DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 26, No. 3, 1982
Printed in the Republic of Korea

몰리브덴(V)의 트리에틸렌테트라아민 착물합성과 그 성질

金昌洙† · 吳相午*
대구대학교 사범대학 화학과
*경북대학교 자연과학대학 화학과
(1982. 1. 6 접수)

Preparation and Characterization of Triethylenetetraamine Complexes of Molybdenum(V)

Chang-Su Kim† and **Sang-Oh Oh***
Department of Chemistry, College of Education, Daegu University, Daegu 634, Korea
**Department of Chemitry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea*
(Received Jan. 5, 1982)

요 약. $TrienH_4(MoOCl_5)_2$, $(MoOCl_3)_2(trien)$ 및 $Mo_2O_4Cl_2(trien)$등의 몰리브덴(V)의 트리에틸렌테트라아민착물을 합성하고 이들 착물의 화학적, 자기적 및 분광학적 성질을 조사하였다. $TrienH_4(MoOCl_5)_2$는 파란색 결정으로 무수에탄올에서 탈염화수소시켜 비전해질인 상자성착물 $(MoOCl_3)_2(trien)$을 얻고 또한 $TrienH_4(MoOCl_5)_2$를 가수분해시켜 갈색의 비전해질인 반자성착물 $Mo_2O_4Cl_2(trien)$을 얻었다.

ABSTRACT. The new molybdenum(V)-triethylenetetraamine complexes such as $TrienH_4(MoOCl_5)_2$, $(MoOCl_3)_2(trien)$, and $Mo_2O_4Cl_2(trien)$ have been prepared, and the chemical, magnetic and spectroscopic properties of the complexes have been investigated. $TrienH_4(MoOCl_5)_2$ has been isolated as green cystal and from this salt the nonelectrolytic and paramagnetic complexes, $(MoOCl_3)_2(trien)$ have been prepared by evolution of hydrogen chloride in anhydrous ethanol. Hydrolysis of triethylenetetraammonium oxopentachloromolybdate(V) yielded the nonelectrolytic and diamagnetic complex, $Mo_2O_4Cl_2$ (trien) as brown solid.

1. 서 론

몰리브덴(VI)의 여러자리 아민착물은 어느 정도 알려져 있으나 보다 낮은 산화상태의 이들 아민착물은 거의 알려져 있지 않다. 산화상태가 +6인 몰리브덴의 에틸렌디아민(en), 디에틸렌트리아민(dien)및 트리에틸렌테트라아민(trien) 착물합성[1]과 이들 착물에 대해서는 라만스펙트럼[2] 및 X-ray 연구[3]에 의하여 그 구조가 밝혀졌다. 염화몰리브덴(V)의 트리에틸아민 및 트리메틸아민등의 1 : 1 부가생성물에 대한 여러가지 성질이 알려졌으며[4] 산화상태가 영(0)인 $Mo(CO)_3$-(dien)의 합성과 이 착물의 전기화학적 및 자기적 성질이 보고되었다[5~8].

본 연구에서는 새로운 여러가지 몰리브덴(V)의 트리에틸렌테트라아민착물을 합성하고 이들 착물의 자기적 및 분광학적 성질을 조사하였다.

2. 실 험

시 약

합성에 사용된 시약은 특급및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 전도도측정에 사용된 dimethylformamide(DMF)는 문헌[9]에 따라 재정제하여 사용하였다.

착물의 합성

$TrienH_4(MoOCl_5)_2$. MoO_3 2 g을 진한 염산

15 m*l*에 녹인 다음 요오드산 2 m*l*를 가한다. 이때 생성된 요오드를 날려보낸 다음 얻은 용액이 초록색으로 될 때까지 최소량의 염산을 넣고 트리에틸렌테트라아민을 가하면 초록색의 결정이 생성된다. 이 착물을 거르고 진한 염산으로 씻은 다음 진공건조시켰다.

$(MoOCl_3)_2$(trien). 5 g의 $TrienH_4(MoOCl_5)_2$을 질소기류속에서 15 m*l*의 무수에탄올과 환류시키면 노란갈색의 $(MoOCl_3)_2$(trien)을 얻을 수 있다. 이 착물을 거르고 무수에탄올로 여러번 씻은 다음 진공건조시켰다. 이 착물은 물, 알코올 및 아세톤 등의 용매에 녹지 않았다.

