

무거운 란탄이온의 전기화학적 거동, 분광학적 정량 및 중금속 이온과  
두 자리 리간드 착물에 관한 연구(제 3 보):  
— 테트라키스(5,7-디클로로-8-퀴놀리나토)(2-메르캅토피리미디나토)  
몰리브덴늄(IV) 착물의 합성 및 특성 —

장주환<sup>1</sup> · 최원종 · 박근수 · 손평수 · 서무열\*

한남대학교 이과대학 화학과

\*한국 원자력 연구소

(1993. 1. 14. 접수)

Studies on the Electrochemical Behaviors, Spectrophotometric Determination  
of Heavy Lanthanide Ions and Heavy Metal Chelate Complexes with  
Bidentate Ligands (III):  
— Synthesis and Characterization of the Tetrakis(5,7-dichloro-8-quinolinato)  
(2-mercaptopyrimidinato) molybdenum (IV) Complex —

Choo Hwan Chang<sup>1</sup>, Won Jong Choi, Keun Su Park, Pyung Su Son, and \*Moo Yul Suh

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 301-353, Korea

(Received Jan. 14, 1993)

**요약**: 5,7-디클로로-8-히드록시퀴놀리놀(Hdcq)과 2-메르캅토피리미딘(Hmpd)를 포함하는 8-배위 테트라키스 몰리브덴늄(IV) 착물을 합성하였다. Mo(mpd)<sub>4</sub>, Mo(dcq)(mpd)<sub>3</sub>, Mo(dcq)<sub>2</sub>(mpd)<sub>2</sub>, Mo(dcq)<sub>3</sub>(mpd)와 Mo(dcq)<sub>4</sub> 착물들을 TLC plate에서 분리하였다. 이 착물들의 특성을 <sup>1</sup>H-nmr 스펙트럼과 자외선-가시광선 스펙트럼으로 조사하였다. 리간드의 질소원자에 대한 α 위치 양성자의 화학적 이동값은 낮은 장으로 이동되었으며, Mo(dcq)(mpd)<sub>3</sub>와 Mo(dcq)<sub>2</sub>(mpd)<sub>2</sub>는 같은 위치의 양성자가 2:1의 상대적 세기로 나타났고 Mo(dcq)<sub>3</sub>(mpd)는 거의 같은 세기였다. 이들 착물의 입체화학을 nmr 스펙트럼과 Orgel 규칙으로 고찰했다. 이 착물들의 전자전이 스펙트럼은 세기(ε > 10,000~25,000)와 낮은 에너지(16,600~19,800 cm<sup>-1</sup>) 흡수띠를 관찰하여 이를 전하이동 흡수띠로 해석하였다.

**ABSTRACT**: Eight-coordinate tetrakis molybdenum(IV) complexes containing 5,7-dichloro-8-hydroxyquinolinol(Hdcq) and 2-mercaptopyrimidine(Hmpd) has been prepared. Mo(mpd)<sub>4</sub>, Mo(dcq)(mpd)<sub>3</sub>, Mo(dcq)<sub>2</sub>(mpd)<sub>2</sub>, Mo(dcq)<sub>3</sub>(mpd) and Mo(dcq)<sub>4</sub> complexes have been isolated by thin-layer chromatography on silicagel plates. These complexes have been characterized by <sup>1</sup>H-nmr spectrum and UV-Vis. spectrum. The chemical shift values of the protons α to the nitrogen in the ligands are shifted to down field. The relative intensities of the peaks which are positioned at the same proton of Mo(dcq)(mpd)<sub>3</sub> and Mo(dcq)<sub>2</sub>(mpd)<sub>2</sub>

are observed in 2 : 1 ratio, in case of  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$  appears in approximately a 1 : 1 ratio. The stereochemistry of the complexes is discussed in terms of their nmr spectrum and Orgel's rule. By virtue of the intensities ( $\epsilon > 10,000 \sim 25,000$ ) the low energy ( $16,600 \sim 19,800 \text{ cm}^{-1}$ ) bands are observed for the electronic spectra of the complexes are assigned as charge transfer bands.

**Key word :**  $\text{Mo}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}$ ,  $^1\text{H}$ -nmr spectrum, MLCT spectrum, photoactive 8-coordinate complex.

