

## 1,2- 디클로로에탄에서 트리페닐포스핀과 비스(피로리딘디티오카바마토)디옥소몰리브덴(VI) 착물의 산소이동 반응

金昌洙<sup>†</sup> · 宋世準

大邱大學校 師範大學 化學教育科

(1989. 11. 10 접수)

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

Chang-Su Kim<sup>†</sup> and Se-June Song

Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received November 10, 1989)

**요 약.** 1,2- 디클로로에탄에서  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 와 트리페닐포스핀 사이의 산소이동 반응에 대한 속도를 분광학적 방법으로 측정하였다. 514 nm 부근에서 흡광도가 시간에 따라 증가하였다가 감소하는데, 이것은 반응의 중간단계에서 몰흡광계수가 큰  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]$ 이 생성되었다가 트리페닐포스핀과 더 이상 반응하면 몰리브덴(IV)이 생성되기 때문이다. 제 1단계에서는  $\mu$ -옥소이합체의 생성이, 그리고 제 2단계반응에서는 옥소몰리브덴(IV)이 생성되는 반응과 관련된 메카니즘이 제시된다.

**ABSTRACT.** The rates of the reaction of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane have been by the spectrophotometric method. The increase in absorbance at 514 nm has been interpreted as a result of production of  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]$  and the decrease in absorbance then corresponds to the reduction of  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]$ . The data suggest mechanisms involving the formation of  $\mu$ -oxo dimer in the first stage and molybdenum(IV) in the second stage.

### 서 론

생물체내의 중요한 미량의 원소의 하나인 몰리브덴은 최소한 다섯가지 효소 xanthine oxidase<sup>1,2</sup>, aldehyde oxidase<sup>3</sup>, nitrate reductase<sup>3,4</sup>, sulfite oxidase<sup>2,3,5</sup>, nitrogenase<sup>6</sup> 등에 한 원자 또는 두 원자의 몰리브덴이 함유<sup>7-9</sup>된 것으로 알려져 있다. 이러한 효소의 모델화합물로서 황을 함유한 리간드의 몰리브덴 착화합물<sup>8-14</sup>에 대한 관심이 커져가고 있다. 이들 효소의 산화-환원 촉매과정에서는 한 기질분자에 대해서 둘 또는 그 이상의 전자가 이동<sup>8-11</sup>한다. 이 때 대부분의 몰리브덴 함유효소들은 반응이 진행되는 동안에 산화상태가 +6, +5 및 +4의 순환과정을 거친다고 보고<sup>12-14</sup>된 바 있

다. 따라서 여러 가지 산화상태의 몰리브덴의 황을 함유한 리간드의 화합물에 대한 연구<sup>15-19</sup>가 많이 이루어지고 있다.

Barral과 그의 공동연구자<sup>20</sup>들에 의해 디에틸 디티오카바마토 리간드의 몰리브덴(VI)착물 중의 하나인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ 와 트리페닐포스핀간의 산소이동 반응에 대해서 비교적 상세히 연구되었다. McDonald 등<sup>21</sup>은 반응과정에서 생성되는  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ 의 생성을 무시한다는 가정하에서 이화합 평형을 고려하지 않고 반응속도를 측정하였다. Tanaka 등<sup>23</sup>은  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{XYCNEt}_2)_4]$  (XY=SS, SSe, SeSe) 등을 합성하고 이들의 불균등화반응의 평형에 대해서 연구하였다. Holm

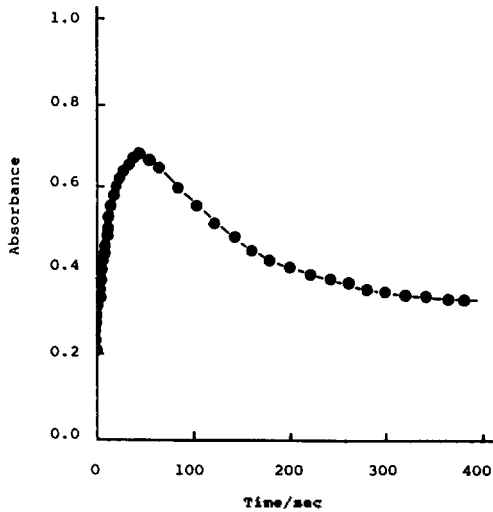


Fig. 1. Change of absorbances as a function of time at 25°C.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{PPh}_3] = 6.96 \times 10^{-2} M$ , wavelength = 514 nm,  $T = 25^\circ\text{C}$ , solvent; 1,2-dichloroethane.

