DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemieal Society*)
Vol. 28, No. 2, 1984
Printed in the Republic of Korea

Dichloro Bis-(Ethylenediamine)-Chromium(III) 양이온의 수화반응

黃正儀 · 鄭倧在† · 白聖五
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1983. 6. 27 접수)

On the Aquation of Dichloro Bis-(Ethylenediamine)-Chromium(III) Cation

Jung-Ui Hwang, **Jong-Jae Chung** and **Soung-Oh Bek**
Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea
(Received June 27, 1983)

요 약. *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ 착물의 수화반응에 대한 연구를 전기전도도법에 의해, 온도는 15~30°C에서 압력은 1~2000bar의 범위에서 실시하였다. 반응속도는 온도가 증가함에 따라 증가하고, 압력이 증가하면 감소하였다. 활성화부피($\Delta V^{\neq}$)는 25°C, 1 bar에서 1.82cm³/mole로 비교적 작은 양의 값을 나타내었으며, 이 값은 압력이 증가함에 따라 감소하고 온도 증가에 따라서는 증가하였다. 활성화엔트로피($\Delta S^{\neq}$)는 25°C, 1bar에서 −9.019 eu로 작은 음의 값을 나타내었다. 활성화파라미터의 값으로부터 수화반응의 메카니즘은 교환해리(I_d)메카니즘인 것으로 밝혀졌다.

ABSTRATS. Aquation reaction kinetics of $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ complex was carried by the electric conductivity method. Its temperature range was 15°C to 30°C and pressure was varied up to 2,000 bars. The reaction rate was increased with increasing temperature, but was reversed to increasing pressure. The activation volume ($\Delta V^{\neq}$) was increased with increasing temperature and decreased with increasing pressure. At 25°C and 1bar it was fairly small positive value, 1.82cm²/mole. Activation entropy change ($\Delta S^{\neq}$) was calculated as small negative value, −9.019 eu, at 25°C and 1 bar. Referring to the thermodynamic parameters, it was estimated that aquation reaction was proceded by the interchange-dissociation (I_d) mechanism.

1. 서 론

활성화부피와 활성화엔트로피의 데이타를 이용하여 반응 메카니즘을 규명하는 연구는 유기반응에 대해서는 비교적 일찍부터 많이 되었으나,[1~3] 착물의 반응에 대한 연구는 비교적 적게 되었다. 그러나 최근에 와서는 착물의 반응에 대해서도 연구가 활발히 진행되고 있다[4~7].

착물의 활성화부피에 대한 연구로서는 1958년 Hunt와 Taube[8]가 $[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$의 H_2O^{18} 교환반응에 대해 처음 시작되었고, 그후 Swaddle[9]과 Tong[10] 등이 $[M(NH_3)_5OH_2]^{3+}$(M=Rh(III), Cr(III), Ir(III))의 H_2O 교환반응, Palmer[11] 등이 $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (X=Cl^-, Br^-), $[Cr-(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 및 $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$의 수화반응에 대해 연구한 바 있다. Linck는 *trans*-$[Cr(en)_2X_2]^{n+}$ (X=F^-, Br^-, Cl^-, NCS^-, H_2O)의 수화반응에서 Cr(III)−X 결합이 파괴되는 것과 Cr(III)−en 결합이 파괴되는 두가지 반응이 일어날 수 있으나[12] *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$의 수화반응에서는 Cr-(III)−en의 결합 파괴가 아주 느리게 일어나므로 Cl^-이온이 H_2O와 치환되는 반응이 지배적으로 일어난다고 보고하였다[13].

본 연구에서는 *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ 착물의 수화

반응의 속도는 전도도법으로 측정하였다. 온도와 압력변화에 따른 속도상수를 측정하여 활성화부피와 활성화엔트로피를 구한 다음 이 반응의 메카니즘을 규명하고자 하였다.

전도도법에 의한 속도상수 결정은 Sargeson과 Searle이 $[Cr(trien)Cl_2]^+$의 수화반응에서 사용한 바 있다[14].

