Journal of the Korean Chemical Society
1997, *Vol. 41, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

단 신

비평면 구조를 갖는 Cu(II) 착화합물의 열분해 반응에 대한 속도론적 연구

鄭燦圭 · 金永仁* · 崔星洛†
부산대학교 사범대학 화학교육과
†부산대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 2. 20 접수)

Kinetics for Thermal Decomposition of Cu(II) Complexes Having Non-Planar Structure

Chan-Kyou Jeong, Young-Inn Kim*, and Sung-Nak Choi†
Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
†*Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
(Received February 20, 1997)

유사한 조성 또는 비슷한 구조를 갖는 Cu(II) 착화합물을 대상으로 열분해 반응에 있어서의 몇 가지 파라미터, 예로써 열분해 온도, 실험적 활성화에너지 및 반응 엔탈피 등을 착화합물의 구조와 연관지어 연구가 이루어져 오고 있다.[1] 4배위 Cu(II) 주위의 배위구조가 열역학적 또는 반응속도론적 특성에 영향을 주고 있다는 것이 알려져[2] 있으나, 열분해 반응의 속도론적인 측면을 구조와 관련해서 보고한 실험결과는 매우 부족한 실정이다.[3] 유사정사면체 구조를 갖는 몇 가지 Cu(II) 이온은 구리 단백질 속에 포함되어 있는 type(I) Cu(II) 이온과 비슷한 물리, 화학적 특성을 나타내어 구리 단백질의 모형 화합물로 제시되기도 하며,[4] Cu(II) 주위의 배위 구조와 관련된 많은 연구가 이루어지고 있다.[5]

(Sp)$CuCl_2$ 및 (Sp)$CuBr_2$(여기서 Sp=(−)-sparteine, $C_{15}H_{26}N_2$)는 (−)-sparteine의 입체장애로 인하여 Cu(II) 주위의 배위환경이 유사정사면체 구조를 갖는 것으로 알려져 있다.[6] (Sp)$CuCl_2$의 열분해 실험결과[7]는 150~160 ℃ 사이에서 대부분의 Cu(II)가 Cu(I)로 환원되어 금속-리간드 해리반응이 진행되는 반면, 정사면체 구조의 (Sp)$ZnCl_2$는 (Sp)$CuCl_2$와는 달리 열분해 과정에서 산화 환원 과정을 수반하지 않고 275 ℃ 이상에서 단순한 금속-리간드 해리 과정과 리간드 분해 반응이 진행되었다. 이러한 두 화합물의 열적 거동의 차이는 Cu(II) 착물의 경우 Cu(I) 상태로 환원이 용이한 반면, Zn(II) 착물은 Zn(I) 또는 Zn(0) 상태로 환원이 어려운 점에 기인한 것이다. 이 결과는 중심 금속의 환원 반응이 열적 특성에 영향을 줄 수 있음을 시사한다.

본 연구에서는 (Sp)$CuCl_2$ 및 (Sp)$CuBr_2$, (nic)$CuCl_2$ (여기서 nic=nicotine, $C_{10}H_{15}N_2$) 및 (SpH_2)$CuCl_4$, (anil$H$)$_2$-$CuCl_4$(여기서 anil=aniline, C_6H_7N)를 합성하였으며, 정사면체 구조를 갖는 (Sp)$ZnCl_2$와 (Sp)$CdCl_2$도 합성하여 Cu(II) 화합물과 비교하였다. 본 연구는 착화합물의 구조 및 산화 환원 특성과 열분해 과정 사이의 관계를 살펴보기 위한 것으로 열분해 반응의 특성을 조사하고, Ozawa법[8]에서 열분해 반응의 활성화 에너지(E_a) 값을 구하여 Cu(II) 배위 환경의 평면사각형 변형 정도와 연관지어 설명하였다.

