

수용액 및 물-유기용매 혼합용매에서의 Hg^{2+} 에 의한 Co(III)착물의 수화반응

吳昌彦[†] · 尹斗千 · 都命基

영남대학교 이과대학 화학과

(1989. 12. 4 접수)

The Aquation of Co (III) Complexes in Pure Water and Mixed Water-Organic Solvents with Hg^{2+}

Chang Eon Oh[†], Doo Cheon Yoon, and Myung Ki Doh

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 718-749, Korea

(Received December 4, 1989)

요 약. 촉매로써 Hg^{2+} 을 사용한 수화반응에서 $cis-[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $cis-[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+}$ 및 $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+}$ 착물들은 Hg^{2+} 의 농도가 증가할수록 관측속도상수(k_{obs})의 값이 증가하였다. Hg^{2+} 에 의한 수화반응의 속도법칙은 $Rate = k_p K [complex][Hg^{2+}]$ 이었고, 그 메카니즘이 연구되었다. 또한 여러 가지 유기용매-물 혼합용매에서 Co(III)착물의 Hg^{2+} 에 의한 수화반응이 연구되었다. 용매의 성질인 Y(solvent ionizing power)값에 대한 $\log k$ 를 도시하여 그 기울기인 m 값을 얻었다. 그 m 값으로부터 수화반응의 메카니즘을 추정하였다. 속도론적인 자료로부터 Hg^{2+} 에 의한 Co(III)착물의 수화반응이 I_d -메카니즘으로 제안되었다. 각 Co(III)착물의 속도의 차이는 여러 가지 리간드가 배워진 Co(III)착물의 리간드장 파라메타(Δ)값과 관계가 있었다.

ABSTRACT. Observed rate constants (k_{obs}) for Hg^{2+} -catalysed aquation of $cis-[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $cis-[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+}$, and $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+}$ were measured at various concentrations of Hg^{2+} . The k_{obs} was increased with increasing the concentrations of Hg^{2+} . The k_{obs} were related to mechanistically derived rate constants by the relationship; $Rate = k_p K [complex][Hg^{2+}]$. Various mixed aqueous-organic solvent have been successfully employed for Hg^{2+} -catalysed aquation of octahedral metal complexes. From the slope of the plot of $\log k$ against Y (solvent ionizing power), the mechanism on the aquation of Co(III) complexes by Hg^{2+} has been suggested to be I_d -mechanism. The change in a rate on aquation of each Co(III) complex was related to the ligand field parameters (Δ), for Co(III) complexes.

서 론

여러 가지 리간드가 배워진 전이금속착물에 대한 수화반응의 속도와 그 메카니즘은 금속착물의 구조적인 특성과 여러 가지 촉매의 종류에 따라 영향을 받는다고 볼 수 있다.

일반적으로 Co(III)착물의 수화반응은 D (disso-

ciative)-혹은 I_d (interchange dissociative)-메카니즘으로 진행되고¹⁻³, Cr(III)착물의 수화반응은 I_a (interchange associative)-혹은 A (associative)-메카니즘으로 진행되는 것으로 알려져 있다⁴. 그러나 최근에 Lay³는 $[M(NH_2R)_5Cl]^{2+}$ ($M = Co(III)$ or $Cr(III)$, $R = H$ or CH_3)착물의 수화반응에 있어서

X-선 결정구조 해석에 의하여 M-Cl간의 결합길이 등을 구하여 중심금속 양이온과 Cl^- 간의 결합강도를 추정하여 Co(III) 및 Cr(III) 착물들의 수화반응이 I_a -메카니즘으로 진행된다고 보고 하였다.

일반적으로 Co(III) 및 Cr(III) 착물들에 대한 수화반응의 속도는 매우 느리므로 최근에 Hg^{2+} 을 촉매로 사용한 수화반응이 가장 활발하게 연구되고 있다⁴⁻⁶. *cis*- 및 *trans*- $[Co(A)_4XCl]^{n+}$ ($A=NH_3$ or $1/2en$, $X=NH_3$, H_2O , NO_2^- , N_3^- , and Cl^-) 착물들에 대하여 Hg^{2+} 을 촉매로 한 수화반응과 자연수화반응에 있어서의 반응 메카니즘적인 차이가 보고된 바 있다⁷.

