Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 7, 1993
Printed in the Republic of Korea

Sodium Borohydride 하에서 산소에 의한 포화- 및 불포화-질소주게 거대고리 착물($M=Co^{3+}$, Fe^{3+} 및 Mn^{3+})을 촉매로 한 Hindered Phenols의 산화반응

朴裕哲* · 金聖洙 · 羅勳吉
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1992. 12. 21 접수)

Saturated- and Unsaturated-Azamacrocyclic Complexes ($M=Co^{3+}$, Fe^{3+} and Mn^{3+}) Catalyzed Oxidation of Hindered Phenols by Molecular Oxygen under Sodium Borohydride

Yu-Chul Park*, Seong-Su Kim, and Hun-Gil Na
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received December 21, 1992)

요 약 $[M(cyclam)X_2]Y(M=Co^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+} : X=Cl^-, Br^-, NCS^- : Y=Cl^-, Br^-, NCS^-)$, $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y(X=Cl^-, Br^- : Y=ClO_4^-)$ 및 $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})](ClO_4)_2$ 착이온은 sodium borohydride 하에서 산소를 활성화시킬 수 있었다. 활성화된 산소에 의한 2,4-di-*tert*-butylphenol과 2,6-di-*tert*-butylphenol 산화반응의 생성물질을 각각 2,4-di-*tert*-butyl-1,6-benzoquinone(BQ)와 3,5,3′,5′-tetra-*tert*-butyldiphenoquinone(DPQ) 이었다. BQ와 DPQ 생성반응에서 포화 거대고리 리간드 착물인 $[Co(cyclam)X_2]Y$은 불포화 거대고리착물 $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y$에 비하여 더 효과적인 촉매제이었다. 촉매로 작용한 Co(III)-거대고리착물과 산소간의 몰 결합비(O_2/M)는 1/1이었고, $[M(cyclam)Cl_2]Cl(M=F(III), Mn(III))$에서는 이들 비가 1/2이었다. 반응 (1)과 (2)에서 산소분자의 활성종은 Co(III) 거대고리착물이온과 $[M(cyclam)Cl_2]Cl(M=Fe(III), Mn(III))$에서 각각 superoxolike($O_2^-$)와 peroxolike($O_2^{2-}$)로 가정하였다.

ABSTRACT. $[M(cyclam)X_2]Y(M=Co^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+} : X=Cl^-, Br^-, NCS^- : Y=Cl^-, Br^-, NCS^-)$, $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y(X=Cl^-, Br^- : Y=ClO_4^-)$ and $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})](ClO_4)_2$ were able to activate an molecular oxygen under sodium borohydride. 2,4-di-*tert*-butylphenol and 2,6-di-*tert*-butylphenol reacted with activated molecular oxygen to give 2,4-*tert*-butyl-1,6-benzoquinone(BQ) and 3,5,3′,5′-tetra-*tert*-butyldiphenoquinone(DPQ). The saturated tetraazamacrocyclic complexes, $[Co(cyclam)X_2]Y$, were more an effective catalyst than $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y$ the unsaturated complexes in the formation of BQ and DPQ. The mole ratio of O_2 *vs.* catalyst (O_2/M) for $[Co(cyclam)X_2]Y$ and $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y$ was 1/1, while it was 1/2 for $[M(cyclam)Cl_2]Cl(M=Fe(III), Mn(III))$. The results suggested that Co(III)-macrocyclic complexes activated molecular oxygen as superoxolike O_2^- and $[M(cyclam)Cl_2]Cl(M=Fe(III), Mn(III))$ activated that as peroxolike O_2^{2-}.

