

단 신

새로운 다핵성 시프염기들의 합성과 Cu(II)착물에 의한 아스코르브산의 산화반응

김선덕* · 김진동

대구대학교 자연과학대학 물질과학부

(2003년 3. 7 접수)

Synthesis of New Multinuclear Schiff Bases and Oxidation of Ascorbic Acid by Their Copper(II) Complexes

Sun Deuk Kim* and Jin Dong Kim

Department of Material Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Received March 7, 2003)

주제어: 다핵성 시프염기, 아스코르브산의 산화반응, Cu(II)착물

Keywords: Multinuclear Schiff base, Oxidation of Ascorbic acid, Copper(II) Complex

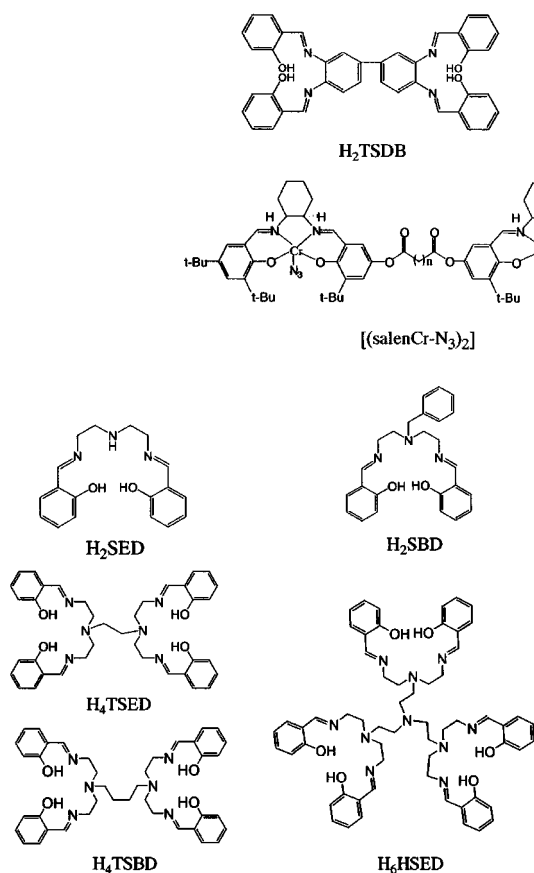
산소-질소계 시프염기 리간드의 전이금속 착물의 합성과 전기 화학적 및 분광학적 특성 그리고 그 응용에 관한 많은 연구들이 보고되고 있다.¹⁻⁵ 시프염기 리간드의 단핵성 Co(II) 및 Cu(II)착물은 산소 이동촉매나 과산화수소의 분해반응 또는 아스코르브산의 산화 분해반응등에서 촉매로 작용한다.⁶⁻⁹ 특히 시프염기 리간드의 다핵성 착물은 단핵성 착물에서 볼 수 없는 여러 가지 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.¹⁰⁻¹³ 한 예로 네 자리 산소-질소계 시프염기 리간드 salen(N,N')bis(salicylidene)ethylenediamine)류를 두 개 연결한 이핵성 리간드 N,N,N',N'-Tetrasalicylidene-3,3'-diamino-benzidine (H₂TSDB) 또는 N,N,N',N'-Tetrasalicylidene-3,3',4,4'-tetraamino-diphenyl-methane(H₂TSTM)의 Cu(II) 착물 [Cu₂(TSDB)] 및 [Cu₂(TSTM)]은 아스코르브산의 산화 분해반응 촉매로 작용한다. 이 때 Cu(II)착물의 촉매활성은 단핵성 착물 [Cu(salen)]보다 이핵성 착물의 촉매활성이 크게 나타남을 확인하였다.¹¹ 또한 단핵성 착물 [salenCr-N₃]와 이핵성 착물 [(salenCr-N₃)₂]의 경우를 보면 이들 착물이 TMSN₃(Me₃SiN₃)에 의한 예폭시드의 비대칭 고리 열림 반응에서 촉매로 작용할 때 이핵성 착물의 반응속도는 단핵성 착물 보다 10~100배의 큰 값을 나타냈다. 착물을 연결하는 사슬길이에 따른 반응

