
碩士學位論文

(Salen)Mn(III) 錯物을 觸媒로 利用한
Alcohol의 酸化反應에 關한 研究

指導教授 李 南 昊



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

吳 琪 萬

1998年 8月

(Salen)Mn(III) 錯物을 觸媒로 利用한
Alcohol의 酸化反應에 關한 研究

指導教授 李 南 昊

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

1998年 6月 日

濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻

吳 琪 萬



吳琪萬의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

1998년 8月 日

審査委員長 _____ 印

審査委員 _____ 印

審査委員 _____ 印

국문요약

알코올의 산화는 유기합성에서 매우 중요한 화학반응으로, 지금까지 많은 연구가 이루어져 왔다. 유기화합물의 합성에서는 다양한 형태의 산화과정이 요구되고 있고, 따라서, 아직도 좀더 선택적이고 실용적인 산화방법의 개발이 꾸준히 요구되고 있다. 현재까지의 산화제로는 금속-옥소(M-O) 형태의 금속산화물이 주된 부류를 형성하고 있다.

(살렌)망간(III) 착물은 올레핀의 에폭시화반응에 이용된 이래 많은 관심이 모아지고 있다. 특히 만들기 쉽고 다루기 쉬운 장점 때문에 더욱 큰 관심을 갖게 된다. 이러한 (살렌)망간 착물은 산화제인 NaOCl과의 반응으로 망간-옥소(Mn-O)의 중간체를 형성한다고 알려져 있다. 본 연구실에서는 이러한 망간-옥소(Mn-O)를 활용하여 여러 가지 산화반응을 개발하고 있다. 그 과정의 하나로 알코올의 산화반응을 개발하고자 하였다.

차아염소산나트륨(NaOCl)을 산화제로 이용하고, 본 실험실에서 개발한 (살렌)망간(III) 착체를 촉매로 이용한 결과 여러 가지 알코올이 산화됨을 알 수 있었다. 특히, 0 °C에서 4-8 당량의 산화제를 이용한 경우, 2차 알코올이 매우 높은 수율로 산화됨을 발견하였다. 1차 알코올의 경우는 전반적으로 반응성이 떨어지고, 소량의 카르복시산이 부산물로 얻어짐을 관찰하였다.

본 연구에서 이용된 NaOCl은 가정에서 흔히 사용하는 표백제로서, 값이 싸고 다루기 쉬운 산화제이다. 특히, 부산물로 NaCl만이 얻어지는, 환경에 대한 피해가 매우 작은 산화제라 할 수 있다. 또한, 사용된 촉매인 (살렌)망간(III) 착물은 합성이 용이하고 다루기 쉬운 장점이 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서 개발한 산화방법은 유기합성에서 유용하게 이용되리라 기대한다.

목 차

국문요약	i
표차례	iii
그림차례	iv
I. 序論	1
II. 結果 및 考察	5
1. 촉매合成	5
2. alcohol의 종류에 따른 산화반응	7
3. 반응 메카니즘	11
III. 實驗	13
1. 일반적인 방법	13
2. (salen)Mn(III)촉매 합성	13
3. NaOCl 완충용액의 제조	16
1) pH 11.3 NaOCl의 제조	16
2) pH 10.0 완충용액의 제조	16
4. NaOCl의 농도(Cl %) 결정	16
5. 산화반응의 예; 4-t-butylcyclohexanol의 산화	17
6. GC/MS Spectrum	18
IV. 結論	21
V. 參考文獻	22
Summary	23

<표 차 례>

표 1. benzylic 2차 알코올의 산화	7
표 2. propargyl 2차 알코올의 산화	8
표 3. 2차 포화 알코올의 산화	9
표 4. 1차 알코올의 산화	10



<그림차례>

그림 1. 알코올의 산화반응의 예	1
그림 2. 벤질 위치의 산화반응	2
그림 3. 벤질 위치 산화반응 메카니즘	3
그림 4. (salen)Mn(III) 착제의 합성 경로	5
그림 5. (salen)Mn(III) 착제의 3차원적 구조	6
그림 6. 알코올의 산화반응 메카니즘	12
그림 7. (salen)Mn(III) 촉매의 합성	13
그림 8. (salen)Mn(III) complex 1의 Mass Spectrum	15
그림 9. 1-Octen-3-one의 GC/MS Spectrum	18
그림 10. Decanal의 GC/MS Spectrum	18
그림 11. 4-Deuteriophenylcyclopropylketone GC/MS Spectrum	19
그림 12. Decanoic acid의 GC/MS Spectrum	19
그림 13. Norboneon의 GC/MS Spectrum	20
그림 14. 1-octyn-3-ol의 GC/MS Spectrum	20

I. 序 論

산화반응(oxidation)은 자연계에서 진행되는 가장 일반적인 화학반응이다. 지구상에는 산소를 이용한 여러 가지 형태의 산화반응이 진행되고 있다. 지표상의 많은 금속 원소들은 산소와 반응하여 안정된 금속 산화물의 형태로 존재하고 있다. 인간은 음식물의 산화반응을 이용하여 대사하며 열량을 얻고 생명을 유지하고 있다. 우리의 일상생활에서는 화석 연료들의 산화반응을 이용하여 열량을 확보하여 에너지로 활용하고 있다. 이처럼 산화반응은 자연계의 질서 및 인간의 삶을 지탱하는 근본을 이루고 있다.

유기화학에 있어서도 산화반응은 오래 전부터 연구되어 왔다. 그 중에서도 알코올의 산화는 가장 잘 알려진 부분이다. 알코올(alcohol)은 산화되어 카르보닐화합물(carbonyl compound)로 변화된다. 1차 알코올의 경우, 반응조건에 따라, 알데히드(aldehyde) 혹은 카르복시산(carboxylic acid)으로 산화된다. 2차 알코올의 경우에는 케톤(ketone)이 생성되며, 3차 알코올은 일반적으로 산화되지 않는다. 이러한 산화반응의 산화제로는 대표적으로 KMnO_4 , MnO_2 , CrO_3 , K_2CrO_7 등의 고배위(high valent) 금속산화물이 오래 전부터 이용되어 왔다(그림 1).

