

단 신

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

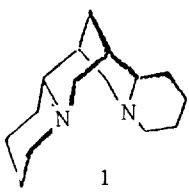
Young-Inn Kim, Jong-Yul Park*, and Sung-Nak Choi**

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 있었으나¹⁻³. 이들 가운데에도 특히 녹색의 구리(II) 착물인 Cu(SpH)Cl₂는 고체상태에서 뿐만 아니라 수용액 중에서도 유사정사면체(C_{2v}) 구조를 유지하며¹, 용액내에서의 이러한 구조특성 때문에 구리단백질(copper protein) 속에 포함되어 있는 type (I), 구리(II)의 모형화합물로 검토되기도 하였다.².



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 보인다⁵. 구리(II) 주변의 배위구조가 Cu(II)-Cu(I) 산화환원쪽의 전위값과 산화환원 속도에 큰 영향을 주고 있는 것이 분명하지만 아직까지 이에 관한 구체적인 이해는 부족하다.

Cu(SpH)Cl₂의 열분해반응에 대한 연구는 이러

한 유사정사면체 구조를 갖는 구리(II) 착화합물의 열분해반응에서 수반되는 산화-환원과정을 조사해 보기 위해 실시하였고 비교를 위하여 Zn(SpH)Cl₂의 열분해반응도 함께 조사하였다. Cu(SpH)Cl₂의 질량스펙트럼을 보면 자유 sparteine 리간드(m/e=234)가 검출되는 온도조건 (~162°C)에서 HCl이 생성됨을 알 수 있었다. HCl 피크에 해당하는 m/e=36과 m/e=38의 두 피크의 존재비는 3:1이었다(Fig. 1 참조). 같은 온도조건에서 할로제화된 리간드, SpCl(SpH는 sparteine을 나타냄)의 생성을 분명하게 확인할 수는 없었다. m/e=268과 270에서 나타날 것으로 예상되는 LLCI의 피크가 관찰되지 않았으나 m/e=266의 피크가 매우 낮은 존재비로 관찰되었다. 질량분석 실험시 Cl₂의 존재가 확인되지 않았으며 열분해 반응시 (160°C 부근) 포집한 기체 중에서도 Cl₂가 확인되지 않았다.

Fig. 2는 Cu(SpH)Cl₂와 Zn(SpH)Cl₂의 DSC 곡선을 보여준다. Cu(SpH)Cl₂의 경우 ~160°C에서 나타난 흡열피크는 용융전이에 해당하며, ~162°C에서 나타난 발열피크는 일차 열분해반응(primary decomposition)에 기인한다. Cu(SpH)Cl₂의 두번째 DSC 피크가 발열적으로 나타난 것은 sparteine 리간드가 3° 탄소원자 4개와 2° 탄소원자 11개를 갖고 모두 26개의 수소원자를

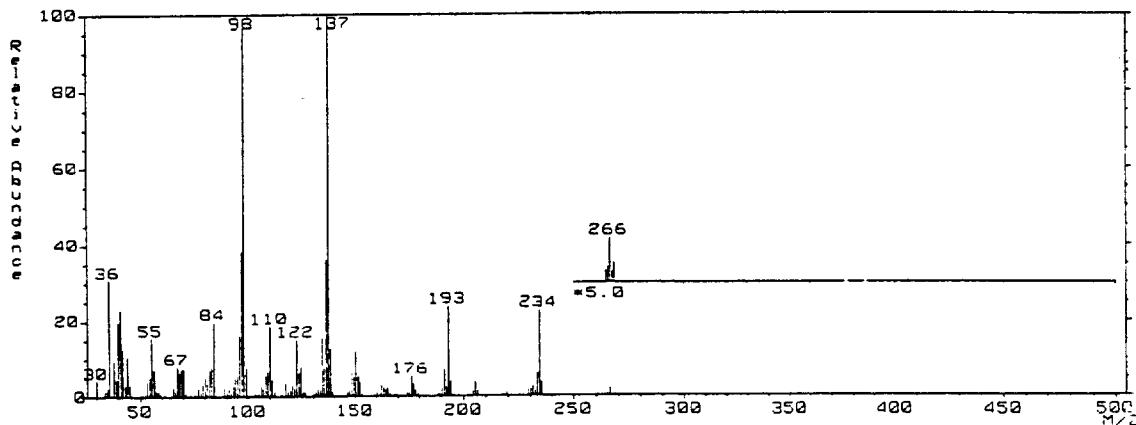
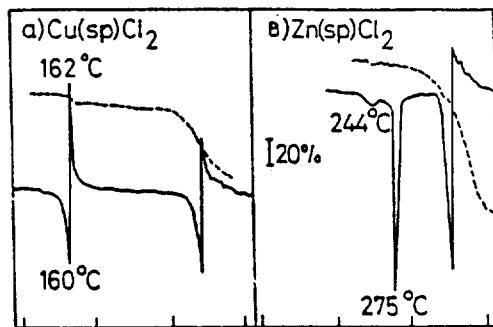


