

크롬(VI)-4,4'-Bipyridine 착물에 의한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도론과 메카니즘

김영식^{1*}, 박영조¹
¹강원대학교 화학공학과

Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Cr(VI)-4,4'-Bipyridine Complex

Young-Sik Kim^{1*} and Young-Cho Park¹

¹Department of Chemical Engineering, Kangwon National University

요약 크롬(VI)-4,4'-bipyridine 착물(4,4'-bipyridinium dichromate)를 합성하여, 적외선분광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정할 결과 유전상수(ϵ) 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센<클로로포름<아세톤<N,N'-디메틸포름아미드 용매하에서 높은 산화반응성을 보였다. 산 촉매(HCl)를 이용한 N,N'-디메틸포름아미드 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate는 치환 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂)를 효과적으로 산화시켰다. 그리고 전자받개 그룹들은 반응속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰다. 또한 Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.63(303K) 이었다. 그러므로 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

Abstract Cr(VI)-4,4'-bipyridine complex(4,4'-bipyridinium dichromate) was synthesized by the reaction of 4,4'-bipyridine with chromium trioxide in H₂O, and characterized by IR, ICP. The oxidation of benzyl alcohol using 4,4'-bipyridinium dichromate in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant(ϵ), in the order: cyclohexene < chloroform < acetone < N,N'-dimethylformamide. In the presence of hydrochloric acid(HCl solution), 4,4'-bipyridinium dichromate oxidized substituted benzyl alcohols (p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂) smoothly in N,N'-dimethylformamide. Electron-donating substituents accelerated the reaction, whereas electron acceptor groups retarded the reaction. The Hammett reaction constant(ρ) was -0.63(303K). The observed experimental data have been rationalized as follows; the proton transfer occurs after the prior formation of a chromate ester in the rate determining step.

Key Words : Substituted benzyl alcohol, Hammett reaction constant(ρ), Proton transfer, Chromate ester, Rate determining step

1. 서론

크롬(VI)의 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 불용성이

어서 산화반응을 수용액에서 수행해야 하는 용매의 선택에 제한점이 있고, 알데히드를 얻기에 많은 난점이 있다. 또한 반응이 쉽게 분해되어 정확한 메카니즘은 아직도 분명치가 않다. 그러므로 유기용매에 잘 용해되고, 일차 알코올을 알데히드까지만 산화시키는 산화제의 합성과 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다. 그리고 한 분자 내에 여러 가지 수산기가 존재할 때, 특정 수산

*교신저자 : 김영식(jameskim@kangwon.ac.kr)

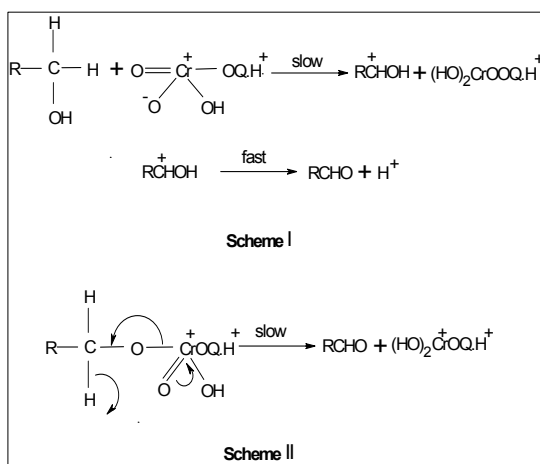
접수일 11년 10월 28일

수정일 11년 12월 14일

게재확정일 12년 01월 05일

기만을 선택적으로 산화시키는 산화제에 대해서도 연구가 이루어지고 있다. 그러므로 유기용매에 잘 용해되고, 유기합성 과정에서 한 분자 내에 여러 가지 수산기(벤질기, 알릴기, 일차, 이차)이 존재하고 있을 때, 특정 수산기만을 선택적으로 카보닐화합물로 전환시키는 산화제와 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다.

크롬(VI)-계열의 시약을 이용한 최근까지 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 혼합용매에서 에틸클로로카바메이트를 이용하여 벤질 알코올류의 산화에 대한 반응속도론적 연구를 보고하였다. Mahanti 등[3-6]은 quinolinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올류를 산화반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메카니즘을 그림 1에 제시하였다.



