

## 단 신

# 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate를 이용한 벤질알코올류의 산화반응과 반응속도에 관한 연구

朴映造 · 李相培 · 梁鼎成\*  
 경남대학교 화학과  
 (1999. 4. 8 접수)

## A Study for Kinetics and Oxidation Reaction of Benzyl Alcohols using 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate

Young-Cho Park, Sang-Bae Lee, and Jung-Sung Yang\*  
 Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea  
 (Received April 8, 1999)

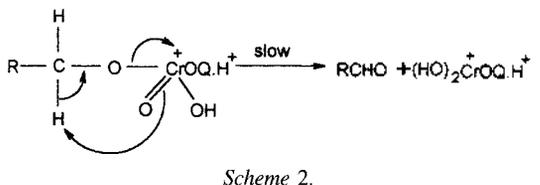
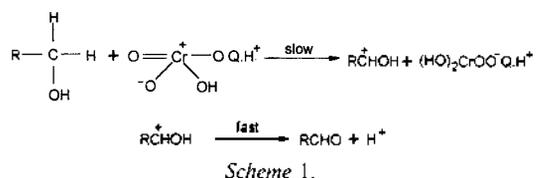
크롬(VI)계열의 시약들을 이용한 알코올류의 산화제에 대한 연구가 많이 되어오고 있다.<sup>1-5</sup> Mahanti등은 quinolinium dichromate을 이용하여 벤질알코올류를 산화반응시켜 예상되는 두가지 반응경로의 메카니즘 (Scheme 1, Scheme 2)을 제시하였다.<sup>6</sup> 본 실험에서는 2,4'-bipyridinium chlorochromate를 산화제로 사용하여 알코올의 산화반응에 대한 조건을 조사하였고, 반응속도 실험을 통하여 그 메카니즘을 고찰하였다.

사용한 시약과 분석기에서 2,4'-비피리딘, 염산, 삼산화크롬, 알코올, 알데히드, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴 등은 Aldrich Chem. Co.와 Fluka Chem. Co.의 HPLC grade 제품을 사용하였다. Cr 정량은 ICP-IRIS (Thermo Jarrell Ash, USA)을 사용하였고, C, H, N, O 함량은 Elemental analysis(Vario EL: Germany), FT-IR은 ATI-Mattson: Research Series로 조사했다. 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer(Hewlett Pakerd UV-8452A)로 absorption band( $\lambda_{max}$ ) 455 nm에서 측정하였다. GC-FID(Varian 3400)측정은 capillary column: DB-5(30 m×0.253 mm), DB-WAX(30 m×0.253 mm), DB-1(30 m×0.253 mm), carrier gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하여 측정하였다.

2,4'-bipyridinium chlorochromate 합성은 다음과 같이 하였다. 6M HCl 용액 용매에서 chromium(VI)trioxide ( $5.00 \times 10^{-3}$  mole)를 녹인 다음 5 °C 이하로 유지하면서 2,4'-bipyridine( $5.00 \times 10^{-2}$  mole)을 서서히 가하여 보고

된 문헌<sup>7,8</sup>을 참고로하여 황색고체(60%)를 얻었다. m.p.: 150-153 °C, IR(KBr): 3450, 3050, 960, 940, 890, 440 cm<sup>-1</sup> Anal. Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl: C,40.91; H,3.09; N,9.57; O,16.41;Cr,17.94. Found: C,40.84; H,2.69; N,9.41; O,17.62; Cr,17.24.

2,4'-bipyridinium chlorochromate와 벤질알코올의 몰비에 따른 산화반응은 다음과 같이 하였다. 2,4'-bipyridinium chlorochromate  $5.00 \times 10^{-3}$  mole,  $1.00 \times 10^{-2}$  mole,  $1.50 \times 10^{-2}$  mole,  $2.00 \times 10^{-2}$  mole,  $2.50 \times 10^{-2}$  mole 각각을 벤질알코올  $1.00 \times 10^{-2}$  mole과 실온에서 DMF 용매에 반응시켰다. 보고된 문헌<sup>7,8</sup>을 참고하여 GC로 그 수율을 구하였다. Fig. 2에 제시된 것처럼 2,4'-bipyridinium chlorochromate  $5.00 \times 10^{-3}$  mole일 때 벤질알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대수율이



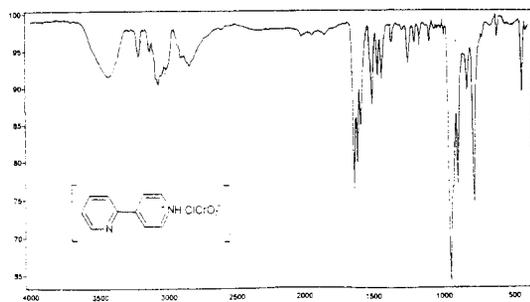


Fig. 1. IR spectrum of 2,4'-bipyridinium chlorochromate.

