

구리(II)-시프염기 착물과 과산화수소의 반응속도 및 메카니즘

金善惠* · 鄭戊洙 · 梁慶錄 · 金昌洙†

대구대학교 화학과, †대구대학교 화학교육과

(1995. 8. 4 접수)

Kinetics and Mechanism of Reaction of Hydrogen Peroxide with Copper(II)-Schiff Base Complexes

Sun-Deuk Kim*, Mu-Su Joung, Gyoung-Rok Jin, and Chang-Su Kim

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

†Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received August 4, 1995)

요 약. 시프 염기 구리(II) 착물에 의한 과산화수소 분해속도를 측정하였다. 과산화수소와 구리(II)-시프 염기 착물의 반응속도는 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSDT}$ 및 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSTP}$ 인 경우 pH에 따라 증가하였으나 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSTT}$ 의 경우 증가하였다가 감소하였다. 이 반응의 메카니즘은 과산화수소의 시프염기 구리(II) 착물의 탈양성자를 거친 다음에 속도결정단계에서 퍼옥소 구리착물이 생성되는 반응과정과 일치한다.

ABSTRACT. Rates of the decomposition of hydrogen peroxide by copper(II)-Schiff base complexes were measured at various concentrations of hydrogen peroxide. Decomposition rates of hydrogen peroxide increased with increasing pH for $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSDT}$ and $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSTP}$ but then decreased with the same variation of the pH for $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSTT}$. A possible mechanism in accord with experimental results was proposed. The mechanism involves the deprotonation of copper(II)-Schiff base complexes of hydrogen peroxide, followed by the formation of peroxo complexes at the rate-determining step.

서 론

과산화수소와 금속착물의 반응 메카니즘은 착물의 종류와 산의 농도에 따라 많은 차이를 보여준다.¹⁻¹⁴ 해민 촉매하에서의 과산화수소 분해 반응속도는 약 알칼리성 용액에서 수소이온 농도에 의존하며,¹⁵ 이때 배위된 해민은 산해리 과정을 거쳐 촉매로서 비활성인 음이온으로 된다. 또한 철(III)- 및 구리(II)-폴리비닐알코올(PVA)은 과산화수소 분해반응에서 촉매로 작용하며^{16,17} 과산화수소나 HO_2^{2-} 는 구리(II)-PVA 착물에 배위된 다음 분해되는 과정을 거친다. 이 반응은 pH에 의존하는 과정과 그렇지 않은 과정으로 진행된다. 과산화수소의 분해반응은 퍼옥소 리간드인 OOH^- 와 H_2O_2 가 트란스 위치에 결합되는 과정을 거친다.¹⁸ $\text{Cu}(\text{II})$ -PVA가 평면구조 착물일 때 촉매 활성은 커진다.¹⁹ pH가 7.30~11.80 범위일 때

구리(II)-아민류 착물에 의한 과산화수소의 초기 분해반응 메카니즘은 과산화수소의 구리-아민류 착물의 탈 양성자 첨가 과정을 거친 다음에 속도 결정 단계에서 퍼옥소 구리 착물이 생성된다.²⁰ 또 poly(1-glutamate)에 지지된 철(III)착물에서는시스 또는 트란스의 구조적 차이에 영향을 받는다.²¹ 과산화수소 분해반응에서 팔면체 구조를 가진 $[\text{Ni}(\text{PED})\text{Cl}_2$ (PEI = 폴리에틸렌이민) 착물의 촉매 활성은 리간드와 니켈(II) 이온사이의 결합 세기에 의존한다.²²

본 연구에서는 폴리아민류와 살리실알데히드를 반응시켜 얻은 시프염기리간드인 bis-(salicylaldehyde)-diethylentriamine(BSDT), bis-(salicylaldehyde)-triethylentetramine(BSTT) 및 bis-(s-allylaldehyde)-tetraethylenpentamine(BSTP)를 합성하고²³ 이 시프염기의 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSDT}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSTT}$ 및 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-$

BSTP 착물을 합성하였다. 또한 구리(II)착물과 과산화수소의 반응에 대한 속도는 iodometry법²⁴으로 측정하고 이 결과에서부터 가능한 메카니즘을 규명하여 보고자 한다.

실 험

시약 및 기기

디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 및 테트라에틸렌펜타아민은 Fluka 제품의 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, CuCl₂와 분석에 사용한 시약은 Merck 및 Junsei제 특급시약을 사용하였다.

