

수용액에서 [Pt(dien)X]⁺와 NO₂⁻와의 치환반응에 미치는 온도 및 압력변화

吳相午*·李相協·呂煥鎭·林鍾完·趙斗煥†

경북대학교 사범대학 화학교육과

*경북대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 9. 13 접수)

Effects of Temperature and Pressure on the Reaction of [Pt(dien)X]⁺ with NO₂⁻ Aqueous Solutions

Sang Oh Oh*, Sang Hyup Lee, Hwan Jin Yeo, Jong Wan Lim, and Du Hwan Jo†

Department of Chemistry, Teachers' College, Kyungpook University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Chemistry, Kyungpook University, Taegu 702-701, Korea

(Received September 13, 1988)

요 약. 분광광도법을 이용하여 [Pt(dien)X]⁺ (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻)와 NO₂⁻와의 치환반응을 20~35°C, 1~1500 bar 범위에서 조사했다. 이들 반응의 속도는 모두 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하였고, 치환 용이성은 Cl⁻>Br⁻>I⁻였다. 활성화 부피변화(|ΔV[‡]|)는 모두 큰 음(-)의 값을 가졌고 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 25°C에서 구한 일차속도상수(k₁)와 이차속도상수(k₂)는 압력이 증가함에 따라 다같이 증가하였고, k₁ 경로와 k₂ 경로에 대한 활성화부피(ΔV₁[‡]와 ΔV₂[‡])는 모두 큰 음(-)의 값을 가졌다. 또한 1 bar에서 k₁과 k₂를 구했고 온도가 증가함에 따라 모두 증가하였다. 각 반응경로에 대한 활성화화파라미터를 결정했고, 모든 실험적 결과로부터 이 반응은 이탈기의 성질과 반응경로에 관계없이 회합(A)메카니즘을 가질 것으로 생각된다.

ABSTRACT. Kinetics of the substitution reaction of [pt(dien)X]⁺ (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻) with NO₂⁻ in aqueous solution were investigated by a spectrophotometric method at 20-35°C and 1-1500 bars. The rates of these reactions were increased with raising temperature and pressure. The relative reactivities of replaceable ligands in [pt(dien)X]⁺ follow the order (Cl⁻>Br⁻>I⁻). Activation volumes (|ΔV[‡]|) were large negative values and decreased with raising temperature. First (k₁) and second(k₂) order rate constants of these reactions were determined at 25°C and both k₁ and k₂ were increased with raising pressure and activation volumes (ΔV₁[‡], ΔV₂[‡]) for the k₁ and k₂ path were large negative values respectively. The k₁ and k₂ of these reactions were determined at 1 bar and these values were increased with raising temperature. Activation parameters of k₁ and k₂ path were determined, therefore it can be inferred frp, these results that the substitution reactions of [pt(dien)X]⁺ with NO₂⁻ proceed through on associative (A) mechanism independent of a leaving groups and reaction paths.

서 론

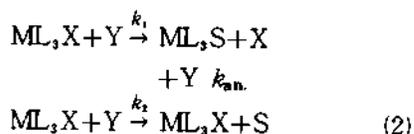
사각평면형 착물의 치환반응에 대한 연구는 주로 작은 스핀 d⁸ 전자배열을 가지는 Pt(II), Pd(II), Ni(II), Au(III)에서 볼 수 있다. 이들 착

물의 치환반응은 (1)식과 같이 나타낼 수 있고,



이들 반응의 메카니즘과 속도식은 (2), (3)식과

같이 쓸 수 있다¹⁻⁷. 이때 S는 용매분자를 나타낸다.



$$\text{Rate} = \{k_1 + k_2[\text{Y}]\} [\text{complex}] \quad (3)$$

k_1 은 용매가 관여하는 일차속도상수이고 k_2 는 이분자 친핵 치환반응 경로에 대한 이차속도상수이다. k_{an} 은 k_1 에 비해 아주 큰 값을 가지므로 속도결정에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 이미 보고되어 있다^{2,6,7}. 사각평면형 Pt(II) 착물의 연구는 주로 배위자의 입체장애효과, 배위자의 킬레이트화, 항암작용, 그리고 치환체의 생물학적 중요성에 관심이 집중되고 있으며⁸⁻¹², 그 일환으로 Pt(II) 착물의 치환반응에 대한 연구가 꾸준히 진행되어지고 있다.

