

몰리브덴의 피리딘계 착물합성과 그 성질 (제 4 보). 옥소삼클로로비스(치환피리딘)몰리브덴 (V)

金昌洙[†] · 吳相午^{*}

大邱大學校 師範大學 化學科

^{*}慶北大學校 自然科學大學 化學科

(1982. 4. 21 접수)

Synthesis and Characterization of Substituted Pyridine Complexes of Molybdenum(IV). Oxotrichlorobis(substituted pyridine) molybdenum(V)

Chang Su Kim[†] and Sang Oh Oh^{*}

Department of Chemistry, College of Education, Daegu University, Daegu 634, Korea

^{*}Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received April. 21, 1982)

요 약. 옥소클로로몰리브덴(V)산 치환피리딘늄의 초록색결정은 몰리브덴(V)-티오시아나산 추출용액의 진한 염산용액에서 얻었다. $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ (X-py는 4-시아노피리딘, 3-시아노피리딘, 2-아미노-4-피코린 및 4-아세틸피리딘)은 무수알코올에서 $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 환류시켜 염화수소를 날려보낸 다음 얻었다. MoO^{3+} 를 가지는 $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 물에 용해되어 가수분해되나 $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 는 알코올 및 아세톤등에 녹지 않았다. $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 상자성의 전해질이나 $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 는 상자성의 비전해질 착물임을 알았다.

ABSTRACT. Green crystalline salts of substituted pyridinium oxopentachloromolybdates(V) were obtained from concentrated hydrochloric acid solution of molybdenum(V)-thiocyanate extract. $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ (X-py were 4-and 3-cyanopyridine, 2-amino-4-picoline and 4-acetylpyridine) were obtained by reflux of the corresponding substituted pyridinium salts of oxopentachloromolybdates (V) in absolute ethanol. $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ containing the MoO^{3+} group are dissolved and hydrolysed in water but $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ are insoluble in water, alcohol and acetone. The complexes are paramagnetic compounds.

서 론

옥소오클로로몰리브덴(V)산의 치환피리딘늄염과 옥소오이소티오시아나토몰리브덴(V)산의 치환피리딘늄염에 대한 합성과 이들 착물의 분광학적 및 자기적 성질등의 연구는 이미 보고^{1,2}된 바 있다. 또한, 피리딘 및 3,5-루티딘을 리간드로 한 여러가지 이핵몰리브덴(V)의 반자성착물을 합성하고 이들의 여러가지 물리적 및 화학적 성질등을 보고³하였다.

옥소오클로로몰리브덴(V)산을 알코올과 환류시키면 염화수소가 발생하면서 $\text{MoOCl}_3\text{phen}$, $\text{MoOCl}_3\text{dipy}$, $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 및 $\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 등의 착물이 얻어지는데 이들 착물의 여러가지 성질에 대한 연구가 보고⁴⁻⁶되어 있다.

본 연구에서는 무수에탄올에서 $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5)$ 를 환류시켜 HCl를 발생시킨 다음 치환피리딘류를 가하여 $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 를 얻었다. 이렇게 얻은 착물의 물전도도 및 자화율과 가시선 및 적외선스펙트럼을 얻고 이들 결과로부터 가

능한 구조를 제안하였다.

실 험

1. 시약

모든 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 전기전도도측정에 사용된 니트로벤젠은 보고된 문헌⁷에 따라 정제하여 사용하였다.

2. 착물의 합성

2.1 MoO(NCS)₃의 초산에틸추출용액

전보와 같은 방법¹으로 합성하였다.

2.2 옥소오클로로몰리브덴(V)산 치환피리딘늄, (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O 옥소오클로로몰리브덴(V)산의 다른 치환피리딘늄염은 **2.1**의 초산에틸추출용액에 3-벤조일피리딘 10g, 3-시아노피리딘 6g, 4-시아노피리딘 6g, 4-아세틸피리딘 9g 및 2-아미노-4-피코린 5g을 각각 가한 다음 용액이 초록색으로 될 때까지 최소량의 진한 염산을 가한다. 이 용액이 반으로 될 때까지 증발시킨 후 냉각시키면 초록색의 결정이 얻어진다. 이 결정을 진한 염산용액으로 씻은 다음 진공건조시켰다. 본 실험에 사용된 시료는 진한 염산용액으로 재결정하여 사용하였다.

