

산소 첨가된 Cobalt(III) 착물에 의한 2,6-di-*tert*-butylphenol의 산화반응

吳正根* · 林采坪 · 崔容國†

서남대학교 이학부 화학과

‡광양보건대학 환경학과

†전남대학교 자연과학대학 화학과

(2002. 4. 18 접수)

Oxidation Reaction of 2,6-di-*tert*-butylphenol by Oxygen Adducted Cobalt(III) Complexes

Jeong-Geun Oh*, Chae-Pyeong Rim†, and Yong-Kook Choi‡

Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

‡Department of Environment, Kwangyang College, Kwangyang 545-703, Korea

†Department of Chemistry & RRC/HI/CS, Cheonnam National University, Kwangju 500-100, Korea

(Received April 18, 2002)

요 약. 메탄올 용액에서 산소 첨가된 Co(III) 착물을 촉매로 사용하여 흡광광도법에 의한 2,6-di-*tert*-butylphenol(DTBP)의 산화반응에 대하여 알아보았다. 산화반응의 결과로서 주 생성물은 2,6-di-*tert*-butylbenzoquinone(BQ)였고 산소 첨가된 착물의 촉매 활성은 $[\text{Co(III)}_2(\text{SMPD})_2(\text{Py})_2]_2\text{O}_2$ 가 $[\text{Co(III)}_2(\text{SPPD})_2(\text{Py})_2]_2\text{O}_2$ 보다 더 컸으며 속도상수(K)는 $4.55 \sim 2.12 \times 10^{-3}$ s⁻¹의 값으로 주어졌다. 또한 산화반응은 촉매, 산소분자 및 기질의 농도에 1차 반응임을 확인하였으며 활성화 에너지(Ea)가 10.38 kJ mol⁻¹로 주어져 Arrhenius의 특성에서 벗어난 결과를 보였다.

주제어: 산화반응, 부틸페놀, 부틸벤조퀴논

ABSTRACT. The oxidation reaction between 2,6-di-*tert*-butylphenol (DTBP) and oxygen adducted Co(III) complexes as a catalysis has been studied by UV-visible spectrophotometry. According to the results, main product is 2,6-di-*tert*-butylbenzoquinone(BQ) and the activity of the complexes is bigger in $[\text{Co(III)}_2(\text{SMPD})_2(\text{Py})_2]_2\text{O}_2$ than in $[\text{Co(III)}_2(\text{SPPD})_2(\text{Py})_2]_2\text{O}_2$. The rate constant is $4.55 \sim 2.12 \times 10^{-3}$ s⁻¹. It was found that the oxidation reaction is primary reaction for concentration of catalysis, O₂ molecule and substance. The result is far from Arrhenius properties because activation energy is 10.38 kJ mol⁻¹.

Keywords: Oxidation Reaction, 2,6-di-*tert*-Butylphenol (DTBP), 2,6-di-*tert*-Butylbenzoquinone (BQ)

서 론

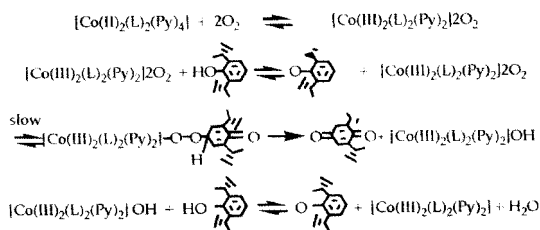
Co(SED) 착물과 같은 N₂O₂형 착물^{1,2}들은 산소분자가 가역적으로 결합하여 생체내에서 산소운반체 또는 유기화합물들의 단일 촉매산화제^{3,8}로 사용될 수 있다는 것은 이미 보고되어져 있다.

Tsumaki⁹와 Calvin^{10,11}은 Co(II)(SED)의 코리치환 유도체 착물들이 고체상태에서 산소와의 결합이 가역적으로 일어남을 밝혔으며, 피리딘 용액에서 Co(II)(SED) 착물의 산소분자와의 반응메커니즘을 연구하였다. Fritz¹²는 N,N'-dipropyleneamine bis Co(II) 착물은 5배위 착물을 형성하나 산소가 첨가될 경우 산소와의

결합으로 6배위 착물을 형성한다고 보고하였다. 또한 이들착물은 산소와 금속의 몰비가 1:1인 일핵성의 산소 첨가된 착물을 형성하나 용매에 따라 oxygen bridge를 갖는 dimer를 형성할 수 있음을 보고하였다. Dicente¹³ 등은 피리딘 용매에서 Co(II)(SEDY)가 monomeric와 dimeric oxygen adduct 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 보고하였으며 금속과 산소의 결합비를 결정하는 것은 리간드와 온도 및 용매 등에 의존함을 보고하였다.

