

정사면체 구조를 갖는 Cu(II) 착물과 수은(II) 및 수은(O)과의 금속 교환반응 연구

孔泳泰 · 崔星洛 · 沈允輔*
부산대학교 자연과학대학 화학과
(1991. 7. 24 접수)

Studies on the Metal-Exchange Reaction of Tetrahedral Cu(II) Complex with Mercuric Ion and Mercury Metal

Young Tae Gong, Sung Nak Choi, and Yoon-Bo Shim*
Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received July 24, 1991)

요 약. 정사면체 구조를 갖는 SpCuCl_2 와 수은(II) 이온 및 수은 금속간의 금속 교환반응의 속도론적인 연구를 순환 전압전류법과 자외 가시선 분광법을 사용하여 실험하였다. 수은(II) 이온 및 수은 금속과 SpCuCl_2 와의 교환반응은 유사일차속도식을 따른다. 교환반응의 속도상수와 활성화 계수들의 값을 구하고 이들을 정리하여 나타내었다. 이러한 실험결과들로부터 Sp 배위자에 동시에 결합되어 있는 구리와 수은의 이핵 착물에서 구리와 질소간의 결합이 끊어지는 과정이 교환반응의 속도결정단계임을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Mechanistic studies on the metal-exchange reactions of sparteine copper(II) dichloride [SpCuCl_2] with Hg(II) ion and Hg(O) metal have been carried out with the aid of Cyclic Voltammetry and UV-visible spectrophotometry. The metal exchange reaction of SpCuCl_2 with both Hg(II) ion and Hg(O) metal follows pseudo-first order kinetics. Rate constants and activation parameters of metal exchange reaction have been evaluated and reported. Experimental results indicate that the rate determining step for the exchange reaction is the cleavage of Cu(II)-N bond in the transient binuclear complex of Cu(II) and mercury (II) bound to sparteine ligand.

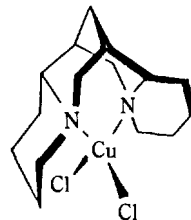
서 론

두 금속이온들 사이에 여러 가지 배위자가 교환되는 반응에 대하여, 식 (1)로 표시되는, 여러 반응 조건하에서 다양한 이온들에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다^{1,2}.



이러한 반응형태의 반응 메카니즘은 일반적으로 금속 리간드 결합의 일부 깨어짐에 이어 공격 금속에 의한 결합 형성과정을 따르는 것으로 보고되어 있다^{3,4}.

위의 반응 등에 있어 속도 결정단계는 수소 이온의 농도, 공격 금속의 농도, 중간체의 상대적인 안정도에 크게 영향을 받는다.



Sparteine copper(II) dichloride
[I]

최근 Bond 등⁵은 주계 원자가 (S, S)인 dithio 화합물 Te(II) diethyldithiocarbamate(Et_2dtc)₂의 금속 착화합물의 수은 금속간의 교환반응을 연구하는 과정에서 수은 전극에서의 환원 전위와 전압전류곡선이 $\text{Hg(Et}_2\text{dtc)}_2$ 착물에서 관찰되는 값과 유사하다는 사실로부터 수은과의 교환반응은 다른 금

속도⁶과 마찬가지로 빠르게 일어난다고 추정하였다.

본 연구실에서 정사면체 구조를 갖는 copper(II) sparteine dichloride [1] 착물내의 구리이온과 수은 금속간의 교환반응이 일어남을 실험적으로 확인한 바 있다⁷.

이에 관련하여 보다 자세한 교환반응 특성을 조사하고자 본 연구에서는 N,N 두 자리 배위자를 가지는 Sparteine(C₁₅H₂N₂)의 구리 착물과 수은(II) 이온 및 수은 금속과의 금속 교환반응을 전기화학적 및 분광학적인 방법으로 관찰하였으며, 특히 분광학적인 자료로부터 반응 속도상수 및 활성화 계수들을 구하였다.

