

## 확장된 Gruwald-Winstein 식에 의한 Biphenyl-4-carbonyl chloride의 가용매분해 반응대한 연구

최호준 · 고한중<sup>†</sup> · 양기열 · 구인선\*

경상대학교 화학교육학과

<sup>†</sup>전주교육대학교 과학교육과

(접수 2015. 11. 22; 게재확정 2015. 12. 7)

### Studies of Solvolyses of Biphenyl-4-carbonyl Chloride by Extended Grunwald-Winstein Equation

Hojune Choi, Han Joong Koh<sup>†</sup>, Kiyull Yang, and In Sun Koo\*

Department of Chemistry Education and Research Instituted of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea. \*E-mail: iskoo@gnu.ac.kr

<sup>†</sup>Department of Science Education, Jeonju National University of Education, Jeonju, 55101, Korea

(Received November 22, 2015; Accepted December 7, 2015)

**요 약.** 이성분 혼합 용매계인 MeOH-H<sub>2</sub>O, EtOH-H<sub>2</sub>O, acetone-H<sub>2</sub>O, TFE-H<sub>2</sub>O에서 biphenyl-4-carbonyl chloride (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl, **1**)의 가용매 분해반응을 25 °C에서 수행하였다. 이들 속도자료로부터 simple Grunwald-Winstein식을 사용하여 도시하였을 때 분산현상이 나타나는 것을 볼 수 있었다. 분산현상의 개선을 위해 친핵성도 *N<sub>T</sub>* 및 방향족 고리 변수 *I*가 포함된 extended Grunwald-Winstein 식을 사용하여 도시하였다. 본 연구에서 구한 *l*, *m*, *h* 값 및 비교적 작은 양의  $\Delta H^\ddagger$ 값(15.3~16.1 kcal/mol)과 비교적 큰 음의  $\Delta S^\ddagger$  값(-17.2~-20.0 cal/mol·K)의 활성화 파라메타 값으로부터 biphenyl-4-carbonyl chloride의 가용매 분해반응은 해리성 S<sub>N</sub>2반응 메커니즘으로 진행됨이 예상되었다.

**주제어:** Biphenyl-4-carbonyl chloride, extended Grunwald-Winstein 식, 해리성 S<sub>N</sub>2 반응

**ABSTRACT.** The solvolysis rate constants of biphenyl-4-carbonyl chloride (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl, **1**) in 19 different solvents are well correlated with the extended Grunwald-Winstein equation, using the *N<sub>T</sub>* solvent nucleophilicity scale, *Y<sub>Cl</sub>* solvent ionizing scale, and *I* aromatic ring parameter with sensitivity values of 0.31±0.10, 0.46±0.05, and 0.96±0.20 for *l*, *m*, and *h*, respectively. These *l*, *m*, and *h* values can be considered to support a dissociative S<sub>N</sub>2 reaction pathway. This interpretation is further supported by the activation parameters, i.e., relatively small positive  $\Delta H^\ddagger$  (15.3~16.1 kcal/mol) values and large negative  $\Delta S^\ddagger$  (-17.2~-20.0 cal/mol·K) values.

**Key words:** Biphenyl-4-carbonyl chloride, Extended Grunwald-Winstein equation, Dissociative S<sub>N</sub>2 mechanism

## 서 론

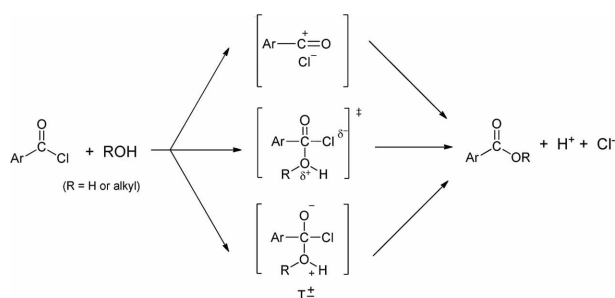
아실 치환 반응의 메커니즘에 관한 연구는 수 년 동안 이론적<sup>1</sup>으로 실험적<sup>2</sup>으로 광범위하게 이루어져 왔다. 할로젠화 아실 유도체의 반응 메커니즘은 반응 조건에 따라 S<sub>N</sub>1 반응, S<sub>N</sub>2 반응 또는 첨가-제거 반응으로 진행되는 것으로 알려져 있다 (Scheme 1).<sup>3</sup> 할로젠화 아실에 전자 주개 그룹이 있을 경우에는 S<sub>N</sub>1반응 또는 S<sub>N</sub>2-S<sub>N</sub>1 반응 메커니즘이 유리하고,<sup>4</sup> 전자 받개 그룹이 있을 경우에는 S<sub>N</sub>2 반응 또는 첨가-제거 반응이 유리하다.<sup>5</sup>

