

Mn(III)-, Fe(III)-porphyrin 유도체를 촉매제로 한 시클로올레핀 화합물의 산화반응

나 훈길 · 박 유철

대전대학교 이공대학 화학과
경북대학교 자연과학대학 화학과

Mn(III)-, Fe(III)-porphyrin Catalyzed Oxidation of cycloolefins

Na Hun Gil · Park Yu Chul

Department of Chemistry, Daejin University, Kyeonggi-Do, Pocheon 487-800
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701

ABSTRACT

The catalytic oxidations of several cycloolefins in CH_2Cl_2 were been investigated using Mn(III)-, Fe(III)-porphyrin complexes as a catalyst and sodium hypochlorite as a terminal oxidant. Porphyrins were (*p*- CH_3O)TPP, (*p*- CH_3)TPP, TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP and (F₂₀)TPP (TPP = tetraphenylporphyrin), and olefins were cyclopentene, cyclohexene and cycloheptene.

The substrate conversion yield was discussed according to the substituent effects of metalloporphyrin. The conversion yield of substrate by changing the substituent of TPP increased in the order of *p*- CH_3O < *p*- CH_3 < H < *p*-F < *p*-Cl, which was consistent with the sequence of σ values of TPP. The conversion of cycloalkene followed the order of C₅ < C₆ < C₇.

1. 서 론

유기 화합물 중에서 올레핀은 metalloporphyrin의 촉매 활성연구에 기질(substrate)로 많이 이용되고 있으며 이들 반응계에 대한 연구는 최근 까지도 활발히 수행되고 있는 대단히 중요한 관심 분야이다.^{1,2)} 올레핀 산화반응결과로 얻어지는 알데히드, 케톤, 에폭시드와 같은 화합물은 석유화학산업에서 중요한 중간체로 이용된다. 특히 styrene oxide는 글리콜류, 알칸올아민과 같은 여러 가지 화학물질과 폴리에스테르, 폴리우레탄과 같은 중합체와 에폭시 수지의 공

업적 제조를 위한 중요한 중간체이다. 올레핀 산화 반응에서 metalloporphyrin을 촉매제로 사용하면 촉매제를 포함하지 아니하는 산화반응에 비하여 생성물을 선택적으로 얻을 수 있는 장점이 있다. 올레핀 산화 반응은 주로 에폭시드의 수득율이나 생성물의 선택성에 관심을 두고 있으며 이것은 에폭시드가 유기 화합물 합성에 중간체로 많이 사용되기 때문이다. 이 연구의 목적은 가솔린을 이용한 공정에서 부생성물인 저급 올레핀의 재활용, 생체내에서의 산소 전달과정의 분석, 생성물의 선택성의 증가 등을 들 수 있다. 올레핀 산화반

용에서 촉매제의 기능을 가진 metalloporphyrin 은 4개의 질소 원자가 포함되어 있으며, 이들 질소는 모두 금속과 결합한다.

그러므로 metalloporphyrin에서 리간드인 porphyrin의 입체효과와 치환된 phenyl기의 치환기에 따른 전자효과는 올레핀 산화 반응에서 에폭시드의 생성 수득율이나 선택성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고 되어있다.³⁾

본 연구에서는 올레핀 화합물의 산화반응에서 Mn(III), Fe(III)이온이 포함된 metalloporphyrin의 촉매 활성을 조사하였다. 촉매제의 활성은 주로 porphyrin의 치환기에 의한 전자 및 입체 효과와 cyclopentene, -hexene, -heptene 등을 사용하여 촉매 활성에 대한 기질의 입체적 영향과 고리를 이루는 원자 수의 영향을 알아보았다. 이러한 기질의 촉매적 산화반응에서 촉매제인 metalloporphyrin합성에 사용한 중심 금속 이온은 전이금속인 Mn(III), Fe(III)이고, TPP 리간드는 tetraphenylporphyrin (TPP)과 TPP의 4개 phenyl기의 각 para위치에 전자 주개성 치환기를 가진 (*p*-CH₃O)TPP, (*p*-CH₃)TPP와 전자 받개성 치환기를 가진 (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 그리고 TPP의 전자 효과와 함께 상당한 입체 효과를 예상할 수 있는 (F₂₀)TPP 등을 사용하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

