

크롬(VI)-피라진 착물을 이용한 알코올류의 산화반응과 메카니즘

박영조 · 김영식[†]

강원대학교 교양학부
(2015년 11월 8일 접수, 2015년 12월 31일 심사, 2016년 1월 8일 채택)

Mechanism for the Oxidation Reaction of Alcohols Using Cr(VI)-Pyrazine Complex

Young Cho Park and Young Sik Kim[†]

The School of General Studies, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, Korea
(Received November 8, 2015; Revised December 31, 2015; Accepted January 8, 2016)

초 록

6M HCl 용매 하에서 피라진과 chromium (VI) trioxide의 반응을 통하여 PZCC (크롬 (VI)-피라진 착물)을 합성하였다. 적외선분광광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 PZCC을 이용하여 벤질알코올의 산화반응을 측정할 결과, 용매의 유전상수 값이 증가함에 따라 반응수율이 증가했다. 그 순서는 N,N'-디메틸포름아미드 > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센이었다. 산(H₂SO₄) 촉매를 이용한 N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서, PZCC은 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

Cr(VI)-pyrazine complex (PZCC) was synthesized by the reaction of pyrazine with chromium (VI) trioxide in 6 M HCl. The structure was characterized using IR spectroscopy and inductively coupled plasma (ICP). The oxidation of benzyl alcohol using PZCC in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant, in the order: N,N'-dimethylformamide > acetone > chloroform > cyclohexene. In the presence of N,N'-dimethylformamide solvent with an acidic catalyst such as sulfuric acid (H₂SO₄ solution), PZCC 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: PZCC, substituted benzyl alcohol, Hammett reaction constant (ρ), hydride ion transfer, rate-determining step

1. 서 론

제VI족의 전이원소인 크롬의 안전한 산화상태는 +2, +3, +6으로 알려져 있으며, 크롬(VI)의 유도체로서 chromium (VI) trioxide가 유기화합물인 산화제로 널리 이용되어 왔으나, 이 시약은 일차알코올의 산화제로 사용했을 경우, 생성되는 알데히드가 더욱 산화되어 카르복시산이 되므로 유기성인 순수 알데히드를 얻기가 힘들다. 크롬(VI)시약은 보통 수용성이며 유기용매에 불용성이어서 산화반응을 수용액에서 수행해야 하는 용매의 선택에 제한점이 있고, 알데히드를 얻기에 많은 난점이 있다. 또한 반응이 쉽게 분해되어 메카니즘은 분명치 않다. 그러므로 유기용매에 잘 용해되고, 일차알코올을 알데히드까지

만 산화시키는 산화제의 합성과 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다.

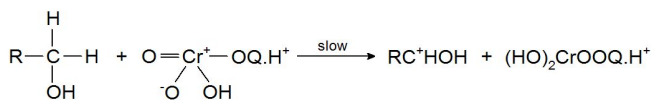
크롬(VI)-계열의 시약을 이용한 알코올류의 산화제 관한 연구를 보면, Davis 등[1-2]은 pyrazinium-N-oxide chlorochromate (PzOCC), tripyridinium hydrochloride chlorochromate (TPCC), naphthyridinium dichromate (NapDC), pyridinium chlorochromate (PCC), bipyridinium chlorochromate (BPCC)를 합성하여 알코올류와 산화반응시킨 결과, PzOCC와 PCC에서 높은 수율을 얻었다고 보고하였다.

산화반응과정의 메카니즘에 관한 보고된 연구를 보면, Banerji 등[3]은 ethyl chloro-carbamate (ECC)를 이용하여 벤질 및 치환벤질알코올류의 산화에 대해 반응속도 연구 및 메카니즘을 제시하였다.

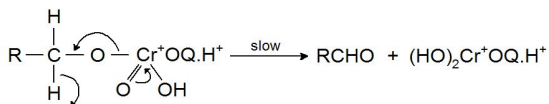


Mahanti 등[4-6]은 quimolinium dichromate를 이용한 치환 벤질알코올류의 산화반응속도론 실험에서 생성물인 벤즈알데히드에서의 더 이상의 산화는 진행되지 않음을 보였다.

