

몰리브덴의 피리딘계 착물합성과 그 성질 (제5보). 이- $\mu$ -옥소-  
이옥소이클로로비스(치환피리딘)이몰리브덴(V)와 이- $\mu$ -옥소-  
이옥소육이소티오시아나토 이 몰리브덴(V)산 치환피리딘늄

金昌洙<sup>†</sup> · 吳相午<sup>\*</sup>

大邱大學校 師範大學 化學科  
<sup>\*</sup>慶北大學校 自然科學大學 化學科  
(1982. 4. 26 접수)

Synthesis and Characterization of Substituted Pyridine  
Complexes of Molybdenum (V). Di- $\mu$ -oxo-dioxodichlorobis-  
(substituted pyridines)dimolybdenum(V) and Substituted  
Pyridinium Di- $\mu$ -oxo-dioxohexaisothiocyanatodimolybdates(V)

Chang Su Kim<sup>†</sup> and Sang Oh Oh<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, College of Education, Daegu University, Daegu 634, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received April. 26, 1982)

요 약.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  와  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  를 합성하고 이들 착물에 대한 자  
기적 및 분광학적성질을 조사하였다.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (X-py=3- 및 4-시아노피리딘, 2- 및 4-  
-아미노피리딘, 니코틴아미드, 3,5-루티딘 및 2-아미노-4-피코린)은 옥소오클로로몰리브덴(V)산 치  
환피리딘늄을 가수분해시켜 얻었다. 또한,  $\text{MoO}(\text{NCS})_3$ 에 물과 치환피리딘류를 가하여 갈색의 (X-  
pyH)<sub>4</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NCS)<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O를 얻었다. 여기서 X-py는 피리딘,  $\alpha$ -피코린, 3-브로모피리딘, 3,5-루  
피린, 3-벤조일피리딘 및 4-아세틸피리딘이다.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  와  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot$   
H<sub>2</sub>O는 반자성을 가진 이합체로서  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 비전해질이나  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot$   
H<sub>2</sub>O는 전해질착물임을 알았다.

**ABSTRACT.**  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  have been prepared. The  
infrared, electronic and reflectance spectra, molar conductances and magnetic susceptibility data of  
complexes are reported.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (X-py were 3- and 4-cyanopyridine, nicotinamide,  
3,5-lutidine and 2-amino-4-picoline) were obtained by hydrolysis of the corresponding substituted  
pyridinium oxopentachloromolybdates (V). Addition of water and substituted pyridines to  
molybdenum(V)-thiocyanate ethylacetate extract yielded brown compounds,  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$   
where X-py were pyridine,  $\alpha$ -picoline, 3-bromopyridine, 3,5-lutidine, 3-benzoyl-  
pyridine and 4-acetylpyridine. Binuclear,  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prepared from hydrolysis of  $(\text{X-}$   
pyH)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>5</sub>)·H<sub>2</sub>O were diamagnetic and nonelectrolytes. The anion of  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$   
was formulated as dimer and electrolyte.

## 서 론

+5의 산화상태를 가진 옥소화합물은  $\text{MoO}^{3+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{4+}$  및  $\text{Mo}_2\text{O}_8^{6+}$  등으로<sup>1,2</sup> 폴리브덴의 말단과 폴리브덴사이의 브리지에 산소가 결합되어 있다. 폴리브덴(V)는 배위수 6인 화합물을 주로 이루며 이들 착물은 이합화 및 중합화반응<sup>2</sup>이 일어난다.

옥소폴리브덴(V) 착물중 두개의 산소가 브리지된 이합체 착물은 많이 알려져 있다. James 등은  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2(\text{MoOCl}_5)$ 에 티오시안산암모늄을 가하여  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6)$ 를 합성하고<sup>3</sup> 이들 착물의 자화율을 측정하여 결과에서 부더 반자성임을 알았다.  $\text{BipyH}_2(\text{MoOCl}_5)$ 와  $\text{PhenH}_2(\text{MoOCl}_5)$ 를 가수분해시켜  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2$ 와  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{phen})_2$ 를 각각 얻고 이들 착물에 대한 여러가지 물리적 및 화학적 성질이 보고된 바<sup>4,5</sup> 있다.

