

Hg²⁺에 의한 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L=아민류) 착물의 아쿠아화 및 킬레이트화 반응

吳昌彦* · 尹斗千 · 金福祚 · 都命基*

영남대학교 이과대학 화학과

(1992. 3. 5 접수)

Hg²⁺-promoted Aquation and Chelation of *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L=Amines) Complexes

Chang Eon Oh*, Doo Cheon Yoon, Bok Jo Kim, and Myung Ki Doh*

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received March 5, 1992)

요 약. 수용액 및 유기용매-물 혼합용매속에서 L이 NH₃, NH₂CH₃, glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN이 배워진 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (en=1,2-diaminoethane)에 Hg²⁺을 작용시켰을 때 속도론적인 자료, 원편광이색성 스펙트라, 이온교환 크로마토그래피에 의한 생성물 분석 및 용매의 성질인 Y(ionizing power)를 이용한 m(Grunwald-Winstein의 기울기)값의 결과들로부터 반응은 I_d-메카니즘으로 제안되었다. 반응 결과 L이 NH₃과 NH₂CH₃이 배워진 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺은 Cl⁻이 해리되어 H₂O 분자가 치환되었으며, L이 glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂과 NH₂CH₂CN이 배워진 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺은 Co(III)에 대한 각 리간드 L의 킬레이트화가 일어났다. 에탄올-물 혼합용매 속에서 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺을 제외한 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺은 에탄올의 양이 증가될수록 속도상수(k)의 값이 증가되었고, 또한 30% 유기용매-물 혼합용매 속에서의 속도상수의 값은 30% 2-프로판올-물>30% 에탄올-물>물의 순서를 나타내었다. 그러나 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺은 이와 반대의 결과를 나타내었다. 각 착물들의 속도상수의 차이에 있어서 *cis*-[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺ 및 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₃)Cl]²⁺은 리간드장 파라메타(Δ)와 관계가 있었지만, *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L=glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN)은 이와 관계가 없었다. *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 대하여 NO₃⁻을 첨가시켜 Hg²⁺이 촉매로서 작용하는 반응에서 NO₃⁻에 의하여 그 반응 메카니즘이 변화되는 것이 아니라 단지 속도만 변화되었다.

ABSTRACT. It has been suggested that Hg²⁺-promoted reaction of a series of *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (en=1,2-diaminoethane) with L=NH₃, NH₂CH₃, glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, and NH₂CH₂CN proceeds by dissociative interchange(I_d) mechanism from kinetic data, circular dichroism spectra, analyses of products, and the values of m(Grunwald-Winstein plot) using Y (solvent ionizing power) in aqueous solution and in mixed aqueous-organic solvent. It has been found that chloride replacement by water (aquation) for the series with L=NH₃ and NH₂CH₃ and chelation of ligand L to Co(III) for the series with L=glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, and NH₂CH₂CN occurs, respectively. The rate constants on Hg²⁺-induced reaction of the series except *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺ were increased with increasing the contents of ethanol in mixed water-ethanol solvents. In mixed water-30% organic solvents, the rate constants of the series except *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺ have also been measured in the order 30% 2-propanol-water>30% ethanol-water>water. However, the rate constants of *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺ were reversed. The rate constants of the series with L=NH₃ and NH₂CH₃ were related to ligand field parameter (Δ), but those of the series with L=glyOC₂H₅, glyOCH₃,

dl-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN were not. The reaction between the series and Hg²⁺ in aqueous media containing NO₃⁻ has been investigated. The results for the reaction do not alter the mechanism, but the rate only was altered.

서 론

전이금속착물의 구조적인 특성에 따른 반응성 및 촉매의 성질에 관한 연구에 광학 활성인 착물이 이용된다. 키랄(chiral) 금속착물에 여러 가지 산, 염기 및 금속 촉매를 작용시킨 치환반응에서 생성물의 구조적인 변화를 원편광이색성 스펙트라를 측정함으로써 예측할 수 있고, 또한 반응 메커니즘을 규명할 수 있다^{1,2}. 광학 활성인 Λ -*cis*-[Cr(en)₂(N₃)₂]⁺의 아쿠아화반응이 산성 용액속에서 연구되었다³. Λ 형인 *cis*-diazido 착물이 아쿠아화 반응 결과 Λ -*cis*-aquaazido 착물이 생성되었고, 이때 원편광이색성 스펙트라가 그대로 유지되어 나타남으로써 Λ -*cis*-aquaazido 착물의 절대구조가 유지되는 반응으로 아쿠아화 반응이 진행되었다. 또한 광학 활성인 (+)-*cis*-[Co(en)₂Cl₂]⁺, (+)-*cis*-[Co(en)₂(OH)X]⁺ (X = Cl⁻, Br⁻) 및 (+)-*cis*-[Co(en)₂(N₃)X]⁺ (X = Cl⁻, Br⁻)에 대한 아쿠아화 반응의 입체화학적 연구가 행해졌다. 아쿠아화 반응 결과 생성물은 100% 광학 활성이 유지되었다고 보고되었다⁴.

여러 가지 전이금속착물에서 킬레이트로 작용할 수 있는 리간드의 고리 열림 및 닫힘에 관한 연구가 활발히 연구되고 있다⁵⁻⁹. [Co(edta)X]²⁻ (edta = 1,2-diaminoethane-N,N,N',N'-tetraacetate, X = Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 혹은 OH⁻), [Co(pdta)X]²⁻ (pdta = 1,2-diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetate) 및 [Co(cy-dta)X]²⁻ (cydta = 1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetate) 착물들은 수용액 속에서 이탈기인 X가 제거되어 edta, pdta 및 cydta가 킬레이트화 반응이 일어나 각각 [Co(edta)]⁻, [Co(pdta)]⁻ 및 [Co(cy-dta)]⁻이 생성되는 반응이 연구되었다¹⁰⁻¹³. 그리고 리간드인 아미노 에스테르의 질소원자가 한 자리로 Co(III)에 배워된 *cis*-[Co(en)₂(amOR)X]²⁺ (en = 1,2-diaminoethane, amOR = 아미노 알킬 에스테르, X = 할로젠화 이온)착물에 여러 가지 촉매 (OH⁻, HOCl 및 Hg²⁺)를 작용시킨 반응들이 연구되고 있다^{14,15}. 이때 에스테르의 산소원자가 Co(III)에 킬레이트되는 경로와 단순히 물분자가 배워되는

경로가 경쟁적으로 진행된다고 한다. *cis*-[Co(en)₂(β -alaOR)X]²⁺ (β -alaOR = β -alanine alkyl ester, R = H, CH₃, C₂H₅)은 Hg²⁺을 작용시켰을 때 Hg²⁺이 X⁻에 공격하여 X = Cl⁻, Br⁻ H₂O 분자가 배워된 *trans*- 및 *cis*-[Co(en)₂(β -alaOR)(OH₂)]³⁺과 β -alaOR이 킬레이트된 [Co(en)₂(β -alaOR)]²⁺의 혼합물이 생성되었다¹.

