

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2022.8.6.927>

JCCT 2022-11-115

(C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇를 이용한 알코올들의 산화반응과 반응속도에 관한 연구

A Study for Kinetics and Oxidation Reaction of Alcohols using (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇

박영조*, 김수종**

Young-Cho Park*, Soo-Jong Kim**

요약 한 분자 내에 여러 가지 히드록시기이 존재 할 때, 특정 히드록시기만을 선택적으로 산화시키는 산화제는, 알코올을 포함한 유기화학 합성과정에서, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올, 이차알코올들이 있을 때, 특정 알코올만을 선택적으로 산화시키는 산화제로 사용할 수 있다. 우리는 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇을 합성하여, 적외선(FT-IR)과 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 유기용매들에서, (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇을 이용하여 벤질알코올의 산화반응을 측정한 결과, 유기용매의 유전상수 값이 커짐에 따라 반응성이 증가했다. DMF, acetone 용매에서 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇을 이용하여 알코올들의 산화반응을 측정한 결과, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올들을 알데히드나 케톤(65%~95%)으로 전환시키는 효율적인 산화제였다. DMF, acetone 용매에서 (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇을 이용하여 알코올 혼합물들의 산화반응성을 측정한 결과, 이차알코올들이 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올들을 선택적으로 산화(15%~95%) 시켰다. H₂SO₄ 촉매를 첨가 후, DMF 용매에서, (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇은 벤질알코올과 그의 유도체들을 효과적으로 산화시켰다. Hammett 반응상수(ρ) 값은 -0.69(308K) 이었다. 본 실험에서 알코올의 산화반응 과정은 속도 결정단계에서 수소화 전이가 일어났다.

주요어 : (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇, 벤질알코올, Hammett 반응상수(ρ), 속도결정단계, 수소화 전이

Abstract We synthesized (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇, The structure of the product was characterized with FT-IR(infrared) and elemental analysis. The oxidation of benzyl alcohol by (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ in organic solvents showed that the reactivity increased with the increase of the dielectric constant. The oxidation of alcohols was examined by (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ in DMF, acetone. As a result, (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ was found as efficient oxidizing agent that converted benzyl alcohol, allyl alcohol, primary alcohol and secondary alcohols to the corresponding aldehydes or ketones(65%~95%). The selective oxidation of alcohols was also examined by (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ in DMF, acetone. (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ was selective oxidizing agent(15%~95%) of benzyl alcohol, allyl alcohol and primary alcohol in the presence of secondary ones. In the presence of DMF solvent with acidic catalyst such as H₂SO₄. (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇ oxidized benzyl alcohol(H) and its derivatives. The Hammett reaction constant(ρ) was -0.69(308K). The observed experimental data were used to rationalize the hydride ion transfer in the rate determining step.

Key words : (C₁₀H₈N₂H)₂Cr₂O₇, Benzyl Alcohol, Hammett Reaction Constant(ρ), Rate Determining Step, Hydride Ion Transfer

*정회원, 강원대학교 교양학부 강사 (제1저자, 교신저자)
**정회원, 한라대학교 신소재화학공학과 교수 (참여저자)
접수일: 2022년 10월 31일, 수정완료일: 2022년 11월 6일
게재확정일: 2022년 11월 9일

Received: October 31, 2022 / Revised: November 6, 2022
Accepted: November 9, 2022

*Corresponding Author: youngjop@hanmail.net
Dept. of Advanced Materials & Chemical Engineering, Halla University

I. 서 론

알코올의 반응은 히드록기에 따라서 다른 생성물을 얻을 수 있다. 일차알코올은 알데히드, 이차알코올은 케톤, 삼차알코올은 결합이 끊어져서 분해되기 쉽다.

초반기에는 알코올 산화제의 용도로만 이용되었으나 유기용매에 불용성이어서 용매의 선택에 제한점이 있고, 반응이 쉽게 분해되어 정확한 메카니즘이 분명치가 않다. 그러므로 여러 가지 유기용매들에서 일차알코올을 알데히드까지만 산화시키는 산화제, 알코올들의 혼합물에서 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올들의 선택적으로 산화시키는 산화제, 그에 따르는 메카니즘 규명이 필요하게 되었다.

크롬(VI) 착물을 이용한 알코올의 산화제에서 보고된 연구를 보면, 알코올의 산화제들[pyrazin-ium-N-oxide chlorochromate, tripyridinium hydr-ochloride chlorochromate, naphthyridinium dichromate, pyridinium chlorochromate, bipyridinium chlorochromate] 등을 합성하였고[1,2], quinolin-ium dichromate를 합성하여 치환 벤질알코올들을 산화반응시켜 예상되는 반응경로의 메카니즘을 제시하였다[3-6].

