

몰리브덴의 시프-염기착물의 합성과 그 성질 (제 1보). 다이옥소 몰리브데늄(VI)의 아릴살릴살알디미나토착물

吳相午[†] · 具本權*

경북대학교 자연과학대학 화학과

*효성여자대학교 사범대학 화학교육과

(1984. 11. 14 접수)

Synthesis and Characterization of Molybdenum Complexes with Schiff Bases (I). Bis-(N-aryl salicylaldiminato) of dioxomolybdenum(VI) Complexes

Sang Oh Oh[†] and Bon-Kweon Koo*

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

*Department of Chemical Education, Hyosung Women's University, Daegu 634, Korea

(Received November 14, 1984)

요 약. 디옥소몰리브데늄(VI)착물, $\text{MoO}_2(\text{H-sal-R})_2$, R; 아릴아민을 디옥소비스살릴살알데히다
토 몰리브데늄(VI)과 여러가지 일차아민으로 부터 합성하여 원소분석, 전기전도도 및 분광학적 연
구로 부터 이들 착물에 대한 구조를 조사하였다. 적외선 가시 및 자외선 그리고 핵자기 공명스펙
트럼으로 부터 이들 착물은 여섯배위된 팔면체의 *cis*- MoO_2 형을 가지고 있음을 알수 있었고 질량스펙
트럼으로 부터 MoO_2 와 배위자간의 결합비가 1:2임을 확인하였다. 또한 이들 착물은 노란색 결정으
로 공기중에서 오랫동안 안정하고 알코올 디클로메탄 그리고 디메틸포름아마이드에 약간 녹으며 벤
젠, 에테르, 사염화탄소등의 일반 유기용매에는 녹지않았다.

ABSTRACT. Dioxomolybdenum(VI) complexes, $\text{MoO}_2(\text{H-Sal-R})_2$, R; arylamines, have been
synthesized by reactions of dioxobis(salicylaldehyde) molybdenum(VI) with various primary
amines. These complexes have been characterized by electric conductivity and spectroscopic studies.
Infrared, uv-vis, and proton nmr spectra show that the complexes are six-coordinated with *cis*-
 MoO_2 group. And mass spectra indicates that the combining ratios for Mo(VI)-ligand are 1:2.
They are yellow, stable for a considerably long time in the atmosphere at room temperature and
slightly soluble in alcohol, dichloromethane and dimethylformamide but insoluble in benzene, ether
and carbon tetrachloride.

1. 서 론

시프-염기는 아조메틴($-\text{Rc}=\text{N}^-$)기를 가지고
있는 화합물로서 활성인 카아보닐기를 가진 화
합물과 일차아민의 축합반응에 의하여 합성되어
진다.

이러한 시프-염기를 배위자로 하는 착물은

Schiff¹에 의하여 처음으로 Cu(II)착물이 합성
되었고 그 후 Mn(II), (III)^{2,3} Fe(II)⁴ (III)⁵ Co
(II)⁶⁻⁹ (III)^{10,11}, Ni(II)^{12,13}등의 전이금속과의
착물들에 대한 연구가 많이 보고되었다. 그러나
원자량이 큰 전이금속과 이들 배위자의 착물은
별로 연구된 바 없으며 몰리브덴과의 착물에 대
한 연구는 더욱 드물다. *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, *m*- C_6H_4 .

NO₂, *p*-C₆H₄CH₃, *p*-C₆H₄OCH₃와 *p*-C₆H₄I가 질소에 치환된 시프-염기와의 몰리브데늄(VI) 착물이 Zelentsov 등¹⁴⁾에 의해 합성되었다.

이들은 몰리브데늄(VI)착물의 합성에서 흔히 사용되는 디옥소몰리브데늄(VI) 디클로라이드와 시프-염기를 반응시켜 착물을 합성하였다. 이러한 출발물질은 합성이 어렵고 공기중에서 불안정하여 취급하기 어려우며 더우기 다른 대부분의 시프-염기들이 용액중에서 가수분해되기 때문에 만족스러운 합성방법이 되지 못한다.

