

trans-[CoETECI₂]⁺와 *cis*-β-[CoTETCI₂]⁺ 착이온의 수화반응 및 *trans*-[CoETECIOH₂]²⁺ 착이온의 이성질화반응의 메카니즘

鄭在[†] · 白聖五

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 8. 1 접수)

Mechanisms for Aquation of *trans*-[CoETECI₂]⁺ and *cis*-β-[CoTETCI₂]⁺ and Isomerization of *trans*-[CoETECIOH₂]²⁺

Jong-Jae Chung[†] and Sung-Oh Bek

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received August 1, 1989)

요 약. 몇 가지 온도와 압력 하에서 *trans*-[CoETECI₂]⁺와 *cis*-β-[CoTETCI₂]⁺ 착이온의 수화반응과 *trans*-[CoETECIOH₂]²⁺ 착이온의 이성질화반응의 반응속도를 분광광도법으로 측정하여 이들 착물의 반응메카니즘을 규명하였다. *trans*-[CoETECI₂]⁺와 *cis*-β-[CoTETCI₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 활성화엔트로피, ΔS^{*}는 각각 4.0 eu 및 5.3 eu 이고 활성화부피, ΔV^{*}는 각각 -5.8 cm³ mol⁻¹ (40 °C) 및 -6.6 cm³ mol⁻¹ (40 °C)이었다. 이들 데이터로부터 수화반응의 메카니즘은 해리(D)메카니즘으로 추정할 수 있었다. *trans*-[CoETECIOH₂]²⁺ 착이온의 *cis*-β-[CoETECIOH₂]²⁺로의 이성질화반응에 대한 활성화엔트로피, ΔS^{*}와 활성화부피, ΔV^{*}는 각각 9.5 eu 및 8.4 cm³ mol⁻¹ (30 °C)이었다. 이들 데이터로부터 이성질화반응의 메카니즘은 H₂O가 해리된 후 이성질화가 일어나는 해리(D)메카니즘인 것으로 추정할 수 있었다.

ABSTRACT. The rate constants for the aquation of *trans*-[CoETECI₂]⁺ and *cis*-β-[CoTETCI₂]⁺ and the isomerization of *trans*-[CoETECIOH₂]²⁺ were measured by spectrophotometric method under various temperature and pressure conditions. For the aquations of *trans*-[CoETECI₂]⁺ and *cis*-β-[CoTETCI₂]⁺, the activation entropies are 4.0 eu and 5.3 eu respectively and the activation volumes are -5.8 cm³ mol⁻¹ and -6.6 cm³ mol⁻¹ at 40 °C, respectively. From these data the dissociative mechanism involving trigonal bipyramid-type intermediate is proposed for the aquation reaction. For the isomerization of *trans*-[CoETECIOH₂]²⁺ to *cis*-β-[CoETECIOH₂]²⁺ the activation entropy is 9.5 eu and the activation volume is 8.4 cm³ mol⁻¹ at 30 °C. The mechanism of isomerization may be considered as the dissociative mechanism with H₂O-dissociation.

서 론

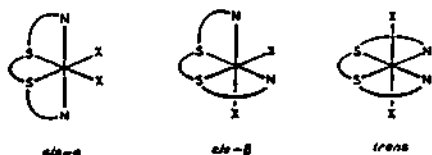
사슬형 네자리 리간드를 포함하는 코발트(III) 착물은 여러 가지 광학이성질체와 기하이성질체가 존재할 수 있고 치환반응이 일어날 때 기하학적인 구조의 변화가 예상되므로 많은 관심의 대상이 되

어 왔다¹⁻⁸.

사슬형 네자리 리간드 가운데 두 개의 N과 두 개의 S가 배위되는 1,9-diamino-3,7-dithianonane, ETE와 1,10-diamino-4,7-dithiadecane, TET를 포함하는 코발트(III) 착물의

기하학적인 구조는 Bosnich 등에 의해 연구된 바 있다.

