

## 아쿠아옥소몰리브덴(V) 이합체 착물과 바나듐(V)과의 반응에 대한 속도와 메카니즘

金昌洙<sup>†</sup> ·李文坪

대구대학교 사범대학 화학교육과

(1986. 8. 4 접수)

## Rates and Mechanism of the Reactions of Aquaoxomolybdenum(V) Dimer with Vanadium(V)

Chang-Su Kim<sup>†</sup> and Moon-Pyoung Yi

Department of Chemistry Education, College of Education, Taegu 634, Korea

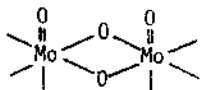
(Received August 4, 1986)

**요 약.**  $\text{VO}_2^+$ 와  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 반응에 대한 속도론은  $25^\circ\text{C}$ 에서 분광광도법으로 연구하였다.  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 이 산화반응의 화학양론은  $\text{Mo}_2^{\text{V}} + 2\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons 2\text{Mo}^{\text{VI}} + 2\text{V}^{\text{IV}}$ 이다. 관찰된 유사일차속도상수,  $k_{\text{obsd}}$ 는 수소이온과  $\text{VO}_2^+$ 에 의존한다.  $(\text{MoV}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ 와  $\text{VO}_2^+$ 의 산화-환원반응에 대한 메카니즘이 제시되며 이에 대하여 논의된다.

**ABSTRACT.** The kinetics of the reaction of  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  with  $\text{VO}_2^+$  have been studied at  $25^\circ\text{C}$  by spectrophotometric method. Stoichiometry of the oxidation of  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  is followed as  $\text{Mo}_2^{\text{V}} + 2\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons 2\text{Mo}^{\text{VI}} + 2\text{V}^{\text{IV}}$ . Observed rate constants are dependent on  $[\text{H}^+]$  and  $[\text{VO}_2^+]$ . Mechanism for the redox of  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $\text{VO}_2^+$  is proposed and discussed.

### 1. 서 론

몰리브덴(V)의아쿠아착물<sup>1</sup>인  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 는 아직까지 고체상태로 얻어지지 않았으므로 이 착물에 대한 결정학적 구조는 알려져 있지 않았다. 그러나 이 착물의 뼈대구조인  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$  및  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$  등의 결정구조<sup>2</sup>에서부터 아쿠아옥소몰리브덴(V) 착물은 다음과 같은 구조로 이루어진 착물임이 추정되었다.



이 아쿠아옥소몰리브덴(V)착이온의 구조는 몰리브덴원자사이에 두다리산소가, 그리고 각 몰리브덴원자의 말단위치에 각각 한개의 산소가 결합되어 있음<sup>3</sup>을 보여준다.  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 산화반응의 메카니즘은  $(\text{IrCl}_6)^{2-}$ ,  $(\text{Fe}(\text{phen})_3)^{3+}$

및  $\text{MnO}_4^-$ 의 경우에는 외부권메카니즘에 의해서 반응이 진행되나 세륨(IV)의 경우는 내부권메카니즘에 의해서 반응이 진행된다고 보고되었다. 그러나 아쿠아옥소몰리브덴(V)이합체의  $\text{VO}_2^+$ 에 의한 산화반응은 아직까지 연구되어 있지 않다.

그래서 본 연구에서는 아주 좋은 산화제로 알려진  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  ( $E^\circ = 1.000\text{V}$ )에 의한  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 산화반응에 대한 속도를 분광광도법으로 측정하고 이반응의 메카니즘을 추정하고자한다.

### 2. 실험

**시약.** 시약은 특급및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 몰리브덴산나트륨은 뜨거운 물에서 재결정하여  $130^\circ\text{C}$ 에서 말려서 사용하였다.  $\text{VO}_2^+$ 는<sup>6,7</sup> 과염소산에 메타바나듐산나트륨을 녹여서 얻었다. 이온세기는 과염소산

나트륨으로 조절하였는데 이염은 6M의 수산화 나트륨을 진한 과염소산으로 중화시켜 얻어서 사용하였다. 과염소산 나트륨의 농도는 Dowex 50W-X2H형 이온교환수지(100-200메쉬)에서 나트륨이온을 수소이온으로 바꾼 용액을 수산화 나트륨 표준용액으로 적정하여<sup>8,9</sup> 결정하였다.

