

네자리 Schiff Base 리간드의 몰리브덴착물에 관한 연구(제 1 보)

趙 奇 衡

전남대학교 문리과대학 화학과
(1974. 1. 18 접수)

Studies on the Molybdenum Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligand(I). *N, N'*-bis(Salicylaldehyde)-ethylene Diimine

Ki Hyung Chjo

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences
Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received Jan. 18, 1974)

요 약. 네자리 schiff base 리간드로서 *N, N'*-비스(살리실알데히드)에틸렌다이민과 Mo(IV), Mo(V), Mo(VI) 및 Mo(III)의 각 산화상태인 몰리브덴이온들과의 반응으로서 새로운 착물 $[\text{MoO}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]$, $[\text{MoO}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]_2\text{O}$, $[\text{Mo}(\text{SCN})(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]_2\text{O}$, 및 $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]_2\text{O}$ 들을 합성하였다. 이들 착물들은 리간드와 몰리브덴의 몰비가 1:1이며, 6 배위의 가상적인 구조로 주어짐을 원소 분석치와 가시부 및 적외선 흡수스펙트럼, T. G. A., D. T. A. 및 X-ray 회절의 고찰로서 알아보았다.

Abstract. The tetradentate schiff base, *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-ethylene diimine has been reacted with a series of Mo(IV), Mo(V), Mo(IV), and Mo(III) oxidation states to form new Complexes; $[\text{MoO}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]$, $[\text{MoO}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]_2\text{O}$, $[\text{Mo}(\text{SCN})(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]_2\text{O}$, and $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)]_2\text{O}$.

These complexes have hexa coordinated configurations and the mole ratio of these ions to the ligand was 1:1. These complexes have been identified by visible spectra, infrared spectra, T. G. A., D. T. A., and elemental analysis.

1. 서 론

네자리 schiff base 리간드로서 *N, N'*-비스(살리실알데히드)에틸렌다이민의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들에 관한 연구¹⁻³는 K. Ueno 및 T. Tanaka 나 공동 연구자들에 의하여 이들의 조성과 성질이 보고된 바 있다. 그러나 몰리브덴착물에 관한 연구는 아직 된 바 없으므로 본 연구자는 네자리 schiff base 리간드의 몰리브덴착물에 관한 연구⁴⁻⁶에 이어서 네자리 schiff base 리간드로서 *N, N'*-비스(살리실알데히드)에틸렌다이민 (SED 라함)을 사용하여 여러 산화상태의 새로운 몰리

브덴착물을 합성하여 이들의 조성과 성질을 원소 분석, 가시부 및 자외선 흡수스펙트럼, 적외선 흡수스펙트럼, D. T. A., T. G. A. 및 X-선 회절들의 측정에 의하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

모든 시약들은 특급 및 일급 시약들을 사용하였으며 메탄올이나 에탄올은 시판의 것을 재증류하여 사용하였고 수은은 진공 증류한 것을 사용하였다. 그리고 가시부 및 자외선 흡수스펙트럼측정은 Multiple purpose spectrophotometer

(Simadzu), 적외선스펙트럼은 JASCO D483G IR spectrophotometer 를 사용하여 KBr pellet 로 하여 측정하였다. D. T. A. 및 T. G. A. 측정은 Thermal analyser DT-2B와 G-2B(Simadzu) 로 하였으며 X-선 회절 측정은 X-ray Diffractometer S. G--7(Rigaku Denki Co) 및 pH 측정은 Metrion-4 pH 미터를 사용하였다.

2. 2. SED리간드의 합성⁶

살리실알데히드와 에틸렌아민을 각각 95% 에탄올 일정량에 용해하여 2:1 몰비로 혼합한 후 물증탕 위에서 환류시키면 10분 이내에 담황백색 관상의 결정이 얻어진다. 이를 걸러 에탄올에서 재결정한 후, 진공건조기에서 105°C로 건조한 것을 시료로 사용하였다(수득률 95%, m. p 123~124°C).

질소의 분석치 10.49%

질소의 이론치 10.43%

2. 3. $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo(V)OCl}_5)$, $(\text{PyH})_2(\text{Mo(IV)(SCN)}_6)$ 및 $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo(III)(H}_2\text{O)Cl}_5)$ 의 합성

Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III) 산화상태의 시료 합성은 수은 환원 및 음극 환원법을 이용하여 전보와 같은 방법⁴으로 합성하여 사용하였다.

