

Sodium Bis(diphosphato)oxovanadate(IV),
 $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 합성과 성질

蘇 玄 秀

서강대학교 이공대학 화학과

(1980. 1. 12 접수)

Synthesis and Properties of Sodium Bis(diphosphato)-
oxovanadate(IV), $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Hyunsoo So

Department of Chemistry, Sogang University 121, Seoul, Korea

(Received Jan. 12, 1980)

피로인산, 삼중인산과 같은 다중인산의 염들은 많이 알려져 있으나, 다중인산의 음이온들이 리간드로 작용하는 착물은 몇가지만 알려져 있다. 피로인산 이온이 두자리 리간드로 구리이온에 배위되어 있는 $\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 는 쉽게 단결정으로 얻을 수 있으며¹, 그 분자 구조가 X선 회절법으로 결정되었다². 폴리브덴-다중인산계에 대한 전자상자기공명(EPR) 연구로부터 수용액 중에서 $\text{MoO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{H}_n^{5-}$, $\text{MoO}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2\text{H}_n^{7-}$ 등이 소량 형성됨을 알 수 있다.^{3,4} 이들은 용액중에서 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ -다중인산 이온 착물과 평형을 이루고 있는 것으로 보이며, 순수한 고체로 분리되지 못했다. 또한 ³¹P NMR 연구로부터 수용액 중에서 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_2\text{H}_n^{8-}$ 이 형성됨을 알 수 있으며, 조성이 $\text{Na}_6\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HP}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 해당하는 비결정성 고체를 침전시킬 수 있었다.⁴ 바나듐-피로인산계에서는 pH 적정곡선과 EPR 연구로부터 1:1 및 1:2 착물이 형성됨을 알 수 있다.⁵⁻⁷ 이중 1:1 착물은 3합체(trimer)로 보이며, $\text{Na}_6(\text{VOP}_2\text{O}_7)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 가진 침전이 얻어졌다⁷. 1:2 착물은 용액의 EPR 스펙트럼으로부터 단량체(monomer)임을 알 수 있다.⁶ 본 논문에서는 이 1:2 착물의 결정화(crys-

tallization), X선 자료, EPR 스펙트럼 등을 보고 하고자 한다.

실 험

VOSO_4 와 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 2:1의 몰비로 물에 녹이고, 아세톤을 가해 침전을 얻었다. 이 침전을 물에 녹이고 다시 아세톤을 가해 침전을 얻었다. 이 침전을 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (위에서 사용한 양의 3배)의 뜨겁고 진한 수용액에 가했다. 용액이 식으면서 푸른색 결정들과 무색 결정들이 함께 석출하였다. 바늘 모양의 푸른 결정들을 골라서 분석한 결과는 다음과 같다. 실측: Na 16.1, P 15.1, V 5.86, H 3.73. $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 계산: Na 16.4, P 14.7, V 6.05, H 3.8(원소 분석은 일리노이대학교 화학과 미량 분석실에서 한 것임). 단결정은 삼사정계(triclinic)에 속하며, 단위세포의 파라미터들은 $a=6.821$, $b=8.818$, $c=12.579 \text{ \AA}$, $\alpha=89.3$, $\beta=95.9$, $\gamma=67.5^\circ$ 이었다. (이것은 일리노이대학교 화학과 X선 실험실에서 측정된 것임).

EPR 스펙트럼은 Varian E-9 분광기를 써서 실온과 액체질소 온도에서 측정하였다. 마이크로파 진동수는 Hewlett-Packard 5240-A 진동수

계기로 측정하였으며, DPPH를 써서 자기장을 보정하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서 합성한 바나듐 착물은 용해도가 매우 커서 결정화하기가 힘들었다. VOSO_4 와 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 1:2의 몰비로 섞은 용액을 서서히 증발시키면, $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 결정이 석출되지 않고, 비결정질 침전이 얻어진다. 계로부터 파잉의 Na^+ 이온과 SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위해, $\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 합성법과 비슷하게¹ 먼저 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 을 얻은 다음, 이것을 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 와 반응시켜 바나듐착물의 결정을 얻으려 하였다. 그러나 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 과는 달리 불용성인 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 이 얻어지지 않았으므로 아세톤을 가해 침전시키는 과정을 되풀이 하여 불필요한 파잉의 Na^+ 와 SO_4^{2-} 이온을 제거하려 하였다. 이때 얻은 침전을 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 뜨겁고 진한 용액에 가하면 보통 $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 결정이 석출되었으나, 어떤 경우에는 비결정질 침전이 석출되었다.

