

有機溶媒中에서 옥신, 아닐린 및 피리딘을 포함하는 텅스텐錯物の 合成

朴斗元·吳岱燮*

慶北大學校 文理科學 化學科
*慶北大學校 師範大學 化學科

(1975. 1. 24 接受)

A Synthesis of Tungsten Complexes with Oxine, Aniline or Pyridine in Organic Solvent

Doo Won Park and Tae Sub O*

*Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Kyungpook National University, Taegu, Korea
Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University,
Taegu, Korea

(Received Jan. 24, 1975)

요 약. 六價化 텅스텐(WCl₆)을 여러가지 有機溶媒 속에서 리간드로서 옥신과 아닐린 및 피리딘을 각각 반응시켜서 不溶性인 텅스텐 錯化合物을 合成하였다.

Dichloromethane 과 DMF 와 같이 서로 성질이 다른 溶媒속에서의 옥신錯物を 合成해 보면 溶媒에 따라서 다른 錯物이 生成되었다.

아닐린의 錯物은 dichloromethane 溶液에서 合成되고 피리딘의 錯物은 아세톤溶液에서 合成되었다. 元素分析과 赤外線 스펙트럼 및 熱分析結果 錯化合物들은 組成이 [WCl₂(Hox)₂]와 [WO₂(Ox)₂], [WCl₃A₃] 및 [WO₂ClPy]임을 알아냈다.

ABSTRACT. The insoluble tungsten complexes with 8-hydroxy quinoline (oxine=Hox), aniline (A), and pyridine(Py) in several organic solvents have been synthesized. Using the different solvents with oxine, two different complexes have been synthesized in dichloromethane and dimethylformamide(DMF), respectively.

Only one kind of complex has been synthesized with aniline in dichloromethane and with pyridine in acetone.

The complexes may be formulated as [WCl₂(Hox)₂], [WO₂(Ox)₂], [WCl₃A₃], and [WO₂ClPy] by the results of elemental analysis, infrared spectral data, and thermogravimetric analysis.

1. 結 論

크롬, 몰리브덴 및 텅스텐은 같은 VI B 族으로서 化學的 性質이 비슷하다.

따라서 이들 錯物에 대하여도 같이 比較 研究

되어 왔다.^{1~10}

그 중에서 텅스텐은 여러가지 酸化狀態를 가지며 錯物形成時에 配位數가 2에서 8까지 되는 多樣性을 나타낸다. 그래서 텅스텐錯物이 크롬이나 몰리브덴 錯物보다 훨씬 많이 生成될 것

으로 예상되지만 실제로는 불안정성때문에 그에 대한 연구가 不進하다.

지금까지 텅스텐錯物은 주로 cyclopentadiene^{11~18}, thiolate^{19~22}, phosphine^{23~29}, arsine^{30~31} 과같은 配位子를 사용하여 合成된 것이 비교적 많이 보고되어 있다. 또 (WCl_4L_2) 錯物(L=tertiary phosphine)을 合成하려면 $(W(CO)_6) \rightarrow (W(CO)_4 diene) \rightarrow (W(CO)_4L_2) \rightarrow (WCl_4L_2)$ 의 複雜한 過程을 거쳐야 했지만 Butcher와 共同研究者들은 WCl_6 에서 還元劑로 Zn-amalgam을 사용하여 phosphine과 arsine의 텅스텐錯物을 合成하였다²⁸. 그러나 還元劑를 사용하지 않고, 여러가지 配位子를 WCl_6 와 直接 反應시켜 텅스텐錯物을 合成하려고 試圖해 왔으나 tetrahydrothiophene²⁶ 외에는 成功하지 못하였다. 그래서 본 研究者는 還元劑를 사용하지 않고 디클로로메탄, 아세톤, DMF와 같이 溶媒中에 WCl_6 와 옥신, 아닐린, 피리딘을 各各 反應시켜서 텅스텐錯物을 合成하여 性質을 調査하였다.

2. 實 驗

2.1 試藥 및 機器

모든 試藥들은 特級 및 一級試藥들을 使用하였으며 아닐린은 試藥一級品을 蒸溜 精製하여 使用하였다.

