

정사면체 구조를 갖는 Cu(II) 및 Co(II) 치화물들의 아쿠오화반응에 관한 연구

金永仁* · 崔星洛† · 金姫淑* · 金海京*

부산대학교 자연과학대학 화학과

*부산대학교 사범대학 화학교육과

(1987. 8. 31 접수)

Kinetic Studies on the Aquation of Tetrahedral Copper(II) and Cobalt(II) Complexes

Young-Inn Kim* Sung-Nak Choi†, Jung-Sook Kim*, and Hae-Kyung Kim*

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received August 31, 1987)

요약. $\text{Co}(\text{sp})\text{X}_2\text{P}$ ($\text{sp}=\text{sparteine}, \text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 과 $\text{Cu}(\text{sp})\text{X}_2^?$ 의 아쿠오화반응이 메카니즘을 규명하기 위하여 $\text{pH} \sim 5$ 인 조건에서 속도론적 연구를 실시하였다. $\text{Co}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 및 $\text{Co}(\text{sp})\text{Br}_2$ 는 halide 이온들에 의해 촉매 효과를 나타내지 않았으며 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 및 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 에 비해 매우 빠르게 아쿠오화가 진행되었다. $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 와 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 는 halide cyanide의 존재에 의해 반응속도가 크게 증가하였으며 $\text{pH}=2 \sim 5$ 인 범위에서 pH 가 증가함에 따라 반응속도가 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 실험결과, $\text{Co}(\text{sp})\text{X}_2$ 의 아쿠오화반응이 D-메카니즘으로 진행되는 반면 $\text{Cu}(\text{sp})\text{X}_2$ 의 경우는 I_d 메카니즘으로 진행되는 것으로 믿어진다.

ABSTRACT. The rates of aquation of sparteine cobalt(II) halide and sparteine copper(II) halide were investigated in the citrate buffer solutions. The aquation of cobalt(II) complexes proceeds via D-mechanism and the catalytic effect of halide ions is not observed. The aquation of copper(II) complexes proceeds via I_d -mechanism and is catalyzed by the presence of cyanide and halide ions, and the aquation rate is pH dependent. The different mechanistic behavior of cobalt(II) complexes from corresponding copper(II) complexes seems to be attributed to the weakness of Co-N bond in the coordination sphere.

서 론

정사면체 배위구조를 갖는 전이금속 치화합물들의 치환반응에 관한 메카니즘적 연구가 활발하게 진행되어 오지 못한 이유는 이들 치화물들이 결정장 효과에 의해 안정화되지 못하기 때문에 치환반응속도가 매우 빨라 속도론적 연구를 수행하기에 부적합한 경우가 대부분이기 때문이다. 비록 “relaxation technique”¹와 “NMR line

brodening technique”^{2~5} 등을 활용하여 치화합물들의 배위자 치환반응들이 연구되어오기는 하였으나 금속치화합물들의 치환반응에 관한 연구는 속도론적으로 안정한 (kinetically inert) 정팔면체 및 사각형 구조를 갖는 치화합물을 중심으로 이루어져 왔다.

유기화학의 경우 sp^3 중심탄소원자의 치환반응에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔고 S_N1 및 S_N2 형의 반응메카니즘이 잘 확립되어 있는데

반하여 정사면체 구조를 갖는 금속배위 화합물들의 경우는 그러하지 못하다. 단지 중심원자에 결합된 원자들의 결합력이 탄소에 비해 매우 약하기 때문에 해리메카니즘(D-mechanism)이 보다 지배적일 것으로 추정된 바 있었다⁶.

그러나 중심금속원자의 반경이 탄소에 비해 일반적으로 크고 d 궤도 함수를 혼성궤도함수를 형성하는데 활용할 수 있기 때문에 5배위 중간체가 안정화 될 수 있는 경우, 치화메카니즘(A-mechanism)으로 치환반응이 진행될 수 있는 가능성이 예측되었다. 실제로 CoCl_4^{2-} 치아온과 SCN^- 이온간의 치환반응에 있어 율속단계는 3 배위 중간체의 생성과정으로 확인된 바 있으며¹ 또한 $\text{Co}(\text{pic})_2\text{Cl}_2$ 와 α -picoline(pic)간의 교환반응에 있어 $\text{Co}(\text{pic})_3\text{Cl}_2$ 의 5배위 중간체의 생성을 통하여 반응이 진행된다고 보고되었다³.

Sparteine copper(II) dihalide($=\text{Cu}(\text{sp})\text{X}_2$)와 sparteine cobalt(II) dihalide($=\text{Co}(\text{sp})\text{X}_2$)들은 고체상태에서 뿐만아니라 용액중에서도 두자리 배위자인 sparteine의 입체장해로 인하여 정사면체 내지 유사정사면체 구조를 갖는다^{7,8}.

