

아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체 착물과 티오시아나이온과의 반응에 대한 속도와 메카니즘

金昌洙[†] · 李重虎

대구대 사범대 화학교육과
(1987. 5. 2 접수)

Rates and Mechanism of the Reaction of Aquaoxo- molybdenum(IV) Trimer with Thiocyanate

Chang-Su Kim[†] and Joong-Ho Lee

Department of Chemistry Education, Taegu University, Taegu 634, Korea
(Received April, 1987)

요 약. 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체와 티오시아나이온과의 착물생성반응에 대한 속도론적 연구를 분광광도법으로 행하였다. 이 반응의 관찰된 속도상수, k_{obsd} 는 다음과 같이 주어진다. $k_{obsd} = \{k_0 + k_H[H^+]^2\} [SCN^-] + k_r$. 이온세기가 2.30 이고 온도가 25°C 일때 k_f 와 k_r 의 값은 각각 $(3.78 \pm 0.61) \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ 과 $(6.93 \pm 2.39) \times 10^{-4} s^{-1}$ 이다. 활성화파라미터는 $\Delta H^* = 50.71 \pm 6.91 kJ mol^{-1}$ 이고 $\Delta S^* = -121.65 JK^{-1} mol^{-1}$ 이다. 이 반응의 메카니즘에 대하여 논의된다.

ABSTRACT. Kinetic studies on the complexing of aquamolybdenum(IV) trimer with thiocyanate have been carried out using the spectrophotometric method. The observed rate constant, k_{obsd} is given by $k_{obsd} = \{k_0 + k_H[H^+]^2\} [SCN^-] + k_r$. At 25°C and ionic strength of 2.30 the values of k_f and k_r are $(3.78 \pm 0.61) \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ and $(6.93 \pm 2.39) \times 10^{-4} s^{-1}$, respectively. Activation parameters are $\Delta H^* = 50.71 \pm 6.91 kJ mol^{-1}$ and $\Delta S^* = -121.65 JK^{-1} mol^{-1}$. The mechanism is proposed and discussed.

서 론

안정한 몰리브덴(IV)의 옥살산착물에 대한 구조는 X-선 연구결과¹에 의해서 결정되었으며 이의 기본구조는 삼합체인 $Mo_3O_4^{4+}$ 로 이루어졌음이 밝혀졌다. 그후 Murmann² 등에 의해서 얻어진 $[Mo_3O_4(H_2O)(NCS)_6]^{4-}$ 착물의 결정구조 연구에서도 $[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{4-}$ 와 같이 삼합체의 기본구조를 가진 옥소몰리브덴(IV) 착물임이 확인되었다. 옥소몰리브덴(IV)의 아쿠아착물은 이전에 제시되었던 단위체³ 혹은 이합체⁴로 존재하는 것이 아니고 삼합체⁵로 되었음이 밝혀졌다. 이 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체 착

물은 몰리브덴(V)와 몰리브덴(III)를 같은 물리로 섞어 반응^{4,6}시키거나 몰리브덴(VI)를 전기화학적인 방법으로 환원^{7,8}시켜서 얻을 수 있다. 이러한 방법으로 얻은 몰리브덴(IV) 착물은 삼합체로 이루어졌기 때문에 비교적 안정하다. 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체에서 다리 산소의 반대쪽에 결합된 물분자를 $C_2O_4^{2-}$ 로 치환시킨 다음에 배위된 물분자의 교환반응속도를 질량분석기로 측정할 결과에서부터 capping 산소의 반대쪽 위치의 반감기는 0°C에서 2×10^5 초이며 다리산소의 반대쪽에 있는 물분자의 교환반응속도는 $C_2O_4^{2-}$ 로 치환되었기 때문에 그 정확한 측정 값을 얻지 못하였으나 0°C에서 약 1×10^3 초로

추정^{9,10}되었다.

Sykes 등은 아쿠아옥소몰리브덴(IV)가 MoO^{2+} 의 기본구조를 가졌을 것이라는 가정하에서 MoO^{2+} 와 SCN^- 의 비가 1:1인 반응의 메카니즘은 회합성으로 진행된다고 보고¹¹하였다. 그러나 그후 아쿠아옥소몰리브덴(IV)착물이 삼합체임이 밝혀짐에 따라 이들 결과는 일부 수정되었으며 이들 생성물인 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{NCS})^{3+}$ 와 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NCS})_2)^{2+}$ 의 수화반응에 대해서도 연구¹²되었다.