赤外線吸收 spectrum 測定은 Hitachi Model EPI-G2 Grating Infrared Spectrophotometer($4000 \sim 400cm^{-1}$)을 使用하여 測定하였으며, TGA 測定은 Shimadzu Thermal Balance TM-2를 使用하였다.

2.2 合 成

$WCl_2(Hox)_2$. WCl_6 0.0025mole 을 디클로로메탄 50 ml 에 녹인 溶液에, 옥신 0.0055 mole 을 디클로로메탄 10 ml 에 녹인 溶液을 한 방울씩 滴下하면서 攪拌하면 褐色 沈澱이 生成된다. 이 沈澱을 디클로로메탄으로 數回 洗滌하고 건조기에서 乾燥시킨다. 수득률은 0.0022 mole (88 %) 였다.

$WO_2(Ox)_2$. WCl_6 0.0025 mole 을 DMF 에 溶解시키고 옥신 0.0055 mole 을 넣어서 magnetic stirrer 로 攪拌하면서 $70^\circ C$ 에서 1時間동안 加

熱하면 黃色 結晶이 生成된다. 이것을 濾過하여 아세톤으로 洗滌 乾燥시킨다. 수득률은 0.0024 mole (96 %) 였다.

WCl_3A_3 . WCl_6 0.0025 mole 을 디클로로메탄 50 ml 에 녹인 溶液에 아닐린 0.0086 mole 을 한 방울씩 滴下하면서 攪拌하면, 흰 煙氣를 내면서 赤褐色 沈澱이 生成된다. 濾過하여 아세톤으로 數回 洗滌하여 건조하고 건조기에서 보관시킨다. 수득률은 0.0019 mole (76%) 였다.

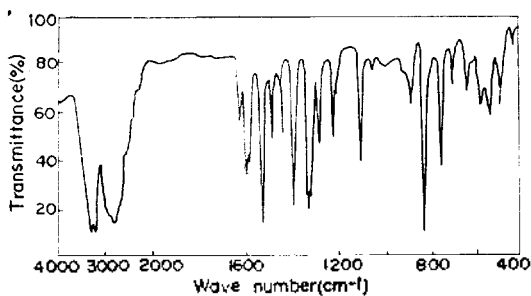
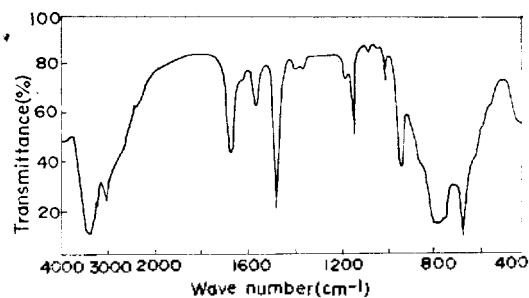
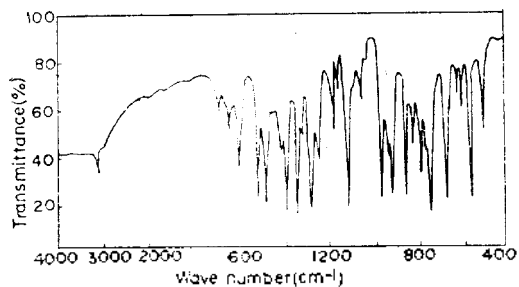
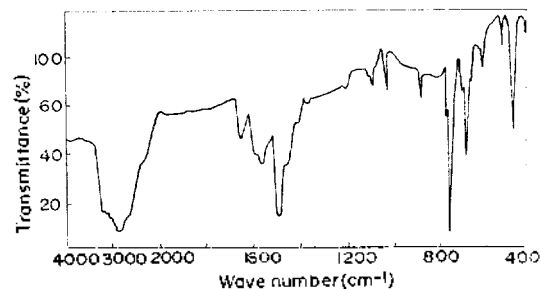
WO_2ClPy . WCl_6 0.0025 mole 을 아세톤 50ml 에 녹인 溶液에 피리딘 0.0127 mole 을 아세톤으로 묽힌 溶液을 加하여 攪拌하고, $0^\circ C$ 로 24時間 冷却하면 橙色의 沈澱이 生成된다. 이것을 濾過하여 아세톤으로 數回 洗滌하고 건조하여 건조기에서 보관한다. 수득률은 0.0022 mole (90%) 였다.

