

## Ga(III)-Porphyrin 착물을 촉매제로한 올레핀 산화반응

朴裕哲\* · 羅勳吉 · 金聖洙

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 11. 9 접수)

## Oxidation of Olefins Catalyzed by Ga(III)-Porphyrin Complexes

Yu-Chul Park\*, Hun-Gil Na, and Seong-Su Kim

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

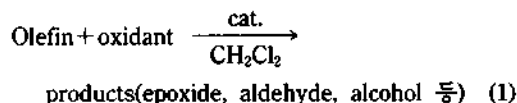
(Received November 9, 1993)

Metalloporphyrin을 촉매제로한 올레핀의 산화반응은 최근까지도 활발히 연구되고 있으나, 착물에 포함된 금속이온은 거의 대부분 Cr(III), Mn(III), Fe(III) 및 Ru(III)와 같은 전이금속이온들이다<sup>1-5</sup>. 이들 전이금속 착물을 촉매제로한 올레핀 산화반응은 high valent의 금속이온을 포함한 옥소 금속이온(M=O) 착물이 중간체로 형성되면서 촉매반응이 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>6,7</sup>. 특히, Meunier 등은 올레핀 산화반응에서 high valent의 옥소 금속이온 착물을 합성하므로써 전이금속 착물을 포함한 중간체 확인 실험을 수행한 바 있다<sup>8</sup>. 이와 같이 올레핀의 산화반응과정으로부터 형성된 활성중간체(M=O)에서 여기에 포함된 전이금속이온의 산화상태는 porphyrin 착물에서 뿐만 아니라 phosphine이나 polyaza 리간드 착물에서도 항상 높은 산화상태가 되는 것으로 알려져 있다. 이에 비하여 Al(III) 이온과 같은 주족 금속이온을 포함한 porphyrin 착물을 촉매제로 하는 올레핀의 산화반응에서는 금속이온의 산화상태의 변화는 일어나지 않는다<sup>9</sup>. 즉 비산화-환원성 금속이온을 포함한 metalloporphyrin을 이용한 촉매적 산화반응과정에서도 중간체인 옥소착물이 형성되지만 금속이온의 산화상태는 초기 착물의 산화상태를 유지하게 된다. 비산화-환원성 착물에 포함된 금속이온으로서 Al(III), Zn(II) 등이 알려져 있으나 올레핀의 촉매적 산화반응에서 이들 착물의 응용은 최근 Valentine 등에 의하여 보고된 Al(III)-porphyrin에 관한 결과 이외에는 거의 알려져 있지 않

다<sup>10,11</sup>.

본 연구에서는 올레핀의 산화반응에서 비산화-환원성 금속이온을 포함한 metalloporphyrin의 촉매적 활성을 고찰하였다. 금속이온은 Ga(III)를 그리고 리간드는 tetraphenylporphyrin(TPP)과 TPP의 4개 phenyl기의 각 para 위치에 전자 주게성 치환기를 가진(*p*-CH<sub>3</sub>O)TPP, (*p*-CH<sub>3</sub>)TPP와 전자 받게성 치환기를 가진(*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 그리고 상당한 입체적 장애를 예상할 수 있는 (F<sub>3</sub>)TPP를 사용하였다. 이들 착물의 합성은 이미 발표된 방법에 의하여 합성하였다<sup>12</sup>.

Ga(III)-porphyrin 착물을 촉매제로한 올레핀 산화반응은 (1)과 같다.



