

몰리브덴의 시프-염기착물의 합성과 그 성질 (제 2 보). 다이옥소비스 (질소-아릴-3-메톡시살리실알디미나토)몰리브데늄(VI) 착물

吳相午¹ · 具本權*

경북대학교 자연과학대학 화학과

*효성여자대학교 사범대학 화학교육과

(1985. 1. 30 접수)

Synthesis and Characterization of Molybdeum Complexes with Schiff-Bases(II), Dioxobis(N-aryl-3-methoxy salicylaldiminato) Molybdenum(VI) Complexes

Sang-Oh Oh¹ and Bon-Kweon Koo*

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

*Department of Chemical Education, Hyosung Women's University, Daegu 634, Korea

(Received January 30, 1985)

요 약. 메탄올 용액에서 3-메톡시살리실알데히드와 몰리브덴산암모늄으로부터 다이옥소비스메톡시살리실알데히다토 몰리브데늄(VI) 착물을 합성하고 이를 일차아민과 반응시켜 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$, (R; 일차아민)형의 시프-염기착물을 합성하였다. 이들에 대한 원소분석, 스펙트라의 해석 그리고 전기전도도의 측정으로부터 착물의 성질과 그 구조를 추정하였다. 적외선 스펙트라에서 $\text{Mo}=\text{O}$ 신축진동에 기인한 두 개의 흡수띠가 900cm^{-1} 부근에서 관찰되었으며 이는 Mo(VI) 착물이 *cis*- MoO_2 형으로 되어있음을 나타낸다. 또한 MoO_2 와 배위자 사이의 결합비가 1:2임을 알 수 있었다. 이들 착물의 전자스펙트라에서 배위자로부터 급속으로 전하이동전이가 일어났다. 이들 착물은 노란색 혹은 오렌지색깔을 띠며 비극성물질로서 알코올이나 디클로로메탄, 클로로포름 및 디에틸프름 아마이드에 약간 녹는다.

ABSTRACT. Dioxobis(3-methoxysalicylaldehydato)molybdenum(VI) complex has been synthesized by reactions of 3-methoxysalicylaldehyde and ammonium paramolybdate in methanol solution. With appropriate primary amine, the resulting complex gave schiff-base complexes, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ in which C=O oxide ligands had been replaced by nitrogen. The properties and possible molecular structure of these complexes were discussed by elemental analysis, spectroscopic studies and electric conductivities measurements. It was found that the Mo(VI) complexes contain a *cis*- MoO_2 group since their infrared spectra two $\text{Mo}=\text{O}$ band at about 900cm^{-1} and the combining ratios for MoO_2 -ligand are 1:2. Also, electronic spectra of molybdenyl complexes assigned to ligand-to-metal charge transfer transition. All of these complexes are yellow or orange, depolar compound and slightly soluble in alcohol, dichloromethane, chloroform and N,N-dimethylformamide.

1. 서 론

한개 혹은 두 개의 말단산소를 가지고 있는 물

리브데닐 착물은 Xanthine Oxidase¹, Nitrogenase² 및 Nitrate Reductase³와 같은 몰리브덴을 포함하는 효소의 구조연구에 대한 모델화합

물로서 최근 많은 관심이 모아지고 있다. 특히 O-, N- 그리고 S-주기원자를 포함하는 MoO_2L_2 (L=acetylacetonato, oxinato, alkylthiocarbamate, cysteine 등)형의 착물들이 많이 연구보고 되었다.⁴ 그러나 살리실알데히드로부터 유도된 시프-염기를 배위자로 하는 두자리 배위자의 몰리브덴착물은 별로 연구된바 없다.

Zelentsov⁵은 살리실알데히드와 일차아민을 반응시켜 얻은 시프-염기와 디옥소몰리브데늄(VI) 디클로라이드로부터 시프-염기착물을 합성하였고, 또한 Hill⁶은 몰리브덴(VI)의 출발 물질로 디옥소비스아세틸아세트나토몰리브데늄(VI)을 사용하여 아세틸아세톤과 시프-염기가 혼합된 몰리브데늄(VI) 착물을 합성하였다. 시프-염기 착물의 합성방법중에서 다이옥소비스살리실알데히다토 몰리브데늄(VI)착물을 먼저 합성하고, 이와 일차아민과의 반응에 의한 시프-염기착물의 합성은 1974년 Yamanouchi⁷에 의하여 처음으로 몇개의 일차아민에 대한 몰리브데늄(VI)착물이 합성되었다.

본 연구에서는 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ 로 표기된, 메톡시살리실알데히드와 몰리브덴산암모늄으로부터 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$ 를 합성하고 이러한 치환된살리실알데히다토착물과 다양한 일차아민의 반응에 의하여 착물을 합성한뒤 원소분석, 스펙트럼등의 해석 그리고 전기전도도의 측정으로부터 그들의 성질과 구조를 조사연구하였다.