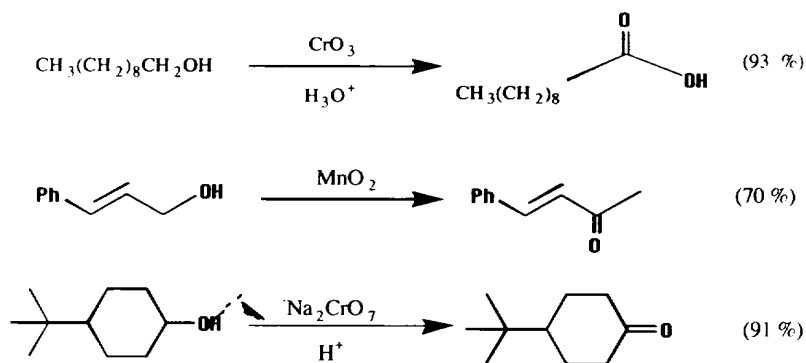


그림 1. 알코올의 산화반응의 예

이들은 각각 Mn(VII), Mn(IV), Cr(VI) 형태의 높은 산화수를 갖고 있다.¹⁾ 또한 이들은 금속-옥소(metal-oxo, M=O) 형태의 분자구조를 갖고 있다. 기술적으로 이러한 산화제는 알코올에 대하여 최소한 1당량 이상의 양을 사용하여야 한다. 따라서 대량의 물질의 산화가 요구되는 경우, 많은 양의 금속부산물에 반응 후 남아있게 되어 공해 문제를 유발하고 금속오염원의 폐기 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법으로 금속 착제를 촉매량만 사용하고 당량의 산화제로는 사용이 편리하고 값이 싸며 공해 문제를 덜 유발시키는 물질을 이용하는 산화방법의 개발에 많은 관심이 대두되고 있다.

최근, 본 연구실에서는 벤질 위치의 탄화수소를 카르보닐기로 산화시키는 실용적인 방법을 개발하였다.²⁾ 이 방법에서는 (살렌)망간(III) 착제를 촉매(8 mol %)로 사용하고, 가정에서 표백제로 사용하는 차아염소산나트륨(NaOCl) 수용액을 당량의 산화제로 이용하였다(그림 2).

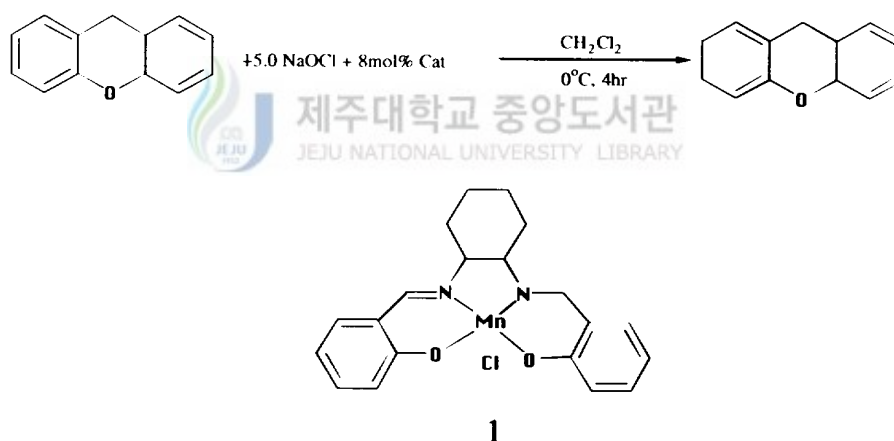


그림 2. 벤질 위치의 산화반응

이 반응의 메카니즘을 살펴보면, 반응과정에 알코올이 생성되고 있다고 생각된다 (그림 3). (살렌)망간과 NaOCl이 반응하여 망간-옥소(Mn=O)가 생성되

고, 망간-옥소(Mn-O)는 탄화수소(RH)를 알코올(ROH)로 산화시킨다. 이 때 얻어진 알코올은 다시 한번 Mn-O에 의하여 산화되어 ketone이 된다고 여겨진다.³⁾

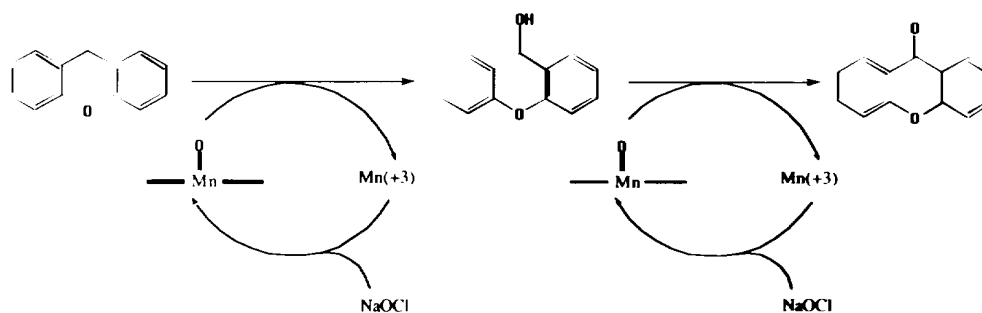


그림 3. 벤질 위치 산화반응 메카니즘

그림 3의 메카니즘은 알코올이 기질(substrate)로 이용되는 새로운 산화반응의 가능성을 제시하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 알코올의 새로운 산화반응으로 그림 3의 반응조건을 검토하기로 하였다. 이 방법이 효과적으로 이용될 경우 기존의 방법들에 비하여 다음과 같은 장점이 있다.

첫째, 실용적인 산화방법이 될 수 있다. 살렌-망간(III) 착제를 촉매량만 이용함으로써, 금속부산물에 의한 환경 오염적인 문제가 해결된다. 특히, 사용되는 (살렌)망간(III) 착제는 합성이 용이하고, 공기 및 물에 안정하여 다루기 쉽다.

둘째, 경제적인 산화방법이 될 수 있다. 당량의 산화제로 이용하는 NaOCl 수용액은 가정에서 손쉽게 이용하는 표백제이다. 값이 싸며 다루기가 쉬운 장점이 있다. 또한 비교적 공해 문제를 덜 유발시키는 화학물질이라 할 수 있다.

셋째, 매우 온화한 조건에서 반응을 진행시킬 수 있다. CH₂Cl₂를

co-solvent로 이용하고 0℃에서 짧은 시간 내에(4시간) 반응이 진행됨으로써 효율적인 합성방법이 되고 있다.