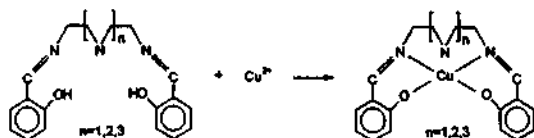
원소분석은 CHN Coder MT-3를 이용하였으며 적외선 스펙트럼은 Shimadzu Model IR 440 적외선 분광광도계로 확인하였다. 반응용액의 pH는 Metrohm 605 pH 미터를 사용하여 측정하였고 질량 스펙트럼은 CRATOS MS 25 RSA로 얻었다. 전도도는 TOA CH-40S 전도도미터를, 전자 스펙트럼은 Shimadzu UV 16A 분광광도계를, 그리고 핵자기 공명 스펙트럼은 Bruker AM-300 NMR을 이용하여 얻었다.

화합물의 합성

시프 염기 리간드의 합성. BSDT는 BSST, BSTP와 같은 방법으로 합성하였다. 디에틸아민 1몰을 200 mL 에틸알코올에 각각 녹인 후 살리실알데히드 2몰을 상온에서 서서히 가한다. 질소기류하에서 4시간 동안 60 °C에서 반응시켰다. 이 용액에 아세트이트 완충용액 50 mL를 가한다. 이 용액에 진한 염산을 가하여 수소이온 농도가 1.0 × 10⁻⁴ M이 되도록 하여 연노란색 시프 염기 리간드를 얻었다.

구리(II)-시프염기 합성. 시프염기 염산염 1몰을 에틸알코올 100 mL에 완전히 녹인 후 0.1M NaOH로 pH 6.50가 되도록 하였다. 이 용액에 구리(II)를 질소

기류하에 60 °C에서 10시간 동안 환류시켜 청색 결정을 얻었다.²⁵ 이 구리(II)-시프염기 착물은 에탄올 용매에서 재결정하였다.



구리(II)-시프염기 착물에 의한 과산화 수소와의 분해 반응 속도 측정. 4.0 × 10⁻⁵ M의 구리(II)-시프염기 착물 수용액에 NaOH(0.2 M), H₃PO₄(0.04 M), H₃BO₃(0.04 M) 및 CH₃COOH(0.04 M)의 완충용액으로 pH를 각각 9.50와 11.50로 맞춘 다음, 0.01 M 과산화수소 250 mL를 가하여 마지막 부피를 500 mL가 되게 하였다. ± 0.1 °C까지 조정이 가능한 항온조에 이 용액을 넣고 필요한 시간마다 5 mL씩 취하여 분해되지 않고 남아있는 과산화수소의 농도를 iodometry법으로 정량하였다. 이 반응은 반응계안의 화합물의 산화를 막기 위해 질소 기류하에서 행하였다. 이온 세기는 염화칼륨으로 0.1 M이 되도록 하였다.

속도상수는 아래 식에 따라 반응시간에 대한 ln(a/a-x)의 변화를 그린 그림의 기울기에서 얻었다.

$$\ln(a/a-x) = kt$$

이때 a는 과산화수소의 초기 농도이고 x는 소비된 과산화수소의 양이다. 또한 (a-x)는 분해되지 않고 남아있는 과산화수소의 농도이다. 모든 데이터는 최소제곱법으로 처리하였다.

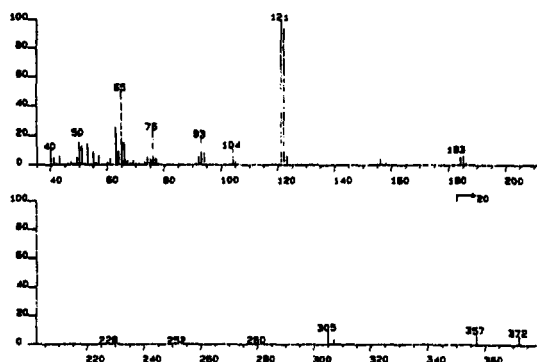
결과 및 고찰

구리(II)-시프염기 착물의 탄소, 수소, 질소 및 염소를 분석한 결과는 Table 1과 같다. 이들 착물의

Table 1. Analytical data of Cu(II)-Schiff base complexes

Compound	Found(Calc'd)				Molar conductance, Ohm ⁻¹ mole ⁻¹ cm ²	λ _{max} , nm(ε, M ⁻¹ cm ⁻¹)
	C	H	N	Cl		
[CuBSDT]HCl·H ₂ O	46.38(48.32)	5.20(5.59)	9.04(9.39)	8.70(7.94)	124	575(208) ^a
[CuBSST]HCl·2H ₂ O	48.06(49.28)	5.44(5.95)	11.15(11.49)	8.42(7.29)	140	615(211) ^a
[CuBSTP]HCl·2H ₂ O	48.43(49.81)	6.02(6.41)	12.98(13.21)	7.32(6.69)	136	601(187) ^a

^ain ethanol.

