

세자리 Schiff base 리간드의 몰리브덴 착물에 관한 연구*

식품가공과 이 송 주
전임 강사

I. 서 론

Schiff base 리간드들과 전이금속 착물에 관한 연구는 이미 많이 보고되어 왔다.^{1~7)} 특히 몰리브덴과의 착물은 Moore¹⁾가 Mo(VI) 및 Mo(V)와 dialkyl dithio Carbomate의 착물 합성과 더불어 착물들의 적외선 및 가시부 스펙트럼을 측정하여 연구보고 되어 왔고 세자리 및 네 자리 Schiff base와 몰리브덴 착물에 관한 연구는 이미 chjo et al에 의하여 보고된 바 있다.

본 연구에서는 세 자리 Schiff base 리간드로서 2-salicylidene imino-p-cresol과 몰리브덴의 각 산화상태 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)들의 착물을 합성하여 이들의 물리화학적인 성질과 조성 및 구조형태를 원소분석기, 적외선, T, G, A 및 UV-Spectrum을 측정하여 고찰하였다.

II. 실험

II-1. 시약 및 기구

모든 시약들은 특급 및 일급시약들을 사용하였으며 에탄올 및 메탄올은 시판의 것을 재증류하여 사용하였다.

원소 분석으로 C, H, N 측정은 Yanako CHN-Corder MT-3로 가시부-자외선 흡수 스펙트럼 측정은 Shimadizu IR-430형 IR Spectrophotometer($5000-330\text{cm}^{-1}$)로서 KBr pellet을 만들어 측정하였으며, T, G, A는 mettler TA-3000 system으로, x-ray 회절 측정은 Rigaku Geigerfiex D/max rA로, pH측정은 Fisher Accument Model 525 Digital pH/Ion meter, 수분측정은 Karl Fisher Moisture Titrator를 사용해서 측정하였다.

II-2. 리간드 및 착물의 형성

II-2-1. 2-Salicyliden imino-p-cresol 리간드의 합성

Salicylaldehyde 12.2g(0.1mole)를 95% ethanol 100ml에 용해시켜 water bath에서 50°C로 가온하면서 2-amino-p-cresol 12.3g(0.1mole)를 90% ethanol 100ml에 용해시킨 것을 서

* 석사학위논문.

서히 혼합한 후 약 1시간 정도 가온반응 시키면 붉은색의 결정이 석출된다. 이를 걸러 ethanol로 재결정 한 것을 사료로 사용하였다.

(수율: 78% m. p: 135°C)

$C_{14}H_{13}O_2N$	C(%)	H(%)	N(%)
이 론 치	74.01	5.73	6.17
분 석 치	74.06	5.71	6.19

II-2-2. $(NH_4)_2[MoOCl_5]$, $(PyH)_2[Mo(ScN)_6]$ 및 $(NH_4)_2[Mo(H_2O)Cl_5]$ 의 합성

몰리브덴 5가, 4가, 3가의 화합물로서는 전기환원법^{1~2)}으로 착물을 합성하여 사용하였다. 환원방법으로 수은 및 음극환원을 이용하여 순수한 각 산화 상태의 몰리브덴 착물을 합성하여 산화상태와 몰리브덴 및 음이온으로써 염소 이온과 치오시안산 이온을 분석하여¹⁶⁾ 본 후에 이를 착물합성의 출발 물질로서 사용하였다.

II-2-3. $[Mo(V)(C_{14}H_{11}O_2N)_2]_2O_2$ 의 합성

몰리브덴산 나트륨 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 1.2g(0.005mole)을 약 20ml 증류수에 녹여 용해시키고, 여기에 Schiff base 리간드 1.1g(0.005mole)을 ethanol 25ml에 용해시킨 것을 분별 깔때기 옮겨 서서히 잘 저으면서 적하시켰다. 빨강색의 침전물을 걸러 물로 잘 씻어 105°C에서 건조시켰다.

(수율: 42% m. p: 120°C)

II-2-4. $[Mo(V)(C_{14}H_{11}O_2N)_2]_2O$ 의 합성

몰리브덴 5가의 착물인 $(NH_4)_2 MoOCl_5$ 1.6g(0.005mole)을 N_2 가스를 통과시키면서 증류수 20ml에 녹혀 여기서 Schiff base 리간드 1.1g(0.005mole)을 ethanol 50ml에 용해한 것을 분별 깔때기 옮겨 서서히 가열하면서 20분 동안 환류시키면 주황색 침전이 석출된다. 이때 산화를 막기 위해 계속 N_2 가스를 통과시켜 주었다. 침전물을 걸러 물로 잘 씻고 105°C에서 건조시켰다.

