

몰리브덴의 피리딘계 착물합성과 그 성질 (제 3 보).

몰리브덴(V)의 피리딘 및 3,5-루티딘착물

吳相午 · 金昌洙*

경북대학교 자연과학대학 화학과

*대구대학교 사범대학 화학과

(1981. 6. 10 접수)

Synthesis and Characterization of Substituted Pyridine Complexes of Molybdenum (III), Pyridinium and 3,5-Lutidine Complexes of Oxomolybdenum(V)

Sang Oh Oh and Chang Su Kim*†

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

*Department of Chemistry College of Education,

Daegu University Daegu 634, Korea

(Received Jun. 10, 1981)

요 약. 몰리브덴(V)의 피리딘 및 3,5-루티딘 착물을 합성하고 이들 착물의 적외선스펙트럼, 전자 흡수스펙트럼, reflectance 스펙트럼 및 자화율을 측정하였다. 이들 착물의 분석과 물리적 측정결과를 기초로 이들 착물은 두 산소로 브리지된 이핵착물임을 확인하고 가능한 구조를 제안하였다.

ABSTRACT. The pyridine and 3,5-lutidine complexes of quinquivalent molybdenum have been prepared. The infrared, electronic and reflectance spectra and magnetic susceptibility data of the complexes are reported. It is found that the binuclear complexes contain the di- μ -oxo-dimolybdenum(V) group, MoO_2Mo , and the possible structures are proposed on the basis of elemental analyses and physical measurements.

서 론

Sand¹ 와 Rosenheim² 등은 몰리브덴(V)-티오시아나토 착물의 에테르추출용액에 피리딘을 넣어 얻은 기름과 같은 빨간색의 화합물에 알코올을 가한 다음 방치하여 $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 을 얻었다. 또한, Wardlaw³ 는 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{-}[\text{MoOCl}_5]$ 에 티오시아산을 가하여 Sand 와 Burger가 합성한 착물과 같은 화합물을 얻었다.

Wardlaw⁴ 는 이외에도 피리딘을 리간드로한 몰리브덴착물을 합성하고 이들에 대한 분자량, 전기전도도 및 화학반응에 대하여 연구보고한바

있다. Klemm⁵ 등은 $\text{R}_2[\text{MoOX}_5]$ ($\text{R}=\text{Rb}^+, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+, \text{C}_5\text{H}_8\text{N}^+, \text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^- \text{ 및 } \text{SCN}^-$)의 자기적 성질을 연구한 결과에서 이들 착물의 자기모멘트는 $\mu_{\text{spin-only}}$ 값 1.73과 비슷한 값을 가진 단위체 화합물로 존재하며 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6)$ 는 반자성체 착물인 이핵체로 존재한다고 보고한 바 있다.

Saha 와 그의 공동연구자들⁶ 은 $(\text{bipyH})_2(\text{MoOCl}_5)$ 착물을 가수분해시켜 $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2$ 를 합성하였으며 이들 착물에 대한 분광학적 및 자기적 성질을 조사하고 X-선에 대한 연구를 하였다.

몰리브덴(V)-피리딘착물에 대한 연구는 많으나 Mo(V)-NCS의 착물을 에틸아세테이트로 추출하여 미반응물질을 제거한 다음 피리딘을 가하여 얻은 방법은 거의 없었다. 그러므로, 본 연구에서는 진한 빨간색의 몰리브덴-티오시아나토추출용액에 피리딘 또는 3,5-루티딘을 가하여 피리딘 또는 3,5-루티딘을 리간드로 한 새로운 이소티오아아나토몰리브덴(V)착물을 합성한 다음 이들 착물에 대한 자기적 및 분광학적 성질 등의 여러가지 물리적 성질에 대하여 연구하였다.

실 험

1. 시약

모든 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 착물의 합성

2.1 몰리브덴(V)-티오시아나토의 에틸아세테이트 추출용액

몰리브덴산암모늄 4g을 물 80ml에 녹이고 NH_4SCN 5g과 진한 염산 20ml를 가하고 환원제로 히드라진 1.5g을 넣는다. 이 용액을 15분간 끓여 완전히 환원시킨 다음 진한 빨간색의 몰리브덴(V)-티오시아나토착물을 에틸아세테이트로 추출⁷한다.

2.2. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}_2]$

2.1의 몰리브덴(V)-티오시아나토착물의 에틸아세테이트 추출용액을 저어 가면서 피리딘을 서서히 가한다. 이때 연한 분홍색의 침전물이 생성되는 데 이 침전물이 더 이상 생성되지 않을 때까지 피리딘을 과량(150ml 정도) 가한다. 이 착물을 물과 아세톤으로 여러번 씻은 다음 진공 데시케이터에서 말렸다. 이 착물은 물 및 알코올 등의 용매에 전혀 녹지 않으며 아세톤에서는 약간 녹아 노란색으로 된다.

