

Fe(II) 착화합물에 의한 Cyclohexane의 부분 산화반응

김 사 흠 · 오 승 모

서울대학교 공업화학과

(1993년 9월 2일 접수, 1993년 11월 8일 채택)

Partial Oxidation of Cyclohexane with Fe(II) Complexes

Sa-Heum Kim and Seung-Mo Oh

Dept. of Chem. Tech., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea

(Received September 2, 1993, Accepted November 8, 1993)

요 약 : Fe(II) 또는 Fe(III)/picolinic acid 유도체로 구성된 착화합물을 이용하여 과산화수소에 의한 cyclohexane의 부분 산화반응을 수행하였다. Cyclohexanone과 cyclohexanol이 주된 생성물이었으며, one/ol비는 3~10이었다. Pyridine/acetic acid 혼합용매(부피비 2.5:1, pH 5.3)에서 가장 우수한 활성을 보였고, 반응온도는 25~40°C가 최적이었다. Cyclohexyl hydroperoxide가 반응 중간체임을 확인하였고, adamantane의 부분 산화반응과 radical trap 첨가 실험의 결과로부터 반응은 대부분 non-radical 경로를 거쳐 진행됨을 알 수 있었다.

Abstract: Partial oxidation of cyclohexane by HOOH was carried out with the transition metal complexes composed of Fe(II) or Fe(III)/picolinic acid derivatives. The major products were turned out to be cyclohexanone and cyclohexanol with the one/ol ratios of 3~10. The best performance was observed in a mixed solvent of pyridine/acetic acid(volume ratio 2.5:1, pH 5.3) and optimal temperature was 25~40°C. It was known that cyclohexyl hydroperoxide is the reaction intermediate, and that the reaction dominantly follows non-radical pathways which was ascertained from the results of the adamantane oxidation and radical trap experiments.

1. 서 론

전이금속 착화합물을 이용한 포화탄화수소의 부분 산화반응(partial oxidation)에 관한 연구는 반응 메카니즘의 규명이라는 목적 이외에, 이들이 여러 화학 제품의 제조공정에 응용될 수 있다는 점에서 중요한 의미를 지니고 있다[1]. 그런데 포화탄화수소의 부분 산화반응에서는 반응의 시작을 위해서 어느 정도의 활성화에너지가 필요하며 일단 반응이 시작되면 반응을 제어하기 힘들다는 문제점을 지니고 있다. 즉 부분 산화반응을 통하여 생성된 alcohols, ketones,

epoxides와 같은 화합물은 탄화수소보다 더 쉽게 산화되기 때문에, 이들을 합성하기 위해서는 반응조건이 온화하여야 하며 또한 전환율(conversion)이 낮게 설계되어야 한다. 따라서 출발 물질인 포화탄화수소의 회수와 재생이 필수적이다.

Cyclohexane의 부분 산화반응을 통하여 얻어지는 cyclohexanone과 cyclohexanol은 Nylon 6 또는 Nylon 66의 단량체 합성의 중간체로서, 현재 진행되고 있는 공정에서는 Co(II)촉매를 이용하여 140~165°C, 10기압의 조건에서 산소에 의해 cyclohexane을 부분 산화시킨다[2]. 그러나 생성물인 cyclo-

hexanone과 cyclohexanol이 계속하여 산화되기 때문에, 전화율이 8~10% 정도가 되도록 설계되어 있다. 따라서 미반응 cyclohexane의 분리 및 회수에 많은 경비가 든다. Boric acid를 첨가하여 전화율을 10~12%까지 올릴 수 있는 공정이 개발되었으나 여기서도 boric acid의 탈수 및 순환을 위한 부대 시설과 경비가 추가된다는 문제점을 안고 있다.

기존의 공정보다 반응성과 선택성이 우수한 유용한 전이금속 착화합물 촉매를 개발하고자 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 포화탄화수소의 부분 산화반응에 활성을 가지는 metallo-proteins의 모델 화합물을 촉매로 사용함으로써 반응성과 선택성을 높여려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 예로서 cytochrome P-450같은 heme-proteins[3]과 methane mono-oxygenase(MMO)같은 nonheme-proteins의 모델 화합물을 들 수 있다[4]. 이들은 모두 포화탄화수소를 alcohol로 전환시키는데 매우 큰 활성과 선택성을 지니고 있다. Fe-porphyrin을 포함하는 cytochrome P-450은 $Fe^V=O$ (ferryl group)이 포화탄화수소를 활성화시켜 alkoxy radical 형태의 중간체를 거쳐 alcohol로 산화시킨다고 보고되었다. 반응 형태가 radical 반응이므로 생성물은 tertiary > secondary > primary 생성물의 순서로 선택성을 보이게 된다. MMO는 diiron- μ -oxo(hydroxo)구조를 갖는 것으로 제안되고 있으나, 포화탄화수소와의 반응 기구는 확실히 정립되지 못하였다. 최근의 논문에 의하면[5] MMO는 cytochrome P-450과 마찬가지로 ferryl group을 가지며, CH_4 의 부분 산화반응은 ferryl group이 methyl radical을 생성시켜 진행되는 것으로 제안되었다.

