

6-Methylquinolinium Dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도

김영식^{1*}, 박영조¹
¹강원대학교 화학공학과

Kinetics of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols using 6-Methylquinolinium Dichromate

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

¹Department of Chemical Engineering, Kangwon National University

요약 H₂O 용매 하에서 6-methylquinoline 과 chromium trioxide의 반응을 통하여 6-methylquinolinium dichromate [(C₁₀H₉NH)₂Cr₂O₇]를 합성하여, 적외선분광광도법(IR), 유도결합 플라즈마(ICP) 등으로 구조를 확인하였다. 여러 가지 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올의 산화반응을 측정하여 유전상수(ϵ) 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N-디메틸포름아미드 용매 하에서 높은 산화반응성을 보였다. 산 촉매(H₂SO₄)를 이용한 DMF 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate는 벤질 알코올과 그의 유도체들(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)을 효과적으로 산화시켰다. 그리고 전자받개 그룹들은 반응속도가 감소한 반면에 전자주개 치환체들은 반응속도를 증가시켰다. 또한 Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.67(303K) 이었다. 그러므로 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도결정단계에서 수소화 전이가 일어나는 메카니즘임을 알 수 있었다.

Abstract 6-Methylquinolinium dichromate[(C₁₀H₉NH)₂Cr₂O₇] was synthesized by the reaction of 6-methylquinoline with chromium trioxide in H₂O, and characterized by IR, ICP. The oxidation of benzyl alcohol using 6-methylquinolinium 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(H₂SO₄ solution), 6-methylquinolinium dichromate oxidized benzyl alcohol and its derivatives(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂) smoothly in DMF. Electron-donating substituents accelerated the reaction, whereas electron acceptor groups retarded the reaction. The Hammett reaction constant(ρ) was -0.67(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(ρ), Hydride ion transfer, Rate-determining step

1. 서론

Cr(VI)-계열의 시약이 알코올류의 산화제로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 이 시약은 일차 알코올의 산화제로 사용했을 경우에 생성되는 알데히드가 더욱 산화되어 카르복시산이 되므로 유기합성 과정에서 순수한 알데히드를 얻기가 힘들다. 그리고 Cr(VI)-계열의 시약은

유기용매에 불용성이어서 용매의 선택에 제한점이 있고, 산화반응 과정에서 크롬산의 에스테르화 반응이 쉽게 분해되어 메카니즘이 분명치가 않다. 다른 한편으로는 한 분자 내에 여러 가지 hydroxy group 이 존재할 때, 특정 hydroxy group만을 선택적으로 산화시키는 산화제에 대해서도 연구가 이루어지고 있다. 그러므로 유기 용매에 잘 용해되고, 유기합성 과정에서 한 분자 내에 여러 가지

*교신저자 : 김영식(jameskim@kangwon.ac.kr)

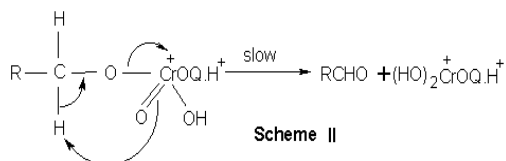
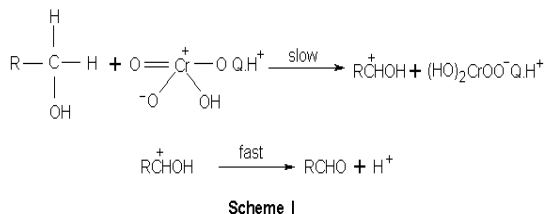
접수일 11년 09월 14일

수정일 (1차 11년 11월 22일, 2차 11년 12월 12일)

재제확정일 11년 12월 13일

hydroxy group(benzylic, allylic, primary, secondary)이 존재하고 있을 때, 특정 hydroxy group만을 선택적으로 carbonyl compound로 전환시키는 산화제와 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다.

