

(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응과 반응속도에 관한 연구

박영조 · 김영식[†] · 김수중^{*}

강원대학교 교양학부, *한라대학교 신소재화학공학과
(2017년 7월 4일 접수, 2017년 8월 7일 심사, 2017년 9월 4일 채택)

A Study for Kinetics and Oxidation Reaction of Substituted Benzyl Alcohols Using (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇

Young Cho Park, Young Sik Kim[†], and Soo Jong Kim^{*}

The School of General Studies, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, Korea

*Department of Advanced Materials & Chemical Engineering, Halla University, 28 Halladaegil, Wonju, Gangwon-do 26404, Korea

(Received July 4, 2017; Revised August 7, 2017; Accepted September 4, 2017)

초 록

4,4'-비피리딘과 크롬(VI) 산화물을 반응시켜 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇을 합성하였다. 적외선분광도법(FT-IR)과 원소분석으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇을 이용하여 벤질알코올의 산화반응을 측정할 결과, 용매의 유전상수 값이 증가함에 따라 반응수율이 증가했다. 그 순서는 DMF (N,N'-디메틸포름아미드) > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센이었다. H₂SO₄ 촉매를 이용한 DMF 용매 하에서, (C₁₀-H₈N₂H)₂Cr₂O₇은 벤질알코올(H)과 그의 유도체들(p-OCH₃, m-CH₃, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)을 효과적으로 산화시켰다. 전자받개 그룹들은 반응속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰고, Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.70 (308 K)이었다. 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어났다.

Abstract

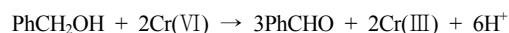
(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ was synthesized by reacting 4,4'-bipyridine and chromium (VI) trioxide. The structure of the product was characterized with FT-IR (infrared spectroscopy) and elemental analysis. The oxidation of benzyl alcohol using (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the solvent dielectric constant, in the order of DMF (N,N'-dimethylformamide) > acetone > chloroform > cyclohexane. In the presence of DMF, an acidic catalyst such as H₂SO₄ (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ oxidized benzyl alcohol (H) and its derivatives (p-OCH₃, m-CH₃, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂). Electron donating substituents accelerated the reaction rate, whereas electron acceptor groups retarded the reaction rate. Hammett reaction constant (ρ) was -0.70 (308 K). The observed experimental data were used to rationalize the hydride ion transfer in the rate determining step.

Keywords: substituted benzyl alcohol, Hammett reaction constant (ρ), hydride ion transfer

1. 서 론

크롬(VI) 산화물은 크롬(VI)의 유도체로서 산화제로 널리 이용되며, 크롬(VI)-착물의 시약을 이용한 산화제 관한 연구를 보면, Davis 등 [1-2]은 pyrazinium-N-oxide chlorochromate (PzOCC), tripyridinium hydrochloride chlorochromate (TPCC), naphth yridinium dichromate (NapDC), pyridinium chlorochromate (PCC), bipyridinium chlorochromate (BPCC)를 합성하였다.

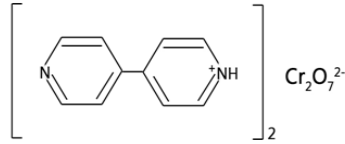
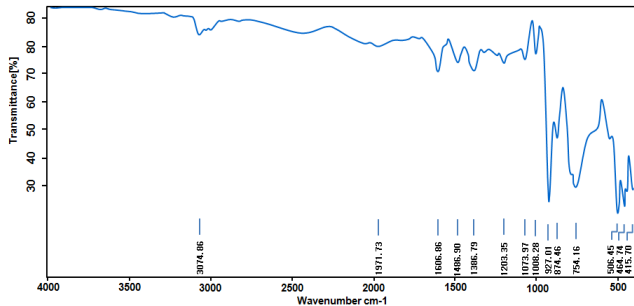
산화반응과정의 메카니즘에 관한 보고된 연구를 보면, Mahanti 등 [3-6]은 quimolini-um dichromate를 이용한 치환 벤질알코올류의 산화 반응속도론 실험에서 생성물인 벤즈알데히드에서의 더 이상의 산화는 진행되지 않음을 보였다.



