

## 디옥소몰리브덴 착물의 합성과 그 성질에 대한 연구

吳相午 · 具本權\*

경북대학교 자연과학대학 화학과

\*효성여자대학교 사범대학 화학교육과

(1986. 2. 11 접수)

## Study on Formation and Properties of Dioxomolybdenum Complexes

Sang-Oh Oh 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 February 11, 1986)

**요약.** 몰리브덴산암모늄 수용액과 적절한 살리실알데히드의 메탄올 혼합용액으로부터 디옥소비스(치환-살리실알데히다트) 몰리브덴늄(VI),  $\text{MoO}_2(\text{X-sal})_2$  ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $5-\text{CH}_3$ ) 착물을 합성하고, 이들 각각의 화합물과 다양한 일차아민의 반응에 의하여 디옥소비스(치환-살리실알데히다트) 몰리브덴늄(VI) 착물,  $\text{MoO}_2(\text{X-sal-N-R})_2$  ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-I-C}_6\text{H}_4$  및  $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ ) 을 합성하였다. 이들 착물은 모두  $900\sim 940\text{cm}^{-1}$  부근에서  $\nu_{\text{Mo}}=0$  에 기인한 두 개의 강한 흡수띠가 관찰되었고, 핵자기공명스펙트럼에서  $\text{N}=\text{CH}$  양성자에 대한 한 개의 시그날이 8.9ppm 부근에서 나타났다. 이는 이들 착물이 *cis*- $\text{MoO}_2$  기를 가진 6배위팔면체 착물임을 나타낸다. 질량분석의 결과로부터,  $\text{MoO}_2$  : Ligand 의 결합비가 1 : 2 임을 확인하였고,  $\text{MoO}_2(5-\text{CH}_3\text{-sal-N-R})_2$  착물에 대한 분해과정을 조사하였다. 전자흡수스펙트럼에서  $\text{N}\rightarrow\text{Mo}$  와  $\text{O}\rightarrow\text{Mo}$  에 해당하는 전하이동전이는  $29,000\text{cm}^{-1}$  과  $32,000\text{cm}^{-1}$  부근에서 각각 일어났다. 한편, 디메틸포름아미드에서 측정된 이들 착물에 대한 몰전도도로부터 이들 착물이 비이온성 물질임을 확인하였다.

**ABSTRACT.** Dioxobis(sub.-salicylaldiminato) molybdenum(VI) complexes,  $\text{MoO}_2(\text{X-sal-N-R})_2$ , ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $5-\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-I-C}_6\text{H}_4$  and  $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ ), have been prepared by reactions of dioxobis(sub.-salicylaldehydato) molybdenum(VI),  $\text{MoO}_2(\text{X-sal})_2$  with primary amines, in which  $\text{MoO}_2(\text{X-sal})_2$  complexes were obtained by acidification of a mixture solution of ammonium paramolybdate in water and appropriate salicylaldehyde in methanol. All these complexes show two strong  $\text{Mo}=\text{O}$  stretching modes in the  $900\sim 940\text{cm}^{-1}$  and p.m.r. spectra exhibited only one signal for the azomethine group. These results confirmed that the complexes are six-coordinated octahedron with a *cis*- $\text{MoO}_2$  group and the geometrical configurations of the complexes possess a  $\text{C}_2$  axis of symmetry. From the mass analyses of the complexes, it found that the composition ratios of  $\text{MoO}_2$  : ligand are 1 : 2. The charge transfer transition corresponding to  $\text{N}-\text{Mo}$  and  $\text{O}-\text{Mo}$  occurred at  $29,000\text{cm}^{-1}$  and  $32,000\text{cm}^{-1}$  respectively. Where, the complexes were found to be non-ionic materials by conductivity measurements in dimethylformamide.

### 서 론

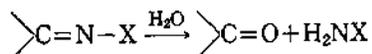
디옥소몰리브덴늄(VI)종은 생체내 몰리브덴

효소에 대한 구조와 효소반응에서 몰리브덴의 역할을 구명하기 위한 모델화합물로서 많이 연구되고 있다<sup>1,2</sup>. 특히, Ragagopalan<sup>3</sup> 등이 크산틴과

알데히드 산화효소가 보조효소로서 플라빈을 포함하고 있고, Spence<sup>4</sup> 등의 flavosemiquinone-Mo 착물에서 환원된 플라빈의 질소와 산소에 몰리브덴이 결합하고 있음을 밝힌 이래, 이러한 주계원자를 포함하고 있는 몰리브덴착물에 대한 연구가 많이 보고되었다. Zelentsov 등<sup>5</sup>은 살리실알데히드와 일차아민의 축합반응에 의한 시프-염기와 디옥소디클로로몰리브덴(VI) 화합물로부터 질소, 산소 주계원자를 가지는 두자리 시프-염기를 리간드로 하는 몰리브덴 착물을 처음으로 합성하였다.

