

s-cis-[Co(eee)Cl₂]⁺ 및 *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺
착이온의 수화반응에 미치는 압력의 영향

鄭在[†] · 白聖五

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1988. 3. 14 접수)

Pressure Dependence on the Aquation of *s-cis*-
[Co(eee)Cl₂]⁺ and *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ ions

Jong-Jae Chung[†] and Sung-Oh Bek

Department of Chemistry, College of Natural Sciences
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received March 14, 1988)

요 약. *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺와 *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ 착이온의 수화반응을 여러가지 온도와 압력 하에서 분광광도법으로 연구하였다. 여기서 eee는 NH₂-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-NH₂이다. 두가지 착물의 수화반응은 속도법칙 Rate=*k*_{obsd}[Co(III)]를 따르고, 속도상수(*k*_{obsd})는 0.1M HClO₄, 40°C에서 *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺와 *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺가 각각 0.678×10⁻⁴ sec⁻¹와 4.10×10⁻⁴ sec⁻¹이다. 같은 조건에서 *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺와 *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ 착이온의 활성화엔트로피 (Δ*S*[‡])는 각각 -15.5eu와 -7.54eu이고 활성화부피 (Δ*V*[‡])는 각각 -4.6cm³mole⁻¹과 -4.2cm³mole⁻¹이다. 이들 데이터로부터 수화반응의 메카니즘은 교환해리 (Id) 메카니즘으로 추론할 수 있다.

ABSTRACT. We studied the aquation reaction of *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺ and *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ complex ions under the various temperatures and pressures. In these complexes eee is NH₂-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-NH₂. The rate law of the aquation reactions of these two complexes obeys Rate=*k*_{obsd}[Co(III)], where rate constants of *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺ and *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ respectively are 0.687×10⁻⁴sec⁻¹ and 4.10×10⁻⁴sec⁻¹ in condition of 0.1M HClO₄ and 40°C. In the same condition, the activation entropies of *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺ and *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ complexes respectively are -15.5 eu and -7.54eu, and the activation volumes are -4.6cm³ mole⁻¹ and -4.2cm³ mole⁻¹. From these data, we could infer the mechanism of the aquation reaction as the interchange dissociation (Id) mechanism.

서 론

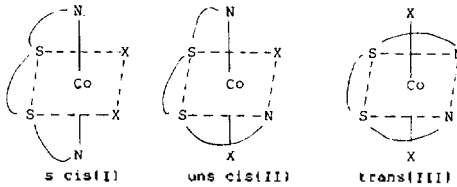
선형네자리리간드 코발트착물의 수화반응에 대한 연구는 1967년 Sargeson 등에 의해 triethylenetetramine (NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂) 을 리간드로 하는 코발트착물에 대해 처음 시도 되었다¹. 그이후 N~N~N~N형²⁻⁴, O~N~N~O형^{5,6}, P~S~S~P형⁷ 그리고 N~

S~S~N형^{8,9} 등의 네자리 리간드 코발트착물에 대한 연구가 계속되어 왔다.

특히 NH₂(CH₂)_xS(CH₂)_yS(CH₂)_xNH₂형 (*x, y, z*는 2 혹은 3) 네자리리간드는 Dwyer 등에 의해 처음 합성되었고¹⁰, 이 리간드의 코발트착물에 대한 연구는 Worrell과 Bosnich¹¹에 의해 행하여졌다. 위와 같은 리간드중 일반적이고도 널리 사용되는 것은 1,8-diamino-3,6-dithiaoct-

ane(NH₂(CH₂)₂S(CH₂)₂S(CH₂)₂NH₂)인데 이리 간드는 금속과 착물을 형성 할때 N와 S가 배위 할 수 있다.

이 착물의 가능한 기하학적인 구조는 아래에 나타낸 바와 같이 symmetrical *cis* (I), unsymmetrical *cis*(II) 및 *trans*(III)의 세가지가 있으나 실제로 존재 할 수 있는 입체적인 구조는 symmetrical *cis*(I)만이 존재하는 것으로 알려져 있다¹⁰.



본 연구에서는 *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺와 *s-cis*-[Co(eee)Br₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 반응속도상수의 온도와 압력 의존성으로 부터 활성화 엔트로피와 활성화부피를 구하여 수화반응의 메카니즘을 규명하였다.

