

## Peroxo Vanadium(V) 화합물들에 의한 산소 원자 전이 반응에 관한 연구

元 泰 軫

창원대학교 자연과학대학 화학과  
(2001. 3. 29 접수)

## Studies on the Oxygen-Atom-Transfer Reactions of Peroxo Vanadium(V) Complexes

Tae-Jin Won

Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea  
(Received March 29, 2001)

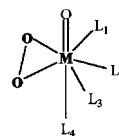
**요 약.** Peroxo-vanadium(V) 화합물인  $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{pic})^{2-}$ 와  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$  그리고  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})^{2-}$ 는 pH 4.0의 수용액 안에서 thiolato-cobalt(III) 화합물인  $(\text{en})_2\text{Co}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^{2+}$ 와 산소 원자 전이 반응을 일으킨다. 이들의 산소 원자 전이 반응에서 각각  $(35 \pm 1)$ 와  $(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$  그리고  $(8.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ 의 속도상수( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )를 얻었다.  $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{pic})^{2-}$ 에 배위되어 있는 peroxide는 산소 원자 전이 반응에서 활성화되어지나  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$ 와  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})^{2-}$ 에 배위되어 있는 peroxide는 불활성화된다. 우리는 이 논문에서 peroxo vanadium(V) 화합물의 산소 원자 전이의 반응 경로는 친전자성의 peroxide 리간드가 친핵성의 substrate와 직접적인 반응에 의하여 이루어진다고 제안하였다.

**ABSTRACT.** The reaction of peroxo vanadium(V) complexes,  $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{pic})^{2-}$ ,  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$ , and  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})^{2-}$  with thiolato-cobalt(III),  $(\text{en})_2\text{Co}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^{2+}$  resulted in an oxygen-atom transfer in aqueous solutions. Rate constants ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) for these reactions were  $(35 \pm 1)$ ,  $(4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ , and  $(8.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ , respectively. The coordinate peroxide was activated in the oxygen-atom-transfer reaction of  $\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{pic})^{2-}$ , but it is not the case for  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$  and  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})^{2-}$ . In this paper, we proposed that the direct attack of an electrophilic peroxide to a nucleophilic substrate occurs in the oxygen-atom transfer pathway of peroxo vanadium(V) complexes.

### 서 론

Group V, VI, VII에 속한 전이 금속들 중에서  $d^n$ 의 전자 배치를 갖고있는 금속 이온들은 수용액 안에서 과산화수소와 빠르게 반응하여 peroxo transition metal 화합물을 형성한다.<sup>1-4</sup> 일반적으로 peroxo 화합물들은 오각쌍뿔의 구조를 갖는 7배위 화합물로 하나의 oxo group과 하나 또는 두개의 side-on 형태의 peroxide를 갖고 있다.

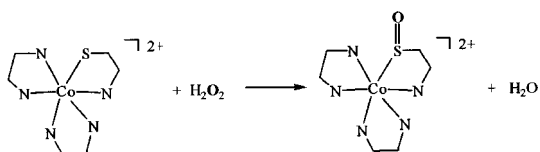
그리고 나머지의 배위 자리에는 용매 또는 첨가된 mono- 또는 multidentate 리간드가 결합한다. 금속에



배위된 peroxide는 친전자성이며 친핵성의 substrate와 산화 반응을 일으킨다고 알려져 있다.<sup>5,6</sup> Peroxo transition metal 화합물의 반응성은 peroxide가 결합되어 있는 금속 이온의 종류에 따라 크게 변하며, 몇몇 금속 이온들은 결합된 peroxide를 활성화시켜 자유로운 peroxide 형태인  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 산화 반응보다 더 빠른 반응을 일으킨다. 7족의  $\text{Re(VII)}$ 와 6족의  $\text{W(VI)}$ 의

