

산 수용액내에서 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ 의 아쿠아 반응속도와 반응메커니즘

Kinetics and Mechanism for aquation of $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ in $[\text{H}^+]$ aqueous solution

이철재*, 김동엽**

Chul-Je Lee*, Dong-Yeub Kim**

<Abstract>

Kinetic studies were carried out for aquation of carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(III) complexes in $[\text{H}^+]$ aqueous solution by UV/VIS-spectrophotometry. The rate law that in deduced from rate data is $\text{rate} = k_{\text{H}^+} [\text{H}^+]^{1.4} \{[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+\}^{1.0}$ where k_{H^+} is the rate constant considering acidic catalyst, H^+ ion whose value is $0.241 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. The values of activation parameters E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger were $15.33 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $14.52 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and -57.49 e.u. respectively. On the basis of kinetic data and the observed activation parameters, we have proposed the mechanism that proceeds with two step protonations. The rate equation derived from the proposed mechanism has been in agreement with the observed rate equation. It has been seen that our modified mechanism for Harris's proton freeequilibrium one prefer to the his concerted mechanism, and more the last product substitute H_2O for OH^- the Harris's mechanism in the acidity range $2 < \text{pH} < 5$.

Key Words : Carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(III),
Complex, Kinetics, Reaction Mechanism

1. 서 론

Co(III) 착물의 치환반응에 관한 속도론적 연구는 Brønsted에 의해서 시작되어 오랫동안 이들의 반응속도와 메커니즘이 널리 연구되어 왔으며 그 후 촉매 존재 하에서의 속도론적 연구

가 계속되어왔다.¹⁻⁴⁾ 산 촉매 존재하에서 Harris는 $[\text{CoL}_4\text{CO}_3]^+$ [$\text{L}_4 = (\text{NH}_3)_4, (\text{en})_2, (\text{pn})_2, (\text{tn})_2, (\text{trien})$]에 H_2O 가 치환되어 들어가는 반응속도를 연구 보고하였는데,²⁾ 이에 따르면 $2 < \text{pH} < 5$ 의 범위에서 속도결정단계는 CO_3 고리의 깨어짐이라고 제안하였으며, 반응속도는

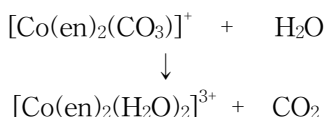
* 정회원, 경북대학교 사범대학, 理博
E-mail : menhole@hanmail.net

** 정회원, 영남이공대학, 화장품화공계열, 理博
E-mail : dykim@ync.ac.kr

* Part Time Lecture of Dept. of Chemical Edu.,
Kyungpook National University

** Prof, Div. of Chemical Eng., Yeungnam College of
Science & Techlogy

유사일차속도상수의 관측량의 변화로 표현하였다. Harris의 보고에 의하면⁵⁾ 촉매반응 과정의 1차 수소이온 농도 의존성은 Carbonyl 기에 먼저 프로톤화(preprotonation)가 일어나는 메커니즘(A) 혹은 프로톤으로 촉진되는 탈탄산 킬레이션 협동메커니즘(a concerted promoted carbonate dechelation mechanism) 즉, 메커니즘(B)이다. 이 두 메커니즘은 일정한 산도에서 유사일차 관측속도상수가 된다고 보고하였다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 메커니즘(A) 또는 메커니즘(B) 가운데 어느 메커니즘이 타당한지를 조사하기 위해서 다음과 같은 계를 채택하여 착물 [Co(en)₂(CO₃)]⁺의 aquation 반응속도를 측정하고 E_a, ΔH^{*} 그리고 ΔS^{*}를 구하여⁷⁻⁹⁾ 타당한 메커니즘을 제안하고자 한다.



