

4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도

최선도[†] · 박영조

삼척대학교 화학공학과

(2004년 8월 16일 접수, 2004년 10월 26일 채택)

Kinetics of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols with 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate

Sun do Choi[†] and Young Cho Park

Department of Chemical Engineering, Samchok National University, Gangwondo 245-711, Korea

(Received August 16, 2004; accepted October 26, 2004)

H₂O 용매하에서 4-(dimethylamino)pyridine과 chromium(VI) trioxide의 반응을 통하여 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 합성하여, IR, EA 및 ICP 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매하에서 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정된 결과 유전상수 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화반응성을 보였다. 산 촉매(HCl)를 이용한 N,N-디메틸포름아미드 용매하에서 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate는 벤질 알코올과 그의 유도체들(*p*-CH₃, H, *m*-Br, *m*-NO₂)을 효과적으로 산화시켰다. 그리고 전자받개 그룹들은 반응속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰다. 또한 Hammett 반응상수 ρ 값은 -0.70(303 K)이었다. 그러므로 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 먼저 크토메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate was synthesized by the reaction of 4-(dimethylamino)pyridine with chromium(VI) trioxide in H₂O, and characterized by IR, EA and ICP. The oxidation of benzyl alcohol using 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant, in the order: cyclohexane < chloroform < acetone < N,N-dimethylformamide. In the presence of hydrochloric acid(HCl), 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate oxidized benzyl alcohol and its derivatives (*p*-CH₃, H, *m*-Br, *m*-NO₂) smoothly in N,N-dimethylformamide. Electron-donating substituents accelerated the reaction, whereas electron-withdrawing groups retarded the reaction. The Hammett reaction constant(ρ) was -0.70 at 303K. The observed experimental data have been rationalized as follows: the proton transfer occurs after the prior formation of a chromate ester in the rate-determining step.

Keywords: substituted benzyl alcohol, Hammett reaction constant(ρ), proton transfer, chromate ester, rate-determining step

1. 서 론

크롬(VI)-착물 계열의 시약이 유기합성 과정에서 알코올류의 산화제로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 이 시약은 일차 알코올의 산화제로 사용했을 경우에 생성되는 알데히드가 더욱 산화되어 카르복시산이 되므로 유기합성 과정에서 순수한 알데히드를 얻기가 힘들다. 또한 크롬(VI)-착물 계열의 시약은 유기용매에 불용성이어서 용매의 선택에 제한이 있고, 산화반응 과정에서 크롬산의 에스테르화 반응이 쉽게 분해 되어 메카니즘이 분명치가 않다. 그리고 한 분자 내에 여러 가지 hydroxy group이 존재할 때, 특정 hydroxy group만을 선택적으로

산화시키는 산화제에 대해서도 연구가 이루어지고 있다. 그러므로 유기 용매에 잘 용해되고, 유기합성 과정에서 한 분자 내에 여러 가지 hydroxy group (benzylic, allylic, primary, secondary)이 존재하고 있을 때, 특정 hydroxy group만을 선택적으로 carbonyl compound로 전환시키는 산화제와 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다. 보고된 문헌을 보면 Banerji 등[1-3]은 과염소산 존재하에서 아세트산-물 혼합 용매에서 ethyl chlorocarbamate를 이용하여 벤질 알코올류의 산화에 대한 반응 속도 연구를 보고하였다. Mahanti 등[4-7]은 quinolinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올류를 산화반응시켜 예상되는 반응경로의 메카니즘을 보고하였다. 또한 quinolinium dichromate를 이용하여 스티렌과 치환된 스티렌의 산화분열 및 불포화 산의 산화분열에 대한 반응속도와 메카니즘을 고찰하였다. 그리고 quimolinium

[†] 주 저자(e-mail: sun1215@samcheok.ac.kr)

dichromate를 이용한 디올의 산화에 대한 속도론적 연구에서 메카니즘 경로가 크롬산 에스테르의 비 고리 중간체 형성을 포함한 후 분해됨을 보였다고 보고하였다.

