DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 4, 1986
Printed in the Republic of Korea

trans-$[Cr(en)_2Br_2]^+$ 및 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$ 착이온의 수화반응에 미치는 압력의 영향

鄭宗在† · 朴景錫
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1986. 2. 11 접수)

Pressure Effect on the Aquation of *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]^+$ and *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$ Ions

Jong-Jae Chung† and **Kyung-Suk Park**
Department of Chemistry, College of Natural Sicences, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea
(Received February 12, 1986)

요 약. 전도도법을 이용하여 *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]^+$와 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$의 수화반응에 대한 속도상수를 온도와 압력을 변화시키면서 측정했다. 이때 수화반응의 속도상수는 온도가 증가함에 따라 증가했고 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이 반응의 활성화부피는 모두 양의 값으로 그 범위는 *trans*-$[Cr(en)_2Br]^+$과 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$에 대해 각각 1.98~2.30cm^3/mole 및 1.30~1.92cm^3/mole이었으며 활성화 엔트로피는 작은 음의 값을 가졌다. 이들 결과로 보아 이 착물들의 수화반응의 메카니즘은 I_d 메카니즘인 것으로 추정된다.

ABSTRACT. The rate for the aquation of *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]^+$ and *trans*-$[Cr(tn)_2Br]^+$ ions in the aqueous solution has been measured by the conductometric method at various pressures and temperatures. The rate constants are increased with increasing temperature and decreased with increasing pressure. Activation volumes are all positive values and lie in the limited range +1.6 ~+2.30cm^3/mole for *trans*-$[Cr(en)_2Br]^+$ and +1.30~+1.92cm^3/mole for *trans*-$[Cr(tn)_2Br]^+$. Activation entropies have small negative values while activation compressibilities have small positive values. From the above results, we may deduce that the mechanism for the aquation of these complexes is the I_d mechanism.

1. 서 론

착물의 수화반응에 대한 메카니즘의 규명은 많은 사람들에 의해 여러가지 방법으로 연구되어 왔으나 그 중에서도 활성화 파라미터 특히 활성화부피($\Delta V^{\neq}$)를 이용한 방법이 많이 사용되고 있다. 활성화부피는 전이상태에서 결합의 생성이나 파괴에 의한 부피의 변화를 나타내므로 그 크기나 부호는 반응메카니즘의 규명에 매우 중요한 역할을 한다.

그래서 여러가지 Cr(III) 착물의 활성화 부피를 구하여 반응의 메카니즘을 밝힌 연구는 Stranks[1], Ramasami[2], Van Eldik[3] 등에 의하여 많이 연구되어 왔다.

본 연구에서는 Couldwell[4]외 몇몇 연구자들에 의하여 상압하에서 연구된 *trans*-$[Cr(AA)_2X_2]^+$ (AA=en, Pn, tn; X=Cl, Br) 착이온중 *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]^+$와 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$의 수화반

응에 대해 여러가지 온도에서 압력에 따른 반응속도를 전도도법으로 측정하여 여러가지 활성화파라미터 ($\Delta V^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, $\Delta\beta^{\neq}$)를 구하여 반응메카니즘을 규명하였다.

2. 실 험

2.1 시료. 착물 *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]ClO_4$와 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]ClO_4$는 각각 Vaughn[5] 및 Couldwell[4]의 방법에 따라 합성하여 정제한 후 분광학적 데이타를 문헌치와 비교하여 확인하였다[4]. 착물합성에 사용한 모든 시약은 특급시약을 사용하였으며, 물은 비전도도 값이 1.6×10^{-6} $ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$이하인 3차 증류수를 사용하였다.

2.2 실험장치 및 방법. 시료($[Cr(en)_2Br_2]ClO_4$; 0.054g, $[Cr(tn)_2Br_2]ClO_4$; 0.058g)을 50m*l* 플라스크에 녹인후 이용액을 특수제작한 고압전도도셀에 주사기를 이용하여 채운다. 이것을 고압용기 내부에 고정시키고 일정한 압력과 온도에서 교류 전도도브릿지(Jones & Joseph형)로 저항을 측정하여 반응속도를 구한다. 압력발생장치는 수동식 유압펌프(Swiss, Nova제)를 사용하였고, 고압용기는 본 실험실에서 제작하였으며, 온도는 고압용기를 항온조속에 넣어서 ±0.1°C로 항온시켰다.

