

# Mn(III)-porphyrin에 의한 Styrene 유도체의 산화반응 메카니즘 연구

나 훈 길

대진대학교 이공대학 화학과  
(2002년 5월 23일 접수 ; 2002년 7월 30일 채택)

## Kinetic Investigation of Styrene Derivatives Oxidation Mechanism by Mn(III)-porphyrin

Hun-Gil Na

Department of Chemistry, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea  
(Received May 23, 2002 ; Accepted July 30, 2002)

**Abstract** : The catalytic activities of several metalloporphyrin, wherein the porphyrins are TPP(5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrin) and (*p*-X)TPP (X = CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, F, Cl), are reported for the oxidation of styrene and it's derivatives. The electronic effects of substrates and porphyrins on the catalytic activity of metalloporphyrin containing the transition metal ion such as Mn(III) was discussed. Investigating the correlation between the Michaelis-Menten's rate parameters and the substituent constants, we are going to analyze the influences on the changes of catalytic activity or rate determining step during the processes of the formation and the dissociation of the M-oxo-olefin.

**Keywords** : Mn(III)-porphyrin, styrene derivatives, oxidation mechanism.

### 1. 서 론

불포화 탄화수소인 올레핀의 산화반응은 석유 화학, 유화학산업에서 중요한 중간체로 이용되는 알데히드, 케톤, 에폭시드와 같은 화합물을 생성한다. 특히 에폭시드는 알칸올아민과 같이 여러 가지 화학물질과 폴리에스테르, 폴리우레탄과 같은 중합체와 에폭시 수지의 공업적 제조를 위한 중요한 중간체로 사용된다. 올레핀 산화 반응은 주로 에폭시드의 수득율이나 생성물의 선택성에 관심을 두고 있으며 이것은 에폭시드가 유기 화합물 합성에 중간체로 많이 사용되기 때문이다[1,2]. 이 연구의 목적은 가솔린제조 공정에서 부생성물인 저급 올레핀의 재활용, 생

성물의 선택성 증가, 생체 내에서의 산소 전달 과정의 연구 등을 들 수 있다.

올레핀의 촉매적 산화 반응에서 Mn(III)-porphyrin착물은 먼저 산화제에 의하여 촉매 활성종인 옥소금속착물(M-oxo)를 형성한다. 이 옥소 화합물이 올레핀과 반응하여 중간체 M-oxo-olefin을 형성하고[3,4] 이것이 금속착물과 생성물질로 분해되는 과정으로 보고 있다[5]. 그러나 이에 대한 결론은 사용한 촉매제나 기질, 산화제 등 여러 가지 반응 조건에 따라 상당히 다를 것으로 생각된다. 올레핀 산화반응에서 착물의 촉매활성을 기질의 특성이나 착물의 성질 등에 따라 측정하면 중간체 M-oxo-olefin의 형성 과정이나 분해 과정등 속도결정단계에

포함된 변화를 고찰 할 수 있다. 그러므로 올레핀 산화반응에서 여러 가지 생성물인 알데히드, 에폭시드가 만들어지는 메카니즘을 추적하고 생성조건에 영향을 주는 효율적인 요인을 분석함으로써 화학산업 중간체인 생성물들의 전환율을 조절할 수 있으리라 생각되어진다. 이를 위하여 M-oxo-olefin의 형성단계와 분해단계의 속도 파라미터를 서로 비교함으로써 올레핀 산화반응의 속도결정단계 및 반응 메카니즘을 좀 더 자세히 고찰 할 수 있다.

