

Styryldiphenylphosphine Oxide의 가수분해 반응 메커니즘에 관한 반응속도론적 연구

金泰麟* · 申甲澈† · 卞相湧**†† · 李碩熙‡

고려대학교 화학과

†경상대학교 화학과

**부경대학교 화학과

‡부경대학교 화공과

(2000. 5. 16 접수)

Kinetic Studies on the Mechanism of Hydrolysis of Styryldiphenylphosphine Oxide

Tae Rin Kim*, Gap Cheol Shin†, Sang Yong Pyun**††, and Seok Hee Lee‡

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

†Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

**Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

‡Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-736, Korea

(Received May 16, 2000)

요 약. Styryldiphenylphosphine oxide(SDPO)의 가수분해 속도상수를 자외선 분광법으로 측정하여 넓은 pH에서 잘 맞는 반응속도식을 구하였다. pH에 따르는 속도상수의 변화, 가수분해 생성물의 확인, 일반염기 및 치환기 효과 등으로부터 실험 결과에 잘 맞는 반응 메커니즘을 제안하였다. 즉 pH 4.5 이하에서는 phosphine oxide기의 산소에 양성자가 첨가된 다음 탄소 이중결합에 물의 첨가가 일어나 가수분해가 진행되며, pH 4.5-8.0 사이에서는 물분자와 수산화 음이온의 첨가가 경쟁적으로 일어나 반응이 진행되었고, pH 8.0 이상에서는 반응속도 상수가 수산화 음이온의 농도에만 비례함을 알았다.

ABSTRACT. The rate constants for the hydrolysis of styryldiphenylphosphine oxide(SDPO) were determined by ultraviolet visible spectrophotometric method and rate equation which can be applied over wide pH ranges was obtained. On the basis of pH-rate profile, hydrolysis product analysis, general base catalysis and substituent effect, a plausible hydrolysis mechanism is proposed: Below pH 4.5, the hydrolysis reaction is proceeded by the attack of water to carbocation after protonation at the oxygen of the phosphine oxide group, and in the pH range of 4.5-8.0, the addition of water or hydroxide ion occurs competitively. Above pH 8.0, the rate constants are dependent only upon the concentration of hydroxide ion.

서 론

탄소-탄소 이중결합 화합물은 일반적으로 친전자성 첨가반응이 일어나지만, 이중결합 옆에 전자를 당기는 원자나 원자단이 결합되어 있으면 친핵체가 먼저 첨가되는 이른바, Michael형의 반응이 일어난다.¹ Michael형 반응의 반응성은 친핵체의 염기도와 탄소-탄소 이

중결합의 극성에 달려 있으며 일반적으로 polyhalo olefin, 니트릴, 에스테르, 케톤의 순으로 반응성이 증가하는 것으로 알려져 있다.²

일찍이 Patai³의 arylmethylene malonitrile의 가수분해 메커니즘에 관한 연구, Ogata⁴의 methylvinylketone에 대한 aniline의 첨가반응 메커니즘 연구 및 Tsuruta⁵의 α -alkylacrylic acid와 lauryl mercaptan과

의 Michael형 첨가반응에 대한 연구가 있었으나, 이것들 모두 염기성 용매속에서 반응메커니즘에 관한 연구들이며 넓은 pH범위에서, 그 중에서도 특히 산성 용매속에서의 메커니즘에 관한 연구는 볼 수가 없었다. 그러나 Crowell 등⁶은 β -nitrostyrene의 가수분해 반응을 연구하여 종전에 염기성 용액에서만 진행된다고 생각되었던 Michael 반응이 중성 및 산성에서도 복잡한 메커니즘에 의해 반응이 진행됨을 반응속도론적으로 밝혔다. 특히 Kim 등⁷은 탄소-탄소 이중결합에 cysteine, thioglycolic acid 및 glutathione 등의 mercaptan (RSH)을 첨가시켜 생성물을 분리 확인하였으며 염기성 용액 뿐 아니라 잘 알려지지 않은 산성 용액에서의 메커니즘도 반응속도론적으로 규명하였다. 위 예와 같이 활성화된 이중결합에 대한 친핵성 첨가반응으로 시작되는 가수분해반응, 친핵성 첨가반응 및 생성물의 분리는 많이 이루어 졌다.

