

## 몰리브덴(V)와 이미노디아세틱엑시드계 착물 합성과 그 성질

吳相午 · 崔植永\*†

경북대학교 자연과학대학 화학과

\*안동대학 화학과

(1987. 4. 27 접수)

## Synthesis and Characterization of Molybdenum(V)- Iminodiaceticacid Derivatives Complexes

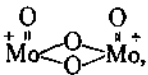
Sang-Oh Oh and Sik-Young Choi\*†

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 653, Korea

\*Department of Chemistry, Andong National University, Andong 660, Korea

(Received 1987. 4. 27)

**요 약.** 피리디니움 옥소이소치오시안네이트 몰리브데이트(V)와 아민 카르복실기를 가진 이미노디아세틱엑시드 유도체를 반응시켜 아민 카르복실기를 가진 디옥소-디-뉴우-옥소-디몰리브데이트(V)착물을 합성하였다. 이들에 대한 원소분석, 스펙트라의 해석 그리고 전기전도도의 측정으로부터 착물의 성질과 그 구조를 추정하였다. 적외선 스펙트라에서 Mo=O, 신축진동에 기인한 두 개의 흡수띠가 900~980cm<sup>-1</sup> 영역에서 관찰되었으며, MoO<sub>2</sub>Mo의 비대칭신축진동 및 대칭신축진동은 720~750cm<sup>-1</sup>, 440~485cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타났었고, 카르복실기와 금속결합간의 비대칭 신축진동이 1,585~1,640cm<sup>-1</sup>에서 흡수띠가 관찰되었다. 전자흡수스펙트럼 결과 <sup>2</sup>B<sub>2</sub>→<sup>2</sup>B<sub>1</sub>의 결정장 전이는 24,800~28,000cm<sup>-1</sup>, 전하이동 전이는 32,500~33,800cm<sup>-1</sup>, 42,000~47,500cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타났다. 이들 착물은 노란색 혹은 오렌지색이며 반자성체 물질이었다.

**ABSTRACT.** A new series of dioxo-di-μ-oxo-dimolybdate(v), , has been prepared by reaction of pyridinium oxoisothiocyanatomolybdate(v) with iminodiacetic acid derivatives containing amine carboxyl groups. The properties and possible molecular structure of these complexes were discussed by elemental analysis, spectroscopic studies and magnetic susceptibility measurements. The infrared spectra of these complexes all show two strong Mo=O, stretching bands in the 900~980cm<sup>-1</sup>, MoO<sub>2</sub>Mo very prominent stretching bands at around 410~425 and 735~750cm<sup>-1</sup> to symmetrical and asymmetrical O-bridge stretching, a coordinated coo<sup>-</sup> asymmetrical band in the 1585~1640cm<sup>-1</sup>. Also, *d-d* transition of molybdenyl complexes corresponding to <sup>2</sup>B<sub>2</sub>→<sup>2</sup>B<sub>1</sub> occurred in the 24,800~28,000cm<sup>-1</sup> region, charge transfer transition corresponding to ligand-to-molybdenum in the 32,500~33,800, 42,000~47,500cm<sup>-1</sup> region. The complexes synthesized were yellow or orange and diamagnetic.

\*EDTA; Ethylenediamine tetraacetate PDTA; 1,2- *N*-hydroxy ethyl ethylene diamine *N, N', N'*-triacetate Diaminopropane *N, N, N', N'*-tetraacetate EDTA-OH;

서 론

말단산소를 가지고있는 몰리브덴닐 착물은 Xanthine Oxidase<sup>1</sup>와 Nitrate Reductase<sup>2</sup> 같은 몰리브덴을 포함하는 효소의 구조연구에 대한 모델화합물로서 최근 많은 관심이 모아지고 있다. 그러나, 아민카르복실기 배위자의 몰리브덴착물은 별로 없다.

Sawyer<sup>3</sup>는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>6</sub>)의 출발 물질로부터 아민카르복실기 배위자로 하는 몰리브덴 착물인 Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(EDTA)) · H<sub>2</sub>O를 합성하였고, Haynes<sup>4</sup> 등은 MoCl<sub>5</sub>의 출발 물질로 부터 Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(EDTA)) 및 Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDTA))를 합성하였으며, Sasaki<sup>5</sup>는 (PyH)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>5</sub>)를 출발 물질로하여 Na(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(EDTA-OH)) · 3H<sub>2</sub>O를 합성하였다.