본 논문에서는  $p$ -CH<sub>3</sub>O, -CH<sub>3</sub>, -H, -F, -Cl 이 치환되어진 Mn(III)-porphyrin착물의 촉매활성에 대한 전자적인 효과를, styrene치환기로는  $p$ -CH<sub>3</sub>O, -CH<sub>3</sub>, -H, -Cl -Br을 사용하여 기질의 치환기 효과와 반응 메카니즘에 미치는 효과를 살펴보았다. 일반 화학효소반응에서 잘 알려진 Michaelis - Menten 식의[6] 속도 파라미터를 porphyrin 치환기에 따라 측정하고, 이들 파라미터와 치환기 상수 간의 상관성을 조사함으로써 올레핀 산화반응의 중간체 M-oxo-olefin의 형성 단계와 분해 단계가 촉매활성이나 속도결정 단계에 어떠한 영향을 미치는가를 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

기질로 사용한 styrene 및 ( $p$ -CH<sub>3</sub>O)-, ( $p$ -CH<sub>3</sub>)-, ( $p$ -Cl)-, ( $p$ -Br)styrene과 리간드와 금속 착물의 합성에 사용한 propionic acid, ( $p$ -X)benzaldehyde(X = CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, H, F, Cl), pyrrole, Mn(III) acetate, DMF, PTA등은 Aldrich사의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. 이외에 CH<sub>3</sub>OH, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 같은 용매

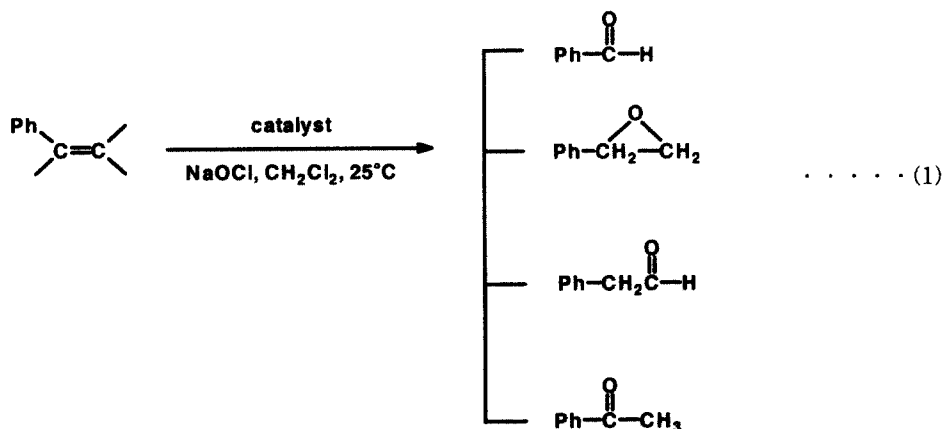
는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 넣고 증류시켜서[7] GC로 확인한 다음 사용하였고, terminal oxidant는 비교적 취급하기 용이한 NaClO을 사용하였다. 합성한 물질의 확인에 사용한 UV/vis spectrophotometer는 Uvikon 923이었고 C,H,N 원소분석에는 Carlo Erba Strumentazione 1106을 사용하였다. 촉매 산화반응에서 생성된 물질의 전환율은 Hewlett Packard 6890 Gas Chromatograph에 의하여 확인하였다.

### 2.2. TPP의 합성

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (TPP), ( $p$ -CH<sub>3</sub>O)TPP, ( $p$ -CH<sub>3</sub>)TPP, ( $p$ -F)TPP 및 ( $p$ -Cl)TPP 등 리간드로 사용한 porphyrin은 이미 문헌에 알려진 대로 용매인 propionic acid에 pyrrole과 benzaldehyde를 넣고 환류 시키므로써 합성하였다[8]. 합성된 리간드는 column chromatography (충진제:Merck Silicagel 7730, 전개용매 1차:CHCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH(7:3), 2차:CHCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH(9:1), 3차:CHCl<sub>3</sub>)로 3번 분리하였다. 착물 합성은 질소 기류하에 용매 DMF에 Mn(III) acetate를 넣고 환류 시키면서 리간드를 가한 후 계속 환류 시킨 후 rotatory evaporator로 감압 증발하였다. 합성된 착물도 column chromatography (충진제; Merck Silicagel 7730)로 분리하였다. 합성한 porphyrin과 Mn(III)-porphyrin은 원소분석과 분광학적 특성을 문헌치와 비교하여 확인하였다 [9,10].