$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ 착물의 반응경로에 대해서는 MacDonald와 Garner가 발표한 바가 있으나[15] 압력변화에 따른 속도측정은 보고되지 않았다.

2. 실 험

***cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$의 합성.** 합성은 문헌[16,17]에 따라서 다음과 같이 합성하였다.

$Cr_2(SO_4)_3$ 특급시약 50g과 99% ethylenediamine 49m*l*를 삼각플라스크에 넣고 air condense를 끼운 다음 증기중탕에서 가열하면 갈색결정 $[Cr(en)_3](SO_4)_3$가 얻어진다. 이 착물 32g을 65°C의 묽은염산(진한염산 6m*l*와 물 30m*l*를 혼합)에 녹여 빨리 거른 다음 거른액에 진한 염산 27m*l*를 가하면서 냉각시키면 노란색 결정이 생기고 그 결정을 65°C에서 1% NH_4Cl 수용액으로 재결정하면 $[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot 3.5H_2O$가 얻어진다. 재결정된 염을 200~210°C에서 무게 감량이 30%될때까지 열분해하고 70°C 물로 세척하면 *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$가 얻어진다. 이 착물의 분광학적인 데이타를 문헌치와 비교하여 확인하였다[18]. 즉 *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]$는 파장 402nm에서 흡광계수가 70.6임을 확인했다.

속도측정 장치. 측정 장치는 *Fig.* 1에 나타내었다.

고압발생기는 Swiss, Nova제의 수동식유압펌프이고 이에 사용한 압력전달액은 전기전도성이 거의 없는 파라핀유이다.

용기내의 압력측정은 Burdon제의 압력계를 사용했으며 항온조는 Beckman 회사제품을 사용했다.

고압용기와 전도도셀은 제작하여 사용했다. 고압용기는 3000bar까지 가압할수 있는 강철용기로 내부에 전도도셀을 매달게 되어 있다.

전도도셀은 *Fig.* 2에 나타내었다.

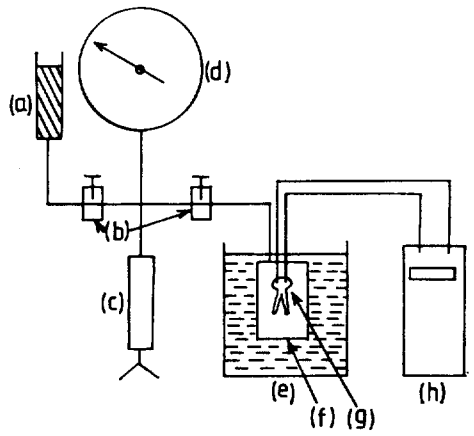

Fig. 1. Schematic drawing of equipment for conductance measurement at high pressure. (a) oil tank (b) pressure valve (c) pressure generator (d) pressure gauge (e) thermostat (f) pressure vessel (g) conductance cell (h) ac conductivity bridge.

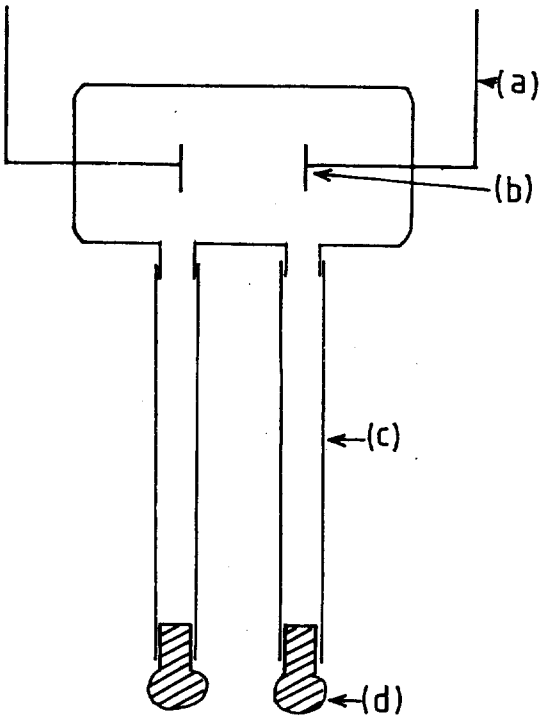

Fig. 2. Schematic drawing of conductance cell. (a) Pt wire (b) Pt plate (c) Teflon tube (d) glass stopper.