## 1. 서론

광활성 8-배위 화합물은 태양 에너지의 저장 및 전환<sup>1</sup>, 유기 화합물 및 고분자 합성의 촉매로서 이용되는 Ruthenium(II) diimine 착물과 그 특성이 비슷하기 때문에 상당한 관심의 대상이 되고 있다.<sup>2</sup> Ruthenium(II) diimine 착물은 루테튬(II) 소재가 제한되어 있고, 값이 비싸기 때문에 상업적인 측면에서는 많은 제약이 있다. 그러나 텅스텐(IV)과 몰리브데늄(IV)은 값싸고 쉽게 구하여 이용할 수 있는 장점이 있고, 또한 리간드를 변화시키면서 전자전이 에너지를 조절하기 쉬워서 광활성 화합물로의 가치가 크기 때문에 최근 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 8-배위 착물은  $d^0$  또는  $d^1$  착물로 산화가 쉽게 일어나기 때문에 12면체 구조의 8-배위 착물을 합성하기가 매우 어려웠다. 그러나 1963년에 Hoard<sup>3</sup>는  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  을 합성하였으며, 이 8-배위 착물이 12면체 기하구조임을 확인하였다. 이 화합물은 반사각프리즘보다 12면체 구조가 더 보편적이라는 것이 알려지고 1970년 초에 두 자리 리간드 킬레이트형 8-배위 착물이 텅스텐(IV), 몰리브데늄(IV) 금속이온들로부터 합성되면서 이들 착물들의 특성과 그 활용분야에 대한 연구가 진행되고 있다.

Archer 등은  $\pi$ -받게원자로 질소와  $\pi$ -주게원자로 산소를 가진 두 자리 리간드인 피콜산류와 퀴놀리놀류 등을 이용하여 순수한 테트라키스 및 혼합 리간드를 가진 테트라키스 텅스텐(IV) 착물들을 합성하여 분리하고 그 특성을 조사하였다.<sup>4-10</sup> 1980년 중반에 이르러 Latham 등은  $\pi$ -받게원자로 질소와  $\pi$ -주게원자로 황을 가지고 있는 두 자리 리간드 2-메르캅토피리미딘류 착물을 합성하였으며, 1990년 초에는 Donahue 등에 의해  $\pi$ -주게원자로 셀레늄을 가진 테트라키스 8-배위

착물을 보고하였다.<sup>11-12</sup>

이 착물들은 X-선 결정법을 이용하여 8-배위 12면체(D<sub>4d</sub>) 구조임이 밝혀졌다. 또한 순수한 테트라키스 착물의 경우 Orgel의 규칙에 의하여 4가지 형태의 가능한 입체 이성질체가 있음이 제안되었다. 전자전이 흡수스펙트라 연구에서 이 착물들은 몰흡광계수( $\epsilon_{\text{max}} > 10^4$ )가 크며, 낮은 에너지( $13,000 \sim 17,500 \text{ cm}^{-1}$ )의 금속 → 리간드 전하이동(metal-ligand charge transfer, MLCT) 흡수띠를 광범위하게 가지고 있음을 보고하였다. 따라서 이들은 상당량의 빛을 흡수하고, 치환반응이 일어나기 어려운 착물임을 확인하고, 광활성 배위 화합물로의 이용을 제안하였다.

그러나 몰리브데늄(IV) 착물은 합성과정에서 용해도 문제와 착물이 공기 중에서 쉽게 산화되므로 합성이 용이하지 않다고 보고되어 있다.<sup>10-12</sup>

합성방법을 고찰해보면 다음의 두 가지 방법으로 대별할 수 있다. 핵사카르보닐 몰리브데늄과 두 자리 리간드를 메시틸렌 등의 무극성 반응용매를 이용하여 높은 온도 조건에서 환류시켜 합성하는 방법과 상온에서 몰리브데늄(IV) 할로겐화물에 두 자리 리간드를 치환시켜 합성하는 방법이 있다.

