

구리(II)-아민류 착물에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도와 메카니즘

金善惠* · 朴正殷 · 張基鎭 · 申漢澈† · 金昌濬†

대구대학교 자연과학대학 화학과

†대구대학교 사범대학 화학교육과

(1994. 7. 19 접수)

Rates and Mechanism of the Oxidation of *l*-Ascorbic Acid with Cu(II)-Polyamine Complexes

Sun-Deuk Kim*, Jung-Eun Park, Ki-Ho Jang, Han-Chul Shin†, and Chang-Su Kim†

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

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

(Received July 19, 1994)

요약. 구리(II)-아민류 착물에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도를 pH 4.6에서 Onishi 방법으로 측정하였다. 이 반응의 메카니즘은 *l*-ascorbic acid가 구리(II) 착물에 배위된 다음 속도결정단계에서, 전자이동이 일어나는 내부권 메카니즘에 따라 반응이 진행됨을 알았다.

ABSTRACT. The rates for the oxidation reaction of *l*-ascorbic acid by Cu(II)-polyamine complexes were measured by Onishi's method at the pH 4.6. The oxidation process of *l*-ascorbic acid is proposed to occur by the inner-sphere mechanism that involves the formation of a Cu(II)-ascorbic acid complex and electron transfer at the rate-determining step.

서 론

수용액에서 *l*-ascorbic acid은 여러가지 촉매의 존재하에서 dehydro-*l*-ascorbic acid로 산화된다. 이 반응은 산의 농도와 촉매의 농도에 영향을 받는다¹⁻⁸. 식물에서 *l*-ascorbic acid은 일반적으로 과산화물에 의해 dehydro-*l*-ascorbic acid로 산화됨이 알려졌다⁹.

l-Ascorbic acid는 산화제의 종류에 따라서 그 산화반응의 메카니즘의 차이를 보여주는데, 산화제가 구리(II) 착물의 경우에는 내부권 메카니즘을 거치나, 티오우레아오시아노철(III) 산이온의 경우에는 외부권 메카니즘을 거치게 된다^{10,11}.

여러 금속착물 촉매 존재하에서 산소분자에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도는 *l*-ascorbic acid 이온이 금속이온과 일단 결합하여 *l*-ascorbic acid의 금속 착물을 이룬 다음, 속도 결정단계에서 금속이온에서 산소로 전자가 이동되는 반응과정을 제시하

였다^{12,13}. 이세토니트릴 수용매에서 ferrocenium 이온과 구리(II) 이온에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응은 내부권 메카니즘을 거친다¹⁴.

은(I) 이온에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화 반응은 빠른 속도로 *l*-hydroascorbic acid 이온이 생성된 다음, 속도결정단계에서 은(I)에 의해 *l*-hydroascorbic acid 이온이 라디칼로 산화된다¹⁵. 과염소산 수용액에서 코발트(III)에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도가 측정되었으며¹⁶, *l*-ascorbic acid에 대한 몇 가지 거대고리 코발트 착물의 환원반응은 내부권 메카니즘과 외부권 메카니즘 등의 과정을 거쳐서 반응이 진행됨을 보고되었다¹⁷.

본 연구에서는 *l*-ascorbic acid와 구리이온 또는 구리착물에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도를 분광학적인 방법으로 측정하고 이들 결과에서부터 가능한 *l*-ascorbic acid의 산화반응 메카니즘을 제

시하고자 한다.

실 험

시 약. 황산구리, 질산제이철 및 *l*-ascorbic acid은 Yakuri제품, *o*-페난트로린염산염 화합물은 Junsei제품, EDTA는 Hayashi제품 그리고 여러가지 아민 리간드는 Fluka제품을 사용하였다. 그 밖의 완충용액으로 사용된 시약 및 용매는 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

기 기. 화합물에 함유된 탄소, 수소 및 질소의 원소분석은 C. H. N. Coder MT₃ 원소분석기를, 적외선스펙트럼은 Simazu Model IR-440 적외선 분광계를 이용하여 얻었다. 용액의 pH는 Metrohm 605 pH미터로 측정하였다. 전자흡수스펙트럼은 Milton Roy계의 Spectronic 501 가시선 분광광도계를 이용하여 측정하였다.

