

바나듐(IV) 촉매 존재하에서 과산화수소에 의한 디메틸술폭시드의 산화반응

金昌洙[†] · 文相七^{*} · 張勝鉉^{*}

대구대 사범대 화학교육과

^{*}대구대 이공대 화학과

(1988. 4. 22 접수)

Vanadium(IV)-Catalyzed Oxidation of Dimethylsulfoxide by Hydrogen Peroxide

Chang-Su Kim[†], Sang-Chil Moon, and Seung-Hyun Chang

Department of Chemistry Education Taegu University,

Taegu 705-033, Korea

(Received April 22, 1988)

요 약. 바나듐(IV) 촉매가 존재하는 물 및 알코올 수용매에서 과산화수소에 의한 디메틸술폭시드의 산화반응은 디메틸술폭시드와 산농도에 각각 일차의존성임을 보여주었다. 이 산화반응의 속도 결정단계는 황이 바나듐(V)-과산화물의 O-O 결합에 대하여 친핵적 공격을 함으로서 디메틸술폭시드가 산화되는 과정임을 제시한다.

ABSTRACT. Kinetic studies on the vanadium(IV)-catalyzed oxidation of dimethylsulfoxide by hydrogen peroxide in water and aqueous methanol and ethanol show that the reaction is a first order in the concentration of dimethylsulfoxide and hydrogen peroxide, respectively. Activation parameters are also measured for the oxidation of dimethylsulfoxide. It is suggested that the rate-determining step is a process involving oxidation of dimethylsulfoxide as the result of nucleophilic attack by the sulfur on the O-O bond of vanadium(V)-peroxide complex.

서 론

유기 황화물은 과산화수소나 유기과산화물에 의하여 술폭시드로 쉽게 산화된다¹. 이러한 유기 황화물을 유기술폭으로 산화시키는 방법은¹ 텅스텐, 몰리브덴 및 바나듐 등의 촉매하에서 묽은 과산화수소를 산화제로 사용하는 법이다^{2-4,6}. 이때 과산화물의 산소가 비점유저 d 궤도함수를 가진 전이금속이온으로 이동할 수 있으므로 전이금속 착물은 효과적인 촉매역할을 하게 된다¹⁻⁸. 이와같은 촉매 존재하에서는 과산화물의 O-O 결합이 한전자 산화-환원보다는 두 전자

산화-환원반응과 관련된 산소이동에 따라 반응이 진행된다^{2,9-11}. 디옥소몰리브덴(VI)와 옥소바나듐(IV)의 β-디케톤류착물의 촉매 존재하에서 t-BuOOH에 의한 간단한 알켄의 에폭시화반응에서¹¹⁻¹⁴ 에폭시드와 t-BuOH 만을 생성하게 되는데 이 반응은 촉매인 금속착물과 유기과산화물 간에 생성된 금속착물의 O-O 결합에 기질의 친핵성공격에 의해서 일어난다.

MoO₂(acac)₂ 와 VO(acac)₂ 등의 촉매 존재하에서 나사선성 구조를 가진 알코올류의 산화반응에 대한 입체선택성의 정도차이는 반응물인 알코올류에 의존하며 몰리브덴(VI)보다는 바나듐

(IV)의 아세틸아세톤산 착물이 더 좋은 선택성이 있음이 보고되었다¹⁵.

몰리브덴 촉매 존재하에서 *t*-BuOOH에 의한 유기황화물의 산화반응에 대한 상대적인 속도는³ $n\text{-Bu}_2\text{S} (100) > n\text{-Bu}_2\text{S}=\text{O} (0.15) \gg$ 시클로헥센 (0.01)의 순서로 감소되고 몰리브덴의 촉매반응은 기질의 친핵성 정도의 크기에 대해서 아주 예민함을 알 수 있다. 물, 중수, 에틸렌글리콜, 메탄올 및 이소프로필알코올과 같은 용매에서 과산화수소와 *t*-BuOOH에 의한 티옥산의 산화반응에 대한 속도론적 연구 결과에서 전이상태에서 용매가 참여한 활성화착물이 생성될 것임이 보고되었다¹².

