Journal of the Korean Chemical Society
1997, *Vol. 41, No. 10*
Printed in the Republic of Korea

이산화망간 존재하에서 사염화규소를 이용한 알코올의 염소화반응

河東秀* · 尹明鍾
順天大學校 自然科學大學 化學科
(1997. 6. 17 접수)

Manganese Dioxide-Based Chlorination of Alcohols Using Silicon Tetrachloride

Dong Soo Ha* and Myeong Jong Yoon
Department of Chemistry, Sunchon National University, Sunchon, Cheonnam 540-742, Korea
(Received June 17, 1997)

요 약. 이산화망간 존재하에서 사염화규소는 1차, 2차, 3차 및 벤질알코올 유도체 뿐 만 아니라 시클로헥산올과 같은 고리형 알코올, 알릴 알코올등의 염소화반응을 정량적으로 수행할 수 있음을 발견하였다. 먼저 이산화망간이 사염화규소의 반응성이 큰 규소-염소 결합에 삽입되어 불안정한 중간체인 Manganese(IV) oxodichloride를 생성하고 이 중간체는 계속하여 사염화규소와 반응하여 최종적으로 사염화망간을 생성하리라 예상된다. 이렇게 생성되리라 예상되는 화학종들은 모두 반응메카니즘적으로 알코올의 염소화반응에 관여할 수 있음을 알았다. 이 반응은 Thionyl chloride나 삼염화인등을 사용한 고전적인 알코올의 염소화반응에 비하여 많은 장점을 가짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Manganese dioxide may react with silicon tetrachloride to form manganese(IV) oxodichloride which reacts subsequently with another molecule of silicon tetrachloride leading to manganese tetrachloride eventually in chlorinated solvents. This *in situ* generated manganese(IV) oxodichloride or manganese tetrachloride were found to be very effective for the chlorination of a wide variety of alcohols to the corresponding chlorides. Primary, secondary and benzylic alcohols were converted into corresponding chlorides when treated with silicon tetrachloride in the presence of manganese dioxide at room temperature.

서 론

유기실란은 1800년대에 Friedel-Crafts에 의하여 사에틸규소의 합성법이 알려진 후 본격적으로 연구되기 시작하여 Peterson의 유기실란을 이용한 올레핀화반응이 보고된 이 후 급격히 발전하고 있는 분야로써, 최근 이 분야에 대한 많은 문헌들이 쏟아져 나오고 있다.[1,2] 지금까지 알려져 있는 트리메틸실릴기를 포함하는 대부분의 트리메틸실릴유도체들은 거의 모든 유기용매에 큰 용해도를 가질 뿐 만 아니라 선택성이 커서 각기 독특한 유기변환반응들을 가능하게 하고 있다.[1,2]

유기실란의 유용성은 주로 다음의 3가지 요인에 기인한다.[1,2] 첫째, 탄소와 비교하여 규소와 다른 원자와의 상대적인 결합강도의 차이이다. Si-F, Si-O간의 결합강도는 C-F, C-O간의 결합보다 강한 반면 Si-C, Si-H간의 결합강도는 대응하는 탄소간의 결합보다 약하다. 둘째, 규소원자의 비어있는 d-궤도(*vacant d-orbital*)는 인접한 탄소음이온을 안정화할 수 있는데 채워진 2p궤도함수와 *back bonding*을 가능하게 한다. 셋째, 규소는 탄소에 비하여 상대적으로 작은 Pauling 전기음성도값을 가지므로 규소-탄소간의 결합의 극성을 크게하여 규소원자에 대한 친핵성공격을 용이하게 하고 알데히드등에의 *O-실릴화* 반응이 쉽게 일어나는 원인이 된다.

유기실란의 장점들은 다음의 몇가지 예를 통하여 보다 분명히 알 수 있다. 요오드화트리메틸실란은 HI보다 훨씬 효과적으로 에테르,[3,4] 에스테르 및 알코올[5]의 탄소-산소결합을 탄소-요오드결합으로 변환