속도는 탄소사슬이 두 개에서 여섯 개까지 증가할 수록 촉매활성이 증가됨을 확인하였고, 더 이상의 탄소 사슬 길이 증가는 촉매활성에 도움이 되지 않음을 밝혔다.¹² 이와 같이 지금까지 연구된 이핵성 시프염기 착물의 대부분은 salen을 선형으로 연결되는 구조를 이루고 있고, 선형 구조의 삼핵성 시프염기 리간드의 합성의 예는 거의 없다.

본 연구에서는 다음 Scheme에 나타난 바와 같이 산소-질소계 단핵성 다섯자리 시프염기 리간드와 N,N'-Bis(salicylidene)-(2-aminoethyl)-ethane-1,2-diamine (H₂TSED)가 선형으로 연결된 열 자리 이핵성 및 열 다섯 자리 삼핵성 시프염기 리간드를 합성하였다. 또한 이들 리간드의 Cu(II)착물 [Cu(SBD)], [Cu₂(TSED)], [Cu₂(TSBD)] 및 [Cu₃(HSED)]를 합성하고, 이 Cu(II)착물들이 아스코르브산의 산화 분해반응속도에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

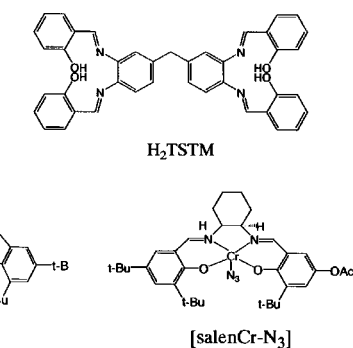
시약 및 기기. 본 연구에 사용한 ethylamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, 1,4-diaminobutane, 아스코르브산은 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사



Scheme 1.

용하였다. *tris*(2-aminoethyl)amine, 1,10-phenanthroline 및 페놀은 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였으며, 유기용매와 4-toluenesulfonyl chloride, 브롬산 및 2-aminoethanol은 Junsei제를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 전자 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-160A 분광광도계로 측정하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR-470 분광광도계를 이용하였다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고, C, H, N 원소 분석은 Carlo Erba사의 Instrument 1106을 이용하였고, 질량스펙트럼은 JLCOL사의 질량분광기 JMS 700을 사용하였다.

4-benzyl-diethylenetriamine · 2HCl의 합성. 약 50 ml의 에탄올에 diethylenetriamine(5.2 g, 0.05 mol)과 benzaldehyde(14.6 g, 0.12 mol)을 가하여 6시간동안 교반시킨 후, 이 용액에 benzyl chloride(8.8 g, 0.07 mole) 첨가하여 6일 동안 환류 교반시켜 아세트산:염산(50:50)을 가하여 생



성된 침전을 기본다. 기본 침전물을 다시 에탄올에 녹이고 염산을 가하여 흰색의 염산염의 생성물을 얻었다. Yield: 78%. IR(KBr, cm^{-1}): 3416($\nu\text{-N-H}$), 1476, 1602($\nu\text{-C-C}$). $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 2.69(2H, methylene), 3.26(4H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3.46(4H, $\text{C}_2\text{-H}$), 7.18(5H, benzene). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 30.54, 40.26, 46.72, 124.67, 124.69, 126.32, 130.27.