Cady 등은⁹ $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 와 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 의 아쿠오화반응에 관한 연구에서 이 두 화합물이 정사면체구조를 갖는 다른 치화합물들과는 달리 반응속도가 매우 느리며 Cl^- 와 Br^- 이온들에 의해 반응속도가 촉진된다고 보고하였다.

본 연구에서는 수용액 중에서 정사면체구조를 갖는 $\text{Co}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 와 $\text{Co}(\text{sp})\text{Br}_2$ 의 아쿠오화반응을 조사하여 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 와 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 의 아쿠오화반응과 비교하고, $\text{Co}(\text{sp})\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{sp})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 및 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 들의 아쿠오화반응에 있어 halide, cyanide 및 pH가 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

실 험

치화합물들의 합성. sparteine sulfate, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Chemical Co.)를 KOH로 처리한 후 각각 반응시키기 바로전에 ether을 사용하여 sparteine oil을 추출건조한 후 약 1.5mmole을 취해 calcium oxide 존재하에 중류시켜 얻은 무수 methanol 50ml 와 trimethyl ortho-

formate 10ml 혼합용액에 용해시켰다 (용액 A).

CoCl_2 , CoBr_2 , CuCl_2 및 CuBr_2 (각각 1mmole)은 silica gel 상에서 진공건조(4시간)시킨 후 trimethyl orthofomate 10ml 와 50ml 무수 methanol 혼합용액에 녹인 후 완전히 틸수되도록 약 20분 가량 끓였다 (용액 B).

앞의 용액(A)와 용액(B)를 제습된 밀폐상자내에서 걸소기류하에 반응시켰다. 반응후 침전된 금속화합물들을 여과하여 찬 methanol 용액으로 세척한 후 진공건조시켰다.

합성된 모든 금속착물은 한국화학연구소에 의뢰하여 원소분석을 실시하였다. 얻어진 원소분석결과는 금속과 sparteine 1 : 1 치물에 대한 계산값과 일치하였다. $\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2)\text{Cl}_2$: Calcd. C, 49.7%, H, 7.19%, N, 7.69%. found. C, 49.7%, H, 7.19%, N, 7.76%. $\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2)\text{Br}_2$: Calcd. C, 39.76%, H, 5.78%, N, 6.18%. found. C, 39.5%, H, 4.79%, N, 6.14%. $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ (green) ; Calc. C, 48.84%, H, 7.12%, N, 7.60% found. C, 49.0%, H, 7.3%, N, 7.40%, $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ (brown) ; Calcd. C, 39.39%, H, 5.72%, N, 6.12% found. C, 39.5%, H, 5.72%, N, 6.12%.

아쿠오화반응속도의 측정. sparteine cobalt(II) dichloride, sparteine cobalt(II) dibromide의 아쿠오화반응속도는 480nm에서 흡광도의 감소를 관찰하므로서 측정하였다. 이들 화합물들은 수용액중에서 완전히 분해하여 반응종료후 sparteine 2H^+ 와 Co(II) 이온 또는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 생성하였다. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 침전이 형성되는 것을 방지하기 위하여 반응용액은 citrate 완충용액을 사용, $\text{pH} \approx 5.2$ 의 조건을 유지하였다. 완충용액을 사용하기 전에 citrate 이온의 존재가 반응속도에 미치는 영향을 조사하였으나 실험조건하에서는 영향을 미치지 않았다. $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 와 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 의 아쿠오화반응 속도는 695nm 와 725nm에서 각각 흡광도의 감소를 관찰하므로서 구하였다. 이들 화합물 역시 수용액중에서 완전히 분해되어 sparteine- 2H^+ 와 Cu(II) 이온 또는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 를 생성하였다. 역시 citrate 완충용액을 사용하여 $\text{pH} \approx 5.2$ 로 유지, 반응과정에서 Cu-

$(OH)_2$ 가 형성되는 것을 방지하였다.

모든 반응용액은 $NaClO_4$ 를 사용하여 이온강도를 $0.1M$ 로 유지하였고 $Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 경우 반응속도에 대한 온도의 의존성을 조사하기 위하여 5.0° , 10.0° , 15.0° , 25° 및 $35^\circ C$ 에서 실험을 실시하였다.

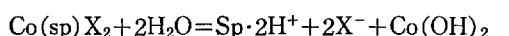
$NaCl$, $NaBr$, NaI 및 $NaCN$ 은 물-에탄올 혼합 용매내에서 재경정한 후 진공건조시켜 사용하였다. 이온강도를 조절하기 위해 사용한 $NaClO_4$ 는 $NaOH$ 와 $HClO_4$ 를 반응시켜 얻은 $NaClO_4$ 를 재결정한 후 사용하였다. 흡광도 측정에는 Shimazu 210-A Spectrophotometer를 사용하였으며 속도상수는 $-ln(A_t - A_\infty)$ 값을 시간 t 에 도시한 뒤 최소자승법을 사용하여 기울기 값을으로부터 구하였다.

$Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화 반응속도를 halide 촉매 존재하에 측정함에 있어 $[X^-] = 2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ 조건에서는 초기반응 속도를 측정하여 k_{obs} 값을 결정하므로서 autocatalysis의 영향을 방지했다. 이때 사용한 $Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 농도는 $1.50 \times 10^{-4} M$ 이었다.

$[X^-] = 1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ 조건하에서는 실시한 모든 반응에 있어 $Co(sp)Cl_2$ 및 $Co(sp)Br_2$ 의 초기농도를 1×10^{-3} 로 택하여 유사일차반응 조건을 유지하였으며 최소한 반감기의 4 배 이상에 해당하는 시간동안 항온된 상태에서 흡광도의 변화를 관찰함으로서 k_{obs} 값을 결정하였다. 모든 반응은 항온조건하에서 진행시켰으며 온도는 $\pm 0.2^\circ C$ 이내에서 일정하게 유하하였다.

결 과

$Co(sp)Cl_2$ 및 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화 반응. $Co(sp)Cl_2$ 및 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화 반응은 citrate 완충용액중, $pH \approx 5.2$ 조건에서 식 (1)과 같이 진행되었으며 유사일차반응으로 진행되었다.



$-d[Co(sp)X_2]/dt = k_{obs}[Co(sp)X_2]$
완충용액을 사용하지 않는 경우 $Co(sp)X_2$ 침물

의 아쿠오화 반응이 진행됨에 따라 pH가 증가하고 $Co(OH)_2$ 가 형성되어 흡광도의 변화를 측정할 수 없었다.

$Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화반응은 대응하는 $Cu(II)$ 침화합물에 비해 매우 빠르게 진행되었다. 모든 온도조건에서 이들의 아쿠오화 반응에 대해 $-ln(A_t - A_\infty)$ 값을 반응시간 t 에 대해 도시하였을 때 매우 좋은 선형적 관계를 나타내었다. 기울기 값으로부터 계산한 k_{obs} 값을 *Table 1*에 요약하였다. $5.0^\circ C$, $10.0^\circ C$, $15.0^\circ C$, $25.0^\circ C$ 및 $35.0^\circ C$ 에서 각각 측정한 k_{obs} 값을 *Table 2*로부터 계산한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 값은 *Table 2*에 실었으며 *Fig. 1*에 $1/T$ 값에 대한 k_{obs} 값을 도시하였다. $Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 ΔH^\ddagger 값은 각각 50.3과 49.3 KJ/mol이며 ΔS^\ddagger 값은 각각 -83.4 와 $-86.6 J/K-mol$ 로서 두 화합물의 활성화 계수 값들이 극히 유사하였다. $Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화반응 $Cu(sp)Cl_2$ 나 $Cu(sp)Br_2$ 에 비해는 매우 빠르게 진행되었으나 $Co(II)$ 이온의 물교환속도 ($25^\circ C$ 에서 $5 \times 10^6 sec^{-1}$)¹⁰에 비해서는 매우 느리게 진행되었다.

$Co(sp)Cl_2$ $Co(sp)Br_2$ 경우와는 달리 $Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화반응은 Cl^- , Br^- 및 I^- 이온들에 의해 아무런 영향을 받지 않았다(*Table 1* 참고).

$Co(sp)Cl_2$ 및 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화반응. $Co(sp)Cl_2$ 와 $Co(sp)Br_2$ 의 아쿠오화반응 및 Cl^- 및 Br^- 에 의한 촉매효과에 관한 연구는 Boschmann

Table 1. Pseudo first order rate constants of the aquation reaction of $Co(sp)Cl_2$ and $Co(sp)Br_2$ as a function of temperature ($I=0.10M$)

Temperature	$k_{obs} \times 10^3 (sec^{-1})$		
	$Co(sp)Cl_2$	$Co(sp)Br_2$	Remark
5°C	1.24	1.22	
10°C	2.39	2.89	
15°C	3.10	3.54	
25°C	6.75	6.85	
35°C	11.9	12.5	
5°C	1.21	1.20	$[Cl^-] = 4 \times 10^{-4} M$
5°C	1.20	1.21	$[Br^-] = 6 \times 10^{-4} M$
5°C	1.20	1.12	$[I^-] = 6 \times 10^{-4} M$

Table 2. Eyring activation parameters for the aquation of Co(sp)Cl₂ and Co(sp)Br₂

	Co(sp)Cl ₂	Cu(sp)Cl ₂	Co(sp)Br ₂	Cu(sp)Br ₂
ΔH^\ddagger (kJ/mol)	50.3	67.0	49.3	96.7
ΔS^\ddagger (J/k-mol)	-83.4	-102	-86.6	-6.28
Remak	This work	Ref(4)	This work	Ref(4)