본 연구에서는 Sykes¹²등이 수행한 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체와 티오시안산이온의 농도의 비가 1:1인 조건보다 훨씬 진한 티오시안산이온 농도에서 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 와 NCS^- 의 착물생성 반응의 속도를 분광광도법으로 측정하고 그 메카니즘을 규명하여 보고자한다.

실 험

시약. 본 실험에서는 특급 및 일급시약을 더 이상 정제함이 없이 그대로 사용하였다. 들은 과망간산칼륨의 존재하에서 재증류하여 사용하였으며 몰리브덴(VI)산나트륨은 뜨거운 물에서 재결정하여 사용하였다.

$(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 의 저장용액. 아쿠아옥소몰리브덴(IV)용액은 이미 알려진 방법^{5,6}을 일부 수정해서 합성하였다. 1M의 염산수용액에서 계산량의 히드라진으로 몰리브덴산나트륨(0.1M)을 몰리브덴(V)로 환원시킨 용액의 반을 Jones 환원기에 통과시켜 초록색의 몰리브덴(III)용액을 얻어서 나머지 반의 두 용액과 서로 섞어 80°C에서 30분간 가열하면 빨간색의 몰리브덴(IV)수용액이 얻어진다. 이 용액을 Dowex 50W-X2 H형의 양이온교환수지에 통과시킨 다음 1M의 과염소산으로 흡착된 미반응물질을 다른 불순물을 씻어낸다. 그런 다음 2M의 과염소산으로 아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체 착이온을 수지에서부터 용리해낸다. 이 착물은 과염소산보다는 HPTS(*p*-톨루엔술포산)에서 더 안정한 것¹³으로 알려졌으나 HPTS를 사용할 경우 HClO_4 보다 점성이 크므로 혼합하기가 어렵고 또 열이 나므로 본 연구에서는 과염소산을 사용

하였다. 이 용액의 농도는 분광광도법으로 결정하였으며 이때 사용된 몰흡광계수는 $63\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}/\text{Mo}^{12}$ 이었다.

반응속도의 측정. 모든실험은 질소분위기에서 행하였다. 반응용기로 사용된 석영셀의 온도는 Colora 항온조를 사용해서 일정한 온도의 물을 셀주위에 순환시켜서 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 까지 조절하였다. 일정온도로 유지된 용액을 반응조건에 맞게하고 SCN^- 용액을 랩다피펫으로 신속히 가한다. 이때 시간에 따른 흡광도 변화를 505nm에서 Perkin-Elmer Lambda 5와 Shimadzu UV 120-01분광광도계로 측정하였다. 흡광도의 변화에 대한 대수값, $\ln(A_\infty - A_t)$ 을 시간에 따라 그린 직선의 기울기에서부터 관찰된 속도상수, k_{obs} 를 얻었다.

데이터 처리. 실험결과는 IBM PC-XT INTEL 8088 컴퓨터를 이용하여 가중된 최소제곱법을 이용하여 처리하였다. k_{obs} 값을 얻기 위해서 시간 t 에 대한 흡광도를 그린 직선의 기울기의 상관계수는 모두가 0.9999이었다.

결과 및 고찰

아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체와 반응물인 아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체와 티오시안산이온

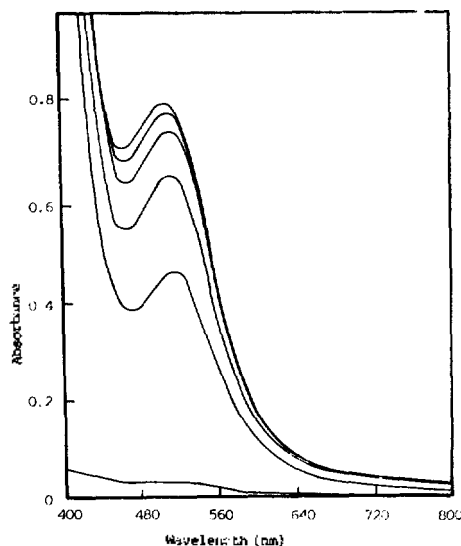
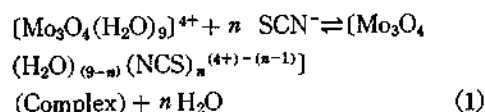


Fig. 1. Changes of electronic spectra for the reaction of $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ with thiocyanate at 25°C . $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+} = 3.02 \times 10^{-4}\text{M}$, $(\text{H}^+) = 2.50\text{M}$, $(\text{SCN}^-) = 2.54 \times 10^{-2}\text{M}$.