Fig. 1. Mass spectrum of Cu^{II}BSDT.

원소 분석결과는 계산값과 좋은 일치를 보여주었다. 구리(II)-시프염기 착물의 몰전도도 값은 Table 1과 같다. 이 결과에서 이들 착물은 1:1 전해질성 착물임을 알 수 있다. 이것은 구리(II)에 배위된 리간드의 아민질소에 양성자가 첨가되어 암모늄이온 상태로 존재하기 때문이다. 이때 반대 음이온은 염화이온이다.

시프염기인 BSTT 및 BSTP의 질량스펙트럼은 전보에서 이미 보고하였다.²³ Fig. 1은 구리(II)-시프염기 착물의 질량스펙트럼이다. 이 결과에서 가장 큰 m/e값은 구리(II)-시프염기 착물의 분자량에 해당하는 피이크를 보여주었다.

구리(II)-시프염기 착물들의 적외선 스펙트럼에서 특성 피이크는 Table 2와 같다. 살리실알데히드의 알데히드의 탄소와 아민의 질소와 결합하여 생성된 이민인 C=N의 신축 진동은 1,650 cm⁻¹ 부근에서 일어났다. 시프-염기에 결합된 O-H의 신축진동은 3,400 cm⁻¹ 부근에서 나타났으나 이들 리간드가 구리(II)에 배위되면 리간드만이 존재하였을 때 나타났던 O-H 신축 진동이 일어나지 않았다. 이것은 시프염기의 산소가 구리(II)에 결합되기 때문이다. 또 살리실알데히드에 결합된 다른 아민에 수소이온이 결합하여 얻어지는 암모늄이온의 신축진동은 3,200 cm⁻¹ 부근에서 일어났다. 이러한 이온은 착물이 물에 잘 녹는 사실과도 일치한다. 구리(II)와 리간드의 산소와의 결합에 의한 신축 진동은 560 cm⁻¹, 620 cm⁻¹에서 일어났고 이민 질소 결합의 신축진동에 의한 때는 685~700 cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 이상의 결과에서 [CuBSDTH]Cl·H₂O, [CuBSTTH]Cl·2H₂O

Table 2. Characteristic frequencies(cm⁻¹) of Cu(II)-Schiff base complexes

Compound	ν_{O-H}	$\nu_{C=N}$	ν_{N-H}	ν_{Cu-O}	ν_{Cu-N}
[BSDT]·HCl	3400m	1638s	3200w		
[BSTT]·2HCl	3400m	1650s	3200w		
[BSTP]·3HCl	3400m	1650s	3200w		
[CuBSDT]HCl ·H ₂ O	3400m	1640s	3200w	560m	685w
[CuBSTT]HCl ·2H ₂ O	3400m	1640s	3200s	620w	700s
[CuBSTP]HCl ·2H ₂ O	3400m	1640s	3200w	620w	700w

s, strong; m, medium; w, weak.

및 [CuBSTPH]Cl·2H₂O는 두 이민의 질소와 살리실알데히드의 산소가 결합되어 있고 다른 한 이민의 질소는 양성자 첨가가 되어 있음을 알 수 있다.²⁶

구리(II)-시프염기 착물은 575~615 nm 부근에서 최대 흡수띠를 보여주었다. 이 결과에 이 착물은 사각평면 착물임을 알 수 있다.²⁷

[H₂O₂] = 1.0 × 10⁻² M과 pH = 9.50에서 구리(II)-시프염기 농도변화에 따른 과산화수소가 분해되는 속도를 측정된 결과는 Table 3과 같다. 시프염기류의 구리(II) 착물 농도에 따른 과산화수소 분해반응 속도상수의 변화는 Fig. 2와 같이 좋은 직선성을 보여주었다. [CuBSDTH]Cl, [CuBSTTH]Cl 및 [CuBSTPH]Cl에 대해서 절편과 기울기에서 각각 얻은 속도상수는 Table 4와 같다. 이 결과에서 구리(II)-시프염기 착물의 농도에 따라 과산화수소 분해반응 속도가 증가한 것은 시프염기류 착물의 금속이온이 촉매로 작용하고 리간드가 산화되기 때문이다. 절편에서부터 작은 속도상수 값이 얻어진 것은 실험의 오차 때문으로 생각된다.