2.3 $(\text{pyH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NCS})_2\text{py}_2]$

2.1의 착물에 30ml의 피리딘을 가한 다음 방치하여 자주색의 침전물을 얻었다. 이 착물을 물로 여러번 씻은 다음, 아세톤으로 씻어 진공 건조시켰다. 이 착물은 아세톤에 녹아 빨간자주색 용액으로 된다.

2.4 $(\text{pyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NCS})_4]$

2.1의 착물에 피리딘 50ml를 가한 다음 물 100ml를 가하면 물층에 노란색의 착물이 생성된다. 이 착물을 물과 아세톤으로 여러번 씻은 다음 데시케이터에서 진공건조시켰다.

2.5 $(3,5\text{-lutH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6]$

2.1의 에틸아세테이트추출용액에 3,5-루티딘 20ml를 가하여 방치하면 적갈색의 침전물이 얻어지는 데 이 착물을 아세톤으로 여러번 씻은 다음 데시케이터에서 진공건조시켰다. 물에 극히 적은량이 녹으며 대단히 불안정하였다.

2.6 $(3,5\text{-lutH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(3,5\text{-lut})_2(\text{NCS})_4]$

2-1의 용액에 3,5-루티딘 10ml를 가한 다음 2시간 동안 환류시켜 냉각시키면 어두운 초록색의 착물이 얻어지는 데 이 화합물을 아세톤으로 씻어 데시케이터에서 진공건조시켰다.

2.7 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(3,5\text{-lut})_4(\text{NCS})_2]$

2.5에서 $(3,5\text{-lutH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6]$ 을 합성한 다음 거른액을 물중탕에서 2시간동안 환류시킨다. 그리고, 용액이 반으로 될 때까지 에틸아세테이트를 증발시킨 다음 냉각시키면 빨간색의 결정을 얻을 수가 있다. 이 착물을 아세톤으로 여러번 씻은 다음 데시케이터에서 진공건조시켰다. 아세톤에 아주 적은량이 녹는다.

2.8 $(3,5\text{-lutH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(3,5\text{-lut})_2(\text{NCS})_2(\text{OH})_2]$

2.1의 용액에 물 30ml와 3,5-루티딘 10ml를 넣고 3시간 동안 저어가면서 환류시킨 다음 용액을 농축하여 냉각시키면 초코렛색의 결정이 얻어지는 데 이 착물을 물로 세척하여 데시케이터에서 진공건조시켰다. 물에 극히 적은량이 녹으나 아주 불안정하다.

3. 착물의 분석

몰리브덴은 몰리브덴의 피리딘착물을 1:1의 질산과 황산의 혼합액으로 분해시킨 다음 PbMoO_4 로 무게 분석하였으며 3,5-루티딘착물은 α -벤조인옥심으로 침전시킨 다음 550°C에서 일정량이 될 때까지 가열하여 MoO_3 로 무게 분석⁸하였다. 티오시아나산이온은 AgSCN 및 CuSCN 으로 침전시킨 다음 무게를 달아 티오시아산의 함량을 결정⁸하였다. 탄소, 수소 및 질소는

Table 1. Analytical data and magnetic moments for the complexes.