본 연구에서는, (PyH)<sub>2</sub>(MoO(NCS)<sub>5</sub>)의 출발 물질과 아민카르복실기를 가진 이미노디아세테이트 유도체를 반응시켜 새로운 착물을 합성하였으며, 합성한 착물은 원소분석, 스펙트럼 등의 해석, 그리고 전기전도도의 측정으로부터 그들의 성질과 구조를 조사 연구하였다.

실 험

시 약

실험에 사용한 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지않고 그대로 사용하였으며, (PyH)<sub>2</sub>(MoO(NCS)<sub>5</sub>)는 Sabat<sup>6</sup> 방법으로 합성하여 사용하였으며, 아민과 카르복실기를 가진 이미노디아세테이트 유도체 (Fig. 1)는 Aldrich 및 동경화성 제품을 사용하였다.

착물의 합성

소듐 디-뉴우-옥소-비스(이미노디아세테이트(유도체)-비스(옥소몰리브덴(V)) 하이주레이트, Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(IDA-Derivatives)). H<sub>2</sub>O 몰리브덴(V)와 이미노디아세테이트 유도체의 착물합성은 합성한 (PyH)<sub>2</sub>(MoO(NCS)<sub>5</sub>) 3g을 70ml 에틸알코올에 녹이고 이미노디아세테이트 유도체 2g을 50ml 물에 녹여 2M NaOH로 pH가 6에서 7이 되도록 한 다음 두 용액을 잘 섞는다. 그리고 전체부피가 약 50ml가 되도록

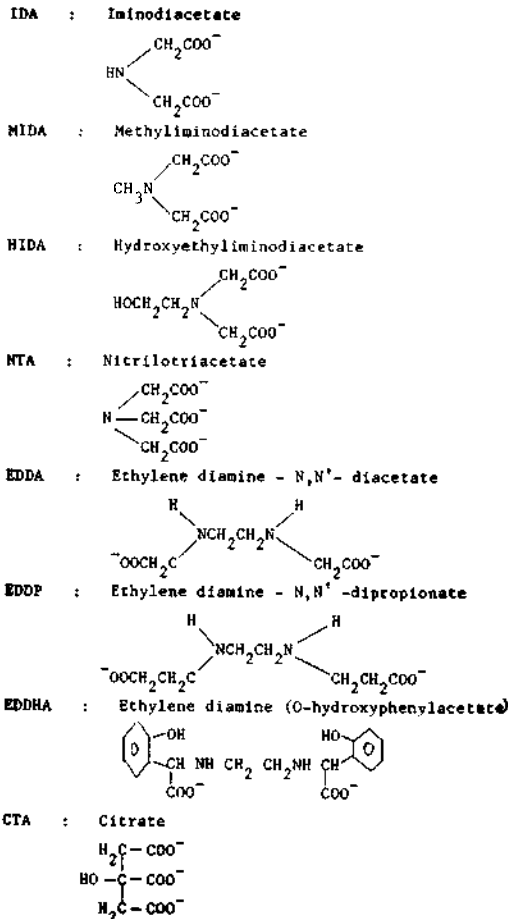


Fig.1. Structures of ligands.

록 80°C에서 농축시켜 실온에서 냉각시킨 다음, 에틸 알코올 약 300ml를 가하면 옅은색의 침전이 생긴다. 이것을 여과한 후 소량의 물로 한 두번 재결정하여 여과한 다음, 충분한 양의 알코올을 세척하여 진공속에서 건조하였다. (수득율 약 73%)

착물의 분석

몰리브덴 함량<sup>7</sup>은 착물을 질산과 염산의 비가 1:4인 혼산으로 파괴시킨 후 초산납을 가하여 PbMoO<sub>4</sub>로 침전시킨 다음, 600°C로 강열하여 무게 분석하였으며, 탄소 수소 및 질소에 대한 분석은 Hewlet Packard 185C Carbon Hydrogen Nitrogen 분석기를 사용하였다.