셀은 Pyrex 유리로 제작하여 백금극을 봉입하고 가지를 달아 teflon 관을 연결하여 끝을 유리마개로 막았다.

전도도측정기는 Jones와 Jesephs 형의 교류전도도 브릿지(Rhode Schwarz, Germary)이며 저항을 0.01Ω까지 측정할 수 있다.

반응속도 측정. *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ 착물 0.01g을 25m*l* 용량플라스크에 넣고 3차 증류수로 표선까지 채운다. 이 용액을 주사기로 셀에 주입시킨 다음 가압펌프로 압력을 일정하게 하고 30분간 항온시킨후에 시간에 따른 저항을 측정하였다.

이때 압력은 1bar에서 2000bar까지 500bar의 간격으로, 온도는 15°C에서 35°C까지 5°C간격으로 측정하였다.

3. 결 과

cis-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ 착물의 반응식은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$cis\text{-}[Cr(en)_2Cl_2]^+ + H_2O \xrightarrow{k} cis\text{-}[Cr(en)_2H_2O\cdot Cl]^{2+} + Cl^- \quad (1)$$

반응(1)을 분광광도법에 의해 확인한 결과 이성질화 현상은 일어나지 않는 것으로 밝혀졌다.

식(1)의 반응속도는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\text{Rate}=k[Cr(en)_2Cl_2]^+\cdot[H_2O] \quad (2)$$

H_2O의 양은 착이온의 양에 비해서 과량이므로 반응후의 농도변화를 무시할 수 있으며 따라서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Rate}=k_{obs}[Cr(en)_2Cl_2]^+ \quad (3)$$

유사일차 반응속도상수 k_{obs}는 Guggenheim 방법으로 구하였다[9].

$$\ln(\lambda_{t+\Delta}-\lambda_t)=-k_{obst}+\text{constant} \quad (4)$$

여기서 t와 Δ는 각각 반응시간및 반감기의 2~3배 되는 시간구간이고 λ_t와 $\lambda_{t+\Delta}$는 각각 시간 t와 $t+\Delta$에서의 전도도이다. 이식에서 $\ln(\lambda_{t+\Delta}-\lambda_t)$를 t의 변화에 따라 도시하면 그 기울기에서 k_{obs}를 구할 수 있다. 1bar, 25°C에서 구한 예를 *Fig.* 3에 나타내었다.

직선의 기울기로 부터 구한 k_{obs}를 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 온도가 10°C 증가함에 따라서 속도상수(k_{obs})의 값은 약 2배 정도 증가하는 경향을 보였으나 압력이 증가하면 매우 작은 폭으로 감소하는 경향을 보였다.

절대반응속도론에 의하면 반응의 속도상수와 활성화착물의 평형상수와의 관계는 다음식으로 나타낼 수 있다.[20]

$$k_{obs}=\frac{kT}{h}K^{\ddagger} \quad (5)$$

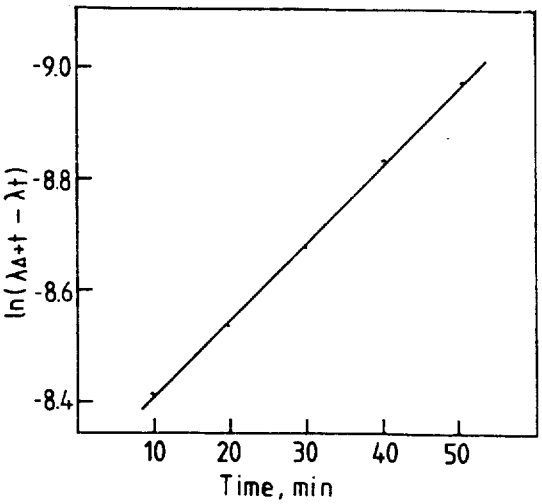

Fig. 3. First order plot for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ at 15°C and 1bar.

