

2:2 몰리브덴-삼중인산 착물의 pH 의존성

蘇 玄 秀

서강대학교 이공대학 화학과

(1979. 9. 19 접수)

pH Dependence of the 2:2 Molybdenum (V) Triphosphate Complex

Hyunsoo So

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received Sept. 19, 1979)

몰리브덴(V)-삼중인산계는 전자상자기공명(EPR)과 ^{31}P 핵자기공명(NMR)으로 연구할 수 있는 흥미있는 계이다. 이 계에 대한 ^{31}P NMR 연구로부터 우리는 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2\text{H}_n^{n-8}$ 으로 나타낼 수 있는 안정한 착물이 형성됨을 발견하였다. 이 착물이 안정한 까닭은 삼중인산 이온들이 세자리(tridentate)리간드로 작용하여 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 의 모든 비어있는 배위 자리를 채우기 때문인 것으로 보인다. 본 논문에서는 이 착물의 pH의 의존성을 자세히 고찰하고자 한다.

실 험

$(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 는 Saha 와 Banerjee 의 방법으로 합성하였다². $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 은 일급 상품을 그대로 사용하였다. 이들을 녹인 D_2O 용액의 ^{31}P NMR 스펙트럼을 Varian XL 100 분광광도계로 측정하였다. 화학적 이동(chemical shift)은 외부 기준물질로 사용한 85% H_3PO_4 용액에 대한 것이며, 큰 화학적 이동이 높은 자기장에 해당하도록 표시하였다. pH는 25°C에서 Corning Model 5 pH미터로 측정하였다. 측정에 사용한 용액들은 미리 질소를 통해 산소를 제거한 증류

수로 만들었다. pD 값은 미터에서 읽은 값에 0.4를 더한 것이다.

결과 및 고찰

$(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 와 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 을 녹인 용액의 ^{31}P NMR 스펙트럼은 일반적으로 한 쌍의 이중선(doublet)과 한 쌍의 삼중선(triplet)으로 구성되어 있다. 이중 한 이중선과 한 삼중선은 유리 삼중이온의 스펙트럼과 일치하므로, 나머지 선들은 배위된 삼중이온의 스펙트럼이 분명하다. pH>1의 수용액에서 몰리브덴은 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 의 꼴로 존재하므로³, 이때 형성되는 착물은 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2\text{H}_n^{n-8}$ 로 나타낼 수 있다. pD=2.4~7.3에서 NMR로 이런 착물의 형성을 확인하였다. pD=4.2 및 5.8에서는 이 착물이 정량적으로 생성되었으나, pD~2에서는 몰리브덴과 삼중인산 이온을 2:2로 섞어도 착물의 스펙트럼과 함께 유리 삼중인산 이온의 스펙트럼이 관측되었다. 강한 염기성 용액에서는 착물이 형성되지 않았다. 착물에 속하는 선들의 화학적 이동을 pH의 함수로 도시하면 Fig. 1과 같다.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 및 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 에 대해 각각

0.0300 M인 10 ml의 용액을 0.0717 N NaOH 용액으로 적정했을 때의 pH 변화는 Fig. 2와 같다. 이 pH 적정 곡선을 해석하기 위해서 다음과 같은 가정을 하였다.

(1) $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 를 물에 녹이면, MoO^{3+} 가 모두 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 로 변환한다³.

(2) 몰리브덴과 삼중인산 이온을 1:1로 섞으면 산성 영역에서 2:2 착물이 정량적으로 형성되어 유리 삼중인산 이온이 존재하지 않는다.

(3) 염기성 용액에서는 착물이 분해하며 Mo_4O_{10} 이 생성된다⁴.

가정 (1)은 $\text{pH} > 1$ 의 영역에서 잘 성립한다³. 실제로 $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 를 녹인 용액에 삼중인산 이온을 가하고, EPR 스펙트럼을 측정하면 상자기성인 몰리브덴 화학종의 평형농도가 총 몰리브덴 양의 1% 미만임을 알 수 있다¹.

