

Hg²⁺ 수용액 내에서 *cis*-[Co(en)₂YCl]^{r+} (Y=NH₃, NO₂⁻, NCS⁻, H₂O)의 아쿠아 반응속도와 반응메카니즘

朴柄廷[†] · 林周相

嶺南大學校 理科學 化學科

(1988. 3. 30 접수)

Kinetics and Mechanism for Aquation of *cis*-[Co(en)₂YCl]^{r+} (Y=NH₃, NO₂, NCS⁻, H₂O) in Hg²⁺ Aqueous Solution

Byung-Kak Park[†] and Joo-Sang Lim

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 713-800, Korea

(Received March 30, 1988)

要約. Hg²⁺ 수용액내에서 *cis*-[Co(en)₂YCl]^{r+} (Y=NH₃, NO₂⁻, NCS⁻, H₂O)의 아쿠아 반응속도를 UV/vis 분광광도계로 측정하여 반응속도식을 결정하였으며, 확장분자궤도법(Extended Hückel Molecular Orbital Method)에 의해 Co(III) 전이금속착물의 양자화학적값을 계산하고 실험에서 구한 반응속도와의 상관성을 조사하여 촉매가 관련된 타당한 반응메카니즘을 제안하였다. 본 연구에서 Co(III) 전이금속착물과 Hg²⁺에 대하여 각각 1차반응이고, 반응속도는 Co(III) 중심금속의 알짜전하 크기와 병행성이 있으며, 이들의 반응속도는 Y의 종류에 따라 NH₃<NCS⁻<H₂O<NO₂⁻의 순으로 증가되었다. 그리고 이들 생성물의 *cis*-이성질체가 약 95%, *trans*-이성질체가 약 5% 정도 생성되었다. 또한 EHMO 법에 의해 계산된 알짜전하와 결합차수로부터 본 반응계는 결합깨어짐보다, 결합형성이 우선되어 H₂O가 Co(III) 중심금속에 공격하는 단계가 속도결정 단계가 됨을 알았다. 이러한 사실과 실험에서 구한 속도자료 그리고 활성화파라메타값으로부터 Id 메카니즘으로 진행되는 타당한 반응메카니즘을 제안하였다.

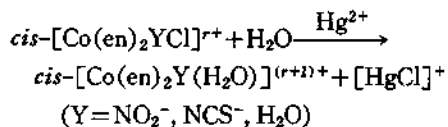
ABSTRACT. Kinetic studies and theoretical investigations were made to illustrate the mechanism of the aquation of *cis*-[Co(en)₂YCl]^{r+} (Y=NH₃, NO₂⁻, NCS⁻, H₂O) in Hg²⁺ aqueous solution UV/vis-spectrophotometrically. The aquation of *cis*-[Co(en)₂YCl]^{r+} have been found to be second order for overall reaction as first order for each of substrate and Hg²⁺ catalyst. The reaction rate was increased in the order of Y=NH₃<NCS⁻<H₂O<NO₂⁻, which are neighboring group of Cl. The step of bond formation was found to be the rate determining one, because the net charge of central metal ion run parall with the observed rate constant. On the basis of rate determining step, kinetic data and the observed activation parameters, we have proposed the Id mechanism for the reaction system. The rate equation derived from the proposed mechanism has been in agreement with the observed rate equation.