Simple Grunwald-Winstein 관계식 (1)은 이성분 혼합 용매계에서의 가용매 분해반응에 대한 메커니즘을 해석하는

데 유용하게 사용된다. 이 식에서 *k*는 주어진 반응 용매계에서의 가용매 분해반응에 대한 반응속도상수를 나타내며, *k*<sub>0</sub>는 기준 용매계 (80% EtOH-H<sub>2</sub>O)에서의 가용매 분해반응에 대한 반응속도상수를 나타낸다.<sup>6</sup> *Y<sub>Cl</sub>*은 용매이온화력을 나타내며, *m*은 용매 이온화력의 감도이다.<sup>6</sup>

$$\log(k/k_0) = mY_{Cl} + c \quad (1)$$

일반적으로 일분자성 반응의 경우에는 분산현상이 나타나지 않지만 이분자 가용매 분해반응에서는 용매의 친핵성 효과 때문에 분산현상이 나타나게 된다.<sup>7</sup> 따라서 용매의 친핵성도(*N<sub>T</sub>*)가 고려된 extended Grunwald-Winstein식 (2)을 사용하여 설명할 수 있다. *l*은 용매 친핵성도에 대한 감도가



Scheme 1.

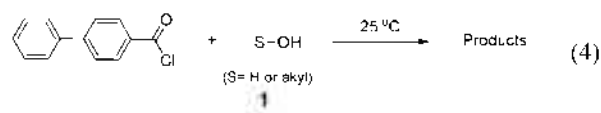
다.<sup>8</sup> 또한 방향족 고리에 π 전자가 포함되는 경우 분산현상이 커지는 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>9</sup> Kevill 등은 이러한 현상을 해결하기 위해서 extended Gruwald-Winstein 식에 방향족 고리 변수  $l$ 에 대한 항을 첨가하여 (3) 식을 제안하였고, 이 식에서  $h$ 는 방향족 고리 변수에 대한 값도이다.<sup>9</sup>

$$\log(k/k_0) = lN_T + mY_{Cl} + c \quad (2)$$

$$\log(k/k_0) = lN_T + mY_{Cl} + hl + c \quad (3)$$

특히, 연화 벤조일 유도체의 가용매 분해반응에 대한 연구에서 *p*-methoxybenzoyl chloride<sup>4a)</sup>와 전자가 풍부한 연화 벤조일 유도체인 piperonyloyl chloride<sup>4b)</sup>는 S<sub>N</sub>1 반응 메커니즘으로 보고되었고, 전자 받개 그룹이 치환된 *p*-nitrobenzoyl chloride<sup>5a)</sup>의 경우는 친가-제기반응으로 알려져 있다. 연화 벤조일 유도체에 전자 주개 그룹이 치환된 경우와 전자 받개 그룹이 치환된 경우에 대한 연구 결과가 많이 보고되었지만,<sup>10</sup> 방향족 화합물이 치환된 경우의 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 연화 벤조일에 방향족 화합물인 페닐기가 치환된 biphenyl-4-carbonyl chloride를 기질로 선정하였다.

본 연구에서는 기질 1의 가용매 분해반응에 대한 반응 속도상수를 extended Gruwald-Winstein식에 적용시켜 분산현상의 원인을 살펴보고 메커니즘에 대한 더 많은 정보를 얻기 위하여 활성화 파라미터에도 대한 논의도 진행하였다.



시약

기질은 biphenyl-4-carbonyl chloride로 Aldrich 특급시약을 사용하였다. 용매인 acetone, EtOH, MeOH 및 2,2,2-tiouroethanol (TFE)는 Merck GR급 (0.1% H<sub>2</sub>O)을 사용하였고, 붉은 Human 사의 Pure Power 1+을 이용하여 3차 증류하여 사용 하였다.

