

## 크롬(VI)-4-(Dimethylamino)pyridine에 의한 알코올류의 산화반응과 반응속도에 관한 연구

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

<sup>1</sup>강원대학교 화학공학과, <sup>2</sup>청운대학교 화장품학과

## A Study for Kinetics and Oxidation Reaction of Alcohols by Cr(VI)-4-(Dimethylamino)pyridine

Young-Sik Kim<sup>1\*</sup>, Young-Cho Park<sup>1</sup> and Young Jun Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Kangwon National University

<sup>2</sup>Department of Cosmetic Science, Chungwoon University

**요 약** 6M-HCl 용매 하에서 헤테로고리 화합물인 4-(dimethylamino)pyridine과 chromium(VI) trioxide의 반응을 통하여 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl] 착물을 합성하여, 적외선분광광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정하고 결과 유전상수( $\epsilon$ ) 값이 큰 용매 즉, 시클로헥센<클로로포름<아세톤<N,N'-디메틸포름아미드 순으로 높은 산화반응성을 보였다. 산 촉매(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 이용한 N,N'-디메틸포름아미드 용매 하에서 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate는 벤질 알코올과 그의 유도체들(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>)을 효과적으로 산화시켰다. 그리고 전자받개 그룹들은 반응속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰다. 또한 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값은 -0.68(303K) 이었다. 그러므로 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

**Abstract** Cr(VI)-4-(dimethylamino)pyridine[4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate] was synthesized by the reaction of 4-(dimethylamino)pyridine with chromium trioxide in 6M-HCl, and characterized by IR, ICP. The oxidation of benzyl alcohol using 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate in various solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant( $\epsilon$ ), in the order: cyclohexene<chloroform<acetone<N,N-dimethylformamide. In the presence of hydrochloric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution), 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate oxidized benzyl alcohol and its derivativ- es(p-OCH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, H, m-OCH<sub>3</sub>, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>) smoothly in DMF. Electron-donating substituents accelerated the reaction, whereas electron acceptor groups retarded the reaction. The Hammett reaction constant( $\rho$ ) was -0.68(303K). The observed experimental data was used to rationalize the hydride ion transfer in the rate-determining step.

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

### 1. 서 론

유기합성 과정에서 응용범위가 넓고 안정한 알코올류의 산화제에 대해 많은 연구가 진행 되고 있으며, 그 중에서도 크롬(VI)-계열의 시약들(quinolinium dichromate,

pyrazinium-N-oxide-chlorochromate, tripyridinium hydrochloride chl-oro-chromate, naphthyridinium dichromate, pyridinium chlorochromate, bipyridinium chlorochromate)이 산화제로 널리 이용되어 왔다.[1-8] 그러나 이 시약들은 일차 알코올의 산화제로 사용했을 경우에 생성되는 알데히드가

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

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

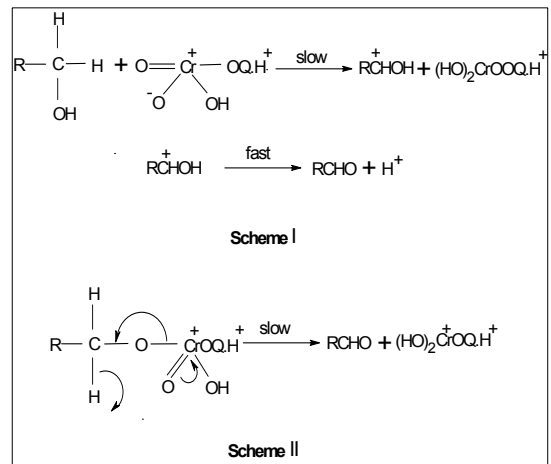
Received September 19, 2012 Revised (1st November 26, 2012, 2nd December 20, 2012) Accepted January 10, 2013

더욱 산화되어 카르복시산이 되므로 유기성인 순수 알데히드를 얻기가 힘들다. 크롬(VI)-계열의 시약은 보통 수용성이며 유기용매에 불용성이어서 산화반응을 수용액에서 수행해야 하는 용매의 선택에 제한점이 있고, 알데히드를 얻기에 많은 난점이 있다. 또한 반응이 쉽게 분해되어 정확한 메카니즘은 아직도 분명치가 않다.