합한 다음에 시간에 따라 얻어진 각 전자흡수스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 아쿠아옥소몰리브덴(IV)와 티오시아나트 착물의 최대흡수치는 505nm 부근에서 각각 나타났다. 모든 실험은 시간에 따른 흡광도 차이가 가장 큰 505nm 부근에서 행하였다. 유사일차 반응 조건하에서 아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체와 티오시아나트와의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이들 반응에 대한 평형상수 K 는 다음과 같이 표현된다.

$$K = \frac{[\text{Complex}][\text{H}_2\text{O}]^n}{[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}][\text{SCN}^-]^n} \quad (2)$$

이 식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \log[\text{Complex}] &= n \log[\text{SCN}^-] + \log \\ &[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}] - n \log[\text{H}_2\text{O}] \\ &+ \log K \end{aligned} \quad (3)$$

아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체의 농도가 $3.02 \times 10^{-4}M$ 이고 티오시아나트 이온의 농도가 2.54

$\times 10^{-2}M$, 산의 농도가 $2.50M$ 일때 505nm에서 반응물의 흡광도는 무시할 수 있으므로 이 위치

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

$(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}) \times 10^{-4}, M$	$(\text{SCN}^-) \times 10^{-2}, M$	$(\text{HClO}_4), M$	$(\text{NaClO}_4), M$	$k_{\text{obsd}} \times 10^3, \text{sec}^{-1}$
3.66	1.76	2.99		1.29±0.29
3.66	2.20	2.99		1.55±0.43
3.66	2.64	2.99		1.91±0.07
3.66	3.08	2.99		1.78±0.22
3.66	3.52	2.99		1.94±0.04
3.66	3.96	2.99		2.19±0.06
3.66	4.40	2.99		2.26±0.09
3.66	5.28	2.99		2.73±0.57
3.66	6.16	2.99		3.05±0.05
3.91	3.82	0.81	2.17	1.43±0.18
3.91	3.82	1.05	1.93	1.57±0.14
3.91	3.82	1.29	1.69	1.78±0.05
3.91	3.82	1.54	1.44	2.06±0.06
3.91	3.82	1.78	1.20	2.52±0.05
3.91	3.82	2.02	0.96	2.99±0.04
3.91	3.82	2.26	0.72	3.59±0.05
3.62	3.77	2.70		2.41±0.15 ^a
3.62	3.77	2.70		3.52±0.15 ^b
3.62	3.77	2.70		4.95±0.07 ^c
3.62	3.77	2.70		6.79±0.14 ^d

^{a-d} are 20, 25, and 35°C, respectively.

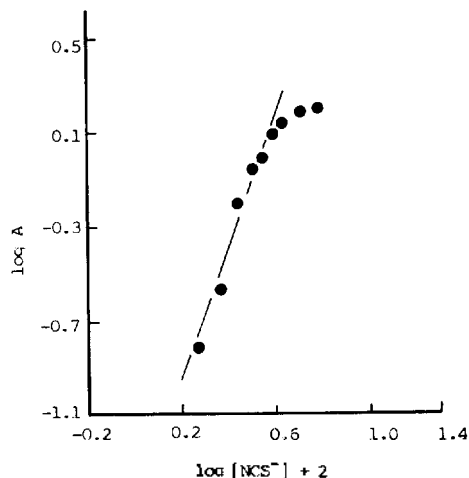


Fig. 2. Plots of logarithms of absorbances against logarithms of the concentration of thiocyanate for the reaction of $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ with thiocyanate at 25°C . $(\text{H}^+) = 2.30M$, $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}) = 3.66 \times 10^{-4}M$.