본 실험에서는 크롬(VI)-착물인 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 합성하여 IR, EA 및 ICP 등으로 구조를 확인하였다. 또한 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 여러 가지 용매하에서 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올과 그의 유도체들(*p*-CH₃, H, *m*-Br, *m*-NO₂)의 산화반응 속도 실험을 통하여 열역학적 성질(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석기기

실험에 사용한 4-(dimethylamino)pyridine, 염산, 삼산화크롬, 치환 벤질 알코올류(*p*-CH₃, H, *m*-Br, *m*-NO₂), 알데히드류, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich Chem. Co.와 Fluka Chem. Co.의 HPLC grade 제품을 사용하였다. Cr 정량은 ICP-IRIS (Thermo Jarrell Ash, USA)을 사용하였고, C, H, N, O 함량은 Elemental analysis (Vario EL: Germany), FT-IR 측정은 ATI-Mattson: Research Series로 측정하였다. 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer (Hewlett Pakerd UV-8452A)로 absorption band (λ_{max}) 455 nm에서 측정하였다. GC-FID (Varian 3400) 측정은 capillary column: DB-5 (30 m×0.253 mm), DB-WAX (30 m×0.253 mm), DB-1 (30 m×0.253 mm), carrier gas로는 N₂를 사용하여 측정하였다.

2.2. 4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate 합성

H₂O 용매하에서 chromium (VI) trioxide 5.00×10^2 mole를 녹인 다음 ice bath에서 5 °C 이하로 유지하면서 4-(dimethylamino)pyridine 5.00×10^2 mole을 서서히 가하면서 교반시켜, 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 보고 된 문헌[8,9]을 참고하여 황색고체(57%)를 얻었다. m.p.: 168~171 °C, IR(KBr): 3450, 3050, 950, 920, 780, 750 cm⁻¹, Anal. Calcd. for[(C₉H₇NH)₂Cr₂O₇]: C, 36.35%; H, 4.79%; N, 12.12%; Cr, 22.50%. Found: C, 36.45%; H, 4.75%; N, 12.16%; Cr, 22.76%.

2.3. 4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응

4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate 5.00×10^3 mole, 1.00×10^2 mole, 1.50×10^2 mole, 2.00×10^2 mole, 2.50×10^2 mole 각각을 벤질 알코올 1.00×10^2 mole과 실온에서 DMF용매 5 mL에서 반응시켰다. 보고된 문헌[4-7]을 참고하여 최대 수율치가 일정함을 보일 때 까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다.

2.4. 여러 가지 용매하에서 4-(dimethylamino)pyridinium Dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate 2.00×10^2 mole과 벤질 알코올 1.00×10^2 mole을 취하여 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드 등의 용매 5 mL에 각각 반응시켰다. 보고된 문헌[4-7]을 참고하여

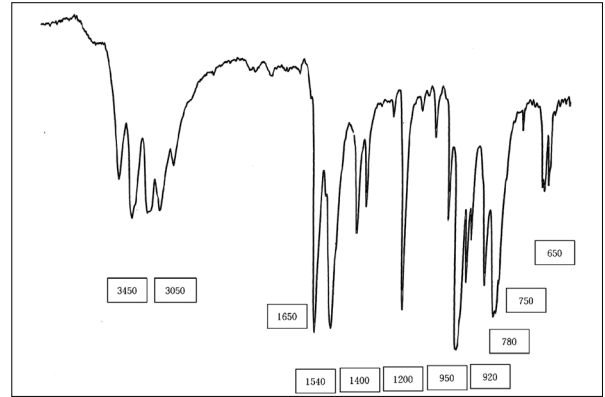


Figure 1. IR spectrum of 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate.

최대 수율치가 일정함을 보일 때 까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다.

2.5. 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정

4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate (1.00×10^3 mole)이 함유된 DMF (5 mL) 용매하에서 온도변화(303 K, 308 K, 313 K)에 따라 치환 벤질 알코올류(*p*-CH₃, H, *m*-Br, *m*-NO₂) 각각을 1.00×10^1 mole 첨가한 후, 용액 전체에 산 촉매(HCl) 농도가 5.00×10^2 mole되게 신속하게 가한 다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ_{max} 455 nm)에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 $\log[4-(dimethylamino)pyridinium dichromate]$ 를 도시하여 구하였다[10-12]. 이 속도상수 값으로부터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate 합성에 대한 원소분석 및 적외선 스펙트럼 고찰

