

Tris(8-hydroxyquinolino)molybdenum(III) 의 합성과 열적 성질에 관하여

금속·연료종합연구소

최규원* · 오준석** · 이광우 · 이 원***

(1968. 6. 13. 受理)

Preparative and Thermal Studies of Tris (8-hydroxyquinolino)molybdenum (III)

by

Q. WON CHOI*, JOON SUK OH**, KWANG WOO LEE and WON LEE***

Research Institute of Mining & Metallurgy, Seoul

(Received June 13, 1968)

ABSTRACT

A new chelate compound, tris(8-hydroxyquinolino)molybdenum(III), $[\text{Mo}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_3]$, has been prepared by the method of electrolytic reduction of the acidic molybdate solution.

Thermal decomposition products of the chelate has been studied by DTA and TGA method.

It is concluded that the decomposition product is a yellowish green colored bis(8-hydroxyquinolino) dioxo molybdenum(VI), $(\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2)$.

서 론

8-Hydroxy quinoline 은 여러 금속이온^{(1),(2)}과 수용액상에서 비교적 안정한 착물을 형성하며 분석 시약

으로도 널리 이용되고 있음은 주지의 사실이다. 한편 molybdenum(III) 착물은 Moore⁽³⁾ 등이 acetylacetone 을 리간드로 하여 tris-(1,4-pentandiono) molybdenum (III)를 합성 보고하였고 Takashi⁽⁴⁾ 등은 urea, dimethylformamide, Edward⁽⁵⁾는 ethylenediamine, 그밖에 Steel⁽⁶⁾ 등은 tris(dipyridilo) molybdenum(III) 착물의 합성 및 성질을 검토 하였으며 그후 몇가지^{(7),(8)} 연구

* 서울대학교 문리과대학 화학과
** 서강대학
*** 한국 과학기술연구소

에서 molybdenum(III) 착물에 관한 보고가 있다.

또한 molybdenum 과 강한 chelating reagent 인 8-hydroxy quinolin 간에 형성되는 착물중 bis(8-hydroxy quinolino) dioxo molybdenum(VI), $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, 만이 보고 되었을 뿐 현재까지 산화수가 3인 molybdenum(III) 착물에 대해서는 전혀 알려진바 없다.

그러므로 본 실험에서는 리간드장 이론⁽⁸⁾에서 설명한바와 같이 molybdenum(III)은 Cr(III)와 같이 d^3 system 으로서 정 8면체 구조를 가져, 비교적 공기중에서 안정하리라 생각된다.

따라서 hydrolytic stability 를 가지고 있는 potassium pentachloro aquo molybdate(III), $\text{K}_2(\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 로부터 수용액상에서 새로운 착물인 tris(8-hydroxy quinolino) molybdenum(III), $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 을 합성하여 그 성질로서 열분해 과정을 조사 하였다.

실험

(1) 시약 및 기기

시약은 일급내지 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 기기로서는 Dupont 900 type differential thermal analyzer, Norelco X-ray diffraction unit 및 Perkin-Elmer 137 Infracord 와 Stanton thermobalance 를 사용 하였다.

(2) 착물의 합성

a) Tris(8-hydroxy quinolino) molybdenum(III), $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$:

8-Hydroxy quinoline(8.7g, 0.06 mole)을 메탄올 100 ml 에 녹여 three neck flask 에 넣고 separating funnel 에 있는 $\text{K}_2(\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ (3.7g, 0.01 mole)용액을 질소가스를 통하면서 서서히 적가한 다음 한시간 동안 환류시킨 후 냉각시켜 흑색의 침전을 얻었다. 다음 침전을 걸러 물 및 에틸에테르로 세척한 후 공기중에서 말렸다. 수득물은 3.4g(약 81%)

b) Bis(8-hydroxy quinolino) dioxo molybdenum(VI), $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$:

Balanesco⁽¹⁰⁾의 방법에 따라 합성하여 에탄올 및 에틸에테르로 씻어 공기중에서 말렸다.

c) Potassium pentachloro aquomolybdate(III), $\text{K}_2(\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$:

Lohmann⁽¹¹⁾의 방법에 따라 합성하여 12N HCl 과 에탄올로 씻어 공기중에서 말렸다.