본 연구에서는 폴리브덴(V)-티오시안산의 초산에틸추출용액에 염산을 가하고 초산에틸을 날려보면 다음 치환피리딘을 가하여  $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 만들고 이 착물을 수용액에서

가수분해시켜  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 얻었다. 또한  $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 묽은 티오시안산을 가하여  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 합성하였다. 이렇게 얻은 착물을 분석하고 이들 착물의 전기전도도 및 자화율측정결과와 전자흡수스펙트럼 및 적외선스펙트럼을 분석하여 이들 착물의 가능한 구조를 제안하였다.

## 실 험

### 1. 시 약

본 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급시약으로서 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 피리딘 계열의 화합물은 東京化成제품을 사용하였다.

### 2. 착물의 합성

**2.1  $\text{MoO}(\text{NCS})_3$ 의 초산에틸추출용액 전보<sup>8</sup>와 같은 방법으로 합성하였다.**

**2.2 옥소오클로로폴리브덴(V)산 치환피리딘  $(\text{X-pyH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** 전보<sup>8</sup>와 같은 방법으로 합성하였는데 여기서 X-py은 피리딘,  $\alpha$ -피코린, 3-브로모피리딘, 4-아미노피리딘, 3,5-루피딘, 3-벤조일피리딘, 4-아세틸피리딘, 3- 및 4-시아노피리딘, 니코틴아미드 및 2-

Table 1. Elemental analytical data of  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Compound	Calcd. %						Observed %					
	Mo	C	H	N	S	Cl, Br	Mo	C	H	N	S	Cl, Br
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{amp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.13	24.86	3.45	9.67	—	12.26	33.05	24.90	3.39	9.75	—	12.31
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(4\text{-NH}_2\text{py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.95	32.46	3.79	15.15	—	9.60	25.01	32.40	3.83	15.10	—	9.68
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(3,5\text{-lut})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.24	42.45	5.95	7.08	—	8.97	24.29	42.42	5.60	7.03	—	8.92
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(4\text{-CNpy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.62	36.96	2.56	14.37	—	9.11	24.58	36.89	2.64	14.43	—	9.16
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(3\text{-CNpy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.62	36.96	2.57	14.37	—	9.11	24.65	36.91	2.55	14.42	—	9.08
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.82	21.77	2.90	10.16	—	12.88	34.75	21.83	2.86	10.25	—	12.96
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{nic})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	22.54	33.83	3.29	13.16	—	8.34	22.65	33.77	3.34	13.22	—	8.28
$(\text{pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	20.36	33.11	2.76	14.86	20.38	—	20.45	33.06	2.71	14.89	20.43	—
$(\alpha\text{-PiCH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.22	36.06	3.41	14.02	19.23	—	19.18	36.13	3.37	13.94	19.30	—
$(3\text{-BrpyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.21	24.73	1.74	11.09	15.22	25.36	15.17	24.68	1.79	11.14	15.28	25.30
$(4\text{-NH}_2\text{pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.18	31.09	3.05	19.55	19.16	—	19.18	31.09	3.05	19.51	19.21	—
$(3,5\text{-LutH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.20	38.69	3.98	13.28	18.21	—	18.26	38.64	3.95	13.32	18.25	—
$(3\text{-BenzoylpyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.13	47.71	3.09	10.31	14.14	—	14.09	47.76	3.05	10.34	14.71	—
$(4\text{-AcetylpyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.34	36.88	3.07	12.65	17.35	—	17.39	36.83	3.00	12.71	17.31	—

아미노-4-피코린 등이다.

