

아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체 착물과 바나듐(V)와의 반응에 대한 속도와 메카니즘

金昌洙[†] ·李文坪

대구대 사범대 화학교육과

(1986. 11. 5 접수)

Rates and Mechanism of the Reactions of Aquaoxomolybdenum(IV) Trimer with Vanadium(V)

Chang-Su Kim[†] and Moon-Pyoung Yi

Department of Chemistry Education, Taegu 634, Korea

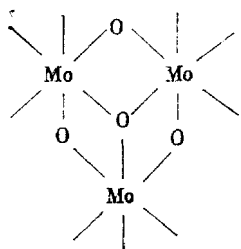
(Received November 5, 1986)

요 약. VO_2^+ 와 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응에 대한 속도론을 25 °C에서 분광광도법으로 연구하였다. 과량의 VO_2^+ 에서 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응은 $\text{Mo}^{\text{IV}}_3 + 6\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons 3\text{Mo}^{\text{VI}} + 6\text{V}^{\text{IV}}$ 이다. 반응에 대한 관찰된 속도상수, k_{obs} 는 수소이온과 VO_2^+ 에 의존한다. $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 VO_2^+ 의 산화-환원반응에 대한 상세한 메카니즘이 제시되며 이에 대하여 논의된다.

ABSTRACT. The kinetics of the reaction of $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ with VO_2^+ have been studied at 25 °C by spectrophotometric method. With VO_2^+ in excess, the $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ reaction can be expressed as $\text{Mo}^{\text{IV}}_3 + 6\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons 3\text{Mo}^{\text{VI}} + 6\text{V}^{\text{IV}}$. Observed rate constants for the reaction are dependent on $[\text{H}^+]$ and $[\text{VO}_2^+]$. Mechanism for the redox of $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ and VO_2^+ is proposed and discussed.

서 론

몰리브덴(IV)의 아쿠아착물^{1~3}, $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 은 몰리브덴(III)와 몰리브덴(V)를 같은 물비로 반응시켜 얻는다. 이 아쿠아착이온은 용액에서 부러 결정으로 분리되지 않으므로 이의 정확한 결정학적 구조는 아직까지 알려지지 않았다. 그러나 부드러운 조건하에서 이 아쿠아착물에 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 및 SCN^- 를 가하여 얻은 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{SCN})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ 및 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ 등



의 결정구조^{4,5}에서부터 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 착물은 다음과 같이 삼합체의 구조임이 추정되었다.

이 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 착이온은 한개의 capping 산소와 세개의 다리산소, 아홉분자의 물이 배위된 착물⁶로 이루어졌다.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 에 의한 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 반응에 있어서는 외부권메카니즘에 의해서 반응이 진행되나 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 를 산화제로 사용한 경우에는 내부권메카니즘에 의해 반응이 진행된다고⁷.

그러나 좋은 산화제로 알려진 VO_2^+ 에 의한 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체의 산화반응에 대한 연구는 아직까지 알려져 있지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 VO_2^+ 에 의한 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응에 대한 속도를 분광광도법으로 측정하고 이 결과에서부터 이 반응의 메카니즘을 제시하고자 한다.

실 험

시 약. 시약은 특급 및 일급시약을 더이상 정제없이 그대로 사용하였다. 몰리브덴(VI) 산나트륨은 뜨거운 물에서 재결정한 다음 130°C에서 말려서 사용하였다. VO_2^+ 는 0.2M의 과염소산에 페타바나듐산나트륨을 녹여서 얻었다^{8,9}. 이온세기를 조절하는데 사용된 과염소산나트륨은 6M의 수산화나트륨을 진한 과염소산으로 중화시켜서 얻었다. 과염소산나트륨의 농도는 Dowex 50W-X2 H형 이온교환수지(100~200메쉬)에 통과시켜 나트륨이온에 의해서 치환된 수소이온을 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여 결정하였다.

