

한개의 산소다리를 가진 몰리브덴(V) 착물의 산소고리화 반응(제 3 보). 2 성분 혼합용매에서 용매물과 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 의 반응

吳相午[†] · 石輝永
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1987. 11. 3 접수)

Oxygen Ring Formation Reaction of Mono-Oxo Bridged Binuclear Molybdenum(V) Complex(III). Reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ with solvent Water in Binary Aqueous Mixtures

Sang Oh Oh[†] and Hwee Young Seok

Department of Chemistry, College of Natural Science, Kyungpook National University,
Teagu 702-701, Korea
(Received November 3, 1987)

요 약. 이성분 혼합용매 속에서 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 의 산소고리화 반응에 대한 속도론적 연구는 분광광도법으로 수행되었다. 이 때 온도는 20°C에서 40°C, 압력은 1bar에서 1500bar로 변화시켰다. 관찰된 속도 상수는 수소이온 농도의 증가에 따라 증가하고 티오시아이온 농도의 증가에 따라서는 감소한다. 공용매의 유전상수가 증가할수록 더욱 안정한 중간체가 형성된다. 관찰된 속도상수는 $k_{\text{obs}}^{-1} = k^{-1}(1 + K^{-1}[\text{H}_2\text{O}]^{-1})$ 로 주어진다. 모든 활성화파라미터는 양의 값이다. $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 의 산소고리화 반응은 Id 메커니즘에 의해 진행된다.

ABSTRACT. The rates of oxygen ring formation of $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ have been investigated spectrophotometric method in binary aqueous mixtures. Temperature was 20°C to 40°C and pressure was varied up to 1500 bar. The observed rate constants are increased by hydrogen ion and decreased by thiocyanate. The more increasing of co-solvents dielectric constant, the more stable intermediate is formed. The observed rate constant is given by, $k_{\text{obs}}^{-1} = k^{-1}(1 + K^{-1}[\text{H}_2\text{O}]^{-1})$. All activation parameters are positive values. The oxygen ring formation of $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ is believed to be a interchange-dissociative mechanism.

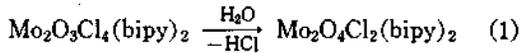
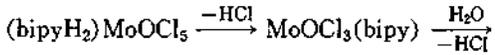
서 론

몰리브덴은 VIb 족에 위치하면서 -2에서 +6에 이르는 다양한 산화상태를 갖는 제 6주기 전이 금속중의 하나이다.

대기중에서 안정한 Mo(V)와 Mo(VI)는 Nitrogenase, Nitrate reductase, Xanthine oxidase, Aldehyde oxidase 및 Sulfite oxidase와 같은 효소에 깊이 관여하는 것으로 알려져 있다¹. Xant-

hine oxidase나 Aldehyde Oxidase와 같은 효소에 있어서 각 효소 분자에는 두개의 몰리브덴 원자와 두개의 Flavins가 있다고 보고되었다². 단핵체나 다핵체가 모두 존재하는 Mo(VI)와는 달리 Mo(V)의 경우 이핵체의 형태가 지배적이다. 이핵체 몰리브덴 착물은 산소종인 $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ 형과 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 형 그리고 비산소종인 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}^{2+}$ 형과 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2+}$ 형이 존재한다³. Ardon과 Pernick는 진한 염산에 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 를 녹이면 Mo(V)용액

이 만들어지고, 이 용액을 1M 염산이나 과염소산으로 묽히면 서서히 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 기본 구조를 가진 Mo(V) 가 형성된다는 것을 발표하였다⁴. Mitchell 등이 Mo(V) -bipyridyl-chloride 계에 대해 시도한 연구⁵결과는 Saha와 Halder에 의하여 (1)식과 같은 과정을 가진다는 것으로 더욱 명확하게 규명되었다⁶.



$\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ 와 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 의 기본구조를 가지는 착물이 물과 산의 농도에 따라 상호 변환된다는 것은 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{bipy})_2(\text{NCS})_4]$ 와 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Phen})_2(\text{NCS})_4]$ 가 이성분 혼합용매에서의 산소고리화반응^{7,8}과 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{glyO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (gly= $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$)이 수소이온에 의하여 한개의 다리산소 착물을 형성하는 반응⁹ 및 LiCl과 HCl에 의한 이합체해리반응¹⁰에서 연구되었다.