최근 10여년 동안 반응메카니즘 규명에 있어서 반응속도상수의 압력의존성을 나타내는 활성화부피변화(ΔV^\ddagger)를 많이 이용하고 있는데¹³⁻¹⁵ ΔV^\ddagger 는 전이상태 형성동안 결합의 변화를 나타내고, 결합이 형성될 경우 음(-)의 값을 나타내고, 결합이 파괴될 경우 양(+)의 값을 가진다.

Basolo, Pearson^{16,17} 등은 다양한 이탈기와 진입기에 대하여 $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ 착물의 치환반응성에 대한 연구로부터 활성화엔탈피(ΔH^\ddagger)와 엔트로피(ΔS^\ddagger)를 구하고, 친핵성 회합메카니즘을 가질 것이라고 예측했다. 또한 피리딘과의 반응으로부터 할로겐 착물의 치환반응성은 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 의 순서를 가진다고 보고한 바 있다. Palmer와 Kelm 등¹⁸은 이들 착물의 수화반응과 치환반응에 미치는 이탈기효과와 진입기효과에 대해 고압연구로부터 활성화부피를 얻고 반응메카니즘을 규명한 바 있다. 그러나 $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)와 NO_2^- 와의 반응에 대하여 반응경로에 따른 반응성과 메카니즘에 대한 비교연구는 아직 한 바 없다. 따라서 본 연구에서는 $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, $\text{dien} = \text{diethylenetriamine}$) 착물의 NO_2^- 와의 치환반응에 있어서 압력과 온도의존성으로부터 활성화파라미터(ΔV^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)를 구하고, 이것으로부터 반응메카니즘을 규명하고 세 착물의 고압하에서 치환반응성

을 정량적으로 비교하였다. 그리고 NO_2^- 의 농도 변화로부터 일차속도상수(k_1)와 이차속도상수(k_2)를 구하고, 온도와 압력의 변화로부터 k_1 경로와 k_2 경로에 대한 활성화파라미터를 결정하고, 반응메카니즘을 예측하였다.

실 험

물질과 시약. $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}$ 과 $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Br}]\text{Br}$ 은 Mann⁹의 방법으로 합성했고, $[\text{Pt}(\text{dien})\text{I}]\text{I}$ 는 Mann의 방법으로 얻을 수 없어서 Cude²⁰가 개발한 새로운 방법으로 합성했다. 합성에 사용된 모든 시약은 특급 혹은 일급시약으로 정제하지 않고 사용하였으며, 백금시약은 K_2PtCl_6 를 환원시켜서 합성에 이용했고, 합성과 속도측정시 사용된 물은 과망간산칼륨 존재하에서 증류한 3차 증류수를 사용하였다.

K_2PtCl_6 의 환원²¹. 뜨거운 증류수 300 ml에 K_2PtCl_6 12.2g(25.2 mmol)을 교반하면서 녹이고 Hydrazine 1.34g(12.8 mmol)이 포함된 30 ml 용액을 서서히 더한다. 혼합물을 95°C에서 2시간 동안 가열시키고 냉각한 다음 미반응 Pt 금속을 제거하기 위해 거른다. 이 진한 붉은색 용액을 세등분하여 착물합성에 사용한다.

$[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)의 합성. K_2PtCl_6 의 붉은색 용액에 Diethylenetriamine(dien) 16.8 mmol을 교반하면서 천천히 가하고, 용액이 완전히 연노란색이 될 때까지 95°C로 약 2시간 정도 가열시킨다. 이 용액에 포화된 NaCl 용액(혹은 NaBr 용액)을 가하고 진공하에서 농축시킨 다음 증류수로 재결정하고 60°C에서 진공건조시킨다.