41%였고,  $1.00 \times 10^{-2}$  mole일 때 70%,  $1.50 \times 10^{-2}$  mole일 때 82%,  $2.00 \times 10^{-2}$  mole일 때 90%,  $2.50 \times 10^{-2}$  mole일 때 90%를 각각 나타냈다. 이들 모두가 2시간 이후부터는 수율 값이 일정함을 보였다.

여러 가지 용매에서 2,4'-bipyridinium chlorochromate와 벤질알코올의 산화반응은 다음과 같이 하였다. 2,4'-bipyridinium chlorochromate  $2.00 \times 10^{-2}$  mole과 벤질알코올  $1.00 \times 10^{-2}$  mole을 취하여 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴 등의 용매에 각각 반응시켜, 보고된 문헌<sup>2,3</sup>을 참고하여 GC로 그 수율을 구하였다. 그리고 그 결과는 Table 1에 나타낸 것과 같이 유전상수 값이 큰 용매 순서인 클로로포름 < 디클로로메탄 < 아세톤 < N,N-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화반응성을 보였다.

2,4'-bipyridinium chlorochromate와 치환 벤질알코올류의 산화반응은 다음과 같이 하였다. 2,4'-

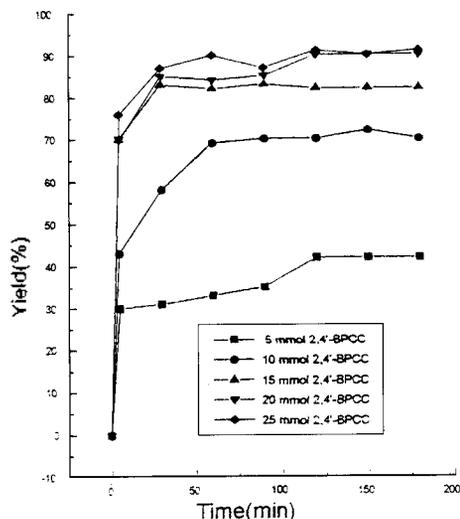


Fig. 2. Oxidation reactivity for mole ratio of benzyl alcohol and 2,4'-bipyridinium chlorochromate in DMF.

bipyridinium chlorochromate  $2.00 \times 10^{-2}$  mole과 치환 벤질알코올류  $1.00 \times 10^{-2}$  mole을 취하여 실온에서 DMF용매에 각각 반응시켜, 보고된 문헌<sup>2,3</sup>을 참고하여 GC로 그 수율을 구하였다. 그리고 그 결과는 Table 2에서 보듯이 치환 벤질알코올류는 치환기 위치에 관계 없이 거의 유사하게 산화되었다.

산 촉매 농도에 따른 2,4'-bipyridinium chlorochromate와 벤질알코올의 산화반응속도 측정 실험은 다음과 같이 하였다. DMF 용매에서 2,4'-bipyridinium chlorochromate  $5.00 \times 10^{-3}$  mole과 벤질알코올  $5.00 \times 10^{-2}$  mole 취하여,  $H_2SO_4$  존재하에 반응시켜, 303 K

Table 1. Oxidation of benzyl alcohol using 2,4'-bipyridinium chlorochromate in various solvents<sup>a1</sup>

Solvents	bpt(°C) <sup>b1</sup>	$\epsilon^{c1}$ at 25°C	Yield of benzaldehyde (%) <sup>d1</sup>	Time (h)
cyclohexen	82.5	2.22	28	2.5
1,4-dioxane	101.3	2.21	32	4.5
carbon tetrachloride	76.8	2.24(20°C)	51	3.5
chloroform	61.2	4.81(20°C)	82	2.5
dichloromethane	39.8	8.93	85	2.5
acetone	56.3	20.70	88	1.0
N,N'-dimethylformamide	152.3	37.00	90	2.0
acetonitrile	81.6	37.50(25)	94	1.5

<sup>a1</sup>Benzyl alcohol( $1.00 \times 10^{-2}$  mole), 2,4'-bipyridinium chlorochromate( $2.00 \times 10^{-2}$  mole) were combined in various solvents and then the mixture was stirred at room temperature.

