

Hg²⁺ 이온의 존재하에서 [CoCl(Hedta)]⁻ 이온에 대한 에틸렌디아민과의 치환반응기구에 관한 연구

李相睦 · 李東鎮 · 都命基[†]
영남대학교 이과대학 화학과
(1987. 5. 2 접수)

The Substitution Mechanism of [CoCl(Hedta)]⁻ ion by Ethylenediamine in the Presence of Hg²⁺ ion

Sang-Moek Lee, Dong-Jin Lee, and Myung-Ki Doh[†]
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea
(Received May 2, 1987)

요 약. Hg²⁺ 이온의 존재하에서 [CoCl(Hedta)]⁻ 착이온에 대한 에틸렌디아민(en) 치환반응기구에 대해서 uv 및 CD 스펙트럼을 이용하여 조사하였다. 속도론적인 자료로부터 Hg²⁺ 이온이 금속과 작용하여 첫 en 이 치환될 때는 회합반응 경로를 거치며 제2, 제3의 en 은 단계적으로 치환됨을 알 수 있었다. 그리고 생성된 [Co(en)₃]³⁺의 광학순도로 부터 광학수율을 결정짓는 적절한 중간체를 제시하여 치환반응에 대한 새로운 반응경로를 제시하였다.

ABSTRACT. The study of reaction mechanism for the substitution of ethylenediamine (en) for Cl and Hedta from [CoCl(Hedta)]⁻ in the presence of Hg²⁺ ion was carried out by uv and CD spectra. From the kinetic data, we proposed that the first ethylenediamine be substituted through the associative reaction path by means of interaction of Hg²⁺ ion with Co(III), and that the second and the third ethylenediamine be substituted stepwise. From the optical purities of [Co(en)₃]³⁺ which was formed after reaction, we suggested the critical stereochemical step and new substitution reaction paths.

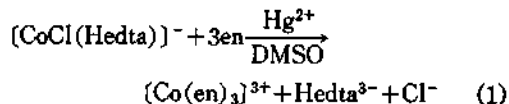
서 론

일반적으로 안정한 착물로 알려진 [Co(EDTA)]⁻ (EDTA=Ethylenediaminetetraacetate ion) 착이온에 과량의 en(en=ethylenediamine)을 반응시켰을 경우 트리스-에틸렌디아민코발트(III) 착이온 [Co(en)₃]³⁺ 이 생성된다고 보고되었¹으며 아울러 광학활성인 EDTA-Cobalt(III) 착이온, [Co(EDTA)]⁻ 이나 PDTA-Cobalt(III) 착이온, [Co(PDTA)]⁻ (PDTA=Propylenediaminetetraacetate ion)에 en 을 반응시켜 생성된 [Co(en)₃]³⁺의 광학순도를 조사한 사실도 보고되었다.^{2,3} 이

러한 사실을 고려하여 Busch 등은 A-[Co(EDTA)]⁻에 en 을 반응시켰을 경우 가상적인 반응기구를 제시하기도 하였다.⁴ 그러나 이를 가상적인 반응기구에서 중간체에 해당하는 [Co(en)(H₂edta)]⁺를 얻어 과량의 en 을 반응시킨 결과 [Co(en)₃]³⁺ 착이온이 생성되지 않는다는 보고에서 반응경로에 모순을 지적한 바도 있었다.⁵ 최근 Taube 등은 [Co(EDTA)]⁻ 및 [Co(PDTA)]⁻에 en 을 반응시켰을 경우 EDTA와 PDTA가 바로 en 과 치환되는 것이 아니라 [Co(EDTA)]⁻ 또는 [Co(PDTA)]⁻에 작용시킨 en 의 환원작용으로 인해 생성된 Co(II)로부터 생

성된 [Co(en)₃]³⁺가 [Co(EDTA)]⁻ 또는 [Co(PDTA)]⁻ 와 전자전달 반응으로 인해 촉매작용을 하여 [Co(en)₃]³⁺가 생성된다고 보고한 바도 있다.^{6,7}

본 연구에서는 [Co(EDTA)]⁻에 대한 en의 치환반응중 첫 en의 치환반응 중간체를 구체화하고 이들 반응기구를 명확히 하기 위해 한자리 리간드인 Cl⁻과 다섯자리 리간드인 Hedta(Hedta=Hydrogenethylenediaminetetraacetate)를 배위한 [CoCl(Hedta)]⁻ 착이온을 이용하였고 속도론적인 접근이 용이하도록 하기 위해 Cl⁻과의 반응성을 고려하여 Hg²⁺ 이온을 촉매로 하고 DMSO 용액에서 반응속도를 측정하였다.



