

단 신

((-)Cinchonidine·H₂)CuCl₄의 분광학 및 자기적 성질에 관한 연구

鄭謙圭 · 金永仁* · 崔星洛†

부산대학교 사범대학 화학교육과

†부산대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 5. 31 접수)

Spectroscopic and Magnetic Properties of ((-)Cinchonidine·H₂)CuCl₄

Chan-Kyoo Jeong, Young-Inn Kim*, and Sung-Nak Choi†

Department of Chemistry Education, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea

†Department of Chemistry, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea

(Received May 31, 1993)

광학활성을 갖는 리간드와 Cu(II) 이온의 착화합물은 리간드 교환 크로마토그래피(ligand exchange chromatograph)에 의한 극성물질 또는 라세미체의 분리시 키랄 고정상(chiral stationary phase)으로 매우 효과적으로 사용된다¹. 이때 금속이온의 배위환경 및 입체적 구조는 리간드 교환 크로마토그래피의 분리 능력에 크게 영향을 미치며, 형성된 착화합물의 물리, 화학적 성질은 리간드 교환 크로마토그래피 분리 능력과 밀접한 관계를 갖는다^{1,2}. 따라서 본 연구에서는 광학활성을 갖는 (-)-cinchonidine(C₁₉H₂₂N₂O)을 이용하여 유사정사면체구조의 ((-)cinchonidine·H₂)CuCl₄ 화합물을 합성하고, 배위구조에 따른 분광학적, 자기적 특성을 조사하고자 하였다. 더욱이 유사정사면체구조를 갖는 몇 가지 tetrachlorocuprate(II) 이온은 분광학적 자기적 성질이 구리단백질속에 포함되는 type(I) Cu(II) 이온과 유사하여 구리단백질의 모형화합물로 제시되기도 하며³ 배위구조와 관련된 많은 물리, 화학적 연구가 이루어지고 있다⁴.

(cin·H₂)CuCl₄(여기서 cin=(-)-cinchonidine)은 ((-)cinchonidine·HCl염(3 mmol)과 무수 CuCl₂(3 mmol)를 ethanol 용액내에서 반응시켰다. (-)-cinchonidine·HCl염은 무수 ethanol과 triethylorthoformate 혼합용매에 (-)-cinchonidine을 완전히 녹인

후 진한 HCl을 과량으로 첨가하여 제조하였다. 모든 반응은 제습된 밀폐상자에서 실시하였다. 반응용액은 3~4시간 환류시킨 후 0°C 이하에서 방치하였다. 침전물은 여과한 후 끓는 ethanol에서 재결정하여 진공건조하였다. 합성된 착물의 원소분석결과(한국화학연구소 의뢰)는 계산값과 잘 일치하였다(C₁₉H₂₄-N₂O)CuCl₄: Calcd. C: 45.48, H: 4.82, N: 5.58%, Obsd. C: 45.00, H: 5.06, N: 5.45%). UV-Vis스펙트럼은 Shimadzu 210-A Spectrophotometer를 사용하여 CH₃CN 용액 혹은 nujol mull 스펙트럼을 관찰하였으며, IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer 1330 Infrared Spectrophotometer를 사용하여 KBr 원판법(200~4000 cm⁻¹)으로 측정하였다. 자화율(magnetic susceptibility)은 Cahn electrobalance(Cahn Ventron, Cahn 2000)을 이용한 Faraday 방법으로 측정하였다. 자기장의 세기는 gauss meter(Yokogawa type 3251)을 사용하여 3.05±0.02 kG로 조절하였다. 측정시료 약 3 mg을 취하여 액체질소 온도에서 상온까지 2 K 간격으로 자화율을 측정하였으며, 온도측정은 copper-constantan thermocouple을 사용하여 digital voltmeter(USA Fluke 2100A)로 측정하였다. 표준시료는 Pd 금속(99.95%, Electronic Space Products Inc. LA. $\chi=567.4 \times 10^{-6}$ cgs/mol at 15°C)을 사용하였다. Cu 원자의 온도에 무관한