실 험

리간드와 착물의 합성

1,8-diamino-3,6-dithiaoctane, eee 은 Dwyer의 방법에 따라 1,2-ethanedithiol 과 N-2-bromoethyl phthalimide 로 부터 합성했다¹⁰.

s-cis-dichloro (1,8-diamino-3,6-dithiaoctane) cobalt(III) perchlorate, *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]ClO₄ 는 Worrell 와 Busch 의 방법에 의해 합성하여 visible-UV spectrum 을 문헌의 값, 610nm(ε, 308), 548nm(sh), 283nm(ε, 122,000) 및 224nm(ε, 13400)와 비교하여 확인하였다⁹.

s-cis-dibromo (1,8-diamino-3,6-dithiaoctane) cobalt(III) perchlorate, *s-cis*-[Co(eee)Br₂]ClO₄ 는 Bosnich 와 Kneen 의 방법에 따라 *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]ClO₄ 로 합성한다¹¹. 이 착물의 visible-UV spectrum 을 문헌치 628nm(ε, 378) 및 575nm(sh)와 비교하여 확인하였다.

반응속도 측정

반응속도는 Schimadzu-UV 260 분광도계로 측정하였다. 반응속도 측정시에는 0.1M HClO₄로

시료용액을 산성으로 하고, NaClO₄로 이온강도를 0.1M로 조절하였다.

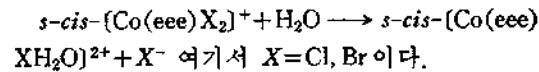
온도는 30°C에서 50°C까지 5°C간격으로 속도를 측정하고 압력은 1bar에서 1500bar까지 500bar간격으로 측정했다. 항온조는 Laude Thermostate B1을 사용했고, 압력은 Swiss Nova 계수동식 유압펌프를 사용하였으며, 반응용기는 Lentz 셀¹²을 사용하였다.

결 과

0.1M HClO₄ 용액에 *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺ 이온의 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

s-cis-[Co(eee)Cl₂]⁺가 *s-cis*-[Co(eee)ClH₂O]²⁺로 수화될 때 586nm와 466nm에서 등진점이 나타나고 충분한 시간이 경과하면 이 조건에서는 Fig.1에 나타난 바와 같이 *s-cis*-[Co(eee)(H₂O)₂]³⁺로 이차수화반응이 일어나지 않고 분해반응이 일어난다.

착물의 수화반응은 다음식과 같이 나타낼 수 있다.



위의 반응에 대한 일차반응 속도식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$Rate = k_{obs}[s-cis-Co(eee)X_2]^+$$

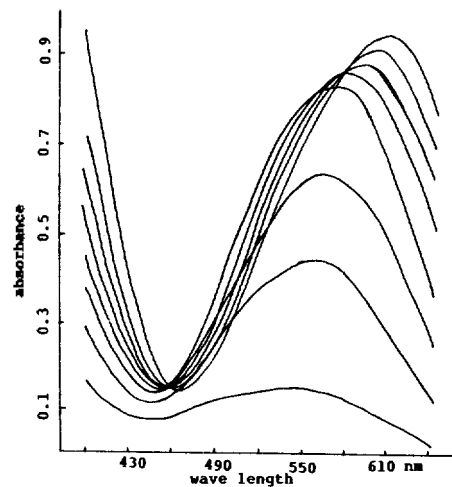


Fig. 1. Spectral changes for aquation of *s-cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺ at 40°C in 0.1M HClO₄.

반응속도상수, k_{obs} 는Guggenheim 법으로 다음 식을 이용하여 구하였다.

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

여기서 A_t 와 $A_{t+\Delta}$ 는 각각 시간 t 와 $t+\Delta$ 에서의 흡광도 값이며, Δ 는 반감기의 2~3 배되는 시간 구간을 나타냈다.

온도 변화에 따라 수화반응의 속도 상수와 k_{obs}/T 를 $1/T$ 에 대하여 도시하여 구한 활성화 엔탈피, ΔH^* 와 활성화 엔트로피, ΔS^* 값을 Table 1에 나타내었다.

s-cis-(Co(eee)Cl₂)⁺는 [Co(eee)Br₂]⁺보다 반응속도는 느리고 활성화엔트로피는 더 큰 음의 값을 나타내었다.

Table 2에는 압력변화에 따른 수화반응의 속도상수를 수록하였다.

두가지 착물은 모두 압력이 증가함에 따라 속도상수가 증가하고 온도가 높아 질수록 속도상수는 더 큰 폭으로 증가 하였다.

반응속도상수는 압력에 대해 이차함수, $\ln k = A + BP + CP^2$ 으로 나타낼 수 있으므로 $(\partial \ln k / \partial P)_T = (\Delta V^* / RT)$ 를 이용하면 활성화 부피, ΔV^* 를 계산할 수 있다.