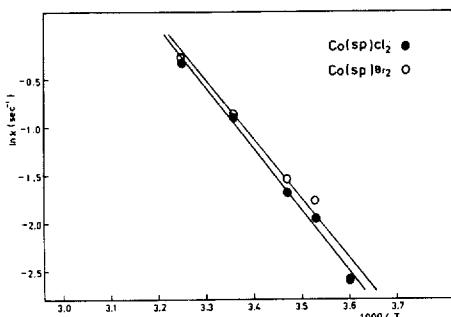


Fig. 1. Plot of k_{obs} vs. $1/T$ for the spontaneous aquation processes of Co(sp)Cl₂ and Co(sp)Br₂.

등과⁸ Cady 등⁹에 의해 보고된 바 있으나 본 연구에서 부분적으로 재설시하였다. 또한 I⁻, CN⁻ 그리고 pH의 영향을 추가하여 조사하였다.

Cady 등은⁹ Cu(sp)Cl₂의 아쿠오화반응에 대한 Cl⁻이온의 촉매효과를 관찰함에 있어 [Cl⁻]= $1 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2}$ M, Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응에 대한 Br⁻이온의 촉매효과를 관찰함에 있어 [Br⁻]= $1 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-4}$ M의 농도조건을 택하였다. 다른 촉매이온 농도조건의 선택은 두화합물의 아쿠오화 반응을 직접 비교하는데 있어 부적절하며 따라서 본실험에서는 [X⁻]= $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ M과 [X⁻]= $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ M의 두 농도군에 대해 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응에 미치는 이들의 촉매효과를 관찰하였다. Cl⁻와 Br⁻외에 I⁻와 CN⁻의 촉매효과도 동시에 관찰하였다.

앞의 연구자들의 실험 방법과는 달리 본실험에서는 (1) citrate 완충용액을 사용하여 pH≈5.2 조건하에서 반응을 진행시키므로서 반응속도에 미치는 pH 영향을 배제하였고 또한 반응과정에서 Cu(OH)₂가 생성되는 것을 방지하여 항온

에서 1cm 또는 5cm 시리카셀 내에서 반응을 종결하였으며 (2) Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂에 대한 halide 이온의 촉매효과를 관찰함에 있어 금속착물과 촉매의 초기농도비를 동일한 조건으로 유지하여 실험을 실시하였다.

Co(II) 치화합물들의 경우와 같이 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응도 유사일차반응으로 진행되었으며 Cl⁻, Br⁻I⁻ 및 CN⁻에 의해 반응속도가 증가하는 현상을 나타내었다.

[X⁻]= $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ M 조건하에서 예외없이 모든 halide의 농도가 증가함에 따라 k_{obs} 값이 선형적으로 증가하였으며 이 농도조건하에서 반응속도식은 (2)와 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} -d[\text{Cu(sp)}X_2]/dt &= k_{\text{obs}}[\text{Cu(sp)}X_2] \\ k_{\text{obs}} &= k_{\text{H}_2\text{O}} + k_X[X^-] \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 는 촉매가 존재하지 않는 상태에서 아쿠오화되는 반응경로에 대한 속도상수이며 k_X 는 halide나 cyanide 촉매에 의해 아쿠오화되는 경로에 대한 속도상수이다. Table 3, 4 및 5에 실험결과들을 요약하였고 Fig. 2에 35°C에서 Cu(sp)Br₂를 예로하여 halide 이온들의 농도증가에 따라 k_{obs} 값이 선형적으로 증가함을 나타내었다. 이 그래프로부터 얻은 k_{obs} 값은 $13.4 \pm 0.1 \text{ sec}^{-1}$ 이었고 k_X 값은 Cl⁻, Br⁻와 I⁻에 대해 각각 0.022, 0.027 그리고 $0.045 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이다.

[X⁻]= $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ M의 농도조건하에서 아쿠오화반응이 진행될 때 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 경우 모두 k_{obs} 는 X⁻ 농도에 따라 선형적으로 증가하지 않았으며 초기에는 급격히 k_{obs} 값이 증가하다가 [X⁻]= 2×10^{-2} M 이상에서는 완만히 증가하는 모양을 나타내었다. 실험결과를 Table 5와 Table 6에 요약하였고 전형적인 k_{obs} 와 [X⁻]의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. CN⁻ 이온도의 존재는 Cu(sp)Cl₂ 및 Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응속도를 halide 이온들에 비해 훨씬 크게 증가시켰다. [CN⁻]_{total}= $2.0 \times 10^{-4} \sim 14.0 \times 10^{-4}$ 범위내에서 측정한 k_{obs} 값을 Table 7에 요약하였다. k_{obs} 값은 이 농도범위내에서 [CN⁻]_{total} 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 35°C에서 Cu(sp)Br₂에 대해 계산한 k_X 값은 1.08