한편, 광학활성인 Δ-[CoCl(Hedta)]⁻에 대한 en과의 반응에서 생성된 [Co(en)₃]³⁺의 광학순도를 조사하여 [Co(EDTA)]⁻의 경우와 비교 조사함으로써 광학수율을 결정짓는 적절한 중간체(Critical Stereochemical Step)를 제시하고, en의 단계적 치환과 반응경로에 대한 중간체를 고려하여 치환반응에 대한 새로운 반응경로를 제시하고자 한다.

실 험

시약 및 기기

반응기질인 [CoCl(Hedta)]⁻는 CoCl₂·6H₂O로부터 일반적인 방법으로 합성하였고, ²⁺이들의 광학분할은 *d-cis*-dinitrobis(ethylenediamine)cobalt(III)-Bromide, *d-cis*-[Co(NO₂)₂(en)₂]Br를 광학분할제로 이용하였다. 용매 DMSO는 Fluka 특급을 재증류하여 사용하였다. 전자흡수 스펙트럼 측정에는 Hitachi Model 320 uv-vis Spectrophotometer를 이용하였고 광학순도 조사는 Jasco Model J-500 CD Automatic recording Spectropolarimeter(CD)를 이용하였다. 항온을 유지하기 위해 Jasco TC-100 Circulating water Bath을 이용하였다.

반응속도 측정

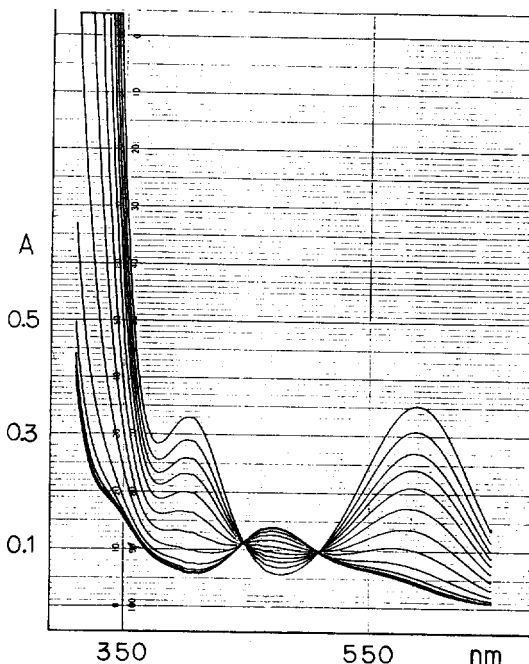


Fig. 1. UV spectra for substitution reaction of Cl and Hedta from the [CoCl(Hedta)]⁻ ion by ethylenediamine in the presence of Hg²⁺ ion at 298.15K (I=0.1).

Fig. 1에 나타난 것과 같이 시간에 따른 흡광도를 이온강도 0.1(NaClO₄)로 조절하여 [Co(en)₃]³⁺의 생성흡수띠인 470nm에서 각항의 농도변화에 따라 연속변화법으로 측정하였다.

광학순도조사

Δ-[CoCl(Hedta)]⁻을 이용하여 (1)식과 같은 조건에서 생성된 [Co(en)₃]³⁺의 광학순도를 조사하였다.

이 론

속도식의 처리

반응은 과량의 en 용액에서 진행됨으로 Hg²⁺ 이온이 작용하지 않을때의 속도식은

$$v = \frac{-d[[\text{CoCl(Hedta)}]^-]}{dt} = k't \quad (2)$$

와 같이 되며 유사일차 반응으로 될 것이다. 여기서 k'=k(en)이다. 위의 (2)식은 속도자료를

편리하게 처리하기 위해 Lambert-Beer 법칙을 이용하여 아래 (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k't = \ln \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right) \quad (3)$$