Table 2. First-order rate constants for the reaction of SCN^- with $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ in aqueous organic solvents at 25°C . $(\text{SCN}^-) = 3.33 \times 10^{-2}M$, $(\text{HClO}_4) = 2.37M$, $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}) = 3.12 \times 10^{-4}M$

organic component	v/v, %	Y	$k_{\text{obsd}} \times 10^3, \text{sec}^{-1}$
Methanol	0	3.49	2.02±0.17
	10	3.28	2.06±0.14
	20	3.03	2.06±0.09
	30	2.75	2.64±0.09
Ethanol	10	3.31	1.06±0.05
	20	3.05	2.10±0.13
	30	2.72	2.60±0.06
Acetone	10	3.23	1.91±0.27
	20	2.91	2.10±0.01
	30	2.69	2.43±0.07

에서의 흡광도는 주로 생성물인 몰리브덴(IV)의 티오시안산착물에 의한 것임을 알 수 있다.

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}] = 3.66 \times 10^{-4} M$ 이고 $[\text{H}^+] = 2.30 M$ 일 때의 흡광도의 대수값을 식(3)에 따라 SCN^- 의 농도대수값에 대해서¹⁸ 그린 결과는 Fig. 2와 같다. 이 그림의 직선범위에서 기울기 값 n 을 구한 결과 2.8이었다. 이 결과에서 부터 알 수 있는 것은 SCN^- 의 농도가 $1.76 \times 10^{-2} M$ 이상 일때 몰리브덴(IV) 삼합체에 대한 티오시안산의 결합비가 1:1 이상의 중이 존재함을 알 수 있다.

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]$ 의 티오시안산이온에 의한 치환반응속도를 측정된 결과는 Table 1과 같다.

$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}]$ 의 농도가 $3.66 \times 10^{-4} M$ 이고 $[\text{H}^+]$ 의 농도가 2.30M, 이온세기가 2.30, 온도가 25°C 일때 얻어진 속도상수를 티오시안산농도에 따라 도식한 결과는 Fig. 3과 같이 좋은 직선성을 보여주었다. 이러한 사실에서 관찰된 속도상수, k_{obsd} 는 식(4)에서와 같이 티오시안산이온농도의 일차에 의존함을 알 수 있다.

$$k_{\text{obsd}} = k_r + k_f(\text{SCN}^-) \quad (4)$$

이 k_f 과 k_r 는 정반응속도상수와 역반응속도상수로서 Fig. 3의 기울기와 절편에서 각각 얻어지는데 그 결과는 $(3.78 \pm 0.61) \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ 과 $(6.93 \pm 2.39) \times 10^{-4} s^{-1}$ 이다. 정반응속도상수는 착물생성에 대한 속도상수이지만 역반응 속도상

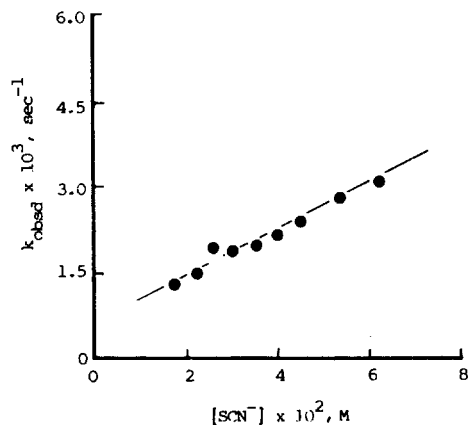


Fig. 3. Dependence of the rate constants on thiocyanate ion concentration for the reaction of $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ with thiocyanate at 25°C. $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}] = 3.66 \times 10^{-4} M$, $[\text{HClO}_4] = 2.30 M$.

수는 생성된 몰리브덴(IV)-티오시안산착물의 가수분해와 관련한 속도상수이다.