Table 1. Physical properties of ((-)-cinchonidine·H₂)CuCl₄

Electronic spectra		IR spectra	ESR parameters	
λ_{\max} (nm)	Solvent	(Cu-Cl stretching band, cm ⁻¹)	$\langle g \rangle$	$\langle A \rangle$
854(50) ^a	458(567)	CH ₃ CN	305, 279	2.077
840	400	Solid/nujol		$60 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

^amolar absorptivities are listed in parentheses.

상자성(temperature independent paramagnetism, 60×10^{-6} cgsu/Cu atom) 및 구성원소의 반자성(diamagnetism)값은 Pascal 상수를 이용하여 보정하였다. ESR 스펙트럼은 Varian E-3 X-band Spectrometer(≈ 9.5 GHz)을 사용하여 측정하였으며 표준물질로는 자유라리칼 DPPH($g=2.0036$)을 사용하였다. 실험결과는 Table 1에 요약하였다.

유사정사면체구조를 갖는 Cu(II) 화합물은 평면 구조를 갖는 Cu(II) 화합물에 비해 “d-d” 전이띠가 낮은 에너지쪽으로 이동된다. 따라서 유사정사면체 Cu(II) 화합물은 약 ~ 12 kK 근처에서 넓은 흡수띠를 나타낸다⁵. Choi 등⁶은 유사정사면체구조로 알려진 Cu(sp)X₂(여기서 sp=spariteine, X=Cl, Br)에 대한 결정장에너지 계산결과, 12 kK 부근의 흡수띠를 $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ 와 $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2$ 의 전이에 해당하는 것으로 보고한 바 있다. (cin·H₂)CuCl₄의 경우에도 11.9 kK에서 넓은 “d-d” 전이띠가 관찰되었으며, 그 모습이 비대칭이라는 점이 이러한 2가지 전이에 해당됨을 밝힌다. R. L. Harlow 등은 많은 CuCl₄²⁻ 화합물의 d-d 흡수띠에 대한 실험결과, trans Cl-Cu-Cl의 각도 β 와 λ_{\max} 간에 다음과 같은 관계가 있음을 보고하였다⁷.

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 144.5\beta - 9784$$

(cin·H₂)CuCl₄의 경우 윗 식으로부터 추정한 trans Cl-Cu-Cl 각도는 $\sim 150^\circ$ 인데 이로 미루어 보아 유사정사면체구조를 갖는 것으로 판단된다. 유사정사면체구조의 CuCl₄²⁻는 250 cm⁻¹ 근처에서 2개의 Cu-Cl 신축띠와 150 cm⁻¹ 근처에서 2개의 Cl-Cu-Cl 굽힘띠가 예측된다. (cin·H₂)CuCl₄에서 관찰된 305, 279 cm⁻¹의 흡수띠는 Cu-Cl 신축띠 중, 각각 비대칭 신축(ν_a) 및 대칭 신축(ν_s)인 것으로 추정된다. 이 값은 유사정사면체구조로 알려진 (SpH₂)CuCl₄ ($\nu_a =$

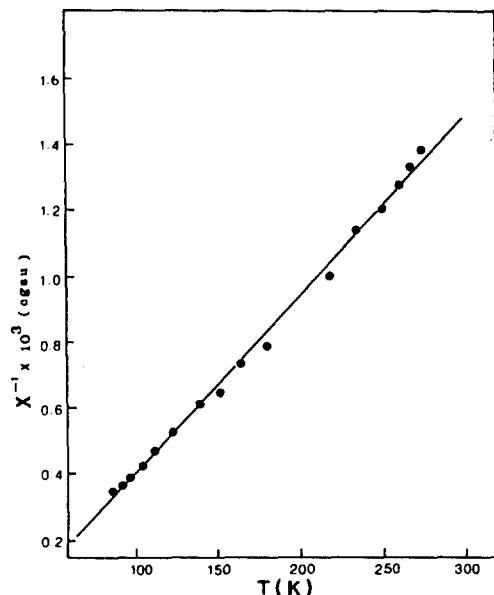


Fig. 1. Inverse magnetic susceptibility vs. temperature for (cin·H₂)CuCl₄. The line represents the best fit to the Curie-Weiss equation.