전이금속 착물과 dioxygen의 반응을 이해하기 위해서는 biological system, oxygenase enzyme 및 homogeneous oxidation catalysts에서의 산소의 이동과 관련이 있다. 산소운반체로서 작용하는 전이금속과 hindered phenol의 산화반응에 대한 연구는 metal-dioxygenadduct가 산화과정에서 중간체로 작용한다는 점에서 많은 관심이 모아지고 있다. 그러므로 이러한 system은 산소화효소의 반응에 대한 적절한 모델화합물로서 잘 알려져있다. 2,6-di-tert-butylphenol(DTBP): 용매와 촉매의 선택에 따라 BQ와 DPQ또는 polymer로 산화된다. Van Dort는 cobalt dioxygen complexes를 촉매로 사용한 hindered phenol의 산화반응에 대한 연구결과를 최초로 보고하였으며 Vogl¹⁴와 Tomaza¹⁵는 여러 반응조건에서 치환된 phenol을 이용한 산화생성물에 대한 연구결과로서 BQ는 mononuclear Co-O₂종에 의해 생성되며 DPQ는 μ-peroxy dimer에 의해 만들어 진다고 보고하였다. 그러나 Kothari¹⁶ 등은 BQ와 DPQ를 생성하는 활성화합물은 모두 일핵성 산소분자 첨가생성물이라고 보고하였다.

Cordon¹⁶ 등은 cobalt dioxygen에 의한 2,6-disubstituted phenol의 산화반응을 Scheme 1과 같이 제안하였다. 이 mechanism에 따르면 Co(III) 금속착물은 산화반응에 대한 촉매로서 두가지 중요한 역할을 한다. 첫째는 산소 분자의 염기도를 증가시켜 페놀로부터 수소원자를 떼어내는 능력을 크게하며 둘째는 자유라디칼 반응에서 O₂분자의 활동도를 증가시킨다. 금속착물에 의한 DTBP



Scheme 1

의 선택산화반응에서 Salen 유도체는 높은 촉매활성 및 선택성이 있음을 보고하였다. 본 연구에서는 산소첨가된 일핵성 네자리 착물인 [Co(III)₂(SMPD)₂(Py)₂]₂O₂와 [Co(III)₂(SPPD)₂(Py)₂]₂O₂을 촉매로 사용한 2,6-di-tert-butylphenol(DTBP)의 선택적 산화반응을 알아보았다.

실 험

시약 및 기구

2,6-di-tert-butylphenol(DTBP): Aldrich 회사제 특급 시약을 사용하였다. 메탄올은 Hayman제 시약을 CaO, CaI₂ 및 KOH를 각각 가하여 질소 기류 하에서 두번 증류하여 사용하였으며 에탄올 용액에서 salicylaldehyde와 aromatic amine 들의 Duff반응으로 네자리 Schiff Base리간드인 SMPDH₂, SPPDH₂를 합성하고, 에탄올 용액에서 Cobalt(II)이온들을 2가음이온의 네자리 Schiff Base 리간드와 반응시켜 Co(II) 착물을 합성하였다. 합성된 Co(II)착물들에서 리간드와 Cobalt 이온의 결합비는 1:1이었으며 Cobalt와 산소는 1:1의 몰비로 주어져 superoxo형의 산소첨가 생성 착물임을 알았다. 촉매로 사용한 산소 첨가된 Co(III) 착물인 [Co(III)₂(SMPD)₂(Py)₂]₂O₂와 [Co(III)₂(SPPD)₂(Py)₂]₂O₂은 앞서 합성한 시약을 사용하였다. 자외선 및 가시광선 흡광도는 Shimadzu UV-2100 분광광도계를 사용하였으며, 이때 용액은 1 cm quartz cell을 사용하여 측정하였다.

