

Al(III)-Porphyrin 착물에 의한 올레핀 산화반응 메카니즘 연구

한만소 · 나훈길*

대전대학교 자연과학대학 화학과
(2005. 10. 4 접수)

Kinetic Investigation of Olefin Oxidation by Al(III)-Porphyrin Complexes

Man So Han and Hun Gil Na*

Department of chemistry, Dae Jin University, Pocheon 487-800, Korea
(Received October 4, 2005)

요 약. Al(III)-porphyrin 착물을 촉매제로 하여 용매인 CH_2Cl_2 와 산화제 NaClO 를 사용하여 올레핀 산화반응의 메카니즘 연구를 하였다. 이들 반응에서 포르피린의 치환기는 TPP(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin)와 (*p*-X)TPP(X= CH_3O , CH_3 , F, Cl)를, 올레핀은 styrene과 (*p*-X)styrene (X= CH_3O , CH_3 , Cl, Br)을 사용하였다. 일반 효소반응에서 잘 알려진 Michaelis-Menten식에 따라 K_m 과 V_{max} 값을 구하였다. Michaelis-Menten 식의 속도 파라미터를 포르피린 치환기에 따라 측정하고, 이들 파라미터와 치환기상수 간의 상관성을 조사함으로써 올레핀 산화반응의 중간체 M-oxo-olefin의 형성 과정과 분해 과정이 촉매활성이나 속도 결정 단계의 변화에 미치는 영향을 분석 하고자 하였다.

주제어: Al(III)-porphyrin, K_m , V_{max} , Michaelis-Menten식, 올레핀 산화반응

ABSTRACT. Kinetic studies of olefin oxidation using Al(III)-porphyrin complexes as catalyst are investigated in CH_2Cl_2 , in which NaClO is used as terminal oxidant. Porphyrins are TPP(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin) and (*p*-X)TPP(X= CH_3O , CH_3 , F, Cl). Olefins are styrene and (*p*-X)styrene (X= CH_3O , CH_3 , Cl, Br). The values of K_m and V_{max} are calculated from the Michaelis-Menten equation. According to the substituents of substrate and catalyst, kinetic parameters will be measured. Investigating the correlation between the Michaelis-Menten rate parameters and the substituent constants, we were able to analyze the influence on the changes of catalytic activity or the rate determining step during the process of the formation and the dissociation of the M-oxo-olefin.

Keywords: Al(III)-porphyrin, K_m , V_{max} , Michaelis-Menten Equation, Olefin Oxidation

서 론

석유화학산업에서 중요한 중간체로 이용되는 알데히드, 에폭시드, 케톤을 생성하는 올레핀 산화반응은 주로 에폭시드의 수득율이나 선택성에 관심을 두고 있으며 이것은 에폭시드가 유기화합물 합성에 중간체로 많이 사용되기 때문이다. Ziegler 연구진들은 TiCl_4 와 AlEt_3 를 촉매제로 하는 에틸렌의 상압중합법

을 연구한 이래 프로필렌, 부타디엔 등을 포함하는 전이금속염과 전형금속알킬혼합촉매를 이용하여 올레핀 중합반응의 메카니즘을 규명하였다.¹ 이러한 광범위한 연구결과로 균일계 촉매의 반응 메카니즘을 규명하기 위해서는 유기금속착물의 반응성을 먼저 연구해야 한다고 보고 하였다.² 또한 유기금속 착물은 생체내에서 철, 코발트, 구리등을 포함하는 비타민 B_{12} , 시토크롬등과 같은 중요한 촉매의 작용도 하고