구리(II)-아민류 착물의 합성. 전보¹⁸와 같은 방법으로 합성하였다. 여기서 [Cu(trien)](ClO₄)₂는 [Cu(trien)Cl]ClO₄를 물에 녹인 다음 과량의 NaClO₄를 가하여 얻었다.

***l*-Ascorbic acid의 산화반응속도.** 초산염 완충용액 100 mL와 이온세기를 조절하기 위해 0.2 M 질산칼륨을 넣었다. 각각 5×10^{-6} M의 [Cu(dien)]₂(ClO₄)₂·H₂O, [Cu(trien)](ClO₄)₂, [Cu(tetren)](ClO₄)₂, [Cu(penten)](ClO₄)₂·3H₂O 등의 구리(II)-폴리아민 착물 수용액에 2.27×10^{-3} M *l*-ascorbic acid 10 mL를 가하고 물을 가해 전체 반응용액을 200 mL로 하였다. 일정온도에서 시간에 대한 *l*-ascorbic acid의 변화량을 Onishi 방법¹⁹에 의해 측정하였다. 이들 반응은 질소기류하에서 행하였다.

시간 *t*에 대한 $\log C_0/C$ 를 그린 그림에서, 속도상수 *k*는 다음의 식으로 구하였다.

$$k = (2.303/t) \times \log C_0/C$$

여기서, *C*₀는 반응초기의 *l*-ascorbic acid의 농도이고, *C*는 *t*시간에서의 *l*-ascorbic acid의 농도이다. 이때 얻어진 데이터는 최소제곱법으로 처리하여 얻었다.

결과 및 고찰

수용액에서 *l*-ascorbic acid는 구리(II) 화합물과

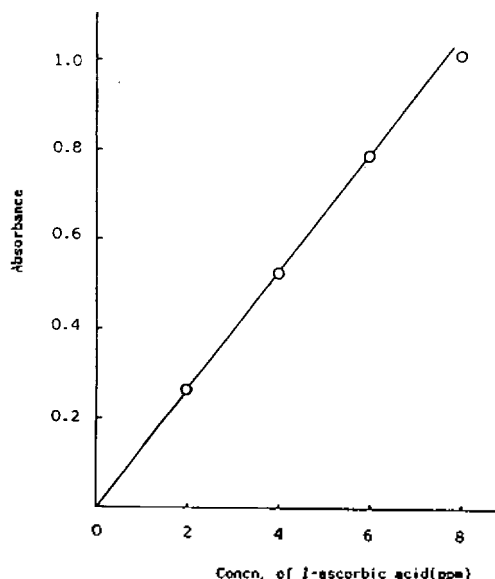


Fig. 1. Calibration curve for *l*-ascorbic acid at 514 nm.

반응하고 남아있는 *l*-ascorbic acid의 농도를 알기 위하여 *l*-ascorbic acid의 최대 흡수파의 위치인 514 nm에서 분광광도법으로 측정하였다. *l*-ascorbic acid 농도 변화에 따른 흡광도의 변화를 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 여기에서 *l*-ascorbic acid 농도에 따른 흡광도의 변화는 *l*-ascorbic acid의 농도가 8 ppm 부근까지는 좋은 직선성을 보였고, 이것으로 반응하고 남아 있는 *l*-ascorbic acid 농도를 시간에 따라 측정할 수 있음을 알았다.

측정한 *l*-ascorbic acid의 농도에 대한 대수값을 시간에 따라 나타낸 결과 Fig. 2와 같이 좋은 직선성을 보여주었다.

구리(II) 화합물에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도를 측정한 결과는 Table 1에 나타내었다.

l-ascorbic acid 농도변화에 따른 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도상수의 변화는 Fig. 3과 같다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 관찰된 속도상수는 다음 식과 같이 *l*-ascorbic acid 농도에 일차 의존성을 보여주었다.