Table 1. Rate constant ($k_{obs}\times10^4 sec^{-1}$) for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ at various tempertures and pressures

P(bar)	T(°C)			
	15	20	25	30
1	3.061	5.279	8.575	14.773
500	2.971	4.987	8.230	14.095
1000	2.886	4.993	7.955	13.488
1500	2.798	4.768	7.681	12.779
2000	2.770	4.505	7.481	12.515

여기서 k, h는 각각 Boltzmann 상수, Plank 상수이고, $K^{\neq}$는 반응물과 활성화착물간의 평형상수이다. 한편 활성화자유에너지는 다음식으로 표시할 수 있다.

$$\Delta G^{\neq} = -RT\ln K^{\neq} \quad (5)$$

이 식에 식(7)를 대입하면 식(7)이 얻어지고

$$\Delta G^{\neq} = -RT\ln\left(\frac{hk_{obs}}{kT}\right) \quad (7)$$

열역학적으로 활성화자유에너지를 식(8)로 표시된다.

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \quad (8)$$

여기서 $\Delta H^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$는 각각 활성화엔탈피와 활성화엔트로피이다. 식(7)과 식(8)에서 다음식을 얻을 수 있다.

$$\ln(k_{obs}/T) = \ln(k/h \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}) = -\Delta H^{\neq}/RT \quad (9)$$

이 식에서 $1/T$의 변화에 따른 $\ln(k_{obs}/T)$의 변화를 *Fig.* 4에 도시하였다.

이 직선의 기울기와 절편에서 $\Delta H^{\neq}$와 $\Delta S^{\neq}$을 구하여 그 값을 *Table* 2에 나타내었다. 활성화자유에너지는 압력이 증가함에 따라 약간씩 증가하고 활성화엔트로피 값은 압력의 증가에 따라 약간의 변화는 있으나 모두 작은 음의 값으로 나타났다.

활성화부피 $\Delta V^{\neq}$는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta V^{\neq} = (\partial G^{\neq}/\partial P)_T = -RT(\partial \ln K^{\neq}/\partial P)_T \quad (10)$$

식(10)에 식(5)를 대입하면 다음 식으로 된다.

$$\Delta V^{\neq} = -RT(\partial \ln k_{obs}/\partial P)_T \quad (11)$$

Table 2. Pressure dependence of thermodynamic parameters for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ at 25°C

Thermodynamic parameters	P(bar)				
	1	500	1000	1500	2000
$\Delta H^{\neq}$(Kcal/mole)	17.559	17.548	17.480	17.542	17.484
$\Delta G^{\neq}$(Kcal/mole)	20.293	20.322	20.348	20.381	20.384
$\Delta S^{\neq}$(eu)	−9.019	−9.150	−9.461	−9.365	−9.566

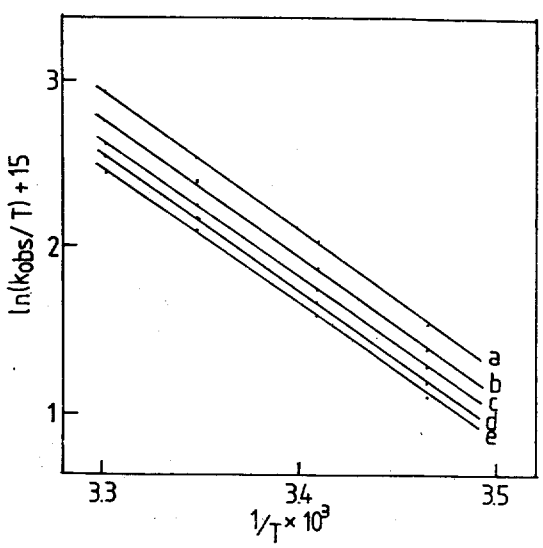

Fig. 4. The plot of $\ln(k_{obs}/T)$ *vs.* $1/T$ for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$. Lines a, b, c, d, and e represent the experiments at 1, 500, 1000, 1500 and 2000 bars.

