

두 개 산소 가교형 몰리브덴(V)착물의 합성과 그 성질에 관한 연구

김일출 · 김영찬*

중부대학교 식품생명공학과, 중부대학교 사진영상학과*
(1999년 7월 7일 접수 : 1999년 8월 30일 채택)

Synthesis and Characterization of a Di- μ -oxo-bridged Molybdenum(V) Complexes

Kim, Il-Chool · Kim, Yeoung-Chan*

Dept. of Food and Biotechnology, Joong-Bu University
Dept. of Photographic Image, Joong-Bu University
(Received July 7, 1999 ; Accepted August 30, 1999)

Abstract : The Mo(V) di- μ -oxo type $[Mo_2O_4(H_2O)_2L]Cl_2$ complexes(L: 4, 4'-Diphenyl-2, 2'-dipyridyl, 4,4'-Dimethyl-2,2'-dipyridyl, 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) have been prepared by the reaction of $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ with a series of chelate ligands. These complexes are completed by two terminal oxygens arranged trans to one another and each ligand forms a chelate types. In $Mo_2O_4(H_2O)_2L$, two H_2O coordinated at trans site of terminal oxygens. The prepared complexes have been characterized by elemental analysis, infrared spectra, electronic spectra, 1H nuclear magnetic resonance spectra, and thermal analysis(TG-DTA).

In the potential range -0.00V to -1.00V at a scan rate of 50mVs⁻¹, a cathodic peak at -0.83V ~ -0.88V (vs SCE) and an anodic peak at -0.54V ~ -0.88V (vs SCE) have been observed in aqueous solution.

The ratio of the cathodic to anodic current(I_{pc}/I_{pa}) is almost 2, we infer that redox is irreversible as dimer forms broken.

I. 서론

몰리브덴은 여러 가지 유기체들의 효소에 의해서 실행되는 생화학적 반응을 선택적으로 전개하고 효소 특이성을 분별하기 위해서 몰리브덴 화합물의 화학적 성질을 연구하여 왔다. 몰리브덴의 산화상태는 0 ~ +6사이로 알려져 있으며 다른 VI족 금속인 Cr과 W화합물의 산화상태와 유사한 산화수를 가지지만 몰리브덴은 생화학적 시스템에서 유용한 산화 환원전이를 실행하게 해 준다. 산화수가 +4, +5, +6는 주로 산화물과 황화물로 존재하며 질산 환원 효소나 아황산 산화 효소의 산화된 형태에는 $[MoO_2]^{2+}$ 핵을 가지며 산화된 Xanthine 산화 효소와 Xanthine Dehydrogenase는 산소와 황이 배위한 형을 가지고 있다. 이러한 효소들과 유사한 구조의 물질들을 합성하고 그 성질을 조사하는 분야¹⁾와 1965년 Cotten과 Morehouse에 의해 처음으로 $Mo_2O_4^{2+}$ 형 이량체 구조가 밝혀진 이후²⁾ 두개 산소

가교형, 한개 산소 가교형, 산소와 황이 가교된 형태 등 많은 새로운 착물이 합성되어 왔으며³⁾ 이들의 반응성과 전기화학적 거동에^{4,5)} 대한 연구가 최근까지 매우 활발히 연구되고 있다. 본 실험은 두개 산소 가교형의 몰리브덴(V)형과 N주게 두자리 리간드와 반응시켜 새로운 착물을 합성하고 그들의 구조를 분광학적 방법으로 추정하고, 열분석 및 전기화학적 특성에 대해 조사 연구하였다.

II. 실험

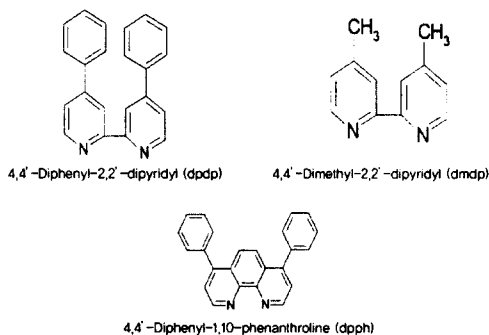
1. 시약 및 기기.

