

Ni(II)-거대고리 리간드 착이온(NiL_m²⁺)과 CN⁻이온간의 반응성

朴裕哲 · 卞鍾繼

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1987. 2. 25 접수)

Chemical Reactivity between Ni(II)-Macrocycle Complex Ions (NiL_m²⁺) and CN⁻

Yu-Chul Park and Jong-Chul Byun

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyung Pook
National University, Taegu 635, Korea

(Received February 25, 1987)

요 약. NiL_m²⁺착이온 {Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, Ni(1[14]4-diene)²⁺, α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, and Ni(meso-[14]-decane)²⁺}과 CN⁻이온 사이의 화학반응은 분광광도법으로 연구하였다. NiL_m²⁺착이온과 CN⁻이온으로부터 1:1 착이온, [NiL_m(CN)]⁺생성반응의 평형상수(K₁)는 3~25°C 범위에서 결정되었다. NiL_m²⁺착이온이 Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, Ni(1[14]4-diene)²⁺, α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, 그리고 Ni(meso-[14]-decane)²⁺일때 평형상수(K₁)는 15°C에서 각각 4.7, 5.3, 6.2, 7.5, 9.4, 및 9.8이었다. K₁ 값은 온도가 증가함에 따라 감소하였다. K₁에 대한 온도영향으로부터 열역학적 파라미터(ΔG°, ΔH°, ΔS°)를 계산하였으며, 이 결과 [NiL_m(CN)]⁺ 생성반응은 모두 발열반응으로 나타났다. NiL_m²⁺ 착이온과 CN⁻이온은 반응하여 Ni(CN)₄²⁻이온과 거대고리 리간드(Lm)가 생성된다. [CN⁻], [HCN], [OH⁻] 변화에 따라 Ni(CN)₄²⁻이온의 생성속도는 0.5M NaClO₄, 온도 3~25°C 범위에서 연구되었다. [CN⁻]가 일정할때 [HCN]가 증가하면, k_{obs}/[CN⁻]² 값은 선형으로 증가하였다. OH⁻ 이온이 과량으로 존재할때 [OH⁻]에 따라 역시 k_{obs}/[CN⁻]² 값은 선형으로 증가하였다. NiL_m²⁺ 착이온과 CN⁻이온 반응의 속도상수(k_{obs})에 대한 온도영향으로부터 활성화 파라미터(ΔH[‡], ΔS[‡])를 결정하였다. Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, 그리고 Ni(meso-[14]-decane)²⁺ 순서로 d-d 전이에너지, ν(cm⁻¹)가 감소할수록, ΔH[‡]도 점차적으로 감소하였다. 그리고 5가지의 NiL_m²⁺ 착이온과 CN⁻이온 사이의 반응은 동일한 경로로 반응이 진행되었다.

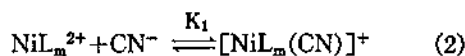
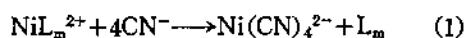
ABSTRACT. The Chemical reactions between NiL_m²⁺ {Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, Ni(1[14]4-diene)²⁺, α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, and Ni(meso-[14]-decane)²⁺} and CN⁻ ion were studied by the spectrophotometric method. The equilibrium constants (K₁) for the 1:1 Complex ion, [NiL_m(CN)]⁺ with NiL_m²⁺ and CN⁻ ion were determined in the range of 3 to 25°C. The K₁ for Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, Ni(1[14]4-diene)²⁺, α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, and Ni(meso-[14]-decane)²⁺ at 15°C was 4.7, 5.3, 6.2, 7.5, 9.4, and 9.8, respectively. The Values of K₁ decreased with increasing temperature. From the temperature effect on equilibrium constant (K₁), thermodynamic parameters (ΔH°, ΔS°, ΔG°) for reaction were evaluated and the reaction of NiL_m²⁺ and CN⁻ion was exothermic.

NiL_m²⁺ reacts with CN⁻ ion to give Ni(CN)₄²⁻ ion and macrocyclic ligand (L_m). The kinetics of formation of the Ni(CN)₄²⁻ ion of varying the [CN⁻], [HCN], and [OH⁻] have been investigated at 3~25°C and 0.5M NaClO₄. Maintaining a constant [CN⁻], $k_{obs}/[CN^-]^2$ increases linearly with increasing [HCN]. In the presence of large quantities of [OH⁻], $k_{obs}/[CN^-]^2$ also increases linearly with [OH⁻]. From the temperature effect on kinetic constant (k_{obs}), Parameter of activation (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) of reaction for NiL_m²⁺ with CN⁻ ion were determined. For the Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β -Ni(rac-[14]-decane)²⁺, and Ni(meso-[14]-decane)²⁺ series ΔH^\ddagger gradually decrease as the $d-d$ transition energy, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) decrease. And the reaction of the five NiL_m²⁺ with CN⁻ ion take place by way of equal paths.

서 론

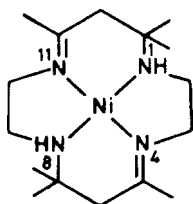
거대고리 리간드의 전이금속착물은 myoglobin, cytochrome, catalase 그리고 peroxidase 와 같은 hemoprotein의 보철기(prosthetic group) 등의 모델 화합물¹⁻⁶로서 생물무기화학 분야에 상당한 관심의 대상이 되고 있다. 이들 거대고리 리간드 착물의 안정도가 선형리간드 착물에 비해 큰 것은 "macrocyclic effect"⁷⁻¹⁰로 설명할 수 있다. 그러나 거대고리 리간드와 3d 전이금속이온으로 부터 착물생성 혹은 착물로 부터 전이금속이온과 거대고리 리간드로 해리속도는 상당히 느리다^{7, 11-13}.