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 저장용액. 몰리브덴(VI) 산나트륨 2g을 2M의 염산 100ml에 녹인 다음 히드라진 2g을 넣고 녹인다. 이 용액을 80°C로 가열하면 갈색의 몰리브덴(V)로 환원되는 때, 이 용액을 아연아말감으로 환원시킨 초록색의 몰리브덴(III)에 같은 물비로 혼합한 다음 80°C에서 한시간 정도 반응시키면 빨간색의 몰리브덴(IV) 용액이 얻어진다. 이 용액을 Dowex 50W-X2 H형의 이온교환수지(100-200 메쉬)에 통과시킨 다음 1M의 과염소산으로 몰리브덴(V)와 그 이외의 불순물을 씻어낸다. 이 때 흡착된 몰리브덴(IV) 이온을 2M의 과염소산으로 서서히 용리¹⁰하여 질소기체로 채운 다음 냉각조에 보관하여 가면서 사용하였다. 모든 실험은 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 공기산화를 막기 위해서 질소기류하에서 행하였다. $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 농도는 분광광도법으로 결정하였으며 이때 이용된 몰흡광계수는 303 및 505nm에서 각각 795 및 $189\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로서 문헌치¹¹와 일치하였다.

화학양론. VO_2^+ 에 의한 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응에 대한 화학양론은 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 $[\text{H}^+]$ 를 일정하게 유지시킨 용액에 $[\text{VO}_2^+]$ 를 변화시켜 가면서 가한다. 이 용액을 25°C의 온도에서 각각 평형시킨 다음 흡광도의 변화를 340nm에서 측정하였다. 이 결과에서부터 얻은 물비에서부터 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 VO_2^+ 와의 반응에 대한 화학양론을 얻었다.

반응속도 측정. VO_2^+ 와 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응속도는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$-\frac{d[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]}{dt} = k[\text{VO}_2^+][\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}] \quad (1)$$

여기에서 $[\text{VO}_2^+]$ 를 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]$ 보다 과량을 가하여 유사일차조건으로 해주면 $-d[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]/dt = k_{\text{obsd}}[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]$ 로 된다. 이때 $k_{\text{obsd}} = k[\text{VO}_2^+]$ 가 된다.

이 속도상수, k_{obsd} 를 얻기 위해서 주어진 조건에 맞게 용액을 만들어 석영셀에 넣은 후 향온된 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 용액을 램다피멧으로 신속히 가한다. 이때 Shimadzu UV 120~01 분광광도계를 이용하여 340nm에서 흡광도 변화를 측정하였다. 이 결과를 식 (2)에 따라 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서 부터 k_{obsd} 를 구하였다.

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

여기서 A_0 , A_t 및 A_∞ 는 각각 처음상태, 시간 t 및 평형에서의 흡광도이다. 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 사이의 관계는 최소한 네반감기동안 직선성(상관계수=0.999~0.995)을 보여주었다.

반응온도는 반응용기인 분광광도용 석영셀 주위에 향온된 물을 순환시켜서 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다. 모든 실험의 이온세기는 NaClO_4 로 조절하였다. 사용된 모든 저장용액과 측정셀 주변에 질소기체를 통과시켜 공기에 의한 착물의 산화를 막아 주었다.

결과처리. 이 실험에서의 모든 결과는 삼보 TriGem 20XT 전자계산기를 사용하여 최소제곱법으로 처리하였으며 직선기울기의 상관계수는 0.999~0.995의 범위에 있는 결과만을 사용하였다.

결과 및 고찰

VO_2^+ 에 의한 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응에 대한 화학양론을 알기 위해서 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 과 $[\text{HClO}_4]$ 를 각각 $3.57 \times 10^{-4}\text{M}$ 및 $3.0 \times 10^{-2}\text{M}$

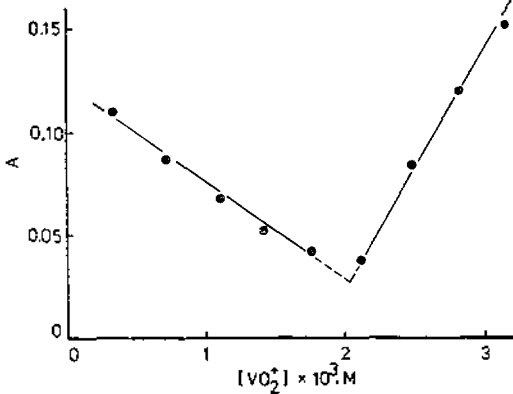


Fig. 1. Stoichiometry of the reaction of $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ and VO_2^+ at 25°C . $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} = 3.57 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 3.0 \times 10^{-2}\text{M}$.