$[\text{Pt}(\text{dien})\text{I}]\text{I}$ 의 합성. 90°C의 K_2PtCl_6 용액에 과량의 KI 4g(0.024 mol)을 더해서 녹이지않는 $\text{PtI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 침전시키고 지른 다음 물로 씻고 공기 중에서 건조시킨다. 충분한 물에 $\text{PtI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2g(4.29 mmol)을 넣고 교반하면서 dien 0.43 ml(3.86 mmol)을 화학량론적 양보다 조금 작게 더한다. 이 회색혼합물을 수증기 증탕에서 밤새도록 증발시키고 완전 건조시킨다. 이것을 90°C 물로 추출한 다음 연노란색 결정이 생성될 때까지 수증기 증탕에서 증발시킨다. 농축된 용액을 5°C로 냉

Table 2. Elementary analysis data for Pt(II) complexes

Compound	Element				
	Pt	C	N	H	
[Pt(dien)Cl]Cl	Calcd.(%)	52.85	13.01	11.38	3.55
	Found(%)	52.80	12.95	11.29	3.22
[Pt(dien)Br]Br	Calcd.(%)	42.62	10.51	9.23	2.94
	Found(%)	42.73	10.54	9.50	2.91
[Pt(dien)I]I	Calcd.(%)	35.34	8.70	8.08	2.37
	Found(%)	35.37	8.79	8.12	2.52

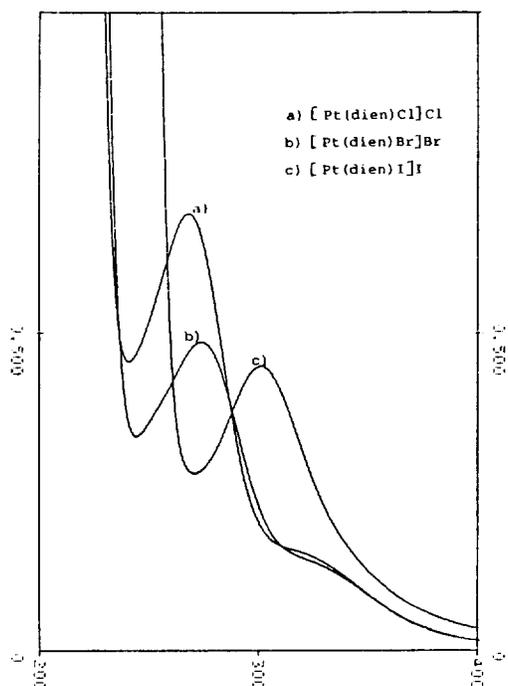


Fig. 1. Electronic spectra of Pt(II) complexes in aqueous solution.

각시키고 거른 다음 물로 씻고 약 2시간 동안 KOH 하에서 진공건조시킨다.

착물의 확인. 본 연구에 사용한 착물은 합성하여 원소분석 결과와 분광학적 결과를 문헌치와 비교하여 확인하였다.

반응속도의 측정. 반응속도 측정시 사용된 분광광도계는 고압측정장치가 부착된 Shimadzu UV-210 A Double-Beam Spectrometer를 사용하였으며, 사용된 Cell은 UV 영역에서 흡수가 거의 없는 Sapphire Cell을 사용하고 cell 주위에는 Temperature Cell로 써서 Constant

Table 2. Rate constants ($k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$) for the substitution reaction of [Pt(dien)X]⁺ with NO₂⁻

	Temp. (°C)	Pressure (bar)			
		1	500	1000	1500
Cl ⁻	20	1.851	2.554	3.259	4.011
	25	2.755	3.760	4.764	5.769
	30	3.559	4.815	6.121	7.427
	35	4.463	5.940	7.377	8.874
Br ⁻	20	1.595	2.198	2.801	3.484
	25	2.536	3.445	4.333	5.308
	30	3.350	4.505	5.634	6.828
	35	4.719	5.520	6.934	8.135
I ⁻	20	1.107	1.509	1.913	2.312
	25	1.875	2.526	3.146	3.786
	30	2.660	3.558	4.484	5.398
	35	3.438	4.507	5.179	6.574

temperature Circulator bath와 연결하도록 해 두었다. 모든 자료는 최소자승법을 사용하였으며 상관계수는 0.990 이상의 결과만 사용하였다. 반응은 0.2 M NaClO₄의 이온강도를 유지했고, 1~1500 bar의 압력범위와 20~35°C의 온도범위에서 측정했다. 속도식 (3)에서 진입기(NO₂⁻)의 농도를 착물의 농도에 비해 과량으로 취하므로써 다음과 같은 유사 일차속도상수(k_{obs})를 얻을 수 있다.

