

아세톤-물 혼합용매에서  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]^+$ ,  
 $trans-[Co(N-meen)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$  착이온의 가용매  
분해반응에 대한 압력과 용매조성의 영향. 반응메카니즘과  
자유에너지 변화사이클 및 Excess 자유에너지

朴裕哲† · 趙靈濟  
경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1985. 4. 20 접수)

The Effects of Solvent Composition and Pressure on the Rate of  
Solvolytic of  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]^+$ ,  
 $trans-[Co(N-meen)_2Cl_2]^+$  and  $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$  in  
Aceton-Water Mixture. Excess Free Energy & Free Energy  
Cycle and Reaction Mechanism

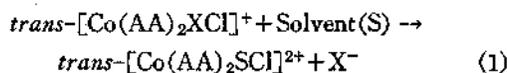
Yu-Chul Park† and Young-Je Cho  
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea  
(Received April 20, 1985)

**요약.** 아세톤-물 혼합용매에서  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$  착이온의 가용매분해반응속도를 전도도법과 분광광도법을 사용하여 1~2000 bar의 압력범위에서 측정하였다. 여기서 AA는 에틸렌디아민(en), N-에틸에틸렌디아민(N-eten), N-메틸에틸렌디아민(N-meen)과 트리메틸렌디아민(tn)을 각각 의미한다. 속도상수에 대한 압력의 영향으로부터 구한 활성화 체적은 AA가 en, N-eten, N-meen 및 tn 일때 각각  $-0.2 \sim 0.9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $-0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $-0.8 \sim 6.0 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $0.7 \sim 7.0 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  이었다. 이들 착이온의 가용매분해반응성은 excess 자유에너지와 자유에너지 사이클로부터 얻은 결과를 비교하여 검토하였다. 가용매분해반응성은 압력이 감소할수록, 그리고 아세톤의 함량이 증가할수록  $S_N1$  경향성이 증가하였다. 또한 가용매 분해반응의 메카니즘에 미치는 하전분리 효과도 고찰하였다.

**ABSTRACT.** The rates of solvolysis of  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$  in which AA indicates ethylenediamine(en), N-ethylethylenediamine (N-eten), N-methylethylenediamine (N-meen) and trimethylenediamine(tn) respectively have been investigated using conductometric and spectrophotometric methods at various pressure up to 2,000 bar in acetone-water mixture. The activation volumes ( $\Delta V^\ddagger$ ) obtained from the pressure effect on rate constants were  $-0.2 \sim 0.9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  for en,  $-0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  for N-eten,  $-0.8 \sim 6.0 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  for N-meen and  $0.7 \sim 7.0 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  for tn. The rates of solvolysis of these complexes were analyzed by comparing with the results obtained from excess free energy ( $G^E$ ) and free energy cycle. It was found that  $S_N1$  character was increased with decreasing the pressure and increasing the content of acetone in the mixture solvent. In addition to that, the effect of charge separation on the mechanism of solvolysis was discussed.

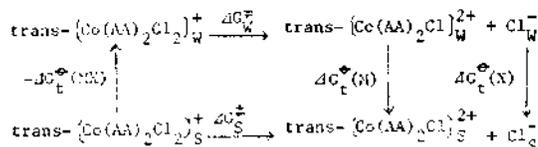
## I. 서론

코발트(III)-암민 팔면체 착이온의 가용매분해 반응은 1960년 후반기부터 널리 연구되어 왔지만<sup>1-10</sup> 압력의 영향으로부터 측정되는 활성화 체적을 이용한 반응 메카니즘 연구는 1970년 이후라 할 수 있다<sup>11-21</sup>. 산성 수용액에서 코발트(III)-암민 착이온의 가용매분해반응의 활성화 체적은 반응 (1)에서 X<sup>-</sup>가 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온일 때를 제외하고 대부분 이온(SCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)에서 음의 값으로 알려져 있다<sup>11</sup>.



반응 (1)의 메카니즘이 완전한 S<sub>N</sub>1(D)으로 진행될 경우 활성화 체적(ΔV<sup>‡</sup>)은 대체로 음의 값이지만 S<sub>N</sub>1이나 Id일 때 ΔV<sup>‡</sup>>0인 경우도 있다<sup>16</sup>.