peroxo 화합물인  $(CH_3)_2ReO_2(O_2)$ 와  $WO_2(O_2)_2(H_2O)$ 는 peroxo 화합물들 중에서 가장 빠른 산화 반응을 일으키는 화합물로 알려져 있으며, Mo(VI)의 peroxo 화합물들도 빠른 산화 반응을 보인다.<sup>7-10</sup> 발암 물질로 알려진 Cr(VI)도  $H_2O_2$ 와 반응하여 peroxo chromium(VI) 화합물을 형성하나, 이들은 수용액 안에서 불안정하여 형성과 동시에 분해되기 시작하는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12</sup> 5족의 V(V)를 포함하는 peroxo 화합물의 경우 다른 peroxo transition metal 화합물에 비하여 수용액 안에서 상대적으로 안정한 화합물을 형성하며 또한 인슐린의 모방체(insulin-mimic)로 알려져 있다.<sup>13-15</sup> 인슐린 모방체의 가능성을 가진 peroxo 화합물인  $VO(O_2)(nta)^2$ 는 biological thiol의 하나인 cysteine과의 반응을 통하여 cysteine의 산화된 형태인 cystine을 형성한다고 보고되었다.<sup>16</sup>

본 연구에서는 인슐린 모방체로 알려진  $VO(O_2)_2(pic)^2$ 와  $VO(O_2)(dipic)^-$  그리고 인슐린 모방체로의 가능성을 갖고 있는  $VO(O_2)(nta)^2$ 의 thiolato-cobalt(III) 화합물과의 산소 원자 전이 반응에 대하여 속도론적 실험을 통하여 비교 연구하였다(pic-picolinic acid, dipic-2,6-pyridinedicarboxylic acid, nta-nitrilotriacetic acid). 이 연구로부터 hetero 리간드의 종류와 peroxide 리간드의 수가 이들 반응에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하였으며, 이 결과들로부터 가능한 산소 원자 전이의 반응 경로를 제안하였다. 일반적으로 이들 peroxo transition metal 화합물에 의한 산소 전이의 반응 경로는 명확히 알려져 있지 않으나, 금속 이온에 배위된 peroxide가 substrate와 직접 반응하는 경우와 substrate가 peroxide와 반응하기 전에 중심 금속에 결합하는 형태의 두 가지의 반응 경로가 예측되어진다. 또한 인슐린 모방체로 작용하지 않는 다른 전이 금속의 peroxo 화합물과 반응속도론적으로 어떠한 차이를 보이는지를 비교 관찰하였다. 이 실험에서 산소 원자를 수용하는 substrate로 사용된 thiolato-cobalt(III) 화합물은 산소 원자 전이 반응의 연구에 아주 유용한 substrate로서 이들은  $H_2O_2$ 에 의하여 산화되어 sulfenato-cobalt(III)를 형성한다.<sup>7</sup>



반응 전과 후의 cobalt 화합물은 각기 다른 파장에서 매우 큰 흡광 계수를 갖고 있으므로, 반응 경과 및 반응 결과물의 확인이 아주 용이하다. 부과적으로 수용액 안에서 매우 불안정한 tetraperoxo vanadium(V),  $V(O_2)_4$ ,<sup>17</sup>의 thiolato-cobalt(III) 화합물과의 반응이 실험적으로 관찰되었다. 이 연구는 tetraperoxo transition metal 화합물의 반응성에 대한 첫 번째 연구 결과로서 현재까지 문헌에 보고된 적이 없었다.

## 실 험

시약 및 기기. 사용된 시약들:  $V_2O_5$ ,  $Co(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , ethylenediamine, picolinic acid, 2,6-pyridinedicarboxylic acid, nitrilotriacetic acid 등은 Aldrich에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 본 연구에서는 UV-vis 분광기로 Shimadzu UV-2401PC가 사용되었다.

**$K_2[VO(O_2)(nta)]$ 의 합성.**<sup>16</sup>  $V_2O_5$ (2 g)와 KOH(4 g)를 20 ml의 물에 넣고 약 70 °C로 가열하여 투명한 연한 초록색의 용액이 얻어졌다. 이 용액에 nitrilotriacetic acid(4.2 g)를 조금씩 첨가하면 진한 청녹색의 용액으로 변하였다. 이 용액을 얼음물 속에서 약 2 °C 정도로 냉각하였다. 이 용액에 30%의  $H_2O_2$ 를 한 방울씩 첨가하여 붉은 오렌지 색의 용액을 얻었다. 이 용액에 약 10 ml의 에탄올을 첨가하고 붉은 오렌지 색을 띠는 평면사각형의 결정이 형성될 때까지 약 5-6일간 실온에서 증발시킨다. 얻어진 결정은 에탄올로 세척 후 건조시켰다.

