

(베타-디케토네이트) 옥소바나듐(IV) 착물에서의 베타-디케톤 치환반응에 관한 속도론적 연구

黃圭卓[†] · 金靖城 · 申漢徹 · 金仁煥 · 金起台
大邱大學校 師範大學 化學教育科
(1990. 1. 24 접수)

A Kinetic Study of the Substitution of β -Disketone in Bis (β -diketonato) Oxovanadium (IV)

Kyu-Tak Howang[†], Jung-Sung Kim, Han-Chul Shin,
In-Whan Kim, and Gi-Tae Kim

Department of Chemistry Education, College of Education,
Taegu University, Kyungsan 718-714, Kyungpook, Korea

(Received January 24, 1990)

요 약. 비스(아세틸아세토네이트)옥소바나듐(IV) 착물($VO(acac)_2$)에서 하나의 아세틸아세톤(acac) 배위자가 디벤조일메탄(dbm)에 의해 치환되는 반응속도를 여러 가지 용매에서 분광광도법으로 측정했다. 반응조건을 $[VO(acac)_2] \gg [Hdbm]$ 으로 했을 때 치환반응의 속도식은 다음과 같다.

$$\text{속도} = k_2 K [VO(acac)_2] [Hdbm] / (1 + K [VO(acac)_2])$$

여기에서 평형상수 K 는 $[VO(acac)_2 dbmH] / [VO(acac)_2] [Hdbm]$ 이며, 반응속도상수 k_2 는 dbmH 착물내에서 Hdbm으로부터 acac⁻로의 양성자 이동속도에 해당하는 값이다.

ABSTRACT. Kinetic of substitution of dibenzoyl methane (dbm) for one acetylacetonate (acac) in $VO(acac)_2$ have been studied in various solvents by spectrophotometry. Under the condition $[VO(acac)_2] \gg [Hdbm]$, the rate law for the substitution reaction is expressed as,

$$\text{rate} = k_2 K [VO(acac)_2] [Hdbm] / (1 + K [VO(acac)_2])$$

where $K = [VO(acac)_2 dbmH] / [VO(acac)_2] [Hdbm]$ and the rate constant k_2 corresponds to that of proton transfer from coordinated Hdbm to leaving acac⁻ in $VO(acac)_2 dbmH$.

서 론

옥소바나듐(IV)의 수화이온인 $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ 의 구조에 관한 연구에 의하면 옥소 산소는 축방향으로 바나듐과 강한 이중결합을 이루고 있어 그 결합거리는 1.6 Å이고 반대편의 물분자와의 결합거리는 2.4 Å이며, 적도위치의 물분자와의 결합거리는 2.0 Å이다. 바나듐원자는 적도면에서 옥소 산소방향으로

조금 벗어나 있어 일그러진 팔면체 형태를 이루고 있으며 배위자의 위치(적도위치 혹은 축위치)에 따라 교환속도가 다른 것으로 알려져 있다. Connick과 Fiat 등²이 ⁵¹V-NMR을 이용하여 $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ 의 물분자 교환속도를 측정된 결과에 의하면, 적도위치 물분자 교환반응속도는 비교적 느린편(25°C에서 $5.2 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$)이나 축위치의 물분자 교환반응은 대단

Table 1. Kinetic parameters for ligand substitution reaction in oxovanadium(IV) complexes

System	Method	Temp. °C	k s ⁻¹	ΔH^\ddagger kJmol ⁻¹	ΔS^\ddagger JK ⁻¹ mol ⁻¹	Ref.
VO(H ₂ O) ₅ ²⁺ -H ₂ O	¹⁷ O-NMR	25	5.2 × 10 ²	55.7	-6.29	2
	axial ¹⁷ O-NMR	25	10 ¹¹			
VO(CH ₃ CN) ₅ ²⁺ -CH ₃ CN	¹ H-NMR	25	2.8 × 10 ³	29.5	-83.3	3
VO(CH ₃ OH) ₅ ²⁺ -CH ₃ OH	¹ H-NMR	25	5.7 × 10 ²	39.6	-59.5	4
VO(DMF) ₅ ²⁺ -DMF	¹ H-NMR	25	5.7 × 10 ²	30.4	-90.5	5
VO(DMA) ₅ ²⁺ -DMA	¹ H-NMR	25	4.7 × 10 ³	42.3	-33.1	6
VO(Mal) ₂ -Mal	¹ H-NMR	25	9.7 × 10 ²	36.0	-56.6	7
VO(Gly) ₂ -HGly	¹ H-NMR	25	3.6 × 10 ²	33.5	-83.8	8
VOHGly ²⁺ formation	S.F. ^a	25	1.3 × 10 ³	50.3	-16.8	8

