DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 33, No. 5, 1989
Printed in the Republic of Korea

질소, 산소 주게원자 리간드를 가진 몰리브덴(V) 착물의 전기화학적인 성질

吳相午†·盧守均
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 2. 10 접수)

Electrochemical Properties of Molydenum (V) Complexes with Multidentate Ligands Containing Nitrogen or/and Oxygen Donor Atom

Sang Oh OH†and Soo Gyun ROH
Department of Chemistry, College of Natural Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received February 10, 1989)

요 약. 질소, 산소 주게원자를 가진 리간드(EDTA, DTPA, IDA, CyDTA, OX)와 몰리브덴(V) 착물[$(Et_4N)_2(MoOCl_5)$]을 반응시켜 이량체 몰리브덴(V)을 합성하였다. 합성한 몰리브덴(V) 착물은 원소분석, 적외선 스펙트럼, 양성자 자기 공명 스펙트럼, 전자흡수 스펙트럼에 의해 구조를 밝혔다. 전기화학적인 환원메카니즘을 추정하기 위하여 pH 3.571~10.725인 $CH_3COOH/NaOOCCH_3$ $Na_2B_4O_7/H_3BO_3$, $NaH_2PO_4/NaOH$, NaH_2PO_4/Na_2HPO_4, NH_3/NH_4Cl 완충용액에서 순환전압전류법, 일정전위전기량법, 분광광도법을 이용하였다. Mo-EDTA, DTPA, IDA, CyDTA 착물의 순환전압전류그램에서는 pH가 낮을 때(약 6.00 이하) 두개의 환원파가 나타났으며 제1환원파에 관련된 전자수는 두개이고 제2환원파에 관련된 전자수도 두개이다. pH가 높을 때(약 8.00 이상)는 한개의 환원파가 나타났으며 관련된 전자수는 네개이었다. Mo-OX 착물의 순환전압전류그램은 pH가 약 7.2 이하에서만 얻을 수 있었고 한개의 파가 나타났으며 관련된 전자수는 네개이다.

ABSTRACT. Reactions of $(Et_4N)_2[MoOCl_5]$ with multidentate ligands containing nitrogen or/and oxygen donor atom (EDTA, DTPA, IDA, CyDTA, OX) produce a series of binuclear molybdate (V) complexes. The prepared Mo (V) complexes has been identified by Elemental Analysis, Infrared Spectra, Proton Magnetic Resonance Spectra, and Electronic Spectra. The electrochemical reduction mechanism has been studied by Cyclic voltammetry, Controlled Potential Coulometry, and Spectrophotometry in pH 3.571 - 10.375 acetate, borate, phosphate/sodium hydroxide, phosphate, ammonium/ammonia buffers. The cycic Voltammogram of the Mo - EDTA, DTPA, IDA, CyDTA complexes at pH < ca. 6.00 have shown two reduction waves. The first reduction wave shows two electron process and the second reduction wave shows two electron process. The cyclic voltammogram of the Mo - EDTA, DTPA, IDA, CyDTA complexes at pH < ca. 8.00 has shown one reduction wave. This reduction wave show four electron process. The cyclic voltammogram of the Mo - OX complex at pH < ca. 7.2 has shown one reduction wave. This reduction wave show four electron process.

서 론

몰리브덴은 주기율표에서 VIB족의 제2전이계열에 속하는 원소이며 −2에서 +6 사이의 다양한 산화상태를 갖는다.

몰리브덴은 같은 족에 속하는 크롬이나 텅스텐과는 전자구조면에서 유사하나 그 성질에 있어서 크롬과는 다르고 텅스텐과는 유사하다[1].

몰리브덴 화합물들을 산화상태로 분류해보면 높은 산화상태인 +6의 화합물은 MoO_4^{2-}, MoO_2^{2+}, MoO_3 및 $Mo_2O_6^{2+}$ 등이 있고 +5인 화합물은 단량체와 이량체로 구분해서 볼 수 있다. 단량체는 산소종($MoOCl_5^{2-}$, $MoO(NCS)_5^{2-}$ 등)과 비산소종($Mo(CN)_8^{3-}$, $MoCl_6^{-1}$, $Mo(R_2dtc)_4^{+}$ 등)으로 나누고 이량체는 산소종($Mo_2O_3^{4+}$, $Mo_2O_4^{2+}$ 등)과 비산소종($Mo_2O_3S^{2+}$, $Mo_2S_4^{2+}$, $Mo_2OS_3^{2+}$, $Mo_2O_2S_2^{2+}$ 등)으로 나눌 수 있다. 이 구조는 *Fig.* 1과 같고 (a), (b), (c), (e), (f), (j), (k)는 보고되어 있으나 (d), (g), (h), (i)는 보고된 바 없다[3~6]. 산화상태가 +4인 삼량체착물 중 산소종과 비산소종에 대해 최근 많이 연구되고 있다[4].

$$Mo_2O_4^{2+} \rightleftharpoons Mo_2O_3^{4+} \rightleftharpoons MoO^{3+}$$
(a) (b) (c)

몰리브덴(V) 착물의 종은 위와 같이 나타낼 수 있다. (c)의 경우는 1.73 BM을 나타내는 상자성을 가지고, (b)는 반자성[9]이나 상자성[8]을 가지고, (a)는 몰리브덴과 몰리브덴 사이의 거리가 2.569 Å으로 d 전자의 스핀짝지음이 일어나기 때문에 반자성을 나타낸다[2,8,10]. 또한 (a)종에서 (b)종으로 변환하는 경우가 많이 알려져 있다. 5 M $HClO_4$ 용액에서 (a)종이, 5 M $HClO_4$ 용액에서 (b)종이 지배적으로 존재한다. (a), (b)종의 생성은 Cl^-이나 HSO_4^- 이온에 의존하며 양성자에는 의존하지 않는다고 보고되어 있다[9~12].

일반적으로 두개 산소가교 몰리브덴 착물은 두개 전자과정에 의해 환원되어지고, 반면에 한개 산소와 두개 황가교종 화합물과 삼량체 화합물은 연속적인 한개 전자과정에 의해 환원되어진다. 따라서 혼합된 산화상태의 이량체가 생성됨으로 안정화되어진다[5].

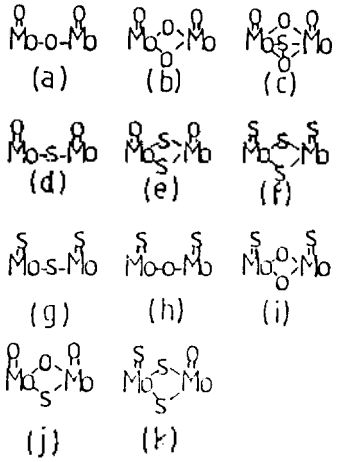


Fig. 1. Bridged binuclear Mo(V) functional groups.