**[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> 저장용액.** 몰리브덴산나트륨 2g을 2M의 염산 100ml에 녹인 다음 환원제로 히드라진 2g을 가한다. 이 용액을 80°C에서 30분 동안 가열하면 진한 갈색의 몰리브덴(V)로 환원된다. 이 용액을 Dowex 50W-X2H형 양이온교환수지에 흡착시킨 다음 0.2M 염산으로 씻는다. 이 흡착된 몰리브덴(V)착물을 2M 염산으로 용리하여 질소기류하에서 냉각고에 보관하여 사용하였다. 이 아쿠아옥소몰리브덴(V)착물의 농도는 분광광도법으로 결정하였다. 이때 사용된 몰흡광계수는 255, 295 및 384 nm에서 각각 4320, 3546 및 103M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>로서 문헌치<sup>10</sup>와 일치하였다. 모든 실험은 아쿠아옥소몰리브덴(V)의 공기산화를 막기위해서 질소기류하에서 행하였다.

**화학양론.** VO<sub>2</sub><sup>+</sup>와 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>와의 반응에 대한 화학양론은 [H<sup>+</sup>]와 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>가 일정하고 온도가 25°C일때 340nm에서 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>농도에 따라 흡광도의 변화를 측정하였다. 이 결과에서 부터 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>와의 몰비율 얻고 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>에 의한 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 산화반응에 대한 화학양론을 결정하였다.

**반응속도 측정.** VO<sub>2</sub><sup>+</sup>에 의한 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 산화반응속도는 식(1)과 같이 주어진다.

$$-d[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]/dt = k[\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \quad (1)$$

만약에 [VO<sub>2</sub><sup>+</sup>]를 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>보다 과량을 가하여 유사일차조건으로 하면  $-d[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]/dt = k_{\text{obsd}}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 로 된다. 이때  $k_{\text{obsd}} = k[\text{VO}_2^+]$ 이다. 이  $k_{\text{obsd}}$ 는 분광광도법으로 결정하였다.

반응속도를 측정하기 위해서 먼저 반응조건에 따라 용액을 만들어 석영셀에 넣은 다음 항온된 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>용액을 램다피펫으로 신속히 가한다. 이때 시간에 따른 흡광도변화를 Shimadzu

UV 120-01 분광광도계를 이용하여 340nm에서 측정하고  $k_{\text{obsd}}$ 는 식(2)에 따라 시간  $t$ 에 대한  $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서 부터 구하였다.

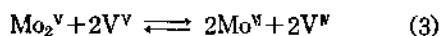
$$-\ln(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty) = k_{\text{obsd}}t \quad (2)$$

여기서  $A_0$ ,  $A_t$  및  $A_\infty$ 는 반응초기, 시간  $t$  및 평형에서의 흡광도를 각각 나타낸다. 시간  $t$ 에 대한  $\ln(A_t - A_\infty)$ 사이의 관계는 최소한 3반감기동안 직선(상관계수=0.999-0.995)이었다. 반응온도는 반응용기인 분광광도계용 석영셀 주위에 항온된 물을 순환시켜서 25±0.01°C로 일정하게 유지시켰으며 이온세기는 과염소산나트륨으로 조절하였다.

**결과처리.** 모든 결과는 삼보 TriGem20XT 전자계산기를 이용하여 최소제곱법으로 처리하였다. 직선기울기의 상관계수는 0.999-0.995의 범위에 있는 결과만을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

먼저 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>산화반응에 대한 화학양론을 알기위해서 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 농도를 2.47×10<sup>-4</sup>M, HClO<sub>4</sub>의 농도를 3.0×10<sup>-2</sup>M로 일정하게 하고 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 농도에 따라 흡광도를 측정하여 본 결과는 Fig.1과 같다. 이 그림에서 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 농도가 4.78×10<sup>-4</sup>M일때 흡광도변화의 변곡점이 생겼음을 알 수 있다. 이 위치에서의 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>와 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 몰비는 1.94 : 1이었다. 이와같은 실험결과에서 이 반응의 화학양론은 반응식 (3)과 같이 됨을 알 수 있다.