[†] Corresponding Author: Kangwon National University,
The School of General Studies, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do
245913, Korea
Tel: +82-33-570-6613 e-mail: jameskim@kangwon.ac.kr

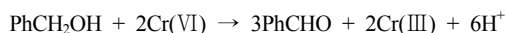


Scheme I



Scheme II

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



Mahanti 등은 quinolinium dichromate (Q)를 이용하여 벤질알코올류를 산화 반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메카니즘을 Scheme I, II (Figure 1)를 제시하였다. Scheme I에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H⁺) 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 크롬(VI)에 양이온이 생성된다.

한 분자 내에 여러 가지 히드록시기 존재할 때 특정 히드록시기만을 선택적으로 산화시키는 산화제에 대해 많은 연구가 이루어지고 있으나, 어떤 산화제들은 합성하기가 어렵고 또한 특정 히드록시기에 대해 완전한 선택적 산화제라 볼 수 없다. 그러므로 합성하기가 비교적 쉽고, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올 위치의 히드록시기 존재하고 있을 때, 특정 히드록시기만을 선택적으로 카르보닐 화합물로 전환 시키는 산화제가 필요하다. 이러한 선택적인 산화제는 한 분자 내의 다른 히드록시기만을 보호했다가 원래대로 전환시키는 번거로운 과정을 줄일 수 있고, 분리정제에 따른 수율 감소와 시간을 줄일 수 있어서 알코올류를 포함한 탄소-탄소 결합형성 화합물들에게 유용하게 이용될 수 있다[1-2]. 본 연구에서는 이러한 산화제를 개발하기 위하여 PZCC를 합성하였고, 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다.

산화반응성을 확인하기 위하여, 여러 가지 용매 하에서 PZCC를 이용하여 벤질알코올의 산화 반응성을 각각 조사하였으며, 또한 N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서 PZCC를 이용하여 알코올류의 산화반응성을 각각 조사하였다.

산화반응과정의 메카니즘을 고찰하기 위하여, N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서 PZCC를 이용하여 치환 벤질알코올류의 산화반응 속도 실험을 하였다. 또한 열역학적 성질과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석기기

실험에 사용한 피라진, chromium (VI) trioxide, 황산, 알코올류 알데히드 및 케톤류, 치환 벤질알코올류, 용매들 등은 Aldrich Chem. Co.의 제품 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 gas로는 N₂를 사용하여 측정하였다.

2.2. PZCC 합성

6-M HCl 수용액에 5.00 × 10⁻² 몰의 chromium (VI) trioxide를 녹인 다음, ice bath에서 5 °C 이하로 유지시킨다. 이 혼합물에 5.00 × 10⁻² 몰의 피라진을 서서히 가하면서 교반시켜 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색 고체인 PZCC 57% 수율을 얻었다[1-2].

2.3. PZCC를 이용한 벤질알코올의 산화반응

PZCC (2.00 × 10⁻² 몰)과 벤질알코올(1.00 × 10⁻² 몰)을 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N'-디메틸포름아미드 등의 용매 5 mL에 각각 반응시켰다[7-10]. GC로 측정된 최대 수율 값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간으로 하였다.

2.4. PZCC를 이용한 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올류의 산화반응

N,N'-디메틸포름아미드(5 mL) 용매 하에서 PZCC (2.00 × 10⁻² 몰)과 알코올류 각각 1.00 × 10⁻² 몰을 실온에서 반응시켰다[7-10]. GC로 측정된 최대 수율 값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간으로 하였다.

2.5. PZCC를 이용한 치환 벤질알코올류의 산화반응속도

PZCC를 이용하여 산화반응 과정에서 치환 벤질알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차 반응으로 진행시켰다.