^a Stopped-flow.

히 빠르다($\approx 10^{11}$ sec⁻¹). 이외의 ¹H-NMR을 이용한 배위자 교환반응에 관한 연구로는 Jordan과 Angermann³⁻⁵은 [VO(CH₃OH)₅]²⁺, [VO(CH₃CN)₅]²⁺ 및 [VO(dma)₅]²⁺ (dma = N,N-dimethylacetamide)에 관하여, Miller와 McClung⁶은 [VO(dmf)₅]²⁺ (dmf = N,N-dimethylformamide)에 관한 것 등이 있다. 이들의 배위자 교환반응의 연구결과에 의하면 반응메카니즘에 대해서는 상세히 기술하지 않았지만 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger)값으로 판단하여 이러한 교환반응들은 대체로 회합적인 반응이라고 보고되어 있다. 1970년대에는 Tomiyasu와 Gordon^{7,8} 등이 stopped-flow법을 이용하여 배위자 치환반응을 연구하기 시작하였다. 이들은 glycine과 malonate와 같은 두 자리 배위자에 의한 배위자 치환반응에 대한 연구 결과를 발표하였으며, Table 1에 옥소바나듐(IV) 착물의 배위자 교환반응에 관한 속도론적 결과를 나타내었다.

옥소바나듐(IV) 착물의 적도위치에서의 배위자 치환반응메카니즘은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 적도위치에서의 직접 치환이며, 다른 하나는 치환해 들어가는 배위자는 배위자가 축위치에 먼저 들어간 다음 분자내 치환반응으로 적도위치의 배위자와 치환하는 것이다.

금속이온의 배타디케톤 착물에 있어서의 교환반응에 관한 속도론적 연구는 여러 연구자들에 의해서 발표되었고 그 연구 방법으로는 NMR 분광법⁹⁻¹², ¹⁴C동위원소 추적방법¹³, 분광광도법^{14,15} 등이 있다. 교환반응속도 및 메카니즘이 다르나 속도결정단계에 따라 금속-산소결합의 파괴^{19,20}, 치환해 들어오는 리

간드와 떨어져 나가는 리간드와의 중간체형성^{13,21}, 치환해 들어오는 리간드로부터 떨어져 나가는 리간드로 양성자전달단계^{10,11,22}로 나눌 수 있다. 따라서 본 연구에서는 옥소바나듐(IV) 이온의 아세틸아세톤 착물에서 아세틸아세톤 배위자가 디벤조일메탄에 치환되는 반응속도를 분광광도법으로 측정하고 활성화엔탈피와 엔트로피를 구하여 그 반응메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시 약. VO(acac)₂는 Rakarai Chemical 회사 제품을 벤젠으로부터 재결정하여 감압건조시켜 사용했다. 디벤조일메탄(Hdbm)은 동경화성제품인 특급시약을 메탄올로 재결정하여 감압건조시켜 사용했다. 중수소치환된 디벤조일메탄(Ddbm)은 아세톤과 D₂O의 비율 4:1로 섞어 끓이는 용액에 Hdbm을 넣어 약 3~4시간 동안 환류시킨 다음 재결정하여 감압건조시켜 사용했다¹⁶. 니트로메탄(NM)은 Merck 제 특급시약을 감압증류시켜 사용했다. 디메틸포름아미드(DMF)와 트리메틸포스페이트(TMP)는 Merck제 특급시약을 감압증류한 후 molecular sieves 4A를 넣어 흔들어 하루 동안 두었다가 사용했다.

