

Salicylaldehyde Ethylenediamine(SED)계 금속착물들에 의한 2,6-Di-Tert-Butylphenol의 산화반응에 관한 연구

咸喜錫* · 曹瑗玼 · 洪龍泳 · 趙奇衡

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 3. 3 접수)

A Study on the Oxidation of 2,6-Di-Tert-Butylphenol by Metal Complex Catalysts

Heui-Suk Ham*, Seon-Yi Cho, Lan-Young Hong, and Ki-Hyung Chjo

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received March 3, 1994)

산소에 의해 활성화된 금속착물들에 의해 유기화합물을 산화시키는 촉매작용에 대한 연구가 현재까지 많이 이루어지고 있는데, 특히 Schiff base의 전이금속 착물들의 촉매작용은 유기화합물의 산화반응에 그 활성이 좋은 것으로 알려지고 있다¹⁻⁵.

균일촉매인 Schiff base 전이금속 착물들은 산소 운반체로 작용하며, 특히 hindered phenol에 대한 산화과정은 중간체인 금속-산소 분자의 생성물을 포함함으로 이것이 산소와 가역적으로 결합하는 반응경로를 가진다⁶.

산소화에 의한 반응의 최초의 예는 Salicylaldehyde의 Schiff base가 Cobalt에 킬레이트 형태로 결합한 착물이다. 비수용매의 산소존재하에서 *N,N'*-ethylenebis(salicylideneiminato)cobalt(II) [Co(II)(SED)] 착물촉매에 의한 hindered phenol들의 산화반응이 1967년 Van Dort와 Guerson⁶에 의해 처음 보고되었으며, Vogt와 Tomaja 등⁷은 여러 반응 조건에서 Co(II)(SED) 착물 유도체들을 촉매로 써서 hindered phenol의 산화반응 실험으로 주생성물인 Benzoquinone(BQ)은 중간체인 활성촉매가 mononuclear Co-O₂ 종에 의해 생성되고 diphenoquinone(DPQ)은 μ -peroxodimernuclear인 Co(II)(SED)-O₂-Co(II)(SED)에 의해 생성된다고 제안하였다. 또한 Kothari와 Tajuma⁸는 BQ와 DPQ를 생성하는 활성체가 모두 mononuclear dioxygen 첨가 생성물이라

고 하였다.

Drago 연구팀⁹은 Co(II)bis[3-(salicylideneimino)propyl]methylamine [Co(II)(SMDPT)] 촉매에 의한 hindered phenol 화합물의 산화반응에 대한 메카니즘을 Kinetic과 EPR의 측정으로 mononuclear superoxo dioxygen complex가 phenoxide radical의 para 위치에서 직접 커플링함으로써 이루어진다고 보고 하였다.

본 실험에서는 Schiff base인 Salicylaldehyde ethylenediamine 금속착물들 [M(II): Co, Ni, Cu, Mn, Fe]을 이용해서 산소분자가 포화된 비수용매에서 2,6-Di-tert-butylphenol의 산화반응 결과를 촉매들의 활성효과와 산화 주생성물의 선택성을 알아보고자 다음과 같은 실험을 하였다.

실 험

시 약. 2,6-Di-tert-butylphenol은 Aldrich 특급 시약을 그대로 사용하였고, DMF, toluene, pyridine 용매는 D.S.O.(GR)계 특급시약을 정제하여 사용하였다. 그리고 금속촉매로 Co(SED), Ni(SED), Cu(SED)⁹⁻¹²와 Mn(SED)Cl, Fe(SED)Cl¹³⁻¹⁵는 문헌의 방법에 의해 합성하고, 분석기기로는 IR Spectrometer(Shimadzu IR-430)와 A. A. Spectrometer(Perkin Elmer Model 603)를 사용하였다.

산화반응 및 생성물의 분리. 2,6-Di-tert-butylphenol $1 \times 10^{-2} M$ (2.06 g)을 DMF 100 ml에 녹인 용액과 금속(II)착물 촉매 $5 \times 10^{-5} M$ (Co(SED)의 경우 0.147 g)을 DMF 50 ml에 녹인 용액을 Hydrogenation Apparatus(PARR Co.) 장치를 이용해서 압력병에 가하고 항온조에서 흔들며 주면서 산소를 서서히 가해 반응시켰다. 반응이 진행되는 시간에 따른 산소의 소모량을 주기적으로 측정하였으며, 산소의 소모량이 더 이상 없을 때 반응이 끝나는 것으로 하였다. 이 결과는 Fig. 1, 2에 나타났다. 반응이 끝난 후 침전물 DPQ(mp. 245~246°C)를 걸러내서 methanol에 의해 재결정하였고, 남은 여과액을 진공증류로 농축시키고 chloroform과 물로 추출해서 무수 $MgSO_4$ 로 탈수시켰다. 이 용액을 다시 농축시켜 methanol로 추출하여 진공증류하고 더운 초산용액에 녹인 다음에 찬물을 서서히 가하여 결정체의 생성물 BQ(mp. 66~68°C)을 얻었다. 생성물 DPQ와 BQ는 FT-IR(mattson社)와 200 MHz NMR Spectrophotometer(Varian Gemini-200)에 의해 분석 확인하였다.