기질로 사용한 cyclopentene, -hexene, heptene 등은 Aldrich사의 특급 시약을 정제없이 사용하였다. 또한 리간드와 금속 착물의 합성에 사용한 시약으로 propionic acid, benzaldehyde, pyrrole, MnCl₃, dimethylformamide(DMF) 등은 모두 Aldrich와 Fisher, Hanawa사의 특급 시약이었다. 이외에 CH₃OH, CHCl₃, CH₂Cl₂와 같은 용매는 P₂O₅를 넣고 증류시켜서⁴⁾ GC로 확인한 다음 갈색 데시게이터에 보관하여 사용하였고 terminal oxidant는 비교적 취급하기 용이한 NaClO를 사용하였다. 합성한 물질의 확인에 사용한 UV/vis

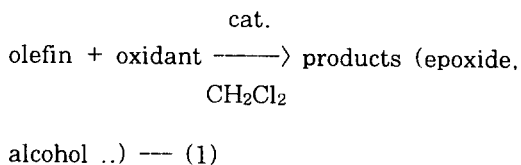
spectrophotometer는 Shimadzu UV-265이었고 C.H.N 원소분석은 Carlo Erba Strumentazione 1106을 사용하였다. 촉매 산화반응의 생성된 물질의 수율확인에는 Hewlett Packard 5890 Gas Chromatograph를 사용하였다.

2. 물질의 합성

(*p*-CH₃O)TPP, (*p*-CH₃)TPP, TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 및 (F₂₀)TPP 등 porphyrin은 이미 문헌에 알려진 대로 용매인 propionic acid에 pyrrole과 benzaldehyde를 넣고 환류시키므로서 합성할 수 있었다.⁵⁾ 환류시간은 합성 물질 결정에 가장 큰 영향을 주었으며, 본 실험에서 확인된 최적시간은 10 hr일때 수율을 가장 높일 수 있었다. 합성된 리간드는 column chromatography (충진제 : Merck Silicagel 7730, 전개제 1차: CHCl₃ + CH₃OH(7:3), 2차: CHCl₃ + CH₃OH(9:1), 3차:CHCl₃)로 분리한다. 착물 합성은 질소기류하에 용매 DMF에 MnCl₃를 넣고 환류시키면서 리간드를 가한 후 계속 환류시킨 후 evaporator로 감압 증발하여 toluene/heptane(1:1) 용매로 재결정하였다. 합성된 착물도 column chromatography (충진제: Merck Silicagel 7730)로 분리하였다. 합성한 porphyrin과 metalloporphyrin은 원소분석과 분광학적 특성을 문헌치와 비교하여 확인하였다.^{6,7)}

3. 착물의 촉매적 기능

Mn(III)-, Fe(III)-porphyrin 착물을 촉매제로 한 올레핀 산화반응은 (1)과 같다.



반응 (1)에서 기질로 사용한 올레핀은 cyclopentene, -hexene, -heptene 등이었고 산화제는 NaClO이었다. 모든 반응은 50 ml 플라스크에 약 30분 가량 질소를 통과시킨후 촉매제

Table 1. Oxidation of Cyclopentene, -hexene, and -hepten Catalyzed by Mn(III)-porphyrin Complexes with NaClO.

Substrate	Catalyst	Conversion (%)	Product	
			A(%) ^a	B(%) ^a
cyclopentene	Mn((<i>p</i> -CH ₃ O)TPP)Cl	72	72	28
	Mn((<i>p</i> -CH ₃)TPP)Cl	74	74	26
	Mn(TPP)Cl	77	75	25
	Mn((<i>p</i> -F)TPP)Cl	79	75	25
	Mn((<i>p</i> -Cl)TPP)Cl	82	78	22
	Mn((F ₂₀)TPP)Cl	95	80	20
cyclohexene	Mn((<i>p</i> -CH ₃ O)TPP)Cl	75	74	26
	Mn((<i>p</i> -CH ₃)TPP)Cl	78	74	26
	Mn(TPP)Cl	85	75	25
	Mn((<i>p</i> -F)TPP)Cl	85	72	28
	Mn((<i>p</i> -Cl)TPP)Cl	90	78	22
	Mn((F ₂₀)TPP)Cl	100	87	13
7cycloheptene	Mn((<i>p</i> -CH ₃ O)TPP)Cl	78	68	32
	Mn((<i>p</i> -CH ₃)TPP)Cl	82	70	30
	Mn(TPP)Cl	88	73	27
	Mn((<i>p</i> -F)TPP)Cl	91	76	24
	Mn((<i>p</i> -Cl)TPP)Cl	98	80	20
	Mn((F ₂₀)TPP)Cl	100	100	0