2.3 옥소삼클로로비스(치환피리딘) 몰리브덴(V), MoOCl₃(X-py)₂. 5g의 (X-pyH)₂(MoOCl₅)을 질소기류속에서 15 ml의 무수에탄올과 환류시키면 연한 노란갈색 내지는 빨간갈색의 MoOCl₃(X-py)₂을 얻을 수 있다. 이 착물을 거르고 무수에탄올로 씻은 다음 진공건조시켰다. 이들 착물은 물 및 알코올등의 용매에 녹지 않았다.

3. 착물의 분석

몰리브덴은 전보²와 같은 방법으로 분석하였으며 연화이온의 분석⁸은 일정량의 착물을 분해시킨 다음 AgCl로 침전시켜 그 무게를 달아 정량하였다. 치환피리딘류의 함량은 Hewlett Packard 185 B 탄소 수소 질소분석기를 이용하여 얻었다. (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O의 산화수는 KMnO₄법⁹으로 얻은 결과 +5임을 알았다.

4. 물리적 성질의 측정

니트로벤젠에서 착물의 몰전도도¹⁰는 YSI

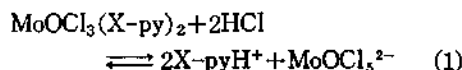
Model 31 전도도 브리지를 사용하여 얻었으며 자화율은 구이법³에 의하여 얻었다. 적외선스펙트럼은 Shimadzu IR 430 적외선분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었다. 가시 및 자외선 흡수스펙트럼은 (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O의 경우 12 M의 진한 염산에 녹인 다음 Shimadzu UV 200 분광광도계로 얻었으며 MoOCl₃(X-py)₂는 여러가지 용매에 잘 녹지 않으므로 BaSO₄를 표준물질로한 reflectance 스펙트럼을 Hitachi 모델 200-20 분광광도계를 사용하여 얻었다.

결과 및 고찰

(X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O의 수용액 및 진한 염산용액에서의 스펙트럼은 Fig. 1과 같이 상당한 차이를 보여 주었는데 이것은 수용액에서 가수분해되어 노란색의 착물이 생성되기 때문으로 생각된다. 또한, 이들 옥소오클로로몰리브덴(V)산의 치환피리딘늄염은 무수에탄올의 존재하에서 염화수소가 발생⁴하면서 MoOCl₃(X-py)₂가 생성되었다.

이들 착물의 분석결과는 Table 1과 같이 계산치와 실험치사이에 좋은 일치율을 보여 주었다.

MoOCl₃(X-py)₂분말을 공기중에 1일간 방치하여도 Fig. 2의 스펙트럼의 변화가 없었는데 이것은 이들 착물이 공기중에서 안정하기 때문으로 생각된다. 이들 착물은 진한 염산용액에서 초록색으로 변화되는 때 이것은 식 (1)과 같이 MoOCl₃²⁻가 생성^{13,14}되기 때문임을 알 수 있다.



이러한 사실은 MoOCl₃(4-CNpy)₂을 12 M의 진한 염산에 녹여서 얻은 가시선스펙트럼이 (4-CNpyH)₂(MoOCl₅)·H₂O의 스펙트럼과 같은 것으로 보아 이들 착물의 몰리브덴산화수가 +5임을 알 수 있다.

(X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O와 MoOCl₃(X-py)₂의 자기모멘트는 Table 1과 같다. 이들 값은 Mo(V)의 4d¹ 전자 한개에 대한 $\mu_{\text{spin-only}}$ 와 비슷한 값을 가진 것으로 보아 이들 착물은 단위체로 이루어졌음을 알 수 있다.

$(X\text{-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MoOCl}_3(X\text{-py})_2$ 의 물전도도를 측정한 결과 Table 2와 같은 데 $(X\text{-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 전해질이 나 $\text{MoOCl}_3(X\text{-py})_2$ 는 비전해질 착물임을 알 수 있다.

몰리브덴(V) 착물의 적외선스펙트럼의 주요띠에 대한 해석결과는 Table 3과 같다.