시킨다. 시아노트리메틸실란은 카르보닐화합물과 반응하여 효과적으로 시아노히드린을 생성한다.[6] 이 반응은 일반적으로 몇몇 간단한 알데히드와 케톤을 제외하고는 시안산이나 NaCN/acids 로써는 일으키기 어려운 것으로 알려져 있다. 헥사메틸디실라잔은 아민과 비교하여 훨씬 좋은 친핵성이 없고 부피가 큰 염기(non-nucleophilic bulky base)로써 알려져 있다.[7] Trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate(TMSOSO_3CF_3 혹은 TMSOTf)는 많은 산촉매반응에서 Trifluoromethanesulfonic acid 자체 보다도 훨씬 좋은 Lewis 의 산으로 사용되고 있다.[8]

유기실란을 유기작용기 변환반응에 이용하는 방법의 대부분은 가장 간단한 염화트리메틸실란과 무기염 혹은 금속산화물등의 무기화합물을 용액내에서 반응시키거나 염화트리메틸실란보다 반응성이 큰 트리메틸실릴할로겐화물 혹은 유사할로겐화물(*Pseudo*-halide)을 용액중에서 *in situ*로 합성하여 사용하는 것이다.[1,2] 이들 화합물의 경우에 대부분 아주 불안정하여 용액중에서 평형농도로 아주 소량씩 생성되어 각기 독특한 유기변환 반응에 이용되기도 한다. 염화트리메틸실란등의 유기실란은 단독으로 유기작용기의 변환반응에 사용하는 경우도 있으나 대부분의 유기작용기 변환반응에서 유기실란의 이용은 당량 혹은 촉매량의 무기화합물의 존재를 필요로 한다. 그 방법의 하나로써 무기화합물을 유기실란의 규소-헤테로원자 결합에 삽입시켜 그 무기화합물의 원래 성질을 유지하면서 유기용매에 대한 용해도 문제를 해결하고 반응성을 증가시키고 선택성을 좋게 하는 방법이 많이 사용되고 있다.[9]

유기용매에 대한 무기염들의 용해도가 매우 낮아서 조작상의 어려움이 수반될 경우에는 다음의 몇가지 방법으로 해결될 수 있다. 첫째로 극성이 큰 용매(CH_3CN, DMF etc.)를 사용하는 방법, 둘째는 Phase transfer catalysts(PTC)를 사용하는 방법, 세째로 유기용매에 용해도가 큰 염(LiI, Li_2S, LiCN etc.)을 사용하는 방법, 넷째, 요오드화트리메틸실란과 같이 염화트리메틸실란보다 반응성이 큰 트리메틸실릴기의 공여체를 사용하는 방법 등이다. 예로써 요오드화트리메틸실란은 TMSCl/NaI/CH_3CN,[10] 브롬화트리메틸실란은 TMSCl/LiBr,[11] 헥사메틸디실티안(TMSSTMS)은 TMSCl/Li_2S,[12] 시아노트리메틸실란(TMSCN)은 TMSCl/NaCN[12]을 사용함으로써 값 비싸고 합성하기 어려운 트리메틸실릴기를 포함하는 유도체들을 간편하게 만들어서 사용하고 있으며, 대부분의 경우 이러한 시약은 알코올이나 카르보닐화합물의 *O-실릴화반응*에 사용되고 있다.

삼산화황(Sulfur trioxide, SO_3)은 염화트리메틸실란등의 반응성이 큰 유기실란의 규소-산소원자결합에의 삽입반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.[9] 또, 삼산화황과 분자구조가 비슷한 삼산화크롬(Chromium trioxide, 크롬산무수물, Chromic anhydride, CrO_3)은 헥사메틸디실록산(TMSOTMS)에 삽입하여 비교적 안정한 Bistrimethylsilylchromate(BTSC, TMSOCrO_3TMS)를 생성함이 알려져 있다.[13] 삼산화크롬은 염화트리메틸실란과의 삽입반응에서는 일차적으로 규소-염소원자사이로 CrO_3의 삽입이 일어난 후 불안정한 삽입생성물 Trimethylsilyl chlorochromate(TSCC, TMSOCrO_2Cl)가 평형농도로 일시적으로 생성된 후에 용액중에 존재하는 과량의 염화트리메틸실란과 반응하여 더 분해되고 궁극적으로 강력한 산화제인 Chromyl chloride(CrO_2Cl_2)형태의 화합물과 매우 안정한 유기실란의 하나인 헥사메틸디실록산(TMSOTMS)을 형성하는 것으로 알려져 있다.[14]

