

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2024.10.6.781>

JCCT 2024-11-96

(C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 알코올들의 산화반응과 반응속도 연구

A Study for Kinetics and Oxidation Reaction and Alcohols by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀

박영조*, 심재호**

Young-Cho Park*, Jae-Ho Sim**

요약 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 제조하여, 원소분석, IR, UV-Vis, 열무게-시차열분석, TG-DTA-TMA system 등으로 착물의 구조 및 특성을 확인하였다. 여러 가지 용매에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용한 벤질 알코올의 산화 과정을 실험한 결과, 용매들의 유전상수 값이 증가함에 따라 산화반응이 증가하였다. 또한 CH₂Cl₂ 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용한 알코올들의 산화 과정을 실험한 결과, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol들을 알데히드 혹은 케톤(70% ~ 96%)으로 전환시키는 효율적인 산화제였다. CH₂Cl₂ 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 알코올 혼합물들의 산화 과정을 측정된 결과, secondary alcohol의 존재 하에서, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol을 선택적으로 산화(10% ~ 96%) 시켰다. 산 (HCl) 촉매를 첨가 후, DMF 용매 하에서, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀은 벤질 알코올과 그 치환체들을 효율적으로 산화시켰다. Hammett 반응상수(ρ) 계산 결과 -0.70(303K)를 나타내었다. 본 연구에서 알코올의 산화반응은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어났다.

주요어 : 벤질릭 알코올, 알릴릭 알코올, 포화 일차 알코올, 염화 메틸렌

Abstract (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ has been prepared by the reaction of C₄H₄N₂ with CrO₃ in water. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ was identified by elemental analysis, IR, UV-Vis and TG-DTA-TMA system. The oxidation of benzyl alcohol by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ in organic solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant. The oxidation of alcohols was examined by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ in CH₂Cl₂. As a result, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ was found as efficient oxidizing agent that converted benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohols to the corresponding aldehydes or ketones(70%~96%). The selective oxidation of alcohols was also examined by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ in CH₂Cl₂. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ was selective oxidizing agent(10%~96%) of benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohols in the presence of secondary ones. In the presence of DMF. solvent with acidic catalyst such as HCl. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ oxidized benzyl alcohol and its derivatives. The Hammett reaction constant was -0.70(303K). The observed experimental data were used to rationalize the hydride ion transfer in the rate determining step.

Key words : Benzylic Alcohol, Allylic Alcohol, Saturated Primary Alcohol, CH₂Cl₂

*정회원, 강원대학교 교양교육센터 강사(제1저자, 교신저자)

**정회원, 한라대학교 화학공학과 교수(참여저자)

접수일: 2024년 8월 20일, 수정완료일: 2024년 9월 17일

게재확정일: 2024년 11월 1일

Received: August 20, 2024 / Revised: September 17, 2024

Accepted: November 1, 2024

**Corresponding Author: youngjop@hanmail.net

Dept. of Center for Liberal Education, Kangwon National University, Korea

I. 서 론

일부 알코올의 하이드록시기(-OH)만을 선택하여 산화되는 산화제 개발은 화학공업 합성 공정과정에서, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol이 공존할 때, 일부 알코올만 선택적으로 산화되는 산화제로 응용할 수 있다. 그러나 알코올의 산화에서 용매의 선택에 제한점이 있고, 반응 과정이 파괴되어 메카니즘 관찰이 분명치가 않다. 그러므로 여러 가지 용매들에서 saturated primary alcohol을 aldehyde로 산화시키는 산화제 개발과, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol이 공존할 때 특정한 알코올만이 선택적으로 산화시키는 산화제 개발과 메카니즘 규명이 필요하다.

크롬시약 계열에 의한 알코올들의 산화제 연구를 관찰해 보면, Davis 등은 알코올의 산화제 naphthyridinium dichromate 등을 합성하였고[1-2], Mahanti 등은 quinolinium dichromate 등을 합성하여 치환 벤질 알코올을 산화반응시켜 반응경로를 제시하였다[3-6].

