

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 NCS^- 의 Anation 반응에 대한 압력의 영향

吳相午[†] · 鄭德泳 · 曹仁鎭

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1986. 6. 17 접수)

Effect of Pressures on the Anation Reaction of
 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ with NCS^-

Sang-Oh Oh[†], Duck-Young Chung, and In-Ho Cho

Department of Chemistry, Kyung Pook National University, Taegu 635, Korea

(Received June 17, 1986)

Aquomolybdenum(IV) 이온은 그 합성 방법이 알려진 이래¹ 많은 연구를 거쳐 삼핵구조^{2,3}로서 확증되었다. 이 이온에 대한 여러 배위기와의 반응에 대해 합성 및 속도론적인 연구가 많이 시도된 바가 있으나 본 연구에서는 아직 보고된 바가 없는 NCS^- 와의 반응에 대한 압력의 효과를 조사하였다.

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 NCS^- 의 반응에서 압력 및 온도 변화에 따른 속도 상수는 Table 1~4와 같다. 반응 속도에 대한 압력의 효과는 압력의 증가에 따라 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 Anation 과정이 점차 어려워짐을 보인다. 그리고 Fig. 1은 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 여러 농도에 대한 $P^{-1}\ln(k_P/k_1)$ 와 P 의 관계⁴이며 온도가 일정할 때 압력 P 에 대하여 $P^{-1}\ln(k_P/k_1)$ 을 도식한 직선의 기울기로부터 활성화 부피 ΔV^\ddagger 를 구할 수 있다. 또한 절대 반응 속도론⁵에 따르면

$$\ln(k_{\text{obs}}/T) = \ln\left(\frac{k}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

이고 여기서 $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ 은 $1/T$ 에 대하여 직선 관계를 이루며 이 직선의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하여, 그 기울기로부터 ΔH^\ddagger 를 절편으로부터 ΔS^\ddagger 를 구하였다. 이들 결과는 Table 5, 6에 나타내었다. 여기에서 압력이 증가할수록 ΔH^\ddagger 가 증가하는 것은 압력의 증가에 따른 반응 속도의 감소 현상과 좋은 일치를 보여

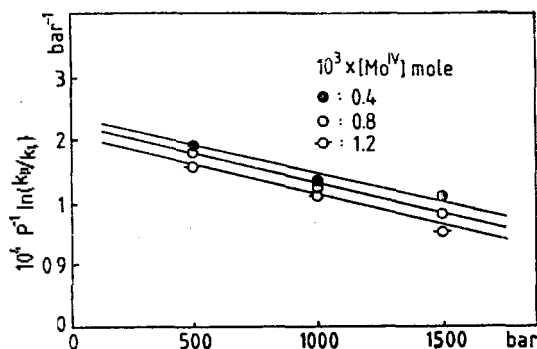


Fig. 1. Plots of $P^{-1}\ln(k_P/k_1)$ as function of pressure P at 25°C.

Table 1. Rate constant $k \times 10^3/\text{sec}$ and activation volume for the reaction of NCS^- with $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ at 15°C

$10^3[\text{Mo}_3\text{O}_4]^{4+}, M$	P, bar	1	500	1000	1500	$\Delta V_1^\ddagger + P \frac{\partial V^\ddagger}{\partial P} \text{ cm}^3/\text{mole}$
0.4		0.89	0.79	0.75	0.74	$6.47 - 4.78 \times 10^{-3}P$
0.8		1.06	0.98	0.91	0.87	$5.75 - 3.22 \times 10^{-3}P$
1.2		1.26	1.13	1.08	1.05	$6.23 - 4.61 \times 10^{-3}P$

$[\text{NCS}^-] = 0.1 \times 10^{-3}$, $[\text{HPTS}] = 2.0M$, $I = 2.0M$.

Table 2. Rate constant $k \times 10^3/\text{sec}$ and activation volume for the reaction of NCS^- with $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ at 20°C

$10^3(\text{Mo}_3\text{O}_4)^{4+}, M$	P, bar	1	500	1000	1500	$\Delta V_1^\ddagger + P \frac{\partial V^\ddagger}{\partial P} \text{cm}^3/\text{mole}$
0.4		1.36	1.23	1.16	1.13	$5.58 - 3.75 \times 10^{-3}P$
0.8		1.42	1.29	1.23	1.19	$5.61 - 3.61 \times 10^{-3}P$
1.2		1.82	1.65	1.58	1.55	$5.48 - 4.33 \times 10^{-3}P$

Table 3. Rate constant $k \times 10^3/\text{sec}$ and activation volume for the reaction of NCS^- with $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ at 25°C

$10^3(\text{Mo}_3\text{O}_4)^{4+}, M$	P, bar	1	500	1000	1500	$\Delta V_1^\ddagger + P \frac{\partial V^\ddagger}{\partial P} \text{cm}^3/\text{mole}$
0.4		1.80	1.64	1.57	1.54	$5.58 - 3.76 \times 10^{-3}P$
0.8		2.24	2.05	1.95	1.90	$5.21 - 3.34 \times 10^{-3}P$
1.2		2.73	2.52	2.45	2.36	$5.45 - 3.25 \times 10^{-3}P$

Table 4. Rate constant $k \times 10^3/\text{sec}$ and activation volume for the reaction of NCS^- with $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ at 30°C