본 연구자들은 텅스텐(IV)과 세륨(IV)의 8-배위 광활성 착물을 합성하여 그 특성을 전보에 보고하였다.<sup>13</sup> 따라서 본 연구에서는 앞 연구의 일환으로  $\pi$ -받게원자로 질소와  $\pi$ -주게원자로 산소와 황을 가지고 있는 혼합 리간드 몰리브데늄(IV), Tetrakis(5,7-dichloro-8-quinolinato)(2-mercaptopyrimidinato) molybdenum(IV)  $[\text{Mo}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}]$  착물을 상온의 반응 조건과 고온의 메시틸렌의 환류 조건에서 합성하여 각 화학종을 분리하고 분광학적인 특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약

합성용  $\text{MoCl}_4$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  그리고 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene(proton sponge)는 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였다. 리간드로 쓴 5,7-dichloro-8-quinolinol과 2-mercaptopyrimidine은 Aldrich사의 특급 시약을 진공 승화법으로 정제하여 사용하였다.<sup>10</sup> 메시틸렌, 클로로포름과 아세톤은 Baker사의 HPLC 용을 사용하였다. 실리카겔이 코팅된 TLC plate(20×20cm, thickness 2,0mm)는 Merck제를 사용하였다.

### 2. 2. 합성

반응물과 생성물이 모두 공기에 민감하고 반응용액 중의 습기에도 민감하므로 메시틸렌은 정제하여<sup>11</sup> 즉시 사용하였으며 공기접촉을 피하기 위하여 질소기체하에서 합성을 하였다.

**Bis(acetonitrile) tetrachloromolybdenum (IV)** [ $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ]은 Dilworth와 Richards 방법으로 합성하여<sup>15</sup> 덮개가 부착된 여과장치를 써서 질소기체하에서 아세토니트릴로 씻고 감압건조( $10^{-2}$  torr)하여 연한 갈색의 생성물을 얻어 원소분석을 하였다. 수득률은 72%였으며 덮개가 부착된 여과장치를 그대로 질소기체하의 glove bag 안에 보관하였으며 합성 후 24시간 안에 사용하였다.

Anal. Calcd for  $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ : C, 15.02; H, 1.89; N, 8.75, Found: C, 15.41; H, 1.80; N, 9.01.

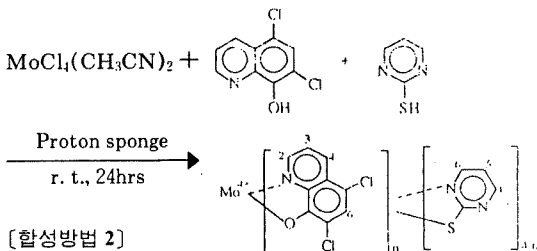
**$\text{Mo}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}$  착물**은 2가지 방법으로 합성하였으며 그 과정은 다음과 같다.

**방법 1:** 덮개가 들어 있는 250ml 삼구플라스크에  $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.64g, 2.0mmol), 5,7-dichloro-8-quinolinol [Hdcq] (0.88g, 4.1mmol), 2-mercaptopyrimidine[Hmpd](0.46g, 4.1mmol)와 proton sponge(1.86g, 9.9mmol)를 넣고, 질소기체하에서 클로로포름 90ml를 가하고 실온에서 24시간 교반하였다. 감압증발시켜서 어두운 붉은색의 생성물을 얻고 이를 100℃에서 진공승화법으로 정제하여 66%의 수득률을 얻었으며 KOH 하에서 진공 건조시킨 후에 검정색 덮개로 햇빛을 차단하여 보관하였다.<sup>10,12</sup>

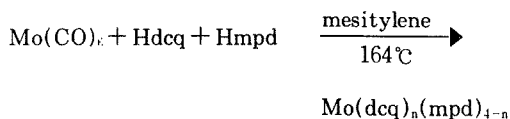
**방법 2:** 덮개가 들어 있는 250ml 삼구플라스크에 냉각기를 장치하여 여러 차례 질소기체를 통과시킨 후에

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.52g, 2.0mmol)를 넣고, Hdcq와 Hmpd는 방법 1과 동량을 넣은 다음, 질소기체하에서 70ml의 메시틸렌을 가하고 4시간 환류하였다. 냉각한 다음 용액을 진공 증발시켜 얻은 어두운 붉은색의 생성물을 역시 진공승화법으로 정제하였으며 방법 1과 같이 보관하였다. 수득률은 70%였다.

