

## Cr(VI)-6-Methylquinoline을 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응과 속도론에 관한 연구

박영조 · 김영식<sup>†</sup>

강원대학교 교양학부

(2015년 2월 12일 접수, 2015년 3월 17일 심사, 2015년 4월 8일 채택)

### A Study for Kinetics and Oxidation Reaction of Substituted Benzyl Alcohols Using Cr(VI)-6-Methylquinoline

Young Cho Park and Young Sik Kim<sup>†</sup>

The School of General Studies, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 245-711, Korea  
(Received February 12, 2015; Revised March 17, 2015; Accepted April 8, 2015)

#### 초 록

6M HCl 용매 하에서 6-메틸퀴놀린과 chromium(VI) trioxide의 반응을 통하여 6-MQCC(크롬(VI)-6-메틸퀴놀린) 착물을 합성하였다. 적외선분광광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 6-MQCC을 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정할 결과, 용매의 유전상수 값이 증가함에 따라 반응수율이 증가했다. 그 순서는 DMF > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센이었다. 산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매를 이용한 DMF 용매 하에서, 6-MQCC은 벤질 알코올(H)과 그의 유도체들(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>)을 효과적으로 산화시켰다. 전자받개 그룹들은 반응속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰고, Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값은 -0.69 (308 K)이었다. 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어났다.

#### Abstract

6-MQCC (Cr(VI)-6-methylquinoline) complex was synthesized by the reaction of 6-methylquinoline with chromium(VI) trioxide in 6 M HCl. The structure was characterized using IR (Infrared Spectroscopy) and ICP (Inductively Coupled Plasma) analysis. The oxidation of benzyl alcohol using 6-MQCC in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant, in descending order of DMF > acetone > chloroform > cyclohexene. In the presence of DMF solvent with acidic catalyst such as sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution), 6-MQCC oxidized benzyl alcohol (H) and its derivatives (p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>) were effectively oxidized. Electron-donating substituents accelerated the reaction rate, whereas electron acceptor groups retarded the reaction rate. The Hammett reaction constant ( $\rho$ ) was -0.69 (308 K). The observed experimental data was used to rationalize the fact that the hydride ion transfer occurred at the rate-determining step.

**Keywords:** 6-MQCC, substituted benzyl alcohol, Hammett reaction constant ( $\rho$ ), hydride ion transfer, rate-determining step

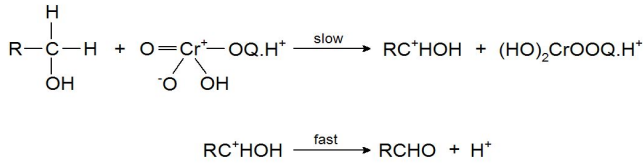
## 1. 서 론

알코올의 산화제로 가장 많이 사용한 시약은 크롬(VI)-계열의 전이 금속이었다. 그러나 이 시약은 일차 알코올의 산화제로 사용했을 경우, 생성되는 알데히드가 더욱 산화되어 카르복시산이 되므로 유기성인 순수 알데히드를 얻기가 힘들었고, 보통 수용성이며 유기용매에 불용성이어서 산화반응을 수용액에서 수행해야 하는 용매의 선택에 제한점이 있다. 산화반응 과정에서 크롬산의 에스테르화 반응이 쉽게

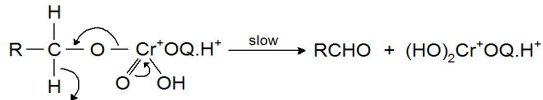
분해되어 정확한 메커니즘은 분명치가 않다. 그러므로 유기 용매에 잘 용해되고, 일차 알코올을 알데히드까지만 산화시키는 산화제의 제조와 그에 따르는 메커니즘 규명이 필요하다.

또한 한 분자 내에 여러 가지 히드록시기 존재할 때 특정 히드록시기만을 선택적으로 산화시키는 산화제에 대해 많은 연구[1]가 이루어지고 있으나, 어떤 산화제들은 합성하기가 어렵고 또한 특정 히드록시기에 대해 완전한 선택적 산화제라 볼 수 없다. 그러므로 합성하기가 비교적 쉽고, 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올 및 이차 알코올 위치의 히드록시기가 존재하고 있을 때, 특정 히드록시기만을 선택적으로 카르보닐 화합물로 전환시키는 산화제가 필요하다. 이러한 선택적인 산화제는 한 분자 내의 다른 히드록시기만을 보호했다가 원래대로 전환시키는 번거로운 과정을 줄일 수 있고, 분리정제에 따른 수율감소와 시간을 줄일 수 있어서 알코올류를 포함한 탄소-탄소 결합형성 화합물들에게 유용하게 이용될 수 있다.

