

몰리브덴의 피리딘계 착물합성과 그 성질 (제 2 보).
옥소오클로로몰리브덴(V)의 치환피리딘늄염

吳相午 · 金量洙*†

경북대학교 문리과대학 화학과

*한사대학 화학교육과

(1981. 2. 10 접수)

Synthesis and Characterization of Substituted Pyridine
Complexes of Molybdenum (II). Substituted Pyridinium
Salts of Oxopentachloromolybdates(V)

Sang-Oh Oh and Chang Su Kim*†

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu, 635, Korea

*Department of Chemical Education, Hansa College, Daegu, 634, Korea

(Received Feb. 10, 1981)

요 약 옥소오클로로몰리브덴(V)산의 여러가지 치환피리딘늄염을 합성하고 이들 착물의 흡수스펙트럼 및 자화율을 측정하였다. 수용액에서 착물의 전기전도도를 농도에 따라 측정한 결과 치환피리딘류는 양이온 상태로 존재하고 있으며 이들 착물의 자기모멘트는 $\mu_{\text{spin-only}}$ 와 거의 같았다.

ABSTRACT. The substituted pyridinium salts of oxochloromolybdates(V) have been prepared characterized by visible and infrared spectra, and magnetic moments. The electrical conductance of aqueous solutions of substituted pyridinium salts have been measured over a range of concentrations. The results indicate that the complex anions are monomeric in the solid. The magnetic moments of the complexes are similar to the spin-only values. Substituted pyridines are present as pyridinium cation in solid state.

1. 서 론

옥소오클로로몰리브덴(V) 착물의 여러가지 염들에 대한 합성은 Klason에 의하여 진한 염산용액에서 몰리브덴산암모늄을 요오드화수소로 환원시켜 얻었다. 그 후, James²는 전기분해법에 의하여 $R_2[MOCl_5]$ ($R=NH_4^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $C_5H_6N^+$, $C_9H_8N^+$ 및 $(CH_3)_3NH^+$)을 합성하였으며 이들 화합물의 전기전도도 및 분자량 등을 측정하였다. Allen³⁻⁵ 등은 $M_2M^VOCl_5$ ($M^1=Rb$, Cs , $(CH_3)_2NH_2$, $(CH_3)_3NH$, C_5H_6N 및 C_9H_8N)를 합성하고 이들 착물에 대한 분광학적 및 자기적 성질을 연구하였으며 Brown⁶ 등은 옥소오클로로몰리브덴 산세슘착물에 대한 X-선

연구와 자화율측정 및 분광학적연구를 행한 결과 자성을 가진 단핵분자로 이루어졌음을 밝혔다. 또한, Gray와 그의 공동연구자들⁷⁻⁹은 $[MOCl_5]^{2-}$ ($M=Cr(V)$ 및 $Mo(V)$) 이온의 분광학적 및 자기적 방법에 의하여 전자구조를 연구하였으며 산의 농도에 따라 MO^{3+} 의 단위체와 이합체의 존재비를 자기모멘트의 크기에 따라 결정하였는데, 10 M 이상의 염산에서 100의 단위체로 존재한다고 보고하였다.

본 연구에서는 진한 염산용액에서 히드라진으로 몰리브덴(VI)을 몰리브덴(V)으로 환원시켜 옥소오클로로몰리브덴산(V)으로 만든 다음 알파-피코린, 브로모피리딘, 니코틴아미드 및 이미노피리딘을 가하여 여러가지 피리딘류염을 합성

하고 이들 착물에 대한 분광학적 및 자기적성질에 대하여 연구하고자 한다.

2. 실험

1. 시약

본 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급시약으로서 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 피리딘계열의 화합물은 東京化成제품을 사용하였다.

