

[Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온과 음이온(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)간의 화학반응에 대한 열역학적 성질(ΔG; ΔH; ΔS 및 ΔV)

朴裕哲<sup>†</sup> · 卞鍾勳

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1984. 12. 6 접수)

Thermodynamic Properties for the Chemical Reactions of  
[Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> with S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Yu-Chul Park<sup>†</sup> and Jong-Chul Byun

Department of Chemistry, College of National Sciences,

Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

(Received December 6, 1984).

요 약. [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온과 음이온(L<sup>\*-</sup>=S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 사이의 화학평형 관계를 온도 15~35°C, 압력 1~1500bar 범위에서 분광광도법으로 연구하였다. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 일때 평형상수 K는 25°C, 1500bar에서 각각 3.0, 1.9, 0.6 및 0.5이었다. K 값은 온도와 압력이 증가함에 따라 감소하였다. K에 대한 온도 영향으로 부터 열역학적 파라미터(ΔG°, ΔH°, ΔS°)를 계산하였으며, 이 결과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온을 제외한 다른 이온(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)에서는 모두 발열반응으로 나타났다. K에 대한 압력 영향에서 얻은 반응체적변화(ΔV)는 각 음이온에서 모두 양의 값이었다. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온일때 1, 500, 1000 및 1500bar에서의 ΔV(cm<sup>3</sup>/mole)는 각각 26, 22, 19 및 16이었고, 상압에서 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온일때 ΔV(cm<sup>3</sup>/mole)는 각각 26, 30, 64 및 45이었다. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온인 경우 Fuoss 식에 의하여 계산한 평형상수와 실험치를 비교하여 Cu(II) 착이온과 L<sup>\*-</sup> 간의 결합성을 고찰하였다.

**ABSTRACT.** The equilibria of chemical reaction between [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> and L<sup>\*-</sup> (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ions were studied by the spectrophotometric method in the range of 15 to 35°C and 1 to 1500bar. The equilibrium constants(K) for L<sup>\*-</sup>=S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ions at 25°C and 1500bar were 3.0, 1.9, 0.6 and 0.5, respectively. The values of K decreased with increasing pressure and temperature. From the temperature effect on equilibrium constant, the thermodynamic parameters(ΔG°, ΔH°, ΔS°) of reaction were evaluated and the reactions of [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> ion with S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> except NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion were exothermic. The volume changes of reaction(ΔV) had positive values for all the used anions. The values of ΔV in cm<sup>3</sup>/mole for S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion at 1, 500, 1,000 and 1,500bar were 26, 22, 19 and 16, and those for S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ions at atmospheric pressure 26, 30, 64 and 45, respectively. Bonding character between Cu(II)-complex ion and L<sup>\*-</sup> was discussed by comparing both the equilibrium constants experimentally determined and those calculated according to Fuoss's ion-pair equation in case of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion.

## 1. 서 론

전이금속이온을 포함한 용액에서 테트라-암민류와 케톤간의 축합반응에 의하여 합성되는 거대고리(macrocycle)금속착물의 여러가지 특성이 최근에 많이 연구되고 있다.<sup>1~4</sup> 거대고리 금속착물은 생물학적으로 중요한 porphyrin이나 corrin과 같은<sup>5-9</sup> 화합물의 연구에 모델이 되므로 많은 관심을 가지도록 한다.<sup>10,11</sup> 테트라-암민의 고리화합물중에 가장 많이 알려진 것은 고리를 형성하는 원자수가 14개인 5, 7, 7', 12, 14, 14'-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane ([14]-decane)과 5, 7, 7', 12, 14, 14'-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-1, 7-diene([14]-diene)을 예로 들 수 있다.<sup>6,11~13</sup> [14]-diene을 포함한 전이금속 착물에는 여러가지 이성질체가 존재한다. Imine의 위치에 따라 *cis*-[14]-diene과 *trans*-[14]-diene이 있으며, 이들은 상호 변환이 불가능하다. 그런데 Busch 등이<sup>14</sup> 핵자기 공명스펙트럼 분석에 의하여 확인한 *trans*-[14]-diene의 형태이성질체(conformational isomer)인 *dl-trans*-[14]-diene과 *meso-trans*-[14]-diene 간의 상호 변환은 가능한 것으로 알려져 있다.

