

Ga(III)-, In(III)-, Tl(III)-Porphyrin 유도체를 촉매제로 한 고리성 올레핀의 산화반응

나 훈 길

대진대학교 자연과학대학 화학과
(2003년 11월 26일 접수 ; 2004년 2월 16일 채택)

Cycloolefins Oxidation Reaction Catalyzed by Ga(III)-, In(III)- and Tl(III)-Porphyrin Derivatives

Hun-Gil Na

Department of Chemistry, Daejin University, Pocheon 487-800, Korea
e-mail : nahungil@daejin.ac.kr

(Received November 26, 2003 ; Accepted February 16, 2004)

Abstract : The catalytic oxidation reaction of several cycloolefins in CH_2Cl_2 have been investigated using non-redox metalloporphyrin(M = Ga(III), In(III) and Tl(III)) complexes as a catalyst and sodium hypochlorite as a terminal oxidant. Porphyrins were (*p*- CH_3O)TPP, (*p*- CH_3)TPP, TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP and (F₂₀)TPP (TPP =5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin) and olefins were cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene and cyclooctene. The substrate conversion yield(%) was investigated according to the radius effect of non-redox metal ion, substituent effect and hindrance effect of metalloporphyrin. The conversion yield of cycloolefin was in the following order : $\text{C}_5 < \text{C}_6 < \text{C}_7 = \text{C}_8$.

Keywords : Ga(III)-, In(III)-, Tl(III)-porphyrin, cycloolefin oxidation.

1. 서 론

유기리튬 착물이나 유기알루미늄 착물을 이용하여 Ziegler연구진들은 TiCl_4 와 AlEt_3 를 촉매제로 하는 에틸렌의 상압중합법을 연구한 이래 프로필렌, 부타디엔 등을 포함하는 전이금속염과 전형금속알킬혼합촉매를 이용하여 올레핀 중합반응의 메카니즘을 규명하였다[1]. 이러한 광범위한 연구결과는 불균일 촉매에 의한 반응에서 반응의 중간체로 유기금속 착물이 촉매표면

에 생성되고 있다고 확인하였고 균일계 촉매의 반응 메카니즘을 규명하기 위해서는 유기전이금속착물의 반응성을 먼저 연구해야 한다고 보고 하였다[2]. 또한 유기전이금속착물은 생체내에서 코발트를 포함하는 비타민 B₁₂와 같은 중요한 촉매의 작용도 하고 있다. 특히, 유기금속착물에서 중심금속인 전이금속은 여러 가지 산화상태를 취할 수 있고 유기화합물에서 없는 d 궤도를 이용하여 착물 자신이 다양한 입체화학을 나타내기 때문에 그 다양성은 더욱 증가한다. 유기금속 착물 중 특히 metalloporphyrin은

(Fig. 1) 피롤과 벤즈알데히드의 축합반응에 의해 합성 되어진 이후 공업적인 부분과 생화학적 인 부분에서 촉매활성연구에 많이 이용되고 있다[3,4]. metalloporphyrin에 포함된 금속이온은 거의 Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III)들로서[5,6] 이들 전이금속 착물을 촉매제로 한 산화반응은 금속의 산화상태가 +3가에서 +5가로 높아지는 옥소 금속 착이온(M=O)이 활성중간체로 형성되면서 촉매반응이 진행되는 것으로 알려져 있다[7]. Meunier 등은 올레핀 산화반응에서 활성 중간체인 옥소 금속 착이온에 포함된 금속이온의 산화 상태는 초기 착물에 비해 높다는 것을 확인한 바 있다[8]. 이에 비하여 metalloporphyrin의 중심금속에 Ga(III), In(III), Tl(III)이온과 같은 비산화-환원성 주족 금속이온이 결합되면 올레핀의 산화반응에 촉매제로 작용 할 때 금속이온의 산화 상태의 변화는 일어나지 않는다[9]. 즉 산화반응 과정에서도 활성 중간체인 옥소 착물(M-O-Cl)이 형성은 되지만 금속이온의 산화 상태는 +3가로 변하지 않는다. 고리성 올레핀의 산화생성물인 알콜이나 에폭시드는 석유화학산업의 중요한 중간체이다. 그러나 고리성 올레핀의 산화 반응은 비고리성 올레핀인 styrene유도체들의 산화반응에 비해 그렇게 많이 연구되어있지 않다. 그것은 고리성 올레핀보다 styrene유도체들이 metalloporphyrin의

촉매 활성을 높여 줄 뿐 아니라 산화반응 결과로 생성되는 벤즈알데히드나 아세트페논이 공업적으로 중요하기 때문이다. 그러나 최근에는 고리성 올레핀 반응으로 생성되는 알콜과 고리성 옥사이드의 수득율이나 생성물의 선택성에 관심을 두고 있으며, 이것은 알콜과 고리성옥사이드가 유기 화합물 합성에 중간체로 사용되기 때문이다. 고리성 올레핀 산화반응에서 촉매제의 기능을 가진 metalloporphyrin은 4개의 질소 원자가 포함되어 있으며, 이들 질소는 모두 금속과 결합한다. 그러므로 metalloporphyrin에서 리간드인 porphyrin의 입체효과와 치환된 페닐기의 치환기에 따른 전자효과는 고리성 올레핀 산화반응에서 고리성 옥사이드의 생성 수득율이나 선택성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[10].