가정 (2)는 어떤 범위 내에서만 성립된다. ³¹P NMR 스펙트럼에 의하면, $\text{pD} = 4.2$ 및 5.8에서 착물이 정량적으로 형성되므로 이 가정이 $\text{pH} = 3 \sim 6$ 에서는 좋은 가정일 것으로 추측된다. 삼중인산 만의 수용액에서는 $\text{pH} = 3$ 일때 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 가 약 90%, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 가 약 10% 존재한다⁵. 그러나 Fig. 2를 보면 $\text{pH} \sim 3$ 에서 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 에 배위된 삼중인산 이온이 이런꼴로 존재하지 않음을 알 수 있다. $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 를 물에 녹이면 1몰의 Mo에 대해 2몰의 H^+ 가 생성된다.

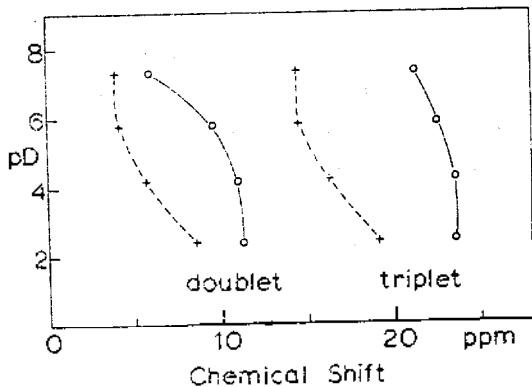
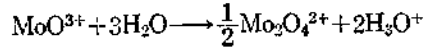
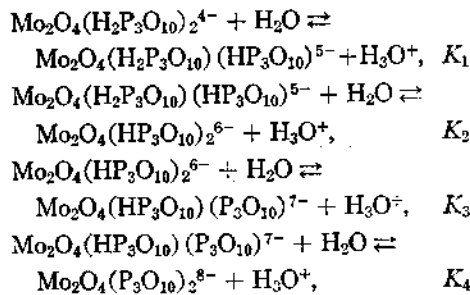


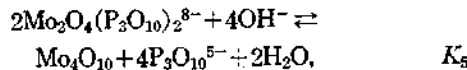
Fig. 1. pH dependence of the chemical shifts for the 2:2 Mo(V)-tripolyphosphate complex (---) and the free tripolyphosphate anion(—).



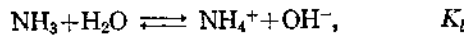
같은 몰 수의 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 을 가했을 때, 만약 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}$ 가 정량적으로 생성된다면 중성용액이 될 것이다. 그러나 1몰의 Mo에 대해 1몰의 OH^- 를 가한 후에도 $\text{pH} = 2.8$ 인 것을 보아, $\text{pH} > 3$ 에서 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 에 배위하는 것은 $n < 2$ 인 $\text{H}_n\text{P}_3\text{O}_{10}^{n-5}$ 임을 알 수 있다. 따라서 $\text{pH} = 3 \sim 6$ 영역은 $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ 와 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 가 배위한 착물들로만 적정 곡선을 해석할 수 있을 것이다. $\text{pH} = 1.7 \sim 3$ 의 영역은 유리 삼중인산들의 존재로 평형이 매우 복잡해지므로, 여기에서도 착물만 존재하는 것으로 가정하고 평형상수들을 얻어 보겠다. 이 영역에서는 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 도 배위하는 것으로 가정하였다. 그러면 산성 영역의 pH 적정 곡선을 해석하기 위해서는 다음과 같은 평형을 고려할 필요가 있다.



가정 (3)으로부터 중성과 염기성 용액에서는 다음 평형을 고려하였다.



또한 암모늄염을 사용하였으므로 다음 평형도 고려하였다.



