

Bis(Hydroxyethyl)dithiocarbamate의 이핵 몰리브덴(V) 착물 합성과 그 성질

芮敬鶴 · 具本權†

효성여자대학교 사범대학 화학교육과
(1990. 1. 18 접수)

Preparation and Characterization of Dimeric Molybdenum (V) Complexes with Bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate

Gyung-Hak Yeh and Bon-Kweon Koo†

Department of Chemistry Education, Hyosung Women's University, Kyungsan 713-702, Korea
(Received January 18, 1990)

요 약. 일련의 산소 및 황 가교결합의 이핵 몰리브덴(V) 착물, $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2$, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4$, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2$, 그리고 $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$, L=bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate을 합성하였다. 말단과 가교의 산소결합 착물은 수용액에서 $(\text{PyH})_2\text{MoOCl}_5$ 혹은 MoCl_5 와 리간드의 반응으로부터 합성되었고, $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 핵에서 산소가 황으로 치환된 착물, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2$ 은 $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$ 의 클로로포름 용액에 트리페닐포스핀을 가하므로 합성되었다.

한편, $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$ 착물은 sodium dithionite 존재하에서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 와 리간드의 수용액으로부터 얻어졌다. 합성한 착물에 대한 원소분석과 ir, uv-vis, nmr, 그리고 mass 스펙트라에 의한 착물의 분광학적 성질을 조사하였다. 또한 디메틸설폭시드 용액에서 이들 착물의 전기화학적 성질을 순환전압-전류법으로 조사하였다.

ABSTRACT. A series of oxo- and sulfido-bridged molybdenum (V) complexes, $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2$, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4$, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2$, and $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$ [L=bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate] have been prepared. The complexes with bridging and terminal oxo groups have been synthesized by the reactions of $(\text{PyH})_2\text{MoOCl}_5$ or MoCl_5 and ligand in water. One of the rest two complexes, in which bridging and terminal oxo groups have been replaced by sulfido in $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ core, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2$ have been prepared by addition of triphenylphosphine to a chloroform solution of $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$. While, $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$ is obtained from aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ and ligand in the presence of sodium dithionite. The complexes are identified by elemental analysis, and spectral data of IR, UV-vis, nmr, and mass. Also, the electrochemical behaviour for the complexes in dimethylsulfoxide has been investigated by the cyclic voltammograms.

서 론

몰리브덴의 배위화학은 molybdoenzyme의 생체내 산화-환원 활성과 관련하여 최근 많은 관심이 집중되어지고 있다¹.

Nitrogenase와 xanthine oxidase는 enzyme의 몰당 두개의 몰리브덴 원자들을 포함하고 있으며², X-선 회절법에 의한 분석결과, 금속이온이 일차적으로

황원자와 결합한다는 것이 알려져 있다^{3,4}.

이와 같이 molybdoenzyme의 구조와 생체내 생화학적 작용에 대한 연구를 위한 모델 화합물로서 황을 주개원자로 하는 리간드의 몰리브덴 착물의 합성은 중요하다.

황-주개원자의 몰리브덴 착물에 대한 최근 연구로서 몰리브덴(IV) 착물, $[\text{MoL}_4]$, L=pyrimidine-2-

thiolate, 의 합성과 X-선을 이용한 구조결정 그리고 이와 다른 Lewis acid에 대한 반응성⁵이 보고되어 있다. 또한 입체장애가 큰 tri-isopropyl benzene-thiol의 $[\text{Mo}(\text{TIPT})_3(\text{CO})_2]$ 착물이 합성되었고⁶ 중성인 주개원자와의 반응에 의한 $[\text{Mo}(\text{TIPT})_3(\text{CO})\text{L}]$, (L=MeCN, BuCN, PMe_2Ph) 등⁷이 보고되어 있다.

한편, 디타오카바메이트기, R_2NCS^- (R=H 혹은 alkyl)의 몰리브덴 (V), (VI) 착물은 Malatesta에 의해 처음으로 연구되었고^{8,9}, 그 후 $\text{Mo}_2\text{O}_3^{+}$, $\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ (n=0~4)형의 이핵 몰리브덴 착물들이 많이 보고되어 있다¹⁰⁻¹⁴. 그러나 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 와 같은 전자 끄는 기를 가지고 있는 bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate(dhe-dtc⁻)의 금속착물은 별로 연구된 바 없으며, 최근 Krishna 등에 의한 $[\text{Fe}(\text{dhe-dtc})_3]$ ¹⁵와 Radha 등에 의한 $[\text{Te}_2(\text{dhe-dtc})_3\text{X}]$ ¹⁶ (X=Br⁻, I⁻, SCN⁻), $[\text{Te}(\text{dhe-dtc})_3\text{X}]$ ¹⁷ (X=Cl⁻, Br⁻, SCN⁻), $[\text{Te}(\text{dhe-dtc})_2\text{I}_2]$ ¹⁸, 및 $[\text{Te}(\text{dhe-dtc})_2]$ ¹⁹이 보고되어 있다.

