

## 세자리 Schiff Base 리간드의 몰리브덴 착물에 관하여 (제 1 보)

趙 奇 衡

전남대학교 문리과대학 화학과  
1970. 1. 27 접수

### Studies on the Molybdenum Complexes with Tridentate Schiff Base Ligand (I)

Ki Hyung Chjo

Department of Chemistry, college of Liberal Arts and Science,  
National Chonnam University, Kwangju, Korean

(Received Jan. 27, 1970)

요 약. 세자리 schiff base 리간드로서 salicylidene amino-*o*-hydroxy benzene 은 salicylaldehyde 와 *o*-amino phenol 로서 합성하였으며 이 세자리 schiff base 리간드와 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)의 각 산화상태의 몰리브덴 착물들의 반응으로 새로운 착물( $\text{Mo O}_2(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$ ), ( $\text{Mo O Cl}(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$ ), ( $\text{Mo}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$ ) 및 ( $\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_2 (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2\text{O}$ ) 들을 얻었다.

이들 착물에서 Mo(VI), Mo(V) 및 Mo(IV) 착물들은 리간드와 몰리브덴의 mole 비가 1:1인 착물로서 몰리브덴 이온은 6 배위 팔면체로서 주어지나 Mo(III) 착물은 Mo-O-Mo 의 산소 bridge bond 를 갖는 poly nuclear 착물로서 mole 비 1:1인 착물로 주어짐을 원소분석치와 자외선 흡광도 및 적외선 spectra 의 고찰로서 알아보았다.

**Abstract.** The tridentate schiff base ligand, salicylidene amino-*o*-hydroxy benzene, has derived from salicylaldehyde and *o*-amino phenol. This ligand reacts with a series of Mo(VI), Mo(V), Mo(IV), and Mo(III) oxidated states and forms a new complexes; ( $\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$ ), ( $\text{MoOCl}(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$ ), ( $\text{Mo}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$ ) and ( $\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_2 (\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2\text{O}$ ).

The Mo(VI), Mo(V) and Mo(IV) ions in these complexes are octa hedron, hexa coordinate, and the mole ratio of these ions to the ligand are 1:1, but Mo(III) Complex is a Mo-O-Mo oxygen bridge bond and polynuclear, and the mole ratio of Mo(III) to the ligand 1:1 above facts are identified from the data of Infrared spectra, visible spectra, and elemental analysis.

#### 서 론

세자리 schiff base 리간드들의 합성은 *o*-아미노기를 갖는 두자리 리간드와 적당한 알데히드를 Duff reaction 에 의하여 얻을수 있으며 이들의 착물에 관한 연구는 많이 보고되어 왔다.

Pfeiffer<sup>1</sup>는 salicylidene amino-*o*-Hydroxy benzene 의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물에 대하여 Muto<sup>2</sup>는 이와 비슷한 세자리 schiff base 리간드가 만드는 Cu(II) 착물들이 6 자리 배위로서 두분자가 결합되어 있음을 보고 하였으며 bamfield<sup>3</sup>는 aromatic schiff base 리간드로서 N-(2-dialkyl-amino phenyl) salicylideneimines 의 Co(II) 착물에 관

하여 6자리 배위로써 Co(II)ion 하나의 리간드가 2mole로 결합함을 보고 하였으며 근래보고된 폴리브덴착물에 관하여서는 Moore<sup>4</sup>가 Mo(VI) 및 Mo(V)의 dialkyl dithio carbamate 착물에 관하여 연구되었고 Melby<sup>5</sup>가 Mo(VI) 및 Mo(V)의 cystein 및 cysteinester 착물에 관하여 합성과 더불어 착물들의 적외선 및 가시부 스펙트럼을 이용한 구조의 연구였다. 이외에도 폴리브덴착물들은 pence<sup>6</sup>와 Melvin<sup>7</sup>들에 의하여 연구 보고된 것이 있지만 현재까지 세자리 schiff base 리간드와 molybdenum 착물에 관한 연구는 없는 것으로 보아 본 연구에서는 평면구조를 갖는 세자리 schiff base 리간드인 salicylidene amino-*o*-hydroxy benzene 과 molybdenum 의 각 산화상태 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)들의 착물을 합성하여 이들의 물리화학적 성질과 원소분석치, 적외선 및 가시부 스펙트럼을 측정하여 그 구조를 검토 조사하여 보았다.