2.3 반응속도 측정. 착물의 수화반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[Cr(AA)_2Br_2]^+ + H_2O \xrightarrow{k} [Cr(AA)_2Br(OH_2)]^{2+} + Br^- \quad (1)$$

여기서 AA는 tn(1.3-diamino propane)과 en (ethylene diamine)이다. 이 반응의 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$\text{Rate} = k[Cr(AA)_2Br_2]^+[H_2O] \quad (2)$$

여기서 H_2O는 용매이고 착물의 농도에 비해 과량이므로 농도변화를 무시하면 다음식으로 쓸 수 있다.

$$\text{Rate} = k_{obs}[Cr(AA)_2Br^+] \quad (3)$$

이때 유사일차 반응속도상수(k_{obs})는 Guggenheim 법[6]으로 아래와 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$ln(\lambda_{t+\Delta} - \lambda_t) = -k_{obs}\cdot t + \text{Constant} \quad (4)$$

여기서 λ_t와 $\lambda_{t+\Delta}$는 각각 시간 t와 $t+\Delta$에서의 전도도 값이며, Δ는 반감기의 2~3배되는 시간구간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

trans-$[Cr(en)_2Br_2]^+$와 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$ 착이온의 수화반응에 대한 속도상수는 *Table* 1에 실었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]^+$보다 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$ 착이온이 더 큰 속도상수 값을 나타내는데 이는 tn이 en보다 더 강한 염기[7]이므로 음이온이 떨어져 나갈때 착이온의 전이상태를 더욱 안정화 시켜주며, 킬레이트의 고리가 커짐으로 인해 생기는 입체장애 효과 때문인 것으로 생각되어진다.

한편 온도가 증가함에 따라 반응속도는 급격히 증가하였으며 압력의 증가에 따른 속도는 감소하는 경향을 보였다. 일정온도에서 압력의 변화에 따른 k_{obs}를 도시하면 *Fig.* 1과 같다.

여기서 k_1과 k_p는 각각 상압 및 압력 P에서의 속도상수를 나타내며, 활성화부피는 속도상수의 압력에 대한 변화와 관계있으므로 *Fig.* 1로부터 활성화부피의 대소를 예측할 수 있다. 반응속도와 압력의 기본관계식은 다음과 같이 주어진다.

Talbe 1. Rate constants ($k_{obs}\times10^4 sec^{-1}$) for the aquation of $[Cr(en)_2Br_2]^+$ and $[Cr(tn)_2Br_2]^+$ ions at various temperature, and pressures

Temp(°C)	Press(bar)				
	1	500	1000	1500	2000
15	0.96 (1.06)	0.92 (1.03)	0.89 (1.01)	0.87 (0.99)	0.86 (0.97)
20	1.76 (1.95)	1.69 (1.89)	1.64 (1.84)	1.61 (1.81)	1.58 (1.79)
25	3.27 (3.62)	3.14 (3.50)	3.05 (3.41)	2.99 (3.36)	2.95 (3.32)
30	6.02 (6.66)	5.78 (6.44)	5.61 (6.27)	5.50 (6.18)	5.43 (6.11)

( ) for $[Cr(tn)_2Br_2]^+$ ion.

$$(\partial\ ln\ k/\partial P)_T = -(\Delta V^{\neq}/RT) \qquad (5)$$

한편 반응속도의 압력 의존성은 일반적으로 식(6)과 같이 압력에 대한 이차함수로 주어진다[8].

$$ln\ k = A + BP + CP^2 \qquad (6)$$

여기서 A, B 및 C는 상수이고 p는 압력을 나타낸다. 식(6)을 일정온도에서 압력에 대해 미분하여 식(5)와 관련 지우면 식(7)이 얻어진다.

$$-(\Delta V^{\neq}/RT) = B + 2CP \qquad (7)$$

식(6)과 (7)을 이용하여 다음식을 얻을 수 있다.

$$P^{-1}\ ln(k_p/k_1) = B + 2CP \qquad (8)$$

$P^{-1}\ ln(k_p/k_1)$을 압력 P에 대해 도시하면 *Fig.* 2와 같은 직선이 얻어지는데 최소자승법을 사용하여 절편과 기울기에서 각각 상수 B와 C를 구하였다. (다른 온도에서도 같은 방법으로 B와 C를 구하였다.)

식(7)의 양변에 $-RT$를 곱하며 1기압하에서의 활성화부피 ($\Delta V^{\neq}$)를 구하였으며 또한 활성화압축률 ($\Delta\beta^{\neq} = -(\partial\Delta V^{\neq}/\partial p) = 2RTC$)을 구하였다. 이렇게 구한 활성화부피 ($V^{\neq} = \Delta V_1^{\neq} + P\left(\frac{\partial\Delta V^{\neq}}{\partial P}\right)_T$는 *Table* 2와 같으며 *trans*-[Cr(en)$_2$Br$_2$]$^+$가 *trans*-[Cr(tn)$_2$Br$_2$]$^+$보다 약간 큰 값을 나타내었다.