디메틸술폭시드에서 황화디메틸이 디메틸술포스로 산화되는 반응에 대해서는 많은 연구가 되었으나 중간 단계인 디메틸술폭시드가 디메틸술포스로 산화되는 느린 반응에 대한 속도론적 연구에 대해서는 그 연구가 되어 있지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 금속착물의 촉매 존재하에서 과산화수소에 의해 디메틸술폭시드가 디메틸술포스로 산화되는 반응의 속도론적 수용액과 메탄올 및 에탄올의 수용액에서 iodometry 법으로^{16~18} 측정하고 이 결과에서 부터 가능한 메커니즘을 제시하고자 한다.

실 험

시약. 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 물은 과망간산칼륨 존재하에서 재증류한 것을 사용하였다. 이온세기 조절을 위해 사용된 과염소산나트륨의 농도는 Dowex 50W-X2 H형의 양이온 교환수지 (100~200 메쉬)에 흡착된 나트륨이온을 수소이온으로 바꾼 용액을 0.01M 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여 사용하였다. 요오드는 승화법으로 정제하여 사용하였다.

반응속도 측정. 용매는 용액을 만들기 전에 산소와 수분이 없는 질소를 통과시킨 다음에 사용하였다. 또 공기중의 산소에 의한 환원생성물의 산화를 막도록 모든 실험은 질소분위기에서 행하였다. 반응온도는 일정한 온도의 물을 반응용기에 순환시켜서 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절하였다.

VO(acac)₂ 촉매 존재하에서 과산화수소에 의한 디메틸술폭시드의 산화반응의 속도는 iodometry 법으로^{16~18} 측정하였다.

생성물의 확인. 평형에 도달한 반응용액에서 흰색 결정이 얻어지는데 이 생성물을 초산에틸-헥산 혼합용매에서 재결정하여 공기중에서 건조시켰다. 이 화합물의 원소분석은 Perkin 모델 240 원소분석기로 행하였다. 이 결과 (CH₃)₂SO₂에 대한 탄소와 수소의 분석치의 이론값(실형값) 퍼센트는 각각 25.52(25.60), 6.42(6.70)로, 이론값과 실험값사이에 아주 잘 일치하였다. Shimadzu IR-440 적외선분광광도계를 사용하여 KBr 원판사이에 반응용액을 넣은 다음 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 얻었다.

데이터의 처리. 모든 속도론 데이터는 Tri-Gem 20 XT를 사용하여 가중된 최소제곱법으로 처리하였다.

결과 및 고찰

초산을 용매로 사용해서 유기황화물을 술포스로 산화시키려면 일반적으로 30%의 진한 과산화수소를 사용하여야만 된다¹. 이때 중간체인 술폭시드는 쉽게 얻어지나 그 이상의 산화반응에 의해서 얻어지는 술포는 반응용액을 가열해야만 얻을 수 있다. 이러한 과정에 의해서 얻어진 술포는 불순물인 초산에스테르와 함께 얻어지므로¹ 순수한 상태의 술포를 얻기가 어렵다. 그러나, 바나듐과 몰리브덴과 같은 적당한 촉매를 사용하면 술폭시드를 술포스로 쉽게 산화시킬 수 있다^{1~8}.

실제로 $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.00 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]=0.10\text{M}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]=0.40\text{M}$ 이고 온도가 25°C 에서는 과산화수소에 의해서 디메틸술폭시드가 디메틸술포스로 산화되지 않지만 이 조건에서 VO(acac)₂ 착물을 촉매로 하면 디메틸술포스로 쉽게 산화되었다. 이때 얻은 생성물의 녹는점을 측정 한 결과 105°C 이었다.

