

## 이산화질소-오존을 이용한 클로로벤젠들의 니트로화 반응

이 본 수 · 정 규 현 · 이 원 희 · 김 영 수 · 김 태 형

인하대학교 이과대학 화학과

(1996년 2월 22일 접수, 1996년 4월 19일 채택)

### Nitration of Chlorobenzenes with $\text{NO}_2\text{-O}_3$

Bon-Su Lee, Kyoo-Hyun Chung, Won-Heui Lee, Young-Su Kim, and Tae-Hyoung Kim

Dept. of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 22, 1996, Accepted April 19, 1996)

**요 약 :** 니트로클로로벤젠 유도체는 염료, 의약품, 향료 등의 중간체로 쓰인다. 가장 널리 쓰이는 니트로화 반응공정은 질산과 황산의 혼합산을 사용한다. 혼산공정에서는 반응중 생성된 물 때문에 묽은 황산이 주성분인 폐산을 처리해야 한다. 이산화질소와 오존을 함께 사용하여 니트로화 반응을 진행시킬 수 있다. 6당량의 이산화질소, 1.0당량/hr의 오존유속, 반응온도 0°C에서 클로로벤젠의 모노니트로화 반응은 3시간만에 완결되나, 디니트로화 반응은 12시간 소요된다. 일부 방향족 화합물의 니트로화 공정에서 이 방법은 질산-황산을 사용하지 않으므로 환경문제를 야기한 기존방법을 대체할 수 있을 것이다.

**Abstract:** Nitrochlorobenzenes are used as intermediates for dyes, pharmaceuticals and perfumes. By far the most common industrial nitration process employs a mixture of nitric acid and sulfuric acid. Due to water formed in the reaction, the mixed acid nitration requires subsequent separation of spent acid, mainly dilute sulfuric acid. In the stream of ozone, nitrogen dioxide can be used as a nitrating agent for the nitration of chlorobenzene. With 6eq of  $\text{NO}_2$  and 1.0eq/hr of ozone flow, the mononitration of chlorobenzene ended within 3hr at 0°C while the dinitration of chlorobenzene did in 12hr. This method can be employed for the nitration of some aromatic compounds to reduce pollutants from the present mixed-acid process.

### 1. 서 론

니트로화 반응을 이용하여 생산되는 방향족 니트로 화합물은 정밀화학 완제품 또는 그 중간체로 이용되고 있다. 클로로벤젠의 니트로 화합물인 o-와 p-니트로클로로벤젠 및 2,4-디니트로클로로벤젠 등은 유기 안료, 도료, 향료, 농약, 의약품, 고무약품, 경화제, 가교제 등의 원료로 널리 이용되고 있다. 니트로클로로벤젠 유도체의 국내생산은 이만한 이상이며, 수입도 상당량에 달한다.

클로로벤젠의 니트로화 공정은 다른 방향족 화합물의 니트로화 반응과[1] 마찬가지로 진한 질산-진한 황산의 혼산을 주로 사용하는데[2], 이 혼산공정에서는 묽은 황산이 주성분인 폐산의 발생이 필연적이다. 이 폐황산의 처리방법은 종류하여 진한 황산으로 농축시킨 다음 재 사용할 수 있으나, 재처리 시설의 설치 비용과 운영비가 적지 않기 때문에 특정 폐기물 처리업체에 일임하는 경우도 많다. 또한 세척공정에서 투입되는 세척수와 폐산처리 과정에서 발생하는 폐수를 포함하여 막대한 양의 산성폐수가 발생하므로

혼산공정은 국내뿐만 아니고 선진국에서도 심각한 환경문제로 대두되고 있다.

이 문제를 해결하기 위하여 황산대신 고체상태의 산을 사용하면 분리가 용이하다고 판단되어 Kameo 등은 polystyrenesulfonic acid를 이용해 보았고[3] Olah등은 Nafion-H를 사용해 보았으나[4] 반응중에 고체산이 분해되거나 니트로화 반응이 고체 support에 일어나는 경우가 많았다[5]. 이외에 실리카겔, 황산칼슘과 질산염등 분리를 용이하게 하기 위한 방안이 시도되었으나 일부를 제외하고 좋은 결과를 얻지 못했다[5]. 또한 질산대신  $N_2O_5$ ,  $NO_2BF_4$  등도 시도되었으나, 이들 시약은 제조하기 힘들거나 상업적으로 구하기 어려워 공업적으로 이용되지 못했다[5]. 일반적으로  $N_2O_5$ 나  $NO$  단독으로는 방향족 니트로반응을 일으키지 못하며  $N_2O_5$ 를  $H_2SO_4$ 와 함께 사용해도 반응성이 거의 없다. 다만  $NO_2BF_4$ 인 경우 반응한 예가 있다[6].