일반적으로 *trans*-[14]-diene이 착물을 형성할 때 금속이온과 4개의 질소원자는 거의 동일평면을 이룬다. 이와같이  $D_{4h}$  대칭성인  $[M(\text{trans}-[14]-\text{diene})]^{2+}$  착이온의 기준축 방향에서 금속이온과 다른 리간드 간의 결합성은 상당히 강한 배위능을 가진 리간드(음이온 혹은 중성분자)라 하여도 거의 불가능하거나 대단히 약한 것으로 알려져 왔다. 그러나, 최근에 Swisher<sup>1</sup>, Mochizuki<sup>2</sup>, Coates<sup>3</sup> 및 Sugimoto<sup>4</sup> 등에 의하면 테트라-암민의 고리금속착물( $[ML]^{2+}$ , L: 1, 4, 7, 10-tetraazacyclotetradecane 등)은 수용액에서  $H_2O$ 와 결합하여  $D_{4h}$  대칭성과  $O_h$  대칭성 화합물 사이에 평형관계,  $[NiL]^{2+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K} [NiL(H_2O)_2]^{2+}$ 가 형성되는 것으로 알려져 있다. 높은 스핀착물인  $O_h$ 가 낮은 스핀착물인  $D_{4h}$ 에 비하여 안정도가 가장 클때는 고리를 형성하는 원자수가 14개이므로<sup>15-17</sup>, *dl-trans*-[14]-diene 금속착이온( $D_{4h}$ )도 안정한  $O_h$  대칭성의 착물 형성이 가능할

것으로 생각된다.

*dl*-과 *meso*- 이성질체를 분리하지 않은 혼합용액에서 *trans*-[14]-diene의 금속착이온과 몇가지 음이온간의 평형상수를 Palmer 등이<sup>12</sup> 측정 한바 있다. 본 연구에서는 두 이성질체를 분리한 용액에서  $[Cu(\text{dl-trans}-[14]-\text{diene})]^{2+}$  착이온과 몇가지 음이온( $S_2O_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$ ) 간에 일어나는 화학반응의 평형관계를 온도(15, 25, 35°C)와 압력(1, 500, 1000, 1500bar)을 변 $\ddot{\text{r}}$ 화시키면서 분광광도 법으로 고찰하였다. 평형상수에 미치는 온도 영향으로부터 이들 반응의 열역학적 성질을, 그리고 스펙트럼 특성을 압력에 따라 조사하여 얻어진 평형상수로 부터 반응체적변화를 각각 조사하였다. 또 이 반응의 생성물을 이온쌍(ion-pair)으로 가정하여 이론적으로 계산한 평형상수와 실험치를 비교하여 이들 간의 결합에 대한 이온성 및 배위 결합성의 영향을 논의하였다.

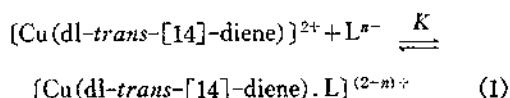
## 2. 실험

(1) 착물합성 및 측정용액제조. *dl-trans*-5, 5', 7, 12, 12', 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-1, 7-dienecopper(II) perchlorate,  $\{Cu(\text{dl-trans}-[14]-\text{diene})\}(\text{ClO}_4)_2$ 의 합성과정은 거의 문헌에 따라 수행하였다.<sup>18-21</sup>  $Cu(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6H_2O$ 를 *c*- $NH_4OH$ 로 처리하여 얻은 푸른색의 착물,  $[Cu(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot xH_2O$ 에서  $[Cu(\text{trans}-[14]-\text{diene})](\text{ClO}_4)_2$ 와  $[Cu(\text{cis}-[14]-\text{diene})](\text{ClO}_4)_2$ 을 포함한 red-orange의 혼합물을 얻을 수 있었다. 이 용액을 50°C 이하로 할 때  $[Cu(\text{cis}-[14]-\text{diene})](\text{ClO}_4)_2$ 는 침전되므로, 용액의 온도를 조절하여 순수한  $[Cu(\text{trans}-[14]-\text{diene})](\text{ClO}_4)_2$ 를 분리할 수 있었다. 분리된 화합물의 흡수스펙트럼이 일정할 때까지 앞의 과정을 되풀이하였다.  $\{Cu(\text{trans}-[14]-\text{diene})\}(\text{ClO}_4)_2$ 의 이성질체  $\{Cu(\text{dl-trans}-[14]-\text{diene})\}(\text{ClO}_4)_2$ 와  $[Cu(\text{meso-trans}-[14]-\text{diene})](\text{ClO}_4)_2$ 은 80v/v% 메탄올에서 재결정 시키므로써 분리하였다. 합성물질은 원소분석치와 분광학적 자료를 문헌치와<sup>8-21</sup> 비교하여 확인하였다.

측정용액을 제조할 때  $\{Cu(\text{dl-trans}-[14]-$

diene)) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 착물의 농도는 전 과정에서 2 × 10<sup>-3</sup> M, 그리고 NaClO<sub>4</sub> 로 조절한 이온강도는 2.0으로 하였다. 이 착이온과의 화학반응 연구에 이용한 음이온의 농도는 이온강도등 용액조건이 허용하는 넓은 범위 (0.01~1.85M)로 하였다. 모든 실험에 사용한 용매는 물로서 전도도 수이었다.