또한, Yamanouchi 등¹⁵⁾은 질소에 C₆H₅, *p*-C₆H₄CH₃, *p*-ClC₆H₄, *p*-BrC₆H₄가 결합된 시프-염기와 MoO₂²⁺(VI)착물을 합성하고 전자스펙트럼, 적외선스펙트럼 그리고 자화율을 측정하여 그 결과를 보고하였다.

본 실험에서는 출발물질로서 다이옥소비스살리실알데히다토 몰리브데늄(VI)착물을 Yamanouchi 방법을 따라 먼저 합성하고 이들과 일차아민과의 반응에 의하여 시프-염기착물을 합성한 뒤 분광학적 연구로부터 이들 착물의 성질과 구조를 조사하였다. 합성된 착물의 시프-염기들은 Fig. 1과 같다.

2. 실험

시약. 본 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급 시약으로서 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

착물의 합성

다이옥소비스살리실알데히다토몰리브데늄(VI).

암모늄몰리브데이트 12.4g 0.01mole을 물 150ml에 녹인 용액과 과량의 살리실알데히드를 50ml 메틸알코올에 녹인 용액을 섞고 이 혼합물에 진한 염산 10ml를 격렬하게 저어주면서 조금씩 천천히 가하고 계속하여 4시간동안 반응시켰다. 기름상의 생성물은 반응이 완결되면서 노란 결정으로 일어졌다. 이를 여과하고 물-메타놀 1:1혼합물로 충분히 씻은 뒤 진공건조시켰다.

다이옥소비스살리실알데히다토몰리브데늄(VI).

다이옥소비스살리실알데히다토 몰리브데늄(VI) 0.01mole을 메틸알코올 100ml에 녹인 현탁액에 일차아민 0.02mole을 넣고 그 혼합물을 콘덴서에서 30분동안 가열한후 실온에서 밤새도록

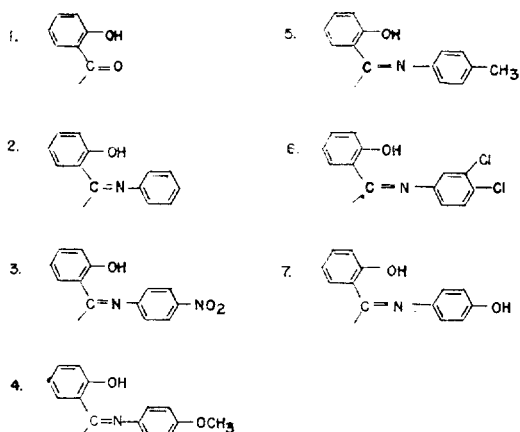


Fig. 1. Ligands used.

방치하였다. 용액에서 생성된 침전물을 여과하여 메틸알코올로 충분히 씻고 다시 에테르로 3~4회 씻은후 테시케이트에서 건조보관하였다.

착물의 분석. 탄소 수소 및 질소에 대한 분석은 Hewlett Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen 분석기를 사용하였다.

스펙트라. 가시 및 자외선스펙트라는 SP8-100uv 분광광도계를 사용하였고 적외선 흡수스펙트라는 Hitachi 260-30 및 Shimadzu I. R. 430을 병용하여 KBr pellet법으로 얻었다. 또한 핵자기공명스펙트라는 80MHz, Bruner Spectrospin을 사용하였다.

분자량 결정. Shimadzu사의 질량스펙트로메타를 이용하여 분자량을 결정하였다.

전기전도도 측정. 디메틸포름아이드에서 착물의 물전도도를 Yellow Springs Inc. YSI 모델 31(Tip type cell)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

살리실알데히드를 배위자로 하는 금속착물은 (1) 염의 존재하에서 금속이온과 시프-염기의 반응 (2)비스살리실알데히드 금속착물과 일차아민의 반응 그리고 (3)주형반응에 의한 합성방법이 있는데 이 중에서 (1)의 합성방법은 보통 알코올이나 아세테이트 혹은 하이드록시기와 같은 염기를 가한 알코올 수용액에서 균일상 반응에 의해 수행되어지기 때문에 알킬살리실알데히드의 시프-염

기들이 가수분해되어 성공적인 합성방법이 되지 못한다. 또한 (3)의 방법은 Ni(sal)₂en 착물과 같이 평면 4자리 착물의 합성에 유용하다. 본 실험에서는 (2)의 합성방법에 의하여 디옥소비스 살리실알데히다도 물리브레늄(VI)착물을 합성하고 이를 일차아민과 반응시켜 착물을 합성하였다(Fig. 2).