이 화학양론에서는 두 바나듐(V)에 의해서 한몰의 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>이 몰리브덴(VI)로 산화되고 바나듐(V) 자신은 +4로 산화됨을 알 수 있다.

VO<sub>2</sub><sup>+</sup>에 의한 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 유사일차반응조건에서 반응속도를 측정하여 본결과는 Table 1과 같다.

[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 농도가 1.85×10<sup>-4</sup>M이고 [HClO<sub>4</sub>]가 2.25×10<sup>-2</sup>M일때 얻어진  $k_{\text{obsd}}$ 를

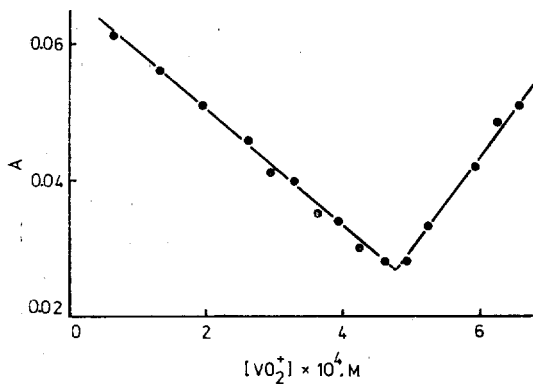


Fig. 1. Stoichiometry of the reaction of  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  with  $\text{VO}_2^+$  at  $25^\circ\text{C}$ .  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 2.47 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $(\text{HClO}_4) = 3.0 \times 10^{-2}\text{M}$ .

Table 1. Rate constants for the reaction of  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  with  $\text{VO}_2^+$  at  $25^\circ\text{C}$

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \times 10^4, \text{M}$	$[\text{VO}_2^+] \times 10^3, \text{M}$	$[\text{H}^+] \times 10^2, \text{M}$	$k_{\text{obsd}} \times 10^4, \text{sec}^{-1}$
1.85	4.95	2.25	$16.98 \pm 0.43$
1.85	4.46	2.25	$15.71 \pm 0.35$
1.85	3.96	2.25	$14.91 \pm 0.25$
1.85	3.47	2.25	$11.82 \pm 0.21$
1.85	2.97	2.25	$10.51 \pm 0.49$
1.85	2.48	2.25	$7.12 \pm 0.18$
1.85	1.98	2.25	$6.36 \pm 0.61$
1.85	1.49	2.25	$5.51 \pm 0.31$
2.96	3.96	2.80	$8.59 \pm 0.21$
2.66	3.96	2.80	$8.61 \pm 0.14$
2.37	3.96	2.80	$10.15 \pm 0.34$
2.07	3.96	2.80	$9.54 \pm 0.27$
1.78	3.96	2.80	$9.47 \pm 0.43$
1.48	3.96	2.80	$10.73 \pm 0.26$
1.18	3.96	2.80	$8.73 \pm 0.53$
1.48	3.96	0.96	$12.91 \pm 0.30$
1.48	3.96	1.10	$13.94 \pm 0.29$
1.48	3.96	1.24	$14.11 \pm 0.83$
1.48	3.96	1.45	$15.13 \pm 0.62$
1.48	3.96	1.80	$17.48 \pm 0.37$
2.47	3.30	3.17	$6.87 \pm 0.54^a$
2.47	3.30	3.17	$8.59 \pm 0.41^b$
2.47	3.30	3.17	$9.53 \pm 0.37^c$
2.47	3.30	3.17	$11.24 \pm 0.22^d$
2.47	3.30	3.17	$12.51 \pm 0.42^e$

<sup>a-e</sup>, and <sup>e</sup> are  $20^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ , and  $40^\circ\text{C}$ , respectively.

