

금속-디니트로실 착물(제 3 보) : 몰리브덴과 텅스텐의 호모 및  
헤테로 이핵 착물,  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\mu\text{-pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$   
(phen = 1,10-phenanthroline, pyz = pyrazine)의 합성 및  
구조에 대한 연구

吳相午\* · 牟成鍾

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 4. 16 접수)

Metal-Dinitrosyl Complexes (III) : Synthesis and  
Structural Study of Homo-, Hetero-dinuclear Molybdenum and  
Tungsten Complexes,  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\mu\text{-pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$   
(phen = 1,10-phenanthroline, pyz = pyrazine)

Sang-Oh Oh\* and Seong-Jong Mo

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

(Received April 16, 1993)

요 약.  $[\{\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\}_n]$  및  $[\{\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\}_n]$ 의 다핵착물과 킬레이트 리간드인 1,10-phenanthroline을 반응시켜 중성화합물인  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$ 과  $[\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$ 을 각각 합성하였다. 아세톤 용매에서 이 *cis*-디니트로실 화합물과 과염소산 은(I)을 1 : 1로 반응시켜  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{phen})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$  및  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{phen})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$  (S = acetone)의 양이온 화합물을 얻었다. 이 1가 양이온 화합물과 피라진을 2 : 1의 양론으로 각각 반응시켜  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\text{pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$  (M = Mo, W) 및  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\text{pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$  (M = Mo, M' = W)형의 호모 및 헤테로 이핵착물을 합성하였다. 합성한 착물의 특성은 원소분석과  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -핵자기 공명 및 자외선, 전자흡수스펙트럼을 이용해서 조사하였으며 이들 분광학적 결과로부터 디니트로실 이핵착물의 기하학적 구조가 피라진 다리 리간드를 중심으로 한  $C_{2v}$  대칭구조임을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT.** The neutral monomeric compounds  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$  and  $[\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$  (phen = 1,10-phenanthroline) have been prepared by reactions of polymeric compounds  $[\{\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\}_n]$ ,  $[\{\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\}_n]$  with chelate ligands. Additions of one equivalent of silver(I) perchlorate to these *cis*-dinitrosyl compounds in acetone solution produce  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{phen})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$  and  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{phen})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$  (S = acetone). The homo- and hetero-dinuclear complexes,  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\text{pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$  (M = Mo, W) 및  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\text{pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$  (M = Mo, M' = W) have been prepared by these monocationic complexes with pyrazine ligand respectively. These complexes characterized by elemental analysis,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR, infrared, and UV-visible spectroscopy are reported. The spectral data indicate that homo- and hetero-dinuclear complexes were symmetrical structures of  $C_{2v}$ .

서 론

NO는 CO보다 강한  $\pi$ -acceptor로 안정한 화합물을 형성함으로써 반응성이 낮아 CO 화합물에 비해

많이 연구되지는 않았다. 그러나 1968년 Ibers 등이 처음으로 X-선 분석을 통해 CO 착물에서는 관찰되지 않았던 금속-니트로실간의 굽은형 구조를 확인<sup>1,2</sup>

한 이후로 현재까지 여러가지 NO 착물에 대한 연구가 수행되어 NO 리간드의 화학적 성질 및 구조를 폭넓게 이해할 수 있었다.

한편, 최근 유기금속화학 분야에서는 호모 및 헤테로 이핵착물에 대해 집중적으로 연구하고 있으며 그 중 니트로실의 이핵착물의 경우 NO가 다리결합한 착물은 많이 보고<sup>3,4</sup>되고 있으나 최근에 연구되기 시작했기 때문에 화합물의 구조분석은 매우 미비하다<sup>5-8</sup>. 또한 말단 위치에 NO가 배위된 이핵착물은 할로젠 및 유황이 다리결합한 일부 η-Cp계 착물<sup>9-11</sup>에 대한 연구를 제외하고는 그 수가 매우 적다.

