

**cis-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 카이온의 가용매 분해반응에
미치는 용매의 영향과 그 반응 메카니즘**

鄭宗在[†] · 朴永鎬

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1985. 3. 9 접수)

**Solvent Effects on the Solvolysis of cis-[Co(en)₂ClNO₂]⁺
Ion and Its Mechanism**

Jong-Jae Chung[†] and Young-Ho Park

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University,
Daegu 635, Korea
(Received March 9, 1985)

요약. 물-글리세롤, 물-에틸렌 글리콜, 물-이소프로필 알코올 및 물-*t*-부틸 알코올의 2성분 혼합용매 중에서 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 카이온의 가용매 분해반응을 분광광도법으로 연구하였다. 용매의 구성이 커짐에 따라 반응속도도 커지는 경향이 있었으며 반응속도의 대수값과 $\frac{D-1}{2D+1}$ 값을 도시한 결과 비직선적인 관계를 나타내는 것으로 보아서 용매의 수소결합이나 분산력 등의 비정전기적인 상호작용이 지배적으로 작용함을 알 수 있었다. log k 와 Grunwald-Winstein 의 Y 값을 도시한 직선의 기울기와 Kivinen식에서 구한 전이상태에 관여하는 물분자의 수 n 값으로부터 실험에 사용한 카물의 가용매 분해반응은 *Id* 메카니즘으로 진행됨을 알았다. 한편 자유에너지 사이클의 결과는 초기 상태에서 보다 전이상태에서 용매구조의 효과가 더 큼을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The investigation of the effect of solvent structure on the first-order solvolysis of *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ ion has been extended to water+co-solvent mixtures where the co-solvents are glycerol, ethylene glycol, isopropyl alcohol and *t*-butyl alcohol. Rates of solvolysis have been evaluated by spectrophotometric method at temperature 25~30°C. The polarity of solvent has influence on the variation of rate constant. The non-linear plot of the rate constant in log scale versus $\frac{D-1}{2D+1}$ implies that change in solvent structure with composition plays an important role in determining the variation of rate constant. The linearity of the plot of the rate constant in log scale versus the Grundwald-Winstein Y factor confirms that the solvolysis is an *Id*-type process with considerable extension of the metal chloride bond in the transition state. In the Kivinen equation the slope of the plot of log k versus log(H₂O) suggests that the solvolysis is also an *Id*-type process. The application of free energy cycle shows that the effect of solvent structure is greater in the transition state than in the initial state.

1. 서 론

Burgess¹에 의해서 혼합용매중에서 코발트

(III)-암민 카이온에 대한 가용매분해 반응에 대한 연구가 행해진 이후 많은 사람^{2~4}들에 의해 전이금속 카이온의 가용매 분해반응에 대한 연

구가 진행되어 왔다. 특히 Thomas⁵ 등이 여러 가지 용매에서 *trans*-[Co(dap)₂Cl₂]⁺ 차이온의 가용매 분해반응에 대한 Grunwald-Winstein 식⁸의 m값을 측정하여 반응 메카니즘을 규명한 이후 차이온에 대한 이와같은 연구가 행해지고 있다^{6,7}.

본 연구에서는 glycerol, ethylene glycol, isopropanol 및 *t*-butanol을 공용매로하는 수용액중에서 용매의 조성을 변화시켜가면서 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 차이온의 수화반응 속도를 분광광도법으로 측정하여 용매 극성의 크기 변화에 따른 반응속도의 변화를 조사하고 용매의 유전상수와 반응속도와 관련을 지워 반응의 정전기적 비정전기적인 상호작용을 고찰해 보고자 한다. 한편, Grunwald-Winstein⁸식을 이용하여 기울기 m을 구하고 이미 수화반응의 메카니즘이 알려져 있는 다른 코발트(III) 차이온의 m값과 비교하고 Kivinen 식¹⁷으로 부터 전이상태에 관여하는 물분자수 n을 구하여 반응 메카니즘을 추정하는 한편 자유에너지 사이클을 이용하여 반응의 초기상태와 전이상태에 대한 용매화 차이를 고찰하여 반응 메카니즘을 확인하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료의 합성

(A) *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl의 합성

문현에 보고된 방법에⁹ 따라 합성하여 에탄올 및 아세톤으로 정제한후에 하루정도 방치하였다가 110°C에서 2~3시간 정도 건조시킨다.

