

고분자 결합 Metalloporphyrin을 이용한 유기물질의 산화촉매에 대한 연구

李承珠 · 彭奇植* · 黃圭子†

연세대학교 문리대학 화학과

†숙명여자대학교 약학대학 제약학과

(1992. 1. 7 접수)

Studies on the Catalytic Effects of Organic Compounds by Polymer-bonded Metalloporphyrins

Sung-Ju Lee, Ki-Jung Paeng*, and Kyu-Ja Whang†

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 222-701, Korea

†Department of Manufacturing Pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742, Korea

(Received January 7, 1992)

요 약. 철(III) protoporphyrin과 망간(II) tetrakis(4-N-carboxyphenyl) Porphyrin을 polystyrene divinylbenzene 공중합체 수지와 반응시켜 고분자결합 금속포피린을 합성하였다. 고분자와 결합된 포피린은 공명 라만분광기를 이용, 합성과정에서 포피린과 중심금속의 산화상태 등 여러가지 화학적 성질이 변화되지 않았음을 확인하였다. 합성된 고분자결합 금속포피린은 사이토크롬 P-450과 같은 산화촉매효소의 모형화합물로서 과산화수소에 의한 olefin의 epoxidation과 alkane의 oxidation의 촉매로서 사용이 가능하였다. 그 효율은 고분자와 결합하지 않은 동종의 포피린에 비하여 현저히 증가되었으며, 특히 포피린이 산화제에 의해 분해되지 않아 재사용이 가능하였다. 실제 효소에서와 같이 imidazole 유도체와 같은 전자주게 배위자가 포피린 중심금속에 배위한 경우 촉매효과가 더욱 향상되었다.

ABSTRACT. Polymer bonded metalloporphyrins are synthesized by reaction between Fe(III) protoporphyrin or Mn(II) tetrakis(4-N-carboxyphenyl)porphyrin with polystyrene divinylbenzene copolymer. The spectroscopic properties of synthetic polymer bonded metalloporphyrins are investigated by using resonance Raman spectrometer. By synthetic polymer bonded metalloporphyrins as catalyst, which are model of cytochrome P-450 and peroxidases, epoxidation of olefins and oxidation of alkanes are achieved with H_2O_2 as oxidant. The catalytic efficiencies with polymer bonded metalloporphyrins are improved on that with corresponding nonpolymer bonded metalloporphyrins. Especially those can be reused because of stability against oxidant. Electron donating imidazole derivatives, which are attached in 5th position of central metal of metalloporphyrins, enhance the catalytic efficiencies.

서 론

과거 10여년동안 사이토크롬 P-450과 같은 mono-oxygenase 효소들은 생체내에서 과산화수소를 제거 하고, 또는 과산화수소의 산소를 떼어내어 유기물의 산화(산소화) 반응을 촉매하는 등의 다양한 촉매 효과로 인하여 화학자들로 부터 많은 주목을 받아 왔다. 이들 효소들이 촉매하는 효소 반응중 유기물의

산소화 반응은 알칸의 히드록시화, 방향족 화합물의 히드록시화, 알켄의 에폭시화, 아민의 산화, 황 화합물의 산화, 헤테로 원자의 산화성 탈알킬화 반응 등이 있다^{1,2}.

실제로 많은 화학자들이 효소를 이용하여 실험실에서 유기물의 산소화 반응 등의 촉매로 활용하여 그 반응 기구(reaction mechanism)을 규명하는 등의

연구를 시도하였으나, 효소단백질의 정제의 어려움과 실온에서 극히 불안정하고 생체외에서는 산화제에 의한 쉽게 분해되는 등의 문제가 있어 효소의 중심 활성 물질인 heme 단백질에 대한 합성된 모형화합물인 포피린을 중심으로 하는 연구가 많이 진행되고 있다^{3,4}.

그러나 일반적으로 heme 단백질의 모형화합물로 많이 사용되는 포피린의 meso 위치의 탄소에 결합된 수소들이 케닐기와 치환된 tetraphenylporphyrin (TPP)류나 포피린 β 위치의 탄소에 결합된 수소들이 에틸기로 치환된 octaethylporphyrin(OEP)류 등이 효소반응의 모형화합물로 사용하기에는 수용액 중에서 난용성이라 유기산화제를 사용하여야 하고 실제 효소중의 활성중심으로 존재하는 protoporphyrin IX(PP)과도 화학적 성질이 다른 문제점이 있다. 또한 금속 PP는 산화제에 의해 쉽게 분해되고 촉매효율도 실제 효소에 비하여 무척 낮아 정확한 촉매효과를 조사할 수 없었다. 최근 문헌들에 의하면, TPP류의 모형화합물중 예를들어 tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin이나 tetra mesitylporphyrin과 같이 구조적으로 반응의 중간체인 금속의 옥소배위자를 보호할 수 있는 기능기를 가지고 있으면 모형화합물이 산화제로부터 안정화되고 촉매효율도 증가한다고 보고하였다⁵. 그러나 이런 종류의 포피린 역시 수용액 중에서 난용성이고, 화학적 성질의 차이로 인하여 실제효소의 모형화합물로서 문제가 있었으며, PP는 평면적인 포피린 구조를 가지고 있어 보호기능기를 합성, 결합시키기가 불가능하였다⁶.