반응성이 큰 Cu(II)이온도 HCl 수용액에서 거대고리 리간드와 착물의 생성반응이 완결되기 위해서는 수개월이 걸린다⁸. 그리고 Ni(II)-혹은 Cu(II)-거대고리 리간드착물은 산해리반응속도가 너무 느리기 때문에^{10, 14-16} 메카니즘 및 활성화화파라미터(ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) 연구에 많은 어려움이 있다. 그러나 CN⁻이온에 의한 Ni(II)-거대고리 리간드 착이온, NiL_m²⁺의 해리반응속도는 측정이 가능한 것으로 알려져 있다^{10, 12}. 그리고 반응(1)과 같이 L_m이 유리되기 전에 반응(2)처럼 NiL_m²⁺착이온과 CN⁻이온 사이에는 순간적으로 평형이 이루어진다^{10, 12, 17-19}.

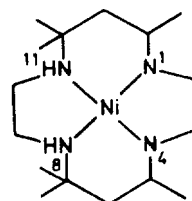


Ni(II)-거대고리 리간드 착물에는 hexamethyl-1.4.8.11-tetraazacyclotetradiene nickel(II) perchlorate, Ni([14]-diene)(ClO₄)₂와 hexamethyl-

1.4.8.11-tetraazacyclotetradecane nickel(II) perchlorate, Ni([14]-decane)(ClO₄)₂이 있으며, Ni([14]-diene)²⁺착이온 (Structure I)에는 Ni(1[14]4-diene)²⁺, Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺ 등 이성질체가 존재하고, Ni([14]-decane)²⁺ 착이온 (Structure II)에는 Ni(meso-[14]-decane)²⁺, α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ 등 이성질체가 존재한다^{20, 21}.



<Structure I>



<Structure II>

본 연구에서는 (1) 반응 (2)처럼 NiL_m²⁺착이온 Ni(1[14]4-diene)²⁺, Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, Ni(meso-[14]-decane)²⁺, α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺, β -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ 등과 CN⁻이온간에 일어나는 화학반응의 평형관계를 온도 3~25°C에서 분광광도법으로 고찰하였다. (2)수용액에서 CN⁻이온에 의한 5가지의 착이온, NiL_m²⁺의 해리반응속도상수 및 이들의 반응에서 온도변화(3~25°C)로부터 활성화파라미터를 결정하였다. (3)해리반응속도상수, 활성화파라미터, 그리고 5가지의 NiL_m²⁺착이온 $d-d$ 흡수에너지(cm⁻¹, D_d^\ddagger)와 ΔH^\ddagger 간에 상관관계로부터 메카니즘을 추정하였다.

실 험

착물의 합성. Ni(1[14]4-diene) (ClO₄)₂, Ni(rac-1[14]7-diene) (ClO₄)₂, Ni(meso-1[14]7-diene) (ClO₄)₂, Ni(meso-[14]-decane) (ClO₄)₂, α-Ni(rac-[14]-decane) (ClO₄)₂, β-Ni(rac-[14]-decane) (ClO₄)₂ 등 각 착물은 문헌에 따라 합성하였다²⁰⁻²². 합성한 착물들은 분광학적 자료 및 녹는점 등을 문헌치와 비교 확인하였다²².

측정용액 제조. 6가지의 NiL_m²⁺ 착이온과 CN⁻ 이온간의 평형상수 결정시에는 아세톤-물 혼합용매 (85v/v%), 반응속도 측정시에는 전도도수를 용매로 이용하였다. NaClO₄ 로 조절한 이온강도는 전실험을 통하여 0.5M 로 하였다. NaCN 용액은 은적정법 (argentometric titration) 으로 농도를 결정하였으며, 질소 기류하에 저장하면서 이용하였다. HCN 은 NaCN 용액에 HClO₄ 를 첨가하여 얻을 수 있으며 HCN 의 pK_a 값은 9.0 이다¹⁸.

평형상수 결정. 반응 (2) 처럼 6가지의 Ni(II)-거대고리 리간드 착이온, NiL_m²⁺ 과 CN⁻ 이온간의 평형상수 K₁ 은 분광광도법을 이용하여 온도 변화에 따라 (3~25°C) 측정하였으며, 이때 사용한 기기는 UV-260, UV-Visible Recording Spectrophotometer 이었다. 흡광도 변화는 NiL_m²⁺ 착이온의 농도를 2.1×10⁻³M 로 일정하게 하고 CN⁻ 이온의 농도 2.5×10⁻³~8.7×10⁻³M 범위에서 측정하였다. 흡광도 측정은 1cm 실리카셀을 이용하였으며, 셀의 온도는 동판으로 제작한 자켓을 셀 주위에 부착하고 이를 HAAKE F 4391 Circulator 및 LAUDA RC 3 T-2 Water Bath와 연결시킨 다음 물을 순환시켜서 조절하였다²³.

반응속도 측정. CN⁻ 이온에 의하여 NiL_m²⁺ 착이온이 해리되어 [Ni(CN)₄]²⁻ 이온 (몰흡광계수, ε=1.2×10⁴M⁻¹cm⁻¹) 이 생성되는 반응속도상수는 268nm 에서 시간에 따른 흡광도 변화로부터 결정하였다. 이들의 반응속도 측정은 평형상수를 결정할 때와 같은 항온조절 장치를 이용하여 온도변화 (3~25°C) 에 따라 수행하였다.

반응속도 측정시 CN⁻ 이온 농도는 착이온 농

도에 비해 과량으로 하여 유사일차반응속도상수, k_{obs} 을 Gugenheim method²⁴ 로 결정하였다.