할로겐화반응은 유기화학에서 가장 중요한 작용기변환반응의 하나로써 염화수소, thionyl chloride[15]와 삼염화인[16]등은 가장 널리 사용되는 고전적인 알코올의 할로겐화시약이다. 유기실란 중에서 할로겐화규소는 알코올등의 할로겐화반응에 유용하게 사용될 수 있음이 알려져 있다. 최근에는 유기실란 중에서 요오드화트리메틸실란, 브롬화트리메틸실란[17]등의 반응성이 큰 트리메틸실릴할로겐화물을 사용하는 방법이 알려져 있다.[5] 요오드화트리메틸실란등의 반응성이 큰 유기실란은 알코올과 반응하여 온화한 조건하에서 요오드화가 가능하다.[5] 반응성이 약간 작은 브롬화트리메틸실란의 경우에는 보다 높은 온도에서 브롬화가 가능하다.[17] 염화실란 중에서는 4개의 염소원자가 치환되어 있는 사염화규소의 경우에만 높은 온도에서 촉매를 사용하지 않고 단독으로 염소화가 가능함이 알려져 있다.[18]

염화트리메틸실란의 경우에 단독으로 염소화반응에 이용된 예는 거의 보고된 바가 없고 탄산칼륨(Potassium carbonate, K_2CO_3), 이산화셀레늄(Selenium dioxide, SeO_2)[19] 및 삼염화비스무트(Bithmuth trichloride, $BiCl_3$)[20]와 같은 무기촉매 존재하에서 염

소화될 수 있음이 알려져 있다. 이산화셀레늄의 경우에 염화트리메틸실란과의 삽입반응에서 *in situ*로 Selenium(IV) oxodichloride를 생성하고 이렇게 생성된 Selenium(IV) oxodichloride은 각각 알코올, 올레핀및 슬파이드등과 반응하여 비교적 온화한 조건하에서 선택적인 할로겐화가 가능함이 알려져 있다.[19] 이산화망간과 염화트리메틸실란을 이용한 유기변환반응은 여러가지 올레핀의 염소화반응, 디엔의 염소화반응, 아세탈의 염소화반응 및 엔올화반응을 경유하는 케톤의 염소화반응 등에 이용된 예가 알려져 있다.[21]

본 연구에서는 이산화망간 존재하에서 유기실란으로써 염화트리메틸실란보다 반응성이 훨씬 큰 사염화규소를 사용하여 여러가지 일차, 이차, 삼차 알코올, 알릴알코올 및 벤질알코올 유도체들과의 염소화 반응을 연구하였다. 이렇게 사염화규소과 이산화망간의 삽입반응에서 평형농도로 얻어지는 불안정하고 반응성이 큰 Manganese(IV) oxodichloride 혹은 사염화망간을 용액내에서 *in situ*로 합성하여 여러가지 유기작용기의 염소화반응에 사용가능하다고 본다. 이같은 반응에 의하여 염소화화학종이 평형농도로 소량만 얻어진다면 여러 가지 알코올의 할로겐화 반응에 광범위하게 이용될 수 있을 것이다. 본 연구의 목적은 유기실란을 이용하는 선택성이 좋은 유기할로겐화 시약의 개발에 있다.

실 험

시약 및 기기. 모든 반응은 잘 건조된 유리기구를 사용하였으며 질소기류하에서 행하였다. 염화트리메틸실란(Fluka), 사염화규소(Aldrich), 및 이산화망간(Junsei)은 시판제품을 정제하지 않고 사용하였다. 알코올(Aldrich, Fluka, 및 Junsei)류도 그대로 사용하였으며, 디클로로메탄 및 사염화탄소 등의 할로겐화 용매는 Duksan 제품을 사용하였고 염화칼슘을 사용하여 정제한 후 사용하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 Hitach R-1200 60MHz Spectrometer를 사용하였고 1% 사메틸규소(Tetramethylsilane)을 포함하는 사염화탄소를 용매로 사용하였다. 화학적이동은 사메틸규소를 내부표준물질로하여 ppm 단위로 표시하였다. Preparative thin layer chromatography(PLC)는 20×20 cm Precoated Merck Kieselgel 60 F254를 사용하였고 Column chromatographic separation은 Merck Kieselgel 60(70-230 mesh, ASTM)을 사용하였다.

