DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 5, 1986
Printed in the Republic of Korea

황산용액에서 에탄올에 의한 바나듐(V)의 환원반응의 속도와 메카니즘

金昌洙† · 李禹植
大邱大學校 師範大學 化學敎育科

(1985. 11. 22 접수)

Rates and Mechanism of Reduction of Vanadium(V) by Ethanol in Sulfuric Acid

Chang-Su Kim† and **Woo-Sik Lee**
Department of Chemistry Education, Taegu University, Taegu 634, Korea

(Received November 22, 1985)

요 약. 황산용액에서 에탄올에 의한 VO_2^+ 이온을 환원시키면 황산바나딜(IV)가 생성된다. 생성물 $VOSO_4$를 포함하는 용액에 대한 분광학적 결과가 보고된다. 에탄올에 의한 VO_2^+의 환원에 대한 속도론적 연구는 35°C와 50°C에서행하여 졌다. VO_2^+의 환원반응메카니즘이 논의되었다.

ABSTRACT. The reduction of VO_2^+ ion by ethanol in sulfuric acid leads to the formation of vanadyl sulfate. Spectrophotometric measurements on the solution containing products, vanadyl sulfate, are also reported. Kinetic studies on reduction of VO_2^+ by ethanol have been carried out at 35°C and 50°C. The reaction mechanism for reduction of VO_2^+ is discussed.

1. 서 론

이차알코올은 크롬산에 의해서 케톤으로산화[1]되고 1-및 2-옥탄올과 벤질알코올 등은$CrO_3 \cdot 2C_5H_5N$에 의해서 알데히드나 케톤으로 산화된다[2]. 크롬(VI)에 의해서 일차알코올인 R-OH와 이차알코올인 R-CHOH-R′이 RCH=O와 R′OH를 생성하는 반응에 대한 메카니즘은 이미 연구되었다.

일차알코올은 알데히드로 산화되고 수소이온 존재하에서 헤미아세탈과 아세탈을 생성하며 더 이상 산화시키면 에스테르[4]가 얻어진다.

크롬(III)촉매존재하에서 퀴논에 의한 에탄올의 산화에서 아세트알데히드가 생성[5]되는 반응의 속도론적 연구가 행하여졌다. 또 크롬(III)촉매의 존재하에서 2,5-디히드록시-3,6-디클로로벤조퀴논에 의한 에탄올의 산화반응속도와 이들 반응에 대한 메카니즘[6]은 분광광도법, 크로마토그래피법, 자기화율측정 및 전자스핀공명법 등에 의해서 밝혀졌다.

바나듐(V)를 황산용액에서 환원시키면 $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ 및 $VOSO_4 \cdot 6H_2O$ 등이 얻어진다. 이들 착물의 구조를 보면 $VOSO_4 \cdot 3H_2O$는 두 황산이온이 다리결합을 한 이합체로[7], $VOSO_4 \cdot 5H_2O$는 네분자의 물과 황산이온이 배위된 일그러진 팔면체[8]로, 그리고 $VOSO_4 \cdot 6H_2O$는 팔면체로서 물만이 배위된 $[VO(H_2O)_5]SO_4 \cdot H_2O$의 화학식으로 주어진다.

VO^{2+}의 과염소산 및 황산수용액에 대한 적외선스펙트럼에서 바나듐과 산소사이의 신축진동은 980cm^{-1} 부근에서, 그리고 바나듐과 배위된 황산이온의 신축진동은 1,130cm^{-1} 부근에서 각각 일어남이[9] 밝혀졌다.

진한 황산용액에서 VO_2^+가 에탄올에 의해서 환원되어 $VOSO_4$를 생성하는 반응[10]에 대한 속도론적 연구와 이에 대한 메카니즘이 아직 알려

져 있지 않으므로 본 연구에서는 황산용액에서 에탄올을 환원제로 사용하여 바나듐(V)가 VO^{2+}로 되는 반응에 대한 속도를 측정하고 이 반응에 대한 메카니즘을 추정하여 보고자 한다.