<sup>b1</sup>Boiling point at 760 torr.

<sup>c1</sup>Dielectric constant.

<sup>d1</sup>Yields were calculated on the basis of GC data.

Table 2. Oxidation of substituted benzyl alcohols using 2,4'-bipyridinium chlorochromate in DMF<sup>a)</sup>

Substituents	Yield of benzaldehyde (%) <sup>b)</sup>	Time (h)
o-CH <sub>3</sub>	87	1
m-CH <sub>3</sub>	93	1
p-CH <sub>3</sub>	90	2
o-OCH <sub>3</sub>	86	1.6
p-OCH <sub>3</sub>	93	2
o-NO <sub>2</sub>	98	2
m-NO <sub>2</sub>	94	2
p-NO <sub>2</sub>	97	3
o-Cl	87	2
m-Cl	92	1.6

<sup>a)</sup>Substituted benzyl alcohol ( $1.00 \times 10^{-2}$  mole), 2,4'-bipyridinium chlorochromate ( $2.00 \times 10^{-2}$  mole) were combined in DMF and then the mixture was stirred at room temperature.

<sup>b)</sup>Yields were calculated on the basis of GC data.

온도에서 흡광도 변화를 측정하였다. 흡광도 값은 최대 흡수파장인 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log [2,4'-bipyridinium chlorochromate]를 도시하여 구하였다.<sup>9~11</sup>

Table 3에서 나타낸 바와 같이 일정온도에서 산의 농도를 증가시키에 따라 산화 반응속도가 선형(상관계수  $r=0.909$ )으로 증가함을 보였다. 따라서 반응은 산 농도에 대해서 일차임을 알 수 있었다. 산 촉매의 첨가는 산화제에 더 강한 산화력을 주거나 친전자성을 주기위한 양성자화 이므로, Table 3에서 반응속도의 선형증가는 속도결정단계에서 크롬(VI)가 양성자화됨을 알 수 있었다.

2,4'-bipyridinium chlorochromate와 치환 벤질알코올류의 산화반응속도 측정 실험은 다음과 같이 하였다. DMF 용매에서 2,4'-bipyridinium chlorochromate  $5.00 \times 10^{-3}$  mole과 치환 벤질알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>) 각각을  $5.00 \times 10^{-3}$  mole씩 취하여, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 존재하에 반응시켜, 303 K, 308 K, 313 K 온도에서 흡광도 변화를 측정 하였다. 흡광도

Table 3. Dependence of the reaction rate on acidity [benzyl alcohol= $5.00 \times 10^{-2}$  mole, 2,4'-bipyridinium chlorochromate= $5.00 \times 10^{-3}$  mole] (T=303K)

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/M	0.00	0.05	0.10	0.50	1.00
$10^3 k(\text{sec}^{-1})$	3.85	4.08	11.9	13.5	19.8

Table 4. Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> using 2,4'-bipyridinium chlorochromate<sup>b)</sup> in the presence of acid[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>c)</sup>

Substituents	$10^3 k(\text{sec}^{-1})$		
	303K	308K	313K
p-OCH <sub>3</sub>	5.79	7.07	9.32
m-CH <sub>3</sub>	5.54	6.84	9.17
H	4.08	5.13	6.17
m-OCH <sub>3</sub>	3.50	4.39	6.06
m-Cl	2.27	3.01	4.28
m-NO <sub>2</sub>	1.30	1.79	2.49

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

Table 5. Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> using 2,4'-bipyridinium chlorochromate<sup>b)</sup> in the presence of acid[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>c)</sup>

Substituents	$\Delta H^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )
p-OCH <sub>3</sub>	35.0	-115	70.4
m-CH <sub>3</sub>	37.3	-108	70.6
H	30.0	-134	71.3
m-OCH <sub>3</sub>	40.8	-100	71.7
m-Cl	47.5	-81.6	72.6
m-NO <sub>2</sub>	48.7	-82.2	74.0

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

값은 최대 흡수파장인 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[2,4'-bipyridinium chlorochromate]를 도시하여 구하였다.<sup>9~11</sup> 그 결과는 Table 4, 5에 각각 나타났다.

