Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 2, 1993
Printed in the Republic of Korea

구리(II)-아민류착물에 의한 과산화수소의 분해반응속도와 메카니즘

金善德* · 申潤烈 · 朴正殷 · 金昌洙†
대구대학교 자연과학대학 화학과
†대구대학교 사범대학 화학교육과
(1992. 6. 30 접수)

Rates and Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide by Copper(II)-Amines Complexes

Sun-Deuk Kim*, Yun-Yeol Shin, Jeong-Eum Park, and Chang-Su Kim†
Deparment of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea
†*Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea*
(Received June 30, 1992)

요 약. 구리-아민류착물에 의한 과산화수소의 초기분해속도를 pH 7.3~11.8 범위에서 측정하였다. 과산화수소의 분해속도는 pH에 따라 증가하였다가 감소하였다. 이들 실험결과에 일치하는 가능한 메카니즘이 제안되었다. 이 메카니즘은 과산화수소와 구리-아민류착물의 탈양성첨가를 거친 다음에 속도결정단계에서 퍼옥소구리착물이 생성되는 반응과정과 일치한다.

ABSTRACT. The decomposition of hydrogen peroxide by copper-amines complexes was studied in the pH range of 7.3~11.3 by measuring the rate of the decreasing concentration of H_2O_2. Decomposition rate of hydrogen peroxide increased with increasing pH, and then decreased with increasing pH successively. The mechanism for this type of reaction involves the formation of peroxo complexes in the rate-determining step preceding deprotonation of hydrogen peroxide and copper-amines complexes.

서 론

과산화수소는 촉매존재하에서 물과 산소로 분해된다. 이 반응에 대한 메카니즘은 아주 복잡하다[1~8]. 이러한 반응의 메카니즘을 규명하기 위해 철화합물 존재하에서 동위원소로 표식된 과산화수소의 분해속도를 측정하고 이 결과와 일치하는 과산화수소분해반응 메카니즘이 제시된 바도 있다[9]. $[(TETA)Fe(OH)_2]^+$(TETA=triethylenetetramine)의 촉매 존재하에서 리간드나 금속이온의 특성과 반응의 억제 및 활성화에 대한 메카니즘은 이미 알려져 있다[10]. 대부분의 과산화수소의 분해반응 메카니즘은 전이상태에서 촉매와 퍼옥소화합물을 이루는 과정을 거친다. 과산화수소의 haemin 촉매분해속도는 약알칼리 용액에서 pH가 증가할 때 감소된다. 이러한 감소는 촉매로서 비활성은 haemin의 산해리 때문이다[11]. 여러 가지 분자량을 가진 폴리-α, L-lysine과 Cu^{2+} 착물은 퍼옥소가 결합할 수 있는 자리가 둘 있는 구리(II)-에틸렌디아민착물과 비슷하거나 더 높은 촉매활성[12]을 가진다. 한편 Cu^{2+}-L-lysine계는 Cu^{2+}의 모든 배위위치가 lysine에 의해 결합되었기 때문에 중요한 활동도를 보여주지 않는다[12]. 클로로아쿠아코발옥심에서의 과산화수소의 분해반응속도는 과산화수소, 코발옥심에 비례하나 수소이온농도에서는 반비례한다[13].

코발트(III) 해마토포르핀($Co^{(III)}HP$)에 의한 과산화수소의 분해반응에서 두 퍼옥소라간드 OOH^-와 H_2O_2는 트란스위치에 결합이 될때 전자이동은 금속이온을 통해서 일어난다. 일반적으로 $Co^{(III)}HP$는

다른 코발트(III)착물에 비하여 반응성이 더 크다[14]. 구리(II)-PVA(PVA=폴리비닐알콜)촉매하에서 과산화수소의 분해반응의 첫번째 단계는 PVA-구리(II) 착물의 구리원자에 H_2O_2나 HOO^-가 축방향위치에 배위되는 전이상태를 거친다음에 생성물을 생성한다[15].