***N,N'*-Bis(salicylidene)-(2-aminoethyl)-benzyl-ethane-1,2-diamine(H_2SBD)의 합성.** 약 50 ml의 에탄올에 4-benzyl-diethylenetriamine · 2HCl(1.93 g, 0.01 mol)을 녹이고 60°C 에서 서서히 salicylaldehyde(2.8 g, 0.22 mol)을 가한 후 이 혼합액을 5 시간동안 환류 교반시키면 노란색을 띤다. 이 용액에 염산을 미량 가하여 냉장고에 하루동안 두면 노란색의 결침 H_2SBD 이 생성된다. Yield: 69%. Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 74.78; H, 6.77; N, 10.47. Found: C, 72.57; H, 6.92; N, 10.26(%). UV-Vis(70% dioxane), λ_{max} , nm(ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 254(19,940), 324(5,620). IR(KBr, cm^{-1}): $\nu\text{-C-N}$ 1638, $\nu\text{-C-C}$ 1580, 1460, $\nu\text{-O-H}$ 3480. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$: δ 2.72(2H, $\text{C}_2\text{-H}$), 3.62(2H, methylene), 3.65(2H, $\text{C}_3\text{-H}$), 6.76(1H, phenol), 6.85(1H, phenol), 7.06(2H, benzene), 7.07(1H, benzene), 7.12(1H, phenol), 7.14(2H, benzene), 7.45(1H, phenol), 8.11(1H, C-N). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 49.02, 50.32, 53.96, 116.23, 118.32, 121.84, 127.21, 128.14, 129.31, 130.73, 131.62, 132.12, 137.82, 165.82. Mass(GC-mass), m/z: 401(M^+), 91(base).

***N*-(*p*-toluenesulfonyl)aziridine(Ts-aziridine)의 합성.** 덴드리머를 합성할 때 *N*-알킬화의 원료가 되는 *N*-(*p*-toluenesulfonyl)aziridine은 이미 문헌에 보고된 방법으로 합성하였다.^{16,17} Yield: 79%. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$: δ 2.38(4H, $\text{C}_1\text{-H}$), 2.41(3H, methyl), 7.37(2H, benzene), 7.82(2H, benzene). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 18.9, 25.4, 126.6, 129.3, 135.1, 148.9.

***N,N,N',N'*-Tetrakis(2-aminoethyl)-ethane-1,2-diamine (TAED)·4HBr의 합성.** 약 50 ml의 ethylenediamine(3.4 g, 0.05 mol)과 Ts-aziridine(43.3 g, 0.22 mol)을 2 시간 동안 환류 교반시킨 후 다시 50 ml의 에탄올을 더 첨가하여 하부등압 반응시킨다. 이때 생성된 침전을 기른 후 에탄올과 에테르를 이용하여 씻고 이 침전에 아세트산(보통산(70:30 v/v) 100 ml와 페놀 3 ml를 가하여 90 °C에서 24시간동안 환류 교반하여 흰색의 TAED·4HBr을 얻었다. 얻은 TAED·4HBr을 부수 에탄올로 수 회 씻어 말린 후 사용하였다. Yield: 35%. IR(KBr, cm^{-1}): 3420(ν N-H), 1110(ν C-N). $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 2.86(1H, C₁-H), 3.29(2H, C₂-H), 3.33(2H, C₃-H). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 12.10, 44.52, 52.61.

***N,N,N',N'*-Tetra(salicylidene)-tetrakis(2-aminoethyl)-ethane-1,2-diamine(H₁TSED)의 합성.** TAED·4HBr (5.1 g, 0.01 mol)를 에탄올 50 ml에 녹이고 수산화나트륨(1.6 g, 0.04 mole)을 가하여 중화시킨 후 salicylaldehyde (4.5 g, 0.4 mole)을 가하여 5시간동안 환류 교반시키면 노란색을 띤다. 이 용액에 염산을 미량 가하여 pH 4.5 정도의 약 산성 용액을 만들어 냉장고에 하루동안 두면 노란색의 열 자리 이핵성 시프럼기 H₁TSED가 얻어진다. Yield: 52%. Anal. Calcd. for C₃₈H₄₁N₆O₄: C, 70.35; H, 6.84; N, 12.95. Found: C, 69.25; H, 6.82; N, 12.99(%). UV Vis(70% dioxane), λ_{max} , nm(ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 404 (8710). IR(KBr, cm^{-1}): 1632(ν C-N), 1472, 1604(ν C-C), 3424 (ν O-H). $^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$: δ 2.73(2H, C₂-H), 3.39(1H, C₁-H), 3.55(2H, C₃-H), 6.87(2H, phenol), 7.28(2H, phenol), 8.37(1H, C-N). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 52.87, 54.92, 56.79, 116.45, 118.09, 118.38, 131.32, 132.01, 160.84, 165.94. Mass(GC-mass), m/e: 648(M⁺), 324(base).