306, $\nu_s = 257 \text{ cm}^{-1}$)⁸ 및 (Pipz·H₂)CuCl₄ ($\nu_a = 303$, $\nu_s = 264 \text{ cm}^{-1}$)⁹와 유사한 결과를 보여준다.

Fig. 1은 (cin·H₂)CuCl₄의 자화율(χ magnetic susceptibility)의 역수를 온도에 따라 도시한 것으로 실험온도 범위에서 Curie-Weiss 법칙에 잘 부합하였다.

$$X = \frac{C}{T-\theta} = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k(T-\theta)}$$

(각 기호는 일상적 기호임)

실선은 최소자승법을 사용하여 얻은 최적화 직선이며, 이로부터 구한 Curie 온도는 $\theta = -27.32 \text{ K}^\circ$ 이다.

상온에서의 유효자기모멘트(effective magnetic

moment, μ_{eff})는 1.43 B.M.으로 스핀만의 값인 1.73 B.M.에 비해 낮은 값을 나타내었다. 유효자기모멘트는 $\mu_{eff} = 2.828[\chi \cdot T]^{1/2}$ 관계식으로부터 계산하였다. ESR 분말스펙트럼은 상온에서 대칭적인 1개의 피크가 관찰되었으며, 액체질소온도에서도 분별성이 낮았다. 이러한 사실은 (cin·H₂)CuCl₄의 경우 고체내에서 분자와 분자 사이의 쌍극자 상호작용(dipole interaction)¹⁰ 매우 크고, Cu(II)-Cu(II) 스핀 상호작용(spin interaction)¹¹이 존재할 수 있다는 추측을 가능하게 한다. 결국 (cin·H₂)CuCl₄는 입체장애가 큰 (−)-cinchonidine에 의해 자기적 회석이 어려우며, 낮은 유효자기모멘트값과 음수의 Curie 온도로 미루어 보아, 고체내에서 자기적으로 용축되어 반강자성(antiferromagnetic) 상호작용을 나타내는 것으로 예상된다. Cu(II) 2핵화합물(binuclear compound)로 알려진 Cu(AcO)₂의 경우 Cu-Cu의 직접결합을 이루며 유효자기모멘트가 1.40 B.M.의 값을 갖고, 다리결합을 통해 초교환(super-exchange) 메카니즘으로 자기적 교환이 이루어지는 Cu(formate)₂·nH₂O는 1.66 B.M.로써 스핀만의 값보다 낮은 자기모멘트값을 보여주었다¹⁰.

ESR 파라미터인 등방성(isotropic) g 값 및 A 값(초미세 짹지움 상수)은 상온에서 각각 $g_0 = 2.007$, $A_0 = 60$ Oe의 값을 보여주었다. 등방성 초미세 짹지움 상수(hyperfine coupling constant)값은 ESR 광선의 꼭지점-꼭지점 간격의 1/3값을 취한 값이다¹¹. 이와 유사한 결과가 유사정사면체구조를 갖는 것으로 알려진 bis(N-tert-butylpyrrole-2-carboxaldimino)copper(II)¹² 및 Cu(dimethylamino-ethylpyridine)Cl₂ 등¹¹에서 보고된 바 있다. 실제 구리단백질의 type I Cu(II) 이온의 경우 구리이온의 배위환경이 정사면체의 구조적 특성 때문에, 전자 스핀-핵 스핀의 초미세 짹지움 상수값의 평행성분(A_0)이 매우 작으며 ($A_0 < 100 \times 10^{-4}$ cm⁻¹), 등방성 초미세 짹지움 상수값도 역시 약 $20 \sim 40 \times 10^{-4}$ cm⁻¹의 작은 값을 갖는다¹³. 유사정사면체구조의 구리화합물이 평면구조의 구리화합물에 비해 작은 값의 초미세 짹지움 상수값을 나타내는 것은, 유사정사면체의 경우 바닥상태에서 4s와 4p 궤도함수의 혼합이 용이하게 이루어지기 때문인 것으로 알려져 있으며¹⁴, J. R. Wasson 등¹⁵도 실험적 사실을 근거로 평면구조에서