한편 탄소-탄소 이중결합 옆에 인이나 황을 포함하는 전자당기는 기를 갖는 화합물에서도 Michael형의 친핵성 첨가반응이 일어나는 것으로 알려져 있으나 그것의 화학반응은 잘 규명되어 있지 않다. 이와 같은 $RCH=CHP(O)R_1R_2$ 구조식을 갖는 vinylphosphine oxide는 Bailey 등⁸에 의하여 오래 전에 합성되어 많은 연구가 이루어 졌다. 최근 이에 관련된 연구는 주로 위 화합물에 amine이나 thiol 등의 친핵체가 첨가된 반응에 관한 것들이며, 특히 divinylphosphine oxide에 이차아민의 첨가물은 동물실험 결과 비이편성 합성 진통제인 methadone 과 약효가 비슷하다는 연구 결과가 보고 되어 있다.⁹ 또한 농화학 분야에서도 여러가지 인을 포함하는 비닐단위체에 amine이나 thiol을 반응시킨 첨가물들이 제초제로써 중요한 의의가 있다는 것이 식물실험 결과 밝혀졌다.¹⁰

Maerkl 등¹¹은 diphenylvinylphosphine oxide와 L-prolinol을 반응시켜 그의 첨가물을 분리 확인하였다. 또한 그들은 diethoxyvinylphosphine oxide와 키랄성을 갖는 (-)-borneol을 반응시켜 화학적으로 활성을 갖는 첨가 생성물을 합성하였다.¹²

한편 vinylphosphine oxide 구조식을 갖는 비닐단위체[organophosphine vinyl monomer; OPM]의 중합반응에 의하여 얻어진 중합체들이 열 저항성이나 내연성의 유용성이 알려짐에 따라 인이나 황을 포함한 단위체의 혼성중합 및 구조에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹³

위와 같이 vinylphosphine oxide는 넓은 용용성이 있음에도 불구하고 그것의 화학반응은 잘 규명되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 styryldiphenylphosphine oxide유도체의 가수분해 반응속도를 자외선 분광법으로 측정하여 반응속도에 미치는 pH 영향, 일반염기 효과, 치환기 효과 및 가수분해 생성물의 확인 등을 고려하여 반응메커니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 실험에 사용한 모든 시약은 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 합성물질과 가수분해 생성물의 확인에 사용한 기기는 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer spectrophotometer 735B형, ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Model V-4390(100 MHz)을 사용하여 얻었으며, 기체크로마토그래피는 Pye Unicam Series 304 기기를 사용하였다. 또한 반응속도 측정은 Varian Cary UV/Vis spectrophotometer를 사용하였다.

기질의 합성. Styryldiphenylphosphine oxide(SDPO) 유도체는 Aguiar의 방법¹⁴에 따라 합성하였다.

Styryldiphenylphosphine oxide의 합성. Triphenylphosphine 22.0 g(0.084 mol)을 무수 THF 50 mL에 용해시키고 질소하에서 리튬 조각 1.17 g(0.168 mol)을 넣었다. 리튬조각이 모두 사라진 후 적갈색을 띄는 용액에 20°C에서 10mL의 THF로 희석시킨 *t*-butylchloride 7.78 g(0.084 mol)을 dropping funnel을 통해서 서서히 가한 다음 1시간 동안 반응시켰다. 이 용액을 환류 상태로 유지한 후 THF 20 mL로 희석시킨 β -bromostyrene 15.4 g(0.084 mol)을 가한 후 48시간 동안 환류시켰다. 질소분위기의 감압하에서 용매를 제거한 후 10% H₂O₂ 50 mL를 가하였다. 반응물을 실온까지 냉각시키면 흰색결정이 석출되었다. 결정을 여과하여 diethyl ether로 2회 씻어 주었다. 에탄올로 재결정하여 건조시켜 styryldiphenylphosphine oxide 13.0 g(수득률: 51%)을 얻었다. 같은 방법으로 유도체(*p*-CH₃, *p*-OCH₃ 및 *p*-Cl)도 합성하였으며, 각 생성물의 수득률(%), mp(°C), IR(cm⁻¹), ¹H NMR 및 원소분석 결과는 다음과 같다.

