

고압하의 피리딘 반응에 대한 속도론적 연구

김 명 자
한양여자대학 식품영양과

Kinetic Study for the Reaction of Pyridine under High Pressure

Myoung-Ja Kim

Dept. of Food and Nutrition, Hanyang Woman's College

Abstract

The reaction rates of 4-ethyl pyridine with p-methyl benzylbromide have been measured by conductometry in acetonitrile, and the rate constants of these reactions are determined in accordance with various temperatures (20, 25, 30°C) and pressures (1, 200, 500, 1000 bar). The rate constants increased with the higher pressure and temperature. The activation energies and activation parameter values of these reactions are calculated by determination of the rate constants the same. The activation volume, activation compressibility coefficient and the activation entropy are all negative. The result of kinetic studies for the pressure show that this reaction proceeds in typical bimolecular nucleophilic substitution reaction.

Key words : pyridine, high pressure, temperature.

서 론

친핵성 치환반응에 대한 속도론적 연구를 통하여 전이상태 구조규명에 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 대부분의 경우 대기압 하에서 치환기 효과나 용매 효과를 연구하여 반응 메카니즘을 제안하고 있다. Arnett 와 Brown¹⁻³⁾ 등은 대기압 하에서 alkyipyridine 류의 반응을 여러 용매 내에서 연구하여 속도상수와 열역학적 파라미터를 구하고 입체장애효과와 용매의 극성에 따른 용매효과의 중요성을 설명하였다. 그 후 고압을 이용하여 Hyne⁴⁾은 benzylbromide 의 가용매 분해반응에 대한 용매효과를 연구하였고 Kondo⁵⁾ 등은 pyridine, triethylamine과 benzylbromide, ethyliodide의 반응에 대한 용매효과를 연구하였다. 그 후 압력변화

에 따른 반응속도의 측정으로부터 초기상태와 전이상태 간의 부피변화 ΔV^\ddagger 를 결정함으로써 반응 메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있었다.⁶⁻¹¹⁾ 특히 Dickson 과 Hyne¹²⁻¹⁴⁾ 그리고 그 밖의 연구자들은 활성화 부피와 활성화 압축률계수의 중요성을 제안하였고, 활성화 부피의 온도 의존성에 대해서도 연구하여 온도가 증가하면 전이상태에서 전하의 전도도가 촉진되어 용매의 전하수축이 증가되며 활성화 부피는 음의 값이 되고 전이상태 구조는 더욱 안정화 된다고 설명하였다. Tokura⁵⁾ 와 Haberfield¹⁵⁾ 는 고압하에서 pyridine 반응에 대한 용매효과를 Arnett¹⁾ 등은 알킬 치환 피리딘류의 반응을 폭넓게 연구하였다. 생체안에서 에너지변화(화학적 변화)는 열역학 법칙에 따른다. 열역학은 어떤 방향으로 반응이 일어날 것인가를 예측하는 동

본 연구는 한양여자대학 2003년도 교내 연구비에 의하여 수행되었음.

† Corresponding author : Myoung-Ja Kim, Department of Food and Nutrition, Hanyang Woman's College, 17 Haengdang-Dong, Sungdong-Gu, Seoul, 133-793, Korea.

Tel: 02-2290-2180, Fax: 02-2290-2199, E-mail: mjkim@hywoman.ac.kr

시에 반응에 동반되는 물질들을 정량적으로 다룰 수가 있다. 이번 연구에서는 acetonitrile 용매 내에서 p-메틸 브롬화 벤질과 4-에틸 피리딘과의 반응속도 연구를 위하여 20, 25, 30°C의 온도변화와 1, 200, 500, 1000 bar의 압력구간에서 전기 전도도를 측정하여 유사 1차 반응속도상수와 2차 반응속도상수를 구하고 이들 반응속도상수로부터 활성화 에너지, 활성화 부피, 활성화 압축률계수, 활성화 엔탈피, 활성화 엔트로피, 활성화 자유에너지 등의 파라미터를 구하여 전반적인 반응 메커니즘에 대하여 연구를 하였다.