(3)식에서 t와 Δ는 각각

$$\ln(A_{t+\Delta}-A_t) = -k_{obs}t + \text{constant} \quad (3)$$

반응시간 및 반감기의 2~3 배 되는 시간 구간이고, A_t 와 A_{t+Δ} 는 268nm 에서 시간 t 와 t+Δ 에서의 흡광도를 각각 나타낸다. 그리고 k_{obs} 는 (3)식에서 ln(A_{t+Δ}-A_t) 를 t 의 변화에 따라 도시하여 얻어지는 직선의 기울기에서 구할 수 있다.

결과 및 고찰

NiL_m²⁺ 착이온과 CN⁻ 이온간의 평형상수. 아세톤-물 혼합용매 (아세톤 85v/v%) 에서 NiL_m²⁺ 착이온의 d-d 흡수스펙트럼의 최대흡수파장은 450nm 부근에서 나타났^{20,21}. 이 용액에 CN⁻ 이온을 첨가할 때 d-d 흡수스펙트럼의 흡광도 변화가 순간적으로 일어났다. 6가지의 NiL_m²⁺ 착이온 중 Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺ 와 Ni(meso-[14]-decane)²⁺ 의 경우, [CN⁻] 변화에 따른 흡수스펙트럼은 Fig. 1, 2 와 같이 [CN⁻] 가 증가함에 따라 흡광도는 감소하였다. 이런 실험 결과들이 이용하여 반응 (2) 의 평형상수 (K₁) 는^{10,12,17,18} (4) 식으로 부터 구할 수 있다.

$$\left(\frac{[\text{Ni(II)}]_T}{\Delta A} - 1 \right) = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{[\text{CN}^-]_T - \frac{\Delta A}{\Delta \epsilon}} \quad (4)$$

(4) 식은 [NiL_m(CN)⁺] = $\frac{\Delta A}{\Delta \epsilon}$ 조건하에 성립하며, [Ni(II)]_T = [NiL_m²⁺] + [NiL_m(CN)⁺], [CN⁻]_T = [CN⁻] + [NiL_m(CN)⁺] 를 의미한다. ΔA 는 CN⁻ 이온을 첨가할 때 450nm 에서 순간적인 흡광도 변화, Δε 는 몰흡광계수 차이를 나타낸다. 그래서 [CN⁻]_T 변화에 따라 ΔA 를 얻을 수 있으며, 1/([CN⁻]_T - ΔA/Δε) 에 대해 $\left(\frac{[\text{Ni(II)}]_T}{\Delta A/\Delta \epsilon} - 1 \right)$ 를 도시한 기울기 (Fig. 3) 로 부터 K₁ 값은 구할 수 있다. 온도 3~25°C 에서 구한 평형상수는 Table 1. 에 수록하였다. 그리고 T⁻¹ 에,

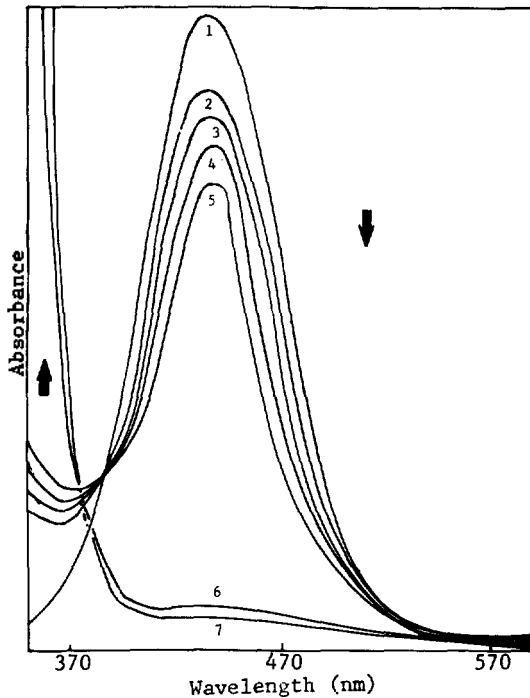


Fig. 1. Absorption spectra of Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺ as function of [CN⁻] in acetone-water mixture (80v/v% acetone) at 15°C; 1. Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺ = 2.1 × 10⁻³M only, 2. [CN⁻] = 2.9 × 10⁻³M, 3. [CN⁻] = 3.7 × 10⁻³M, 4. [CN⁻] = 4.3 × 10⁻³M, 5. [CN⁻] = 5.6 × 10⁻³M, 6. [CN⁻] = 1.7M, 7. [CN⁻] = 2.3M.

따라 lnK의 변화로부터 최소자승법으로 얻은 엔탈피변화(ΔH), 엔트로피변화(ΔS) 및 자유에너지변화(ΔG)를 역시 Table 1.에 나타내었다.

Table 1.를 보면 Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺ < Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺ < Ni(1[14]4-diene)²⁺ < α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺ < β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺ < Ni(meso-[14]-decane)²⁺ 착이온 순서로 평형상수는 증가하였다. 이런 결과는 사각평면(xy 평면)장 세기(최대흡수에너지, cm⁻¹, D_v^{xy})의 경향^{20, 21, 25}으로 설명할 수 있다. 사각평면장 세기가 증가할수록 z축 방향으로 CN⁻이온의 결합이 어려워지므로 [NiL_m]²⁺ 착이온과 CN⁻이온간의 평형상수는 감소하게 된다.

