

## 몰리브덴(III)과 바나듐(III) 호모 및 헤테로 이핵 착물의 합성과 특성 (제 4 보)

吳相午 · 柳恩榮

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1994. 6. 17 접수)

### Synthesis and Characterization of Homo-, Hetero-Dinuclear Mo(III) and V(III) Complexes (IV)

Sang-Oh Oh and Eun-Young Lyou

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

(Received June 17, 1994)

**요 약.**  $MCl_3$  ( $M=Mo$ ;  $z=5$ ,  $M=V$ ;  $z=3$ )과 *N, P* 주개 리간드를 acetonitrile 용액에서 반응시켜 중성 착물  $[MCl_3L_2(MeCN)]$  ( $M=Mo$ ,  $V$ ;  $L=PPh_3$ ,  $1/2$  phda)을 합성하였다. Acetone 용액에서 이들 중성 화합물과  $AgClO_4$ 를 반응시켜  $[MCl_{3-n}L_2(MeCN)(S)_n](ClO_4)_n$  ( $n=1, 2$ ;  $s=solvent$ )의 양이온 화합물을 얻었다. 2가의 양이온 화합물과 중성 화합물을 반응시켜 염소가 다리 연결된 이핵 화합물  $[(MeCN)(L)_2ClM(\mu-Cl)_2M'Cl(L)_2(MeCN)](ClO_4)_2$  및 1가의 양이온 화합물과 pyrazine을 2:1 화학양론으로 반응시켜 pyrazine이 다리 결합된 이핵 화합물  $[(MeCN)(L)_2Cl_2M(\mu-pyz)M'Cl_2(L)_2(MeCN)](ClO_4)_2$ 형의 호모( $M=M'$ ), 헤테로( $M \neq M'$ ) 화합물을 합성하였다. 합성한 착물들은 원소분석과 적외선,  $^1H$ ,  $^{13}C$  핵자기 공명 및 전자 흡수스펙트럼 등을 이용하여 그 특성을 조사하였다.

**ABSTRACT.** The neutral compounds  $[MCl_3L_2(MeCN)]$  ( $M=Mo$ ,  $V$ ;  $L=PPh_3$ ,  $1/2$  phda) have been prepared from the reaction of starting material  $MCl_3$  ( $M=Mo$ ;  $z=5$ ,  $M=V$ ;  $z=3$ ) with *N, P*-donating ligands in acetonitrile solution. Addition of  $AgClO_4$  to these neutral monomeric compounds in acetone solution were produced  $[MCl_{3-n}L_2(MeCN)(S)_n](ClO_4)_n$  ( $n=1, 2$ ;  $s=solvent$ ). Finally treatment of bivalent cationic compound and neutral compound was formed chloride bridged dinuclear complex  $[(MeCN)(L)_2ClM(\mu-Cl)_2M'Cl(L)_2(MeCN)](ClO_4)_2$  and treatment of univalent cationic compound with half equivalent pyrazine to pyrazine bridged complex  $[(MeCN)(L)_2Cl_2M(\mu-pyz)M'Cl_2(L)_2(MeCN)](ClO_4)_2$ . These complexes are characterized by elemental analysis,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR, IR, Far-IR and UV-Vis spectroscopy.

### 서 론

최근 무기 화학과 유기 금속 화학에서 이핵 착물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, V(III)와 Mo(III)에서도 많이 보고되고 있다<sup>1</sup>. 현재까지의 몰리브덴 금속에 대한 연구는 산소 다리가 연결된  $[Mo_2O_3(DMSO)_3]$ <sup>1</sup>와  $[Mo_2O_2Cl_2(H_2O)_2(L)_2]$  ( $L=bipy$ ,  $4,4'$ -bipy, pyrrole, pyridazine, py)<sup>2</sup>, 황 다리가 연결된  $[Mo_2O_3(\mu-S_2)(\mu_2-SO_2)_2(CN)_6]$ <sup>3</sup>, 염소 세 개가

다리 연결된  $[Mo_2Cl_6(L)_3]$ <sup>4</sup> 그리고 금속간 다중 결합되어 형성된  $[Mo_2Cl_4(L-L)_2]$ <sup>5</sup> 형태의 호모 이핵 착물, 다른 산화 상태 Mo(III)와 Mo(IV)이 혼합된 삼핵 화합물  $Na_2[Mo_3O_4(C_2O_4)(H_2O)_3]$ <sup>6</sup>, 텅스텐 화합물과 반응하여  $[MoWCl_4(L)_4]$ <sup>7</sup> 형태의 헤테로 이핵 착물도 보고되었다. 또한 바나듐 금속에서도 산소 다리 연결된  $(H_2en)[V(Hnhet)] \cdot 2H_2O$  ( $en=ethylene-diamine$ ,  $nhet=N-(hydroxyethyl)ethylene-dia-$