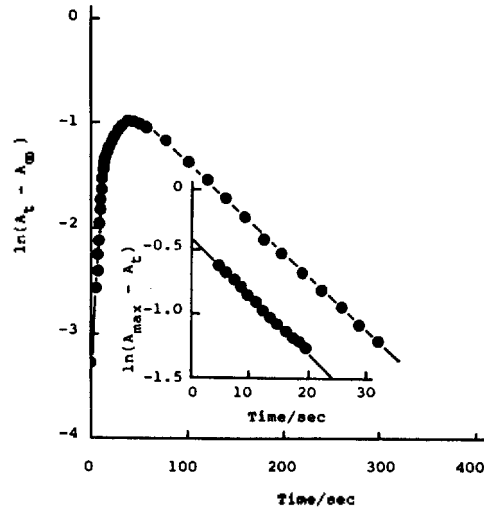


Fig. 2. Plots of  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs. time.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{PPh}_3] = 6.96 \times 10^{-2} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , solvent; 1,2 dichloroethane.

등<sup>24</sup>은 비스(디에틸디티오카바마토)디옥소몰리브덴(VI)와 트리페닐포스핀 사이의 산소이동 반응과정에서 몰리브덴(V)이합체 착물인  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 가 생성됨을 고려하여 일반적인 반응속도 측정방법을 개발하고 이들 결과에서부터 생물체에서의 산소이동 반응에 대한 메카니즘을 추정할 바 있다.

그러나, 디알킬 대신 다섯 원자의 헤테로고리를 가진 피로리딘의 질소에 결합된 이황화수소에 치환된 리간드  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ 의 몰리브덴(VI) 착물인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 와 트리페닐포스핀간의 산소이동 반응에 대한 속도론적 연구는 되어있지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 고리형을 가지고 있는 시스-디옥소피로리딘디티오카바마토 몰리브덴(VI)착물,  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 에서 트리페닐포스핀으로의 산소이동 반응속도를 1,2-디클로로에탄에서 분광학적 방법으로 측정하고 이 결과에서부터 가능한 메카니즘을 추정하고자 한다.

## 실 험

시 약. 실험에 사용한 시약은 Fluka 제품의 특급 및 일급시약을 더 이상 정제하지 않고 그

대로 사용하였으며, 물은 과망간산칼륨 존재하에서 재증류하여 사용하였다. 용매로 사용한 1,2-디클로로에탄은 3Å의 분자체에 일주일간 건조시킨 다음 사용하였다.

**$[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 의 합성.**  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 의 합성방법<sup>24-26</sup>에 따라 합성하였다.

**$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]$ 의 합성.** 산성수용액의 몰리브덴산나트륨을 히드라진으로 환원시켜 얻은 몰리브덴(V) 수용액에 1-피로리딘디티오카복실산암모늄염을 가하면 자주색의 화합물이 얻어진다. 이 화합물을 거르고 물과 에테르로 씻은 다음 실리카겔이 있는 데시케이터에서 진공건조시켰다.

**반응속도의 측정.** 모든 실험은 알칼리성 에탄올에 녹인 피로갈롤과 진한 황산에 각각 통과시켜 산소와 수분을 제거시킨 질소의 기류하에서 행하였다. 반응용기로 사용된 석영셀은 주위에 일정한 온도로 유지된 물을 Colora 항온조로 순환시켜서  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 까지 조절하였다. 질소를 충분히 통과시켜 산소를 제거하고 일정온도로 유지된 1,2-디클로로에탄 10 ml에 일정량의  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ 를 녹인 다음 사용하였다.

