

# C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl에 의한 알코올류의 산화반응에서 속도론과 메카니즘

박영조<sup>1</sup>, 김영식<sup>1\*</sup>, 김수종<sup>2</sup>

<sup>1</sup>강원대학교 교양학부, <sup>2</sup>한라대학교 신소재화학공학과

## Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alcohols by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl

Young-Cho Park<sup>1</sup>, Young-Sik Kim<sup>1\*</sup>, Soo-Jong Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The School of General Studies, Kangwon National University

<sup>2</sup>Department of Advanced Materials & Chemical Engineering, Halla University

**요약** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH과 크롬(VI) 산화물을 반응시켜 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 합성하였다. 적외선 분광광도법(FT-IR)과 원소 분석으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정된 결과, 용매의 유전 상수 값( $\epsilon$ ), 이 증가함에 따라 반응 수율이 증가했다. 그 순서는 DMF (N,N'-디메틸포름아미드) > 아세톤 > 클로로포름 > 시클로헥센 이었다. DMF 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 이용하여 여러 가지 알코올류의 산화반응을 측정된 결과, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올 및 이차 알코올류를 그에 대응하는 알데히드나 케톤(75%-95%)으로 전환시키는 효율적인 산화제였다. DMF 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 이용하여 여러 가지 알코올류의 선택적인 산화반응을 측정된 결과, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 이차 알코올류 존재 하에서 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올류의 선택적인 산화제였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 촉매를 이용한 DMF 용매 하에서, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 벤질 알코올(H)과 그의 유도체들(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>)을 효과적으로 산화시켰다. 전자 받개 그룹들은 반응 속도가 감소한 반면에 전자 주개 치환체들은 반응 속도를 증가시켰고, Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값은 -0.69 (308K) 이었다. 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어났다.

**Abstract** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl was synthesized by reacting C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH with chromium(VI) trioxide. The structure of the product was characterized by FT-IR (Fourier transform infrared) spectroscopy and elemental analysis. The oxidation of benzyl alcohol by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl in various solvents showed that the reactivity increased with increasing dielectric constant( $\epsilon$ ) in the following order: DMF (N,N'-dimethylformamide) > acetone > chloroform > cyclohexane. The oxidation of alcohols was examined by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl in DMF. As a result, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl was found to be an efficient oxidizing agent that converts benzyl alcohol, allyl alcohol, primary alcohols, and secondary alcohols to the corresponding aldehydes or ketones (75%-95%). The selective oxidation of alcohols was also examined by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl in DMF. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl was the selective oxidizing agent of benzyl, allyl and primary alcohol in the presence of secondary ones. In the presence of DMF with an acidic catalyst, such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl oxidized benzyl alcohol (H) and its derivatives (p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, and m-NO<sub>2</sub>). Electron donating substituents accelerated the reaction rate, whereas electron acceptor groups retarded the reaction rate. The Hammett reaction constant ( $\rho$ ) was -0.69 (308K). The observed experimental data were used to rationalize hydride ion transfer in the rate-determining step.

**Keywords** : benzyl alcohol, Hammett reaction constant ( $\rho$ ), hydride ion transfer, rate-determining step, substituted

본 논문은 “2017년도 강원대학교 대학회계 학술 연구조정비로 연구하였음 (관리번호- 620170071)”.

\*Corresponding Author : Young-Sik Kim(Kangwon National Univ.)

Tel: +82-10-2235-4467 email: jameskim@kangwon.ac.kr

Received June 28, 2018

Revised (1st July 16, 2018, 2nd July 26, 2018)

Accepted August 3, 2018

Published August 31, 2018

## 1. 서 론

크롬(VI) 착물 유도체가 유기화합물의 산화제로 널리 이용되어 왔으나, 이 시약은 일차 알코올의 산화제로 사용했을 경우에 생성되는 알데히드가 더욱 산화되어 카르복시산이 되므로 유기성인 순수 알데히드를 얻기가 힘들다. 크롬(VI) 시약은 보통 수용성이며 유기용매에 불용성이어서 산화반응을 수용액에서 수행해야 하는 용매의 선택에 제한점이 있고, 알데히드를 얻기에 많은 난점이 있다. 또한 반응이 쉽게 분해되어 정확한 메카니즘이 분명치가 않다. 그러므로 유기용매에 잘 용해되고, 일차 알코올을 알데히드까지만 산화시키는 산화제의 합성과 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다.

