

## 6-Methylquinolinium Chlorochromate을 이용한 벤질알코올류의 산화반응 메카니즘에 대한 속도론적 연구

朴映道 · 李政勳 · 梁鼎成\*

경남대학교 자연과학대학 화학과  
 (1997. 10. 17 접수)

## Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Benzyl Alcohols with 6-Methylquinolinium Chlorochromate

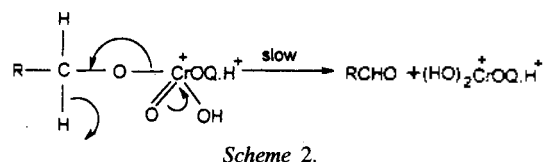
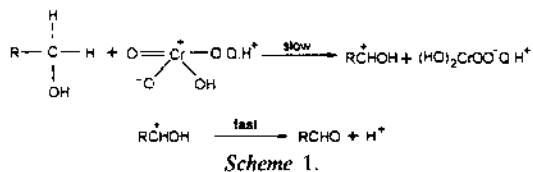
Young-Cho Park, Jeong-Hun Lee, and Jung-Sung Yang\*

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea  
 (Received October 17, 1997)

응용범위가 넓고 안정한 알코올류의 산화제에 대해 많은 연구가 진행되었으며, 그 중에서도 Cr(VI) 계열의 시약들이 산화제로 많이 사용되었다.<sup>1-5</sup> Mahanti 등은 quinolinium dichromate을 이용하여 치환된 벤질알코올류를 산화반응시켜 두가지 반응경로의 메카니즘(Scheme 1, 2)을 제시하였다.<sup>6</sup>

이러한 연구의 일환으로 본 실험에서는 6-methylquinolinium chlorochromate와 치환 벤질알코올류를 산화반응시켜 속도론 실험을 통하여 열역학적 활성화 파라미터와 치환기 효과를 Hammett 관계식에 적용시켜 메카니즘을 고찰하였다.

6-methylquinoline, hydrochloric acid, chromium(VI) trioxide, 벤질알코올류 및 N, N-dimethylformamide (DMF)은 Aldrich Chem. Co.(U.S.A.)의 제품을 사용하였다. Cr 정량은 Inductively coupled plasma(ICP, JY 24, France)로, C, H, N의 함량은 Elemental analysis



(Cralo Erba 1108)로 분석하였다. IR 스펙트럼은 Infrared spectrophotometer(FT-IR ATI unicam Shinhan Scientific)로, UV-Visible 스펙트럼 측정은 UV-Visible spectrophotometer(UV-vis HP 8452 A America HP)로 absorption band( $\lambda_{\text{max}}$ ): 455 nm에서 측정하였다.

새로운 6-methylquinolinium chlorochromate 합성은 6M HCl 용매하에서 chromium(VI)trioxide( $5.00 \times 10^{-2}$  mole)를 녹인 다음  $5^\circ\text{C}$  이하로 유지하면서 isoquinoline( $5.00 \times 10^{-2}$  mole)를 서서히 가하여 보고된 문헌<sup>7,8</sup>을 참고하여 반응시켜, 황색고체(40%)를 얻었다. m.p.:  $122-124^\circ\text{C}$ , IR(KBr): 3450, 3050, 960, 940, 900, 440  $\text{cm}^{-1}$  Anal. Calcd. for  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ : C, 40.68; H, 3.03; N, 5.27; Cr, 19.06. Found: C, 39.93; H, 3.10; N, 5.27; Cr, 19.06.

반응속도 측정 실험은 DMF 용매하에서 6-methylquinolinium chlorochromate  $1.00 \times 10^{-3}$ ,  $3.00 \times 10^{-3}$  mole과 치환 벤질알코올류(H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-Br, *m*-NO<sub>2</sub>)  $1.00 \times 10^{-1}$  mole씩 취하여, HCl  $5.00 \times 10^{-2}$  mole 존재하에서 각각 반응시켜, 303 K, 308 K, 313 K 온도에서 흡광도 변화를 측정하여 속도상수(k)값을 계산하였다. 흡광도 값은 최대 흡수파장인 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 속도상수 값은 시간에 따른 log[6-methylquinolinium chlorochromate]를 도시하여 얻었고, 열역학적 활성화 파라미터들 ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ )은 속도상수 값에서 구하였다.<sup>9-11</sup>