본 실험에 사용된 시약은 Aldrich, Junsei 특급 및 일급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. C,H,N의 원소 분석은 Carlo Erba사의 EA 1110, Mo 금속의 분석은 ICP JY 24, 적외선 흡수 스펙트럼은 Hitachi 270-30, 전자 흡수 스펙트럼은 Hewlett

Packard사의 UV-8452A, ¹H-NMR스펙트럼은 FT-NMR Varian Unity Inova 400, Cyclovoltmeter는 EG&G사의 Potentiostat/ Galvanostat Model 273A, 열분석은 Universal V2.4F TA 기기를 사용하였다.

2. 리간드 구조 및 약자.

본 실험에 사용된 리간드들의 구조와 약자는 Scheme 1.과 같다.



Scheme 1. The structure of ligands.

3. 출발 물질 합성.

[Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺는 Cayler, Taylor등이 합성한 방법을 응용하였으며, 불순한 물질들을 제거하기 위해 Dowex 50W-X8(H⁺ form) 50~100 mesh Resin을 사용한 Column으로 분리한 후 HCl 농도를 달리한 용액으로 깨끗한 [Mo₂O₄(H₂O)₆]Cl₂의 주황색용액을 얻는다.

4. 착물 합성.

[Mo₂O₄(dppd)₂(H₂O)₂]Cl₂: [Mo₂O₄(H₂O)₆]Cl₂ 출발물질 용액에 acetone에 녹인 리간드 dppd를 조금씩 가하고 환류장치 속에서 교반시키면 용액의 색깔이 변화되면서 서서히 노란색 계통의 침전물인 착물을 얻었다. 이 화합물을 물과 acetone으로 여러번 깨끗이 씻은 다음 진공 건조 시켰다. (착물 I)

[Mo₂O₄(dmdp)₂(H₂O)₂]Cl₂: 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 황갈색의 화합물을 얻었다. (착물 II)

[Mo₂O₄(dpph)₂(H₂O)₂]Cl₂: 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 적갈색계통의 화합물을 얻었다. (착물 III)

III. 결과 및 고찰

1. 원소분석

합성된 본 착물들의 C, H, N, Mo 원소들의 원소

Table 1. Date of Elemental Analysis

Complex	Fw	C, wt%	H, wt%	N, wt%	Mo, wt%
I	979.56	53.047	3.474	5.658	19.021
		(53.901)	(3.675)	(5.716)	(19.588)
II	731.26	39.085	3.959	7.506	26.028
		(39.384)	(3.829)	(7.658)	(26.239)
III	1027.60	56.575	3.561	5.602	17.991
		(56.052)	(3.503)	(5.449)	(18.672)

calculated values are given in parentheses.

I = [Mo₂O₄(dppd)₂(H₂O)₂]Cl₂

II = [Mo₂O₄(dmdp)₂(H₂O)₂]Cl₂

III = [Mo₂O₄(dpph)₂(H₂O)₂]Cl₂

분석 결과(Table 1) 계산치와 실험치가 일치하는 것으로 보아 [Mo₂O₄]²⁺와 리간드간에 1:2의 비로 결합하여 착물이 형성되었음을 알 수 있었고, Cl은 Volhard의 역적정법으로 분석하였다.

2. 적외선 스펙트럼.

적외선 스펙트럼은 Figure 1에서 3에 나타내었으며 중요한 peak만 보면 900~1000Cm⁻¹사이에서 강한 흡수를 나타내는 것은 몰리브덴(V)와 말단 산소(Mo=Ot)간의 신축진동에 의한 것이라고 이미 밝혀져^{8,9)} 있는 바와 같이 본 착물의 950Cm⁻¹부근의 peak는 몰리브덴(V)와 말단 산소간의 신축진동임을 알 수 있었다. 이량체의 이핵구조 Mo₂O₄²⁺에서 말단 산소간의 구조가 cis형인 경우는 말단 산소의 흡수가 900~1000Cm⁻¹사이에서 3개에서 4개 정도 trans형인 경우는 1개에서 2개정도 나타난다고 보고^{10,11)}하고 있다. 본 착물들은 한 두개의 강한 흡수띠가 940~960cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보아 말단

