

## 산성용액내에서 $cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ 와 GlyOR(R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H)과의 치환반응에 대한 속도론적 연구 (I)

李一峰 · 文珍姬 · 朴柄珏\*  
영남대학교 이과대학 화학과  
(1994. 7. 14 접수)

### Kinetics and Mechanism for Substitution of $cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ with GlyOR(R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H) in Acidic Solution (I)

Il-Bong Lee, Jin-Hee Moon, and Byung-Kak Park\*  
Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea  
(Received July 14, 1994)

요 약. 20°C, pH 5 완충용액에서  $cis-[Co(NH_3)_4ClOH_2]^{2+}$  ( $\mu=0.75$ )와 GlyOR(R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H)과의 치환반응에 대한 속도론적 연구를 UV/vis 분광광도계로 수행하였으며, 최종 생성물로서  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(glyOR)]^{2+}$ 을 얻었다. 실험결과 Co(III) 착물과 GlyOR에 대해서 모두 1차로 나타났으며, GlyOEt, GlyOMt 그리고 GlyOH에 대한 속도상수는 각각 9.21, 11.66 그리고  $15.33 l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ 로서 빠른 반응임을 알 수 있었다. 그리고 활성화파라미터인 활성화에너지  $E_a$ , 활성화엔탈피  $\Delta H^*$ 와 활성화엔트로피  $\Delta S^*$ 는 GlyOEt에서 각각 65.77, 63.35 kJ/mol 그리고 -53.51 e.u.)이었으며, GlyOMt에서는 각각 70.91, 68.50 kJ/mol 그리고 -38.42(e.u.)이었고, GlyOH에서도 각각 79.72, 77.30 kJ/mol 그리고 -26.59(e.u.)이었다. 이들 결과로부터 S<sub>N</sub>2 메카니즘임을 알 수 있었으며, 이들의 실험적 자료를 바탕으로 하여 타당한 메카니즘을 제안하였다.

**ABSTRACT.** Kinetic studies were carried out for substitution reaction of  $cis-[Co(NH_3)_4ClOH_2]^{2+}$  ( $\mu=0.75$ ) with GlyOR(R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H) in pH 5 buffer solution at 20°C by UV/Vis-spectrophotometry. We obtained  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(glyOR)]^{2+}$  as product. The reaction turns out to be first order for Co(III) and GlyOR, respectively. The rate constants are obtained as 9.21, 11.66 and  $15.33 l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$  for GlyOEt, GlyOMt and GlyOH, respectively. The activation parameters  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  for GlyOEt were obtained as 65.77, 63.35 kJ/mol and -53.51(e.u.), respectively and were obtained as 70.91, 68.50 kJ/mol and -38.42(e.u.) for GlyOMt. In case of GlyOH, respectable values of 79.72, 77.30 kJ/mol and -26.59(e.u.) were obtained. On the basis of kinetic data and the observed activation parameters, we propose that the proper mechanism involves S<sub>N</sub>2 step.

#### 서 론

Co(III) 착물의 치환반응에 관한 속도론적 연구는 Brönsted에 의해서 시작되어<sup>1</sup> 오랫동안 이들의 반응속도와 메카니즘이 널리 연구되어 왔으며 속도론적 연구가 계속 진행되어 오고 있다. Marzilli 등<sup>2</sup>은 40°C, pH 6~7에서  $\beta-[Co(trien)Cl(H_2O)]^{2+}$  에다

glycine과 glycine ethyl ester와의 반응 결과  $\beta_1-[Co(trien)(gly)]^{2+}$ 와  $\beta_1-[Co(trien)(gly)]^{2+}$ 를 얻었으며, sacosine과 sacosine ethyl ester와의 반응에서는 하나의 생성물인  $\beta_1-[Co(trien)(sar)]^{2+}$ 만을 얻었으며 이 이온에서 sacosine의 입체특이적 배위를 제시하였다.