본 연구에서는 molybdoenzyme에 대한 연구의 일환으로 이러한 리간드의 이핵 몰리브덴(V) 착물을 합성하고, 합성한 착물에 대한 분석과 분광학적, 전기화학적 성질들을 구명하므로, 계속하여 이 리간드에 대한 다양한 금속과의 결합을 조사하고자 한다.

실 험

시 약

착물의 합성에 사용한 시약은 특급 및 일급시약으로서 정제하지 않고 상업용을 그대로 사용하였다. 리간드인 ammonium bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate(dhe-dtc NH₄)¹⁵와 몰리브덴의 출발물질인 $(\text{PyH})_2\text{MoOCl}_5$ ²⁰ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ²¹는 문헌의 방법에 따라 합성하여 사용하였다. 공기 중에서 불안정한 반응은 schlenk system을 이용하여 아르곤 기류 하에서 수행하였으며, 모든 용매는 증류하여 사용하였다.

합 성

$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 착물. dhe-dtc · NH₄ 0.79 g (4.0 mmol)을 메탄올 45 ml에 녹이고 이 용액을 $(\text{PyH})_2\text{MoOCl}_5$ 1.8 g (4.0 mmol)의 물 15 ml 용액에 천

천히 가한 다음 실온에서 15시간 동안 저어주었다. 이 때 얻어진 노란색 침전을 여과하고 물과 에탄올로 각각 세척한 다음 진공데시케이터에서 보관하였다. (mp. ; 203°C)

$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dhe-dtc})_4$ 착물. dhe-dtc · NH₄ 1.33 g (6.0 mmol)을 물 25 ml에 녹이고 이 용액에 $(\text{PyH})_2\text{MoOCl}_5$ 1.39 g (3.0 mmol)을 물 25 ml에 녹인 용액을 천천히 가한 다음 1시간 동안 저어주었다. 이 때 자주색의 결정이 석출되었고 이를 여과하여 물로 세척한 다음 진공데시케이터에서 보관하였다 (mp. ; 135°C)

$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$ 착물. $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 0.46 g (7.0 mmol)과 트리페닐포스핀 0.9 g (3.4 mmol)을 클로로포름 60 ml에 녹인 현탁액을 21시간 동안 기름중탕에서 환류시킨 다음 실온이 될 때까지 방치하였다. 이 때 얻어진 진한 갈색의 침전물을 여과하여 클로로포름과 에탄올로 3~4회 세척한 다음 진공데시케이터에서 보관하였다 (mp. ; 140°C).

$\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 착물. $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 1.28 g (4.9 mmol)과 dhe-dtc NH₄ 1.63 g (7.8 mmol)을 물 15 ml에 녹인 용액에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 5.00 g (28.7 mmol)을 가하고 실온에서 1시간 동안 저어주었다. 이 때 노란색의 침전이 석출되었고, 이를 물과 에탄올로 세척한 다음 진공데시케이터에서 보관하였다 (mp. ; 128°C).

착물의 분석

탄소, 수소 및 질소에 대한 분석은 Schmadzu사의 Lico 800 원소분석기 그리고 녹는점 측정기는 Haake Buchler사의 녹는점 측정 장치를 이용하였으며, 몰리브덴의 함량은 PbMoO_4 침전에 의한 중량분석법²²으로 분석하였다. 또한 Kratos, MS25 RFA mass spectrometry를 이용하여 화합물의 분자량과 어미이온의 m/e 값을 비교하였다.

스펙트라

화합물의 가시 및 자외선 스펙트라는 Pye Unicam사의 SP8-100 UV-vis 분광광도계를 사용하였고, 적외선 스펙트라는 Mattson사의 Polaris FT-IR 분광광도계를 사용하여 KBr pellet법으로 얻었다. 핵자기공명 스펙트라는 Bruker AM-300 분광계를 이용하여 얻었다.