(B) *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]Cl의 합성

위에 합성한 *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl을 이용하여 문현의 방법에⁹ 따라 합성한 다음 알코올 및 아세톤으로 수회 정제하여 110°C에서 건조시킨다.

2.2 용매

사용한 glycerol, ethylene glycol 및 *t*-butanol은 Merck 제 특급을 isopropanol은 Kato-Yama 제 특급을 사용하였다. 이때 사용한 물은 3차증류수로서 비전도도가 1,000 μmho/cm이하였다.

2.3 실험장치 및 실험방법

cis-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 차이온의 가용매 분해반응의 속도상수는 공용매의 무게 %가 0~50%의 범위인 영역속에서 Shimadzu-Digital Double Beam Spectrophotometer UV-210A를 사용하여 측정하였다. 차이온의 농도는 3×10⁻³M이 되게 조절하였으며 부반응을 없애고, 각 측정용액의 이온분위기를 동일하게 하기 위하여 NaCl 표준용액과 HCl로 이온 강도를 조절하였다. 측정온도의 범위는 25~35°C로 하였으며 ±0.1°C까지 조절할수 있는 Lauda-Thermostat model BI 항온조를 사용하였다.

2.4 반응속도 상수의 결정

시료인 차물의 농도에 비해서 물의 농도가 일등히 크므로 유사 일차반응으로 간주하고 Guggenheim 식을 이용하여 속도상수 k를 구하였다. 속도상수 측정은 460nm에서 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 얻었으며 이때 생성물의 configuration의 변화는 발견되지 않았다.

3 결과 및 고찰

일반적으로 코발트(III) 차물의 가용매 분해반응의 속도는 glycerol 또는 isopropanol과 물과의 혼합용매속에서 속도는 순수한 물속에서의 속도보다도 훨씬 느리므로 가용매 분해반응은 가수분해 반응이라고 생각할 수 있다.¹⁰

Glycerol, ethylene glycol, *iso*-propanol 및 *t*-butanol을 공용매로하는 수용액 속에서 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 차이온의 가용매 분해반응의 속도는 Table 1과 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 물의 함량이 증가할수록 반응속도가 증가하였는데 이들 반응은 ionogenic reaction¹⁰이므로 유전상수가 큰 물의 함량이 많아짐에 따라 속도상수가 증가하는 것은 당연한 것으로 생각된다. 또한 온도가 5°C 증가함에 따라 반응속도 상수가 1.5~1.7배 정도로 증가하였다. 그런데 순수한 용매의 유전상수의 크기 순서는 20°C에서 glycerol(41.14)>ethylene glycol(38.66)>isopropanol(18.62)>*t*-butanol(3.76)이고 동일조성의 각 혼합용매의 유전상수의 크기 순서는 ethylene glycol~glycerol>isopropanol>*t*-butanol로 알려져 있다.

Table 1. Rate constants ($k \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) for the solvolysis of cis -[Co(en)₂ClNO₂]⁺ in water+co-solvent mixtures at various temperature