Arrhenius속도식 관계를 도시해보면 좋은 직선성을 보였고, 이 그림의 기울기로부터 활성화파라미터를 구하였다(Table 4). 그리고 치환기가 m-NO<sub>2</sub>에서 p-OCH<sub>3</sub>로 갈수록 반응속도가 증가하는 현상이 나타났다. Table 5에서  $\Delta H^\ddagger$ 가 양의 값을,  $\Delta S^\ddagger$ 가 음의 값을, 그리고  $\Delta G^\ddagger$ 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다.<sup>6</sup> 속도 자료를 이용한 Hammett 도식으로 부터 구한 반응상수  $\rho$ 값은 -0.70이었고, 또한 이도시의 상관 계수값은  $r=0.987$ 이었다.

음의 값의 Hammett  $\rho$ 값으로 보아 본 연구에서의 반응은 전이상태에서 반응중심의 하전이 반응물에 크게 감소되거나 또는 양하전을 가질것으로 예상되어 Mahanti등이 제시한 두 메커니즘 중 Scheme 2와 같

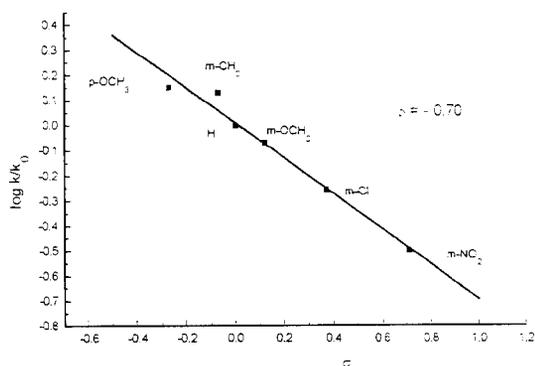
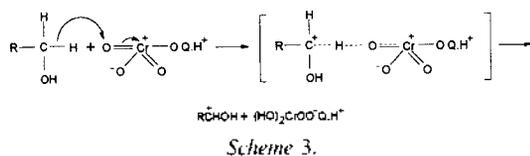


Fig. 3. The Hammett plot for oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>11</sup> using 2,4'-bipyridinium chlorochromate<sup>11</sup> in the presence of acid[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>11</sup>, 303K.



은 E2 제거반응 메커니즘 보다는 Scheme 1의 반응메카니즘으로 진행될 가능성이 대단히 큼을 알 수 있다. 그러므로 Scheme 1에서 첫 번째 단계인 RC+HOH가 형성되는 단계의 전이상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조는 Scheme 3과 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 또한 전이상태 구조는 극성이 큰 용매계에서 높은 산화반응성을 나타낸 현상을 잘 설명해 준다고 할 수 있다. 그리고 반응중

심에 큰 하전을 가지는 전이상태 구조는 극성이 큰 용매계에서 용매화에 의한 전이상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화에너지가 감소되므로 더 높은 산화반응성을 보이는 것으로 설명이 가능하다.

이상과 같은 고찰로부터 2,4'-bipyridinium chlorochromate를 이용한 알코올의 산화반응 메카니즘은 Scheme 2보다 Scheme 1과 같이 RC+HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

## 인 용 문 헌

1. Mahanti, M. K.; Kuotsu, B.; Tiewsoh, E. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8875.
2. Mahanti, M. K.; Nongkynrih, I. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4925.
3. Mahanti, M. K.; Nongkynrih, I. *Bull. Chem. Soc., Japan.* **1994**, *67*, 2320.
4. Banerji, K. K. *Indian. J. Chem.* **1979**, *17*, 300.
5. Kuo, J. E. *Bull. Chem. Soc., Japan* **1991**, *64*, 3059.
6. Mahanti, M. K.; Dey, D. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5848.
7. Davis, H. B.; Sheets, R. M.; Pandler, W. W. *Heterocycles.* **1984**, *22*, 2029.
8. Pressprich, M. R.; Willett, R. D.; Davis, H. B. *Inorg. Chem.* **1987**, *27*, 160.
9. Cho, M. H.; Kim, J. H.; Park, H. B and Kim, S. J. *Korean Chem. Soc.* **1989**, *4*, 33.
10. Banerji, K. K. *Bull. Chem. Soc., Japan* **1988**, *16*, 1767.
11. Yadav, G. D. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 36.