2. $(X-PyH)_2[MoOCl_5]$ ($X-Py$ =피리딘, 알파-피코린, 4-아미노피리딘, 3-브로모피리딘 및 니코틴아미드)의 합성

몰리브덴산암모늄 4g을 물 80ml에 녹이고 NH_4SCN 5g과 진한 염산 20ml를 가하고 환원제인 히드라진 1.5g을 넣고 15분간 끓여 환원시킨 다음 $Mo(V)-SCN$ 을 에틸아세테이트로 추출한다. 이 용액에 피리딘늄염은 피리딘 20ml, 알파-피코린늄염은 알파-피리딘 30ml, 아미노피리딘늄염은 4-아미노피리딘 8g, 3-브로모피리딘늄염은 3-브로모피리딘 25ml 및 니코틴아미드 10g을 각각 가한 다음 용액이 초록색으로 될 때까지 염산 100ml를 서서히 저어 가면서 가한다. 이 용액이 반으로 될 때까지 증발시킨 후 냉각시키면 초록색의 결정이 얻어지는 데 이 결정을 진한 염산으로 씻고 아세톤으로 다시 씻은 다음 진공데시케이터에서 건조시켰다. 본 실험에 사용된 시료를 아세톤에 녹이고 진한 염산을 가하여 용액의 색을 초록색으로 한 다음 냉각시켜 재결정하였다.

3. 착물의 분석

일정량의 몰리브덴착물을 1:1의 진한 질산과 황산의 혼합용액을 가하여 무색이 될 때까지 가열한 후, α -benzoinoxime으로 침전시킨다. 이것을 일정량이 될 때까지 525°C에서 가열하여 MoO_3 로 무게를 달아 정량하였다. 염소이온은 착물에 과산화수소를 가하여 분해시키고 이 용액에 묽은 질산을 가하여 산성으로 한 다음 염화은으로 침전시켜 무게분석법에 의하여 정량하였다.

탄소, 수소 및 질소는 Hewlett Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen 분석기를 이용하여 분석하였다.

착물의 산화수는 황산세륨(IV)표준용액에 착물을 용해시키고 과량의 세륨(IV)을 철(II)명반으로 적정함¹²으로서 결정하였다.

4. 자화율, 전기전도도 및 스펙트럼의 측정

착물의 자화율은 구이법¹¹으로 측정하였으며 수용액에서 $[MoOCl_5]^{2-}$ 의 피리딘류염의 전기전도도는 Chemitrix Type 70 Conductivity를 사용하여 측정하였다.

가시 및 자외선흡수스펙트럼은 Shimadzu UV 200 분광광도계를 사용하여 얻었고 적외선흡수스펙트럼은 Hitachi 260-30 적외선분광광도계를 이용하여 KBr Pellet 법으로 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-브로모피리딘과 같이 물에 녹지 않는 피리딘류는 수용액에서 $[MoOCl_5]^{2-}$ 의 브로모피리딘늄염을 얻을 수가 없었다. 이들 착물을 얻기 위해서는 브로모피리딘이 녹을 수 있는 유기용매에서 반응시켜야 한다.

$[MoOCl_5]^{2-}$ 은 유기용매에 의하여 추출되지 않으므로 이 용액에 티오시안산을 가하여 $Mo-SCN$ 착물로 만들어 에틸아세테이트로 추출한 다음 피리딘류를 넣고 진한 염산을 가하여 농축시킨 다음 냉각시키면 초록색 결정을 얻을 수 있다. 이들 결정중에는 $[MoO(NCS)_5]^{2-}$ 의 염도 생성될 수 있으므로 진한 염산을 다시 가하여 농축시켜 완전히 $[MoOCl_5]^{2-}$ 만 생성되도록 한다.

이 방법은 몰리브덴(V)-SCN 착물이외는 거의 추출되지 않으므로 미반응물질에 의한 불순물 생성요인을 제거할 수 있다.

$(X-PyH)_2[MoOCl_5]$ ($X-Py$ =pyridine, α -picoline, nicotinamide 3-bromopyridine 및 4-aminopyridine) 착물은 진한 산성용액에서 대단히 안정하며 수용액에서는 가수분해되어 노란색 착물이 생성된다.

착물의 원소분석결과 Table 1과 같은데 계산치와 분석치 사이의 좋은 일치율을 보여 주었다. 이들 착물의 자화율은 Table 2에서 보여주는 바와 같이 $\mu_{spin-only}$ 값 1.73 B. M. 과 거의 같은 값을 가졌다. $(X-PyH)_2[MoOCl_5]$ 는 스핀없는 착물 즉, 전자가 쌍을 이루지 않고 몰리브덴(V)의

Table 1. Analytical data for oxopentachloromolybdates(V).

