

크롬(VI)-헤테로고리 착물(2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트)에 의한 치환 벤질 알코올류의 산화반응에서 속도론과 메카니즘

박영조 · 김영식[†]

강원대학교 화학공학과
(2014년 9월 16일 접수, 2014년 9월 30일 심사, 2014년 10월 13일 채택)

Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Cr(VI)-Heterocyclic Complex (2,4'-Bipyridinium Chlorochromate)

Young Cho Park and Young Sik Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea
(Received September 16, 2014; Revised September 30, 2014; Accepted October 13, 2014)

초 록

크롬(VI)-헤테로고리 착물(2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트)을 합성하여, 적외선 분광광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였고, 여러 가지 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용하여 벤질알코올의 산화반응을 측정하여, 유전상수값의 증가에 따라 반응도 증가했다는 것을 보였다. 그 순서는 : N,N-디메틸포름아미드(DMF) > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센산 촉매(HCl)를 이용한 DMF 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트는 벤질 알코올(H)과 그의 유도체들(p-CH₃, m-Br, m-NO₂)을 효과적으로 산화시켰다. 전자받개 그룹들은 반응 속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰고, Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.67 (303 K)이었다. 속도결정단계에서 크로메이트 에스테르의 형성과정을 거친 후, 양성자 전이가 일어났다.

Abstract

Cr(VI)-heterocyclic complex (2,4'-bipyridinium chlorochromate) was synthesized by the reaction between heterocyclic compound(2,4'-bipyridine) and chromium trioxide, and characterized by IR and ICP analysis. The oxidation of benzyl alcohol using 2,4'-bipyridinium chlorochromate in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant (ϵ), in the order : N,N-dimethylformamide (DMF) > acetone > chloroform > cyclohexene. In the presence of DMF solvent with acidic catalyst such as hydrochloric acid (HCl solution), 2,4'-bipyridinium chlorochromate oxidized benzyl alcohol (H) and its derivatives (p-CH₃, m-Br, m-NO₂). Electron-donating substituents accelerated the reaction rate, whereas electron acceptor groups retarded the reaction rate. The Hammett reaction constant (ρ) was -0.67 (303 K). The observed experimental data have been rationalized the proton transfer occurred followed the formation of a chromate ester in the rate-determining step.

Keywords: chromate ester, hydride ion transfer, Hammett reaction constant(ρ), rate-determining step, substituted benzyl alcohol.

1. 서 론

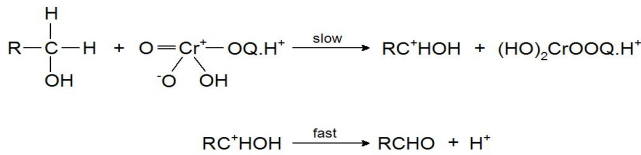
유기화합물의 산화제로 응용범위가 넓고 안정한 알코올의 산화제에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 초기의 알코올의 산화제로 가장 많이 사용한 시약은 Cr(VI)계열의 전이금속이었다. 그러나 이 시약은 일차알코올의 산화제로 사용했을 경우, 생성되는 알데히드가 더욱 산화되어 카르복실산이 되므로 유기성인 순수 알데히드를 얻기가 힘들다. Cr(VI)-시약은 보통 수용성이며 유기용매에 불용성이어서 산화반

응을 수용액에서 수행해야 하는 용매의 선택에 제한점이 있어 알데히드를 얻기에 많은 난점이 있다.

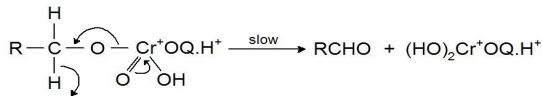
또한 알코올과 크롬산의 산화반응 과정에서 크롬산의 에스테르화 반응이 쉽게 분해되어 정확한 메카니즘은 아직도 분명치가 않다. 그러므로 유기 용매에 잘 용해되고, 일차알코올을 알데히드까지만 산화시키는 산화제의 제조와 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다.