보고된 크롬(VI) 착물의 시약을 이용한 알코올의 산화제 관한 연구를 보면, Davis등[1-2]은 pyrazinium-N-oxide chlorochromate, tripyridinium hydrochloride chlorochromate, naphthyridinium dichromate, pyridinium chlorochromate, bipyridinium chlorochromate를 합성하였다.

Mahanti등[3-6]은 quinolinium dichromate를 이용하여 치환벤질 알코올류를 산화반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메카니즘을 제시하였다. 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H<sup>+</sup>) 전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온의 생성되는 경로와, 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스테르가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의 γ-위치인 크롬(VI)에 양이온이 생성되는 경로이다.

본 연구에서는 이러한 산화제를 연구하기 위하여, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 합성하여 FT-IR(적외선 분광광도법)과 원소분석으로 구조를 확인하였고, 다음과 같은 실험을 하였다.

1. 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 용매 하에서, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용하여 벤질 알코올의 산화반응성을 각각 조사하다.
2. DMF 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용하여 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올, 이차 알코올류의 산화반응성을 각각 조사하였다.
3. DMF 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용하여 이차 알코올류 존재 하에서 벤질 알코올, 알릴 알코

올, 일차 알코올류들의 선택적 산화반응성을 각각 조사하였다.

4. DMF 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용하여 치환벤질 알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>)의 산화반응 속도 실험을 하였고, 열역학적 성질(ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>, ΔG<sup>‡</sup>)과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 분석기기

크롬(VI) 트리산화물, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH, 알코올류, 알데히드류, 케톤류, 치환벤질 알코올류, 시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, DMF 등은 Aldrich Chem. Co.의 제품 시약을 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 8103, Cr 분석은 X-Ray Fluorescence Spectrometer(ZSX-100e), C,H,N,O 분석은 Elemental Analyzer(FlashEA1112), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer, Vertex 70), GC(Gas Chromatography)측정은 Varian 3400으로, capillary column: DB-5(30m× 0.253mm), DB-WAX(30m×0.253mm), DB-1(30m× 0.253mm), carrier gas로는 N<sub>2</sub>를 사용하여 측정하였다.

### 2.2 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 합성

6-M HCl 수용액에 5.00×10<sup>-2</sup> mole의 chromium (VI) trioxide를 녹인 다음, ice bath에서 5℃ 이하로 유지시킨다. 이 혼합물에 5.00×10<sup>-2</sup> mole의 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH를 서서히 가하면서 교반시켜 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 테시케이터에서 충분히 건조시켜 황색 고체인 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 60% 수율을 얻었다[1-2].

### 2.3 여러 가지 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 2.00×10<sup>-2</sup> mole과 benzyl alcohol 1.00×10<sup>-2</sup> mole을 실온에서 cyclohexene, 1,4-dioxane, acetone, chloroform, dichloromethane, carbon tetrachloride, DMF 등의 용매 5 mL에 각각 반응시켰다[7-11]. GC로 측정된 최대 수율 값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간

으로 하였다.

#### 2.4 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올 및 이차 알코올 류의산화 반응

DMF 5mL 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 2.00×10<sup>-2</sup>mole과 알코올류(benzyl alcohol, cinnamyl alcohol, decyl alcohol, 1-dodecanol, 4-decanol, 2-octanol, 2-heptanol, cyclohexyl methanol) 각각 1.00×10<sup>-2</sup>mole을 실온에서 반응시켰다[7-11]. GC로 측정된 최대 수율값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간으로 하였다.

#### 2.5 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 이차 알코올류의 존재 하에서 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올류의 선택적 산화반응

DMF 5mL 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 2.00×10<sup>-2</sup>mole과 알코올류(4-decanol과 benzyl alcohol, phenethyl alcohol과 benzyl alcohol, 4-decanol과 cinnamyl alcohol, 2-heptanol과 cyclohexyl methanol, phenethyl alcohol과 1-dodecanol) 각각 1.00×10<sup>-2</sup>mole을 실온에서 반응시켰다[7-11]. GC로 측정된 최대 수율값이 일정해졌을 때를 반응종료 시간으로 하였다.

