

$trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 및 $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온의 수화반응에 미치는 압력의 영향

鄭倬在¹·金漢泰·白聖五

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 7. 25 접수)

Pressure Effect on the Aquation of $trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ and $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ Ions

Jong-Jae Chung¹, Han-Tae Kim, and Sung-Oh Bek

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University,

Daegu 702 - 701, Korea

(Received July 25, 1988)

요 약. 분광광도법을 이용하여 $trans$ -[Cr(tmd)₂FX]⁺ (X = F⁻, Cl⁻) 착이온의 압력과 온도변화에 따른 수화반응의 속도상수를 구하였다. 속도상수의 변화로부터 열역학적 인자를 구하고 이 값을 이용하여 두 착물의 반응메카니즘을 구하였다. 수화반응의 속도는 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하였으며, 이 반응의 활성화엔트로피와 활성화부피는 각각 $trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온의 경우는 5.2 eu와 -3~-2 cm³mol⁻¹이고 $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온의 경우는 -16.62 eu와 -8~-7 cm³mol⁻¹이었다. 이 값들로 보아 $trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온의 수화반응은 교환회합(I_a) 메카니즘으로 진행되고 $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온의 수화반응은 해리(D) 메카니즘으로 진행되는 것으로 생각된다.

ABSTRACT. The rate for the aquation of $trans$ -[Cr(tmd)₂FX]⁺ (X = F⁻, Cl⁻) ion in aqueous acidic solution has been measured by spectrophotometric method at various temperatures and pressures. The rate constants are increased with increasing temperatures and pressures. The values of activation entropy are 5.2 eu for $trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ and -16.62 eu for $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ ions. Activation volumes have all negative values and lie in the limited range -3~-2 cm³mol⁻¹ for $trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ and -8~-7 cm³mol⁻¹ for $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ ion. From the above results, we may deduce that the mechanism for the aquation of $trans$ -[Cr(tmd)₂F₂]⁺ and $trans$ -[Cr(tmd)₂FCI]⁺ ions is interchange-associative mechanism and dissociative mechanism respectively.

서 론

산성용액에서 [Cr(AA)₂FX]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 연구는 비교적 많이 되어 있으나 아직도 이들의 반응메카니즘은 확실히 밝혀지지 않았다^{1,2}. 여기서 (AA)는 이 배우자인 ethylenediamine, en 혹은 1,3-propanediamine, tmd이고 X⁻ 이온은 F⁻, Cl⁻ 혹은 Br⁻ 이온을 나타낸다. 이들의 반응에 대한 연구는 1971년 Pyke 등이 $trans$ -[Cr(en)₂F₂]⁺ 착이온의 산성 가수분해반응을 연구하여 플루오라이온의 해리는 일어나지 않고 Cr-N 결합하나가 깨어져서 en-H⁺로 된

$trans$ -[Cr(en)(en-H)(O₂H)F₂]²⁺만이 생성된다고 발표했다³. 한편 DeJovine 등은 플루오르 리간드와 다른 할로젠 리간드의 산성 가수분해반응을 보다 정확히 밝히기 위해 $trans$ -[Cr(tmd)₂FX]⁺ 과 $trans$ -[Cr(en)₂FX]⁺의 반응을 연구하여 할로젠 리간드와 킬레이트고리의 크기가 가수분해반응에 어떤 영향을 미치는지 조사했다⁴. 그 결과 $trans$ -[Cr(en)₂FX]⁺ 착이온은 산성 가수분해했을 때 $trans$ -[Cr(en)(en-H)(O₂H)FX]²⁺와 [Cr(en)₂(O₂H)F]²⁺가 동시에 생성되었고 $trans$ -[Cr(tmd)₂FX]⁺의 경우에는 $trans$ -[Cr(tmd)₂;

F(O₂H)²⁺ 착이온만이 생성물로 생기고 부반응은 없는 것으로 밝혀졌다. 이때 반응속도는 F⁻ 이온이 Cl⁻ 와 Br⁻ 이온보다 훨씬 느리고, 활성화엔트로피 값도 F⁻ 이온은 Cl⁻와 Br⁻ 이온과는 아주 다른 값을 나타내었다.