minetriacetate)<sup>8</sup> 황 다리 연결된 (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[V<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>9</sup>이 보고되었으며 염소 다리 연결된 경우 [VCl(dppm)BH<sub>4</sub>] (dppm=bis(diphenylphosphino)methane)<sup>10</sup>와 같이 환원된 것이 보고되었다. 이핵 화합물에 많이 이용되는 질소 다리 연결 리간드로는 다음과 같이 pyridine, pyrazine, 4,4'-bipyridine, trans-1,2-bis(4-pyridyl)과 1,2-bis(4-pyridyl)ethane 을 사용한 합성 논문이 보고되었다<sup>11</sup>. 본 논문은 이미 보고한 V(III)와 Mo(III) 단핵 착물<sup>12</sup>들을 출발 물질로 사용하여 염소 두 개 다리 연결된 이핵 착물과 pyrazine이 다리 연결 리간드로 작용한 이핵 착물을 합성하였다. 합성한 착물 조성은 원소 분석으로 밝혔으며 적외선, 핵자기 공명 및 전자 흡수 스펙트럼 등을 이용하여 착물의 구조를 조사하였다.

실 험

시약 및 출발 물질

몰리브덴(III) 및 바나듐(III) 착물은 공기와 수분에 민감하므로 모든 실험 조작과 반응은 산소 및 수분을 미리 제거한 질소 분위기속에서 실시하였다. 합성에 이용된 모든 용매는 사용하기 직전 적절한 건조제를 사용하여 정제하였으며 질소를 포화시킨 후 syringe로 취하여 사용하였다. 고체시약은 특급시약을 정제하지 않고 100~110°C 에서 건조시킨 후 사용하였으며 무수 AgClO<sub>4</sub>는 문헌<sup>13</sup>에 보고된 방법에 따라 AgNO<sub>3</sub>와 과량의 HClO<sub>4</sub>를 반응시켜 합성하였다. 특히 산소 및 수분에 민감한 MoCl<sub>5</sub>, VCl<sub>3</sub>와 AgClO<sub>4</sub>는 사용하기 전에 건조시킨 후 질소 기류하에서 주의 깊게 취급하였다. 본 연구에 사용한 리간드의 약어와 구조식은 다음과 같이 Scheme 1에 나타내었다.

착물의 확인

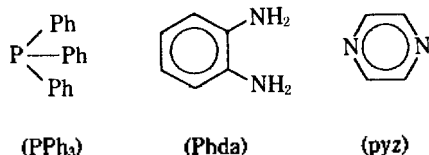


Abb.: PPh<sub>3</sub>=triphenylphosphine, Phda=1,2-phenylenediamine, pyz=1,4-pyrazine.

Scheme 1. Structure and abbreviation of the ligands.

몰리브덴 및 바나듐 금속의 정량분석은 VARIAN사의 AA-40 기기를 이용하여 원자흡수분광법으로 측정하였으며, 탄소, 수소, 질소 원소분석은 CARLO ERBA사의 STRUMENTAZION 1106, 적외선 흡수 스펙트럼은 BOMEM사의 MICHELSON 100 FT-IR로써 KBr 원판법, 원적외선 흡수스펙트럼은 BOMEM DA 3.01 FT-INTERFEROMETER IR로써 polyethylene 원판법으로 측정하고, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR은 BRUKER사의 FT-NMR(300 MHz), 전자 흡수스펙트럼은 SHIMADZU사의 UV-265, 착물 분해 온도는 PHILIP HARRIS사의 MELTING POINT APPARATUS를 이용하여 측정하였다.

착물의 합성

출발 물질의 합성

중성 화합물인 [MCl<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(MeCN)] (M=Mo, V; L=1/2 phda, PPh<sub>3</sub>)는 이미 보고된 방법<sup>12</sup>대로 합성하였다.

양이온종의 착물의 합성

[MCl<sub>3-n</sub>L<sub>2</sub>(MeCN)(S)<sub>n</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (n=1, 2; s=solvent). 중성 화합물인 [MCl<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(MeCN)] (1 mmol)을 실온에서 acetone 10 ml에 넣고 저으면서 화학량론적으로 AgClO<sub>4</sub>을 천천히 가했다. 혼합물의 색깔은 즉시 변했으며 약 6시간 동안 계속 젖고 1시간 정도 앉힌 후 canulae를 사용하여 천천히 AgCl을 여과하였다. 맑은 용액을 침전이 생성되기 직전까지 진공 증발시킨 후 ethyl ether를 가하여 침전을 얻었다. 이 침전을 ethyl ether로 여러 번 씻고 진공 건조시켰다.

이핵착물의 합성

[A] [(MeCN)(L)<sub>2</sub>ClM(μ-Cl)<sub>2</sub>MCl(L)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 중성 물질인 [MCl<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(MeCN)] (1 mmol)와 2가 양이온 착물 [MCl(L)<sub>2</sub>(MeCN)(S)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1 mmol)를 acetone 용액에서 약 3시간 정도 저으면서 반응시켰다. 용액을 침전이 생성되기 직전까지 진공 증발시킨 후 ethyl ether를 가하여 침전을 얻었다. 이 침전을 ethyl ether로 여러 번 씻고 진공 건조시켰다. 이 침전을 acetone에 다시 녹인 후 여과하고 여과액은 silicagel column을 통과시켜 분리하였다. 이 용액을 진공 증발시켜 농축시킨 후 ethyl ether를 가하여 최종 생성물을 얻었다.

