

## 금속-니트로실 착물(제 2보): 디니트로실 텅스텐(O) 착물의 합성과 특성

吳相午\* · 牟成鍾

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1992. 6. 11 접수)

## Metal-Nitrosyl Complexes(II): Synthesis and Characterization of Dinitrosyltungsten(O) Complexes

Sang-Oh Oh\* and Seong-Jong Mo

Department of Chemistry, College of Natural Science,  
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received June 11 1992)

**요 약.** 실온에서  $WCl_6$ 와  $NaNO_2$  및 산성화시킨  $FeSO_4$ 의 환원성 니트로실화 반응을 통해 다핵 화합물인  $[W(NO)_2Cl_2]_n$ 을 합성하였다. 이  $[W(NO)_2Cl_2]_n$ 와 한자리 및 두자리 리간드를 반응시켜 비교적 높은 수득률(70~90%)로 중성의 단핵 화합물인  $[W(NO)_2Cl_2L_2(or L-L)]$ 을 얻었다. 배위 리간드로는 3,5-lutidine,  $\gamma$ -cyanopyridine, 1,2-phenylenediamine, 1,10-phenanthroline, sym-diphenylethylenediamine, 9,10-phenanthrenequinone, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane, 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene 및 8-hydroxyquinoline을 사용하였다. 합성한 디니트로실텅스텐 착물은 원소분석과 적외선, 핵자기 공명 및 전자 흡수 스펙트럼 등을 이용해서 그 특성을 조사하였으며 이들 분광학적 결과로써 모든 화합물의 기하학적 구조가  $C_{2v}$  대칭인 *cis*-dinitrosyl-*trans*-dichloro-*cis*- $L_2$ 의 구조임을 확인하였다.

**ABSTRACT.** The polymeric compound  $[W(NO)_2Cl_2]_n$  were prepared by reductive nitrosylation of  $NaNO_2$  and acidified  $FeSO_4$  with  $WCl_6$  at room temperature. The reactions of  $[W(NO)_2Cl_2]_n$  with unidentate and bidentate ligands afforded neutral monomeric  $[W(NO)_2Cl_2L_2(or L-L)]$  in a relative high yields (70~90%). 3,5-lutidine,  $\gamma$ -cyanopyridine, 1,2-phenylenediamine, 1,10-phenanthroline, sym-diphenylethylenediamine, 9,10-phenanthrenequinone, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane, 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene and 8-hydroxyquinoline were used as coordinating ligands. These dinitrosyltungsten complexes were characterized by elemental analysis,  $^1H$ -NMR, infrared, and UV-visible spectroscopy are reported. The spectral data indicated that geometric structures of the products were *cis*-dinitrosyl-*trans*-dichloro-*cis*- $L_2$  of  $C_{2v}$  symmetry.

### 서 론

최근, 우리는 6B족의 전이금속(Mo, W)에 대한 디니트로실 화합물인  $[M(NO)_2]_n$ 계(첨자 n은 NO를  $NO^+$ 로 가정하였을 때 금속의 d 전자수)의 합성 및 분자구조의 해석에 대한 연구를 수행하고 있다. 이 니트로실 화합물은 NO기의 전자적 성질<sup>1,2</sup>과 할로젠의 abstraction 반응<sup>3</sup>으로 빈 배위자리를 가질 수 있기 때문에 올레핀의 수소화, 이성체화 및 중합반

응<sup>4</sup>과 특히, 할로젠의 abstraction 없이도 알켄의 상호교환 반응(올레핀 불균등화 반응)에서 균일촉매로 작용<sup>5-7</sup>할 수 있는 것이 특징이다. 그러나 이 계열의 화합물에 대한 연구는 주로 몰리브덴 금속에 편중되어 있으며<sup>8</sup> 그 중에서도  $\eta$ -Cp 착물이 대부분이다<sup>8,9</sup>. 따라서 우리는 여러 가지 새로운  $[Mo(NO)_2Cl_2L_2]$ 형의 중성 화합물에 대한 합성 및 구조적 특성을 조사하여 이미 발표한 바 있다<sup>10</sup>.

한편, 몰리브덴 디니트로실 화합물에 비해 텅스텐 화합물은 많이 연구되지 않았으며 단지  $\eta$ -Cp 착물에 대해서만 일부 연구되었다<sup>8,9</sup>. 더욱이  $\eta$ -Cp 착물외에  $[M(NO)_2]^{6+}$ 계에 대해 지금까지 연구된 것은 주로 중성의 단핵 화합물인  $[M(NO)_2Cl_2L_2]$  형태이며<sup>12-24</sup> 중심금속이 같거나 혹은 다른 디니트로실의 이핵 착물에 대한 연구는 매우 적다. 따라서 본 연구에서는 새로운 디니트로실 몰리브덴 및 텅스텐의 이핵 착물의 합성 및 분자구조와 여러 가지 리간드에 따른 화학적 반응성을 조사하고자 하며 본 논문은 이러한 연구의 일부로 디니트로실 텅스텐의 이핵 착물의 합성에 선구물질로 이용될 수 있는 중성의 단핵 텅스텐 착물인  $[W(NO)_2Cl_2L_2(or L-L)]$ 형의 새로운 화합물에 대한 합성 및 구조적 특성을 연구하였으며 또한 앞서 발표한 몰리브덴 착물<sup>10</sup>과의 분광학적 결과를 비교, 연구하고자 하였다.