Compound	Color	Found(%)			Calculated(%)			Valence state by titration*
		Mo	Cl	X-Py	Mo	Cl	X-Py	
(PyH) ₂ [MoOCl ₅]	Green	20.28	40.10	34.31	21.35	39.44	35.20	+4.8
(α -picH) ₂ [MoOCl ₅]	Green	19.93	37.84	38.17	20.10	37.13	39.01	+5.3
(NicH) ₂ [MoOCl ₅]	Green	17.15	33.90	45.16	17.92	33.10	45.62	+4.8
(3-BrpyH) ₂ [MoCl ₅]	Green	14.88	30.06	51.12	15.75	29.10	52.20	+4.9
(4-NH ₂ pyH) ₂ [MoCl ₅]	Green	19.26	37.49	38.72	20.01	36.97	39.26	+4.9

Valence state is +5

Table 2. Magnetic moments.

Compound	10 ⁶ X _m	10 ⁶ X _d	10 ⁶ X _{corr.}	T, °K	μ_{eff}
(PyH) ₂ [MoOCl ₅]	1044.09	159.58	1203.67	298	1.70
(α -picH) ₂ [MoOCl ₅]	1034.45	183.42	1217.87	298	1.71
(4-NH ₂ pyH) ₂ [MoOCl ₅]	1021.03	168.52	1189.55	298	1.69
(3-BrpyH) ₂ [MoOCl ₅]	973.75	229.22	1202.97	298	1.70
(NicH) ₂ [MoOCl ₅]	1012.40	177.06	1189.46	298	1.69

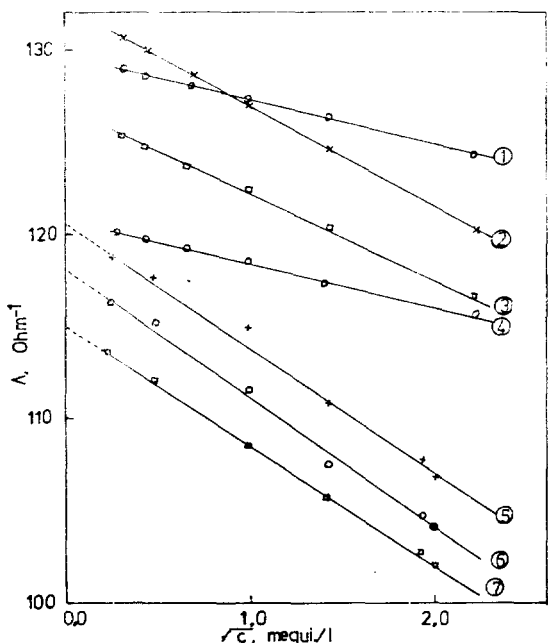


Fig. 1. Plots of the equivalent conductance against square root of concentration for the complexes (1) KCl, (2) K₂SO₄, (3) K₂C₂O₄, (4) KSCN, (5) (NH₂PyH)₂[MoOCl₅], (6) BrPyH₂[MoOCl₅] and (7) (nicH)₂[MoOCl₅].

한 전자가 홀전자로 존재하는 단위체 착물임을 알 수 있다.

용액의 농도에 따라 측정한 착물의 당량전도도는 Table 3과 같다. 여기에서 보여 주는 바와 같이 수용액에서 이들 착물의 농도가 묽어짐에 따라 당량 전도도의 증가를 나타내어 주었는데 이것은 (X-PyH)₂[MoOCl₅] 착물이 수용액에서 이온화가 되기 때문으로 생각할 수 있다. Table 3의 결과를 수용액에서의 당량전도도를 농도에 따라 나타내어 본 결과 Fig. 1과 같다. 여기에서 보여 주는 바와 같이 전형적인 2:1 전해질인 K₂SO₄ 및 K₂C₂O₄와 거의 비슷한 경향을 보여주고 있다. 이러한 사실에서 이들 착물은 1:1 전해질이든 보다는 2:1의 전해질임을 알 수 있다. 또한, 고체상태에서 치환피리딘이 리간드로 작용하지 않고 하나의 양이온인 치환피리딘늄(X-PyH⁺)이온으로 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 1에서 의심하여 얻어진 무한 희석에서의 당량전도도는 (4-NH₂PyH)₂[MoOCl₅]는 120.6 Ω⁻¹cm⁻¹, (3-BrPyH₂)[MoOCl₅]는 118.0 Ω⁻¹cm⁻¹ 및 (NicH)₂[MoOCl₅]는 115.0 Ω⁻¹cm⁻¹이다.