#### 2.6 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 치환벤질 알코올류의 산화반응속도

DMF 5mL 용매 하에서, 온도변화 303K, 308K, 313K에 따라 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 5.00×10<sup>-3</sup>mole와 치환 벤질 알코올류(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>) 각각 5.00×10<sup>-2</sup>mole 첨가한 후, 촉매로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.00×10<sup>-2</sup>mole을 신속히 용액에 첨가 한 후, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다[3-6]. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ<sub>max</sub>) 455nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수 k 값은 시간에 따른 log[(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>-NHCrO<sub>3</sub>Cl)]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>, ΔG<sup>‡</sup>와 Hammett 반응상수 ρ 값을 계산하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl 합성 고찰

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl의 적외선 스펙트럼(IR)을 Fig.1에 나타내었다. 적외선 스펙트럼을 고찰해보면, V<sub>asym</sub>(Cr-O):940cm<sup>-1</sup>, V<sub>sym</sub>(Cr-O):900cm<sup>-1</sup>, v(Cr-Cl):430cm<sup>-1</sup>, v(N-H):3400cm<sup>-1</sup>, v(C-H):3060cm<sup>-1</sup>, v(C=C):1600cm<sup>-1</sup>, v(N-H):1520cm<sup>-1</sup>, v(C-H):1360cm<sup>-1</sup>, v(C-N):1200cm<sup>-1</sup> 흡수 peak가 나타났다.

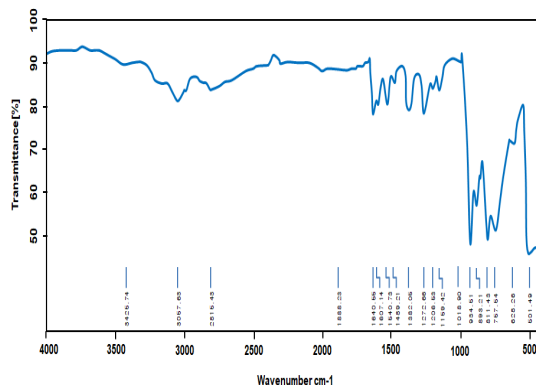


Fig. 1. IR spectrum of C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl

원소분석 결과는 Table 1에 나타내었고, 원소분석에 서는 이론값과 측정값이 잘 일치함을 보였다.

본 실험과 유사한 크롬(VI)-헤테로고리 착물 계열의 적외선 스펙트럼과 원소분석을 비교해 본 결과 잘 일치하였고, 참고문헌[1-2] 값 등으로부터 고찰해본 결과 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl가 합성됨을 확인하였다.

Table 1. Elemental analysis of C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl

Complex	Elemental [%]				
	C	H	N	O	Cr
Calculated	40.68	3.03	5.27	31.96	19.06
Found	40.56	3.06	5.09	32.48	19.12

#### 3.2 여러 가지 용매 하에서 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 벤질 알코올의 산화반응성 고찰

Table 2에서 나타낸 바와 같이, 생성된 알데히드의 수율은 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다. GC 크로마토그램에서 벤즈알데히드 표준물질과 벤질 알코올의 산화반응시 생성되는 벤즈알데히드를 비교하였다.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 cyclohexene, 1,4-dioxane 등에는 용해되지 않았고, acetone, chloroform, carbon tetrachloride, dichloromethane 등에는 일부가 용해되었고, DMF에는 모두 용해되었다. DMF>아세톤>클로로포름>시클로헥센 용매 순으로 높은 수율의 벤즈알데히드로 산화시켰다.

**Table 2.** Summarized results of oxidation of benzyl alcohol by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl in DMF<sup>a)</sup>

Solvents	ε <sup>b)</sup> at 25°C	Yield of benzaldehyde(%) <sup>c)</sup>	Time (h)
cyclohexene	2.22	30	2.0
1,4-dioxane	2.21	35	2.0
carbon tetrachloride	2.24	55	3.0
chloroform	4.81	85	3.0
dichloromethane	8.93	85	3.0
acetone	20.70	90	2.0
DMF	37.00	95	3.0

a) Benzyl alcohol(1.00×10<sup>-2</sup> mole) and C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl(2.00×10<sup>-2</sup> 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.