***N,N,N',N'*-Tetrakis(2-aminoethyl)-butane-1,4-diamine (TABD)·4HBr의 합성.** 약 50 ml의 에탄올에 1,4-diaminobutane(5.1 g, 0.05 mole)과 Ts-aziridine (43.3 g, 0.22 mole)을 가하여 TAED·4HBr의 합성방법과 같은 방법으로 TABD·4HBr을 얻었다. Yield: 32%. IR(KBr, cm^{-1}): 3430(ν N-H), 1120(ν C-N). $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 2.86(1H, C₁-H), 3.29(2H, C₂-H), 3.33(2H, C₃-H). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 12.10, 44.52, 52.61.

***N,N,N',N'*-Tetra(salicylidene)-tetrakis(2-aminoethyl)-butane-1,4-diamine(H₁TSBD)의 합성.** 에탄올 약 50 ml에 TABD·4HBr(5.5 g, 0.01 mol)를 녹이고 수산화나트륨 (1.6 g, 0.04 mol)을 가하여 중화시킨 후 salicylaldehyde

(4.5 g, 0.4 mol)을 가하여 H₁TSED와 같은 방법으로 합성하여 열자리 이핵성 시프럼기 H₁TSBD를 얻었다. Yield: 50%. Anal. Calcd. for C₄₀H₄₃N₆O₄: C, 70.98; H, 7.15; N, 12.42. Found: C, 70.86; H, 7.31; N, 12.34(%). UV/Vis(70% dioxane), λ_{max} , nm(ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 405(8,630). IR(KBr, cm^{-1}): 1635(ν C-N), 1597, 1475(ν C-C), 3480 (ν O-H). $^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$: δ 1.16(1H, C₁-H), 2.19(1H, C₂-H), 2.38(2H, C₃-H), 3.40(2H, C₄-H), 6.87(2H, phenol), 7.28(2H, phenol), 8.38(1H, C-N). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 24.68, 53.74, 54.35, 56.65, 116.38, 118.04, 118.34, 131.27, 131.92, 160.79, 165.88. Mass(GC-mass), m/e: 677(M⁺), 84(base).

***N,N*-(2-amino-ethyl)-[2-(bis-2-[bis(2-aminoethyl)-amino]-ethylamino)-ethyl]-ethane-1,2-diamine(AAED)·6HBr의 합성.** 약 에탄올 50 ml에 *tris*(2-aminoethyl) amine(7.8 g, 0.05 mol)과 Ts-aziridine(69 g, 0.35 mol)을 가하여 TAED·4HBr의 합성방법과 같은 방법으로 AAED·6HBr를 얻었다. Yield: 32%. IR(KBr, cm^{-1}): 3430(ν N-H), 1120(ν C-N). $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 2.82(2H, C₁-H), 3.02(2H, C₂-H), 3.09(2H, C₃-H), 3.31(2H, C₄-H). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO})$: δ 31.82, 42.21, 46.05, 52.54 ppm.