그러므로 유기 용매에 잘 용해되고, 일차 알코올을 알데히드까지만 산화시키는 산화제의 합성과 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다. 그리고 한 분자 내에 여러 가지 hydroxy group (benzylic, allylic, primary, secondary)이 존재할 때, 특정 hydroxy group만을 선택적으로 산화시키는 산화제에 대해서도 연구가 이루어지고 있다.[10-12]

크롬(VI)-계열의 시약을 이용한 보고된 연구를 보면 Banerji 등[1-2]은 pyridinium chlorochromate(Corey's reagent)에 의한 glycollic, lactic 및  $\alpha$ -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 Fig. 1에 제시하였다. 보고한 반응경로의 메카니즘을 고찰해보면, Scheme I에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H<sup>+</sup>) 전이가 직접적으로 일어나므로 활성화 상태에서 알코올의  $\alpha$ -위치 탄소에 양이온의 생성되는 경로이고, Scheme II에서는 알코올과 크롬산이 반응할 때 크로메이트 에스 테르(chromate ester)가 먼저 형성된 후 활성화 상태에서 산화제의  $\gamma$ -위치인 Cr(VI)에 양이온이 생성된다.

이러한 연구의 일환으로 본 실험에서는 크롬(VI)-계열의 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl]를 합성하여 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 또한 산화반응의 최적 조건을 찾기 위하여 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사 하였고, 여러 가지 용매 하에서 4-(dimethylamino) pyridinium chlorochromate를 이용한 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사하였다. 그리고 4-(dimethylamino)pyridiniumchlorochromate를 이용하여 벤질 알코올과 그의 유도체들(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 통하여 열역학적 성질( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ )과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다.



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

## 2. 실험

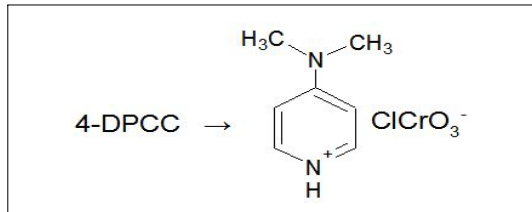
### 2.1 시약 및 분석기기

실험에 사용한 4-(dimethylamino)pyridine, 황산 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), chromium(VI) trioxide, 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>), 알데히드류, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich 사의 HPLC급 시약을 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 8103 측정기기를 사용하여 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. Cr 정량은 ICP-IRIS(Thermo Jarrell Ash, USA)를 사용하였고, C, H, N, O 함량은 elemental analysis(Vario EL: Germany), FT-IR 측정은 ATI-Mattson사의 Research series 1을 사용하여 측정하였다. 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer(Hewlett Packard UV-8452A)로 absorption band( $\lambda_{max}$ ) 455nm에서 측정하였다. GC-FID (Varian 3400) 측정은 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 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl]

6M-HCl 용매 하에서 chromium(VI) trioxide, 5.00 × 10<sup>2</sup> mole을 녹인 다음 ice bath에서 5 °C 이하로 유지하면서 4-(dimethylamino)pyridine 5.00 × 10<sup>2</sup> mole을 서서히 가하면서 교반시켜 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색 고체인 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl]

를 67% 얻었다. 그 구조식은 Fig. 2에 나타냈으며, 녹는 점은 117-123°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[(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]인 경우 녹는점은 140-142°C 을 보였다.



[Fig. 2] 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl]

### 2.3 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate 5.00×10<sup>-3</sup>mole, 1.00×10<sup>-2</sup>mole, 1.50×10<sup>-2</sup>mole, 2.00 ×10<sup>-2</sup>mole, 2.5×10<sup>-2</sup>mole 각각을 벤질 알코올 1.00 ×10<sup>-2</sup>mole과 실온에서 DMF용매 5mL에서 반응시켰다. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 수율을 구하였다[4-6, 11].

Column:DB-5(30m×0.253mm), DB-WAX(30m×0.253mm), DB-1(30m×0.253mm)  
Temp: 40°C-80°C, 10°C/min(FID)  
Flow rate: N<sub>2</sub>(7mL/min)

### 2.4 여러 가지 용매 하에서 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate 2.00×10<sup>-2</sup>mole과 벤질 알코올 1.00×10<sup>-2</sup>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: N<sub>2</sub>(7mL/min)

### 2.5 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate (1.00×10<sup>-3</sup>mole)가 함유된 DMF 5mL 용매 하에서 온도변화(303K, 308K, 313K)에 따라 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>) 각각을 1.00×10<sup>-1</sup>mole 첨가한 후, 용액 전체에 산 촉매(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 농도가 5.00×10<sup>-2</sup>mole 되게 신속하게 가한 다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다[4-7, 10, 12, 13]. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ<sub>max</sub>) 455nm에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>, ΔG<sup>‡</sup>와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

### 2.6 활성화 파라미터 계산

Arrhenius 식[17-21]  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 에 자연대수를 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<sub>a</sub>를 구할 수 있다. 그리고 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피는 임의의 두 온도 T<sub>i</sub>와 T<sub>j</sub>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 K는 Boltzmann 상수이고, h는 Plank 상수이다. 식 (2)와 식 (3)을 연립으로 풀면,

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

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

식 (4)와 식 (5)에서  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 를 구하였으며, 활성화 자유에너지( $\Delta G^\ddagger$ )는 식 (6)으로부터 구할 수 있다.