Styryldiphenylphosphine oxide: yield 51%; mp 166-168°C(*lit.*¹⁴, 166°C); IR(KBr) 1600(C=C), 1120(P=O); ¹H NMR(CDCl₃) δ 6.2-7.2(q, 2H, *J*=18.6 Hz, CH=CH), 7.3-8.0(m, 15H, phenyl); Anal. Calcd. for C₂₀H₁₇OP:

C, 78.95; H, 5.59. Found: C, 79.28; H, 5.62.

p-Methylstyryldiphenylphosphine oxide: yield 66%; mp 166-168 °C; IR(KBr) 1580(C=C), 1160(P=O); ¹H NMR(CDCl₃) δ 2.8(s, 3H, CH₃), 7.8-8.2(q, 2H, J=16.5 Hz, CH=CH), 8.4-9.3(m, 14H, phenyl); Anal. Calcd. for C₂₁H₁₉OP: C, 76.83; H, 5.79. Found: C, 76.95; H, 5.85.

p-Methoxystyryldiphenylphosphine oxide: yield 64%; mp 174-175 °C; IR(KBr) 1580(C=C), 1180(P=O); ¹H NMR(CDCl₃) δ 3.8(s, 3H, OCH₃), 6.5-6.8(q, 2H, J=16.4 Hz, CH=CH), 8.3-8.9(m, 14H, phenyl); Anal. Calcd. for C₂₁H₁₉O₂P: C, 75.45; H, 5.69. Found: C, 75.59; H, 5.73.

p-Chlorostyryldiphenylphosphine oxide: yield 68%; mp 188-189 °C; IR(KBr) 1590(C=C), 1170(P=O); ¹H NMR(CDCl₃) δ 6.8-7.2(q, 2H, J=19.1 Hz, CH=CH), 7.5-8.0(m, 15H, phenyl); Anal. Calcd. for C₂₀H₁₆ClOP: C, 70.80; H, 4.72. Found: C, 71.00; H, 4.82.

반응속도 측정. 반응속도 측정에 사용한 용액은 pH 3.0 이하에서는 HCl를, pH 4.0-6.0 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.0-8.0에서는 phosphate buffer를, pH 9.0-11.0에서는 boric acid와 NaOH를 사용하여 만들었고, pH 12.0 이상에서는 NaOH만을 사용하였으며, 모든 완충용액은 NaCl을 가하여 이온세기가 0.1이 되도록 하였다.

반응속도는 100 mL 메스플라스크에 99 mL의 완충용액을 넣고 25 °C로 유지된 항온조에 담그고 20분 동안 기다린 후 여기에 3.25×10⁻³ M SDPO의 메탄올 용액 1 mL를 가한 다음(3.25×10⁻⁵ M) 잘 섞고 시간에 따른 SDPO의 농도변화 즉 흡광도의 변화를 측정하였다.

가수분해 생성물의 확인. SDPO의 가수분해 생성물을 확인하기 위하여 반응속도 측정시와 같은 조건하에서 3일간 환류시켰다. 벤젠으로 추출하여 기체크로마토그래피로 분석한 결과 benzaldehyde임을 확인할 수 있었다. 또한 용매를 제거한 다음 여기에 2,4-dinitrophenylhydrazine을 가한 다음 HCl를 가하여 용액을 산성 pH로 맞추어 오렌지색의 침전물을 얻었다. 침전물을 물로 세척한 다음 건조시켜 확인한 결과 녹는점이 232-234 °C이었으며 이 결과는 benzaldehyde와 2,4-dinitrophenylhydrazine을 반응시켜 얻은 2,4-dinitrophenylhydrazone의 녹는점(234 °C)¹⁵과 잘 일치하였다. 그러므로 styryldiphenylphosphine oxide를 가수분

해하면 최종 생성물의 하나로 benzaldehyde가 얻어짐을 알았다.

결과 및 고찰

가수분해 반응속도상수. 여러가지 pH에서 SDPO의 농도를 3.25×10⁻⁵ M로 일정하게 하고 시간에 따른 농도변화 즉 흡광도(A)의 변화를 측정하여 log A를 시간에 대해 도기한 결과 전형적인 1차 반응임을 알았다. 한 예로 pH 4.0에서 SDPO의 흡수 파장인 264 nm에서 시간에 따른 log A의 변화는 Fig. 1과 같고 이 기울기에서 구한 일차반응속도상수 k_{obs} 는 1.657×10⁻²s⁻¹ 이었다.