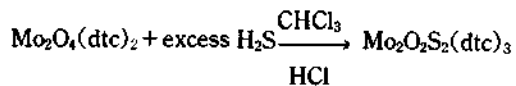
전기화학적 측정

합성한 착물에 대한 전기화학적 성질은 순환전압-전류법에 의해 조사되었다. 용매로 사용한 디메틸술폭시드는 사용하기 직전 Molecular Sieve(5A)로 2일 동안 건조시켰고, 0.1 M, TEAP-DMSO 지지 전해질 용액에서 착물의 농도를 2×10^{-3} mol/l로 하여 cyclic voltammogram을 얻었다. 사용한 전극은 3전극계로서 작업전극, HMDE와 보조전극으로 백금 그리고 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. Cyclic voltammogram은 PAR model 173 Potentiostat/Galvanostat, PAR model 174 Polarographic Analyzer Programmer, Houston Series 200 X-Y recorder로 구성된 electrochemical system을 이용하여 얻었고, 용액저항에 의한 ohmic IR 강하는 기적으로 자동 보상되었다.

결과 및 고찰

일련의 $\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_4^{2-n}$ ($n=0\sim 4$) 형의 디티오카바메이트 착물은 $n=4$ 인 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dte})_2$ 로부터 주로 합성되며, 이러한 출발물질은 Zn-mercaptan 촉매하에서 $\text{MoO}_2(\text{dte})_2$ 로부터 합성되어진다²³⁻²⁵.

본 실험에서는 bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate의 몰리브덴(VI) 출발물질, $\text{MoO}_2(\text{dhe-dtc})_2$ 의 합성을 시도하였으나 용액내에서 조차 상당히 불안정하여 생성물의 분리에 실패하였다. 대부분의 몰리브덴(VI)종에서 볼 수 있는 노란색의 반응 생성물이 아르곤 기류하의 용액내에서도 금방 자주색으로 변하는 것으로 보아 $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ 로 쉽게 환원되는 것으로 생각되었다. 그래서 본 실험에서는 수용액 또는 메탄올 용액에서 $(\text{PyH})_2\text{MoOCl}_5$ 혹은 MoCl_5 의 Mo(V)종과 bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate의 반응으로부터 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 착물을 합성하였다. 한편 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 착물의 가교산소가 황으로 치환된 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dte})_2$ 착물은 다음 반응식과 같이 몇 방울의 진한 염산을 포함한 클



로로포름 용액에 과량의 H_2S 기체를 통과시킬 때 얻어진다고 보고²³되어 있으나 이러한 방법에 의한 bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate의 몰리브덴 착물

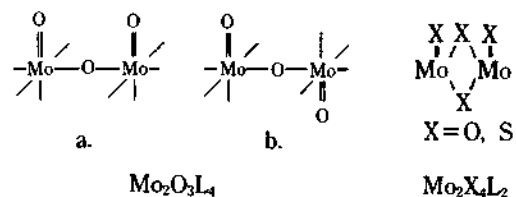
의 합성은 H_2S 의 양에 따라 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 에서 산소가 황으로 치환되는 정도가 다르기 때문에 화학양론적인 반응조건을 맞추기가 어렵다. 그래서 본 실험에서는 sodium dithionite 존재하에서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 와 $\text{dhe-dtc} \cdot \text{NH}_4$ 수용액으로부터 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 착물을 합성하여 이 착물과 트리페닐포스핀의 반응으로부터 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$ 착물을 합성하였다.

합성된 착물들은 알코올, 아세톤, 디클로로메탄, 클로로포름 그리고 아세토니트릴 등의 용매에는 녹지 않았으나 디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드에는 잘 녹았다.

합성된 착물에 대한 원소분석 결과는 Table 1과 같으며, 계산치와 실험치가 잘 일치하였다.

적외선 스펙트라

Mo(V)의 몰리브덴-산소착물은 Mo(VI)종이 주로 MoO_4^{2-} 형의 단핵착물로 존재하는데 반해 이핵착물의 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 및 $\text{Mo}_2\text{O}_8^{2-}$ 그리고 $\text{Mo}_2\text{O}_9^{2-}$ 착물에서 가교 및 말단산소가 황으로 치환된 $\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_4^{2-n}$ ($n=0\sim 4$) 형의 착물들이 많이 알려져 있다²⁶. 이들 착물에 대한 광범위한 적외선 스펙트럼^{2,27-31}과 X-선 연구^{11,31-33} 결과들로부터 제시된 착물의 구조는 다음과 같다.



본 연구에서 합성한 $\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_4(\text{dhe-dtc})_2$ ($n=1,2$ 그리고 4)와 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dhe-dtc})_4$ 착물에서 예측할 수 있는 주요 진동수들을 Table 2에 나타내었다.