용액내에서 착이온과 대이온종과의 상호작용은 여러 가지 리간드가 배워된 전이금속착물의 구조적인 특성에 따라 그 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 수용액과 유기용매-물 혼합용매에서 여러 가지 특성을 가진 리간드가 배워된 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L = NH₃, NH₂CH₃, glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-ala-OC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN) 착물에 Hg²⁺을 촉매로 작용시켜 얻은 속도론적 자료와 생성물의 구조적인 특성을 고려하여 반응 메커니즘을 추정하였고, 리간드들이 금속착물의 Cl⁻이 해리하는데 미치는 효과를 조사하였다. 반응 결과 생성물들을 크로마토그래피로 분리, 확인하여 반응 메커니즘을 추정하였고, 또한 Hg²⁺의 금속착물에 대한 아쿠아화 및 킬레이트화 반응을 조사하기 위하여 광학 활성인 착물에 Hg²⁺을 작용시켜 원편광이색성 스펙트라를 측정하였다. 아울러 각 착물간의 속도상수(*k*)의 값을 비교하여 착물의 구조적인 특성에 따른 Hg²⁺의 영향을 조사하였고, 또한 음이온인 NO₃⁻을 반응계에 첨가함으로써 NO₃⁻이 Hg²⁺에 의한 반응에 미치는 효과를 조사하였다.

실 험

착물의 합성. *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (NH₃¹⁶, NH₂CH₃¹⁶, glyOC₂H₅¹⁷, glyOCH₃¹⁷, *dl*-alaOC₂H₅¹¹, NH₂CH₂CONH₂¹⁸, NH₂CH₂CN¹⁹)은 각각 문헌에 따라 합성하였고, 전자 흡수 스펙트라(Hitachi Model 320)와 SP-Sephadex C-25를 충전시킨 관 크로마토그래피에 의하여 그 순수성을 확인하였다.

착물의 광학분할. *cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]Cl₂ (3.89 g, 0.01 mol), *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]

Cl₂·H₂O(3.78 g, 0.01 mol) 및 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]Cl₂(3.42 g, 0.01 mol)과 광학분할제인 Na₂(+)-Arsenyl tartrate·2H₂O(3.78 g, 0.005 mol)를 각각 따뜻한 물에 녹인 후 두 물질을 혼합하여 냉각시킨다. 침전이 생길 때까지 방치한 후 형성된 침전을 여과하여 각 착물의 diastereomer를 얻었다. counter ion을 ClO₄⁻으로 바꾸어 Δ-*cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl](ClO₄)₂²⁰, Λ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl](ClO₄)₂¹⁹, Δ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl](ClO₄)₂¹⁹의 착물을 얻었다. 각 착물의 절대구조는 문헌에 의하여 확인하였다.

Hg²⁺ 용액의 제조. 촉매로 사용된 Hg²⁺ 용액은 묽은 HClO₄ 수용액에 Hg(NO₃)₂를 녹여 만들었다.

반응속도의 측정. 착물에 대한 *k*_{obs}(관측속도상수)는 각 착물의 최대흡수파에 상응하는 파장을 선택하여 전자흡수 스펙트라로써 시간에 따른 흡광도를 측정하여 구하였다²¹. 모든 반응은 NaClO₄로써 이온강도를 1로 고정하여 행하였고 실험에 사용된 산의 농도는 HClO₄로써 0.01 mol·dm⁻³로 고정하여 행하였다.

원편광이색성 스펙트라의 측정. 수용액에서 Δ-*cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺ (3.5 × 10⁻³ mol·dm⁻³), Λ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ (3.5 × 10⁻³ mol·dm⁻³) 및 Δ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺ (3.5 × 10⁻³ mol·dm⁻³)과 이 착물에 Hg²⁺을 작용시킨 후의 원편광이색성 스펙트라는 JASCO Model J500 C Automatic Spectropolarimeter로써 측정하였다.

반응 생성물의 확인. 양이온 교환수지(SP-Sephadex C-25)를 충전시킨 관(Φ1.0 × 30 cm)을 설치하여 반응 생성물을 흡착시켜 0.5 mol·dm⁻³ NaClO₄ 수용액으로 용리시켜 용출된 생성물을 전자흡수 스펙트라 및 원편광이색성 스펙트라를 측정하였다.

결과 및 고찰

수용액에서 Hg²⁺에 의한 반응. Fig. 1은 *cis*-[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺에 Hg²⁺을 작용시켰을 때 시간이 지남에 따른 전자흡수 스펙트라의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 지남에 따라서 *cis*-[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺에 대한 전자흡수 스펙트라가 *cis*-[Co(en)₂(NH₃)(OH₂)]²⁺의 최대흡수파²²의 위치로 변해감을 알 수 있다. 따라서 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 Hg²⁺을 작용

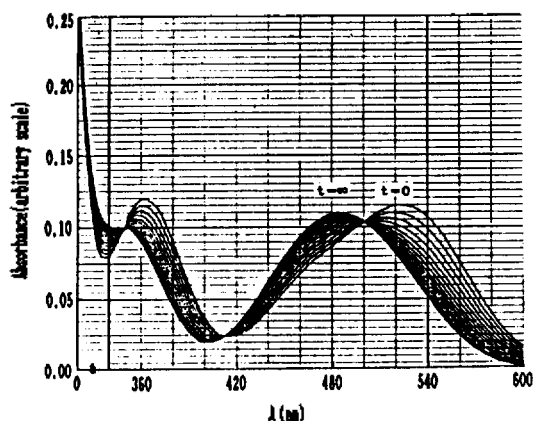


Fig. 1. Spectral change during Hg²⁺-promoted reaction of *cis*-[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺ in aqueous solution.

시켰을 때 Cl⁻이 해리되는 반응이 일어남을 알 수 있다. 본 반응계 Table 1 및 2의 결과로부터 Hg²⁺의 존재하에서 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 대한 반응이 유사일차반응으로 진행하였다. 따라서 Hg²⁺에 의한 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺의 반응의 속도는 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

$$-d[\text{complex}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{complex}] \quad (1)$$

Hg²⁺에 의한 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ 착물의 반응에 대한 *k*_{obs}의 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 Hg²⁺의 농도가 증가함에 따라 *k*_{obs}의 값이 증가한다. 따라서 *k*_{obs}는 Hg²⁺의 농도에 의존하였다. Table 4는 각 착물에 대한 Hg²⁺의 차수의 값을 나타내었다. Table 4의 결과로부터 *cis*-[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺, *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₃)Cl]²⁺, *cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺, *cis*-[Co(en)₂(glyOCH₃)Cl]²⁺, *cis*-[Co(en)₂(dl-alalaOC₂H₅)Cl]²⁺, *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ 및 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺에 대한 Hg²⁺의 차수는 각각 1.05, 0.97, 0.99, 1.00, 1.02, 1.03 및 1.01로써 모든 착물이 약 1차로 반응이 진행하였다. 각 착물에 Hg²⁺을 작용시켰을 때 반응의 속도가 Hg²⁺의 농도에 의존함을 보아 Cl⁻과 Hg²⁺이 서로 상호작용한다고 볼 수 있다. 그리고 [Hg²⁺]에 대한 *k*_{obs}의 값을 Fig. 2에 도시하였다. 위의 결과로부터 *k*_{obs}의 값은 Hg²⁺의 농도에 의존함을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2에서 각 착물에 대한 절편의 값은 거의 0인 값을 나타내었다. 따라서 속도론적인 결과로부터