같은 방법으로 여러 pH에서 구한 가수분해 반응속도값을 pH에 대해 도기한 결과는 Fig. 2에 나타내었

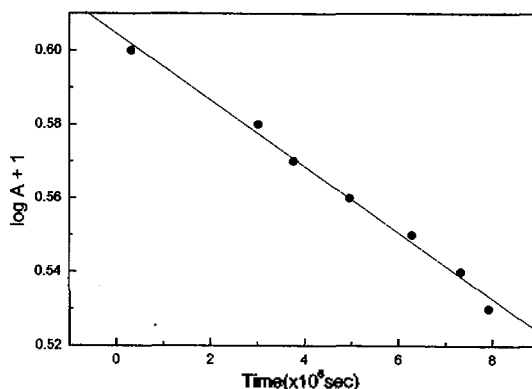


Fig. 1. Plot of log absorbance vs. time for the hydrolysis of SDPO at pH 4.0 and 25 °C.

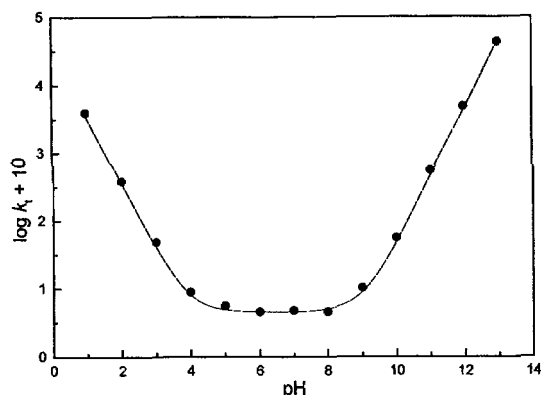


Fig. 2. pH-rate profiles for the hydrolysis of SDPO at 25 °C. Circles are experimental points and the solid line is drawn according to the equation (13).

Table 1. Rate constants for the hydrolysis of SDPO at various pH and 25

pH	Buffer Solution	k_i (sec ⁻¹) (10 ¹⁰)	
		Observed	Calculated
1.0	HCl	3,960	3,576
2.0	"	389.3	361.6
3.0	"	48.20	40.28
4.0	HOAc+NaOAc	10.15	8.145
5.0	"	5.613	4.931
6.0	"	4.574	4.614
7.0	KH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	4.796	4.621
8.0	"	4.533	5.004
9.0	H ₃ BO ₃ +NaOH	10.46	8.873
10.0	"	57.15	47.56
11.0	"	563.1	463.5
12.0	NaOH	4.862	4.303
13.0	"	42.360	42.990

으며, 이때 구한 SDPO의 가수분해 반응속도 상수값들을 Table 1에 실었다.

일반염기 효과. 이 반응이 general base에 의해 촉진되는지 알기 위해 ClCH₂COOH와 ClCH₂COONa의 농도비를 1:1로 하여(pH=2.85) acetate 이온의 농도 변화에 따른 반응속도 상수를 측정할 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에서 보는 바와 같이 이 반응은 general base에 의해 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

치환기 효과. 반응속도에 미치는 치환기의 영향을 알아보기 위해 pH 3.0, 7.0 및 12.0에서 SDPO유도체의 가수분해 속도상수에 대한 log k_{obs} 값을 Hammett의 σ 값에 대해 그려본 결과는 Fig. 4와 같다. 이 지

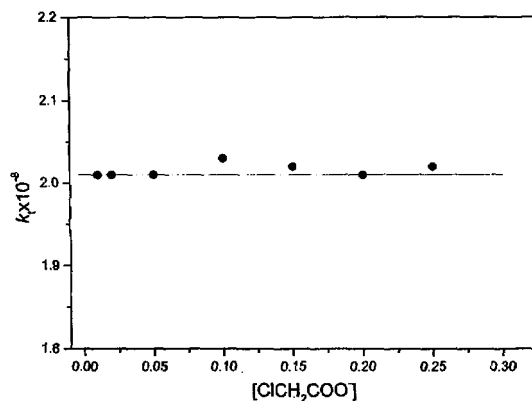


Fig. 3. Effect of general base concentration on the rate of hydrolysis of SDPO at pH 2.85 and 25 °C.