전기 전도도 측정

물에서 착물의 몰전도도를 Conduct Meter CM-

2A를 사용하여 측정하였다.

#### 스펙트럼

가시 및 자외선 흡수스펙트럼은 SP 8-100av (Pyeunicam) 분광광도계를 사용하였고, 적외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu I. R.430을 사용하여 KBr 원판법으로 얻었다.

핵자기 공명스펙트럼은 80 MHz Bruker Spectrospin을 사용하여 D<sub>2</sub>O에서 테트라메틸실란을 표준물질로 사용하여 측정하였으며, 질량스펙트럼은 일본 분자과학 연구소에 의뢰하여 측정하였다.

#### 자화율 측정

자화율은 구이법<sup>8</sup>에 의하여 측정하였으며, 구이관은 Hg(Co(SCN)<sub>4</sub>)로 검정하였다. 유효자기 모멘트 값은 식  $\mu_{\text{eff}} = 2.839(\chi_M T)^{1/2}$ 에 의하여 구하였다. 여기서  $\chi_M$ 은 보정된 몰자화율로서 보정되지 않은 몰자화율  $\chi_M$ 과 리간드의 반자성에 대한 보정값인  $\chi_d$ 의 합으로 나타낼 수 있다.

#### 결과 및 고찰

##### 착물의 합성 및 성질

(PyH)<sub>2</sub>(MoO(NCS)<sub>3</sub>)의 NCS가 반응식(1)과 같이 아민카르복실기를 가진 여러자리 리간드에 의해 쉽게 치환되고 수득율이 좋았다.

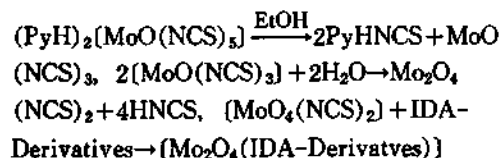


Table 1. Element analysis

Complexes	Calculated (%)				Observed (%)			
	Mo	C	H	N	Mo	C	H	N
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (IDA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	32.96	16.51	2.07	4.81	33.11	17.01	1.89	5.10
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MIDA) <sub>2</sub> )	32.41	20.29	2.38	4.73	32.01	20.50	2.23	4.95
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (HIDA) <sub>2</sub> )	29.42	22.10	2.78	4.29	29.99	22.95	2.61	4.34
Na <sub>4</sub> (MoO <sub>4</sub> (NTA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	25.86	19.42	1.90	3.77	25.43	20.01	2.11	3.81
(Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDA))·12H <sub>2</sub> O	29.69	11.15	5.30	4.33	28.99	10.50	5.11	3.94
(Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDP))·12H <sub>2</sub> O	28.46	14.25	5.68	4.15	29.90	13.91	5.89	4.12
(Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDHA))·6H <sub>2</sub> O	26.56	29.93	4.19	3.87	25.01	29.01	4.18	3.78
Na <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CTA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	25.79	19.37	1.63		26.10	20.60	1.71	



합성된 착물은 노란색 혹은 오렌지색 결정으로, 이들은 공기중에 약간의 조해성이 있으나 상당히 안정하였다.

이들 착물에 대한 원소분석 결과는 Table 1과 같으며 계산치와 실험치 사이에 좋은 일치율 보여주고 있다.

#### 착물의 자기적 성질

아민카르복실기를 가진 몰리브덴(V) 착물들에 대한 유효자기모멘트 측정결과 반자성체였다. 단위체인 (PyH)<sub>2</sub>(MoO(NCS)<sub>3</sub>)의  $\mu_{\text{eff}}$  값<sup>6</sup>, 1.67BM 보다 훨씬 작은 0.12에서 0.15 BM 값으로 측정되었기 때문에 이들 착물은 이핵체 착물로 존재하는 것으로 생각된다. 이러한 것은 이웃 두 몰리브덴과 몰리브덴 원자사이에 전자가 쌍을 이루든지 혹은 다른 원자를 통하여 전자스핀이 짝지워지기 때문이다.