여러가지 온도에서 계산된 활성화부피 값을 Table 3에 수록하였다.

활성화부피는 온도가 증가하면 음의 값으로 증가하고 같은 온도에서는 *s-cis*-(Co(eee)Cl₂)⁺가 *s-cis*-(Co(eee)Br₂)⁺보다 조금 큰 음의 값을 나타내었다.

Table 1. Rate constants and activation parameters for aquation of *s-cis*-(Co(eee)Cl₂)⁺ and *s-cis*-(Co(eee)Br₂)⁺ at various temperatures in 0.1M HClO₄

compound	temp. (°C)	rate constant ($k_{obs} \times 10^4 / \text{sec}^{-1}$)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (eu)
<i>s-cis</i> -(Co(eee)Cl ₂) ⁺	35	0.372	19.5	-15.5
	40	0.677		
	45	1.05		
	50	1.75		
<i>s-cis</i> -(Co(eee)Br ₂) ⁺	35	1.30	21.2	-7.54
	40	2.32		
	45	4.10		
	50	6.76		

고 찰

활성화부피 ΔV^* 는 반응물과 전이상태 사이의 부피변화로 반응종 자체의 활성화부피 ΔV^*_{int} 와 용매화된 분자수의 변화에 의해 나타나는 활성화부피 ΔV^*_{sol} 으로 나누어 생각할 수 있다¹³.

$$\Delta V^* = \Delta V^*_{int} + \Delta V^*_{sol}$$

ΔV^*_{int} 은 전이상태가 형성 될때 반응물의 핵간 거리의 변화로 인해 생기는 부피변화이고 ΔV^*_{sol} 은 반응물과 전이상태의 용매화의 변화에 기인한 부피 변화이다. 치환되는 중과 이탈되는

Table 2. Rate constants for the aquation of *s-cis*-(Co(eee)Cl₂)⁺ and *s-cis*-(Co(eee)Br₂)⁺ at various pressures in 0.1M HClO₄

compound	temp. (°C)	pressure (bar)	rate constant ($k_{obs} \times 10^4 / \text{sec}^{-1}$)
<i>s-cis</i> -(Co(eee)Cl ₂) ⁺	40	1	0.677
		500	0.731
		1000	0.778
		1500	0.817
	50	1	1.78
		500	1.93
		1000	2.04
		1500	2.14
<i>s-cis</i> -(Co(eee)Br ₂) ⁺	30	1	0.780
		500	0.848
		1000	0.899
		1500	0.940
	40	1	2.32
		500	2.51
		1000	2.66
		1500	2.78

Table 3. Activation volumes, ΔV^* for the aquation of *s-cis*-(Co(eee)Cl₂)⁺ and *s-cis*-(Co(eee)Br₂)⁺ at various temperatures.

compound	temp. (°C)	ΔV^* (cm ³ mole ⁻¹)
<i>s-cis</i> -(Co(eee)Cl ₂) ⁺	40	-4.6
	50	-4.8
<i>s-cis</i> -(Co(eee)Br ₂) ⁺	30	-4.1
	40	-4.2

중 모두가 하전을 띠지않아, 치환반응이 일어나는 동안 하전의 변화가 없는 경우에는 ΔV^*_{sol} 은 무시할 수 있을 정도로 적은 값을 가지므로 $\Delta V^* = \Delta V^*_{\text{int}}$ 으로 볼 수 있다¹⁴. 그러나 전이상태를 형성할 때 하전의 변화가 있을 경우에는 ΔV^*_{sol} 이 전체 활성화부피 ΔV^* 에 크게 기여한다¹⁵. 즉 전이상태에서 하전이 증가하면 ΔV^*_{sol} 이 음의 값을 가지고, 하전이 감소하게 되면 ΔV^*_{sol} 이 양의 값을 가진다.