서 론

전이금속착물에 의한 산소분자의 활성화와 이와 함께 착물의 산소전달체로서의 기능은 유기합성과 생화학적인 면에서 많은 관심을 모우고 있는 착물의 특성 중에 하나이다[1,2]. 몇 가지 Co(II) 착물, 특히 schiff base 착물은 가역적으로 산소분자를 활성화시키는 것으로 보고되어 있다[2]. Co(II) 착물의 산소전달체로서의 촉매적 기능은 올레핀 산화반응[3,4], 페

놀 산화반응[5], 및 membrane의 산소전달체 등[6] 여러 반응에서 나타나고 있다. 이들 반응 중에 반응 (1)과 (2)와 같은 페놀의 산화반응에서 생성물은 각각 benzoquinone(BQ)과 diphenoquinone(DPQ)으로 알려져 있으며[7,8], 이 산화반응의 메카니즘은 Van Dort 등[9]에 의하여 보고된 바 있다. 페놀 산화반응에서 생성물이 BQ일 때는 superoxo mononuclear 착물이 활성종으로 제안되어 있으나 DPQ의 생성에서는 superoxo mononuclear와 peroxo dinuclear 착물이 모두 활성종으로 알려져 있다[7,8]. 이들 착물의 활성종 형성반응의 메카니즘은 리간드, 온도, 용매, 또는 기질이나 촉매제의 농도, 산소압력 등 여러 가지 파라미터에 의하여 지배되므로 연구하는 사람에 따라 몇 가지 다른 메카니즘이 제안되어 있다[7,8]. 그러나 지금까지의 연구는 주로 Co(II) 착물의 산소분자 활성화에 따른 촉매적 기능성 연구에 집중되어 왔으며, M(III) 착물이 산소분자를 활성화시킬 수 있는 반응조건에 대한 연구는 거의 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 공기 중에 매우 안정하여 산소분자를 활성화시킬 수 없는 질소주게 거대고리 리간드 착물 $[M(cyclam)X_2]Y$($M=Co^{3+}$, Fe^{3+}, Mn^{3+} : cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan : $X=Cl^-$, Br^-, NCS^- : $Y=Cl^-$, Br^-, NCS^-), $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y$(*trans*-14-diene=5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene : $X=Cl^-$, Br^- : $Y=ClO_4^-$), 및 $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})](ClO_4)_2$을 페놀의 산화반응에서 촉매제로 이용하였다. 합성된 착물을 Busch법[10]에 따라 sodium borohydride에 의하여 환원시킨 후, 환원된 이들 거대고리착물에 의한 산소분자의 활성 정도를 산화반응 (1)과 (2)에서 고찰하였다. 여기서 사용한 페놀은 2,4-di-*tert*-butylphenol과 2,6-di-*tert*-butylphenol 이었으며, 이들 산소전달 반응에서 착물의 촉매적 활성은 생성물인 2,6-di-*tert*-butyl-1,6-benzoquinone(BQ)와 3,5,3′,5′-tetra-*tert*-butyldiphenoquinone(DPQ)의 수율을 측정하여 비교하였다. 촉매제로서는 이들 거대고리착물 이외에 $Co(dppp)Cl_2$ (dppp=1,3-*bis*(diphenylphosphino)propane과 $Co(dmgH)_2(Py)Cl_2$(dmgH=dimethylglyoximate monoanion : Py=pyridine) 착물도 반응 (1)과 (2)에서 사용하였으며, 이들 착물의 촉매적 활성을 서로 비교하였다. 또한 gas buret 장치를 사용하여 거대고리착물에 대한 산소의 결합비를 측정하였고, 이 결합비와 반응시간에 따라 소비된 산소의 양을 측정하여 착물의 산소분자에 대한 활성화를 정량적으로 고찰하였다.

실 험

시약 및 기기. 기질로 사용한 2,4-di-*t*-butylphenol(Aldrich), 2,6-di-*t*-butylphenol(Fluka) 이외에, cyclam(Aldrich), 2,3-butenediondioxime(Hanawa), sodium borohydride(Junsei), 1,3-*bis*(diphenylphosphino)propane(Aldrich)과 기타 다른 시약은 모두 1급 또는 특급시약을 사용하였다. TLC용 흡착제는 Merck사제 Art 7730 Kieselgel 60 GF_{254} 이었고, 메탄올은 사용하기 바로 직전에 문헌[11]에 따라 정제하여 사용하였다. 사용된 기기는 녹는점은 Philip Harris 융점측정장치를 적외선 흡수 스펙트럼은 Perkin Elmer Ratio Recording 1430 IR Spectrophotometer(400~4000 cm^{-1}), UV-visible 스펙트럼은 Shimadzu UV-265, CHN 원소분석은 Carlo Erba Strumentazione 1106, 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker FT-NMR(300 MHz) 이었으며, ^{13}C-NMR 스펙트럼은 proton decoupling 조건하에서 측정하였다.