### 3.3 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올 및 이차 알코올류의 산화반응성 고찰

Table 3에서 나타낸 바와 같이, 생성된 알데히드와 케톤의 수율은 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 구하였다. GC 크로마토그램에서 각 알코올의 알데히드와 케톤의 표준물질과 산화반응시 생성되는 알데히드와 케톤을 비교하였다.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 benzyl alcohol 95%, 알릴 알코올(cinnamyl alcohol) 95%, 일차 알코올(1-dodecanol, 4-decanol) 90, 80%의 알데히드로 산화시켰고, 이차 알코올(4-decanol) 90%의 케톤으로 산화시켰다.

**Table 3.** Oxidation of benzyl, allyl, primary and secondary alcohols by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl in DMF<sup>a)</sup>

Hydroxy compounds	Carbonyl compounds	Yield (%) <sup>b)</sup>	Time (h)
benzyl alcohol	benzaldehyde	95	3.0
cinnamyl alcohol	cinnamaldehyde	95	2.0
decyl alcohol	decyl aldehyde	90	1.5
1-dodecanol	1-dodecanal	80	1.5

phenethyl alcohol	acetophenone	50	2.0
4-decanol	4-decanone	90	2.0
2-octanol	2-octanone	60	1.5
2-heptanol	2-heptanone	35	3.0
cyclohexyl methanol	cyclohexane-carboxaldehyde	75	3.0

a) Alcohols(1.00×10<sup>-2</sup> mole) and C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl(2.00×10<sup>-2</sup> mole) were combined in DMF and then the mixtures were stirred at room temperature.

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

### 3.4 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 이용한 이차 알코올류의 존재 하에서 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올류의 선택적 산화반응성 고찰

Table 4에서 나타낸 바와 같이, 생성된 알데히드와 케톤의 수율은 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 구하였다. GC 크로마토그램에서 각 알코올의 알데히드와 케톤의 표준물질과 산화반응시 생성되는 알데히드와 케톤을 비교하였다.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 4-decanol(20%)과 benzyl alcohol(85%), phenethyl alcohol(10%)과 benzyl alcohol(75%), 4-decanol(15%)과 cinnamyl alcohol(95%), 2-heptanol(15%)과 cyclohexyl methanol(70%), phenethyl alcohol(25%)과 1-dodecanol(80%) 등에서 각각의 선택성이 나타났다. 그러므로 산화제 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl은 이차알코올류(4-decanol, phenethyl alcohol) 존재하에서 benzyl alcohol, cinnamyl alcohol, cyclohexyl methanol 등을 선택적으로 산화시키는 산화제임을 알 수 있었다.

**Table 4.** Selective oxidation of benzyl, allyl, primary alcohols in the presence of secondary alcohols by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl in DMF<sup>a)</sup>

Mixtures of hydroxy compounds	Yields(%) <sup>b)</sup> of aldehyde/ketone	Time (h)
benzyl alcohol / 4-decanol	85 / 20	3.0
benzyl alcohol / phenethyl alcohol	75 / 10	3.0
cinnamyl alcohol / 4-decanol	95 / 15	2.0
cyclohexyl methanol / 2-heptanol	70 / 15	3.0
1-dodecanol / phenethyl alcohol	80 / 25	2.0

a) Alcohols(1.00×10<sup>-2</sup> mole) and C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl(2.00×10<sup>-2</sup> mole) were combined in DMF and then the mixtures were stirred at room temperature.

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

### 3.5 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도고찰

Table 5에서 나타낸 바와 같이, 산화반응 속도를 측정 한 결과 k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>에서 k 값이 증가하였다. Table 6에서 나타낸 바와 같이, ΔH<sup>‡</sup>가 양의 값을, ΔS<sup>‡</sup>가 음의 값을 얻었다.