활성화 체적 이외에 자유에너지변화 사이클과 5~10 excess 자유에너지변화(G<sup>E</sup>)가<sup>22,23</sup> 반응메카니즘 연구에 이용되고 있다. 먼저 trans-[Co(AA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착이온의 가용매분해반응이 완전한 S<sub>N</sub>1 메카니즘일 때 기준용매인 물(w)과 물을 포함한 혼합용매(s)에서 각 단계의 자유에너지변화 사이클을 보면 다음과 같다.



여기서 MX는 trans-[Co(AA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>를, M은 trans-[Co(AA)<sub>2</sub>Cl]<sup>2+</sup>, X는 Cl<sup>-</sup> 이온을 각각 의미한다. 그리고 ΔG<sup>‡</sup>(i)는 화학종(i)이 기준용매인 물에서 혼합용매로 바뀔 때 생기는 이동자유에너지 변화를 나타내며, ΔG<sup>‡</sup>(i)와 활성화 자유에너지 변화(ΔG<sub>w</sub><sup>‡</sup>, ΔG<sub>s</sub><sup>‡</sup>)의 관계는 (2)식으로 된다.

$$\Delta G_s^\ddagger = \Delta G_w^\ddagger + \Delta G^\ddagger(\text{M}) + \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-) - \Delta G^\ddagger(\text{MX}) \quad (2)$$

절대 반응속도론을 이용하면 (2)식은 (3)식으로

된다.

$$2.303 RT \log(k_w/k_s) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-) = \Delta G^\ddagger(\text{M}) - \Delta G^\ddagger(\text{MX}) \quad (3)$$

k<sub>w</sub>와 k<sub>s</sub>는 기준용매(w)와 혼합용매(s)에서 각각의 속도상수로, 실험적으로 얻을 수 있다. 따라서 ΔG<sup>‡</sup>(Cl<sup>-</sup>)의 문헌치를<sup>24</sup> 이용하면 (3)식의 원편향이 결정된다. 일반적으로 화학종(i)의 양하전이 클수록 (3)식의 값은 더욱 음으로 되어<sup>25</sup> |ΔG<sup>‡</sup>(M)| > |ΔG<sup>‡</sup>(MX)|이 된다. 즉 (3)식의 원편향이 음의 값으로 될려면 반응과정에서 전이상태의 용매화가 초기상태의 용매화보다 훨씬 강하게 일어나야 한다.

본 연구에서는 아세트-물 혼합용매에서 trans-[Co(AA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착이온의 가용매분해반응 속도를 압력과 용매조성에 따라 측정하였다. 여기서 AA는 디아민 유도체로서 ethylenediamine(en), N-ethylethylenediamine(N-eten), N-methylethylenediamine(N-meen), trimethylenediamine(tn)이다.

압력범위 1~2000 bar에서 얻은 속도상수로부터 각 용매조성에서 활성화 체적을 결정하여 메카니즘을 고찰하였다. 이외에 두 용매의 혼합과정에서 일어나는 excess 자유에너지변화(G<sup>E</sup>)와 반응이 진행될 때 따라 일어나는 자유에너지변화의 사이클을 이용하여 trans-[Co(AA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착이온의 가용매분해반응 과정을 분석하였고, 이에 대한 켈레이트리간드의 성질의 영향도 조사하였다.

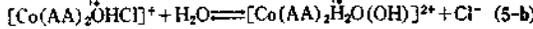
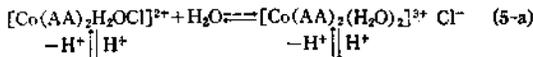
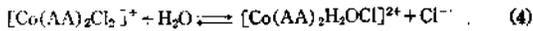
## II. 실험

## 1. 착화합물의 합성 및 용액 제조

trans-[Co(AA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착이온의 합성은 문헌에<sup>26,27</sup> 소개된 방법을 이용하였고, 합성된 착이온은 분광학적 데이터를 문헌치와 비교하여 확인하였다. 이들 착이온의 합성과 정제과정에 사용한 시약 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, HCl, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>(en), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>(N-eten), CH<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>(N-meen), H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>(tn), CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, NaCl 등은 분석용 시약으로 하였다. NaCl 표준용액을 이용한 측정

용액의 이온강도는  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ 과  $trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]^+$  이온은 각각 0.1, 과 1.0,  $trans-[Co(N-meen)_2Cl_2]^+$ 과  $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$  이온에서 0.5로 하였다. 혼합용액중에 물의 공용매인 아세톤은 분광용 시약이었고 이때 물은 3차 증류수이었다.