Table 3. Rate data for the X^- catalyzed aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ ($T=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.0$, $I=0.1\text{M}$)

$[\text{Cl}^-] \times 10^4 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$	$[\text{Br}^-] \times 10^4 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$	$[\text{I}^-] \times 10^4 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$
2.0	13.0	2.0	13.7	2.0	13.5
4.0	13.2			3.0	14.1
5.0	13.1	5.0	14.3	5.0	14.3
8.0	13.9	8.0	14.5	8.0	14.7
				10.0	15.0

Table 4. Rate data for the X^- catalyzed aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ ($T=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.0$, $I=0.1\text{M}$)

$[\text{Cl}^-] \times 10^4 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$	$[\text{Br}^-] \times 10^4 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$	$[\text{I}^-] \times 10^4 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$
2.0	13.8	1.0	13.7	2.0	14.2
5.0	14.4	2.0	14.1	4.0	15.3
6.0	14.8	4.0	14.8	6.0	10.3
8.0	15.3	6.0	15.2	8.0	17.0
				8.0	15.5
				10.0	16.4

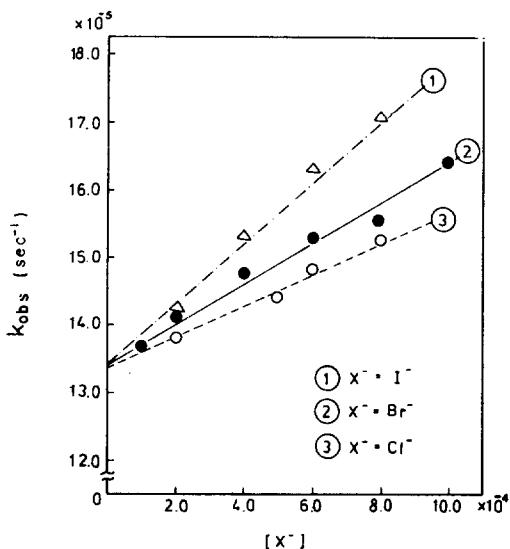


Fig. 2. plot of k_{obs} vs. (X^-) added; the catalytic effect of halide ion for the aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ at 35°C .

$\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 로서 halide 이온들에 비해 매우 큰 값을 나타내었다.

Table 5. Rate data for the X^- catalyzed aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ ($T=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.2$, $I=0.1\text{M}$)

$[\text{Cl}^-] \times 10^2 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$	$[\text{Br}^-] \times 10^2 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$
1.0	18.6	1.0	19.8
2.0	19.4	2.0	20.5
3.0	19.1	3.0	20.5
5.0	20.6		
7.0	19.7	7.0	20.7

Table 6. Rate data for the X^- catalyzed aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ ($T=35.0^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.2$, $I=0.1\text{M}$)

$[\text{Cl}^-] \times 10^2 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$	$[\text{Br}^-] \times 10^2 (\text{M})$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$
1.0	18.6	1.0	19.5
2.0	19.4	2.0	21.3
4.0	20.1	3.0	22.4
5.0	20.4	5.0	22.6
7.0	20.7	6.0	22.6

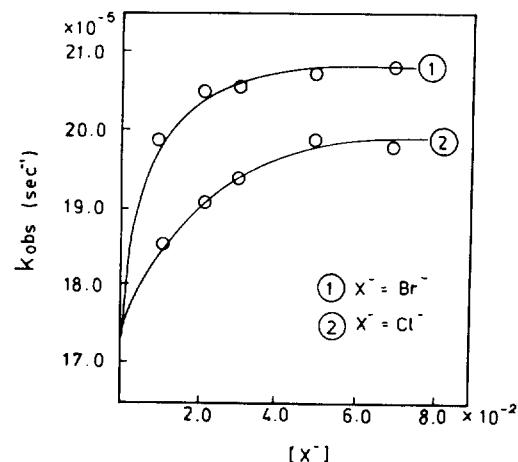


Fig. 3. The catalytic effect of halide ion for the aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$.

pH=2~5의 범위내에서 반응속도는 초기에 pH가 증가함에 따라 급격히 증가하다가 증가속도가 감소하여 완만한 곡선을 이루었다. 그러나 pH 값이 5를 넘어서면 k_{obs} 값은 거의 pH에 영향을 받지 않으며 pH 값이 6.5~7.0에 이르면 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 흰색침전물이 성형되어 pH의 영향

Table 7. Rate data for the cyanide catalyzed aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ ($T=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=50$, $I=0.1\text{M}$)

$[\text{NaCN}] \times 10^4 \text{M}$	$k_{\text{obs}} \times 10^4 (\text{sec}^{-1})$	
	$\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$	$\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$
2.0	2.38	1.92
4.0	3.29	4.68
6.0	4.13	8.59
8.0	5.41	
14.0	9.70	16.7