N,N'-디메틸포름아미드(5 mL) 용매 하에서, 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 PZCC (5.00 × 10⁻³ 몰)와 치환 벤질알코올류(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂) 각각 5.00 × 10⁻² 몰 첨가한 후, 촉매로 거동하는 5.00 × 10⁻² 몰의 황산을 신속히 용액에 첨가한 후, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다[11-14]. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ_{max}) 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log [PZCC]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡]와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PZCC 합성 고찰

PZCC의 구조식은 Figure 2에 나타냈으며, 녹는점은 148-150 °C이었다. 보고된 문헌[1-2]에서 본 실험과 유사한 크롬(VI)-착물[(C₆H₆N₂H)₂Cr₂O₇]인 경우 녹는점은 140-142 °C을 보였다.

PZCC의 적외선 스펙트럼(IR)을 Figure 3에 나타내었다. 적외선 스펙트럼을 고찰해보면, ν_{asym}(Cr-O) : 940 cm⁻¹, ν_{sym}(Cr-O) : 910 cm⁻¹, ν(Cr-Cl) : 430 cm⁻¹, ν(N-H) : 3150 cm⁻¹, ν(C-H) : 3080 cm⁻¹,

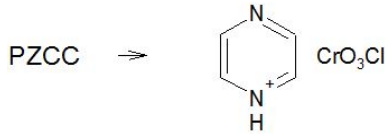


Figure 2. PZCC.

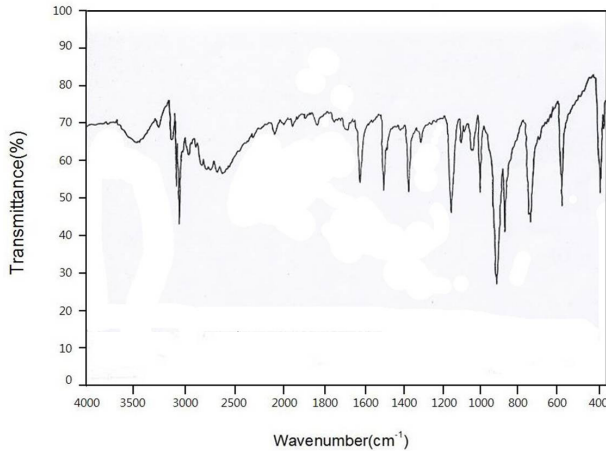


Figure 3. IR spectrum of PZCC.

$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1620 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{H})$: 1540 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{H})$: 1380 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1200 cm^{-1} 흡수 peak가 나타났다. 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었고, 원소분석에서는 이론값과 측정값이 잘 일치함을 보였다.

본 실험과 유사한 크롬(VI)-헥테로고리 착물 계열의 적외선 스펙트럼(IR)과 원소분석을 비교해 본 결과 잘 일치하였고, 참고문헌[1-2] 값 등으로부터 고찰해본 결과 PZCC가 합성됨을 확인하였다.

3.2. PZCC를 이용한 벤질알코올의 산화반응성 고찰

여러 가지 용매 하에서, PZCC와 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.

PZCC은 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, N,N'-디메틸포름아미드에는 모두 용해되었다. N,N'-디메틸포름아미드 > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 순으로 높은 수율의 벤즈알데히드로 산화시켰다.

3.3. PZCC를 이용한 알코올류의 산화반응성 고찰

N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서, PZCC와 알코올류 각각을 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 산화반응시 생성되는 알데히드와 케톤을 비교하였다.

PZCC은 Table 3에서 나타낸 바와 같이 벤질알코올은 95%, 일차알코올은 90-83%의 알데히드로 산화시켰다. 또한 이차알코올은 87-82%의 케톤으로 산화시켰다.