서론

전이금속착물의 치환반응에 관한 반응속도와

메카니즘에 관해서 많은 연구가 행하여져 오고 있으며, 특히 최근에는 일반금속촉매를 이용한 팔면체 전이금속착물의 치환반응에 관한 연구가

활발히 진행 되고 있다. Higginson 은¹ Hg²⁺가 직접 전이금속착물의 리간드에 작용하여 반응성을 더 크게 한다고 보고 하였으며, 이러한 촉매 반응계에서 S_N2 형태의 반응을 가정 하였다. 그리고 Sargeson 은² Hg²⁺의 영향에 의한 이성질화 속도에 관한 연구를 하였으며, 그후에 Hg²⁺와 NO₃⁺에 의한 반응성을 비교 연구하였다.³ Bifano 는⁴ 내부권 전자전달반응의 전이상태와 Hg²⁺가 촉매로 작용하는 수화반응의 전이상태모양을 제안하고, 코발트(III)---암민착물의 수화반응의 성질을 해석 하였으나 이들 반응에 대한 구체적인 반응메카니즘은 제안하지 못하였다. 또한 할로젠이온을 포함하는 수화반응에서의 촉매효과와⁵ 내부권전달반응의 모형이⁶ 연구 되어졌는데, 이러한 연구는 전이금속착물이온과 Hg²⁺가 할로젠을 공유하고 있는 이핵(binuclear)종의 중간체를 가정 하였다. 그리고 촉매 존재하에 이성분계에서 한가지 이온의 이동에 따른 Gibbs 자유에너지 변화에서 추정된 초기와 전이상태에 관하여 연구 보고되어 졌다.⁷ 이와같이 오래전부터 Co(III) 전이금속착물에 대한 반응성 연구가 많이 이루어져 왔지만 아직도 이들 전이금속착물의 반응계에서 금속촉매이온을 고려한 반응메카니즘이 체계화 되어있지 않다. 그래서 Hg²⁺ 수용액내에서 *cis*-[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺의 치환반응 연구에⁸ 이어 본 연구에서는 아래와 같은 일련의 반응계를 선택하여 반응속도를 연구 하였다.



Co(III) 전이금속착물과 Hg²⁺ 사이의 반응에서 촉매에 의한 반응속도상수 $k_{Hg^{2+}}$ 와 이들 반응기질 및 촉매 각각의 반응차수를 구하여 속도식을 결정하고, 아울러 각 반응계의 활성화파라메타와 생성물의 이성질체 비율을 구하였다. 또한 확장자케도법(Extended Hückel Molecular Orbital Method)을⁹ 이용하여 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺(Y=NH₃, NO₂⁻, NCS⁻, H₂O)에 대한 양자화학적값인 알짜전하(net charge)와 결합차수(reduced

overlap population)을 계산하여 본 실험에서 얻은 속도자료와의 상관성으로부터 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺의 아쿠아 반응에서 Hg²⁺ 촉매가 관여한 타당한 반응메카니즘을 제안 하였다.

실 험

합성 및 시약. 본 연구에 사용한 Co(III) 전이금속착물은 CoCl₂·6H₂O를 출발물질로 하여 문헌에 따라¹⁰ 합성 하였다. 그리고 촉매로 사용한 Hg²⁺는 Hg(ClO₄)₂를 H₂O에 녹여 치환적정으로 농도를 결정해서¹¹ 사용하였다. 여기서 초기의 Hg²⁺는 Co(III) 전이금속착물과 반응할수 있는 가장 중요한 종이다. 반응이 진행됨에 따라 배워된 치환기에 Hg²⁺가 착이온을 형성할때 생성된 착이온의 매우 적은량이 관측속도에 영향을 미칠수 있지만 Co(III) 전이금속착물에 미치는 영향이 Hg²⁺에 비해 훨씬 적기 때문에 이들의 영향에 의한 벗어남은 반응전과정을 통하여 무시할 수 있다¹².

속도측정. 반응조건을 일정하게 유지하기 위하여 NaClO₄로 이온강도를 0.67M로 고정시키고 시간에 따른 흡광도 변화를 Hitachi Model 320-UV/vis 분광광도계로 측정 하였다. 이때 온도의 오차가 ±0.1°C 범위내의 Jasco TC-100 순환온조를 사용하여 실험중 일정온도를 유지시켰다. 그리고 Hg(ClO₄)₂와 NaClO₄ 용액의 흡광도는 나타나지 않고 Co(III) 전이금속착물의 흡광도만 나타나며 일정시간 간격에서 흡광도의 차이가 가장 크게 나타나는 파장(Y=NO₂⁻; 505nm, NCS⁻; 510nm, H₂O; 516nm)을 선택하여 그 파장에서 반응기질과 촉매의 농도 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하여 속도실험을 하였다.

