

2,4'-Bipyridinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응과 반응속도에 관한 연구

김영식[†] · 박영조

강원대학교 화학공학과

(2011년 6월 14일 접수, 2011년 7월 15일 심사, 2011년 8월 24일 채택)

A Study for Kinetics and Oxidation Reaction of Substituted Benzyl Alcohols Using 2,4'-Bipyridinium Dichromate

Young Sik Kim[†] and Young Cho Park

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Kangwondo 245-711, Korea

(Received June 14, 2011; Revised July 15, 2011; Accepted August 24, 2011)

H₂O 용매 하에서 2,4'-bipyridinium과 chromium trioxide의 반응을 통하여 2,4'-bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]를 합성하여, 적외선분광광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 2,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정된 결과 유전상수(ϵ) 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서 높은 산화반응성을 보였다. 산 촉매(HCl)를 이용한 N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서 2,4'-bipyridinium 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 -0.65 (303 K)이었다. 그러므로 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

2,4'-Bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇] was synthesized by the reaction of 2,4'-bipyridinium with chromium trioxide in H₂O. The structure was characterized by IR and ICP analysis. The oxidation of benzyl alcohol using 2,4'-bipyridinium dichromate in various solvents showed that the reactivity increased with the increase in the order of the dielectric constant (ϵ), in the order : cyclohexene < chloroform < acetone < N,N'-dimethylformamide. In the presence of hydrochloric acid, 2,4'-bipyridinium dichromate effectively oxidized benzyl alcohol and its derivatives (p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂) in N,N'-dimethylformamide. Electron-donating substituents accelerated the reaction, whereas electron acceptor groups retarded the reaction. The Hammett reaction constant (ρ) was -0.65 at 303 K. The observed experimental data was used to rationalize the hydride ion transfer in the rate-determining step.

Keywords: substituted benzyl alcohol, Hammett reaction constant (ρ), hydride ion transfer, rate-determining step

1. 서 론

유기합성 과정에서 응용범위가 넓고 안정한 알코올류의 산화제에 대해 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 Cr(VI)계열의 시약이 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 Cr(VI)계열의 시약은 유기용매에 불용성이어서 용매의 선택에 제한점이 있고, 산화반응 과정에서 크롬산의 에스테르화 반응이 쉽게 분해되어 메카니즘이 분명치가 않다. 보고된 문헌을 보면 Banerji 등[1-3]은 과염소산 존재 하에서 아세트산-물 혼합 용매에서

ethyl chlorocarbamate를 이용하여 벤질 알코올류의 산화에 대한 반응속도 연구를 보고하였다. Mahanti 등[4-7]은 quinolinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올류를 산화 반응시켜 예상되는 반응경로의 메카니즘을 보고하였다. 또한 quinolinium dichromate를 이용하여 styrene과 치환된 styrene의 산화분열 및 불포화 산의 산화분열에 대한 반응속도와 메카니즘을 고찰하였다. 그리고 quinolinium dichromate를 이용한 디올의 산화에 대한 속도론적 연구에서 메카니즘 경로가 크롬산 에스테르의 비 고리 중간체 형성을 포함한 후 분해됨을 보였다고 보고하였다.

본 실험에서는 Cr(VI)계열의 2,4'-bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]를 합성하여 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 또한 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 2,4'-bipyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성

[†] 교신저자(e-mail: jameskim@kangwon.ac.kr)

을 조사하였고, 여러 가지 용매 하에서 2,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 2,4'-bipyridinium 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 2,4'-bipyridine, 염산, 삼산화크롬, 치환 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂), 알데히드류, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich 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 Packard 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. 2,4'-Bipyridinium Dichromate[(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇] 합성

H₂O 용매 하에서 chromium trioxide 5.00 × 10⁻² mole을 녹인 다음 ice bath에서 5 °C 이하로 유지하면서 2,4'-bipyridine 5.00 × 10⁻² mole을 서서히 가하면서 교반시켜, 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색고체(60%)를 얻었다[8,9]. m.p. : 150~153 °C.