본 연구에서는 질소만이 배위된 구리(II)-아민류 착물과 과산화수소의 분해반응을 산 농도에 따라 과산화수소가 분해되는 속도를 iodometry[16~18]로 측정하고 이 결과에서부터 가능한 메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시 약. 디에틸렌트리아민(dien), 트리에틸렌테트라아민(trien), 테트라에틸렌펜타아민(tetren) 및 펜타에틸렌헥사아민(penten) 등은 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 구리(II) 염과 과염소산나트륨은 Merck제품을, 무수알코올과 분석에 사용된 모든 시약들은 Fluka제품의 특급시약을 그대로 사용하였다.

기 기. 구리(II)의 아민류착물의 적외선스펙트럼은 Shimadzu Model IR 440 적외선분광광도계로, 원소분석은 C.H.N Coder MT-3 분석기를 이용하였으며, 용액의 pH는 Metrohm 605 pH미터를 사용하였다.

구리(II)-아민류착물의 합성. 구리(II)-dien과 구라(II)-trien은 보고된 방법[19]에 의해 합성하였으며, 구리(II)-tetren과 구리(II)-penten도 같은 방법으로 합성하였다. 이 결정은 1:1 메탄올 수용액에 녹인 다음 재결정하여 사용하였다.

구리(II)-아민류에 의한 과산화수소 분해반응속도 측정. 먼저 250 ml 메스플라스크에 구리(II)-아민류는 $1.0\times10^{-3}M$, 이온세기는 염화칼륨으로 0.1이 되도록 하고, pH는 인산염 완충용액으로 조건에 맞게 만든 용액에 일정농도의 과산화수소를 가한다. 이 용액을 일정온도(±0.1℃)에서 저어주면서 시간에 따라 5 ml씩 취하여 분해되지 않고 남아있는 과산화수소의 농도를 iodometry법으로 정량하였다. 이들 반응은 질소기류하에서 행하였다.

속도상수는 다음식에 따라 얻은 그림의 기울기를 최소제곱법으로 얻었다. 이 때 상관계수는 R=0.999~0.90이었다.

$$\ln(a/a-x)=kt$$

이 때 a는 과산화수소의 초기농도이고 x는 소비된 과산화수소의 양이다. 또한 $(a-x)$는 분해되지 않고 남아있는 과산화수소의 농도이다.

결과 및 고찰

Cu(II)-dien과 Cu(II)-trien착물의 합성과 같은 방법[19]으로 tetren과 penten의 구리(II)착물을 합성하여 탄소, 수소 및 질소를 분석한 결과 *Table* 1에서와 같이 계산값과 실험값 사이에 좋은 일치를 보여주었다. *Table* 1에서 보여주는 바와 같이 수용액에서 구리(II)-아민류착물의 몰전도도는 170~270으로 1:2 전해질임을 알 수 있다. 이 화합물의 탄소, 수소 및 질소를 분석한 결과에서 Cu(II)-아민류는 네자리가 배위된 착물임을 알 수 있다.

Table 2의 적외선스펙트럼의 특성피이크에서 알 수 있는 바와 같이 다른 구리(II)-아민류착물은 Cu(III)-tetren과 Cu(II)-penten착물의 일차 아민의 NH신축진동이 3400~3500 cm^{-1}부근에서 일어났다. 이것은 이들 아민류의 경우 배위되지 않고 남아있는 질소가 있음을 보여준다.

Table 3은 구리(II)-아민류착물 존재하에서 과산화수소가 분해되는 속도를 측정한 결과이다.

Table 1. Analytical data of various amines complexes of copper(II)

Compound	Calc'd (Found)			Molar conductance in water
	C	H	N	($ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$)
$[Cu(tetren)](ClO_4)_2$	21.25(20.70)	5.09(5.38)	15.49(14.60)	169.6, 138.2[a]
$[Cu(penten)](ClO_4)_2\cdot 3H_2O$	21.86(21.40)	6.19(6.14)	15.30(15.50)	266.6

[a]in dimethylformamide.

