

## 1,2- 디클로로에탄에서 트리페닐포스핀과 비스(디에틸디티오카바마토) 디옥소몰리브덴(VI)의 산소이동 반응

金昌洙<sup>†</sup>·宋世準·吳昌彦<sup>\*</sup>

大邱大學校 師範大學 化學教育科

<sup>\*</sup>嶺南大學校 理科大學 化學科

(1989. 1. 23 접수)

## Oxygen - atom Transfer of Bis(diethyldithiocarbamato)dioxomolybdenum (VI) with Triphenylphosphine in 1,2 - Dichloroethane

Chang - Su Kim<sup>†</sup>, Se - June Song, and Chang - Eon Oh<sup>\*</sup>

Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyongsan 713 - 830, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 713 - 749, Korea

(Received January 23, 1989)

**요 약.** 1,2- 디클로로에탄에서  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 트리페닐포스핀과의 산소이동 반응에 대한 속도를 분광학적인 방법으로 측정하였다. 이 때 시간에 따라 흡광도가 증가하였다가 감소하였는데, 흡광도가 증가되는 단계는 중간체인  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 생성 때문이고, 흡광도가 감소되는 단계는 이 생성물이 환원되는 과정이다. 제 1단계에서는 효소반응 메카니즘이, 그리고 제 2단계에서는 중간체인  $\mu$ -옥소몰리브덴(V) 이합체가 감소되는 반응과 관련된 메카니즘이 제시된다.

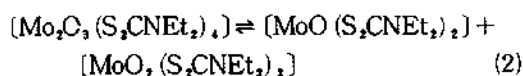
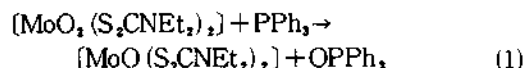
**ABSTRACT.** The rates of the reaction of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane have been determined by the spectrophotometric method. The increase in the initial absorbance has been interpreted as a result of the production of  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$  and the decrease in absorbance then corresponds to the reduction of  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ . The data suggest mechanisms involving the enzymatic reaction in the first stage and the decay of intermediate,  $\mu$ -oxo molybdenum (V) dimer in the second stage.

### 서 론

트리페닐포스핀( $\text{PPh}_3$ )에 의한 시스-비스(디에틸디티오카바마토)디옥소몰리브덴(VI) 착물의 산소이동 반응은  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 트리페닐포스핀옥사이드( $\text{OPPh}_3$ )를 생성한다<sup>1-3</sup>. 이때 생성된 몰리브덴(IV)와 미반응물인 몰리브덴(VI) 착물이 반응(2)와 같이 반응하여  $\mu$ -옥소몰리브덴(V) 이합체가 생성된다<sup>3,4</sup>.

Barrel과 그의 공동연구자들은 트리페닐포스핀과  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  사이의 산소이동 반응은 다음과 같이 진행된다고 보고하였다. 이 때 생

성된  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 착물은  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 반응하여 이합체 착물인  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 를 생성한다.



McDonald 등<sup>5</sup>은 벤젠에서  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 트리페닐포스핀과의 반응과정에서 생성되는  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 농도가 낮으므로 트리페닐포스핀의 분석에는 영향을 미치지 않는다고 보

고하였다. 이러한 결과는 Durant 등이 반응속도를 측정된 결과와 이 반응의 생성물을 분석한 결과에서도 얻어졌다. 그러나 Holm 등은  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 가 트리페닐포스핀에 의해서 환원되는 과정에서  $[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 가 생성됨을 보고하였으며, 반응식(1)과 같은 비가역 산소이동 반응과 반응식(2)와 같은 평형을 고려하여 반응속도의 일반적인 처리법을 개발하였다. 리간드에 입체장애가 큰 여섯원자 킬레이트 고리와 gem-디페닐기가 결합된 착물은  $\mu$ -옥소몰리브덴(V) 이합체의 생성이 억제된다고<sup>7</sup> 보고되어 있다.