아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체의 어느위치에 결합된 물분자가 티오시안산이온에 의해서 치환되는지를 알기 위해서 아쿠아착물에 티오시안산을 가하여 몰리브덴(IV)-티오시안산 착물을 만든 다음 양이온교환수지(Dowex 50W-X2 H형)에 통과시켜서 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NCS})]^{3+}$, $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NCS})_2]^{2+}$ 및 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NCS})_3]^+$ 으로 예상되는 착물을 전하가 낮은 순서대로 차례로 분리한다.¹² 이 용액에 옥살산이온을 넣어 몰리브덴(IV)-옥살산착물을 만들어 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 염을 얻는다. 고체 상태로 얻어진 이 옥살민코발트(III)염에 묽은 질산을 가하여 착물을 분해시킨 다음 은이온을 가해보았으나 아무런 침전이 일어나지 않았다. 이것은 옥살산이온이 다리산소의 반대쪽 위치에 결합된 티오시안산이온을 치환시켜서 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ 가 됨을 알 수 있다. 즉, 다리산소의 반대쪽 위치에 결합된 물분자가 티오시안산 이온에 의해서 치환되고 capping 산소의 반대쪽 위치는 치환되지 않거나 느리게 치환됨을 알 수 있다. 이러한 실험사실은 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 capping 산소의 반대쪽 위치의 물용매교환반응의 반감기(2×10^6 초, 0°C)가 다리산소의 반대쪽 위치에 결합되어 있는 물분자의 교환반응에 대한 반감기(1×10^3 초, 0°C)보다 느린 결과^{9,10}와도 잘 일치함을 알 수 있다. 이온교환수지에서 흡착된 중인 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NCS})_x]^{(4-x)+}$ ($x=1, 2, 3$)을 용리하여 분리한 결과 수용액에서 빠른 평행이동으로 그 종의 성질이 달라지기 때문에 다른 물리적 및 화학적성질을 더 이상 조사할 수가 없었다. 다만 이 착물을 묽혀서 몰리브덴(IV) 삼합체에 결합된 티오시안산이온을 해리시킨다음 몰리브덴과 티오시안산이온을 정량하여 그 비를 알았다.

티오시안산이온의 어느원자가 몰리브덴에 결합되어 있는가에 대해서는 Murmann 과 그의 공동 연구자들²¹이 $((\text{CH}_3)_4\text{N})_4\{\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{SCN})_8(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 을 합성하고 이 착물의 구조연구 결과에서 티오시안산 이온의 질소원자와 몰리브덴원자가 서로 결합되어 있음을 이미 밝힌 바 있다.

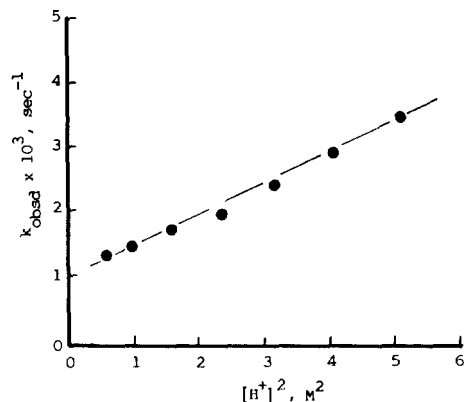


Fig. 4. Dependence of the rate constants on hydrogen-ion concentration for the reaction of $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ with SCN^- at 25°C . $[\text{SCN}^-]=3.82 \times 10^{-2}\text{M}$, $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}=3.91 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{ClO}_4^-]=2.98\text{M}$.

$(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 의 농도가 $3.91 \times 10^{-4}\text{M}$, SCN^- 의 농도가 $3.82 \times 10^{-2}\text{M}$ 이고 온도가 25°C 일때 산의 농도에 따라 관찰된 속도상수의 변화를 그린 결과는 Fig. 4와 같다. 이 결과에서 k_{obsd} 는 산 농도의 제곱에 비례함을 알 수 있다. 이와같이 k_{obsd} 가 산농도의 제곱에 비례한다는 사실과 식(4)에서 부터 k_{obsd} 는 다음 식과 같이 주어진다.

$$k_{\text{obsd}} = \{k_0 + k_{\text{H}}(\text{H}^+)^2\} (\text{SCN}^-) + k_r \quad (5)$$

여기서 k_0 는 수소이온농도에 의존하지 않는 속도상수이고 k_{H} 는 산농도에 의존하는 항으로서 절편과 기울기에서 각각 얻었는데 그 결과는 $k_0 = (1.01 \pm 0.15) \times 10^{-3}\text{sec}^{-1}$ 이고 $k_{\text{H}} = (4.91 \pm 0.52) \times 10^{-4}\text{M}^{-2}\text{sec}^{-1}$ 이다. 이 실험조건보다 높은 산농도에서는 티오시안산이온이 분해되어 CS_2 나 H_2S 등을 생성하기 때문에 실험을 할 수가 없었다. 이 티오시안산 치환반응에서 아쿠아옥소몰리브덴(IV)삼합체의 양성자채리반응은 관찰되지 않았다.