#### 전기 전도도

미지화합물의 이온수는 이온수가 이미 알려진 화합물의 몰전도도와 비교함으로써 가능하다.<sup>9</sup>

착물에 대한 몰전도도는 다음 (2)식에 의해 구하였다.<sup>10</sup>

$$\Lambda_M = (K \times 100) / (R \times m) \quad (2)$$

여기서  $K$ 는 용기상수,  $R$ 은 저항이며  $m$ 은 몰농도이다. 합성된 몰리브덴(V)착물은 물에서 안정하다는 것이 알려져 있고,<sup>5</sup> 전도도 측정에 사용한 수용액은 공기의 산화 및 수분등의 흡수에 의한 전도도의 변화를 막기 위하여 용액용

만든 즉시 측정하였다. 이들 합성된 착물에 대한 수용액에서, 측정된 결과는 Table 2와 같다.

물에서 4:1 전해질은 530~450, 3:1 전해질은 350~430, 2:1 전해질은 170~240, 1:1 전해질은 130~90 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>의 몰전도도를 가지므로 Table 4에서와 같이 Na<sub>4</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CTA)<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O 및 Na<sub>4</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NTA)<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O 등은 4:1 전해질, Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(IDA)<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(HIDA)<sub>2</sub>) 등은 2:1 전해질, [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

(EDDA)]·12H<sub>2</sub>O 및 [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(EDDP)]·12H<sub>2</sub>O 등은 아주 낮은 몰전도도를 가진 것으로 보아 비전해질임을 알 수 있었다.

적외선 스펙트라

아민 카르복실기를 가진 몰리브덴(V) 착물의 대표적인 적외선 스펙트럼은 Fig. 2 및 Table 3과 같다. [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Amine-Carboxyl)]의 몰리브

Table 2. Molar conductance of 1.0×10<sup>-3</sup>mol Mo(v)-IDA derivatives complexes in water at 25°C

Complex	Molar conductance, ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	Remark
Na <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CTA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	458	4:1 complex
Na <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NTA) <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> O	470	4:1 complex
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (IDA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	202	2:1 complex
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (HIDA) <sub>2</sub> )	224	2:1 complex
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MIDA) <sub>2</sub> )	211	2:1 complex
[Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDA)]·12H <sub>2</sub> O	8	nonelectrolyte
[Mo <sub>2</sub> O(EDDP)]·12H <sub>2</sub> O	12	nonelectrolyte
[Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDHA)]·4H <sub>2</sub> O	15	nonelectrolyte

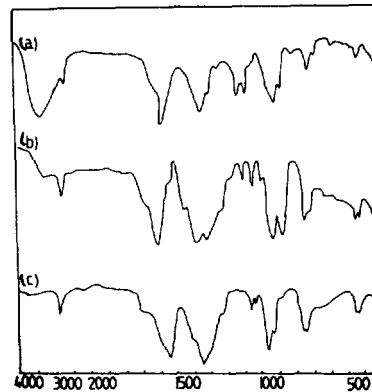


Fig. 2 Infrared spectra of (a) Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(IDA)<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>O, (b) Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(MIDA)<sub>2</sub>). (c) Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(HIDA)<sub>2</sub>).

Table 3. Probable assignment of the infrared bands (cm<sup>-1</sup>)

Complexes	Mo=O <sub>1</sub>	COO-Mo	CH	CN	OH	Mo<O>Mo
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (IDA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	940, 900	1630	2925	1125	3450	785
		1390				460
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MIDA) <sub>2</sub> )	945, 900	1620	2900	1140, 1085	3400	760
		1375				460
Na <sub>2</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (HIDA) <sub>2</sub> )	960, 940	1620	2900	1065, 1045	3400	750
		1370				450
Na <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NTA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	960, 900	1630	3030, 2980	1100	3400	780
		1380				490
Na <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NTI) <sub>2</sub> )·yH <sub>2</sub> O	970, 910	1620	3080	1145	3400	740
		1440				475
[Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDA)]·12H <sub>2</sub> O	970, 955	1630	3000	1070	3350	730
		1375				455
[Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDP)]·12H <sub>2</sub> O	960, 910	1620	3050	1100	3350	750
		1400				480
[Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (EDDHA)]·6H <sub>2</sub> O	960, 940	1620	3000	1080	3300	750
		1350				460
Na <sub>4</sub> (Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CTA) <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	940, 910	1600	2910		3440	750
		1395				485

덴(v)의 말단산소간의 신축진동은  $900\sim 980\text{cm}^{-1}$  부근에서 두개가 일어났으며,  $\text{MoO}_2$  Mo의 비대칭 신축진동은  $720\sim 750\text{cm}^{-1}$ 에서, 대칭신축진동은  $440\sim 485\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 일어났다. 이들 물리브덴의 말단 산소와 브리지 산소간의 신축진동은  $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Mo}$ 를 가진 다른 물리브덴 착물<sup>6-11</sup>에서와 비슷한 위치에 일어났다.

