

단 신

Cu(II)와 D-penicillamine간의 반응에서  $[\text{Cu(II)}_6\text{Cu(I)}_8(\text{Pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$   
뭉치이온 형성과정에 관한 연구

李龍煥 · 沈貞愛 · 崔星洛<sup>†</sup>

부산대학교 자연대학 화학과

(1991. 1. 3 접수)

Studies on the Formation of Mixed Valenced Cluster Ion,  
 $[\text{Cu(II)}_6\text{Cu(I)}_8(\text{Pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$  in the Reaction of  
Copper(II) with D-penicillamine

Yong-Hwan Lee, Jeong-Ae Shim and Sung-Nak Choi<sup>†</sup>

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

(Received January 3, 1991)

우리는 최근 Cu(II)가 화학양론적으로 과량인 D-penicillamine,  $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  ( $\text{H}_2\text{Pen}$ )과 반응시 반자성 고분자 착화합물인  $[\text{Cu(I)}(\text{Hpen})]_n$ 이 생성되는 과정에 대한 속도론적 실험 결과를 보고한 바 있다<sup>1</sup>. Cu(II)의 초기농도에 대한 D-penicillamine의 초기농도비,  $[\text{H}_2\text{pen}]_0/[\text{Cu(II)}]_0$ 가 10 또는 그 이상일 경우  $\text{Cl}^-$  이온의 존재유무와 무관하게  $[\text{Cu(I)}(\text{Hpen})]_n$ 이 유일한 생성물로 얻어진다. 그러나  $\text{Cl}^-$  이온 존재하에  $[\text{H}_2\text{pen}]_0/[\text{Cu(II)}]_0$ 비가 3이하 조건이 되면  $[\text{Cu(I)}(\text{Hpen})]_n$ 의 생성량이 급격히 감소하며 상자성을 갖는 자주빛 뭉치이온,  $[\text{Cu(II)}_6\text{Cu(I)}_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ 이 주생성물로 얻어진다<sup>2-4</sup>.

또한 Cu(II)와 D-penicillamine간의 산화-환원에 의해 형성된 D-penicillamine disulfide( $\text{Hpen-penH}$ )의 Cu(II) 착물인  $[\text{Cu(II)}_2(\text{pen-pen})]$ 도 생성된다<sup>5</sup>.

Cu(II)와 D-penicillamine간의 반응은 반응물의 초기농도비에 따라 생성물의 종류 및 양이 크게 달라지기 때문에 반응속도론적 연구를 수행하기 어려웠으며 특히 자주빛의 상자성 음이온인  $[\text{Cu(II)}_6\text{Cu(I)}_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ 의 구조가 Freeman<sup>2</sup> 등에 의해 밝혀지기 이전까지는 이 생성물 자체의 구조와 조성에 대해서조차 많은 논란이 있었다<sup>3,4</sup>. Wright와

Friden 등은 이 자주빛 상자성 착이온이  $[\text{Cu(I)Cu(II)}(\text{pen})_2]^-$ 이라고 제안하고 이 착이온에 대한 원소분석결과 미량의  $\text{Cl}^-$ 이 검출된 것은  $\text{Cl}^-$ 가 불순물로서 존재하기 때문인 것으로 추정하였다<sup>3</sup>. 그 후 Freeman 등은 단결정 X-선회절 실험을 통해 이 상자성 음이온의 구조를 밝히고, Cu(II)와 D-penicillamine간의 반응에서 일차적으로 형성된 반자성 고분자 착물인  $[\text{Cu(I)Hpen}]_n$ 가  $\text{Cl}^-$  이온과 반응하며  $[\text{Cu(I)}_8(\text{Hpen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ 를 형성한 후 다시 여섯 개의 Cu(II) 이온이 첨가되면서  $[\text{Cu(II)}_6\text{Cu(I)}_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$  뭉치이온이 형성된다는 반응 메커니즘을 제시하였다<sup>2</sup>.