$Mo_2O_4Cl_2$(trien). 옥소오클로로몰리브덴(V)산 트리에틸렌테트라암모늄염 5 g에 물 15 m*l*을 가하고 질소기류속에서 환류시키면 갈색침전물이 생성되는데 이 착물을 거른 다음 진공건조시켰다. 이 착물은 물, 알코올 및 아세톤등의 용매에 거의 녹지 않았다.

$TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]$. 물 20 m*l*에 KSCN 10 g를 녹인 용액과 옥소오클로로몰리브덴(V)산 트리에틸렌테트라암모늄염 8 g을 서로 섞으면 갈색의 착물이 되는데 이 침전물을 거른 다음 진공건조시켰다. 이 착물은 알코올 및 아세톤에 소량 녹는다.

$Mo_2O_4(NCS)_2$(trien). $MoO_2(SCN)_3\cdot 2C_5H_5N$을 무수알코올에 녹인 용액에 10 %의 trien 무수알코올용액을 저어가면서 서서히 가하면 빨간색의 침전물이 생성된다. 이화합물을 거른 다음 알코올로 씻어서 진공건조시켰다. 이착물은 물, 알코올 및 아세톤등에 녹지 않는다.

착물의 분석

몰리브덴은 착물을 1 : 1의 질산과 황산의 혼합액으로 분해시킨 다음 $PbMoO_4$로 침전시켜 무게분석 하였다. 티오시안산이온의 함량은 분해된 착물에 브롬수를 가하여 SCN^-를 황산이온으로 산화시킨 다음 $BaSO_4$로 침전시켜 그 무게를 달

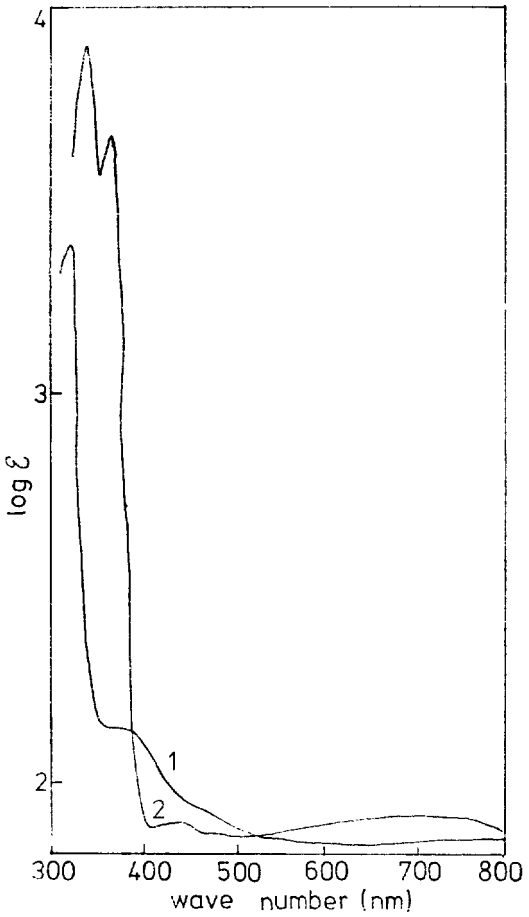

Fig. 1 Electronic spectra of $TrienH_4(MoOCl_5)_2$ in solvents. 1: in water and 2: in 12 *M* HCl.

Table 1. Analytical data of the complexes.

Compound	Calcd. (%)					Found (%)					μ_{eff}
	Mo	C	H	N	Cl, S	Mo	C	H	N	Cl, S	
$TrienH_4(MoOCl_5)_2\cdot H_2O$	25.70	9.65	3.21	7.51	47.48	25.60	9.77	3.28	7.40	47.57	1.69
$(MoOCl_3)_2$(trien)	32.92	12.36	3.09	9.62	36.59	32.83	12.48	2.87	9.70	36.66	1.71
$Mo_2O_4Cl_2$(trien)$\cdot 2H_2O$	37.70	14.16	4.32	11.01	13.93	37.61	14.27	4.24	10.91	14.02	dia.
$TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]\cdot H_2O$	24.83	18.65	3.11	18.13	24.90	24.92	18.67	3.04	18.16	24.81	dia.
$Mo_2O_4(NCS)_2$(trien)$\cdot H_2O$	35.78	17.92	3.73	15.67	11.96	35.89	17.83	3.63	16.60	12.06	dia.

아 결정하였다[12].

탄소, 수소 및 질소는 Hewlett Packard 185B 탄소 수소 질소 분석기를 이용하여 분석하였다.

