J. of Korea Oil Chemists' Soc.,
Vol. 17. No. 1, March, 2000. 15~21

In(III)-, Tl(III)-porphyrin을 촉매제로 한 시클로알칸의 히드록시화 반응

나 훈 길

대진대학교 이공대학 화학과
(2000년 1월 13일 접수; 2000년 3월 15일 채택)

Hydroxylation of Cycloalkanes Catalyzed by In(III)-, Tl(III)-Porphyrin

Hun-Gil Na

Department of Chemistry, Daejin University, Kyeonggi-Do, Pocheon 487-711
(Received January 13, 2000 : Accepted March 15, 2000)

Abstract : The catalytic hydroxylation of several cycloalkanes in dichloromethane have been investigated using In(III)-, Tl(III)-porphyrin complexes as a catalyst and NaClO, $NaClO_2$, H_2O_2 as a terminal oxidant. Porphyrins were TPP and (F_{20})TPP (TPP = tetraphenylporphyrin) and substrates were cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane and cyclooctane.

The substrate conversion yield was discussed according to the substituent effect and hinderance effect of metalloporphyrin and the radius effect of non-redox metal ion. The conversion yield of cycloalkane followed the order of $C_5 < C_6 < C_7 = C_8$. In this experimental condition $NaClO_2$ was rather efficient terminal oxidant than NaClO and H_2O_2

1. 서 론

metalloporphyrin은 생체내에서 전자전달체인 cytochrome P-450이나 산소 운반체인 hemoglobin 및 Vitamine B_{12}에 대한 모델 화합물로서 1967년 Alder등에 의해 새로운 합성법이 알려지면서 이에 대한 연구가 더욱 체계적이고 활발히 진행되어 왔다.[1,2] 산소를 전달하거나 산소 분자를 활성화시키는 효소와 단백질의 반응성은 생체에서 대단히 중요하므로 많은 관심을 끌고 있다. 산소를 전달하는 효소 중에서 산소화효소(oxygenase)는 산소를 유기물질로 전달하는 과정에서 촉매 역할을 한다. 공업적인 면에서는 불포화 탄화수소인 올레핀을 기질(substrate)로 이용하여 metalloporphyrin의 촉매활성에 대한 연구를 하고 있다.[3,4] 그러한 이유는 올레핀 산화반응 결과로 얻어지는 알데히드, 케톤, 에폭시드와 같은 화합물은 석유화학공업에서 중요한 중간체로 이용되기 때문이다. 최근에는 포화 탄화수소인 알칸의 히드록시화 반응에서도 촉매제로 metalloporphyrin을 많이 사용하고 있다.[5] 그러나 알칸의 히드록시화 반응은 올레핀의 산화반응에 비해 그렇게 많이 연구되어있지 않다. 그것은 알칸보다 전자가 풍부한 올레핀이 metalloporphyrin의 촉매 활성을 높여 줄 뿐 아니라 산화반응 결과로 생성되는 에폭시드가 공업적으로 대단히 중요하기 때문이다. 그러나 최근에는 히드록시화 반응으로 생성되는 알콜과 케톤의 수득율이나 생성물의 선택성에 관심을 두고 있으며, 이것은 알콜과 케톤이 유기 화합물 합성에 중간체로 많이 사용되기 때문이다. 특히, metalloporphyrin에 포함된 금속이온은 거의 대부분 Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(II),및 Ru(III)와 같은 전이 금속이온 들이다.[6,7] 이들 전이 금속 착물을 촉매제로 한 산화반응은 high valent의 금속이온을 포함한 옥소 금속 착이온(M=O)이 중간체로 형성되면서 촉매반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.[8] Meunier 등은 촉매적 산화반응에서 중간체인 옥소 금속 착이온에 포함된 금속이온의 산화 상태는 초기 착물에 비해 높다는 것을 확인한 바 있다.[9] 이러한 산화 상태의 변화는 porphyrin착물에서 뿐 만 아니라 phosphine이나 다른 polyaza리간드 착물에서도 나타나고 있는 것으로 알려져 있다.[10] 이에 비하여 In(III), Tl(III)이