(수율: 48% m. p: 115°C)

II-2-5. $Mo(IV)(C_{14}H_{11}O_2N)_2$ 의 합성

몰리브덴 4가의 착물의 $(PyH)_2Mo(ScN)_6$ 3.0g(0.005mole)을 ethyl acetate 30ml에 용해시키고 N_2 가스를 통과시키면서 가온한다. 여기에 Schiff base 리간드 3.4g(0.015mole)을 ethanol 30ml에 용해한 것을 분별 깔때기에 옮겨 서서히 적하시키면 갈색의 침전이 생긴다. 이 침전물을 걸러 물로 잘 씻고 105°C에서 건조시켰다.

(수율: 47% m. p: 135°C)

II-2-6. $[Mo(III)(H_2O)_2(C_{14}H_{11}O_2N)_2]_2O$ 의 합성

몰리브덴 3가의 착물인 $(NH_4)_2[Mo(H_2O)Cl_5]$ 1.6g(0.005mole)을 20ml 증류수에 N_2 가스

를 통과시키고 용해시킨 후 Schiff base 리간드 1.1g(0.005mole)을 ethanol 50ml에 용해하여 서서히 적하시켜 주면 압갈색 침전이 생긴다. 이 침전물을 걸러 물로 잘 씻고 105°C에서 건조시켰다.

(수율: 41% m.p: 125°C)

II-3. 착물의 분석

착물의 몰리브덴은 중량법으로 분석하였으며, 치오시안산이온 및 염소이온은 Volhard¹⁶⁾의 방법으로 정량하였다. 질소와 정량은 kieldahl¹⁷⁾ 방법으로 하였으며, 착물의 몰리브덴 산화상태는 Brown¹⁸⁾의 방법으로 결정하였으며 C.H.N 원소분석은 yanako C.H.N-corder MT-3로 측정였다.

수분측정은 각 착물을 진공건조기 100°C 항온에서 건조시킨 후 각 착물 1gr을 칭량하여 Karl Fischer Moisture Titrator 및 T.G.A 측정치의 무게 감량으로 분석하였다. 이들의 결과치를 Table 1에 이론치와 같이 나타냈다.

가시부 스펙트럼은 모든 시료를 DMF 용매에 $1 \times 10^{-4}F$ 용액으로 하여 석영용기로 두께 10mm를 사용하여 측정하였으며, 그때의 최대흡수파장(λ_{max})과 흡광도(ϵ)를 측정하여 각 흡수파장에서 몰 흡광계수(ϵ_{max})를 계산하여 Table 2에 나타내었다. 적외선 스펙트럼은 각 착물 일정량을 KBr pellet으로 하여 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다.

T.G.A 측정을 각 착물 일정량을 칭량하여 Sampling Condition: pen; pt, heating Current; 10mv, heating rete; 10°C/min, packing method; powder atmosphere; N₂(30ml/min), rang T.G.A(10mg) D.T.A($\pm 50mv$), Chart Speed; 5mm/min으로 하여 측정한 결과를 Table 4에 나타내었다.

X-ray 회절 측정의 Target는 Cu-K α 특성선 35KV, 15mA (RIGAKU社, Geigerflex)

Table 1. Analytical Data of Complexes

Complexes	MO(%)		C(%)		H(%)		N(%)		H ₂ O(%)		Oxidation state	
	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found
[Mo(VI)(C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N) ₂] ₂ O ₂	17.05	17.01	59.8	60.7	5.62	5.50	4.98	5.04				
[Mo(V)(C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N) ₂] ₂ O	17.17	17.19	58.8	58.9	5.71	5.86	4.89	5.00			5.00	5.23
[Mo(IV)(C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N) ₂]	17.55	17.50	61.5	61.4	4.70	4.70	5.12	5.06			4.00	4.02
[Mo(III)(H ₂ O) ₂ (C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N) ₂] ₂ O	26.26	26.21	46.05	47.0	5.46	5.50	3.84	3.91	9.87	9.62	3.00	2.93

Table 2. Visible Spectra of Complexes

Complexes	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\times 10^4$)
$[\text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}_2$	359	0.28
$[\text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}$	358	0.28
$[\text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]$	345	0.27
$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}$	357	0.46
Ligand	335	0.55

Table 3. IR-Spectra of Ligand and Complexes (cm^{-1})