본 연구에서는 알코올의 산화 과정에서 사용되는 산화제 개발과 그 메카니즘을 연구하기 위하여, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 합성하여 원소분석, IR, UV-Vis, 열무게-시차열분석(TG-DTA-TMA System) 등으로 이 착물의 구조 및 특성을 확인하고 다음과 같은 연구를 하였다.

1. 용매의 특성에 따른 산화제의 산화반응성을 연구하기 위하여, n-hexane, 1,4-dioxane, benzene, toluene, o-xylene, hexadecane, cyclohexene, chloroform, acetone, CH₂Cl₂, acetonitrile, DMF 등의 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용하여 benzyl alcohol의 산화 과정을 조사하였다.

2. 산화제의 산화반응성을 연구하기 위하여, CH₂Cl₂ 용매 하에서, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용하여 benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol의 산화를 조사하였다.

3. 산화제의 선택적 산화를 연구하기 위하여, CH₂Cl₂ 용매 하에서, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용하여 secondary alcohol 존재 하에서 benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol의 선택적 산화를 조사하였다.

4. 산화제의 산화 과정에서 메카니즘을 연구하기 위하여 DMF 용매 하에서, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 benzyl alcohol과 substituted benzyl alcohol들의 산화에 대한 속도상수(k) 값들을 구하고 열역학적 정질($\Delta H \neq$, $\Delta S \neq$, $\Delta G \neq$)과 치환기에 따른 Hammett 반응상수(ρ)을 연구하였다.

II. 실험

2.1. 시약 및 기기

C₄H₄N₂, HCl, CrO₃, n-hexane, 1,4-dioxane, benzene, toluene, o-xylene, hexadecane, cyclohexene, chloroform, acetone, dichloromethane(CH₂Cl₂), acetonitrile, N,N'-dimethylformamide(DMF), benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol과 알데히드 및 케톤들은 Aldrich Chem. Co와 Fluka Chem. Co의 HPLC grade 제품을 사용하였다. 녹는점 실험은 Melting point (Electrothermal 1A 8103)를 사용하여 측정하였다. TLC는 유리판(실리카겔 0.25mm두께)를 사용하였고, 용매는 CH₂Cl₂를 사용했으며, TLC 상에서 분리된 물질을 검출하기 위하여 발색시약을 문힌 후, plate를 가열하였다. 발색시약은 1% cerium sulfate molybdic acid를 포함하는 10% 황산 수용액을 사용하였다. 열무게-시차열분석은 TG-DTA-TMA system을 사용하여 시차열 및 중량분석을 하였다. 측정온도의 범위는 10°C에서 400°C까지 하였으며, 시료의량은 약 20mg으로 내부 표준물질은 알루미늄(Al₂O₃)을 사용하였다. Cr 정량 실험은 Inductively Coupled Plasma(ICP-IRIS: Thermo Jarrell Ash, U.S.A.)를 사용하였으며, C, H, N, O 함량 실험은 Vario EL: Germany Elemental Analysis system을 사용하였다. UV-Vis 스펙트럼은 Hitachi 330 UV-Vis spectrophotometer로 CH₃CN을 용매로 사용하여 측정하였다. FT-IR(ATI-Mattson: Research Series) 스펙트럼은 KBr Disk 법으로 측정하였다. GC(Gas Chromatography, Varian 3400) 분석 실험은 capillary column: DB-5(30m×0.253mm), DB-WAX(30m×0.253mm), DB-1(30m×0.253mm) 등을 사용하였으며, 운반기체는 N₂를 사용하였고, 알코올, 알데히드 및 케톤 등의 끓는 점을 기준으로 하여 모든 조건을 맞춘 후, 생성물들의 표준물과 비교하여 수율을 구하였다.