여기서 A_0, A_∞, A_t 는 각각 초기, 평형 및 임의의 시간 t 에서의 흡광도를 나타낸다. 이들 속도식에서 촉매작용을 하는 Hg^{2+} 이온 농도를 고려했을때의 총괄속도식은 촉매를 고려하지 않았을 때 속도와 촉매를 고려했을 때 속도를 합한 식으로

$$v = k_0 \{ [CoCl(Hedta)]^- \}^n + k_{Hg^{2+}} \{ [CoCl(Hedta)]^- \}^n \cdot [Hg^{2+}]^m \quad (4)$$

와 같이 나타낼 수 있으며 k_0 와 $k_{Hg^{2+}}$ 는 촉매를 고려하지 않았을때와 촉매를 고려 했을때의 속도상수이며, n, m 은 각각 $[CoCl(Hedta)]^-$ 와 Hg^{2+} 의 반응차수를 나타낸다. 위 식을 간단히 하면

$$v = [k_0 + k_{Hg^{2+}} [Hg^{2+}]^m] \cdot \{ [CoCl(Hedta)]^- \}^n \quad (5)$$

와 같이 정리할 수 있다. 위의 반응계에서 측정 되는 k_{obs} 는

$$k_{obs} = k_0 + k_{Hg^{2+}} [Hg^{2+}]^m \quad (6)$$

와 같이 된다. 이때 k_0 는 $k_{Hg^{2+}}$ 에 비해 너무 적어 무시할 수 있으므로 (5)식을 다시 (7)식으로 나타낼 수 있다.

$$v = k_{Hg^{2+}} [Hg^{2+}]^m \cdot \{ [CoCl(Hedta)]^- \}^n \quad (7)$$

(6)식은

$$k_{obs} = k_{Hg^{2+}} [Hg^{2+}]^m \quad (8)$$

으로 나타낼 수 있으므로 (6), (7)식으로 부터 식을 다시 나타내면,

$$v = k_{obs} \{ [CoCl(Hedta)]^- \}^n \quad (9)$$

이 되며 (8)식과 (9)식으로 부터 (10)식과 (11)식을 구하였다. 여기서 반응차수 n, m 을 각각 구할 수 있다.

$$\ln k_{obs} = m \ln [Hg^{2+}] + \ln k_{Hg^{2+}} \quad (10)$$

$$\ln v = \ln k_{obs} + n \ln \{ [CoCl(Hedta)]^- \} \quad (11)$$

결 과

속도측정

Table 1은 25°C에서 촉매를 고려하지 않았을 때의 시간에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. 이들 자료로 부터 k' 을 구하기 위해 (3)식으로 부터 그 값을 Fig. 2에 도시하여 나타내었다. 본 논문에서의 그래프는 모두 최소자승법을 이

Table 1. Values of absorbance for the reaction of $[CoCl(Hedta)]^-$ with ethylenediamine ($2.5 \times 10^{-2} M$) in Hg^{2+} ($0.5 \times 10^{-2} M$) solution

$[CoCl(Hedta)]^-$ ($\times 10^2 M$)	t ($\times 10^{-2} sec$)	A_t	$-\ln (A_t - A_\infty) $
1.0	3	0.063	2.538
	6	0.089	2.937
	9	0.106	3.324
	12	0.123	3.963
	15	0.130	4.423
	18	0.135	4.962
	∞	0.142	
1.0	3	0.031	2.703
	6	0.048	2.996
	9	0.062	3.324
	12	0.076	3.817
	15	0.085	4.343
	18	0.091	4.962
	∞	0.098	
0.8	3	0.034	3.058
	6	0.047	3.381
	9	0.060	3.863
	12	0.068	4.343
	15	0.072	4.711
	18	0.075	5.116
	∞	0.081	
0.2	3		4.828
	6	0.002	4.962
	9	0.003	5.298
	12	0.005	5.521
	15	0.006	5.809
	18	0.007	
	∞	0.010	

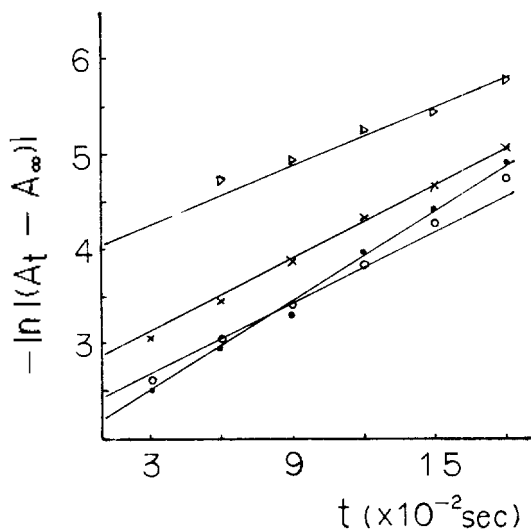


Fig. 2. Plot of $-\ln|(A_t - A_\infty)|$ vs. time for the reaction of various concentration of $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ with ethylenediamine in Hg^{2+} ($0.5 \times 10^{-2} \text{M}$) solution at 298.15 K. (●; $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$, ○; $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$, ×; $0.8 \times 10^{-3} \text{M}$, △; $0.2 \times 10^{-3} \text{M}$).