온과 같은 주족 금속이온을 포함한 metalloporphyrin은 올레핀의 산화반응에서 촉매제로 작용 할 때 금속이온의 산화 상태의 변화는 일어나지 않는다.[11] 즉 비산화-환원성 금속이온을 포함한 metalloporphyrin이 촉매제로 이용되는 산화반응 과정에서도 중간체인 옥소 착물이 형성되지만 금속이온의 산화 상태의 변화는 일어나지 않는다. 촉매적 산화반응에서 비산화 환원성 금속이온으로 Al(III), Zn(II), Cu(II)를 포함한 착물이 촉매제로 이용된 바 있고, 시클로알칸의 히드록시화 반응은 거의 알려져 있지 않다. 히드록시화 반응에서 촉매제의 기능을 가진 metalloporphyrin은 4개의 질소 원자가 포함되어 있으며, 이들 질소는 모두 금속과 결합한다. 그러므로 metalloporphyrin에서 리간드인 porphyrin의 입체효과와 치환된 phenyl기의 치환기에 따른 전자효과는 히드록시화 반응에서 알콜과 케톤의 생성 수득율 이나 선택성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.[12]

본 연구에서는 시클로알칸의 히드록시화 반응에서 비산화 환원성인 In(III), Tl(III)이온이 포함된 metalloporphyrin의 촉매 활성을 조사하였다. 촉매제의 활성은 주로 porphyrin의 치환기에 의한 전자 및 입체 효과와 cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane등을 사용하여 촉매 활성에 대한 기질의 입체적 영향과 고리를 이루는 원자수의 영향을 조사하여 보았다. 이러한 기질의 촉매적 히드록시화 반응에서 촉매제인 metalloporphyrin 합성에 사용한 리간드는 tetraphenylporphyrin (TPP)과 TPP의 전자 효과와 함께 상당한 입체 효과를 예상할 수 있는 (F_{20})TPP 등을 사용하였다.

2. 실 험

1. 시약 및 기기

기질로 사용한 cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane등은 Aldrich사의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. 또한 리간드와 금속 착물의 합성에 사용한 시약으로 propionic acid, benzaldehyde, pyrrole, $InCl_3$, $TlCl_3$등은 모두 Merck와 Sigma, Junsei사의 특급 시약이었다. 이외에 CH_3OH, $CHCl_3$, CH_2Cl_2와 같은 용매는 P_2O_5를 넣고 증류시켜서[13] GC로 확인한 다음 갈색 데시게이터에 보관하여 사용하였고 terminal oxidant는 비교적 취급하기 용이한 NaClO, $NaClO_2$, H_2O_2를 사용하여 산화제에 의한 히드록시화 반응효과를 비교하였다. 합성 물질의 확인에는 UV/vis spectrophotometer (Uvikon-923)와 C,H,N 원소분석에 Carlo Erba Strumentazione-1106을 사용하였다. 히드록시화 반응에서 생성된 물질의 수율 확인은 Gas Chromatograph (Hewlett Packard-6890)를 사용하였다.

2. 합성

TPP, (F_{20})TPP 등 porphyrin은 이미 문헌에 알려진 대로 용매인 propionic acid에 pyrrole과 benzaldehyde를 넣고 환류 시켜 합성하였다.[14] 합성된 리간드는 column chromatography (충진제: Merck Silicagel 7730, 전개제 1차: $CHCl_3$ + CH_3OH(7:3), 2차: $CHCl_3$ + CH_3OH(9:1), 3차:$CHCl_3$)로 분리하였다. 착물 합성은 질소 기류하에 용매인 Acetic acid에 MCl (M=In,Tl)와 sodium acetate를 넣고 환류시키면서 리간드를 가한 후 evaporator로 감압, 증발하여 benzene을 용매로 재결정하였다. 합성된 착물은 column chromatography (충진제; Merck Silicagel 7730)로 분리하였다. 합성한 porphyrin과 metalloporphyrin은 원소분석과 분광학적 특성을 문헌치와 비교, 확인하였다.[15, 16]

3. 반응

In(III)-, Tl(III)-porphyrin 착물을 촉매제로 한 히드록시화 반응은 (1)과 같다.

$$\text{cycloalkane} + \text{oxidant} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{\text{cat.}} \text{products}$$

(alcohol, ketone, alkyl halide) .... (1)