또한, Hill<sup>6</sup>은 디옥소비스아세틸아세토나토몰리브덴(VI)으로부터 질소, 산소 및 황 주계원자를 포함하는 두자리, 세자리, 그리고 네자리 시프-염기 착물을 합성하고, 핵자기공명스펙트럼에 의한 결과로부터 몰리브덴에 결합된 두개의 리간드가 대칭의 *cis* 구조로 되어 있음을 보고하였다.

한편, 이러한 시프-염기는 다음 반응식과 같이



쉽게 가수분해되기 때문에 반응생성물의 수득률이 상당히 낮다.

Yamanouchi<sup>7</sup> 등은 메탄올 용액에서 몇 개의 알킬 및 아릴아민과 살리실알데히드로부터 시프-염기의 몰리브덴 착물을 합성하고, 적외선스펙트럼에 의한 결과관으로 이들 착물이 *cis*-MoO<sub>2</sub>기를 가지는 6 배위팔면체 착물임을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 몰리브덴산암모늄 수용액에 살리실알데히드 및 5-메틸살리실알데히드의 메탄올용액을 혼합하여 먼저 MoO<sub>2</sub>(X-Sal)<sub>2</sub>형의 몰리브덴(VI) 출발물질들을 합성한 후 이들 출발물질들을 메탄올에 녹인 현탁액과 다양한 일차아민의 반응으로 MoO<sub>2</sub>(X-sal-N-R)<sub>2</sub> 착물을 합성하고, 살리실알데히드의 치환기와 여러가지 일차아민에 따른 착물의 형성 능력을 조사하였다.

또한, 원소분석, 전기전도도, 그리고 스펙트럼의 측정 결과로부터 합성된 착물의 분광학적 성질과 구조를 구명하고 아울러, 질량분석을 통하여 대표적인 착물에 대한 분해과정을 제안하

였다.

## 실 험

### 시 약

본 실험에 사용된 시약은 특급 및 일급시약을 사용하였으며, 아닐린 등의 일차아민은 동경화성의 제품을 사용하였고, 5-메틸살리실알데히드는 Duff 반응<sup>8</sup>에 따라 합성하여 사용하였다.

### 착물의 합성

**디옥소비스(살리실알데히다토)몰리브덴늄(VI), MoO<sub>2</sub>(H-Sal)<sub>2</sub>.** 몰리브덴산암모늄, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.01mol 을 물 150ml 에 녹인 용액과 과량의 살리실알데히드를 50ml 메탄올에 녹인 용액을 섞고, 이 혼합물에 진한 염산 10ml 를 격렬하게 저어주면서 조금씩 천천히 가하고, 실온에서 4 시간동안 반응시켰다. 처음의 기름상 생성물은 반응이 완결되면서 노란색 결정으로 얻어졌다. 이를 여과하고 물-메탄올 1:1 혼합물로 충분히 씻은 뒤 진공건조시켰다. (수득률 90%)

**디옥소비스(5-메틸살리실알데히다토)몰리브덴늄(VI), MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal)<sub>2</sub>.** MoO<sub>2</sub>(H-sal)<sub>2</sub> 착물과 비슷한 방법으로 합성하였다. 몰리브덴산암모늄 0.005mol 을 물 75ml 에 녹인 용액과, 5-메틸살리실알데히드 0.09mol 을 메탄올 50ml 에 녹인 용액을 혼합하고 염산 5 ml 를 가하여 24 시간동안 실온에서 저어주었다.