4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate의 구조를 확인하기 위하여 IR, EA 및 ICP로 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었고, 적외선 스펙트럼은 Figure 1에 나타내었다. 적외선 스펙트럼을 고찰해보면, $v_{asym.}(Cr-O)$ 은 950 cm^{-1} 부근에서, $v_{sym.}(Cr-O)$ 은 920 cm^{-1} 부근에서, $v(Cr-O-Cr)$ 은 780 cm^{-1} , 750 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났으며, $v(N-H)$ 은 3450 cm^{-1} 부근에서, $v(C-H)$ 은 3050 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났으며, $v(C=C)$ 은 1650 cm^{-1} , $v(N-H)$ band는 1540 cm^{-1} , $v(C-H)$ band는 1400 cm^{-1} , $v(C-N)$ 은 $1200, 660\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 흡수 peak가 나타났다. 원소분석 및 적외선 스펙트럼 결과와 보고된 문헌[8,9]을 참고하여 보았을 때, 합성되었음을 알 수 있었다.

3.2. 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응 고찰

4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate와 알코올의 반응에서 최적의 농도비를 구하기 위하여, 벤질 알코올 1.00×10^2 mole에 대해 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate의 양을 변화시키면서 DMF 용매하에서 각각 반응시켜 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate 5.00×10^3 mole일 때 벤질

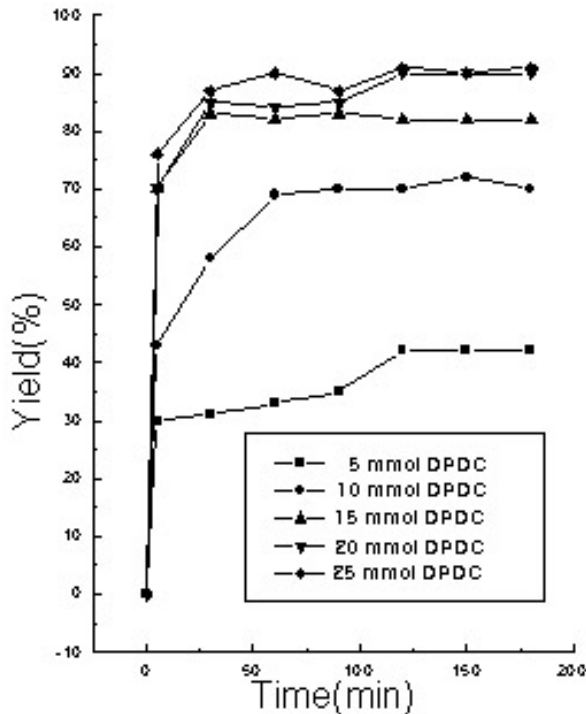


Figure 2. Stoichiometry for oxidation of benzyl alcohol by 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate (DPDC) in DMF ([benzyl alcohol] = 10 mmol; DMF 5 mL).

알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대 수율이 39%였고, 1.00×10^{-2} mole일 때 71%, 1.50×10^{-2} mole일 때 81%, 2.00×10^{-2} mole일 때 92%, 2.50×10^{-2} mole일 때 92%를 각각 나타냈다. 이들 모두가 2 h 이후부터는 수율 값이 일정함을 보였다. 실험 결과 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate와 벤질 알코올의 농도비는 2:1일 때 가장 좋은 수율을 얻었고, 반응 시간은 대부분 2 h이면 종결됨을 알 수 있었다.

3.3. 여러 가지 용매에서 4-(dimethylamino)pyridinium Dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드 등의 용매에서 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올을 각각 산화반응시키고, 생성된 알데히드의 수율을 GC로 분석하였다. 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate는 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않

Table 1. Summarized Results of the Oxidation of Benzyl Alcohol Using 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate in Various Solvents^{a)}

Solvents	bp (°C) ^{b)}	ϵ^c at 25 °C	Yield of benzaldehyde (%) ^{d)}	Time (h)
cyclohexen	82.5	2.22	29	1.5
1,4-dioxane	101.3	2.21	31	1.7
carbon tetrachloride	76.8	2.24 (20 °C)	52	1.5
chloroform	61.2	4.81 (20 °C)	81	2.0
dichloromethane	39.8	8.93	84	2.0
acetone	56.3	20.70	86	1.5
N,N-dimethylformamide	152.3	37.00	90	2.0

a) Benzyl alcohol (1.00×10^{-2} mole) and 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate (2.00×10^{-2} mole) were combined in various solvents and then the mixtures were stirred at room temperature.

b) Boiling point at 760 torr.

c) Dielectric constant.

d) Yields were calculated on the basis of GC data.