본 연구에서는 알코올의 산화제와 메카니즘을 연구하기 위하여, 산화제인 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 합성하여 적외선과 원소분석 등으로 합성됨을 확인하고, 다음과 같은 실험을 하였다.

1. 용매의 물리적 특성에 따른 산화반응을 조사하기 위하여, 유기용매들(n-헥산, 1,4-디옥산, 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, 헥사데칸, 시클로헥센, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄, 아세토니트릴, N,N'-디메틸포름아미드)에서, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 벤질알코올의 산화반응을 각각 조사하다.

2. 알코올의 산화반응을 조사하기 위하여, DMF, acetone 용매에서, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올, 이차알코올들의 산화반응을 각각 조사하였다.

3. 알코올의 선택적 산화반응을 조사하기 위하여, DMF, acetone 용매에서, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 이차알코올들이 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올들의 선택적 산화반응을 각각 조사하였다.

4. DMF 용매에서, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 벤질알코올 및 치환 벤질알코올들의 산화반응에

대한 속도상수(k) 값들을 구하고 이로부터 열역학적 활성화 파라미터(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)값과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하여 산화반응 과정의 메카니즘을 조사하였다.

II. 실험

2.1. 실험에 사용된 시약 및 분석기기

$C_{10}H_8N_2$, H_2SO_4 , CrO_3 , 벤질알코올, 신나밀알코올, 테실알코올, 1-도데카놀, 펜에틸알코올, 4-데칸올, 2-옥탄올, 2-헵탄올, 시클로헥실 메탄올, n-헥산, 1,4-디옥산, 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, 헥사데칸, 시클로헥센, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄, 아세토니트릴, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), 알데히드들 및 케톤들은 Aldrich Chem. Co와 Fluka Chem. Co.의 HPLC grade 제품을 사용하였다. 녹는점 측정은 Melting point (Electrothermal 1A 8103) 측정기기를 사용하여 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. Cr 정량은 Inductively Coupled Plasma(ICP-IRIS: Thermo Jarrell Ash. U.S.A.)로 분석하였으며, C,H,N,O 함량은 Elemental Analysis(Vario EL: Germany Elemental Analysen system)로 분석하였다. 착물의 원자단을 확인하기 위하여 FT-IR(ATI-Mattson: Research Series)을 사용하여 KBr Disk법으로 측정하였다. Gas Chromatography(Varian 3400) 분석은 capillary column: DB-5(30m×0.253mm), DB-WAX(30m×0.253mm), DB-1(30m×0.253mm) 등을 사용하였으며, carrier gas로는 N_2 를 사용하였고, 알코올과 알데히드가 boiling point를 기준으로 하여 모든 조건을 맞춘 후, 생성물의 표준물과 비교하여 수율을 구하였다.

2.2. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 합성

$C_{10}H_8N_2$ (0.05 mole)을 H_2O 10 mL 수용액 용매에 온도를 $0^\circ C$ 정도로 유지하면서 녹인 후, CrO_3 (0.05 mole)을 H_2O 2 mL 수용액 용매에 온도를 $0^\circ C$ 정도로 유지하면서 녹인 다음, $5^\circ C$ 이하로 유지하면서 CrO_3 (0.05 mole)을 $C_{10}H_8N_2$ (0.05 mole)을 H_2O 10 mL 수용액 용매에 서서히 가하여 물에서 재결정하여 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 인 오렌지색(63%)를 얻었다. m.p. $151-154^\circ C$ [1,2].

2.3. 유기용매들의 물리적 특성에 따른 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ Cr_2O_7 에 의한 벤질알코올의 산화 반응

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 20 mmole과 벤질알코올 10 mmole을 실온에서 각각 유기용매들(n-헥산, 1,4-디옥산, 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, 헥사데칸, 시클로헥센, 사염화 탄소, 클로로포름, 아세톤, 아세토니트릴, 디클로로메탄, DMF) 5 mL에서 반응시켰다[7-11]. 산화반응에서 생성된 알데히드와 케톤은 수율은 GC로 구하였다. GC 크로마토그램에서 알코올, 알데히드 및 케톤류의 표준물질과 산화반응 과정에서 생성되는 알데히드와 케톤의 면적을 비교하였다.