**$K_2[VO(O_2)_2(pic)]$ 의 합성.**<sup>17</sup>  $V_2O_5$ (3.6 g), KOH(6.0 g) 그리고 picolinic acid(5 g)를 60 ml의 증류수에 녹였다. 이 용액을 약 2 °C로 냉각시킨 후 약 30 ml의  $H_2O_2$ (30%)를 한 방울씩 첨가하였다. 약 2 °C로 하루 정도 냉각시키면 노란색의 침전물이 형성된다. 이 침전물을 에탄올과 에테르로 세척하여 건조시켰다.

**$K[VO(O_2)(dipic)(H_2O)]$ 의 합성.**<sup>18</sup> 약 70 °C의 증류수(100 ml)에  $V_2O_5$ (4.5 g)와 2,6-pyridinedicarboxylic acid(4.8 g)을 녹였다. 이 용액을 2 °C 정도로 냉각시킨 후 30%  $H_2O_2$ (3 ml)를 한방울씩 첨가하였다. 포화상태의 KCl 용액을 붉은 색의 침전물이 생길 때까지 서서히 첨가하였다. 침전물이 형성되기 시작하면 침전물의 형성이 완료될 때까지 약 2 °C의 온도를 유지하였다. 얻어진 침전물은 약 40 °C의 물에 녹여 재결정시킨 후 에탄올과 에테르로 세척한 후 건조시켰다.

**[(en)<sub>2</sub>Co(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 합성.**<sup>19</sup> Thiolato-cobalt(III) 화합물인 bis(ethylenediamine)(2-mercaptoethylamine-N,S)cobalt(III)는 Nosco와 Dentsch의 합성법에 의하여 준비되어졌다. Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O(15 g)을 증류수 60 ml에 녹인 후 약 30분동안 N<sub>2</sub> 기체로 bubbling 시켰다. 이 용액에 ethylenediamine(8.5 ml)을 천천히 첨가하면 옅은색의 침전물이 생긴다. 또 다른 비이커에 cystamine · 2HCl(4.8 g)을 증류수 30 ml에 녹이고 N<sub>2</sub> 기체로 30분간 bubbling하였다. 두 용액을 섞어서 30분간 N<sub>2</sub> 기체로 bubbling시켰다. 이때 진한 HClO<sub>4</sub>(7.5 ml)를 첨가하고 filtering시켰다. HClO<sub>4</sub>(12 ml)를 추가로 filtrate에 첨가하고 검정색 결정이 형성될 때까지 약 2°C로 냉각시켰다. 형성된 검정색 결정은 에탄올로 세척 후 약 50°C의 증류수에 녹여 재결정시킨 후 건조시켰다.

**[(en)<sub>2</sub>Co(S(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>의 형성.**<sup>20</sup> Sulfenato-cobalt(III) 화합물인 bis(ethylenediamine)(2-sulfenatoethylamine-N,S)cobalt(III)는 thiolato-cobalt(III) 화합물의 수용액에 약 10배의 과산화수소를 반응시켜서 365 nm에서의 흡광도를 측정하여 결정하였다.

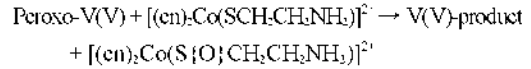
**K<sub>2</sub>[V(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]의 합성.**<sup>21</sup> 본 실험에서는 분원에서 사용된 NaOH 대신 KOH를 사용하여 tetraperoxo vanadium(V)를 얻었다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(3 g)와 KOH(10 g)을 30 ml의 증류수에 녹인 후 약 2°C 정도로 냉각시켰다. 이 용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(60 ml)를 서서히 첨가하면 진한 보라색의 용액이 얻어진다. 이 용액을 하루 정도 약 2°C 정도로 유지시키면 진한 보라색의 침전물이 형성되었다. 이 침전물을 기름종이로 기른 후 에탄올과 에테르로 세척한 후 건조시켰다.