Barton[6-8] 등은 Fe(III), pyridine, acetic acid로 구성되는 일련의 전이금속 촉매계를 이용하여 산소 또는 과산화수소에 의한 cyclohexane의 부분 산화반응을 시도하였는데, 반응중간체는 $HOO-Fe^V-alkyl$ 과 cyclohexyl hydroperoxide라고 제안하였다. Sawyer[9-11] 등은 bis(picolinato)iron(II) 촉매를 이용하여 과산화수소에 의한 cyclohexane의 부분 산화반응을 시도하였는데, cyclohexane은 72%의 효율을 가지고서 95%의 cyclohexanone과 5%의 cyclohexanol로 전환되었다고 보고하였다. 두 그룹에서 공통적으로 반응이 non-radical 형태로 진행된다고 제안하였으나, Knight[12]와 Fish[13] 등은 유사한 반응 시스템에서 반응이 radical형태로 진행된다고 제

안하였다. 그러나 이들은 모두 Fe 착화합물이 어떻게 cyclohexane을 활성화시키는가에 대해서는 아직 뚜렷한 제안을 내지 못하고 있다. 또한 Geletii[14] 등은 유사한 반응조건에서 pyridine *N*-oxide가 포화탄화수소의 산화반응에 직접적으로 관여한다고 보고하였다.

포화탄화수소 부분 산화반응의 유사한 시스템으로 Fenton's reagent($Fe(II)$ ion/ H_2O_2)가 알려졌는데[15], 이 경우 과산화수소로부터 분해된 OH radical이 반응에 참여하므로 ketone보다는 alcohol이 주로 생성되고 substrate의 dimerization이 일어나는 경우가 흔하다.

본 연구에서는 cyclohexane의 부분 산화반응을 위한 새로운 전이금속 착화합물을 찾기 위한 연구의 일환으로써, Fe(II) 또는 Fe(III)과 picolinic acid의 유도체로 구성되는 착화합물을 이용하여 과산화수소에 의한 cyclohexane의 부분 산화반응을 수행하였다. 본 연구의 주목적을 열거하면 다음과 같다. 첫째, 최적의 반응계, 즉 용매, 반응온도와 pH 등을 제시하고자 하였다. 둘째, picolinic acid의 여러 유도체 중 반응에 유용한 리간드는 어떤 것인가 밝히고자 하였다. 셋째, cyclohexane이 어떠한 중간체를 거쳐서 cyclohexanone/cyclohexanol로 전환되는가 규명하고자 하였다. 넷째, Fe(II)/picolinic acid유도체/용매로 구성된 반응계에서 과산화수소에 의해 cyclohexane의 부분 산화반응을 수행할 때 반응이 radical 또는 non-radical 형태 중 어느 경로를 거치는가 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 반응성 조사 및 생성물 분석

100ml 플라스크에 Fe(II) 또는 Fe(III) salt와 picolinic acid 유도체, 그리고 반응물인 cyclohexane을 넣고 용매(pyridine/acetic acid 혼합용매 등)에 녹인 다음 뷰렛으로 과산화수소를 적가하여 반응을 진행시켰다. 반응온도는 0~50°C였고 공기중에서 진행하였다. 사용한 용매와 cyclohexane은 정제하여 사용하였고, HO_2H 는 30% 수용액을 사용하였다. 반응 진행 도중 소량의 반응용액을 채취하여 Gow-Mac 760P FID gas chromatograph로 분석하였다. 1/8" × 4' 스테인리스 칼럼(solid support; Chromosorb W 60~80mesh, liquid phase; Carbowax 6

000)을 사용하였으며, 칼럼 온도는 85°C, injector 온도는 140°C, detector(FID) 온도는 180°C였고 carrier gas는 He를 사용하였다. Toluene을 internal standard로 하여 정량분석하였다.

2.2. 반응 중간체

가능성 있는 반응 중간체로서 cyclohexanol[10]과 cyclohexyl hydroperoxide[8, 11-13]를 선정하여 위와 동일한 반응조건에서 부분 산화반응을 수행하였다. Cyclohexyl hydroperoxide는 다음과 같이 Grignard 방법에 따라 합성하였다[16]. 500ml 플라스크에 과량의 Mg 분말(5.5g)을 넣고 여기에 25ml cyclohexyl chloride와 200ml ether를 적가하여 cyclohexylmagnesium chloride를 합성하였다. 이것을 하루 방치한 뒤 질소 기류하에서 미반응의 Mg를 걸러내었다. 용액을 1000ml 플라스크에 넣고 ether로 희석하여 500ml 용액을 만들고 dry ice/acetone bath에서 충분히 냉각시킨 뒤 여기에 산소를 세게 불어넣어주면서 흰색 cyclohexylperoxymagnesium chloride로 전환시켰다. 이를 가수분해하여 cyclohexyl hydroperoxide를 얻었다(수율 20%). $S_2O_8^{2-}/I^-/starch$ 를 사용하여 정량분석하였는데, 약 70%의 cyclohexyl hydroperoxide를 가졌고 나머지는 부반응으로부터 얻어진 cyclohexanol과 용매인 ether였다. Peroxide를 더 농축할 경우 발생할지도 모를 위험성을 배제하기 위하여 70%까지만 농축하였다. Fig. 1은 합성된 cyclohexyl hydroperoxide의 ^{13}C -NMR