Table 2. Characteristic frequency (cm^{-1}) of the various amines complexes of copper(II)

Compound	ν_{NH}	$\nu_{ClO_4^-}$
$[Cu(tetren)](ClO_4)_2$	3260s, 3500	1090s
$[Cu(penten](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	3260s, 3400w	1080s

구리(II)착물의 농도에 따라 속도상수의 변화를 도시한 결과는 *Fig.* 1과 같이 좋은 직선의 관계를 보여 주었다. 이러한 사실에서 구리(II)착물은 반응물과 촉매로서 작용함을 알 수 있다. 이 그림의 절편값은 $(4.86 \pm 0.01) \times 10^{-6}\ s^{-1}$이고, 기울기는 (7.03

Table 3. Rate constants of the decomposition of hydrogen peroxide with copper(II)-amines complexes at various conditions

Complex	pH	[Complex]×10^3, *M*	[H_2O_2]×10^2, *M*	k_{obsd}×10^5, s^{-1}
$[Cu(dien)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	8.13	1.0	1.0	2.91
	8.84	1.0	1.0	5.04
	9.35	1.0	1.0	15.31
	9.78	1.0	1.0	20.91
	10.20	1.0	1.0	27.91
	10.75	1.0	1.0	46.39
	11.00	1.0	1.0	71.39
	11.28	1.0	1.0	76.36
	11.48	1.0	1.0	67.41
$[Cu(trien)Cl]ClO_4$	7.33	1.0	1.0	2.40
	9.01	1.0	1.0	7.06
	9.51	1.0	0.5	8.84
	9.51	1.0	0.8	10.15
	9.51	1.0	1.0	10.67
	9.51	1.0	1.5	11.05
	9.51	1.0	2.0	10.48
	9.51	1.0	2.5	7.63
	9.51	1.0	3.0	6.96
	9.51	1.0	3.5	4.67
	9.51	1.0	4.0	3.73
	9.51	0.3	1.0	2.66
	9.51	0.5	1.0	5.24
	9.51	0.8	1.0	8.33
	9.51	1.2	1.0	12.74
	9.51	1.7	1.0	14.55
	9.87	1.0	1.0	10.77
	10.34	1.0	1.0	25.28
	10.59	1.0	0.5	44.58
	10.59	1.0	1.0	37.68
	10.59	1.0	2.5	13.97
	10.59	1.0	5.0	5.20
	10.59	2.0	1.0	48.91
	10.59	5.0	1.0	60.07
	10.81	1.0	1.0	37.69
	11.09	1.0	1.0	25.04
$[Cu(tetren)](ClO_4)_2$	8.04	1.0	1.0	2.64
	8.75	1.0	1.0	3.66
	9.51	1.0	1.0	6.00
$[Cu(penten)](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	9.51	1.0	1.0	7.41

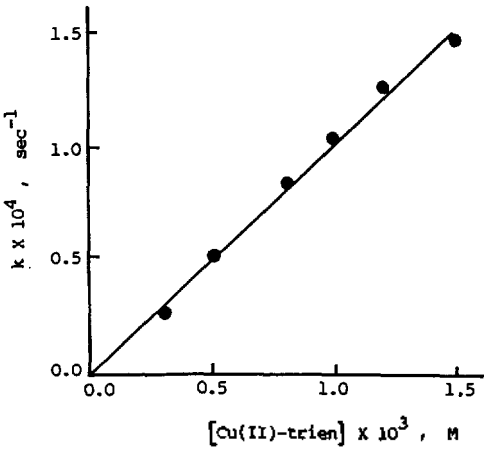


Fig. 1. Dependence of the concentration of [Cu(II)-trien] complex for decomposition of hydrogen peroxide. pH=9.51, $[H_2O_2]=1\times10^{-2}M$, 25℃.

$\pm0.10)\times10^{-2}M^{-1}s^{-1}$이다. 그러나 Cu(II)-trien착물이 존재하지 않을 때는 과산화수소가 분해되는 것이 관찰되지 않았다. 따라서 이 때 절편의 속도값은 실험오차 때문에 나타난 결과로 볼 수 있다.