(3) 시료분석

이상과 같이 얻은 착물의 원소분석 결과는 Table

Table 1. The chemical analysis of $[\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]$

	Mo	C	N
Calc. %	18.20	60.96	7.95
Exp. %	18.18	61.02	7.96

Table 2. Molybdenum analysis of thermal decomposition product of $[\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]$

	T(°C)	Exp. %	Calc. %
$\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$	150-310	22.99	23.08
MoO_3	580-	67.01	66.66

1 에 나타내었다.

결과 및 고찰

(1) 착물의 물리적 성질

얻어진 새로운 착물은 알코올 용액상에서 Mo(III)와 리간드의 상호작용에 의해 비교적 용이하게 생성되며 합성과정중 Mo(III)의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 계속 통하였다.

Tris(8-hydroxy quinolino) molybdenum(III) 착물은 흑색 결정으로 실온 및 대기중에서 대단히 안정하며 각 용매에 대한 용해도를 보면 클로로포름, 이황화탄소, 아세톤 등과 같은 비극성 용매에는 비교적 잘 용해하며 물 및 알코올, 디메틸포름아이드에는 용해도가 작았다.

(2) 착물의 열적 성질

a) DTA analysis

대기중에서 유리구슬을 표준으로 하고 20°C/min 으로 가열하여 얻어진 DTA 곡선은 그림 1 과 같다.

시료관에 4mm 높이 정도의 시료를 취하여 500°C 까

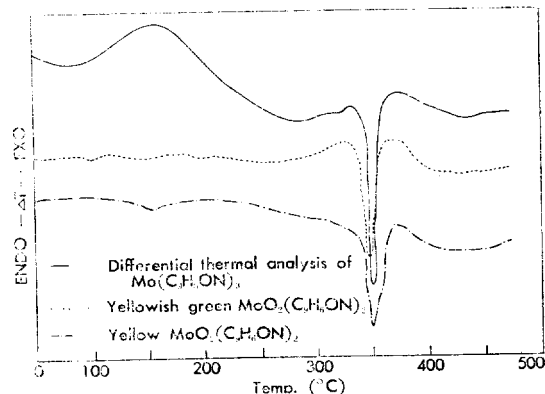


Figure 1. Differential thermal analysis of $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, and $\text{MoO}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$

지 온도를 상승시키며 각 온도에 따른 변화를 조사 하였다. $\text{Tris}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ molybdenum(III)}\text{ Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ 는 150°C 근처에서 완만한 발열피크를 나타내다가 200°C 정도에서 부터 황록색으로 변화하면서 분해 반응을 하였으며 약 350°C 에서 나타난 큰 흡열 피크에서 접게 변하여 용융하고 그후 500°C 까지는 큰 변화를 관찰하지 못하였다. 다음 200°C 근처에서 얻어진 황록색 분해물과 황색 $\text{bis}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ dioxo molybdenum(VI)}\text{ MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 의 곡선을 비교하여 보면 동일한 분해 곡선을 나타 내며 $\text{tris}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ molybdenum(III)}$ 와 같이 350°C 근처에서 용융하였다. 이와같은 결과에 의해 $\text{tris}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ molybdenum(III)}$ 은 처음 나타난 발열피크에서 Mo(III) 가 Mo(IV) 로 산화를 일으키며 그후 200°C 근처에서 배워된 oxine 환분자가 분해됨을 알 수 있다.

b) TGA analysis

대기중에서 100mg의 sample을 취하여 heating rate $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하여 얻어진 weightloss curve는 그림 2와 같다.