2. 4. 몰리브덴착물의 합성

$\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2$ 의 합성. SED 리간드(5.36 g, 0.02 M)을 95% 에탄올 50 ml에 용해하여 여기에 Mo(VI) 이온으로서 몰리브덴산나트륨(2.4g 0.01 M)을 증류수 10 ml에 용해하여 분별깔대기를 써서 저어주면서 서서히 가하고 0.1N-HCl으로 pH를 4.5로 하여 환류시키면 담청백색의 결정이 석출된다. 이를 걸러 50% 에탄올로 잘 씻어 진공건조기에서 105°C로 건조시켰다(수득률 90%, m. p 135°C).

$(\text{MoO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2)_2\text{O}$ 의 합성. SED 리간드 5.36 g, 0.02 M)를 95% 에탄올 50 ml에 용해하여 여기에 Mo(V)이온으로서 $(\text{NH}_4)_2(\text{MoOCl}_5)$ (3.2 g, 0.01 M)를 질소 기체를 통과시키면서 증류수 10 ml에 용해하여 서서히 저어주면서 가하여 환류시키면 황록색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 50% 에탄올로 잘 씻어 진공 건조기에서 105°C로 건조시켰다(수득률 85%, m. p. 138°C).

$(\text{Mo}(\text{SCN})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2))_2\text{O}$ 의 합성. SED 리간드(5.36 g, 0.02 M)를 95% 에탄올 50 ml에 용해하여 여기에 Mo(IV) 이온으로서 $(\text{PyH})_2(\text{Mo(IV)(SCN)}_6)$ (6.0 g, 0.01 M)을 95% 에탄올 50 ml에 질소기체를 통과시키면서 용해하여 앞과 같은 방법으로 환류시키면 황갈색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 50% 에탄올로 잘 씻어 진공 건조기에서 90°C로 건조시켰다(수득률 75%, m. p 102°C).

$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{O}$ 의 합성. SED리간드(5.36 g, 0.02 M)을 95% 에탄올 50 ml에 용해시키고 여기에 Mo(III) 이온으로서 $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo(III)(H}_2\text{O)Cl}_5)$ (3.2 g, 0.01 M)을 증류수 10 ml에 질소기체를 통과시키면서 환류시키면 검은 녹색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 50% 에탄올로 잘 씻고 진공 건조기에서 105°C로 건조시켰다(수득률 80%, m. p 121°C).

2. 5. 착물의 분석

각 착물의 일정량을 평량하여 몰리브덴은 Pb-MoO₄ 중량법⁷과 분광광도법⁸으로 적량하였으며 티오시안산이온 및 염화이온은 Palmer⁹ 방법으로 정량하고 질소는 Kjeldahl⁷ 방법으로 정량했다. 그리고 각 착물의 몰리브덴의 산화상태는 Brown¹⁰ 방법으로 결정하여 이들의 결과치를 Table 1에 나타냈다.

결과 및 고찰

네자리 schiff base 리간드로서 SED는 이미 Ueno나 Tanaka 등이 Cu(III)착물을 합성하여 가시부 흡수스펙트럼 및 적외선 스펙트럼으로 네자리 배위자임을 보고 하였다. 여기서 합성한 새로운 몰리브덴착물들은 모두 물이나 CHCl₃에는 용해되지 않으나 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 벤젠들의 유기용매에는 좀 녹는 것으로 비이온성 착물이라 생각되며 X-선 회절에 의하면 리간드와 Mo(VI) 착물은 결정형으로 주어지나 Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III) 착물들은 모두 무정형으로 주어진다. 원소분석(Table 1)에 의하여 금속몰리브덴과 리간드는 1:1 몰비로 주어지며, 아세톤을 용매로 하여 가시부 자외선흡수스펙트럼의 최대 흡수파장을 측정한 결과, 310~315 mμ으로 주어진다(Table 2). 이는 Melby¹¹나