이 바나듐 착물의 인수용액(frozen aqueous solution) EPR 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 이것은 축 대칭(axial symmetry)을 나타내는 VO^{2+} 착물의 전형적인 EPR 스펙트럼이므로, 다음과 같은 스핀 하밀토니안을 써서 분석하였으며, $g_z = 1.936$, $g_x = 1.953$, $A = 174.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,

$$H = g_{\parallel} \beta B_{\parallel} S_z + g_{\perp} \beta B_{\perp} (S_x + S_y) + AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y)$$

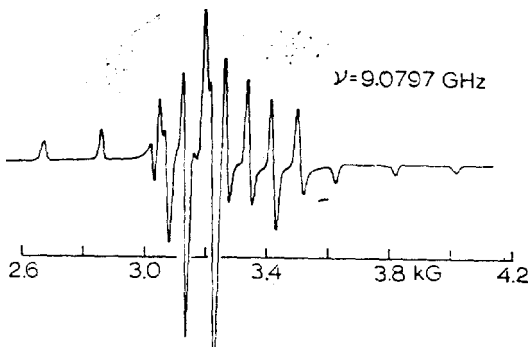


Fig. 1. X-Band EPR spectrum of a frozen solution of $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ at 77°K.

$B = 54.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 를 얻었다. 이들은 VO^{2+} 에 네 개의 산소 원자들이 배워되어 있는 착물들에서 관측되는 전형적인 값들이다². 따라서 이 바나듐의 착이온은 $\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 중의 구리 착이온과 비슷하게 Fig. 2와 같은 구조를 가진 것으로 추측된다.

결정의 조성을 $\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 로 제안하는 까닭은 분석 결과가 이것과 일치할 뿐만 아니라, 단위세포의 파라미터들이 $\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 파라미터들($a = 6.842$, $b = 8.759$, $c = 12.727 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.50$, $\beta = 95.96$, $\gamma = 112.58^\circ$)과 거의 같기 때문이다². (γ 만 서로 보각 관계에 있는데, 이것은 한쪽이 틀렸을 가능성이 있다.) 단위세포의 파라미터들이 서로 일치하는 것은 이들의 결정 구조가 비슷함을 암시한다. 그러나 구리 착물의 결정($P\bar{1}$ 공간군)에서는 구리원자가 대칭중심에 놓여 있는 반면에, VO^{2+} 원자단에는 대칭중심이 없기 때문에 바나듐 착물의 결정은 $P\bar{1}$ 공간군(space group)에 속할 수 없고 $P1$ 에 속할 것이다.

$\text{Na}_6\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 단결정의 성질 중 가장 흥미있는 것은 EPR 스펙트럼 중에 나타나는 미세구조이다. 예컨대 자기장의 방향이 a 축에 평행하면 Fig. 3에서와 같은 10선 스펙트럼이 관측된다. 이것은 $\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 6선 스펙트럼과 같이³, 금속 원자들 사이의 자기쌍극자 상호작용이 초미세 상호작용(hyperfine interaction)과 비슷한 크기일 때 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. a 축 상에는 한 바나듐 원자로부터 6.821 Å 떨어진 곳에 2개의 바나듐 원자들이

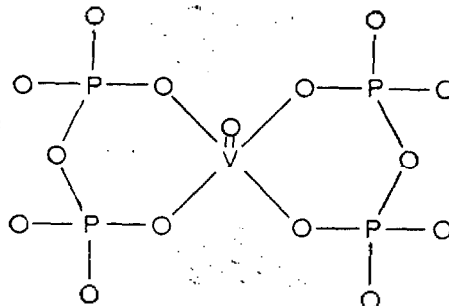


Fig. 2 A diagram showing the proposed structure of $\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$.