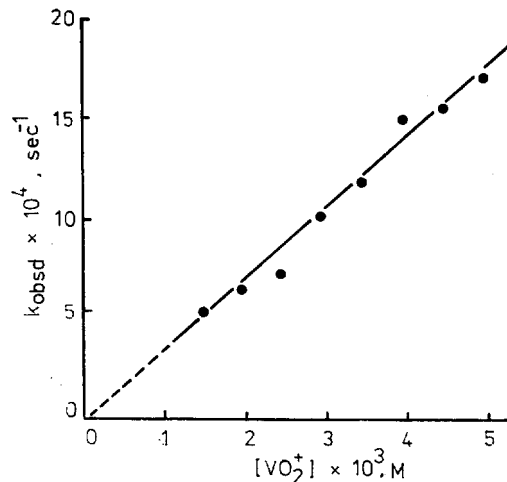


Fig. 2. Dependence of  $k_{\text{obsd}}$  on  $[\text{VO}_2^+]$  at  $25^\circ\text{C}$ .  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 1.85 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $(\text{HClO}_4) = 2.25 \times 10^{-2}\text{M}$ .

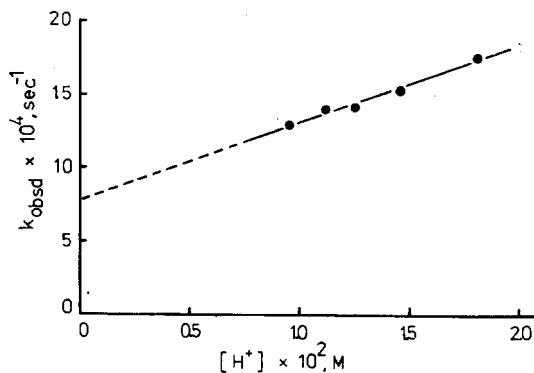


Fig. 3. Hydrogen-ion dependence of  $k_{\text{obsd}}$  at  $25^\circ\text{C}$ .  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 1.48 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{VO}_2^+] = 3.96 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $(\text{ClO}_4^-) = 1.80 \times 10^{-2}\text{M}$ .

$\text{VO}_2^+$ 의 농도에 따라 그린 결과는 Fig. 2와 같다. 여기에서  $k_{\text{obsd}}$ 는 식(4)와 같이  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 농도에 대해 일차의존성을 알 수 있다.

$$k_{\text{obsd}} = a + b[\text{VO}_2^+] \quad (4)$$

여기서  $a$ 와  $b$ 는 Fig. 2의 절편과 기울기에서 각각 구한 결과  $a = -6.39 \times 10^{-5}\text{sec}^{-1}$ ,  $b = 0.37\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이다. 여기에서 절편에서 얻어진  $a$  값이 아주 작은 음의 값을 가졌는데 이 값은 실험오차 범위내에서 무시할 수 있으므로  $k_{\text{obsd}} = b[\text{VO}_2^+]$ 이다.

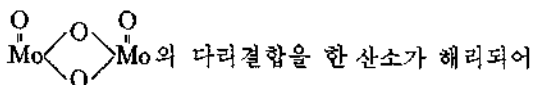
[HClO<sub>4</sub>]의 변화에 따라 유사일차속도상수의 의존도를 조사하기 위하여 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>과 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 농도가 각각 1.48×10<sup>-4</sup>M 및 3.96×10<sup>-3</sup>M 일때 수소이온농도의 변화에 따라 유사일차속도상수를 얻은 결과는 Fig. 3에서와 같이 직선의 관계를 보여주었다. 이 그림에서는 식 (5)에서와 같이 수소이온농도의 영향을 받는 속도항, k<sub>H</sub>와 받지않는 속도항, k<sub>0</sub>의 두개의 항을 보여준다.