Table 1. Elemental Analysis of PZCC

Complex ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{HCrO}_3\text{Cl}$)	Elemental (%)				
	C	H	N	O	Cr
Calculated	22.10	2.26	13.00	38.61	23.98
Found	22.17	2.27	12.91	38.74	23.82

Table 2. Summarized Results of Oxidation of Benzyl Alcohol Using PZCC in N,N'-dimethylformamide^{a)}

Solvents	ϵ^b at 25 °C	Yield of benzaldehyde (%) ^{c)}	Time (h)
cyclohexene	2.22	30	1.6
1,4-dioxane	2.21	35	2.1
carbon tetrachloride	2.24	60	1.5
chloroform	4.81	87	2.0
dichloromethane	8.93	89	1.9
acetone	20.70	92	1.8
N,N'-dimethylformamide	37.00	95	2.1

^{a)}Benzyl alcohol (1.00×10^{-2} mole) and PZCC (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 PZCC in N,N'-dimethylformamide^{a)}

Hydroxy compounds	Carbonyl compounds	Yield (%) ^{b)}	Time (h)
benzyl alcohol	benzaldehyde	95	2.1
cinnamyl alcohol	cinnamaldehyde	90	2.0
decyl alcohol	decyl aldehyde	83	1.0
1-dodecanol	1-dodecanal	77	1.0
phenethyl alcohol	acetophenone	53	2.3
4-decanol	4-decanone	87	2.1
2-octanol	2-octanone	63	1.3
2-heptanol	2-heptanone	35	3.1
cyclohexylmethanol	cyclohexane carboxaldehyde	82	3.1

^{a)}Alcohols (1.00×10^{-2} mole) and PZCC (2.00×10^{-2} mole) were combined in N,N'-dimethylformamide and then the mixtures were stirred at room temperature.

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

3.4. PZCC을 이용한 치환 벤질알코올류의 산화반응 속도고찰

N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서, PZCC를 이용하여 치환 벤질알코올류(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)를 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 산(H₂SO₄) 촉매를 첨가하여 각각 반응시켰다. Arrhenius 속도 식에서 속도상수(k), ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 값을 계산하였고, 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

Table 4에서 산화반응 속도를 측정된 결과로서, Arrhenius 속도식에 맞는 직선성을 보였고, k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-OCH₃, m-CH₃에서 k 값이 증가하였다. 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.

속도자료를 이용한 Hammett 도식로부터 구한 반응상수(ρ) 값을 고찰해 보면, Figure 4에서 나타낸 바와 같이 산 촉매 첨가 하에서 ρ 값은 -0.70 (308 K)로 나타났다.

산 촉매를 첨가한 경우 음(-)의 ρ 값의 원인은 알코올과 크롬산의

Table 4. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using PZCC^{b)} in the Presence of Acid [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	6.01	7.04	9.64	34.8	-105	72.2
m-CH ₃	5.87	6.94	9.67	39.3	-102	71.5
H	4.02	5.03	6.89	29.4	-130	69.8
m-OCH ₃	3.63	4.48	6.56	39.7	-95	72.3
m-Cl	2.56	3.07	5.24	49.1	-79	72.8
m-NO ₂	1.45	1.30	2.79	46.9	-76	74.6

^{a)}5.00 × 10⁻² mole, ^{b)}5.00 × 10⁻³ mole.

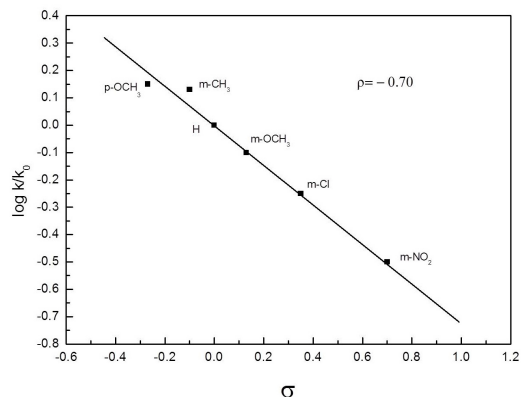


Figure 4. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using PZCC^{b)} in the presence of acid [H₂SO₄]^{a)} at 308 K. ^{a)}5.00 × 10⁻² mole, ^{b)}5.00 × 10⁻³ mole.