| Compound | Calcd., % | | | | | Found, % | | | | | μ_{eff} |
|---|-----------|-------|------|-------|-------|----------|-------|------|-------|-------|-------------|
| | Mo | C | H | N | S, Cl | Mo | C | H | N | S, Cl | |
| (pyH) ₂ [MoOCl ₅]H ₂ O | 20.52 | 25.66 | 2.99 | 5.99 | 37.76 | 20.52 | 25.60 | 2.92 | 6.21 | 38.05 | 1.69 |
| (lutH) ₂ [MoOCl ₅]H ₂ O | 18.33 | 32.09 | 4.20 | 2.67 | 33.86 | 18.27 | 32.16 | 4.13 | 2.72 | 33.79 | 1.70 |
| [Mo ₂ O ₄ (NCS) ₂ (H ₂ O) ₂ py ₂] | 38.89 | 25.43 | 2.47 | 9.89 | 11.34 | 33.75 | 25.48 | 2.65 | 9.45 | 11.26 | 0.15 |
| (pyH) ₂ [Mo ₂ O ₄ (OH) ₂ (NCS) ₂ py ₂] | 26.49 | 36.44 | 3.30 | 11.60 | 8.86 | 26.63 | 36.15 | 3.48 | 11.87 | 8.66 | 0.17 |
| (pyH) ₄ [Mo ₂ O ₄ (OH) ₂ (NCS) ₄] | 22.77 | 34.18 | 3.09 | 13.29 | 15.24 | 22.56 | 34.38 | 3.28 | 13.02 | 15.18 | 0.15 |
| (lutH) ₄ [Mo ₂ O ₄ (NCS) ₆] | 18.50 | 39.34 | 3.86 | 13.50 | 18.55 | 18.75 | 39.21 | 3.55 | 13.13 | 18.72 | 0.15 |
| (lutH) ₂ [Mo ₂ O ₄ (lut) ₂ (NCS) ₄] | 20.88 | 41.79 | 4.14 | 12.19 | 13.96 | 21.14 | 40.83 | 4.21 | 11.83 | 14.26 | 0.14 |
| [Mo ₂ O ₄ (lut) ₄ (NCS) ₂] | 23.97 | 44.96 | 4.50 | 10.49 | 8.01 | 24.37 | 43.80 | 4.28 | 9.84 | 8.75 | 0.15 |
| (lutH) ₂ [Mo ₂ O ₄ (lut) ₂ (NCS) ₂ (OH) ₂] | 22.93 | 43.03 | 4.78 | 10.04 | 7.66 | 23.78 | 42.85 | 3.98 | 9.47 | 8.28 | 0.13 |

Table 2. Electrical conductances in nitrobenzene (25°C).

| Compound | Dilution, 1/mol × 10 ⁻² | Molar conductance ohm ⁻¹ , cm ² , mol ⁻¹ |
|---|------------------------------------|---|
| [Mo ₂ O ₄ (NCS) ₂ (H ₂ O) ₂ py ₂] | 3 | 3 |
| (pyH) ₂ [Mo ₂ O ₄ (OH) ₂ (NCS) ₂ py ₂] | 3 | 56 |
| (pyH) ₄ [Mo ₂ O ₄ (OH) ₂ (NCS) ₄] | 3 | 100 |
| (lutH) ₄ [Mo ₂ O ₄ (NCS) ₆] | 2 | 116 |
| (lutH) ₂ [Mo ₂ O ₄ (lut) ₂ (NCS) ₄] | 2 | 70 |
| [Mo ₂ O ₄ (lut) ₄ (NCS) ₂] | 2 | 7 |
| (lutH) ₂ [Mo ₂ O ₄ (lut) ₂ (NCS) ₂ (OH) ₂] | 2 | 64 |

Hewlett Packard 185B 탄소 수소 질소분석기를 이용하여 분석하였다.

4. 물리적 측정

자화율은 구이법¹⁰에 의하여 측정하였으며 구이관은 Hg(Co(SCN)₄)로 검정하였다. 유효자기 모멘트값은, 식 $\mu_{eff} = 2.839(\chi'_M)^{1/2}T^{1/2}$ 에 의하여 구하였다. 여기서 χ'_M 는 보정된 몰자화율로서 보정되지 않은 몰자화율 χ_M 과 리간드의 반자성에 대한 보정값인 χ_d 의 합으로 나타낼 수 있다.

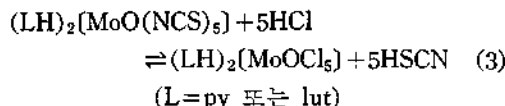
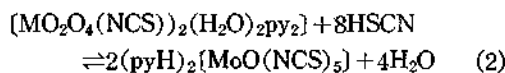
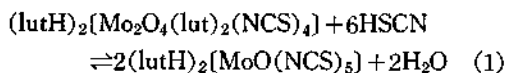
착물의 물전도도는 니트로벤젠에 착물을 포화 로 녹인 다음 희석시킨 용액을 Chemitrix Type 70 전도도미터로 측정하였다. 몰리브덴착물의 농도는 용액중에 녹아 있는 몰리브덴을 분석하여 얻었다.

적외선흡수스펙트럼은 Shimadzu IR 430 적외선분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었다. BaSO₄를 표준물질로 한 reflectance 스펙트

럼은 착물의 고온분말을 2500kg/cm² 압력하에서 원판을 만들어 Hitachi Model 200-20 분광광도계를 사용하여 얻었다.

결과 및 고찰

진한 산성용액에서는 치환피리딘의 고리질소에 양성자 첨가가 일어나 치환피리딘늄이온이 생성되지만 이때보다 pH가 증가된 수용액에서는 피리딘이나 3,5-루티딘이 리간드로 작용하여 몰리브덴과 쉽게 배위결합을 이루게 된다. 이러한 방법에 의하여 얻어진 착물들은 대부분이 물에 잘 녹지 않으며 공기중에서는 대단히 안정한 화합물로서 진한 염산용액에서는 반응식 (1), (2) 및 (3)과 같이 초록색의 [MoOCl₅]²⁻이 생성^{3,6}된다.