Sawyer[13]와 Sasaki[14] 등은 $(NH_4)_2[MoOCl_5]$을 출발물질로 하여 $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]\cdot nH_2O$를 합성하였고, 또 $(PyH)_2[MoO(NCS)_5]$[15]을 출발물질로 하여 $Na_2(Mo_2O_4(EDTA)]\cdot nH_2O$를 합성했으나 이 방법에서 좋은 결과를 얻지 못했다. 본 실험에서는 보다 안정하고, 반대이온의 배위성이 없는 $(Et_4N_2)[MoOCl_5]$를 출발물질로 하는 몰리브덴(V) 착물을 질소, 산소 주게원자를 가진 리간드(EDTA, DTPA, IDA, CyDTA, OX)와 반응시켜 합성하였다. 합성한 $(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]$은 새로운 착물이다. 합성한 착물들의 성질 및 구조를 조사하기 위하여 원소분석, 적외선 스펙트럼, 양성자 자기 공명 스펙트럼, 전자흡수 스펙트럼, 순환전압전류법, 일정전위전기량법, 분광광도법으로 측정하였다. 특히 현재까지 EDTA계 몰리브덴(V) 착물에서 몰리브덴(V)-EDTA 착물에만 국한되어 있는 전기화학적인 연구[21,40~43]를 몰리브덴(V)-DTPA, IDA, CyDTA, OX 착물로 새롭게 연구하였다. 본 실험에서는 리간드의 입체효과, 킬레이트효과, pH 변화에 따른 순환전압전류그램의 파형, 순환전압전류그램으로부터 얻은 환원 봉우리 전위값에 대해 환원메카니즘을 규명하고자 하였다.

실 험

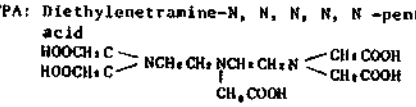
시 약

본 실험에서 사용한 시약은 특급 및 일급 시약으

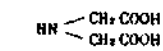
Chemicals

EDTA: Ethylenediamine tetraacetic acid

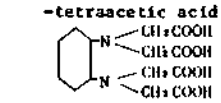
DTPA: Diethylenetramine-N, N, N, N, N -pentaacetic acid



IDA : Iminodiacetic acid



CyDTA: Trans-1,2-cyclohexanediamine-N,N,N',N' -tetraacetic acid



OX : Oxalic acid

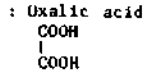


Fig. 2. Abbreviations and structure of ligands.

로 정제하지 않고 사용하였으며 합성에 사용한 리간드(*Fig.* 2)는 Fluka, Junsei 및 Kanto 제품을 사용했다. 전기화학적인 방법을 측정하기 위한 완충용액 시약은 Wako, Shinyo 제품의 특급 내지 일급 시약이었다.

착물의 합성

EDTA를 리간드로 하는 몰리브덴(V) 착물합성. 출발물질로 사용한 $(Et_4N)_2[MoOCl_5]$는 Sasaki 등[14]이 보고한 방법과 Sabat 등[16]이 보고한 방법에 따라 합성하였다. 몰리브덴(V)과 EDTA 착물의 합성은 $(Et_4N)_2[MoOCl_5]$ 1 g을 70 m*l* 에틸알코올에 녹이고 EDTA 0.66 g을 50 m*l* 물에 녹여 NaOH로 pH 6~7이 되도록 한 다음 두 용액을 섞고 80℃에서 전체 부피가 약 50 m*l*가 되도록 농축시켜 실온에서 냉각시킨 후 에틸알코올을 약 300 m*l*을 가하면 오렌지색의 침전이 생긴다. 이것을 여과한 후 소량의 물로 1~2번 재결정하여 여과한 다음 충분한 양의 알코올로 세척하여 진공건조하였다.

질소, 산조 주개원자를 가진 리간드와 몰리브덴(V) 착물의 합성. 위와 유사한 방법으로 EDTA 대신 DTPA, IDA, CyDTA, OX을 가하여 오렌지색 또는 노란색의 화합물을 합성하였다. 이들 착물은 모두 재결정을 한 후 충분히 건조하였다.

기기 및 장치

적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR-440 Infrared Spectrophotometer를 사용하여 KBr Pellet법으로 얻었으며 가시 및 자외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-260 Double-beam Spectrophotometer를 사용하였다. 양성자 자기 공명 스펙트럼은 80 MHz Bruker Spectrospin으로 D_2O에서 TMS 표준물질로 사용하여 측정하였으며 원소분석은 Hewlett Packard 185C C·H·N Analyzer를 사용했다. 몰리브덴 정량분석은 유도쌍프라스마(ICP)로 사용하였다. 전기화학적인 방법에 의한 순환전압전류그램은 PAR Model 175 Universal Programmer를 174 A Model Polarographic Analyzer에 연결하여 사용하였으며 일정전해장치는 Yanaco 108 AV Type Potentiostat와 PAR Model 173 Potentiostat에 전류-전압 변환기가 포함된 Model 179 Digital coulometer를 사용하였고 기록계는 Houston Series 200 X-Y 기록계를 사용하여서 Ohmic drop(IR drop)을 자동 보상하였으며 보조전극으로는 Pt선 전극, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다.

전기화학적인 방법 측정

순환전압전류법. 합성한 착물은 완충용액인 0.2 *M* CH_3COOH/0.2 *M* $NaOOCCH_3$(Acetate), 0.1 *M* NaH_2PO_4/0.1 *M* NaOH<Phosphate(NaOH)>, 0.02 *M* NaH_2PO_4/0.01 *M* Na_2HPO_4(Phosphate), 0.025 *M* $Na_2B_4O_7$/0.1 *M* H_3BO_3(Borate), 2 *M* NH_3/2 *M* NH_4Cl(Ammonia-Ammonium)으로 pH(pH 3.571~10.725)를 조절하였다. 착물의 농도는 5×10^{-4} *M*로 하고 지지전해질은 0.05 *M* $NaClO_4$을 사용하였다. 측정용기는 *Fig.* 3에 나타내었다. 일회 측정할 때 시료량은 10 m*l*으로 하였고 질소 통과시간은 20분으로 하였다. 질소의 정제는 고순도의 시판질소를 암모늄메타바나듐과 아연아말감의 염산용액으로 된 환원용기, 피로칼롤염기성 용액, 오산화인, 실리카겔의 순서로 통과시켜 잔류하는 산소와 수분을 제거시킨 다음 측정셀에 통과시켜 산화를 방지했다.