리간드 및 착물의 합성. 불포화 거대고리 리간드 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene(*trans*-14-diene)은 Curtis의 방법[12]에 따라 합성하였고, 이 리간드의 구조는 포화 거대고리 리간드, cyclam과 함께 *Fig.* 1과 같다.

질소주게 거대고리 리간드 착물 $[M(cyclam)X_2]Y$ ($M=Co^{3+}$, Fe^{3+}, Mn^{3+} : $X=Cl^-$, Br^-, NCS^- : $Y=Cl^-$, Br^-, NCS^-), $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})X_2]Y$($X=Cl^-$, Br^- : $Y=ClO_4^-$), $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})](ClO_4)_2$, $Co(dppp)Cl_2$, 및 $Co(dmgH)_2(Py)Cl$ 착물은 문헌[13~15]에 따라 합성하였으며, 합성된 착물들은 CHN 원소분석 및 UV-visible 스펙트럼으로 확인하였다.

2,4-di-*tert*-butylphenol의 촉매반응. 질소로 충진된 반응용기에 메탄올 15 m*l*와 합성된 착물(0.12 mmol)을 가한 뒤 교반하였다. 이 용액에 sodium borohydride 0.09 g(2.4 mmol)이 용해된 10 m*l* 메탄올 용액을 가하였고 수소 발생이 끝난 후 정제된 산소기체를 주입하면서 교반하였다. 이 혼합용액에

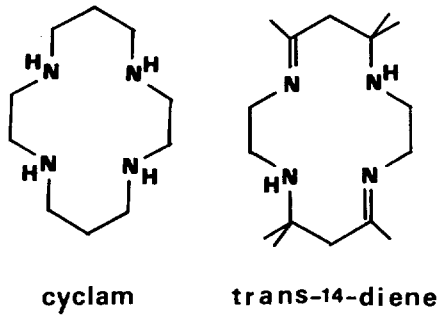
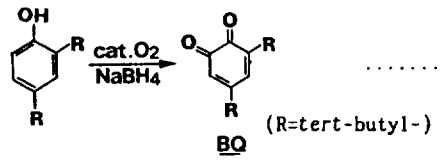


Fig. 1. Macrocyclic ligands used in this research.

2,4-di-*tert*-butylphenol 0.5 g(2.4 mmol)을 포함한 5 m*l* 메탄올 용액을 가하고, 반응이 끝날 때까지 산소를 흘려주면서 교반하였다. TLC로 반응이 끝난 것을 확인한 후 감압에 의하여 용매를 제거하고 생성물을 에테르로 추출하였다. 이 추출액을 감압하면서 농축한 후 TLC(*n*-hexane : CH_2Cl_2=7 : 3)로 생성물을 분리 정제하여 2,4-di-*tert*-butyl-1,6-benzoquinone(BQ)을 결정으로 얻었다. BQ의 생성반응식 (1)과 mp 및 분광학적 특성은 다음과 같다.

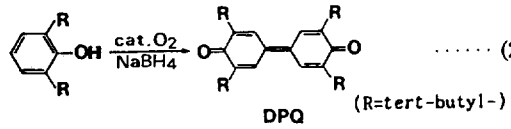


····· (1)

mp. : 95~97℃; ^{1}H-NMR($CDCl_3$) : δ(ppm)=1.18 (d, 9H), 1.49(d, 9H), 6.18(d, 1H), 6.90(d, 1H); ^{13}C-NMR($CDCl_3$) : δ(ppm)=27.62, 29.15, 35.14, 35.97, 122.02, 133.42, 149.88, 163.28, 179.99, 181.07; IR ($\nu_{C=O}$) : 1661 and 1623 cm^{-1}.

