

碩士學位論文

C-H 결합의 산화반응을 위한 새로운
(Salen)Mn(III) 착물의 개발에 관한 연구



濟州大學校 大學院

化學科

吳 泰 憲

2003年 12月

C-H 결합의 산화반응을 위한 새로운 (Salen)Mn(III) 착물의 개발에 관한 연구

指導教授 李 南 昊

吳 泰 憲

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



2003年 12月
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

吳泰憲의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 大學院

2003年 12月

Development of New (salen)Mn(III)
Complexes for C-H Oxidation

Tae-heon Oh

(Supervised by Professor Nam Ho Lee)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF NATURAL SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2003. 12.

목 차

| | |
|----------------------------------|-----|
| ABSTRACT | i |
| List of Tables | ii |
| List of Index | iii |
| Symbols and Abbreviations | vii |
| | |
| I. 서 론 | 1 |
| II. 결과 및 고찰 | 5 |
| 1. 촉매의 반응성 연구 | 5 |
| 2. C-H 산화 반응에 미치는 여러 가지 영향 | 8 |
| 2-1 반응시간 및 온도에 따른 영향 | 8 |
| 2-2 첨가제에 따른 C-H 산화 반응의 영향 | 10 |
| 2-3 기질에 따른 C-H 결합의 산화 반응 | 12 |
| 3. 반응 메카니즘에 대한 고찰 | 14 |
| III. 실험 | 16 |
| 1. 일반적인 방법 | 16 |
| 2. (Salen)Mn(III)Cl의 합성 | 17 |
| 3. 산화제(iodosobenzene)의 합성 | 23 |
| 4. 표준 산화반응 실험과정 | 24 |
| IV. 결 론 | 25 |
| V. 참고문헌 | 26 |
| VI. Index | 29 |

ABSTRACT

The oxidation of C-H bonds constitutes one of the most important transformations in organic synthesis. Metal-oxo species has long been investigated for the activation of unreactive hydrocarbons. We have previously utilized (salen)Mn complexes for this purpose, where manganese-oxo species have been considered as the active intermediate. Even though our previous study proved successful, we faced a problem associated with low catalytic activities in some substrates. Thus, we decided to investigate other Mn(III) catalysts for the C-H bond activations.

We have studied (salen)Mn(III)Cl catalysts which have different electronic and steric properties. We also screened various reaction conditions to find the optimized oxidation procedure. Different type of organic hydrocarbons were examined as the reaction substrates. We tried to explain the experimental observations based on the proposed reaction mechanism. This study provides improved synthetic procedure for the oxidation of hydrocarbon.

List of Tables

| | |
|--|----|
| Table 1. Screening of (salen)Mn complexes for catalysts | 6 |
| Table 2. Screening of (salen)Mn complexes 1, 2, 4 for catalysts | 7 |
| Table 3. The effect of various reaction conditions | 9 |
| Table 4. The effect of 4'-chloroacetophenone as an additive | 10 |
| Table 5. Examination of various additives | 11 |
| Table 6. (Salen)Mn(III)Cl catalyzed oxidations of C-H bonds | 12 |



List of Index

| | |
|--|----|
| 1. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 1 | 29 |
| 2. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 | 29 |
| 3. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 3 | 30 |
| 4. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 4 | 30 |
| 5. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 5 | 31 |
| 6. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 6 | 31 |
| 7. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 7 | 32 |
| 8. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 8 | 32 |
| 9. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 9 | 33 |
| 10. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 10 | 33 |
| 11. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 11 | 34 |
| 12. GC spectrum of cumene oxidation using cat. 1 | 34 |
| 13. GC spectrum of cumene oxidation using cat. 2 | 35 |
| 14. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 4 | 35 |
| 15. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 1 | 36 |
| 16. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 2 | 36 |
| 17. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 4 | 37 |
| 18. GC spectrum of dodecane oxidation using cat. 1 | 37 |
| 19. GC spectrum of dodecane oxidation using cat. 2 | 38 |
| 20. GC spectrum of dodecane oxidation using cat. 4 | 38 |
| 21. GC spectrum of ethylbenzene oxidation without cat. | 39 |

| | |
|---|----|
| 22. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 without 4'-chloroacetophenone | 39 |
| 23. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with 0.1 eq. 4'-chloroacetophenone | 40 |
| 24. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with 1.0 eq. 4'-chloroacetophenone | 40 |
| 25. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 without an additive | 41 |
| 26. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 3Å | 41 |
| 27. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 42 |
| 28. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 5Å | 42 |
| 29. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with neutral alumina | 43 |
| 30. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with acidic alumina | 43 |
| 31. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with basic alumina | 44 |
| 32. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 44 |
| 33. GC spectrum of diphenylmethane oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 45 |
| 34. GC spectrum of propylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular | |

| | |
|---|----|
| sieve 4Å | 45 |
| 35. GC spectrum of indom oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 46 |
| 36. GC spectrum of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 46 |
| 37. GC spectrum of phthalan oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 47 |
| 38. GC spectrum of isochroman oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 47 |
| 39. GC spectrum of 9,10-dihydroanthracene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 48 |
| 40. GC spectrum of xanthene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 48 |
| 41. GC spectrum of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 49 |
| 42. GC spectrum of adamantane oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 49 |
| 43. GC spectrum of cumene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 50 |
| 44. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 50 |
| 45. GC spectrum of acenaphthalene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 51 |
| 46. GC spectrum of benzylether oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 51 |

| | |
|--|----|
| 47. GC spectrum of norborane oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 52 |
| 48. GC spectrum of triphenylmethane oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å | 52 |
| 49. ¹ H NMR spectrum of <i>N,N'</i> -ethylbis(5-chlorosalicylaldehyde) | 53 |
| 50. ¹³ C NMR spectrum of <i>N,N'</i> -ethylbis(5-chlorosalicylaldehyde) | 54 |
| 51. ¹ H NMR spectrum of anthron, product of 9,10-dihydroanthracene oxidation | 55 |
| 52. ¹³ C NMR spectrum of anthron, product of 9,10-dihydroanthracene oxidation | 56 |
| 53. ¹ H NMR spectrum of 1-isochromanone, product of isochroman oxidation | 57 |
| 54. ¹³ C NMR spectrum of 1-isochromanone, product of isochroman oxidation | 58 |
| 55. ¹ H NMR spectrum of 1-indanone, product of indan oxidation | 59 |
| 56. ¹³ C NMR spectrum of 1-indanone, product of indan oxidation | 60 |
| 57. ¹ H NMR spectrum of xanthone, product of xanthene oxidation | 61 |
| 58. ¹³ C NMR spectrum of xanthone, product of xanthene oxidation | 62 |
| 59. ¹³ C NMR spectrum of 1-phenyl-1-propanone, product of propylbenzene oxidation | 63 |

Symbols and Abbreviations

| | |
|--------------|---|
| <i>t</i> -Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| cat. | catalyst |
| eq. | equivalence |
| GC | gas chromatography |
| GC/MSD | gas chromatography / mass selective detector |
| Me | methyl |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| Ph | phenyl group, C ₆ H ₅ - |
| rt | room temperature |
| UV | ultraviolet |



I. 서 론

C-H 결합은 유기물의 근간을 이루는 결합으로서 일반적으로 매우 안정하며 반응성이 결여되어 있다. 따라서 이러한 C-H 결합을 활성화 하여, 선택적으로 작용기를 도입하는 일은 유기합성 분야에서 오랫동안 추구해 온 목표중의 하나이다. 대표적인 C-H 활성화 반응으로, 알릴 및 벤질 위치의 할로젠화 반응은 유용한 합성 방법으로 널리 이용되고 있다.¹

그 중에서 C-H 결합을 C-OH 혹은 C=O로 변환시키는 산화반응은 유기합성에서 중요한 화학적 변환 과정중의 하나이며, 산업적으로도 부가가치가 높은 화합물로 전환시킬 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다. 예를 들면, 메탄을 메탄올로 변환시키는 방법의 개발은 오랜 동안 연구되어온 과제이다.

이러한 산화반응은 매우 오래 전부터 연구되어 왔으며, 주로 금속-옥소(metal-oxo) 형태의 착화합물이 산화제로서 사용되어 왔다.² KMnO_4 등의 망간 산화물이나 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 등의 크롬 산화물이 C-H 산화에 이용 되어온 대표적인 산화제이나 이들은 반응물 대비 1당량 이상을 사용해야하는 단점이 있다. 금속성 물질이 다량 사용됨으로서 경제성이 떨어지며, 반응 후 금속 부산물을 생성물과 분리하여야 하는 번거로움이 있으며, 특히 중금속에 의한 환경오염이 문제가 된다.

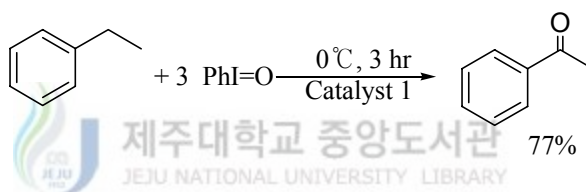
반면에, 생체 내에서의 C-H의 산화반응은 매우 효율적인 것으로 알려져 있다. 시토크롬 P-450으로 총칭되는 heme 구조의 철(Fe) 효소의 경우, 산소를 이용하여 다양한 형태의 알칸의 히드록시화 반응을 진행하고 있다. 이 때 사용되어지는 활성인자는 철-옥소(Fe=O)라고 알려져 있다.³ 이와 같은 생체 반응을 모방한 산화반응은 합성적인 이용과 반응기전에 대한 이해라는 관점에서 큰 관심이 되어 왔다.⁴

금속 포르피린 착체는 생체모방 산화반응에 관한 연구에서 가장 자주 이용되는 촉매이다. 이것은 생체 내 산화효소의 활성부분이 철 포르피린 착체와 유사한 산화 반응성을 보여주고 있다는 면에서 주목받고 있다.⁵ 유기합성적인

관점에서 살렌 리간드는 포르피린과 유사한 반응성을 보이고 있다.⁶⁻¹¹

살렌 리간드가 유기합성에서 주목받는 가장 큰 이유는 포르피린에 비하여 합성이 용이하며, 따라서 다양한 반응성을 갖는 살렌 착물을 쉽게 얻을 수 있다는 데 있다. 즉, 합성에 이용이 가능한 실용적인 촉매로의 개발 가능성이 높다는 장점이 있다. 살렌(망간) 착물의 산화반응은, 메카니즘적으로, 금속 포르피린 착물과 유사하게 Mn=O가 활성인자로 인식되고 있다. 따라서 살렌(망간) 착물은 생체모방 산화반응의 촉매로 인식될 수 있다. 살렌 금속 착체를 이용한 에폭시화 반응은 많은 연구가 이루어진 반면, C-H 산화에 대한 연구는 미약한 실정이다.¹²⁻¹⁴

본 실험실에서는 살렌(망간) 착물 **1**을 촉매로 하여, 벤질 위치의 C-H 결합을 C=O로 산화시키는 방법을 개발한 바 있다(Scheme 1).



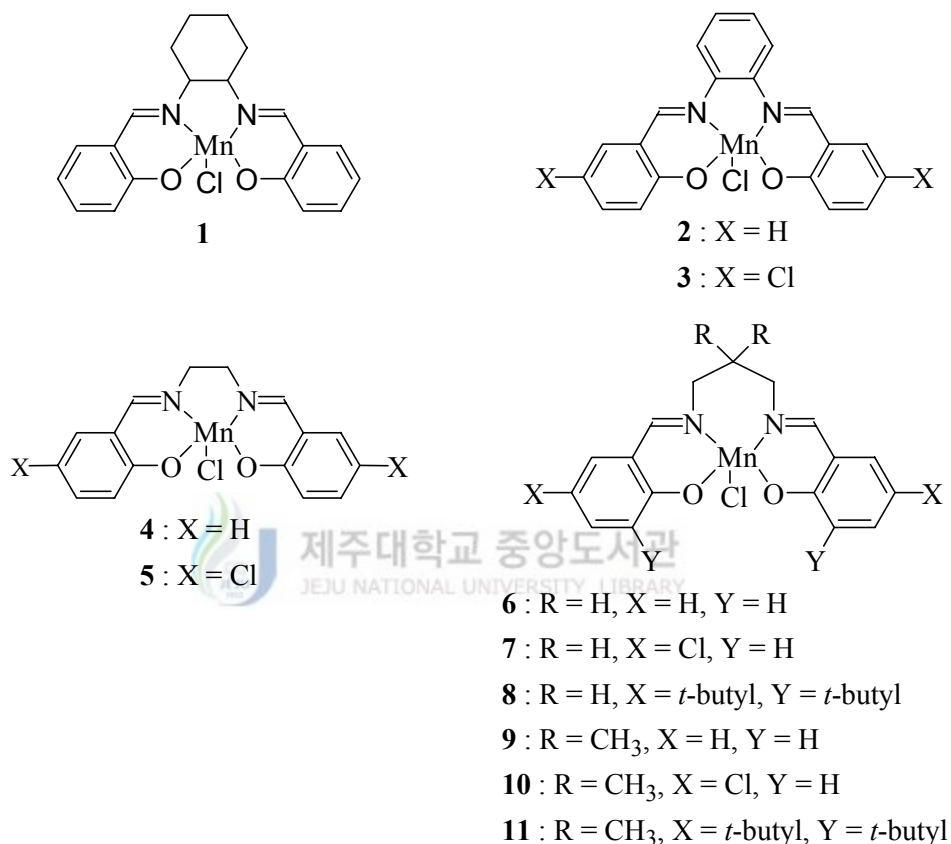
Scheme 1에서 보여 지듯이 (Salen)Mn(III)Cl 착화합물이 C-H 산화반응의 촉매로 이용될 수 있음을 확인하였다. 이 반응은 조건이 온화하고 실용적이라는 장점이 있다. 그러나 착물 **1**은 일부 기질(예를 들면 cumene)에 대하여 매우 낮은 반응성을 나타내었다.^{15,18}

따라서 본 연구에서는 이러한 결과를 바탕으로 하여 C-H 산화반응을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 (Salen)Mn(III) 착화합물들을 검색하고, 반응성을 확립하려는 작업을 진행하였다.

첫째, 다양한 (Salen)Mn(III) 착체를 합성하고, 반응성을 확인하였다. 본 연구에서는 C-H의 선택적 산화 반응을 위한 최적의 촉매를 선택하는 일이 가장 중요하다고 판단된다. 살렌 리간드 주위의 전기적인 요소가 망간 착체의 반응성에 커다란 영향을 주고 있다는 사실은 알려져 있다. 일반적으로 전자들

잡아당기는 치환체가 부착된 살렌 착체가 반응성이 높아지고 선택성이 감소되는 경향을 보이고 있다.¹⁶

본 연구에서는 착물 1~11이 촉매로서 반응성이 검토되었다.

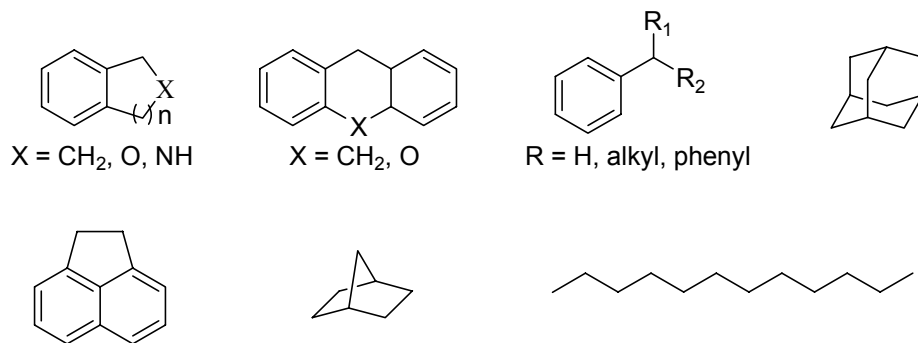


Scheme 2

둘째, 반응의 최적 조건을 확립하기 위한 작업이 수행되었다. 온도에 따른 변화와 반응의 시간에 대하여 확인 하며 생성물 수율을 높일 수 있는 첨가제에 대해 확인해 보았다.

셋째, 반응기질의 반응성 및 선택성에 대한 연구가 진행되었다. 우선은 반응성이 높은 활성 탄화수소를 출발점으로 하여, 점차 반응성이 낮은 포화 탄화수소로의 검토가 진행되었다. 일련의 연구는 반응 메카니즘 규명과 상당한

관련성이 있으며, 이를 인식하여 세밀한 관찰이 이루어 질 것이다. 고려될 수 있는 기질은 Scheme 3에 표시되어 있다.



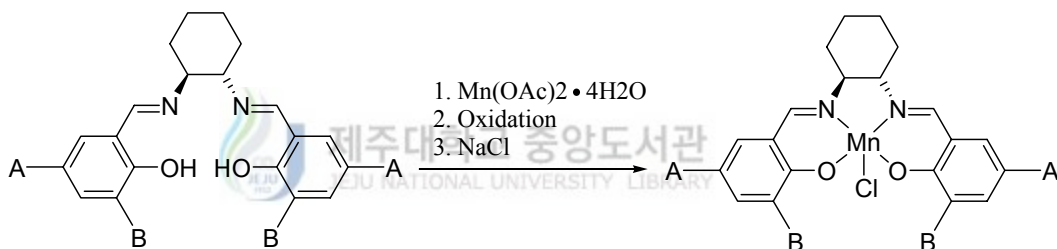
Scheme 3

II. 결과 및 고찰

1. 촉매의 반응성 연구

본 연구에서는 몇 가지 diamine류와 관련 salicyl aldehyde의 축합반응에 의해 리간드로 사용할 salen형 Schiff base를 합성하고 이로부터 Mn(III)착물을 합성하였다. 이 때 주변 치환기는 diamine과 salicylaldehyde의 골격을 중심으로 다소 변형시켜 얻었다.

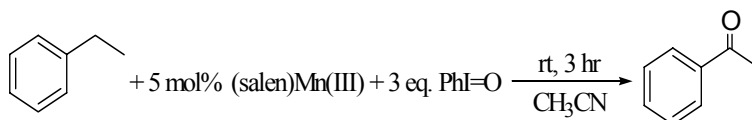
촉매의 합성은 Jacobsen의 procedure를 이용하여 진행되었다.¹⁷



Scheme 4

서론에서 언급했던 바와 같이 benzylic C-H 결합의 산화반응에서 최적의 촉매를 선택하는 일이 가장 중요하다고 판단된다. 따라서 촉매 1~11를 합성하여 반응성을 검사하였다. 기존의 결과에서 반응성이 중간정도라고 판단되어지는 ethylbenzene을 출발물질로 하여 다음과 같은 조건에서 검색하였다. Internal standard로는 4'-chloroacetophenone을 사용하였다.

Table 1. Screening of (salen)Mn complexes for the catalysts



| (Salen)Mn(III) | Conversion(%) ^a | Yield(%) ^a | (Salpropan)Mn(III) | Conversion(%) ^a | Yield(%) ^a |
|----------------|----------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | 53 | 39 | 6 | 12 | 12 |
| 2 | 52 | 41 | 7 | 6 | 6 |
| 3 | 41 | 40 | 8 | 6 | 6 |
| 4 | 45 | 32 | 9 | 7 | 7 |
| 5 | 40 | 39 | 10 | 4 | 4 |
| | | | 11 | 3 | 3 |

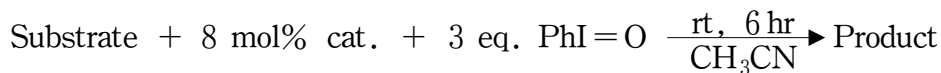
^a Based on GC analysis with 4'-chloroacetophenone as an internal standard.

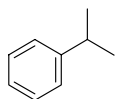
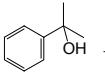

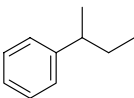
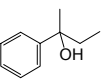

위의 촉매들은 리간드에 따라 크게 두 가지의 타입으로 나눌 수 있다. 먼저 착물 **1~5** 까지인 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-ethanediamine인 salen 리간드와 **6~11**까지인 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine인 salpropan 리간드류로 나눌 수 있다.

Table 1의 반응성을 비교하여 보면 (salen)Mn(III) 착물들이 (salpropan)Mn(III) 착물과 비교하여 훨씬 좋은 반응성을 보이는 것을 확인 할 수 있다. (Salen)Mn(III)들은 서로 유사한 반응성을 보여주고 있으며, 착물 **2, 4**에 대하여 Cl이 치환된 착물 **3, 5**는 각각에 대해 큰 변화가 없음도 확인할 수 있다.

위의 결과를 포함하여 예비 실험에서 가장 conversion yield가 높았던 **1, 2, 4**에 대하여 다시 한번 몇 가지의 기질에 대하여 활성을 검색해 보았다. 그 결과 촉매 **2**가 가장 우수한 효과를 보였으며 이 촉매를 이용하여 산화반응을 수행하였다.

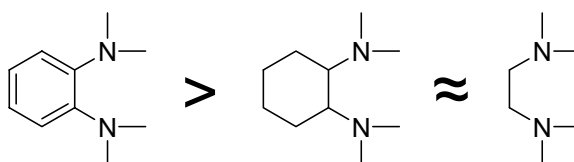
Table 2. Screening of (salen)Mn complexes **1**, **2**, **4** for the catalysts



| Entry | Substrate | Catalyst | Conversion(%) ^a | Product | Yield(%) ^a |
|-------|---|----------|----------------------------|---|-----------------------|
| 1 |  | 1 | 61 |  +  (52 : 48) | 42 |
| 2 | | 2 | 86 | (52 : 48) | 54 |
| 3 | | 4 | 46 | (59 : 41) | 36 |
| 4 |  | 1 | 45 |  +  (13 : 17) | 30 |
| 5 | | 2 | 51 | (15 : 16) | 31 |
| 6 | | 4 | 6 | (3 : 2) | 4 |
| 7 | C ₁₂ H ₂₆ | 1 | 31 | | |
| 8 | | 2 | 57 | | |
| 9 | | 4 | 29 | | |

^a Based on GC analysis with 4'-chloroacetophenone as an internal standard.

Table 2는(salen)Mn(III)의 경우에 diamine 화합물의 종류에 따라 반응성이 다소 다르게 나타남을 보여준다. 이것은 **2**와 **3**, **4**와 **5** 사이의 Cl의 치환에서 처럼 electron effect라기 보다는, 산화 조건에서의 착물의 안정성에 기인한다고 보여진다. 따라서 다음과 같이 diamine 부분의 안정성을 예측할 수 있다.



Scheme 5

따라서 착물 **2**가 산화 반응에 있어서의 활성이 가장 크다고 생각되며, 이후의 반응은 모두 착물 **2**를 이용하여 실험하였다.

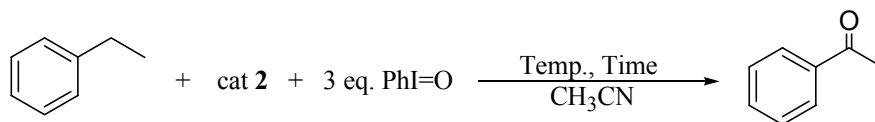
2. C-H 산화 반응에 미치는 여러 가지 영향

Benzylic C-H 결합의 산화 반응에서 CH_3CN 을 용매로 사용하는 것이 가장 효율이 좋다는 것은 여러 결과를 통해 밝혀진 바 있다.¹⁵ 따라서 용매는 CH_3CN 을 기질 1 mmol당 10 mL 사용하고, 산화제로는 $\text{PhI}=\text{O}$ 를 사용하여 산화 반응에 미치는 여러 가지 영향을 관찰하였다.

2-1 반응시간 및 온도에 따른 영향

이 촉매 반응의 반응온도와 시간을 결정하기 위해 ethylbenzene을 기질로 사용하고 3당량의 $\text{PhI}=\text{O}$ 를 산화제로 사용하여 실온과 얼음욕에서 8시간까지 반응 시켰다. Catalyst는 **2**를 사용하였으며 5 mol%를 넣거나 또는 넣지 않아 산화제만의 능력을 측정하였다.