KBr Pellet 법에 의하여 얻어진 옥소오클로로 몰리브덴(V)착물의 여러가지 피리딘류의 적외선흡수스펙트럼은 Fig. 2a, 2b, 2c, 2d 및 2e 와 같으며 주요 흡수띠는 Table 4와 같다.

$\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ 와 K_2MoOCl_5 의 적외선흡수스펙트럼^{6,14}은 950 cm^{-1} 와 967 cm^{-1} 에서 각각 강한 흡수띠를 나타내는 데, 이것은 Mo=O의 신축진동에 의한 것임이 확인되었다. 본 연구에서 합

Table 3. Electrical conductance of aqueous solutions of $(X\text{-PyH})_2[\text{MoCl}_5]$ at 18°C .

Compound	C	0	0.07	0.25	1.00	2.10	3.80	1.44
	$C^{1/2}$	0	0.26	0.50	1.00	1.45	1.95	1.20
$(4\text{-NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$	<i>A</i>	120.6	118.5	117.9	115.0	110.8	107.9	106.3
$(3\text{-BrpyH})_2[\text{MoOCl}_5]$	<i>A</i>	118.0	116.1	115.3	111.5	107.3	104.8	104.0
$(\text{NicH})_2[\text{MoOCl}_5]$	<i>A</i>	115.0	113.6	112.0	108.5	105.9	102.6	101.2

C is the concentration (mequiv/l) and *A* the equivalent conductance (Ω^{-1}).

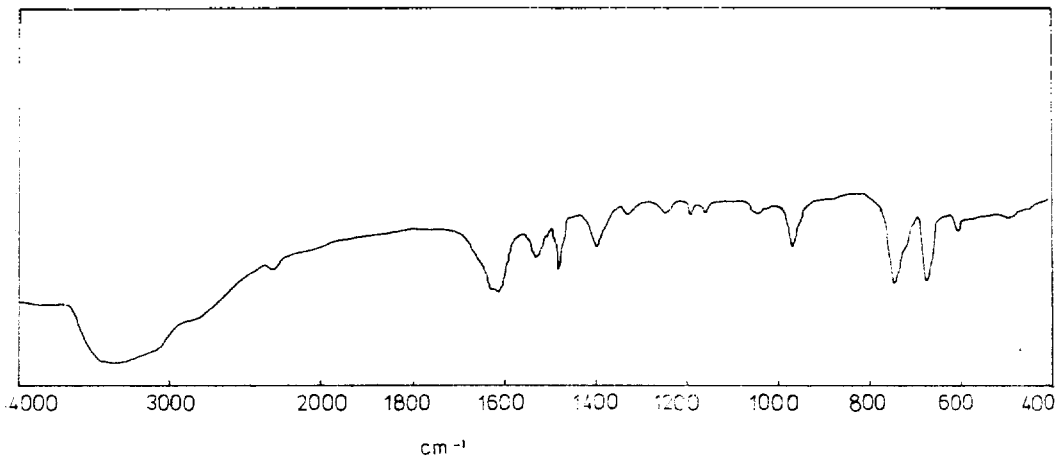


Fig. 2a. Infrared spectrum of $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$.