있다. 유기금속 착물 중 특히 금속포르피린은 피롤과 벤즈알데히드의 축합반응에 의해 합성 되어진 이후 공업적인 부분과 생화학적인 부분에서 촉매활성연구에 많이 이용되고 있다.^{3,4} 금속포르피린에 포함된 금속이온은 거의 Mn(III), Fe(III), Co(III)들로서^{5,6} 이들 전이금속 착물들을 촉매제로 한 산화반응은 금속의 산화상태가 +3가에서 +5가로 높아지는 옥소 금속 착이온($M=O^V$)이 촉매활성종으로 형성되면서 촉매반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.⁷ Meunier 등은 올레핀 산화반응에서 촉매활성종인 옥소 금속 착이온에 포함된 금속이온의 산화 상태는 초기 착물에 비해 높다는 것을 확인한 바 있다.⁸ 이에 비하여 금속포르피린의 중심금속에 Al(III)이온과 같은 비산화-환원성 주족 금속이온이 결합되면 비활성상 효과로 인하여 올레핀의 산화반응에서 금속이온의 산화상태의 변화는 +3가로 변하지 않는다.⁹ 그러므로 촉매 반응시 전자전달 메커니즘은 중심금속에서 이루어지는 것이 아니라 배위되어 있는 포르피린리간드에서 일어나리라 예상된다. 또한, 금속 포르피린을 이용한 올레핀의 촉매적 산화 반응에서 산화제에 의하여 촉매 활성종인 옥소금속착물($M=oxo$)를 먼저 형성한다. 이 옥소 화합물이 올레핀과 반응하여 중간체 $M=oxo-olefin$ 을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{7,10} 일반적으로 중간체 $M=oxo-olefin$ 종이 금속착물과 생성물질로 분해 되는 과정을 속도 결정 단계로 보고 있지만 $M=oxo-olefin$ 종을 형성하는 것을 속도결정단계로 보는 견해도 있다.¹⁰ 그러나 이에 대한 결론은 사용한 촉매제나 기질(substrate), 산화제 등 여러 가지 반응 조건에 따라 상당히 다를 것으로 생각된다. 올레핀 산화반응에서 착물의 촉매활성을 기질의 특성이나 착물의 성질 등에 따라 측정하면 중간체 $M=oxo-olefin$ 의 형성 과정이나 분해 과정 등 속도결정단계에 포함된 변화를 고찰 할 수 있다.¹¹

본 연구에서는 Al(III)-포르피린 착물을 촉매제로 하여 용매인 CH_2Cl_2 와 산화제 $NaClO$ 를 사용하여 올레핀 산화반응의 메커니즘 연구를 하였다. 이들 반응에서 포르피린의 치환기는 TPP와 (*p*-X)TPP($X=CH_3O, CH_3, F, Cl$)를, 올레핀은 styrene과 (*p*-X)styrene ($X=CH_3O, CH_3, Cl, Br$)를 사용하였다. 일반 효소반응에서 잘 알려진 Michaelis-Menten 식의¹² 속도 파라미터를 포르피린 치환기에 따라 측정하고, 이들 파라미터와 치환기상수 간의 상관성을 조사함으로써 올레핀 산화반응의 중간체 $M=oxo-olefin$ 의 형성 과정과 분해 과정이 촉

매활성이나 속도 결정 단계의 변화에 미치는 영향을 분석 하고자 하였다. 또한 순환전류 전압곡선기(cyclic voltammetry)와 광부명박막층전극(Optical Transfer Thin Layer Electrode)을¹³ 이용하여 산화환원 전위를 가해 줄때 금속포르피린 안에서 전자전달 메커니즘을 확인할 수 있어 산화반응의 촉매활성종을 예측하였다.

실 험

시약 및 기기. propionic acid, (*p*-X)benzaldehyde($X=CH_3O, CH_3, H, F, Cl$), pyrrole, $AlCl_3$, dimethylformamide (DMF)등은 모두 Aldrich와 Fluka사의 특급 시약이었다. 또한 기질로 사용한 styrene 및 (*p*-X)styrene($X=CH_3O, CH_3, Cl, Br$)등은 Aldrich사의 특급 시약을 정제 없이 사용 하였다. 이외에 $CS_2, CH_3OH, CHCl_3, CH_2Cl_2$ 와 같은 용매는 덕산 1급을 P_2O_5 를 넣고 증류시켜서¹⁴ GC로 확인한 다음 갈색 테시계미터에 보관하여 사용하였고 terminal oxidant는 비교적 취급하기 용이한 $NaClO$ 를 사용하였다. 합성한 물질의 확인에 사용한 UV/vis spectrophotometer는 Uvikon 923으로서 파장 범위는 360-700nm이었고, 핵자기공명 분광 분석은 Varian(Unity Plus AM-300형) FT ¹H-NMR spectrometer로서 용매는 $CDCl_3$ 를 사용하였고 C, H, N 원소분석은 Carlo Erba Strumentazione 1106을 사용하였다. 촉매 산화반응의 생성된 물질의 수율확인 은 Hewlett Packard 6890 Gas Chromatograph(column: 60m Supelcowax-10 capillary polar column, FID detector)를 사용하였다.