Fig. 1은 시간에 따른 반응용액의 적외선스펙트럼을 얻은 결과이다. 여기에서 반응물인 디메틸술폭시드의 S=O와 생성물의 O=S=O의 신축진동은 각각 $1,050\text{cm}^{-1}$ 와 $1,150\text{cm}^{-1}$ 부근

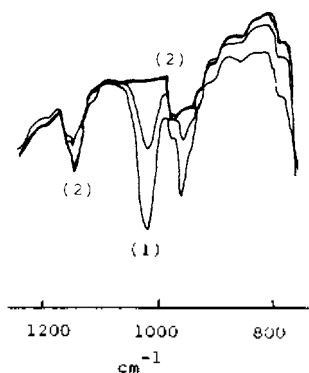


Fig. 1. Changes of the infrared spectra of reactants in nujol mull with time at ambient temperature: (1), initial time; (2), infinite time.

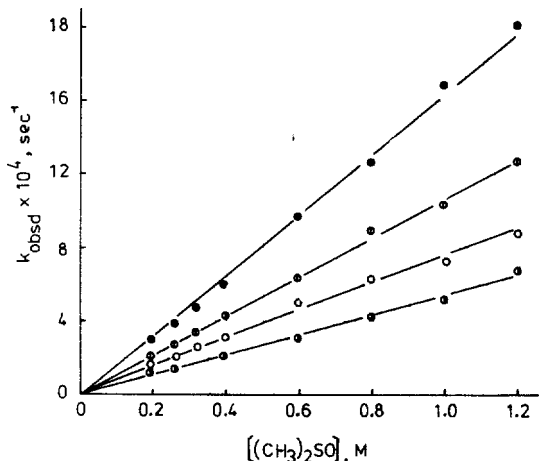


Fig. 2. Dependence of the rate constants on $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ for the reaction of dimethylsulfoxide with hydrogen peroxide at 20, 25, 30, and 35°C, respectively. $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.02\text{M}$, $[\text{VO}(\text{acac})_2]=1.00 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]=0.10\text{M}$; ●, 20°C; ○, 25°C; ⊙, 30°C; ●, 35°C.

에서 각각 나타났다. 또, 이 결과에서 부터 디메틸설폭시드의 S=O 신축진동의 세기가 반응시간에 따라 점점 감소된 반면에 디메틸설포의 S=O의 세기²는 점점 증가됨을 보여주었다. 이러한 사실에서 디메틸설폭시드가 디메틸설포스로 산화됨을 알 수 있다. VO(acac)₂ 촉매는 과산화수소와 반응하여 파란색의 과산화착물이 생성되었다가 빠르게 빨간색을 띠는 바나듐(V)의 과산화물이 얻어진다^{2~4}. 이와같이 촉매역할을 하는 것은

바나듐(IV)종이 아니라 바나듐(V)종임을² 알 수 있다.

수용액에서 과산화수소에 의한 디메틸설폭시드의 산화반응의 속도를 VO(acac)₂ 존재 하에서 측정된 결과는 Table 1과 같다. $[\text{HClO}_4]=0.10\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.00 \times 10^{-2}\text{M}$ 이고 여러 온도에서 디메틸설폭시드의 산화반응의 속도상수를 그린 결과는 Fig. 2와 같이 아주 좋은 직선성을 보여 주었다. 이 결과에서 디메틸설폭시드의 농도에 대한 속도상수는 다음과 같이 일차의존성임을 보여주었다.

$$k_{obsd} = k_r + k_f[(\text{CH}_3)_2\text{SO}] \quad (1)$$

여기에서 k_f 는 디메틸설폭시드가 디메틸설포스로 산화되는 속도상수이고 k_r 는 그 역반응에 대한 속도상수이다. Fig. 2의 결과를 최소제곱법으로 처리하여 기울기에서 부터 얻은 결과는 Table 2와 같다. 또한 이 그림의 절편에서 부터 k_r 는 $-(1.21 \sim 3.01) \times 10^{-5}\text{sec}^{-1}$ 을 얻었다. 이 값은 실험오차의 한계내에 포함되므로 무시하면 식 (1)은 $k_{obsd} = k_f[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ 로 된다. $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.11\text{M}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]=1.06\text{M}$, $[\text{VO}(\text{acac})_2]=8.51 \times 10^{-4}\text{M}$ 이고 $I=0.11$ 일 때 28°C에서 디메틸설폭시드에 의한 과산화수소의 환원반응속도를 과염소산의 농도에 따라 그린 결과는 Fig. 3과 같이 산의 농도에 일차의존성임을 보여주었다. 이 결과는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$k_{obsd} = k_h[\text{H}^+] \quad (2)$$

