

몰리브덴(V) 착물의 합성 및 특성에 관한 연구

김 일 출

중부대학교 기술공학부
(2001년 7월 20일 접수 ; 2001년 9월 4일 채택)

Synthesis and Characterization of Molybdeum(V) Complexes

Il-Chool Kim

*Division of Applied Science & Technology, Joongbu University,
Kumsan, Chungnam 312-702, Korea
(Received July 20, 2001 ; Accepted September 4, 2001)*

Abstract : The Mo(V) di- μ -oxo type $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2] \text{SO}_4$ complexes(L: 2,2'-dipyridyl,4,4'-ethylenedianline) have been prepared by the reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ with a series of chelate ligands. These complexes are completed by two terminal oxygens arranged trans to one another and each ligand forms a chelate types. In $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2$, two H_2O coordinated at trans site of terminal oxygens. The prepared complexes have been characterized by elemental analysis, infrared spectra, ^1H nuclear magnetic resonance spectra, and thermal analysis(TG-DTA). In the potential range -0.00V to -1.00V at a scan rate of 50mVs^{-1} , a cathodic peak at -0.81V ~ -0.87V (vs SCE) and an anodic peak at -0.61V ~ -0.63V (vs SCE) have been observed in aqueous solution. We infer these redox are irreversible reaction.

Keywords : Mo(V) di- μ -oxo type complexes, chelate types, $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2] \text{SO}_4$.

1. 서론

몰리브덴늄은 여러 가지 유기체들의 효소에 의해서 실행되는 생화학적 반응을 선택적으로 전개하며, 효소 특이성과 깊은 연관관계가 있어 이를 분별하기 위해서 몰리브덴 화합물의 화학적 성질을 연구하여 왔다. 일반적으로 몰리브덴의 산화수값은 0 ~ +6가 사이로 알려져 있으며, 다른 VI족 금속인 Cr과 W 화합물의 산화상태와 유사한 산화수를 가지지만 이와는 달리 몰리브덴은 생화학적 시스템에서 유용한 산화 환원 전이를 실행하게 해 준다. 산화수값이 +4, +5, +6는 주로 산화물과 황화물로 존재하고, 질산 환원 효소나 아황산 산화 효소의 산화된 형태에는 $[\text{MoO}_2]^{2+}$ 핵을 가지며, 산화된 Xanthine 산화 효소와 Xanthine Dehydrogenase는 산소와 황이 배위한 특이한형을 가지고 있다. 이러한 효소들과 유사한 구조의 물질들을 합성하고 그 성질을 조사한 비교적 최근의 문헌이 알려져 있다[1]. 또한 1965년 Cotten과 Morehouse에 의해 처음으로 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 형 이량체 구조가 밝혀진 이후[2], 두개 산소 가교형, 한개 산소 가교형 및 산소와 황이 가교된 형 등 많은 새로운 착물이 합성되어 왔으며[3,4], 이들의 반응성과 전기화학적인 거동에[5,6] 대한 연구가 최근까지 매우 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 두 개 산소 가교형의 몰리브덴(V)형과 N주개 두자리 리간드를 반응시켜 새로운 착물을 합성하여 그들의 구조를 분광학적 방법으로 추정하였으며, 열분석 및 전기화학적 특성에 대해서도 알아보았다.

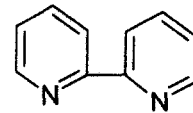
2. 실험

2.1. 시약 및 기기

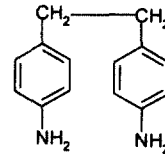
본 실험에 사용된 시약은 Aldrich, Junsei 특급 및 일급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. C, H, N의 원소 분석은 Carlo Erba사의 EA 1110, Mo 금속의 분석은 ICP JY 24, IR 스펙트럼은 Hitachi 270-30, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 FT-NMR Varian Unity Inova 400, Cyclovolatmeter는 EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A, 열분석은 Universal V2.4F TA 기기를 각각 사용하였다.

2.2. 리간드 구조 및 약자

본 실험에 사용된 리간드들의 구조와 약자는 Scheme 1과 같다.



