

## 비스(베타-디케토네이트)옥소바나듐(IV)착물에서의 옥소산소원자의 탈산소화반응에 관한 반응속도론적 연구

金炳浩 · 鄭宇弼\*

영남대학교 공과대학 공업화학과  
(1994. 4. 1 접수)

## A Kinetic Study of the Deoxygenation of Oxo-Oxygen Atoms in VO( $\beta$ -diketonates)<sub>2</sub> Complexes

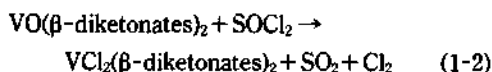
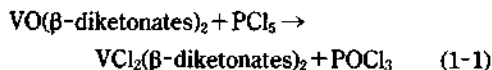
Byung-Ho Kim and Woo-Sik Jung\*

Department of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea  
(Received April 1, 1994)

옥소바나듐(IV) 착물에 대한 지금까지의 연구는 바나듐과 산소원자와의 결합 즉 V=O의 골격을 유지한 상태에서 새로운 착물의 합성과 그 착물의 화학적 특성에 관한 것이 대부분이다. 그러나, 바나듐의 산화수가 달라지지 않는 조건하에서 이들 착물의 옥소산소원자의 반응성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 옥소바나듐(IV) 착물의 옥소산소원자의 반응성은 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 예를 들어 수용액 중의 옥소바나듐(IV) 이온에서의 옥소산소원자와 물분자의 산소원자와의 산소교환속도를 측정된 결과를 보면 0°C에서의 반감기가 40분이다<sup>2</sup>. 지금까지 보고된 비수용액에서 옥소바나듐(IV) 착물에 있어서의 옥소산소원자의 반응성에 관한 연구내용을 살펴보면 다음과 같다. 두 개의 두자리 배위자 혹은 한 개의 네자리 배위자가 적도면에 배워진 옥소바나듐(IV) 착물이 SOCl<sub>2</sub> 혹은 PCl<sub>5</sub>와 반응하면 옥소산소원자가 떨어져 나가고, 두 개의 염소 이온이 트랜스위치로 바나듐에 배워진 착물이 생성된다<sup>3-5</sup>. 또한 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>나 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S와 반응하면 티오바나듐(IV)(V=S<sup>2+</sup>) 착물이 생성된다<sup>6,7</sup>. 옥소산소원자의 반응성은 옥소바나듐(IV) 이온을 둘러싼 배위자에 따라 달라진다. 즉, salen(=N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato) 음이온)과 같은 네자리 배위자의 착물에 비해 두자리 배위자인 착물이 더 쉽게 탈산소화반응을 일으킨다. 또한, 프탈로시아닌과 같이 건

고한 거대고리형의 네자리 배위자일 경우 그 착물의 옥소산소원자는 SOCl<sub>2</sub>와 반응을 거의 하지 않는다<sup>8</sup>. 배위자에 따른 탈산소화반응의 차이의 원인을 규명하기 위해서는 탈산소화반응에 관한 반응속도론적인 연구가 요구된다.

본 단신에서는 옥소바나듐(IV) 착물의 옥소산소원자의 반응성이 배위자, 용매, 탈산소화시약(SOCl<sub>2</sub>와 PCl<sub>5</sub>)에 따라 어떻게 달라지는가를 규명하기 위해 VO(acac)<sub>2</sub>, VO(bzac)<sub>2</sub>, VO(dbm)<sub>2</sub>, (acac=acetylacetonate 음이온; bzac=benzoylacetonate 음이온; dbm=dibenzoylmethanate 음이온) 착물을 합성하고, 그 착물에서의 옥소산소원자의 탈산소화반응에 관해 반응속도론적으로 연구한 결과를 기술한다. 연구한 반응의 반응식은 다음과 같다.



착물 VO(acac)<sub>2</sub>, VO(bzac)<sub>2</sub>, VO(dbm)<sub>2</sub>들은 VOSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O(Kanto Chemical Co.)로부터 문헌의 방법을 이용하여 합성하였다<sup>9</sup>. VO( $\beta$ -diketonates)<sub>2</sub>와 SOCl<sub>2</sub> 혹은 PCl<sub>5</sub>와의 반응에서 합성한 착물 VCl<sub>2</sub>( $\beta$ -diketonates)<sub>2</sub>은 적외선 스펙트럼(Shimadzu IR-470 분광광도계)에서 V=O 신축진동에 의한 봉우리가 사라

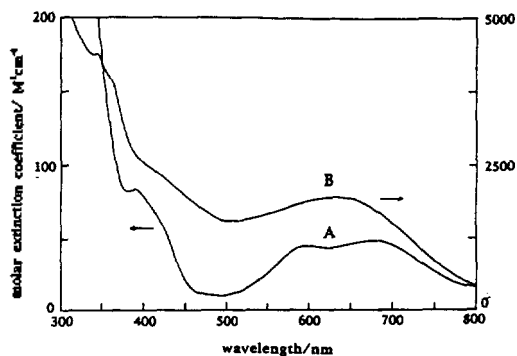


Fig. 1. UV-visible absorption spectra of VO(acac)<sub>2</sub> (A) and VOCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (B) complexes in 1,2-dichloroethane.