Chloro(amine)Co(III)형 착물에서 Cl^- 이 해리되어 일어나는 수화반응은 착물의 알짜전하와 킬레이트의 수, 크기 및 리간드의 배향, 그리고 Cl^- 에 대하여 *cis*와 *trans*로 배위되어 있는 리간드의 전기적 성질 등이 영향을 미친다고 한다⁸.

그리고 물과 유기용매의 혼합용매에서 *trans*- $[Co(dap)_2Cl_2]^+$ ($dap=1, 3$ -diaminopropane(trimethylenediamine)) 착물의 수화반응⁹이 연구되었고, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, *trans*- $[Co(en)_2Cl_2]^+$ 및 $[ReCl_6]^{2-}$ 착물에서도 Hg^{2+} 에 의한 수화반응⁶이 연구되었다.

Co(III)착물에 대한 수화반응 메카니즘 및 유기용매-물 혼합용매에서의 수화반응 메카니즘은 많이 행해지고 있으나 금속이온을 촉매로 한 전이금속착물의 반응에서 촉매의 역할에 대한 연구 및 착물간의 반응속도의 차이에 대한 연구는 그다지 수행되어 있지 않다.

본 연구에서는 수용액과 여러 가지 유기용매-물 혼합용매에서 *cis*- $[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, *cis*- $[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+}$ 및 $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+}$ 착물에 Hg^{2+} 을 촉매로 작용시켰을 때의 수화반응에 대한 메카니즘을 추정하고, 또한 용매를 변화시켰을 때의 수화반응에 대한 용매효과를 조사하여 Hg^{2+} 이 Co(III)착물에 대한 작용을 추정하였다. 그리고 각 착물간의 속도상수의 값을 비교하여 Co(III)착물에 배위된 여러 가지 리간드들이 Co(III)-Cl의 Cl^- 이 수화하는데 미치는 효과를 조사하였다.

실 험

착물합성. 본 연구에 사용된 *cis*- $[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+10}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+11}$, *cis*- $[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+12}$ 및 $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+13}$ 착물들은 각각 문헌에 따라 합성하였고, UV/vis-spectrophotometer (Hitachi Model 320)와 SP-Sephadex C-25를 충전시킨 관 크로마토그래피에 의하여 그 순수성을 확인하였다.

Hg^{2+} 용액의 제조. 촉매로 사용된 Hg^{2+} 용액은 $Hg(ClO_4)_2$ 를 $Hg(OH)^+(aq)$ 와 polynuclear mercury종의 생성을 막기 위하여 소량의 $HClO_4$ 속에 녹여 만들었다.

속도측정. 수용액 및 유기용매-물 혼합용매에서 Hg^{2+} 을 촉매로 한 착물의 수화반응에 대한 관측속도상수는 각 착물의 최대흡수파에 상응하는 파장을 선택하여 UV/vis-spectrophotometer로써 흡광도를 측정하여 유사일차반응 조건하에서 식 (1)에 의하여 구하였다¹⁴.

$$-\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)] = k_{obs} \cdot t \quad (1)$$

모든 반응은 $NaClO_4$ 로써 이온강도를 0.4로 고정하여 행하였고, $HClO_4$ 의 농도는 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 로 고정하여 행하였다.

결과 및 고찰

수용액에서 Hg^{2+} 에 의한 수화반응. 본 반응계는 Hg^{2+} 의 존재하에서 *cis*- $[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, *cis*- $[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+}$ 및 $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+}$ 착물의 수화반응이 유사일차반응으로 거동되었다. 따라서 Hg^{2+} 에 의한 Co(III)착물의 수화반응의 속도는 식(2)와 같이 표현될 수 있다¹⁵.

$$-d[\text{complex}]/dt = k_{obs}[\text{complex}] \quad (2)$$

Hg^{2+} 에 의한 Co(III)착물의 수화반응에 대한 관측속도상수(k_{obs})와 유도된 이차속도상수(k)의 값을 Table 1에 나타내었고, Hg^{2+} 의 농도에 대한 k_{obs} 값을 Fig. 1에 도시하였다. Table 1과 Fig 1로부터 k_{obs} 는 Hg^{2+} 의 농도에 의존함을 알 수 있다. 즉 Hg^{2+} 에 의한 Co(III)착물의 수화반응은 Hg^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 k_{obs} 의 값이 증가되었다. 이러한 결