이들 착물은 물에 잘 녹지 않아 용액상태에서 직접 산화상태를 결정할 수 없었다. 반응식(1)~(3)에서 보여 주는 바와 같이 이들 착물은 진한 염산 및 티오시아산용액에서는 몰리브덴(VI) 및 (IV)에서 존재하지 않는 [MoOCl₅]²⁻ 및

Table 3. Characteristic frequencies of di- μ -oxomolybdenum(V) complexes.

| Compound | $\nu_{\text{Mo-O}}$ | $\nu_{\text{C-N}}$ | ν_{pyridine} | $\nu_{\text{MoO}_2\text{MO}}$ | $\nu_{\text{C-}\epsilon}$ | ν_{OH} | Reference |
|---|---------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------|
| Pyridine | | | 1600, 1580 | | | | 24 |
| 3, 5-Lutidine | | | 1610, 1590 | | | | 24 |
| (pyH) ₂ (MoOCl ₅)H ₂ O | 980 | | 1598 | | | 3400 | |
| (lutH) ₂ (MoOCl ₅)H ₂ O | 980 | | 1590 | | | 3400 | |
| [Mo ₂ O ₄ (NCS) ₂ (H ₂ O) ₂ py ₂] | 935, 895 | 2040 | 1600 | 470, 740 | 885 | 3400, 3060 | |
| (pyH) ₂ (Mo ₂ O ₄ (OH) ₂ (NCS) ₂ py ₂) | 930, 890 | 2050 | 1600 | 470, 740 | 840 | 3200 | |
| (pyH) ₄ (Mo ₂ O ₄ (OH) ₂ (NCS) ₄) | 960, 910 | 2070 | 1605 | 475, 740 | 880 | 3400 | |
| (lutH) ₄ (Mo ₂ O ₄ (NCS) ₆) | 950, 885 | 2040 | 1620 | 473, 710 | 840 | — | |
| (lut H) ₂ (Mo ₂ O ₄ (lut) ₂ (NCS) ₄) | 950, 890 | 2060 | 1620 | 475, 735 | 840 | — | |
| (Mo ₂ O ₄ (lut) ₄ (NCS) ₂) | 955, 940 | 2060 | 1625 | 470, 735 | 840 | — | |
| (lutH) ₂ (Mo ₂ O ₄ (lut) ₂ (NCS) ₂ (OH) ₂) | 955, 940 | 2010 | 1615 | 470, 735 | 840 | 3400 | |

[MoO(NCS)₅]²⁻의 착물을 생성³하는 것으로 보아 몰리브덴의 산화상태는 +5가 임이 분명하다. 이러한 사실은 피리딘착물과 루티딘착물을 12N의 진한 염산용액에 녹여 농축한 용액에서 초록색 결정인 옥소오클로로몰리브덴(V)염을 얻어 분석한 결과(Table 1)와, Table 3의 적외선스펙트럼결과 및 12M의 염산용액에서 얻은 Fig. 1의 스펙트럼들이 (pyH)₂(MoOCl₅) 및 (3,5-lutH)₂(MoOCl₅)의 것과 일치하는 것으로 알 수 있다.

몰리브덴(V)에 피리딘 및 루티딘착물의 분석 결과는 Table 1과 같으며 실험값과 계산값 사이에 좋은 일치를 보여 주었다.

Table 1의 몰리브덴-피리딘 및 3,5-루티딘 착물에 대한 자기모멘트는 $\mu_{\text{spin-only}}$ 값 1.73 B.M.과 거의 같은 값을 가진 단위체인 (pyH)₂(MoO(NCS)₅) 값 보다 훨씬 작으므로 이들 착물은 아마 이합체의 착물로 존재하는 것으로 생각된다. 이러한 것은 이웃 두 몰리브덴과 몰리브덴 원자사이에 전자가 쌍을 이루든지 혹은 다른 원자를 통하여 전자스핀이 짝지어지기 때문이다.

몰리브덴착물의 가능한 구조는 산소가 하나 혹은 둘이 브리지된 이합체착물과 단위체로 된 몰리브덴닐 착물로 생각할 수 있다.