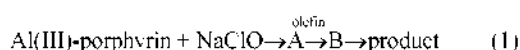
촉매제의 합성. 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin(TPP), (*p*- CH_3O)TPP, (*p*- CH_3)TPP, (*p*-F)TPP 및 (*p*-Cl)TPP 등 리간드로 사용한 porphyrin은 용매인 propionic acid에 pyrrole과 benzaldehyde를 넣고 환류 시킴으로서 합성 하였다.¹⁵ 합성된 리간드는 column chromatography(충진제: Merck Silicagel 7730, 전개용매 1차: $CHCl_3-CH_3OH(7:3)$, 2차: $CHCl_3+CH_3OH(9:1)$, 3차: $CHCl_3$)로 3번 분리하였다. 착물 합성은 용매인 CS_2 에, $AlCl_3$ 를 넣고 환류 시키면서 리간드를 가한 후 evaporator로 감압, 증발하여 $CHCl_3$ 으로 추출하였다.^{16,17} 이때 반응 용액에 포함된 산소와 수분을 제거하기 위해 질소 기류하에 실시하였는데, 사용된 질소는 가열된 구리, 무수황산칼슘(Drierite #26800), 분자체 4A 그리고 유리 솜 등으로 차례로 충전된 column을 통과시켜 정제하

였다. 합성된 착물도 column chromatography(충진제: Merck Silicagel 7730)로 분리하였다.

Al(*p*-CH₃O)TPPCI 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) **Al(*p*-CH₃)TPPCI** ¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl₃: 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) **AlTPPCI** ¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl₃: δ 8.84(d, 8H) ring protons; 8.24(m phenyl *o*-H); 7.74 (m phenyl *m*-, *p*-H)

Al(*p*-F)TPPCI ¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl₃: δ 8.82(d, 8H) ring protons; 8.20 8.04(d, phenyl *o*-H); 7.21 7.15 (d, phenyl *m*-H) **Al(*p*-Cl)TPPCI** ¹H-nmr(ppm/TMS) in CDCl₃: δ 8.80(d, 8H) ring protons; 8.17 7.96(d, phenyl *o*-H); 7.17 7.10 (d, phenyl *m*-H).

K_m , V_{max} 의 측정. 올레핀 산화반응은 (1)과 같다.



반응 (1)에서 중요한 활성종은 A와 B로 나타낼 수 있으며 활성종 A는 착물과 산화제로부터 형성된 산화 착물이며 활성종 B는 A와 올레핀으로부터 생성된 종이다. 그런데 A와 B는 모두 불안정하여 정확한 구조 확인이 어렵다.¹¹ 생성물질(benzaldehyde, styrene oxide, acetophenone, phenylacetaldehyde)은 표준시료의 chromatogram과 비교함으로써 확인할 수 있었다. 반응 (1)에서 기질로 사용한 올레핀은 styrene과 (*p*-X)styrene(X=CH₃O, CH₃, Cl, Br)이었고, 산화제는 NaClO(5 mmol)이었다. 촉매산화반응의 속도측정에 사용된 기질의 농도는 0.5~2.5 mM이었고 촉매제인 착물의 농도는 1~9 μM 범위로 하여 촉매반응이 유사일차반응이 되도록 농도를 조절하였다. 50 ml schlenk tube에¹⁸ water circulator(Jeiotech-620)를 연결하여 온도를 25 °C로 조정하여 약 30분간 정제된 질소를 통과 시킨 후 48 hr 동안 반응시켰다. 생성물질은 표준물질(Aldrich)의 Gas chromatogram을 비교하여 확인하였으며, 수율 계산은 각 생성물에 대한 검정선을 기준으로 하였다. 이때 사용한 column은 60 m capillary polar column(Supelcowax-10)이었고, 검출기는 FID detector를 사용하였고, column 온도는 70 °C-150 °C까지 5 °C/1min으로 승온 시켰다. 기질의 전환율(conversion yield)은 식 (2)과 같이 계산하였다.

$$\text{conversion yield}(\%) = \frac{([S]_0 - [S]_t)}{[S]_0} \times 100 \quad (2)$$

[S]₀ = 기질의 초기 농도

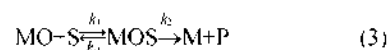
[S]_t = 반응 후 남은 기질농도

광투명 박막층 전극(OTTLE). 지지전해질인 TBAP 0.10 M이 포함된 CHCl₃ 10.00 용액 안에서 Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCI 1.00 μmol을 첨가하여 용해시킨 후 working electrode는 Pt 전극을, reference electrode인 Ag|Ag⁺, counter electrode인 Pt를 사용하였다. 이때 가전압 범위를 -1.5~1.5 V로 설정하고 0.1 V씩 차이를 두고 측정하였다. 이때 사용된 기기는 UV/Vis spectrophotometer인 HP8453과 순환전류 전압곡선기인 CV-50W(BAS)를 연결하여 측정하였다.