반응속도 측정. 반응속도 측정기기는 온도조절장치($\pm 0.2^\circ\text{C}$)가 부착된 JASCO-UVDEC-550 분광광도계를 사용하였으며 반응셀은 1 cm 석영셀을 사용하였다. 반응속도 측정은 흡광도 변화가 큰 430 nm (Fig. 1)에서 유사 일차반응조건([VO(acac)₂] \gg [Hdbm])으로 반응식 (1)의 속도를 측정했다.

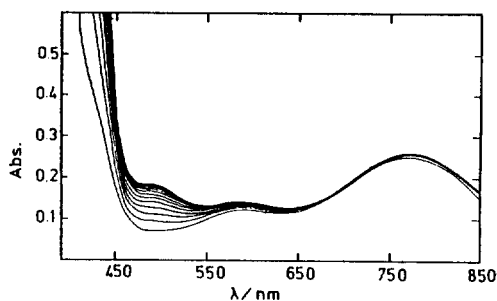
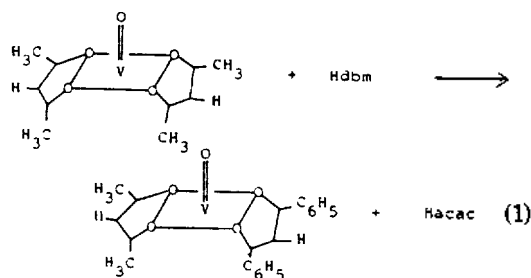


Fig. 1. Spectral change in the reaction of VO(acac)₂ and Hdbm in NM solution at 6.2°C; VO(acac)₂ = 2.3 × 10⁻² M; Hdbm = 1.34 × 10⁻³ M; interval, 3 min.



식 (1)에서의 반응속도식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{rate} &= -\frac{d[\text{VO}(\text{acac})_2]}{dt} \\
 &= \frac{d[\text{VO}(\text{acac})(\text{dbm})]}{dt} = k_{\text{obsd}}[\text{Hdbm}]_{\text{enol}} \quad (2)
 \end{aligned}$$

VO(acac)₂의 아세틸아세톤 한 분자의 치환반응 속도는 $k_{\text{obsd}}[\text{Hdbm}]_{\text{enol}}$ 로 주어지는데, 이것은 $k_{\text{obsd}}[\text{Hdbm}]$ 과 같다. 그 이유는 Hdbm이 본 실험의 용매조건하에서는 거의 엔올 형태로 존재하기 때문이다⁷.

결과 및 고찰

1. 니트로메탄(NM)을 용매로 사용했을 때, VO(acac)₂의 농도와 유사일차반응속도와 (k_{obsd})의 관계는 Fig. 2와 같다. 착물의 농도가 낮을 때에는 직선적으로 증가하다가 농도가 높아짐에 따라 k_{obsd} 가 일정한 극한값에 이르게됨을 알 수 있다. $1/k_{\text{obsd}}$ 와 $1/[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 와의 관계는 Fig. 3과 같이 기울기(r)과 절편(q)를 가진 직선을 갖는다.

$$1/k_{\text{obsd}} = q + r/[\text{VO}(\text{acac})_2] \quad (3)$$

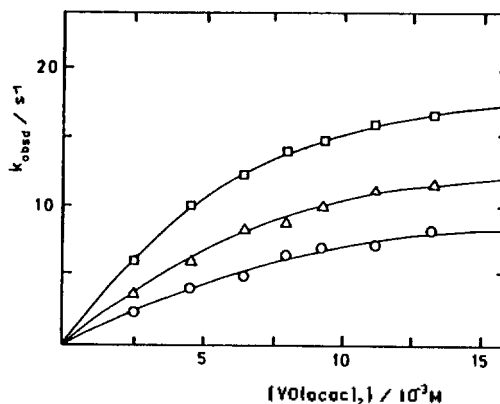


Fig. 2. Plots of k_{obsd} vs. VO(acac)₂ for the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂ in NM: ○, 6.2°C; △, 10.2°C; □, 14.4°C.