Table 3. The effect of various reaction conditions



| Entry | cat. 2 (mol%) | Temp.(°C) | Time(hr) | Conversion(%) ^a | Yield(%) ^a |
|-------|-------------------------|-----------|----------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | 5 | 0 | 2 | 63 | 50 |
| 2 | 5 | 0 | 3 | 64 | 51 |
| 3 | 5 | 0 | 4 | 64 | 51 |
| 4 | 5 | 0 | 8 | 64 | 51 |
| 5 | 5 | rt | 2 | 65 | 42 |
| 6 | 5 | rt | 3 | 66 | 45 |
| 7 | 5 | rt | 4 | 64 | 44 |
| 8 | 5 | rt | 8 | 65 | 44 |
| 9 | 0 | rt | 8 | 2 | 2 |

^a Based on GC analysis with 4'-chloroacetophenone as an internal standard.

Table 3에서 보듯이 전반적으로 conversion yield는 실온에서 다소 높은 것이 사실이다. 그러나 생성물 수율에 있어서는 얼음욕에서 반응 시킨 쪽이 더 높게 나오며 이것은 반응의 선택성이 더 높다는 것을 나타내는 것으로 볼 수 있으므로 반응은 0°C에서 진행 시켰다.

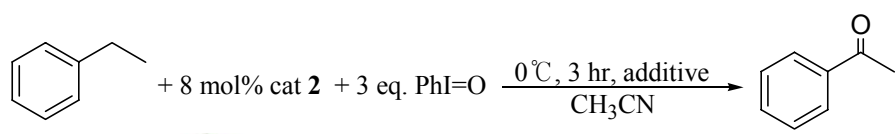
반응시간의 선택에 있어서도 실온이나, 얼음욕 모두 2~3시간 이내에 최대 수율을 보임으로 인해 반응은 3시간 동안 진행시켰다. 아울러 산화제인 PhI=O만으로 기질을 반응시켰을 때에는 대부분이 산화되지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 반응에 사용되는 망간 촉매는 본 반응계에 필요한 산화전구체로 작용됨을 알 수 있다.

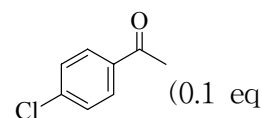
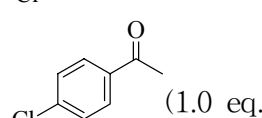
2-2 첨가제에 따른 C-H 산화 반응의 영향

이 반응을 진행시키는 동안 실험의 최초 단계에서는 GC internal standard로서 dodecane을 사용하였다. 그러나 Table 1에서 보듯이 이 촉매 하에서 상당한 양이 반응에 참가하는 것으로 밝혀져 4'-chloroacetophenone을 새로운 internal standard로서 사용하게 되었다.

이 두 개의 internal standard하에서 각각 catalyst의 활성을 검색해 보면 약간의 변화가 보였다. 따라서 internal standard로서 사용된 4'-chloroacetophenone이 반응의 활성에 영향을 주는지 판단하기로 하였다.

Table 4. Effect of 4'-chloroacetophenone as an additive



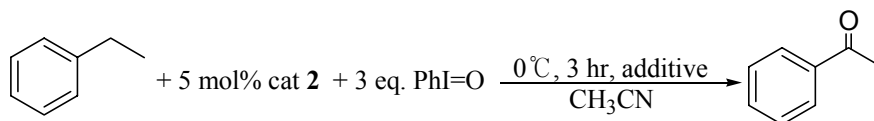
| Entry | Additive | Conversion(%) ^a | Yield(%) ^a |
|-------|--|----------------------------|-----------------------|
| 1 | - | 62 | 57 |
| 2 |  (0.1 eq) | 75 | 56 |
| 3 |  (1.0 eq.) | 77 | 65 |

^a Based on GC analysis with dodecane as an internal standard. Dodecane was added after reaction.

Table 4의 결과에서 보여 지듯이 internal standard로 이용된 4'-chloroacetophenone은 촉매량(10 mol%) 사용되어 conversion yield를 증가 시켰다. 마찬가지로 internal standard로 이용되는 양인 기질과 같은 양을 넣었을 때 역시 비슷한 정도의 conversion yield의 증가와 생성물 수율의 증가를 보였다.

위의 결과를 통해서 이 반응이 첨가제의 영향을 받는다고 생각되어 여러 가지 종류의 첨가제(additive)를 넣고 반응을 진행시켜 보았다.

Table 5. Examination of various additives



| Entry | Additive | Conversion ^a | GC Yield(%) ^a |
|-------|--------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | - | 66 | 38 |
| 2 | Molecular sieve 3Å | 62 | 43 |
| 3 | Molecular sieve 4Å | 60 | 45 |
| 4 | Molecular sieve 5Å | 62 | 44 |
| 5 | Neutral alumina | 51 | 42 |
| 6 | Acidic alumina | 51 | 42 |
| 7 | Basic alumina | 40 | 34 |

^a Based on GC analysis with 4'-chloroacetophenone as an internal standard.

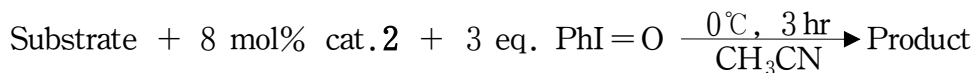
먼저 additive의 산화 반응의 영향을 보면 공통적으로 conversion yield는 낮아짐을 볼 수 있다. 이 결과만을 평가해서는 additive의 첨가는 별 효용성이 없다 하겠으나, 생성물 수율을 확인할 때 4Å의 molecular sieve의 존재하에서 가장 좋은 결과를 보여주었다.

반응의 목적이 반응물의 많이 얻는 것이므로 이후의 반응은 모두 molecular sieve를 넣고 진행하였다.

2-3 Substrate에 따른 C-H 결합의 산화 반응

이 반응의 조건에 따라 산화를 시도한 기질들은 Table 6과 같다.

Table 6. (Salen)Mn(III)Cl catalyzed oxidations of C-H bonds



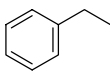
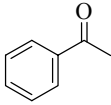
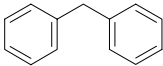
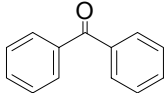
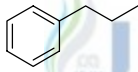
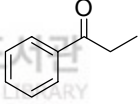
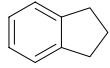
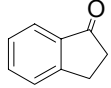
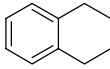
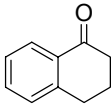
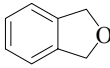
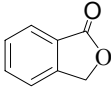
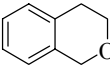
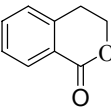
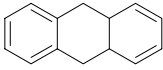
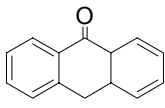
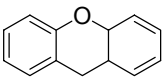
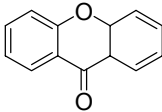
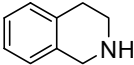

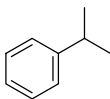
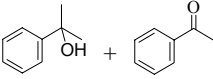
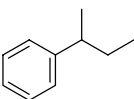
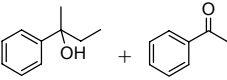
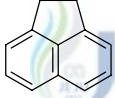
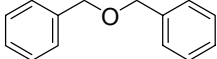
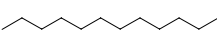

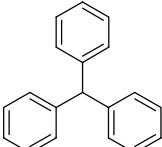
| Entry | Substrate | Conversion ^a | Product | Yield(%) |
|-------|---|-------------------------|---|-----------------|
| 1 |  | 84 |  | 65 ^a |
| 2 |  | 68 |  | 67 ^a |
| 3 |  | 55 |  | 30 ^b |
| 4 |  | 100 |  | 44 ^b |
| 5 |  | 80 |  | 55 ^a |
| 6 |  | 100 |  | 38 ^a |
| 7 |  | 100 |  | 77 ^b |
| 8 |  | 100 |  | 40 ^b |

Table 6. Continued

| | | | | |
|----|---|-----|---|-----------------|
| 9 |  | 100 |  | 80 ^b |
| 10 |  | 92 | | |
| 11 |  | 54 | | |
| 12 |  | 86 |  (52 : 48) | 54 ^a |
| 13 |  | 55 |  (1 : 1) | 40 ^a |
| 14 |  | 100 | | |
| 15 |  | 98 | | |
| 16 |  | 57 | | |
| 17 |  | 50 | | |
| 18 |  | 94 | | |

^a Based on GC analysis with 4'-chloroacetophenone as an internal standard.

^b Isolated yield.

반응의 결과를 살펴보면 전자가 비교적 풍부한 benzylic C-H는 쉽게 산화

되고 있는 것을 알 수 있다(entries 4, 6~10). 그러나 단순한 C-H는 실험 조건 내에서 낮은 반응성을 보이고 있는데 이 부분은 향후 계속 연구되어야 하리라 생각한다.

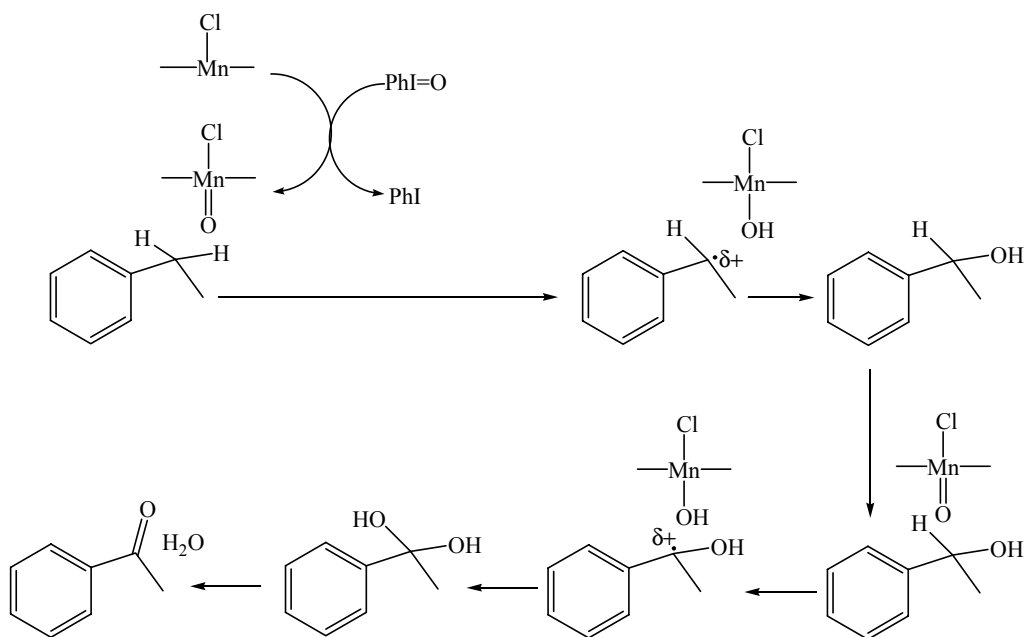
이 반응은 매우 온화한 조건에서 benzyl 위치의 C-H가 활성화 됨으로써, 유용한 산화 반응이 되고 있다고 판단된다. 경우에 따라 반응성이 낮은 것은 앞으로 꾸준한 연구를 통하여 발전 시켜 나가야 한다고 판단된다.

3. 반응 메카니즘에 대한 고찰

반응의 메카니즘으로 Mn=O가 두 번 반응에 참여한다고 생각한다.^{15,18} 우선 한 번의 cycle로 알콜이 형성되고, 생성된 알콜은 다시 한 번 산화되어 카르보닐로 변환된다. 반응 중 알콜은 거의 검출되지 않았으므로, 알콜이 카르보닐로 변환되는 과정은 매우 빠른 과정이라고 판단된다. 실제로 알콜을 반응조건에서 산화시켰을 때, 매우 쉽게 카르보닐화 됨을 관찰하였다. 촉매가 없어도 부분적으로 산화가 됨을 관찰하였다.

이 반응은 중간체로서 radical이 관여한다고 판단된다. 그 이유로 radical scavenger로 알려진 BHT(2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol)을 첨가하여 반응을 진행시켰을 경우, 거의 반응이 진행되지 않는다는 것이 보고 되어 있다.¹⁸

위와 같은 결과를 종합하여 ethylbenzene의 경우, scheme 6과 같은 반응 메카니즘이 제안되었다.




 제주대학교 중앙도서관
 Scheme 6
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

본 연구의 반응은 망간-옥소($Mn^V=O$) 중간체를 경유한다고 생각된다. (salen) $Mn(III)$ 을 이용한 유사한 조건의 에폭시화 반응에서 망간-옥소 ($Mn^V=O$) 중간체가 존재한다는 것은 증명하였다.⁶⁻¹¹ Iodosobenzene과의 반응에 의하여 생성된 $Mn=O$ 는 일단 벤질 위치의 수소를 포획하여 벤질 탄소 라디칼을 형성한다. 이어서 $Mn-OH$ 에서 hydroxyl radical이 rebound되어 벤질 위치의 알콜이 얻어지고 (salen) $Mn(III)$ 는 재생될 것이다.

생성된 벤질 위치의 알콜은 $Mn=O$ 에 의한 C-H 포획 및 $Mn-OH$ 로부터의 rebound과정을 다시 반복하여 같은자리 diol을 경유하여 ketone을 형성한다.

Ⅲ. 실험

1. 일반적인 방법

촉매로 사용한 (Salen) Mn(III) complex는 본 실험실에서 합성하였고, 산화 반응에 사용한 기질(substrate)들은 Aldrich 또는 E. Merck사의 제품을 사용하였다. Thin-Layer Chromatography(TLC)는 E. Merck사 제품의 precoated silica gel aluminium sheet(Silica Gel 60F-254, 0.2mm 두께)를 사용하였다. TLC상에서 분리된 물질들을 확인하기 위해 UV lamp를 사용하거나 혹은 visualizing agent를 spray한 후 plate를 가열하였다. Visualizing agent는 3 g KMnO_4 , 20 g K_2CO_3 , 그리고 0.25 g NaOH을 300 mL가 되도록 증류수에 녹여 혼합한 수용액을 사용하였다.

Column Chromatography를 위해 silica gel 60(230-400mesh, E. Merck)을 사용하였다. GC는 영린 기기의 M600D 모델에 비극성 capillary column(HP-5)를 장착하여 사용하였다. GC/MSD(Gas Chromatography/Mass Selective Detector)는 HEWLETT PACKARD Co.의 HP 5890 GC 모델에 capillary column(HP-5)을 장착하여 사용하였다. NMR은 Jeol 사의 Lambda 400MHz를 이용하였다.

2.(Salen)Mn(III)Cl의 합성

N,N'-cyclohexylbis(salicylalimine)(H_2L_{ac1}) 150 mL ethanol에 salicylaldehyde(20 mmol)와 (\pm)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane(10 mmol)을 넣은 혼합 용액을 50분 동안 시간 동안 환류시킨 다음 33% H_2SO_4 를 몇 방울 가하여 주고 다시 한 시간 동안 환류한다. 실온까지 냉각한 후 생성된 노란색 결정을 여과하고, ethanol로 세척하여 진공 건조 시킨다.¹⁸

$Mn(L_{ac1})Cl$ (1) Reflux condenser와 addition funnel이 장착된 three-neck round-bottom flask에 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (14.5 mmol)와 ethanol(34 mL)를 넣어 녹인다. H_2L_{ac1} 리간드(4.85 mmol)를 50 mL toluene에 녹여 addition funnel에 넣고, 20분간 천천히 가한다. 이 혼합물을 2시간 정도 환류시킨 후 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 20 mL를 넣고 실온까지 냉각한 후에 toluene(17 mL)를 넣어 유기층을 얻어 소량의 증류수로 씻어 건조한다.¹⁸

N,N'-phenylbis(salicylalimine) \cdot 1/2 H_2O ($H_2L_{ac2} \cdot 1/2H_2O$) Salicylaldehyde(6.11 g, 50 mmol)가 용해된 methanol(50 mL)에 녹인 용액에 *o*-phenylenediamine(2.70 g, 25 mmol)을 methanol(100 mL)에 녹인 용액을 천천히 첨가한다. 이 혼합 용액을 2시간 동안 환류시킨 후에 ice bath에서 냉각하여 다홍색 결정을 얻는다.¹⁹

$Mn(L_{ac2})Cl \cdot H_2O$ (2) $H_2L_{ac2} \cdot 1/2H_2O$ (4.88 g, 15 mmol)와 toluene(50 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (12.26 g, 45

mmol)와 methanol(100 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 20 mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨 후에 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 고동색 침전물이 생성된다.¹⁹

***N,N'*-phenylbis(5-chlorosalicylaldimine) · 1/2H₂O(H₂L_{ac3} · 1/2H₂O)**

5-chlorosalicylaldehyde(20 mmol)가 용해된 methanol(100 mL) 용액에 *o*-phenylenediamine(10 mmol)과 methanol(100 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합 용액을 실온에서 4시간 동안 저어주면 다홍색 결정이 생성되는데, 이것을 여과한 후에 methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac3})Cl · 1/4H₂O (3) H₂L_{ac3} · 1/2H₂O(2 mmol)의 toluene(100 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(9 mmol)의 methanol(30 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수와 toluene으로 세척한다.¹⁹

***N,N'*-ethylbis(salicylaldimine)(H₂L_{ac4} · 1/4H₂O)** 100 mL methanol에 salicylaldehyde(50 mmol)와 ethylenediamine(25 mmol)을 넣은 혼합 용액을 2시간 동안 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한다. 생성된 노란색 결정을 여과하고, methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac4})Cl · 1/2H₂O (4) Reflux condenser와 addition funnel로 장착된 three-neck round-bottom flask에 H₂L_{ac4} · 1/4H₂O 리간드(15 mmol)와 50 mL toluene를 넣는다. 이 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음 methanol 30 mL에 녹인 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(15 mmol) 용액을 funnel로부터 첨가한다. 이 혼합 용액을 30분 동안 환류 시킨 후에 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 20 mL를 넣어준 후 1시간 정도 환류시킨 것을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저어준 후에 용액을 20 mL 정도까지 증발시켜 주면 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 소량의 차가운 증류수로 세척한 후 진공건조기(100℃)로 건조시킨다.¹⁹

N,N'-ethylbis(5-chlorosalicylalimine) · 1/2H₂O(H₂L_{ac5} · 1/2H₂O) 5-chlorosalicylaldehyde(20 mmol)가 용해된 methanol 100 mL 용액에 ethylenediamine(10 mmol) methanol 30 mL 용액을 적가한다. 이 혼합 용액을 실온에서 4시간 동안 교반함으로써 생성된 노란색 결정을 여과한다.¹⁹

Mn(L_{ac5})Cl · 1/4H₂O (5) H₂L_{ac5} · 1/2H₂O(2 mmol)의 toluene(100 mL) 혼합 용액을 10분 정도 환류시킨 다음 methanol 30 mL에 녹인 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(2 mmol) 용액을 첨가한다. 이 혼합 용액을 30분 동안 환류 시킨 후에 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣고 1시간 정도 환류한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 황토색 침전물이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수와 toluene으로 세척한다.¹⁹

N,N'-propylbis(salicylalimine) · 3/4H₂O(H₂L_{ac6} · 3/4H₂O) salicyl-

aldehyde(50 mmol)과 1,3-diaminopropane(25 mmol)의 methanol(100 mL) 혼합용액을 2시간 동안 환류한 후에 용액이 20 mL 정도 될 때까지 농축한다. 이 용액을 냉각시킨 후에 증류수 50 mL를 첨가·교반하면 노란색 결정을 얻을 수 있다. 이것을 여과하고, 증류수로 세척한 다음 진공 데시케이터에서 건조시킨다.¹⁹

Mn(L_{ac6})Cl · H₂O (6) H₂L_{ac6} · 3/4H₂O(15 mmol)의 toluene(50 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(15 mmol)의 methanol(30 mL) 용액을 적가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류시킨 후에 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 20 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이런 방법으로 얻은 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기로 증발시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 짙은 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 차가운 증류수로 세척한 후 진공건조기(100°C)에서 2시간 동안 건조한다.¹⁹

N,N'-propylbis(5-chlorosalicylaldehydeimine) · 1/4H₂O(H₂L_{ac7} · 1/4H₂O)
5-chlorosalicylaldehyde(50 mmol)가 용해된 methanol(200 mL) 용액에 1,3-diaminopropane (25 mmol) methanol(50 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합 용액을 3시간 동안 환류 시킨 후에 실온까지 냉각한다. 이 때 생성된 노란색 결정을 여과한 다음 methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac7})Cl (7) H₂L_{ac7} · 1/4H₂O(10 mmol)의 toluene(50 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(10 mmol)의 methanol(20 mL) 용액을 천천히 첨가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류하고, 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 15 mL를 넣은

후 1시간 정도 환류시킨다. 그리고 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전 증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 녹색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 차가운 증류수로 세척한다. 이 착물을 methanol에서 재결정한 후에 진공건조기(100°C)에서 2시간 동안 건조한다.¹⁹

***N,N'*-propylbis(3,5-di-*tert*-butylsalicylaldimine)(H₂L_{ac8})** 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(10 mmol)가 용해된 methanol(100 mL) 용액에 1,3-diaminopropane(5 mmol) methanol 20 mL 용액을 적가한 혼합물을 3시간 동안 환류한다. 이 용액을 실온까지 냉각할 때 생성되는 오렌지색 침전물을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac8})Cl · 1/2H₂O (8) H₂L_{ac8}(2 mmol)의 toluene(100 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(9 mmol)의 methanol(30 mL) 용액을 적가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류 시키고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 4 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이런 식으로 얻은 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저어주면 짙은 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수로 세척한다. 이 착물을 acetone으로 재결정하여, 진공건조기(100°C)에서 2시간 정도 건조시킨다.¹⁹

***N,N'*-2,2-dimethylpropylbis(salicylaldimine) · 1/4H₂O(H₂L_{ac9} · 1/4H₂O)** salicylaldehyde(50 mmol)가 용해된 methanol(30 mL) 용액에 2,2-dimethyl-1,3-propane-diamine(20 mmol) methanol(100 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합물

을 실온에서 3시간 동안 환류시킬 때 얻어지는 노란색 결정을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac9})Cl (9) H₂L_{ac9} · 1/4H₂O(7 mmol)의 methanol(50 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(21 mmol)의 methanol(50 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 10 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이것을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 methanol 100 mL를 첨가하여 10분 정도 교반한 후에 여과하여 여액을 얻는다. 이 여액을 다시 회전증발기를 이용하여 증발시키면 짙은 연두색 결정이 생긴다. 이 결정을 diethyl ether로 세척하고 dichloromethane으로 재결정한다.¹⁹

N,N'-2,2-dimethylpropylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · 1/4H₂O(H₂L_{ac10} · 1/4H₂O) 5-chlorosalicylaldehyde(20 mmol)가 용해된 methanol(100 mL) 용액에 2,2-dimethyl-1,3-propanedi-amine(10 mmol) methanol(50 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합물을 실온에서 1일간 교반함으로써 생성된 노란색 결정을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac10})Cl · H₂O (10) H₂L_{ac10} · 1/4H₂O(2 mmol)의 toluene(10 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(2 mmol)의 methanol(20 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 혼합 용액에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시킨다. 이 용액을 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 교반한 후에 여과하

고, 증류수로 세척한다.¹⁹

N,N'-2,2-dimethylpropylbis(3,5-di-*tert*-butylsalicylalimine)(H₂L_{ac11}) 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(10 mmol)가 용해된 methanol(100 mL) 용액에 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine(5 mmol) methanol(20 mL) 용액을 넣는다. 이 혼합 용액을 실온에서 3시간 동안 저어준 후에 생성된 노란색 결정을 여과하여 차가운 methanol로 세척한다.¹⁹

Mn(L_{ac11})Cl (11) H₂L_{ac11}(2 mmol)의 methanol(10 mL) 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(OAc)₂·4H₂O(2 mmol)의 methanol(30 mL) 용액을 적가한다. 이 혼합용액을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air bubbling 한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣고 1시간 정도 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한 후에 용매를 회전증발기를 이용하여 증발시킨다. 여기에 다시 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 짙은 초록색 침전물이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수로 세척한다. 이 착물을 dichloromethane으로 재결정하고, 진공건조기(100℃)에서 2시간 정도 건조시킨다.¹⁹

3. 산화제(iodosobenzene)의 합성

Iodosobenzene diacetate 32.2g(0.10 mole)을 250 mL 비이커에 넣고, 3N의 NaOH 용액 150 mL를 약 10분에 걸쳐 천천히 떨어뜨리면서 magnetic bar로 교반한다. 한 시간동안 계속 교반한 후 100 mL의 증류수를 가한 다음 잘 저은 후 감압여과 한다.

