

비평면구조를 갖는 4배위 Cu(II) 열분해 반응

金永仁 · 朴鍾烈* · 崔星洛**

부산대학교 사범대학 화학교육과

부산대학교 자연대학 화학과

(1989. 7. 12 접수)

Thermal Properties of Sparteine Copper (II) Dichloride

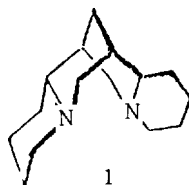
Young-Inn Kim, Jong-Yul Park*, and Sung-Nak Choi**

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

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

(Received July 12, 1989)

광학활성을 갖는 3차 아민인 sparteine(SpH)1의 금속착화합물들에 관하여 많은 연구가 있었다¹⁻³. 이들 가운데에도 특히 녹색의 구리(II) 착물인 $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 는 고체상태에서 뿐만 아니라 수용액 중에서도 유사정사면체(C_{2v}) 구조를 유지하며¹, 용액내에서의 이러한 구조특성 때문에 구리 단백질(copper protein)속에 포함되어 있는 type (I), 구리(II)의 모형화합물로 검토되기도 하였다².



유사정사면체 구조를 갖는 4배위 구리(II) 화합물들은 그 예가 적기 때문에 많은 연구가 되어 있지 않기는 하나 다른 평면구조를 갖는 4배위 화합물들과 비교할 때 분광학적 성질, 전기화학적 성질 및 자기적 거동에 있어 뚜렷한 차이점을 보인다. 구리(II) 주변의 배위구조가 Cu(II)-Cu(I) 산화환원쌍의 전위값과 산화환원 속도에 큰 영향을 주고 있는 것이 분명하지만 아직까지 이에 관한 구체적인 이해는 부족하다.

$\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 열분해반응에 대한 연구는 이러

한 유사정사면체 구조를 갖는 구리(II) 착화합물의 열분해반응에서 수반되는 산화-환원과정을 조사해 보기 위해 실시하였고 비교를 위하여 $\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 열분해반응도 함께 조사하였다. $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 질량스펙트럼을 보면 자유 sparteine 리간드($m/e=234$)가 검출되는 온도조건($\sim 162^\circ\text{C}$)에서 HCl이 생성됨을 알 수 있었다. HCl 피크에 해당하는 $m/e=36$ 과 $m/e=38$ 의 두 피크의 존재비는 3:1이었다(Fig. 1 참조). 같은 온도조건에서 할로겐화된 리간드, $\text{SpCl}(\text{SpH})$ 는 sparteine을 나타냄의 생성을 분명하게 확인할 수는 없었다. $m/e=268$ 과 270에서 나타날 것으로 예상되는 LLCI의 피크가 관찰되지 않았으나 $m/e=266$ 의 피크가 매우 낮은 존재비로 관찰되었다. 질량분석 실험시 Cl_2 의 존재가 확인되지 않았으며 열분해 반응시(160°C 부근) 로집한 기체 중에서도 Cl_2 가 확인되지 않았다.

Fig. 2는 $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 와 $\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 DSC 곡선을 보여준다. $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 경우 $\sim 160^\circ\text{C}$ 에서 나타난 흡열피크는 용융전이에 해당하며, $\sim 162^\circ\text{C}$ 에서 나타난 발열피크는 일차 열분해반응(primary decomposition)에 기인한다. $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 두번째 DSC 피크가 발열적으로 나타난 것은 sparteine 리간드가 3° 탄소원자 4개와 2° 탄소원자 11개를 갖고 모두 26개의 수소원자를

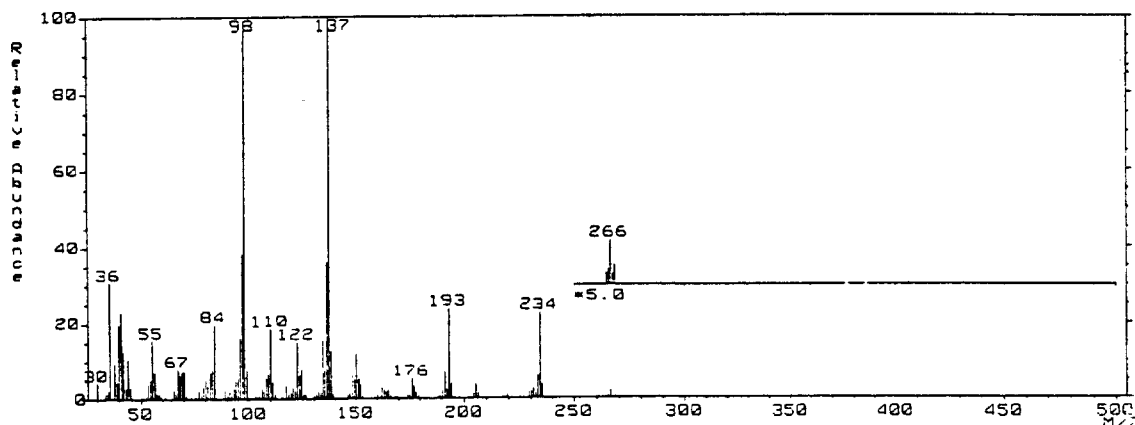


Fig. 1. The Mass Spectrum of Spartein Copper(II) dichloride.