$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 착물에서 Mo-O 결합에 대한 두 개의 강한 흡수띠가 970 cm^{-1} 과 950 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 이는 cis-Mo-O₁기에 대한 두 개의 적외선-활성에 기인한 신축진동에 해당한다. 970 cm^{-1} 에서 관찰된 흡수띠는 디티오카바메이트 리간드 $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 $\nu_{\text{C-S}}$ 와 같은 영역이지만 흡수띠의 세기와 모양으로부터 이들을 쉽게 구별할 수 있었다. 또한 몰리브덴과 가교산소 결합, Mo-O-

Table 1. Element analysis

Complexes	Calcd. (%)				Found (%)			
	Mo	C	H	N	Mo	C	H	N
dhe-dtcNH ₄		30.30	7.07	14.10		30.38	7.23	13.92
Mo ₂ O ₄ (dhe-dtc) ₂	31.15	19.48	3.24	4.55	32.00	19.25	3.21	4.55
Mo ₂ O ₃ (dhe-dtc) ₄	19.90	25.00	4.16	5.83	20.12	24.88	3.98	5.93
Mo ₂ O ₂ S ₂ (dhe-dtc) ₂	29.61	18.52	3.09	4.32	29.97	18.49	2.91	4.39
Mo ₂ OS ₃ (dhe-dtc) ₂	28.90	18.07	3.01	4.22	28.59	17.97	3.09	4.30

Table 2. Selected infrared spectral data (cm⁻¹)

Complexes	$\nu(\text{Mo-O}_\beta)$	$\nu(\text{Mo-S}_\beta)$	$\nu(\text{Mo-O}_\alpha)$	$\nu(\text{Mo-S}_\alpha)$	Remarks
Mo ₂ O ₄ (dhe-dtc) ₂	970 (vs)		732 (s)		
	950 (s)		450 (w)		
Mo ₂ O ₃ (dhe-dtc) ₄	932 (s)		730 (vw)		
			440 (vw)		
Mo ₂ O ₂ S ₂ (dhe-dtc) ₂	960 (s)			470 (w)	
Mo ₂ OS ₃ (dhe-dtc) ₂	959 (s)	545 (s)		470 (w)	
Mo ₂ S ₄ (S ₂ CNEt ₂) ₂		546 (s)		463 (m)	Ref. ³⁶
		535 (m)		331 (m)	

Mo에 대한 비대칭과 대칭 신축진동에 해당하는 두 개의 흡수띠가 730 cm⁻¹과 450 cm⁻¹에서 나타났다. 이러한 진동수들은 이미 보고된 디티오카바메이트의 몰리브덴 착물, Mo₂O₄(Et₂dtc)₂¹¹에 대한 진동수들과 잘 일치하였으며 이들 스펙트럼의 유사성은 합성된 착물의 구조가 Mo₂O₄(Et₂dtc)₂와 유사한 5배위 사각뿔 구조 착물임을 나타낸다.

Mo₂O₃(dhe-dtc)₄ 착물에 대한 스펙트럼은 디티오카바메이트 및 크산테이트의 몰리브덴 착물^{10,34}과 비교하여 해석하였다.

Mo-O₁ 이중결합에 대한 흡수는 Mo₂O₄(dhe-dtc)₂ 착물에서 보다 낮은 위치인 932 cm⁻¹에서 관찰되었고, Mo-O-Mo 결합에 대한 적외선-활성 즉 비대칭과 대칭 신축진동 흡수는 730 cm⁻¹과 440 cm⁻¹에서 각각 나타났다. 한편 cis-Mo-O₁ 결합은 두 개의 적외선-활성에 해당하는 두 개의 흡수가 예측되지만 Mo₂O₃⁺형 착물에서 이들 두 개의 흡수는 Mo-O₁진동자의 매우 작은 짝짓음으로 인한 두 개 흡수의 포개짐 혹은 비대칭 신축진동의 흡수가 매우 약하기 때문에 일반적으로 하나의 흡수만 나타난다.²⁶ 또한 이는 b의 Mo₂O₃⁺형 착물구조에서처럼 반전중심을 가지고 있는 trans-Mo-O₁에 대한 한 개의 적외선-활성에 기인한 한 개의 흡수가 나타나므로 인하여

이들 몰리브덴과 말단산소간의 결합위치를 적외선 스펙트럼으로부터 결정하기는 어렵다.