Table 1. Observed rate constants for various concentrations of $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ complexes at a concentration of Hg^{2+} in Hg^{2+} -promoted reaction

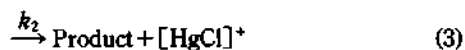
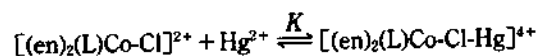
Complex	$[Hg^{2+}]/mol \cdot dm^{-3}$	$10^3[Complex]/mol \cdot dm^{-3}$	$10^3 k_{obs}/s^{-1}$
$cis-[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$	0.05	3.50	1.093
		4.50	1.078
		5.50	1.073
		6.50	1.081
$cis-[Co(en)_2(NH_2CH_3)Cl]^{2+}$	0.05	3.50	1.892
		4.50	1.963
		5.50	1.927
		6.50	1.938
$cis-[Co(en)_2(glyOC_2H_5)Cl]^{2+}$	0.20	2.50	4.113
		3.50	4.127
		4.50	4.125
		5.50	4.178
		6.50	4.142
$cis-[Co(en)_2(glyOCH_3)Cl]^{2+}$	0.20	2.50	4.000
		3.50	4.013
		4.50	4.015
		5.50	3.990
		6.50	3.997
$cis-[Co(en)_2(dl-alaOC_2H_5)Cl]^{2+}$	0.20	3.50	1.195
		4.50	1.179
		5.50	1.192
		6.50	1.188
$cis-[Co(en)_2(NH_2CH_2CONH_2)Cl]^{2+}$	0.50	3.50	7.713
		4.50	7.742
		5.50	7.788
		6.50	7.777
$cis-[Co(en)_2(NH_2CH_2CN)Cl]^{2+}$	0.02	0.90	4.322
		1.00	4.302
		2.00	4.198
		3.00	4.315
		4.00	4.332

식 (1)은 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

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

$$k_{obs} = k[Hg^{2+}]$$

이상의 결과로부터 Hg^{2+} 에 의한 $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ 의 반응 메커니즘과 이로부터 구한 속도법칙을 식 (3) 및 식 (4)와 같이 제안할 수 있다. 여기에서 k_2K (K = 회합상수)를 k 라 하면 제안된 메커니즘에서의 속도식과 실험식은 일치한다. 따라서 제안된 메커니즘이 타당함을 알 수 있다.



$$\text{Rate} = k_2K[complex][Hg^{2+}] \quad (4)$$

$cis-[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ 에 Hg^{2+} 을 작용시켰을 때 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Cl^- 과 Hg^{2+} 이 서로 작용하여 Cl^- 이 제거됨으로써 H_2O 분자가 치환되었고, $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_3)Cl]^{2+}$ 도 $cis-[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ 과 같은 반응으로 Hg^{2+} 을 작용시켰을 때 Cl^- 이 제거되어 H_2O 분자가 치환된 $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_3)(OH_2)]^{2+}$ 이 생성되었다. 그러나 두자리로 작용할 수 있는 리간드가 배워진 $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ ($L = gl-$

Table 2. Reaction order of *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ complexes for Hg²⁺-promoted reaction

Complex	[Hg ²⁺]/mol·dm ⁻³	-ln[complex]	-ln <i>v</i>	Reaction order
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₃)Cl] ²⁺	0.05	5.655	3.642	0.99
		5.404	3.421	
		5.203	3.193	
		5.036	3.035	
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₃)Cl] ²⁺	0.05	5.655	3.984	1.01
		5.404	3.731	
		5.203	3.525	
		5.036	3.362	
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺	0.20	5.991	3.987	0.95
		5.655	3.660	
		6.404	3.431	
		5.203	3.237	
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOCH ₃)Cl] ²⁺	0.20	5.655	3.642	0.99
		5.404	3.400	
		5.203	3.197	
		5.036	3.034	
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (<i>dl</i> -alaOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺	0.20	5.655	3.714	1.06
		5.404	3.447	
		5.203	3.232	
		5.036	3.063	
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CONH ₂)Cl] ²⁺	0.50	5.655	3.576	0.97
		5.404	3.335	
		5.203	3.141	
		5.036	2.975	
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CN)Cl] ²⁺	0.02	7.013	4.828	1.00
		6.908	4.741	
		6.215	3.931	
		5.809	3.643	
		5.521	3.346	

yOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN) 착물에 Hg²⁺을 작용시켰을 때 일어나는 반응은 Hg²⁺에 의해 Cl⁻이 해리되어 두자리 리간드로 작용할 수 있는 L이 Co(III)에 킬레이트되는 반응과 단순히 Cl⁻과 H₂O 분자가 치환되는 반응이 경쟁적으로 진행된다고 추측할 수 있다. 이것을 확인하기 위하여 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L=glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN) 착물에 Hg²⁺을 작용시킨 생성물을 크로마토그래피로 흡착시킨 결과 각 생성물은 한 개의 띠로 용리되었고, 각 생성물들은 색깔의 변화가 있었다. 따라서 L이 glyOC₂H₅, glyOCH₃ 및 *dl*-alaOC₂H₅가 배워진 착물에 Hg²⁺을 작용시켜 얻은 생성물의 전

하는 각각 +2가이었고, NH₂CH₂CONH₂ 및 NH₂CH₂CN이 배워진 착물에 Hg²⁺을 작용시켜 얻은 생성물의 전하는 각각 +3가임을 확인하였다. glyOC₂H₅ 및 glyOCH₃이 배워진 착물에 Hg²⁺을 작용시켜 얻은 생성물을 전자 흡수 스펙트럼으로 측정된 결과 [Co(en)₂(gly)]²⁺의 문헌에 의한 최대 흡수띠²³와 일치하였다. 따라서 Hg²⁺에 의하여 Cl⁻이 해리되어 glyOC₂H₅ 및 glyOCH₃에서 카르보닐의 산소원자가 Co(III)에 킬레이트화가 일어난 후 배워진 C=O의 자리옮김 반응이 일어나 카르보닐 음이온의 산소원자가 Co(III)에 배워진 [Co(en)₂(gly)]²⁺이 생성됨을 알 수 있었다. *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ 및 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺에 Hg²⁺을 작용시켰

Table 3. Observed rate constants for Hg^{2+} -promoted reaction of $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L})\text{Cl}]^{2+}$ complexes in aqueous solution at 25°C