1964년 Cotton 등이 6B족 전이금속의  $[M(NO)_2Cl_2]_n$  다핵착물을 합성한 이후로  $[M(NO)_2Cl_2L_2(or L-L)]$  형의 중성 화합물에 대한 연구가 많이 진행되어 왔지만 대부분 η-Cp 및 bipy 등의 한정된 착물에 불과하였다<sup>12,13</sup>. 따라서 우리는 배위자리가 다양한 리간드를 선택하여 몰리브덴 및 텅스텐의 중성화합물을 합성하고 그 특성을 조사하여 이미 발표<sup>14,15</sup>한 바 있으며 현재는 이 화합물을 이용하여 디니트로실 이핵착물에 대해 확장연구하고 있다.

본 논문은 대칭 이핵착물의 합성에 많이 이용되는 이염기성 pyrazine<sup>16-19</sup>을 다리 리간드로 사용하여 킬레이트 리간드인 1,10-phenanthroline과 두 개의 NO기가 말단 위치에 배위되어 있는 몰리브덴 및 텅스텐의 새로운 호모 및 헤테로 이핵착물을 합성하여 그 특성 및 분자구조를 분광학적 방법으로 조사하였다.

## 실 험

### 시약 및 기기

모든 반응은 Schlenk관을 사용하여 정제된 질소 분위기에서 실시하였으며 Subaseal과 주사기 및 Canulae 등을 이용하여 모든 실험조작을 하였다. 또한 실험에 사용한 모든 용매는 건조시킨 질소 분위기속에서 직결한 건조제를 사용해서 정제<sup>20</sup>하였으며 고체시료는 Aldrich사 등의 특급시약을 정제하지 않고 100~110°C에서 건조시킨 후 질소기류 하에서 사용하였다.

몰리브덴 및 텅스텐 금속의 정량분석은 Varian사

의 AA-40 기기를 이용하여 원자흡수 분광법으로 실시하였으며 탄소, 수소, 질소의 원소분석은 Carlo Erba사의 Strumentazion 1106, 적외선 흡수스펙트럼은 Bomem사의 Michelson 100 FT-IR로써 KBr 원판법으로 측정하였고 <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR은 Bruker사의 FT-NMR(300 MHz), 전자흡수 스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-265 및 녹는점은 Philip Harris사의 기기를 이용하여 측정하였다.

### 착물의 합성

출발물질인  $[M(NO)_2Cl_2]_n$  (M=Mo, W)은 Bencke 등의 방법<sup>21</sup>에 따라 합성하였으며 중성화합물인  $[M(NO)_2(phen)Cl_2]$  (M=Mo, W)는 Tkatchenko 등의 방법<sup>22</sup>을 일부 수정하여 합성하였다.

$[M(NO)_2(phen)(S)Cl][ClO_4]$  (M=Mo, W S=acetone). 중성화합물  $[M(NO)_2(phen)Cl_2]$  (1 mmol)을 실온에서 acetone 10 ml에 넣고 저으면서 Ag $[ClO_4]$  (1 mmol)을 천천히 가했다. 혼합물의 색깔은 노란색에서 즉시 초록색으로 변했으며 약 6시간 동안 계속 저은 후 canulae를 사용하여 AgCl을 여과하였다. 맑은 연한 초록색 용액을 침전이 생성되기 직전까지 진공증발시킨 후 ether를 가하여 연두색 침전을 얻었다. 이 침전을 ether로 여러번 씻고 진공건조시켰다.

$[M(NO)_2(phen)(pyz)Cl][ClO_4]$  (M=Mo, W pyz=pyrazine). Acetone이 배위한 양이온 화합물(1 mmol)을 acetone 10 ml에 녹인 엷은 초록색 용액에 pyrazine(1 mmol)을 가한 후 실온에서 약 1시간 동안 저었다. 녹지 않는 고체는 여과하였으며 용액의 부피를 진공증발시켜 감소시킨 후 ether로 여러 번 씻고 진공건조시켰다.

