

Metalloporphyrin의 Olefin Epoxidation과 분자궤도함수론적 고찰

呂煥鎭* · 申鉉千

慶北大學校 師範大學 化學教育科

(1992. 1. 16 접수)

Metalloporphyrin Catalyzed Olefin Epoxidation and Molecular Orbital Study

Hwhan Jin Yeo* and Hyun Chun Sin

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University,

Taegu 702-701, Korea

(Received January 16, 1992)

요 약. 여러 가지 치환기를 가지는 망간 포피린착물을 촉매로 사용하여 CH_2Cl_2 용매하에서 styrene과 NaOCl간의 반응에 대한 수율을 구하였다. ortho 위치에 치환기를 가지는 망간 포피린착물과 전자받개성의 치환기를 가지는 망간 포피린착물일 때 반응속도와 에폭사이드에 대한 선택성이 증가했다. 또한 망간 포피린착물에 축상 리간드로서 이미다졸을 도입할 때 반응속도와 에폭사이드에 대한 선택성이 증가했다. Michealis-Menten식을 이용한 반응속도론적 연구에 의하면 착물의 촉매능에 더 큰 영향을 주는 요소는 K_m 임을 알았다. K_m 값이 작을수록 더 큰 결합친화도를 가진다. 이론적인 연구로 EHMO계산에 의해 나온 결과와 실험에 의해 나온 결과는 좋은 일치를 보여주었다.

ABSTRACT. Product yields were determined for the reaction of styrene with sodium hypochlorite (NaOCl) in CH_2Cl_2 with various substituted manganese porphyrin complexes as catalysts. In the presence of the electron withdrawing group and ortho-substituted manganese porphyrin complexes, reaction rate and epoxide selectivity are increased. Also reaction rate and epoxide selectivity are largely increased by the presence of imidazole which behaves as axial ligand of the manganese porphyrin complexes. By the kinetic study with Michealis-Menten equation, the factor significantly affected to catalytic ability is K_m value. A large binding affinity consists with the low K_m . With theoretical analysis by EHMO calculation, the results are in good agreement with experimental data.

서 론

포피린 리간드는 conjugate된 이중결합 및 주위에 결합된 여러 group을 갖는 거대고리의 tetraphenyl계의 화합물¹이다.

Metalloporphyrin은 생체내에서 전자전달을 담당하는 Cytochrome P-450², 산소전달을 담당하는 Hemoglobin³ 그리고 Vitamine B₁₂에 대한 모델 화합물로서 metalloporphyrin은 1967년 Alder 등에 의해 새로운 합성법^{4,5}이 제시되고, 체계적으로 연구가 진행되었다. 지금까지의 연구분야는 사각평면형 착물의 형성⁶, 리간드 및 중심금속의 산화환원반응⁷, 전

자전이 spectra에 미치는 *cis, trans* 효과^{8,9}, 축상 리간드와 반응에 대한 속도론적 연구¹⁰, 평형상수의 측정 등¹¹ 이었다. 그리고 1980년대에 무기, 유기, 생화학자들에 의해서 올레핀의 에폭시화반응에 대한 촉매반응의 연구가 활발히 진행되고 있다^{12,13}. 초기에는 K. T. Groves 등에 의해 제안되었던 FeTPPCL-PhIO system¹⁴⁻¹⁶에 대한 연구가 활발했으나, 현재는 B. Meunier 등에 의해 제안되었던 MnTPPCL-NaOCl-PTA system¹⁷⁻¹⁹에 대한 연구가 주종을 이루고 있다. 이러한 반응은 mild한 조건하에서 반응이 일어날 뿐만 아니라 에폭사이드에 대한 선택성이

아주 좋다.

올레핀의 에폭시화반응의 촉매반응연구 결과, active species는 $Mn(V)=O$ 이며²⁰, 속도결정단계는 metal-oxo-complex와 올레핀이 결합해서 metal-oxo-olefin 중간체를 형성하는 단계를 거쳐 에폭사이드와 $Mn(III)$ 의 착물로 분해되는 과정이라고 알려져 있다²¹.

사용된 올레핀이 styrene일 경우 반응에 의해 생성되는 물질은 styrene oxide, phenylacetaldehyde 그리고 benzaldehyde 등이다. 본 반응에서 생성되는 styrene oxide와 phenylacetaldehyde의 비는 약 4:1이며, benzaldehyde는 metalloporphyrin 촉매가 없어도 styrene의 분해에 의해 생성되어지며 수득율은 약 4~6%이다.