3. 結果 및 考察

有機溶媒 디클로로메탄 DMF에서 WCl_6 에 配位子로 옥신을 反應시킨 境遇에는 디클로로메탄 溶液에서 合成된 錯物과 DMF 溶液에서 合成된 錯物을 比較해 보면 Table 1의 元素분석결과에서 보는 것처럼 서로 組成이 틀린다. 赤外線 스펙트럼에서 溶媒의 特性피크가 나타나지 않으므로 溶媒가 리간드로 作用하지 않음을 알 수 있다. 또 리간드와 錯物의 赤外線 스펙트럼을 比較해보면 錯物에서는 리간드와 같지않고 변형되어 나타났다. 그리고 赤外線 스펙트럼 (Fig. 1~2)을 보면 디클로로메탄 溶液에서 合成된 것은 $\nu_{(O-H)}$ band 가 $3350 \sim 3400 cm^{-1}$ 에서 나타나지만 DMF 溶液에서 合成된 錯物은 $\nu_{(O-H)}$ band 가 나타나지 않는다. Chatt²⁸는 赤外線 스펙트럼에서 $\nu_{(W=O)}$ band 는 $940 \sim 960 cm^{-1}$ 에서 나타난다고 했는데, DMF 溶液에서 合成된 것이 $945 cm^{-1}$ 에서 sharp 한 band 가 나타난다. 그러나 디클로로메탄 溶液에서 合成된 것은 이 band 가 나타나지 않는다. 이런 事實로 보아서는 dichloromethane 은 非極性이고 不活性이어서 옥신의 히드록실기가 그대로 存在하는 錯物이 合成되며 DMF에서는 極性溶媒 이기때문에 옥신의 히드록실 基中の 水素原子가 쉽게 떨어져서 Ox^- 상태의 錯物을

Table 1. Analytical data of tungsten complexes.

Compound	Found (%)					Calcd (%)			
	Color	C	N	Cl	W	C	N	Cl	W
WCl ₂ (Hox) ₂	Brown	38.7	4.2	14.4	33.4	39.6	5.1	13.0	33.7
WO ₂ (Ox) ₂	Yellow	41.9	5.3	0	36.1	42.8	5.6	0	36.5
WCl ₃ (A) ₃	Brown	38.9	7.6	19.0	31.2	37.9	7.4	18.7	32.3
WO ₂ ClPy	Orange	18.4	3.8	12.8	56.5	18.2	4.2	10.7	55.6

Fig. 1. IR Spectrum of WCl₂(Hox)₂, KBr Disc.Fig. 3. IR Spectrum of WCl₃A₃, KBr Disc.Fig. 2. IR Spectrum of WO₂(Ox)₂, KBr Disc.Fig. 4. IR Spectrum of WO₂ClPy, KBr Disc.

形成한다는 것을 알 수 있다. $\nu_{(W=O)}$ band를 가지는錯物은 $W=O$ terminal bond를 가지고 있다는 것을 나타낸다.

이와 같이 Table 1의 元素分析과 Table 2의 赤外線 스펙트럼 結果에 依하면 디클로로메탄 溶液에서 合成된 것은 WCl₂(Hox)₂의 組成을 가지며 DMF 용액에서 合成된 錯物은 WO(Ox)₂임을 뒷받침한다. 따라서 옥신은 WO₂(Ox)₂錯物에서는 두자리리간드로서 作用하며 강한 結合을 形成하지만, WCl₂(Hox)₂錯物에서는 다만 W-N結合을 이루어 한자리리간드의 作用을 한다고 생각한다.