Experimental conditions: cycloalkene(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol),

benzyl-dimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4mL of CH₂Cl₂. terminal oxidant(5 mmol) at 25°C for 48hrs.

a: selectivity in % A: -oxide B: -ol

(1.0 μmol)와 기질 (1.85 mmol)을 4 ml의 CH₂Cl₂에 넣고 이 용액에 NaClO (5 mmol)을 첨가하였다. 이 반응은 유기상과 수용상의 불균일 반응이므로 hypochlorite 이온이 유기상으로 잘 전이되도록 phase transfer agent인 benzyldimethyltetradecylammonium chloride

(0.1 mmol)를 첨가하였다. 온도는 oil bath를 이용하여 25°C로 조정하였고 질소 기류하에 48hr 동안 반응시켰다. 생성물의 수율은 반응이 종결된 후 microsyringe로 용액을 취하여 gas chromatograph를 이용하여 결정하였다. 생성물질은 표준물질(Aldrich)의 chromatogram과 비교하여

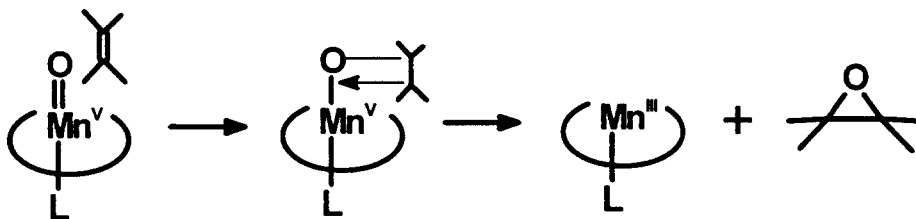
확인 하였으며, 수율 계산은 각 생성물에 대한 검정선을 기준으로 하였다. 이때 사용한 column은 25 m carbowax 20M capillary polar column 이었고 검출기는 FID detector를 사용하였고 column 온도는 30°C-100°C 까지 5°C/10min으로 승온 시켰다.

III. 결과 및 고찰

Cycloalkene의 산화반응에서 Metalloporphyrin의 촉매 활성은 입체 및 전자 효과를 함께 가지는 (F₂₀)TPP를 포함한 Mn(III)-, Fe(III)-porphyrin 착물에서 관찰하였다. 고리 크기에 따른 기질의 전환

율을 살펴보기 위하여 cyclopentene, -hexene, -heptene을 기질로 사용하였다. 이 때 기질의 전환율(%)은 $\frac{([S]_i - [S]_f)}{[S]_i} \times 100(\%)$ 식에 따라 계산하였다. 여기서 [S]_i와 [S]_f는 기질의 초기 농도와 반응 후 남은 농도를 각각 나타낸다. 촉매제가 없을 때의 기질의 전환율은 1-2%로 산화 생성물은 거의 무시할 수 있었다. Mn(III)-, Fe(III)-porphyrin을 촉매제로 사용하였을 때 cycloalkene의 산화반응 결과를 Table 1과 2에 수록하였다.

벤젠 유도체의 meta 및 para 위치에 치환된 치환기의 반응성을 고찰하기 위하여 각 치환기의 값을 이용할 수 있다. 이 값은 특정 치환기가 전



Scheme 1.