반응 속도 측정

반응속도는 자체 제작한 전도도 측정 장치를 사용하여 이미 보고 된 방법으로 측정하였다.<sup>11</sup> 또한 2회의 실험을 수행하여 얻은 반응속도상수의 오차범위는 3% 이내였고, 활성화 파라미터를 구하기 위해서 25, 35, 및 45 °C에서 측정하였다. 실험의 재현성 및 일관성을 위하여 모든 자료는 개인용 컴퓨터로 처리하였다.

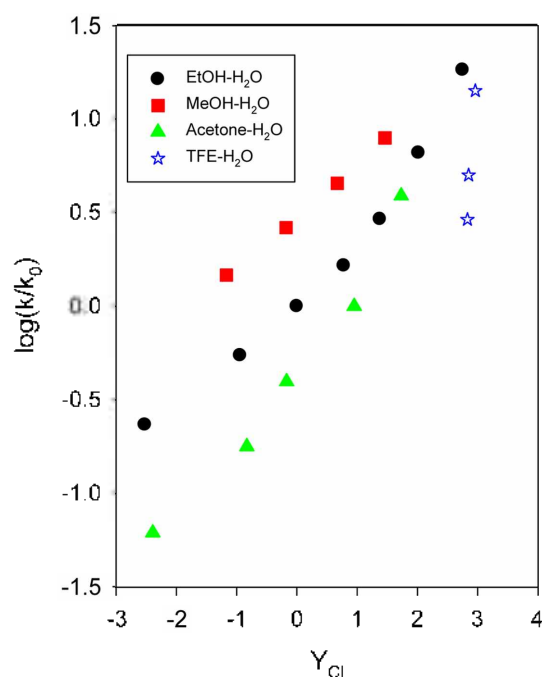
결과 및 고찰

이성분 혼합 용매계인 MeOH-H<sub>2</sub>O, EtOH-H<sub>2</sub>O, acetone-H<sub>2</sub>O, TFE-H<sub>2</sub>O 에서 기질 1의 가용매 분해 반응을 25 °C에서 수행하였다. 기질 1의 가용매 분해 반응에 대한 반응속도상수, 용매의 친핵성도  $N_T$ ,<sup>12</sup> 용매 이온화력  $Y_{Cl}$ ,<sup>13</sup> 그리고 방향족 고리 변수  $l$ <sup>9</sup>를 Table 1에 나타내었다. 동일한 혼합 용매계에서 물의 함량이 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 90% acetone-H<sub>2</sub>O ( $Y=-2.39$ ), 90% EtOH-H<sub>2</sub>O ( $Y=-0.94$ ), 90% MeOH-H<sub>2</sub>O ( $Y=-0.18$ ), 90% TFE-H<sub>2</sub>O ( $Y-2.85$ )<sup>13</sup>의 혼합 용매조성에서  $Y_{Cl}$ 값이 변함에 따라  $k_{obs}$ 는  $1.81 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $7.71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Table 1. Specific rates of solvolysis ( $k / \text{s}^{-1}$ ) of biphenyl-4-carbonyl chloride (1) in binary solvent mixtures at 25 °C

Solvent (%) <sup>b</sup>	$N_T$ <sup>c</sup>	$Y_{Cl}$ <sup>d</sup>	$l$ <sup>e</sup>	$k_{obs}$
100 EtOH	0.37	-2.52	0.20	$6.82 \times 10^{-4}$
90 EtOH	0.16	-0.94		$1.60 \times 10^{-3}$
80 EtOH	0.00	0.00	0.00	$2.93 \times 10^{-3}$
70 EtOH	-0.20	0.78		$4.83 \times 10^{-3}$
60 EtOH	-0.39	1.38	-0.15	$8.55 \times 10^{-3}$
50 EtOH	-0.58	2.02		$1.93 \times 10^{-2}$
40 EtOH	-0.74	2.75	-0.24	$5.35 \times 10^{-2}$
100 MeOH	0.17	-1.17	0.41	$4.30 \times 10^{-3}$
90 MeOH	-0.01	-0.18		$7.71 \times 10^{-3}$
80 MeOH	0.06	0.67	0.14	$1.33 \times 10^{-2}$
70 MeOH	-0.40	1.46		$2.32 \times 10^{-2}$
90 Acetone	0.35	2.39	0.25	$1.81 \times 10^{-4}$
80 Acetone	0.37	0.83	0.23	$5.22 \times 10^{-4}$
70 Acetone	-0.42	-0.17	-0.29	$1.16 \times 10^{-3}$
60 Acetone	0.52	0.95	0.28	$2.93 \times 10^{-3}$
50 Acetone	0.70	1.73		$1.14 \times 10^{-2}$
97 TFE <sup>f</sup>	-3.30	2.83	0.49	$8.51 \times 10^{-3}$
90 TFE <sup>f</sup>	2.55	2.85	0.47	$1.47 \times 10^{-2}$
70 TFE <sup>f</sup>	-1.98	2.96	0.25	$4.14 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup>A 1.0 mol dm<sup>-3</sup> solution of the substrate in the indicated solvent, containing 0.1% CH<sub>3</sub>CN. <sup>b</sup>Unless otherwise indicated, on a volume/volume basis at 25.0 °C, with the other component being water. <sup>c</sup>From ref. 12. <sup>d</sup>From ref. 13. <sup>e</sup>From ref. 9. <sup>f</sup>Solvent prepared on a weight-weight basis at 25.0 °C, with the other component being water.