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kangwon National University,  
The School of General Studies, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do  
245-711, Korea  
Tel: +82-33-570-6615 e-mail: jameskim@kangwon.ac.kr



Scheme I



Scheme II

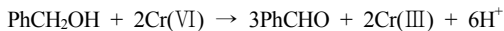
Figure 1. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by Q (quinolinium dichromate).

크롬(VI)-계열의 시약을 이용한 알코올의 산화제로 보고된 연구를 보면, Davis 등[2-3]은 pyrazinium-N-oxide chlorochromate (PzOCC), tripyridinium hydrochloride chlorochromate (TPCC) 및 naphthyrindinium dichromate (NapDC), pyridinium chlorochromate (PCC), bipyridinium chlorochromate (BPCC)를 합성하여 분광학적 구조를 확인하고, 일차 및 이차 알코올류와 산화반응시킨 결과, PzOCC와 PCC에서 높은 수율을 얻었다고 보고하였다.

산화반응과정의 메커니즘에 관한 보고된 연구를 보면, Banerji 등[4]은 ethyl chloro-carbamate (ECC)를 이용하여 벤질 및 치환벤질 알코올류의 산화에 대해 반응속도 연구 및 메커니즘을 제시하였다.



Mahanti 등[5-7]은 DMF 용매 하에서 quinolinium dichromate를 이용한 치환 벤질알코올류의 산화반응속도론 실험에서 생성물인 벤즈알데히드에서의 더 이상의 산화는 진행되지 않음을 보였다.



또한 그들은 quinolinium dichromate (Q)를 이용하여 벤질 알코올류를 산화 반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메커니즘을 Figure 1 (Scheme I, II)에 제시하였다. 보고한 반응경로의 메커니즘을 고찰해보면, Scheme I에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H<sup>+</sup>) 전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온의 생성되는 경로이고, Scheme II에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스테르가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 γ-위치인 Cr(VI)에 양이온이 생성된다.

본 연구에서는 유기합성 과정에서 응용범위가 넓고 안정한 알코올류의 산화제를 개발하기 위하여 크롬(VI)-헤테로고리 착물인 6-MQCC (크롬(VI)-6-메틸퀴놀린)을 합성하였고, 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 또한 여러 가지 용매 하에서 6-MQCC를 이용하여 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사하였으며, DMF 용매 하에서 6-MQCC를 이용하여 치환 벤질 알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>)의 산화반응 속도 실험을 하였다. 그리고 열역학적 성질(ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>, ΔG<sup>‡</sup>)과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값 등에서 산화반응 과정의 메커니즘을 고찰하였다.

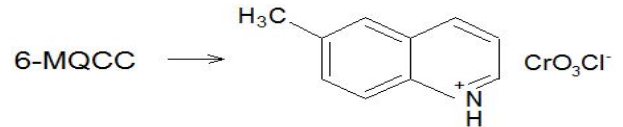


Figure 2. 6-MQCC.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 분석기기

실험에 사용한 6-methylquinoline, chromium(VI)trioxide, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 치환 벤질 알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>), 알데히드류, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich사의 HPLC (High Performance Liquid Chromatograph)급 시약을 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 8103 측정기기를 사용하여 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. Cr 정량은 ICP (Inductively Coupled Plasma) Thermo Jarrell Ash USA, C, H, N, O 함량은 Elemental Analysis (Vario E L : Germany), IR (Infrared Spectroscopy) 측정은 ATI-Mattson사의 Research series 1을 사용하여 측정하였다. GC (Gas Chromatography) 측정은 Varian 3400으로, capillary column : DB-5 (30 m × 0.253 mm), DB-WAX (30 m × 0.253 mm), DB-1 (30 m × 0.253 mm), carrier gas로 N<sub>2</sub>를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 6-MQCC(크롬(VI)-6-메틸퀴놀린) 합성

6 M HCl 용매 하에서 chromium(VI)trioxide, 5.00 × 10<sup>-2</sup> mole을 녹인 다음 ice bath에서 5 °C 이하로 유지하면서 6-methylquinoline 5.00 × 10<sup>-2</sup> mole을 서서히 가하면서 교반시켜 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색 고체인 6-MQCC(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl) 57%를 얻었다. 그 구조식은 Figure 2에 나타냈으며, 녹는점은 120~122 °C이었다. 보고된 문헌[2-3]에서 본 실험과 유사한 크롬(VI)-착물 [(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]인 경우 녹는점은 140~142 °C을 보였다.