II. 結果 및 考察

1. 觸媒合成

촉매는 (salen)Mn(III) 착제 합성에 관한 Jacobsen의 방법을⁴⁾ 원용하여 합성하였으며, 실험과정 중에 별다른 문제점은 없었다. Jacobsen 촉매와도 달리 반응 용액상에 용해도가 낮아서, 난용성 고체를 단순히 여과함으로써 쉽게 얻을 수 있었다.

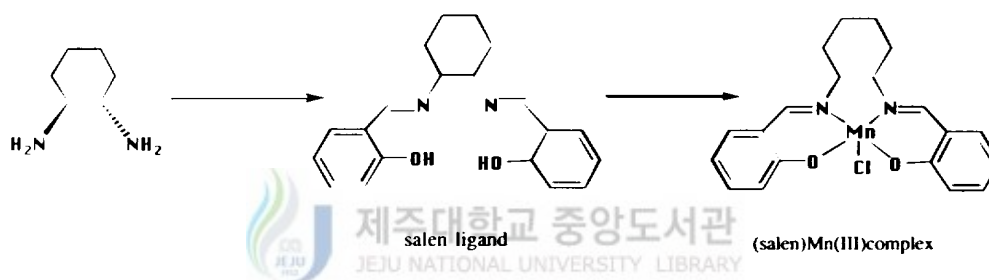


그림 4. (salen)Mn(III) 착제의 합성 경로

합성된 (salen)Mn(III) 착제의 3차원적 구조를 컴퓨터 simulation을 이용하여 그림 5에 나타내었다.

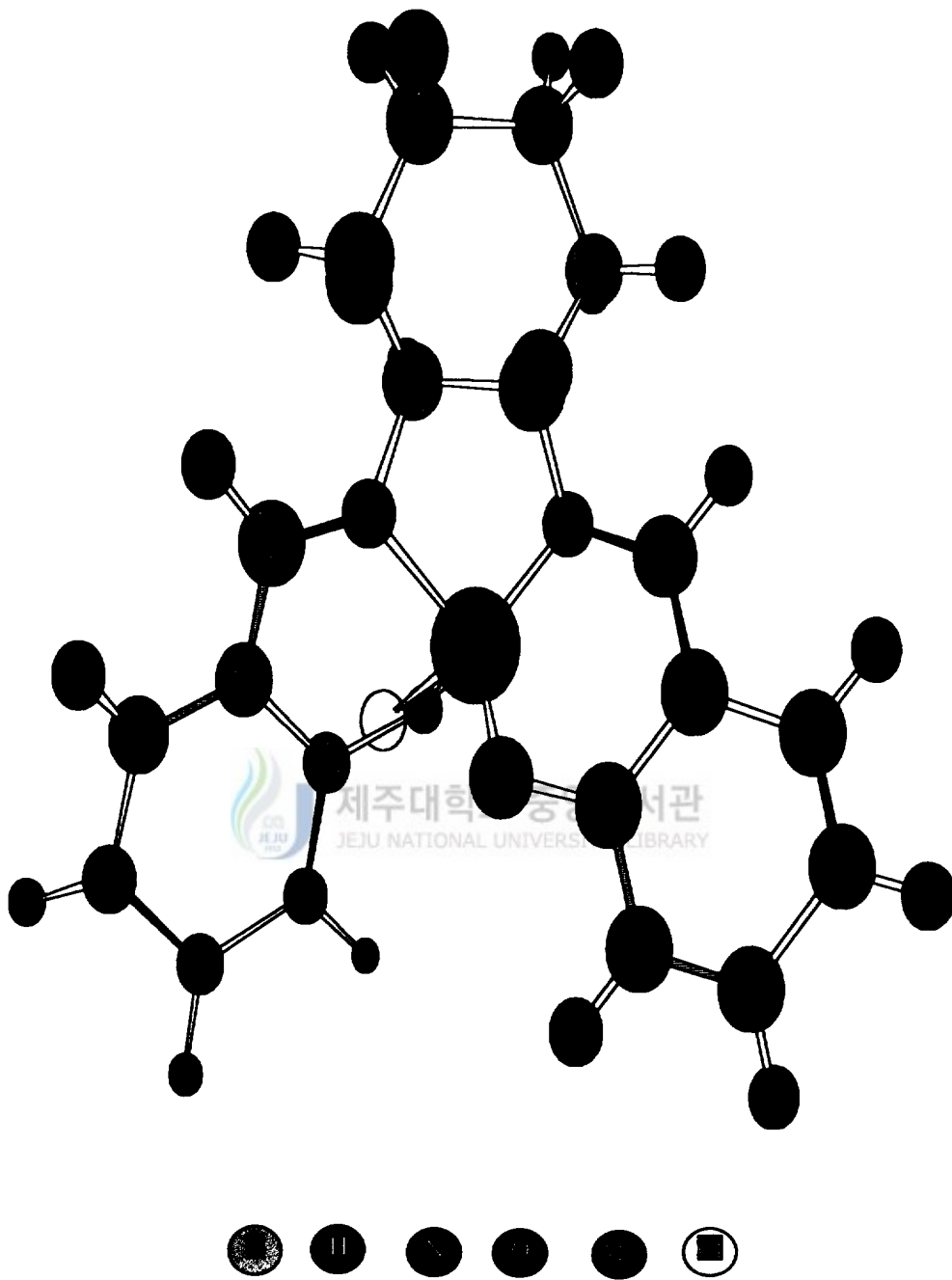






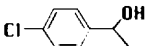
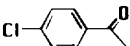
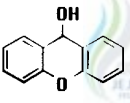
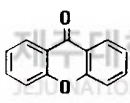


그림 5. (salen)Mn(III) 착체의 3차원적 구조

2. alcohol의 종류에 따른 산화반응

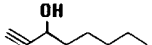
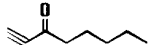
표 1. benzylic 2차 알코올의 산화

Entry	Alcohol	Product	Conversion (%)	Isolated Yield (%)
1			100	91
2			100	96
3			100	90
4			91	71
5			100	85