이론적처리

속도식처리. 본 연구의 반응계는 수용액내에서 반응이 일어남으로 반응속도식은

$$v = - \frac{d\{cis-[Co(en)_2YCl]^{r+}\}}{dt} = k' \{cis-[Co(en)_2YCl]^{r+}\} \quad (1)$$

와같이 표시되어 유사일차식이 됨으로 관측속도상수는 시간에 따른 (A₀-A_∞)값의 도수로 얻은

직선의 기울기로부터 구할 수 있다. 여기서 A_t 와 A_∞ 는 각각 임의의 시간 t 와 평형상태에서의 흡광도를 나타낸다. 그리고 측매가 존재하지 않을 때의 반응속도상수는 무시할 수 있을 정도로 작으므로¹³ 측매를 고려한 총괄반응속도식은 다음과 같다.

$$V = k_{Hg^{2+}} \{ [Hg^{2+}] \}^m \cdot \{ cis-[Co(en)_2YCl]^{+} \}^n \quad (2)$$

여기서 $k_{Hg^{2+}} \{ [Hg^{2+}] \}^m$ 은 관측속도상수 k_{obs} 이므로 $\ln[Hg^{2+}]$ 에 대해 $\ln k_{obs}$ 를 도시하여 Hg^{2+} 에 대한 반응차수 m 과 측매에 의한 반응속도상수 $k_{Hg^{2+}}$ 를 구할 수 있다. 또한 초기속도를 구하여¹⁴ $cis-[Co(en)_2YCl]^{+}$ 에 대한 반응차수 n 도 구할 수 있다.

활성화파라메타. Arrhenius의 식으로부터 활성화에너지 E_a 를 구하고, 온도 범위가 크지 않은 임의의 두 온도에서 활성화엔탈피 ΔH^* 와 활성화엔트로피 ΔS^* 는 거의 일정한 값을 나타내므로¹⁵ 전보에서 사용한 식을¹⁶ 이용하여 구하였다.

팔면체 전이금속착물의 분자궤도함수. 팔면체 전이금속착물의 분자궤도함수 ϕ_a 는 $\sum C_{ia}\phi_i$ 와 같이 중심금속과 리간드들이 갖고있는 원자궤도함수의 일차선형결합으로 표시한다. 이들 파동함수를 나타내는 결합에서 LCAO 방법에¹⁷ 알맞는 결합을 고려하여 중심금속(M)의 d 궤도와 이와 대칭한 위치에 있는 리간드(L)의 대칭함수의 1차결합으로 표시된다.

$$\phi(M, O) = C_M\phi(M) + C_L\phi(L) \quad (3)$$

분자궤도 근사에너지는 변분법에 의해 영연방정식을 풀어서 얻으며, 여기 EHTMO 법에서⁹ Slater Orbital을¹⁸ 사용하여 계산 된다. 그래서 전이금속착물에 알짜전하 Q_{ia} 는

$$Q_{ia} = \sum_j 2C_{ia} \sum_j C_{ja} S_{ij} \quad (4)$$

와 같고, 중심금속과 리간드를 구성한 원자간에 에너지분할은 다음과 같다.

$$E_{ij} = 2 \sum_a n_a C_{ia} C_{ja} \left[H_{ij} - \frac{1}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \right] \quad (5)$$

결과 및 고찰

먼저 $cis-[Co(en)_2(NO_2)Cl]^{+}$ 의 경우에 일정한

Table 1. Rate constant for various amount of $cis-[Co(en)_2(NO_2)Cl]^{+}$ in various amount of Hg^{2+}

$cis-[Co(en)_2(NO_2)Cl]^{+} (\times 10^3 M)$	$[Hg^{2+}] (\times 10^2 M)$	$k_{obs} (sec^{-1})$
8.33		1.761
5.56		1.753
4.18	1.61	1.750
3.33		1.751
2.51		1.756
		1.754
	0.81	0.894
	1.07	1.177
4.18	1.61	1.754
	2.14	2.334
	3.22	3.511

Table 2. Rate constant for various amount of $cis-[Co(en)_2YCl]^{+}$ in various amount of Hg^{2+} ($Y=H_2O, NCS^-$)