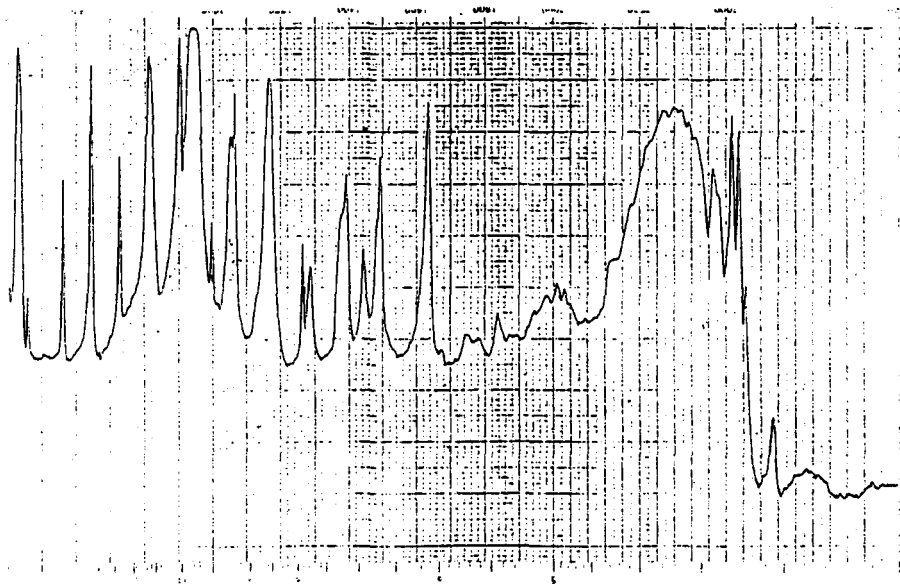


Fig. 1. IR spectrum of 6-methylquinolinium chlorochromate.

Table 1. Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup> in the presence of hydrochloric acid<sup>c)</sup>

Substituent	10 <sup>5</sup> k (sec <sup>-1</sup> )		
	303 K	308 K	313 K
H	4.61	5.15	7.00
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	6.10	7.40	8.82
<i>m</i> -Br	2.28	2.79	3.90
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1.59	2.10	2.75

<sup>a)</sup> 1.00 × 10<sup>-1</sup> mole. <sup>b)</sup> 1.00 × 10<sup>-3</sup> mole. <sup>c)</sup> 5.00 × 10<sup>-2</sup> mole HCl.

Table 1과 4에서 나타낸 바와 같이 산 촉매(HCl 5.00 × 10<sup>-2</sup> mole)를 첨가한 경우, 반응속도상수(k) 값은 온도가 증가함에 따라 증가 하였고, 전기음성도가 작은 치환기인 *p*-CH<sub>3</sub>에서 반응속도상수 값이 가장 증가 하였다. 또한 열역학적 활성화 파라미터에서 ΔH<sup>‡</sup>가 양의 값을, ΔS<sup>‡</sup>가 음의 값을, 그리고 ΔG<sup>‡</sup>가 양의 값을 얻은 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. Table 2와 5에서 나타낸 바와 같이 산 촉매를 첨가하지 않은 경우, Table 1에 비해, *p*-CH<sub>3</sub>에서 반응속도상수 값이 감소하였고, 전자를 받는 치환기(*m*-Br, *m*-NO<sub>2</sub>)에서 반응속도상수 값이 조금 증가한 것으로 보

Table 2. Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup>

Substituent	10 <sup>5</sup> k (sec <sup>-1</sup> )		
	303 K	308 K	313 K
H	3.70	4.00	4.80
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	4.23	4.60	5.45
<i>m</i> -Br	2.80	3.10	3.74
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	2.20	2.50	2.96

<sup>a)</sup> 1.00 × 10<sup>-1</sup> mole. <sup>b)</sup> 1.00 × 10<sup>-3</sup> mole.

Table 3. Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup>

Substituent	10 <sup>5</sup> k (sec <sup>-1</sup> )		
	303 K	308 K	313 K
H	3.82	4.30	5.22
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	4.36	4.92	5.84
<i>m</i> -Br	2.82	3.16	4.18
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	2.48	2.83	3.47

<sup>a)</sup> 1.00 × 10<sup>-1</sup> mole. <sup>b)</sup> 1.00 × 10<sup>-3</sup> mole.