**속도론적 실험.** 모든 속도론적 실험은 23°C에서 pH 4.0(0.01 M acetate buffer)의 완충용액 안에서 진행되었다(V(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 0.01 M의 [OII]의 용액 안에서 진행되었다). Peroxo vanadium(V) 화합물과 thiolato-cobalt(III)의 반응은 생성물인 sulfenato-cobalt(III)의 형성을 365 nm에서 측정하였다. 본 연구에서는 initial rate method를 이용하여 흡광도의 변화를 측정하여 반응속도상수를 구하였다.<sup>22</sup>

결 과

pH 4.0의 수용액 안에 peroxo vanadium(V) 화합물 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)<sup>2-</sup>와 VO(O<sub>2</sub>)(nta)<sup>2-</sup> 그리고 VO(O<sub>2</sub>)(dipic)

을 녹였을 경우 이들은 상당히 안정하며 320 nm에서 440 nm 사이에서 흡광도를 갖는다. Thiolato-cobalt(III) 화합물은 이들 세 peroxo 화합물들에 의한 산소 원자 전이 반응을 통하여 sulfenato-cobalt(III) 화합물로 변한다.



일반적으로 sulfenato-cobalt(III) 화합물은 계속해서 sulfinato-cobalt(III) 화합물, (en)<sub>2</sub>Co(S(O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>로 산화되지만,<sup>20</sup> 이 반응 속도는 thiolato-cobalt(III)가 sulfenato-cobalt(III)로 산화되는 첫 번째 반응 속도에 비하여 상대적으로 매우 느리므로 무시되어질 수 있으며 본 실험조건에서도 관찰되어지지 않는다. pH 4.0의 수용액 안에서 thiolato-cobalt(III)와 sulfenato-cobalt(III) 화합물은 다음과 같은 흡광도를 갖는다: thiolato-Co(III) (283 nm, 11,700 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); sulfenato-Co(III)(365 nm, 6400 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Fig. 1에서와 같이, [peroxo-V(V)][thiolato-Co(III)] vs initial rate의 좌표는 직선을 나타내며 따라서 이 산소 원자 반응은 peroxo vanadium(V)와 thiolato-cobalt(III)에 대하여 각각 1차 반응이다.

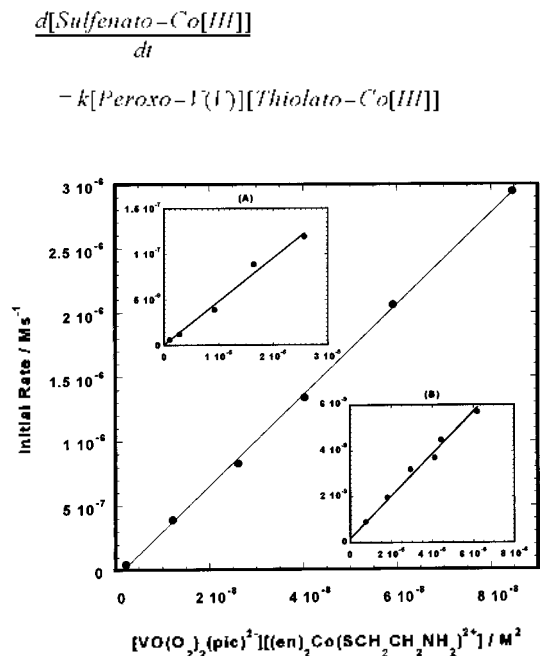


Fig. 1. The plots of [Peroxo-vanadium(V)][Thiolato-cobalt(III)] vs initial rate. inset: (A) VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(nta)<sup>2-</sup>; (B) VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dipic).

Table 1. The observed initial rates for reactions of peroxo-vanadium(V) and thiolato-cobalt(III) in Aqueous solutions