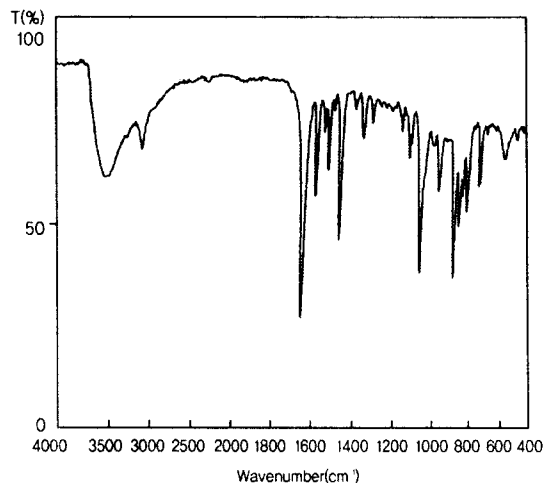


Fig. 1. IR spectra of [Mo₂O₄(dppd)₂(H₂O)₂]Cl₂ Complex (KBr pellet).

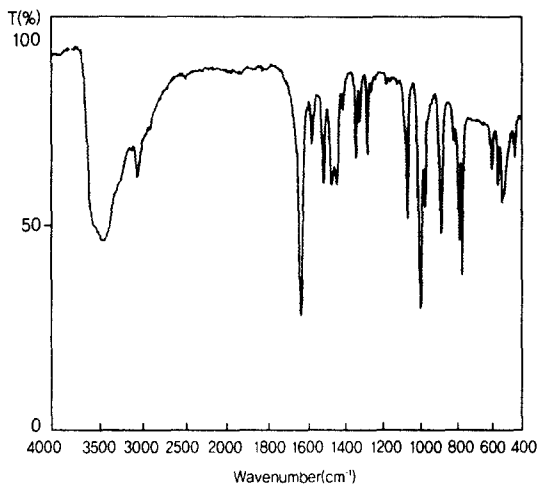


Fig. 2. IR spectra of $[Mo_2O_4(dmdp)_2(H_2O)_2]Cl_2$ Complex (KBr pellet).

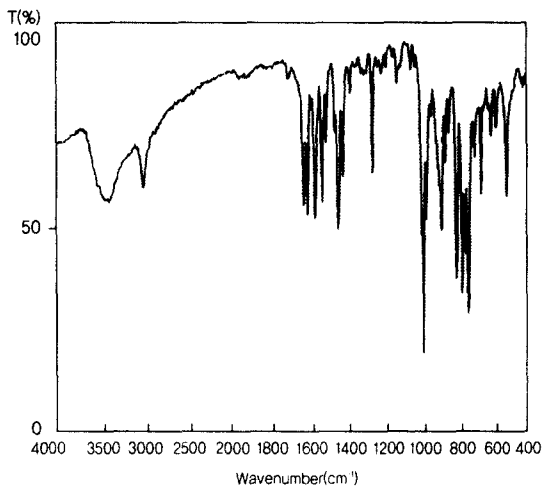


Fig. 3. IR spectra of $[Mo_2O_4(dpdp)_2(H_2O)_2]Cl_2$ Complex (KBr pellet).

산소(Mo=O)간에 서로 트랜스형으로 되어있음을 알 수 있다. 또한 폴리브덴(V)와 가교 산소간의 신축 진동의 비대칭은 $750cm^{-1}$ 부근, 대칭은 $500cm^{-1}$ 부근에서 나타나며¹²⁻¹⁵⁾, 결합하고 있는 H₂O의 OH 신축진동은 $3400\sim 3500cm^{-1}$ 부근에서 나타난다. 본 실험에서 사용한 리간드와 유사한 2,2'-Bipyridine과 1,10-Phenanthroline 의 N가 metal에 결합하고 있는 경우에는 매우 낮은 파수인 $500cm^{-1}$ 이하에서 나타나는 것으로 보고하고¹⁶⁾ 있는데 본 착물에서는 $500\sim 600cm^{-1}$ 부근에서 여러개의 peak가 metal의 결합에 의한 것으로 추정된다.