실 험

시 약. 반응에 사용한 착화합물 등은 다음과 같이 제조하였다.

CuCl₂(1 mmole)을 silica-gel 상에서 진공 건조시킨 후 triethylorthoformate 10 ml와 50 ml 무수 에탄올 혼합용액(A)에 녹인 후 완전히 탈수되도록 약 20분간 끓인다. 그리고 (I)-sparteine은 무수 에탄올 50 ml와 triethylorthoformate 10 ml 혼합 용액(B)에 완전히 용해시킨다. 앞의 용액(A)와 (B)를 재습된 상자안에서 질소 기류하에 반응시켰다. 반응 후 침전된 금속 화합물을 여과하여 찬 에탄올로 여러 번 세척 후 진공 건조하였다.

HgCl₂는 2차 증류수로, NaClO₄는 메탄올 용액을 사용하여 두번씩 재결정하여 사용하였다. 실험에 사용된 acetonitrile은 물의 함량이 0.0005% 미만인 시약(Aldrich)을 구입하여 사용하였다. 나머지 다른 시약들은 특급으로 정제없이 사용하였다.

전기화학적 측정. 순환 전압전류법(CV) 측정은 삼 전극법을 사용하였다. 기준 전극으로는 Ag/AgCl, 작업전극은 백금전극(면적=1.54 cm²), 그리고 보조 전극으로는 백금 선을 사용하였다. 지지 전해질은 에탄올로 두번 재결정한 Et₄NClO₄을 1×10⁻⁵ torr 압력에서 감압 건조하여 사용하였다.

CV의 측정에 사용한 일정 전위기는 EG & G model 273(PAR Co., USA) 그리고 CV 곡선은 Kipp & Zonen model 13 BD 90 XY Recorder를 사용하여 기록하였다. 모든 시료 용액은 공기와의 접촉을 제

거하기 위하여 질소로 통기하였다.

반응속도 측정. 모든 흡광도 측정에는 Hitachi 124 Spectrometer를 사용하였다. 반응물과 생성물의 스펙트라 결과는 240 nm에서 몰 흡광도가 가장 큰 변화를 나타내고 있으므로 반응속도 측정은 이 파장에서 행하였다.

식 1의 반응속도는 SpCuCl₂의 생성으로 인한 흡광도 증가를 관찰함으로써 구하였다. 반응에 참여하는 Hg(II)의 양은 SpCuCl₂에 비하여 10배 이상을 사용하였고 사용한 농도는 1×10⁻⁴~5×10⁻⁴ M이며 Hg 금속의 양은 0.195~1.747 그램이다.

실험용액의 이온 세기(μ)는 NaClO₄를 사용하여 0.1로 고정하였다. 용액은 용액을 만들기 전에 산소와 수분이 없는 질소를 통과시킨 다음에 사용하였다. 또 공기 중의 산소에 의한 환원 생성물의 산화물 막도록 모든 시험은 질소 분위기에서 행하였다. 반응 온도는 일정한 온도의 물을 반응용기에 순화시켜서 ±0.1°C까지 조절하였다.

속도상수는 k_{obs}값을 온도에 대해 도식한 후 최소자승법을 사용하여 기울기 값으로부터 구하였다. 반응속도를 25, 35, 45°C에서 측정하였고 각각의 온도에서 측정된 속도상수로부터 활성화 계수들을 계산하였다.

결과 및 고찰

전기화학적 거동. Fig. 1은 수은 금속이 담겨져 있는 DMF 용액에서 작업전극으로 백금 전극을 사용하여 그린 SpCuCl₂의 CV 곡선을 나타내고 있다. 이 착물은 +0.48/+0.60 V, +0.23/0.33 V, +0.01/+0.09 V, -0.38/-0.25 V, -0.50/-0.36 V의 5개의 quasi-reversible peak를 나타낸다.