2.2. 산화제 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 합성

C₄H₄N₂ 1.656g을 H₂O 10mL에 온도를 0°C를 유지하면서 녹이고, CrO₃ 2.006g을 H₂O 2mL에 녹인 용액에 약 반 정도 떨어뜨린다. 5분 후에 저어주면서 남은 CrO₃ 용액을 떨어뜨린다. 계속 저어주면 오렌지색 침전이 생긴다. 여과 후 물로써 2~3회 씻고 세척한 침전물을 15시간 감압 건조 후 1.4366g을 얻었다. 수율은 45%이며, 녹는점은 115 ~ 125°C를 나타내었다[1-2].

2.3. 용매 특성에 따른 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 benzyl alcohol의 산화

n-hexane, 1,4-dioxane, benzene, toluene, o-xylene, hexadecane, cyclohexene, chloroform, acetone, CH₂Cl₂, acetonitrile, DMF 각각 10mL 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 20mmole과 benzyl alcohol 10mmole을 반응시켰다[7-11].

30분마다 GC로 반응의 진행 여부를 조사하고 반응의 진행이 멈출 때를 반응 종료시간으로 정하고, GC의 수율은 크로마토그램에서 aldehyde, ketone의 표준물질과 산화 과정에서 생성된 aldehyde, ketone의 면적을 비교하여 구하였다.

2.4. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol의 산화

CH₂Cl₂ 10mL 용매 하에서, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 20mmole과 benzyl alcohol, cinnamyl alcohol, decyl alcohol, 1-dodecanol, phenethyl alcohol, 4-decanol, 2-octanol, 2-heptanol, cyclohexyl methanol 각각 10mmole을 실온에서 반응시켰다[12-14]. 30분마다 GC로 반응의 진행 여부를 조사하고 반응의 진행이 멈출 때를 반응 종료시간으로 정하고, GC 수율은 크로마토그램에서 aldehyde, ketone의 표준물질과 산화 과정에서 생성된 aldehyde, ketone의 면적을 비교하여 구하였다.

2.5. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 secondary alcohol 존재할 때, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol의 선택적 산화

CH₂Cl₂ 5mL을 각각의 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 20mmole과 알코올 혼합물

[4-decanol + benzyl alcohol], [phenethyl alcohol + benzyl alcohol], [4-decanol + cinnamyl alcohol], [2-heptanol + cyclohexyl methanol], [phenethyl alcohol + 1-dodecanol] 10mmole을 실온에서 반응시켰다[12-14]. 30분마다 GC로 반응의 진행 여부를 조사하고 반응의 진행이 멈출 때를 반응 종료시간으로 정하고, GC 수율은 크로마토그램에서 aldehyde, ketone의 표준물질과 산화 과정에서 생성된 aldehyde, ketone의 면적을 비교하여 구하였다.

2.6. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 substituted benzyl alcohol들의 산화반응 속도

반응속도를 실험하기 위하여 반응은 산(HCl) 촉매에서 substituted benzyl alcohol들의 농도를 산화제의 농도보다 과량으로 첨가하여 유사일차 반응으로 진행 시켰다. DMF 용매 하에서 303K, 308K, 313K 온도에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 0.001 mole과 substituted benzyl alcohol(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)를 각각 0.01mole을 첨가하고, HCl 0.05mole을 각각 첨가 후, 시간에 따라 최대흡수 파장(λ_{max} 455nm)에서 흡광도를 측정하고 속도상수(k) 값을 구하였다[3-6]. 그리고 k 값에서 ΔH≠, ΔS≠, ΔG≠과 Hammett ρ 값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 산화제 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 합성 고찰

IR 스펙트럼과 결과를 그림 1과 표 1에 나타내었으며, 940cm⁻¹, 895cm⁻¹, 880cm⁻¹의 피크는 ν asym.(Cr-O)와 ν sym.(Cr-O)에 의한 흡수 피크이고, 가장 특징적인 새로운 피크는 775cm⁻¹, 780cm⁻¹ 영역의 ν as.(Cr-O-Cr)으로 나타났다.