2,2'-Dipyridyl(dp)



4,4'-Ethylenedianiline(eda)

Scheme 1. The structure of ligands.

2.3. 출발 물질 합성

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 는 Cayler 및 Taylor 등이 합성한 방법[7]을 응용하였으며, 불순한 물질들을 제거하기 위해 Dowex 50W-X8(H^+ form) 50~100 mesh Resin을 사용한 칼럼으로 분리한 후 HCl 농도를 달리한 용액으로 깨끗한 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 주황색용액을 얻고, 여기에 SO_4^{2-} 를 가하여 본 연구의 출발물질인 착물 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 얻었다.

2.4. 착물 합성

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 출발물질에 아세톤에 녹인 리간드 2,2'-Dipyridyl (dp)를 1:2의 몰비로 서서히 가한후 환류장치 속에서 교반시켜 노란색 침전물인 착물 I을 얻었다. 이 화합물을 증류수와 아세톤으로 여러번 깨끗이 씻은 다음 감압 건조시켰다.

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ 출발물질에 아세톤에 녹인 리간드 4,4'-Ethylenedianiline(eda)를 1:2의 몰비로 서서히 가한후 환류장치 속에서 교반시켜 노란색 침전물인 착물 II을 얻었다. 이 화합물을 증류수와 아세톤으로 여러번 깨끗이 씻은 다음 감압 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원소분석

합성된 본 착물들의 C, H, N, S, Mo 원소들의 원소분석 결과(Table 1) 계산치와 실험치가 일치하는 것으로 보아 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ 와 리간드간에 1:2의 비로 결합하여 착물이 형성되었음을 알 수 있었다

3.2. IR에 의한 분석

IR 스펙트럼을 Fig. 1~3에 나타내었다. 피크 중 본 착물의 출발물질에서는 970cm^{-1} 부근에서 착물 I 은 950cm^{-1} 부근, 착물 II는 940cm^{-1} 부근의 피크는 몰리브덴(V)와 말단 산소간의 신축진동임을 알 수 있었다. 이는 몰리브덴(V)와 말단 산소(Mo=Ot)간의 신축진동은 $900\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 사이에서 강한 흡수를 나타낸다고 보고[8,9]하고 있는것과도 잘 일치한다. 이량체의 이핵구조 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 에서 말단 산소간의 구조가 시스형인 경우는 말단 산소의 흡수피크가 $900\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 사이에서 3~4개 정도 나타나지만 트란스형인 경우는 1~2개정도 나타난다고 보고[10,11]되고 있다. 본 착물들은 1~2개의 강한 흡수띠가 $940\sim 970\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 보아 말단 산소(Mo=Ot)간에 서로 트란스형으로 되어 있음을 알 수 있다. 또한 몰리브덴(V)와 가교 산소간의 신축 진동의 비대칭은 800cm^{-1} 부근, 대칭은 600cm^{-1} 부근에서 나타나며[12,13], 결합하고 있는 H_2O 의 OH 신축진동은 $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 부근에서 얻어졌다. 본 실험

험에서 사용한 리간드와 유사한 2,2'-bipyridine과 1,10-phenanthroline 의 N가 금속에 결합하고 있는 경우에는 매우 낮은 파수인 500cm^{-1} 이하에서 나타나는 것으로 보고되고 [14] 있는데, 본 착물에서는 $450\sim 580\text{cm}^{-1}$ 부근에서 여러개의 피크는 금속과 질소와의 결합에 의한 것으로 추정되었다. 착물 II의 $-\text{NH}_2$ 신축진동은 3200cm^{-1} 부근에서, 방향족 고리에 의한 것이 3000cm^{-1} 과 $1400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 부근에서 확인되었다.