2. 실험

시약. 본 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급 시약으로서 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

착물의 합성. (1) 디옥소비스(3-메톡시살리실알데히다토) 몰리브데늄(VI)착물, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$; $\text{MoO}_2(\text{H-sal})_2$ 착물⁸과 비슷한 방법으로 합성하였다. 살리실알데히드 대신에 3-메톡시살리실알데히드 27.38g 0.1mol을 메탄올 80ml에 녹여 합성했고, 생성물은 오렌지색깔이었다.

(2) 디옥소비스(3-메톡시살리실알디미나토) 몰리브데늄(VI)착물, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$;

$\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$ 0.01mol을 메탄올 100ml에 녹인 현탁액에 적절한 일차아민 0.02mol을 넣고 그 혼합물을 30분동안 환류시킨후 실온에서 밤새도록 방치하였다. 생성된 침전물을 여과하여 메탄올로 충분히 씻고 다시 에테르로 3~4회 씻은후 진공 데시케이트에서 건조 보관하였다.

착물의 분석. 탄소, 수소 및 질소에 대한 분석은 Hewlet Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen 분석기를 사용하였다.

스펙트라. 가시 및 자외선스펙트라는 sp 8-100UV 분광광도계를 사용하였고, 적외선흡수 스펙트라는 Shimadzu 1R, 430을 사용하여 KBr pellet 법으로 얻었다. 핵자기공명스펙트라는 80 MHz Bruker Spectrospin을 사용하였다. 또한 질량스펙트라는 화학연구소에 의뢰하여 측정하였다.

전기전도도 측정. 디메틸포름아미드에서 착물의 몰전도도를 Conduct Meter, CM-2A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

디옥소비스(3-메톡시살리실알디미나토)몰리브데늄(VI)착물은 몰리브덴산암모늄의 메탄올용액에서 3-메톡시살리실알데히드와 반응시켜 디옥소비스(3-메톡시살리실알데히다토) 몰리브데늄(VI)착물을 합성하고, 이를 일차아민과, 반응시켜 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ 형의 착물을 합성하였다.

이들에 대한 반응 메카니즘은 전보⁹에 보고하였다.

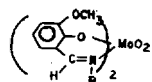
합성된 착물은 노란색에서 짙은 오렌지색깔로 대부분 공기중에서 안정하며 알코올, 디클로메탄, 클로로포름 및 디메틸포름아미드에 약간 녹으며 벤젠, 에테르등의 일반 유기용매에는 녹지 않았다. 이들에 대한 원소분석치는 Table 1과 같으며 계산치와 좋은 일치율을 보여주었다.

전기전도도. 착물의 몰전도도는 다음식에 의하여 구하였다.

$$\lambda_M = (k \times 1000) / (R \times m)$$

여기서 k 는 셀상수, R 은 저항이고 m 은 몰농도

Table 1. Analytical data of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ complexes



| Complex, R | Color | Found (%) | | | Calcd. (%) | | |
|--|--------|-----------|------|------|------------|------|------|
| | | C | H | N | C | H | N |
| * | Orange | 44.60 | 3.52 | | 44.67 | 3.28 | |
| C_6H_5 | Orange | 58.02 | 4.20 | 4.57 | 57.94 | 4.18 | 4.83 |
| <i>p</i> - $\text{F-C}_6\text{H}_4$ | Orange | 54.59 | 3.72 | 4.34 | 54.56 | 3.60 | 4.55 |
| <i>m</i> - $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$ | Yellow | 51.80 | 3.49 | 4.28 | 51.79 | 3.42 | 4.31 |
| <i>p</i> - $\text{I-C}_6\text{H}_4$ | Orange | 40.63 | 2.50 | 3.45 | 40.41 | 2.67 | 3.37 |
| <i>p</i> - $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ | Yellow | 50.42 | 3.07 | 8.43 | 50.16 | 3.31 | 8.36 |
| <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ | Orange | 55.36 | 4.85 | 4.05 | 56.26 | 4.42 | 4.37 |
| <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ | Orange | 59.52 | 4.68 | 4.72 | 59.21 | 4.65 | 4.60 |
| <i>p</i> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ | Orange | 58.67 | 5.30 | 4.68 | 58.82 | 5.28 | 4.57 |
| 3,4- $\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ | Yellow | 47.01 | 2.86 | 3.85 | 46.82 | 2.81 | 3.90 |

* $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$.