Cosolvent	Cosolvent % (w/w)	Rate constants (sec ⁻¹) $\times 10^5$		
		25°C	30°C	35°C
Glycerol	4.9	13.5	21.1	37.1
	10	12.5	18.6	32.7
	20	11.2	17.1	30.4
	30	9.2	16.4	28.0
	40	7.2	11.9	23.1
	50	6.7	10.0	19.7
Ethylene glycol	5	13.5	21.7	40.6
	10	12.3	19.2	35.7
	15	11.2	16.9	29.7
	20	10.3	15.8	28.0
	30	8.3	12.9	22.6
	40	6.7	10.6	19.4
	50	5.3	8.3	15.2
Isopropanol	0	13.6	23.9	45.0
	3.9	13.5	23.3	43.6
	8.0	12.5	20.6	38.3
	12.2	12.2	17.9	33.3
	16.4	10.7	16.1	28.7
	20.8	9.2	14.0	25.3
	25.2	8.3	11.9	20.8
	34.4	6.0	9.4	17.3
	44.0	4.6	7.0	12.6
	10	11.3	17.5	32.4
<i>t</i> -butanol	15	11.0	16.9	30.1
	20	10.3	15.0	26.3
	25	9.2	14.4	26.1
	30	7.8	11.4	20.4
	40	7.1	11.1	20.2
	50	5.7	8.9	16.5

져 있다.

Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 유기 용매인 공용매의 물 분율 $x_2 \approx 0.1$ 이상의 영역에서는 극성이 커짐에 따라 반응 속도도 증가하였다. 즉, 극성이 가장 큰 glycerol의 경우는 속도가 가장 빠르고 극성이 작은 isopropanol, *t*-butanol 순으로 반응속도가 느렸다. 이것은 전이상태에서 전하분리가 일어나고 용매의 극성이 감소되어 전

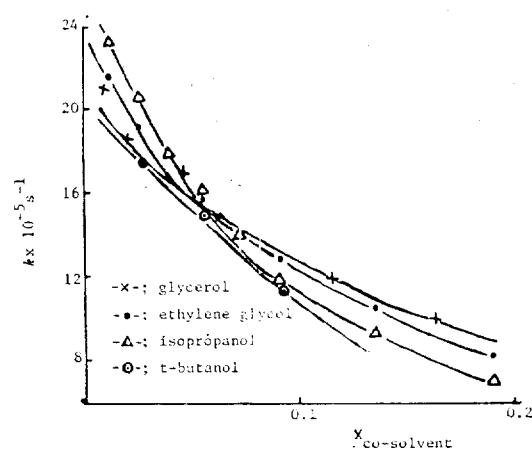


Fig. 1. Dependence of k upon the mole fraction of Co-solvents at 30°C.

이상태의 용매화가 줄어 그 결과 전이상태의 에너지는 높아지게 되어 반응이 느려진다.¹² 그러나 공용매의 몰분율 $x_2 \approx 0.1$ 이하의 영역에서는 반응속도와 극성의 크기 순서가 역전되었는데 그 이유는 glycerol의 경우는 물의 함량이 많은 영역에서는 구조적으로 물과의 수소 결합을 이루기가 나머지 세가지 공용매보다 쉬워진다. 즉, 수산화기 세개를 가지고 있는 glycerol이 수산화기가 적은 다른 공용매보다 수소결합을 더 많이 할 수 있기 때문에 쳐이온의 수화반응에서 치환반응을 할 수 있는 물분자의 숫자가 줄어들기 때문에 반응속도가 느려지는 것으로 짐작된다.

반지름 r_A, r_B 및 쌍극자 능률 μ_A, μ_B 의 구상 2분자 반응에 관한 Laidler-Eyring식¹³ $\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{r_*^3} \right) + \frac{1}{kT}$ ($\Phi_A + \Phi_B - \Phi_*$)에서 우변의 제3항이 영이거나 일정할 때 즉, 비정전적인 상호작용을 고려하지 않을 경우는 $\log k$ 와 $D-1/2D+1$ 를 도시하면 직선을 나타낼 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 glycerol과 ethylene glycol의 경우는 실험범위 내에서는 직선적인 관계를 나타내지만 *t*-butanol과 isopropanol의 경우는 곡선을 나타내었다. 이와같이 곡선을 나타내는 까닭은 혼합용매의 조성의 변화에 따라 수소결합이나 분산력의 비정