[B] [(MeCN)(L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>M(μ-pyz)MCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(MeCN)]

Table 1. Analytical data and physical properties

Complex	Starting material		Reac. cond.	mp. (°C)	Yield (%)	Elemental analysis <sup>a</sup> (%)				
	1a	1b				V	Mo	C	H	N
[1] <sup>b</sup>	1a	1b	(A)	238	58	6.42 ( 6.47)		57.29 (57.95)	4.45 (4.19)	1.16 ( 1.78)
[2]	3a	5b	(A)	246	46		11.58 (11.53)	54.52 (54.81)	3.74 (3.97)	1.46 ( 1.68)
[3]	1a	5b	(A)	240	52	3.51 ( 3.15)	5.46 ( 5.93)	56.15 (56.34)	4.14 (4.08)	1.84 ( 1.73)
[4]	2a	3b	(A)	157	64	13.16 (13.75)		25.56 (25.94)	2.59 (2.97)	11.74 (11.34)
[5]	4a	7b	(A)	173	57		23.92 (23.09)	23.43 (23.13)	2.19 (2.65)	10.48 (10.11)
[6]	2a	7b	(A)	188	42	6.18 ( 6.48)	12.46 (12.21)	24.74 (24.45)	2.64 (2.80)	10.88 (10.69)
[7]	2b	2b	(B)	241	72	6.58 ( 6.16)		58.41 (58.09)	4.64 (4.23)	3.91 ( 3.39)
[8]	6b	6b	(B)	254	67		11.85 (11.00)	55.20 (55.10)	4.55 (4.01)	3.49 ( 3.21)
[9]	2b	6b	(B)	247	65	3.25 ( 3.00)	5.24 ( 5.65)	56.47 (56.56)	4.51 (4.12)	3.66 ( 3.30)
[10]	4b	4b	(B)	218	56	12.63 (12.41)		29.90 (29.26)	3.18 (3.17)	13.24 (13.64)
[11]	8b	8b	(B)	203	47		21.12 (21.06)	26.39 (26.37)	2.46 (2.85)	12.82 (12.29)
[12]	4b	8b	(B)	222	54	5.51 ( 5.88)	11.44 (11.08)	27.80 (27.71)	3.79 (3.00)	12.12 (12.93)

<sup>a</sup>Calculated values are shown in parenthesis. <sup>b</sup>(1a) [VCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)], (2a) [VCl<sub>3</sub>(phda)(MeCN)], (3a) [MoCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)], (4a) [MoCl<sub>3</sub>(phda)(MeCN)], (1b) [VCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(S)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (2b) [VCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(S)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (3b) [VCl(phda)(MeCN)(S)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (4b) [VCl<sub>2</sub>(phda)(MeCN)(S)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (5b) [MoCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(S)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (6b) [MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(S)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (7b) [MoCl(phda)(MeCN)(S)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (8b) [MoCl<sub>2</sub>(phda)(MeCN)(S)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [1] [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClV(μ-Cl)<sub>2</sub>VCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [2] [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClMo(μ-Cl)<sub>2</sub>MoCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [3] [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClV(μ-Cl)<sub>2</sub>MoCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [4] [(MeCN)(phda)ClV(μ-Cl)<sub>2</sub>VCl(phda)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [5] [(MeCN)(phda)ClMo(μ-Cl)<sub>2</sub>MoCl(phda)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [6] [(MeCN)(phda)ClV(μ-Cl)<sub>2</sub>MoCl(phda)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [7] [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)VCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [8] [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mo(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [9] [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [10] [(MeCN)(phda)Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)VCl<sub>2</sub>(phda)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [11] [(MeCN)(phda)Cl<sub>2</sub>Mo(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(phda)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [12] [(MeCN)(phda)Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(phda)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

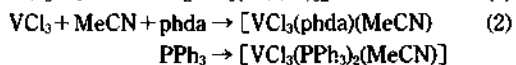
[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. 착물 [A]과 유사한 방법으로 1가 양이온 착물 [MCl(L)<sub>2</sub>(MeCN)(S)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2 mmol)를 acetone 용액에 pyz(1 mmol)을 반응시켜 침전을 얻었다. 본 연구의 모든 이핵 착물은 Table 1에 출발 물질, 합성 방법 및 물성 등을 나타내었다.