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{H}_2\text{A}]$$

여기에서 H₂A는 *l*-ascorbic acid이다. 이 결과에서 절편의 속도상수인 *k*₁은 거의 같은 값인 2.0×

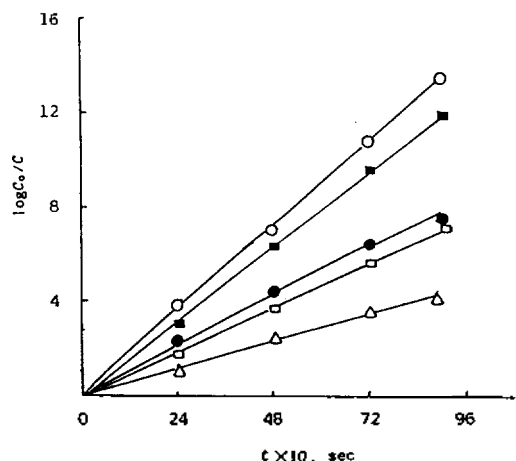


Fig. 2. Plot of $\log C_0/C$ vs. t . Cu(II), ○; Cu(II)-dien, ■; Cu(II)-trien, ●; Cu(II)-tetren, □; Cu(II)-penten, △.

10^{-4} sec^{-1} 인데, 이것은 *l*-ascorbic acid의 농도에 의존하지 않는 항으로서 *l*-ascorbic acid 분해과정으로 보여지며 기울기인 k_2 는 구리화합물에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도이다. 여기에서 *l*-ascorbic acid의 농도의 증가에 따라서 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도가 증가하게 되는데 이것은 *l*-ascorbic acid가 Cu^{2+} 에 배위되는 중간체가 생성하기 때문이다. 이때 아민수가 많을수록 구리(II)에 아민류가 결합되고 남은 자유 아민기의 영향으로 *l*-ascorbic acid가 구리(II) 착물의 측방향 위치에 결합하기가 어려우므로 그 산화반응속도의 의존성이 상대적으로 작아짐을 알 수 있다. 이 결과에서 *l*-ascorbic acid는 금속 착이온과 배위된 다음 산화됨을 알 수 있다.

pH 변화에 대한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도 상수의 변화는 Fig. 4와 같다. 용액의 pH가 2~6 범위에서 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도는 pH가 증가됨에 따라 증가하였다. 이것은 수소이온의 농도

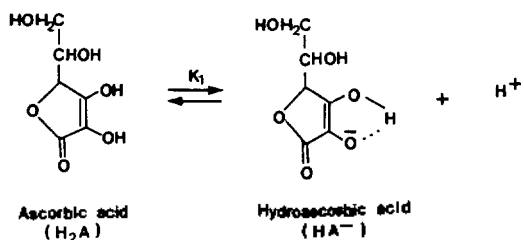


Table 1. Rate constants for the oxidation of *l*-ascorbic acid with Cu(II) compound $[\text{Cu(II)}]=5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

Compound	pH	<i>l</i> -ascorbic acid	$k \times 10^4, \text{ sec}^{-1}$	
Cu^{2+}	2.20	2.27	0.38	
	2.60	2.27	1.30	
	3.40	2.27	2.07	
	4.06	2.27	3.73	
	4.38	2.27	4.73	
	4.60	1.36	4.81	
			1.59	5.32
			1.82	5.60
			2.27	3.42 ^a , 5.93 ^b
				15.5 ^c , 27.5 ^d
Cu(II)-dien	4.87	2.27	8.07	
	5.38	2.27	12.75	
	5.90	2.27	20.50	
	4.60	1.36	3.49	
			1.59	4.05
			1.82	4.09
			2.27	3.10 ^a , 4.60 ^b
				11.0 ^c , 18.0 ^d
	Cu(II)-trien	4.60	1.36	2.72
				1.59
			1.82	2.90
			2.27	2.14 ^a , 2.89 ^b
Cu(II)-tetren	4.60	1.36	2.41	
			1.59	2.40
			1.82	2.64
			2.27	1.87 ^a , 2.82 ^b
Cu(II)-penten	4.60	1.36	2.17	
			1.59	2.18
			1.82	2.20
			2.27	1.16 ^a , 2.28 ^b
			4.38 ^c , 5.66 ^d	

^{a-d}Are obtained at 20, 25, 35, and 40 °C, respectively.