2.4. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올들의 산화반응

용매(DMF, acetone) 5mL 각각에 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 2.00×10^{-2} mole과 알코올들(벤질알코올, 신나밀알코올, 데실알코올, 1-도데카놀, 펜에틸알코올, 4-데칸올, 2-옥탄올, 2-헥탄올, 시클로헥실 메탄올)과 각각 1.00×10^{-2} mole을 실온에서 반응시켰다[12-14]. 산화반응 과정에서 알데히드, 케톤의 수율은 GC로 구하였다. GC 크로마토그램에서 알코올, 알데히드 및 케톤류의 표준물질과 산화반응과정에서 생성되는 알데히드와 케톤의 면적을 비교하였다.

2.5. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 이차알코올들이 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올들의 선택적 산화반응

용매(DMF, acetone) 5mL 각각에 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 2.00×10^{-2} mole과 알코올 혼합물들[(4-데칸올 + 벤질알코올), (펜에틸알코올 + 벤질알코올), (4-데칸올 + 신나밀알코올), (2-헥탄올 + 시클로헥실메탄올), (펜에틸알코올 + 1-도데카놀)]과 각각 1.00×10^{-2} mole을 실온에서 반응시켰다[12-14]. 산화반응에서 생성된 알데히드와 케톤은 수율은 GC로 구하였다. GC 크로마토그램에서 알코올, 알데히드 및 케톤류의 표준물질과 산화반응과정에서 생성되는 알데히드와 케톤의 면적을 비교하였다.

2.6. 산 촉매 존재에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질알코올 및 치환 벤질알코올들의 온도변화에 따른 산화반응속도 측정

반응속도를 측정하기 위하여 반응은 산촉매 존재에서 벤질알코올 및 치환벤질알코올들의 농도를 산화제의 농도에 비하여 과량으로 취하여 유사일차반응으로 진행시켰다. 먼저 산화제 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 0.005 M이 함유된 DMF 용매에 온도변화(303K, 308 K, 313K)에 따라 벤질알코올 및 치환벤질알코올들(p-OCH₃, m-CH₃, H, m-OCH₃, m-Cl, m-NO₂) 0.005 M과 산촉매(H₂SO₄) 0.05 M을 각각 신속하게 가한 다음, 시간에 따라 감소하는 흡광도 변화를 최대흡수 파장(λ_{max} 455 nm)에서 측정하여 속도상수(k) 값을 구하였다[3-6]. 또한 이 속도상수 값으로부터 열역학적 파라미터들(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)과 Hammett 반응상수(ρ) 값을 계산하였다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 합성 고찰

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 합성에 대한 IR 스펙트럼은 그림 1에 보인 바와 같이, $950cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v_{asym}-(Cr-O)$, $870cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v_{sym}-(Cr-O)$, $760cm^{-1}$, $750cm^{-1}$ 흡수피이크는 $vCr-O-Cr$, $3460cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v(N-H)$, $3060cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v(C-H)$, $1660cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v(C=C)$, $1540cm^{-1}$ 흡수 피이크는 $v(N-H)$, $1410cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v(C-H)$, $1210cm^{-1}$ 흡수피이크는 $v(C-N)$ 에 나타났다.(표 1. 원소분석)[1,2].

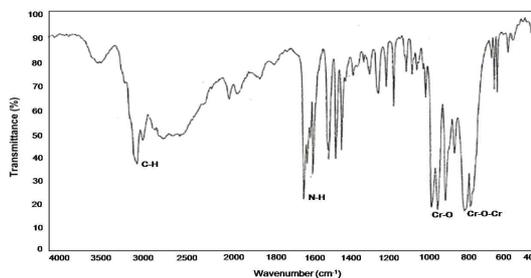


그림 1. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 적외선스펙트럼(IR)
 Figure 1. IR spectrum of $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$

표 1. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 의 원소분석
 Table 1. Elemental analysis of $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$

Calculated	Elemental				
	C	H	N	O	Cr 19.60%
Found	45.40%	3.35%	10.70%	21.05%	19.62%

3.2. 용매들의 물리적 특성에 따른 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 벤질알코올의 산화반응 고찰

표 2.에 보인 바와 같이, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 산화반응성이 낮은 용매인, n-헥산, 1,4-디옥산, 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, 헥사데칸, 시클로헥센 등은 산화제와의 용해도 실험에서 거의 반응을 보이지 않았다.