## 실 험

### 1. 시약 및 기구

시약. 모든 시약은 특급 및 1급 시약을 사용하였으며 수은은 진공 증류하여 사용하였다.

기구. 가시부 흡수 스펙트럼에는 Hitachi 101형 분광 광도계를 적외선 스펙트럼에는 beckman IR-8 Spectro photometer로서 KBr pellet를 사용하였다.

### 2. 리간드 및 착물의 합성

Salicylidene amino-*o*-hydroxy benzene 리간드의 합성 salicylaldehyde (12.2g, 0.1mole)를 95% ethanol 100ml에 용해시켜 가열하고, *o*-amino phenol (10.9g, 0.1mole)를 95% ethanol 100ml에 용해시켜 가열한 것을 서로 혼합한후 약 1시간동안 가온 환류시켜 냉각하여 붉은 색의 schiff base 20.5g(수율: 약 95%)를 얻었다. 이를 ethanol로 재 결정하여 사용 하였다.

녹는점: 185.5°C(문헌치<sup>8</sup> m. p. 185-185.5°C)

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>5</sub>), (PyH)<sub>2</sub>(Mo(SCN)<sub>6</sub>) 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Mo(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>)의 합성<sup>9</sup>(Py=pyridine). 폴리브덴의 5가, 4가 및 3가 화합물로서 본인은 다음과 같은 방법으로 착물을 합성하여 사용

하였다.

환원 방법으로 수은 및 음극환원을 이용하여 순수한 각 산화상태의 착물을 합성하여 산화상태와 폴리브덴 및 음 이온으로서 염소이온과 치오시안산이온을 분석하여 본후에 이를 착물 합성의 출발물질로서 사용하였다.

(Mo O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)의 합성. 폴리브덴 산 나트륨 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(2.4g, 0.01mole)을 약 10ml의 물에 녹혀 1N-HCl으로 pH를 4로 한후 여기에 schiff base 리간드(6.4g 0.03mole)을 ethanol 25ml에 용해 시킨것을 분별 깔때기에 옮겨 서서히 잘 저으면서 적하 시켰다. 황갈색의 침전물을 걸러 물로 잘 씻어 105°C에서 건조시켰다. (수율: 84% m. p: 168°C)

(MoOCl(H<sub>2</sub>O)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)의 합성. 폴리브덴 5가의 착물인 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>5</sub>)(3.2g 0.01mole)을 N<sub>2</sub> 가스를 통과시키면서 물 20ml에 녹혀 여기에 schiff base 리간드(6.4g 0.03mole)을 ethanol 25ml에 용해한것을 분별 깔때기에 옮겨 서서히 적하시켜 가열하면서 20분 동안 환류시켜 주면 황록색의 침전물이 석출된다. 이때 산화를 막기 위해 계속 N<sub>2</sub> 가스를 통과 시켜 주었다. 침전물을 걸러 물로 잘 씻고 105°C에서 건조시켰다. (수율: 85% m. p: 113°C)

(Mo(SCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)의 합성. 폴리브덴 4가의 착물인 (PyH)<sub>2</sub>(Mo(SCN)<sub>6</sub>)(3.0g, 0.005mole)를 ethyl acetate 30ml에 용해시키고 N<sub>2</sub> 가스를 통과 시키면서 가온한다. 여기에 schiff base 리간드(3.2g 0.015mole)을 ethanol 30ml에 용해한 것을 분별 깔때기에 옮겨 서서히 적하 시키면 황갈색의 침전이 생긴다. 이침전물을 걸러 물로 잘 씻고 105°C에서 건조시켰다. (수율: 70% m. p: 131°C)

(Mo(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>O의 합성. 폴리브덴 3가의 착물인 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Mo(HO<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub>)(3.2g, 0.01mole)을 물 30ml에 녹혀 N<sub>2</sub>가스를 통과시켜 주면서 용해 시킨후 schiff base 리간드(6.4g, 0.03mole)을 ethanol 50ml에 용해하여 서서히 적하시켜 주면 흡자색의 침전이 생긴다. 이 침전물을 걸러 물로 잘 씻고 105°C에서 건조시켰다. (수율: 83% m. p. 113°C)