Bukingham 등<sup>3</sup>은 25°C,  $\mu=1.0$  그리고 pH 8~14에서  $cis-[Co(en)_2Br(NH_2CH_2CH_2Br)]^{2+}$ 와  $OH^-$ 의 반응은 amine에 있는  $Br^-$ 에 의해 배워진  $Br^-$ 이 가수분해 되어  $cis-[Co(en)_2(OH)(NH_2CH_2CH_2Br)]^{2+}$ 이 생성되었다고 밝혔으며, 역시 Buckingham 등<sup>4</sup>은 pH 9~14에서  $[Co(NH_3)_5(NH_2CH_2CO_2C_2H_5)]^{3+}$ 에다  $OH^-$ 와의 반응 결과  $[Co(NH_3)_5(NH_2CH_2CO_2)]^{2+}$ 와  $[Co(NH_3)_4(NH_2CH_2CONH)]^{2+}$ 가 생성된다고 보고하였다. 그리고 Sargeson 등<sup>5</sup>은 pH 9~14에서  $cis-[Co(en)_2Br(glyNR_2)]^{2+}$ 의 염가수분해 생성물  $[Co(en)_2(gly)]^{2+}$ 에 대해 2가지 형태의 반응 메카니즘을 제시하였다.

Langford는<sup>6</sup> 반응속도의 차이를 리간드의 종류에 따른 메카니즘의 차이로 설명하였고, Kitamura는<sup>7</sup> 활성화 부피를 구하여  $H_2O$ 의 치환반응 메카니즘에 대한 리간드의 영향을 고려하였다. 또한 Alexander 등<sup>8</sup>은  $cis-[Co(en)_2X(NH_2CH_2CO_2R)]X_2$  ( $R=CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$  그리고  $X=Cl, Br$ ) 착물은 수용액에서 가수분해에 관해 상대적으로 불활성이나 산용액에서는 각 착물들이  $Hg^{2+}$ 와 쉽게 반응하며 결과적으로 ester의 가수분해와 최종생성물로서 단 하나의  $[Co(en)_2(gly)]$  생성에 대한 분광학적 연구로부터 첫번째 단계에서 배워진 halide가  $Hg^{2+}$ 에 의해 제거되고, 다음 단계에서 ester의 가수분해가 일어난다고 하였다. 그리고 Park 등<sup>9</sup>은  $Hg^{2+}$  수용액내에서  $cis-[Co(en)_2YCl]^{2+}$  ( $Y=NH_3, NO_2^-, NCS^-, OH_2$ )의 치환반응속도를 측정하였다. 본 실험에서는  $cis-[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+}$  착물과 GlyOR과의 치환반응은 아직 연구된 바가 없으므로 pH 5.0의 산성용액하에서 실험하여  $cis-[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+}$  착물에 GlyOR ( $R=C_2H_5, CH_3, H$ )가 치환되어 들어가 생성물이 어떤 경로로 통해 반응이 진행되는가를 조사하기 위하여 반응차수와 열역학적 파라미터를 구하고 이들 자료를 바탕으로 하여 치환반응의 타당한 반응메카니즘을 제안하고자 한다.

## 이 론

**속도식의 처리.** 본 반응계는 수용액내에서 반응이 일어나므로 반응속도식은  $[Co(NH_3)_4Cl(glyOR)]^{2+}$ 의 생성속도를 UV/Vis 분광광도계로 측정하여 나

타낼 수 있는데,  $[Co(NH_3)_4Cl(glyOR)]^{2+}$ 의 생성속도는  $[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ 의 감소속도와 같으므로 속도식은 식 (1)과 같이 쓸 수 있다.

$$v = \frac{d[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}}{dt} = k\{[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}\}^l [glyOR]^m = k_{obs}\{[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}\}^l \quad (1)$$

초기속도는<sup>10</sup> 시간에 따른 흡광도 변화를 도시했을 때 일정시간 간격  $\Delta t$ 에서 측정된 흡광도를  $A_1, A_2, A_3$ 라 하며, 초기속도를 쉽게 구하기 위해 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=0} = v_{ini} = \frac{1}{\Delta t} \left(3A_1 - \frac{3}{2}A_2 + \frac{1}{3}A_3\right) \quad (2)$$

그리고 (1)식에서 GlyOR의 농도는  $[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ 의 농도에 비해 과량이므로 위와 같이 표시되어 유사일차반응(Pseudo first order reaction)으로 되며, 이때

$$k_{obs} = k[glyOR]^m \quad (3)$$

가 되며, 식 (3)에서 속도자료의 편리한 처리를 위하여

$$-\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = k_{obs} \cdot t \quad (4)$$

로 표시되는데,  $A_0, A_\infty$  및  $A_t$ 는 각각 초기, 평형 및 임의의 시간  $t$ 에서 흡광도를 나타낸다.