#### [합성방법 1]



#### [합성방법 2]



### 2. 3. 기기

원소분석은 Perkin Elmer 240B를 이용하였다. 전자전이 흡수 스펙트럼은 Pye Unicam SP 8-400 UV-Vis. 분광광도계를 사용하였으며, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-200(200MHz)으로부터 얻었으며 기준물질은 TMS를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 합성 및 분리

일반적으로 알려진 방법 2, 즉 고온에서 헥사카르보닐몰리브덴움의 산화성 탈카르복실화반응과 상온에서 bis(acetonitrile) tetrahalomolybdenum을 이용한 방법 1로부터 혼합 리간드를 갖는 8-배위착물들:  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ 와  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ 를 합성하였으며 이를 확인하기 위해 한 종류의 두 자리 리간드만 가진  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ 와  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ 를 방법 2로 합성하였다. 혼합 리간드를 갖는 착물들을 분리하기 위해 TLC plate에서 클로로포름/아세톤 혼합용액을 전개용액으로 사용하였고 전개용기는 검은색 덮개로 덮어 햇빛을 차단하였

Table 1. *R<sub>f</sub>* Values, Colors and Relative Stabilities of the Tetrakis(5, 7-dichloro-8-quinolinato)(2-mercapto-pyrimidinato) molybdenum(IV) Complex.

Complex	<i>R<sub>f</sub></i>	Color	Stability
Mo(mpd) <sub>4</sub>	0.38 <sup>a</sup> 0.35 <sup>b</sup>	pink	air stable
Mo(dcq)(mpd) <sub>3</sub>	0.48 <sup>a</sup> 0.44 <sup>b</sup>	red	air stable
Mo(dcq) <sub>2</sub> (mpd) <sub>2</sub>	0.70 <sup>a</sup> 0.59 <sup>b</sup>	dark red	air stable
Mo(dcq) <sub>3</sub> (mpd)	0.88 <sup>a</sup> 0.87 <sup>b</sup>	purple blue	very air sensitive
Mo(dcq) <sub>4</sub>	0.98 <sup>a</sup> 0.98 <sup>b</sup>	blue	air stable

<sup>a</sup> : Eluent was 10:1 v/v chloroform/acetone.

<sup>b</sup> : Eluent was 20:1 v/v chloroform/acetone.

다. 각각의 화학종별 *R<sub>f</sub>*값과 spot의 색깔, 그리고 TLC plate 및 분리시 공기 중에서 착물들의 안정성을 관찰한 결과를 Table 1에 실었다. 전개액의 전면에 나타난 환원된 리간드의 연한 노란색 spot을 제외하고 예상한 6개의 화학종<sup>10</sup> 중에서 전개액으로 클로로포름만을 사용한 경우는 3개의 spot을 얻었다. 클로로포름과 아세톤의 혼합 부피비가 10:1인 경우에는 5개의 spot을 얻었으며 20:1이었을 때 3번째의 검붉은색의 spot이 꼬리를 만들고 일그러지며 약한 갈색이 관찰은 되나 분명한 spot을 얻을 수 없었다. 그러나 분리조건은 20:1의 경우가 가장 효율적이었다. 일반적으로 텅스텐(IV) 착물에서 관찰되는<sup>1-10</sup> Mo(dcq)<sub>2</sub>(mpd)<sub>2</sub>의 두 개의 입체이성질체를 예상했으나 얻을 수 없었다. 이 현상은 Mo(dcq)<sub>2</sub>(pic)<sub>2</sub>와 W(bmpd)<sub>2</sub>(mpic)<sub>2</sub>의 결과에서도 관찰된 것으로서 이는 혼합 리간드의 조성비가 2:2일 경우에 나타나는 두 가지 이성질체 중 α형이

TLC plate에서 분해한 것으로 생각할 수 있다.<sup>10,12</sup> 따라서 본 실험에서는 확실하게 입증할 수는 없지만 α-Mo(dcq)<sub>2</sub>(mpd)<sub>2</sub>가 실리카겔에서 분해된 것으로 해석하였다. Mo(dcq)<sub>3</sub>(mpd)는 전개액에서 TLC plate를 꺼내 놓으니 서서히 purple blue spot이 사라졌다. 이는 매우 공기에 민감한 것이기 때문이라고 생각할 수 있다.<sup>12</sup> TLC 결과에 따라 실리카겔(grade 60, 230-400 mesh, 60A)을 충전한 관(44×550mm φ)을 이용하여 클로로포름과 아세톤의 혼합 부피가 20:1인 용리액을 사용하여 머무름시간 1 drop/sec 조건에서 각각의 화학종들을 얻었다. 이때 햇빛을 차단하기 위해 관은 검은색 덮개로 감싸고 용출을 시켰으며, 가능한 공기 접촉을 피하기 위해 용출액은 질소기체를 통과시켰으며, 용매를 진공 증발시켜 얻은 생성물은 100℃ KOH 하에서 진공건조하고 진공승화로 정제하여 원소분석을 하였다.