산화반응 과정에서 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가되므로 인해, Cr(VI)에 양이온을 안정화 시켜주는 역할을 하였기 때문이다. 이러한 결과로 치환된 벤질알코올류에 따라 반응속도 상수의 값이 커짐으로 인하여 - ρ 값이 증가하였다. - ρ 값으로 보아 본 실험에서의 반응은 전이 상태에서 반응중심의 하전이 반응물에 크게 감소되거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상되어, 보고된 문헌에서 Mahanti 등[4-6]이 제시한 Figure 1의 두 메카니즘 중 Scheme I의 반응으로 진행될 것으로 예상된다. Scheme I에서 첫 번째 단계인 RC⁺HOH가 형성되는 단계의 전이 상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조는, 본 실험에서 Figure 5와 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 그리고 반응중심에 큰 하전을 가지는 전이 상태 구조는 극성이 큰 용매계에서 용매화에 의한 전이 상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화 에너지가 감소되므로 더 높은 산화반응성을 보이는 것으로 설명이 가능하다.

이상과 같은 고찰로부터 PZCC을 이용하여 알코올의 산화반응 메카니즘은 Figure 5와 같이 RC⁺HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.

4. 결 론

1. PZCC를 합성하여, 적외선 스펙트럼(IR), 원소분석, 참고문헌 [1-2] 값 등으로부터 합성됨을 확인하였다.

2. PZCC를 이용하여 벤질알코올의 산화반응을 측정된 결과, 유전상수 값이 큰 용매 순서인 N,N'-디메틸포름아미드 > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 순으로 높은 수율의 벤즈알데히드(95%-30%)

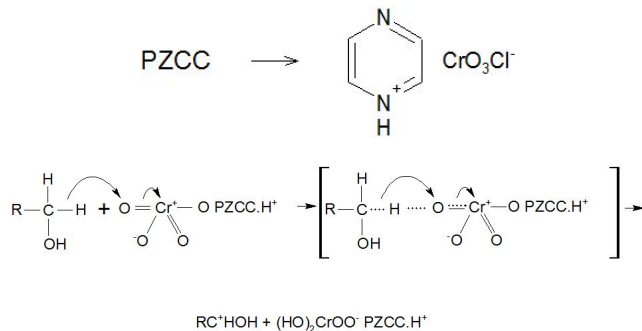


Figure 5. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by PZCC.

로 산화시켰다.

3. N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서, PZCC를 이용하여 여러 가지 알코올류의 산화반응성을 조사한 결과, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올류를 알데히드(95-83%)나 케톤(87%-82%)으로 산화시켰다.

4. PZCC를 이용하여 치환 벤질알코올류의 산화반응속도 측정 결과, Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.70 (308 K)이었다.

5. PZCC를 이용하여 치환 벤질알코올류의 산화반응은 Figure 5와 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 이 메카니즘은 Mahanti 등[4-6]의 연구한 메카니즘 Scheme I과 유사한 반응경로이다.

References

- H. B. Davis, R. M. Sheets, and W. W. Pandler, High Valent Chromium Heterocyclic Complexes-II: New Selective and Mild Oxidants, *Heterocyc-les*, **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 CrnO_{3n}⁺₁₂⁻, *Inorg. Chem.*, **27**, 260-264 (1988).
- K. K. Banerji, Kinetic Study of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Ethyl Chlorochromate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 1767-1771 (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, B. Kuotsu, and E. Tiewsoh, Quinolinium Dichromate Oxidation of Diols: A Kinetics Study, *J. Org. Chem.*, **61**, 8875-8877 (1996).

6. M. K. Mahanti, Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2322 (1994).
7. 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).
8. 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).
9. R. Tayebjee, 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).
10. Y. S. Kim, H. Choi, and I. S. Koo, Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Substituted-2,6-dinitro-chlorobenzene with Benzylamines in MeOH-MeCN Mixtures, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3279-3282 (2010).
11. M. K. Mahanti, Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).
12. 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).
13. M. K. Mahanti, Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2324 (1994).
14. M. K. Mahanti, Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).