이와같은 문제점을 해결할 수 있는 모형화합물로는 활성 중심물질이 PP이고, 주위에 반응중간체의 옥소배위자를 보호할 수 있는 화학기능기들이 위치하고 있는 것이어야 한다. 위와 같은 문제점들을 해결할 수 있는 모형화합물로서, 최근에 소개된 고분자 지지체에 PP 등의 포피린을 화학반응으로 결합시킨 고분자결합 금속포피린이 주목을 받고 있다. Rollman⁷은 다공성 고분자를 결합시킨 금속포피린으로 thiol류의 산화반응에 촉매로 이용하였고, Yamakita⁸와 공동연구자들은 고분자에 결합시킨 코발트 PP를 이용한 hydroquinone의 촉매반응을 보고 하였으며, Kojima⁹와 그의 공동연구자 그리고 Kamogawa^{10,11}와 그의 공동연구자들은 고분자에 지지된

포피린을 촉매로 하는 광화학반응을 시도하였다.

본 연구에서는 그 동안에 기존 포피린 등이 가지고 있었던 촉매효소의 모형화합물로서의 문제점을 해결하기 위하여, 수용성이고 또한 포피린에 carboxyl기를 포함하고 있는 금속 PP와 금속 tetrakis(4-N-carboxyphenyl)porphyrin(TCPP)의 carboxyl기와 화학적으로 비활성인 다공성 고분자수지인 XAD-2 수지간에 ketone 결합이 형성되어 화학적으로 결합되게 합성하였다. 이렇게 합성된 고분자결합 금속포피린은 활성중심 물질이 수용성이라 수용액중에서 H_2O_2 와 반응할 수 있으며, 그 주위에 화학적으로 비활성인 수지의 화학 기능기들이 위치하므로써 반응중간체인 Fe(III) 포피린(옥소배위자를 가지고 있는 철 포피린)을 보호 안정화할 것으로 기대되며, 실제로 촉매수율이 동종동량의 고분자에 결합하지 않은 금속포피린을 사용하였을 때와 비교하여 뚜렷한 증가를 보였으며, 금속포피린 촉매의 분해율이 현저히 감소하여 반복 사용이 가능하였다. 특히 효소내에서 실제 존재하는 철(III) PP이 바로 반응에 참여하므로 반응 기구를 규명하는데 도움이 되리라 사료되며, 실제 효소와 같이 전자주게 배위자인 imidazole 유도체들을 배위시켰을 때, 촉매수율이 증가됨을 보였다.

실 험

금속포피린 및 고분자결합 금속 포피린의 합성

TCPP의 결정은 Adler 등¹²의 방법에 따라, 정제된 pyrrole과 4-carboxybenzaldehyde 각 0.1 mole씩을 200 ml의 propionic 산에서 1시간 동안 환류하여 합성하였다. 여과된 결정은 재결정 방법으로 정제하고, 이미 보고된 분광 결과와 비교 확인하였다¹³. 합성된 TCPP에 금속을 결합시키는 반응은 문헌에 따라 합성하였다¹⁴. TCPP 1g에 염화망간($MnCl_2$) 0.4 g을 Dimethylformamide(DMF) 100 ml에 녹이고, 30분간 환류시킨 후, 반응물질의 일부를 취하여, 장파장의 자외선으로 금속과 결합하지 않은 TCPP만이 가지고 있는 적색 형광이 소멸되었는지를 확인한다. 만일 반응이 완전하지 않으면 $MnCl_2$ 를 0.1g 정도 더 가하고 환류를 계속한다. 합성이 완료된 후 여과하여 얻어진 결정은 하루정도 진공 건조시킨 후,

알루미나를 채운 column chromatograph법에 의하여 정제하였다¹⁵. PP는 Aldrich Chemical Co.에서 Fe(III) PP(hemin)은 Sigma Chemical Co.에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다.

XAD-2(Amberite Co.) 고분자 수지와 금속포르피린과의 결합 반응은 Rollman⁷의 방법에 준하였다. MnTCPP 0.3 g을 thionyl chloride(SOCl₂) 2 ml에 가하여 잘 교반하고, 가스의 발생이 끝나면, XAD-2 수지 2 g과 1,1,2,2-tetrachloro ethane 6 ml를 첨가하고 130°C로 가열하여 과량의 SOCl₂를 제거한다. 반응용액을 10°C까지 냉각한 다음 염화알루미늄을 0.3 g 가하고 16시간 동안 실온에 방치한다. 반응된 수지를 여과하고 메탄올, tetrachloroethane, 염기 수용액 등으로 반복 세척하여 남아있는 반응물을

제거하면, 고분자결합의 Mn-(Res-C-TCPP)가 얻어진다. TCPP의 경우는 4개, 그리고 PP의 경우는 2개의 carboxyl기가 각각 있으므로 수지와 여러개의 Ketone 결합이 가능하다. 그러나 본 실험에서는 각 포르피린당 몇개의 결합이 고분자와 결합하였는지는 조사하지 않았으며, 대표적으로 TCPP의 carboxyl기중 1개가 고분자 수지와 ketone을 형성하여 결

합된 예를 Fig. 1에 나타내었다. Fe-(Res-C-PP)는 MnTCPP 대신에 FePP를 동량 가하여 같은 과정을 거쳐 합성하였다.

