

## 분광 광도법에 의한 $\beta$ -CD와 $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{sub-Py})]^{2+}$ 이온 간의 복합체 형성 상수 결정

김창석\* · 오주영

충북대학교 사범대학 과학교육학부  
(2007. 7. 27. 접수, 2007. 9. 6. 승인)

### Determination of inclusion complex formation constants for the $\beta$ -CD and $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{sub-Py})]^{2+}$ ion by the spectrophotometric methods

Chang Suk Kim\* and Ju Young Oh

School of Science Education, Chungbuk National University, Cheongju, Korea, 361-763

(Received July 27, 2007; Accepted September 6, 2007)

**요약:** 분광 광도법을 이용하여  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$  이온 간의 복합체 형성에 관한 연구를 하였다.  $\beta$ -CD와  $\text{Cu}^{2+}$  착물이 복합체를 형성 할 때  $\lambda_{\text{max}}$ 은 리간드에 전자 주는기( $\text{CH}_3$ )가 치환 된 경우는  ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ 로 한 곳에서, 전자 끄는기( $\text{Cl}$ )가 치환된 경우는  ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ 와 MLCT에 의하여 두 곳에서 나타났다. 형성상수는 온도가 올라가면 결합에너지의 감소로 작아졌다. 모든 반응은 엔트로피의 감소를 보였으나 큰 발열반응으로 자발적 반응이었다. 치환기 상수( $\sigma_x$ )에 따른 Hammett plot 결과 좋은 직선성( $\gamma=0.996$ )을 보여 형성상수를 정량적으로 설명할 수 있었다.

**Abstract:** The formation of inclusion complexes between  $\beta$ -cyclodextrin and diethylenetriamine substituted-pyridine copper(II) perchlorate;  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})] (\text{ClO}_4)_2$ , were studied by spectrophotometric methods. On account of charge-transfer band(MLCT) and  ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ , the two high peaks were observed as an inclusion complex for the  $[\beta\text{-CD}][\text{Cu}(\text{dien})(p\text{-Cl-py})]^{2+}$  in the ultraviolet region of the spectrum. The  $\beta$ -CD and  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$  ion formed a 1:1 complex, and the formation constants were decreased with the increasing temperatures, due to weak binding energy between  $\beta$ -CD and  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$  ion. This reaction was controlled by enthalpy. In a correlation of the Hammett substituent constants and formation constants for the reaction, formation constants were increased by strong binding energy in the inclusion complexes when electron donating groups were substituted in pyridine ring.

**Key words:**  $\beta$ -CD,  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$ , inclusion complex, Hammett constant

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-261-2736 Fax : +82-(0)43-271-0526

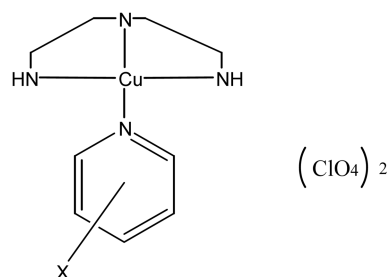
E-mail : che-chsuk@hanmail.net

## 1. 서 론

Cyclodextrin(CD)은 1891년 Villiers에 의하여 처음으로 합성되었다.<sup>1</sup> CD는 D-glucose의 고리형 소중합체이다. 고리를 구성하고 있는 glucose의 수에 따라  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CD라고 한다. 이들은 전분을 효소 반응시켜 만든다.<sup>2</sup> 원통형인 분자구조상 동공경이 작은 쪽에 1차 수산기가 있고 동공경이 큰 쪽에는 2차 수산기가 배열되어 동공 외부와 입구 부근은 친수성이 풍부하다. 한편 동공 내부는  $\text{CH}_2$ 와 glucoside의 에테르 결합으로 되어 dioxane과 유사한 소수적인 환경을 띤다. 즉 CD는 친수성과 소수성을 동시에 가지며 분자 중앙에 소수성 동공을 갖는 특성이 있다.<sup>3</sup> 이러한 특성으로 CD는 비극성 화합물과도 복합체를 만들고 물에 잘 녹는다.<sup>4</sup> CD의 각 동족체는 각각 다른 내부의 크기 때문에 물리화학적 성질과 복합체를 형성하는 특성이 약간씩 차이가 있다.<sup>5,6</sup>