Table 1. Analytical data of complexes

	Mo(%)		N(%)		-SCN(%)		H ₂ O(%)		Ox. No. found
	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found	
MoO ₃ (C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)	24.43	24.0	7.10	7.00	—	—	—	—	—
[MoO(C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)] ₂ O	24.83	25.0	7.24	6.95	—	—	—	—	4.9
[Mo(SCN)(C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)] ₂ O	22.40	23.0	9.80	9.50	13.54	13.50	—	—	4.1
[Mo(H ₂ O)(C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)] ₂ O	24.70	24.50	7.21	7.30	—	—	4.63	5.0	3.0

Table 2. Visible spectra (m μ) of complexes

	λ_{max}
MoC ₂ (C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)	315
[MoO(C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)] ₂ O	315
[Mo(SCN)(C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)] ₂ O	315
[Mo(H ₂ O)(C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)] ₂ O	320

다른 연구자들에 의한 몰리브덴 착물에서 전자흡수수는 λ_{max} 가 Mo(VI) 및 Mo(V) 착물에서 260~350 m μ 에서 나타남을 지적한 것과 같이 이들 착물에서도 315~320 m μ 에서 최대 흡수파장이 관찰된다. 적외선 스펙트럼 (Table 3)을 보면 리간드나 착물에서 주어지는 3400~3420 cm⁻¹에서 나타나는 파수치는 Tanaka들에 의하여 ν_{NH} 늘어남이라 하였는데 이는 아마드로서 schiff base에 의한 것이라 본다. $\nu_{OH(in phenol)}$ 는 리간드에서 3300~3340 cm⁻¹로 주어지는데 착물을 이름으로서 나타나지 않는다. Schiff base에서 주어지는 Ar-CH=N-Ar에 의한 $\nu_{C=N}$ 신축형식으로서의 1605 cm⁻¹은 착물을 이름으로서 Mo(VI) 착물에서 1565 cm⁻¹에 아주 작게 또 Mo(V) 착물에서는 1565 cm⁻¹로 낮은 파수 쪽으로 작게 나타나며 다른 착물에서는 나타나지 않는다. 이것도 Mo-N 배위에 의한 결과라 본다. Mo(IV) 착물에서는 ν_{SCN} 신축형식의 파수가 2050 cm⁻¹에서 주어지는데 이는 IRSCOT¹²에서 주어지는 파수 범위와 비슷하다. 또한 리간드의 $\nu_{OH(in phenol)}$ 의 1380 및 1370 cm⁻¹는 Mo(IV) 착물에서만 1335 cm⁻¹에서 작은 파수로 아주약하게 나타나고 있다. 몰리브덴과 산소의 결합은 이미 알려진 부분¹³⁻¹⁷에서 Mo-O-Mo의 브리지결합과 Mo=O terminal bond가 알려지고 있다. 이들의 IR-spectra 피크는 Mo=O terminal bond는 리간

드에 따라서 좀 다르지만 960~1000 cm⁻¹에서 주어지며 Mo-O-Mo 신축형식은 이 보다 작은 파수로서 920~960 cm⁻¹ 또는 450~950 cm⁻¹ 사이에서 나타난다는 것이 알려지고 있다. 본 연구자가 합성한 이들 착물에는 980, 960, 945 및 950 cm⁻¹에서 나타나는데 이는 Mo(VI) 및 Mo(V) 착물에서 가장 큰 파수로 주어지는 것은 Mo=O terminal bond라 볼 수 있고, 나머지는 Mo-O-Mo 브리지결합에 기인한 것으로 생각된다. Mo(VI) 착물에서 900 및 870 cm⁻¹는 리간드의 산소와 몰리브덴과의 결합신축이 overlap 된 것이 아닌가 본다. Mo(IV) 착물에서 875 cm⁻¹는 Mo-SCN 신축결합¹²이라 생각되고 660, 620 및 600 cm⁻¹는 Tanaka 등이 Cu(II) SED 착물에서 지적한 바와 같이 금속리간드 배위로서 주어지며 420~470 cm⁻¹에서 나타나는 파수치도 Mo-O신축결합에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 사실과 원소 분석 및 Brown 방법에 의한 산화상태의 측정결과를 종합하여 Table 4에 나타낸 가상의 구조를 생각할 수 있다. 이들의 성질을 더욱 알아보기 위하여 D. T. A와 T. G. A 측정을 하여 Table 5에 나타냈다. 여기서는 각 착물을 80°C로 건조한 것을 사용하여 측정하였다. 즉 리간드는 580°C에서 완전히 연소되며 Mo(VI) 착물에서는 620°C에서 잔량이 36.0% (MoO₃로서의 이론치 36.5%)이며, Mo(V) 착물에서는 480°C 이상에서 잔량이 40% (Mo₂O₆로서의 이론치 37.3%)이며, Mo(IV) 착물에서는 460°C 이상에서 잔량이 38.0%, (Mo₂O₆로서의 이론치 33.5%)이고, Mo(III) 착물에서는 550°C 이상에서 잔량이 36.9% (Mo₂O₆로서의 이론치 37.7%)이며, 80~100°C 사이에서 5.2%의 감량은 결정수가 떨어지는 것으