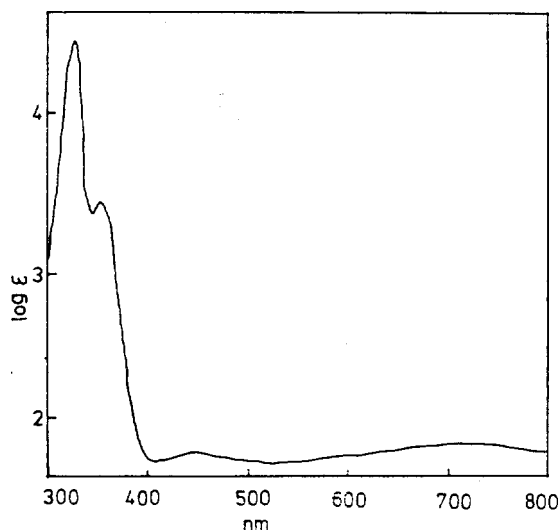
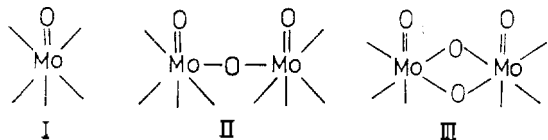


Fig. 1. Electronic spectrum of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}_2]$ in 12M-HCl solution.

상자성체로 알려진 I과 II의 구조¹²는 몰리브덴-루티딘 및 피리딘 착물이 반자성체인 것과 상이하나 III의 구조는 반자성체로서 착물의 분석결과 및 산화수가 +5인 사실과 일치한다. 몰리브덴(V)착물의 물전도도 Λ 를 니트로벤젠에서 측정된 결과는 Table 2와 같다. 니트로벤젠에서 이들 착물의 물전도도는 공기의 산화 및 수분등의 흡수에 의한 전도도의 변화를 막기 위하여 용액을 만든 즉시 측정하였다.

이 결과에서 부터 (pyH)₄(Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₂py₂), (pyH)₄(Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₄) 및 (3,5-

lutH)₄(Mo₂O₄(NCS)₆)는 4:1 전해질, (3,5-lutH)₂(Mo₂O₄(lut)₂(NCS)₄)과 (3,5-lutH)₂(Mo₂O₄(lut)₂(NCS)₂(OH)₂)는 2:1 전해질이고 [Mo₂O₄(lut)₄(NCS)₂] 및 [Mo₂O₄(NCS)₂(H₂O)₂py₂]는 비전해질 착물¹³임을 알 수 있다.

몰리브덴의 피리딘 및 3,5-루티딘 착물에 대한 적외선스펙트럼은 Fig. 2 및 3과 같으며 이들

주요띠에 대한 해석은 Table 3과 같다. 몰리브덴과 산소간의 신축진동은 몰리브덴과 말단산소 및 몰리브덴 사이에 다리결합을 이룬 산소와의 신축진동으로 나눌 수 있다¹⁴. 몰리브덴과 말단산소간의 결합에 의한 신축진동은 930~955cm⁻¹에서 강하게 일어났다¹⁵. 몰리브덴착물의 Mo-O-Mo의 특성신축진동은 450과 750cm⁻¹ 부근에

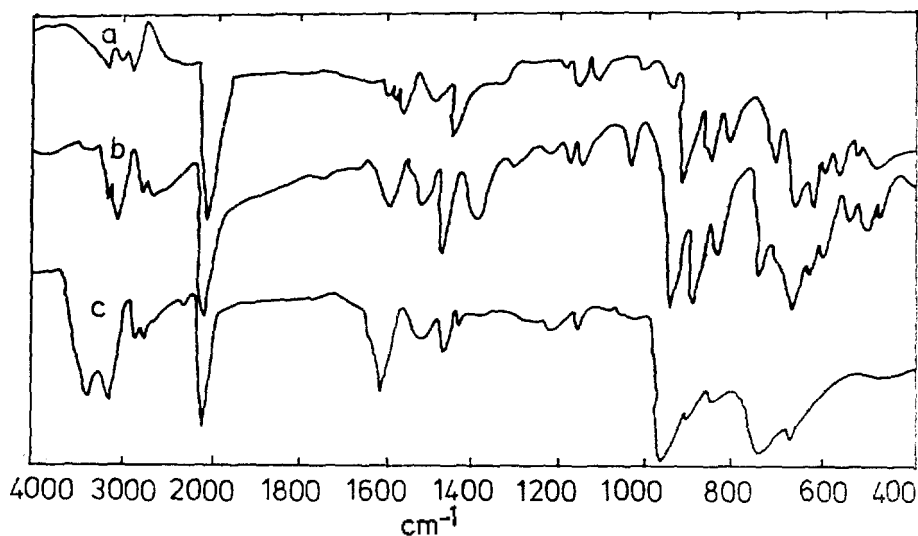


Fig. 2. Infrared spectra of the molybdenum complexes: a; [Mo₂O₄(NCS)₂(H₂O)₂py₂], b; (pyH)₂(Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₂py₂), and c; (pyH)₄(Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₄)