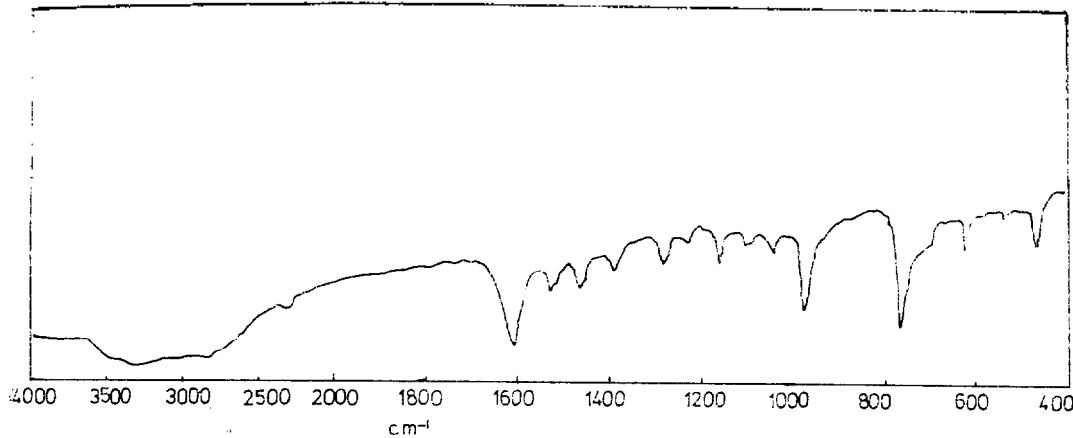


Fig. 2b. Infrared spectrum of $(\alpha\text{-picH})_2[\text{MoOCl}_5]$.

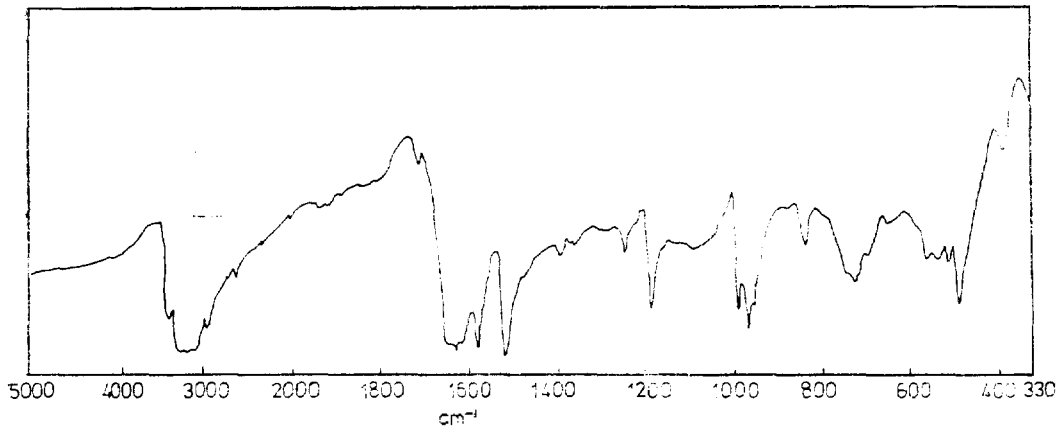


Fig. 2c. Infrared spectrum of $(\text{NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$

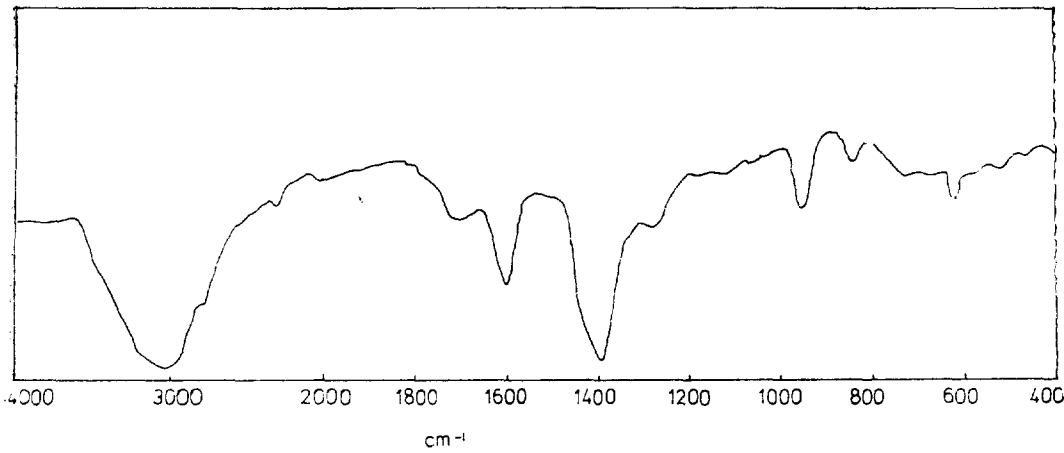


Fig. 2 d. Infrared spectrum of $(\text{BrpyH})_2 [\text{MoOCl}_5]$.