그러나 Mo₂O₃L₄, L=ethylxanthate 착물에 대한 X-선 연구결과¹⁰ 몰리브덴과 가교산소의 결합 즉 Mo-O-Mo의 배열이 선형이고 가교산소 원자에 대한 말단산소들이 서로 cis 위치에 결합되어 있음이 보고되어 있고, 합성된 Mo₂O₃(dhe-dtc)₄ 착물의 적외선 스펙트럼이 ethylxanthate의 몰리브덴 착물과 유사하므로 합성된 착물의 구조가 cis-Mo-O₁형의 착물임을 알 수 있었다.

Mo₂O₂S₂(dhe-dtc)₂ 착물은 두 개의 가교산소가 황으로 치환되어짐에 따라 Mo₂O₄(dhe-dtc)₂ 착물의 두 개 가교산소 결합에 대한 특성 흡수띠가 관찰되지 않은 것으로부터 쉽게 이를 구별할 수 있다. 문헌²⁶에 의하면 Mo₂O₂S₂⁺형 착물에서 두 개의 산소는 서로 cis 위치에 존재하고 trans 위치의 착물은 지금까지 시클로펜타디에닐의 몰리브덴 착물³⁵ 뿐인 것으로 보고되어 있다.

합성된 착물에서 Mo-O₁ 결합에 대한 신축진동 흡수는 960 cm⁻¹에서 나타났고, Mo-S-Mo 결합에 대한 흡수는 470 cm⁻¹에서 관찰되었다. 이는 N,N-diethyldithiocarbamate와 2,2-dicyanoethylene-1,1-dithiolate의 Mo₂O₂S₂⁺형의 착물^{31,36}에서 $\nu_{\text{Mo-O}}$ 및

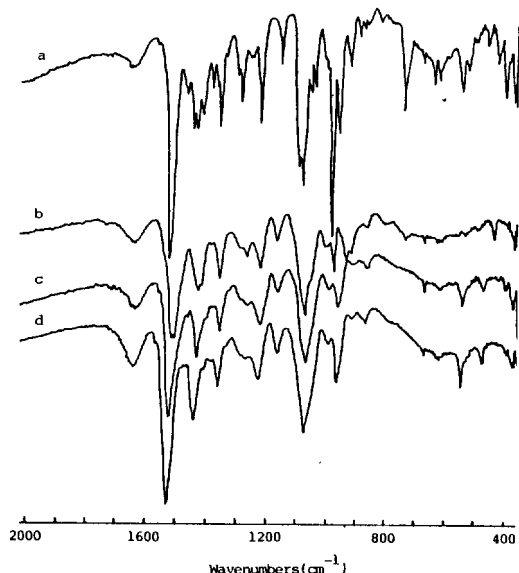


Fig. 1. Infrared spectra of a. $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$, b. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dhe-dtc})_4$, c. $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$ and d. $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$.

$\nu_{\text{Mo-Si}}$ 와 일치되었다.

한편, 두 개의 가교 및 한 개의 말단산소가 황으로 치환된 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 착물에 대한 $\nu_{\text{Mo-O}}$ 와 $\nu_{\text{Mo-S}}$ 그리고 $\nu_{\text{Mo-Sb}}$ 는 디에틸디티오카바메이트의 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$, $\text{Mo}_2\text{S}_2^{2+}$ 및 $\text{Mo}_2\text{OS}_3^{2+}$ 형 착물^{31,36}과 비교되었다. 이들 착물에서 $\nu_{\text{Mo-O}}$, $\nu_{\text{Mo-S}}$, 그리고 $\nu_{\text{Mo-Sb}}$ 는 각각 $\sim 960\text{ cm}^{-1}$, $\sim 545\text{ cm}^{-1}$ 그리고 $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수띠가 나타난다고 보고되어 있다. 본 실험에서 합성한 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 착물에서는 $\nu_{\text{Mo-O}}$, $\nu_{\text{Mo-S}}$ 그리고 $\nu_{\text{Mo-Sb}}$ 가 959 cm^{-1} , 545 cm^{-1} , 그리고 470 cm^{-1} 에서 각각 나타났다. 이러한 결과는 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{Et}_2\text{dte})_2$ 착물에 대한 X-선 구조결정에서처럼 두 개의 가교 황 원자들과 리간드의 두 개 황 원자가 평면을 구성하고 한 개의 산소와 황이 각각 이 면의 axial 위치에 결합되어 있는 저그러진 사각뿔 구조 착물임을 나타낸다.

