

메타-치환 피리딘의 치환기 효과에 대한 이론적 연구

李甲龍* · 宋寧大†

대구효성가톨릭대학교 자연대학 화학과

영남대학교 이과대학 화학과

(2000. 2. 28 접수)

Theoretical Studies on Substituent Effects of *meta*-Substituted Pyridines

Gab-Yong Lee* and Young-Dae Song†

Department of Chemistry, Catholic University of Taegu-Hyosung, Kyongsan 712-702, Korea

†Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsun 713-714, Korea

(Received February 28, 2000)

요 약. 메타-치환 피리딘의 치환기 효과를 조사하기 위하여 *ab initio* 계산을 수행하였다. 여러 메타-치환 피리딘의 최적화 된 구조로부터 정전기전위를 계산하였으며, 그 결과 피리딘의 질소 원자에서 최소정전기전위 값을 나타내었다. 최소정전기전위 값을 Hammett 치환기 상수, σ_m 및 ΔpK_a 와 비교한 결과 훌륭한 상관성이 있음을 알았으며, 따라서 최소정전기전위가 치환기 효과를 나타내는 유용한 척도로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT. *ab initio* molecular orbital calculation is performed to estimate the substituent effects for *meta*-substituted pyridines. Electrostatic potentials are obtained from *ab initio* wavefunctions of the optimized structures for the *meta*-substituted pyridines. Electrostatic potentials are shown to be minimum at nitrogen atom of pyridines. The potential minima are good correlated with the substituent constants, σ_m and with the ΔpK_a , respectively. It is found that the electrostatic potential minima can be used as a useful measure of substituent effects.

서 론

오랫동안 물리유기화학 분야를 지배해 온 수 많은 자유에너지 직선관계식 가운데 가장 잘 알려진 식이 방향족 화합물의 반응성에 미치는 치환기 효과를 정량적으로 나타내는 Hammett 식이다.^{1,2} 잘 알려진 바와 같이 Hammett식에서 치환기 상수, σ 값의 크기는 치환기가 전자를 끌거나 주는 능력을 나타내는 척도로 사용된다.

Imafuku 등³이 치환기가 결합된 탄소의 전자밀도와 σ 값에 직선관계가 성립한다고 보고한 이래 Hammett 식을 분자궤도함수론적으로 해석하려는 시도가 많이 행해져 왔다.⁴⁻⁸ Rousseau 등⁶은 치환 벤젠에서 치환기

상수 σ 값이 증가할수록 HOMO 및 LUMO 에너지가 낮아짐을 보고하였으며, Kemister 등⁷은 톨루엔 등 몇 가지 방향족 화합물의 산도에 미치는 치환기 효과를 *ab initio* 방법으로 조사하였다. 또한 Streitwieser 등⁹은 치환 카르보닐에 대해 *ab initio* 계산을 통해 치환기 상수, σ 를 해석하였다.

한편 분자정전기전위¹⁰가 분자의 반응성,¹¹⁻¹³ 생물학적 상호관계¹⁴ 등을 연구하는데 유용한 수단으로 사용되고 있으며, Luque 등¹⁵은 카르보닐 화합물 및 여러 헤테로방향족 화합물에 대해 여러 종류의 basis set을 사용한 *ab initio* 방법에 의해 계산된 분자정전기전위 값이 양성자 친화도와 상관성이 있음을 밝혔다.

본 연구에서는 전보¹⁶의 파라-치환 피리딘에 대한

정전기전위의 계산에 이어 메타-치환 피리딘에 대해 치환기가 피리딘 질소 원자의 고립전자쌍 정전기전위에 미치는 영향을 조사하여 치환기의 전자적 효과를 좀 더 직접적으로 예측할 수 있는 물리적 양을 제안하고자 한다. 즉 메타-치환 피리딘에 대해 피리딘 질소원자의 고립전자쌍 피텐설과 Hammett 치환기상수, σ_m 과의 관계를 조사하여 치환기가 전자를 끌거나 주는 경향을 나타내는 정량적인 척도로서의 정전기전위 값의 가능성을 검토하고, 아울러 정전기전위 값과 메타-치환 피리딘의 염기도 사이의 상관성을 밝힘으로서 정전기전위 값으로 염기도를 예측할 수 있는 가능성을 조사하고자 한다.