또한, 배위자가 가지고 있는 카르복실기는 금속에 결합하지 않았을때 비대칭 신축진동이  $1,730\text{cm}^{-1}$ 에<sup>12</sup> 강한 흡수를 나타내는데, 이 카르복실기가 금속에 결합했을 때는 좀더 낮은 파수인<sup>3,13,14</sup>  $1,585\sim 1,640\text{cm}^{-1}$ 에 흡수띠가 이동하는데 이것은 금속에 결합하기 위해 카르복실기의 전자가 금속으로 이동했기 때문에, 좀더 낮은 에너지인 장파장쪽으로 흡수가 일어나는 것으로 생각되어진다. 이러한, 적외선 흡수띠로 보아 합성한 착물에서는 카르복실기가 금속에 결합하지 않은 파수인  $1,730\text{cm}^{-1}$ 가 나타나지 않았으므로, 금속과 카르복실기가 전부 결합되었다는 것을 알 수 있었으며, 카르복실기의 대칭 신축진동은  $1,340\sim 1,450\text{cm}^{-1}$ 에서 일어났다. CH 및 CN 신축 진동은<sup>5</sup> 각각  $2,900\sim 3,000$ 과  $1,065\sim 1,145\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며 결정수의 OH 신축진동은 대부분이  $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 일어났다.

#### 핵 자기 공명 스펙트럼

$\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{IDA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  착물에 대한 핵 자기 공명 스펙트럼은  $\text{D}_2\text{O}$ 에서 측정하여 예상되는 구조식과 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었으며, 세기가 8인 AB 사중상태를 나타낸다. 테트라 메틸실란에 대한 화학적 이동( $\delta$ )이 3.42ppm인 AB 사중상태는 아세테이트기 8개 양성자에 해당된다.

AB 사중상태가 거의 대칭성이 있으므로 예상되는  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{IDA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  구조는 각각 물리브덴 원자에 말단산소가 cis 배향함을 예측할 수 있으며, 대칭성이 있고, 두개의 산소로 브리지된 이핵 물리브덴 주위에 IDA 리간드가 둘러싸고 있음을 추측할 수 있었다.

#### 전자 흡수 스펙트럼

아민 카르복실기 물리브덴(V) 착물의 전자 흡

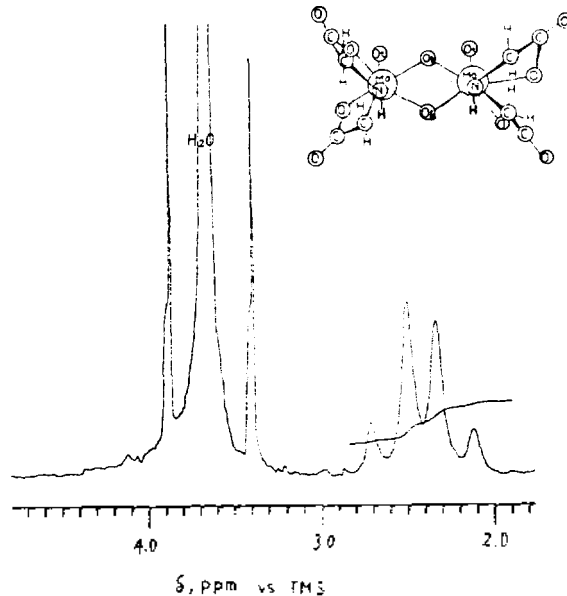


Fig. 3. Pmr spectrum (80Mc) and probable molecular structure of  $\text{Na}_2(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{IDA})_2)\text{H}_2\text{O}$ .