이것은 SpCuCl₂만의 CV와 비교하면, 구리착물에서만 나타나는 +0.50/+0.61 V, +0.19/+0.30 V, -0.02/+0.07 V 이외에 -0.38/-0.25 V, -0.50/-0.35 V의 새로운 봉우리가 나타난다. 그리고 이 파가 시간이 지남에 따라 차츰 커지는 모습을 나타내고 있다. 앞서 발표된 논문⁷과 마찬가지로 이것은 수은 금속을 첨가한 경우에만 착물의 CV에서 나타나고 SpHgCl₂의 전위와 일치하기 때문에 수은과 관련된 새로운 수은 착물의 봉우리라 볼 수 있다.

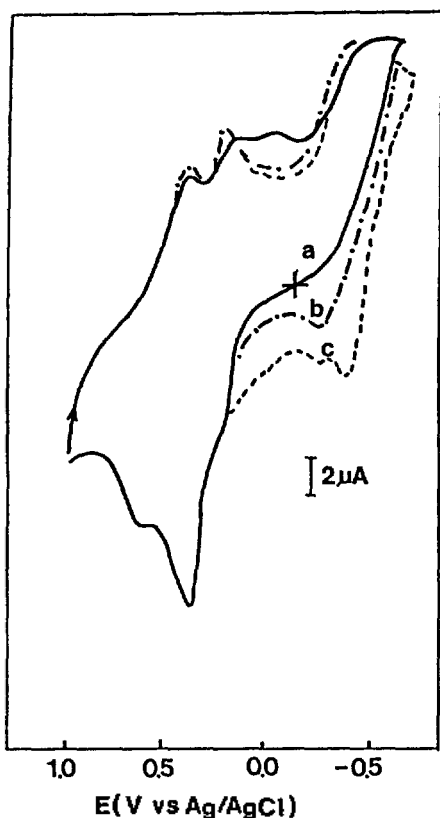


Fig. 1. Cyclic voltammogram of reaction mixture of SpCuCl_2 and metal mercury observed after (a) 30, (b) 60 and (c) 120 min (solvent: DMF/0.1 M TEAP, scan rate = 100 mV/s).

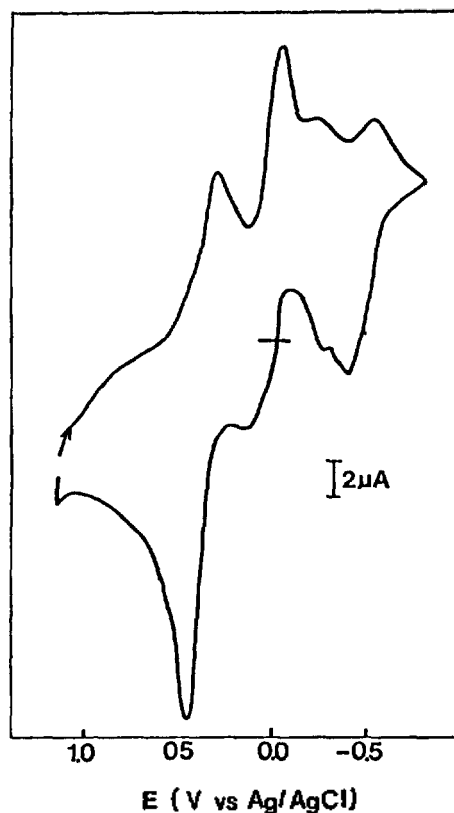


Fig. 2. Cyclic voltammogram of reaction mixture of SpCuCl_2 and mercuric chloride in DMF.