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

이 때 T는  $T_i$ 와  $T_j$ 의 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( $\sigma_x$ )로 정의되며, 여기서  $k_x$ 는 벤질알코올의 치환체에 대한 속도상수이며,  $k_H$ 는 벤질알코올에 대한 속도상수이다. 따라서 Hammett 반응상수( $\rho$ )를 식 (7)과 식 (8)같이 정의할 수 있다.

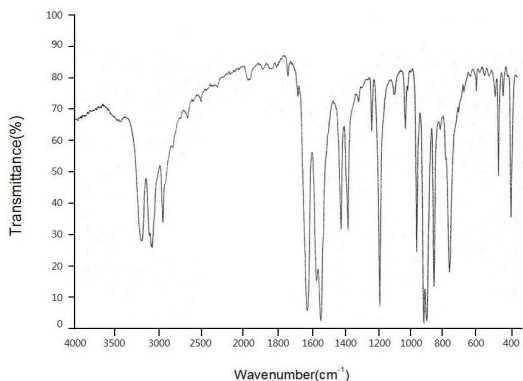
$$\log k_x/k_H = \rho \cdot \sigma_x \quad (7)$$

$$\rho = \frac{\log k_x/k_H}{\sigma_x} \quad (8)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl] 합성에 대한 고찰

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate의 적외선 스펙트럼은 Fig. 3에 나타내었다.



[Fig. 3] IR spectrum of 4-(dimethylamino) pyridinium chlorochromate[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>HCrO<sub>3</sub>Cl]

적외선 스펙트럼을 고찰해보면[7-8],  $\nu_{\text{asym}}(\text{Cr-O})$ 은 950, 940 $\text{cm}^{-1}$  부근에서,  $\nu_{\text{sym}}(\text{Cr-O})$ 은 900 $\text{cm}^{-1}$  부근에서,  $\nu(\text{Cr-Cl})$ 은 440 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수 peak가 나타났고,  $\nu(\text{N-H})$ 은 3210 $\text{cm}^{-1}$  부근에서,  $\nu(\text{C-H})$ 은 3050 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수 peak가 나타났으며,  $\nu(\text{C=C})$ 은 1650 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-H})$  peak는 1540 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})$  peak는 1400 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$ 은 1200  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수 peak가 나타났다. 그리고 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 원소분석에서는 이론값과 측정값이 잘 일치함을 보였다.

[Table 1] Elemental analysis of 4-(dimethyl-amino)pyridinium chlorochromate

Complex	Elemental				
	C	H	N	O	Cr
Calculated C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> HCrO <sub>3</sub> Cl	32.39%	4.23%	10.77%	31.88%	20.73%
Found C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> HCrO <sub>3</sub> Cl	32.49%	4.29%	10.83%	31.53%	20.11%

### 3.2 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate의 농도변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응 고찰

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate와 알코올의 산화반응에서 최적의 농도비를 구하기 위하여, 벤질알코올 1.00×10<sup>-2</sup>mole에 대해 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate의 농도를 변화시키면서 DMF 용매 하에서 각각 반응시켜 GC로 분석 하였다. 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate 5.00×10<sup>-3</sup>mole일 때 벤질알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대 수율이 39%이었고, 1.00×10<sup>-2</sup>mole일 때 70%, 1.50×10<sup>-2</sup> mole일 때 82%, 2.00×10<sup>-2</sup>mole일 때 90%, 2.50 ×10<sup>-2</sup>mole일 때 90%를 각각 나타냈다. 이들 모두가 2시간 이후부터는 수율 값이 일정함을 보였다.

### 3.3 여러 가지 용매 하에서 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 고찰

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N'-디메틸포름아미드 등의 용매 하에서, 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용하여 벤질 알코올을 각각 산화반응 시키고, 생성된, 알데히드의 수율을 GC로 분석하여 Table 2에 나타내었다. 그리고 GC 크로마토그램에서 벤즈알데히드 표준물질과 벤질 알코올의 산화반응시 생성되는 벤즈알데히드를 비교하였다. 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate는 1,4-디옥산, 시클로헥센 등에는 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄 등에는 일부가 용해되었

고, N,N'-디메틸포름아미드 등에는 모두 용해되었다. 용매의 유전상수( $\epsilon$ ) 값(Table 2)이 증가할수록 수율이 증가함을 보였고, 시클로헥센<클로로포름<아세톤<N,N'-디메틸포름아미드 용매 순으로 높은 산화반응성을 보였다.