Mill은 chromic acid를 이용하여 benzaldehyde가 카르복시산으로 산화될때의 속도를 연구하였고, Banerji등은 pyridinium chlorochromate (Corey's reagent)에 의한 Glycollic, Lactic 및 α -Hydro-xybutyric acid등의 산화에 대한 속도를 연구하였고, Banerji등은 과염소산 존재하에서 아세트산-물 혼합용매에서 ethyl chlorocarbamate를 이용하여 벤질 알코올류의 산화에 대한 반응속도론적 연구를 보고하였다[1-2]. Mahanti등은 quinolinium dichromate을 이용하여 벤질 알코올류를 산화반응시켜 예상되는 두 가지 반응경로의 메카니즘(Scheme I, II)을 제시하였다[3-6].



본 실험에서는 Cr(VI)계열의 6-methyl quinolinium dichromate[(C₁₀H₉NH)₂Cr₂O₇]를 합성하여 적외선분광광도법(IR), 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 또한 6-methylquinolinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였고, 여러 가지 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응성을 조사하였다. 그리고 산 촉매(H₂SO₄) 존재 하에서 온도변화에 따른 6-methylquinolinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올과 그의 유도체들(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂)의 산화반응 속도 실험을 통하여 열역학적 성질(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값 등에서 산화반응 과정의 메카니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 분석기기

실험에 사용한 6-methylquinoline 염산, 삼산화크롬, 치환 벤질 알코올류(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂), 알데히드류, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등은 Aldrich Chem. Co. 의 HPLC grade 제품을 사용하였다. Cr 정량은 ICP-IRIS(Thermo Jarrell Ash, USA)을 사용하였고, C, H, N, O 함량은 Elemental analysis (Vario EL: Germany), FT-IR 측정 은 ATI-Mattson: Flow rate: N₂를 (7mL/min)Research Series로 측정하였다. 흡광도 측정은 UV-Visible spectrophotometer(Hewlett Packard UV-8452A)로 absorption band(λ_{max}) 455nm에서 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 사용하여 측정하였다.

2.2 6-methylquinolinium dichromate

[(C₁₀H₉NH)₂Cr₂O₇] 합성

H₂O 용매 하에서 chromium trioxide 5.00×10⁻² mole를 녹인 다음 ice bath에서 5°C 이하로 유지하면서 6-methylquinoline 5.00×10⁻²mole 을 서서히 가하면서 교반시켜, 생성된 결정을 물에서 재결정한 후, 데시케이터에서 충분히 건조시켜 황색고체(69%)를 얻었다[7-8].
m.p. : 159-161 °C

2.3 6-methylquinolinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화 반응

6-methylquinolinium dichromate 5.00×10⁻³mole, 1.00×10⁻²mole, 1.50×10⁻²mole, 2.00×10⁻² mole, 2.50×10⁻²mole 각각을 벤질 알코올 1.00×10⁻²mole과 실온에서 DMF 용매 5mL에 반응시켰다. 최대수율치가 일정함을 보일 때까지를 반응종료 시간으로 하여 GC로 분석하고 알데히드 표준물질과 비교하여 수율을 구하였다[9-12, 14].

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 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

6-methylquinolinium dichromate 2.00×10⁻²mole과 벤질 알코올 1.00×10⁻²mole을 취하여 실온에서 시클로헥센,

1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸 포름아미드 등의 용매 5mL에 각각 반응시켰다. 최대 수율치가 일정함을 보일 때까지 반응중료 시간으로 하여 GC로 분석하고 알데히드 표준 물질과 비교하여 수율을 구하였다.[9-12,14].

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 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응속도 측정

산 촉매 존재 하에서 치환 벤질 알코올류의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차 반응으로 진행 시켰다. 먼저 6-methyl-quinolinium dichromate 5.00×10⁻³mole이 함유된 DMF 용매 5mL하에서 온도변화(303K, 308K, 313K)에 따라 치환 벤질 알코올류(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂) 각각을 5.00×10⁻²mole 첨가한 후, 용액 전체에 산 촉매(H₂SO₄) 농도가 5.00×10⁻²mole 되게 신속하게 가한다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 측정하였다. 흡광도 값은 최대흡수 파장(λ_{max} 455nm)에서 산화제가 환원되는 부분을 택하였다. 그리고 속도상수(k) 값은 시간에 따른 log[6-methylquinolinium dichromate]를 도시하여 구하였다. 이 속도상수 값으로부터 열역학적 활성화 파라미터(ΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡])와 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다. [9-13, 15-16].