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{NO}_2^-] \quad (4)$$

또한 (4)식에서 NO₂⁻의 농도변화에 따른 k_{obs} 를 그리면 절편과 기울기로부터 k_1 과 k_2 를 구할 수 있다. 속도 측정시 사용된 착물의 파장은 [Pt(dien)Cl]Cl(270 nm), [Pt(dien)Br]Br(275 nm), [Pt(dien)I]I(300 nm)이다.

결과 및 고찰

유사 일차반응 속도상수(k_{obs})는 시간의 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하여 시간 t 에 대한 $\ln(A_\infty - A_t)$ 를 도식한 직선의 기울기에서 구할 수 있다. A_t 는 시간 t 에서의 흡광도이고, A_∞ 는 반응이 완전히 끝났을 때 무한시간에서의 흡광도이다. 수용액에서 [Pt(dien)X]⁺의 NO₂⁻와의 반응속도 상수는 온도와 압력의 변화에 따라 증가하였고, 치환반응성은 Cl⁻ > Br⁻ > I⁻로 Co(III) 팔면체 착

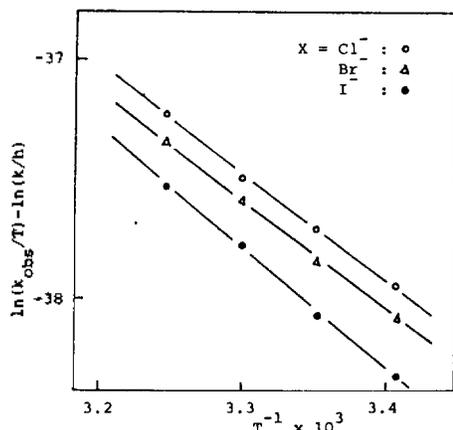


Fig. 2. Eyring plot for the substitution reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ with NO_2^- at 1 bar.

Table 3. Pressure dependence of thermodynamic parameters for the substitution reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ with NO_2^- at 25°C

X	Parameter	Pressure (bar)			
		1	500	1000	1500
Cl ⁻	ΔH^* (kcal/mol)	9.81	9.39	9.11	8.87
	ΔS^* (e.u.)	-42.01	-42.79	-43.25	-43.66
	ΔG^* (kcal/mol)	22.33	22.14	22.00	21.88
Br ⁻	ΔH^* (kcal/mol)	10.79	10.30	10.12	9.46
	ΔS^* (e.u.)	-38.92	-39.96	-40.09	-41.92
	ΔG^* (kcal/mol)	22.39	22.21	22.07	21.95
I ⁻	ΔH^* (kcal/mol)	12.88	12.44	11.87	11.64
	ΔS^* (e.u.)	-32.50	-33.40	-34.91	-35.27
	ΔG^* (kcal/mol)	22.57	22.39	22.27	22.15

물의 반응성과는 반대로서 Pt-X의 결합강도가 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 인 것과 관계가 있다^{15,22,23}. Basolo와 Pearson은 피리딘과의 반응에서 같은 결과를 얻은 바 있다¹⁶. 절대반응 속도론²⁴에 의하면 반응의 속도상수와 활성화 좌물의 평형상수(K^*)와의 사이에 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$k_{\text{obs}} = \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (5)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수이고, h 는 프랑크 상수이다. 활성화 자유에너지(ΔG^*)는

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (6)$$

이므로 (5)식과 (6)식으로부터 (7)식이 얻어진다.

Table 4. k_{obs} as a function of $[\text{NO}_2^-]$ and Temp. for the reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ at 1 bar

X	Temp. (°C)	$[\text{NO}_2^-]$ (mol·l ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^4$ (sec ⁻¹)	$k_1 \times 10^4$ (sec ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)
Cl ⁻	20	0.05	1.364	0.876	0.975
		0.1	1.851		
		0.15	2.339		
	25	0.05	2.067	1.378	1.377
		0.1	2.755		
		0.15	3.443		
	30	0.05	2.713	1.865	1.694
		0.1	3.559		
		0.15	4.405		
	35	0.05	3.417	2.370	2.092
		0.1	4.463		
		0.15	5.507		
Br ⁻	20	0.05	1.098	0.602	0.994
		0.1	1.595		
		0.15	2.094		
	25	0.05	1.821	1.106	1.431
		0.1	2.536		
		0.15	3.251		
	30	0.05	2.419	1.487	1.863
		0.1	3.350		
		0.15	4.282		
	35	0.05	3.043	1.906	2.273
		0.1	4.179		
		0.15	5.316		
I ⁻	20	0.05	0.743	0.364	0.758
		0.1	1.107		
		0.15	1.501		
	25	0.05	1.252	0.628	1.247
		0.1	1.875		
		0.15	2.499		
	30	0.05	1.794	0.928	1.732
		0.1	2.660		
		0.15	3.526		
	35	0.05	2.325	1.211	2.227
		0.1	3.438		
		0.15	4.552		