[Cu(II)-trien]$=1\times10^{-3}M$과 pH=9.51일 때 과산화수소의 농도에 따른 과산화수소의 분해속도는 *Fig.* 2에서와 같이 농도가 증가됨에 따라 속도상수가 커졌다가 감소됨을 알 수 있다. 즉 $[H^+]$가 일정할 때 속도상수는 과산화수소의 농도가 증가됨에 따라 증가하였다가 H_2O_2농도가 $1.5\times10^{-2}M$ 이상에서는 그 분해속도상수의 값은 점점 감소하였다. 이러한 현상은 과산화수소는 반응물인 동시에 물과 같은 용매로 작용함을 보여준다. 과산화수소 수용액에서 과산화수소의 전농도범위에 걸쳐 거의 같은 유전성을 보여주며 구성성분 사이에 강한 상호작용[20]을 한다. 과산화수소의 농도에 따라 속도상수의 극대가 나타나는 것은 반응속도가 용매의 유전성보다는 다른 인자가 관여되기 때문이다. 그 하나의 인자로는 반응초기상태와 전이상태에서 용매와의 상호작용이 일어나는 용매화효과의 존재때문이다. 이러한 현상의 원인으로는 과산화수소는 물과 수소결합을 이루어 용매로 작용하게 된다. 그 다른 하나의 인자로는 과산화수소가 용매와 구리(II)착물에 결합하는 리간드로서 작용하기 때문이다. 과산화수소의 농도가 진하면 일부의 과산화수소는 일단 리간드로 구리의

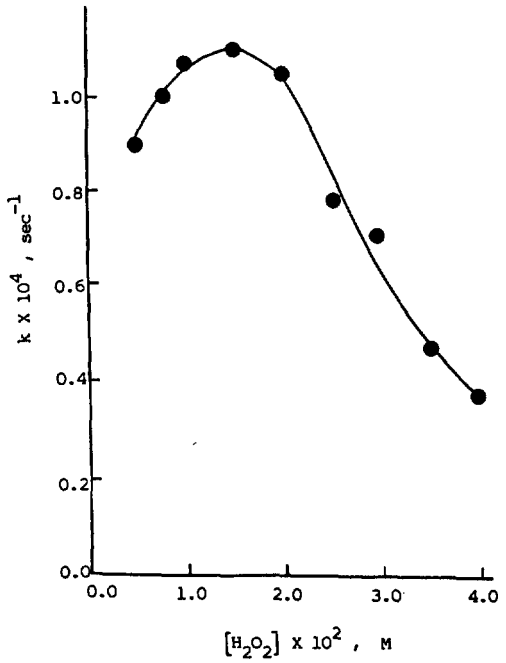


Fig. 2. Influence of rate constants on concentration of hydrogen peroxide. pH=9.51, [Cu(II)-trien]$=1\times10^{-3}M$, 25℃.

축방향에 결합되어 착물을 이루게 되고 결합된 피옥소는 아민의 수소와 수소결합을 이루어 고리형 착물을 형성하므로 안정화된다.

과산화수소 수용매에서 구리(II)의 트리에틸렌트라아민착물은 $Cu(H_2O_2)$-trien이나 $Cu(O_2H^-)$-trien착물로 존재하게 될 것이다. pH=10.59 수용매에서 H_2O_2가 $H_3O_2^+$의 이온으로 존재하기 보다는 HO_2^-로 존재[21~23]할 것이다. 따라서 Cu(II)-trien-H_2O_2착물의 형성보다는 Cu(II)-trien-HO_2^-착물의 생성과정을 거치게 될 것이 예측된다. 또 다른 과정은 알칼리성 용액에서는 구리(II)착물에 결합된 아민원 수소가 해리되어 아미도기로 된다. 이 아미도기는 축방향 위치에 배위된 HO_2^-는 아민의 질소를 산화시키는 과정을 생각할 수 있다. 이 때 수소이온은 배위된 아민의 수소가 해리될 것이다.

pH에 따라 여러 구리(II)-아민류착물에 대한 과산화수소의 분해속도를 측정한 결과는 *Fig.* 3과 같다. 이 결과에서 과산화수소의 분해속도는 구리(II)의 dien착물은 pH=11.0에서, trien착물은 pH=10.7, 그리고 tetren과 penten은 pH=9.5부근에서부터 급