2.6 활성화 파라미터 계산

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

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

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

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)과 식(5)에서 ΔH[‡]와 ΔS[‡]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 Hammett에 의하여 제시 되었다[17-21]. 제시된 Hammett 방정식을 적용하여 볼 때, 어떠한 치환기에 대해서나 log k_X/k_H 값이 치환기 상수(σ_X)로 정의되며, 여기서 k_X는 벤질알코올의 치환체에 대한 속도상수이며, k_H는 벤질알코올에 대한 속도상수이다. 따라서 Hammett 반응상수(ρ)를 식 (7)와 식 (8)같이 정의할 수 있다.

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

$$\log k_X/k_H = \rho \cdot \sigma_X \quad (8)$$

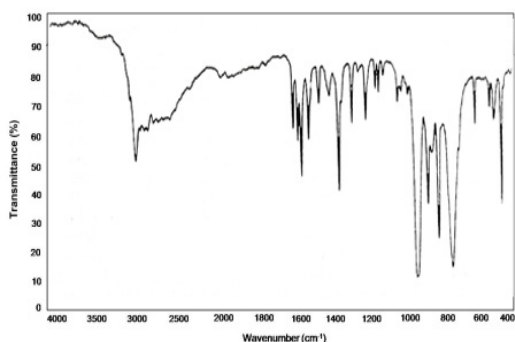
3. 결과 및 고찰

3.1 2,4'-Bipyridinium dichromate

[(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇] 합성에 대한 고찰

6-methylquinolinium dichromate[(C₁₀H₉NH)₂Cr₂O₇]의 적외선 스펙트럼(Fig. 1)을 고찰해보면, ν_{asym}(Cr-O)은 960cm⁻¹, 940cm⁻¹부근에서, ν_{sym}(Cr-O)은 880 cm⁻¹부근에

서, $\nu(\text{Cr-O-Cr})$ 은 760cm^{-1} , 750cm^{-1} 부근에서 흡수 peak 나타났으며, $\nu(\text{N-H})$ 은 3450cm^{-1} 부근에서, $\nu(\text{C-H})$ 은 3050cm^{-1} 부근에서 흡수 peak 가 나타났으며, $\nu(\text{C=C})$ 은 1650cm^{-1} , $\nu(\text{N-H})$ band 는 1540cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ band는 1400cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 은 1200cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타났다 [7-8]. (Table 1, 2)



[그림 1] 6-메틸퀴놀리늄디크로메이트의 적외선 스펙트럼 (IR)[(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]

[Fig. 1] IR spectrum of 6-methylquinolinium dichromate [(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇]

[표 1] 6-메틸퀴놀리늄디크로메이트의 원소분석

[Table 1] Element analysis of 6-methylquinolinium dichromate

Compound	Element				
	C (47.63) %	H (3.99) %	N (5.55) %	O (21.73) %	Cr (21.10) %
(C ₁₀ H ₈ N ₂ H) ₂ Cr ₂ O ₇	47.28	3.94	5.48	22.4	20.90

[표 2] 6-메틸퀴놀리늄디크로메이트의 적외선 스펙트럼 (IR),

[Table 2] IR spectrum of 6-methylquinolinium dichromate

Compound	Wavenumber (cm ⁻¹)				
	$\nu_{\text{asym.}}$ (Cr-O)	$\nu_{\text{sym.}}$ (Cr-O)	ν (Cr-O-Cr)	ν (N-H)	ν (C-H)
(C ₁₀ H ₈ N ₂ H) ₂ Cr ₂ O ₇	960,940	880	760,750	3450	3050