실 험

1. 시약 및 반응용액

친핵제로 사용한 4-ethyl pyridine (東京化成제) 은 고진공장치¹⁶⁾ ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr) 내에서 여러번 degassing 한 후 P₂O₅ Column을 통하여 vacuum transfer 하여 정제하였으며 p-methyl benzylbromide (Aldrich, HPLC grade) 는 petroleum ether에 용해시킨 후 재결정해 사용하였다. 4-ethyl pyridine은 micro syringe (10, 100, 250 μ l Hamilton)를 이용하여 필요한 양을 취하였으며, p-methyl benzylbromide는 용매인 acetonitrile (Merck제)에 일정량 녹이고 기질과 용매의 반응을 방지하기 위하여 저장용액을 만들지 않고 필요한 농도로 묽혀 바로 사용하였다.

2. 실험방법

각 온도와 압력 하에서 농도변화에 따른 반응용액의 전기전도도를 측정하기 위하여 백금전극으로 된 고압용기 및 고압장치(Swiss, NOVA)를 conductivity meter (YSI model 32, Ohio)와 recorder (KIPP & ZONNEN BD 60, Holland)에 연결하여¹⁷⁾ 여러온도 (20, 25, 30°C)와 압력 (1, 200, 500, 1000 bar) 하에서 전도도의 변화를 측정하였다. 반응물의 농도 중 기질의 농도는 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ M 범위로 하고, 친핵체의 농도는 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ M 범위를 적정농도로 결정하였다. 4-ethyl pyridine의 농도는 기질에 따라 $4.619 \times 10^{-2} \sim 1.386 \times 10^{-1}$ M이었으며 기질인 p-methyl benzylbromide의 농도는 8.919×10^{-5} M이었다. Acetonitrile 용매 하에서 4-에틸 피리딘과 p-메틸 브롬화 벤질이 반응하여 염이 생성됨으로써 반응이 진전됨에 따라 반응용액의 전도도는 증가한다¹⁸⁾ 일정한 온도, 압력하에서 친핵체인 4-에틸 피리딘의 농도를 반응기질의 농도보다 매우 크게 하여 유사 1차 반응으로 진행시켰으며,

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}] \quad (1)$$

반응시간 경과에 따른 전도도 λ_t 및 무한시간 전도도 λ_{∞} 를 측정함으로써 식 (2)에 의해 유사 1차 반응속도상수 (k_{obs})를 구하고,

$$-\ln(\lambda_{\infty} - \lambda_t) = k_{\text{obs}} \cdot t + \text{const} \quad (2)$$

또한, 4-ethyl pyridine의 농도변화에 따른 k_{obs} 의 값으로부터 2차 반응속도상수 (k_2)를 구하였다.

$$k_2 = k_{\text{obs}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{N}] \quad (3)$$

결과 및 고찰

1. 반응속도, 부피변화 및 압축률계수

아세토니트릴 용매 하에서 p-메틸 브롬화 벤질과 4-에틸 피리딘과의 반응에서 염이 생성됨으로 반응용액의 전도도가 증가한 것으로 생각하여 20, 25, 30°C의 온도에서 일정한 시간간격으로 증가하는 전도도를 측정하여 Table 1에 나타내었고 온도를 25 °C로 유지하고 반응물의 압력을 1, 200, 500, 1000 bar 에서 측정하여 Table 2에 나타내었다.

온도변화에 따른 $-\ln(\lambda_{\infty} - \lambda_t)$ 와 시간 t 와의 관계를 Fig. 1에, 압력에 따른 변화를 Fig. 2에 표시하였다.

친핵체인 4-에틸 피리딘의 농도를 반응기질의 농도보다 크게 하여 Guggenheim 식¹⁹⁾에 의하여 유사 1차 반응속도상수 (k_{obs})를 최소 자승법으로 구하여 Table 3에 보여주고 있으며 20, 25, 30°C의 온도에서 4-에틸 피리딘의 농도변화에 따른 k_{obs} 의 변화를 Fig. 3에, 여러 압력에서 농도변화에 따른 k_{obs} 의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 유사 1차 반응속도상수로부터 친핵체의 농도변화에 따라 식 (1)에 의하여 2차 반응속도상수 (k_2)를 구하여 그 값을 Table 4에 모았다.