CD[host]와 외부물질[guest]이 복합체를 형성하기 위한 최소한의 조건은 guest 분자가 완전히 혹은 부분적으로 CD의 동공 안에 들어갈 수 있어야 한다. 복합체화(complexation) 반응이 일어날 수 있는지의 여부는 guest 분자의 구조화학적 측면과 극성에 의해 결정된다. 일반적으로 몰보다 극성이 작은 분자가 CD와 복합체를 형성할 수 있으며 강한 친수성 분자나 수화가 잘 되는 이온성 분자들은 복합체가 잘 형성되지 않는다. CD와 guest 분자는 CD의 동공 내에 몰 비로 대략 1:1로 결합되어 있지만, 종종 두개의 작은 guest분자가 CD 동공내에 결합하는 경우도 있다.<sup>7,8</sup> 또한 어떤 guest 분자는 크고 길어서 두 개의 CD 분자와 결합하기도 한다. CD는 guest 분자를 포획하여 용해도를 높이는 한편 방향성을 가진 분자들과 복합체를 이루어 오랫동안 방치하여도 그 성분을 유지하는 장점을 가지고 있다. Szejtli<sup>5</sup> 등은 vanillin-CD 복합체를 240일 간 저장하였더니 vanillin의 농도가 처음의 20%만이 감소했음을 알 수 있었다. 따라서 CD 복합체는 guest 분자의 안정성을 증대시키는 역할도 함을 알 수 있다.

Connors<sup>10,11</sup>는  $\alpha$ -CD의 형성상수를 이론적으로 예측하였고, 이 밖에도 다양한 guest와 CD간의 착물 형성에 관한 연구가 보고되어 있다.<sup>12-16</sup> 또한 치환된 CD와 guest와의 착물 형성에 대한 연구도 보고되었고,<sup>17-18</sup> 복합체 산화, 빛에 의한 반응, 열에 의한 분해, 휘발 등을 억제하는 연구와 특히 cholesterol의 제거에  $\beta$ -CD를 사용하는 연구도 활발히 진행 중이다.<sup>19,21</sup> 이것은  $\beta$ -CD의 내경이 cholesterol의 크기와 잘 맞는 소수



Scheme 1. Structure of diethylenetriamine sub-pyridine copper (II) perchlorate:  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})](\text{ClO}_4)_2$  ( $X = p\text{-H}, p\text{-Cl}, p, m\text{-CH}_3$ )

성 구멍으로 비극성 분자인 cholesterol과 결합하여 불용성을 갖는 복합체의 형성이 가능하고 원심분리와 같은 방법으로 침전시켜 cholesterol을 제거할 수 있기 때문이다. 살충제 및 의약품 분야에서는 액상 약물의 고체화, 약효 발현의 조절, 약품의 안정성 향상 등에 이용되고 있고, Moriya<sup>22</sup> 등에 의하여 modified cyclodextrin sulfates(mCDS)가 AIDS 바이러스 HIV-1의 복제를 강력히 억제한다고 보고하였다. 또한 Defaye<sup>23</sup> 등에 의하면 thioureido  $\beta$ -CD를 암치료제 carrier로 이용할 수 있다고 하였다. 그런데 지금까지의 보고 중에는  $\beta$ -CD와 전이금속 착물 간의 복합체 형성에 대한 연구 보고는 찾아 볼 수 없었다. 특히 치환 리간드와 Hammett  $\sigma_x$  간의 plot를 통한 복합체 형성을 치환기 효과에 관련지어 연구한 것은 없었다. 따라서 본 연구는 정량적으로 복합체 형성을 조사하는데 의미가 있다.

본 연구는 UV-visible 분광 광도법을 이용하여 몇 가지 Cu(II)착물과  $\beta$ -CD간의 복합체 형성에 따른 형성상수를 조사하였다. UV-visible을 이용한 방법은 특이하지는 않으나 빠른 분석법 중 하나로 guest 물질의 방해를 받지 않으며 순수한 수용액 상에서 수행할 수 있다는 장점이 있다.