이들 식에 대한 평형상수들은 물의 농도를 포함시키지 않고

$$K_6 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

와 같은 방식으로 정의하였다. 25°C에서 $K_6 = 1.8 \times 10^{-5}$ 이며, 반복계산(iteration)으로 pH 적

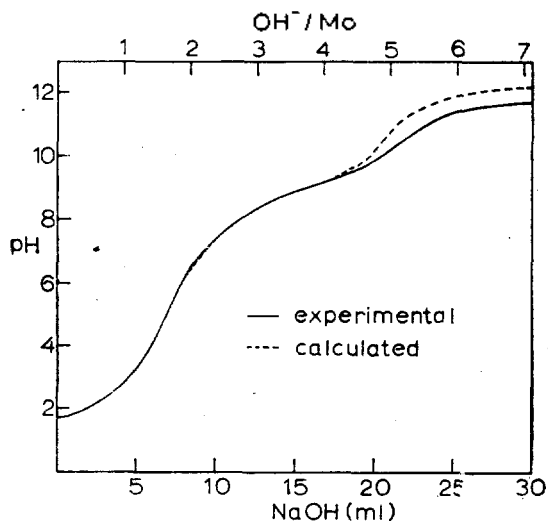
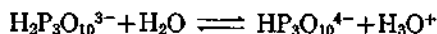


Fig. 2. Measured (—) and calculated (---) titration curves for 10.0 ml of a solution that was 0.0300 M in each of $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ and $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ with 0.0717 N NaOH. OH^-/Mo represents the number of moles of base added per mole of molybdenum. See the text for the calculation.

정 곡선으로부터 $K_1=2.0 \times 10^{-2}$, $K_2=5.0 \times 10^{-2}$, $K_3=5.0 \times 10^{-4}$, $K_4=5.7 \times 10^{-6}$, $K_5=3.2 \times 10^{18}$ 을 얻었다. 이 값들을 써서 계산한 몰리브덴 화학종들의 백분율을 pH의 함수로서 Fig. 3에 도시하였다.

이런 계산의 결과로 다음과 같은 사실이 밝혀졌다.

(1) 배위된 삼중인산 이온은 유리 이온보다 산성이 강하다. 이것은 다른 리간드에도 적용되는 일반적인 현상이나, 본 연구에서는 삼중인산 이온이 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 에 배위할 때 산 해리상수가 약 10^4 배로 증가함을 알았다. 위에서 얻은 K_1 과 K_2 는 주로 $\text{pH} < 3$ 영역의 저점 곡선에 의해 결정되는데, 가정 (2)를 적용했기 때문에 정확한 값이 되지 못할 것이다. 그러나 정확한 값들의 차수(order)가 10^{-2} 으로부터 크게 다르지 않는 것으로 가정하면, 이것은



에 대한 $K=2.0 \times 10^{-6}$ 의 약 10^4 배이며, K_3 와 K_4 는

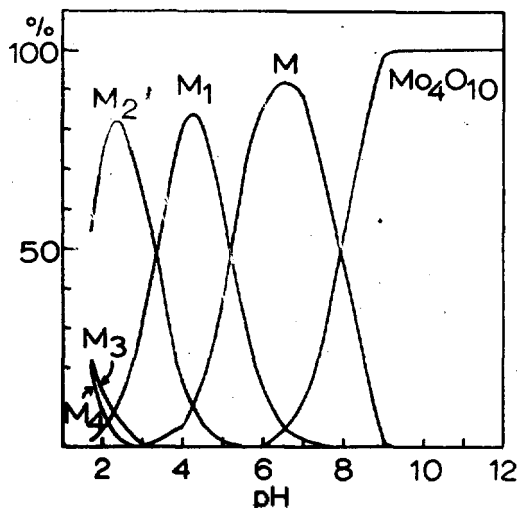
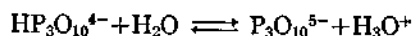


Fig. 3. Distribution of molybdenum in various species. M, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$; M_n, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2\text{H}_n^{8-n}$.



에 대한 $K=2.8 \times 10^{-9}$ 의 $10^3 \sim 10^5$ 배가 되는 것이다.

(2) $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})(\text{P}_3\text{O}_{10})^{7-}$ 등과 같은 홀수개의 양성자를 가진 화학종도 존재한다. $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}$, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})_2^{6-}$ 및 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$ 만을 고려하면 $\text{OH}^-/\text{Mo}=1$ 에서 당량점이 뚜렷이 나타난다. Fig. 1의 점선에서 $\text{pH}=2 \sim 4$ 의 영역이 경사가 완만한 것도 같은 이유때문일 것이다.