$[Cl(phen)(NO)_2M(pyzM')(NO)_2(phen)Cl][ClO_4]_2$  (M=Mo, W pyz=pyrazine). 위의  $[M(NO)_2(phen)(S)Cl][ClO_4]$  (1 mmol)와  $[M(NO)_2(phen)(pyz)Cl][ClO_4]$  (1 mmol)의 동질금속(M=M') 화합물을 반응시켜 호모 착물을 합성하였으며 헤테로 착물은 이질금속(M≠M') 화합물을 반응시켜 합성하였다. 그 방법은 pyrazine 양이온 화합물의 합성과 유사하게 진행하였다.

합성한 호모 및 헤테로 이핵착물의 수득률, 녹는점 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical data, yields and melting points

Complex	Fw	mp. °C	Yield, %	Elemental analysis <sup>a</sup> , %				
				Mo	W	C	H	N
A <sup>b</sup>	1022.53	140	52	18.47 (18.77)	— —	32.34 (32.86)	1.87 (1.96)	13.45 (13.69)
B	1198.05	146	50	— —	30.48 (30.69)	28.26 (28.05)	1.97 (1.67)	11.13 (11.69)
C	1110.29	127	41	8.44 (8.64)	16.74 (16.56)	30.36 (30.26)	1.95 (1.80)	12.53 (12.61)

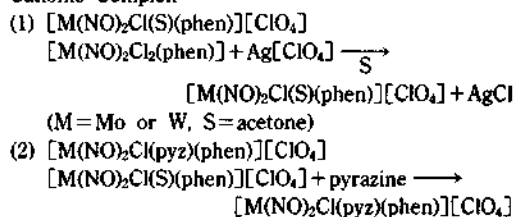
<sup>a</sup>calculated values are given in parentheses. <sup>b</sup>A = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)Mo(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, B = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>W(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, C = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

결과 및 고찰

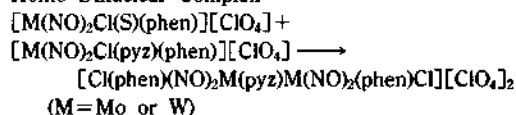
**착물의 합성.** NO 기체는 NaNO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 산성화시킨 FeSO<sub>4</sub>와의 반응을 통해 실험실적으로 직접 발생시켰으며 이 기체를 NaOH 입자로 충전된 관 속으로 통과시켜 NO<sub>2</sub> 및 수분을 제거한 후 사용하였다. 이 NO 기체와 MCl<sub>2</sub>(M=Mo, z=5; W, z=6)를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용매속에서 반응시켜 본 연구에서의 출발물질인 [M(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>을 합성하였으며 Cotton 등이 이미 확인한 이 화합물의 구조<sup>23</sup>는 두 개의 NO기가 *cis* 위치인 사슬모양의 팔면체 다핵 착물이다.

한편, 중성의 디니트로실 착물인 [M(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]의 알려진 합성방법은 [M(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>와 리간드의 반응<sup>24</sup>, [M(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]와 NO 기체의 반응<sup>25</sup>, [M(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]와 NOBr의 반응<sup>26</sup> 및 M≡M 결합을 포함하고 있는 M(II) dimer와 NO의 반응<sup>27</sup> 등 크게 네 가지로 구별되어 본 연구에서는 첫번째 방법을 이용해 합성하였다. 이 화합물은 리간드의 첨가로 인한 염소 다리결합의 ligand-assisted splitting을 통해 합성되며 이 중성 화합물을 이핵착물의 선구물질로 사용하였다. Acetone 용매에서 Ag[ClO<sub>4</sub>]로 염소 이온을 제거하여 [M(NO)<sub>2</sub>(phen)(S)Cl][ClO<sub>4</sub>]의 양이온 화합물을 얻었으며 이 화합물과 pyrazine을 다시 반응시켜 acetone이 치환된 [M(NO)<sub>2</sub>(phen)(py<sub>2</sub>)Cl][ClO<sub>4</sub>]를 얻었다. 이 두 화합물을 목적한 화합물에 따라 적절히 양론적으로 반응시켜 최종 생성물인 몰리브덴 및 텅스텐의 호모 이핵착물과 헤테로 이핵착물을 각각 합성하였으며 그 절차를 Scheme 1에 요약하였다.