이 반응은 pH 12가 주요한 조건으로 반응시간 약 2시간 이후 착물의 깨어짐이 시작된다. 또한 산소 전이가 metal-oxo-complex에서 올레핀으로 일어나지 않고 다른 metalloporphyrin으로의 산소전이가 일어나서 μ -oxo dimer를 형성하게 된다. μ -oxo dimer는 올레핀 에폭시화반응에 대해 촉매활성이 없음이 연구결과 발표 되어졌다¹⁷. 또한 Cytochrome P-450 system에 대한 연구에 의하면 중심금속의 축상자리에 배위한 cysteine잔기의 thiolate는 반응 속도, 생성물에 대한 선택적 반응에 큰 영향을 미친다.

본 연구는 porphyrin ligand의 α , β , γ , δ 위치에 치환된 phenyl group에 여러 가지 치환기를 도입하여 이들 치환기가 착물의 촉매능에 미치는 전자적, 입체적 영향을 살펴보고, 축상 리간드로서 pyridine, imidazole을 도입하여 반응시간, styrene oxide에 대한 선택성에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 반응속도론적 연구로 반응 메커니즘에 대한 고찰을 하였다. 이들의 결과를 Extended Hückel Molecular Orbital(EHMO) 이론에 의해 정성적으로 고찰하였다.

실 험

착물의 합성. Porphyrin free ligand($TPPH_2$)와 망간 포피린착물($MnTPPCI$)은 Adler와 그 연구자들에 의해 제안되어진 방법에 의해 합성하였다⁴⁵.

Porphyrin의 phenyl기에 치환되어진 착물은 그에 해당되는 치환된 benzaldehyde를 사용함으로써 합성할 수 있었다.

para-Methoxytetraphenylporphyrin free ligand [$(p-OCH_3)TPPH_2$]는 4-methoxybenzaldehyde를 사용하며, ortho-Methoxytetraphenyl-porphyrin free ligand [$(o-OCH_3)TPPH_2$]는 2-methoxybenzaldehyde를 사용하며, para-chlorotetraphenylporphyrin free ligand [$(p-Cl)TPPH_2$]는 4-chlorobenzaldehyde를 사용하며, ortho-chlorotetraphenyl-porphyrin free ligand [$(o-Cl)TPPH_2$]는 2-chlorobenzaldehyde를 사용하여 각각 합성했다²². 그리고 이들 포피린 리간드와 금속($MnCl_2$)를 DMF용매하에서 반응시켜 금속착물을 얻었다. 이들 금속착물은 column chromatography로 3회 분리 후 재결정하여 순수한 결정을 얻었다. λ_{max} 는 문헌치와 비교하였다²⁴.

Olefin Epoxidation. $MnTPPCI$, styrene, axial ligand를 10 ml의 CH_2Cl_2 에 넣고 이 용액에 NaOCl (Aldrich)를 넣어준다. 이 반응은 유기상과 수용상의 2상 반응이기 때문에 hypochlorite anion(OCl^-)이 유기상으로 원활히 전이하도록 Phase Transfer Agent(PTA, Benzyltrimethyl tetradecyl ammonium chloride)를 넣어준다¹⁷. 반응은 격렬하게 교반시켜 줌으로 해서 시작된다. 일정간격으로 용액을 취해서 gas chromatograph(GC)를 이용하여 생성물의 수율을 구하였다.

반응속도론적 연구. 본 반응에 대한 반응속도론적 연구는 생체내 효소의 반응속도론에 적용되어지는 Michealis-Menten 식을 사용하여 진행하였다. 위와 같은 조건하에서 기질(styrene)의 농도(1~10 mmol)를 변화시키면서 반응을 진행하였다. 일정시간이 지난 후 용액을 소량 취하여 GC로 생성물의 수율을 구하였다.

EHMO study^{25,26}. 1964년 R. Hoffmann과 그 연구자들에 의해서 제안되어진 Extended Hückel Molecular Orbital(EHMO)이론에 의해서 axial ligand가 스타일렌 에폭시화반응에 미치는 영향을 정성적으로 계산하였다. 양자화학적 양의 계산은 R. Hoffmann 등이 개발한 ICON8 program²⁷을 수정, 보완한 modified program을 사용하였다.