### 2.3. 착물의 촉매기능

Mn(III)-porphyrin 착물을 촉매제로 한 올레핀 산화반응은 (1)과 같다.

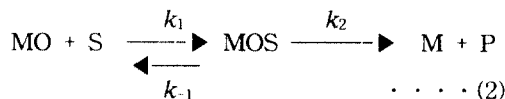


반응 (1)에서 기질로 사용한 올레핀은 (*p*-CH<sub>3</sub>O)styrene, (*p*-CH<sub>3</sub>)styrene, styrene, (*p*-Cl)styrene, (*p*-Br)styrene이었고, 산화제는 NaClO(5 mmol) 이었다. 촉매산화반응의 속도측정에 사용된 기질의 농도는 0.5 ~ 2.5 mmol/L 이었고 촉매제인 착물의 농도는 1 ~ 9 μmol/L 범위로 하여 촉매반응이 유사일차반응이 되도록 농도를 조절하였다. 반응은 50 ml 플라스크에 교반 하면서 30분 가량 질소를 통과시킨 후 oil bath를 이용하여 25℃로 조절하였다. 촉매반응이 진행되는 동안 microsyringe로 시료 용액을 일정시간 간격으로 취하여 얻은 gas chromatogram으로 부터 생성물질의 전환율을 측정하였다. 촉매제에 의한 기질의 산화반응에서 생성물질 (benzaldehyde, styrene oxide, acetophenone, phenylacetaldehyde)은 표준시료의 chromatogram 과 비교함으로써 확인할 수 있었다. 수율 계산은 각 생성물에 대한 검정선을 기준으로 하였다. GC에 사용한 column은 25m carbowax polar capillary이었고, 검출기는 FID detector를 사용하였으며 column 온도는 30~100℃ 까지 programming 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

산화반응 (1)에서 얻은 기질의 전환율과 각 생성물의 선택율은 (*p*-Cl)styrene일때 Table 1 과 같다. 반응(1)에서 착물의 촉매활성을 조사하

기 위해 착물(M)과 말단 산화제(NaClO)로부터 oxo-metal (MO)이 먼저 형성되고, 이 MO와 기질(S) 사이에 형성된 반응중간체(MOS)가 촉매 활성종이다. 반응중간체 MOS의 생성속도는 이 중간체가 생성물질(P)로 분해되는 단계의 반응속도보다 일반적으로 더 빠르므로 활성종 MOS를 포함한 반응식은 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.



반응식 (2)에서 기질 (S)에 의하여 MO가 평형상태가 될 때까지 초기속도 V는 V = k<sub>2</sub> [MOS]로 된다. 모든 MO가 S에 의하여 평형상태에 도달되었으면 MOS의 농도는 촉매제의 초기농도([MO]t)와 같으므로 이때 초기속도는 최대속도 V<sub>max</sub>로 되어 V<sub>max</sub> = k<sub>2</sub> [MOS]t와 같이 나타낼 수 있다. 반응식 (2)에서 k<sub>-1</sub> >> k<sub>2</sub>이므로 k<sub>1</sub>[MO][S] = k<sub>-1</sub>[MOS]가 되고 또 [MO] = [MO]t - [MOS]이므로 평형상태에서 MOS의 농도 [MOS]는 (3)식으로 된다.

$$[MOS] = \frac{[MO]t \cdot [S]}{K_m + [S]} \dots \dots (3)$$

(3)식에서 K<sub>m</sub>은 k<sub>-1</sub>/k<sub>1</sub>이므로 K<sub>m</sub>의 역수는 촉매반응 (1)에서 기질에 대한 촉매제의 친화력

Table 1. Oxidation of (*p*-Cl)styrene Catalyzed by Mn(III)-porphyrin Complexs with NaClO

Catalyst	Conversion (%)	Product		
		A(%) <sup>a</sup>	B(%) <sup>a</sup>	C(%) <sup>a</sup>
Mn( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)TPPCI	58	9	64	27
( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )TPPCI	63	9	71	20
<sup>b</sup> TPPCI	74	8	70	22
( <i>p</i> -F)TPPCI	78	8	73	19
( <i>p</i> -Cl)TPPCI	90	7	69	24

experimental condition : (*p*-Cl)styrene (1.85 mmol) and catalyst (1 μmol) benzyltrimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> terminal oxidant(5 mmol) at 25℃ for 48hrs.