실 험

시약 및 기구

모든 반응은 Schlenk-type의 장치를 사용해서 정제한 질소 분위기에서 실시하였다. 실험에 사용한 모든 용매는 적절한 건조제(CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, Na or molecular sieves etc.)를 사용해서 정제하였으며<sup>11</sup> 질소를 포화시킨 후 주사기로 취하여 사용하였다. 고체 시약은 Aldrich사의 특급시약을 정제하지 않고 100~110°C에서 건조시킨 후 사용하였으며 특히, 산소 및 수분에 민감한 WCl<sub>6</sub>는 Ventron사의 특급 시약으로서 건조시킨 질소 기류하에서 취급하였다.

텅스텐 금속의 정량분석은 Varian사의 AA-40 기기를 이용하여 원자흡수 분광법으로 실시하였으며 탄소, 수소, 질소의 원소분석은 Carlo Erba사의 Strumentazione 1106, 적외선 흡수 스펙트럼은 Bomem사의 Michelson 100 FT-IR로써 KBr 원판법으로 측정하였고 <sup>1</sup>H-NMR은 Bruker사의 FT-NMR (300 MHz), 전자 흡수스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-265 및 녹는점은 Philip Harris사의 기기를 이용하여 측정하였다.

출발물질 및 리간드

출발물질인  $[W(NO)_2Cl_2]_n$ 은 NaNO<sub>2</sub>와 산성화시킨 FeSO<sub>4</sub>를 반응시켜 실험실적으로 발생시킨 NO

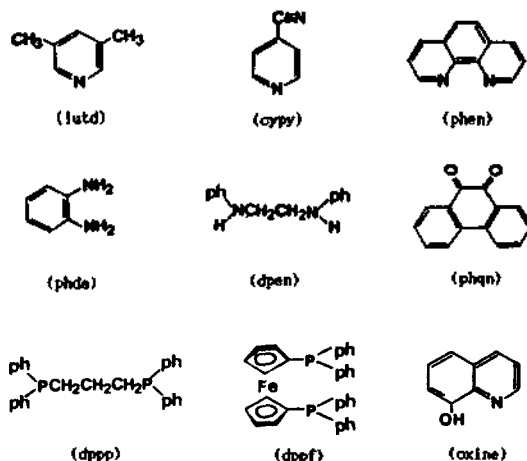


Fig. 1. Structure and abbreviation of the ligands. Abb.: lutd=3,5-lutidine, cypy= $\gamma$ -cyanopyridine, phen = 1,10-phenanthroline phda=1,2-phenylenediamine, dpen=sym-diphenylethylenediamine phqn=9,10-phenanthrenequinone, dppp=1,3-bis(diphenylphosphino)propane dppf=1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene, oxine=8-hydroxyquinoline.

기체와 WCl<sub>6</sub>의 환원성 니트로실화 반응을 통해 합성하였으며<sup>12</sup> 본 연구에서 사용한 리간드의 약어와 구조식은 Fig. 1과 같다.

착물의 합성

**W(NO)<sub>2</sub>(lutd)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1).**  $[W(NO)_2Cl_2]_n$  0.35 g(1.1 mmol)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml에 넣은 현탁액을 저으면서 3,5-lutidine 0.29 ml(2.5 mmol)을 한방울씩 가하면 맑은 초록색의 용액이 된다. 이 용액을 계속해서 24 시간 동안 저으면 연두색의 침전이 생성된다. 용액 부피의 약 2/3 정도를 진공증발시키고 n-hexane을 가해서 수득률을 높였다. 이 침전을 여과하고 n-hexane으로 씻은 후 ether로 여러번 씻고 진공 건조시켰다.

**W(NO)<sub>2</sub>(cypy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2).**  $[W(NO)_2Cl_2]_n$  0.35 g(1.1 mmol)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml에 넣은 현탁액을 저으면서  $\gamma$ -cyanopyridine 0.25 g(2.4 mmol)을 가하면 연두색의 침전이 생성되기 시작한다. 반응을 완결시키기 위해 24시간 동안 계속 저은 후 용액부피의 약 2/3 정도를 진공 증발시키고 n-hexane을 가했다. 이 침전을 여과하고 n-hexane으로 씻은 후 ether로 여러번 씻고 진공 건조시켰다.

**W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl<sub>2</sub> (3).** (2)번 화합물과 유사한

방법으로 합성하였으며 짙은 노란색의 침전을 얻었다.

$W(NO)_2(phda)Cl_2$  (4). (2)번 화합물과 유사한 방법으로 합성하였으며 적갈색의 침전을 얻었다.

$W(NO)_2(dpen)Cl_2$  (5).  $[W(NO)_2Cl_2]_n$  0.35 g(1.1 mmol)을  $CH_2Cl_2$  10 ml에 넣은 현탁액을 저으면서 sym-diphenylethylenediamine 0.25 g(1.2 mmol)을 가했다. 약 5분 후 반응물질은 모두 녹아서 짙은 자주색의 용액이 되었다. 반응을 완결시키기 위해 12시간 동안 계속 저어준 후 이 용액의 약 2/3 정도를 진공 증발시키고 *n*-hexane을 가해서 자주색의 침전을 얻었다. 이 침전을 여과하고 *n*-hexane으로 씻은 후 ether로 여러번 씻고 진공 건조시켰다.