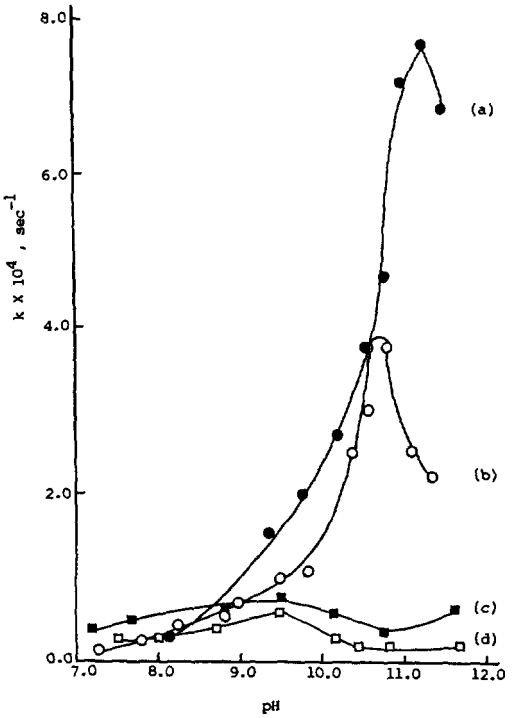


Fig. 3. pH dependence of decomposition of hydrogen peroxide with [Cu(II)-amines] complexs : (a) Cu(II)-dien (b) Cu(II)-trien (c) Cu(II)-penten (d) Cu(II)-tetren, $[H_2O_2]=1\times10^{-2}M$, [Cu(II)-amines]$=1\times10^{-3}$ *M*, 25℃.

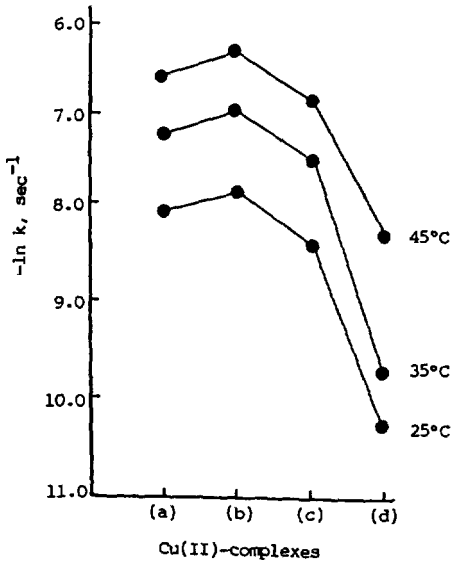


Fig. 4. Dependence of temperature for Cu(II)-complexes : (a) Cu(II)-dien (b) Cu(II)-trien (c) Cu(II)-tetren (d) Cu(II)-penten; [Cu(II)-amines]$=1\times10^{-3}M$, $[H_2O_2]=1\times10^{-2}M$, pH$=10.59$.

대점을 보여 주었다. 이것은 구리에 결합된 아민류의 킬레이트화가 클수록 pK_H값이 증가된다. 따라서 모든 질소가 구리에 배위된 trien착물은 아미도착물의 생성이 증가[20,24~26]되므로 tetren과 penten보다 높은 pH에서 극대점을 보여 주었다. dien착물의 경우도 구리에 배위된 질소에 결합된 수소가 해리되므로 trien과 비슷한 위치에서 극대점을 가졌다. 이러한 결과는 아민류의 질소의 수가 작을수록 낮은 pH범위에서 분해속도상수값이 급격히 변화된 사실과 일치한다. 또 질소수가 많은 아민류의 경우에는 알칼리성용액에서 존재하는 HO_2^-이 생성되더라도 결합하지 않고 남아있는 긴 아민류의 장애로 구리의 축방향위치에의 결합이 방해를 받게된다.[27] 따라서 아민류의 질소수가 작을수록 과산화수소의 분해반응속도의 극대점이 높은 pH쪽으로 이동한다. 그러나 긴 아민류의 경우에는 HO_2^-농도가 증가하더라도 자유아민의 장애로 과산화수소의 분해가 느리게 일어나므로 봉우리 위치는 pH의 영향을 받지 않으며 그 크기는 작아지게 된다. 더 이상의 높은 알칼리성 용액에서는 구리의 수산화물 생성으로 그 반응속도는 점점 감소하게 된다.