(3) $\text{pH}=3 \sim 6$ 의 영역에서는 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})_2^{6-}$, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})(\text{P}_3\text{O}_{10})^{7-}$ 및 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$ 만 존재하는데, 이 영역은 착물이 정량적으로 존재하는 영역과 대략 일치하므로 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 는 $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ 및 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 와는 안정한 착물을 형성하나, 양성자 수가 더 많은 리간드들과는 덜 안정한 착물을 형성하는 것으로 보인다.

(4) $\text{pH}=3 \sim 4$ 의 용액에 아세톤을 가해 침전을 얻고, 이 침전을 다시 물에 녹여 아세톤으로 침전시키는 과정을 되풀이하면, $\text{Na}_6[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 해당하는 침전이 얻어진다. 이 pH 영역에 존재하는 주 화학종들은 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})_2^{6-}$ 와 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})(\text{P}_3\text{O}_{10})^{7-}$ 이나,

전하가 작은 전자(前着)가 용해도가 낮은 나트륨염을 형성하는 것으로 보인다.

(5) pH~7에서부터는 착물이 급격히 분해하며, 이것은 강한 염기성 용액에서 착물의 NMR을 관측할 수 없는 사실과 일치한다. 그러나 Mo_4O_{10} 만 생성되는 것으로 가정하면, Fig. 2에서 처럼 실험 곡선을 완전히 해석할 수 없다. 실제로는 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 가 더 높은 중합체로 변하면서 더 많은 OH^- 를 소모하는 것으로 보인다.

삼중인산 집단은 adenosine 5'-triphosphate (ATP)에 들어 있기 때문에 이것의 리간드로서의 행동을 이해하는 것은 흥미있는 문제이나 알려진 금속-삼중인산 착물은 아주 드물다. 전이금속 착물로서는 Cornelius 등이 연구한 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{-H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$ 혹은 4)⁶과 본 연구의 폴리브덴 착물이 전부인 것 같다. 삼중인산 이온은 코발트 착물들에서 두 자리 혹은 세 자리 리간드로 배위하며, 폴리브덴 착물에서는 세자리 리간드로 배위한다. 폴리브덴 착물에 대해서는 EPR 과 ³¹P NMR 로 수용액중에서의 형태 (conformation)에 대해 상당한 정보를 얻을 수 있었으나, 이 착물들의 정확한 형태를 알기 위해서는 X선 회절법으로 단결정 중의 분자의 구조를 결정해야 할 것이다. 폴리브덴 착물의 단결정을 얻으려는

시도는 이것의 높은 용해도 때문에 성공하지 못하였다. 그러나 최근에 우리는 비슷한 성질을 가진 $\text{Na}_6[\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 단결정을 얻는데 성공하였으므로, 조건만 잘 맞추면 폴리브덴 착물의 결정을 얻을 가망성이 있다. 본 연구에서 밝힌 폴리브덴 착물의 용액중에서의 성질은 이런 조건을 선정하는 데 도움이 될 것이다.

인 용 문 헌

1. H. So, M. Kolor, P. R. Robinson, G. P. Haight, Jr. and R. Linn Belford, *J. Coord. Chem.*, **9**, 43 (1979).
2. H. K. Saha and A. K. Banerjee, *Inorganic Syntheses*, **15**, 100 (1974).
3. C. R. Hare, I. Bernal and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 831, (1962).
4. B. Jezowska-Trzebiatowska and M. Rudolf, *Roczniki Chem.*, **44**, 745, 1031 (1970).
5. R. R. Irani and C. F. Callis, *J. Phys. Chem.*, **65**, 934 (1961).
6. R. D. Cornelius, P. A. Hart, and W. W. Cleland, *Inorg. Chem.*, **11**, 2799 (1977).
7. P. K. Glasoe and F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, **64**, 188 (1960).