한 분자 내에 여러 가지 hydroxyl group이 존재할 때, 특정 hydroxyl group만을 선택적으로 산화시키는 산화제에 대해서도 연구가 이루어지고 있다(quinolinium dichromate, pyrazinium-N-oxide chlorochromate, tri-pyridinium hydrochloride chlorochromate, naphthyridinium dichromate, pyridinium chlorochromate, bipyridinium chlorochromate)[2-7,8,11]. 그러므로 유기합성 과정에서 한 분자 내에 여러 가지 hydroxy group (benzylic, allylic, primary, secondary)이 존재하고 있을 때, 특정 hydroxyl group만을 선택적으로 carbonyl compound로 전환시키는 산화제와 그

[†] Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of Chemical Engineering, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do
245-711, Korea
Tel: +82-33-570-6542 e-mail: jameskim@kangwon.ac.kr



Scheme I



Scheme II

Figure 1. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by quinolinium dichromate [Q].

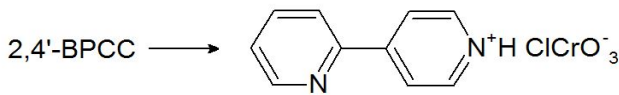


Figure 2. 2,4'-bipyridinium chlorochromate [C₁₀H₈N₂HCrO₃Cl].

에 따르는 메카니즘 규명이 필요하다.

Cr(VI)-계열의 시약을 이용한 보고된 연구를 보면 Banerji 등[1-2]은 pyridinium chlorochromate (Corey's reagent)에 의한 glycollic, lactic 및 α-hydroxybutyric acid 등의 산화에 대한 속도를 연구하였을 뿐만 아니라 과염소산 존재 하에서 아세트산-물 혼합 용매에서 에틸클로로카바메이트를 이용하여 벤질 알코올류의 산화에 대한 반응속도론적 연구를 보고하였다. Mahanti 등[3-6]은 quinolinium dichromate (Q)를 이용하여 벤질 알코올류를 산화 반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메카니즘(Scheme I, Scheme II)을 Figure 1에 제시하였다. 보고한 반응경로의 메카니즘을 고찰해보면, Scheme I에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H⁺) 전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온이 생성되는 경로이고, Scheme II에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스테르(chromate ester)가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 γ-위치인 Cr(VI)에 양이온이 생성된다.

본 실험에서는 유기합성 과정에서 응용범위가 넓고 안정한 알코올류의 산화제를 개발하기 위하여, Cr(VI)-헤테로고리 착물 계열인 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 합성하여, 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다.

산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 여러 가지 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사하였고, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 벤질 알코올(H)과 그의 유도체들(p-CH₃, m-Br, m-NO₂)의 산화반응 속도 실험을 통하여 열역학적 성질(ΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡])과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석기기

실험에 사용한 2,4'-비피리딘, 염산(HCl), chromium(VI)trioxide, 치환 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂), 알데히드류, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich사의 HPLC급 시약을 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal IA 8103 측정기기를 사용하여 3회 측정하

여 그 평균값을 취하였다. Cr 정량은 ICP-IRIS (Thermo Jarrell Ash, USA)를 사용하였고, C, H, N, O 함량은 elemental analysis (Vario E L : Germany), FT-IR 측정은 ATI-Mattson사의 Research series 1을 사용하여 측정하였다. 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer (Hewlett Packard 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.

2.2. 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트의 합성

6M-HCl 용매 하에서, chromium(VI)trioxide, 5.00 × 10⁻² mole을 녹인 다음 ice bath에서 5 °C 이하로 유지하면서 2,4'-비피리디늄 5.00 × 10⁻² mole을 서서히 가하면서 교반시켜 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색 고체인 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트[C₁₀H₈N₂HCrO₃Cl] 61%를 얻었고, 녹는점은 149-152 °C이었다[7-9]. 그 구조식은 Figure 2에 나타내었다. 녹는점 측정은 Electrothermal IA 8103 측정기기를 사용하여 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. 보고된 문헌[7-8]에서 본 실험과 유사한 Cr(VI)-헤테로고리 착물 계열인 C₈H₆N₂H)₂Cr₂O₇인 경우 녹는점은 140-142 °C를 보였다.