반응속도는 514 nm에서 착물이 환원되는 속도를 시간에 따른 흡광도의 변화를 Perkin-Elmer

Lamda 5와 Shimadzu UV 120-01 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 반응을 유사일차조건으로 하기 위해서 트리페닐포스핀의 농도를 몰리브덴(VI) 착물보다 100배 이상 더 진하게 하였다. Fig. 1의 시간에 따른 흡광도의 변화에서  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$ 와 트리페닐포스핀과의 반응초기에는 흡광도가 증가하였다가 시간이 지남에 따라 다시 감소함을 보여준다. 이 때 흡광도가 증가하는 단계의 속도상수를  $k_{\text{obsd}}$ '라 하고, 흡광도가 감소하는 단계의 속도상수를  $k_{\text{obsd}}''$ 라 했을 때,  $k_{\text{obsd}}$ '는 흡광도가 감소하는 부분에서 시간에 따른  $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 그림인 Fig. 2의 직선의 기울기로부터 구하였다.  $k_{\text{obsd}}''$ '는 시간에 따른  $\ln(A_{\text{max}}' - A_t)$ 를 그린 그림의 직선의 기울기로부터 구하였다<sup>29</sup>. 여기서  $A_{\text{max}}'$ '는 첫단계반응이 완전히 끝났을 때의 흡광도로서 시간  $t$ 에 따른  $\ln(A_t - A_\infty)$ 의 감소된 부분을 Fig. 2에서와 같이 시간이 0일 때까지 외삽하여 얻었다.

결과 및 고찰

1,2- 디클로로에탄에 녹인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$  착물은 380 nm와 514 nm 부근에서 약 일주일간은 흡광도의 변화가 없는 것으로 보아 안정함을 알았다. 그러나 트리페닐포스핀의 존재하에서는 514 nm 부근에서는 흡광도가 증가하였다가 감소하는 현상을 보여주었다. 이것은 몰리브덴(IV)로 환원되기 때문이다.  $\mu$ -옥소몰리브덴(V) 이합체,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_4]$ 이 중간단계에서 생성된다는 사실을 확인하기 위해 514 nm 부근에서 흡광도가 최대로 증가될 때의 반응용액에 산소가 없는 물을 가하여 자주색의 화합물을 얻었다. 이 자주색 착물을 진공건조시켜 적외선스펙트럼을 얻어본 결과 916 및 882  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 시스-MoO<sub>2</sub>의 신축진동<sup>19,25,32</sup>은 사라지고, 935  $\text{cm}^{-1}$  부근에서  $\nu_{\text{Mo-O}}$  몰리브덴과 말단산소간의 신축진동이, 그리고 750  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 몰리브덴과 다리산소간의 신축진동<sup>19,25,32</sup>이 일어난 결과로 보아 반응의 중간단계에서  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_4]$ 가 생성됨을 알 수 있다. 이 때 생성된 몰리브덴(V) 이합체를 더 반응시켜 환원시킨 다음 산소가 없는 물을 가하면 핑크색의 착물이 얻어진다. 이 착물에

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

Compound	$\nu(\text{MoO}_t)$	$\nu(\text{MoO}_b)$	$\nu(\text{CS})$
$[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$	916, 882		1,002
$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_4]$	935	750	1,002
$[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$	965		998
$[\text{O} = \text{PPh}_3]$	1,190		

서는 750  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 몰리브덴과 다리산소간의 신축진동이 없어지고 몰리브덴과 말단산소간의 신축진동은 965  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며<sup>19,25</sup>, 이들 화합물의  $\nu_{\text{CS}}$ 는 모두 1000  $\text{cm}^{-1}$  부근에서<sup>25,26</sup> 일어났다. 이러한 결과에서 몰리브덴(V) 이합체는 핑크색의 몰리브덴(IV)로 환원됨을 알 수 있다. 이상의 결과를 Table 1에 요약하였다. 이와 같이 자주색의 몰리브덴(V)이합체가 생성될 때까지의 반응을 본 연구에서는 제 1단계반응, 이 이합체 착물이 몰리브덴(IV)로 환원되는 반응을 제 2단계반응으로 나누어 고찰하고자 한다.

$[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$ 에서 트리페닐포스핀으로의 산소이동반응에 대한 제 1단계반응의 속도상수,  $k_{\text{obsd}}$ '과 제 2단계반응의 속도상수,  $k_{\text{obsd}}''$ 의 관찰된 속도상수는 Table 2와 같다.

제 1단계반응. Fig. 3은  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$  이고 온도가 25  $^\circ\text{C}$ 일 때  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$ 와 트리페닐포스핀간의 산소이동반응에서 트리페닐포스핀 농도의 제공에 따른  $k_{\text{obsd}}$ '를 도시한 결과이다.

이 단계에서의 산소이동반응은 먼저 두 분자의 트리페닐포스핀 중 한 분자는 몰리브덴에 결합된 산소에 약하게 결합되고 다른 한 분자는 산소의 트랜스 위치에 약하게 결합<sup>30</sup>된 한 자리의 황원자를 치환한다. 이와 같이 리간드의 한 자리가 쉽게 해리되는 것은 알킬기에 비해서 고리를 가진 디티오 카르보닐산 이온은 주개로서의 효과적인 역할을 하지 못하여<sup>30</sup> 약하게 결합되어 있기 때문이다.