평형상수를 결정할 때 수용액에서 보다 아세트-물 혼합용매에서 수행하기가 더욱 용이하였

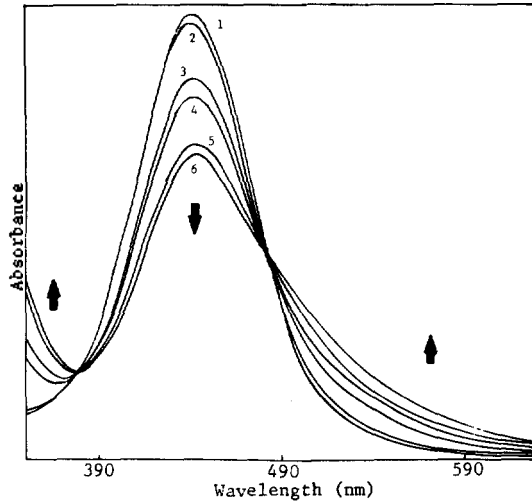


Fig. 2. Absorption spectra of Ni(meso-[14]-decane)²⁺ as function of [CN⁻] in acetone-water mixture (80v/v% acetone) at 15°C; 1. Ni(meso-[14]-decane)²⁺ = 2.1 × 10⁻³M only, 2. [CN⁻] = 2.4 × 10⁻³M, 3. [CN⁻] = 3.0 × 10⁻³M, 4. [CN⁻] = 3.5 × 10⁻³M, 5. [CN⁻] = 4.1 × 10⁻³M, 6. [CN⁻] = 4.9 × 10⁻³M.

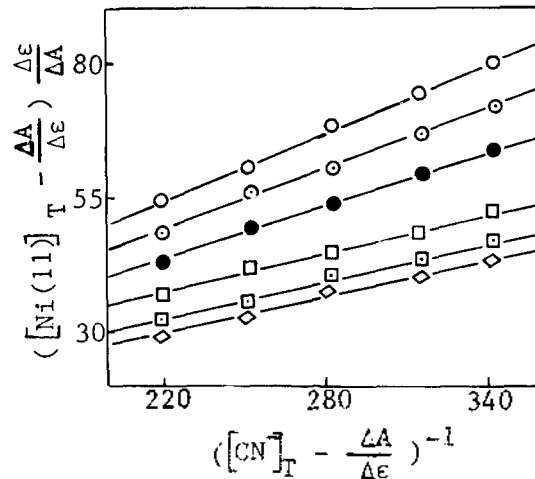


Fig. 3. Plots of $([Ni(II)]_T - \frac{\Delta A}{\Delta \epsilon}) \frac{\Delta \epsilon}{\Delta A}$ against $([CN^-]_T - \frac{\Delta A}{\Delta \epsilon})^{-1}$ for the reaction of NiL_m²⁺ with CN⁻; —○—○—: Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺, —⊙—⊙—; Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, —●—●—; Ni(1[14]4-diene)²⁺, —□—□—; α-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, —⊠—⊠—; β-Ni(rac-[14]-decane)²⁺, —◇—◇—; Ni(meso-[14]-decane)²⁺.

다. NiL_m²⁺와 [NiL_m(CN)]⁺을 포함하는 용액은

Table 1. Equilibrium constants and thermodynamic parameters of reaction between NiL_m^{2+} and CN^- ion at various temperatures

Lm	Temp. (°C)				$-\Delta H^\circ$ Kcalmol ⁻¹	$-\Delta S^\circ$ e. u	$-\Delta G^\circ$ Kcalmol ⁻¹
	3	10	15	25			
rac-1[14]-diene	5.26	5.00	4.66	4.31	1.19	1.20	0.83
meso-1[14]7-diene	6.00	5.70	5.26	4.85	1.29	1.23	0.93
1[14]4-diene	7.03	6.69	6.17	5.70	1.49	1.27	1.11
α -rac-[14]-decane	8.67	8.25	7.54	6.82	1.58	1.31	1.19
β -rac-[14]-decane	11.02	10.38	9.39	8.50	1.69	1.39	1.28
meso-[14]-decane	11.47	10.80	9.78	8.85	1.78	1.40	1.36

Table 2. Rate constants for the reaction of NiL_m^{2+} with CN^- ion at 3°C; Comp. 1: $\text{Ni}(\text{rac-1[14]7-diene})^{2+}$, Comp. 2: $\text{Ni}(\text{meso-1[14]7-diene})^{2+}$, Comp. 3: α - $\text{Ni}(\text{rac-[14]-decane})^{2+}$, Comp. 4: β - $\text{Ni}(\text{rac-[14]-decane})^{2+}$, Comp. 5: $\text{Ni}(\text{meso-[14]-decane})^{2+}$, and 1, 2, 3, 4: OH^- concentration

$10^2[\text{CN}^-]$	$10^2[\text{HCN}]$	$10^4 k_{\text{obs}}$					$10^4 k_{\text{calc}}$
		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 3
1.0	0.3	0.23	0.28	0.33	0.36	0.39	0.34
1.0	0.5	0.25	0.30	0.36	0.38	0.41	0.36
1.0	1.0	0.31	0.36	0.42	0.44	0.47	0.41
1.0	1.5	0.37	0.42	0.48	0.51	0.53	0.47
2.0	0.3	0.93	1.13	1.33	1.41	1.53	1.31
2.0	0.5	1.01	1.22	1.42	1.50	1.62	1.43
2.0	1.0	1.23	1.45	1.64	1.72	1.84	1.66
2.0	2.0	1.67	1.90	2.09	2.16	2.30	2.10
4.0	0.5	4.00	4.82	5.58	5.87	6.36	5.59
4.0	1.0	4.94	5.65	6.36	6.63	7.12	6.38
4.0	2.0	6.40	7.30	7.93	8.15	8.64	7.96
4.0	4.0	9.60	10.61	11.08	11.19	11.68	11.11
2.0	2.0 ₁	0.95 ₁	1.16 ₁	1.40 ₁	1.43 ₁	1.55 ₁	1.35
2.0	4.0 ₂	1.10 ₂	1.32 ₂	1.56 ₂	1.59 ₂	1.71 ₂	1.50
2.0	5.0 ₃	1.19 ₃	1.40 ₃	1.65 ₃	1.66 ₃	1.78 ₃	1.58
2.0	7.0 ₄	1.33 ₄	1.55 ₄	1.80 ₄	1.82 ₄	1.94 ₄	1.73