수 스펙트럼은 Ballhausen<sup>6,15</sup> 및 Mitchell<sup>16</sup>이 제안한 물리브덴닐이온의 분자궤도 함수 모형에 따라 하였으며, 그 결과는 Table 4과 같다. 결정장 전이는  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ 은  $24,800\sim 28,800\text{cm}^{-1}$ , 전하이동전이는  $32,500\sim 33,800\text{cm}^{-1}$ ,  $42,000\sim 47,500\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다.

Ballhausen은  $(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$  및  $(\text{MoO}(\text{NCS})_5)^{2-}$  착이온의 분자궤도와 전자구조의 모형에 따라 산소가 바나듐 및 물리브덴에 상당한  $\pi$ -결합이 존재하고 있으며 용액에서 결정장 및 전하이동 전이를 설명할 수 있도록 분자 궤도 에너지를 계산한 결과 얻어진 Oh와  $\text{C}_{4v}$  대칭의 에너지 준위를 가진다고 보고 하였으며, 여기서 세개의 결정장 전이 ( $(b_2)^1 \rightarrow (e)^1 ({}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(1))$ ,  $(b_2)^1 \rightarrow (b_1)^1 ({}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1)$  및  $(b_2)^1 \rightarrow (a_1)^1 ({}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1)$ )가 일어난다고 하였다.

Mitchell 등은  $(\text{MoO}(\text{NCS})_5)^{2-}$ 와  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$ 의 전자 흡수 스펙트럼을 분석 보고 하였는데  $(\text{MoO}(\text{NCS})_5)^{2-}$  착물의 10Dg 값에 해당하는  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ 의 결정장 전이는  $18,600\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$ 의  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  결정장 전이는  $26,000\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다고 보고한 바 있

Table 4. Electronic spectra of Mo(V)-IDA derivatives complexes in water

Complex	$\nu_{max}$ ( $cm^{-1}$ )	$\epsilon_{max}$	Probable transition	Remark
$Na_4(Mo_2O_4)(CTA)_2 \cdot H_2O$	25839	228	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	
	32500	3645	Charge transfer	
	46146	8814	Charge transfer	
$Na_4(Mo_2O_4)(NTA)_2 \cdot H_2O$	25974	90	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	
	33783	2800	Charge transfer	
	46948	5560	Charge transfer	
$Na_4(Mo_2O_4)(IDA)_2 \cdot H_2O$	26109	150	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	
	33783	4600	Charge transfer	
	45871	8040	Charge transfer	
$Na_2(Mo_2O_4)(HIDA)_2$	26041	260	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	
	32873	6257	Charge transfer	
$Na^2(Mo_2O_4)(MIDA)_2$	43630	10613	Charge transfer	
	25588	247	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	
	33057	5654	Charge transfer	
$[Mo_2O_4(EDDA)] \cdot 12H_2O$	40535	7760	Charge transfer	
	25125	286	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	Solvent: $10^{-3}$ MHCIO <sub>4</sub>
$[Mo_2O_4(EDDP)] \cdot 12H_2O$	44603	5443	Charge transfer	
	26525	127	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	
$[Mo_2O_4(EDDHA)] \cdot 4H_2O$	33613	343	Charge transfer	"
	44964	1474	Charge transfer	
$[Mo_2O_4(EDDHA)] \cdot 4H_2O$	26385	248	${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_1$	"
	33051	2313	Charge transfer	
$[Mo_2O_4(EDDHA)] \cdot 4H_2O$	47438	4678	Charge transfer	

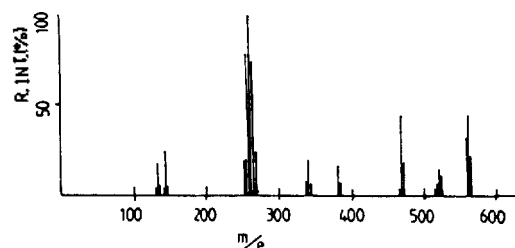


Fig. 4. Pmr spectrum (80Mc) and probable molecular structure of  $Na_4(Mo_2O_4(NTA)_2) \cdot H_2O$ .

