

팔면체형 철(II)-푸릴알파디옥심 착물과 일산화탄소의 반응

陳宗植† · L. Vaska\*

西江大學校 理工大學 化學科

\*美國 클락슨工科大学 化學科

(1981. 2. 25 接受)

Kinetics of Reversible CO Binding to Octahedral  
Ferrous Furl- $\alpha$ -dioximato Complex

Chong Shik Chin† and L. Vaska\*

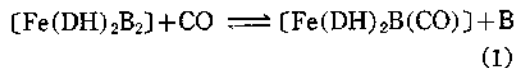
Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

\*Department of Chemistry, Clarkson College of Technology,

New York 13676, U. S. A.

(Received Feb. 25, 1981)

6 배위, 작은스핀 철(II) 착물  $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$  (DH=두자리 리간드로 결합되는 vicinal-dioximato 일가 음이온, B=한자리 리간드로 결합하는 중성 염기)이 CO 와 반응하여  $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$  를 형성함은 잘 알려진 사실이다.<sup>1</sup> 이 반응은 가역반응으로 (식(1) 참조), 특히 DH 가 diphenylglyoximato (DPGH)<sup>1b</sup> 또는 dimethylglyoximato (DMGH)<sup>1c</sup> 일가 음이온인 경우에는 자세한 반응속도론적 연구가 발표된 바 있다.



본 실험실에서 새로 합성된  $[\text{Fe}(\text{FaDH})_2\text{B}_2]$  및  $[\text{Fe}(\text{FaDH})_2\text{B}(\text{CO})]$  (FaDH=furil  $\alpha$ -dioximato 일가 음이온)의 물리적 성질은  $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}_2]$  및  $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}(\text{CO})]$ , 그리고  $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$  및  $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 의 물리적 성질과 비교 분석된 바 있다.<sup>2</sup> 그러나  $[\text{Fe}(\text{FaDH})_2\text{B}_2]$ 의 CO 치환반응에 대한 반응속도론적 연구는 아직 보고된 적이 없다. 따라서 본 연구는  $[\text{Fe}(\text{FaDH})_2\text{B}_2]$ 의 CO 반응에 관한 반응속도 측정으로부터 얻는 결과를 (DMGH)<sub>2</sub> 및 (DPGH)<sub>2</sub> 착물의 그것들과 비교 분석하였다.

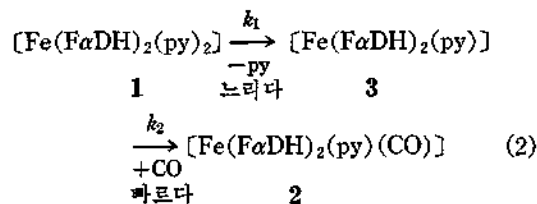
$[\text{Fe}(\text{FaDH})_2\text{B}_2]$  중에서 피리딘착물  $[\text{Fe}(\text{FaDH})_2(\text{py})_2]$  (1) 및  $[\text{Fe}(\text{FaDH})_2(\text{py})(\text{CO})]$  (2) (py=피리딘)는 용해도 및 용액중에서의 안정도가 반응속도 측정에 적합할 뿐 아니라, 비교하고자 하는 (DMGH)<sub>2</sub><sup>1c</sup> 및 (DPGH)<sub>2</sub><sup>1b</sup> 착물들 중에서도 피리딘착물의 CO 반응에 관하여 속도론적 연구가 보고되었다는 점을 고려하여 본 실험에서는 착물 1이 선정되었다. 이미 발표된 바와 같이 1 및 2는 톨루엔에서 568 및 433 nm 에서 강한 전하이동흡수띠를 보여준다.<sup>3</sup>

정반응,  $1 + \text{CO} \rightarrow 2 + \text{py}$ , 의 속도는 톨루엔 용액, CO 하 ( $P_{\text{CO}}=200\sim 760$  mmHg), 15~35°C 에서 568 nm 띠의 흡수도 감소를 측정하여 얻었고, 역반응,  $2 + \text{py} \rightarrow 1 + \text{CO}$ , 의 속도는 톨루엔 용액, N<sub>2</sub> 하 ( $P_{\text{N}_2}=1$  기압),  $[\text{py}]=0.005\sim 0.035M$ , 15~35°C 에서 433 nm 띠의 흡수도 감소를 측정하여 얻었다.<sup>3</sup>