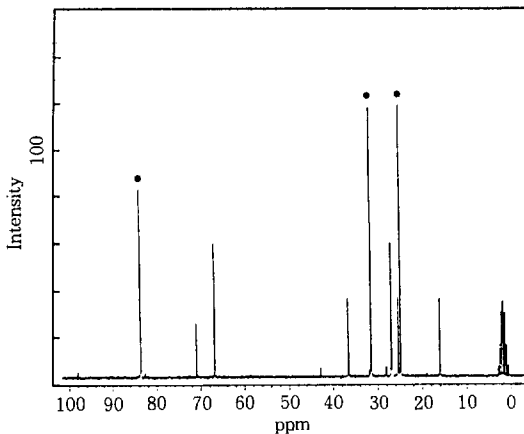


Fig. 1. ^{13}C -NMR spectrum of cyclohexyl hydroperoxide (•). Other peaks correspond to diethylether and cyclohexanol.

spectrum이다[6].

2.3. 반응 메카니즘

반응이 radical 메카니즘 또는 non-radical 메카니즘으로 진행되는가 밝히기 위해 adamantane을 반응물로 하여 동일 조건에서 반응성을 측정하였다[7, 10, 12]. 또한 radical trap으로 butylated hydroxytoluene(BHT)을 선정하여 이를 반응용액에 첨가하여 반응효율의 변화 정도를 측정하였다[12].

2.4. Fe 착화합물의 전기화학적 특성조사

통상적인 3전극계로 구성하여 cyclic voltammetry 실험을 수행하였다[9]. 이때 작업전극으로 glassy carbon disk(0.07cm²), 반대전극으로 Pt wire, 그리고 기준전극으로 포화칼로멜 전극(SCE)을 사용하였다. 지지 전해질로 tetrabutylammonium perchlorate(TBAP)를 DMF 용매에 녹여 사용하였다(0.1M).

3. 결과 및 고찰

3.1. 리간드의 종류에 따른 반응성

Table 1에 Fe(II) 또는 Fe(III) 이온과 여러 picolinic acid 유도체로 구성된 촉매계의 cyclohexane 부분 산화반응에 대한 활성과 선택성을 나타내었다. 여기서 수율(yield)은 생성된 cyclohexanone과 cyclohexanol 생성량의 합을 mol수로 나타낸 것이며, turnovers 수는 Fe 화합물 1당량당 생성된 cyclohexanone과 cyclohexanol의 mol수를 뜻한다. 또한 one/ol비는 생성된 cyclohexanone과 cyclohexanol의 mol비를 나타낸다. 즉 cyclohexanol에 대한 cyclohexanone의 선택성을 보여주는 값이다. Fig. 2에는 본 연구에서 리간드로 사용한 picolinic acid 유도체를 반응에 활성을 보이는 것과 그렇지 못한 것으로 구별하여 나타내었다.

Table 1과 Fig. 2로부터 알 수 있는 것은, 첫째 picolinic acid 유도체 리간드없이 Fe(II) 또는 Fe(III)의 염만으로는 반응이 진행될 수 없으며, 둘째 picolinic acid 유도체 중에서도 pyridine의 ortho 위치에 carboxyl기가 치환되어 있는 리간드만은 활성을 보이지만 meta 또는 para 위치에 치환된 리간드는 활성을 부여하지 못하며, 셋째 pyrazine 유도체를 리간드로 포함하는 Fe 화합물도 거의 활성을 보이지 못한다는 것이다. 본 반응계가 Fe(II) 이온과 HOOH