이 실험에 사용한 시약들과 용매는 분석용 특급 시약을 구입 사용하였으며, 물은 Millipore Q를 통과한 초순수를 사용하였다.

고분자 결합 금속포르피린 합성 반응수율

고분자수지에 결합된 금속 포르피린의 양은 X-선 형광분석기(Rigaku model 3070)를 사용하여 포르피린에 포함된 금속의 양을 측정, 환산하였다. 정량은 절대 검량선 법을 이용하였고, 검량선 작성을 위한 표준물질로는 고분자결합을 하지 않은 해당 금속포르피린을 사용하였다. 시료는 고분자결합 금속포르피린을 0.03 g 정도 정확히 평량하여 막자사발에서 잘 갈아준 후, 2.0 g의 sodium borate와 0.5 g의 starch를 섞어 가압, 원반형의 시료를 제작한 후 바로 X-선 형광분석기에 적용, 금속함량을 측정하였다. 고분자 결합 금속포르피린의 합성실험 조건에서 반응시킨 포

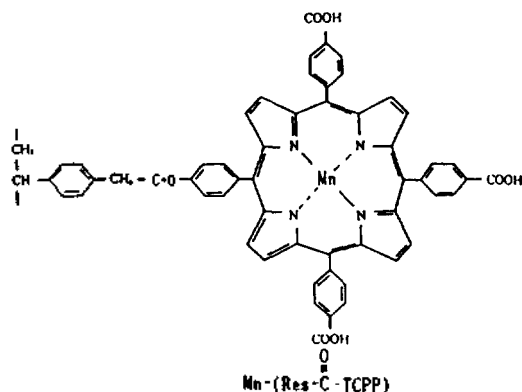


Fig. 1. Manganese complex of polymer-bonded porphyrin.

피린중 FePP의 경우 73.6%, MnTCPP의 경우 70.3%의 포르피린이 고분자에 결합되었음을 확인하였다. 이때 MnTCP의 경우 고분자결합 금속포르피린 1.0 g은 0.13 mmol의 금속포르피린에 해당되었다.

고분자결합 금속포르피린의 공명라만 스펙트럼

합성된 고분자결합 금속포르피린중 금속포르피린이 실제로 고분자에 결합하였으며, 고분자와 결합한 후에도 본래의 성질을 유지하는 지를 알아보기 위하여 시료의 전처리가 필요없고 고체상태에서 측정이 가능한 공명라만 분광법을 이용하였다. 공명라만 스펙트럼은 Spex사의 1403 Double monochromator system을 이용하여 얻었으며, 결과의 조작은 Spex사의 DM1B computerized 장치를 이용하였다. 시료는 유리 NMR tube에 고체시료를 3 cm 높이로 채워준 다음, NMR spinner를 이용하여 회전시켜 laser에 의한 시료의 열분해를 방지하였다. 이 실험에 사용한 광원으로는 Coherent사의 Kr ion laser (innova 100-k3)에서 나오는 406.7 nm 보라색 빛을 10내지 30 mW의 세기로 사용하였다. Methyl기가 없는 imidazole은 고체시료이므로, 고분자결합 금속포르피린과 잘 섞은 후 DMF를 소량 가하여 반응할 수 있는 시간을 준 후, 질소 기체로 건조시키고, NMR tube에 채워 고체상태에서 공명라만 스펙트럼을 측정하였다.

유기산소화 반응에서의 산화촉매 효과

산화촉매반응. 금속포르피린 MnTCPP, FePP 0.05 mmol을 각각 평량하여, DMF와 증류수의 혼합용액 (1:1) 50 ml에 녹인 후, 이중 10 ml를 취하여 cyclo-

hexane을 1 ml(약 0.01 mmol) 가하고, 서서히 과산화수소를 가한 후, 2시간 동안 잘 교반하면서 반응시켰다. 같은 방법으로 cyclohexane 대신 *n*-hexane, styrene, cyclohexane, 혹은 *n*-hexane을 1 ml 가하여 실험하였다. 한편 고분자결합 금속포피린은 0.01 mmol에 해당되는 양(약 80 mg)을 평량하여 10 ml DMF, 증류수 혼합용액(1:1)에 넣어 상기 요령으로 실험하였다. 산소화반응에서 촉매의 농도변화에 따른 촉매효율을 비교하기 위하여, 유기물에 대한 포피린의 물비를 1000:1, 500:1 그리고 100:1로 변화시켜 같은 실험을 시도하였다.

반응생성물의 정량. 반응에서 생성되는 물질은 2중결합을 가진 styrene 혹은 알켄의 경우 epoxide기가 주로 형성되고 소량의 alcohol(hydroxide기)이 생성되며, 알칸의 경우, alcohol과 aldehyde가 생성된다. 그러나 이 실험에서는 촉매수율을 산정할 때 생성물의 종류와 관계없이 생성된 반응생성물의 총량(conversion %)으로 계산하였다. 촉매수율같은 같은 실험을 10회 이상 실시하고 그 평균값을 취하였는데 모든 실험에서 상대표준편차는 5% 미만이었다.