본 논문에서는 고리성 올레핀의 산화 반응에서 비교적 많이 연구되어 있지 않은 비산화 환원성인 Ga(III), In(III), Tl(III)이온이 포함된 metalloporphyrin의 촉매 활성을 조사하였다. 촉매제의 활성은 주로 중심금속이온에 따른 촉매성과 porphyrin의 치환기에 의한 전자 및 입체효과와 cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene, cyclooctene등을 사용하여 촉매 활성에 대한 기질의 입체적 영향과 고리를 이루

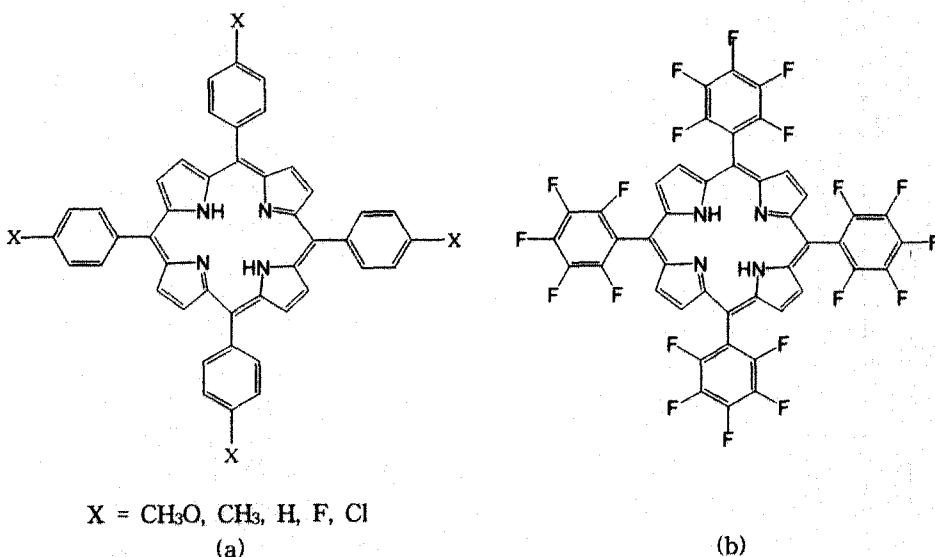


Fig. 1. Porphyrin free base structure : (a) tetraphenylporphyrin, (b) (F₂₀)TPP.

는 원자 수의 영향을 조사하여 보았다. 고리성 올레핀 화합물의 이러한 기질의 촉매적 산화반응에서 촉매제인 metalloporphyrin 합성에 사용한 TPP 리간드는 tetraphenylporphyrin(TPP)과 TPP의 4개 페닐기의 각 para 위치에 전자 주개성 치환기를 가진 (*p*-CH₃O)TPP, (*p*-CH₃)TPP 와 전자 받개성 치환기를 가진 (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 그리고 TPP의 전자 효과와 함께 상당한 입체 효과를 예상할 수 있는 (F₂₀)TPP 등을 사용하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

metalloporphyrin의 합성에 사용한 propionic acid, (*p*-X)benzaldehyde(X = CH₃O, CH₃, H, F, Cl, F₂₀), pyrrole, GaCl₃, InCl₃, TlCl₃, dimethylformamide(DMF) 등은 모두 Aldrich와 Fluka, Hanawa사의 특급 시약이었다. 또한 기질로 사용한 cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene, cyclooctene 등은 Aldrich사의 특급 시약을 정제 없이 사용 하였다. 이외에 CH₃OH, CHCl₃, CH₂Cl₂와 같은 용매는 덕산 1급을 P₂O₅를 넣고 증류시켜서[11] GC로 확인한 다음 갈색 테시게이터에 보관하여 사용하였고 terminal oxidant는 비교적 취급하기 용이한 NaClO를 사용하였다. 합성한 물질의 확인에 사용한 UV/vis spectrophotometer는 Uvikon 923으로서 파장 범위는 360-700nm이었고, 핵자기 공명 분광분석은 Varian (Unity Plus AM-300형) FT ¹H-NMR spectrometer로서 용매는 CDCl₃를 사용하였고 C, H, N 원소분석은 Carlo Erba Strumentazione 1106을 사용하였다. 촉매 산화반응의 생성된 물질의 수율확인은 Hewlett Packard 6890 Gas Chromatograph (column : 60m Supelcowax-10 capillary polar column. FID detector)를 사용하였다.