아, 속도결정단계에서 산 촉매 존재가 촉매 작용으로 산화반응 속도를 촉진 시키는 역할을 한것으로 생각 된다.

Table 3과 6에서 나타낸 바와 같이 산화제의 농도

Table 4. Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup> in the presence of hydrochloric acid<sup>c)</sup>

Substituent	$\Delta H^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )
H	30.9	-227	100
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	26.9	-236	100
<i>m</i> -Br	36.7	-213	102
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	40.0	-204	103

<sup>a)</sup>  $1.00 \times 10^{-1}$  mole. <sup>b)</sup>  $1.00 \times 10^{-3}$  mole. <sup>c)</sup>  $5.00 \times 10^{-2}$  mole HCl.

Table 5. Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup>

Substituent	$\Delta H^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )
H	18.0	-269	101
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	17.5	-272	101
<i>m</i> -Br	20.1	-265	102
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	20.7	-267	103

<sup>a)</sup>  $1.00 \times 10^{-1}$  mole. <sup>b)</sup>  $1.00 \times 10^{-3}$  mole.

Table 6. Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup>

Substituent	$\Delta H^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )
H	23.2	-259	102
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	20.1	-262	101
<i>m</i> -Br	23.9	-254	102
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	24.8	-249	102

<sup>a)</sup>  $1.00 \times 10^{-1}$  mole. <sup>b)</sup>  $3.00 \times 10^{-3}$  mole.

(6-methylquinolinium chlorochromate  $3.00 \times 10^{-3}$  mole) 를 높인 경우, *p*-CH<sub>3</sub>와 *m*-Br, *m*-NO<sub>2</sub>에서 반응속도상수 값이 Table 2에서(6-methylquinolinium chlorochromate  $1.00 \times 10^{-3}$  mole)와 크게 차이가 없는 것으로 보아 산화제의 농도가 산화반응속도에 거의 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 치환기 효과에 따르는 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값을 고찰해 보면, Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 산 촉매를 첨가한 경우,  $\rho = -0.70$ 로 나타났다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않은 경우, Fig. 3에서 나타낸 바와 같이  $\rho = -0.33$ 로 감소하였다. Fig. 2에서 산 촉매를 첨가했을 경우 음의 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값이 증가한 원인은 알코올과 크롬산이

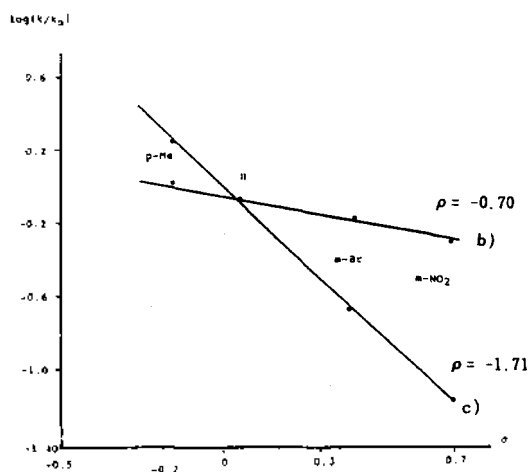


Fig. 2. The Hammett plots for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup> and quinolinium dichromate<sup>c),d)</sup> in the presence of hydrochloric acid<sup>d)</sup> at 303 K (a) alcohols  $1.00 \times 10^{-1}$  mole. (b) 6-methylquinolinium chlorochromate  $1.00 \times 10^{-3}$  mole ( $\rho = -0.70$ ). (c) quinolinium dichromate  $1.00 \times 10^{-3}$  mole ( $\rho = -1.71$ ). (d) HCl  $5.00 \times 10^{-2}$  mole.<sup>6)</sup>

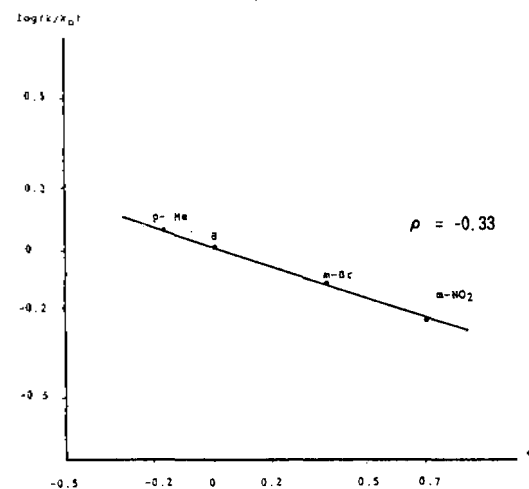


Fig. 3. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup> at 303 K (a) alcohols  $1.00 \times 10^{-1}$  mole. (b) 6-methylquinolinium chlorochromate  $1.00 \times 10^{-3}$  mole.