여기에서 k_h 는 산의 농도에 의존하는 항으로서 Fig. 3의 기울기에서 구하였다. 그 결과는 $k_h = 2.99 \times 10^{-3}\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이다. 절편값은 $-1.22 \times 10^{-5}\text{sec}^{-1}$ 의 아주 작은 음의 값을 얻었지만 실제로 주어질 수 없으며 여기에서 얻어진 값은 실험오차에 의한 것이므로 무시하면 $k_{obsd} = k_h[\text{H}^+]$ 로 된다. 실제로, 산을 가하지 않으면 이반응은 일어나지 않았다. 디메틸설폭시드의 산화반응은 과산화수소와 수소이온이 결합하여 H_2O_2^+ 가 생성되는 빠른 평형단계가 존재함을 보여준다.

촉매인 VO(acac)₂가 디메틸설폭시드의 산화반응에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해서 VO(acac)₂의 농도에 대한 속도상수의 변화

Table 1. Pseudo-first-order rate constants of the reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ with H_2O_2

| Temp., °C | $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$, M | $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $\times 10^2$, M | $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, $\times 10^3$, M | $[\text{HClO}_4]$, $\times 10$, M | $[\text{NaClO}_4]$, $\times 10^2$, M | $k_{\text{obsd}} \times 10^4$, sec ⁻¹ |
|--------------|-------------------------------------|---|---|--|---|---|
| 20 | 0.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 0.95±0.23 |
| | 0.26 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 1.31±0.22 |
| | 0.40 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 2.10±0.39 |
| | 0.60 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 3.02±0.52 |
| | 0.80 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 4.32±0.15 |
| | 1.00 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 5.82±0.20 |
| | 1.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 6.84±0.14 |
| | 25 | 0.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | |
| 0.26 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 2.00±0.20 |
| 0.32 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 2.57±0.07 |
| 0.40 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 2.87±0.07 |
| 0.60 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 4.88±0.30 |
| 0.80 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 6.28±0.68 |
| 1.00 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 7.35±0.66 |
| 1.20 | | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 8.66±0.83 |
| 30 | 0.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 1.97±0.15 |
| | 0.26 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 2.70±0.19 |
| | 0.32 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 3.26±0.12 |
| | 0.40 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 4.35±0.18 |
| | 0.60 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 6.26±0.31 |
| | 0.80 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 9.11±0.28 |
| | 1.00 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 10.69±1.15 |
| | 1.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 12.74±1.40 |
| 35 | 0.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 3.05±0.18 |
| | 0.26 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 3.68±0.14 |
| | 0.32 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 4.68±0.22 |
| | 0.40 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 5.99±0.16 |
| | 0.60 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 9.61±0.62 |
| | 0.80 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 12.76±0.62 |
| | 1.00 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 16.93±1.08 |
| | 1.20 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 20.04±1.84 |
| 28 | 1.06 | 10.64 | 8.51 | 1.06 | 9.58 | 0.25±0.02 |
| | 1.06 | 10.64 | 8.51 | 2.13 | 8.51 | 0.44±0.04 |
| | 1.06 | 10.64 | 8.51 | 4.26 | 6.38 | 1.13±0.12 |
| | 1.06 | 10.64 | 8.51 | 6.38 | 4.26 | 1.92±0.19 |
| | 1.06 | 10.64 | 8.51 | 8.51 | 1.13 | 2.27±0.19 |
| | 1.06 | 10.64 | 8.51 | 10.64 | 0.00 | 3.12±0.28 |
| 25 | 0.40 | 2.00 | 0.05 | 1.00 | | 0.12±0.01 |
| | 0.40 | 2.00 | 0.10 | 1.00 | | 0.24±0.02 |
| | 0.40 | 2.00 | 0.20 | 1.00 | | 0.43±0.03 |
| | 0.40 | 2.00 | 0.40 | 1.00 | | 0.95±0.08 |
| | 0.40 | 2.00 | 0.60 | 1.00 | | 1.60±0.01 |
| | 0.40 | 2.00 | 0.80 | 1.00 | | 2.15±0.05 |
| | 0.40 | 2.00 | 1.00 | 1.00 | | 2.87±0.15 |