[Complex]/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$[\text{Hg}^{2+}]$ / $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$10^3 k_{\text{obs}}$ / s^{-1}
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (3.5×10^{-3})	0.040	0.685
	0.050	1.093
	0.070	1.442
	0.100	1.957
	0.120	2.378
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (3.5×10^{-3})	0.040	1.448
	0.050	1.892
	0.070	2.402
	0.100	3.632
	0.120	4.257
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$ (4.5×10^{-3})	0.070	1.424
	0.120	2.345
	0.200	4.125
	0.240	4.718
	0.260	5.155
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOCH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (4.5×10^{-3})	0.120	2.282
	0.160	3.257
	0.200	4.015
	0.240	4.485
	0.260	5.133
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dl-alaOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$ (4.5×10^{-3})	0.120	0.660
	0.160	0.820
	0.200	1.179
	0.240	1.294
	0.260	1.412
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{Cl}]^{2+}$ (3.5×10^{-3})	0.040	5.613
	0.050	7.713
	0.070	11.370
	0.100	14.592
	0.120	18.267
$\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$ (1.0×10^{-3})	0.007	1.653
	0.009	1.943
	0.020	4.302
	0.040	8.513
	0.050	10.660

올때의 생성물의 전자흡수 스펙트라의 최대 흡수띠는 각각 487 nm에서 나타났고, 이 생성물들은 각각 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]^{3+}$ 에 대한 문헌치¹⁹와 잘 일치하였다. 따라서 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{Cl}]^{2+}$ 에 Hg^{2+} 를 작용시켰을때 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOR})\text{Cl}]^{2+}$ 에서 Hg^{2+} 에 의하여 glyOR가 Co(III)에 배위될 때의 양상과 같이 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 의 카르보닐기가

Co(III)에 배위되었다고 볼 수 있다. 그리고 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$ 은 Hg^{2+} 에 의하여 Cl^- 이 제거됨과 아울러 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 의 nitrile이 가수분해된 후 카르보닐의 산소원자가 Co(III)에 킬레이트됨으로써 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]^{3+}$ 이 생성된다고 할 수 있다. 또한 dl-alaOC₂H₅가 배위된 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dl-alaOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$ 도 마찬가지로 크로마토그래피의 결과에 의하여 dl-alaOC₂H₅의 에스테르 카르보닐의 산소원자가 Cl^- 과 치환되어 Co(III)에 킬레이트화 반응이 일어남을 확인할 수 있었다. Sargeson 등²⁴은 6환고리인 β-alanine ester가 배위된 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-alaOR})\text{X}]^{2+}$ (R = H, CH₃, *i*-C₃H₇; X = Cl⁻, Br⁻)에 Hg^{2+} 를 작용시킨 결과 Cl^- 이 제거되고 난 후 β-alaOR가 Co(III)에 배위되는 정도가 약하여 β-alaOR가 킬레이트된 생성물 뿐만 아니라 H₂O 분자가 배위된 생성물의 혼합물이 생성된다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 Hg^{2+} 에 의하여 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dl-ala})]^{2+}$ (dl-ala = dl-alaninate anion)만이 생성되었다. 따라서 Hg^{2+} 에 의하여 Cl^- 이 해리되어 dl-alaOC₂H₅에서 카르보닐의 산소원자가 Co(III)에 킬레이트화가 일어난 후 배위된 C=O의 자리옮김 반응이 일어나 카르보닐 음이온의 산소원자가 Co(III)에 배위된 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dl-ala})]^{2+}$ 이 생성됨을 알 수 있었고, dl-alaOC₂H₅ 중의 CH₃기는 반응메카니즘에는 영향을 끼치지 않는 것으로 여겨진다.

착물에 대한 Hg^{2+} 에 의한 아쿠아화 및 킬레이트화 반응을 조사하기 위하여 원편광이색성 스펙트라를 이용하였다. Fig. 3, 4 및 5는 각각 Δ-cis-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺, Λ-cis-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ 및 Δ-cis-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺의 원편광이색성 스펙트라와 이 착물에 Hg^{2+} 를 작용시켰을때 나타나는 생성물의 원편광이색성 스펙트라이다. 각 생성물의 원편광이색성 스펙트라는 반응물의 것 보다 큰 변화를 보여주었고, Δ-착물은 Δ-착물로, Λ-착물은 Λ-착물로 광학 활성이 그대로 유지되었다. 수용액속에서 (-)-cis-[Co(en)₂(NCS)₂]⁺에 대하여 Hg^{2+} 를 1:1로 작용시켰을때 원편광이색성 스펙트라가 (-)-cis-[Co(en)₂(NCS)₂]⁺에서의 스펙트라와 큰 변화를 보여준 것은 Hg^{2+} 이 착물에 접근하여 리간드인 두개의 NCS와 고리를 형성한 때문이라고 하였다²⁵. 또한 [Co(sen)]³⁺ (sen = 1,1,1-tris(((2-ami-

Table 4. Reaction order of Hg²⁺ and calculated rate constants for *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ on Hg²⁺-promoted reaction

[Complex]/mol·dm ⁻³	-ln[Hg ²⁺]	-ln <i>k</i> _{obs}	Reaction order	10 ² <i>k</i> /dm ³ mol ⁻¹ s ^{-1a}
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₃)Cl] ²⁺	3.219	7.287	1.05	2.271
	2.996	6.819		
	2.659	6.542		
	2.303	6.236		
	2.120	6.041		
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₃)Cl] ²⁺	3.219	5.538	0.97	3.334
	2.996	6.270		
	2.659	6.032		
	2.303	5.618		
	2.120	5.459		
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺	2.659	6.554	0.99	1.965
	2.120	6.055		
	1.609	5.491		
	1.427	5.356		
	1.347	5.268		
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOCH ₃)Cl] ²⁺	2.120	6.083	1.00	1.955
	1.833	5.083		
	1.609	5.518		
	1.427	5.407		
	1.347	5.272		
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (<i>dl</i> -alaOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺	2.120	7.323	1.02	0.562
	1.833	7.323		
	1.609	6.744		
	1.427	6.650		
	1.347	6.563		
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CONH ₂)Cl] ²⁺	3.219	5.183	1.03	16.365
	2.996	4.865		
	2.659	4.477		
	2.303	4.227		
	2.120	4.003		
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CN)Cl] ²⁺	4.962	6.405	1.01	21.959
	4.711	6.243		
	3.912	5.449		
	3.219	4.766		
	2.996	4.541		

^aDetermined from the plot of -ln[Hg²⁺] vs. -ln*k*_{obs}.

noethylamino)methylethane)에 PO₄³⁻을 첨가하였을 때 [Co(sen)]³⁺의 C₃축에 PO₄³⁻이 접근하여 [Co(sen)]³⁺의 N-H와 PO₄³⁻의 산소원자가 상호작용함으로써 원편광이색성 스펙트라가 크게 변화하였다²⁶. 이와 같이 생각하여 볼 때 Δ-*cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺, Λ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺은 각각 glyOC₂H₅와 NH₂CH₂CONH₂의 카르보닐의 산소원