Table 2. Rate constant for the reaction of various amount of $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ with ethylenediamine ($2.5 \times 10^{-1} \text{M}$) in Hg^{2+} ($0.5 \times 10^{-2} \text{M}$) solution at 298.15 K

$[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^- (\times 10^3 \text{M})$	$k' (\times 10^4 \text{sec}^{-1})$
1.5	3.22
1.0	3.20
0.8	3.07
0.2	3.27

용해에서 도시하였다.⁸

기울기로부터 구한 k' 값은 Table 2에 나타내었으며 그들 값은 평균 $3.19 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 이다. 이 자료로부터 반응이 유사일차로 진행됨을 알 수 있다.

다음은 Hg^{2+} 가 직접 반응에 관여하고 있는지의 여부를 알아보기 위해 25°C에서 Hg^{2+} 이온의 농도변화에 따른 흡광도 및 속도상수, k_{obs} 값을 Table 3에 나타내었다. 그리고 그 값을 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 3에서 보는 것 같이 Hg^{2+} 이온 농도의

Table 3. Values of absorbance and observed rate constant for the reaction of $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ ($1.0 \times 10^{-3} \text{M}$) with ethylenediamine ($2.5 \times 10^{-1} \text{M}$) in the various amount of Hg^{2+} at 298.15K

$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 (\times 10^3 \text{M})$	$t (\times 10^{-2} \text{sec})$	A_t	$-\ln (A_t - A_\infty) (\times 10^4 \text{sec}^{-1})$	$k_{\text{obs}} (\times 10^4 \text{sec}^{-1})$
10.0	3	0.036	2.847	3.75
	6	0.048	3.079	
	9	0.061	3.411	
	12	0.073	3.863	
	∞	0.094		
5.0	3	0.034	2.865	3.00
	6	0.045	3.079	
	9	0.058	3.411	
	12	0.069	3.817	
	∞	0.091		
2.5	3	0.035	2.830	2.40
	6	0.043	2.976	
	9	0.054	3.219	
	12	0.065	3.540	
	∞	0.094		
1.0	3	0.032	2.900	1.75
	6	0.040	3.058	
	9	0.050	3.297	
	12	0.060	3.612	
	∞	0.087		
0.1	3	0.032	2.830	1.13
	6	0.038	2.937	
	9	0.046	3.101	
	12	0.054	3.297	
	∞	0.091		

증가에 따라 k_{obs} 값이 증가함을 볼 수 있는데 이는 정성적으로 Hg^{2+} 이온이 반응에 관여하고 있음을 나타내고 있다.

여기서 다시 위의 농도항이 실제로 어떤 반응 차수로 진행되는가를 알아보기 위해 Letort⁹의 방법으로 Hg^{2+} 의 반응차수를 구하였는데 (10)식에서 Table 3의 값을 도시하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 기울기로부터 m 값이 0.5인 차수를 구하였다. 다음은 (11)식으로 $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ 의 반응차수 n 을 구하기 위해서 Hg^{2+} 이온 농도