Table 2. Molar conductivities of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ complexes in dimethylformamide

| R | Dilution $l/\text{mol} \cdot 10^{-4}$ | Molar conductance $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ |
|--|---------------------------------------|---|
| * | 5 | 17.58 |
| C_6H_5 | 5 | 20.40 |
| <i>p</i> - $\text{F-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 15.81 |
| <i>m</i> - $\text{Cl-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 15.75 |
| <i>p</i> - $\text{I-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 15.73 |
| <i>p</i> - $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 15.63 |
| <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 16.15 |
| <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 8.54 |
| <i>p</i> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ | 5 | 22.20 |
| 3,4- $\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ | 5 | 15.26 |

* $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$.

이다. 전도도 측정에 사용된 디메틸포름아마이드 용액은 공기의 산화 및 수분 등의 흡수에 의한 전도도의 변화를 막기 위하여 용액을 만든 즉시 측정하였다. 디메틸포름아마이드의 묽은 용액 $5 \times 10^{-4} \text{mol}$ 에서 측정된 결과는 Table 2와 같다. 이러한 용액에서 1:1 전해질은 $70 \sim 160 \text{mho cm}^2 \text{mole}^{-1} (10^{-3} \sim 10^{-4} \text{M})$ 의 몰전도도를 가진다는 것이 보고되어 있고,¹⁰ 합성된 착물들의 몰전도도와 비교하면, 이들은 훨씬 낮은 값으로 이들 착

물이 비극성물질임을 나타낸다.

적외선스펙트라. 착물에 대한 주요 흡수띠를 Table 3에 나타내었다.

$\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ 착물들은 $900 \sim 940 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 MoO_2^{2+} 형에 기인하는 두 개의 뚜렷한 흡수띠가 관찰되었다.

이는 $\text{MoO}_2(\text{C}_{2v})$ 형의 진동방식에서 각각 대칭과 반대칭신축진동에 해당한다.

VO_2^{2+} , WO_2^{2+} , ReO_2^{2+} 등의 착물에서 대칭과 반대칭에 해당하는 두 개의 흡수띠가 $850 \text{cm}^{-1} \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 나타나며, 여기서 두개의 산소가 *trans* 위치에 있을 때는 단지 한개의 신축띠만이 나타난다는 것이 알려져 있고,¹¹ 또한 아세틸아세톤과 옥실등을 배위자로 하는 MoO_3^{2+} 착물¹²에서도 900cm^{-1} 부근에서 강한 두개의 흡수띠가 나타나는데, 이는 몰리브데닐기의 두개의 산소가 *cis* 위치에 있다는 것을 나타낸다.

$1550 \text{cm}^{-1} \sim 1610 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 3개의 뚜렷한 흡수띠는 각각 $\nu_{\text{C-O}}$, $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$ 에 해당하는 것으로 생각된다. 많은 문헌에서 보고된 것과같이 이러한 영역의 흡수띠에 대한 해석은 이중결합의 영역에서 시프-염기에 대한 스펙트라의 복잡성과 진동착지움으로 인해 정확한 해석이 어렵

Table 3. Some important infrared absorption frequencies for the complexes, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$

| R | I. R. Bands(cm^{-1}) | | |
|--|---------------------------------|-------|-------|
| | (Mo=O) | (C=N) | (C-O) |
| * | 910, 940 | | 1550 |
| C_6H_5 | 900, 930 | 1610 | 1550 |
| <i>p</i> -F- C_6H_4 | 900, 920 | 1610 | 1560 |
| <i>m</i> -Cl- C_6H_4 | 900, 924 | 1610 | 1560 |
| <i>p</i> -I- C_6H_4 | 900, 923 | 1610 | 1560 |
| <i>p</i> -NO ₂ - C_6H_4 | 900, 922 | 1610 | 1560 |
| <i>p</i> -CH ₃ O- C_6H_4 | 910, 950 | 1615 | 1540 |
| <i>p</i> -CH ₃ - C_6H_4 | 905, 935 | 1610 | 1570 |
| <i>p</i> -C ₂ H ₅ - C_6H_4 | 905, 940 | 1670 | 1550 |
| 3, 4-Cl ₂ - C_6H_3 | 903, 920 | 1610 | 1560 |

* $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$.

고 많은 실험적 결과¹³에 의하여 해석되어졌다.

1550 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 $\nu_{\text{C-O}}$ 에 기인하는 것으로 생각된다. 페놀¹⁴의 $\nu_{\text{C-O}}$ 진동에 해당하는 1310~1410 cm^{-1} 의 흡수띠에 비해 이 흡수띠는 상당한 차이가 있으며, 이는 시프-염기 착물이 비편재화되어 부분적으로 이중결합성이 상당히 작용하고 있음을 나타낸다. 또한 이는 비편재화된 아세틸아세톤 착물¹⁵, $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})\text{Cl}_2]$ 의 1563 cm^{-1} 과 잘 일치하며, $\text{Cu}(\text{C-hexam-sal})_2$ 와 $\text{Zn}(\text{N-CH}_3\text{-sal})_2$ 착물¹⁶에 대한 1534 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} 의 흡수띠와도 일치되었다.