수소이온농도에 의존하지 않는 항은 몰리브덴(IV)에 결합된 capping 산소나 다리산소에 수소이온의 첨가없이 티오시안산이온에 의하여 물분자의 치환이 되는 과정이다. 이와는 대조적으로 수소이온농도에 의존하는 항은 티오시안산이온에 의해서 배위된 물분자가 치환되기 이전에 capping 산소나 다리산소에 양성자첨가가 일어

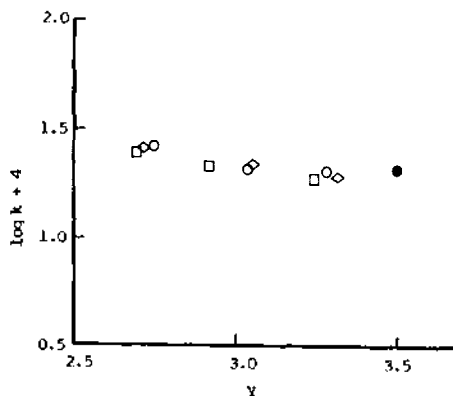


Fig. 5. Grunward-Winstein plot for the reaction of $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ with SCN^- in aqueous organic solvents at 25°C . $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}=3.12 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{SCN}^-]=3.33 \times 10^{-2}\text{M}$, $(\text{H}^+)=2.37\text{M}$. Cosolvent: methanol, (○); ethanol, (◇); acetone, (□); water, (●).

나는 과정이다. 현재의 연구로는 몰리브덴에 결합된 산소중 어느 위치의 산소가 양성자첨가 반응이 일어나게 될지에 대해서는 확실하게 알 수 없다. 그러나, 몰리브덴과 다리산소간의 결합길이인 1.93Å 보다 긴 2.07Å의 결합 길이²를 가진 capping 산소에 먼저 수소이온이 결합할 것으로 예상된다. Capping 산소에 수소이온이 결합하게 되면 몰리브덴과 capping 산소간의 결합이 약하게 되고 그 반대쪽에 결합된 물분자와 몰리브덴과의 결합은 더 강하게 될 것이다. 그렇게 되면 다른 위치의 물분자보다 그 치환이 느리게 일어나게 된다. 이러한 사실은 몰리브덴-티오시안산착물에 옥살산을 가하여 반응시킨 다음 얻은 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ 염의 고체착물 분석결과에서 SCN^- 이 존재하지 않는 것으로도 알 수 있다.

유기용매에서 반응속도가 메탄올, 에탄올, 아세톤등의 조성예 따라 어떤 의존성을 보여 주는지를 조사하기 위해서 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}=3.12 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{SCN}^-]=3.33 \times 10^{-2}\text{M}$, $(\text{H}^+)=2.37\text{M}$ 이고 온도가 25°C 일때 얻어진 일차속도상수는 Table 2와 같다. 이때 속도상수의 대수값을 Grunward-Winstein 식(6)^{14,15}에 따라 solvent ionizing power(Y)에 대하여 그린 결과는 Fig. 5와 같다.

$$\log(k/k_0) = mY \quad (6)$$

여기서 m 은 용매의 조성에 따른 반응의 예민성을 나타내는데 t -BuCl에 대해서 1이다. 실제로는 C-Cl과 Mo-OH₂의 두 원자간 전기음성도의 차이가¹⁶ 있으므로 C-Cl를 기준으로 정한 m 값으로 다른 금속착물에 적용해서 그 가능한 메카니즘을 추정하는대는 많은 어려움이 있다. 그러나 여러가지 중심금속이온을 가진 착물의 가용매분해반응이나 음이온의 치환반응을 연구한 결과에서 얻어진 일반적 경향은 m 값이 1에 가까워질수록 해리성메카니즘에 따라 진행되고 이 m 값이 작거나 mY 의 도시에 있어서 아무런 의존성을 보여 주지않는 경우에는 회합성메카니즘¹⁷에 따라서 반응이 진행된다. 이러한 사실에서 반응(1)의 관찰된 속도상수의 대수값이 Y 에 대해서 거의 의존성을 보여 주지 않는 것으로 보아 티오시안산이온에 의한 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼합체에 배위된 물분자의 치환반응은 회합성메카니즘에 따라 진행됨을 알 수 있다.