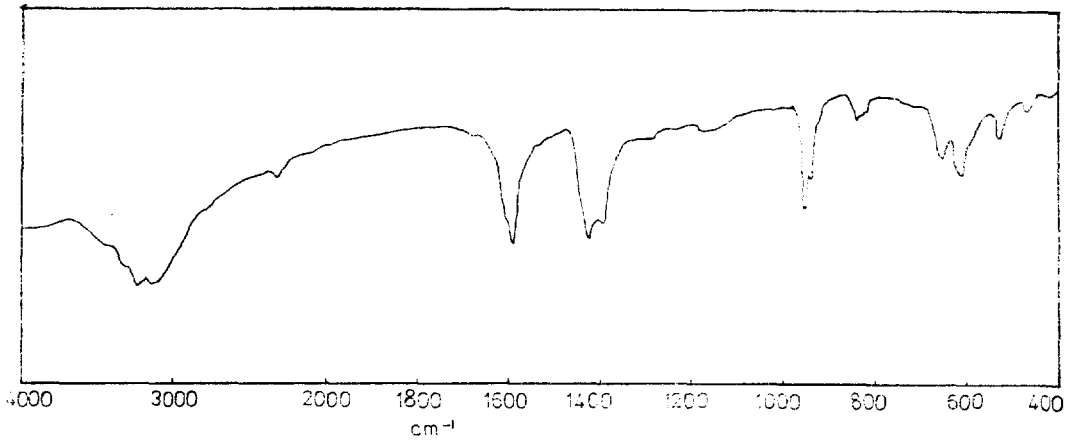


Fig. 2e. Infrared spectrum of $(\text{NcH})_2[\text{MoOCl}_5]$

Table 4. Probable assignment of the infrared bands (cm^{-1}).

Compound	Mo-O terminal	X-Pyridine	N ⁺ -H	Reference
Pyridine	—	705, 1599	—	17, 18
α -Picoline	—	750, 1599	—	17, 18
4-Aminopyridine	—	735, 1590	—	17, 18
3-Bromopyridine	—	700, 1550	—	17, 18
Nicotinamide	—	708, 1610	—	17, 18
$\text{Cs}_2[\text{MoOCl}_5]$	950	— —	—	6
$(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$	980	743, 1600	2310	
$(\alpha\text{-picH})_2[\text{MoOCl}_5]$	973	760, 160,	2320	
$(4\text{-NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_2]$	975	735, 1650	2680	
$(3\text{-BrpyH})_2[\text{MoOCl}_5]$	955	730, 1600	2300	
$(\text{NicH})_2[\text{MoOCl}_5]$	958	660, 1599	2305	

성한 옥소오클로로몰리브덴(V)의 여러가지 치환 피리딘늄염도 K_2MoOCl_5 및 $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ 와 비슷하게 $(4\text{-NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 는 975 cm^{-1} , $(3\text{-BrpyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 는 955 cm^{-1} , $(\text{NicH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 는 958 cm^{-1} , $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 는 968 cm^{-1} 및 $(\alpha\text{-picH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 는 975 cm^{-1} 에서 각각 몰리브덴(V)와 말단 산소간의 결합에 의한 신축 진동이 일어났다.

옥소오클로로몰리브덴(V)의 피리딘계 착물에서 치환피리딘늄이온의 N⁺-H 신축진동은 알파-피리딘늄이 2320 cm^{-1} , 피리딘늄이 2310 cm^{-1} , 아미노피리딘늄착물이 2680 cm^{-1} 에서 각각 일어났다. 또, 브로모피리딘늄 및 니코틴아미드이온의 N⁺-H 기는 2300 cm^{-1} 부근에서 약한 흡수띠를 가지며 디피리딜의 $\gg\text{N}^+\text{-H}$ 는 2340 cm^{-1} 에서 약하게 나타나는 것으로 미루어 보아 이들 착물의 2300 cm^{-1} 부근에서의 흡수띠는 치환피리딘늄이온의 $\gg\text{N}^+\text{-H}$ 신축진동^{15, 16}에 의한 것임을 알 수 있다.

$(\text{X-PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 의 진한 염산용액에서 자외 및 가시선흡수스펙트럼의 최대흡수위치는 Table 5와 같다. 이들 착물은 수용액에서 흡수스펙트럼의 변화가 일어나는 데, 이것은 착물이 가수분해되어 구조가 다른 착물이 생성되기 때문으로 생각된다.