일정전위전기량법. 순환전압전류법에서 순환전압전류그램을 얻은 다음 각각 환원 봉우리 전위값을 구했다. 먼저 각각 구한 환원 봉우리 전위값보

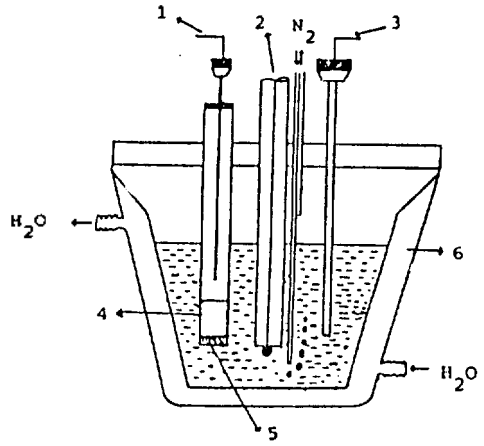


Fig. 3. Cylinderical type of polarographic cell. 1; reference electrode with Ag/AgCl, 2; hanging mercury dropping electrode, 3; Pt auxiliary electrode, 4; salt bridge, 5; sintered glass disc, 6; water jacket.

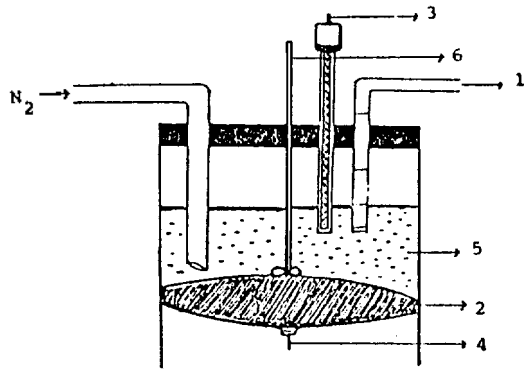


Fig. 4. Cylindrical type of electrolytic cell for controlled potential coulometry. 1; reference electrode, 2; mercury pool (working electrode), 3; Pt gauze counterelectrode, 4; Pt contact. 5; sample solution, 6; stirring rod.

다 약간 높은 전위값을 조절해 놓고 *Fig.* 4같은 측정용기에 정제한 수은으로 바닥을 깔고 완충용액을 10 m*l* 취하여 넣고 질소는 측정시 계속하여 통과시켜주며 질소가 20분간 통과시킨 후 전위를 걸어주어 일정전위전기량값을 구한다. 다시 완충용액이 조건에 맞춘 시료 10 m*l*를 취하여 넣고 20분간 질소를 통과 후 일정전위전기량을 구했다.

전자수를 구하는 식은 아래와 같다.

$$Q=\int_0^t Idt=F\cdot\frac{n\cdot w}{M}$$

전해용액에 일정전류 I를 t초 동안 통했을 때 전해되는 물질의 양은 걸어준 전기량 Q(쿨롱)에 비례하고 반응물질의 당량값에 비례한다. w(그램) : 시료속에 금속의 무게, M : 원자량 또는 분자량, m : 전극반응에 관여한 전자수, F : 파라데이 상수로서 96500쿨롱/그램당량 실제 착물의 일정전위전기량(Q) = 시료로 측정한 일정전위전기량(Q_s) - 완충용액으로 측정한 일정전위전기량(Q_b).

Table 1. Elemental analysis data for the complexes

Complex	Mo(v), % Calcd (found)	C, % Calcd (found)	H, % Calcd (found)	N, % Calcd (found)
$Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$	30.64	19.18	2.57	4.47
	(30.88)	(19.86)	(2.80)	(4.89)
$Na_2[Mo_2O_4(DTPA)]3H_2O$	25.01	21.91	3.15	5.47
	(25.76)	(21.99)	(3.18)	(5.50)
$Na_2[Mo_2O_4(IDA)_2]3H_2O$	31.04	15.54	2.61	4.53
	(31.21)	(14.95)	(2.67)	(4.63)
$Na_2[Mo_2O_4(CyDTA)]4H_2O$	26.79	23.47	3.65	3.91
	(26.91)	(23.83)	(3.71)	(3.89)
$(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]$ $3H_2O$	24.52	30.69	6.44	3.58
	(24.68)	(31.05)	(6.39)	(3.67)

분광광도법. 일정전위전기량법으로 구한 전기량에 상당하는 환원 전기량을 착물에 걸어 준 후 계속하여 질소를 통과시키면서 일정한 소량으로 환원된 착물을 취하여 실리카 셀에 넣고 봉하여 분광광도계로 스펙트럼을 얻는다.

결과 및 고찰

$(Et_4N)_2[MoOCl_5]$를 출발물질로 하여 EDTA, DTPA, IDA, CyDTA, OX을 리간드로 하여 합성한 착물의 원소분석 결과 *Table* 1과 같고 적외선 스펙트라는 *Fig.* 5에 나타내었다. *Table* 1에서 계산치와 실험치 사이에 비교적 좋은 일치를 보여주고 있으며 적외선 흡수띠는 *Table* 2에 나타내었다.

여러 문헌에 보고되어 있는 몰리브덴(V)과 말단산소간의 신축진동은 900~1000 cm^{-1} 사이에서 특성적인 흡수를 나타났는데[7,18~20] 합성한 모든 착물은 900~970 cm^{-1} 사이에 모두 강한 흡수가 나타났다. 이는 몰리브덴(V)과 말단산소간의 신축진동임을 알 수 있다.

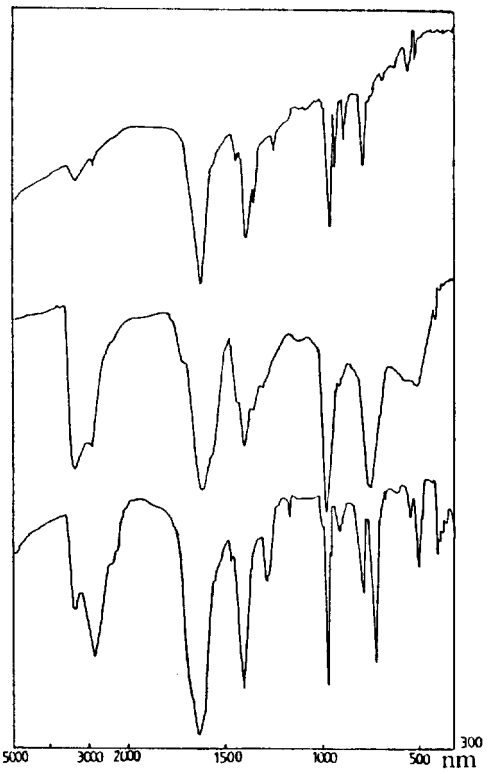


Fig. 5. Infrared spectra of the complexes. (a) $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$. (b) $Na_2[Mo_2O_4(CyDTA)]4H_2O$. (c) $(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]\ 3H_2$.

몰리브덴(V)과 산소가교간의 비대칭 신축진동[21~26]은 340~760 cm^{-1}에서 강한 흡수가 일어나며, 대칭 신축진동은 460 cm^{-1} 부근에서 약한 흡수가 일어난다.