이들 착물의 분석결과는 *Table* 1과 같으며 실험값과 계산값사이에 좋은 일치를 보여 주었다.

몰리적 성질의 측정

자화율은 전보[13]와 같은 방법으로 측정하였으며 착물의 몰전도도는 착물을 DMF에 녹인 다음 YSI 모델 31 전도도브리지를 사용하여 측정하였다.

적외선스펙트럼은 Hitachi 260-30 적외선분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었으며 reflectance 스펙트럼은 Hitachi 200-20 분광광도계를 사용하여 얻었다.

Table 2. Molar conductances for 0.002 *M* solution of the molybdenum complexes in dimethylformamide solvent at 25°C.

Compound	Λ_m, $ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$
$TrienH_4(MoOCl_5)_2$	165
$(MoOCl_3)_2(trien)$	18
$Mo_2O_4Cl_2(trien)$	12
$TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]$	98
$Mo_2O_4(NCS)_2(trien)$	21

3. 결과 및 고찰

몰리브덴(V)의 진한 염산용액에 트리에틸렌테트라아민을 가하면 옥소오클로로몰리브덴산(V) 트리에틸렌테트라암모늄염을 얻을 수 있다. 또한, 이 염을 무수에탄올 존재하에서 탈염화수소시키면 $(MoOCl_3)_2(trien)$이 얻어지고 $TrienH_4\cdot(MoOCl_5)_2$에 진한 티오시안산암모늄용액을 가하면 $TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]$가 얻어진다.

$$TrienH_4(MoOCl_5)_2 \xrightarrow{Ethanol} TrienH_4^{4+} + Cl^-$$

$$+2MoOCl_3 \xrightarrow{Trien} (MoOCl_3)_2(trien) + 4HCl \quad (1)$$

옥소오클로로몰리브덴(V) 산의 트리에틸렌테트라암모늄을 제외한 다른 착물은 일주일간 방치하여도 흡수스펙트럼의 변화가 없었는데 이것은 이들 착물이 공기중에서 안정하기 때문으로 생각된다.

옥소오클로로몰리브덴(V)산의 트리에틸렌테트라암모늄의 염산용액과 수용액에서 각각 얻은 스펙트럼은 *Fig.* 1에서와 같이 상당한 차이가 나타남을 알 수 있는데 이것은 이 착물이 수용액에서 가수분해되어 서로 다른 화합물이 생성되기 때문이다.

Table 3. Infrared bands of the molybdenum(V) complexes.

Compound	Band, cm^{-1}
$TrienH_4(MoOCl_5)_2\cdot H_2O$	495*m* 505*m* 730*s* 770*m* 800*w* 820*w* 905*m* 970*vs* 985*w* 1015*m* 1030*m* 1065*m* 1140*s* 1295*w* 1330*w* 1400*w* 1440*w* 1460*s* 1500*m* 1560*m* 1600*s* 2700*sh* 3000*sb* 3350*s* 3400*s*
$(MoOCl_3)_2(trien)$	490*s* 550*w* 575*w* 600*w* 630*w* 660*w* 730*vs* 810*m* 970*vs* 1050*m* 1150*s* 1180*w* 1250*w* 1265*s* 1325*m* 1350*s* 1440*sh* 1470*vs* 1510*w* 1595*vs* 1700*sh* 1800*sh* 1850*w* 1870*w* 1890*w* 1970*w* 1990*w* 2400*s* 2550*w* 2650*s* 3000*w* 3150*m* 3350*m*
$Mo_2O_4Cl_2(trien)\cdot 2H_2O$	500*w* 740*m* 775*w* 820*m* 970*vs* 1020*w* 1055*m* 1295*w* 1350*w* 1410*w* 1465*w* 1515*w* 1530*m* 1580*w* 1610*s* 2350*w* 2450*s* 2670*s* 2955m 3400*s*
$TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]\cdot H_2O$	480*sb* 490*s* 610*w* 620*w* 750*s* 825*m* 855*m* 890*w* 950*vs* 1010*m* 1040*m* 1070*m* 1150*w* 1170*w* 1250*w* 1290*w* 1315*w* 1450*s* 1500*w* 1510*m* 1520*m* 1575*w* 1595*s* 2060*vs* 2350*w* 2870*w* 3100*s* 3200*s* 3400*s*
$Mo_2O_4(NCS)_2(trien)\cdot H_2O$	450*m* 490*s* 520*w* 585*w* 675*w* 695*w* 750*s* 815*w* 830*m* 900*w* 950*vs* 1045*s* 1060*s* 1090*m* 1105*w* 1140*s* 1190*m* 1245*m* 1275*m* 1310*w* 1350*w* 1380*w* 1420*s* 1450*s* 1575*s* 2100*vs* 2350*w* 2800*w* 2870*m* 3000*w* 3130*s* 3200*s* 3250*s* 3450*sb*

w, weak; *m*, medium; *s*, strong; *vs*, very strong; *b*, broad.