2. 실험

2-1 반응물의 합성 및 시약

반응기질로 사용할 [Co(en)₂(CO₃)ClO₄]의 합성은 CoCl₂·6H₂O를 출발 물질로 하여, 중간 물질인 trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl을 합성한 후¹⁰⁾, 이것을 K₂CO₃ 또는 Na₂CO₃를 이용하여 [Co(en)₂(CO₃)Cl]을 문헌에 따라 합성하였다.¹¹⁾ 다시 이 물질을 NaClO₄로 실험에 필요한 최종물질인 [Co(en)₂(CO₃)ClO₄]를 얻었다. 합성한 착물은 재결정한 후 Sephadex-25 resin을 충전시킨 칼럼크로마토 그래피로 분리 정제하여 UV/VIS 분광광도계로 확인해 본 결과 문헌치와 동일한¹²⁾, ~511.5 nm, ~359.6 nm에서 흡수 띠가 나타났다. 합성 시 사용한 시약 CoCl₂·6H₂O, NaClO₄ 그리고 HCl 등은 일급시약을 사용하였으며 에틸렌디아민(en, H₂NCH₂CH₂NH₂)과 Na₂CO₃는 Junsei제 특급시약을 사용하였으며 삼차 증류수를 사용하였다.

2-2 반응속도의 측정

반응조건을 일정하게 유지하기 위하여 일정한 pH 범위 내에서 NaClO₄를 이용하여 이온 강도를 0.75 M로 유지시키고 시간에 따른 흡

광도 변화를 Hitachi Model 320 UV/VIS 분광광도계를 사용하여 Time drive 방법을 이용하여 측정하였다. 또한, 반응 중 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 온도 편차가 ±1 °C 범위내의 Jasco TC-100 순환 항온조를 사용하였다. 또한, 전파장의 전자흡수스펙트라는 420 nm, 465 nm에서 등흡수점(isosbestic point)을 나타내었으며 510 nm에서 시간에 따른 흡광도의 차이가 가장 크게 나타났으므로 측정하기 가장 용이한 510 nm의 파장영역을 선택하여 기질의 농도 변화와 촉매의 농도 변화에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1. Values of absorbance for [Co(en)₂(CO₃)]⁺ at 2.0×10⁻² M HClO₄ solution.

[Comp] ×10 ³ M	t(sec)	A _t	-ln(A _t -A _∞ /A ₀ -A _∞)	k _{obs} (sec ⁻¹)
2.5	A ₀	0.354	----	2.5×10 ⁻³
	180	0.273	0.062	
	360	0.237	1.106	
	540	0.215	1.580	
	720	0.204	1.945	
	900	0.194	2.453	
	A _∞	0.179	----	
2.0	A ₀	0.289	----	2.56×10 ⁻³
	180	0.215	0.639	
	360	0.184	1.162	
	540	0.168	1.604	
	720	0.157	2.079	
	900	0.151	2.489	
	A _∞	0.139	----	
1.6	A ₀	0.221	----	2.6×10 ⁻³
	180	0.169	0.640	
	360	0.145	1.174	
	540	0.130	1.704	
	720	0.125	2.064	
	900	0.119	2.501	
	A _∞	0.111	----	

at [Comp] = [Co(en)₂(CO₃)]⁺

Table 1.은 일정온도 25 °C에서 여러 가지 농도의 [Co(en)₂(CO₃)]⁺에서 시간에 따른 흡광도의 변화를 나타내었다. Co(III)의 농도가 변

하더라도 그 관측 속도상수가 약 $2.55 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로써 거의 일정함을 나타내었다. 이것은 Co(III)과 $[\text{H}_2\text{O}]$ 와의 수화반응에서 Co(III)에 대해서 유사일차반응으로 진행됨을 알 수 있다.

또한 이 반응의 초기속도(V_i)를 Table 2.에 나타내었다. Table 2.의 자료를 이용하여 $-\ln\{[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+\}$ 와 $-\ln V_i$ 에 대해서 도시하여 Figure 1.에 나타내었는데 기울기가 1.02로 나타났으며 이것은 반응이 Co(III) 착물에 대해 약 1차로 진행됨을 알 수 있었다.

Table 2. Values of initial rate for various amount of $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ at $2.0 \times 10^{-2} \text{ M HClO}_4$ solution.