Bosnich 등에 의하면 $[\text{CoETEX}_2]^+$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}_2$) 착이온은 $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoETEX}_2]^+$ 와 $\text{trans-}[\text{CoETEX}_2]^+$ 이성질체가 존재하는데 이들 가운데 전자가 더 안정한 것으로 알려져 있다⁹. 그리고 $[\text{CoTETX}_2]^+$ 착이온은 $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{CoTETX}_2]^+$ 와 $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoTETX}_2]^+$ 가 존재하며 이들 중 전자가 더 안정한 것으로 알려져 있다. ETE와 TET의 Co(III)착물의 구조는 아래와 같다.



본 연구에서는 $\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]^+$ 및 $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoTETC}_2]^+$ 착이온의 수화반응과 $\text{trans-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온의 $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 로의 이성질화반응에서 관찰되는 기하학적인 구조변화와 각 반응에 대한 반응속도상수의 온도와 압력 의존성으로부터 구한 활성화엔트로피와 활성화부피를 이용하여 반응메커니즘을 규명하였다.

실 험

리간드 및 착물의 합성. 리간드인 1,9-diamino-3,7-dithianonane과 1,10-diamino-4,7-dithiadecane은 Dwyer의 방법에¹⁰ 따라 합성하였다.

$\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]\text{ClO}_4$, $\text{trans-}[\text{CoETECIOH}_2](\text{ClO}_4)_2$, $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoTETC}_2]\text{ClO}_4$ 및 $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{CoTETC}_2]\text{ClO}_4$ 는 Worrell와 Bosnich의 방법에^{9,11} 따라 합성하였다. 합성된 착물은 문헌에 보고된 전자흡수 스펙트럼 데이터⁹와 비교하여 확인하였다.

반응속도 측정. 반응속도는 Shimadzu-UV 260 분광광도계로 측정하였다. $\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]^+$ 와 $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoTETC}_2]^+$ 착이온의 수화반응속도는 착이온의 농도를 $5 \times 10^{-3} M$ 로 하고 산의 농도는 HClO_4 를 이용하여 $0.01 N$ 로, 이온강도는

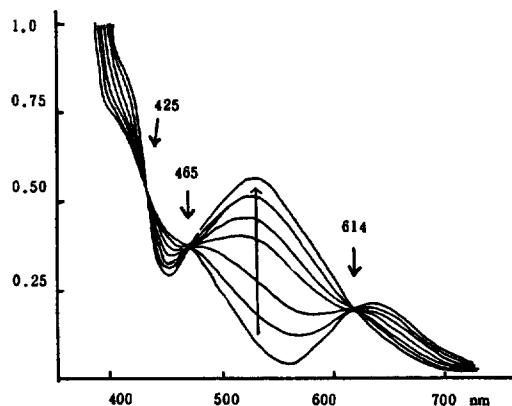


Fig. 1. The spectral changes for the aquation of $\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]^+$ in $0.01 M \text{HClO}_4$ at 50°C .

NaClO_4 를 이용하여 $0.1 N$ 로 조절하여 측정하였다.

$\text{trans-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온의 이성질화반응의 속도는 $\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]\text{ClO}_4$ 0.1 g을 열음증탕 속에서 냉각시킨 $0.01 N \text{NaOH}$ 용액 10 ml에 녹인 후 즉시 $0.1 N \text{HClO}_4$ 50 ml를 첨가하면 $\text{trans-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온이 얻어지는데⁹ 이것을 반응용기에 넣고 반응속도를 측정한다.

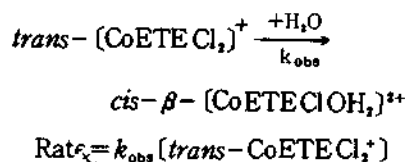
반응속도 측정에서 온도는 Laude Thermostat B1으로 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 가 되게 유지시켰고, 압력은 Swiss Nova 제 수동식 유압펌프로 조절하였으며, 교압 하에서 반응용기는 Lentz 셀¹²을 사용하였다.

