

아쿠아옥소몰리브덴(V) 이합체 치물과 바나듐(V) 과의 반응에 대한 속도와 메카니즘

金昌洙[†] · 李文坪

대구대학교 사범대학 화학교육과

(1986. 8. 4 접수)

Rates and Mechanism of the Reactions of Aquaoxomolybdenum(V) Dimer with Vanadium(V)

Chang-Su Kim[†] and Moon-Pyoung Yi

Department of Chemistry Education, College of Education, Taegu 634, Korea

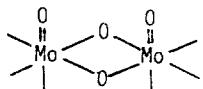
(Received August 4, 1986)

요약. VO_2^+ 와 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 반응에 대한 속도론은 25°C 에서 분광광도법으로 연구하였다. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 산화반응의 화학양론은 $\text{Mo}_2^{\text{V}} + 2\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons 2\text{Mo}^{\text{VI}} + 2\text{V}^{\text{VI}}$ 이다. 관찰된 유사일차속도상수, k_{obsd} 는 수소이온과 VO_2^+ 에 의존한다. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 와 VO_2^+ 의 산화-환원반응에 대한 메카니즘이 제시되며 이에 대하여 논의된다.

ABSTRACT. The kinetics of the reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ with VO_2^+ have been studied at 25°C by spectrophotometric method. Stoichiometry of the oxidation of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ is followed as $\text{Mo}_2^{\text{V}} + 2\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons 2\text{Mo}^{\text{VI}} + 2\text{V}^{\text{VI}}$. Observed rate constants are dependent on $[\text{H}^+]$ and $[\text{VO}_2^+]$. Mechanism for the redox of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and VO_2^+ is proposed and discussed.

1. 서 론

몰리브덴(V)의 아쿠아착물¹인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 는 아직까지 고체상태로 얻어지지 않았으므로 이 착물에 대한 결정학적 구조는 알려져있지 않았다. 그러나 이 착물의 뼈대구조인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 및 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ 등의 결정구조²에서부터 아쿠아옥소몰리브덴(V) 착물은 다음과 같은 구조로 이루어진 착물임이 추정되었다.



이 아쿠아옥소몰리브덴(V)착이온의 구조는 몰리브덴원자사이에 두다리산소가, 그리고 각 몰리브덴원자의 말단위치에 각각 한개의 산소가 결합되어 있음³을 보여준다. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 산화반응의 메카니즘은 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$

및 MnO_4^- 의 경우에는 외부권메카니즘에 의해서 반응이 진행되나 세륨(IV)의 경우는 내부권메카니즘에 의해서 반응이 진행된다⁵고 보고되었다. 그러나 아쿠아옥소몰리브덴(V)이 합체의 VO_2^+ 에 의한 산화반응은 아직까지 연구되어 있지 않다. 그래서 본 연구에서는 아주 좋은 산화제로 알려진 $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{VI}}$ ($E^\circ = 1.000\text{V}$)에 의한 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 산화반응에 대한 속도를 분광광도법으로 측정하고 이 반응의 메카니즘을 추정하고자 한다.

2. 실 험

시약. 시약은 특급및 일급시약을 경제하지 않고 그대로 사용하였으며 몰리브덴산나트륨은 뜨거운 물에서 재결정하여 130°C 에서 말려서 사용하였다. VO_2^+ 는^{6,7} 과염소산에 메타바나듐산나트륨을 녹여서 얻었다. 이온세기는 과염소산

나트륨으로 조절하였는데 이염은 6M의 수산화나트륨을 진한 과염소산으로 중화시켜 얻어서 사용하였다. 과염소산 나트륨의 농도는 Dowex 50W-X2 H형 이온교환수지(100~200㎎/㎖)에서 나트륨이온을 수소이온으로 바꾼 용액을 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여^{8,9} 결정하였다.

[Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺ 저장용액. 몰리브덴산나트륨 2g 을 2M의 염산 100mL에 녹인 다음 환원제로 히드라진 2g 을 가한다. 이 용액을 80°C에서 30분 동안 가열하면 진한 갈색의 몰리브덴(V)로 환원된다. 이 용액을 Dowex 50W-X 2 H형 양이온교환수지에 흡착시킨 다음 0.2M 염산으로 씻는다. 이 흡착된 몰리브덴(V) 착물을 2M 염산으로 용리하여 질소기류하에서 냉장고에 보관하여 사용하였다. 이 아쿠아옥소몰리브덴(V) 착물의 농도는 분광광도법으로 결정하였다. 이때 사용된 몰흡광계수는 255, 295 및 384 nm에서 각각 4320, 3546 및 103M⁻¹cm⁻¹로서 문헌치¹⁰와 일치하였다. 모든 실험은 아쿠아옥소몰리브덴(V)의 공기 산화를 막기위해서 질소기류하에서 행하였다.