2,6-di-*tert*-butylphenol의 촉매반응. 2,6-di-*t*-butylphenol의 촉매적 산화반응도 2,4-di-*t*-butylphenol과 같은 방법으로 반응시켰으나 생성물은 반응 (1)과 다른 3,5,3′,5′-tetra-*tert*-butyldiphenoquinone(DPQ)으로 TLC(*n*-hexane : CH_2Cl_2=4 : 6)로 분리하여 결정으로 얻었다.

DPQ의 생성반응식 (2)과 mp 및 분광학적 특성은 다음과 같다.



····· (2)

mp. : 245~246℃(문헌치 246℃[16]) : ^{1}H-NMR($CDCl_3$) : δ(ppm)=1.36(s, 36H), 7.71(s, 4H); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ(ppm)=28.93, 35.32, 125.40, 135.49, 149.67, 185.76 : IR($\nu_{C=O}$) : 1603 cm^{-1}.

착물에 대한 물 결합비(O_2/M) 측정. sodium borohydride 존재하에서 착물의 산소흡착량은 Warburg 장치[17]를 개량한 gas buret을 사용하여 측정하였다. 흡착된 산소의 양은 순수한 용매에 대한 용존산소를 보정하여 기체상태 방정식으로부터 산소의 평형흡착량을 결정하였다.

결과 및 고찰

2,4-di-*tert*-butylphenol의 산화반응. sodium borohydride와 산소하에서 [M(cyclam)X_2]Y, [Co(*trans*-14-diene)X_2]Y 및 [Co(*trans*-14-diene)]$(ClO_4)_2$ 착물을 촉매제로한 2,4-di-*tert*-butylphenol의 산화반응 (1)에서 2,4-di-*tert*-butyl-1,6-benzoquinone(BQ)을 생성물로 얻을 수 있었다.

Table 1에 수록된 바와 같이 여러 가지 촉매제 중에 Co 질소주게 거대고리착물은 반응 (1)과 같은

Table 1. Catalytic activities of various complexes for oxidation of 2,4-di-*t*-butylphenol

No.	Catalyst	Yield of BQ (%)[a]
1	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0
2	Co(dppp)Cl_2[b]	0
3	Co(dmgH)$_2$(py)Cl[c]	0
4	ms-[Co(14-diene)Cl_2](ClO_4)[d]	9
5	rac-[Co(14-diene)Cl_2](ClO_4)[d]	8
6	ms-[Co(14-diene)Br_2](ClO_4)	tr
7	[Co(14-diene)]$(ClO_4)_2$	4
8	[Co(cyclam)Cl_2]Cl	51
9	[Co(cyclam)Br_2]Br	84
10	[Co(cyclam)$(NCS)_2$](NCS)	32
11	[Mn(cyclam)Cl_2]Cl	tr
12	[Fe(cyclam)Cl_2]Cl	0

Reaction conditions: complex (0.12 mmol), substrate (2.4 mmol), $NaBH_4$ (2.4 mmol), O_2 bubbling and methanol (25 m*l*) at 18~19℃. [a]Isolated yield (TLC). [b]dppp=1,3-*bis*(diphenylphosphino) propane. [c]dmgH=dimethylglyoximate monoanion. [d]ms=meso, rac=racemic.

BQ 생성반응에서 가장 높은 촉매적 활성을 나타내었다. 거대고리 착물 중에서도 불포화 거대고리 리간드인 *trans*-14-diene 착물에서는 포화 거대고리 리간드인 cyclam 착물에서보다 대체로 낮은 수율을 나타내었다. 또한 cyclam 착물 $[Co(cyclam)X_2]Y$에서 $X=SCN^-$, Cl^-, Br^- 이온순서로 BQ의 생성수율은 증가하였고, Br^- 이온일 때 가장 높은 수율(84%)을 나타내었다. 수율에 대한 할로겐 이온의 영향은 자세히 알려져 있지 않으나, 이러한 결과는 착물에 배위된 두 개의 X^- 이온 중에 하나가 sodium borohydride에 의하여 이탈되고 그 자리에 산소가 결합하는 것으로 볼 수 있다.