2. 실 험

시 약. 메타바나듐산나트륨($NaVO_3 \cdot H_2O$), 무수에탄올 및 황산등은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 물은 과망간산칼륨존재하에서 재증류한 것을 사용하였다. 질소는 불순물로 함유된 산소와 수분을 제거하기 위해서 기체를 알칼리성피로갈롤의 에탄올용액과 진한 황산용액에 각각 통과시킨 다음에 사용하였다.

생성물의 확인. 최종생성물의 전자흡수스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda 5와 Cecil CE303 분광광도계를, 그리고 적외선스펙트럼은 Shimadzu IR440 적외선분광광도계를 사용하여 KBr 원판법으로 얻었다. 또 여러가지 생성물이 혼합된 용액의 적외선스펙트럼은 Dowex 50W-X2 수소이온형(200 메쉬)에서 VO^{2+}를 흡착시킨 다음 과염소산으로 용리하고 이 용리액을 염화은의 두 원판 사이에 넣어서 측정하였다.

반응속도의 측정. 반응속도측정에 사용되는 용액은 실험전에 질소기체를 통과시켜 산소를 제거한 다음에 사용하였다.

VO_2^+가 VO^{2+}로 환원되는 반응(1)의 속도를 측정하기 위해서 환원제인 에탄올을 바나듐(V) 농도보다 과량으로하여 유사일차반응으로 하였다.

$$VO_2^+ + CH_3CH_2OH \xrightarrow{k} VO^{2+} + CH_3CHO + H_2O \quad (1)$$

이 반응에 대한 속도는 다음식과 같이 주어진다.

$$-\frac{d[VO_2^+]}{dt} = k[VO_2^+][CH_3CH_2OH]$$

일정한 황산의 농도에서 $[VO_2^+]$는 $[CH_3CH_2OH]$에 비해서 아주 낮은 농도이므로 이 속도식은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{d[VO_2^+]}{dt} = k_{obsd}[VO_2^+]$$

여기에서 $k_{obsd} = k[CH_3CH_2OH]$가 된다. 이 유사일차반응속도상수 k_{obsd}를 얻기 위해서 일정량의 황산과 에탄올을 넣은 용액에 람다피펫으로 일정온도로 유지된 VO_2^+ 용액을 신속하게 가한 다음 시간에 따른 흡광도의 변화를 765nm 부근에서 측정한다. 이 때 k_{obsd}는 이 흡광도를 식 (2)에 따라 시간에 대해서 그린 직선의 기울기에서 부터 구하였다.

$$\ln\left(\frac{A_o - A_\infty}{A_t - A_\infty}\right) = k_{obsd}t \quad (2)$$

여기서 A_o, A_t 및 A_∞는 반응초기, 시간 t 및 평형에서의 흡광도를 각각 나타낸다.

모든 데이타는 삼보 TriGem 20XT를 이용하여 최소제곱법으로 처리하였다. 이 때 직선의 상관계수 R은 0.999~0.995이었다.

3. 결과 및 고찰

황산용액에서 바나듐(V)에 의한 에탄올산화반응속도를 측정하고난 용액에서부터 얻어진 $VO-SO_4$ 용액을 Dowex 50W-X2(수소이온형)에 흡착