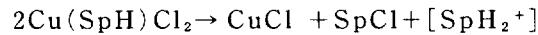
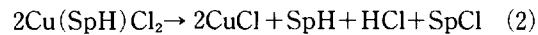
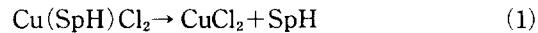
Fig. 1. The Mass Spectrum of Spartein Copper(II) dichloride.

Fig. 2. DSC curves of $\text{Cu}(\text{SpH})\text{Cl}_2$ and $\text{Zn}(\text{SpH})\text{Cl}_2$.

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/mole 이다⁵.

일차 열분해 반응이 일어나는 온도 조건 ($150\sim170^\circ\text{C}$)에서 추가적으로 DTA와 TG 실험을 실시한 결과 발열피크가 나타나는 온도 범위에서 1.5%의 급격한 질량감소 현상이 나타났다 (Fig. 3 참조). 이 온도 부근에서 측정한 자화율 값을 보면 역시 150°C 부근에서 급격히 감소하기 시작하여, 160°C 에 이르면 상자성을 $\sim 95\%$ 이상 상실하였다. 이 사실은 $150\sim160^\circ\text{C}$ 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 $\sim 160^\circ\text{C}$ 부근에서 일어나는 일차 열분해반응은 다음과 같이 진행되는 것으로 추정된다.



반응 (1)에 따라 리간드 SpH 가 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°C 에서 등온적으로 열분해시켜 발생하는 기체를 포집하여 습식 분석하였을 때 구성기체의 대부분이 HCl이었고, 동일한 온도 조건 하에서 실시한 TG 실험결과와 비교할 때 이 온도 부근에서 일어나는 1.5%의 질량감소는 HCl의 발생에 기인하는 것을 확인하였다.

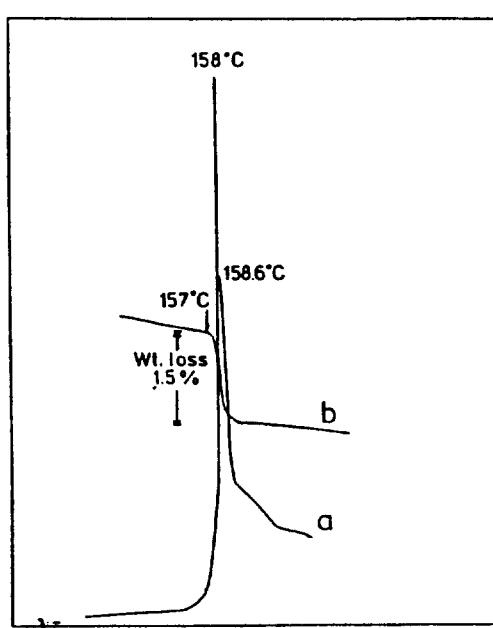
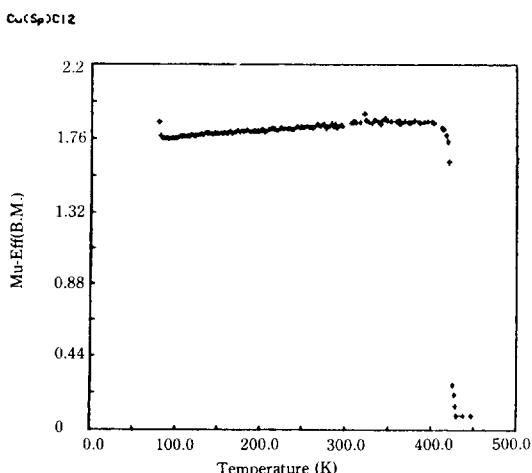
Cu(II)의 환원과 HCl 방출이 반응 (2)에 의해 서만 진행된다면 약 10%의 질량감소가 예상되나 실제 관찰된 질량의 감소는 1.5%에 불과하였다. 동일한 온도 범위에서 $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ 환원반응에 의해 자기모멘트 값의 95% 이상 감소한다는 사실과 연관하여 볼 때 반응 (2) 이외에 HCl의 방출이 급격하게 진행되지 않는 다른 반응 경로 (3a)와 (3b)가 동시에 진행되는 것으로 추정된다.