$$\ln(k_{\text{obs}}/T) = \ln\left(\frac{k}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R}\right) - \Delta H^*/RT \quad (7)$$

여기서 $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ 은 $1/T$ 에 대하여 직선관계를 이루며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 ΔH^* 와 ΔS^* 를 구할 수 있고, 그 결과를 Fig. 2와 Table 3에 나타내었다.

25°C에서 구한 활성화파라미터는 모두 압력이 증가함에 따라 감소하였고, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ 일수록

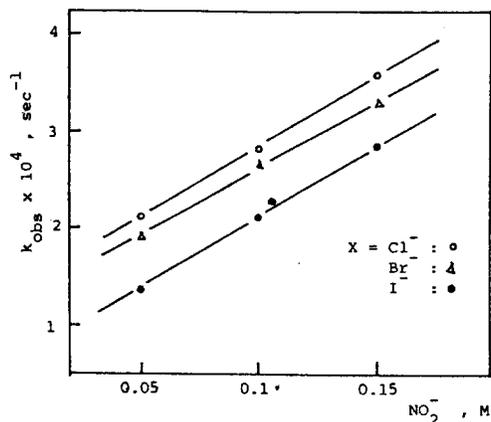


Fig. 3. Plot of k_{obs} against NO_2^- for the reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ with NO_2^- at 25°C, 1 bar.

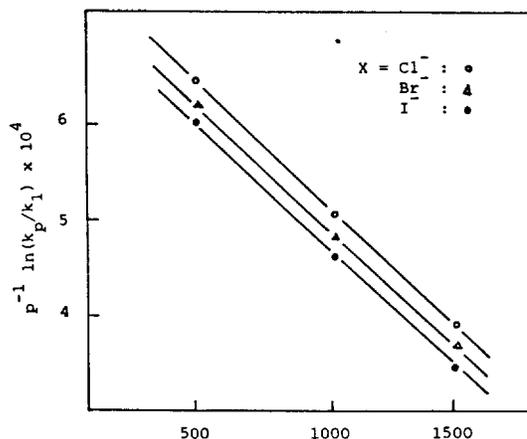


Fig. 5. Plot of $p^{-1} \ln(k_p/k_1)$ as a function of pressure for the substitution reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ with NO_2^- at 25°C.

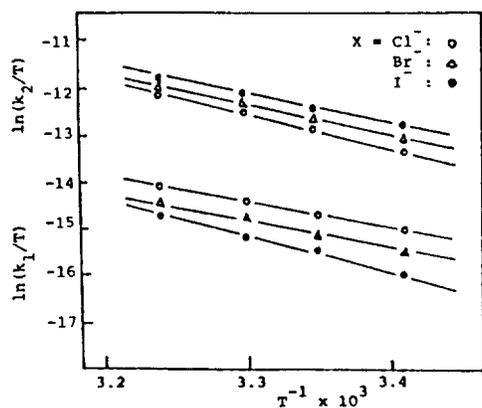


Fig. 4. The plot of $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ for the first- and second-order rate constants.

Table 5. Thermodynamic parameters for the first- and second-order rate constant at 25°C

X	Parameter					
	ΔH_1^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	ΔS_1^\ddagger (e.u.)	ΔG_1^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	ΔH_2^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	ΔS_2^\ddagger (e.u.)	ΔG_2^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)
Cl ⁻	11.22	-33.66	21.25	8.37	43.62	21.36
Br ⁻	12.91	-33.57	22.91	9.31	-40.53	21.38
I ⁻	13.77	-31.69	23.21	12.21	-31.00	21.44

증가하였다. 모두 ΔH^\ddagger 값은 비교적 적은 양(+)의 값을 가지고 있고, ΔS^\ddagger 값은 큰 음(-)의 값을 가지므로 이 반응은 엔트로피 지배적인 반응임을 알 수 있다. 또한 이 결과는 Pt-X 결합세기와 관계가 있다고 생각된다. 즉 세 착물의 치환반응성

Table 6. Activation volumes (ΔV^\ddagger) and compressibility coefficients for the reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ with NO_2^- at various temp.