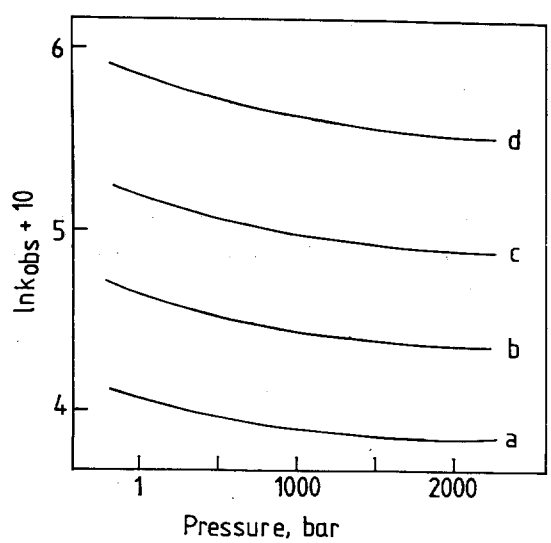

Fig 5. The plot of ln k_{obs} *vs.* pressure for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$. Lines a, b, c, and d, represent the experiments at 15, 20, 25 and 30°C.

Table 3. Coefficients of $\ln k_{obs}=a+bp+cp^2$ for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ at various temperatures

T(°C)	Coefficients	
	$b\times10^5$	$c\times10^9$
15	−6.758	1.292
20	−7.486	2.961
25	−7.440	2.454
30	−10.011	0.841

Table 4. Activation volume ($\Delta V^{\neq}$, cm^3/mole) for the aquation of *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$ of various temperatures and pressures

P(bar)	T(°C)			
	15	20	25	30
1	1.57	1.77	1.82	2.49
500	1.54	1.70	1.78	2.47
1000	1.50	1.64	1.74	2.45
1500	1.47	1.57	1.71	2.43
2000	1.35	1.51	1.67	2.47

한편 일정한 온도에서 압력의 변화에 따른 $\ln k_{obs}$값을 도시한 것을 *Fig.* 5에 나타내었다.

이 그래프에서 $\ln k_{obs}$와 압력과의 관계는 곡선을 나타내므로 $\ln k_{obs}$를 압력의 2차 함수로 보고 다음 식과 같이 압력에 대한 2차 함수로 표시하였다.

$$\ln k_{obs}=a+bp+cp^2 \qquad (12)$$

이 식의 계수를 최소자승법에 의해 구한 결과를 *Table* 3에 나타내었다.

식(12)를 압력에 대해 편미분하여 식(11)에 대입하면 다음식과 같이 된다.

$$\Delta V^{\neq}=-RT(b+2cp) \qquad (13)$$

계수, b와 c를 식(13)에 대입하여 구한 활성화부피($\Delta V^{\neq}$)값을 *Table* 4에 나타내었다.

$\Delta V^{\neq}$값은 $3cm^3$/mole 이하의 작은 양의 값이고 일정 온도에서는 압력이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 일정 압력에서는 온도가 증가함에 따라 작은 값이지만 증가하는 경향을 보이고 있다.

4. 고 찰

일반적으로 무기착물의 치환반응에 대한 반응메카니즘은 해리메카니즘(D), 회합메카니즘(A), 교환회합메카니즘(I_a) 및 교환해리메카니즘(I_d)의 4가지 메카니즘으로 나눌 수 있다[22]. 간단한 치환반응을 예로 이들 4가지 메카니즘을 구별해 보면 *Fig.* 6과 같이 나타낼 수 있다.

D메카니즘은 전이상태에서 리간드가 중심금속에서 분리되고 A메카니즘은 치환체가 중심금속과 결합을 이룬다. I메카니즘은 반응속도결정단계 이전에 빠른 속도로 이온쌍을 만들고 전이상태에서 배위자가 교환되는 메카니즘으로서, 특히 전이상태에서 중심금속으로부터 결합이 깨어지는 것이 결합을 형성하는 것보다 지배적일 때 I_d메카니즘이라고 부르고, 중심금속에 결합이 형성되는 것이 우세할 때 I_a메카니즘이라고 말한다.