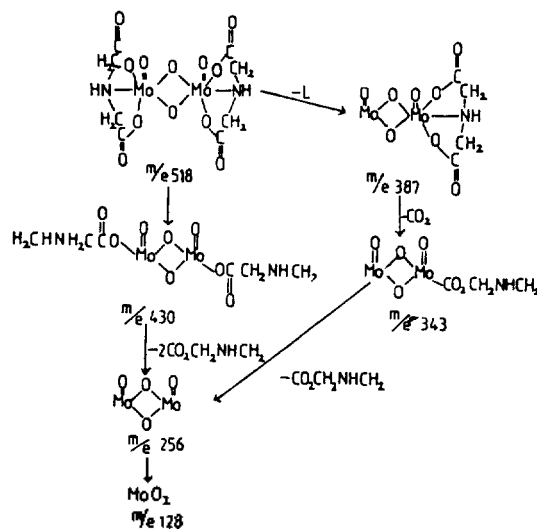


Fig. 5. Fragmentation of  $Na(Mo_2O_4(IDA)_2) \cdot H_2O$ .

다.

본 실험에서 합성한 착물의 전자 흡수 스펙트럼은  $(Mo_2O_4(CO_2O)_2(H_2O)_2)^{2-}$  착물과 유사하게 나타났으며, 결정장 전이  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$ 는 관찰되지 않았는데, 이것은 강한 전하이동 전이의 흡수띠에 의하여 가리워진 것으로 생각된다.

질량 분석

분자량과 몰리브덴닐기에 대한 리간드의 결합 비율 조사하기 위하여 한개의 대표적인 몰리브덴 착물,  $Na_2(Mo_2O_4(IDA)_2) \cdot H_2O$ 에 대한 스펙트럼을 측정하였다. (Fig. 4) 이 착물에 대한 스펙트럼에서 상대강도 100의 바탕봉우리는 m/e 256에서 나타났고 이는 두개의 산소로 브리지된 몰리브덴이온 분자량과 일치하며, m/e 518에서

나타나는 스펙트럼은 이 착물의 이미이온으로서 분자량에 해당되는 값이다. 또한 m/e 131 봉우리는 이미이온으로부터 분리된 리간드 자체 봉우리를 볼 수 있다. 이미이온, 바탕봉우리등에서 강도가 가장 강한 봉우리 주위에 다른 약한 강도의 봉우리가 나타남을 볼 수 있었다. 이는 탄소와 몰리브덴의 동위원소에 기인한 것으로 생각된다. 이 착물의 분해과정은 Fig. 5와 같은 경로를 거치며, 이러한 결과로부터 합성된 착물은 두개의 산소로 브리지된 몰리브덴기와 IDA 리간드의 조성이 1:2임을 알 수 있었다.

인용문헌

1. J. Bordas, R.C. Bray, S. Gutteridge and S.S. Hasnain, *Biochem. J.*, **191**, 499 (1980).

2. S. P. Cramer, L. P. Solomonson, M. W. W. Adams and L. E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1467 (1984).
3. D. T. Sawyer and J. M. Mckinne, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4191 (1960).
4. L. V. Haynes and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **85**, 309 (1963).
5. Y. Sasaki and T. S. Morita., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1637 (1977).
6. H. Sabat, M. F. Rudolf and B. J. Trzebiatowska, *Inorg. Chim. Acta.*, **7**, 365 (1973).
7. J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery and J. Mendham, "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4th Ed., Longman, London, England, p. 471, 1978.
8. (a) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963). (b) D. J. Phillips and S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961). (c) P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4570 (1962).
9. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., p. 334, Harper and Row, New York, U. S. A., 1978.
10. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electro Chemical Methods", p. 65, Thon Wiley and Sons, New York, U. S. A., 1980.
11. R. J. Butcher, K. J. Powell, C. J. Willkins and S. H. Yong, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 356(1976).
12. K. Nakamoto, Y. Morimotots and A. E. Martel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2081 (1962).
13. I. Hirako, T. Murakami and M. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 147 (1976).
14. R. E. Sievers and J. C. Bailar, *Inorg. Chem.*, **1**, 174 (1962).
15. (a) H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962). (b) C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
16. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1967 (1964).