본 연구에서는 DeJovine의 연구 결과로 보아 산성 가수분해반응에서 리간드가 F⁻ 이온과 Cl⁻ 이온일 때 반응메카니즘이 서로 다를 것으로 예상하고 반응속도의 온도와 압력에 따른 영향을 조사하여 반응메카니즘을 규명하였다.

실 험

시료와 기기. 착이온의 합성에 사용한 시약은 Fluka(Swiss)제 특급시약을 사용하였으며 물은 3 차 증류를 사용하였다. 착화합물 *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]ClO₄는 Glerup⁶와 Vaughn⁷의 방법을 이용하여 합성하고 visible-UV 스펙트럼을 문헌치, 542(ε, 16.5), 462(ε, 20.9), 397(ε, 16.8), 360nm(ε, 16.4)와 비교하여 확인하였다. 한편 *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]ClO₄는 DeJovine⁸의 방법으로 합성하여 착물의 visible-UV 스펙트럼을 문헌치, 564(ε, 19.6), 461(ε, 20.0), 386 nm(ε, 31.8)와 비교하여 확인하였다.

착물의 확인과 반응속도 측정은 Schimadzu UV-260 분광광도계를 사용하였고 반응용기는 Lentz 셀⁹을 사용하였다. 압력발생장치는 Nova(Swiss)제 수동식 유압펌프를 사용하였으며 반응용기의 온도는 Lande-thermostat model B1을 이용하여 조절하였다.

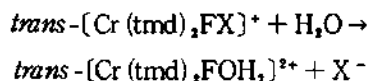
반응속도의 측정. 반응속도 측정시 착물의 농도는 4.5 × 10⁻³ M로 하고 산의 농도는 과염소산으

로 0.1 N로 조절하였으며 이온강도는 과염소산나트륨으로 1 M이 되게 각각 조절했다. 반응속도를 측정하기 위해 시료용액을 고압셀에 채우고 가압펌프로 압력을 일정하게 하고 시료용액의 온도 평형이 충분히 이루어진 후 파장 533 nm와 400 nm에서 3~5분 간격으로 흡광도 변화를 측정하였다.

반응속도에 대한 온도와 압력의 영향을 관찰하기 위해 압력은 상압에서 1500 bar까지 500 bar 간격으로 반응속도를 측정하였고 온도는 *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온에 대해서는 35~50°C까지, *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온에 대해서는 20~35°C까지 5°C 간격으로 반응속도를 측정하였다.

결과 및 고찰

0.1 N 과염소산용액에서 *trans*-[Cr(tmd)₂-FX]⁺ 착이온의 수화반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



이 반응에서 부반응은 일어나지 않는 것으로 밝혀져 있으므로⁵ 속도식은 Rate = k_{obs}(*trans*-[Cr(tmd)₂FX])로 쓸 수 있다. 속도상수, k_{obs}는 흡광도와 시간을 도식하여 구할 수 있다. 여러가지 온도와 압력에서 얻은 속도상수를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 *trans*-[Cr(tmd)₂-F₂]⁺ 착이온의 수화반응 속도가 *trans*-[Cr(tmd)₂-FCI]⁺ 착이온보다 느린 것으로 나타났다. 이것은 Cr-X(X⁻=F⁻, Cl⁻, Br⁻)에서 결합세기가 F >

Table 1. Rate constants (k_{obs} × 10⁴sec) for the aquation of *trans*-[Cr(tmd)₂FX]⁺(X = F⁻, Cl⁻) at various temperatures and pressures

Complex	Temperature (°C)	Pressure (bar)			
		1	500	1000	1500
<i>trans</i> -[Cr(tmd) ₂ F ₂] ⁺	35	0.45	0.45	0.48	0.54
	40	0.78	0.83	0.88	0.93
	45	1.68	1.76	1.84	1.92
	50	2.74	2.86	2.98	3.11
<i>trans</i> -[Cr(tmd) ₂ FCI] ⁺	20	0.59	0.70	0.81	0.91
	25	1.04	1.22	1.40	1.58
	30	1.64	1.91	2.16	2.40
	35	2.89	3.34	3.76	4.07

Table 2. Thermodynamic parameters for the aquation of *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ and *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ ion

Complex	ΔH^* (kcal·mol ⁻¹)	ΔS^* (eu)
<i>trans</i> -[Cr(tmd) ₂ F ₂] ⁺	25.9	5.2
<i>trans</i> -[Cr(tmd) ₂ FCI] ⁺	18.22	-16.62

Cl>Br 순이므로 수화반응에 대한 상대적인 속도가 Br>Cl>F 순으로 빠르다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 DeJovine의 결과와 잘 일치하고 있다⁶. 그리고 어느 착물에서나 온도와 압력이 증가함에 따라 반응속도는 다같이 증가하는 경향을 보인다.