UV-Vis 스펙트럼은 그림 2에 나타내었으며, 360nm는 chromium 전하이동이고, 260nm와 325nm 부근은 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 전자전이가 나타난 것을 알 수 있다.

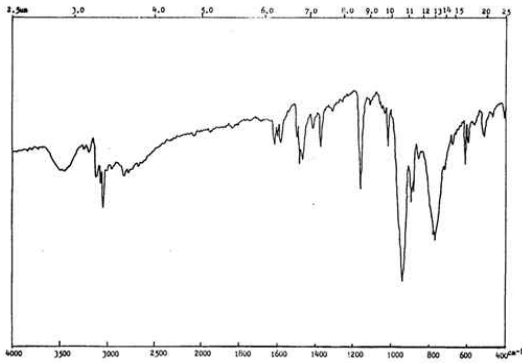


그림 1. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 적외선스펙트럼(IR)
Figure 1. IR spectrum of (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀

표 1. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 IR 스펙트럼 결과
Table 1. IR spectrum Result of (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀

Compound	Wavelength(cm-1)				
	v asym. (Cr-O)	v sym. (Cr-O)	v (Gr-O-Gr)	v (N-H)	v (C-H)
(C ₄ H ₄ N ₂ H) ₂ Cr ₃ O ₁₀	940	895 880	780 775	3450	3110 3080 3050

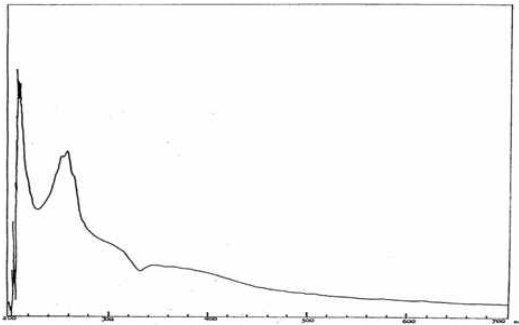


그림 2. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 UV-Vis 스펙트럼
Figure 2. UV-Vis spectrum of (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀

표 2. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 원소분석
Table 2. Elemental analysis of (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀

Calculated	Element				
	C	H	N	O	Cr
	20.01%	2.09%	11.68%	33.49%	32.59%
Found	20.33%	2.10%	11.70%	33.51%	33.20%

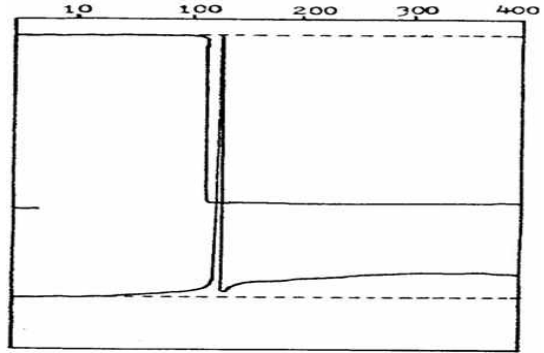


그림 3. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀의 TG-DTA 분석
Figure 3. TG-DTA curves of (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀

TG-DTA 분석은 그림 3에 나타내었으며, 첫 번째 분해 시 CrO₃가 분리되고 두 번째 분해 시에는 Cr₂O₃로 변하였고, 이때 무게가 감소됨을 알 수 있었다. 115°C에서 열중량 감소가 나타났는데, 이것은 분해되면서 녹은 것으로 나타났다. 원소분석 결과는 표 2에 나타내었다[1-2].

3.2. 용매 특성에 따른 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 benzyl alcohol의 산화 고찰

각 용매에 따른 benzyl alcohol의 산화반응 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3과 같이 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀은 n-hexane, 1,4-dioxane, benzene, toluene, o-xylene, hexadecane, cyclohexene 등의 용매 하에서 산화가 30% ~ 40%를 나타내었고, chloroform, acetone 등의 용매 하에서 산화가 90% ~ 92%를 나타내었으며, CH₂Cl₂, acetonitrile, DMF 등의 용매 하에서 산화가 95% ~ 96%를 보였다. 이러한 결과로부터 용매들의 유전상수(ε) 값, 쌍극자 모멘트(μ) 값이 증가함에 따라 산화가 증가함을 알 수 있었다.