반응 (1)에서 기질로 사용한 포화 탄화수소는 cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane이었고 산화제는 NaClO, $NaClO_2$, H_2O_2를 사용하였다. 모든 반응은 50 ml 플라스크에 약 30분 가량 질소를 통과시킨 후 촉매제 (1.0 μmol)와 기질 (1.85 mmol)을 4 ml의 CH_2Cl_2에 넣고 이 용액에 산화제 (5 mmol)를 첨가하였다. 이 반응은 유기상과 수용상의 불균일 반응이므로 hypochlorite 이온이 유기상으로 잘 전이되도록 phase transfer agent(PTA)인 benzyldimethyltetradecylammonium chloride (0.1 mmol)를 첨가하였다. 온도는 oil bath

를 이용하여 25℃로 조정하였고 질소 기류하에 48hr 동안 반응시켰다. 생성물의 수율은 반응이 종결된 후 microsyringe로 용액을 취하여 gas chromatograph를 이용하여 측정하였다. 생성물질은 표준물질(Aldrich)의 chromatogram과 비교하여 확인하였으며, 수율 계산은 각 생성물에 대한 검정선을 기준으로 하였다. 이때 사용한 column은 25m capillary polar column (Hewlett Packard-carbowax 20M)이었고 검출기는 FID detector를 사용하였고 column 온도는 60℃-100℃ 까지 5℃/10min으로 승온 시켰다.

3. 결과 및 고찰

시클로알칸의 히드록시화 반응에서 metalloporphyrin의 촉매 활성은 입체 및 전자 효과를 함께 갖는 (F_{20})TPP를 포함한 In(Ⅲ)-, Tl(Ⅲ)-porphyrin 착물에서 관찰하였다. 고리 크기에 따른 기질의 전환율(%)을 살펴보기 위하여 cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane을 기질로 사용하였다. 이 때 기질의 전환율(%)은 ([S]i-[S]f)/[S]i)*100(%)식에 따라 계산하였다. 여기서 [S]i와 [S]f는 기질의 초기 농도와 반응 후 남은 농도를 각각 나타낸다. 촉매제가 없을 때의 기질의 전환율은 0%로서 산화 생성물은 생성되지 않았다. In(Ⅲ)-, Tl(Ⅲ)-porphyrin을 촉매제로 사용하였을 때 시클로알칸의 히드록시화 반응 결과를 Table 1, 2, 3과 4에 수록하였다. 시크로알칸의 히드록시화 반응에서는 2전자 반응으로 알콜이 생성되고 4전자 반응으로 케톤이 생성된다. 또한 알킬 할라이드(alkyl halide)가 생성되지만 극히 작은 양이 나오기 때문에 Table 에서는 생략하였다.

Table 1, 2, 3, 4를 보면 산화제가 $NaClO_2$일 때 TPP의 phenyl기에 전자를 당기는 힘이 강한 20개의 F원자가 치환되어 있을 때 치환되어 있지 않는 TPP와 비교하여 기질의 전환율(%)이 증가함을 알 수 있다. In(III)일 때 cyclopentane: 7%, cyclohexane: 8%, cycloheptane: 20%, cyclooctane: 20%이고 Tl(Ⅲ)일 때 cyclopentane: 7%, cyclohexane: 8%, cycloheptane: 28%, cyclooctane: 28%이다. 이러한 높은 촉매 활성은 먼저 phenyl기에 각각 5개의 F원자가 치환되므로 TPP 리간드의 치환기에 전자 효과가 대단히 크기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 즉, TPP 리간드의 phenyl기의 치환기가 전자를 당길 경우 metalloporphyrin의 옥소 착물(M-O-Cl)은 전자 밀도가 감소하여 기질의 친핵성 공격을 더 쉽게 받는다. 그러므로 착물의 촉매 활성이 증가하게 되고 기질의 전환율이 증가한다. 이러한 전자 효과 외에 F 원자로 인한 입체 효과도 예상된다. 이러한 입체 효과로 촉매 활성이 거의 없는 이합체 옥소 착물(μ-oxo dimer)의 형성을 억제하면서 착물의 촉매 효과의 감소현상을 방지하므로, 결국 촉매제의 활성이

Table 1. Oxidation of Cyclopentane Catalyzed by In(III)-, Tl(III)-TPP(Cl) with $NaClO_2$, NaClO and H_2O_2.

