DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 1, 1987
Printed in the Republic of Korea

물-메틸알코올, 물-아세톤, 물-이소프로필알코올, 물-에틸렌글리코올에서 클로로-코발트(III) 착이온의 가용매분해반응에 미치는 압력 및 촉매의 영향

朴裕哲† · 裵俊雄 · 金相雄
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1986. 6. 24 접수)

The Effect of Pressure and Catalyst on the Rate of Solvolysis of Chloro-cobalt(III) cation in Binary-Aqueous Mixtures(Water-methyl Alcohol, Water-Acetone, Water-Isopropyl Alcohol and Water-Ethylene Glycol)

Yu-Chul Park†, Zun-Ung Bae, and **Sang-Woong Kim**
Department of Chemistry, Kyungpook National University Taegu 635, Korea
(Received June 24, 1986)

요 약. 몇가지 이성분 혼합용매(물-메틸알코올, 물-아세톤, 물-이소프로필알코올, 물-에틸렌글리코올)에서 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$착이온의 가용매분해반응속도를 분광광도법을 이용하여 압력(1~1500 bar)에 따라 측정하였다. 속도상수에 대한 압력의 영향으로부터 구한 활성화체적은 메틸알코올, 아세톤, 이소프로필알코올, 에틸렌글리코올에서 각각 1.13~4.44, 1.13~3.59, 0.82~3.44, 1.13~2.68cm^3mole^{-1}이었다. 또한 메틸알코올에서는 촉매제로 Fe(II)이온을 사용하여 가용매분해반응속도를 측정하였고, 활성화체적은 −0.56~1.59cm^3mole^{-1}이었다. 가용매분해반응성은 자유에너지변화 사이클과 활성화체적을 이용하여 고찰하였다.

ABSTRACT. The rates of solvolysis of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ complex have been investigated using spectrophotometric method at various pressures up to 1500 bar in several binary-aqueous mixtures(water-methyl alcohol, water-acetone, water-isopropyl alcohol and water-ethylene glycol). The activation volumes obtained from the pressure effect on rate constants were 1.13~4.44 cm^3mole^{-1} for methyl alcohol, 1.13~3.59cm^3mole^{-1} for acetone, 0.82~3.44cm^3mole^{-1} for isopropyl alcohol and 1.13~2.68cm^3mole^{-1} for ethylene glycol. In case of water-methyl alcohol, in addition to, the rates of solvolysis of this complex were determined in the presence of Fe(II) ion and the activation volumes were −0.56 ~1.59cm^3mole^{-1}. The rates of solvolysis of this complex were analyzed by comparing with the results obtained from activation volumes and free energy cycle.

1. 서 론

이성분 혼합용매에서 클로로-코발트(III)팔면체 착이온의 가용매분해반응에 대하여 압력의 영향을 이용한 반응메카니즘의 연구는 1970년 이후 활발히 진행되어왔다[1~8]. 착이온의 수화반응에 대한 촉매의 영향도 수용액에서는 1970년 이후 많이 연구되어 왔고,[9~17] 혼합용액에서 이들 반응메카니즘에 대한 촉매의 영향은 1980년 Michael J. Blandamer와 John Burgess 이후 활

발히 연구되어 오고 있다.[18] 이들 연구결과에 의하면[1~8,19~27] 코발트(III)착이온의 가용매분해반응은 해리메카니즘이다.

최근에는 압력이나 촉매효과 이외에 자유에너지 사이클을 반응메카니즘연구에 이용하고 있다.[21~25] 먼저 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온(en=ethylenediamine)의 반응이 완전한 D(S_N1) 메카니즘일 때, 기준용매인 물(w)과 물을 포함한 혼합용매(s)에서 각 단계의 자유에너지 사이클을 보면 다음과 같다.

$$\begin{array}{ccccc} cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]_w & \xrightarrow{\Delta G_w^{\ddagger}} & cis\text{-}[Co(en)_2Cl]_w^{2+} & + & Cl_w^- \\ \uparrow -\Delta G_t^0(Co(en)_2Cl_2^+) & & \downarrow \Delta G_t^0(Co(en)_2Cl^{2+}) & & \downarrow \Delta G_t^0(Cl^-) \\ cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]_s & \xrightarrow{\Delta G_s^{\ddagger}} & cis\text{-}[Co(en)_2Cl]_s^{2+} & + & Cl_s \end{array}$$

여기서 $\Delta G_t^0(i)$는 화학종(i)이 기준용매인 물에서 혼합용매로 바뀔때 생기는 이동자유에너지를 나타내며, $\Delta G_t^0(i)$와 활성화 자유에너지($\Delta G_w^{\ddagger}$, $\Delta G_s^{\ddagger}$)의 관계는 (1)식으로 된다.