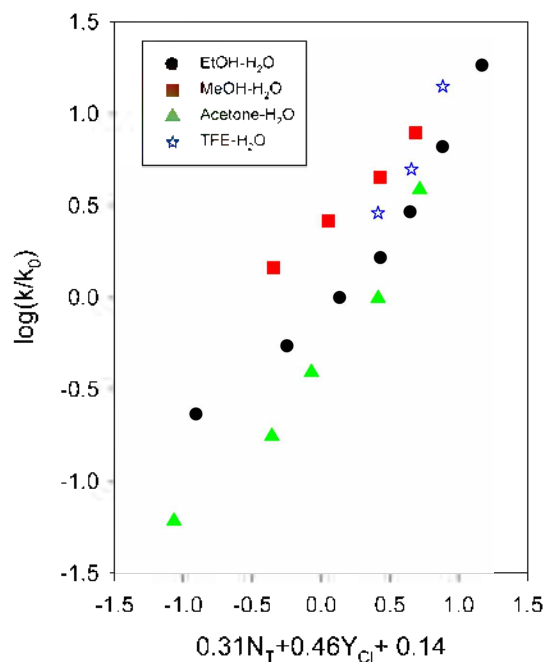


**Figure 1.** The plot of  $\log(k/k_0)$  for solvolyses of biphenyl-4-carbonyl chloride against  $Y_{Cl}$  at 25 °C.

으로 81배 변하였다. 이와 같이 용매이온화력이 커질수록 반응속도가 증가한다는 것은 기질 1의 가용매 분해반응은 전이상태에서 기질과 이탈기 간의 결합 이탈이 중요하다는 것을 시사한다.

Table 1의 반응 속도 자료를 이용하여 simple Grunwald-Winstein 식 (1)을 적용하여 도시하면 Fig. 1과 같이 나타났다. 용매의 종류별로는 직선성을 보이거나 전체적으로는 분산이 크게 나타나는 현상을 볼 수 있다. 이는 본 연구의 가용매 분해 반응은 이탈기-용매 간의 상호작용(electrophilic assistance) 뿐만 아니라 용매 기질간의 상호작용(nucleophilic assistance)도 동시에 고려해야 한다는 것을 의미한다.

기질과 용매간의 상호작용을 고려한 extended Grunwald-Winstein 관계식 (2)을 반응속도 자료를 이용하여 도시하였다(Fig. 2). 지금까지 보고된 자료에 의하면  $S_N1$  반응에서는  $l \approx 0$ ,  $m \approx 1$ 이며,  $S_N2$  반응에서는  $l \approx 1.0$ ,  $m = 0.5$ 이며, 첨가제 반응은  $l \approx 1.5$ ,  $m = 0.6$ 으로 알려져 있다.<sup>11,14</sup> extended Grunwald-Winstein 관계식을 사용하여 분석한 결과 친핵성도 값도  $l$ 값은  $0.31 \pm 0.10$ , 용매 이온화력 값도  $m$ 값은  $0.46 \pm 0.05$ ,  $\rho$ 값은  $0.13 \pm 0.05$  상관계수  $R = 0.845$ 로 분산이 개선된 것 볼 수 있다. 기질 1의 가용매분해반응의  $m$ 과  $l$ 값은  $S_N1$  반응으로 알려진 Table 2의 2~5번째 기질의  $m$ 과  $l$ 값과 유사하고,  $S_N2$  반응으로 알려진 Table 2의 6~10번째 기질의  $m$ 과  $l$ 값과는 차이가 많이 난다. 이러한 것들로부터 기질 1의 가용매 분해반응은 해리성  $S_N2$  반응 메카니즘으로 진행



**Figure 2.** The plot of  $\log(k/k_0)$  for solvolyses of biphenyl-4-carbonyl chloride against  $0.31N_T + 0.46Y_{Cl} + 0.14$  at 25 °C ( $r = 0.845$ ).