계 산

피리딘을 포함하여, 전자를 끌거나 주는 대표적인 기인 NH_2 , CH_3 , OCH_3 , OH , F , Cl , CN , NO_2 를 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 메타 위치에 치환시킨 여러 메타-치환 피리딘에 대해 먼저 AMI방법¹⁷으로 구조를 최적화 시켰다. AMI 방법으로 최적화 된 구조 파라미터를 사용하여 *ab initio* 방법으로 구조를 다시 최적화 시키고 파동함수 및 여러 양자화학적인 양을 계산하였다. 구조에 대한 최적화는 analytical energy gradients를 사용하였으며 maximum force 0.00045Hartree/Bohr, RMS force 0.0003Hartree/Bohr, maximum displacement 0.0018Bohr, 그리고 RMS displacement 0.0012Bohr의 수렴기준을 만족할 때까지 계산하였다. 최적화 된 구조가 true minima임을 확인하기 위하여 본 연구에서 택한 모든 화합물에 대해 frequency를 계산하였으며, Hessian eigenvalue가 모두 양수이고 frequency가 모두 양의 값을 가짐을 확인하였다. 계산된 파동함수로부터 분자면을 포함하는 $10\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ 평면 위에서 0.1\text{\AA} grid마다 정전기전위를 계산하여 정전기전위 등고선 지도를 그리고, 최소정전기전위를 갖는 위치와 에너지를 구하였다.

분자의 반응성 연구에 가장 유용하게 사용되는 정전기전위, $V(r)$ 은 핵과 전자들에 의해 분자 공간에 형성되며, r 위치에서의 정전기전위는 다음과 같이 나타내어진다.¹⁸

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

여기서 Z_A 는 R_A 에 위치한 핵 A의 전하이고, $\rho(r')$ 는

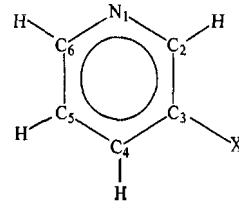


Fig. 1. Structure and numbering of the meta-substituted pyridine for calculation.

전자밀도 함수이다. 이 식에서 첫 항은 핵의 기여 값으로 양의 값을 가지며, 두 번째 항은 전자에 의한 기여 값에 해당하며 음의 값을 갖는다. 따라서 특정영역에서의 정전기전위 값의 부호는 핵이 지배하느냐 또는 전자가 지배하느냐에 의존하게 된다.

가장 낮은 음의 정전기전위 값을 가지는 위치에 친전자성 시약이 공격하여 반응을 일으키게 되며, 따라서 정전기전위 값은 친전자성 시약의 공격위치를 예측하는데 유용하게 사용되는 수단이 될 수 있다.

본 연구에서 AMI 계산은 HyperChem package¹⁹를 사용하여 계산하였으며, *ab initio* 계산은 Gaussian 92 W 프로그램²⁰으로 HF level에서 6-31G* basis set을 사용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 택한 피리딘 및 메타-치환 피리딘에 대해 모든 결합길이와 각도를 6-31G* basis set을 사용하여 *ab initio* 방법으로 최적화 시킨 결과 피리딘 모체는 모두 평면 구조로 나타났으며, 최적화 된 결합길이와 결합각 및 치환기들에 관련된 구조 파라미터를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 실험값이 알려진 피리딘의 구조를 본 연구의 계산을 통해 최적화 시킨 구조와 비교해 볼 때 결합길이는 0.02\text{\AA} 이내에서, 결합각은 0.8° 이내에서 거의 일치함을 알 수 있다.

한편 치환기 변화에 따른 피리딘 모체의 구조변화는 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 따라서 치환 피리딘에서 치환기 변화에 따른 염기도의 차이는 분자의 기하학적 구조에 영향을 받기보다는 전자적 구조변화에 의한 분자공간의 정전기전위에 주로 영향을 받는다고 생각할 수 있다. 그리하여 Table 1에 나타낸 최적화 된 여러 메타-치환 피리딘에 대해 정전기전위를 계산하였으며 이를 사용하여 등고선 지도를 그렸다. 등고선

Table 1. Optimized parameter (bond lengths in Å and bond angles in degree) for the *meta*-substituted pyridines