$$k_{\text{obsd}} = \{k_0 + k_H[H^+]\} [VO_2^+] \quad (5)$$

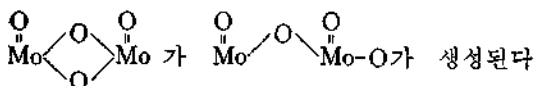
이들 k<sub>0</sub>와 k<sub>H</sub>는 Fig. 3의 절편과 기울기에서 얻어지는데 각각 7.90×10<sup>-4</sup>sec<sup>-1</sup> 및 5.22×10<sup>-2</sup>M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>이다. 먼저 수소이온농도의 영향을 받는 경로를 생각하여 보자.

본 실험조건하에서는 몰리브덴에 배워된 물분자의 양성자가 해리되어 적염기를 생성하는 것

보다는 H<sup>+</sup>에 의해  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{OH} \end{matrix}$  이 생성될 것이 예상된다. 이러한 고리열림과정은 아쿠아옥소몰리브덴(V)이합체의 배워된 물분자와 용매물분자간의 교환반응<sup>8,11</sup>에서도 관찰되었다. 수소이온농도의 증가에 따른 산화반응속도의 증가 현상은 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>가 OH<sup>-</sup>를 포함하고 있는 Mo-O-Mo-OH를 생성할 것을 뒷받침해준다. [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>와 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 산화반응에서 [H<sup>+</sup>]에 비례하므로 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>+</sup>의 생성은 고려되지 않았으며 이보다는 아미



의 다리결합을 한 산소가 해리되어 Mo-O-Mo-O 나 Mo-O-Mo-OH 등의 한산소브리지착물이 생성되는 과정을 지침을 알 수 있다. 수소이온에 독립된 속도항인 k<sub>0</sub>는 수소이온의 영향을 받지않고 다리고리열림 즉,



로 가정할 수 있다. 이와같이 한개산소가 다리

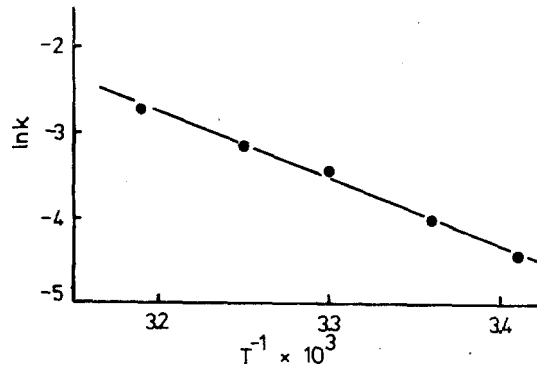
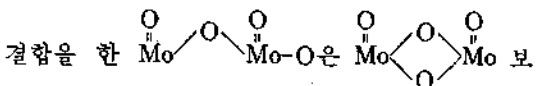


Fig. 4. Arrhenius plot for the reaction of [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> with VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> = 2.47×10<sup>-4</sup>M, [VO<sub>2</sub><sup>+</sup>] = 3.30×10<sup>-3</sup>M, [HClO<sub>4</sub>] = 3.17×10<sup>-2</sup>M.

다 더 반응성이 크게 될<sup>4,12</sup>것으로 생각된다. 이 열린산소는 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>와의 다리결합을 할 때 다리로서 제공되게 될 것이다.

두개의 다른 산화제에 의해 산화되는 반응의 환원제계열과의 속도의 비에서 부터 반응메카니즘을 결정하는데 대한 아주 유용한 정보<sup>16</sup>를 얻을 수 있다. [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>와 [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>에 의한 산화반응속도상수의 비 k<sub>Fe</sub>/k<sub>Ir</sub>은 Table 2에서와 같다. [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 경우에 있어서 k<sub>Ir</sub>에 대한 다른 산화제에 의한 산화반응 속도상수의 비는 k<sub>V</sub>/k<sub>Ir</sub>의 6.3에 비해서 k<sub>Fe</sub>/k<sub>Ir</sub>의 비는 아주 큰 값을 보여주었다. 이 값은 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(edta)]<sup>2-</sup>의 k<sub>Fe</sub>/k<sub>Ir</sub>의 비 288과 비슷한 값을 가진다. VO<sub>2</sub><sup>+</sup>에 의한 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>의 산화반응은 [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>에 의한 산화반응의 메카니즘과 다르다는 것을 암시한다. 즉, 외부권메카니즘에 의해 진행되는 [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>에 의한 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>와 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(edta)]<sup>2-</sup>의 메카니즘과 상이한 내부권메카니즘에 의해서 반응이 진행될 것으로 생각된다.