로 일정하게 하고 $[\text{VO}_2^+]$ 변화에 따라 흡광도를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 이 결과에서 VO_2^+ 의 농도가 $2.09 \times 10^{-3}\text{M}$ 일 때 최저의 흡광도를 보여 주었다. 이 위치에서의 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 VO_2^+ 의 농도의 물비가 1 : 5.9이었다. 이러한 결과에서 부터 이 반응의 예상되는 화학양론은 식 (3)과 같음을 알 수 있다.



이 결과에서 1몰의 폴리브덴 (IV) 삼합체는 6몰의 V(V)에 의해서 +6의 산화상태로 산화됨을 알 수 있다.

VO_2^+ 농도를 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 보다 과량으로 한 유사일차조건하에서 VO_2^+ 와 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 반응에 대한 관찰된 속도상수, k_{obsd} 를 얻은 결과는 Table 1과 같다.

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 농도가 $3.57 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]$ 가 $5.7 \times 10^{-1}\text{M}$ 이고 온도가 25°C 일 때 얻어진 k_{obsd} 를 VO_2^+ 의 농도에 따라 그린 결과는 Fig. 2와 같이 아주 좋은 직선성 ($R=0.995$)을 보여주었다. 여기에서 k_{obsd} 는 식 (4)에서와 같이 VO_2^+ 의 농도에 대해서 일차의존성임을 알 수 있다.

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

여기서 a 와 b 는 Fig. 2의 절편과 기울기에서

Table 1. Rate constants for the reaction of $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ at 25°C

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} \times 10^4, \text{M}$	$[\text{VO}_2^+] \times 10^3, \text{M}$	$[\text{H}^+], \text{M}$	$k_{\text{obsd}} \times 10^2, \text{sec}^{-1}$
2.14	5.30	0.85	1.19 ± 0.51
2.68	5.30	0.85	1.55 ± 1.48
3.21	5.30	0.85	2.24 ± 0.47
3.75	5.30	0.85	0.99 ± 0.23
4.28	5.30	0.85	1.83 ± 0.51
4.82	5.30	0.85	1.78 ± 0.66
5.35	5.30	0.85	2.14 ± 0.36
3.57	3.53	0.57	1.24 ± 0.21
3.57	3.89	0.57	1.30 ± 0.59
3.57	4.24	0.57	1.56 ± 0.41
3.57	4.59	0.57	1.66 ± 0.29
3.57	4.95	0.57	1.75 ± 0.38
3.57	5.30	0.57	1.92 ± 0.46
3.57	5.65	0.57	2.07 ± 0.40
3.57	6.36	0.57	2.40 ± 0.52
2.14	3.53	0.35	0.91 ± 0.17
2.14	3.53	0.41	0.95 ± 0.20
2.14	3.53	0.48	1.01 ± 0.29
2.14	3.53	0.55	1.04 ± 0.16
2.14	3.53	0.62	1.05 ± 0.20
2.14	3.53	0.68	1.07 ± 0.20
2.14	3.53	0.82	1.11 ± 0.23
2.14	3.53	0.88	1.18 ± 0.32
2.14	3.53	0.95	1.24 ± 0.27
5.35	5.30	0.85	1.21 ± 0.23 ^a
5.35	5.30	0.85	1.79 ± 0.40 ^b
5.35	5.30	0.85	3.26 ± 1.29 ^c
5.35	5.30	0.85	4.33 ± 0.18 ^d
5.35	5.30	0.85	6.47 ± 0.51 ^e

^{a-e} and ^f are 20° , 25° , 30° , 35° , and 40°C , respectively.