본 연구에서 알코올의 산화반응은, 벤질 위치 C-H의 산화반응에 이용된 반응조건을 원용하여 진행되었다. 즉, 이 반응은 8 mol % (살렌)망간 1을 촉매로 사용하고, 5당량의 표백제(NaOCl 수용액)를 산화제로 이용하여 CH₂Cl₂ 용매 하, 0°C에서 4시간 교반하여 진행되었다. 이러한 반응조건 하에서 여러 가지 알코올의 반응성을 종류별로 검토하였다. 우선 benzylic alcohol은 1-phenyl ethanol, α -cyclopropylbenzyl alcohol, benzhydrol, 4-chlorophenyl alcohol, 9-hydroxyxanthene이며, 표 1의 entry 1에서 5까지 차례로 나열되어 있다. 이러한 benzylic 2차 알코올은 주어진 반응조건 하에서 매우 깨끗하게 keton으로 산

화되었으며, 본 연구의 산화반응 조건에서 가장 좋은 기질로 생각된다. 특히 entry 2의 α -cyclopropylbenzyl alcohol의 경우, 메카니즘적으로 cyclopropyl 기의 개열(opening)등에 대한 가능성도 있으나, 우려되는 고리개열생성물(ring opened product)은 전혀 검출되지 않았다. 따라서, benzylic 2차 알코올의 경우는 기존의 산화방법 등과 비교하여도 손색이 없는 우수한 산화반응이 진행되고 있다고 판단되었다.

표 2. propargyl 2차 알코올의 산화

Entry	Alcohol	Product	Conversion (%)	GC yield (%)
1			100	92

propargyl 2차 알코올의 반응성은 1-octyn-3-ol을 대상으로 하여 검토되었으며, 그 결과는 표2에 따로 정리하였다. 주어진 반응조건에서 원하는 생성물인 1-octyn-3-one을 92%의 수율을 얻을 수 있었고, 탄소-탄소 3중 결합은 주어진 조건하에서 산화되거나 변형되지 않고 있다. 따라서, 본 반응은 2차 benzylic alcohol과 더불어 propargyl alcohol의 산화반응에도 매우 유용하게 이용되리라 생각한다.

표 3. 2차 포화 알코올의 산화반응

Entry	Alcohol	Product	Conversion (%)	GC yield (%) (Isolated yield) (%)
1			65 ^a 93 ^b	87
2			87 ^a 100 ^b	(96)
3			64 ^b	Not Determined

^a 5 equiv of NaOCl was used,

^b 10 equiv of NaOCl was used.

2차 포화 알코올의 산화반응은 2-octanol, 4-^tbutylcyclohexanol 및 norborneol을 기질로 하여 검토되었으며, 그 결과는 표 3에 요약하였다. 포화 알코올은 예상대로 benzyl 및 propargyl alcohol에 비하여 반응성이 낮은 결과를 얻었다. 예를 들면, 2-octanol 및 4-^tbutylcyclohexanol의 경우, 주어진 반응조건 (5당량의 NaOCl 사용)에서, 각각 65 및 87%의 conversion(전환)을 나타내고 있다. 반응성이 낮은 알코올의 산화효율을 향상시키기 위하여 여러 가지 실험을 시도하였다. 즉, 용매의 변화, 온도조건의 변화, 촉매량의 변화, 첨가제 (4-phenylpyridine N-oxide 및 imidazole)의 이용, 산화제의 당량 조정 등의 조건을 검토하였다. 이러한 실험조건 중에서 산화제의 양을 증가시키는 반응조건의 변화를 통하여 가장 효율적인 결과를 얻을 수 있었다. 즉, 10당량의 NaOCl을 사용함으로써 2-octanol, 4-^tbutylcyclohexanol 및 norborneol을 각각 93, 100,

및 64%의 conversion으로 반응을 진행시킬 수 있었으며, 유사한 수율을 얻을 수 있었다. 산화제의 양이 반응의 속도를 결정하는 데 중요한 요소가 된다는 사실은, 본 실험과 같은 서로 섞이지 않는 2상(biphasic) 시스템에서 자주 나타나는 현상이다. 즉, biphasic system인 본 실험의 경우, 수용액 층에 존재하는 산화제(HOCl)가 유기물 층에 전이되어 망간 촉매와 반응하여 망간-옥소가 되는 단계가 속도결정단계라고 파악된다. 일단 한 번 생성된 망간-옥소는 매우 반응성이 빠르다. 따라서 망간-옥소의 생성량이 반응속도에 직접 관여하며, 망간-옥소의 생성량은 HOCl이 얼마나 많이 유기층에 존재할 수 있는지에 따라 달라진다고 생각된다. 따라서, 산화제의 당량의 증가는 그만큼 반응속도의 증가를 가져올 수 있는 것이다. 본 실험에서는 촉매량의 증가에 따른 반응 결과를 추적하였으나 만족할 만한 결과는 얻지 못하였다. 그 이유는 일정한 시간이 지나면 산화제는 반응조건 하에서 분해되어 버린다고 여겨진다. 따라서, 촉매가 분해되기 이전에 반응을 효율적으로 진행시키는 것이 더욱 효과적이라고 생각된다.

표 4. 1차 알코올의 산화

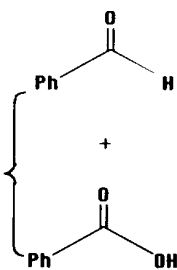
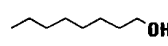
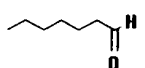
Entry	Alcohol	Product	Conversion (%)	GC yield (%)
1	PhCH ₂ OH	 Benzaldehyde + Benzoic acid	91	52 ~ 4
2			44	27

표 4에서 보여지는 바와 같이, 1차 알코올의 산화는 매우 비효율적으로 진행되고 있다. 예를 들면, benzyl alcohol의 경우 benzaldehyde가 52%의 수율로 얻어졌다. 또한 소량(5% 정도)의 benzoic acid가 부생성물로 얻어지시, 생성된 aldehyde가 부분적으로 다시 산화되고 있음을 알 수 있었다. 1-decanol의 경우도 유사한 결과를 얻었다. 즉, 소량의 decanoic acid가 GC 상에서 검출되었으며, decanal이 44%의 수율로 얻어졌다. 산화제의 양을 증가시켜 반응을 진행시켜 보았으나, 반응의 결과가 크게 개선되지는 않았다. 이러한 결과는 1차 알코올의 낮은 반응성에서 기인한다고 생각된다. 1차 알코올의 반응성이 낮은 이유는 hydroxy group이 연결된 C-H의 전자 밀도가 2차 알코올의 경우에 비하여 낮음에서 그 원인을 찾을 수 있다. 또한 반응 중에 얻어진 aldehyde가 촉매의 활성을 급격히 저하시키지 않나 하는 의구심이 생긴다. 이에 대한 자세한 이유는 앞으로 더욱 연구되어야 하리라 생각된다.