3.3. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol의 산화 고찰

(C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용하여, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol의 산화제로 작용하는가를 고찰하였으며 결과를 표 4에 나타내었다. 사용된 알코올들은 대부분 2 ~ 3 시간에서 산화반응이 종결됨을 확인할 수 있었다.

표 3. 여러 가지 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 결과 요약

Table 3. Summarized results of oxidation of benzyl alcohol using (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ in various solvents^{a)}

Solvents ^{a)}	ϵ ^{b)} a 25°C	$\mu \cdot 10^{30}$ (cm) ^{c)}	Yield of benzaldehyde (%) ^{d)}	Time (hr)
n-hexane	1.88	0.00	30	2.5
1,4-dioxane	2.21	1.50	35	2.5
benzene	2.28	0.00	30	3.0
toluene	2.38	1.43	30	2.5
o-xylene	2.57	0.62	30	2.5
hexadecane	2.10	1.71	35	25
cyclohexene	2.22	0.55	40	3.0
chloroform	4.81	3.84	90	2.0
acetone	20.7	9.54	92	2.5
dichloromethane	8.93	5.17	96	2.0
acetonitrile	37.5	11.5	95	2.5
N,N'-dimethyl formamide	37	12.9	95	2.5

a) Benzyl alcohol 10 mmole and (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 20mmole were combined in organic solvents(10 mL) and the mixtures was stirred at room temperature.

b) Dielectric constant.

c) Dipole moment coulombmeter, measured in benzene, carbon tetrachloride, 1,4-dioxane or n-hexane at 20°C or 30°C. 1debye=10⁻¹⁸esu= 3.336 · 10⁻³⁰ coulombmeter.

d) Yields were calculated on the basis of GC data.

CH₂Cl₂ 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀은 benzylic alcohol(benzyl alcohol: 96%), allylic alcohol(cinnamyl alcohol: 95%), saturated primary alcohol(decyl alcohol: 92%, 1-dodecanol: 85%, cyclohexyl methanol: 70%)을 aldehyde으로 산화시켰다. secondary alcohol(4-decanol: 93%, phenethyl alcohol: 86%, 2-octanol: 75%, 2-heptanol: 70%)을 ketone으로 산화시켰다. 따라서, 산화제 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀은 benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol 들을 카르보닐 화합물(aldehyde, ketone)로 전환시키는 산화제로 적합한 산화제임을 알 수 있었다.

3.4. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 secondary alcohol 존재할 때, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol의 선택적 산화 고찰

표 4. CH₂Cl₂ 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol의 산화

Table 4. Oxidation of benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ in CH₂Cl₂. ^{a)}

Hydroxy compounds	Carbonyl compounds	Yield(%) ^{b)} CH ₂ Cl ₂
benzyl alcohol	benzaldehyde	96
cinnamyl alcohol	cinnamaldehyde	95
decyl alcohol	decyl aldehyde	92
1-dodecanol	1-dodecanal	85
phenethyl alcohol	acetophenone	86
4-decanol	4-decanone	93
2-octanol	2-octanone	75
2-heptanol	2-heptanone	70
cyclohexyl methanol	cyclohexane- carboxaldehyde	70

a) Alcohols 10 mmole and (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 20 mmole were combined in CH₂Cl₂.. and then the mixtures were stirred at room temperature.

b) Yields were calculated on the basis of GC data.

(C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 산화제로 사용하여, secondary alcohol 존재할 때, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol을 카르보닐 화합물(aldehyde, ketone)로 전환시키는 선택적 산화제로 작용하는가를 고찰해 표 5에 나타내었다. 사용한 알코올은 2~3시간에서 반응이 종료되는 것을 알 수 있었다.