$$\Delta G_s^{\ddagger}=\Delta G_w^{\ddagger}+\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl^{2+}]+\Delta G_t^0(Cl^-)-\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl_2^+] \quad (1)$$

절대반응 속도론을 인용하면 (1)식은 (2)식으로 된다.

$$2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t(^0Cl^-)=\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl^{2+}]-\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl_2^+] \quad (2)$$

k_w와 k_s는 기준용매(w)와 혼합용매(s)에서 각각의 속도상수로 실험적으로 얻을 수 있다. 따라서 $\Delta G_t^0(Cl^-)$의 문헌치를[26] 이용하면 (2)식의 원편항이 결정된다. 일반적으로 이온의 크기를 비슷하다고 가정하면 몇가지 알카리 금속이온을 제외하고[26] 화학종(i)의 양하전이 클수록 (2)식의 값은 더욱 음으로 되어 $|\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl^{2+}]|>|\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl_2^+]|$이 된다.[26,27] 즉 (2)식의 원편항이음의 값으로 될려면 반응 과정에서 전이상태의 용매화가 초기상태의 용매화보다 훨씬 강하게 일어나야 한다.

본 연구에서는 물-메틸알코올, 물-아세톤, 물-이소프로필알코올, 물-에틸렌글리코올등의 이성분 혼합용매에서 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분 해반응속도를 압력 및 용매조성, Fe(II) 이온의 농도에 따라 측정하였다. 각 용매조성에서 압력범위 1-1500bar에서 얻은 속도상수로부터 결정된 활성화 체적을 반응속도에 대한 Fe(II) 이온의 영향과 함께 반응메카니즘 고찰에 적용하였다. 이외에 혼합용매의 조성에 따라 수반되는 자유에너지 변화의 사이클을 이용하여 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응 과정을 분석하였다.

2. 실 험

1. 착이온의 합성 및 용액제조 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 합성은 문헌에[28] 따라 수행하였고, 합성된 착이온은 분광학적 데이터를 문헌치[29] (λ_{max}=535nm, ε_{max}=95.5)와 비교하여 확인하였다. 이들 착이온의 합성과 정제과정에 사용한 시약 $CoCl_2\cdot6H_2O$, $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, $NaClO_4$ 등은 분석용 시약이었고 물의 공용매인 메틸알코올, 이소프로필알코올, 아세톤, 에틸렌글리코올등은 분광용 시약을 사용하였다. 혼합 용액중의 물은 3차 증류수이었으며, 용액은 공용매의 무게 퍼센트로 제조하였다. Fe(II)이온은 과량의 과염소산에 분석용 철선을 녹여 과염소산철(II)염을 만들어 사용하였다. Fe(II)이온의 농도는 지시약, sodiumdiphenylaminesulfonate를 사용하여 표준 $K_2Cr_2O_7$ 용액으로 적정하였다.[30] Fe(III) 이온의 농도는 Fe(II)이온의 초기농도와 남은 Fe(II)이온의 농도차이로 결정하였으며 모든 경우 Fe이온의 전체농도에 대하여 5% 이하였다. 과염소산 이온의 농도는 Dowex 50W-X8 이온교환수지 칼럼을 통과시킨후 페놀프탈레인을 사용하여 수산화나트륨으로 적정하였다. 수소이온 농도는 과염소산철(II)염으로부터 결정하였다.

2. 반응속도 및 활성화체적 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응은 다음과 같은 단계로 일어난다.[31]

$$[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [Co(en)_2H_2OCl]^{2+} + Cl^- \quad (3)$$

$$[Co(en)_2H_2OCl]^{2+}+H_2O \rightleftharpoons [Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+}+Cl^- \quad (4)$$

$$-H^+ \downarrow\uparrow H^+ \qquad -H^+ \downarrow\uparrow H^+$$

$$[Co(en)_2OHCl]^{+}+H_2O \rightleftharpoons [Co(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}+Cl^- \quad (5)$$

이에 따라 반응(5)와 같은 수산화물의 생성이나 제 2 단계 가수분해반응(4)을 억제할수 있도록 용액의 pH를 충분히 낮게 하였다.

Fe(II) 이온의 농도의 영향은 반응속도를 측정하기 바로 직전에 Fe(II) 이온을 가하여 조사하였다.

착이온의 가용매분 해반응속도는 Shimazudigital UV-210A Double Beam spectrophotometer를 사용하여 파장 600nm에서 측정하였으며, 이때 용액조건은 이온강도 0.1M, pH=2로 하였다. Fe(II)이온 촉매를 사용한 반응에서는 pH =1.1~1.7로 하고 온도는 Haake F 4391 circulator에 연결하여 25°C±0.1로 유지하였다.

