Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 2, 1993
Printed in the Republic of Korea

단 신

구리(II)-아민 착물의 합성과 전자전이 스펙트럼

金昌錫* · 金泰承
충북대학교 사범대학 과학교육과
(1992. 11. 9 접수)

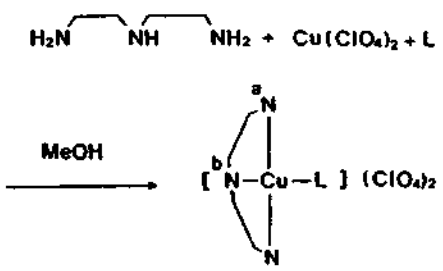
Synthesis and Charge-Transfer Absorption Spectra of Cu(II)-Amine Complexes

Chang Suk Kim* and Tae Seung Kim
Department of Chemistry Education, College of Education, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea
(Received November 9, 1992)

Imidazole(HIm)은 Cu(II)에 histidine이 함유된 peptide 착물을 만들 때 중요한 리간드로 작용한다. 이 구조는 X-ray를 통하여 잘 알려져 있으며 생물학적 효과에 대하여도 보고된 바 있다[1]. 또한 Cu(II)(HIm)$_4$ 및 Cu(II)-(pyrazole)$_4$ 등의 착물에 대한 electronic spectra에 관하여도 연구된 바 있다[2~5]. 이 착물은 Cu(II)-N$_4$ 리간드에 의하여 tetragonal 구조를 가지며 29,000~45,000 cm^{-1} 영역에서 4~5개의 absorption maxima가 있고, 몇 개의 shoulder가 있음이 알려졌다. 이러한 결과는 π(HIm) → Cu(II)의 LMCT(ligand to metal charge transfer) 현상으로 설명되고 있다[5~9]. 특히 Cu(II)(HIm) 및 Cu(II)-pyrazole은 sp^2-형 질소의 고립전자쌍(n)과 HOMO의 탄소특성을 가지는 π_1, 실질적인 질소 특성을 가지는 π_2 등의 3곳에서 LMCT가 나타난다고 하였다. 또 UV 흡광도에 의하면 imidazole의 2, 4와 5 위치에 알킬기가 치환된 Cu(II)-치환 imidazole의 $\pi \rightarrow \pi^*$는 π_1, $\pi_2 \rightarrow \pi^*$ 궤도함수의 분리가 감소됨으로써 red shift된다고 하였다. 이 밖에 Cu(en)$_2$ 착물은 240 nm 근처에서 σ(N) → Cu(II) LMCT가 있으며[10,11], 590 nm 근처에서는 LF(ligand field) 흡수가 일어남을 보고한 바도 있다[2]. pH의 영향에 의한 Cu(II)-치환 pyridine의 연구[4]에 의하면 pH가 증가하면 λ_{max}은 blue shift되며, Cu^{2+} 양이온성은 pH 3.5~11.5에서 보존된다는 것이다. 이와 같은 사실을 근거로 하여 본 연구에서는 Cu(II)-N$_3$ tridentate에 다양한 질소 유도체인 imidazole 치환체, pyridine 치환체 및 quinoline을 리간드하는 Cu(II)-N$_4$ 착물을 합성하여 이 착물에 대한 LMCT 현상을 조사해 보고자 한다 (*Scheme* 1). 작은 분자량의 Cu(II) 착물에 대한 charge-transfer spectra의 분석은 Cu(II) 단백질의 spectra를 분석하는데 많은 정보를 제공할 것이다.

본 연구에서 사용된 사각평면형 [Cu(dien)(HIm)](ClO$_4$)$_2$ (dien; diethylenetriamine, HIm; imidazole) 착물은 Sato 등에 의하여 구조가 밝혀진 이래[12], 친핵적 반응에 참여[13]하여 ester 가수분해반응에 좋은 촉매작용을 한다는 것이 알려졌을 뿐이다[14,15].

본 연구에서는 8종의 Cu(II) 착물을 합성하여 electronic spectra를 조사하였다. 합성방법은 문헌[13,15]를 참고로 하였으며, 합성된 청색 결정착물의 구조는



(L: Sub-imidazole(HIm), Sub-pyridine, Quinoline)

Scheme 1.