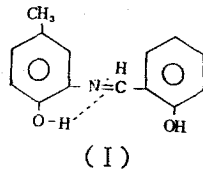
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	$[\text{Mo}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}$	$\text{Mo}(\text{IV})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2$	$[\text{Mo}(\text{V})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}$	$[\text{Mo}(\text{VI})(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}_2$	Assignmenes
	3350(sb)				ν_{OH} (Hydrate)
3030(s)					ν_{OH} (aromatic)
2930(s)	2900(s)	2900(m)	2900(m)	2900(mb)	ν_{CH_3}
2830(s)					
2600~2400(s. b)	2500(mb)	2500(mb)		2500(mb)	
1610(vs)	1600(mb)	1600(vs)	1615(mb)	1605(vs)	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Benzene)
1592(s. sh)	1592(w)	1545(m)	1550(m)	1590(w. sh)	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (schiffbase)
1510(s. sh)	1510(m)	1490(s)	1495(w)	1490(w)	
1480(vs)	1480(s)	1460(s)	1465(sb)	1475(s)	
1450(vs. sh)	1395(w)	1390(wsh)	1370(wb)	1350(mb)	
1360(s)	1360(w)	1360(w)	1325(w)	1320(s)	
1340(m)	1320(w)	1300(w)	1305(w. sh)	1295(w)	δ_{OH}
1308(m)	1295(w)	1290(s)	1290(s)	2190(s)	
1265(s)	1230(s)	1230(s)	1235(s)	1230(s)	
1215(s)	1190(s)	1190(s)	1195(s)	1185(s)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$
1178(s)	1140(s)	1140(s)	1145(s)	1140(s)	
1130(s)	1085(mb)	1130(w)		1100(s)	
1083(m)		1080(m)	1080(m)	1080(m)	$\delta_{\text{C}-\text{O}}$
988(s)				980(s)	metal chelate
960(m)					Mo-O or
880(m)	915(mb)	905(s)	945(s)		Mo-O-Mo
840(w)	865(m)	880(m)		865(s)	
		830(m)			
808(m)	790(m)	800(m. sh)	805(m)	795(m)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$
753(s)			745(s)		out of plane
735(m)	735(s)	720(s. sh)	725(m)	735(m)	
712(m)	715(m)	700(m)	700(m)	715(m)	
	690(m)	670(m)	690(m)	695(s)	
625(w)	590(w)	600(m)		650(m)	
580(m)			560(m)	555(s)	
570(w)	555(s)	560(m)	550(m)		metal chelate
	540(w)	520(m)		540(m)	$\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mo}$
542(m)	520(m)	520(m)	520(m)	520(m. b)	Mo-O-Mo or
485(w)	450(w)			450(m)	Mo-O
	440(s)	440(m)	445(s)		

Table 4. T. G. A Data of Ligand and Complexes

Ligand & Complexes		T. G. A data	
Ligand	Temp(°C)	105~360~620	
	Weight loss(%)	73.73	26.27
Mo(VI)	Temp(°C)	105~360~530	
	Weight loss(%)	67.6	19.6
Mo(V)	Temp(°C)	105~260~480	
	Weight loss(%)	64.5	22.7
Mo(IV)	Temp(°C)	105~230~450~670	
	Weight loss(%)	36.2	14.1 22.5
Mo(III)	Temp(°C)	105~140~540~600	
	Weight loss(%)	9.87	46.1 5.7
			residue 0
			12.78
			12.88
			26.32
			39.4

III. 결과 및 고찰

세 자리 Schiff base 리간드로서 2-Salicylideneimino-p-cresol은 잘 알려진 Duff 반응으로 합성하였으며, 리간드의 원소분석치와 적외선 스펙트럼에서 2-amino-p-cresol에서 나타난 NH_2 의 antisymmetric stretching과 Symmetric stretching band(3350cm^{-1} s와 3280cm^{-1} s)가 합성된 리간드에서는 나타나지 않았으며, Salicylaldehyde와 2-amino-p-cresol에서는 없었던 aromatic Schiff base의 $\text{C}=\text{N}$ stretching band가 1592cm^{-1} (s. sh)로 주어지며, $-\text{CH}_3$ 의 stretching band가 2930cm^{-1} (s)에서 나타나고 Phenol의 OH stretching band는 3030cm^{-1} (s)에서 나타나며 $2600\sim 2400\text{cm}^{-1}$ (s. b)의 broad한 peak는 $\text{C}=\text{N}$ 및 OH기의 수소결합에 기인한 것으로 볼 수 있으며, 합성된 리간드는 다음과 같은 구조로 주어짐을 알 수 있다. 이 리간드와 여러 산화상태를 갖는 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)와의 착물을 합성하였다. 이들은 모두가 물에서 녹지 않으나, ethanol, methanol 및 CHCl_2 등에는 좀 녹는 것으로 nonpolar macromolecular의 착물이라 생각되며, 이를 원소 분석치와 Brown¹⁸⁾법에 의한 산화상태의 측정 결과(Table 1 참조) 리간드와의 mole비가 Mo(III)는 1:1이나 Mo(IV), Mo(V) 및 Mo(VI)에서는 2:1로 주어짐을 알았다.