화학양론. VO₂⁺와 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺와의 반응에 대한 화학양론은 [H⁺]와 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺]가 일정하고 온도가 25°C 일 때 340nm에서 VO₂⁺농도에 따라 흡광도의 변화를 측정하였다. 이 결과에서 부터 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 VO₂⁺와의 몰비를 얻고 VO₂⁺에 의한 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 산화반응에 대한 화학양론을 결정하였다.

반응속도 측정. VO₂⁺에 의한 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 산화반응속도는 식(1)과 같이 주어진다.

$$-\frac{d[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}{dt} = k[\text{VO}_2^+] \quad (1)$$

만약에 [VO₂⁺]를 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺]보다 과량을 가하여 유사일차조건으로 하면 $-\frac{d[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}{dt} = k_{\text{obsd}}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 로 된다. 이때 $k_{\text{obsd}} = k[\text{VO}_2^+]$ 이다. 이 k_{obsd} 는 분광광도법으로 결정하였다.

반응속도를 측정하기 위해서 먼저 반응조건에 따라 용액을 만들어 석영셀에 넣은 다음 항온된 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺용액을 람다피펫으로 신속히 가한다. 이때 시간에 따른 흡광도변화를 Shimadzu

UV 120-01 분광광도계를 이용하여 340nm에서 측정하고 k_{obsd} 는 식(2)에 따라 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서 부터 구하였다.

$$-\ln(A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty) = k_{\text{obsd}}t \quad (2)$$

여기서 A_0 , A_t 및 A_∞ 는 반응초기, 시간 t 및 평형에서의 흡광도를 각각 나타낸다. 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 사이의 관계는 최소한 3반감기동안 직선(상관계수=0.999~0.995)이었다. 반응온도는 반응용기인 분광광도계용 석영셀 주위에 항온된 물을 순환시켜서 25±0.01°C로 일정하게 유지시켰으며 이온세기는 과염소산나트륨으로 조절하였다.

결과처리. 모든 결과는 삼보 TriGem20XT 전자계산기를 이용하여 최소제곱법으로 처리하였다. 직선기울기의 상관계수는 0.999~0.995의 범위에 있는 결과만을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 VO₂⁺산화반응에 대한 화학양론을 알기위해서 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 농도를 2.47×10^{-4} M, HClO₄의 농도를 3.0×10^{-2} M로 일정하게 하고 VO₂⁺의 농도에 따라 흡광도를 측정하여 본 결과는 Fig. 1과 같다. 이 그림에서 VO₂⁺의 농도가 4.78×10^{-4} M 일 때 흡광도변화의 변곡점이 생겼음을 알 수 있다. 이 위치에서의 VO₂⁺와 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 몰비는 1.94:1이었다. 이와같은 실험결과에서 이 반응의 화학양론은 반응식 (3)과 같이 됨을 알 수 있다.



이 화학양론에서는 두 바나듐(V)에 의해서 한 몰의 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺이 몰리브덴(VI)로 산화되고 바나듐(V) 자신은 +4로 산화됨을 알 수 있다.

VO₂⁺에 의한 [Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 유사일차반응조건에서 반응속도를 측정하여 본결과는 Table 1과 같다.

[Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺의 농도가 1.85×10^{-4} M이고 [HClO₄]가 2.25×10^{-2} M일 때 얻어진 k_{obsd} 를

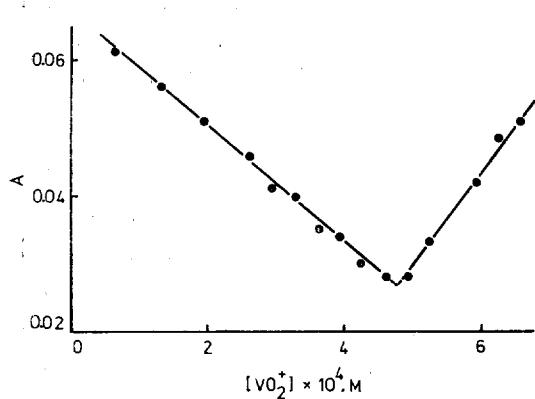


Fig. 1. Stoichiometry of the reaction of $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ with VO_2^+ at $25^\circ C$. $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+} = 2.47 \times 10^{-4} M$, $[HClO_4] = 3.0 \times 10^{-2} M$.