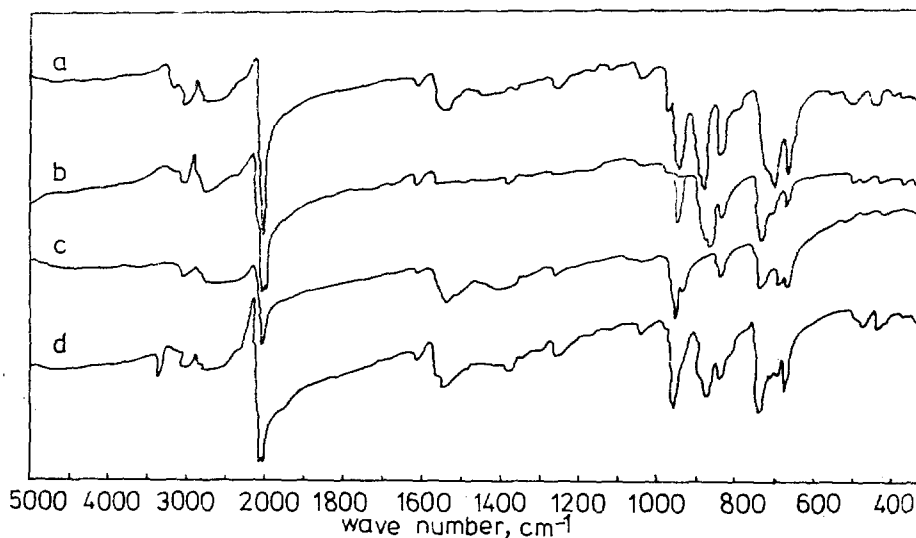


Fig. 3. Infrared spectra of molybdenum(V)-lutidine complexes a; (3,5-lutH)₂(Mo₂O₄(NCS)₆), b; (Mo₂O₄(3,5-lut)₄(NCS)₂], c; (3,5-lutH)₂(Mo₂O₄(3,5-lut)₂(NCS)₄), d; (3,5-lutH)₂(Mo₂O₄(3,5-lut)₂(NCS)₂(OH)₂)

Table 4. Reflectance spectra of the complexes in solid state.

| Compound | λ_{\max} , nm | ν , $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ | Intensity | Assignment |
|---|-----------------------|---|-----------|--------------------------------|
| $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}_2)$ | 790 | 12.66 | weak | ${}^2B_2 \rightarrow E(I)$ |
| | 520 | 19.23 | medium | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ |
| | 330 | 30.30 | strong | charge transfer |
| | 300 | 33.33 | strong | charge transfer |
| | 270 | 37.04 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 250 | 40.00 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| $(\text{pyH})_2(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NCS})_2\text{py}_2)$ | 750 | 13.33 | weak | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ |
| | 525 | 19.05 | medium | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B$ |
| | 330 | 30.30 | strong | charge transfer |
| | 300 | 33.33 | shoulder | charge transfer |
| | 275 | 36.36 | shoulder | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 255 | 39.22 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| $(\text{pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NCS})_4)$ | 700 | 14.29 | weak | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ |
| | 500 | 20.00 | shoulder | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ |
| | 335 | 29.85 | strong | charge transfer |
| | 273 | 36.63 | strong | charge transfer |
| | 258 | 38.76 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| $(3, 5\text{-lutH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6)$ | 700 | 14.29 | weak | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ |
| | 500 | 20.00 | shoulder | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ |
| | 340 | 29.41 | strong | charge transfer |
| | 270 | 37.04 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 257 | 38.91 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| $(3, 5\text{-lutH})_2(\text{Mo}_2\text{O}_4(3, 5\text{-lut})_2(\text{NCS})_4)$ | 550 | 18.18 | shoulder | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ |
| | 345 | 28.99 | strong | charge transfer |
| | 270 | 37.04 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 260 | 38.46 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| $(\text{Mo}_2\text{O}_4(3, 5\text{-lut})_4(\text{NCS})_2)$ | 750 | 13.33 | weak | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ |
| | 500 | 20.00 | shoulder | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ |
| | 335 | 29.85 | strong | charge transfer |
| | 270 | 37.04 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 257 | 38.91 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| $(3, 5\text{-lutH})_2(\text{Mo}_2\text{O}_4(3, 5\text{-lut})_2(\text{NCS})_2(\text{OH})_2)$ | 510 | 19.61 | shoulder | ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ |
| | 350 | 28.57 | strong | charge transfer |
| | 270 | 37.04 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 255 | 39.22 | strong | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

서 일어나고 $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}$ 의 신축진동은 480과 735 cm^{-1} 부근에서 일어나는데¹⁵ 본 연구에서 합성한 이들 폴리브덴착물은 470 cm^{-1} 과 725 cm^{-1} 부근에서 각각 강한 띠가 나타난 것으로 미루어 보아 이것은 735 cm^{-1} 부근에서 III의 구조와 같은 $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}$ 기의 비대칭신축진동과 470

cm^{-1} 부근에서 대칭신축진동에 의한 것으로 생각된다.