**디옥소비스(살리실알디미나토)몰리브덴늄(VI), MoO<sub>2</sub>(H-sal-N-R)<sub>2</sub>.** MoO<sub>2</sub>(H-sal)<sub>2</sub> 0.01mol 을 메탄올 100ml 에 녹인 현탁액에 다양한 일차아민 0.02mol 을 넣고, 그 혼합물을 30 분동안 환류시킨 후 실온에서 밤새도록 방치하였다. 생성된 침전물을 여과하여 메탄올로 충분히 씻고, 다시 에테르로 3~4 회 씻은 뒤 진공 데시케이터에서 건조 보관하였다. (수득률 약 80%)

**디옥소비스(5-메틸살리실알디미나토)몰리브덴늄(VI), MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal-N-R)<sub>2</sub>.** MoO<sub>2</sub>(H-sal-N-R)<sub>2</sub> 착물의 합성과 같은 방법으로 합성하였다.

### 기기 및 측정

탄소, 수소 및 질소에 대한 분석은 Hewlett Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen 분석

Table 1. Analytical data of MoO<sub>2</sub>(X-sal-N-R)<sub>2</sub> complexes

X	R	Color	Found(%)			Calcd. (%)		
			C	H	N	C	H	N
H	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	yellow	55.94	3.25	5.10	56.13	3.27	5.04
H	<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	yellow	53.04	3.10	4.72	52.99	3.09	4.75
H	<i>p</i> -I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	yellow	40.49	2.32	3.90	40.44	2.35	3.63
H	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	yellow	62.00	5.02	4.88	62.50	4.91	4.86
5-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	yellow	61.50	4.46	5.18	61.30	4.40	5.10
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	yellow	57.54	3.83	4.51	57.54	3.77	4.79
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	yellow	63.42	5.30	4.12	63.57	5.35	4.63
	*	yellow	45.95	2.75		45.43	2.72	
	**	yellow	48.30	3.58		48.25	3.52	

\* MoO<sub>2</sub>(H-sal)<sub>2</sub>, \*\* MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal)<sub>2</sub>.

기를 사용하였다. 착물의 몰전도도는 디메틸포름아미드에서 Conduct Meter CM-2A 를 사용하여 측정하였다.

가시 및 자외선흡수스펙트럼은 SP8-100UV (Pyeunicam) 분광광도계를 사용하였고, 적외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu I.R. 430을 사용하여 KBr 원판법으로 얻었다. 핵자기공명스펙트럼은 80MHz Bruker Spectrospin 을 사용하여 디메틸솔폭시드에서 테트라메틸실란을 표준물질로 사용하여 측정하였다. 또한, 질량스펙트럼은 화학연구소에 의뢰하여 측정하였다.

결과 및 고찰

몰리브덴산암모늄 수용액과 살리실알데히드 알코올 혼합용액을 진한 연산으로 산성화하여 MoO<sub>2</sub>(H-sal)<sub>2</sub> 및 MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal)<sub>2</sub> 착물을 합성하였고, MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal)<sub>2</sub>는 5-메틸살리실알데히드가 메탄올에 잘 녹지않아, 과량의 메탄올에 녹이고, 상당한 시간동안 실온에서 저어주므로써 가능하였다.

이들 몰리브덴늄(VI) 착물을 다양한 일차아민과 반응시키므로써 디옥소비스(치환-살리실알데히드)몰리브덴늄(VI) 착물이 합성되었다.

한편, 오르토 위치에 치환기를 가진 일차아민의 시프-염기착물은 얻을 수 없었다. 이것은 2-위치의 치환체에 의한 입체장애 때문인 것으로 생각된다.

합성된 착물들은 노란색 결정으로 공기 중에

Table 2. Molar conductances of MoO<sub>2</sub>(X-sal-N-R)<sub>2</sub> complexes in dimethylformamide

X	R	dilution 1/molX 10 <sup>-4</sup>	molar con- ductance ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	temp. (°C)
H	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.8	15.67	12
H	<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.1	15.84	12
H	<i>p</i> -I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.4	15.79	12
H	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.2	16.09	12
	5-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.7	24.65	22
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.2	21.52	22
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.8	17.91	22
	*	6.3	20.69	22

\* MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal)<sub>2</sub>.

서 한달 이상 안정하였으며, 알코올 디클로로메탄, 그리고 디메틸포름아미드에 소량 녹으며, 벤젠, 에테르등의 용매에는 녹지 않았다.

이들 착물에 대한 원소분석 결과는 Table 1 과 같으며 계산치와 실험치 사이에 좋은 일치를 보여 주고 있다.