2.3. 여러 가지 용매 하에서 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용한 벤질 알코올의 산화반응성 측정

2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트 2.00 × 10⁻² mole과 벤질 알코올 1.00 × 10⁻² mole을 취하여 실온에서 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등의 용매 5 mL에 각각 반응시켰다. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다[4-6,11].

Column : DB-5, DB-WAX, DB-1

Temp : 40 °C-80 °C, 10 °C/min (FID)

Flow rate : N₂ (7 mL/min)

2.4. 산 촉매 존재 하에서, 온도변화에 따른 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정

2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트 1.00 × 10⁻³ mole이 함유된 DMF (5 mL) 용매 하에서, 온도변화(303, 308, 313 K)에 따라 치환 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂) 각각을 1.00 × 10⁻¹ mole 첨가한 후, 용액 전체에 산 촉매(HCl) 농도가 5.00 × 10⁻² mole 되게 신속하게 가한 다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다[4-7,10,12,13]. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ_{max}) 455 nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡]와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다[14-16].

2.5. 활성화 파라미터 계산

Arrhenius 식[17-21] k = A · e^{-E_a/RT}에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1)$$

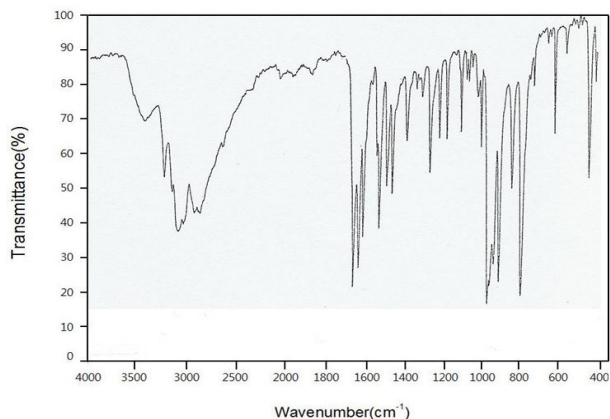


Figure 3. IR spectrum of 2,4'-bipyridinium chlorochromate [C₁₀H₈N₂HCrO₃Cl].

식 (1)로부터 $1/T$ 에 대해 $\ln k$ 를 도식하면 그 기울기로부터 활성화 에너지 E_a 를 구할 수 있다. 그리고 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피는 임의의 두 온도 T_i 와 T_j 에서의 Eyring 속도식 (2)와 식 (3)을 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$k_i = \frac{KT_i}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_i}} \quad (2)$$

$$k_j = \frac{KT_j}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_j}} \quad (3)$$

여기서 K 는 Boltzmann 상수이고, h 는 Plank 상수이다.

식 (2)와 식 (3)을 연립으로 풀면

$$\Delta H^\ddagger = \frac{RT_i T_j}{T_j - T_i} \ln \frac{k_i T_i}{k_j T_j} \quad (4)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{R}{T_i - T_j} \ln \left(\frac{k_i}{T_i} \right)^{T_i} - R \ln \left(\frac{K}{h} \right) \quad (5)$$

식 (4)과 식(5)에서 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 구하였으며, 활성화 자유에너지를 다음과 같이 정의하면

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (6)$$

이때 T 는 T_i 와 T_j 의 평균값이다.