산화반응

DTBP는 자동산화될 방지하기 위하여 P₂O₅판을 통과시킨 질소기체 하에서 보관하고 사용하였다. DTBP 저장용액은 질소기체를 포화시킨 상태로 보관하고, 실험 할때는 질소로 포화된 메탄올 용액을 이용하여 원하는 농도로 묽힌 후 반응 시켰으며 산소 첨가된 Co(III)착물 저장 용액은 산소로 포화시킨 메탄올 용액을 이용하여 원하는 농도로 묽힌 후 사용하였다. 이들 일정 농도 용액들을 25 °C로 유지된 항온조에서 약 30분간 담근 후 혼합하여 반응시킨 용액으로부터 시간이 경과함에 따라 일정량을 주사기로 취하여 특정 파장에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

산화반응의 분광분석적 특성

UV-visible 영역에서 2,6-di-tert-butylphenol(DTBP)는

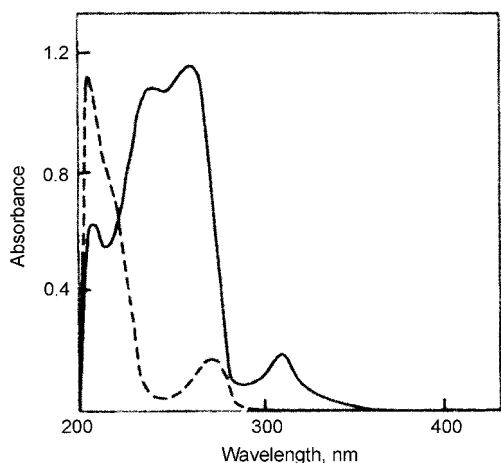


Fig. 1. The Spectra of DTBP and BQ in methanol solution (---: DTBP, —: BQ).

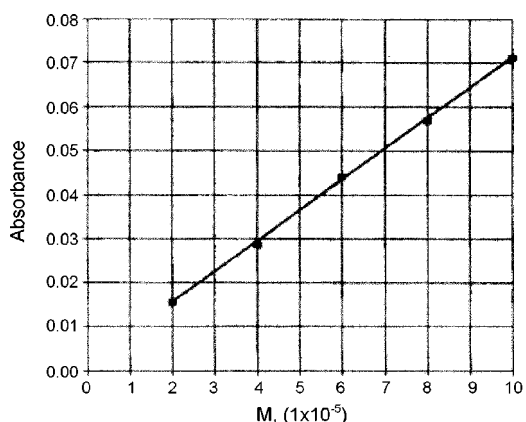


Fig. 2. Calibration Curve of BQ at 318 nm.

산소 첨가된 한일 활성 촉매의 O_2 와 결합한 반응물과 2,6-di-*tert*-butylbenzoquinone(BQ)인 생성물의 최대흡수 파장을 알아보기 위하여 메탄올 용액에서 반응물과 생성물의 최대흡수파장을 측정하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 반응물(DTBP)의 최대흡수파장은 206, 258 nm에서 나타나고, 생성물(BQ)의 최대흡수파장은 206, 260, 320 nm에서 나타난다. 또한 318 nm에서 BQ의 농도에 따른 absorbance를 측정하여 Fig. 2에 검량선을 나타내었다.

또한 25°C에서 산소가 포화된 $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ 용액과 질소가 포화된 DTBP용액을 혼합한 반응용액의 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하였으며 이들 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 260 nm에서 BQ와 DPQ가 같이 나

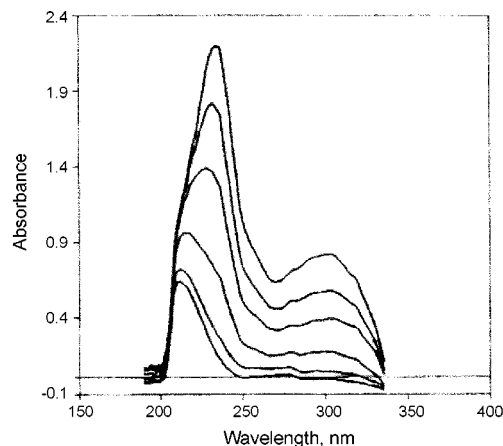


Fig. 3. Changes in Absorption Spectra of Reaction [DTBP] ($5 \cdot 10^{-4} M$) to $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ ($5 \cdot 10^{-6} M$).