### 결과 및 고찰

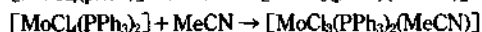
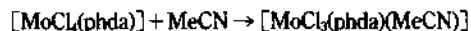
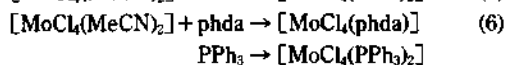
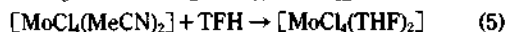
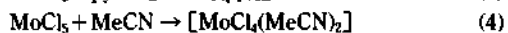
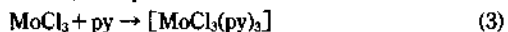
**착물의 합성.** [MCl<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(MeCN)] 형태의 중성

화합물 합성은 이미 보고되었지만, 바나듐의 경우 [VCl<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sup>14</sup>을 중간 단계로 이용하는 반응식 (1)은 [VCl<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]이 불안하여 수율과 순도가 낮았으므로 VCl<sub>3</sub>을 출발물질로 이용하는 경로 (2)<sup>15</sup>를 이용하여 합성하였다. 폴리브덴 화합물 합성은 많은 방법들이 보고되어 있으며 (3)<sup>16</sup>의 경우는 [MoCl<sub>3</sub>] 물질 자체가 공기중에 안정하기는 하지만 강한 다중결합으로 형성되어 있으므로 반응성이 매우 적어

I. V(III) complex



II. Mo(III) complex

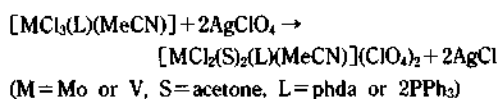
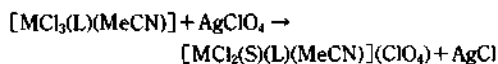


Scheme 2. Synthetic process of mononuclear complex.

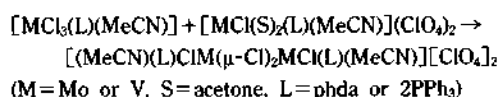
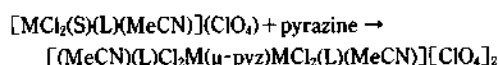
서 중간 생성물  $[MoCl_3(Py)_3]$ 의 수율이 좋지 않고 반응 시간이 매우 길며, 몰리브덴(III) 착물의 출발 물질로 가장 많이 이용되는 경로 (5)<sup>17</sup>의 경우  $[MoCl_4(TFH)_2]$ 가 매우 불안정하므로 부생성물이 많이 생겨서 본 실험에서는 (6)의 경로<sup>18</sup>를 선택하며 실험한 결과  $[MoCl_4(MeCN)_2]$ 는 순도와 수율이 비교적 높았다. 이 화합물은 리간드의 첨가로 이핵 착물의 선구 물질로 이용되는 중성 화합물을 얻었다. 이들 중성 화합물을 acetone 용매에서  $AgClO_4$ 로 염소를 제거하며  $[MCl_{3-n}(L)(S)](ClO_4)_n$  ( $n=1, 2$ )의 양이온 화합물을 얻었으며 이는 이전에 acetonitrile 용매에서 실험한 것보다 더 좋은 수율로 얻어졌다. Perchlorate 화합물은 실험 중 가열시 폭발할 위험이 있기 때문에  $PF_6^-$ 나  $BF_4^-$ 는 대체 이온으로 사용하는 경우도 있지만 이들 이온은 2차적 반응을 일으켜  $O_2PF_2^{2-}$ 와 같이 불소를 잃는 단점이 있으며<sup>19</sup>  $BF_4^-$ 를 사용하면  $M[(BH_4)_3]^-$  부생성물이 얻어지므로<sup>20</sup> 본 연구에서는  $ClO_4^-$  이온을 선택하였다. 이 화합물은 목적한 화합물에 따라 적절히 양론적으로 반응시켜 최종 생성물인 바나듐 및 몰리브덴의 호모와 헤테로 이핵 착물은 각각 합성하였으며 그 과정을 Scheme 2와 3에 요약하였다.

**전자 흡수 스펙트럼.** 몰리브덴(III) 및 바나듐(III) 착물에 대한 전자 전이 및 전자 흡수 스펙트럼은 Furlani<sup>21</sup>와 Clark<sup>22</sup>에 의해 상세히 연구되었다. Table 2 및 Fig. 1과 2는 이들의 결과를 참조하여 본 실험의 착물에 대한 스펙트럼을 해석한 것으로서 착물들은 모두 팔면체 구조로 생각된다. 바나듐(III) 팔면체 착물에서는  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$

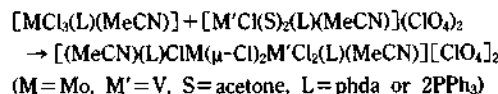
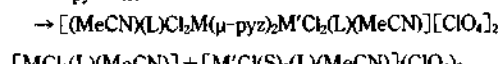
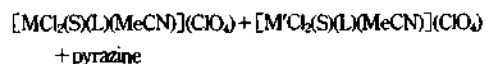
I. Protonic complex



II. Homo dinuclear complex



III. Hetero dinuclear complex



Scheme 3. Synthetic process of dinuclear complex.