그외 리간드의 Aromatic ring에 의한 것이

$3000cm^{-1}$ 과 $1400\sim 1600cm^{-1}$ 부근에서 확인된다.

3. 전자스펙트럼.

일반적으로 단량체인 $[MoO_3]^+$ 와 한 개 산소가교형인 $[Mo_2O_3]^{4+}$ 등에서는 낮은 에너지에서 전이가 일어나지만 $[Mo_2O_4]^{2+}(aq)$ 형은 이러한 전이가 일어나지 않는데 이는 이량체의 각 폴리브덴의 짝짓지 않은 d궤도 전자간의 중첩에 의한 것으로 이때 이 화합물은 반자성형으로 되기 때문이며 또한 $[Mo_2O_4]^{2+}(aq)$ 형의 특성 전자스펙트럼이 $384nm$ ($\epsilon=103$), $295nm$ ($\epsilon=3500$) 부근과 $254nm$ ($\epsilon=4000$) 부근에서 나타난다고 보고되어 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 본 실험에서 합성된 착물들도 $500nm$ 이상에서는 전이가 일어나지 않으며, Mo_2O_4 핵의 특성 스펙트럼이 좀더 낮은 에너지 쪽으로 이동하여 $260\sim 420nm$ 사이에서 3개가 나타나며 리간드에 의한 전자스펙트럼은 $210\sim 240nm$ 사이에서 나타나고 있다.

착물 I의 전자스펙트럼은 Fig.4에, 착물들의 흡수 스펙트럼은 Table 2에 정리하였다.

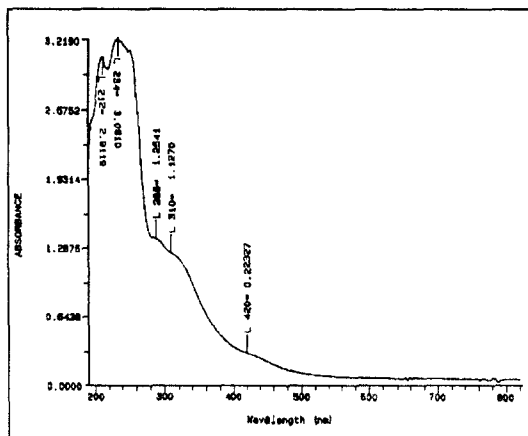


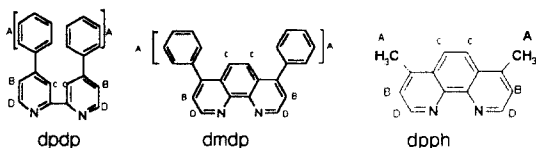
Fig. 4. Electronic spectra of $[Mo_2O_4(dpdp)_2(H_2O)_2]Cl_2$ Complex in DMSO solvent.

Table 2. UN-Visible Spectral data of complexes in DMSO solvent

complex	$\lambda_{max}(nm)$		
$[Mo_2O_4(dpdp)_2(H_2O)_2]Cl_2$	288	310	420
$[Mo_2O_4(dmdp)_2(H_2O)_2]Cl_2$	280	304	416
$[Mo_2O_4(dpdp)_2(H_2O)_2]Cl_2$	265	298	390

4. ¹H NMR.

합성한 착물들의 ¹H NMR 스펙트럼 결과는 Table 3에 리간드의 수소 위치는 Scheme 2 나타내



Scheme 2. Proton site of ligand structure

었다. ¹H의 화학적 이동값을 보면 [Mo₂O₄(dpdp)₂(H₂O)₂]Cl₂ 착물의 리간드 dpdp의 경우 a위치의 phenyl기 수소가 7.4와 7.6ppm에서 b위치에 결합하고 있는 수소가 7.8과 8.0ppm, c위치의 수소가 8.6과 8.7ppm, d위치의 수소가 9.6과 9.7ppm에서 나타나는 데 이들의 peak가 모두 1~2ppm 차이의 두개로 나타나는 것으로 보아 각 폴리브덴에 결합하고 있는 리간드는 같은 위치의 수소로 생각되며 Mo₂O₄ 핵의 각각의 폴리브덴에 리간드가 한 개씩 결합되어 있지만 이들의 구조가 완전한 대칭구조가 아니며 주위의 말단 산소와 H₂O의 영향을 받고 있는 것으로 생각된다.