한편  $NO_2$ 는  $N_2O_4$ 와 평형을 이루고 있는데 Lewis산 없이 단독으로 사용하면 라디칼 니트로화 반응 메카니즘을 따를 것으로 예상된다[7]. 그러나 반응이 진행하면 물이 생성되며 부산물로 산이 발생하므로 친전자성 치환반응 메카니즘과 경쟁할 것이다. Yoshida 등은 사염화탄소 용매에서  $NO_2$ 와 방향족 화합물과의 니트로화 반응을 연구하였는데 벤젠, 클로로벤젠과는 고리에 니트로화 반응이 진행하지만 톨루엔, 아니솔 등과는 수소메기가 주 반응이었다[8]. 산화질소는 산소와 반응하여 이산화질소를 만들며, 이산화질소는 반응성이 낮기 때문에 벤젠이나 톨루엔의 니트로화 반응에 거의 쓰이지 않는다. 그러나  $NO$ 와  $O_2$ 를 함께 주입시키면 모노니트로화 반응뿐만 아니라 디니트로화 반응도 진행한다[9]. 한편 Suzuki등은  $NO_2$ 와  $O_3$ 를 함께 주입하면 방향족 니트로 화합물을 낮은 온도에서도 얻을 수 있으며 반응 메카니즘은 여러 메카니즘이 경쟁적으로 일어난다고 보고했다[10, 11].

따라서 기존 공정에서 발생한 폐산 및 폐수의 양을 절감하기 위한 방안으로 본 연구에서는 질산과 황산을 사용하지 않고 니트로화 반응을 진행시킬 수 있는 Yoshida나 Suzuki의 방법을 변형하여 공업적으로 이용할 수 있는지 알아보기 위해 기초실험을 했다.

## 2. 실험

### 2. 1. 기기 및 시약

오존발생기는 챔프 정수산업의 CPO-0010, 기체크로마토그래피는 Donam System DS6200, 검출기는 FID, Column은 DB-5와 DB-WAX를 사용하였다. 클로로벤젠(CB), o-니트로클로로벤젠(ONCB), m-니트로클로로벤젠(MNCB), p-니트로클로로벤젠(PNCB), 2,4-디니트로클로로벤젠(2,4-DNCB), 2,6-디니트로클로로벤젠(2,6-DNCB), 3,4-디니트로클로로벤젠(3,4-DNCB)은 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였고 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소는 동양화학의 일급시약을 사용하였고, 기체크로마토그래피와 오존발생기에 사용한 질소, 수소, 공기, 산소는 최상품을 이용하였다.

### 2. 2. 오존발생기의 표준화

오존의 발생정도는 기기 가동 후 일정시간이 지난 후 일정한 농도에 도달하며, 전압과 산소의 유속 등에 따라 다르다. 또한 실제 반응에서 얼마만큼의 오존이 반응에 참여했는가는 주입기의 구조와 용매에 잠기는 정도(용매와의 접촉시간)및 기질의 반응성과 관계가 있으므로 반응기에 들어간 양과 나오는 양을 검출하여 결정해야 한다. 일반적으로 오존의 양은 요오드를 이용한 산화-환원 적정법을 사용하며[12] 구체적인 예는 다음과 같다. 플라스크에 2% KI 수용액 40~50ml정도 넣고 오존을 5분 동안 통과시킨 후 진한 황산으로 반응을 종결시키고 0.05M  $Na_2S_2O_3$ 로 요오드의 양을 적정하였다. 만일 16.7ml의  $Na_2S_2O_3$ 수용액이 소요되면 오존의 유속은 5mmol/hr에 해당된다.