부터 최소제곱법으로 각각 구할 수 있는데 이때 a 와 b 값은 각각 $-2.38 \times 10^{-3}\text{sec}^{-1}$ 및 $4.10 \pm 0.43\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다. a 값은 작은 음의 값으로 나타났는데 실제로는 음의 속도상수값은 얻어지지 않는다. 여기에서 얻어진 이 음의 값은 실험에서의 오차로 생각되며 오차의 범위내에서 무시할 수 있으므로 $k_{\text{obsd}} = b[\text{VO}_2^+]$ 가 된다.

수소이온농도의 변화에 따른 유사일차속도상수의 의존도를 조사하기 위하여 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 과 VO_2^+ 의 농도가 각각 $2.14 \times 10^{-4}\text{M}$ 및 $3.53 \times$

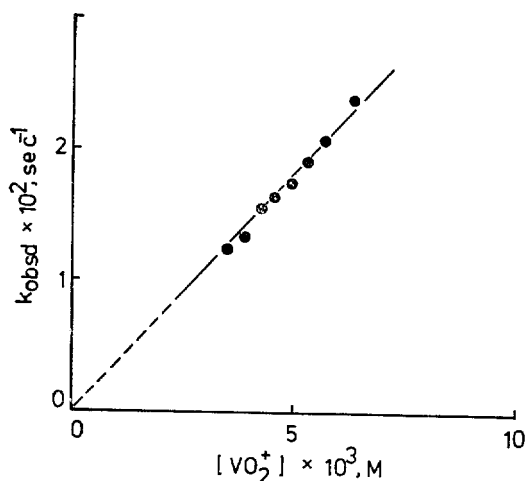


Fig. 2. $[VO_2^+]$ dependence of k_{obsd} at 25°C. $[Mo_3O_4(H_2O)_9^{4+}] = 3.57 \times 10^{-4}M$, $[HClO_4] = 0.57M$.

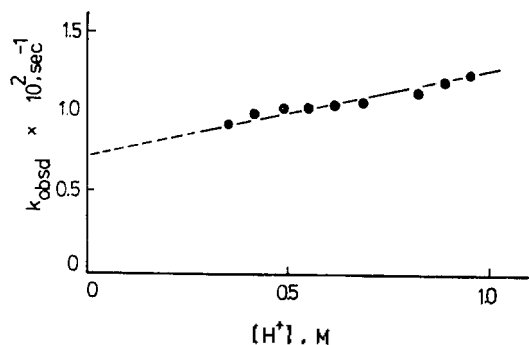


Fig. 3. Hydrogen ion dependence of k_{obsd} at 25°C. $[VO_2^+] = 3.53 \times 10^{-3}M$, $[Mo_3O_4(H_2O)_9^{4+}] = 2.14 \times 10^{-4}M$, $[ClO_4^-] = 0.66M$.

$10^{-3}M$ 일때 $[H^+]$ 에 따라 유사일차속도상수를 얻은 결과는 Fig. 3과 같이 아주 좋은 직선 ($R = 0.979$)의 관계를 보여주었다. 이 그림에서는 식 (5)에서와 같이 수소이온농도에 의존하는 속도항, k_H 와 의존하지 않는 속도항, k_0 의 두개의 항을 가진다.

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

이들 k_0 와 k_H 는 각각 $(7.55 \pm 0.12) \times 10^{-3}sec^{-1}$ 및 $(4.82 \pm 0.23) \times 10^{-3}M^{-1}sec^{-1}$ 이었는데 이 값은 Fig. 3의 절편과 기울기에서 각각 얻었다.