[Peroxo-V(V)] M	[Thiolato-Co(III)] M	Initial rate Ms <sup>-1</sup>
	[VO(O <sub>2</sub> )(nta)] <sup>2-</sup>	
1.03 · 10 <sup>-5</sup>	1.00 · 10 <sup>-1</sup>	5.98 · 10 <sup>-9</sup>
1.72 · 10 <sup>-5</sup>	1.67 · 10 <sup>-1</sup>	1.24 · 10 <sup>-8</sup>
3.09 · 10 <sup>-5</sup>	3.00 · 10 <sup>-1</sup>	3.88 · 10 <sup>-8</sup>
4.12 · 10 <sup>-5</sup>	4.00 · 10 <sup>-1</sup>	8.91 · 10 <sup>-8</sup>
5.15 · 10 <sup>-5</sup>	5.00 · 10 <sup>-1</sup>	1.19 · 10 <sup>-7</sup>
	[VO(O <sub>2</sub> )(pic)] <sup>2-</sup>	
0.85 · 10 <sup>-1</sup>	0.27 · 10 <sup>-1</sup>	4.46 · 10 <sup>-8</sup>
1.82 · 10 <sup>-1</sup>	0.67 · 10 <sup>-1</sup>	3.90 · 10 <sup>-7</sup>
1.97 · 10 <sup>-1</sup>	1.33 · 10 <sup>-1</sup>	8.26 · 10 <sup>-7</sup>
2.02 · 10 <sup>-1</sup>	2.00 · 10 <sup>-1</sup>	1.34 · 10 <sup>-6</sup>
2.96 · 10 <sup>-1</sup>	2.00 · 10 <sup>-1</sup>	2.06 · 10 <sup>-6</sup>
4.23 · 10 <sup>-1</sup>	2.00 · 10 <sup>-1</sup>	2.94 · 10 <sup>-6</sup>
	[VO(O <sub>2</sub> )(dipic)] <sup>-</sup>	
9.44 · 10 <sup>-1</sup>	8.02 · 10 <sup>-1</sup>	9.00 · 10 <sup>-16</sup>
1.60 · 10 <sup>-5</sup>	1.14 · 10 <sup>-3</sup>	1.96 · 10 <sup>-9</sup>
1.97 · 10 <sup>-5</sup>	2.10 · 10 <sup>-3</sup>	3.69 · 10 <sup>-9</sup>
2.40 · 10 <sup>-5</sup>	1.23 · 10 <sup>-3</sup>	3.18 · 10 <sup>-9</sup>
2.40 · 10 <sup>-5</sup>	1.85 · 10 <sup>-3</sup>	4.47 · 10 <sup>-9</sup>
2.96 · 10 <sup>-5</sup>	2.10 · 10 <sup>-3</sup>	5.70 · 10 <sup>-9</sup>

experimental conditions: pH 4.0 (0.01 M acetate buffer), T=23 °C

Table 1에서 세 peroxo 화합물들의 실험 조건과 초기 속도(initial rate)들을 나타내었다. 반응이 완결된 후 형성된 sulfenato-cobalt(III) 화합물의 yield는 365 nm의 흡광도를 측정하여 결정되었으며 모두 90% 이상이 얻어졌다.

**[VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)]<sup>2-</sup>의 반응.** Bidentate 리간드인 pic와 두 개의 peroxide 리간드가 결합되어 있는 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)<sup>2-</sup>는 pH 4.0의 수용액에 녹였을 때 328 nm에서 흡광도를 갖는다( $\epsilon_{328} = 973 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)<sup>2-</sup> 화합물은 Fig. 1에서와 같이 [VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)<sup>2-</sup>][thiolato-Co(III)] vs initial rate의 좌표에서 직선을 나타내며, 이 좌표의 기울기로부터(35-1)의 2차 속도 상수(M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)를 얻었다.

**[VO(O<sub>2</sub>)(nta)]<sup>2-</sup>의 반응.** Tetradentate 리간드인 nta와 결합하고 있는 VO(O<sub>2</sub>)(nta)<sup>2-</sup>는 하나의 oxo와 peroxide가 결합되어 있는 monoperoxo 화합물로서 매우 안정하여, 산성 및 중성의 수용액 안에서 15일 이상 분해되지 않고 안정하게 존재한다. pH 4.0의 수용액 안에서 VO(O<sub>2</sub>)(nta)<sup>2-</sup>는 429 nm에서 흡광도( $\epsilon_{429} =$

340 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)를 나타내며 thiolato-Co(III) 화합물과의 반응에서(4.8±0.4)×10<sup>-3</sup>의 2차 속도 상수(M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)를 얻었다(Fig. 1(A)).

**[VO(O<sub>2</sub>)(dipic)]<sup>-</sup>의 반응.** Tridentate 리간드인 dipic이 결합되어 있는 이 monoperoxo 화합물은 oxo group의 trans 위치에 H<sub>2</sub>O 분자가 약하게 결합되어 있다. 이 화합물은 pH 4.0의 수용액 안에서 매우 안정하며 431 nm에서 330 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>의 흡광계수를 갖는다. Fig. 1(B)에서와 같이 thiolato-cobalt(III)와의 반응에서 [VO(O<sub>2</sub>)(dipic)]<sup>-</sup>[thiolato-Co(III)] vs initial rate의 좌표의 기울기로부터(8.7±0.5)×10<sup>-7</sup>의 2차 속도 상수(M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)를 얻어졌다.