이와같은 사실을 綜合하면 WCl₂(Hox)₂는

Green¹⁶⁻¹⁸이 合成한 錯物과 같이 텅스텐의 配位數가 4가 되고 그리고 WO₂(Ox)₂는 配位數가 6으로 볼 수 있다. Fig. 1, 2에서 보듯이 $\nu_{(C-H)}$ band가 WCl₂(Hox)에서는 2920 cm⁻¹에서 강한 band가 나타나지만 WO₂(Ox)₂에서는 3050 cm⁻¹에서 弱하게 나타난다. 아닐린은 디클로로메탄 溶液에서 WCl₅와 反應시키면 褐色의 無定形錯物이 생기는데 Fig. 3에서 보듯이 $\nu_{(N-H)}$ band가 3050 cm⁻¹에서 나타나고 $\nu_{(C-H)}$ 는 2800 cm⁻¹에서 나타난다. 디클로로메탄 溶液에서 合成된 WCl₂(Hox)₂ 처럼 元素分析結果와 赤外線 스펙트럼을 綜合해 보면 錯物의 組成이 WCl₃A₃임을 알 수 있다.

Table 2. Assignments of IR-spectra of complexes (cm⁻¹).

	$\nu_{(\text{OH})}$ and $\nu_{(\text{N-H})}$	$\nu_{(\text{C-H})}$	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ and $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$	$\delta_{(\text{C-H})}$ and Ring vib	$\nu_{(\text{C-D})}$ and $\nu_{(\text{C-N})}$	$\nu_{(\text{W=O})}$	$\delta_{(\text{C-H})}$ and Ring vib	$\nu_{(\text{W-N})}$
$\text{WCl}_6(\text{Hox})_2$	3400(s) 3350(s)	2920(s, b)	1640(w) 1610(s) 1600(s) 1560(s) 1505(m) 1480(w) 1405(s) 1380(m) 1325(s) 1305(s) 1289(m)	1220(s) 1210(w)	1100(s)		900(m) 830(s) 760(s) 720(w)	630(w) 580(m) 550(m) 490(m)
$\text{WO}_2(\text{Ox})_2$		3050(m)	1660(w) 1610(m) 1580(s) 1500(s) 1470(s) 1380(s) 1320(s)	1260(s) 1240(m) 1170(s)	1100(s)	945(s)	920(sh) 900(s) 830(s) 810(w) 800(s) 770(sh) 750(s) 650(s)	570(m) 540(s) 500(m)
$\text{WCl}_6(\text{A})_3$	3150(sh)	2800(s, b) 2600(sh)	1560(s) 1490(s) 1670(w)		1360(w)		750(s) 690(s)	630(w) 470(m)
WO_2ClPy	3400(s, b)	3050(m)	1620(s) 1530(w) 1480(s)	1170(s) 1020(w)		950(s)	780(v, b) 670(s)	430(m)

s: strong m: medium, sh: shoulder b: broad w: weak v: variable.

피리딘을 아세톤溶液中에서 WCl_6 와 反應시키면 오렌지色의 錯物이 生成되는데 이것은 Fig. 4의 赤外線 스펙트럼에서 $\nu_{(\text{C-H})}$ band 가 3050 cm⁻¹ 에 示 나타나고 950 cm⁻¹에서 $\nu_{(\text{W=O})}$ band 가 나타난다. 여기서도 W=O terminal bond 가 存在한다는 것을 짐작할 수 있다. 이와 같이 Table 1의 元素分析과 Table 2의 赤外線 스펙트럼結果에 依하면 이 化合物은 WO_2ClPy 임을 알 수 있다. DMF는 極性非프로톤 용매이며 誘電率이 크고 WCl_6 의 용해도도 커서 WCl_6 溶液으로 安定하므로 텅스텐이 六價의 錯化合物을 生成하나 아세톤이나 디클로로메탄에서는 WCl_6 가 용해하지만

不安定하며 리간드와 反應할때 鹽素氣體가 發生하고 텅스텐은 還元反應을 이르게서 酸化數가 다른 錯化合物을 生成하는것 같다. 여기서 生成된 錯化合物을 窒素氣流속에서 進한 鹽酸에 加熱溶解하고 이 溶液을 KMnO_4 로 滴定한 結果 低酸化狀態의 錯化合物임을 確認하였다. 이들의 性質을 알아보기 위하여 TGA 測定을 하여서 Fig. 5~8과 Table 3에 나타났다. 여기서 使用한 錯物은 건조기에서 하룻 동안 보관시킨 것을 試料로 하여서 測定했다. $\text{WO}_2(\text{Ox})_2$ 錯物은 490 °C에서 殘量이 46% (WO_3 로서 理論值 46.0%)이며 이것은 酸性溶液에서 酸化劑로 酸化시