3. 반응 메카니즘

산화반응에 대한 메카니즘을 그림 6에 제시하였다. 이 반응은 산화의 활성인자(active component)로 망간-옥소(Mn=O) 착제가 이용되고 있을 것이다. +5가 망간 산화수를 갖는 옥소 중간체는 유사한 산화반응인 에폭시화 반응에서 이미 제시된 바 있으며,⁷⁾ 이러한 개념은 폭넓게 받아들여지고 있다. 망간-옥소는 친전자적(electrophilic) 성질을 가지고 있어서, 비교적 전자가 풍부한, -OH가 인접한 C-H를 공격하여, 탄소 라디칼 및 Mn(IV)-OH를 형성하게 된다. 형성된 Mn-OH의 -OH는 매우 빠른 속도로 탄소 라디칼로 rebound되고, 수화물과 망간(III)가 얻어진다. 이 때, 수화물은 가수분해되어 생성물인 카르보닐 화합물이 형성되고, 망간(III) 착제는 촉매로 다시 이용된다. 이러한 메카니즘은 현재까지의 실험결과를 토대로 하여 제시된 하나의 모델일 뿐이며, 좀 더 자세한 반응과정은 앞으로 연구되어야 할 것이다.

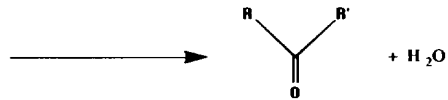
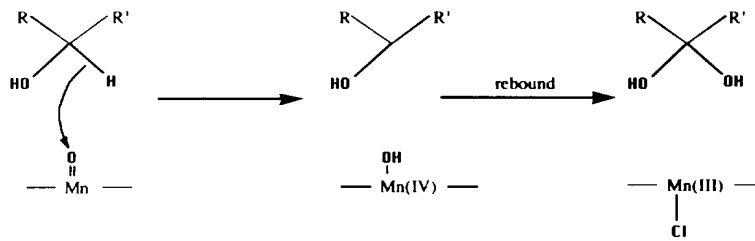
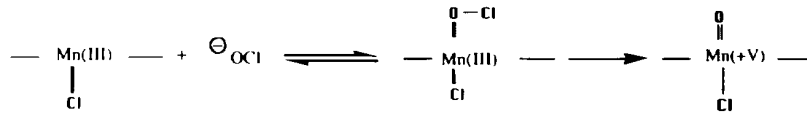


그림 6. 알코올의 산화반응 메카니즘

III. 實 驗

1. 일반적인 방법

촉매로 사용한 (salen)Mn(III) complex는 본 실험실에서 합성하였고, 산화 반응에 사용한 기질(substrate)들은 Aldrich사 제품을 사용하였다. Thin-Layer Chromatography(TLC)는 E. Merck사 제품의 precoated silica gel aluminium sheet(두께 ; Silica Gel 60F-254, 0.2mm)를 사용하였다. TLC상에서 분리된 물질들을 확인하기 위해 UV lamp 사용하거나 혹은 Visualizing agent를 침적시킨 후 plate를 dry gun을 이용하여 건조시켰다. Visualizing agent는 3% KMnO₄, 20% K₂CO₃, 그리고 0.25% NaOH을 혼합한 수용액을 사용하였다. GC(Gas Chromatography)는 영린 600D 모델에 nonpolar column (HP-5)을 장착하여 사용하였고, GC 온도 program은 100℃에서 4분, 분당 10℃씩 상승시켜 210℃에서 5분이 되도록 setting하였다. GC-MSD는 HP-5 capillary column이 장착된 HP 5972A를 사용하였다.

2. (salen)Mn(III)촉매 합성

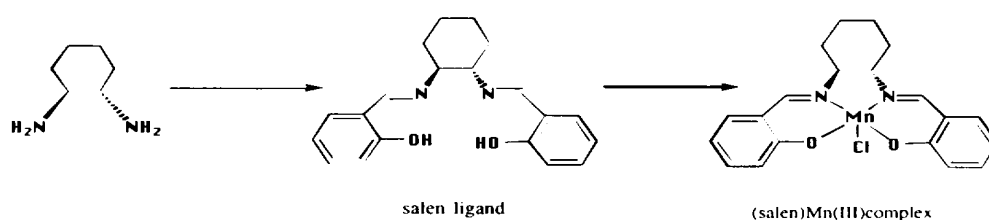


그림 7. (salen)Mn(III) 촉매의 합성

Round bottom flask에 (+) *trans*-1,2-diaminocyclohexane (Aldrich, 2.85g, 0.025mol), salicylaldehyde (Aldrich, 6.71g, 0.055mol)를 넣고 Ethanol 150mL 가한 후 reflux condenser 연결시킨 후 oil bath에서 80℃를 유지하면서 50분 동안 교반 하면서 반응시킨다. 반응이 종료된 후 실온에서 냉각시켜 얻은 고체를 suction flask를 이용하여 약 30mL의 ethanol로 세척하면서 여과시킨 후 vacuum하에서 건조시킨다. 노란색의 Salen ligand(6.25g; yield 77.64%)를 얻었다.