이 때 농도, 온도, 압력이 증가함에 따라 k_{obs} 와 k_2 가 증가함을 볼 수 있고 온도, 압력에 따른 k_2 변화를 Fig. 5, Fig. 6에서 보여주고 있다.

전도도 측정으로부터 구한 반응속도상수(k_2)의 압력 의존성은 전이상태이론²⁰⁾에 의하여 활성화부피 (ΔV^\ddagger)로 나타낸다.

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left[\frac{\partial \ln k_2}{\partial P} \right]_T \quad (4)$$

또한 반응속도의 압력의존식이 여러 가지 제안되어

Table 1. Rate data for the reaction of p-methyl benzylbromide, 8.919×10^{-5} M, with 4-ethyl pyridine in acetonitrile at various temperatures

[C ₂ H ₅ C ₃ H ₄ N] · 10 ² M	Time (min)	20°C		25°C		30°C	
		λ_t^a	Y ^b	λ_t	Y	λ_t	Y
4.619	20	4.29	3.176	5.30	3.203	7.03	3.193
	25	4.95	3.142	6.04	3.172	8.30	3.140
	30	5.61	3.113	6.83	3.138	9.50	3.086
	35	6.23	3.085	7.51	3.109	10.7	3.030
	40	6.85	3.056	8.37	3.069	11.7	2.981
	45	7.45	3.028	8.97	3.044	12.7	2.928
	50	8.03	2.999	9.60	3.011	13.7	2.874
	∞	28.1		29.9		32.0	
6.928	20	5.87	3.101	7.52	3.108	9.63	3.080
	25	6.83	3.057	8.96	3.042	11.3	3.001
	30	7.77	3.012	10.1	3.986	12.8	2.918
	35	8.66	2.967	11.3	2.923	14.2	2.845
	40	9.51	2.923	12.4	2.862	15.5	2.766
	45	10.3	2.879	13.4	2.803	16.6	2.695
	50	11.1	2.833	14.3	2.747	17.7	2.617
	∞	28.1		29.9		32.0	
9.238	20	7.24	3.038	8.73	3.052	12.3	2.950
	25	8.43	2.979	10.2	2.981	14.1	2.851
	30	9.51	2.923	11.6	2.907	15.8	2.754
	35	10.6	2.862	12.9	2.833	17.7	2.653
	40	11.5	2.809	14.1	2.760	18.9	2.542
	45	12.4	2.754	15.2	2.688	20.0	2.425
	50	13.3	2.095	16.1	2.625	21.1	2.312
	∞	28.1		29.9		32.0	

^a $\lambda_t, \lambda_\infty$: μmhos , ^bY : $\ln(\lambda_\infty - \lambda_t)$.

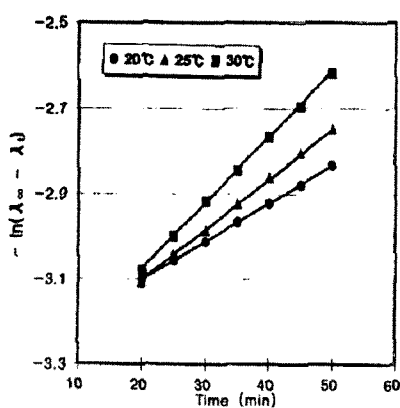


Fig. 1. Plots of $\ln(\lambda_\infty - \lambda_t)$ vs. time for the reaction of p-methylbenzylbromide, 8.919×10^{-5} M, with 4-ethylpyridine, 6.928×10^{-2} in acetonitrile at various temperatures.

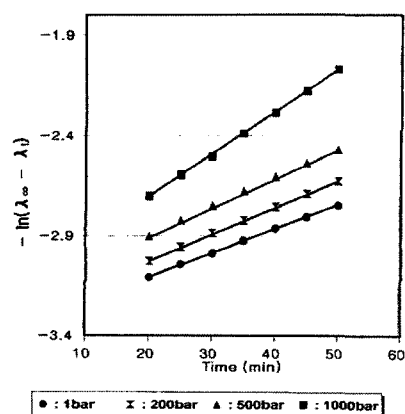


Fig. 2. Plots of $\ln(\lambda_\infty - \lambda_t)$ vs. time for the reaction of p-methylbenzylbromide, 8.919×10^{-5} M, with 4-ethylpyridine, 4.619×10^{-2} in acetonitrile at 25°C under various pressures.

