

단 신

팔면체형 철(II)-푸릴알파디옥심 촉물과 일산화탄소의 반응

陳宗植† · L. Vaska*

西江大學校 理工大學 化學科

*美國 클락슨工科大學 化學科

(1981. 2. 25 接受)

Kinetics of Reversible CO Binding to Octahedral Ferrous Furil- α -dioximato Complex

Chong Shik Chin† and L. Vaska*

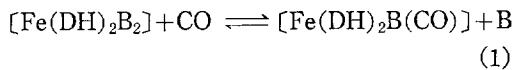
Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

*Department of Chemistry, Clarkson College of Technology,

New York 13676, U. S. A.

(Received Feb. 25, 1981)

6 배위, 작은스핀 철(II)촉물 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ (DH =두자리 리간드로 결합되는 vicinal-dioximato 일가 음이온, B =한자리 리간드로 결합하는 중성 염기)이 CO 와 반응하여 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 를 형성함은 잘 알려진 사실이다¹. 이 반응은 가역반응으로 (식(1) 참조), 특히 DH 가 diphenylglyoximato (DPGH)^{1b} 또는 dimethylglyoximato (DMGH)^{1c} 일가 음이온인 경우에는 자세한 반응속도론적 연구가 발표된 바 있다.



본 실험실에서 새로 합성된 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 및 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ ($\text{F}\alpha\text{DH}$ =furil α -dioximato 일가 음이온)의 물리적 성질은 $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}_2]$ 및 $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}(\text{CO})]$, 그리고 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ 및 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 의 물리적 성질과 비교 분석된 바 있다.² 그러나 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 의 CO 치환반응에 대한 반응속도론적 연구는 아직 보고된 적이 없다. 따라서 본 연구는 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 의 CO반응에 관한 반응 속도 측정으로부터 얻는 결과를 (DMGH)₂ 및 (DPGH)₂ 촉물의 그 것들과 비교 분석하였다.

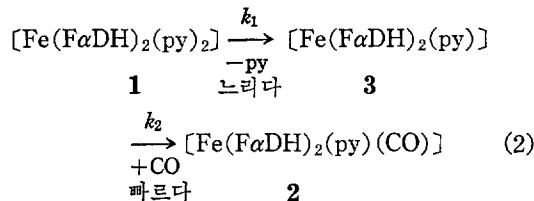
$[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 중에서 피리딘촉물 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})_2]$ (**1**) 및 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})(\text{CO})]$ (**2**) (py =피리딘)는 용해도 및 용액중에서의 안정도가 반응속도 측정에 적합할 뿐 아니라, 비교하고자 하는 $(\text{DMGH})_2^{1c}$ 및 $(\text{DPGH})_2^{1b}$ 촉물들 중에서도 피리딘촉물의 CO 반응에 관하여 속도론적 연구가 보고되었다는 점을 고려하여 본 실험에서는 촉물 **1**이 선정되었다. 이미 발표된 바와 같이 **1** 및 **2**는 툴루엔에서 568 및 433 nm에서 강한 전하이동흡수띠를 보여준다.²

정반응, **1**+CO \rightarrow **2**+py, 의 속도는 툴루엔 용액, CO 하 ($P_{\text{CO}}=200\sim760 \text{ mmHg}$), 15~35°C에서 568 nm 띠의 흡수도 감소를 측정하여 얻었고, 역반응, **2**+py \rightarrow **1**+CO,의 속도는 툴루엔용액, N₂ 하 ($P_{\text{N}_2}=1\text{기압}$), $[\text{py}]=0.005\sim0.035M$, 15~35°C에서 433 nm 띠의 흡수도 감소를 측정하여 얻었다³.

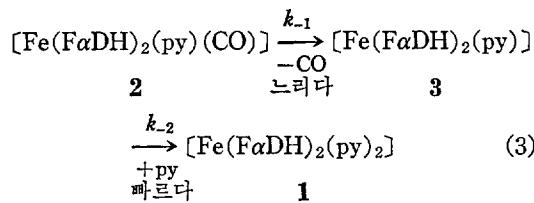
측정결과 정반응속도는 **1**에 대하여 일차이며 CO의 압력에 무관하고, 역반응속도는 **2**에 대하여 일차이며 py의 농도에 대하여 무관함을 얻었다. 따라서 정, 역반응은 각각 식 (2) 및 (3)으로 표시될 수 있다. 이와 같은 $S_{N}1$ 형의 반응 메카니즘은 여러 vicinal-dioxime^{1b,c} 촉물뿐 아

나 유사한 porphyrin⁴ 및 phthalocyanine⁵ 철(II) 치물의 CO 치환반응에서도 제시된 메카니즘이다. 식 (2) 및 (3)에 의하면 6 배위 치물,

정반응



역반응



1 및 2가 각각 5 배위 중간체 3으로 분리되는 과정 (k_1 및 k_{-1})이 각각 정, 역반응의 속도 결정 단계가 되며, 따라서 실측되는 유사 1차반응 속도 상수는 k_1 및 k_{-1} 의 값이 된다. 본 실험에서 얻은 속도상수값들을 Table 1에 실었다. 15~35°C에서 얻은 k_1 및 k_{-1} 값들로 부터 얻은 활성화엔트로피는 각각 25°C에서 +9.8 e.u. (ΔS_1^*) 및 +8.5 e.u. (ΔS_{-1}^*)로서 S_N1 형의 메카니즘을 지지해 주고 있다.