### 3. 착물의 분석

Table 1. Analytical data of complexes

Complexes	Mo (%)		N (%)		SCN (%)		Cl (%)		Oxidation state	
	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found
[Mo O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)]	26.84	26.86	3.92	3.85						
[Mo OCl (H <sub>2</sub> O) (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)]	25.47	24.95	3.79	3.71			9.41	9.43	5.00	5.25
[Mo (SCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)]	21.74	21.20	9.51	9.45	26.29	25.44			4.80	4.03
[Mo (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)] <sub>2</sub> O	27.28	26.48	3.99	3.99					3.00	2.95

Table 2. Visible spectra of complexes

Complexes	$\mu$ max. (m $\mu$ )	$\epsilon$ max. ( $\times 10^4$ )
[Mo O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)]	315 360	1.78 1.41
[Mo OCl (H <sub>2</sub> O) (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)]	320 420	1.66 0.41
[Mo (SCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)]	345 580	1.13 0.04
[Mo (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N)] <sub>2</sub> O	300 330 580	9.33 8.93 0.33

각 착물의 몰리브덴은 분광 광도법<sup>10</sup>으로 정량 하였으며 치오시안산 이온 및 염소이온은 Palmer<sup>9</sup>의 방법으로 정량 하였다. 질소의 정량은 Kjeldahl<sup>11</sup> 방법으로 하였으며 착물의 몰리브덴 산화 상태는 Brown<sup>12</sup>의 방법으로 결정하여 이들의 결과를 Table 1에 적어 놓았다.

### 결과 및 고찰

Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)의 여러 산화상태를 갖인 몰리브덴과 세자리 schiff base 리간드인 salicylidene amino-*o*-hydroxy benzen 으로서 합성된 새로운 착물들은 모두가 물에는 녹지 않지만 ethanol, methanol, 및 CHCl<sub>3</sub> 들에는 잘 녹은 것으로 nonp olar macromolecular 의 착물이라 생각되며 이들 착물들의 원소 분석 치와 Brown<sup>12</sup>의 방법에 의한 산화 상태의 측정 결과 (Table 1)로서 착물의 구조는 모두 정팔면 체 6 배위 결합으로 리간드와 molybdenum 의 mole비가 1 : 1이었다.

가시부 흡수 스펙트럼 측정결과 (Table 2)는 methanol 를 용매로 측정하여 molarextinction coefficient 를  $\epsilon$  max로 표시하였다. 여기서 Melby<sup>5</sup> 가 Electronic absorption spectra 의  $\lambda$  max가 Mo (VI) 및 Mo(V) 착물에서 d-d transition 은 260-350 m $\mu$ 에 나타남을 지적한 것과 같이 이들 착물 에서도 300-345 m $\mu$ 에서  $\lambda$  max 가 나타난 것으로 보아 d-d transition electronic absorption 착물을 이루고 있음을 알 수 있다. 특히 Mo(III) 착물의 경우는 만 몰리브덴착물 보다 큰 흡광도를 나타 내고 있다. 현재까지 알려진 몇가지 보문<sup>13,14,15</sup> 에서 Mo(VI) 및 Mo(V) 착물들은 리간드에 따라서 좀 차이는 있지만 Mo-O-Mo bridge stretching bond 로 주어진 poly nuclear complex 와 Mo=O stretching complex 로서 IR-spectra 의 peak 가 대개의 경우 920-1000 cm<sup>-1</sup> frequencies 는 Mo=O stretching mode 로 일어나고 이보다 좀적은 450-750 cm<sup>-1</sup>의 peak 는 Mo-O-Mo bridge stretching mode 로 알려지고 있다. 본 실험에서는 IR spectra region 이 700 cm<sup>-1</sup> 이하는 측정 할 수 없었기 때문에 이 region 에서는 말할수 없으나 4000~650 cm<sup>-1</sup>에서 보면 Cotton 과 Wing<sup>17</sup> 들은 860 cm<sup>-1</sup> peak 를 antisymmetrical Mo-O-Mo bridge stretching 이라 하고 Moore 와 Larson<sup>13</sup>들은 766-810 cm<sup>-1</sup> region 을 antisymmetrical O-bridge stretching 이라 하였다. 이것으로 Table 3에서 Mo(VI) 및 Mo(V) 착물에서 Mo-O 는 910 cm<sup>-1</sup> 935 cm<sup>-1</sup>와 910 cm<sup>-1</sup>, 925 cm<sup>-1</sup> 들은 Mo=O stretching bond peak 가 schiff base 리간드를 갖는 molybdenum 와 oxygen bond 에