Scheme 1에 본 연구에서 사용한  $\text{Cu}^{2+}$  착물의 구조를 나타내었다. 이 화합물은 뒤틀린 사면체 구조로,  $\beta$ -CD와 반응시켜 온도변화에 따른 복합체 형성 상수를 계산하였고 열역학적 파라미터로부터 복합체를 형성할 때의 에너지 관계를 알아보았다. 또한 리간드의 치환기에 따른 형성상수 값을 Hammett plot하여 치환기에 따른 형성상수의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

$\beta$ -CD는 Aldrich사 제품으로 정제하지 않고 그대로

사용하였다. 용매로 사용한 물은 1차 증류수를 사용하였다.  $\text{Cu}^{2+}$  착물로는  $[\text{Cu}(\text{dien}(\text{py}))](\text{ClO}_4)_2$ ; [diethylenetriamine(dien) pyridine(py) copper(II) perchlorate] 외 3종이었다. 이 화합물은 김 등의 합성물을 사용하였다.<sup>24</sup> 또한 형성상수를 계산하기 위하여 흡광도를 측정하였는데 이때 사용한 UV-visible spectrophotometer는 Milton Roy Spectronic 3000 Array이었으며, quartz cell을 사용하였다. 또한 일정한 온도를 유지하기 위하여 사용한 항온조는 Jco Tech MC-07로서 온도의 오차 범위는  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이었다.

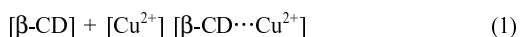
## 2.2. 실험 방법

착물 형성상수( $K_f$ )의 계산은  $\beta\text{-CD}$ 가  $\text{Cu}^{2+}$  착물과 복합체를 형성하면  $\text{Cu}^{2+}$  착물의 흡광도가 감소하므로, 일정한  $\text{Cu}^{2+}$  착물의 농도 하에  $\beta\text{-CD}$ 의 농도와 온도의 변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다.

$\beta\text{-CD}$ 와  $[\text{Cu}(\text{dien}(\text{py}))]^{2+}$  간의 반응에 대한 흡광도 측정실험은 다음과 같이 하였다.  $\beta\text{-CD}$  1.702 g (1.50 mmol)을 100 mL 플라스크에 넣고 증류수를 가하여  $1.5 \times 10^{-2} M$  용액을 만들었다. 또한  $[\text{Cu}(\text{dien}(\text{py}))](\text{ClO}_4)_2$  0.1 g (0.20 mmol)을 1 L 플라스크에 넣고 증류수를 가하여  $2.034 \times 10^{-4} M$  용액을 만들었다. 이 용액을 사용하여  $\text{Cu}^{2+}$  착물은  $1.017 \times 10^{-4} M$ 로 일정하게 유지하고,  $\beta\text{-CD}$ 의 농도는 각각  $0M$ ,  $1.5 \times 10^{-3} M$ ,  $1.875 \times 10^{-3} M$ ,  $2.5 \times 10^{-3} M$ ,  $3.75 \times 10^{-3} M$ ,  $7.5 \times 10^{-3} M$ 이 되도록 하였다.  $\beta\text{-CD}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$  용액이 들어있는 플라스크를  $20^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조에 30분간 방치한 후 혼합하여  $20^\circ\text{C}$ 에서 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 측정범위는 200~400 nm이었고, 동일한 방법으로 30, 40,  $50^\circ\text{C}$ 에서도 측정하였다. 이밖에 모든 화합물도 같은 방법으로 실험하였다.

## 2.3. 형성 상수의 계산 및 Hammett Plot

Host 분자와 guest 분자가 복합체를 형성한다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서  $[\beta\text{-CD}]$ 는 host이며  $[\text{Cu}^{2+}]$ 는 guest로서 각각  $\beta\text{-CD}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$  착물의 농도를 나타낸다. 복합체의 안정성은 형성 상수( $K_f$ )와 분해 상수( $K_d$ )가  $K_d=1/K_f$  관계일 때 Benesi-Hildebrand<sup>25</sup>는 다음과 같이 제안하였다.

$$\frac{[S]_0}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon} + \frac{K_d}{\Delta \epsilon [C]} \quad (2)$$