Parameter	Substituents, X								
	H	OH	NH ₂	CH ₃	OCH ₃	F	Cl	CN	NO ₂
r N ₁ -C ₂	1.321(1.338)	1.320	1.316	1.322	1.325	1.318	1.318	1.316	1.317
r C ₂ -C ₃	1.385(1.394)	1.385	1.393	1.387	1.386	1.380	1.385	1.391	1.385
r C ₃ -C ₄	1.384(1.392)	1.385	1.388	1.390	1.390	1.375	1.380	1.389	1.382
r C ₄ -C ₅		1.380	1.382	1.381	1.376	1.384	1.383	1.380	1.380
r C ₅ -C ₆		1.388	1.384	1.386	1.390	1.385	1.384	1.386	1.387
r N ₁ -C ₆		1.317	1.321	1.318	1.313	1.321	1.321	1.321	1.322
r C ₃ -H	1.074(1.081)								
r C ₃ -F						1.328			
r C ₃ -Cl							1.738		
r C ₃ -C(CN)								1.442	
r C ₃ -N(CN)								1.136	
r C ₃ -O(OH.OCH ₃)		1.351			1.348				
r O-C(OCH ₃)					1.401				
r C ₃ -N(NH ₂)			1.397						
r C ₃ -C(CH ₃)				1.509					
r C ₃ -N(NO ₂)									1.452
r N-O(NO ₂)									1.193
									1.194
∠C ₂ N ₁ C ₆	117.7(116.9)	118.5	118.7	117.9	119.0	118.5	118.4	118.0	118.2
∠N ₁ C ₂ C ₃	123.6(123.8)	123.2	123.9	124.5	122.8	121.9	122.5	123.7	121.8
∠C ₂ C ₃ C ₄	118.2(118.5)	118.4	117.1	116.6	118.1	120.6	119.4	118.3	120.5
∠C ₃ C ₄ C ₅	118.6(118.4)	118.2	119.0	119.6	118.8	117.1	117.9	118.3	117.2
∠C ₄ C ₅ C ₆		119.0	119.0	118.3	118.7	118.7	118.6	118.7	118.3
∠N ₁ C ₂ C ₃		122.7	122.4	123.1	122.6	123.2	123.3	123.0	123.9
∠C ₃ C ₄ C ₅ O(OH)		180.0							
∠C ₄ C ₅ OH(OH)		180.0							
∠N ₁ C ₂ C ₃ N(NH ₂)			177.5						
∠C ₃ C ₄ NH(NH ₂)			24.2						
			152.5						
∠N ₁ C ₂ C ₃ C(CH ₃)				180.0					
∠C ₃ C ₄ CH(CH ₃)				0.0					
				120.1					
				-120.1					
∠N ₁ C ₂ C ₃ O(OCH ₃)					180.0				
∠C ₃ C ₄ OC(OCH ₃)					0.0				
∠C ₃ OCH(OCH ₃)					180.0				
					61.2				
					-61.2				
∠N ₁ C ₂ C ₃ C(CN)								180.0	
∠C ₃ C ₄ CN(CN)								180.0	
∠N ₁ C ₂ C ₃ N((NO ₂))									180.0
∠C ₃ C ₄ NO((NO ₂))									0.0
									180.0

*Values in parentheses are taken from experimental results.²¹

지도에서 최소정전기전위 값을 갖는 위치와 그 에너지를 구하였으며, 그 결과 치환 피리딘의 정전기전위는

피리딘의 질소원자 및 비공유전자쌍을 갖는 치환기의 경우 치환기내 비공유전자쌍을 가진 원자에 음의 정전기

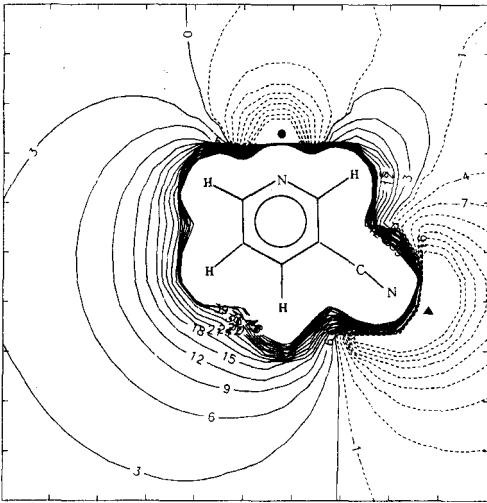


Fig. 2. Electrostatic potential map(kcal/mol) for 3-cyanopyridine calculated in the molecular plane from *ab initio* SCF HF-wavefunction using 6-31G* basis sets. Dashed lines correspond to negative potentials. The positions of the most negative potential are indicated: ● -55.92; ▲ -53.28.