반응생성물질의 측정에는 기체 크로마토그래피(Hewlett Packard HP 5890A)를 사용 분리 정량하였으며, 불꽃 이온화 검출기와 적분기(Waters 746)를 사용하여 크로마토그램을 얻었다. 분리 column은 모세관 column HP-20M, (carbonax 25 m×0.3 m×0.7 μm film thickness)를 사용하였으며, 주입온도, 오븐온도, 검출기 온도는 각각 210, 40, 200°C에 맞추어 놓고 사용하였다.

크로마토그램의 계산은 봉우리 면적을 이용하여, 1-decane을 내부 표준물질로 하는 내부표준법으로 정량하였다.

과산화수소와 포피린의 농도 측정. 산화제인 H₂O₂의 분석은 간접 요오드정법을 사용하였다¹⁶. 포피린의 농도 측정은 자외 및 가시광선 흡광법을 이용하여 각 포피린의 Soret 흡수띠에 해당되는 파장에서 흡광도를 측정, 농도로 환산하였다. 반응 후에 포피린농도의 감소율을 다음 식으로 구하여 반응도중 산화제인 H₂O₂에 의한 포피린의 자연 파괴 정도를 측정하였다.

$$\frac{\text{반응전 포피린의 농도} - \text{반응후 포피린의 농도}}{\text{반응전 포피린의 농도}} \times 100(\%)$$

고분자결합 금속포피린의 산화촉매 반응에서 배위자의 영향. Cyclohexane의 산화촉매 효과를 조사하는 실험에서, 상기의 조건에 imidazole 혹은 imidazole의 유도체인 2-methylimidazole이나 4-methylimidazole을 80 mg 가한 후 imidazole을 첨가하지 않은 실험 결과와 비교, 배위자들의 배위에 따른 영향을 조사하였다.

고분자결합 금속포피린의 재사용에 의한 촉매효과. 고분자결합 금속포피린의 1차 사용 후, 여과하여 감압 건조시키고 본 유기물의 산소화반응 촉매로 재사용하였다. 이와 같이 고분자결합 금속포피린을 2차에 걸쳐 반복 사용하고 촉매효과를 비교하였다.

결과 및 고찰

고분자결합 금속포피린의 공명라만 스펙트라. 공명라만 분광법을 이용하여 고분자결합 금속포피린에 있어서 고분자와 금속포피린과의 결합을 관찰하였다. 이를 통하여 고분자수지에 금속포피린이 흡착되어 생성되었는지 포피린과 수지 사이에 화학결합에 의한 것인지를 확인하였으며, 이 과정에서 포피린의 파괴나 산화상태 변화 등을 면밀히 조사하였다. 이 공명라만 분광법은 고체상태의 시료를 전혀 없이 직접 측정할 수 있으며, 금속 및 포피린의 화학적 성질을 동시에 측정할 수 있다는 장점이 있다^{17,18}.

Fig. 2는 Mn(TCPP)Cl (a)와 고분자결합 Mn(TCPP)Cl (b)의 공명라만 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 2(a)에 있는 1368 cm⁻¹ band는 ν₄로 중심 금속의 산화상태 및 포피린의 π 전자밀도에 밀접한 관계가 있음이 보고되어 있다¹⁸. ν₄의 나타난 위치로 보아 망간은 2가원 높은 spin 상태에 있음을 알 수 있다. 또한 고분자 결합이 이루어진 화합물의 공명라만 스펙트럼 (Fig. 2(b))에서도 ν₄ band는 1366 cm⁻¹에서 나타나며, 이는 Fig. 2(a)와 비교하여 볼 때, 공명라만 스펙트럼간에 ν₄가 거의 변화되지 않았음을 알 수 있으며 이는 금속의 산화 및 spin

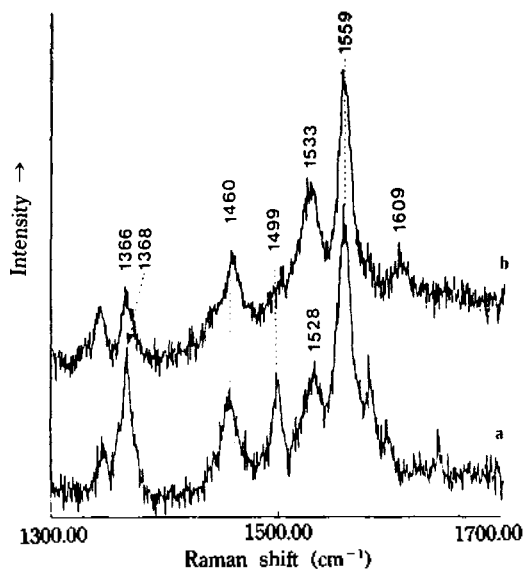


Fig. 2. Resonance raman spectrum of manganeseporphyrin. a. Mn(TCPP)Cl, b. Polymer-bonded Mn(TCPP)Cl.