2.6. Hammett 반응상수 계산

많은 *m*- 및 *p*-치환 벤젠 유도체들의 다양한 반응에 직선관계가 정립되어있다 하더라도 새로운 반응, 새로운 경우를 대할 때에도 실제로 응용할 수 있는 간단한 정량적인 관계식이 필요하다. 이에 대한 해결책이 Hammett[17-21]에 의하여 제시되었다. 제시된 Hammett 방정식을 적용하여 볼 때, 어떠한 치환기에 대해서나 $\log k_X/k_H$ 값이 치환기 상수(σ_X)로 정의되며, 여기서 k_X 는 벤질알코올의 치환체에 대한 속도상수이며, k_H 는 벤질알코올에 대한 속도상수이다. 따라서

Table 1. Elemental Analysis of 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate [C₁₀H₈N₂HCrO₃Cl]

Complex	Elemental (%)				
	C	H	N	O	Cr
Calculated C ₁₀ H ₈ N ₂ HCrO ₃ Cl	40.91	3.08	9.57	28.49	17.94
Found	40.38	3.40	9.46	28.32	17.77

Table 2. Summarized Results of Oxidation of Benzyl Alcohol Using 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate in Various Solvents^{a)}

Solvents	ϵ^b at 25 °C	Yield of benzaldehyde (%) ^{c)}	Time (h)
Cyclohexene	2.22	30	1.4
1,4-dioxane	2.21	35	1.8
Carbontetrachloride	2.24	55	1.3
Chloroform	4.81	84	2.0
Dichloromethane	8.93	86	2.0
Acetone	20.70	89	1.5
N,N'-dimethylformamide	37.00	93	2.1

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

^{b)} Dielectric constant.

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

Hammett 반응상수(ρ)를 식 (7)과 식 (8)같이 정의할 수 있다.

$$\log k_X/k_H = \rho \cdot \sigma_X \quad (7)$$

$$\rho = \frac{\log k_X/k_H}{\sigma_X} \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트의 합성에 대한 고찰

2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트의 적외선 스펙트럼은 Figure 3에 나타내었다.

2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트[C₁₀H₈N₂HCrO₃Cl]의 적외선 스펙트럼을 고찰해보면, $\nu_{\text{asym.}}(\text{Cr-O})$: 960, 940 cm^{-1} , $\nu_{\text{sym.}}(\text{Cr-O})$: 8900 cm^{-1} , $\nu(\text{Cr-Cl})$: 4400 cm^{-1} , $\nu(\text{N-H})$: 34500 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$: 30500 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$: 16000 cm^{-1} , $\nu(\text{N-H})$: 15400 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$: 14000 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$: 12000 cm^{-1} 흡수 peak가 나타났다[7-8].

원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 원소분석에서 이론값과 측정값이 잘 일치함을 보였다.

결과적으로 본 실험과 유사한 Cr(VI)-헤테로고리 착물 계열[7-8]의 적외선 스펙트럼(IR)과 원소분석을 비교해 본 결과 잘 일치하였고, 참고문헌[7-8] 값 등으로부터 고찰해본 결과 Cr(VI)-헤테로고리 착물 계열인 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트가 합성됨을 확인하였다.

Table 3. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate^{b)} in the Presence of Acid [HCl]^{c)}

Substituents	Rate constant 10 ⁵ k (s ⁻¹)			ΔH^\ddagger (KJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJ mol ⁻¹)
	303 K	308 K	313 K			
p-CH ₃	5.89	6.80	7.98	26.04	-238	100.467
H	4.67	5.12	7.03	30.83	-242	100.890
m-Br	2.95	3.34	3.96	36.95	-223	101.970
m-NO ₂	1.62	2.75	3.11	41.02	-226	103.483

a) 1.00 × 10⁻¹ mole
 b) 1.00 × 10⁻³ mole
 c) 5.00 × 10⁻² mole

Table 4. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate^{b)}

Substituents	Rate constant 10 ⁵ k (s ⁻¹)			ΔH^\ddagger (KJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJ mol ⁻¹)
	303 K	308 K	313 K			
p-CH ₃	4.86	5.01	5.81	18.31	-261	102.074
H	3.55	4.16	4.47	18.04	-248	103.264
m-Br	2.89	3.79	3.36	20.08	-250	103.492
m-NO ₂	2.32	2.69	3.48	22.12	-217	103.980

a) 1.00 × 10⁻¹ mole
 b) 1.00 × 10⁻³ mole

Table 5. Rate Constants for the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols^{a)} Using 2,4'-Bipyridinium Chlorochromate^{b)}