Table 2. Second-order rate constants for the reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ with H_2O_2 . $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.00 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{VO}(\text{acac})_2]=1.00 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]=0.10\text{M}$

| Temp., °C | $k_f \times 10^4$, $\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ | ΔH^\ddagger , kcalmol^{-1} | ΔS^\ddagger , $\text{calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|-----------|--|---|---|
| 20 | 5.94 ± 0.43 | 11.93 ± 1.53 | -32.71 ± 0.09 |
| 25 | 7.21 ± 0.58 | | |
| 30 | 10.88 ± 0.62 | | |
| 35 | 17.38 ± 1.02 | | |

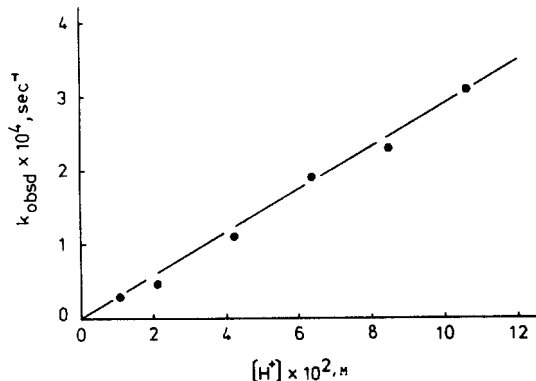


Fig. 3. Dependence of the rate constants on the hydrogen-ion concentration for the reaction of dimethylsulfoxide with hydrogen peroxide at 28°C. $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]=1.06\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.11\text{M}$, $[\text{VO}(\text{acac})_2]=8.51 \times 10^{-4}\text{M}$.

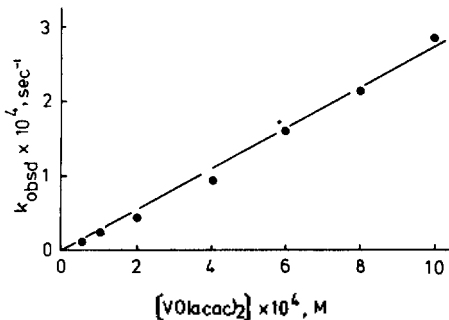


Fig. 4. Dependence of the rate constants on the concentration of $\text{VO}(\text{acac})_2$ for the reaction of dimethylsulfoxide with hydrogen peroxide at 25°C. $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]=0.40\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.02\text{M}$, $[\text{HClO}_4]=0.10\text{M}$.

들 그런 결과 Fig. 4와 같이 관찰된 속도상수는 촉매의 농도에 대해서 일차의존성을 보여주었다. 이때 기울기에서부터 촉매의 영향을 받는 속도상수, k_{cat} 가 얻어지는데 그 결과는 0.29 ± 0.01

$\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다. $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]=0.40\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.0 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]=0.10\text{M}$ 이고 촉매가 존재하지 않을때 25°C에서 디메틸술폭시드가 산화되는 반응은 관찰되지 않았다. 이 조건에서 촉매인 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 의 농도가 증가됨에 따라서 이 산화반응의 속도는 점점 증가하였다. 이러한 사실은 H_2O_2 가 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 와 과산화물을 이루고 이 과산화물이 디메틸술폭시드를 디메틸술폰으로 산화시키기 때문에 촉매인 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 의 농도에 따라 반응속도가 증가됨을 알 수 있다.