상태가 고분자 결합 이후에도 변화되지 않았음을 의미한다. 두 공명라만 스펙트럼간에 다만 다른 점은 $1499\text{ cm}^{-1}(\nu_3)$ band가 Fig. 2(b)에서는 마치 사라지는 것(1533 cm^{-1} band 쪽으로 이동)처럼 보여지는데 이는 포피린이 고분자와 결합되므로 인한 포피린의 symmetry의 변화에 기인된 것으로 사료된다.

Fig. 3은 FePPCl (a)와 고분자결합 FePPCl (b), 그리고 두 개의 imidazole 배위자를 가지고 있는 고분자결합 FePP(lm)₂의 공명라만 스펙트럼이다. Fig. 3의 (a)와 (b)를 비교하여 보면, $\nu_4(1372\text{ cm}^{-1})$, $\nu_3(1497\text{ cm}^{-1})$ 그리고 $\nu_{10}(1632\text{ cm}^{-1})$ band원 경우 거의 이동하지 않았으나, $\nu_2(1571\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1582\text{ cm}^{-1})$ 는 크게 높은 에너지 방향으로 이동한 것을 볼 수 있다. 포피린의 내부 크기와 금속의 spin 상태에 민감한 ν_3 와 ν_{10} band가 전혀 이동이 없는 것으로 보아 금속의 spin 상태와 포피린의 성질에는 변화가 없음을 알 수 있다. 특히 ν_4 band가 변화되지 않음은 중심 금속의 산화상태에도 변화가 없음을 시사한다. 결국 ν_2 의 이동은 ν_2 band가 포피린의 내부크기나 금속의 spin 변화에도 영향을 받을 수 있으나, 이 경우에는 포피린의 성질변화에 기인한 것이 아님을 알 수 있다. 여기서 우리가 주목할 것은 ν_3 와 ν_{10} 이

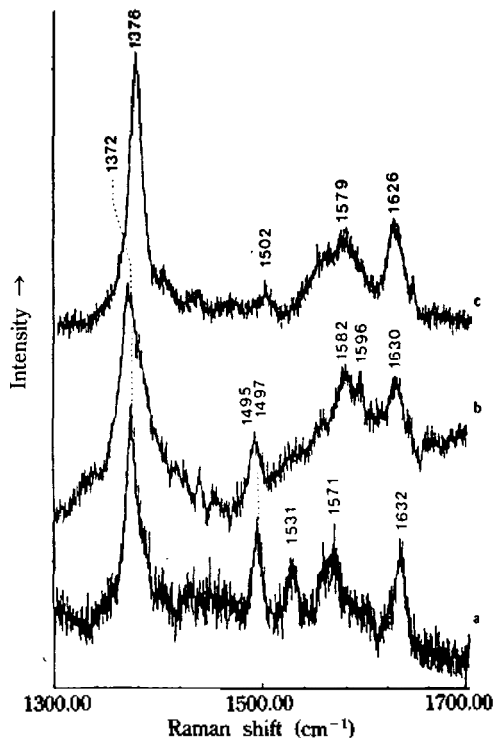


Fig. 3. Resonance raman spectrum of manganeseporphyrin. a. FePPIXCl, b. Polymer-bonded FePPIXCl, c. Polymer-bonded FePPIC(lm)₂.

pyrrole 내부의 α 위치의 탄소와 meso 위치의 탄소와의 대칭신축진동에 기인하며, ν_2 가 포피린의 β 위치의 탄소간의 대칭신축진동에 기인한다는 사실이다. 즉, 고분자와 포피린간의 결합위치가 β 위치의 탄소에 치환되어 있는 propionic 산의 carboxyl기이므로, 고분자와 포피린간의 결합으로 β 위치의 탄소간의 진동운동이 더 많은 에너지를 요하게 되고, 이 탄소들간의 진동운동에 기인하는 공명라만 bands를 높은 에너지쪽으로 이동시킨 것으로 사료된다. 그러나 결합으로 인하여 포피린이나 중심금속의 성질에는 변화를 주지 않았으므로 결합위치와 떨어져 있는 탄소들간의 진동운동에는 별 영향을 주지 못한 것으로 보인다. 이와같은 사실로서 포피린이 고분자에 흡착되지 않고 화학결합을 형성하였음을 알 수 있고, 또한 결합 이후에도 포피린이나 중심금속의 성질은 변화되지 않았다고 결론지을 수 있었다.