3.2 6-methylquinolinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화반응

산화반응에서 시간에 따른 산화제(6-methylquinolinium dichromate)와 벤질 알코올의 최적의 농도비를 구하기 위하여, 벤질 알코올 1.00×10^{-2} mole에 대해 6-methylquinolinium

dichromate의 양을 변화시키면서 DMF 용매 하에서 각각 반응시켜 산화반응을 측정된 결과, 6-methylquinolinium dichromate 5.00×10^{-3} mole일 때 벤질 알코올에 대응하는 벤즈알데히드의 최대 수율이 41%였고, 1.00×10^{-2} mole일 때 71%, 1.50×10^{-2} mole일 때 83%, 2.00×10^{-2} mole일 때 93%, 2.50×10^{-2} mole일 때 93%를 각각 나타냈다. 이들 모두가 2시간 이후부터는 수율 값이 일정함을 보였다. 실험 결과 산화제(6-methylquinolinium dichromate)와 벤질 알코올의 농도비는 2 : 1 일 때 가장 좋은 수율을 얻었고, 산화반응 시간은 대부분 2시간이면 종결됨을 알 수 있었다.

3.3 여러 가지 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 벤질 알코올의 산화반응

시클로헥센, 1,4-디옥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드, 등의 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate를 이용하여 벤질 알코올을 각각 산화반응 시켜, 알데히드의 수율을 GC로 분석하였다. 6-methylquinolinium dichromate의 용해도 실험에서 1,4-디옥산, 시클로헥센 등은 용해되지 않았고, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄은 일부가 용해되었고, N,N-디메틸포름아미드 등은 모두 용해되었다. 또한, 각 용매들의 쌍극자 모멘트(μ) 및 전이 에너지(E) 값들이 증가 할수록 수율이 증가함을 보였다. Table 3에서 보듯이 유전상수(ϵ) 값이 큰 용매 순서인 시클로헥센 < 클로로포름 < 아세톤 < N,N-디메틸포름아미드 용매 하에서 높은 산화반응성을 보였다.

[표 3] 여러 가지 용매 하에서 6-메틸퀴놀리늄 디크로메이트를 이용한 벤질 알코올의 산화반응 결과 요약

[Table 3] Summarized results of oxidation of benzyl alcohol using 6-methylquinolinium dichromate in various solvents^{a)}

Solvents	bp (°C) ^{b)}	ϵ^c at 25°C	Yield of benzaldehyde (%) ^{d)}	h
cyclohexene	82.5	2.22	31	1.5
1,4-dioxane	101.3	2.21	33	1.9
carbontetrachloride	76.8	2.24	54	1.5
chloroform	61.2	4.81	82	2.0
dichloromethane	39.8	8.93	84	2.2
acetone	56.3	20.70	88	1.5
N,N'-dimethylformamide	152.3	37.00	93	2.0

- a) Benzyl alcohol (1.00×10^{-2} mole) and 6-methyl-quinolinium 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.

3.4 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화 반응 속도 측정

DMF 용매 하에서 6-methylquinolinium dichromate를 이용하여 치환 벤질 알코올류를 온도변화(303K, 308K, 313K)에 따라 산(H_2SO_4) 촉매를 첨가하여 각각 반응시켜 속도상수(k)를 구하였다. 이 속도상수(k) 값으로부터 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 값과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

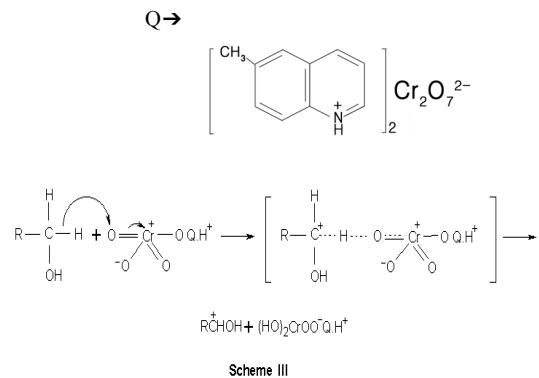
6-methylquinolinium dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도를 측정한 결과 Table 4에서 보면 반응속도상수(k) 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환체 변화에 따른 치환기 효과는 전기음성도가 작은 치환기인 전자를 주는 치환기 p-OCH₃, m-CH₃ 에서 반응속도상수 값이 증가하였다. Table 5에서 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 비교적 큰 음의 값을 나타낸 것으로 보아, 산화반응 과정에서 전자를 주는 치환기가 있을 경우, 반응물보다 전이상태인 활성화 착물에서 더 안정화됨을 예상된다. 그리고 ΔG^\ddagger 가 일정한 양의 값을 나타낸 것으로 보아, 모든 반응에 산화반응 과정의 메카니즘이 같은 경로를 예측 할 수 있었다.