전기전도도. 착물에 대한 몰전도도는 다음 식<sup>9</sup>에 의하여 구하였고,

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

(여기서 *k*는 용기상수, *R*은 저항이며, *m*은 물 농도이다.)디메틸포름아미드의 묽은 용액에서 측정된 결과는 Table 2와 같다.

이러한 용매에서 테트라알킬암모늄할라이드

$[(CH_3)_4NBr, (CH_3)_4NI, (C_2H_5)_4NBr, (C_4H_9)_4NI]$  류의 1:1 전해질에 대한 물전도도는  $70\sim 90\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}(1\times 10^{-3}M)$ 의 값을 가지며<sup>10</sup>, 비전해질로 보고된 바 있는  $MoO_2(BAEN)$ , (BAEN; bis-acetylaceton ethylenediimine) 등의 네자리 시프-염기 폴리브덴(VI) 착물은  $5\sim 10\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}(1\times 10^{-3}M)$ 의 물전도도값을 가진다는 것이 알려져 있다<sup>11</sup>.

합성된 착물의 물전도도는 비전해질의 물전도도에 비해 다소 높은 값이지만, 이는, 디메틸포름아미드에 대한 이들 착물의 용해도 관계로 매우 묽은 용액( $\sim 5\times 10^{-4}M$ )에서 측정하므로 인하여 농도감소에 따른 물전도도의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 1:1 전해질의 물전도도에 비교하면 이들은 훨씬 낮은 값으로, 이들 착물이 비이온성 물질임을 알 수 있었다.

**적외선 스펙트럼.**  $MoO_2(H\text{-sal-N-}p\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_2$ 와  $MoO_2(5\text{-}CH_3\text{-sal-N-}C_6H_5)_2$ 에 대한 흡수 스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

$3050\sim 2700\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 약한 몇 개의 흡수띠들은 방향성의  $\nu_{C-H}$ 와 알데히드의  $\nu_{C-H}$ 에 해당하고<sup>12</sup>,  $1620\sim 1610\text{cm}^{-1}$  영역의 흡수띠는 아조메틸기의  $\nu_{C=N}$ 에 기인한다. 이러한 진동은 Hill 등<sup>6</sup>이 합성한 질소-니트로페닐살리실알디민과 질소-클로로페닐살리실알디민의 폴리브덴(VI)착물에 대한  $1615\text{cm}^{-1}$ 과  $1610\text{cm}^{-1}$ 의 흡수

띠와 일치되었고, 시프-염기 자유리간드의  $1615\text{cm}^{-1}$ 과 같은 위치에서 흡수되었다.

한편,  $MoO_2(X\text{-sal})_2$  착물에서  $\nu_{C=O}$ 에 해당하는 흡수띠는  $1610\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었다. 아릴알데히드의 경우,  $\nu_{C=O}$  진동은 대체로  $1710\sim 1685\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타난다는 것이 알려져 있다<sup>13</sup>. 폴리브덴 착물에서  $\nu_{C=O}$ 에 대한 진동수는 리간드의 주계원자인 산소의 비공유전자쌍이 폴리브덴으로 이동하여 카르보닐기의 결합이 약해지기 때문에 이보다 낮은 진동수에서 흡수된다. 이러한  $\nu_{C=O}$ 에 대한 진동수는 Yamanouchi<sup>7</sup> 등이 보고한 문헌치와 일치되었다.

$1550\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수띠는  $\nu_{C-O}$ 에 해당된다. 이러한 흡수띠는 페놀<sup>14</sup>의  $\nu_{C-O}$ 에 기인하는  $1225\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠에 비해 상당히 높은 진동수로 이동되었는데, 이는 시프-염기 착물이 비편재화되어 부분적으로 이중결합성이 상당히 작용하고 있음을 나타낸다. 또한 이는 비편재화된 아세틸아세톤착물,  $K[Pt(acac)Cl_2]$ 의  $1563\text{cm}^{-1}$ 과 일치하며<sup>15</sup>,  $Zn(N\text{-}CH_3\text{-sal})_2$  착물에 대한  $1553\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠와도 일치되었다<sup>16</sup>.

$940\sim 900\text{cm}^{-1}$  영역에서 두개의 뚜렷한 흡수띠가 관찰되었다. 이는  $MoO_2(C_{2v})$ 형의 진동방식에서 각각 대칭과 반대칭신축진동에 해당한다.