$cis-[Co(en)_2YCl]^{+} (\times 10^2 M)$	$[Hg^{2+}] (\times 10^2 M)$	(sec^{-1})	
		$Y=H_2O$	$Y=NCS^-$
8.33		0.354	0.246
5.56		0.355	0.243
4.18	1.61	0.358	0.239
3.33		0.352	0.248
2.51		0.350	0.242
		0.354	0.244
	0.81	0.186	0.134
	1.07	0.235	0.172
4.18	1.61	0.354	0.244
	2.14	0.484	0.333
	3.12	0.696	0.487

도(25°C)에서 반응기질과 Hg^{2+} 측매의 농도 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하여 구한 관측속도상수 값 k_{obs} 을 Table 1에 나타내었다.

그리고 동일한 방법에 의해 $cis-[Co(en)_2(H_2O)Cl]^{2+}$ 와 $cis-[Co(en)_2(NCS)Cl]^{+}$ 의 경우에도 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 관측속도상수 값 k_{obs} 를 Table 2에 나타내었다.

이들 Table 1과 Table 2에서 볼수 있는 바와 같이 Hg^{2+} 의 농도가 일정할때 $cis-[Co(en)_2YCl]^{+}$ 의 농도가 변하더라도 관측속도 상수 k_{obs}

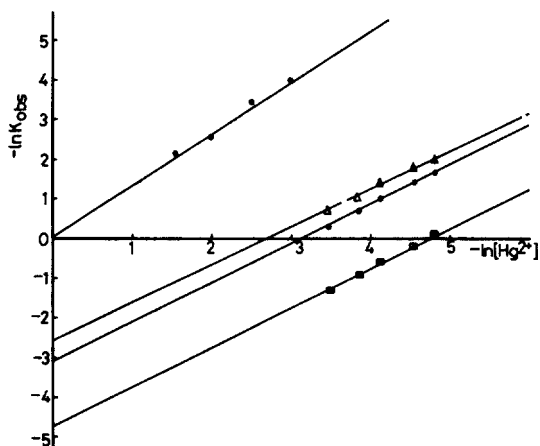


Fig. 1. Plot of $-\ln k_{obs}$ versus $-\ln [Hg^{2+}]$ at 25°C. (*cis*-[Co(en)₂YCl]⁺: $4.18 \times 10^{-3} M$, Y=NH₃; ○, H₂O; □, NO₂⁻; △, NCS⁻; μ=0.67M).

는 거의 일정함을 볼수가 있는데 (Y=NO₂⁻; $1.754 \cdot sec^{-1}$, H₂O; $3.54 \times 10^{-1} \cdot sec^{-1}$ NCS⁻; $2.440 \times 10^{-1} sec^{-1}$, NH₃⁸; $8.030 \times 10^{-2} sec^{-1}$), 이는 곧 반응기질인 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺에 대해서 유사일차로 반응이 진행됨을 알수 있다.

그리고 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺의 농도가 일정할 때 Hg²⁺의 농도변화에 따른 관측속도상수 k_{obs} 의 변화를 살펴보면 Hg²⁺의 농도 증가에 따라 관측속도상수 k_{obs} 의 값이 증가함을 알 수 있는데, 이는 Hg²⁺가 본 반응에 직접 관련하고 있음을 알 수 있으며, Hg²⁺의 농도와 관측속도상수 k_{obs} 의 각각의 대수값에 대해 선형적으로 좋은 비례 관계가 있음을 보아 Hg²⁺가 촉매로 작용하고 있음을 알 수 있다. 그래서 Hg²⁺에 대한 반응차수 m 과 촉매에 의한 반응속도상수 $k_{Hg^{2+}}$ 를 결정하기 위하여 여러 농도의 Hg²⁺에 따른 관측속도상수 k_{obs} 를 Fig. 1에 도시 하였다.

