DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 34, No. 5, 1990
Printed in the Republic of Korea

산성용액내에서 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$와 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$와의 산화환원반응에 대한 속도론적 연구

朴柄珏† · 禹泰河 · 林周相 · 宋寧大
嶺南大學校 理科大學 化學科
(1990. 3. 21 접수)

Kinetics for Reduction of Trans-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ with $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ in Acidic Solutior

Byung-Kak Park†, Tae-Ha Woo, Joo-Sang Lim, and Yeung-Dae Song
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 713-800, Korea
(Received March 21, 1990)

요 약. 산성용액내에서 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ 착물과 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 착물과의 산화환원반응 속도를 UV/vis-분광광도계로 측정하여 H^+가 관여한 반응속도상수 $k_H{}^+$, 반응차수 및 열역학적 활성화파라메타를 구하였다. Co(III), Fe(II)에 대해 각각 1차, H^+에 대해서 1차로 진행되는 총괄반응이 3차반응이고 이 때, H^+가 작용한 속도상수 $k_H{}^+$는 6.7×10^{-1} $L^2/mol^2\cdot min$이였고 E_a, ΔH^*는 14.5 Kcal, 13.8 Kcal/mol, ΔS^*는 −18.3 e.u였다. 이러한 실험자료로부터 내부권 반응임을 알았으며 그 메카니즘을 제안하였다.

ABSTRACT. Proton behavior was investigated for the redox reaction of trans-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ with aqueous Fe (II) in acidic solution by UV/vis-spectrophotometric method. The reaction order of proton is first one and the rate constant ($k_H{}^+$) is 6.7×10^{-1} $L^2/mol^2\cdot min$. The values of E_a, ΔH^*, ΔS^* are 14.5 Kcal/mol, 13.8 Kcal/mol and −18.3 e.u., respectively. As the result of anlysis of kinetic data, it has been found that this reaction proceeds through inner-sphere mechanism.

서 론

전이금속착물의 산화환원반응은 두 반응물간에 배위권의 손상없이 빠른 전자전달에 의해서 일어나는 외부권 메카니즘과 리간드의 다리형성을 통해 전자가 전달되는 내부권 메카니즘으로 나눌 수 있다.

이 때 다리역할을 하는 리간드는 각 금속이온이 가까워지도록 해주는 열역학적 기여[1]와 전자이동을 중재하는 속도론적 기여를 한다. Taube[2]와 Haim[3] 등은 Co(III)와 Fe(II) 수화물과의 반응계에 있어서 리간드-다리 전이상태에 대해 보고하였는데 주로 리간드장 세기와 입체적효과 그리고 다리형성을 통해 환원되어지는 과정에 대해 보고하였다. 그 후 1970년대 중반까지는 Haim[4], Ellerchost[5], Richard 등이 단일결합형성으로 전자가 이동하는 내부권 전자이동 반응에 관해 많은 연구를 하였다. 그리고 Ward[6] 또한 Co(III)와 산화제인 Cr(II) 착물간의 농도에 따라 그 반응경로가 단일 또는 이중다리형태로 진행되는 양립성에 관하여 보고 하였으며 1980년대에는 Wieghardt[7]가 주로 결합형성이 아닌 리간드 교환반응인 외부권 전자이동에 대한 연구결과를 보고하였다. 이와 같이 전이금속착물의 내부권 및 외부권 전자이동에 관한 연구가 많이 진행되어 왔음에도 상대적인 속도에만 연구가 진행되었을 뿐 이들 반응의 구체적인 메카니즘제안은 체계화되어 있지않은 실정이다. 그래서 본 연구실에서는 *cis*-$[Co(en)_2(N_3)_2]_+$[8] 및 $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]^+$와 Fe(II)

수화물간의 산화환원반응을 속도론적으로 연구하여 이들 반응의 구체적인 메카니즘을 제안한 바 있으며 본 연구에서도 전 연구의 일환으로 산 수용액내에서 아래와 같은 반응계를 연구하였다.

$$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+ + Fe(II) \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + 2en + HNO_2$$

본 반응계의 속도론적 고찰을 통하여 각각의 반응차수와 산 촉매하에서 속도상수 k_{H^+} 및 열역학적 파라메타를 구하고 위의 실험결과를 바탕으로 한 타당한 메카니즘을 제안하였다.