[그림 1] 퀴놀리늄 디크로메이트에 의한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 메카니즘

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

본 실험에서는 크롬(VI)-4,4'-bipyridine 착물 (4,4'-bipyridinium dichromate)를 합성하여 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 또한 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 4,4'-bipyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였고, 여러 가지 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올과 그의 유도체들 (p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂)의 산화반응 속도 실험을 통하여 열역학적 성질(ΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡])과 치환기 효과에 따

른 Hammett 반응상수(ρ) 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다.

2. 실험

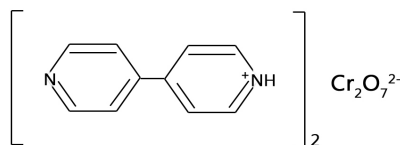
2.1 시약 및 분석기기

실험에 사용한 4,4'-bipyridine, 염산, 삼산화크롬, 치환 벤질 알코올류(p-CH₃, H, m-Br, m-NO₂), 알데히드류, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich 사의 HPLC 급 시약을 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 8103 측정기기를 사용하여 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. Cr 정량은 ICP-IRIS(Thermo Jarrell Ash, USA)을 사용하였고, C, H, N, O 함량은 elemental analysis(Vario EL: Germany), FT-IR 측정은 ATI-Mattson 사의 Research series 1을 사용하여 측정하였다. 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer(Hewlett Packard UV-8452A)로 absorption band(λ_{max}) 455nm 에서 측정 하였다. GC-FID (Varian 3400)측정은 capillary column: DB-5(30m×0.253mm), DB-WAX(30m×0.253mm), DB-1(30m×0.253mm), carrier gas로는 N₂를 사용 하여 측정하였다.

2.2. 4,4'-Bipyridinium dichromate

[(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇] 합성

H₂O 용매하에서 chromium trioxide 5.00×10⁻² mole을 녹인 다음 ice bath에서 5°C 이하로 유지하면서 4,4'-bipyridine 5.00×10⁻²mole을 서서히 가하면서 교반시켜, 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색고체인 4,4'-bipyridinium dichromate (64%)를 얻었다. 그 구조식은 그림 2에 나타냈으며, 녹는점은 130-132°C 이었다.[7-8]. 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 8103 측정기기를 사용하여 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. 보고된 문헌[7-8]에서 본 실험과 유사한 크롬(VI)-착물[(C₈H₆N₂H)₂Cr₂O₇]인 경우 녹는점은 140-142°C 을 보였다.



[그림 2] 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트 [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]
[Fig. 2] 4,4'-Bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]

2.3 4,4'-Bipyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응

4,4'-Bipyridinium dichromate 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 벤질 알코올 1.00×10^{-2} mole과 실온에서 DMF용매 5mL에서 반응시켰다. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다[4-6, 11].

Column: DB-5(30m×0.253 mm),
DB-WAX(30m ×0.253mm), DB-1(30m×0.253mm)
Temp: 40°C-80°C, 10°C/min(FID)
Flow rate: N₂(7mL/min)

2.4 여러 가지 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

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

Column: DB-5(30m×0.253 mm),
DB-WAX(30m×0.253mm), DB-1(30m×0.253mm)
Temp: 40°C-80°C, 10°C/min(FID)
Flow rate: N₂(7mL/min)

2.5 4,4'-Bipyridinium dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정

4,4'-Bipyridinium dichromate(1.00×10^{-3} mole)가 함유된 DMF(5mL) 용매하에서 온도변화(303K, 308K, 313K)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}) 455nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[4,4'-bipyridinium dichromate]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

2.6 활성화 파라미터 계산

Arrhenius 식[17-21] $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 에 자연

대수를 취하면 다음과 같다.

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

식 (1)으로부터 1/T에 대해 ln k를 도시하면 그 기울기로부터 활성화 에너지 E_a를 구할 수 있다. 그리고 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피는 임의의 두 온도 T_i와 T_j에서의 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 K는 Boltzmann 상수이고, h는 Plank 상수이다. 식 (2)와 식 (3)을 연립으로 풀면

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

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

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

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

이 때 T는 T_i와 T_j의 평균값이다.

2.7 Hammett 반응상수 계산

많은 m- 및 p-치환 벤젠 유도체들의 다양한 반응에 직선관계가 정립되어 있다 하더라도 새로운 반응, 새로운 경우를 대할 때에도 실제로 응용할 수 있는 간단한 정량적인 관계식이 필요하다. 이에 대한 해결책이 Hammett [17-21]에 의하여 제시 되었다. 제시된 Hammett 방정식을 적용하여 볼 때, 어떠한 치환기에 대해서나 log k_x/k_H 값이 치환기 상수(ρ_x)로 정의되며, 여기서 k_x는 벤질알코

올의 치환체에 대한 속도상수이며, k_H 는 벤질알코올에 대한 속도상수이다. 따라서 Hammett 반응상수(ρ)를 식 (7)와 식 (8)같이 정의할 수 있다.