$$[LM(III)X_2]^+ \xrightarrow{NaBH_4} [LM(II)X]^+ \xrightarrow{O_2} \quad (3)$$

(L=macrocyclic ligand)

이러한 경향성은 $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ 착물의 수화반응에서[18] X^-의 해리속도상수와 같은 순서인 $Br^- > Cl^- \gg NCS^-$ 이므로 촉매제에서 M-X의 이탈정도가 반응 (1)의 수율에 상당한 영향을 미치는 것으로 생각된다. $[Mn(cyclam)Cl_2]Cl$ 착이온과 $[Fe(cyclam)Cl_2]Cl$ 착이온에서는 생성되는 BQ가 대단히 적은 양이거나 거의 생성되지 않았다. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(dppp)Cl_2$ 및 $Co(dmgH)_2(py)Cl$에서도 BQ는 생성되지 않았다. 이와 같이 거대고리 리간드를 포함한 착물이 효과적으로 촉매적 특성을 나타내는 것은 거대고리에 의한 안정화 효과로 착물로부터 X^-가 해리된 후에도 구조적 변화없이 Z축 방향에 산소분자가 결합할 수 있기 때문이다. 앞서 언급한 바와 같이 BQ의 생성반응은 산소를 활성화시킬 수 없는 질소주게 거대고리 리간드를 포함한 Co(III) 착물이 sodium borohydride에 의해 환원된 후, 환원된 착물이 산소분자를 superoxolike O_2^-로 활성화 시키므로써 진행된다[19].

2,4-di-*tert*-butylphenol의 산화반응. 2,6-di-*t*-butylphenol의 산화반응은 2,4-di-*t*-butylphenol의 산화반응과 같은 조건하에서 실험하여 반응 (2)에서와 같이 주생성물로 3,5,3′,5′-di-tetra-*tert*-butyldiphenoquinone(DPQ)을 얻었으며, 각 착물에 따른 수율을 *Table* 2에 나타내었다.

sodium borohydride를 첨가하지 않은 반응(run 13)에서 DPQ는 전혀 생성되지 않았으며, 이것은 본 실험에 사용한 착물의 촉매작용은 sodium borohydride에 의해 환원된 착물에 의하여 일어난다고 생각할 수 있다. 또한, 질소 기류하에서는 DPQ가 생성되지 않아 산소가 반응물로 작용하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 BQ 생성에서도 동일하게 나타났다. 착물이 없는 조건(run 14) 즉, sodium borohydride와 산소만이 메탄올 용액에서 반응했을 때 반응식 (2)의 DPQ의 생성은 약 8%의 수율을 나타내었다. Co(II)(salpn)(salpn=*bis*(salicylidene)propylenediamine)와 Mn(III)(tpp)Cl-Bu_4NBH_4(tpp=tetraphenylporphyrin)을 촉매제로 한 2,6-di-*t*-butylphenol의 산화반응에서 BQ와 DPQ의 생성비는 각각 52 : 48과 9 : 95이었고, Co(II)*bis*(bipyridyl)에서는 8 : 92이었다[20]. *Table* 2에 나타난 바와 같이 모든 착물에서 BQ의 생성은 거의 무시할 수 있었고, 생성물질 거의 대부분은 DPQ이었다. BQ 생성반응에서 활성이 거의 없는 $[Mn(cyclam)Cl_2]Cl$(run 25)와 $[Fe(cyclam)Cl_2]Cl$(run 26) 착이온도 DPQ 생성반

Table 2. Catalytic activities of various complexes for oxidation of 2,6-di-*t*-butylphenol

No.	Catalyst	Yield of DPQ (%)[a]
13	without $NaBH_4$	0
14	without cat.	8
15	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	7
16	$Co(dppp)Cl_2$[b]	11
17	$Co(dmgH)_2(py)Cl$[c]	11
18	ms-$[Co(14\text{-diene})Cl_2](ClO_4)$[d]	54
19	rac-$[Co(14\text{-diene})Cl_2](ClO_4)$[d]	58
20	ms-$[Co(14\text{-diene})Br_2](ClO_4)$	46
21	$[Co(14\text{-diene})](ClO_4)_2$	61
22	$[Co(cyclam)Cl_2]Cl$	81
23	$[Co(cyclam)Br_2]Br$	90
24	$[Co(cyclam)(NCS)_2](NCS)$	14
25	$[Mn(cyclam)Cl_2]Cl$	75
26	$[Fe(cyclam)Cl_2]Cl$	38