다음 단계에서는 Mo-O 결합이 약해지고 P-O 결합이 형성되기 시작함으로써 산소원자는 몰리브덴원자에서 트리페닐포스핀으로 이동하게 된다. 이러한 과정은 비공유전자쌍을 가진 트리페닐포스핀 한 분자가 먼저  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$ 와 Mo-O( $d_{xy}$ ) 궤도함수를 공격하므로써 진행<sup>30</sup>된다.

Table 2. Kinetic data for the oxygen transfer reaction between  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  and triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane at 25 °C

$[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] \times 10^4, M$	$[\text{PPh}_3] \times 10^2, M$	$[\text{OPPh}_3] \times 10^2, M$	$k_{\text{obsd}}' \times 10^2, \text{sec}^{-1}$	$k_{\text{obsd}}'' \times 10^2, \text{sec}^{-1}$
5.29	13.92		$19.45 \pm 0.21$	$3.05 \pm 0.20$
5.29	11.14		$11.87 \pm 0.83$	$2.17 \pm 0.16$
5.29	8.35		$7.07 \pm 0.35$	$1.33 \pm 0.05$
5.29	6.96		$4.74 \pm 0.33$	$0.86 \pm 0.02$
5.29	5.57		$3.95 \pm 0.25$	$0.42 \pm 0.08$
5.29	6.96	6.96	$3.72 \pm 0.02$	$3.34 \pm 0.10$
5.29	6.96	5.57	$3.96 \pm 0.01$	$4.37 \pm 0.10$
5.29	6.96	4.18	$4.22 \pm 0.02$	$5.40 \pm 0.16$
5.29	6.96	2.78	$4.46 \pm 0.18$	$6.36 \pm 0.18$
4.87	6.96		$4.95 \pm 0.24$	$0.82 \pm 0.01$
4.23	6.96		$5.37 \pm 0.21$	$0.81 \pm 0.01$
3.81	6.96		$4.62 \pm 0.11$	$0.89 \pm 0.02$
3.39	6.96		$4.76 \pm 0.40$	$0.81 \pm 0.02$
2.54	6.96		$4.71 \pm 0.11$	$0.88 \pm 0.01$
2.12	6.96		$4.76 \pm 0.23$	$0.86 \pm 0.03$
5.29	6.96		$1.70 \pm 0.04$	$0.13 \pm 0.02^a$
5.29	6.96		$3.43 \pm 0.12$	$0.49 \pm 0.01^b$
5.29	6.96		$6.93 \pm 0.38$	$1.67 \pm 0.32^c$
5.29	6.96		$9.02 \pm 0.83$	$2.80 \pm 0.21^d$

<sup>a</sup>, <sup>c</sup>, and <sup>d</sup> are 10, 20, 30, and 35 °C, respectively.  $\pm$  Values are the 95% confidence limits.

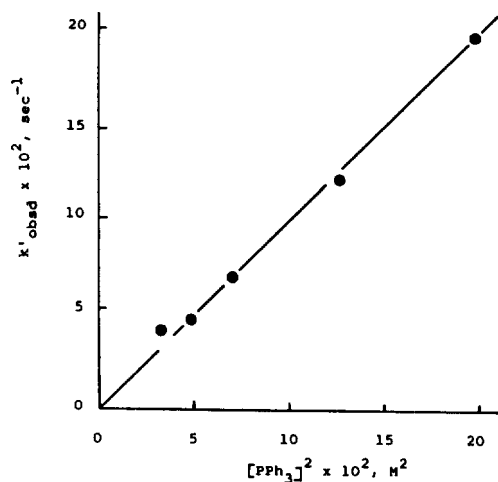


Fig. 3. Dependence of  $k'_{\text{obsd}}$  on the concentration of  $\text{PPh}_3$  for the oxygen atom transfer of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , solvent; 1,2-dichloroethane.