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

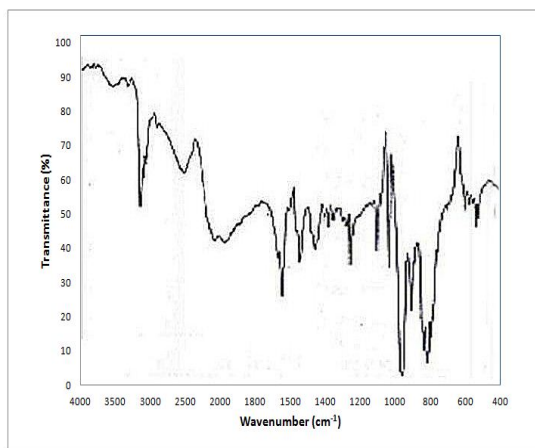
$$\log k_X/k_H \quad (8)$$

$$\rho = \sigma_X$$

3. 결과 및 고찰

3.1 4,4'-Bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇] 합성에 대한 고찰

4,4'-Bipyridinium dichromate의 적외선 스펙트럼은 그림 3에 나타내었다. 적외선 스펙트럼을 고찰해보면[7-8], $v_{\text{asym.}}(\text{Cr-O})$ 은 950, 940 cm^{-1} 부근에서, $v_{\text{sym.}}(\text{Cr-O})$ 은 880 cm^{-1} 부근에서, $v(\text{Cr-O-Cr})$ 은 770 cm^{-1} , 760 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak 나타났고, $v(\text{N-H})$ 은 3450 cm^{-1} 부근에서, $v(\text{C-H})$ 은 3050 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났으며, $v(\text{C=C})$ 은 1650 cm^{-1} , $v(\text{N-H})$ peak는 1540 cm^{-1} , $v(\text{C-H})$ peak는 1400 cm^{-1} , $v(\text{C-N})$ 은 1200 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났다. 그리고 원소분석은 표 1에 나타내었다. 원소분석에서는 이론치 값과 측정치 값이 일치함을 보였다.



[그림 3] 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트의 적외선 스펙트럼 (IR)[(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]
[Fig. 3] IR spectrum of 4,4'-bipyridinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]

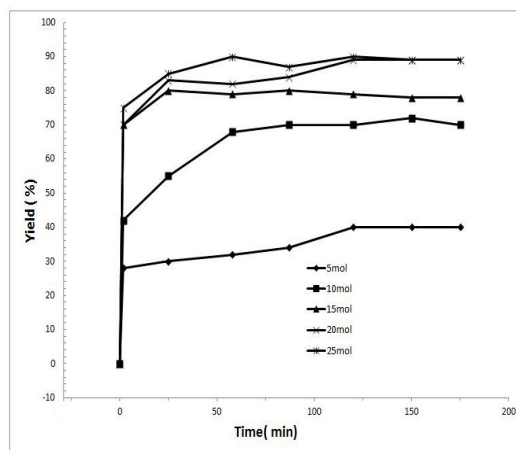
[표 1] 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트의 원소분석
[Table 1] Elemental analysis of 4,4'-bipyridinium dichromate

Complex	Elemental				
	C	H	N	O	Cr
Calculated (C ₁₀ H ₈ N ₂ H) ₂ Cr ₂ O ₇ (M.W=530.42)	(45.27) %	(3.42) %	(10.56) %	(21.14) %	(19.61) %
Found (C ₁₀ H ₈ N ₂ H) ₂ Cr ₂ O ₇	45.10	3.38	10.37	21.50	19.60

3.2 4,4'-Bipyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응 고찰

4,4'-Bipyridinium dichromate와 알코올의 산화반응에서 최적의 농도비를 구하기 위하여, 벤질 알코올 1.00×10⁻²mole에 대해 4,4'-bipyridinium dichromate의 농도를 변화시키면서 DMF 용매하에서 각각 반응시켜 GC로 분석한 결과 그림 4와 같이 나타내었다.