전기적인 상호작용에 기인하는 것으로 생각된다. 결국 반응이 가역적이므로 reverse reaction의 기여가 매우 클 것으로 예상된다. 그런데 쌍극자-쌍극자간 반응에서는 이들사이의 상호작용이 비교적 작으므로 용매의 유전상수가 반응성에 미치는 영향이 용매의 특이성이나 구조에 의해서 분명치 않게 되기 쉽다. 따라서 유전상수의 영향을 상세하게 밝히기는 어려운 일로 알려져 있다.¹⁴

Grunwald-Winstein 식,⁸ $\log k = \log k_0 + mY$ 에서 물-이소프로판을 혼합용매에 관한 $\log k$ 와 Y 값을 도시한 것을 Fig. 3 나타내었다. 가용매 분해 반응에 대한 $\log k$ 와 Y 간에는 좋은 직선을 나

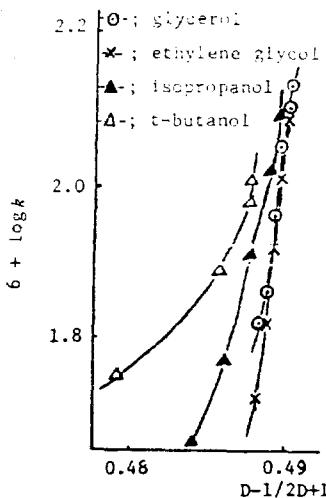


Fig. 2. Variation of the reaction rate with dielectric constant function $D - \frac{1}{2}D + 1$ at 25°C.

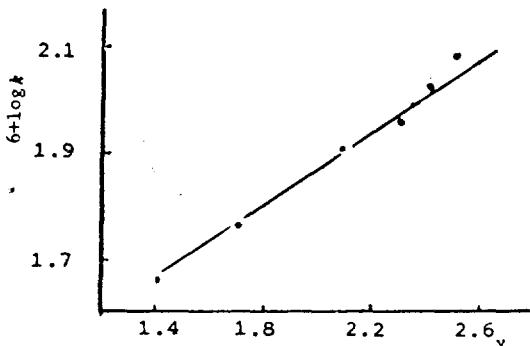


Fig. 3. Plot of $\log k$ for the solvolysis of *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ against the Grunwald-Winstein Y factor for water-isopropanol at 25°C.

타내고 있으며 이때의 기울기는 $m=0.33$ 이었다. 이미 *Id* 메카니즘으로 진행되는 것으로 알려져 있는 다른 코발트(III)착이온의 m 값이 0.18~0.35^{15, 16} 범위인 것으로 미루어 보아 본 실험에 사용한 착이온 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺의 가용매분해 반응도 *Id* 메카니즘으로 진행되는 것으로 짐작되나 glycerol, ethylene glycol 및 *t*-butanol의 경우는 Y 값을 알지 못하여 m 값을 구하지 못하였다.

가용매 분해반응에서 전이상태에 관여하는 물분자의 수를 n 이라 할 때 전체반응에 대한 속도상수는 다음과 같은 Kivinen식¹⁷으로 주어진다.

$$\log k_0 = \log k + n \log [H_2O]$$

여기서 k_0 은 전체반응의 속도상수를 나타낸다. 이식의 $\log [H_2O]$ 에 대한 $\log k$ 를 도시하면 직선의 기울기로부터 n 값을 구할 수 있는데 Fig. 4에서 보는 바와 같이 직선을 나타내지 않고 물의 함량이 증가함에 따라 기울기가 커지고 있음을 알 수 있다. 이것은 전이상태에 관여하는 물분자의 수가 증가하고 전이상태의 구조에 변화가 일어나고 있다는 것을 암시해 주고 있다. 기울기 n 값으로부터 반응메카니즘을 알 수 있는데 Kivinen¹⁷에 의하면 유기화합물의 경우는 *S_N1*