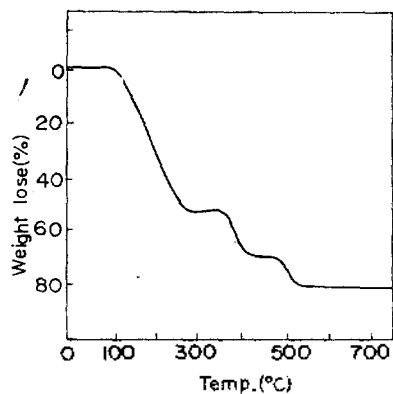
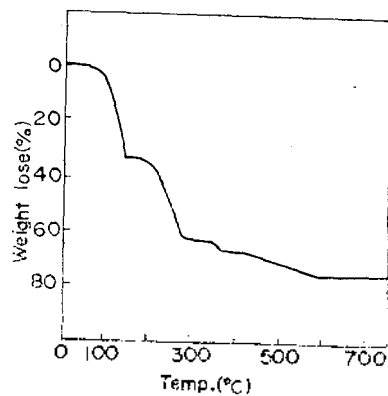
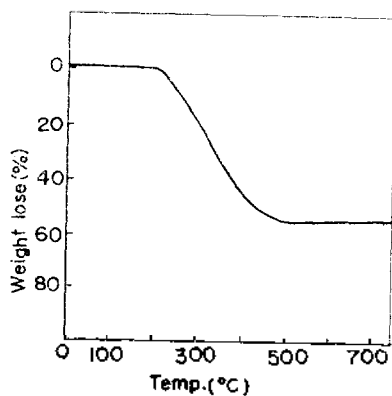
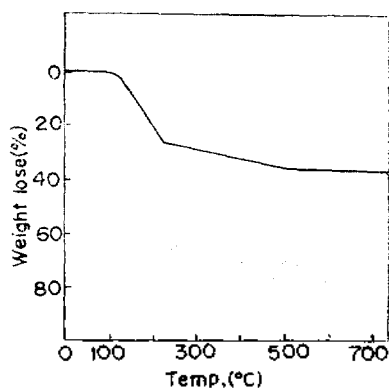
Fig. 5. TGA curve of $WCl_2(Hox)_2$.Fig. 6. TGA curve of WO_3A_3 .Fig. 7. TGA curve of $WO_2(Ox)_2$.Fig. 8. TGA curve of WO_2ClPy .

Table 3. TGA of complexes.

$WCl_2(Hox)_2$	Temp. (°C)	80~260~430~550
	Decrease wt(%)	51 14 15 20
$WO_3(Ox)_2$	Temp. (°C)	150~490
	Decrease wt(%)	54 46
$WCl_3(A)_3$	Temp. (°C)	70~150~270~360~600
	Decrease wt(%)	30 30 3 10 27
WO_2ClPy	Temp. (°C)	70~210~550
	Decrease wt(%)	27 10 63

켜 텅스텐을 定量한 값과 一致했다.

그러나 텅스텐 鹽化物 錯物은 $WCl_2(Hox)_2$ 가 550°C에서 殘量이 20% (WO_3 로서 理論值 42.5%)이며 WCl_3A_3 는 150°C에서 아닐린 2분자 떨어져면서 酸素 1原子와 化合하고 600°C에서 殘量이 27% (WO_3 로서 理論值 40.7%)이

고 WO_2ClPy 는 55°C에서 殘量이 63% (WO_3 로서 理論值 70.1%)로서 理論值보다 매우 적게 나온다. 이런 差異는 實驗에서 생기는 誤差範圍를 훨씬 벗어난다. 그 理由는 錯物의 일부가 低沸點인 텅스텐 옥시염화물($WOCl_4$ 와 WO_2Cl_2)이 휘발하기 때문이라고 생각한다. 그러므로 이런

錯物은 直接연소법에 의한 텅스텐 定량은 不適當하므로 본 研究者는 먼저 錯物을 H_2O_2 와 HNO_3 溶液에서 加熱酸化시켜서 WO_3 형으로 만든 후 溶液을 蒸發시켜 연소법으로 定量했다. 이 錯物들은 전부 溶媒에 不溶性이어서 分子量과 NMR 測定을 할 수가 없었다.