한편, 이들 착물은 900 cm^{-1} 부근에서 이중 띠 혹은 그 이상의 띠로 나타났다. 이와같이 900 cm^{-1} 부근에서의 두 띠의 존재는 말단산소가 시스배향^{15, 16}을 하고 있음을 알 수 있다.

이들 이소티오시아나트 착물의 C-N 신축진동은 2010~2060cm⁻¹ 부근에서 일어났으며 C-S 신축진동은 840~890cm⁻¹에서 일어난 것으로 보아 몰리브덴(V)-SCN 착물이기 보다는 Mo(V)-NCS 결합착물임을 알 수 있다.

(3,5-lutH)₂[Mo₂O₄(NCS)₆], [Mo₂O₄(3,5-lut)₄(NCS)₂] 및 (3,5-lutH)₂[Mo₂O₄(3,5-lut)₂(NCS)₄]를 제외한 다른 착물에서는 3400cm⁻¹ 부근에서 OH⁻의 신축진동이 일어났다^{14,20}.

결정성장이 어려워 X선에 의한 구조를 결정할 수가 없었으나 이상의 실험결과에서 이들 몰리브덴의 피리딘 및 3,5-루티딘착물은 이산소브리지된 이핵 반자성체임이 분명하다.

Gray 와 Hare 는 바나딜이온에 대하여 제시된 분자궤도모형^{22,23}에 따라 [MoOCl₅]²⁻ 및 [CrOCl₅]²⁻의 스펙트럼을 해석했고 Mitchell 은 [Mo₂O₄(ox)₂(H₂O)₂]²⁻의 스펙트럼을 해석했다. 이 결과를 바탕으로 몰리브덴의 피리딘 및 루티딘착물의 스펙트럼 Fig. 4, 5 및 6 을 해석한 결과는 Table 4 와 같다. 고체상태에서 얻은 reflectance 스펙트럼에서는 몰흡광계수를 구할 수 없으므로 흡수띠의 상대적 크기에 따라 해석하였다. 이들 착물의 ²B₂→²E(I) 전이는 12,660~14,290 cm⁻¹ 부근에서, ²B₂→²B₁ 전이는 18,180~20,000

cm⁻¹ 부근에서 각각 일어났다. 전하이동 전이는 피리딘착물인 경우 30,000cm⁻¹ 부근과 33,300~36,600cm⁻¹ 부근에서 각각 일어났으며 루티딘착물은 28,600~29,900cm⁻¹ 부근에서 전하이동전이 일어났다. 이 위치에서의 reflectance 의 때가 ²B₂→²B₁ 의 2배정도의 차이밖에 만나지만 아세톤에서 얻은 피리딘착물의 스펙트럼 Fig. 4 에서 보면 약 100배정도의 차이가 나는 것으로 보아 전하이동전이에 의하여 나타나는 띠임을 알 수 있다. 리간드의 π→π* 전이는 피리딘착물의

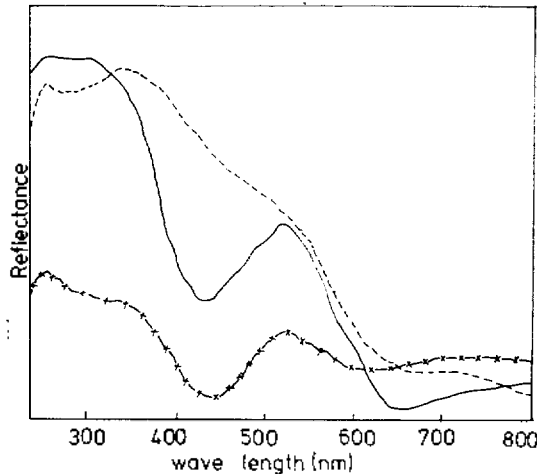


Fig. 5. Reflectance spectra of the complexes; —[Mo₂O₄(NCS)₂(H₂O)₂py₂]; -x-(pyH)₂[Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₂py₂]; --- (pyH)₄[Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₄]