본 연구에서는 Molybdenum flavoenzymes로 작용하는 환원된 riboflavin의 isoalloxazine 핵에 엔올형과 구조적으로 유사한 8-Hydroxyquinoline¹¹(Oxine)을 리간드로 하는 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ (여기서 Ox=Oxinate, OxH=Oxine을 뜻한다)를 합성한 다음, 이 착물이 비수용매 속에서 물과 반응하여 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 기본구조를 가지는 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2]$ 을 생성하는 반응속도를 측정하고, 이들 값으로부터 공용매의 영향과 반응에카니즘을 추정한다.

실 험

시약. 합성과 반응속도 측정시 사용된 시약, AgNO_3 , KSCN , HClO_4 및 NaClO_4 는 특급 및 일급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였으나, 용매로 사용된 Acetonitrile (AN)과 N,N'-Dimethylformamide (DMF) 및 Dimethylsulfoxide (DMSO)는 각각 Baker 제, Fluka 제, Merck 제의 특급시약으로 CaH_2 나 Linde type's 4A moleculav Sieve 등을 사용하여 정제¹²한 후 사용하였다. 또한 사용된 물은 과망간산칼륨 존재하에서 증류한 3차 증류수를 사용하였다.

착물의 합성과 생성물의 확인. 보고된 문헌¹³

에 의하여 합성, 건조된 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 을 AN, DMF, DMSO에 녹인 용액에 질소를 충전시킨 후 냉장고에 보관하면 20시간 경과한 후에도 스펙트럼의 변화는 거의 없었다. 그러나 반응속도 측정시 사용된 용액은 4시간을 초과하여 사용하지 않았다. 생성물은 반응속도를 측정할 용액에 소량의 물을 첨가하여 약 3시간 교반시킨 후 감압여과하면 노란빛의 착물이 생성된다. 이 착물을 증류수로 여러번 세척하고 진공 건조시키면 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 의 기본구조를 가지는 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2]$ 을 얻게 된다. 생성물과 반응물의 몰리브덴 함량은 몰리브덴산 납 정량분석법¹⁴으로 하였다.

기기 및 장치. 반응속도 측정에 사용된 분광광도계는 상압측정시 Shimadzu UV-260을 사용하였고, 고압측정시 Shimadzu UV-210A를 사용하였다. 고압측정시 사용된 셀은 고압용광학 셀¹⁵을 사용하였으며 압력발생과 압력전달은 4K bar 까지 올릴 수 있는 Swiss Nova사의 수동식 유압 발생장치와 파타핀 오일을 사용하였다. 셀의 온도는 Shimadzu model TB95로서 항온된 물을 순환시켜 조절하였다. 적외선 스펙트럼은 Jasco IR-810을 사용하여 KBr 원판법으로 얻었으며, 원소분석은 Hewlett packard 185C Carbon, Hydrogen, Nitrogen 분석기를 사용하였다. 모든 data는 Trigem TG-12GA 전자계산기를 이용하여 최소자승법으로 처리하였는데, 상관계수가 0.999~0.990 사이의 값을 가지는 것만 취하였다.

반응속도의 측정. 건조된 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 는 물에는 거의 녹지 않으나 AN, DMF, DMSO와 같은 유기용매에는 잘 녹는다. 2성분 혼합용매에서 $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ 의 기본구조를 가지는 착물이 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 의 기본구조를 가지는 착물을 생성하는 속도측정에서 반응물인 물은 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 보다 파랑 존재하게 되므로 유사 일차반응으로 나타낼 수 있다. 따라서 속도는 $\text{Rate} = k[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ 에서 $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 로 된다. 이 때 $k_{\text{obs}} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ 를 나타낸다. 반응속도는 일정한 양의 항온된 물이 들어있는

용량플라스크에 함유된 착물 저장용액을 피펫으로 신속하게 가하고, 격렬히 흔든 다음 이 용액을 착물의 흡광도 변화가 예민한 531nm(AN), 534nm(DMF), 537nm(DMSO)에서의 흡광도 변화를 읽어 측정하였다. 속도상수는 시간(t)에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 의 변화를 식 (2)에 따라 도식한 직선의 기울기에서 구하였다.

$$-\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = k_{obs} \cdot t \quad (2)$$

여기서 A_0 , A_∞ 및 A_t 는 각각 초기, 반응완료 및 t 시간 경과 후의 흡광도이다. 반응온도는 압력과 온도변화에 따른 속도상수 측정을 제외하고는 25°C로 고정하였으며, 이온강도는 NaClO₄로서 0.5가 되게 조절하였다.