Table 2. 200MHz <sup>1</sup>H-nmr Spectra of the Mo(dcq)<sub>n</sub>(mpd)<sub>4-n</sub> Complexes in CDCl<sub>3</sub>.

	Mo(dcq) <sub>4</sub>	Mo(dcq) <sub>3</sub> (mpd)	Mo(dcq) <sub>2</sub> (mpd) <sub>2</sub>	Mo(dcq)(mpd) <sub>3</sub>	Mo(mpd) <sub>4</sub>
dcq(H <sub>3</sub> , H <sub>6</sub> )	7.83m(2)	7.82m(2) 7.60m(2)	7.58m(1)	7.70m(1)	
dcq(H <sub>1</sub> )	8.77d(1)	9.22d(1) 8.94d(1)	8.94d(1)	9.44d(1)	
mpd(H <sub>1</sub> )		8.11d(1)	8.17d(1)	8.49d(1) 7.81d(1)	8.15d(1)
mpd(H <sub>5</sub> )		7.30t(1)	6.91t(1)	7.12t(1) 6.96t(1)	7.35t(1)
dcq(H <sub>2</sub> )	9.11d(1)	9.42d(1)	9.81d(1)	9.90d(1)	
mpd(H <sub>6</sub> )		9.30d(1)	9.05d(1)	9.52d(1)	9.10d(1)

Relative integrated intensities in parenthesis:

d: doublet, t: triplet, m: multiplet.

