

## Cr(VI)-Isoquinoline 화합물에 의한 알코올들의 산화반응에 관한 연구 (I)

梁鼎成<sup>†</sup> · 朴映造 · 白享哲  
 경남대학교 이과대학 화학과  
 (1990. 5. 26 접수)

### A Study for Oxidation Reaction of Alcohols with Cr(VI)-Isoquinoline Compound (I)

Jung Sung Yang<sup>†</sup>, Young Cho Park, and Hyung Chul Baek  
 Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea  
 (Received May 26, 1990)

**요약.** H<sub>2</sub>O을 용매로 하여 헤테로고리 염기인 이소퀴놀린과 CrO<sub>3</sub>를 반응시켜 Cr(VI) 화합물인 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 얻었다. 이 화합물은 비흡수성이면서 물에 잘 녹았다. 그리고 원소분석, 적외선 분광법으로 이 화합물의 구조가 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>임을 확인하였다. 또한, 이 화합물이 여러 가지 알코올을 알데히드나 케톤으로 전환시킬 수 있는 산화제로 작용하는가를 알아보기 위하여 알릴, 일차, 이차알코올을 각각 산화 반응에 이용한 결과 알코올들에 대해 효율적인 산화제로 작용하였다.

**ABSTRACT.** Chromium(VI) compound, [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> has been prepared by the reaction of isoquinoline with chromium trioxide under the presence of water. [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is nonhygroscopic and dissolved in water very well. Structure of [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is identified by FTIR spectra and elemental analysis data. The ability of [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for the oxidation of alcohols were examined in methylene chloride. [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was found as efficient oxidizing agent for the conversion of allyl, primary and secondary alcohols to the corresponding aldehydes or ketones.

#### 서론

Cr(VI) 화합물을 이용한 알코올의 산화방법으로는 1946년에 chromic acid를 강산과 함께 사용한 Solution-Jone's reagent가 있으며<sup>1</sup>, 1962년에 Conforth는 CrO<sub>3</sub>-pyridine-H<sub>2</sub>O(Fig. 1) 화합물에 mevalonolactone 합성의 한 단계에서 산화제로 이용하였다<sup>2</sup>.

1973년에 Corey는 3, 5-dimethylpyrazol을 chromium trioxide가 혼탁되어 있는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에 가하여 CrO<sub>3</sub>-3, 5-dimethylpyrazole인 Cr(VI)의 화합물을 만들고 여기에 여러 가지 알코올을 반응시켜 대응하는 알데히드와 케톤으로 산화시켰으며, 산화 반응은 cyclic intramolecular 반응에 의해 촉진된다고 제시하였다<sup>3</sup>.

1975년에 Corey는 pyridinium chlorochromate와 pyridinium dichromate를 사용하여 여러 가지 알코올들을 효율적으로 산화시켰다<sup>4</sup>. 또한, Cr(VI)의 pyridine 화합물을 이용한 알코올의 산화반응은 대부분 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 용매로 사용하고 그 반응이 실온에서

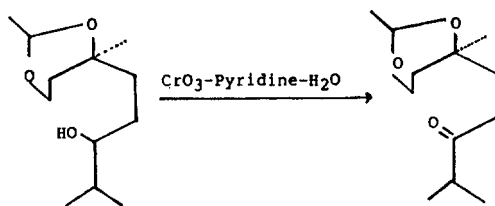


Fig. 1. Oxidation reaction of alcohol with conforth reagent.

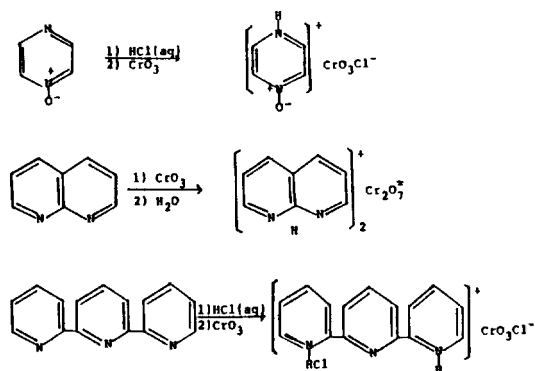


Fig. 2. The reaction of pyrazine-N-oxide, naphthyridine, tripyridine and chromium trioxide.

진행되며 반응 후의 처리과정이 용이하다는 이점이 있었다.