그러나 반응(1)과 (2)의 단계적 반응에 대한 메카니즘에 대해서는 연구가 되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 트리페닐포스핀과  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 의 반응 및 이 과정에서 생성되는 중간체인  $[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 산소이동 반응에 대한 반응속도를 측정하고 이 결과에서부터 가능한 메카니즘을 규명하고자 한다.

## 실 험

**시 약.** 실험에 사용된 시약은 Fluka 제품의 특급 및 일급시약을 더 이상 정제함이 없이 그대로 사용하였으며,  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 은 알려진 방법<sup>8,9</sup>에 따라 합성하였다. 물은 과망간산칼륨의 존재하에서 재증류하여 사용하였으며, 몰리브덴(VI)산나트륨은 뜨거운 물에서 재결정하여 사용하였다.

**반응속도 측정.** 모든 실험은 알칼리성 에탄올에 녹인 피로갈롤과 황산용액에 각각 통과시켜 산소와 수분을 제거시킨 질소기류하에서 행하였다. 실험에 사용된 용매는 3 Å의 분자체에서 4~5일간 건조시킨 다음에 사용하였다. 반응용기로 사용된 석영셀 주위에 일정한 온도의 물을 순환시켜 요구되는 온도를  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 까지 Colora 항온조를 사용하여 조절하였다. 또한 반응속도를 측정할 때 마다 실험조건에 맞게 만든 용액에  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 의 무게를 정확하게 달아 일정온도의 1, 2-디클로로에탄 10 ml에 신속하게 녹인다. 이 때 착물이 환원되는 속도를 512 nm에서 Perkin-Elmer Lambda 5와 Shimadzu UV 120-01 분광광도계로 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정된 결과

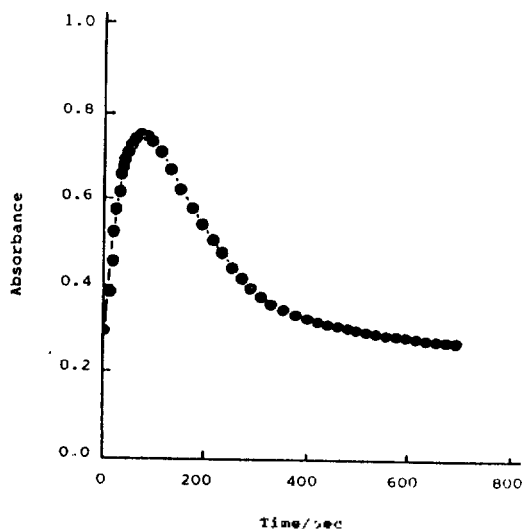


Fig. 1. Change of absorbances as a function of time at 25°C.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ , Solvent: 1,2 dichloroethane.

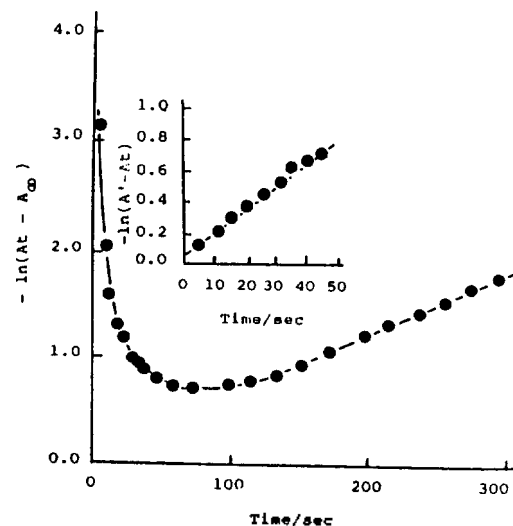


Fig. 2. Plots of  $-\ln(A_t - A_\infty)$  vs. time.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{PPh}_3] = 13.92 \times 10^{-2} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

에서 부터 얻었다. 이 반응을 유사 일차조건으로 하기 위하여 트리페닐포스핀의 농도를 몰리브덴(VI)착물보다 50배 이상 더 진하게 하였다.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 에서 트리페닐포스핀으로 산소가 이동되는 반응의 흡광도의 변화를 시간에 따라 얻어본 결과는 Fig. 1과 같다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 반응초기에는 흡광도가 점점 증가되었다가 시간이 지남에 따라 다시 감소하였다.