Reaction conditions: complex (0.12 mmol), substrate (2.4 mmol), $NaBH_4$ (2.4 mmol), O_2 bubbling and methanol (25 m*l*) at 18~19℃. [a]Isolated yield (TLC). [b]dppp=1,3-*bis*(diphenylphosphino) propane. [c]dmgH=dimethylglyoximate monoanion. [d]ms=meso, rac=racemic.

응에서는 각각 75%와 38%의 비교적 높은 수율을 나타내는 것으로 보아 반응 (1)과 (2)의 메카니즘은 서로 다를 것으로 생각된다. 질소주게 거대고리 리간드 착물 이외에 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$(run 15), $Co(dppp)Cl_2$ (run 16), 및 $Co(dmgH)_2(Py)Cl$(run 17) 등은 BQ 생성반응에서와 마찬가지로 DPQ 생성반응에서도 활성이 대단히 낮은 즉, 7%, 11% 및 11%의 수율을 각각 나타내었으며, 이 값은 착물을 포함하지 않은 반응조건에서의 수율(8%)과 비슷한 값이다. BQ와 DPQ 생성반응에서 meso- 및 racemic-의 이성질체에 의한 수율의 차가(run 4와 5, 18과 19) 거의 없는 것으로 보아, 이들 리간드에서 methyl기의 배열에 따른 착물의 입체적 장애는 산소분자의 활성화에 별 영향을 주지 않는 것으로 생각할 수 있다. 또한, $[Co(cyclam)(NCS)_2](NCS)$(run 24)를 제외한 모든 Co(III)-거대고리 리간드 착물(run 18-23)의 DPQ 생성 수율은 모두 50%이므로, 반응 (1)과 (2)와 같은 phenol의 산화반응에서 Co(III)-거대고리 리간드 착물이 다른 리간드 착물에 비하여 촉매적 활성이 비교적 높다는 것을 알 수있다. 특히, Br^- 이온을 포함한 $[Co(cyclam)Br_2]Br$(run 23) 착이온은 BQ의 생성반응과 마찬가지로 DPQ의 생성반응에서도 90% 수율로 가장 높은 활성을 나타내었으므로, 금속이온의 Z축상에 결합된 음이온의 성질도 촉매제의 활성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

착물에 대한 산소분자의 결합비. sodium borohydride 하에서 BQ와 DPQ 생성반응 (1)과 (2)에서 비교적 높은 촉매적 활성을 나타낸 M(III)-거대고리 착물과 산소간의 결합비를 gas buret 장치를 이용하여 측정한 결과를 *Table* 3에 수록하였다. 착물과 산소의 결합은 일반적으로 −20℃ 이하의 저온에서 가역적으로 일어나며 상온에서 비가역적으로 일어나는 것으로 보고되어 있다[2]. Drago 등[21]은 상온(25~60℃)에서의 산소활성화에 대해 보고한 바 있으며, 본 연구에서 얻은(*Table* 1과 2) 실험결과도 온도범위 18~19℃와 산소압력 1.5 atm에서 평형상태로부터 측정한 값이다. BQ와 DPQ 생성에 강한 촉매적 활성을 나타낸 Co(III)-거대고리 착물에서 산소와의 결합비(O_2/M)가 1/1로 나타났으나, DPQ 생성에 대해서만 촉매적 활성을 나타낸 $[Mn(cyclam)Cl_2]Cl$와 $[Fe(cyclam)Cl_2]$에서 O_2/M 값은 1/2로 나타났다. BQ의 생성반응에서 낮은 수율을 나타낸 $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})Cl_2](ClO_4)$ 착이온은 다른 착이온에 비하여 반응성이 떨어졌으나 1시간 30분 후에 1/1비의 평형에 도달하였다. BQ를 생성하는 반응 (1)에서 산소와의 결합비가 1/1인 Co(III)-거대고리착물은 superoxo mononuclear 종으로, 그리고 DPQ를 생성하는 반응 (2)에서 산소와의 결합비가 1/2인 Mn-와 $[Fe(cyclam)Cl_2]Cl$ 착이온은 모두 peroxo binuclear 종으로 산소를 활성화시키는 것으로 예상된다. 이러한 활성종을 합성 분리하기 위하여 dry ice-acetone 온도에서 용액의 색과 동일한 침전물을 얻었으나 실온에서 분해되었다. 이에 따라 활성종의 특성조사는 더 이상 할 수 없었다.