이산화망간 존재하에서 사염화규소를 이용한 알코올의 염소화반응. 벤질알코올의 반응에 대해서 대표적으로 설명하였다. 잘 건조된 100 ml 이구플라스크속에 환류냉각기와 Oil bubbler를 장치하고 0.02 mole의 사염화규소와 0.01 mole의 이산화망간을 15 ml의 디클로로메탄에 Suspension시킨다. 실온에서 20여분 저어주면 반응혼합물은 균일한 용액으로 변한다. 여기에 0.01 mole의 벤질알코올을 5 ml 디클로로메탄에 묽혀서 천천히 dropping한다. 반응혼합물을 1시간 동안 실온에서 반응시킨 후 TLC(전개용매: 디클로로메탄/사염화탄소)와 NMR 스펙트럼에 의하여 반응종결을 확인하였다. 반응혼합물의 TLC와 NMR 스펙트럼은 벤질알코올이 완전히 대응하는 염화벤질로 변환되었음을 보여 주었다. 반응혼합물을 실리카겔을 사용하여 여과하고 용매인 디클로로메탄은 회전식진공증발기를 사용하여 완전히 증발시켰다. 최종생성물은 Authentic NMR스펙트럼(Aldrich Library of NMR Spectra)과의 비교에 의하여 확인하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 이산화망간과 사염화규소를 사용하여 생성되는 화학종을 염소화반응에 이용하기 위해 다음과 같은 반응들을 시도하여 좋은 결과를 얻었다. 즉, 상온의 사염화탄소 혹은 디클로로메탄 속에서 사염화규소와 이산화망간의 삽입반응을 시도한 다음 *in situ*로 벤질알코올을 천천히 가한 후에 1시간 정도 반응시킨 결과 어떤 부생성물 없이 거의 정량적으로 대응하는 염화벤질이 생성됨을 관찰하였다(반응식 1).

$$ArCH_2OH + SiCl_4 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{MnO_2} ArCH_2Cl \qquad (1)$$

위의 반응식에서 이산화망간과 사염화규소에서 *in situ*로 용액중에 평형농도로 얻어지는 염소화 화학종은 1차, 2차 및 벤질알코올 유도체, 3차 알코올, 고리형알코올 및 알릴알코올 등 대부분의 알코올을 부반응 없이 대응하는 염화물로 정량적으로 변환시킬 수 있음을 알았다. 본 연구에서 행한 이산화망간과 사염화규소를 이용하여 여러 종류의 알코올들과의 염소화반응의 결과를 *Table* 1에 요약하였다.

Table 1. Manganese dioxide-based chlorination of alcohols with silicon tetrachloride

Reactants	Reaction Time (min.)[a]	Products	Yield[b] (%)
Benzyl alcohol	60	Benzyl chloride	96
4-Methoxybenzyl alcohol	50	4-Methoxybenzyl chloride	97
4-Methylbenzyl alcohol	60	4-Methylbenzyl chloride	96
1-Octanol	70	1-Chlorooctane	94
Neopentyl alcohol	60	Neopentyl chloride	95
2-Hexanol	60	2-Chlorohexane	96
2-Octanol	70	2-Chlorooctane	93
4-Heptanol	60	4-Chloroheptane	96
Cyclohexanol	50	Chlorocyclohexane	97
Cinnamyl Alcohol	60	Cinnamyl chloride	96
Borneol	50	Bornyl chloride	94
t-Butyl alcohol	60	*t*-Butyl chloride	96

a: Room temperature. b: Isolated yield

벤질알코올 유도체를 비롯한 대부분의 1차 알코올들은 모두 효과적으로 대응하는 염화물을 정량적으로 생성하였다. 일반적으로 1차 알코올에서 일어나기 쉬운 탄소골격의 재배열반응이나 제거반응등의 경쟁반응에 의한 생성물은 반응생성물중에 나타나지 않았다. 예로써, 네오펜틸알코올은 Thionyl chloride와의 반응에서는 상당량의 재배열반응에 의한 생성물을 형성함이 알려져 있으나[15] 본 연구에서의 반응계에서는 재배열반응에 의한 부생성물 없이 단지 염화네오펜탄만을 생성하였다(반응식 2).

$$(CH_3)_3CCH_2OH + SiCl_4 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{MnO_2} (CH_3)_3CCH_2Cl \quad (2)$$