식(2)에서  $[C]$ 는 host로서 본 실험에서는  $\beta\text{-CD}$ 의 농도이며,  $[S]_0$ 는 guest로  $\text{Cu}^{2+}$  착물의 초기 농도,  $\Delta A$ 는 최대 흡수 파장( $\lambda_{\text{max}}$ )에서의 흡광도 변화이며,  $\Delta \epsilon$ 는 각 농도에서의 몰흡광계수의 차이이다. 위 식에서  $[S]_0/\Delta A$  대  $1/[C]$ 값을 plot하면 직선을 얻을 수 있다. 이 직선의 기울기( $K_d/\Delta \epsilon$ )를 절편( $1/\Delta \epsilon$ )으로 나누면  $K_d$ 값을 구할 수 있고,  $K_d$ 의 역수는  $K_f$ 이므로  $K_f$  값을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된  $K_f$ 를 이용하여 Hammett 치환기 상수( $\sigma_x$ )와의 관계를 plot하여 치환기 효과를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$\beta\text{-CD}$ 와  $[\text{Cu}(\text{dien}(\text{py}))]^{2+}$ 의 반응에서  $\beta\text{-CD}$ 의 존재 유무에 관계없이 257 nm에서  $\lambda_{\text{max}}$ 을 보였다(Fig. 1). 이때 작은 shoulder가 있었으나 이것은  $\text{Cu}^{2+}$  착물 이온의 특성 때문이었다. 또  $\beta\text{-CD}$ 와  $[\text{Cu}(\text{dien})(p\text{-Me-py})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dien})(m\text{-Me-py})]^{2+}$ 는 252 nm, 254 nm에서  $\lambda_{\text{max}}$ 이 나타났고,  $[\text{Cu}(\text{dien})(p\text{-Cl-py})]^{2+}$ 는 212nm와 264 nm에서 나타났다. 흡광도는 시간이 지남에 따라 감소하였는데 이것은  $\beta\text{-CD}$ 와 구리 착물이 복합체를 형성하기 때문에 나타나는 현상이었다.  $\lambda_{\text{max}}$ 의 변화를 보면 피리딘에 전자 주개 기가 치환된 경우에는  $\lambda_{\text{max}}$ 은 blue shift 되었고, 전자 끄는 기인 경우는 red shift 된 것을 알 수 있었다. 이것은 피리딘에 전자 끄는 기가 치환되면 피리딘의 전자밀도가 낮아지며 따라서 금속-리간드 결합이 약해지고 d-orbital 분리는 낮은 장으로 되기 때문이며, 반면에 전자 주는 기가 치환된 경우는 피리딘의 전자밀도가 증가 되어 금속-리간드 결합력이 강해지고 d-orbital 분리는 강한 장으로 되기 때문이다. 특히  $\text{CH}_3$ 는 피리딘에 o, p-지향성으로서 이와 같은 효과를 더욱 증가시켰다. 또한 금속-리간드 간의 전자밀도의 증감은 복합체 형성에도 큰 영향을 주었다. 즉 전자 주개 기에서는 리간드의 전자밀도 증가로  $\beta\text{-CD}$ 의 동공 내부의 수소는 피리딘의 극성 증가에 따른 영향을 받아 큰 binding 에너지로 복합체 형성에 유리하였고, 전자 끄는 기에서는 이 효과를 기대할 수 없었다.

또한 스펙트럼의 봉우리 수를 살펴보면, 피리딘에 치환체가 없는 경우와  $\text{CH}_3$ 가 치환된 경우는 봉우리가 하나였고, Cl이 치환된 경우는 두 개 나타났다. 그런데  $\text{Cu}^{2+}$  이온은 d<sup>9</sup>로서 사면체 착물을 형성할 때 바닥상태 항은  ${}^2T_2$ 며, 바닥상태와 같은 스핀 다중도를 갖는 들뜬 상태는  ${}^2E$ 이므로 전자전이는 한 군데( ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ )에

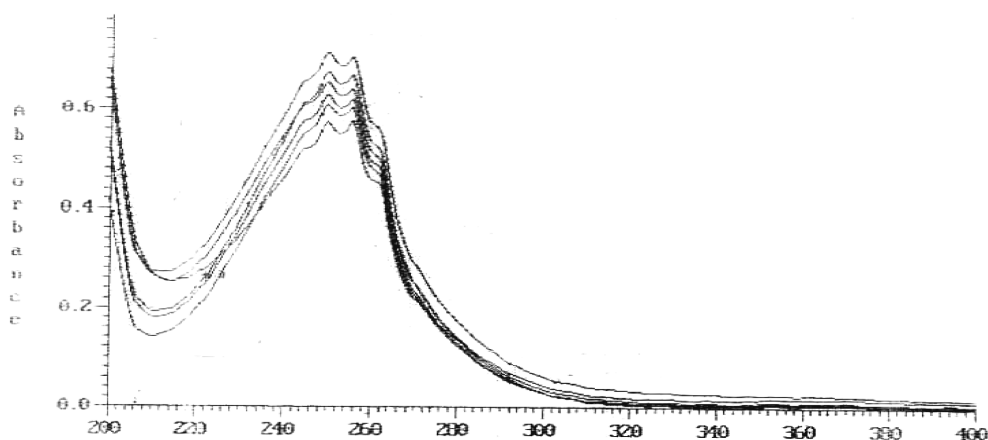


Fig. 1. Absorption spectra for the inclusion complex of  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$   $\beta$ -CD at 30°C.