Mahanti 등은 quinolinium dichromate를 이용하여 styrene과 치환된 styrene의 산화분열 및 불포화 산의 산화분열에 대한 반응속도와 메카니즘을 고찰하였다. 그리고 quimolinium dichromate를 이용한 디올의 산화에 대한 속도론적 연구에서 이들 메카니즘 경로가 크롬산 에스테르의 비고리 중간체 형성을 포함한 후 분해됨을 보였다.

Mahanti 등은 quinolinium dichromate를 이용하여 치환 벤질알코올 류를 산화 반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메카니즘을 제시하

[†] Corresponding Author: Kangwon National University,
The School of General Studies, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do
25913, Korea
Tel: +82-33-570-6615 e-mail: jameskim@kangwon.ac.kr

Figure 1. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$.Figure 2. IR spectrum of $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$.

었다. 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H^+) 전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α -위치 탄소에 양이온의 생성되는 경로와, 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스테르가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 γ -위치인 크롬(VI)에 양이온이 생성되는 경로이다.

본 연구에서는 이러한 산화제를 연구하기 위하여, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 합성하여 적외선분광광도법과 원소분석으로 구조를 확인하였고, 다음과 같은 실험을 하였다.

1. 산화반응성을 확인하기 위하여, 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 용매 하에서, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 벤질알코올의 산화 반응성을 각각 조사하였으며, DMF 용매 하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올류의 산화반응성을 각각 조사하였다.

2. 산화반응과정의 메커니즘을 고찰하기 위하여, DMF 용매 하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 치환벤질알코올류(p - OCH_3 , m - CH_3 , H , m - OCH_3 , m - Cl , m - NO_2)의 산화반응 속도 실험을 하였고, 열역학적 성질(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수 값 등에서 산화반응 과정의 정확한 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

크롬(VI) 트리산화물, 4,4'-비피리딘, 알코올류, 알데히드류 및 케톤류, 치환벤질알코올류, 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등은 Aldrich Chem. Co.의 제품 시약을 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 8103, Cr 분석은 X-Ray Fluorescence Spectrometer (ZSX-100e), C,H,N,O 분석은 Elemental Analyzer (FlashEA 1112), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Vertex 70), GC (Gas Chromatography)측정은 Varian 3400으로, capillary column: DB-5 (30 m \times 0.253 mm), DB-WAX (30 m \times 0.253 mm), DB-1 (30 m \times 0.253 mm), carrier gas로는 N_2 를 사용하여 측정하였다.

2.2. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 합성

6M HCl 수용액에 5.00×10^{-2} mole의 크롬(VI) 산화물을 녹인 다음,

Table 1. Elemental Analysis of $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$

| Complex | Elemental (%) | | | | |
|------------|---------------|------|-------|-------|-------|
| | C | H | N | O | Cr |
| Calculated | 45.27 | 3.42 | 10.56 | 21.14 | 19.61 |
| Found | 44.24 | 2.97 | 10.27 | 22.94 | 19.59 |

ice bath에서 $5^\circ C$ 이하로 유지시킨다. 이 혼합물에 5.00×10^{-2} mole의 4,4'-비피리딘을 서서히 가하면서 교반시켜 생성된 결정물을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색 고체인 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 62% 수율을 얻었다[1-2].

2.3. 여러 가지 용매 하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질알코올의 산화반응

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ (2.00×10^{-2} mole)과 벤질알코올(1.00×10^{-2} mole)을 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등의 용매 5 mL에 각각 반응시켰다[7-11]. GC로 측정된 최대 수율 값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간으로 하였다.