$\rightarrow {}^3A_{2g}$ 의 3개의  $d-d$  전이가 가능한데 세번째 흡수 띠는 비교적 약하고 전하이동 전이 흡수띠에 가려 질 수도 있다<sup>15</sup>. 따라서 착물 [1]의 716 nm( $\epsilon=60$ )와 585 nm( $\epsilon=83$ )에 흡수띠는  $d-d$  전이에 의한 것으로 각각  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  전이로 추정된다. 또한 387 nm( $\epsilon=1110$ ), 361 nm( $\epsilon=1312$ ) 및 279 nm( $\epsilon=1001$ )에 나타난 흡수띠는 전하이동 전이에 의한 것으로 가장 낮은 에너지의 흡수띠는  $VCl_3(bipy)_2$  착물<sup>15</sup>에서와 같이  $V(d) \rightarrow L(\pi^*)$  전이로, 가운데의 흡수띠는  $VCl_3 \cdot 3MeCN$ <sup>14</sup> 착물에서 확인된 것과 같이  $MeCN(\pi) \rightarrow V(d)$  전이로 가장 높은 에너지의 흡수띠는  $Cl(\pi) \rightarrow V(d)$  전이로 추정되며, 이는 대부분의  $VCl_3 \cdot 3L$  팔면체 착물에서 확인되었다<sup>14</sup>. 팔면체형의 몰리브덴(III) 착물의 흡수띠는 크롬(III)의 경우보다 높은 에너지에서 나타나며 에너지 준위표에서  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ 와  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  등의 전이가 가능하며 세번째 흡수띠는 상당히 높은 에너지에서 나타나므로 전하이동 흡수 띠에 가려져 관측할 수 없다<sup>23</sup>. 그런데 스핀 금지 전이인  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  등의 흡수띠는 크롬(III) 경우와는 달리 스핀 허용 전이영역으로부터

Table 2. Electronic spectral data of complexes ( $\lambda_{\max}$ , nm)

Complex	Assignment					Charge transfer ( $d \rightarrow \pi^*$ )
	$d-d$ transition					
	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	
[1] <sup>b</sup>	716(60) <sup>c</sup>	585(83)				387
[2] <sup>a</sup>			763(4)	654(85)	487(98)	393
[3] <sup>a</sup>			734(56)	623(88)	511(102)	390
[4] <sup>b</sup>	651(62)	513(189)				337
[5] <sup>b</sup>			676(8)	625(102)	452(121)	350
[6] <sup>b</sup>			660(59)	589(132)	478(178)	343
[7] <sup>a</sup>	713(52)	482(156)				337
[8] <sup>a</sup>			630(8)	458(98)	405(149)	365
[9] <sup>a</sup>			699(50)	476(139)	398(135)	354
[10] <sup>b</sup>	667(83)	487(92)				381
[11] <sup>b</sup>			664(6)	564(91)	498(156)	394
[12] <sup>b</sup>			667(78)	504(89)	496(143)	377

<sup>a</sup>In MeCN, <sup>b</sup>In MeOH, <sup>c</sup>Molar absorption coefficient ( $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

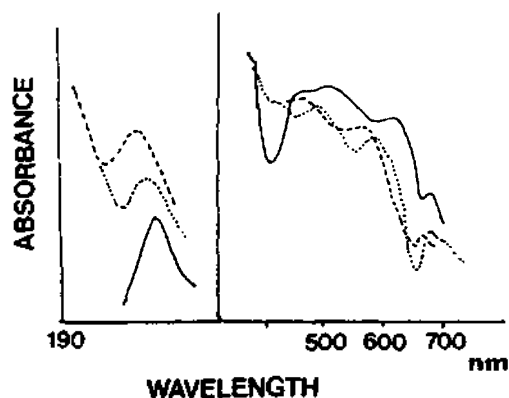


Fig. 1. Electronic absorption spectra of  $[\text{MoCl}_3(\text{phda})(\text{MeCN})]$  (—),  $[\text{MoCl}_2(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})]^+$  (·····),  $[\text{MoCl}(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})_2]^+$  (----).

매우 떨어진 낮은 에너지에서 확인될 수도 있다<sup>23</sup>. 본 연구의 착물 [2]에서 살펴보면 763 nm( $\epsilon=4$ ), 654 nm( $\epsilon=85$ )와 487 nm( $\epsilon=98$ )에 나타난 흡수띠는  $d-d$  전이에 의한 것으로 각각  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 와  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  전이로 추정된다. 가시 영역에서는 흡광계수의 크기에 따라  $d-d$  전이 혹은  $d-\pi^*$  전이가 가능하며, 착물 [2]의 393 nm( $\epsilon=1050$ )에 나타난 흡수띠는 흡광계수로 비추어 보아 전하이동 전이에 의한 것으로 추정된다. 또한 몰리브덴(III) 착물 중 [5]와 [11]는 2개의 전하이동 전이가 관측되며 그

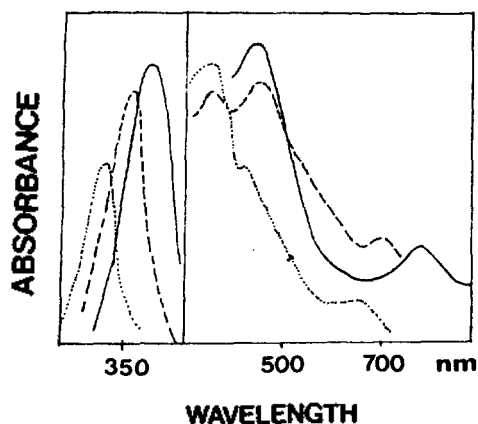


Fig. 2. Electronic absorption spectra of  $[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{V}(\mu\text{-pyz})\text{VCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$  (—),  $[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{MoCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$  (·····),  $[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{V}(\mu\text{-pyz})\text{MoCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$  (----),  $[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{V}(\mu\text{-pyz})\text{VCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$  (-·-·-).