Table 2. Rate data for the reaction of *p*-methyl benzylbromide, 8.919×10^{-5} M, with 4-ethyl pyridine in acetonitrile at 25°C under various pressures

[C ₂ H ₅ C ₅ H ₄ N] · 10 ² M	Time (min)	1 bar		200		500		1000	
		λ _t ^a	Y ^b	λ _t	Y	λ _t	Y	λ _t	Y
2.889	20	5.31	3.203	6.17	3.110	6.21	3.044	7.53	2.889
2.811	25	6.08	3.172	7.20	3.063	7.33	2.989	8.87	2.811
2.741	30	6.85	3.138	8.19	3.016	8.38	2.935	10.0	2.741
4.619	35	7.53	3.109	9.12	2.969	9.36	2.881	11.1	2.667
2.667	40	8.39	3.169	10.0	2.923	10.3	2.827	12.1	2.595
2.595	45	8.92	3.044	10.8	2.879	11.1	2.799	13.1	2.518
2.518	50	9.60	3.011	11.6	2.833	11.9	2.728	14.0	2.442
2.442	∞	29.9		28.6		27.2		25.5	
2.701	20	7.52	3.108	8.00	3.025	9.80	2.902	10.6	2.701
2.595	25	8.96	3.042	9.40	2.955	11.5	2.821	12.1	2.595
2.501	30	10.1	2.986	10.7	2.885	13.2	2.747	13.3	2.501
6.928	35	11.3	2.923	11.8	2.821	14.7	2.764	14.6	2.389
2.389	40	12.4	2.862	12.9	2.754	16.0	2.603	15.7	2.282
2.282	45	13.4	2.803	13.9	2.688	17.3	2.534	16.7	2.175
2.175	50	14.3	2.747	14.8	2.625	18.5	2.468	17.6	2.067
2.067	∞	29.3		28.6		27.2		25.5	
2.595	20	8.73	3.052	10.5	2.896	11.3	2.766	12.1	2.595
2.451	25	10.2	2.981	12.2	2.797	13.0	2.653	13.9	2.451
2.312	30	11.6	2.907	13.7	2.701	14.4	2.549	15.4	2.312
9.238	35	12.9	2.833	15.0	2.610	15.7	2.442	16.6	2.186
2.186	40	14.1	2.760	16.3	2.510	16.8	2.342	17.7	2.054
2.054	45	15.2	2.688	17.4	2.416	17.8	2.401	18.6	1.932
1.932	50	16.1	2.625	18.4	2.322	18.7	2.140	19.5	1.792
1.792	∞	29.3		28.6		27.2		25.5	

^a λ_t, λ_∞ : μmhos, ^bY : ln (λ_∞ - λ_t).

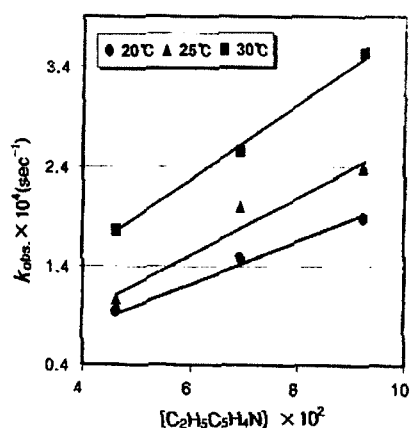


Fig. 3. Effect of 4-ethylpyridine concentration on the pseudo first-order rate constant, k_{obs} , with *p*-methylbenzylbromide in acetonitrile at various temperatures.