Table 1. Rate constants for the reaction of $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ with VO_2^+ at $25^\circ C$

$[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+} \times 10^4, M$	$[VO_2^+] \times 10^3, M$	$[H^+] \times 10^2, M$	$k_{obsd} \times 10^4, sec^{-1}$
1.85	4.95	2.25	16.98 ± 0.43
1.85	4.46	2.25	15.71 ± 0.35
1.85	3.96	2.25	14.91 ± 0.25
1.85	3.47	2.25	11.82 ± 0.21
1.85	2.97	2.25	10.51 ± 0.49
1.85	2.48	2.25	7.12 ± 0.18
1.85	1.98	2.25	6.36 ± 0.61
1.85	1.49	2.25	5.51 ± 0.31
2.96	3.96	2.80	8.59 ± 0.21
2.66	3.96	2.80	8.61 ± 0.14
2.37	3.96	2.80	10.15 ± 0.34
2.07	3.96	2.80	9.54 ± 0.27
1.78	3.96	2.80	9.47 ± 0.43
1.48	3.96	2.80	10.73 ± 0.26
1.18	3.96	2.80	8.73 ± 0.53
1.48	3.96	0.96	12.91 ± 0.30
1.48	3.96	1.10	13.94 ± 0.29
1.48	3.96	1.24	14.11 ± 0.83
1.48	3.96	1.45	15.13 ± 0.62
1.48	3.96	1.80	17.48 ± 0.37
2.47	3.30	3.17	6.87 ± 0.54^a
2.47	3.30	3.17	8.59 ± 0.41^b
2.47	3.30	3.17	9.53 ± 0.37^c
2.47	3.30	3.17	11.24 ± 0.22^d
2.47	3.30	3.17	12.51 ± 0.42^e

^{a~d}, and ^e are 20° , 25° , 30° , 35° , and $40^\circ C$, respectively.

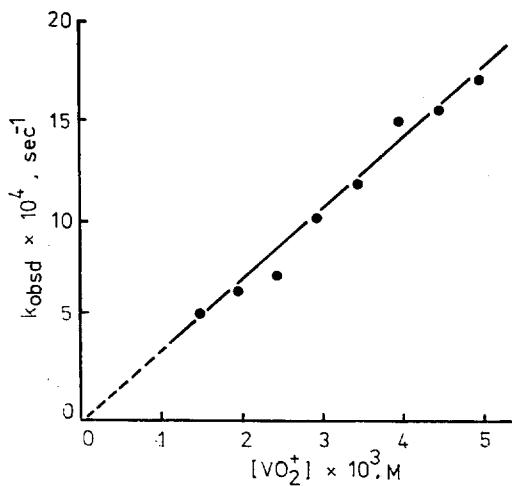


Fig. 2. Dependence of k_{obsd} on $[VO_2^+]$ at $25^\circ C$. $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+} = 1.85 \times 10^{-4} M$, $[HClO_4] = 2.25 \times 10^{-2} M$.

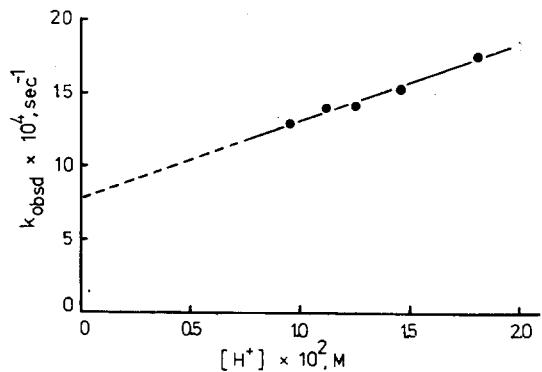


Fig. 3. Hydrogen-ion dependence of k_{obsd} at $25^\circ C$. $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+} = 1.48 \times 10^{-4} M$, $[VO_2^+] = 3.96 \times 10^{-3} M$, $[ClO_4^-] = 1.80 \times 10^{-2} M$.