또한 측정 용액에서 수은 이온과 SpCuCl_2 의 구리 금속과의 교환반응을 살펴보기 위하여 Hg(II) 이온을 첨가하였다. 이 경우도(Fig. 2) 수은 금속을 사용한 경우와 마찬가지로 $-0.50/-0.36$ V의 Hg 착물의 봉우리가 Hg(II) 이온 첨가 즉시 바로 나타난다. 이것은 수은 이온을 사용할 경우 수은 금속보다 반응속도가 빠름을 의미한다. HgCl_2 를 첨가할 경우 순수한 구리 착물에서 나타나는 봉우리가 사라지고 $+0.30/+0.45$ V, $-0.08/+0.05$ V, $-0.30/-0.25$ V, $-0.50/-0.36$ V의 5개의 quasi-reversible peak가 나타난다. 이들 중 $+0.30/+0.45$ V, $-0.08/+0.05$ V는 첨가한 HgCl_2 의 특성 봉우리임을 확인하였다. 그리고 -0.30 V는 HgCl_2 에서도 관찰되는 수은 흡착과로 보여진다. 전기화학적 결과는 Table 1에 정리하였다.

용매내에서 일어나는 교환반응을 속도론적으로 살펴보기 위하여 자외-가시선 분광법을 사용할 때 DMF 용매는 자외선 측정한계가 짧아 (400~250 nm) 반응속도 관찰에 어려움이 많아 같은 비수용매인 아세토니트릴 용매를 사용하여 반응속도를 관찰하였다.

반응속도 측정. 25°C에서 Hg(II) 이온과의 반응 시 시간에 따른 흡광도 증가를 400~200 nm의 자외선 영역에서 구한 스펙트라를 Fig. 3a에 나타내었다. Fig. 3b는 같은 조건하에서 수은 금속과의 반응시 흡광도 증가 모습을 보여주고 있다. 이것이 순수한 착화합물의 봉우리인지를 확인하기 위하여 Fig. 4에서와 같은 CuCl_2 , sparteine, HgCl_2 , SpHgCl_2 의 각각의 스펙트라를 고찰한 결과 240 nm의 봉우리는 수은 착화합물의 것임을 확인할 수 있었다.

각각의 온도에서 10배 이상 과하게 넣어 수은(II) 이온의 농도에 대한 k_{obs} 값을 Fig. 5a에 나타내었고

Table 1. Cyclovoltammetric data for SpCuCl_2 complex in DMF (reference electrode: $\text{Ag}/\text{AgCl}/0.1\text{M TEAP}$)

| Reaction compounds | Potential | | Electrode reaction mechanism |
|-----------------------------------|--------------|--------------|---|
| | E_{pc} (V) | E_{pa} (V) | |
| SpCuCl_2 | +0.50 | +0.61 | $\text{SpCuCl}_2 + e \rightleftharpoons (\text{SpCuCl}_2)^-$ $(\text{SpCuCl}_2)^- + e \rightleftharpoons (\text{SpCuCl}_2)^{-2}$ adsorption wave of $(\text{SpCuCl}_2)^-$ |
| | +0.19 | +0.30 | |
| | -0.02 | +0.07 | |
| $\text{SpCuCl}_2 + \text{Hg}$ | +0.48 | +0.60 | $\text{SpCuCl}_2 + e \rightleftharpoons (\text{SpCuCl}_2)^-$ $(\text{SpCuCl}_2)^- + e \rightleftharpoons (\text{SpCuCl}_2)^{-2}$ adsorption wave of $(\text{SpCuCl}_2)^-$ $\text{SpCuCl}_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{SpHgCl}_2$ (chemical reaction) $\text{SpHgCl}_2 + e \rightleftharpoons (\text{SpHgCl}_2)^-$ $(\text{SpHgCl}_2)^- + e \rightleftharpoons (\text{SpHgCl}_2)^{-2}$ |
| | +0.23 | +0.33 | |
| | +0.01 | +0.09 | |
| | -0.38 | -0.25 | |
| | -0.50 | -0.36 | |
| | | | |
| $\text{SpCuCl}_2 + \text{HgCl}_2$ | +0.30 | +0.45 | $\text{Hg}^{+2} + e \rightleftharpoons \text{Hg}^+$ $\text{Hg}^+ + e \rightleftharpoons \text{Hg}$ adsorption wave of Hg $\text{SpCuCl}_2 + \text{Hg}^{+2} \rightarrow \text{SpHgCl}_2$ (chemical reaction) $\text{SpHgCl}_2 + e \rightleftharpoons (\text{SpHgCl}_2)^-$ $(\text{SpHgCl}_2)^- + e \rightleftharpoons (\text{SpCuCl}_2)^{-2}$ |
| | -0.08 | +0.05 | |
| | -0.30 | | |
| | | -0.25 | |
| | -0.50 | -0.36 | |
| | | | |