**활성화파라미터.** 활성화에너지  $E_a$ 는 Arrhenius 식으로부터 구할 수 있으며, 온도 범위가 크지 않은 임의의 두 온도  $T_1$ 과  $T_2$ 에서  $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ 의 값은 거의 일정하다고 볼 수 있으므로 Eyring 속도식을 연립하여 풀면

$$\Delta H^\ddagger = \left(\frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2}\right) \ln\left(\frac{k_1T_2}{k_2T_1}\right) \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \left[ \frac{\left(\frac{k_1}{T_1}\right)^{\left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right)} \frac{h}{k}}{\left(\frac{k_2}{T_2}\right)^{\left(\frac{T_2}{T_1 - T_2}\right)} \frac{h}{k}} \right] \quad (6)$$

으로 되어  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 를 구할 수 있고, 이때  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 의 값은 두 온도  $T_1$ 과  $T_2$ 에서의 평균값을 나타낸다. 여기서  $k$ 는 Boltzman 상수,  $h$ 는 Plank 상수를 나타낸다. 이렇게 구한 활성화엔탈피  $\Delta H^\ddagger$ 와 활성화엔트로피  $\Delta S^\ddagger$ 에 대한 정보는 리간드와 중간체에 대한 열역학적 기여를 나타낸다. 또한 Atwood는  $\Delta H^\ddagger$ 의 값이 메카니즘에 관한 정보는 바로 주지 못하지만 대체로 해리반응보다 복합반응의 경우에 더 작은 값을 나타내고,  $\Delta S^\ddagger$ 값이  $-10$  e.u. 이하의 경우는 복합반응이고  $+10$  e.u. 이상일 때는 해리반응이라고 보고하였다<sup>11</sup>.

**실 험**

**반응물의 합성 및 생성물의 확인.** 반응기질로 사용한  $cis-[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl](ClO_4)_2$ 의 합성은 문헌에 따라 합성하였다<sup>11</sup>. 합성한 착물은 재결정한 후 Sephadex-25 resin을 충전시킨 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 UV/vis 분광광도계로 확인해 본 결과 문헌치와 일치하였다<sup>12</sup>.

합성시 사용한 시약들은 일급시약을 그리고 Glycine ethyl ester, Glycine methyl ester 그리고 Glycine hydride 등은 Aldrich 특급시약을 사용하였으

며, 증류수는 삼차 증류수를 사용하였다. 그리고 생성물인  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(glyOR)]^{2+}$  착물의 확인은 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제한 후 UV/vis와 IR 및  $^{13}C$ -NMR(300 MHz) data로 확인하여 그 중  $^{13}C$ -NMR 자료를 Fig. 1에 나타내었다<sup>13</sup>. Fig. 1에서 볼 때 생성물의 C는 GlyOEt( $: NH_2C^1H_2C^2OOC^3H_2C^4H_3$ )에서만 나타나므로 16.1 ppm의 피크는  $C^4$ 를, 43.4 ppm은  $C^1$ 을, 66.3 ppm은  $C^3$ 을, 그리고 171.1 ppm은  $C^2$ 를 나타낸다. 이 사실로 미루어 리간드인 GlyOEt 자체가 치환되었음을 알 수 있었다.

**반응속도 측정.** 반응조건을 일정하게 유지하기 위하여 아세트산 완충용액으로 pH 5.0을  $NaClO_4$ 로 이온강도를 0.75 M로 유지시키고 시간에 따른 흡광도 변화를 Hewlett Packard Model 8452A UV/vis 분광광도계로 Time drive 방법을 이용하여 측정하였다. 또한, 반응 중 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 온도 오차가  $\pm 0.1^\circ C$  범위내의 Hewlett Packard 89090A Peltier Temperature Controller를 사용하였다.