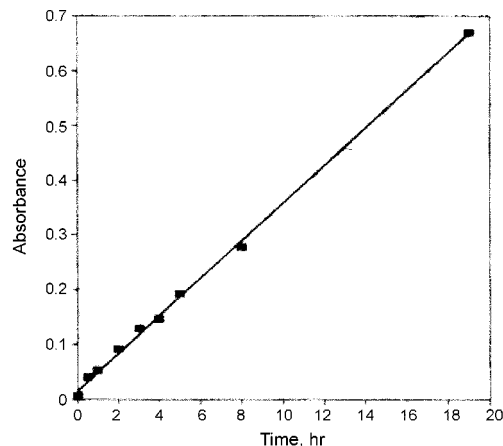


Fig. 4. Plots of Absorbance vs. Time [DTBP] ($5 \cdot 10^{-4} M$) to $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ ($5 \cdot 10^{-6} M$).

타나기 때문에 310 nm에서의 peak를 BQ의 특성 흡수 띠로 보았다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 활성 촉매에 의한 DTBP의 산화 반응이 진행될 경우 318 nm 부근에서의 peak는 BQ의 생성 흡수띠로 생각할 수 있으며, 시간에 따른 흡광도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 볼 수 있듯이 생성되는 BQ의 양은 시간이 지남에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

산화반응의 반응속도상수

Fig. 5: DTBP 농도($5 \times 10^{-4} M$)와 촉매들의 농도($5 \times 10^{-6} M$)를 일정하게 유지하고 촉매의 종류만 변화시켰을 때 시간에 따른 $\log[BQ]$ 를 도시화 한 것이다. Fig.

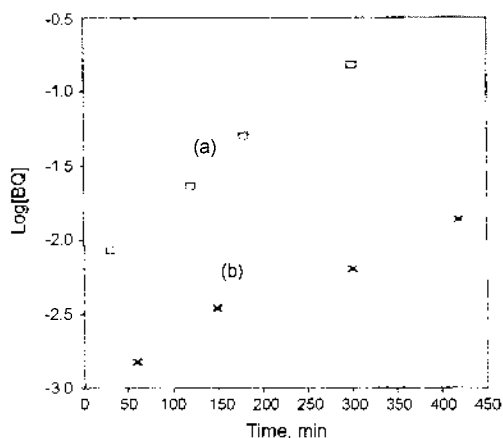


Fig. 5. Plots of $\log [BQ]$ vs. Time at various Catalysts $5 \cdot 10^{-6}$ M. (a) $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$, (b) $[Co(III)_2(SPPD)_2(Py)_2]_2O_2$, $[DTBP]$ is $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Table 1. Rate Constants for Oxidation of DTBP at various Catalysts

Catalyst	[Catalyst] (10^{-6} M)	[DTBP] (10^{-4} M)	k ($10^{-3}/s$)
$[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$	5.0	5.0	2.72
$[Co(III)_2(SPPD)_2(Py)_2]_2O_2$			1.60

5에서 볼 수 있듯이 또한 시간에 대한 $\log[BQ]$ 의 도시는 좋은 직선으로 얻어지는 것으로 보아 BQ의 생성속도는 1차 반응식에 따른다고 볼 수 있고, 직선의 기울기로부터 속도상수(k)를 구하였으며(Table 1) 이들 값은 $2.72 \sim 1.60/10^{-3}$ s로 주어 졌다. 따라서 DTBP에 대한 산소 첨가된 Co(III) 착물 들의 촉매활성은 $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ 가 $[Co(III)_2(SPPD)_2(Py)_2]_2O_2$ 보다 크다는 것을 알았다.

Fig. 6은 촉매의 농도를 일정하게 하고 DTBP의 농도를 변화시켜 생성된 BQ에 의한 흡광도를 도시하였으며, 시간에 따른 $\log[BQ]$ 를 도시하여 직선의 기울기로부터 속도상수를 구하여 Table 2에 나타내었으며 이들 값은 $4.24 \sim 2.83 \times 10^{-3}$ s로 주어졌다. 또한 DTBP의 농도를 고정 시키고 촉매의 농도를 변화시켜 흡광도를 측정 한 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 속도상수(k)가 $4.55 \sim 2.12 \times 10^{-3}$ s로 주어지고 시간에 따른 $\log[BQ]$ 를 도시한 결과 직선상에 있으므로 이와 같은 결과들은 산화 반응이 촉매, 산소분자 및 기질의 농도에 1차 반응임을 보코한 Zombeck¹⁷ 등의 결과와 일치하였다.