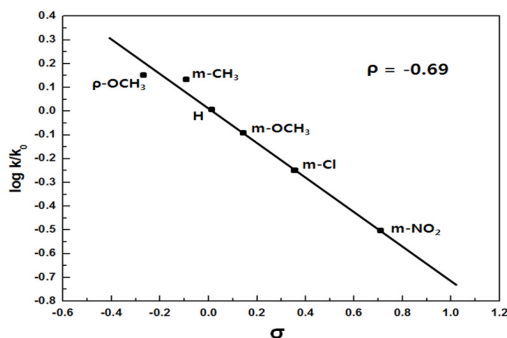
**Table 5.** Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl<sup>b)</sup> in the presence of acid[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>c)</sup>

Substituents	Rate constant 10 <sup>3</sup> k(s <sup>-1</sup> )		
	303K	308K	313K
p-OCH <sub>3</sub>	5.91	7.26	9.40
m-CH <sub>3</sub>	5.62	6.90	9.30
H	4.56	5.48	6.89
m-OCH <sub>3</sub>	3.33	4.65	6.27
m-Cl	2.20	3.15	4.63
m-NO <sub>2</sub>	1.19	1.25	2.41

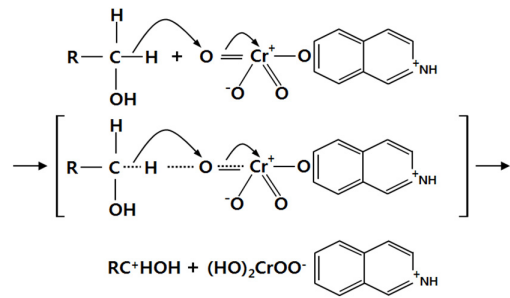
a)5.00×10<sup>-2</sup>mole. b)5.00×10<sup>-3</sup>mole. c)5.00×10<sup>-2</sup>mole.

**Table 6.** Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols in table 5

Substituents	ΔH <sup>‡</sup>	ΔS <sup>‡</sup>	ΔG <sup>‡</sup>
	(KJmol <sup>-1</sup> )	(Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(KJmol <sup>-1</sup> )
p-OCH <sub>3</sub>	32.3	-111	71.2
m-CH <sub>3</sub>	35.7	-110	70.1
H	25.4	-131	71.5
m-OCH <sub>3</sub>	40.8	-95	73.6
m-Cl	48.6	-80	74.9
m-NO <sub>2</sub>	47.1	-76	75.4



**Fig. 2.** The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl<sup>b)</sup> in the presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>c)</sup> at 308K. a)5.00×10<sup>-2</sup>mole. b)5.00×10<sup>-3</sup>mole. c)5.00×10<sup>-2</sup>mole.



**Fig. 3.** Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl

Fig. 2에서 나타낸 바와 같이, Hammett 도식으로부터 구한 반응상수 ρ 값은 -0.69(308K)로 나타났다. 음(-ρ)의 값의 원인은 알코올과 크롬산의 산화반응 과정에서 산 촉매 존재에서 양성자가 첨가되므로 인해, 크롬(VI)에 양이온을 안정화 시켜주는 역할을 하였기 때문이다. 보고된 문헌에서 Mahanti 등[3-6]이 제시한 문헌을 참고하여, 본 실험의 Fig. 3 메카니즘은 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H<sup>+</sup>) 전이가 직접적으로 일어나므로, 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온의 생성되고, RC<sup>+</sup>HOH가 형성되는 단계의 전이 상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조의 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다.

이상과 같은 고찰로부터 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl을 이용하여 알코올의 산화반응 메카니즘은 Fig. 3와 같이 RC<sup>+</sup>HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.

## 4. 결론

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NHCrO<sub>3</sub>Cl를 합성하여 적외선 스펙트럼과 원소 분석으로 합성됨을 확인하였고, 이를 산화제로 이용하여 알코올류의 산화반응성과 반응속도를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여러 가지 용매 하에서 벤질 알코올의 산화반응은 유전상수 값이 큰 순서인, DMF>아세톤>클로로포름>시클로헥센 용매 순으로 산화반응성이 높았다.
2. DMF 용매 하에서, 알코올류의 산화반응성을 조사한 결과, 벤질 알코올, 알릴 알코올, 일차 알코올 및 이차 알코올을 95-80%로 산화시켰다.
3. 알코올류의 선택적 산화반응에서, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH- CrO<sub>3</sub>Cl은

유기합성과정에서 한 분자 내에 여러 가지 hydroxy group(benzylic, allylic, primary, second- ary)들이 존재하고 있을 때, 특정 hydroxy group 만을 선택적으로 산화시키는 산화제로 응용할 수 있다.

4. DMF 용매 하에서 치환벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정된 결과, Hammett 반응상수 값은 -0.69(308K) 나타났다. 알코올과 크롬산이 반응할 때 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온의 생성되는 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다.

