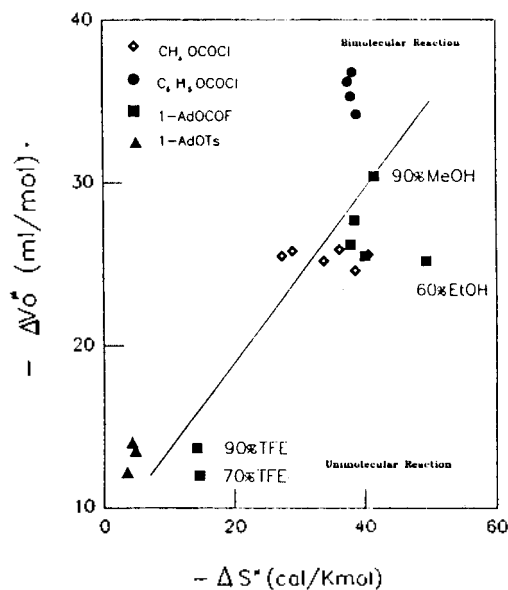


Fig. 1. Correlation of activation volumes with activation entropies of methyl-, phenylchloroformate and 1-adamantyl derivatives.

활성화 부피-활성화 엔트로피( $\Delta V_s^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ )의 상관관계.  $\Delta V_s^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ 의 상관관계를 Fig. 1에 나타내었다.

이 결과로부터 일분자성 메카니즘에 해당하는 경우에는  $\Delta V_s^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 값이 모두 작은 음의 값을 나타내는 반면, 이분자성 메카니즘에 해당되는 경우에는 모두 큰 음의 값을 나타내고 있다. 이러한 경우에 Eyring<sup>27</sup>은  $\Delta V_s^\ddagger$ 가 감소하면 분자가 서로 부착하여 조밀하게 배열하여 무질서도를 잃어서  $\Delta S^\ddagger$ 가 감소하고, 역으로  $\Delta S^\ddagger$ 가 증가하면  $\Delta V_s^\ddagger$ 도 증가한다고 보고하였다. 실제로 Laidler<sup>28</sup>는 용액내 존재하는 화학종들의 변화에만 기인하는 엔트로피 변화, 즉 압력변화를 받지 않는 엔트로피,  $\Delta S^\ddagger$ 를 계산하여  $\Delta S^\ddagger$ 와  $\Delta V_s^\ddagger$ 의 상관관계를 비교 검토하여 반응메카니즘을 규명하는데 이용하였다.

이상의 결과들로부터 methyl-, phenyl chloroformate, 1-adamantyl fluoroformate(알코올 수용액)의 가용매분해반응은 이분자반응으로 진행되는  $S_N2$  반응메카니즘이며, 특히 phenyl chloroformate의 가용매분해반응은 결합형성이 더 우세한 associative  $S_N2$  반응성을 지니고 있다. 1-adamantyl fluoroformate(TFE 수용액) 및 1-adamantyl tosylate의 가용매분해반응은 일분자 반응으로 진행되는  $S_N1$  반응메카니즘이며, 특히 1-adamantyl tosylate의 가용매분해반응은 결합깨짐이 우세한SSIP(solvent-separated ion pair) 반응임을 알 수가 있었다. 앞으로 많은 물질들의 반응메카니즘을 규명하는데 있어서  $\Delta V_s^\ddagger$ 의 값은 중요한 파라미터가 될 것으로 생각된다.

### 인 용 문 헌

- Grunwald, E.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846.
- Winstein, S.; Grunwald, E.; James, H. W. *ibid.* **1951**, *73*, 2700.
- Brown, D. A.; Hudson, R. F. *J. Chem. Soc. (London)* **1953**, 883.
- Hudson, R. F.; Moss, G. *ibid.* **1964**, 2986.
- Queen, A. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1619.
- Kevill, D. N.; Kolwyck, K. C.; Weitl, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7300.
- Bentley, T. W.; Carter, G. E. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 579.
- Jencks, W. P. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 511.
- Peterson, P. E.; Waller, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 991.
- Arcoria, A.; Maccarone, E.; Musumara, G.; Tomasselli, G. A. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2523.
- Vitullo, V. P.; Grabowski, J.; Sridharan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7333.
- Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.
- Golinkin, H. S.; Laidlaw, W. G.; Hyne, J. B. *Can. J. Soc.* **1966**, *44*, 2193.
- Laidler, K. J.; Martin, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1969**, *1*, 113.
- Asano, T.; le Noble, W. J. *J. Chem. Rev.* **1978**, *78*, 407.
- Eldile, R. V.; Asano, T.; le Noble, W. J. *ibid.* **1989**, *89*, 549.
- Kyong, J. B.; Kevill, D. N.; Kim, J. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 3.
- Guggenheim, E. A. *Phil. Mag.* **1926**, *2*, 538.
- Kaspi, J.; Rappoport, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3829.
- Schadt, F. L.; Bentley, T. W.; Schleyer, P. V. R. *ibid.* **1976**, *98*, 7667.
- Isaacs, N. S. In *Liquid Phase High Pressure Chemistry*; John Wiley & Sons: 1981.
- le Noble, W. J.; Yates, B. L.; Scaplehorn, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3751.
- Sera, A.; Yamagami, C.; Maruyama, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1973**, *46*, 3490.
- Yamagami, C.; Sera, A.; Maruyama, K. *ibid.* **1974**, *47*, 881.
- Kyong, J. B.; Park, B. C.; Kim, J. C. *J. Natural Sciences* **1993**, *12*, 213.
- Kwon, O. C.; Park, B. C.; Lee, O. S. *ibid.* **1996**, *15*.
- Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. In *The Theory of Rate Process*; McGraw-Hill: N. Y. and London, 1941.
- Laidler, K. J. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1497.