

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

梁鼎成[†] · 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[†], Young Cho Park, and Hyung Chul Baek
Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea
(Received May 26, 1990)

요약. H₂O을 용매로 하여 헤테로고리 염기인 이소퀴놀린과 CrO₃를 반응시켜 Cr(VI) 화합물인 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇을 얻었다. 이 화합물은 비흡수성이면서 물에 잘 녹았다. 그리고 원소분석, 적외선 분광법으로 이 화합물의 구조가 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇임을 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, [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇ has been prepared by the reaction of isoquinoline with chromium trioxide under the presence of water. [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇ is nonhygroscopic and dissolved in water very well. Structure of [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇ is identified by FTIR spectra and elemental analysis data. The ability of [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇ for the oxidation of alcohols were examined in methylene chloride. [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇ 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 있으며¹, 1962년에 Conforth는 CrO₃-pyridine-H₂O(Fig. 1) 화합물에 mevalonolactone 합성의 한 단계에서 산화제로 이용하였다².

1973년에 Corey는 3, 5-dimethylpyrazol을 chromium trioxide가 혼탁되어 있는 CH₂Cl₂ 용액에 가하여 CrO₃-3, 5-dimethylpyrazole인 Cr(VI)의 화합물을 만들고 여기에 여러 가지 알코올을 반응시켜 대응하는 알데히드와 케톤으로 산화시켰으며, 산화 반응은 cyclic intramolecular 반응에 의해 촉진된다고 제시하였다³.

1975년에 Corey는 pyridinium chlorochromate와 pyridinium dichromate를 사용하여 여러 가지 알코올들을 효율적으로 산화시켰다⁴. 또한, Cr(VI)의 pyridine 화합물을 이용한 알코올의 산화반응은 대부분 CH₂Cl₂를 용매로 사용하고 그 반응이 실온에서

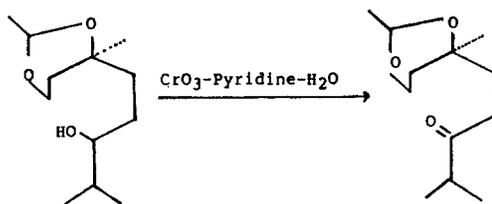


Fig. 1. Oxidation reaction of alcohol with conforth reagent.

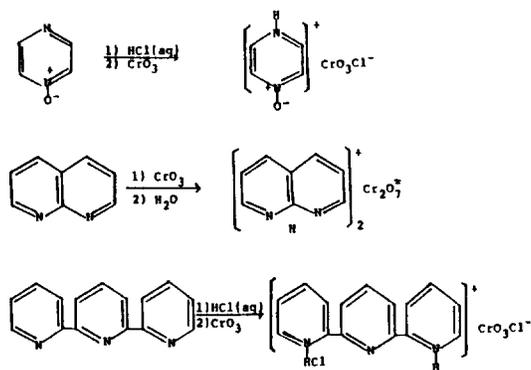


Fig. 2. The reaction of pyrazine-N-oxide, naphthyridine, tripyridine and chromium trioxide.

진행되며 반응 후의 처리과정이 용이하다는 이점이 있었다.

1980년에 Chandrasekaran은 pyridine 대신에 1, 10-phenanthroline을 사용하여 안정한 Cr(VI) 화합물인(1,10-phenanthroline) H₂CrOCl₅와 (1, 10-phenanthroline) CrOCl₃를 합성하여 일차, 이차알코올 및 diol의 산화에 이용하였으며⁵, 1983년에 Davis는 C₈H₆N₂HCrO₃Cl을 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 있다⁷ (Fig. 2).

1986년에는 quinolinium dichromate, quinolinium chlorochromate, 2, 6-lutidinium dichromate, phthalazinium dichromate 등을 합성하여 여러 가지 알코올의 산화반응에 적용하여 좋은 산화반응성을 확인하였다⁸.

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

본 연구에서는 H₂O를 용매로 사용하여 헤테로고리 염기인 Isoquinoline과 CrO₃를 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⁻¹ 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 N₂ 혹은 H₂를 사용했으며, GC사용시 알코올의 정상끓는점에 맞도록 모든 조건을 맞추어 사용하였다. 수율은 표준물질과 비교함으로써 구하였다⁸.

[C₉H₇NH]₂Cr₂O₇의 합성

H₂O 18 ml에 CrO₃ 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^{7,9,11,12}을 참고하여 황색고체 9.40 g(60%)을 얻었다. 이 물질의 녹는점은 165~168°C이었다.