### 2. 3. 반응

방향족 출발물질을 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소같은 유기용매에 녹인다. 액화된 이산화질소를 오존을 주입시키기 전에 방향족 출발물질에 넣거나, 혹은 반응중간에 수회 첨가하였다. 오존양은 전압과 산소의 유량으로 조절하였으며, 이산화질소의 끓는점(21℃)을 고려하여 대부분 0℃에서 반응시켰다. 반응 진척도를 알아보기 위해 반응 혼합물을 직접 기체크로마토그래피로 분석하거나, 혹은 반응 혼합물에 질소를 수분간 통과시킨 후 탄산나트륨 수용액을 가하여 중화시킨 후 유기층을 분리하여 기체크로마토그래피로 분석한다.

#### 2. 3. 1. 클로로벤젠의 모노니트로화 반응

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근 바닥 플

Table 1. Effects of NO<sub>2</sub> Equivalent

NO <sub>2</sub> eq.	CB	ONCB	MNCB	PNCB	2,4-DNCB	2,6-DNCB
2	68.14	11.44	0.01	20.08	0.30	0.03
4	15.61	39.71	0.61	43.20	0.80	0.07
6	2.80	42.98	1.90	50.68	1.52	0.12
8	2.20	47.81	1.07	47.62	1.20	0.10
10	1.34	43.72	1.76	52.21	0.88	0.09
16	1.99	41.52	0.98	54.47	0.93	0.11
20	2.63	43.10	0.84	52.43	0.55	0.45

라스크에 클로로벤젠(0.56g, 5mmol)과 액화 이산화질소(1.38g, 30mmol)를 디클로로메탄(10ml)에 녹이고 0°C에서 5mmol/hr의 유속으로 3시간동안 오존을 주입시켜 ONCB(0.34g, 43.4%)와 PNCB(0.42g, 53.6%)을 얻었다.

### 2. 3. 2. 클로로벤젠의 디니트로화 반응

클로로벤젠의 모노니트로화 반응과 같은 방법으로 반응을 시작하고 매 3시간마다 액화 이산화질소(0.575g, 12.5mmol)를 추가로 첨가하면 12시간 후 2,4-DNCB(0.94g, 93.3%)와 2,6-DNCB(0.02g, 1.98%)을 얻을 수 있다.

## 3. 결과 및 고찰

이산화질소와 오존을 사용하여 클로로벤젠의 니트로화 반응을 시도할 때 이산화질소와 오존의 당량 및 용매, 반응시간, 온도에 따라 생성물의 이성질체의 분포가 다를 것이다. 따라서 각 요인에 대한 최적 조건을 얻기 위해 오존유속을 1.0당량/hr, 이산화질소 10당량, 용매는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(20ml), 반응온도 0°C, 반응시간 3시간으로 고정하고 해당요인만 변화시켜 반응진척도를 조사했다.

### 3. 1. 이산화질소의 당량효과

상기조건에서 이산화질소의 당량만 변화시켜 얻은 반응 결과는 Table 1과 같다.

니트로화 반응을 효과적으로 일으키는 화학종의 농도는 이산화질소와 오존의 농도에 비례할 것이다. Table 1에 나타난 결과를 보면 본 반응 조건에서 이산화질소를 4당량 사용할 때 그 화학종의 농도가 급격히 증가하였으며 6당량에서 최고농도에 도달한 것으로 추정된다. 오존유속이 일정하므로 오존이 한계

Table 2. Solvent Effect

Solvent	ONCB	MNCB	PNCB	o-/p-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44.7	0.7	54.6	0.82
CHCl <sub>3</sub>	30.3	0.7	69.0	0.44
CCl <sub>4</sub>	19.9	0.8	79.3	0.25
Neat	33.2	2.9	63.9	0.52

반응물이 되어 이산화질소의 농도를 6당량 이상 증가시켜도 그 화학종의 농도는 최고농도보다 커질 수 없었다. 추후 반응메카니즘에 대해 논의하겠으며, 현재 그 화학종의 구조를 알지 못하므로 반응성을 예측할 수 없으나 DNCB의 양이 거의 일정한 것을 보면 그 화학종의 반응성은 치환기의 전자효과에 상당히 민감한 것으로 예상된다. 불균일성 반응이므로 물리적 조건이 다른 반응에서는 그 화학종의 농도가 최고치를 나타내는 이산화질소의 양이 변할 수 있다.

