

니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 V족 원소의 브롬화물과 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응에 관한 연구

배영일 · 류석환 · 최상엽*

化 學 科

(1981.12.30 접수)

〈요 약〉

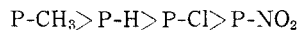
삼브롬화안티몬과 벤질브롬화물, 파라메칠벤질브롬화물 또는 몇몇 파라-치환된 벤질브롬화물 사이의 브롬교환반응 속도를 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 측정하였다.

니트로벤젠 용매중에서의 실험결과 삼브롬화안티몬과 벤질브롬화물 사이의 브롬교환반응 속도는 실시된 농도구역에서 벤질브롬화물에 관하여 1차 이었으며 삼브롬화안티몬에 관하여 농도에 따라 1차에서 2차의 반응차수를 가지고 변하였다. 따라서 이 교환반응의 속도식은 다음과 같이 쓸수있다.

$$\text{Rate} = k_3 [\text{Org-Br}]^1 [\text{SbBr}_3]^{1-2}$$

또 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로 했을때의 결과는 니트로벤젠을 용매로 했을때와 비수하였다.

파라워치가 치환된 몇몇 벤질브롬화물의 치환체와 삼브롬화안티몬 사이의 브롬교환반응 속도를 비교하여 보았는데 치환기에 따라 반응속도의 비고는 다음과 같았다.



그리고 실험결과에 따라 적절한 브롬교환반응의 메카니즘도 제시하였으며, 활성화에너지, 활성화엔탈피, 활성화엔트로피, 갯음열과 같은 열역학적 성질들도 구하여 보았다.

Kinetic Study on Bromine-Exchange Reaction of Group V Metal Halide with Organic Halides in Nitrobenzene and in 1,2,4-Trichlorobenzene.

Pae Young Il · Rhyu Sok Hwan · Choi Sang Up

Dept. of Chmeistry

(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

The rates of the bromine-exchange reaction between antimony(III) bromide and benzyl bromide or several para-substituted benzyl bromides in nitrobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene were determined utilizing antimony (III) bromide labeled with radioactive bromine.

The results indicate that the exchange reaction between antimony (III) bromide and benzyl bromide is 1st-2nd order with respect to antimony (III) bromide and 1st order with respect to organic bromide in each of the two solvents.

Therefore, the rate law can be written as follows.

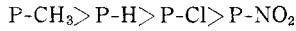
$$\text{Rate} = k [\text{SbBr}_3]^{1-2} [\text{Organic bromide}]^1$$

From the result of exchange reaction kinetics, the mechanism of the bromine exchange reaction between antimony (III) bromide and organic bromides is proposed. And some thermodynamic properties for the bromine exchange reaction have been determined.

The rates of the bromine exchange reaction between antimony (III) bromide and several para-substituted benzyl bromides have been compared.

* 서강대학교 이공대학 화학과

The result is as follows



I. 서 론

할로젠화 알루미늄이나 할로젠화갈륨 같은 프리델-크라프츠 알킬화 촉매들과 몇몇 할로젠화 알킬들 사이의 브롬교환반응 속도가 연구되어왔다.^{1~7)} 이러한 연구들 중에서 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로 한 브롬화갈륨과 브롬화알킬들(브롬화메틸, 브롬화이ethyl과 브롬화이소프로필) 사이의 브롬교환반응에 관하여 연구된 결과는 브롬화갈륨에 대하여 2차이며 유기브롬화물에 관하여 1차인 반응속도식을 나타냈다.

$$\text{반응속도} = k_3 [\text{GaBr}_3]^2 [\text{RBr}]^1$$

본 연구에서는 비교적 약한 프리델-크라프츠 알킬화촉매인 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물로서 벤질브롬화물과 파라치카 메틸기로 치환된 벤질브롬화물을 택하여 브롬교환반응 속도를 측정하였고 몇몇 파라치환된 벤질브롬화물들 사이의 치환기 영향도 비교하여 보았다. 이러한 연구는 프리델-크라프츠 알킬화반응의 메카니즘을 이해하는데 도움이 되며 삼브롬화안티몬이 공기중에서 비교적 안정한 시약이므로 종래의 관련연구들과는 달리 간단한 실험방법을 택할수 있었다는 점에서 연구의 의의가 있다.