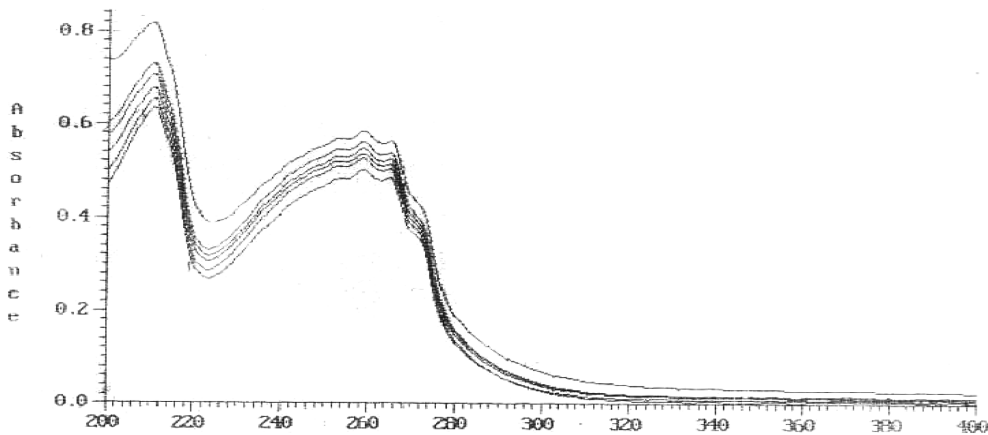


Fig. 2. Absorption spectra for the inclusion complex of  $[\text{Cu}(\text{dien})(p\text{-Cl-py})]^{2+}$  and  $\beta$ -CD at 30°C.

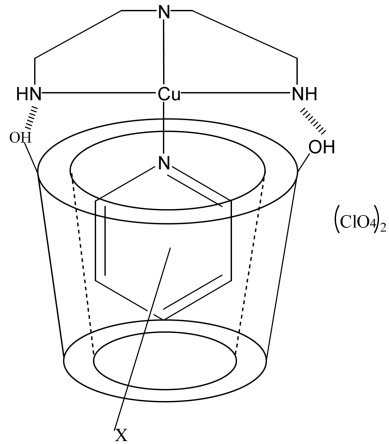
서 일어나며 그 결과 봉우리는 하나 나타난다.<sup>27,28</sup> 본 연구에서 사용한  $\text{Cu}^{2+}$  착물은 찌그러진 사면체로서 봉우리가 한 개 나타났는데 이것은 예상과 일치하였다[Fig. 1]. 그러나 Fig. 2에서 피리딘에 Cl이 치환된 경우는 봉우리가 두 개 나타났다. 즉  $47,170\text{ cm}^{-1}$  (212 nm) 영역에서 강한 흡수 띠가 하나 더 있었는데 이것은 피리딘에 Cl이 치환됨으로서 금속-리간드 간의  $\sigma$  결합을 약화 시켜 MLCT를 유발하게 하고, 실제적으로는 기여하지 않는  $\pi$  결합성을 만들어 내는 전하이동 띠(charge transfer band) 때문이었다.

Fig. 1에서  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  이온이 복합체를 형성할 때 흡광도의 변화를 보면, 시간이 지남에 따라 흡광도는 감소하였다. 이것은  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  이온 간에 복합체가 형성되기 때문이었다. 20, 40, 50°C에서도 동일한 현상으로 나타났다. 그 밖의 화합물에서도 동일하게 나타났다. 그런데 [CD]와 염

료가 복합체를 형성하면 약산성에서는  $\lambda_{\text{max}}$ 이 shift 된다는 보고<sup>8,26,27</sup>가 있으나 본 연구에서는 변화가 없었다. 이와 같은 현상은 본 연구의 화합물이 약 염기이기 때문이었다.

또한 Cramer 등은  $\beta$ -CD와 기질 간에 2:1 복합체를 형성하면 스펙트럼은 S 형이라는 보고를 한 바 있다.<sup>9</sup> 그러나 Fig. 1과 Fig. 2는 S 형이 아니므로  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  간에는 1:1 복합체를 형성함을 알 수 있었다. 다른 치환 리간드에서도 S 형이 아니었다. 또한 Scheme 2에  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$  간에 복합체가 형성되었을 경우의 모델을 제시하였다. 이 구조의 확인은 여러 분광학적 자료가 필요하나 본 연구에서는 실시하지 않았다.