그러나 앞서 수행하였던 우리들의 연구결과<sup>1</sup>에 의하면, Cu(II)와 D-penicillamine간의 반응에서 생성되는 자주빛 상자성이온은 Wright<sup>4</sup> 등이 제시하였던  $[\text{Cu(II)Cu(I)}(\text{pen})_2]^-$ 는 분명히 아니지만, 이  $[\text{Cu(II)Cu(I)}(\text{pen})_2]^-$  이온이 반응중간체로서 존재한다는 실험적 증거가 있었다. 따라서 이  $[\text{Cu(II)Cu(I)}(\text{pen})_2]^-$  이온이  $\text{Cl}^-$  이온과 반응하여  $[\text{Cu(II)}_6\text{Cu(I)}_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$  이온을 생성하리라는 추정이 가능하여 본 연구에서는 이 반응에 대한 속도론적 연구를 수행하고 이 반응에서  $\text{Cl}^-$  이온의 역할을 알아내고자 하였다.

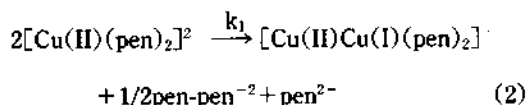
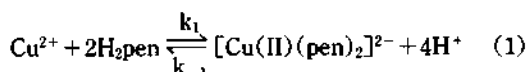
Cu(II) 이온의 농도는  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 를 사용하여 조

절하였고  $\text{Cl}^-$  이온의 농도는  $\text{NaCl}$ 을 사용하여 조절하였다.  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 와  $\text{NaCl}$ 은 사용전 특급시약을 재결정하여 정제한 후 사용하였다. D-penicillamine은 Fluka Chemical Co로부터 구매하여 직접사용하였다.

모든 속도론적 실험에서 유사일차반응 조건을 유지하기 위하여  $\text{Cl}^-$  이온농도는  $\text{Cu}(\text{II})$  및 D-penicillamine의 농도 보다 10배 또는 그 이상으로 사용하였다.  $[\text{H}_2\text{pen}]_0/[\text{Cu}(\text{II})]_0$  값은 모든 반응에서 1.33으로, 이온강도는  $\text{NaClO}_4$ 를 사용하여 0.60 M로 유지하였다.  $[\text{Cu}(\text{II})_6\text{Cu}(\text{I})_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{-5}$ 는 520~540 nm부근에서 매우 강한 흡수띠( $\epsilon \sim 1700 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ )를 나타내는 반면 반응물이나 다른 생성물들은 520 nm~540 nm에서 상대적으로 소광계수가 적기 때문에 본 실험에서  $[\text{Cu}(\text{II})_6\text{Cu}(\text{I})_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{-5}$ 가 생성되는 반응속도는 520 nm에서 흡광도가 증가하는 것을 시간에 대해 측정하므로서 결정하였다.

Fig. 1은  $[\text{H}_2\text{pen}]_0/[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 1.33$ 인 조건하에서  $\text{Cl}^-$  이온이 존재하는 경우(a)와 존재하지 않는 경우(b)에 대해 시간에 따른 흡광도의 변화를 보여준다. 시간에 따른 흡광도의 변화는 Union Giken RA 401 Stopped-Flow Spectrometer를 사용하여 측정하였다.

두 경우 (a와 b) 약 15초가 경과하기 이전까지는 시간에 따른 흡광도의 변화형태는 동일하다. 이미 보고된 바와 같이 이는 반응(1)과 (2)에 따라 반응초기단계에서  $\text{Cu}(\text{II})$ 와 D-penicillamine이 반응하여  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{pen})_2]^{-2}$  착물을 형성하면서 흡광도<sup>2</sup>가 증가한 후 내부 환원과정에 의해  $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})(\text{pen})_2]$ 과 D-penicillamine disulfide를 형성하면서 흡광도가 감소하는데 이 때까지  $\text{Cl}^-$  이온은 반응경로나 속도에 아무런 영향을 주지 못하는 것이 분명하다.