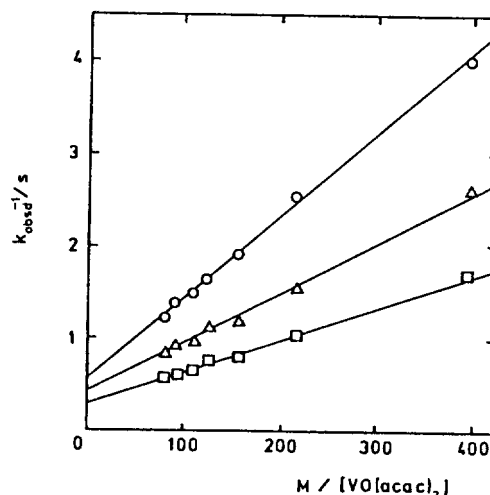


Fig. 3. Plots of $1/k_{\text{obsd}}$ vs. $1/[\text{VO}(\text{acac})_2]$ for the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂ in NM: ○, 6.2°C; △, 10.2°C; □, 14.4°C.

Fig. 3으로부터 구한 q 와 r 값은 Table 2에 나타냈다.

NM의 염기도(donor number + 2.7)¹⁸는 아주 낮아 축위치로의 배위력이 거의 없어 식 (4)에서와 같이 Hdbm이 축위치로 배위하는 빠른 평형반응으로 치환반응이 시작된다.

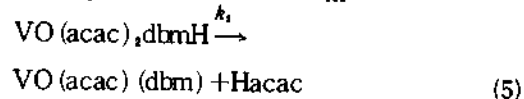
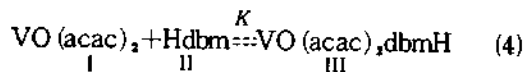


Table 2. Kinetic data for the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂ in NM

Temp. °C	q s	r $10^{-1} M s$	k_2 $10^{-2} s^{-1}$	K M^{-1}
6.2	57.78 ± 3.41	8.77 ± 0.07	7.73 ± 0.10	65.88 ± 5.17
10.2	43.98 ± 2.81	5.27 ± 0.21	2.27 ± 0.13	83.45 ± 8.66
14.4	27.38 ± 1.40	3.61 ± 0.07	3.65 ± 0.19	76.06 ± 5.35

* $\Delta H^\ddagger = 58.4 \pm 9.2 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -69.0 \pm 32.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $k_2 = 9.24 \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ in 25 °C.

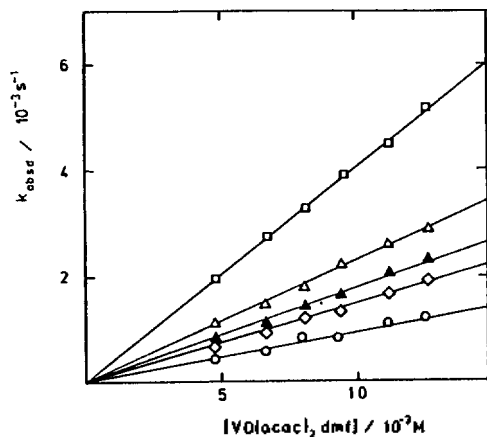


Fig. 4. Plots of k_{obsd} vs. VO(acac)₂dmf for the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂dmf in DMF: ○, 20 °C; ◇, 25 °C; △, 30 °C; □, 35 °C; ▲ (by Ddbm(93%)), 30 °C.

관찰된 반응속도(k_{obsd})는 다음과 같다.

$$k_{obsd} = k_2 K / (1 + K[I]) \quad (6)$$

여기에서 K 는 $[III]/[I][II]$ 이며, k_2 는 Hdbm으로부터 acac⁻으로의 양성자 이동단계에 해당하는 속도상수이다. 식 (6)에서 $K[I] \gg 1$ 인 조건을 만족하면 k_{obsd} 는 k_2 이다. 즉 착물의 농도가 높아지면 착물의 농도와는 관계없이 k_{obsd} 는 k_2 라는 일정한 값에 이르게 된다. 식 (6)을 역수로 취하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$1/k_{obsd} = 1/k_2 + 1/k_2 K[I] \quad (7)$$

Fig. 3에서 절편은 $1/k_2$ 이고 기울기는 $1/k_2 K$ 이다.