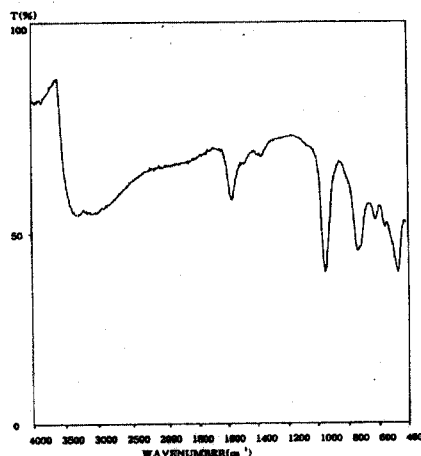


Fig. 1. IR spectrum of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (KBr pellet).

Table 1. Data of Elemental Analysis

Complex	Fw	C, wt%	H, wt%	N, wt%	S, wt%	Mo, wt%
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	531.88		3.810 (3.760)*		6.126 (6.016)	35.994 (36.076)
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (complex I)	736.26	33.837 (32.597)	3.764 (3.259)	7.851 (7.606)	4.337 (4.346)	26.927 (26.06)
$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (complex II)	848.48	40.940 (39.600)	4.689 (4.714)	7.013 (6.600)	4.042 (3.771)	22.994 (22.614)

*calculated values are given in parentheses.

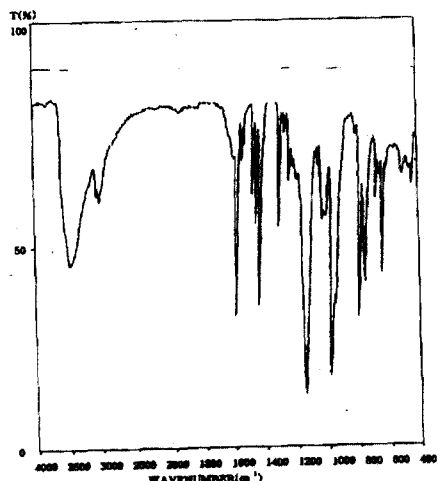


Fig. 2. IR spectrum of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (KBr pellet).

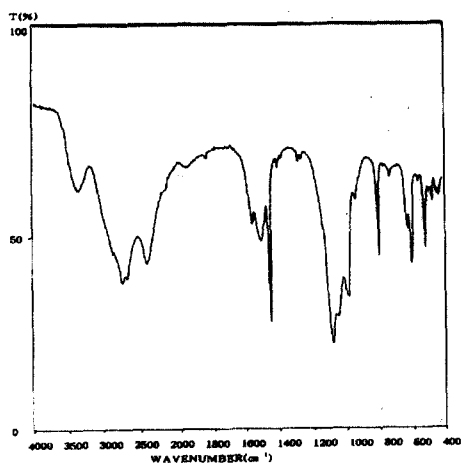
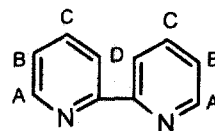


Fig. 3. IR spectrum of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (KBr pellet).

3.3. ^1H NMR에 의한 분석

합성한 착물들의 ^1H NMR 스펙트럼은 Fig. 4와 Fig. 5에 리간드 2,2'-Dipyridyl의 수소 위치는 Scheme 2에 나타내었다.



Scheme 2. Proton site of ligand structure

^1H 의 화학적 이동값을 보면 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 착물의 리간드 dp의 경우 pyridyl기의 4개의 수소는 주위환경이 모두 다르기 때문에 7.4~8.6ppm범위에서 4개의 피크가 나타나며, A와 D위치의 수소는 이중선으로 B와 C위치의 수소는 삼중선으로 A위치의 pyridyl기 수소가 8.6ppm에서 B위치에 결합하고 있는 수소가 7.4ppm, C위치의 수소가 7.9ppm, D위치의 수소가 8.37ppm에서 각각 나타났다. 각 위치별 수소의 피크가 1개씩 나타나는 것으로 보아 각 몰리브덴에 결합하고 있는 리간드는 Mo_2O_4 핵의 각각의 몰리브덴에 리간드가 1개씩 결합되어 있지만 이들의 구조가 완전한 대칭구조이기 때문에 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 착물의 리간드 phenyl기 수소가 6.8~7.1ppm에서 2개의 피크가 나타났고, $-\text{NH}_2$ 의 수소가 2.7ppm, $-\text{CH}_2-$ 의 수소가 2.3ppm에서 각각 1개의 피크로 나타났다(Fig. 5). 이러한 현상은 착물 I과 같이 리간드들이 서로 대칭적인 구조로 몰리브덴 금속에 결합하고 있기 때문인 것으로 해석되었다.