$VO_2^+$ ,  $WO_2^+$ ,  $ReO_2^+$  등의 착물에서 대칭과 반대칭신축운동에 해당되는 두개의 흡수띠가  $1000\sim 850\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나며, 여기서 두개의 산소가 *trans* 위치에 있을 때는 단지 한개의 신축진동만이 나타난다는 것이 보고되어 있다<sup>15</sup>. 또한 아세틸아세톤과 옥신등을 배위자로 하는  $MoO_2^+$  착물에서도  $900\text{cm}^{-1}$  부근에서 강한 두개의 흡수띠가 나타난다는 것이 보고되어 있다<sup>17</sup>. 이러한 사실은 합성된 착물에서 폴리브덴닐기에 대한 두 개의 산소가 *cis* 위치에 있다는 것을 나타낸다.

한편, 일차아민의 치환기에 따른 진동수의 변화는 관찰되지 않았다.

이 밖의  $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 과  $900\sim 600\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 많은 흡수띠들은 각각 C-H 면내 변각진동과 C-H 면외 변각진동, 그리고 자유리간드에 기인한 진동 등에 해당하는 것으로 생각된다.

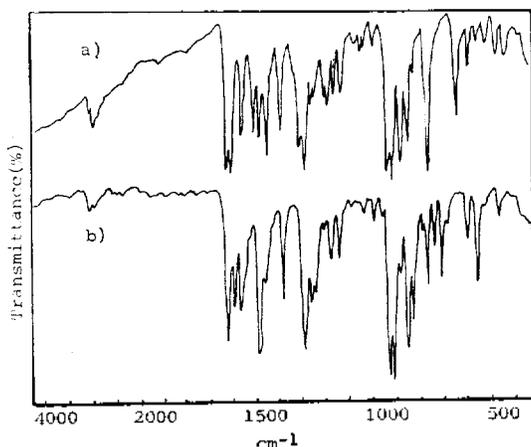


Fig. 1. Infrared spectra of a)  $MoO_2(H\text{-sal-N-}p\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_2$  and b)  $MoO_2(5\text{-}CH_3\text{-sal-N-}C_6H_5)_2$ .

다.

착물에 대한 주요 흡수띠는 Table 3에 나타내었다.

**전자흡수스펙트럼.** 디옥소몰리브덴(VI) 착물에 대한 디클로로메탄과 디에틸포름아미드에서 측정된 이들의 진동수와 최대흡수치를 Table 4에 나타내었다.

몰리브덴(VI)의 경우 원자가전자배열이  $d^0$  이기 때문에  $d-d$  전이에 해당하는 가시영역의 흡수띠는 관찰되지 않았다.

Roger<sup>18</sup> 와 Moore<sup>17</sup> 등은 아세틸아세톤, 옥신

및 알킬디티오카바메이트등의 몰리브덴(VI) 착물에 대한 전자흡수스펙트럼의 해석에 의해 몰리브덴닐기의 말단산소로부터 몰리브덴의 빈 궤도로 전이하는 몰리브덴닐기에 대한 특성흡수띠가  $52000\text{cm}^{-1}$  이상에서 나타나고, 리간드의 주계원자로부터 몰리브덴으로 전하이동은  $27000\sim 31000\text{cm}^{-1}$  영역에서 일어난다는 것을 보고하였다. 또한 이들은  $\text{MoO}_2(\text{ox})_2$  착물에서 리간드의  $\text{N}\rightarrow\text{Mo}$  와  $\text{O}\rightarrow\text{Mo}$  에 해당하는 전하이동전이가  $27250\text{cm}^{-1}$  과  $31650\text{cm}^{-1}$  에서 각각 일어나고  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  착물에서는  $\text{N}\rightarrow\text{Mo}$  에 해당하는  $27000\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수띠는 관찰되지 않음을 보고하였다.

Table 4에서 보여지는 바와 같이, 합성된 착물은  $29000\text{cm}^{-1}$  과  $32000\text{cm}^{-1}$  부근에서  $\text{N}\rightarrow\text{Mo}$  와  $\text{O}\rightarrow\text{Mo}$  에 해당하는 전하이동전이가 일어났고  $\text{MoO}_2(\text{X-sal})_2$  착물에서는  $30000\text{cm}^{-1}$  부근의 한 개 흡수띠만 나타났다.

이러한 흡수띠는 리간드의 주계원자 N와 O가 몰리브덴에 각각 결합되어 있음을 나타낸다.