메탄올과 에탄올의 농도가 증가됨에 따라 측정된 속도상수는 Table 3과 같다. 이 결과에서 알코올 수용매에서의 디메틸술폭시드의 산화반응이 물에서보다 빠르게 일어났는데 이것은 R_2S 와 티옥산의 산화반응에서 보여준바와¹² 같이 알코올의 알킬기가 히드록시기의 산소쪽에 전자를 밀어주게 되므로 바나듐에 결합된 과산화수소의 수소와 효과적으로 수소결합이 물에서보다 더 잘 이루어지기 때문으로 생각된다. Table 3의 결과를 용매유전상수(ϵ)의 역수에 대한 속도상수의 변화를 도시한 결과 Fig. 5와 같다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 유전상수 값이 증가됨에 따라서 속도상수가 감소되었다. 이것은 전하분리가 일어나지 않는 활성화 착물이 전이상태에서 생성됨을 보여준다. 이 가상적인 활성화착물은 양성자성 용매가 바나듐의 과산화수소 화합물과 수소결합을 하는 착물임을 추정

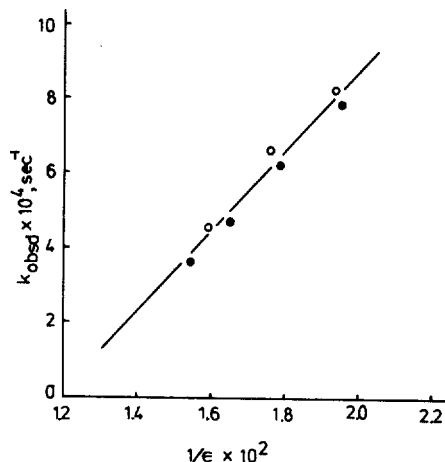


Fig. 5. Plot of k_{obsd} against $1/\epsilon$ in aqueous methanol (●) and ethanol solvents (○).

Table 3. The observed pseudo-first-order rate constants for the reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ with H_2O_2 in aqueous organic solvents at 25°C . $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}] = 0.40 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.02 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.10 \text{ M}$, $[\text{VO}(\text{acac})_2] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

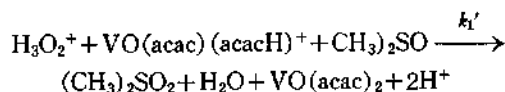
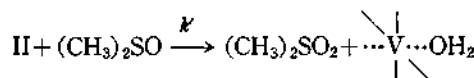
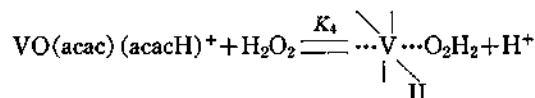
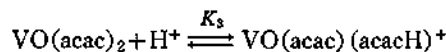
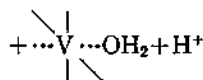
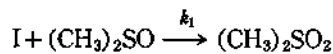
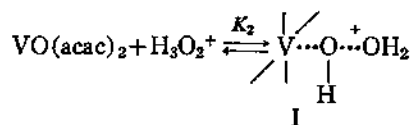
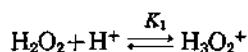
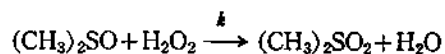
| Organic component | % (V/V) | $1/\epsilon \times 10^2$ | $k_{\text{obsd}} \times 10^4, \text{sec}^{-1}$ |
|-------------------|---------|--------------------------|--|
| Methanol | 30 | 1.54 | 3.74 ± 0.15 |
| | 40 | 1.65 | 4.77 ± 0.27 |
| | 50 | 1.78 | 6.41 ± 0.25 |
| | 60 | 1.95 | 7.91 ± 0.98 |
| Ethanol | 30 | 1.60 | 4.53 ± 0.03 |
| | 40 | 1.76 | 6.73 ± 1.02 |
| | 50 | 1.94 | 8.18 ± 0.95 |

할 수 있다. 이상의 결과에서 얻어진 속도식을 나타내면 다음과 같다.