자가 Co(III)에 킬레이트화 반응이 일어나고, Δ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺은 Hg²⁺이 제거되기 쉬운 Cl⁻에 접근하여 Cl⁻이 해리되어 NH₂CH₂CN이 NH₂CH₂CONH₂로 가수분해된 후 카르보닐의 산소원자가 Co(III)에 배위되어 킬레이트화 반응이 일어났다고 볼 수 있다. Δ-*cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺의 생성물의 원편광이색성 스펙트라는 Δ-[Co(en)₂

(gly)]²⁺에 대한 것²⁷과 일치하였다. 한편 Λ -*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺에서 NH₂CH₂CONH₂의 카르보닐의 산소원자가 Co(III)에 배위하지 않고 단순히 H₂O 분자가 배위한다면 생성물의 원편광이색성 스펙트라는 Λ -*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺

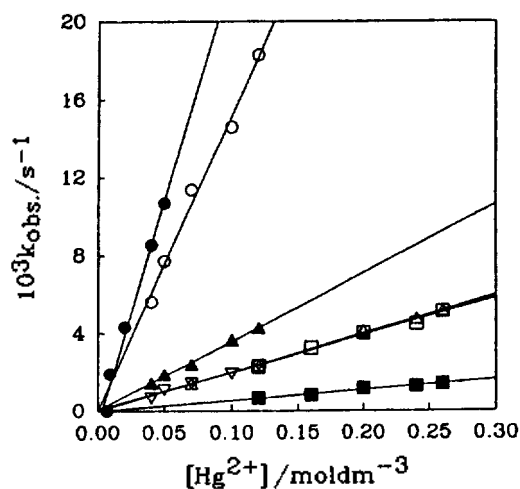


Fig. 2. Plots of k_{obs} vs. $[Hg^{2+}]$ for Hg^{2+} -promoted reaction of *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺. *cis*-[Co(en)₂(NH₂)Cl]²⁺ (○), *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₃)Cl]²⁺ (●), *cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺ (△), *cis*-[Co(en)₂(glyOCH₃)Cl]²⁺ (□), *cis*-[Co(en)₂(*dl*-alaOC₂H₅)Cl]²⁺ (■), *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ (▲), *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺ (▽).

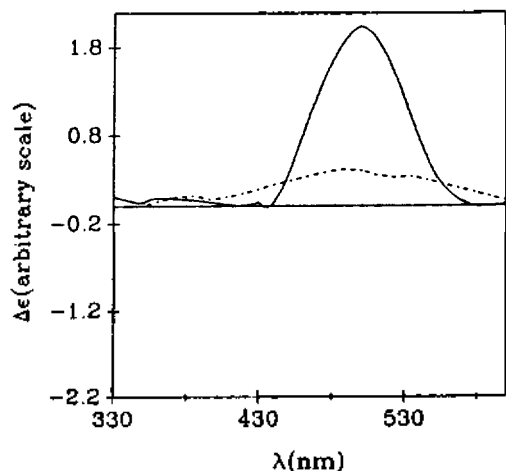


Fig. 3. The CD spectra of *cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺ (----) and its product (—) by Hg^{2+} -promoted reaction.

의 것과 비슷한 모양을 나타낼 것이라고 예상된다. 또한 NH₂CH₂CONH₂의 NH₂기가 Co(III)에 배위한다면 생성물이 [Co(N)₆]³⁺ 형태가 되어 전자흡수 스펙트라의 최대 흡수파의 위치가 실제 얻어진 생성물의 최대 흡수파(487 nm)의 위치보다 훨씬 더 단파장으로 이동되어 나타날 것이다. 또한 반응계의 액성이 산성이므로 NH₂CH₂CONH₂가 NH₂CH₂CONH₃⁺로 되어 Co(III)에 배위할 수 없게 된다. 따라서 NH₂CH₂CONH₂의 NH₂기가 Co(III)에 배위

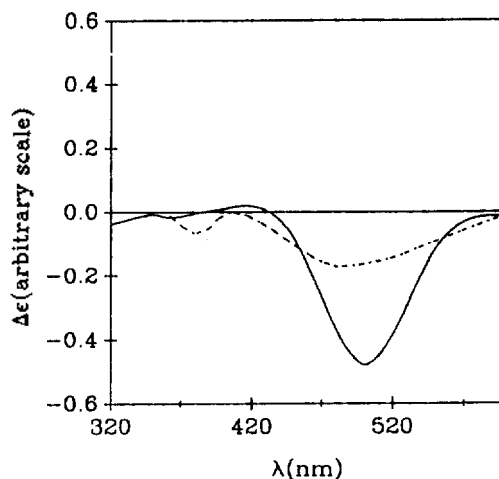


Fig. 4. The CD spectra of *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ (----) and its product (—) by Hg^{2+} -promoted reaction.

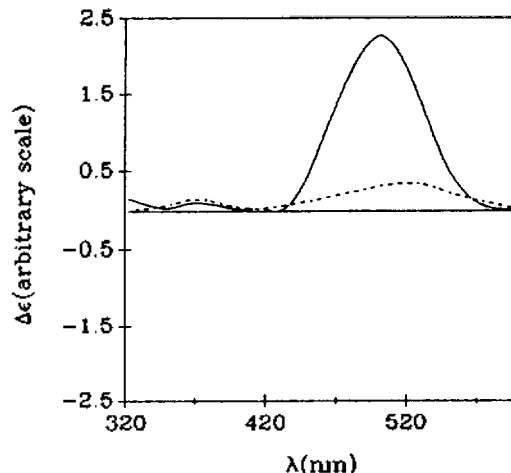


Fig. 5. The CD spectra of *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺ (----) and its product (—) by Hg^{2+} -promoted reaction.

Table 5. Rate constants for Hg²⁺-promoted reaction of *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ complexes in pure water and ethanol-water mixtures

Complex	Ethanol, v/v, %	Y	10 ² k/dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺	0	3.49	1.966
	10	3.31	2.217
	20	3.05	2.422
	30	2.72	2.714
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOCH ₃)Cl] ²⁺	0		1.869
	10		2.115
	20		2.363
	30		2.628
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (<i>dl</i> -alaOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺	0		0.539
	10		0.582
	20		2.662
	30		2.799
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CONH ₂)Cl] ²⁺	0		15.427
	10		17.097
	20		20.280
	30		24.000
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CN)Cl] ²⁺	0		21.508
	10		20.725
	20		15.142
	30		15.108

하지 않았다고 여겨진다. 이와 마찬가지로 *cis*-[Co(en)₂(glyOCH₃)Cl]²⁺ 및 *cis*-[Co(en)₂(*dl*-alaOC₂H₅)Cl]²⁺도 *cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺과 같이 gly-OCH₃ 및 *dl*-alaOC₂H₅에서 카르보닐의 산소원자가 Co(III)에 배위되어 킬레이트가 형성되는 경로로 반응이 진행되리라 예상할 수 있다. 따라서 Δ-*cis*-[Co(en)₂(glyOC₂H₅)Cl]²⁺, Λ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CONH₂)Cl]²⁺ 및 Λ-*cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺에 Hg²⁺을 작용시켰을 때 광학활성이 그대로 유지되므로 반응은 완전한 5배위 중간체로 진행되는 것이 아니라 위의 속도론적인 결과와 함께 I₀(interchange dissociative)-메카니즘으로 진행되리라 여겨진다.