(2) 평형상수의 측정. [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온과 음이온종(L<sup>n-</sup> = S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 간에 일어나는 반응(1)의 평형상수는 분광광도법을 이용하여 15, 25, 35°C에서 측정하였다.

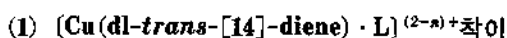


평형상수 결정에 이용한 흡수스펙트럼의 변화는 Du-Beckman Model 25 와 UV-210A-Shimazu spectrophotometers 에 의하여 측정하였다. 상압에서 이들 용액의 흡광도 측정은 10mm 석영셀을 이용하였다. 셀의 온도는 동관으로 설계 제작한 자켓을 셀 주위에 부착시킨 다음, 이를 항온조 HAAKE F4391 circulator 와 LAUDA RC 3 T-2 water bath 에 연결시켜서 조절하였다.

반응(1)의 평형에 미치는 압력영향은 1, 500, 1000, 1500bar 에서 각각 조사하였다. 각 압력에서 평형상수의 결정은 반응(1)의 음이온(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)의 농도에 따라 [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온의 흡수스펙트럼의 변화를 압력에 따라 관찰하므로써 얻어졌다. 고압 실험장치는 압력발생기를 고압용 광학셀에 부착시키고, 이 장치를 UV-210A-Shimazu spectrophotometer 에 고정시킨 다음 압력을 발생시켰다.<sup>22,23</sup>

평형상수에 대한 압력의 영향, 상압에서 온도의 영향을 고찰하는데 필요한 분광학적 자료는 모두 505nm 에서 [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온의 흡광도 변화를 압력, 온도 및 음이온의 농도에 따라 측정하여 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰



온의 형성과 흡수 스펙트럼. 온도 25°C, 이온강도 2.0 에서 [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온의 d-d 흡수스펙트럼의 최대파장은 505nm 에서 나타났다. 이 용액에 음이온 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온을 각각 첨가했을 때 최대흡수 파장은 505nm 보다 모두 장파장쪽으로 이동하였다. SCN<sup>-</sup> 이온의 경우 착이온의 흡수스펙트럼은 Fig. 1 에 나타난 바와 같이 음이온 농도에 따라 낮은 에너지 쪽으로 이동하면서 약간의 꼬리 모양을 나타내었다.

낮은 에너지 영역에서 음이온의 영향이 크게 나타나는 것은 [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온에서 전하이동에 필요한 에너지보다는 d-d 흡수에너지에 음이온의 영향이 크게 작용하기 때문이다. 따라서, [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온에 음이온종을 첨가하면 Cu<sup>2+</sup> 이온의 대칭성은 D<sub>4h</sub> 가 아닌 다른 구조의 리간드장이 형성된다고 보아야 한다. 이런 광흡수 모양은 테트라-암닌에 의해 D<sub>4h</sub> 구조인 Cu<sup>2+</sup> 착이온이 첨가된 음이온에 의하여 O<sub>h</sub> 대칭으로 변할때 중간과정에서 일어날 수 있는 스펙트럼의 변화이다.<sup>24-26</sup> 착이온과 각 음이온 사이의 배위결합성의 비교는 리간드장 세기에 크게 의존하는 d<sub>xy(yz)</sub> → d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>zx</sub> → d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 및 d<sub>x<sup>2</sup></sub> → d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 전이 스펙트럼을 상세히 분해하지 않는 현 단계로는 불가능하다.

[Cu(dl-*trans*-[14]diene)]<sup>2+</sup> 착이온과 음이온 사이의 결합성이 명확하게 밝혀져 있지 않으나, 본 연구에서는 반응(1)을 이온간의 회합으로 가정하여 이들의 평형관계를 고찰하였다. 정전기적 상호작용에 의한 반응(1)의 회합강도를 알기 위하여 첨가되는 각 음이온의 농도(0.01~1.85 M)에 따라 [Cu(dl-*trans*-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온의 흡광계수를 505nm 에서 측정하여 Fig. 2 에 나타내었다. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온에서 이들 각 이온의 농도에 따른 흡광계수의 변화는 전하수가 가장 큰 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 에서 가장 예리하게 변하였다. 이 현상은 [Cu(dl-*trans*-[14]-diene) · L]<sup>(2-n)+</sup> 의 안정도가 전하수에 상당히 의존하는 결과라 할 수 있다. *trans*-[14]-diene 의 cavity 와 Cu<sup>2+</sup> 이온의 반경을 고려하면, [Cu(dl-*trans*-

[14]-diene)<sup>2+</sup> 착이온에 음이온 L은 하나만 결합한다.<sup>12</sup> 이런 고찰은 평형상수 결정에서 얻은 결과와 일치한다.