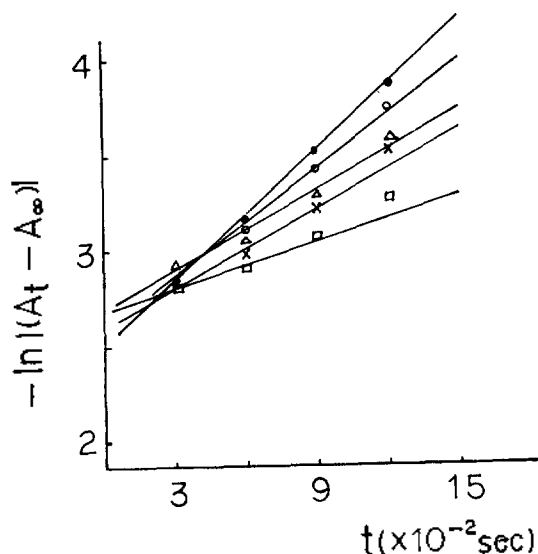


Fig. 3. Plot of $-\ln(A_t - A_\infty)$ vs. time for the reaction of $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ ($1.0 \times 10^{-3} M$) with ethylenediamine in various amount of Hg^{2+} at 298.15K (\bullet : $1.0 \times 10^{-2} M$, \circ : $0.5 \times 10^{-2} M$, \times : $0.25 \times 10^{-2} M$, Δ : $0.10 \times 10^{-2} M$, \square : $0.01 \times 10^{-2} M$).

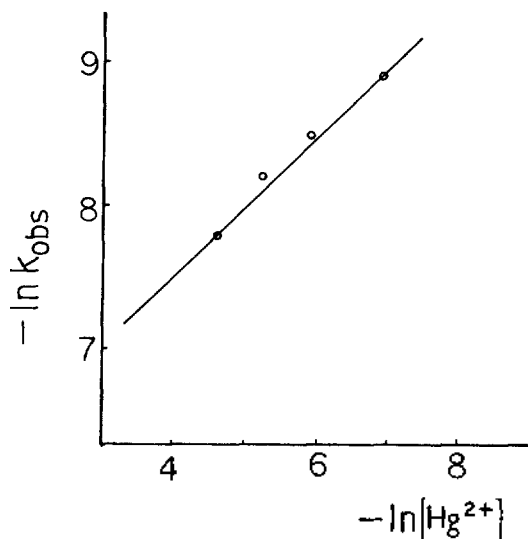


Fig. 4. Plot of $-\ln k_{\text{obs}}$ vs. $-\ln[\text{Hg}^{2+}]$ in $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ ($1 \times 10^{-3} M$) at 298.15K.

를 $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 로 두고 $-\ln v$ 와 $-\ln\{[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^{-}\}$ 값을 Table 4에 나타내었고 이 자료를 도시하면 Fig. 5와 같다. 이때의 기울기로부터 n 값이 1.0임을 알았다.

Table 4. Values of reaction rate for the reaction of various amount of $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ with ethylenediamine ($2.5 \times 10^{-1} M$) in Hg^{2+} ($0.5 \times 10^{-2} M$) solution at 298.15K

$-\ln\{[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^{-}\}$	6.50	6.91	7.13	7.60	8.51
$-\ln v$	10.45	10.86	11.07	11.57	12.57

Table 5. Activation energy and activation parameters

$T(K)$	$E_a(\text{kcal/mol})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kcal/mol})$	$\Delta S^\ddagger(\text{e. u.})$
303.15	9.75	9.01	-36.57
308.15		9.23	-36.00
313.15		9.13	-36.32
318.15			
		$9.12 \pm 2\%$	$-36.27 \pm 3\%$

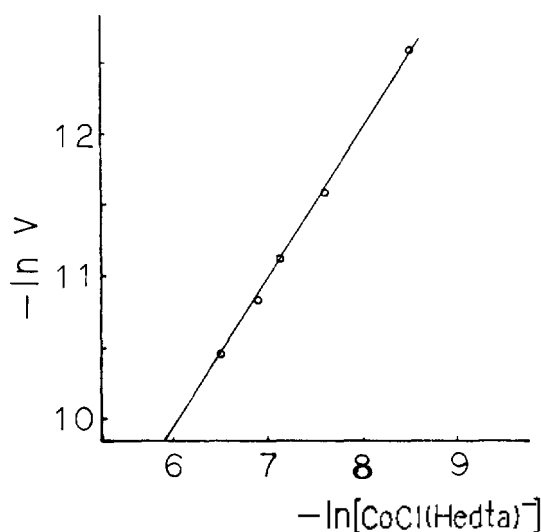


Fig. 5. Plot of $-\ln v$ vs. $-\ln[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ in $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($0.5 \times 10^{-2} M$) at 298.15 K.