그러나  $\text{Cl}^-$  이온이 존재하는 경우(Fig. 1-a) 15초 이후 흡광도는 서서히 증가하는데 이는  $[\text{Cu}(\text{II})_6\text{Cu}$

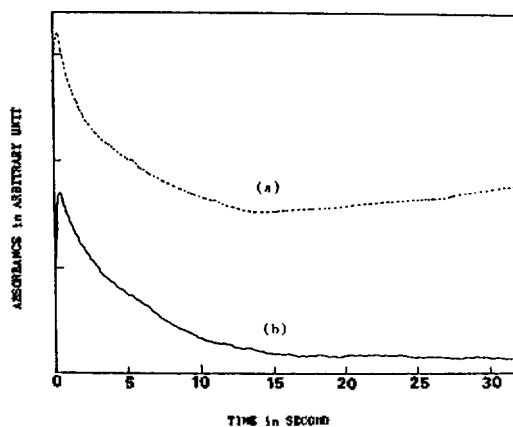
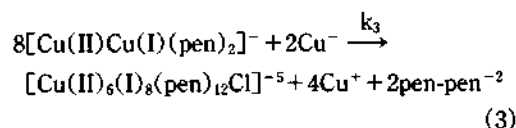


Fig. 1. The absorbance vs. time profile recorded for the reaction between  $\text{Cu}(\text{II})$  and D-penicillamine. The absorbance increases after ca 15 seconds when chloride ion is present(a) but the absorbance is not changed when chloride ion is not introduced(b).

$(\text{I})_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{-5}$  이온이 형성되는데 기인한다.

Fig. 2는  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 와 D-penicillamine이 반응할 때  $\text{Cl}^-$  이온의 농도에 따라 520 nm에서 관찰한 흡광도가 증가하는 모양을 보여준다.  $\text{Cl}^-$  이온농도가 증가함에 따라 흡광도의 증가속도 뿐만 아니라 그 크기가 급격히 증가한다. 이 결과는  $\text{Cl}^-$  이온이 이 자주빛 상자성 뭉치 이온형성반응에서 반응물로 참여하여 뭉치이온 중에 포함된다는 Freeman<sup>2</sup> 등의 주장을 뒷받침해 주며 Wright<sup>3</sup> 등이나 Sugiura<sup>4</sup> 등이 제안했던 바와 같이  $\text{Cl}^-$  이온이 이 자주빛 착물 형성과정에서 단순한 촉매로서 작용하거나 또는 반응에 관여하지 않는다는 주장에 배치된다.

$[\text{Cu}(\text{II})_6\text{Cu}(\text{I})_8(\text{pen})_{12}\text{Cl}]^{-5}$  뭉치이온의 형성은 반응(2)에서 생성된 반응 중간체인  $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})(\text{pen})_2]^{-1}$  이온이  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Cu}(\text{II})$  존재하에서 식(3)과 같이 반응하여 생성된다고 추정된다.



반응 중간체인  $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})(\text{pen})_2]^{-1}$ 은 과량의  $\text{H}_2\text{pen}$ 가 존재할 때는 환원되어  $[\text{Cu}(\text{I})\text{Hpen}]_n$ 을 형성하나 과량의  $\text{Cu}(\text{II})$  존재시는 반응식(3)에 따라 자주빛 뭉치이온을 형성하기 때문에  $\text{Cu}(\text{II})$ 와 D-

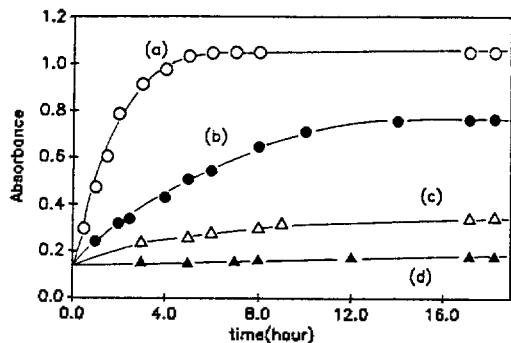


Fig. 2. The absorbance vs. time profile obtained for the reaction between  $Cu(ClO_4)_2$  and D-penicillamine in the presence of chloride ion. The initial concentration ratios of  $Cl^-$  to  $Cu(II)$  employed were (a); 1.0, (b); 0.5, (c) 0.3, and (d); 0.1 respectively.