2,6-Di-tert-butylbenzoquinone; δ 1.32(18H) singlet, δ 6.70(2H) singlet, IR 1655 cm^{-1} , 2965 cm^{-1} , 3005 cm^{-1}

3,3',5,5'-tetrabutylidiphenoquinone, δ 1.40(36H) singlet, δ 7.92(4H) singlet, IR 1603 cm^{-1} , 2955 cm^{-1} , 3003 cm^{-1}

결과 및 고찰

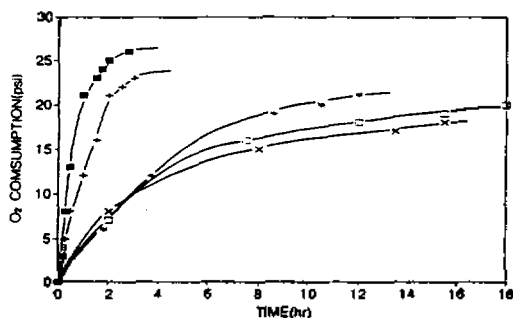


Fig. 1. The O_2 consumption curves for the oxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalysed by (100 : 1) catalysts. ■: Co(SED), +: Ni(SED)Cl, *: Fe(SED)Cl, □: Mn(SED)Cl, ×: Cu(SED).

2,6-Di-tert-butylphenol의 산화반응에 대해서 Schiff base 금속(II)착물 촉매인 Co(SED), Ni(SED), Cu(SED), Mn(SED)Cl 및 Fe(SED)Cl의 촉매활성은 산소의 소모량과 산화반응 시간으로 볼 때 Fig. 1, 2에서와 같이 Co(SED)에 의한 촉매효과가 다른 촉매들보다 월등함을 보였고, 그 활성의 순서는 Co(SED) \gg Ni(SED) $>$ Fe(SED)Cl $>$ Mn(SED)Cl $>$ Cu(SED)였다. 생성물 BQ의 선택성은 Co(SED) \gg Ni(SED) $>$ Cu(SED) $>$ Fe(SED)Cl $>$ Mn(SED)Cl의 순서로 나타났는데 Fe(SED)Cl과 Mn(SED)Cl의 촉매를 사용했을 때 적갈색 침전물 3,3',5,5'-tetra-tert-butylphenol(DPQ)가 주로 생성되었는데 그 결과는 Table 1과 같다.

온도의 영향. Co(II)(SED) 촉매의 활성이 월등히 좋은 관계로 이 촉매를 이용해서 온도조건을 조사한 결과 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 25°C에서 가장 좋은 효과를 보였다. 특히 60°C 이상에서는 10시간이 지나서도 거의 변화가 없었다.

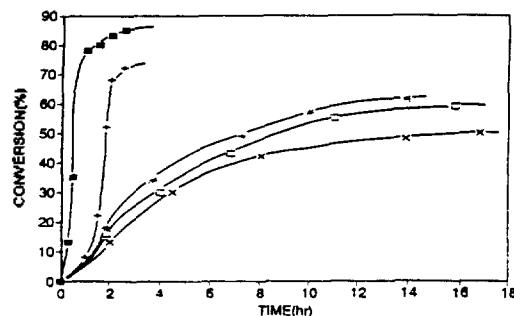


Fig. 2. The conversion curves for the oxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalysed by (100 : 1) catalysts. ■: Co(SED), +: Ni(SED)Cl, *: Fe(SED)Cl, □: Mn(SED)Cl, ×: Cu(SED).

Table 1. Oxidation of 2,6-di-t-butylphenol with complexes

Catalyst	O_2 (psi)	Time (hr)	Yield (%)	
			BQ	DPQ
Co(SED)	55	6	92.9	—
Ni(SED)	55	12	80.5	12.2
Cu(SED)	55	16	58.6	21.3
Mn(SED)Cl	55	18	22.1	61.5
Fe(SED)Cl	55	11	23.5	62.2

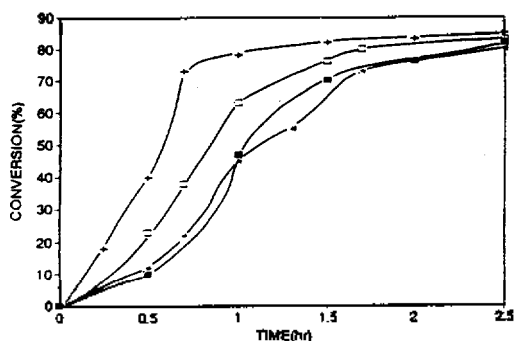


Fig. 3. The conversion curves for the oxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalysed by Co complex at various temperatures. ■: 10°C, +: 25°C, *: 40°C, □: 55°C.