X	Parameters	Temp (°C)			
		20	25	30	35
Cl ⁻	ΔV^\ddagger (cm ³ /mol)	-17.05	-16.72	-16.41	-15.79
	$\Delta\beta^\ddagger$ (cm ³ /kbar mol)	-6.56	-6.33	-5.68	-5.77
Br ⁻	ΔV^\ddagger (cm ³ /mol)	-16.73	-16.32	-16.13	-15.57
	$\Delta\beta^\ddagger$ (cm ³ /kbar mol)	-5.79	-5.88	-5.97	-5.71
I ⁻	ΔV^\ddagger (cm ³ /mol)	-16.38	-16.04	-15.82	-15.25
	$\Delta\beta^\ddagger$ (cm ³ /kbar mol)	-6.19	-6.26	-5.49	-5.52

Cl⁻>Br⁻>I⁻와 잘 일치하고 있다. 1 bar에서 NO₂⁻의 농도변화에 따른 k_{obs} 의 변화로부터 구한 K_1 과 k_2 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였고, Cl⁻→Br⁻→I⁻일수록 k_1 보다 k_2 의 증가가 더 크다.

k_1 과 k_2 에 대한 온도와의 관계는 좋은 직선성을 이루며, Fig. 4의 기울기와 절편으로부터 구한 활성화 파라미터는 Table 5에 주어져 있다.

이들 활성화파라미터는 반응경로와 관계없이 Cl⁻→Br⁻→I⁻일수록 증가하였다. ΔH_1^\ddagger 와 ΔH_2^\ddagger 는 비교적 적은 양(+)의 값을 가졌으며, ΔS_1^\ddagger 와 ΔS_2^\ddagger 는 비교적 큰 음(-)의 값을 가지므로 앞의 결과와 유사하다. 활성화 자유에너지 변화(ΔG^\ddagger)는 $\Delta G_1^\ddagger(\text{Cl}^-) < \Delta G_2^\ddagger(\text{Cl}^-)$, $\Delta G_1^\ddagger(\text{Br}^-, \text{I}^-) > \Delta G_2^\ddagger(\text{Br}^-, \text{I}^-)$ 이므로 Cl⁻ 착물의 경우 k_1 경로가

Br, I⁻ 착물은 k_2 경로가 더 용이하다고 생각된다.

전이상태 이론에 따르면 활성화부피변화(ΔV^*)는 다음과 같이 반응속도의 압력의존성으로부터 구할 수 있다.

$$\left(\frac{2 \ln k_{\text{obs}}}{2p}\right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (8)$$

계를 이차함수로 나타내는 것이 바람직하다는 것을 밝혔다.

$$\ln k_{\text{obs}} = a + bp + cp^2 \quad (9)$$

(8)식과 (9)식으로부터

$$-(\Delta V^*/RT) = b + 2cp \quad (10)$$

$$p^{-1} \ln(k_p/k_1) = b + cp \quad (11)$$

Pickson과 Golinkin²⁵은 반응속도와 압력의 관 이 때 k_1 과 k_p 는 상압과 p 기압에서의 속도상수이

Table 7. k_{obs} as a function of $[\text{NO}_2]$ and pressure for the reaction of $[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ with NO_2 at 25°C