***N,N,N',N',N',N'*-Hexa(salicylidene)-*N,N*-(2-amino-ethyl)-[2-(bis-2-[bis(2-aminoethyl)-amino]-ethylamino)-ethyl]-ethane-1,2-diamine(H₆HSED)의 합성.** 약 에탄올 50 ml에 AAED·6HBr(8.9 g, 0.01 mol)를 녹이고 수산화나트륨(2.4 g, 0.06 mol)을 가하여 중화시킨 후 salicylaldehyde(6.8 g, 0.6 mol)을 가하여 H₁TSED와 같은 방법으로 합성하여 열 다섯 자리 삼핵성 시프럼기 H₆HSED를 얻었다. Yield: 42%. Anal. Calcd. C₆₀H₇₂N₁₀O₆: C, 70.01; H, 7.05; N, 13.61. Found: C, 69.87; H, 7.15; N, 13.82(%). UV/Vis(70% dioxane), λ_{max} , nm(ϵ , M⁻¹cm⁻¹): 402(9,410). IR(KBr, cm^{-1}): 1632(ν C-N), (ν C-C) 1579, 1465(ν C-C), 3472(ν O-H). $^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$: δ 1.97 (2H, C₁-H), 2.23(1H, C₁-H), 3.08(1H, C₂-H), 3.62(2H, C₁-H), 6.76(1H, phenol), 6.93(1H, phenol H), 7.15(1H, phenol), 7.25(1H, phenol), 8.55(1H, C-N). $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO})$: δ 51.04, 53.82, 54.77, 56.20, 117.51, 118.19, 118.21, 131.29, 132.01, 160.13, 165.07. Mass(GC-mass), m/e: 1029(M⁺), 338(base).

Cu(II)-시프럼기 착물의 합성 및 착물의 결함비. H₂SBD, H₁TSED, H₁TSBD 및 H₆HSED 리간드와 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 각각 여러 몰비로 메탄올 용매에 녹이고 질소

기류의 환류장치에서 60 °C로 하루동안 반응시켜 암녹색 및 암청색의 착물을 합성하였다. 또한 단핵성 착물 [Cu(SED)], 이핵성 착물 [Cu₂(TSDB)] 와 [Cu₂(TSTM)] 은 이미 보고된 논문^{13,14}과 같이 합성하여 사용하였다. Cu(II)이온과 합성된 리간드가 착물을 생성할 때 결합 비는 DMSO 용매에 녹인 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 용액과 합성한 리간드들을 몰비법에 따라 여러 비값으로 섞은 후에 하루동안 방치하여 [Cu(SBD)]는 590 nm에서, [Cu₂(TSBD)] 와 [Cu₂(TSBD)]₂: 603 nm에서, [Cu₂(HSED)]₂: 589 nm에서 착물의 흡광도를 측정하여 구하였다.

[Cu(SBD)] · 2H₂O. Yield: 32%. Anal. Calcd. for C₂₅H₂₅N₃CuN₃O₇ · 2H₂O: C, 60.17; H, 5.05; N, 8.42. Found: C, 59.07; H, 4.97; N, 8.13(%). UV/Vis(DMSO), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 590(186). IR(KBr, cm⁻¹): 1632(ν C-N), 1579, 1462(ν C-C), 3472(ν O-H). FAB-MS, m/e: 463(M⁺), 359(base).

[Cu₂(TSED)] · 2H₂O. Yield: 35%. Anal. Calcd. for C₃₈H₃₀Cu₂N₆O₇ · 2H₂O: C, 56.49; H, 4.99; N, 10.40. Found: C, 55.36; H, 5.05; N, 10.18(%). UV/Vis(DMSO), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 603(404). IR(KBr, cm⁻¹): 1625(ν C-N), 1580, 1452(ν C-C), 3424(ν O-H). FAB-MS, m/e: 772(M⁺), 338(base).

[Cu₂(TSBD)] · 2H₂O. Yield: 31%. Anal. Calcd. for C₃₀H₁₇Cu₂N₆O₇ · 2H₂O: C, 57.48; H, 5.79; N, 10.05. Found: C, 56.29; H, 5.68; N, 9.85(%). UV Vis(DMSO), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 603(397). IR(KBr, cm⁻¹): 1632(ν C-N), 1596, 1478(ν C-C), 3470(ν O-H). FAB-MS, m/e: 800(M⁺), 338(base).

[Cu₂(HSED)] · 4H₂O. Yield: 23%. Anal. Calcd. for C₆₀H₆₆Cu₂N₁₀O₆ · 4H₂O: C, 56.05; H, 5.17; N, 10.89. Found: C, 55.36; H, 5.32; N, 10.92(%). UV Vis(DMSO), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 589(521). IR(KBr, cm⁻¹): 1635(ν C-N), 1594, 1472(ν C-C), 3440(ν O-H). FAB-MS, m/e: 1214(M⁺), 307(base).