2.3. 2,4'-Bipyridinium Dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응

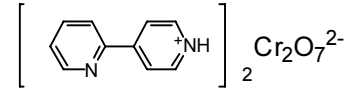
2,4'-Bipyridinium dichromate 5.00 × 10⁻³, 1.00 × 10⁻², 1.50 × 10⁻², 2.00 × 10⁻², 2.50 × 10⁻² mole 각각을 벤질 알코올 1.00 × 10⁻² mole과 실온에서 DMF용매 5 mL에서 반응시켰다. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다[4-7, 11].

2.4. 여러 가지 용매 하에서 2,4'-bipyridinium Dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

2,4'-Bipyridinium 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. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다[4-7, 11].

2.5. 2,4'-Bipyridinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정

2,4'-Bipyridinium dichromate (1.00 × 10⁻³ mole)이 함유된 DMF (5 mL) 용매 하에서 온도변화(303, 308, 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 mole 되게 신속하게 가한 다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ_{max}) 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하



Scheme 1. 2,4'-bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇].

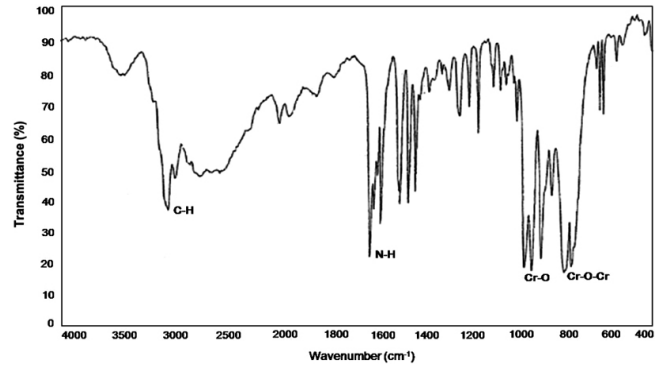


Figure 1. IR spectrum of 2,4'-bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇].

였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[2,4'-bipyridinium dichromate]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다[4-7, 10, 12, 13].

3. 결과 및 고찰

3.1. 2,4'-Bipyridinium Dichromate[(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇] 합성에 대한 고찰

2,4'-Bipyridinium dichromate (Scheme 1)의 적외선 스펙트럼(Figure 1)을 고찰해보면, $\nu_{asym.}$ (Cr-O)은 940 cm⁻¹ 부근에서, $\nu_{sym.}$ (Cr-O)은 880 cm⁻¹ 부근에서, ν (Cr-O-Cr)은 770 cm⁻¹, 760 cm⁻¹ 부근에서 흡수 peak 나타났고, ν (N-H)은 3450 cm⁻¹ 부근에서, ν (C-H)은 3050 cm⁻¹ 부근에서 흡수 peak가 나타났으며, ν (C=C)은 1650 cm⁻¹, ν (N-H) band는 1540 cm⁻¹, ν (C-H) band는 1400 cm⁻¹, ν (C-N)은 1200 cm⁻¹ 부근에서 흡수 peak가 나타났다(Tables 1,2)[8,9].

3.2. 2,4'-Bipyridinium Dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응 고찰

2,4'-Bipyridinium dichromate와 알코올의 산화반응에서 최적의 농도비를 구하기 위하여, 벤질 알코올 1.00 × 10⁻² mole에 대해 2,4'-bipyridinium dichromate의 농도를 변화시키면서 DMF 용매 하에서 각각 반응시켜 측정한 결과, 2,4'-bipyridinium dichromate 5.00 × 10⁻³ mole 일 때 벤질 알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대 수율이 37%였고, 1.00 × 10⁻² mole일 때 69%, 1.50 × 10⁻² mole일 때 80%, 2.00 × 10⁻² mole일 때 90%, 2.50 × 10⁻² mole일 때 90%를 각각 나타냈다. 이들 모두가 2 h 이후부터는 수율 값이 일정함을 보였다. 실험 결과 2,4'-bipyridinium dichromate와 벤질 알코올의 농도비는 2 : 1일 때 가장 좋은 수율을 얻었고, 반응시간은 대부분 2 h이면 종결됨을 알 수 있었다.