결과 및 고찰

K_m , V_{max} 의 결정

올레핀 산화반응 (1)에서 얻은 (*p*-CH₃)styrene의 전환율과 생성물의 선택율은 Table 1과 같다. Al(III)-porphyrin의 촉매활성을 조사하기 위해 착물(M)과 말단 산화제(NaClO)로부터 촉매 활성종인 oxo-metal(MO)이⁷ 먼저 형성되고, 이 MO와 기질(S) 사이에 반응중간체(MOS)가 형성된다. 반응중간체 MOS의 생성속도는 이 중간체가 생성물질(P)로 분해 되는 단계의 반응속도보다 일반적으로 더 빠르므로 중간체 MOS를 포함한 반응식은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.



기질 (S)에 의하여 MO가 포화 될 때 까지 초기속도 V는 $V = k_2 [\text{MOS}]$ 로 된다. 모든 MO가 S에 의하여 포화되면 MOS의 농도는 촉매계의 초기농도([MO]₀)와 같으므로 이때 초기속도는 최대속도 V_{max} 로 되어 $V_{max} = k_2 [\text{MOS}]_0$ 와 같이 나타낼 수 있다. 반응식 (3)에서 $k_1 \gg k_2$ 이므로 $k_1 [\text{MO}][\text{S}] = k_{-1} [\text{MOS}]$ 가 되고 또 $[\text{MO}] = [\text{MO}]_0 - [\text{MOS}]$ 이므로 평형상태에서 MOS의 농도 [MOS]는 식 (4)으로 된다.

$$[\text{MOS}] = \frac{[\text{MO}]_0 + [\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad (4)$$

식 (4)에서 K_m 은 k_{-1}/k_1 이므로 K_m 의 역수는 촉매반응 (1)에서 기질에 대한 촉매제의 친화력 정도를 나타낸

Table 1. Oxidation of (*p*-CH₃)styrene catalyzed by Al(III)-porphyrin complex with NaClO

Catalyst	Conversion (%)	Product		
		A(%) ^a	B(%) ^a	C(%) ^a
Al(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCL	4	22	38	40
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCL	6	19	39	42
TPPCL	10	19	40	41
(<i>p</i> -F)TPPCL	12	22	40	38
(<i>p</i> -Cl)TPPCL	15	16	43	41

experimental condition: (*p*-CH₃)styrene (1.85 mM) and catalyst (1 μM).

benzyltrimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol)dissolved in 4 mL of CH₂Cl₂, terminal oxidant(5 mmol) at 25 °C for 48 hrs.

a: selectivity in % A: benzaldehyde B: (*p*-CH₃)styrene oxide C: phenylacetaldehyde-acetophenone

다. $V=k_2[MOS]$, $V_{max}=k_2[MOS]t$ 및 식 (4)을 이용하면 식 (5)과 같은 초기속도(V)와 기질농도(S)간의 상관식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}[S]} \quad (5)$$

식 (5)을 보면 $V=1/2V_{max}$ 일 때 K_m 은 기질의 농도, $[S]_{1/2V_{max}}$ 와 같다. 정확한 K_m 값은 기질농도에 따라 측

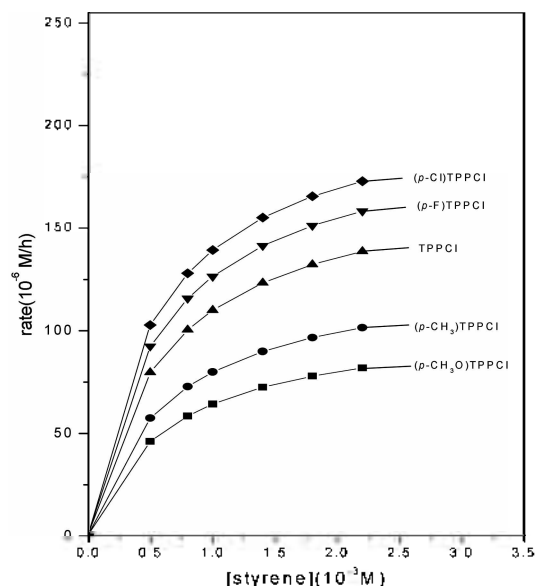


Fig. 1. The effect of substrate concentration on the initial rate catalyzed by Al(III)-porphyrins(3×10^{-6}).