시클로헥산올 등의 고리형알코올이나 대부분의 2차 알코올의 경우에 탄소골격의 재배열반응이나, 산화반응등에 의한 카르보닐화합물의 생성없이 거의 정량적인 수율로 대응하는 염화물을 생성하였다. 예로써, 2-헥산올은 제거반응 혹은 재배열반응등의 경쟁반응없이 2-염화헥산을 정량적인 수율로 생성하였다. 이것은 Thionyl chloride를 사용한 반응의 결과와는 다른 경향이다.[15] Thionyl chloride와의 반응에서는 여러가지 부반응에 의하여 아주 낮은 수율을 나타냄이 알려져 있다.[15]

3차-부틸알코올 등의 3차 알코올의 염소화반응 역시 좋은 수율로 대응하는 염화물을 생성하였다. 일반적으로 3차알코올의 염소화반응은 제거반응 등의 부반응이 종종 수반되는 것으로 알려져 있으나[15] 본 연구에서는 정량적으로 대응하는 염화물을 생성하였다. *trans-Cinnamyl alcohol* 등의 알릴알코올의 경우에도 이중결합의 결합절단이나 산화반응등의 부반응은 일어나지 않고 거의 정량적인 수율로 대응하는 염화물을 생성하였다.

이산화망간과 사염화규소를 사용한 본 연구에서, 알코올의 염소화 반응에 대한 실제적인 염소화 화학종이 무엇인지 분명하지 않으나 이미 보고되어 있는 이산화셀레늄과 염화트리메틸실란의 삽입반응[19]을 고려하면 다음식(3),(4)에서 처럼 이산화망간과 사염화규소의 삽입반응에서 생성될 수 있는 가능한 염소화 화학종(A, B, C 및 D)을 다음에 도시하였다(반응식3, 4)

$$SiCl_4 + MnO_2 \rightarrow \underset{(A)}{Cl_3SiOMnOCl} \rightarrow \underset{(B)}{MnOCl_2} \quad (3)$$

$$\underset{(B)}{MnOCl_2} \rightarrow \underset{(C)}{Cl_3SiOMnCl_3} \rightarrow \underset{(D)}{MnCl_4} \quad (4)$$

위의 식에서 처럼 이미 알려져 있는 삼산화크롬과 염화트리메틸실란[14] 혹은 이산화셀레늄과 염화트리메틸실란[18]과의 삽입반응에서 처럼 우선 이산화망간의 산소원자의 비공유전자가 사염화규소의 양하전을 띠고 있는 규소원자를 공격하여 반응성이 큰 규소-염소결합에의 삽입반응이 일어나서 반응식(3)의 염소화 화학종 Chlorotrichlorosilyloxy manganese(IV) oxide(A)가 얻어지고 계속하여 불안정한 화학종(A)은 용액중에 존재하는 과량의 사염화규소와 반응하여 Hexachlorodisiloxane을 부산물로서 생성하고 아주 불안정한 화학종 Manganese(IV) oxodichloride(B)를 소량 혹은 평형농도 만큼 생성하리라 예상된다

(반응식 3). 화학종 Manganese(IV) oxodichloride(B)는 이미 잘 알려져 있는 염소화 시약인 Thionyl chloride[15]나 Selenium(IV) oxodichloride[19]와 그 화학적 분자구조가 비슷하므로 이와 유사한 반응메카니즘을 경유하여 앞에서 고찰한 여러 알코올의 염소화에 직접적으로 관여하리라고 예상된다. 한편, 화학종 Manganese(IV) oxodichloride(B)는 용액중에 과량으로 존재하는 사염화규소와 계속적으로 반응하여 불안정한 생성물(C)를 경유하여 궁극적으로 비교적 안정한 염화물인 사염화망간(D)을 생성하는 것으로 생각된다 (반응식 4).

염화트리메틸실란의 경우에도 역시 이산화망간 존재하에서 여러 유기 작용기의 염소화반응에 이용된 보고가 있으나,[21] 아마도 아래의 반응식(5)에서 처럼 염화트리메틸실란의 규소-염소결합에의 이산화망간의 산소원자에 의한 친핵성공격후에 삽입생성물(E)가 얻어지고 이어서 일어나는염화트리메틸실란과의 반응으로 생성된 염소화 화학종인 Manganese(IV) oxodichloride(B)를 생성하고 계속하여 화학종(B)의 산소원자의 비공유전자는 용액중에 존재하는 과량의 염화트리메틸실란과 반응하여 최종적으로 사염화망간(D)를 생성한다고 사료된다. 염화트리메틸실란과 이산화망간과의 반응에서는 부생성물인 헥사메틸디실록산 상태로 염화트리메틸실란의 트리메틸실릴기를 정량적으로 회수가능할 것으로 보인다(반응식 5, 6). NMR 스펙트럼에서 삽입생성물의 생성을 뒷받침할 수 있는 양성자의 peak는 관찰되지 않았고 단지 과량의 염화트리메틸실란과 삽입생성물의 분해에 기인하는 헥사메틸디실록산의 양성자의 peak만 관찰되었다.