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+ (\times 10^3 \text{ M})$	$V_i (\times 10^2 \text{ M})$
2.50	6.00
2.00	4.75
1.60	3.80

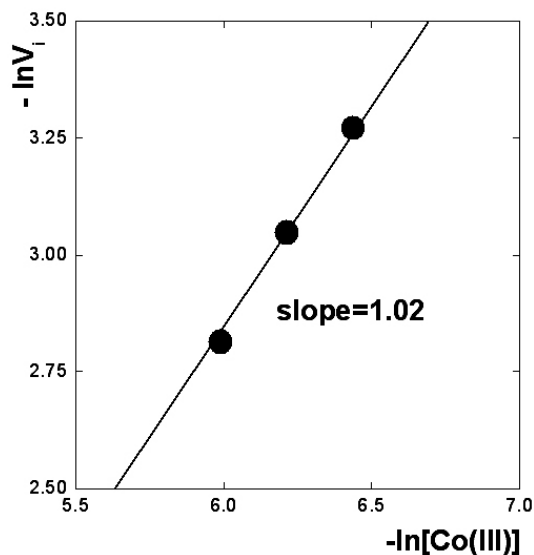


Figure 1. Plot of $-\ln V_i$ versus $-\ln [\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ at $2.0 \times 10^{-2} \text{ M HClO}_4$ solution.

다음은 일정온도 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Co(III)착물과 $[\text{H}^+]$ 의 농도변화에 대해서 시간에 따른 흡광도와 관측속도상수(k_{obs})를 Table 3.에 나타내었는데 $[\text{H}^+]$ 의 증가에 따라 관측속도상수(k_{obs})도 증가함을 볼 수 있다. 이것은 $[\text{H}^+]$ 이 본 반응

계에서 촉매 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

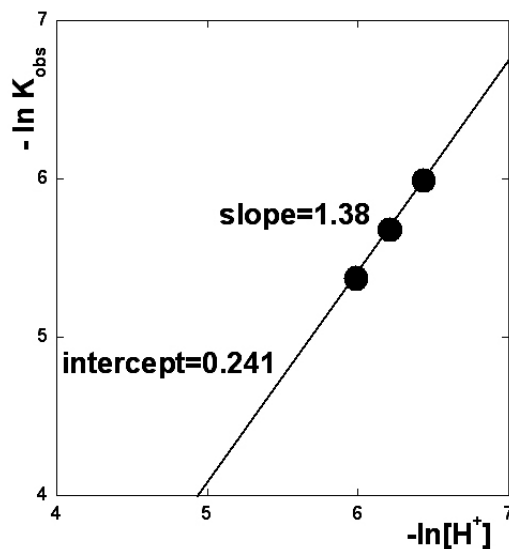


Figure 2. Plot of $-\ln k_{\text{obs}}$ versus $-\ln [\text{H}^+]$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $2.25 \times 10^{-3} \text{ M } [\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ solution.

Table 3. Values of absorbance and rate constant for $[\text{H}^+]$ at $2.25 \times 10^{-3} \text{ M } [\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ solution.

$[\text{H}^+] + (\times 10^3 \text{ M})$	t(sec)	A_t	$-\ln(A_t - A_\infty / A_0 - A_\infty)$	$k_{\text{obs}} (\text{sec}^{-1})$
2.5	A_0	0.147	----	4.66×10^{-3}
	180	0.276	1.174	
	360	0.236	2.180	
	540	0.223	3.016	
	720	0.218	3.710	
	900	0.215	4.605	
	A_∞	0.213	----	
2.0	A_0	0.421	----	3.42×10^{-3}
	180	0.289	1.000	
	360	0.252	1.655	
	540	0.238	2.087	
	720	0.230	2.453	
	900	0.227	2.631	
	A_∞	0.212	----	
1.6	A_0	0.418	----	2.51×10^{-3}
	180	0.293	0.981	
	360	0.273	1.291	
	540	0.265	1.448	
	720	0.257	1.635	
	900	0.250	1.833	
	A_∞	0.218	----	