혼합용매에서 Hg²⁺에 의한 반응. Grunwald-Winstein이 제안한 용매의 성질인 Y(ionizing power)의 값^{28,29}을 이용하여 Hg²⁺의 존재하에서 유기용매-물 혼합용매가 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 대하여 미치는 영향을 조사하였다. *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L = glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂) 착물에 대한 에탄올-물 혼합용매에서의 속도상수의 값을

Table 5에 나타내었다. 이 결과로부터 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 대하여 에탄올의 양이 증가할수록 속도상수의 값도 증가함을 볼 수 있다. 그러나 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺은 에탄올의 양이 증가할수록 속도상수의 값이 감소하였다. Fig. 6은 Table 5으로부터 Y값에 대한 logk를 도시한 그림이다. Fig. 6으로부터 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L = glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN)에 대하여 기울기인 m(Grunwald-Winstein의 기울기)값은 각각 약 -0.18, -0.19, -0.22, -0.25 및 0.23으로써 그 절대값이 해리성 메카니즘으로 반응이 진행되는 다른 착물에 대해서 보고된 값^{30,31}과 비슷한 값을 가진다. 따라서 수용액 및 혼합용매속에서 Hg²⁺에 의한 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺의 반응은 I₀-메카니즘으로 진행된다고 볼 수 있다.

유기용매-물 혼합용매속에서 *cis*-[Co(en)₂(NH₂CH₂CN)Cl]²⁺을 제외한 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L = glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂)들은 Table 5의 결과로부터 에탄올의 양이 증가됨에 따라 속도상수의 값이 증가되었고, 또한 Table 6에서의

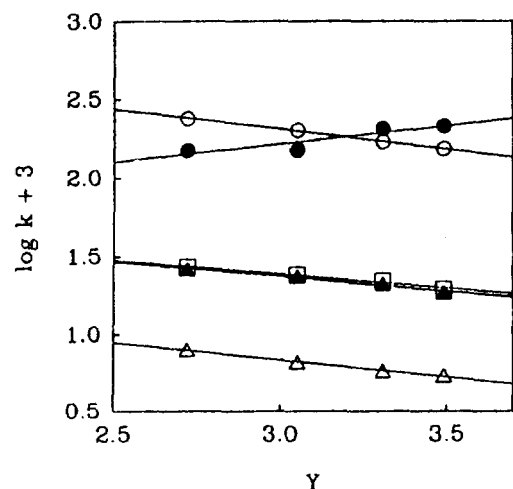


Fig. 6. Plots of $\log k$ vs. Y for Hg^{2+} -promoted reaction of $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L})\text{Cl}]^{2+}$ in pure water and in ethanol-water mixtures. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$ (\square), $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOCH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (\blacktriangle), $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dl-alaOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$ (\triangle), $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{Cl}]^{2+}$ (\circ), $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$ (\bullet).

결과로 부터 30% 유기용매-물 혼합용매에서의 속도상수값의 크기는 30% 2-프로판올-물>30% 에탄올-물>물의 순서를 나타내었다. 이 현상은 각 착물에 대하여 유기용매-물 혼합용매 및 순수한 물에서 $\text{Co}(\text{III})\text{-Cl-Hg}^{2+}$ 의 회합의 세기에 관계가 있다고 볼 수 있다. 소수성의 정도는 2-프로판올>에탄올>물의 순이다³². 따라서 에탄올의 양이 증가됨으로써 그리고 30% 2-프로판올-물 혼합용매에서 각 착물의 Cl^- 에 대한 용매화가 순수한 물에서 보다 더 작게 된다. 따라서 용매화가 작은 유기용매-물 혼합용매에서 Cl^- 에 대한 용매화는 더 크게 되어 Cl^- 에 대한 Hg^{2+} 의 접근이 용이하지 못할 것이라 추측된다. 그러나 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$ 은 Table 5와 6로부터 에탄올의 양이 증가할수록 그리고 30% 2-프로판올-물 혼합용매에서 속도상수의 값이 감소하였다. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$ 은 Hg^{2+} 이 Cl^- 에 접근함으로써 Cl^- 이 제거되고 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 의 nitrile이 가수분해되어 반응이 진행된다. 이때 순수한 물에서보다 더 소수성인 유기용매-물 혼합용매에서 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 의 nitrile의 가수분해가 더 어렵게 된다고 할 수 있다. 그러므로 에탄올의 양이 증가할수록 그리고 30% 2-프로판올-물 혼합용매에서 $\text{cis-}[\text{Co}$

Table 6. Rate constants for Hg^{2+} -promoted reaction of $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L})\text{Cl}]^{2+}$ complexes in pure water and mixed aqueous organic solvent

Complex	Solvent v/v, %	$10^2 k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$	ethanol 0	1.966
	30	2.714
	2-propanol 30	3.035
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOCH}_3)\text{Cl}]^{2+}$	ethanol 0	1.869
	30	2.628
	2-propanol 30	2.979
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dl-alaOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+}$	ethanol 0	0.539
	30	0.799
	2-propanol 30	1.425
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{Cl}]^{2+}$	ethanol 0	15.427
	30	24.000
	2-propanol 30	30.420
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$	ethanol 0	21.508
	30	15.108
	2-propanol 30	14.433

Table 7. Values of ligand field parameter (Δ) and rate constants of the $\text{Co}(\text{III})$ complexes

Complex	$\Delta / 10^3 \text{cm}^{-1}$	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)\text{Cl}]^{2+}$	21.20	0.022 ^a
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$	21.14	0.023
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}]^{2+}$	21.09	0.033
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	20.90	0.041 ^a
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]^{2+}$	20.87	0.428 ^a
$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	20.04	0.987 ^a

^athe value of k in ref. 33.

$(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+}$ 의 속도상수의 값이 감소한다고 볼 수 있다.