$W(NO)_2(phen)Cl_2$  (6). (5)번 화합물과 유사한 방법으로 합성하였으며 짙은 초록색의 침전을 얻었다.

$W(NO)_2(dppn)Cl_2$  (7). (5)번 화합물과 유사한 방법으로 합성하였으며 연두색의 침전을 얻었다.

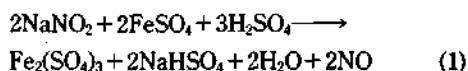
$W(NO)_2(dppf)Cl_2$  (8).  $[W(NO)_2Cl_2]_n$  0.35 g(1.1 mmol)을  $CH_3CH_2OH$  10 ml에 녹인 맑은 초록색 용액에 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene 0.67 g(1.2 mmol)을 가한 현탁액을 실온에서 2일 동안 계속 저으면 노란색의 침전이 생성된다. 이 침전을 여과하고 *n*-hexane으로 씻은 후 ether로 여러번 씻고 진공 건조시켰다.

$W(NO)_2(oxine)Cl_2$  (9). (2)번 화합물과 유사한 방법으로 합성하였으며 고동색의 침전을 얻었다.

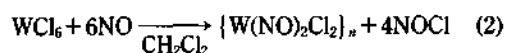
이상의 화합물에 대한 수득물, 분해온도 및 원소 분석 결과들을 Table 1에 나타내었다.

### 결과 및 고찰

**착물의 합성.** NO 기체는 반응식 (1)에 나타낸 것처럼  $NaNO_2$ 와  $H_2SO_4$ 로 산성화시킨  $FeSO_4$  용액과의 반응을 통해 실험실적으로 발생시켰으며<sup>12</sup> 이 기체를 NaOH 입자로 충전된 관 속으로 통과시켜  $NO_2$  및 수분을 제거하였다.



6B족의 디니트로실 폴리브덴(O) 착물의 연구에서 출발물질로 가장 많이 사용되고 있는  $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$ 의 합성방법은 일반적으로  $NO^+$ (NOCl 등) 및 NO에 의한 carbonyl 유도체의 산화 및 치환반응<sup>13,14</sup>, NO에 의한 metal halide의 환원반응<sup>15</sup>, dmf 혹은 pyridine-acetic acid에서  $NH_2OH$ 에 의한 환원성 디니트로실화 반응<sup>16,17</sup>의 세 가지 방법이 알려져 있으며 본 연구에서의 출발물질인  $[W(NO)_2Cl_2]_n$ 은 두번째 반응을 적용하여  $WCl_6$ 와 NO의 직접적인 반응을 통해 편리하게 합성하였다(2 식).

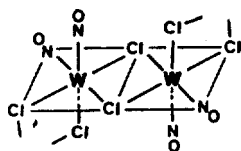


Cotton 등이 이미 확인한  $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$ 의 구조<sup>12,13a,18</sup>로 보아  $[W(NO)_2Cl_2]_n$ 도 두 개의 NO기가 *cis* 위치로 존재하는 사슬모양의 팔면체 다핵 화합

Table 1. Analytical data, yields and melting points

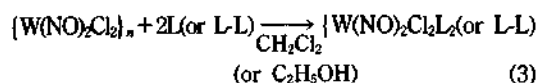
| Complex               | mp, °C   | Yield, % | Elemental analysis <sup>a</sup> , % |              |            |              |
|-----------------------|----------|----------|-------------------------------------|--------------|------------|--------------|
|                       |          |          | W                                   | C            | H          | N            |
| $W(NO)_2(lutd)_2Cl_2$ | 126 dec. | 85       | 34.55(34.75)                        | 31.68(31.78) | 3.15(3.43) | 10.27(10.59) |
| $W(NO)_2(cypy)_2Cl_2$ | 92 dec.  | 70       | 35.28(35.15)                        | 27.19(27.56) | 1.92(1.54) | 15.97(16.07) |
| $W(NO)_2(phen)Cl_2$   | 186 dec. | 90       | 36.98(37.14)                        | 29.37(29.12) | 1.96(1.63) | 11.15(11.32) |
| $W(NO)_2(phda)Cl_2$   | 88 dec.  | 85       | 43.65(43.47)                        | 16.92(17.04) | 2.13(1.91) | 12.98(13.25) |
| $W(NO)_2(dpen)Cl_2$   | 74 dec.  | 80       | 34.75(34.90)                        | 32.02(31.92) | 2.75(3.06) | 10.91(10.64) |
| $W(NO)_2(phqn)Cl_2$   | 95 dec.  | 80       | 35.27(35.15)                        | 32.50(32.15) | 1.58(1.54) | 5.02 (5.36)  |
| $W(NO)_2(dppp)Cl_2$   | 110 dec. | 81       | 25.21(25.28)                        | 44.75(44.60) | 3.46(3.60) | 3.69 (3.85)  |
| $W(NO)_2(dppf)Cl_2$   | 124 dec. | 90       | 20.97(21.15)                        | 47.15(46.98) | 3.51(3.25) | 2.98 (3.22)  |
| $W(NO)_2(oxine)Cl_2$  | 85 dec.  | 82       | 39.75(39.98)                        | 23.76(23.50) | 1.87(1.53) | 8.85 (9.14)  |

<sup>a</sup>calculated values are shown in parentheses.