Table 3. Infrared Spectra of Complexes

(frequencies;  $\text{Cm}^{-1}$ )

Assignments Complexs	$\nu_{\text{C=N}}^{\text{H}}$ (in Ar-C-N-Ar)	$\nu_{\text{Mo-O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$ (in Aromatic)	$\delta_{\text{C-H}}$ (in Aromatic)	$\delta_{\text{C}^*=\text{H}}$ (in Aromatic)	remark
$\text{C}_{13} \text{H}_{11} \text{O}_2 \text{N}$	1575 VS		1175 S 1310 S 1365 W 1450 S 1480 W 1545 W 1575 VS	900 W 1020 W 1115 W 1140 S 1220 S	725 S 740 VS 760 VS	
$\text{Ma}_2 \text{Mo O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		970-800 S <sup>b</sup>				$\nu_{\text{OH}}$ (in $\text{H}_2\text{O}$ ) 3120-3300 VS
$\{\text{Mo O}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{13} \text{H}_9 \text{O}_2 \text{N})\}$	1600 S	910 S 935 VS	1250 S 1275 VS 1365 M 1455 VS 1550 W 1600 S	910 S 935 VS 1025 S 1152 VS	650 S 735 VS 815 VS 852 S 885 W	$\nu_{\text{OH}}$ (in $\text{H}_2\text{O}$ ) 3100-3300 VS
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo OCl}_5]$		975 VS	1390 VS 1600 W		725 <sup>b</sup>	$\nu_{\text{N-H}}$ (in $\text{NH}_4$ ) 3150 VS
$\{\text{Mo OCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{13} \text{H}_9 \text{O}_2 \text{N})\}$	1600 S	910 S 925 VS	1250 VS 1280 VS 1390 S 1475 VS 1550 W 1600 S	1120 W	650 VS 735 VS 815 VS	$\nu_{\text{OH}}$ (in $\text{H}_2\text{O}$ ) 3300 S
$(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$		945 VS	1400 VS 1475 S 1550 S 1600 W	1050 <sup>b</sup>	675 S 750 S	$\nu_{\text{SCN}}$ 2045 VS $\nu_{\text{C=NH}}$ (in pyridi) 3010 S
$\{\text{Mo}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{13} \text{H}_9 \text{O}_2 \text{N})\}$	1578 S	888 VS 915 S	1055 B 1210 S 12800 S 1375 W 1455 S		740 VS	$\nu_{\text{OH}}$ (in $\text{H}_2\text{O}$ ) 3120-3300 VS $\nu_{\text{SCN}}$ 2075 VS
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo Cl}_5(\text{H}_2\text{O})]$		935-940 <sup>b</sup> S	1400 VS			$\nu_{\text{N-H}}$ (in $\text{NH}_4$ ) 3030-3200 VS
$\{\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{13} \text{H}_9 \text{O}_2 \text{N})\}_2\text{O}$	1580 VS	890-910 S	1020 <sup>b</sup> 1135 VS 1220 <sup>b</sup> S		820-850 S	$\nu_{\text{OH}}$ (in $\text{H}_2\text{O}$ ) 3090 <sup>b</sup> S

 $\nu$ : Stretching,  $\delta$ : in plane deformation,  $\delta^*$ : in out plane deformation