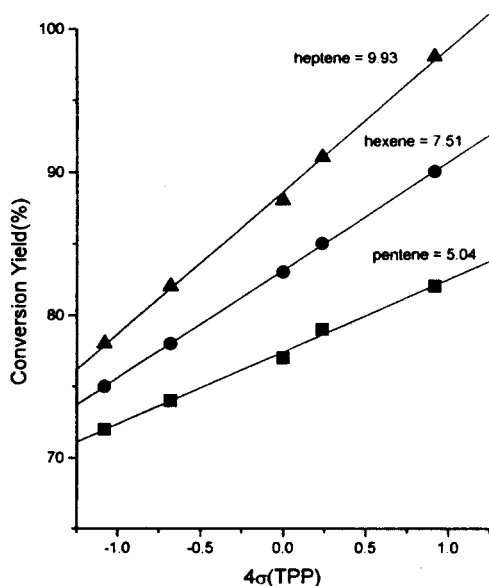


Fig. 1. Plot of conversion yield vs the Hammett 4σ constants for the Mn(III)-porphyrins catalyzed oxidation of cycloalkenes.

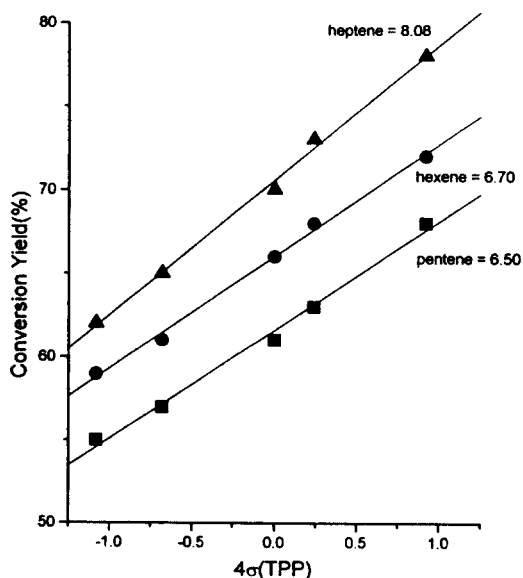


Fig. 2. Plot of conversion yield vs the Hammett 4σ constants for the Fe(III)-porphyrins catalyzed oxidation of cycloalkenes.

자를 밀거나 당기는 정도를 나타내는 척도로서 전자 주개 치환기는 음의 값을, 전자 받개 치환기는 양의 값을 가진다. TPP의 리간드에는 모두 4개의 phenyl기가 있으므로 일반적으로 전자 효과를 4σ 로 나타낼수 있다.⁸⁾ Jaffe에 의하면 metalloporphyrin에서 porphyrin 치환기 효과는 $p\text{-CH}_3\text{O}(-1.08) < p\text{-CH}_3(-0.68) < \text{H}(0) < p\text{-F}(0.24) < p\text{-Cl}(0.92)$ 순서로 증가한다.⁹⁾ porphyrin 치환기에 따른 전환율의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1를 보면 기질이 cyclopentene이고 촉매제가 Mn(III)-porphyrin일 경우, TPP 치환기에 따른 전환율의 변화는 $72\%(p\text{-CH}_3\text{O}) < 74\%(p\text{-CH}_3) < 77\%(p\text{-H}) < 79\%(p\text{-F}) < 82\%(p\text{-Cl})$ 로 증가하여 치환기 효과인 4σ 값의 증가경향과 일치하였고 Fe(III)-porphyrin일 경우에도 TPP 치환기에 따른 전환율의 변화는 $55\%(p\text{-CH}_3\text{O}) < 57\%(p\text{-CH}_3) < 61\%(p\text{-H}) < 63\%(p\text{-F}) < 68\%(p\text{-Cl})$ 로 증가하였다. 이러한 경향은 cyclohexene, -heptene을 사용했을 경우도 거의 동일하게 나타났다. (Fig. 1과 2)

Table 1과 2를 보면 TPP의 phenyl기의 치환기가 전자를 당기는 힘이 강할수록 기질의 전환율이 증가함을 알 수 있다. TPP 리간드에 있는 phenyl기의 치환기가 전자를 밀어주는 힘이 강할수록 TPP 리간드의 염기도는 증가하게 되고, 이때 metalloporphyrin의 금속이온 주위에 전자 밀도는 증가하게 된다. 이에 따라 거의 축방향에서 이루어지는 기질의 친핵성 공격이 더욱 어렵게 된다. 이와는 반대로 TPP 리간드의 phenyl기의 치환기가 전자를 당길 경우 metalloporphyrin의 옥소 착물은 친전자성이 더 강해져서 기질의 친핵성 공격을 더 쉽게 받는다. 그러므로 착물의 촉매 활성이 증가 하게 되고 기질의 전환율이 증가한다.