<sup>a</sup>: selectivity in % A: benzaldehyde B:(*p*-Cl)styrene oxide

C: phenylacetaldehyde + acetophenone

<sup>b</sup>TPP= 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrin

정도를 나타낸다.  $V = k_2[\text{MOS}]$ ,  $V_{\max} = k_2[\text{MOS}]t$  및 (3)식을 이용하면 (4)식과 같은 초기속도(V)와 기질농도(S)간의 상관식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}[S]} \dots (4)$$

(4)식을 보면  $V = 1/2V_{\max}$ 일 때  $K_m$ 은 기질의 농도,  $[S]_{1/2V_{\max}}$ 와 같다. 정확한  $K_m$ 값은 기질농도에 따라 측정된 초기속도를 (4)식에 따라  $V^{-1}$  vs  $[S]^{-1}$ 을 도시하면 절편과 기울기로부터  $V_{\max}$ 와 함께 얻어진다.  $K_m$ 이 클수록 촉매제를 포화시키는 데 더 많은 기질이 필요하며, 이것은 촉매제의 활성이 떨어지는 것을 의미한다[11].

### 3.1. styrene 치환기에 대한 영향

styrene의 치환기가 전자 주개성( $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  등), 전자 받개성( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  등)성질에 따른 산화 반응(1)에서의 착물의 촉매적 활성에 관한 결과를 Table 2에 수록하였다. 기질로 사용한 styrene은 1개의 phenyl기가 있으므로 치환기에 따른 전자적 효과는  $\sigma$ 로 나타낼 수 있고, 이에 따라 Okamoto-Brown식에 의하여 얻은  $\sigma$ 의 값은  $p\text{-CH}_3\text{O}(-0.778) < p\text{-CH}_3(-0.331) < \text{H}(0) < p\text{-Cl}(0.114) < p\text{-Br}(0.15)$  순서로 증가한다[12]. styrene의 치환기에 따른 기질의  $K_m$ 과  $V_{\max}$ 값은  $\sigma$ 값이 증가할수록  $V_{\max}$ 값은 감소하였고,  $K_m$ 값은 증가하였다.(Table 2) 즉, styrene치환기가 전자 주개성에서 받개성으로 갈수록 결합 친화력  $K_m(k_1)$ 은 증가하였고 분해되는 단계  $V_{\max}(k_2)$ 는 감소하였다. 이러한 경향은 촉매 산화 반응에서 착물에 대한 기질의 반응성이 친핵성 성질을 나타내기 때문이다. styrene 치환기에 따른 반응의존도( $\rho$ )를 알면, 중간체 MOS가 생성되는 단계(결합친화력)  $K_m(k_1)$ 과 분해되는 단계  $V_{\max}(k_2)$ 중에 어느 단계가 반응을 지배하는지 알 수 있다. 반응(2)에서 착물의 촉매 활성을 지배하는 각 반응 단계  $K_m(k_1)$ 와  $V_{\max}(k_2)$ 의 치환기 의존도( $\rho$ )를 Table 3에 나타냈다. Table 3에 수록된  $\rho$ 값은 각 Mn(III)-porphyrin에서 얻은 styrene 유도체의 촉매 산화반응에 대한  $K_m$ 과  $V_{\max}$ 를 styrene 치환기 상수( $\sigma^*$ )에 따라 도시한 기울기로부터 얻었다. Table 3을 보면 주어진 Mn(III)-porphyrin에서 styrene 치환기에 따른  $K_m$ 과

$V_{\max}$ 의 반응 의존도( $\rho$ )는 ( $p\text{-CH}_3\text{O}$ )TPP(0.8, 0.8), ( $p\text{-CH}_3$ )TPP(0.8, 0.9), TPP(0.8, 0.8), ( $p\text{-F}$ )TPP(0.8, 0.7) 및 ( $p\text{-Cl}$ )TPP(0.9, 0.7)로서 기질에 관계없이 거의 비슷하다. 이것은 Mn(III)-porphyrin을 이용한 올레핀의 촉매 산화반응에서, 중심금속이 Mn(III)와 같은 전이금속일 때 반응(2)를 지배하는 경향은 MOS의 형성단계 ( $K_m(k_1)$ )와 분해단계 ( $V_{\max}(k_2)$ )가 모두 비슷하기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다.