이와같이 Fig. 4와 Fig. 5의 기울기로부터 (7) 식은

$$v = k_{\text{Hg}^{2+}} \{[\text{Hg}^{2+}]^{0.5} \cdot \{[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^{-}\}^{1.0} \quad (12)$$

로 나타낼 수 있다. 그리고 Arrhenius-Plot로부터 구한 활성화에너지 E_a 와 Eyring 식으로부터 유도된 식으로부터 구한 열역학적 파라메타

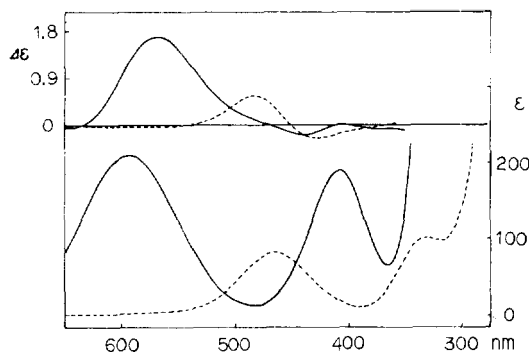


Fig. 6. Circular dichroism and molar absorptivity for (—) Na[CoCl(Hedta)]·2H₂O; (---) after reaction [Co(en)₃]³⁺ curve; (· · · · ·).

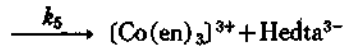
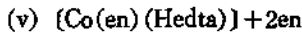
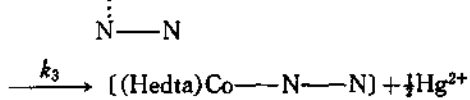
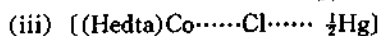
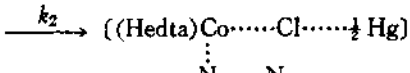
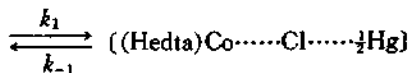
ΔH*와 ΔS*를 Table 5에 제시하였다.

광학순도조사

광학활성인 Δ-[CoCl(Hedta)]⁻와 반응 후의 [Co(en)₃]³⁺의 CD 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 Δ-[CoCl(Hedta)]⁻는 앞서 발표된¹⁰ Δε 값보다 다소 큰 +1.78의 Δε 값이 나타났으며 반응 후의 [Co(en)₃]³⁺의 Δε 값은 +0.6으로 Δ-[Co(en)₃]³⁺에 해당된다. 이들 값에 대한 논의는 뒤에서 언급될 것이다.

고찰

식 (1)의 반응에서 반응기질인 [CoCl(Hedta)]⁻ 착이온과 Hg²⁺ 이온의 반응차수는 각각 1차, 0.5차인 사실과 열역학적 파라메타로부터 다음과 같은 반응기구를 제시할 수 있다.



이와같이 en이 단계적으로 관여하는 반응기구에 대한 이론적인 속도 v_{theo}는 Fig. 7에 나타낸 것과 같이 Cl⁻이 Hg²⁺와 작용하면서 en이 치환되는 단계가 속도결정 단계가 되므로

$$v_{theo} = - \frac{d\{[(Hedta)Co \cdots Cl \cdots \frac{1}{2}Hg]\}}{dt} = k_2\{[(Hedta)Co \cdots Cl \cdots \frac{1}{2}Hg]\} \quad (13)$$

과 같이 된다. 여기서 [(Hedta)Co·····Cl·····½Hg] 중간체 농도를 알 수 없으므로 (i)의 평행식으로부터

$$\{[(Hedta)Co \cdots Cl \cdots \frac{1}{2}Hg]\} = K\{[CoCl(Hedta)]^-\} \cdot [Hg^{2+}]^{0.5} \quad (14)$$

로 나타낼 수 있으며 (14)식을 (13)식에 대입하면

$$v_{theo} = k_2K\{[CoCl(Hedta)]^-\} \cdot [Hg^{2+}]^{0.5} \quad (15)$$

와 같이 되며 제안된 이론적인 속도식 (13)식과 실험속도식인 (12)식과 비교하여 k₂K와 k_{Hg²⁺}를 같이 두면 이들 두 식이 일치함을 알 수 있다. 이 사실로부터 en이 단계적으로 치환되며 첫