[Table 2] Summarized results of oxidation of benzyl alcohol using 4-(dimethyl amino)pyridinium chlorochromate in various solvents<sup>a)</sup>

Solvents	$\epsilon^b$ at 25°C	Yield of benzaldehyde (%) <sup>c)</sup>	reaction time
cyclohexene	2.22	30	1.2
1,4-dioxane	2.21	33	1.5
carbontetrachloride	2.24	55	1.5
chloroform	4.81	85	2.1
dichloromethane	8.93	87	2.1
acetone	20.70	88	1.6
N,N'-dimethylformamide	37.00	90	2.1

- a) Benzyl alcohol ( $1.00 \times 10^{-2}$  mole) and 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate ( $2.00 \times 10^{-2}$  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.

### 3.4 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정 고찰

DMF 용매 하에서 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용하여 치환된 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>)를, 산 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매를 첨가하여 온도변화(303K, 308K, 313K)에 따라 각각 반응시켜 속도상수를 구하였고, 치환 벤질 알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차 반응으로 진행시켰다. 이 속도상수( $k$ ) 값으로부터 열역학적 활성화 파라미터( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) 값과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값을 계산하였다.

[Table 3] Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> using 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate<sup>b)</sup> in the presence of acid [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>c)</sup>

Substituents	Rate constant $10^5 k (s^{-1})$		
	303K	308K	313K
$p$ -OCH <sub>3</sub>	5.82	7.08	9.17
$m$ -CH <sub>3</sub>	5.49	6.78	9.10
H	4.10	5.18	6.20
$m$ -OCH <sub>3</sub>	3.40	4.43	6.12
$m$ -Cl	2.19	3.01	4.53
$m$ -NO <sub>2</sub>	1.24	1.20	2.37

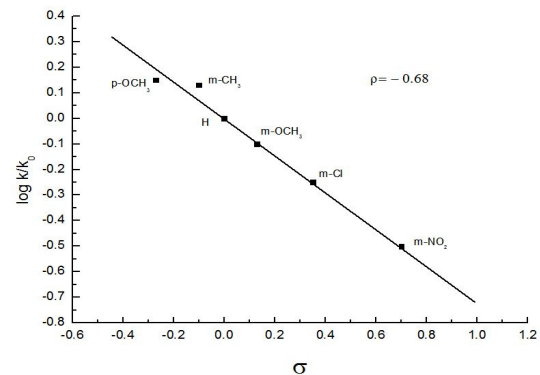
- a)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole.
- b)  $5.00 \times 10^{-3}$  mole.
- c)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole.

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정한 결과 Table 3에서 보면, 반응속도상수( $k$ ) 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환체 변화에 따른 치환기 효과는 전기음성도가 작은 치환기인 전자를 주는 치환기  $p$ -OCH<sub>3</sub>,  $m$ -CH<sub>3</sub>에서  $k$  값이 증가하였다.

Table 4에서  $\Delta H^\ddagger$ 가 양의 값을,  $\Delta S^\ddagger$ 가 비교적 큰 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 전이상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 예상된다. 그리고  $\Delta G^\ddagger$ 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로를 예측 할 수 있었다.

[Table 4] Activation parameters for the oxidation of substituted benzyl alcohols in Table 3, 303K

Substituents	$\Delta H^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol <sup>-1</sup> )
$p$ -OCH <sub>3</sub>	34.2	-110	70.8
$m$ -CH <sub>3</sub>	37.1	-108	69.7
H	27.5	-133	69.6
$m$ -OCH <sub>3</sub>	41.7	-93	72.3
$m$ -Cl	47.8	-79	73.8
$m$ -NO <sub>2</sub>	48.4	-77	74.7



- a)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole.
- b)  $5.00 \times 10^{-3}$  mole.
- c)  $5.00 \times 10^{-2}$  mole.