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_{\text{obs}} [\text{HClO}_4] \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{SO}][\text{VO}(\text{acac})_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3)$$

이 반응의 온도 의존성을 알기 위해서 이차속도상수의 대수값을 $1/T$ 에 대하여 그린 결과는 Fig. 6과 같다. 이 결과에서 활성화에너지를 구하고 이 값에서 부터 ΔH^* 와 ΔS^* 를 각각 얻은 결과는 $11.93 \pm 1.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ 와 $-32.71 \pm 0.09 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이었다. 여기에서 큰 음의 활성화 엔트로피 값을 보여준 것은 활성화상태에서 양성자이동시약으로서 양성자성 용매분자나 여분의 과산화수소가 관여한 고리형의 활성화착물을 형성하기 때문으로 생각된다. 이와같이 용매와 반응물이 관여된 활성화착물은 유전상수 ϵ 에 따라 반응속도가 감소하는 현상과도 잘 일치한다. 이러한 사실들에 의하면 이 반응은 화합성 메카니즘에 따라 진행됨을 알 수 있다.

이상의 실험결과와 일치하는 메카니즘을 제시하면 다음과 같다. 여기서 —은 바나듐에 배위된 아세틸아세타토 리간드이다.



이 메카니즘에서 먼저 속도 결정단계 이전에 과산화수소가 양성자첨가되어 H_3O_2^+ 로 되고 H_3O_2^+ 는 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 와 반응하여 I과 같은 바나듐(V)의 과산화물을 이루게 된다. 금속이온이 산화되는 이 단계에서 아세틸아세타토리간드는 바나듐에서 부터 해리된다⁴. 이 바나듐-과산화물의 O-O이 속도결정단계에서 디메틸술폰에서의 황에 친핵적 공격을¹³⁻¹⁴ 하므로서 디메틸술폰으로 산화시킨다. 다음으로 들 수 있는 과정은 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 의 한아세틸타토리간드에 수소이온이 첨가되며 반응성인 $\text{VO}(\text{acacH})^+$ 로 된 다음 과산화수소와 반응하여 바나듐(V)의 과산화물이 생성된다. 이 가정된 생성물은 디메틸술폰에서도 디메틸술폰으로 산화시킨다.

이 가정된 메카니즘에서 부터 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = \{k[\text{H}_2\text{O}_2] + k_1[\text{H}_3\text{O}_2^+]\} \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}] [\text{VO}(\text{acac})_2] + \{k'[\text{H}_2\text{O}_2] + k_1'[\text{H}_3\text{O}_2^+]\} \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}] [\text{VO}(\text{acac})(\text{acacH})^+] \quad (4)$$

여기에서 $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{H}_3\text{O}_2^+] + \text{I} + \text{II}$ 이고 $[\text{VO}]_t = [\text{VO}(\text{acac})_2] + [\text{VO}(\text{acac})(\text{acacH})^+] + \text{I} + \text{II}$ 로 주어지므로 속도식(4)는 (5)식으로 주어진다.

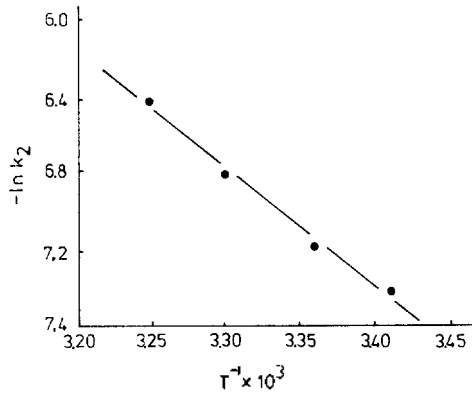


Fig. 6. Arrhenius plot for the reaction of dimethylsulfoxide with hydrogen peroxide, $[H_2O_2]=0.02$ M, $[VO(acac)_2]=1.00 \times 10^{-3}$ M, $[HClO_4]=0.10$ M.