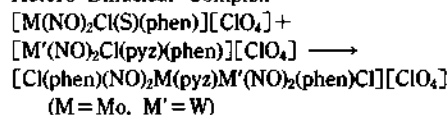
1. Cationic Complex



2. Homo Dinuclear Complex



3. Hetero Dinuclear Complex



Scheme 1. Synthetic process of dinuclear complex.

Perchlorate 화합물은 실험 중 가열시 폭발할 위험이 있기 때문에 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>나 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>를 대체 이온으로 사용하는 경우도 있지만 이들 이온은 2차적 반응을 일으켜 O<sub>2</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>와 같이 불소를 잃는 단점이 있음으로<sup>24-26</sup> 본 연구에서는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온을 선택하였다.

합성한 화합물의 원소분석 결과(Table 1)의 측정치와 계산치간에 좋은 일치를 보였으며, 모두 18-electron rule를 만족하였다. 특히, 앞서 연구한 1,10-phenanthroline의 중성 화합물은 높은 온도에서 모두 분해하였으나<sup>14,15</sup> 본 연구의 이핵 양이온 착물은 그보다 훨씬 낮은 온도에서 녹는 특성이 있었다.

**적외선 및 전자 흡수스펙트럼.** 니트로실 착물의 가장 특징적인 분광학적 성질은 적외선 스펙트럼의

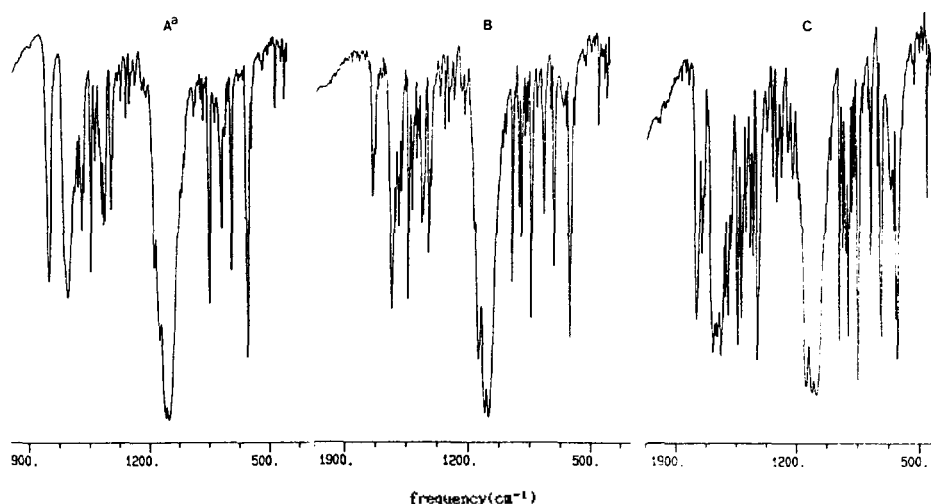


Fig. 1. Comparison of FT-IR spectrum of dinuclear complexes. \*A = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)Mo(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, B = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>W(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, C = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

$\nu(\text{NO})$  흡수띠로서 금속의 산화상태에 따른  $\pi$ -역결합 변화 때문에 화합물의 형태에 따라 진동수의 차이가 있다<sup>27</sup>. 특히, 6B족 전이금속(Cr, Mo, W)의 디니트로실 중성착물은 옥배위 화합물보다 말단 위치의  $\nu(\text{NO})$ 에 의해 1,610~1,820  $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 두 개의 흡수띠를 나타낸다. 이것은 선형( $\text{M}-\text{N}=\text{O}$ )의 두 NO가 *cis* 위치로 배위되어 있음을 의미하며<sup>13,28,29</sup> 중성 화합물에 비해 양이온 화합물일수록 진동수가 큰 쪽으로 이동한다. 이 사실은 양이온 화합물의 금속 주위에 전자가 부족해짐으로써 결국 금속과 NO의 질소간 역결합이 약해진다는 것을 의미한다.