외의 착물들에서는 한 개가 관측된다. 이러한 현상은 이전에 보고된 착물  $[\text{MoCl}_3(\text{bipy})_2]$  (438 nm) 및  $[\text{MoCl}_3(\text{phen})_2]$  (464 nm와 373 nm)<sup>24</sup>에서와 같이 리간드에 따라 한 개 혹은 두 개의 전하이동 전이가 나타나는 것을 알 수 있다. 자외선 영역에서 free 리간드에는 나타나지 않은 두 개의 흡수띠(287 nm와 232 nm)는 각각  $\text{MeCN}(\pi) \rightarrow \text{Mo}(d)$  전이와  $\text{Cl}(\pi) \rightarrow \text{Mo}(d)$  전이로 추정되며 이는 니트릴-클로로-전

이금속 착물 연구에서 RCN( $\pi$ )  $\rightarrow$  M( $d$ ) 전이는 Cl( $\pi$ )  $\rightarrow$  M( $d$ ) 전이보다 낮은 에너지에서 나타난다는 사실로 알 수 있다. 그렇지만 착물  $TiX_2RCN(X=Cl \text{ or } Br)$ 에서는 이와 반대 현상도 보고되었다<sup>23</sup>. 그 외의 리간드내의 전이는 금속에 배워진 경우 free 리간드보다 낮은 에너지로 이동한 것을 볼 수 있다. Fig. 1에 보듯이 착물  $[MoCl_3(phda)(MeCN)]$ ,  $[MoCl_2(phda)(MeCN)(S)]^+$ 와  $[MoCl(phda)(MeCN)(S)_2]^{2+}$ 의  $d-d$  전이 위치를 비교해 보면 염소 수가 감소할수록 단파장으로 이동했으며 이러한 사실은 이미 보고된 Mo(III)와 V(III) 착물들과도 잘 일치한다. 또한 가시 영역에서의 흡수띠는 흡광도의 세기로 리간드  $\pi^*$  궤도에서 Mo(III)의  $d$  궤도 전하이동 전이로 판단되며 이들은 염소 수가 감소할수록 blue shift한 것을 볼 수 있다. 이 결과는 양이온 화합물이 될수록 금속의  $d$ -궤도가 안정하게 되어 리간드의 궤도 사이 간격을 증가시키므로 단파장쪽으로 이동한다<sup>24</sup>. 이핵 착물의 흡수띠는 중성 화합물에 비해 약간 높은 에너지 영역으로 나타났으며 착물의 전하 변화에 따라 흡수띠 이동이 설명되며, 이러한 현상은 합성한 착물에서도 잘 관측된다. 한편 헤테로 이핵 착물의 경우 Fig. 2에서 보듯이 금속의 종류가 다른 데도 불구하고 몰리브덴 및 바나듐 중성 화합물의 중간 영역에서 한 개의 흡수띠만이 나타난 것으로 보아 두 금속으로부터의 흡수띠가 혼합된 것으로 판단된다.

**적외선 흡수 스펙트럼.** 200~500  $cm^{-1}$  영역에서

나타나는 M-Cl 신축진동의 비교적 강하고 그 흡수 띠의 위치가 중심 금속의 산화수, 질량 및 배위수에 따라 변하므로 화합물의 구조를 예측하는데 중요한 수단이 된다<sup>25</sup>. 같은 산화상태를 갖는 금속에서 배위수가 증가할수록 그리고 같은 구조를 갖는 착물에서 산화상태가 낮을수록 M-Cl 신축진동 에너지는 감소한다. 예를 들면 동일한 바나듐(III) 착물에 대해 V-Cl 신축진동은 사면체 구조가  $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ , 삼각 이중뿔 구조가  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 팔면체 구조가  $300\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  영역에서 나타나고<sup>26</sup>, 또한 동일한 사면체 구조에 대해서는 바나듐(IV) 착물이  $480 \text{ cm}^{-1}$ , 바나듐(II) 착물은  $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. Table 3에서 나타나는 착물은 모든 팔면체 구조로 추정된다. 몰리브덴 착물에서 Mo-Cl 신축진동 흡수띠는 산화 상태에 따라 특징적으로 나타나는데 이전에 보고된  $MoCl_3(L)_3$  착물<sup>27</sup>의 경우  $305\sim 320 \text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수띠를 볼 수 있으며 합성한 몰리브덴(III) 착물에서도 이와 같은 영역에서 관측된다. Fig. 4에 보는 바와 같이 두 금속(Mo, V)의 M-Cl 신축진동의 위치를 비교해 보면 바나듐(III) 착물 [7]는  $336 \text{ cm}^{-1}$ , 몰리브덴(III) 착물 [8]은  $329 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 이는 금속의 질량수가 증가할수록 장파수에서 나타난다는 사실과는 일치하지 않으나 이러한 현상은 다른 금속의 착물에서도 확인된 바 있다<sup>28</sup>.  $[MCl_4L_2]$  형태의 착물에서 볼 수 있듯이 염소가 다리 연결된 경우 일반적으로 bridging M-Cl 신축진동은 terminal M-Cl 신축진동의 위치보다 낮은 영역의 파수