Fig. 1의 직선의 기울기로부터 촉매인 Hg²⁺에 대한 반응차수 m 을 구할 수 있는데 그 결과는 대체로 Hg²⁺에 대해 약 1차임을 알 수 있었다. 그리고 이들 직선의 절편으로부터 구한 촉매에 의한 반응속도상수 $k_{Hg^{2+}}$ 는 Y가 NH₃⁸, NO₂⁻, H₂O, NCS⁻에 따라 $1.65 \times 10^{-2} l \cdot mol \cdot sec^{-1}$, $1.380 l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$, $3.605 \times 10^{-1} l \cdot mol \cdot sec^{-1}$, $2.187 \times 10^{-1} l \cdot mol \cdot sec^{-1}$ 였음을 알았다. 이와같은 실험

Table 3. Activation energy and activation Parameters for *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺

Y	Ea(Kcal/mol)	ΔH [‡] (Kcal/mol)	ΔS [‡] (e. u)
NH ₃	13.5	12.9	-19.3
NO ₂ ⁻	10.8	10.6	-22.9
H ₂ O	12.3	11.6	-21.6
NCS ⁻	12.4	12.0	-21.0

의 결과로부터 본 반응계의 총괄반응속도식을 써 보면

$$V = k_{Hg^{2+}} \{ [Hg^{2+}] \{ cis-[Co(en)_2YCl]^+ \} \quad (7)$$

와같이 총괄반응이 약 2차이다.

이상의 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺의 Hg²⁺ 수용액내 H₂O 치환반응속도의 실험 결과로부터 얻은 반응속도는 치환되는 Cl의 인접리간드의 종류에 따라 NH₃ < NCS⁻ < H₂O < NO₂⁻의 순으로 증가 되었다. 그리고 Hg²⁺ 수용액내에서 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺의 Cl이 H₂O로 치환되는 반응은 먼저 *cis*-[Co(en)₂Y(H₂O)]⁽⁺¹⁾⁺가 생성되고 난후 오랜 시간후에 그 일부가 *trans*-[Co(en)₂Y(H₂O)]⁽⁺¹⁾⁺로 이성질화가 일어남으로 *cis*-이성질체의 반응물에서 *cis*-이성질체의 생성물로 입체성이 유지되어 *trans*-이성질체로 이성질화가 일어나기전에 속도상수를 구하였다. 그리고 *cis*-이성질체의 생성물이 오랜 시간후에 그 일부가 *trans*-이성질체로 이성질화가 일어날때 *cis*-이성질체와 *trans*-이성질체의 생성비율은 *cis*-이성질체가 약 95%, *trans*-이성질체가 약 5%의 비율로 *cis*-이성질체의 생성물량이 지배적 이었다.

그리고 본 반응계의 활성화에너지 Ea는 통상적인 Arrhenius plot의 기울기로부터 구하였고 활성화엔탈피 ΔH[‡]와 활성화엔트로피 ΔS[‡]는 이론에서 언급한 식에 의해서 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 활성화엔탈피 ΔH[‡]의 값은 비교적 큰 값이며 활성화엔트로피 ΔS[‡]는 대체로 큰 음의 값을 나타낸다.

다음은 EHMO 법으로⁹ 계산한 Co(III) 전이금속 착물의 양자화학적값과 반응속도와의 상관성을 알기위해서 *cis*-[Co(en)₂YCl]⁺ (Y=NH₃,

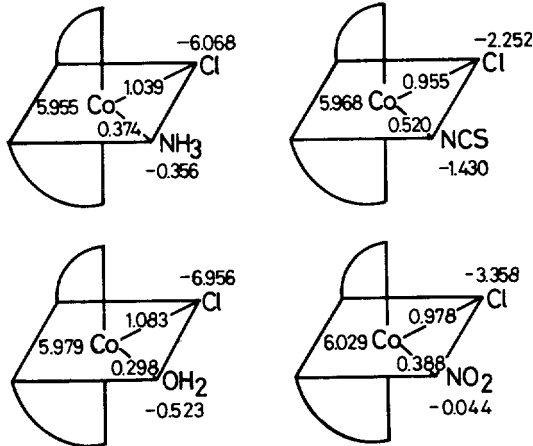


Fig. 2. Reduced overlap population and net charge of $cis-[Co(en)_2YCl]^{r+}$ ($Y=NH_3, NCS^-, H_2O, NO_2^-$) complexes.