[착물] = 1.0 × 10⁻⁵ M 및 pH = 9.50에서 과산화수소의 농도 변화에 따른 분해반응 속도상수는 Table 5와 같다. 이 결과에서 과산화수소농도에 대해 과산화수소의 분해반응 속도상수를 도시한 결과는 Fig. 3과 같다. 여기서 과산화수소의 농도가 증가됨에 따라 과산화수소의 분해반응속도상수가 커졌다가 감소되었다. 수소이온의 농도와 구리(II)-시프염기 착물의 농도가 일정할 때, 과산화수소의 농도가 증가됨에 따라 분해반응속도상수는 감소하였다. 과산

Table 3. Rate constants of the reaction of hydrogen peroxide with Cu(II)-Schiff base complexes

Complex	[Complex] × 10 ⁵ M	[H ₂ O ₂] × 10 ² M	pH	k _{obs} × 10 ⁶ , s ⁻¹
[CuBSDT]HCl·H ₂ O	1.00	1.00	9.50	1.07
	2.00	1.00	9.50	2.80
	3.00	1.00	9.50	3.40
	4.00	1.00	9.50	4.30
	5.00	1.00	9.50	5.60
	6.00	1.00	9.50	6.94
	7.00	1.00	9.50	7.90
	1.00	5.00	9.50	0.55
	1.00	4.00	9.50	0.74
	1.00	3.00	9.50	0.80
	1.00	1.50	9.50	2.97
	1.00	1.00	9.50	4.30
	1.00	0.50	9.50	6.73
	1.00	0.13	9.50	10.67
	1.00	0.10	9.50	15.00
	4.00	1.00	5.50	0.17
	4.00	1.00	7.00	0.90
	4.00	1.00	8.00	1.10
	4.00	1.00	9.00	3.07
	4.00	1.00	9.50	4.30
	4.00	1.00	10.00	6.40
	4.00	1.00	10.50	7.10
	4.00	1.00	11.00	10.00
4.00	1.00	11.50	11.00	
[CuBSTT]HCl·2H ₂ O	1.00	1.00	9.50	0.21
	2.00	1.00	9.50	0.40
	3.00	1.00	9.50	0.69
	4.00	1.00	9.50	0.70
	5.00	1.00	9.50	1.10
	6.00	1.00	9.50	1.20
	8.00	1.00	9.50	1.99
	1.00	5.00	9.50	0.17
	1.00	4.00	9.50	0.25
	1.00	3.00	9.50	0.28
1.00	2.00	9.50	0.43	
1.00	1.50	9.50	0.85	
1.00	1.00	9.50	1.10	
1.00	0.75	9.50	2.05	
1.00	0.63	9.50	3.50	

화수소의 농도가 증가됨에 따라 반응의 속도가 감소된 것은 과산화수소에 의해 반응이 억제되기 때문이다.²⁸ 과산화수소의 농도에 따라 속도상수의 극대가 나타난 것은 반응속도가 용매의 유전성 보다는 다른

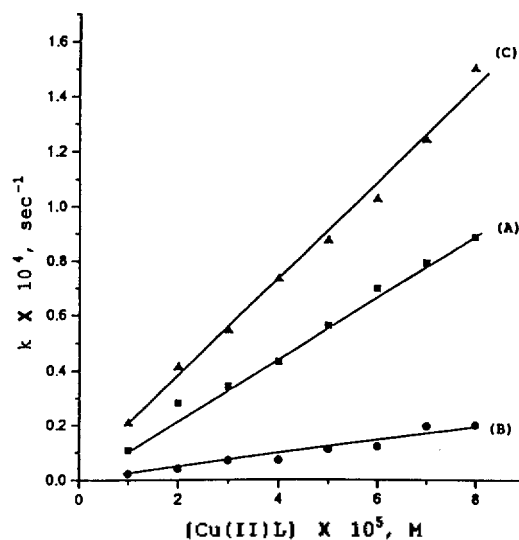
Fig. 2. Dependences of concentration of copper(II) Schiff base complexes for decomposition of hydrogen peroxide. [H₂O₂] = 1.0 × 10⁻² M; pH = 11.50; T = 25 °C; complex = Cu^{II}-BSTT.