### 3. 2. 용매효과

용매효과는 반응속도에 약간의 영향을 미치며 생성물의 이성질체에 큰 영향을 미친다[10]. 니트로메탄, 아세토니트릴 등도 용매로 사용할 수 있으나 본 연구에서는 유기염소 용매만 사용했으며 결과는 Table 2와 같다.

Suzuki 연구에서는 o-/p-값이 1이상인 경우도 얻었고[10], 기존의 혼산과정에서는 0.41~0.59이었으나[2, 13] 본 연구에서는 용매 선택에 따라 0.25~0.82사이의 값을 가졌다. 용매를 사용하지 않고 클로로벤젠을 반응물 겸 용매로 직접 사용하면 0.52의 값을 얻을 수 있다.

### 3. 3. 오존 유속효과

오존의 유속은 오존 발생기의 전압과 산소의 주입양에 따라 변화하는데 오존 유속에 따른 결과를

Table 3. Unreacted CB vs O<sub>3</sub> Flow Rate

O <sub>3</sub> flow rate (mmol/3hr)	Unreacted CB
3	70%
6	13%
10	3%
15	0%

Table 3에 요약하였다.

O<sub>3</sub>의 유량이 니트로화 반응에 절대적인 요소이며 오존을 가하지 않고 NO<sub>2</sub>만으로는 반응이 진행되지 않았다. Yoshida 등은 클로로벤젠의 니트로화 반응이 이산화질소와 산소만 이용하여 가능하다 했으나 [8], 본 실험조건에서는 오존이 없으면 불가능했다.

3. 4. 온도효과

이산화질소의 끓는점이 21°C이므로 오존과의 접촉 시간을 늘리기 위해 낮은 온도가 유리할 것으로 예상되었다. 온도에 따른 결과를 Table 4에 수록하였다.

대체로 반응시간은 10°C에서 -10°C 사이에는 거의 변화가 없었으며 -10°C 이하에서 서서히 길어지고 -78°C에서는 상당히 길어 3시간 동안에 25%만 반응에 참여하였다. 반응온도가 높아지면 포착기에서 갈색기체가 더 많이 관찰되므로 높은 온도에서 반응을 시도하지 않았다.

Table 4. Unreacted CB vs Reaction Temperature

Reaction Temp.	Unreacted CB
0°C	—
-20°C	8 %
-78°C	75%

3. 5. 첨가물 효과

기존의 혼산과정에서 황산의 역할이 여러 가지 있으나 그중 하나는 HNO<sub>3</sub>에서 NO<sub>2</sub><sup>+</sup>이온 발생을 용이하게 하는 것인데, 본 연구에서도 산을 촉매로 이용하여 반응속도나 생성물의 분포를 조절할 수 있는지 알아보기 위하여 몇 가지 산을 첨가하였고, 이 결과를 Table 5에 기재하였다.

몇 가지 산을 첨가했으나 생성물의 분포와 반응속도에서 큰 차이를 발견할 수 없었다. 다만 산을 가하지 않을 때는 Table 1에 있는 것처럼 과량의 이산화질소를 사용해도 미량의 CB가 남아 있었으나 HNO<sub>3</sub> 등의 산을 넣었을 때는 미반응 CB가 관찰되지 않았

Table 5. Influence of Some Lewis Acid

Substance (amount)	CB	ONCB	MNCB	PNCB	DNCB
HNO <sub>3</sub> (0.5 eq.)	—	42.3	1.0	56.7	—
CF <sub>3</sub> COOH (0.5 eq.)	—	44.8	1.2	53.6	0.4
molecular sieve (1g)	—	45.1	1.0	53.2	0.7

다. 또한 HNO<sub>3</sub>의 양을 증가시키면 모노니트로화 반응 뿐만 아니라 디니트로화 반응까지 진행시킬 수 있었다.