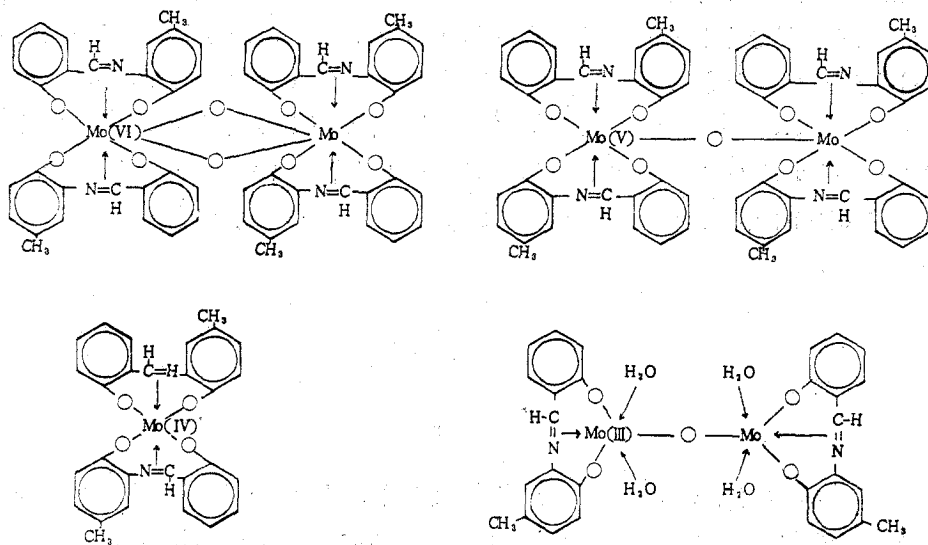
또한 IR-spectra에서 (Table 3 참조) 리간드에서의 νOH (aromatic)인 3030cm^{-1} s가 착물을 이루므로써 없어지고 있고, $\nu\text{C}=\text{N}$ (shiff base)인 1592cm^{-1} (s. sh)와 δOH , $\nu\text{C}-\text{O}$ 및 $\delta\text{C}-\text{O}$ 가 착

물을 이루므로써 단파수 쪽으로 약하게 나타나고 있으며, 현재까지 알려진 몇 가지 보물에서^{19~21)} Mo(VI) 및 Mo(V) 착물들은 리간드에 따라서 좀 차이는 있지만 Mo-O-Mo bridge stretching band로 주어진 Polynuclear Complex와 Mo=O terminal oxygen stretching band로서 IR-Spectra of peak가 대개의 경우 $920-1000\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며, 이보다 좀 적은 $450-910\text{cm}^{-1}$ 의 peak는 Mo-O-Mo bridge stretching band로 알려지고 있다. Cotten²¹⁾과 wing들은 860cm^{-1} peak를 antisymmetrical Mo-O-Mo bridge stretching이라 하고 Moore¹⁸⁾와 Larson들은 $766-810\text{cm}^{-1}$ region을 antisymmetrical Mo-O-Mo bridge stretching이라 하였다. Table 3에서 Mo-O-Mo Bridge band로서 Mo(III)는 $915\text{cm}^{-1}(\text{m}, \text{b})$ 와 $440\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 에서 나타나고 Mo(IV)는 $905\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 및 440cm^{-1} 에서 Mo(V)는 $865\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 및 $540\text{cm}^{-1}(\text{m})$, $520\text{cm}^{-1}(\text{m}, \text{b})$ 및 $450\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 에서 $\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mo}$ 의 double oxygen band로 주어진다. 또한 Table 2에서 UV-흡수 스펙트럼에서 보면 D.M.F을 용매로 하여 1×10^{-4} 몰농도의 용액을 만들어 최대 흡수파장 λ_{max} 와 몰흡수광계수를 계산하여 ϵ_{max} 로 나타냈다. 여기서 λ_{max} 가 $345 \sim 359\text{nm}$ 에서 나타난 것은 Melby¹²⁾가 지적한 바와 같이 $d-\pi^*$ charge transfer임을 나타내고 있다.