실험에서 전파장의 전자흡수스펙트럼은 436 nm, 558 nm에서 등흡수점(isosbestic point)을 나타냈으며 516 nm에서 시간에 따른 흡광도의 차이가 가장

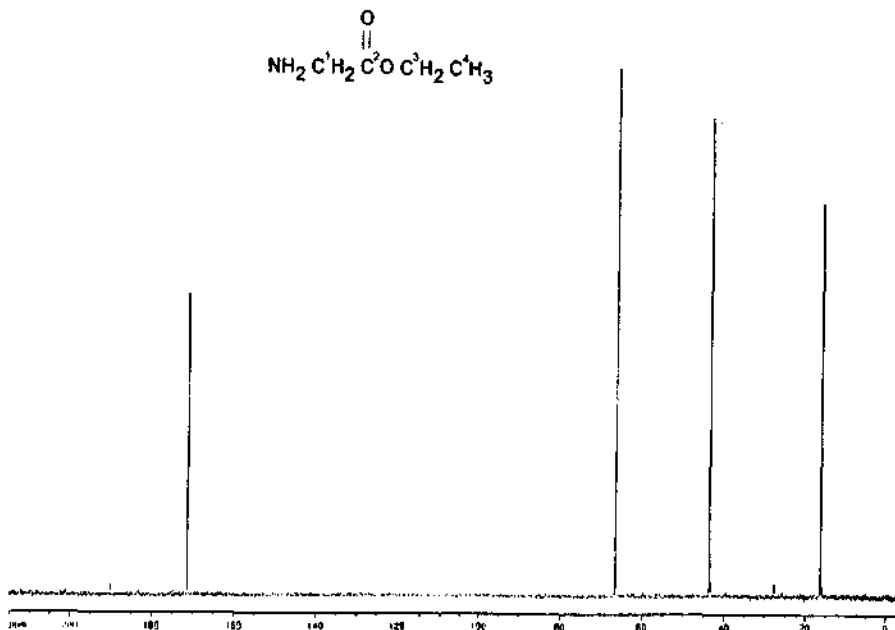


Fig. 1.  $^{13}C$ -NMR spectra of pH 5.0 buffer solution in  $20^\circ C$  ( $[Co(III)]: 4.69 \times 10^{-3} M$ ,  $[GlyOEt]: 0.375 M$ ).

크게 나타나므로 측정하기 가장 용이한 516 nm의 파장영역을 선택하여 기질의 농도 변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다<sup>14</sup>.

### 결과 및 고찰

실험결과에 대한 모든 자료처리는 최소자승법<sup>16</sup>으로 정리하였다.

Table 1은 일정온도 20°C에서 여러 농도의 *cis*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>에서 시간에 따른 흡광도 변화를 식 (2)에 대입하여 초기속도인  $V_{ini}$ 를 구하고 식 (1) 양변에 자연대수를 취해 그 절편으로부터 관측

Table 1. Values of  $k_{obs}$  and initial rate for various amount of *cis*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> with 0.375 M [GlyOEt] at 20°C

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> (×10 <sup>3</sup> M)	<i>t</i> (sec)	<i>A<sub>t</sub></i>	$k_{obs}$ (×10 <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> )	$V_{ini}$ (×10 M)
4.69	2	0.173	3.38	1.86
	4	0.168		
	6	0.167		
	10	0.165		
	14	0.163		
	20	0.161		
	<i>A<sub>∞</sub></i>	0.146		
	3.75	2		
4		0.151		
6		0.147		
10		0.144		
14		0.142		
20		0.141		
<i>A<sub>∞</sub></i>		0.138		
2.81		2	0.132	3.43
	4	0.127		
	6	0.123		
	10	0.121		
	14	0.118		
	20	0.117		
	<i>A<sub>∞</sub></i>	0.105		
	1.88	2	0.090	
4		0.087		
6		0.086		
10		0.084		
14		0.082		
20		0.081		
<i>A<sub>∞</sub></i>		0.074		

속도 상수인  $k_{obs}$ 를 구하여 나타내었다.

여기서 볼 때 Co(III) 착물의 농도가 변하더라도 그 관측 속도상수가 약  $3.4 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 으로서 거의 일정함을 알 수 있었는데 이는 Co(III) 착물과 glycine ethyl ester와의 치환반응에 있어서 Co(III) 착물에 대하여 유사일차반응으로 진행됨을 알 수 있다. 위 자료를 이용하여  $-\ln\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}\}$ 와  $-\ln V_{ini}$ 에 대하여 도시하여 Fig. 2에 나타내었는데 그 기울기가 약 1.0으로서 Co(III) 착물에 대해 모두 다 약 1차로 진행됨을 알 수 있다.