결과 및 고찰

$\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]^+$ 착이온의 수화반응. $\text{trans-}[\text{CoETEC}_2]^+$ 착이온의 수화반응에서 시간에 따른 스펙트럼의 변화는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 614 nm, 465 nm 및 425 nm에서 등흡광점을 나타낸다. Fig. 1에서 시간에 따른 스펙트럼의 변화는 화살표로 나타내었다. 생성물의 스펙트럼은 $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온의 스펙트럼과 유사한 것으로 보아서 생성물의 기하학적인 구조는 $\text{cis-}\beta\text{-}$ 형 이성질체로 바뀌었다는 것을 알 수 있다. 따라서 수화반응식과 반응속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

Table 1. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$) for the aquation $trans\text{-}[\text{CoETECl}_2]^+$ at various temperatures and pressures

T(°C)	P(bar)			
	1	500	1000	1500
35	0.174	0.233	0.258	0.272
40	0.411	0.451	0.481	0.490
45	0.831	0.921	0.972	0.010
50	1.55	1.71	1.82	1.88



$trans\text{-}[\text{CoETECl}_2]^+$ 착이온의 반응속도상수는 시간에 따른 흡광도를 측정하여 식(1)의 guggenheim 법을 이용하여 구하였다.

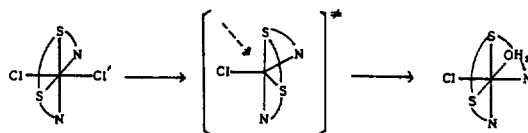
$$\ln(A_{t+\Delta} - A_t) = -k_{obs}t + C \quad (1)$$

여기서 A_t 와 $A_{t+\Delta}$ 는 각각 시간 t 와 $t+\Delta$ 에서의 흡광도 값을 나타내며 Δ 는 반감기의 2~3배되는 시간구간을 나타낸다. 여러 가지 온도와 압력에서 구한 반응속도상수를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 압력이 증가함에 따라 수화반응의 속도가 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 대기압에서 $\ln(k_{obs}/T)$ 와 $(1/T)$ 을 도시하여 구한 활성화 엔탈피, ΔH^* 와 활성화엔트로피, ΔS^* 는 각각 $26.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ 과 4.0 eu 이었다. 반응속도상수와 압력의 관계식 $(\partial \ln k / \partial P)_T = (\Delta V^* / RT)$ 을 이용하여 구한 활성화부피, ΔV^* 는 40°C 에 50°C 에서 각각 $-5.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 및 $-6.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 이었다. 이 때 반응속도상수는 압력에 대한 이차함수, $\ln k_{obs} = a + bP + cP^2$ 으로 취급하였으며 여기서 a , b 및 c 는 상수이다.

$trans\text{-}[\text{CoETECl}_2]^+$ 착이온의 수화반응에서는 기하학적인 구조가 다른 $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoETEClOH}_2]^{2+}$ 가 생성된다. 생성물의 기하학적인 구조가 변화하기 위해서는 Cl^- 이온이 해리하고 네자리 리간드가 비틀림 삼각이중파라밋이 중간체로 된다고 가정할 수 있다. 이 때 활성화부피와 활성화엔트