2. 디메틸포름아미드(DMF)와 트리메틸포스페이트(TMP)를 각각 용매로 사용하였을 때, VO(acac)₂의 농도에 대한 k_{obsd} 의 관계를 각각 Fig. 4와 6에 나타냈다. k_{obsd} 는 측정된 착물농도의 범위내에서는 착물농도에 비례함을 알 수 있다. DMF와 TMP는 NM과 비교해서 높은 염기도(donor number = 각각

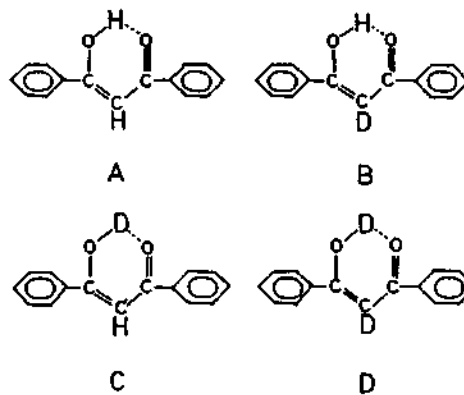


Fig. 5. Isotomers of Hdbm (enol).

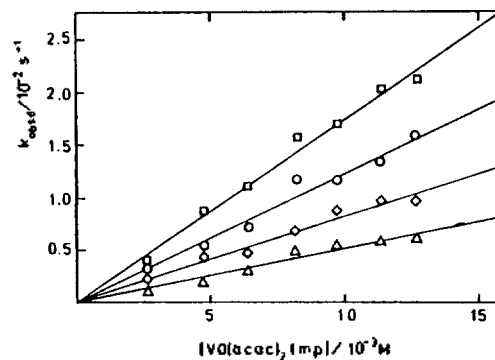


Fig. 6. Plots of k_{obsd} vs. VO(acac)₂tmp for the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂tmp in TMP: △, 20 °C; ◇, 25 °C; ○, 30 °C; □, 35 °C.

26.6, 23.0)¹⁸를 갖고 있어 배위자로서 옥소나나둠(IV) 착물의 축위치에서 Hdbm과 경쟁반응을 할 수 있다. 따라서 DMF와 TMP의 경우는 NM의 경우보다 평형상수(K)값이 작을 것으로 예상되며 TMP보다 DMF의 경우 K 값이 작을 것으로 예상된다. 측정된 착물농도 범위내에서 $K[I] \ll 1$ 인 조건을 만족한다면 식 (6)은 식 (8)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{obsd} = k_2 K[I] \quad (8)$$

Table 3. Kinetic data for the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂L in L(L = DMF, TMP)

L	Parameter	Rate constant				ΔH^\ddagger kJmol ⁻¹	ΔS^\ddagger JK ⁻¹ mol ⁻¹
		20°C	25°C	30°C	35°C		
DMF	$k_2K/M^{-1}s^{-1}$	0.0924 ± 0.0093	0.151 ± 0.012	0.233 ± 0.012	0.397 ± 0.029	69.7 ± 3.5	$-26.611.6$
TMP	$k_2K/M^{-1}s^{-1}$	0.529 ± 0.093	0.814 ± 0.063	1.22 ± 0.12	1.75 ± 0.11	58.6 ± 1.8	-50.8 ± 4.9

^aby Ddbm (93%).