Table 4. Comparison of $k_{Hg^{2+}}$ with EHMO calculated data in $cis-[Co(en)_2YCl]^{r+}$ ($Y=NH_3, NCS^-, H_2O, NO_2^-$) complexes

Y	$k_{Hg^{2+}} (\times 10^2)$ $l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$	net charge			R. O. P*
		Co(III)	Cl	Co-Cl	
NH ₃	1.65	5.955	-6.068	1.039	
NCS ⁻	21.87	5.968	-2.252	0.955	
H ₂ O	36.05	5.979	-6.956	1.083	
NO ₂ ⁻	138.00	6.029	-3.358	0.978	

* ; R. O. P=Reduced overlap population.

NO₂⁻, H₂O, NCS⁻)의 결합차수와 알짜전하를 계산하여 Fig. 2에 나타내었다.

이렇게 계산된 알짜전하와 결합차수 그리고 실험에서 구한 각 반응계의 반응속도상수를 Table 4에 나타내어 이들의 상관성을 조사하였다.

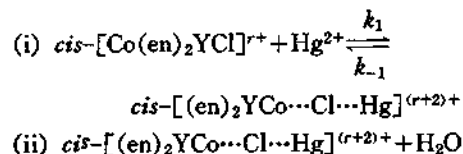
Table 4와 Fig. 2에서 Co-Cl 사이의 결합차수와 반응속도상수 $k_{Hg^{2+}}$ 를 비교해 보면 Y의 종류에 따른 결합차수의 크기와 반응속도상수 사이에는 병행성이 없음을 알 수 있는데, 이는 Co-Cl 사이의 결합세기가 전체반응과정의 속도에 영향을 끼치지 못하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Co(III)의 알짜전하 크기와 반응속도 상수의 크기를 비교해 보면, 이들 사이에는 좋은 병행성이 있음을 알 수 있는데, 이와같이 중심금속인 Co(III)의 알짜전하의 크기가 증가함에 따라 반응속도가 증가 하는것은 중심금속의 전하분포상

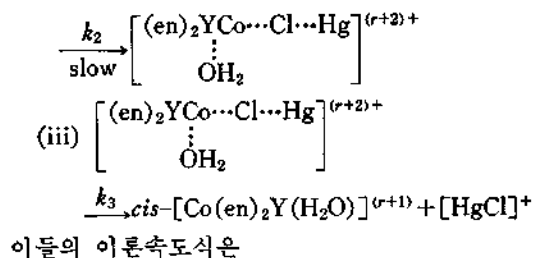
태에 따라서 전체반응속도가 지배됨을 알 수 있다. 이것은 중심금속의 알짜전하 크기에 따라 치환되어 들어가는 리간드 H₂O의 공격성이 좌우된다. Co(III) 중심금속의 알짜전하가 크면 클수록 H₂O가 배위되는 능력이 증가되어 전체반응속도가 증가한다고 볼수 있다. 그래서 결국 Hg²⁺ 수용액내에서 Co(III) 착물의 H₂O 치환반응은 전체과정에서 H₂O가 중심금속에 배위되어 들어가는 과정이 전체반응속도를 지배하는 속도 결정단계가 된다. 그러므로 본 반응계에서는 Co-Cl간의 결합깨어짐 보다는 Co(III) 중심금속에 H₂O의 결합형성이 우선이 된다.

반응메카니즘 제안

Hg²⁺ 수용액내에서 본 반응계의 Cl이 H₂O로 치환될때 반응기질인 $cis-[Co(en)_2YCl]^{r+}$ 과 촉매인 Hg²⁺에 대해서 반응차수는 모두 1차였다. 따라서 반응기질과 Hg²⁺의 상호작용을 보면 Espenson 등이¹⁹ 제안한 바와 같이 Hg²⁺는 양성자성촉매로써 Co(III) 중심금속에 배위되어 있는 Cl을 공격하여 치환되는 리간드 Cl을 Hg²⁺와 Co(III) 중심금속이 부분결합으로 공유한 $cis-[Co(en)_2YCo \cdots Cl \cdots Hg]^{(r+2)+}$ 와 같은 중간체를 형성 하면서 중심금속인 Co(III)의 양이온성을 증대시켜 친핵체인 H₂O의 공격을 용이하게 하는 역할을 한다고 할 수 있다. 그리고 EHMO법에 의한 계산 결과에서 보면 Hg²⁺촉매 존재하에서 전체반응의 속도결정은 Co(III) 중심금속에 H₂O가 배위되어 들어가는 속도에 의해 결정됨을 알았다. 또한 Table 3에서 보는 바와같이 활성화 엔트로피 ΔS^\ddagger 의 값이 대체로 큰 음의 값을 가지고 있는데 이것은 정전기수축설에²⁰ 의하여 하전이 중간체에서 분리하지 않고 오히려 응집하는 종을 형성하여 반응이 촉진 될 것이다.