**2.3 이- $\mu$ -옥소-이옥소이클로로비스 (치환피리딘)이몰리브덴 (V),  $Mo_2O_4Cl_2(X-py)_2 \cdot 2H_2O$ .**

$(X-pyH)_2[MoOCl_5]$ 의 수용액에 치환피리딘을 녹인 에탄올용액을 저어가면서 서서히 가하면 적갈색침전물이 생성되는 데 이 침전물을 에탄올로 씻어 진공건조시켰다.

**2.4 이- $\mu$ -옥소-이옥소옥이소티오시아나토이몰리브덴 (V) 산치환피리딘류,  $(X-pyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$ .**  $MoO(NCS)_3$ 의 초산에틸추출용액에 물 50 ml 를 넣고 여러가지 피리딘류를 가하면 갈색의 화합물이 생성되는 데 이 침전물을 거르고 물과 알코올로 여러번 씻은 다음 진공건조시켰다.

**3. 착물의 분석**

몰리브덴은 전보<sup>8</sup>와 같은 방법으로 분석하였으며 티오시안산이온<sup>10</sup>은 착물에 브롬수를 가하여  $SO_4^{2-}$ 로 산화시킨 다음  $BaSO_4$ 로 침전시켜 그 무게를 달아 정량하였다. 치환피리딘류의 함량은 Hewlett Packard 185 B 탄소 수소 질소 분석기를 이용하여 얻은 착물의 총질소량과 티오시안산이온의 질소량의 차에서 얻었다. 이들 몰리브덴 (V) 착물의 분석결과는 Table 1 과 같으며 계

Table 2. Molar conductances of  $Mo_2O_4Cl_2(X-py)_2 \cdot 2H_2O$  and  $(X-pyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$  in nitrobenzene (25°C).

Compound	Molar conductance	
	$M \times 10^3$	$Mho \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
$Mo_2O_4Cl_2(Amp)_2 \cdot 2H_2O$	7	0.63
$Mo_2O_4Cl_2(4-NH_2py)_4 \cdot 2H_2O$	6	0.20
$Mo_2O_4Cl_2(3, 5-Iut)_4 \cdot 2H_2O$	6	0.18
$Mo_2O_4Cl_2(4-CNpy)_4 \cdot 2H_2O$	5	0.30
$Mo_2O_4Cl_2(3-CNpy)_4 \cdot 2H_2O$	6	0.56
$Mo_2O_4Cl_2(2-NH_2py)_2 \cdot 2H_2O$	7	0.47
$Mo_2O_4Cl_2(nic)_4 \cdot 2H_2O$	5	0.28
$(pyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	7	95
$(\alpha-PiCH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	8	98
$(3-BrpyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	6	87
$(4-NH_2pyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	6	93
$(3, 5-LutH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	7	105
$(3-BenzoylpyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	7	98
$(4-AcetylpyH)_4(Mo_2O_4(NCS)_6) \cdot H_2O$	5	101

산치와 분석치사이에 좋은 일치율을 보여주었다.

**4. 물리적 측정**

몰리브덴 (V) 착물의 자화율<sup>8</sup>은 실온에서 구이법에 의하여 측정하였다.

착물의 물전도도는 YSI 모델31 전도도브리지틀 사용하여 얻었다. 이때 니트로벤젠은 보고된 문헌<sup>11</sup>에 따라 정제하여 사용하였다.

적외선스펙트럼은 Shimadzu IR 430 적외선 분광광도계를 이용하여 얻었으며 가시 및 자외선 흡수스펙트럼은  $BaSO_4$ 를 표준물질로 한 reflectance 스펙트럼을 Hitachi 모델 200-20 분광광도