정사면체구조로 변형이 일어날 때, 등방성 g 값은 증가하며, A 값은 감소한다고 지적한 바 있다.

결론적으로 ((−)-cinchonidine·H₂)CuCl₄ 화합물은 입체적 장애가 큰 (−)-cinchonidine에 의해 Cu(II) 이온 주위의 배위구조가 유사정사면체구조를 가지며 고체내에서 자기적으로 용축되어 반강자성 상호작용을 나타내는 것으로 판단된다.

본 연구는 1992년도 학술진흥재단 학술연구조성비(BSRI-92-307) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- W. H. Pirkle and T. C. Pochapsky, "Chiral Stationary Phases for the Direct LC Separation of Enantiomers" in "Advances in Chromatography", Vol. 27 edited by J. C. Giddings, E. Grushka, and P. R. Brown, Marcel Dekker, Inc. (1987).
- R. W. Souter, "Chromatographic Separations of Stereoisomers", CRC Press, Inc. (1985).
- (a) E. I. Solomon, J. W. Hare, D. M. Dooley, J. H. Dawson, P. J. Stephens, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 168 (1980); (b) S. R. Desjardins, K. W. Penfield, S. L. Cohen, R. L. Musselman, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4590 (1983).
- (a) R. G. McDonald, M. J. Riley, and M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, **27**, 894 (1988); (b) A. C. Massabini, O. R. Nascimento, K. Halvorson, and R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **31**, 1779 (1992); (c) B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, **35**, 211 (1981); (d) D. W. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **21**, 93 (1976).
- A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, N. Y. (1984).
- S. N. Choi, R. D. Bereman, and J. R. Wasson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2087 (1975).
- R. L. Harlow, W. J. Wells, III, G. W. Watt, and S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.*, **14**, 1768 (1975).
- E. Boschman, G. A. Nypaver, J. P. Majors, S. M. Ealy, and M. V. Horn, *J. Coord. Chem.*, **1**, 141 (1978).
- G. Marcotrigino, L. Menabue, and G. C. Pellicani, *Inorg. Chem.*, **15**, 2333 (1976).

10. B. N. Figgis and J. Lewis, "The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes" in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 6, edited by F. A. Cotton Interscience Pub. (1964).
11. R. B. Wilson, J. R. Wasson, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **17**, 641 (1976).
12. J. R. Wasson, *Spectrosc. Lett.*, **9**, 95 (1976).
13. T. G. Spiro, "Copper Proteins", John-Wiley & Sons, N. Y. (1981).
14. R. J. Deeth, M. A. Hitchman, G. Lehmann, and H. Sachs, *Inorg. Chem.*, **23**, 1310 (1984).
15. J. R. Wasson, H. W. Richardson, and W. E. Hatfield, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 551 (1977).

이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 재정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여
발간되었습니다.