착이온의 가용매 분해반응 속도상수는 착이온의 흡광도 변화를 시간 t에 따라 측정하여 Guggenheim법으로 구하였다.

$$\ln(A_{t+\Delta}-A_t)=-k_{obs}t+\text{const.} \quad (6)$$

(6)식에서 t와 Δ는 각각 반응시간 및 반감기의 2~3배 되는 시간 구간이고 A_t와 $A_{t+\Delta}$는 각각 시간 t와 $t+\Delta$ 시간에서의 흡광도이다. t에 대한 $\ln(A_{t+\Delta}-A_t)$의 변화로부터 k_{obs}를 구할 수 있다. 고압하에서 반응속도의 측정은 사파이어를 창(window)으로 한 고압용 광학셀을 사용하였다. 압력은 Swiss Nova 제수동식 유압펌프로 발생시켰으며 압력 전달액은 파라핀 오일로 하였다. 활성화체적은 다음과 같이 계산하였다. 반응속도의 압력 의존성은 일반적으로 (7)식과 같이 주어진다.[32,33]

$$\ln k=a+bp+cp^2 \quad (7)$$

여기서 a, b 및 c는 상수이고 p는 압력을 나타낸다. (7)식을 일정한 온도에서 압력에 대해 미분하면 (8)식이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T=b+2cp \quad (8)$$

한편 반응속도와 압력과의 기본관계식은 (9)식과 같으므로

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T=-\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT} \quad (9)$$

(8)식과 (9)식으로부터 (10)식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT}=b+2cp \quad (10)$$

그리고 상수 a는 $\ln k_1$과 같다고 할수 있으므로 (7)식으로부터 (11)식을 유도할 수 있다.

$$p^{-1}\ln(k_p/k_1)=b+cp \quad (11)$$

여기서 k_1 및 k_p는 각각 상압과 압력 p에서의 속도상수를 나타낸다. (11)식에서 $p^{-1}\ln(k_p/k_1)$을 압력 p에 대하여 도시하면 직선이 얻어진다. 이 그래프에서 최소 자승법을 사용하여 절편 b 및 기울기 c를 구하였으며 (10)식에서 알수 있듯이 b에 $-RT$를 곱하면 1기압에서의 활성화체적 ($\Delta V^{\ddagger}$)을, 그리고 기울기 c에 $2RT$를 곱하면 활성화압축률 $\left(\Delta\beta^{\ddagger}=-\frac{\partial \Delta V^{\ddagger}}{\partial p}\right)$을 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 코발트(III) 착이온의 가용매분해반응에서 에틸렌글리코올 또는 아세톤과 물과의 혼합용매 속에서의 속도는 순수한 물속에서의 속도보다도 훨씬 느리므로 가용매분 해반응은 가수분해반응이라고 생각할 수 있다.[34] 에틸렌글리코올, 아세톤, 메틸알코올, 이소프로필알코올을 포함한 혼합용액에서 유기용매의 함량이 0~40w/w %인 수용성 이성분 계에서 압력을 1, 500, 1000, 1500bar로 변화시키면서 측정한 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응 속도상수를 *Table* 1에수록 하였다.

Table 1에 나타난 바와같이 물의 함량이 증가할수록 반응속도가 증가하였는데 이 현상은 반응속도에 대한 용매의 유전상수의 일반적인 영향과 일치한다.[34] 순수한 용매의 유전상수의 크기 순서는 20°C에서 에틸렌글리코올(42.5)> 메틸알코올(32.64)>아세톤(20.7)> 이소프로필

Table 1. Rate constants($k_{obs}\times10^5$sec^{-1}) for the solvolysis of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ in binary-aqueous mixtures at various pressures

Cosolvent	Cosolvent (w/w%)	Pressure 1	500	1000	1500
Methyl alcohol	0	3.40	3.27	3.17	3.06
	10	3.06	2.87	2.70	2.65
	20	2.84	2.65	2.48	2.39
	30	2.49	2.30	2.16	2.04
	40	2.27	2.09	1.96	1.85
Isoproyl alcohol	10	3.15	3.01	2.91	2.79
	20	2.90	2.75	2.64	2.56
	30	2.57	2.43	2.33	2.23
	40	2.48	2.32	2.19	2.08
Acetone	10	3.02	2.83	2.66	2.57
	20	2.81	2.63	2.47	2.32
	30	2.47	2.31	2.16	2.03
	40	2.31	2.15	2.02	1.88
Ethylene glycol	10	3.03	2.90	2.79	2.67
	20	2.88	2.75	2.64	2.53
	30	2.81	2.68	2.53	2.46
	40	2.56	2.43	2.32	2.22

알코올(10.9) 순서로 알려져 있다. *Table* 2에는 이성분 혼합용매중 물-메틸알코올에서 Fe(II) 이온의 농도를 변화시키면서 구한 k_{obs} 값을 나타냈다. *Table* 1에서와 마찬가지로 *Table* 2에서의 속도상수도 이성분 혼합용매에서 메틸알코올의양이 증가할수록 Fe(II)이온의 양이 감소할수록 대체로 감소하는 경향성을 나타내었고, Fe(II) 이온이 없을 때보다 빠른 반응성을 나타내었다.