가 감소됨에 따라 먼저 *l*-ascorbic acid의 탄소-탄소 이중결합 위치에 결합된 두 OH 중 한 OH의 수소가 해리된 산소와 다른 OH기의 수소 사이에 수소결합을 이루어 다음과 같이 안정한 고리형의 상태를 잘 이루게 됨을 알 수 있다.

산화제인 Cu(II), Cu(II)-dien, Cu(II)-trien, Cu(II)-tetren 및 Cu(II)-penten에 의한 *l*-ascorbic acid의 산화반응속도를 착화합물의 농도변화에 따라 나타낸 결과는 Fig. 5와 같다. 여기에서 알 수 있는

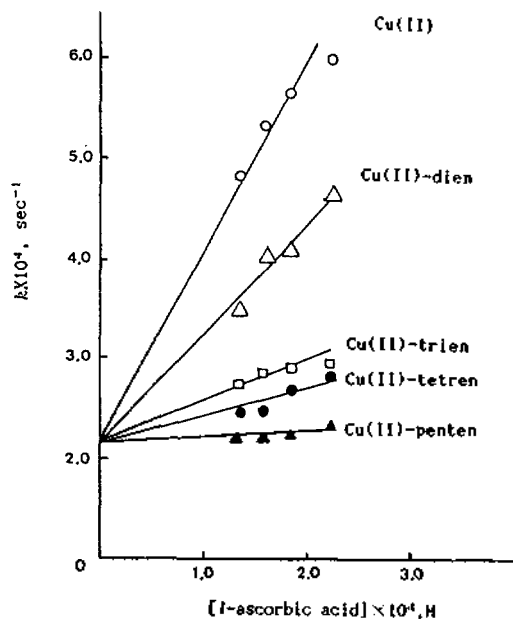
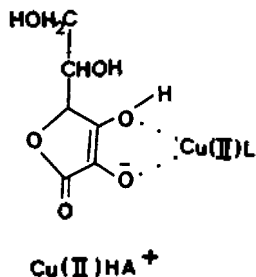


Fig. 3. Dependence of the rate on l -ascorbic acid concentration of the reaction of H_2A with $\text{Cu}(\text{II})$ compounds.

바와 같이 구리(II)의 농도가 0일 경우와 l -ascorbic acid의 산화반응속도는 절편에 해당되는 값으로 $2.0 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 이다. 이 값은 l -ascorbic acid은 구리(II)에 의해 l -ascorbic acid이 산화되기 보다는 자기산화-환원반응을 거치게 된다⁷. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 구리(II)의 화합물에서 고리수가 많은 구리(II) 착물로 갈수록 l -ascorbic acid의 분해반응속도가 느린데, 이것은 l -ascorbic acid가 구리(II) 화합물에 배위될 자리가 없기 때문이다. 이러한 사실에서 이들 반응은 구리(II)와 l -ascorbic acid 이온은 다음과 같이 먼저 착물을 이룬 다음 산화됨을 알 수 있다⁴⁵.



이러한 $[\text{CuL}(\text{HA})]^+$ 화합물의 수소이온이 해리되어 구리(II) 착물인 $[\text{CuL}(\text{A})]$ 을 생성한다.

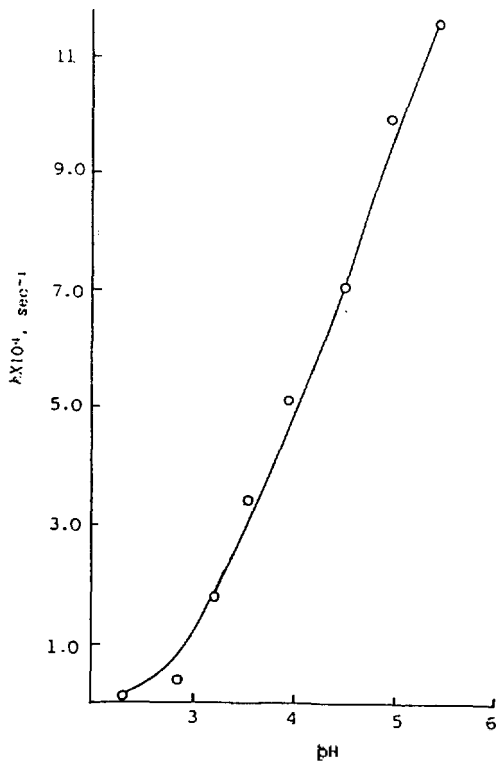


Fig. 4. Dependences of oxidation rate constants on pH. Acetate buffer, 0.2 M; $\text{Cu}(\text{II})$, $5 \times 10^{-8} \text{M}$.