Table 2에서는 식 (2)에 의해 Co(III) 착물의 여러 농도에 대해 GlyOEt, GlyOMt 및 GlyOH 각각에 대해 구한 초기속도  $V_{ini}$ 를 나타내었다.

Table 3은 일정 온도 20°C에서 *cis*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  $3.75 \times 10^{-3} \text{ M}$ 과 반응하는 GlyOR의 농도

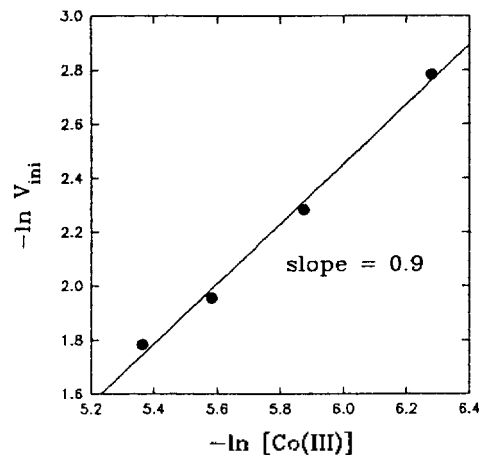


Fig. 2. Plot of  $-\ln V_{ini}$  vs.  $-\ln[\text{Co(III)}]$  in 0.375 M [GlyOEt], pH 5.0 buffer solution at 20°C.

Table 2. Values of initial rate for various amount of *cis*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> with 0.375 M [GlyOR] at 20°C

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> (×10 <sup>3</sup> M)	$V_{ini}$ (×10 M)		
	GlyOEt	GlyOMt	GlyOH
6.57	—	1.85	1.63
5.63	—	1.48	1.28
4.69	1.86	1.31	1.07
3.75	1.54	1.10	0.84
2.81	1.23	—	—
1.88	0.81	—	—

Table 3. Values of rate constant for various amount of [GlyOR] with  $3.75 \times 10^{-3} M cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$  at 20°C

[GlyOR] ( $\times 10^3 M$ ) (R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>3</sub> , H)	$k_{obs}$ ( $\times 10^2 sec^{-1}$ )		
	GlyOEt	GlyOMt	GlyOH
7.51	7.32	6.55	4.88
6.25	6.67	5.17	4.00
5.10	5.44	4.28	2.63
3.75	3.42	3.20	2.35

Table 4. Rate constant as a function of temperature at  $3.75 \times 10^{-3} M cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ ,  $0.375 M [GlyOEt]$

T (K)	$k$ ( $\times 10^4 mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ )		
	GlyOEt	GlyOMt	GlyOH
283.15	0.20	0.15	0.01
288.15	0.28	0.19	0.02
293.15	0.58	0.43	0.04
298.15	0.75	0.60	0.07

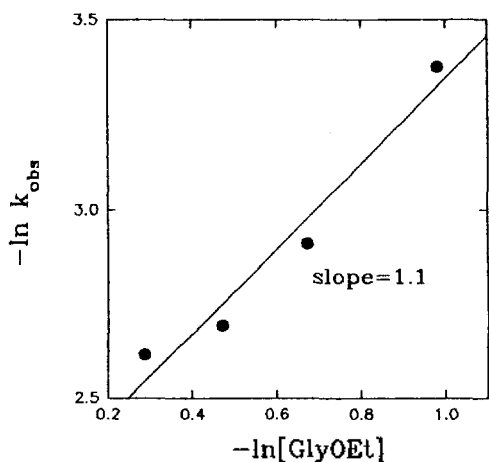


Fig. 3. Plot of  $-\ln k_{obs}$  vs.  $-\ln[GlyOEt]$  in [Co(III)];  $3.75 \times 10^{-3} M$ , pH=5.0 buffer solution at 20°C.