3.1 활성화체적과 반응메카니즘. *Table* 1에 수록된 가용매분해반응의 속도상수는 압력이 증가할수록, 이성분 혼합용액에서는 유기용매의 함량이 증가할수록 감소하였다. 속도상수에 대한 압력의 영향을 알기 위하여 (7)~(11)식으로부터 각 압력에서 활성화체적을 결정하여 *Table* 3에 수록하였다. 활성화체적은 공용매가 아세톤, 메틸알코올, 에틸렌글리코올, 이소프로필알코올일때 각각 1.13~3.59cm^{3}mole^{-1}, 1.13~4.44 cm^{3}mole^{-1}, 1.13~2.68cm^{3}mole^{-1}, 0.28~3.44 cm^{3}mole^{-1}이었다. D(S_N1) 반응성인코발트(III) 암민 착이온의 가용매 분해반응에서 활성화체적은 일반적으로 $\Delta V^{\ddagger}<0$이나[1,6,8] 본실험에서 얻

Table 2. Observed first-order rate constants($k_{obs}\times10^3$ sec^{-1}) for Fe(II)-catalysed aquation of the *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ ion in water-methyl alcohol mixture at various pressures and pH=1.15.

Fe(II) conc M	Cosolvent (w/w%)	Pressure(bar) 1	500	1000	1500
0.35	0	1.74	1.69	1.58	1.48
	10	1.71	1.67	1.56	1.45
	20	1.69	1.65	1.53	1.43
	30	1.68	1.63	1.51	1.40
	40	1.66	1.60	1.47	1.39
0.20	0	1.01	0.98	0.93	0.87
	10	1.00	0.97	0.92	0.86
	20	1.00	0.97	0.91	0.84
	30	0.99	0.95	0.89	0.82
	40	0.95	0.91	0.85	0.78
0.10	0	0.52	0.51	0.49	0.46
	10	0.51	0.50	0.48	0.45
	20	0.49	0.48	0.46	0.43
	30	0.48	0.47	0.45	0.42
	40	0.47	0.46	0.44	0.41
0.05	0	0.38	0.37	0.35	0.33
	10	0.36	0.35	0.33	0.31
	20	0.35	0.34	0.32	0.30
	30	0.33	0.32	0.30	0.28
	40	0.31	0.30	0.28	0.26

은 $\Delta V^{\ddagger}$는 유기용매의 함량이나 압력에 따라서 $\Delta V^{\ddagger}>0$의 값을 나타내었다. 그런데 $\Delta V^{\ddagger}>0$일 때도 D(S_N1) 혹은 I_d 메카니즘의 가능성이 보고되어 있으므로[3,5,35,36], $\Delta V^{\ddagger}>0$으로 나타난 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해 과정을 다음과 같이 분석하였다. $\Delta V^{\ddagger}$는 반응초기와 활성화상태 사이의 화학종 자체의 부피변화($\Delta V^{\ddagger}_{inc}$)와 반응이 진행되면서 정전억압효과로 인한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피변화($\Delta V^{\ddagger}_{solv}$)로 구분할 수 있다.[4,6,8]

$$\Delta V^{\ddagger}=\Delta V_{int}+\Delta V^{\ddagger}_{solv} \qquad (12)$$

용매분자의 재배열은 활성활 상태와 반응초기 상태 사이의 정전기적 성질의 차이때문에 일어나므로 반응물이 이온성이면 $\Delta V^{\ddagger}$는 거의 $\Delta V^{\ddagger}_{solv}$에 의해 지배된다.

cis-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응의 $\Delta V^{\ddagger}$도 $\Delta V^{\ddagger}_{solv}$에 지배된 것이므로 Co-Cl

Table 3. Activation volumes(cm^3mole^{-1}) for the solvolysis of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ ion in binary-aqueous mixtures at various pressures