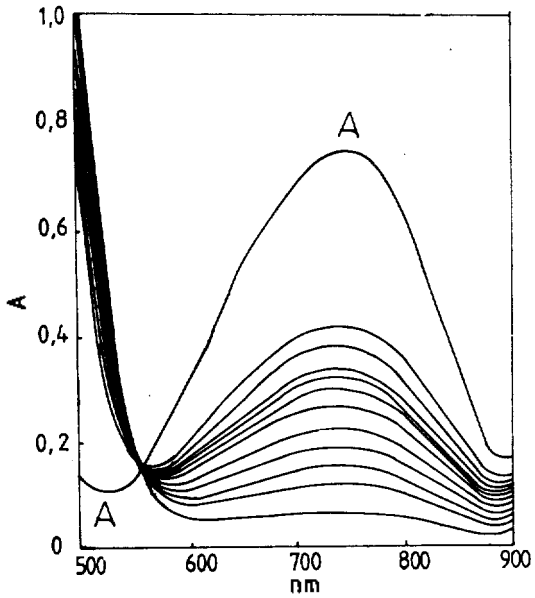

Fig. 1. Electronic spectra of VO^{2+} obtained from the solution of the reaction of VO_2^+ with ethanol at 50° C. $[VO_2^+] = 3.99 \times 10^{-2}$M, $[CH_3CH_2OH] = 3.31$M, $[H_2SO_4] = 6.0$M, A; absorbanceat infinite time.

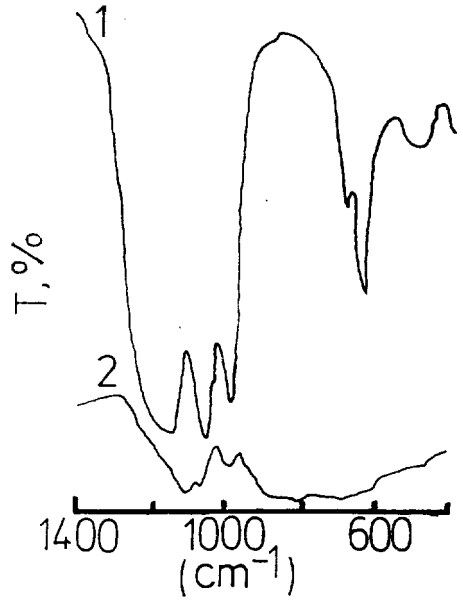

Fig. 2. Infrared spectra of VO^{2+} obtained from the solution of reaction of VO_2^+ with ethanol. 1; product (solid), 2; VO^{2+} solution in 1.5M $HClO_4$.

시킨 다음 묽은 과염소산용액으로 용리한 용액의 전자흡수스펙트럼과 적외선스펙트럼은 각각 *Fig.* 1과 *Fig.* 2와 같다. 이 전자흡수스펙트럼에서의 몰흡광계수는 황산용액에서나 과염산용액에서 거의 같은 값인 18.4 $M^{-1}cm^{-1}$을 보여주었는데 이 값은 문헌치[12](760nm에서 18.5 $M^{-1}cm^{-1}$)와 같은 값도 가졌다. VO_2^+와 에탄올의 혼합용액을 시간의 변화에 따라 얻어진 전자흡수스펙트럼은 *Fig.* 1에서와 같이 등흡광점이 얻어졌는데 이것은 반응물이 시간에 따라 생성물로 정량적으로 변화되고 또 중간체착물이 생성되지 않음을 보여준다[13]. 또 황산이온과 과염소산이온의 신축진동[9]이 $VOSO_4 \cdot 5H_2O$와 같은 위치인 980과 1,130cm^{-1}에서 각각 일어났다. 적외선스펙트럼에서 초산의 띠가 관찰되지 않았는데 이것은 바나듐(V)에 의해서 에탄올이 아세트알데히드로 산화되어 반응온도보다 낮은 끓는점(21°C)[14]을 가졌으므로 용액에서 휘발되어 더 이상 산화될 수가 없었다. 따라서 예상되는 초산이나 초산에틸의 생성은 적외선 및 핵자기공명 등에 의해서 관찰되지 않았다. 이상에 열거한 실험적 사실에서 VO_2^+는 VO^{2+}로 환원되었음을 알 수 있다.