이렇게 얻어진 침전물을 다시 비이커로 옮겨 넣고 200 mL의 증류수를 가하여 잘 저어주면서 덩어리를 부순다. 다시 suction filtering 후 건조될 때까지

지 계속 여과한다.

마지막 정제는 다시 비이커로 옮긴 후 75 mL의 chloroform을 가해준다. 이때는 gum처럼 덩어리가 지는데, 약수저로 잘 으깨어 여과 후 건조하였다 (20.3 g, 92.3%).^{20,21}

4. 표준 산화반응 실험 과정

Round bottom flask에 기질, 용매, 촉매와 PhI=O를 넣는다. 0℃(얼음수욕)에서 반응용액을 3hr 동안 교반 시킨다. 반응후 혼합용액에 적당량의 H₂O와 diethyl ether를 넣어서, 유기층을 분리한다. 유기층을 brine solution으로 씻어준 뒤, 무수 Na₂SO₄로 dry한다. Na₂SO₄를 filter한 후 GC로 분석²²하였다. Column Chromatography를 실시하는 경우 용매를 회전농축기로 날려보내고 농축액을 flash chromatography로 정제하였다.

IV. 결 론

탄화수소는 값싼 원자재로서, 정밀화학 분야에서 고부가 화학제품의 제조에 출발물질로서 이용되고 있다. 그러나 C-H 결합의 낮은 반응성은, 아직도 탄화수소의 효과적 이용의 걸림돌이 되고 있다. 따라서, 선택적 C-H 산화 반응에 대한 연구는 산업적 측면에서 고부가가치 창출이라는 목표하에 지속적으로 연구 되어 왔다. 앞으로도, 효율적이고 선택적인 탄화수소 활성화 반응의 개발은 매력적인 연구 목표가 되리라 여겨진다.

1990년 Jacobsen이 키랄 에폭시화 반응에 살렌(망간) 착물을 성공적으로 이용한 이후,(살렌)망간 착물의 성질에 관한 새로운 연구 결과들이 발표되고 있다. 따라서, 이러한 결과들의 효과적인 활용으로 새로운 C-H 산화반응에 대한 가능성이 증가되리라 기대된다.

본 연구실에서는(살렌)망간(III) 착물 **1**을 촉매로 이용하고, PhI=O 을 산화제로 이용하여 benzylic C-H의 산화반응을 성공적으로 연구한 바 있다. 본 연구에서는 새로운 (salen)Mn **2**가 더욱 반응성이 뛰어난 촉매임을 확인하였다. 실용적 산화제의 사용 및 온화한 반응조건으로, 매우 유용한 반응이 되리라 생각한다.

최근 유기 합성에서 새로운 연구 경향은 선택적인 키랄 화합물의 합성이다. 살렌(망간) 착물이 기존의 촉매들과 특히 다른 점은, 키랄 착물을 손쉽게 합성할 수 있으며, 이를 응용한 비대칭 히드록시화 반응의 가능성을 내포하고 있다는 점이다. 이와 같은 연구가 성공적으로 수행되기 위해서는, 입체 선택적인 촉매의 개발과 더불어 over oxidation 등의 문제점이 연구되어야 할 것이다.

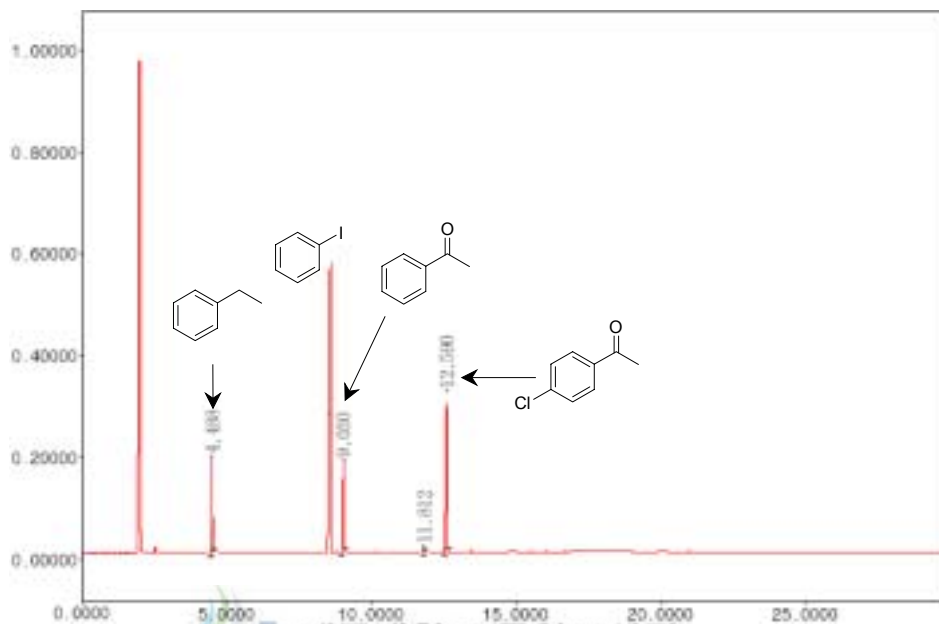
V. 참고문헌

1. Laicos, R. C. *Comprehensive Organic Transformations* ; VCH Publishers ; New York, **1989** ; p 312.
2. Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tnanka, Y.; Kamatani, A; Sonota, M.; Chatani, N. "Efficient catalytic addition of aromatic carbon-hydrogen bonds to olefins", *Nature*, **1993**, *366*, 529
3. For a review, see *Cytochrom P-450 : Structure, Mechanism, and Biochemistry* ; Ortiz de Metellano, P. R., Ed. ; Plenum : New York, **1986**.
4. Gardner, K. A. ; Mayer, J. M. "Understanding C-H Bond Oxidations : H \cdot and H $^-$ Transfer in the Oxidation of Toluene by Permanganate" *Science*, **1995**, *269*, 1849.
5. Srinivasan, K. ; Michaud, P. ; Kochi, J. K. "Epoxidation of Olefins with Cationic(salen)MnIII Complexes. The Modulation of Catalytic Activity by Substituents" *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309.
6. Zhang, W. ; Leobach, J. L. ; Wilson, R. S. ; Jacobsen, E. N. "Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins by (Salen)manganese Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
7. Jacobsen, E. N. ; Zhang, W. ; Muci, A. R. ; Ecker, J. R. ; Deng, L. "Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane" *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063.
8. Lee, N. H. ; Muci, A. R. ; Jacobsen, E. N. "Enantiomerically Pure Epoxichromans via Asymmetric Catalysts" *Tetrahedron Lett.* **1991**,

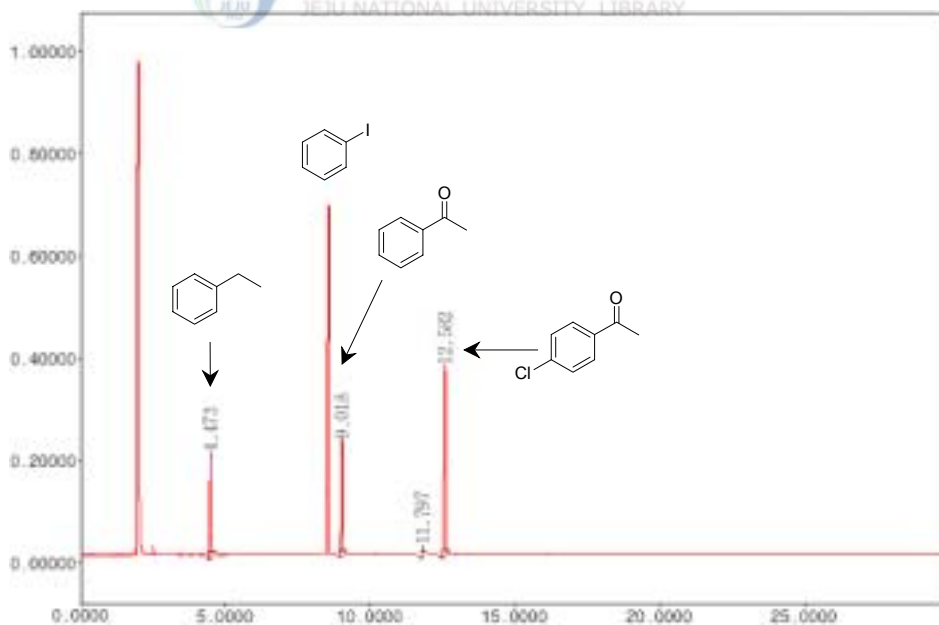
- 32, 5055.
9. Lee, N. H. ; Jacobsen, E. N. "Enantioselective Epoxidation of Conjugated Dienes and Enynes. Trans-Epoxides from Cis-Olefins" *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6533.
 10. Chang, S. ; Lee, N. H. ; Jacobsen, E. N. "Regio and Enantioselective Catalytic Epoxidation of Conjugated Polyenes. Formal Synthesis of LTA₄ Methyl Ester" *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6939.
 11. Zhang, W. ; Lee, N. H. ; Jacobsen, E. N. "Nonstereospecific Mechanisms in Asymmetric Addition to Alkanes Result in Enantio-differentiation after the First Irreversible Step" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 425.
 12. Agarwall, D. D. ; Bhatnagar, R. P. ; Jain, R. ; Srivastava, S. "Epoxidation of Alkanes Catalyzed by Mn^{III}(schiff base) Complexes" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1990**, 989.
 13. Kaufman, M. D. ; Grieco, P. A. ; Bougie, D. W. "Functionalization of Unactivated C-H Bonds in Steroids *via* (Salen)manganese(III) Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11648.
 14. Larrow, J. F. ; Jacobsen, E. N. "Kinetic Resolution of 1,2-Dihydronaphthalene Oxide and Related Epoxides via Asymmetric C-H Hydroxylation" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12129.
 15. Lee, N. H.; Lee, C-S.; Jung, D-S. "Selective Oxidation of Benzylic Hydrocarbons to Carbonyl Compounds Catalyzed by Mn(III) Salen Complexes" *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1385.
 16. Jacobsen, E. N. Zhang, W. ; Guler, M. L. "Electronic Tuning of Asymmetric Catalysts" *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6703.

17. Larrow, J. F. ; Jacobsen, E. N. ; Gao, Y. ; Nie, X. ; Zepp, C. M.
"A Pratical Method for the Large-Scale Preparation of [*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-Butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)] Manganese(III) Chloride, a highly Enantioselective Epoxidation Catalyst" *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1939.
18. 이창섭 "(Salen)Mn(III) 착물을 이용한 C-H 결합의 산화반응", 석사학위논문, 제주대학교 대학원, **1996**, 11-13
19. 변종철, 한충훈, 박유철, 이남호, 백종석, "Mn(III) Chloro-Salen형 리간드 착물의 합성과 특성", *J. of the Korean Chem. Soc.*, **2002**, 46(3), 194-204
20. Henry E. Baumgarten et al. "Organic Synthesis Collective Volume 5", John Wiley and Sons, 658-659.
21. Ana Minatti "Iodosobenzene(PhIO)", *Synlett*, **2003**, 140-141
22. 함동곤, 김석현 편저 "기기분석의 원리와 실험", 창문각, **1998**, 200-221

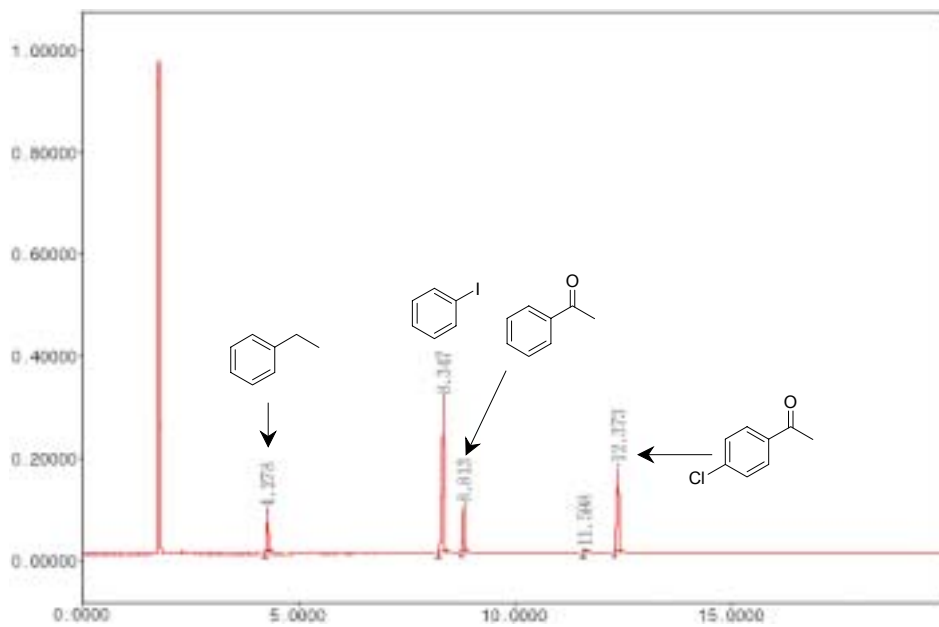
VI. Index



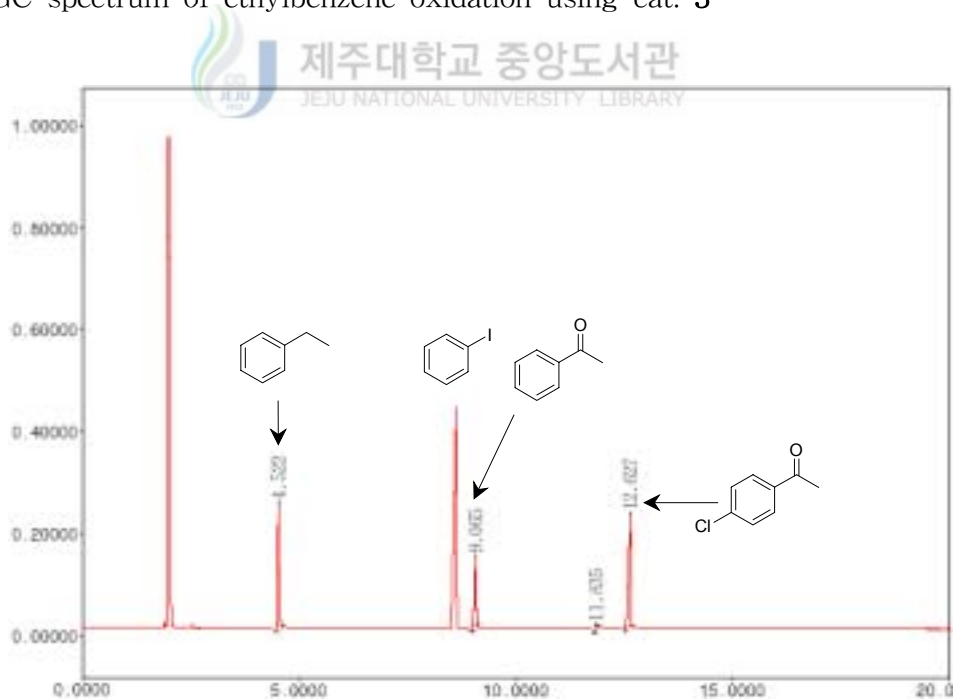
1. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 1



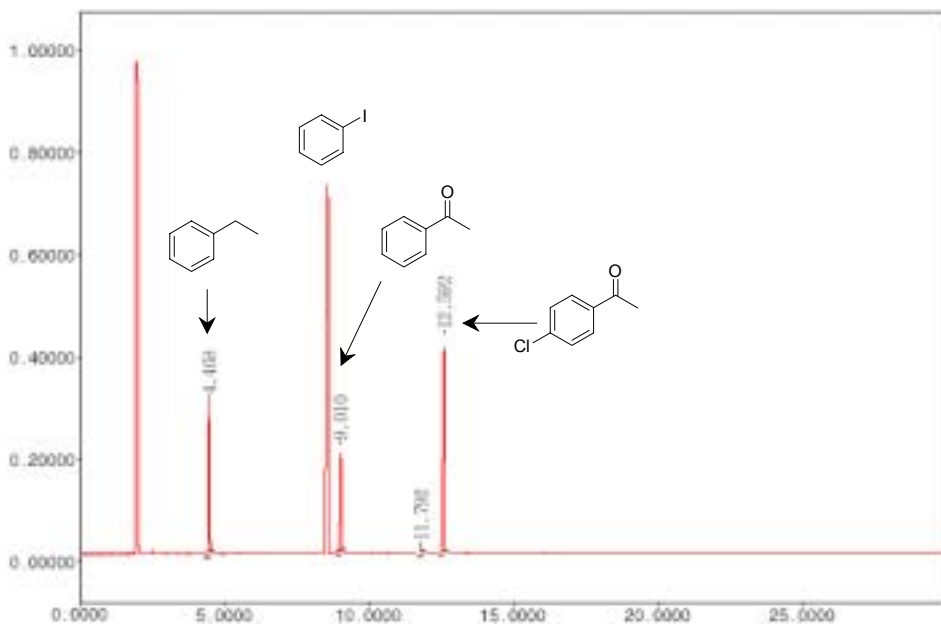
2. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2



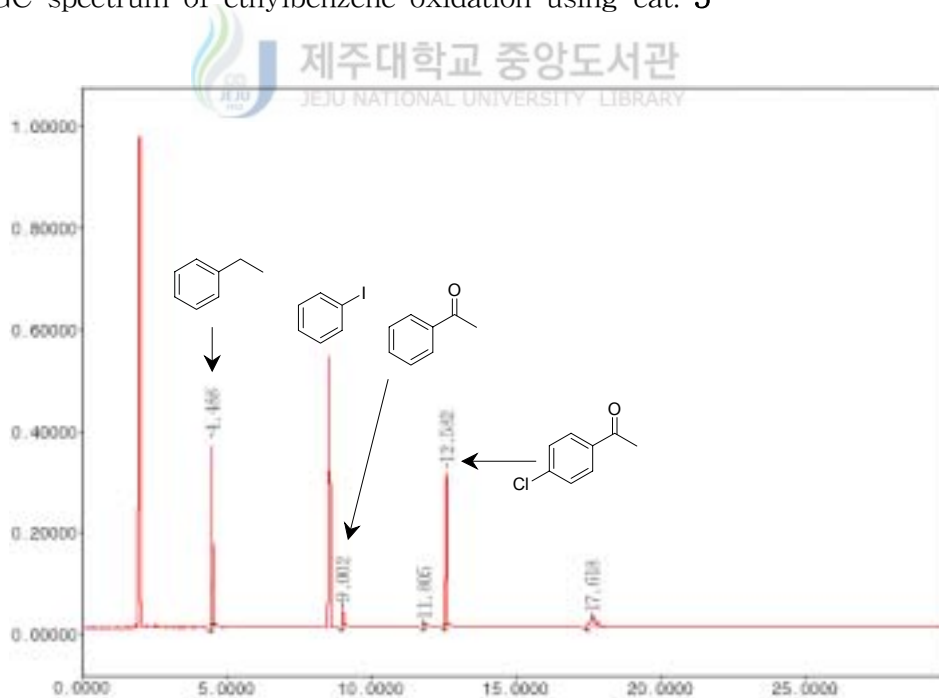
3. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 3



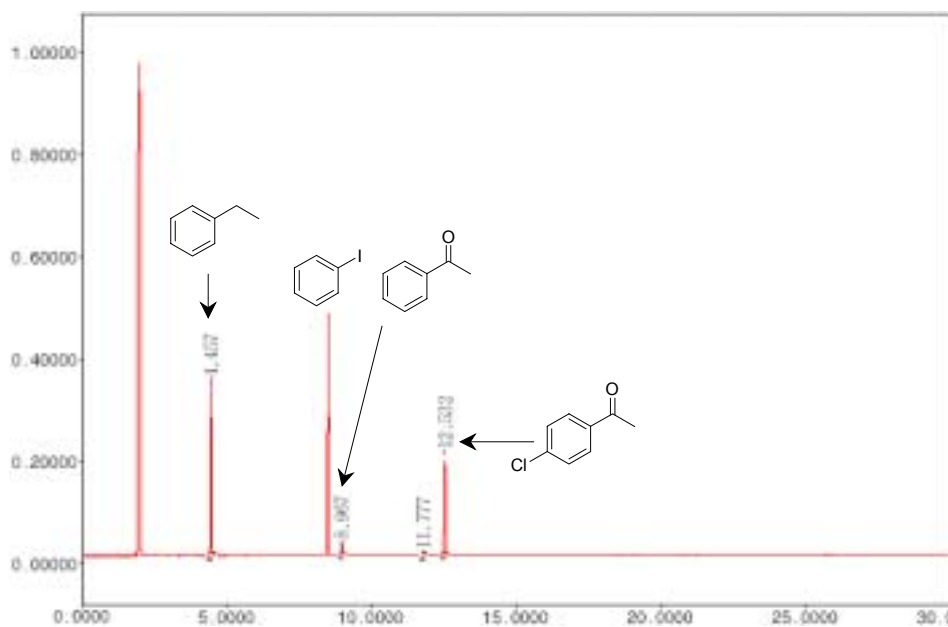
4. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 4



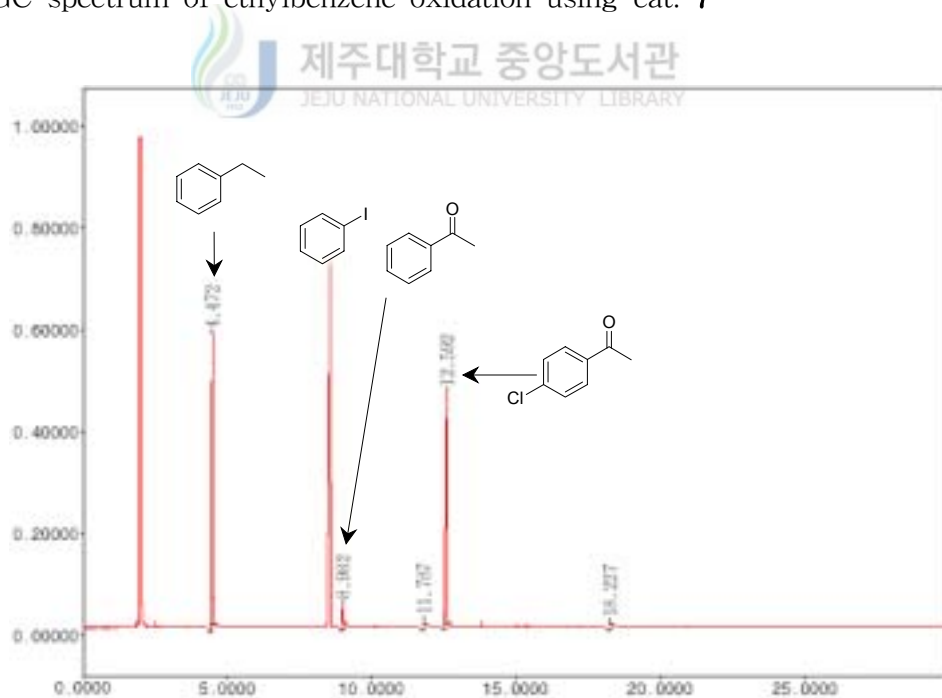
5. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 5



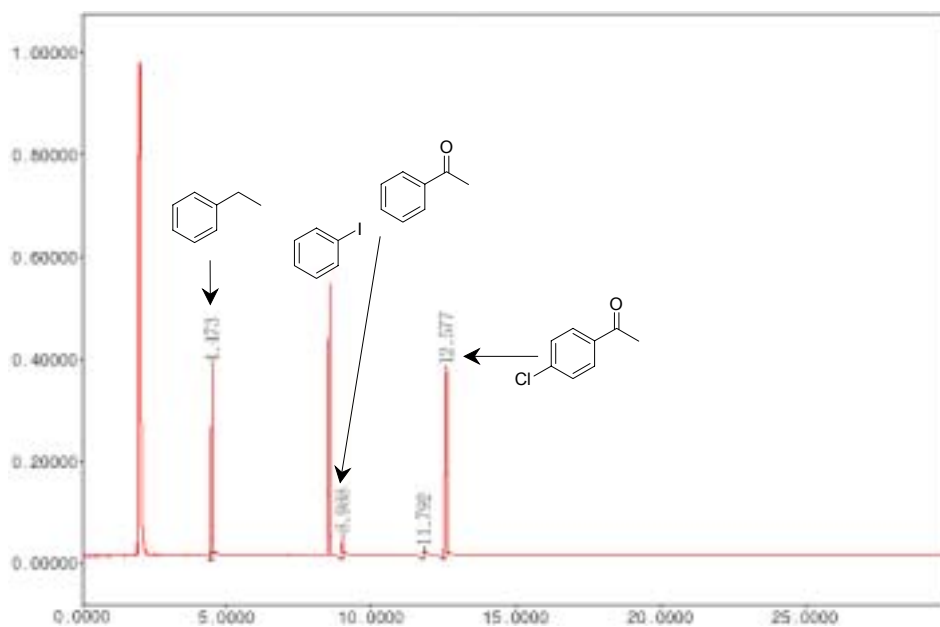
6. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 6



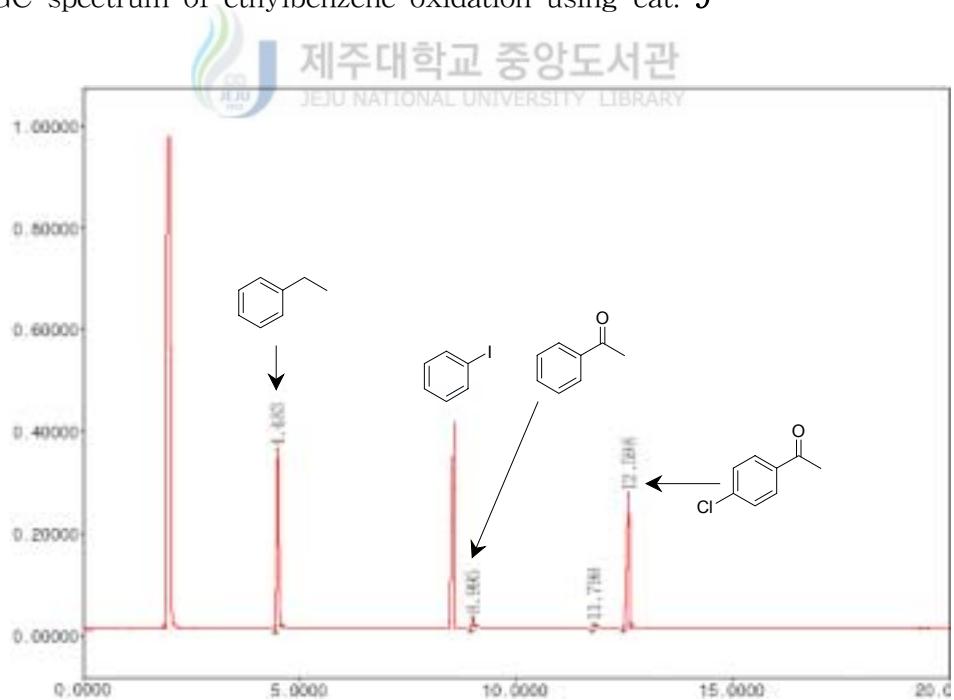
7. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 7



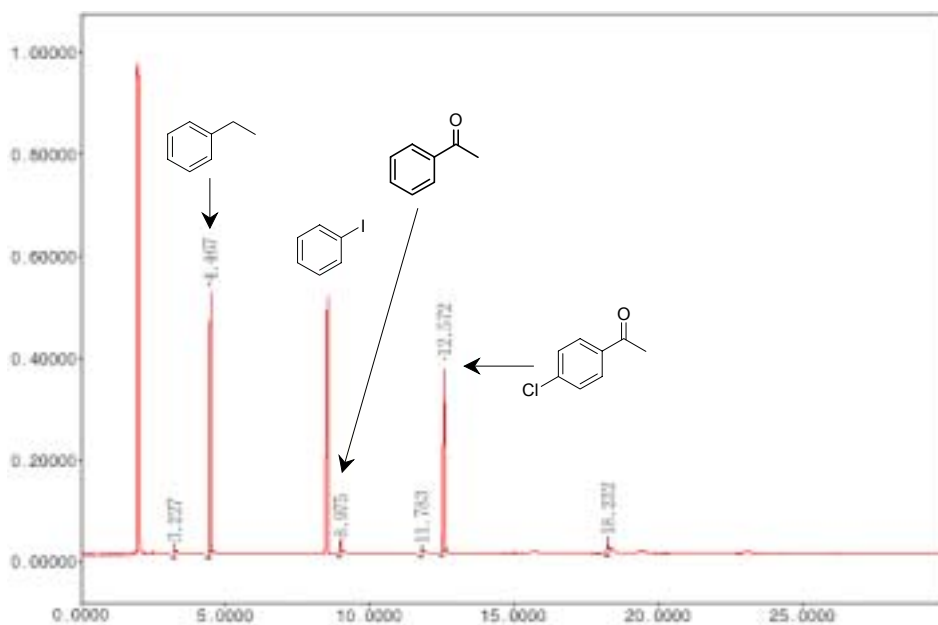
8. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 8



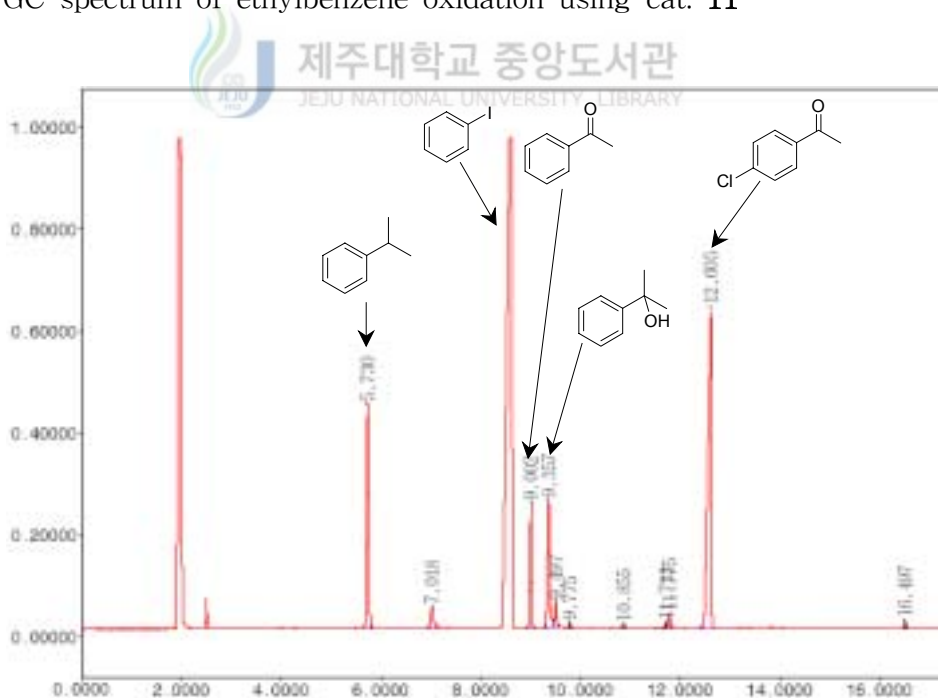
9. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 9



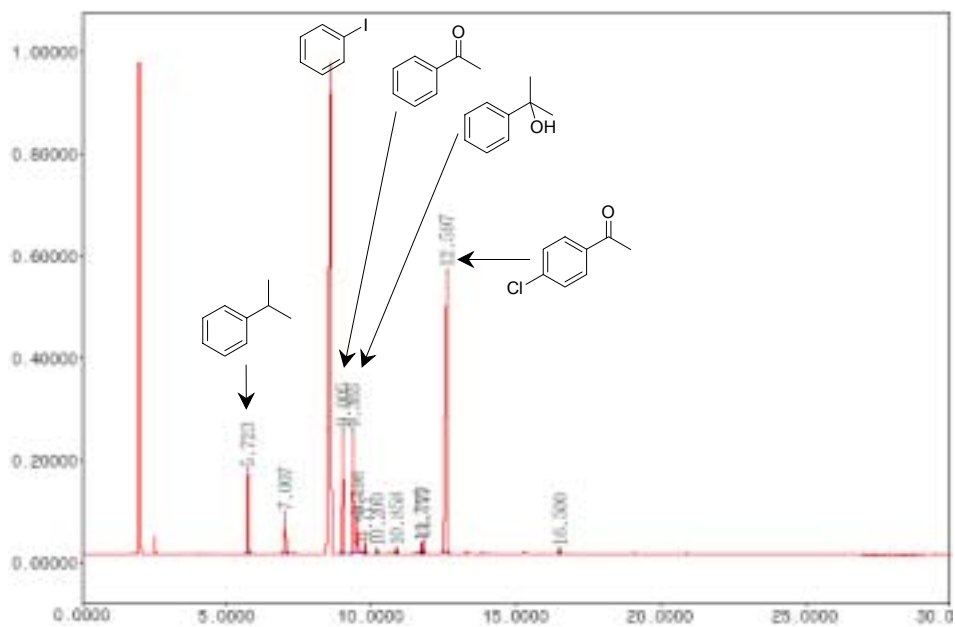
10. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 10



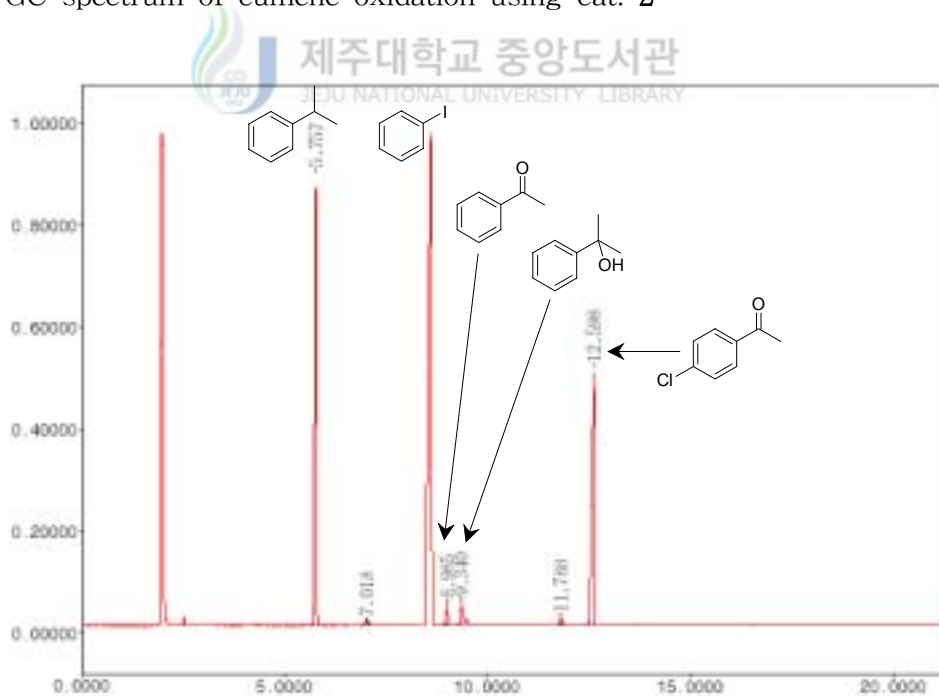
11. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 11



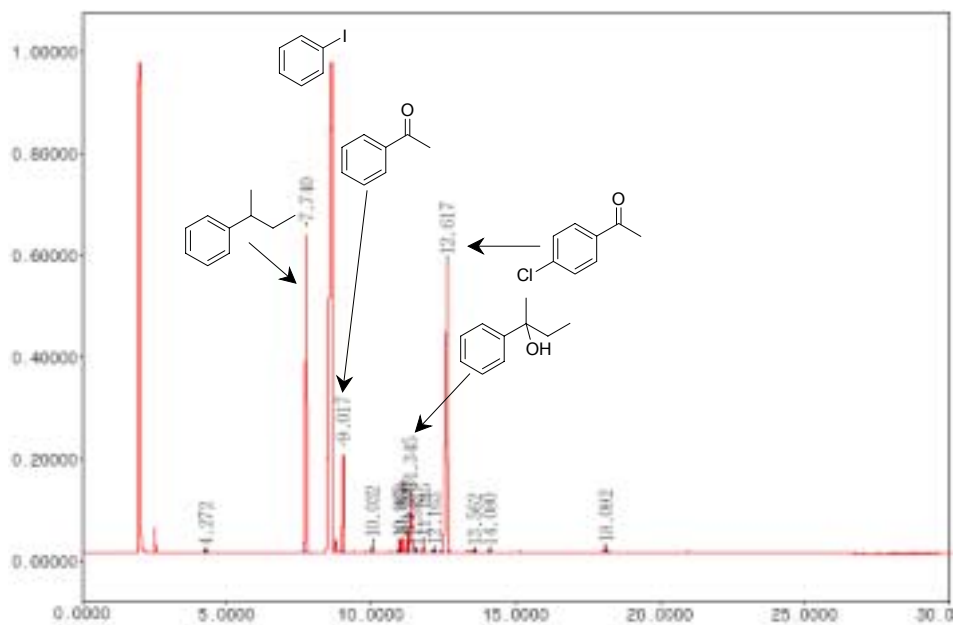
12. GC spectrum of cumene oxidation using cat. 1



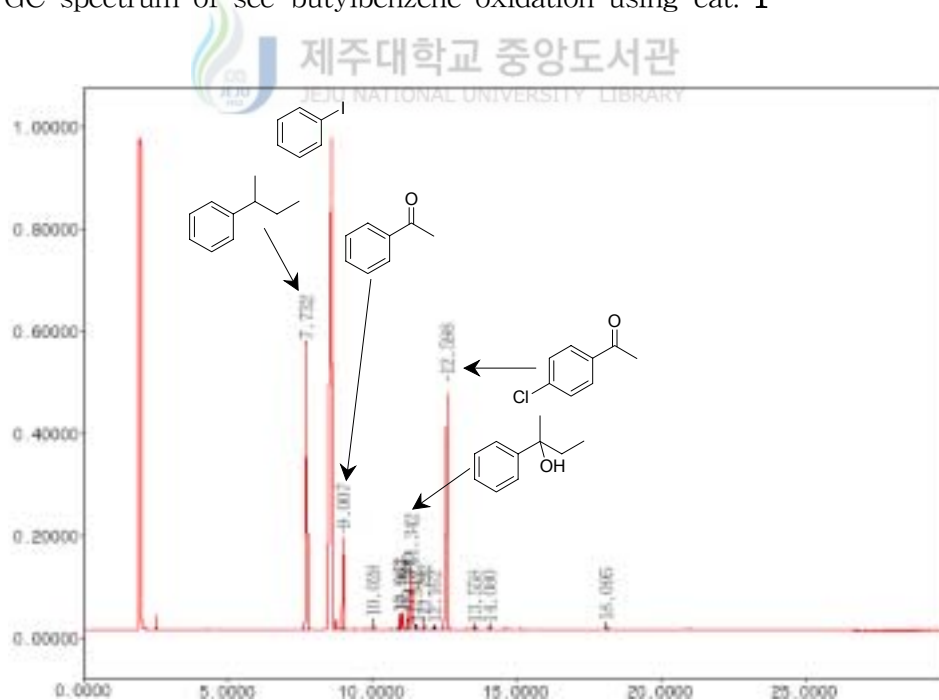
13. GC spectrum of cumene oxidation using cat. 2



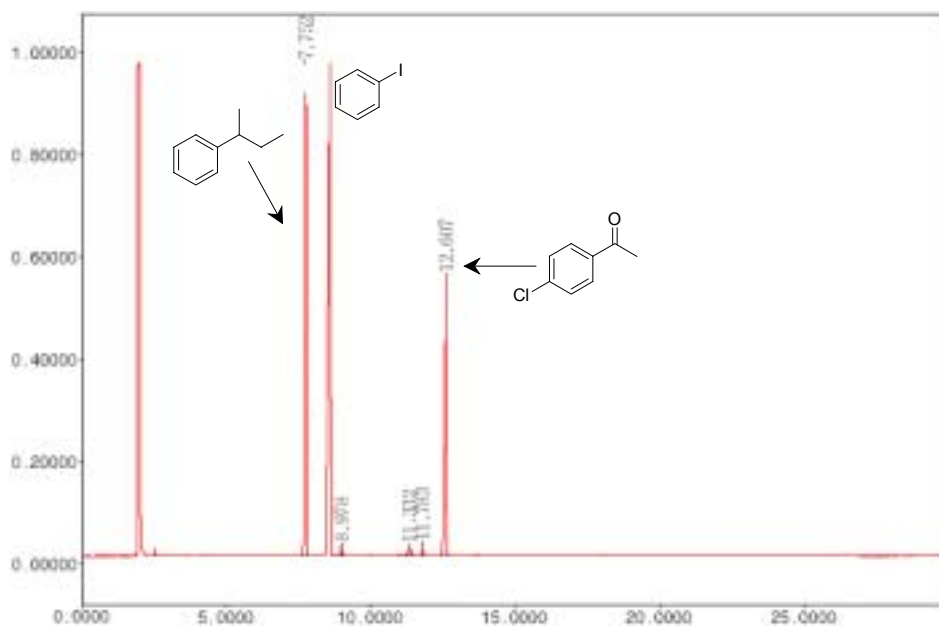
14. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 4



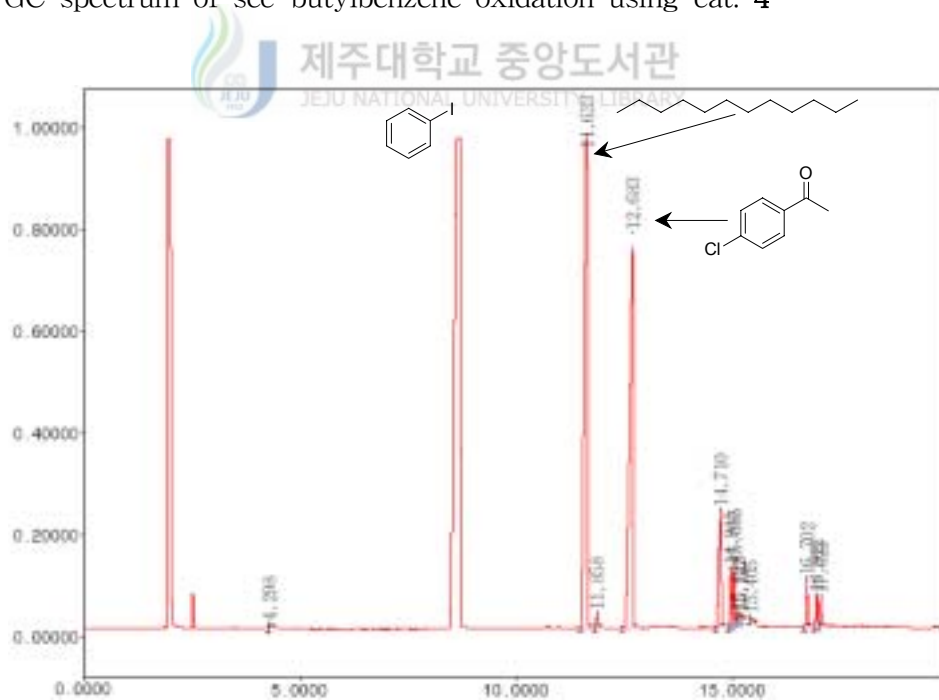
15. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 1



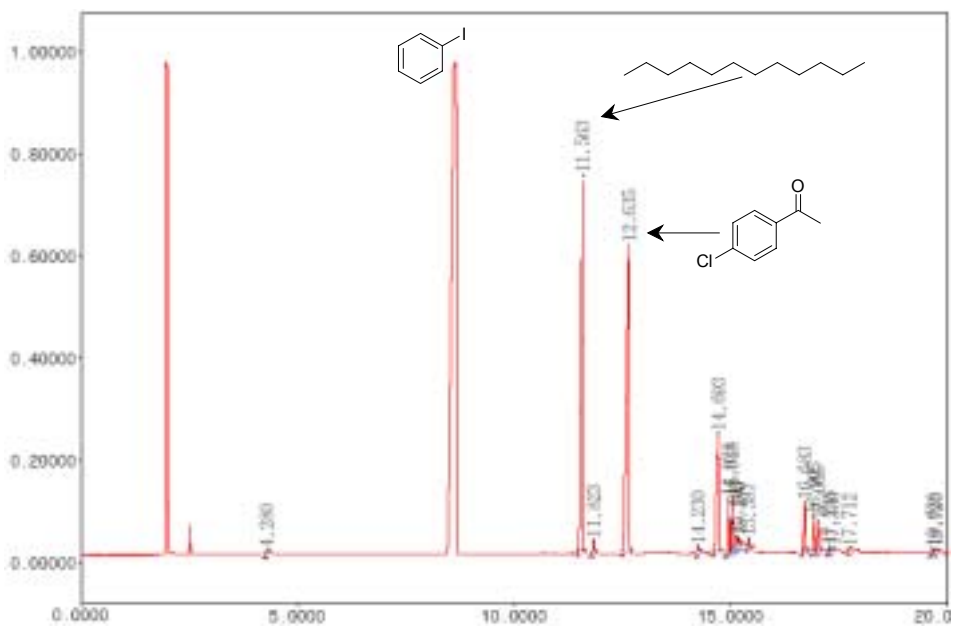
16. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 2



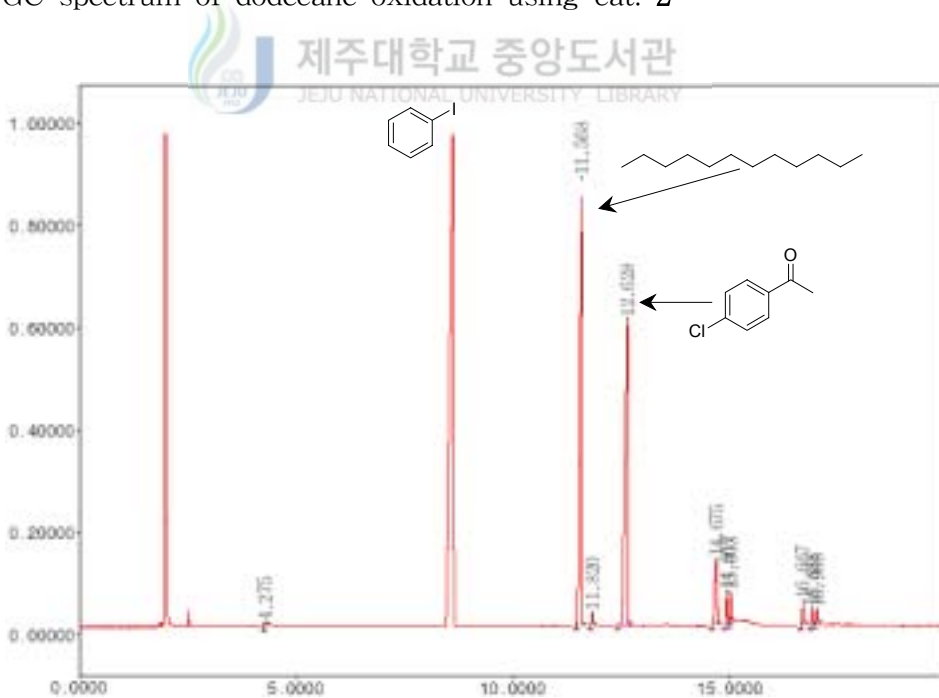
17. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 4



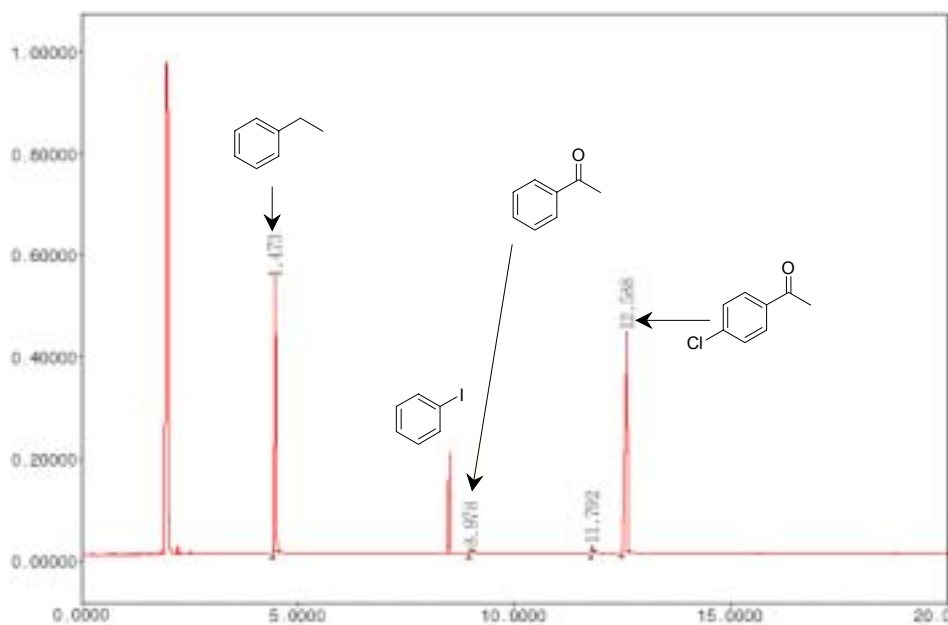
18. GC spectrum of dodecane oxidation using cat. 1



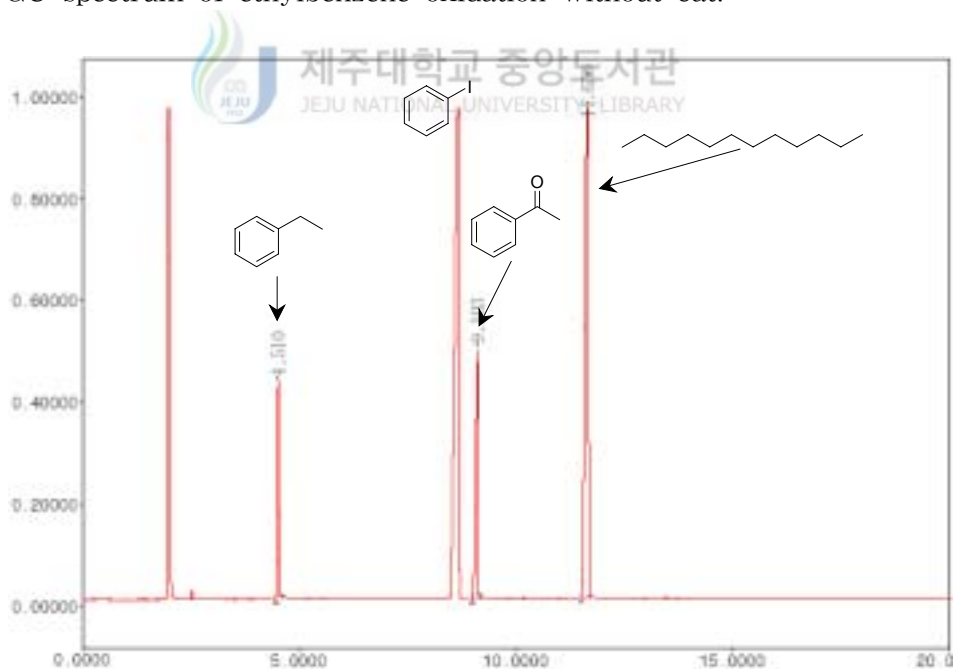
19. GC spectrum of dodecane oxidation using cat. 2



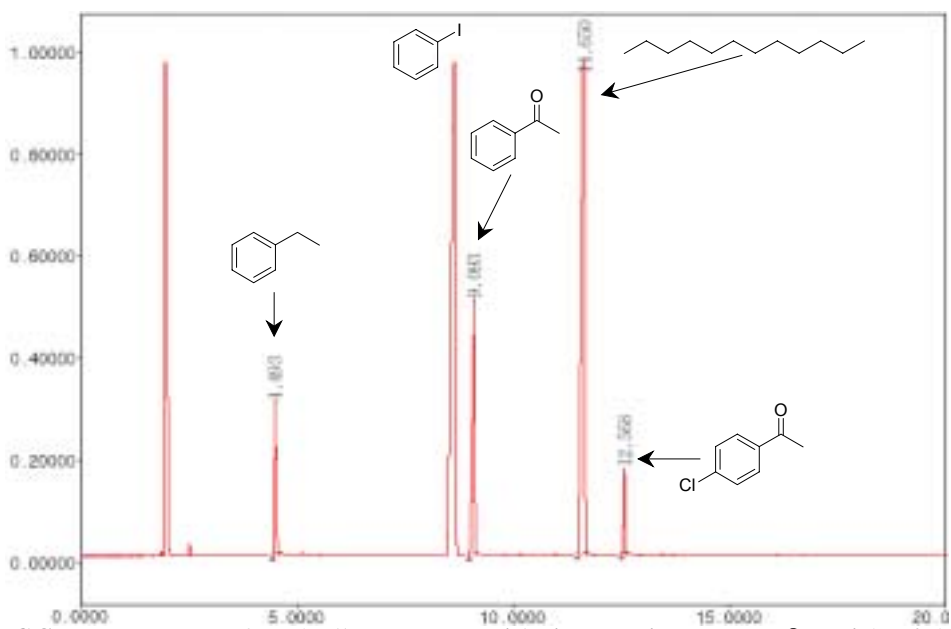
20. GC spectrum of dodecane oxidation using cat. 4



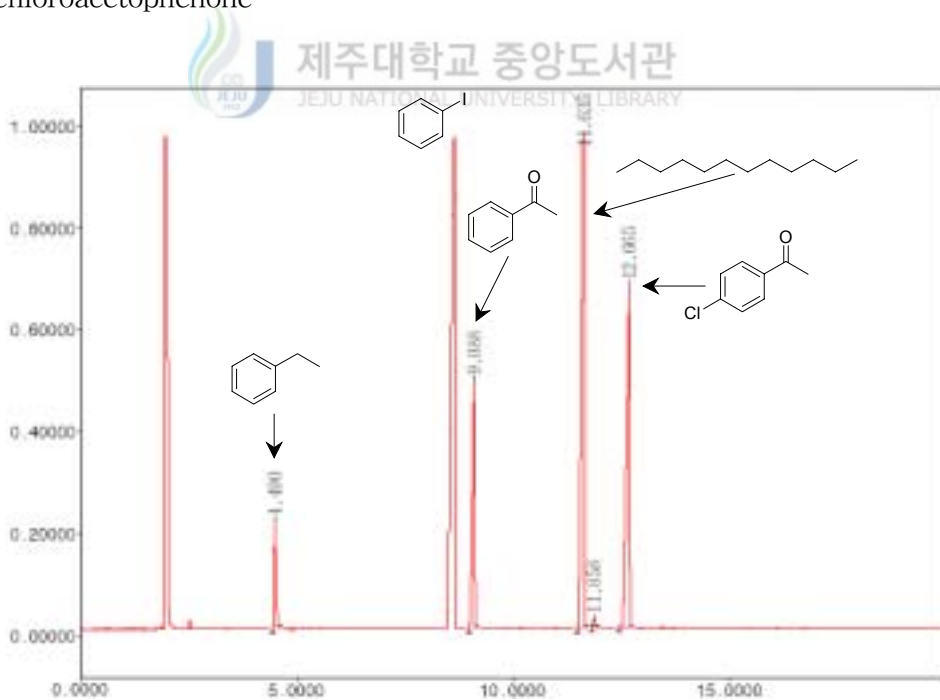
21. GC spectrum of ethylbenzene oxidation without cat.



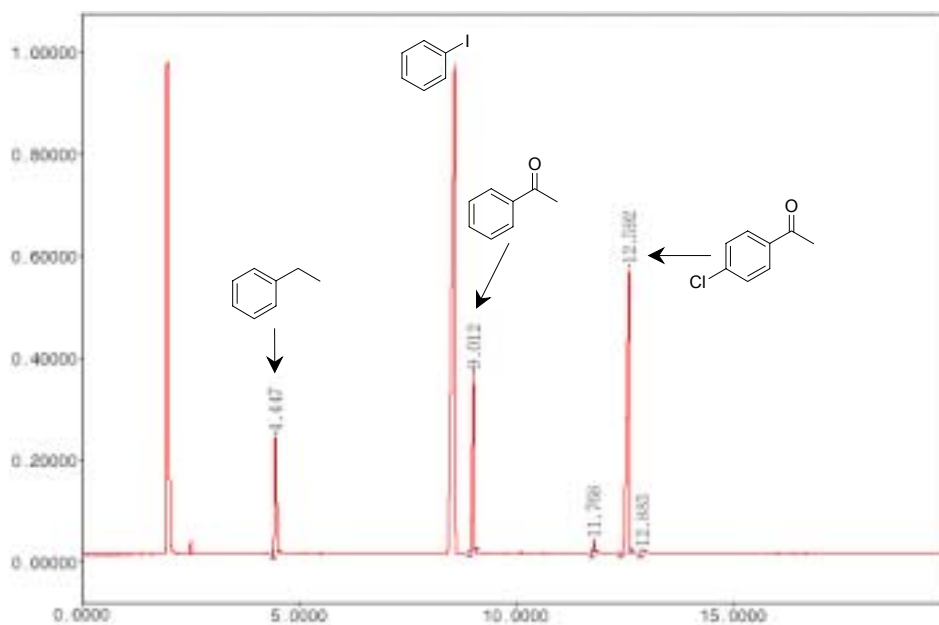
22. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. 2 without 4'-chloroacetophenone



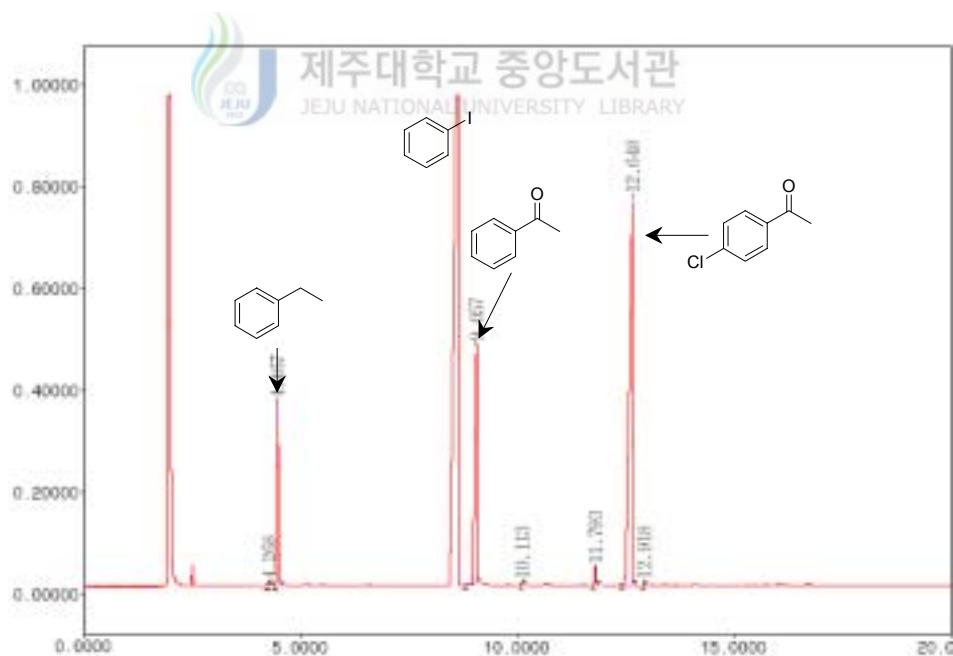
23. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with 0.1 eq 4'-chloroacetophenone



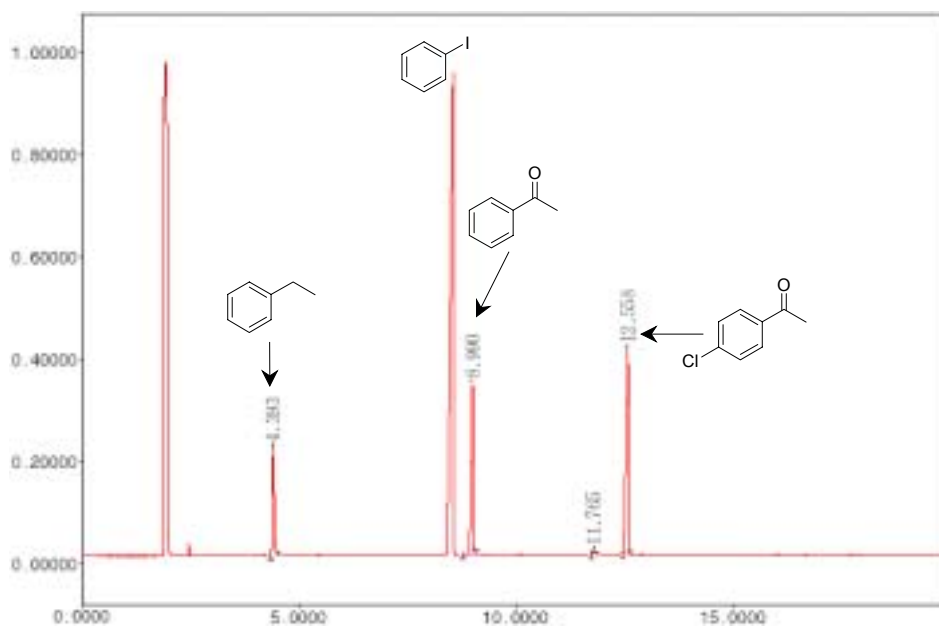
24. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with 1.0 eq 4'-chloroacetophenone



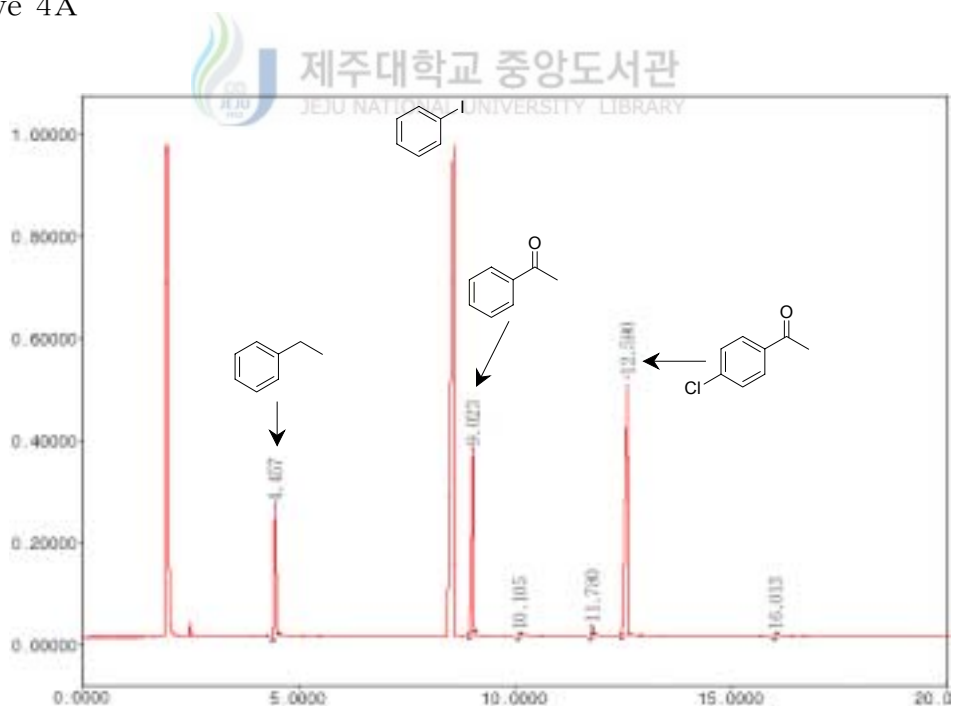
25. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** without Additive



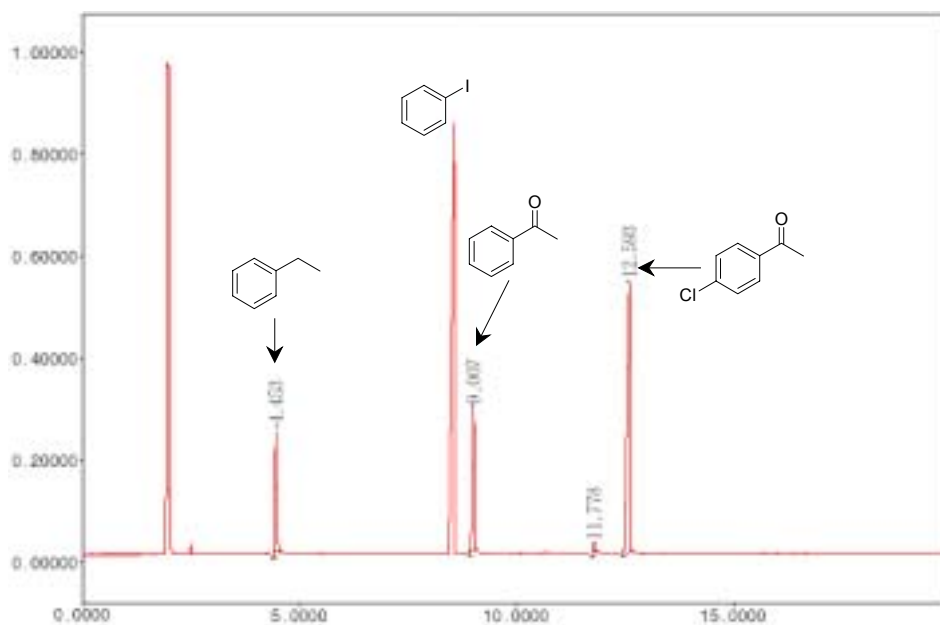
26. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 3Å



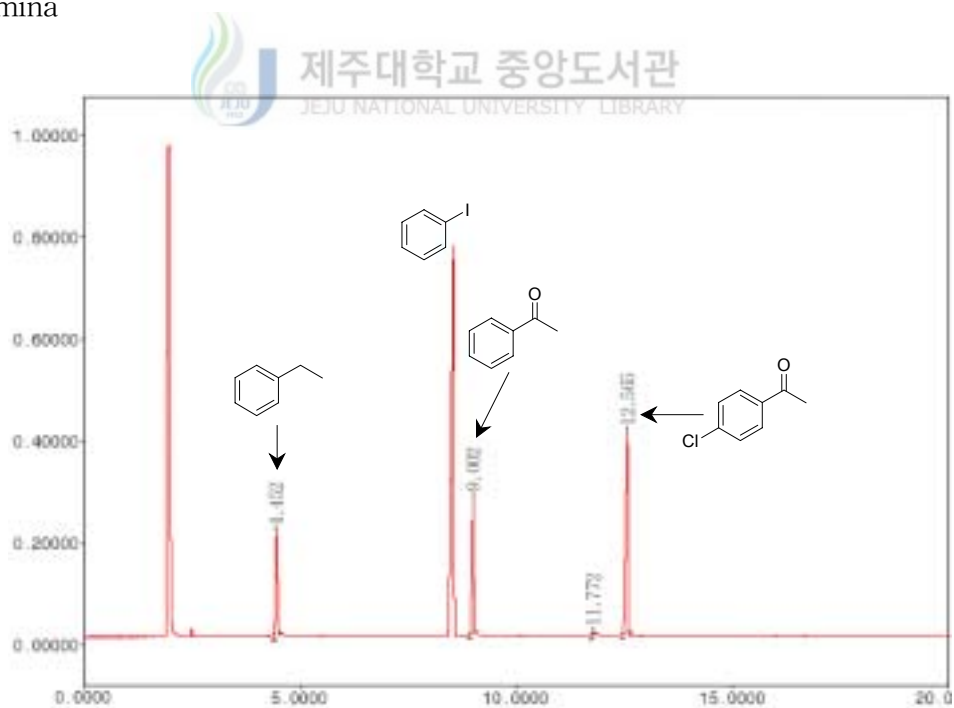
27. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



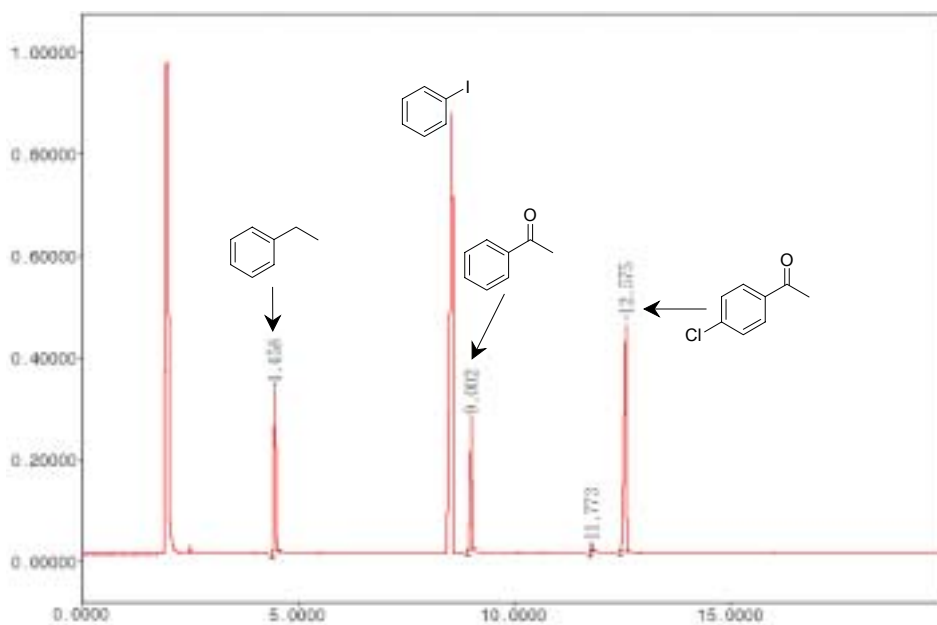
28. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 5Å



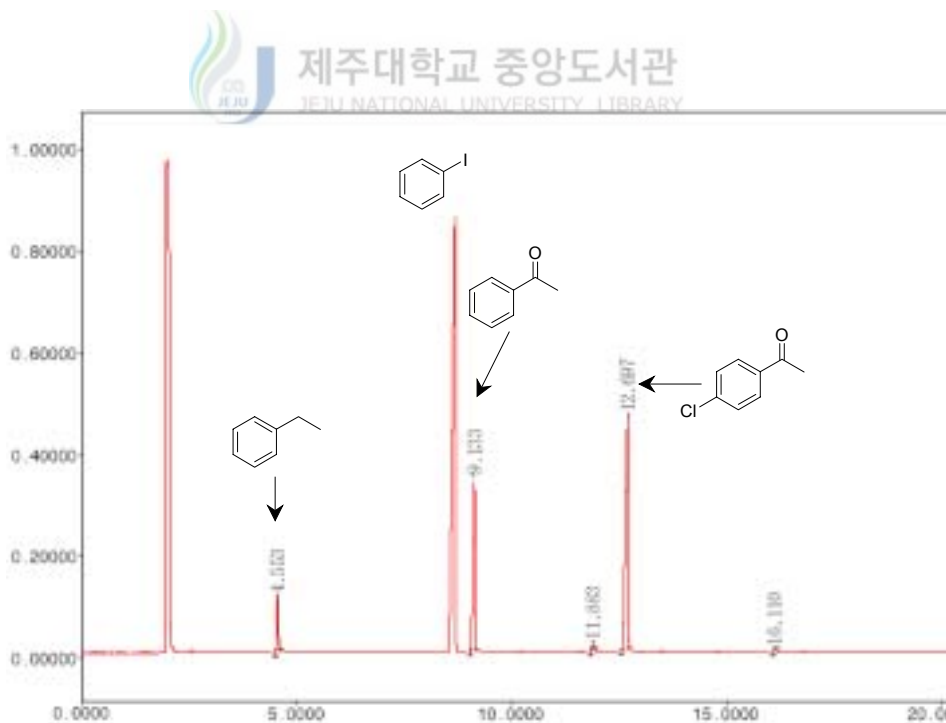
29. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with neutral alumina