한편 절대반응속도론에 의하면 반응의 속도상수(k_{obs})와 활성화 착물에 대한 열역학적 함수간에는 식(9)와 같은 관계식이 주어진다.

$$ln(k_{obs}/T) = ln\left(\frac{k}{h}\cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}\right) - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \qquad (9)$$

여기서 k, h, R, T, $\Delta S^{\neq}$ 및 $\Delta H^{\neq}$는 각각 Boltzmann 상수, Planck 상수, 기체상수, 절대온도, 활성화엔트로피 및 활성화엔탈피를 나타낸다.

식(9)에서 $ln(k_{obs}/T)$와 $1/T$을 도시하면 직선이 얻어지는데 최소자승법을 이용하여 이 직선의 기울기로 부터 $\Delta H^{\neq}$를, 절편으로부터 $\Delta S^{\neq}$를 구하여 그 결과를 *Table* 3에 실었다.

Table 3에서 알수 있듯이 $\Delta H^{\neq}$는 양의 값을 나타내었으며 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고, $\Delta S^{\neq}$는 음의 값으로 증가하는 경향을 보였다.

실험적으로 구한 활성화부피($\Delta V^{\neq}$)는 반응종 자체에 의한 활성화부피($\Delta V^{\neq}_{intr}$)와 용매분자에 의한 활성화부피($\Delta V^{\neq}_{sol}$)로 나누어 생각할수 있다.

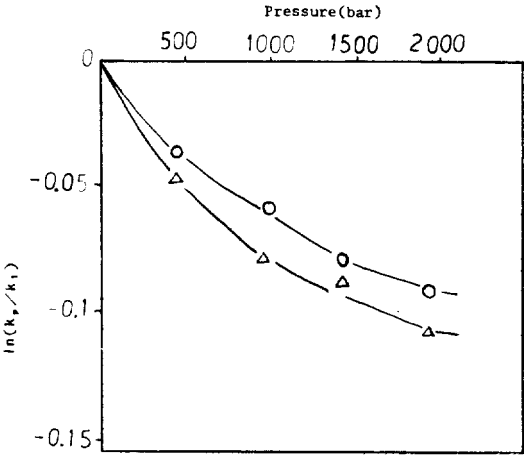

Fig. 1. Plots of $ln(k_p/k_1)$ as a function of pressure for the aquation of *trans*-[Cr(en)$_2$Br$_2$]$^+$ (△) and [Cr(tn)$_2$Br$_2$]$^+$(○) at 25°C.

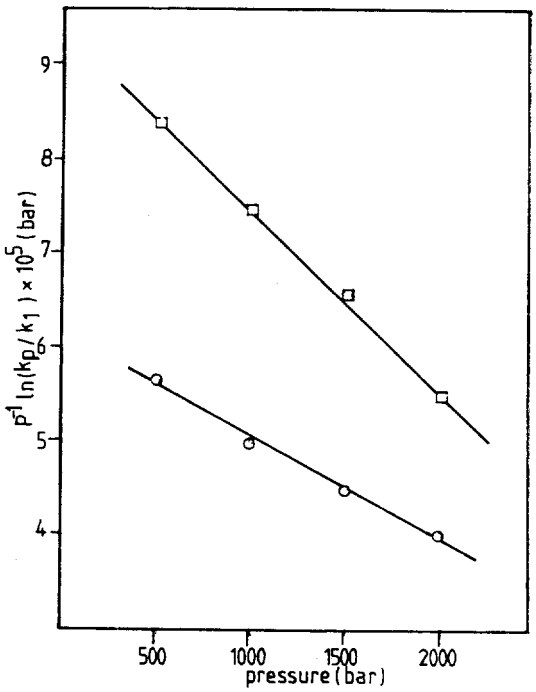

Fig. 2. Plots of $P^{-1}\ ln(k_p/k_1)$ as a function of pressure for the aquation of *trans*-[Cr(en)$_2$Br$_2$]$^+$(△) and [Cr(tn)$_2$Br$_2$]$^+$(○) at 15°C.