이때 흡광도가 증가되는 단계(제 1단계)의 속도상수를  $k'_{\text{obsd}}$ 라 하고 흡광도가 감소되는 단계(제 2단계)의 속도상수를  $k''_{\text{obsd}}$ 라 했을 때  $k''_{\text{obsd}}$ 는 시간에 따른  $\ln(A_t - A_{\infty})$ 를 그린 그림의 직선의 기울기로부터, 그리고  $k'_{\text{obsd}}$ 값은 시간에 따른  $\ln(A'_{\text{max}} - A_t)$ 를 그린 그림의 직선의 기울기<sup>10</sup>로부터 각각 얻었다. 이 때  $A'_{\text{max}}$ 는 첫단계 반응이 완전히 끝났을 때의 흡광도이며 이 흡광도의 값은 시간에 따른  $\ln(A_t - A_{\infty})$ 를 그린 그림인 Fig. 2에서와 같이 시간이 0일 때 까지 외삽하여 얻었다.

**생성물의 확인.** 반응용액을 진공증류시켜서 얻은 생성물의 적외선 스펙트럼과 문헌<sup>8,9,11</sup>을 서로 비교하여 확인하였다.

**결과 및 고찰**

**생성물의 확인.** 1, 2- 디클로로에탄에서  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  착물은 질소분위기하에서 2일간 380 nm 부근에서 흡광도의 변화가 없는 것으로 보아 안정함을 알았다. Durant 등은 반응속도 측정 결과 및 반응생성물의 분석결과에서부터  $\mu$ -옥소몰리브덴(V) 이합체가 검출되지 않는다고 가정하였으나 본 실험 조건하에서는 무시할 수 없을 정도로  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 가 생성됨을 알았다. 이와 같은 사실은 반응용액을 진공 건조시켜서 얻은 생성물의 적외선 스펙트럼을 얻어본 결과 Table 1에 제시된 바와 같이 910 및 880  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 시스-MoO<sub>2</sub>의 신축진동<sup>8</sup>은 사라지고 935  $\text{cm}^{-1}$  부근의  $\nu_{\text{MoO}}$ 와 750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Mo-O-Mo의 신축진동이 일어난 사실<sup>11</sup>에서도 잘 알 수 있다. 이 붉은색의 반응용액을 더 이상 환원시키면 핑크색의  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 가 얻어지는데<sup>12</sup>, 이것은 생성물의 시스-MoO<sub>2</sub>의 몰리브덴-산소간의 신축진동과 (O)Mo-O-Mo(O)의 몰리브덴-다리산소 사이의 신축진동이 없어지고 965  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\nu_{\text{MoO}}$ 의 신축진동이 일어난 결과에서도 알 수 있다. 다른 생성물인 OPPh<sub>3</sub>의 PO의 신축진동은 1190  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다<sup>13</sup>. 따라서 PPh<sub>3</sub>는 OPPh<sub>3</sub>로 산화되었음을 알 수 있다.