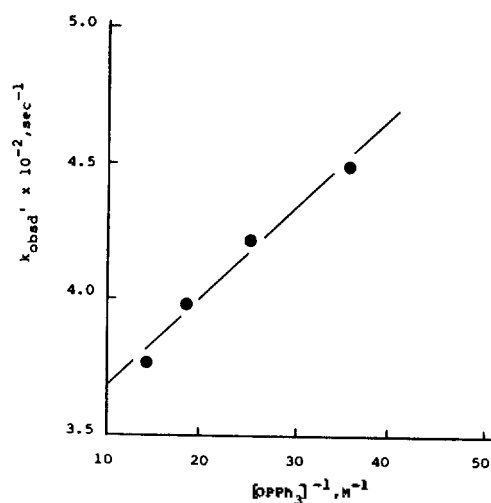


Fig. 4. Dependence of  $k'_{\text{obsd}}$  on the concentration of triphenylphosphine oxide concentration for the oxygen atom transfer of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  with triphenylphosphine.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , solvent; 1,2-dichloroethane.

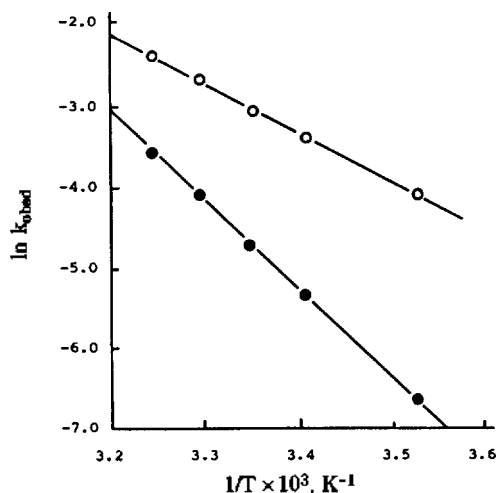


Fig. 5. Arrhenius plots of the reaction of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{PPh}_3] = 6.96 \times 10^{-2} M$ , solvent; 1,2-dichloroethane. ●;  $k_{\text{obsd}}$ , ○;  $k_{\text{obsd}}''$ .

이 때 중간체로서  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}_2)_2\text{OMo}(\text{PPh}_3)\text{O}(\text{PPh}_3)]$ 를 형성<sup>24,30</sup>한다. 이 단계에서 생성된  $\text{Ph}_3\text{PO}$  리간드는 한 자리가 해리된 황에 의해서 치환되어 사각피라미드구조<sup>30</sup>를 가진  $\text{Mo}(\text{IV})$  착물이 얻어진다. 이 몰리브덴(IV) 생성물  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 은 미반응물인  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 와 반응하여  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]$ 를 생성<sup>10</sup>한다. 여기에서 한 분자의 트리페닐포스핀은 촉매로서 행동하고 있음을 알 수 있다.

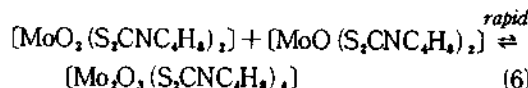
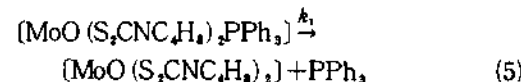
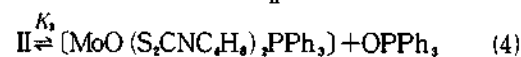
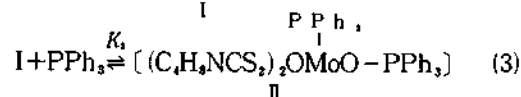
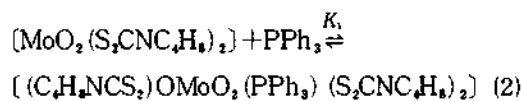
Fig. 4는  $\text{OPPh}_3$ 의 존재하에서 산소이동 반응속도를 측정할 결과이다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이  $k_{\text{obsd}}$ 는 트리페닐포스핀옥사이드의 농도에 따라 감소하였는데 이것은 평형단계에서  $\text{OPPh}_3$ 가 생성되는 과정이 존재함을 암시한다. 따라서  $k_{\text{obsd}}$ '는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{\text{obsd}}' = k_1' (\text{PPh}_3)^2 [\text{OPPh}_3]^{-1} \quad (1)$$

Fig. 5는 1,2-디클로로에탄에서 트리페닐포스핀에 의한  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 의 산소이동반응에서  $k_{\text{obsd}}$ '의 온도의존성을 나타낸 것이다. 이 결과에서 얻어진 활성화엔탈피는  $\Delta H^* = (46.58 \pm 2.93) \text{ kJmol}^{-1}$ 이고 활성화엔트로피  $\Delta S^* = (-113.89 \pm$

$2.90) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 이다. 이들 활성화 파라미터에서 부터 예측할 수 있는 것은 반응물의 어떤 중요한 끊어짐이 일어나지 않고 분자간의 회합이 큰 활성화착물이 생성될 것으로 예측된다.