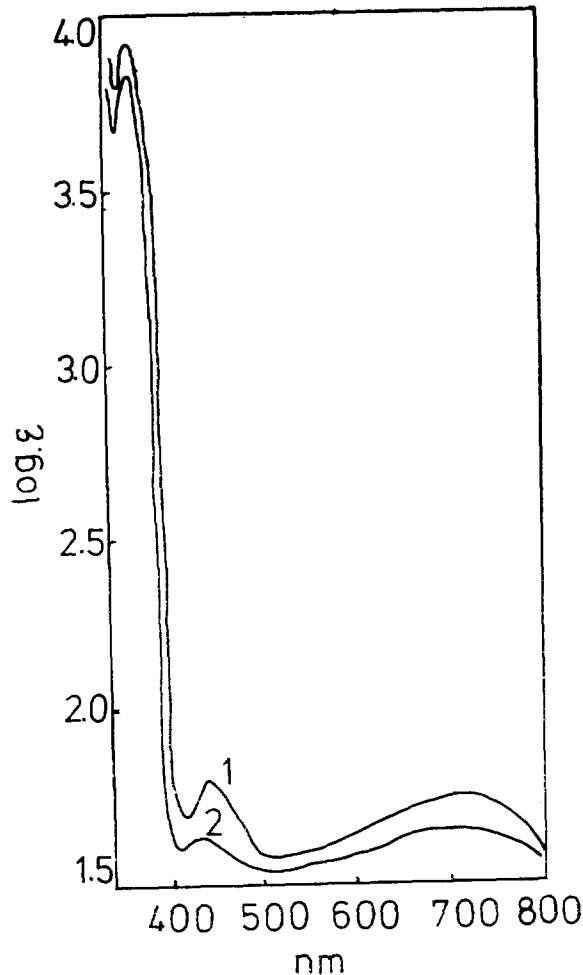


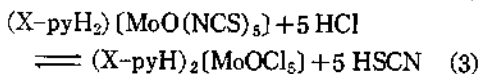
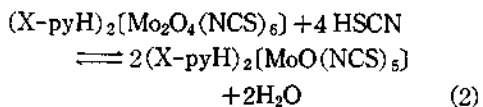
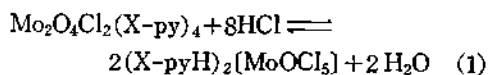
Fig. 1. Electronic spectra of (1)  $(3-CNpyH)_2[MoOCl_5]$  obtained from  $Mo_2O_4Cl_2(3-CNpy)_4 \cdot 2H_2O$  in 12M HCl solution and (2)  $(4-NH_2pyH)_2[MoOCl_5]$  obtained from  $Mo_2O_4Cl_2(4-NH_2py)_4 \cdot 2H_2O$  in 12 M HCl solution (25°C)

체를 사용하여 얻었다.

### 결과 및 고찰

$\text{MoOCl}_2$ 의 가수분해반응에서 산의 농도에 따라  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_2^+$ 와<sup>12</sup>  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_2^-$ 가<sup>13</sup> 생성된다. 아주 묽은 염산의 농도에서는  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ 가 생성<sup>14</sup>되며 이 화합물을 치환피리딘과 반응시키면  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성된다.

$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 물에 녹지 않았으며 공기중에서 대단히 안정하다. 이 착물을 12 M의 염산이나 티오지안산에 녹이면 초록색의  $\text{MoOCl}_2$ 와  $\text{MoO}(\text{NCS})_2$ 가 생성된다. 여기에 물을 가하면 반응식 (1) 및 (2)의 역반응이 진행된다.



이와 같은 반응은  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(3\text{-CNpy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(4\text{-NH}_2\text{py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 12 M의 진한 염산에 녹인 용액과  $(3\text{-CNpyH})_2[\text{MoOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  및  $4\text{-}(\text{NH}_2\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 전자흡수스펙트럼이 Fig. 1과 같이 서로 같고 또한, 진한

염산용액에서  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 전자흡수스펙트럼이 옥소오클로로몰리브덴(V)산의 치환피리딘염의 것과 같은 사실에서 알 수 있다.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및  $(\text{X-pyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 진한 염산에 녹아 몰리브덴(V)만이 생성하는  $\text{MoOCl}_2$ 가 얻어지는 것으로 미루어보아 이들 착물의 몰리브덴산화수가 +5임을 알 수 있다.