용액의 pH는 반응(5-b)와 같은 수산화물의 생성을 억제할 수 있도록 충분히 낮게 하였는데 이런 조건에서는 반응 (5-a)도 억제된다.



2. 가용매분해반응 속도 측정

착이온의 가용매분해반응 속도는 아세톤의 무게 퍼센트가 0, 5, 10, 16, 20, 30 및 40%인 수용액에서 측정하였다. 사용한 기기는 Barn Stead Model PM-70CB conductivity bridge 와 Shimadzu-Digital UV-210 A Double Beam spectrophotometer를 사용하였다. 동관자케일 부착된 고압셀의 항온은 Haake F 4391 circulator에 연결시켜 조절하였다. 측정온도는  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ 과  $trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]$ 의 경우 25 °C로 하였지만 반응속도가 비교적 빠른  $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$ 는 5 °C로, 반응속도가 매우 느린  $trans-[Co(N-meen)_2Cl_2]^+$ 는 40 °C로 하였다. 압력은 Swiss NoVa계 수압식 유압펌프로 발생시켰으며,

압력전달액은 파라핀오일로 하였다. 각 실험조건에서 측정된 유사일차반응의 속도상수는  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ 일 경우 Guggenheim법에<sup>28</sup> 의하여  $\ln(R_{t+\Delta} - R_t)$ 를 시간  $t$ 에 따라 도시한 기울기에서 구하였다.  $R_{t+\Delta}$ 와  $R_t$ 는 시간  $t+\Delta$ 와  $t$ 에서의 저항을 나타내며  $\Delta$ 는 만감기의 2~3배 되는 시간 구간으로 하였다.

$trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(N-meen)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$  착이온의 가용매 분해 반응 속도상수는 532.5nm, 520nm, 540nm에서 이들 착이온의 흡광도 변화를 시간  $t$ 에 따라 측정하여  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs  $t$  관계식의 직선의 기울기로 부터 얻었다.  $A_t$ 와  $A_\infty$ 는 시간  $t$ 와 평형상태에서 흡광도를 각각 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

아세톤의 함량이 0~40w/w% 인 수용성 성분계에서 압력을 1, 500, 1000, 1500, 2000 bar로 변화시키면서 측정된  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$  착이온의 가용매분해반응 속도상수를 Table 1에 수록하였다. 일반적으로  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$  형태의 착이온에 있어서 디아민(AA)의 질소나 탄소원자에 알킬기가 치환되면 입체장애와 알킬기의 유발효과에 의해서 Co-Cl 사이의 결합은 약해지며, Co-N 사이의 결합은 더욱 강해진다. 측정된 속도상수는 N 위치에 에틸기가 치환된  $trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]^+$ 은  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$

Table 1. Rate constants (sec<sup>-1</sup>) of solvolysis of  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$  in acetone-water mixture at various pressures

AAgroup P, bar W/W%	en (25 °C)				N-eten (25 °C)				N-meen (40 °C)				tn (5 °C)				
	1	500	1500	2000	1	500	1000	1500	1	500	1000	1500	1	500	1000	1500	
0	7.94	4.47	4.37	4.32	3.98	13.05	11.77	10.23	9.22	12.66	11.51	11.11	10.97	3.07	2.63	2.48	2.42
5	5.05	3.77	3.71	3.65	3.23	8.95	7.58	7.15	6.23	10.53	9.47	8.89	8.62	2.80	2.43	2.23	2.22
10	4.48	3.20	3.30	2.78	2.51	8.70	7.20	6.60	4.87	9.36	8.62	8.13	7.95	2.47	2.30	2.23	2.14
15	3.44	2.75	2.28	1.38	1.32	7.33	6.93	5.54	4.45	8.38	7.67	7.36	7.10	2.27	2.19	2.11	2.04
20	2.85	2.30	1.24	1.07	0.95	6.38	5.77	4.68	3.95	7.42	6.91	6.67	6.51	2.26	2.13	2.04	1.90
30	2.57	1.60	1.12	1.05	1.02	6.02	5.27	4.12	2.82	6.81	6.26	5.95	5.80	2.23	2.09	2.00	1.95
34.7	1.59	0.98	—	—	—	4.17	—	—	2.38	6.55	6.01	5.74	5.59	2.20	2.05	1.95	1.89
40	0.71	—	—	—	—	2.68	—	—	1.53	5.83	5.25	4.91	4.67	2.13	1.89	1.90	1.86