Table 8. Rate data for the hydroxide catalyzed aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ ($T=35^\circ\text{C}$, $I=0.1\text{M}$)

$[\text{OH}^-] \times 10^{12} \text{M}$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$	$\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$	
		$[\text{OH}^-] \times 10^{12} \text{M}$	$k_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$
2	7.07	3	7.60
77	10.5	13	11.2
168	12.4	238	11.9
235	12.6	535	11.6
365	13.3	1041	13.6
648	13.5	1211	13.8

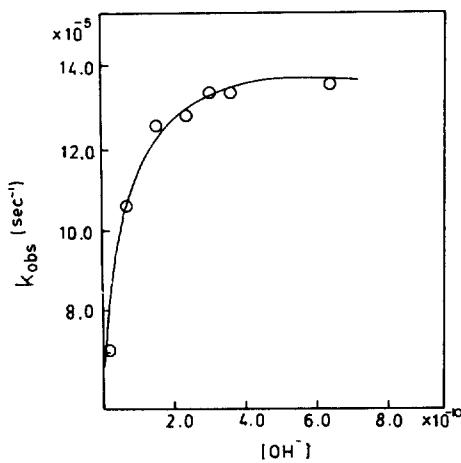


Fig. 4. Hydroxide ion dependency of k_{obs} for the aquation of $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ at 35°C .

을 관찰할 수 없었다. pH 변화에 따른 k_{obs} 값의 변화는 Table 8에 요약하였고 Fig. 4에 나타내었다.

토 의

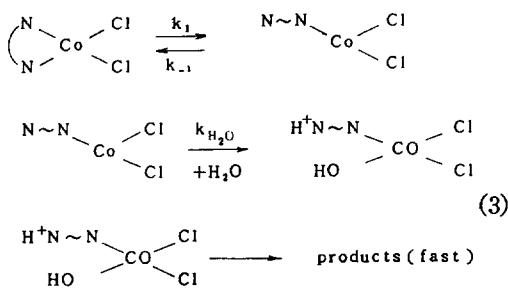
Co(sp)Cl₂ 및 Co(sp)Br₂의 아쿠오화반응. Co(sp)Cl₂ 및 Co(sp)Br₂의 아쿠오화반응 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 및 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 의 그것에 비해 매우 빠른 속도로 진행되었으며 halide 이온에 의해 반응속도가 전혀 촉진되지 않았다. 이는 Co(II)-N 결합 엔탈피가 Cu(II)-N 결합 엔탈피에 비해 상대적으로 적은데 기인하는 것으로 믿어진다.

실제 Co(sp)Cl₂와 Cu(sp)Cl₂ 치물들에 있어 Co-Cl의 신축진동수 $\nu_{\text{Co}-\text{Cl}}$ 과 Cu-Cl의 신축진동수 $\nu_{\text{Cu}-\text{Cl}}$ 값을 비교해 보면 $\nu_{\text{Co}-\text{Cl}}$ 값이 $\nu_{\text{Cu}-\text{Cl}}$ 값에 비해 매우 크며 코발트의 경우 강한 Co-Cl 결합이 Co-N 결합을 약화시키는 결과를 초래하므로서 Co-N 결합이 Cu-N 결합보다 결합력이 약하다고 보고되어 있다¹¹. 위의 사실과 함께 Co(sp)Cl₂와 Co(sp)Br₂의 반응속도가 거의 유사하다는 사실과 이들의 ΔH^\ddagger 값이 대응하는 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 ΔH^\ddagger 값에 비해 작은 값을 갖는다는 사실은 율속단계에서 Co-N 결합의 해리과정이 포함되며 Co-X 결합이 해리되는 과정을 포함하지 않는다는 사실을 뒷받침 해준다.

Co(sp)Cl₂와 Co(sp)Br₂의 아쿠오화반응에 대한 ΔS^\ddagger 값은 모두 음의 값으로서 $\sim -80\text{J}/\text{k}\cdot\text{mol}$ 을 나타낸것은 용매화상태의 변화때문인 것으로 믿어진다: 전이 상태가 바닥상태의 반응물들에 비해 보다 극성을 띠고 보다 용매화(solvated)되어 있다면 이는 용매들에 대해 보다 낮은 엔트로피 상태를 요구하며 반응계의 엔트로피는 음의 값을 갖게 될것이다.