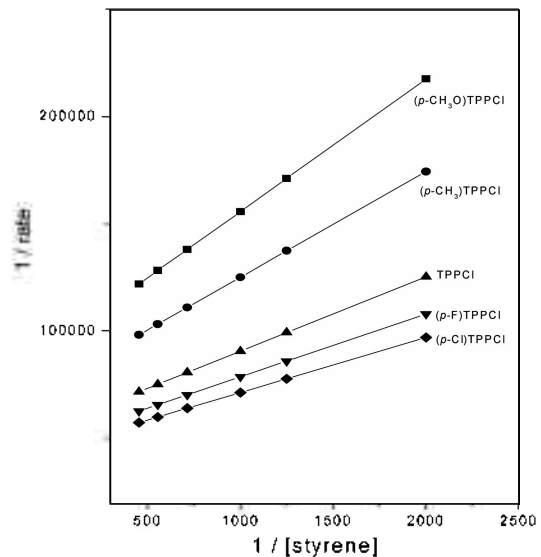


Fig. 2. Plot of rate⁻¹ vs [styrene]⁻¹ for oxidation of styrene catalyzed by Al(III)-porphyrins.

정한 초기속도를 식 (5)에 따라 V^{-1} vs $[S]^{-1}$ 을 도시하면 직선과 기울기로부터 V_{max} 와 함께 얻어진다. K_m 이 클수록 촉매제를 포화시키는데 더 많은 기질이 필요하며, 이것은 촉매제의 활성이 떨어지는 것을 의미한다.¹¹(Fig. 1, 2.)

Porphyrin의 치환기에 대한 K_m , V_{max} 의 영향

촉매제로 사용한 porphyrin의 리간드에는 4개의 phenyl기가 있으므로 치환기에 대한 4σ값¹⁹, p -CH₃O (-1.08) < p -CH₃ (-0.68) < H(0) < p -F(0.24) < p -Cl(0.92)의 증가 순서와 일치하여 V_{max} 값이 증가하고 K_m 값은 감소하였다(Table 2). K_m 값이 감소할수록 촉매제인 MO가 MOS로 되는데 더 적은 농도의 기질이 필요하므로, 주어진 촉매제에서 K_m 이 작으면 촉매제의 활성이 높아진다는 것을 의미한다. V_{max} 는 기질에 관계없이 모두 porphyrin치환기에 의존하고 있다는 것을 알 수 있다. porphyrin의 치환기가 전자 주개성에서 전자 받개성으로 바뀌면 porphyrin 주변에 전자 밀도가 감소하게 되고, 이에 따라 중심금속 주위에 전자 밀도가 감소한다. 전자 밀도가 감소할수록 착물의 촉매 활성종인 옥소착물(MO)이 기질인 올레핀의 친핵성 공격을 쉽게 받아서 중간체 MOS의 형성을 용이하게 한다. 그러면 MOS에서 MIP로 분해되는 단계

Table 2. Michaelis-Menten parameters for substituted styrene oxidation catalyzed by Al(III)-porphyrin complexes

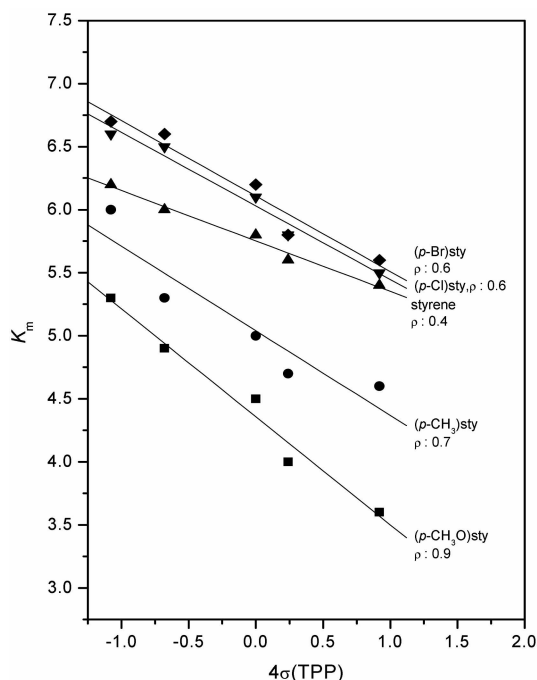
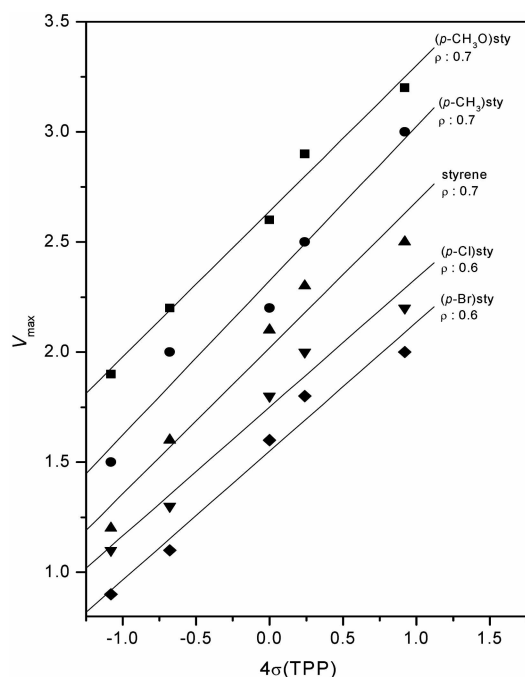
Catalyst	<i>(p</i> -CH ₃ O)-		<i>(p</i> -CH ₃)-		Styrene		<i>(p</i> -Cl)-		<i>(p</i> -Br)-	
	K_m	I_{max}	K_m	I_{max}	K_m	I_{max}	K_m	I_{max}	K_m	I_{max}
Al(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCL	5.3	1.9	6.0	1.5	6.2	1.2	6.6	1.1	6.7	0.9
<i>(p</i> -CH ₃)TPPCL	4.9	2.2	5.3	2.0	6.0	1.6	6.5	1.3	6.6	1.1
TPPCL	4.5	2.6	5.0	2.2	5.8	2.1	5.1	1.8	6.2	1.6
<i>(p</i> -F)TPPCL	4.0	2.9	4.7	2.5	5.6	2.3	5.8	2.0	5.8	1.8
<i>(p</i> -Cl)TPPCL	3.6	3.2	4.6	3.0	5.4	2.5	5.5	2.2	5.6	2.0