II. 실험

용매의 정제 : 니트로벤젠(시약급, 일본 Wako)과 1,2,4-트리클로로벤젠(일제, TCI-E.P.)을 각각 건조제(황산마그네슘 무수물)와 함께 이틀간 방치한후 Todd Column(100cm 길이로 glass helix를 채움)에서 증류한 증기부분만을 취한후 건조제와 함께 보관하였다.

방사성 삼브롬화안티몬의 합성 : 소량의 브롬화암모늄을 한국원자력연구소의 MW 원자로 TRIGA-III (Neutron flux = 10^{13} neutrons/cm² · sec)에서 1일 8시간씩 2~3일간 증기를 조사시켜 브롬의 (n, γ) 핵반응에 의하여 방사성 Br-82로 표지된 브롬화암모늄을 얻었다. 여기에 적당량의 비방사성의 브롬화암모늄을 가하고 증류수로 용해시킨 다음 황산과 사염화탄소를 넣고 과당간산칼륨의 수용액으로 브롬화이온(Br⁻)을 산화시켰다. 유리된 브롬(Br₂)은

사염화탄소 용매중으로 녹아들며 따라서 사염화탄소 용액층을 분리하고 건조시킨후 적량의 금속안티몬의 분말과 함께 반응시켜 방사성의 삼브롬화안티몬을 얻었다.

벤질브롬화물의 합성 : 톨루엔과 브롬으로부터 광화학적으로 합성한후 감압증류하여 건조제와 함께 보관하였다.

파라메틸벤질브롬화물(일제, TCI-E.P.)을 아세트산으로 씻은 후 진공건조하여 건조기 안에 보관하였다.

실험방법 : 방사성 삼브롬화안티몬 일정량을 정확히 칭량하여 50ml 용량클라스크에 넣고 용매를 가하여 용해시킨다음 눈금까지 용매를 가하였다. 다시 일정량의 유기브롬화물을 취하여 50ml 용량클라스크에 가하고 앞에서 얻은 방사성 삼브롬화안티몬 용액을 가한후 다시 용매를 눈금까지 가하여 125ml 삼각클라스크에 옮기고 공기중탕에서 반응시켰다. 일정한 시간마다 반응물질을 피펫으로 꺼내어 같은 양의 염산용액(약 2mol/l)을 사용하여 켈칭시킴으로써 반응을 중단시킨후 유기용액층만을 취하여 섬광계수기(NaI(Tl) detector, Scalar, Nuclear Chicago Model No. 8775, Serial No. 30)를 사용하여 방사능을 측정하였다. 방사능계수는 1분당 10,000~150,000 counts의 범위에서 측정하였으며 방사능 측정에 따른 보정(decay correction)도 고려하였으며 다음식을 써서 반응속도를 구하였다.⁸⁾

$$R = - \frac{3ab}{(3a+b)} \frac{\ln \left[\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} \right]}{t} \dots (1)$$

R ; 반응속도

a , 삼브롬화안티몬의 농도 (mol/l)

b ; 유기브롬화물의 농도 (mol/l)

A₀; 기준시각에서의 유기브롬화물의 방사능계수 (c. p. m.)

A_t; 기준시각으로부터 t 시간후의 유기브롬화물이 갖는 방사능계수 (c. p. m.)

A_∞; 반응이 평형에 도달했을 때의 유기브롬화물이 지니는 방사능계수 (c. p. m.),

$$A_t = \frac{b}{(3a+b)} A_{total}^*$$

t ; 기준시각으로부터의 시간

* This result was experimentally examined for the para-methylbenzyl bromide-antimony tribromide-nitrobenzene system.

Ⅲ. 결 과

1. 니트로벤젠 용매중에서의 삼브롬화안티몬과 브롬화벤질 사이의 브롬교환반응

니트로벤젠 용매중에서 삼브롬화 안티몬과 브롬화

벤질 사이의 브롬교환반응 속도를 23°C, 29°C 와 36°C 에서 각각 측정하였다. 각 실험에서 반응시간 t 와 $\ln\left(\frac{A_{\infty}-A_t}{A_{\infty}-A_0}\right)$ 사이에는 좋은 직선관계가 이루어지며 이 기울기로부터 교환반응속도, R 을 계산하였다. 이렇게 하여 얻어진 실험결과를 Table I 에 종합하였다.