X	Pressure (bar)	$[\text{NO}_2]$ (mol/l)	$k_{\text{obs}} \times 10^4$ (sec ⁻¹)	$k_1 \times 10^4$ (sec ⁻¹)	ΔV_1^* (cm ³ /mol)	$\Delta k_2 \times 10^3$ (mol ⁻¹ /sec)	ΔV_2^* (cm ³ /mol)
Cl ⁻	1	0.05	2.066	1.376	-21.15	1.379	-12.61
		0.1	2.755				
		0.15	3.445				
	500	0.05	2.905	2.043			
		0.1	3.760				
		0.15	4.625				
	1000	0.05	3.788	2.777			
		0.1	4.764				
		0.15	5.792				
	1500	0.15	4.624	3.569			
		0.1	5.769				
		0.15	6.779				
Br ⁻	1	0.05	1.821	1.106	-20.59	1.431	-13.06
		0.1	2.536				
		0.15	3.251				
	500	0.05	2.534	1.624			
		0.1	3.445				
		0.15	4.357				
	1000	0.05	3.271	2.148			
		0.1	4.333				
		0.15	5.395				
	1500	0.05	4.045	2.783			
		0.1	5.308				
		0.15	6.572				
I ⁻	1	0.05	1.252	0.628	-19.85	1.247	-14.53
		0.1	1.875				
		0.15	2.499				
	500	0.05	1.717	0.905			
		0.1	2.526				
		0.15	3.340				
	1000	0.05	2.256	1.203			
		0.1	3.146				
		0.15	4.201				
	1500	0.05	2.675	1.563			
		0.1	3.786				
		0.15	4.898				

다. $p^{-1}\ln(k_p/k_1)$ 을 압력에 대해 도시하면 절편으로부터 b 를, 기울기로부터 c 를 구할 수 있다.

이때

$$\Delta V^* = -RT(b + 2cp) \quad (12)$$

$$\Delta\beta^* = -\left(\frac{2\Delta V^*}{2p}\right)_T = 2RTc \quad (13)$$

일반적으로 ΔV^* 의 성질은 (14)식과 같이 나타낼 수 있다^{12,14,26}.

$$\Delta V^* = \Delta V_{intr}^* + \Delta V_{solv}^* \quad (14)$$

ΔV_{intr}^* 은 반응초기와 활성화상태의 화학종 자체의 부피변화이고, ΔV_{solv}^* 은 반응이 진행되면서 정전기적 억압효과로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화이다. ΔV_{solv}^* 은 하전의 변화가 없는 중성이 탈 배위자를 포함하는 반응에서는 무시할 수 있을 정도로 적은 값이지만 활성화상태를 형성할 때 하전의 변화가 생기는 반응에서는 ΔV^* 에 큰 영향을 미친다. Fig. 5에서 $p^{-1}\ln(k_p/k_1)$ 은 압력에 대해 직선관계를 이루며, 활성화부피변화(ΔV^*)와 활성화압축률계수($\Delta\beta$)는 큰 음(-)의 값을 가지며, 온도가 증가할수록 $|\Delta V^*|$ 감소함을 알 수 있다.

또한 세 착물의 ΔV^* 가 큰 차이가 없는 것으로 보아 이탈기의 성질과는 관계가 없이 회합메카니즘으로 반응이 진행된다고 생각된다.

25°C에서 NO₂⁻의 농도변화에 따른 k_{obs} 의 변화로부터 구한 k_1 과 k_2 값은 압력이 증가함에 따라 증가하였고, Cl⁻→Br⁻→I⁻일수록 k_1 보다 k_2 의 증가가 더 크다.

이러한 경향은 앞의 결과와 잘 일치하고 있고, k_1 경로의 활성화부피변화($|\Delta V_2^*|$)보다 훨씬 큰데 이것은 k_1 경로의 경우 활성화상태의 하전은 변화가 없으므로 ΔV_{intr}^* (1)이 ΔV_1^* 에 기여하였고, k_2 경로의 경우 활성화상태에서 하전변화가 생기므로 ΔV_{intr}^* (2)와 양(+)의 값을 가진 ΔV_{solv}^* (2)가 ΔV_2^* 에 기여하므로 $|\Delta V_1^*| > |\Delta V_2^*|$ 인 결과가 나타났다고 추측된다. 세 착물의 치환반응에 있어서 용매가 관여하는 k_1 경로와 NO₂⁻가 관여하는 k_2 경로와는 상관없이 회합메카니즘을 가질 것으로 생각된다.

결 론

수용액에서 [Pt(dien)X]⁺와 NO₂⁻와의 치환반응속도는 온도와 압력이 증가함에 따라서 증가하였고, 치환반응성은 Cl⁻>Br⁻>I⁻의 경향성을 가진다. 25°C에서 구한 활성화파라미터값은 모두 압력이 증가함에 따라서 감소하였고, Cl⁻→Br⁻→I⁻일수록 큰 값을 가지므로 반응성 순서와 잘 일치한다. 이 반응은 ΔH^* 는 작은 양(+)의 값을 가지고 ΔS^* 는 큰 음(-)의 값을 가지므로 엔트로피 지배적인 반응임을 알 수 있다.