experimental condition: substrate(0.5-2.2 mM) and catalyst(3 μ M), treated with NaClO(1.85 mM) dissolved in 4 ml of CH₂Cl₂ at 25 $^{\circ}$ C.

Table 3. The Dependencies(ρ) of the K_m and I_{max} on the value of substituent porphyrin(4σ) against substrate

Substrate	$\rho(K_m)$	$\rho(I_{max})$
<i>(p</i> -CH ₃ O)styrene	0.9	0.7
<i>(p</i> -CH ₃)styrene	0.7	0.7
styrene	0.4	0.7
<i>(p</i> -Cl)styrene	0.6	0.6
<i>(p</i> -Br)styrene	0.6	0.6

가 용이하므로 I_{max} 값이 크게 되어 촉매 활성이 증가하게 된다. Table 3에 4σ 에 따른 MOS의 생성단계 K_m

Fig. 3. Porphyrin substituents effects on K_m for oxidation of substituted styrene catalyzed by Al(III)-porphyrins.Fig. 4. Porphyrin substituents effects on I_{max} for oxidation of substituted styrene catalyzed by Al(III)-porphyrins.

(k_1)과 분해단계 (k_2)의 의존도 (ρ)를 정량적으로 각각 비교하였다. 또한 Fig. 3, 4는 Table 3에 수록된 ρ 값을 K_m 과 I_{max} 를 4σ 에 따라 도시한 기울기로부터 얻었다. Al(III)-porphyrin 착물에서 치환기에 따른 K_m 과 I_{max} 의 의존도(ρ)는 기질에 관계없이 거의 비슷하였다. 즉, Al(III)-porphyrin을 촉매제로 사용할 때 반응(3)에서 중간체 MOS의 생성단계(k_1)과 분해단계(k_2)에 대한 착물의 치환기 효과는 거의 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그러므로 올레핀의 촉매 산화반응은 MOS로 된 복합체가 형성되는 단계와 이 복합체가 분해 되는 단계 즉 K_m 과 I_{max} 에 의해 지배되는 반응이다.

Table 4. The Dependencies (ρ) of the K_m and I_{max} on the value of substituent styrene (σ^+) against catalyst

Catalyst	$\rho (K_m)$	$\rho (I_{max})$
Al(<i>p</i> -CH ₃ O)TPPCl	0.7	0.7
(<i>p</i> -CH ₃)TPPCl	1.3	0.8
(<i>p</i> -H)TPPCl	0.9	0.7
(<i>p</i> -F)TPPCl	1.4	0.8
(<i>p</i> -Cl)TPPCl	1.5	0.9