착물 [Mo₂O₄(dmdp)₂(H₂O)₂]Cl₂에서는 -CH₃의 수소가 2.4과 2.6ppm, b위치에 결합하고 있는 수소가 6.6과 6.8ppm, c위치의 수소가 7.8과 8.0ppm, d위치의 수소가 9.1과 9.4ppm에서 나타나는 데 이들 역시 비대칭 구조에 기인한 것으로 생각된다. 착물 [Mo₂O₄(dpdh)₂(H₂O)₂]Cl₂의 경우 두 개의 phenyl기의 수소가 7.0과 7.2ppm에서, b위치의 수소가 7.4와 7.5ppm, c위치의 수소가 8.1과 8.3ppm, d위치의 수소가 10.1와 10.2ppm에서 나타났다. 이들 모든 착물들에서 결합하고 있는 리간드들의 수소는 원래의 리간드보다 낮은 장으로 이동되어 나타나는 것을 볼 수 있었으며 이는 리간드의 N원자가 폴리브덴 금속에 결합할 때 전자를 제공함으로써 리간드의 수소 벗겨짐 효과에 기인된 것으로 추정된다.

또한 모든 착물에 배위결합을 하고 있는 H₂O의 양성자는 3.4ppm에서 큰 peak로나타나는 데 이는 용매인 DMSO-d₆ 속에 H₂O가 불순물로 존재할 때와 같은 위치에서 서로 중첩되어 나타나기 때문이며, 이는 S. Wajda와 A. Zarzecznv등이 용액상에서 [Mo₂O₄(CNS)₂]⁴⁺중에서 폴리브덴의 말단 산소의 트랜스 위치에 있는 두 개의 CNS만이 매우 잘 떨어져 나감을 동위원소법으로 확인 하였는데²⁰⁾ 본 착물들도 폴리브덴의 말단 산소의 트랜스 위치에 H₂O가 배위되어 있어 DMSO 용매에 녹아 H₂O가 떨어져 나오는 것을 알 수 있다.

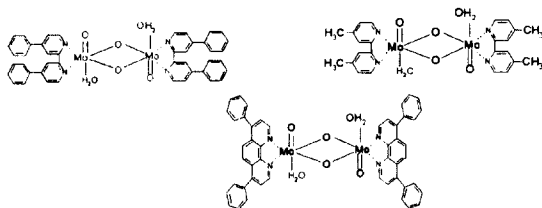
이상의 원소분석 및 분광학적인 방법으로 얻은 자료에서 [Mo₂O₄L₂(H₂O)₂]Cl₂ 착물임을 알 수 있으며 분자구조를 추정하면 말단 산소간에는 서로 트

Table 3. ¹H NMR data of complexes at 400MHz in DMSO-d₆

complex	ligand	proton site				
		a	b	c	d	H ₂ O
I	dpdp	7.4	7.8	8.6	9.6	3.4
		7.6	8.0	8.7	9.7	
II	dmdp	2.4	6.6	7.8	9.1	3.4
		2.6	6.8	8.0	9.4	
III	dpdh	7.0	7.4	8.1	10.1	3.4
		7.2	7.5	8.3	10.2	

I = [Mo₂O₄(dpdp)₂(H₂O)₂]Cl₂
 II = [Mo₂O₄(dmdp)₂(H₂O)₂]Cl₂
 III = [Mo₂O₄(dpdh)₂(H₂O)₂]Cl₂

란스로 되어 있으며 이들 말단 산소의 트랜스 위치에 H₂O가 결합되어 있고 각각의 폴리브덴 금속에 한 개의 리간드가 킬레이트형으로 결합된 구조라고 생각된다. 가상적으로 본 착물들의 분자모형을 그려보면 Scheme 3.과 같다.