물로 생각된다.

이 다핵 화합물을 출발물질로 하여 실온에서 한 자리 및 두 자리 리간드와의 반응<sup>12,13a,14a,18,19</sup>을 통해 비교적 높은 수득률과 순도로 중성의 단핵 화합물인  $[W(NO)_2Cl_2L_2]$ (or L-L)을 합성하였다(3 식).



L는 unidentate ligand이고, L-L는 bidentate ligand 이다.

합성한 모든 화합물의 원소분석 결과(Table 1)는 측정치와 계산치간에 대체로 좋은 일치를 보였으나 일부 화합물에서는 다소 큰 오차도 관찰되었는데 이는 이들 화합물이 산소 및 수분에 민감하여 원소분석시 일부 변질된 탓으로 생각되며 이 화합물 들은 모두 팔면체 화합물로서 18-electron rule을 만족한다.

적외선 및 전자 흡수 스펙트럼. NO리간드의 가

장 특징적인 분광학적 성질은 적외선 스펙트럼의  $\nu$  (NO) 흡수띠이다. 일반적으로 말단 NO착물은 매우 넓은 진동수의 범위에 걸쳐 강한  $\nu$ (NO) 흡수띠를 나타낸다. 즉, 중성 착물은  $1610 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ , 음이온 착물은  $1455 \text{ cm}^{-1}$ , 양이온 착물은  $1945 \text{ cm}^{-1}$  부근에 각각 나타낸다. 이러한 진동수 차이는 금속의 산화 상태에 따른  $\pi$ -역결합 변화 때문이다. 합성한 모든 화합물의 적외선 스펙트럼이  $\nu$ (NO) 영역( $1610 \sim 1786 \text{ cm}^{-1}$ )에서 특징적인 두 개의 강한 흡수띠를 나타낸 것으로 보아 중성 화합물임을 알 수 있으며 현재 까지 연구된 팔면체 구조의  $[M(NO)_2]_n$ 형( $M = Cr, Mo, W$ ) 화합물의 예로 보아 보다 높은 에너지의 강한 흡수띠는 NO기의 대칭 신축진동에 의한 것이며 약간 폭이 넓은 낮은 에너지의 흡수띠는 비대칭 신축진동에 의한 것으로 판단된다<sup>9,10,13,20</sup>. Fig. 2에 나타낸 것처럼 본 연구에서의 dppp 화합물(7)과 Cotton의  $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$ 의  $\nu$ (NO) 흡수띠<sup>13a</sup>를 비교한 결과 NO기의 결합형태가 서로 같음을 알 수 있으며 이 계열의 화합물인  $[Mo(NO)_2(PPh_3)_2Cl_2]$ <sup>21</sup>와  $[Mo(NO)_2(bipy)Cl_2]$ <sup>20</sup>의 X-선 결정구조 해석의 결과 및 팔면체의 디니트로실 착물에서  $\nu$ (NO) 흡수띠가 두 곳에서 강하게 나타난다는 사실로부터 본 연구의 모든 화합물은 두 개의 NO기가 cis 위치로

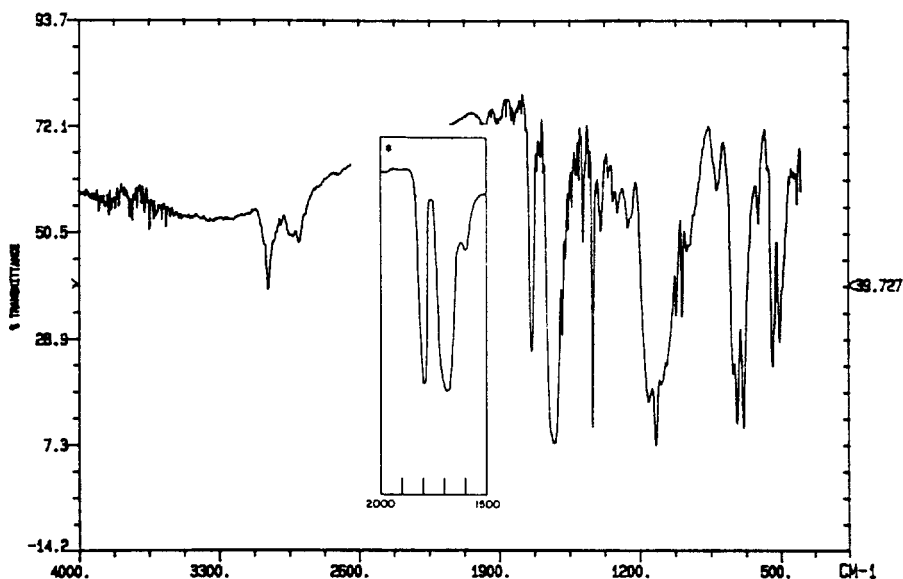
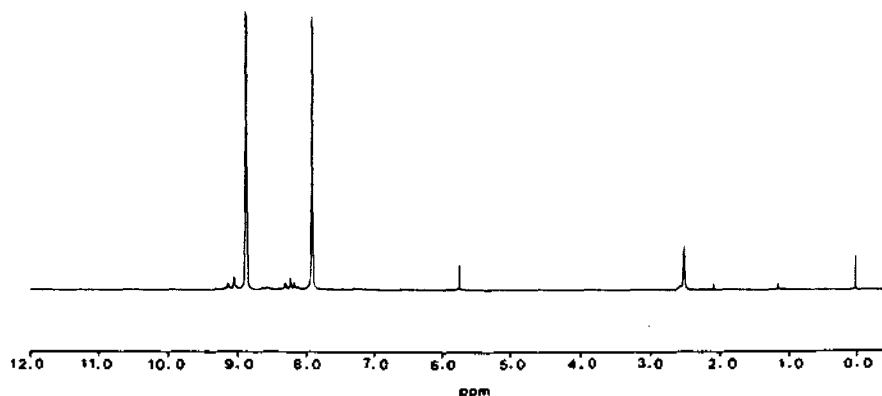