이에 따라 옥소 착물(MO)과 기질(S)의 복합체(MOS)로부터 생성 물질로 해리되는 과정이 반응(2)의 속도 결정 단계로 알려져 있으나, 본 실험에서 얻은 기질의 치환기(전자적)효과로 보아 MOS의 형성 단계도 반응성에 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

### 3.2. porphyrin의 치환기에 대한 영향

Table 2를 보면 porphyrin에서 phenyl기의 치환기가 전자주개성에서 전자받개성으로 갈수록  $V_{\max}$ 값이 증가하고  $K_m$ 값은 감소하였다. 이러한 경향은 porphyrin의 리간드에는 4개의 phenyl기가 있으므로 치환기에 대한  $4\sigma$  값[13],  $p\text{-CH}_3\text{O}(-1.08) < p\text{-CH}_3(-0.68) < \text{H}(0) < p\text{-F}(0.24) < p\text{-Cl}(0.92)$ 의 증가 순서와 일치하였다.  $K_m$ 값이 감소할수록 촉매제인 MO가 MOS로 되는데 더 적은 농도의 기질이 필요하므로, 주어진 촉매제에서  $K_m$ 이 작으면 촉매제의 활성이 높아진다는 것을 의미한다.  $V_{\max}$ 는 기질에 관계없이 모두 porphyrin치환기에 의존하고 있다는 것을 알 수 있다. porphyrin의 치환기가 전자 주개성에서 전자 받개성으로 바뀌면 porphyrin 주변에 전자 밀도가 감소하게 되고, 이에 따라 중심금속 주위에 전자밀도가 감소한다. 전자 밀도가 감소할수록 착물의 촉매 활성종인 옥소착물(MO)이 기질인 올레핀의 친핵성 공격을 쉽게 받아서 중간체 MOS의 형성을 용이하게 한다. 그러면 MOS에서 M+P로 분해되는 단계가 용이하므로  $V_{\max}$ 값이 크게 되어 촉매 활성이 증가하게 된다. Mn(III)-porphyrin의 촉매활성의 변화는 중간체 MOS의 형성단계 ( $k_1$ )와 분해단계 ( $k_2$ )로 나누어 고찰할 수 있고, 이에 따라 촉매반응(1)에서 porphyrin의 치환기 상수  $4\sigma$ 에 따른 MOS의 생성단계  $K_m(k_1)$ 과 분해단계  $V_{\max}(k_2)$ 의 의존도( $\rho$ )를 정량적으로 각각 비교하였다. Table 4에 수록된

Table 2. Michaelis-Menten Parameters for Substituted Styrene Oxidation Catalyzed by Mn(III)-porphyrin Complexes

Substrate Catalyst	<i>(p</i> -CH <sub>3</sub> O)-		<i>(p</i> -CH <sub>3</sub> )-		Styrene		<i>(p</i> -Cl)-		<i>(p</i> -Br)-	
	<i>K</i> <sub>m</sub>	<i>V</i> <sub>max</sub>	<i>K</i> <sub>m</sub>	<i>V</i> <sub>max</sub>	<i>K</i> <sub>m</sub>	<i>V</i> <sub>max</sub>	<i>K</i> <sub>m</sub>	<i>V</i> <sub>max</sub>	<i>K</i> <sub>m</sub>	<i>V</i> <sub>max</sub>
Mn( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)/TPPCL	3.3	2.2	3.4	2.0	3.7	1.8	3.8	1.6	4.0	1.3
<i>(p</i> -CH <sub>3</sub> )/TPPCL	3.0	2.5	3.2	2.3	3.3	2.1	3.6	1.8	3.8	1.6
TPPCL	2.6	2.6	2.8	2.5	3.0	2.2	3.3	2.0	3.5	1.8
<i>(p</i> -F)/TPPCL	2.4	2.7	2.6	2.6	2.8	2.4	3.0	2.2	3.3	2.1
<i>(p</i> -Cl)/TPPCL	2.1	3.0	2.5	2.8	2.6	2.7	2.8	2.5	3.1	2.2