Table 1. Observed first-order rate constant, k_{obs} , and derived second-order rate constant, k , for Hg^{2+} -catalysed aquation of $cis-[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $cis-[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+}$, and $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+}$ in aqueous solution at 298.15K

Complex	$[Hg^{2+}]$ moldm ⁻³	$10^3 k_{obs}/s^{-1}$	k/dm^3
$cis-[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+ a)}$	0.040	0.91	0.022
	0.050	1.09	
	0.064	1.44	
	0.070	1.67	
	0.100	2.21	
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+ a)}$	0.040	1.85	0.041
	0.050	2.06	
	0.064	2.72	
	0.070	3.10	
	0.100	4.37	
$cis-[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+ b)}$	0.016	5.89	0.428
	0.020	7.39	
	0.025	9.40	
	0.030	11.20	
	0.040	11.25	
$[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+ c)}$	0.010	9.59	0.987
	0.016	16.15	
	0.024	23.10	
	0.030	29.30	
	0.035	34.20	

^{a)} $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^{b)} $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^{c)} $5.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

과로부터 수화반응의 속도가 Hg^{2+} 의 농도에 의존하는 식 (3)과 같이 표현될 수 있다.

$$-d[\text{complex}]/dt = k[\text{complex}][Hg^{2+}] \quad (3)$$

각 Co(III) 착물의 Cl^- 이 H_2O 로 치환될 때 Table 1과 Fig. 1에서 수화반응의 속도가 Hg^{2+} 의 농도에 의존함을 보아 Cl^- 과 Hg^{2+} 이 서로 상호작용한다고 추측할 수 있다. 따라서 Hg^{2+} 이 Cl^- 에 접근함으로써 H_2O 가 용이하게 Co(III) 착물에 치환된다고 예상된다. 이로부터 제안된 반응메카니즘은 다음과 같다.¹⁶⁾

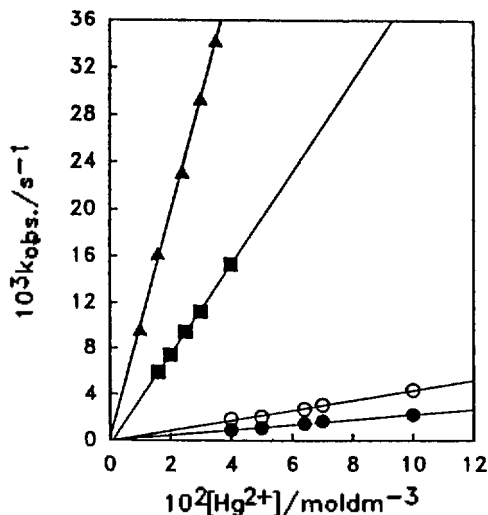
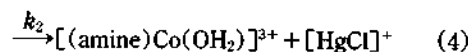
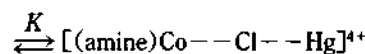
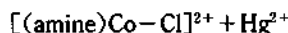


Fig. 1. Plots of k_{obs} vs. $[Hg^{2+}]$ for aquation of complexes by Hg^{2+} at 298.15 K.

$cis-[Co(en)_2(OH_2)Cl]^{2+}$ (●) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (○)
 $cis-[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{2+}$ (■) $[Co(NH_2CH_3)_5Cl]^{2+}$ (▲).



전이상태에서 $[(\text{amine})Co-Cl-Hg]^{4+}$ 은 검출될 수 있을 만큼 오랜시간 존재하거나 또는 검출될 수 없을 만큼의 짧은 시간 밖에 존재하지 않는다고 가정할 때 이에 상응하는 속도법칙은 전자는 식 (5), 후자는 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k_2 K [\text{complex}] [Hg^{2+}] \quad (5)$$

또는

$$\text{Rate} = \frac{k_2 K [Hg^{2+}]}{1 + K [Hg^{2+}]} [\text{complex}] \quad (6)$$

Fig. 1에서 보면 $[Hg^{2+}]$ 에 대한 k_{obs} 의 도식에서 각 착물에 대한 절편의 값이 거의 0인 값을 나타내었다. 따라서 식 (6)보다 식 (5)가 타당함을 알 수 있다.

Table 2는 활성화에너지(E_a), 활성화엔탈피(ΔH^\ddagger) 및 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger)의 값이다. 여기서

Table 2. Activation parameters for Hg²⁺-catalysed aquation

Complex	E_a (kcal mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (e.u.)
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (OH ₂)Cl] ²⁺	16.90	16.30	-11.47
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	15.17	14.57	-16.00
<i>cis</i> -[Co(NH ₃) ₄ (OH ₂)Cl] ²⁺	13.10	12.50	-18.98
[Co(NH ₂ CH ₃) ₅ Cl] ²⁺	12.39	11.79	-19.10

Table 3. Second-order rate constant, k, for Hg²⁺-catalysed aquation of complexes in pure aqueous solution and binary aqueous mixtures at 298.15K

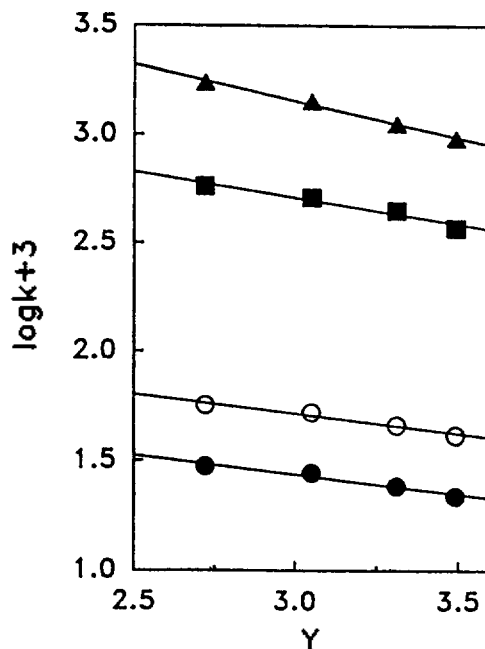
Complex	Ethanol, v/v, %	Y	10 ³ k/ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (OH ₂)Cl] ²⁺ a)	0	3.49	0.219
	10	3.31	0.243
	20	3.05	0.278
	30	2.72	0.298
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺ a)	0		0.412
	10		0.457
	20		0.522
	30		0.565
<i>cis</i> -[Co(NH ₃) ₄ (OH ₂)Cl] ²⁺ b)	0		3.695
	10		4.464
	20		5.125
	30		5.785
[Co(NH ₂ CH ₃) ₅ Cl] ²⁺ a)	0		9.590
	10		11.180
	20		14.200
	30		17.390

a) 4.5×10^{-3} mol·dm⁻³, Hg²⁺ = 0.05 mol·dm⁻³, b) 9.0×10^{-3} mol·dm⁻³, Hg²⁺ = 0.02 mol·dm⁻³, c) 5.6×10^{-3} mol·dm⁻³, Hg²⁺ = 0.01 mol·dm⁻³

각 Co(III) 착물의 ΔS^\ddagger 의 값이 대체로 큰 음의 값을 나타낸다. 이것은 반응기질인 Co(III) 착물의 전하가 2+에서 전이상태에서의 [Co(III)-Cl-Hg]⁴⁺의 전하가 4+로 증가됨으로써 정전기적 수축이 더 증가하게된 때문이라고 생각할 수 있다.

또한, Hg²⁺이 Co(III) 착물의 수화반응에 미치는 효과를 조사하기 위하여 여러 가지 유기용매-물 혼합용매를 사용하였다.

혼합용매에서 Hg²⁺에 의한 수화반응. Grunwald-Winstein이 *t*-butyl chloride에서 Cl⁻이 해리되는 반응을 이용하여 제안한 용매의 성질인 Y의

Fig. 2. Plots of log k vs Y for aquation of complexes by Hg²⁺ in pure water and ethanol-water mixtures.

cis-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺ (●) [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ (○)
cis-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ (■) [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ (▲).