결과 및 고찰

물-AN, 물-DMF 및 물-DMSO 혼합용액에서 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 는 물과 반응하여 반응식 (3)과 같이 두개의 산소 다리를 가진 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2]$ 을 생성한다.

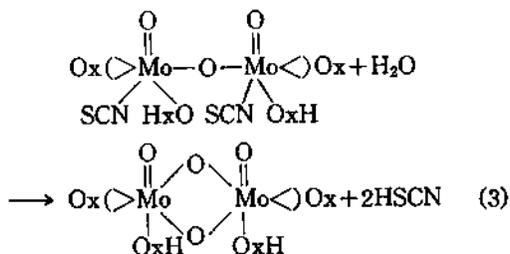


Fig. 1은 40°C의 DMSO 속에 녹아있는 Mo(V) 반응물의 스펙트럼과 반응시작 7분후부터 3분간격으로 측정된 전자스펙트럼이다.

Fig. 1에서 보여주는 730~750nm의 흡수는 $d \rightarrow d$ 전이고, 530~540nm의 흡수는 착물의 Mo-O-Mo 삼중심이 거의 직선일 때 일어나는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이¹⁶이며 그리고 390~420nm의 흡수는 $d \rightarrow d$ 전이와 첫 전하이동진동이 결합된 것으로 추정된다. 이 착물의 최대흡수파는 공용매가 DMSO, DMF, AN일 경우 각각 537nm, 534nm, 531nm에서 나타났다. 최대흡수파의 감소는 일반적으로 극성용매와 극성발색단 사이에는 정전기적 상호작용이 유발되기 때문에 용매의 극성이 증

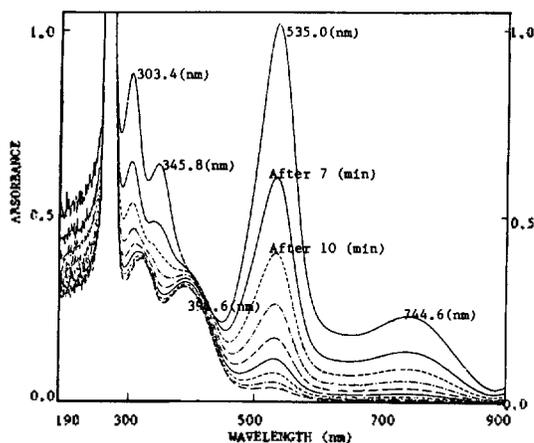


Fig. 1. Electronic spectra of $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ in water+DMSO mixtures at 40°C.

가할수록 반응물의 비결합바닥상태와 π^* 들뜬상태를 더욱 안정화시키는 경향이 있기 때문^{17,18}이다. 식 (3)에 나타난 반응물과 생성물의 원소분석치는 Table 1과 같다.

Table 1에 나타난 실험값과 계산값은 거의 일치됨을 볼 수 있다. 생성물의 산화수는 물에 녹지 않아 정확히 결정할 수 없었지만 전한 열산속에 녹여서 가온할 경우 Mo(V)의 특유한 초록빛¹⁹을 보여준다. 이는 다음과 같은 반응식 (4)로 이루어지는 Mo(V)의 MoOCl_5^{2-} 생성에 기인한 것으로서 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2]$ 의 산화상태가 +5임을 추측할 수 있게 하였다.

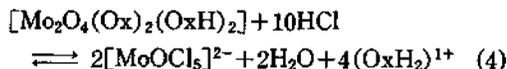


Fig. 2는 반응물과 생성물의 적외선스펙트럼이다. 일반적으로 물리브텐과 말단산소간의 신축진동은 900~1000 cm^{-1} 에서 일어나는데¹⁹, 반응물의 경우 950 cm^{-1} 와 935 cm^{-1} 부근에서, 생성물의 경우 937 cm^{-1} 와 920 cm^{-1} 부근에서 흡수가 일어났다. 이처럼 2개의 흡수를 보여 주는 것은 cis 배향을 가지는 두개의 Mo-O₂ 결합이 다리 산소의 영향을 받게 됨으로서 일어나는 현상이다. 두착물 다리산소의 비대칭신축진동은 750 cm^{-1} , 790 cm^{-1} 부근에서 일어났으나, 대칭신축진동²⁰은 반응물의 경우 430 cm^{-1} 에서, 생성물의