$(X\text{-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MoOCl}_3(X\text{-py})_2$ 의 몰리브덴과 산소간의 신축진동은 K_2MoOCl_5

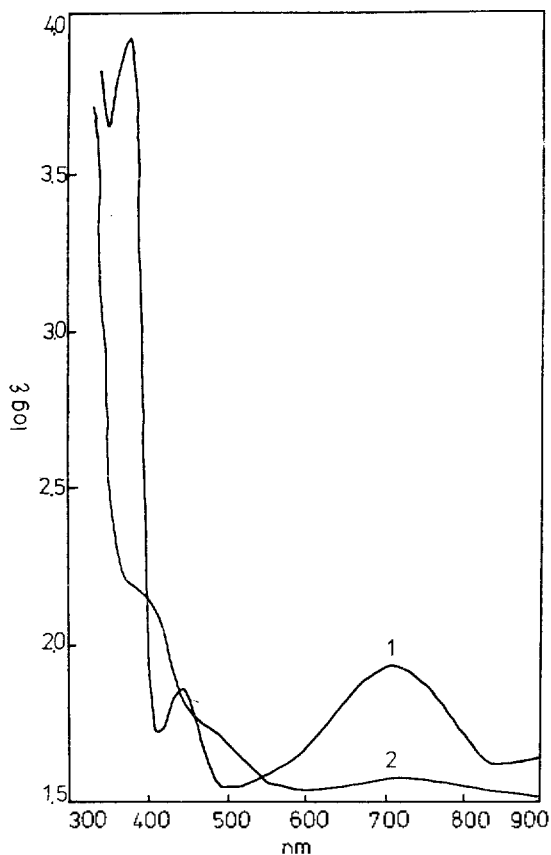


Fig. 1. Electronic spectra of $(4\text{-actylpyH})_2\text{MoOCl}_5$ at 25°C : 1; in 12 M HCl and 2; in water.

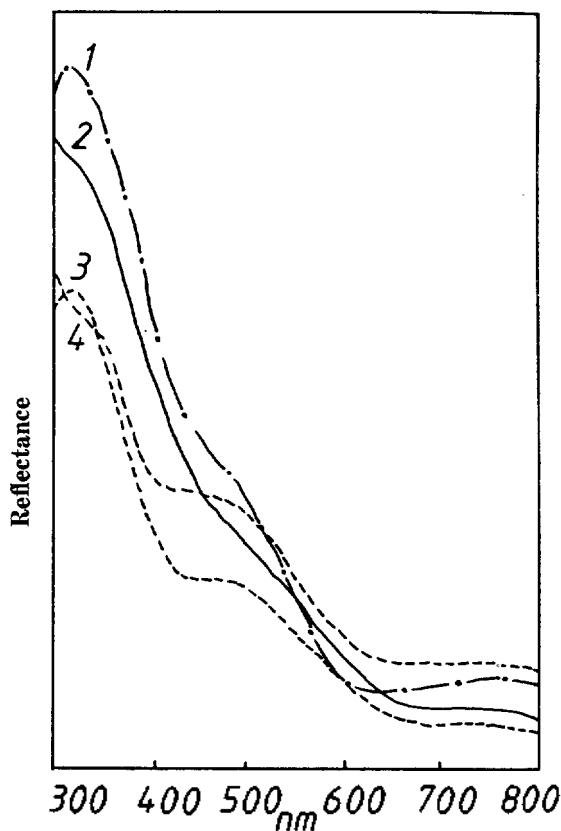


Fig. 2. Reflectance spectra of $\text{MoOCl}_3(X\text{-py})_2$: 1; $\text{MoOCl}_3(\text{amp})$, 2; $\text{MoOCl}_3(4\text{-acetylpy})_2$, 3; $\text{MoOCl}_3(3\text{-CNpy})_2$, 4; $\text{MoOCl}_3(4\text{-CNpy})_2$.

Table 1. Elemental analytical data and magnetic moments of $(X\text{-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MoOCl}_3(X\text{-py})_2$.