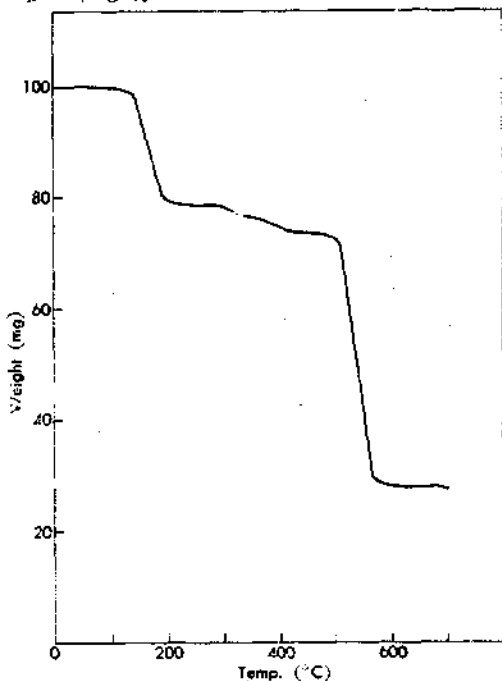
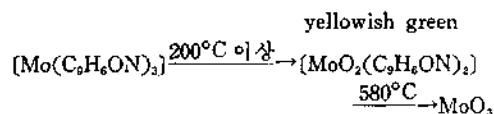


Figure 2. Weightloss curve of $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$

그림에서 보는바와 같이 100°C 까지 무게손실이 없다가 150°C ~ 200°C (exp 20.2%), 500°C ~ 580°C (exp 72.4%) 사이에서 각각 무게 손실을 나타 내었다.

이와 같이 착물은 결정수를 함유하지 않으며 150°C ~ 200°C 와 580°C 이상 잔유한 함량(79.8%, 27.6%)을

이론양(78.78%, 27.23%)과 비교한 결과 잘 일치하며 또한 Table 2에서와 같이 $200\text{-}310^\circ\text{C}$ 와 580°C 이상에서 얻어진 열적분해물의 Mo 분석치가 $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ 및 MoO_3 의 이론적 Mo 함량과 잘 일치함을 알수 있으므로 $\text{tris}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ molybdenum(III)}$ 의 열 분해 과정을 다음과 같이 나타낼수 있다.



(3) X-선 분말 회절 분석

X-선 방사는 Cu k_α 를 사용하여 35KV/15mA로 약 10시간 노출시켜 얻은 사진에서 α 값과 각 무늬의 강도를 측정 하였다.

Table 3에 표시한바와 같이 $\text{tris}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ molybdenum(III)}$ 착물을 약 200°C 이상 가열하여 얻어진 황록색 화합물과 황색 $\text{bis}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ dioxo molybdenum(VI)}$ 의 α 값 및 각 무늬의 강도가 동일함을 볼 수 있다.

Table 3. X-Ray powder pattern data of the complexes

	$\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$		$\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$
	Room Temp.	200°C	
1	11.79 w	7.56 s	7.55 s
2	10.40 w	7.14 vs	7.14 vs
3	8.19 vs	6.34 s	6.34 s
4	7.14 vw	5.49 s	5.48 s
5	5.99 w	4.67 s	4.46 s
6	5.31 w	3.86 s	3.85 s
7	4.75 vw	3.58 w	3.59 w
8	4.27 m	3.44 m	3.45 m
9	3.88 m	3.18 vw	3.20 vw
10	3.69 w	3.02 m	3.01 m
11	3.08 m	2.37 w	2.39 w

Infrared Spectra

리간드 및 $\text{tris}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ molybdenum(III)}$ 와 $\text{bis}(8\text{-hydroxy quinolino})\text{ dioxo molybdenum(VI)}$ 착물의 진동 스펙트럼은 KBr pellet method를 사용하여 $3500\text{-}700\text{cm}^{-1}$ 영역에서 측정하여 그림 3에 나타내었으며 착물의 특성 band에 대한 해석은 대체로 비슷한 구조를 가지는 착물 및 화합물 그리고 유리 리간드와 비교하여 확인 하였으며 Table 4에 수록한 바와 같다.

일반적으로 그림에 나타난 바와 같이 착물은 리간드

와 비슷한 진동 스펙트라를 나타내는데 주요한 차이는 킬레이트 형성에 의한 Mo-O 결합 특성 진동 band이다.