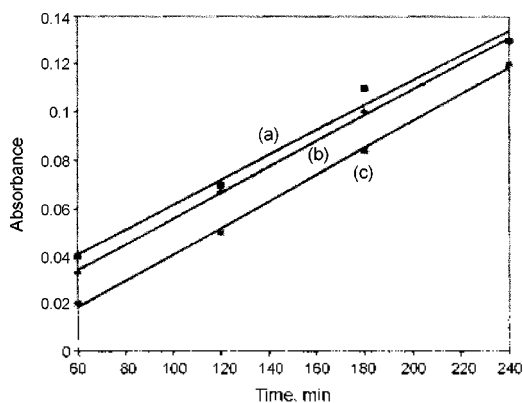


Fig. 6. Plots of Absorbance vs. Time, at various DTBP concentration. (a) $5 \cdot 10^{-4}$ M, (b) $2.5 \cdot 10^{-4}$ M, and (c) $5 \cdot 10^{-5}$ M; $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ is $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Table 2. Rate Constants for Oxidation of DTBP at various Concentration

[DTBP] (10^{-4} M)	$[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ (10^{-6} M)	k ($10^{-3}/s$)
3.0		2.83
6.0	5.0	3.49
10.0		4.24

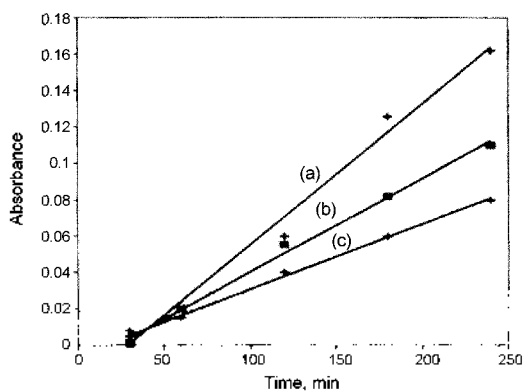


Fig. 7. Plots of Absorbance vs. Time at various $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$, (a) $1.0 \cdot 10^{-6}$ M, (b) $2.5 \cdot 10^{-6}$ M, and (c) $1.25 \cdot 10^{-6}$ M; $[DTBP]$ is $5 \cdot 10^{-4}$ M.

산화반응의 온도의존성

DTBP 농도를 5×10^{-4} M, 촉매 $[Co(III)_2(SMPD)_2(Py)_2]_2O_2$ 농도를 5×10^{-6} M로 일정하게 유지하고 온도변화(40, 55, 70 °C)에 대한 흡광도를 측정하여 Fig. 8에 나타내었으며, 반응 속도상수를 구하여 Table 3에 나타내었으며 Arrhenius plot을 한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

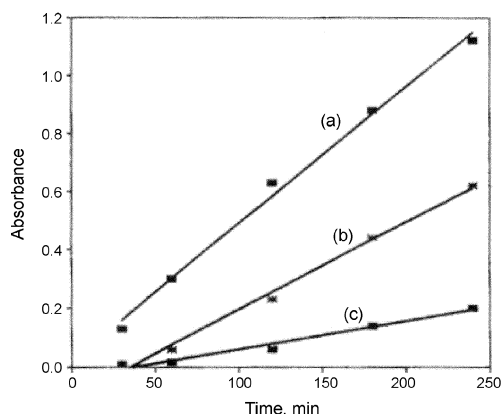


Fig. 8. Plots of Absorbance vs. Time. at various Temperature: (a) 70 °C. b) 55 °C and (c) 40°C.

Table 3. Rate Constants for Oxidation of DTBP at various Temperature

[DTBP] ($\times 10^{-4}$ M)	[Co(III) ₂ (SMPD) ₂ (Py) ₂] ₂ O ₂ ($\times 10^{-6}$ M)	Temp (°C)	k ($\times 10^{-3}$ /s)
0.5	5.0	40	2.97
		55	3.52
		70	4.17

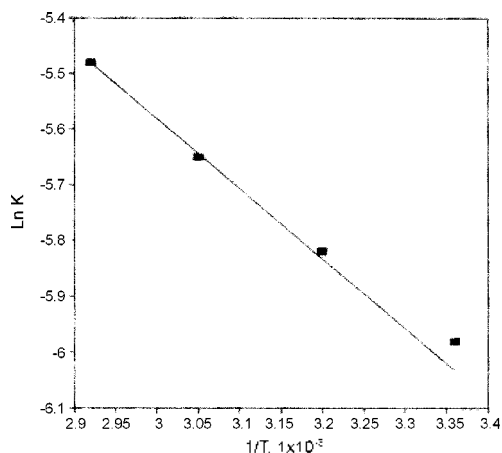


Fig. 9. Arrhenius Plots for Reaction. [Co(III)₂(SMPD)₂(Py)₂]₂O₂ is $5 \cdot 10^{-6}$ M [DTBP] is 5×10^{-4} M.