MoO^{3+} 화합물의 전이는 Ballhausen 및 Gray가 제안한 바나딜 및 몰리브덴닐이온의 분자배도함수의 모형^{7, 8}에 따라 해석하였으며 그 결과는 Table 5와 같다.

$(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$, $(\alpha\text{-picH})_2[\text{MoOCl}_5]$, $(4\text{-NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$, $(3\text{-BrpyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 및 $(\text{NiCM}_2)[\text{MoCl}_2]^{2-}$ 착물의 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(\text{I})$ 전이는 $14,290\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 일어났으며 $(\text{X-PyH}_2)[\text{MoOCl}_2]$ (X-Py=피리딘, 알파-피코린, 아미노피리딘, 브로모피리딘 및 니코틴아미드) 착물들의 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 의 결정장전이는 22730 cm^{-1} 부근에서 각각 일어났다. 또한, 이들 착물의 전하이동전이에 해당하는 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(\text{II})$ 전이는 $27500 \sim 28500\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 일어났다. ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(\text{I})$ 전이는 $31200 \sim 32300\text{ cm}^{-1}$ 부근에서, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(\text{II})$ 의 전이는 $33330 \sim 33600\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 각각 일어났으며 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(\text{III})$ 의 전하이동전이는 $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 및 $(4\text{-NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 착물에 있어서는 39220 cm^{-1} 및 40000 cm^{-1} 에서 각각 일어났고 $(\text{BrpyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 및 $(\text{NicH})_2[\text{MoOCl}_5]$ 는 41670 cm^{-1} 부근에서 각각 일어났다. ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ 의 결정장전이는 관찰되지 않았는데 이것은 강한 전하이동전이에 의하여 약한 결정장전이가 가리워졌기 때문으로 생각된다.

Table 5. Electronic spectra.

Compound	λ_{\max} , cm^{-1}	ϵ_{\max}
(PyH) ₂ [MoOCl ₅]	14, 290	35
	22, 730	35
	27, 930	3, 820
	31, 250	17, 980
	33, 330	14, 380
	34, 480	12, 360
	39, 220	68, 540
$(\alpha\text{-picH})_2[\text{MoOCl}_5]$	14, 290	30
	22, 730	30
	28, 570	7, 440
	32, 260	35, 900
	38, 460	93, 590
(4-NH ₂ pyH) ₂ [MoOCl ₅]	14, 290	40
	22, 730	35
	27, 780	2, 150
	31, 250	13, 980
	33, 330	11, 830
	34, 480	11, 830
	35, 460	19, 890
	36, 360	22, 580
	40, 000	105, 380
(3-BrpyH) ₂ [MoOCl ₅]	14, 290	30
	22, 730	30
	27, 780	10, 920
	31, 250	67, 820
	31, 450	31, 610
	33, 110	56, 900
	33, 560	44, 250
	37, 040	48, 850
	41, 670	89, 660
	45, 050	95, 400
(NicH) ₂ [MoOCl ₅]	14, 290	30
	22, 730	25
	28, 570	8, 700
	32, 260	56, 520
	33, 330	47, 830
	41, 670	68, 840

REFERENCE

1. B. Klason, *Ber.*, **34**, 148 (1901).
2. R. G. James and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2145 (1927).
3. E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles and R. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4649 (1963).
4. B. J. Brisden, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray and R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, 1925 (1967).
5. J. H. Garsode, *J. Chem. Soc.*, 6634 (1965).
6. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 4944 (1964).
7. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962).
8. H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
9. C. R. Hare, I. Bernal and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 831 (1962).
10. 崔圭源, 吳浚錫, 李光雨, *大韓化學會誌*, **7**, 170 (1963).
11. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963).
12. R. C. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1402 (1932).
13. A. A. Noyes and K. G. Falk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **34**, 454 (1912).
14. C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
15. A. R. Katritzky, *Quart. Rev.* **13**, 353 (1959).
16. B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5597 (1954).
17. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd Ed., P. 1143~1164 Aldrich Chemical Co., Winsconsin, U. S. A., 1975.
18. J. G. Grasselli and W. M. Ritchey, "Atlas of Spectral Data and Physical constants for Organic compounds", 2nd Ed., Vol. IV, P. 373~410, CRC press, Ohio, U. S. A., 1975.