

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)

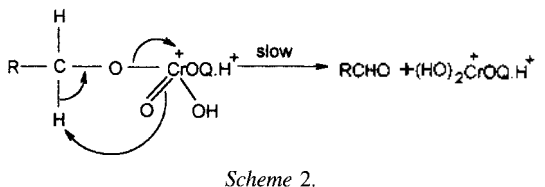
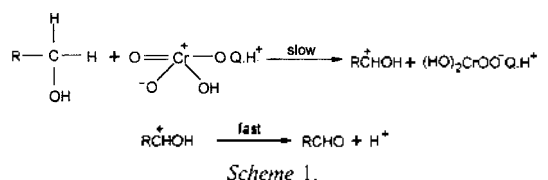
크롬(VI)계열의 시약들을 이용한 알코올류의 산화제에 대한 연구가 많이 되어오고 있다.¹⁻⁵ Mahanti등은 quinolinium dichromate을 이용하여 벤질알코올류를 산화반응시켜 예상되는 두가지 반응경로의 메카니즘 (Scheme 1, Scheme 2)을 제시하였다.⁶ 본 실험에서는 2,4'-bipyridinium chlorochromate를 산화제로 사용하여 알코올의 산화반응에 대한 조건을 조사하였고, 반응속도 실험을 통하여 그 메카니즘을 고찰하였다.

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(λ_{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 N₂를 사용하여 측정하였다.

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

된 문헌^{7,8}을 참고로하여 황색고체(60%)를 얻었다. m.p.: 150-153 °C, IR(KBr): 3450, 3050, 960, 940, 890, 440 cm⁻¹ Anal. Calcd. for C₁₀H₈NHCrO₃Cl: 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 5.00×10^{-3} mole, 1.00×10^{-2} mole, 1.50×10^{-2} mole, 2.00×10^{-2} mole, 2.50×10^{-2} mole 각각을 벤질알코올 1.00×10^{-2} mole과 실온에서 DMF 용매에 반응시켰다. 보고된 문헌^{7,8}을 참고하여 GC로 그 수율을 구하였다. Fig. 2에 제시된 것처럼 2,4'-bipyridinium chlorochromate 5.00×10^{-3} mole일 때 벤질알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대수율이



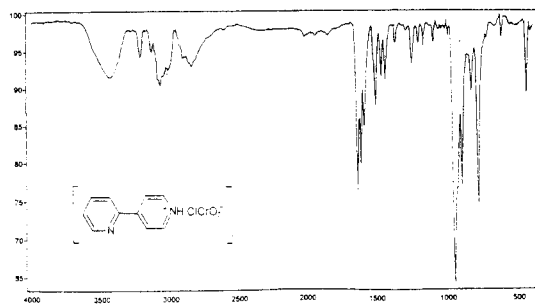


Fig. 1. IR spectrum of 2,4'-bipyridinium chlorochromate.

41%였고, 1.00×10^{-2} mole일 때 70%, 1.50×10^{-2} mole일 때 82%, 2.00×10^{-2} mole일 때 90%, 2.50×10^{-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 2.00×10^{-2} mole과 벤질알코올 1.00×10^{-2} mole을 취하여 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴 등의 용매에 각각 반응시켜, 보고된 문헌^{2,3}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'-

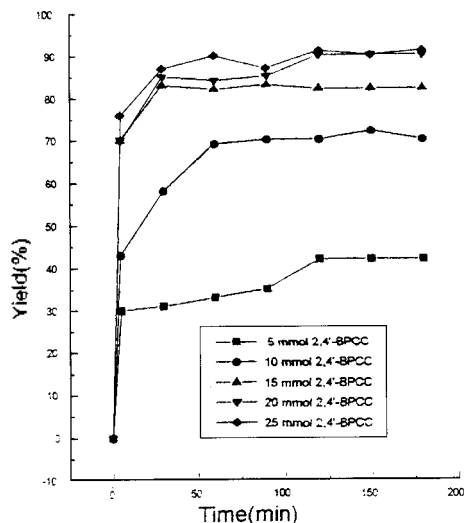


Fig. 2. Oxidation reactivity for mole ratio of benzyl alcohol and 2,4'-bipyridinium chlorochromate in DMF.

bipyridinium chlorochromate 2.00×10^{-2} mole과 치환 벤질알코올류 1.00×10^{-2} mole을 취하여 실온에서 DMF용매에 각각 반응시켜, 보고된 문헌^{2,3}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 5.00×10^{-3} mole과 벤질알코올 5.00×10^{-2} mole 취하여, H_2SO_4 존재하에 반응시켜, 303 K

Table 1. Oxidation of benzyl alcohol using 2,4'-bipyridinium chlorochromate in various solvents^{a1}

| Solvents | bpt(°C) ^{b1} | ϵ^{c1} at 25°C | Yield of benzaldehyde (%) ^{d1} | 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 |

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

^{b1}Boiling point at 760 torr.