대 한 화 학 회 지

JKCSEZ 37(10) 853~920(1993)

ISSN 1017-2548

제 37 권, 제 10 호

1993년 10월 20일

이론 및 물리화학

- 음이온성-비이온성 혼합계면활성제와 요오드간의 상호작용에 미치는 Ca^{2+} 의 영향
權五潤 · 金靖城 · 白禹鉉 855

무기 및 분석

- 철-니켈-크롬 三成分系에서 X-線 融光의 매트릭스 效果에 관한 研究
梁在炫 · 茲鎮海 861
AlPO₄-5 분자체의 합성 특성
鄭成和 · 洪錫鳳 · 魚勇善 · 全學濟 867
H₂O₂-생성 산화효소계에 관한 분석 연구
韓英熙 · 趙德琳 874
t-Sparteine으로 변성된 Carbon Paste 전극을 사용한 Co(II) 이온의 펄스 차이 전압-전류법 정량
鄭義德 · 元美淑 · 朴德洙 · 崔星洛 · 沈允輔 881
아세토나트릴 용매 중에서 Copper-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 착물의 전기화학적 성질
裴俊雄 · 吳相午 · 宋熙鳳 · 朴泰明 888
희토류금속(III) 착물들의 합성과 전자적 구조와 전기화학적 거동에 관한 연구(II)
崔七男 · 金世奉 · 朴冕用 895
포스핀류가 배위된 팔라듐 착물에 의한 불포화카르복실산의 카르보닐화 고리반응(제 3 보).
팔라듐(O, II)-포스핀계 착물에 의한 불포화카르복실산의 카르보닐화 반응 및 그의 이론적 연구
都命基 · 金奉坤 · 丁孟浚 · 宋寧大 · 朴柄珏 903

유기 및 생화학

- p*-Quinols 및 *p*-Quinol Ethers의 산촉매 자리옮김
鄭鉉順 · 成辰鉉 · 白英淑 910

단 신

- SAPO-5 분자체의 흡착 및 양이온 자리
鄭成和 · 全學濟 917

발 행

大 韓 化 學 會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지

Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 37(10) 853~920(1993)

ISSN 1017-2548

Vol. 37, No. 10

October 20, 1993

THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

The Effect of Ca^{2+} on the Interaction of Anionic-Nonionic Surfactant Mixture with Iodine

Oh-Yun Kwon, Jung-Sung Kim, and U-Hyon Paek 855

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Matrix Effects on X-Ray Fluorescence Intensities in Fe-Ni-Cr System

Yang Che-Hyon and Yeh Jin-Hae 861

Synthetic Characteristics of AlPO₄-5 Molecular Sieve

Sung Hwa Jhung, Suk Bong Hong, Young Sun Uh, and Hakze Chon 867

Analytical Studies of H₂O₂-Producing Oxidase Systems Younghée Hahn and Hae-Lim Cho 874

Differential Pulse Voltammetric Determination of Co(II) Ion with a Chemically Modified Carbon

Paste Electrode Containing α -Sparteine

Eu-Duck Jeong, Mi-Sook Won, Deog-Su Park, Sung-Nak Choi, and Yoon-Bo Shim 881

Electrochemical Behaviors of Copper-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Complex in Acetonitrile

Zun-Ung Bae, Sang-O Oh, Hee-Bong Song, and Tae-Myung Park 888

A Study on the Synthesis, Electronic Structure, and Electrochemical Behavior of Rare Earth Metal(III) Complexes (II) Chil Nam Choe, Se Bong Kim, and Myon Yong Park 895

Carbonylative Cyclization of Unsaturated Carboxylic Acids by Palladium Complexes with

Phosphines [III]. Palladium(O, II)-Phosphine Complexes Catalyzed Carbonylation of Unsaturated Carboxylic Acids and It's Theoretical Studies

Myung-Ki Doh, Bong-Gon Kim, Maeng-Jun Jung, Young-Dae Song, and Byung-Kak Park 903

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

Acid-Catalyzed Rearrangement of p -Quinols and p -Quinol Ethers

Hyun Soon Chong, Jin Hyun Seong, and Young-Sook Paik 910

NOTE

Adsorption and Cation Sites of SAPO-5 Molecular Sieve

Sung Hwa Jhung and Hakze Chon 917

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea