

Trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 반응속도와立體化學

鄭傑在[†] · 盧炳吉 · 金恩驥 · 吳相午

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 1. 25 접수)

Kinetics and Stereochemistry for the Aquation of trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ Cation

Jong-Jae Chung, Byung-Gill Roh, Eun-Ki Kim, and Sang-Oh Oh

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

(Received January 25, 1991)

요 약. trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 입체화학 생성물의 trans 이성질체와 cis 이성질체의 비율을 분광광도법을 이용하여 온도를 변화시키면서 측정하였다. 이 실험 결과 cis-이성질체가 약 30% 이었으며, 중간체가 재배열됨을 알 수 있었다. 이 메커니즘을 좀 더 명확히 하기 위하여 EHT법을 이용하여 각 중간체의 Stability energy profile과 Interaction diagram 및 Orbital correlation diagram를 계산하였다. 이 계산 결과 cis-이성질체의 생성경로가 실험결과와 거의 일치하였으며, Square Pyramid(SP)에서 약간 distortion된 상태에서 수화반응이 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The stereochemical ratio *cis* and *trans* isomer of the hydration reaction of trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ complex ion were studied with varying temperature by the spectrophotometric method. It was observed that the ratio of *cis*-isomer was about 30%, and the intermediate was rearranged. And in order to investigate this mechanism more clearly, stability energy profile, interaction diagram and orbital correlation diagram were calculated by the EHT method. By the calculation, the mechanism of *cis*-isomer was in good agreement with the experimental results, and it was estimated that the hydration reaction was carried through some distorted square pyramid (*sp*).

서 론

배위화합물의 반응메커니즘을 규명하는데 열역학적인 활성화 파라미터(ΔH^\ddagger , ΔV^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger)들이 효과적으로 이용되어 왔다. House 등¹은 산성수용액에서 trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온(en=ethylenediamine, tmd=trimethylenediamine)과 trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응의 메커니즘을 분광학적인 방법으로 연구한 바 있으며, Tobe 등²은 trans-[Co(en)₂AX]⁺ (A=NH₃, Cl, OH etc) 착이온의 수화반응에 대한 반응속도와 입체화학을 AM1법으로 연구한 바 있다. 이들 연구 결과는 리간드에 따라 D-혹은 A-mechanism으로 진행됨을

밝힌 바 있다. 한편 Sargeson 등³은 trans- 혹은 cis-[Co(en)₂AX]⁺ (A=NH₃, Cl, OH, CN, X=Cl, Br) 착이온의 수화반응에 대한 입체화학을 몰흡광 계수를 이용한 분광학적 방법으로 연구한 바 있으며 Baggio 등⁴⁻¹³은 3차원 X-ray data를 이용하여 [Co(en)₂AX]⁺ 착물의 결정구조를 연구하였다.

본 연구에서는 trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응 생성물인 trans-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺와 cis-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온의 이성질체의 비율을 실험적으로 측정하고, 예상되는 각 반응경로의 중간체의 안정화에너지 및 전자구조 등을 E.H.T법으로 계산하여 수화반응에 대한 타당한 메카니

증을 제안하였다

실 험

trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]Cl·H₂O는 House 등의 방법을 이용하여 합성하였다. 반응속도 측정에 사용한 분광광도계는 Shimadzu UV-260 분광광도계를 사용하였으며 항온조는 Endocal RTE-8DD를 사용하였다. 생성물의 분리는 Zeo-Karb 225 SRC-6 cation-exchange resin(52-100 mesh)를 사용하였으며, 계산 및 모든 실험데이터는 IBM PC/AT Computer를 이용하였다. 반응속도에 사용된 파장은 520 nm에서 측정하였다.

계산 방법

반응속도. 수화반응은 유사일차반응이 되게 하였으며 그 반응속도는 다음과 같이 주어진다.

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} \cdot [\text{Co(en)(tmd)Cl}_2]^+ \quad (1)$$

이때 유사일차반응속도상수(k_{obs})는 반응이 느린 속도로 진행되므로 Guggenheim법¹⁴을 이용하여 구하였다.

$$\ln(A_t - \Delta/A_t) = -k_{\text{obs}} \cdot t + \text{constant} \quad (2)$$

여기서 A_t 와 $A_{t+\Delta}$ 는 각각 시간 t 와 $t+\Delta$ 에서의 흡광도이며, Δ 는 반감기의 2~3배되는 시간 구간을 나타낸다. 절대반응속도이론을 이용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\ln(k_{\text{obs}}/T) = \ln\{k/h \cdot \exp(\Delta S^*/R)\} - \Delta H^*/RT \quad (3)$$

이 식으로부터 $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ 와 $1/T$ 을 도시하면 직선이 얻어지는데 최소자승법을 이용하여 직선의 기울기로부터 활성화 엔탈피(ΔH^*)를, 절편으로부터 활성화엔트로피(ΔS^*)를 각각 구할 수 있다.

cis-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온과 *trans*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온의 비율 결정. *cis*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온과 *trans*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온이 섞여 있는 혼합물에서 이들 각각의 비율계산은 Sargeson 등³에 의해서 연구되어 왔다. Beer 법칙으로부터 다음과 같이 주어진다.

$$(\epsilon_{\text{mix}} - \epsilon_{\text{cis}}) C_{\text{mix}} = (\epsilon_{\text{trans}} - \epsilon_{\text{cis}}) C_{\text{trans}} \quad (4)$$

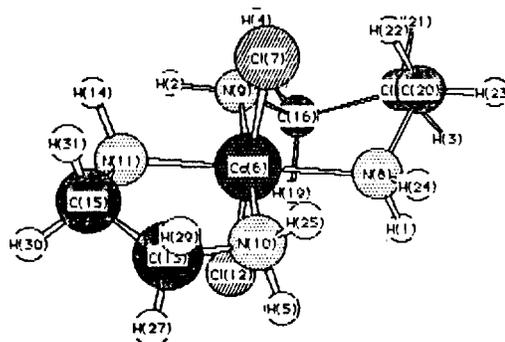


Fig. 1. Optimized molecular structure of *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ complex.

이것을 다시 *trans*-형의 함량을 구하는 식으로 바꾸면 (5)식이 얻어진다.

$$\text{trans \%} = \frac{\epsilon_{\text{mix}} - \epsilon_{\text{cis}}}{\epsilon_{\text{trans}} - \epsilon_{\text{cis}}} \times 100 \quad (5)$$

또한 *cis*-형의 함량을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{cis \%} = \frac{\epsilon_{\text{mix}} - \epsilon_{\text{trans}}}{\epsilon_{\text{cis}} - \epsilon_{\text{trans}}} \times 100 \quad (6)$$

trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 분자궤도함수.

Extended Hückel MO 계산을 이용하여, *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 electronic structure와 [Co(en)(tmd)Cl]²⁺ 중간체의 리간드 방향에 대한 electronic energy를 계산함으로써, 수화반응의 결과 이성질체가 생기는데 대한 메카니즘을 좀 더 명확하게 규명하려고 한다.

여러 X-ray 구조로부터, 리간드 Ethylenediamine의 N-C bond length는 1.98 Å이며 각 N-C-C는 114.6°, 각 C-C-C는 111.3°으로 고정하였다. 다만 각 리간드의 이면각을 Optimize시킴으로서 Coordination Geometry을 구하였다. 이때 Optimize된 구조는 Fig. 1과 같으며, Table 1에는 bond length와 bond angle을 나타내었다.

Ethylenediamine은 Co(N)₄가 이루는 평면과 동일한 평면이었으며, Trimethylenediamine은 N(9)와 C(20)이 배머리에 해당되는 찌그러진 Boat 형태이며, C(17) atom이 Co(N)₄와 같은 평면에 위치하며 C(16)이 Co(N)₄ 평면에서 내려간 만큼 C(20)은 올라온 구조이다. Co(N)₄ 평면과 N(9)-C(16)-C(17)이 이루는

Table 1. Optimized interatomic distance (Å) and bond angles for *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ complex with estimated standard deviations in parentheses

Interatomic distance (Å)		Bond angle (°)	
Co-Cl	2.295(10)	N(en)-Co-N(en)	86.0(2)
Co-N(en)	1.98(5)	N(tmd)-Co-N(tmd)	95.4(2)
Co-N(tmd)	2.00(5)	Co-N(10)-C(13)	105.0(3)
N(10)-C(13)	1.475(9)	[Co-N(11)-C(15)]	
[N(11)-C(15)]		N(10)-C(13)-C(15)	109.0(3)
N(8)-C(20)	1.460(9)	[N(11)-C(15)-C(13)]	
[N(9)-C(16)]		Co-N(8)-C(20)	119.1(9)
C(16)-C(17)	1.54	[Co-N(9)-C(16)]	
[C(17)-C(20)]		N(9)-C(16)-C(17)	114.6(5)
		[N(8)-C(20)-C(17)]	
		C(16)-C(17)-C(20)	111.3(9)

평면과의 dihedral angle은 약 27.0°이었다.

결과 및 고찰

반응속도 및 활성화파라미터의 계산. *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 온도변화에 따른 속도상수는 Table 2와 같다.

Table 2에서 알 수 있듯이 *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응속도는 온도가 증가함에 따라 반응속도는 급격히 증가하였으며 열역학적파라미터는 ΔH^{*} = 21.76 Kcalmol⁻¹, ΔS^{*} = +4.7 eu였다.

수화반응에 대한 입체화학. *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 Electronic Spectra는 Fig. 2과 같다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 404 nm에서 *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 흡광계수와 *cis*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온의 흡광계수가 같고 *trans*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온은 흡광계수는 다르므로 아래의 식을 이용하여 *trans*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온의 비율 구할 수 있다.

$$\% \text{ trans-[Co(en)(tmd)(OH}_2\text{)Cl]}^{2+} = \frac{(D_{404}/C \cdot l) - 45.3}{36.1 - 45.3} \times 100$$

여기서 D₄₀₄는 404 nm에서 용액의 optical density이고 C는 착이온의 처음 농도이며, l은 cell의 길이이다. 분광학적 분석에 필요한 파장은 404, 475

Table 2. Rate constants for the aquation of *trans*-[Co(en)(tmd)Cl]⁺ in H₂O

[Complex] × 10 ⁻³ mol	Temp (°C)	10 ⁴ k _{obs} (sec ⁻¹)
3.15	20	2.398
	25	4.795
	30	7.195
	35	16.78

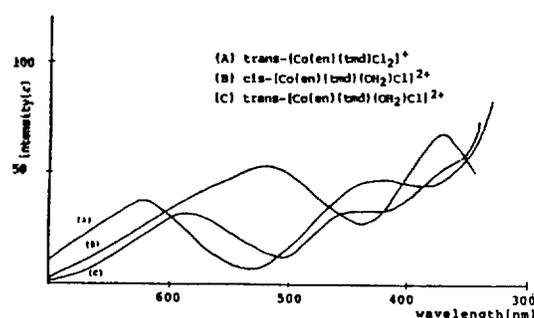


Fig. 2. Electronic spectra for the aquation of Co(III) complex in H₂O at 25°C.

Table 3. Stereochemical data for the aquation of *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ in H₂O at 25°C

Time (min)	15	30	45	60
Complex				
% <i>trans</i> -Cl ₂	79.5	49.3	32.0	9.0
% <i>trans</i> -OH ₂ Cl	15.2	34.6	38.6	64.5
% <i>cis</i> -OH ₂ Cl	6.4	16.1	19.5	26.5
% <i>cis</i> -OH ₂ Cl				
% <i>trans</i> -OH ₂ Cl + <i>cis</i> -OH ₂ Cl	30.1	31.7	29.8	29.0

및 510 nm이다. 각각의 파장에 대한 흡광계수를 이용하여 얻은 분광학적 분석의 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 알 수 있듯이 25°C에서 시간에 따른 *cis*-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온의 조성은 약 30%로 일정하게 유지되었다.

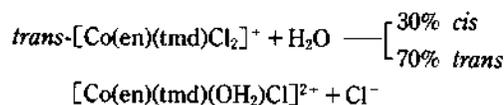


Fig. 3에서는 이론적으로 optimize된 geometry에서 [CoCl₂]⁺-fragment와 (en)(tmd)-fragment에 대한 *trans*-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺의 Orbital Interaction Dia-

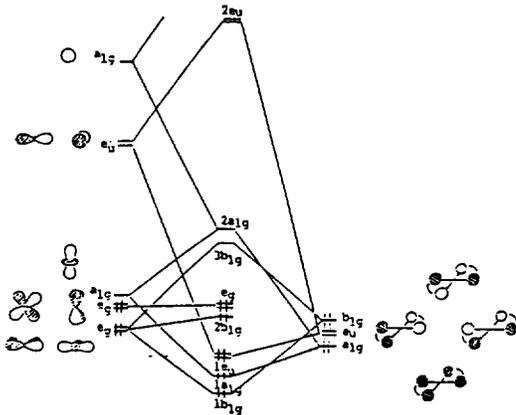
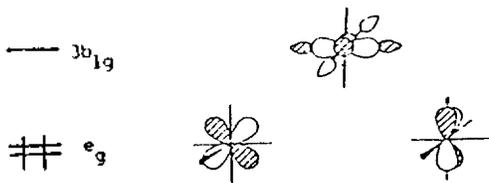


Fig. 3. The interaction diagrams for the $[\text{CoCl}_2]^{2+}$ and (en) (tmd) conformations in $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})(\text{tmd})\text{Cl}_2]^-$ complex.

gram을 나타내었다. 여기서는 다만 전자구조를 나타냄으로서, 물분자가 공격하는 리간드를 예측하는데 있다. 왼쪽에는 Co(III) 의 아홉 개의 원자 궤도함수에 대한 interaction diagram을 나타내었다.

d 궤도함수의 d_{z^2} 은 a_{1g} symmetry이고, d_{xy} , d_{xz} transform은 e_g 에 속하며, $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} 는 e_g 로 나타냈으며 높은 에너지에는 금속의 s 와 p 궤도함수가 존재한다. 오른쪽 리간드의 σ -궤도함수를 symmetry-adapted linear combination해서 나타내었다. 리간드의 e_u 궤도함수는 금속의 p 궤도함수와 혼성하여 e_u 의 분자궤도함수로 안정화된다. 리간드의 b_{1g} 는 금속의 d_{xz} 와 $d_{x^2-y^2}$ 에 해당하는 e_g 와 혼성하여 $1b_{1g}$ (결합분자궤도함수), $2b_{1g}$ (비결합분자궤도함수) 및 $3b_{1g}$ (반결합분자궤도함수)로 분리된다. 리간드의 a_{1g} 와 금속의 d_{z^2} 인 a_{1g} 와 s 궤도함수의 a_{1g} 와 혼성결합하여 $1a_{1g}$ 결합분자궤도함수와 $2a_{1g}$ 반결합분자궤도함수로 분리된다. HOMO는 e_g 이고 LUMO는 $3b_{1g}$ 이며 아래와 같이 나타낼 수 있다.



HOMO e_g 와 LUMO $3b_{1g}$ 사이의 에너지 차이는 HOMO e_g 는 거의 nonbonding이고 LUMO $3b_{1g}$ 는 리간드의 σ -lobe와 금속 d 궤도 사이의 반결합에

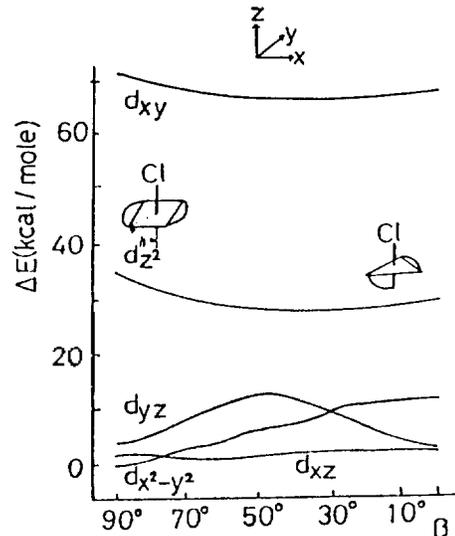


Fig. 4. Orbital correlation diagrams for the rearrangement of $[\text{Co}(\text{en})(\text{tmd})\text{Cl}]^{2+}$ complex.

기인하여 강한 반결합궤도함수가 되기 때문에 에너지 차이가 비교적 큰 것으로 여겨진다. 즉 강한 상호작용에 의하여 착물의 e_g 와 $3b_{1g}$ 와의 에너지 차이는 커지고 $3b_{1g}$ 궤도함수는 더 불안정하게 된다. 그래서 low spin 상태인 singlet ground state가 된다는 것을 알 수 있다.

e_g 와 $3b_{1g}$ 와의 큰 에너지 차이는 다른 구조로 쉽게 변하지 않는다는 것을 예측할 수 있으며, 수화반응이 일어날 때 Co(III) 와 N 간의 결합이 쉽게 끊어지지 않고, 다만 약간의 구조변화만 일어나리라고 예상할 수 있다.

Fig. 4에서는 SP(square pyramid)→TBP(trigonalbipyramid)로 재배열 되어짐에 따른 각 orbital correlation diagram을 나타내었다. 여기서 SP→TBP로 재배열 시킬 때 bond length와 bond angle은 고정된 채 Ethylenediamine은 N atom을 Co(N)_4 평면 밑으로 dihedral angle만을 변화시켰다. SP→TBP로의 재배열에 가장 큰 영향을 미치는 궤도함수는 d_{yz} 궤도함수임을 알 수 있다. 이는 d_{yz} 궤도함수가 관여하기 때문에 재배열되는 리간드의 각이 Co(N)_4 평면보다 밑으로 움직여 지배열되어진다.

Fig. 5에서는 SP→TBP로 진행되어 감에 따른 에너지 변화를 나타내었다. 그림에서도 알 수 있듯이

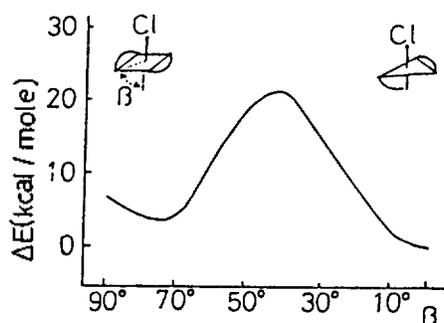


Fig. 5. The energy profile for the square pyramidal (SP) and the trigonal bipyramid (TBP) conformations of [Co(en)(tmd)Cl]²⁺ as a function of β.

SP에서 약간 TBP쪽으로 진행된 dihedral angle이 약 72° 경우가 가장 안정한 구조를 나타냈으며, TBP에서는 TBP 구조가 중간체로서 가장 안정된 구조로 나타났다. 그래서 TBP로 진행되기 보다는 약간 distortion된 구조에서 대부분 이성질체가 생기는 것으로 생각되어지며, 큰 활성화에너지(E=21.25 kcal/mole)를 넘는 TBP 구조에서도 소량의 cis-생성물이 생기는 것으로 생각된다. 에너지적으로 안정하여 약간 distortion된 중간체에서 물분자가 공격하는 방향에 따라 이성질체가 결정되어지며, 계산결과 구조적으로 trans-생성물이 보다 많이 생기는 것으로 나타났는데, 이는 수화반응에 대한 실험 결과와 일치한다.

결론

분광학적 분석방법을 이용하여 trans-[Co(en)(tmd)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 생성물의 이성질체 조성을 실험한 결과, trans-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온은 약 70%가 생성되었고, cis-[Co(en)(tmd)(OH₂)Cl]²⁺ 착이온은 약 30%가 생성되었다. 이러한 결과를 근거로 하여 중간체(TBP 또는 SP)를 거치는 해리 메카니즘에 대한 반응경로를 가정하고 그 때의 각 중간체에 대한 전자구조와 안정화에너지 및 orbital correlation diagram을 계산한 결과 SP에서 약간 TBP로 진행된 즉 dihedral angle이 약 72°인 중간체가 에너지적으로 가장 안정하였다. 이 중간체에서 물분자의 공격하는 방향에 따라 이성질체의 비율이 결정되는 것으로 예상할 수 있으며, 입체적으로 공격하기 쉬운 trans-생성물이 cis-생성물보다 많다는

것을 알 수 있었다.

본 연구는 1990년도 문교부 학술조성비에 의해 수행되었음.

인용문헌

1. M. C. Couldwell, D. A. House, and H. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **12**, 627 (1973).
2. C. K. Ingold, R. S. Nyholm, and M. L. Tobe, *Stereochemistry of Octahedral Substitutions. Part IV.*, 1961 (1956).
3. W. G. Jackson and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **17**, 1348 (1978).
4. F. A. Cotton and W. T. Edwards, *Acta Cryst.* **B25**, 274 (1968).
5. S. Baggio and L. N. Becka, *Acta Cryst.* **B25**, 946 (1969).
6. H. Kupka, J.R. Perumareddi, and C. Kruger, *Inorg. Chem.*, **25**, 3294 (1986).
7. S. T. Spees, J. R. Perumareddi, and A. W. Adamson, *J. Am. Soc.*, **90**, 6626 (1968).
8. D. A. House *et al.*, *Aust. J. Chem.*, **23**, 1471 (1984).
9. L. G. Vanquickenborne and K. Pierloot, *Inorg. Chem.*, **23**, 1471 (1984).
10. D. A. Palmer and H. Kelm, *Coord. Chem. Rev.*, **36**, 89 (1984).
11. T. W. Swaddle, *Coord. Chem. Rev.*, **50**, 185 (1980).
12. R. Van. Eldil and H. Kelm, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **50**, 185 (1980).
13. J. I. Zinc, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4464 (1974).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **3**, 538 (1936).
15. (a) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1965); (b) R. Hoffman and N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2179 (1962); (c) R. Hoffman and N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2872 (1963).
16. C. A. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W. A. Benjamin Inc., New York (1965).
17. G. Burns, *J. Chem. Phys.*, **41**, 5521 (1964).
18. D. A. Brrown, *Inorg. Chem. Acta.*, **5**, 675 (1971).
19. D. M. Hoffman, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3853 (1982).
20. R. H. Summerville *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7240 (1976).