또한, $-\ln[\text{H}^+]$ 에 대하여 $-\ln k_{\text{obs}}$ 를 도시하여 그 기울기로부터 $[\text{H}^+]$ 의 차수를 구해 본 결과 Figure 2.에 나타낸 바와 같이 $[\text{H}^+]$ 에 대한 반응차수가 약 1.38차임을 알 수 있고 그 직선의 절편으로부터 촉매가 관여한 속도상수 k_{H}^+ 가 $0.241 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 임을 알 수 있다. 위의 결과로써 이 반응은 Co(III) 착물에 1차 $[\text{H}^+]$ 에 1.38차로 진행되는 총괄반응이 약 2.38차로 진행되는 반응임을 알 수 있다. 이때 총괄 반응 속도식의 표현은 $V = k_{\text{H}}^+ [\text{H}^+]^{1.38} \{[\text{Co(en)}_2(\text{CO}_3)]^+\}^{1.0}$ 가 된다.

다음은 활성화에너지(E_a), 활성화엔탈피(ΔH^*) 그리고 활성화엔트로피(ΔS^*)를 구하기 위하여 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K 그리고 308.15 K에서 얻은 관측속도상수로부터 계산한 속도상수 k_{H}^+ 를 Table 4.에 나타내었다.

Table 4. Rate constant as a function of temperature at $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Co(en)}_2(\text{CO}_3)]^+$ and $1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}^+]$.

T(K)	$k_{\text{H}}^+ (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$
293.15	0.082
298.15	0.157
303.15	0.211
308.15	0.308

Table 4.의 결과에서 온도가 상승할수록 속도상수 k_{H}^+ 가 증가한다는 일반적인 사실을 알 수 있었다. 이들 자료로부터 활성화에너지(E_a)를 구하기 위하여 $1/T$ 과 $-\ln k_{\text{H}}^+$ 에 대해 도시하여 Figure 3.에 나타내었다. 직선의 기울기로부터 계산된 활성화에너지(E_a)가 15.33 Kcal/mol 임을 알았다. 그리고 활성화엔탈피(ΔH^*), 활성화엔트로피(ΔS^*)는 Eyring plot으로부터 구할 수 있으므로⁸⁾ Table 4.의 자료를 이용하여 $1/T$ 과 $-\ln(k_{\text{H}}^+/KT)$ 에 대해 도시하여 Figure 4.에 나타내었다.

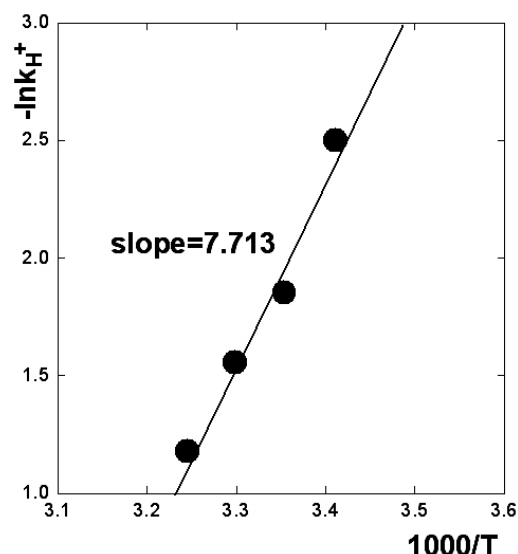


Figure 3. Arrhenius plot of $-\ln k_{\text{H}}^+$ versus $1000/T$ at $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Co(en)}_2(\text{CO}_3)]^+$ and $1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}^+]$.