(2) {Cu(dl-trans-[14]-diene)}<sup>2+</sup> 착이온과 음이온 사이의 평형상수. 반응(1)의 회합평형상수(K)는 (2)식으로 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene}) \cdot \text{L}^{(2-n)+}]}{[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene})^{2+}][\text{L}^{n-}]} \quad (2)$$

505nm에서 측정된 흡광도 데이터를 이용하면 (2)식은 (3)식으로 된다. 이 관계식 유도과정은 문헌에서 흔히 찾아 볼 수 있다.<sup>27-29</sup>

$$\epsilon_T = K(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)[L] + \epsilon_M \quad (3)$$

(3)식에서  $\epsilon_{ML}$ 과  $\epsilon_M$ 은 [Cu(dl-trans-[14]-diene)·L]<sup>(2-n)+</sup>와 [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup> 착이온의 흡광계수를 각각 나타낸다. 직접 측정되는 흡광도  $A_{obs}$ 와 (3)식에 포함된  $\epsilon_T$ 의 관계는 (4)식과 같다.

$$\epsilon_T = A_{obs}/l \cdot [\text{Cu(II)}]_T \quad (4)$$

(4)식에서  $l$ 은 광학거리, [Cu(II)]<sub>T</sub>는 Cu(II)이온의 전농도를 의미한다.

이온종의 각 농도와  $\epsilon_T$ ,  $\epsilon_{ML}$  및  $\epsilon_M$ 간의 관계는 다음과 같다.

$$\epsilon_T[\text{Cu(II)}]_T = \epsilon_M[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene})^{2+}] + \epsilon_{ML}[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene}) \cdot \text{L}^{(2-n)+}] \quad (5)$$

(2), (4) 및 (5)식으로부터 (3)식을 얻을 수 있다. L<sup>n-</sup>의 농도에 따라 측정된  $\epsilon_T$ 를 (3)식에 따라 도정한 기울기로부터 K를 얻을 수 있다. 이때  $\epsilon_{ML}$ 은 음이온의 농도가 [Cu(dl-trans-[14]-

diene)]<sup>2+</sup> 착이온의 농도에 비하여 아주 과량일 때의  $\epsilon_T$ 와 같으므로 실험적으로 결정되는 값이다. 그리고, 음이온의 농도가 [L]=0인 경우에는 수행한 온도 및 압력 범위에서  $\epsilon_T$ 와  $\epsilon_M$ 이 일치하게 된다.

(a) 평형상수에 대한 온도 영향 : 온도 15, 25, 35°C에서 (3)식에 따라  $(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)[L]$ 에 대한  $\epsilon_T$ 의 변화를 음이온 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>에 대하여 도시하였다(Fig. 3과 4).

그리고 각 음이온종에 대하여 (3)식의 기울기로부터 구한 평형상수 K와 T<sup>-1</sup>에 따라 평형상수의 대수치 logK의 변화에서 얻은 엔탈피변화( $\Delta H^\circ$ ), 엔트로피변화( $\Delta S^\circ$ ) 및 자유에너지변화( $\Delta G^\circ$ )를 Table 1에 수록하였다.

Table 1를 보면 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup> 및 I<sup>-</sup>이온일 경우 [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup>착이온과의 회합 반응(1)은 발열과정이라는 것을 알 수 있다. 그렇지만 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온일때는 흡열과정이며 온도의 존성이 본 실험조건에서는 다른 음이온에서 보다 크다.

본 실험에 적용한 온도 범위에서 착이온과 음이온의 회합종 [Cu(dl-trans-[14]-diene)·L]<sup>(2-n)+</sup>의 안정도가 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>>SCN<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 순서로 감소하였다. 반응물질의 퍼텐셜에너지가 거

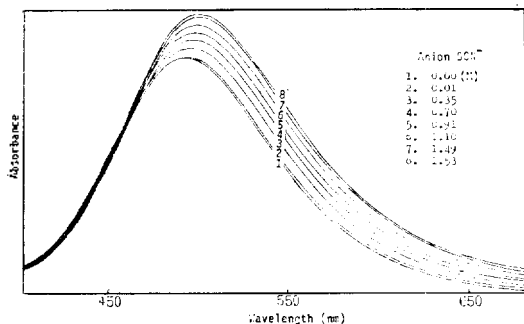


Fig. 1. Absorption spectra of [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup> as function of SCN<sup>-</sup> ion concentrations at 2.0 of ionic strength and 10°C.