en;  $k \times 10^5$ sec. N-eten;  $k \times 10^5$ sec. N-meen;  $k \times 10^5$ sec. Pn;  $k \times 10^3$ sec.

Table 2. Activation volumes of solvolysis of  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]^+$  in acetone-water mixture

AAgroup	en (25 °C)					N-eten (25 °C)				N-meen (40 °C)				tn (5 °C)				
	P, bar	1	500	1000	1500	2000	1	500	1000	1500	1	500	1000	1500	1	500	1000	1500
W/W%																		
0	0.76	0.52	0.28	0.04	-0.20	0.30	0.30	0.29	0.28	6.00	3.71	1.42	-0.87	7.35	4.28	2.28	-0.27	
5	0.35	0.27	0.18	0.10	0.01	0.32	0.28	0.25	0.20	5.90	4.15	2.40	0.64	8.25	5.18	2.11	-0.97	
10	0.47	0.35	0.24	0.13	0.01	0.22	0.33	0.43	0.54	5.02	3.54	2.06	0.58	3.28	2.39	1.76	1.13	
16	0.48	0.48	0.47	0.46	0.46	0.20	0.30	0.39	0.50	7.06	4.58	2.09	-0.40	1.61	1.24	0.74	0.24	
20	0.94	0.72	0.49	0.27	0.05	0.23	0.31	0.39	0.47	1.55	1.49	1.42	1.35	2.80	2.31	1.81	1.31	
30	—	—	—	—	—	-0.22	0.21	0.63	1.06	3.13	2.57	2.00	1.43	1.70	1.57	1.44	1.30	
34.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.06	3.98	1.88	-0.21	—	—	—	—	
40	0.63	0.50	0.37	0.25	0.12	—	—	—	—	6.40	4.83	3.27	1.70	3.33	2.47	1.61	0.74	

$\Delta V^\ddagger$ ,  $\text{cm}^3 \text{mole}^{-1}$ .

에서 보다 더 빠른 값을 나타내었다.  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ 의 가용매분해반응이 다른 착이온에서 보다 훨씬 빠른 것은 음이온의 치환반응에서와<sup>29</sup> 같이 en은 5원환, tn은 6원환을 이루는 킬레이트환의 차이 때문이라 생각된다.  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온은 N위치에 메틸기가 치환되어 있으므로 속도상수가 증가할 것으로 예상되지만 수용액에서 Basolo가<sup>29</sup> 측정된 것과 같이 오히려 감소하였다.

### 1. 활성화 체적과 반응 메커니즘

Table 1에 수록된 가용매분해반응의 속도상수는 압력이 증가할수록, 아세톤의 함량이 증가할수록 감소하였다. 속도상수에 대한 압력영향을 알기 위하여 (6)~(8)식으로 부터 각 압력에서 활성화 체적을 결정하여 Table 2에 수록하였다.

$$\ln k = a + bp + cp^2 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad (7)$$

$$\Delta V^\ddagger = -RT(b + 2cp) \quad (8)$$

활성화 체적( $\Delta V^\ddagger$ )은  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 과  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-eten})_2\text{Cl}_2]^+$ 에서  $-0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3 \text{mole}^{-1}$ 로서,  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$ 과  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ 에서  $-0.3 \sim 7.5 \text{ cm}^3 \text{mole}^{-1}$ 보다 그 절대치와 압력에 따른 변화폭이 적다.