노란색을 나타내지만 해리되어 L_m 가 유리되면, 용액은 무색으로 변한다. 그런데 수용액에서 보다 아세톤-물 혼합용매에서 노란색이 더욱 오래 유지되었다. 수용액에서는 거대고리 리간드의 amine 혹은 imine 수소와 물분자가 용이하게 수소결합²¹을 형성하여 NiL_m^{2+} 착이온 해리반응이 촉진되기 때문이라고 생각할 수 있다. Fig. 1의 흡수스펙트럼 중에 5와 6은 CN^- 이온 농도가 1.7M 이상일 때로서 NiL_m^{2+} 착이온의 *d-d* 흡수스펙트럼이 순간적으로 사라졌다. 그리고

$[\text{CN}^-] \geq 1.7M$ 일 때는 NiL_m^{2+} 착이온에서 해리된 거대고리 리간드(L_m)의 침전물을 쉽게 얻을 수 있다.

Table 1에서 반응(2)는 발열과정이라는 것을 알 수 있다. $\Delta H < 0$ 되는 것은 NiL_m^{2+} 착이온에 CN^- 이온이 결합할 때 발생하는 열량이 결합과정에서 거대고리 리간드 N-Ni 결합길이 가 늘어날 때 흡수하는 열량에 비하여 크기 때문이라 할 수 있다. 그래서 $\text{Ni}(\text{rac-1[14]7-diene})^{2+} > \text{Ni}(\text{meso-1[14]7-diene})^{2+} > \text{Ni}(1[14]4-diene)$

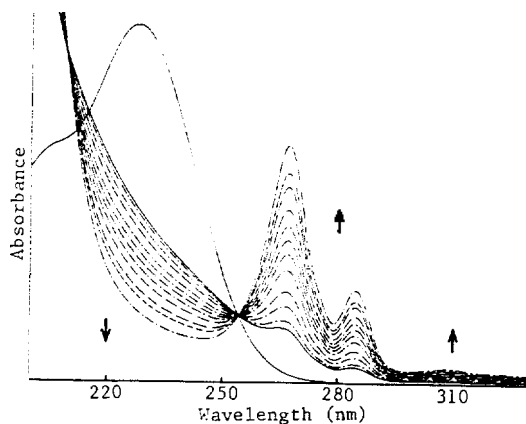


Fig. 4. Absorption spectra of solution containing α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ and [CN⁻] as function of time at 15°C (→; time increasing).

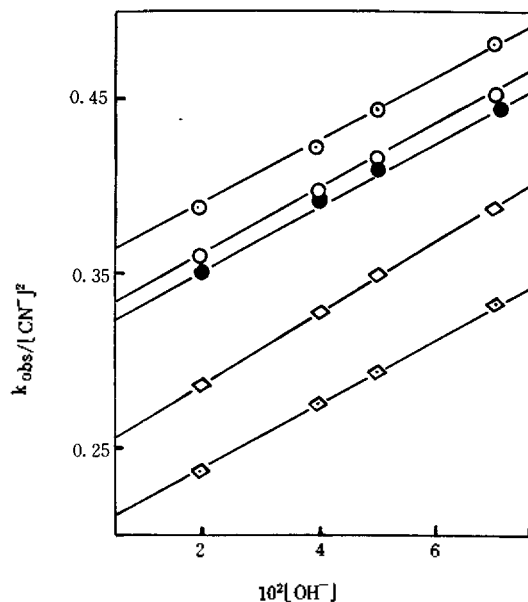


Fig. 6. Plots of $k_{obs}/[CN^-]^2$ against [OH⁻] at 0.5 of ionic strength, —○—○—; Ni(meso-[14]-decane)²⁺, —○—○—; β -Ni(rac-[14]-decane)²⁺, —●—●—; α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺, —◇—◇—; Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺, —◇—◇— Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺.

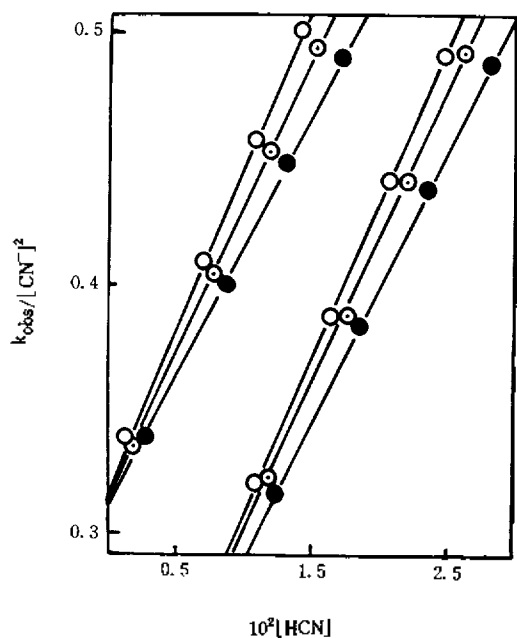


Fig. 5. Plots of $k_{obs}/[CN^-]^2$ against [HCN] at 0.5 of ionic strength, left; α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ right; Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺; —○—○—: [CN⁻]: 1×10^{-2} M; —○—○—: [CN⁻]: 2×10^{-2} M, —●—●—: [CN⁻]: 4×10^{-2} M.