이 반응에서 수소이온농도의 영향을 받는 경로를 살펴보면 수소이온농도가 $10^{-2}M$ 부근에서

몰리브덴에 배위된 물분자의 양성자가 해리되어 적염기를 생성하는것 보다는 수소이온이 $Mo_3O_4(aq)^{4+}$ 에 첨가되어서 $Mo_3O_3(OH)^{5+}$ 를 생성된 것으로 생각된다. 어떤 위치의 산소가 양성자첨가가 될 것인지에 대해서는 지금의 연구결과로서는 확인할 수가 없으나 다리산소보다 몰리브덴과의 결합의 세기가 약한¹² capping 산소에 양성자첨가가 될 것이 예상된다. 이때 OH를 다리로부터 한 $Mo_3O_3-OH-VO_2$ 의 중간체가 될 것으로생각된다. k_0 는 수소이온농도에 영향을 받지 않는 속도항이다. 이 속도항이 반응속도에 어떠한 의미를 주는가에 대해서 설명하기에는 어려움이 있다. 왜냐하면 $Mo_3O_4^{4+}$ 의 기본구조는 수용액에서 대단히 안정하여 다리산소나 capping 산소가 해리되어 다리로서의 역할을 하지 않기 때문이다. 이와같은 사실은 $[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ 의 H_2O ¹⁸ 교환반응 연구결과¹³에서 입증되었다. 즉, 다리산소의 물용매 교환반응의 반감기 ($t_{1/2} = 2 \times 10^9$ 초, 22°C)와 capping 산소의 교환반응 반감기 ($t_{1/2} = 1 \times 10^6$ 초, 0°C)에서도 알 수 있다. 또 물분자의 교환반응을 보면 브리지산소의 반대쪽의 물분자의 정확한 값의 반감기는 아직 확실하게 알려져 있지 않으나 다른 물분자 ($t_{1/2} = 2 \times 10^5$ 초, 0°C)보다 치환성이 크므로¹² $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ 에 배위된 물분자 중 한 분자가 VO_2^+ 에 의해서 치환되어 $(H_2O)_8O_4Mo_3-OH-VO(OH)(H_2O)_3$ 가 속도결정단계에서 일어날 것으로 생각된다. 이 산화반응의 반감기가 $[VO_2^+] = 5.3 \times 10^{-3}M$, $[Mo_3O_4(H_2O)_9^{4+}] = 3.75 \times 10^{-4}M$ 및 25°C에서 70 초이고 $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ 의 SCN^- 치환반응에서의^{11,14} 반감기는 $[SCN^-] = 3.47 \times 10^{-3}M$, $[H^+] = 0.75M$ 이고 온도가 25°C일때의 반감기는 67.9초이다. 이들 두 반응은 거의 같은 속도로 반응이 진행되는데 이것은 $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ 의 물분자가 VO_2^+ 에 의하여 치환되어 $Mo_3O_4(H_2O)_8-OH-VO(OH)(H_2O)_3^{5+}$ 가 됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 $VO_2(H_2O)_4^{2+}$ 가 수용액에 다음과 같이¹⁵ 존재하는 것으로 보아서도 바나듐에서 온 OH가 다리역할을 할 수 있을 가능성이 높다.

이상과 같은 실험사실에서 이 산화반응은 두



반응물이 다리결합착물이 생성된 다음 전자이동이 일어나는 내부권메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

두개의 다른 환원제에 의해 환원되는 반응에서 산화제제열과의 속도의 비에서부터 메카니즘에 대한 아주 유용한 정보를 얻을 수 있다. 이러한 정보를 얻기 위해서 산화제에 따른 속도상수의 비를 Table 2에 나타내었다. $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 VO_2^+ 의 k_f/k_{tr} 의 비는 내부권메카니즘에 의해서 진행되는 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 의 것과⁶ 같이 3.0인데 이 값은 외부권메카니즘에 의해서 진행되는 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ 의 288에¹⁷ 비해서 아주 작은 값을 가졌다. 이것은 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 VO_2^+ 산화반응이 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 에서와⁷ 같이 내부권메카니즘으로 진행됨을 보여주는 것이다.