Cosolvent	Cosolvent (w/w%)	Pressure(bar) 1	500	1000	1500
Methyl alcohol	0	2.17	1.82	1.48	1.13
	10	3.67	2.93	2.19	1.45
	20	3.85	3.27	2.68	2.10
	30	4.16	4.10	4.05	3.99
	40	4.44	3.73	3.01	2.30
Isopropyl alcohol	10	2.35	1.84	1.33	0.82
	20	2.90	2.35	1.79	1.24
	30	2.95	2.40	1.84	1.29
	40	3.44	3.09	2.72	2.38
Acetone	10	3.60	3.07	2.54	2.01
	20	3.36	3.22	3.09	2.95
	30	3.43	3.31	3.19	3.07
	40	3.59	3.44	3.28	3.13
Ethylene glycol	10	2.23	2.11	1.99	1.87
	20	2.34	2.20	2.06	1.92
	30	2.45	2.31	2.19	2.03
	40	2.68	2.45	2.23	1.99

이 하전분리 과정을 (13)과 (14)식으로 나타내어 $\Delta V^{\ddagger}$의 변화를 설명할 수 있다.

$$cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]^+ \longrightarrow cis\text{-}[Cl(en)_2Co^{\delta+}\cdots\cdots Cl^{\delta-}] \quad (13)$$

$$cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]^+ \longrightarrow cis\text{-}[Co(en)_2Cl]^{\delta+}\cdots\cdots Cl^{\delta-} \quad (14)$$

하전분포가 (14)식처럼 될때 전이상태의 하전량은 증가하게 된다. 이때문에 $\Delta V^{\ddagger}_{solv}$는 음의값을 가지므로 $\Delta V^{\ddagger}<0$으로 되어야 한다. 그러나 (13)식과 같은 과정은 하전증가가 거의 일어나지 않는다. 반면 화학종 자체의 체적이 증가하면서 착이온에 결합된 용매분자가 떨어져 나가면서 활성화 상태의 체적을 증가시킨다. 이 과정은 $\Delta V^{\ddagger}>0$의 실험결과를 잘 설명하고 있다.

3.2 자유에너지변화 사이클과 반응 메카니즘. 용매조성에 따라 (2)식의 왼편항 $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^0(Cl^-)$의 변화를 *Fig.* 1, 2, 3에 도시하였다.

Fig. 1, 2, 3에 나타난것 처럼 $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^0(Cl^-)$은 모두 음의 값이므로 (2)식의

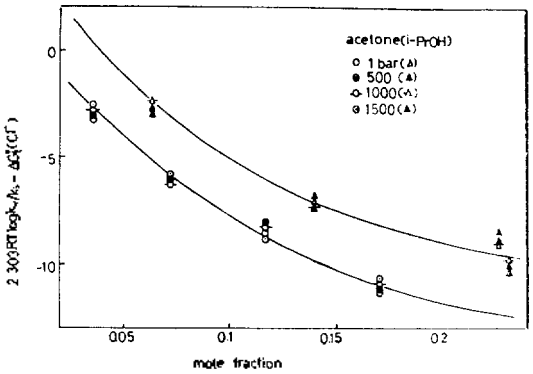

Fig. 1. Plots of $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^o(Cl^-)$ against mole fraction of acetone and isopropyl alcohol for the solvolysis of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ in binary-aqueous mixtures at 25°C and various pressures.

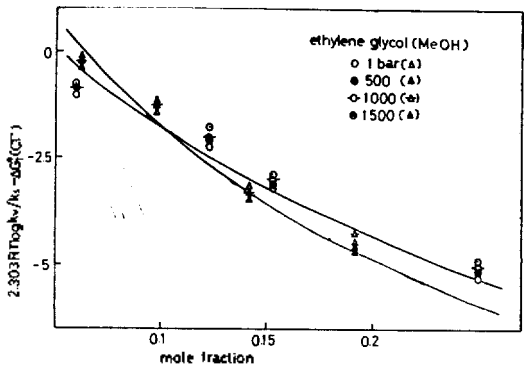

Fig. 2. Plots of $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^o(Cl^-)$ against mole fraction of ehtylene glycol and methyl alcohol for the solvolysis of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ in binary-aqueous mixtures at 25°C and various pressures.

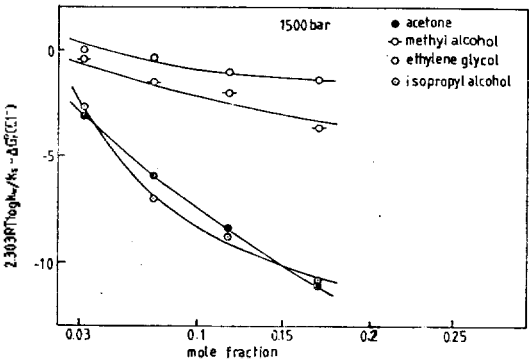

Fig. 3. Plots of $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^o(Cl^-)$ against mole fraction for the solvolysis of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ ion in several binary-aqueous mixtures at 25°C and 1500 bar.