Table 4. Rate constants for the reaction of hydrogen peroxide with Cu(II)-Schiff base complexes at pH = 9.50

Complex	k _o × 10 ⁶ , s ⁻¹	k _{cat} × 10 ⁵ , M ⁻¹ s ⁻¹
[CuBSDT]HCl·H ₂ O	1.54	1.10
[CuBSTT]HCl·2H ₂ O	0.94	0.24
[CuBSTP]HCl·2H ₂ O	1.86	1.78

인자가 관여되기 때문이다.²⁹ 즉 반응초기 상태와 전이 상태에서 용매와의 상호 작용이 일어나는 용매화 효과 때문이며 과량의 과산화수소는 물과 수소결합을 하여 반응물보다는 용매로 작용하게 되기 때문이다. 또 다른 하나의 원인은 과산화수소가 용매와 구리(II) 착물에 결합하는 리간드로 작용하기 때문으로 과산화수소의 농도가 진하면 일부의 과산화수소는 일단 리간드로 구리의 축방향에 결합되어 착물을 이루게 되며 축방향 위치에 결합된 퍼옥소는 이민의 질소와 상호작용하여 고리형 착물을 형성하므로 안정화되기 때문이다.²⁹

pH 9.50에서 H₂O₂가 H₃O₂⁺로 존재하기 보다는 H₂O₂나 OOH⁻로 존재한다. 따라서 사각평면인 Cu(II)-PVA 축매 존재하에서 H₂O₂의 분해되는 pH가 6.60~8.20일 때 구리의 축방향에 H₂O₂가 결합되는

Table 5. Observed rate constants for the reaction of hydrogen peroxide with Cu(II)-Schiff base complexes

Complex	[Complex] × 10 ⁵ M	[H ₂ O ₂] × 10 ² M	pH	k _{obs} × 10 ⁵ , s ⁻¹	
[CuBSDT]HCl·H ₂ O	1.00	0.50	9.50	5.30	
	1.00	0.25	9.50	10.30	
	1.00	0.21	9.50	8.90	
	4.00	1.00	5.50	0.11	
	4.00	1.00	7.00	0.60	
	4.00	1.00	8.00	0.50	
	4.00	1.00	9.00	0.70	
	4.00	1.00	10.00	1.10	
	4.00	1.00	11.00	2.80	
	4.00	1.00	11.30	3.96	
	4.00	1.00	11.50	4.80	
	4.00	1.00	11.80	3.90	
	4.00	1.00	12.00	1.60	
	[CuBSTP]HCl·2H ₂ O	1.00	1.00	9.50	2.06
		2.00	1.00	9.50	4.09
		3.00	1.00	9.50	5.40
4.00		1.00	9.50	7.30	
5.00		1.00	9.50	8.70	
6.00		1.00	9.50	10.25	
8.00		1.00	9.50	15.00	
1.00		5.00	9.50	1.00	
1.00		4.00	9.50	0.95	
1.00		3.00	9.50	2.07	
1.00		2.00	9.50	3.19	
1.00		1.50	9.50	5.00	
1.00		0.75	9.50	7.30	
1.00		0.63	9.50	7.50	
1.00		0.50	9.50	8.09	
1.00		0.39	9.50	12.37	
1.00		0.25	9.50	16.01	
1.00		0.22	9.50	21.16	
1.00		0.19	9.50	16.80	
1.00		0.13	9.50	15.80	
1.00	0.11	9.50	12.29		
4.00	1.00	9.50	0.46		
4.00	1.00	7.00	2.90		
4.00	1.00	8.00	3.60		
4.00	1.00	9.00	4.67		
4.00	1.00	9.50	7.30		
4.00	1.00	10.50	10.80		
4.00	1.00	11.00	15.10		
4.00	1.00	11.50	20.37		
4.00	1.00	12.00	50.00		

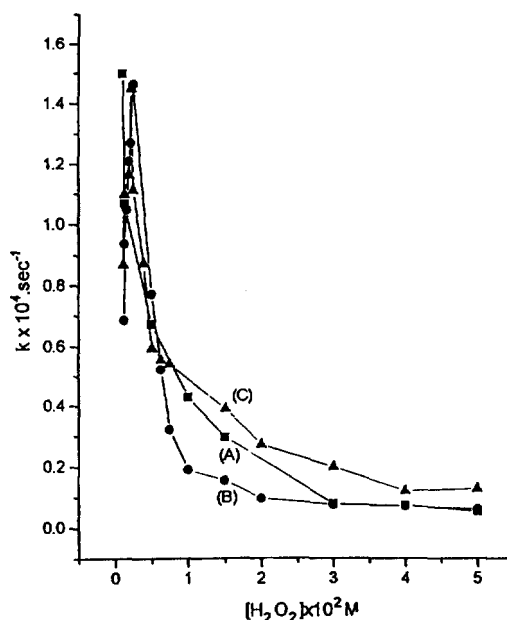


Fig. 3. Influences of rate constants on concentration of hydrogen peroxide. [complex] = 4.0×10^{-5} M, pH = 11.50, T = 25 °C. (A) Cu^{II}-BSDT, (B) Cu^{II}-BSTT, (C) Cu^{II}-BSTP.