살리실알데히드가 금속과 결합하므로써 살리실알데히드에 있는 카아보닐기의 분극이 증가되어 일차아민의 친핵적 공격을 용이하게 하므로써 중간체인 카아보놀아민이 만들어지고 중간체의 탈수반응에 의하여 시프-염기착물이 생성된다.

이들 착물은 노란색 결정으로 알코올, 디클로로메탄, 그리고 디메틸포름아미드등에 소량 녹으며 벤젠이나 사염화탄소 에테르등의 혼한 유기용매에는 녹지않았다. 또한 이들은 공기중에서 상당히 오랫동안 안정함을 알 수 있었다. 이들 착물에 대한 원소분석치는 Table 1과 같고 계산치와 좋은 일치율을 보여주었다.

전기전도도 측정. 전도도측정은 디메틸포름아미드에서 이들 착물의 묽은 용액, $1 \times 10^{-3}M$

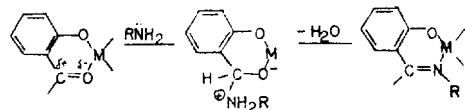


Fig. 2. The reaction of bis (salicylaldehyde) metal complex with primary amine.

에서 측정했으며, 그 값들은 거의 용매자체의 저항인 $2.5 \times 10^6 \Omega$ ($0.4 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$)으로 이러한 용매에서 1 : 1 전해질에 대한 $70 \sim 160 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$ ^{16,17}보다 훨씬 적은 값으로 이들 착물이 비전해질임을 알 수 있었다.

적외선스펙트럼. 디옥소물리브레늄착물에 대한 주요 흡수띠를 Table 2에 나타내었다.

$950 \sim 900 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 두개의 강한 흡수띠가 관찰되었다. 이는 Mo=O 결합에 대한 신축진동에 기인한 것으로 MoO₂(C_{2v})의 진동방식에서 진동하는동안 대칭성이 유지되는 신축진동과 C₂와 σ_v와 같은 대칭요소를 상실한 반대칭 신축진동에 해당한다.

VO₂²⁺, WO₂²⁺, ReO₂²⁺, UO₂²⁺ 착물에서 대칭과 반대칭에 해당하는 두개의 흡수띠가 $1,000 \sim 850 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 나타나며, 이들 두개의 산소가 trans 위치로 결합할때는 단지 한개의 신축띠만이 나타난다는 것이 알려져 있다.¹⁸

아세틸아세톤, 옥신등을 배위자로 하는 MoO₂²⁺ 착물에서 Moore¹⁹등은 900cm^{-1} 영역에서 강한 두개의 흡수띠가 나타나며 MoO₂²⁺가 cis 형으로 존재한다고 보고하였다.

C=N 결합의 신축진동은 [Fe(H-Sal-N-alkyl)₂X]²⁺²⁰ 착물에서 $1,640 \text{cm}^{-1}$ 부근에서 일어나며 Hill²¹등이 보고한 물리브레닐 착물에서는 $1,630 \sim 1,610 \text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 본 연구에서 합성한 착물은 $1,650 \sim 1,610 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 일어났다. 또한 $1,590 \text{cm}^{-1}$ 부근의 신축진동은 C=C 결합에 해

Table 1. Analytical data

Complex	Color	Found (%)			Calcd. (%)			Conductance* ($1 \times 10^{-3}M$)
		C	H	N	C	H	N	
MoO ₂ (1) ₂	Yellow	45.95	2.75		45.43	2.72		nonelectrolyte
MoO ₂ (2) ₂	Yellow	58.09	3.80	5.41	60.00	3.88	5.38	nonelectrolyte
MoO ₂ (3) ₂	Yellow	49.27	2.91	9.23	51.16	2.97	9.18	nonelectrolyte
MoO ₂ (4) ₂ ·3H ₂ O	Yellow	51.80	4.71	4.12	52.99	4.78	4.42	nonelectrolyte
MoO ₂ (5) ₂ ·H ₂ O	Yellow	59.73	4.74	4.74	59.36	4.64	4.95	nonelectrolyte
MoO ₂ (6) ₂	Yellow	47.50	2.45	4.21	47.42	2.43	4.26	nonelectrolyte
MoO ₂ (7) (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O	Yellow	39.18	3.85	3.48	39.71	3.85	3.56	nonelectrolyte

* $\lambda_m = (k \times 1000) / R_{xm}$, $R = 2.5 \times 10^6 \text{ohm}$, $\lambda_m = 0.4 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$. (1 : 1 electrolyte; $\lambda_m = 70 \sim 160 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$).