CH₂Cl₂ 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀은 alcohol 혼합물 [4-decanol(15%) + benzyl alcohol(96%)], [phenethyl alcohol(25%) + benzyl alcohol(96%)], [4-decanol(20%) + cinnamyl alcohol(95%)], [2-heptanol(10%) + cyclohexyl methanol(70%)], [phenethyl alcohol(20%) + 1-dodecanol(85%)] 등에서 각각의 선택성이 나타났다. 그러므로 산화제 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀은 secondary alcohol 존재할 때, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol를 카르보닐 화합물(aldehyde, ketone)로 전환시키는 선택적 산화제임을 알 수 있었다.

표 5. CH₂Cl₂ 용매 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 secondary alcohol의 존재 하에서, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol의 선택적 산화
Table 5. Selective oxidation of benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol in the presence of secondary alcohols by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ in CH₂Cl₂.^{a)}

Mixtures of hydroxy compounds	Yields(%) ^{b)} (aldehyde/ketone) CH ₂ Cl ₂ ^{a)}
benzyl alcohol + 4-decanol	96 / 15
benzyl alcohol + phenethyl alcohol	96 / 25
cinnamyl alcohol + 4-decanol	95 / 20
cyclohexyl methanol + 2-heptanol	70 / 10
1-dodecanol + phenethyl alcohol	85 / 20

a) Alcohols 10 mmole and (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀ 20 mmole were combined in CH₂Cl₂ and then the mixtures were stirred at room temperature.

b) Yields were calculated on the basis of GC data.

3.5. (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 substituted benzyl alcohol들의 산화반응 속도 고찰

DMF 용매 하에서, (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀를 이용한 substituted benzyl alcohol(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)을 303 K, 308 K, 313 K 온도에 따라 산(HCl) 촉매를 첨가하여, 각각 반응시켜 k 값과 ΔH≠, ΔS≠, ΔG≠ 값을, 치환기 효과에 따른 ρ 값을 얻었다.

표 6에서 산화반응 속도는 직선을 보였고, k 값은 온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 전자를 주는 치환기 p-OCH₃, m-CH₃ 에서 k 값이 증가하였다. 표 7에서 양의 값 ΔH≠, 음의 값 ΔS≠가 나타났다. 산화반응 과정은 전자를 주는 치환기일 경우, 반응물에서 보다 전이 상태에서 더 안정됨을 알 수 있었다.

Hammett 도식로부터 ρ 값을 보면, 그림 4. 에서와 같이 산(HCl) 촉매 첨가 하에서 ρ 값은 -0.70(303 K)로 나타났다. 큰 음(-)의 ρ 값의 원인은 알코올과 CrO₃의 산화반응 과정에서 산(HCl) 촉매 존재에서 양성자가 전이이므로 인해, Cr(VI)에 양이온을 안정화 시켜 주었기 때문이다. 이러한 결과로 substituted benzyl alcohol들에 따라서 k의 값이 커짐으로 인하여 -ρ 값이 증가하였다. -ρ 값으로 보아 본 연구에서 반응은 전이 상태에서 반응중심의 하전이 반응물에 크게 감소되거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상된다.

본 연구에서 전이상태 구조로 RC+HOH가 형성되는

단계에서 반응중심인 탄소 원자가 큰 양(+하전)을 가진 구조 즉 그림 5 와 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 그리고 극성이 큰 용매 계에서 용매화에 의한 전이상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화 에너지가 감소 되므로 더 높은 산화반응성을 보이는 것으로 보인다.

이상과 같은 연구로부터 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀을 이용한 알코올의 산화반응 메카니즘은 그림 5. 와 같이 RC+HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.