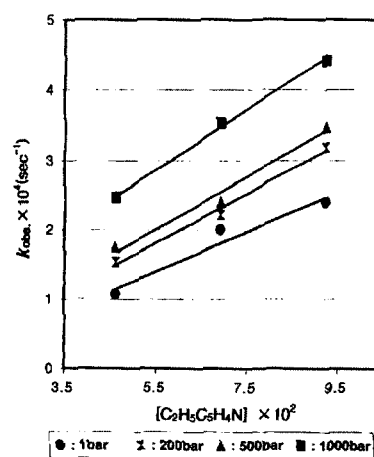


Fig. 4. Effect of 4-ethylpyridine concentration on the pseudo first-order rate constant, k_{obs} , with *p*-methylbenzylbromide in acetonitrile at 25°C under various pressures.

Table 3. Pseudo first-order rate constants, $k_{obs} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, for the reaction of p-methyl benzylbromide with 4-ethyl pyridine in acetonitrile at various temperatures and pressures

Temp. (°C)	[C ₂ H ₅ C ₃ H ₄ N] · 10 ² M		
	4.619	6.928	9.238
20	0.95	1.49	1.90
25	1.07	2.00	2.40
30	1.77	2.56	3.54

Pressures (bar)	[C ₂ H ₅ C ₃ H ₄ N] · 10 ² M		
	4.619	6.928	9.238
1	1.07	2.00	2.40
200	1.54	2.22	3.18
500	1.76	2.41	3.47
1000	2.47	3.53	4.41

Table 4. Second-order rate constants (k_2) for the reaction of p-methyl benzylbromide with 4-ethyl pyridine in acetonitrile under various pressures

Temp. (°C)	$k_2 \times 10^3 \text{ (mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$		
	Pressures (bar)		
20	0.813	1	2.870
25	1.033	200	3.563
30	2.134	500	3.697
		1000	4.217

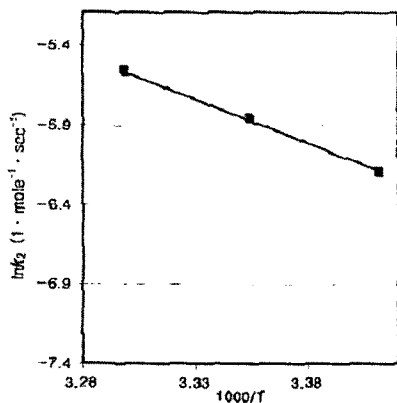


Fig. 5. Arrhenius plots for the reaction of 4-ethylpyridine with p-methyl benzylbromide in acetonitrile at various temperatures.

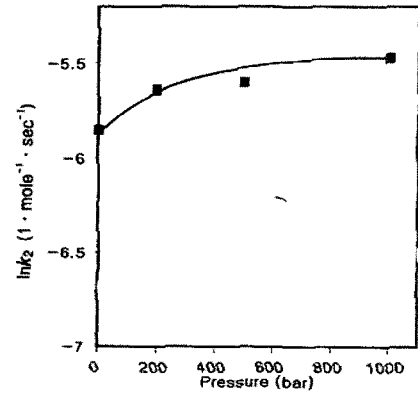


Fig. 6. Pressure dependence of $\ln k_2$ for the reaction of 4-ethylpyridine with p-methyl benzylbromide in acetonitrile at 25°C.

있으나 피리딘류와 벤조일류의 반응에 대한 실험결과 식 (5)와 같은 2차 함수꼴이 적합하다고 밝혀진 바 있다²¹⁾.

$$\ln k = A + BP + CP^2 \quad (5)$$

따라서 활성화 부피 ΔV^\ddagger 는 식 (5)로부터 식 (6)과 같이 유도된다.

$$\Delta V^\ddagger = -RT (B + 2CP) \quad (6)$$

대기압하에서는 활성화부피 ΔV_0^\ddagger 는 계수 C 의 값 이 매우 작기 때문에 다음 식 (7)과 같이 주어진다.

$$\Delta V_0^\ddagger = -RTB \quad (7)$$

25°C에서 압력변화에 따른 k_2 값으로부터 ΔV^\ddagger 를 구하여 Table 5에 수록하였다.