식 (8)는 실험결과와 잘 일치한다. Fig. 4와 6의 직선기울기로부터 구한 k_2K 값을 Table 3에 나타냈다. 좀더 상세한 k_2 경로를 관찰하기 위해 30°C에서 중수소치환된 디벤조일메탄(Ddbm)을 이용하여 반응속도를 측정된 결과, 반응속도는 $0.162 \pm 0.018 M^{-1}s^{-1}$ 이었다. Hdbm의 치환반응속도(k_H)와 Ddbm의 치환반응속도(k_D)와의 비(k_H/k_D)는 1.5 ± 0.2 이었다. Hdbm으로부터 Ddbm을 합성하면 Fig. 5와 같은 4개의 동위체이성체가 생성되는데, A와 B는 Hdbm이고 C와 D는 Ddbm이다. 본 연구의 동위원소효과(1.5 ± 0.2)는 우라닐 착물에서의 동위원소효과(2.4)¹⁵보다는 작다. 식 (6)의 반응은 두 단계로 나누어 생각할 수 있다. 즉, 들어오는 Hdbm으로부터 acac으로 양성자 이동단계와 탈양성자화한 한자리 배위자(dbm⁻)의 킬레이트화하는 단계이다. 양성자 이동단계가 속도 결정단계라면 동위원소효과로 인해 k_H 와 k_D 에서 차이가 날 것이다. 평형에서 중수소동위원소 효과를 무시한다면 $k_H/k_D = 1.5 \pm 0.2$ 라는 결과는 양성자 이동단계가 속도결정단계에 중요하게 관계되어 있음을 알 수 있다.

치환반응속도에 대한 물의 의존성을 관찰하기 위해 25°C에서 속도를 측정했다. 착물의 농도가 0.094 M일 때 Fig. 4에 나타난 것처럼 물의 농도가 증가함에 따라 k_{obsd} 가 직선적으로 증가했다.

$$k_{obsd} = k_2K[I] + k_d[H_2O] \quad (9)$$

Fig. 7의 직선과 기울기로부터 k_2K 는 $0.846 \pm 0.073 M^{-1}s^{-1}$ 이고 k_d 는 $(2.31 \pm 0.2) \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ 이다. 여기에서 k_2K 는 물이 존재하지 않을 때의 값이다. Th(acac)₄의 acac 교환반응¹⁶에서는 물의 농도가 증가함에 따라 교환속도가 늦어졌다. 이것은 9번째 배위위치에 들어오는 Hacac와 H₂O가 서로 경쟁하기 때문이라고 했다. 본 연구에서의 치환반응은 UO₂

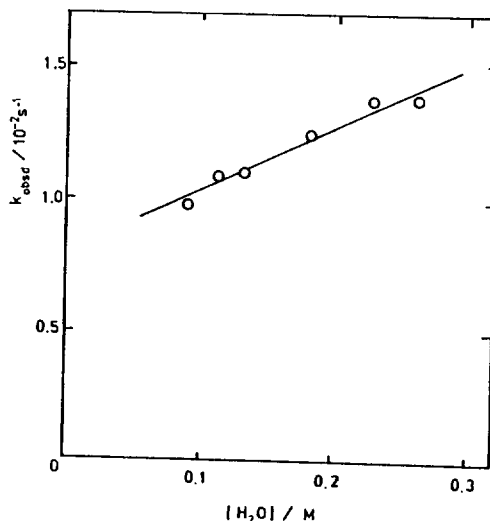


Fig. 7. Plot of k_{obsd} vs. H₂O for the effect of added H₂O on the substitution of dbm for acac in VO(acac)₂ tmp in TMP at 25°C.

(acac)₂에서의 치환반응¹⁵과 같이 물의 첨가에 의한 반응속도증가는 k_2 단계에서 물분자가 Hdbm과 acac⁻ 사이에서 수소결합을 통한 양성자-주제와 -받개의 역할을 하는 부가적인 경로를 만들기 때문이라 추정된다. UO₂(acac)₂에서의 Hdbm 치환반응속도는 본 연구에서의 치환반응속도보다 50배 빠르다. 이는 이온반경이 증가하는 순서로 치환반응속도가 빨라진다는 보고²³와 일치되며, 빈 배위면의 베타-디케톤의 접근이 쉽기 때문이라고 생각된다.