1 bar에서 NO₂⁻의 농도변화로부터 구한 k_1 과 k_2 는 모두 온도가 증가함에 따라 증가하였고, Cl⁻→Br⁻→I⁻일수록 k_1 보다 k_2 의 증가가 더 크다. 이 반응의 활성화 자유에너지 변화는 $\Delta G_1^*(Cl^-) < \Delta G_2^*(Cl^-)$, $\Delta G_1^*(Br^-, I^-) > \Delta G_2^*(Br^-, I^-)$ 이므로 Cl⁻ 착물인 경우 k_1 경로가, Br⁻, I⁻ 착물의 경우 k_2 경로가 더 용이하므로 온도증가에 따른 k_2 의 증가가 예상된다.

25°C에서 NO₂⁻의 농도변화로부터 구한 k_1 과 k_2 는 모두 압력이 증가함에 따라 증가하였고, Cl⁻→Br⁻→I⁻일수록 k_1 보다 k_2 의 증가가 크다. 이때 압력변화로부터 구한 활성화부피변화(ΔV^*)는 모두 큰 음(-)의 값을 가지고, 활성화상태에서 하전변화가 없는 $|\Delta V_1^*|$ 보다 하전변화가 생기는 $|\Delta V_2^*|$ 가 더 작은 값을 가진다.

위 실험결과로부터 [Pt(dien)X]⁺와 NO₂⁻와의 치환반응은 엔트로피 지배적이고, 반응경로에는 관계없이 용매분자와 NO₂⁻가 배위권내로 접근하는 회합(A)메카니즘을 가질 것으로 생각된다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. Van Eldik, "Inorg. High Pressure Chem.", Elsevier, p. 221, 1986.
2. D. A. Palmer and H. Keln, *Inorg. Chim. Acta.*, 19 (1976).
3. F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorg. Reactions", 2nd Ed., Wiley, 1967.
4. M. L. Tobe, "Inorg. Reaction Mechanisms",

- Nelson, 1972).
5. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal complexes", Allyn and Bacon, Boston, 1974.
 6. D. A. Palmer, R. Schmidt, R. Van. Eldik, & H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta.*, **29**, 261 (1978).
 7. R. van Eldik, D. A. Palmer, R. Schmidt, and H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta.*, **50**, 131 (1981).
 8. E. C. Constable, *Polyhedron*, **2**, 551 (1983).
 9. M. Chanon and M. L. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 1 (1982).
 10. A. J. Stetsenco, M. A. Fersnov, and A. L. Konovalova, *Russ. Chem. Rev.*, **50**, 353 (1981).
 11. R. van Eldik, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **50**, 185 (1980).
 12. D. A. Palmer and H. Kelm, *Coord. Chem. Rev.*, **36**, 89 (1981).
 13. D. R. Stranks, *Pure and Appl. Chem.*, **38**, 303 (1974).
 14. T. W. Swaddle, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 217 (1974).
 15. N. S. Isacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Wiley & Sons, New York, p. 322, 1981.
 16. F. Basolo, H. B. Gray, and R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4200 (1960).
 17. U. Belluco and F. Basolo *etc.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 591 (1966).
 18. W. Rindermann, D. A. Palmer, and H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta.*, **40**, 179 (1980).
 19. F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 466 (1934).
 20. G. W. Walt and W. A. Cude, *J. Chem. Soc.*, 355 (1967).
 21. S. G. Bailey and R. C. Johnson, *Inorg. Chem.*, **8**, 2596 (1969).
 22. T. W. Swaddle and E. L. King, *Inorg. Chem.*, **4**, 532 (1965).
 23. F. G. Guthrie and E. L. King, *Inorg. Chem.*, **3**, 916 (1964).
 24. A. A. Frost, R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York and London, p. 77, 1961.
 25. H. S. Golinkin, I. Lee, and J. B. Hyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1307 (1967).
 26. G. A. Larorance and D. R. Stranks, *Acc. Chem. Rev.*, **12**, 403 (1979).