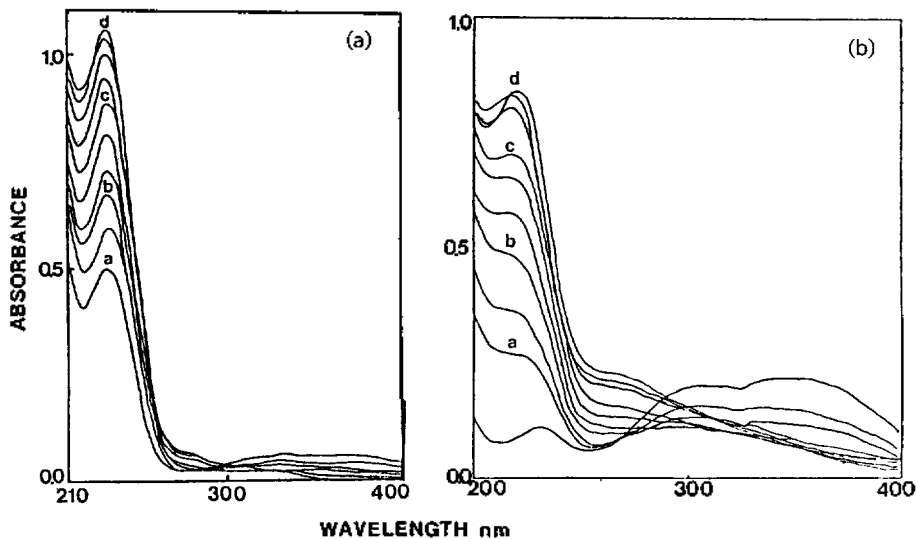
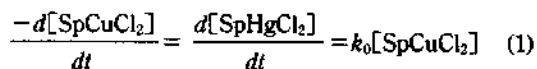


Fig. 3. (a) Absorption spectra of reaction mixture of SpCuCl_2 and metal mercury observed after a, 2; b, 5; c, 18 and d, 45 hour. (b) Absorption spectra of reaction mixture of SpCuCl_2 and mercuric chloride observed after a, 1; b, 5; c, 20 and d, 40 hour.

이것은 교환반응이 수은의 농도에 비례함을 보여준다. Fig. 5b는 수은의 양을 증가시킬 때 나타나는 k_{obs} 의 값을 나타내고 있다. 그리고 그 결과는 Table 2, 3에 정리하였다. 각각의 온도에서 구한 반응속도 상수값(k)을 온도의 역수에 대하여 도시하면 측정 온도 범위내에서 좋은 직선성을 보여준다.

SpCuCl_2 의 수은과의 금속 교환반응은 유사일차 반응으로 진행되었고 반응은 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있다.



여기서 k_0 는 유사일차속도상수이다. 모든 반응에 최소한 10배 이상의 Hg(II)을 사용하였으므로 k_0 를 다음과 같이 둘 수 있다.