Table 1. Elementry analysis data for Mo(V) complexes

Complex	Element	Mo	C	N	H
Mo ₂ O ₃ (Ox) ₂ (OxH) ₂ (NCS) ₂	calc'd (%)	20.53	48.84	8.99	2.62
	found (%)	20.54	48.61	9.00	2.81
Mo ₂ O ₄ (Ox) ₂ (OxH) ₂	calc'd (%)	23.00	51.83	6.72	3.14
	found (%)	23.04	51.86	6.69	3.30

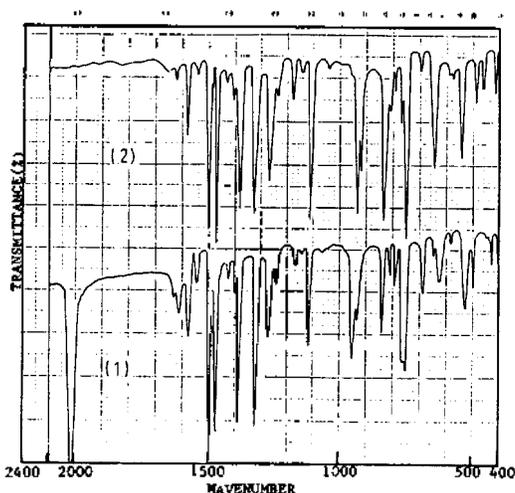


Fig. 2. Infrared spectra of [Mo₂O₃(Ox)₂(OxH)₂(NCS)₂](1) and [Mo₂O₄(Ox)₂(OxH)₂](2) obtained from the reaction.

경우 490cm⁻¹에서 일어났다. 이처럼 반응물보다 생성물이 높은 에너지에서 대칭진동수를 일으키는 것은 생성물의 폴리브덴원자와 다리산소의 결합력이 더 강하기 때문으로 생각된다.

DMF 수용액에서 수소이온, 티오시안산이온 농도에 따라 산소고리화 반응속도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 또한 착물 [Mo₂O₃(Phen)₂(NCS)₄]와 물과의 반응에 대해 Fe(II)로써 회합성메카니즘을 추정⁸과 마찬가지로 본 실험에서도 반응종과 Ag(I)와의 반응에 의한 메카니즘을 추정하고자 Ag(I)에 대한 반응속도를 조사하였다. 그러나 Table 2에 나타난 결과에 의하면 금속이온인 Ag(I)를 반응시킬 경우 반응속도가 매우 빨라짐을 알 수 있다. 이는 이 반응이 해리성메카니즘이거나, 분해 또는 재배열되는 반응으로 생각할 수 있다. 해리성메카

Table 2. Rate constants for the reaction of Mo₂O₃(Ox)₂(OxH)₂(NCS)₂ with water in water+DMF mixture at 25°C. H₂O=0.22M

[Mo ₂ O ₃ (Ox) ₂ (OxH) ₂ (NCS) ₂] ×10 ⁴ M.	[Ion] M	k _{obs} × 10 ⁴ Sec ⁻¹ .
1.014	0.464 ^a	5.751
1.014	0.928 ^a	6.312
1.014	1.856 ^a	7.859
1.014	2.784 ^a	10.08
1.014	3.712 ^a	11.36
1.014	4.176 ^a	11.59
1.014	4.649 ^a	13.00
1.015	0.989 ^a	37.27
1.015	1.366 ^a	31.08
1.015	2.002 ^a	38.13
1.015	3.010 ^a	76.87
1.007	1.097 ^a	4.104
1.007	1.926 ^a	3.904
1.007	3.667 ^a	3.675
1.007	4.602 ^a	3.490

k, a and n are [H⁺] × 10³(mole), [Ag⁺] × 10⁴(mole) and [NCS⁻] × 10³(mole) respectively.

니즘에 의한 반응일 때의 속도증가는 Ag(I)가 반응착물의 리간드인 티오시안과 결합하여 AgSCN으로 이탈되기 때문이며, 분해 또는 재배열에 의한 속도증가는 반응물과 같이 크게 스트레인 되어 있는 착물에서 일어날 수 있는 현상이다. 속도증가의 두 가지 원인 중 어떠한 경로가 지배적인지는 Ag(I)와 반응하는 종이 확인되지 않은 현재까지의 실험으로는 확정지을 수 없다. 그러나 이 과정의 최종 생성물이 진한염산에 녹아 Mo(V) 특유의 초록색을 나타내는 것으로 보아 AgSCN의 강한 결합력에 의한 해리성메카니즘으로 추정된다.