또한 모든 착물의 결정수와 배위결합을 하고 있는 H_2O 의 양성자는 3.4ppm에서 큰 피크로 나타났다는데, 이는 용매인 DMSO- d_6 속에 H_2O 가 불순물로 존재할 때와 같은 위치에서 서로 중첩되었기 때문이다. 한편 Wajda와 Zarzeczny는 용액상에서 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CNS})_6]^{4-}$ 착물중에서 몰리브덴의 말단 산소의 트랜스 위치에 있는 두 개의 CNS $^-$ 만이 매우 잘 떨어져 나감을 동위원소법으로 확인 한 바 있는데[15], 이 이론을 근거로 할 때, 본 착물들도 몰리브덴의 말단 산소의 트랜스 위치에 H_2O 가 배위되어 있어 DMSO 용매에 녹아 H_2O 가 떨어져 나오는 것으로 해석되었다.

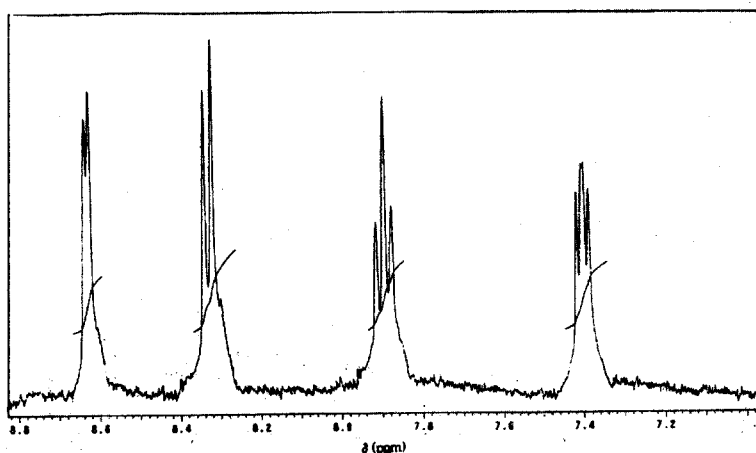


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex in DMSO-d_6 .

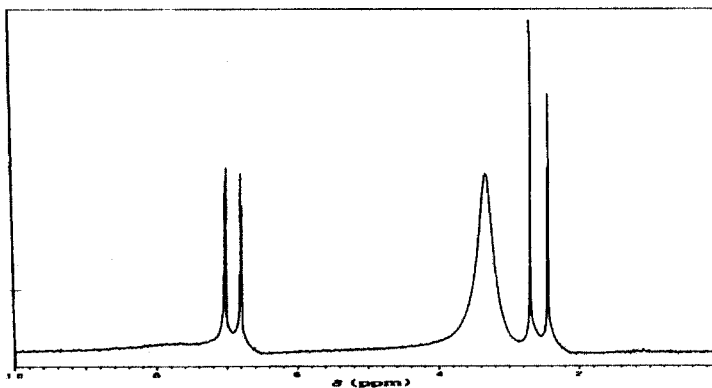
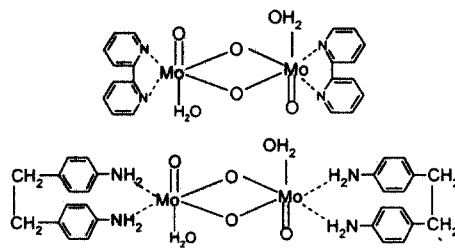


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ spectra of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Complex in DMSO-d_6 .