로피에 영향을 미치는 요소는 전이상태에서 해리된 Cl^- 이온에 의한 용매화의 증가와 네자리 리간드의 비틀림에 의한 변화 두 가지가 있을 수 있다. 전이상태에서 Cl^- 이온이 해리되면 주위에 있는 물 분자가 이 이온을 용매화하여 초기상태보다 전이상태에서 엔트로피와 부피는 감소하고, 네자리 리간드의 비틀림은 반대로 전이상태에서 엔트로피와 부피를 증가시키게 될 것이다. $trans\text{-}[\text{CoETECl}_2]^+$ 착이온의 수화반응에 따른 활성화부피는 음의 값을 나타내고 활성화엔트로피는 양의 값을 나타내었는데 활성화엔트로피는 네자리 리간드의 비틀림에 크게 영향을 받아 양의 값을 나타내고, 활성화부피는 네자리 리간드의 비틀림보다 해리된 이온의 용매화에 의해 음의 값을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 사실들은 $trans\text{-}[\text{CoETECl}_2]^+$ 착이온과 비슷한 구조를 가진 $trans\text{-}[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$ 와 $trans\text{-}[\text{Co}(2,3,2\text{-tet})\text{Cl}_2]^+$ 착이온의 수화반응의 경우와 비교하여 짐작할 수 있다¹²⁻¹⁵. trien 착물과 2,3,2-tet 착물의 수화반응은 전이상태가 삼각이중파라밋인 교환해리메카니즘으로 알려져 있고 이 때 수화반응의 활성화엔트로피는 trien 착물과 2,3,2-tet 착물에서 각각 16 eu와 12 eu로 매우 큰 양의 값을 나타내었으나 2,3,2-tet 착물의 활성화부피는 $+1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (25°C)로 작은 양의 값을 나타내었다. 이러한 결과들로 미루어 보아서 네자리 리간드의 비틀림은 활성화엔트로피에 아주 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. ETE 착물이 trien 착물이나 2,3,2-tet 착물보다 전이상태에서 Cl^- 이온의 해리 정도가 더욱 뚜렷하다면 더 큰 용매화로 인해 활성화부피는 음의 값이 될 것이지만 활성화엔트로피는 작은 양의 값이 유리할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 $trans\text{-}[\text{CoETECl}_2]^+$ 착이온의 수화반응은 삼각이중파라밋을 중간체로 하는 해리메카니즘으로 진행됨을 추정할 수 있다. 이 때의 메카니즘을 아래와 같이 나타낼 수 있다.



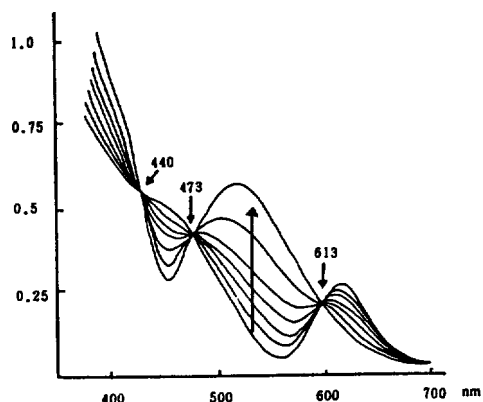


Fig. 2. The Spectral changes for the isomerization of $trans\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ to $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ at 50°C in 0.01M HClO_4 .

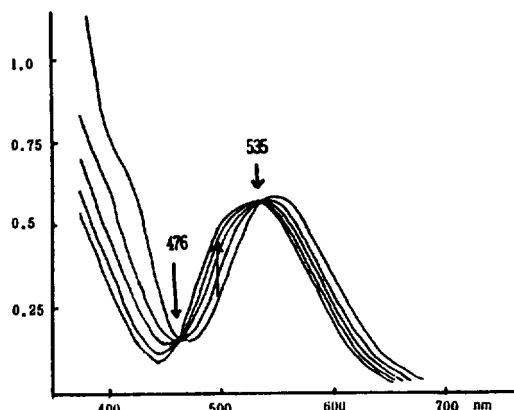


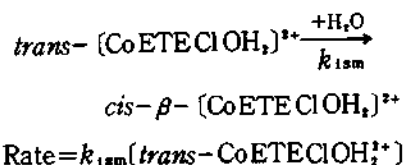
Fig. 3. The spectral changes for the aquation of $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoTETCl}_2]^+$ in 0.01M HClO_4 at 30°C .

Table 2. Rate constants ($k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$) for the isomerization of $trans\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ to $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ at various temperatures and pressures

$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{bar})$			
	1	500	1000	1500
20	1.01	0.882	0.791	0.760
30	3.98	3.43	3.08	2.94
35	7.85	6.87	6.02	5.74
40	13.7	11.6	10.5	10.2

$trans\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온의 이성질화반응. $trans\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온이 산성용액 중에서 반응시간에 따라서 변화하는 스펙트럼은 Fig. 2와 같다. 여기서 시간에 따른 스펙트럼의 변화는 화살표로 표시했다.