전위 영역이 나타났다. 그러나 정전기전위의 최소값은 본 연구에서 택한 모든 메타-치환 피리딘에서 피리딘의 질소 원자에 나타났으며 대표적으로 Fig. 2에 3-시아노피리딘의 정전기전위 등고선지도로 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 3-시아노피리딘의 경우 음의 정전기전위를 갖는 위치는 피리딘의 질소 원자와 시아노기의 질소 원자의 두 영역에서 각각 -55.92 kcal/mol 및 -53.28 kcal/mol의 값으로 나타났다. 정전기전위 등고선 지도에서 음의 정전기전위를 갖는 위치는 친전자성 반응을 일으키기 쉬운 위치이며, 양의 정전기전위를 갖는 위치는 친핵성 반응을 일으키기에 유리한 위치가 됨을 의미한다. 질소 원자 위치에서 음의 정전기전위를 가짐은 질소 원자가 갖는 비공유전자쌍에 기인하며,^{22,24} 이와 같은 결과는 많은 방향족 이민이나 질소 원자를 포함하는 헤테로 고리들에서 볼 수 있다.^{25,26}

한편 앞에서 언급한 바와 같이 최소의 정전기전위 값은 본 연구에서 택한 모든 메타-치환 피리딘에서 피리딘의 질소 원자에 나타났으며, 아울러 피리딘 질소의 정전기전위에 미치는 치환기 효과를 조사하는 것이 본 연구의 목적이므로 피리딘 모체의 질소 원자가 나타내는 최소 정전기전위(V_{min})만을 비교 검토하였다.

Table 2에 본 연구에서 택한 여러 메타-치환 피리딘에 대해 계산된 최소정전기전위를 ΔpK_a 및 Hammett

Table 2. Electrostatic potential minima and ΔpK_a of meta-substituted pyridines, and Hammett substituent constants(σ_m) for the substituents

Substituent X	V_{min} (kcal/mol)	ΔpK_a^a	σ_m^b
NH ₂	-71.54	-0.83	-0.16
CH ₃	-71.61	-0.46	-0.069
H	-70.42	0.0	0.0
OCH ₃	-69.55	0.40	0.115
OH	-67.27	0.42	0.121
F	-63.83	2.24	0.337
Cl	-62.27	2.40	0.373
CN	-55.92	3.86	0.56
NO ₂	-53.99	4.03	0.71

^a $\Delta pK_a = pK_a(H) - pK_a(X)$, from ref. 27.

^bValues are taken from ref. 28.

치환기상수, σ_m 값과 함께 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 전보¹⁶의 파라-치환 피리딘에서와 같이 메타-치환 피리딘의 경우에도 전자를 끄는 힘이 큰 치환기가 결합될수록 피리딘 질소 원자의 최소정전기전위의 음의 값은 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 치환기가 전자를 끄는 힘이 클수록 피리딘의 질소 원자가 갖는 고립 전자쌍으로부터 전하를 더 크게 끌게 됨으로서 최소정전기전위의 음의 값이 감소하는 것으로 해석된다. σ_m 값이 각각 0.56, 0.71인, 전자를 끄는 힘이 큰 CN 및 NO₂의 경우 최소정전기전위는 각각 -55.92, -53.99 kcal/mol로 나타났으며, 반대로 전자를 주는 힘이 큰 NH₂, CH₃의 경우 최소정전기전위는 각각 -71.54, -71.61 kcal/mol로 큰 음의 값을 나타내어 이와 같은 경향을 잘 보여주고 있다. 이와 같은 관계를 좀 더 명확히 알아보기 위해 Fig. 3에 최소정전기전위와 σ_m 의 상관성을 도시하였다.