한편,  $23000\text{cm}^{-1}$  부근의 약한 어깨로 나타나는 흡수띠는 다른 일반적인 전하이동전이에 비해 흡수띠의 세기가 훨씬 적으며, 이는 반금지된 성질의 리간드내전이에 기인한다고 생각된다<sup>7</sup>.

**핵자기공명스펙트럼.** 시프-염기착물들에 대한 핵자기공명스펙트럼은  $\text{DMSO-d}_6$  에서 측정되었

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

X	R	I. R. Band ( $\text{cm}^{-1}$ )			
		$\nu_{\text{Mo-O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
H	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	900, 914	1610		1550
H	<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	860, 920	1613		1550
H	<i>p</i> -I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	900, 920	1610		1550
H	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	904, 920	1617		1555
5-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	900, 920	1614		1558
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	900, 924	1608		1553
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	903, 920	1613		1556
	*	908, 935		1600	1510
	**	910, 940		1610	1540

\*  $\text{MoO}_2(\text{H-sal})_2$ . \*\*  $\text{MoO}_2(5\text{-CH}_3\text{-sal})_2$ .

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

X	R	Solvent	$\epsilon_{\text{max}}(10^{-3}\text{cm}^{-1})(\log \epsilon)$			
H	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	37.0(4.40),	31.6(4.35),	29.4(4.35),	23.8(3.59)
		DMF	36.9(4.44),	31.6(4.39),	29.4(4.37)	
H	<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36.9,	31.3,	29.3,	24.1
		DMF	36.7(4.48),	31.3(4.38),	29.4(4.37)	
H	<i>p</i> -I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36.7,	31.1,	28.9,	23.0
		DMF	36.6(4.50),	31.1(4.53),	29.1(4.51)	
H	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36.9(4.35),	31.2(4.38),	29.1(4.40),	23.5(3.60)
		DMF	36.8(4.47),	31.2(4.50),	29.2(4.49)	
5-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36.8(4.56),	32.8(4.46),	31.3(4.43),	28.7(4.42)
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36.8(4.47),	32.7(4.37),	31.3(4.35),	28.6(4.34)
5-CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36.8(4.28),	32.3(4.25),	31.3(4.24),	28.6(4.25)
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	38.4(4.17),	30.0(3.61)		

\*  $\text{MoO}_2(5\text{-CH}_3\text{-sal})_2$ .

Table 5. Chemical shifts in proton magnetic resonance spectra of  $\text{MoO}_2(\text{X-sal-N-R})_2$  complexes in  $\text{DMSO-d}_6^*$ 

X	R	N=CH	Ph.	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$
H	<i>p</i> -F- $\text{C}_6\text{H}_4$	8.90	6.70-7.80		
H	<i>m</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	9.00	6.70-7.80		
H	<i>p</i> -I- $\text{C}_6\text{H}_4$	8.90	6.70-7.90		
H	<i>p</i> - $\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	8.90	6.80-7.70		2.40-2.80 <sup>b</sup> 1.10-1.40 <sup>c</sup>
5- $\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	8.92	6.70-7.70	2.26	
5- $\text{CH}_3$	<i>p</i> -F- $\text{C}_6\text{H}_4$	8.93	6.77-7.73	2.28	
5- $\text{CH}_3$	<i>p</i> - $\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	8.93	6.73-7.63	2.30	* - 2.73 1.06-1.40 <sup>c</sup>

\*  $\delta$  in ppm downfield from TMS. <sup>b</sup> quartet. <sup>c</sup> triplet. \* take shelter in methyl signal.

으며, 테트라메틸실란에 대한 화학적 이동( $\delta$ )은 Table 5에 나타내었다.

이들 착물에서 N=CH, pH, 그리고  $\text{CH}_3$  양성자에 대한 시그날이 8.9, 6.7~7.9 및 2.3 부근에서 각각 나타났다.

일차아민의 치환기 변화에 따라, 스펙트럼의 변화는 거의 관찰되지 않았으며, 보고된 문헌치와 일치하였다.<sup>6</sup>

*cis*- $\text{MoO}_2\text{L}_2$  형의 착물에 대한 가능한 이성질체는 Fig. 2와 같다.