### 2.3. 6-MQCC를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

6-MQCC (2.00 × 10<sup>-2</sup> mole)과 벤질 알코올(1.00 × 10<sup>-2</sup> mole)을 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등의 용매 5 mL에 각각 반응시켰다[8-11]. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다.

### 2.4. 6-MQCC를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도

6-MQCC를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 과정에서 치환 벤질 알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차 반응으로 진행시켰다.

6-MQCC (5.00 × 10<sup>-3</sup> mole)가 함유된 DMF (5 mL) 용매 하에서 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 치환 벤질 알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>) 각각을 5.00 × 10<sup>-2</sup> mole 첨가한 후, 용액 전체에 산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매 농도가 5.00 × 10<sup>-2</sup> mole 되게 신속하게 가한 다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다[12-15]. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ<sub>max</sub>) 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[6-MQCC]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>, ΔG<sup>‡</sup>와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

Table 1. Elemental Analysis of 6-MQCC

Complex (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NHCrO <sub>3</sub> Cl)	Elemental [%]				
	C	H	N	O	Cr
Calculated	42.97	3.72	5.01	29.76	18.80
Found	42.53	3.56	4.93	29.95	18.51

Table 2. Summarized Results of Oxidation of Benzyl Alcohol Using 6-MQCC in Various Solvents<sup>a)</sup>

Solvents	$\epsilon^b$ at 25 °C	Yield of benzaldehyde (%) <sup>c)</sup>	Time (h)
Cyclohexene	2.22	29	1.5
1,4-dioxane	2.21	33	1.7
Carbontetrachloride	2.24	57	1.5
Chloroform	4.81	81	1.9
Dichloromethane	8.93	87	1.8
Acetone	20.70	90	1.6
DMF	37.00	94	2.0

<sup>a)</sup> Benzyl alcohol (1.00 × 10<sup>-2</sup> mole) and 6-MQCC (2.00 × 10<sup>-2</sup> mole) were combined in various solvents and then the mixtures were stirred at room temperature.

<sup>b)</sup> Dielectric constant.

<sup>c)</sup> Yields were calculated on the basis of GC data.

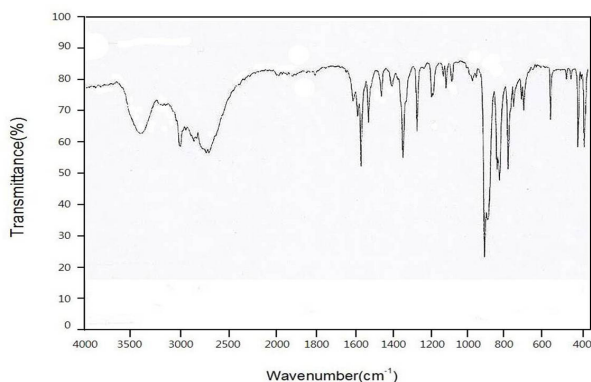


Figure 3. IR spectrum of 6-MQCC.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 6-MQCC(크롬(VI)-6-메틸퀴놀린) 합성 고찰

6-MQCC(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl)의 적외선 스펙트럼(IR)을 Figure 3에 나타내었다. 적외선 스펙트럼을 고찰해보면,  $\nu_{\text{asym}}(\text{Cr-O})$ : 960, 940 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{sym}}(\text{Cr-O})$ : 900 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Cr-Cl})$ : 440 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{N-H})$ : 3450 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-H})$ : 3050 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=C})$ : 1650 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{N-H})$ : 1540 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-H})$ : 1400 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-N})$ : 1200 cm<sup>-1</sup> 흡수 peak가 나타났다. 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었고, 원소분석에서는 이론값과 측정값이 잘 일치함을 보였다.

본 실험과 유사한 크롬(VI)-헤테로고리 착물 계열의 적외선 스펙트럼(IR)과 원소분석을 비교해 본 결과 잘 일치하였고, 참고문헌[2-3] 값등으로부터 고찰해본 결과 크롬(VI)-헤테로고리 착물 계열인 6-MQCC가 합성됨을 확인하였다.

#### 3.2. 6-MQCC를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등의 용매 하에서, 6-MQCC를 이용하여 벤질 알코올을 각각 산화반응 시켰다. 생성된, 알데히드의 수율을 GC로 분석하여, 최

대 수율이 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였고, Table 2에 나타내었다.

GC 크로마토그램에서 벤즈알데히드 표준물질과 벤질 알코올의 산화반응 시 생성되는 벤즈알데히드를 비교하였다.

6-MQCC은 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, DMF 등에는 모두 용해되었다. DMF > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 순으로 높은 수율의 벤즈알데히드로 전환되었다.