그림에서  $\beta$ -CD의 동공 내부에 있는 수소는 치환 피리딘과 van der Waals 결합 등과 같은 인력에 의하여 복합체가 형성되는 것으로 볼 수 있다.



Scheme 2. Structure of inclusion complexes for the  $\beta$ -CD and  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})](\text{ClO}_4)_2$ , ( $X = p\text{-H, } p\text{-Cl, } m\text{-CH}_3$ )

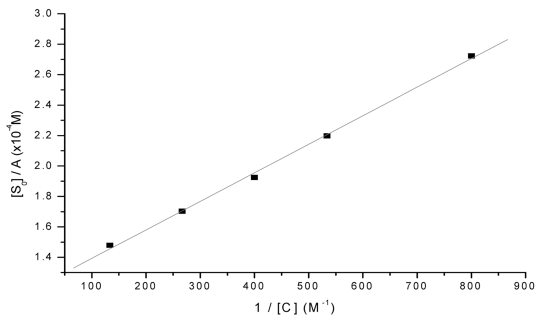


Fig. 3. Benesi-Hildebrand plot of  $[\beta\text{-CD}][\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  complex at  $30^\circ\text{C}$ .

다음에 복합체 형성에 영향을 주는 요인을 알아보기 위하여 조사한 결과를 나타내었다. Fig. 3에  $30^\circ\text{C}$ 에서  $\beta\text{-CD}$ 와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  이온 간에 복합체가 형성될 때  $\beta\text{-CD}$ 의 농도 변화에 따른 흡광도 변화를 Benesi-Hildebrand plot 하였다. 좋은 직선성( $\gamma=0.999$ )을 보였으며, 기울기( $K_d$ )를 이용하여 형성상수( $K_f$ )를 계산하였다. 동일한 방법으로 여러 작용기와 온도 변화에 따라 계산한  $K_f$  값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 형성상수 값은 비교적 작았고, 온도가

Table 1. The dissociation constants( $K_d$ ) and formation constant ( $K_f$ ) of inclusion complexes for  $[\text{CuXY}]^{2+}$  with  $\beta\text{-CD}$  at various temperatures ( $X$ ; sub-py,  $Y$ ; dien.)

$^\circ\text{C}$	$p\text{-H}$		$p\text{-CH}_3$		$m\text{-CH}_3$		$p\text{-Cl}$	
	$K_d \times 10^{-4}$	$K_f \times 10^2$	$K_d \times 10^{-4}$	$K_f \times 10^2$	$K_d \times 10^{-4}$	$K_f \times 10^2$	$K_d \times 10^{-4}$	$K_f \times 10^2$
20	7.375	13.5593	3.279	30.4971	3.531	28.3206	17.986	5.5599
30	15.480	6.4599	7.474	13.370	9.921	10.0796	32.362	3.090
40	31.546	3.1516	18.787	5.3228	24.096	4.150	51.282	1.950
50	62.112	1.610	40.486	2.4690	49.751	2.010	78.741	1.270

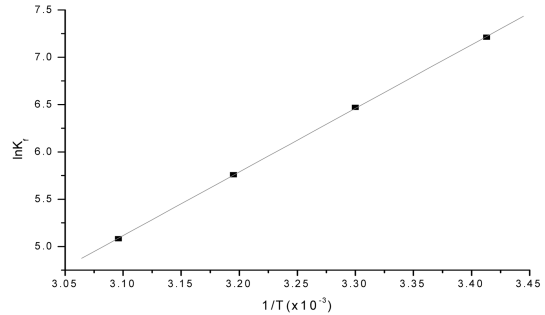


Fig. 4. The plot of  $\ln K_f$  vs  $1/T$  for the inclusion complex of  $\beta\text{-CD}$  and  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  ion.

증가하면 감소하였다. 그런데 CD와 기질 간에 복합체가 형성되면 형성 상수는  $10^4 \sim 10^5$ 를 보인다.<sup>8</sup> 그러나 본 연구에서  $10^2 \sim 10^3$ 을 보임으로서, 이온은 CD와 복합체 형성이 잘 되지 않는다는 보고와 일치하였다. 또한 온도가 높아질수록 형성상수가 작아지는 것은  $\beta\text{-CD}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$  착물 간에 복합체가 형성될 때는 수소결합, van der Waals 힘 및 ring strain 등의 영향을 받는데 온도가 증가함에 따라 분자 간 운동의 증가로 인력이 작용되지 못하여 binding 에너지가 감소되기 때문이었다.