기기 및 시약. 본 실험에 사용한 GC는 Varian

3300 Gas chromatograph이며, column은 10% carbowax, packed column이다. column 온도는 80~200°C까지 programing 하였다. 본 실험에 사용된 시약인 pyrrole, benzaldehyde, propionic acid는 Merck계 특급을 사용하였으며, chloroform, dichloromethane은 Merck계 특급을 정제하여 사용하였다. 또한 styrene과 표준물질인 styrene oxide, phenylacet-aldehyde는 Aldrich계를 사용하였다.

결과 및 고찰

Styrene 에폭시화반응에 미치는 치환기의 전자적 효과 및 입체적 효과. Porphyrin ligand의 α , β , γ , δ 위치에 치환된 phenyl기의 para, ortho 위치에 전자주계성인 메톡시기와 전자받계성인 크로라이드기를 치환시켜 반응을 진행하였다. 이들 반응에 대한 결과는 Table 1과 같다.

Conversion과 selectivity에 대한 정의는 아래와 같다.

$$\text{Conversion} = \frac{[\text{초기 기질}] - [\text{반응후 남은 기질}]}{[\text{초기 기질}]} \times 100(\%)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{[\text{styrene oxide}]}{[\text{product}]} \times 100(\%)$$

전자주계성인 메톡시기가 치환되면 porphyrin ligand의 염기도가 증가되어 중심금속과의 결합이 강해진다. 또한 중심금속의 전자가 증가하게 되므로 축상결합에 대한 결합강도는 상대적으로 감소하게

된다. 따라서 전자받계성인 크로라이드기가 치환된 착물보다 그 촉매능이 적음을 알 수 있다. 그리고 ortho 위치에 치환기가 도입된 착물은 축상반응에 있어서 입체적 장애를 가지게 된다. 이러한 입체적 장애는 styrene과의 반응에 대한 영향은 적지만, 다른 metalloporphyrin 착물로 산소가 전이함에 따라 μ -oxo dimer의 형성을 저해하는 요인으로 작용한다. 그러므로 phenyl기의 ortho 위치에 치환기가 도입된 착물은 para 위치에 치환기가 도입된 경우보다 더 많은 active species를 가지게 되며 스타일렌 에폭시화반응에 대한 더 큰 촉매능을 가지게됨을 알 수 있다.

Styrene 에폭시화반응에 미치는 축상 리간드의 영향. 본 연구는 축상 리간드로서 pyridine, imidazole을 도입하여 styrene 에폭시화반응을 시켰다. 축상 리간드가 없을 때보다 축상 리간드로서 전자주계성의 중성 리간드를 도입했을 때 전체적으로 반응속도, styrene oxide에 대한 선택성이 증가함을 알 수 있었다. 반응에 대한 결과는 Table 2와 3과 같다.

이는 축상 리간드에 의해 포피린착물의 축상자리가 점유됨으로 인해 μ -oxo dimer의 형성을 저해하는 요인으로 작용하여 더 큰 활성을 가지는 것으로 생각되어 진다. 또한 Pyridine 보다 imidazole이 축상 리간드로 도입되었을 때 더 큰 활성을 가짐을 알 수 있다. 이는 imidazole의 pK_a 값이 pyridine보다 더 크므로 imidazole의 전자주계성이 커서 촉매활성이 더 커진다. 그리고 이들 축상 리간드가 착물의 안정도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 약 80%

Table 1. Epoxidation of styrene with NaOCl in the presence of various substituted MnTPPCI^a. reaction time 2 hr

Complex	Conversion	Product distribution ^b			Selectivity
		epox.	ph.ac.	ben.al.	
Mn(<i>p</i> -OCH ₃)TPPCI	29	16	7	5	55
Mn(<i>o</i> -OCH ₃)TPPCI	42	24	12	6	57
MnTPPCI	63	35	23	5	56
Mn(<i>p</i> -Cl)TPPCI	80	49	24	7	61
Mn(<i>o</i> -Cl)TPPCI	91	67	19	5	74

^aCondition: MnTPPCI (0.0125×10^{-3} mol), Styrene (4×10^{-3} mol), NaOCl (7×10^{-3} mol), PTA (Benzyldimethyltetradecylammoniumchloride, 0.05×10^{-3} mol), CH₂Cl₂ (10 ml) at room temperature. ^bEpox=styrene oxide, ph.ac = phenylacetaldehyde, ben.al = benzaldehyde.

Table 2. Epoxidation of styrene in the presence of pyridine^a reaction time 1 hr

Complex	Conversion	Product distribution			Selectivity
		epox.	ph.ac.	ben.al.	
Mn(<i>p</i> -OCH ₃)TPPCl	68	38	25	5	62
Mn(<i>o</i> -OCH ₃)TPPCl	89	68	15	6	77
MnTPPCl	80	60	15	5	75
Mn(<i>p</i> -Cl)TPPCl	92	64	23	5	70
Mn(<i>o</i> -Cl)TPPCl	98	80	14	4	82

^aCondition : MnTPPCl (0.0125×10^{-3} mol), Styrene (4×10^{-3} mol), NaOCl (7×10^{-3} mol), PTA (Benzyltrimethyltetradecylammoniumchloride, 0.05×10^{-3} mol), phridine (0.62×10^{-3} mol), CH₂Cl₂ (10 ml) at room temperature.

Table 3. Epoxidation of styrene in the presence of imidazole^a reaction time 0.5 hr

Complex	Conversion	Product distribution			Selectivity
		epox.	ph.ac.	ben.al.	
Mn(<i>p</i> -OCH ₃)TPPCl	79	51	22	6	64
Mn(<i>o</i> -OCH ₃)TPPCl	98	74	19	5	76
MnTPPCl	95	68	22	5	72
Mn(<i>p</i> -Cl)TPPCl	98	69	23	6	70
Mn(<i>o</i> -Cl)TPPCl	100	78	19	3	78

^aCondition : MnTPPCl (0.0125×10^{-3} mol), Styrene (4×10^{-3} mol), NaOCl (7×10^{-3} mol), PTA (Benzyltrimethyltetradecylammoniumchloride, 0.05×10^{-3} mol), Imidazole (0.62×10^{-3} mol), CH₂Cl₂ (10 ml) at room temperature.

conversion된 후 styrene을 더 첨가하여 보았다. 이들 실험에서는 촉매의 활성이 처음과 거의 같았다. 이는 촉상 리간드가 도입됨으로 인해 촉상 리간드가 없을 때 생기는 착물의 깨어짐과 촉매활성이 없는 μ -oxo dimer의 생성으로 인한 촉매능의 저하를 막아주는 요인으로 작용하는 것으로 생각된다. 그리하여 이들 착물의 안정도가 증가하여 전체적으로 촉상 리간드가 없을 때보다 더 큰 촉매활성을 보여 주었다.

Fig. 1에 Mn(*o*-OCH₃)TPPCl이 촉매로 사용하고, 촉상 리간드가 없을 때, 그리고 pyridine, imidazole이 촉상 리간드로 사용되었을 때의 반응성을 그림으로 비교하였다.

반응속도론적 연구. 반응속도론적 연구는 생체내 효소의 반응속도론에 적용되는 Michealis-Menten 식을 사용하였다.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \frac{1}{[S]}$$

이들 V_{max} 와 K_m 값을 구하는 방법은 1/속도와 1

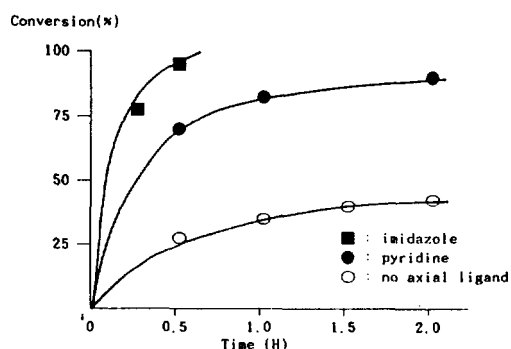


Fig. 1. Compared conversion of styrene epoxidation catalyzed Mn(*o*-OCH₃)TPPCl with various amines.

/기질의 농도에 대한 도시함으로써 다음과 같이 구할 수 있다.

실험에서 구한 K_m 값과 V_{max} 값은 Table 4와 같다.

여기서 K_m 은 기질(S)과 촉매(E)의 binding affinity이며, 중간체의 안정도를 나타낸다. K_m 값이 작을수록 중간체, [ES]의 안정도는 커진다. V_{max} 는 반응중간체(ES)가 깨어져서 생성물로 변하는 경로에 대한 최대속도이다. K_m 값이 작을수록, V_{max} 값이

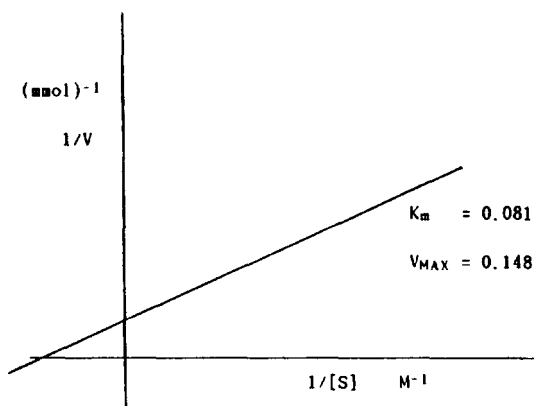


Fig. 2. Double reciprocal plot for the Mn(o-CI)TPPCL catalyzed epoxidation of styrene.

Table 4. Kinetic parameters for epoxidation of styrene catalyzed by various manganese porphyrins

Complex	K_m	V_{max}
Mn(<i>p</i> -OCH ₃)TPPCL	1.707	0.342
Mn(<i>p</i> -OCH ₃)TPPCL	0.233	0.142
MnTPPCL	0.883	0.460
Mn(<i>p</i> -Cl)TPPCL	0.470	0.450
Mn(o-CI)TPPCL	0.081	0.148

Condition: MnTPPCL (0.007×10^{-3} mol), NaOCl (7×10^{-3} mol), PAT (Benzyltrimethyltetradecylammonium-chloride (0.1×10^{-3} mol), Imidazole (0.62×10^{-3} mol), CH₂Cl₂ (10 ml), Styrene (1~10 mmol) at room temperature.

클수록 반응성은 좋아짐을 알 수 있다.

phenyl기의 ortho 위치에 치환기가 도입된 착물은 입체적 영향에 의해 V_{max} 값이 다소 작아지지만, 중간체 [ES]의 안정도가 크게 증가(작은 K_m 값)하여 전체적으로 큰 촉매활성을 가짐을 알 수 있었다. 이들 각 촉매의 K_m , V_{max} 값과 반응성의 관계를 비교하여 보면 V_{max} 값보다는 K_m 값의 영향이 더 큼을 알 수 있었다. 여러 가지 촉매 중에서 Mn(*p*-OCH₃)TPPCL의 경우 가장 작은 촉매능을 가지고 있는데 이는 V_{max} 값은 0.342로 다소 빠르지만 K_m 값이 1.707로 중간체의 안정도가 떨어지므로 순간적으로 존재하는 중간체의 양이 적기 때문에 전체반응이 느리게 진행됨을 알 수 있다. Mn(o-CI)TPPCL의 경우 가장 좋은 활성을 보여 주었는데 V_{max} 값은 0.148로 작은 값이지만 중간체의 안정도가 0.081로 크게 증

Table 5. Parameters for the EHMO calculation

Atomic orbital	Exponent	H_{ii} (eV)
H 1s	1.3	-13.6
C 2s	1.625	-21.4
	1.625	-11.4
N 2s	1.95	-26.0
	1.95	-13.4
Mn 4s	0.97	-9.75
	0.97	-5.89
	5.15(0.51391)	-11.67
	1.70(0.69291)	

Table 6. Descriptions of EHMO calculation

Porphyrin	Axial ligand	pK_a	Net Charge		R. O. P (M-O)
			M	O	
O	no axial	-	2.54730	-1.48690	0.5037
	ligand				
M(V)	Pyridine	5.29	2.49580	-1.52665	0.4813
L	imidazole	6.65	2.49328	-1.53884	0.4722

가하며, 따라서 순간적으로 존재하는 중간체의 양이 많아지기 때문에 가장 좋은 촉매활성을 보여 준다고 생각된다. 그러므로 전체적인 촉매활성은 V_{max} 값보다는 K_m 값(중간체의 안정도)에 의한 영향이 더 큼을 알 수 있었다.

EHMO study. 망간 포피린착물을 촉매로 사용한 스타일렌 에폭시화 반응에 있어 그 촉매능에 큰 영향을 미치는 축상 리간드의 도입에 따른 이론적 연구로 EHMO 계산을 수행하였다.

본 계산에 사용된 porphyrin ligand의 형태는 D_{4h} 의 대칭성을 유지한 $(NH_2)_4$ 로 간략화된 모델을 사용하였다²⁴. 그리고 본 계산에 사용된 parameter는 Table 5에 나타내었다.

각 원자간 거리, 각도, 이면각 등은 이미 발표된 착물의 X-ray crystallography data를 사용하였다²⁸⁻³⁰.

본 연구에서 반응 중에 생성되어지는 active species($O=Mn(V)$)에 대한 계산을 수행하면 금속과 산소원자간의 결합차수를 구할 수 있다. 이 결합차수의 분석에 의해 강한 결합을 하고 있는 착물은 상대적으로 약한 결합을 하고 있는 착물에 비해 스타일렌으로의 산소전이가 어려울 것이라는 가정하에서

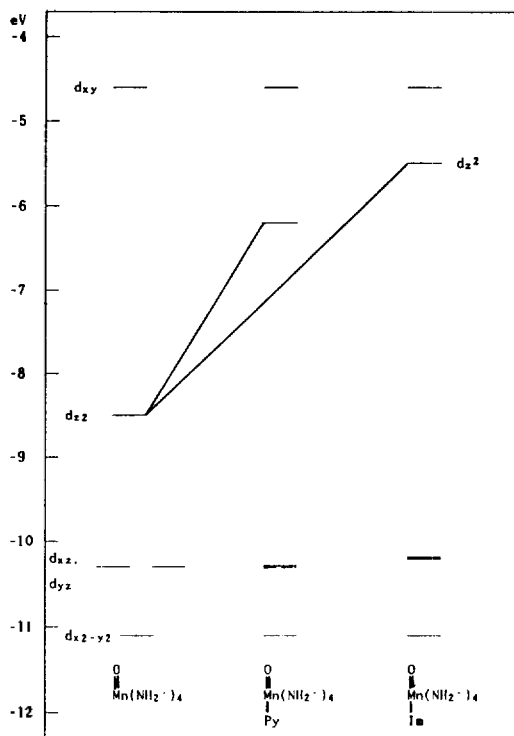
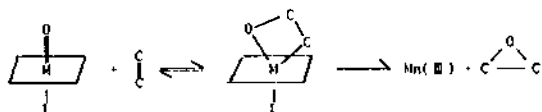


Fig. 3. Energy diagram for L-Mn(NH₂)₄(O)(L=Pyridine, Imidazole).

Net charge, Reduced Overlap Population(R. O. P) 값을 구하여 비교하였다. EHMO 계산에 의해 나온 R. O. P 값은 원자간 결합차수에 해당되는 값이며, 계산결과는 Table 6과 같다.

계산에 의해 나온 R. O. P 값은 No axial ligand > pyridine > imidazole의 순서로서 축상 리간드의 pK_a 값과 반비례의 관계를 보여주었다. 이는 축상 리간드의 전자주개 능력에 따라 M-O 결합의 세기가 달라지며, 전체적인 촉매능에 영향을 줄 수 있다. 전자주개능력이 큰 축상 리간드가 M-O 결합에 대해 trans 위치에 배위하면 스타일렌으로의 산소 전이가 용이함을 실험을 통하여 알 수 있었다. 또한 축상 리간드가 배위하므로 생기는 중심금속과 net charge를 비교하여 보면 축상 리간드로서 imidazole이 배위되었을 때 가장 안정한 metal-oxo-olefin 중간체를 형성함을 알 수 있다.



이는 전자받개성의 치환기를 가지는 착물이 더 큰 촉매활성을 가지는 실험 결과와 잘 일치한다. 그리고 축상 리간드의 배위에 따른 에너지 준위의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 보다 큰 pK_a 값을 가지는 imidazole이 배위하면 d_{z²}궤도가 더 불안정화되며, 이는 축상 리간드의 전자주개 능력과 관계함을 알 수 있었다. 즉 더 큰 전자주개성 리간드가 배위하면 착물의 d_{z²}궤도와 리간드간의 상호작용이 커져 분자궤도의 d_{z²}궤도가 불안정해지며, 이 때문에 스타일렌으로의 산소전이가 용이하여 진다고 볼 수 있다.

결론

Metalloporphyrin의 α, β, γ, δ 위치의 phenyl기의 도입된 치환기에 의한 전자적 효과는 전자받개성의 치환기가 도입된 경우가 전자주개성의 치환기가 도입된 경우보다 더 큰 활성을 보여주었다. 이는 전자받개성의 치환기가 도입된 경우는 중심금속의 전자밀도를 감소시켜 안정한 중간체를 형성하게 되기 때문이다. 또한 치환기에 의한 입체적 효과는 phenyl기의 ortho 위치에 치환된 경우는 축상반응에 대해 입체적 장애를 주어 μ-oxo dimer의 형성을 저해하는 요인으로 작용하여 더 많은 반응활성종이 존재하게되어 더 큰 촉매활성을 보여주었다.