리간드성질에 의한 효과. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L})\text{Cl}]^{2+}$ 형 착물에 대한 속도상수의 값과 리간드장 파라메타(Δ)의 값을 Table 4 및 7에 나타내었는데 이미 발표한 착물의 리간드장 파라메타의 값과 속도상수의 값³³을 함께 나타내었다. Table 4 및 7에서와 같이 속도상수의 값의 크기는 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}]^{2+} > \text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{Cl}]^{2+} > \text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+} > \text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]^{2+} > \text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glyOCH}_3)\text{Cl}]^{2+}$

>*cis*-[Co(en)₂(*dl*-alaOC₂H₅)Cl]²⁺의 순서이다. 이 결과로부터 킬레이트 될 수 있는 L이 배워진 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ (L=glyOC₂H₅, glyOCH₃, *dl*-alaOC₂H₅, NH₂CH₂CONH₂, NH₂CH₂CN)을 제외한 착물의 아쿠아화 반응에 대한 속도의 차이는 리간드장 파라메타와 관계가 있음을 알 수 있다. 리간드장 파라메타의 값이 가장 큰 *cis*-[Co(en)₂(OH₂)Cl]²⁺에서 아쿠아화 반응에 대한 착물의 속도는 가장 느리며

착물의 리간드장 파라메타의 값이 가장 작은 [Co(NH₂CH₃)₅Cl]²⁺은 가장 빠른 것을 알 수 있다. 따라서 착물의 리간드장 파라메타의 값이 크면 착물이 안정하므로 Co(II)-Cl 사이의 결합이 강하여 Cl⁻의 해리가 어려우므로 아쿠아화 반응의 속도가 느리며 리간드장 파라메타의 값이 작으면 Co(III)-Cl 사이의 결합이 약하여 아쿠아화 반응의 속도가 빠르다고 볼 수 있다. 그러나 킬레이트 될 수 있는 L이 배워

Table 8. Rate constants for Hg²⁺-promoted reaction of *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺ at various concentrations of NO₃⁻

[Complex]/mol·dm ⁻³	[Hg ²⁺]/mol·dm ⁻³	[NO ₃ ⁻]/mol·dm ⁻³	10 ³ k/dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₃)Cl] ²⁺ (3.5 × 10 ⁻³)	0.05	0.00	2.186
		0.10	2.894
		0.20	3.179
		0.30	3.720
		0.40	4.503
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₃)Cl] ²⁺ (3.5 × 10 ⁻³)	0.05	0.00	3.783
		0.10	4.513
		0.20	5.020
		0.30	5.610
		0.40	6.033
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺ (4.5 × 10 ⁻³)	0.24	0.00	1.966
		0.30	2.411
		0.50	2.534
		0.80	2.999
		1.20	3.355
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (glyOCH ₃)Cl] ²⁺ (4.5 × 10 ⁻³)	0.24	0.00	1.869
		0.30	2.184
		0.50	2.437
		0.80	2.722
		1.20	3.255
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (<i>dl</i> -alaOC ₂ H ₅)Cl] ²⁺ (4.5 × 10 ⁻³)	0.24	0.00	0.539
		0.30	0.993
		0.50	1.312
		0.80	1.539
		1.20	2.137
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CONH ₂)Cl] ²⁺ (3.5 × 10 ⁻³)	0.50	0.00	15.427
		0.10	14.813
		0.20	14.433
		0.40	13.667
		0.50	12.603
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NH ₂ CH ₂ CN)Cl] ²⁺ (1.0 × 10 ⁻³)	0.02	0.00	21.508
		0.04	23.075
		0.08	28.225
		0.12	31.033
		0.16	36.408
		0.20	38.417

된 $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ ($L = glyOC_2H_5, glyOCH_3, dl-alaOC_2H_5, NH_2CH_2CONH_2, NH_2CH_2CN$)에 대해서는 리간드장 파라메타의 값과 착물의 속도의 순서와 일치하지 않았다. 이것은 이 착물들에 대해서는 Hg^{2+} 에 의하여 Cl^- 이 제거되어 H_2O 분자가 치환되는 것이 아니라 각각 $glyOC_2H_5, glyOCH_3, dl-alaOC_2H_5, NH_2CH_2CONH_2, NH_2CH_2CN$ 의 리간드가 $Co(III)$ 에 배위되기 때문이라고 추측된다.

$cis-[Co(en)_2(dl-alaOC_2H_5)Cl]^{2+}$ 은 $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ ($L = NH_3, NH_3CH_3, glyOC_2H_5, glyOCH_3, NH_2CH_2CONH_2, NH_2CH_2CN$)에 비해 가장 작은 속도상수의 값을 나타내었다. 일반적으로 $[Co(N)_5Cl]^{2+}$ ($N = \text{아민류}$)에서 Hg^{2+} 에 의한 아쿠아화 반응에서 pn ($pn = 1,2\text{-diaminopropane}$)이 배워된 착물이 en 이 배워된 착물보다 반응속도가 더 빠르다고 보고되었다³⁴. 그러나 $dl-alaOC_2H_5$ 이 배워된 $cis-[Co(en)_2(dl-alaOC_2H_5)Cl]^{2+}$ 이 다른 착물에 비해 속도상수의 값이 가장 작은 것은 Hg^{2+} 에 의하여 착물의 이탈기인 Cl^- 이 해리됨으로써 $dl-alaOC_2H_5$ 의 카르보닐의 산소원자가 $Co(III)$ 에 배워될 때 입체적으로 부피가 큰 $dl\text{-alanine}$ 중의 CH_3 기 때문에 카르보닐의 산소원자가 $Co(III)$ 에 잘 공격하지 못한 때문이라고 생각된다.

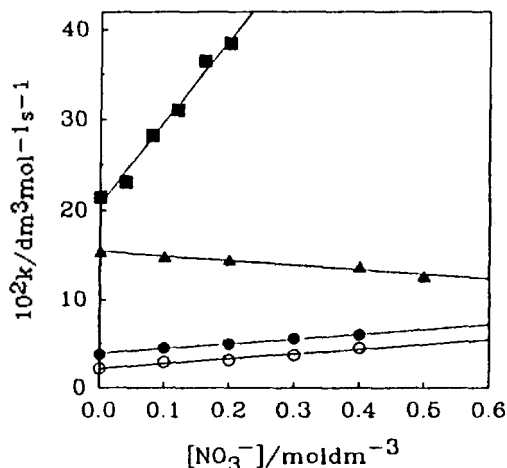


Fig. 7. Plots of k vs. $[NO_3^-]$ for Hg^{2+} -promoted reaction of $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ in aqueous NO_3^- solution. $cis-[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ (○), $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_3)Cl]^{2+}$ (●), $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_2CONH_2)Cl]^{2+}$ (▲), $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_2CN)Cl]^{2+}$ (■).

반응계에 NO_3^- 을 첨가하였을때의 반응성. NO_3^- 의 매질속에서 Hg^{2+} 이 $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ ($L = NH_3, NH_2CH_3, glyOC_2H_5, glyOCH_3, dl-alaOC_2H_5, NH_2CH_2CONH_2, NH_2CH_2CN$)과의 반응에 미치는 효과를 조사하였다. 최근에 염기성 용액속에서 혹은 급속추매와 반응시켰을때 음이온($NO_3^-, ClO_4^-, CF_3SO_3^-$ 및 Cl^-)을 첨가시켜 진행되는 반응 메커니즘이 많이 연구되고 있다³⁵⁻³⁷. ClO_4^- 의 수용액속에서 $cis-[Co(en)_2(glyOC_2H_5)Cl]^{2+}$ ($X = Cl^-, Br^-$)에 대하여 Hg^{2+} 을 작용시켰을때 할로젠화 이온이 제거됨으로써 킬레이트된 $cis-[Co(en)_2(gly)]^{2+}$ 이 생성되었고, ClO_4^- 의 농도가 증가될수록 속도상수의 값은 증가되었다. 이때 ClO_4^- 은 반응 메커니즘을 변화시키는 것이 아니라 단지 속도만 증가시킨다고 하였다^{38,39}. 그러나 $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X = Cl^-, N_3^-$)은 Hg^{2+} 과 NO_3^- 을 작용시켰을때 반응 메커니즘이 H_2O 와 NO_3^- 이 경쟁적으로 $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ 에 치환된다고 보고되었다⁴⁰. Table 8는 일정한 착물의 농도와 Hg^{2+} 의 농도하에서 NO_3^- 의 농도변화에 대한 속도상수의 값을 나타내었다. Table 8의 결과로부터 $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_2CONH_2)Cl]^{2+}$ 을 제외한 모든 착물이 NO_3^- 의 농도가 증가함에 따라 속도상수의 값이 증가하였다. 그러나 $cis-[Co(en)_2(NH_2CH_2CONH_2)Cl]^{2+}$ 은 NO_3^- 의 농도가 증가할수록 속도상수의 값이 감