Fig. 4는 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 농도가 $2.47 \times 10^{-4}M$, VO_2^+ 및 HClO_4 의 농도가 각각 $3.3 \times 10^{-3}M$ 및 $3.17 \times 10^{-2}M$ 이고 온도가 변할 때 관찰된 속도상수를 Arrhenius 도식을 한 결과이다. 이것의 기울기로부터 활성화에너지를 구하고 이 값에서 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 얻은 결과가 각각 $14.72 \pm 0.07 \text{ kcal mol}^{-1}$ 및 $-17.14 \pm 0.07 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ 로 주어진다.

반응이 외부권메카니즘에 따라 진행되느냐 혹은 내부권메카니즘에 의해 진행되느냐에 따라서 활성화엔트로피 값의 차이를 보여준다. 산화제를 MnO_4^- 를 사용하였을 때 활성화엔트로피의 값은 외부권메카니즘의 경우에 $-5.6 \sim +36.5 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ 이나 내부권메카니즘에 대해서는 보다 더 큰 음의 값인 $-13 \sim -30 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ 으

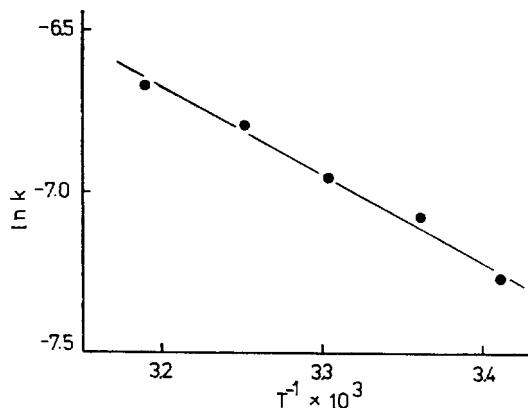


Fig. 4. Arrhenius plot for the reaction of VO_2^+ and $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} = 5.35 \times 10^{-4}M$, $(\text{VO}_2^+) = 5.30 \times 10^{-3}M$, $(\text{HClO}_4) = 0.85M$.

로 주어진다. 또 내부권메카니즘에 의해서 진행되는 것으로 알려진 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 에 의한 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응에서는 $-9.6 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ 의 값을 가졌다. 이러한 결과와 비교하여 볼 때 ΔS^\ddagger 가 $-17.14 \pm 0.07 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ 인 몰리브덴(IV)의 바나듐(V) 환원반응은 전이상태에서 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 의 경우와 같이 다리결합착물을 이루는 다리메카니즘을 통해서 반응이 진행됨을 알 수 있다.

이상의 실험결과에서 부터 VO_2^+ 에 의한 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 산화반응의 메카니즘은 두반응물이 다리결합착물이 생성된 다음 전자이동이 일어나는 내부권메카니즘으로 진행됨을 알 수 있으며 이들 결과와 일치하는 메카니즘은 다음과 같이 (a)와 (b)의 두가지 경로로 제시할 수 있다. 여기에서 배워된 물분자는 나타내지 않았다.

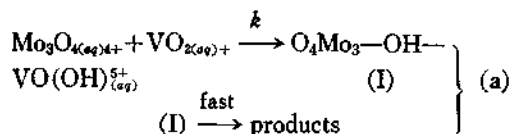
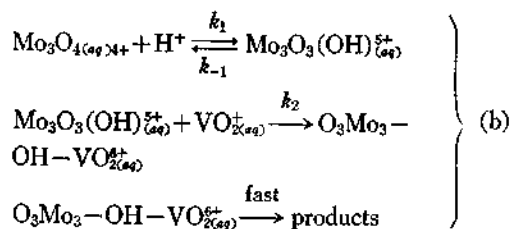


Table 2. Rate constants for the oxidation of $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ and $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ by the various oxidants

Reactant	Oxidant	$k, M^{-1} \text{ sec}^{-1}$	k/k_{tr}	$\Delta H^\ddagger, \text{ kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ VO_2^+	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	1.36		14.1	-9.6
		4.10	3.0	14.72	-17.14
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	6.6		13.3	-10.0
	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	1.9×10^3	287.9	16.6	12.2