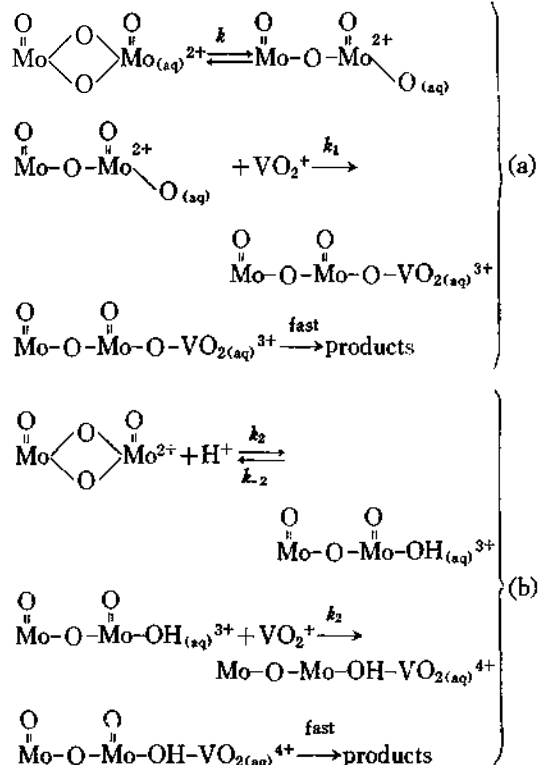
[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 및 HClO<sub>4</sub>의 농도가 각각 2.47×10<sup>-4</sup>M, 3.30×10<sup>-3</sup>M 및 3.17×10<sup>-2</sup>M 일때의 관찰된 속도상수를 Arrhenius 도식한 결과는 Fig. 4와 같다. 이것의 기울기에서 부터 활성화에너지를 구하고 이값에서 ΔH<sup>\*</sup>와 ΔS<sup>\*</sup>를 얻은 결과는 각각 4.7kcal mol<sup>-1</sup> 및 -56.9cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>이다. 반응메카니즘에 따라 활성화엔트로피의 값의 차이를 보여주는데 외부권메카니즘

Table 2. Rate constants for the oxidation of  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  and  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta}))^{2-}$  by the various oxidants

Reactant	Oxidant	$k, M^{-1}s^{-1}$	$k/k_{1r}$	$\Delta H^\ddagger, \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$	$\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{3+}$	$1.60 \times 10^4$	280.7	10.9	-18.4
	$\text{VO}_2^+$	$3.60 \times 10^{-1}$	6.3	4.7	-56.9
	$\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$	$5.70 \times 10^{-2}$			
$(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta}))^{2-}$	$\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$	6.6		13.3	-10.0
	$\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{3+}$	$1.9 \times 10^3$	287.9	16.6	12.2

의 경우는  $-5.6 \sim +36.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  이나 내부권메카니즘은 이보다 더 큰 음의 값인  $-13 \sim -30 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  으로 주어진다<sup>14</sup>.  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  의  $\text{VO}_2^+$  산화의 경우는 아주 큰 값의 활성화엔트로피를 가졌는데 이것은 전이상태에서 다리결합을 이온착물이 잘 형성되고 있음을 보여준다.

이상의 실험결과에서 기대되는  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  의 산화반응의 메카니즘은 다음과 같이 (a)와 (b)의 두가지 경로로 생각할 수 있다.