았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, N,N-디메틸포름아미드 등에는 모두 용해되었다. 각 용매들의 쌍극자 모멘트(μ), 전이 에너지(E), 유전상수(ϵ) 값들이 증가할수록 수율이 증가함을 보였고, 보고된 문헌[13]의 실험결과와 일치하였다. Table 1에서 보듯이 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화반응성을 보였다.

3.4. 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 고찰

DMF 용매에서 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 이용하여 치환된 벤질 알코올류(p -CH₃, H, m -Br, m -NO₂)를, 산(HCl) 촉매를 첨가하여 온도변화(303 K, 308 K, 313 K)에 따라 각각 반응시켜 속도상수를 구하였고, 치환 벤질 알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차 반응으로 진행시켰다. 이 속도상수(k) 값으로부터 열역학적 활성화 파라미터(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) 값과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다. Table 2와 3에서 나타낸 바와 같이 산 촉매를 첨가한 경우, k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p -CH₃에서 k 값이 증가하였다. 또한 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 전이상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에 산화

Table 2. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate^{b)} in the Presence of Acid (HCl)^{c)}

Substituents	$10^5 k$ (sec ⁻¹)			$10^5 k$ (sec ⁻¹)			$10^5 k$ (sec ⁻¹)		
	303 K	308 K	313 K	303 K	308 K	313 K	303 K	308 K	313 K
p -CH ₃	6.00	7.43	8.80	4.30	4.61	5.53	4.40	4.88	5.78
H	4.70	5.08	6.85	3.71	4.00	4.80	3.79	4.30	5.31
m -Br	2.40	2.90	3.92	2.82	3.20	3.81	2.79	3.20	4.19
m -NO ₂	1.70	2.20	2.81	2.30	2.40	3.00	2.49	2.90	3.49

a) 1.00×10^{-1} mole.
b) 1.00×10^{-3} mole.
c) 5.00×10^{-2} mole.

a) 1.00×10^{-1} mole.
b) 1.00×10^{-3} mole.

a) 1.00×10^{-1} mole.
b) 3.00×10^{-3} mole.

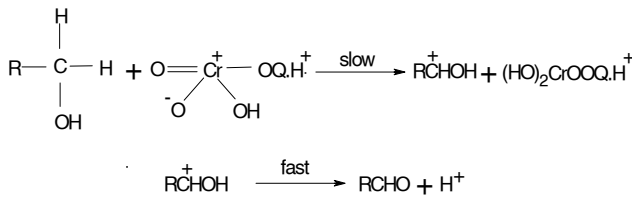
Table 3. Activation Parameters for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using 4-(Dimethylamino)pyridinium Dichromate^{b)} in the Presence of Acid (HCl)^{c)}

Substituents	ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
<i>p</i> -CH ₃	26.90	-236	99.970	17.50	-270	100.950	19.60	-266	100.809
H	30.79	-225	100.440	18.00	-272	101.460	22.20	-260	102.490
<i>m</i> -Br	36.59	-211	101.940	20.09	-264	102.050	24.30	-251	102.020
<i>m</i> -NO ₂	39.98	-206	103.170	20.59	-265	102.580	25.95	-247	102.290

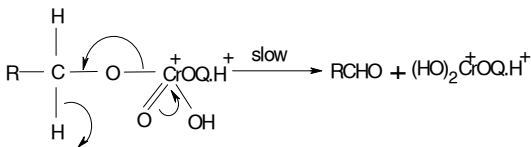
a) 1.00 × 10⁻¹ mole.
 b) 1.00 × 10⁻³ mole.
 c) 5.00 × 10⁻² mole.

a) 1.00 × 10⁻¹ mole.
 b) 1.00 × 10⁻³ mole.

a) 1.00 × 10⁻¹ mole.
 b) 3.00 × 10⁻³ mole.



Scheme I



Scheme II

반응 과정의 메카니즘이 같은 경로임을 예측 할 수 있었다.