실 험

반응기질로 사용한 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$의 합성은 문헌[9]에 따라 합성하였다. 합성한 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$을 Sephadex-25 resin을 충진시킨 칼럼크로마토그라피로 분리 정제하여 UV/vis-분광광도계로 확인해 본 결과 문헌치(480 nm)와 동일한 파장에서 흡수밴드가 나타났다. Co(III) 착물의 농도는 EDTA 적정법[10]에 의해 결정한 후 사용하였으며 환원제로 사용한 Fe(II) 수용액은 $FeCl_2 \cdot nH_2O$을 일정농도의 $HClO_4$ 용액에 용해시킨 후 Reinhardt-Zimmermann 용액을 가한 후 표정된 $KMnO_4$로 적정하여 사용하였다. 용액의 조건을 일정하게 유지하기 위하여 이온강도는 $NaClO_4$로 1.5 *M*로 유지시켰으며 반응속도는 시간에 따른 흡광도 변화를 Hitachi Model 320 UV/vis-분광광도계를 사용하여 Time drive 방법을 이용하여 측정하였다. 또한 반응중 온도를 일정하게 유지하기 위해서 온도오차가 ±0.1℃ 범위내의 Jasco TC-100 순환 항온조를 사용하였다. 그리고 시간에 따른 UV-Spectra는 Fe(III)의 최대흡수파장이며 Co(II)의 흡광도를 무시할 수 있는 336 nm에서 파장을 고정시켜 여러 농도의 산과 반응기질에서 시간에 따라 측정하였다. 본 반응계에서 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$에 비해 Fe(II)를 과량으로 사용할 경우에 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$에 대하여 유사일차반응이 된다. 그러므로 $-\ln(A_t - A_\infty)$를 시간 t에 대해 도시하면 그 직선의 기울기로부터 관측속도상수를 구할 수 있으며 각 반응의 반응차수 및 속도상수는 전보와 같이 구할 수 있다.

또한 활성화에너지 E_a 그리고 활성화엔탈피 및 활성화엔트로피는 각각 Arrhenius식과 임의의 두 온도에서의 Eyring식으로부터 구하였다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{(a)}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = \left(\frac{RT_iT_j}{T_i - T_j}\right) \ln\left(\frac{k_iT_j}{k_jT_i}\right) \quad \text{(b)}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = \left(\frac{R}{T_i - T_j}\right) \ln\left[\frac{(k_i/T_i)^{Ti}}{(k_i/T_j)^{Tj}}\right] - R\ln(k/h)$$

(k : Boltzman 상수, h : Plank 상수)

결과 및 고찰

일정온도 25℃에서 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$와 Fe(II) 그리고 H^+의 여러 농도에서 시간에 따른 흡광도 변화로부터 구한 관측속도상수값 k_{obs}를 *Table* 1에 수록하였다.

Fe(II)와 H^+의 농도가 일정할 때 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$의 농도변화에 따른 관측속도상수값 k_{obs}는 1.4×10^{-1} min^{-1}로서 거의 일정함을 알 수 있는데 이는 촉매를 고려하지 않을 때의 반응이 유사일차반응으로 진행됨을 알 수 있다.