3. 6. 클로로벤젠의 디니트로화 반응

Table 1에서 보는 것처럼 CB의 니트로화 반응에서는 디니트로클로로벤젠을 거의 관찰할 수 없었다. 이 상태에서 오존을 더 주입시키면 디니트로화 반응이 진행되는데 어느 한계 이상은 진행되지 않았고, 이산화질소의 갈색도 거의 관찰되지 않았으며, 일부 NO<sub>2</sub>가 용기 밖으로 빠져나간 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 산소의 유속에 의해 녹아 있는 NO<sub>2</sub>가 용기 밖으로 빠져나갔다고 가정하면서 5당량의 NO<sub>2</sub>를 8시간후 한 차례 더 주입하니 디니트로화 반응이 거의 완결되었다. 용매의 분산성 때문에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>대신 CCl<sub>4</sub>를 사용하여 얻은 반응결과를 Fig. 1에 수록하였다.

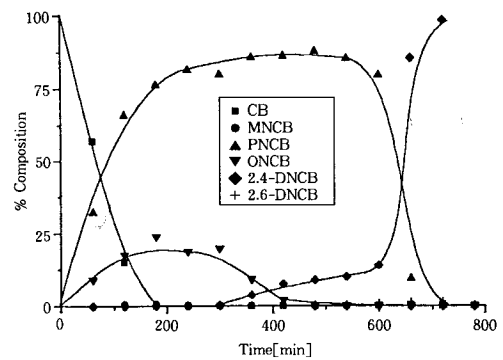


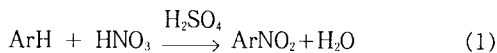
Fig. 1. Dinitration of chlorobenzene.

Fig. 1.에서 본 것처럼 3시간 정도에 모노니트로화 반응이 끝났으며 이때 PNCB/ONCB=80/20 이었고 계속 오존을 주입하면 서서히 ONCB의 모노니트로화

반응이 진행하여 8시간 쯤에는 거의 끝난다. 이때에도 PCB의 모노니트로화 반응은 거의 진행하지 않았으며 5당량의 NO<sub>2</sub>를 더 첨가하면 PCB의 모노니트로화 반응이 급격히 진행하여 12시간 정도에 디니트로화 반응이 완결되었으며, 디니트로화합물의 분포는 2,4-DNCB/2,6-DNCB=98.3/1.70이었다. CB, ONCB, PCB의 반응성은 추후 논의할 것이다. 이와 같이 NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>를 사용하여 반응조건을 적절히 조절하면 모노니트로화 반응과 디니트로화 반응도 선택적으로 수행할 수 있으며 ONCB와 PCB의 반응성 차이도 상당히 크게 나타났다. 다만 PCB와 같이 반응성이 작은 방향족 화합물의 니트로화 반응도 진행시킬 수 있지만 시간이 많이 걸린다.

### 3. 7. 반응메카니즘

방향족 화합물의 니트로화 반응에 대한 기존 혼산공정의 반응식은 (1)과 같다.



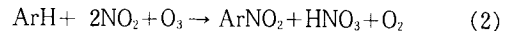
이 반응은 질산이 산 촉매하의 탈수반응을 일으켜 NO<sub>2</sub><sup>+</sup>를 생성시킨 다음 이것이 방향족 탄화수소에 친전자체로 작용하는 친전자성 방향족 치환반응을 일으키는 메카니즘으로 진행된다. 따라서 혼산을 이용한 클로로벤젠의 니트로화 반응에서 ONCB나 PCB가 주 생성물이었다[2, 13]. 또한 본 연구에서도 ONCB나 PCB의 조성비가 조건에 따라 조금씩 다르나 주 생성물인 것으로 보아 이산화질소-오존을 이용한 니트로화 반응도 친전자성 방향족 치환반응이라 생각할 수 있다. 그러나 Suzuki는 클로로벤젠의 니트로화 반응에서 반응초기 meta이성질체의 양이 ortho나 para에 비해 많으며 용매뿐만 아니라 농도에 따라 ortho/para비율이 다른 경우를 관찰했다[10].

본 연구에서 니트로화 반응을 효과적으로 일으키는 화학종의 구조나 반응성을 알 수 없으나 반응초기에 NO<sub>3</sub>나 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 이외의 질소산화물에 의한 니트로화 반응으로 시작하고[11,14], 반응이 진행되어 산의 농도가 증가하면 질산에 의한 친전자성 방향족 치환반응으로 진행된다고 사료된다. 또한 이 반응은 시간에 따라 질산의 농도가 증가하므로 반응속도가 빨라지는 자체촉매반응일 것이다. 이 특성은 Fig. 1에서 S 곡선으로 표시되는데 CB의 모노니트로화 반응에서 관찰하기 힘들다 PCB의 니트로화 반응에서 볼

수 있다.