이상의 원소분석 및 분광학적인 측정방법으로 얻은 자료에서 본 연구에서의 착물의 구조가 $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 형임을 알 수 있었으며, 더 나아가 분자구조를 추정한다면 말단 산소간에는 서로 트란스로 되어 있으며 이들 말단 산소의 트란스 위치에 H_2O 가 결합되어 있고 각각의 몰리브덴 금속에 한 개의 리간드가 킬레이트형으로 결합된 대칭구조라고 생각되었다. 이상의 실험결과를 토대로 하여 본 착물들의 분자모형을 그려보면 Scheme 3과 같다.



Scheme 3. The Structure of complexes.

3.4. 열분석에 의한 착물의 확인

착물에 결합하고 있는 유기 리간드의 분해하는 온도와 최종 산화물의 상태를 추정하기 위해 TG-DTA 기기를 사용하였다(Fig. 6). 착물 $[Mo_2O_4(dp)_2(H_2O)_2] SO_4 \cdot 2H_2O$ 는 100°C와 160°C부근에서 결정수와 결합수가 흡열반응을 보여 주었고, 약 10%의 질량감소를 나타내었다. 또한 리간드는 발열반응을 일으키며 315°C에서부터 피리딘기가 이탈되기 시작하였고 469°C와 507°C에서 큰 발열반응을 일으키며 유기물이 완전히 분해되고 산화되어감으로서 50% 정도의 질량감소를 보이고 있다. 520°C이상에서는 질량감소가 전혀 나타나지않는데 이는 완전히 유기물이 분해 산화되어 착물 $[Mo_2O_4(dp)_2(H_2O)_2] SO_4 \cdot 2H_2O$ (Fw : 736.26)은 $2MoO_3$ (Fw : 287.88)로 되어 전체 질량 중 약 39.9%가 남게 되었다. 이것으로도 착물에 리간드가 2개 결합된 $[Mo_2O_4L_2(H_2O)_2]$ 형임이 확인되었다. 착물 II도 착물 I에서와 유사하게 열적변화를 나타내었다.

3.5. 전기화학적 거동

본 실험에서 합성한 착물들은 수용액상에서 0.05M KCl를 지지 전해질로 하여 O_2 를 제거시킨 후 기준 전극으로 SCE와 보조 및 작업전극으로 백금전극을 사용한 순환 전류 전압 곡선은 Fig. 7과 같다. Scan속도는 $50mVs^{-1}$, 전위차 범위는 0.00V~-1.00V로 측정하였다.

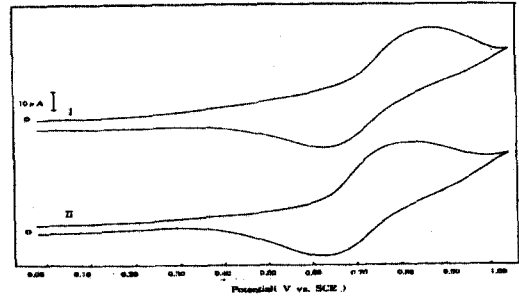


Fig. 7. Cyclic voltammograms of 0.5mM complex in H_2O (scan rate : 50mV/sec).

모든 착물들은 하나의 환원 피크만이 -0.81V~-0.87V에서 나타나며 산화 피크는 -0.61V~-0.63V 사이에서 하나만이 나타나고 있는데, 이는 모든 착물의 기본구조가 비슷하기 때문으로 여겨진다. -0.81V~-0.87V 사이의 환원 피크가 하나만 나타나는 것으로 보아 Mo(V)이량체가 동시에 Mo(IV)로 환원됨을 알 수 있으며, 이러한 현상은 몰리브덴 이량체의 주위 분위기가 같기 때문이라 생각되었다. 두 개 산소 가교형의 몰리브덴(V) 이량체에 리간드가 각각 몰리브덴 금속에 결합된 형에서 환원될 때 가교결합이 깨어지고 단량체인 Mo(IV)로 되며 이것이 Mo(V)로 산화되는 비가역적 반응을 Muktimoy가 보고하였다[5]. 본 착물들도 몰리브덴 이량체가