1590 cm^{-1} 와 1610 cm^{-1} 부근의 $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=N}}$ 의 흡수띠는 질소치환된 아릴살리실리덴아민착물에 대한 1550~1660 cm^{-1} 영역의 $\nu_{\text{C=N}}$, $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ 에 해당하는 흡수띠와 비교되었다. 여기서 가장 큰 진동수가 $\nu_{\text{C=N}}$ 에 해당한다고 보고 되어있다.¹⁷ 그러나 1610 cm^{-1} 부근의 $\nu_{\text{C=N}}$ 의 진동은 시프-염기착물에서 비편재화되어 있다고 생각하면 이들 보다 낮은 진동수로 이동할 것이라고 생각되어지지만 $\nu_{\text{C=N}}$ 는 이와 비슷한 살리실알데히드의 $\nu_{\text{C=O}}$ 에 비해 훨씬저게 섭동하며 착물을 형성할때 매우 약한 변화(1610 cm^{-1} ~1640 cm^{-1})를 나타낸다는 것이 보고되어 있다.¹⁸ 또한 Fe(H-sal-N-alkyl)₂X²⁺¹⁹ 착물에서 C=N 진동은 1635 cm^{-1} 부근에서, Hill 등⁹이 보고한 몰리브데

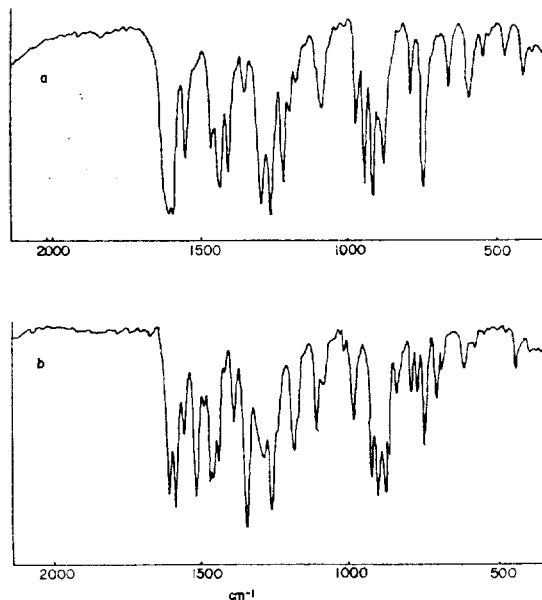


Fig. 1. Infrared spectra of a; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$ and b; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N(p)NO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$.

닐착물에서는 1610 cm^{-1} ~1630 cm^{-1} 에서 나타난다고 보고되어 있다. 그밖의 복잡한 흡수띠들은 페닐기에 기인한 것들로 생각된다 (Fig. 1).

전자스펙트라. 몇개의 몰리브데닐착물에 대한 가시 및 자외선스펙트라를 Fig. 2에 나타내었고, CH_2Cl_2 에서 측정한 이들의 진동수와 최대 흡수치를 Table 4에 나타내었다.

몰리브덴(VI)의 경우 원자가 전자배열이 d^0 이기 때문에 d-d 전이에 해당하는 가시영역의 흡수띠는 나타나지 않았다. 이들은 모두 디메틸포름아미드에서 몰흡광계수 10,000 이상의 전하이동전이에 해당한다고 생각된다.

Roger²⁰ 등의 옥신착물에 대한 해석에 의하면 27,250과 31,650 cm^{-1} 에서 각각 배위자의 $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ 와 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ 에 해당하는 전하이동전이가 일어난다고 보고되어 있고, 또한 Moore 등이 보고한 $\text{MoO}_2(\text{Oxinate})_2$ 착물에서 27,300(log=4), 31,700(log=3.72) cm^{-1} 의 $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ 와 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ 에 대응되는 흡수띠가 관찰되었다. 또 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 에서는 $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ 에 해당하는 27,300 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 관찰되지 않았다.¹²

합성된 시프-염기의 착물에서 보면 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$ 의 경우 30,000 cm^{-1} 부근의 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$