$$k_0 = k_2[\text{Hg}^{+2}] \quad (2)$$

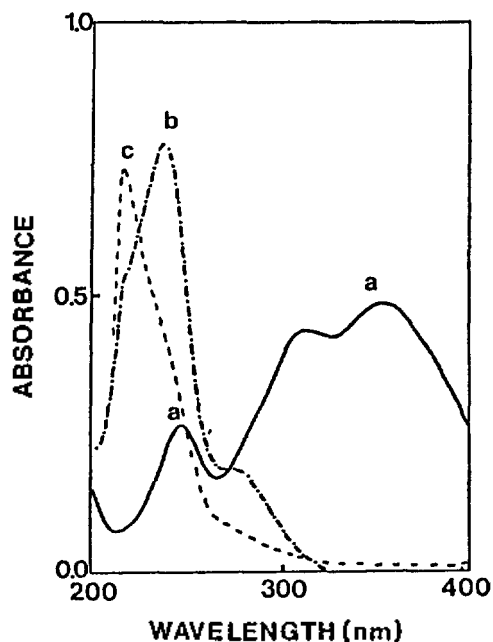


Fig. 4. Absorption spectra of (a) SpCuCl₂, (b) SpHgCl₂ and (c) HgCl₂ in acetonitrile.

이러한 속도상수의 온도의존성으로부터 Arrhenius, Eyring 절대 속도 방정식을 이용하여 생성물의 E_a , ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 를 구하였고, 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 정사면체 구조를 갖는 금속착물의 반응속도에 관한 보고는 비교적 적은 편으로 금속 착물의 금속 리간드 결합은 유기화합물인 탄소의 결합에 비하여 매우 약한 결합력을 갖는다. 따라서 금속 착물의 치환반응은 해리 메커니즘으로 진행되

Table 2. Pseudo first order rate constants (k_{obs}) observed for the metal exchange reaction of SpCuCl₂ with mercury (II) ion

| 온도 (K) | HgCl ₂ (M) | k_{obs} |
|----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| 298 | 1.0×10^{-4} | $0.9 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 2.0×10^{-4} | $1.5 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 3.0×10^{-4} | $1.7 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 4.0×10^{-4} | $1.8 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 5.0×10^{-4} | $2.2 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| 308 | 2.0×10^{-4} | $2.3 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 3.0×10^{-4} | $3.2 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 4.0×10^{-4} | $3.9 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 5.0×10^{-4} | $4.3 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 318 | 2.0×10^{-4} |
| 3.0×10^{-4} | | $4.9 \times 10^{-5} (\pm 0.3)$ |
| 4.0×10^{-4} | | $7.5 \times 10^{-5} (\pm 0.5)$ |
| 5.0×10^{-4} | | $8.7 \times 10^{-5} (\pm 0.3)$ |

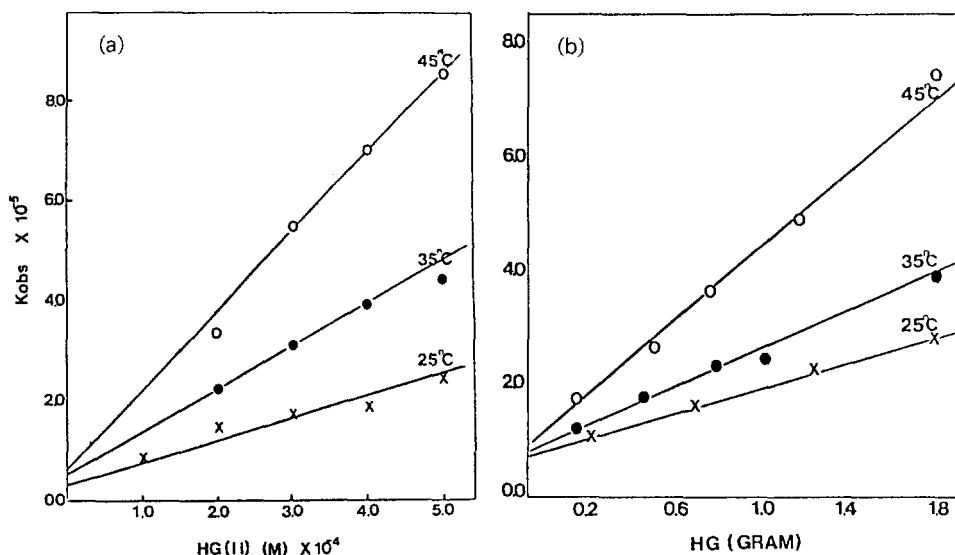
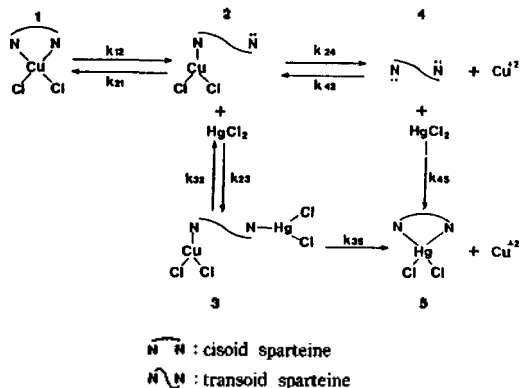