experimental condition : substrate(0.5 -2.2 mmol/L) and catalyst(3 μmol/L), treated with NaClO(1.85 mmol) dissolved in 4 ml of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25°C.

Table 3. The Dependencies ( $\rho$ ) of the *K*<sub>m</sub> and *V*<sub>max</sub> on the Value of Styrene Substituent ( $\sigma$ +) Against Catalyst

Catalyst	$\rho$ ( <i>K</i> <sub>m</sub> )	$\rho$ ( <i>V</i> <sub>max</sub> )
Mn( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)/TPPCL	0.8	0.8
<i>(p</i> -CH <sub>3</sub> )/TPPCL	0.8	0.9
TPPCL	0.8	0.8
<i>(p</i> -F)/TPPCL	0.8	0.7
<i>(p</i> -Cl)/TPPCL	0.9	0.7

Table 4. The Dependencies ( $\rho$ ) of the *K*<sub>m</sub> and *V*<sub>max</sub> on the Value of Porphyrin Substituent ( $\phi$ ) Against Substrate

Substrate	$\rho$ ( <i>K</i> <sub>m</sub> )	$\rho$ ( <i>V</i> <sub>max</sub> )
<i>(p</i> -CH <sub>3</sub> O)styrene	0.7	0.4
<i>(p</i> -CH <sub>3</sub> )styrene	0.5	0.4
Styrene	0.7	0.4
<i>(p</i> -Cl)styrene	0.6	0.5
<i>(p</i> -F)styrene	0.5	0.5

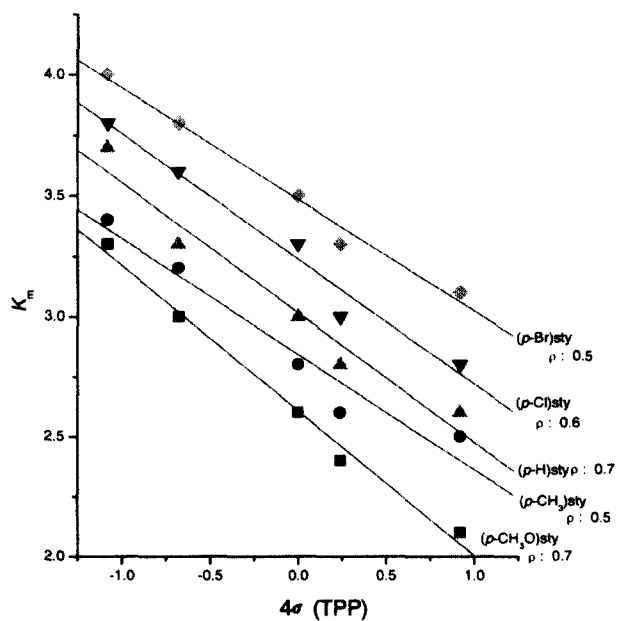


Fig. 1. Porphyrin substituents effects on  $K_m$  for oxidation of substituted styrene catalyzed by Mn(III)-porphyrins.