Fig. 2. FT-IR spectrum of  $W(NO)_2(dppp)Cl_2$  (KBr pellet) \* $\nu_{sym}(NO)$  and  $\nu_{asym}(NO)$  of  $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$ <sup>13a</sup>.

Table 2. NO stretching frequencies of  $[W(NO)_2Cl_2L_2]$  and  $[Mo(NO)_2Cl_2L_2]$ <sup>10</sup> (cm<sup>-1</sup>)

| Complex               | $\nu_{sym}(NO)$    |       | $\nu_{asym}(NO)$ |       | Remark <sup>a</sup> |                     |
|-----------------------|--------------------|-------|------------------|-------|---------------------|---------------------|
|                       | M=W                | Mo    | M=W              | Mo    | $\Delta \nu_{sym}$  | $\Delta \nu_{asym}$ |
| $M(NO)_2(lutd)_2Cl_2$ | 1742s <sup>b</sup> | 1778s | 1611s            | 1669s | 36                  | 58                  |
| $M(NO)_2(cypy)_2Cl_2$ | 1751s              | 1786s | 1616s            | 1671s | 35                  | 35                  |
| $M(NO)_2(phen)Cl_2$   | 1732s              | 1778s | 1612s            | 1672s | 46                  | 60                  |
| $M(NO)_2(phda)Cl_2$   | 1754s              | 1794s | 1644s            | 1682s | 40                  | 38                  |
| $M(NO)_2(dpen)Cl_2$   | 1750s              | 1789s | 1634s            | 1668s | 39                  | 34                  |
| $M(NO)_2(phqn)Cl_2$   | 1786m              | 1804m | 1672s            | 1687s | 18                  | 15                  |
| $M(NO)_2(dppp)Cl_2$   | 1714s              | 1778s | 1633s            | 1658s | 37                  | 25                  |
| $M(NO)_2(dppf)Cl_2$   | 1750s              | 1790s | 1635s            | 1660s | 40                  | 25                  |
| $M(NO)_2(oxine)Cl_2$  | 1740s              | 1778s | 1635s            | 1658s | 38                  | 23                  |

<sup>a</sup>the difference of NO stretching frequencies between  $[W(NO)_2Cl_2L_2]$  and  $[Mo(NO)_2Cl_2L_2]$ , <sup>b</sup>s, strong; m, medium.

Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of  $[W(NO)_2(cypy)_2Cl_2]$ .

배위되어 있다고 추정된다. Table 2는 본 연구에서 합성한 텅스텐 화합물과 몰리브덴 화합물의  $\nu(NO)$  진동수를 비교한 것이며 몰리브덴 화합물에 비해 텅스텐 화합물의  $\nu(NO)$ 가 모두 감소하였다. 이것은 금속의 nd 궤도의 에너지 준위가 높아짐에 따라  $d\pi$  궤도와  $NO^+$ 의  $\pi^*$  궤도간의 에너지 차이가 감소함으로써 M-NO의 상호작용이 강하게 일어나고 따라서 N=O의 결합강도가 약해지기 때문이다. 한편, 이 M-NO의 상호작용은  $NO^+$ 와 등전자 구조인 CO 화합물의 M-CO보다 금속의 변화에 영향을 많이 받게 되며 그 이유는  $NO^+$ 가 CO의  $\pi^*$  궤도의 에너지 준위보다 더 낮기 때문이다<sup>30</sup>. 적외선 흡수 스펙트럼의 결과로써는 두 개의 NO기가 *cis* 위치인 것을 확인할 수 있으나 *cis*- $W(NO)_2$  주위의 다른 리간드에 대한 구체적인 기하학적 구조의 추정은 불가능하다.