여기서 activation energy(Ea)가 10.38 KJ/mol로 주어짐으로 보아 산소 첨가된 Cobalt(III) 착물을 촉매로 사용한 DTBP의 산화반응에 대한 온도 의존성은 크지 않음을 알 수 있다.

이와 같이 Co(III) 착물들을 촉매로 사용한 DTBP의 산화반응이 Arrhenius 특성에 벗어나는 이유는 온도가

증가함에 따라 dioxygen의 용해도가 급격히 떨어지기 때문이며, 반응 메커니즘이 매우 복잡함을 암시하고 있다. 이러한 non-Arrhenius 특성은 Ueno¹⁸ 등의 결과와 일치한다.

결 론

DTBP와 산소 첨가된 균일 환성 촉매의 O₂와 결합하여 주 생성물은 2,6-di-*tert*-butylbenzoquinone(BQ)였고, 산소 첨가된 Co(III) 착물들의 촉매활성은 [Co(III)₂(SMPD)₂(Py)₂]₂O₂가 [Co(III)₂(SPPD)₂(Py)₂]₂O₂보다 더 컸다. 또한 BQ의 생성속도도는 1차 반응식에 따르며, 직선의 기울기로부터 속도상수(k)를 구한 결과 이들 값은 $4.55 \sim 2.12 \times 10^{-3}$ /s로 주어 졌다.

산화반응은 촉매의 농도에 1차 반응임을 확인하였으며 Co(III) 착물들을 촉매로 사용한 DTBP의 산화반응은 온도가 증가함에 따라 dioxygen의 용해도가 급격히 떨어지고 환성화 에너지(Ea)가 10.38 kJ/mol로 주어져 Arrhenius의 특성에서 벗어나는 결과를 보였다.

인 용 문 헌

- Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 139.
- Martell, A. E.; Sawyer, D. T. *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*; Plenum: New York, 1988.
- Chen, D.; Martell, A. E.; Sun, Y. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2647.
- Kipke, C. A.; Scott, M. J.; Gohdes, J. W.; Armstrong, W. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2193.
- Valko, M.; Klement, R.; Pelikan, P.; Boca, R.; Dihan, L.; Böttcher, A.; Elias, H.; Müller, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 137.
- McAuliffe, C. A.; Parish, R. V.; Ashmawy, F. M.; Issa, R. M.; Amer, S. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2009.5; Tovrog, B. S.; Kitko, D. J.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5144.
- Nishinaga, A.; Tojo, I.; Matsuura, I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 896.
- Lloret, F.; Julve, M.; Mollar, M.; Castro, I.; Latorre, J.; Faus, J.; Solans, X.; Morgenstern-Badaran, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 729.
- Calligaris, M.; Manzini, G.; Nardin, G.; Randaccio, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 5430.
- Cummins, D.; McKenzie, E. D.; Milburn, H. *J. Chem.*

- Soc. Dalton Trans.* **1976**, 130.
11. Bailey, N. A.; Higson, B. M.; McKenzie, E. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 503.
12. Diemente, D.; Hoffman, B. M.; Basolo, F. J. C. S. Chem. Commun., **1978**, 467.
13. Vogt, I. H.; Faigenbaum, H. M.; Widerley, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 269.
14. Tomaja, D. H.; Vogt, I. H.; Wirth, J. G. *ibid.*, **1970**, 35, 2029.
15. Kothari, V. M.; Tazuma, J. J.; *J. Mol. Catal.*, **1976**, 41, 180.
16. Cardon, B. B.; Drago, R. S.; Perito, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2903.
17. Zombeck, A.; Drago, R. S.; Corden, B. B.; Gaul, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7580.
18. Ueno, K.; Martell, A. E. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 1270.
-