값을 이용하여 Hg²⁺의 존재하에서 유기용매-물 혼합용매가 Co(III) 착물에 대하여 미치는 영향을 조사하였다. 여러 가지 착물에 대한 에탄올-물 혼합용매에서 수화반응의 속도상수를 Table 3에 나타내었다. 이 결과로부터 에탄올의 양이 증가할수록 속도상수의 값도 증가함을 볼 수 있다. 일반적으로 Co(III) 착물에서는 Y값에 대한 log k를 도시하였을 때 그 기울기인 m값이 1보다 아주 낮은 0.23~0.36의 값을 가진다고 보고되어 있고 이러한 값을 가질 때 수화반응은 해리성 메카니즘으로 진행된다고 보고되어 있다². Fig. 2는 Table 3의 값으로부터 Y값에 대한 log k를 도시한 그림이다. Fig. 2로부터 *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺, [Co(NH₃)₅Cl]²⁺, *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ 및 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ 착물에 대하여 기울기인 m은 각각 약 -0.17, -0.17, -0.24 및 -0.34로써 그 절대값이 위에서 보고된 값과 비슷한 값을 가진다. 이 때 각 Co(III) 착물에 대하여 m값이 음(-)인 것은 Hg²⁺이 관여하는 수화반응이 이차속도식(Rate = k₂K[complex][Hg²⁺])으로 진행

Table 4. Second-order rate constant, k , for Hg^{2+} -catalysed aquation of complexes in pure and binary aqueous solution at 298.15K

Complex	Solvent, v/v, %	$10^4 k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
<i>cis</i> - [Co(en) ₂ (OH ₂)Cl] ²⁺ ^{a)}	ethanol 0	0.219
	30	0.298
	2-propanol 30	0.328
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺ ^{a)}	ethanol 0	0.412
	30	0.565
	2-propanol 30	0.620
<i>cis</i> - [Co(NH ₃) ₄ (OH ₂)Cl] ²⁺ ^{b)}	ethanol 0	3.695
	30	5.785
	2-propanol 30	7.110
[Co(NH ₂ CH ₃) ₅ Cl] ²⁺ ^{c)}	ethanol 0	9.590
	30	17.390
	2-propanol 30	21.490

^{a)} $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Hg}^{2+} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^{b)} $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Hg}^{2+} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^{c)} $5.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Hg}^{2+} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

됨을 의미하고³, 수화반응이 해리성 메카니즘으로 진행된다고 볼 수 있다. 따라서 수용액에서 Hg^{2+} 에 의한 Co(III) 착물에 대한 수화반응의 결과와 유기용매-물 혼합용매에서 Co(III) 착물에 대한 수화반응의 결과로 볼 때 Co(III) 착물에서 Cl^- 의 해리와 Co(III) 착물에 대한 H_2O 의 치환은 서로 경쟁적으로 작용하고 있다고 볼 수 있고, 이 때 Hg^{2+} 이 Co(III) 착물에 접근하여 Cl^- 이 해리되고 이어 H_2O 가 치환되는 I_a -메카니즘으로 진행된다고 볼 수 있다.

Co(III) 착물에 대한 용매효과. 식 (4)와 같이 제안된 메카니즘에서 가정한 전이상태인 [Co(III)---Cl---Hg]⁴⁺에서 Hg^{2+} 이 Co(III) 착물의 Cl^- 에 공격함으로써 수화반응에 영향을 미치는지를 확인하기 위하여 30% 유기용매-물 혼합용매에서의 수화반응을 조사하였다. 순수한 물과 30% 유기용매-물 혼합용매에서 Hg^{2+} 에 의한 Co(III) 착물의 수화반응에 대한 속도상수값을 Table 4에 나타내었다. Table 4의 결과로부터 각 착물의 속도상수값의 크기가 30% 2-프로판올-물 > 30% 에탄올-물 > 물의 순서로 증가함을 보여 주었다. 이 현상은 30% 2-프로판올,

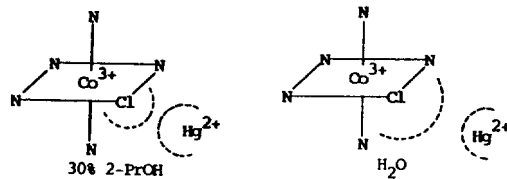


Fig. 3. The model on the difference between in pure water and in 30% 2-propanol-water mixtures for aquation of Co(III) complexes by an attack of Hg^{2+} .