Fig. 3의 직선식은 $V_{min} = 22.217 \sigma_m - 70.06$ 이고 상관계수가 0.981로서 훌륭한 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 물리적 양인 최소정전기전위 값이 전자를 끌거나 주는 경향성을 나타내는 지수로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

이와 더불어 Table 2에서 피리딘에 전자를 주는 힘이 큰 치환기가 결합할수록 염기도가 증가되어 ΔpK_a 의 음의 값이 증가됨을 볼 수 있다. 이와 같은 경향은 역시 치환기 상수, σ_m 값으로 쉽게 설명될 수 있으며 또한 본 연구에서 계산한 최소정전기전위 값으로 경향성을 예측할 수 있다. 즉, 메타-치환 피리딘의 염기도가 증가할수록 최소정전기전위의 음의 값이 증가

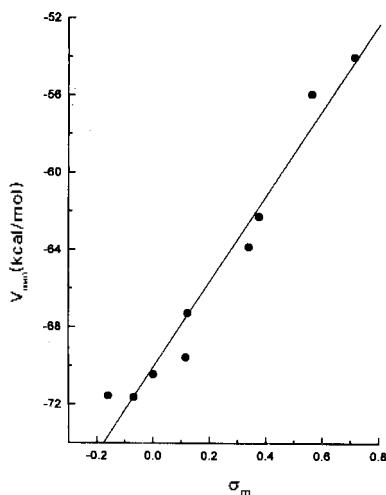


Fig. 3. Correlation of V_{\min} and σ_m for the meta-substituted pyridines. A regression line has slope=22.217, $r=0.981$.

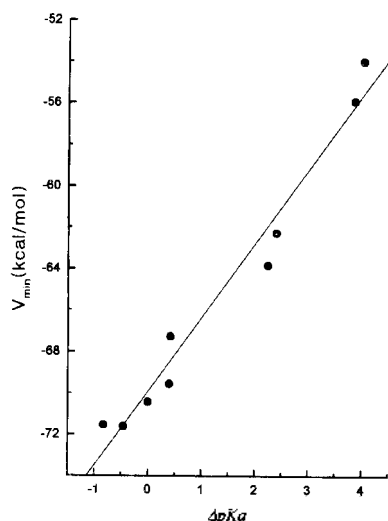


Fig. 4. Correlation of V_{\min} and ΔpK_a for the meta-substituted pyridines. A regression line has slope=3.562, $r=0.984$.

함을 알 수 있는데, 이는 피리딘의 질소 원자 영역에 최소정전기전위의 음의 값이 클수록 친전자성 반응을 일으키기에 유리함을 의미하므로 양성자와 결합할 수 있는 능력이 증가됨으로서 염기도가 증가된다고 볼 수 있다. 이와 같은 관계를 좀 더 명확히 알아보기 위해 계산된 여러 메타-치환 피리딘의 최소정전기전위 값과 $pK_a(H)-pK_a(X)$ 로 정의된 ΔpK_a 사이의 상관성을 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4의 직선식은 $V_{\min}=3.562\Delta pK_a-69.93$ 이고 상관

계수가 0.984로 나타나 훌륭한 상관성을 보이고 있다. 이와 같은 상관식으로부터 실험치가 주어지지 않는 염기의 ΔpK_a 를 본 연구에서 계산된 V_{\min} 값을 사용하여 예측할 수 있을 것이다. 한편 치환 피리딘의 염기도를 예측하는 방법을 제공하기 위하여 Cheong 등²⁴은 이미 보편적으로 사용되고 있는 Hammett 치환기 상수 σ_m 및 σ_p 값과 ΔpK_a 를 비교하여 상관성이 있음을 보고하였으나, 본 연구에서는 양자화학적 계산을 통해 구한 최소정전기전위 값으로부터 염기도를 예측할 수 있는 방법을 제공하고 이 값이 염기도를 예측할 수 있는 지수가 될 수 있음을 보여주고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 본 연구에서 택한 여러 메타-치환 피리딘에서 질소 원자의 최소정전기전위 값이 치환기가 전자를 주거나, 끄는 능력을 나타내는 지수로 사용될 수 있으며, 또한 염기성 물질의 염기도를 예측하는데 사용될 수 있는 좋은 수단이 될 수 있음을 알 수 있다.