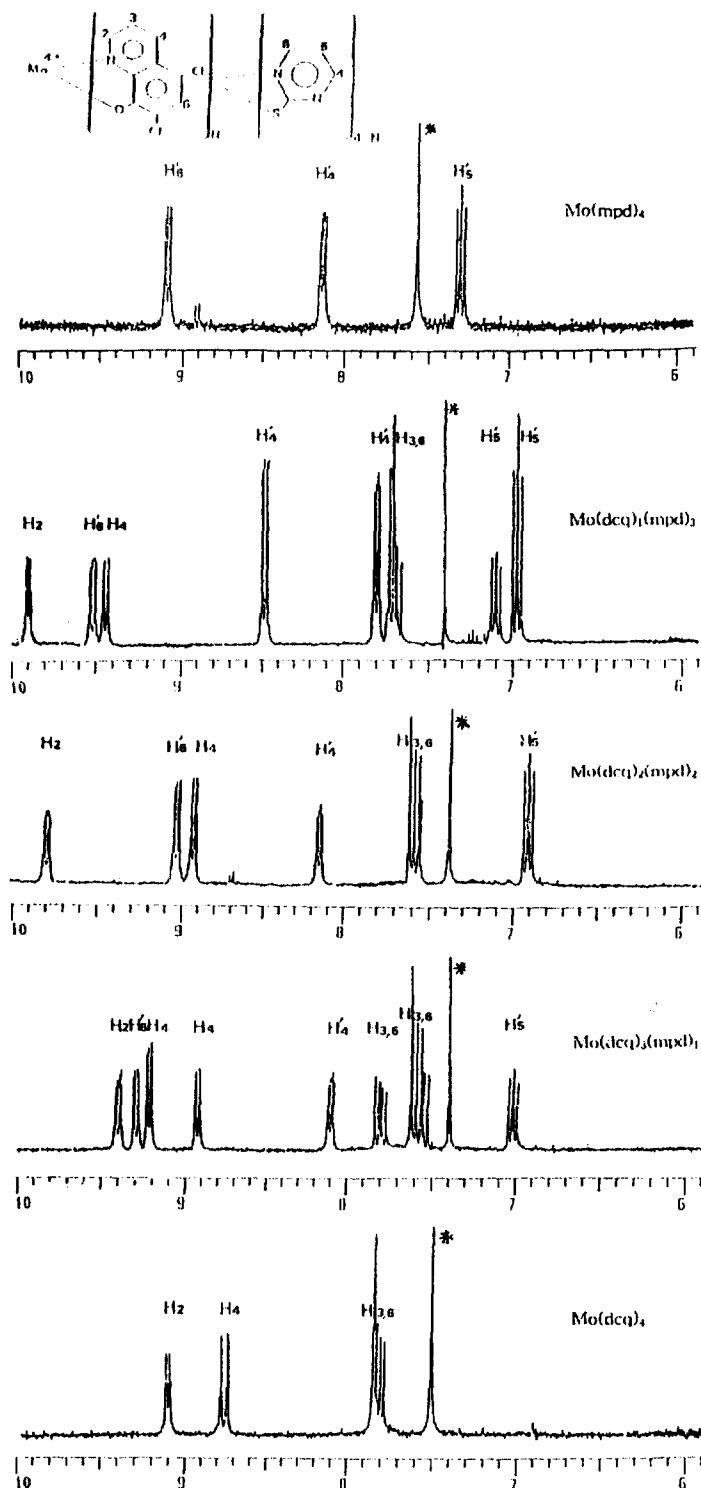


Figure 1. 200MHz <sup>1</sup>H-nmr Spectra, 7~9ppm of the Mo(dcq)<sub>n</sub>(mpd)<sub>4-n</sub> Complexes in CDCl<sub>3</sub> (\* = CHCl<sub>3</sub>).  
 The H<sub>1</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> hydrogens of the mpd-ring are designated by primes.

Anal. Calcd for  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ : C, 35.56; H, 2.24; N, 20.72. Found: C, 35.59; H, 2.29; N, 20.81.

Calcd for  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ : C, 39.27; H, 2.04; N, 15.26. Found: C, 40.02; H, 2.11; N, 15.42

Calcd for  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ : C, 46.38; H, 2.10; N, 12.48. Found: C, 42.08; H, 1.92; N, 11.31.

Calcd for  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ : C, 44.00; H, 1.79; N, 8.27. Found: C, 44.32; H, 1.81; N, 8.29.

Calcd for  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ : C, 45.61; H, 1.70; N, 5.91. Found: C, 45.63; H, 1.72; N, 6.00.

### 3. 2. $^1\text{H-NMR}$ Spectra

합성한 착물들:  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ 와  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ 의 킬레이트 고리의 양성자 위치별  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 화학적 이동값을 Table 2에 실었고, 7~10ppm 범위에서 리간드가 배위하여 나타내는 특성 스펙트럼을 Figure 1에 보였다.  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ 는 mpd 고리의 6번 위치 양성자 ( $\text{H}_6'$ )에 대한 화학적 이동값이 9.10ppm에서 이중선으로 나타났고,  $\text{H}_1'$ 와  $\text{H}_3'$ 는 각각 8.15ppm에서 이중선과 7.32ppm에서 삼중선이었다. 특히  $\text{H}_6'$ 는 유리 리간드, Hmpd의  $\text{H}_6'$ 에 대한 화학적 이동값 8.35ppm보다 0.75ppm 낮은 장으로 이동된 값이었다. 이는  $\pi$ -받게원자인 질소원자가 금속이온에 배위하므로 인접 양성자 ( $\text{H}_6'$ )의 전자밀도에 deshielding 효과를 주게 되어 낮은 장으로 이동된 값을 얻었다.<sup>12,13</sup>  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$  역시 dcq의  $\text{H}_6$ 는 배위되지 않은 Hdcq의  $\text{H}_6$ (9.01ppm)보다 낮은 장으로 이동되어 9.11ppm에서 이중선이었다.  $\text{H}_3$ 와  $\text{H}_1$ 는 7.38ppm에서 다중선으로,  $\text{H}_4$ 는 8.77ppm에서 이중선이었다.  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ 는 dcq의  $\text{H}_3$ 이 9.22ppm과 8.94ppm에서 이중선의 세기 비가 2:1이었는데, 이는 중심 금속에 3개의 dcq와 1개의 mpd가 배위되므로 비동등하게 배위된 2종류, 즉 2개와 1개의 dcq 때문인 것으로 해석하였다.<sup>12,13</sup>

$\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$  역시  $\text{H}_6'$ 의 intensity ratio가 2:1이었다. 이를 Donahue 등은 Orgel 규칙에 따른  $D_{2d}$  기하구조 중  $C_2(m, mmm)$ 의 입체이성질현상과 일치하는 것으로 해석하였으며<sup>12</sup>, 본 연구에서도 같은 결과를 얻었다.  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ 는 dcq와 mpd 고리

의 양성자들의 화학적 이동값의 세기비가 모두 같았다. 이는 Orgel 규칙에 따른  $C_2(m, m, m)$  입체이성질현상과 같은 결과를 얻었다.<sup>12</sup> 따라서 8-배위 착물의 특성을 확인할 수 있었다.