Table 3. FT-IR spectral data of complexes ( $cm^{-1}$ )

Complex	$\nu_1(VCl)$	$\nu_2(VCl)$	$\nu_1(MoCl)$	$\nu_2(MoCl)$	$\nu(VN)$	$\nu(MoN)$	$\nu(VP)$	$\nu(MoP)$	$\nu(CN)$
[1]	333s <sup>a</sup>	306m					241m		2329m
[2]			324s	312m				268m	2285s
[3]	331s	300s	322s	310m			243w	276m	2291s 2331s
[4]	339s	304m			262m				2334s
[5]			317s	299m		266m			2292s
[6]	333s	301m	324s	301m	255m	273m			2298s 2331s
[7]	336s				286m		238m		2326s
[8]			329s			280m		277m	2287s
[9]	336s		321s		289m	287m	247m	270m	2292s 2339s
[10]	331s				276m 258m				2330s
[11]			314s			282m 262m			2281s
[12]	337s		325s		268sh	277m 260m			2290s 2333s

<sup>a</sup>s = strong, m = medium, w = weak, br = broad.

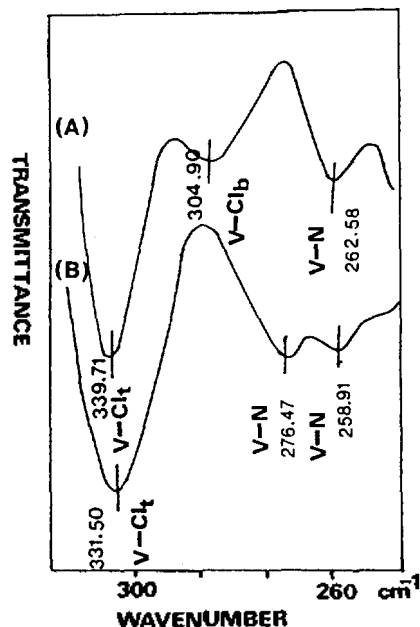


Fig. 3. Far-IR spectra of V(III) complexes. (A) [(MeCN)(phda)ClV(μ-Cl)<sub>2</sub>VC(phda)(MeCN)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. (B) [(MeCN)(phda)Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)VC<sub>2</sub>(phda)(MeCN)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

에서 나타나는 것을 볼 수 있으며<sup>25</sup>, Fig. 3과 Table 3에 보는 바와 같이 바나듐과 몰리브덴 착물에서 모두 단핵 착물에서 볼 수 없었던 terminal V-Cl 신축진동에서 보다 낮은 영역에서 약한 흡수띠는 bridging V-Cl 신축진동에 의한 것으로 볼 수 있다. 이러한 현상으로 염소가 연결된 이핵 화합물임을 알 수 있다. 금속-배위원자 신축진동은 600 cm<sup>-1</sup> 이하에서 나타나는 여러가지 짝지음 흡수띠와 혼동될 수 있으므로 normal coordinate analysis의 이론적 방법과 금속 동위원소를 이용한 실험적 방법을 통하지 않고는 정확한 해석이 곤란하지만 보고된 금속-배위원자 신축진동의 흡수 에너지 경향을 이용하여 혼합 리간드 착물의 스펙트럼을 해석하였다. M-N 신축진동은 M-Cl 신축진동에 비해 낮은 에너지 영역에서 일어나며, 질소 주개 리간드의 입체적 장애가 클수록 M-N 신축진동 에너지는 더 낮은 에너지 영역으로 이동한다. 그 예로 α-picoline 착물과 lutidine 착물의 M-N 신축진동을 비교해 보면, α-picoline 착물은 lutidine 착물보다 낮은 영역에서 나타난다. 이러한 에너지 감소는 pyridine의 고리에 결