결론

여러 메타-치환 피리딘에 대해 *ab initio* 방법으로 구조를 최적화 시키고, 치환기가 전자를 주거나 끄는 치환기 효과를 나타내는 물리적 척도를 구하기 위하여 최적화 된 구조에 대해 최소정전기전위 값을 계산하였다. 그 결과 최소정전기전위를 갖는 위치는 모두 피리딘의 질소 원자 영역에 나타났으며, 피리딘 질소 원자의 고립 전자쌍으로부터 전자를 끄는 능력이 큰 치환기는 최소정전기전위의 음의 값을 감소시킨 반면 반대로 전자를 주는 능력이 큰 치환기는 최소정전기전위의 음의 값을 증가시켰음을 알았다. 계산된 최소정전기전위 값을 Hammett 치환기상수 σ_m 값과 비교한 결과 상관관계수 0.981의 좋은 상관성을 나타내어, 최소정전기전위가 치환기 효과를 해석하는데 사용할 수 있는 정량적 지수가 될 수 있음을 알았다. 아울러 ΔpK_a 와 비교한 결과 상관관계수 0.984로 훌륭한 상관성을 보여, 이 값이 염기성 물질의 염기도를 예측하는데 사용될 수 있는 유용한 수단이 될 수 있음을 알았다.

인용문헌

1. Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry*, 2nd Ed.; McGraw-Hill: New York, U.S.A., 1970; p 355.
2. Kosower, E. M. *An Introduction to Physical Organic*

- Chemistry*; John Wiley: 1968; p 45.
3. Laidler, K. J. *Reaction Kinetics*; Pergamon Press Ltd.: 1963; Vol. 2, p 39.
 4. Jaffe, H. H. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191.
 5. Imafuku, K.; Nakama, S.; Matsumura, H. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1821.
 6. Rousseau, O. H.; Texier, F. *J. Chem. Edu.* **1978**, *55*, 437.
 7. Kemister, G.; Pross, A.; Radom, L.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1056.
 8. Vorpagel, E. R.; Streitwieser, A. Jr.; Alexandratos, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3777.
 9. Streitwieser, A. Jr.; Grier, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3556.
 10. Scrocco, E.; Tomasi, J. *Topics in Curr. Chem.* **1973**, *42*, 95.
 11. Kollman, P.; McKelvey, J.; Johansson, A.; Rothenberg, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 955.
 12. Kollman, P.; Rothenberg, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1333.
 13. Politzer, P.; Landry, S. J.; Warnheim, T. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4767.
 14. (a) Komatsu, K.; Nakamura, H.; Umeyama, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 3313. (b) Naray-Szabo, G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *138*, 197.
 15. Luque, F. J.; Illas, F.; Orozco, M. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 416.
 16. Lee, G. Y.; Chang, M. S. *J. Korean. Chem. Soc.* **1999**, *43*, 378.
 17. Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. J.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
 18. Berthod, H.; Pullman, A. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *32*, 233.
 19. Oslund, N. HyperChem; Autodesk, Inc.: Sausalito, CA, 1993.
 20. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Repligie, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. GAUSSIAN 92 FOR WINDOWS; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1992.
 21. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
 22. Politzer, P. *Toxicology Letters* **1988**, *43*, 257.
 23. Murray, J. S.; Politzer, P. *Chemical Physics Letters* **1988**, *152*, 364.
 24. Politzer, P.; Laurence, P. R. *Carcinogenesis* **1984**, *5*, 845.
 25. Politzer, P.; Daiker, K. C. In *The force concept in Chemistry*; Deb. B. M., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, U.S.A., 1981; Ch. 6.
 26. Almlof, J.; Johansen, H.; Ross, B.; Wahlgren, U. *J. Electron Spectry* **1973**, *2*, 51.
 27. Wells, P. R.; Ehrenson, S.; Taft, R. W. *Progress in Physical Organic Chemistry*; Taft, R. W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, U.S.A., 1968; Vol. 6, p 147.
 28. Streitwieser, A. Jr. In *Introduction to Organic Chemistry*, 2nd ed.; Macmillan: New York, U.S.A., 1981; p 1131.
 29. Cheong, D. Y.; Kweon, J. M.; Yoh, S. D.; Park, S. S.; Lee, O. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 604.