$[\text{Co}(\text{eee})\text{Cl}_2]^+$ 와 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Br}_2]^+$ 착이온은 Table 3에서 활성화부피가 음의 값을 가지므로 전이상태에서 하전이 증가하는 방향으로 진행된다고 볼 수 있다. $[\text{Co}(\text{eee})\text{X}_2]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 착이온에서 X^- 이온이 완전히 해리한다고 생각하면 전이상태는 $[\text{Co}(\text{eee})\text{X}]^{2+}$ 와 X^- 로 분리되어 전채하전이 증가하므로 초기상태보다 전이상태가 더 큰 전기적역압 (electrostriction)을 받으므로 ΔV^*_{sol} 이 큰 음의 값을 가져야 할 것이다. 8면체 착이온의 치환반응에서 완전한 해리반응이 일어날 때 ΔV^*_{sol} 값이 아주 커서 ΔV^*_{int} 은 무시할 수 있다. 그러므로 $\Delta V^* \approx \Delta V^*_{\text{sol}}$ 으로 볼 수 있고, 이 때 ΔV^* 값을 보통 $-10\text{cm}^3/\text{mol}$ 이상이 된다고 알려져 있다^{16,17}. 그러나 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Cl}_2]^+$ 와 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Br}_2]^+$ 착이온의 경우는 ΔV^* 가 약 $-5\text{cm}^3/\text{mol}$ 정도이므로 완전한 해리메카니즘보다는 일부분이 해리하여 하전 분리가 생기고 이로 인해 부피가 감소하는 교환해리메카니즘, Id로 생각할 수 있다.

$[\text{Co}(\text{eee})\text{Cl}_2]^+$ 착이온의 활성화부피가 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Br}_2]^+$ 착이온 보다 약간 큰 음의 값을 나타낸다. 이것은 Cl^- 이온과 Br^- 이온이 일부 해리했을 때 Cl^- 이온이 Br^- 이온보다 이온 반경이 작아 하전밀도가 크므로 더 큰 용매화 능력을 가진다. 그래서 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Cl}_2]^+$ 착이온이 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Br}_2]^+$ 착이온 보다 조금 큰 음의 활성화부피를 가지는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 사실로부터도 $[\text{Co}(\text{eee})\text{X}_2]^+$ 착이온의 수화반응이 Id 메카니즘으로 진행된다는 것을 알 수 있다.

활성화엔트로피, ΔS^\ddagger 를 고려해보면 table 1의 활성화엔트로피 값은 두가지 착물에서 약 -10eu 정도인 음의 값을 가진다. Tobe에 의하면

$[\text{Co}(\text{A})_2]^+$ (A는 네자리 리간드 혹은 2개의 두자리리간드)에서 Cl^- 이온이 해리하여 순간적으로 사각피라미트와 유사한 전이상태를 가질때 음의 엔트로피를 나타내는 것으로 알려져있다¹⁸. 따라서 Table 1에서 나타낸 활성화 엔트로피의 값으로 부터 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Cl}_2]^+$ 와 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Br}_2]^+$ 착이온도 역시 전이상태에서 Cl^- 와 Br^- 이온이 해리하여 사각피라미트와 유사한 전이상태를 가진다는 것을 알 수 있다.

이러한 사실로 미루어 보아 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Cl}_2]^+$ 와 $[\text{Co}(\text{eee})\text{Br}_2]^+$ 착이온의 수화반응은 전이상태에서 Cl^- 와 Br^- 이온이 완전히 해리하지는 않고 일부 해리하는 Id 메카니즘으로 결론지을 수 있다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의한것임.

인 용 문 헌

1. A. M. Sargeson and G. H. Searle, *Inorg. Chem.*, **4**, 45 (1965).
2. E. Kynno, L. Boucher, and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4458 (1965).
3. H. Hamilton, and M. D. Alexander, *Inorg. Chem.*, **5**, 2060 (1966).
4. S. Yoshikawa, T. Sekihara, and M. Goto, *ibid.*, **6**, 169 (1967).
5. C. F. Liu, *ibid.*, **3**, 680 (1964).
6. J. L. Legg and D. W. Cooke, *ibid.*, **4**, 1576 (1965).
7. G. Degischer, and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta.*, **49**, 1927 (1966).
8. J. H. Worrell, *Inorg. Chem.*, **14**, 1966, (1975).
9. J. H. Worrell and Dollo Busch, *ibid.*, **8**, 1563 (1969).
10. F. P. Dwyer and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1545 (1950).
11. B. Bosnich, W. R. Kneen, and A. T. Philip, *Inorg. Chem.*, **8**, 2567 (1969).
12. H. Lentz and S. O. Oh, *High Temp. High Pres.*, **7**, 91 (1975).
13. S. G. Entelis and R. P. Tiger: Reaction Kinetics in the liquid Phase, John Willey and Sons, New York (1976) p. 298

14. S. T. D. Lo, M. J. Sisley, and T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **56**, 2609 (1978).
15. C. T. Burris and K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1497 (1955).
16. D. A. Palmer, and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **16**, 3139 (1977).
17. Y. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2097 (1977).
18. M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **7**, 1260 (1968).