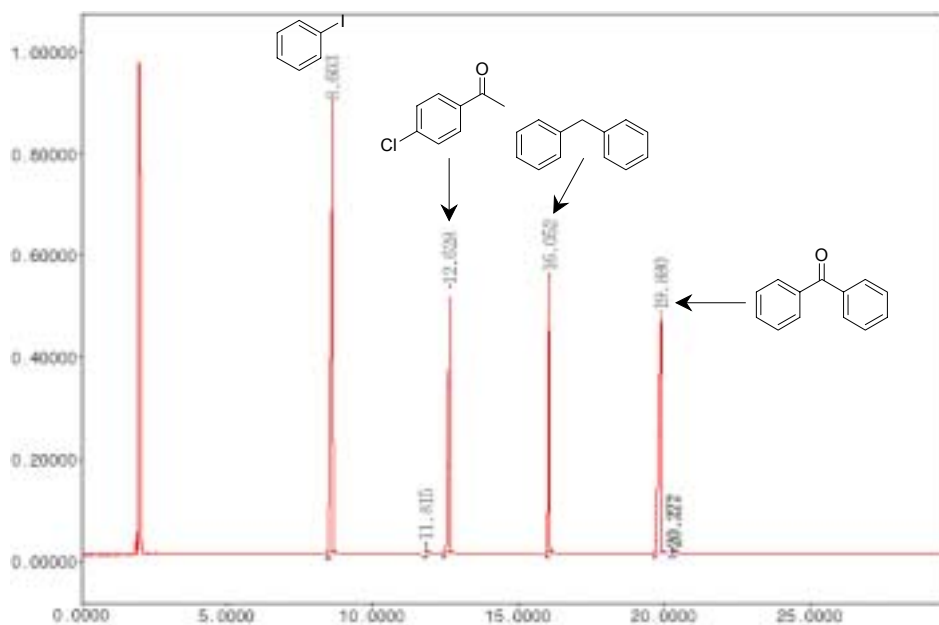
30. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with acidic alumina



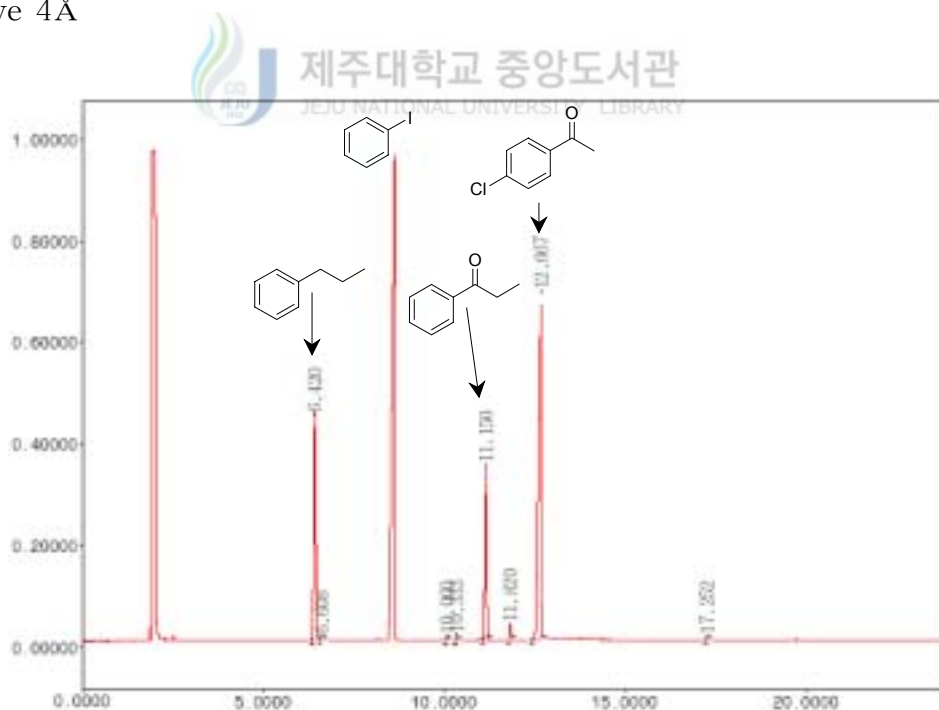
31. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with basic alumina



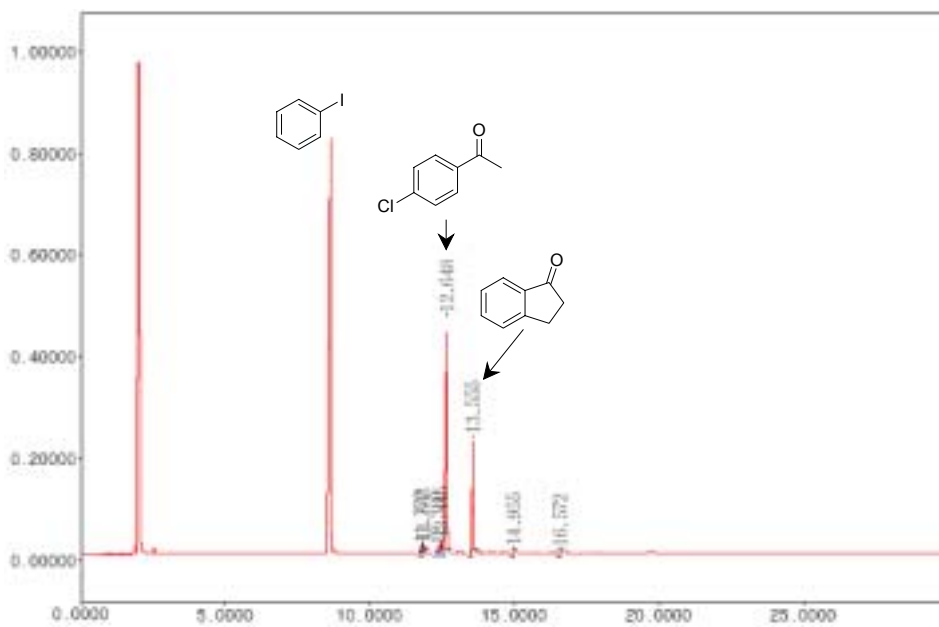
32. GC spectrum of ethylbenzene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



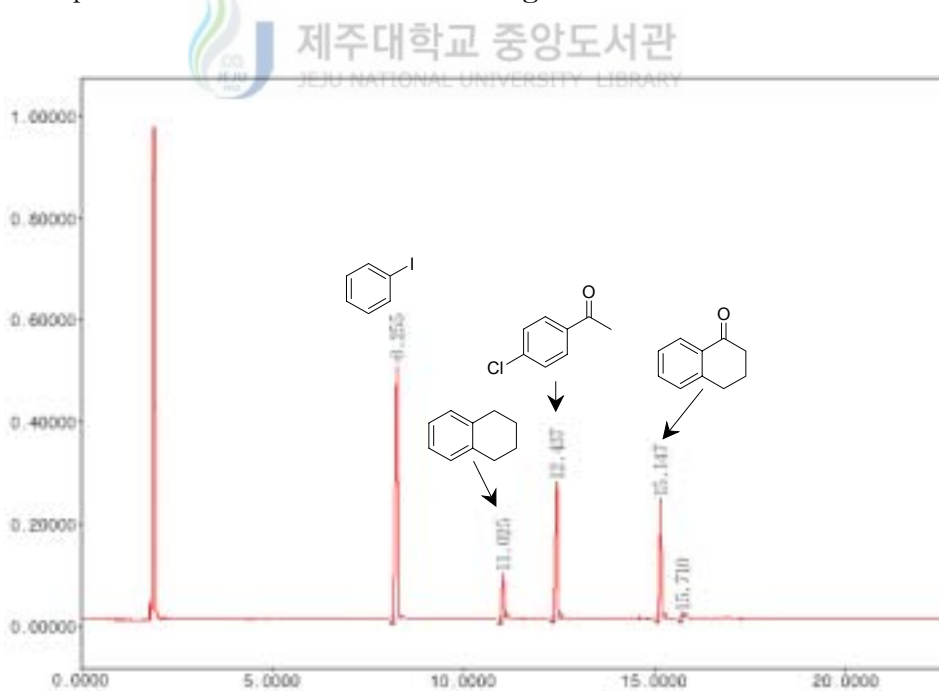
33. GC spectrum of diphenylmethane oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



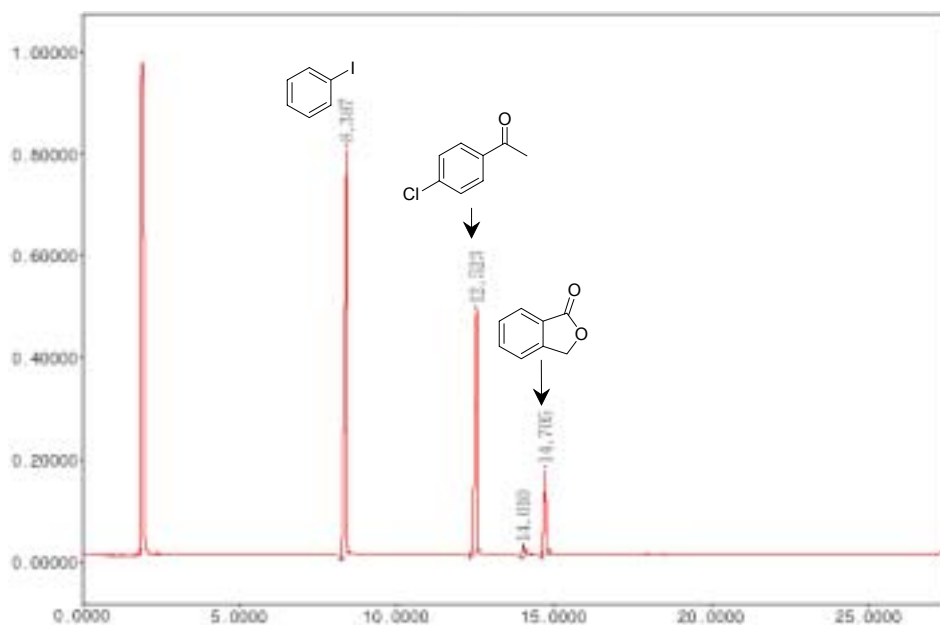
34. GC spectrum of propylbenzene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



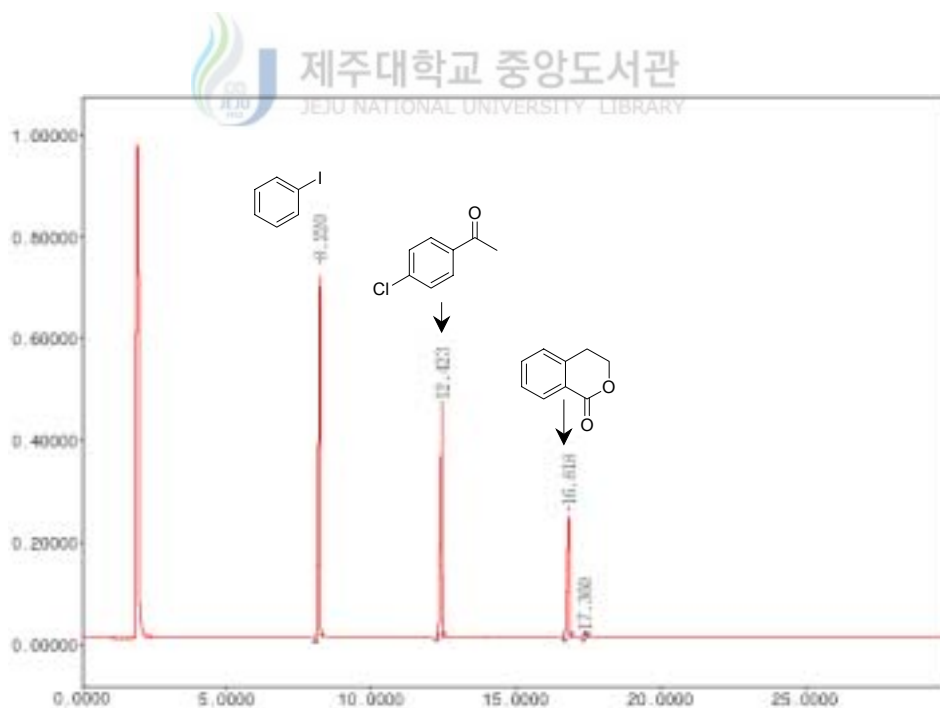
35. GC spectrum of indom oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å



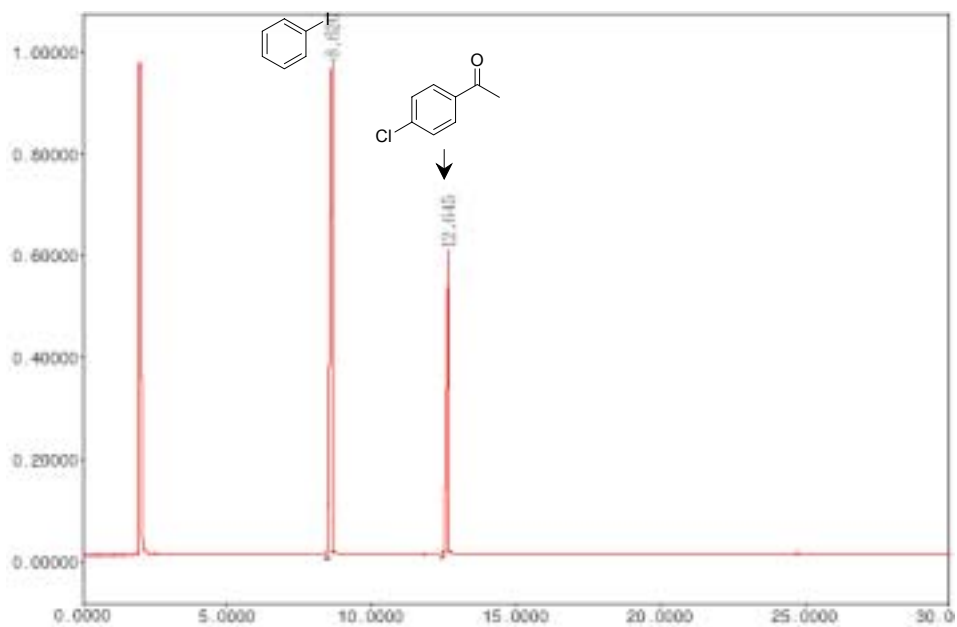
36. GC spectrum of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å



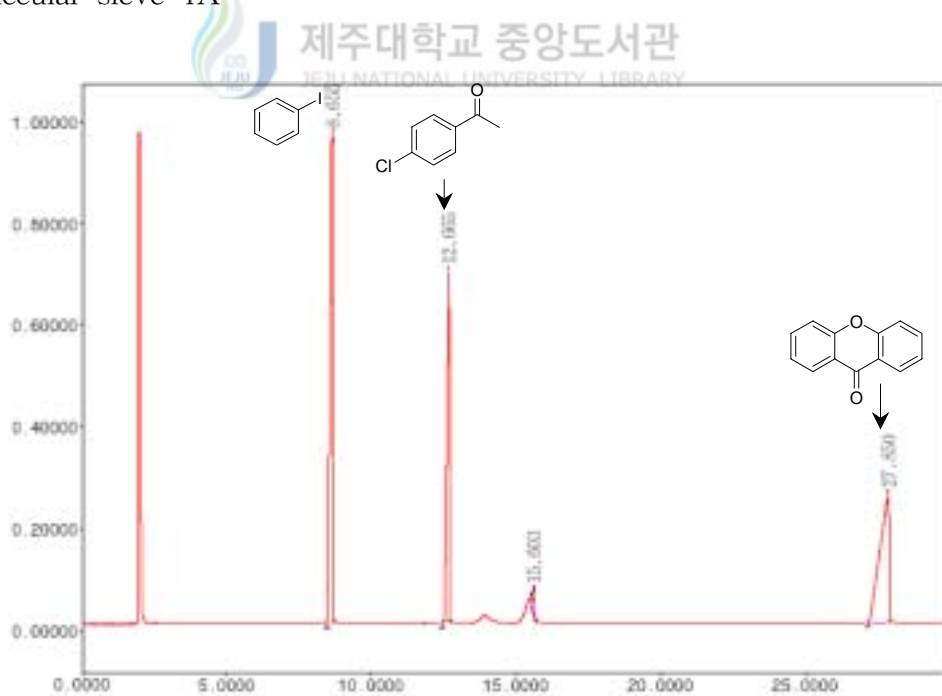
37. GC spectrum of phthalan oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



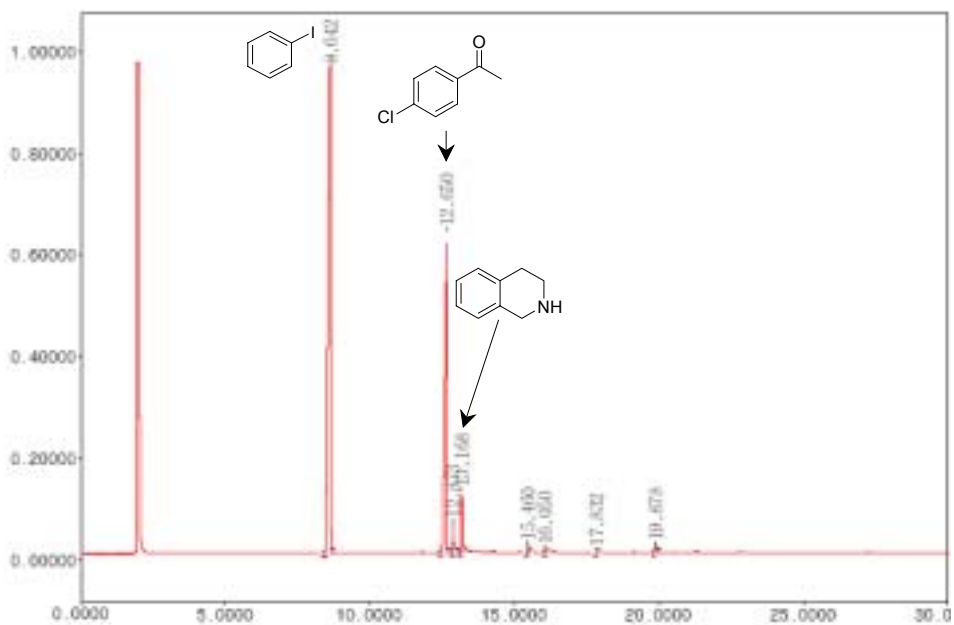
38. GC spectrum of isochroman oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



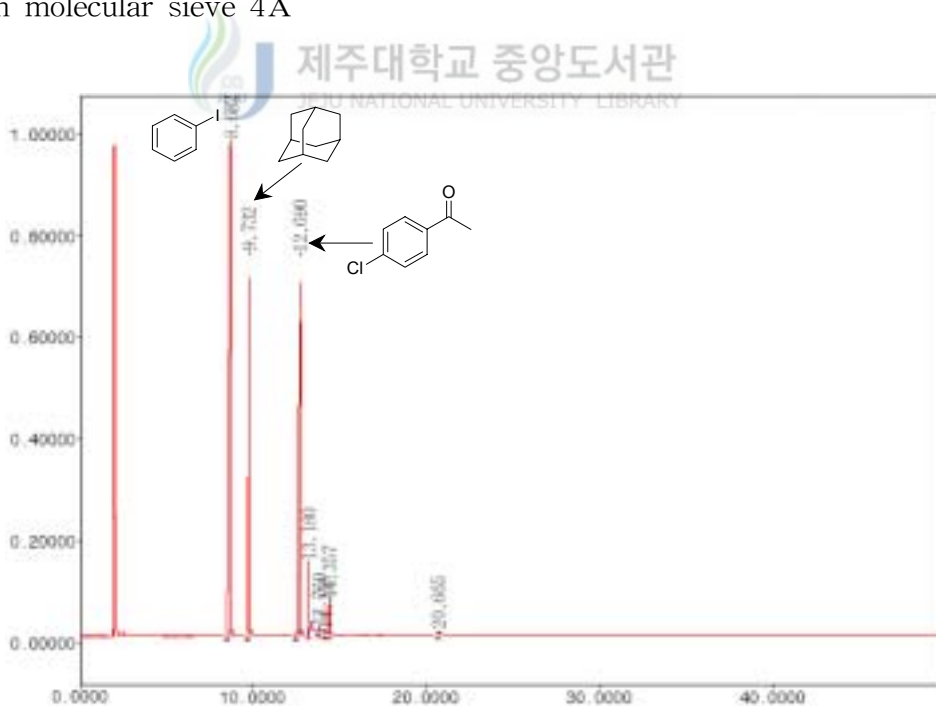
39. GC spectrum of 9,10-dihydroanthracene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



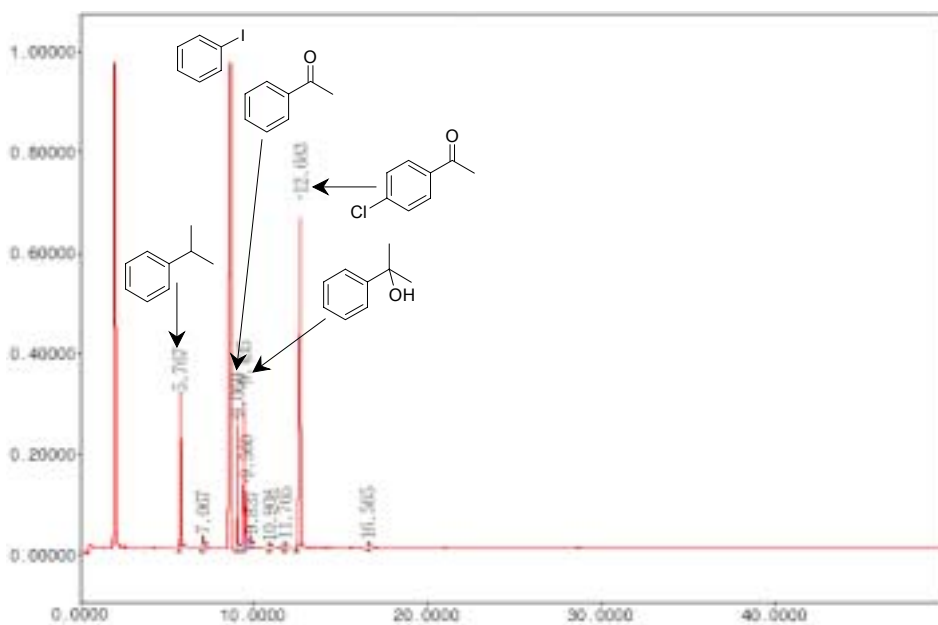
40. GC spectrum of xanthene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



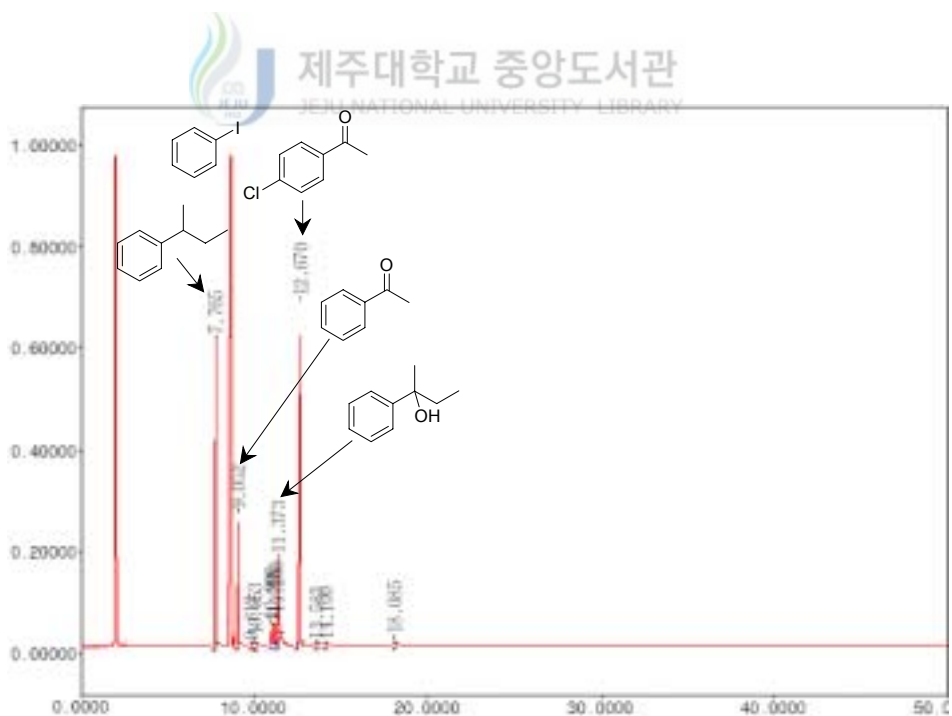
41. GC spectrum of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