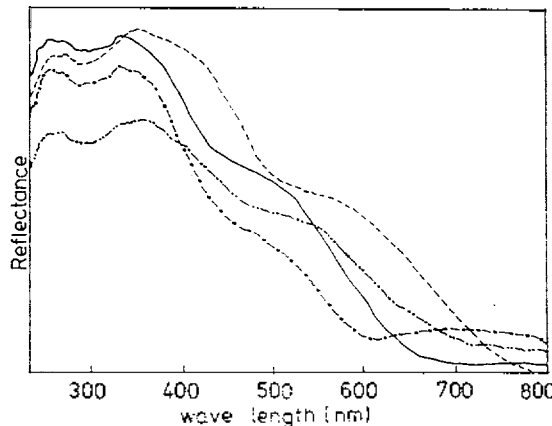


Fig. 6. Reflectance spectra of the complexes; -----(lutH)₄[Mo₂O₄(NCS)₆]; --- (lutH)₂[Mo₂O₄(lut)₂(NCS)₄]; —[Mo₂O₄(lut)₄(NCS)₂]; -·-·-(lutH)₂[Mo₂O₄(lut)₂(NCS)₂(OH)₂]

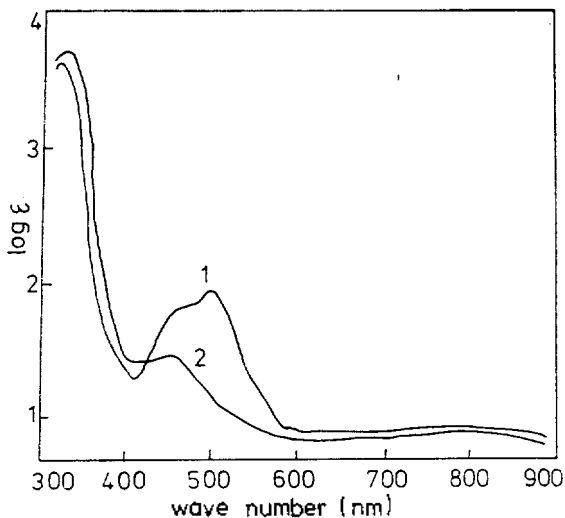


Fig. 4. Electronic spectra of; (1) (pyH)₂[Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₂py₂], and (2) (pyH)₄[Mo₂O₄(OH)₂(NCS)₄] in acetone.

경우 $36,400\sim 40,000\text{cm}^{-1}$ 부근에서, 루터딘착물은 $37,000\sim 39,200\text{cm}^{-1}$ 부근에서 각각 일어났다. 이와외의 d-d 전이는 전하이동전이의 강한 흡수띠에 의하여 가리워졌기 때문에 관찰되지 않았다.

본 연구는 산학협동재단의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표한다.

인용문헌

1. J. Sand and O. Burger, *Ber.*, **39**, 1961 (1906).
2. A. Rosenheim and M. Koss, *Z. anorg. Chem.*, **49**, 148 (1906).
3. R. G. James and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2726 (1928).
4. H. M. Spittle and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2742 (1928).
5. (a) W. Klemm and J. Steinberg, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **227**, 193 (1936); (b) B. Th. Tjabbes, *Proc. Acad. Sci., Amst.*, **35**, 693 (1936).
6. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3719 (1971).
7. 최규원, 오준식, 이광우, *대한화학회지*, **7**, 170 (1963).
8. A. I. Vogel, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Ed., Longman, London, England, P. 471~510, 1978.
9. D. J. D. Nicholas and A. M. Stevens, *Nature*, **176**, 1066 (1955).
10. (a) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963). (b) D. J. Phillips and S. Y. Tyree, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961); (c) P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4570 (1962).
11. H. Sabat, M. F. Rudolf and B. J.-Trzebiatowska, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 365 (1973).
12. (a) P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev.*, **20**, 103 (1966); (b) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 963 (1963); (c) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1967 (1964).
13. D. J. Phillips and S. Y. Tyree, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961).
14. A. Kay and P. C. H. Mitchell, *J. C. S. Dalton*, 1388 (1973).
15. W. E. Newton, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100 (1974).
16. R. Melby, *Inorg. Chem.*, **8**, 349 (1969).
17. P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1912 (1960).
18. N. Bertazzi, G. Alonzo, A. Silvestri and G. Consiglio, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 281 (1972).
19. M. M. Chamberlain and J. C. Bailar, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).
20. P. C. H. Mitchell and R. D. Scarle, *J. C. S. Dalton*, 1809 (1972).
21. C. D. Garner, M. R. Hyde, F. E. Mabbs and V. I. Routledge, *J. C. S. Dalton*, 1175 (1975).
22. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
23. H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
24. J. G. Grassell and W. M. Ritchey, "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds," Vol. IV, 2nd Ed., CRC P. 373 Press Inc., Ohio, U. S. A., 1975.