표 2. 여러 가지 용매하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질알코올의 산화반응 결과 요약

Table 2. Summarized results of oxidation of benzyl alcohol using $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ in various solvents^{a)}

Solvents ^{a)}	ϵ^b at 25 °C	$\mu \cdot 1030$ (Cm) ^{c)}	ET (30) ^{d)} kcal/mole	Yield of benz aldehyde (%) ^{e)}	Time (h)
n-hexane	1.88	0.00	30.9	trace	3.0
1,4-dioxane	2.21	1.50	36.0	30	3.0
benzene	2.28	0.00	34.5	trace	2.5
toluene	2.38	1.43	33.9	20	2.0
o-xylene	2.57	0.62	33.2	25	2.0
hexadecane	2.10	1.71	34.1	23	2.0
cyclohexene	2.22	0.55	31.2	30	2.5
carbon tetrachloride	2.24	0.00	32.5	50	3.0
chloroform	4.81	3.84	39.1	90	2.5
dichloro methane	8.93	5.17	41.1	90	2.5
acetone	20.7	9.54	42.2	95	2.0
DMF	37	12.9	43.8	95	2.0
acetonitrile	37.5	11.5	46.0	90	2.5

a) Benzyl alcohol(1.00×10^{-2} mole) and $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ (2.00×10^{-2} mole) were combined in organic solvents(5 mL) and the mixtures was stirred at room temperature. b) Dielectric constant. c) Dipole moment coulombmeter(Cm), measured in benzene, carbon tetrachloride, 1,4-dioxane or n-hexane at 20°C or 30°C. 1debye= 10^{-18} esu= 3.336 · 10^{-30} coulombmeter. d) Transition energy. e) Yields were calcuated on the basis of GC data.

산화반응성이 높은 용매인, 클로로포름, 아세톤, 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 등은 일부가 녹았고, 아세토니트릴, N,N'-디메틸포름아미드(DMF)는 모두 용해되었다. 또한 각 용매들의 물리적 특성인 유전상수(ϵ), 쌍극자 모멘트(μ) 및 전이 에너지(ET) 값들이 증가할수록 산화반응성 수율(benz-aldehyde)이 증가함을 보였다.

3.3. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올들의 산화반응 고찰

$(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 산화제로 사용하여, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올들을 카르보닐

화합물로 전환시키는 산화제로 작용하는가를 고찰해 표 3.에 보인 바와 같이, 사용된 알코올들은 대부분 1~3시간내에 산화반응이 종결됨을 알수 이었다.

표 3. 유기용매(DMF, 아세톤)하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질, 알릴, 일차 및 이차알코올의 산화반응

Table 3. Oxidation of benzyl, allyl, primary and secondary alcohols by $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ in organic solvents(DMF and acetone)^{a)}

Hydroxy compounds	Carbonyl compounds	Yield (%) ^b DMF	Yield (%) ^b Acetone
benzyl alcohol	benzaldehyde	95	95
cinnamyl alcohol	cinnamaldehyde	95	90
decyl alcohol	decyl aldehyde	90	95
1-dodecanol	1-dodecanal	80	85
phenethyl alcohol	acetophenone	85	75
4-decanol	4-decanone	90	90
2-octanol	2-octanone	70	65
2-heptanol	2-heptanone	65	65
cyclohexyl methanol	cyclohexane-carboxaldehyde	65	70

a) Alcohols(1.00×10^{-2} mole) and $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ (2.00×10^{-2} mole) were combined in organic solvents(DMF, acetone) and then the mixtures were stirred at room temperature. b) Yields were calculated on the basis of GC data.

DMF 용매에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 일차알코올들에서는 벤질알코올은 95%, 신나밀알코올은 95%, 테실알코올 90%, 1-도데카놀은 80%의 높은 수율로 알데히드로 산화시켰고, 시클로헥실 메탄올은 65%의 알데히드로 산화시켰다. 또한 이차알코올들에서는 4-데칸올은 90%로 높은 수율의 케톤으로 산화시켰다. 펜에틸알코올은 85%, 2-옥탄올은 70%, 2-헵탄올은 65%의 수율로 케톤으로 산화시켰다.

acetone 용매에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 일차알코올들에서는 벤질알코올은 95%, 신나밀알코올은 90%, 테실알코올 95%, 1-도데카놀은 85%의 높은 수율로 알데히드로 산화시켰고, 시클로헥실 메탄올은 70%의 알데히드로 산화시켰다. 또한 이차알코올들에서는 4-데칸올은 90%로 높은 수율의 케톤으로 산화시켰다. 펜에틸알코올은 75%, 2-옥탄올은 65%, 2-헵탄올은 65%의 수율로 케톤

으로 산화시켰다.