아스코르브산의 산화분해 반응속도. 반응속도를 측정할 때 0.2 M 아세트산-아세트산나트륨(pH=4.6)의 완충 용액을 사용하였고, 각 착물의 농도는 착물에 결합된 Cu(II)의 농도로 환산하여 5.0 · 10⁻⁶ M이 되도록 하였다. 용매는 70% DMSO water를 사용하였다. 25 °C에서 시간에 대한 아스코르브산의 변화량은 Omishi법으로 측정하였고 모든 실험을 질소기류하에서 실험하였다.¹⁸ 아스코르브산의 산화분해반응 속도상수(k): 다음 식에서 계산하였다.

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

여기서, C₀는 반응 초기의 아스코르브산 농도이고, C는 t시간 후의 농도이다. 이 때 얻어진 데이터는 최소 제곱법으로 처리하여 얻었다.

결과 및 고찰

치환기로 벤질기를 가지는 단핵성 시프염기 H₂SBD 합성은 diethylenetriamine에 benzaldehyde을 반응시켜 일차 아민기를 가리워 benzylchloride가 알킬화 반응을 통해 일차 아민기에만 반응하도록 한다. 이 반응이 완결되면 아세트산 염산(50:50)을 가하여 benzaldehyde을 제거하여 일차 아민기 두 개를 가진 4-benzyl-diethylenetriamine를 얻어 salicylaldehyde를 반응시켜 합성한다.⁶ 다핵성 시프염기 리간드의 합성은 단핵성 시프염기 리간드들 서로 연결시키거나 또는 여러 자리의 일차 아민기를 포함하는 가지 벌린 형태의 폴리아민에 salicylaldehyde를 반응시켜 얻는다. 이때 단핵성 시프염기 리간드들 서로 연결하여 다핵성 리간드를 합성하는 방법은 선형 구조의 이핵성 리간드의 합성에서는 가능하나 삼핵성 이상의 리간드 합성에서는 각 리간드 사이의 고리 연결에 어려움이 있다. 그러나 덴드러머 폴리아민 리간드의 합성방법을 이용하면 폴리아민 리간드 분자의 일차 아민기 수를 두 배수로 증가시킬 수 있어 삼핵성 이상의 다핵성 리간드의 합성도 가능하다.^{11,17,18} 따라서 본 연구에서는 폴리아민 리간드 분자 중 일차 아민기를 두 개 또는 세 개를 가지고 있는 ethylenediamine, 1,4-diaminobutane 및 *tris*(2-aminoethyl)amine에 Ts-aziridine를 반응시키면 일차 아민기 수가 두 배로 증가되어 네 개 또는 여섯 개의 일차 아민기를 가지는 가지 벌린 형태의 선형 폴리아민 리간드: TABD, TABD 및 AAED를 합성할 수 있었다. 이들 폴리아민과 salicylaldehyde를 반응시켜 열 자리 이핵성 및 열다섯 자리 삼핵성 시프염기 리간드 H₂TSBD, H₃TSBD 및 H₆HSED을 합성하였다. 위의 실험 결과와 같이 H₂SBD, H₃TSBD, H₄TSBD 및 H₆HSED 시프염기 리간드는 적외선, ¹H NMR, ¹³C NMR, 자외-가시선, 질량스펙트럼 및 원소분석 결과로 합성을 확인할 수 있었다.

