

## NaBH<sub>4</sub> 존재 하에서 망간(III)아세테이트를 촉매로 이용한 올레핀의 산소화반응

이 남 호 · 백 종 석 · 한 성 빈  
제주대학교 자연과학대학 화학과

### Abstract

(Schiff-base)Mn(III) complex has been used as the catalyst for the olefin oxygenation under O<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub> combination system. In this study, Mn(OAc)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O salt was used as the catalyst. Proper choice of external Schiff-base ligand as critical to achieve the effective oxidation.

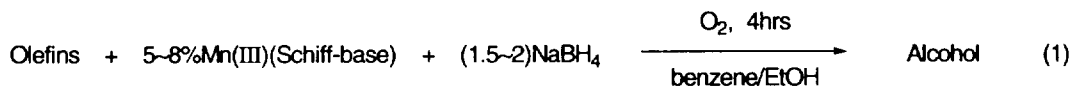
### 서 론

산소분자는 생체 내 산화과정에서 필수적으로 이용되고 있으며, 유기합성 분야에서도 가장 경제적이고 친환경적인 산화제로 이용되고 있다. 그러므로 유기화학 분야에서는 오래전부터 산소를 산화제로 이용하는 실용적인 산화방법을 개발하고자 꾸준히 노력하여 오고 있다.<sup>1</sup> 본 연구실에서는 (Schiff-base)Mn(III) 착물을 촉매로 이용하고 산소를 산화제로 이용하여 올레핀을 알코올로 전환하는 새로운 산화반응을 개발한 바 있다(식 1).<sup>2,3</sup> 본 연구에서는 더욱 편리한 산화반응을 개발하기 위해 촉매로써 (Schiff-base)Mn(III) 착물을 사용하는 대신 시약구입이 가능한 Mn(OAc)<sub>3</sub>를 이용하여 반응시키는 산화반응을 개발하고자 하였다.

Aldrich 제품을 구입하여 사용하였다. 얇은막 크로마토그래피(TLC)는 E. Merck사 제품의 precoated silica gel aluminum sheet(Silica Gel 60-F 254)을 사용하였고, 판 크로마토그래피는 E. Merck사의 Silica Gel 60을 사용하였다. Gas Chromatography(GC)는 영린 600D 모델의 제품에 비극성 캐필러리 컬럼(HP-5)을 장착하여 사용하였다.

### Schiff-base 리간드의 합성

다음은 대표적인 리간드의 합성과정을 나타낸 것이다. 둥근플라스크에 2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane(2.56g, 25mmol), salicylaldehyde(6.11g, 50mmol)를 넣고 메탄올 100mL를 가한 후 reflux condenser를 연결시킨 후 80°C를 유지하면서 2시간 동안 교반하였다. 반응 후 실온에서 냉각시켜 얻은 고체를 여



### 실험 방법

#### 시약 및 기기

Schiff-base 리간드는 본 실험실에서 합성하여 사용하였으며, Mn(OAc)<sub>3</sub>와 산화반응에 사용한 기질은

과하고, 증류수 50mL로 세척 여과하여 진공 하에서 건조시켜 노란색의 리간드 5.87g(Yield : 75.6%)을 얻었다.

Elemental analysis, calcd for C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C, 72.47%; H, 7.20%; N, 8.90%, found : C, 72.65%;

H. 7.23%; N. 8.96%. <sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400MHz) : δ 0.976(s, 6H, dimethyl), 3.469(s, 4H, aminopropyl), 6.873(d, 2H, aromatic), 6.891(t, 2H, aromatic), 7.328(t, 2H, aromatic), 7.425(d, 2H, aromatic), 8.529(s, 2H, imine(-CH=N)), 13.609(s, 2H, phenolic). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100MHz) : δ 166.518, 160.661, 132.281, 131.627, 118.542, 118.476, 116.407, 67.081, 35.707, 23.655.

**산화반응과정**

50mL의 둥근플라스크에 올레핀 1mmol과 Schiff-base 리간드(0.08mmol)과 Mn(OAc)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O(0.08mmol), 벤젠 10mL 그리고 에탄올 2mL을 넣는다. 반응 용기에 산소 풍선을 장착한 후 진공/충진 과정을 통하여 반응 용기를 산소로 3회에 걸쳐 flushing 한다. 이 반응 용기에 에탄올 4mL에 용해된 NaBH<sub>4</sub>(2mmol)를 syringe를 통하여 30분에 걸쳐 용액을 교반하면서 주입한다. 혼합물을 실온에서 4시간 교반한 후, 포화 NH<sub>4</sub>Cl용액에 가한 후, 유기층을 diethyl ether로 추출한다. 분리된 유기물층을 무수 MgSO<sub>4</sub>로 처리하여 건조한 후, GC를 통하여 반응의 진행 정도를 확인 하였다. 유기물 용액을 감압 농축한 후, silica gel flash column을 이용하여 생성물을 분리 정제하여, 대응하는 알코올을 얻었다.