2,4-di-*t*-butylphenol의 촉매적 산화반응에 대한 반응시간 측정. $[Co(cyclam)Cl_2]Cl$, $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})](ClO_4)_2$, 및 ms-$[Co(trans\text{-}14\text{-diene})Cl_2](ClO_4)$ 착이온을 이용한 BQ의 생성반응 (1)에서 gas buret 장치를 이용하여 반응시간에 따른 산소 소비량을 *Fig.* 2에 도시하였다. 생성수율이 낮았던 $[Co(trans\text{-}14\text{-diene})](ClO_4)_2$와 ms-$[Co(trans\text{-}14\text{-diene})Cl_2](ClO_4)$는 1시간만에 반응이 거의 완결되었으며, 비

Table 3. Gas volumetric oxygen absorption of azamacrocyclic ligand complexes under sodium borohydride[a]

Complexes (0.24 mmol)	Solvent (10 m*l*)	Temp. (℃)	Time (hr)	O_2 absorbed (mmol)	Ratio (O_2/M)
$[Co(cyclam)Cl_2]Cl$	MeOH	18	0.5	0.27	1.12
$[Co(cyclam)Br_2]Br$	MeOH	18	0.5	0.26	1.08
$[Mn(cyclam)Cl_2]Cl$	MeOH	19	0.5	0.15	0.62
$[Fe(cyclam)Cl_2]Cl$	MeOH	18	1	0.13	0.54
ms-$[Co(14\text{-diene})Cl_2](ClO_4)$	MeOH	18	1.5	0.25	1.04

[a]Calibrated with oxygen solubility of 1.02 mM in 10 m*l* methanol.

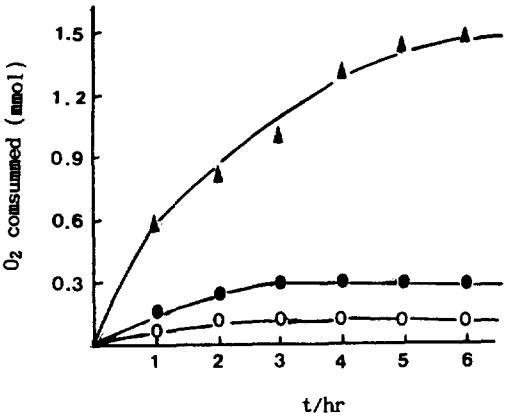
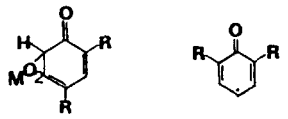


Fig. 2. Dioxygen consumption curves for catalytic oxygenation of 2,4-di-*t*-butylphenol with (○) [Co(14-diene)]$(ClO_4)_2$, (●) ms-[Co(14-diene)Cl_2](ClO_4), (▲) [Co(cyclam)Cl_2]Cl in the presence of $NaBH_4$. Reaction conditions: complex (0.12 mmol), $NaBH_4$ (2.4 mmol), 2.4-di-*t*-butylphenol (2.4 mmol), and O_2 (1.5 atm) in methanol at 18~19℃.

교적 활성이 좋았던 [Co(cyclam)Cl_2]Cl는 6시간 후에 반응이 종결되었다. 다른 착물에서도 수율에 대한 반응시간의 영향도 이와 유사하였으며 착이온에 따라 1시간 혹은 6시간 후에 평형에 도달하였다.