Table 1. Observed rate constants for reaction of VO_2^+ with ethanol in sulfuric acid at 50°C

$[VO_2^+] \times 10^2$, *M*	$[CH_3CH_2OH]$, *M*	$[H_2SO_4]$, *M*	$[SO_4^{2-}]$, *M*	$k_{obsd} \times 10^5$, sec^{-1}
0.60	2.48	0.38		2.10
1.20	2.48	0.38		2.20
1.79	2.48	0.38		2.10
2.39	2.48	0.38		2.30
2.99	2.48	0.38		2.49
3.59	2.48	0.38		2.02
4.18	2.48	0.38		1.98
4.78	2.48	0.38		1.89
5.38	2.48	0.38		2.13
5.98	2.48	0.38		1.74
2.99	2.48	0.50		3.13
2.99	2.48	1.00		4.49
2.99	2.48	1.50		7.21
2.99	2.48	2.00		11.43
2.99	2.48	2.50		14.09
2.99	2.48	3.00		13.02
2.99	2.48	3.50		15.89
2.99	2.48	4.00		17.05
2.99	2.48	4.50		16.27
2.99	2.48	5.00		23.99
2.99	2.48	5.50		20.15
2.99	2.48	6.00		22.07
2.99	2.48	6.50		25.94
2.99	2.48	7.00		26.10
2.99	2.48	7.50		25.90
2.99	2.48	8.00		29.55
2.99	1.24	0.15	0.60	1.65
2.99	1.24	0.30	0.45	2.12
2.99	1.24	0.38	0.38	2.18
2.99	1.24	0.45	0.30	1.77
2.99	1.24	0.53	0.23	1.59
2.99	1.24	0.60	0.15	1.20
2.99	1.24	0.75		1.25
2.99	1.24	0.38	0.11	1.18
2.99	1.24	0.38	0.15	1.65
2.99	1.24	0.38	0.19	2.15
2.99	1.24	0.38	0.23	2.78
2.99	1.24	0.38	0.26	3.16
2.99	0.33	3.75		0.05[c]
2.99	2.99	0.67	3.75	0.76[c]
2.99	1.33	3.75		0.85[c]
2.99	2.00	3.75		1.40[c]
2.99	2.67	3.75		1.81[c]
2.99	3.33	3.75		2.10[c]

2.99	4.00	3.75	2.67[c]
2.99	4.67	3.75	3.48[c]
2.99	5.33	3.75	3.88[c]
2.99	6.00	3.75	4.03[c]
2.99	6.67	3.75	4.92[c]
2.99	2.48	7.50	2.00[a]
2.99	2.48	7.50	3.51[b]
2.99	2.48	7.50	6.28[c]
2.99	2.48	7.50	9.72[d]
2.99	2.48	7.50	15.20[e]
2.99	2.48	7.50	32.90[f]

[a]-[e], and [f] are 25, 30, 35, 40, 45, and 50°C, respectively.

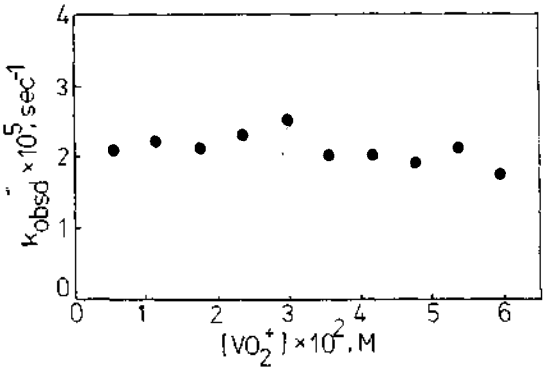

Fig. 3. Dependence of the observed rate constants on $[VO_2^+]$ for reaction of VO_2^+ with ethanol at 50°C. $[CH_3CH_2OH]=2.48M$, $[H_2SO_4]=0.38M$.

황산수용액에서 에탄올에 의한 바나듐(V)의 환원에 대한 반응속도측정결과는 *Table* 1과 같다.

바나듐(V)의 농도에 대한 속도상수의 의존성을 나타낸 결과는 *Fig.* 3과 같은데 이 그림에서 보여주는 바와 같이 바나듐(IV)의 농도에 대한 관찰된 속도상수의 변화는 거의 나타나지 않았다.