2.2. 촉매제의 합성

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (TPP), (*p*-CH₃O)TPP, (*p*-CH₃)TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 및 (F₂₀)TPP등 리간드로 사용한 porphyrin은 용매인 propionic acid에 pyrrole과 benzaldehyde를 넣고 환류 시킴으로서 합성하였다[12]. 합성된 리간드는 column chromatography (충진제 : Merck Silicagel 7730, 전개용매 1차 : CHCl₃ + CH₃OH(7:3), 2차 : CHCl₃ + CH₃OH(9:1), 3차 : CHCl₃)로 3번 분리하였다. 착물 합성은 용매인 아세트산, MCl₃(M= Ga, In, Tl)와 sodium acetate를 넣고 환류 시키면서 리간드를 가한 후 감압, 증발하고, 벤젠을 용매로 재결정하였다. 이때 반응용액에 포함된 산소와 수분을 제거하기 위해 질소 기류하에 실시하였는데 사용된 질소는 가열된 구리, 무수황산칼슘(Drierite #26800), 분자체 4Å 그리고 유리솜 등으로 차례로 충전된 column을 통과시켜 정제하였다. 합성된 착물도 column chromatography (충진제; Merck Silicagel 7730)로 분리하였다. 합성한 porphyrin과 Ga(III)-, In(III)- 및 Tl(III)-porphyrin은 분광학적 특성을 문헌치와 비교하여 확인하였다 [13,14]. Fig. 2는 porphyrin free ligand인 (*p*-F)TPP와 중심금속이 In(III)이온이 합성되었을 때의 In(*p*-F)TPPCl visible spectrum이다. Fig. 2에서 "a" spectrum은 porphyrin 특유의 solet band 인 singlet state 상태인 $\pi-\pi^*$ 전이 428nm(strong B band)와 Q band인 $n-\pi^*$ 전이인 518(Q_y(0-1)), 553(Q_y(0-0)), 596(Q_x(0-1)), 651nm(Q_x(0-0))로 나타나 porphyrin ring이 형성됨을 알 수 있다. "b" spectrum은 free ligand 특성 peak인 $n-\pi^*$ 전이인 518nm가 사라지고 중심금속 특성 peak인 d-d 전이가 In(III) 557nm로서 TPP의 중심의 피롤 질소에 중심금속이 배위 결합됨을 알 수 있다. 원소분석과 visible spectrum, ¹H nmr 실험치는 아래와 같다.

Ga(*p*-CH₃O)TPPCL

(C₄₈H₃₆ClGaN₄O₄)

Found: C: 68.51 ; N: 6.44 ; H: 4.13%

Calcd: C: 68.74 ; N: 6.68 ; H: 4.30%

Visible spectrum in CH₂Cl₂ (nm): 423(solet), 516, 554, 595

¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl₃ : δ 8.91(d 8H) ring protons; 4.10(s 12H, CH₃), 8.24

8.02(d phenyl *o*-H); 7.30 7.26 (d phenyl *m*-H)

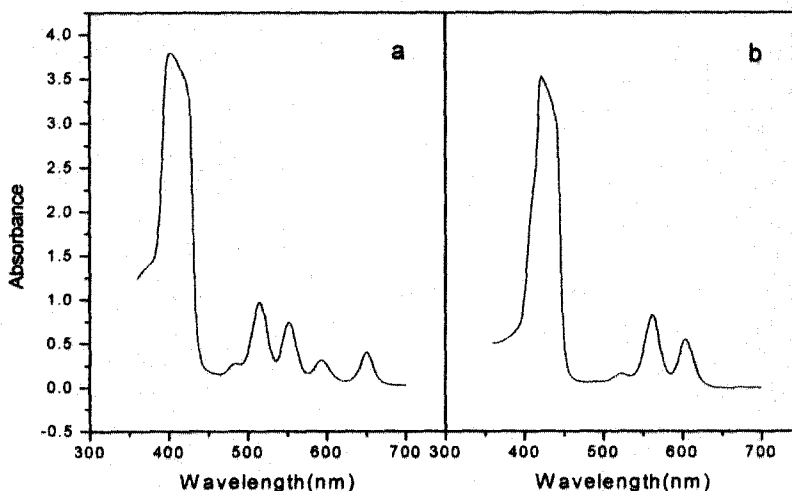


Fig. 2. Electronic absorption spectra of a. (*p*-F)TPP and b. In(*p*-F)TPPCL in CH_2Cl_2 ($5 \times 10^{-4} \text{M}$).

Ga(*p*-CH₃)TPPCL

(C₄₈H₃₆ClGa₄N₄)

Found: C: 74.21 ; N: 7.51 ; H: 4.84%

Calcd: C: 74.43 ; N: 7.24 ; H: 4.65%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 423(soret), 516, 552, 592

¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.89(d 8H) ring protons; 2.71(s 12H, CH₃), 8.21 7.98(d phenyl *o*-H); 7.59 7.53 (d phenyl *m*-H)

GaTPPCL

(C₄₄H₂₈ClGa₄N₄)

Found: C: 73.89 ; N: 7.54 ; H: 3.71%

Calcd: C: 73.55 ; N: 7.80 ; H: 3.90%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 418(soret), 548, 587, 621

¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.84(d 8H) ring protons; 8.24(m phenyl *o*-H); 7.74 (m phenyl *m*-, *p*-H)

Ga(*p*-F)TPPCL

(C₄₄H₂₄ClF₄Ga₄N₄)

Found: C: 67.05 ; N: 7.35 ; H: 3.23%

Calcd: C: 66.84 ; N: 7.09 ; H: 3.04%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 428(soret), 512, 549, 589

¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.82(d 8H) ring protons; 8.20 8.04(d phenyl *o*-H); 7.21 7.15 (d phenyl *m*-H)