오른쪽항은 $|\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl^{2+}]| > |\Delta G_t^0[Co(en)_2-Cl_2^+)|$ 이어야 한다. 이 현상은 가용매분 해반응에서 전이상태의 용매화가 초기상태의 용매화보다 강하게 일어날때 가능하다. $D(S_N1)$ 반응성이 강한 조건일수록 $|\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl^{2+}]| > |\Delta G_t^0[Co(en)_2Cl_2^+]|$ 가 되어 $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^0(Cl^-)$는 더욱 음의 값으로 된다. 이러한 용매화의 차이는 유기용매의 함량이 증가할수록 더욱 증가하였다. *Fig.* 1, 2에서 보듯이 아세톤과 이소프로필알코올에서는 $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^0(Cl^-)$의 값은 거의 뚜렷한 차이가 나타나지 않았고 에틸렌글리코올과 메틸알코올에서도 역시 마찬가지로 비슷함을 보여주었다. 그러나 아세톤에서의 $2.303RT\log(k_w/k_s)-\Delta G_t^0(Cl^-)$는 다른 유기용매인 메틸알코올이나 에틸렌글리코올, 이소프로필알코올에서 보다 더욱 더 음의 값으로 되었다. 일반적으로 아세톤의 산소원자는 물에서 보다 양이온에 대한 용매화능이 훨씬 크다. 이 때문에 아세톤의 함량이 증가하면 하전분리가 잘되어 Co-Cl의 해리가 용이하게 되면서 $D(S_N1)$ 반응성이 더욱 증가하게 된다.

자유에너지 변화 사이클에 대한 압력영향은 *Fig.* 3에서 보듯이 용매조성의 영향만큼 뚜렷하지는 못하다. 이러한 결과로 보아 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응성은 압력이 증가할수록 유기용매의 함량이 감소할수록 특히 메틸알코올, 에틸렌글리코올, 이소프로필 알코올의 함량이 감소할수록 $D(S_N1)$로부터 더욱 벗어남을 알수 있다.

3.3 반응속도에 대한 Fe(II)이온의 영향. Fe(II)이온을 포함한 용액에서 착이온의 가용매분해반응은 다음과 같이 나타낼수 있다.

$$\begin{array}{ccc} cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2]^+ + Fe(II) & \overset{K}{\rightleftharpoons} & cis\text{-}[Co(en)_2Cl_2Fe]^{3+} \\ (1)\downarrow k_{aq} & & (2)\downarrow k_{Fe} \\ cis\text{-}[Co(en)_2H_2OCl]^{2+} & & cis\text{-}[Co(en)_2H_2OCl]^{2+} \end{array} \quad (15)$$

반응(15)의 속도식은 (16)식과 (17)식으로 나타낼수 있다. (16)식은 Fe(II)이온의 영향을 받는 경로(2)만 고려한 속도식이고 (17)식은 경로(1), (2)를 모두 고려한 속도식이다.

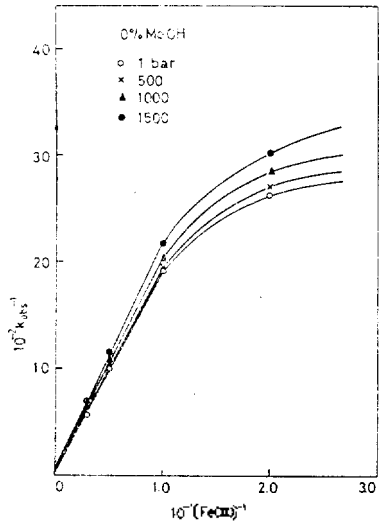

Fig. 4. Plots of k_{obs}^{-1} against $[Fe(II)]^{-1}$ for the reaction of *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ with [Fe(II)], at 0% MeOH and various pressures.

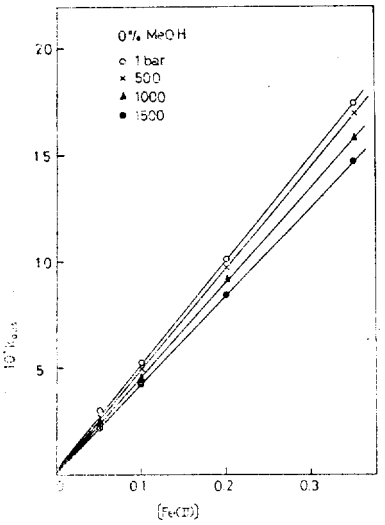

Fig. 5. Variation of the observed pseudo-first order rate constants k_{obs} with [Fe(II)] at various pressures.

$$k_{obs}=\frac{k_{Fe}K[Fe(II)]}{1+K[Fe(II)]} \quad (16)$$

$$k_{obs}=\frac{k_{aq}+k_{Fe}K[Fe(II)]}{1+K[Fe(II)]} \quad (17)$$

Table 2에 수록된 k_{obs}를 Fe(II)이온 농도의 역수에 따라 *Fig.* 4에 도시하였다. 그래프에서 알수 있듯이 $[Fe(II)]^{-1}$에 따른 k_{obs}^{-1}의 변화는 0.35~0.1M까지 좋은 직선을 보여주고 있으나,

0.05M 이하에서는 직선에서 많이 벗어났다.