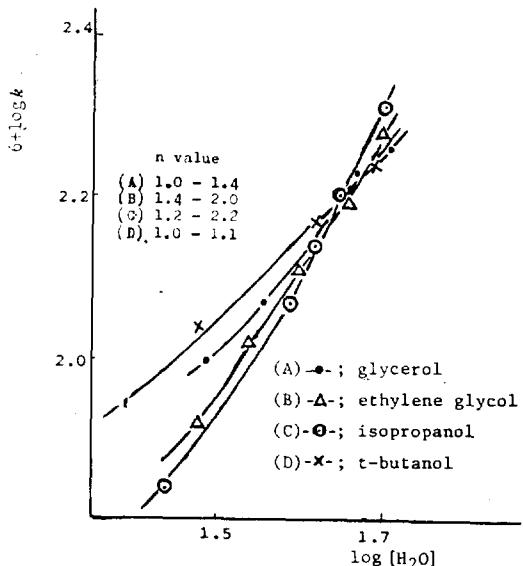
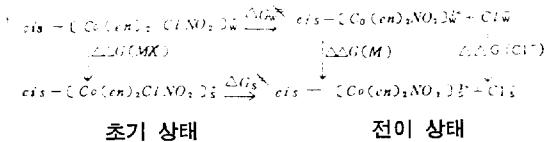


Fig. 4. Kivinen plot for the solvolysis of *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ at 30°C.

반응은 2~3 정도이고 S_N2 반응은 6~7 정도인 것으로 알려져 있다. Fig. 4에서 나타낸 n 값(glycerol+water; 1.0~1.4, ethylene glycol+water; 1.4~2.0, *t*-butanol+water; 1.0~1.1, isopropanol+water; 1.2~2.2)이 네가지 용매계에 걸쳐서 1.0~2.2정도의 작은값을 가졌다. 그런데 Grunwald-Winstein 식에서 기울기 m 값으로부터 이미 밝힌 바와 같이 본 실험에서 사용한 카물은 isopropanol을 공용매로 하는 수용액 속에서는 *Id* 메카니즘으로 진행되므로 Kivinen 식의 n 값이 isopropanol을 공용매로 하는 수용액의 경우 1.2~2.2이므로 다른 세가지 혼합용매의 n 값이 거의 이 범위에 포함되는 것으로 보아서 glycerol, ethylene glycol 및 *t*-butanol을 공용매로 하는 수용액 속에서도 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 카이온의 가용매 분해반응은 *Id* 메카니즘으로 진행되는 것으로 추정된다.

한편, 기준 용매인 물과 다른 혼합용매에서 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 카이온이 가용매 분해반응이 일어날 때 자유에너지 변화 과정을 초기상태와 전이상태로 나누어 생각하면 다음과 같다.^{3,18,19}



여기서 W 와 S 는 각각 물과 혼합용매를 나타낸다. $\Delta\Delta G(i)$ 는 물에서부터 혼합용매로 i 종의 이온이 전이 할 때 생기는 자유에너지의 변화량이다. 위의 용매화 과정에서 일어나는 자유에너지의 변화는 다음식으로 나타낼 수 있다.^{3,20}

$$2.303RT \log(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(Cl^-) = \Delta\Delta G(M) - \Delta\Delta G(MX)$$

일반적으로 물과 공용매의 혼합용매 속에서 $\Delta\Delta G(M^+)$ 과 $\Delta\Delta G(M^{2+})$ 는 항상 음의 값을 가지며 $\Delta\Delta G(M^{2+})$ 가 $\Delta\Delta G(M^+)$ 보다 더욱 큰 음의 값을 가진다.²⁰ 그래서 웨식의 원편향이 음의 값을 가진다면 용매의 조성이 변함에 따라서 전이상태가 초기상태보다 반응속도에 더 큰 영향을 미