Fig. 1은 본 연구에서 합성한 호모 및 헤테로 이핵착물의 적외선 스펙트럼이며 몰리브덴 착물에 있어서 중성화합물의  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO})$  및  $\nu_{\text{asym}}(\text{NO})$ 가 1,778  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,672  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타난<sup>14</sup> 반면 호모 이핵착물은 이보다 다소 진동수가 높은 1,783  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,678  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타났다. 또한 텅스텐 착물에서도 중성화합물이 1,732  $\text{cm}^{-1}$  및 1,612  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난<sup>15</sup> 반면 호모 이핵착물은 1,744  $\text{cm}^{-1}$  및 1,635  $\text{cm}^{-1}$ 의 높은 진동수에서 나타났다. 이것은 앞서 설명한 역결합의 차이에 기인된 현상으로 몰리브덴보다는 텅스텐 착물의 역결합 변화 정도가 큼을 알 수 있었다. 그러나 이들 착물은 중성화합물의 진동수<sup>14,15</sup>보다는 약간 높은 곳에 나타났으나 acetone이 배위된 양이온 화합물의 진동수<sup>28</sup>보다는 오히려 낮아진 것으로 보아

다리 리간드인 pyrazine의 결합으로 금속의 전자밀도가 다소 높아진 탓으로 생각된다. 호모 이핵착물에 있어서 두 개의 금속 말단에 각각 두 개씩 배위되어 있는 디니트로실의  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO})$  및  $\nu_{\text{asym}}(\text{NO})$ 가 단핵 중성 화합물처럼 한 개씩 나타난 것으로 보아 그 분자구조가 매우 대칭적임을 짐작할 수 있다. 그러나 헤테로 이핵착물에서는 몰리브덴과 텅스텐의  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO})$  및  $\nu_{\text{asym}}(\text{NO})$ 에 의해 1,778  $\text{cm}^{-1}$  및 1,686  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,748  $\text{cm}^{-1}$  및 1,638  $\text{cm}^{-1}$ 에 각각 나타났으며 이는 착물의 분자구조는 호모착물과 같이 대칭적일 것이나 NO가 배위된 중심금속이 서로 다른 탓으로 추정된다.

한편, 중성 화합물에서는 관찰되지 않았던 1,095  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓고 매우 강한 peak와 625  $\text{cm}^{-1}$  부근의 강한 peak는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온이 counter 이온으로 작용할 경우에 나타나는 것<sup>30</sup>으로 이핵착물이 양이온 화합물임을 나타낸다.

Table 2는 본 연구의 이핵착물에 대한 전자 흡수스펙트럼의 결과를 요약한 것으로 420~432 nm에 큰 흡수띠를 나타내었다. 몰리브덴 디니트로실 착물의 연구결과<sup>22,31,32</sup>로 보아 이 띠는 금속 → 리간드 ( $\pi^* \text{NO}$ )의 전하이동전이<sup>32,33</sup>로서  $a_2^* \leftarrow a_1$ (혹은  $b_2$ ) 전이에 의한 것으로 생각된다. 호모 이핵착물의 흡수띠는 중성 화합물에 비해 약간 높은 에너지 영역에서 나타났으며 이 결과는 앞서 설명한 적외선

Table 2. Electronic spectral data<sup>a</sup> of complex

Complex	$\lambda_{max}$ (nm)	Color	
		Solution	Solid
[Mo(NO) <sub>2</sub> (phen)Cl <sub>2</sub> ]	435 <sup>b</sup>	Yellow	Greenish yellow
[W(NO) <sub>2</sub> (phen)Cl <sub>2</sub> ]	425 <sup>b</sup>	Yellow	Golden yellow
A <sup>c</sup>	432	Pale green	Yellowish green
B	420	Yellow	Yellow
C	427	Pale green	Yellowish green