따라서 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응의 속도법칙은 [Fe(II)]>0.1M 에서는 k_{aq}를 무시할수 있는 (16)식에 따르고 [Fe(II)]<0.1M 에서는 k_{aq}를 무시할수 없는 (17)식에 따른다는 것을 생각할 수 있다.

(17)식에 따르면 Fe(II)이온의 농도가 대단히 적을 경우, 즉 K[Fe(II)]<1 와 $k_{aq}>k_{Fe}K$[Fe(II)]에서 k_{obs}는 k_{aq}와 같다. (17)식을 이용하여 도시한 *Fig.* 5에서 [Fe(II)]=0 일때 k_{obs}는 $3.20\times10^{-5}sec^{-1}$으로 Fe(II)이온을 사용하지 않은 반응에서의 k_{obs}값인 $3.40\times10^{-5}sec^{-1}$(*Table* 1)와 6% 이내의 범위에서 잘 일치하고 있다. 이러한 결과는 Fe(II)이온 농도가 아주 묽으면 (17)식에서 k_{obs}는 k_{aq}임을 나타낸다. Fe(II)이온을 포함한 용액에서 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 가용매분 해반응의 활성화체적은 −0.56~+1.59cm^3mole^{-1}(*Table* 4) 범위였다. 이 값은 Fe(II)이온을 포함하지 않은 용액에서 측정한 값 1.13~4.44cm^3mole^{-1}(*Table* 3)와 같이 아주 작은 값이다.

반응 (15)에서 순수한 물일때 k_{Fe}와 k_{aq}의 값은 *Table* 2를 이용하여 각각 *Fig.* 4, 5의 절편에서 구하였다. 다른 용매조성에서 각 압력에 따른 k_{Fe}와 k_{aq}도 같은 방법으로 구한후 *Table* 5에 나타냈다.

Table 5에서 알수 있듯이 k_{Fe}와 k_{aq}의 비를 보면 반응(15)의 경로(2) (k_{Fe})가 경로(1) (k_{aq})보다 훨씬 빠르다는 것을 알수 있다. 이것은 Fe(II)이온이 결합함으로써 Co-Cl 결합이 약하게 되어 Cl^-이온의 해리가 쉽게 일어나기 때문이다. Hg(II)이온을 이용하여 76.4°C에서 측정한 $[Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}$ 착이온의 수화반응에서 k_{Hg}/k_{aq}의 비는 2150이었다.[16] 상온 상압에서 *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ 착이온의 수화반응의 k_{Fe}/k_{aq}의 비는 391이었다(*Table* 5). 공용매인 유기용매가 증가할수록 또 압력이 증가함에 따라 k_{Fe}/k_{aq}는

Table 4. Activation volumes(cm^3mole^{-1}) for Fe(II)-catalysed aquation of the *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ ion with respect to pressure in water-methyl alcohol mixture at various pressures and pH=1.15

Fe(II) conc. M	cosolvent (w/w%)	Pressure(bar) 1	500	1000	1500
0.35	0	0.76	0.51	0.26	0.01
	10	0.38	0.07	−0.25	−0.56
	20	0.78	0.75	0.72	0.68
	30	0.71	0.40	0.09	−0.22
	40	0.61	0.39	0.17	−0.05
0.20	0	0.73	0.46	0.18	−0.10
	10	1.00	0.80	0.60	0.40
	20	0.86	0.59	0.31	0.04
	30	1.46	1.23	1.01	0.79
	40	1.59	1.37	1.14	0.92
0.10	0	0.39	0.18	−0.04	−0.26
	10	0.44	0.22	0.00	−0.22
	20	0.46	0.23	0.00	−0.23
	30	0.49	0.26	0.02	−0.22
	40	0.52	0.28	0.04	−0.20
0.05	0	0.85	0.65	0.44	0.24
	10	0.88	0.66	0.44	0.22
	20	0.91	0.68	0.45	0.22
	30	0.98	0.74	0.50	0.26
	40	1.08	0.82	0.56	0.30

Table 5. Rate constants of aquation, $10^5\times k_{aq}(sec^{-1})$, of Fe(II)-catalysed aquation $10^2\times k_{Fe}(sec^{-1})$ and $r=k_{Fe}/k_{aq}$, for *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ ion in water-methyl alcohol mixture at various pressures