한편, Fig. 1에서 보여지는 $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ 과 $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 두 개의 강한 흡수는 리간드의 $\nu_{\text{C=N}}$ 와 $\nu_{\text{C=S}}$ 에 기인한 것으로 생각된다.^{16,37}

전자 흡수스펙트럼

합성한 착물의 디메틸포름아미드 용액에서 측정된 전자 흡수스펙트럼에 대한 최대 흡수 진동수는

Table 3. Electronic spectra of Mo(V) complexes

Complexes	Solvent	ν_{max} (10^3cm^{-1}), ($\log \epsilon$)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$	DMF	33.00(4.10)
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dhe-dtc})_4$	DMF	33.00(4.12), 20.53(2.34)
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$	DMF	33.11(4.24), 24.51(3.48)
$\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$	DMF	33.33(4.25), 25.00(3.49)

Table 3과 같다.

이들 착물에서 전자전이는 최대 흡수 진동수의 몰흡광계수가 1000 이상인 전하이동전이에 해당된다. 일반적으로 Mitchell 등³⁸이 보고한 바와 같이 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 형 착물(C_{4v})에서 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, 및 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ 에 해당하는 세 개의 결정장 전이를 예상할 수 있는데 반해 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 착물에서 이들 가시영역의 전이는 관찰되지 않았다. 이는 W.E. Newton 등²이 모든 디티오카바메이트의 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 형 착물, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{R}_2\text{dte})_2$ 에 대한 가시 스펙트럼 연구 결과로부터 370 nm에서 나타나는 어깨를 제외하고는 다른 특징적인 흡수띠가 나타나지 않는다는 것을 이미 보고한 바 있다. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dhe-dtc})_4$ 착물은 W.E. Newton 등²이 보고한 바와 같이 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R}_2\text{dte})_4$ 착물에서 $19,000\text{ cm}^{-1}$ 의 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 에 해당하는 결정장 전이가 $20,530\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 한편, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$ 와 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 착물에서 $24,510\text{ cm}^{-1}$ 과 $25,000\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수띠는 황이 가교 결합되어 있는 대부분의 착물들에서 관찰되어지며, 이는 S→Mo 전하이동 전이에 해당한다³⁹. Table 3에서 보는 바와 같이 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 착물의 가교산소가 황으로 치환되어짐에 따라 전하이동 전이의 흡수진동수가 보다 높은 에너지로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 V.R. Ott 등⁴⁰이 보고한 바 있는 cystein, EDTA를 리간드로 하는 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$ 형 착물에서도 이와 같은 현상을 볼 수 있으며, 황을 포함하는 화합물의 정성적 확인에 이용된다고 보고되어 있다.

핵자기공명 스펙트럼

D_2O 에서 측정된 dhe-dtc· NH_4 리간드에 대한 핵자기공명 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

히드록시기의 HO- CH_2 -와 - CH_2 -N 양성자에 해당하는 두 개의 피크가 4.27 ppm과 3.92 ppm에서 각각 삼중상태로 나타났다. 이는, 적분치의 비가 1 : 1

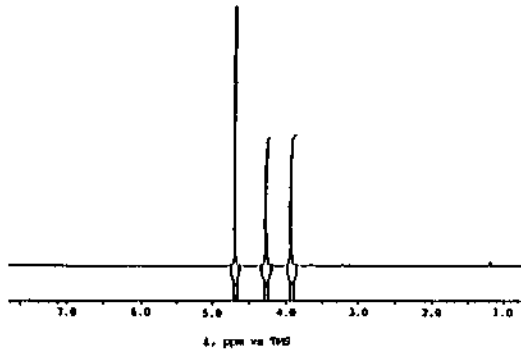


Fig. 2. The 300 MHz pmr spectrum of bis(hydroxyethyl)dithiocarbamate.

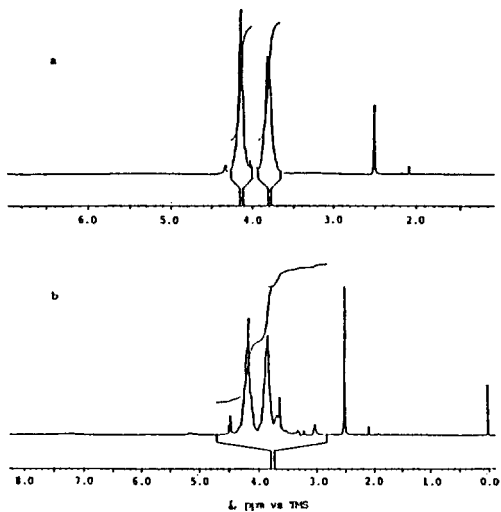


Fig. 3. The 300 MHz pmr spectra of a, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ and b, $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ in DMSO-d_6 .