Compound	Calcd., %					Observed, %					
	Mo	C	H	N	Cl	Mo	C	H	N	Cl	μ_{eff}
$(3\text{-CNpyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.53	27.82	2.32	10.82	34.29	18.50	27.88	2.27	10.78	34.38	1.69
$(4\text{-CNpyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.53	27.82	2.32	10.82	34.29	18.49	27.86	2.38	10.78	34.24	1.74
$(4\text{-AcetylpyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.39	30.45	2.72	5.08	32.17	17.36	30.40	2.76	5.12	32.14	1.68
$\text{MoOCl}_3(3\text{-CNpy})_2$	22.49	33.75	1.88	13.13	24.96	22.56	33.68	1.83	13.19	24.87	1.75
$\text{MoOCl}_3(4\text{-CNpy})_2$	22.49	33.75	1.88	13.13	24.96	22.53	33.70	1.94	13.09	24.92	1.65
$\text{MoOCl}_3(4\text{-Acetylpy})_2$	20.82	36.46	3.04	6.08	23.12	20.90	36.41	3.08	6.02	23.18	1.65
$\text{MoOCl}_3(\text{Amp})^*$	29.38	22.05	2.45	8.57	32.61	29.31	22.10	2.49	8.62	32.53	1.70

*Amp : 2-Amino-4-picoline.

의 967 cm⁻¹¹⁵와 거의 비슷한 위치인 965~980 cm⁻¹ 부근에서 일어났다. (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O에서 치환피리딘의 고리신축진동은 자유피리딘류와 비슷한 위치인 1,615~1,625 cm⁻¹에서 일어났으며 격자수의 OH에 대한 신축진동은 3,360~3,500cm⁻¹ 부근¹⁶에서 일어났다. 치환피리딘의 치환기인 니트릴기의 질소가 금속이온과

결합되었을 때는 자유리간드에 대한 것보다 훨씬 더 높은 파수에서 신축진동이 일어난다.¹⁷⁻¹⁹ Table 3에서 보면 MoOCl₃(CN-py)₂의 니트릴기에 대한 신축진동위치가 약간만이 변화된 반면, 고리의 신축진동은 자유피리딘류의 1,590~1,610 cm⁻¹보다 더 높은 파수인 1,650~1,690 cm⁻¹에서 일어난 것으로 보아 이들 착물은 니트릴이 배

Table 2. Molar conductances of (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O and MoOCl₃(X-py)₂ in nitrobenzene (25°C).

Compound	Molar conductance	
	M × 10 ³	Mho·cm ² ·mol ⁻¹
(3-CNpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	7	63
(4-CNpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	8	57
(4-AcetylpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	6	63
MoOCl ₃ (3-CNpy) ₂	3	0.97
MoOCl ₃ (4-CNpy) ₂	3	1.30
MoOCl ₃ (4-Acetylpy) ₂	3	0.75
MoOCl ₃ (Amp)	5	0.48

Table 3. Characteristic infrared frequencies (cm⁻¹) of (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O and MoOCl₃(X-py)₂.

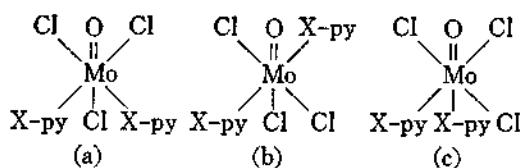
Compound	ν _{MoO}	ν _{X-py}	ν _{H₂O}	ν _{CN}
(3-CNpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	970	1,615	3,500	—
(4-CNpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	970	1,625	3,360	—
(4-AcetylpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	980	1,600	3,400	—
MoOCl ₃ (3-CNpy) ₂	970	1,670	—	2,200
MoOCl ₃ (4-CNpy) ₂	965	1,650	—	2,200
MoOCl ₃ (4-Acetylpy) ₂	970	1,660	—	—
MoOCl ₃ (Amp)	965	1,690	—	—

Table 4. Electronic spectra of (X-pyH)₂(MoOCl₅)·H₂O in 12M HCl solution and reflectance spectra of MoOCl₃(X-py)₂ in solid state.