Fig. 5. (a) Effects of varying mercury ion concentration on k_{obs} value. (b) Effects of varying mercury weight on k_{obs} value.

는 것이 일반적이다.

관찰된 속도상수는 수은 화학종에서 교환반응이 유사일차반응으로 진행함을 보여준다. 이리하여 수은은 속도 결정단계과정 또는 그 이전에 반응에 관여하며 Cu-Sp간의 결합이 완전 해리하기 전에 관여한다. 구리에서 수은으로의 배위자 Sp의 이동은 다른 해리 및 교환반응과 마찬가지로 이탈 금속의 결합 끊어짐과 공격 금속의 결합 형성이 차례로 일어나는 과정을 거쳐 일어난다.

SpCuCl₂와 Hg 이온간의 금속 교환반응의 기본적인 메카니즘은 다음 그림과 같이 제안할 수 있다. 단순화하기 위하여 수소의 표시는 생략했다.



이미 보고된 실험^{4,6}과 마찬가지로 수은의 공격에 앞서 착물의 완전한 해리가 일어나는 경로 1-2-4-5는 다른 경로에 비하여 무시할 수 있다. 단계 4-5는 느린 구리 착물의 해리에 비하여 반응성이 큰 수은 이온을 포함하고 있으므로 율속 단계가 되지 않는다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 수은 이온 농도에 대해 k_{obs} 를 도시하면 절편값이 거의 0에 가까운 값을 갖는다. 이리하여 완전한 해리 과정은 속도론적으로 중요하지 않다. 경로 1-2-4-5의 속도는 단순히 구리 착화합물의 느린 해리 속도만을 나타낸다. 따라서 수은 의존 교환 반응은 1-2-3-5를 따르는 것으로 추정된다.

화학종 2, 3의 정류 상태 근사치를 가정함으로써

일반적인 속도 표현을 쓸 수 있다.

$$\frac{-d[\text{SpCuCl}_2]}{dt} = k_0[\text{SpCuCl}_2] = k_{35}[3] \quad (3)$$

$$k_0 = \frac{k_{12} k_{23} k_{35} [\text{Hg}^{2+}]}{k_{21} k_{32} + k_{21} k_{35} + k_{23} k_{35} [\text{Hg}^{2+}]} \quad (4)$$

$k_{21} k_{32} \gg k_{21} k_{35}$ 와 $\gg k_{23} k_{35} [\text{Hg}^{2+}]$ 이므로 식 4를 5로 고칠 수 있다.

$$k_0 = \frac{k_{12} k_{23} k_{35} [\text{Hg}^{2+}]}{k_{21} k_{32}} \quad (5)$$

이러한 조건하에서 반응 율속 단계는 k_{35} 이다. 이것은 실험적으로 관찰된 것과 같이 수은의 농도에 의존하는 속도식을 보여준다.