Table. I Rates of Exchange of Bromine between Benzyl Bromide and Antimony (III) Bromide in Nitrobenzene.

Reactn. temp.	[SbBr ₃] $\frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 10^2$	[C ₆ H ₅ CH ₂ Br] $\frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 10^2$	R $\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{sec}} \times 10^9$	k $\frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2\text{sec}} \times 10^6$
23°C	8.44	7.67	3.92	} av. 1.06 } av. 1.96
	8.44	15.3	6.63	
	8.44	23.0	11.7	
	8.44	30.7	13.1	
	4.14	12.8	5.00	
	8.2	12.8	11.0	
	12.4	12.8	22.5	
	16.6	12.8	34.5	
29°C	8.33	6.07	7.58	
	8.33	8.10	9.64	
	8.33	10.1	12.1	
	8.50	7.67	10.8	
	8.50	15.3	16.2	
	8.50	23.0	23.5	
	8.50	30.7	29.8	
	2.72	12.2	7.46	
	5.44	12.2	11.5	
	8.16	12.2	18.9	
36°C	10.9	12.2	25.2	
	13.6	12.2	48.9	
	8.52	7.67	19.3	
	8.52	15.3	38.1	
	8.52	23.0	41.4	
	8.52	30.7	51.5	
	1.67	12.8	5.56	
	4.17	12.8	12.8	
	8.33	12.8	32.9	
	12.5	12.8	64.0	
16.7	12.8	115.		

교환반응속도, R 은 반응물질의 농도에 따른 함수며 다음식이 성립한다고 가정한다.

$$R = k [\text{SbBr}_3]^m [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}]^n \dots \dots \dots (2)$$

k ; 반응속도 상수

m, n ; 반응차수

삼브롬화안티몬의 농도를 일정하게 유지하고 브롬화벤질의 농도의 대수값, $\log [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}]$ 에 대하여 교환반응속도의 대수값, $\log R$ 을 도시하면 유기브롬화물의 농도에 대한 반응차수를 얻는다. Fig.1은 이의 결과이다.

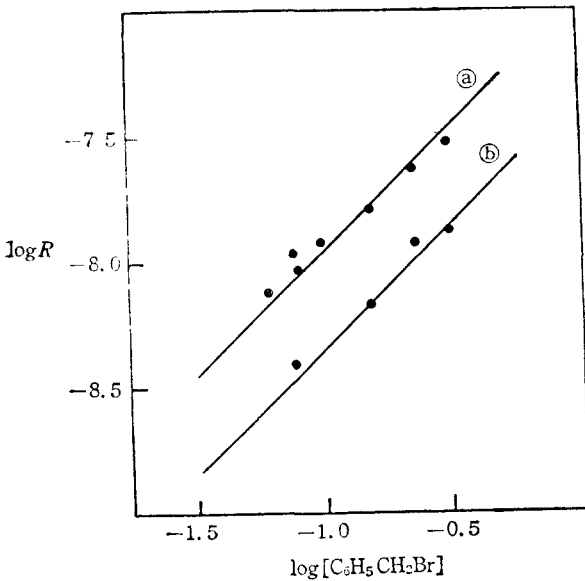


Fig. 1. The effect of concentration of benzyl bromide on the rate of bromine exchange between benzyl bromide and antimony (III) bromide in nitrobenzene.

Ⓐ: $[\text{SbBr}_3] = 8.33 \times 10^{-2}$ at 29°C

Ⓑ: $[\text{SbBr}_3] = 8.44 \times 10^{-2}$ at 23°C

Fig.1에서 보는것과 같이 $\log [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}]$ 와 $\log R$ 사이에는 직선관계가 이루어지며 이 직선의 기울기로부터 대체로 $n=1$ 임을 알수있다. 즉 식 (2)는 다음과 같이 쓸수있다.

$$R = k [\text{SbBr}_3]^m [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}]^1 \dots \dots \dots (3)$$

다시 유기브롬화물의 농도를 일정하게 유지하고 $\log [\text{SbBr}_3]$ 에 대하여 $\log R$ 을 도시하면 삼브롬화안티몬에 대한 반응차수가 결정된다. 이 결과가 Fig.2