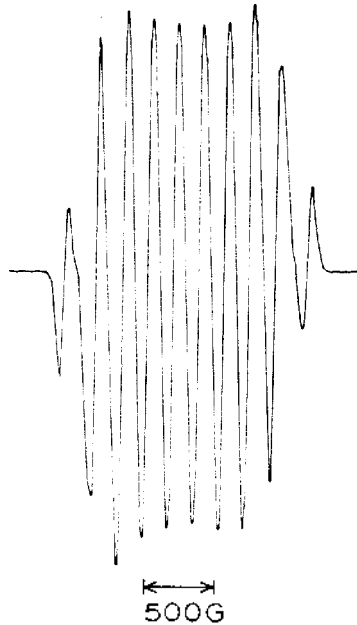


Fig. 3. Q-band EPR spectrum of a single crystal of $\text{Na}_5\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ with the external field parallel to the crystal a axis.

있으므로, $^{51}\text{V}(I=7/2)$ 의 8개의 초미세선들이 자기쌍극자 상호작용에 의해 각각 1:2:1의 삼중선으로 쪼개질 것이다. 그러면 도합 24개의 선들이 기대되나 자기쌍극자 상호작용과 초미세 상호작용의 크기가 비슷하면 선들이 겹쳐서 10개의 선들만 보일 것이다.

이렇게 해석하면 그림 3중의 가운데 8선은 초미세선들의 위치와 일치한다. 이 선들 사이의 평균 간격은 181 gauss이며, 다음 식들을 써서

$$g_{\parallel}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$K^2 g^2 = A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

a 축과 평행(\parallel) 방향 사이의 각 θ 를 얻을 수 있다. 여러 각도에 대해 g 와 K 를 계산해 본 결과 $\theta=21^\circ$ 에서 $g=1.938$ 및 $K=163.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} = 181 \text{ gauss}$ 를 얻었다.

자기장이 a 축에 평행할 때, 자기쌍극자 상호작용의 크기, d 는 점 쌍극자(point dipole)모형을 쓰면 다음 식으로 주어진다^{9,10}.

$$d = \frac{\beta^2}{g^2 r^3} (g_{\parallel}^4 \cos^2 \theta + g_{\perp}^4 \sin^2 \theta - 3g^2)$$

여기에서 β 는 Bohr magneton, r 은 두 바나듐 원자들 사이의 거리, 즉 6.821 Å이다. $\theta=21^\circ$ 에 대해 d 를 계산하면 $-103 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 혹은 -114 gauss 가 된다. 이 값은 K 값의 약 2/3밖에 되지 않으며, 그림 3에서 맨바깥에 있는 선과 그 다음 선 사이의 거리가 200 gauss 이상인 사실과도 일치하지 않는다. 이것은 점 쌍극자 모형이 적절하지 않거나, 혹은 초미세 선들이 단순히 1:2:1로 분리된다는 해석이 충분하지 않기 때문일 것이다. 스펙트럼을 올바르게 simulate하기 위해서는 $\text{Na}_5\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 에서처럼 서로 다른 초미세 상태들을 가진 금속 이온들 사이의 자기쌍극자 상호작용까지 고려에 넣어야 할 것이다. 이 컴퓨터 계산은 너무 비용이 많이 들기 때문에 아직 실시하지 못하였으나, 이런 simulation 과정을 통해 결정 및 분자구조에 대한 정보를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.⁹

인용문헌

1. H. Bassett, W. Bedwell and J. B. Hutchinson, *J. Chem. Soc.*, 1412 (1936).
2. P.-S. Yuen and R. L. Collin, *Acta Cryst.*, **B30**, 2513 (1974).
3. T. Imamura, G. P. Haight, Jr. and R. L. Belford, *Inorg. Chem.*, **15**, 1074 (1976).
4. H. So, M. Kolor, P. R. Robinson, G. P. Haight, Jr. and R. L. Belford, *J. Coord. Chem.*, **9**, 43 (1979).
5. A. Hasegawa and M. Miura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2553 (1967).
6. C. C. Parker, R. R. Reeder, L. B. Richards and P. H. Rieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5230 (1970).
7. A. Hasegawa, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3101 (1971).
8. H. A. Kuska and M. T. Rogers, "Radical Ions", P. 579, E. T. Kaiser and L. Kevan, Ed., Interscience Publishers, New York, U.S.A., 1968.
9. H. So, G. P. Haight, Jr. and R. L. Belford, *J. Phys. Chem.*, in press.
10. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford Univ. Press, 1970), P. 493.