Alcohol의 산화반응

합성하여 정제한 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇을 25°C를 유지하면서 각 알코올 1 m mol에 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇ 3 m mol을 취하여 CH₂Cl₂ 10 ml에 분산시켜 5분간 저

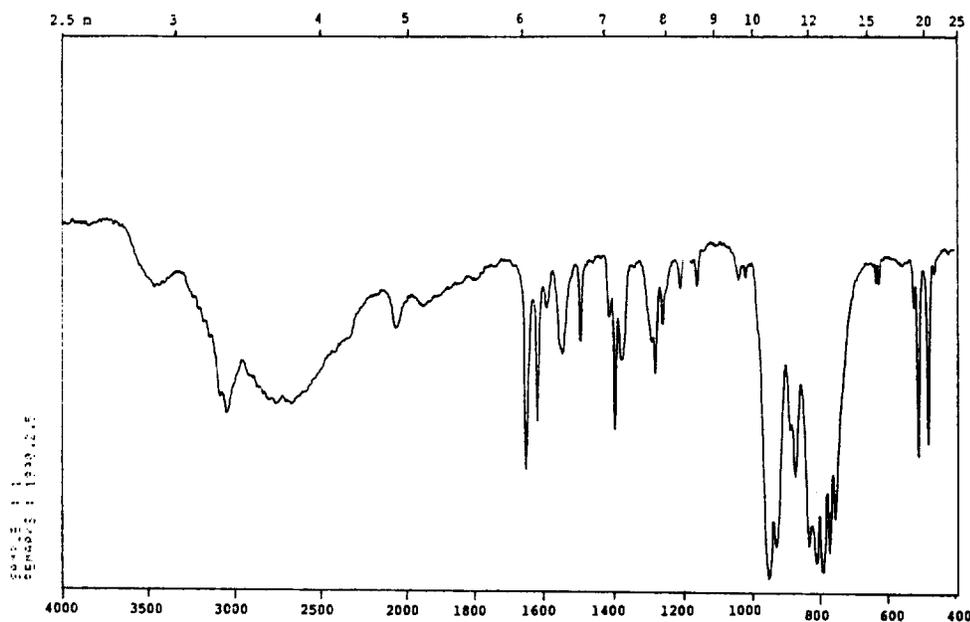
Fig. 3. IR spectrum of $[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$.

Table 1. Elemental analysis data of isoquinoline salts

Compound	Element			
	C%	H%	N%	Cr%
$[C_9H_7NH]_2Cr_2O_7$	45.30 (45.73%)	3.32 (3.38%)	5.72 (5.91%)	21.20 (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 cm^{-1} 에서, $\nu_{sym}CrO_3$ 은 835와 865 cm^{-1} 에서 흡수가 일어나고 있으며, 785와 780 cm^{-1} 에서는 크롬과 산소간에 신축진동이 나타났으며, 이미 보고된 문헌 중 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 과 일치함을 하였다^{6,7,9}.

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

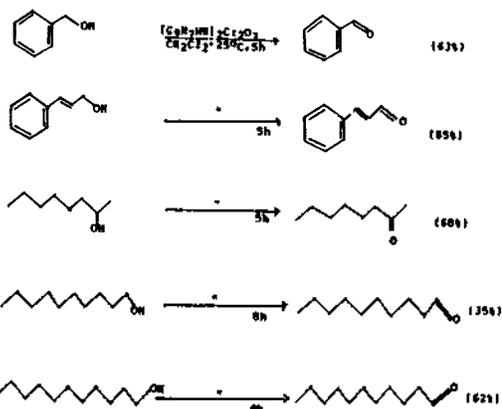


Fig. 4. Oxidation reaction of alcohols with Cr(VI)-isoquinoline compound.

으며, 또한 2055 cm^{-1} 에서 C=N-H 흡수가 일어나는 것으로 보아 헤테로고리가 염으로 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다¹³⁻¹⁶.

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^a

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

^aalcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH₂Cl₂(10 ml.) were stirred at 25 °C. ^bDetermined by GC.

Table 3. Comparison for oxidation reaction of cinnamyl alcohol with Cr(VI) compounds^a

Alcohol	Oxidation Reaction	Yield, % ^b
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%

^aalcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH₂Cl₂(10 ml.) were stirred at 25 °C. ^bDetermined by GC.

과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇을 산화제로 사용시 알릴, 일차, 아차알코올을 효율적으로 알데히드나 케톤으로 전환시켰다.

이미 보고된 산화제들과 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇과의 산화반응성 비교, 보고된 산화제들과 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇과의 산화반응성을 비교해서 Table 2~6에 나타내었다. [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇은 이미 보고된 산화제들보다 일차알코올에서 좋은 산화반응성을 보였다.

Table 4. Comparison for oxidation reaction of 1-dodecanol with Cr(VI) compounds^a

Alcohol	Oxidation Reaction	Yield, % ^b
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%

^aalcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH₂Cl₂(10 ml.) were stirred at 25 °C. ^bDetermined by GC.

Table 5. Comparison for oxidation reaction of decyl alcohol with Cr(VI) compounds^a

Alcohol	Oxidation Reaction	Yield, % ^b
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%

^aalcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH₂Cl₂(10 ml.) were stirred at 25 °C. ^bDetermined by GC.

또한, [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇과 매우 유사한 성질을 가진 산화제 quinolinium dichromate, quinolinium chlorochromate와 산화반응성을 비교해 보면 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇은 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^a

Alcohol	Oxidation Reaction	Yield, % ^b
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%

^aalcohol(1 m mol), oxidant(3 m mol), CH₂Cl₂(10 mL) were stirred at 25°C. ^bDetermined by GC.

결 론

헤테로고리 염기인 이소퀴놀린을 CrO₃와 반응시켜 Cr(VI) 화합물인 [C₉H₇NH]₂Cr₂O₇을 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.

[C₉H₇NH]₂Cr₂O₇은 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).