30% 에탄올 및 순수한 물에서 전이상태로 될 때 Co(III)-Cl 결합에서 Cl^- 의 해리가 다르므로 리간드인 Cl^- 에 대한 용매화능이 다르다고 볼 수 있다. 리간드인 Cl^- 에 대한 용매화는 물이 가장 크고, 30% 2-프로판올-물 혼합용매가 가장 작다고 볼 수 있다. Yoneda 등¹⁷은 친수성 물질은 친수성 물질과 소수성 물질은 소수성 물질과 상호작용이 강하다고 보고 하였다. 이와 같이 생각할 때 실험 결과에 의하여 Fig. 3과 같이 Hg^{2+} 이 Cl^- 에 대하여 접근할 때 Cl^- 의 용매화가 가장 적은 30% 2-프로판올-물 혼합용매에서 소수성인 Hg^{2+} 의 접근이 용이하고, 순수한 물에서는 Cl^- 의 용매화가 가장 크므로 소수성으로 작용하는 Hg^{2+} 의 접근이 용이하지 못하다고 할 수 있다. 그러므로 식 (4)와 같이 제안된 메카니즘에서 30% 2-프로판올-물 혼합용매에서 K (회합상수) 값이 커 속도상수값이 순수한 물에서 보다 더 증가하였다고 볼 수 있다. 또한 Table 3 및 Fig. 2에서와 같이 에탄올의 양이 증가(Y의 값 감소)됨에 따라 속도상수의 값은 증가한다. 이것은 에탄올의 양이 증가됨으로써 순수한 물에서 보다 Cl^- 에 대한 용매화가 점점 적어진다. 따라서 30% 에탄올-물 혼합용매에서 Hg^{2+} 이 더 잘 접근할 수 있는 결과라고 할 수 있다. 이와 같은 결과로부터 식 (4)에서 제안된 메카니즘이 타당하다고 볼 수 있다.

Table 5는 30% 유기용매-물 혼합용매에서의 활성화파라미터의 값이다. 30% 알코올-물 혼합용매에서의 ΔS^\ddagger 의 값이 순수한 물에서의 ΔS^\ddagger 의 값보다 더 큰 음의 값을 나타내었다. 이것은 30% 에탄올-물 및 30% 2-프로판올-물 혼합용매에서 Hg^{2+} 이 순수한 물에서 보다 Co(III) 착물에 더 잘 접근함으로써 전이상태에서 무질서도 감소된 때문이라고 볼 수 있다.

Table 5. Activation parameters for Hg²⁺-catalysed aquation in pure and binary aqueous solution

Complex	Solvent, v/v, %	ΔH^* (kcal mol ⁻¹)	ΔS^* (e.u.)
<i>cis</i> - [Co(en) ₂ (OH ₂)Cl] ²⁺	ethanol 0	16.30	-11.47
	30	12.23	-24.55
	2-propanol 30	11.63	-26.35
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	ethanol 0	14.57	-16.00
	30	10.26	-29.85
	2-propanol 30	9.32	-32.79
<i>cis</i> - [Co(NH ₃) ₄ (OH ₂)Cl] ²⁺	ethanol 0	12.50	-18.98
	30	7.25	-33.87
	2-propanol 30	6.71	-36.72
[Co(NH ₂ CH ₃) ₅ Cl] ²⁺	ethanol 0	11.79	-19.10
	30	6.39	-36.00
	2-propanol 30	5.48	-38.65

여러 가지 리간드성질에 의한 효과. 각 Co(III) 착물의 수화반응에 대한 속도의 차이는 I_a-메카니즘의 골격내에서 설명될 수 있다. Table 1의 결과로부터 *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺, [Co(NH₃)₅Cl]²⁺, *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺, [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ 착물에 대한 Cl⁻의 수화속도상수의 크기가 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ > *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ > [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ > *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺의 순서로 증가한다. Table 6은 Lay³의 계산방법으로부터 구한 착물의 리간드장 파라메타(Δ)의 값이다. 여기서 이 값들은 단지 비교할 목적으로써 나타내었다. Table 6으로부터 각 Co(III) 착물의 Δ의 값은 *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺ > [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ > *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ > [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺의 순서로 증가한다. 이것은 각 Co(III) 착물의 수화속도와 Δ의 값과는 밀접한 관계가 있음을 보여준다. 착물의 Δ값이 크면 착물이 안정하므로 Co(III)-Cl 사이의 결합이 강하여 Cl⁻의 해리가 더 어려워진다고 볼 수 있다. 그러므로 Δ의 값이 크면 수화속도가 느리며 Δ의 값이 작으면 Co(III)-Cl 사이의 결합이 약하여 수화속도가 빠르다고 볼 수 있다.