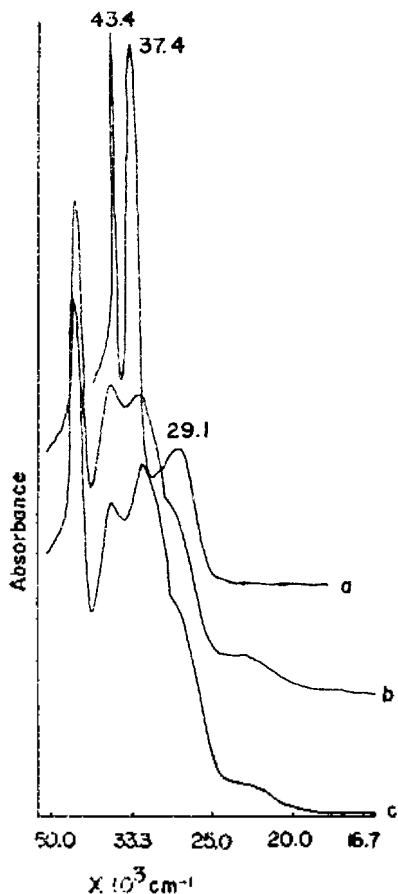


Fig. 2. Electronic spectra of a; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$, b; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-C}_6\text{H}_5)_2$ and c; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-}p\text{-I-C}_6\text{H}_4)_2$.

에 해당하는 흡수띠가 관찰되었다. 그리고 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-R})_2$ 착물들에서는 31,000과 27,000 cm^{-1} 부근의 약한 어깨가 나타났다. (Fig. 2) 이러한것은 이 위치의 흡수띠가 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ 와 $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ 에 해당하는 전하이동전이임을 알 수 있었다.

핵자기공명스펙트라. 시프-염기 착물들에 대한 핵자기공명스펙트라 (Fig. 3)는 DMSO- d_6 에서 측정되었으며, TMS에 대한 화학적 이동(δ)은 Table 5에 나타내었다.

이들 착물에서 $\text{N}=\text{CH}$, Ph 그리고 OCH_3 에 해당하는 값은 각각 8.9, 6.5~8.0 및 3.8 부근이며, 여러가지 시프-염기배위자에 따른 스펙트라의 값은 별로 변화가 없었다.

적외선, 가시 및 자외선 흡수스펙트라와 함께

Table 4. Electronic absorption spectra of the complexes, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$

| R | Solvent | Frequencies (10^3cm^{-1}) |
|---|--------------------------|--|
| * | CH_2Cl_2 | 43.4 (s), 37.5 (s), 29.1 (m) |
| C_6H_5 | CH_2Cl_2 | 43.3 (s), 36.1 (m), 31.9 (m), 28.2 (sh) 23.3 (sh) |
| | CH_2Cl_2 | 43.3 (s), 36.1 (w), 31.8 (m), 27.8 (sh) 22.8 (sh) |
| $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ | CH_2Cl_2 | 43.1 (s), 35.7 (m), 32.2 (m), 27.8 (sh) 22.5 (sh) |
| | CH_2Cl_2 | 43.1 (s), 35.7 (w), 31.2 (m), 27.8 (sh), 22.7 (sh) |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ | CH_2Cl_2 | 43.5 (s), 30.1 (m), |
| $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ | CH_2Cl_2 | 42.9 (s), 36.1 (w), 31.3 (m), 27.8 (sh) 22.7 (sh) |
| | CH_2Cl_2 | 43.1 (s), 36.1 (w), 29.8 (m), 27.0 (sh) 22.4 (sh) |
| $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ | CH_2Cl_2 | 43.1 (s), 35.8 (w), 31.3 (m), 27.8 (sh) 22.7 (sh) |
| | CH_2Cl_2 | 42.9 (s), 35.3 (w), 31.6 (m), 27.4 (sh) 23.3 (sh) |

* $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$ s, strong. m, medium. w, weak. sh, shoulder.

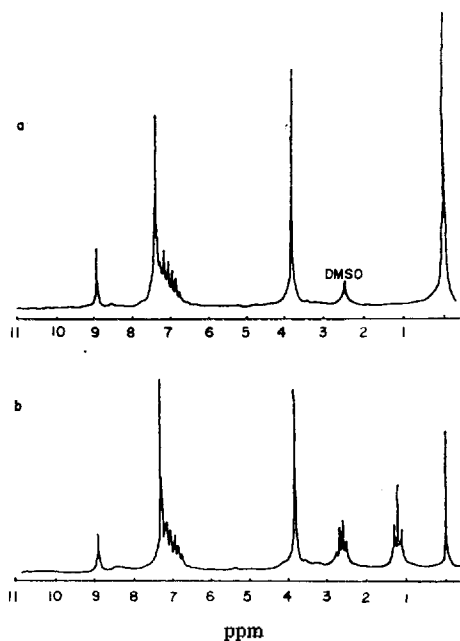


Fig. 3. Pmr spectra of a; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-C}_6\text{H}_5)_2$ and b; $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-}p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4)_2$.