Table 1. Reactivity and Selectivity for Various Fe Complexes^{a)}

Iron/Ligand	Yield (mmol) ^{b)}	Turnovers ^{c)}	One/Ol ratio ^{d)}
FeCl ₂	trace		
FeCl ₃	-		
Fe(ClO ₄) ₂	-		
Fe(MeCN) ₆ (ClO ₄) ₂	-		
FeCl ₂ /picolinic acid	5.7	20.4	7.0
FeCl ₃ /picolinic acid	6.1	21.8	7.7
Fe(ClO ₄) ₂ /picolinic acid	6.1	21.8	8.5
Fe(ClO ₄) ₂ /2,3-pyridinedicarboxylic acid	5.4	19.3	6.4
Fe(ClO ₄) ₂ /2,4-pyridinedicarboxylic acid	5.3	18.9	7.4
Fe(ClO ₄) ₂ /2,5-pyridinedicarboxylic acid	5.1	18.2	8.0
Fe(ClO ₄) ₂ /2,6-pyridinedicarboxylic acid	5.1	18.2	8.3
Fe(ClO ₄) ₂ /1-isoquinolinecarboxylic acid	5.0	17.9	
Fe(ClO ₄) ₂ /nicotinic acid	-		
Fe(ClO ₄) ₂ /isonicotinic acid	-		
Fe(ClO ₄) ₂ /2-pyridylacetic acid	-		
Fe(ClO ₄) ₂ /2-pyrazinecarboxylic acid	0.3	1.1	
Fe(ClO ₄) ₂ /2,3-pyrazinecarboxylic acid	-		

- a) Solvent pyridine + acetic acid (35ml, 2.5:1 volume ratio, pH 5.3), cyclohexane 46mmol, Fe(II) or Fe(III) 0.28mmol, HOOH 29mmol, and temp. 25°C
 b) Total amounts of cyclohexanone and cyclohexanol
 c) mol of cyclohexanone and cyclohexanol/equiv. of Fe complex
 d) mol ratio of cyclohexanone and cyclohexanol

를 포함하므로 Fenton 반응의 가능성이 있으나 실제로 이 반응의 참여 정도는 매우 적다는 것을 첫째 사실로부터 알 수 있었다. 둘째 사실로부터 cyclohexane 또는 HOOH의 활성화 과정에 금속이온과 적당한 리간드로 구성된 착화합물이 관여한다는 것을 알 수 있었다. 이는 동일한 반응계에서 반응이 금속이온과 무관하게, 즉 pyridine이 산화되어 생성된 pyridine N-oxide가 활성을 갖는 화합물이라는 보고 [14]와 상반되는 결과이다.

Pyridine의 ortho 위치에 carboxyl 기가 치환되어 있는 리간드만이 활성을 갖는 Fe 착화합물을 형성할 수 있다는 사실은 ortho 위치에 치환된 리간드만이 Fe이온과 5각형의 bidentate chelate 화합물을 형성할 수 있기 때문에 설명할 수 있는데, 이와 같이 picolinic acid가 Fe이온과 5각형의 chelate를 형성하는 유사한 화합물의 X-선 단결정 구조분석으로부터

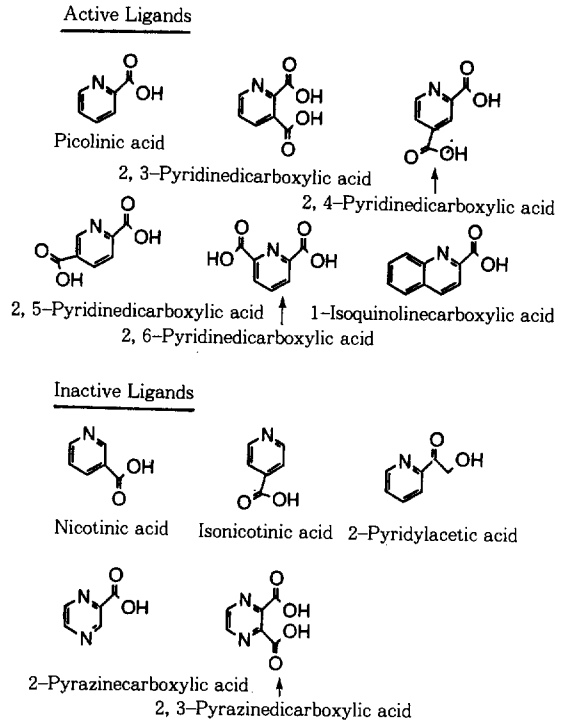


Fig. 2. List of the picolinic acid derivatives used in the study. The ligands were classified according to the activity.

확인된 바 있다 [8].

Fig. 3에는 반응의 활성을 갖는 Fe(II)/picolinic acid와 활성이 없는 Fe(II)/nicotinic acid의 cyclic voltammogram을 보여주고 있는데, Fe(II)/picolinic acid의 voltammogram에서는 0~0.2V(vs. SCE) 범위에서 두 개의 산화환원 피크를 찾을 수 있으나 Fe(II)/nicotinic acid에서는 그렇지 못하다. 두 anodic 및 cathodic 피크가 모두 같은 크기의 피크 전류를 보이는 것으로 보아 이 화합물의 산화 또는 환원 생성물은 용액 내에서 화학적으로 안정함을 보여주고 있다. 착화합물이 산화반응에 활성을 갖기 위해서는 쉽게 산화 또는 환원될 수 있어야 한다는 일반적인 사실을 이와 같은 가역적인 cyclic voltammogram이 입증해 주고 있다. Fig. 2에 보여준 활성을 갖는 리간드와 그렇지 못한 리간드를 포함하는 모든 Fe(II) 착화합물에서도 동일한 cyclic voltammogram을 얻을 수 있었다.