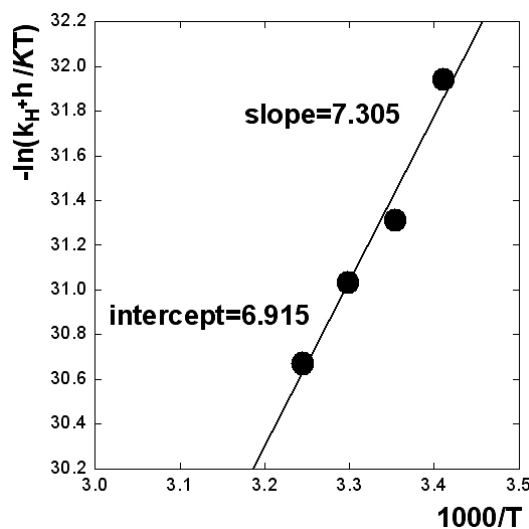


Figure 4. Eyring plot of $-\ln(k_{\text{H}}^+h/KT)$ versus $1000/T$ at $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Co(en)}_2(\text{CO}_3)]^+$ and $1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}^+]$.

h : planck constant, K : boltzmann constant

따라서 Figure 4.에 나타난 직선의 기울기로부터 활성화엔탈피 (ΔH^*)가 14.52 Kcal/mol, 직선의 절편으로부터 활성화엔트로피 (ΔS^*)가 -57.49 e.u.임을 알 수 있었다. 이 결과를 요약하여 Table 5.에 나타내었다.

Table 5. Activation energy and activation parameters for $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$.

E_a (Kcal/mol)	15.33
ΔH^* (Kcal/mol)	14.52
ΔS^* (e. u.)	-57.49

따라서, 지금까지 나타난 모든 실험적 사실로서 이 반응은 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+$ 과 $[\text{H}^+]$ 에 대해서 각각 1.0, 1.38 차로 진행되며 총괄반응이 2.38 차임을 알았으며, Arrhenius plot과 Eyring plot으로부터 구한 활성화에너지(E_a), 활성화엔탈피(ΔH^*) 그리고 활성화엔트로피(ΔS^*)는 각각 15.33 Kcal/mol, 14.52 Kcal/mol 그리고 -57.49 e.u.로 나타났다. 여기서 활성화엔트로피(ΔS^*)의 경우 상당히 큰 음의 값을 가진다는 사실을 알 수 있었는데, 이러한 사실은 정전수축 이론(electrostriction theory)에^{13,14)} 의한 $[\text{L}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 의 중간체의 존재 사실을 뒷받침 해 주고 있다. 따라서, 이러한 실험 결과를 종합하여 타당한 메커니즘을 Figure 5. 에 나타내었다. 제안된 메커니즘에서 고려된 속도 식을 살펴보면 $V=k_5 \cdot \{[\text{L}_4\text{Co}(\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}\} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ 와 같으며 여기서 농도를 알 수 없는 중간체를 표현하기 위하여 정류 상태 근사법을 이용하여 구한 이론 속도식은 $V=k_1 \cdot k_2 \cdot \{[\text{L}_4\text{Co}(\text{CO}_3)]^+\} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+] / k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}]$ 로 표현 될 수 있다. 위의 이론식에서 만약 $k_{-1} \ll k_2[\text{H}_2\text{O}]$ 이라면 k_{-1} 은 무시할 수 있다. 따라서, Figure 5.의 (I), (II)는 연속반응으로 진행됨을 알 수 있으며, 이것은 Harris의 메커니즘 A와 일치함을 나타내었다. 이러한 사실을 바탕으로 최종적으로 표현된 이론 속도식은 $V=k_1 \cdot \{[\text{L}_4\text{Co}(\text{CO}_3)]^+\} \cdot [\text{H}^+]$ 로 된다. 또한 pH 2~5의 범위에서 최종생성물 OH^- 이온보다는 H_2O 가 들어간다는 사실이 일반적으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 따라서 이러한 결과를 종합하여 Figure 5.에 제안된 메커니즘의 타당성을 확인하였다.