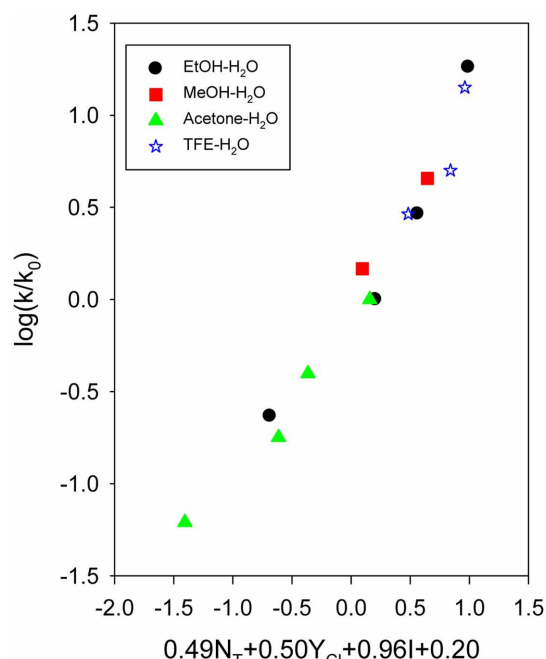
**Table 2.** Coefficients from the extended Grunwald-Winstein correlations of the specific rates for the solvolysis of **1** at 25.0 °C and a comparison with coefficients from the correlations for other substrates

Substrate	$n^a$	$l^b$	$m^b$	$l/m$	$R^c$
2-AdOCOC $l^d$	19	-0	$0.47 \pm 0.03$	$\sim 0$	0.970
$C_6H_5CH=CHCH_2Cl^e$	23	$0.23 \pm 0.07$	$0.88 \pm 0.04$	0.26	0.992
$p-Cl_3COC_6H_4COCOCl^f$	37	$0.31 \pm 0.05$	$0.81 \pm 0.02$	0.38	0.941
$t-PrOCOCl^g$	20	$0.28 \pm 0.05$	$0.52 \pm 0.03$	0.54	0.979
$Et_3COCl^h$	19	$0.66 \pm 0.08$	$0.93 \pm 0.03$	0.71	0.982
$C_6H_5S(C=S)Cl^i$	20	$0.69 \pm 0.05$	$0.95 \pm 0.03$	0.72	0.987
$(CH_3)_3NSO_2Cl^j$	32	$1.20 \pm 0.04$	$0.72 \pm 0.03$	1.7	0.985
$CH_3SO_2Cl^k$	43	$1.20 \pm 0.05$	$0.52 \pm 0.03$	2.3	0.969
$(CH_3O)_3PSCl^l$	28	$1.16 \pm 0.08$	$0.55 \pm 0.03$	2.1	0.966
$CH_3OCOCl^m$	19	$1.59 \pm 0.09$	$0.58 \pm 0.05$	2.7	0.977
$C_6H_5OCOCl^n$	21	$1.68 \pm 0.10$	$0.57 \pm 0.06$	3.0	0.973
<b>1</b> <sup>o</sup>	19	$0.31 \pm 0.10$	$0.46 \pm 0.05$	0.67	0.845

<sup>a</sup>Number of solvents. <sup>b</sup>From equation (2) and with associated standard error. <sup>c</sup>Multiple correlation coefficient. <sup>d</sup>Reference 14(c). <sup>e</sup>Reference 15. <sup>f</sup>Reference 4(a). <sup>g</sup>Reference 16. <sup>h</sup>Reference 17. <sup>i</sup>Reference 18. <sup>j</sup>Reference 19. <sup>k</sup>Reference 19. <sup>l</sup>Reference 19. <sup>m</sup>Reference 19. <sup>n</sup>Reference 19. <sup>o</sup>This work.