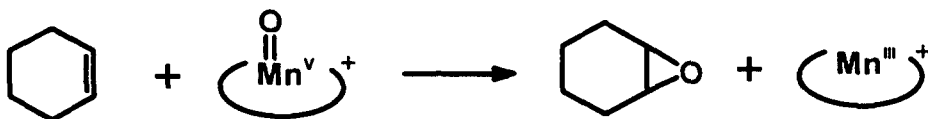
또한 전자 효과 이외에도 입체 효과가 예상되는 TPP의 phenyl기에 20개의 F원자를 가진 Mn(III)-, Fe(III)((F₂₀)TPP)Cl착물은 metalloporphyrin 중에서 가장 높은 전환율을 나타내었다. Table 1과 2에서 보면 Mn(III)일 때 cyclopentene: 95%, cyclohexene: 100%, cycloheptene: 100% 이고 Fe(III)일 때

cyclopentene: 79%, cyclohexene: 92%, cycloheptene: 100% 이다. 이러한 높은 촉매 활성은 먼저 phenyl기에 각각 5개의 F원자가 치환되므로 porphyrin 리간드의 치환기에 전자 효과가 대단히 크기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 이러한 전자 효과 외에 F원자로 인한 입체 효과도 예상된다. 이러한 입체 효과로 촉매 활성이 거의 없는 이합체 옥소 착물(μ -oxodimer)의 형성을 억제하면서 착물의 촉매효과의 감소 현상을 방지하므로, 결국 촉매제의 활성이 증가되도록 한다.¹⁰⁾ 따라서 F₂₀치환기에 의한 입체적 작용은 전자 효과와 함께 (F₂₀)TPP착물의 촉매 활성을 증가시키는 원인이라 할 수 있다.

그러므로 porphyrin치환기가 전자 주개성에서 전자 받개성으로 갈수록 즉, porphyrin의 4σ 값이 증가할수록 모든 metalloporphyrin의 촉매 활성은 증가 하고 이에 따라 기질의 전환율도 증가하였다. 이러한 치환기 효과는 porphyrin과 중심 금속 주위에 전자밀도가 감소 할수록 기질의 친핵성 공격을 쉽게 받기 때문이다.

Table 1에서 Mn(III)TPPCl일때 고리의 수가 증가할수록 기질의 전환율은 cyclopentene (77%) < cyclohexene (83%) < cycloheptene (88%)로서 대체로 증가 하였다. 또한 Fe(III)TPPCl일때도 cyclopentene (61%) < cyclohexene (66%) < cycloheptene (70%)로 증가 하였다. 이러한 경향성은 cyclopentene 처럼 고리의 수가 작을수록 기질이 옥소착물로부터 산소를 받을 때 중심 금속에 경직되지 않게 (non-rigid) 접근하게 되므로 반응성이 떨어지는 것으로 보고되어 있다.¹¹⁾ 그렇지만 고리의 수가 큰 cyclohexene, cycloheptene일 경우는 옥소 착물(scheme 1)의 금속 중심에 경직 되게(rigid) 접근 하므로 전환율이 증가 하리라 생각 된다. Fig. 1에서 알수 있듯이 TPP의 치환기에 따른 기질의 전환율의 변화는 거의 치환기 상수에 의존하고 있다. 이러한 예는 RhCl(Ph₃P)₃를 촉매제로 사용했을 때도 alkene고리의 수가 커질수록 C₅ < C₆ < C₇ < C₈ 산화반응의 속도가 증가되는

것으로 알려져 있다.¹²⁾ 또한 고리의 수가 커질수록 산화 반응의 전환율도 일반적으로 증가한다. 이러한 예는 cyclohexene, cycloheptene의 산화 반응에서 $O=Mo(TPP)OMecumylhydroperoxide$ ¹³⁾ 및



Scheme 2.