#### 3.3. 6-MQCC을 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 고찰

DMF 용매 하에서, 6-MQCC를 이용하여 치환 벤질 알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>)를 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매를 첨가하여, 각각 반응시켜 Arrhenius 속도식[16]에서 속도상수(k),  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  값을 계산하였고, 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값[16]을 계산하였다.

Table 3은 6-MQCC를 이용하여 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정한 결과로서 Arrhenius 속도식에 맞는 직선성을 보였고, k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>에서 k 값이 증가하였다.  $\Delta H^\ddagger$ 가 양의 값을,  $\Delta S^\ddagger$ 가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 전이 상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. 그리고  $\Delta G^\ddagger$ 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에 산화반응 과정의 메커니즘이 같은 경로임을 예측할 수 있었다.

속도자료를 이용한 Hammett 도식로부터 구한 반응상수( $\rho$ ) 값을 고찰해 보면, Figure 4에서 나타낸 바와 같이 산 촉매 첨가 하에서  $\rho$  값은 -0.69 (308 K)로 나타났다.

산 촉매를 첨가한 경우 음(-)의  $\rho$  값의 원인은 알코올과 크롬산의 산화반응 과정에서 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가되므로 인해, 크롬(VI)에 양이온을 안정화 시켜주는 역할을 하였기 때문이다. 이러한 결과로 치환된 벤질 알코올류에 따라 반응속도 상수의 값이 커짐으로 인하여 - $\rho$  값이 증가하였다. 결과적으로 - $\rho$  값으로 보아 본 실험에서의 반응은 전이 상태에서 반응중심의 하전이 반응물에 크게 감소되

Table 3. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols<sup>a)</sup> Using 6-MQCC<sup>b)</sup> in the Presence of Acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>c)</sup>

Substituents	Rate constant 10 <sup>5</sup> k(s <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )
	303 K	308 K	313 K			
p-OCH <sub>3</sub>	5.95	6.9	9.20	35.0	-109	71.3
m-CH <sub>3</sub>	5.62	6.62	9.15	38.6	-107	70.8
H	3.98	4.99	6.06	28.2	-135	70.1
m-OCH <sub>3</sub>	3.25	4.27	6.02	40.3	-97	71.9
m-Cl	2.43	2.93	5.01	48.9	-80	73.4
m-NO <sub>2</sub>	1.20	1.16	2.19	47.2	-75	75.2

a)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole, b)  $5.00 \times 10^{-3}$  mole, c)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole

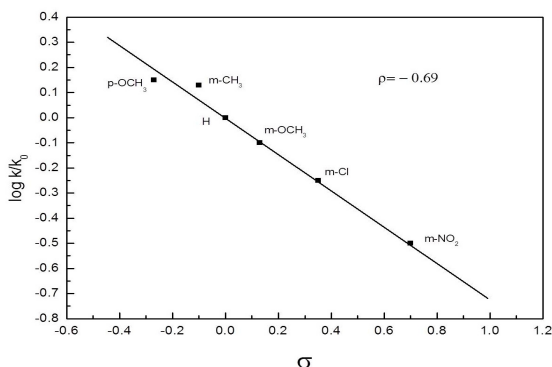


Figure 4. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-MQCC<sup>b)</sup> in the presence of acid(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>c)</sup> at 308 K.

a)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole, b)  $5.00 \times 10^{-3}$  mole, c)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole.

거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상되어, 보고된 문헌에서 Mahanti 등[5-7]이 제시한 Figure 1의 두 메커니즘 중 Scheme II와 같은 E2 제거반응 보다는 Scheme I의 반응으로 진행될 것으로 예상된다. 그러므로 Scheme I에서 첫 번째 단계인 RC<sup>+</sup>HOH가 형성되는 단계의 전이상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조는, 본 실험에서 Figure 5와 같은 메커니즘으로 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 용매계에서 용매화에 의한 전이상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화 에너지가 감소되므로 더 높은 산화반응성을 보이는 것으로 설명이 가능하다.

이상과 같은 관찰로부터 6-MQCC을 이용한 알코올의 산화반응 메커니즘은 Figure 5와 같이 RC<sup>+</sup>HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메커니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.

#### 4. 결 론

1. 6-MQCC(크롬(VI)-6-메틸퀴놀린)를 합성하여, 적외선 스펙트럼(IR), 원소분석, 참고문헌[2-3] 값 등으로부터 6-MQCC의 합성됨을 확인하였다.