Pressure(bar)	1			500			1000			1500		
k / Cosolvent(w/w%)	k_{Fe}	k_{aq}	r	k_{Fe}	k_{aq}	r	k_{Fe}	k_{aq}	r	k_{Fe}	k_{aq}	r
0	1.25	3.20	391	1.23	3.00	410	1.22	2.91	419	1.20	2.71	443
15	1.23	2.88	427	1.22	2.70	452	1.20	2.58	465	1.19	2.49	478
20	1.22	2.68	455	1.21	2.51	482	1.20	2.40	500	1.19	2.29	520
30	1.20	2.42	496	1.19	2.17	548	1.19	2.07	575	1.18	1.91	618
40	1.18	2.19	539	1.17	1.98	591	1.16	1.89	614	1.16	1.09	1064

증가하였다. 유기용매가 증가할수록 k_{Fe}/k_{aq}의 비가 증가함은 반응 (15)식의 경로(1)이 경로(2)보다 물의 영향을 더 크게 받기때문이다. 즉 경로(2)에서 처럼 Fe가 일단 결합하면 Co-Cl 결합이 이미 상당히 약하게 되므로 해리과정에 대한 물의 영향은 감소할 것으로 생각된다. 그리고 촉매제인 Fe(II)이온이 관여한 반응과 관여하지 않은 반응에서 반응메카니즘에는 차이가 나타나지 않았다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비에 의하여 지원되었음.

인 용 문 헌

1. W.E. Jones and T.W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **50**, 2757 (1972).
2. D.R. Stranks, *Pure Appl. Chem.*, **38**, 303 (1974).
3. H. Lentz and S.O. Oh, High Temp-High pressures, **7**, 91 (1975).
4. D.A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chim. Acta*, **19**, 117 (1976).
5. M.V. Twingy, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 184 (1977).
6. D.A. Palmer and H. Kelm, *Inorg.* Chem., **16**, 3139 (1977).
7. G.A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, **21**, 3687 (1982).
8. G.A. Lawrance, K. Schneider and R.V. Eldick, *Inorg. Chem.*, **23**, 3922 (1984).
9. Anadi C. Dash, Bhaska Dash and Prasama Kumar Mahapatra, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1503 (1983).
10. Bernard S. Dawson and Donald A. House, *Inorg. Chem.*, **16**, 1354 (1977).
11. John Burgess and S. James Cartwright, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1561 (1976).
12. Anadi C. Dash and Raleindra K. Nanda, *J. Chem. Soc. Dalton*, 897 (1975).
13. John N. Armor and Albert Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 867 (1971).
14. Anadi C. Dash and Rabindra K. Nanda, *Transition Met. Chem.*, **2**, 183 (1977).
15. S.F. Chan and S.L. Tan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 2161 (1976).
16. G.C. Lalor and H. Mtller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 305 (1978).
17. A.C. Dash, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 132 (1978).
18. Michael J. Blandamer, John Burgess and R.I. Haines, *J. Chem. Soc.* 607 (1980).
19. C.H. Langford, *Inorg. Chem.*, **3**, 228 (1964).
20. M. Pribanic, M. Birus, D. Pavlovic and Asperger, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2518 (1973).
21. C.F. Wells. *J. Chem. Soc. Faraday, I*, **73**, 1851 (1977).
22. C.N. Elgy and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2405 (1980).
23. A.E. Eid and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday, I*, **77**, 1621 (1981).
24. G.S. Groves and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday, I*, 619 (1982).
25. A.E. Eid and C.F. Wells, *J, Chem. Soc. Faraday, J*, **79**, 253 (1983).
26. (a) C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1**, 984 (1973) ; (b) 694 (1974) ; (c) 1868 (1975) ; (d) 601 (1976) ; (e) 636 (1978) ; (f) 1569 (1978).
27. I.M. Sidahmed and C.F. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2034 (1981).
28. J.C. Cailar, *J. Inorg. Syn.*, **2**, 222 (1946).
29. Claudio Bifano and R.G. Linck, *Inorg. Chem.* 908 (1968).
30. I.M. Kolthoff and E.B. Snndell, "Textbook of Quantitative Analysis", The Macmillan Co. New York, N.Y., p.579, 1952.
31. R.G. Pearson, C.R. Boston, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3089 (1953).
32. K. Tawura, Y. Oga, and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **46**, 2988 (1973).
33. C.A. Echert, *Annal Ree, Phy. Chem.*, **23**, 239 (1972).
34. H. Kwart and T.H. Lilly, *J. Org. Chem.*, **43**, 2374 (1978).
35. G.A. Lawrance, *Inorg. Chim. Acta*, **45**, 275 (1980).
36. G.A. Lawrance and S. Suvachittanont, *Aust. J. Chem.*, **33**, 273 (1980).