이상의 결과와 일치하는 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 제안된 메카니즘에서부터 얻어진  $k_{\text{obsd}}$ '는 다음과 같이 주어진다.

$$k_{\text{obsd}}' = K_1 K_2 K_3 k_1 (\text{PPh}_3)^2 [\text{OPPh}_3]^{-1} \quad (7)$$

여기에서  $K_1 K_2 K_3 k_1 = k_1'$ 이라 놓으면 제안된 메카니즘에서 유도된 속도식과 실험식은 일치하게 된다. 이 메카니즘에서 속도결정단계는 반응식 (5)로 예측되는데 이것은 일그러진 시스-팔면체인 몰리브덴(VI)에서 사각뿔인 몰리브덴(IV)로의 구조가 변화<sup>30</sup>하는데는 큰 에너지 장벽을 거쳐야 하기 때문이다.

**제 2단계반응.** Fig. 6은 두번째 단계에서 트리페닐포스핀 농도의 범위가  $0.20 M$  이하일 때 트리페닐포스핀 농도에 대한  $k_{\text{obsd}}''$ '를 도시한 그림이다. 여기에서  $k_{\text{obsd}}''$ '는 트리페닐포스핀 농도의 제곱에 의존함을 알 수 있다. Fig. 6의 결과를 최소자승법으로 처리하면 그 기울기로부터  $k_2'$  값이 얻어지는데 그 결과는  $(1.57 \pm 0.12) M^{-2}\text{sec}^{-1}$ 이다. 이 때 절편값은  $(1.13 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로 측정된 값에 비해 아주 작은 값이므로 무시할 수 있다.

제 1단계반응에 비해서 제 2단계반응의 속도가 느린데 이것은  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]$ 종이 불균

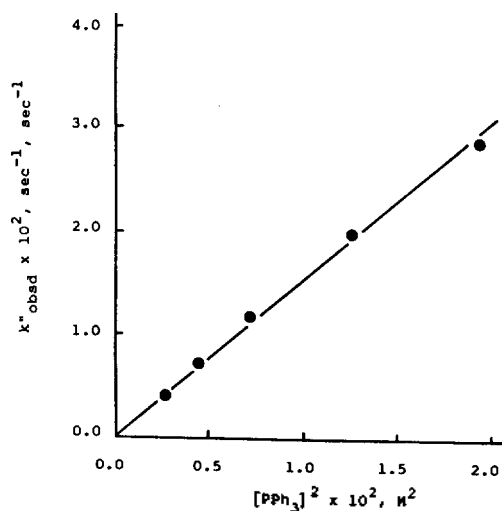


Fig. 6. Dependence of  $k_{\text{obsd}}''$  on the concentration of  $\text{PPh}_3$  for the oxygen atom transfer of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  with triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ . solvent; 1,2-dichloroethane.

등화 반응이 일어나  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 종과  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 종으로 각각 존재하는 것보다는 이합체가 더욱 안정하기 때문<sup>23,24,34</sup>에 산소이동 반응속도가 느린 것으로 생각된다. 이 반응은 한 분자의 트리페닐포스핀이  $\text{Mo}_6\text{O}_7$ 의 산소를 공격하여  $\text{MoO}_2\text{PPh}_3$ 결합이 형성된다. 다음에 다른 한 분자의  $\text{PPh}_3$ 는 다른 몰리브덴 원자에 결합된 산소의 큰 트랜스효과<sup>33</sup>로 비교적 결합이 약한 트랜스 위치의 황원자를 치환하므로써  $\text{Mo}_a\text{-O}_b\text{-Mo}_b$ 의 결합의 끊어짐이 시작될 것으로 생각된다. 여기서 한 분자의 트리페닐포스핀의 화학반응에 직접 관여한 것이 아니고 몰리브덴의 환원을 도운 촉매로서의 역할을 하였다고 볼 수 있다. 이러한 추정은 생성물인  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 의 산소의 트랜스 위치에 리간드가 결합되지 않은 사실<sup>34</sup>과도 일치한다.