Catalyst	Oxidant	Conversion (%)	Product A(%)[a]	Product B(%)[a]
In-TPP(Cl)	$NaClO_2$	0.3	28	72
	NaClO	0.1	0	100
	H_2O_2	0.0	0	0
In-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	7	30	70
	NaClO	1	23	77
	H_2O_2	0	0	0
Tl-TPP(Cl)	$NaClO_2$	0.3	13	87
	NaClO	0.1	18	82
	H_2O_2	0.0	0	0
Tl-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	7	19	81
	NaClO	1	23	77
	H_2O_2	0	0	0

Experimental conditions: cyclopentane(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH_2Cl_2, terminal oxidant(5 mmol) at 25℃ for 48hrs.
a: selectivity in % A: -one B: -ol

Table 2. Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by In(III)-, Tl(III)-TPP(Cl) with $NaClO_2$, NaClO and H_2O_2.

Catalyst	Oxidant	Conversion (%)	Product A(%)[a]	B(%)[a]
In-TPP(Cl)	$NaClO_2$	0.4	42	58
	NaClO	0.2	12	88
	H_2O_2	0.0	0	0
In-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	8	26	74
	NaClO	6	26	74
	H_2O_2	0	0	0
Tl-TPP(Cl)	$NaClO_2$	0.5	36	64
	NaClO	0.2	19	81
	H_2O_2	0.0	0	0
Tl-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	8	25	75
	NaClO	6	30	70
	H_2O_2	0	0	0

Experimental conditions: cyclohexane(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH_2Cl_2, terminal oxidant(5 mmol) at 25℃ for 48hrs.
a: selectivity in % A: -one B: -ol

Table 3. Oxidation of Cycloheptane Catalyzed by In(III)-, Tl(III)-TPP(Cl) with $NaClO_2$, NaClO and H_2O_2.

Catalyst	Oxidant	Conversion (%)	Product A(%)[a]	B(%)[a]
In-TPP(Cl)	$NaClO_2$	1.0	24	76
	NaClO	0.5	37	63
	H_2O_2	0.0	0	0
In-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	20	34	66
	NaClO	16	21	79
	H_2O_2	7	29	71
Tl-TPP(Cl)	$NaClO_2$	1.0	18	82
	NaClO	1.0	33	67
	H_2O_2	0.0	0	0
Tl-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	28	18	82
	NaClO	21	14	86
	H_2O_2	10	21	79

Experimental conditions: cycloheptane(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH_2Cl_2, terminal oxidant(5 mmol) at 25℃ for 48hrs.
a: selectivity in % A: -one B: -ol

증가되도록 한다.[17] 따라서 F_{20}치환기에 의한 입체적 작용은 전자 효과와 함께 (F_{20})TPP착물의 촉매 활성을 증가시키는 원인이라 할 수 있다.

또한 고리의 수가 증가할수록 기질의 전환율은 cyclopentane (7%) < cyclohexane (8%) < cycloheptane (20%) = cyclooctane (20%)로서 대체로 증가하였다. 또한 Tl(Ⅲ)-(F_{20})TPP(Cl)일 때도 cyclopentane (7%) < cyclohexane (8%) < cycloheptane (28%) = cyclooctane (28%)로 증가하였다. 이러한 현상은 촉매제를 In(Ⅲ)및 Tl(Ⅲ)-TPP(Cl)을 사용하였을 때도 기질의 전환율은 낮았지만 같은 경향성을 나타내었다. 그러한 이유는 cyclopentane처럼 고리의 수가 작을수록 기질이 옥소 착물로부터 산소를 받을 때 중심 금속에 경직되

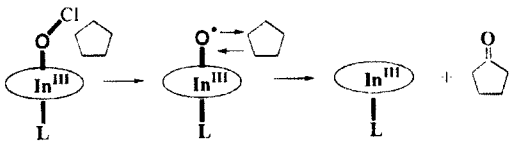
Table 4. Oxidation of Cyclooctane Catalyzed by In(III)-, Tl(III)-TPP(Cl) with $NaClO_2$, NaClO and H_2O_2.

Catalyst	Oxidant	Conversion (%)	Product A(%)[a]	Product B(%)[a]
In-TPP(Cl)	$NaClO_2$	0.8	36	64
	NaClO	0.4	28	72
	H_2O_2	0.0	0	0
In-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	20	35	65
	NaClO	11	27	73
	H_2O_2	6	31	69
Tl-TPP(Cl)	$NaClO_2$	1.0	18	82
	NaClO	0.6	38	62
	H_2O_2	0.0	0	0
Tl-(F_{20})TPP(Cl)	$NaClO_2$	25	22	78
	NaClO	18	22	78
	H_2O_2	9	40	60