속도 자료를 이용한 Hammett 도시로부터 구한 반응상수(ρ) 값을 고찰해 보면, Table 5에서 나타낸 바와 같이 Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.67로 나타났다. 음의 Hammett 반응상수(ρ) 값으로 보아 본 실험에서의 반응은 전이상태에서 반응중심의 하전이 반응물에 크게 감소되거나 또는 양하전을 가질 것으로 예상된다.

보고된 문헌에서 Mahanti등[3-4]이 제시한 두 메카니즘 중 Scheme II와 같은 E2 제거반응 메카니즘 보다는 Scheme I의 반응 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 그러므로 Scheme I에서 첫 번째 단계인 RC^+HOH 가 형성되는 단계의 전이 상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조는, 본 실험에서 Scheme III와 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 그리고 반응중심에 큰 하전을 가지는 전이 상태 구조는 극성이 큰 용매계에서 용매화에 의한 전이 상태 구조의 안정화 효과에 의해서 활성화 에너지가 감소되므로 더 높은 산화반응성을

예상할 수 있다.

이상과 같은 고찰로부터 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 알코올의 산화반응 메카니즘은 Scheme III와 같이 RC^+HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.



[표 4] 산(H_2SO_4) 촉매 존재 하에서 6-메틸퀴놀린디크로메이트를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 상수

[Table 4] Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} using 6-methylquinolinium dichromate^{b)} in the presence of acid(H_2SO_4)^{c)}

Substituents	Rate constant $10^5 k (s^{-1})$		
	303K	308K	313K
p-OCH ₃	5.79	7.10	9.28
m-CH ₃	5.53	6.82	9.09
H	4.09	5.21	6.08
m-OCH ₃	3.39	4.39	6.02
m-Cl	2.24	3.00	4.28
m-NO ₂	1.27	1.81	2.48

a) 5.00×10^{-2} mole. b) 5.00×10^{-3} mole. c) 5.00×10^{-2} mole.

[표 5] 표 5의 치환 벤질 알코올류의 산화 활성화 파라미터
[Table 5] 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-OCH ₃	33.6	-109	69.1
m-CH ₃	36.9	-103	70.3
H	28.8	-129	70.9
m-OCH ₃	40.8	-98	71.5
m-Cl	46.9	-82	72.2
m-NO ₂	47.8	-81	73.4

4. 결론

6-methylquinolinium dichromate를 합성하여 구조를 확인하였다. 또한 6-methylquinolinium dichromate의 농도 변화에 따른 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사 하였고, 여러 가지 용매 하에서 벤질 알코올의 산화 반응성을 조사 하였다. 그리고 산 촉매 존재 하에서 온도변화에 따른 6-methylquinolinium dichromate를 이용한 치환 벤질 알코올류의 산화반응 속도 측정 실험을 하였다.

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 6-methylquinolinium dichromate와 벤질 알코올의 반응에서 최적의 농도비는 2:1일 때 가장 좋은 수율(93%)을 얻었고, 반응 시간은 2시간에서 종결됨을 알 수 있었다.
- 2) 여러 가지 용매 하에서 벤질 알코올의 산화반응을 측정한 결과 유전상수(ϵ) 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 ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을, Hammett반응상수(ρ) 값은 -0.67로 나타났다.

References

- [1] K. K. Banerji, "Kinetic Study of the Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols by Ethyl Chlorochromate", *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 Dipyrzinium 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. Tayebee, "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,
- [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.

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 ~ 현재 : 한국가스안전공사 비상임이사
- 1982년 02월 ~ 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