2.4. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올류의 산화반응

DMF (5 mL) 용매 하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ (2.00×10^{-2} mole)과 벤질알코올, 신나밀알코올, 데실알코올, 1-도데칸올, 4-데칸올을 각각 1.00×10^{-2} mole을 실온에서 반응시켰다[7-11]. GC로 측정된 최대 수율 값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간으로 하였다.

2.5. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 치환벤질알코올류의 산화반응속도

DMF (5 mL) 용매 하에서, 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ (5.00×10^{-3} mole)와 치환벤질알코올류(p - OCH_3 , m - CH_3 , H , m - OCH_3 , m - Cl , m - NO_2) 각각 5.00×10^{-2} mole 첨가한 후, 촉매로 H_2SO_4 5.00×10^{-2} mole을 신속히 용액에 첨가한 후, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다[3-6]. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ_{max}) 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 $\log[(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7]$ 를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 합성 고찰

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 구조식은 Figure 1에 나타냈으며, 녹는점은 $131-133^\circ C$ 이었다. 보고된 문헌[1-2]에서 본 실험과 유사한 크롬(VI)-착물 $[(C_8H_6N_2H)_2Cr_2O_7]$ 인 경우 녹는점은 $140-142^\circ C$ 를 보였다.

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 적외선 스펙트럼(FT IR)을 Figure 2에 나타내었다. 적외선 스펙트럼을 고찰해보면, $\nu_{asym.}$ (Cr-O)은 $1079, 1000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서, $\nu_{sym.}$ (Cr-O)은 920 cm^{-1} 부근에서, ν Cr-O-Cr $870, 750\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 흡수 peak가 나타났고, ν (N-H)은 3070 cm^{-1} 부근에서, ν (C-H)은 3010 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났으며, ν (C=C)은 1606 cm^{-1} , ν (N-H) peak는 1486 cm^{-1} , ν (C-H) peak는 1386 cm^{-1} , ν (C-N)은 1203 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났다.

원소분석 결과는 Table 1에 나타내었고, 원소분석에서는 이론값과 측정값이 잘 일치함을 보였다.

Table 2. Summarized Results of Oxidation of Benzyl Alcohol Using (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ in DMF^{a)}

| Solvents | ϵ^b at 25 °C | Yield of benzaldehyde (%) ^{c)} | Time (h) |
|----------------------|-----------------------|---|----------|
| cyclohexene | 2.22 | 31 | 1.4 |
| 1,4-dioxane | 2.21 | 36 | 1.5 |
| carbon tetrachloride | 2.24 | 59 | 1.5 |
| chloroform | 4.81 | 78 | 2.0 |
| dichloromethane | 8.93 | 84 | 1.9 |
| acetone | 20.70 | 93 | 1.5 |
| DMF | 37.00 | 96 | 2.0 |

^{a)} Benzyl alcohol (1.00 × 10⁻² mole) and (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ (2.00 × 10⁻² mole) were combined in various solvents and then the mixtures were stirred at room temperature.

^{b)} Dielectric constant.

^{c)} Yields were calculated on the basis of GC data.

Table 3. Oxidation of Benzyl, Allyl, Primary and Secondary Alcohols Using (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ in DMF^{a)}

| Hydroxy compounds | Carbonyl compounds | Yield (%) ^{b)} | Time (h) |
|-------------------|--------------------|-------------------------|----------|
| benzyl alcohol | benzaldehyde | 96 | 2.0 |
| cinnamyl alcohol | cinnamaldehyde | 95 | 2.0 |
| decyl alcohol | decyl aldehyde | 80 | 1.0 |
| 1-dodecanol | 1-dodecanal | 76 | 1.0 |
| 4-decanol | 4-decanone | 85 | 2.1 |

^{a)} Alcohols (1.00 × 10⁻² mole) and (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ (2.00 × 10⁻² mole) were combined in DMF and then the mixtures were stirred at room temperature.

^{b)} Yields were calculated on the basis of GC data.