$$\mathrm{TMSCl + MnO_2 \rightarrow \underset{(E)}{TMSOMnOCl} \rightarrow \underset{(B)}{MnOCl_2}} \quad (5)$$

$$\mathrm{MnOCl_2 \rightarrow \underset{(F)}{TMSOMnCl_3} \rightarrow \underset{(D)}{MnCl_4}} \quad (6)$$

이렇게 화합물 Manganese(IV) oxodichloride(B)의 구조는 이미 그 구조가 잘 알려져 있고 여러 가지 알코올의 염소화반응에 잘 적용되고 있는 Thionyl chloride[15]나 Selenium(IV) oxodichloride[19]와 비슷하므로 다음 반응메카니즘에 의하여 염소화 반응을 설명할 수 있다(반응식 7). 먼저 알코올의 산소원자의 비공유전자가 Manganese(IV) oxodichloride(B)의 양으로 하전된 망간원자를 친핵적으로 공격하여 불안정한 망간산 에스테르를 생성한다. 이것은 바로 분해되어 최종 생성물인 염화물과 반응물인 이산화망간을 재생성하고 있다. 이 반응메카니즘에서 볼 때 이산화망간과 사염화규소를 이용한 염소화반응은 단지 촉매량의 이산화망간만 필요함을 설명해 준다. 실제로 본 연구에서 촉매량의 이산화망간만을 사용하여도 수율은 다소 낮으나 효과적으로 여러 알코올의 염소화가 일어남을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 촉매량의 이산화셀레늄과 염화트리메틸실란을 사용하여 알코올의 염소화반응에 효과적인 것으로 알려져 있는[19] 것과 비슷한 고리형 순환반응메카니즘의 가능성을 제시하고 있다(반응식 7).

$$\begin{aligned} \mathrm{ArCH_2OH + MnOCl_2 \rightarrow ArCH_2O\text{-}MnOCl + Cl^-} \\ \mathrm{ArCH_2O\text{-}MnOCl \rightarrow ArCH_2Cl + MnO_2} \end{aligned} \quad (7)$$

또, 이산화망간을 당량 혹은 과량으로 사용할 경우에는 위의 반응식 (6)에서 처럼 사염화망간(D)이 생성될 수 있고 알코올의 염소화반응이 화학종 사염화망간(D)을 경유하는 다음과 같은 반응 메카니즘을 제시할 수 있다(반응식 8).

$$\begin{aligned} \mathrm{ArCH_2OH + MnCl_4 \rightarrow ArCH_2O\text{-}MnCl_3 + Cl^-} \\ \mathrm{ArCH_2O\text{-}MnCl_3 \rightarrow ArCH_2Cl + MnOCl_2 + Cl^-} \end{aligned} \quad (8)$$

즉, 알코올분자의 산소원자가 사염화망간(D)을 친핵성 공격에 의하여 불안정한 중간체를 순간적으로 생성한 후 분해되어 부산물로써 Manganese(IV) oxodichloride(B)를 생성하고 주생성물로써 대응하는 염화물을 생성하는 것으로 생각된다.

결 론

이산화망간 존재하에서 사염화규소는 1차, 2차, 3차 및 벤질알코올 유도체 시클로헥산올 등의 고리형알코올, 알릴 알코올 등의 염소화반응을 정량적으로 효과적으로 수행할 수 있음을 알 수 있었다. 이산화망간이 사염화규소의 반응성이 큰 규소-염소 결합에 삽입되어 생성가능한 불안정한 중간체인 Manganese(IV) oxodichloride나 최종적으로 생성되리라 예상되는 사염화망간은 모두 반응메카니즘적으로 알코올의 염소화반응에 관여할 수 있음을 발견하였다.