지는 것과 자외선-가시광선 흡수스펙트럼(Shimadzu UV-160A 분광광도계)으로 확인했다. Fig. 1에 VO(acac)<sub>2</sub>와 VOCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> 착물들의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼을 나타내었다.

반응속도상수는 [PCl<sub>5</sub>], [SOCl<sub>2</sub>] >> [VO(β-diketonates)<sub>2</sub>] (= 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup> M)의 조건하에서 측정했다. 식 (1-1)과 (1-2)로 나타낸 반응이 다음과 같은 유사일차 반응식을 따른다고 가정하여 유사일차반응속도상수(k<sub>obs</sub>)를 구했다.

$$-d[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2]/dt = k_{\text{obs}}[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2] \quad (2)$$

여기서 k<sub>obs</sub>는 일정한 온도에서 시간 경과에 따른 흡광도의 변화를 측정하여 다음 ln(A<sub>∞</sub> - A<sub>t</sub>) 대 시간의 그래프의 기울기로부터 구했다. A<sub>∞</sub>와 A<sub>t</sub>는 각각 무한대 시간과 t시간일 때 700 nm에서의 흡광도이다. PCl<sub>5</sub>의 농도를 일정하게 하고 VO(β-diketonates)<sub>2</sub>의 농도를 변화시켰을 때 k<sub>obs</sub>는 일정했으므로 (2)식이 타당함을 알 수 있었다.

VO(acac)<sub>2</sub>, VO(bzac)<sub>2</sub>, VO(dbm)<sub>2</sub> 착물들에 대해서 구한 k<sub>obs</sub>의 PCl<sub>5</sub> 농도의 의존성을 조사한 결과 모든 착물에서 원점을 지나는 직선관계가 얻어졌다. 이것으로 보아 반응속도는 PCl<sub>5</sub>의 농도에 대해 1차임을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 반응 (1-1)에 관한 속도식을 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -d[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2]/dt \\ &= k_{\text{obs}}[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2] \\ &= k_2[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2][\text{PCl}_5] \quad (5) \end{aligned}$$

이차반응속도상수 k<sub>2</sub>는 k<sub>obs</sub> 대 [PCl<sub>5</sub>]의 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다. 25°C에서의 이차반응속도상수를 보면 배위자에 따라 dbm > bzac > acac 순으로 다소 차이가 있었다. 활성화 엔탈피(ΔH<sup>‡</sup>)와 활성화 엔트로피(ΔS<sup>‡</sup>)를 구하기 위해 10~25°C 사이에서 온도변화에 따른 k<sub>2</sub>값을 측정하여, Eyring 식에 따라 도시하였다. VO(acac)<sub>2</sub>, VO(bzac)<sub>2</sub>, VO(dbm)<sub>2</sub> 착물에 대해서 구한 ΔH<sup>‡</sup>(kJ mol<sup>-1</sup>)와 ΔS<sup>‡</sup>(J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)는 각각 다음과 같다: 40.8 ± 1.3, -106 ± 22; 40.5 ± 10.0, -101 ± 34; 41.8 ± 5.7, -98 ± 20.

탈산소화시약으로 PCl<sub>5</sub> 대신에 SOCl<sub>2</sub>을 사용했을 때에도 PCl<sub>5</sub>에서와 같이 반응속도가 SOCl<sub>2</sub>의 농도에 1차적으로 의존했다. 그런데 1,2-dichloroethane 용매에서 SOCl<sub>2</sub>는 PCl<sub>5</sub>보다 반응성이 더 낮았다<sup>3</sup>. 예를 들어 VO(acac)<sub>2</sub> 착물의 경우 5°C에서의 k<sub>2</sub>값을 보면, PCl<sub>5</sub>의 경우 0.36 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>이었고, SOCl<sub>2</sub>의 경우 5.6 × 10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>이었다.

반응속도의 농도의존성에 대한 실험결과로부터 반응식 (1-2)에 대한 속도식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{Rate} = k_2[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2][\text{SOCl}_2] \quad (4)$$

본 연구에서 얻은 속도식의 결과는 최근에 Salem과 Amer<sup>9</sup>가 N,N-dimethylformamide 용매에서 네자리 배위자를 가진 옥소바나듐(IV) 착물과 SOCl<sub>2</sub>와의 반응에서 얻은 속도식과 유사하다. 사용한 용매가 반응속도에 미치는 영향을 VO(acac)<sub>2</sub> 착물에 대해 조사했는데, 용매를 벤젠을 사용했을 때에 비해 1,2-dichloroethane을 사용했을 때 반응속도가 더 빨랐다: 5°C에서의 k<sub>2</sub>값을 보면, 벤젠의 경우 7.3 × 10<sup>-4</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>이었고, 1,2-dichloroethane의 경우 5.6 × 10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>이었다.