Ga(*p*-Cl)TPPCL

(C₄₄H₂₄Cl₅Ga₄N₄)

Found: C: 61.98 ; N: 6.23 ; H: 2.67%

Calcd: C: 61.70 ; N: 6.54 ; H: 2.80%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 422(soret), 514, 551, 590

¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.80(d 8H) ring protons; 8.17 7.96(d phenyl *o*-H); 7.17 7.10 (d phenyl *m*-H)

Ga(F₂₀)TPPCL

(C₄₄H₈ClF₂₀Ga₄N₄)

Found: C: 48.71 ; N: 5.47 ; H: 1.08%

Calcd: C: 48.99 ; N: 5.20 ; H: 0.74%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 420(soret), 506, 545, 581, 640

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.78(d 8H) ring protons

In(*p*- CH_3O)TPPCI Found: C: 65.49 ; N: 6.51 ; H: 3.91%
($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{ClInN}_4\text{O}_4$) Calcd: C: 65.23 ; N: 6.34 ; H: 4.08%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 418(soret), 548, 587, 621

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.89(d 8H) ring protons; 4.21(s 12H, CH_3), 8.32 8.12(d phenyl *o*-H); 7.38 7.32 (d phenyl *m*-H)

In(*p*- CH_3)TPPCI Found: C: 70.67 ; N: 6.31 ; H: 4.13%
($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{ClInN}_4$) Calcd: C: 70.33 ; N: 6.84 ; H: 4.40%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 425(soret), 521, 560, 600, 623

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.86(d 8H) ring protons; 2.65(s 12H, CH_3), 8.28 8.07(d phenyl *o*-H); 7.63 7.58 (d phenyl *m*-H)

InTPPCI Found: C: 69.48 ; N: 7.69 ; H: 3.54%
($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClInN}_4$) Calcd: C: 69.20 ; N: 7.34 ; H: 3.67%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 419(soret), 519, 559, 598

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.78(d 8H) ring protons; 8.26(m phenyl *o*-H); 7.78 (m phenyl *m*-, *p*-H)

In(*p*-F)TPPCI Found: C: 63.85 ; N: 6.55 ; H: 2.49%
($\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{ClFInN}_4$) Calcd: C: 63.23 ; N: 6.71 ; H: 2.87%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 424(soret), 518, 557, 602

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.74(d 8H) ring protons; 8.23 7.96(d phenyl *o*-H); 7.35 7.27 (d phenyl *m*-H)

In(*p*-Cl)TPPCI Found: C: 58.77 ; N: 6.51 ; H: 2.31%
($\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{InN}_4$) Calcd: C: 58.61 ; N: 6.22 ; H: 2.67%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 422(soret), 517, 555, 594

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.88(d 8H) ring protons; 8.28 7.90(d phenyl *o*-H); 7.29 7.23 (d phenyl *m*-H)

In(F_{20})TPPCI Found: C: 47.06 ; N: 5.01 ; H: 0.92%
($\text{C}_{44}\text{H}_8\text{ClF}_{20}\text{InN}_4$) Calcd: C: 47.07 ; N: 4.99 ; H: 0.72%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 423(soret), 515, 553, 588

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.82(d 8H) ring protons

Tl(*p*- CH_3O)TPPCI Found: C: 59.58 ; N: 5.23 ; H: 3.97%
($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{ClTlInN}_4\text{O}_4$) Calcd: C: 59.23 ; N: 5.76 ; H: 3.70%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 428(soret), 518, 570, 615

$^1\text{H-nmr}$ (ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.97(d 8H) ring protons; 4.28(s 12H, CH_3), 8.43 8.20(d phenyl *o*-H); 7.45 7.40 (d phenyl *m*-H)

Tl(*p*- CH_3)TPPCI Found: C: 63.87 ; N: 6.43 ; H: 4.21%
($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{ClTlInN}_4$) Calcd: C: 63.40 ; N: 6.16 ; H: 3.96%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 422(soret), 522, 569, 613

^1H -nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 9.03(d 8H) ring protons; 2.83(s 12H, CH_3), 8.35 8.17(d phenyl *o*-H); 7.69 7.64 (d phenyl *m*-H)

TITPPCI Found: C: 61.75 ; N: 6.31 ; H: 3.45%
($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClTiN}_4$) Calcd: C: 61.93 ; N: 6.57 ; H: 3.28%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 434(soret), 520, 566, 608

^1H -nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 9.03(d 8H) ring protons; 7.98(m 8H phenyl *o*-H); 7.42 (m 12H phenyl *m*-, *p*-H)

Ti(*p*-F)TPPCI Found: C: 57.38 ; N: 6.35 ; H: 2.87%
($\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{ClF}_4\text{TiN}_4$) Calcd: C: 57.11 ; N: 6.10 ; H: 2.60%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 424(soret), 518, 563, 599

^1H -nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.98(d 8H) ring protons; 8.36 8.09(d phenyl *o*-H); 7.46 7.38 (d phenyl *m*-H)

Ti(*p*-Cl)TPPCI Found: C: 53.54 ; N: 5.87 ; H: 2.63%
($\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{TiN}_4$) Calcd: C: 53.31 ; N: 5.65 ; H: 2.42%

Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 425(soret), 517, 562, 598

^1H -nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 9.14(d 8H) ring protons; 8.35 8.03(d phenyl *o*-H); 7.35 7.29 (d phenyl *m*-H)

Ti(F₂₀)TPPCI Found: C: 43.87 ; N: 4.83 ; H: 0.83%
($\text{C}_{44}\text{H}_8\text{ClF}_{20}\text{TiN}_4$) Calcd: C: 43.55 ; N: 4.62 ; H: 0.66%

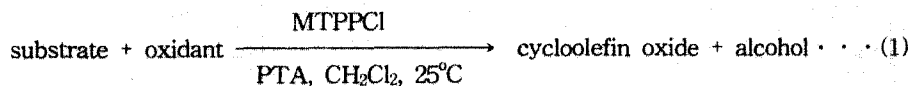
Visible spectrum in CH_2Cl_2 (nm): 420(soret), 518, 564, 600

^1H -nmr(ppm/TMS) in CDCl_3 : δ 8.98(d 8H) ring protons

2.3. 고리성 올레핀 산화 반응

고리성 올레핀 산화반응은 반응(1)과 같이 50ml schulenk tube에 water circulator (Jeitech-620)를 연결하여 온도를 25°C로 조정하여 약 30분간 정제된 질소를 통과시킨 후 48hr 동안 반응시켰다.

이때 넣어준 반응물질은 촉매제 (MTPPCI, 1.0 μmol)와 기질 (cycloolefin, 1.85 mmol)을 4 ml 의 CH_2Cl_2 에 넣고 이 용액에 산화제(NaClO , 5 mmol)를 첨가하였다. 이 반응은 유기상과 수용상의 2상 반응이므로 hypochlorite(OCl^-) 이온이 유기상으로 잘 전이되도록 상전이촉매(phase transfer agent)인 benzyldimethyltetradecyl



Metal : M = Ga(III), In(III), Ti(III)

Porphyrin : (*p*- CH_3O)/TPP, (*p*- CH_3)/TPP, H_2 TPP, (*p*-F)/TPP, (*p*-Cl)/TPP, F_{20} TPP

PTA : benzyldimethyltetradecylammonium chloride

Substrate : cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene, cyclooctene,

Oxidant : NaClO

ammonium chloride 0.1 mmol를 첨가하였다. 생성물의 수득율은 반응이 종결된 후 microsyringe로 반응 용액 중 유기상을 취하여 gas chromatograph를 이용하여 측정하였다. 이때 생성되는 물질은 고리성 옥사이드와 알콜, 케톤이었다. 반응결과는 Table 1, 2, 3과 4에 나타내었다. 케톤은 아주 미량(trace)으로 나타나므로 Table에서는 생략하였다. 생성물질은 표준물질(Aldrich)의 Gas chromatogram을 비교하여 확인하였으며, 수득율 계산은 각 생성물에 대한 검정선을 기준으로 하였다. 이때 사용한 column은 60m capillary polar column (Supelcowax-10)이었고 검출기는 FID detector를 사용하였고 column 온도는 70°C-150°C 까지 5°C/min으로 승온 시켰다. 기질의 전환율(conversion yield)은 (2)식과 같이 계산하였다.

$$\text{conversion yield}(\%) = \left(\frac{[S]_i - [S]_f}{[S]_i} \right) \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

[S]_i = 기질의 초기 농도
[S]_f = 반응 후 남은 기질농도

3. 결과 및 고찰

3.1. metalloporphyrin의 중심금속에 따른 고리성 올레핀 산화반응

촉매제가 없을 때의 기질의 전환율은 1-2%로 산화 생성물은 거의 무시할 수 있었다. Ga(III)-, In(III)-, Tl(III)-porphyrin을 촉매제로 사용하였을 때 고리성 올레핀의 산화반응 결과를 Table 1, 2, 3과 4에 수록하였다.

Ga(III)와 In(III) 및 Tl(III)이온의 반경은 배위수가 6일 때 각각 76pm, 94pm, 102pm로서 lanthanide계열 원소에 의한 이온 반경 수축 현상으로 Ga(III)이온 반경은 다른 두 이온에 비하여 작다[15]. Fig. 3을 보면 중심금속이 Ga(III)일 경우 porphyrin의 치환기에 따라 기질인 cycloheptene의 전환율(%)은 58 - 70%로서 In(III)(62 - 80%)와 Tl(III) (62 - 81%)에 비하여 낮은 촉매 활성을 나타내었다. 그리고 이러한 현상은 cycloheptene 뿐만 아니라 다른 모든 기질인 cyclopentene, -hexene, -octene에서도 같은 결과를 나타내었다. 금속이온 반경이 작은 Ga(III)-porphyrin에서 착물의 촉매적 활성이

떨어지는 것으로 보아 고리성 올레핀 산화반응은 촉매제에 포함된 금속이온의 크기에 따라 경향성이 다른 것으로 생각된다. Ga(III) < In(III) < Tl(III) 순으로 이온크기가 증가하므로, 이와 비례하여 중심핵과 최외각 양자껍질사이가 넓어지기 때문에 촉매제의 전자밀도가 soft(소프트)해져 활성중간체인 옥소 착물(M-O-Cl)에 대하여 기질(S)이 접근 할 때 porphyrin-ubstrate간의 입체적 장애를 어느 정도 감소시킬 수 있어 옥소 착물과 기질의 반응이 용이하게 되고 이에 따라 기질의 전환율(%)이 증가할 것이라 생각된다.