VO_2^+ 의 농도에 따라 그린 결과는 Fig. 2와 같다. 여기에서 k_{obsd} 는 식(4)와 같이 $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ 의 농도에 대해 일차의 존성임을 알 수 있다.

$$k_{obsd} = a + b[VO_2^+] \quad (4)$$

여기서 a 와 b 는 Fig. 2의 절편과 기울기에서 각각 구한 결과 $a = -6.39 \times 10^{-5} sec^{-1}$, $b = 0.37 M^{-1} sec^{-1}$ 이다. 여기에서 절편에서 얻어진 a 값이 아주 작은 음의 값을 가졌는데 이 값은 실험오차 범위내에서 무시할 수 있으므로 $k_{obsd} = b[VO_2^+]$ 이다.

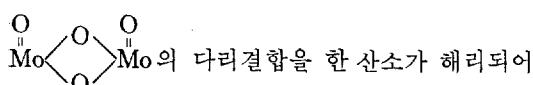
$[HClO_4]$ 의 변화에 따라 유사일차속도상수의 의존도를 조사하기 위하여 $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ 과 VO_2^+ 의 농도가 각각 $1.48 \times 10^{-4} M$ 및 $3.96 \times 10^{-3} M$ 일때 수소이온농도의 변화에 따라 유사일차속도상수를 얻은 결과는 Fig. 3에서와 같이 직선의 관계를 보여주었다. 이 그림에서는 식(5)에서와 같이 수소이온농도의 영향을 받는 속도항, k_H 와 받지 않는 속도항, k_o 의 두개의 항을 보여준다.

$$k_{\text{obsd}} = \{k_o + k_H[H^+]\} [VO_2^+] \quad (5)$$

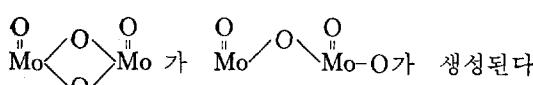
이들 k_o 와 k_H 는 Fig. 3의 절편과 기울기에서 얻어지는데 각각 $7.90 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 및 $5.22 \times 10^{-2} M^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이다. 먼저 수소이온농도의 영향을 받는 경로를 생각하여 보자.

본 실험조건하에서는 몰리브덴에 배위된 물분자의 양성자가 해리되어 짹염기를 생성하는 것

보다는 H^+ 에 의해 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{OH}$ 이 생성될 것이 예상된다. 이러한 고리열림과정은 아쿠아옥소몰리브덴(V)이 합체의 배위된 물분자와 용매물분자간의 교환반응^{8,11}에서도 관찰되었다. 수소이온농도의 증가에 따른 산화반응속도의 증가 현상은 $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ 가 OH^- 를 포함하고 있는 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{OH}$ 를 생성할 것을 뒷받침해준다. $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ 의 VO_2^+ 의 산화반응에서 $[H^+]$ 에 비례하므로 $[Mo_2O_4(H_2O_5(\text{OH}))]^+$ 의 생성은 고려되지 않았으며 이보다는 아마



$\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ 나 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{OH}$ 등의 한산소브리지착물이 생성되는 과정을 거침을 알 수 있다. 수소이온에 독립된 속도항인 k_o 는 수소이온의 영향을 받지 않고 다리고리열림 즉,



고 가정할 수 있다. 이와같이 한개산소가 다리

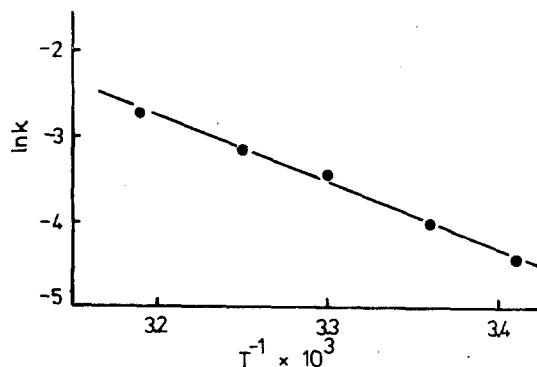
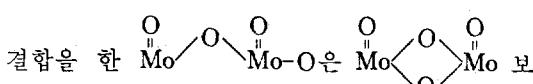


Fig. 4. Arrhenius plot for the reaction of $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ with VO_2^+ . $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+} = 2.47 \times 10^{-4} M$, $[VO_2^+] = 3.30 \times 10^{-3} M$, $[HClO_4] = 3.17 \times 10^{-2} M$.