(Sp)$CuCl_2$는 무수 $CuCl_2$(1 mmol)를 ethanol/triethylorthoformate(5 : 1) 혼합 용매 25 mL에 녹여 완전히 탈수되도록 약 1시간 동안 끓이면서 환류시킨 후 sparteine(1.5 mmol)을 가하여 약 1시간 동안 끓이면서 환류 반응시켰다. 얻은 용액을 0 ℃ 이하에서 냉동 방치한 후 침전물을 여과하여 에탄올로 씻어 재결정하여 진공 건조하였다. (Sp)$CuBr_2$는 (Sp)$CuCl_2$의 합성과 같은 방법으로 sparteine과 무수 $CuBr_2$를 반응시켜 합성하였다. (nic)$CuCl_2$는 nicotine과 무수

$CuCl_2$를 반응시켜 합성하였다. (Sp)$ZnCl_2$ 및 (Sp)$CdCl_2$는 각각 무수 $ZnCl_2$ 및 $CdCl_2$를 사용하여 합성하였다. $(SpH_2)CuCl_4$는 (−)-sparteine·HCl염(3 mmol)과 무수 $CuCl_2$(3 mmol)를 에탄올 내에서 환류 반응시켜 얻었다. (−)-sparteine·HCl염은 에탄올에 (−)-sparteine을 완전히 녹인 후 진한 HCl을 과량 가하여 제조하였다. 침전물은 재결정하여 진공 건조하였다. $(anilH)_2CuCl_4$는 $(SpH_2)CuCl_4$의 합성방법과 같은 방법으로 합성하였다.

합성한 화합물의 원소 분석결과(한국화학연구소 의뢰)는 계산 값과 잘 일치하였다. 그 결과는 다음과 같다. Anal. Calc. for (Sp)$CuCl_2$: C, 48.14; H, 7.12; N, 7.60. Found: C, 49.00; H, 7.30; N, 7.40. Calc. for (Sp)$CuBr_2$: C, 39.36; H, 5.72; N, 6.12. Found: C, 39.50; H, 5.72; N, 6.12. Calc. for (nic)$CuCl_2$: C, 40.48; H, 4.77; N, 9.44. Found: C, 42.50; H, 4.57; N, 9.73. Calc. for (Sp)$ZnCl_2$: C, 48.60; H, 7.07; N, 7.50. Found: C, 48.90; H, 7.10; N, 7.40. Calc. for (Sp)-$CdCl_2$: C, 43.13; H, 6.29; N, 6.71. Found: C, 42.10; H, 6.04; N, 6.56. Calc. for $(SpH_2)CuCl_4$: C, 40.78; H, 6.39; N, 6.34. Found: C, 39.00; H, 6.52; N, 6.04. Calc. for $(anilH)_2CuCl_4$: C, 36.65; H, 4.10; N, 7.13. Found: C, 37.50; H, 4.23; N, 7.42. UV-Vis 스펙트럼은 Shimadzu 260 Spectrometer를 사용하여 고체 상태의 nujol mull 스펙트럼과 용매화 효과가 비교적 작은 CH_3CN 용액[9]의 스펙트럼을 200~900 nm의 파장 범위에 걸쳐 관찰하였으며, Stone DTA 500 Model을 사용하여 대기하에서 실온으로부터 약 300 ℃까지의 온도 범위에 걸쳐 시차열 분석(DTA) 실험을 실시하였다.

합성된 화합물의 UV-Vis. 스펙트럼의 결과를 *Table* 1에 요약하였다. 유사정사면체 구조를 갖는 Cu(II) 화합물은 평면 구조를 갖는 Cu(II) 화합물에 비해 "*d-d*" 전이띠가 낮은 에너지 쪽으로 이동하며, 많은 유사정사면체 Cu(II) 화합물은 약 830 nm 근처에서 넓은 흡수띠를 나타내는 것으로 알려져 있다.[10] Choi 등은[11] 유사정사면체 구조로 알려진 (Sp)CuX_2 (X=Cl, Br)에 대한 결정장 에너지 계산 결과 830 nm 부근의 흡수띠를 $d_{x2-y2} \rightarrow d_{xy}$와 $d_{x2-y2} \rightarrow d_{z2}$의 전이에 해당하는 것으로 보고한 바 있다. 본 실험에서 구한 (nic)$CuCl_2$의 "*d-d*" 전이띠는 752 nm에서 최대값을 나타내어 Cu(II)이온 주위의 배위구조가 평면에