실제적으로 금속의 5번째 위치에 배위하는 배위

자의 성질에 따라 촉매효율에 어떤 영향을 주는지를 알아보기 위하여 고분자결합 FePP에 imidazole을 결합시켰다. Fig. 3(c)에서 ν_4 가 4 cm^{-1} 높은 에너지 방향으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이는 FeTPP에서 imidazole이 한개 배워되어 있는 5 coordinate 상태에서는 철의 spin 상태가 변화되지 않으나, imidazole이 5번째와 6번째의 배위자 위치에 배워할 때 중심금속의 spin 상태가 낮은 spin 상태로 변화된다고 보고되어 있으며, 이 경우 ν_4 를 높은 에너지 방향으로 이동시킨다는 사실로 미루어 보아¹⁸ 배위자가 5번째와 6번째에 모두 배워되어 있는 6 coordinate 형태인 FePP(Im)₂를 이루었을 가능성이 많다. 또한 ν_3 가 1502 cm^{-1} 로 7 cm^{-1} 이동한 것도 이를 뒷받침한다. 그러나 이동의 크기가 작아 금속의 산화상태가 변화되었을 가능성은 거의 없다. 이와같이 중심금속인 철의 spin 상태가 변하였다는 사실은 효소 중간체들이 imidazole과 같은 배위자(histidine 아미노산 등)를 가지고 있으며 또한 중심금속이 낮은 spin 상태임을 미루어보아, 전자주개 배위자들이 반응을 빠르게 진행시키도록 도와주는 특성¹⁹과 아울러 촉매수율을 증가시키는 원인이 된다고 사료되었다.

고분자결합 금속포피린에 의한 유기물질의 산화촉매반응. 일반적으로 금속포피린은 과산화수소 등의 산화제에 반응하여 높은 산화수로 중심금속이 산화되고 옥소배위자와 배워하는 형태의 반응중간체를 형성한다²⁰⁻²². 이 반응 중간체의 옥소배위자가 유기물질을 공격하여 산소원자를 전달하는 역할을 수

행한다. 산소가 유기물에 전달되면 금속포피린은 원래의 상태로 돌아와 상기의 반응을 반복하게 된다. 그러므로 금속포피린이 없는 유기물과 과산화수소사이의 반응이 일어나지 않는다. 본 실험에서 금속포피린이나 고분자결합 금속포피린이 존재하지 않을 때는 1시간 이후에도 과산화수소가 거의 분해되지 않았으나, 금속포피린이나 고분자결합 금속포피린이 공존할 때는 1시간 이내에 대부분 분해되었다. 또한 imidazole이 존재할 때는 산화제의 분해가 더 빠르게 진행되었다.

MnTCPP나 hemin과 같이 옥소배위자를 구조적으로 보호할 수 있는 화학기능기가 없는 금속포피린은 예상과 같이 산화제에 의하여 공격을 받아 분해하였다. 본 실험에서 MnTCPP와 hemin이 모두 1회 실험에서 95% 이상 분해되었다. 그러나, 고분자결합 금속포피린은 한번 반응시 분해율이 20% 미만이었다. 이 실험결과로 미루어 보아 고분자의 화학기능기들이 TPP류의 phenyl기에 치환된 보호기능기처럼 반응중간체의 옥소배위자를 보호하고 산화제에 의하여 금속포피린이 분해되지 않고 안정화되게 하는 역할을 수행하는 것으로 생각되었다.

고분자결합 금속포피린과 금속포피린의 촉매수율 비교. 고분자결합 금속포피린과 동종의 금속포피린과의 촉매수율을 측정된 값을 Table 1에 실었다. FePP는 실제 효소에 존재하는 금속포피린이므로 선택하였으며, 일반적으로 금속포피린중 Mn 포피린의 촉매 수율이 가장 우수하며, TCPP는 고분자에 결합시킬 수 있는 TPP류의 포피린이므로 MnT-

Table 1. Influence on the nature of the metalloporphyrin or polymer-bonded metalloporphyrin catalyst on the oxidation of organic substances

	Conversion (%)			
	Mn-TCPP	$\text{Mn}(\text{Res-C-TCPP})$	Fe-Protoporphyrin	$\text{Fe}(\text{Res-C-Protoporphyrin})$
Cyclohexane	47	65	36	56
n-Hexane	45	61	41	63
Styrene	38	65	52	88
Cyclohexane	76	84	65	78
1-Hexene	50	80	67	79

Using an excess of organic substance, addition of H_2O_2 to an organic substance/Metalloporphyr in mixture (100 : 1) in dimethylformamide. Yields based on starting organic substance after 2 hrs.

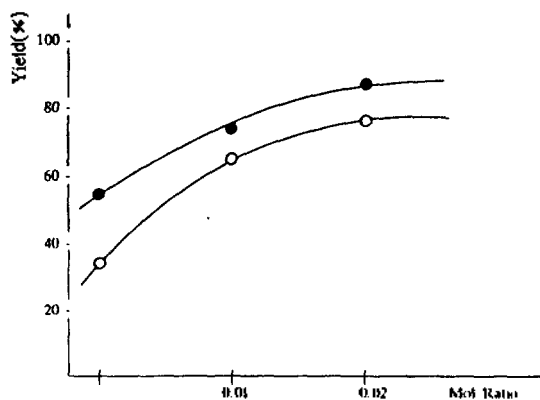


Fig. 4. Effect of concentration of metalloporphyrin or polymer-bonded metalloporphyrin to epoxidation reaction of cyclohexane. ○ Fe-protoporphyrin, ● Fe-Res-C-protoporphyrin. Using an excess of organic substance, addition of H_2O_2 and Metalloporphyrin mixture in dimethylformamide. Yields based on starting organic substance after 2 hrs.