Table 1. Synthetic products of $[Cu(dien)(L)](ClO_4)_2$

Complex	Elenmental analysis						IR (cm^{-1}) (KBr)
	Cal.(%)			Exp.(%)			
	C	H	N	C	H	N	
Cu(dien)(HIm)	24.04	4.86	21.03	24.20	4.75	20.5[a]	Cu-N; 520 N-H; 3320 3170
Cu(dien)(2-M-HIm)	27.68	5.18	20.18	27.52	5.04	19.95	Cu-N; 515 N-H; 3270 3180
Cu(dien)(5-M-HIm)	27.68	5.18	20.18	27.46	5.08	20.12	Cu-N; 515 N-H; 3250 3200
Cu(dien)(Py)	24.29	4.05	12.59	24.32	4.13	12.44	Cu-N; 505 N-H; 3250 3210
Cu(dien)(*m*-Cl-Py)	22.54	3.55	11.69	22.45	3.33	11.33	Cu-N; 500 N-H; 3250 3210
Cu(dien)(*m*-M-Py)	26.15	4.34	12.21	26.03	4.16	11.94	Cu-N; 505 N-H; 3240 3200
Cu(dien)(*p*-M-Py)	26.15	4.34	12.21	25.95	4.30	11.90	Cu-N; 505 N-H; 3220 3180
Cu(dien)(Qui)	31.53	4.04	11.32	31.44	4.03	11.41	Cu-N; 505 N-H; 3240 3200

[a]Ref. 15. 2-M-HIm; 2-methylimidazole, Py; pyridine, *m*-Cl-Py; *m*-chloropyridine, *m*- or *p*-M-Py; *m* or *p*-methylpyridine, Qui; quinoline.

분광학적 방법과 원소분석을 통하여 확인하였다(*Table* 1)[16]. 일반적으로 Cu(II)-amine 착물의 NMR 결과는 잘 알려져 있지 않다. 360 MHz ^{1}H-NMR(Bruker Model)을 이용하여 DMSO-d_6 용매하에서 $[Cu(dien)(HIm)]^{2+}$의 spectrum을 조사한 결과, *Scheme* 1에서의 *a*는 45 ppm에서 *b*는 20 ppm 근처에서 단지 매우 broad한 peak만이 나타남을 알았다. 따라서 본 연구에서는 주로 IR 및 원소분석을 통하여 착물의 구조를 확인하였다. 흡수스펙트럼은 이 착물이 물과 알코올에 용해됨으로 용매를 증류수와 메틸알코올로 하여 180~900 nm 영역에서 얻어졌다. 이 착물의 흡수스펙트럼에 대하여 *Table* 2에 나타내었다. *Table* 2에서 $[Cu(dien)(HIm)]^{+2}$와 $[Cu(dien)(Py)]^{+2}$의 경우 수용액상태에서의 λ_{max}은 MeOH보다 2~3 nm red shift되었으며, 이 밖의 착물은 blue shift되어 $[Cu(dien)(L)(H_2O)]^{2+}$의 가능성이 희박한 것으로 생각된다[17]. 일반적으로 Cu(II)-N_2 착물의 전자전이는

Table 2. λ_{max} of various complexes in H_2O and MeOH

Complex	λ_{max} (nm)	
	Aqueous	MeOH
Cu(dien)(HIm)	247	244
Cu(dien)(Py)	258	256
Cu(dien)(*m*-Cl-Py)	246	259
Cu(dien)(*m*-M-Py)	258	260
Cu(dien)(*p*-M-Py)	248	254
Cu(dien)(Qui)	257	260

Table 3. Summary of spectral results and assignments

System	Aqueous		Assgnt.
	ν cm^{-1}	ε	
Cu(dien)	40,000	770	*n*(HIm)→Cu LMCT
(HIm)	16,700	70	LF (*d-d* transition)
Cu(dien)	40,000	790	*n*→Cu LMCT
(2-M-HIm)	15,800	90	LF
Cu(dien)	39,800	780	*n*→Cu LMCT
(2-M-HIm)	15,800	40	LF
Cu(dien)	38,700	760	*n*(Py)→Cu LMCT
(Py)	16,400	80	LF
Cu(dien)	40,600	760	*n*→Cu LMCT
(*m*-Cl-Py)	16,400	70	LF
Cu(dien)	38,700	770	*n*→Cu LMCT
(*m*-M-Py)	16,500	80	LF
Cu(dien)	40,300	760	*n*→Cu LMCT
(*p*-M-Py)	16,500	80	LF
Cu(dien)	38,900	780	*n*(Qui)→Cu LMCT
(Qui)	16,400	80	LF