Fig. 3은 합성한  $[Mo(NO)_2(dppp)Cl_2]$  전자 흡수 스펙트럼이며 Table 3은 앞서 발표한 몰리브덴 화합물의 결과<sup>10</sup>와 비교한 것이다. Oxine 화합물을 제외한 모든 화합물은 가시부 영역의 405~427 nm 에 큰 흡수띠를 나타내었다. 지금까지 *cis*- $[M(NO)_2]^6$  형의 전자 흡수 스펙트럼에 대해 명확하게 밝힌 연구는 없으며 다만 phosphine과 amine 리간드 계열의 팔면체 화합물인  $[Mo(NO)_2L_2X_2]$ <sup>19,20,22</sup> 스펙트럼으로 보아 이 띠는 텅스텐에서 NO기로 전이되는 금속 → 리간드의 전하이동 전이<sup>23,24</sup>로서  $C_{2v}$ 의 대칭 구조를 가지는 이성체의 경우  $a_2^* \leftarrow a_1$  (혹은  $b_2$ ) 전이에 의한 것으로 생각된다. Tkatchenko 등에 따르면  $[Mo(NO)_2(bipy)Cl_2]$  화합물에서 395 nm의 최대 흡수띠와 450 nm의 어깨봉우리가 나타났으며 이들 각각은  $C_{2v}$  대칭 화합물의 전하이동 전이인  $b_1 \leftarrow b_2$

Table 3. Electronic spectral data<sup>a</sup> of complexes

| Complex  | $\lambda_{\max}$ (nm) |     | $\Delta \lambda_{\max}$ (nm) <sup>b</sup> | Color           |
|--|-----------------------|-----|---|-----------------|
|  | M=W                   | Mo  |   |                 |
| M(NO) <sub>2</sub> (lutd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 427                   | 442 | 15  | Yellowish green |
| M(NO) <sub>2</sub> (cypy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 405 <sup>c</sup>      | 441 | 36  | Yellowish green |
| M(NO) <sub>2</sub> (phen)Cl <sub>2</sub>               | 425 <sup>c</sup>      | 435 | 10  | Golden yellow   |
| M(NO) <sub>2</sub> (phda)Cl <sub>2</sub>               | 405                   | 428 | 23  | Redish brown    |
| M(NO) <sub>2</sub> (dpen)Cl <sub>2</sub>               | 412                   | 430 | 18  | Dark purple     |
| M(NO) <sub>2</sub> (phen)Cl <sub>2</sub>               | 415                   | 420 | 5   | Dark green      |
| M(NO) <sub>2</sub> (dppp)Cl <sub>2</sub>               | 419                   | 432 | 13  | Yellowish green |
| M(NO) <sub>2</sub> (dppf)Cl <sub>2</sub>               | 418                   | 430 | 12  | Brown           |
| M(NO) <sub>2</sub> (oxine)Cl <sub>2</sub>              | 370                   | 372 | 2   | Brown           |

<sup>a</sup>in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b</sup>the difference of  $\lambda_{\max}$  between [W(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] and [Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], <sup>c</sup>shoulder.

Table 4. <sup>1</sup>H-NMR spectral data<sup>a</sup> of complexes

(δ, ppm)

| Complex  | Aromatic ring <sup>1</sup> H                                      | Others                                | Free ligand                                     |
|--|---|---------------------------------------|---|
| W(NO) <sub>2</sub> (lutd) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 8.14(s, 2H) 8.56(s, 4H)   | 2.43(s, 12H)                          | 7.30(1H) 8.26(2H) 2.30(6H)                      |
| W(NO) <sub>2</sub> (cypy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 7.80(d, 4H) 8.87(d, 4H)   |                                       | 7.56(2H) 8.82(2H)                               |
| W(NO) <sub>2</sub> (phen)Cl <sub>2</sub>               | 8.23~8.28(m, 2H) 8.39(s, 2H)<br>9.09~9.13(m, 2H) 9.32~9.34(m, 2H) |                                       | 7.62(2H) 7.80(2H) 8.26(2H) 9.21(2H)             |
| W(NO) <sub>2</sub> (phda)Cl <sub>2</sub>               | 7.55(t, 4H)   | 6.87(t, 4H)                           | 6.71(4H) 3.30(4H)                               |
| W(NO) <sub>2</sub> (dpen)Cl <sub>2</sub>               | 6.98~7.64(m, 10H)   | 3.41~3.54(d, 4H)<br>6.28~7.08(br, 2H) | 6.66(4H) 6.72(2H) 7.21(4H)<br>3.40(4H) 3.80(2H) |
| W(NO) <sub>2</sub> (phen)Cl <sub>2</sub>               | 7.48(m, 2H) 7.86 (m, 2H)<br>8.06(m, 2H) 8.17(m, 2H)               |                                       | 7.45(2H) 7.71(2H) 8.00(2H) 8.17(2H)             |
| W(NO) <sub>2</sub> (dppp)Cl <sub>2</sub>               | 7.45~7.74(m, 20H)   | 1.70(br, 2H)<br>2.56(t, 4H)           | 7.32(20H) 1.63(2H) 2.20(4H)                     |
| W(NO) <sub>2</sub> (dppf)Cl <sub>2</sub>               | 7.25~7.82(m, 20H)   | 4.37(s, 8H)                           | 7.30(20H) 4.20(10H)                             |
| W(NO) <sub>2</sub> (oxine)Cl <sub>2</sub>              | 7.15~7.93(m, 4H)<br>8.05~8.59(m, 1H)<br>8.56~9.11(m, 1H)          | 9.11(s, 1H)                           | 7.14~7.57(44H) 8.15(1H)<br>8.78(1H) 8.20(1H)    |

<sup>a</sup>in CDCl<sub>3</sub>+DMSO-*d*<sub>6</sub> at room temperature.