Table 2. Some important infrared and u. v. -visible absorption frequencies for the complexes

Complex	I. R. Bands(cm^{-1})			U. V. /Visible(10^3cm^{-1})
	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	
$\text{MoO}_2(1)_2$	908, 935		1598	
$\text{MoO}_2(2)_2$	904, 922	1615	1590	29.580(s), 31.640(m) 33.330(sh), 37.170(s)
$\text{MoO}_2(3)_2$	900, 920	1620	1593	28.160(s), 30.300(s)
$\text{MoO}_2(4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	910, 940	1636	1605	28.490(s), 30.760(sh) 33.000(sh), 36.900(s)
$\text{MoO}_2(5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	900, 920	1610	1598	29.410(s), 31.250(sh) 33.000(sh), 37.030(s)
$\text{MoO}_2(6)_2$	900, 921	1608	1580	28.980(s), 31.250(m) 33.000(sh), 36.630(s)
$\text{MoO}_2(7) (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	905, 940	1645	1600	28.810(s), 30.960(sh) 32.780(sh), 36.900(s)

s; strong, m; medium, sh; should.

당하고 시프-염기의 C-O 결합에 대한 신축진동은 $1,550\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다. 이들은 시프-염기의 비편재화로 인하여 일반적인 페놀의 C-O 진동보다 높은 파수로 이동된 것으로 생각되며, $\text{Ni}(\text{sal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{N}-\text{CH}_3 \cdot \text{Sal})_2$ 착물에 대한 $1534, 1553\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠와 비교되었다. 그밖의 $1,500 \sim 1,000\text{cm}^{-1}$, $900 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 영역의 많은 흡수띠들은 페닐기에 기인한 것으로 생각된다. (Fig. 3~9)

가시 및 자외선스펙트라. 디옥소몰리브데늄(VI) 착물들에 대한 전자스펙트라를 얻은 결과 $28,000 \sim 37,000\text{cm}^{-1}$ 영역에서 두개의 뚜렷한 흡수띠가 관찰되었다 (Table 2).

몰리브덴(VI)의 경우 원자가 전자배열이 d^0 이기 때문에 d-d 전이에 해당하는 가시영역의 흡수띠는 나타나지 않았다. MoO_2^{2+} 착물에 대한 Bartecki²³ 등의 보고에 의하면 $27,000 \sim 30,000\text{cm}^{-1}$ 영역에서 두개의 흡수띠가 나타나는데 이는 몰리브덴 산소로부터 몰리브덴의 빈 궤도로 전이되는 것에 기인한다고 보고했고 Roger²⁴ 등은 옥신을 배위자로한 MoO_2^{2+} 착물에서 $27,250\text{cm}^{-1}$ 과 $31,650\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠들이 각각 배위자의 N→Mo 와 O→Mo 전이에 해당한다고 보고하였다. 본 연구에서 관찰된 이러한 흡수띠들은 배위자에서 금속으로의 전이 즉 결합이동전이에 해당한다.

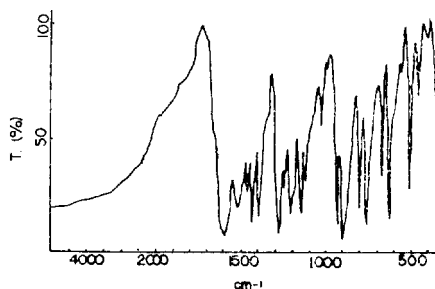


Fig. 3. The infrared absorption spectrum of $\text{MoO}_2(1)_2$.