수소이온농도 변화에 따른 산소고리화 반응속

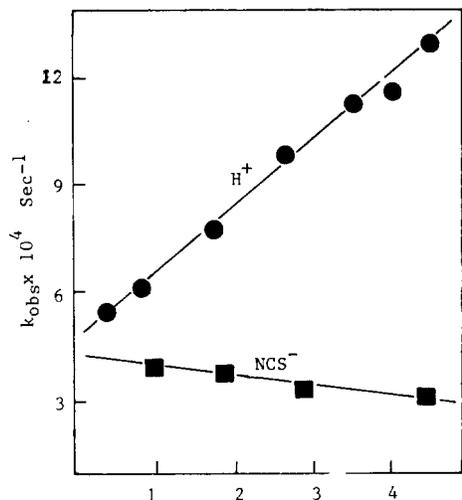


Fig. 3. Plot of the observed rate constants against H^+ and NCS^- for the reaction at $25^\circ C$. [complex] = $(1.010 \pm 0.004) \times 10^{-4} M$, $I=0.5$, $[H_2O]=2.22 \times 10^{-1} M$.

Table 3. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4$, Sec^{-1}) for the reaction of $Mo_2O_3(Ox)_2(OxH)_2(NCS)_2$ with water in water+co-solvent mixture at $25^\circ C$. [complex] = $(1.010 \pm 0.005) \times 10^{-4} M$

H ₂ O × 10, M	co-solvent		
	AN	DMF	DMSO
2.22	7.856	5.929	3.525
3.33	8.272	6.188	3.588
4.44	8.644	6.362	3.659
5.56	9.047	6.677	3.729
6.67	9.479	6.889	3.821
$k \times 10^4 (Sec^{-1})$	9.519	6.848	3.786
K	21.06	28.84	59.43

도는 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서는 식 (5) ($k=0.994$)와 같이 수소이온농도에 의존하는 k_h 와 의존하지 않는 k_0 를 가진다.

$$k_{obs} = k_0 + k_h[H^+] \quad (5)$$

이 때 k_0 와 k_h 는 Fig. 3의 절편과 기울기로부터 각각 $4.859 \times 10^{-4} sec^{-1}$ 와 $1.720 \times 10^{-1} M^{-1} sec^{-1}$ 을 얻을 수 있다. k_h 의 양의 값은 수소이온이 물리브덴에 배위된 말단산소와 결합을 하게 됨에 따라 말단산소의 trans 방향으로 물분자가 유입되어 전이상태를 형성하기 쉽기 때문이라 생

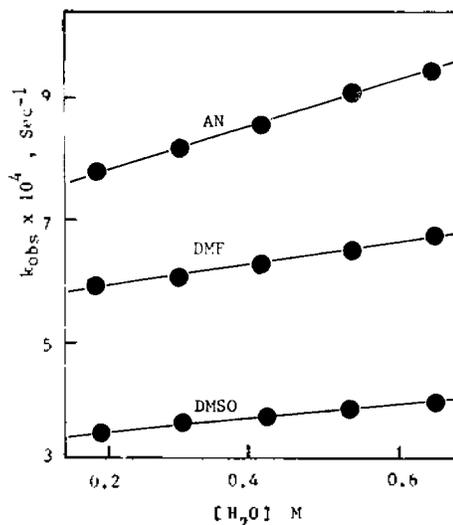


Fig. 4. Dependence of k_{obs} upon the water mole fraction in various co-solvent at $25^\circ C$. [complex] = $(1.010 \pm 0.005) \times 10^{-4} M$, $I=0.5$

각된다. 이와같은 사실은 $Mo_2O_3^{2+}$ 의 기본구조를 가지는 착물의 결합성에 대한 연구¹와 $[Mo_2O_3(dtc)_4]$ (dtc =dithiocarbamate)의 수화반응에 대한 연구^{21,22}에서 추정된 것이다. 또한 티오시안산 농도 변화에 따른 속도 의존성은 Fig. 3의 하단부에 도시하였다. 티오시안이온 농도가 증가함에 따라 속도상수값은 미약하지만 감소하는 경향을 보여 준다. 이는 속도결정단계가 착물에 배위된 티오시안의 해리과정을 알리게 하는 것이다.