Table 4. Characteristic frequencis of tiethylenetetraamine complexes of molybdenum(V).

Compound	ν_{Mo-Ot}		ν_{NH}	δ_{NH}	δ_{CH}	ν_{CN}	ν_{CS}	ν_{OH}
$TrienH_4(MoOCl_5)\cdot{}_2H_2O$	970	—	3350	1600	1440	—	—	3400
$(MoOCl_3)_2(trien)$	970	—	3150	1595	1470	—	—	—
$Mo_2O_4Cl_2(trien)\cdot 2H_2O$	970	500, 740	2955	1610	1465	—	—	3400
$TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]\cdot H_2O$	950	480, 750	3200	1595	1450	2060	825	3400
$Mo_2O_4(NCS)_2(trien)\cdot H_2O$	950	490, 750	3200	1575	1420	2100	815	3450

Table 5. Reflectance spectra and assignments of the molybdenum(V) triethylenetetraamine complexes.

Compound	ν_{max}, cm^{-1} $\times 10^{-3}$	Intensity	Assignment
$TrienH_4(MoOCl_5)_2\cdot H_2O$	14.29	Weak	$^2B_2\rightarrow{}^2E(I)$
	22.73	Medium	$^2B_2\rightarrow{}^2B_1$
	27.78	Strong	Charge transfer
$(MoOCl_3)_2(trien)$	13.33	Weak	$^2B_2\rightarrow{}^2E(I)$
	20.83	Medium	$^2B_2\rightarrow{}^2B_1$
	31.27	Strong	Charge transfer
$Mo_2O_4Cl_2(trien)\cdot 2H_2O$	13.89	Weak	$^2B_2\rightarrow{}^2E(I)$
	20.45	Medium	$^2B_2\rightarrow{}^2B_1$
	31.75	Strong	Charge transfer
$TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]\cdot H_2O$	13.70	Weak	$^2B_2\rightarrow{}^2E(I)$
	21.28	Medium	$^2B_2\rightarrow{}^2B_1$
	31.25	Strong	Charge transfer
$Mo_2O_4(NCS)_2\cdot(train\cdot H_2O$	13.33	Weak	$^2B_2\rightarrow{}^2E(I)$
	25.00	Medium	$^2B_2\rightarrow{}^2B_1$
	30.30	Strong	Charge transfer

몰리브덴(V)의 트리에틸렌테트라아민착물을 진한 염산에 녹이면 초록색이 되는데 이것은 +5 산화상태의 몰리브덴착물에서만 볼 수 있는 $MoOCl_5^{2-}$가 생성[14]되기 때문이다. 이러한 사실은 이들 착물의 진한 염산용액에서의 스펙트럼인 *Fig.* 1이 $TrienH_4(MoOCl_5)_2$의 가시선스펙트럼과 똑같은 것으로도 알 수 있다.

$$Mo_2OCl_2(trien)+8HCl \rightleftharpoons TrienH_4^{4+}+2MoOCl_5^{2-}+2H_2O \quad (2)$$

이들 몰리브덴(V)착물의 자기모멘트는 *Table* 1과 같다. 여기서 $TrienH_4[MoOCl_5]_2$와 $(MoOCl_3)_2(trien)$의 자기 모멘트는 $\mu_{spin-only}$와 거의 같은 값을 가진 것으로 보아 단위체착물로 생각되나 이보다 훨씬 작은 값을 가진 다른 몰리브덴(V)착물은 이핵착물임[15]을 알 수 있다.

DMF에서 이들 착물의 몰전도도는 *Table* 2와 같다. 여기에서 $TrienH_4(MoOCl_5)_2$와 $TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]$는 전해질 착물이고 다른 몰리브덴착물들은 아주 낮은 몰전도도를 가진 것으로 보아 비전해질착물[16]임을 알 수 있다.