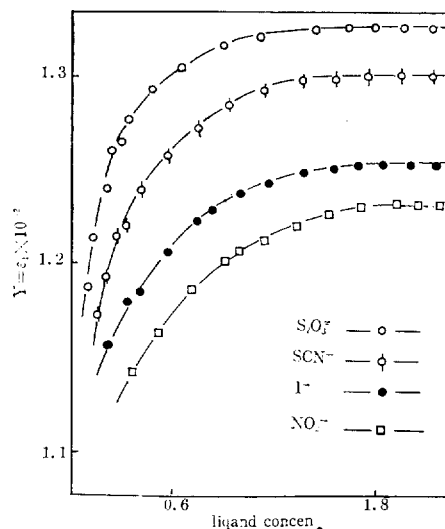


Fig. 2. Anion effects on the apparent extinction coefficients,  $\epsilon_T$  at 505nm of wavelength (25°C and 2.0 of ionic strength).

의 비슷하다고 보면 이들 평형상수의 차이는 생성된 회합종의 퍼텐셜에너지가 [Cu(dl-trans-[14]-diene)·NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> > [Cu(dl-trans-[14]-diene)·I]<sup>+</sup> > [Cu(dl-trans-[14]-diene)·SCN]<sup>+</sup> > [Cu(dl-trans-[14]-diene)·S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 순서로 감소한 결과라 할 수 있다. 이외에 Table 1에서 ΔG°에

대한 ΔH°와 ΔS°의 영향을 보면 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 제외하고는 거의 ΔH°에 의하여 ΔG°가 지배된다. 수용액에서 [NiL]<sup>2+</sup> (L=1, 4, 7, 10-tetraazacyclotetradecane) 착이온과 H<sub>2</sub>O의 반응에서 ΔG°는 거의 ΔH°에 의하여 지배되고 있다.<sup>1-4</sup> 반응(1)은 전하가 중성화되는 과정이므로 반응이 진행될 때 ΔS°는 거의 정전기적 억압효과에 의한 엔트로피 변화(ΔS°<sub>elec</sub>)에 의존할 것이므로 ΔS° > 0가 된다.

착이온과 음이온의 회합반응에서 정전기적 중성화는 음이온 반경이 다른 이온에 비하여 작은 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온에서 가장 쉽게 일어나므로 ΔG°에 대한 ΔS°의 영향이 강하게 나타난다. 이에 따라 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온일때 ΔS°에 대한 ΔS°<sub>elec</sub>의 영향도가 클 것으로 기대된다. 다른 음이온에서는 배위결합성이 상당히 강한 이온들이므로, 이온반경의 비교만으로 간단하게 논의할 수 없다.

(b) 고압하에서 평형상수: [Cu(dl-trans-[14]-diene)·L]<sup>(2-n)+</sup> 착이온의 흡수스펙트럼에서 압력이 증가할수록 흡광계수는 감소하였다(Fig. 5). 흡수스펙트럼에 대한 압력영향은 전하이동에너지 영역인 낮은 파장쪽보다는 d-d 흡수스펙트럼 영역인 높은 파장쪽에서 더 현저하였다. 이와같은 d-d 흡수스펙트럼과 전하이동 흡수스펙트럼에 대한 압력영향은 음이온 영향에서의 경향과 비슷하다. [Cu(dl-trans-[14]-diene)·L]<sup>(2-n)+</sup>의 안정도에 대한 압력영향을 505nm에서 흡수스펙트럼의 변화로부터 각 음이온종에 대하여 고찰하였다. 압력증가에 따라 흡광계수는 감소하였으므로, [Cu(dl-trans-[14]-diene)·L]<sup>(2-n)+</sup>의 안정도는 압력이 증가할수록 감소할 것으로 예상되

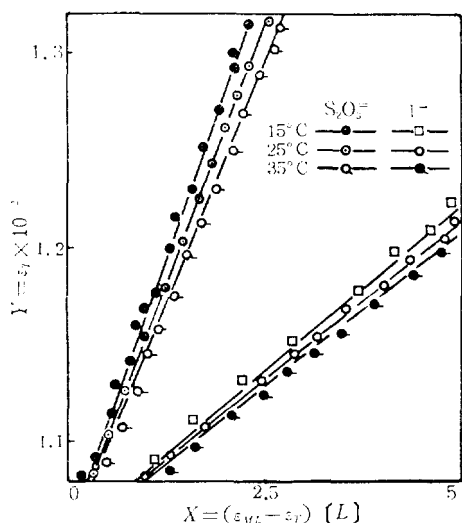


Fig. 3. Plots of  $\epsilon_T$  against  $(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)[L]$  at various temperatures and 2.0 of ionic strength; L = S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> and I<sup>-</sup>.

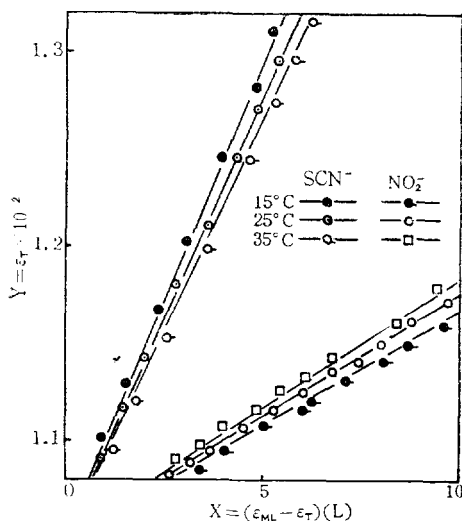


Fig. 4. Plots of  $\epsilon_T$  against  $(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)[L]$  at various temperatures and 2.0 of ionic strength; L = SCN<sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Table 1. Equilibrium Constants and Thermodynamic Parameters of Reaction between [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup> and Anions at various Temperatures and 1 bar

Anion	Temp. (°C)					
	15	25	35	ΔG° kcalmol <sup>-1</sup>	ΔH° kcalmol <sup>-1</sup>	ΔS° e. u.
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	11.4	10.7	10.0	-1.37	-1.11	0.87
SCN <sup>-</sup>	4.8	4.6	4.4	-0.90	-0.76	0.48
I <sup>-</sup>	3.5	3.4	3.3	-0.71	-0.64	0.22
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.1	1.2	1.3	-0.12	+1.43	5.21

었다. 고압하에서 각 음이온의 농도에 따라 측정된  $[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene})]^{2+}$  착이온의 흡광계수를 (3)식에 따라 Fig. 6( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ )과 Fig. 7( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ )에 도시하였다.

Fig. 6과 Fig. 7의 기울기로부터 얻어진 반응 (1)의 평형상수는 Table 2에 수록되어 있다. 압력이 증가할수록 평형상수는 감소하였지만, 감소하는 정도가 음이온의 성질에 따라 약간씩 다르다(Fig. 8).

Fig. 8을 보면  $\text{NO}_2^-$  이온은 1000bar,  $\text{SCN}^-$  이온은 1500bar 부근에서부터 평형상수에 대한 압력영향은 거의 나타나지 않았다. 그리고  $\text{I}^-$  및  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  이온일 경우에는 2000bar 부근에서 압력영향이 나타나지 않으리라고 예측할 수 있다. 따라서 압력이 1000~2000bar 부근에서  $[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene})]^{2+}$  착이온과 음이온간의 반응체적변화는 더 이상 일어나지 않을 것이다.

이온 반경이 작은  $\text{NO}_2^-$  이온은 낮은 압력에서, 이온 반경이 큰  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  이온은 보다 높은 압력영역에서  $\Delta V=0$ 로 되므로 이런 경향은 굳은-무른 산열기(HSAB)의 개념과<sup>30~32</sup> 잘 부합된다.

반응 (1)의 체적변화( $\Delta V$ )는 모든 음이온에서

$\Delta V > 0$ 로서 (Fig. 8, Table 4), 이것은 평형상수에 대한 온도 영향으로부터 얻은 엔트로피변화  $\Delta S^\circ > 0$ 와 경향이 일치한다. 각 압력에서  $\Delta V$ 의 계산과정은 다음과 같다.<sup>33</sup>

$$\ln K = a + bp + cp^2 \quad (6)$$

$$\Delta V = -RT \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T \quad (7)$$

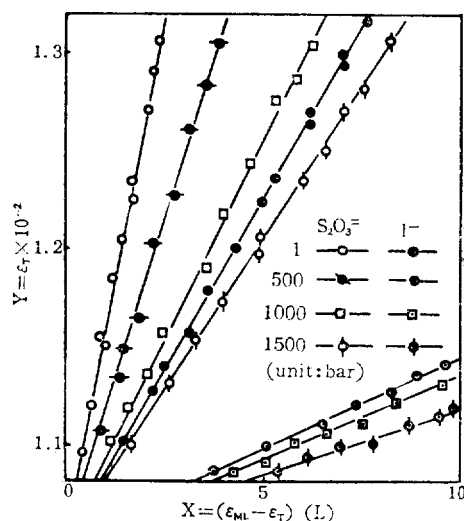


Fig. 6. Plots of  $\epsilon_T$  against  $(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)$  [L] at various pressures (2.0 of ionic strength and 25°C); L =  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  and  $\text{I}^-$ .