2성분 혼합용매 속에서 물농도 증가에 따른 $[Mo_2O_3(Ox)_2(OxH)_2(NCS)_2]$ 의 산소고리화반응 속도 값은 Table 3에 나타내었다. 이들 값들로부터 도시된 Fig. 4의 물농도 의존성은 식 (6)에 따라 거의 직선성을 보여주었다.

$$k_{obs} = k_b + k_f \cdot [H_2O] \quad (6)$$

식 (6)에서 k_f 값은 공용매가 AN, DMF 및 DMSO일 때 각각 $3.5 \times 10^{-4} M^{-1} sec^{-1}$, $2.1 \times 10^{-4} M^{-1} sec^{-1}$ 및 $6.4 \times 10^{-5} M^{-1} sec^{-1}$ 으로 나타났다. 이들 값은 회합성메카니즘을 가지는 것으로 추정된 $Mo_2O_3(Phen)_2(NCS)_4$ 와 물의 반응⁸에서 얻어진 k_f 값에 비하면 작다. 이로부터 물분자의 회합속도에 영향 받지 않는 다른 반응속도 지배

Table 4. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4, \text{Sec}^{-1}$) for the reaction of $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2$ with water in water+co-solvent mixture at various temperature [complex] = $(1.014 \pm 0.002) \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.22\text{M}$

Temp	co-solvent	AN	DMF	DMSO
20°C		3.469	2.816	1.775
25°C		7.906	5.949	3.534
30°C		17.44	12.28	6.919
40°C		67.48	44.84	24.12
ΔH^* (Kcal mole ⁻¹)		28.02	25.53	23.55
ΔS^* (e. u)		21.35	12.34	4.640
ΔG^* (Kcal mole ⁻¹)		21.69	21.84	22.16

요인이 있음을 추정하였다.

Table 4는 각 용매에 따라 온도를 변화시키며 구한 속도상수 값과 이들 값으로부터 얻을 수 있는 열역학적 파라미터이다. 이 때 ΔH^* 와 ΔS^* 는 Fig. 5와 같이 $[\ln(k_{obs}/T) - \ln(K/h)]$ (k' : Boltzmann's constants, h : Plank's Constants)을 T^{-1} 에 대해 Eyring Plot²³한 직선의 기울기와 절편 값으로부터 구하여진 것이다.

Table 4에 나타난 ΔG^* 와 ΔS^* 의 값을 살펴보면 용매의 유전상수가 증가할수록 착물에 물 분자가 배위되는 Outer Sphere complex가 안정화 되어 티오시안이 해리되기 어려워짐과 용매

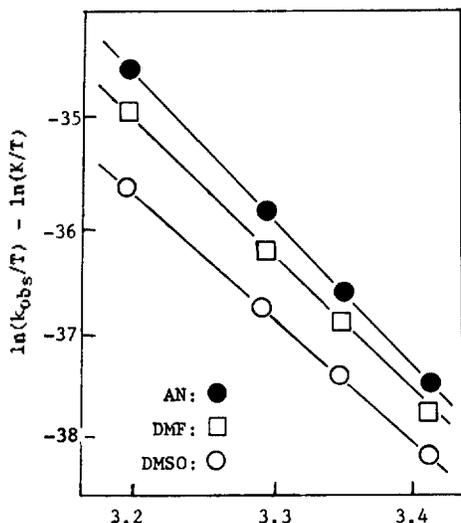


Fig. 5. Eyring plot of $\ln(k_{obs}/T) - \ln(K/h)$ versus T^{-1} . $[\text{H}_2\text{O}] = 0.22\text{M}$, $I = 0.5$ [complex] = $(1.014 \pm 0.002) \times 10^{-4}\text{M}$.

Table 5. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4, \text{Sec}^{-1}$) for the reaction of $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2$ with water in water+DMF mixture at various temperature and pressure [complex] = $(1.014 \pm 0.002) \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.22\text{M}$

Pressure (bar)	Temp			
	25°C	30°C	35°C	40°C
1	6.086	12.55	24.18	48.54
500	5.619	10.30	18.18	24.22
1000	5.485	9.623	16.40	16.21
1500	5.376	9.422	15.49	14.42
ΔV^* (ml mole ⁻¹)	4.527	11.91	16.91	39.93
$\Delta\beta^* \times 10^3$ (ml bar ⁻¹ mole ⁻¹)	3.576	9.962	13.37	28.18

분자의 무질서도가 감소됨을 알 수 있다.