CPP를 이 실험에 적용하기로 하였다. 실험 결과에서 나타나듯이 알칸이나 알켄의 경우 모두 고분자결합 금속포피린 촉매에서 반응효율이 현격하게 증가되었음을 알 수 있다. 또한 예상처럼 포피린의 종류와는 크게 상관없이 Mn의 경우 높은 촉매수율을 보였다. 또한 산화반응에서 촉매의 농도가 증가함에 따라 산화율이 증가됨을 알 수 있었는데 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

이 실험 결과를 통하여 고분자결합 금속포피린의 경우 고분자의 화학기능기들이 금속포피린을 산화제로 부터 분해되는 것을 방지하여 촉매의 재사용율이 커지며, 또한 옥소배위자를 포함하는 반응 중간체가 보호기능기가 없는 경우 매우 불안정하여 그 존재시간이 분광학 방법으로 측정할 수 없을 정도로 짧으나, 보호기능기가 있는 경우 실온에서 장시간 존재할 정도로 안정하여 쉽게 선택적으로 산소원자를 유기물에게 전달하므로써 반응수율이 높아진 것으로 사료된다.

Table 2. Oxidation of organic substances with H_2O_2 catalyzed by polymer-bonded metalloporphyrin with or without imidazole

Substance	Catalyst	Nitrogen base	Conversion (%)
Cyclohexane	$\begin{array}{c} O \\ \\ Mn-(Res-C-TCPP) \end{array}$	—	65
	$\begin{array}{c} O \\ \\ Mn-(Res-C-TCPP) \end{array}$	Imidazole	87
	$\begin{array}{c} O \\ \\ Fe-(Res-C-Protoporphyrin) \end{array}$	—	56
	$\begin{array}{c} O \\ \\ Fe-(Res-C-Protoporphyrin) \end{array}$	Imidazole	78
<i>trans</i> -Stilbence	$\begin{array}{c} O \\ \\ Mn-(Res-C-TCPP) \end{array}$	—	67
	$\begin{array}{c} O \\ \\ Mn-(Res-C-TCPP) \end{array}$	Imidazole	87
	$\begin{array}{c} O \\ \\ Fe-(Res-C-Protoporphyrin) \end{array}$	—	78
	$\begin{array}{c} O \\ \\ Fe-(Res-C-Protoporphyrin) \end{array}$	Imidazole	91

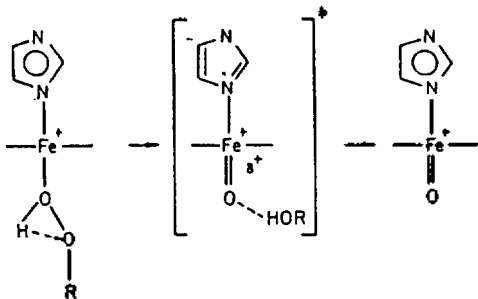
Using an excess of organic substance, addition of H_2O_2 to an organic substance/imidazole/Metalloporphyrin mixture (1000:100:1) in dimethylformamide. Yields based on starting organic substance after 2 hrs.

Table 3. Oxidation of 1-hexane or cyclohexane with H₂O₂ catalyzed by Fe-(Res-C-protoporphyrin) in the presence of imidazoles

Substance	Nitrogen base	Conversion (%)
1-Hexene	—	79.0
“	Imidazole	84.6
“	2-Methyl Imid	94.0
“	4-Methyl Imid	86.8
Cyclohexane	—	56.0
“	Imidazole	77.7
“	2-Methyl Imid	94.0
“	4-Methyl Imid	86.6

Using an excess of organic substance, addition of H₂O₂ to an organic substance/imidazole/Metalloporphyrin mixture (1000:100:1) in dimethylformamide. Yields based on starting organic substance after 2 hrs.

고분자결합 금속포피린의 산화촉매반응에서 imidazole의 영향. 효소의 활성중심인 금속포피린은 peroxidase류의 반응 histidine 아미노산에 의하여 그리고 사이토크롬 P-450의 경우 cysteine 아미노산에 의하여 효소 단백질에 연결되어 있고 이들 아미노산들이 전자주계의 역할을 수행하므로, histidine 아미노산의 모형으로 imidazole을 첨가하여 전자주계 배위자의 효소반응에 미치는 영향을 조사하여 Table 2에 실었다. Imidazole의 첨가시 고분자결합 금속포피린의 촉매수율이 현저하게 증가됨을 볼 수 있다. 그 이유는 전자를 제공하는 성질을 가진 배위자인 imidazole이 중심금속에 전자를 제공하므로서 중심금속의 전자밀도를 증가시키며, 그에 따라, 다음과 같이 과산화수소의 O-O 결합이 끊어짐을 가속하는 역할을 수행하기 때문이다.



결과적으로 옥소배위자를 갖는 반응중간체를 안정화시킬 뿐 아니라 같은 전자주계 배위자인 옥소배

Table 4. Catalysts destruction ration on the oxidation of organic substance by H₂O₂

Substance	Conversion (%)		Destruction (%)
	1st	2nd	
Cyclohexane	56.5	48.0	15
Styrene	88.4	72.3	18
Cyclohexene	79.7	62.8	21

Using an excess of organic substance, addition of H₂O₂ (30% in H₂O, diluted 10 Times) to an organic substance/Fe-(Res-C-protoporphyrin) mixture (1000:1) in dimethylformamide. Yields based on starting organic substance after 2 hrs.

dimethylformamide. Yields based on starting organic substance after 2 hrs.