수은 이온을 사용하였을 경우 관찰된 금속교환반응은 $2.0 \sim 10^{-2} M \text{ sec}^{-1}$ 정도로 반응이 빨리 일어남을 볼 수 있다. 따라서 완전한 해리가 일어난 후 수은이 공격하는 과정보다는 구리 착화합물이 일부

Table 3. Pseudo first order rate constants (k_{obs}) observed for the metal exchange reaction of SpCuCl₂ with metal mercury

| 온도 (K) | Hg(gram) | k_{obs} |
|--------|----------|--------------------------------|
| 298 | 0.23 | $1.0 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 0.71 | $1.7 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 1.22 | $2.3 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 1.75 | $2.7 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| 308 | 0.19 | $1.3 \times 10^{-5} (\pm 0.1)$ |
| | 0.50 | $1.7 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 0.79 | $2.3 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 1.02 | $2.4 \times 10^{-5} (\pm 0.3)$ |
| | 1.79 | $3.9 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| 318 | 0.20 | $1.7 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 0.55 | $2.6 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 0.78 | $3.6 \times 10^{-5} (\pm 0.3)$ |
| | 1.15 | $4.8 \times 10^{-5} (\pm 0.2)$ |
| | 1.78 | $7.5 \times 10^{-5} (\pm 0.4)$ |

Table 4. Kinetic paramtrs for the metal exchange reaction of SpCuCl₂ with mercury (II) ion

| Reaction compounds | k (25°C) ($M^{-1} \text{ sec}^{-1}$) | E_a (kcal/mol) | ΔH^\ddagger (kcal/mol) | ΔS^\ddagger (cal/mol K) |
|---|---|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| SpCuCl ₂ + HgCl ₂ | 2.9×10^{-2} | 16.9 (± 3.2) | 16.0 (± 1.2) | 46.7 (± 3.7) |

해리되고 구리와 질소간의 결합보다 상대적으로 안정한 Hg-N 결합을 가질 수 있는 dineuclear 구조를 갖는 과정을 거쳐 반응이 진행할 것으로 본다. 그러나 수은 금속을 공격 금속으로 하였을 경우는 수은 금속의 양이 증가될수록 반응에 관여하는 수은 금속의 표면적이 증가하므로 k_{obs} 가 증가되는 모습을 보여주며, 착화합물에서 환원력이 큰 구리가 먼저 환원되고 난 후에야 수은이 산화되어 반응에 참여하므로 구리 화합물의 해리가 일어나 수은 금속 표면에 흡착을 일으킨 후 수은과의 교환반응이 일어날 것으로 예상된다.

결론적으로 $SpCuCl_2$ 의 수은과의 금속 교환반응은 아세토니트릴 용액에서 수은의 농도에 의존하는 유사일차반응으로 진행되는 것으로 추정된다. 전기화학적인 방법에서도 예견한 것과 마찬가지로 수은 이온을 사용한 경우 반응속도가 빠름을 보여준다.

본 연구는 1990년도 문교부 기초과학 육성연구비 (BSRI-90-307) 지원에 의한 것으로 이에 감사로

드린다.

인 용 문 헌

1. T. J. Bydalek and M. L. Blomster, *Inorg. Chem.*, **3**, 667 (1964).
2. D. W. Margerum, D. L. Janes, and H. M. Rosen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4464 (1965).
3. R. K. Steinhaus and R. L. Swan, *Inorg. Chem.*, **12**, 185 (1973).
4. R. K. Steinhaus and C. L. Barsuhn, *Inorg. Chem.*, **13**, 2922 (1974).
5. A. M. Bond, D. Dakternieks, R. D. Giacomo, and A. F. Hollenkamp, *Inorg. Chem.*, **28**, 1510 (1989).
6. (a) A. M. Bond, A. T. Casey, and J. R. Tharkeraty, *Inorg. Chem.*, **12**, 887 (1973); (b) A. M. Bond and G. G. Wallace, *Inorg. Chem.*, **23**, 1856 (1973).
7. S. N. Choi, J. H. Park, Y. I. Kim, and Y. B. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 276 (1991).
8. R. K. Steinhaus and S. H. Erickson, *Inorg. Chem.*, **19**, 1913 (1980).