여기서 (II<sub>b</sub>)와 (II<sub>c</sub>)의 구조는  $\text{C}_2$  대칭축을 포함하고 있다. 이러한 대칭축을 포함한 구조는 아조메틸기의 양성자와 킬레이트그리의 동일한 치환기 양성자에 대한 공명이 각각 하나로 나타난다. 그러나 *trans* 형의 대칭축을 포함하지 않는 구조에서는 이들에 대한 공명이 각각 분리되어 일어난다.<sup>19, 20</sup>

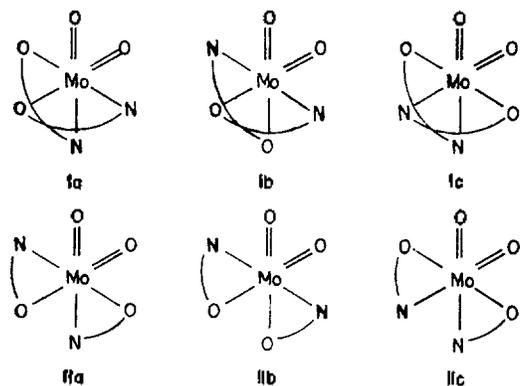


Fig. 2. Possible isomers of dioxomolybdenum(VI) complexes.

합성된 착물에서 아조메틸기에 대한 시그날은 날카로운 한개의 시그날로 나타났고, 5-메틸살리실알디미나토 착물의 메틸기에 대한 양성자 시그날이 역시 한개로 나타났다.

이러한 사실은 두개의 시프-염기 리간드가 한개의 폴리브덴 금속에 배위될 때 동일 환경의 대칭 관계가 있음을 나타내고 이들 착물에 대한 구조가 (II<sub>b</sub>) 혹은 (II<sub>c</sub>)의 배열을 하고 있음을 알 수 있다.

한편, 이들 두개의 구조 중에서 (II<sub>c</sub>)가 더한층 적합한 구조라고 생각된다. 왜냐하면, 폴리브덴닐기의 말단산소와 폴리브덴과의 (*p*→*d*) $\pi$  결합에서, 리간드의 전자밀도가 큰 산소보다 전자밀도가 작은 질소가 말단산소의 트랜스 위치에 결합해 있을 때, 폴리브덴과 말단산소 간의 이중결합이 더한층 안정하기 때문이다.

또한, 이러한 핵자기공명스펙트럼의 결과는 적외선스펙트럼의 *cis*- $\text{MoO}_2$  구조에 대한 사실을 더욱 확고하게 해 준다.

**질량스펙트럼.** 합성된 착물의 분자량과 폴리브덴닐기에 대한 리간드의 결합비를 조사하기 위하여 질량스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 Table 6에 요약하였다.

이들 착물의 스펙트럼에서 상대세기가 가장 큰 리간드이온과 다른 대표적인 봉우리로서 이들 착물의 분자량에 해당하는 어미이온( $\text{M}^+$ ) 및 어미이온으로부터 한개의 리간드가 분해된 토다이온( $\text{M-L}^+$ )에 기인하는 봉우리가 모든 착물에서 관찰되었다.

Table 6. Mass spectra of dioxomolybdenum(VI) complexes

Complex	M. W.	[M] <sup>+</sup>		[M-L] <sup>+</sup>		LH <sup>+</sup>	
		m/e	R. I.	m/e	R. I.	m/e	R. I.
MoO <sub>2</sub> (H-sal) <sub>2</sub>	370.12	370	5.3	249	7.0	122	92.9
MoO <sub>2</sub> (5-CH <sub>3</sub> -sal) <sub>2</sub>	397.94	398	1.0	263	2.0	136	55.1
MoO <sub>2</sub> (5-CH <sub>3</sub> -sal-N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	547.94	548	1.7	338	1.3	211	100.0
MoO <sub>2</sub> (5-CH <sub>3</sub> -sal-N-p-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	583.94	584	3.5	356	4.9	229	100.0

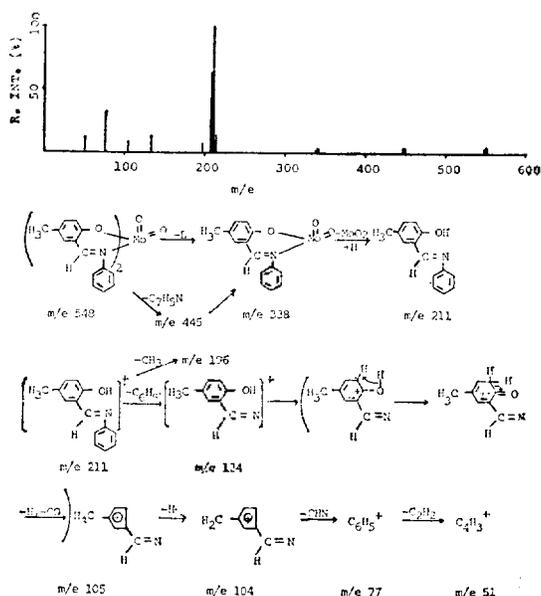


Fig. 3. Mass spectrum and fragmentation of MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