**결과 및 고찰**

**Schiff-base리간드의 합성**

본 연구에서는 본 연구실에서 개발한 산소화반응<sup>2,3</sup>에서 활성이 좋았던 Mn(III)착물에 사용된 2가 음이온성 Schiff-base 리간드를 합성하여 사용하였다. 대표적인 합성경로는 그림 1에 표시 하였다.

그림 1에서 보는 바와 같이 diamine과 2당량의 salicylaldehyde화합물의 축합반응에 의해 얻은 salen형(화합물 4) 혹은 salpropane형(화합물 1~3) Schiff-base의 리간드는 diamine과 salicylaldehyde의 골격을 중심으로 합성되었다. Diamine은 2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane과 (±)1,2-diaminocyclohexane을 사용하였고, salicylaldehyde류는 salicyl-aldehyde, 3,5-dinitrosalicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde를 사용하였다.

**Schiff-base 리간드를 이용한 산소화반응 연구**

Schiff-base와 Mn(III)의 반응성을 검색하기 위해 *trans*-β-methylstyrene을 기질로 이용하여 산소화반응에 대한 여러 가지 반응 조건을 검토하였으며, 반응은 산소 풍선 하 실온에서 8 mol%의 리간드와 8 mol%의 Mn(III)을 이용하고 2당량의 NaBH<sub>4</sub>를 이용하여 진행되었다. 그 결과를 표 1에 요약하였다.

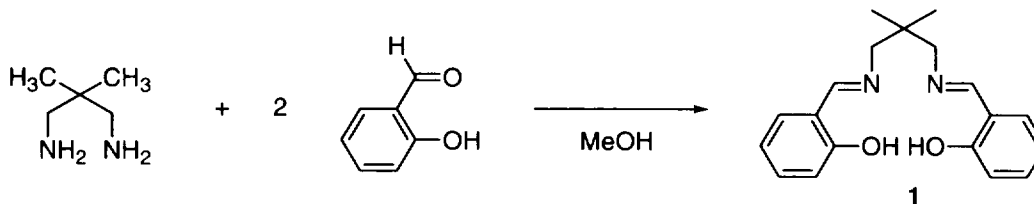


그림 1. 리간드 1의 합성 예

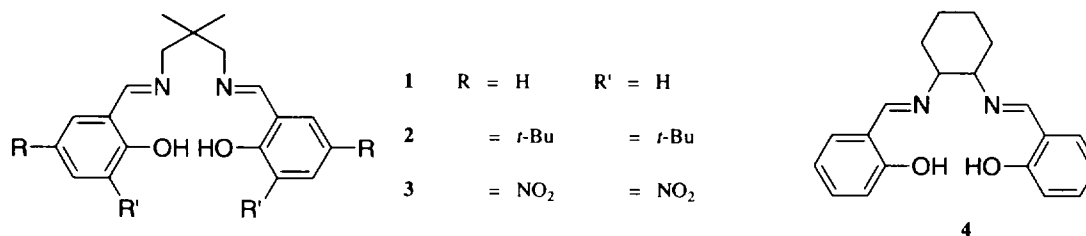


그림 2. 산소화반응에 이용된 Schiff-base 리간드

표 1. Schiff-base 리간드와 Mn을 촉매로 사용한 올레핀의 산화 활성 비교

substrate	ligand	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Conv.(%)	yield(%)
	no ligand	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8	2
	no ligand	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	18	11
	<b>1</b>	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	93	94
	<b>2</b>	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	23	19
	<b>3</b>	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	61	49
	<b>4</b>	Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	42	24

<sup>a</sup> 100 mol% was used.

표 1에서 보는 바와 같이 리간드를 넣지 않고 반응을 진행시켰을 경우에는 반응의 거의 진행되지 않음을 볼 수 있었다. *trans*- $\beta$ -methylstyrene을 diaminocyclohexane 유래의 리간드 4를 사용하여 반응한 경우 각각 24%와 8%의 낮은 수율을 보였고, diaminopropane 유래의 리간드를 사용한 경우 반응성의 큰 폭으로 개선되었다. 예를 들면 리간드 1을 사용한 경우 각각 94%, 58%의 높은 수율을 보였다. 반응성이 좋은 리간드 1에 전자주개기인 *tert*-Bu기를 리간드에 치환한 경우(리간드 2)와 전자끌개기인 NO<sub>2</sub>기를 치환한 경우 반응성이 감소하였다.