[Cu(SBD)], [Cu₂(TSED)], [Cu₂(TSBD)] 및 [Cu₂(HSED)] 착물은 메탄올 용매에 합성한 각 리간드와 Cu(II)이온을 각각 여러 몰비로 넣어 반응시켜 암녹색 및 암청색

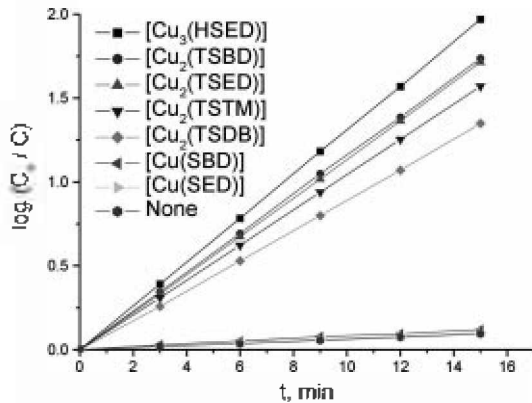


Fig. 1. Plots of $\log(C_0/C)$ against time t for oxidation of ascorbic acid in the presence of Cu(II) complexes in 70% DMSO water.

의 착물을 합성하였다. 합성된 각 착물의 전자흡수스펙트럼 결과를 보면 590-603 nm 범위에서 극대흡수가 나타났다. 이 결과로부터 합성된 Cu(II)착물은 오배위 사각뿔구조를 이루고 있음을 추정할 수 있다.^{8,19} 합성된 Cu(II)착물은 적외선, 가시선, 질량스펙트럼 및 원소분석 결과로 합성을 확인할 수 있었다. 또한 H₂SBD, H₂TSED, H₂TSBD 및 H₂HSED와 Cu(II)이온과의 착물 결합비를 볼비법에 따라 구한 결과 단핵성(ML), 이핵성(M₂L) 및 삼핵성(M₃L) 착물이 생성됨을 알 수 있었다.

합성된 Cu(II)착물을 촉매로 사용할 때 아스코르브산의 산화 분해반응속도는 Cu(II)착물에 의해 산화 분해되고 남아있는 아스코르브산의 농도를 Onishi 방법에 따라 흡광도를 측정하여 구하였다.¹⁸ 그 결과는 Fig. 1 및 Table 1에 나타내었다. 이때 Fig. 1 및 Table 1의 결과에 다섯 자리 단핵성 착물 [Cu(SED)]와 네 자리 시

Table 1. Rate constants of the oxidation of ascorbic acid by Cu(II) complexes in 70% DMSO waters

Complex	$k \cdot 10^4, \text{min}^{-1}$
none	0.28
[Cu(SED)]	0.33
[Cu(SBD)]	0.37
[Cu ₂ (TSDB)]	3.56(14.20) ^b
[Cu ₂ (TSTM)]	4.22(17.00) ^b
[Cu ₂ (TSED)]	4.56
[Cu ₂ (TSBD)]	4.64
[Cu ₃ (HSED)]	5.26

^aAcetate buffer pH 4.6; [Cu(II)]=5.0 · 10⁻⁶ M.

^bRef 12. ([Cu(II)]=1.0 · 10⁻³ M in DMSO)