이들 착물의 적외선스펙트럼은 *Table* 3와 같으며 특성흡수띠에 대한 해석은 *Table* 4와 같다. 이들 착물의 몰리브덴과 말단산소와의 신축진동은 950과 970 cm^{-1}에서 일어났고 몰리브덴과 브리지 산소간의 신축진동은 480~490cm^{-1} 및 750 cm^{-1}부근[18]에서 일어났다. CN신축진동[19]은 2,060 ~2,100 cm^{-1} 부근에서 일어났다. 다른 몰리브덴(V)-이소티오시아나토 착물의 CS 신축진동[20]과 비슷한 위치인 815와 825 cm^{-1} 부근에서 일어난 것으로 보아 이들 착물은 Mo-NCS 결합착물임을 알 수 있다. 이들 착물에 있어서, 트리에틸렌테트라아민의 NH 신축진동은 2,955~3,350cm^{-1} 부근에서, 굽힘진동은 1,575~1,590 cm^{-1} 부근에서 각각 일어났고, 킬레이트고리의 CH 굽힘진동은 1,420~1,610 cm^{-1}부근에서 일어났다. 이들 착물의 분석결과와 신축진동이 3,400~3,450 cm^{-1} 부근에서 일어난 사실로 부터 $(MoOCl_3)_2(trien)$을 제외한 이들 착물은격자수가 존재함[14]을 알 수 있다.

몰리브덴의 트리에틸렌테트라아민착물의 전자흡수스펙트럼 및 reflectance 스펙트럼과 이들 스펙트럼을 $MoOCl_5^{2-}$ [22] 및 $Mo_2O_4(ox)_2(H_2O)_2^{2-}$ [23]의 스펙트럼분석결과에 따라 해석한 결과는

Table 5와 같다. 여기에서 $^2B_2 \rightarrow {}^2E$(I) 및 $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 전이는 13,300~14,290 cm^{-1} 및 20,450~25,000 cm^{-1} 부근에서 각각 일어났으며 전하이동전이는 27,780~31,750 cm^{-1} 부근에서 일어났음을 알 수 있다. 그 이외의 결정장전이는 강한 전하이동전이와 겹쳐져서 관찰되지 않았다.

이들 착물의 분석결과와 몰리브덴의 산화수가 +5이고 자기모멘트 및 적외선스펙트럼의 분석결과에서 $TrienH_4(MoOCl_5)_2$ 및 $(MoOCl_3)_2$(trien)은 상자성의 단위체착물임을 알 수 있다. 또한, $Mo_2O_4Cl_2$(trien), $TrienH_4[Mo_2O_4(NCS)_6]$ 및 $Mo_2O_4(NCS)_2$(trien)은 각 몰리브덴원자에 말단산소와 몰리브덴과 몰리브덴원자사이에 두 산소가 브리지된 반자성의 이합체착물임을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. W. F. Marzluff, *Inorg. Chem.*, **3**, 395 (1964).
2. R. S. Taylor, P. Gans, P. E. Knewles and A. G. Sykes, *J.C.S. Dalton*, 24 (1972).
3. F. A. Cotton and R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, **3**, 398 (1964)
4. G. A. Edwards and G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, 24 (1961).
5. E. W. Abel, M. A. Bennett and G. A. Wilkinson *J. Chem. Soc.*, 2323 (1959).
6. V. W. Hieber, K. Englert and K. Rieger, *Z. anorg. alleg. Chem.*, **300**, 295 (1959).
7. M.C. Haldar and H.K. Saha, *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 231 (1967).
8. R.D. Taylor, J.P. Street, M. Minelli and J.T. Spence, *Inorg. Chem.*, **17**, 3207 (1978).
9. A. B. Thomas and E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1943 (1957).
10. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg, Nucl. Chem.*, **34**, 3097 (1972).
11. N. H. Furman and C. O. Miller, *Inorg. Syn.*, Vol. 3, P. 160. L. F. Audrieth, Ed., McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1950.
12. A. I. Vogel, "Textbook of Quanitative Inorganic Analysis," 4th Ed., P.510, Longman, London, England, 1978.
13. S. O. Oh and C. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 177 (1991).
14. P.C.H. Mitchell, *Quart. Rev.*, **20**, 103 (1966).
15. S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, **1**, 122 (1962).
16. D. J. Phillips and S. Y. Tyree, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961)
17. M. L. Larson and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, **5**, 801 (1966).
18. W. E. Newton, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1101 (1974).
19. M. M. Chamberlain and J. C. Bailar, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).
20. C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
21. D. A. Buckingham and D. Jones, *Inorg. Chem.*, **4**, 1387 (1965)
22. H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
23. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1967 (1964).