**제 1단계 반응.** 시간에 따른  $-\ln(A_t - A_{\infty})$ 의 그림은 Fig. 2와 같이 시간에 따라 점점 감소되었다가 증가되었는데, 이것은 생성물인  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 가 반응물인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 반응하여 512 nm 에서 옥소몰리브덴(IV) 착물 보다도 몰흡광계수가 큰  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 생성<sup>2,6,11</sup> 때문에 흡광도가 증가되었다가 이 이합체 착물이 환원됨에 따라 흡광도가 감소되었다. 여기에서 흡광도가 증가하는 단계에서는 트리페닐포스핀과  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 가 반응하여  $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2\text{OMoOPPh}_3]$ 를<sup>14</sup> 먼저 형성한 다음 각

Table 1. Frequencies of the reactants and products ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compound	$\nu \text{ MoO}_2$	$\nu \text{ MoO}_b$
$[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$	910, 880	
$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$	935	750
$[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$	965	
$[\text{O} = \text{PPh}_3]$	1190	

Table 2. Kinetic data for the oxygen transfer reaction between  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  and triphenylphosphine

$[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ $\times 10^4, M$	$[\text{PPh}_3]$ $\times 10^2, M \times 10^2, M$	$[\text{OPPh}_3], k'_{\text{obsd}} \times 10^2, k''_{\text{obsd}} \times 10^3$ $\text{sec}^{-1}$	$\text{sec}^{-1}$
5.24	13.92	1.51 ± 0.18	6.09 ± 0.22
5.24	12.53	1.57 ± 0.15	5.47 ± 0.30
5.24	11.14	1.44 ± 0.11	4.41 ± 0.19
5.24	9.74	1.42 ± 0.07	4.01 ± 0.13
5.24	8.35	1.38 ± 0.05	3.13 ± 0.17
5.24	6.96	1.25 ± 0.04	2.50 ± 0.05
5.24	5.57	1.07 ± 0.02	2.13 ± 0.09
5.24	4.18	0.86 ± 0.01	1.48 ± 0.02
5.24	2.78	0.57 ± 0.02	0.96 ± 0.01
5.24	6.96	6.96	0.75 ± 0.02
5.24	6.96	6.26	2.08 ± 0.16
5.24	6.96	6.26	0.57 ± 0.07
5.24	6.96	5.56	3.25 ± 0.17
5.24	6.96	5.56	2.95 ± 0.07
5.24	6.96	4.17	1.07 ± 0.02
5.24	6.96	4.17	0.98 ± 0.08
5.24	6.96	2.78	2.94 ± 0.14
5.24	6.96	2.78	0.48 ± 0.03
5.24	6.96	1.39	3.15 ± 0.02
5.24	6.96	1.39	0.49 ± 0.04
5.02	13.92		2.06 ± 0.01
4.82	13.92		0.83 ± 0.01
4.82	13.92		7.08 ± 0.09
4.82	13.92		1.08 ± 0.06
4.60	13.92		5.47 ± 0.05
4.60	13.92		0.88 ± 0.05
4.39	13.92		6.00 ± 0.54
4.39	13.92		0.87 ± 0.02
4.39	13.92		5.98 ± 0.15
5.24	13.92		0.31 ± 0.03
5.24	13.92		2.04 ± 0.08 <sup>a</sup>
5.24	13.92		0.42 ± 0.03
5.24	13.92		3.51 ± 0.02 <sup>b</sup>
5.24	13.92		0.80 ± 0.04
5.24	13.92		5.01 ± 0.13 <sup>c</sup>
5.24	13.92		1.83 ± 0.01
5.24	13.92		7.83 ± 0.09 <sup>c</sup>
5.24	13.92		2.64 ± 0.02
5.24	13.92		12.67 ± 0.15 <sup>c</sup>

<sup>a, d, and e</sup> are 10, 15, 20, 30, and 35 °C, respectively. ± values are the 95% confidence limits.