환원제인 에탄올농도변화에 대한 VO_2^+의 환원반응 속도상수의 변화는 *Fig.* 4와 같이 에탄올농도에 일차의존성을 보여주었다.

황산의 농도에 따른 VO_2^+의 환원반응에 대한 관찰된 속도상수는 *Fig.* 5와 같다. 이 결과에서 관찰된 속도상수는 황산농도에 대해서 일차의존성을 보여주었다 본 연구에서는 황산의 농도가 진하므로 수소이온과 황산이온의 농도가 일치하지 않을 것이지만 H_0를 따로 구하지 않고 가한

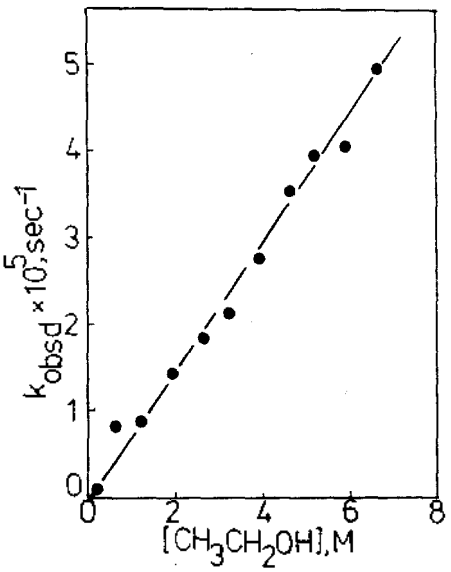

Fig. 4. Dependence of the observed rate constants on $[CH_3CH_2OH]$ for reaction of $[VO_2^+]$ with ethanol at 35°C. $[VO_2^+]=2.99\times10^{-2}M$, $[H_2SO_4]=3.75M$.

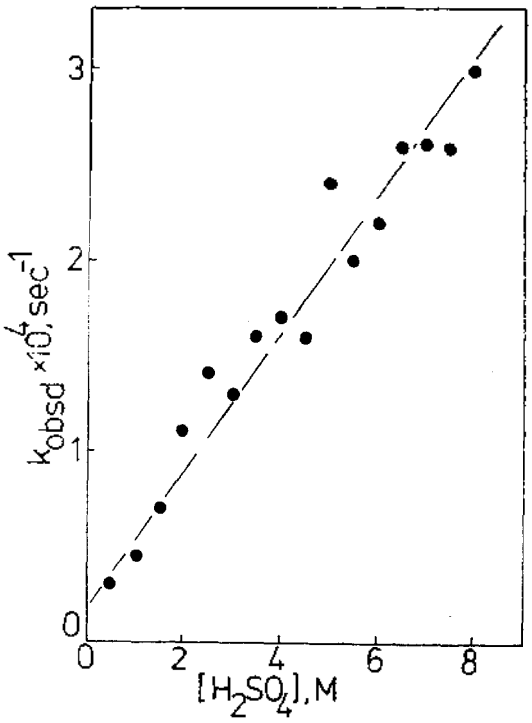

Fig. 5. Dependence of the observed rate constants on $[H_2SO_4]$ for reaction of $[VO_2^+]$ with ethanol at 50°C. $[VO_2^+]=2.99\times10^{-2}M$, $[CH_3CH_2OH]=2.48M$.

황산농도에 대한 속도상수의 영향을 관찰하였다.