Table 5는 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 가 물-DMF 혼합용매 속에서 압력과 온도변화에 따라 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2]$ 로 전환되는 속도를 측정할 값이다.

전이상태 이론에 따르면 활성화부피 (ΔV^*)는 다음과 같은 기본식으로 표현된다²⁴.

$$\Delta V^* = -RT(\partial \ln K / \partial P)_T \quad (7)$$

Dickson과 Golinkin은 반응속도와 압력 상관성을 다음과 같은 이차함수로 나타내는 것이 바람직하다는 것을 밝혔다²⁵.

$$\ln K = A + B \cdot p + Cp^2 \quad (8)$$

위 두 식의 상호 전개과정은 앞선 연구⁸에 상술되어 있으며, Fig. 6의 절편(B)와 기울기(C)로부터 ΔV^* 와 $\Delta\beta^*$ 값을 구하여 Table 5에 나타내었다.

ΔV^* 는 식 (9)와 같이 두가지 인자로 표현될 수 있다²⁶.

$$\Delta V^* = \Delta V_{intr}^* + \Delta V_{solv}^* \quad (9)$$

이 때 ΔV_{intr}^* 은 반응초기와 활성화상태의 화학종 자체의 부피변화이고 ΔV_{solv}^* 는 반응이 진행되면서 정전기적 억압효과에 의한 용매분자의 재배열에서 생기는 부피 변화이다. ΔV_{solv}^* 는 활성화상태를 형성할 때 하전의 변화가 없는 중성이탈 배위자를 포함하는 반응에서는 무시할 수 있을 정도의 적은 값이지만, 하전의 변화가 있는 반응에서는 ΔV_{intr}^* 보다는 ΔV_{solv}^* 가 ΔV^*

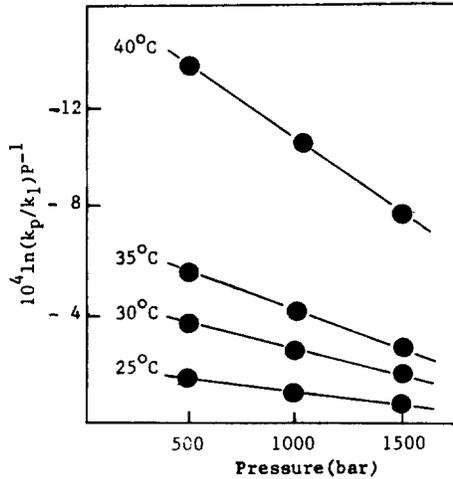
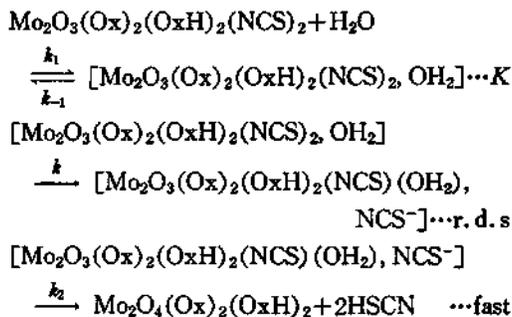


Fig. 6. Plot of $P^{-1}(\ln k_p/k_1)P^{-1}$ as a function of pressure (bar) at various temperature. $[\text{complex}] = (1.014 \pm 0.002) \times 10^{-4}$, $I = 0.5$, $[\text{H}_2\text{O}] = 2.22 \times 10^{-1} \text{M}$.

에 큰 영향을 미친다. $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 의 산소고리화반응에 있어서 ΔV^\ddagger 가 양의 값을 가지게 되는 것은, 착물이 극성용매인 물 분자를 끌어 당기면서 생기는 부피감소보다 Mo-NCS의 결합길이가 늘어남에 따른 부피 증가가 더 크게 작용하기 때문이라고 생각된다.

지금까지의 실험결과들로부터 추정되는 메카니즘은 다음과 같다.