식 (4) 에 의해 $\Delta V^\ddagger < 0$ 이면 압력증가에 따라 반응 속도는 빨라지며 $\Delta V^\ddagger > 0$ 이면 반응속도는 느려진다. Table. 5에서 ΔV^\ddagger 값은 거의 음의 값을 보이고 있다. 또한, 반응초기의 부피와 전이상태부피 사이의 부피변화인 ΔV^\ddagger 는 반응물 자체의 부피변화 (ΔV_r^\ddagger) 와 전 이상태의 electrostriction 효과로 인한 용매분자의 채

Table 5. Activation volume parameters for the reaction of p-methyl benzylbromide with 4-ethyl pyridine in acetonitrile at 25°C under various pressures

	$-\Delta V^\ddagger \text{ (ml mole}^{-1}\text{)}$				$-\Delta \beta^\ddagger \times 10^3$
	1 bar ^a	200	500	1000	(ml mole ⁻¹ bar ⁻¹)
	17.22	13.75	8.53	-0.17	1.74

배열에서 생기는 부피변화 (ΔV_s^\ddagger) 로 구분할 수 있다²²⁾.

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_r^\ddagger + \Delta V_s^\ddagger \quad (8)$$

ΔV^\ddagger 값이 음이면 전이상태의 용매효과와 결합형성이 촉진된 메카니즘으로 ΔV_s^\ddagger 에 의해 지배되며, ΔV^\ddagger 값이 양이면 결합의 파괴에 의한 메카니즘으로 ΔV_r^\ddagger 에 의해 지배된다. Table 5에서는 $\Delta V^\ddagger < 0$ 의 값을 보이고 있다. 이는 전이상태에서 반응기질의 C-Br 결합길이가 늘어남에 따라 부피변화보다도 극성이 큰 용매인 아세트니트릴에 의한 전하수축 효과에 따른 부피변화의 감소가 더 큰 영향을 나타낸다고 생각된다. ΔV^\ddagger 의 압력 의존을 나타내는 또 다른 파라미터인 활성화 압축률계수 ($\Delta\beta^\ddagger$) 는 다음과 같다.

$$\Delta\beta^\ddagger = - \left(\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial P} \right)_T = 2 RTC \quad (9)$$

식 (7)에 의해 압축률 계수를 계산하여 Table 5에 같이 종합하였다. $\Delta\beta^\ddagger$ 값이 음의 값을 보여주고 있는데 이는 압력증가에 따라 ΔV^\ddagger 의 변화율이 감소함을 의미한다. 따라서, ΔV^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 값이 모두 음의 값을 보이고 있으므로 반응은 전체적으로 결합형성으로 진행되는 메카니즘으로 볼 수 있다.

2. 활성화 파라미터

p-메틸 브롬화벤질과 4-에틸 피리딘과의 반응에 대한 유사 1차 반응속도상수와 2차 반응속도상수를 구한 후 Arrhenius plot (Fig. 5) 로부터 활성화에너지 (E_a) 를 구하고 열역학 관계식 (10), (11)으로부터 활성화엔탈피 (ΔH^\ddagger), 활성화엔트로피 (ΔS^\ddagger) 및 활성화자유에너지 (ΔG^\ddagger) 를 산출하여 Table 6에 종합하였다.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (10)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (11)$$

Table 6. Activation thermodynamic parameters for the reaction of p-methylbenzylbromide with 4-ethylpyridine in acetonitrile at 20, 25 and 30 °C

Temp. (°C)	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	ΔG^\ddagger	Ea
	kJ · mole ⁻¹			
20	43.84	143.9	85.32	46.24
25	43.80	144.0	86.02	
30	43.76	144.4	86.81	
Ave.	43.80	144.1		