3.3. 여러 가지 용매 하에서 2,4'-Bipyridinium Dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N'-디메틸포름아미드 등의 용매 하에서, 2,4'-bipyridinium

Table 1. Element Analysis of 2,4'-Bipyridinium Dichromate

Compound	Element				
	C (45.27)%	H (3.42)%	N (10.56)%	O (21.14)%	Cr (19.61)%
(C ₁₀ H ₈ N ₂ H) ₂ Cr ₂ O ₇	45.36	3.36	10.71	21.08	19.63

Table 2. IR Spectrum of 2,4'-Bipyridinium Dichromate

Compound	Wavenumber (cm ⁻¹)				
	$\nu_{\text{asym.}}$ (Cr-O)	$\nu_{\text{sym.}}$ (Cr-O)	ν (Cr-O-Cr)	ν (N-H)	ν (C-H)
(C ₁₀ H ₈ N ₂ H) ₂ Cr ₂ O ₇	940	880	770, 760	3450	3050

Table 3. Summarized Results of Oxidation of Benzyl Alcohol using 2,4'-Bipyridinium Dichromate in Various Solvents^{a)}

Solvents	bp (°C) ^{b)}	ϵ^c at 25 °C	Yield of benzaldehyde (%) ^{d)}	Time (h)
Cyclohexene	82.5	2.22	32	1.4
1,4-dioxane	101.3	2.21	34	1.8
Carbon tetrachloride	76.8	2.24 (20 °C)	55	1.4
Chloroform	61.2	4.81 (20 °C)	83	2.1
Dichloromethane	39.8	8.93	86	2.2
Acetone	56.3	20.70	89	1.4
N,N'-dimethylformamide	152.3	37.00	93	2.1

^{a)} Benzyl alcohol (1.00 × 10⁻² mole) and 2,4'-bipyridinium 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.

Table 4. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} using 2,4'-Bipyridinium Dichromate^{b)} in the Presence of Acid [HCl]^{c)}

Substituents	Rate constant 10 ⁵ k (s ⁻¹)			ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
	303 K	308 K	313 K			
p-CH ₃	5.98	7.20	8.40	27.00	-240	100.025
H	4.50	4.92	6.30	31.15	-230	101.395
m-Br	2.50	3.00	4.01	37.05	-220	102.220
m-NO ₂	1.80	2.40	2.90	40.10	-210	103.570

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

dichromate를 이용하여 벤질 알코올을 각각 산화반응 시키고, 생성된 알데히드의 수율을 GC로 분석하였다. 2,4'-bipyridinium dichromate는 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, N,N'-디메틸포름아미드 등에는 모두 용해되었다. 각 용매들의 쌍극자 모멘트(μ), 전이에너지(E), 유전상수(ϵ)값들이 증가할수록 수율이 증가함을 보였고, 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N'-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화 반응성을 보였다(Table 3).

3.4. 2,4'-Bipyridinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 고찰

DMF 용매 하에서 2,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 치환된 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂)를, 산(HCl) 촉매를 첨가하여 온도변화(303, 308, 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. 산 촉매를 첨가한 경우(Table 4), 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 안정 화됨을 알 수 있었다. 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로를 예측할 수 있었다.

또한 산 촉매를 첨가하지 않은 경우(Table 5), 산 촉매를 첨가했을 때와 비교해보면, p-CH₃에서 k 값이 감소하였고, 전자를 받는 치환기 m-Br, m-NO₂에서 k 값이 조금 증가한 것으로 보아, 속도결정 단계에서 산 촉매의 존재가 촉매 작용으로 산화반응 속도를 촉진시키는 역할을 한 것으로 생각된다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우(Table 6), 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(ρ) 값을

Table 5. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} using 2,4'-Bipyridinium Dichromate^{b)}

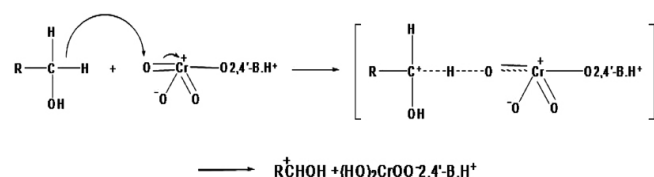
Substituents	Rate constant $10^5 k$ (s^{-1})			ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
	303 K	308 K	313 K			
p-CH ₃	3.99	4.30	5.20	17.40	-250	101.150
H	3.60	4.95	4.50	17.80	-242	102.100
m-Br	2.90	3.35	3.95	19.90	-230	102.700
m-NO ₂	2.70	2.55	3.40	21.20	-226	103.050