1 2 (R=tert-butyl-)

촉매제가 Co(II)-SMDPT(SMDPT=*bis*(3-salicylideneaminopropyl)methylamine)와 Co(II)-*bis*(bipyridyl)일 때[22] BQ와 DPQ 생성반응에서 phenol의 OH기로부터 수소가 radical 성으로 해리되는 과정이 촉매적 초기 활성화 단계로 알려져 있다[7,8]. 이 초기 활성화 단계에서 착이온 종류에 따라 superoxo mononuclear 또는 peroxo binuclear 종이 형성된다고 추정된다. BQ의 생성은 **1**에서처럼 ortho 위치의 radical에 MOO·(superoxo mononuclear)의 공격이 한번 더 일어나며 이러한 과정은 DPQ 생성반응 (2)에서는 일어날 수 없다. 다만 반응 (2)에서와 같이 DPQ 생성은 **2**처럼 초기 활성화 단계 후 para 위치의 radical이 서로 짝지움으로 일어난다.

본 연구는 교육부 기초과학 육성 연구지원비로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York (1981).
2. R. D. Jones, D. A. Summerville, and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
3. T. Okamoto and S. Oka, *J. Org. Chem.*, **49**, 1589 (1984).
4. R. S. Drago, B. B. Corden, and C. W. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2453 (1986).
5. P. A. Ganeshpure and S. Satish, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6629 (1988).
6. M. J. Barnes, R. S. Drago, and K. J. Balkus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6780 (1988).
7. (a) R. H. Palas and M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947); (b) M. Tada and T. Katsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2558 (1972).
8. (a) D. F. Averill and R. F. Broman, *Inorg. Chem.*, **17**, 3389 (1978); (b) M. J. Carter, D. P. Rillema, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2 (1974).
9. H. M. Van Dort and H. J. Guerson, *Real. Trav. Chim, Rays-Bus*, **86**, 520 (1967).
10. E. Ochiai, K. M. Long, C. R. Sperati, and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3201 (1969).
11. D. D. Perrin, W. L. F. Armageo, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., Pergamon Oxford, 1980.
12. (a) N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 4409 (1960); (b) N. F. Curtis, Y. M. Curtis, and H. J. K. Powell, *J. Chem. Soc.* (A), 1015 (1966).
13. (a) N. Sadasivan, J. A. Kernohan, and J. F. Endicott, *Inorg. Chem.*, **6**, 770 (1967); (b) P. K. Chan and C. K. Poon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 858 (1976); (c) D. P. Rillema, J. F. Endicott, and E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.*, **10**, 1739 (1971); (d) B. Bosnich, C. K. Poon, and M. L. Tobe, *ibid.*, **4**, 1102 (1965).
14. W. D. Horrocks, Jr., G. R. V. Hecke, and D. D. Hall, *ibid.*, **6**, 694 (1967).
15. G. N. Schrauzer, "Inorganic Synthesis", McGraw-Hill, Vol. 11, pp. 62 (1984).
16. (a) H. R. Gersmann and A. F. Bickel, *J. Chem. Soc.*, 2711 (1959); (b) M. S. Kharasch and B. S.

Jochi, *J. Org. Chem.*, **22**, 1439 (1957).
17. W. M. Coleman and L. T. Taylor, *Inorg. Chem.*, **6**, 1114 (1977).
18. D. W. Margeram, G. R. Cayley, D. C. Weatherburn, and G. K. Pagenkopf, *Am. Chem. Soc. Monograph Series* 174 (1970).
19. (a) R. Machida, E. Kimura, and M. Kodama, *Inorg. Chem.*, **22**, 2055 (1983); (b) A. Bakac and J.H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2273 (1990).
20. (a) M. F. Rio, D. Pujol, C. B. Charreton, M. P. F, and A. Gaudemer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1971 (1984); (b) A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **22**, 364 (1983).
21. D. E. Hamilton, R. S. Drago, and A. Zombeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 374 (1987).
22. (a) A. Zombeck, R. S. Drago, B. B. Corden, and J. H. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7580 (1981); (b) X. Y. Wang, R. T. Motekaitis, and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **23**, 271 (1984).