위 반응메카니즘의 첫번째단계는 물분자가 외 배위권에 진입하여 outer sphere complex를 형성하는 과정으로서 공용매의 극성이 증가함에 따라 보다 안정한 형태로 존재하게 된다. 두번째단계는 티오시안산이 외배위권으로 떨어져 나가는 과정으로서 공용매의 극성이 증가 할수록 반응속도가 느려지는 속도결정단계이다. 이 때 H^+ 이 존재하게 되면 첫번째 단계에서는 말단산

소와 결합하여 물분자의 진입을 촉진시키고, 두 번째 단계에서는 티오시안의 황원자와 상호작용을 가져 해리를 촉진시키게 된다. 또한 Ag^+ 이 첨가될 경우 티오시안의 황원자와 결합력을 갖게 되어 반응을 빠르게 진행시킨다. 이와 같이 티오시안이 일단 해리된 후에는 빠른 속도로 세 번째단계가 진행되어 최종생성물을 형성하게 된다. 위 반응메카니즘에 대한 반응속도식은 다음과 같다. $-d/dt[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2] = (kK[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2][\text{H}_2\text{O}]) / (1 + K[\text{H}_2\text{O}])$ 이 때 $K[\text{H}_2\text{O}]$ 의 크기는 정할 수 없다. 왜냐하면 k 에 비하여 k_1 값이 본 실험에서는 구할 수 없을 정도로 빠르기 때문이다. 따라서 $\text{Rate}^{-1} = 1 / [\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2] (1/kK[\text{H}_2\text{O}] + 1/k)$ 와 같이 역수를 취한 속도식과 최초의 반응속도식 $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 를 구할 수 있게 된다. 이 식의 절편과 기울기는 Table 3의 속도상수로부터 구할 수 있다. 이 때 얻어진 k 와 K 값은 Table 3에 나타나 있다. K 값으로부터, 용매의 극성이 증가할수록 중간체는 보다 안정한 outer sphere complex를 형성하고 이로 인하여 티오시안산이 해리되기 어려움을 추정할 수 있다.

결론적으로, 이성분 혼합용매속에서 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ox})_2(\text{OxH})_2(\text{NCS})_2]$ 의 산소고리화 반응은 공용매의 극성이 증가할수록 보다 안정한 중간체를 형성한 후 interchange-dissociative 메카니즘으로서 진행됨을 알 수 있다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. E. I. Stiefel, "Progress in Inorganic Chemistry," Vol. 22, P. 11, 17, S. J. Lippard, John Wiley and Sons, New York, 1977.
2. R. C. Bray and J. C. Swann, "Structure and Bonding" Vol. 11, 107, 1972
3. E. I. Stiefel, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 22, p. 74, S. J. Lippard, John Wiley and Sons, New York, 1977.
4. M. Ardon and A. Pernick, *Inorg. Chem.*, 8, 871 (1973).

5. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963).
6. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3719 (1971).
7. S. O. Oh, J. K. Kwon and C. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 345 (1986).
8. S. O. Oh, and H. Y. Seok, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 203 (1988).
9. M. Chaudhury, *J. Chem. Soc (Dalton Trans)*, 857 (1963).
10. G. P. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 663 (1962).
11. C. A. Mcauliffe and B. J. Sayle, *Bioinorganic Chemistry*, **8**, 331 (1978).
12. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed, p. 80, 224, 229, Pergamon, New York, 1973.
13. S. O. Oh, and J. D. Rhee, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 81 (1982).
14. J. Bassett, R. C. Denny, G. H. Jeffery and J. Mendhen, "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis," 4th Ed., p. 471, Longman, New York, 1978.
15. H. Lontz and S. O. Oh, *High-Temperature High-Pressure*, **7**, 91 (1975), N. S. Isaacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", p. 31, John Wiley and Sons, New York, 1981.
16. T. Matsuda, K. Tanaka and T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **18**, 454 (1979).
17. H. H. Bauer, G. D. Christian and J. E. O'Reilly, "Instrumental Analysis", Allyn and Bacon, 1978.
18. B. J. Trzebiatowska, M. F. Rudolf, L. Natkanec and H. Sabat, *Inorg. Chem.*, **13**, 617 (1974).
19. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3097 (1972).
20. W. E. Newton, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100 (1974).
21. C. S. Kim and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **23**, 263 (1984).
22. R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **19**, 1765 (1980).
23. J. D. Atwood, "Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism", p. 16, Books/Cole, California, 1985.
24. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", 101, Allyn and Bacon, Boston, 1974.
25. H. S. Golinkin, I. Lee and J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1307 (1967).
26. R. V. Eldik and H. Kelm, "The Review of Physical Chemistry of Japan", **50**, 185 (1980).