로서 두 개의 히드록시에틸기에서 각각 두 개의 HO-CH₂-와 -CH₂-N 양성자가 화학적환경이 동일함에 기인한다. 또한, 디에틸술폰사이드에서 측정된 합성된 착물에서도 ~4.14 ppm과 ~3.78 ppm에서 아들에 해당하는 피이크가 관찰되었다. $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 와 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{dhe-dtc})_2$ 착물의 스펙트라를 Fig. 3에 나타내었다.

전기화학적 측정

합성된 리간드와 착물에 대한 전기화학적 측정은 0.1M TEAP-DMSO의 산화-환원 한계전위 범위인 -0.4V ~ -1.8V에서 순환전압-전류법에 의해 조사되었다. 리간드와 착물의 농도를 각각 $2 \times 10^{-3} M$ 로

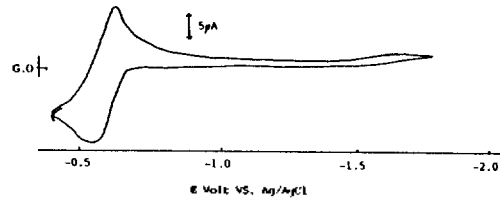


Fig. 4. Cyclic voltammogram of $2 \times 10^{-3} M$ ammonium bis(hydroxyethyl) dithiocarbamate in 0.1M TEAP-DMSO at 25°C; Scan rate 50 mV/sec.

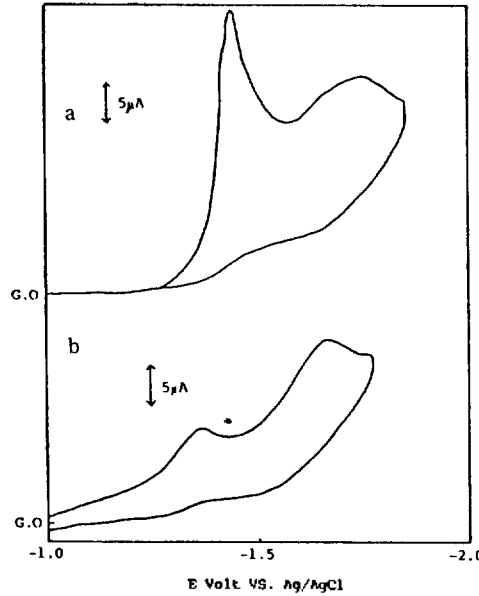


Fig. 5. Cyclic voltammogram of a, $2 \times 10^{-3} M \text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ and b, $2 \times 10^{-3} M \text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$ in 0.1M TEAP-DMSO at 25°C; Scan rate 50 mV/sec.

하여 주사속도 50 mV/sec로 측정된 순환전압-전류 곡선은 Fig. 4, 5와 같다.

dhe-dte · NH₄는 $E_{pc} = -0.57 V$ 의 환원 피이크나 이에 대응하는 $E_{pa} = -0.55 V$ 의 산화 피이크가 관찰되었다. 한편, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{dhe-dtc})_2$ 와 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dhe-dtc})_2$ 착물은 Table 4와 같이 각각 두 개의 환원 피이크가 관찰되었고, 이는 가역반응에서 $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ 과 비교하여 비가역적임을 알 수 있었다. 또한 이들 두 개의 착물에서 두 개의 환원 피이크는 가교산소가 황으로 치환되어짐에 따라 환원전위 값이 보다 양의 값으로 이동되어짐을 볼 수 있다. 이는 이미 보고된 바와 같이 가교산소가 황으로 치환되어짐에 따라

Table 4. Electrochemical data for reduction of dimeric molybdenum(V) complexes in 0.1 M TEAP-DMSO.

Complexes	mV/s	$E_{pc, 1}$	$E_{pc, 2}$	Conc. mM
Mo_2O_4 (dhe-dtc) ₂	50	-1.45	-1.76	2
$Mo_2O_2S_2$ (dhe-dtc) ₂	50	-1.38	-1.68	2

Table 5. Mass spectra of dimeric Mo(V) complexes

Complexes	M.W.	M ⁺	
		m/e	R.I.
dhe-dtcNH ₄	198.31	198	10.0
Mo_2O_4 (dhe-dtc) ₄	616.42	617	14.0
$Mo_2O_2S_2$ (dhe-dtc) ₂	648.55	649	11.5
Mo_2OS_3 (dhe-dtc) ₂	664.61	665	17.0

환원이 더욱 용이함을 나타낸다²⁰.

질량분석

합성한 화합물에 대한 질량분석 결과는 Table 5와 같다.