$MoO_2(SALEN)/TBHP$ ¹⁴⁾등을 촉매제로 사용하였을 때 고리의 수가 클수록 기질의 전환율이 증가하였다. 이러한 것은 cycloalkene을 기질로 사용하였을 때 cycloalkene 자체 구조인 bond angle strain이나 torsional strain이 전환율에 많은 영향을 주기 때문이다.¹¹⁾

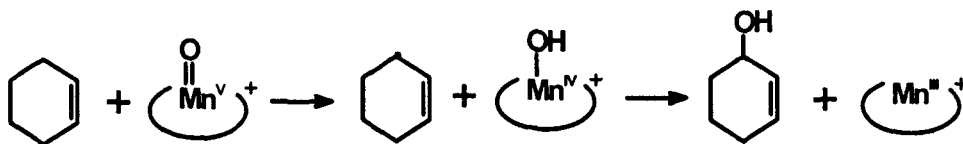
이것은 cycloalkene의 전자밀도가 많으면 많을수록 옥소착물에 친핵성 공격을 잘하기 때문이다. metal-alkene 결합 형성에서 cycloalkene은 Lewis base로서 alkene의 고리가 증가할수록 친

cycloalkene 산화물(에폭시드)이 만들어지는 과정은 scheme 2와 같다.¹¹⁾

또한 알콜이 만들어지는 가능한 경로는 scheme 3으로 생각 되어진다. Kochi 등은¹⁷⁾ 옥소착물 $Mn^{(V)}=O$ 에 alkene의 친핵성 공격에 의하여 일

어나는 styrene이나 cycloalkene의 산화반응에서는 생성물의 선택성이 별 차이가 없는 것으로 보고한 바 있다. 치환기를 가진 styrene 유도체를 기질로 사용하였을 때 치환기 상수에 대한 기질의 전환율의 반응 의존도(ρ)가 (-) 값이 나온다는 것은 cycloalkene 산화반응이 일어날 때 옥소착물에 라디칼적인 특성이 강하므로 기질의 친핵성 공격이 잘 일어나도록 한다.

그러므로 cycloalkene을 기질로 사용하였을 경우 가능한 메카니즘은 scheme 3이 된다.¹¹⁾



Scheme 3.

핵성 성질이 증가하게 되므로 옥소착물에 공격을 잘 할 것으로 생각된다.

Groves에 의하면 cycloalkene의 산화반응이 일어날 때 활성 종으로 다음과 같이 두가지 옥소착물이 생성하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 하나는 입체 선택성이 낮은 $Mn^{(IV)}$ 이고, 또 하나는 입체 선택성이 높은 $Mn^{(V)}$ 이다. 이 중에서 Meunier은 높은 원자가의옥소착물인 $Mn^{(V)}=O$ 가 활성 종이고 이 활성 종에 의하여 에폭시드가 생성한다고 보고한 바 있다.¹⁶⁾ 그러므로 활성종에 의하여

IV. 결 론

본 논문에서는 올레핀 산화 반응에서 촉매제인 metalloporphyrin의 치환기 효과와 입체효과에 대한 전환율 변화를 알아보았다.

metalloporphyrin의 치환기가 전자 주개성에서 전자 받개성으로 갈수록($p-CH_3O < p-CH_3 < H < p-F < p-Cl$) 전환율이 증가 하였다. 이는 전자 받개성으로 갈수록 porphyrin phenyl기의 치환기에서 전자를 당기므로 촉매 활성종인 옥소 착물

Table 2. Oxidation of Cyclopentene, -hexene, and -hepten Catalyzed by Fe(III)-porphyrin Complexes with NaClO.