**[V(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>의 반응.** 이 화합물은 산성 및 약염기성의 수용액 안에서 매우 불안정하여 정확한 흡광계수를 얻지 못하였으나, 수용액의 염기성이 증가할수록 안정성이 증가하여 560 nm에서 약 270 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>의 흡광계수를 얻었다([OH<sup>-</sup>] = 0.01 M). 염기성([OH<sup>-</sup>] = 0.01)의 수용액 안에서 V(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>3+</sup>와 thiolato-cobalt(III) 화합물을 반응시켰을 때 365 nm에서 sulfenato-cobalt(III)의 형성이 관찰되었다. 또한 과량의 thiolato-cobalt(III) 화합물이 사용되었을 경우 형성된 sulfenato-cobalt(III) 화합물의 양은 사용된 V(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>3+</sup>의 양의 2배 이상이 얻어졌다. 즉, 하나의 V(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>3+</sup>는 두 개 이상의 sulfenato-cobalt(III) 화합물을 형성한다. 그러나 이 반응의 속도론적 실험 결과의 분석은 중복된 동일 조건의 실험에서 일정한 값을 얻지 못하였으며, 따라서 산소 원자 전이 반응의 속도 상수를 결정하는데 실패하였다.

## 고 찰

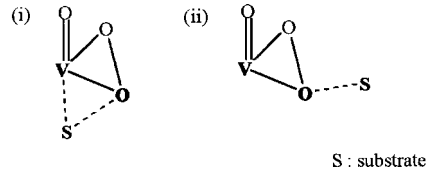
pH 4.0의 수용액 안에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 thiolato-cobalt(III) 화합물의 산소 원자 전이 반응은 1.2 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>의 속도 상수를 갖는다.<sup>23</sup> 즉 diperoxo 화합물인 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)<sup>2-</sup>의 산소 전이 속도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 반응보다 약 30배 이상 빠르다. 그러나 monoperoxo 화합물인 VO(O<sub>2</sub>)(nta)<sup>2-</sup>와 VO(O<sub>2</sub>)(dipic)<sup>-</sup>의 경우 H<sub>2</sub>O보다 각각 20배와 1000배 이상 느린 산소 원자 전이 반응이 관찰되어진다. 따라서 본 연구의 결과만으로 볼 때, 금속이온에 결합된 hetero 리간드의 종류뿐만 아니라 결합된 peroxide의 수도 peroxide 리간드의 활성화에 영향을 준다고 생각할 수 있다. 그러나 peroxo molybdenum(VI) 화합물의 경우, 결합된 peroxide 리간드의 활성화

Table 2. Comparison of rate constants for the oxidation of Thiolato-cobalt(III) by peroxo complexes of vanadium(V) and molybdenum(VI)

Peroxo type	Peroxo complex	Rate constant, M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Reference
Di	[VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (pic)] <sup>2-</sup>	35	this work
Mono	[VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (nta)] <sup>2-</sup>	4.8 · 10 <sup>-2</sup>	this work
Mono	[VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dipic)]	8.6 · 10 <sup>-4</sup>	this work
Di	[MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH)] <sup>-</sup>	2.4 · 10 <sup>3</sup>	7
Mono	[MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (nta)] <sup>-</sup>	2.5 · 10 <sup>3</sup>	10
Mono	[MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dipic)]	8.7 · 10 <sup>2</sup>	10
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.2	23