화합물의 분자량과 질량스펙트라에서 어미이온의 m/e값이 좋은 일치율을 나타내었다.

이러한 사실은 원소분석의 결과와 함께 이들 착물이 이핵착물임을 나타내며 분광학적 연구결과들은 합성된 착물의 구조가 이미 제시된 바와 같이 5 혹은 6배위의 저그리진 사각뿔 구조 착물임을 암시한다.

이 연구는 1989년도 문교부학술연구 조성비에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인용문헌

- J. T. Spence, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 475 (1969).
- W. E. Newton, J. L. Corbin, D. C. Bravard, J. E. Searles, and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100 (1974).
- L. G. Dance, *Polyhedron*, **5**, 1037 (1986).
- P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **76**, 121 (1987).
- L. A. Latham, G. J. Leish, C. J. Piekert, and J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1181 (1983).
- J. R. Dilworth, J. Hutchinson, and J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1221 (1983).
- P. J. Blower, J. R. Dilworth, and J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **9**, 2639 (1985).
- L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, **69**, 752 (1939).
- R. Calton and G. R. Scollary, *Aust. J. Chem.*, **21**, 1427 (1968).
- F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967).
- L. Ricard, C. Martin, R. Wiest, and R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **14**, 2300 (1975).
- J. D. Colin, L. Ricard, and R. Weiss, *Inorg. Chim. Acta.*, **18**, L21 (1976).
- R. Winograd, B. Spivack, and Z. Dori, *Cryst. Struct. Comm.*, **5**, 373 (1976).
- B. Spivack, Z. Dori, and E. I. Stiefel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 501 (1975).
- K. B. Pandeya, Rajendra, K. R. Singh, C. Prakash, and J. S. Baija, *Inorg. Chem.*, **26**, 3216 (1987).
- K. Radha, G. Aravamudan, A. Rajalakshmi, G. C. Rout, and M. Seshasayee, *Aust. J. Chem.*, **39**, 847 (1986).
- G. V. N. Appa Rao, M. Seshasayee, G. Aravamudan, and K. Radha, *Inorg. Chem.*, **22**, 2590 (1983).
- G. V. N. Appa Rao, M. Seshasayee, G. Aravamudan, and K. Radha, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1018 (1983).
- G. C. Rout, M. Seshasayee, K. Radha, and G. Aravamudan, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1021 (1983).
- H. Sabat, M. F. Rudolf, and B. Jezowska-Trzebniowska, *Inorg. Chim. Acta.*, **7**, 365 (1973).
- G. Kruss, *Ann. Chem.*, **255**, 29 (1884).
- J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery, and J. Mendham, "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4th ed., p.471, Longman, New York, U.S.A., 1978.
- W. E. Newton, G. J. -J. Chen, and J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5387 (1976).
- G. J. -J. Chen, J. W. McDonald, and W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, **15**, 2612 (1976).
- K. Yamanouchi, J. H. Enemark, J. W. McDonald, and W. W. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3529 (1977).
- S. J. Lippard, "Progress in Inorganic Chemistry", vol.22, p.6, Wiley, New York, U.S.A., 1977.
- A. T. Casey, D. T. Mackey, R. L. Matin, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **25**, 477 (1972).

28. F. A. Cotton, D. L. Hunter, L. Ricard, and R. Weiss, *J. Coord. Chem.*, **3**, 259 (1974).
29. W. E. Newton, J. C. Corbin, P. W. Schneider, D. C. Bravard, and W. A. Bulen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 268 (1971).
30. P. W. Schneider, D. C. Bravard, J. W. McDonald, and W. E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8640 (1972).
31. W. E. Newton, J. W. McDonald, K. Yamanouchi, and J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **18**, 1621 (1979).
32. A. B. Blake, F. A. Cotton, and J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3024 (1964).
33. M. G. B. Drew and A. Kay, *J. Chem. Soc. (A)*, 1846 (1971).
34. R. Colton and G. G. Rose, *Aust. J. Chem.*, **21**, 883 (1968).
35. D. L. Stevenson and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3721 (1967).
36. F. A. Schultz, V. R. Ott, D. S. Rolison, D. C. Bravard, J. W. McDonald, and W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, **17**, 1758 (1978).
37. N. K. Kaushik, B. Bhushan, and A. K. Sharma, *Transition Met. Chem.*, **9**, 252 (1984).
38. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1967 (1964).
39. C. K. Jorgenson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1511 (1962).
40. V. R. Ott, D. S. Sweiter, and F. A. Schultz, *Inorg. Chem.*, **16**, 1538 (1977).