Fig. 4에는  $\beta\text{-CD}$ 와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{py})]^{2+}$  이온이 복합체를 형성할 때 열역학적 관계를 알아보기 위하여  $\ln K_f$ 와 온도와의 관계를 plot 한 것이다.

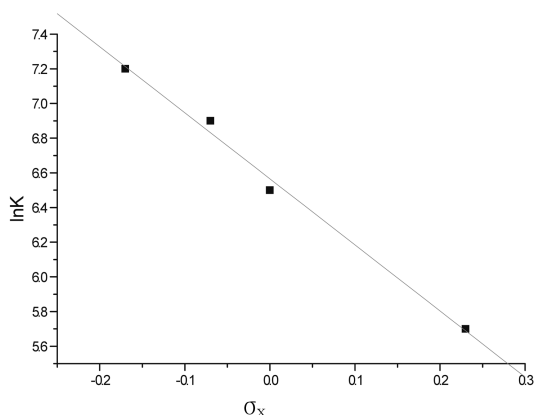
Fig. 4로부터 계산된  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  및  $\Delta G$ 를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 모든 복합체 형성 반응은 엔트로피가 감소되었다. 이것은 복합체가 형성되면서  $\beta\text{-CD}$  동공 내부로  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$  이온이 포획되기 때문에 불규칙성이 감소되면서 나타난 결과였다. 그런데 자유에너지는 감소되므로 전체 반응은 자발적이었다. 따라서 자발적 반응이기 위하여서는 엔탈피 감소가 있어야 하며 예상과 같이 큰 엔탈피 감소로 나타났다. 특히 피리딘에 전자 주개기( $\text{CH}_3$ )가 치환된 경우 많은 발열을 보였는데 이것은 전자 주개기로부터 풍부한 전자를 지원 받은 피리딘이 비극성 내부를 가진

Table 2. The thermodynamic values of inclusion complexes.

sub-py	$-\Delta S(\text{J/mol})$	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$	$-\Delta G(\text{kJ/mol})$
<i>p</i> -H	130.8	55.92	16.92
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	160.4	66.60	18.80
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	143.1	60.72	17.65
<i>p</i> -Cl	793	38.56	14.93

Table 3. Hammett substituent constants ( $\sigma_x$ ) and formation constant ( $K_f$ ) for various inclusion complexes

Substituent (X)	$\sigma_x$	$K_f(\times 10^2)$	$\ln K_f$
<i>p</i> -Me	-0.17	13.3370	7.1959
<i>m</i> -Me	-0.07	10.0796	6.9843
H	0	6.4599	6.4708
<i>p</i> -Cl	+0.23	3.090	5.7333

Fig. 5. Hammett plot of inclusion complexes ( $\rho=0.996$ ).

$\beta$ -CD와 강한 인력으로 복합체를 형성하기 때문이라고 볼 수 있다. 이런 현상은 전자 끄는 기(Cl)에서 작은 발열 반응을 보임으로부터도 알 수 있었다. *p*-와 *m*-의 차는 피리딘은 *o*, *p*-지향성이기 때문이었다.

따라서 복합체 형성에 관여되는 인자는  $\beta$ -CD 내부의 수소와 치환 피리딘 사이의 인력이 중요한 요인임을 알 수 있었다. 또한 Hammett의 관계를 알아보기 위하여 Table 3에 30 °C에서 각 치환기에 따른 형성상수의 대수 값과 Hammett의 치환기 상수( $\sigma_x$ )를 나타내었다. 이 값을 이용하여 Hammett plot 한 것을 Fig. 5에 나타내었다. Plot에서 좋은 직선성을 보였는데 이것은 전자 주는 기와 전자 끄는 기가 피리딘에 치환된 경우 복합체 형성에 선형의 전자론적 효과를 보여주는 것을 의미하는 것이었다. 즉 전자 주는 기가 치환된 피리딘 리간드 착물은 복합체 형성을 촉진하였고, 전자 끄는 기는 인력의 감소로 복합체 형성을 저해하였다.