에탄올농도와 황산나트륨의 농도가 각각 1.4*M* 및 1.5*M*일 때는 황산나트륨의 침전이 생기고 물과 알코올 층이 서로 섞이지 않았다. 그래서 황산나트륨 농도를 이보다 낮추어서 비록 좁은 범위이지만 일정한 황산이온농도에서 산 의존성과 일정한 황산이온의 농도의존성을 조사한 결과는 *Fig.* 6과 같다. 이 결과에서 이 반응은 황산이온의 농도를 일정하게 하고 $[H^+]$에 따라 k_{obsd}를 얻어본 결과, k_{obsd}는 $[H^+]$에 의존하지 않았음을 알 수 있었다. 또 황산농도를 일정하게 하고 황산이온농도를 변화시켜가면서 얻은 k_{obsd}는 황산이온농도에 의존성이 있음을 보여주었다. 이러한 사실에서 이 반응은 황산농도에 의존하기보다는 황산이온에 의존함을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합해 보면 이 반응의 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$-\frac{d[VO_2^+]}{dt}=\{k_0+k_{(SO_4^{2-})}[SO_4^{2-}]\}[VO_2^+][CH_3CH_2OH] \quad (3)$$

Fig. 5의 결편과 기울기에서 $k_0=3.16\times10^{-5}sec^{-1}$이고 $k_{(SO_4^{2-})}=3.32\times10^{-5}M^{-1}sec^{-1}$이었다.

온도에 따른 속도의존성을 알기 위해서 Arrhenius식에 따라 T^{-1}에 대한 속도상수의 대수값을 그린 결과 (*Fig.* 7) 아주 좋은 직선성(R=0.99)를 보여주었다. 이 기울기에서 $\Delta H^{\neq}$를 얻고 이값에서 부터 $\Delta S^{\neq}$를 구한 결과는 -58.66 $JK^{-1}mol^{-1}$이었다. 이와 같이 큰 음의 $\Delta S^{\neq}$값을 보여준 것은 전이 상태에서 활성화 착물의 전하분리가 반응물상태보다 커지게 되어 용매분자와 반응물을 서로 강하게 당기게 된다. 즉, 분자상호간의 큰 회합으로 일그러짐에 의한 전기적억압이 아주 크기 때문으로 생각된다.

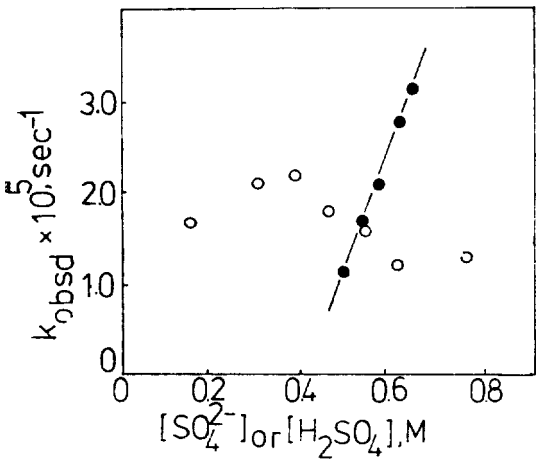

Fig. 6. Dependence of the observed rate constants on $[SO_4^{2-}]$ and $[H_2SO_4]$ for reaction of $[VO_2^+]$ with ethanol at 50°C. $[VO_2^+]=2.99\times10^{-2}M$, $[CH_3CH_2OH]=1.24M$, ●; $[H_2SO_4]=0.38M$, ○; $[SO_4^{2-}]=0.75M$.

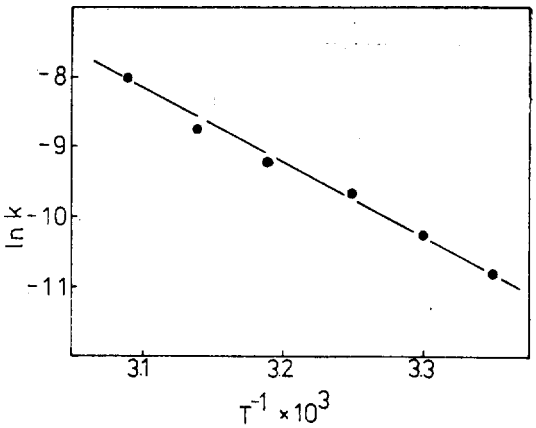

Fig. 7. Arrhenius plot for reduction of VO_2^+ by ethanol. $[VO_2^+]=2.99\times10^{-2}M$, $[CH_3CH_2OH]=2.48M$, $[H_2SO_4]=7.50M$.