그러므로 산화제 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올들을 산화시키는 산화제임을 알 수 있었다.

3.4. $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 이차알코올들이 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차 알코올들의 선택적 산화반응 고찰

$(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 산화제로 사용하여, 이차알코올들의 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올들을 카르보닐 화합물로 전환시키는 선택적 산화제로 작용하는가를 고찰해 표 4.에 나타내었다. 사용된 알코올들은 대부분 1~3시간내에 산화반응이 종결됨을 알 수 있었다.

표 4. 유기용매(DMF, 아세톤)하에서 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질, 알릴, 일차 및 이차알코올의 선택적 산화반응

Table 4. Selective oxidation of benzyl, allyl, primary alcohols in the presence of secondary alcohols by $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ in organic solvents (DMF and acetone) ^{a)}

Mixtures of hydroxy compounds	Yields(%) ^{b)} (aldehyde / ketone), DMF(a)	Yields(%) ^{b)} (aldehyde / ketone), Acetone(a)
benzyl alcohol + 4-decanol	95 / 20	90 / 20
benzyl alcohol + phenethyl alcohol	95 / 25	90 / 20
cinnamyl alcohol + 4-decanol	95 / 30	95 / 25
cyclohexyl methanol + 2-heptanol	65 / 15	70 / 15
1-dodecanol + phenethyl alcohol	80 / 25	85 / 15

a) Alcohols(1.00×10^{-2} mole) and $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ (2.00×10^{-2} mole) were combined in organic solvents(DMF, acetone) and then the mixtures were stirred at room temperature.

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

DMF 용매에서 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 알코올의 혼합물들[4-데칸올(20%) + 벤질알코올(95%)], [펜에틸알코올(25%) + 벤질알코올(95%)], [4-데칸올(30%) + 신나밀알코올(95%)], [2-헵탄올(15%) + 시클로헥실 메탄올(65%)], [펜에틸알코올(25%) + 1-도데카놀(80%)] 등에서 각각의 선택성이 나타났다. acetone 용매에서 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 알코올의 혼합물들[4-데칸올(20%) + 벤질알코올(90%)], [펜에틸알코올(20%) + 벤질알코올

(90%)], [4-데칸올(25%) + 신나밀알코올(95%)], [2-헵탄올(15%) + 시클로헥실 메탄올(70%)], [펜에틸알코올(15%) + 1-도데카놀(85%)] 등에서 각각의 선택성이 나타났다. 그러므로 산화제 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 이차알코올들이 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올을 선택적 산화시키는 산화제임을 알 수 있었다.

3.5 산 촉매 존재에서 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 벤질알코올 및 치환 벤질알코올들의 온도변화에 따른 산화반응속도 측정 고찰

DMF 용매에서 $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용하여 벤질알코올 및 치환 벤질알코올들을 산 (H_2SO_4)촉매 존재에서 온도변화(303K, 308 K, 313K)에 따라 각각 반응시켜 속도상수(k)를 구하여 활성화 엔탈피, 활성화 엔트로피, 활성화 자유에너지 값들과 치환기 효과에 따른 Hammett 반응상수 값들을 계산하여 이에 따른 산화반응 메커니즘을 고찰하였다.

산화반응 속도를 측정한 결과 표 5.에 보인 바와 같이, k 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 치환기 효과는 전자를 주는 치환기 p-OCH₃, m-CH₃에서 k 값이 증가하였다.

표 5. $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 이용한 치환 벤질알코올류의 산화반응속도 상수

Table 5. Rate constants for the oxidation of substituted benzyl alcohols ^{a)} by $(C_{10}H_{18}N_2H)_2Cr_2O_7$ ^{b)} in the presence of acid [H_2SO_4] ^{c)}

Substituents	Rate constant $10^5 k (s^{-1})$		
	303K	308K	313K
p-OCH ₃	5.91	7.26	9.40
m-CH ₃	5.62	6.90	9.30
H	4.56	5.48	6.89
m-OCH ₃	3.33	4.65	6.27
m-Cl	2.20	3.15	4.63
m-NO ₂	1.19	1.25	2.41

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

표 6.에 보인 바와 같이, ΔH^\ddagger 가 양의 값을, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 얻었다.