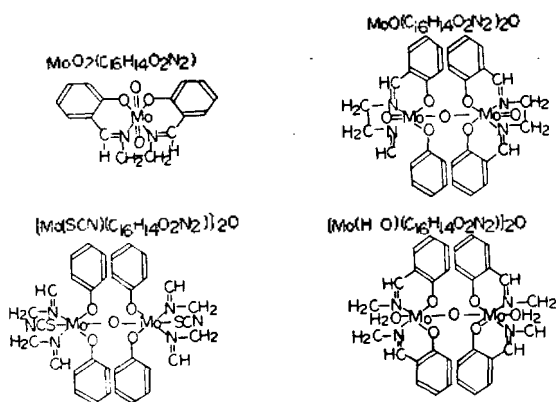
Table 3. IR-Spectra(cm^{-1}) of complexes

S. E. D.	Mo(VI)	Mo(V)	Mo(IV)	Mo(III)	Assignments
3400 <i>S, b</i> 3340 <i>m</i> 3300 <i>m</i>	3350 <i>V, S</i> 3080 <i>V, S</i>	3400 <i>S, b</i> 3140 <i>V, S, b</i>	3420 <i>S, b</i> 3110 <i>S, b</i> 3040	3400 <i>S, b</i> 3140 <i>V, s, b</i>	stretching-amide(I) ^(a) $\nu_{\text{O-H}}$ (in phenol) ^(a) $\nu_{\text{C-H}}$
2890 <i>S</i> 2700 <i>m</i> 2650 <i>m, b</i> 2340 <i>m, S</i>					$\nu_{\text{C-H}}$ ^(a)
			2050 <i>V, S</i>		ν_{SCN}
1630 <i>V, S</i>	1605	1580 <i>S</i>	1615 <i>V, S</i>	1605 <i>V, S</i>	phenyl ring ^(a)
1605 <i>S</i> 1570 <i>V, S</i>	1565 <i>W, Sh</i> 1505 <i>V, S</i>	1565 <i>m</i> 1545 <i>W, b</i>	1540 <i>S</i>	1545 <i>m, b</i>	$\nu_{\text{C-N}}(\text{Ar}-\text{CH=N-Ar})$ ^(a) amide (II) ^(a)
1490 <i>V, S</i> 1455 <i>S</i> 1412 <i>S</i>	1470 <i>M, Sh</i>	1480 <i>S</i> 1460 <i>S</i> 1398 <i>V, S</i>	1470 <i>S</i> 1442 <i>S</i> 1405 <i>m</i>	1475 <i>S</i> 1445 <i>m</i> 1398 <i>V, S</i>	O-2 subs. phenyl ^(b) $\nu_{\text{C-H}}(\text{C-CH}_2\text{-CH}_2)$ ^(a)
1380 <i>m</i> 1370 <i>m</i>		1335 <i>W</i>			ν_{OH} (in phenol)
1310 <i>m</i> 1280 <i>V, S</i> 1240 <i>S</i> 1215 <i>S</i> 1195 <i>S</i> 1145 <i>V, S</i> 1110 <i>S</i> 1048 <i>V, S</i> 1015 <i>S</i>	1315 <i>S</i> 1175 <i>m</i> 1070 <i>m</i> 1035 <i>S</i> 1000 <i>W</i>	1290 <i>S, b</i> 121. <i>m, b</i> 1150 <i>m, b</i> 1120 <i>W</i> 1000 <i>m</i>	1295 <i>S</i> 1273 <i>m</i> 1210 <i>S</i> 1148 <i>m</i> 1120 <i>m</i> 1025 <i>S</i>	1290 <i>S, b</i> 1210 <i>m</i> 1150 <i>m, b</i> 1120 <i>W</i> 1040 <i>m</i>	organic ligands
	980 <i>V, S</i>	960 <i>V, S</i>	945 <i>V, S</i>	950 <i>V, S</i>	Mo=O Mo-O-Mo bond stretch
975 <i>S</i> 930 <i>m</i> 895 <i>m</i> 850 <i>m</i>	900 <i>V, S</i> 870 <i>V, S</i>		875 <i>V, S</i>		C-H (Bend Vib.) ^(f) Mo=O Mo-SCN
768 <i>m</i>					
740 <i>V, S</i>	725 <i>V, S</i> 700 <i>V, S(d)</i> 680	735 <i>V, S, b</i> 700 <i>V, S(T)</i> 690 <i>S, Sh</i>	750 <i>S</i> 735 <i>S(d)</i>	735 <i>V, S, b</i>	O-2 Substit phenyl ^(a) metal chelate ^(b)
	660 <i>V, S</i>	600 <i>m, b</i>	620 <i>m, b</i>	600 <i>m, b</i>	metal chelated ^(a)
640 <i>S</i> 588 <i>m</i> 480 <i>m</i> 465 <i>m</i> 425 <i>m</i>		540 <i>S</i>			$\nu_{\text{C-H}}$ ^(b)
	420 <i>S</i>	470 480 <i>V, S</i> 425	465 <i>S</i>	465 <i>V, S</i>	metal chelate ^(a)