Table 4. Activation parameters of the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of Cu(II)-Amines complexes. pH$=10.59$, [Complexes]$=1.0\times10^{-3}$ *M*

Compound	ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (cal/mol·K)
$[Cu(dien)_2](ClO_4)_2\cdot H_2O$	13.297	53.067
$[Cu(trien)Cl]ClO_4$	13.998	52.892
$[Cu(tetren)](ClO_4)_2$	51.940	49.843
$[Cu(penten)](ClO_4)_2\cdot 3H_2O$	17.452	52.537

Fig. 4는 구리(II)-아민류착물의 과산화수소 분해속도를 아민류 사슬 길이에 따라 그린 결과이다. 이 결과에서 구리(II)-아민류착물에서 과산화수소의 분해속도는 trien>dien>penten의 순서로 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 구리(II)에 trien의 질소수는 다 결합되었으나 다른 아민류의 일부 질소는 결합되지

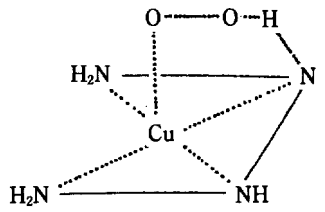
않았음을 알 수 있다. penten과 tetren의 과산화수소 분해속도가 비슷하였는데 이것은 리간드의 한 질소가 배위되지 않은 결과와도 일치한다. 이 결과에서 배위된 질소의 수소가 더 잘 헤리되어 아미도착물을 생성함을 보여준다. 이것은 질소의 고립전자쌍을 금속위치에 공여함으로서 질소의 수소에는 전자의 밀도가 감소하게 되기 때문에 아미도착물이 쉽게 생성된다.

이상의 결과를 나타내면 다음과 같다.

$$[Cu(Amines)_n]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Cu(Amines)_{n-1}\text{-}NH]^+ + H_2O \quad (n=1 \text{ or } 2)$$

이 때 생성된 아미도착물은 H_2O_2나 HO_2^- 축방향에 배위되어 수소결합이 이루어진다.

이 오원자고리는 중간체를 안정화시킨다.



이러한 결과는 활성화엔트로피 값이 큰 음의 값을 갖는 것과도 일치한다. 즉, 활성화상태에서 착물과 반응물간의 화합이 이루어지고 이 때 유발된 극성 중간체로 인해 중간체와 용매의 회합이 있게 된다. 이 때 형성된 위 중간체의 HO_2^-의 수소는 아미도에 이동하여 퍼옥소구리착물을 형성한다. 이 퍼옥소착물의 산소는 아미도의 질소로 이동하여 질소산화물을 생성한다[28,29]. 이러한 사실은 반응에서 얻어진 생성물의 NO신축진동이 1380 cm^{-1}부근에서 일어난 결과에서 알 수 있다. 이들 결과와 일치하는 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.

$$H_2O_2 \overset{K_{H1}}{\rightleftharpoons} HO_2^- + H^+$$

$$Cu(Amines)_n^{2+} \overset{K_{H2}}{\rightleftharpoons} [Cu(Amines)\text{-}NH]^+ + H^+$$

$$H_2O_2 + [Cu(Amines)_n] \xrightarrow{k_O} \text{peroxo complex} \quad (1)$$

$$H_2O_2 + [Cu(Amines)\text{-}NH]^+ \xrightarrow{k_H} \text{peroxo complex} \quad (2)$$

$$HO_2^- + [Cu(Amines)_n]^{2+} \xrightarrow{k_A} \text{peroxo complex} \quad (3)$$

$$HO_2^- + [Cu(Amines)\text{-}NH]^+ \xrightarrow{k_b} \text{peroxo complex} \quad (4)$$

$$\text{peroxo complexes} \longrightarrow \text{products}$$

이 메카니즘에서 얻어진 속도는 다음과 같이 주어진다.