대체로 CB의 모노니트로화 반응에서 NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>에 의한 질소산화물과 질산의 경쟁반응으로 예상되며 ONCB와 PCB의 니트로화 반응은 대부분 질산에 의한 반응으로 생각할 수 있다. 따라서 3시간 안에는 질산의 농도가 작을 뿐만 아니라 질소산화물의 반응성이 치환기의 입체효과와 전자효과에 민감하여 CB의 모노니트로화 반응밖에 진행되지 않았지만 시간이 경과하면 질산의 농도가 증가하므로 ONCB와 PCB의 니트로화 반응이 진행된 것으로 추정할 수 있다.

반응에 필요한 오존의 당량은 오존가격이 경제적인 면에서 중요한 위치를 점하므로 낮을수록 좋다. 부산물로 질산과 산소가 생성되므로 전체 화학 반응식을 (2)와 같이 표시할 수 있으나 1당량의 니트로화합물을 얻기 위해서 필요한 오존의 당량수가 1당량 이하인[11]것으로 미루어 보아 양론적 입장에서 이 반응이 (2)식 하나만으로 진행하지 않을 것이다.



따라서 반응에 필요한 오존의 당량은 질소산화물을 형성할 때 오존 한 분자당 한 분자이상의 질소산화물이 형성된다고 볼 수 있는데, NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> 반응중에 생성된 질소산화물의 구조와 반응성에 관해 계속 연구 중이다[15].

## 4. 결 론

클로로벤젠의 니트로화 반응에서 이산화질소와 오존을 이용한 방법은 황산을 사용하지 않으므로 기존 혼산공정의 환경문제 개선을 위한 한 방법이 될 수 있다. 이 방법을 이용하면 용매에 따라 ortho와 para이성질체의 분포도 조절할 수 있으며, 반응 시간을 조절하여 모노니트로화 반응과 디니트로화 반응도 선택적으로 수행할 수 있다. 클로로벤젠의 모노니트로화 반응은 비교적 짧은 시간에 반응이 진행하지만 디니트로화 반응은 반응시간이 길어 다른 방법이 요청된다. 부산물로 질산이 생성되므로 공업화를 위해서는 질산의 효과적인 처리가 필요하며, 양론적 입장에서 오존의 역할이 더 연구되어야 한다. 이 방법은 황산을 사용하지 않고 일부 방향족 화합물의 니트로화 반응에 적합하며 환경문제를 야기한 기존방법을 대체할 수 있을 것이다.

## 감 사

본 연구는 1994년 환경부 G-7 환경공학기술개발 사업 연구지원비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. E. Mitscherlich, *Annl. Phys. Chem.*, **31**, 625 (1834).
2. H. H. Bieber and W. F. Schurig, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 832(1957).
3. T. Kameo, S. Nishimura, and O. Manabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1**, 122(1974).
4. G. A. Olah, R. Malhotra, and S. C. Narang, *J. Org. Chem.*, **43**, 4628(1978).
5. G. A. Olah, R. Malhotra and S. C. Narang, "Nitration, Methods and Mechanisms", 9-116, VCH, New York(1989).
6. G. B. Bachman and T. Hokama, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4370(1957).
7. G. R. Underwood, R. S. Silverman, and A. Vanderwalde, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1170 (1973).
8. T. Yoshida, K. Saheki, K. Takahashi, T. Wakabayashi, and K. Namba, *Kogyo Kagaku Zokashi*, **35**, 7(1970).
9. D. S. Ross, *Chem. Abstr.*, **94**, 120541(1981).
10. H. Suzuki, T. Mori, and K. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1335(1993).
11. H. Suzuki and T. Mori, *Synlett.*, 383(1995).
12. Y. K. Shin, "Quantitative Analysis", 387, Dong Myong Sa, Seoul(1993).
13. T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", **1**, 449, Pergamon Press, New York (1964).
14. L. B. Haines and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1419(1925).
15. B.-S. Lee, K.-H. Chung, and Y.-S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.* To be published.