는 peroxide 리간드의 수와 hetero 리간드의 종류에 거의 영향을 받지 않는다.<sup>11</sup> 그러나 이 두 종류의 금속 이온은 결합된 peroxide 리간드를 활성화시키는 능력에서 큰 차이를 보인다. V(V)의 diperoxo 화합물의 경우 결합된 peroxide 리간드를 매우 약하게 활성화시키지만, monoperoxo 화합물의 경우 금속 이온이 결합되지 않은 자유로운 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>보다 더 느린 반응을 보인다. 반면에 Mo(VI)의 경우 peroxide의 수와 hetero 리간드의 종류에 영향을 받지 않고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>보다 약 900배 이상 빠른 산소 전이 반응을 보인다. Table 2에서 이들 두 금속 이온을 포함하고 있는 peroxo 화합물들의 산소 원자 전이 반응의 속도 상수를 비교하였다. 결합된 peroxide를 강하게 활성화시키는 Mo(VI)의 경우 금속 이온에 의한 강한 활성화 능력 때문에 결합되어 있는 리간드들의 영향이 상대적으로 미약하여 반응 속도에 큰 영향을 주지 못한다고 생각되어진다. V(V)의 경우 금속 이온에 의한 활성화 능력이 매우 약하기나 거의 없으므로, 결합되어 있는 리간드들의 종류가 전체 반응 속도에 영향을 미칠 수 있다. Peroxide가 친전자성이므로 peroxide 리간드 수의 증가는 peroxo 화합물의 친전자성을 증가시킨다. 또한 hetero 리간드인 nta와 dipic의 경우, dipic이 더 친핵적인 리간드이므로 nta 리간드를 갖고있는 peroxo 화합물이 더 강한 친전자성을 갖는다. 또한 각 화합물의 전체 전하도 음전하의 peroxo 화합물과 양전하의 thiolato-cobalt(III) 화합물의 반응 속도에 영향을 줄 수 있다. 실제로 본 실험의 결과들은 정성적으로 위의 설명들과 일치함을 보인다. 그러나 왜 각각의 금속 이온들이 다른 활성화 능력을 보이는지는 이 실험 결과만으로는 설명할 수 없었다.

Peroxo transition metal 화합물의 산소 전이에 대한 반응 경로는 서론에서 언급한 두 가지의 가능한 반응 경로를 예측할 수 있다.



첫 번째의 반응 경로(i)는 substrate가 peroxide와 반응하기 전에 금속 이온과 먼저 결합하는 반응으로, 만약 금속 이온이 빈 또는 약한 배위 자리를 갖고있지 않을 경우 산소 전이 반응이 일어나지 않거나 상대적으로 매우 느린 반응을 보일 것이다. 두 번째의 반응 경로(ii)는 친전자성의 peroxide 리간드가 친핵성의 substrate와 직접 반응하는 경우로, 금속 이온 주위의 빈 또는 약한 배위 자리가 존재하지 않더라도 산소 전이 반응에 영향을 미치지 않을 것이다. VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(nta)<sup>2-</sup>는 빈 배위 자리를 갖고있지 않으며, 모든 배위 자리의 리간드들이 금속 이온에 강하게 결합되어 있는 화합물이다. 반면에 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dipic)<sup>-</sup>는 oxo group의 trans 위치에 약하게 결합되어있는 H<sub>2</sub>O 분자를 갖고 있다. 즉 하나의 빈 배위 자리를 갖고 있다. 따라서 (i)의 반응 경로를 따르다면 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(nta)<sup>2-</sup>는 산소 전이 반응을 일으키지 않거나 빈 배위자리를 갖고 있는 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dipic)<sup>-</sup>보다 느린 반응이 예측되어진다. 본 실험 결과에서는 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(nta)<sup>2-</sup>가 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dipic)<sup>-</sup>보다 50배 이상 빠른 반응을 보인다. 또한 diperoxo 화합물인 VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pic)<sup>2-</sup>도 빈 배위 자리를 갖고 있지 않으나 다른 두 peroxo 화합물보다 빠른 반응을 보인다. Peroxo vanadium(V) 화합물과 같은 구조를 갖고 있는 Mo(VI)의 peroxo 화합물에서도, nta가 결합되어 있는 MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(nta)<sup>-</sup> 화합물이 dipic이 결합되어있는 MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dipic)<sup>-</sup>보다 약 3배 정도 빠른 반응을 보인다(Table 2). 즉 peroxo 화합물의 빈 배위 자리가 substrate와의 산소 전이 반응에 직접적인 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험 결과로부터 peroxo 화합물은 배워된 peroxide가 substrate와 직접적인 반응에 의하여 산소 원자 전이 반응이 일어나는 두 번째(ii)의 반응 경로가 예측되어진다.