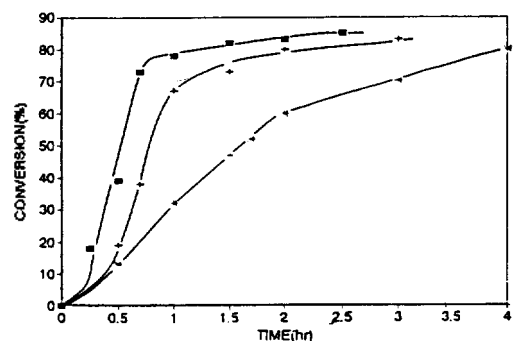


Fig. 4. The conversion curves for the oxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalysed by Co complex in various catalyst concentrations [(phenol):(catalyst)]. (■) 20:1, (+) 100:1, (*) 250:1

촉매농도의 영향. 촉매의 농도를 몇 가지로 변화시켜 산화반응을 시킨 결과 BQ 선택성에는 별다른 차이가 없었지만, Fig. 4에서처럼 [phenol]/[catalyst] 관계는 농도가 증가할수록 반응속도가 빨라지지만 20:1 이상이 지나면 증가가 없었다.

용매의 영향. 2,6-Di-tert-butylphenol의 산화반응에 많이 이용되고 있는 3가지 용매(DMF, toluene, toluene-pyridine)를 택해서 조사해본 결과 DMF > toluene-pyridine > toluene 순서의 반응효과를 나타내었다. 그 밖에 methanol, chloroform, benzene 용매에 대해서도 알아본 결과는 Fig. 5에 표시한 3개의 촉매효과에 미치지 못하였고 용매에 따라서는 산화에 더 많은 양의 촉매를 필요로 하였다.

이상의 결과에서 알 수 있는 것과 같이 hindered

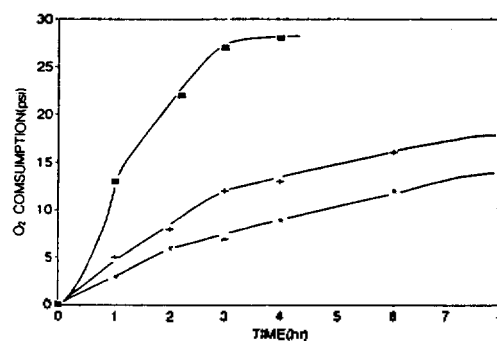


Fig. 5. The O₂ consumption curves for the oxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalysed by Co complex in various solvents. ■: DMF, +: Toluene-Pyridine, *: Toluene.

phenol의 산화반응에 금속착물 촉매로는 Co(SED), 온도 25°C, phenol : catalyst = 20 : 1, 용매는 DMF가 좋은 조건이었고, Co(SED), Ni(SED), Cu(SED) 4배 위의 리간드 촉매는 BQ, Mn(SED)Cl, Fe(SED)Cl 5배위 촉매는 DPQ의 선택성을 보였다.

그리고 반응메카니즘은 Co(TPP)¹⁶에 의한 촉매와 같은 경로로 생각된다.

인 용 문 헌

1. Bails, R. H.; Cavin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1886.
2. Hay, A. S. *Chem. Absr.* **1966**, *64*, 17494b.
3. (a) Rieche, A.; Elschner, B.; Landbek, M. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 385; (b) Waters, W. A. *Mechanisms of Organic Compounds*; Muthuam, London, 1964.
4. Kothari, V. M.; Tajuma, J. J. *J. Catal.* **1976**, *41*, 180.
5. Tada, M.; Katsu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2558.
6. Van Dort, H. M.; Guerson, H. J. *Red. Trav. Chem. Pays-bas* **1967**, *86*, 520.
7. (a) Vogt, L. H.; Wirth, J. G.; Finkbeiner, H. L. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 273; (b) Tomaja, D. L.; Vogt, L. H.; Wirth, J. G. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2029.
8. Zombeck, A.; Drago, R. S.; Corden, B. B.; Gaul, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7580.
9. Appleton, T. G. *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 443.
10. Chjo, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1987**, *31*, 542.

11. Chjo, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 569.
12. Lamar, G. N.; Walker, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6950.
13. Fleischer, E. B.; Palmer, J. M.; Srivastava, T. S.; Chatterjee, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 31 62.
14. Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4416.
15. Alder, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443.
16. Wang, X. Y.; Motekaitis, R. J.; Martell, A. E. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 271.