반응 (1)에서 기질로 사용한 올레핀은 styrene, cyclopentene, cyclohexene 등이었고, 산화제는 NaOCl이었다. 모든 반응은 50 ml 플라스크에 약 30분 가량 질소를 통과시킨 후 촉매(1.0 μmol)와 기질(1.85 mmol)을 4 ml의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 넣고 이 용액에 NaOCl(5 mmol)을 첨가하였다. 이 반응은 유기상과 수용상의 불균일 반응이므로 hypochlorite 이온이 유기상으로 잘 전이되도록 phase transfer agent인 benzyldimethyltetradecylammonium chloride(0.1 mmol)를 첨가하였다. 온도는 oil bath를 이용하여 25°C로 조정

Table 1. Ga(III)porphyrin catalyzed oxidation of styrene with NaOCl

Substrate	Catalyst	Conversion (%)	Product <sup>a</sup>		
			A (%)	B (%)	C (%)
Styrene	Ga( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)TPPCl	—	—	—	—
	Ga( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )TPPCl	5	40	60	—
	GaTPPCl	6	50	50	—
	Ga( <i>p</i> -F)TPPCl	12	50	25	25
	Ga( <i>p</i> -Cl)TPPCl	13	54	46	—
	Ga(F <sub>5</sub> )TPPCl	35	26	74	—

<sup>a</sup>Selectivity (%) A: benzaldehyde, B: styrene oxide, C: phenylacetaldehyde.

하였고 질소기류하에서 48시간 동안 반응시켰다. 생성물의 수율은 반응이 종결된 후 microsyringe로 용액을 취하여 gas chromatography를 이용하여 구하였다. 생성물질은 표준물질(Aldrich)을 구입하여 확인하였다. 본 실험에 사용된 GC는 Hewlett Packard 5890A gas chromatograph이었으며 column은 25 m carbowax 20 M capillary column을 사용하였다. 검출기는 FID detector를 사용하였고 column 온도는 30~100°C 까지 programming하였다.

기질의 전환율(%)은 Ga(III)-porphyrin의 성질에 따라 상당히 넓은 범위의 변화를 나타내었다. Hypochlorite 이온 존재하에 촉매제에 따른 styrene의 산화반응 범위(5~35%)는 cyclopentene(47~67%)이나 cyclohexene(56~80%)에 비하여 더 크게 나타났다(Table 1과 2). 또한 cyclopentene이나 cyclohexene에 비하여 styrene에서 전환율(%)이 떨어지는 것은 촉매제의 활성화에 미치는 substrate의 입체적 장애 때문이라 할 수 있다. 촉매제가 없을 때의 기질의 전환율(%)은 1~2%로 산화생성물은 거의 무시할 수 있었다. Table 1과 2에 TPP의 para 위치의 치환기의 전자적 효과를 나타내는  $\sigma$ 값은 전자 주게성 치환기의 경우 음의 값, 전자 받게성 치환기는 양의 값을 가진다<sup>13</sup>. TPP 리간드에는 모두 4개의 phenyl기가 있으므로 치환기에 따른 전자적 효과는 4 $\sigma$ 로 나타낼 수 있다<sup>14</sup>. 본 연구에 사용된 porphyrin의 치환기 효과인 4 $\sigma$ 는 각각 다음과 같은 값을 가지면서 *p*-CH<sub>3</sub>O(-1.08) < *p*-CH<sub>3</sub>(-0.68) < H(0) < *p*-F(0.24) < *p*-Cl(0.92) 순서로 증가한다<sup>15</sup>. Styrene의

Table 2. Ga(III)porphyrin catalyzed oxidation of cyclopentene and cyclohexene with NaOCl

Substrate	Catalyst	Conversion (%)	Product <sup>a</sup>	
			A (%)	B (%)
Cyclopentene	Ga( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)TPPCl	48	58	42
	Ga( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )TPPCl	55	53	47
	GaTPPCl	56	57	43
	Ga( <i>p</i> -F)TPPCl	59	56	44
	Ga( <i>p</i> -Cl)TPPCl	63	55	45
	Ga(F <sub>5</sub> )TPPCl	67	55	45
Cyclohexene	Ga( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)TPPCl	56	46	54
	Ga( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )TPPCl	58	47	53
	GaTPPCl	60	55	45
	Ga( <i>p</i> -F)TPPCl	62	63	37
	Ga( <i>p</i> -Cl)TPPCl	67	60	40
	Ga(F <sub>5</sub> )TPPCl	80	89	11

<sup>a</sup>Selectivity (%) A: -oxide, B: -ol.