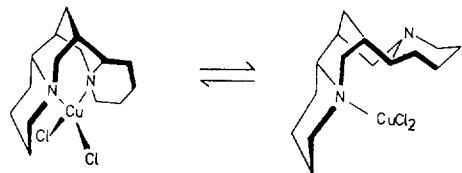
이들 코발트 치화합물들의 아쿠오화반응속도는 Cl⁻, Br⁻, I⁻ 및 pH에 영향을 받지 않았다. Cu(sp)Cl₂ 등의 경우 아쿠오화반응에 있어 Cl⁻와 Br⁻의 존재에 의해 촉진되는 반응경로, k_x (X^-)가 존재하는데 반하여 Co(sp)Cl₂ 및 Co(sp)Br₂의 경우는 이 경로가 존재하지 않거나 또는 k_x 값이 용매에 의해 촉진되는 경로, $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 에 비해 무시할 수 있을 만큼 작은 것으로 믿어진다.

실험적 사실들로부터 코발트(II) 치화합물들이 해리 메카니즘(D-mechanism)으로 진행됨이 추정



된다.

Cu(sp)Cl₂ 및 Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응. Cady 등⁹은 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응에 있어 율속단계는 transoid 형의 conformation을 갖는 monodentated sparteine 치화합물을 형성하는 과정과 물분자 또는 halide 이온들이 금속구리와 결합하는 과정을 포함한다고 제시한 바 있다.

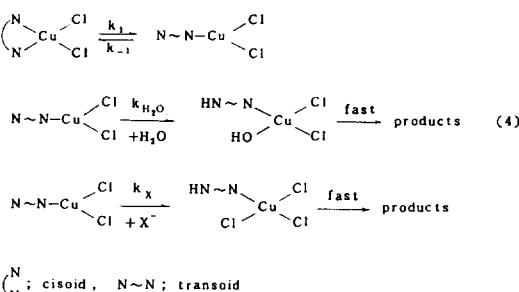


또한 Frenkel 등¹²은 dineopenyl magnesium sparteine 사이의 리간드 환교반응에 대한 속도론적 연구에서 율속단계는 sparteine의 conformation inversion 과정이라고 제안하였다.

Cady 등⁹에 의해 보고된 바와는 달리 본연구에서 얻어진 결과는 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 경우 Cl⁻와 Br⁻에 의해 촉매화되는 반응에서 이들 halide 이온의 농도에 대한 k_{obs} 값의 의존성이 동일하였다. ; Cu(sp)X₂의 농도 대해 [X⁻] 값을 10배이상 유지하여 속도상수를 결정하였을 때 k_{obs} 는 X⁻값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하지 않았다. 또한 halide 와 cyanide의 촉매효과를 비교하면 Cl⁻<Br⁻<I⁻<<CN⁻의 순서로 증가하였으며 이는 이들 음이온의 친핵성의 상대적인 크기와 비례하였다. 이 사실은 Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 아쿠오화반응에서 이들 이온의 중심금속인 Cu(II)와 결합을 형성하는 과정이 율속단계에 포함된다는 사실을 뒷받침 해준다.

본연구에서 얻어진 실험결과는 Cady 등이 제시했던 아래의 메카니즘과 상충되지 않았으며

Cu(sp)Cl₂와 Cu(sp)Br₂의 경우 모든 Cu-N 결합의 해리과정과 Cu-X 결합이 형성되는 과정이 모두 율단속계에 포함되는 해리적 교환메카니즘 (I_d mechanism)으로 진행되는 것으로 추정된다.

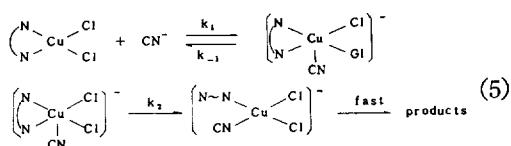


위의 반응메카니즘에 대해 k_{obs} 의 표현은 식(4)와 같이 주어진다.

$$k_{obs} = k_1(k_{H_2O} + k_X[X^-]) / (k_{-1} + k_{H_2O} + k_X[X^-]) \quad (4)$$

Cyanide의 촉매효과는 halide 등의 촉매효과에 비해 매우 크며 더욱이 반응용액의 pH가 ~5인점을 고려하면 대부분이 HCN의 형태로 존재하며 극히 적은 양만이 CN⁻로 존재할 것이기 때문에 cyanide에 의해 촉매화되는 아쿠오화반응이 halide에 의해 촉매화는 반응과 다른 메카니즘으로 진행될 가능성을 배제할 수 없다.

CN⁻이온이 존재할 경우 Cu(II) 화합물들이 CuCN으로 환원되는 경우가 일반적이지만 1,10-phenanthroline, sparteine 등과 같이 질소주기 원자들에 결합되어 있는 경우 환원이 일어나지 않으며 실제 [Cu(phen)₂(CN)]⁺와 같이 5배위 화합물들이 알려져 있다¹³. CN⁻ 촉매에 의한 Cu(sp)Cl₂의 아쿠오화반응이 회합적 (A 또는 I_a mechanism)으로 진행되는 경우 k_{obs} 의 표현은 식 (6)



과 같이 주어지며 [CN⁻] 값에 k_{obs} 값이 선형적으로 증가할 것이다.