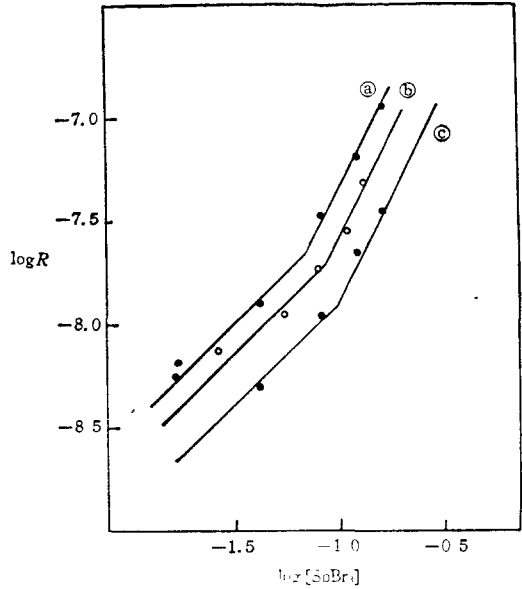


Fig. 2. The effect of concentration of antimony (III) bromide on the rate of bromine exchange between benzyl bromide and antimony (III) bromide in Nitrobenzene.

Ⓐ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}] = 12.8 \times 10^{-2}$ at 36°C

Ⓑ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}] = 12.2 \times 10^{-2}$ at 29°C

Ⓒ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}] = 12.8 \times 10^{-2}$ at 23°C

에 나타나있다. Fig.2를 보면 삼브롬화안티몬의 농도에 따라서 이 직선의 기울기가 1~2 임을 알수있다. 그러므로 식(3)은 다시 다음과 같이 쓸수있다.

$$R = k [\text{SbBr}_3]^{1 \sim 2} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}]^1 \dots \dots \dots (4)$$

니트로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 브롬화벤질 사이의 브롬교환반응 속도는 브롬화벤질에 관하여 1차이며 삼브롬화안티몬에 관하여 그 농도가 변함에 따라 1차에서 2차의 반응차수를 가지고 변화함을 알 수 있다.

또한 반응 온도를 달리하여 구한 교환반응의 속도상수 k 의 대수값과 $\frac{1}{T}$ 의 도시로부터 환성화에너지, E_a 와 깃잡음 상수, $\log A$ 를 얻을수 있으며 $\frac{1}{T}$ 에 대한 $\log\left(\frac{k}{T}\right)$ 의 도시로부터 활성화엔탈피 변화, ΔH^* 와 활성화엔트로피 변화, ΔS^* 를 얻을수 있다. 이들의 결과는 각각 Fig.3 및 Fig.4에 도시 되었으며 구해진 값들은 Table V에서 다른 데이터들과 비교되었다.

Table II Rates of Exchange of Bromine between Benzyl Bromide and Antimony (III) Bromide in 1,2,4-Trichlorobenzene

Reaction temp	[SbBr ₃] $\frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 10^2$	[C ₆ H ₅ CH ₂ Br] $\frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 10^2$	R $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{sec}} \times 10^9$	k $\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \times 10^6$
29° C	6.31	16.9	22.3	2.09
	6.31	25.3	31.5	1.97
	6.31	33.8	32.0	
	6.31	42.2	57.4	
36° C	1.79	7.79	7.97	5.72
	3.57	7.79	13.3	4.78
	7.14	7.79	32.5	
	12.5	7.79	86.8	
	17.9	7.79	161	

2. 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화 안티몬과 브롬화벤질 사이의 브롬교환반응

1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 브롬화벤질 사이의 브롬교환반응 속도값을 29°C와 36°C에서 측정하여 그 결과를 Table II에 증언하였다.