Scheme 3.

5. 열분석

착물에 결합하고 있는 유기 리간드의 분해하는 온도와 최종 산화물의 상태를 추정하기 위해 TG-DTA 기기를 사용했다(Fig. 5).

착물 I은 308.36℃에서 부터 배위한 H₂O와 리간드의 2개의 phenyl가 먼저 떨어져 나가기 시작하고

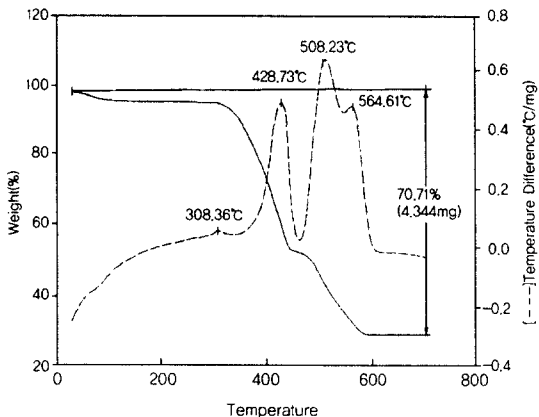


Fig. 5. TG and DTA curve of [Mo₂O₄(dpdp)₂(H₂O)₂]Cl₂ complex.

428°C에서 큰 발열반응을 일으키며 산화되어 감으로서 40% 정도의 질량감소를 보이며 508°C와 564°C에서 완전히 유기물이 분해 산화되어 착물 I (Fw:979.56)은 2MoO_3 (Fw:287.88)로 되어 전체 질량 중 29.29% 남게 된다. 이것으로도 착물에 리간드가 2개 결합된($\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$)형임을 알 수 있다. 착물 II와 착물 III에서도 리간드의 CH_3 와 phenyl가 399°C와 336°C에서 떨어져 나가고 489°C와 468°C에서 발열과정으로 산화되며 612°C와 601°C에서 큰 발열을 보이며 유기물이 완전히 산화되어 2MoO_3 로 변화된다. 여기서도 착물 I과 같이 질량의 감소량으로 리간드가 2개 결합된($\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$)형임을 알 수 있었다.

6. 전기화학적 거동

본 실험에서 합성한 착물들은 수용액상에서 0.05M KCl를 지지 전해질로 하여 O_2 를 제거시킨 후 기준전극으로 SCE와 보조 및 작업전극으로 백금전극을 사용한 순환 전류 전압 곡선은 Fig. 6과 같다. scan속도는 50mVs^{-1} , 전위차 범위는 0.00V ~ -1.00V로 측정했다. 모든 착물들은 하나의 환원 피크만이 $-0.83\text{V} \sim -0.88\text{V}$ 에서 나타나며 산화 피크는 $-0.54\text{V} \sim -0.58\text{V}$ 사이에서 하나만이 나타나고 있는데 이는 모든 착물의 기본구조가 비슷하기 때문으로 여겨진다. $-0.83\text{V} \sim -0.88\text{V}$ 사이의 환원 피크가 하나만 나타나는 것으로 보아 Mo(V)이량체가 동시에 Mo(IV)로 환원됨을 알 수 있으며 이는 폴리브덴 이량체의 주위 분위기가 같기 때문이라 생각된다. 두 개 산소 가교형의 폴리브덴(V) 이량체 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L})_2]_n$ 에 리간드가 각각 결합된 형에서

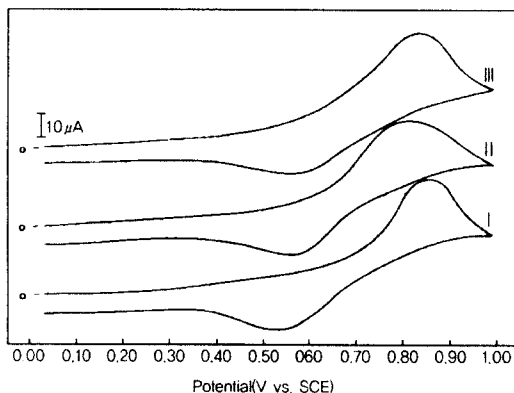


Fig. 6. Cyclic Voltammograms of 0.5mM
 I = $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dpdp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$,
 II = $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dmdp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ and
 III = $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dpdh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ in H_2O
 (scan rate : $50\text{mV}/\text{sec}$).