이상의 실험적 결과에 일치하는 가능한 메카니즘을 제안하면 다음과 같다.

$$VO_2^+ + CH_3CH_2OH \xrightarrow{k_0} VO^{2+} + CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2OSO_3H + H_2O$$

$$CH_3CH_2OSO_3H + VO_2^+ \xrightarrow{k_2} VO^{2+} + HSO_4^- + CH_3CHO$$

첫째 단계에서는 에탄올과 황산이 빠르게 반응하여 $CH_3CH_2OSO_3H$를 생성하며[15] 둘째 단계에서는 $CH_3CH_2OSO_3H$가 바나듐(V)인 VO_2^+가 바나듐(IV)인 VO^{2+}를 생성하고[16~19] 에탄올은 알데히드로 산화되는 반응이다. 마지막 단계에서는 생성된 VO^{2+}가 HSO_4^-와 반응하여 $VOSO_4$를 생성한다. 이 메카니즘에서 부터 얻어지는 속도식은 식(4)와 같이 주어진다.

$$-\frac{d[VO_2^+]}{dt}=k_0[VO_2^+][CH_3CH_2OH]$$

$$+\frac{k_1k_2[VO_2^+][CH_3CH_2OH][H_2SO_4]}{k_{-1}+k_2[VO_2^+]} \quad (4)$$

이 속도식에서 만약 k_{-1}가 $k_2[VO_2^+]$보다 크다고 가정하면 이 속도식은 식(5)와 같이 간단하게 된다.

$$-\frac{d[VO_2^+]}{dt}=\left\{k_0+\frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H_2SO_4]\right\}[VO_2^+][CH_3CH_2OH] \quad (5)$$

여기서 $k_{obsd}=\{k_0+(k_1k_2/k_{-1})[H_2SO_4][CH_3CH_2OH]$가 되며 $k_{(SO_4^{2-})}=k_1k_2/k_{-1}$로 주어진다.

이 메카니즘에서의 속도결정단계는 세번째 반응으로서 $VO_2^+{}_{(aq)}$가 팔면체[7,8]인 바나듐(IV)로 환원되는 구조적변화과정일 것으로 추정된다.

인 용 문 헌

1. K. B. Wiberg and S. K. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1884 (1974).
2. R. Ratcliffe and R. Rodehorst, *J. Org. Chem.*, **35**, 4000(1970).
3. P. M. Nave and W. S. Trahanovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1120(1970).
4. W. A. Mosher and D. M. Preiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5605 (1953).
5. R. G. Linck and Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2187 (1963).
6. R. F. Johnston and R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.*, **24**, 153 (1985).
7. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th Ed., p. 690, Oxford University Press, Oxford, U. K., 1984.
8. C. J. Ballhousen, B. F. Djurinskij, and K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3305 (1968).
9. J. C. Evans, *Inorg. Chem.*, **2**, 372 (1963).
10. R. A. Rowe and M. M. Jones, *Inorg. Syn.*, **5**, 114 (1957).
11. R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **22**, 584 (1983).
12. J. D. Rush and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1524 (1985).
13. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", p. 143, Allyn and Bacon, Inc., Boston, U. S. A., 1974.
14. M. Windholz, "The Merck Index", 9th Ed., p. 35, M. Windholz, Ed., Merck & Co., Inc., N. J., U. S. A., 1976.
15. W. L. Jolly, "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds", p. 103, Prentice Hall Inc., London, U. K., 1970.
16. J. Selbin, *Chem. Rev.*, **65**, 153 (1965).
17. J. P. Birk, *Inorg. Chem.*, **16**, 1381 (1977).
18. J. O. Hill, I. G. Worsley, and L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, **71**, 127 (1971).
19. R. J. H. Clark, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, p. 523, J. C. Bailar, JR., Ed., Pergamon Press, N. Y., U. S. A., 1976.