위에서 제시한 메카니즘과 활성화부피($\Delta V^{\neq}$), 활성화엔트로피($\Delta S^{\neq}$) 및 몰활성화압축율과의 사이에는 *Table* 5와 같은 관계가 있는 것으로 밝혀져 있다.

여기서 몰활성화압축률($\Delta\beta^{\neq}$)은 압력변화에 따

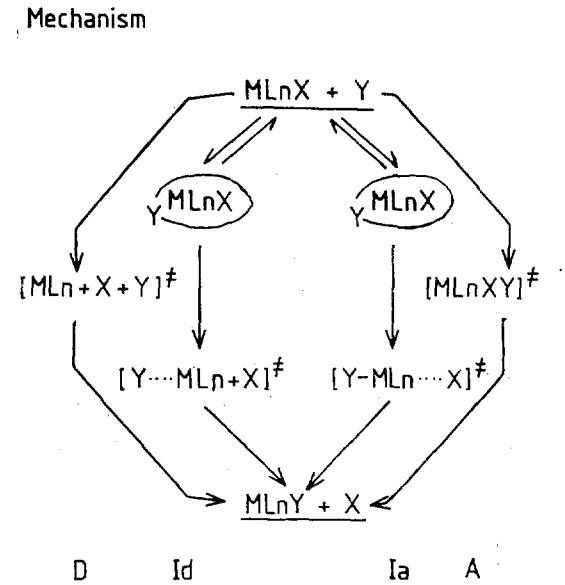

Fig. 6. Schematic representation of the possible inorganic substitution mechanizm.

Talbe 5. The criteria of classification of mechanism for the reaction MLnX+Y→MLnY+X

Parameter	mechanism			
	D	I_d	I_a	A
$\Delta S^{\neq}$	large positive	small	small	large negative
$\Delta V^{\neq}$	positive	small positive	small negative	negative
$\Delta\beta^{\neq}$	positive	small	small	negative

른 활성화부피의 변화량으로서 다음 식과 같이 표현된다.

$$\Delta\beta^{\neq}=-(\partial\Delta V^{\neq}/\partial P)_T \qquad (14)$$

D메카니즘과 A메카니즘에 대해서는 활성화엔트로피및 활성화부피와의 관계는 이미 잘 알려져 있다. I메카니즘에서는 전이상태에서 배위자가 교환됨으로 처음상태에 비하여 엔트로피나 부피의 변화가 크지 않고, I_d메카니즘에서는 약간의 D메카니즘의 성격을 띠므로 활성화부피가 작은 양의 값이 되고 I_a메카니즘에서는 A메카니즘의 성격을 띠므로 작은 음의 값이 된다.

Table 2와 4에 나타낸 바와 같이 $[Cr(en)_2Cl_2]^+$착물의 수화반응에 대한 활성화엔트로피는 약-9eu 정도이고 활성화부피는 2cm^3/mole의 작은 양의 값을 나타내었다. 압력에 따른 활성화부피 변화도 아주 작게 나타났다.

이러한 사실을 *Table* 5와 비교하면 $[Cr(en)_2Cl_2]^+$착물의 수화반응은 I_d메카니즘으로 추정할 수 있다. 전이상태는 다음 식과 같은 상태로 존재할 것으로 생각된다.

$$[H_2O—Cr(en)_2Cl^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}] \qquad (15)$$

이와 같이 전이상태에는 $Cr^{\delta+}$의 전하가 $Cl^{\delta-}$의 전하를 충분히 중화시킬 수 있는 약한 하전분리를 함으로 $\Delta S^{\neq}$는 작은 음의 값을 가질 것으로 생각할 수 있다. Cl^-이온의 결합길이가 길어짐에 따라 활성화부피도 약간 증가할 것으로 생각된다.