리간드로 imidazole이 도입될 경우 44,600 cm^{-1}에서 *n*(ligand) → Cu(II) LMCT 흡수가 나타난다고 하였다[5]. 그러나 Cu(dien)tridentate면에 연결된 imidazole의 경우는 40,400 cm^{-1}에서 나타남을 볼 수 있었다(*Table* 3). 이와 같은 큰 에너지의 red shift는 Cu(II)-N_2와 imidazole에 의해 형성된 착물의 구조가 평면에 가까운 Cu(II)-N_3와 imidazole의 도입에 의한 착물의 구조와는 매우 다른 구조를 갖기 때문일 것이다. Imidazole에 전자주게기인 methyl기가 치환된 2-methylimidazole과 5-methylimidazole은 각각 40,000 cm^{-1}과 39,800 cm^{-1}에서 전자전이가 일어남을 볼 수 있는데, 이것은 Cu(II)-치환 imidazole의 LMCT 현상을 잘 입증하는 것으로 생각된다. 또한 LF(ligand field)는 15,800 cm^{-1}과 16,700 cm^{-1}에서 broad하게 나타났다. 이러한 *d-d* 전이가 Cu(II)-N_4 tetragonal 보다는 red shift되는 것으로 보아 Cu(II)-N_3 tridentate와 linear N 리간드 착물의 불안정성을 설명할 수 있었다.

염기도의 변화에 따른 전자전이에서 염기도가 증가하면 $\sigma(n) \rightarrow \sigma^*$는 red shift되어 전자전이가 용이하게 일어남을 알 수 있었다(*Table* 2). 즉 Quinoline의 pK_a는 4.94, pyridine은 5.25, imidazole은 6.95로서 규칙성은 보이지 않으나 MeOH 용액에서는 λ_{max}가 약 10 nm 정도의 red shift된 현상을 볼 수 있었다.

실험 및 방법

착물의 합성. 8종의 [Cu(dien)(L)](ClO_4) 착물은 모두 합성하여 사용하였다. 여기서 L이 pyridine일 때의 착물 합성방법을 간단히 설명하면 다음과 같다.

콘덴서를 부착한 300 *ml* 둥근바닥 플라스크에 Cu(ClO_4)$_2$·6H_2O 1.5 g(4 mmol)을 넣고 dry 메틸알코올을 20 *ml*를 넣는다. 교반하여 녹인 후 diethylenetriamine 0.41 g(4 mmol)과 pyridine 0.27 g(4 mmol)을 서서히 가하며 교반한다. 상온에서 40분간 가열하면 청색 결정이 형성된다. 여과하여 에틸알코올로 재결정하면 blue-violet 결정을 얻는다(수득율, 78%). 이 밖의 착물의 합성도 같은 방법에 의하여 합성하였다. 원소분석은 화학연구소에서 Perkin-Elmer Model 240C 원소분석기로 실시하였고, IR 스펙트럼은 Hitachi사 제품인 IR Spectrophotometer로 얻었다.

스펙트럼의 조사. 각각의 착물은 증류수 및 메틸알코올에 5×10^{-3} mol 용액이 되도록하여 사용하였다. 석영 cell에서 25℃를 유지하면서 UV-Visible Spectrophotometer(Kontron Uvikon 860)를 사용하여 흡광도를 측정하였다.

이 논문은 1991년 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. T. G. Fawcett, E. E. Bernarducci, K. K. Jespersen, and H. J. Schuger, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2598 (1980).
2. V. M. Miskowski, J. A. Thich, R. Solomon, and H. J. Schuger, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8344 (1976).
3. E. E. Bernarducci, W. F. Schwindinger, J. L. Hughey, K. K. Jespersen, and H. J. Schuger, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1686 (1981).
4. G. Kolks, C. R. Frihart, P. K. Coughlin, and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **20**, 2933 (1981).

5. E. E. Bernarducci, P. K. Bharadwaj, K. K. Jespersen, J. A. Potenza, and H. J. Schuger, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3860 (1983).
6. G. F. Bryce and F. R. N. Gurd, *J. Biol. Chem.*, **241**, 122 (1966).
7. T. B. Freeman, J. S. Loehr, and T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2809 (1976).
8. A. R. Amundsen, J. Whelan, and B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6730 (1977).
9. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, 1984, pp. 304~311.
10. H. Yokoi and T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2187 (1969).
11. B. P. Kennedy and A. B. Lever, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6907 (1973).
12. M. Sato, S. Nagae, K. Ohmae, and J. Nakaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1949 (1986).
13. M. Sato, K. Ohmae, S. Nagae, and J. Nakaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 839 (1987).
14. M. S. Park, M. J. Lee, C. S. Kim, and S. Y. Hong, *Bull. Nat. Sci.*, Chungbuk National Univ., **4**, 77 (1990).
15. T. W. Kim, Ph. D. Thesis, Hanyang Univ., 1992.
16. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th ed., John Wiley & Sons, 1986.
17. W. Mori, T. Sakurai, and A. Nakahara, *Inorg. Chim. Acta.*, **132**, 247 (1987).