위자의 유기물로의 전달도 도와주는 역할을 하게 된다. 이런 현상을 proximal base effect라고 한다¹⁹.

이와같은 가정은 imidazole 유도체를 교대로 첨가하여 그 촉매반응에 미치는 영향을 비교하므로서 조사하였는데 그 결과는 Table 3에 실었다. 실제 histidine과 가장 유사한 모형이기도한 2-methyl imidazole은 imidazole 유도체중 전자를 제공하는 능력이 상대적으로 크며, 그에 따라 산화촉매 효과가 가장 큰것으로 미루어 배위자의 전자주계 능력이 촉매수율에 영향을 미친다고 생각되었다. 그러나 5번째 위치의 imidazole 배위자가 유기물의 산소화반응이 일어나는 6번째 배위자 위치와는 포피린을 중심으로 반대쪽에 위치하므로서 steric hindrance의 역할은 아닌 것으로 사료된다.

고분자결합 금속포피린의 재사용에 의한 산화반응의 촉매효과. 고분자결합 금속포피린의 산화반응에서 이의 재사용에 대한 실험 결과를 Table 4에 나타내었다. 고분자결합 금속포피린은 산화제로 부터 분해가 방지되어 한번 실험 후 분해되는 양이 20% 미만이라고 이미 언급하였다. 보호기능기가 없는 금속 TCP나 PP가 한번 실험에 95% 이상 분해되는 경우 뿐 아니라, 보호 기능기가 있는 금속포피린의 경우 분해가 되지 않더라도 그 회수가 매우 복잡하여, 재사용이 어려웠던 것과는 달리 쉽게 회수 재사용이 가능하였다. 또한 촉매수율이 20% 미만만이 감소됨을 보여 분해되지 않은 고분자결합 금속포피린이 다시 산화촉매 반응에 완전히 사용되었음을 알 수 있었다.

결 론

고분자결합 금속포피린을 이용한 유기물의 산화 촉매작용을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 고분자결합 금속포피린을 사용하였을 때 산화 촉매효과가 증가하였다.

2. 전자주개 배위자를 첨가하였을 때 산화촉매효과가 증가하였다.

3. 고분자결합 금속포피린은 산화제로부터 안정하여 분해되지 않고 쉽게 회수할 수 있어 용이하게 재사용할 수 있었다.

이상의 결과에서 고분자결합 금속포피린은 고분자수지가 보호기능기를 수행하므로써 결합된 금속포피린이 산화제로부터 보호가 되어 촉매의 재사용율의 증가에 따라 촉매효율이 증가되었으며 특히 옥소배위자를 포함하는 반응중간체가 실온에서도 장시간 존재할 정도로 안정화 됨에 따라 반응 기구이나 반응중간체의 연구에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 1991년 한국학술진흥재단, 학술연구조성비에 의하여 일부 지원되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- G. B. Schonbaum and B. Chance, "Enzyme", Vol. 13, P. D. Boyer Ed., Academic Press, New York, 1976.
- P. R. Ortiz de Montellano, Ed. "Cytochrome P-450; structure, mechanism and Biochemistry", Plenum, New York, 1985.
- H. B. Dunford and J. S. Stillman, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 187 (1976).
- J. T. Groves and T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5786 (1983).
- P. S. Traylor, D. Dolphine, and T. G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 279 (1984).
- S. Takaki, T. K. Miyamoto, M. Hamakuchi, Y. Sasaki, and T. Matsumura, *Inorg. Chim. Acta.*, **173**, 215 (1990).
- L. D. Rollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2132 (1975).
- H. Yamakita and K. Hayakawa, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 529 (1980).
- K. Kojima, T. Nakahira, Y. Kosuge, M. Saito, and S. Iwabuchi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 193 (1981).
- H. Kamogawa, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 2317 (1974).
- H. Kamogawa, H. Inoue, and M. Nanasawa, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 2209 (1980).
- A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967).
- J. B. Kim, J. J. Leonard, and F. G. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3986 (1972).
- A. D. Adler, F. R. Longo, and V. Varadi, *Inorg. Synth.*, **16**, 213 (1976).
- J. W. Buchler and L. Puppe, *Ann. Chem.*, 1046 (1974).
- G. D. Christian, "Analytical Chemistry", 4th Ed., p. 580, Wiley, New York, 1986.
- M. Abe, T. Kitagawa, and Y. Kyogoku, *J. Chem. Phys.*, **69**, 4526 (1978).
- T. G. Spiro, "Iron Porphyrin", Part II, A.B.P. Lever, H.B. Gray, Eds., Addison-Wesley, Reading, 1983.
- T. G. Traylor, W. A. Lee, and D. V. Stynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 755 (1984).
- J. T. Groves and T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5786 (1983).
- J. T. Groves and Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8443 (1988).
- A. Gold, K. Jayaraj, P. Doppelt, R. Weiss, G. Chataud, E. Bill, X. Ding, and A.X. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5756 (1988).