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{\{k+k_1K_1[H^+]+k'K_3[H^+]+k_1'K_1[H^+]^2\}}{X \cdot Y} [H_2O_2]_t [VO]_t [(CH_3)_2SO] \quad (5)$$

여기서 $X=1+k_1[H^+]+K_1k_2[VO][H^+]+K_3K_4[VO][H_2O_2][H^+]$ 이고 $Y=1+K_3[H^+]+K_1K_2[H_2O_2][H^+]+K_3K_4[VO][H_2O_2][H^+]$ 이다. 또 $VO=VO(acac)_2$ 이고 $[VO]_t$ 는 바나듐종의 전체 농도이다. 묽은 수소이온과 바나듐(IV)착물의 농도에서 X 및 Y 의 각항의 값은 1에 비하여 아주 작은 값이므로 무시하면 속도식은 다음과 같이 된다.

$$-d[H_2O_2]/dt = \{k+k_1K_1[H^+]+k'K_3[H^+]+k_1'K_1K_3[H^+]^2\} [VO]_t [H_2O_2]_t [(CH_3)_2SO] \quad (6)$$

낮은 수소이온농도에서 $[H^+]^2$ 항은 작은 값이므로 속도는 (7)식으로 주어진다.

$$-d[H_2O_2]/dt = \{k+k_1K_1[H^+]+k'K_3[H^+]\} [VO]_t [(CH_3)_2SO] [H_2O_2]_t \quad (7)$$

이때 k 값은 실험결과에서 0 이고 $(k'K_3+k_1K_1)=k_{ca}, k_a$ 라고 가정하면 이식은 실험속도식 (3)과 잘 일치한다. 속도식 (7)에서 알 수 있는 바와같이 $VO(acac)_2$ 과 H_2O_2 가 양성자첨가되는 두 과정중 어느 과정이 더 우세하게 잘 일어날 것인가에 대해서는 확실하게 알 수는 없다. 그러나,

배위능력이 떨어지는 $H_3O_2^+$ 생성과정보다는 바나듐에 배워진 아세틸아세토리간드에 양성자첨가가 되어 H_2O_2 가 쉽게 배위가 될 수 있도록 하는 과정이 더 잘 일어날 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 이 반응의 속도결정단계는 디메틸술폰의 황원자에 O-O가 공격하므로써 디메틸술폰이 생성되는 단계임을 알 수 있다. 또, 바나듐착물촉매 존재하에서 얻은 다른 결과와¹⁰ 마찬가지로 디메틸술폰은 두 전자 이동과정에 의한 산화반응임을 알 수 있다.

인용문헌

- (a) H. S. Schultz, H. B. Freyermuth, and S. R. Buc, *J. Org. Chem.*, **28**, 1140 (1963); (b) W. W. Porterfield, "Inorganic Chemistry" p.490, Addison-Wesley, U. S. A., 1984.
- R. Curci, F. D. Furia, R. Testi, and G. Modena, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 752 (1974).
- R. Curci, F. D. Furia, R. Testi, and G. Modena, *ibid.*, 576 (1977).
- S. Cenci, F. D. Furia, and G. Modena, *ibid.*, 979 (1978).
- R. Curci, R. A. Diprete, T. O. Edwards, and G. Modena, *J. Org. Chem.*, **35**, 740 (1970).
- G. R. Howe and R. R. Hiatt, *J. Org. Chem.*, **36**, 2493 (1971).
- P. J. White, M. J. Kans, J. O. Edwards, and P. H. Rieger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 429 (1976).
- Y. E. Early, D. Fortnum, A. Wojciki, and J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 129f (1959).
- D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1962 (1947).
- R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, pp. 48-56, New York, U. S. A. 1981.
- E. S. Gould, R. R. Hiatt, and K. C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4573 (1968).
- M. A. P. Dankleff, R. Curci, J. O. Edwards, and H.-Y. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3209 (1968).
- C.-C. Su, J. W. Reed, and E. S. Gould, *Inorg. Chem.*, **12**, 337 (1973).
- G. B. Payne and P. H. Williams, *J. Org. Chem.*,

- 24, 54 (1959).
15. F. D. Furia and G. Modera, *Tetrahedron Letters*, **50**, 4637 (1976).
16. V. R. Kokatnur and M. Telling, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1432 (1941).
17. S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1484 (1946).
18. E. P. Greenspan and D. G. Mackella, *Anal. Chem.*, **20**, 1062 (1948).