이상의 실험결과로부터 Fig. 2와 같은 반응메카니즘을 제안할 수 있다. SOCl<sub>2</sub>는 빈 d 궤도함수를 가지고 있기 때문에 약한 Lewis 산으로 작용할 수 있고<sup>10</sup>, 옥소바나듐(IV)의 옥소산소원자는 전자주게의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서, VO(β-diketonates)<sub>2</sub>과 SOCl<sub>2</sub>와의 빠른 전평형반응(pre-equilibrium reaction)을 생각할 수 있다. 이 전평형 반응에 의한 산-염기 부가생성물의 적도면에 배워진 β-diketonate의 한자리가 축상으로 재배열하면서

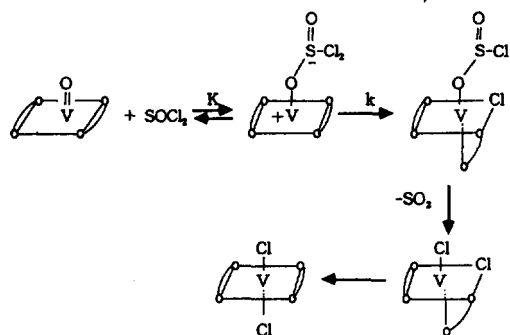


Fig. 2. Plausible mechanism of the reaction between  $\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2$  and  $\text{SOCl}_2$ .  $\text{O}^-$  represents a  $\beta$ -diketonate anion.

생긴 빈자리에 염소이온이 배위한다. 그런 다음 축상의  $-\text{OS}(=\text{O})\text{Cl}^-$  이온의 염소이온이 해리되어 바나듐에 배위하면서  $\text{SO}_2$ 가 발생한다. 마지막 단계로 염소이온과  $\beta$ -diketonate과의 배위자리 바꿈이 일어난다. 이 반응메카니즘에서 제 2단계를 속도결정 단계로 가정하면 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -d[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2]/dt \\ &= kK[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2][\text{SOCl}_2]/ \\ &\quad (1 + K[\text{SOCl}_2]) \end{aligned} \quad (5-1)$$

여기서  $K[\text{SOCl}_2] \ll 1$ 이라고 가정하면 (5-1)식은 다음과 같이 주어진다.

$$\text{Rate} = kK[\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2][\text{SOCl}_2] \quad (5-2)$$

(5-2)식은 반응속도가  $\text{VO}(\beta\text{-diketonates})_2$  착물과  $\text{SOCl}_2$ 에 각각 1차적으로 비례한 앞선 실험결과, 즉 (4)식과 잘 일치한다. 따라서 앞서 구한 이차속도반응상수  $k_2$ 는  $kK$ 에 해당한다고 볼 수 있다.

전평형상수( $K$ )는 배위자에 따라 크게 차이가 없을 것으로 기대되므로 배위자에 따른 탈산소화반응속도의 차이는 제 2단계의 속도차이로 볼 수 있다. 예를 들어 salen과 같은 네자리 배위자를 가진 옥소바나듐(IV) 착물의 경우에는 제 2단계에서 네자리 배위자의 한자리가 적도면에서 축상으로 재배열하기가 어렵기 때문에 반응이 느린 것으로 볼 수 있다. 또한, 프탈로시아닌과 같은 거대고리형의 네자리 배위자의 착물일 경우 탈산소화반응이 일어나지 않는 이유는

그런 재배열이 불가능하기 때문으로 짐작된다. 반응속도가 벤젠( $25^\circ\text{C}$ 에서의 유전상수=2.27)에서보다 1, 2-dichloroethane( $25^\circ\text{C}$ 에서의 유전상수=10.37)에서 더 빠른 것은 속도결정단계에서의 전하분리가 유전상수가 높은 용매에서 더 유리하기 때문으로 생각된다.

Floriani 등<sup>3</sup>은 반응속도론적인 연구도 없이  $\text{PCl}_5$ 의 탈산소화시약의 경우  $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_4^+ + \text{Cl}^-$  평형반응을 고려한 반응메카니즘을 제안했는데, 그럴 경우 반응속도는  $[\text{PCl}_5]^{1/2}$ 에 비례해야 한다. 그러나, 본 연구에서는 반응속도가  $[\text{PCl}_5]$ 에 비례하므로 Floriani의 반응메카니즘은 배제된다.

본 연구는 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성과제 학술연구조성비에 의하여 이루어진 것으로 이에 교육부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

## 인용문헌

- Boas, L. V.; Pessoa, J. C. *In Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1987; Vol. 3, p 453.
- (a) Murmann, R. K. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L43; (b) Johnson, M. D.; Murmann, R. K. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1068.
- Pasquali, M.; Marchetti, F.; Floriani, C. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2401.
- Seangprasertkij, R.; Riechel, T. L. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 991.
- Jeziarski, A.; Raynor, J. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1.
- (a) Callahan, K. P.; Durand, P. J.; Rieger, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 75; (b) Callahan, K. P.; Durand, P. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3211.
- Money, J. K.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Collison, D.; Temperley, J.; Mabbs, F. E.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4583.
- Selbin, J.; Maus, G.; Johnson, D. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1735.
- Salem, M. A.; Amer, S. A. *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 317.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1988; p 518.