과정을 거치지만 pH 8.20 이상에서는 $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{OOH}^- + \text{H}^+$ 의 평형에서의 OOH^- 가 구리의 촉방향에 결합되는 과정을 거친다.¹⁹

본 실험조건에서는 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{-BSDT}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{-BDTT}$ 및 $(\text{H}_2\text{O}_2)\text{-BSTP}$ 의 착물 생성보다는 $\text{Cu}(\text{OOH}^-)\text{-BSDT}$, $\text{Cu}(\text{OOH}^-)\text{-BDTT}$ 및 $\text{Cu}(\text{OOH}^-)\text{-BSTP}$ 착물로 존재하게 될 것이다. 촉방향에 결합된 퍼옥소기는 전이상태에서 구리착물에 결합된 이민기와 고리를 이루어 안정화된다. 따라서 이민의 질소는 과산화수소에 의해 옥사지리던으로 산화되는 과정을 거친다.^{30,31}

수소이온농도에 따라 분해 반응속도 상수값의 변화를 그린 결과는 Fig. 4와 같다. 여기에서 BSTT 착물은 pH의 증가에 따라 속도상수가 증가되었으나 BSDT 및 BSTP 착물보다 작은 속도상수값이 얻어졌고, pH가 11.50에서 최대가 되었다. 이러한 결과는 산촉매 과정과 같은 중간체가 생성되기 때문으로 생각된다. 높은 알칼리성 용액에서는 질소에 양성자 첨가된 수소가 해리되어 구리(II)착물의 촉방향 위치에 결합됨에 따라 과산화수소가 배위되는 것을

억제하게 된다.

그러나 BSDT 및 BSTP의 구리착물의 경우에는 양성자가 첨가된 질소의 수소가 해리되더라도 긴 사슬의 스트레인 때문에 구리에 배위되기 어려움으로 측방향 위치에 과산화수소나 OOH^- 가 결합할 수 있다. 수소이온의 농도가 증가하면 OOH^- 의 생성을 억제하여 과산화수소의 분해를 저해시키는 반면, 수소이온 농도가 감소하면 OOH^- 의 생성이 증가되어 분해반응을 촉진시킨다. 이러한 결과는 과산화수소 분해반응에서 pH가 8.00 이상에서는 퍼옥소 착물인 $\text{Co}^{\text{III}} \text{HP}(\text{OOH}^-)$ (HP=해마토폴피린)이 되지만 낮은 pH에서는 이러한 착물이 생성되지 않는 사실과도 일치한다.³² 이때 생성된 퍼옥소 착물은 H_2O_2 나 HO_2^- 가 측방향위치에 배위되어 수소결합이 이루어

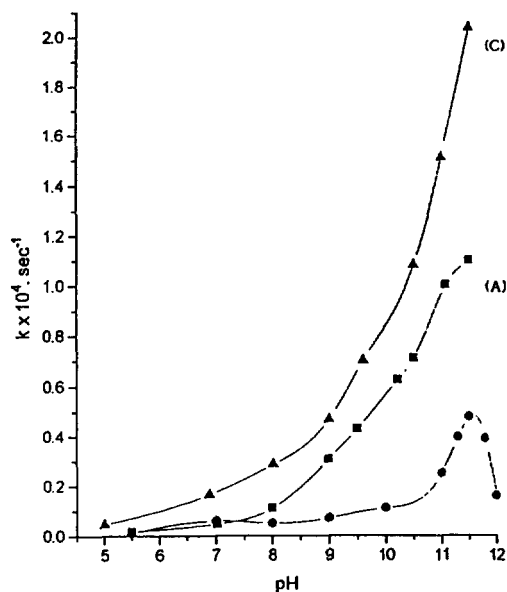
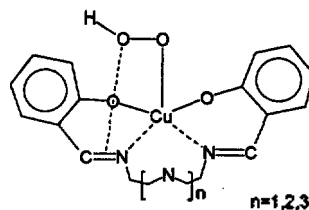


Fig. 4. pH dependences of decomposition of hydrogen peroxide with copper(II)-Schiff base complexes. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$. (A) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSDT}$, (B) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSTT}$, (C) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSTP}$.