(혹은  $a_2$ ) 및  $a_2^* \leftarrow a_1$ (혹은  $b_2$ )에 의한 것이라고 추정하였다<sup>20</sup>. 따라서 이 계열의 C<sub>2v</sub> 대칭 화합물은 전하이동 띠가 두 곳에 나타날 수도 있으며 본 연구의 phen 화합물(3)에서의 350 nm 및 425 nm에 나타난 흡수띠도 전하이동 띠로 추정된다. 그러나 oxine 화합물(8)의 경우에는 370 nm에서만 전하이동에 의한 것으로 추정되는 흡수띠가 나타났다. Table 2에서 보는 바와 같이 이 화합물은 1740 cm<sup>-1</sup> 및 1635 cm<sup>-1</sup>에서 NO기의 대칭 및 비대칭 신축진동에 의한 강한 흡수띠를 나타내므로 *cis*-디니트로실 화합물이지만 405 nm 이상의 전하이동 흡수띠는

나타나지 않는 경우로 생각된다. 텅스텐 화합물이 몰리브덴 화합물에 비해 전하이동 전이의 에너지가 큰 것(Table 3)은 Mo-NO보다 W-NO의 역결합이 강하게 일어남으로써 이들 사이가 이미 전자적 평형상태에 있기 때문이며 그 결과는 앞서 설명한 적외선 스펙트럼의 결과와 일치한다.

**<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼.** 합성된 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과를 Table 4에 나타내었으며 Fig. 4는 화합물 (2), Fig. 5는 화합물 (7)의 스펙트럼이다. 적외선 및 전자흡수 스펙트럼에서 확인된 바와 같이 두 개의 NO기가 *cis* 위치로 배위되어 있으므로 [W

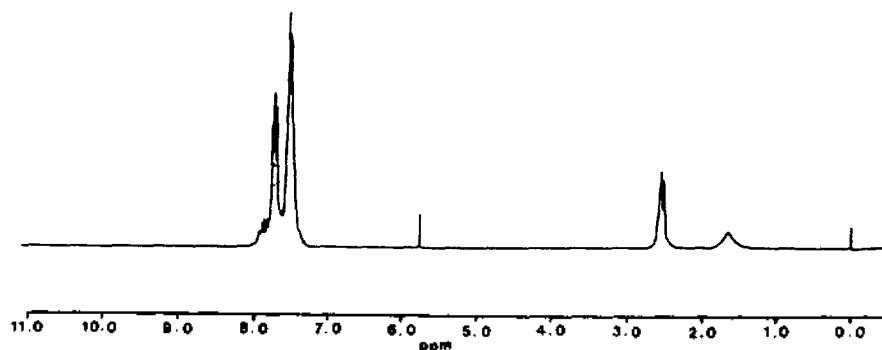
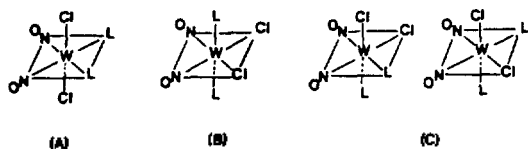


Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ .

$(\text{NO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2$ 의 가능한 기하이성체는 아래와 같이 나타낼 수 있으며 (C)는 광학이성체이다. X-선 회절



및 여러 가지 분광학적 방법으로 확인된  $[\text{M}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}_2]$ <sup>20,21</sup>의 구조는  $C_{2v}$  대칭성을 가진 *cis*-dinitrosyl-*trans*-dichloro-*cis*- $\text{L}_2$ (A)와 *cis*-dinitrosyl-*cis*-dichloro-*trans*- $\text{L}_2$ (B)가 대부분이다. 특히, 두 자리 리간드를 갖는 화합물은 *cis* 킬레이트 고리의 구조적 특성에 의해 (A) 구조가 지배적이지만 한 자리 리간드의 경우는 (A) 및 (B) 구조가 모두 가능하며 리간드의 입체적 장애가 크면 (B) 구조를 가질 것으로 예상된다. 그러나 pyridine 화합물은 (A) 구조이지만 입체적 장애가 더 적은  $\text{RC}\equiv\text{N}(\text{R}=\text{CH}_3, \text{ph}, \text{CH}_2=\text{CH})$  화합물은 오히려 (B) 구조임이 확인되었다<sup>20</sup>. 따라서 이 계통의 화합물에 대한 구조가 명확히 밝혀진 것이 많지 않기 때문에 리간드와 화합물 구조 사이의 관계를 일반화시키기는 매우 어렵다.