<sup>a</sup>in acetone. <sup>b</sup>ref. 15. <sup>c</sup>A = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)Mo(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, B = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>W(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, C = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

스펙트럼의 결과와 일치하는 것으로 양이온 화합물이 될수록 금속의 *d* 궤도가 안정화되어 NO 리간드와의  $\pi$  상호작용이 감소되기 때문이다. 한편, 헤테로 이핵착물의 경우 금속의 종류가 다른데도 불구하고 몰리브덴 및 텅스텐 중성 화합물의 중간 영역에서 한 개의 흡수띠만이 나타난 것으로 보아 두 금속으로부터의 전하이동 흡수띠가 서로 혼합된 것으로 판단된다.

<sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼. 적외선 및 전자 흡수스펙트럼의 결과로부터 말단 위치의 NO가 각각의 금속에 *cis* 위치로 배위되어 있는 양이온 화합물임을 확인할 수 있으나 분자구조를 추정하기에는 미흡하다. Fig. 2와 3은 이핵착물의 분자구조를 보다 정확히 확인하기 위해 측정된 <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 비교한 것이다.

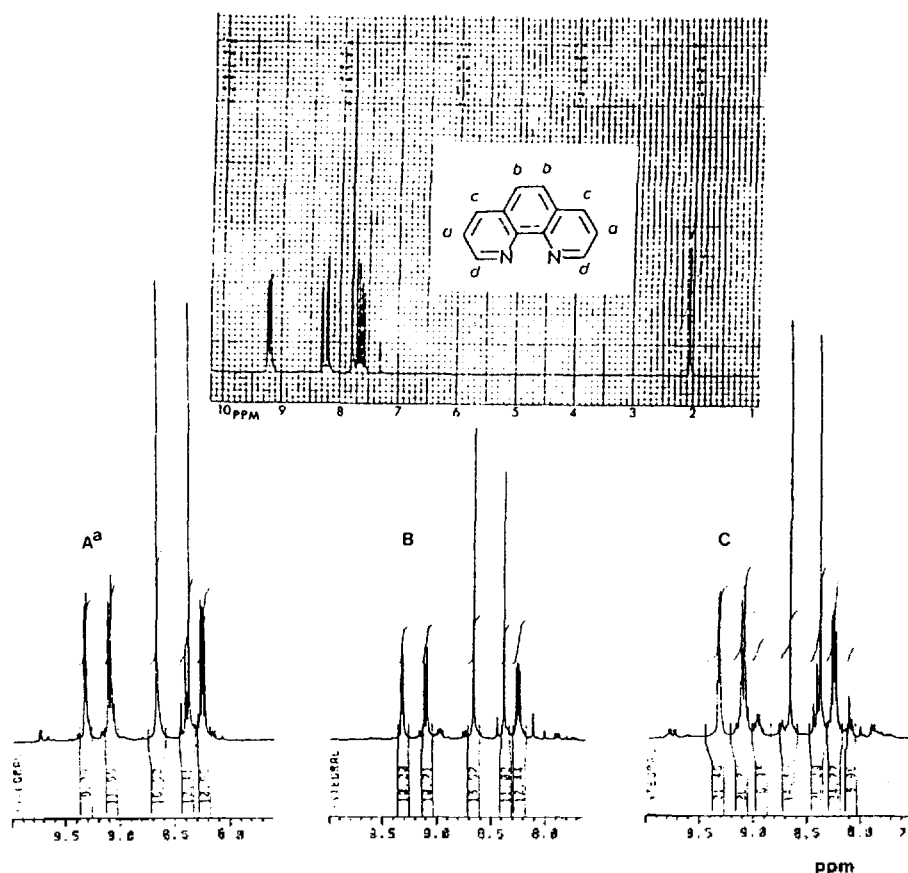


Fig. 2. Comparison of <sup>1</sup>H-NMR spectrum of dinuclear complexes. <sup>a</sup>A = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)Mo(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, B = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>W(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, C = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(py<sub>2</sub>)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