$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 자기모멘트 측정결과 반자성체로서 이합체착물임을 알 수 있다. 이들 착물이 반자성체가 되는 이유로<sup>15</sup>는 몰리브덴(V)와 몰리브덴(V)간의 상호작용이나 스핀짝지음이 일어나기 때문이다.

이들 착물의 몰전도도를 니트로벤젠에서 측정 한 결과 Table 2와 같다.  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 몰전도도는  $87 \sim 105 \text{ Mho} \cdot \text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ 로서 2:1 전해질의 몰전도도  $50 \sim 60 \text{ Mho} \cdot \text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ <sup>11</sup>보다 큰 값을 가진 것으로 보아 전해질 착물로 생각되나  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4$ 의 몰전도도는 1:1 전해질의 몰전도도<sup>5,6</sup> 37.8보다 훨씬 낮은 값을 가졌으므로 비전해질 착물임을 알 수 있다.

$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 적외선스펙트럼의 주요띠에 대하여 해석한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Characteristic infrared spectra( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{X-py})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Compound	$\nu_{\text{Mo-O}}$	$\nu_{\text{Mo-O}}(\delta)_{\text{Mo}}$	$\nu_{\text{X-py}}$	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{CS}}$	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{NCS}}$
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{amp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	980	730	1,670	—	—	3,420	—
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(4\text{-NH}_2\text{py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	950	738	1,635	—	—	3,300	—
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(3,5\text{-lut})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	970	740	1,605	—	—	3,400	—
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(4\text{-CNpy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	950	745	1,605	2,250	—	3,350	—
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(3\text{-CNpy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	965	745	1,605	2,250	—	3,350	—
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	955	730	1,620	—	—	3,350	—
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{nic})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	950	750	1,610	—	—	3,400	—
$(\text{pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	950	740	1,595	2,050	870	3,400	490
$(\alpha\text{-picH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	960	750	1,520	2,060	800	3,400	470
$(3\text{-BrpyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	960	728	1,515	2,080	790	3,400	458
$4\text{-NH}_2\text{pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	940	720	1,520	2,070	820	3,300	470
$(3,5\text{-LutH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	980	720	1,565	2,060	845	3,380	475
$(3\text{-BenzoylpyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	960	730	1,595	2,050	820	3,400	480
$(4\text{-AcetylpyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	970	725	1,615	2,050	825	3,450	485

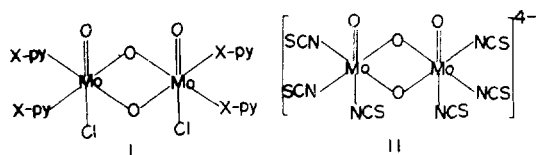
이들 착물의 몰리브덴과 말단산소간의 신축진동은 940~980 cm<sup>-1</sup> 부근에서 일어났으며 몰리브덴과 브리지산소간의 신축진동은 720~750 cm<sup>-1</sup> 부근<sup>16</sup>에서 일어났다. 이것은 말단산소와 브리지

Table 4. Reflectance spectra of Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(X-py)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and (X-pyH)<sub>4</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NCS)<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O.

Compound	$\nu_{max}$ , cm <sup>-1</sup>	Intensity	Assignment
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (amp) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 510	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	21, 740	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	32, 260	Strong	Charge transfer
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (4-NH <sub>2</sub> py) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 700	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 000	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	30, 300	Strong	Charge transfer
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (3, 5-lut) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 890	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 410	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	30, 300	Strong	Charge transfer
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (4-CNpy) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 890	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	21, 050	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	31, 250	Strong	Charge transfer
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (3-CNpy) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 510	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	21, 740	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	32, 260	Strong	Charge transfer
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (2-NH <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 870	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 000	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	31, 750	Strong	Charge transfer
Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (nic) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13, 890	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 830	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	30, 770	Strong	Charge transfer
(X-pyH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	13, 890	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 410	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	28, 570	Strong	Charge transfer
(α-PicH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	13, 890	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	21, 740	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	29, 850	Strong	Charge transfer
(3-BrpyH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	13, 510	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 410	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	30, 300	Strong	Charge transfer
(4-NH <sub>2</sub> pyH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	13, 890	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	21, 740	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	29, 850	Strong	Charge transfer
(3, 5-LutH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	13, 510	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 830	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	30, 770	Strong	Charge transfer
(3-BenzoylpyH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	14, 290	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 830	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	28, 570	Strong	Charge transfer
(A-AcetylpyH) <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NCS) <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	14, 290	Weak	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	20, 830	Medium	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	28, 570	Strong	Charge transfer