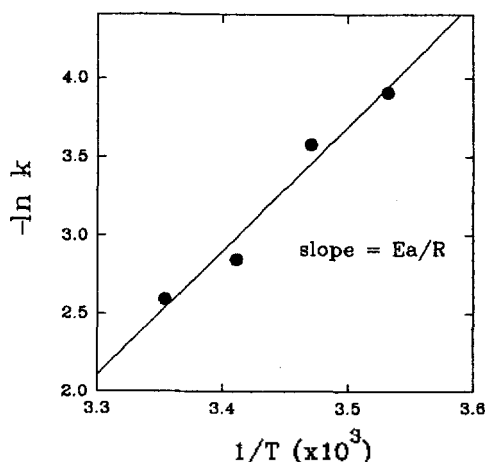


Fig. 4. Arrhenius plot of  $-\ln k$  versus  $1/T$  ( $cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ ;  $4.69 \times 10^{-3} M$ , [GlyOEt]:  $0.375 M$ ).

변화에 대한 흡광도 변화를 이용하여 식 (4)으로부터 관측속도상수  $k_{obs}$ 를 구하여 나타내었다. 그 결과 GlyOR의 농도가 증가함에 따라 관측속도상수도 증가함을 볼 수 있는데 이는 Co(III) 착물에 대한 유사 일차 의존성이 있음을 의미하는 것이다.

또한 이들 자료로부터 식 (3) 양변에 자연대수를 취해 도시하여 Fig. 3에 나타내었는데 그 기울기로부터 반응차수를 구할 수 있었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 직선의 기울기가 약 1을 나타냄으로서 [GlyOEt]에 대해 1차로 진행됨을 알 수 있었다. 그리고 질편으로부터 속도상수를 구해보면 GlyOEt에 대해서는 9.21을 GlyOMt에 대해서는 11.66을 나타내었고, 그리고 GlyOH에 대해서는  $15.33 l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ 를 나타내었다.

위의 모든 결과로써 이 반응은 Co(III) 착물에 대해 1차, [GlyOR]에 대해 2차로서 총괄반응이 2차로

진행되는 반응임을 알 수 있다. 이때의 총괄반응속도식의 표현은 다음과 같다.

$$v = k [Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+} [glyOR]$$

다음은 활성화에너지  $E_a$ 와 활성화엔탈피  $\Delta H^\ddagger$ , 활성화엔트로피  $\Delta S^\ddagger$ 를 구하기 위하여 283.15, 288.15, 293.15 그리고 298.157 K에서의 흡광도 값으로부터 식 (4)에서 관측속도상수를 구하고 계속해서 식 (3)으로부터 속도상수  $k$ 를 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 결과를 볼 때 온도가 상승할수록 속도상수  $k$ 가 증가한다는 일반적인 사실을 알 수 있다. 이들 자료로부터 활성화에너지  $E_a$ 를 구하기 위해 Arrhenius plot을 Fig. 4에 나타내었다.

이 그림에서의 직선의 기울기로부터 활성화에너지  $E_a$ 가 GlyOEt, GlyOMt 및 GlyOH에 대해 각각 65.77,

Table 5. Activation energy and activation parameters

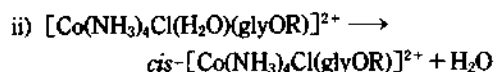
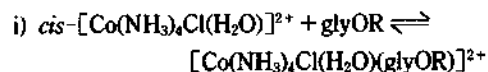
Activation parameters	GlyOEt	GlyOMt	GlyOH
$E_a$ (kJ/mol)	65.77	70.91	79.72
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	63.35	68.50	77.30
$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	-53.50	-38.42	-26.59

70.91 그리고 79.72 kJ/mol을 나타냄을 알았다. 그리고 활성화엔탈피  $\Delta H^\ddagger$ 와 활성화엔트로피  $\Delta S^\ddagger$ 는 Eyring 속도식 (5)와 (6)로부터 구할 수 있는데 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

위의 결과로부터  $\Delta S^\ddagger$ 가 음의 큰 값을 갖는 것으로 보아 중간체가 7배위체로서  $S_N2$  반응임을 예측할 수 있었다<sup>16</sup>. 여기서 Table 4와 5에서 알 수 있듯이  $E_a$ 값이 가장 작은 것이 속도상수값이 가장 크다. 이는 GlyOEt의 전자밀도가 가장 풍부하기 때문에 리간드의 염기도가 가장 크므로 공격하기가 쉽다고 추정된다.