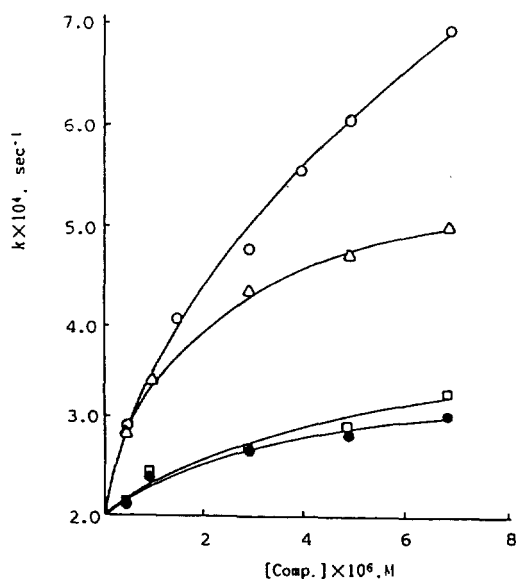
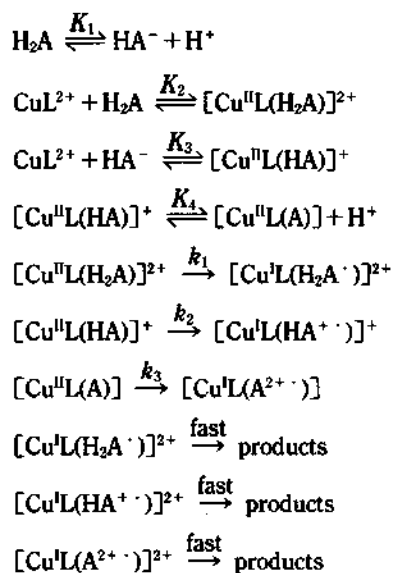


Fig. 5. Plots of the constants as a function of the concentration of $\text{Cu}(\text{II})$ -amine compounds. $\text{Cu}(\text{II})$ -dien, \circ ; $\text{Cu}(\text{II})$ -trien, \square ; $\text{Cu}(\text{II})$ -tetren, \bullet ; $\text{Cu}(\text{II})$ -penten, \triangle .

고리수가 많은 화합물이나 결합하지 않고 남아 있는 아민기가 존재하는 경우는 구리(II)에 배워진 리간드의 입체장으로 인하여 *l*-ascorbic acid가 구리(II)에 배워가 되기 어렵게 된다. 만약 구리(II)와 HA⁻가 결합한 다음 산화-환원 반응이 일어나는 내부권 메카니즘에 의하여 반응이 진행된다면 여섯 개의 질소원자를 가진 아민의 구리(II) 착물의 경우는 *l*-ascorbic acid의 산화반응에 큰 영향을 미치지 않게 된다¹⁴. 실험결과에서 *l*-ascorbic acid의 산화반응 속도상수는 Cu^{II}-penten을 제외하고는 구리(II) 착물의 농도에 따라 증가함을 보여주었다. 또, 구리(II)에 여섯개의 질소를 가진 penten의 경우, 해리된 *l*-ascorbic acid 이온이 결합을 할 자리가 없게 되고, 결합을 하려고 해도 결합하지 않고 남아 있는 자유 아민의 장애로 구리(II)에 배워할 수 없게 된다.

이상의 결과에서 가능한 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 메카니즘에서 전자이동은 속도 결정단계에서 일어나며 구리(II) 이온이나 구리(II)의 아민류 착물이 *l*-ascorbic acid이나 이 이온과 먼저 배워결합을 이룬 다음 분자내의 *l*-ascorbic acid 이온에서 구리로 전자이동이 일어나는 과정이다. 이때 *l*-ascorbic acid는 라디칼을 거쳐 dehydro-*l*-ascorbic acid로 산화된다. 위 메카니즘에 K_2 단계는 무시할 수 있다. 왜냐하면 H₂A는 주개위치가 양성자와 결합되어 있으므로 구

리화합물의 축반향 위치에 배워하기가 어렵기 때문이다.