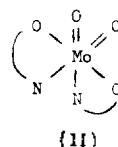
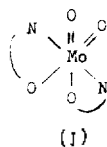
Table 5. Chemical shifts in proton magnetic resonance spectra of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-R})_2$ complexes in DMSO-d_6 .

| Complex, R | N=CH | Ph | OCH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ |
|--|------|-----------|-------------------|-----------------|---------------------------------------|
| C ₆ H ₅ | 8.94 | 6.55~7.80 | 3.83 | | |
| <i>p</i> -F-C ₆ H ₄ | 8.91 | 6.70~7.90 | 3.83 | | |
| <i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ | 8.97 | 6.70~8.40 | 3.85 | | |
| <i>p</i> -I-C ₆ H ₄ | 8.90 | 6.70~8.50 | 3.83 | | |
| <i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ | 9.00 | 6.50~8.40 | 3.89 | | |
| <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ | 8.92 | 6.70~7.60 | 3.80 ^b | | |
| <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ | 8.93 | 6.60~7.67 | 3.85 | 2.37 | |
| <i>p</i> -C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ | 8.93 | 6.60~7.70 | 3.83 | | 2.65 ^c , 1.20 ^d |
| 3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ | 8.99 | 6.40~7.85 | 3.85 | | |

^a δ in ppm downfield from TMS. ^b doublet. ^c quartet. ^d triplet.

핵자기공명스펙트라는 이들 착물의 구조를 예측하는데 도움이 된다.

여기서 아조메틸기의 양성자에 해당하는 시그널이 하나로 나타나는데, 이는 이들 착물에서 두개의 배위자가 한개의 몰리브덴금속에 배위될 때 동일한 환경의 대칭관계가 있음을 나타내고 이들의 구조가 C₂ 대칭축을 포함하는 (I) 혹은 (II)의 구조로 되어있음을 알수 있다.



질량스펙트라. 세가지 착물, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-P-F-C}_6\text{H}_4)_2$ 등의 분자량과 몰리브덴질기에 대한 배위자의 결합비를 조사하기 위하여 질량스펙트라를 측정하였다.

이들 착물에 대한 스펙트라 (Fig. 4~6), (Table 6)에서 상대강도 100의 바탕봉우리는 각각 m/e 151, 226, 244에서 나타났고, 이는 각 착물의 시프-염기배위자의 분자량과 일치하며, m/e 430, 580, 616에서 나타나는 스펙트라는 이들 착물의 어미이온으로서 각각의 분자량에 해당되는 값이다.

또한 m/e 279, 354 그리고 m/e 372의 스펙트라는 각각의 어미이온으로부터 한개의 배위자가 분해되었을때의 질량과 같다.

어미이온, 바탕봉우리등에서 강도가 가장 강한 봉우리 주위에 다른 약한 강도의 봉우리가

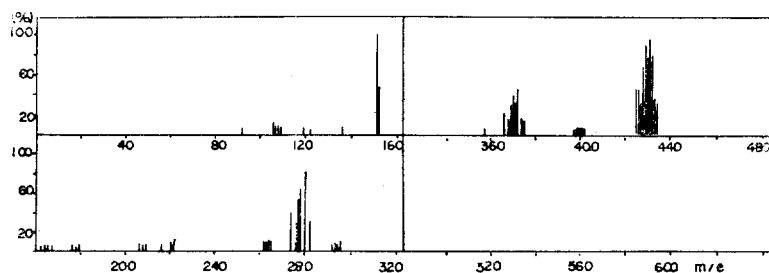


Fig. 4. Mass spectrum of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$.

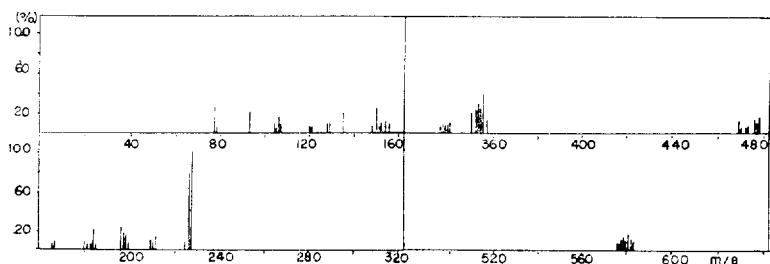


Fig. 5. Mass spectrum of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-C}_6\text{H}_5)_2$.