Substituents	Rate constant 10 ⁵ k (s ⁻¹)			ΔH^\ddagger (KJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJ mol ⁻¹)
	303 K	308 K	313 K			
p-CH ₃	5.09	5.26	5.43	21.96	-238	101.998
H	3.15	3.73	4.84	22.93	-241	102.967
m-Br	2.95	3.34	4.81	23.79	-221	103.824
m-NO ₂	2.41	2.70	3.49	25.07	-236	103.944

a) 1.00 × 10⁻¹ mole
 b) 3.00 × 10⁻³ mole

3.2. 여러 가지 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용한 벤질 알코올의 산화반응성 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등의 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 벤질 알코올을 각각 산화반응 시켰다. 생성된, 알데히드의 수율을 GC로 분석하여, 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였고 Table 2에 나타내었다.

GC 크로마토그램에서 벤즈알데히드 표준물질과 벤질 알코올의 산화반응 시 생성되는 벤즈알데히드를 비교하였다.

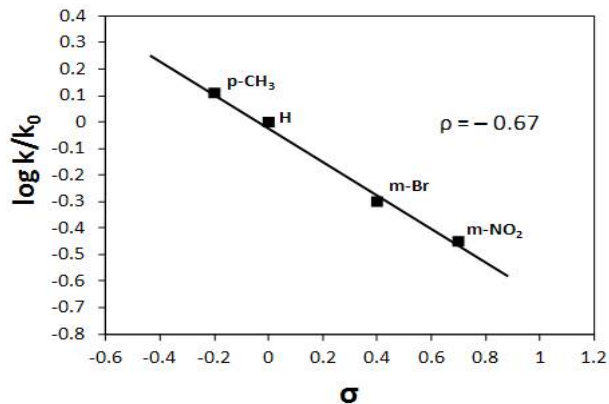


Figure 4. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} by 2,4'-bipyridinium chlorochromate^{b)} in the presence of acid [HCl]^{c)} at 303 K [^{a)}1.00 × 10⁻¹ mole, ^{b)}1.00 × 10⁻³ mole, ^{c)}5.00 × 10⁻² mole].

2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트는 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, N,N'-디메틸포름아미드 등에는 모두 용해되었다. N,N'-디메틸포름아미드(DMF) > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 하에서 높은 산화반응성을 보였다.

최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다.

3.3. 산 촉매 존재 하에서, 온도변화에 따른 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정 고찰

DMF 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 치환 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂)를 산(HCl) 촉매를 첨가하여, 온도 변화(303, 308, 313 K)에 따라 각각 반응시켜 속도상수를 구하였다. 반응과정에서 치환 벤질 알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차 반응으로 진행시켰다. 이 속도상수(k) 값으로부터 열역학적 활성화 파라미터(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) 값과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

Table 3에서 산 촉매를 첨가한 경우, k 값은 온도(303, 308, 313 K)가 증가함에 따라 증가하였고, 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-CH₃에서 k 값이 증가하였다. 또한 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값으로 보아, 반응과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 전이상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다.

Table 4에서 산 촉매를 첨가하지 않은 경우, p-CH₃에서 k 값이 감소하였고, 전자를 받는 치환기 m-Br, m-NO₂에서 k 값이 조금 증가한 것으로 보아, 속도결정단계에서 산 촉매의 존재가 촉매 작용으로 산화반응 속도를 촉진시키는 역할을 한 것으로 생각된다.