Table 2와 3에서 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 의 값을 고려해 볼 때 반응은 회합적으로 일어났으며 반응메카니즘은 Fig. 8에서 나타낸 것처럼 치환해 들어가는 두자리 배위자인 Hdbm이 acac⁻와의 직접 치환으로부터 시작하지 않고 Hdbm의 한자리 배위자로 시작하여 수소결합을 통한 양성자이동단계를 거쳐 치환반응이

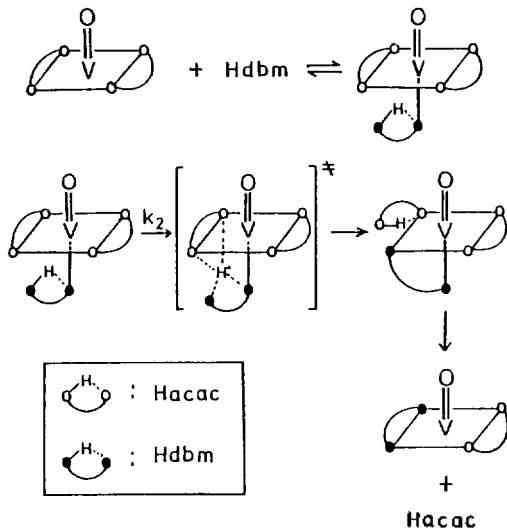


Fig. 8. Possible mechanism of the substitution of dbm for acac in $\text{VO}(\text{acac})_2$. $\text{HO} \circ$ and $\text{H} \bullet$ represent Hacac and Hdbm in the enol form, respectively.

일어난다고 추정된다. 여러 용매에서 용매의 염기도에 따라 반응속도의 변화가 있었으며, NM, TMP, DMF의 염기도를 Gutmann's donor number로 나타내면 각각 2.7, 23.0, 26.6이며 염기도의 증가에 따라 반응속도가 느려짐을 알았다.

본 연구는 문교부 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 감사하는 바이다.

인용문헌

- R. P. Dodge, D. H. Tempton and A. Zalkin, *J. Chem. Phys.*, **35**, 55 (1961).
- J. Reuben and D. Fiat, *Inorg. Chem.*, **6**, 579 (1967).
K. Wuthrich and R. E. Connick, *ibid.*, **6**, 583 (1967).
- N. S. Angermann and R. B. Jordan, *ibid.*, **8**, 65 (1969).
- N. S. Angermann and R. B. Jordan, *ibid.*, **8**, 1824 (1969).
- N. S. Angermann and R. B. Jordan, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3983 (1968).
- G. A. Miller and R. E. McClung, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4358 (1973).
- H. Tomiyasu, S. Ito and S. Tagami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2843 (1974).
- H. Tomiyasu, K. Dreyer and G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **11**, 2409 (1972).
- Y. Ikada, H. Tomiyasu and H. Fukutomi, *ibid.*, **23**, 3197 (1984).
- G. Folcher, N. Keller, C. Kiener and J. Paris, *Can. J. Chem.*, **55**, 3559 (1977).
- G. A. Tanner, D. G. Tuck and E. J. Wells, *ibid.*, **50**, 3950 (1972).
- A. C. Adams and E. N. Larsen, *Inorg. Chem.*, **5**, 814 (1966).
- A. Watanabo, H. Kido and K. Saito, *ibid.*, **20**, 1107 (1981).
- T. Sekine and K. Inada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3083 (1984).
- W-S. Jung, H. Tomiyasu and H. Fukutomi, *Inorg. Chem.*, **25**, 2582 (1986).
- S. F. Tayyari, T. Zeegers-Huyskens and J. A. Wood, *Spectrochem. Acta. Part A*, **35A**, 1265 (1979).
- G. Allen and R. A. Dwek, *J. Chem. Soc. (B)*, 161 (1966).
- V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions" Springer-Verlag Berlin (1968).
- K. Matsuzawa and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2777 (1973).
- H. Kido, *ibid.*, **53**, 82 (1980).
- A. Adams and E. M. Larsen, *Inorg. Chem.*, **5**, 814 (1978).
- N. Fujiwara, H. Tomiyasu and H. Fukutomi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1576 (1984).
- C. Chatterjee, K. Matsuzawa, H. Kido and K. Saito, *ibid.*, **47**, 2809 (1974).