1980년에 Chandrasekaran은 pyridine 대신에 1, 10-phenanthroline을 사용하여 안정한 Cr(VI) 화합물인(1,10-phenanthroline) H<sub>2</sub>CrOCl<sub>5</sub>와 (1, 10-phenanthroline) CrOCl<sub>5</sub>를 합성하여 일차, 이차알코올 및 diol의 산화에 이용하였으며<sup>5</sup>, 1983년에 Davis는 C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl을 합성하여 이 Cr(VI) 화합물을 cyclohexanol, allyl 알코올 등의 산화반응에 이용한 결과 좋은 산화반응성을 알게 되었다.

또한, 1984년에 Davis는 pyrazinium-N-oxide chlorochromate, naphthyridinium dichromate와 tripyridinium hydrochloride chlorochromate가 매우 좋은 산화제임을 보고한 바 있다<sup>7</sup> (Fig. 2).

1986년에는 quinolinium dichromate, quinolinium chlorochromate, 2, 6-lutidinium dichromate, phthalazinium dichromate 등을 합성하여 여러 가지 알코올의 산화반응에 적용하여 좋은 산화반응성을 확인하였다<sup>8</sup>.

본 저자는 1989년에 pyrazinium chlorochromate와 dipyrazinium trichromate를 합성하여 여러 가지 알코올에 좋은 산화제임을 보고한 바 있다<sup>9,10</sup>. 이러한 결과로 볼 때 헤테로고리 염기가 알코올의 산화반응 과정에서 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

본 연구에서는 H<sub>2</sub>O를 용매로 사용하여 헤테로고리 염기인 Isoquinoline과 CrO<sub>3</sub>를 반응시켜 Cr(VI) 화합물을 만들고자 한다. 그리고 이 화합물이 여러 가지 알코올 즉, 알릴, 일차, 이차알코올을 알데히

드나 케톤으로 전환시키는 산화제로 작용하는가를 알아보려 한다. 또한 이미 알려져 있는 산화제들과 산화반응성을 비교해 보고자 한다.

## 실 험

### 시 약

실험에 사용된 이소퀴놀린, 삼산화크롬, 염화메틸렌, 알릴, 1-도데칸, 데실, 2-옥탄 등의 알코올들과 이에 대응하는 알데히드와 케톤은 Aldrich Chem., Co.의 특급제품을 그대로 사용하였다.

### 사용기기

**녹는점 측정.** 녹는점은 Thomas Hoover 모세관 녹는점 측정장치로 사용하여 각각 3회씩 측정하여 그 평균값을 취하였다.

**원소분석.** Cr의 정량은 Shims AA-680 Spectrophotometer로 측정하고 C, H, N의 함량은 Perkin-Elmer 240C형 Elemental Analyzer로 측정하였다.

**IR스펙트럼의 측정.** 생성물질의 특성 원자단을 확인하기 위하여 Hitachi FTIR 270-30 Spectrophotometer를 사용하여 4000~400 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타나는 IR 스펙트럼을 측정하였다.

**GC분석.** Gas-chromatography 분석은 Hitachi 163으로 [polyethylene glycol 20 M column; 3 mm×2 m, 10% on chromsorb W-HP 100/120 mesh]와 [Carbowax 20 M column; 3 mm×2 m, 10% on chromsorb W-HP 100/120 mesh]을 사용하였다. 운반 기체로는 N<sub>2</sub> 혹은 H<sub>2</sub>를 사용했으며, GC사용시 알코올의 정상끓는점에 맞도록 모든 조건을 맞추어 사용하였다. 수율은 표준물질과 비교함으로써 구하였다<sup>8</sup>.

### [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 합성

H<sub>2</sub>O 18 ml에 CrO<sub>3</sub> 5 g(0.05 mol)을 녹인 다음 온도를 10°C 이하로 낮추고 여기에 Isoquinoline 6.45 g (0.05 mol)을 서서히 가하면서 반응시켜 문헌<sup>7,9,11,12</sup>을 참고하여 황색고체 9.40 g(60%)을 얻었다. 이 물질의 녹는점은 165~168°C이었다.