$2^+ > \alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ $> \beta$ -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ $> \text{Ni(meso-[14]-decane)}^{2+}$ 착이온 순서

로 사각평면장의 세기가 감소할수록 ΔH 의 절대값은 증가하며 평형상수도 증가한다. 반응엔트로피, ΔS 는 (5)식과 같이 화학종 자체로 인한 변화(ΔS_{in})와 정전역압효과로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 변화(ΔS_{solv})로 구분할 수 있다^{26,27}. 반응(2)에서 ΔS 값이

$$\Delta S = \Delta S_{in} + \Delta S_{solv} \quad (5)$$

0에 가깝지만 생성물의 안정도가 클수록 절대값이 크므로, ΔS 에 대한 기여도는 ΔS_{solv} 보다 ΔS_{in} 가 더 크게 작용하는 것으로 생각할 수 있다.

Ni(CN)₄²⁻이온 생성반응의 속도상수, Ni(ClO₄)₂ 착물로 부터 Ni(CN)₄²⁻(25°C에서 Ni(CN)₄²⁻이온의 총괄안정도상수, log β =30.5, Ni(rac-[14]-decane)²⁺착이온의 생성상수, log K =18.2] 생성반응 속도에 CN⁻이온과 HCN 분자등이 관여 {Rate= k [Ni(II)][CN⁻]²[HCN]²}한다는 것이 알려져 있다²⁸. 그래서 NiL_m 착이온 1.2×10

^{-4}M 에서 $[CN^-]$, $[HCN]$, $[OH^-]$ 변화에 따라 NiL_m^{2+} 착이온 해리반응 속도상수 $\{Ni(CN)_4\}^{2-}$ 생성속도상수 k_{obs} 를 계산하여 Table 2에 수록하였다. 이때 k_{obs} 결정에 필요한 데이터는 NiL_m^{2+} 착이온과 CN^- 이온이 반응하여 $Ni(CN)_4^{2-}$ 이온의 특성파이크가 나타나는 268nm에서 얻었다. Fig. 4.는 5가지 NiL_m^{2+} 착이온중 α -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ 에 관한 것이다. Table 2.를 고찰하면, (1) $[CN^-]$ 가 일정할 때 $[HCN]$ 에 대해 $k_{obs}/[CN^-]^2$ 를 도시할 경우 Fig. 5.처럼 직선이 된다. 그리고 그 직선의 기울기는 $[CN^-]$ 가 증가함에 따라 감소하였다. (2) $[OH^-]$ 가 과량일 때 $[HCN]$ 는 거의 무시할 수 있으며, Fig. 6.와 같이 $[OH^-]$ 가 증가하면 $k_{obs}/[CN^-]^2$ 값도 증가한다. (3) Fig. 5.에서 알 수 하는 것처럼 $[HCN]$ 를 0까지 외삽하면 $k_{obs}/[CN^-]^2$ 값은 한 점에서 만나게 된다. (6)식은 이런 실험결과와 일치하는 경험식이며 각 NiL_m^{2+} 착이온에 대해 구한 매개변수 v, w, x, y, z 는 Table 3에 수록하였다.

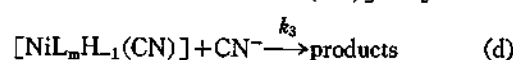
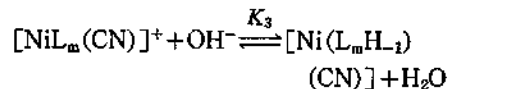
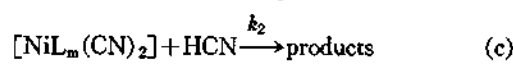
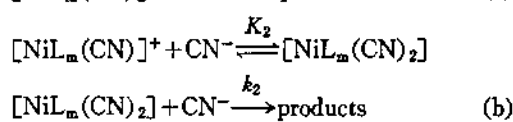
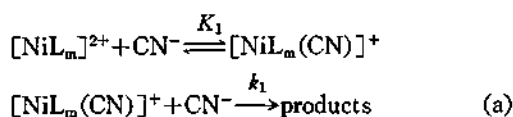
$$k_{obs} = v[CN^-]^2 + \frac{w[CN^-]^2[HCN]}{1+x[CN^-]} + \frac{y[CN^-]^2[OH^-]}{1+z[CN^-]} = \frac{v[CN^-]^2}{1+x[CN^-]} + \frac{vx[CN^-]^3}{1+x[CN^-]} + \frac{w[CN^-]^2[HCN]}{1+x[CN^-]} + \frac{y[CN^-]^2[OH^-]}{1+z[CN^-]} \quad (6)$$

W.G. Movius 등은 가역반응 $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$

$\xrightarrow{k_2} D$ $k_1, k_{-1} \gg k_2$ 이 성립하는 경우 (6)식과 유사한 식에서 매개변수 x 와 z 는 평형상수 $K = k_1/k_{-1}$ 가 된다는 것을 규명한 바 있다^{29,30}. 이런 가역반응에서 중간체인 c 가 반응종이라고 생각할 수 있다. 그래서 반응(2)의 생성물인 $[NiL_m(CN)]^+$ 착이온이 반응종을 추정할 수 있다. 이와 같은 실험결과에서 기대되는 NiL_m^{2+} 착이온 해리반응의 메카니즘은 (a)~(d)반응 경로로 나타낼 수 있다.