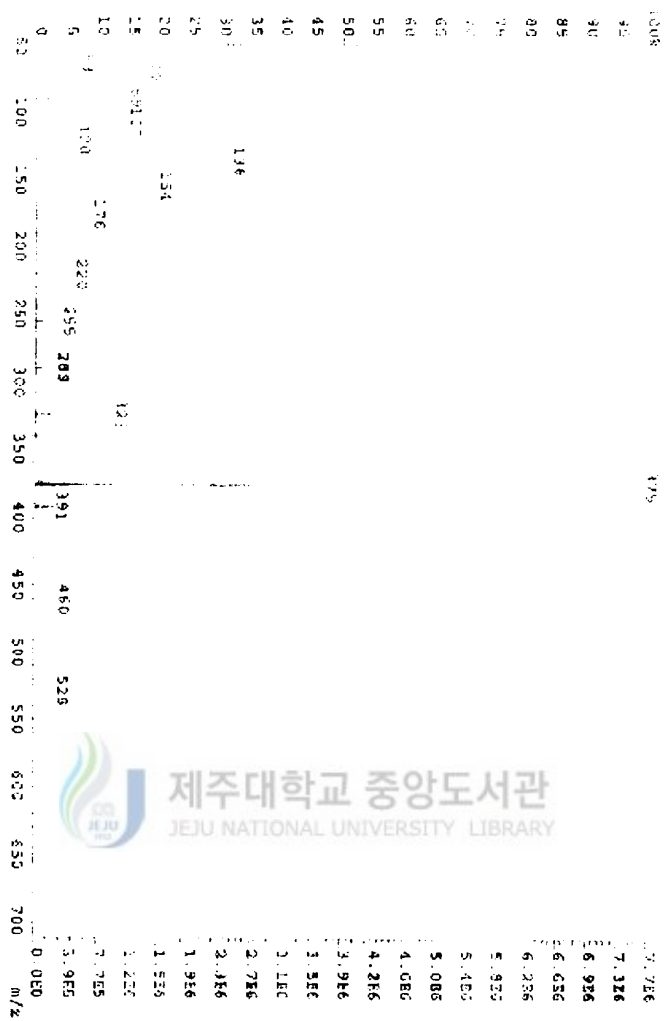
Three-necked flask에 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 11.4g(46.6mmol)과 ethanol 109mL를 넣고, toluene 46mL에 녹인 salen ligand 5.0g(15.5mmol)를 addition funnel을 이용하여 20~30분간에 걸쳐 천천히 가한다. 이 mixture를 80~85℃에서 reflux시키고, 1 시간 동안 Air bubbling한 다음 saturated NaCl (brine solution)를 17mL 가하고 교반하면서 실온에서 냉각시켜, H₂O 50mL 가하여 20분간 교반한다. 반응이 완전히 끝난 후 sintered glass로 혼합물을 여과하면 갈색의 고체를 얻을 수 있는데, 이 고체 물질을 H₂O 50mL와 Toluene 30mL로 세척한다. 이렇게 얻어진 고체 물질(축매)을 진공 건조시켜서 5.46g(yield 85.48%)의 생성물을 얻었다. 그림 8은 (salen)Mn(III) 착제의 Mass Spectrum을 나타내었다.

Brown Powder ; MS(Low Resolution) : 375 (M-Cl)⁺; 원소분석

calcd for C₂₀H₂₀N₂O₂MnCl : C, 58.47% ; H, 4.87% ; N, 6.82% ; O, 7.79% ;

Mn, 13.40% ; Cl, 8.65%.

found : C, 58.15% ; H, 4.87% ; N, 6.60%.




제주대학교 중앙도서관
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

그림 8. (salen)Mn(III) complex 1의 Mass Spectrum

3. NaOCl 완충용액의 제조

1) pH 11.3 NaOCl의 제조

NaOCl 100mL와 0.05M Na_2HPO_4 용액 40mL를 혼합하여 pH가 11.3이 되도록 소량의 1M NaOH를 가하여 보정한다. 본 실험에서 측정된 pH는 11.42가 되어서 보정을 하지 않았다.

2) pH 10.0 완충용액의 제조

1)의 방법과 동일하게 한 후 1N HCl을 가하여 pH 10.0이 되게한다. 본 실험에서는 1N HCl 13mL을 가했을 때 pH 10.02가 되었다.

4. NaOCl의 농도(Cl %) 결정

Cl의 농도 결정은 식품첨가물공전⁶⁾에 제시된 방법으로 다음과 같은 과정에 의하여 측정 분석하였다.

- ① sample(NaOCl solution, house bleach) 3.0g 정칭한다.
- ② H_2O 50mL와 KI 2.0g, CH_3COOH 10mL을 가한다.
- ③ 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준용액으로 적정한다.(종말점 : 황적색에서 무색)

이때, 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1mL는 3.546mg Cl에 해당하므로, 다음과 같은 결과를 얻었다.

◆ 완충용액 1) Cl % : 적정치 → 29.6mL

$$\text{Cl \%} = 29.6\text{mL} \times 3.546\text{mg}/3\text{g} \times 100 = 3.5 \%$$

◆ 완충용액 2) Cl % : 적정치 → 26.8mL

$$\text{Cl \%} = 26.8\text{mL} \times 3.546\text{mg}/3\text{g} \times 100 = 3.2 \%$$

◆ NaOCl 원액의 Cl % : 적정치 → 39.1mL

$$\text{Cl \%} = 39.1\text{mL} \times 3.546\text{mg}/3\text{g} \times 100 = 4.6 \%$$

5. 산화반응의 예; 4-*t*-buthylcyclohexanol의 산화



그림 9는 실제로 실시한 실험과정으로, 4-*t*-buthylcyclohexanol 78 mg(0.5 mmol)과 산화제(NaOCl ; 5당량), 2,500 mg(2.5 mmol), (salen)Mn(III) 17mg(0.04mmol)를 vial에 넣고 CH₂Cl₂ 1.5 mL를 가한 후 마개를 막은 후 0°C 하에서 4시간 동안 반응시킨다.

반응 종료 후 소량의 물(또는 brine)과 Ether를 가하여 층을 분리한 후 상층부(Ether층)를 채취하여 TLC를 이용하여 출발물질과 생성물질을 확인한다. Ether 층에 product가 있으므로 이를 GC상에서 분석하여 전환(conversion)된 양과 GC Yield를 알아낸다. 수율(Crude Yield)은 flash column을 통하여 생성물을 분리한 후 용액을 감압 농축 후 계산하였다.