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

Table 6. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} using 2,4'-Bipyridinium Dichromate^{b)}

Substituents	Rate constant $10^5 k$ (s^{-1})			ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
	303 K	308 K	313 K			
p-CH ₃	4.20	4.50	5.25	20.80	-250	101.010
H	3.60	4.10	5.00	23.05	-235	102.500
m-Br	2.90	3.10	4.80	25.15	-220	102.700
m-NO ₂	2.70	2.95	3.85	26.20	-215	103.300

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



Scheme 2. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by 2,4'-bipyridinium dichromate.

고찰해 보면, 산 축매를 첨가한 경우 ρ 값은 -0.65로 나타났다. 그러나 산 축매를 첨가하지 않은 경우 ρ 값은 -0.29로 감소하였다. 산 축매를 첨가했을 경우 음의 ρ 값이 증가한 원인은 알코올과 크롬산이 산화반응 과정에서 산 축매 존재에서 양성자가 첨가로 인해, Cr(VI)에 양이온을 안정화 시켜주는 역할을 하였기 때문이다. 이러한 결과로 치환된 벤질 알코올류에 따라 k 값의 차이가 커짐으로 인하여 $-\rho$ 값이 증가하였다. 그러나 산 축매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우 ρ 값은 -0.29로 나타났다. 산 축매를 첨가하지 않고 산화제 농도가 낮은 경우와 차이가 없는 것으로 보아, k 는 산화제의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

결과적으로 음의 값의 Hammett 반응상수(ρ) 값으로 보아 본 실험에서의 반응은 전이상태에서 반응중심의 하전이 반응물에 크게 감소되거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상된다. 그러므로 Scheme 2에서 나타난 것과 같이 첫 번째 단계인 RC^+HOH 가 형성되는 단계의 전이상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조의 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 또한 전이상태 구조는 극성이 큰 용매 계에서 높은 산화반응성을 나타낸 현상을 잘 설명해 준다고 할 수 있다. 그리고 반응중심에 큰 하전을 가지는 전이상태 구조는 극성이 큰 용매 계에서 용매화에 의한 전이상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화에너지가 감소되므로 더 높은 산화반응성을 보이는 것으로 예상된다. 이상과 같은 고찰로부터 2,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 알코올의 산화반응 메카니즘은 Scheme 2와 같이 RC^+HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 반응 메카니즘으로 예상된다.

4. 결 론

2,4'-bipyridinium dichromate를 합성하여 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 여러 가지 용매 하에서 2,4'-bipyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 2,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 실험을 통하여 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다. 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 2,4'-bipyridinium dichromate와 벤질 알코올의 반응에서 최적의 농도비는 2 : 1일 때 가장 좋은 수율(90%)을 얻었고, 반응 시간은 2 h에서 종결됨을 알 수 있었다.
- 2) 여러 가지 용매 하에서 벤질 알코올의 산화반응을 측정된 결과 유전상수(ϵ) 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N'-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화 반응성을 보였다.
- 3) 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정된 결과 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 반응물보다 전이상태인 활성화착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에서 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로임을 알 수 있었다. ρ 값은 -0.65 (303 K)로 나타났다.
- 4) 2,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 알코올의 산화반응 메카니즘은 Scheme 2과 같이 RC^+HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 반응 메카니즘으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. K. K. Banerji, *Indian J. Chem.*, **17A**, 300 (1979).
2. K. K. Banerji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 1767 (1988).
3. J. F. Kuo, *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 and B. Kuotsu, *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. I. S. Koo, J. S. Kim, and S. K. An, *J. Korean Chem. Soc.*, **43**, 527 (1999).
11. R. Tayebee, *J. Korean Chem. Soc.*, **52**, 23 (2008).
12. R. Y. Sung, H. Choi, and I. S. Koo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 1579 (1988).
13. Y. S. Kim, H. Choi, and I. S. Koo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3279 (2010).