Table 1에서 보듯이, 본 실험조건에서 cyclohexanone과 cyclohexanol의 전화율은 cyclohexane

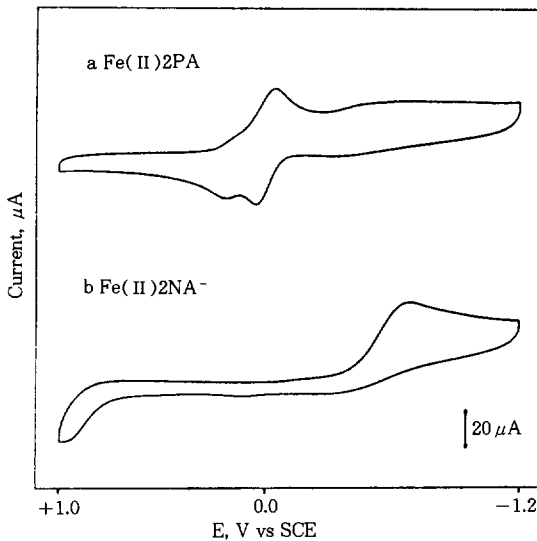


Fig. 3. Cyclic voltammogram of the Fe(II) complexes. a : Fe(II)/PAH(1:2), b : Fe(II)/nicotinic acid(1:2). Electrode; glassy carbon disk, supporting electrolyte; tetrabutylammonium perchlorate in DMF, and scan rate; 100mV/sec.

에 대하여 11~13%의 값을 보이고 one/ol비는 7~8.5의 값을 가졌다. Co(II) 화합물을 사용하는 기존의 공정에서 전화율이 8~10%이고 one/ol비가 약 0.3인 점을 고려할 때, 본 합성방법이 과산화수소 산화제로 사용한다는 단점은 있지만, 반응조건이 상온상압으로 온화하고 cyclohexanone의 생성량이 매우 큰 장점이 있다. Cyclohexanone의 생성량이 크면 caprolactam이나 adipic acid로 전환할 때 산화제의 양을 줄일 수 있는 장점이 있다.

3. 2. 용매의 종류에 따른 반응성

용매로 사용한 pyridine과 acetic acid의 상대적인 양에 따라 pH가 변하게 되는데, Table 2에서 보여주듯이 두 용매의 부피비가 2.5:1인 pH 5.3 부근일 때 가장 큰 반응성을 가짐을 알 수 있었다[10]. 이러한 pH의 영향에 대한 설명은 반응기구가 정립된 후에 가능하지만, 현재까지는 반응기구가 확실치 못한 상태여서 pH 효과에 대한 설명은 불가능하다. 다만 Fe 착화합물이 cyclohexane을 활성화시킬 때 pH가 중요한 역할을 하는 것으로 추측할 수 있다.

Table 2. Reactivity as a Function of the Volume Ratio of Pyridine and Acetic Acid(Total Volume 35ml)^{a)}

Volume ratio of pyr/HOAc	pH	Yield (mmol)	Turnovers
Pure pyridine	6.4	3.1	11.1
6 : 1	5.9	3.5	12.5
2.5 : 1	5.3	6.1	21.8
1.3 : 1	5.0	6.0	21.4
0.7 : 1	4.6	4.6	16.4
Pure acetic acid	0.4	trace	

a) Cyclohexane 46mmol, Fe(II) 0.28mM, HOOH 29mmol, and temp 25°C

Table 3. Reactivity and Selectivity in Various Solvents^{a)}

Solvent	Yield(mmol)	One/Ol	pH
Pyr+HOAc (1.8:1)	6.1	8.5	5.3
Acetone	0.6	1.5	^{c)}
	2.8	1.1	5.3 ^{b)}
Acetonitrile	5.5	1.0	^{c)}
	4.8	0.9	5.3 ^{b)}
Methanol	1.4	1.0	^{c)}
	1.5	0.4	5.3 ^{b)}
Ethanol	1.6	0.3	^{c)}
	1.3	0.3	5.3 ^{b)}

a) Solvent 35ml, cyclohexane 46mmol, Fe(II) 0.28 mmol, HOOH 29mmol, and temp. 25°C

b) pH was adjusted by adding catalytic amounts of pyridine and acetic acid

c) Pure solvent

Pyridine/acetic acid 혼합 용매 이외의 다른 유기 용매에서도 pH 영향이 있는가 밝히기 위하여, 순수한 용매와 미량의 pyridine/acetic acid로 pH 5.3을 맞춘 용매에 대해서 동일한 반응을 수행하였는데, Table 3에서 보여주듯이 다른 용매를 사용할 경우에는 pH의 영향이 없었다. 전화율은 acetonitrile 용매에서 비교적 큰 편이었으나 one/ol비가 크게 떨어짐을 볼 수 있다. 따라서 pyridine/acetic acid 혼합용매와 기타 용매에서 cyclohexane의 부분 산화반응은 서로 다른 경로를 거쳐 진행되는 것으로 추측할 수 있다. 즉 pyridine/acetic acid에서는 cyclohexanone의 생성이 쉽고 또한 pH에 따라 반응성이 크게 좌우

되는 반응경로가 우세하고, 기타 용매에서는 cyclohexanol의 생성이 크게 증대되고 pH에 영향을 받지 않는 반응경로가 우세한 것으로 생각할 수 있다. Pyridine/acetic acid 이외의 용매에서 cyclohexanol의 생성이 증가되는 것으로 미루어 Fenton 반응 또는 유사한 radical 반응의 참여 정도가 pyridine/acetic acid 용매에 비하여 커짐을 알 수 있다.