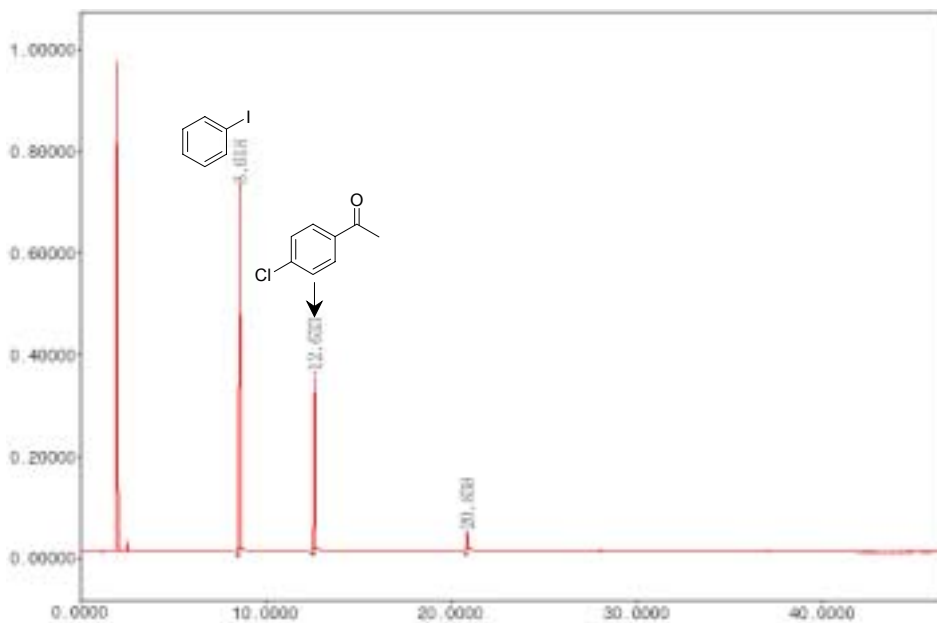
42. GC spectrum of adamantane oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



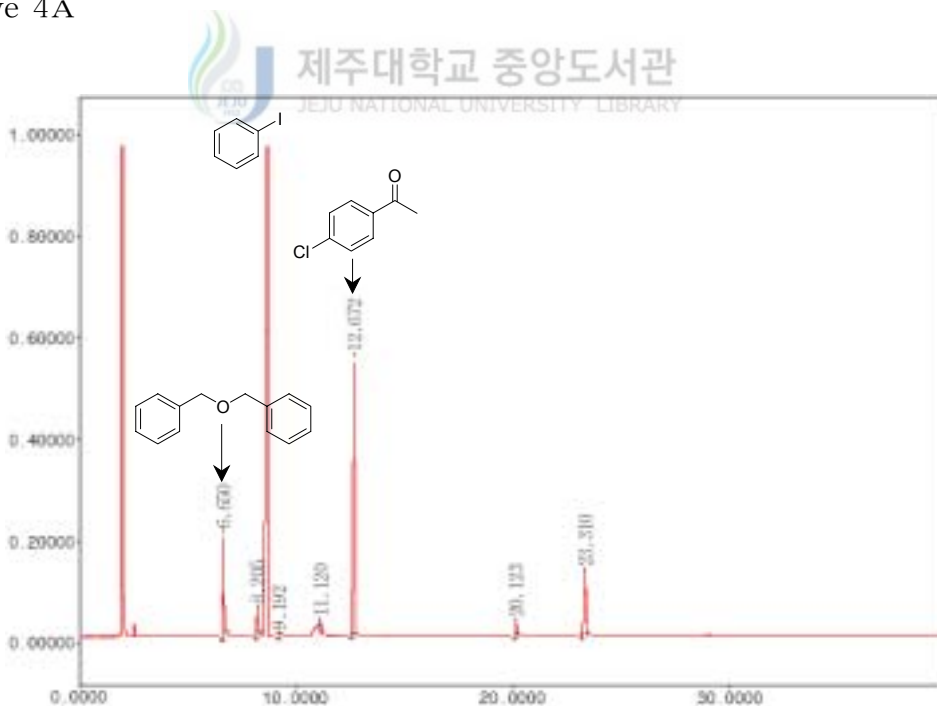
43. GC spectrum of cumene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å



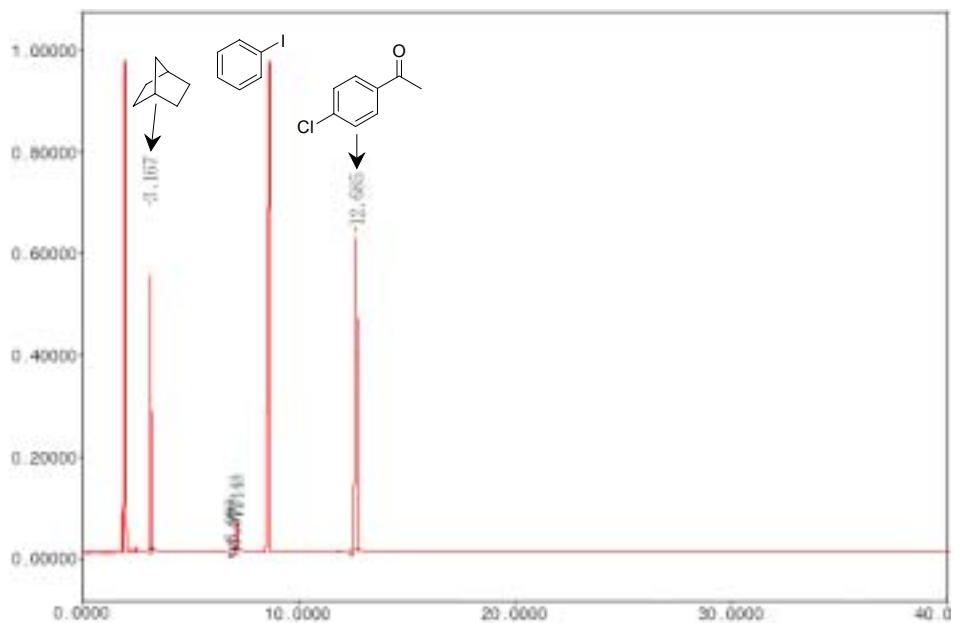
44. GC spectrum of sec-butylbenzene oxidation using cat. 2 with molecular sieve 4Å



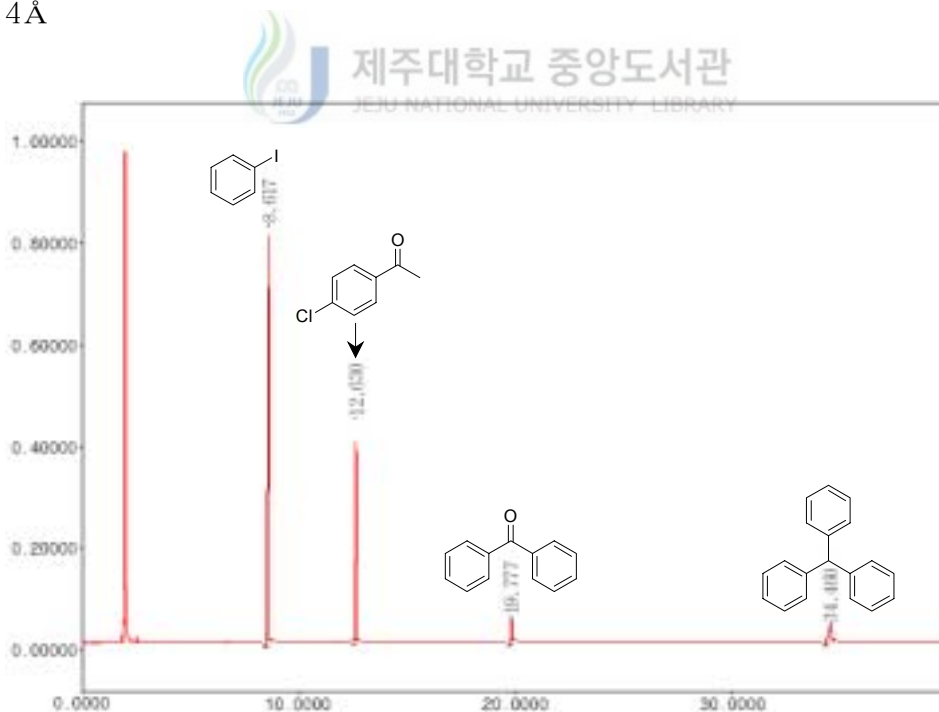
45. GC spectrum of acenaphthalene oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



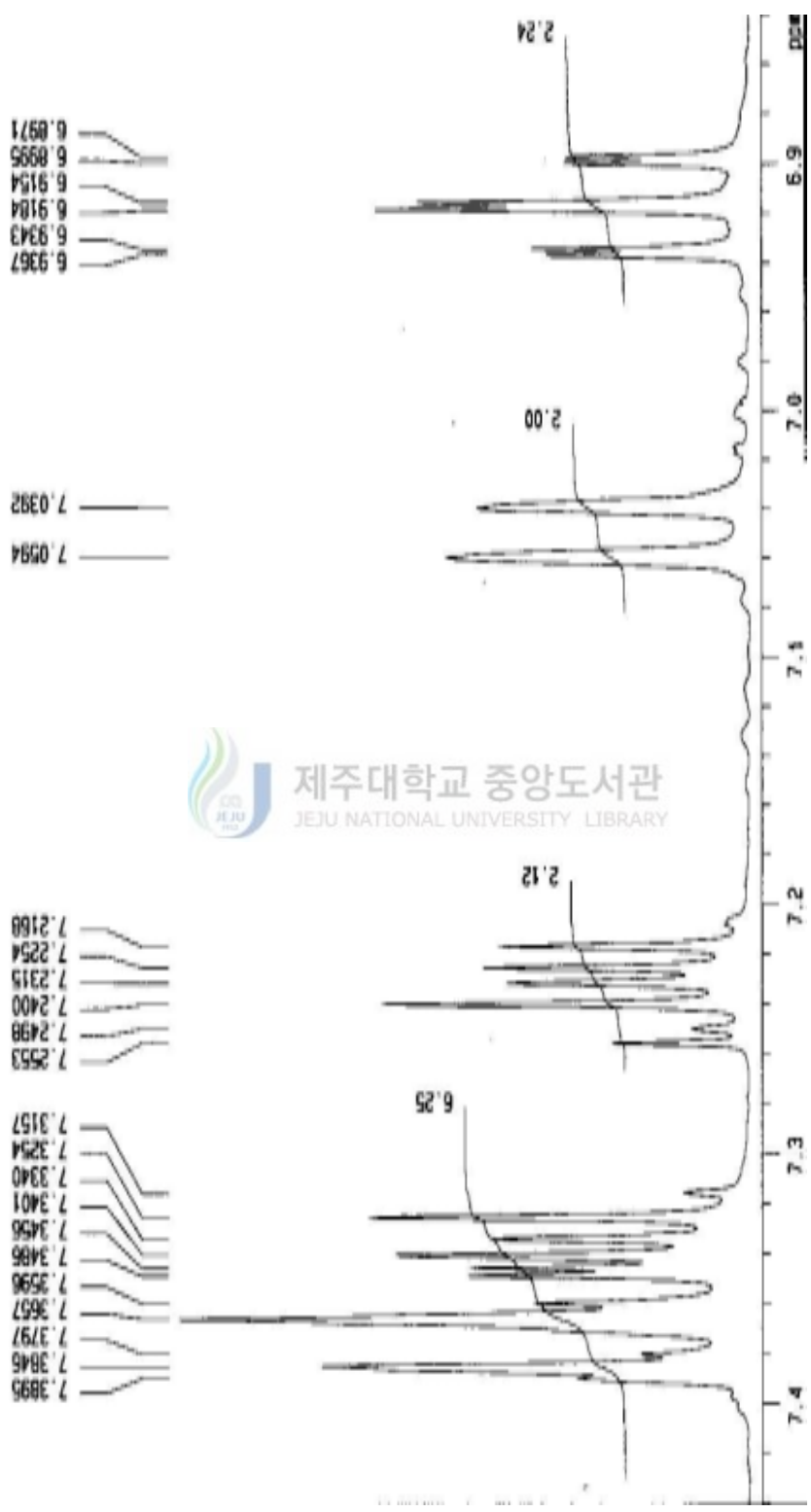
46. GC spectrum of benzylether oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



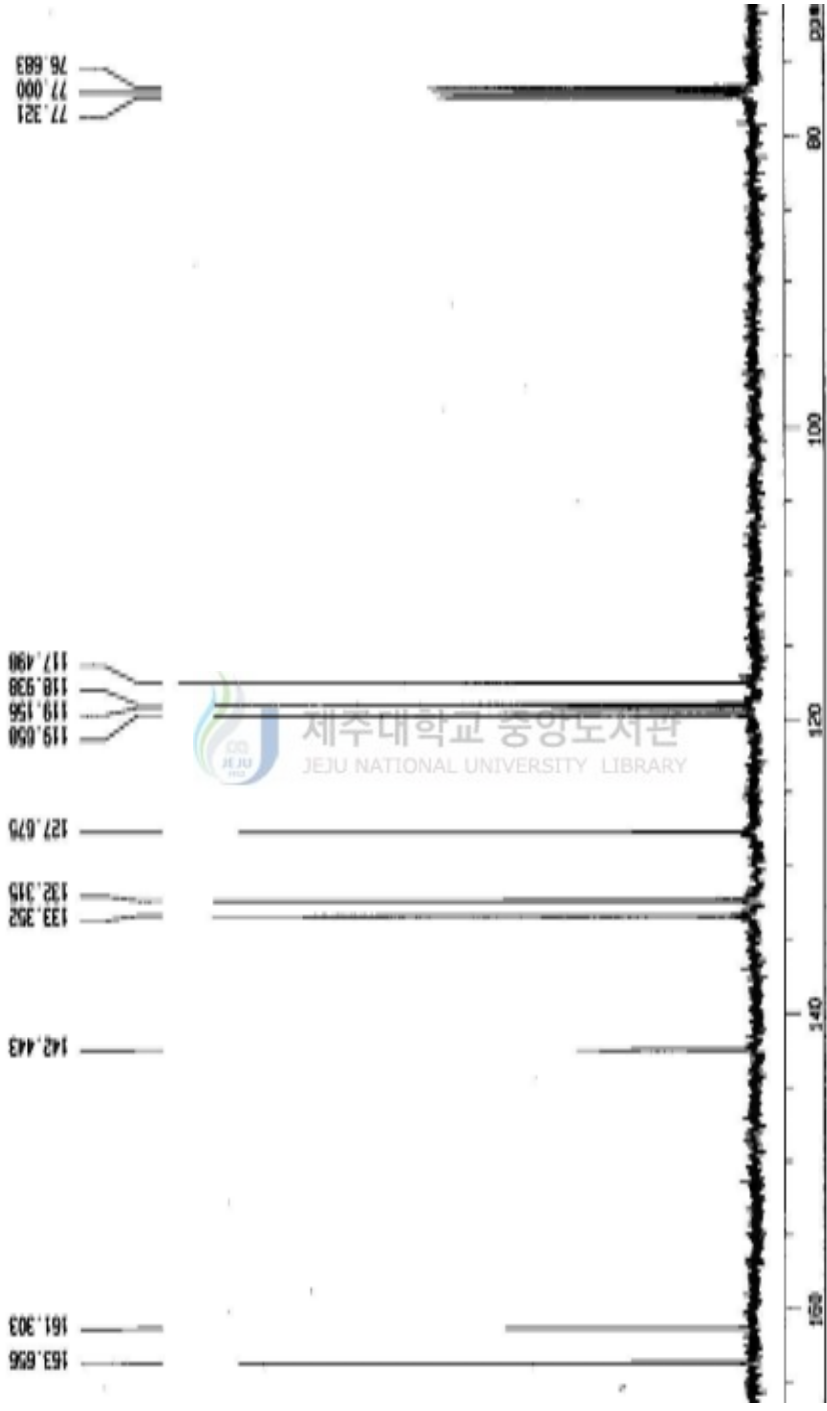
47. GC spectrum of norborane oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



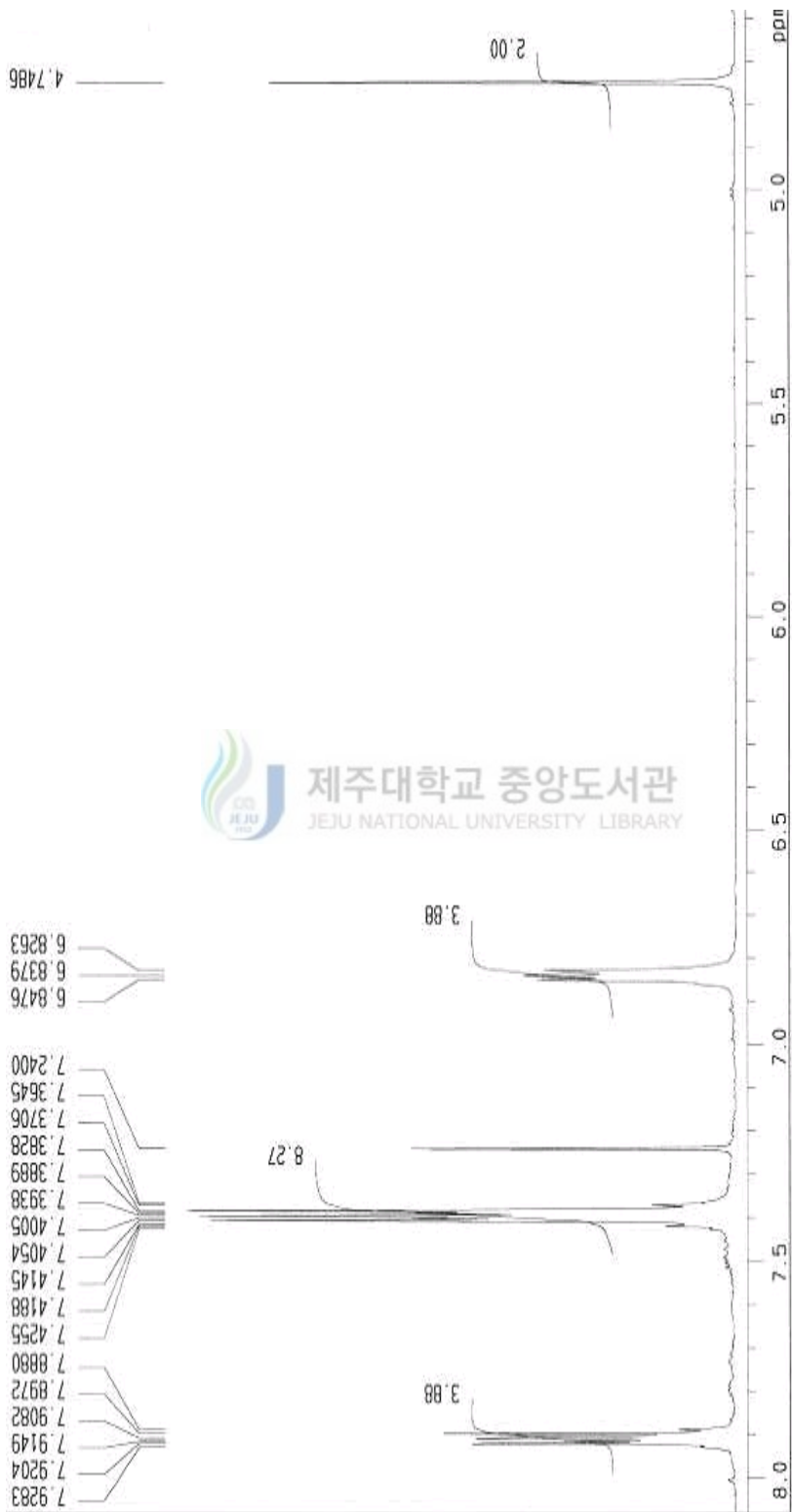
48. GC spectrum of triphenylmethane oxidation using cat. **2** with molecular sieve 4Å



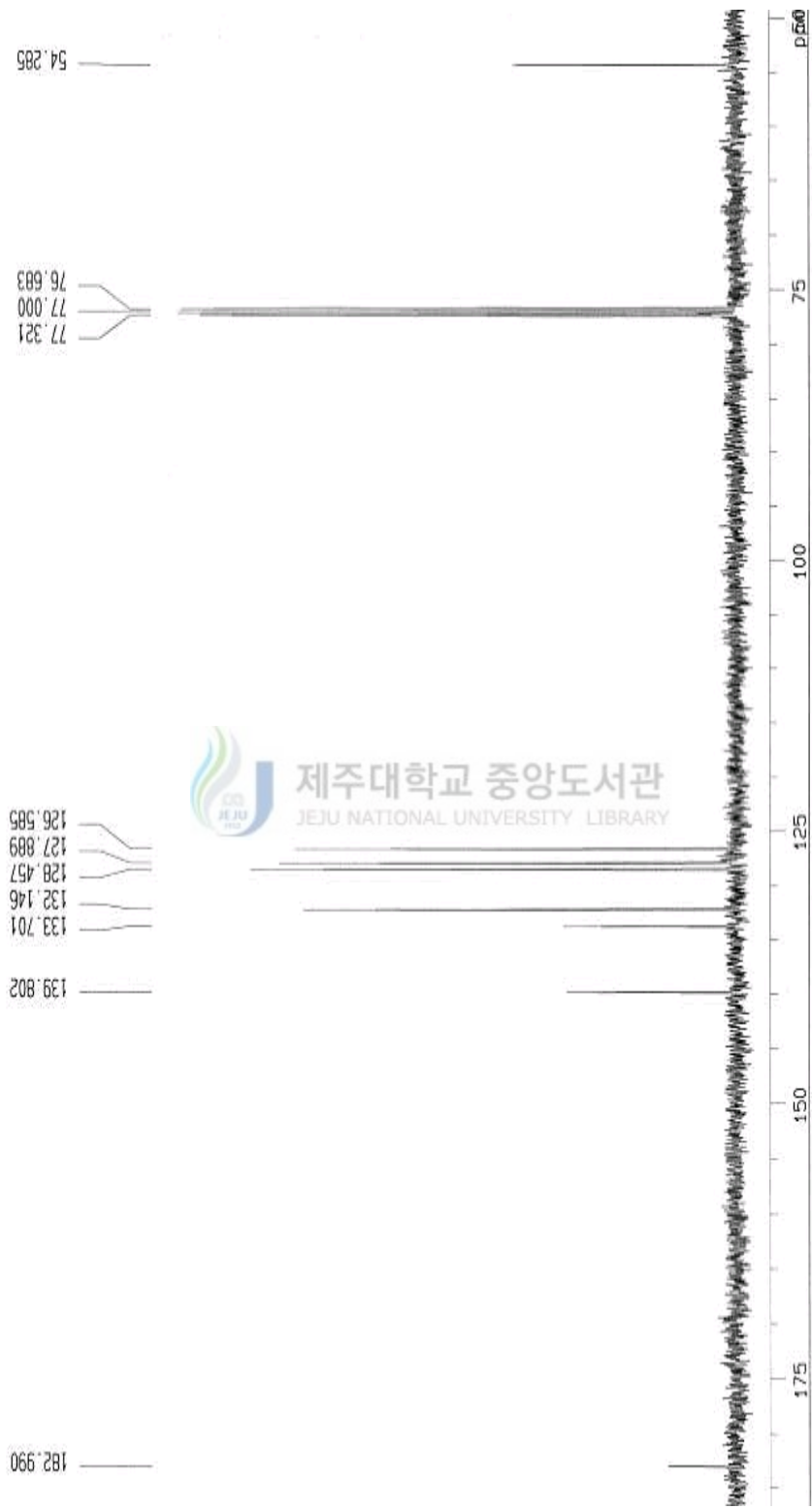
49. ¹H NMR spectrum of N,N'-phenylbis(salicylalimine)