4,4'-bipyridinium dichromate 5.00×10⁻³ mole일 때 벤질 알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대 수율이 42% 이었고, 1.00×10⁻²mole일 때 71%, 1.50×10⁻²mole일 때 82%, 2.00×10⁻²mole일 때 91%, 2.50×10⁻²mole일 때 91%를 각각 나타냈다. 이들 모두가 2시간 이후부터는 수율 값이 일정함을 보였다. 실험 결과 4,4'-bipyridinium dichromate와 벤질 알코올의 농도비는 2:1일 때 가장 좋은 수율을 얻었고, 반응시간은 대부분 2시간이면 종결됨을 알 수 있었다.



[그림 4] 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트를 이용한 벤질 알코올의 산화반응
[Fig. 4] Oxidation of benzyl alcohol by 4,4'-bipyridinium dichromate

3.3 여러 가지 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N'-디메틸포름아미드 등의 용매하에서, 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올을 각각 산화반응 시키고, 생성된, 알데히드의 수율을 GC로 분석하여 표 2에 나타내었다. 그리고 GC 크로마토그램에서 벤즈알데히드 표준물질과 벤질 알코올의 산화반응시 생성되는 벤즈알데히드를 비교하여 그림 5와 6에 나타내었다. 4,4'-bipyridinium dichromate는 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었고, N,N'-디메틸포름아미드 등에는 모두 용해되었다. 각 용매들의 쌍극자 모멘트(μ), 전이에너지(E), 유전상수(ϵ)값들이 증가할수록 수율이 증가함을 보였고, 시클로헥센<클로로포름<아세톤<N,N'-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화반응성을 보였다.

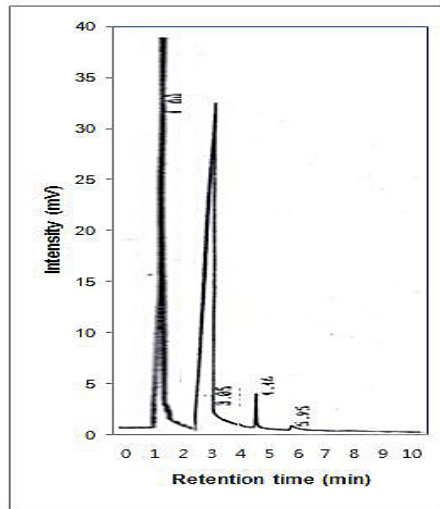
[표 2] 여러 가지 용매하에서 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 결과 요약

[Table 2] Summarized results of oxidation of benzyl alcohol using 4,4'-bipyridinium dichromate in various solvents^{a)}

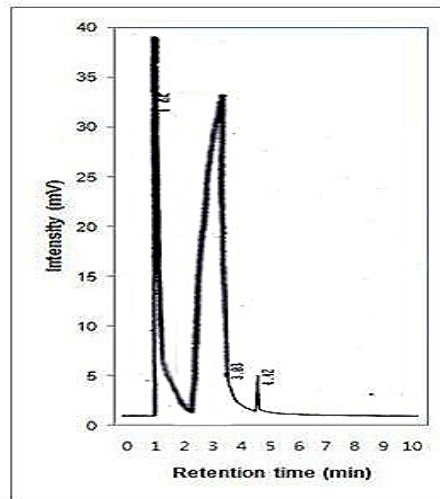
Solvents	bp (°C) ^{b)}	ϵ^c at 25°C	Yield of benzaldehyde (%) ^{d)}	h
cyclohexene	82.5	2.22	33	1.6
1,4-dioxane	101.3	2.21	35	1.8
carbontetrachloride	76.8	2.24	56	1.6
chloroform	61.2	4.81	84	1.9
dichloromethane	39.8	8.93	86	2.0
acetone	56.3	20.70	88	1.6
N,N'-dimethylformamide	152.3	37.00	91	2.0

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

b) Boiling point at 760 torr. c) Dielectric constant. d) Yields were calculated on the basis of GC data.



[그림 5] 벤즈알데히드 표준물질의 GC 크로마토그램
[Fig. 5] GC Chromatogram of benzaldehyde standard



[그림 6] 벤질 알코올 산화반응에 의해 얻은 벤즈알데히드의 GC 크로마토그램
[Fig. 6] GC Chromatogram of benzaldehyde by oxidation of benzyl alcohol

3.4 산 촉매 존재하에서 온도변화에 따른 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정

DMF 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 치환된 벤질 알코올류($p\text{-CH}_3$, H, $m\text{-Br}$, $m\text{-NO}_2$)를, 산(HCl) 촉매를 첨가하여 온도변화(303K, 308K, 313K)에 따라 각각 반응시켜 속도상수를 구하였고, 치환 벤질 알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취

하여 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.