Tetraperoxo 화합물인 V(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 경우, 네 개의

peroxide가 side-on 형태로 결합되어 있는 8배위의 dodecahedral 구조로 수용액 안에서 매우 불안정하다. 이 실험은 di 또는 monoperoxo 화합물과 다른 구조의 tetraperoxo 화합물도 산소 원자 전이 반응을 통하여 thiolato-cobalt(III) 화합물을 sulfenato-cobalt(III) 화합물로 변하게 하는 것을 확인하였다. 또한  $V(O_2)_3^3$ 의 thiolato-cobalt(III) 화합물과의 반응과 자발적인 분해에 의하여 560 nm에서의  $V(O_2)_3^3$ 의 흡광도가 모두 사라진 후에도 계속해서 sulfenato-cobalt(III) 화합물의 형성이 관찰되었다. 이것은 첫 번째 산화 반응 후 형성될 것으로 예측되는 triperoxo 화합물이나 diperoxo 화합물들의 지속적인 산화반응 때문으로 예측된다.<sup>21</sup> Tetraperoxo 화합물과 thiolato-cobalt 화합물의 속도론적 실험 결과의 분석을 단순하지 않게 만드는 요인은, 아마도 tetraperoxo 화합물의 수용액 안에서의 불안정성과 분해 과정에서 형성될 수 있는 다른 peroxo 화합물들의 substrate와의 연속적인 산화 반응으로 추측된다.

본 연구로부터 인슐린 모방체 또는 인슐린 모방체로서의 가능성을 갖고 있는 peroxo vanadium(V) 화합물들은 전에 보고된 전자 전이 반응뿐만<sup>16</sup> 아니라 산소 원자 전이 반응을 통하여 산화반응을 일으킨다는 것을 알 수 있었으며, 이 반응은 금속 이온에 배위되어 있는 peroxide가 substrate로 직접적인 공격에 의하여 일어난다는 것을 알 수 있었다. 그리고 인슐린 모방체인 peroxo vanadium(V) 화합물은 group VI와 VII에 속한 전이 금속들의 peroxo 화합물(noninsulin-mimic)보다 속도론적으로 매우 느린 산화 반응을 보인다. 따라서 이들 peroxo vanadium(V) 화합물들의 수용액 안에서의 반응 경로 및 리간드들의 영향 그리고 반응 속도에 관한 연구는 마나눔을 포함한 새로운 인슐린 모방체의 개발에 매우 중요하며, 또한 현재까지 명확하게 알려져 있지 않은 이들 인슐린 모방체의 생체 안에서의 반응 경로는 아마도 이 화합물들의 산화 능력 및 반응 속도가 중요한 역할을 할 것으로 추측된다.

## 인 용 문 헌

1. Connor, J. A.; Ebsworth, E. A. V. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, *6*, 279.
2. Mimoun, H. *In The Chemistry of Peroxides*; Patai, S., Ed.; Interscience: New York, **1983**; p 463.
3. Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569.
4. Butler, A.; Clague, M. J.; Meister, G. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625.
5. Mimoun, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734.
6. Mimoun, H.; Mignard, M.; Brechot, P.; Saussine, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3711.
7. Ghiron, A. F.; Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4766.
8. Schwane, L. M.; Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3938.
9. Huston, P.; Espenson, J. H.; Bakac, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4517.
10. Won, T. J.; Sudam, B. M.; Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3804.
11. Funahashi, S.; Uchida, F.; Tanaka, M. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2783.
12. Witt, S. N.; Hayes, D. M. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4014.
13. Kodota, S.; Fantus, I. G.; Deragon, G.; Guyda, H. J.; Hersh, B.; Posner, B. I. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1987**, *147*, 259.
14. Shaver, A.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Posner, B. I. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3109.
15. Posner, B. I.; Faure, R.; Burgess, J. W.; Bevan, A. P.; Luchance, D.; Zhang-Sun, G.; Fantus, I. G.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Shaver, A. *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 4596.
16. Won, T. J. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*, 1.
17. Quilisch, U.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 869.
18. Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 57.
19. Noseo, D. I.; Deutsch, E. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 859.
20. Adzamli, I. K.; Libson, K.; Lydon, J. D.; Elder, R. C.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 303.
21. Won, T. J.; Barnes, C. L.; Schlemper, F. O.; Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4499.
22. Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*; McGraw-Hill: New York, U.S.A., 1995; p 8.
23. Adzamli, I.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1366.