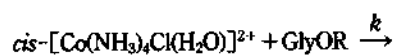
이상의 실험적 사실을 종합해 보면 치환반응은  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$  과  $[GlyOR]$ 에 대해서 각각 1차로 진행되며 총괄반응이 2차임을 알았고 생성물의 확인으로부터 한자리 리간드인 GlyOR과  $H_2O$ 와의 치환이 일어났음을 알 수 있었으며, 활성화파라미터로부터 중간체가 7배위체로 진행됨을 알았다.

이러한 사실을 바탕으로 메카니즘은 다음과 같은 단순 친핵치환반응으로 일어남을 알 수 있었다.



## 결론

본 연구는 20°C, pH 5 완충용액에서  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$ 와 GlyOR과의 치환반응에 대해 실험하였는데 Marzilli의 주장을 토대로  $[Co(NH_3)_4(gly)]^{3+}$ 이 생성될 것을 예상하였으나  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(glyOR)]^{2+}$ 가 생성됨을 확인할 수 있었다. 따라서



반응에서  $cis-[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]^{2+}$  착물에 GlyOR(R =  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ , H)의 치환에 대해 시간 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하여 반응에 대한 속도상수, 반응차수 및 열역학적 파라미터를 구하고 이들 자료를 바탕으로 하여 타당한 메카니즘을 제안하였다.

(1) 반응차수에 있어서 Co(III) 착물과 GlyOR에 대해서 각각 1차로 진행되며 총괄 반응이 2차로 진행되는 반응이었다.

(2) 속도상수는 GlyOEt, GlyOMt 및 GlyOH에 대해 각각 9.21, 11.66, 15.33  $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ 로서 빠른 반응임을 알 수 있다.

(3) GlyOEt, GlyOMt 및 GlyOH에 대해 활성화에너지( $E_a$ )는 각각 65.77, 70.91 그리고 79.72 kJ/mol를 나타내었으며, 활성화엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ )는 각각 63.35, 68.50 그리고 77.30 kJ/mol를 나타내었고, 활성화엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ )는 -53.50, -38.42 그리고 -26.59(e.u.)를 각각 나타내었다.

(4) 이들 결과로부터 이 반응이  $S_N2$  메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었으며 실험에서 얻은 속도자료, 활성화파라미터의 결과를 이용하여 GlyOR로 치환되는 반응의 타당성 친핵 치환반응 메카니즘을 제안하였다. 그리고 이 반응의 pH 8.0에서 결과를 재 2보에 수록할 예정이다.

본 연구는 교육부 기초과학육성 연구비(94)에 의해서 수행된 바 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

1. Brönsted, A.; Miens, A. Z. *Anorg. Chem.* **1929**, *177*, 289.
2. Marzilli, L. G.; Buckingham, D. A. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1042.
3. Buckingham, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6159.
4. Buckingham, D. A.; Foster, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3451.
5. Sargeson, A. M.; Foster, D. M.; Buckingham, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6151.
6. Langford, C. H.; Gray, H. G. *Ligand Substitution Process*; W. A. Benjamin Inc.: New York, U. S. A., 1965; Chap. 3.
7. Kitamura, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3625.

8. Alexander, M. D.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1130.
9. Park, B. K.; Lim, J. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1988**, *32*, 5, 476.
10. Park, B. K.; Woo, T. H.; Lim, J. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1990**, *34*, 5, 460.
11. Wilkins, R. G. *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; Allyn and Bacon Inc.: Boston, U. S. A., 1982; p 80.
12. Atwood, J. D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism*; Cole Publish-Publishing Company: 1985; p 17.
13. (a) 日本化學會, 新實驗化學 講座 (8) - 無機化合物の合成(III); 丸善, 東京, 1977; p 1233. (b) Bailar, J. C. *Inorganic Synthesis*; McGraw-Hill; New-Hill: New York, U. S. A., 1975; Vol. II, p 222.
14. Alexander, J. J.; Dorsey, J. G. *J. Chem. Edu.* **1978**, *55*, 207.
15. Mortimer, I. G. *Mathematics for Physical Chemistry*; W. A. Benjamin Inc.: New York, U. S. A., 1983; p 144.
16. Wilkinson, F. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*; Van Nostrand Reinhold Company: New York, U. S. A., 1980; p 73.