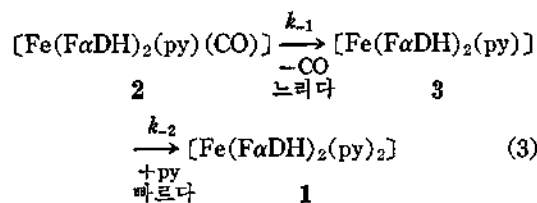
측정결과 정반응속도는 1에 대하여 일차이며 CO의 압력에 무관하고, 역반응속도는 2에 대하여 일차이며 py의 농도에 대하여 무관함을 얻었다. 따라서 정, 역반응은 각각 식 (2) 및 (3)으로 표시될 수 있다. 이와 같은 S<sub>N</sub>1 형의 반응 메카니즘은 여러 vicinal-dioxime<sup>1b,c</sup> 착물뿐 아

니라 유사한 porphyrin<sup>4</sup> 및 phthalocyanine<sup>5</sup> 철(II)착물의 CO치환반응에서도 제시된 메카니즘이다. 식 (2) 및 (3)에 의하면 6배위착물,

정반응



역반응



1 및 2가 각각 5배위 중간체 3으로 분리되는 과정 ( $k_1$  및  $k_{-1}$ )이 각각 정, 역반응의 속도결정 단계가 되며, 따라서 실측되는 유사 1차반응속도상수는  $k_1$  및  $k_{-1}$ 의 값이 된다. 본 실험에서 얻은 속도상수값들을 Table 1에 실었다. 15~35°C에서 얻은  $k_1$  및  $k_{-1}$  값들로 부터 얻은 활성화엔트로피는 각각 25°C에서 +9.8 e.u. ( $\Delta S_1^\ddagger$ ) 및 +8.5 e.u. ( $\Delta S_{-1}^\ddagger$ )로서  $S_N1$ 형의 메카니즘을 지지해 주고있다.

Table 1에서 보면 6배위 디피리딘착물(예: 1)에서 하나의 피리딘이 분리되어 5배위 중간체(예: 3)를 생성하는 속도상수( $k_1$ )의 크기순서는 (DMGH)<sub>2</sub> > (DPGH)<sub>2</sub> > (FaDH)<sub>2</sub> 착물이다.

한편, 피리딘카르보닐착물(예: 2)에서 CO가 분리되는 속도상수 ( $k_{-1}$ )의 크기 순서는 위와 반대인 (FaDH)<sub>2</sub> > (DPGH)<sub>2</sub> > (DMGH)<sub>2</sub><sup>6</sup> 착물이다. 다시 말하면 정반응의  $k_1$ 이 크면 클수록 역반응의  $k_{-1}$ 이 상대적으로 작아지는 경향을 볼 수 있다. 이상의 관찰은 (DH)<sub>2</sub>의 염기도 세기의 순서인 (DMGH)<sub>2</sub> > (DPGH)<sub>2</sub> > (FaDH)<sub>2</sub><sup>2</sup>와 일치하는, 또는 정반대의 경향을 보여준다.

(DH)<sub>2</sub>의 염기도 세기는 Table 1에서 보는 바와 같이 CO의 친핵진동수의 크기 순서에서도 볼 수 있다.<sup>2</sup> 즉 적도방향의 리간드 (DH)<sub>2</sub>의 염기

Table 1. Kinetic data for the reactions of [Fe(DH)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>] with CO in toluene at 25°C according to equation (2) and (3).