표 3과 표 4에서 나타난 바와 같이 산 촉매를 첨가한 경우, k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-CH₃ 에서 k 값이 증가하였다. 또한 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 전이상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 알 수 있었다. 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로를 예측 할 수 있었다.

[표 3] 산[HCl] 촉매 존재하에서 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트를 이용한 치환 벤질 알코올 류의 산화반응 속도 상수

[Table 3] Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using 4,4'-bipyridinium dichromate^{b)} in the presence of acid[HCl]^{c)}

Substituents	10 ⁵ k(sec ⁻¹)		
	303K	308K	313K
p-CH ₃	5.89	7.19	8.38
H	4.51	4.90	6.29
m-Br	2.49	3.10	4.11
m-NO ₂	1.93	2.39	2.93

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

[표 4] 표 4의 치환 벤질 알코올류의 산화활성화 파라미터 [Table 4] Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols in Table 3

Substituents	ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
p-CH ₃	28.07	-245	101.045
H	32.10	-228	102.276
m-Br	36.00	-218	103.502
m-NO ₂	41.05	-205	104.680

또한 표 5와 표 6에서 산 촉매를 첨가하지 않은 경우, 산 촉매를 첨가했을 때와 비교해보면, p-CH₃ 에서 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.

[표 5] 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 상수

[Table 5] Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using 4,4'-bipyridinium dichromate^{b)}

Substituents	10 ⁵ k(sec ⁻¹)		
	303K	308K	313K
p-CH ₃	4.01	4.29	5.18
H	3.62	4.92	4.52
m-Br	2.89	3.33	4.00
m-NO ₂	2.68	2.48	3.35

a)1.00×10⁻¹mole. b)1.00×10⁻³mole.

[표 6] 표 5의 치환 벤질 알코올류의 산화 활성화 파라미터 [Table 6] Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols in Table 5

Substituents	ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
p-CH ₃	18.35	-265	102.230
H	17.60	-250	103.095
m-Br	20.05	-245	103.500
m-NO ₂	22.00	-210	104.110

그러나 표 7와 표 8에서 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제의 농도를 높인 경우, p-CH₃ 와 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.

[표 7] 4,4'-비피리딘늄 디크로메이트를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 상수

[Table 7] Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using 4,4'-bipyridinium dichromate^{b)}

Substituents	10 ⁵ k(sec ⁻¹)		
	303K	308K	313K
p-CH ₃	4.18	4.45	5.20
H	3.57	4.07	4.95
m-Br	2.93	3.13	4.90
m-NO ₂	2.75	2.98	3.92

a)1.00×10⁻¹mole. b)3.00×10⁻³mole.

[표 8] 표 6의 치환 벤질 알코올류의 산화 활성화 파라미터 [Table 8] Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols in Table 7

Substituents	ΔH^\ddagger (KJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (KJmol ⁻¹)
p-CH ₃	19.90	-240	102.236
H	22.95	-255	103.455
m-Br	24.88	-218	103.635
m-NO ₂	25.40	-225	104.285

속도 자료를 이용한 Hammett 도시로부터 구한 반응상수 값을 고찰해 보면, 산 촉매를 첨가한 경우 ρ 값은 -0.63로 나타났다. 그러나 산 촉매를 첨가하지 않은 경우 ρ 값은 -0.30로 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, 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 ρ 값은 -0.30로 나타났다. 산 촉매를 첨가하지 않고 산화제 농도가 낮은 경우와 차이가 없는 것으로 보아, k 는 산화제의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

그러므로 본 실험결과를 통하여 Mahanti 등[4-7]이 보고한 그림 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 실험에서 얻은 $\rho=-0.63$ 값이 더 낮은 음의 값이 나타났고, 산 촉매를 첨가시키지 않은 경우 더욱 낮은 $\rho=-0.30$ 값이 나타났다. 이러한 결과들을 볼 때, 4,4'-bipyridinium dichromate와 알코올의 산화반응 과정에서 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나는 메카니즘으로 생각하며, 그림 1에서 Scheme II과 같은 반응경로가 예상된다.