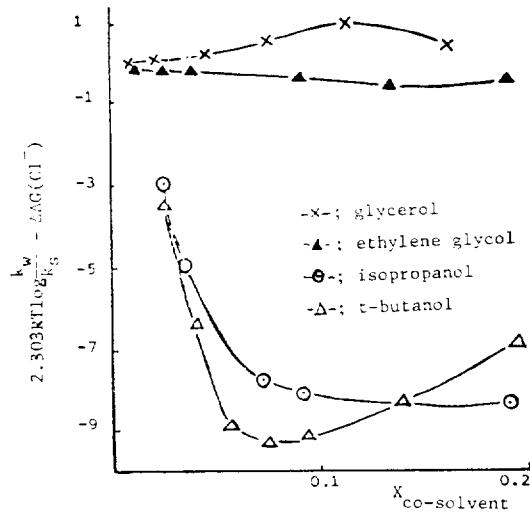


Fig. 5. Plot of $2.303RT (k_w/k_s) - \Delta\Delta G(Cl^-)$ against mole fraction of co-solvent at 25°C.

치게 될 것이며 만약 원편향이 양의 값을 가진다면 일가 양이온인 초기상태가 반응속도에 더 큰 효과를 미치게 될 것이다. 즉, $|\Delta\Delta G(M^{2+})| > |\Delta\Delta G(M^+)|$ 의 관계²¹가 성립되면 공용매의 조성 변화에 따르는 혼합용매의 구조 변화의 효과는 초기상태보다 전이상태에 더 큰 영향을 미치게 된다.

이런 효과는 전이상태에서 *cis*-[Co(en)₂ClNO₂]⁺ 카이온의 Co-Cl 결합이 완전히 분리될 수록 크게 나타날 것이다. 다시 말하면 웨식의 원편향이 음으로 증가하면 *Id* 반응성이 더욱 커진다. 즉 *I* 메카니즘은 반응속도 결정단계 이전에 빠른속도로 이온쌍을 만들고 전이상태에서 배위자가 교환되는 메카니즘으로서, 특히 전이상태에서 중심금속으로부터 결합이 깨어지는 것이 결합을 형성하는 것보다 더 지배적일 때 *Id* 메카니즘이라 부른다. 그러나 Fig. 5에서 ethylene glycol이나 glycerol 수용액 속에서는 작은 음의 값을 가지고거나 혹은 양의 값을 가지고 있는데 그 이유는 $\Delta\Delta G(Cl^-)$ 의 값이 아주 작은 양의 값을 가지며 전이상태에서 용매화변화가 반응 속도 변화에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다.²⁰

인용문현

- J. Burgess, *J. Chem. Soc. (A)*, 2703 (1970).

2. M. Pribanic, M. Birus, D. Parlovic and S. Asperger, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 2518 (1973).
3. C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I.*, **73**, 1851 (1977).
4. F. Basolo and R.G. Pearson, : Mechanism of Inorganic Reaction, 2nd ed., Chapt3. John Wiley, New York (1967).
5. Gwyn Thomas and Leon A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 1688 (1974).
6. C. N. Elgy and C.F. Wells *J. Chem. Soc. Faraday trans. I.*, **79**, 2367 (1983).
7. 黒田甲子郎, 日本化學雑誌, **81**, 1528, (1960).
8. S. Winstein, E. Grunwald and H.W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700 (1951).
9. A Werner, *Ann.*, **248**; 386 (1912).
10. H. Kwart and T.H. Lilly, *J. Org. Chem.*, **43**, 2374 (1978).
11. G. Åkelöf, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932).
12. E. D. Hughes and C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 244 (1933).
13. K.J. Laidler and H. Eyring, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **39**, 303 (1940).
14. K.J. Laidler, : Chemical Kinetics, 2nd ed, McGraw-Hill, Chapt 5. New York (1973).
15. C.H. Langford, *Inorg. Chem.*, **3**, 228 (1964).
16. J. Burgess and M.G. Price, *J. Chem. Soc. (A)*, 3108 (1971).
17. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 845 (1965).
18. C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I.*, **71**, 1868 (1975).
19. C.N. Elgy and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 2405 (1980).
20. C.F. Wells, *Adv. Chem. Ser.*, **54**, 177 (1979).
21. C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday I.*, **69**, 984 (1973).