## 4. 결 론

이상의 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$ 는 1:1 복합체를 형성하며, 복합체가 형성될 때 봉우리 수는 피리딘에 연결된 치환체의 종류에 따라 달랐다. 즉 전자 주는 기는 하나, 전자 끄는 기에서는 두 개의 봉우리로 나타났다. 이것은 전자 주는 기에서는  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ 로의 전자 전이 때문이며, 전자 끄는 기에서는  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ 와 MLCT에 의한 전하이동 때문이었다. 또한 Benesi-Hildebrand plot는 좋은 직선성을 보였고, 형성상수는 모든 화합물에서 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은  $\beta$ -CD와  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{sub-py})]^{2+}$  간의 binding 에너지의 감소 때문이었다. 복합체 형성상수를 비교해보면 전자 주는 기가 붙은 피리딘에서는  $\beta$ -CD 동공 내부의 비극성 수소와 강한 van der Waals 등의 힘에 의한 결합 에너지로 큰 값을 보였고, 전자 끄는 기에서는 작은 값을 보였다. 열역학적 파라미터에서 복합체 형성 반응은 엔트로피가 감소되지만 자발적 반응으로 나타났다. 이것은 큰 발열 반응 때문이었다. Hammett plot에서 피리딘에 전자 주는 치환기가 붙은 리간드는 복합체 형성을 촉진하였고, 전자 끄는 치환기에서는 복합체 형성을 저해하였다. 이것은 동공 내부가 비극성 수소가 되어 있음에도 불구하고 리간드의 전자론적 효과에 민감하게 작용한다는 것을 의미하는 것이었다. 복합체는 Scheme 2와 같은 구조로 볼 수 있다.

## 감사의 글

이 논문은 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2007).

## 참고문헌

1. J. Hernandez-benito and S. Gonzalez-Mancebo and E. Calle and M. P. Garcia-Santos and J. Casado, *J. Chem. Educ.*, **76**, 419 (1999).
2. D. Diaz and I. Vargas-Baca and J. Gracia-Mora, *J. Chem. Educ.*, **71**, 708 (1994).
3. J. Szejtli and M. Szejtli and L. Szente and L. Hung. *Dat. J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 577 (1978).
4. P. K. Zarzycki and H. Lamparczyk, *J. Chem. Educ.*, **73**,

- 459 (1996).
5. J. Szejtli, Cyclodextrins Inclusion Complexes, Academiai Kiado; Bubapest, p177, 1982.
  6. W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 344 (1980).
  7. J. Szejtli, "Cyclodextrins; Inclusion Complexes", Academiai Kiado; Bubapest, p338, 1982.
  8. J. Szejtli, "Cyclodextrin Technology", Klumer Academic Publishers, Dordrecht, p1-4, 1988.
  9. F. Cramer and W. Saenger and H. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 14 (1967).
  10. K. A. Connors, *J. Pharm. Sci.*, **85**, 796 (1996).
  11. K. A. Connors, *Chem. Rev.*, **97**, 1325 (1997).
  12. P. K. Zarzycki and H. Lamparczyk, *J. Chem. Educ.*, **73**, 459 (1996).
  13. H. J. Hwang and S. H. Lee and J. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 245 (2000).
  14. B. D. Wagner and P. J. Macdonald and M. Wagner, *J. Chem. Edu.*, **77**, 178 (2000).
  15. H. S. Choi. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 474 (1992).
  16. K. Kano and N. Tanaka and H. Minamizono, *Mol. Reconi. Inclus.*, 191 (1998).
  17. H. S. Choi. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 4179 (1992).
  18. J. H. Jung and C. Takehisa and Y. Sakata and T. Kaneda, *Chem. Lett.*, 147 (1996).
  19. K. K. Park and J. P. Lee and J. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 171 (1994).
  20. K. K. Park and H. S. Park and J. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 359 (1992).
  21. R. Breslow and B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8495 (1996).
  22. T. Moriya and H. Kurita and K. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2301 (1991).
  23. J. Defaye and C. O. Mellet and J. M. Garica and S. Maciejewski, *Mol. Reconi. Inclus.*, 313 (1998).
  24. C. S. Kim and T. S. Kim, *J. Korea Chem. Soc.*, **37**(2), 265 (1993).
  25. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
  26. K. Ikeda and K. Uekama and M. Otagiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 201 (1975).
  27. W. Byers and A. B. P. Lever and R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **7**, 1835 (1968).
  28. D. F. Schriver and P. W. Atkins, "Inorganic Chemistry" 3rd. ed. Oxford, 1999.