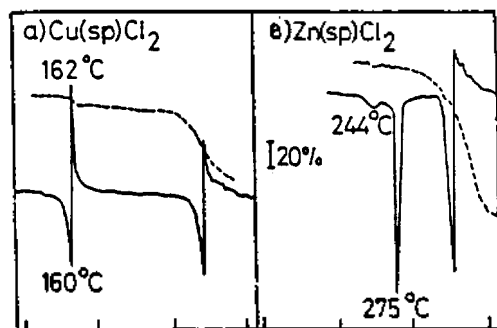
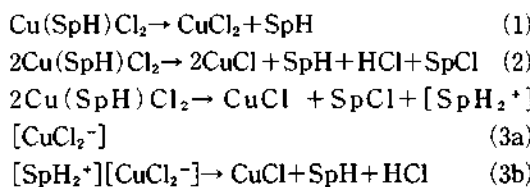


Fig. 2. DSC curves of Cu(spH)Cl₂ and Zn(spH)Cl₂.

포함하고 있어, 열분해 과정에서 생성된 Cl 라디칼에 의해 탈수소 반응이 진행되어 HCl이 발생되는데 기인하는 것으로 믿어진다. Cl 라디칼에 의해 3° 탄소에 결합한 수소가 유리되어 HCl이 생성되는 반응은 발열적으로 일어나며 이 반응의 반응엔탈피는 약 -58 KJ/mole이다⁵.

일차 열분해 반응이 일어나는 온도조건 (150~170°C)에서 추가적으로 DTA와 TG 실험을 실시한 결과 발열피크가 나타나는 온도범위에서 1.5%의 급격한 질량감소 현상이 나타났다 (Fig. 3 참조). 이 온도 부근에서 측정된 자화율 값을 보면 역시 150°C 부근에서 급격히 감소하기 시작하여, 160°C에 이르면 상자성을 ~95% 이상 상실하였다. 이 사실은 150~160°C 사이에 대부분의 Cu(II)가 Cu(I)으로 환원됨을 의미한다. Fig. 4에 온도에 따른 자기모멘트 값의 변화를 나타내었다.

이상의 질량분석, DSC, DTA, TG 및 자화율 측정 실험결과에 의하면 ~160°C 부근에서 일어나는 일차 열분해반응은 다음과 같이 진행되는 것으로 추정된다.



반응 (1)에 따라 리간드 SpH가 산화-환원의 수반없이 방출될 수도 있으나 중심금속 Cu(II)의 환원을 수반하는 반응 (2)와 (3)이 열분해 과정에서 주요한 역할을 할 것으로 믿어진다.

질량분석 스펙트럼에서 HCl의 생성이 확인되고, 또한 160°C에서 등온적으로 열분해시켜 발생하는 기체를 포집하여 습식 분석하였을 때 구성기체의 대부분이 HCl이었고, 동일한 온도조건하에서 실시한 TG 실험결과와 비교할 때 이 온도 부근에서 일어나는 1.5%의 질량감소는 HCl의 발생에 기인하는 것을 확인하였다.

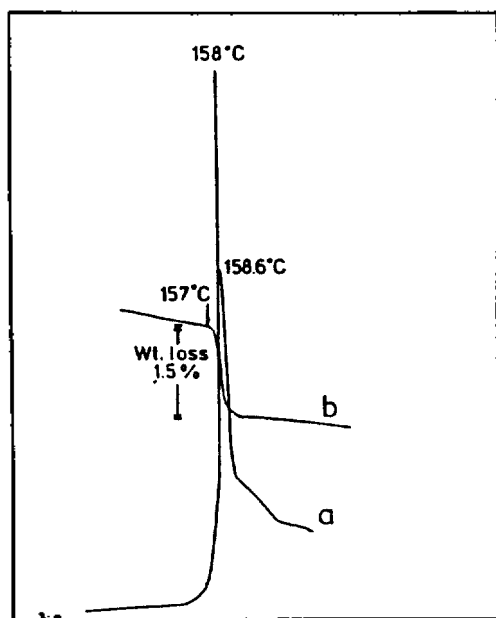
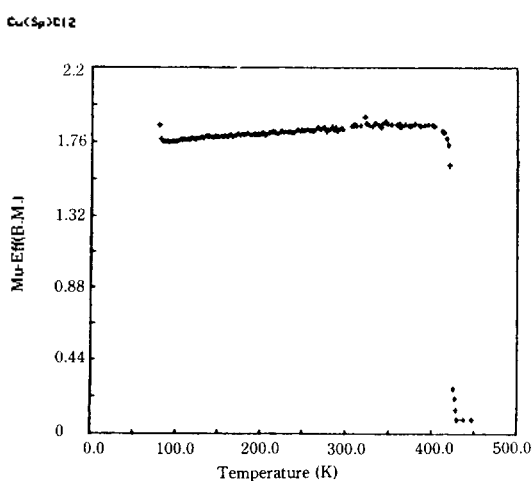
Cu(II)의 환원과 HCl 방출이 반응 (2)에 의해서만 진행된다면 약 10%의 질량감소가 예상되나 실제 관찰된 질량의 감소는 1.5%에 불과하였다. 동일한 온도범위에서 Cu(II)→Cu(I) 환원반응에 의해 자기모멘트 값의 95% 이상 감소한다는 사실과 관련하여 볼 때 반응 (2) 이외에 HCl의 방출이 급격하게 진행되지 않는 다른 반응경로 (3a)와 (3