a; reference (1)

b; reference (2,3)

Table 4. Proposed structure of complexes.



로 볼 수 있다. 합성한 Mo(V) 및 Mo(IV) 착물에서 잔량이 이론치와 2.7~4.5%의 차이를 보이나 이는 실험적인 오차를 고려하여 거의 비슷한 값이라 볼 수 있다.

이상과 같은 고찰에서 몰리브덴과 네자리 schiff base로서 SED 착물들은 2N 2O의네자리 배위자의 6 배위 구조를 갖는 착물이라 생각된다.

이 실험비의 일부는 문교부 연구조성비로 충당하였음을 밝히고 감사드린다.

Table 5. D. T. A. and T. G. A. of complexes

		T. G. A.				D. T. A. (°C)	
						En.	Exo.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Temp. (°C)	80	200	430	580	130	310
	Decrease wt. (%)	12	55.5	32.5	0	580	
Mo(VI)	Temp. (°C)	80	420	620		125	252
	Decrease wt. (%)	40	24.0	36.0		260	
Mo(V)	Temp. (°C)	80	170	480		140	—
	Decrease wt. (%)	20	40	40		345	
Mo(IV)	Temp. (°C)	80	160	300	460	135	—
	Decrease wt. (%)	26.8	18.3	16.9	38.0		
Mo(III)	Temp. (°C)	80	100	180	550	140	
	Decrease wt. (%)	5.2	20.0	37.9	36.9		

Reference

- K. Ueno and A. E. Maxtell, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1270(1956).
- T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan.*, **81**, 1014 (1960).
- T. Tanaka, *ibid.*, **83**, 109(1973)
- K. H. Chjo, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 109 (1973).
- K. H. Chjo, *ibid.*, **18**, 189(1974)
- 有機化合物合成法, 12集, P. 18, 技報堂.
- I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, "Text Book of Quantitative Inorg. Analys," Maccmilian Co., 1952.
- E. B. Sandell, Colorimetric Determination of Trace of Metals Interscience", Pub. Co., 1957.
- W. G. Palmer, *Experimental Inorg Chem.*, Cambridge University, Press London, P. 408~413, 1954.
- T. M. Brown, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 1659 (1966).
- L. R. Melby, *Inorg. Chem.*, **8**, 349(1969).
- IRSCOT(Infrared, Structural Correlation Tables) ; Published, by Heyden and Son Limited.
- F. N. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998(1967).
- C. G. Barrac Lough, *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 35552(1959).
- M. D. Joesten, *Inorg. Chem.*, **6**, 1598(1967).
- F. A. Cotton and R. M. Wing, *ibid.*, **4**, 867 (1965).
- R. M. Wing and K. P. Callaban, *ibid.*, **8**, 871 (1969)