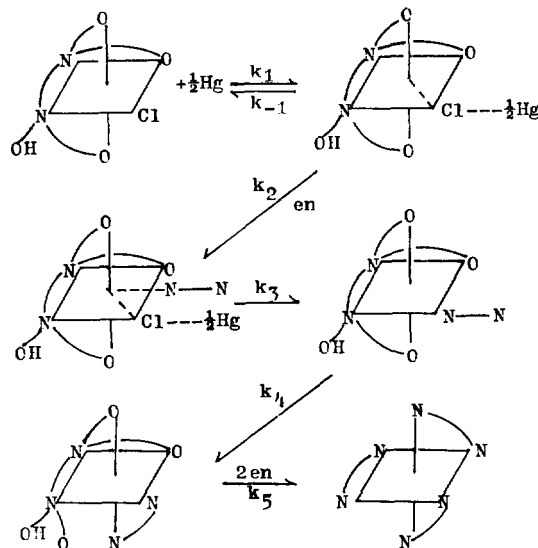


Fig. 7. Mechanism for the substitution of Cl and (Hedta) from the [CoCl(Hedta)]⁻ ion by ethylenediamine in Hg²⁺ solution.

en의 치환형태는 회합과정인 7배위 중간체를 거쳐 반응이 진행되는 반응기구가 타당성이 있다는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 6의 자료에 의하면 절대구조가 Δ -형인 $(-)\text{CoCl}(\text{Hedta})^-$ 와 en과 반응 후에 나타난 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 $\Delta\epsilon$ 값은 +0.6으로 이것은 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 형이며, 순수한 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 $\Delta\epsilon$ 값에¹² 비교하여 약 33%에 해당됨을 알 수 있다.

결국 이들 자료로부터 생성된 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 는 Δ -형이 33% 우세하다는 것이며 $\Delta-[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 와 en이 반응했을때와 같은 결과⁴를 나타낸다. 실제로 X-ray 결정구조 자료에 의한 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 의 결합구조를 살펴보면¹³ 평면의 산소가 축상의 산소보다 훨씬 입체적인 장애가 크기 때문에 Cl^- 와 같은 한자리 리간드를 치환시킬 때 항상 평면의 산소가 먼저 떨어져 치환되는 것과 같이 en이 치환될때도 중심금속인 코발트와 Hedta 중의 N, N' 간에 이루어지는 평면의 산소자리에서 치환이 먼저 일어난다는 사실은 $(\text{CoCl}(\text{Hedta}))^-$ 의 경우에서도 같은 평면자리에

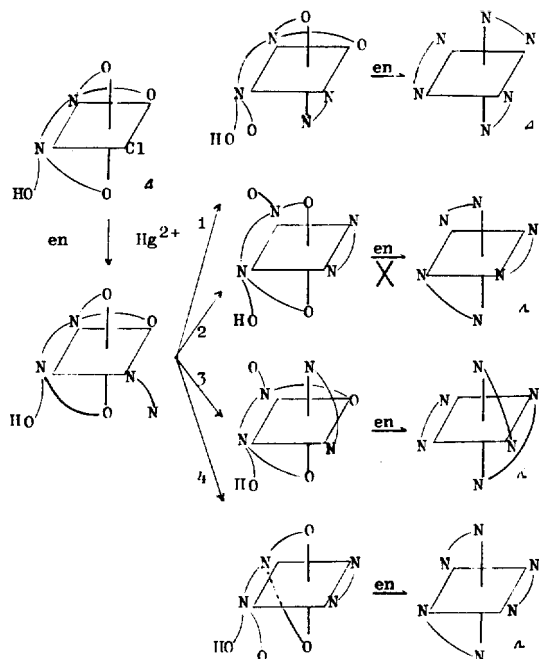


Fig. 8. New proposed stereochemical paths for the reaction of $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ or $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ with ethylenediamine.

있는 Cl^- 가 Hg^{2+} 와 먼저 결합하여 Cl^- 과 $\text{Co}(\text{III})$ 의 결합력을 약화시키고 동시에 첫 en이 그 자리에 작용한다는 점에서 $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ 의 경우와 동일하며, Busch 등이 제시한 가상의 첫 중간체 Fig. 8는 타당성이 있으며 속도식으로 부터 제시한 반응기구에서도 확인 될 수 있었다.

그리고 첫 en의 두 번째 치환자리 N이 나머지 Hedta의 어떠한 자리와 치환되는가에 따라 광학 이성질체가 결정되므로 실험결과인 33%의 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 와 67%의 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 가 생성되기 위해서는 세가지 광학순도 결정단계를 거쳐야 할 것이다. 즉 Fig. 8의 (1~3)와 같은 경로를 거쳐야 각각 Δ , Δ , Δ 의 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 가 생성될 것이다.