### Alcohol의 산화반응

합성하여 정제한 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 25°C를 유지하면서 각 알코올 1 m mol에 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3 m mol을 취하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml에 분산시켜 5분간 저

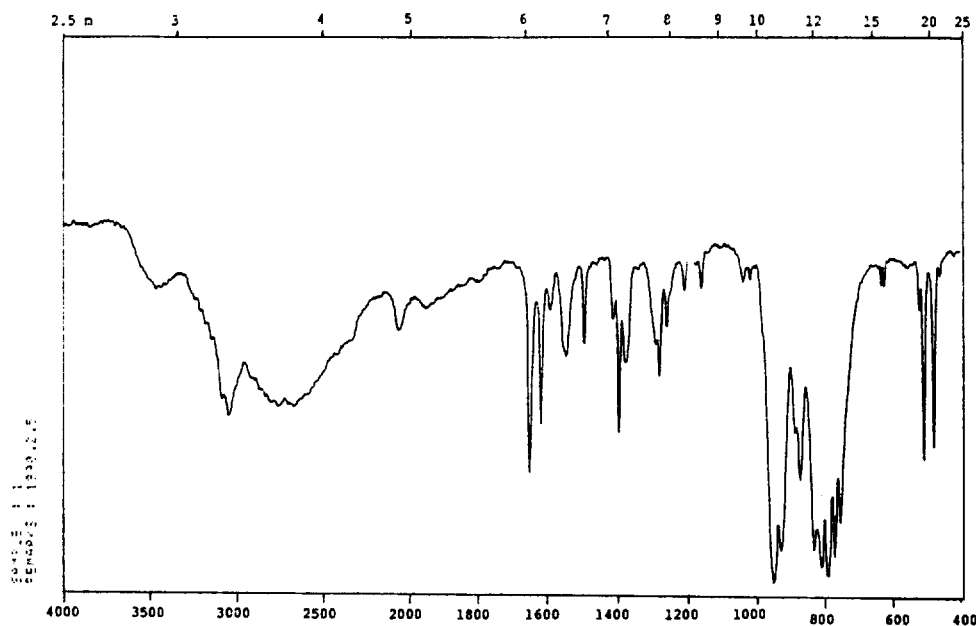
Fig. 3. IR spectrum of  $[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$ .

Table 1. Elemental analysis data of isoquinoline salts

| Compound              | Element           |                 |                 |                   |
|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
|                       | C%                | H%              | N%              | Cr%               |
| $[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$ | 45.30<br>(45.73%) | 3.32<br>(3.38%) | 5.72<br>(5.91%) | 21.20<br>(21.83%) |

(in parenthesis; Calculated Value).

어준다음 알코올을 가하고 30분마다 GC로 반응의 진행여부를 조사하고 반응 진행이 멈출 때를 반응 종료 시간으로 정하고 그에 대응하는 표준물질과 비교해서 최대 수율을 구하였다.

### 결과 및 고찰

**적외선 스펙트럼.**  $[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$ 의 적외선 스펙트럼은 Fig. 3에 나타내었다.  $\nu_{as}CrO_3$ 은 920과  $955\text{ cm}^{-1}$ 에서,  $\nu_{sym}CrO_3$ 은 835와  $865\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어나고 있으며, 785와  $780\text{ cm}^{-1}$ 에서는 크롬과 산소간에 신축진동이 나타났으며, 이미 보고된 문헌 중  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 과 일치함을 하였다<sup>6,7,9</sup>.

이소퀴놀린의 방향족고리 N-H 신축진동은  $2450\text{ cm}^{-1}$ , C-H 신축진동은  $3050\text{ cm}^{-1}$ 에서, C=C 신축진동은  $1260\sim 1645\text{ cm}^{-1}$  사이에서 나타나고 있

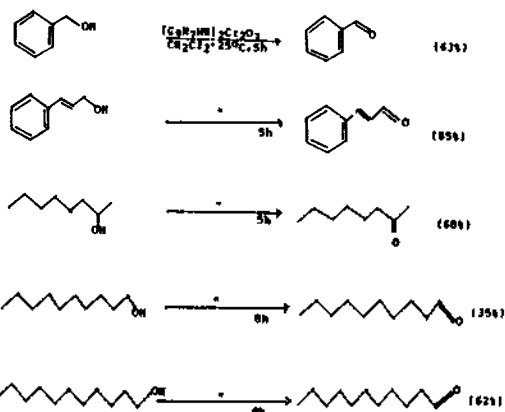


Fig. 4. Oxidation reaction of alcohols with Cr(VI)-isoquinoline compound.

으며, 또한  $2055\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=N-H 흡수가 일어나는 것으로 보아 헤테로고리가 염으로 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다<sup>13-16</sup>.