각 리간드에 따른 반응성의 차이는 전기적, 입체적 성질 차에서 오는 결과라 생각된다. 위의 결과를 통하여 리간드 1의 가장 우수한 활성을 지님을 확인하였다. 표1의 결과에 따라 리간드 1을 이용하여 여러 가지 올레핀을 기질로 이용한 산화반응을 진행하였다.

그 결과는 표 2에 요약하였다. 각각의 경우 벤질

위치 탄소에서만 산화가 진행되었다. Styrene(Entry 2)은 88%의 수율을 보였고, styrene에 전자끄는 치환기 Cl을 치환한 Entry 3은 71%의 수율을 보였고, 전자주개 치환기 MeO를 치환한 Entry 4인 경우에는 62%의 수율을 보였다. Entry 4인 경우 부생성물인 케톤이 15% 수율을 보였는데, 이는 화합물이 수소 음이온(H<sup>-</sup>)이 케톤의 카르보닐기의 탄소에 친핵성 첨가반응의 생성물인 알코올로의 전환 과정에서 Entry 4와 같이 전자주개기가 치환된 경우 카르보닐 탄소의 부분양전하를 어느 정도 상쇄시키는 전자적인 영향에 의해 기인한 것으로 생각된다. Cinnamyl- alcohol(Entry 5)인 경우도 54%의 수율로 산화되어 diol이 얻어졌다. 이는 기존 OH기가 반응성에 거의 영향을 미치지 않고 있음을 나타낸다. 고리형 conjugated olefin(Entry 6, 7)인 경우 각각 78%, 76%의 수율을 보였다. 본 산화반응에서는 촉매로 이용되는 Schiff-base 리간드와 Mn(OAc)<sub>3</sub>가 반응 중에 (Schiff-base)Mn(III) 착물이 생성되는 것으로 생각되며 이 착물이 활성인자로 생각된다.

표 2. 리간드 1을 이용한 여러 가지 올레핀의 산소화반응 예

Olefins + 2NaBH <sub>4</sub> + 8% Ligand (1) + 8% Mn(OAc) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O $\xrightarrow[\text{benzene / EtOH}]{\text{O}_2, 4\text{hrs}}$ Alcohols				
Entry	Olefins	Alcohols	Conv.(%)	Isolated yield(%)
1			100	78
2			100	88
3			100	71
4			98	62
5			100	54
6			99	78
7			99	76

### 결론

본 연구에서는 적당한 Schiff-base 리간드 하에서, Mn(OAc)<sub>3</sub>가 촉매로 이용되어 올레핀이 산소화되어 알코올이 얻어지는 반응을 서술하였다. 본 반응에서는 다양한 올레핀에 적용되는 리간드를 찾기 위해 Schiff-base 리간드를 합성하고 올레핀 산소화

반응의 활성을 검색하였다. 그 결과 리간드 1를 사용하였을 경우 가장 반응성이 좋았다. 본 반응의 결과 본 연구실에서 보고하였던 올레핀의 산소화반응<sup>2,3</sup>의 결과와 거의 유사함을 볼 수 있었다. 본 반응은 저렴하게 시약 구입이 가능한 Mn(OAc)<sub>3</sub>염을 이용함으로써 Mn(III)착물을 촉매로 사용하는 반응보다는 합성적으로 편리함으로 활용 가능성이 높

다고 하겠다.

### 참고 문헌

1. Simándi, L. I. *Catalytic Activation of Dioxygen By Metal Complexes*: Kluwer Academic Publishers:

Boston, 1992

2. Lee, N. H.; Baik, J. S.; Han, S-B. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, 20, 867
3. Lee, N. H.; Byun, J. C.; Baik, J. S.; Han, C-H.; Han, S-B. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2002, 23, 1365

## Olfen Oxygenation using $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the Catalyst under $\text{O}_2/\text{NaBH}_4$ system

Nam Ho Lee · Jong Seok Baik · Sung-bin Han

Department of Chemistry, School of Natural Sciences, Cheju National University

### 요 약

산소를 산화제로 이용하여 올레핀을 알콜로 산화하는 방법에서 (schiff-base)망간(III) 착물 대신에  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  염이 촉매로 사용되었다. 이 반응에서  $\text{NaBH}_4$ 가 hydride 소스로 사용되었다. 이 반응에서 외부 리간드로 사용된 schiff-base가 매우 중요함을 알 수 있었다.