Styrene 치환기에 대한 K_m , I_{max} 의 영향

styrene의 치환기에 따른 K_m , I_{max} 의 값을 Table 2에 수록하였다. styrene은 1개의 phenyl기가 있으므로 Okamoto-Brown식에 의하여 얻은 σ^+ 의 값은 $p\text{-Cl}(0) < p\text{-Cl}_3(-0.778) < p\text{-Cl}_2(-0.331) < H(0) < p\text{-Cl}(0.114) < p\text{-Br}(0.15)$ 순서로 증가한다.²⁰ styrene의 치환기의 σ^+ 값이 증가할수록 I_{max} 값은 감소하였고, K_m 값은 증가하였다 (Table 2). 즉, styrene치환기가 전자 주개성에서 받개성으로 갈수록 결합 친화력 $K_m(k_1)$ 은 증가하였고 분해되는 단계 $I_{max}(k_2)$ 는 감소하였다. 이러한 경향은 촉매 산화 반응에서 작물에 대한 기질의 반응성이 친핵성 성질을 나타내기 때문이다. 반응 (3)에서 작물의 촉매 활성을 지배하는 각 반응 단계 $K_m(k_1)$ 와 I_{max}

(k_2)의 치환기 의존도(ρ)를 Table 4에 나타냈다. Table 4에 수록된 값은 각 촉매제에서 얻은 styrene 유도체의 촉매 산화반응에 대한 K_m 과 I_{max} 를 σ^+ 에 따라 도시한 기울기로부터 얻었다. 주어진 Al(III)-porphyrin에서 styrene 치환기에 따른 K_m 과 I_{max} 의 반응의존도(ρ)는 MOS의 형성단계 ($K_m(k_1)$)와 분해단계 ($I_{max}(k_2)$)가 비슷하게 나타났다.

광투명박막충전극(OTTE)

촉매제의 중심금속이 전이금속일 때는 포르피린 링보다는 금속에서 산화-환원 상태가 변하므로 가해지는 산화환원전위에 따라 광투명박막충전극을 이용하면 흡수스펙트럼의 등흡광점에 따라 종의 종류를 예측할 수 있다.²¹ E. Montanari 등은 광투명박막충전극을 이용하여 활성중간체인 육소 금속 착이온($M=O^V$)에 포함된 금속이온의 산화 상태가 초기 착물에 비해 높다는 것을 흡수스펙트럼으로 확인한 바 있다.²² 하지만 촉매제의 중심금속이 Al(III)같은 비산화-환원성일때 전자전달은 포르피린리간드 자체인 π 결합에서 일어난다. 그러므로 활성중간체인 육소착이온이 높은 산화상태인 +5가가 되는 전이금속의 전자전달과는 다르게 일어나리라 예측 할 수 있다.

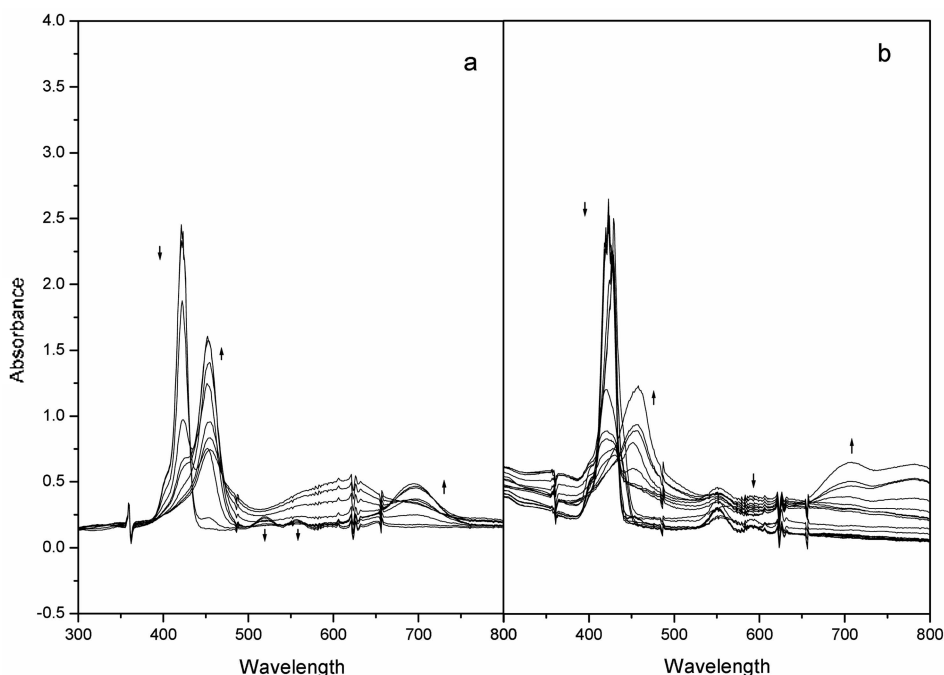
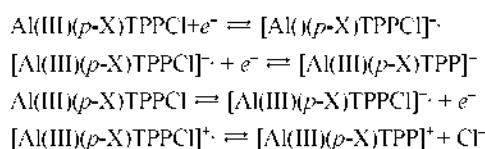


Fig. 5. Thin-layer spectra of the first oxidation product of (a) (*p*-CH₃O)TPP³ and (b) Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCl in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP.