Table 4. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇^{b)} in the Presence of H₂SO₄^{a)}

| 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-OCH ₃ | 5.98 | 6.99 | 9.71 | 35.2 | -104 | 71.8 |
| m-CH ₃ | 5.74 | 6.65 | 9.37 | 40.1 | -101 | 72.1 |
| H | 3.94 | 4.90 | 7.01 | 30.6 | -127 | 70.6 |
| m-OCH ₃ | 3.45 | 4.27 | 6.49 | 40.8 | -93 | 71.9 |
| m-Cl | 2.62 | 2.91 | 4.89 | 50.2 | -80 | 71.5 |
| m-NO ₂ | 1.39 | 1.86 | 2.83 | 47.4 | -77 | 75.2 |

^{a)} 5.00 × 10⁻² mole.

^{b)} 5.00 × 10⁻³ mole.

본 실험과 유사한 크롬(VI)-헥세로고리 착물 계열의 적외선 스펙트럼과 원소분석을 비교해 본 결과 잘 일치하였고, 참고문헌[1-2] 값 등으로부터 고찰해본 결과 (C₁₀H₈-N₂H)₂Cr₂O₇가 합성됨을 확인하였다.

3.2. 여러 가지 용매 하에서 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇를 이용한 벤질알코올의 산화 반응성 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 용매 하에서, (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇와 벤질알코올을 각각 산화반응 시켰다. 생성된, 알데히드의 수율은 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였고, Table 2에 나타내었다.

GC 크로마토그램에서 벤즈알데히드 표준물질과 벤질알코올의 산화반응 시 생성되는 벤즈알데히드를 비교하였다.

(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇은 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, DMF에는 모두 용해되었다. DMF > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 순으로 높은 수율의 벤즈알데히드로 산화시켰다.

3.3. (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇를 이용한 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올류의 산화반응성 고찰

DMF 용매 하에서, (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇와 벤질알코올, 신나밀알코올, 테실알코올, 1-도데칸올, 4-데칸올을 각각 산화반응 시켰다. 생성된, 알데히드와 케톤의 수율은 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 구하였고, Table 3에 나타내었다. GC 크로마토그램에서 각 알코올의 알데히드와 케톤의 표준물질과 산화반응 시 생성되는 알데히드와 케톤을 비교하였다.

Table 3에서 나타낸 바와 같이 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇은 벤질알코올 96%, 알릴알코올(신나밀알코올) 95%, 일차알코올(테실알코올, 1-도데칸올) 80, 76%의 알데히드로 산화시켰고, 이차알코올(4-데칸올) 85%의 케톤으로 산화시켰다.

3.4. (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇를 이용한 치환벤질알코올류의 산화반응 속도 고찰

DMF 용매 하에서, (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇를 이용하여 치환벤질알코올류(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)를 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 H₂SO₄ 촉매를 첨가하여 각각 반응시켰다. Arrhenius 속도 식에서 속도상수(k), ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 값을 계산하였고, 치환

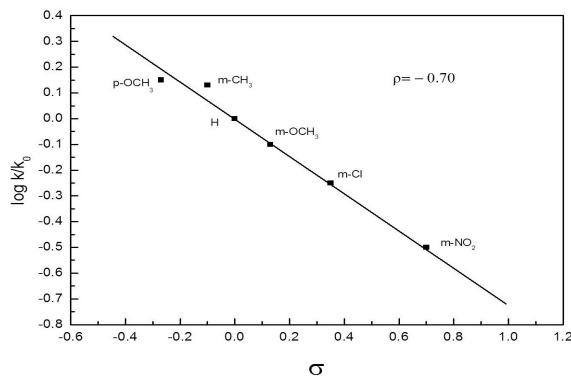


Figure 3. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ ^{b)} in the presence of H_2SO_4 ^{a)} at 308 K. a) 5.00×10^{-2} mole. b) 5.00×10^{-3} mole.