또한 Table 4의 T.G.A data에서 ligand는 두 단계로 분해하고 착물에서도 두 단계로 분해하나 residue로서 산화물은 MoO_3 의 이론치와 같이 주어졌다. 그리고 Mo(II) 착물에서의 $105^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 에서 9.87%의 감량은 Hydrate가 분해하는 것으로 4Hydrate가 주어진 것으로 볼 수 있다.

이상과 같은 실험 결과를 종합하여 다음과 같은 가상적인 구조(Table 3)를 생각할 수 있다.

Table 5. proposed structure of complexes



IV. 요약

세 자리 Schiff base 리간드로서 2-Salicylidene imino-P-Cresol은 Salicylaldehyde와 2-Amino-P-cresol로서 합성하였으며, 이 세 자리 Schiff base 리간드와 Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)의 각 산화상태 몰리브덴 착물들의 반응으로 새로운 착물[Mo(C₁₄H₁₁O₂N)₂]O₂, [Mo(C₁₄H₁₁O₂N)₂]₂O, Mo(C₁₄H₁₁O₂N)₂, [Mo(H₂O)₂(C₁₄H₁₁O₂N)]₂O들을 합성했다. 이들 착물에서 Mo(III) 착물은 리간드와 몰리브덴의 mole비가 1:1인 착물로서 네 개의 수화물을 갖는 6배위 착물로 주어지며, Mo(IV) Mo(V), Mo(VI)은 2:1 몰비로 각각 6배위, 7배위, 8배위를 갖는 착물로 주어진다.

이들의 조성과 가상적인 구조는 원소분석, 자외선 흡광도, X-ray, D. T. A 및 T. G. A, 적외선 Spectra의 측정결과로서 알아 보았다.

참고 문헌

1. K.H. chjo, *J. Korean chem. Soc.*, **17**, 3. 169(1973).
2. K.H. chjo, *J. Korean chem. Soc.*, **18**, 1. 66(1974).
3. K.H. chjo, *J. Korean chem. Soc.*, **18**, 3. 189(1974).
4. K.H. chjo, *J. Nat Sci(chennam unlu)*, 1. 93(1976).
5. K.H. chjo, *J. Nat Sci(chennam univ)*, 1. 39(1979).
6. K.H. chjo, *J. Nat Sci(chennam univ)*, 1. 23(1982).
7. K.H. chjo, *J. Nat Sci(chennam univ)*, 1. 129(1983).
8. P. pfeiffer, et al, *J. Prakt. chem.*, **149**, 217(1937).
9. X. Muto, *Bull, chem. Soc.*, **33**, 1242(1960).
10. P. Bamfield, *J. chem. Soc.*, (B) 1968 Inorganic phys, Theor 81.
11. F. W. Moore, et al, *Inorg, chem.* **6**, 998(1967).
12. L.P. Melby, *Inorg. chem.* **8**, 349(1969).
13. H.E. Pence and J. selbin, *Inorg. chem* **8**, 355(1969).
14. Melvin D. Joesten, *Inorganic chemi* **6**, 1598(1967).
15. E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of trace of metals" Interscience, pud. co, 1959.
16. W.G. Palmer "Experimental Inorg chem, Cambridge university press" 408~413 London, 1954.
17. I.M. Kolthoff and E.B. Sendell "Text Book of Quantitative Inorg Analy" Macmillian Co, 1952.
18. T.M. Brown et al, *Inorg chem.*, **5**, 1695(1966).
19. F.W. Moore and M.L. Larson, *Inorg chem.*, **6**, 993(1967).
20. IRSCOT(Infrared, structural correlation Tables published, by Heyden and Son L Imited).
21. F.A. Coffon and R.M. Wing, *Inorg.* **4**, 867(1965).
22. R.J. Argauer et al, *And chem.*, **36**, 2141(1964).

A Study on the Molybdenum Complexes with Tridentate Schiff base Ligand

Song-Ju Lee

*Department of Food Technology,
Kwangju Health Junior College*

>Abstract<

The tridentate Schiff base ligand: 2-Salicyliden imino-p-cresol, has synthesized from salicylaldehyde and 2-amino-p-cresol by Duff method.

The Schiff base ligand has been reacted with a series of Mo(VI), Mo(V), Mo(IV) and Mo(III) oxidated states and forms a new Complexes $[\text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}_2$, $[\text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}$, $\text{Mo}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2$ and $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2]_2\text{O}$.

The mole ratio of the ion to the ligand is 1:1 in Mo(III) Complex but 2:1 in Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), Complexes, Mo(III) Mo(IV) ions in these Complexes are Octahedron, hexa Coordinated, and Mo(V), Mo(VI) are hepta, Octa Coordinated, identified from the data of Infrared Spectra, visible spectra, X-ray, T. G. A & D. T. A and elemental analysis.