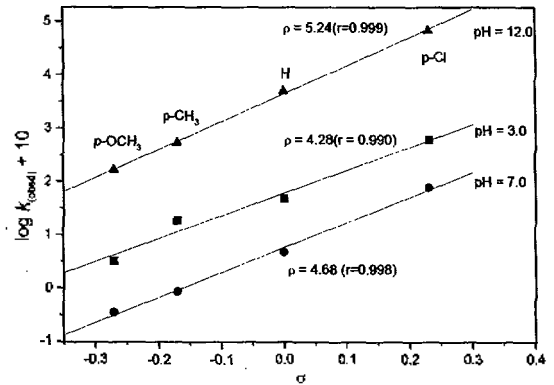


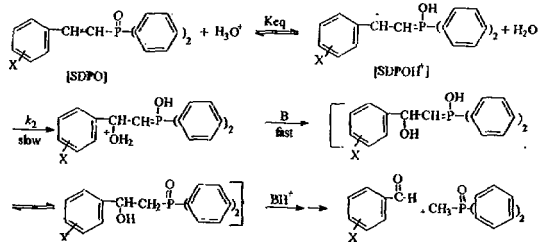
Fig. 4. Hammett plots for the hydrolysis of SDPO derivatives at pH 3.0, 7.0 and 12.0.

신의 기울기로부터 ρ 값을 구한 결과 pH 3.0에서 4.28, pH 7.0에서 4.68 및 pH 12.0에서 5.24를 얻었다. 따라서 이 반응은 모든 pH에서 전자끄는기에 의해 가수분해 반응이 촉진됨을 알 수 있다.

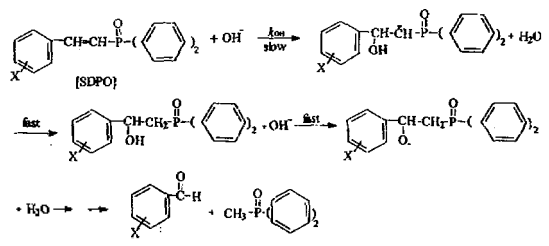
반응속도식과 반응메커니즘. SDPO 가수분해 속도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH에 따라 세부분으로 나누어 생각할 수 있다. 즉 pH 4.0 이하에서는 hydronium 이온, pH 8.0 이상에서는 hydroxide 이온 농도에 각각 비례하지만 pH 5.0 8.0 사이에서는 pH에 거의 무관하게 일정한 값을 가졌다.

비교적 낮은 pH에서의 반응속도가 hydronium 이온 농도에 비례하는 경우에는 pH에 따른 속도상수 변화, 일반염기 효과, 치환기 효과 및 가수분해 생성물로부터 다음과 같은 메커니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각된다(Scheme 1).

위 메커니즘에서 제 3단계는 일반염기에 의해 반응속도가 촉진되지 않음으로 반응속도 결정단계가 아니다. 만약 제 1단계가 속도결정 단계라면 전자주는기에 의해 평형상수가 커져 ρ 가 음의 값을 가질 것이며, 제 2단계가 속도결정 단계라면 물의 첨가는 전자끄는기에 의하여 반응이 촉진됨으로 ρ 가 양의 값을 가질 것이 예상된다. Fig. 4의 Hammett plot 결과에서 보는 바와 같이 낮은 pH에서 ρ 값이 양($\rho=4.28$)의 값을 가지므로, 이로써 2 단계가 속도결정 단계를 알 수 있다. 그러나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 일정한 pH에서 가수분해 속도는 SDPO 농도의 일차에 비례하며, 또한 H₃O⁺이온 농도에 비례한다. 따라서 낮은 pH에서 반응속도식을 유도하여 정리하면 다음 식 (6)과 같이



Scheme 1.



Scheme 3.