Ga(III)이온 크기와 비슷한 Al(III)(68 pm)이온이 포함된 metalloporphyrin의 촉매적 활성이 Valentine에 의하여 보고 된 바 있으나[9], 본 실험에서 사용한 기질이나 terminal oxidant 등이 서로 다르기 때문에 Table 1, 2, 3 및 4의 결과와 비교할 수 없었다. 이에 따라 metalloporphyrin의 촉매적 특성과 금속 이온의 크기 간의 상관성을 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 본 실험과 동일한 조건에서 Al(III)-porphyrin의 촉매적 특성을 조사중에 있다.

3.2. 고리성 올레핀의 고리크기에 따른 경향성

Fig. 4를 보면 촉매제가 In(III)TPPCl일 때 고리의 탄소수가 증가할수록 기질의 전환율은 cyclopentene (60%) < cyclohexene (66%) < cycloheptene (71%) = cyclooctene (70%)로 대체로 증가하였다. 또한 Table 1, 2, 3과 4에서 Ga(III)TPPCl과 Tl(III)TPPCl일 때도 cyclopentene (56, 61%) < cyclohexene (60, 68%) < cycloheptene (64, 72%) = cyclooctene(64, 71%)로 증가 하였다. 이러한 경향성은 cyclooctene처럼 고리의 탄소수가 많을수록 기질의 크기에 비해 전자밀도가 hard(하드)하지 않고 soft(소프트)하기 때문에 활성중간체인 옥소 착물(M-O-Cl)에서 기질이 산소를 받기 위해 접근할 때 각 원자궤도함수들끼리 효과적으로 중첩하여 효율적으로 가깝게 접근하게 되기 때문에 전환율이 증가하는 것이라 생각된다. 하지만 고리가 어느 정도 커지면 이러한 영향이 제한을 받기 때문에 cycloheptene과 cyclooctene의 산화반응 경향성이 비슷하게 되는 것이다. 고리의 탄소수가 커질수록(C₅ < C₆ < C₇) 산화 반응의 전환율이 일반적으로 증가하는[16] 이유는 고리성 올레핀의 전자밀도가

Table 1. Oxidation of Cyclopentene Catalyzed by Ga(III)-, In(III)- and Tl(III)-Porphyrin Complexes with NaClO

Catalyst	Conversion (%)	Product	
		A(%) ^a	B(%) ^a
Ga(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	48	58	42
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	55	53	47
TPPCl	56	57	43
(<i>p</i> -F)TPPCl	59	56	44
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	63	55	45
(F ₂₀)TPPCl	67	55	45
In(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	54	80	20
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	56	63	37
TPPCl	60	53	47
(<i>p</i> -F)TPPCl	62	59	41
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	68	66	34
(F ₂₀)TPPCl	73	85	15
Tl(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	55	69	31
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	57	69	31
TPPCl	61	71	29
(<i>p</i> -F)TPPCl	65	66	34
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	69	58	42
(F ₂₀)TPPCl	74	85	15

Experimental condition: cyclopentene(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4ml of CH₂Cl₂, terminal oxidant(5 mmol) at 25°C for 48hrs.

a: selectivity in % A: -oxide B: -ol

Table 2. Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Ga(III)-, In(III)- and Tl(III)-Porphyrin Complexes with NaClO

Catalyst	Conversion (%)	Product	
		A(%) ^a	B(%) ^a
Ga(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	56	46	54
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	58	47	53
TPPCl	60	55	45
(<i>p</i> -F)TPPCl	62	63	37
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	67	60	40
(F ₂)TPPCl	80	89	11
In(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	58	71	29
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	60	54	46
TPPCl	66	74	26
(<i>p</i> -F)TPPCl	67	59	41
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	72	94	6
(F ₂)TPPCl	88	100	0
Tl(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	59	64	36
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	62	70	30
TPPCl	68	75	25
(<i>p</i> -F)TPPCl	72	99	1
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	74	100	0
(F ₂)TPPCl	90	97	3

Experimental condition: cyclohexene(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4ml of CH₂Cl₂, terminal oxidant(5 mmol) at 25°C for 48hrs.

a: selectivity in % A: -oxide B: -ol

Table 3. Oxidation of Cycloheptene Catalyzed by Ga(III)-, In(III)- and Tl(III)-Porphyrin Complexes with NaClO

Catalyst	Conversion (%)	Product	
		A(%) ^a	B(%) ^a
Ga(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCI	58	48	52
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCI	60	50	50
TPPCI	64	58	42
(<i>p</i> -F)TPPCI	66	65	35
(<i>p</i> -Cl)TPPCI	70	66	34
(F ₂)TPPCI	93	90	10
In(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCI	62	54	46
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCI	65	55	45
TPPCI	71	60	40
(<i>p</i> -F)TPPCI	73	65	35
(<i>p</i> -Cl)TPPCI	80	67	33
(F ₂)TPPCI	100	100	0
Tl(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCI	62	64	36
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCI	65	71	29
TPPCI	72	74	26
(<i>p</i> -F)TPPCI	74	82	18
(<i>p</i> -Cl)TPPCI	81	96	4
(F ₂)TPPCI	100	100	0