$10^3(\text{Mo}_3\text{O}_4)^{4+}, M$	P, bar	1	500	1000	1500	$\Delta V_1^\ddagger + P \frac{\partial V^\ddagger}{\partial P} \text{cm}^3/\text{mole}$
0.4		2.61	2.43	2.35	2.26	$4.41 - 2.37 \times 10^{-3}P$
0.8		3.32	3.08	2.94	2.86	$4.28 - 2.54 \times 10^{-3}P$
1.2		3.82	3.55	3.47	3.38	$4.66 - 1.96 \times 10^{-3}P$

Table 5. Dependence of ΔH^\ddagger (kJ/mole) on pressure

$10^3(\text{Mo}_3\text{O}_4)^{4+}, M$	P, bar	1	500	1000	1500
0.4		1.35	1.39	1.41	1.40
0.8		1.34	1.35	1.37	1.39
1.2		1.39	1.44	1.45	1.46

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} T^{-1} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Table 6. Dependence of $-\Delta S^\ddagger$ (J/deg mole) on pressure

$10^3(\text{Mo}_3\text{O}_4)^{4+}, M$	P, bar	1	500	1000	1500
0.4		53.7	54.5	54.9	55.1
0.8		52.3	53.0	53.5	53.7
1.2		50.7	51.5	51.8	52.0

준다. 그리고 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 NCS^- 의 반응에서 정반응 속도 상수 k_1 과 역반응속도 상수 k_{-1} 을 구하기 위해 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 농도와 k_{obs} 를 도시하여 기울기와 절편으로부터 k_1 과 k_{-1} 을

Table 7. Summary of rate constants k_1 and k_{-1} for the reaction of NCS^- with $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ at 15°C

$10^3(\text{Mo}_3\text{O}_4)^{4+}, M$	P, bar	$k_1, M^{-1}S^{-1}$	$10^4 k_{-1}, S^{-1}$	K_1, M^{-1}
1		0.46	6.94	663
500		0.41	6.45	636
1000		0.40	5.98	669
1500		0.38	5.63	675

각각 구하였으며 Table 7에 요약하였다. 즉 압력이 증가할수록 k_1 이 감소하는 경향을 보이고, 또한 k_1 이 k_{-1} 에 비해 매우 큰 값을 가지므로 이 반응은 거의 비가역성으로 생각된다. 이러한 결과와 먼저 구한 양의 값의 ΔV^\ddagger 에 의해 그 반응기구⁶는 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 에 배위된 H_2O 가 먼저 이탈한 후, NCS^- 가 배위하는 S_{NI} 반응기구의 경향을 따른다고 생각된다.

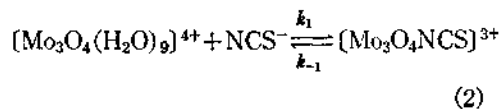
실험

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 합성. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(0.75g)을 1MHCl(310ml)에 녹이고 Jones reductor에 통과시키면 green $\text{Mo}_2^{6+}(\text{aq})$ 이온 용액이 된다. 이 용액을, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.38g)을 1M HCl(50ml)에 녹인 용액과 혼합하여 1시간 동안 저어준다. 이 용액으로부터 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 이온의 분리는 Dowex 50W-X2 cation-exchange column (2.5×40cm)를 사용하며 추출액은 2M *P*-toluene sulfonic acid 이고 분리수율은 75~90%이다. 이 이온은 UV-Vis. 분광 광도계를 사용하여 확인^{7,8} ($\lambda_{\text{max}}=505\text{nm}; \epsilon=63\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=303\text{nm}; \epsilon=265\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 및 농도를 결정하였다.

반응 속도의 측정. $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ ($0.4 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-3}\text{M}$)와 NCS^- ($0.1 \times 10^{-3}\text{M}$)의 반응물을 광학 셀에 채운 다음 각 온도에서 압력을 일정하게 올리고 파장을 340nm에 고정시켜 시간에 따른 흡광도의 변화를 조사하였다. 이때 사용 셀은 Lentz cell이며 압력 발생 장치는 4 Kbar까지 올릴 수 있는 수동식 장치이다. 셀의 온도 조절은 $\pm 0.1^\circ\text{K}$ 까지 항온시킬 수 있는 Shimadzu Model TB95 항온조를 사용했고 분광 광도계는 Shimadzu spectrophotometer UV-210A를 사용하였다.

$(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 와 NCS^- 의 Anation 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



이 반응의 속도식은

$\text{Rate} = -d\{(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}\}/dt = k_1[(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}][\text{NCS}^-] - k_{-1}[(\text{Mo}_3\text{O}_4\text{NCS})^{3+}]$ 이들 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 을 과량으로 하여 유사 일차 조건으로 하던

$$k_{\text{obs}} = k_1[(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}] + k_{-1} \quad (3)$$

이 되는데, k_{obs} 는 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하여 시간 t 에 대한 $\log(D_\infty - D_t)$ 의 변화를 도시한 직선의 기울기에서 구할 수 있다.

인용문헌

1. P. Souchay, M. Cadot, M. Duhamaux, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.*, **262**, 1524 (1966).
2. S. Cramer, P. Eiden, M. Paffett, J. Winkler, Z. Dori, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 799 (1983).
3. M. Paffett, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **22**, 1347 (1983).
4. Charles, A. Echert, "High Pressure Kinetics in Solution", P. 240~259, 1972.
5. A. A. Frost, R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed., P. 77, Wiley, New York, 1961.
6. S. G. Entelis, R. P. Tiger, "Reaction Kinetics in the liquid phase", p. 208, Wiley, New York, 1976.
7. P. Kathirgamanathan, A. B. Soares, D. T. Richens, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **24**, 2950 (1985).
8. J. F. Ojo, Y. Sasaki, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **15**, 1006 (1976).