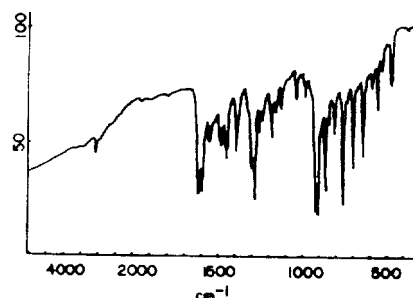
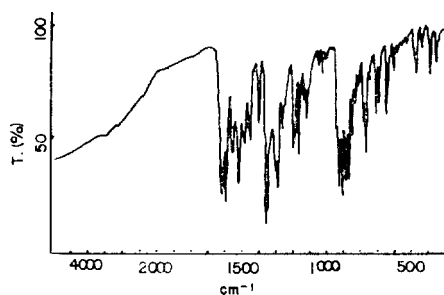
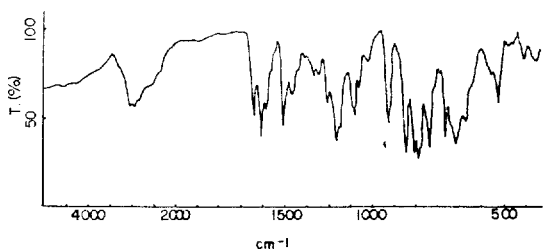
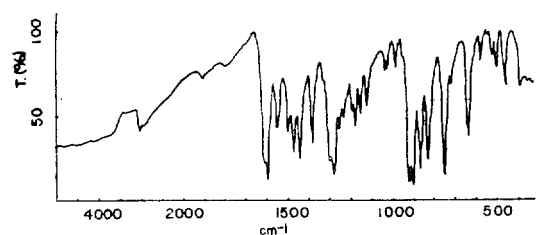
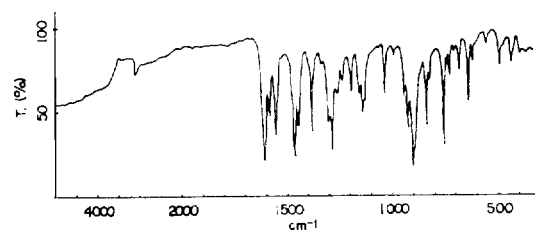
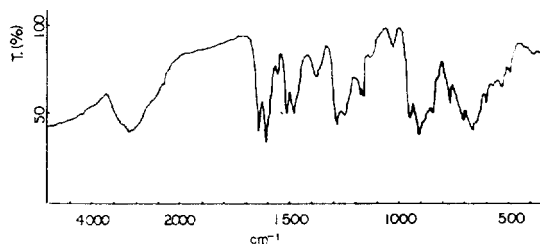


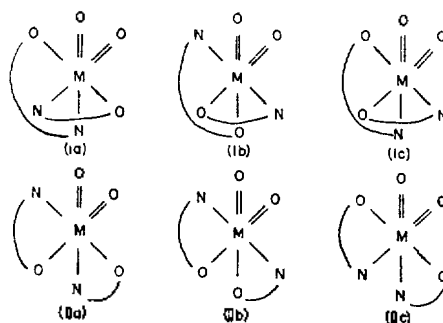
Fig. 4. The infrared absorption spectrum of $[\text{MoO}_2(2)_2]$.

핵자기공명스펙트라. 용매, $\text{DMSO}-d_6$ 에서 이들 착물의 TMS에 대한 화학적 이동은 Table 3에 나타나 있다.

이들 핵자기공명스펙트라는 *cis*- $\text{MoO}_2(\text{ligand})_2$

Fig. 5. The infrared absorption spectrum of $\text{MoO}_2(3)_2$.Fig. 6. The infrared absorption spectrum of $\text{MoO}_2(4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.Fig. 7. The infrared absorption spectrum of $\text{MoO}_2(5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.Fig. 8. The infrared absorption spectrum of $\text{MoO}_2(6)_2$.Fig. 9. The infrared absorption spectrum of $\text{MoO}_2(7)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.Table 3. Chemical shifts in proton magnetic resonance spectra of Mo(VI)-complexes in DMSO-d_6

Complex	N=CH	Ph	OC H ₃	CH ₃ OH
$\text{MoO}_2(2)_2$	8.97	6.70~7.70		
$\text{MoO}_2(4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8.94	6.75~7.73	3.80	
$\text{MoO}_2(5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.95	6.86~7.76		2.32
$\text{MoO}_2(7)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.91	6.72~7.70		9.73

Fig. 10. Possible isomers of *cis*- MoO_2L_2 .