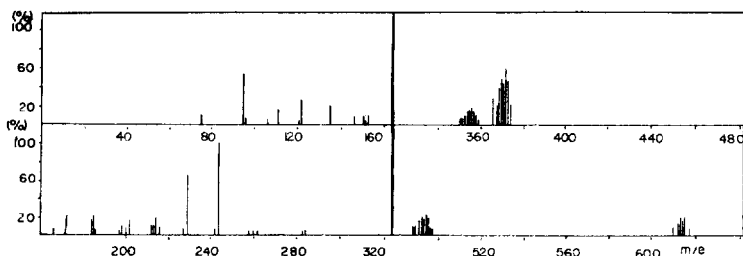


Fig. 6. Mass spectrum of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-p-F-C}_6\text{H}_4)_2$

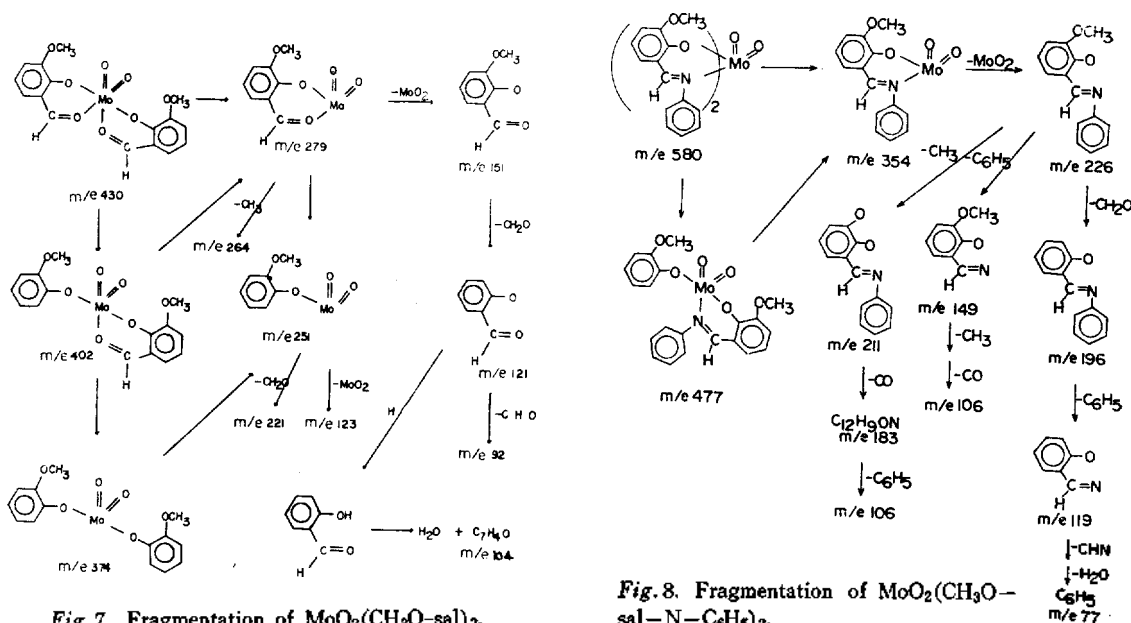


Fig. 7. Fragmentation of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal})_2$.

Fig. 8. Fragmentation of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-C}_6\text{H}_5)_2$.

Table 6. Mass spectra of dioxomolybdenum(VI) complexes

| Ion ^a | m/e | Ion ^b | m/e | Ion ^c | m/e |
|---------------------------------------|-----|--|-----|---|-----|
| MoO_2L_2 | 430 | MoO_2L_2 | 580 | MoO_2L_2 | 616 |
| $\text{MoO}_2\text{L}(\text{L-CHO})$ | 402 | $\text{MoO}_2\text{L}(\text{L-C}_7\text{H}_5\text{N})$ | 477 | $\text{MoO}_2(\text{L-C}_7\text{H}_5\text{NF})$ | 495 |
| $\text{MoO}_2(\text{L-CHO})_2$ | 374 | MoO_2L | 354 | MoO_2L | 372 |
| MoO_2L | 279 | LH | 226 | LH | 244 |
| $\text{MoO}_2(\text{L-CH}_3)$ | 264 | -CH ₃ | 211 | -CH ₃ | 229 |
| $\text{MoO}_2(\text{L-CHO})$ | 251 | -CO | 183 | -C ₆ H ₅ F | 134 |
| -MoO ₂ | 123 | -C ₆ H ₅ | 106 | LH-CH ₂ O | 214 |
| $\text{MoO}_2(\text{L-CH}_2\text{O})$ | 221 | LH-CH ₂ O | 196 | -C ₆ H ₅ F | 121 |
| LH | 151 | -C ₆ H ₅ | 119 | -CHN | 95 |
| -CH ₂ O | 121 | -CHN | 93 | | |
| -CHO | 92 | C ₆ H ₅ | 77 | | |
| C ₇ H ₄ O | 104 | LH-C ₆ H ₅ | 149 | | |
| | | -CH ₃ | 134 | | |
| | | -CO | 106 | | |

ligand: ^a CH₃O-sal. ^b CH₃O-sal-N-C₆H₅. ^c CH₃O-sal-N-p-F-C₆H₄.