일정한 SbBr₃의 농도를 유지하고 log [C₆H₅CH₂Br]에 대하여 log R을 도식한 Fig. 5와 벤질브롬화물의 농도를 일정하게 유지하여 log [SbBr₃]에 대하여

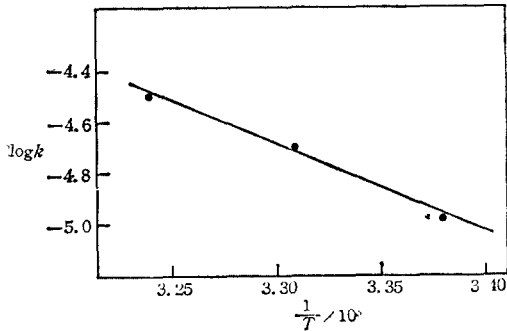


Fig. 3. Temperature dependence of log k of the bromine exchange reaction in nitrobenzene.

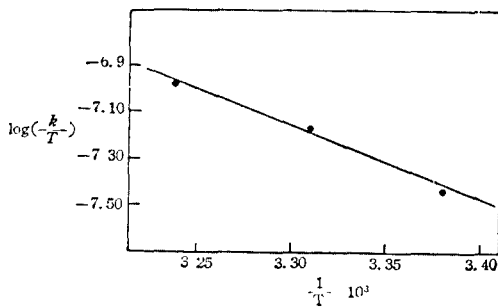


Fig. 4. Temperature dependence of log (k/T) of the bromine exchange reaction in nitrobenzene.

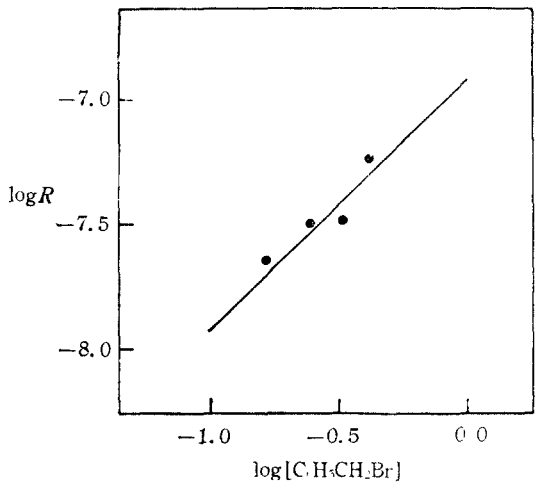


Fig. 5. The effect of concentration of benzyl bromide on the rate of bromine exchange between benzyl bromide and antimony (III) bromide in 1,2,4-trichlorobenzene, at 29°C

이 $\log R$ 을 도시한 Fig.6에서 이들의 기울기로부터 식(2)의 n 과 m 값이 각각 1과 1~2임을 알았다. 그러므로, 1,2,4-트리클로로벤젠에서 삼브롬화안티몬과 브롬화벤질 사이의 브롬교환반응 속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$R = k[\text{SbBr}_3]^{1-2}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}]^1 \dots \dots \dots (4)$$

주 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로 하였을 경우에도 삼브롬화안티몬과 벤질브롬화물 사이의 브롬교환반응 속도는 벤질브롬화물에 대하여 1차이며 삼브롬화안티몬에 대하여 1차에서 2차까지의 반응차수를 나타낸다.

온도의 역수와 $\log k$ 의 관계 또는 $\log\left(\frac{k}{T}\right)$ 의 관계로부터 열역학적 성질을 구하여 Table IV에서 비교하였다.

3. 니트로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 브롬화벤질 사이의 브롬교환반응 속도에 대한 파라-치환기의 영향

브롬화벤질과 파라위치에 니트로기, 클로로기, 메틸기가 치환된 브롬화벤질은 사용하여 삼브롬화안티몬과의 브롬교환반응 속도를 28°C, 니트로벤젠 용

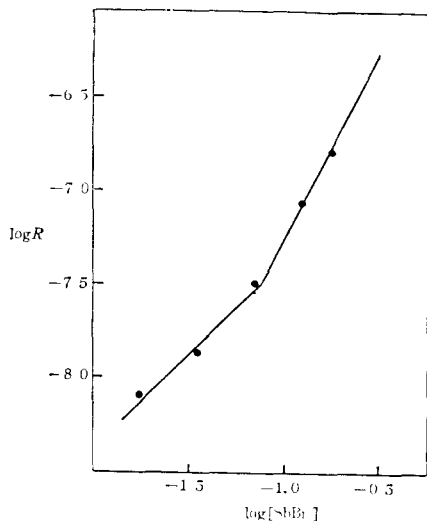


Fig. 6. The effect of concentration of antimony (III) bromide on the rate of bromine exchange between antimony (III) bromide and benzyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene.