3.3. 온도에 따른 반응성

Table 4에는 반응 온도에 따른 생성물과 one/ol비를 나타내었다. HOOH의 주입량을 3ml와 5ml로 변화시켰는데, 5ml를 주입한 경우의 전환율은 0°C에서부터 온도가 증가함에 따라 점차 증가하다가 40°C에서 최대치를 보이고(전환율 20.4%) 50°C에서 다시 감소하는 추세를 보였다. one/ol비는 온도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 이는 온도 증가에 따라 반응속도가 증가하다가 50°C 이상이 되면 cyclohexanol이 주로 생성되는 경로가 우세해지는 것으로 설명할 수 있다. 온도 증가에 따라 one/ol비가 감소하는 것으로 보아 고온일수록 Fenton반응 또는 기타 radical형태의 반응속도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

이로부터 반응의 최적조건을 정리해 보면, 반응온도는 25~40°C, 용매는 pyridine/acetic acid(pH 5.3), 리간드는 Fig. 2에 나열한 picolinic acid 유도체인 것으로 결론 지을 수 있다.

3.4. 반응 중간체 규명

Cyclohexane이 부분 산화되어 cyclohexanone과 cyclohexanol로 전환될 때의 중간체로 cyclohexanol

과 cyclohexyl hydroperoxide가 제안되었다. Table 5에는 반응물로 cyclohexane, cyclohexanol, 그리고 cyclohexyl hydroperoxide를 사용하였을 때 전환율과 one/ol비를 나열하였다. Cyclohexanol을 반응물로 하였을 때 cyclohexanone으로의 전환율이 7%로 매우 낮음을 볼 수 있는데, 이로부터 cyclohexanol이 중간체라는 가정으로 배제할 수 있었다. 이는 Fig. 4의 결과로 입증할 수 있었다. Fig. 4에는 cyclohexane을 반응물로 하여 반응시간에 따른 cyclohexanone

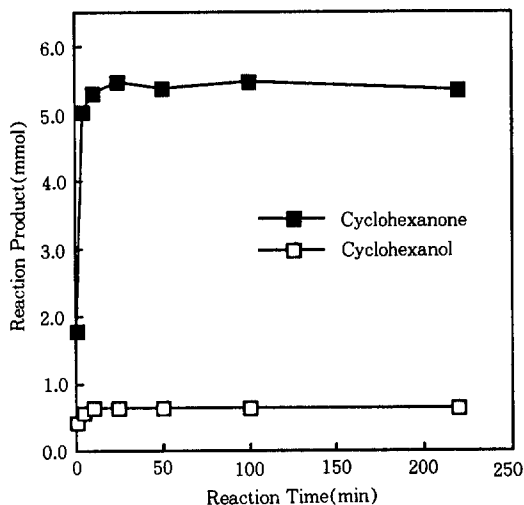


Fig. 4. Product distribution as a function of the reaction time. Cyclohexane; 1.16M, Fe(II); 13.8mM, HOOH; 0.68M, and temperature 25°C.

Table 5. Product Distribution with Different Substrates^{a)}

Substrate	Cyclohexane	Cyclohexanol	Cyclohexyl hydroperoxide	
Cyclohexanone (mmol)	5.5 ^{a)}	3.3 ^{a)}	22.0 ^{b)}	1.70 ^{c)}
Cyclohexanol (mmol)	0.64	42.7	1.7	1.8
Turnovers	21.9	11.8	84.6	67.1
One/ol ratio	8.6	0.08	12.9	9.4

a) Solvent pyridine+acetic acid(35ml, 2.5:1 volume ratio, pH 5.3), substrate 46mmol, Fe(II) 0.28mmol, HOOH 29mmol, and temp. 25°C

b) Without HOOH

c) With HOOH

Table 4. Reactivity and Selectivity as a Function of the Reaction Temperature^{a)}

HOOH (ml)	Temp (°C)	Yield (mmol)	Turnovers	One/ol ratio
3	25	6.1	21.8	8.5
	0	4.5	16.1	9.5
5	25	8.3	29.6	8.2
	40	9.4	33.6	5.0
	50	7.5	26.8	1.9

a) Solvent pyridine+acetic acid(35ml, 2.5:1 volume ratio, pH 5.3), cyclohexane 46mmol, and Fe(II) 0.28mmol

과 cyclohexanol의 생성 분포를 나타내고 있는데, 반응 초기부터 주된 생성물은 cyclohexanone임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 cyclohexanone의 생성 과정에서 cyclohexanol이 중간체로 존재하지 않는다는 사실을 알 수 있었다. Cyclohexyl hydro-peroxide를 반응물로 하였을 때 one/ol 비가 cyclohexane을 반응물로 하였을 때와 유사한 값을 가지고 turnovers 수는 cyclohexane을 반응물로 하였을 경우보다 매우 큰 것을 볼 수 있는데, 이로부터 cyclohexyl hydroperoxide가 cyclohexanone과 cyclohexanol의 중간체라고 결론 지을 수 있었다.