나타낼 수 있다.

$$Rate = k_2[H_2O][SDPOH^+] \quad (1)$$

$$K_{ed} = \frac{[SDPOH^+][H_2O]}{[SDPO][H_3O^+]} \quad (2)$$

$$[SDPOH^+] = \frac{K_{ed}[SDPO][H_3O^+]}{[H_2O]} \quad (3)$$

식 (3)을 식 (1)에 대입하면

$$= \frac{k_2 K_{ed} [H_3O^+] [SDPO] [H_2O]}{[H_2O]} \quad (4)$$

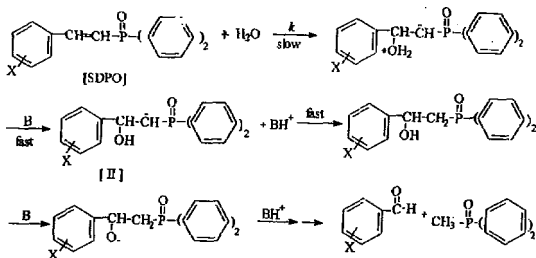
$$= k_H [H_3O^+] [SDPO] \quad (5)$$

식 (5)에서 k_H 는 hydronium 이온 농도에 비례하는 속도상수이다. 따라서 낮은 pH에서 직접 측정할 수 있는 반응속도상수 즉 k_{obs} 는 다음과 같다.

$$k_{obs} = k_H [H_3O^+] \quad (6)$$

중성 pH부근에서 가수분해 속도상수 k 는 pH에 거의 무관하다. 그러므로 다음과 같은 메커니즘을 가정하였다 (Scheme 2).

이때 SDPO에 첨가되는 화학종은 물 분자 외에 OH⁻ 이온을 고려할 수 있으나 그 농도는 매우 작음으로 무시 할 수 있으며, 또한 H₃O⁺ 이온 농도도 매우 작



Scheme 2.

음으로 촉매작용을 할 수 없다. 또한 2단계 반응은 일반염기에 의해 촉매작용이 일어나지 않음으로 속도결정 단계가 아니며, 음이온 중간체[III]는 hydronium ion과 같은 강산으로부터 proton을 받아들이는 속도가 대단히 빠르기 때문에 속도결정 단계가 아니다.¹⁶ 따라서 반응속도 결정단계는 β-탄소에 물이 첨가되는 제 1 단계가 될 것이다. 이와 같은 결과는 중성부근에서 Hammett plot의 ρ값(4.68)과도 잘 일치한다.

중성 pH에서의 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Rate = k[SDPO][H_2O] = k_0[SDPO] \quad (8)$$

식 (8)에서 k_0 는 pH에 무관한 속도상수이다. 따라서 직접 측정할 수 있는 k_{obs} 는 다음과 같다.

$$k_{obs} = k_0 \quad (9)$$

한편 높은 pH 영역에서는 가수분해 속도상수가 hydroxide 이온에만 비례하므로 센 친핵체인 hydroxide 이온이 β-탄소를 직접적으로 공격하는 다음과 같은 메커니즘이 진행된다고 생각된다(Scheme 3).

위 반응에서 반응속도는 OH⁻이온 농도에 비례하고 높은 pH영역(pH=12.0)에서 치환기 효과에 의한 ρ값이 양의 값(ρ=5.24)을 가지므로 반응속도 결정단계는 제 1단계가 될 것이다. 또한 앞에서 논의된 바와 같이 산성 영역에서는 제 1단계의 양성자 첨가는 전자 주는기에 의해 평형상수가 커질 것이며 친핵체가 첨가되는 2 단계는 전자 끄는기에 의해 촉진됨으로 치환기 효과가 상쇄된다. 그러나 높은 pH영역에서는 이와 같은 상쇄 효과가 나타나지 않아 낮은 pH영역에서 얻어진 ρ값보다 클 것이 예상된다. 실제로 Fig. 4의 Hammett plot 결과는 이와 같은 사실을 뒷받침한다(pH=3.0: ρ=4.28, pH=12.0: ρ=5.24). 그러나 산성용액에서 예상보

다 큰 양의 p값이 나타난 것은 제 1단계의 강한 산으로부터 양성자를 받아들이는 속도는 매우 빠르므로 치환기의 영향을 적게 받기때문으로 생각된다.