산소를 가진 다른 폴리브덴(V) 착물에서 일어나는 신축진동의 위치와 거의 비슷하다.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 피리딘고리 신축진동이 자유 피리딘보다 높은 파수에서 일어난 것은 피리딘류가 폴리브덴에 배위되었기<sup>14</sup> 때문으로 생각된다. 그러나,  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 피리딘고리 신축진동이 자유피리딘고리와 거의 비슷한 위치에 일어난 것으로 보아 피리딘은 폴리브덴에 직접 결합되어 있지 않음을 알 수 있다.  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 CN 신축진동은 2,050~2,080  $\text{cm}^{-1}$  부근에서, 그리고 CS의 신축진동은 790~870  $\text{cm}^{-1}$  부근에서,  $\text{NCS}^-$ 의 굽힘진동은 458~490  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 각각 일어난 것으로 보아 Mo-SCN 이기 보다는 Mo-NCS 결합착물입<sup>16~18</sup>을 알 수 있다.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(4\text{-CNpy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(3\text{-Npy})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 니트릴기의 신축진동은 자유니트릴기의 신축진동과 거의 같은 위치인 2,250  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 일어났는데, 여기에서 니트릴기와 폴리브덴은 서로 결합되어 있지 않음을 알 수 있다.  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 OH 신축진동은 3300~3450  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 일어났다.

이상의 결과에서  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4$ 의 구조는 I,  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 음이온 구조는 II와 같이 각각 나타낼 수 있다.



$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{X-py})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및  $(\text{X-pyH})_4(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 전자흡수스펙트럼을 폴리브덴닐착물의 스펙트럼분석방법<sup>14, 19</sup>에 따라 해석한 결과 Table 4와 같다. 이들 착물의 흡수띠가 13,510~14,290  $\text{cm}^{-1}$ 와 20,000~21,740  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 각각 나타났는데 이것은  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$  및  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 의 전이에 의한 것이고 28,570~32,260  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠는 전하이동에 의하여 나타난 것으로 생각된다.

## 인 용 문 헌

1. C. L. Rollinson, "Comprehensive inorganic chemistry", Vol. 3, P. 700~742, J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeleus, S. R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, Ed., Pergamon, London, England, 1976.
2. P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev.*, **20**, 103 (1966).
3. R. G. James and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2145 (1927).
4. V. W. Klemm and H. Steinberg, *Z. anorg. alleg. Chem.*, **227**, 194 (1936).
5. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3097(1971).
6. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3097(1972).
7. S. O. Oh and C. S. Kim, *J. Korean. Chem. Soc.*, **25**, 177 (1981).
8. S. O. Oh and C. S. Kim, *J. Korean. Chem. Soc.*, **25**, 263 (1981).
9. D. D. Perrin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3540 (1958).
10. A. I. Vogel, "Textbook of quantitative inorganic analysis," 4th Ed., P. 510, Longman, London, England, 1978.
11. D. J. Phillips and S. Y. Tyree, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961).
12. G. P. Haight, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 663 (1962).
13. J. P. Simon and P. Souchay, *Bull. Soc. Chim., France*, **23**, 1402 (1956).
14. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1970).
15. F. A. Cotton and S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965).
16. C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
17. N. Bertazzi, G. Alonzo, A. Silvestri and G. Consiglio, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 281 (1972).
18. A. Sabatini and I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **4**, 959 (1965).
19. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1967 (1968).