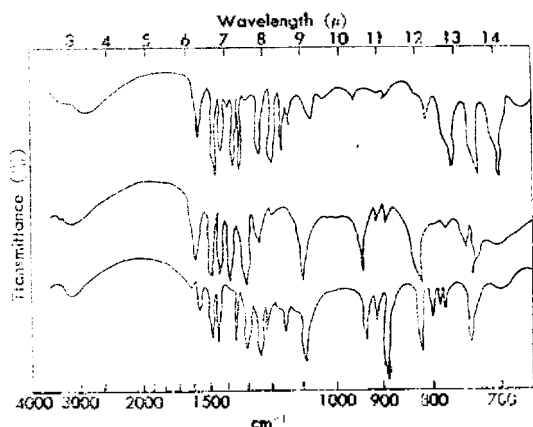


Figure 3. Infrared spectra of $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ (top), yellowish green $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ (middle), and yellow $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ (bottom) in potassium bromide

band 1은 C-O의 신축 진동에 의한 것으로 착물이 리간드보다 약간 낮은 진동수 쪽으로 이동한 것은 질량이 큰 금속과 산소의 결합에 의해 C-O 결합 에너지가 약화된 까닭이라 생각되며 band 3은 리간드에 있는 OH의 bending vibration에 의한 band로서 착물 형성 시 산소와 molybdenum의 결합에 의해 나타나지 않았다.

다음 band 4에서 리간드 보다 착물의 흡수가 강하게 나타난 것은 metal-oxinate의 특성 band이기 때문이며 band 5와 6은 Martin⁽¹²⁾ 등이 설명한바와 같이 Mo-O의 특성 흡수 band이므로 리간드에서는 나타나지 않았다. 다음 band 7에서 bis(8-hydroxy quinolino)dioxo molybdenum(VI)가 tris(8-hydroxy quinolino)molybdenum(III) 및 리간드보다 강한 band를 나타내었다.

이것은 M=O 결합의 특성 band인데 일반적으로 비대칭 Mo=O band(MoO_2Cl_2)⁽¹³⁾의 신축 진동 band는 967 cm^{-1} 정도에서 일어나나 여기서 895 cm^{-1} 의 낮은 에너지 상태로 이동한 것은 bis(8-hydroxy quinolino)dioxo molybdenum(VI) 착물의 Mo=O 결합이 대칭적⁽¹³⁾이기 때문이라 생각 한다.

이상과 같은 결과에 따라 tris(8-hydroxy quinolino)molybdenum(III)을 200°C 로 가열하여 얻어진 황록색 화합물은 이미 보고된 황색의 bis(8-hydroxy quinolino)dioxo molybdenum(VI)와 그 색깔에는 약간의 차이가

있으나 동일한 물리화학적 성질, 조성 및 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

Table 4. Characteristic infrared spectral peak of the complexes

No.	Oxin	$\text{Mo}(\text{Oxin})_3$	$\text{MoO}_2(\text{Oxin})_2$	Assignment
1	1270 s	1250 m	1245 s	C—O stretching vib.
2	1215 s	1210 w	1220 m	C—N stretching vib.
3	1195 s	—	—	O—H bending
4	1090 m	1100 s	1090 s	Mo—O bond
5	—	930 s	920 s	
6	—	910 w	910 m	
7	895 w	895 w	895 s	H(ring) out of plane deformation
8	740 s	743 s	745 s	

인용 문헌

- (1) I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook Quantitative Inorganic Analysis*(The Macmillan Company, New York, N. Y., 1959) p.88-90
- (2) R. G. Charles and A. Perrotto, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 131-138 (1964).
- (3) M. L. Larson and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, **1**, 856(1962).
- (4) Takashi Komorita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 123(1965).
- (5) D. A. Edward, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1929 (1965).
- (6) M. C. Steel, *Australian J. Chem.*, **10**, 489(1957), CA 3586a(1957).
- (7) K. Christ, *Angew. Chem.*, **75**, 137(1963).
- (8) G. H. Balthis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1016 (1962).
- (9) L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*(John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. 1960).
- (10) G. Balanescu, *Z. Anal. Chem.*, **83**, 470(1931).
- (11) K. H. Lohmann and P. C. Young, *Inorganic Synthesis*(Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, N. Y. 4, 1953) p. 97
- (12) R. J. Magee and I. Martin, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 366-370 (1963).
- (13) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963(1963).