배위자를 갖고 있는 카르복실기는 금속에 결합하지 않을 때는 비대칭 신축진동이 1750 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수가 나타나는데[27], 카르복실기가 금속에 결합했을 때는 조금 낮은 파수인 1630 cm^{-1} 부근으로 흡수띠가 이동하며[28~30], 카르복실기의 대칭 신축진동은 1340~1450 cm^{-1}에서 흡수된다[28,29]. 일반적으로 자유리간드에서는 카르복실기의 대칭 신축진동과 비대칭 신축진동 사이의 차이가 197 cm^{-1}[31] 정도 되지만 금속과 결합할 때는 더욱 큰 차이를 가진다. 본 실험에서는 210~270 cm^{-1} 정도의 차이를 가지는 것을 보아 이들은 몰리브덴에 결합되었다고 여겨진다.

CH 및 CN 신축진동[28]은 각각 2900~3000 cm^{-1}와 1065~1145 cm^{-1}에서 나타나고, Nakamoto[32]에 의하면 일반적으로 격자수는 OH의 대칭과 비대칭 신축진동이 3200~3550 cm^{-1}에서 일어나며 H-O-H 굽힘진동은 1600~1630 cm^{-1}에서 일어난다.

질소, 산소 주게원자를 가진 리간드와 몰리브덴(V) 착물의 전자흡수 스펙트럼은 Ballhausen[33~35] 및 Mitchell[36]이 제안한 몰리브덴 이온의 분자궤도함수 모형에 따라 해석하였으며 그 결과는 *Table* 3에 나타내었다. 합성한 착물에서 $^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$ 전이는 20200 cm^{-1}, $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 전이는 26667 cm^{-1}, 전하이동전위는 33003~47801 cm^{-1}에서 나타났다. 여기서 ε(몰흡광계수)가 $\varepsilon < 200$

Table 2. Probable assignment of the infrared bands (cm^{-1}) for the Mo(V) complexes

Complex	Mo=Ot	ν_{COO^-}	CH	CN	OH	Mo$\langle^{O}_{O}\rangle$Mo
$Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$	940	1630	2990	1065	3400	760
	910	1400				485
$Na_3[Mo_2O_4(DTPA)]3H_2O$	960	1630	3000	1085	3420	745
	900	1390				510
$Na_2[Mo_2O_4(IDA)_2]3H_2O$	965	1630	2990	1080	3400	750
	900	1390				500
$Na_2[Mo_2O_4(CyDTA)]4H_2O$	970	1610	2990	1115	3395	740
	910	1400				500
$(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX)_2$	970	1650				790
$(H_2O)_2]3H_2O$			2900		3420	
	900	1410				490
						720

Table 3. Electronic spectra of Mo(V) complexes in water

Complex	max×(10^3cm^{-1})	max	Assignments
	25.839	340	$^2B_2$-$^2B_1$
$Na_2Mo_2O_4(EDT)]2H_2O$	33.557	8740	Charge transfer
	45.258	11143	Charge transfer
	26.667	170	$^2B_2$-$^2B_1$
$Na_3[Mo_2O_4(DTPA)]3H_2O$	33.557	2900	Charge transfer
	46.082	4530	Charge transfer
	26.109	150	$^2B_2$-$^2B_1$
$Na_2[Mo_2O_4(IDA)_2]3H_2O$	33.783	4600	Charge transfer
	45.871	8040	Charge transfer
	26.109	197	$^2B_2$-$^2B_1$
$Na_2[Mo_2O_4(CyDTA)4H_2O$	32.786	3211	Charge transfer
	47.801	7775	Charge transfer
$(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX(_2$	20.202	65	$^2B_2$-$^2E(1)$
$(H_2O)_2]3H_2O$	26.041	273	$^2B_2$-$^2B_1$
	33.003	6250	Charge transfer

일 때는 *d-d* 전이이고 $\varepsilon > 1000$일 때는 전하이동 전이이며 ε가 200~1000일 때는 큰 *d-d* 전이띠와 약한 전하이동띠를 구별하기 어려우나 합성한 착물에서의 이 범위에 해당하는 전이는 $^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$과 $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$의 전이에 해당하는 *d-d* 전이로 추정된다[37].

질소, 산소 주게원자를 가진 리간드와 몰리브덴(V) 착물을 D_2O에서 측정한 양성자 자기 공명 스펙트럼은 *Fig.* 6에서 나타내었다.

$Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]\cdot 2H_2O$ 착물은 적분치가 각각 8인 사중상태와 4인 단일상태로 나타났다[38]. 여기서 화학적 이동(δ)이 3.40 ppm에 해당하는 봉우리는 아세테이트 8개 양성자에 의한 것이고 2.60 ppm에 해당하는 것은 에틸렌의 4개 양성자에 의한 것이다. EDTA 리간드는 몰리브덴 원자에 결합한 두개의 말단산소와 두개의 가교산소를 둘러싸고 있다.

$Na_3[Mo_2O_4(DTPA)]\cdot 3H_2O$은 DTPA 리간드 중에 8개 아세테이트를 표시한 (d)는 다른 핵에 대해 스핀상호작용을 하지 않고, 상대적인 적분치가 4 : 1로 두개의 예리한 단일봉우리가 나타난다[39]. 에틸렌 양성자(b)와 (c)의 두 형태는 강하게 스핀상호작용을 하며, (d)의 경우는 양쪽 끝에 있는 질소원자보다 중간에 있는 질소원자에 양성자수가 더 많이 포함되어 있으므로 (a) 양성자

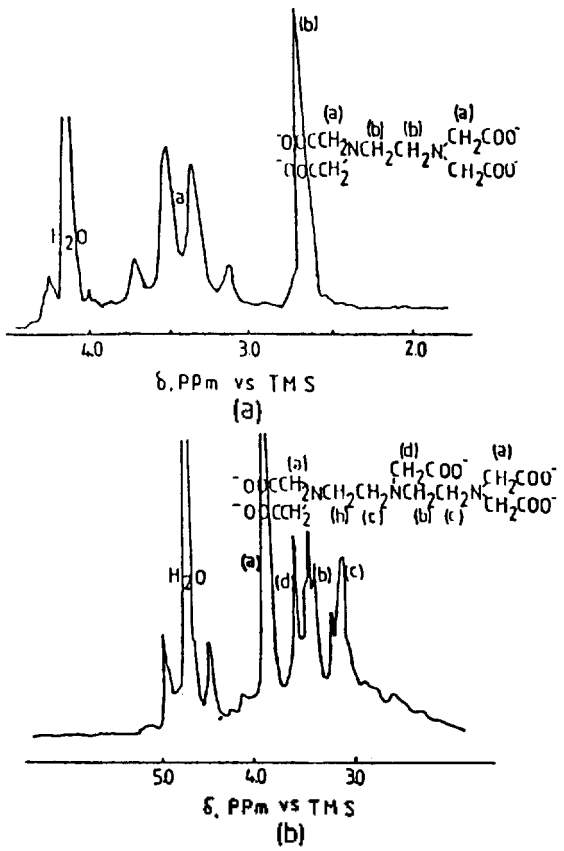


Fig. 6. Pmr spectrum (80Mc) of the complexes. (a) $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$. (b) $Na_3[Mo_2O_4(DTPA)]3H_2O$.