Compound	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (sec <sup>-1</sup> )	10 <sup>4</sup> k <sub>-1</sub> (sec <sup>-1</sup> )	ν <sub>CO</sub> <sup>f</sup> (cm <sup>-1</sup> )
[Fe(DMGH) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	7.0 <sup>d</sup>	2.7 <sup>e</sup>	1985 <sup>f</sup>
[Fe(DPGH) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	4.22	0.25	1996 <sup>f</sup>
[Fe(FaDH) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>c</sup>	2.38	1.37	2020 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Ref. 1c. <sup>b</sup>Ref. 1b. <sup>c</sup>This work. <sup>d</sup>In CHCl<sub>3</sub>, at 10°C. <sup>e</sup>In pyridine, at 45°C. <sup>f</sup>For corresponding [Fe(DH)<sub>2</sub>(py)(CO)]. <sup>g</sup>In Nujol.

도가 크면 정반응에서 축방향의 리간드 피리딘의 분리속도가 빠르고, 역반응에서 CO의 분리속도가 느려지는 경향을 보여준다.

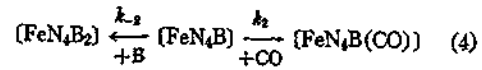
5배위 중간체(3)의 성질을 좀더 살펴보기 위한 실험으로 1에 비하여 피리딘과 CO가 과량으로 존재할때 정반응의 속도를 측정함으로써  $k_{-2}/k_2$ (식 (2) 및 (3) 참조)값을 구할 수 있다<sup>1b,7</sup>. 본 연구에서는 [py]=0~3.0×10<sup>-2</sup> M이며 동시에 [py]/[CO]=0~4.9 범위에서  $k_{-2}/k_2$ (식 (2) 및 (3)참조) 값을 구한결과 25°C에서 8.6을 얻었다. 5배위체 [Fe(DPGH)<sub>2</sub>(py)]에 대한  $k_{-2}/k_2$  값은 3.9<sup>1b</sup>로 이미 발표된 바 있으나 [Fe(DMGH)<sub>2</sub>(py)]에 대한  $k_{-2}/k_2$  값은 아직 발표된 바 없다. [Fe(DPGH)<sub>2</sub>(py)]는 CO보다 피리딘하고 3.9배나 빠르게 반응하는데 비해서 [Fe(FaDH)<sub>2</sub>(py)]는 CO보다 피리딘하고 8.6배나 빠르게 반응한다는 사실은 1의  $k_1$ 이 [Fe(DPGH)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]의 그것보다 적고, (FaDH)<sub>2</sub>의 염기도가 (DPGH)<sub>2</sub>의 그것보다 적다는 사실과 함께 주목을 끈다.

### 인 용 문 헌

- (a) L. F. Lindoy and S. E. Livingston, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 173 (1967); (b) L. Vaska and T. Yamaji, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6673 (1971); (c) I. W. Pang and D. V. Stynes, *Inorg. Chem.*, **16**, 590 (1977).
- C. S. Chin and L. Vaska, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 380 (1980).
- 433 nm 띠의 흡수도 및 568 nm 띠의 흡수도 증가를 측정하여도 같은 결과를 얻을 수 있었음.
- (a) C. J. Weschler, D. L. Anderson and F.

- Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6707 (1975),  
 (b) D. V. stynes, H. C. Stynes, B. R. James  
 and J. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4087  
 (1973).
5. D. V. Stynes and B. R. James, *J. Amer. Chem.  
 Soc.*, **96**, 2733 (1974).
6. Table 1 에 수록된 (DMGH)<sub>2</sub> 착물의  $k_{-1}$  값은 45°C  
 에서 측정된 값이며, 실제 25°C에서  $k_{-1}$  값은  
 0.25sec<sup>-1</sup> 보다 적으리라고 추측된다.

7. [Fe(DH)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>]와 유사한 착물로 항상 비교 설명되  
 는 porphyrin<sup>4</sup> 및 phthalocyanine<sup>5</sup> 철(II)착물에 관  
 하여서도 반응측정으로부터  $k_{-2}/k_2$  (식(4)참조) 값  
 을 측정 된바 있다.



N<sub>4</sub>=네자리 리간드로 결합하는 porphyrinato 또는  
 phthalocyanine 이가 음이온.