한편, 어미이온과 바탕봉우리 주위에 여러 개의 봉우리가 나타나는데, 이는 몰리브덴, 탄소 등의 동위원소효과에 기인하는 것으로 생각된다.

질소-오르토머캅토벤즈알디민의 코발트(III)<sup>21</sup>와 질소-프로팔라실알디민의 철(III) 착물<sup>22</sup>의 질량스펙트럼과 비교하여, 이들 착물에 대한 분해 과정을 조사하였고, MoO<sub>2</sub>(5-CH<sub>3</sub>-sal-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>에 대한 스펙트럼과 분해 과정은 Fig. 3과 같다.

이러한 착물의 분해 과정으로부터 합성된 착물은 몰리브덴닐기와 리간드간의 결합비가 1:2임을 알 수 있었고, 또한 모든 착물에 대한 질량스펙트럼의 최대질량수(Table 6)로부터 이들 착물이 단핵체임을 확인하였다.

본 연구는 1985년 과학재단의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사를 드립니다.

인용 문헌

- (a) S.P. Cramer, K.O. Hodgson, W.O. Gillum and L.E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3398(1978); (b) S.P. Cramer, W.O. Gillum, K.O. Hodgson, L.E. Mortenson, E.I. Stiefel, J.R. Chisnell, W.J. Brill and V.K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3814(1974); (c) R.R. Murray and D.C. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 429(1968); (d) S.P. Cramer, H.B. Gray and K.V. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2774(1979); (e) J.M. Berg, K.O. Hodgson, S.P. Cramer, J.L. Corbin, A. Elsber, N. Puriyadath and E.I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2776(1979); (f) A.E. Dennard and R.J.P. William, *Transition Met. Chem.*, **2**, 115(1966).
- (a) J.T. Spence and H. Chang, *Inorg. Chem.*, **2**, 319(1963); (b) L.R. Melby, *Inorg. Chem.*, **8**, 349(1969); (c) E.I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, **22**, 40(1977).
- K.V. Rajagopalan, P. Handler, G. Palmer and H. Beinert, *J. Biol. Chem.*, **243**, 3797(1968).
- J.T. Spence and J. Tocatljan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 816(1961).
- V.V. Zelentsov, I.A. Savich and V.I. Spitsym, *Nank Doklady Vyssheishloly. Khim. Tekhnol.*, **54**(1958).
- W.E. Hill, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 35, (1979).
- K. Yamamouchi and S. Yamada, *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 83(1974).
- J.C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 547(1941).
- A.J. Bard and L.K. Faulkner; *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons., New York

- (1980) pp. 65-66.
10. (a) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971); (b) A. K. R. Unni, L. Ellis and H. I. Schiff, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1216(1963).
11. K. Dey, R. K. Maiti and J. K. Bhar, *Transition Met. Chem.*, **6**, 346(1981).
12. D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. C. Krige; *Introduction to Spectroscopy*, W. B. Saunders, Philadelphia (1979) pp. 13-80.
13. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 4th ed., John Wiley and Sons., New York (1981) pp. 65-180.
14. L. J. Bellamy; *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons., New York (1966) p. 66.
15. K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd ed., John Wiley and Sons., New York (1977) p. 255
16. S. J. Gruber, C. M. Harris and E. Sinn, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **30**, 1805(1968).
17. F. W. Moore and R. E. Rice, *Inorg. Chem.*, **7**, 2510(1968).
18. O. Popovych and L. B. Rogers, T. S. Atomic Energy Commission Report TID-15433(1962).
19. R. C. Fay and T. C. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2303(1962).
20. A. Chakravorty and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **3**, 1521(1964).
22. A. van der Bergen, K. S. Murray, M. J. Otonmor, N. Rehak and B. O. West, *Aust. J. Chem.*, **21**, 1505(1968).