Table 2. Equilibrium Constants of Reaction between  $[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene})]^{2+}$  and Anions at various Pressures and 25°C

Anion.	Press(bar)			
	1	500	1000	1500
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	10.7	6.7	4.1	3.0
$\text{SCN}^-$	4.6	2.7	2.1	1.9
$\text{I}^-$	3.4	0.9	0.8	0.6
$\text{NO}_2^-$	1.2	0.5	0.5	0.5

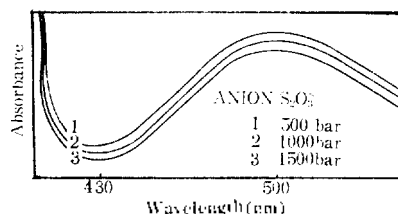


Fig. 5. Absorption spectra of solution containing  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ion and  $[\text{Cu}(\text{dl-trans-[14]-diene})]^{2+}$  complex ion at various pressure and 25°C.

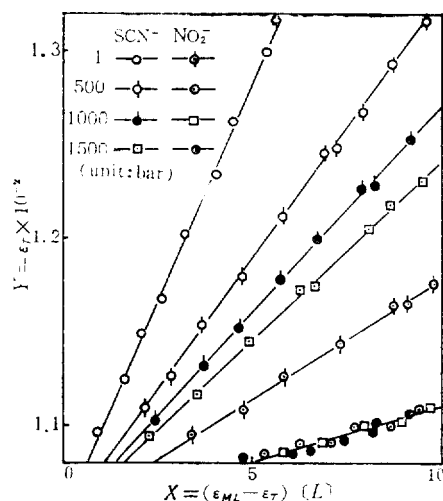


Fig. 7. Plots of  $\epsilon_T$  against  $(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)$  [L] at various pressures (2.0 of ionic strength and 25°C); L =  $\text{SCN}^-$  and  $\text{NO}_2^-$ .

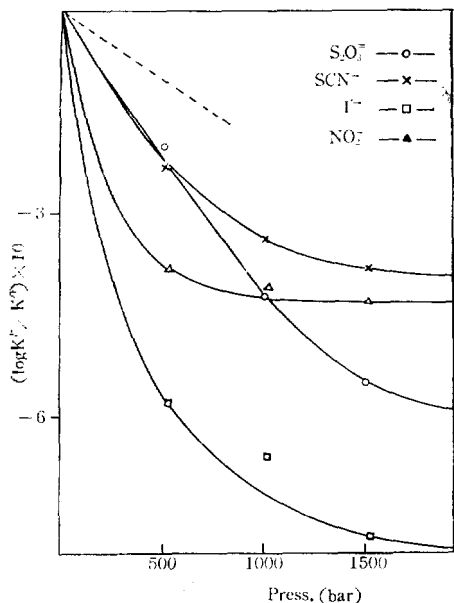


Fig. 8. Plots of  $\log K^p/K^0$  as function of pressure, P at different anions, 25°C and 2.0 of ionic strength (Exp; —, Calc; ---).

압력에 따라 (6)식을 편미분하여 (7)식에 대입하면 (8)식이 얻어진다.

$$\Delta V = -RT(b + 2cp) \quad (8)$$

(8)식의 계수  $b, c$ 를 각 음이온종에서 최소자승법으로 구하고 (Table 3), 이를 (8)식에 대입하여 각 압력에 따라  $\Delta V$ 를 계산하였다 (Table 4).

만약 반응 (1)이 완전히 이온간의 정전기적 결합반응이라면, 전하수가 가장 큰 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온일 경우에 다른 음이온에서 보다  $\Delta V$ 가 커야한다. 따라서 Table 4에서  $\Delta V$ 에 대한 전하수의 의존성을 볼 때 [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup>과 L<sup>n-</sup>이온간에는 배위결합성이 다소 관여하고 있음을 알 수 있다.

착이온과 L<sup>n-</sup> 사이의 결합성을 좀 더 고찰하기 위하여 이온쌍 형성반응에 대한 Fuoss의 식으로<sup>34,35</sup>부터 평형상수를 계산하여 실험치와 비교하였다.

$$\frac{1}{K} = 3,000(\exp(z_1 z_2 e^2 / a \epsilon \kappa T)) / 4\pi \rho N a^3 \quad (9)$$

$$F(a) = \ln(3,000 / 4\pi \rho N a^3) + z_1 z_2 e^2 / a \epsilon \kappa T + \ln K \quad (10)$$

Table 3. Parameters ( $b$  and  $c$ ) of Equation (8) for Reaction of [C(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup> and Anions at 25°C

Anion	Coeff.	
	$-b \times 10^3$	$c \times 10^7$
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.050	1.279
SCN <sup>-</sup>	1.226	4.355
I <sup>-</sup>	2.591	9.811
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.833	8.724

Table 4. Reaction Volume Changes of [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup> and Anions at various Pressure and 25°C

Anion	Press (bar)			
	1	500	1000	1500
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	26	22	19	16
SCN <sup>-</sup>	30	19	8	2
I <sup>-</sup>	64	39	15	8
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	45			