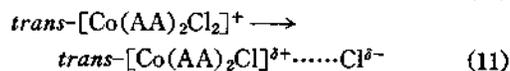
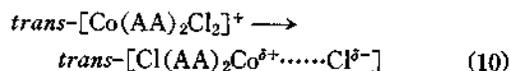
$S_{N1}$  반응성인 코발트(III)암민 착이온의 가용매 분해반응에서 활성화 체적은 일반적으로  $\Delta V^\ddagger < 0$ 이다.<sup>11, 17, 18, 20</sup> 본 실험에서 얻은  $\Delta V^\ddagger$ 는 아세

톤의 함량이나 압력에 따라 대부분  $\Delta V^\ddagger > 0$ 의 값을 나타내었다. 그런데  $\Delta V^\ddagger > 0$ 인 경우도  $S_{N1}$  혹은 Id 메커니즘의 가능성이 있으므로<sup>16</sup>,  $\Delta V^\ddagger > 0$ 로 나타난  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온의 가용매분해과정을 다음과 같이 분석하였다.  $\Delta V^\ddagger$ 는 반응초기와 활성화 상태사이의 화학종 자체의 부피변화( $\Delta V^\ddagger_{\text{int}}$ )와 반응이 진행되면서 정전역압효과로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화( $\Delta V^\ddagger_{\text{elec}}$ )로 구분할 수 있다.<sup>14, 17</sup>

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V^\ddagger_{\text{int}} + \Delta V^\ddagger_{\text{elec}} \quad (9)$$

용매분자의 재배열은 활성화 상태와 반응 초기 상태 사이의 정전기적 성질의 차이 때문에 일어나므로 반응물이 이온성이면  $\Delta V^\ddagger$ 는 거의  $\Delta V^\ddagger_{\text{elec}}$ 에 의하여 지배된다.

$trans\text{-}[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온의 가용매 분해반응의  $\Delta V^\ddagger$ 도  $\Delta V^\ddagger_{\text{elec}}$ 에 지배될 것이므로 Co-Cl의 하전분리 과정에 의하여  $\Delta V^\ddagger$ 의 변화를 설명하여야 한다. 가능한 하전분리 과정은 다음과 같이 생각할 수 있다.



(10)식과 (11)식의 차이는 분리된 하전  $\delta^+$ 의 위치에 있다. (11)식에서  $\delta^+$ 는 착이온 전체에 분포되어 있으나 (10)식에  $\delta^+$ 는 Co(III) 이온에

속박되어 있다. 반응이 진행됨에 따라 하전분포가 (11)식처럼 될 때 전이상태의 하전은 증가한다. 이 때문에  $\Delta V^*_{elec}$ 는 음의 값으로 되어  $\Delta V^* < 0$ 로 되어야 한다. 이와 반대로 하전분리가 (10)식과 같이 되면 전이상태로 되면서 하전증가는 거의 일어나지 않는다. 반면 화학종 자체의 체적은 증가하고 이에 따라 착이온에 결합된 용매분자가 떨어져 나가면서 활성화 상태의 체적이 증가하므로 이 과정은  $\Delta V^* > 0$ 인 실험결과를 잘 설명하고 있다.

**2. Excess 자유에너지 변화( $G^E$ )와 반응 메카니즘**

반응메카니즘에 대한 용매구조의 영향은 excess 자유에너지변화( $G^E$ )에 의해서도 고찰할 수 있다.  $G^E$ 는 용매분자간의 상호작용이 서로 다른 두 용매가 혼합될 때 생기는 molar Gibbs free energy ( $\Delta G^*_{mix}$ )와 이상적으로 혼합될 때 생기는 molar Gibbs free energy ( $\Delta G^*_{ideal}$ )와의 차이로서 물분율의 함수로 나타낼 수 있다<sup>30</sup>.

$$G^E = \Delta G^*_{mix} - \Delta G^*_{ideal} \quad (12)$$

$$G^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=1}^n A_i(1-2x_1)^{i-1} \quad (13)$$

여기서  $x_1$ 은 이성분 혼합용매에서 물의 물분율이고  $A_1-A_n$ 은 실험적으로 결정되는 계수이다.  $G^E$  값에 따라 수용성 용매를 분류하면, 아세톤-물 혼합용매는 대표적인 수용성 혼합용매로서  $G^E$ 는 양의 값을 나타낸다.  $G^E > 0$ 인 수용성 용매에서  $G^E$ 는 일반적으로 엔탈피 ( $H^E$ )보다 엔트로피 ( $S^E$ )에 의하여 지배된다<sup>31</sup>.