활성화엔탈피와 활성화엔트로피는 $\ln(k_{obs}/T)$ 와 $1/T$ 를 도시한 직선의 기울기와 절편에서 구하여 그 결과를 Table 2에 수록했다.

trans-[Cr(tmd)₂FCI]⁺의 활성화엔트로피는 큰 음의 값을 나타내고, [Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온은 작은 양의 활성화엔트로피를 나타내는 것으로 보아서 반응메카니즘이 같지 않을 것으로 예상된다. [Cr(AA)₂XY]⁺과 [Co(AA)₂XY]⁺(AA=en, tmd), (X, Y=F, Cl, Br) 착이온의 치환반응에서는 비교적 큰 음의 활성화엔트로피를 나타낼 경우는 반응메카니즘이 해리메카니즘으로 알려져 있다^{9,10}. 해리메카니즘은 전이상태에서 뚜렷한 전하분리가 일어나 큰 음의 활성화엔트로피를 나타낼 것으로 예상된다. 즉 *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온의 경우에는 Cr-Cl 결합이 해리하여 하전분리가 일어나므로 주변의 물분자를 잘 용매화 하여 큰 음의 활성화엔트로피 값을 가질 것으로 예상된다.

반면에 *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온의 경우에는 다소 작은 양의 활성화엔트로피를 가지는 것으로 보아서 전이상태에서 *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온만큼 뚜렷한 하전분리가 일어나지 않을 것으로 추측된다. 이와같이 작은 값의 활성화엔트로피를 가지는 치환반응은 보통 교환메카니즘으로 알려져 있다¹¹⁻¹³. 치환반응에서 교환메카니즘은 전이상태에서 치환이 일어나면서 동시에 해리가 되는 메카니즘으로 교환회합메카니즘과 교환해리메카니즘으로 나눌 수 있다. 교환회합메카니즘은 전이상태에서 치환이 해리보다 우세할 때이고, 교환해리메카니즘은 해리가 치환보다 우세한 메카니즘을 뜻한다¹⁴. *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온의 경우에는 활성화엔트로피만으로 두가지 교환메카니즘중 어느 것인지 정확히 알 수 없다. 메카니즘

Table 3. Volumes of activation for the aquation of *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ and *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ ion

Complex	Temp. (°C)	ΔV^* (cm ³ mol ⁻¹)
<i>trans</i> -[Cr(tmd) ₂ F ₂] ⁺	35	-3.35
	40	-3.27
	45	-2.56
	50	-2.32
<i>trans</i> -[Cr(tmd) ₂ FCI] ⁺	20	-8.84
	25	-8.48
	30	-8.10
	35	-7.72

을 보다 정확히 알아보기 위해 반응속도의 압력 영향으로부터 활성화부피를 구하여 보았다.

반응속도 상수의 압력의존성은 다음과 같이 2차 식으로 놓을 수 있다¹⁵.

$$\ln k_{obs} = A + BP + CP^2$$

여기서 P 는 압력이고, A , B , 그리고 C 는 상수로 여러가지 압력에서 반응속도 상수를 알면 최소자승법으로 구할 수 있다. 반응속도와 압력과의 기본 관계식, $(\partial \ln k / \partial P)_T = -(\Delta V^* / RT)$ 를 이용하면 위 식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\Delta V^* / RT = B + 2CP$$

이 식에서 활성화부피, ΔV^* 를 구하여 Table 3에 수록했다.