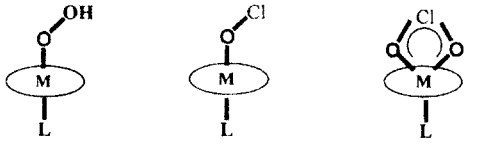
Experimental conditions: cyclooctane(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH_2Cl_2, terminal oxidant(5 mmol) at 25℃ for 48hrs.
a: selectivity in % A: -one B: -ol

지 않게(non-rigid) 접근하게 되므로 반응성이 떨어지는 것으로 보고되어 있다.[18] 그러나 고리의 수가 큰 cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane일 경우는 옥소 착물(scheme 1)의 금속 중심에 경직 되게(rigid) 접근 하므로 전환율이 증가 하리라 생각 된다. 이러한 예는 Mn(III)-TPP(Cl)를 촉매제로, 기질을 시클로알칸을 사용하였을 때 알켄 고리의 수가 커질수록 $C_5 < C_6 < C_7 < C_8$ 산화반응의 속도가 증가되는 것으로 확인되었다.[19] 또한 고리의 수가 커질수록 산화반응의 전환율도 일반적으로 증가한다. 이러한 예는 cyclohexene, cycloheptene의 산화반응에서 O=Mo(TPP)OMecumylhydroperoxide 및 MoO_2(SALEN)/TBHP등을 촉매제로 사용하였을 때 고리의 수가 클수록 기질의 전환율이 증가하는 것을 볼수 있다.[20] 이러한 것은 시클로알칸을 기질로 사용하였을 때와 마찬가지로 시클로알칸도 자체 구조인 결합각 응력(bond angle strain)이나 비틀림 응력(torsional strain)이 전환율에 많은 영향을 주기 때문이라고 생각되어진다. 이것은 시클로알칸의 전자밀도가 많으면 많을수록 옥소 착물에 친핵성 공격을 잘 하기 때문이다. 금속-기질 결합 형성에서 시클로알칸은 Lewis base로서 알칸의 고리가 증가할수록 친핵성 성질이 증가하게 되므로 옥소 착물에 공격을 잘 할 것으로 생각된다. 이러한 경향은 올레핀인 시클로알칸을 기질로 사용하였을 때도 고리의 크기에 따라 전환율(%)이 증가하는 경향과 일치하였다.

시클로알칸의 히드록시화 반응(1)에서 cyclopentane 뿐만 아니라 다른 모든 기질을 사용하였을 때 TPP와 (F_{20})TPP의 중심 금속이 In(III)(7 - 20%)일 때와 Tl(III) (7 - 28%)에서는 전환율(%)이 서로 비슷한 값을 나타내었다(Table 1, 2, 3과 4). 이러한 현상은 촉매제의 중심 금속이온의 반경과 밀접한 관계가 있다. In(III)와 Tl(III)이온의 배위수가 6일때 이들의 이온 반경을 비교하면 각각 94 pm, 102 pm로서 비슷하다.[21] 그러한 이유는 lanthanide 계열 원소에 의한 반경 수축 현상으로 옥소 착물에 포함된 금속이온에 대하여 기질이 접근할 때 중심 금속이온 반경이 증가하여 촉매제-기질간의 입체적 장애를 감소시킬 수 있어 옥소 착물과 기질의 복합체 MOS형성이 용이하게 되고 이에 따라 기질의 전환율(%)이 증가하므로 금속이온 반경이 서로 비슷한 In(III)- 및 Tl(III)-porphyrin의 촉매적 활성은 기질이나 TPP의 치환기에 관계없이 대단히 비슷한 것으로 생각된다. In(III)- 및 Tl(III)-porphyrin의 촉매 활성에 대한 산화제의 영향을 조사한 결과 기질과 금속에 상관없이 촉매제의 활성은 다른 산화제 (NaClO, H_2O_2)에 비하여 산화제가 $NaClO_2$일 때 가장 높게 나타났다. 산화제로 $NaClO_2$를 사용할 경우 TPP의 치환기나 금속에 상관없이 착물의 촉매 활성이 높은 것은 $NaClO_2$가 NaClO에 비하여 산소원자가 두 개가 있으므로 더 효율적으로 산소 전이를 할 수 있기 때문이라 생각된다. 하지만, 산소원자가 두 개가 있는 산화제인 H_2O_2일 경우 M-



Scheme 1.