진다. 이 고리의 구조는 중간체를 안정화시킨다.

Fig. 5는 온도에 따른 속도상수의 온도 의존성을 나타낸 그림이다. 이 그래프의 기울기와 절편에서 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 를 얻은 결과는 Table 7과 같다. 큰 음의 활성화 엔트로피 값이 얻어진 것은 활성화 상태에서 구리(II)-시프염기 착물에 퍼옥소가 측방향 위치에 배위되고 아민리간드와 OOH^- 사이에 수소결합함으로써 고리를 이루어 안정화된 중간체를 생성한다. 이 중간체에 결합된 HO_2^- 는 착물의 리간드에 존재

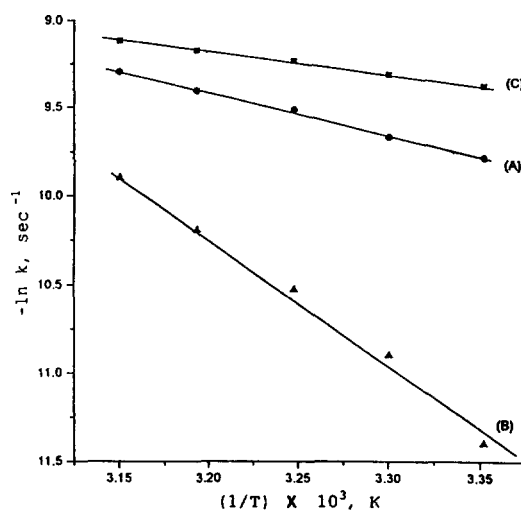


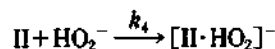
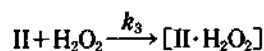
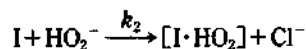
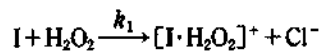
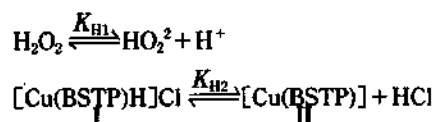
Fig. 5. Plots of rate constants as a function of $1/T$ for copper(II)-Schiff base complexes with hydrogen peroxide. $[\text{complex}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 11.50$. (A) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSDT}$, (B) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSTT}$, (C) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BSTP}$.

Table 6. Activated parameters of the reaction of hydrogen peroxide with $\text{Cu}(\text{II})$ -Schiff base complexes

Compound	ΔH^\ddagger (kcal/mol)		$-\Delta S^\ddagger$ (kcal/mol K)		ΔG^\ddagger (kcal/mol K)	
	pH 9.50	pH 11.50	pH 9.50	pH 11.50	pH 9.50	pH 11.50
$[\text{CuBSDT}]\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.69	3.43	59.48	65.13	18.08	19.73
$[\text{CuBSTT}]\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.19	6.19	39.27	57.34	24.26	17.39
$[\text{CuBSTP}]\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.07	2.05	67.22	68.49	23.44	20.75

하는 이민과 반응하여 니트로기가 질소로 이동하여 옥사지리딘이 결합된 리간드를 생성한다.^{30,31}

이들 결과와 일치하는 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 메카니즘에서 속도는 다음과 같이 주어진다.

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_1[\text{I}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2[\text{I}][\text{HO}_2^-] + k_3[\text{II}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{II}][\text{HO}_2^-]$$

여기서 $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-]$ 이고 $[\text{Cu}]_t = [\text{I}] + [\text{II}]$ 이므로 속도식은 다음과 같이 주어진다.