됨으로 예상해볼 수 있다.  $m$  ( $=0.46$ )값이  $l$  ( $=0.31$ )값보다 더 큰 것으로 보아 전이상태에서 결합 이탈이 더 진전 됨을 예상할 수 있다.

Extended Grunwald-Winstein 식에서 방향족 고리 변수 항  $l$ 가 추가된 식 (3)을 사용하여 도시 하였을 때 분산현상이



**Figure 3.** The plot of  $\log(k/k_0)$  for solvolyses of biphenyl-4-carbonyl chloride against  $0.49N_T + 0.50Y_{Cl} + 0.96I + 0.20$  at 25 °C ( $r = 0.959$ ).

더 많이 개선된 것을 볼 수 있다 ( $h=0.96\pm 0.20$ ,  $R=0.959$ ). 이러한 사실들로부터 기질 1의 가수분해 반응에서 용매 친핵성도 변수와 방향족 고리 변수가 중요하다는 것을 알 수 있고 분산현상의 원인은 용매 친핵성도와 방향족 고리의  $\pi$  전자와 반응중심의 비편재화 효과로 설명할 수 있다.

97% TFE-H<sub>2</sub>O와 40% EtOH-H<sub>2</sub>O는 혼합 용매에서의 반응속도 상수의 비는 반응 메커니즘을 예측 가능하게 한다.<sup>12(b),19</sup> 97% TFE-H<sub>2</sub>O와 40% EtOH-H<sub>2</sub>O 혼합 용매는 용매 이온화력은 거의 비슷하지만 용매의 친핵성도 값은 큰 차이를 보인다. 용매 이온화력이 영향을 많이 주는 S<sub>N</sub>1 또는 S<sub>N</sub>2-S<sub>N</sub>1 반응 메커니즘의 경우는 두 혼합 용매에서의 반응 속도가 비슷하게 나타날 것이며, 용매의 친핵성도가 영향을 많이 주는 S<sub>N</sub>2 또는 첨가-제거 반응 메커니즘의 경우에는 두 혼합 용매에서의 반응속도가 크게 차이 날 것이다. 기질 1의  $k_{40\%EtOH/97\%TFE}$  값은 6.3이고  $m$  값이 0.46인 것으로 보아 S<sub>N</sub>2 또는 첨가-제거 반응 메커니즘 보다 전이상태에서 결합 이탈이 크게 진전된 해리성 S<sub>N</sub>2 반응 메커니즘으로 진행될 것으로 추측해 볼 수 있다.

활성화파라메타  $\Delta H^\ddagger$ 는 비교적 작은 양의 값을 가지며 (15.3~16.1 kcal/mol),  $\Delta S^\ddagger$ 는 비교적 큰 음의 값 (-17.2~-20.0 cal/mol·K)을 보여주는 것 (Table 3)으로 보아 분반응은 이분자성 반응으로 진행될 것으로 예상해 볼 수 있다.

**Table 3.** Specific rates of solvolysis ( $k / s^{-1}$ ) for biphenyl-4-carbonyl chloride and activation parameters

Solvent (%) <sup>a</sup>	T (°C)	$k (s^{-1})$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (cal/mol·K)
100 EtOH	25	$6.82 \times 10^{-4}$	15.3=1.0	20.0±3.3
	35	$1.78 \times 10^{-3}$		
	45	$3.67 \times 10^{-3}$		
90 EtOH	25	$1.60 \times 10^{-3}$	16.1=1.3	17.2±4.5
	35	$4.51 \times 10^{-3}$		
	45	$9.39 \times 10^{-3}$		
70 Acetone	25	$1.16 \times 10^{-3}$	16.1=0.3	17.4±1.0
	35	$2.81 \times 10^{-3}$		
	45	$6.79 \times 10^{-3}$		

<sup>a</sup>On a volume-volume basis.

### 결론

Extended Gruwald-Winstein 식을 사용하여 구한  $l$ 값은 0.31이고  $m$  값은 0.46이다. Table 2의 위에서 2~5번째의 기질의  $l$ 과  $m$  값과 유사한 것으로 보아 해리성 S<sub>N</sub>2반응 메커니즘으로 진행 될 것으로 예상해 볼 수 있다.  $l$ 값 (-0.31) 보다  $m$  값 (=0.46)이 더 큰 것으로 보아 전이상태에서 결합 이탈이 더 진전된 반응으로 진행됨을 예상해 볼 수 있다. 활성화 파라메타 값인  $\Delta H^\ddagger$ 는 비교적 작은 양의 값을 가지며 (15.3~16.1 kcal/mol),  $\Delta S^\ddagger$ 는 비교적 큰 음의 값 (-17.2~-20.0 cal/mol·K)으로부터 본 연구의 반응이 이분자성 S<sub>N</sub>2 반응임을 뒷받침 해준다.