이 메카니즘에서 첫번째 경로인 (a)는 산에 영향을 받지 않는 항으로써 몰리브덴에 결합된 물 분자가 적은 양이지만 VO_2^+ 에 의해 치환되어 Mo-OH-V 의 다리결합을 하게 된다. 또 산에 영향을 받게되는 경로인 (b)는 수소이온이 *cap-ping* 산소에 양성자첨가가 되어 $\text{Mo}_3\text{O}_3(\text{OH})^{5+}$ 를 생성한다. 이때 생성된 Mo-OH 는 VO_2^+ 와 다리 결합을 하게 된다. 이 메카니즘에서 유도된 속도식은 식(6)과 같이 주어진다.

$$\frac{-d[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]}{dt} = \left\{ k + \frac{k_1 k_2 [\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2 [\text{VO}_2^+]} \right\} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}] \quad (6)$$

$k_{-1} \gg k_2 [\text{VO}_2^+]$ 이면 식 (6)은 식 (7)과 같이 된다

$$\frac{-d[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]}{dt} = \left\{ k + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}^+] \right\} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}] \quad (7)$$

이 속도식에서 $k_{\text{obs}} = \left\{ k + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}^+] \right\} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]$ 가 되고 $k = k_0$ 이고 $k_1 k_2 / k_{-1} = k_{\text{H}}$ 이다. 이 메카니즘에서 유도된 속도식은 실험식과 잘 일치한다.

이상의 결과로부터 속도결정단계는 Mo-OH-V 를 생성하는 단계임을 알 수 있다. 또 이 단계에서는 바나듐(V)에서 바나듐(IV)로 환원되며 배위수가 넷 또는 다섯에서 여섯으로 증가하게 된다^{19,20}. 이와같이 배위수가 증가하게 되면 팔면체로의 구조변화가 일어나게 되어 에너지 장벽이 다른 단계의 반응보다 더 크게 될 것이므로 이 단계의 반응이 속도결정단계가 될 것으로 생각된다.

인용문헌

1. M. Ardon and A. Pernick, *J. Am. Chem. Soc.*,

95, 6871 (1973).
 2. J. F. Ojo, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *J. C. S. Dalton Trans.*, 396 (1975).
 3. S. P. Cramer, H. B. Gray, A. Dori, and A. Bino, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2772 (1979).
 4. A. Bino, F. A. Cotton, and Z. Dori, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5252 (1978).
 5. E. O. Schlemper, M. S. Hussain, and R. K. Murmann, *Cryst. Struct. Comm.*, **11**, 89 (1982).
 6. R. K. Murmann and M. E. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3984 (1980).
 7. M. A. Harmer, D. T. Richens, A. B. Soares, A. T. Thornton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **20**, 4155 (1981).
 8. R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **21**, 859 (1982).
 9. K. M. Rahmoeller and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **22**, 1072 (1983).
 10. M. T. Paffett and F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **22**, 1348 (1983).
 11. J. F. Ojo, Y. Sasaki, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **15**, 1006 (1976).
 12. K. R. Rodgers, R. K. Murmann, E. O. Schlemper, and M. E. Shelton, *Inorg. Chem.*, **24**, 1313 (1985).
 13. G. D. Hinch, D. E. Wycoff, and R. K. Murmann, *Polyhedron*, **5**, 487 (1986).
 14. P. Kathirgamanathan, A. B. Soares, D. T. Richens, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **24**, 2950 (1985).
 15. K. M. Rahmoeller and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **22**, 1072 (1983).
 16. Y. Sasaki and R. Kawamurn, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **54**, 3379 (1981).
 17. G. R. Cayley, R. S. Taylor, R. K. Wharton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **16**, 1377 (1977).
 18. R. Mcallister, K. W. Hicks, M. A. Hurless, S. T. Pittenger, and R. W. Gedridge, *Inorg. Chem.*, **21**, 4098 (1982).
 19. J. P. Birk and S. V. Weaver, *Inorg. Chem.*, **11**, 95 (1972).
 20. J. P. Birk, *Inorg. Chem.* **9**, 125 (1970).