이 메카니즘에서 속도는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{d[\text{Cu}^{\text{II}}]_T}{dt} = k_1[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{A})^{2+}] + k_2[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{HA})^+] + k_3[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{A})]$$

여기서 $[\text{H}_2\text{A}]_T = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]$, $[\text{Cu}^{2+}]_T = [\text{Cu}^{2+}]$ 이다. 속도식의 첫번째 항에서 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{A})^{2+}]$ 의 농도는 무시할 수 있으므로 속도에 미치는 영향이 크지 않다고 가정하면 위 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$-\frac{d[\text{Cu}^{\text{II}}]_T}{dt} = \left[k_2 + \frac{k_3 K_4}{[\text{H}^+]} \right] \left[\frac{K_1 K_3}{[\text{H}^+] + K_1} \right] [\text{Cu}^{2+}]_T [\text{H}_2\text{A}]_T$$

높은 산 농도에서는 $[\text{H}_2\text{A}]$ 는 $[\text{HA}^-]$ 나 A²⁻로의 해리는 잘 이루어지지 않게 되므로 그 산화반응속도는 느리게 된다. 그러나 묽은 산농도에서는 HA⁻나 A²⁻의 농도가 증가하게 되므로 *l*-ascorbic acid의 산화반응은 빠른 속도로 일어나게 된다. 이와 같이 산화-환원 반응에서 속도상수가 수소이온 농도의 영향을 받는 경우는 *l*-ascorbic acid의 수소 이온이 해리된 *l*-ascorbic acid 이온이 금속이온에 배워되는 과정이 존재함을 암시한다⁴. 이와 같이 착물이 생성된 다음 전자 이동이 진행되는 과정은 내부권 메카니즘으로 추정할 수 있다^{16,17}.

온도에 대한 *l*-ascorbic acid의 산화반응의 속도상수를 Table 2에 나타내었다. 이 결과에서 큰 음의 활성화엔트로피를 보여준 것은 활성화 상태에서 *l*-

Table 2. Activated parameters of the oxidation of *l*-ascorbic acid by Cu(II) compounds

Compound	$-\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
None	38.8	267
Cu(II)	77.1	69.6
Cu(II)-dien	65.6	128
Cu(II)-trien	69.7	113
Cu(II)-tetren	54.7	187
Cu(II)-penten	56.8	182

Acetate buffer (0.2 M) pH 4.60.

ascorbic acid이 구리(II) 착물의 축방향 위치에 배위되어 화학종이 감소되기 때문이다.

따라서, 이 반응은 내부권 메카니즘에 의하여 진행됨을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. Weisberger, A.; LuVall, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 700.
2. Weissberger, A.; LuVall, J. E.; Thomas, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1934.
3. Decker, A. O.; Dickinson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *62*, 2165.
4. Hayakawa, K.; Miname, S.; Nakamura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2788.
5. Taqui Khan, M. M.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4176.
6. Taqui Khan, M. M.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6011.
7. Nord, H. *Chem. Scand.* **1955**, *9*, 442.
8. Karayannes, M. I.; Sameos, N. D.; Tousetis, C. P. *Anal. Chim. Acta* **1977**, *93*, 275.
9. Steinman, H. G.; Dawson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1212.
10. Macartney, D. H.; McAuley, A. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 132.
11. Pelizzetti, E.; Mentasti, E.; Pramauro, E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1811.
12. Jameson, R. F.; Blackburn, N. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 534.
13. Jameson, R. F.; Blackburn, N. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1968**, 6011.
14. Cox, V. G.; Jedral, W.; Palou, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 733.
15. Mushran, S. P.; Agrawal, M. C.; Mehrotra, R. M.; Sanehi, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1460.
16. Tsukahara, K.; Yamamoto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2642.
17. Tsukahara, K.; Yamamoto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 130.
18. Kim, S. D.; Shin, Y. Y.; Park, J. E.; Kim, C. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 2, 199.
19. Onishi, I.; Hara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1314.