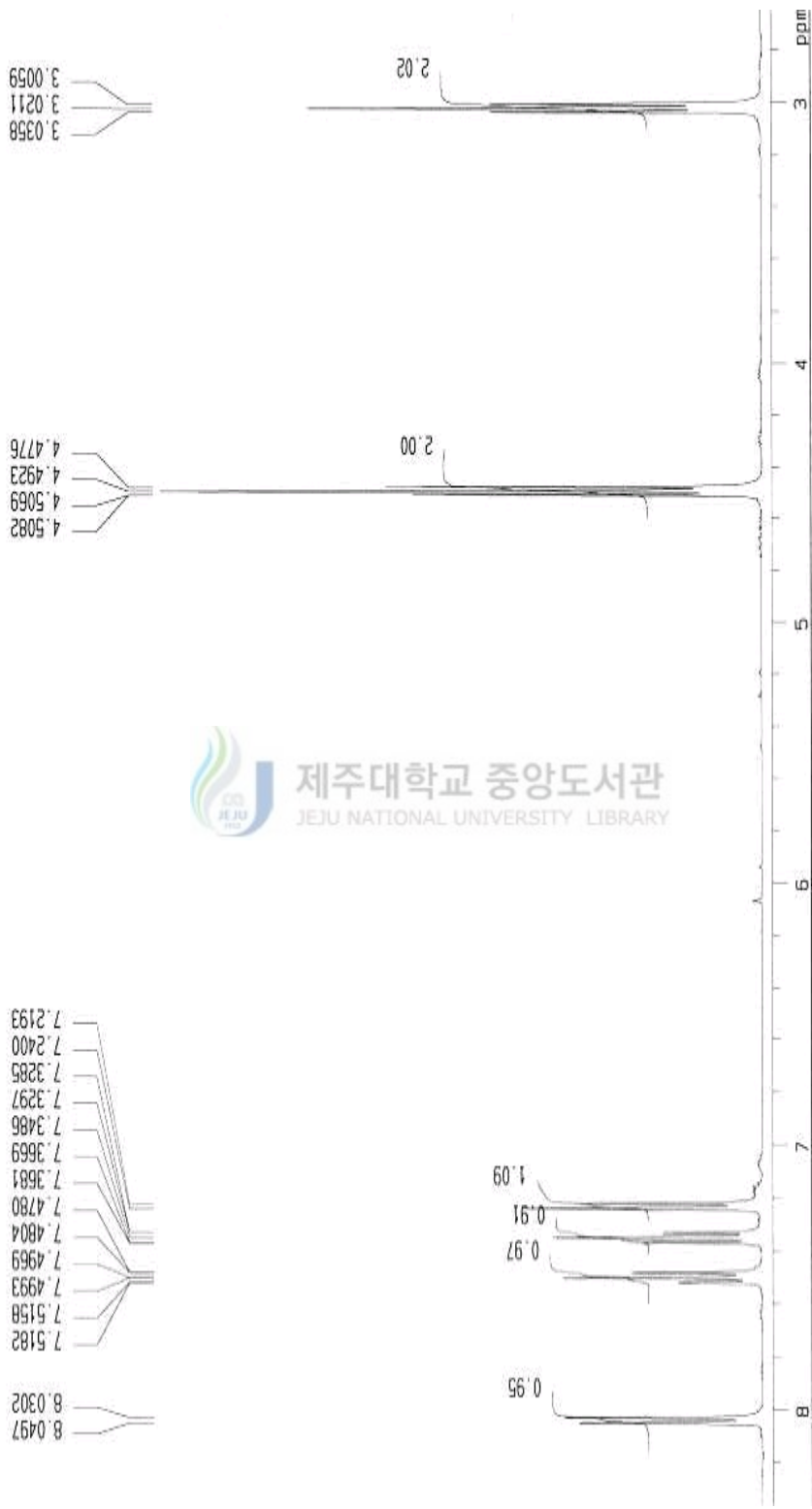
50. ^{13}C NMR spectrum of N,N' -penylbis(salicylaldimine)



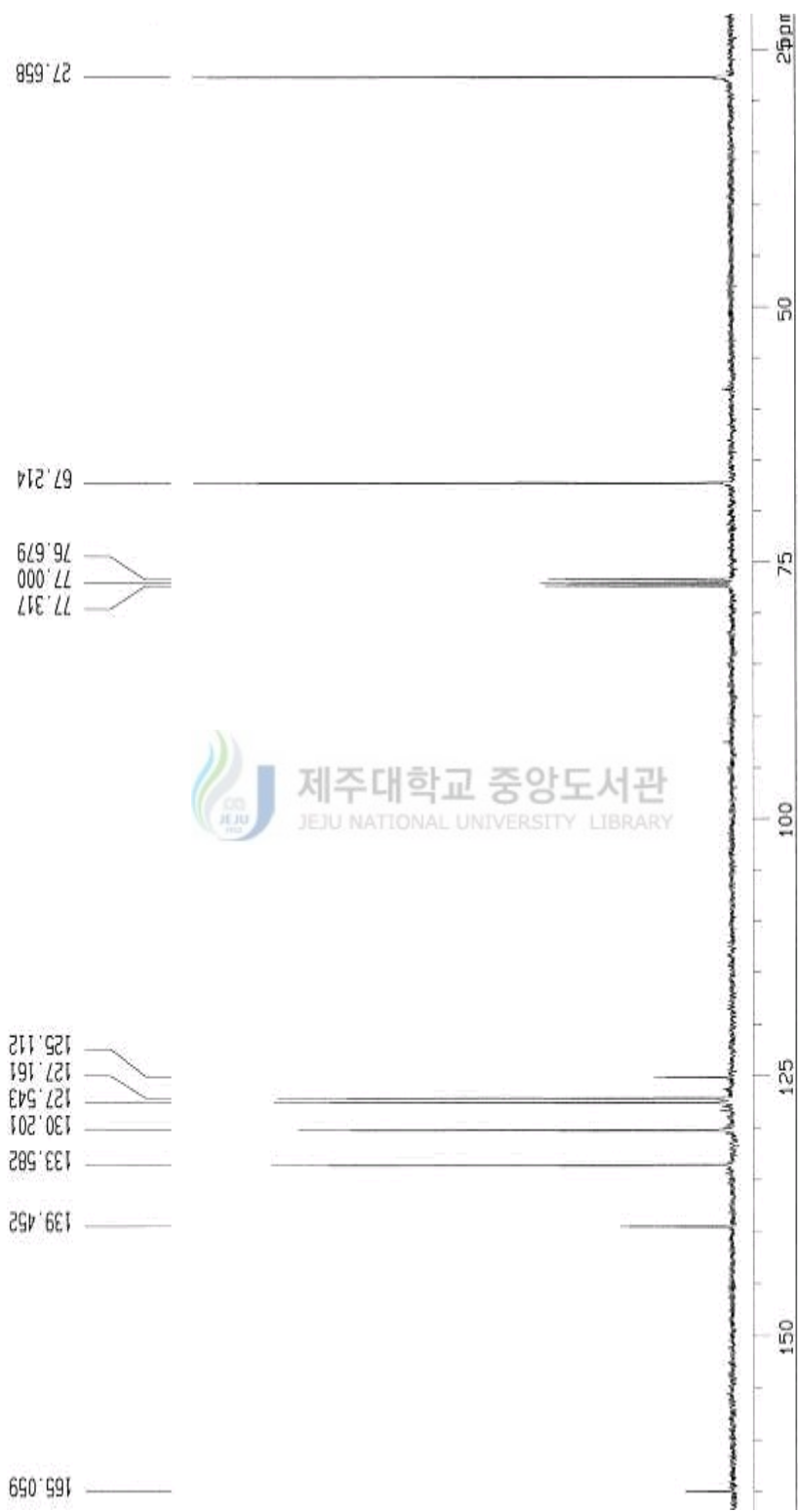
51. ¹H NMR spectrum of anthron, product of 9,10-dihydroanthracene oxidation



52. ^{13}C NMR spectrum of anthron, product of 9,10-dihydroanthracene oxidation



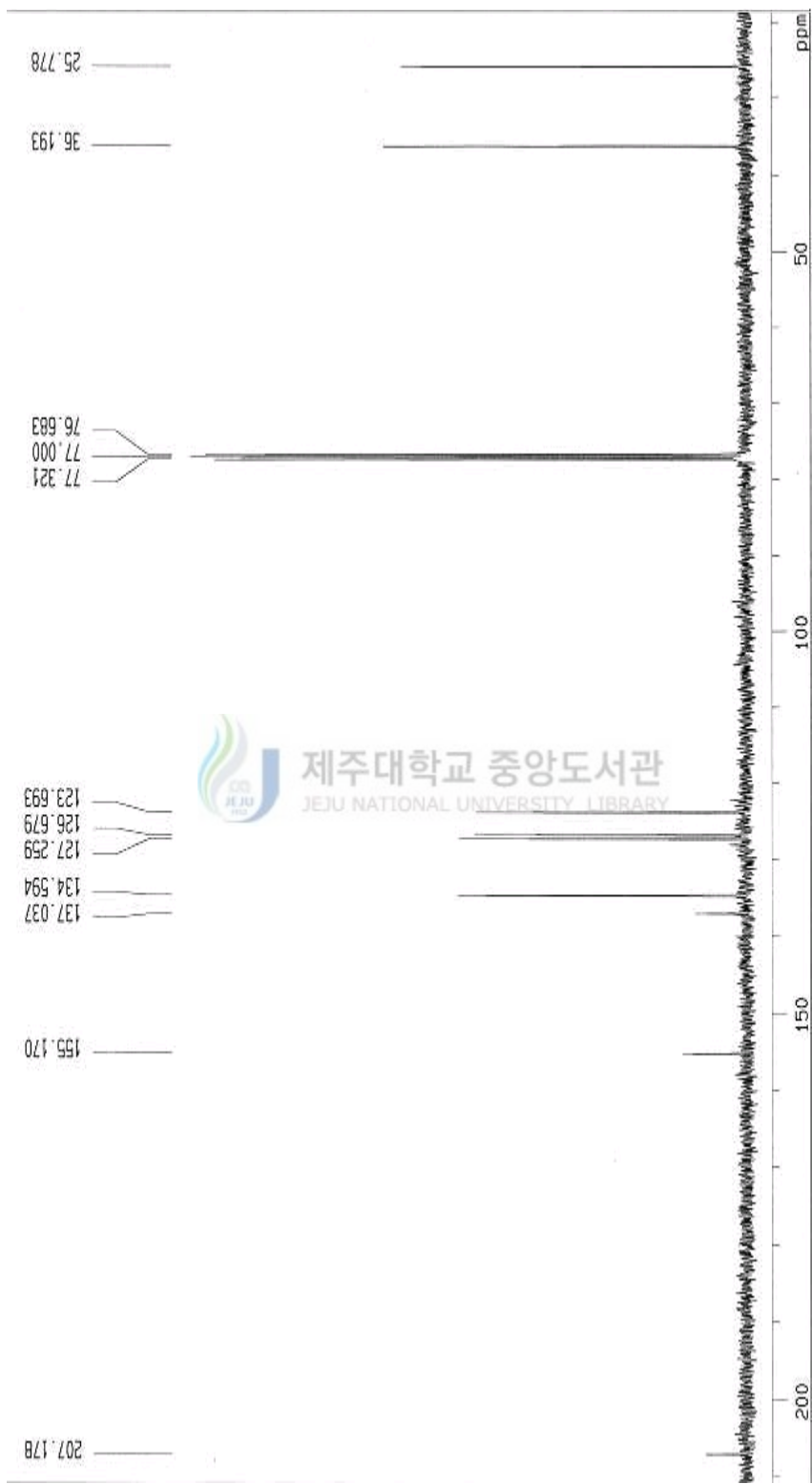
53. ¹H NMR spectrum of 1-isochromanone, product of isochroman oxidation



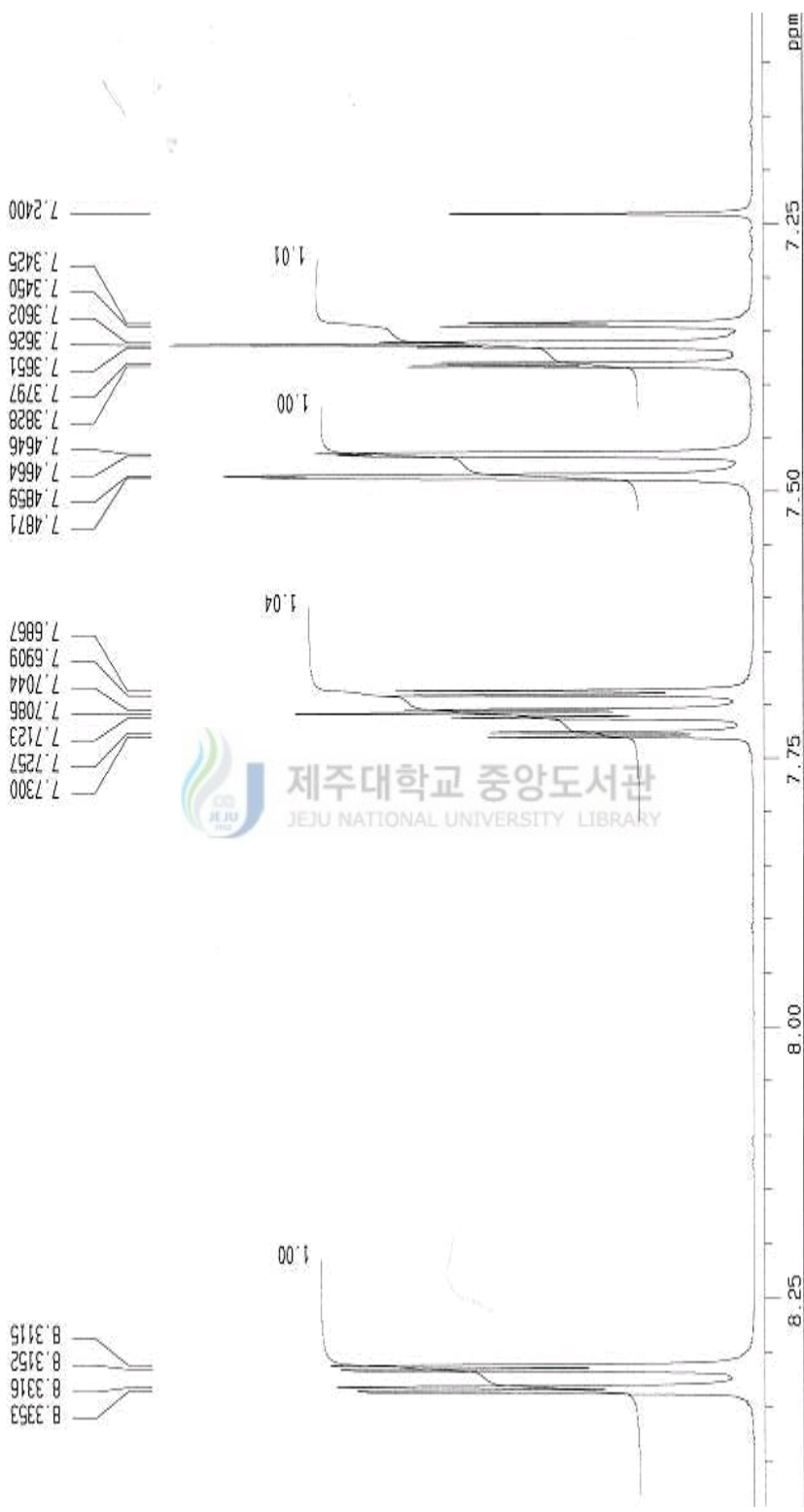
54. ^{13}C NMR spectrum of 1-isochromanone, product of isochroman oxidation



55. ¹H NMR spectrum of 1-indanone, product of indan oxidation



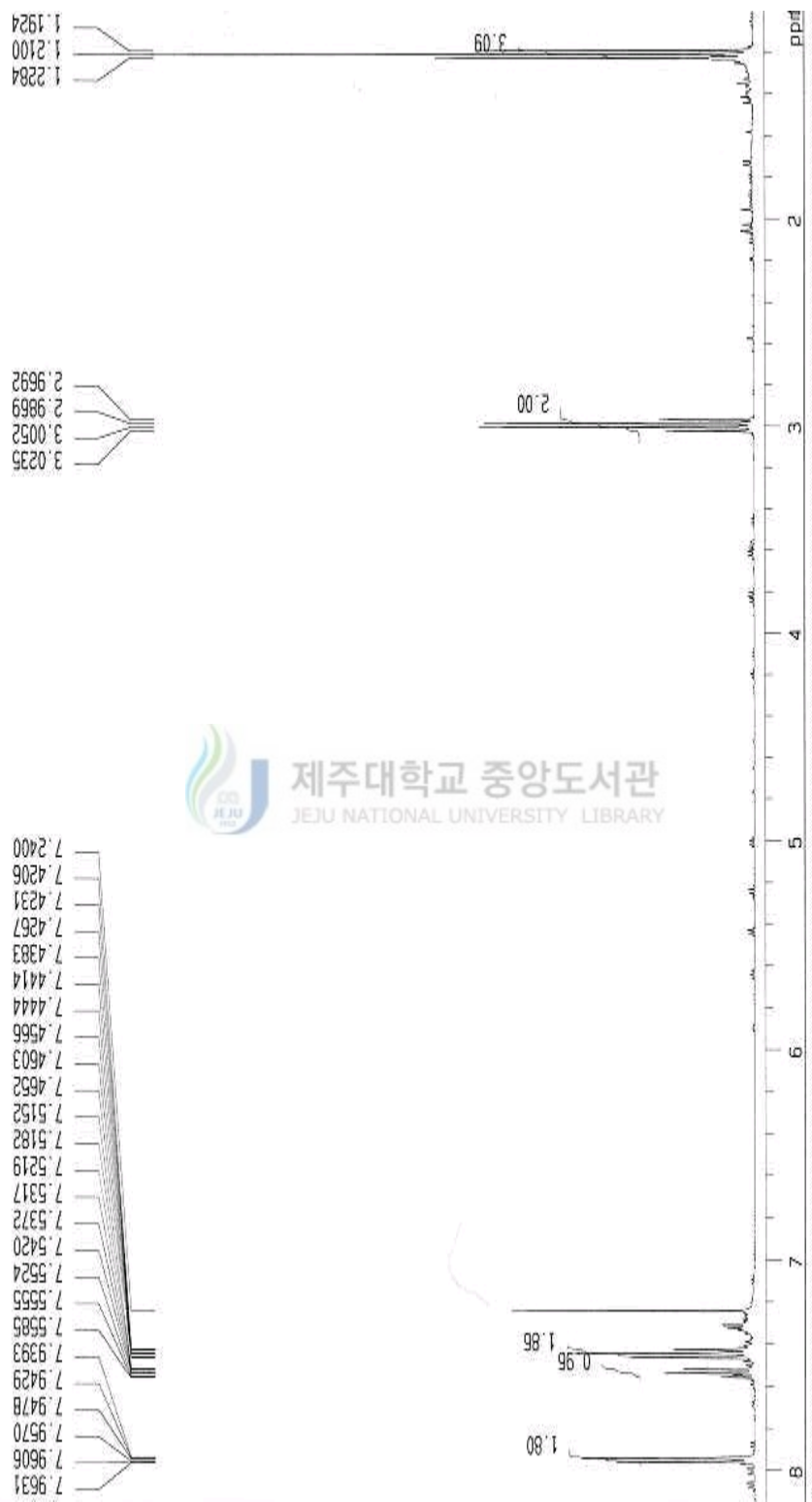
56. ¹³C NMR spectrum of 1-indanone, product of indan oxidation



57. ^1H NMR spectrum of xanthone, product of xanthene oxidation



58. ^{13}C NMR spectrum of xanthenone, product of xanthenone oxidation



59. ^{13}C NMR spectrum of 1-phenyl-1-propanone, product of propylbenzene oxidation

감사의 글

돌아보면 그리 어려웠던 것도 아니었다는 생각을 하면서도 결코 쉽게 지나온 길이 아니었다고 느낍니다. 무작정 덤벼들어 수많은 시행착오와 실수를 범하면서 지내온 짧지 않은 시간이었지만, 이제 그것들을 마무리 지어보려 합니다. 물론 이 모자라는 마지막이, 저의 무모함이나 게으름이, 이제 새로운 시작에서는 저에게 많은 자각과 반성과, 재촉을 가져다주리라 기대해 봅니다.

학부부터 시작해서 결코 짧지 않았던 석사과정까지 너무나도 모자랐던 저를 지금 이 자리까지 지도해 주신 이남호 교수님께 우선 감사의 말씀을 드립니다. 일이 진도가 없음에, 새로운 시행착오에, 스스로의 나태함 때문에 송구스런 마음으로 많이도 찾아뵈었습니다. 이제 조금이라도 마음이 편해질까요.

이 논문의 심사를 맡아 주셨으면서 지금까지 유기화학을 가르쳐 주셨던 한성빈 교수님과 정덕상 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 오며 가며 많은 이야기를 해 주시던 김덕수 교수님, 공부 덜 한다고 연구실로 부르셨던 변종철 교수님 앞으로 제가 생활하는데 큰 반성의 계기가 되리라 생각합니다. 맞은편에 위치해서 실험실 문을 잠글 때마다 먼저 집으로 돌아감이 무안하게 했던 강창희 교수님, 조교로 있는 동안 많이 지도해 주셨던 이선주 학과장님, 저의 입장에서 많은 것을 고려해 주셨던 김원형 교수님, 화학과 이 모든 교수님께 감사의 마음을 전해 드립니다.

실험에 관계됐거나 사소한 개인적인 문제거나, 많이 지켜봐 주시고 많이 물어봐 주셨던 백종석 선배님께, 참 많은 것을 이야기 해 주시는 윤진석 선배님, 볼 때마다 솔직히 형수님이라고 불러야 될 것이라 고민하게 만드는 정미에게도 그 동안 참으로 고맙다고, 감사하다고 말씀드립니다.

비록 같은 연구실은 아니었지만 실험을 함에도, 논문을 쓰에도 많은 도움을

주셨던 한충훈 선배님, 대학을 동기로 입학해서 이제는 선배가 되어버린 홍철이, 대학원 다니는 동안 말없이 위해주던 이제 유일하게 남아버린 동기 봉석이, 정말 고마웠습니다.

조교 생활을 하는 동안 참으로 많은 도움을 줬던 희철이, 뭐라고 실랄하게 질책을 던질 것 같은데도 참아주었던 지영이, 수많은 부탁과 일거리를 말없이 해주던 후배 영민이, 형주, 성준이와 그동안 실험실을 거쳐 간 많은 후배님들께, 그리고 저를 아는 많은 분들께도 고개 숙여 고마움을 전합니다.

학교 다니는 동안 몇 년을 얹혀 지냄에 조금도 불편 없이 대해주신 우리 매형과 누님, 바쁘다는 핑계로 많은 일을 잊어먹고 지냈지만 아직 나무라지 않고 계신, 제 크나큰 힘인 우리 두 형님과 두 형수님께 진심으로 사죄와 감사 드립니다. 앞으로 잘할게요.

사랑하는 어머니님. 오로지 바쁜 척하고 있는 이 막내아들 걱정으로 사시는 것 같은 사랑하는 어머니님. 어머니께 이 작은 논문을 바칩니다.



2003년 12월