Table 1. Electronic spectral data of some Cu(II) complexes

Compound	Solvent	*d-d* band	Charge-transfer band
		λ_{max}, nm	λ_{max}, nm
(Sp)$CuCl_2$	CH_3CN	790(170)[a]	357(3283)
			316(2969)
	solid/nujol	804	355
(Sp)$CuBr_2$	CH_3CN	816(264)	343(3483)
			419(2870)
	solid/nujol	823	346, 438
(nic)$CuCl_2$	CH_3CN	752(128)	363(3495)
	solid/nujol	771	270
$(SpH_2)CuCl_4$	CH_3CN	857(48.18)	459(546)
	solid/nujol	895	415
$(anilH)_2CuCl_4$	CH_3CN	852(36.03)	459(597)
	solid/nujol	890	385

[a]molar absorptivity($M^{-1}cm^{-1}$).

가까운 구조를 갖는 것으로 예측되며, (Sp)$CuCl_2$와 (Sp)$CuBr_2$는 각각 790 nm와 816 nm에서 나타나 유사정사면체 구조를 갖는 것으로 보인다. 실제 (Sp)-$CuCl_2$와 (Sp)$CuBr_2$의 X-ray 결정 구조 분석 결과,[6] N-Cu-N'과 X-Cu-X'(X=Cl, Br)을 교차하는 2면각(dihedral angle)이 각각 67.0°와 68.7°로 측정되어, Cu(II) 이온 주위가 유사정사면체 배위구조를 나타내었다.

$(SpH_2)CuCl_4$ 및 $(anilH)_2CuCl_4$는 각각 857 nm 및 890 nm에서 넓은 "*d-d*" 전이띠가 관찰되었으며, 그 형태가 비대칭이라는 점이 이러한 두 가지 전이에 해당됨을 밑받침하여 준다. 고체 상태의 nujol 스펙트럼은 $(SpH_2)CuCl_4$의 경우 895 nm에서 나타나 용액 상태의 스펙트럼에 비해 흡수띠가 약간 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

합성된 화합물의 열분석(DTA) 실험을 실시하였으며, 실험 결과는 *Table* 2에 요약하였다. 그리고 Ozawa법을 이용하여 열분해 반응의 활성화에너지를 구하였다. 즉, $d\log\beta/d(1/T_{peak}) \cong (0.4567E_a/R)$의 관계식에서 $1/T_{peak}$에 대해 $\log\beta$를 도시하여, 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 여기서 β는 가열 속도(℃/min)이고, T_{peak}은 열분해 피크의 온도(℃)이다. *Fig.* 1에 $(SpH_2)CuCl_4$와 $(anilH)_2CuCl_4$의 $\log\beta$를 $1/T_{peak}$에 대하여 도시하였다.

유사정사면체 구조를 갖는 (Sp)$CuCl_2$의 DTA 곡선은 150~160 ℃ 부근에서 한 개의 발열 피크를 나타

Table 2. Thermal analysis results for some metal(II) complexes

Complex	DTA		E_a(kJ/mol)[a]
	T_{peak}(℃)	ΔT	
(Sp)$CuCl_2$	Exo 158, 159	157~162	165
(Sp)$CuBr_2$	Exo 151, 152	150~154	158
(nic)$CuCl_2$	Exo 145	140~150	373
(Sp)$ZnCl_2$	Endo 240	238~245	320
	Endo 276	272~279	
(Sp)$CdCl_2$	Endo 247	243~249	
	Exo 252	249~261	178
(SpH_2)$CuCl_4$	Endo 115	113~117	
	Endo 145	122~165	
	Exo 251	205~280	103
(anilH)$_2CuCl_4$	Endo 61	60~64	
	Exo 185	125~185	128

[a]Activation energy was obtained by Ozawa method.