산화반응에서 치환기에 따른 생성수율(conversion %)의 변화는 0%(*p*-CH<sub>3</sub>O), 5%(*p*-CH<sub>3</sub>), 6%(H), 12%(*p*-F) 및 13%(*p*-Cl)로 증가하였으며, 4 $\sigma$ 값의 증가 순서와 일치하였다. 4 $\sigma$ 값에 따른 이러한 증가 경향은 styrene 뿐만 아니라 Table 2에 수록된 cyclopentene과 cyclohexene에서도 동일한 결과를 나타내었다. (-)의 4 $\sigma$ 값을 가진 전자 주게성 치환기일 경우 porphyrin 리간드의 염기도를 증가시키므로 metalloporphyrin의 금속이온 주위에 전자밀도가 증가하게 된다. Metalloporphyrin에서 중심금속이온의 전자밀도가 증가하게 되면 거의 축방향으로 이루어지는 친핵성 공격이 더욱 어렵게 된다. 그러나 metalloporphyrin이 4 $\sigma$ 값이 더 큰 축 전자를 당기는 성질이 강한 치환기를 가질 때 이 착물은 OCl<sup>-</sup> 이온이나 substrate의 친핵성 공격을 더 쉽게 받을 수 있으므로 이들 착물의 촉매적 활성화는 증가하게 된다. 이와 같이 반응 (1)에서 촉매제로 사용된 Ga(III)-porphyrin의 촉매적 특성은 전자를 밀어주는 치환기보다 전자를 당기는 치환기에서 착물의 활성화가 증가함을 알 수 있다. 특히 20개의 F원자를 가진 Ga(F<sub>5</sub>)TPPCl 착물은 사용한 substrate에 관계없이 metalloporphyrin 중에 가장 높은 전환율(styrene 35%, cyclopentene 67% 및 cyclohexene 80%)을 나타내었다. Ga(F<sub>5</sub>)TPPCl 착물의 높은 촉매적 활성화는 TPP에 포함된 4개의

phenyl기에 각각 5개의 F원자가 치환되므로서 porphyrin 리간드의 치환기 효과( $4\sigma \times 5 = 1.2$ )가 대단히 크기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 즉 촉매제인 Ga(F<sub>5</sub>)TPPCL 착물의 이러한 강한 전자적 효과는 산화제나 substrate의 친핵성 공격을 더 쉽게 받도록 할 수 있다. 또한 5개의 F원자에 의한 착물의 입체적 장애는 촉매적 활성이 거의 없는 dimer 형태의 옥소 착물( $\mu$ -oxo)의 형성을 억제하고<sup>16</sup> 촉매적 활성을 나타내는 monomer의 옥소착물을 안정화시킬 수 있으므로, porphyrin의 입체적 장애도 Ga(F<sub>5</sub>)TPPCL 착물의 높은 촉매적 활성의 요인이 될 수 있다. 즉 metalloporphyrin에 포함된 리간드의 전자적 효과나 입체적 장애는 olefin의 산화반응에서 착물의 촉매적 활성을 고찰할 때 함께 고려되어야 한다.

본 연구는 93년 교육부 기초과학육성 연구지원비로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

- Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431.
- Meunier, B.; Carvalho, M.; Bortolini, O.; Momen-tau, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 161.
- Mohajar, D.; Tangetaninejad, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 24.
- Cooke, P. R.; Smith, J. R. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2737.
- Ohtake, H.; Higuchi, T.; Hirobe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10660.
- Razenberg, J. A. S. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 789.
- Ostovic, D.; Bruce, T. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314.
- Bortolini, O.; Meunier, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1364.
- Nam, W. W.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4977.
- Yang, Y.; Diederich, F.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7826.
- Nam, W. W.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1772.
- Kadish, K. M.; Cornillon, J. L.; Coutsolelos, A.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4167.
- Mcdaniel, D. H.; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 420.
- Jaffe, H. H. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191.
- Kadish, K. M.; Morrison, M. M.; Constant, L. A.; Dickens, L.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8387.
- Traylor, D.; Dolphin, D.; Traylor, T. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 279.