Substrate	Catalyst	Conversion (%)	Product	
			A(%) ^a	B(%) ^a
cyclopentene	Fe((<i>p</i> -CH ₃ O)TPP)Cl	55	61	39
	Fe((<i>p</i> -CH ₃)TPP)Cl	57	62	38
	Fe(TPP)Cl	61	64	36
	Fe((<i>p</i> -F)TPP)Cl	63	66	34
	Fe((<i>p</i> -Cl)TPP)Cl	68	65	35
	Fe((F ₂₀)TPP)Cl	79	80	20
cyclohexene	Fe((<i>p</i> -CH ₃ O)TPP)Cl	59	65	35
	Fe((<i>p</i> -CH ₃)TPP)Cl	61	66	34
	Fe(TPP)Cl	66	68	32
	Fe((<i>p</i> -F)TPP)Cl	68	72	28
	Fe((<i>p</i> -Cl)TPP)Cl	72	75	25
	Fe((F ₂₀)TPP)Cl	92	84	16
7cycloheptene	Fe((<i>p</i> -CH ₃ O)TPP)Cl	62	63	37
	Fe((<i>p</i> -CH ₃)TPP)Cl	65	66	34
	Fe(TPP)Cl	70	70	30
	Fe((<i>p</i> -F)TPP)Cl	73	7	25
	Fe((<i>p</i> -Cl)TPP)Cl	78	82	18
	Fe((F ₂₀)TPP)Cl	100	100	0

Experimental conditions: cycloalkene(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyl- dimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH₂Cl₂. terminal oxidant(5 mmol) at 25°C for 48hrs.

a: selectivity in % A: -oxide B: -ol

(M=O)의 친전자성이 강해져 기질의 친핵성 공격을 쉽게 받는다. 그러므로 촉매 활성이 증가하고 기질의 전환율이 증가하였다. 또한 porphyrin phenyl기에 F₂₀이 있으므로 전자효과와 입체효과를 함께 가지는 (F₂₀)TPP착물은 촉매활성이 거의 없는 이합체 옥소 착물(μ-oxo dimer)의 형성을

억제하므로 촉매 활성이 매우 높았다.

cycloalkene의 고리수가 커질수록 (C₅ < C₆ < C₇) 산화 반응의 전환율도 증가 하였다. 이러한 기질의 고리수와 전환율간의 상관성을 좀 더 자세히 조사하기 위해 cyclooctene과 cycloalkane에 대하여 본 실험과 동일한 조건하에서 촉매적 특성

을 조사하고 있다.

본 연구는 1997년도 대전대학교 학술연구비지원에 의한 것임.

문헌

1. Yoon, H., Burrows, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4087 (1988)
2. Wagler, T. R., Burrows, C. J., *Tetrahedron Lett.*, 40, 5091 (1988)
3. Yoon, H., Wagler, Y. R., Connor, K. J. O., Burrows, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4568 (1990)
4. Perrin, D. D., Armago, W. L. F., "In Purification of Laboratory Chemicals": Pergamon Press: Oxford, (1988)
5. Kim, J. B., Leonard, J. J., Longo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3986 (1972)
6. Kobayashi, H., Higuchi, T., Kaizu, Y., *Bulltin of Chemical Society of Japan* 48, 3137 (1975)
7. Jones, R. D., Summerville, D. A., Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4416 (1976)
8. Mcdaniel, D. H., Brown, H. C., *J. Org. Chem.* 23, 420 (1958)
9. Jaffe, H. H., *Chem. Rev.* 53, 191 (1953)
10. Barton, D. H. R., Martell, A. E., Sawyer, D. T. "The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation" Plenum Press. 147 (1993)
11. Agarwal, D. D., Bhatnager, R. P., Jain, R., Srivastava., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.* 989 (1990)
12. James, B. R., "Homogeneous Hydrogenation" Wiley Interscience, New York, 210 (1973)
13. Varescon, F., Thesis 'L', Unversite Claude Bernard, Lyon, France (1982)
14. Agarwal, D. D., *J. Mol. Catal.*, 44, 65 (1988)
15. Groves, J. T., Nemo, T. E., Myers, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1032 (1979)
16. Bortolini, O., Meunier, B., *J. C. S. Chem. Commun.* 1364 (1983)
17. Srinivasan, K., Michaud, P., Kochi, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2309 (1986)