제 2단계반응에서 트리페닐포스핀옥시드의 영향은 Fig. 7과 같다. 여기에서도 트리페닐포스핀옥시드의 농도에 따라  $k_{\text{obsd}}''$ 의 감소현상을 보여주었다. 이것은 평형단계에서 트리페닐포스핀이 생성된다면 트리페닐포스핀옥시드의 농도가 증가됨에 따라 평형이 오른쪽에서 왼쪽으로 이동되어 반응이 억제될 것이다. 따라서  $k_{\text{obsd}}''$ 는 다음식과 같이

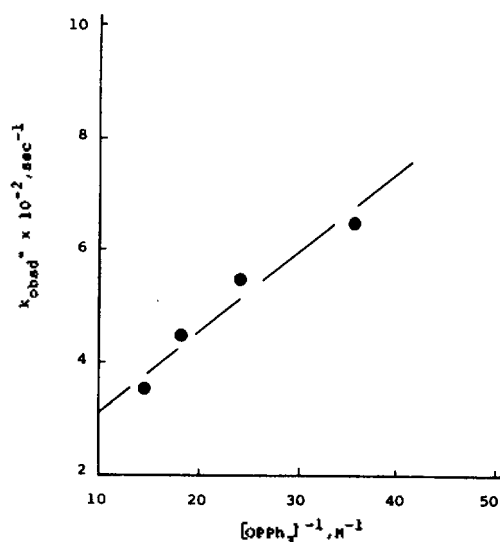


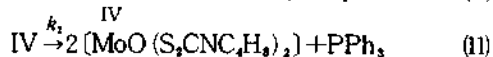
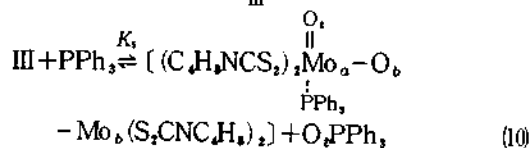
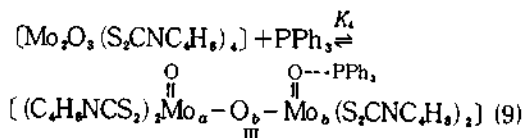
Fig. 7. Dependence of  $k_{\text{obsd}}''$  on the concentration of  $\text{OPPh}_3$  for the oxygen atom transfer of  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$  with triphenylphosphine.  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2] = 5.29 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{PPh}_3] = 6.96 \times 10^{-2} M$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ . solvent; 1,2-dichloroethane.

주어진다.

$$k_{\text{obsd}}'' = [\text{PPh}_3][\text{OPPh}_3]^{-1} \quad (8)$$

1,2-디클로로에탄 용매에서 트리페닐포스핀에 의한  $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ 의 제 2단계과정의 산소이동 반응의 온도 의존성을 나타낸 결과인 Fig. 5에서  $\Delta H^* = (84.98 \pm 4.02) \text{ kJmol}^{-1}$ 이고  $\Delta S^* = (0.89 \pm 0.04) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 이다. 이 단계에서 활성화엔트로피가 제 1단계반응의 큰 음의 값에 비해서 양의 값을 가진 것은 활성화단계에서 이합체가 단위체로의 해리가 큼을 암시한다.

이상의 실험결과에 따라 흡광도가 감소하는 부분의 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



이 때 메카니즘에서 유도된 관찰된 속도상수  $k_{obsd}$ '는 다음식으로 주어진다.

$$k_{obsd}'' = K_4 K_5 k_2 (PPh_3)^2 [O_2 PPh_3]^{-1} \quad (12)$$

만약  $K_4 K_5 k_2 = k_2''$ 이라면 이 메카니즘은 실험식과 잘 일치하게 된다. 이 단계의 메카니즘에서 일그러진 팔면체의 이합체 착물이 단위체인 사각뿔의 몰리브덴(IV) 착물로되는 단계인 반응(11)이 속도결정단계가 될 것으로 예측된다.