이 메카니즘에서 첫번째 경로인 (a)는 수소이온농도의 영향을 받지않고, 고리산소가 끊어지는 과정이고 두번째 경로인 (b)는  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  가 수소이온에 의해서 다리산소가 끊어지

는 아주 빠른 단계로서  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{OH} \end{array}$  가 생성되는 반응이다. 그 다음에는 O나 OH를 다리로 한  $\text{Mo}-\text{O}-\text{V}$  나  $\text{Mo}-\text{OH}-\text{V}$  이 생성되고 빠른 속도로 최종생성물로 반응이 진행된다.

이 메카니즘에서 OH를 다리로 한 생성물이 생성되는 단계를 속도결정단계라고 하면 (6)식과 같은 속도식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{d(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+})}{dt} = \left\{ k_1 K + \frac{k_2 k_3 [\text{H}^+]}{k_{-2} - k_3 [\text{VO}_2^+]} \right\} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \quad (6)$$

여기서  $k_{-2} \gg k_3 [\text{VO}_2^+]$  라고 가정하면 위식은 식(7)과 같이 된다.

$$-\frac{d(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+})}{dt} = \{ k_1 K + (k_2 k_3 / k_{-2}) [\text{H}^+] \} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \quad (7)$$

이 속도에서  $k_{\text{obsd}} = \{ k_1 K + (k_2 k_3 / k_{-2}) [\text{H}^+] \}$   $(\text{VO}_2^+)$  가 되고  $k_1 K = k_0$  이고  $k_2 k_3 / k_{-2} = k_H$  이다.

이 메카니즘에서 유도된 속도식은 실험속도식과 잘 일치한다. 이 결과에서 속도결정단계는  $\text{Mo}-\text{OH}-\text{V}$  를 생성하는 반응임을 알 수 있다. 이 단계에서 바나듐(V)에서 바나듐(IV)로 환원됨에 따라서 배위수가 넷 또는 다섯에서 여섯으로 증가하게<sup>15</sup> 되어 구조의 변화가 일어나게 된다. 이 구조변화를 수반하는 다리결합착물의 생성단계가 에너지장벽이 크게 될 것이다. 이러한 사실은 이 단계의 반응이 속도결정단계가 될 것임을 뒷받침하여준다. 내부권반응의 중간체인 두핵착물의 다리리간드는  $\text{VO}_2^+$ 와  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 반응과 크롬(VI)와  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$ ,

그리고  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$  반응에서의 같이 산화제보다는 환원제에 의해서 제공되므로<sup>15,16</sup> 이 반응의 다리인 OH는 바나듐에서 보다는 환원제인 폴리브렌에서 제공되었을 것으로 생각된다.

### 인 용 문 헌

1. R. K. Murmann and M. E. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3984 (1980).
2. F. A. Cotton and S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965).
3. M. Ardon and A. Pernick, *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965).
4. G. R. Cayley, R. S. Taylor, R. K. Wharton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **16**, 1377 (1977).
5. G. A. Chappelle, A. Macstay, S. T. Pittenger, K. Ohashi, and K. W. Hicks, *Inorg. Chem.*, **23**, 2768 (1984).
6. R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **21**, 859 (1982).
7. K. M. Rahmoeller and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **22**, 1072 (1983).
8. C. S. Kim and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **23**, 263 (1984).
9. C. S. Kim, R. K. Murmann, and E. O. Schlemper, *Transition Met. Chem.*, **9**, 260 (1984).
10. Y. Sasaki, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *J. C. S. Dalton Trans*, 396 (1975).
11. R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **19**, 1765 (1980).
12. Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1939 (1977).
13. Y. Sasaki and R. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3379 (1981).
14. R. Mcallister, K. W. Hicks, M. A. Hurless, S. T. Pittenger, and R. W. Gedridge, *Inorg. Chem.*, **4**, 98 (1982).
15. J. P. Birk and S. V. Weaver, *Inorg. Chem.*, **11**, 95 (1972).
16. J. P. Birk, *J. Am. Chem. Soc.*, **9**, 125 (1970).