$$\text{Rate} = k_o[H_2O_2][Cu(Amine)_n^{2+}] + k_H[H_2O_2][Cu(Amine)_{n-1}\text{-}NH^+] + k_A[HO_2^-][Cu(Amine)_n^{2+}] + k_b[HO_2^-][Cu(Amine)_{n-1}\text{-}NH^+]$$

여기서 $[H_2O_2]_t = [H_2O_2] + [HO_2^-]$이고 $[Cu^{2+}]_t = [Cu(Amine)^{2+}] + [Cu(Amine)_{n-1}\text{-}NH^+]$이므로 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$\text{Rate} = \left[\frac{[Cu^{2+}]_t\,[H_2O_2]_t}{(1+K_{H1}/[H^+])(1+K_{H2}/[H^+])}\right] \{k_o + (k_AK_{H1} + k_HK_{H2})/[H^+] + k_bK_{H1}K_{H2}[H^+]^2\}$$

여기서 k_o는 수소이온농도의 영향을 받지 않는 항이다. 본 실험조건에서는 $[H^+]$가 아주 낮으므로 $[H^+]$가 있는 항의 영향을 크게 받게 된다. 따라서 $k_bK_{H1}K_{H2}/[H^+]^2$항이 가장 중요하다. 따라서 k_b의 단계가 가장 중요한 과정으로 속도결정단계가 된다.

결론적으로 이 반응은 과산화수소와 구리-아민류 착물의 탈양성자 첨가를 거친 다음에 퍼옥소착물의 중간체를 거치는 메카니즘에 따라 진행된다.

이 연구는 1991년도 대구대학교 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. P. Jones and A. Suggett, *Biochemistry*, **110**, 621 (1968).
2. P. George, *Biochemistry*, **44**, 197 (1949).
3. G. A. Hamilton, J. W. Hanifin, and P. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5269 (1966).
4. M. N. Sheng and J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.*, **32**, 588 (1967).
5. I. Bhatnagar and M. V. George, *J. Org. Chem.*, **33**, 2407 (1968).

6. P. B. Chock, R. B. K. Dewar, and J. Halpern, *Am. Chem. Soc.*, **91**, 77 (1969).
7. G. R. Howe and R. R. Hiatt, *J. Org. Chem.*, **35**, 4007 (1970).
8. H. C. Kelly, D. M. Davies, and M. J. King, *Biochemistry*, **16**, 3543 (1977).
9. M. Dole, D. P. Rudd, and G. R. Muchow, *J. Chem. Phys.*, **20**, 961 (1952).
10. J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4715 (1955).
11. R. Gatt and M. L. Kremer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **64**, 721 (1968).
12. H. Sigel and G. Blauer, *Helv. Chim. Acta.*, **51**, 1246 (1968).
13. Y. Hohokabe and N. Yanazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 738 (1971).
14. P. Waldmeier and H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **11**, 2174 (1972).
15. N. Hojo, H. Shirai, and Y. Chujo, *J. Polym. Sci.*, **16**, 447 (1978).
16. V. R. Koknur and M. Telling, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1432 (1941).
17. S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1484 (1946).
18. E. P. Greenspan and D. G. Mackella, *Anal. Chem.*, **20**, 1062 (1984).
19. N. F. Curtis and D. A. House, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 6194 (1965).
20. M. J. Blandamer, J. Burgess, and M. Bupree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1298 (1976).
21. J. O. Edwards, "Inorganic Reaction Mechanisms", p. 73~81, W. A. Benjamin Inc., N. Y. USA.
22. F. R. Duke and T. W. Haas, *J. Phys. Chem.*, **65**, 304 (1961).
23. M. A. F. Dankleff, R. Curci, J. O. Edwards, and H. Y. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3209 (1968).
24. F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd ed., p. 158~163, Wiley, New York, USA (1967).
25. R. G. Pearson, R. E. Meeker, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 709 (1956).
26. M. Iida and H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2935 (1977).
27. D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **5**, 1891 (1966).
28. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", p. 387~395, Academic Press, Inc., New York, USA (1981).
29. G. R. Howe and R. R. Hiata, *J. Org. Chem.*, **35**, 4007 (1970).