위 반응의 속도식은 hydroxide 이온 농도에 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k_{OH}[\text{OH}^-][\text{SDPO}] \quad (10)$$

식 (10)에서 k_{OH} 는 hydroxide 이온 농도에 비례하는 속도상수이고, 여기서 직접 측정할 수 있는 반응 속도상수 k_{obs} 는 다음과 같다.

$$k_{obs} = k_{OH}[\text{OH}^-] \quad (11)$$

따라서 전체반응속도상수 k_t 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_0 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH}[\text{OH}^-] \quad (12)$$

앞의 반응속도 상수값으로부터 구한 $k_0 = 4.57 \times 10^{-10}$, $k_1 = 3.57 \times 10^{-6}$ 및 $k_{OH} = 4.30 \times 10^{-5}$ 값을 (12)에 대입하여 정리하면 전체 반응속도상수 k_t 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = 4.57 \times 10^{-10} + 3.57 \times 10^{-6}[\text{H}_3\text{O}^+] + 4.30 \times 10^{-5}[\text{OH}^-] \quad (13)$$

Table 1에 있는 계산치는 식 (13)에 의해 각각 계산된 값들이고 Fig. 2의 실선도 위 식에 의해 그려진 것이다. 앞의 표와 그림에서 보는 바와 같이 실험치와 계산치가 잘 일치함을 잘 알 수 있다. 위와 같은 방법으로 구한 각 유도체의 가수분해 속도상수 k_t 는 다음과 같다.

p-Methylstyryldiphenylphosphine oxide:

$$k_t = 8.62 \times 10^{-11} + 1.42 \times 10^{-6}[\text{H}_3\text{O}^+] + 4.50 \times 10^{-6}[\text{OH}^-]$$

p-Methoxystyryldiphenylphosphine oxide:

$$k_t = 3.65 \times 10^{-11} + 2.76 \times 10^{-7}[\text{H}_3\text{O}^+] + 1.40 \times 10^{-6}[\text{OH}^-]$$

p-Chlorostyryldiphenylphosphine oxide:

$$k_t = 8.00 \times 10^{-9} + 4.29 \times 10^{-4}[\text{H}_3\text{O}^+] + 5.78 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]$$

위 실험 결과들은 vinyl(diphenyl)phosphine oxide에

친핵성 시약이 첨가될 때의 반응메커니즘과 친핵성 첨가물의 합성 및 고분자 반응의 응용 등에도 장차 폭넓게 이용될 것으로 생각된다.

인용문헌

- House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*, 2nd Ed.; Benjamin, W. A. Inc.: U.S. A., 1972; p 595.
- Koelsch, C. F.; Rolfson, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1871.
- Patai, S.; Rapport, E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 377.
- Ogata, Y.; Kishi, I. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 703.
- Tsuruta, T.; Fujio, R. *J. Chem. Soc.*, **1966**, 92A.
- (a) Crowell, T. I.; Francis, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 591. (b) Crowell, T. I.; Kim, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6781.
- (a) Kim, T. R.; Huh, T. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1973**, *17*, 363. (b) Kim, T. R.; Huh, T. S.; Han, I. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1982**, *3*, 162. (c) Kim, T. R.; Choi, S. Y.; Choi, W. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, *4*, 92. (d) Kim, T. R.; Chung, Y. S.; Chung, M. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 268.
- Bailey, W. J.; Buckler, S. A.; Marktscheffel, F. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1996.
- Collins, D. J.; Mollard, S. A.; Rose, N.; Swan, J. M. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2365.
- Collins, D. J.; Rowley, L. E.; Swan, J. M. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 841.
- Maerkl, G.; Merkl, B. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*(45), 4459.
- Maerkl, G.; Merkl, B. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*(45), 4463.
- Pike, R. M.; Cohem, R. A. *J. Polymer Sci.* **1960**, *44*, 531. (b) Jin, J. I.; Byun, H. S.; Park, Y. M. *J. Korean Chem. Soc.* **1977**, *21*(3), 219. (c) Jin, J. I.; Shim, H. K.; Lee, S. M. *J. Korean Chem. Soc.* **1982**, *26*(6), 421. (d) Rabinowitz, R.; Marcus, R.; Pellom, J. *J. Polymer Sci. part A* **1964**, *12*, 1241. (e) Rabinowitz, R. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5152.
- Aguiar, A. M.; Daigle, D. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2826.
- Kim, T. R.; Lee, K. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 273.
- Caldin, E. T. *Fast Reaction*; John Wiley and Sons Inc. **1964**; p. 263.