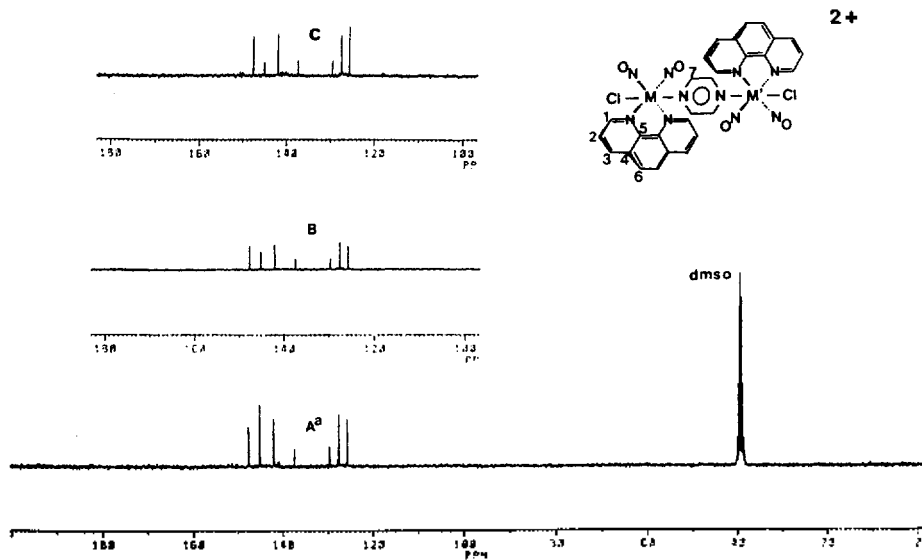


Fig. 3. Comparison of <sup>13</sup>C-NMR spectrum of dinuclear complexes. <sup>a</sup>A = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(pyrazine)Mo(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, B = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>W(pyrazine)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, C = [Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>Mo(pyrazine)W(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Fig. 2에서처럼 킬레이트 리간드인 phen이 자유 리간드인 경우 양성자에 의한 peak는 7.62(2H), 7.80(2H), 8.26(2H), 7.21 ppm(2H)에 각각 나타나며 이와 비교해 볼 때 이 리간드가 배위된 이핵착물에서는 낮은 장으로 다소 이동했을 뿐 분리형태나 적분세기의 상대적 비는 서로 같았다. 또한 phen의 자유 리간드 스펙트럼에서는 관찰되지 않는 8.7 ppm의 singlet peak는 pyrazine의 자유 리간드 peak(8.5 ppm, singlet) 및 phen과의 상대적 적분세기의 비로부터 다리 리간드인 pyrazine의 4개 양성자에 의한 것으로 추정된다. 이와 같이 자유리간드의 스펙트럼과 분리형태 및 적분세기의 비가 동일하고 더욱이 pyrazine의 4개 양성자 peak가 singlet로 나타난 것으로 보아 호모 및 헤테로 이핵착물이 매우 대칭적인 분자구조일 것으로 추정된다.

한편, Fig. 3의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 호모 및 헤테로 이핵착물 모두가 비슷한 영역에서 7개의 peak만을 나타냈으며 나머지 탄소는 이와 대칭되는 위치에 있음을 의미한다. 따라서 이핵착물의 분자구조는 Fig. 3의 우측 상단에 나타낸 것과 같은 대칭구조일 것이며 그 peak는 1~7번 탄소에 해당하는 것으로 해석된다.