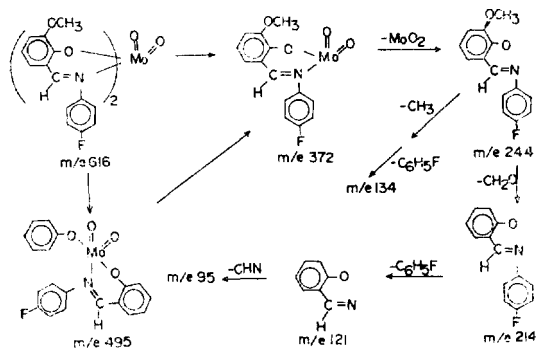


Fig. 9. Fragmentation of $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{O-sal-N-p-F-C}_6\text{H}_4)_2$.

나타남을 볼 수 있었다. 이는 탄소와 물리브렌의 동위원소에 기인한 것으로 생각된다.

이러한 착물의 분해과정 (Fig. 7~9)은 서로 비슷한 경로를 거치며 이들은 질소-치환된 오르토머 캅토벤즈알디민의 코발트착물²¹과 SALATDA, SALDPT, 그리고 SALDAPE의 니켈, 구리착물²²의 질량스펙트라와 비교되었다.

이러한 결과로부터 합성된 착물의 금속과 배위자의 조성이 1:2임을 알 수 있었다.

인용 문헌

1. A. E. Dennard and R. J. P. Williams, *Transition Met. Chem.*, **2**, 115 (1966).
2. R. Murray and D. C. Smith, *Coordination Chem. Rev.*, **3**, 429 (1968).
3. R. C. Bray and K. R. Harrap, *Ann. Reports*, **55**, 348 (1958).
4. (a) C. Pickett, S. Kumar, P. A. Vella and Jon Zubietta, *Inorg. Chem.*, **21**, 908 (1982); (b) P. L. Dahlstrom, J. R. Dilworth, P. Shulman, and Jon Zubiet, *Inorg. Chem.*, **21**, 933 (1982); (c) A. Kay and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A.*, 2421 (1970). (d) Fred W. Moore and Melvin L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967); (e) Kamalendu Dey, Ranjan K. Mait and Jayanta K. Bhar, *Transition Met. Chem.*, **6**, 346 (1981); (f) S. Yamada, *Coordination Chem. Rev.*, **1**, 415 (1966).
5. V. V. Zelentsov, I. A. Savich and V. I. Spitsym, *Nauk. Doklady Vyssheshcholy, Khim. Tekhnol.*, **54**, (1958).
6. W. E. Hill, *Inorg. Chim. Acta.*, **35**, 35 (1979).
7. K. Yamanouchi and S. Yamada, *Inorg. Chim. Acta.*, **9**, 83 (1974).
8. S. O. Oh. and B. K. Koo, *J. Kor. Chem. Soc.*, in press
9. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods," P. 65~66, John Wiley and Sons, New York, U. S. A., 1980.
10. (a) P. G. Sears, E. D. Wilhoit, and L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 373 (1955); (b) A. K. R. Unni, L. Ellis, and H. I. Schiff, *ibid.*, **67**, 1216 (1963).
11. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 3Ed, P. 115, A. Wiley-Interscience publication, New York, U. S. A., 1977.
12. F. W. Moore and R. E. Rice, *Inorg. Chem.*, **7**, 2510 (1968).
13. (a). ref 7; (b) A. van den Bergen, K. S. Murray, M. J. O'Conmor, N. Rehak, and B. O. West, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1505 (1968); (c) Charles A. McAuliffe, Francis P. McCullough, Maxwell J. Parrott, C. Arlyn Rice, and Barry J. Sayle, *J. C. S. Dalton.*, 1762 (1967).
14. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," P. 96, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1966.
15. Ref. 11, P. 255.
16. S. J. Gruber, C. M. Harris, and E. Sinn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1805 (1968).
17. G. C. Perey and D. A. Tronton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3357 (1972).
18. Cotton, "Progress in Inorganic Chemistry," Vol. 7, John, Wiley and Sons Inc. P. 161, 1966.
19. Jonathon R. Dilworth, Charles A. McAuliffe and Barry J. Sayle, *J. C. S. Dalton*, 849 (1977).
20. O. Popovych and L. B. Rogers, U. S. Atomic Energy Commission Report TID-15433 (1962).
21. Michael, F. Corrigan and Bruce O. West, *Austral. J. Chem.*, **29**, 1413 (1976).
22. Larry T. Taylor and John G. Dillard, *Inorg. Chem.*, **13**, 2620 (1974).