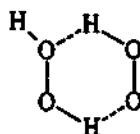
$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 + k_2 K_{H1}/[\text{H}^+] + k_3 K_{H2}[\text{H}^+] + k_4 K_{H1} K_{H2}}{(1 + K_{H1}/[\text{H}^+]) (1 + K_{H2}/[\text{H}^+])} [\text{Cu}]_t [\text{H}_2\text{O}_2]_t$$

본 실험조건에서와 같이 높은 pH에서는 $[\text{H}^+]^{-1}$ 의 값이 크게 되므로 $K_{H1}/[\text{H}^+]$ 나 $K_{H2}/[\text{HCl}]$ 의 항이 1보다 큰 값을 가지게 되므로 속도식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 + k_2 K_{H1}/[\text{H}^+] + k_4 K_{H1} K_{H2}}{K_{H1} K_{H2}/[\text{H}^+]^2} [\text{Cu}]_t [\text{H}_2\text{O}_2]_t$$

이상의 결과에서 과산화수소와 구리(II)-시프염기 착물의 반응속도는 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSST}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSSTP}$ 인 경우 pH가 높아짐에 따라 HO_2^- 의 생성이 커지므로 속도가 증가되어지는 반면, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BSSTT}$ 인 경우 pH 증가함에 따라 속도는 증가하였다가 pH 11.50에서부터

감소하였는데 이는 양성자가 첨가되었던 질소가 촉반향에 배위되기 때문이다. pH 9.50일 때 낮은 농도의 H_2O_2 에서는 HO_2^- 가 생성되어 착물의 리간드를 산화시키지만 H_2O_2 의 농도가 $0.22 \times 10^{-2} \text{ M}$ 이상에서는 HO_2^- 는 H_2O_2 와 회합하여 다음과 같은 고리형의 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{HO}_2^-$ 를 형성하고,³³ 리간드와 과산화수소 용매로 행동하기 때문에 겉보기 $[\text{H}_2\text{O}]$ 의 농도에 비례하지 않았다.



이 반응의 메카니즘은 과산화수소의 시프염기 구리(II) 착물의 탈양성자를 거친 다음에 촉반향위치에 HO_2^- 가 결합된 퍼옥소 구리착물의 속도 결정 단계에서 생성되는 반응과정과 일치하였다.

본 연구는 대구대학교 기초과학연구소 학술연구비의 일부 지원에 의하여 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Gregory, R. S.; Siu, L. *J. Biological Chem.* **1972**, *247*, 3353.
2. Wang, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4715.
3. Jarnagin, R. C.; Wang, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *80*, 786.
4. George, P. *Biochemistry* **1948**, *43*, 287.
5. Kolthoff, I. M.; Medalia, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *77*, 3777.
6. Hamilton, G.; Hanifin, J. W.; Friedmam, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5269.
7. Brown, S. B.; Jones, P. *J. Physical Chem.* **1968**, *999*.
8. Hohokabe, Y.; Yanazaki, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *44*, 738.
9. Kelly, H. C.; Davies, D. M.; King, M. *J. Biochemistry* **1977**, *16*, 3543.
10. Howe, G. R.; Hiatt, R. R. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4007.
11. Bhatnagar, I.; George, M. V. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2407.
12. Jones, P.; Suggett, A. *Biochemistry* **1968**, *110*, 621.

13. Sheng, M. N.; Zajacek, J. G. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 588.
14. Anbar, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *18*, 2031.
15. Gatt, R.; Kremer, M. L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1968**, *64*, 721.
16. Pshezhetskyi, V. S.; Ikryannikov, S. G. *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2595.
17. Barteri, M.; Jones, P.; Mantovani, O. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1986**, 333.
18. Waldmeier, P.; Sigel, H. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2174.
19. Hojo, N.; Shirai, H.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci.* **1978**, *16*, 447.
20. Kim, S. D.; Shin, Y. Y.; Park, J. E.; Kim, C. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 199.
21. Barteri, M.; Farinella, M. *Bipolymer.* **1977**, *16*, 2569.
22. Park, J. H.; Cho, T. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1981**, *6*, 394.
23. Kim, S. D.; Shin, Y. Y.; Jang, G. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 319.
24. Greenspan, E. P.; Mackella, D. G. *Anal. Chem.* **1984**, *20*, 1062.
25. Suh, M. P.; Kang, S. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2544.
26. Sarma, B. D.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *25*, 5476.
27. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed.; Elsevier: New York, U. S. A., 1984; p 572.
28. George, P. *Biochemistry.* **1949**, *44*, 197.
29. Blandamer, M. J.; Burgess, J.; Dupree, M. *J. C. S. Dalton Trans.* **1976**, 1298.
30. Sheldon, R. A.; Koichi, J. K. *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; Academic Press: New York, U. S. A., 1981; p 63, 391.
31. Howe, G. R.; Hiata, R. R. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4007.
32. Faigenbaum, H. M.; Wibelley, S. E. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 269.
33. Duke, F. R.; Hass, T. W. *J. Physical Chem.* **1961**, *65*, 304.