Table 4. Redox peak potential values of $5\times10^{-4}M$ $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$ in buffer solution (pH 3.587-10.725) at scan rate 200 mV/sec. HMDE

Buffer solution	pH value	*Epc.* volt			*Epa.* volt		
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Acetate	3.387	-1.034	-1.40		-0.995	-0.890	-0.63
	3.808	-1.132	-1.45		-1.015	-0.835	
	5.494	-1.155	-1.53		-1.030		
Phosphate	6.456	-1.230	-1.62		-1.102		
(NaOH)	7.484	-1.315			-1.102		
Phosphate	6.172	-0.791			-0.730		
	6.663	-0.795	-1.245		-0.735	-0.641	
	7.086	-0.825	-1.267		-0.765	-0.652	
	7.446	-0.830	-1.269		-0.805		
Borate	6.622	-1.258			-0.815		
	8.471	-1.230			-0.794		
	8.571	-1.224			-0.764		
	8.880	-1.222			-0.762		
Ammonia-	5.985	-0.825			-0.752	-0.432	
Ammonium	9.363	-1.100			-0.955		
	10.060	-1.135			-0.981		
	10.725	-1.194			-1.004		

Table 5. Redox peak potential values of $5\times10^{-4}M$ $Na_3[Mo_2O_4(DTPA)]3H_2O$ in buffer solution (pH 3.571-8.861) at scan rate 200 mV/sec. HMDE

buffer soln.	pH value	*Epc.* volt			*Epa.* volt		
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Acetate	3.571	-1.049			-0.894		
	5.146	-1.142			-1.062		
	6.282	-1.176			-1.099		
Phosphate	5.560	-0.804			-0.680		
(NaOH)	6.334	-0.870			-0.760		
	6.893	-0.910			-0.810		
	7.648	-0.960			-0.835		
Phosphate	5.837	-0.850			-0.820		
	6.450	-0.885			-0.795		
	7.133	-0.909			-0.791		
Borate	8.241	-0.902			-0.772		
	8.334	-0.930			-0.805		
	8.861	-0.991			-0.825		

Table 6. Redox peak potential values of $5\times10^{-4}M$ $Na_2[Mo_2O_4(IDA)_2]3H_2O$ in buffer solution (pH 3.828 8.948) at scan rate 200 mV/sec. HMDE

Buffer solution	pH value	*Epc.* volt.			*Epa.* volt.	
		1st	2nd	3nd	1st	3rd
Acetate	3.828	-1.008	-1.14		-0.910	
	5.066	-1.184	-1.271		-1.089	
Phosphate	5.651	-0.840			-0.695	
(NaOH)	6.360	-0.875			-0.750	
	6.915	-0.925			-0.800	
	7.695	-1.030			-0.870	
Phosphate	5.988	-0.845			-0.681	
	6.562	-0.870			-0.721	
	6.964	-0.899			-0.755	
	7.260	-0.945			-0.780	
Borate	8.160	-1.019			-0.781	
	8.466	-0.970			-0.805	
	8.948	-0.970			-0.810	

Table 7. Redox peak potential values of$5\times10^{-4}M$ $Na_2[Mo_2O_4(CyDTA)]4H_2O$ in buffer solution (pH 4.238-8.942) at scan rate 200 mV/sec·HMDE

Buffer soln.	pH value	Epc. volt			Epa. volt		
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Acetate	4.238	-1.095	-1.250 (sh)		-1.000		
	5.117	-1.130	-1.330 (sh)		-1.070		
	4.728	-1.180	-1.400 (sh)		-1.120		
Rhosphate	5.617	-0.850			-0.670		
(NaOH)	6.385	-0.880			-0.770		
	6.951	-0.935			-0.820		
Phosphate	5.992	-0.815			-0.680		
	6.546	-0.890			-0.715		
	6.972	-0.928			-0.745		
	7.244	-0.980			-0.750		
Borate	8.051	-0.922			-0.780		
	8.467	-0.992			-0.805		
	8.942	-1.028			-0.806		

보다 더 크게 차폐된다. DTPA는 5개의 카르복실기와 1개의 질소가 $Mo_2O_4^{2+}$를 배위하며 둘러싸고 있다.

순환전압전류법에 대해 측정한 것이 *Table* 4~8과 *Fig.* 7~9까지 나타내었다. *Table* 4는 $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]\cdot2H_2O$ 착물로 $CH_3COOH/NaOOCCH_3$, $NaH_2PO_4/NaOH$, NaH_2PO_4/Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7/H_3BO_3$, NH_3/NH_4Cl 완충용액(pH 3.587~10.725)에서 순환전압전류그램에 나타나는 산화-환원 봉우리 전위값이다. *Fig.* 7과 8은 몰리브덴(V)-EDTA 착물에서 두가지 형태의 순환전압전류그램이다. 산화-환원 봉우리 전위값은 사용한 완충용액에 따라 다르며 다른 형

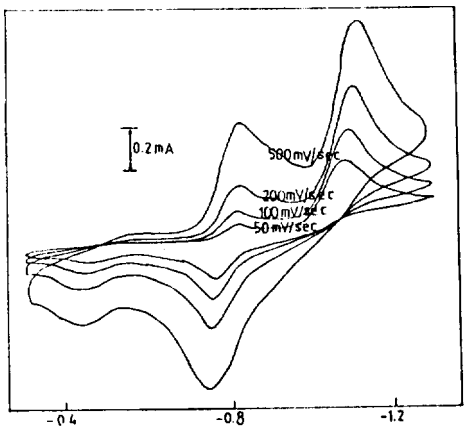


Fig. 7. Cyclic voltammogram of $5\times10^{-4}M$ $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$ in phosphate buffer solution (pH 6.663); Scan rate 50, 100, 200,500 mV/sec.

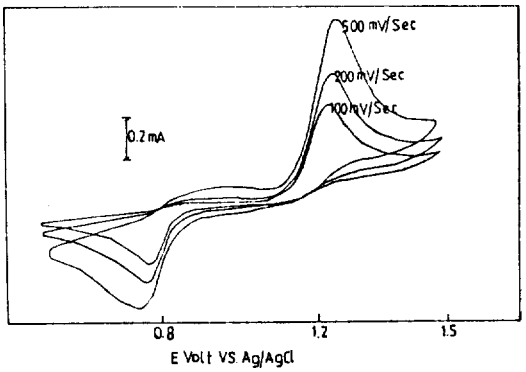


Fig. 8. Cyclic voltammogram of $5\times10^{-4}M$ $Na_2[Mo_2O_4(EDTA)]2H_2O$ in borate buffer solution (pH 8.571); Scan rate 100, 200, 500 mV/sec.