### 3.3. Electronic Absorption Spectra

클로로포름 용매에서 합성된 착물들의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 Figure 2에 보였고, Table 3에 특성 흡수파장과 몰흡광계수를 나타냈다. 착물들의 최대 흡수파장은 16,600~19,800 $\text{cm}^{-1}$  범위에서  $1.0\sim 2.5 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 몰 흡광계수를 가지고 흡수선들이 폭넓게 나타났다. 각 착물들의 최대 흡수파장:  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ 와  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ 는 각각 19,800, 19,500, 18,600, 17,200, 16,700 $\text{cm}^{-1}$ 이었고 dcq 리간드가 하나씩 더 치환될 때마다 300~900 $\text{cm}^{-1}$ 씩 장파장 이동하였으며 400nm 근처에서 intraligand에 의한 흡수선을 나타냈다. 이는 Archer 등의 결과와 일치하는 것으로 금속  $\rightarrow$  리간드 ( $d \rightarrow \pi^*$ ) 전하이동[MLCT]으로 해석하였다.<sup>9,10,12</sup> 이 결과는 동일한 혼합 리간드를 갖는 텅스텐(IV) 착물과

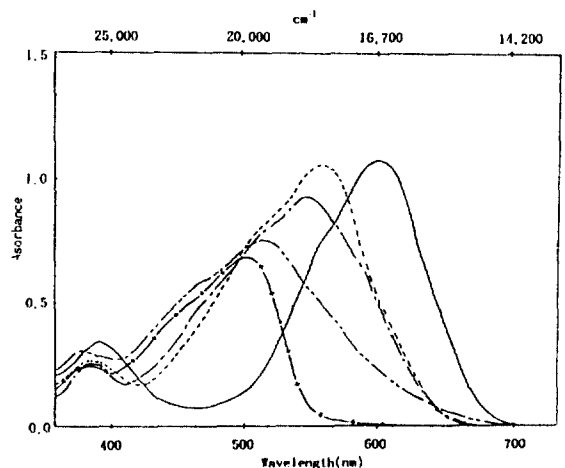


Figure 2. Electronic Absorption Spectra of the  $\text{Mo}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}$  Complexes in Chloroform.

—:  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ , - - - -:  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ ,  
 ····:  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ , - · - ·:  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ ,  
 - × -:  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ .

Table 3. Electronic Absorption Spectra of the  $\text{Mo}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}$  Complexes.

$\text{Mo}(\text{dcq})_4$	$\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$	$\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$	$\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$	$\text{Mo}(\text{mpd})_4$
16,700(25)	17,200(22)	18,600(18.5)	19,500(13)	19,800(10)
17,000	17,300	18,900	20,100	20,300
18,000(sh)	18,300(sh)	20,000	20,400(sh)	20,600(sh)
18,900	19,200	21,100	20,600	21,000
20,500	20,700		23,800	25,000

The numbers in parentheses are  $\epsilon \times 10^3$  values with units of  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .  
 units:  $\text{cm}^{-1}$ , sh: shoulder.

흡사한 결과<sup>12</sup>이며, 최대 흡수파장은 텅스텐 착물보다 90nm 정도 높은 에너지 이동된 값이었다. 따라서 동족 계열인 텅스텐(IV) 착물보다는 높은 에너지에서 MLCT를 가지고 있으나, 광활성 배위화합물의 특성을 가진 8-배위 화합물임을 확인하였다.