다 더 반응성이 크게 될^{4,12}것으로 생각된다. 이 열린산소는 VO_2^+ 와의 다리결합을 할 때 다리로서 제공되게 될 것이다.

두개의 다른 산화제에 의해 산화되는 반응의 환원제계열과의 속도의 비에서부터 반응메카니즘을 결정하는데 대한 아주 유용한 정보¹⁶를 얻을 수 있다. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 와 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 에 의한 산화반응속도상수의 비 $k_{\text{Fe}}/k_{\text{Ir}}$ 은 Table 2에서와 같다. $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ 의 경우에 있어서 k_{Ir} 에 대한 다른 산화제에 의한 산화반응 속도상수의 비는 k_V/k_{Ir} 의 6.3에 비해서 $k_{\text{Fe}}/k_{\text{Ir}}$ 의 비는 아주 큰 값을 보여주었다. 이 값은 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ 의 $k_{\text{Fe}}/k_{\text{Ir}}$ 의 비 288과 비슷한 값을 가진다. VO_2^+ 에 의한 $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ 의 산화반응은 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 에 의한 산화반응의 메카니즘과 다르다는 것을 암시한다. 즉, 외부권메카니즘에 의해 진행되는 $[\text{Fe}(\text{phen})]^{3+}$ 에 의한 $[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$ 와 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ 의 메카니즘과 상이한 내부권메카니즘에 의해서 반응이 진행될 것으로 생각된다.

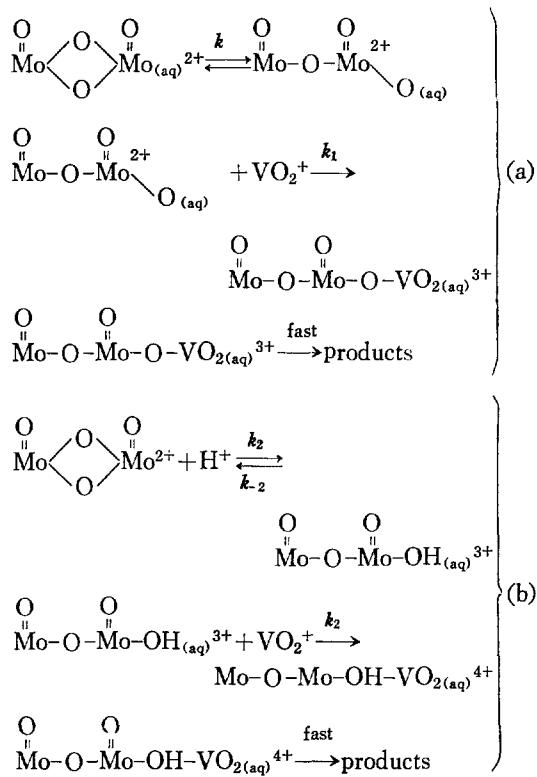
$[Mo_2O_4(H_2O_6)]^{2+}$, VO_2^+ 및 $HClO_4$ 의 농도가 각각 $2.47 \times 10^{-4} M$, $3.30 \times 10^{-3} M$ 및 $3.17 \times 10^{-2} M$ 일때의 관찰된 속도상수를 Arrhenius 도시한 결과는 Fig. 4와 같다. 이것의 기울기에서 부터 활성화에너지를 구하고 이값에서 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 얻은 결과는 각각 $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 및 $-56.9 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ 이다. 반응메카니즘에 따라 활성화엔트로피의 값의 차이를 보여주는데 외부권메카니즘

Table 2. Rate constants for the oxidation of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ by the various oxidants

Reactant	Oxidant	$k, M^{-1}s^{-1}$	k/k_{Ir}	$\Delta H^\ddagger, \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$(\text{Fe}(\text{phen})_3)^{3+}$	1.60×10^1	280.7	10.9	-18.4
	VO_2^+	3.60×10^{-1}	6.3	4.7	-56.9
	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	5.70×10^{-2}			
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	6.6		13.3	-10.0
	$(\text{Fe}(\text{phen})_3)^{3+}$	1.9×10^3	287.9	16.6	12.2

의 경우는 $-5.6 \sim +36.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 이나 내부 권메카니즘은 이보다 더 큰 음의 값인 $-13 \sim -30 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 으로 주어진다¹⁴. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 VO_2^+ 산화의 경우는 아주 큰 값의 활성화 에너지를 가졌는데 이것은 전이 상태에서 다리 결합을 이룬 물질이 잘 형성되고 있음을 보여준다.