Table 1. Thermal analysis results for $M(\text{SpH})\text{Cl}_2$ compounds

compound	TG		DSC			DTA	
	T (°C)	weight loss (%)	T_{peak} (°C)	T (°C)	ΔH (J/g)	T_{peak} (°)	T (°)
$\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$	158 162	1.5	endo 160	159 161	16.6	exo 158,159	157 162
	277 362	32.6	exo 162	161 163			
	362 590	24.7					
$\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$	323 373	77.2	endo 244	234 250	8.1	endo 247	243 251
			endo 275	274 279	58.1	endo 283	281 285

Table 2. Relative intensities in mass spectra of sparteine, $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ and $\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$

<i>m/e</i>	Ion	Compound		
		Sparteine oil	$\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$
36	HCl	—	32	—
41	C_3H_5^+	21	23	10
55	C_4H_7^+	21	16	10
68	C_5H_9^+	12	9	8
98	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$	71	98	60
137	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}^+$	100	100	100
193	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$	40	23	28
234	$\text{P}^+(\text{Sparteine})$	24	22	50

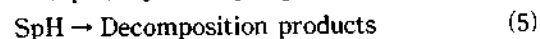
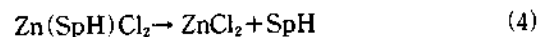
Fig. 3. The DTA curve of $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ (a) and corresponding TG curve (b).Fig. 4. Temperature variation of effective magnetic moment u_{eff} for $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$.

b)를 통하여 주로 $\text{Cu}(\text{II})$ 가 환원된다는 것이 추정 가능하다. Berkum 등은 $\text{Cu}(\text{II})$ imidazole dihalide 착물의 열분해반응에 관한 연구에서 HCl과 HBr의 방출이 서서히 진행된다는 사실을 설명하기 위해서 역시 $[\text{SpH}_2^+][\text{CuCl}_2^-]$ 와 유사한 중간체의 생성을 제안하였다. $\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 의 DSC와 DTA는 모두 200~300°C 범위에서 두 개의 흡열피크만을 나타내었다. 244°C에서 관찰된 첫번째 흡열피크는 $\text{Zn}(\text{II})$ 와 리간드 N 원자간 결합의 해리에 기인하며 275°C 부근에서 관찰된 두 번째 흡열피크는 해리된 ZnCl_2 의 용융전에 기인하는 것으로 분석되었다.

ZnCl_2 의 용융점은 275°C이고 ZnCl_2 의 용융열은 170 J/g 으로서 $\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ 로부터 sparteine 리간드가 해리될 때 생성되는 ZnCl_2 의 예상량과 이

두번째 흡열피크의 ΔH 값($Zn(SpH)Cl_2$ 에 대해 58.2 J/g)으로부터 계산한 값이 5% 오차범위에서 일치하고 있다.

$Cu(SpH)Cl_2$ 의 경우와 달리 $Zn(SpH)Cl_2$ 는 초기열분해 과정에서 산화환원 과정을 수반하지 않고 단순한 금속-리간드 결합이 해리과정을 거치며 320~380°C 부근에서 2차적으로 리간드의 분해반응이 진행되었다.



현재까지의 실험결과에 의하면 $Cu(SpH)Cl_2$ 가 $Zn(SpH)Cl_2$ 와 전혀 다른 열적 거동을 나타내는 이유는 Cu(II) 착물의 경우 +1가의 산화상태로의 환원이 용이한 반면 Zn(II) 착물의 경우 본 실험 온도 조건에서 Zn(I) 또는 Zn(O) 상태로의 환원이 불가능하다는 점에 기인하는 것으로 보인다.

본 논문은 문교부 기초과학학술 연구비의 지원

에 의해 이루어졌음.

인 용 문 헌

1. E. Boshman, L. M. Weinstock, and M. Carmack, *Inorg. Chem.*, **13**, 129 (1974); and reference therein.
2. S. N. Choi, R. D. Bereman, and J. R. Wasson, *J. Inor. Nucl. Chem.*, **37**, 2087 (1975).
3. H. K. Kim, J. S. Kim, Y. I. Kim, and S. N. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 122 (1988).
4. G. S. Patterson and R. H. Holm *Bioinorg. Chem.*, **4**, 257 (1965).
5. J. March, "Advanced Organic Chemistry" 2nd Ed., Chapter 14., McGraw Hill (1977).
6. J. C. Van Berkum and G. Hakvoort, *Thermochemica Acta*, **43**, 49 (1981).
7. National Bureau of Standards Circular No.500, Selected Values of Chemical Thermodynamic properties, Washington D.C. (1952).