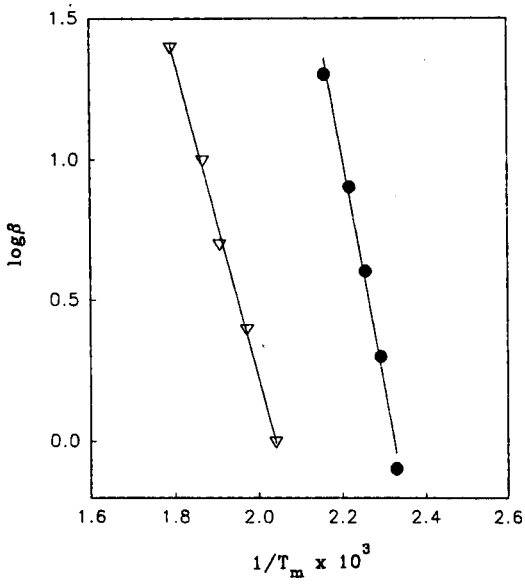

Fig. 1. Plot of logβ *vs.* $1/T_m$. ▽: (SpH_2)$CuCl_4$, ●: (anilH)$_2CuCl_4$

내었다. 이 발열 피크는 최대 시차온도를 나타내는 위치에서 1 ℃ 정도의 차이를 두고 두 개의 예리한 피크로 갈라져 나타났다. DSC 실험보고에[7] 의하면 (Sp)$CuCl_2$는 한 개의 흡열 피크와 발열 피크가 2 ℃ 정도의 간격을 두고 연속적으로 나타나며, TG 및 질량분석 실험 결과 이들 화합물의 열분해 반응은 리간드 분해반응과 중심 금속의 환원(Cu(II)→Cu(I))이 동시에 진행되는 것으로 보고하였다. (nic)$CuCl_2$의 DTA 결과는 145 ℃에서 예리한 한 개의 발열 피크가 나타났으며, 143 ℃부터 급격한 중량 감소를 나타내었다. (nic)$CuCl_2$의 녹는점은 146 ℃로 관찰되어 녹는 것과 동시에 열분해 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 본 실험에서 구한 (Sp)$CuCl_2$와 (Sp)$CuBr_2$의 열분해 반응에 대한 활성화에너지는 각각 165 kJ/mol과 158 kJ/mol로 측정되었고, (nic)$CuCl_2$의 열분해 반응에 대한 활성화에너지는 373 kJ/mol로 측정되었다. (Sp)$CuCl_2$에 비하여 평면 구조에 가까운 (nic)$CuCl_2$의 열분해 반응에 대한 활성화에너지가 (Sp)$CuCl_2$에 비해서 상당히 큰 값을 나타내었다. 이 결과는 이들 화합물들의 구조적 특성으로 이해할 수 있다. Smith 등은[12] 4배위 Cu(II)-amine 화합물의 열분해 반응이 Cu(I)으로의 환원 과정이 수반됨을 보고하였다. 4배위 Cu(I) 화합물은 d^{10} 전자구조로 정사면체 구조를 갖는다. 따라서 유사정사면체 또는 정사면체 구조의 Cu(II) 화합물은 평면 구조의 Cu(II) 화합물에 비해 환원 반응에 있어서 구조적 변형이 덜 요구된다. 따라서 열분해 반응시 속도론적으로 유리하여 낮은 활성화에너지를 나타낼 것으로 예측된다. (nic)$CuCl_2$의 경우 (Sp)$CuCl_2$에 비해 평면에 더 가까운 구조로서 열분해 반응시 Cu(II)에서 Cu(I) 상태로의 환원과 동시에 구조적 변형이 요구되므로 속도론적으로 불리하여 높은 활성화에너지를 갖는 것으로 추정된다.