Table 1. Observed rate constants for the formation reaction of the purple cluster ion,  $[Cu(II)_6Cu(I)_8(pen)_{12}Cl]^{5-}$

T(K)	$[Cl^-](mol/l)$	$k_{obs}(sec^{-1}) \times 10^3$
298	$0.40 \times 10^{-2}$	$0.48 \pm 0.05$
298	$1.50 \times 10^{-2}$	$1.07 \pm 0.09$
298	$3.00 \times 10^{-2}$	$2.2 \pm 0.2$
298	$4.00 \times 10^{-2}$	$2.7 \pm 0.3$
298	$5.00 \times 10^{-2}$	$3.2 \pm 0.1$
298	$6.00 \times 10^{-2}$	$4.1 \pm 0.1$
308	$0.60 \times 10^{-2}$	$0.73 \pm 0.05$
308	$1.50 \times 10^{-2}$	$1.5 \pm 0.1$
308	$3.00 \times 10^{-2}$	$3.4 \pm 0.4$
308	$4.00 \times 10^{-2}$	$3.6 \pm 0.3$
308	$5.00 \times 10^{-2}$	$5.0 \pm 0.2$
308	$6.00 \times 10^{-2}$	$5.6 \pm 0.1$
318	$1.50 \times 10^{-2}$	$2.3 \pm 0.1$
318	$3.00 \times 10^{-2}$	$3.7 \pm 0.3$
318	$4.00 \times 10^{-2}$	$5.4 \pm 0.1$
318	$5.00 \times 10^{-2}$	$6.5 \pm 0.0$
318	$6.00 \times 10^{-2}$	$7.8 \pm 0.1$

penicillamine의 반응시  $[H_2pen]_0/[Cu(II)]_0$  값에 따라 반응 생성물의 조성이 달라지는 것으로 믿어진다.

$Cl^-$  이온 농도변화에 따른  $[Cu(II)_6Cu(I)_8(pen)_{12}Cl]^{5-}$  이온 생성속도는 유사 1차 반응조건하에서 측정하였고 측정된  $k_{obs}=k_3[Cl^-]$  값을 Table 1에 요약하였다.

$k_{obs}$ 값의 온도 및  $[Cl^-]$ 값에 대한 의존성은 Fig. 3

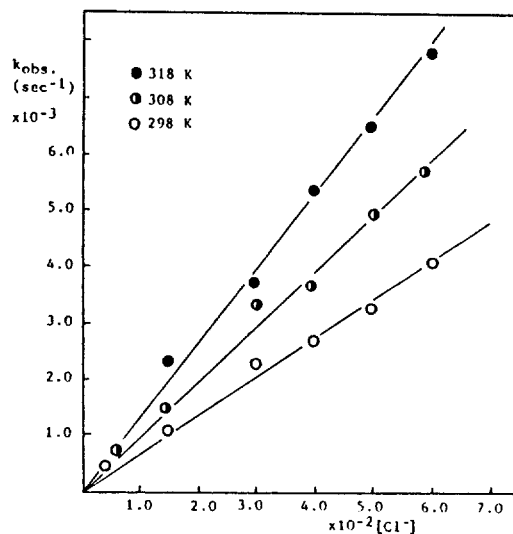


Fig. 3. The chloride ion dependencies on the observed rate constants,  $k$  for the reaction of  $Cu(II)$  with D-penicillamine.

에 도시하였고,  $k_{obs}$ 값의  $[Cl^-]$ 의 의존성으로부터 반응(3)에 대한  $k_3$ 값을 계산하였다.

$k_3$ 값을  $25^\circ C$ 에서  $6.3(\pm 0.5) \times 10^{-2} M^{-1} sec^{-1}$ 였고  $\Delta H^\ddagger = 5.8(\pm 0.3) kcal M^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -45(\pm 1) eu$ 로 계산되었다.

$Cu(II)$ 와 D-penicillamine간의 반응에 대한 메카니즘을 보다 구체적으로 이해하기 위해서 생성물들의 분리 분석과 전기화학적 실험이 진행 중이다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학 연구소 지원계획(BSRI-89)에 의해 이루어졌음.

### 인용문헌

1. Y. H. Lee, S. N. Choi, M. A. Cho and Y. K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 281(1990).
2. P. J. M. L. Birker and H. C. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6890(1977).
3. J. R. Wright and E. Friden, *Bioinor. Chem.*, 14, 1728(1975).
4. Y. Sugiura and H. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 368(1970).
5. J. A. Thich, D. Mastropolo, J. Potenza and H. J. Shugar, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 726(1974).