## References

- [1] H. B. Davis, R. M. Sheets, W. W. Pandler, "High Valent Chromium Heterocyclic Complexes-II: New Selective and Mild Oxidants", *Heterocycles*, Vol.22, No.9, pp.2029-2035, 1984.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.3987/R-1984-09-2029>
- [2] M. R. Pressprich, R. D. Willett, H. B. Davis, "Preparation and Crystal Structure of Dipyrzinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form CrnO<sub>3n</sub><sup>+</sup>", *Inorganic Chemistry*, Vol.27, No.2, pp.260-264, 1988.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/ic00275a009>
- [3] D. Dey, M. K. Mahanti, "Kinetics of Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Quinolinium Dichromate", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol.55, No.23, pp.5848-5850, 1990.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/jo00310a015>
- [4] I. Nongkynrih, M. K. Mahanti, "Quinolinium Dichromate Oxidations. Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol.58, No.18, pp.4925-4928, 1993.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/jo00070a031>
- [5] I. Nongkynrih, M. K. Mahanti, "Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Unsaturated Acids by Quinolinium Dichromate", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.67, No.8, pp.2320-2322, 1994.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1246/bcsj.67.2320>
- [6] B. Kuotsu, E. Tiewsoh, A. Debroy, M. K. Mahanti, "Quinolinium Dichromate Oxidation of Diols: A Kinetics Study", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol.61, No.25, pp.8875-8877, 1996.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/jo961079m>
- [7] R. Tayebce, "Simple Heteropoly Acids as Water-Tolerant Catalysts in the Oxidation of Alcohols with 34% Hydrogen Peroxide, A Mechanistic Approach", *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol.52, No.1, pp.23-29, 2008.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2008.52.1.023>
- [8] Y. S. Kim, H. J. Choi, I. S. Koo, K. Y. Yang, J. K. Park, I. S. Koo, "Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Substituted-2, 6-dinitrochlorobenzene with Benzylamines in MeOH-MeCN Mixtures", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol.31, No.11, pp.3279-3282, 2010.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.11.3279>
- [9] T. J. Cho, K. S. Yoo, "Synthesis of Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol.25, No.3, pp.281-285, 2014.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1028>
- [10] K. W. Kim, S. M. Lee, S. C. Hong, "A Study on Characterization for Catalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide Over Mn/TiO<sub>2</sub> Catalyst", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol.25, No.5, pp.474-480, 2014.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1061>
- [11] T. J. Cho, K. S. Yoo, "Preparation of Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst Using Room Temperature Ionic Liquids for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol.26, No.3, pp.351-355, 2015.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.14478/ace.2015.1044>

## 박 영 조(Young-Cho Park)

[정회원]



- 1993년 8월 : 경남대학교 대학원 화학과(이학박사)
- 1995년 3월 ~ 2007년 2월 : 부산대학교 밀양캠퍼스 강사
- 2008년 9월 ~ 2009년 8월 : 강원대학교 삼척캠퍼스 겸임교수
- 2009년 8월 : 강원대학교 삼척캠퍼스 강사

<관심분야>

반응속도론, 정밀화학

## 김 영 식(Young-Sik Kim)

[정회원]



- 1979년 2월 : 충북대학교 대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1989년 2월 : 충북대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1996년 8월 ~ 1997년 8월 : 영국 Strathclyde Univ. 방문교수
- 2010년 2월 ~ 2011년 2월 : 미국 Eastern Michigan Univ. 방문교수
- 2011년 11월 ~ 2013년 12월 : 한국가스안전공사 비상임이사
- 1982년 2월 ~ 현재 : 강원대학교 교양학부 교수

<관심분야>

레올로지, 분리정제, 정밀화학

김 수 종(Soo-Jong Kim)

[정회원]



- 1991년 2월 : 충북대학교 대학원 화학공학과(공학석사)
- 2000년 3월 : 동경농공대학 대학원 공학연구과 기능재료공학(공학박사)
- 1991년 19월 ~ 2003년 8월 : 중소기업청
- 2003년 8월 ~ 현재 : 한라대학교 신소재화학공학과 교수

<관심분야>

건설토목용 고분자, 기능성 고분자, 세라믹합성