가 반응하여 512 nm 에서 옥소몰리브덴(IV) 착물 보다도 몰흡광계수가 큰  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 생성<sup>2,6,11</sup> 때문에 흡광도가 증가되었다가 이 이합체 착물이 환원됨에 따라 흡광도가 감소되었다. 여기에서 흡광도가 증가하는 단계에서는 트리페닐포스핀과  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 가 반응하여  $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2\text{OMoOPPh}_3]$ 를<sup>14</sup> 먼저 형성한 다음 각

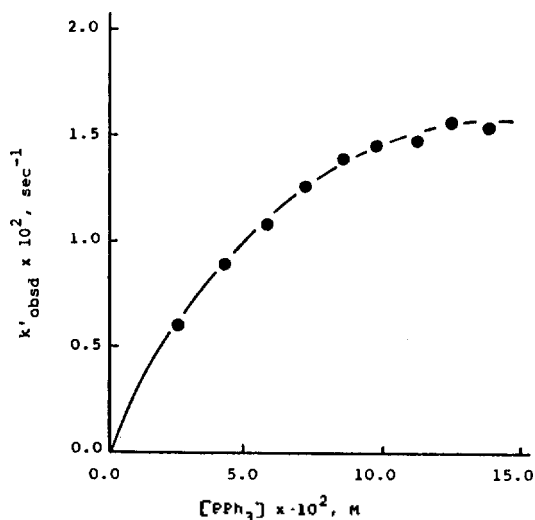


Fig. 3. Dependence of  $k'_{\text{obsd}}$  on triphenylphosphine concentration for the oxygen atom transfer of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  with triphenylphosphine.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

한 몰씩의  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 트리페닐포스핀 옥시드가 생성되었다. 이 생성물인  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 는 빠른속도로 반응물인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 반응하여 이합체 착물인  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 이 생성된다. 이와 같이  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 생성은 반응(2)의 평형상수  $K'$ 가  $25^\circ\text{C}$ 에서  $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-3} M$ 인 결과로부터 평형이 오른쪽에서 왼쪽으로 이동될 것이 예측되는 결과<sup>4</sup>와도 잘 일치한다.

제 1단계 반응과 제 2단계 반응의 관찰된 속도상수는 Table 2와 같다.

Fig. 3은  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ 일 때  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 트리페닐포스핀간의 산소이동 반응에서 트리페닐포스핀의 농도에 대한  $k'_{\text{obsd}}$ 를 도기한 결과이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 이 과정은 전형적인 효소반응 메카니즘<sup>15</sup>에 의해 반응이 진행될 것으로 생각되며 이때  $k'_{\text{obsd}}$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$k'_{\text{obsd}} = k_1 K_1 \left( \frac{[\text{PPh}_3]}{1 + K_1 [\text{PPh}_3]} \right) \quad (3)$$

여기에서  $K_1$ 은 속도결정단계 이전에 예상되는 중간체와 반응물간의 평형상수이고  $k_1$ 은 생성물인  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와  $\text{OPPh}_3$ 의 생성단계의 속도

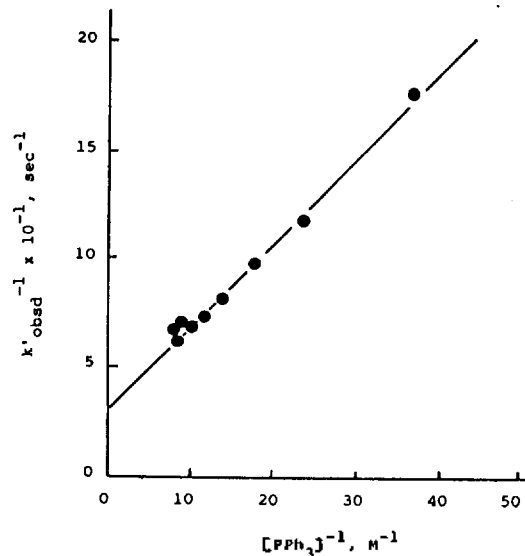


Fig. 4. Dependence of  $1/k'_{\text{obsd}}$  vs.  $1/[\text{PPh}_3]$  for the oxygen atom transfer of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ .

상수이다. 식 (3)을 역수로 하면 다음 식과 같이 된다.

$$1/k'_{\text{obsd}} = 1/(k_1 K_1 [\text{PPh}_3]) + 1/k_1$$

식 (4)에 따라  $1/[\text{PPh}_3]$ 에 대한  $1/k'_{\text{obsd}}$ 의 변화를 나타내면 Fig. 4와 같으며 직선에서  $1/k_1$ 을, 그리고 기울기에서  $1/k_1 K_1$ 를 구하였다. 이 결과  $K_1$ 은  $(8.15 \pm 0.23) M^{-1}$ 이고  $k_1$ 은  $(3.22 \pm 0.12) \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ 이다.

이 평형반응 단계에서는 Mo-O 결합이 끊어지고 P-O 결합이 형성됨으로서 몰리브덴 원자에서 트리페닐포스핀으로 두 전자가 이동하게 된다.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와  $[\text{PPh}_3]$  사이의 산소이동 반응에서 가정할 수 있는 것은 인원자의 비공유전자쌍이 Mo-O( $d_{xy}$ ) 궤도함수를 공격함<sup>16</sup>으로써 반응이 시작되며 이때 중간체로서  $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2 \text{OMoOPPh}_3]$ 를 생성하였다가  $\text{Ph}_3\text{PO}$  리간드를 잃으므로 사각뿔의 구조를 가진 몰리브덴(IV) 착물인  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 가 얻어진다<sup>2</sup>.

이 단계의 반응에서는 Table 2에서 보여주는 바와 같이 속도상수의 값이  $[\text{OPPh}_3]$ 에 의존하지 않는 것으로 보아 속도결정단계 이전에는  $\text{OPPh}_3$ 이

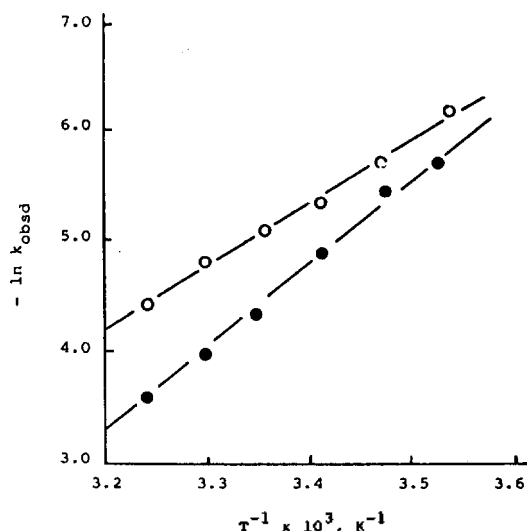


Fig. 5. Arrhenius plots of  $k_1$  for the reaction of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{PPh}_3] = 13.92 \times 10^{-2} M$ ;  $k'_\text{obsd}$ ,  $\circ$ ;  $k''_\text{obsd}$ ,  $\bullet$ .

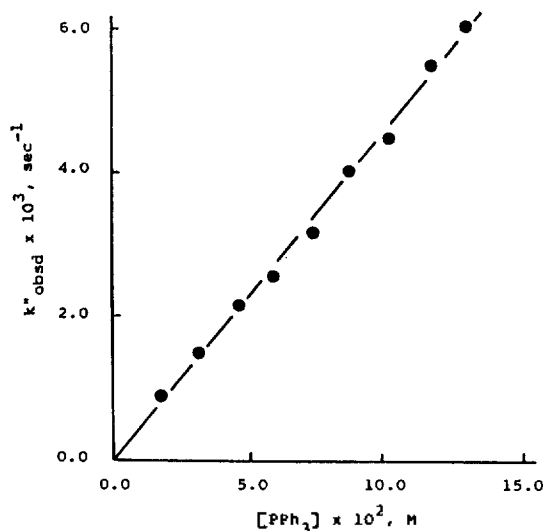
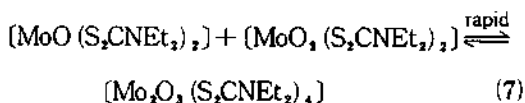
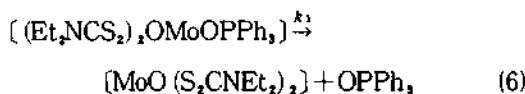
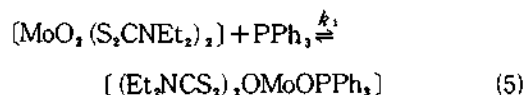