실험적으로 구한 활성화부피, ΔV^* 는 반응종 자체에 의한 활성화부피, ΔV_{inc}^* 과 용매분자에 의한 활성화부피, ΔV_{sol}^* 으로 나누어 생각할 수 있다¹⁶. ΔV_{inc}^* 은 전이상태가 형성될 때 반응물의 핵간 거리의 변화에 따른 분자 크기의 변화를 나타내고, ΔV_{sol}^* 은 초기상태와 전이상태의 용매화로 인해 생기는 부피변화를 나타낸다. 이때 ΔV_{sol}^* 은 치환반응이 일어나는 동안 하전의 변화가 없으면 무시할 수 있고 하전의 변화가 있으면 하전을 띤 상태가 더 큰 용매화를 일으키므로 부피가 작아진다. Table 3에서 *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온은 -8 정도의 큰 음의 활성화부피를 가지고 *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온은 -2 정도의 작은 음의 값을 가진다. 활성화엔트로피 값으로 보아 *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온은 전이상태에서 Cl⁻ 이온이 해리하여 *trans*-[Cr(tmd)₂F]²⁺가 생성되는 해리메카니즘으로 예상되므로, 초기상태보

다 전이상태가 더 큰 하전을 띠어 큰 음의 활성화 부피 값을 가지게 될 것이다.

한편 *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온은 교환메카니즘으로 속도결정단계 이전에 빠른 속도로 이온 쌍을 형성하고 전이상태에서 배위자가 교환되므로 활성화부피는 작은 값을 가지게 될 것이다. 그리고 치환이 우세한 교환회합메카니즘으로 진행된다면 초기상태와 전이상태의 하전변화가 없으므로 ΔV^* 는 전이상태의 분자크기 변화를 나타내는 ΔV_{int}^* 와 거의 비슷한 값을 가질 것이며 그 값은 작은 음의 값을 가질 것으로 추정된다. 그러므로 *trans*-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온은 교환회합(I₀)메카니즘으로 예상된다.

trans-[Cr(tmd)₂F₂]⁺ 착이온은 대부분의 [Cr(AA)₂X₂]⁺ 착이온의 수화반응과 마찬가지로 교환메카니즘을 가지지만¹⁷⁻¹⁹ *trans*-[Cr(tmd)₂FCI]⁺ 착이온은 F⁻ 이온이 Cl⁻ 이온보다 상대적으로 강한 배위결합을 하므로 Cl⁻ 이온의 해리가 용이해져서 해리(D)메카니즘으로 진행되는 것으로 생각된다.

본 연구는 1988년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. J. W. Vaughn, O. J. Stvan, Jr., and V. E. Magnuson, *Inorg. Chem.*, **7**, 736 (1968).
2. J. W. Vaughn, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 183 (1968).
3. J. W. Vaughn, J. M. DeJovine, and G. J. Seiler,

Inorg. Chem., **9**, 684 (1970).

4. S. Pyke and R. G. Linck, *Inorg. Chem.*, **10**, 2445 (1971).
5. J. M. DeJovine, W. R. Mason, and J. W. Vaughn, *Inorg. Chem.*, **13**, 66 (1974).
6. J. Glerup and J. Josephsen, *Acta. Chem. Scan.*, **24**, 247 (1970).
7. J. W. Vaughn and O. J. Stvan, *Inorg. Chem.*, **27**, 736 (1967).
8. H. Lentz and S. O. Oh, *High Temp. High Pres.*, **7**, 91 (1975).
9. P. A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **16**, 3139 (1977).
10. J. W. Swaddle and E. L. King, *Inorg. Chem.*, **4**, 532 (1965).
11. M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **7**, 126 (1968).
12. R. G. Pearson, C. R. Boston, and Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3089 (1953).
13. J. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4338 (1967).
14. R. van Eldik, "Studies in Inorganic Chemistry," Vol. 7, p. 117, Ed. Elsenier, NewYork, U.S.A. 1986.
15. K. Tomura, Y. Oga, and J. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988 (1973).
16. C. A. Echert, *Annual Rev. Phys. Chem.*, **23** 239 (1972).
17. R. C. Pearson, C. R. Boston and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3090 (1953).
18. M. C. Couldwell and D. A. House, *Inorg. Chem.*, **11**, 2024 (1972).
19. R. G. Linck, *Inorg. Chem.*, **16**, 3143 (1977).