Experimental condition: cycloheptene(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4ml of CH₂Cl₂, terminal oxidant(5 mmol) at 25°C for 48hrs.

a:selectivity in % A: -oxide B: -ol

Table 4. Oxidation of Cyclooctene Catalyzed by Ga(III)-, In(III)- and Tl(III)-Porphyrin Complexes with NaClO

Catalyst	Conversion (%)	Product	
		A(%) ^a	B(%) ^a
Ga(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	58	47	53
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	59	49	51
TPPCl	64	57	43
(<i>p</i> -F)TPPCl	65	64	36
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	69	66	34
(F ₂₀)TPPCl	92	90	10
In(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	61	54	46
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	64	54	46
TPPCl	70	59	41
(<i>p</i> -F)TPPCl	72	63	37
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	78	65	35
(F ₂₀)TPPCl	100	100	0
Tl(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	62	63	37
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	65	70	30
TPPCl	71	74	26
(<i>p</i> -F)TPPCl	73	80	20
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	80	92	8
(F ₂₀)TPPCl	100	100	0

Experimental condition: cyclooctene(1.85 mmol) and catalyst(1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol) dissolved in 4ml of CH₂Cl₂. terminal oxidant(5 mmol) at 25°C for 48hrs.

a: selectivity in % A: -oxide B: -ol

많으면 많을수록 옥소 착물(M-O-Cl)에 친핵성 공격을 잘 하기 때문이다. 중심금속-기질의 결합 형성에서 고리성 올레핀은 Lewis base로서 고리가 증가할수록 전자밀도가 많아져 친핵성 성질이 증가하게 되므로 옥소 착물(M-O-Cl)에 공격을 잘 할 것으로 생각된다.

3.3. porphyrin의 치환기 효과

벤젠 유도체의 meta 및 para 위치에 치환된 치환기의 반응성을 고찰하기 위하여 각 치환기의 값을 이용할 수 있다. 이 값은 특정 치환기가 전자를 밀거나 당기는 정도를 나타내는 척도로서 전자 주개 치환기는 음의 값을, 전자 받

개 치환기는 양의 값을 가진다. TPP의 리간드에는 모두 4개의 페닐기가 있으므로 일반적으로 전자 효과를 4로 나타낼 수 있다[17]. Jaffe는 porphyrin 치환기 효과는 $p\text{-CH}_3\text{O}(-1.08) < p\text{-CH}_3(-0.68) < \text{H}(0) < p\text{-F}(0.24) < p\text{-Cl}(0.92)$ 순서로 증가한다고 보고 하였다[18]. Fig. 4를 보면 기질이 cyclopentene이고 촉매제가 In(III)-porphyrin일 경우, TPP 치환기에 따른 전환율의 변화는 $54\%(p\text{-CH}_3\text{O}) < 56\%(p\text{-CH}_3) < 60\%(p\text{-H}) < 62\%(p\text{-F}) < 68\%(p\text{-Cl})$ 로 증가하여 치환기 효과인 4값의 증가 경향과 일치하였고 이러한 경향성은 기질이 cyclohexene, -heptene, -octene일 때도 같았다. 또한 중심금속이 In(III), Tl(III)인 TPP의 전환율도 4값의 증가 경향과 일치하였다(Fig. 3).

Table 1, 2, 3과 4를 보면 TPP의 phenyl기의 치환기가 전자 반개성일수록 촉매적 활성이 증가함을 알 수 있다. TPP 리간드에 있는 페닐기의 치환기가 전자 주개성일수록 촉매제 리간드의 전자밀도가 증가하게 되므로 촉매제의 중심금속이온 주위에 전자밀도가 증가하게 되어 친핵성 공격성이 강한 고리성 올레핀의 전자밀도는 증가 되어 중심금속의 z축 방향에 반응이 어렵게 된다. 이는 전자주개성인 CH_3O 기가 붙은 TPP의 경우, 중심금속에 전자밀도가 증가하여 산소와 중심금속 사이의 배위 결합성이 강해지기 때문이다. 그러므로 이에 따라 거의 촉방향에서 이루어지는 기질의 친핵성 공격이 더욱 어렵게 된다. 이와는 반대로 촉매제 리간드의 페닐기의 치환기가 전자 반개성일 경우 활성중간체인 옥소 착물은 친전자성이 더 강해져서 고리성 올레핀의 친핵성 공격을 더 쉽게 받는다. 그러므로 산소전달이 용이하게 되어 착물의 촉매 활성이 증가하게 되고 기질의 전환율이 증가하게 되는 것이라 생각된다.