의 구조를 예측하는데 도움이 된다. 시프-염기 착물에서 아조메틴기의 수소에 대한 시그널이 하나만 나타나는데 이는 두 개의 배위자가 금속에 배위될 때 동일환경의 대칭관계에 있음을 의미한다.

앞에서의 적외선, 자외선 및 가시스펙트라의 결과와 함께 이들 착물에 대한 구조를 예상해보면, 그들의 기본구조가 (I)과 (II)의 구조로 되어있음을 짐작할수 있으며 이들 각각은 또한 3개의 이성체가 가능하다(Fig. 10). 이들중 (IIb)와 (IIc) 구조는 C_2 대칭축을 포함하고 있기 때문에 핵자기공명스펙트라에서 아조메틴기의 수

Table 4. Mass spectra of Mo(VI)-complexes

Complex	m/e
MoO ₂ (1) ₂	39, 50, 51, 63, 65, 66, 76, 93, 94, 104, 121, 122, 123, 249, 251, 370, 372
MoO ₂ (2) ₂	51, 77, 78, 104, 120, 168, 180, 196, 197, 198, 323, 324, 326, 515, 519, 520, 521, 522
MoO ₂ (3) ₂	50, 51, 65, 76, 77, 120, 167, 195, 196, 197, 212, 241, 242, 243,
MoO ₂ (4) ₂ ·3H ₂ O	51, 64, 65, 77, 92, 94, 212, 213, 226, 227, 228,
MoO ₂ (5) ₂ ·H ₂ O	51, 65, 77, 91, 92, 118, 120, 194, 196, 210, 211, 212,
MoO ₂ (7)(H ₂ O) ₂ ·H ₂ O	39, 65, 77, 93, 94, 120, 196, 212, 213, 214,

소에 대한 한개의 시그날이 나타남과 일치한다. 그래서 이들 착물은(IIb) 나(IIc)의 구조로 되어있음을 알 수 있다.

질량스펙트럼. 이들 착물에 대한 질량스펙트럼은 바탕봉우리에 대한 상대강도 5 이상인 것을 정리한 것이다 (Table 4; Fig. 11, 12). MoO₂(Sal)₂ 착물에서 m/e가 370인 것은 어미이온으로 이 물질의 분자량에 해당하는 값이며 371, 372, 374의 값은 몰리브덴의 동위원소 효과에 의한 것으로 생각된다. 상대강도 100의 바탕봉우리에 해당하는 m/e 121은 시프-염기자체의 분자량과 일치한다. 또한 249(m/e)는 어미이온에서 배위자가 하나 떨어진 M-L⁺의 질량에 해당하며, 이 값으로부터 MoO₂²⁺가 분해되면 바탕봉우리의 질량과 같은 값을 가지게 된다. 이러한 결과로부터 이들 착물에서 MoO₂²⁺와 배위자간의 결합비가 1:2임을 알 수 있다. 그밖의 104, 94등의 질량은 각각 배위자에서 H₂O와 CO가 분해되었을때의 질량과 일치한다(Fig. 13).

또한 MoO₂(2)₂ 착물에서도 어미이온, 한개의 배위자가 분해된 이온, MoO₂기가 분해된 이온 그리고 배위자 자체(바탕봉우리)의 분자량에 해당하는 질량이 각각 500, 324, 196에서 나타났다. 그러나 치환기가 결합된 일차아민의 시프-염기 착물들에서는 바탕봉우리만 관찰되었다. 이것은 이들 착물이 전자선에 의해 이온화 되기전에 분해된 것으로 생각된다.

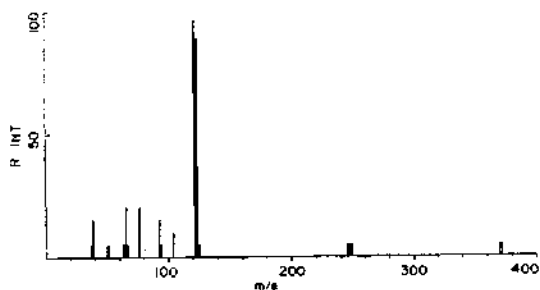


Fig. 11. Mass spectrum of (MoO₂(1)₂).