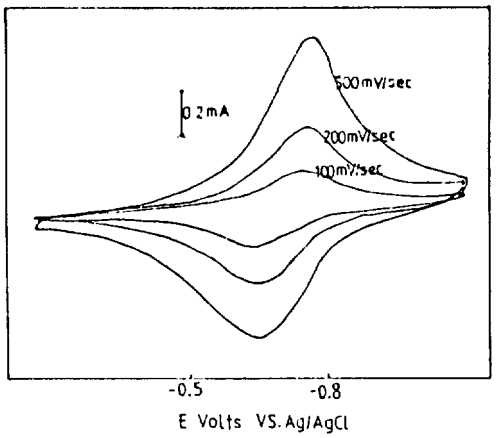


Fig. 9. Cyclic voltammogram of $5\times10^{-4}M$ $(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]3H_2O$ in phosphate buffer solution (pH 6.533); Scan rate 100, 200, 500 mV/sec.

Table 8. Redox peak potential values of $5\times10^{-4}M$ $(Et_4N)_2[(Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]3H_2O$ in buffer solution (pH 3.536-7.265) at scan rate 200 mV/sec, HMDE

buffer soln.	pH value	Epc. volt			Epa. volt		
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Acetate	3.536	-1.045			-0.860	-0.650	
	4.245	-1.085			-0.900	-0.785	
	5.096	-1.160			-0.929	-0.768	
	5.773	-1.221			-1.095	-0.803	
Phosphate	5.106	-0.824			-0.695		
	6.533	-0.880			-0.752		
	6.761	-0.930			-0.800		
	7.265	-0.981			-0.804		

태의 순환전압전류그램이 얻어진다. 완충용액에서 pH가 높을 때(약 8.00 이상)는 한개의 산화-환원파가 얻어졌고 pH가 낮을 때(약 7.00 이하)는 두개의 산화-환원파가 얻어졌다. 또한 pH가 높아짐에 따라 산화-환원 봉우리 전위값은 음의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 카르복실기 이온의 전하가 비편재화되어 있다가 pH가 높아짐에 따라 전하가 편재화되어 몰리브덴과 카르복실기 이온과의 결합이 강해지고 따라서 그만큼 산화-환원이 어려워지기 때문이다. 그러나 $Na_2B_4O_7/H_3BO_3$ 완충용액의 경우에는 pH가 높아짐에 따라 산화-환원 전위값이 양의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 Mo(V) 종착이온에서 Mo(III) 종착이온으로 변환되는 데는 양성자가 네개 필요하며 이완충용액에는 다른 완충용액보다 양성자가 많이 존재하여 보다 많은 양성자 이동으로 산화-환원이 용이하여 전위값이 양의 방향으로 이동하게 된 것으로 간주된다.

$NaH_2PO_4/NaOH$ 완충용액에서는 pH가 증가함에 따라 환원 봉우리 전위값은 음의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 봉우리 분리값 ($E_p=E_{pc}-E_{pa}$)이 증가함으로 파가 찌그러지는 비가역성에 더욱 접근하는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 주사속도를 증가함에 따라 ip(봉우리전류값)가 증가하는 것으로 보아 확산이 지배적이다.

$Mo_2^{(V)}O_4(EDTA)^{2-}$ 착이온의 전기화학적인 환

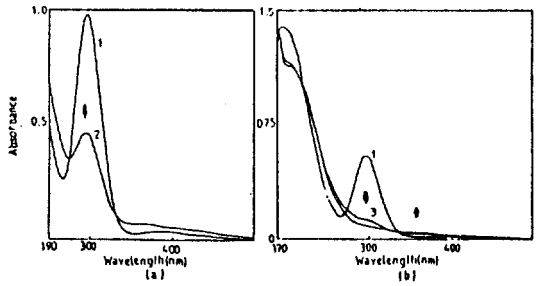


Fig. 10. Electronic spectra recorded during coulometric reduction of (1) 0.02 mM $Mo_2O_4(EDTA)^{2-}$ and (b) 0.05 mM $Mo_2O_4(EDTA)^{2-}$ in phosphate buffer solution (pH 6.663); (1) 0% (2) 50% (3) 100% reduction.

원연구[21,40~43]가 보고되어 있고, 환원에 관여하는 전자는 모두 네개이고, 네개의 양성자가 이동하여 $Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2(EDTA)^{2-}$ 착이온이 생성한다는 것을 밝힌 바 있다. 이 착이온은 리간드의 선택과 용액의 조성에 따라 상당히 안정하고, 재산화하여 $Mo_2^{(V)}O_4(EDTA)^{2-}$ 착이온이 생성된다. 앞의 연구에서 $Mo_2^{(IV)}O_4(EDTA)^{4-}$ 착이온이 나타나지 않았다는 것을 보고한 바 있다. 그러나 본 논문 *Fig.* 7에서 $Mo_2^{(IV)}O_4(EDTA)^{4-}$ 착이온의 존재를 확인했다. 이는 $Mo_2^{(IV)}O_4(EDTA)^{4-}$ 착이온이 $Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2(EDTA)^{2-}$ 착이온으로 변환될 때 pH가 낮을 때는 비교적 양성자 이동이 작게 일어나기 때문에 $Mo_2^{(IV)}O_4(EDTA)^{4-}$ 착이온으로 변환한 후, $Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2(EDTA)^{2-}$ 착이온의 변환이 덜 용이함으로 순환전압전류그램에 $Mo_2^{(IV)}O_4(EDTA)^{4-}$ 착이온이 나타난 것으로 간주된다.

본 실험에서 얻은 순환전압전류그램으로부터 일정전위전기량법에 의해 전자수를 구해보면 pH가 낮을 때 제1환원파에 대해 두개 전자가 관여되었고 제2환원파에 대해서도 두개 전자가 관여되었다. pH가 높을 때 환원 봉우리 전위값에 대해 네개의 전자가 관여되었다는 것을 구했다.

전기화학적인 환원메카니즘을 규명하기 위한 일정전위전기량법과 분광광도법의 결과는 다음과 같다. pH가 낮을 때 일정전위전기량법으로 제1환원파인 봉우리 전위값에 해당하는 전기량을 걸어준 후 용액으로부터 얻은 스펙트럼(*Fig.* 10)은 $Mo_2^{(V)}O_4^{2+}$종에 해당하는 파장 298 nm 부근이

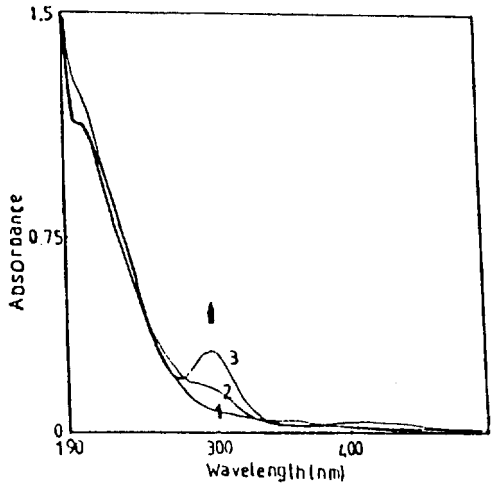


Fig. 11. Electronic spectra recorded during air oxidation of 0.05 mM $Mo_2O_2(H_2O)_2(EDTA)^{2-}$ in phosphate buffer solution (pH 6.663); (1) 0 min. (2) 5 min. (3) 20 min.