표 6. HCl 존재 하에서 (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀에 의한 치환 벤질 알코올류의 산화 반응속도 상수

Table 6. Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} by (C₄H₄N₂H)₂Cr₃O₁₀^{b)} in the presence of HCl^{c)}

Substituents	Rate constant 105k(s ⁻¹)		
	303K	308K	313K
p-OCH ₃	5.90	7.30	9.39
m-CH ₃	5.59	6.89	9.29
H	4.57	5.50	6.90
m-OCH ₃	3.40	4.70	6.32
m-Cl	2.19	3.21	4.58
m-NO ₂	1.20	1.31	2.37

a) 0.01 mole. b) 0.001 mole. c) 0.05 mole.

표 7. 표 6의 치환 벤질알코올류의 산화 활성화 파라미터

Table 7. Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols in table 6

Substituents	ΔH≠ (KJmol ⁻¹)	ΔS≠ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG≠ (KJmol ⁻¹)
p-OCH ₃	33.0	-11.2	72.0
m-CH ₃	35.1	-11.1	69.9
H	24.9	-12.9	72.3
m-OCH ₃	39.9	-96	74.5
m-Cl	47.6	-79	75.1
m-NO ₂	48.0	-77	74.8

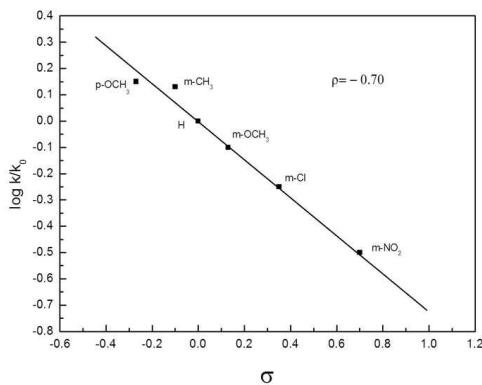


그림 4. HCl 존재하에서 $(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 에 의한 substituted benzyl alcohol 들의 산화 반응에서 하메트 도시, 303K.

Figure 4. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols by $(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ in the presence of HCl at 303K.

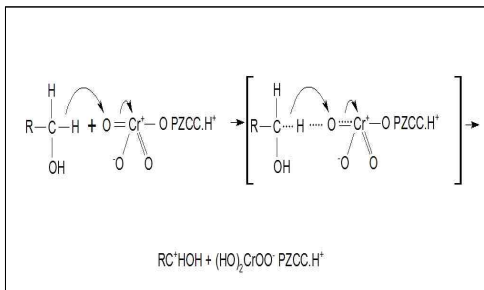


그림 5. PZ[($C_4H_4N_2H$) $_2Cr_3O_{10}$]에 의한 substituted benzyl alcohol의 산화반응 메카니즘

Figure 5. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by PZ[($C_4H_4N_2H$) $_2Cr_3O_{10}$]

IV. 결론

$(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 을 제조하여 원소분석, IR, UV-Vis, TG/DTA. 등으로 구조 및 특성을 확인하고, $(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 을 산화제로 이용하여 알코올들의 산화 과정을 연구 하였다.

1. $(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 은 여러 가지 용매들의 물리적 특성인 유전상수(ϵ) 값과 쌍극자 모멘트(μ) 값이 증가할수록 산화가 증가함을 보였다.

2. CH_2Cl_2 용매 하에서, $(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 을 이용하여 알코올들의 산화는, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol, secondary alcohol을 카르보

닐 화합물(aldehyde, ketone)로 전환시키는 산화제로 적합한 산화제임을 알 수 있었다.

3. CH_2Cl_2 용매 하에서 $(C_4H_4N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 을 이용하여 알코올류의 혼합물에서 산화는 secondary alcohol 존재할 때, benzylic alcohol, allylic alcohol, saturated primary alcohol을 카르보닐 화합물(aldehyde, ketone)로 전환시키는 적합한 선택적 산화제임을 알 수 있었다.