Table 1. Thermal analysis results for M(SpH)Cl₂ compounds

compound	TG		DSC			DTA	
	T (C) (°C)	weight loss (%)	T _{peak} (°C)	T (°C)	ΔH (J/g)	T _{peak} (°)	T (°)
Cu(SpH)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					
Zn(SnH)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, Cu(SpH)Cl₂ and Zn(SpH)Cl₂

m/e	Ion	Compound		
		Sparteine oil	Cu(SpH)Cl ₂	Zn(SpH)Cl ₂
36	HCl	—	32	—
41	C ₃ H ₅ ⁺	21	23	10
55	C ₄ H ₇ ⁺	21	16	10
68	C ₅ H ₈ ⁺	12	9	8
98	C ₆ H ₁₂ N ⁺	71	98	60
137	C ₉ H ₁₅ N ⁺	100	100	100
193	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ ⁺	40	23	28
234	P ⁺ (Sparteine)	24	22	50

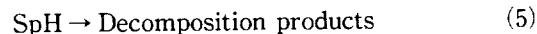
Fig. 3. The DTA curve of Cu(SpH)Cl₂ (a) and corresponding TG curve (b).Fig. 4. Temperature variation of effective magnetic moment u_{eff} for Cu(SpH)Cl₂.

b)를 통하여 주로 Cu(II)가 환원된다는 것이 추정 가능하다. Berkum 등⁶은 Cu(II) imidazole dihalide 학물의 열분해반응에 관한 연구에서 HCl과 HBr의 빙출이 서서히 진행된다는 사실을 설명하기 위해서 역시 [SpH₂⁺][CuCl₂⁻]와 유사한 중간체의 생성을 제안하였다. Zn(SpH)Cl₂의 DSC와 DTA는 모두 200~300°C 범위에서 두 개의 흡열파크만을 나타내었다. 244°C에서 관찰된 첫번째 흡열파크는 Zn(II)와 리간드 N 원자간 결합의 해리에 기인하며 275°C 부근에서 관찰된 두 번째 흡열파크는 해리된 ZnCl₂의 용융전이에 기인하는 것으로 분석되었다.

ZnCl₂의 용융점은 275°C이고 ZnCl₂의 용융열은 170 J/g으로서⁷ Zn(SpH)Cl₂로부터 sparteine 리간드가 해리될 때 생성되는 ZnCl₂의 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 산화화원 과정을 수반하지 않고 단순한 금속-리간드 결합이 해리과정을 거치며 $320\sim380^\circ\text{C}$ 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 실험온도 조건에서 $Zn(I)$ 또는 $Zn(O)$ 상태로의 환원이 불가능하다는 점에 기인하는 것으로 보인다.

에 의해 이루어졌음.

인용문헌

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. Inorg. 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).

본 논문은 문교부 기초과학기술 연구비의 지원