이 반응은 Thionyl chloride[15]나 삼염화인[16] 등을 사

용한 고전적인 알코올의 염소화반응에 비하여 다음과 같은 여러 가지 장점을 가진다. 우선 본 연구에서 사용한 시약들은 비교적 취급하기가 쉽다는 것이다. 또, 비교적 값싼 시약을 사용하며 온화한 조건하에서 어떤 부반응 없이 단순히 반응 후에 반응혼합물을 실리카겔 등을 사용하여 여과하고 용매를 증발시켜 순수한 생성물을 얻을 수 있다. 본 연구에서 얻어진 *in situ*로 생성된 염소화시약을 이용한 여러 유기변환반응은 여태까지 고전적인 방법으로 해결하기 어려웠던 여러 유기반응들을 해결하는 데 크게 기여할 것이 기대된다. 유기실란을 이용하는 유기작용기의 변환반응은 급속한 발전을 하여 왔으나, 많은 유기변환반응이 개발가능한 유기실란에 의하여 용이하게 이루어질 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 이 분야에 대한 연구는 실험조건이 어렵지 않고 시약의 제법이 비교적 간편하고 쉬우며 창의성만 있다면 실험 시설, 참고자료 등의 연구여건이 비교적 열악한 조건에서도 충분히 훌륭한 연구결과를 낼 수 있다고 사료된다.

본 연구는 1996학년도 순천대학교 대학자체연구비지원에 의하여 수행되었습니다. 대학당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Weber, W. P. *Silicon Reagents for Organic Synthesis*; Springer-Verlag: Heidelberg, New York, 1983.
2. Colvin, E. W. *Silicon in Organic Synthesis Butterworth*; London, 1981.
3. Ho, T. L.; Olah, G. A. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 774.; *Synthesis* **1977**, 417.
4. Voronkov, M. G.; Dubinskaya, E. I.; Kamarov, V. G.; Pavlov, S. F. *Zh. Obsh. Khim.* **1976**, *46*, 1908.
5. (a) Jung, M. E.; Ornstein, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2659. (b) Morita, T.; Yosida, S.; Okamoto, Y.; Sakurai. H. *Synthesis* **1979**, 379.
6. Evans, D. A.; Carroll, G. L.; Truesdale, L. K. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 914.
7. (a) Barton, D. H. R.; Hesse, R. H.; Tarzia, G.; Pechet, M. M. *J. Chem. Soc. Comm.* **1969**, 1497. (b) *ibid.* **1972**, 1017.
8. Emde, H. *et. al. Synthesis* **1982**, 1.
9. Borison, S. N.; Voronkov, M. G.; E. Ya. Luderits. *Organosilicon Derivatives of Phosphorous and Sulfur*; Plenum Press: New York, London, **1971**, 217-219.
10. Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhorta, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247.
11. (a) Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 969. (b) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhorta, R. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1638.
12. Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhorta, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4272.
13. Schmidt, M.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667.
14. (a) Lee, J. G.; Ha, D. S.; Lim, H. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *8*, 435. (b) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 407. (c) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Synthesis* **1988**, *4*, 318. (d) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 193. (e) Lee. J. G.; Ha, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, *10*, 471. (f) Lee. J. G.; Ha, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 149.
15. Dizey, J. S. *Synthetic Reagent*. Wiley: New York, **1974**, *1*, 321.
16. Patar, S. *The Chemistry of the Hydroxyl Group*; Wiley- Interscience, New York, **1971**, *1*, 454.
17. Jung, M. E.; Hatfield, G. L. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4483.
18. a) Gerrard, W.; Kilburn, K. D. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1536. b) Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Lefevre, P.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *146*, 301.
19. Lee, J. G.; Kang, K. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3634.
20. Labrouillere, M. Chrstophe Le Roux Gas Pard-Iloughmone, H. Dubac, J. *Synlett* **1994**, 723.
21. (a) Bellesia, F.; Ghelfi, F.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *J. Chem. Research(s)* **1989**, 108. (b) Bellesia, F.; Ghelifi, F.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *Syn. Comm.* **1991**, *21(4)*, 489. (c) Bellesia, F.; Ghelfi, F.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *Gazzetta Chimica Italiana*. **1991**, *121*, 245. (d) Bellesia, F.; Ghelfi ,F.; Grandi, R.; Ugo. M. Pagnoni. *J. Chem. Research(s)* **1986**, 426. (e) Bellesia, F.; Boni, M.; Ghelfi, F.; Grandi, R.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *Tetrahedron* **1992**, *48(22)*, 4579.