Table 3. Coefficients of equation (6)

Complex Ion	Parameter				
	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni(rac-1[14]7-diene) $^{2+}$	0.20	12.00	5.0	2.10	4.7
Ni(meso-1[14]7-diene) $^{2+}$	0.25	12.60	5.5	2.18	5.1
α -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$	0.30	13.10	8.4	2.23	8.1
β -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$	0.32	13.17	9.7	2.26	9.0
Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$	0.35	13.20	9.6	2.28	9.3



$[NiL_m(CN)_2], [NiL_mH_1(CN)] \ll [NiL_m^{2+}], [NiL_m(CN)]^+$ 조건을 가정하면 제안된 메카니즘은 k_{obs} 에 대해 (7)식으로 표현할 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_1K_1[CN^-]^2}{1+K_1[CN^-]} + \frac{k_2K_1K_2[CN^-]^3}{1+K_1[CN^-]} (=k_{calc}) + \frac{k_2'K_1K_2[CN^-]^2[HCN]}{1+K_1[CN^-]} + \frac{k_3K_1K_3[CN^-]^2[OH^-]}{1+K_1[CN^-]} \quad (7)$$

(7)식에 포함되어 있는 속도상수(k_1, k_2, k_2', k_3)와 평형상수(K_1, K_2, K_3)를 (6)식의 매개변수와 비교하여 $k_1K_1 = k_2K_2 = v$, $k_2K_1K_2 = w$, 그리고 $k_3K_1K_3 = y$ 라고 놓으면 (6)식과 (7)식은 동일한 식이 된다. 그리고 W.G. Movius 등이 밝힌 바와 같이 매개변수 x 와 z 는 (7)식의 평행상수(K_1)로 된다는 것을 알 수 있다. Table 2의 k_{calc} 값은 Table 3에 수록되어 있는 매개변수와 분광광도법으로 구한 평행상수(K_1)를 (7)식에

Table 4. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4 \text{sec}^{-1}$) and activation parameters for the reaction of NiL_m²⁺ with CN⁻ ion

Complex Ion	Temp. (°C)				ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
	5	10	15	25		
Ni(rac-1[14]7-diene) ²⁺	1.24	2.34	4.32	12.5	16.6	23.3
Ni(meso-1[14]7-diene) ²⁺	1.38	2.86	4.45	13.1	15.9	24.0
α -Ni(rac-[14]-decane) ²⁺	1.68	3.40	5.40	14.2	13.3	25.3
β -Ni(rac-[14]-decane) ²⁺	1.85	3.60	5.80	15.0	12.8	25.7
Ni(meso-[14]-decane) ²⁺	2.05	3.90	6.59	16.7	12.0	26.0

ΔH^\ddagger Kcal. mol⁻¹, ΔS^\ddagger (e. u.).

대입하여 계산한 값이다. Table 2에서 α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ 착이온인 경우 k_{obs} 와 k_{calc} 값처럼, 다른 NiL_m²⁺ 착이온에서도 k_{obs} 와 k_{calc} 값은 잘 일치한다. 그러므로, 반응(2)의 생성물인 [NiL_m(CN)]⁺ 착이온을 반응종으로 추정하고 제안한 반응메카니즘은 타당성이 있다. 그러나 Table 2와 Fig. 6에서 알 수 있는 것처럼 [OH⁻]가 과량 존재할 때 α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ 착이온의 경우 k_{obs} 와 k_{calc} 를 비교하면 다소 벗어남을 알 수 있고, α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ 착이온의 k_{obs} 는 β -Ni(rac-[14]-decane)²⁺ 착이온의 값과 유사함을 알 수 있다. [OH⁻]가 과량 존재할 때는 α -isomer는 열역학적으로 안정한 β -isomer로 서서히 변화³¹하기 때문에 일어나는 결과라고 생각할 수 있다. 물론 과량의 [OH⁻]가 존재할 때 Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺ 착이온도 Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺ 착이온으로 변화하지만 이성질체화 속도가 너무 느리기 때문에 NiL_m²⁺ 착이온 해리속도에 영향을 미치지 않는다. [OH⁻]=2.5M일 때 Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺ 착이온이 Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺ 착이온으로 이성질체화 반응이 완결되는데 21일 정도 걸리게 된다.

Ni(CN)₄²⁻이온 생성속도에 대한 온도 영향. [NiL_m²⁺]=1.2×10⁻⁴M, [CN⁻]=2.0×10⁻²M, [HCN]=0.5×10⁻²M에서 몇가지 온도 변화에 따라 k_{obs} 값을 구하였다. 그리고 T⁻¹에 대한 ln(k_{obs}/T)의 변화로부터 활성화엔탈피(ΔH^\ddagger)와 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger)를 최소자승법으로 계산하였다. Table 4에 수록한 이들 결과를 고찰하면 온도가 증가할수록 k_{obs} 값이 증가하였다. 그리고

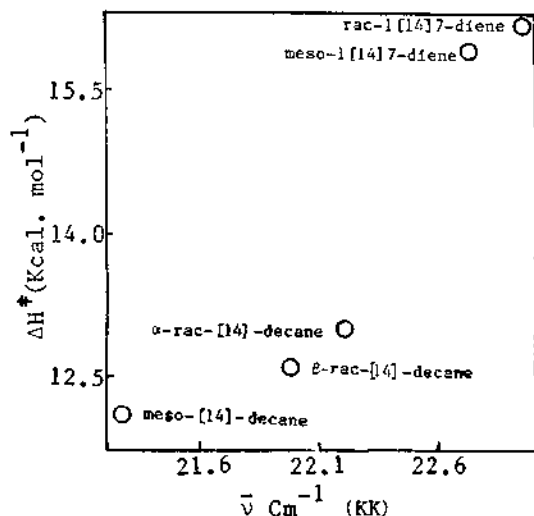


Fig. 7. ΔH^\ddagger of the reaction for NiL_m²⁺ with CN⁻ ion against $\bar{\nu}$ (cm⁻¹, KK) of NiL_m²⁺.