296 nm, 365 nm으로 단파장 이동했으나 흡광도는 298 nm 부근에서는 작아졌지만 385 nm 부근에서는 약간 증가되었다. 이는 $Mo_2^{(V)}O_4^{2+}$, $Mo_2^{(IV)}O_4$의 특성 종이 298 nm, 385 nm 부근에서 봉우리가 나타나며 일정전위전기량법을 구하는 데는 2×10^{-4} *M* 착물로 실험을 하였으므로 자외선 영역은 봉우리가 뚜렷하나 가시선 영역에서는 봉우리가 아주 약하게 나타났다. 하지만 298 nm 봉우리만으로 $Mo_2^{(V)}O_4$종이라고 간주할 수 있다. 제2환원파인 봉우리 전위값에 해당하는 전기량을 걸어준 후 용액으로부터 얻은 스펙트럼은 $Mo_2O_4^{2+}$종에 해당하는 298 nm 부근에서 봉우리가 나타나지 않았고 355 nm 부근에만 봉우리가 나타났다. 이는 $Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2^{2+}$ 착이온의 특성 종이 359 nm, 570 nm, 620 nm 부근에서 봉우리가 나타나며 본 실험에서 298 nm 부근의 봉우리가 사라진 것으로 보아 제2환원파에 해당하는 종은 $Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2^{2+}$ 착이온으로 간주되며 *Fig.* 11에서 이를 확인할 수 있다. pH가 높을 때는 한개의 산화-환원파가 나타났고 환원봉우리 전위값에 해당하는 전기량을 걸어준 후 얻은 스펙트럼은 298 nm 부근에서 봉우리가 없어지고 355 nm 부근에서 봉우리가 나타난 것으로 보아 이 종은 $Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2^{2+}$ 착이온이다.

$Mo_2^{(III)}O_2(H_2O)_2^{2+}$ 착이온을 다시 산화시키면서 얻은 스펙트럼을 *Fig.* 11에 나타내었다. 이 스펙트럼은 298 nm 부근에서 봉우리가 커짐으로 보아 점차 $Mo_2^{(IV)}O_4^{2+}$종으로 변환하는 것을 볼 수 있다. $Na_3[Mo_2O_4(DTPA)]\cdot 3H_2O$, $Na_2[Mo_2O_4(IDA)_2]\cdot 3H_2O$, $Na_2[Mo_2O_4(CyDTA)]\cdot 4H_2O$ 착물에 대해 순환전압전류법으로 측정한 순환전압전류그램과 산화-환원 봉우리 전위값을 *Table* 5~7에 나타내었다. 이 착물들은 pH가 높을 때(약 9.00 이상)는 착물이 분해되어 순환전압전류그램을 얻을 수가 없었고 Mo(V)-EDTA 착물처럼 넓은 pH의 범위와 주사속도 변화에 따라 얻은 순환전압전류그램이 일정한 파형을 가지지 않았다. 즉, pH가 낮을 때(약 6.00 이하) 주사속도를 50, 100, 200, 500 mV/sec로 조절함에 따라 처음에는 한개의 산화-환원파가 점차 두개의 산화-환원파로 변환되어 500 mV/sec에서는 두개의 산화-환원 봉우리를 가졌다. 이는 몰리브덴에 배위된 카르복실기의 성질, 킬레이트효과, 완충용액속의 양성자, 입체효과를 고려하면 Mo(V)종 착이온에서 Mo(III)종 착이온으로 변환될 때 양성자가 필요함으로 미치는 영향이 큰 것으로 간주된다. pH가 높을 때(약 6.00 이상~9.00 이하)는 Mo-EDTA 착물과 같이 한개의 산화-환원 봉우리를 가졌다.

이 착물들에 대해 순환전압전류법으로 측정한 순환전압전류그램상의 환원 봉우리 전위값을 구한 후 일정전위전기량법과 분광광도법에 의해 측정한 관여 전자수와 스펙트럼은 Mo-EDTA 착물과 유사하며 같은 메카니즘을 갖는다는 것을 확인하였다.

Mo-EDTA, DTPA, IDA, CyDTA 착물에 대해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

$$Mo_2O_4(L-L)^{2-} + 2e^- \rightarrow Mo_2O_4(L-L)^{4-} \quad (1)$$

$$Mo_2O_4(L-L)^{4-} + HX \xrightarrow{r.d.s} HMo_2O_4(L-L)^{3-} + X^- \quad (2)$$

$$HMo_2O_4(L-L)^{3-} + 3HX + 2e^- \rightarrow Mo_2O_2(H_2O)_2(L-L)^{2-} + 3X^- \quad (3)$$

* L-L : EDTA, DTPA, $(IDA)_2$, CyDTA

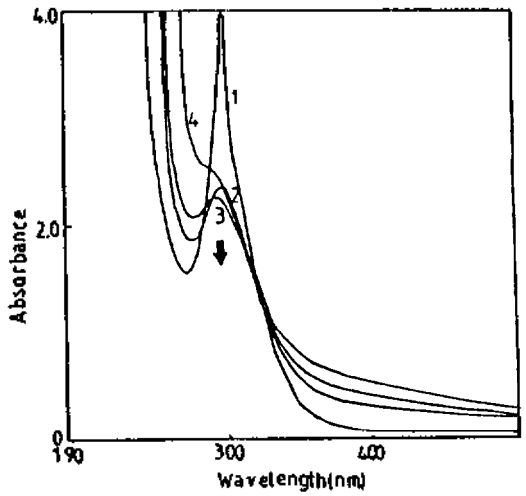


Fig. 12. Electronic spectra recorded during coulometric reduction of 0.5 mM $Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2^{2-}$ in phosphate buffer solution (pH 6.533); (1) 0% (2) 50% (3) 100% reduction (4) Decomposition.

HX : H_3BO_3, $H_2PO_4^-$, NH_4^+, CH_3COOH, H_2O

낮은 pH : 2개의 산화-환원 봉우리

높은 pH : 1개의 산화-환원 봉우리

식 (2)에서 $Mo_2^{(IV)}O_4$종이 $Mo_2^{+3}O_2(H_2O)_2^{2+}$ 착이온으로 변환될 때 완충용액에서 양성자를 받아야 하기 때문에 처음 양성자를 받을 때가 r.d.s (속도결정단계)가 된다. pH가 낮을 때는 시료용액속에 양성자 이동이 작기 때문에 반응(3)의 식으로 변환되기 위한 반응식 (2) 과정의 $Mo_2^{(IV)}O_4$종이 순환전압전류법에서 얻은 순환전압전류그램과 일정전위전기량법에서 얻은 환원착이온을 분광광도계로 측정한 스펙트럼으로 확인되었다. pH가 높을 때는 시료용액속에 양성자 이동이 많고 반응식 (1), (2), (3) 과정이 빠르게 일어나기 때문에 $Mo_2^{(IV)}O_4$종은 순환전압전류그램에 나타나지 않았다.