산화반응 과정에서 크로메이트 에스테르 형성이 일어날 때, 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가되므로 인해, Cr(VI)에 양이온을 안정화 시켜주는 역할을 하였기 때문이다. 이러한 결과로 치환된 벤질알코올류에 따라 반응속도상수 값의 차이가 커짐으로 인하여

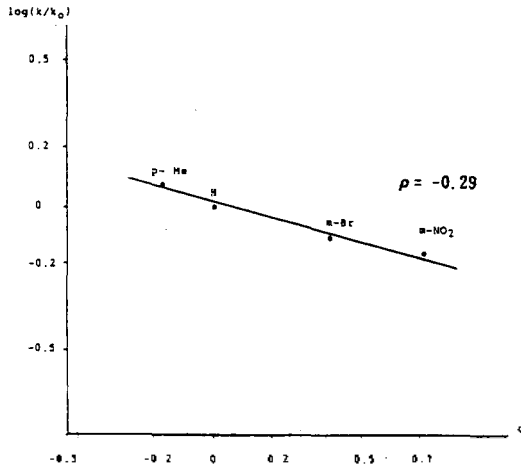
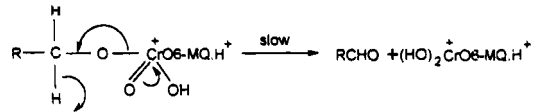


Fig. 4. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 6-methylquinolinium chlorochromate<sup>b)</sup> at 303 K (a) alcohols  $1.00 \times 10^{-4}$  mole. (b) 6-methylquinolinium chlorochromate  $3.00 \times 10^{-3}$  mole.

-ρ 값이 증가 하였다. 그러나 산화제의 농도를 높인 경우, Fig. 4에 나타낸 바와 같이 ρ = -0.29로 Fig. 3에서와 크게 차이가 없는 것으로 보아, 산화반응속도는 산화제의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

보고된 문헌<sup>6)</sup>과 Fig. 2를 참고하여 본 실험을 고찰해 보면, Scheme 1에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 수소화 전이가 직접적으로 일어남으로 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온이 생성되는 경로이다. 그래서 높은 -ρ 값이 예상된다. 그러나 Scheme 2에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 크로메이트 에스테르(chromate ester)가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 γ-위치인 Cr(VI)에 양이온이 생성되므로 치환기 효과가 적어 낮은 -ρ 값이 예상된다. 그러므로 보고된 문헌<sup>6)</sup>의 ρ = -1.71 값에 비해, 본 실험에서는 얻은 ρ = -0.70 값이 더 낮은 음의 값이 나타났고, 산 촉매를 첨가시



Scheme 3.

키지 않은 경우 더욱 낮은 ρ = -0.33 값이 나타났다. 이러한 결과들을 종합하여 고찰하여 볼 때, 6-methylquinolinium chlorochromate과 알코올의 산화반응 과정에서 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어나는 메카니즘으로 생각하며 Scheme 3와 같은 반응 경로를 예상할 수 있으나, 화학량론 실험, 용매 조성비에 따른 유전상수 효과 및 동위원소 효과등의 속도론적 연구가 구체적으로 이루어져야 하겠다.

### 인 용 문 헌

- Kim, K. S.; Cho, S. B.; Hahn, C. S. *Bull. Korea Chem. Soc.* **1991**, *12*, 115.
- Mahanti, M. K.; Nongkynrih, I. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4925.
- Mahanti, M. K.; Nongkynrih, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2320.
- Banerji, K. K. *Indian. J. Chem.* **1979**, *17*, 300.
- Kuo, J. E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3059.
- Mahanti, M. K.; Dey, D. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5848.
- Davis, H. B.; Sheets, R. M.; Pandler, W. W. *Heterocycles* **1984**, *22*, 2029.
- Pressprich, M. R.; Willett, R. D.; Davis, H. B. *Inorg. Chem.* **1987**, *27*, 160.
- Cho, M. H.; Kim, J. H.; Park, H. B.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1989**, *4*, 33.
- Banerji, K. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *16*, 1767.
- Yadav, G. D. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 36.