6. GC/MS Spectrum

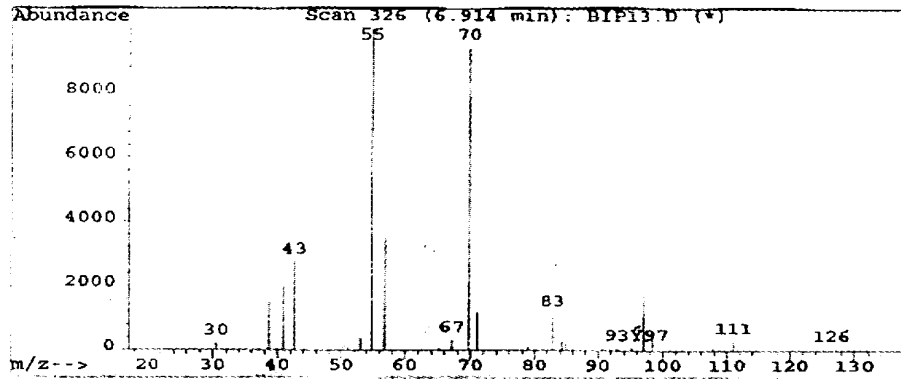


그림 9. 1-Octen-3-one의 GC/MS Spectrum

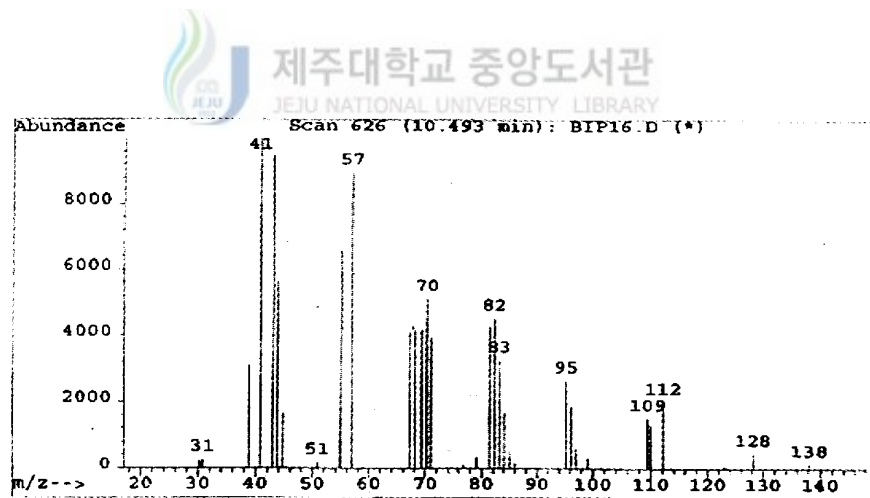


그림 10. Decanal의 GC/MS Spectrum

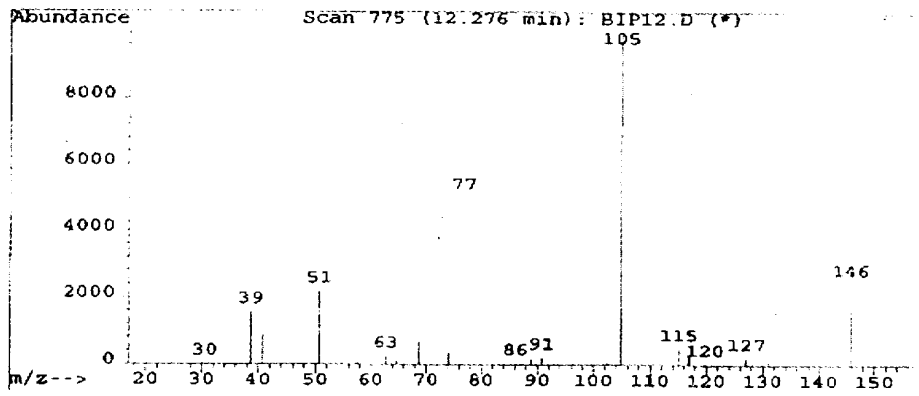


그림 11. 4-Deuteriophenylcyclopropylketone GC/MS Spectrum

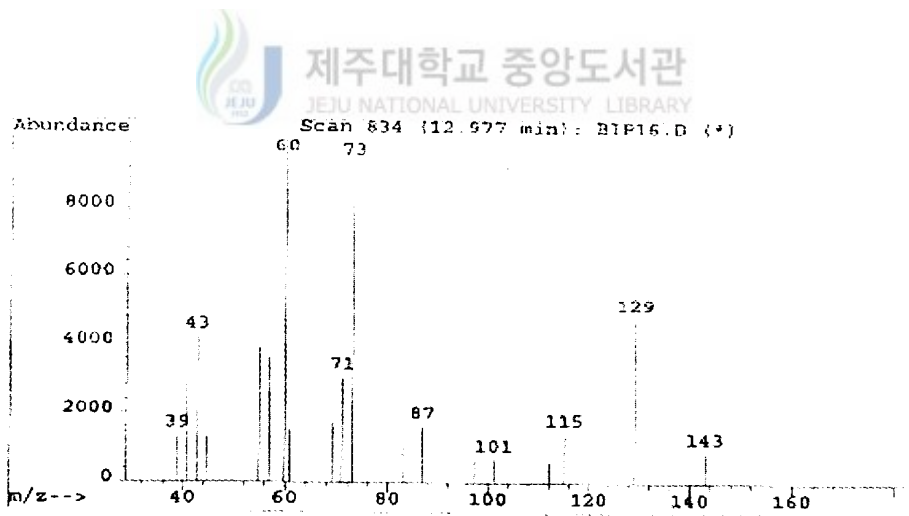


그림 12. Decanoic acid의 GC/MS Spectrum

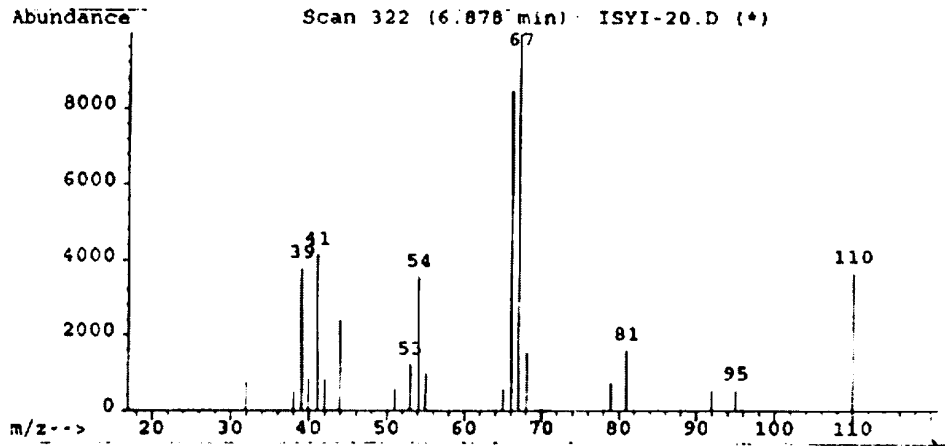


그림 13. Norbornone의 GC/MS Spectrum

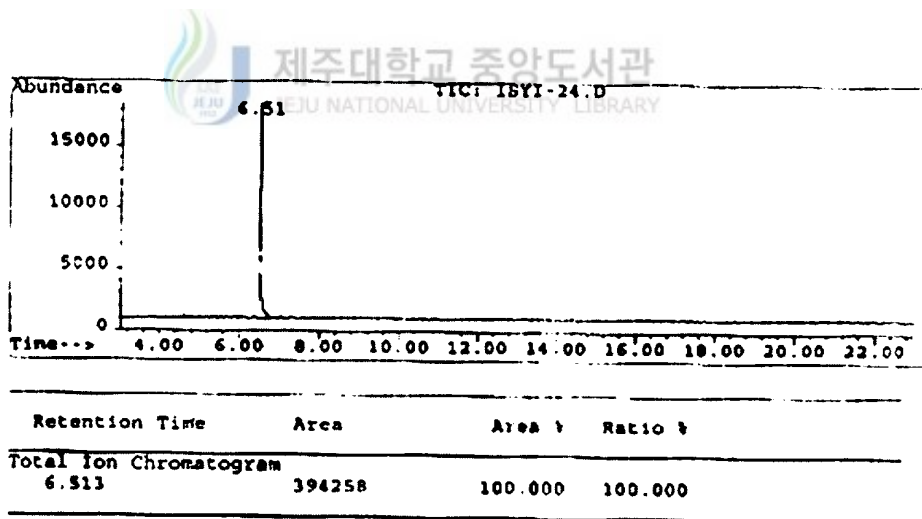


그림 14. 1-octyn-3-ol의 GC/MS Spectrum

IV. 結 論

알코올의 산화는 유기합성에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 지금까지 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나, 아직도 좀더 실용적인 산화방법의 개발이 꾸준히 요구되고 있다. 특히 환경에 대한 우리의 관심이 높아지면서, 환경친화적인 산화방법의 개발이 중요하여지고 있다. 이러한 관점에서 기존의 금속산화제를 이용하는 방법은, 다량의 금속 부산물을 환경오염원으로 제공하므로, 차츰 사용규제가 불가피하리라 생각한다.

본 연구에서는 NaOCl을 산화제로 이용하고, (Salen)Mn(III) 착물을 촉매로 이용하여 알코올의 새로운 산화방법을 개발하였다. 연구에 사용된 (Salen)Mn(III) 착체는 새로운 촉매로 직접 합성하여 사용하였다. 산화제 및 촉매의 양, 용매 및 반응온도, 첨가제의 사용여부 등을 검토하여 최적의 실험조건을 확립하였다. 이러한 실험조건을 여러 종류의 알코올에 응용하여 반응의 효율성을 검토하였다. 그 결과 2차 알코올의 산화에 매우 적합한 산화방법이 될 수 있음을 확인하였다.

본 연구에서 이용된 NaOCl은 가정에서 흔히 사용하는 표백제로서, 환경에 대한 피해가 비교적 적은 산화제라 할 수 있다. 값도 저렴하고 다루기도 쉬워서 산화제로서 매우 실용적이라 할 것이다. 본 연구에서는 이러한 표백제를 산화제로 이용함으로써 기존의 금속산화제를 이용한 방법에 비하여 실용성이 높은 합성법을 개발하였다.

V. 參考文獻

1. Hudliky, M. *Oxidations in Organic Chemistry* : America Chemical Society : Washington, DC, **1990** : pp 114-159
2. Lee, N. H ; Lee, C-S. ; Jung, D-S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1385.
3. Lee, N. H. ; Baik, C. S. Work in progress.
4. Larrow. J. F. ; Jacobsen, E. N. ; Gao, Y. ; Nie, X. ; Zepp, C. M. ; *J. Org. Chem.* **1994**, 35, 2296.
5. 유기화학, McMurry. 3판, 자유아카데미, **1998**, pp 257-258
6. 식품첨가물공전, 사단법인한국식품공업협회, (주)일지문화사, **1986**, p 376
7. Palucki, M. ; Finney, N. S. ; Pospisil, P. J. ; Guler, M. L ; Ishida, T. ; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 948