3.4. (F_{20})TPP 효과

전자 효과 이외에도 입체 효과가 예상되는 TPP의 4개의 페닐기에 각각 5개씩 20개의 F 원자를 가진 Ga(III)-, In(III)- 및 Tl(III)(F_{20})TPPCl 착물은 촉매제중에서 가장 높은 전환율을 나타내었다. Table 1, 2, 3과 4에서 보면 cyclopentene: 67, 73, 74%, cyclohexene: 80, 88, 90%, cycloheptene: 93, 100, 100%, cyclooctene: 92, 100, 100%이다. 이러한 높은 촉매 활성은

먼저 4개의 phenyl기에 각각 5개의 전자 반개성 성질인 F 원자가 치환되므로 촉매제 리간드에 전자밀도가 감소되므로 고리성 올레핀의 친핵공격인 전자 효과가 대단히 크기 때문이다. 이러한 전자 효과 외에 20개의 F 원자가 촉매제 리간드 평면에 넓게 퍼져 있음으로 인한 입체 효과도 나타난다. 이러한 입체 효과는 이합체 옥소 착물($\mu\text{-oxo dimer}$)의 형성을 억제시킨다. 이합체 옥소 착물($\mu\text{-oxo dimer}$)은 촉매제의 촉매 활성을 저하시키는 물질로서 촉매제 자체에 입체적인 효과가 없는 리간드에서는 자연스럽게 많이 생겨남으로 촉매제 활성을 떨어뜨린다. 입체적 효과로 인하여 촉매적 활성이 거의 없는 dimer 옥소 착물($\mu\text{-oxo}$)의 형성을 억제하고 촉매제 자체의 self destruction을 방지함으로써, 오히려 촉매적 활성이 강한 monomer 옥소 착물을 안정화시키는 것으로 알려져 있다[19]. 그러므로 착물의 촉매효과의 감소 현상을 방지하므로, 결국 촉매제의 활성이 증가되도록 한다[19]. 따라서 F_{20} 치환기에 의한 입체적 작용은 전자 효과와 함께 (F_{20})TPP착물의 촉매 활성을 증가시키는 원인이라 할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 고리성 올레핀 산화 반응에서 촉매제인 metalloporphyrin의 금속에 따른 효과, 치환기 효과와 입체효과에 대한 전환율 변화를 알아보았다. 중심금속의 이온반경이 증가함에 따라 전환율이 증가하였다. 또한 고리성 올레핀의 고리크기가 클수록 증가하였다. metalloporphyrin의 치환기가 전자 주개성에서 전자 반개성으로 갈수록 ($p\text{-CH}_3\text{O} < p\text{-CH}_3 < \text{H} < p\text{-F} < p\text{-Cl}$) 전환율이 증가 하였다. 이는 전자 반개성으로 갈수록 porphyrin phenyl기의 치환기에서 전자를 당기므로 활성중간체인 옥소 착물(M-O-Cl)의 친전자성이 강해져 기질의 친핵성 공격을 쉽게 받는다. 그러므로 촉매 활성이 증가하고 기질의 전환율이 증가하였다. 또한 porphyrin phenyl기에 F_{20} 이 있으므로 전자효과와 입체효과를 함께 가지는 (F_{20})TPP착물은 촉매활성이 거의 없는 이합체 옥소 착물($\mu\text{-oxo dimer}$)의 형성을 억제 하므로 촉매 활성이 매우 높았다. 고리성 올레핀의 고리탄소수가 커질수록 ($\text{C}_5 < \text{C}_6 < \text{C}_7 = \text{C}_8$) 전자밀도가 전체적으

로 부드럽게(soft) 퍼져있기 때문에 옥소 착물 (M-O-Cl)에 기질이 잘 접근하여 산화 반응의 전환율도 증가하는 것이라 생각되어졌다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. A. Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry" Wiley Interscience, New York (1986).
2. F. Vogtle and E. Weber, "Host Guest Complex Chemistry Macrocyces" Springer-Verlag, Heidelberg (1985).
3. D. H. R. Barton, A. E. Martell, and D. T. Sawyer, "The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation" Plenum Press, New York and London (1993).
4. Y. Watanabe, *J. Bio. Inorg. Chem. Commentary*, **6**, 846 (2001).
5. K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, **89**, 431 (1989).
6. B. Meunier, M. Carvalho, O. Bortolini, and M. Momenteau, *Inorg. Chem.*, **27**, 161 (1988).
7. J. A. Razenberg, R. J. Nolte, and W. M. Drenth, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 789 (1984).
8. O. Bortolini and B. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1364 (1983).
9. W. W. Nam and J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4977 (1990).
10. H. Yoon, Y. R. Wagler, K. J. Connor, and C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4568 (1990).
11. D. D. Perrin and W. L. F. Armago, "In Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford (1988).
12. J. B. Kim, J. J. Leonard, and F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3986 (1972).
13. K. M. Kadish, B. B. Cocolios, A. Coutsolelos, P. Mitaine, and R. Guillard, *Inorg. Chem.*, **24**, 4521 (1985).
14. K. M. Kadish, J. L. Cornillon, A. Coutsolelos, and R. Guillard, *Inorg. Chem.*, **26**, 4167 (1987).
15. J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry", 4th ed. Harper Collins College Publishers, New York (1993).
16. B. R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Wiley Interscience, New York (1973).
17. D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).
18. H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
19. F. Montanari and L. Casella, "Metalloporphyrins Catalyzed Oxidation", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993).