특히 온도증가에 따라 전이상태의 결합생성이 다소 유리하여 자유도 감소가 증가하므로 $-\Delta S^\ddagger$ 값은 증가하는 반면 ΔG^\ddagger 값은 ΔH^\ddagger 값의 경향과 일치하고 있다. 이는 ΔG^\ddagger 값은 ΔH^\ddagger 값에 영향을 받고 있는 것으로 이런 경향은 여러 연구자들²³⁾에 의해 엔탈피 조절반응임을 입증하여 주고 있다. 또한 식 (12)에 의해

$$\delta \Delta H^\ddagger = T_{iso} \delta \Delta S^\ddagger \quad (12)$$

Leffler²⁴⁻²⁶⁾등이 제안한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이의 등속 관계로부터 구한 등속온도 $T_{iso} = 317.27K$ 이다. 등속온도 (T_{iso}) 가 실험온도보다 적으면 엔트로피에 의해서 조절되며 등속온도가 실험온도보다 크면 엔탈피 조절 반응으로 보고되어 있다. 따라서, 본 실험에서 등속온도가 실험온도보다 크므로 반응속도는 ΔH^\ddagger 에 의한 엔탈피 조절반응임을 알 수 있다. 지금까지의 데이터로부터 얻은 4-에틸 피리딘과 p-메틸 브롬화벤질과의 반응은 온도와 압력변화에 따라 전이상태 구조에 약간의 차이는 있으나 전체적으로 결합형성에 의해서 결정되는 반응이며 전이상태에서 기질의 이탈기가 전자쌍을 가지고 떨어져 나가면 기질의 중심에 양의 전하가 형성되고 친핵체가 다른 한 쌍의 전자를 기질의 탄소에 제공하면서 전이상태 구조가 안정화 됨에 따라 배열의 반전이 일어나고 반응속도는 친핵체와 기질의 두 농도에 의존하는 전형적인 SN₂ 반응의 특징을 나타내고 있다.

참고문헌

- Arnett, E.M. and Reich, R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5892 (1980)
- LeNoble, W.J. and Ogo, Y. : "Tetrahedron", **26**, 4119 (1970)
- Herbert C. Brown and Arno Cahn : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1715(1955)
- Hyne, J.B. et. al., : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2104(1966)
- Kondo, Y., Tojima, H. and Tokura, N. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3579(1972)
- Weale, K. : "Chemical Reaction at High Pressures", spon, London(1967)
- Whalley, E. : *Adv. Phys. Org. Chem.*, **2**, 93(1964)
- Kohnstam, G. : *Prog. Reaction Kinetics*, **5**, 335(1970)
- Eckert, C. : *Rep. Prog. Phys. Chem.*, **23**, 239(1972)
- Jenner, G. : "Angew. Chem.", 1st. Ed. **14**, 137(1975)
- Asano, T. and Lenoble, W. : *J. Chem. Rev.*, 407(1978)
- Dickson, S.J. and Hyne, J.B. : *Can. J. Chem.*, **49**, 2394 (1971)
- Paul Haberfeld, Abraham Nudelman, *J. Org. Chem.*, **36**, 1792(1971)

14. Kwun, O.C. and Kyung, J.B. : *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 259(1985)
 15. Haberfeld, P., Nudelman, A., Bloom, A., Romm, R. and Ginsberg, H. : *J. Org. Chem.*, **36**, 1792(1971)
 16. Kim, Y.C. and Koo, D.J. : *Korean Chem. Soc.*, **35**, 301 (1991)
 17. Kim, Y.C. and Kim, S.K. : *J. Korean. Chem. Soc.*, **4**, 36, (1992)
 18. Menshutkin, N.Z., *Phys. Chem.*, **5**, 589(1980)
 19. Guggenheim, E. and Phill. A. : *Mag.*, **2**, 538(1926)
 20. Tomura, K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2988(1973)
 21. Kelm, H. : "High pressure chemistry", *NATO Scientific Affairs Division*, p.281(1977)
 22. Whalley, E. : "Advances in physical organic chemistry", vol. 2, Academic press, New York, p.93(1964)
 23. Archer, B.L. : *J. Chem. Soc.*, 3528(1950)
 24. Leffler, J.E. : *J. Org. Chem.*, **31**, 533(1966)
 25. Jee, J.G. : *Bull. Chem. Soc.*, Jpn 60, 4483(1989)
 26. Kwun, O.C., Lee, Y.H. and Jeun, I. S.J. : *Korean. Chem. Soc.*, **39**, 350(1995)
-

(2003년 10월 15일 접수)