이상의 실험 결과에서 기대되는 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 산화반응의 메카니즘은 다음과 같이 (a)와 (b)의 두 가지 경로로 생각할 수 있다.



이 메카니즘에서 첫번째 경로인 (a)는 수소이온 반응도의 영향을 받지 않고, 고리 산소가 끊어지는 과정이고 두번째 경로인 (b)는 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$[\text{O}_6]^{2+}$ 가 수소이온에 의해서 다리 산소가 끊어지

는 아주 빠른 단계로서 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\text{OH}$ 가 생성되는 반응이다. 그 다음에는 O나 OH를 다리로 한 $\text{Mo}-\text{O}-\text{V}$ 나 $\text{Mo}-\text{OH}-\text{V}$ 이 생성되고 빠른 속도로 최종 생성물로 반응이 진행된다.

이 메카니즘에서 OH를 다리로 한 생성물이 생성되는 단계를 속도 결정 단계라고 하면 (6)식과 같은 속도식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{d[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}{dt} = \left\{ k_1 K + \frac{k_2 k_3 [\text{H}^+]}{k_{-2} - k_3 [\text{VO}_2^+]} \right\} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \quad (6)$$

여기서 $k_{-2} \gg k_3 [\text{VO}_2^+]$ 라고 가정하면 위 식은 식 (7)과 같이 된다.

$$-\frac{d[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}{dt} = \left\{ k_1 K + (k_2 k_3 / k_{-2}) [\text{H}^+] \right\} [\text{VO}_2^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \quad (7)$$

이 속도에서 $k_{\text{obsd}} = \{k_1 K + (k_2 k_3 / k_{-2}) [\text{H}^+]\}$ $[\text{VO}_2^+]$ 가 되고 $k_1 K = k_0$ 이고 $k_2 k_3 / k_{-2} = k_H$ 이다.

이 메카니즘에서 유도된 속도식은 실험 속도식과 잘 일치한다. 이 결과에서 속도 결정 단계는 $\text{Mo}-\text{OH}-\text{V}$ 를 생성하는 반응임을 알 수 있다. 이 단계에서 바나듐(V)에서 바나듐(IV)로 환원됨에 따라서 배위수가 넷 또는 다섯에서 여섯으로 증가하게¹⁵ 되어 구조의 변화가 일어나게 된다. 이 구조변화를 수반하는 다리 결합 물질의 생성 단계가 에너지 장벽이 크게 될 것이다. 이러한 사실은 이 단계의 반응이 속도 결정 단계가 될 것임을 뒷받침하여준다. 내부권 반응의 중간체인 두핵 물질의 다리리간드는 VO_2^+ 와 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 반응과 크롬(VI)과 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$,

그리고 $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]$ 반응에서와 같이 산화제보다는 환원제에 의해서 제공되므로^{15, 16} 이 반응의 다리인 OH는 바나듐에서 보다는 환원제인 몰리브덴에서 제공되었을 것으로 생각된다.

인용 문헌

1. R. K. Murmann and M. E. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3984 (1980).
2. F. A. Cotton and S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965).
3. M. Ardon and A. Pernick, *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965).
4. G. R. Cayley, R. S. Taylor, R. K. Wharton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **16**, 1377 (1977).
5. G. A. Chappelle, A. Macstay, S. T. Pittenger, K. Ohashi, and K. W. Hicks, *Inorg. Chem.*, **23**, 2768 (1984).
6. R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **21**, 859 (1982).
7. K. M. Rahmoeller and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **22**, 1072 (1983).
8. C. S. Kim and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **23**, 263 (1984).
9. C. S. Kim, R. K. Murmann, and E. O. Schlemper, *Transition Met. Chem.*, **9**, 260 (1984).
10. Y. Sasaki, R. S. Taylor, and A. G. Sykes, *J. C. S. Dalton Trans.*, 396 (1975).
11. R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **19**, 1765 (1980).
12. Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1939 (1977).
13. Y. Sasaki and R. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3379 (1981).
14. R. Mcallister, K. W. Hicks, M. A. Hurless, S. T. Pittenger, and R. W. Gedridge, *Inorg. Chem.*, **4**, 98 (1982).
15. J. P. Birk and S. V. Weaver, *Inorg. Chem.*, **11**, 95 (1972).
16. J. P. Birk, *J. Am. Chem. Soc.*, **9**, 125 (1970).