Table 2. Activation volumes, $\Delta V^{\neq}=\Delta V_1^{\neq}+P\left(\frac{\partial \Delta V^{\neq}}{\partial P}\right)_T$ for the aquation of *trans*-$[Cr(AA)_2Br_2]^+$ at various temperatures

Temp. (°C)	(AA)	
	(en) (cm^3/mole)	(tn) (cm^3/mole)
15	$2.14-9.39\times10^{-5}P$	$1.36-3.98\times10^{-5}P$
20	$2.20-9.91\times10^{-5}P$	$1.69-6.62\times10^{-5}P$
25	$2.24-1.01\times10^{-4}P$	$1.85-8.07\times10^{-5}P$
30	$2.30-1.09\times10^{-4}P$	$1.92-8.26\times10^{-5}P$

※$\Delta\beta^{\neq}=-\left(\frac{\partial \Delta V^{\neq}}{\partial P}\right)_T$.

$$\Delta V^{\neq}=\Delta V^{\neq}_{intr}+\Delta V^{\neq}_{sol} \qquad (10)$$

여기서 $\Delta V^{\neq}_{intr}$은 전이상태로 될때 반응물의 핵간거리에 따른 분자크기의 변화를 나타내므로 이 값으로 부터 반응메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있다. 즉 해리메카니즘은 전이상태에서 중심금속과 리간드간의 결합(M−X)길이가 커지므로 $\Delta V^{\neq}_{intr}$는 양의값을 나타내며 화합메카니즘에서는 전이상태에서 새로운 $M-OH_2$ 결합이 형성되므로 $\Delta V^{\neq}_{intr}$는 음의 값을 나타낸다[9]. 한편 $\Delta V^{\neq}_{sol}$는 전이상태로 되면서 용매화의 변화에 의한 부피변화이므로 전이상태로 되면서 반응물의 형식전하가 변하지 않으면 $\Delta V^{\neq}_{sol}$는 아주 작은 값을 가질 것이며 실험으로 구한 활성화부피($\Delta V^{\neq}$)는 곧 $\Delta V^{\neq}_{intr}$로 간주할 수 있다. 그러나 전이상태로 될때 전하의 변화가 있으면 electrostriction의 변화가 커서 $\Delta V^{\neq}_{sol}$의 값을 상당히 변화시키므로 $\Delta V^{\neq}$값을 해석할 때 주의를 요한다.

무기착물의 치환반응에 대한 반응메카니즘은 해리메카니즘(D), 화합메카니즘(A), 교환해리메카니즘(I_d), 교환회합메카니즘(I_a)으로 구분할 수 있으며, 본 연구에 사용된 *trans*-$[Cr(en)_2Br_2]^+$와 *trans*-$[Cr(tn)_2Br_2]^+$ 착이온의 수화반응은 모두 전하가 분리되는 반응이므로 $\Delta V^{\neq}_{sol}$는 음의 값을, $\Delta V^{\neq}_{exp}$는 양의 값을 나타내므로 식(10)으로부터 $\Delta V^{\neq}_{intr}$은 양의 값임을 알 수 있다. 한편, *Table* 2~3에서 알 수 있는 바와 같이 활성화압축률($\Delta\beta^{\neq}$)은 작은 양의 값을 나타내며, 활성화엔트로피($\Delta S^{\neq}$)는 작은 음의 값을 나타내었다.

Table 3. Dependence of $\Delta H^{\neq}$ (kcal/mole) and $\Delta S^{\neq}$ (cal/mole·deg) on pressure.

	Pressure (*bar*)	$\Delta H^{\neq}$(kcal/mole)	$\Delta S^{\neq}$(eu)
$[Cr(en)_2Br_2]^+$	1	21.916	−3.08
	500	21.909	−3.12
	1000	21.908	−3.18
	1500	21.906	−3.22
	2000	21.900	−3.24
$[Cr(tn)_2Br_2]^+$	1	21.548	−4.07
	500	21.519	−4.23
	1000	21.504	−4.34
	1500	21.435	−4.59
	2000	21.086	−4.61

위의 결과를 활성화파라미터($\Delta V^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ 및 $\Delta\beta^{\neq}$)를 이용하여 반응메카니즘을 판단하는 기준에[9] 의하면 이 착물의 수화반응 메카니즘은 활성화상태에서 M−X결합길이가 길어져서 해리되는 I_d 메카니즘일 것으로 추정할 수 있다.

본 연구는 1985년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. T.W. Swaddle and D.R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 8357 (1972).
2. Ramasami and A.G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **15**, 2885 (1976).
3. R. van Eldik, D.A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **18**, 572(1979).
4. M. Claire Couldwell and D.A. House, *ibid.*, **11**, 2024 (1972).
5. J.W. Vaughn, O.J. Stvan and V.E. Magnuson, *Inorg. Chem.*, **7**, 736 (1968).
6. E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **3**, 538 (1936).
7. F. Basolo and R.G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reaction", 2nd, Jonh Willey, New York, P.23~31, 1967.
8. K.Tamura, Y. Oga and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988 (1973).
9. N.S. Isaacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Willey & Sons, P.322~325, 1981.