Table 5에서 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우, p-CH₃, m-Br, m-NO₂에서 k 값이 산화제의 농도가 낮을 때와 크게 차이가 없는 것으로 보아 산화제의 농도가 산화반응 속도에 거의 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

속도 자료를 이용한 Hammett 도식으로부터 구한 반응상수 값을 고찰해 보면, Figure 4에서 나타난 바와 같이, 산 촉매를 첨가한 경우 Table 3에서 구하면 ρ 값은 -0.67 (303 K)로 나타났다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않은 경우 Table 4에서 구하면 ρ 값은 -0.30 (303 K)로 감소하

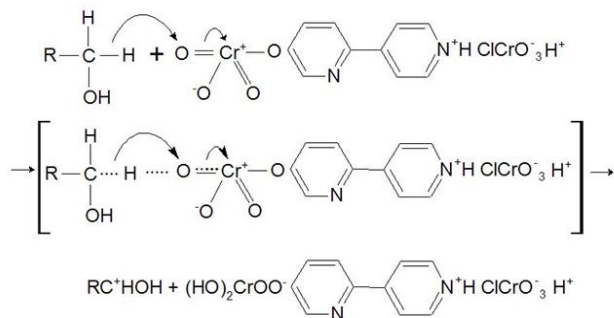


Figure 5. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by 2,4'-BPCC[2,4'-bipyridinium chlorochromate].

었다. 산 촉매를 첨가했을 경우 음의 ρ 값이 증가한 원인은 알코올과 크롬산이 산화반응 과정에서 크로메이트 에스테르 형성이 일어날 때, 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가로 인해, Cr(VI)에 양이온을 안정화시켜 주는 역할을 하였기 때문이다. 이러한 결과로 치환된 벤질 알코올류에 따라 k 값의 차이가 커짐으로 인하여 $-\rho$ 값이 증가하였다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우 Table 5에서 구하면 ρ 값은 -0.31 (303 K)로 나타났다. 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제 농도가 낮은 경우와 차이가 없는 것으로 보아, k 는 산화제의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

본 실험결과를 통하여 Mahanti 등[4-7]이 보고한 Figure 1에서 메카니즘을 고찰해보면, Scheme I에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 수소화전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α -위치 탄소에 양이온의 생성되는 경로로 높은 $-\rho$ 값이 예상된다. 그러나 Scheme II에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스테르가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 γ -위치인 Cr(VI)에 양이온이 생성되므로 치환기 효과가 적어 낮은 $-\rho$ 값이 예상된다. 그러므로 보고된 문헌의 $\rho = -1.71$ 값에 비해, 본 실험에서는 $\rho = -0.67$ 값이 나타났고, 산 촉매를 첨가시키지 않은 경우 $\rho = -0.30, -0.31$ 값이 나타났다. 이러한 결과들을 볼 때, Figure 5에서와 같이 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 알코올의 산화반응 과정에서 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어나는 메카니즘으로 예상된다.

4. 결 론

유기합성 과정에서 응용범위가 넓고 안정한 알코올류의 산화제를 개발하기 위하여, 크롬(VI)-헥테로고리 착물인 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 합성하여 구조를 확인하였다. 또한 여러 가지 용매 하에서 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 벤질알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용한 치환 벤질알코올류의 산화반응속도 측정 실험을 하였다.

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적외선 스펙트럼(IR), 원소분석, 참고문헌[7-8] 값 등으로부터 합성됨을 확인하였다.
2. 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드 등의 용매 하에서, 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트를 이용하여 벤질알코올을 각각 산화반응시켰다. 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트는 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해

되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등에는 모두 용해되었다. 각 용매들의 쌍극자 모멘트(μ), 전이에너지(E), 유전상수(ϵ) 값들이 증가할수록 수용이 증가함을 보였고, N,N-디메틸포름아미드(DMF) > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 용매 하에서 높은 산화반응성을 보였다.

3. 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정할 결과 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 반응물보다 전이상태인 활성화착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에서 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로임을 알 수 있었다.

4. Hammett 반응상수(ρ) 값은 산 촉매를 첨가했을 경우는 $\rho = -0.67$ (303 K)이었다. 산 촉매를 첨가하지 않은 경우는 $\rho = -0.30$ (303 K)로 감소하였다. 산 촉매를 첨가했을 경우 음의 ρ 값이 증가한 원인은 알코올과 크롬산이 산화반응 과정에서 크로메이트 에스테르 형성이 일어날 때, 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가로 인해, 크롬(VI)에 양이온을 안정화시켜 주는 역할을 하였기 때문이다. 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우 $\rho = -0.31$ (303 K)로 나타났다. 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제 농도가 낮은 경우와 차이가 없는 것으로 보아 k 는 산화제의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

5. 2,4'-비피리디늄 클로로크로메이트와 알코올의 산화반응 과정에서 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어나는 반응경로가 예상된다.