이러한 여러가지 사실들을 바탕으로 반응메카니즘을 다음과 같이 제안한다.





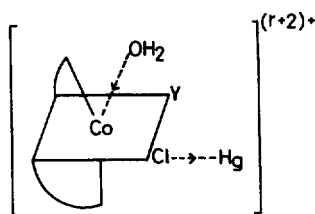
이들의 이론속도식은

$$V_{\text{theo.}} = \frac{d \left\{ \left[\begin{array}{c} (\text{en})_2\text{YCo}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Hg} \\ \vdots \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{(r+2)+} \right\}}{dt} = k_2 \{ \text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{YCo}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Hg}]^{(r+2)+} \} \quad (8)$$

가 되고 기본반응식 단계 (i)의 평형식으로부터 cis-[Co(en)₂YCo...Cl...Hg]^{(r+2)+}의 농도는 K{cis-[Co(en)₂YCl]^{r+}} {Hg²⁺}가 됨으로 이론적 속도식은

$$V_{\text{theo.}} = k_2 K \{ \text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{YCl}]^{r+} \} \{ \text{Hg}^{2+} \} \quad (9)$$

가 되어 k₂K가 실험속도식(7)의 k_{Hg2+}와 같다고 두면 이론속도식과 실험속도식 동일하게 되며 위에서 제안한 반응메카니즘이 타당하다고 할 수 있다. 그러므로 제안된 반응메카니즘에서 활성화착물의 배치는 아래와 같이 하전이 용집된 중간체를 형성하여 Hg²⁺와 H₂O에 기인한 당기고 미는 메카니즘(pull and push mechanism)으로 반응이 촉진된다고 생각 할 수 있다.



이러한 앞의 모든 실험결과와 이론적 계산으로부터 본 연구의 반응계에서 Hg²⁺가 촉매로 작용하여 결합깨어짐을 쉽게 하는 Id 메카니즘으로 반응이 진행됨을 제안 한다.

결 론

Hg²⁺ 수용액내에서 cis-[Co(en)₂Cl]^{r+} (Y=NH₃, NO₂⁻, H₂O, NCS⁻)의 Cl이 H₂O로 치환되는 반응속도를 UV/vis 분광광도계로 측정하여, 이들 반응계의 속도식을 구하고 활성화파라메타

를 구하였으며 EHMO법에 의해 Co(III) 전이금속착물의 알짜전하와 결합차수를 구하여 실험에서 구한 반응속도와 상관성을 조사 하였다.

본 연구의 결과를 보면 cis-[Co(en)₂YCl]^{r+}와 촉매인 Hg²⁺에 대해서 반응차수는 각각 1차이며 반응속도는 치환되는 리간드 Cl의 인접리간드 Y의 종류에 따라 NH₃<NCS⁻<H₂O<NO₂⁻의 순으로 증가 하였다. 그리고 Y가 NH₃, NO₂⁻, H₂O, NCS⁻일때 각각의 활성화엔탈피 ΔH[‡]는 12.9Kcal/mol, 10.6Kcal/mol, 11.6Kcal/mol, 12.0Kcal/mol 이고 활성화엔트로피 ΔS[‡]는 -19.3e.u., -22.9e.u., -21.6e.u., -21.0e.u.였다. 또한 생성물에서 이성질체의 비율은 cis-이성질체가 약 95%이고 trans-이성질체가 약 5% 정도이다. 그리고 EHMO 계산에서 얻어진 양자화학적값과 실험에서 얻은 속도상수를 비교해 보면 Co(III) 중심금속과 Cl간의 결합세기는 반응속도에 영향을 끼치지 못하고 Co(III) 중심금속의 알짜전하의 크기에 의해서 반응속도가 지배된다는 것을 알 수 있는데, 이는 전체반응과정에서 결합형성이 우선이 되어 Co(III) 중심금속에 H₂O가 배위되어 들어가는 단계가 속도결정 단계가 된다는 것을 알 수 있다. 이상의 속도자료와 활성화파라메타 그리고 EHMO법으로 계산한 양자화학적값으로부터 Hg²⁺수용액내에서 cis-[Co(en)₂YCl]^{r+}의 Cl이 H₂O로 치환되는 반응계의 반응은 pull and push 메카니즘으로 중간체를 형성하여 반응이 촉진되는 Id 메카니즘을 제안 하였다.