Fig. 6. Dependence of  $k''_\text{obsd}$  on triphenylphosphine concentration for  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  in 1,2 dichloroethane.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2] = 5.24 \times 10^{-4} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

반응에 관여하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 1,2-디클로로에탄에서 트리페닐포스핀에 의한  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 의 산소이동 반응에서 온도에 따른  $k'_\text{obsd}$ 의 의존성을 나타낸 것이다. 이 결과에서 첫째 단계의 활성화엔탈피  $\Delta H^\ddagger = 62.84 \pm 1.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이고 활성화엔트로피  $\Delta S^\ddagger = -70.79 \pm 1.34 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 이다. 이들  $\Delta H^\ddagger$ 값과 음의 활성화 엔트로피에서 반응물의 어떤 중요한 끊어짐이나 분자내 자리옮김이 일어나지 않고<sup>17</sup>, 회합이 큰 활성화 착물이 생성될 것으로 예측된다.

이상의 결과와 일치하는 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 메카니즘에서 속도결정단계는 반응식(6)으로 추정되는데 이것은 일그러진 시스-팔면체인 몰리브덴(VI)에서 사각뿔인 몰리브덴(IV)로 변화<sup>18</sup>되는 에너지 장벽을 거쳐야 하기 때문이다.

제2단계 반응. Fig. 6은 두번째 단계에서  $[\text{PPh}_3]$ 의 범위가 0-0.15 M 일 때  $[\text{PPh}_3]$ 에 대한 관찰된 속도상수  $k''_\text{obsd}$ 를 도시한 결과이다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이  $k''_\text{obsd}$ 는 트리페닐포스핀 농도에 대해서 식(8)과 같이 일차의존성을 보여주었다.

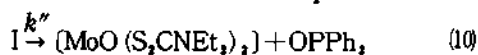
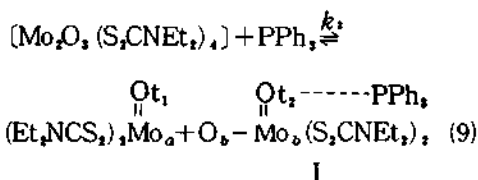
$$k''_\text{obsd} = k_2 [\text{PPh}_3] \quad (8)$$

Fig. 6의 결과를 최소제곱법으로 처리하면 그 기울기로부터  $k_2$ 값이 얻어지는데 그 결과는  $(4.61 \pm 0.04) \times 10^{-2} M^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이다. 이때 절편의 값은  $(-5.00 \pm 0.62) \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 으로서 아주 적은 범위이므로 무시할 수 있다. 따라서 이 단계의 반응에 대해서는 역반응이 고려되지 않았다. 트리페닐포스핀옥시드의 영향은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 산소이동 반응의 속도에 영향을 미치지 않았다. 이러한 실험결과에서 트리페닐포스핀옥시드 착물은 평형단계에서 생성되지 않음을 알 수 있다.

시간에 따라 흡광도가 감소되는 반응은 제 1단계 반응에 비해서 속도가 느렸다. 이것은  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 의 생성 때문에 반응물인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 의 농도가 감소되고 또, 트리페닐포스핀의 공격에 대해  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 보다  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 가 더 안정<sup>18</sup>하기 때문에 그 산소이동 반응속도가 느린 것으로 생각된다. 트리페닐포스핀이  $\text{Mo}_6\text{O}_{12}$ 을 공격함으로써 초기에는  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 와 극성인 반응식(9)의 가상적인 착물 I이 만들어진다<sup>20</sup>. 이 가상적인 극성 착물 I은 인과 말단산소의 결합이 형성됨으로써  $\text{Mo}_6=\text{O}_t$ 의 결합은 끊어지게 된다. 이 때  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  및  $\text{OPPh}_3$ 의 생성물이 얻어진다.