프렌기 salen Cu(II)착물 두 개가 연결된 이핵성 착물 [Cu₂(TSDB)] 및 [Cu₂(TSTM)]에 대한 결과도 함께 비교하였다. Fig. 1의 결과와 같이 시간에 대한 $\log(C_0/C)$ 를 도식한 결과 좋은 직선성을 보이므로 그 기울기로부터 일차 반응속도상수 k 를 구하였다. Table 1의 결과를 보면 아스코르브산의 산화분해 반응속도상수는 단핵성 착물인 [Cu(SED)]와 [Cu(SBD)] 경우 거의 같은 값을 나타내었다. 이핵성 착물의 경우는 네 자리 [Cu₂(TSDB)] 및 [Cu₂(TSTM)] 보다 다섯 자리 [Cu₂(TSED)]과 [Cu₂(TSBD)]가 더 큰 반응속도상수를 나타내었고, 이때 반응속도상수는 단핵성 보다 10배 이상의 값을 나타냈다. 그리고 이핵성 착물의 탄소사슬길이 증가에 따라서도 아스코르브산의 산화분해 반응속도가 증가함을 알았다. 삼핵성 착물 [Cu₃(HSED)]의 경우는 이핵성 보다도 큰 반응속도상수값을 나타내었다. 결과에서 전체 반응속도상수 값의 크기 순서는 [Cu(SED)] < [Cu(SBD)] < [Cu₂(TSDB)] < [Cu₂(TSTM)] < [Cu₂(TSED)] < [Cu₂(TSBD)] < [Cu₃(HSED)]이었다. 이와 같이 단핵성 보다 다핵성 착물이 이용될 때 촉매 활성이 증대되어 아스코르브산 산화반응의 속도가 10배 이상의 현격히 큰 값을 나타냄을 알 수 있다. 그 이유는 다핵성 Cu(II)착물이 아스코르브산의 산화분해 반응에서 분자내 Cu(II)가 서로 협동반응을 함으로써 반응속도가 증가한다고 생각된다. 그 예로 단핵성 착물[salenCr-N₃]와 이핵성 착물[(salenCr-N₃)₂]의 경우 TMSN₃에 의한 에폭시드의 비대칭 코리 열린 촉매 반응에서 착물의 다핵성 및 사슬길이에 따라서 촉매 활성의 증가의 순서의 결과와 잘 일치하였다.¹⁴ 따라서 본 연구에서 사용된 H₂SED의 단핵성 Co(II)착물은 이미 산소 이동촉매에, Cu(II)착물은 과산화수소 분해반응에 이용되고 있다.^{6,9} 앞으로 본 연구에서 합성된 다핵성 시프렌기 리간드 H₂TSED, H₂TSBD 및 H₂HSED의 여러 전이금속 착물들은 아스코르브산 산화분해반응 이외에 여러 반응의 촉매로서 응용성이 기대된다.

본 연구는 2001년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Molina, R. H.; Mederos, A.; Gili, P.; Dominguez, S.; Nuricz, P. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4191.
- Kim, S. D.; Jang, G. H.; Kim, J. K.; Lee, S. W.; Jung, J. J. *Anal. Sci. & Tech.* **1996**, *14*, 346.

3. Yearwood, B.; Parkin, S.; Atwood, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 333, 124.
 4. Boghuet, D. M.; Mohebi, S. *Tetrahedron* **2002**, 58, 5357.
 5. Brewer, G.; Brewer, C. T.; Kamaras, P.; Prytkov, S.; Shang, M.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 321, 175.
 6. Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; Nelson, D. A. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 275.
 7. (a) Chen, D.; Martell, A. E. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1026. (b) Chen, D.; Martell, A. E.; Sun, Y. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2647.
 8. Kim, S. D.; Joung, M. S.; Jin, G. R.; Kim, C. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, 39, 932.
 9. Kim, S. D.; Park, J. E.; Jang, K. H.; Shin H. C.; Kim, C. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, 39, 29.
 10. Whitmore, B. C.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1.
 11. Chen, H.; Cronin, J. A.; Archer, R. D. *Macromolecules* **1994**, 27, 2174.
 12. Archer, R. D.; Chen, H.; Thompson, L. C. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2089.
 13. Cho, K. H.; Choi, Y. K.; Lee, S. J.; Kim, C. Y.; Rim, C. P. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, 36, 709.
 14. Kim, S. D.; Lee, Y. S.; Park, J. E. *Anal. Sci. & Tech.* **2000**, 13, 558.
 15. (a) Konsler, S.; Karl, R. G.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10780. (b) Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *ibid.* **1995**, 117, 5897.
 16. Lee, S. H.; Kim, D. J.; Chang, C. C.; Hah, S. S.; Suh, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, 19, 1270.
 17. Tomalia, D. A.; Dewald, J. R. *U.S. Patent*, **1986**, 4631337, 1-15.
 18. Onishi, I.; Hara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 1314.
 19. (a) Hathaway, B. J.; Dudley, R. U.; Nicholls, P. *J. Chem. Soc.* **1969**, 1845. (b) Hathaway, B. J.; Procter, L. M.; Slad, R. C.; Romlinson, A. A. *J. Chem. Soc.* **1969**, 2219.
-