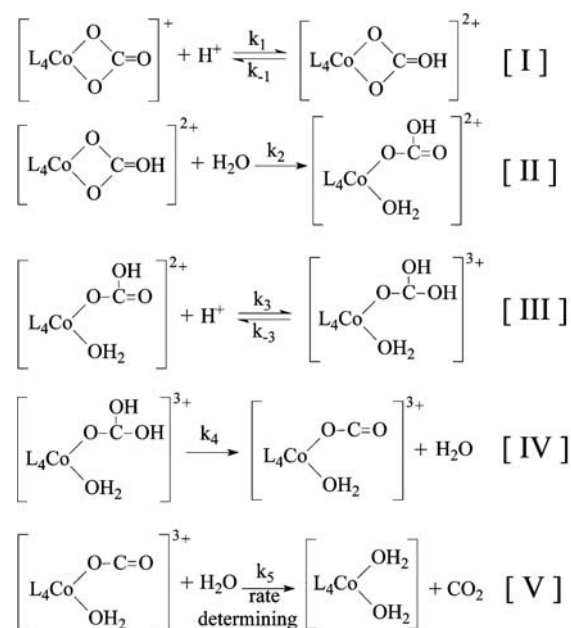


Figure 5. Aquation mechanism for carbonato bis(ethylenediamine)cobalt(III) complexes in $[\text{H}^+]$ aqueous solution.

3. 결론

본 연구는 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} + \text{CO}_2$ 의 반응계를 채택하여 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 반응에 대한 속도상수, 반응차수 및 활성화 파라메타를 구해 이 반응계에 대한 타당한 메커니즘을 제안하였다. 반응차수에 있어서 Co(III)과 $[\text{H}^+]$ 에 대해 각각 1.0 차와 1.38 차로써 총괄반응이 2.38 차로 진행되는 반응이었다. 또한, 촉매가 관여한 속도상수 k_H^+ 는 $0.241 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이었다. 그리고 활성화 파라메타는 활성화에너지(E_a)가 15.33 Kcal/mol, 활성화엔탈피(ΔH^*)가 14.52 Kcal/mol, 활성화엔트로피(ΔS^*)가 -57.49 e.u.로 나타났다. 따라서 최종적으로 반응메커니즘의 제안에 있어서 활성화엔트로피 값이 큰 음의 값을 가지므로 정전수축설에 의해 하전이 큰 중간체를 형성함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Brønsted, A.; Miens, J.; *Inorg. Chem.*, **1929**, *177*, 289.
- 2) Dasgupta, T. P.; Harris, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3207.
- 3) Park, B. K.; Lee, G. J.; Lee, J. W.; Lim, J. S. *J. Kor. Chem. Soc.*, **1988**, *32*, No. 3.
- 4) Park, B. K.; Lim, J. S. *J. Kor. Chem. Soc.*, **1988**, *32*, No. 5.
- 5) Harris, G. M.; Hyde, K. E.; *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1892.
- 6) Atwood, J. D.; *"Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism"*, Cole Publishing Company, **1985**, P. 17.
- 7) Kohnstam, G. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1967**, *5*, 121.
- 8) Tsirlinaa, G. A.; Yu. I. Kharkatsb, R. R. Nazmutdinovc and O. A. Petriia *J. Elec. Chem.*, **1998**, *450*, Issue 1, 63.
- 9) Park, B. K.; Lee, J. W.; Lim, J. S. *J. Kor. Chem. Soc.*, **1986**, *30*, 282.
- 10) McGraw-Hill, *"Inorganic Synthesis"*, New-Hill, New York **1969**, Vol.II, P. 222.
- 11) Kanai, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 203.
- 12) Yamamura, M.; Moritani, I.; Murahashi, S. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39.
- 13) Wilkinson, F. *"Chemical Kinetics and Reaction Mechanism"*, Van Nostrand Reinhold Company, **1980**, P. 143.
- 14) David, F.; Vokhmin, V.; Ionova, G. *J. Mol. Liq.* **2001**, *90*, Issues 1-3, 45.
- 15) (a) Atwood, J. *"Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism"*, Brooks/Cole Publishing Company, **1985**, P. 92.
(b) Wilkins, R. G. *"The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes"*, Allyn and Bacon, Inc. **1974**. P. 204.

(2005년 5월 20일 접수, 2005년 8월 15일 채택)