또한 Table 2에서 산 촉매를 첨가하지 않은 경우, 산 촉매를 첨가했을 때와 비교해보면, *p*-CH₃에서 k 값이 감소하였고, 전자를 받는 치환기 *m*-Br, *m*-NO₂에서 k 값이 조금 증가한 것으로 보아, 속도결정단계에서 산 촉매의 존재가 촉매 작용으로 산화반응 속도를 촉진시키는 역할을 한 것으로 생각된다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우, *p*-CH₃와 *m*-Br, *m*-NO₂에서 k 값이 산화제의 농도가 낮을 때와 크게 차이가 없는 것으로 보아 산화제의 농도가 산화반응 속도에 거의 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

속도 자료를 이용한 Hammett 도식으로부터 구한 반응상수 값을 고찰해 보면, Table 2에서 산 촉매를 첨가한 경우 ρ 값은 -0.70로 나타났다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않은 경우 ρ 값은 -0.31로 감소하였다. 산 촉매를 첨가했을 경우 음의 ρ 값이 증가한 원인은 알코올과 크롬산이 산화반응 과정에서 크로메이트 에스테르 형성이 일어날 때, 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가로 인해, Cr(VI)에 양이온을 안정화시켜주는 역할을 하였기 때문이다. 이러한 결과로 치환된 벤질 알코올류에 따라 k 값의 차이가 커짐으로 인하여 -ρ 값이 증가하였다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우 ρ 값은 -0.31로 나타났다. 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제 농도가 낮은 경우와 차이가 없는 것으로 보아, k는 산화제의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

그러므로 본 실험결과를 통하여 Mahanti 등[4-7]이 보고한 메카니즘 Scheme I 와 Scheme II 을 고찰해보면, Scheme I에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 수소화전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온의 생성되

는 경로로 높은 -ρ 값이 예상된다. 그러나 Scheme II에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스테르(chromate ester)가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 ν-위치인 Cr(VI)에 양이온이 생성되므로 치환기 효과가 적어 낮은 -ρ 값이 예상된다. 그러므로 보고된 문헌의 ρ = -1.71 값에 비해, 본 실험에서 얻은 ρ = -0.70 값이 더 낮은 음의 값이 나타났고, 산 촉매를 첨가시키지 않은 경우 더욱 낮은 ρ = -0.31 값이 나타났다. 이러한 결과들을 볼 때, 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate와 알코올의 산화반응 과정에서 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나는 메카니즘으로 생각하며, Scheme II 와 같은 반응경로가 예상된다.

4. 결 론

크롬(VI)-착물인 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 합성하여 IR, EA 및 ICP 등으로 구조를 확인하였다. 또한 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 여러 가지 용매하에서 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 4-(dimethylamino)pyridinium dichromate를 이용하여 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 실험을 통하여 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다. 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate와 벤질 알코올의 반응에서 최적의 농도비는 2 : 1일 때 가장 좋은 수율(92%)을 얻었고, 반응시간은 2 h에서 종결됨을 알 수 있었다.
- (2) 여러 가지 용매하에서 벤질 알코올의 산화반응을 측정한 결과 유전상수 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화 반응성을 보였다.
- (3) 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정한 결과 ΔH[‡]가 양의 값을, ΔS[‡]가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 반응물보다 전이 상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. 그리고 ΔG[‡]가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에서 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로임을 알 수 있었다. ρ 값은 -0.70(303 K)로 나타났다.

(4) 4-(Dimethylamino)pyridinium dichromate를 이용한 알코올의 산화반응 과정은 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. K. K. Banerji, *Indian J. Chem.*, **17A**, 300 (1979).
2. K. K. Banerji and S. Jain, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 1767 (1988).
3. J. F. Kuo, Y. H. Huang, and C. Y. Chen, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64**, 3059 (1991).
4. M. K. Mahanti and D. Dey, *J. Org. Chem.*, **55**, 5848 (1990).
5. M. K. Mahanti and I. Nongkynrih, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925 (1993).
6. M. K. Mahanti and I. Nongkynrih, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2320 (1994).
7. M. K. Mahanti, B. Kuotsu, and E. Tiewsoh, *J. Org. Chem.*, **61**, 8875 (1996).
8. H. B. Davis, R. M. Sheets, and W. W. Pandler, *Heterocycles*, **22**, 2029 (1984).
9. M. R. Pressprich, R. D. Willett, and H. B. Davis, *Inorg. Chem.*, **27**, 260 (1988).
10. M. H. Cho, J. H. Kim, and H. B. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 366 (1989).
11. G. D. Yadav, *J. Phys. Chem.*, **101**, 36 (1997).
12. Y. C. Kim, J. W. Lim, and S. Y. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **42**, 150 (1998).
13. H. H. Yaou and Y. C. Chuh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3059 (1991).