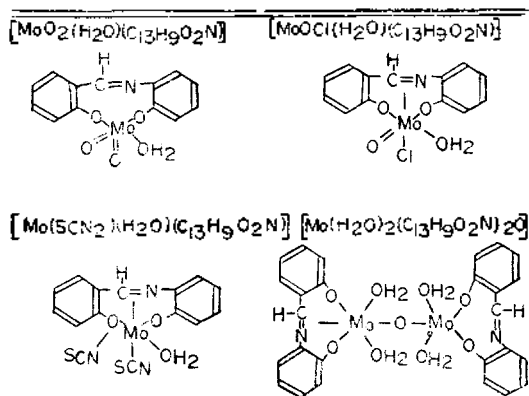
서 주어진 것이라 보며 이는  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  나  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ 에서 주어지는  $\nu_{\text{Mo-O}}$ 로서 970-975  $\text{cm}^{-1}$  peak의 Mo-O stretching 보다 낮은 frequency를 갖는다. 이들의 차이는 착물을 이름으로서 Mo=O 및 Mo-O-Mo stretching의 over up된 것으로 생각할 수 있다.

$\nu_{\text{C=N}}^{\text{H}}$  (in Ar-C-N-Ar)의 frequency는 schiff base 리간드에서는 1575  $\text{cm}^{-1}$ 에서 peak가 일어나며 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III) 착물에서는 1600-1578  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. 이는 결합에 의하여 stretching peak가 약하게

나타난다고 볼수 있으며 이 stretching peak는 Bamfield<sup>3</sup>가 측정한 1575  $\text{cm}^{-1}$ 와 대략 일치하고 있다. Mo(IV) 착물의  $\nu_{\text{Mo-O}}$  Stretching peak도 915  $\text{cm}^{-1}$ , 888  $\text{cm}^{-1}$ 에서 주어지며 이는 Mo-O 결합이 리간드와 결합한 것에 기인한 것으로 보며  $(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$ 의 착물에서  $\nu_{\text{SCN}}$  차이도 역시 over up된 현상이라 보며 이는 IRSCOT<sup>16</sup>에서 주어지는 frequency region과 비슷하다.

Mo(III) 착물은 다른 Mo-O frequency 보다 적은 위치에서 일어나는 것으로 Mo=O stretching

Table 4. Proposed structure of complexes



보다 Mo-O-Mo stretching 에 가까운 결합이라 본다. 이는 원소 분석치와 산화상태를 고려하고 또한 Moore<sup>4</sup>가 Mo-O-Mo bridge bond가 600-905 cm<sup>-1</sup> peak 로 주어진다는 것으로 Mo (III) 착물의 νMo-O 는 Mo-O-Mo bridge stretching 으로 생각할 수 있으며 이 착물은 poly nuclear complex 을 만들고 있다고 본다. 이상과 같이 보면 합성한 착물의 구조는 정팔면체 착물로서 Table 4 와 같은 것으로 볼수 있는 것이다.

References

1. P. Pfeiffer, et al., *J. Prakt. Chem.*, 149, 217 (1937).

2. Y Muto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 33, 1242 (1960).

3. P. Bamfield, *J. Chem. Soc., (A)* 1968, *Inorg. Phys. Theor* 81.

4. F.W. Moore, et al., *Inorg. Chem.*, 998 (1967).

5. L.R. Melby, *Inorg. Chem.*, 8, 349 (1969).

6. H.E. pence and J. Selbin, *Inorg. Chem.*, 8, 353. (1969).

7. Melvin D. Joesten, *Inorg. Chem.*, 6, 1598 (1967).

8. R. J. Argauer, et al., *Anal. Chem.*, 36, 2141 (1964).

9. W. G. palmer, "Experimental Inorg. Chem. Cambridge University Press," 408-413, London, 1954.

10. E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Trace of metals," Interscience, Pub. Co., 1959.

11. I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, "Text Book of Quantitative Inorg. Analy.," Macmillian Co., 1952.

12. T. M. Brown, et al., *Inorg. Chem.*, 5, 1695 (1966).

13. F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, 6, 998 (1967).

14. C. G. Barrac lough, et al., *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).

15. M. D. Joesten, *Inorg. Chem.*, 6, 1598 (1967).

16. IRSCOT (Infrared, Structural Correlation Tables Published, by Heyden and Son Limited)

17. F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg.*, 4, 867 (1965)