Summary

Oxidation of alcohols has been studied extensively so far, because it is one of the most important chemical reactions in organic synthesis. Since different type of oxidation process is required in organic synthesis, development of more selective and practical oxidation method is still necessary. The majority of the oxidizing agents developed so far has been the metallic oxides which have metal-oxo moiety.

A lot of attention has been focused of (Salen)Mn(III) complexes which have been used in the epoxidation of olefins, especially due to its easy preparation and handling. (Salen)Mn(III) complexes are reported to be able to form a manganese-oxo (Mn-O) intermediate by treatment with NaOCl oxidant. As our continuing efforts to develop novel oxidation reactions utilizing the manganese-oxo intermediate, we decided to study the alcohol oxidation using the (salen)Mn(III) complexes as the catalysts.

From this study, we found that sodium hypochlorite (NaOCl) can oxidize different type of alcohols to the carbonyl compounds using the (salen)Mn(III) complexes as the catalysts. Especially, secondary alcohols can be efficiently oxidized to the ketones using 4-8 equivalents of oxidants at the reaction temperature of 0 °C. In the case of primary alcohols, reaction found to be less efficient with low reactivity and with producing side products such as carboxylic acids.

The employed oxidant in this study, NaOCl, is a household bleach, which is cheap and easy to handle. Especially, this oxidant is environmentally amenable, producing NaCl as the only by-product after the oxidation. In addition, the employed (salen)Mn(III) complex has an advantage of being easy to prepare and handle. With this regard, the oxidation method developed here is expected to be useful in organic synthesis.