4. DMF 용매 하에서 substituted benzyl alcohol들의 산화반응 속도를 측정된 결과, Hammett 반응상수 ρ 값은 $-0.70(308K)$ 이었고, 알코올과 Cr(VI)이 반응은 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나, 전이상태에서 알코올의 탄소(α -위치)에 (+)이온의 생성되는 메카니즘으로 예상된다.

References

- [1] H. B. Davis, R. M. Sheets, "High Valent Chromium Heterocyclic Complexes-II: New Selective and Mild Oxidants," *Heterocycles*, Vol.22, pp. 2029-2035, 1984. DOI:https://dx.doi.org/10.3987/R-1984-09-2029
- [2] M. R. Pressprich, R. D. Willett. "Preparation and Crystal Structure of Dipyrzinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form $CrnO_{3n+12}$," *Inorg. Chem.*, Vol. 27, pp. 60-264, 1988. DOI:https://dx.doi.org/10.1021/jc00275a009
- [3] C. S. Kim, K. S. Yoo. "Preparation of Ag/TiO₂ Particle for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation" *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 24, pp. 663-667, 2013. DOI:https://dx.doi.org/10.14478/ace.2013.1094
- [4] T. J. Cho, K. S. Yoo, "Synthesis of Pd/TiO₂ Catalyst for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation" *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 25, pp. 281-285, 2014. DOI:https://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1028
- [5] Y. J. Choo, K. S. Yoo, "Synthesis of Pd-Ag on Charcoal Catalyst for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation Using[Hmim][PF₆]" *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 25, pp. 425-429, 2014. DOI:https://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1063
- [6] T. J. Cho, K. S. Yoo, "Preparation of Pd/TiO₂ Catalyst Using Room Temperature Ionic Liquids for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation" *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 26, pp. 351-355, 2015. DOI:https://dx.doi.org/10.14478/ace.2015.1044

- [7] P. D. Lokhande, S. R. Waghmare, "Copper Catalyzed Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde" *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 56, pp. 539-541, 2012. DOI:<http://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2012.56.5.539>
- [8] Y. Y. Kim, K. Y. Kwon, "Synthesis of Ru Incorporated TiO₂ and Application to Oxidation of Benzyl Alcohol with Molecular Oxygen" *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 25, pp. 645-647, 2014. DOI:<https://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1106>
- [9] K. W. Kim, S. M. Lee, "A Study on Characterization for Catalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide Over Mn/TiO₂ Catalyst" *Appl. Chem., Eng.*, Vol. 25, pp. 474-480. 2014. DOI:<https://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1061>
- [10] J. O. Jo, Y. S. Mok, "Oxidation of Isopropyl Alcohol in Air by a Catalytic Plasma Reactor System" *Appl. Chem. Eng.*, Vol., pp. 531-537. 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1082>
- [11] Y. H. Lee, K. Y. Kwon, "Synthesis and Oxidative Catalytic Property of Ruthenium-doped Titanate Nanosheets" *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 28, pp. 593-596. 2017. DOI:<https://doi.org/10.14478/ace.2017.1056>
- [12] R. Tayebee, "Simple Heteropoly Acids as Water Tolerant Catalysts in the Oxidation of Alcohols with 34% Hydrogen Peroxide, A Mechanistic Approach" *J. Korean Chem. Soc.*, Vol. 52, 23-29. 2008. DOI:<https://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2008.52.1.023>
- [13] Y. S. Kim, H. Choi, "Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Substituted-2,6-dinitrochlorobenzene with Benzylamines in MeOH-MeCN Mixtures" *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 31, pp. 3279-3282. 2010. DOI:<https://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2008.52.1.023>
- [14] F. K. Behbahani, M. Farahani, "Iron(III) Phosphate as a Green and Reusable Catalyst Promoted Chemo Selective Acetylation of Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride Under Solvent Free Conditions at Room Temperature" *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 55, pp. 633-637, 2011. DOI:[10.5012/jkcs.2011.55.4.633](https://doi.org/10.5012/jkcs.2011.55.4.633)