3.5. 반응기구(Reaction Mechanism)

Adamantane은 secondary와 tertiary 탄소만을 가지고 있는 포화탄화수소로서 산화반응의 반응경로가 radical 또는 non-radical 형태 중 어느 것이 우세한가 밝히기 위한 반응물로 자주 이용되고 있다. 만일 반응이 radical 경로를 거친다면 부분 산화반응의 생성물은 tertiary 위치가 산화된 것이 대부분을 차지할 것이다. Adamantane의 부분 산화생성물 가운데 2-adamantanone과 2-adamantanol은 secondary 생성물이며, 1-adamantanol은 tertiary 생성물이다. Fig. 5에는 adamantane을 반응물로 하였을 때 반응시간의 경과에 따른 생성물의 분포를 보여주고

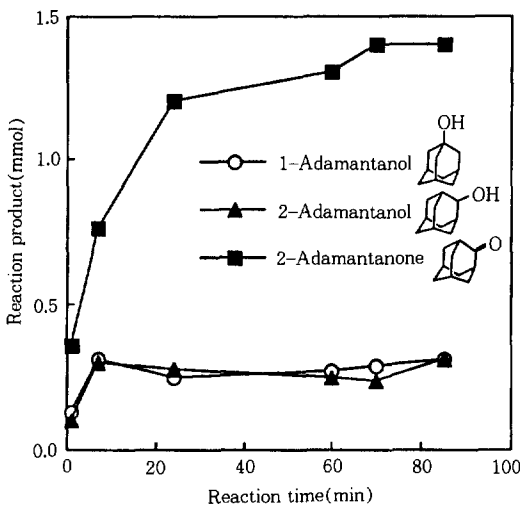


Fig. 5. Product distribution as a function of the reaction time. Adamantane; 0.11M, Fe(II); 3.94mM, HOOH; 0.68M, and temperature 25°C.

있다. 반응초기부터 2-adamantanone의 생성이 주로 일어나며 1-adamantanol이나 2-adamantanol의 생성이 크지 못함을 알 수 있다. Secondary 생성물과 tertiary 생성물의 비(C_2/C_3)를 계산해 보면 그 값은 2~7 정도가 된다. 여기서도 2-adamantanol이 중간체로 존재하다가 2-adamantanone으로 전환되지 않는다는 사실을 알 수 있으며, 또한 secondary 탄소의 산화생성물이 주종을 이루는 것으로 보아 radical 형태가 아닌 경로를 거치는 것으로 결론 지을 수 있다. Radical 경로를 거치는 Fenton 반응에서 C_2/C_3 비는 1보다 작은 값을 갖는 것으로 보고되었다[13].

Non-radical 경로를 거친다는 사실을 확인하기 위하여 radical trap인 butylated hydroxytoluene (BHT)을 과량 첨가하여 동일 조건에서 반응성을 측정하였다. Table 6에 보여주듯이 Fe(II) 이온에 비해 13배에 해당하는 BHT를 첨가하여도 반응효율이 크게 감소하지 않음을 볼 수 있다. 그러나 전환율이 약간 감소하는 이유는, 적은 양이지만 반응이 Fenton 형태 또는 다른 radical 경로를 거침을 시사해 준다.

따라서 이상의 결과를 종합하여 Fig. 5에 제시한 것과 같은 반응경로를 생각할 수 있다. 즉 cyclohexane이 Fe(II) 또는 Fe(III) 이온과 여러 picolinic acid 유도체로 구성되는 착화합물에 의해 non-radical 형태의 경로를 거쳐 활성화된 뒤 과산화수소에 의해 산화되어 cyclohexyl hydroperoxide로 전환된다. 다음에 이 중간체가 분해되어 cyclohexanone과 cyclohexanol로 전환된다. Cyclohexanol로부터 cyclohexanone로 전환될 수도 있으나 위에 설명한 바대로 이 가능성은 상대적으로 매우 적다.