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{CN}^-]/(k_{-1} + k_2) \quad (6)$$

불행히도 $[\text{CN}^-]_{\text{total}} > \sim 10^{-2} M$ 의 농도조건에서 k_{obs} 값을 측정할 수 없었다. pH 변화에 따른 반응속도의 영향을 $\text{pH}=2\sim 5$ 범위에서 관찰하였을 때 낮은 pH 조건에서 k_{obs} 값은 급격히 감소하였으며 pH가 증가함에 따라 k_{obs} 값이 급격히 증가하다가 $\text{pH} \approx 4$ 에 이르면 반응속도는 거의 증가하지 않는 경향을 나타내었다.

$\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 경우를 예로하여 35°C 에 측정한 k_{obs} 값을 $[\text{OH}^-]$ 에 대해 도시하였을 때 그 모양은 halide 이온의 경우와 유사하였다 (Fig. 4 참조). $1/k_{\text{obs}}$ 값을 $1/[\text{OH}^-]$ 에 도시하였을 때 좋은 직선성을 나타내었으나 절편값으로부터 구한 k_1 값(식(4)에 의해 정의된 속도상수) $1.44 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로서 Cady⁹ 등이 계산한 29°C 에서의 k_1 값을 비교하더라도 훨씬 작은 값을 나타내었다. 따라서 이 작은 k_1 값으로 받아들여지기에 부적합하다고 믿어지며 현재로서 아쿠오화반응에 있어 OH^- 의 역할을 충분히 이해하기는 어렵다.

결 론

정사면체 구조를 갖는 $\text{Co}(\text{sp})\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{sp})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{sp})\text{Cl}_2$ 및 $\text{Cu}(\text{sp})\text{Br}_2$ 의 아쿠오화 반응을 조사한 결과, 코발트(II) 카복합물들의 반응속도는 구리(II) 카복합물들에 비해 매우 빨랐으며 구리(II) 카복합물들의 경우와는 달리 Cl^- , Br^- , I^- 의 존재 및 pH에 영향을 받지 않았다. 또한 코발트(II) 카복합물들의 아쿠오화반응은 해리메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다. 반면 구리(II) 카복합물들의 아쿠오화반응은 halide 와 cyanide 의 존재에 의해 촉진되었고 이들의 촉매효과는 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$ 의 순서로 증가하였다. 촉매효과는 친핵성의 상대적인 크기와 비례하며 구리(II) 카복합물의 아쿠오화 반응은 해리적 교환메카니즘 (I_d mechanism)으로 진행되는 것으로 믿어진다. 그러나 CN^- 의 촉매효과가 다른 halide 들의 그것에 비해 매우 크다는 사실과 CN^- 가 구리 카복합물을 과 5 배의 중간체를 형성한다는 사실¹³⁽ⁱ⁾ 알려져 있는 점을 고려한다면 cyanide 에 의해 촉매화되

는 반응경로는 회합적 (A 또는 I_d mechanism)으로 진행될 가능성도 배제할 수 없다.

구리(II) 카복합물들의 아쿠오화반응속도는 pH 가 증가함에 따라 증가하나 본 연구의 결과만으로 체구적인 의존성을 알수가 없었으며 H^+ 나 OH^- 의 역할을 구체적으로 이해하기 위해서 추가적인 실험을 진행하고 있다.

사 사

본 연구는 1986년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

- Y. Yamaghishi, T. Masui, and F. Watanabe, *Inorg. Chem.*, **20**, 513 (1979).
- E. A. Lecancetle and P. R. Eauton, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5145 (1964).
- L. H. Pignolet and W. D. Horrocks Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 922 (1968).
- F. K. Meyer, W. E. Eal, and A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **18**, 886 (1979).
- W. D. Horrocks Jr., and L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5929 (1966).
- F. Basolo and Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions", Chapter 5, John Wiley and Sons Inc., New York, 1967.
- S. N. Choi, R. D. Bereman, and J. R. Wasson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2087 (1975).
- E. Boschmann, L. M. Weinstock, and M. Carmack, *Inorg. Chem.*, **13**, 1297 (1974).
- W. A. Cady, E. Boschmann, R. S. Choi, J. F. Heidelman and S. L. Smith, *Inorg. Chem.*, **10**, 958 (1977).
- T. J. Swift and R. E. Connick, *J. Chem. Phys.*, **37**, 307 (1962).
- E. Boschman, G. A. Napaver, J. P. Majors, S. M. Ealy, and M. V. Horn, *J. Coord. Chem.*, **7**, 141 (1978).
- G. Fraenkel, B. Appleman, and J. G. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5113 (1974).
- M. Wicha, and T. Wolford, *Inorg. Chem.*, **13**, 16 (1974).