(Sp)$ZnCl_2$의 경우 두 개의 흡열 피크가 240 ℃와 276 ℃에서 나타났다. 첫 번째 흡열 피크는 금속-리간드 N 원자 결합의 분해에 기인하며, 두 번째 흡열 피크는 $ZnCl_2$의 녹는점이 275 ℃인 것으로 미루어 용융 전이에 해당하는 것으로 분석되었다. (Sp)$ZnCl_2$가 (Sp)$CuCl_2$와 전혀 다른 DTA 결과를 나타내는 사실은 Cu(II)와 Zn(II)의 전자 구조의 차이에 기인하는 산화 환원 특성의 차이 때문인 것으로 볼 수 있다. 즉 Zn(II)의 경우 Zn(I) 또는 Zn(0) 산화 상태로의 환원이 본 실험 조건하에서 불가능한 반면, Cu(II)는 Cu(I) 상태로의 환원이 가능하다는 점에서 이해될 수 있다. 정사면체를 갖는 (Sp)$ZnCl_2$의 활성화에너지를 측정한 결과 320 kJ/mol로써 (Sp)$CuCl_2$에 비하여 상당히 높은 값을 나타내었다. 이것은 Zn(II) 이온이 Cu(II)에 비해 환원반응이 어렵기 때문에 큰 활성화에너지를 갖는 것으로 추정하였다. 정사면체를 갖는

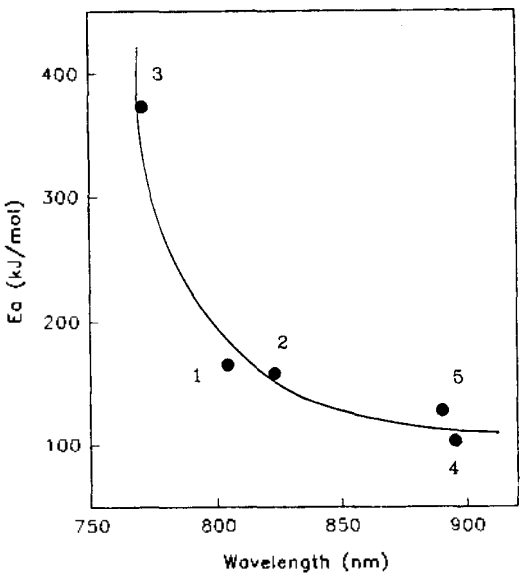

Fig. 2. Plot of E_a *vs.* λ_{max} for Cu(II) complexes. 1: (Sp)$CuCl_2$, 2: (Sp)$CuBr_2$, 3: (nic)$CuCl_2$, 4: $(SpH_2)CuCl_4$, 5: $(anilH)_2CuCl_4$

(Sp)$CdCl_2$의 활성화에너지는 178 kJ/mol로써 (Sp)-$CuCl_2$와 비슷한 값을 나타내었다. 이것은 (Sp)$CdCl_2$의 경우 (Sp)$CuCl_2$와 유사하게 진행되어, 열분해 반응이 Cd(II)→Cd(I) 환원 반응을 수반하기 때문인 것으로 예측된다.[13]