속도상수의 온도 의존성을 알기 위해서 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} = 2.62 \times 10^{-4}M$, $[\text{SCN}^-] = 3.77 \times 10^{-2}M$, $[\text{H}^+] = 2.70M$ 및 $I = 2.70$ 이고 온도가 $20^\circ \sim 35^\circ\text{C}$ 일 때 얻어진 속도상수의 대수값을

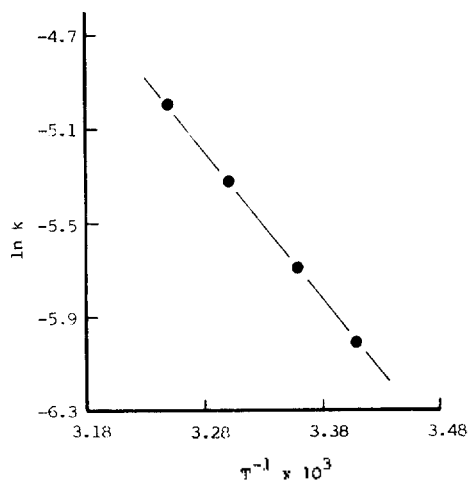
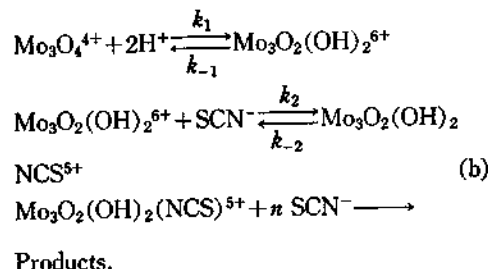
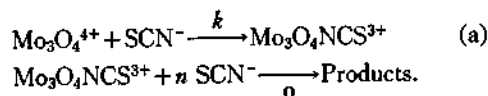


Fig. 6. Temperature dependence of first-order rate constants for the reaction of aquaoxomolybdenum(IV) trimer with thiocyanate. $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} = 3.62 \times 10^{-4}M$, $[\text{SCN}^-] = 3.77 \times 10^{-2}M$, $[\text{H}^+] = 2.70M$, $[\text{ClO}_4^-] = 2.70M$.

$1/T$ 에 대하여 그린 결과는 Fig. 6과 같다. 이 그림에 나타난 직선의 기울기에서 얻어진 활성화에너지에서 부터 ΔH^* 와 ΔS^* 를 구한 결과는 각각 $50.19 \pm 6.91 \text{kJmol}^{-1}$ 및 $-121.65 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 이다. 이와 같이 큰 음의 ΔS^* 값을 보여 준 것은 이 반응이 활성화상태에서 반응물과 반응물 혹은 반응물과 용매와의 큰 회합있기 때문으로 생각된다. 이와같이 큰 음의 ΔS^* 를 보여 주는 결과와 Y 에 대한 속도상수의 의존성을 보여 주지 않는 결과는 서로 잘 일치한다. 이 반응역시 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 티오시안산이온의 1:1 반응¹¹에서와 마찬가지로 회합성메카니즘에 의해서 반응이 진행됨을 알 수 있다.

이상의 결과에 맞게 수소이온농도에 의존하지 않는 부분의 메카니즘(a)와 수소이온농도에 의존하는 부분에 대한 메카니즘(b)를 제시하면 다음과 같다. 이때 배위된 물분자는 생략하였다.



이 제안된 메카니즘(a)에서는 수소이온과는 아무 관계없이 전이상태에서 배위된 물분자와 몰리브덴(IV)결합이 끊어질과 동시에 몰리브덴(IV)-티오시안산 이온의 결합이 생성되는 과정이다.

메카니즘(b)는 (a)과정보다는 좀 복잡하게 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 의 다리산소와 capping 산소에 양성자첨가가 된 다음에 티오시안산이온과 몰리브덴원자와의 결합 생성과 함께 배위된 물분자가 몰리브덴에서 부터 해리된다. 이와같이 속도 결정단계에서 배위수가 증가하게 되는데 몰리브덴(IV)에서는 몰리브덴(V)와 (VI)에서 보다 배위수가 큰 안정한 $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$ 같은 몰리브

덴(IV) 착물이 얻어지는 것으로 보아서도 이러한 과정은 가능하리라 생각된다.