#### 4. 결론

두 자리 리간드 5,7-디클로로-8-히드록시퀴놀리놀과 2-메르캅토포피리미딘을 혼합 리간드로 하는 8배위 테트라키스 몰리브데늄(IV) 착물을 상온에서 시발물질로  $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 를 써서 두 자리 리간드들을 치환시키는 방법과 고온에서 헥사카르보닐 몰리브데늄을 환류시키는 방법으로 합성하였다. 합성된 착물들:  $\text{Mo}(\text{mpd})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ ,  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})$ 와  $\text{Mo}(\text{dcq})_4$ 를 TLC plate에서 분리하였다. TLC 결과에 따라 클로로포름과 아세톤의 혼합부피가 20:1인 용액을 용리액으로 하여 실리카겔이 충전된 판크로마토그래피법으로 각각 착물들을 얻었다.  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})_2$ 는 TLC plate 상에서 두 가지 이성질체를 예상했으나 spot이 꼬리를 만들기는 하나 분명하게 분리할 수는 없었다.  $\text{Mo}(\text{dcq})_3(\text{mpd})_2$ 는 공기 중에 아주 민감하여 수율이 좋지 않았다. 합성된 착물들의 특성을 <sup>1</sup>H-nmr 스펙트럼과 자외선-가시광선 스펙트럼으로 조사하였다. 금속이온에 배위된 리간드의 질소 원자에 대한  $\alpha$  위치의 양성자에 대한 화학적 이동값은 낮은 장으로 이동되었다.  $\text{Mo}(\text{dcq})(\text{mpd})_3$ 와  $\text{Mo}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$ 는 비동등하게 배위된 리간드의 영향으로 같은 위치의 양성자가 2:1의 세기로 나타났고  $\text{Mo}(\text{dcq})_2$

( $\text{mpd})_2$ 는 같은 세기였다. 이를 Orgel 규칙에 따라 착물에서 두 종류의 리간드비가 3:1인 경우는  $D_{3h}$  기하 구조 중에  $C_6(m' m m m)$ 의 입체이성질 현상으로, 리간드 비가 2:2인 경우는  $C_2(m m g g)$  입체이성질 현상으로 해석하였다.<sup>12</sup> 따라서 8-배위 착물의 특성을 확인할 수 있었다. 자외선-가시광선 스펙트럼은 비교적 낮은 에너지( $16,600 \sim 19,800 \text{cm}^{-1}$ )에서 큰 몰흡광계수 ( $1.0 \sim 2.5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )를 갖는 금속  $\rightarrow$  리간드 전하이동 흡수띠를 나타냈다. 이 결과는 동족 계열 원소인 텅스텐(IV)의 착물의 특성보다는 높은 에너지에서 흡수띠를 나타내고 있으나<sup>13</sup>, 합성한 몰리브데늄(IV) 착물 역시 광활성 8-배위화합물의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 합성과 공기 중에서 취급에 대한 제한성을 고려할 때 개선된 합성방법과 취급에 대한 연구를 계속하고 광활성 배위화합물로의 응용 연구를 계속하고자 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 1991년 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. M. Cenko and A. Yamada, "Polymer Metal Complexes for Solar Energy Conversion in Metal-Containing Polymeric System." Plenum Publishing Corp., New York, 1985, pp. 249~274.
2. H. Henning, D. Rohorek and R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 1-53(1985).

3. G. L. Gleen, J. V. Silverton and J. L. Hoard, *Inorg. Chem.*, **2**, 250(1963).
4. (a) T. A. Dorsett and R. A. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 347(1976).  
(b) R. D. Archer, W. D. Bonds, Jr., and R. A. Publish, *Inorg. Chem.*, **11**, 1550(1972).
5. R. D. Archer and C. J. Donahue, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6613(1977).
6. C. J. Donahue and R. D. Archer, *Inorg. Chem.*, **16**, 2903(1977).
7. R. D. Archer and W. D. Bonds, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2236(1967).
8. R. D. Archer and W. D. Bonds, Jr., *Inorg. Chem.*, **10**, 2057(1971).
9. C. J. Donahue and R. D. Archer, *ibid.*, **17**, 1677 (1977).
10. R. D. Archer and C. J. Weber, *ibid.*, **23**, 4158 (1984).
11. I. A. Latham, G. J. Leigh, and C. J. Pickett., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1181(1986).
12. (a) C. J. Donahue, V. A. Martin, B. A. Schoenfe-  
lner and E. C. Kosinski., *Inorg. Chem.*, **30**, 1588  
(1991).  
(b) C. J. Donahue, E. C. Kosinski and V. A. Mar-  
tin., *ibid.*, **24**, 1997(1985).
13. C. H. Chang, et al, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **5**, 41  
(1992).
14. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purifi-  
cation of Laboratory Chemicals", Pergamon Press  
Corp., 1988, pp. 216.
15. Dilworth J. R. and Richards R. L. *Inorg. Synth.*,  
**20**, 119(1980).