제 1단계와 제 2단계반응은  $[MoO_2(S_2CNC_4H_8)_2]$ 의 몰리브덴에 결합된 산소의 트랜스 위치에 결합된  $C_4H_8NCS_2^-$ 의 한 자리가 해리되고 이 위치에 트리페닐포스핀이 결합하는 과정과 다른 한 분자가 몰리브덴에 결합된 산소와 약한 결합을 한 중간체를 생성하는 과정을 거친다. 이와 같이  $C_4H_8NCS_2^-$ 의 한 자리가 쉽게 해리되는 것은 방향족계나 알킬기가 질소에 결합되었을 때 알킬기가 결합된 것에 비하여 주개능력이 크게 잃는 사실<sup>24,35</sup>과도 일치한다. 이러한  $C_4H_8NCS_2^-$ 의 성질 때문에  $[MoO_2(S_2CNC_4H_8)_2]$ 는  $Et_2NCS_2^-$ 가 결합된  $[MoO_2(S_2CN(Et)_2)_2]$ 와  $PPh_3$ 간의 반응 사이에 효소촉매반응 메카니즘<sup>36</sup>과의 차이를 보여주었다.

본 연구의 일부는 1989년도 문교부 기초과학 육성계획에 따라 영남대학교 기초과학연구소에 지원된 연구비로 이루어졌으며 이에 문교부 당국과 영남대 화학과에 감사드린다.

### 인용문헌

1. T. D. Tullius, D. M. Kurtz, Jr., S. D. Conradson, and K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2776 (1979).
2. J. M. Berg, K. O. Hodgson, S. P. Cramer, J. L. Corbin, A. Elsberry, N. Pariyadath, and E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2774 (1979).
3. J. T. Spence, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 475 (1969).
4. D. J. D. Nicholas and H. M. Stevens, *Nature*, **176**, 1066 (1955).
5. S. P. Cramer, H. B. Gray, and K. V. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2772 (1979).
6. S. P. Cramer, W. O. Gillum, K. O. Hodgson, L. E. Mortenson, E. I. Stiefel, J. R. Chisnell, W. J. Brill, and V. K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3814 (1978).
7. K. B. Swedo and J. H. Enemark, *J. Chem. Educ.*, **56**, 70 (1979).
8. J. T. Spence, *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 59 (1983).
9. R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 1 (1976).
10. W. E. Newton, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles, and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100 (1974).
11. J. T. Spence and P. Kronek, *J. Less-Common Met.*, **36**, 465 (1974).
12. J. M. Berg and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3035 (1984); P. Subraminian, J. T. Spence, R. Ortega, and J. H. Enmark, *Inorg. Chem.*, **23**, 2564 (1984).
13. T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, and R. B. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4630 (1978).
14. J. M. Berg and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 925 (1985).
15. J. M. Berg and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 917 (1985).
16. R. Singh, J. T. Spence, G. N. George, and S. P. Cramer, *Inorg. Chem.*, **28**, 8 (1989).
17. E. W. Harlen, J. M. Berg, and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6992 (1986).
18. E. A. Maatta and R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.*, **17**, 922 (1978).
19. K. Tanaka, M. Honjo, and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **24**, 2662 (1985).
20. R. Barral, C. Bocard, I. S. de Roch, and L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, 1693 (1972).
21. D. B. McDonald and J. I. Shulman, *Anal. Chem.*, **47**, 2023 (1975).
22. R. Durant, C. D. Garner, M. R. Hyde, and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 955 (1977).
23. T. Matsuda, K. Tanaka, and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **18**, 454 (1979).
24. M. S. Reynolds, J. M. Berg, and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **23**, 3057 (1984).
25. R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1702 (1970).
26. F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967).
27. G. J. -J. Chen, J. W. McDonald, and W. E. Newton,

- Inorg. Chem.*, **15**, 2612 (1976).
28. R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, 2632 (1969).
29. D. J. Francis and R. B. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6626 (1969).
30. R. Durant, C. D. Garner, M. R. Hyde, F. E. Mabbs, J. R. Parsons, and D. Richens, *J. Less-Common Met.*, **54**, 459 (1977).
31. J. Topich and J. T. Lyon III, *Inorg. Chem.*, **23**, 3202 (1984).
32. F. A. Schultz, V. R. Ott, D. S. Rolison, D. C. Bravard, J. W. McDonald, and W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, **17**, 1758 (1978).
33. C. D. Garner, M. R. Hyde, F. E. Mabbs, and V. I. Routledge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1175 (1975).
34. E. I. Stiefel, "Progress in Inorganic Chemistry", pp.78-106, J. Lippard, Ed., John Wiley & Sons, New York, U. S. A., 1977.
35. J. A. Cars and J. Willemsse, "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 2, p.586, G. Wilkinson, Ed., Pergamon, Oxford, England, 1987.
36. C. S. Kim, S. J. Song, and C. E. Oh, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 477 (1989).