전자주개성의 축상 리간드의 배위에 의한 효과는 착물의 축상자리를 점유함으로써 μ-oxo dimer의 생성을 저해하며, 또한 중심금속의 전자밀도를 감소시키고 산소의 전자밀도를 증가시켜 올레핀과 cycle을 이루어 metal-oxo-olefin 중간체를 형성할 때 보다 안정한 중간체를 형성하게 된다.

반응속도론적 연구에서는 반응 중간체인 [E-S]의 안정도가 전체적인 반응에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. Phenyl기의 ortho 위치에 치환기가 있을 경우에 반응 중간체의 안정도가 증가했으며, 더 좋은 촉매활성을 가진다는 것을 알 수 있었다. 그리고 착물의 촉매능에 더 큰 영향을 미치는 요소는 metal-oxo-olefin 중간체의 안정도(작은 K_m 값)임을 알았다.

축상 리간드의 pK_a 값과 EHMO계산에서 나온 R. O. P 값과의 관계는 반비례 관계를 보여주었다. 리간드의 pK_a 값이 클수록 중심금속과 산소의 결합

강도가 약해졌으며, net charge가 증가하였으며, d_{z^2} 궤도가 불안정화 되었다. 이로서 스타일렌으로 산소전달이 용이함을 알 수 있었다.

이로서 가장 큰 촉매능을 가지는 착물은 중심금속의 전자밀도를 감소시키고 입체적 장애를 가지는 착물임을 알 수 있었다.

본 연구는 1991년 교육부 기초과학 육성연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며, 연구비를 지원해준 교육부 당국에 감사말 드립니다.

인 용 문 헌

1. E. B. Fleisher, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 105 (1970).
2. J. T. Slama, H. W. Smith, and E. G. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6556 (1975).
3. C. L. Coyle, P. A. Rafson, and E. H. Abbott, *Inorg. Chem.*, **12**, 2007 (1973).
4. A. D. Adler and F. L. R. Longo, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967).
5. A. D. Adler, F. R. Longo, and F. Kampas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970).
6. J. L. Cornillin, J. E. Anderson, and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **25**, 2007 (1986).
7. L. A. Traxilo and D. G. Davis, *J. Anal. Chem.*, **47**, 2260 (1975).
8. F. A. Walker, Man-Wai Lo, and M. T. Ree, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5552 (1976).
9. P. Hambright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 470 (1967).
10. G. N. William and P. Hambright, *Inorg. Chem.*, **17**, 2687 (1978).
11. F. A. Walker, D. Beroiz, and K. M. Kaddish, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3484 (1976).
12. S. C. Chakrabarty, "Oxidation in Organic Chemistry", Academic Press: New York., 1978, pp. 343~370.
13. B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1983, II. 345.
14. J. R. Lindsay-Smith and P. R. Sleath, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1165 (1983).
15. J. T. Groves, T. E. Nemo, and R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1032 (1979).
16. J. T. Groves, W. J. Kruper, and R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6375 (1980).
17. B. Meunier, E. Guilmet, Maria-Eliza De Carvalho, and Rene Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6668 (1984).
18. E. Guilmet and B. Meunier, *Tetrahedron Lett.*, 4449 (1980).
19. E. Guilmet and B. Meunier, *Tetrahedron Lett.*, 2449 (1980).
20. O. Bortolini and B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1364 (1983).
21. J. P. Collman, J. I. Brauman, B. Meunier, S. A. Raybuck, and T. Kodadek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **81**, 3245 (1984).
22. L. Michaelis and M. L. Menten, *Biochem. Z.*, **49**, 333 (1913).
23. J. B. Kim, J. J. Leonard, and F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3986 (1972).
24. L. J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2725 (1981).
25. K. Tatsumi and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3328 (1981).
26. K. Tatsumi and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **20**, 3771 (1981).
27. R. Hoffmann, J. Howell, A. Rossi and D. Wallace, *QCPE*, **11**, 344 (1977).
28. O. Bortolini, M. Ricci, and B. Meunier, *Nouv. J. Chim.*, **10**, 39 (1986).
29. J. F. Kirner and W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **14**, 2081 (1975).
30. J. L. Landrum, K. Hatano, W. R. Schiedt, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6729 (1980).