환원될 때 가교결합이 깨어지고 단량체인 Mo(IV)로 되며 이것이 Mo(V)로 산화되는 비가역적 반응으로 보고되어 있다.⁹ 본 착물들도 산화 피크와 환원 피크 사이에서의 산화-환원 전류비 ($I_{\text{ox}}/I_{\text{red}}$)가 2에 가까운 것으로 보아 폴리브덴 이량체가 단량체로 되면서 환원되는 것으로 추정되며 산화-환원 전위값이 0.3V 정도의 차이가 나는 것으로도 두 개 산소 가교형의 기본골격이 깨어지는 비가역적인 반응임을 알 수 있다.

IV. 결론

1. 합성한 착물들은 두 개 산소 가교형 Mo_2O_4 의 각각 폴리브덴에 리간드가 한 개씩 결합하고 있으며 폴리브덴과 결합하고 있는 말단 산소들간에는 서로 trans형으로 되어있고 이들 말단 산소의 trans 위치에 H_2O 가 결합되어 있다.
2. 열분석에서 보면 착물들은 300°C 이하까지는 안정하지만 그 이상의 온도에서 리간드가 떨어져 나가고 산화되기 시작하여 500~600°C 사이에서 모든 유기물이 완전히 산화되고 600°C 이상에서 MoO_3 형으로 된다.
3. 전기화학적 거동에서 보면 모든 착물들은 $-0.83\text{V} \sim -0.88\text{V}$ 사이에서 Mo(V) 이량체가 깨어지면서 Mo(IV)로 환원되고 $-0.54\text{V} \sim -0.58\text{V}$ 에서 Mo(V)로 산화되며 이 반응은 비가역적인 산화-환원 반응임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Zhiguang Xiao; Charles, G. Y. ; Enemark, J. H.; Anthony, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9194,(1992)
2. Cotton, F. A.; Morehouse, S. M. *Inorg. Chem.* **4**, 1377,(1965).
3. Steven, M. Malinak, Dell T. Rosa, and Dimitri coucouvanis. *Inorg. Chem.* **37**, 1175, (1998).
4. Hiroyuki Kawaguchi, Kazuhiro Yamada, and Jian-ding Lang. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10346,(1997)
5. Muktimoy chaudury. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **857**, (1983).
6. Bhattacharya, R ; Prasantak, *Inorg. Chem.* **30**, 3948, (1991).
7. Cayley, G. R.; Taylor, R. S.; Wharton, R. K.;

- Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **16**, 1377, (1977).
8. Hinshaw, C. J.; Spence, J. T.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **28**, 4483, (1989).
9. Trzebiatowska, B. J.; Rudolt, M. F.; Natkaniec, L.; Sabat, H. *Inorg. Chem.* **13**, 617, (1974).
10. Moore, F. W.; Larson, M. L. *Inorg. Chem.* **6**, 998, (1967).
11. Melby, L. R. *Inorg. Chem.* **15**, 934, (1976).
12. Ott, V. R.; Swieter, D. S.; Schultz, F. A. *Inorg. Chem.* **16**, 2538, (1977).
13. Martina, G; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **24**, 3151, (1974).
14. Spivack, B.; Zui, Dore. *J. Chem. Soc. Chem, Comm*, **909**, (1973).
15. Butcher, R. J.; Powell, K. J.; Shim, H. Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **354**, (1976).
16. J, Takemoto and B, Hutchinson, *Inorg. Chem.* **12**, 705, (1977).
17. Brown, D. H.; Derkins, P. G.; Stewart, J. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1105**, (1972).
18. Garside, J. H. *J. Chem. Soc.* **6634**, (1965).
19. Howie, J. K.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.* **15**, 1892, (1976).
20. Wajda, S.; Zarzeczny, A. *Nukleonika.* **19**, 33, (1974).