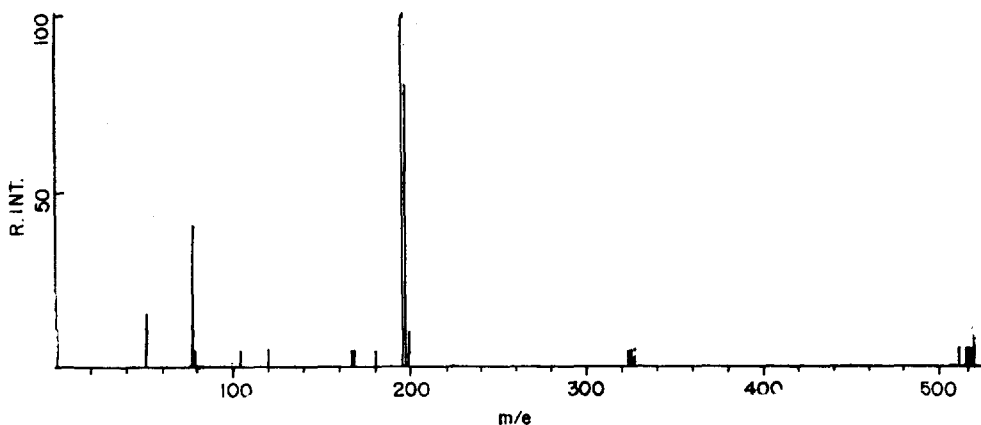


Fig. 12. Mass spectrum of (MoO₂(2)₂).

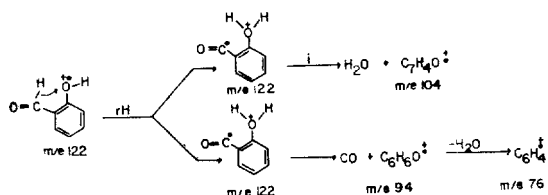


Fig. 13. Fragmentation of salicylaldehyde.

인용 문헌

- H. Schiff, *Ann.*, **150**, 193 (1869).
- A. K. Mukherjee and P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 633 (1955).
- T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 579 (1938).
- H. Thielert and P. Pfeiffer, *Chem. Ber.*, **71**, 1399 (1938).
- W. Klemm and K. H. Raddatz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **250**, 207 (1942).
- H. Nishikawa and S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 8 (1964).
- R. H. Bailes and M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1886 (1947).
- H. Nishikawa S. Yamada and, R. Tsuchida, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **316**, 278 (1962).
- L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio, and F. P. Cavasino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3246 (1962).
- B. O. West, *J. Chem. Soc.*, 4944 (1960).
- A. Chakravorty and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **3**, 1521 (1964).
- G. N. Tyson and S. C. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1228 (1940).
- P. Pfeiffer E. Breith, E. Lübbe, and T. Tsumaki, *Ann.*, **503**, 84 (1933).
- V. V. Zelentsov, I. A. Savich, and V. I. Spitsyn, *Nank Doklady Vyssheishloly Khim. Tekhnol.*, **54**(1958).
- K. Yamanouchi and S. Yamada, *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 83 (1974).
- P. G. Sears, E. D. Wilhoit and L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 373 (1955).
- A. K. R. Llnni, L. Ellis, and H. I. Schiff, *ibid.*, **67**, 1216 (1963).
- K. Nakomoto, "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds," 3Ed., P.115, A. Wiley-Interscience Publication, New York. U. S. A., 1977.
- F. W. Moore and R. E. Rice, *Inorg. Chem.*, **7**, 2510 (1968).
- A. Van den Bergen, K. S. Murray, M. J. O'connor, Madja Rehak, and B. O. West. *Aust. J. Chem.*, **21**, 1505 (1968).
- W. E. Hill, N. Atabay, C. A. Mcanliffe, F. P. Mccullough, and S. M. Razzoki, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 35 (1979).
- S. J. Gruber, C. M. Harris, and E. Sinn, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **30**, 1805 (1968).
- A. Bartecki, *Chem. Zvesti*, **19**, 161 (1965).
- O. Popovych and L. B. Rogers, U. S. A. Atomic Energy Commission Report TID-15433 (1962).