Table 1. Rate constants for various amount of *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ at various concentrations of Fe(II) complex in various concentrations of $HClO_4$

trans-$(Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ ($\times10^4$ *M*)	Fe(II) ($\times10$ *M*)	$HClO_4$	K_{obs} ($\times10$ min^{-1})
2.1			1.41
1.7			1.39
1.2	1.0	0.75	1.40
0.8			1.40
0.5			1.38
	2.0		3.12
0.8	1.0	1.10	2.43
	0.8		0.91
	0.5		0.75
		1.50	10.08
0.8	4.05	1.25	8.03
		1.02	6.21
		0.50	4.32
		0.25	3.63

Table 2. Values of overall reaction rate for various amount of $[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ in H^+ (0.75 *M*) (Fe(II): $1\times10^{-2}M$)

$-\ln[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$	8.46	8.67	9.02	9.43
$-\ln V_i$	4.16	4.38	4.73	5.07

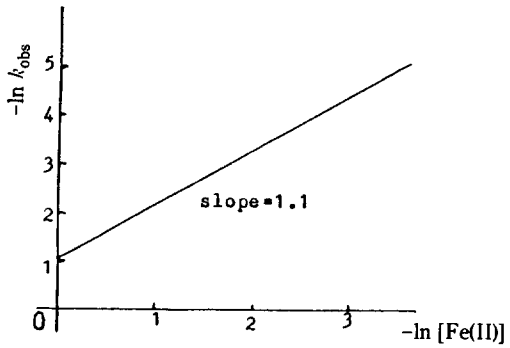

Fig. 1. Plot of $-\ln[Fe(II)]$ versus $-\ln k_{obs}$ at 25 °C (*trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$; $0.8\times10^{-4}M$, $HClO_4$; 0.75 *M*).

그래서 *Table* 2에서 나타낸 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$의 농도변화에 따른 초기속도 V_i를 자료로 $-\ln$ {*trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$}에 대하여 $-\ln V_i$를 도시하면 그 직선의 기울기에서 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$에 대해 약 1차 반응임을 알 수 있다. 그리고 *Table* 1에서 일정농도 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$와 H^+에서 Fe(II) 착물이 반응기질로서 작용하면서 스스로 촉매역할을 하는 것이 아니고 이 보다는 Co(III) 궤도에서 전자를 받아들임으로서 Fe(II) 착물이 안정화되어 속도를 증가시킨고 볼 수 있다. 이들 자료로 [Fe(II)]에 대한 반응차수가 약 1차임을 알 수 있다.

다음은 Co(III) 착물의 농도와 Fe(II) 수화물의 농도가 일정할 때 H^+의 여러 농도변화에서 시간에 따른 흡광도 변화로 구한 관측속도상수값 k_{obs}가 H^+의 농도가 증가함에 따라서 증가함을 볼 수 있는데 이는 H^+이 본 반응계에 직접 관여하고 있음을 알 수 있고 H^+의 농도변화에 따른 관측속도상수값으로부터 H^+의 반응차수를 *Fig.* 2에서와 같이 구할 수 있다. 또한 *Fig.* 2의 직선의 절편으로부터 속도상수 $K_H{}^+$가 6.7×10^{-1} L²/mol²·min임을 알 수 있다. 이러한 자료로부터 이 반응은 Co(III) 착물에 1차 Fe(II) 수화물에 대해 1차이고 H^+에 대해 1차로

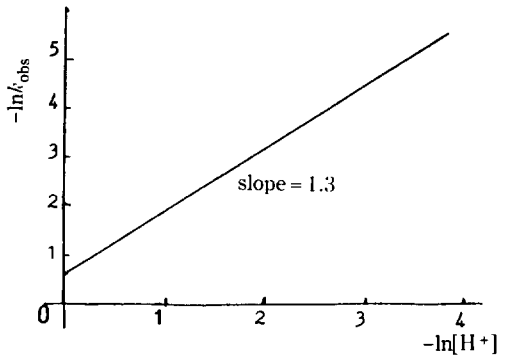

Fig. 2. Plot of $-\ln k_{obs}$ versus $-\ln[H^+]$ at 25 °C.

Table 3. Activation energy and activation parameters

T(K)	E_a(Kcal/mol)	ΔH^*(Kcal/mol)	ΔS^*(e.u.)
298.15		13.8	-18.3
303.15	14.5	13.9	-18.1
308.15		13.7	-18.4
313.15			
		13.8	-18.3

진행되는 총괄반응이 3차반응임을 알 수 있다. 이때 총괄반응 속도식은 다음과 같다.

$$V=6.7\times10^{-1}[H^+][Fe(II)]\{trans\text{-}[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+\}$$

다음은 여러 온도변화에 따른 속도상수값으로부터 E_a, ΔH^*, ΔS^*를 구하여 *Table* 3에 나타내었다.