$(SpH_2)CuCl_4$는 115 ℃에서 흡열 피크, 144 ℃에서 흡열 피크 및 251 ℃에서 발열 피크를 나타내었다. 144 ℃에서의 흡열 피크는 녹는점 측정 결과 용융 전이에 해당하는 것으로 판단되며, 열분해 반응은 251 ℃ 근처에서 발열적으로 진행되었다. $(SpH_2)CuCl_4$의 활성화에너지는 103 kJ/mol로 (Sp)$CuCl_2$에 비하여 낮은 값을 나타내었다. $(anilH)_2CuCl_4$의 경우도 활성화에너지가 128 kJ/mol로 (Sp)$CuCl_2$에 비하여 낮은 값을 나타내었다. $CuCl_4^{2-}$ 음이온을 포함하는 많은 화합물은 온도 변화에 따라 Cu(II) 이온 주위의 배위구조가 변하는 상전이가 일어나며, 이러한 배위구조의 변화는 온도가 증가하는 경우 열적 운동에 기인하는 무질서도의 증가로 정사면체로의 구조 변화가 일어나는 것으로 보고되어 있다.[14] Willet 등은[15] $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ 화합물의 경우 43 ℃ 근처에서 thermochromism을 관찰하였으며, DTA 실험 결과 같은 온도에서의 흡열 피크를 보고하였다. 본 실험에서도 $(SpH_2)CuCl_4$의 경우 115 ℃ 근처에서 나타난 비교적 예리한 흡열 피크가 구조적 상전이 피크로 해석되어진다. 그 근거로는 $(SpH_2)CuCl_4$의 경우 약 110 ℃ 근처에서 화합물의 색이 오렌지색에서 붉은색으로 예리하게 변화할뿐 아니라, TG 실험결과 이 온도에서 무게 감소가 거의 없기 때문이다. $(anilH)_2CuCl_4$도 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 $(SpH_2)CuCl_4$와 $(anilH)_2CuCl_4$이 낮은 활성화에너지를 나타내는 것은 열분해 전에 thermochromism이 일어나 정사면체로의 구조적 변형이 있은 후 열분해 과정이 진행되어 속도론적으로 (Sp)$CuCl_2$에 비하여 유리한 것으로 보인다.

Fig. 2는 Cu(II) 착화합물의 UV-Vis 스펙트럼의 λ_{max}에 대한 열분해반응의 활성화에너지의 도시를 나타낸 것이다. λ_{max}가 증가할수록, 즉 Cu(II) 이온 주위의 기하학적 구조가 정사면체에 가까울수록 Cu(II)에서 Cu(I)으로의 환원이 수반되는 열분해반응의 활성화에너지가 감소하는 경향을 보여준다.

본 연구는 1996년도 기초과학연구소 학술조성연구비(BSRI-96-3410)로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Langfélderová, H.; Karla, V.; Lirkesšová, M.; Gazo, J. *J. Therm. Anal.* **1983**, *26*, 95.
2. Vannegard, T. *Copper Proteins in Biological Applications of Electron Spin Resonance*; Swatz, H. M., Ed.; Wiley-Interscience Press: New York, U. S. A., 1972; p 411.
3. Rhipps, D. A. *Metals and Metabolism*; Oxford Chemistry Series, Clarendon Press: 1976; p 81.
4. Desjardins, S. R.; Penfield, K. W.; Cohen, S. L.; Musselman, R. L.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4590.
5. Massabini, A. C.; Nascimento, O. R.; Halvorson, K.; Willet, R. D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1779.
6. Kwon, M. A. *Thesis, Ph.D.*; Pusan Nat'l. Univ.: Korea, Aug, 1995.
7. Kim, Y. I.; Park, J. Y.; Choi, S. N. *J. Kor. Chem. Soc.* **1990**, *34*, 108.
8. Van Dooren, A. A.; Müiler, B. W. *Thermochimica Acta* **1983**, *65*, 257.
9. Furlani, C.; Morpurgo, G. *Theor. Chim. Acta* **1963**, *1*, 102.
10. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*;

Elsevier Press: N. Y., 1984.
11. Choi, S. N.; Bereman, R. D.; Wasson, J. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2087.
12. Smith, J. P.; Wendlandt, W. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 1157.
13. Kim, Y. I.; Choi, S. N. *Unpublished results.*
14. Pylkki, R. J.; Willett, R. D.; Dodgen, H. W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 594.
15. Willett, R. D.; Hangen, J. A.; Lebsack J.; Morrey, J. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2510.