A: metal peroxide (H_2O_2) B: metal hypochrorite (NaClO) C: metal chlorite ($NaClO_2$)

Fig 1. Possible structures present in metalloporphyrin-catalyzed cycloalkane hydroxylation

O-OH에서 O-OH 결합이 깨어지기가 어려우므로 $NaClO_2$에 비해 옥소 착물 형성이 더욱 어려워지고, 이때 기질의 히드록시화 반응의 전환율이 떨어진다. 이에 따라 다른 산화제($NaClO_2$, NaClO)에 비해 히드록시화 반응의 전환율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. (Fig.1)

4. 결 론

본 논문에서는 시클로알칸의 히드록시화 반응에서 촉매제인 metalloporphyrin의 치환기 효과와 입체효과에 대한 전환율(%) 변화를 알아보았다. TPP의 phenyl기에 F_{20}이 치환되어 있으므로 phenyl기의 치환기에서 전자를 당기므로 촉매 활성종인 옥소 착물(M-O-Cl)의 전자밀도가 감소하여 기질의 친핵성 공격을 쉽게 받는다. 그러므로 촉매 활성이 증가하고 기질의 전환율이 증가하였다. 이러한 전자효과 이외에도 촉매 활성이 거의 없는 이합체 옥소 착물(μ-oxo dimer)의 형성을 억제하는 입체효과를 기지므로 촉매 활성이 매우 높았다. 시크로알칸의 고리수가 커질수록 ($C_5 < C_6 < C_7 = C_8$) 히드록시화 반응의 전환율도 증가하였다. 또한 중심 금속이온의 반경이 비슷함에 따라 전환율도 비슷하였다. 그리고 산화제 $NaClO_2$ 일 때가 다른 산화제(NaClO, H_2O_2) 보다 시클로알칸의 히드록시화 반응의 전환율이 제일 높았다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 대진대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. Adler, A. D., Longo, F. R., J. Org. Chem., 32, 476 (1967)
2. Alder, A. D., Longo, F. R.,Kampas, F.,J.Inorg.Nucl. Chem., 32, 2443 (1970)
3. Yoon, H., Burrows, C. J., J. Am. Chem. Soc., 110, 4087 (1988)
4. Wagler, T. R., Burrows, C. J., Tetrahedron Lett., 40, 5091 (1988)
5. Collman, J. P., Tanaka, H., Hembre, R. T., Brauman, J. I., J. Am. Chem. Soc., 112, 3689 (1990)
6. Jorgensen, K. A., Chem. Rev., 89, 431 (1989)
7. Meunier, B., Carvalho, M., Bortolini, O., Momenteau, M., Inorg. Chem. 27, 161 (1988)
8. Razenberg, J. A., Nolte, R. J. M., Drenth, W., Tetrahedron Lett. 25, 789 (1984)
9. Bortolini, O., Meunier, B., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1364 (1983)
10. Koola, J. D., Kochi, J. K., Inorg. Chem. 26, 908 (1987)
11. Nam, W. W., Valentine, J. S., J. Am. Chem. Soc. 112, 4977 (1990)
12. Yoon, H., Wagler, Y. R., Connor, K. J. O., Burrows, C. J., J. Am. Chem. Soc., 112, 4568 (1990)
13. Perrin, D. D., Armago, W. L. F., "In Purification of Laboratory Chemicals"; Pergamon Press: Oxford, (1988)
14. Kim, J. B., Leonard, J. J., Longo, F. R., J. Am. Chem. Soc., 88, 3986 (1972)
15. Kobayashi, H., Higuchi, T., Kaizu, Y., Bullutin of Chemical Society of Japan 48, 3137 (1975)
16. Jones, R. D., Summerville, D. A., Basolo, F., J. Am. Chem. Soc.100, 4416 (1976)
17. Barton. D. H. R., Martell. A. E., Sawyer. D. T. "The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation" Plenum Press. 147 (1993)
18. Agarwal, D. D., Bhatnager, R. P., Jain, R.,

Srivastava., J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 989 (1990)
19. Na. H. G., Park. Y. C., J. Kor. Oil Chem. Soc.,15(2). 41(1998)
20. James. B. R., "Homogeneous Hydrogenation" Wiley Interscience, New York. 210 (1973)
21. Huheey. J. E., Keiter. E. A., Keiter. R. L., Inorganic Chemistry 4th edition. p114. Harper Collins College Publishers (1993)