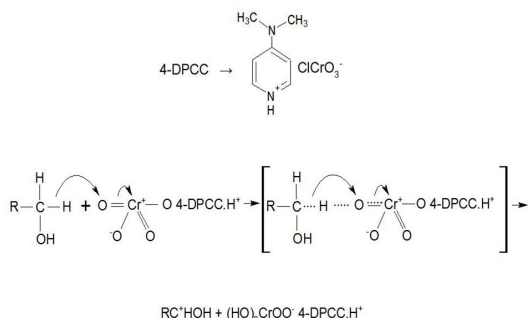
[Fig. 4] The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols<sup>a)</sup> by 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate<sup>b)</sup> in the presence of acid [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>c)</sup> at 303K

속도 자료를 이용한 Hammett 도시로부터 구한 반응상수 ( $\rho$ ) 값을 고찰해 보면, Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값은 -0.68로 나타났다. 결과적으로 음의 값의 Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값으로 보아 본 실험에서의 반응은 전이상태에서 반응중심의 하전이 반응물에

크게 감소되거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상된다.

그리고 보고된 문헌에서 Mahanti등[3-4]이 제시한 Fig. 1에서 두 메카니즘 중 Scheme II와 같은 E2 제거반응 메카니즘 보다는 Scheme I의 반응메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 그러므로 Fig. 5에서 나타낸 것과 같이 첫 번째 단계인 RC<sup>+</sup>HOH가 형성되는 단계의 전이상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조의 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 또한 전이상태 구조는 극성이 큰 용매 계에서 높은 산화반응성을 나타낸 현상을 잘 설명해 준다고 할 수 있다. 그리고 반응중심에 큰 하전을 가지는 전이상태 구조는 극성이 큰 용매 계에서 용매화에 의한 전이상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화에너지가 감소되므로 더 높은 산화반응성을 보이는 것으로 예상된다.

이상과 같은 고찰로부터 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 알코올의 산화반응 메카니즘은 Fig. 5와 같이 RC<sup>+</sup>HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응 속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.



[Fig. 5] Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate

#### 4. 결론

4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 합성하여 구조를 확인하였고, 4-(dimethylamino) pyridinium chlorochromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였고, 여러 가지 용매 하에서 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사하였다.

또한 산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 4-(dimethylamino)pyridinium chlorochromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 실험을 하였다. 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 4-(Dimethylamino)pyridinium chlorochromate와 벤질 알코올의 반응에서 최적의 농도비는 2:1일 때 가장 좋은 수율 90%를 얻었고, 반응 시간은 2시간에서 종결됨을 알 수 있었다.
- 2) 여러 가지 용매 하에서 벤질 알코올의 산화반응을 측정한 결과 유전상수( $\epsilon$ ) 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센<클로로포름<아세톤<N,N-디메틸포름아미드 용매 하에서 높은 산화반응성을 보였다.
- 3) 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정한 결과  $\Delta H^\ddagger$ 가 양의 값을,  $\Delta S^\ddagger$ 가 음의 값을, Hammett 반응상수( $\rho$ ) 값은 -0.68로 나타났다.

#### 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.61.1767>
- [2] J. F. Kuo, "Chromium(VI) Complexation with Triisooctylamine in Organic Solvents", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64**, 10, pp. 3059-3062, 1991. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.64.3059>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jo00310a015>
- [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 Kinetics Study", *J. Org. Chem.*, **61**, 25, pp. 8875-8877, 1996. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jo961079m>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.3987/R-1984-09-2029>
- [8] M. R. Pressprich, R. D. Willett, H. B. Davis, "Preparation and Crystal Structure of Dipyrizinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form Cr<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub><sup>2-</sup>", *Inorg. Chem.*, **27**, 2, pp. 260-264, 1988. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic00275a009>



- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp961678x>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.67.2320>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jo00070a031>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2008.52.1.023>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.11.3279>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.67.2320>
- [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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jo00070a031>

**김 영 식(Young-Sik Kim) [정회원]**



- 1989년 2월 : 충북대학교 대학원 화학공학과(공학박사)
- 1996년 8월 ~ 1997년 8월 : 영국 Strathclyde Univ. 방문교수
- 2010년 2월 ~ 2011년 2월 : 미국 Eastern Michigan Univ. 방문교수
- 1982년 2월 ~ 현재 : 강원대학교 화학공학과 교수

<관심분야>  
레올로지, 분리정제, 정밀화학

**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 ~ 현재 : 강원대학교 삼척캠퍼스 강사

<관심분야>  
반응속도론, 정밀화학

**김 영 준(Young Jun Kim) [정회원]**



- 1979년 2월 : 인하대학교 대학원 고분자공학과 (공학석사)
- 1993년 2월 : 충북대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1982년 3월 ~ 1995년 2월 : 대전대학교 공업화학학과 교수
- 1995년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화장품과학과 교수

<관심분야>  
고분자합성, 화장품소재