활성화부피의 온도의존성은 $(\partial\Delta V^{\neq}/\partial T)_P$로 전이상태와 처음 상태의 온도의존성의 차이임으로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial\Delta V^{\neq}}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial V_t}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_P \qquad (16)$$

이 식에서 V_t와 V_i는 각각 전이상태와 처음 상태의 부피변화이다.

Table 4에서 $(\partial\Delta V^{\neq}/\partial T)_P$는 양의 값을 가지므로 식(16)에 의하면 처음 상태의 부피 보다 전이상태의 부피가 온도 변화에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 그것은 식(15)와 같은 전이상태의 착물이 형성되어 $Cr^{\delta+}$와 $Cl^{\delta-}$의 결합이 약간 길어짐을 예측할 수 있다. 따라서 식(1)에 나타낸 착물의 수화반응에서는 electrostriction 효과는 무시할 정도로 작다고 생각할 수 있다.

5. 결 론

전도도법을 이용하여 *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$착물의 수화반응에 대해 온도와 압력 변화에 따른 속도상수를 구하였다. 이때 구한 속도상수의 변화로부터 열역학적 파라미터들을 구하였고 이들을 이용하여 이 반응의 메카니즘을 알아 보았다.

수화반응의 1차반응 속도상수는 1bar 25°C에서 8.575×10^{-4}sec^{-1}이고, 압력이 증가함에 따라 약간 감소하였으나 온도가 10°C 증가함에 따라 반응속도상수가 약 2배로 증가하였다.

이 반응의 활성화엔트로피가 $-9.0\sim-9.5$eu 정도인 것으로 보아 전이상태에서 리간드인 Cl^-이온과 H_2O가 교환되는 interchange 메카니즘으로 볼 수 있고 활성화부피가 1.5~2.5cm^3/mole 작은 양의 값인 것으로 보아 전이상태에서 중심금속에서 배위자 Cl^-이온이 떨어지는 것이 H_2O가 결합하는 것보다 우세한 I_d메카니즘으로 생각 된다.

인 용 문 헌

1. T. Asano and W. J. le Noble, *Chem Rev.*, **78**, 408 (1978).
2. C. Walling and G. Metzger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5365 (1959).
3. R. C. Neuman Jr. and R. J. Bussey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2440 (1970).
4. T. W. Swaddle, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 217

(1974).

5. D. R. Stranks and N. Vanderhoek, *Inorg. Chem.*, **18**, 888 (1979).
6. R. Van Eldik and G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, **18**, 1997 (1979).
7. H. R. Hunt and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3141 (1969).
8. H. R. Hunt and H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2642 (1958).
9. T. W. Swaddle and D. R. Stranks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8357 (1972).
10. S. B. Tong and T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **13**, 1538 (1974).
11. D. A. Palmer, R. van. Eldik, T. P. Dasgupta and H. Kelm, *Inorg. Chem. Acta.*, **34**, 91 (1979).
12. Stephen C. Pyke and R. G. Linck, *Inorg. Chem.*, **10**, 2445 (1971).
13. R. G. Linck, *Inorg. Chem.*, **16**, 3143 (1977).
14. A. N. Sargeson and Q. H. Searle, *Inorg. Chem.*, **6**, 2172 (1967).
15. D. A. MacDonald and C. B. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4152 (1961).
16. C. L. Rollinson and J. C. Baoilar, "Inorganic Synthesis," Vol. 2, Edited by W. C. Fernelius, P. 198~200.
17. D. T. Mac Donald and C. S. Garner, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **18**, 219 (1961).
18. L. P. Quim and C. S. Garner, *Inorg. Chem.*, **3**, 1348 (1964).
19. E. A. Gujgenheim, *Phil. Mag.*, **3**, 538 (1936).
20. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetic and Mechanis," 2nd Ed., John, Willey and Sons, New York and London, 1961, P. 77.
21. K. Tamura, Y. Oga and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2988 (1973).
22. R. van Eldik, D. A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **18**, 1520 (1979).
23. K. E. Pureell and J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry," W. B. Saunders Company, Philadelpia, London, Toronto, 1977, p. 362, 363.