아세톤-물 혼합용매에서 가용매분해반응 메카니즘에 대한 용매구조의 영향을 고찰하기 위하여 Table 1에 수록된 속도상수로부터 활성화 자유 에너지 변화를 계산하였다. 그리고 (14)식을 이용하여 기준용매인 물(w)과 혼합용매(s)에서의 활성화 자유에너지 변화의 차이를 계산하여 Table 3에 수록하였다.

$$\Delta \Delta G^* = \Delta G^*_s - \Delta G^*_w \quad (14)$$

$\Delta \Delta G^*$ 를 excess 자유에너지 변화( $G^E$ )에 따라 Fig. 1에 도사하여 전형적인  $S_N1$  반응성인 *t*-butylchloride의 가용매분해반응에서의 변화 모

Table 3. The differences between the gibbs free energy of activation in solvent mixture and that in aqueous solution for  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$

AA group mole Fraction	en (25 °C)	N-eten (25 °C)	N-meen (40 °C)	tn (5 °C)
0.016	1.12	0.94	0.48	0.21
0.033	1.42	1.01	0.79	0.50
0.056	2.07	1.43	1.07	1.70
0.072	2.54	1.77	1.39	0.71
0.117	2.80	1.92	1.62	0.74
0.141	3.99	2.66	1.72	0.79
0.171	5.99	3.92	2.02	0.85

$\Delta \Delta G^*$ ,  $kJ\text{mol}^{-1}$ .

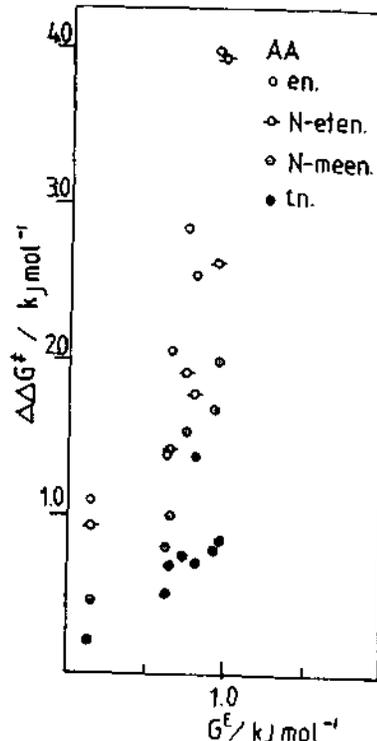


Fig. 1. Relation between  $\Delta \Delta G^*$  and  $G^E$  for the solvolysis of  $trans-[Co(AA)_2Cl_2]^+$  in acetone-water mixture.

양(Fig. 2)과<sup>22</sup> 비교하였다. Fig. 1에서 알 수 있듯이  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(N-eten)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(N-meen)_2Cl_2]^+$ ,  $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$  착이온의 경우  $G^E$  값이 증가할수록  $\Delta \Delta G^*$  값도 양의 값으로 증가하였고 그 변화 모

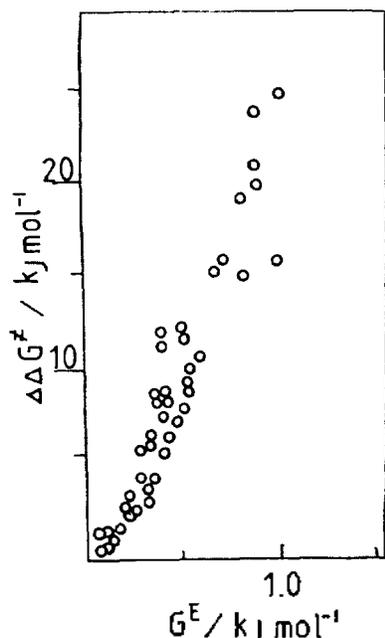


Fig. 2. Relation between  $\Delta\Delta G^\ddagger$  and  $G^\ddagger$  for the solvolysis of *t*-butyl chloride in typically aqueous mixtures.

양이 좌표상의 제 1 상한에 나타났다. 이러한 변화는 *t*-butylchloride의 가용매분해반응의 변화 모양과 거의 유사한 형태이므로 아세톤-물 혼합 용매에서  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{N-eten})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온의 가용매분해반응은  $S_N1$  반응성인 *t*-butylchloride의 가용매분해반응과 아주 유사한 메카니즘이라 할 수 있다.