이 때 활성화엔탈피 ΔH^*는 13.8 Kcal/mol, 활성화엔트로피 ΔS^*는 −18.3 e.u이었다. 앞서 논의한 모든 실험적 사실에서 반응기질인 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$ 착물이 Fe(II) 수화물과 산화환원반응이 일어날 때 반응기질 및 촉매에 대해 각각 1차로 총괄반응이 3차반응임을 알았다. 또한 최종생성물을 확인할 결과 일전자 전달에 의한 반응임과 아울러 산촉매에 대해 영향을 받고 있다는 사실을 알았다. 그리고 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$는 활성착물이므로 Co(III) 착물과 Cl 리간드를 공유하여 다리를 형성시킬 것으로 예상되며 이렇게 형성된 중간체에 양성자성 촉매인 H^+가 Co(III) 착물의 NO_2^- 리드간에 공격하여 Fe(II)에서 Co(III)로 전자전달이 용이하게 될 것으로 예상된다. 또한 활성화엔트로피 ΔS^*의 값에 −18.3 e.u로 비교적 큰 음의 값을 가지는데 이는

정전기적 수축설[12]에 의해 아래에서 제안한 메카니즘의 i), ii) 단계에서와 같이 하전이 중간체에서 응집하는 종을 형성하기 때문일 것이다. 결국 본 반응계에서는 Fe(II)가 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$의 Cl 리간드를 먼저 공격하여 Cl로 다리 리간드를 형성한다. 이는 Crumbliss[10] 등이 $[Co(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$와 Fe(II)간의 산화환원반응에서 제안한 $[(NH_3)_5CoN_3\cdots Fe]^{4+}$ 중간체와 유사하다. 이 때 Co(III)와 Fe(II)가 Cl 리간드를 공유함으로 이핵착물형태의 중간체를 형성하고 두 금속이온을 가까워지도록 중재한다. 그리고 H^+가 이들 중간체의 NO_2^-에 작용하여 HNO_2 리간드를 형성하고 H^+의 영향에 의해 Co(III)의 전자가 HNO_2 리간드쪽으로 치우치게 되어 Co(III) 중심금속의 양이온성을 증대시킴으로서 Fe(II)에서 다리 리간드를 통하여 Co(III) 중심금속쪽으로 한개의 전자가 이동한다. 이렇게 하여 전자전달이 일어나면 Co(III)는 치환활성인 Co(II)로 환원되어 Fe(II)는 Fe(III)로 치환불활성[13]이 된다. 이러한 사실을 토대로 하여 본 반응계의 메카니즘을 아래와 같이 제안한다.

i) *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+ + [Fe(H_2O)_6]^{2+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [(NO_2)(en)_2Co\text{-}Cl\cdots Fe(H_2O)_5]^{3+} + H_2O$

ii) $[(NO_2)(en)_2Co\text{-}Cl\cdots Fe(H_2O)_5]^{3+} + H^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [(HNO_2(en)_2Co\text{-}Cl\cdots Fe(H_2O)_5]^{4+}$

iii) $[(HNO_2)(en)_2Co\text{-}Cl\cdots Fe(H_2O)_5]^{4+} \xrightarrow{k_3} [(HNO_2)(en)_2Co\cdots Cl\text{-}Fe(H_2O)_5]^{4+}$

iv) $[(HNO_2)(en)_2Co\cdots Cl\text{-}Fe(H_2O)_5]^{4+} \xrightarrow[H^+]{k_4} [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + 2en + HNO_2$