Ni(rac-1[14]7-diene)²⁺>Ni(meso-1[14]7-diene)²⁺> α -Ni(rac-[14]-decane)²⁺> β -Ni(rac-[14]-decane)²⁺>Ni(meso-[14]-decane)²⁺ 착이온 순서로 ΔH^\ddagger 는 감소하였고, ΔS^\ddagger 는 음의 값($\Delta S^\ddagger < 0$)이지만 NiL_m²⁺ 착이온에 따라 별로 변화는 없었다. 그리고 Fig. 7에서 알 수 있는 것처럼 ΔH^\ddagger 와 NiL_m²⁺ 착이온의 d-d 최대흡수에너지, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)간의 상관관계를 고찰하면 $\bar{\nu}$ 가 작을수록 ΔH^\ddagger 도 작다는 것을 알 수 있다. 활성화파라미터, ΔH^\ddagger 로부터 속도 결정단계는 거대고리 리간드 N-Ni 결합이 끊어지는 과정이라고 추정할 수 있다. 그리고 활성화파라미터, ΔS^\ddagger 의 값이 음이라는 것을 고려하면, 제안된 메카니즘의 경로(a)는 Fig. 8과 같이 전이상태에서 들뜬

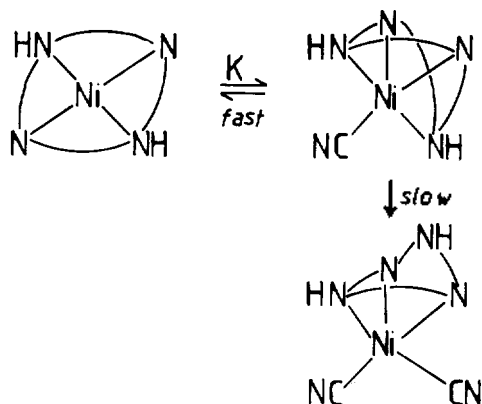


Fig. 8. Proposed mechanism for the dissociation of NiL_m^{2+} by CN^- ion.

CN^- 이온이 직접 Ni(II) 금속에 결합하면서 거대고리 리간드 N-Ni 결합이 끊어지게 된다고 생각할 수 있다. 물론 $[\text{NiL}_m(\text{CN})]^+$ 착이온 생성 반응 평형상수 고찰에서 언급한 바와 같이 물-아세톤 혼합용매에서 보다 수용액에서 반응이 더 빠르게 진행되므로, 거대고리 리간드의 amine 혹은 imine 수소와 H_2O 분자간에 수소결합²¹이 형성되어 반응이 촉진됨을 알 수 있다. 경로(b)의 $[\text{NiL}_m(\text{CN})_2]$ 착물에서 둘째 CN^- 이온은 거대고리 리간드의 amine 혹은 imine 수소와 수소결합²⁰하는 것으로 알려져 있다. 경로(c)에서 HCN은 거대고리 리간드의 amine 혹은 imine 질소에 공격하므로써 반응이 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 그리고, 경로(d)는 거대고리 리간드가 OH^- 이온에 의하여 deprotonation 된 후 반응이 진행된 것이다. 거대고리 리간드가 deprotonation 되면 $[\text{NiL}_m\text{H}_{-1}(\text{CN})]$ 종에서 N-Ni 결합의 안정성은 감소하게 될 것이다.

인용문헌

- J. M. McCord and I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **244**, 6049 (1969).
- H. B. Dunford and J. S. Stillman, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 187 (1976).
- J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265 (1977).
- J. H. Dawson and S. P. Cramer, *FEBS Lett.*, **8**, 127 (1978).
- R. E. White and M. J. Coon, *Ann. Rev. Biochem.*, **49**, 315 (1980).
- D. T. Sawyer and J. C. Valentine, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 393 (1981).
- D. K. Cabbiness and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6540 (1969).
- F. P. Hinz and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **13**, 2941 (1974).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1473 (1977).
- L. Fabbri, P. Paoltti and R. M. Clay, *Inorg. Chem.*, **17**, 1042 (1978).
- D. H. Busch, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 392 (1978).
- L. Fabbri and M. Micheloni, *Inorg. Chem.*, **19**, 535 (1980).
- R. A. Read and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **20**, 3143 (1981).
- B. F. Liang and C. S. Chung, *Inorg. Chem.*, **20**, 2152 (1981).
- B. F. Liang, *Inorg. Chem.*, **22**, 1017 (1983).
- E. J. Billo, *Inorg. Chem.*, **23**, 236 (1984).
- D. W. Margerum, T. J. Bydalek and J. J. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1791 (1961).
- G. B. Kolski and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **8**, 1125 (1979).
- L. Hertli and T. A. Kaden, *Chimia*, **29**, 304 (1975).
- L. G. Warner, N. J. Rose and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6938 (1968).
- L. G. Warner and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4092 (1969).
- B. E. Douglas, "Inorganic syntheses", John Wiley and Sons, New York, 1978.
- J. Ch. Byun and Y. Ch. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 239 (1985).
- J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley and Sons, Inc., 3rd Ed., 1984.
- L. Y. Martin, C. R. Sperati and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2968 (1977).
- D. A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **16**, 3139 (1977).
- G. A. Lawrance, K. Schneider and R. V. Eldick,

- Inorg. Chem.*, **23**, 3922 (1984).
28. G. B. Kolski and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **7**, 2239 (1968).
29. W. G. Movius and R. G. Linck, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2677 (1970).
30. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974.
31. J. Ch. Byun and Y. Ch. Park, *J. Korean. Chem. Soc.*, in the Press.