Table 1에서 보면 6 배위 디페리딘 치물(예 : 1)에서 하나의 페리딘이 분리되어 5 배위 중간체(예 : 3)를 생성하는 속도상수(k_1)의 크기 순서는 $(\text{DMGH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 치물이다.

한편, 페리딘카르보닐 치물(예 : 2)에서 CO가 분리되는 속도상수(k_{-1})의 크기 순서는 위와 반대인 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{DMGH})_2$ ⁶ 치물이다. 다시 말하면 정반응의 k_1 이 크면 클 수록 역반응의 k_{-1} 이 상대적으로 작아지는 경향을 볼 수 있다. 이상의 관찰은 $(\text{DH})_2$ 의 염기도 세기의 순서인 $(\text{DMGH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ ²와 일치하는, 또는 정반대의 경향을 보여준다. (DH_2) 의 염기도 세기는 Table 1에서 보는 바와 같이 CO의 신축진동수의 크기 순서에서도 볼 수 있다.² 즉 적도방향의 리간드 $(\text{DH})_2$ 의 염기

Table 1. Kinetic data for the reactions of $(\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2)$ with CO in toluene at 25°C according to equation (2) and (3).

Compound	$10^3 k_1$ (sec ⁻¹)	$10^4 k_{-1}$ (sec ⁻¹)	ν_{CO}^f (cm ⁻¹)
$[\text{Fe}(\text{DMGH})_2(\text{py})_2]^a$	7.0 ^d	2.7 ^e	1985 ^g
$[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{py})_2]^b$	4.22	0.25	1996 ^g
$[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})_2]^c$	2.38	1.37	2020 ^g

^aRef. 1c. ^bRef. 1b. ^cThis work. ^dIn CHCl_3 , at 10°C.

^eIn pyridine, at 45°C. ^fFor corresponding $(\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{py})(\text{CO}))$. ^gIn Nujol.

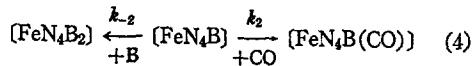
도가 크면 정반응에서 축방향의 리간드 페리딘의 분리속도가 빠르고, 역반응에서 CO의 분리속도가 느려지는 경향을 보여준다.

5 배위 중간체(3)의 성질을 좀 더 살펴보기 위한 실험으로 1에 비하여 페리딘과 CO가 과량으로 존재할 때 정반응의 속도를 측정함으로써 k_{-2}/k_2 (식 (2) 및 (3) 참조)값을 구할 수 있다^{1b, 7}. 본 연구에서는 $[\text{py}] = 0 \sim 3.0 \times 10^{-2} M$ 이며 동시에 $[\text{py}]/[\text{CO}] = 0 \sim 4.9$ 범위에서 k_{-2}/k_2 (식 (2) 및 (3) 참조)값을 구한 결과 25°C에서 8.6을 얻었다. 5 배위체 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{py})]$ 에 대한 k_{-2}/k_2 값은 3.9^{1b}로 이미 발표된 바 있으나 $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2(\text{py})]$ 에 대한 k_{-2}/k_2 값은 아직 발표된 바 없다. $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{py})]$ 는 CO보다 페리딘하고 3.9배나 빠르게 반응하는데 비해서 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})]$ 는 CO보다 페리딘하고 8.6배나 빠르게 반응한다는 사실은 1의 k_1 이 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{py})]$ 의 그것보다 적고, $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 의 염기도가 $(\text{DPGH})_2$ 의 그것보다 적다는 사실과 함께 주목을 끈다.

인 용 문 헌

- (a) L. F. Lindoy and S. E. Livingston, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 173 (1967); (b) L. Vaska and T. Yamaji, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6673 (1971); (c) I. W. Pang and D. V. Stynes, *Inorg. Chem.*, **16**, 590 (1977).
- C. S. Chin and L. Vaska, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 380 (1980).
- 433 nm 떠의 흡수도 및 568 nm 떠의 흡수도 증가를 측정하여도 같은 결과를 얻을 수 있었음.
- (a) C. J. Weschler, D. L. Anderson and F.

- Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6707 (1975),
 (b) D. V. Stynes, H. C. Stynes, B. R. James
 and J. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4087
 (1973).
5. D. V. Stynes and B. R. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2733 (1974).
6. *Table 1*에 수록된 $(\text{DMGH})_2$ 촉물의 k_{-1} 값은 45°C
 에서 측정된 값이며, 실제 25°C 에서 k_{-1} 값은
 0.25sec^{-1} 보다 적으리라고 추측된다.
7. $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 와 유사한 촉물로 향상 비교 설명되
 는 porphyrin⁴ 및 phthalocyanine⁵ 철(II)촉물에 관
 하여서도 반응 측정으로부터 k_{-2}/k_2 (식(4) 참조) 값
 을 측정 된바 있다.



N_4 =네자리 리간드로 결합하는 porphyrinato 또는
 phthalocyanine 이가 음이온.