cis-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺ 착물과 *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ 착물을 비교해 볼 때 *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺ 착물은 *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ 착물

Table 6. Electronic spectral properties of *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺, [Co(NH₃)₅Cl]²⁺, *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺, and [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺

Complex	Δ, 10 ³ cm ⁻¹	B, cm ⁻¹
<i>cis</i> - [Co(en) ₂ (OH ₂)Cl] ²⁺	21.20	456
	[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	20.90
<i>cis</i> - [Co(NH ₃) ₄ (OH ₂)Cl] ²⁺	20.87	501
	[Co(NH ₂ CH ₃) ₅ Cl] ²⁺	20.04

보다 수화반응의 속도가 약 20배 감소하였다(Table 1). 이것은 킬레이트 리간드가 배워진 착물이 킬레이트 리간드가 배워지지 않은 착물보다 전이상태로 되는데 입체적인 제한을 받게 된다고 추측할 수 있다. 따라서 *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺ 착물이 *cis*-[Co(NH₃)₄(OH₂)Cl]²⁺ 착물보다 안정도가 더 증가하여 수화속도의 값이 더 감소하였다고 볼 수 있다.

[Co(NH₃)₅Cl]²⁺ 착물과 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ 착물을 비교해 볼 때 [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ 착물이 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ 착물보다 수화속도가 더 감소하였다. 위의 실험 결과(Table 1)로부터 추측해 볼 때 amine 리간드보다 더 강한 전자주개인 methylamine 리간드가 배워진 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ 착물이 중심금속 이온인 Co(III)에 전자가 더 풍부해 진다고 생각된다. 따라서 Co(III)-Cl의 결합이 약하여 Cl⁻의 해리가 쉽게 일어나 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺ 착물의 수화속도가 [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ 착물보다 더 증가하였다고 볼 수 있다.

본 논문은 1989년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

1. D. A. Loeliger and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **5**, 1376 (1966).
2. L. A. P. Kane-Magure and G. Thomas, *J. C. S. Dalton*, 1324 (1975).
3. P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, **26**, 2144 (1987).
4. B. S. Dawson and D. A. House, *Inorg. Chem.*, **16**, 1354 (1977).

5. J. P. Birk, *Inorg. Chem.*, **9**, 735 (1970).
6. M. J. Blandamer, J. Burgess, and R. I. Haines, *J. C. S. Dalton*, 607 (1980).
7. C. Bifano and R. G. Link, *Inorg. Chem.*, **7**, 908 (1968).
8. K. Miyoshi, N. Katoda, and H. Yoneda, *Inorg. Chem.*, **22**, 1839 (1983).
9. G. Thomas and L. A. P. Kane-Maguire, *J. C. S. Dalton*, 1688 (1974).
10. J. W. Vaughn and R. D. Lindholm, "Inorganic Syntheses", Vol. 9, p.164, McGraw-Hill, New York, 1939.
11. H. H. Willard and O. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2220 (1922).
12. G. B. Kauffman and R. P. Pinnell, "Inorganic Syntheses", Vol. 6, p.177, McGraw-Hill, New York, 1939.
13. S. C. Chan and K. Y. Hat, *Aust. J. Chem.*, **20**, 2529 (1967).
14. H. E. Avery, "Basic Reaction Kinetics and Mechanisms", p.36, Macmillan Press, London, 1974.
15. B. K. Park, J. W. Lee, and J. S. Lim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 282 (1986).
16. J. Burgess and S. J. Cartwright, *J. C. S. Dalton*, 1561 (1976).
17. H. Yoneda, M. Muto, T. Baba, and T. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 689 (1971).