**원소분석.** 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

**$[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$ 을 이용한 알코올의 산화반응.** 여러 가지 알코올 즉, 알릴, 일차, 이차알코올에  $[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$ 을 산화제로 이용하여 산화반응 결

Table 2. Comparison for oxidation reaction of benzyl alcohol with Cr(VI) compounds<sup>a</sup>

| Alcohol        | Oxidation Reaction                        | Yield, % <sup>b</sup> |
|----------------|---|-----------------------|
| benzyl alcohol | quinolinium dichromate <sup>8</sup>       | 99%                   |
| benzyl alcohol | quinolinium chlorochromate <sup>8</sup>   | 98%                   |
| benzyl alcohol | 2,6-lutidinium dichromate <sup>8</sup>    | 90%                   |
| benzyl alcohol | phthalazinium dichromate <sup>8</sup>     | 90%                   |
| benzyl alcohol | phthalazinium chlorochromate <sup>8</sup> | 100%                  |
| benzyl alcohol | imidazolinium dichromate <sup>8</sup>     | 15%                   |
| benzyl alcohol | pyrazinium chlorochromate <sup>9,10</sup> | 63%                   |
| benzyl alcohol | dipyrazinium trichromate <sup>9,10</sup>  | 56%                   |
| benzyl alcohol | *Cr(VI)-isoquinoline                      | 63%                   |

<sup>a</sup>alcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 ml.) were stirred at 25 °C. <sup>b</sup>Determined by GC.

Table 3. Comparison for oxidation reaction of cinnamyl alcohol with Cr(VI) compounds<sup>a</sup>

| Alcohol          | Oxidation Reaction           | Yield, % <sup>b</sup> |
|------------------|------------------------------|-----------------------|
| cinnamyl alcohol | quinolinium dichromate       | 85%                   |
| cinnamyl alcohol | quinolinium chlorochromate   | 88%                   |
| cinnamyl alcohol | 2,6-lutidinium dichromate    | 70%                   |
| cinnamyl alcohol | phthalazinium dichromate     | 80%                   |
| cinnamyl alcohol | phthalazinium chlorochromate | 85%                   |
| cinnamyl alcohol | imidazolinium dichromate     | 10%                   |
| cinnamyl alcohol | pyrazinium chlorochromate    | 45%                   |
| cinnamyl alcohol | dipyrazinium trichromate     | 62%                   |
| cinnamyl alcohol | *Cr(VI)-isoquinoline         | 85%                   |

<sup>a</sup>alcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 ml.) were stirred at 25 °C. <sup>b</sup>Determined by GC.

과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 산화제로 사용시 알릴, 일차, 아차알코올을 효율적으로 알데히드나 케톤으로 전환시켰다.

이미 보고된 산화제들과 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과의 산화반응성 비교, 보고된 산화제들과 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과의 산화반응성을 비교해서 Table 2~6에 나타내었다. [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 이미 보고된 산화제들보다 일차알코올에서 좋은 산화반응성을 보였다.

Table 4. Comparison for oxidation reaction of 1-dodecanol with Cr(VI) compounds<sup>a</sup>

| Alcohol     | Oxidation Reaction           | Yield, % <sup>b</sup> |
|-------------|------------------------------|-----------------------|
| 1-dodecanol | quinolinium dichromate       | 10%                   |
| 1-dodecanol | quinolinium chlorochromate   | 15%                   |
| 1-dodecanol | 2,6-lutidinium dichromate    | 15%                   |
| 1-dodecanol | phthalazinium dichromate     | 18%                   |
| 1-dodecanol | phthalazinium chlorochromate | 75%                   |
| 1-dodecanol | imidazolinium dichromate     | 0%                    |
| 1-dodecanol | pyrazinium chlorochromate    | 0%                    |
| 1-dodecanol | dipyrazinium trichromate     | 0%                    |
| 1-dodecanol | *Cr(VI)-isoquinoline         | 62%                   |

<sup>a</sup>alcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 ml.) were stirred at 25 °C. <sup>b</sup>Determined by GC.

Table 5. Comparison for oxidation reaction of decyl alcohol with Cr(VI) compounds<sup>a</sup>

| Alcohol       | Oxidation Reaction           | Yield, % <sup>b</sup> |
|---------------|------------------------------|-----------------------|
| decyl alcohol | quinolinium dichromate       | 9%                    |
| decyl alcohol | quinolinium chlorochromate   | 9%                    |
| decyl alcohol | 2,6-lutidinium dichromate    | 18%                   |
| decyl alcohol | phthalazinium dichromate     | 19%                   |
| decyl alcohol | phthalazinium chlorochromate | 70%                   |
| decyl alcohol | imidazolinium dichromate     | 0%                    |
| decyl alcohol | pyrazinium chlorochromate    | 0%                    |
| decyl alcohol | dipyrazinium trichromate     | 0%                    |
| decyl alcohol | *Cr(VI)-isoquinoline         | 35%                   |

<sup>a</sup>alcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 ml.) were stirred at 25 °C. <sup>b</sup>Determined by GC.