2. 여러 가지 용매 하에서 6-MQCC를 이용한 벤질 알코올의 산화반응을 측정할 결과 유전상수 값이 큰 용매 순서인 DMF > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 순으로 높은 수율의 벤즈알데히드로 전환되었다.

3. 온도변화에 따른 산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매 존재 하에서 6-MQCC를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정 결과, Hammett 반응상수

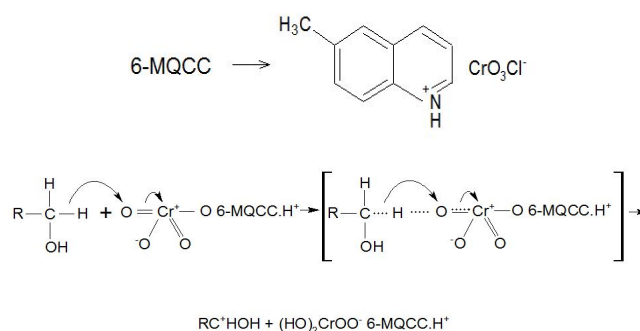


Figure 5. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by 6-MQCC.

( $\rho$ ) 값은 -0.69 (308 K)이었다.

4. Mahanti 등[5-7]은 quinolinium dichromate (Q)를 이용하여 벤질 알코올류를 산화 반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메커니즘을 Figure 1 (Scheme I, II)에 제시하였다. 두 메커니즘 중 Scheme II 보다는 Scheme I의 반응으로 진행될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Cr(VI)-6-methylquinoline (6-MQCC)를 이용하여 벤질 알코올류를 산화 반응시켜 Figure 5와 같은 메커니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 이 메커니즘은 Mahanti 등의 연구한 메커니즘 Scheme I과 유사한 반응경로이다.

#### 감 사

본 논문은 2014년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호 : 220140061).

#### References

1. S. K. Bae, Selective Oxidation of Alcohols with Compounds of Chromium(VI) and Heterocyclic Bases, D. Sc. Thesis, Yonsei University (1986).
2. H. B. Davis, R. M. Sheets, and W. W. Pandler, High Valent Chromium Heterocyclic Complexes-II: New Selective and Mild Oxidants, *Heterocycles*, **22**, 2029-2035 (1984).
3. M. R. Pressprich, R. D. Willett, and H. B. Davis, Preparation and Crystal Structure of Dipyrzinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form CrnO<sub>3n+12</sub><sup>-</sup>, *Inorg. Chem.*, **27**, 260-264 (1988).
4. K. K. Banerji, Kinetic Study of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Ethyl Chlorochromate, *Bull. Chem. Soc.*

- Japan*, **61**, 1767-1771 (1988).
5. M. K. Mahanti and D. Dey, Kinetics of Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Quinolinium Dichromate, *J. Org. Chem.*, **55**, 5848-5850 (1990).
  6. M. K. Mahanti, B. Kuotsu, and E. Tiewsoh, Quinolinium Dichromate Oxidation of Diols: A Kinetics Study, *J. Org. Chem.*, **61**, 8875-8877 (1996).
  7. M. K. Mahanti, Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2322 (1994).
  8. G. D. Yadav, Mechanistic and Kinetic Investigation of Liquid-Liquid Phase Transfer Catalyzed Oxidation of Benzyl Chloride to Benzaldehyde, *J. Phys. Chem.*, **101**, 36-48 (1997).
  9. I. S. Koo, J. S. Kim, and S. K. An, Kinetic Studies on Solvolyses of Substituted Cinnamoyl Chlorides in Alcohol-Water Mixture, *J. Korean Chem. Soc.*, **43**, 527-534 (1999).
  10. R. Tayebee, Simple Heteropoly Acids as Water Tolerant Catalysts in the Oxidation of Alcohols with 34% Hydrogen Peroxide, A Mechanistic Approach, *J. Korean Chem. Soc.*, **52**, 23-29 (2008).
  11. Y. S. Kim, H. Choi, and I. S. Koo, Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Substituted-2,6-dinitrochlorobenzene with Benzylamines in MeOH-MeCN Mixtures, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3279-3282 (2010).
  12. M. K. Mahanti, Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).
  13. G. D. Yadav, Mechanistic and Kinetic Investigation of Liquid-Liquid Phase Transfer Catalyzed Oxidation of Benzyl Chloride to Benz aldehyde, *J. Phys. Chem.*, **101**, 36-40 (1997).
  14. M. K. Mahanti, Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2324 (1994).
  15. M. K. Mahanti, Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).
  16. Richard D. Gilliom, *Introduction to Physical Organic Chemistry*, 169-250, Addison-Wesley Educational Publishers Inc, USA (1970).