**Acknowledgments.** This work was supported by the Gyeongsang National University Fund for Professors on Sabbatical Leave, 2015.

### REFERENCES

- (a) Castro, E. A.; Ibanez, E.; Salas, M.; Santos, J. G. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4819. (b) Chrystiuk, E.; Williams, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3040. (c) Castro, E. A.; Salas, M.; Santos, J. G. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 30.
- (a) Baer, S.; Brinkman, E. A.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 805. (b) Williams, A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 93. (c) Blake, J. F.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3856. (d) Kevill, D. N. "The Chemistry of Acyl Halide", ed, S. Patai, Interscience, New York, **1973**, Ch. 12. (e) Queen, A. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1619.
- Song, B. D.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8470.
- (a) Bentley, T. W.; Koo, I. S.; Norman, S. J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1604. (b) Oh, H.; Choi, H.; Park, J. K.; Yang,

- K.; Koo, I. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 2697.
5. (a) Kevill, D. N.; D'Souza, M. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 881. (b) Choi, H. J.; Koh, H. J.; Yang, K.; Koo, I. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 3293.
6. (a) Grunwald, E.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846. (b) Winstein, S.; Grunwald, E.; Jones, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2700.
7. Bentley, T. W.; Carter, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5741.
8. Kevill, D. N.; Anderson, S. W. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1845.
9. (a) Kevill, D. N.; Ismail, NHJ.; D'Souza, M. J. *J. Org. Chem. Soc.* **1994**, *59*, 6303. (b) Kevill, D. N.; D'Souza, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 973. (c) Kevill, D. N.; D'Souza, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 257.
10. (a) Shpanko, I. V.; Titsku, G. D.; Litvinenko, L. M.; Ereemeev, M. A. *Reakts. Sposobon. Org. Soedin.* **1973**, *10*, 187. (b) Litvinenko, L.M.; Shpanko, I. V.; Korostylev, A. P. *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 972. (c) Shpanko, I. V. *Mendeleev Commun.* **1991**, 119. (d) Rogne, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1486. (e) Lee, I.; Shim, C. S.; Chung, S. Y.; Kim, H. Y.; Lee, H. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1919. (f) Lee, I.; Koh, H. J.; Lee, B. C. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 50. (g) Song, B. D.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8479.
11. Koh, H. J.; Kang, S. J.; Kevill, D. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 383.
12. (a) T. W. Bentley; P. v. R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7658. (b) T. W. Bentley; G. Llewellyn. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, *17*, 121.
13. D. N. Kevill. in *Advances in Quantitative Structure-Property Relationships*: Charton, M., ed.; JAI Press: Greenwich, CT, **1996**, *1*, 81-115.
14. Koo, I. S.; Bentley, T. W.; Kang, D. H.; Lee, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 296. (b) Kevill, D. N.; D'Souza, M. J. *J. Chem. Res. Synop.* **1993**, 174. (c) Kyong, J. B.; Yoo, J. S.; Kevill, D. N. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3425.
15. Koo, I. S.; An, S. K.; Yang, K.; Lee, I.; Bentley, T. W. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 758.
16. (a) Kyong, J. B.; Kim, Y. G.; Kim, D. K.; Kevill, D. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 662. (b) D'Souza, M. J.; Reed, D. N.; Erdman, K. J.; Kevill, D. N. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 862.
17. Kevill, D. N.; D'Souza, M. J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2120
18. (a) Koo, I. S.; Yang, K.; An, S. K.; Lee, C.-K.; Lee, I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1011. (b) Kevill, D. N.; Ryu, Z. H.; Niedermeyer, M. A. Koyoshi, F.; D'Souza, M. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 431.
19. (a) Kevill, D. N.; Carver, J. S. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2040. (b) Kevill, D. N.; Kim, J. C.; Kyong, J. B. *J. Chem. Res. Synop.* **1999**, *2*, 150.