또한, [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 매우 유사한 성질을 가진 산화제 quinolinium dichromate, quinolinium chlorochromate와 산화반응성을 비교해 보면 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 quinolinium dichromate보다 알릴과 이차알코올에서는 산화반응성이 떨어졌으나 일차알코올에서는 산화반응성이 높았다. 그리고 quinolinium chlorochromate 보다는 알릴알코올에서는 산화반응성이 떨어졌으나 일차와 이차알코올에서는 산화반응성이 높아졌다.

Table 6. Comparison for oxidation reaction of 2-octanol alcohol with Cr(VI) compounds<sup>a</sup>

| Alcohol   | Oxidation Reaction           | Yield, % <sup>b</sup> |
|-----------|------------------------------|-----------------------|
| 2-octanol | quinolinium dichromate       | 80%                   |
| 2-octanol | quinolinium chlorochromate   | 30%                   |
| 2-octanol | 2,6-lutidinium dichromate    | 70%                   |
| 2-octanol | phthalazinium dichromate     | 13%                   |
| 2-octanol | phthalazinium chlorochromate | 90%                   |
| 2-octanol | imidazolium dichromate       | 10%                   |
| 2-octanol | pyrazinium chlorochromate    | 76%                   |
| 2-octanol | dipyrazinium trichromate     | 92%                   |
| 2-octanol | *Cr(VI)-isoquinoline         | 60%                   |

<sup>a</sup>alcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 mL) were stirred at 25°C. <sup>b</sup>Determined by GC.

## 결 론

헤테로고리 염기인 이소퀴놀린을 CrO<sub>3</sub>와 반응시켜 Cr(VI) 화합물인 [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 만들었다. 그리고 이 화합물이 여러 가지 알코올을 알데히드나 케톤으로 전환시킬 수 있는 산화제로 작용하는지를 조사하기 위하여 여러 가지 알코올 즉, 알릴, 일차, 이차알코올과 25°C를 유지하면서 산화반응을 시켜 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

[C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 알릴, 일차, 이차알코올을 알데히드나 케톤으로 전환시킬 수 있는 산화제로 작용하였다. 그리고 알코올의 혼합물 즉, 일차와 이차, 알릴과 일차알코올에서도 산화제로 작용하리라 예측된다. 또한 산이나 염기에 민감하게 작용하리라 예측되며, 대기 중에 안정하고 알코올의 산화제로써 이용가치가 크다고 본다.

## 인 용 문 헌

1. Bowden, Heilbron, Jones, and Weedon, *J. Chem. Soc.*, **39**, (1946).
2. R. H. Conforth and J. Popjak, *Tetrahedron*, **18**, 1351 (1962).
3. E. J. Corey and G. W. J. Fleet, *Tetrahedron Lett.*, 4499 (1973).
4. E. J. Corey and J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, 2647 (1975).
5. T. K. Chakrabarty and S. Chandrasekaran, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1583 (1980).
6. H. B. Davis, R. M. Sheets, and W. W. Pandler, *Heterocycles*, **20**, 2029 (1983).
7. H. B. Davis, R. M. Sheets, W. W. Pandler, and G. L. Gard, *Heterocycles*, **22**, 2029 (1984).
8. S. K. Base, D. Sc. Thesis, Yonsei University, (1986).
9. J. S. Yang, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 11 (1989).
10. Y. C. Park, M. Sc. Thesis, Kyung-Nam University, (1989).
11. F. S. Jr. Guziec and F. A. Luzzio, *Synthesis. Commun.*, 691 (1980).
12. F. S. Jr. Guziec and F. A. Luzzio, *J. Org. Chem.*, **47**, 1787 (1982).
13. V. J. Beilamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hill, London, pp.290-291, (1975).
14. R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsem, and W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 407 (1971).
15. H. H. Schmidtke and D. Garthoff, *Helv. Chem. Acta*, **50**, 1631 (1967).
16. M. A. Bennett, R. J. H. Clark, and A. D. J. Goodwin, *Inorg. Chem.* **6**, 1625 (1967).