(9)와 (10)식에서  $N, e, \epsilon, z_i$  및  $\rho$ 는 Avogadro 수, 전자의 하전량, 유전상수,  $i$ 종 이온의 전하수 및 용매의 밀도이고,  $\kappa$ 와  $T$ 는 Boltzman 상수와 절대온도이다. 이온간의 접촉거리  $a$ 는 (10)식으로 표현된  $F(a)$  함수가 최소일 때 값으로 Cromenco system 3 computer를 이용하여 계산하였다. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>에서  $F(a)$  함수의 최소치는 약 10<sup>-8</sup>이었고 이때  $a$ 는 3 × 10<sup>-8</sup>cm이었다. 이 값을 (11)식에 대입하여 이온쌍의 해리반응에서 일어나는 체적변화  $\Delta V^R$ 을<sup>34,35</sup> 계산하였다.

$$\Delta V^R = 1.12 + 8.35 z_1 z_2 / a(A) \quad (11)$$

$\Delta V^R$ 의 값을 (7)식의  $\Delta V$ 에 대입하여 압력에 따라  $K$ 를 계산하였다. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온일때 (7)식에 의하여 압력에 따라 계산한 평형상수를 Fig. 8에 점선으로 표시하였다. 반응 체적변화  $\Delta V$ 가 압력에 거의 영향을 받지 않는 즉  $(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}) = 0$ 인

500bar 부근까지의 실험치를 이론치와 비교할때 상당한 차이가 있으므로 [Cu(dl-trans-[14]-diene)]<sup>2+</sup>과 L<sup>n-</sup>간의 결합은 정전기적 인력 이외에 공유성도 포함된다고 보아야 한다.

### 감사의 말

본 연구는 1982~83년 문교부 기초과학 육성 연구비에 의하여 지원되었음.

### 인용문헌

1. R. G. Swisher, J. P. Dayhuff, and D. J. Stuehr, *Inorg. Chem.*, **19**, 1336 (1980).
2. K. Mochizuki, M. Fujimoto and H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2535 (1980).
3. J. H. Coates, D. A. Hadi, and S. F. Lincoln, *Inorg. Chem.*, **20**, 707 (1981).
4. M. Sugimoto and M. Nonoyama, *Inorg. Chem.*, **22**, 950 (1983).
5. E. Bonnett, *Chem. Rev.*, **63**, 573 (1963).
6. N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 3 (1968).
7. D. H. Chin, J. D. Gaudio, and G. N. Lamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 5486(1977).
8. D. H. Chin and A. L. Balch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1446 (1980).
9. D. H. Chin and G. N. Laner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 4344 (1980).
10. F. Wagner and E. R. Barefield, *Inorg. Chem.*, **15**, 408(1975).
11. R. R. Gange and D. M. Ingle, *Inorg. Chem.*, **20**, 420 (1981).
12. J. M. Palmer, E. Papaconstantinoy, and J. F. Endicott, *Inorg. Chem.*, **7**, 1516 (1969).
13. M. Kodama and E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2447 (1980).
14. L. G. Warner, N. T. Rose, and D. H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6938 (1968).
15. D. H. Busch, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 392 (1978).
16. L. Fabbrizzi and M. Micheloni, *Inorg. Chem.*, **19**, 535 (1980).
17. L. Fabbrizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1857 (1979).
18. D. C. Olson and C. S. Garner, *Inorg. Chem.*, **2**, 415 (1963).
19. M. M. Blight and N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 3016(1962).
20. H. K. J. Powell and N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 1015 (1966).
21. J. Vasilevskis and D. C. Olson, *Inorg. Chem.*, **10**, 463 (1971).
22. Y. Ch. Park, *Res. Rev. Kyungpook Univ. Korea*, **32**, 201 (1981).
23. *Ibid.*, **23**, 161 (1977).
24. R. L. Belford and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1165 (1957).
25. A. B. P. Lever and E. Mantovani, *Inorg. Chem.*, **12**, 817(1971).
26. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., Harper International Ed., New York, Chapt.9, 1978.
27. Y. Sasaki, K. S. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, 396 (1975).
28. S. Funabashi, F. Uchida, and M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **17**, 2784 (1978).
29. Y. Ch. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 446 (1980).
30. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 and 643 (1968).
31. T. L. Ho, *Chem. Rev.*, **75**, 1 (1975).
32. Ref. 21, P. 281.
33. D. R. Stranks and N. Vanderhoek, *Inorg. Chem.*, **15**, 2639 (1976).
34. S. D. Hamann, P. J. Pearce, and W. Strauss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 375 (1964).
35. S. D. Hamann, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **50**, 47 (1980).