### 3. 자유에너지변화 사이클과 반응 메카니즘

자유에너지변화에 의해 반응 메카니즘을 고찰하기 위하여 용매조성에 따라 (3)식의 원편향  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$ 의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3을 보면  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$ 이 모두 음의 값이므로 (3)식의 오른쪽 항은  $|\Delta G^\ddagger(\text{M})| > |\Delta G^\ddagger(\text{MX})|$  이어야 한다<sup>6-10</sup>. 이 현상은 가용매 분해과정에서 전이 상태(M)의 용매화가 초기상태(MX)의 용매화보다 훨씬 강하게 일어날 때 가능하다. 즉  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온에서 Co-Cl의 하전분리는 (3)식의 원편향을 더욱 음의 값으로 되게 한다.

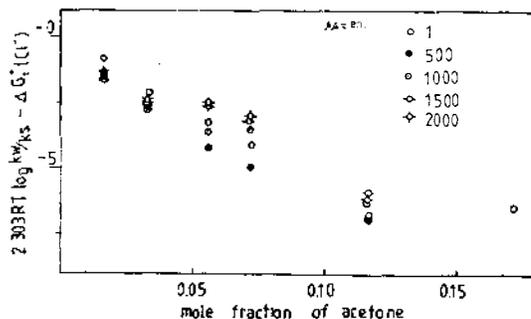


Fig. 3(a). Plots of  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$  against mole fraction of acetone in acetone-water mixture at 25 °C and various pressures for the solvolysis of  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ .

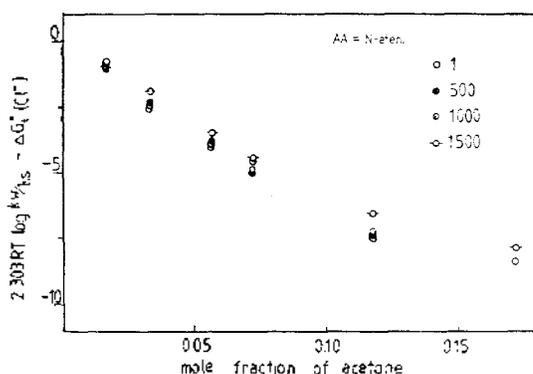


Fig. 3(b). Plots of  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$  against mole fraction of acetone in acetone-water mixture at 25 °C and various pressures for the solvolysis of  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{N-eten})_2\text{Cl}_2]^+$ .

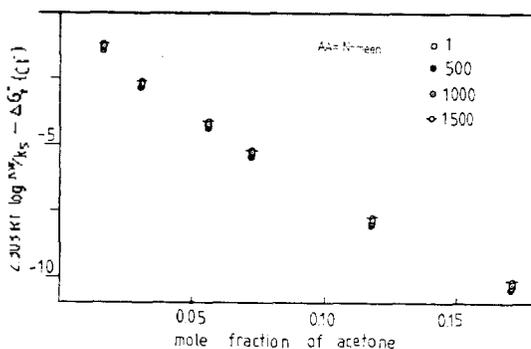


Fig. 3(c). Plots of  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$  against mole fraction of acetone in acetone-water mixture at 40 °C and various pressures for the solvolysis of  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$ .

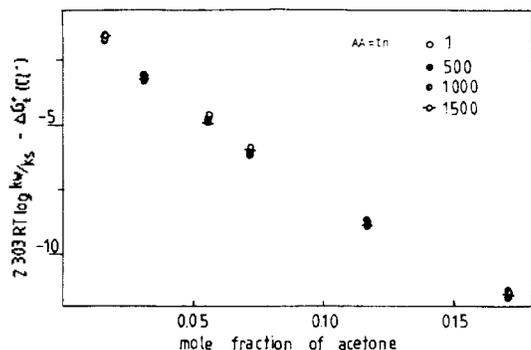


Fig. 3(d). Plots of  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$  against mole fraction of acetone in acetone-water mixture at  $5^\circ\text{C}$  and various pressures for the solvolysis of  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ .

$S_{N1}$  반응성이 강한 조건일수록  $|\Delta G^\ddagger(\text{M})| > |\Delta G^\ddagger(\text{MX})|$ 가 되어  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$ 는 더욱 음의 값으로 된다. 이러한 용매화의 차이는 아세톤의 함량이 증가할수록 더욱 증가하였다. 아세톤 함량의 영향은  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온과  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온에서 더 강하게 나타났다. 이 현상은 Co-Cl의 결합이 전이상태로 될 때 아세톤의 함량이 증가할수록  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ 와  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온은  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 와  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-eten})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온보다 하전분리가 더 쉽게 일어나기 때문이다. 일반적으로 아세톤의 산소원자는 물에서 보다 양이온에 대한 용매화능이 훨씬 크다. 이 때문에 아세톤의 함량이 증가하면 하전분리가 잘 되어 Co-Cl의 해리가 용이하게 되면서  $S_{N1}$  반응성이 더욱 증가하게 된다.

자유에너지변화 사이클에 대한 압력영향은 용매조성의 영향만큼 뚜렷하지 못하였다. 그러나 용매조성의 영향이 비교적 적은  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 와  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-eten})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온에서 반응성에 대한 압력효과가 분명히 나타났다. Fig. 3의 (a)와 (b)에 나타난 것처럼 압력이 증가할수록  $2.303RT \log(kw/ks) - \Delta G^\ddagger(\text{Cl}^-)$ 는 양의 값 쪽으로 약간 이동하였다. 이 현상은 압력이 증가할 때 압력에 의한 Co-Cl의 하전분리가 감소하면서  $\Delta G^\ddagger(\text{M})$ 와  $\Delta G^\ddagger(\text{MX})$ 의 차이도 감소하

기 때문이다.

이 결과로부터  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-eten})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{N-meen})_2\text{Cl}_2]^+$ ,  $trans\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$  착이온의 가용매분해반응성은 압력이 증가할수록, 아세톤의 함량이 감소할수록  $S_{N1}$ 에서 멀어짐을 알았다.

감사의 말. 본 연구는 1984~1985년 문교부 기초과학 육성 연구비에 의하여 지원되었음.

### 인용문헌

1. C.H. Landford, *Inorg. Chem.*, **3**, 228(1964).
2. M. Pribanic, M. Birus, D. Pavlovic and S. Asperger, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2518 (1973).
3. U. Mayer, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 291 (1975).
4. B. Perlmutter-Hayman, *Progr. Inorg. Chem.*, **20**, 229 (1975).
5. C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **73**, 1851 (1977).
6. C.N. Elgy and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2405 (1980).
7. A.E. Eid and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **77**, 1621 (1981).
8. G.S. Groves and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **78**, 619 (1982).
9. A.E. Eid and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **79**, 253 (1983).
10. I.M. Sidahmed and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1969 (1984).
11. W.E. Jones and T.W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **50**, 2759 (1972).
12. D.R. Stranks, *Pure Appl. Chem.*, **38**, 303 (1974).
13. J.M. Luce, D.R. Stranks and J. Burgess, *J. Chem. Soc. Dalton*, 245 (1975).
14. D.A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem. Acta*, **19**, 117 (1976).
15. S.B. Tong, H.R. Kruse and T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **15**, 2643 (1976).
16. M.V. Twingy, *Inorg. Chem. Acta*, **24**, 184 (1977).
17. D.A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **16**, 3139 (1977).
18. M.J. Sisley and T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.*,

- 20, 2799 (1981).
19. G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, **21**, 3687 (1982).
20. Y. Kitamura, R. V. Eldik and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **23**, 2038 (1984).
21. G. A. Lawrance, K. Schneider and R. V. Eldik, *Inorg. Chem.*, **23**, 3922 (1984).
22. M. J. Blandamer, J. Burgess and R. I. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton*, 385 (1976).
23. M. J. Blandamer, J. Burgess and R. I. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1293 (1976).
24. C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **70**, 694 (1974).
25. C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **71**, 1868 (1975).
26. J. C. Bailar, *Inorg. Syn.*, **2**, 222 (1946).
27. F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 227 (1953).
28. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **3**, 538 (1936).
29. R. G. Pearson, C. R. Boston and F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3089 (1953).
30. G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **44**, 7 (1949).
31. F. Franks, "*Hydrogen-bonded Solvent System*", Eds. A. K. Covington and P. Jones, Taylor and Francis, London, p. 31, 1968.