4. 結 論

디클로로메탄, 아세톤, DMF 와 같은 有機溶媒에서 還元劑를 使用하지 않고 WCl_6 와 옥신, 아닐린, 피리딘을 각각 反應시켜 텅스텐錯物을 合成하여서, 元素分析和 赤外線 스펙트럼 및 TGA 調査結果 各 化合物의 組成은 $WO_2(Ox)_2$, $WCl_2(Hox)_2$, WCl_3A_3 , WO_2ClPy 임을 알았다.

텅스텐의 옥신錯物의 境遇에는 溶媒에 따라 各各 다른 組成의 化合物이 生成됨을 알았고 TGA 結果와 텅스텐의 定량分析 結果를 比較해보면 熱分解時에 텅스텐의 옥시염화물이 生成되어 揮發한다는 事實을 알아냈다.

本研究에서 合成된 錯物은 모두 不溶性이기 때문에 여러가지 化學的 性質과 物理的 性質을 調査하기 어려웠다.

引 用 文 獻

1. L. W. Houk and G. R. Dobson, *Inorg. Chem.*, **5**, 2119(1966).
2. H. Saitos, J. Fujita and K. Saitos, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 359(1968).
3. M. Herberhold, *Angew. Chem.*, **8**, 90(1969).
4. G. R. Dobson, *Inorg. Chem.*, **8**, 90(1969).
5. E. O. Fischer and L. Knauss, *Chem. Ber.*, **102**, 223(1969).
6. M. Green, A. Taunton-Rigby, and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.(A)*, (12), 1875(1969).
7. E. O. Fischer, W. Bathelt, and J. Mueller, *Chem. Ber.*, **103**, 1815(1970).
8. D. A. Edwards and J. G. Dumn, *J. Chem. Soc. (A)*, (8), 988(1971).
9. Y. Kaizu and H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 470(1972).
10. P. Hackett and A. R. Manning, *J. C. S. Dalton*, 2434(1972).
11. M. A. Bush, V. R. Cook and P. Woodward, *Chem. Commun.*, **13**, 630(1967).
12. D. J. Cardin, S. A. Keppie, and M. F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 365(1968).
13. C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone and A. Taunton-Rigby, *J. Chem. Soc. (A)*, (8), 1776 (1968).
14. A. R. Dias and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. (A)*, 2807(1971).
15. J. L. Davison and D. W. A. Sharp, *J. C. S. Dalton*, (1), 107(1972).
16. M. L. H. Green and W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1455(1967).
17. M. L. H. Green and W. E. Lindsell, *ibid.*, 2150 (1969).
18. M. G. Harris, M. L. H. Green and W. E. Lindsell, *ibid.*, 1413(1969).
19. G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3235(1966).
20. P. M. Boormann, M. Vslip, M. M. Reimer and K. J. Reimer, *J. C. S. Dalton*, 890(1972).
21. E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter and J. Mueller, *Chem. Ber.*, **105**, 150(1972).
22. D. A. Brown, W. K. Glass, and C. O'Daly, *J. C. S. Dalton*, 1311(1973).
23. A. Pidcock, J. D. Smith, and B. W. Taylor, *J. Chem. Soc. (A)*, 604(1969).
24. A. Pidcock, J. D. Smith, and B. W. Taylor, *Inorg. Chem.*, **9**, 638(1970).
25. B. Bell, J. Chatt, and G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. (A)*, (13), 842(1970).
26. W. R. Robinson and M. E. Swanson, *J. Organometal. Chem.* **35**, 315(1972).
27. B. Bell, J. Chatt, and G. J. Leigh, *J. C. S. Dalton*, 2492(1972).
28. A. V. Butcher, J. Chatt, G. J. Leigh, and P. L. Richards, *ibid.*, 1064(1972).
29. W. E. Tsang, D. W. Meek, and A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **7**, 1263(1968).
30. M. W. Anker, R. Coton, and I. B. Tom Kins, *Aust. J. Chem.*, **21**, 159(1968).
31. D. G. Blight, D. L. Kepert; R. Mandyczwsky, and K. R. Trigwell, *J. C. S. Dalton*, 313(1972).