이렇게 제안된 메카니즘에 대한 이론적 속도식을 유도해 보면

$$V_{theo} = -\frac{d[(HNO_2)(en)_2Co\text{-}Cl\cdots Fe(H_2O_5]^{4+}}{dt}$$

$$= k_3[(HNO_2)(en)_2Co\text{-}Cl\cdots Fe(H_2O)_5]^{4+}$$

$$= \frac{k_2k_3K}{k_{-2}+k_3}[H^+][Fe(H_2O)_6]^{2+}$$

여기서 중간체의 농도는 직접 알 수 없었으므로 단계 1의 사전평형상수 K와 정류상태근사법을 이용하였다. 이 때 $\frac{k_2k_3K}{k_{-2}+k_3}$를 실험적으로 구한 속도상수 $k_H{}^+$와 같다고 두면 이론적 속도식과 실험식 속도식이 일치함으로 위에서 제안된 메카니즘이 타당하다고 할 수 있다. 이렇게 제안된 반응메카니즘에서 볼 때 반응기질인 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$와 Fe(II) 착물의 중간체가 잘 형성되기 쉬운데 이는 Cl 리간드를 통하여 다리형성을 용이하게 하고 Fe(II) 착물의 활성때문인 것으로 기인된다. 한편 전자이동을 용이하게 하는 것은 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$의 킬레이트효과 및 강한장리간드 NO_2가 전자를 끌어당김으로서 Co(III) 착물의 양이온성을 증대시킴과 아울러 ii) 단계에서 H^+가 작용하여 Fe(II)에서 Co(III)로 전자이동을 더욱 촉진하게 되는 내부권 메카니즘이라 할 수 있다.

결 론

본 연구는 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+ + Fe(II) \xrightarrow{H^+} [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_5Cl] + 2en + HNO_2$로 진행되는 반응계를 UV/vis-분광광도계를 이용해서 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 각 반응에 대한 속도상수, 반응차수 및 열역학적 파라메타를 구해 이에 타당한 메카니즘을 제안하고 H^+의 촉매역할에 관하여 연구하였다. 본 반응계는 *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$와 Fe(II) 그리고 H^+에 대해서 1차로 진행되는 총괄반응이 3차반응임을 알았다. 그리고 촉매인 H^+가 작용한 속도상수 $k_H{}^+$는 6.7×10^{-1} $L^2/mol^2\cdot min$이였다. 열역학적파라메타는 활성화에너지 E_a가 14.5 Kcal/mol 활성화엔탈피 ΔS^*는 −18.3 e.u이였다. 이러한 실험적 사실을 바탕으로 본 반응계는 내부권 메카니즘이라는 사실을 알았다.

본 연구는 문교부 기초과학육성 연구비로 행하였으며 당국에 사의를 표하는 바이다.

인 용 문 헌

1. J. D. Atwood, "Inorganic and organometallic Reaction Mechanism", p.17, Cole publishing Company, Califonia (1985).

2. (a) H. Taube and M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2103 (1954); (b) H. Taube and E. L. King, *ibid*, **76**, 4053 (1954).
3. (a) A. Haim, *Acc. Chem. Res*, **8**, 265 (1975); (b) J. K. Burdett, *Inorg. Chem.*, **17**, 2537 (1978).
4. L. Resenhein, D. Speiser, and A. Haim, *Inorg. Chem.*, **19**, 3688 (1980).
5. R. H. Ellerhost, H. H. Jaffe, and A. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5343 (1966).
6. J. R. Ward, *ibid*, **91**, 475 (1970).
7. H. M. Huck and K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **19**, 3688 (1980).
8. B. K. Park, J. S. Lim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 309 (1989).
9. A. Werner, *Ann.*, **386**, 251 (19 12); *Ber.*, **34**, 1733 (1901).
10. A. L. Crumbliss, M. E. McCabe III, J. A. Dilts, and H. B. Herman, *J. Chem. Edu.*, **53**, 528 (1976).
11. R. Livingston, "Technique of Organic Chemstry", Vol.III, p.123, A. Weissberger, Ed., Interscience Pub., New York (1961).
12. F. Wilkinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", p.73, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1980).
13. (a) H. Taube, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 1 (1959); (b) A. Haim and W. K. Wilmarth, *Inorg. Chem.*, **1**, 583 (1962).