이 제안된 메카니즘에서 부터 정류상태근사법을 적용해서 유도한 속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{d(\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+})}{dt} = k(\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+})[\text{SCN}^-] + Kk_2(\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+})[\text{H}^+]^2[\text{SCN}^-] - k_{-2}[\text{Mo}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{NCS}^{5+}]$$

여기에서 $(\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+})$ 의 농도가 SCN^- 의 농도에 비해 아주 적은 양이 존재한다고 가정하면 관찰된 속도상수, k_{obsd} 는 다음과 같이 된다.

$$k_{\text{obsd}} = [k_0 + Kk_2(\text{H}^+)^2][\text{SCN}^-] - k_{-2}$$

여기서 $k = k_0$, $Kk_2 = k_H$ 이고 $k_r = -k_{-2}$ 임을 알 수 있다.

Sykes와 그의 공동연구자들은 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼함체와 티오시안산이온의 농도가 1:1인 조건하에서 몰리브덴과 티오시안산이온의 반응은 회합성메카니즘¹¹에 의해서 반응이 진행된다고 보고하였으나 후에 착염기과정을 거치는 해리성메카니즘으로 진행¹²된다고 수정하였다. 그들의 실험조건은 1:1평형을 유지하기 위해서 대부분의 실험을 $(\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}$ 가 티오시안산이온 농도보다 큰 조건에서 관찰하였다. 이때 아쿠아옥소몰리브덴(IV) 삼함체착물은 수소이온을 내놓고 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{3+}$ 를 생성하게 된다. 그러나, 본 연구에서 행한 이 보다 더 진한 티오시안산 농도에서는 착염기과정이 관찰되지 않았고 속도상수가 수소이온농도의 제곱에 비례함이 관찰되었다. 이것은 capping 산소와 한 다리산소에 양성자첨가가 되어 전이상태에서 배위수의 증가, 즉 리간드 물분자와 몰리브덴과의 결합이 끊어짐과 동시에 도입되는 리간드와 몰리브덴과의 결합생성을 돕게 된다. Sykes 등의 결과와 본 연구의 결과에서 나타난 차이점은 낮은 티오시안산이온 농도에서는 $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ 에 배워된 물의 양성자가 해리되는 착염기과정이 우세한 해리성메카니즘에 의해서 반응이 진행되나 이보다 티오시안산이온의 농도가 더 진한 조건에서는 $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$ 의 capping 산소와 다른 한 다리산소에 양성자첨가가 일어나 전이상태에서 쉽게 배

위수가 증가되는 회합성메카니즘에 의해서 반응이 진행됨을 알 수 있다.

이상의 결과를 요약하면 이 반응은 큰 음의 활성화엔트로피와 Y에 대한 속도상수의 대수값 사이에 의존성을 보여주지 않는 사실에서 회합성메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. A. Bino, F. A. Cotton, and Z. Dori, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5252 (1978).
2. E. O. Schlemper, M. S. Hussain, and R. K. Murmann, *Cryst. Struct. Comm.*, **11**, 89 (1982).
3. T. Ramasami, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5918 (1975).
4. M. Ardon and A. Pernick, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6871 (1973).
5. R. K. Murmann and M. E. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3984 (1980).
6. D. T. Richens and A. G. Sykes, *Inorg. Synth.*, **23**, 130 (1985).
7. P. Chalilpoyil and F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **17**, 2418 (1978).
8. G. P. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 673 (1962).
9. G. D. Hinch, D. E. Wycoff, and R. K. Murmann, *Polyhedron*, **5**, 487 (1986).
10. K. R. Rodgers, R. K. Murmann, E. O. Schlemper, and M. E. Shelton, *Inorg. Chem.*, **24**, 1313 (1985).
11. J. F. Ojo, Y. Sasaki, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **15**, 1006 (1976).
12. P. Kathiramanathan, A. B. Soares, D. T. Richens, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **24**, 2950 (1985).
13. H. E. Bent and L. L. French, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 568 (1941).
14. E. Grunward and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
15. T. W. Bentley, F. L. Schadt, and P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 992 (1972).
16. G. Thomas and L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1688 (1974).
17. J. Burgess, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 825 (1973).
18. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, p. 871, Wiley, New York, U. S. A., 1980.