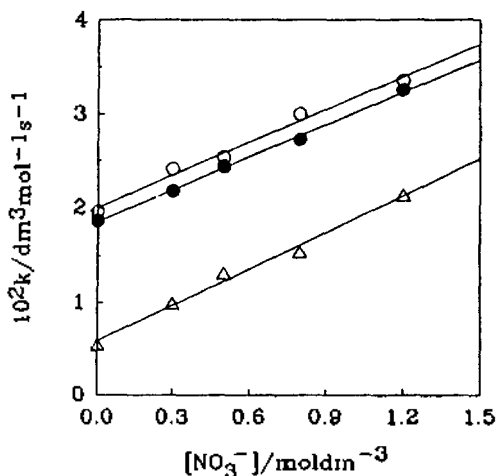


Fig. 8. Plots of k vs. Y for Hg^{2+} -promoted reaction of $cis-[Co(en)_2(L)Cl]^{2+}$ in aqueous NO_3^- solution. $cis-[Co(en)_2(glyOC_2H_5)Cl]^{2+}$ (○), $cis-[Co(en)_2(glyOCH_3)Cl]^{2+}$ (●), $cis-[Co(en)_2(dl-alaOC_2H_5)Cl]^{2+}$ (△).

소하는 경향을 보였다. Fig. 7 및 8은 [NO₃⁻]에 대한 *k*의 값을 도시한 것이다. 여기서 모든 착물에 대하여 직선성인 값을 얻었다. *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 Hg²⁺ 및 NO₃⁻을 작용시켜 크로마토그래피로서 생성물을 용리시킨 결과 반응계에 NO₃⁻을 첨가하지 아니하였을 때와 같은 생성물을 얻었다. 따라서 *cis*-[Co(en)₂(L)Cl]²⁺에 Hg²⁺ 및 NO₃⁻을 작용시킨 반응에서 NO₃⁻은 반응 메커니즘을 변화시키는 것이 아니라 단지 속도만 변화시킨다는 것을 알았다.

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학육성 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. E. Baraniak, D. A. Buckingham, C. R. Clark, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1956 (1986).
2. W. H. Evans, B. Grossman, and R. G. Wilkins, *Inorg. Chim. Acta.*, **14**, 59 (1975).
3. I. J. Kindred and D. A. House, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1320 (1975).
4. W. G. Jackson and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **17**, 1348 (1978).
5. D. J. Francis and R. B. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6626 (1969).
6. B. F. Anderson, J. D. Bell, D. A. Buckingham, P. J. Creswell, G. J. Gainsford, L. G. Marzilli, G. B. Robertson, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **16**, 3233 (1977).
7. A. R. Gainsford, R. D. Pizer, A. M. Sargeson, and P. O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 792 (1981).
8. D. A. Buckingham and C. R. Clark, *Inorg. Chem.*, **25**, 3478 (1986).
9. G. M. Miskelly, C. R. Clark, and D. A. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5202 (1986).
10. M. L. Morris and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, **63**, 340 (1959).
11. K. Swaminathan and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1**, 256 (1962).
12. F. P. Dwyer and F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2610 (1961).
13. W. H. Woodruff, B. A. Burke, and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **13**, 2573 (1974).
14. E. Baraniak, D. A. Buckingham, C. R. Clark, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1925 (1986).
15. E. Baraniak, D. A. Buckingham, C. R. Clark, B. H. Moynihan, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **25**, 3466 (1986).
16. 中原勝儼, 紫田村治, "新實驗化學 講座(8)", Vol. 3, p. 1228, 日本化學會編, 1977.
17. M. D. Alexander and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **5**, 602 (1966).
18. C. J. Boreham, D. A. Buckingham, and F. R. Keene, *Inorg. Chem.*, **18**, 28 (1979).
19. D. A. Buckingham, P. Morris, A. M. Sargeson, and A. Zanella, *Inorg. Chem.*, **16**, 1910 (1977).
20. C. J. Boreham, D. A. Buckingham, and C. R. Clark, *Inorg. Chem.*, **18**, 1990 (1979).
21. D. A. Buckingham, D. M. Foster, and A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4012 (1969).
22. S. C. Chan and F. Leh, *J. Chem. Soc. (A)*, 129 (1966).
23. H. E. Avery, "Basic Reaction Kinetics and Mechanisms", Chapter 2, Macmillan Press, London, 1974.
24. E. Baraniak, D. A. Buckingham, C. R. Clark, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1956 (1986).
25. R. D. Gillard and R. Maskill, *J. Chem. Soc. (A)*, 281 (1971).
26. J. E. Sarneski and F. L. Urbach, *Inorg. Chem.*, **9**, 884 (1970).
27. C. T. Liu and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **3**, 1356 (1964).
28. G. Thomas and L. A. P. Kane-Maguire, *J. C. S. Dalton*, 1688 (1974).
29. C. Reichardt, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **4**, 29 (1965).
30. M. J. Blandamer, J. Burgess, and R. I. Haines, *J. C. S. Dalton*, 607 (1980).
31. C. S. Kim, C. Y. Kwon, M. P. Yi, and C. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 623 (1985).
32. D. A. Busch and C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Tras.*, **86**, 941 (1990).
33. C. E. Oh, D. C. Yoon, and M. K. Doh, *J. Korean Chem. Soc.*, **34**, 438 (1990).
34. B. S. Dawson and D. A. House, *Inorg. Chem.*, **16**, 1354 (1977).
35. D. A. Buckingham, C. R. Clark, and W. S. Webley,

- Inorg. Chem.*, **21**, 3353 (1982).
36. D. A. Buckingham, C. R. Clark, and M. J. Gaudin, *Inorg. Chem.*, **27**, 293 (1988).
37. F. P. Rotzinger, *Inorg. Chem.*, **27**, 768 (1988).
38. K. Nomiya and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **13**, 409 (1974).
39. D. A. Buckingham, M. Wein, *Inorg. Chem.*, **13**, 3027 (1974).
40. W. L. Reynolds and E. R. Alton, *Inorg. Chem.*, **17**, 3355 (1978).