표 6. 표 5의 치환 벤질알코올류의 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-OCH ₃	32.3	-111	71.2
m-CH ₃	35.7	-110	70.1
H	25.4	-131	71.5
m-OCH ₃	40.8	-95	73.6
m-Cl	48.6	-80	74.9
m-NO ₂	47.1	-76	75.4

그림 2에 보인 바와 같이, Hammett 도식으로 부터 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 시켜 주는 역할을 하였기 때문이다.

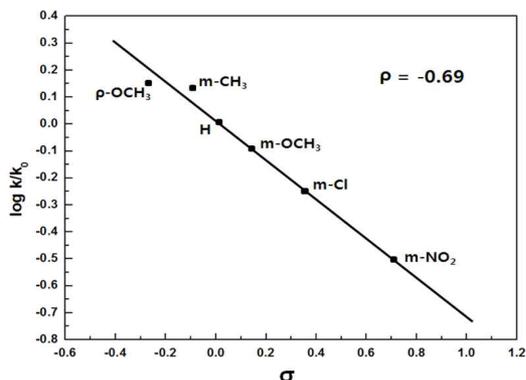


그림 2. H₂SO₄ 존재 하에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 치환 벤질 알코올류의 산화반응에서 하메트 도식, 303K.
Figure 2. The Hammett plot for the oxidation of substituted benzyl alcohols^{a)} by $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ ^{b)} in the presence of H₂SO₄^{c)} at 308K. a) 5.00×10^{-2} mole. b) 5.00×10^{-3} mole. c) 5.00×10^{-2} mole.

보고된 문헌에서 연구된 문헌을 참고하여, 본 실험의 그림 3에서 메카니즘은 알코올과 크롬산이 반응할 때, 속도결정단계에서 양성자(H⁺) 전이가 직접적으로 일어나므로, 활성화 상태에서 알코올의 α-위치 탄소에 양이온의 생성되고, RC⁺HOH가 형성되는 단계의 전이 상태 구조의 반응중심인 탄소원자가 큰 양하전을 가진 구조의 메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다[3-6].

이상과 같은 고찰로부터 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 이용하여 알코올의 산화반응 메카니즘은 그림 3에 보인 바와 같이, RC⁺HOH 중간체가 형성되는 단계가 반응속도 결정단계인 두 단계 반응 메카니즘으로 진행됨을 예상할 수 있다.

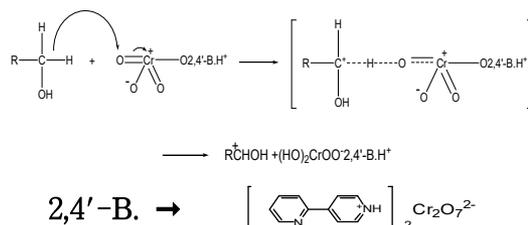


그림 3. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 에 의한 치환 벤질알코올류의 산화반응 메카니즘

Figure 3. Mechanism of the oxidation of substituted benzyl alcohols by $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$

IV. 결론

우리는 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 를 합성하여 적외선과 원소 분석으로 합성됨을 확인하고, 이를 산화제로 이용하여 알코올들의 산화반응을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 은 용매들의 물리적 특성인 유전상수(ε), 쌍극자 모멘트(μ) 및 전이 에너지(ET) 값들이 증가할수록 산화반응성이 증가함을 보였다.
2. DMF, acetone 용매에서, $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 이용하여 알코올들의 산화반응성을 조사한 결과, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올 및 이차알코올들을 65%~95%로 산화시켰다.
3. DMF, acetone 용매에서 $(C_{10}H_8N_2H)_2Cr_2O_7$ 을 이용하여 알코올들의 혼합물에서 산화반응을 측정한 결과, 이차알코올들이 있을 때, 벤질알코올, 알릴알코올, 일차알코올들을 선택적으로 산화(15%~95%) 시켰다.
4. DMF 용매에서 치환 벤질알코올들의 산화반응속도를 측정한 결과, Hammett 반응상수 값은 -0.69(308K) 이었고, 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 and 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-984-09-2029>
- [2] M. R. Pressprich and R. D. Willett, "Preparation and Crystal Structure of Dipyrzinium Trichromate and Bond Length Correlation for Chromate Anions of the Form $\text{CrO}_3\text{n}^{12,-}$," *Inorg. Chem.*, Vol. 27, pp. 60–264, 1988. DOI:<https://dx.doi.org/10.1021/jc00275a009>
- [3] C. S. Kim and 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 and 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 and 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 and 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 and 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 and, 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 and 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 and 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 and 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. Tayebbe, "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 and H. Choi, "Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Substituted-2,6-dinitrochloro-benzene 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 and 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