Table III The Rates of Bromine Exchange between Para-substituted Benzylbromides and Antimonytribromide in Nitrobenzene at 28°C.

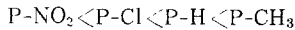
파라 치환기	$[\text{SbBr}_3]$ mol/l	$[\text{RBr}]$ mol/l	Rate, R_x $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R_x/R_H
P-NO ₂	4.22×10^{-2}	2.00×10^{-1}	1×10^{-7}	0.2
P-Cl	"	"	4×10^{-7}	0.8
-H	"	"	5×10^{-7}	1.0
P-CH ₃	"	"	4.9×10^{-5}	98

Table IV. Thermodynamic Data obtained for the Reaction of Bromine-exchange between Metalhalides and Organichalides.

Solvent	Reactant	E_a (kcal/mole)	$\log A$	ΔH^\ddagger (kcal/mole)	ΔS^\ddagger (eu)	ref
CS ₂	C ₂ H ₅ Br, AlBr ₃	11±2	6.7±1.5	11	-23	a
	C ₆ H ₅ NO ₂	18		17	-22	b
C ₂ H ₅ Br, GaBr ₃	13±2	12±2		-29±7	c	
1-PrBr, GaBr ₃	11	10		-31	d	
C ₆ H ₅ CH ₂ Br, SbBr ₃	15.6	15.1		-31	e	
C ₃ H ₇ Cl ₃	CH ₃ Br, GaBr ₃	14	7.9	13	-24	b
	C ₂ H ₅ Br, GaBr ₃	8.2±0.9	4.6±0.6	7.6±0.9	-40±3	c
	C ₆ H ₅ CH ₂ Br, SbBr ₃	26.8	13.7	26	+2	e

a) ref.1 b) ref.2 c) ref.4 d) ref.7 e) This study.

배를 써서 측정하였다. 반응속도를 비교하기 위하여 각각의 반응용액들에 대하여 반응물의 농도는 모두 같게 하였으며 일정시간(69시간)이 지난후에 반응용액을 채킹하였으며 유기브롬화물로 옮겨진 방사능의 양을 측정하여 반응속도를 구하였다. 이 결과는 Table III에 나타내었으며 그 값은 다음의 순서로 증가한다.



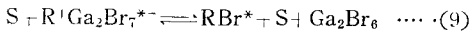
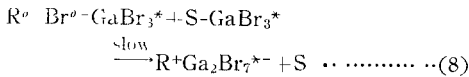
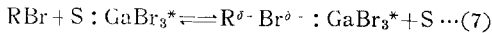
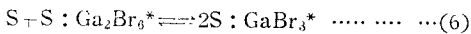
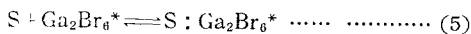
즉 전자를 끌어당기는 치환기를 가진 것일수록 교환반응속도는 느리다. 파라위치에 니트로기, 클로로기가 치환된 경우에 브롬교환반응 속도는 매우 느리므로 이들의 반응속도를 구하기 위해 방사능 계수는 69시간이 지난후의 교환된 브롬의 방사능을 측정 한 것인데 이 값은 충분히 큰 값이 아니므로 이와같은 비교는 타당적인 것이다.

Ⅶ. 고찰 및 결론

니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 브롬화갈륨과 브롬화베릴, 브롬화철 또는 브롬화 이소프로필 등의 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응 속도가 연구되었고 이들 연구결과에 따른 적절한 교환반응의 메카니즘도 제시되었다. 이들 연구 결과는 브롬교환반응 속도가 유기브롬화물에 관하여 1차이고 브롬화기급에 관하여 2차인 3차반응속도식을 나타냈다.

$$Rate = k_3 [GaBr_3]^2 [RBr]^1$$

한편 브롬화갈륨과 브롬화안티몬 사이의 브롬교환반응에 관한 메카니즘은 다음과 같이 제시되었다.^{4,7)}



(S는 용매분자를 나타내며 방사성 브롬은 Br*로 표시되었다.)