합성한 모든 화합물과 각각의 자유 리간드의 스펙트럼을 비교해 보았을 때 다소 낮은 장으로 이동한 것을 제외하고는 분리형태 및 적분세기의 비가 같은 것으로 보아 화합물의 구조가 매우 대칭적임을 알 수 있다. 따라서 한 자리 리간드의 화합물((1), (2))은 (A) 또는 (B) 구조로 예상할 수 있으나 이들 리간드가 pyridine 유도체로서 이미 확인된 pyridine 화합물이 *cis-trans-cis*의 (A) 구조<sup>20</sup>인 예로 미루어

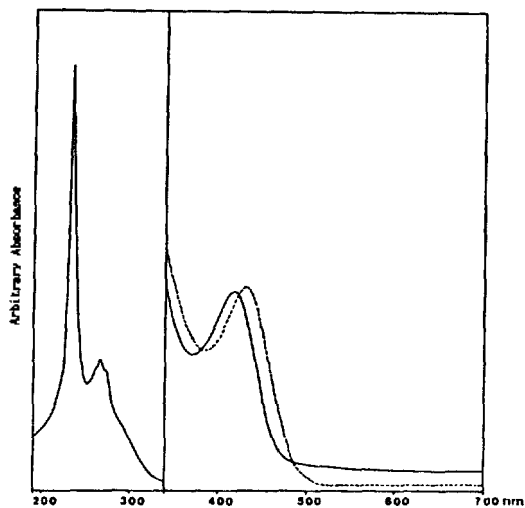


Fig. 5. Electronic spectrum of  $\text{M}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : solid line;  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ ; dashed line;  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ .

보아 (B)보다는 (A)와 같은 구조가 더 타당성이 있을 것으로 생각된다. 두 자리 리간드 화합물((3)-(9))의 경우도 한 자리 리간드의 화합물과 같은  $C_{2v}$  대칭 구조의 화합물로 판단되며 리간드의 *cis* 킬레이트화 성질로 인해 모두 *cis-trans-cis*의 (A) 구조일 것으로 추정된다.

지금까지의 연구결과를 종합해 보았을 때  $[\text{M}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2(\text{or L-L})]$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ )는 그 분광학적 결과로부터 두 개의 NO 리간드가 *cis* 위치로 배워 되어 있었으며 입체 구조는 같은 리간드인 경우 금속의 종류에 관계없이 동일한  $C_{2v}$  대칭 구조임을 알 수 있었다.

본 연구는 교육부 기초과학 연구비에 의한 것이며 이에 감사를 드리는 바입니다.

### 인 용 문 헌

- (a) J. P. Collman, N. W. Hoffman, and D. E. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5659 (1969); (b) J. P. Collman, P. Farnham, and G. Docetti, *ibid.*, **93**, 1788 (1971).
- J. H. Enemark and R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 339 (1974).
- (a) D. Ballivet, and I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal.*, **5**, 319 (1976); (b) D. Ballivet, C. Billard, and I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.*, **124**, C9 (1977).
- S. T. Wilson, and J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3068 (1971).
- E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicek, and E. T. Kittleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 528 (1970).
- W. B. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 532 (1970).
- W. B. Hughes, *Adv. Chem. Ser.*, **132**, 192 (1974).
- N. G. Connelly, *Inorg. Chim. Acta. Rev.*, **6**, 471 (1972).
- (a) R. P. Steward, and G. T. Moor, *Inorg. Chem.*, **14**, 2699 (1975); (b) B. W. Kolthammer, P. Legzdins, and J. T. Malito, *Inorg. Chem.*, **16**, 3173 (1977); (c) J. A. McCleverty and A. J. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1424 (1979); (d) P. Legzdins and D. T. Martin, *Inorg. Chem.*, **18**, 1250 (1979); (e) B. W. Haines, P. Legzdins, and J. C. Oxley, *Inorg. Chem.*, **19**, 1565 (1980).
- S. O. Oh and S. J. Mo, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 661 (1992).
- D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, 'Purification of Laboratory Chemicals', Pergamon, New York (1966).
- L. Bencze, *J. Organomet. Chem.*, **56**, 303 (1973).
- (a) F. A. Cotton, and B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.*, **3**, 1609 (1964); (b) B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc., A*, 475 (1967); (c) B. F. G. Johnson, K. H. Al-Obaidi, and J. A. McCleverty, *ibid.*, 1688 (1969); (d) M. Green and S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2629 (1972).
- (a) F. Canziani, U. Sartorella, and F. Cariati, *Ann. Chim. (Rome)*, **54**, 1354 (1964); (b) M. W. Anker, R. Colton, and I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, **21**, 1149 (1968).
- L. Bencze, J. Kohan, B. Mohai, and L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, **70**, 421 (1974).
- S. Sarkar and P. Subramanian, *Inorg. Chim. Acta.*, **35**, L357 (1979).
- R. Bhattacharyya and G. P. Bhattacharjee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1593 (1983).
- W. B. Hughes and E. A. Zuech, *Inorg. Chem.*, **12**, 471 (1973).
- K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 317 (1975).
- D. Ballivet-Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1137 (1983).
- M. O. Visscher and K. G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 5923 (1972).
- D. Ballivet-Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1143 (1983).
- (a) H. T. Dieck and I. W. Renk, *Chem. Ber.*, **104**, 110 (1971); (b) H. T. Dieck and I. W. Renk, *ibid.*, **105**, 1403 (1972).
- R. W. Balk, D. J. Stufken, and A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta.*, **28**, 133 (1978).