References

1. K. K. Banerji, *Kinetic Study of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Ethyl Chlorochromate*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 1767-1771 (1988).
2. J. F. Kuo, *Chromium(VI) Complexation with Triisooctylamine in Organic Solvents*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64**, 3059-3062 (1991).
3. M. K. Mahanti and D. Dey, *Kinetics of Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Quinolinium Dichromate*, *J. Org. Chem.*, **55**, 5848-5850 (1990).
4. M. K. Mahanti, *Kinetics of Oxidation of Nitrotoluenes by Acidic Hexacyanoferrate (III)*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 120-123 (1983).
5. G. P. Panigrahi, *Michaelis-Menten Behaviour in the Oxidation of Benzaldehydes by Pyridinium Chlorochromate*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 547-550 (1992).
6. M. K. Mahanti, B. Kuotsu, and E. Tiewsoh, *Quinolinium Dichromate Oxidation of Diols: A Kinetics Study*, *J. Org. Chem.*, **61**, 8875-8877 (1996).
7. H. B. Davis, R. M. Sheets, and W. W. Pandler, *High Valent Chromium Heterocyclic Complexes-II: New Selective and Mild Oxidants*, *Heterocyc-les*, **22**, 2029-2035 (1984).
8. M. R. Pressprich, R. D. Willett, and H. B. Davis, *Preparation and Crystal Structure of Dipyrzinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$* , *Inorg. Chem.*, **27**, 260-264 (1988).
9. M. H. Cho, J. H. Kim, and H. B. Park, *Kinetic Study of Macrocyclic Ligand-Metal Ion Complexes*, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 366-370 (1989).
10. G. D. Yadav, *Mechanistic and Kinetic Investigation of Liquid-Liquid Phase Transfer Catalyzed Oxidation of Benzyl Chloride to Benzaldehyde*, *J. Phys. Chem.*, **101**, 36-48 (1997).

11. M. K. Mahanti, *Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2322 (1994).
12. M. K. Mahanti, *Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes*, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).
13. I. S. Koo, J. S. Kim, and S. K. An, Kinetic Studies on Solvolyses of Substituted Cinnamoyl Chlorides in Alcohol-Water Mixture, *J. Korean Chem. Soc.*, **43**, 527-534 (1999).
14. R. Tayeb, Simple Heteropoly Acids as Water Tolerant Catalysts in the Oxidation of Alcohols with 34% Hydrogen Peroxide, A Mechanistic Approach, *J. Korean Chem. Soc.*, **52**, 23-29 (2008).
15. R. Y. Sung, H. Choi, and I. S. Koo, Kinetic Studies on the Nucleophilic Substitution Reaction of 4-X-Substituted-2,6-dinitrochlorobenzene with Pyridines in MeOH-MeCN Mixtures, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 1579-1582 (1988).
16. Y. S. Kim, H. Choi, and I. S. Koo, Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Substituted-2,6-dinitrochlorobenzene with Benzylamines in MeOH-MeCN Mixtures, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3279-3282 (2010).
17. M. H. Cho, J. H. Kim, and H. B. Park, *Kinetic Study of Macrocyclic Ligand-Metal Ion Complexes*, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 366-371 (1989).
18. G. D. Yadav, *Mechanistic and Kinetic Investigation of Liquid-Liquid Phase Transfer Catalyzed Oxidation of Benzyl Chloride to Benz aldehyde*, *J. Phys. Chem.*, **101**, 36-40 (1997).
19. M. K. Mahanti, *Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 2320-2324 (1994).
20. D. Richard and Gilliom, *Physical Organic Chemistry*, 169-180 (1992).
21. M. K. Mahanti, *Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes*, *J. Org. Chem.*, **58**, 4925-4928 (1993).