이 때 생성물의 스펙트럼의 $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온과 일치하는 것으로 보아서 $trans\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온은 산성용액에서 $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온으로 이성질화하는 것으로 짐작된다. 이 반응은 613nm , 473nm 및 430nm 에서 등흡광점을 나타내며 실험범위인 $0.1\text{N} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 1\text{N}$ 에서는 반응속도가 변하지 않는 것으로 보아서 반응식과 속도식은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.



이성질화반응의 속도상수, k_{1sm} 는 시간에 따른 흡광도를 식 (1)에 대입하여 구하였다. 여러 가지 온도와 압력 하에서 구한 속도상수를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 이성질화반응의 속도는 압력이 증가함에 따라 조금씩 느려지는 경향을 보이고 있다. 대기압에서 $\ln(k/T)$ 와 $(1/T)$ 을 도시하여 얻은 활성화엔탈피와 활성화엔트로피는 각각 $25.2\text{ kcal mol}^{-1}$ 및 9.5 eu 이었다. 반응속도상수와 압력의 관계식에서 얻은 활성화부피는 20°C 와 30°C 에서 각각 $7.9\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ 로 큰 양의 값을 나타내었다.

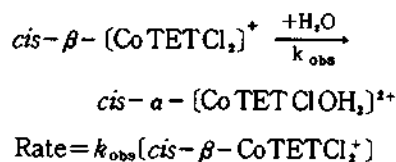
$trans\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온의 $cis\text{-}\beta\text{-}[\text{CoETECIOH}_2]^{2+}$ 착이온으로의 이성질화반응은 네자리 리간드의 분자내 비틀림에 의한 이성질화반응과 OH_2 가 해리한 후 이성질화되는 두 가지 경로를 생각할 수 있다. 그러나 분자내 비틀림에 의한 이성질화반응은 활성화부피가 거의 영에 가까운 값을 가지는 것으로 알려져 있으므로 이러한 경로로 진행되지는 않을 것으로 생각된다¹⁶⁻¹⁸. 따라서 후자인 OH_2 가 해리되고 네자리 리간드가 비틀린 삼각이중피라미트를 중간체로 하는 해리메카니즘을 생각할 수 있다. 이 메카니즘에서는 전이상태에서 OH_2 가 해리하면 초기상태보다 부피와 엔트로피가 증가하게 될 것이고 삼각이중피라미트를 이루기 위한 네자리 리간드의 비틀림에 의해서도 역시 부피와 엔트로피가 모두 증가하게 된다. 따

Table 3. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$) for the aquation of *cis*- β -[CoTETCl₂]⁺ at various temperatures and pressures

T (°C)	P (bar)			
	1	500	1000	1500
25	0.581	0.661	0.779	0.862
30	1.18	1.39	1.58	1.74
35	2.33	2.90	3.09	3.66
40	4.52	5.29	5.97	6.60

라서 활성화엔트로피와 활성화부피는 모두 양의 값을 가져야 한다. *trans*-[CoTEtClOH₂]²⁺ 착이온의 이성질화반응은 위의 조건을 잘 만족하므로 반응메카니즘은 OH₂가 해리된 삼각이중과라이트 중간체인 해리메카니즘으로 추정할 수 있다.

***cis*- β -[CoTETCl₂]⁺ 착이온의 수화반응.** *cis*-[CoTETCl₂]⁺ 착이온의 수화반응의 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 스펙트럼은 화살표 방향으로 변화하고, 등흡광점은 476 nm와 535 nm에서 나타난다. 생성물의 스펙트럼은 *cis*- α -[CoTETClOH₂]²⁺ 착이온의 스펙트럼과 일치하였다. 그러므로 수화반응식과 속도식은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.



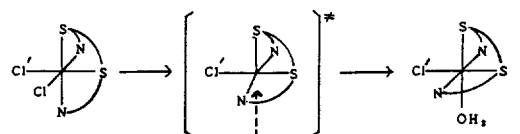
수화반응의 속도상수, k_{obs} 는 시간에 따른 흡광도를 식(1)에 대입하여 구하였다. 여러 가지 온도와 압력 하에서 구한 속도상수를 Table 3에 나타내었다.