$(Et_4N)_2[Mo_2O_4(OX)_2(H_2O)_2]3H_2O$ 착물에 대한 순환전압전류법과 산화-환원 봉우리 전위값을 *Fig.* 9와 *Table* 8에 나타내었다. 순환전압전류법 측정에서 $NaH_2PO_4/NaOH$, $Na_2B_4O_7/H_3BO_3$, NH_4Cl/NH_3 완충용액에서는 착물이 분해되어 순환전압전류그램을 얻을 수가 없었다. 또 이 착물은 pH 8.00 이상되면 착물이 분해되어 순

환전압전류그램을 얻을 수가 없었다.

이 착물은 앞의 Mo-EDTA, DTPA, IDA, CyDTA 착물과 다르게 pH가 낮을 때도 한개의 환원 봉우리가 나타났고 일정전위전기량법으로 측정한 전자수는 네개의 전자였고 이 환원착이온에 대해 얻은 스펙트럼은 *Fig.* 12에 나타내었다. 여기서 0%(1)는 전혀 환원되지 않은 Mo(V)-OX 착이온에 대한 스펙트럼이고 50%(2)는 Mo(V)-OX 착이온이 Mo(IV)-OX 착이온으로 되는 환원전기량을 걸어 준 후 측정한 스펙트럼이다. 100%(3)는 Mo(V)-OX 착이온이 네개 전자가 관여해 Mo(III)-OX 착이온으로 되는 환원전기량을 걸어 준 후 측정한 스펙트럼이다. 분해에 해당하는 스펙트럼은 네개 전자가 관여하는 환원전기량을 걸어준 후 측정한 것이다. 여기서 (1)은 $Mo^{(V)}O_4^{2+}$종의 특성 스펙트럼이며 (2), (3)은 두 개 또는 네개 전자가 관여하는 착물종에 해당하는 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 $Mo_2^{(V)}O_4^{2+}$종이 $Mo_2^{(IV)}O_4$종을 거쳐 $Mo_2^{(III)}O_4^{2-}$종으로 변환된다는 것을 알 수 있다. (4)에서는 다른 종으로 변환된 것으로 간주되며 이는 (4)의 착물을 다시 산화시켜도 본래의 298 nm 부근에 봉우리가 나타나지 않았기 때문이다. 본 실험에서 한 착이온에 대해 일정전위전기량을 얻기 위해 필요한 시간이 3시간 정도 소요된다. 이 때 착물의 농도가 $5\times10^{-4}M$이다. 이 농도에 대해 자외선-가시선 스펙트럼을 동시에 얻기는 불가능하며 흡광도 차이가 100배 이상이다. 일정전위전기량을 구할 때는 되도록 묽은 농도에서 측정하여야 확산 지배적으로 일어나 실험적 오차를 줄일 수 있고, 자외선 영역만으로 착물의 특성종과 비교하여 착물의 존재를 알 수 있다. Mo(V)-OX 착이온의 환원메카니즘을 요약하면 다음과 같다.

$$Mo_2^{(V)}O_4(OX)_2(H_2O)_2^{2-}+4e^-\rightarrow$$
$$Mo_2^{(III)}O_4\ (OX)_2(H_2O)_2^{6-}$$

본 논문은 문교부 기초과학 연구비에 의한 것이며 당국에 심심한 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

1. C. L. Rollinson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Trotman-Dickenson Co., London (1976).
2. R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, 18, 1 (1976).
3. S. Gutteridge and S. J. Tanner, *J. Biochem.*, **175**, 869 (1978).
4. J. Dirandcolin, *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 1 (1976).
5. J. K. Howid and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1892 (1976).
6. T. Shibagara, S. Ool, and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3742-3746 (1982).
7. M. Martinez, B. L. Ooi and A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4615-4619 (1987).
8. Yoichi Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1939-1944 (1977).
9. M. F. Rudolf and A. Wolniak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, 214 (1974).
10. C. R. Here, I. Bernal, and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 831 (1962).
11. G. P. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 663 (1962).
12. J. P. Siman and P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. France*, **23**, 1402 (1956).
13. R. L. Pecsok and D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5496-5500 (1956).
14. Y. Sasaki and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 396 (1975).
15. S. O. Oh and S. Y. Choi, *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**, 520 (1987).
16. H. Sabat, M. F. Rudolf and Jezowska-Trzebiatowska. *Inorg. Chem. Acta.*, **7**, 365-369 (1973).
17. P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev.*, **20**, 103 (1966).
18. F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967).
19. C. G. Barraclough, J. Lewis, and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1959).
20. L. R. Melby, *Inorg. Chem.*, **8**, 934-942 (1976).
21. V. R. Ott, D. S. Swieter, and F. A. Schultz, *Inorg. Chem.*, **16**, 2538-2545 (1977).
22. W. E. Newton, J. L. Corbin, and Dudleyc, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100-1104 (1974).
23. B. Spivack and Z. Dore, *J. Chem. Soc. Commum.*,

909 – 910 (1973).
24. R. J. Butcher, H. K. J. Powell, C. J. Willcins and S. H. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 356 – 359 (1936).
25. A. Kay and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A.*, 2421 (1970).
26. A. Kay and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1338 – 1394 (1973).
27. K. Nakamoto, Y. Morimotots, and A. E. Martel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2081 (1962).
28. D. T. Sawyer and J. C. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1637 (1977).
29. I. Hirako, T. O. Murakami, and M. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 147 (1976).
30. R. E. Sievers and J. C. Bailar, *Inorg. Chem.*, **1**, 174 (1962).
31. M. Chaudhury, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 857 (1983).
32. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd. Wiley Interscience. New York. p.227 (1978).
33. L. W. Amos and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **13**, 78 (1974).
34. H. B. Grayand and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
35. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
36. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1967 (1964).
37. G. Galloway, "Collected Reading in Inorganic Chemistry", Chemical Education Publishing Co., Easten, Pa., p.201 (1972).
38. L. V. Haynes and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **6**, 2146 (1967).
39. J. L. Sundmeier and C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **36**, 1698 (1964).
40. F. A. Schultz and D. T. Sawyer, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 207 (1968).
41. J. Kloubek and J. Podlaha, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 67 (1971).
42. V. R. Ott and F. A. Schultz, *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 47 (1975).
43. J. Kloubek and J. Podlaha, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **33**, 2981 (1971).