Compound	ν, cm ⁻¹	ε _{max}	Assignment
(3-CNpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	14,290	40	² B ₂ → ² E(I)
	22,720	40	² B ₂ → ² B ₁
	27,780	4,310	Charge transfer
(4-CNpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	14,290	40	² B ₂ → ² E(I)
	22,720	35	² B ₂ → ² B ₁
	27,780	3,430	Charge transfer
(4-AcetylpyH) ₂ (MoOCl ₅)·H ₂ O	14,290	30	² B ₂ → ² E(I)
	22,720	30	² B ₂ → ² B ₁
	26,670	2,730	Charge transfer
MoOCl ₃ (3-CNpy) ₂	13,330	Weak	² B ₂ → ² E(I)
	20,830	Medium	² B ₂ → ² B ₁
	31,250	Strong	Charge transfer
MoOCl ₃ (4-CNpy) ₂	13,330	Weak	² B ₂ → ² E(I)
	21,740	Medium	² B ₂ → ² B ₁
	30,300	Strong	Charge transfer
MoOCl ₃ (4-Acetylpy) ₂	13,330	Weak	² B ₂ → ² E(I)
	21,280	Medium	² B ₂ → ² B ₁
	31,250	Strong	Charge transfer
MoOCl ₃ (Amp)	13,330	Weak	² B ₂ → ² E(I)
	20,830	Medium	² B ₂ → ² B ₁
	31,250	Strong	Charge transfer

워피기보다는 피리딘코리의 질소가 배워되었을
을 알 수 있다.

이상의 결과에서 $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 의 가능한 구
조는 다음과 같이 나타낼 수 있다. 이들 착물에
서 치환피리딘이 산소의 시스 및 트란스의 어느



위치에 존재하는지에 대해서는 X-선에 의한 구
조연구가 더 필요하다.

$(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 진한 염산용액에
녹여서 얻은 전자흡수스펙트럼과 고체상태에서
얻은 $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 의 reflectance 스펙트럼을
바나달 및 물리브렌넬착물^{20, 21}의 스펙트럼분석
방법에 따라 해석한 결과 Table 4와 같다.

$(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 $B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 전이
는 $14,290 \text{ cm}^{-1}$ 에서, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 의 전이는 $22,720$
 cm^{-1} 부근에서 각각 일어났다. 또한 전하이동전
이는 $26,670 \sim 27,820 \text{ cm}^{-1}$ 에서 일어났다.

$\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 의 d-d 전이인 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 는
 $13,300 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 일어났다. 이 부근에서의
띠는 MoCl_6^- 와 같이 산소와의 결합이 없는 화
합물에는 나타나지 않으나²² $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5)$
 $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 는 다른 옥소몰리브덴
착물과 마찬가지로 이 위치에서 흡수띠가 나타
난 것으로 보아 이들 착물은 옥소몰리브덴(V)
착물임을 알 수 있다. $\text{MoOCl}_3(\text{X-py})_2$ 의 두번
째 결정장전이인 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 은 10 Dq 에 해당되는
데²² $20,830 \sim 21,740 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 일어났다. 전
하이동전이는 $30,300 \sim 31,250 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강
하게 일어났다. 이 이외의 결정장전이는 관찰되
지 않았는데 이것은 강한 전하이동전이와 겹쳐
졌기 때문으로 생각된다.

인 용 문 헌

- Sang Oh Oh and C. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 177 (1981).
- Sang Oh Oh and C. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 203 (1981).
- Sang Oh Oh and C. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 73 (1981).
- P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963).
- H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3719 (1971).
- (a) H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3097 (1972); (b) K. Feeman and G. W. A. Fowles, *Inorg. Chem.*, **4**, 310 (1965); (c) D. A. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 303 (1965); (d) S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, **1**, 123 (1962); (e) M. L. Larson and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, **5**, 801 (1966).
- D. J. Phillips and S. Y. Tyree, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961).
- A. I. Vogel "Textbook of quantitative inorganic analysis," 4th Ed., P.433 Longman, London, England, 1978.
- R. G. James and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2145 (1927).
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods", P.65~66, John Wiley & Sons New York, U.S.A., 1980.
- (a) G. P. Haight, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 663 (1962); (b) J. P. Simon and P. Souchay, *Bull. Soc. Chim., France*, **23**, 1402 (1956).
- G. J. Sutton, *Austral. J. Chem.*, **15**, 232 (1962).
- A. Kay and P. C. H. Mitchell, *Nature*, **219**, 267 (1968).
- R. N. Jowitt and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, (A), 1702 (1970).
- C. G. Barraclough J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
- N. E. Netwon, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100 (1974).
- F. Fara and R. T. Iwamoto, *Inorg. Chem.*, **4**, 844 (1965).
- R. A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2229 (1966).
- L. C. Nathan, *J. Chem. Educ.*, **51**, 285 (1974).
- C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
- H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
- S. M. Horner and S. Y. Tyree, JR., *Inorg. Chem.*, **2**, 568 (1963).