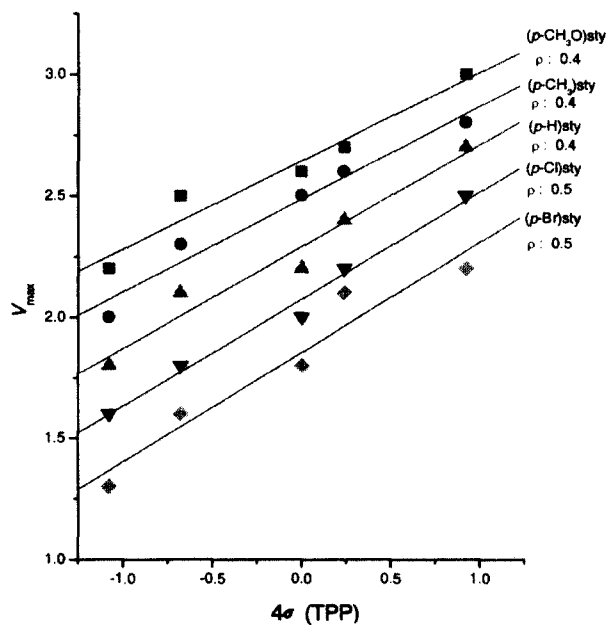


Fig. 2. Porphyrin substituents effects on  $V_{max}$  for oxidation of substituted styrene catalyzed by Mn(III)-porphyrins.

$\rho$  값은 각 styrene 유도체에서 얻은 Mn(III)-porphyrin의 촉매 산화반응에 대한  $K_m$ 과  $V_{max}$ 를  $4\sigma$ 에 따라 도시한 기울기로부터 얻었다.(Fig.1, 2.) Mn(III)-porphyrin착물에서 치환기에 따른  $K_m$ 과  $V_{max}$ 의 의존도 ( $\rho$ )는 (*p*-CH<sub>3</sub>O)styrene(0.7, 0.4), (*p*-CH<sub>3</sub>)styrene(0.5, 0.4), styrene(0.7, 0.4) (*p*-Cl)styrene(0.6, 0.5) 및 (*p*-Br)styrene(0.5, 0.5)로서 기질에 관계없이 거의 비슷하였다. 즉, Mn(III)-porphyrin을 촉매제로 사용할 때 반응(2)에서 중간체 MOS의 생성 단계 ( $k_1$ )과 분해단계 ( $k_2$ )에 대한 착물의 치환기 효과는 거의 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그러므로 올레핀의 촉매 산화반응은 MOS로 된 복합체가 형성되는 단계와 이 복합체가 분해되는 단계 즉  $K_m$ 과  $V_{max}$ 에 의해 지배되는 반응이다.

#### 4. 결론

올레핀 산화반응에서 촉매제가 Mn(III)-porphyrin일때 porphyrin 치환기와 styrene 치환기 효과에 따른 메카니즘 영향은  $K_m(k_1)$ 과  $V_{max}(k_2)$ 의 반응 의존도( $\rho$ )에서 거의 비슷하였다. Mn(III)-porphyrin을 이용한 올레핀의 촉매 산화 반응은 촉매제-산화제-기질(MOS)로 된 복합체가 형성되는 단계(결합 친화력( $k_1$ ))와 이 복합체가 분해 되는 단계(초기 최대 속도( $k_2$ )) 즉,  $K_m$ 과  $V_{max}$ 에 의하여 지배되는 반응이라고 생각되어진다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 대전대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음.

#### 참고문헌

1. H. Yoon and C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4087 (1988).
2. T. R. Wagler and C. J. Burrows, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5091 (1988).
3. H. Ohtake, T. Higuchi, and M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10660 (1992).
4. J. A. S. J. Razenberg, R. J. M. Nolte, and W. Drenth, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 789 (1984).
5. D. Ostovic and T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 314 (1992).
6. H. Lineweaver and P. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 658 (1934).
7. D. D. Perrin and W. L. F. Armago, "In Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1988).
8. J. B. Kim, J. J. Leonard, and F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3986 (1972).
9. H. Kobayashi, T. Higuchi, and Y. Kaizu, *Bulltin of Chemical Society of Japan*, **48**, 3137 (1975).
10. R. D. Jones, D. A. Summerville, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4416 (1976).
11. Mario. Bressan and Morvillo, Antonino. *Inorg. Chem.*, **28**, 950 (1989).
12. H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
13. H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).