이 때 반응속도는 압력이 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

대기압에서 구한 활성화엔탈피와 활성화엔트로피는 각각 24.8 kcal mol⁻¹ 및 5.3 eu 이고 30 °C와 40 °C에서 구한 활성화부피는 각각 -6.4 cm³ mol⁻¹ 및 -6.6 cm³ mol⁻¹로 음의 값을 나타내었다.

cis- β -[CoTETCl₂]⁺ 착이온의 수화반응에서 *cis*- α -[CoTETClOH₂]²⁺ 착이온이 생성물로 얻어진

다. 이것은 TET를 포함하는 코발트(III) 착물에서는 *cis*- α 형이 가장 안정함을 보여주고 있다. *cis*- β -[CoTETCl₂]⁺ 착이온의 수화반응에서 활성화엔트로피와 활성화부피는 *trans*-[CoETECl₂]⁺ 착이온의 수화반응 때와 거의 같은 값을 가지므로 삼각이중과라이트를 중간체로 가지는 해리메카니즘으로 예상할 수 있다. 뿐만 아니라 수화반응이 일어날 때 *cis*-[CoTETCl₂]⁺ 이온에 배위된 두 개의 Cl⁻이온 중 황원자와 *trans* 위치에 있는 Cl⁻이온이 해리되어서는 *cis*- α -[CoTETClOH₂]²⁺ 착이온이 생길 수 없으므로 질소원자와 *trans* 위치에 있는 Cl⁻이온이 해리함을 알 수 있다. 그 이유는 황원자에는 비어있는 3d 궤도함수가 있어 코발트(III)와 back bonding이 가능하므로 황원자와 *trans* 위치에 있는 Cl⁻이온이 상대적으로 강하게 결합하므로 back bonding을 하지 못하는 질소원자와 *trans* 위치에 있는 Cl⁻이온이 해리될 것으로 생각된다¹⁹. 이 때의 반응 중간체는 아래와 같이 나타낼 수 있다.



본 연구는 1989년 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의한 것임.

인용문헌

1. F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2634 (1948).
2. E. Kyuno, L. J. Boucher, and J. C. Bailar, Jr., *ibid.*, **86**, 3656 (1964).
3. E. Kyuno, L. J. Boucher, and J. C. Bailar, Jr., *ibid.*, **87**, 4458 (1965).
4. E. Kyuno and Bailar, Jr., *ibid.*, **88**, 1125 (1966).
5. T. Habu and J. C. Bailar, Jr., *ibid.*, **88**, 1128 (1966).
6. E. Kyuno and Bailar, Jr., *ibid.*, **88**, 5447 (1966).
7. G. M. Searle, M. Pelkovic, and F. R. Keene, *Inorg. Chem.*, **13**, 399 (1974).
8. M. Saburi, Y. Ishii, and S. Yoshikawa, *ibid.*, **24**, 527 (1985).
9. B. Bosnich, W. R. Kneen and A. T. Phillip, *ibid.*, **8**,

- 2567 (1969).
10. F. P. Dwyer and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4488 (1952).
 11. J. H. Worrell and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **8**, 1563 (1969).
 12. H. Lentz and S. O. Oh, *High Temp. High Press.*, **7**, 91 (1975).
 13. A. M. Sargeson and G. H. Sealre, *Inorg. Chem.*, **6**, 787 (1967).
 14. A. M. Sargeson and G. H. Sealre, *ibid.*, **6**, 2172 (1967).
 15. R. Nithyananthan and M. L. Tobe, *ibid.*, **8**, 1589 (1969).
 16. D. R. Strank and N. vanderhock, *ibid.*, **15**, 2639 (1976).
 17. G. A. Lawrance and S. Savachittanont, *J. Coord. Chem.*, **9**, 13 (1979).
 18. J. A. Broomhead, N. Kane-Maguire and I. Laude, *Inorg. Chem.*, **9**, 1243 (1970).
 19. J. M. Pratt and R. G. Thorp, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **12**, 375 (1969).