Fig. 5는 1, 2-디클로로에탄 용매에서 트리페닐포스핀에 의한  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 의 두번째 과정의 산소이동 반응속도상수,  $k''_{\text{obsd}}$ 의 온도의존성을 나타낸 것이다. 이 결과에서 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피는 각각  $\Delta H^\ddagger = 46.23 \pm 3.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ 와  $\Delta S^\ddagger = -132.01 \pm 0.96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 이다. 이 단계에서도 첫번째 단계의 반응에서와 마찬가지로 활성화 엔탈피와 음의 활성화 엔트로피 값으로 보아 구조의 큰 변화가 없는 회합성 활성화 착물이 생성될 것이<sup>17</sup> 예측된다.

이상의 실험결과에서 흡광도가 감소되는 부분의 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 때 메카니즘에서부터 관찰된 속도상수  $k''_{\text{obsd}}$ 는 다음 식으로 주어진다.

$$k''_{\text{obsd}} = K_2 k'' (\text{PPh}_3) \quad (11)$$

만약  $K_2 k'' = k_2$ 이라 가정하면 이 메카니즘은 실험적 결과 일치하게 된다. 이 단계의 메카니즘에서 일그러진 팔면체 착물이 단위체인 사각뿔의 몰리브덴(IV) 착물로 되는 구조적 변화<sup>18</sup>가 일어나는 반응식(10)이 속도결정단계가 된다.

결론적으로 시간에 따라 흡광도가 증가되는 부분에서는 효소반응 메카니즘에 의하여 몰리브덴(IV) 착물이 생성되고 이 몰리브덴(IV) 착물은 몰리브덴(VI) 착물과 반응하여 이합체 착물이 생성된다. 흡광도가 감소되는 부분에서는 생성된 이합체 착물은 불균등화 반응과 함께 트리페닐포스핀과 반응하여 몰리브덴(IV) 착물이 생성된다.

본 연구의 일부는 1988년도 영남대학교 기초과학연구소에 지원된 문교부의 기초과학육성 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사하는 바이다.

#### 인 용 문 헌

1. R. Durant, C. D. Garner, M. R. Hyde, and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 955 (1977).
2. M. S. Reynolds, J. M. Berg, and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **23**, 3057 (1984).
3. R. Barral, C. Bocard, I. S. de Roch, and L. Sajuis, *Tetrahedron Lett.*, 1693 (1972).
4. T. Matsuda, K. Tanaka, and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **18**, 454 (1979).
5. D. B. McDonald and J. I. Shutman, *Anal. Chem.*, **47**, 2023 (1975).
6. J. M. Berg and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 925 (1985).
7. J. M. Berg and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 917 (1985).
8. R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1702 (1970).
9. F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967).
10. D. J. Francis and R. B. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6626 (1969).
11. W. E. Newton, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles, J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **5**, 1100 (1974).
12. G. J. J. Chen, J. W. McDonald, and W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, **15**, 2612 (1976).
13. K. Biemann, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", p.1235, Springer-Verlag, New York, U.S.A., 1983.
14. N. Ueyama, M. Yano, H. Miyashita, A. Nakamura, M. Kamach, and S. Nozakura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1447 (1984).

15. I. H. Segel, "Enzyme Kinetics", p.1-96, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1975.
16. R. Durant, C. D. Garner, M. R. Hyde, F. E. Mabbs, J. R. Parsons, and D. Richens, *J. Less-Common Met.*, **54**, 459 (1977).
17. J. Topich and J. T. Lyon, III, *Inorg. Chem.*, **23**, 3202 (1984).
18. E. W. Harlan, J. M. Berg, and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6992 (1986).
19. R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 1, (1976).
20. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", p.161, Academic Press, New York, U.S.A., 1981.