Al(III)(*p*-X)TPPCI(X=CH₃O, CH₃, H, F, Cl)에서 순 환전류 전압곡선기를 통해 산화-환원을 측정 하였을 때 가능한 전자전달 메카니즘은 다음과 같이 예측할 수 있다.²¹



Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCI에서 광부명박막층전극장치를 이용하여 산화-환원 전위상태의 흡수스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 일전자에 대한 산화 전위상태의 포르피린리간드 흡수스펙트럼이다. 산화전위가 가해질 때 포르피린리간드 링 안에서 전자전달이 일어나므로 흡수스펙트럼에서는 장파장쪽으로 이동이 일어남을 알 수 있다. 포르피린의 등흡광점이 두개이므로 (*p*-CH₃O)TPP와 [(*p*-CH₃O)TPP]⁺ 중임을 알 수 있다.²⁵ (b)의 경우도 Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCI에서 전자하 나가 산화되면 Al(III)산화상태는 변하지 않고 포르피린 링 내부에서 산화가 일어난다. 그래서 [Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCI]⁺ 라디칼로 존재한다. 그러므로 등흡광점이 2개인 것으로 보아 Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCI와 [Al(III)(*p*-CH₃O)TPPCI]⁺ 라디칼로 존재하리라 생각된다. 그러므로 NaClO를 산화제로 사용하는 올레핀 산화 반응일 때 촉매 활성종은 M=O^V종이 아닌 M^{III}-O-Cl종이 생성된다는 것을 예상할 수 있다. 하지만 촉매 활성종을 확인하기 위해서는 여러 가지 다양한 실험을 병행하여 정확한 결정을 하여야 하며, 아직은 실험 중에 있다.

결 론

촉매제가 Al(III)-porphyrin일때 porphyrin 치환기와 styrene 치환기 효과에 따른 메카니즘 영향은 $K_m(k_1)$ 과 $I_{max}(k_2)$ 의 반응 의존도(ρ)에서 비슷하므로 MOS로 형성되는 단계(결합 친화력(k_1))와 분해 되는 단계(초기 최대 속도(k_2)) 즉, K_m 과 I_{max} 에 의하여 지배되는 반응이라고 생각되어진다. 또한 촉매 활성종 형성시 전이금속 일 때의 M=O^V보다는 M^{III}-O-Cl종이 생성된다는 것을 예측할 수 있다.

본 연구는 2005년도 대전대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*; Wiley Interscience: New York, U. S. A., 1986; p 305.
2. Vogtle, F.; Weber, E. *Host Guest Complex Chemistry: Macrocycles*; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany., 1985; p 321.
3. Barton, D. H. R.; Martell, A. E.; Sawyer, D. T. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*; Plenum Press: New York and London, U. S. A., 1993; p 115.
4. Watanabe, Y. *J. Bio. Inorg. Chem. Commentary*, **2001**, 6, 846.
5. Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
6. Meunier, B.; Carvalho, M.; Bortolini, O.; Momenteau, M. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 161.
7. Razenberg, J. A.; Nolte, R. J.; Drenth, W. M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 789.
8. Bortolini, O.; Meunier, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1364.
9. Nam, W.; Valentine, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 658.
10. Ostovic, D.; Bruce, T. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 4977.
11. Bressan, M.; Morvillo, A. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 950.
12. Lineweaver, J.; Burk, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 658.
13. Paulson, S.C.; Elliott, C.M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1711.
14. Perrin, D. D.; Armago, W. L. F. *In Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1988; p 121.
15. Kim, J. B.; Leonard, J. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 88, 3986.
16. Harriman, B. Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* **1982**, 78, 2727.
17. Harriman, B. Y.; Osborne, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, 79, 765.
18. Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The Manipulation of Air-sensitive Compounds: A Wiley-Interscience Publication*; New York, U.S.A., 1986; p 30.
19. McDaniel, D. H.; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 420.
20. Jaffe, H. H. *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191.
21. Kadish, K. M.; Cocolios, B. B.; Comillon, J. L.; Tabard, A.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4521.
22. Montanari, F.; Casella, L. *Metalloporphyrins catalyzed oxidations*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands., 1994; p 149.
23. Fuhrhop, J. H.; Kadish, K. M.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5140.