지금까지의 연구결과를 종합해 보았을 때 Fig. 4에

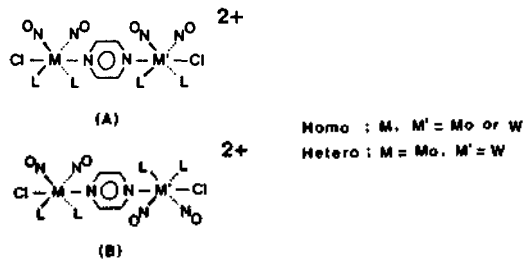


Fig. 4. Possible molecular structure of dinuclear complex.

나타낸 것처럼 호모 및 헤테로 이핵착물의 가능한 기하학적 분자구조는 네 개의 NO 리간드가 두 개씩 각 금속의 말단에 cis 위치로 배위되어 있는 C<sub>2v</sub> 대칭의 (A) 및 (B) 구조이지만 (A)보다는 phen 리간드 고리의 입체적 장애가 더 적은 (B) 구조가 더 타당할 것으로 판단된다.

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

인 용 문 헌

1. D. J. Hodgson and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **7**, 2345 (1968).

2. D. J. Hodgson, N. C. Payne, J. A. McGinney, R. G. Pearson, and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4486 (1968).
3. R. D. Feltham and J. H. Enemark, *Top. Inorg. Stereochem.*, **12**, 155 (1981).
4. B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, and J. R. Dilworth, "Comprehensive Coordination Chemistry, eds", G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, **2**, 99 (1987).
5. M. Ghedini and F. Neve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1417 (1984).
6. A. Tiripicchio, A. M. Manotti Lanfredi, M. Ghedini, and F. Neve, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 97 (1983).
7. E. Delgado, J. C. Jeffery, M. D. Simmons, and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 869 (1986).
8. S. W. Carr and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1815 (1986).
9. T. A. James and J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A*, 1068 (1971).
10. J. A. McCleverty and D. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2588 (1972).
11. P. Gomez-Sal, E. Jesus, W. Michiels, P. Royo, and A. V. Miguel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2445 (1990).
12. N. G. Connelly, *Inorg. Chim. Acta. Rev.*, **6**, 471 (1972).
13. (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. T. 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).
14. S. O. Oh and S. J. Mo, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 661 (1992).
15. S. O. Oh and S. J. Mo, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 906 (1992).
16. R. W. Callahan, G. M. Brown, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7829 (1974).
17. (a) C. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3988 (1969); (b) C. Creutz and H. Taube, *ibid.*, **95**, 1086 (1973).
18. (a) S. A. Adeyemi, J. N. Braddock, G. M. Brown, J. A. Ferguson, F. J. Miller, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 300 (1972); (b) S. A. Adeyemi, E. C. Johnson, F. J. Miller, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **12**, 2371 (1973).
19. Y. Sasaki, T. Ninomia, A. Nagasawa, K. Endo, and K. Saito, *Inorg. Chem.*, **26**, 2371 (1973).
20. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon, New York (1966).
21. L. Bencze, *J. Organomet. Chem.*, **56**, 303 (1973).
22. D. Ballivet-Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1137 (1983).
23. F. A. Cotton and B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.*, **3**, 1609 (1964).
24. S. J. Thomson, P. M. Bailey, C. White, and P. M. Maitlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 490 (1976).
25. D. Condon, M. F. Deane, J. Labor, N. G. Connelly, and A. C. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 925 (1977).
26. N. G. Connelly and C. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 609 (1979).
27. B. L. Haymore and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **14**, 3060(1975).
28. (a) B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc., A*, 475 (1967); (b) B. F. Johnson, K. H. Al-Obidin, and J. A. McCleverty, *ibid.*, 1688 (1969); (c) M. Green and S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2629 (1972).
29. D. Ballivet-Tkatchenko, *J. Chem. Dalton Trans.*, 1143 (1983).
30. B. J. Hathaway and A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, 3091 (1961).
31. K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 317 (1975).
32. (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).
33. R. W. Balk, D. J. Stufken, and A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, **28**, 133 (1978).