^{c1}Dielectric constant.

^{d1}Yields were calculated on the basis of GC data.

Table 2. Oxidation of substituted benzyl alcohols using 2,4'-bipyridinium chlorochromate in DMF^{a)}

| Substituents | Yield of benzaldehyde (%) ^{b)} | Time (h) |
|--------------------|---|----------|
| o-CH ₃ | 87 | 1 |
| m-CH ₃ | 93 | 1 |
| p-CH ₃ | 90 | 2 |
| o-OCH ₃ | 86 | 1.6 |
| p-OCH ₃ | 93 | 2 |
| o-NO ₂ | 98 | 2 |
| m-NO ₂ | 94 | 2 |
| p-NO ₂ | 97 | 3 |
| o-Cl | 87 | 2 |
| m-Cl | 92 | 1.6 |

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

^{b)}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.^{9~11}

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 5.00×10^{-3} mole과 치환 벤질알코올류(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂) 각각을 5.00×10^{-3} mole씩 취하여, H₂SO₄ 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= 5.00×10^{-2} mole, 2,4'-bipyridinium chlorochromate= 5.00×10^{-3} mole] (T=303K)

| [H ₂ SO ₄]/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^{a)} using 2,4'-bipyridinium chlorochromate^{b)} in the presence of acid[H₂SO₄]^{c)}

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

^{a)} 5.00×10^{-2} mole. ^{b)} 5.00×10^{-3} mole. ^{c)} 5.00×10^{-2} mole.

Table 5. Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using 2,4'-bipyridinium chlorochromate^{b)} in the presence of acid[H₂SO₄]^{c)}

| Substituents | ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹) | ΔS^\ddagger (KJmol ⁻¹) | ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹) |
|--------------------|--|--|--|
| p-OCH ₃ | 35.0 | -115 | 70.4 |
| m-CH ₃ | 37.3 | -108 | 70.6 |
| H | 30.0 | -134 | 71.3 |
| m-OCH ₃ | 40.8 | -100 | 71.7 |
| m-Cl | 47.5 | -81.6 | 72.6 |
| m-NO ₂ | 48.7 | -82.2 | 74.0 |

^{a)} 5.00×10^{-2} mole. ^{b)} 5.00×10^{-3} mole. ^{c)} 5.00×10^{-2} mole.

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

Arrhenius속도식 관계를 도시해보면 좋은 직선성을 보였고, 이 그림의 기울기로부터 활성화파라미터를 구하였다(Table 4). 그리고 치환기가 m-NO₂에서 p-OCH₃로 갈수록 반응속도가 증가하는 현상이 나타났다. Table 5에서 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을, 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다.⁶ 속도 자료를 이용한 Hammett 도식으로 부터 구한 반응상수 ρ 값은 -0.70이었고, 또한 이도시의 상관 계수값은 $r=0.987$ 이었다.

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

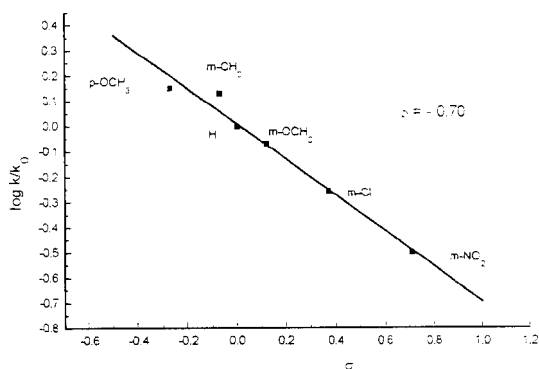
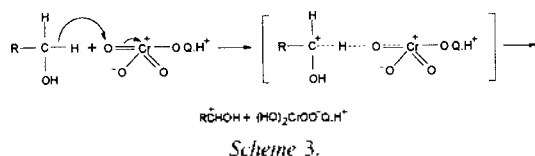


Fig. 3. The Hammett plot for oxidation of substituted benzyl alcohols¹¹ using 2,4'-bipyridinium chlorochromate¹¹ in the presence of acid[H₂SO₄]¹¹, 303K.



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.

인용문헌

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.