4. 결론

크롬(VI)-4,4'-bipyridine 착물(4,4'-bipyridinium-dichromate)를 합성하여 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 여러 가지 용매하에서 4,4'-bipyridinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질알코올의 산화반응성을 조사 하였다. 그리고 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용하여 치환벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 실험을 통하여 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다. 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 4,4'-bipyridinium dichromate와 벤질 알코올의 반응

에서 최적의 농도비는 2:1 일 때 가장 좋은 수율(91%)을 얻었고, 반응 시간은 2시간에서 종결됨을 알 수 있었다.

- 2) 여러 가지 용매하에서 벤질 알코올의 산화반응을 측정된 결과 유전상수 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센<클로로포름<아세톤<N,N'-디메틸포름아미드 용매에서 높은 산화 반응성을 보였다.
- 3) 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정할 결과 ΔH^\ddagger 가 양의 값일 때, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 반응물보다 전이상태인 활성화 착물에서 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. ρ 값은 -0.63(303K)로 나타났다.
- 4) 4,4'-bipyridinium dichromate를 이용한 알코올의 산화반응 과정은 먼저 크로메이트 에스테르 형성과정을 거친 후, 속도결정단계에서 양성자 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

References

- [1] K. K. Banerji, "Kinetic Study of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Ethyl Chloro-chromate", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 5, pp.1767-1771, 1988.
- [2] J. F. Kuo, "Chromium(VI) Complexation with Triisooctylamine in Organic Solvents", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64**, 10, pp. 3059-3062, 1991.
- [3] M. K. Mahanti, D. Dey, "Kinetics of Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Quinolinium Dichromate", *J. Org. Chem.*, **55**, 23, pp.5848-5850, 1990.
- [4] M. K. Mahanti, "Kinetics of Oxidation of Nitro-toluenes by Acidic Hexacyanoferrate(III)", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 3, pp. 120-123, 1983.
- [5] G. P. Panigrahi, "Michaelis-Menten Behaviour in the Oxidation of Benzaldehydes by Pyridinium Chlorochromate", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 5, pp. 547-550, 1992.
- [6] M. K. Mahanti, B. Kuotsu, E. Tiewsoh, "Quinolinium Dichromate Oxidation of Diols: A Kinetic Study", *J. Org. Chem.*, **61**, 25, pp. 8875-8877, 1996.
- [7] H. B. Davis, R. M. Sheets, W.W. Pandler, "High Valent Chromium Heterocyclic Complexes-II: New Selective and Mild Oxidants", *Heterocycles*, **22**, 9, pp. 2029-2035, 1984.
- [8] M. R. Pressprich, R. D. Willett, H. B. Davis,

"Preparation and Crystal Structure of Dipyrzazinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$ ", *Inorg. Chem.*, **27**, 2, pp. 260-264, 1988.

[9] M. H. Cho, J. H. Kim, H. B. Park, "Kinetic Study of Macrocyclic Ligand-Metal Ion Complexes", *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 4, pp. 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**, 1, pp. 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**, 8, pp. 2320-2322, 1994.

[12] M. K. Mahanti, "Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes", *J. Org. Chem.*, **58**, 18, pp. 4925-4928, 1993.

[13] I. S. Koo, J. S. Kim, S. K. An, "Kinetic Studies on Solvolyses of Substituted Cinnamoyl Chlorides in Alcohol-Water Mixture", *J. Korean Chem. Soc.*, **43**, 5, pp. 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**, 1, pp.23-29, 2008.

[15] R. Y. Sung, H. Choi, 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**, 7, pp. 1579-1582, 1988.

[16] Y. S. Kim, H. Choi, 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**, 11, pp. 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**, pp.366-371, 1989.

[18] G. D. Yadav, "Mechanistic and Kinetic Investigation of Liquid-Liquid Phase Transfer Catalyzed Oxidation of Benzyl Chloride to Benzaldehyde", *J. Phys. Chem.*, **101**, pp. 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**, pp. 2320-2324, 1994.

[20] D. Richard and Gilliom, *Physical Organic Chemistry*,

pp. 169-180, 1992.

[21] M. K. Mahanti, "Quinolinium Dichromate Oxidations Kinetics and Mechanism of the Oxidative Cleavage of Styrenes", *J. Org. Chem.*, **58**, pp.4925-4928, 1993.

김영식(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 ~ 현재 : 한국가스안전공사 비상임이사
- 1982년 2월 ~ 현재 : 강원대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

레올로지, 분리정제, 정밀화학

박영조(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 ~ 현재 : 강원대학교 삼척캠퍼스 강사

<관심분야>

반응속도론, 정밀화학