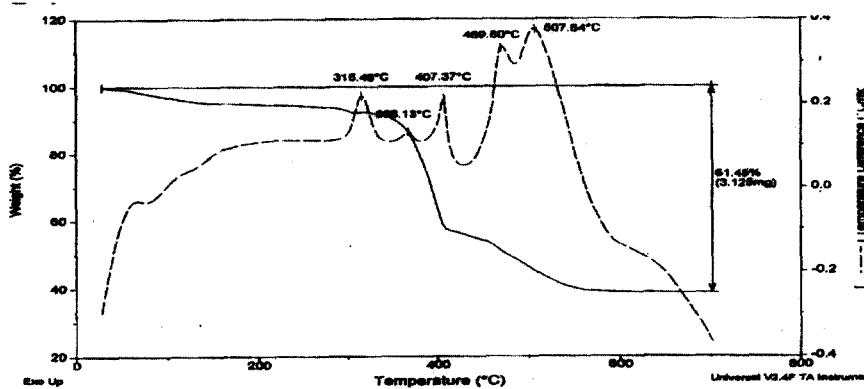


Fig. 6. TG - DTA peak of the $[Mo_2O_4(dp)_2(H_2O)_2] SO_4 \cdot 2H_2O$ complex.

단량체로 되면서 환원되었으며, 산화-환원 전위 값이 0.2V 정도의 차이가 나는 것으로 보아 두 개 산소 가교형의 기본골격이 깨어지는 비가역적인 반응임을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 합성한 착물들은 두 개 산소 가교형 Mo_2O_4 의 각각 몰리브덴에 리간드가 한 개씩 결합하고 있고, 몰리브덴과 결합하고 있는 말단 산소들간에는 서로 trans형으로 되어 있으며, 이들 말단 산소의 trans위치에 H_2O 가 결합되어 있음을 확인하였다.

2. 열분석 결과 착물들은 160°C 이하에서는 결정수와 결합수가 떨어지며 315°C 이상의 온도에서 리간드가 떨어져 나가고 산화되기 시작하여 $500\sim 510^\circ\text{C}$ 사이에서 모든 유기물이 완전히 산화되고 510°C 이상에서 MoO_3 형으로 됨을 알 수 있었다.

3. 전기화학적 거동에서 보면, 모든 착물들은 $-0.81\text{V}\sim -0.87\text{V}$ 사이에서 Mo(V) 가 Mo(IV) 로 환원되고 $-0.61\text{V}\sim -0.63\text{V}$ 에서 Mo(V) 로 산화되었으며, 이 반응은 비가역적인 산화-환원 반응임이 추정되었다.

감사의 글

“이 논문은 2000년도 중부대학교 학술연구개발비 지원에 의하여 이루어진 것으로서” 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. X. Zhiguang, G. Y. Charles, J. H. Enemark, and G. W. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9194 (1992).
2. F. A. Cotton and S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **4**, 1377 (1965).
3. M. M. Steven, T. R. Dell, and C. Dimitri, *Inorg. Chem.* **37**, 1175 (1998).
4. K. Hiroyuki, Y. Kazuhiro, and J. D. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10346 (1997).
5. C. Muktimoy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 857 (1983).
6. R. Bhattacharya and Prasantak, *Inorg. Chem.* **30**, 3948 (1991).
7. G. R. Cayley, R. S. Taylor, R. K. Wharton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **16**, 1377 (1977).
8. C. J. Hinshaw, J. T. Spence, and J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **28**, 4483 (1989).
9. B. J. Trzebiatowska, M. F. Rudolt, L. Natkaniec, and H. Sabat, *Inorg. Chem.* **13**, 617 (1974).
10. F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.* **6**, 998 (1967).
11. L. R. Melby, *Inorg. Chem.* **15**, 934 (1976).
12. V. R. Ott, D. S. Swieter, and F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **16**, 2538 (1977).
13. G. Martina and J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **24**, 3151 (1974).
14. J. Takemoto and B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **12**, 705 (1977).
15. S. Wajda and A. Zarzecznv, *Nukleonika* **19**, 33 (1974).