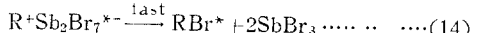
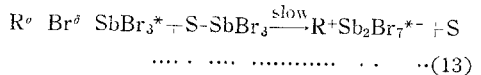
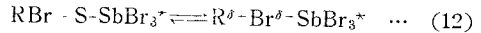
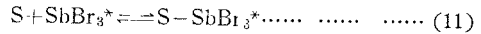
본 실험의 결과에서는 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물(브롬화벤질 및 파라메칠벤질브롬화물) 사이의 브롬교환반응 속도가 유기브롬화물에 관하여 1차, 삼브롬화안티몬에 관하여 농도에 따라 1에서 2차가

지의 반응차수를 갖는 반응속도식으로 나타났다.

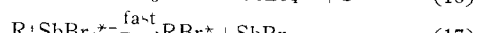
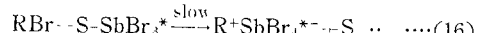
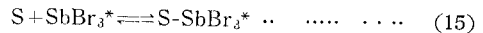
$$Rate = k_3 [SbBr_3]^{1 \sim 2} [OrgBr]^1 \dots \dots \dots (10)$$

이 결과에 따른 교환반응의 메카니즘은 다음과 같이 제시한다.

삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응에 대하여 다음과 같은 반응메카니즘을 생각하던 삼브롬화안티몬에 대하여 2차, 유기브롬화물에 대하여 1차인 반응이 된다.



한편 다음과 같은 교환반응 메카니즘을 생각하던 삼브롬화안티몬에 대하여 1차이고 유기브롬화물에 관하여 1차인 반응식이 된다.



이러한 반응메카니즘에서도 역시 유기브롬화물 분자에 루이스산이 접근함으로써 탄소-브롬결합이 약해지는 과정이 교환반응의 전이상태에 대한 안정성에 크게 영향을 준다고 생각된다.

일량중 탄소수가 브롬화안티몬이나 브롬화갈륨과 시그마착발은 덩성할때 단일분자의 브롬화일루미늄이나 브롬화갈륨 보다 2중자 결합체가 더욱 쉽게 착물을 형성하는 것은 이미 알려져 있는 사실이다.⁹⁾

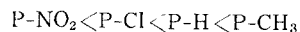
결론적으로 니트로벤젠이나 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물(브롬화벤질 또는 파라메칠벤질브롬화물) 사이의 브롬교환반응은 2가지 반응메카니즘을 따라 일어나며 반응단계(13)과 (16)이 속도 결정단계라 결론할수 있으며 이러한 반응메카니즘으로 생각할수 있는 반응속도 식은

$$R = k [RBr] [SbBr_3]^n$$

$$n = 1 \sim 2$$

와 같다.

피라위치가 치환된 벤질브롬화물들과 삼브롬화안티몬 사이의 브롬교환반응 속도는 피라-치환기에 따라 다음의 순서로 증가하였다.



즉 전자를 밀어줄수 있는 치환기 일수록 교환반응

속도가 빠르게 나타났는데 이것은 교환반응의 중간체에 참여한다고 생각되는 Carbonium 이온의 안정성과 관련된다고 생각할 수 있다.

〈acknowledgement〉

본 연구는 1980년도 아산사회복지사업재단의 학술연구비의 도움으로 이루어졌음을 알리며 아산재단의 관계관과 특히 본 연구를 위해 도움을 주신 한국에너지연구소의 김영국 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. F.L.J. Sixma, H. Hendriks and D. Holtzappel, *Rec. Trav. Chem.*, **75**, 127 (1956).
2. S.U. Choi and J.E. Willard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3072(1965).
3. S.U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **7**, 65 (1963)
4. O.C. Kwun and S.U. Choi, *J. of Phy. Chem.*, **72**, 3148(1968).
5. F.P. DeHaan, H.C. Brown, D.C. Conway and M.G. Gibby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4854 (1969).
6. F.P. DeHaan, M.G. Gibby and D.R. Aebbersold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4860 (1969)
7. S.U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 85 (1970).
8. See, G. Friedlander, J.W. Kennedy and J.M. Miller, "Nuclear and Radiochemistry", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., p.197. 1964.
9. H.C. Brown and W.J. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6268(1953).