그러나 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 에 en을 반응시켜 생성된 $\text{trans}(0-0)-[\text{Co}(\text{en})(\text{H}_2\text{edta})]^+$ 인 Fig. 8, (2)는 분리되었으며 이를 과량의 en과 반응시켜 보았으나 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 는 생성되지 않았다는 Doh⁵ 등의 보고가 있다. 그렇다면 광학활성인 $\Delta-[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 및 $\Delta-[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ 에 en과 반응시켜 생성된 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 가 33%로 우세한 광학순도를 나타낸 사실을 고려한다면 제시된 가상반응기구 Fig. 8에서 (2)의 경로를 거치지 않는다고 생각되며 (1)과 (3)의 반응경로 이외의 또 다른 제(4)의 경로를 통해 반응이 진행된다고 생각된다. 여기서 배위된 EDTA의 산소가 자리바꿈이 일어난 중간체(4)는 변형가능한 디아민부분의 conformation에 영향을 받아 불안정한 중간체로 추정된다. 그러나 PDTA 경우에는 중간체(4)가 분리확인된 바 있었다.⁶

결국 $[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^-$ 또는 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 에 en을 반응시켜 생성된 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 는 가상제안된 치환반응경로⁴와 다른 (1), (3), (4)의 경로를 거쳐 반응이 진행된다고 추정된다.

결 론

$[\text{CoCl}(\text{Hedta})]^- + 3\text{en} \xrightarrow[\text{DMSO}]{\text{Hg}^{2+}} [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 치환반응계에서 속도론적 연구로부터 반응기질인 $(\text{CoCl}(\text{Hedta}))^-$ 가 1차, Hg^{2+} 가 0.5차로 반

응이 진행됨을 알 수 있었고

$$E_a = 9.75 (\text{kcal/mol})$$

$$\Delta H^\ddagger = 9.12 (\text{kcal/mol}) \quad \Delta S^\ddagger = -36.27 (\text{e.u.})$$

과 같은 활성화에너지와 파라메타를 구하였다. 이들 자료로부터 [CoCl(Hedta)]⁻ 착이온에 대한 en의 치환반응에서는 en이 단계적으로 치환이 되고 첫 en이 Cl⁻과 치환 될 때는 7배위 중간체를 거쳐 반응이 진행됨을 알았다. 아울러 Δ-[CoCl(Hedta)]⁻ 착이온에 대한 en의 치환반응에서 얻어진 [Co(en)₃]³⁺의 광학순도로 부터 적절한 광학순도 결정단계를 제시하였으며, 이 결정단계의 중간체 Fig. 8, (4)를 고려하여 새로운 치환반응경로를 제시하였다.

감사. 본 연구는 1986년도 문교부 기초과학 육성 연구비에 의하여 지원되었음.

인 용 문 헌

1. S. Kirsenner, Y.K. Wei and J.C. Bailar, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5877 (1957).
2. a) F.P. Dwyer, and F.L. Garvan, *ibid.*, **80**, 4480 (1958). b) F.P. Dwyer, E.C. Gyarfás and D.P. Mellor, *J. Phys. Chem.*, **59**, 296 (1955).
3. H. Irving and R.D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, 2249 (1961).
4. D.H. Busch, K. Swaminathan and D.W. Cooke, *Inorg. Chem.*, **1**, 260 (1962).
5. Myung-ki Doh, Hiroshi Ogino, Junnosuke Fujita, Kazuo Saito and Nobuyuti Tanaka, *Chemistry Letters*, 1233 (1974).
6. D.A. Geselowitz and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 4525 (1980).
7. D.A. Geselowitz and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **20**, 4036 (1981).
8. R.G. Mortimer, "Mathematics for Physical Chemistry", p.380. Macmillan Publishing Co. Inc., 1981
9. M. Letort, A. Boyer and M. Niclause, *J. Chem. Phys.*, **20**, 345 (1952).
10. Carolyn W. Van Saun and Bodie E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **7**, 1393 (1968).
11. Roland A. Haines and Bodie E. Douglas, *ibid.*, **4**, 452 (1964).
12. H. Yoneda and T. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 574 (1970).
13. H.A. Weakleim and J.L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 549(1959).