기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

Table 4에서 산화반응 속도를 측정된 결과, k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-OCH₃, m-CH₃에서 k 값이 증가하였다. ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 얻었다.

Hammett 도시로부터 구한 반응상수(ρ) 값은 Figure 3에서 나타낸 바와 같이 ρ 값은 -0.70 (308 K)로 나타났다. 음(- ρ)의 값의 원인은 알코올과 크롬산의 산화반응 과정에서 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가되므로 인해, 크롬(VI)에 양이온을 안정화 시켜주는 역할을 하였기 때문이다. - ρ 값으로 보아 본 실험에서의 반응은 전이 상태에서 반응 중심의 하전이 반응물에 크게 감소되거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상된다. 보고된 문헌에서 Mahanti 등[3-6]이 제시한 문헌을 참고하여, 본 실험의 Figure 4 메카니즘은 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H⁺) 전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α -위치 탄소에 양이온의 생성되고, RC⁺HOH가 형성되는 단계의 전이 상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조의 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다.

이상과 같은 고찰로부터 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 이용하여 알코올의 산화반응 메카니즘은 Figure 4와 같이 RC⁺HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.

4. 결 론

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 합성하여 적외선 스펙트럼과 원소분석으로 합성됨을 확인하였고, 이를 산화제로 이용하여 알코올류의 산화반응성과 반응속도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여러 가지 용매 하에서 벤질알코올의 산화반응은 유전상수 값이 큰 순서인, DMF > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 순으로 산화반응성이 높았다.

2. DMF 용매 하에서, 알코올류의 산화반응성을 조사한 결과, 벤질알코올, 알릴 알코올, 일차알코올 및 이차알코올을 76%-96%로 산화시켰다.

3. DMF 용매 하에서 치환벤질알코올류의 산화반응속도 측정된 결과, Hammett 반응상수 값은 -0.70 (308 K) 나타났다. 알코올과 크롬산이 반응할 때 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나 활성화 상태에서 알코올의 α -위치 탄소에 양이온의 생성되는 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다.

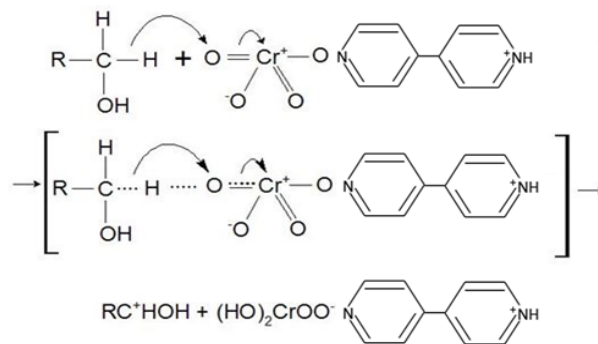


Figure 4. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$.

감 사

본 논문은 “2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-201510094)”.

References

- 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).
- 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 $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$, *Inorg. Chem.*, **27**, 260-264 (1988).
- M. K. Mahanti and D. Dey, Kinetics of Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Quinolinium Dichromate, *J. Org. Chem.*, **55**, 5848-5850 (1990).
- M. K. Mahanti, Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).
- M. K. Mahanti, Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2322 (1994).
- M. K. Mahanti, B. Kuotsu, and E. Tiewsoh, Quinolinium Dichromate Oxidation of Diols: A Kinetics Study, *J. Org. Chem.*, **61**, 8875-8877 (1996).
- R. Tayeb, 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).
- 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).
- T. J. Cho and K. S. Yoo, Synthesis of Pd/TiO₂ Catalyst for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 281-285 (2014).
- K. W. Kim, S. M. Lee, and S. C. Hong, A Study on Characterization for Catalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide Over Mn/TiO₂ Catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 474-480 (2014).
- T. J. Cho and K. S. Yoo, Preparation of Pd/TiO₂ Catalyst Using Room Temperature Ionic Liquids for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 351-355 (2015).