그러나 다음과 같은 의문점이 남아 있다. 첫째, 전이금속 착화합물에 의해 어떻게 포화탄화수소의 C-H 활성화가 가능한가라는 점이다. 일반적으로 유기

Table 6. Effect of BHT Addition on the Reactivity^{a)}

BHT (mmol)	Yield (mmol)	Turnovers
0	6.1	21.8
0.9	4.8	17.1
3.6	4.5	16.1

a) Solvent pyridine+acetic acid(35ml, 1.8:1 volume ration pH 5.3), cyclohexane 46mmol, Fe(II) 0.28mmol, HOOH 29mmol, and temp. 25°C

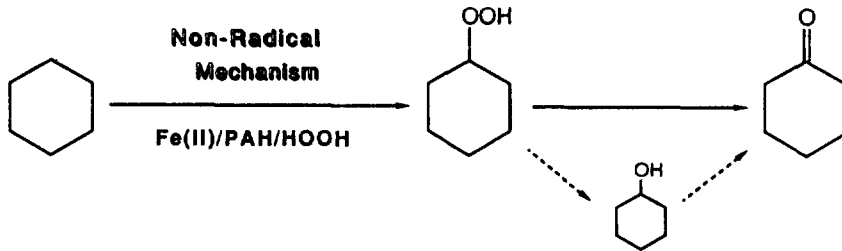


Fig. 6. Proposed overall reaction mechanism.

금속 화합물로는 이런 C-H 활성화가 가능하지만 배위결합 화합물로는 매우 힘들 것이라 생각할 수 있다. 그러나 서론에서 기술한 바처럼 자연계에 존재하는 배위결합 금속화합물인 metallo-proteins에서는 이와 같은 C-H 활성화가 가능한 것으로 알려져 있어, 본 연구에서 사용한 Fe(II) 또는 Fe(III) 이온과 여러 picolinic acid 유도체로 구성되는 착화합물이 위와 같은 metallo-proteins와 유사한 작용을 하는 것으로 추측할 수 있다. 둘째, cyclohexane을 활성화시킬 수 있는 Fe 착화합물의 구조가 어떤 것인가라는 의문이다. Fe 이온에 picolinic acid 유도체가 몇 당량비로 배위 결합하며, 또한 cyclohexane이 활성화되고 HOOH와 반응함에 따라 Fe 착화합물은 어떤 구조를 가진 화합물로 전환되어가는가라는 의문이다. 셋째, Fe 이온 이외의 전이금속 이온도 picolinic acid 유도체와 착화합물을 형성할 수 있다면 Fe 착화합물과 같은 반응성을 가질 수 있는가라는 의문점도 남아 있다. 본 연구실에서 이러한 문제를 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다.

4. 결 론

1. Cyclohexane 부분 산화반응의 생성물은 cyclohexanone과 cyclohexanol이었으며, cyclohexane에 대한 전화율은 10~20%, one/ol ratio는 3~10이었다.

2. Fe(II)/picolinic acid 유도체로 구성되는 촉매계에서 활성을 부여하는 picolinic acid 유도체는 pyridine의 ortho 위치에 carboxyl기가 치환된 리간드였다.

3. Pyridine/acetic acid가 최적의 용매였고 이들 사이의 부피비는 2.5:1이고 pH는 5.3일 경우 가장

좋은 반응성을 보여주었다. 반응온도는 25~40°C가 가장 우수하였다.

4. Cyclohexyl hydroperoxide가 반응 중간체였다.

5. Adamantane 부분 산화반응, radical trap 첨가 실험 결과로부터 주된 반응경로는 non-radical 형태로 진행되는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. A. Sheldon, *CHEMTECH*, 566(1991).
2. H. J. Boonstra and P. Zwietering, *Chem. Ind.*, 2039(1966).
3. R. R. Ortiz de Motellano, "Cytochrome P-450 Structure, Mechanism, and Biochemistry", Plenum Press, N. Y.(1986).
4. B. G. Fox, J. G. Borneman, L. P. Wackett, and J. D. Lipscomb, *Biochemistry*, **29**, 6419(1990).
5. N. Deighton, I. D. Podmore, M. C. R. Symons, P. C. Wilkins, and M. Dalton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1086(1991).
6. D. H. R. Barton, E. Csuhai, D. Doller, and G. Balavoin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1787(1990).
7. D. H. R. Barton, S. D. Beviere, W. Chavasiri, E. Csuhai, D. Doller, and W-G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2147(1992).

8. D. H. R. Barton and D. Doller, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 504(1992).
9. P. Cofre, S. A. Richert, A. Sobkowiak, and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **29**, 2645(1990).
10. C. Sheu, S. A. Richert, P. Cofre, B. Ross, Jr., A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, and J. R. Kanofsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1936(1990).
11. H-C. Tung, C. Kang, and D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3445(1992).
12. C. Knight and M. J. Perkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925(1991).
13. R. H. Fish, M. S. Konings, K. J. Oberhausen, R. H. Fong, W. M. Yu, G. Christou, J. B. Vincent, D. K. Coggin, and R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.*, **30**, 3002(1991).
14. Y. V. Geletii, V. V. Lavrushko, and G. V. Lubimova, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 936 (1988).
15. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125(1975).
16. C. Walling and S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6032(1955).