본 연구는 1987년도 문교부 지원 기초과학연구 조성비로 이루어 졌으며, 아울러 당국에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. Dyke and W.O.E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 2789 (1963).
2. A.M. Sargeson, *Aust. J. Chem.*, 17, 385 (1964).
3. D.A. Loeliger and Taube, *Inorg. Chem.*, 5, 1337 (1966).
4. C. Bifano and R.G. Linck, *ibid.*, 7, 908 (1968).
5. H. Morawetz and B. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 563 (1969).

6. (a) J.P. Candlin and J. Halpern, *Inorg Chem.*, **4**, 1086 (1965); (b) J.M. Espenson and S.R. Hubbard, *ibid.*, **5**, 686 (1966); (c) C. Bifano and R.G. Linck, *ibid.*, **7**, 908 (1968); (d) J.P. Birk, *ibid.*, **9**, 35 (1970).
7. (a) M.J. Blandamer, J. Burgess, and R.I. Hains, *J. Chem. Soc. Dalton*, 607 (1980); (b) M.J. Blandamer, J.L. Armstrong, J. Burgess, and A. Chew, *J. Inorg. Nuclei. Chem.*, **43**, 173 (1981).
8. B.K. Park, J.W. Lee, G.J. Lee, and J.S. Lim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **32**, 227 (1988).
9. (a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 39, 1397 (1965); (b) R. Hoffmann and N. Lipscomb, *ibid.*, **36**, 2179 (1962); (c) R. Hoffmann and N. Lipscomb, *ibid.*, **37**, 2872 (1963).
10. (a) J.C. Bailar, etc., "Inorganic Synthesis", Vol. IV, p.175, 1953; (b) A. Werner etc., *Ann.*, **386**, 251 (1912); (c) F.A. Cotton., "Inorganic Synthesis", Vol. XIV, p.71, 1972; (d) H.S. Booth, *ibid.*, Vol. II, p.223, 1939.
11. K. Kodama, "Method of Quantitative Inorganic Analysis", 1st Ed., Wiley, New York, p.154, U.S.A., 1963.
12. S.C. Chan and S.F. Chan, *J. Chem. Soc. A*, 202 (1969).
13. (a) 黒田甲子郎, 日本化学雑誌, 第81卷, 第10號, 1528 (1960); (b) S.C. Chan, *J. Chem. Soc.*, 5137 (1963); (c) M.E. Baldwin and M.L. Tobe, *ibid.*, 4275 (1960).
14. (a) 觸媒學會編, "觸媒反應速度論", p.109, 地人書館, 東京, 日本, 1973; (b) R. Livingston, "Technique of Organic Chemistry", Vol. VIII, p.123, A. Weissbergered Interscience Pub., 1961.
15. G. Kohnstom, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **5**, 121 (1967).
16. B.K. Park, J.W. Lee, and J.S. Lim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 282 (1986).
17. C.A. Ballhausen and H.B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W.A. Benjamin Inc., New York, 1965.
18. F.A. Cotton, *J. Chem. Educ.*, **41**, 466 (1964).
19. J.H. Espenson and J.P. Birk, *Inorg. Chem.*, **4**, 527 (1965).
20. F. Wilkinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", p.73, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1980.