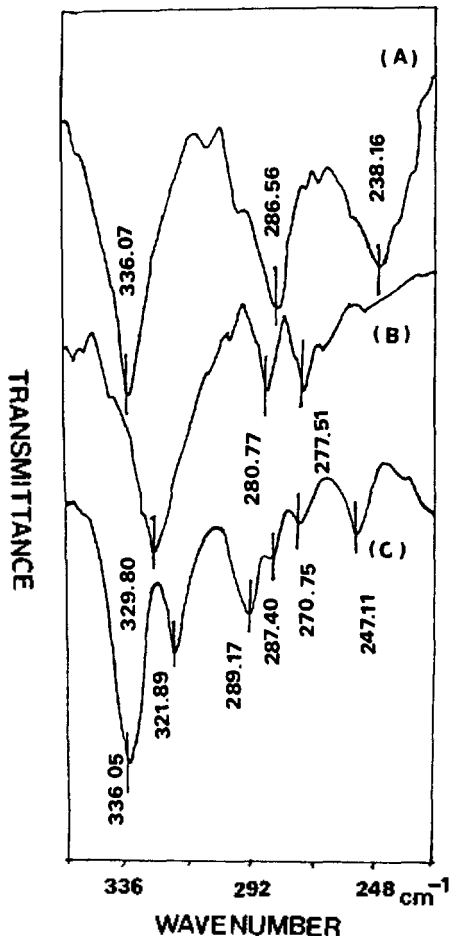


Fig. 4. Far-IR spectra of with polyethylene pellet [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)VC<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (A), [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mo(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (B), [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (C).

합되어 있는 메틸기의 수에 따른 입체적 장애에 의존하며 이 현상은 NiL<sub>2</sub>·4py와 NiL<sub>2</sub>·4α-pic 착물에서 상세히 관찰된 바 있다<sup>28</sup>. 또한 결합된 질소 위치에 따른 금속 착물에 대한 해석을 이용해 보면 금속-암모니아(420~500 cm<sup>-1</sup>), 금속-하이드라진(306~440 cm<sup>-1</sup>), 금속-글리신(275~423 cm<sup>-1</sup>), 금속-피리딘(200~287 cm<sup>-1</sup>)에서 나타나고 리간드의 질량에도 영향을 받아 α,α'-bipyridine과 o-phenanthroline같이 큰 리간드 착물에서는 M-N 신축진동이 잘 나타나지 않는다<sup>28</sup>. 특히 M-N 신축진동은 금속의 산화수나 질량에 민감하여 같은 금속일수록 산화수가

높을수록 금속의 질량이 클수록 비교적 높은 파수에서 나타나며<sup>25</sup> 이러한 현상은 본 실험에서도 몰리브덴과 바나듐 금속에서 살펴보면 phda 착물에서 Mo-N 신축진동은 V-N 신축진동에 비해 높은 에너지 영역에서 나타난다. 단핵 착물과 이핵 착물 (1)~(6)에서는 볼 수 없었고 250~290 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 흡수띠는 금속과 pyrazine의 질소에 의한 M-N 신축 진동이 나타나므로 착물에서 pyrazine이 다리 연결 리간드로 작용한 것을 알 수 있으며 적외선 영역(900~1000 cm<sup>-1</sup>)에서는 단핵 착물과 이핵 착물(1)~(6)에서는 볼 수 없었던 새로운 흡수띠가 나타나지 않는 사실로 적어도 착물이 고체 상태에서 pyrazine이 두자리 배워진 것이다<sup>29</sup>. Phenyl 고리를 갖는 인 주개 리간드를 갖는 착물의 경우 M-P 신축진동은 550 cm<sup>-1</sup> 이하에서 나타나는 리간드 원자간의 신축진동과 굽힘진동 및 phenyl 고리의 변형진동 등과 겹치움되어 170~460 cm<sup>-1</sup>의 넓은 영역에 걸쳐 일어나기 때문에 해석하기가 곤란하므로 이전까지의 연구는 매우 드물었으나, 최근 인 주개 리간드를 가진 착물 연구에서 M-P 신축진동에 대해서도 많이 보고되고 있으며 이들 신축진동도 금속의 산화수, 리간드가 PR<sub>3</sub>일 경우는 R의 종류와 착물의 구조에 영향을 받는다<sup>30</sup>. 따라서 다음과 같이 신축진동의 위치에 따라 크게 두 종류로 나누어지며 착물 [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]에서 Ni-P 신축진동

은 200~274 cm<sup>-1</sup>, 착물 [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]에서 Pd-P 신축진동은 ~235 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 또한 몰리브덴은 니켈과 비슷한 영역에서 나타나고 바나듐은 이보다 조금 낮은 파수에서 나타나며<sup>31</sup> 본 논문의 PPh<sub>3</sub> 착물에서도 Mo-P와 V-P 신축진동이 ~270 cm<sup>-1</sup>과 ~240 cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타났다. Acetonitrile의 C≡N 신축진동은 자유 리간드에서 2260 cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나며 몰리브덴에 배워지면 2280 cm<sup>-1</sup> 부근으로 이동하며<sup>21</sup>, 바나듐에 배워지면 M-N과 C≡N 신축진동의 coupling에 의해 2305~2337 cm<sup>-1</sup> 영역으로 이동한다<sup>15</sup>. 따라서 합성한 착물에서 배워진 acetonitrile의 C≡N 신축진동이 확인되며, acetonitrile의 C≡N 굽힘 진동도 자유 리간드<sup>15</sup>의 377 cm<sup>-1</sup>에서 약 60 cm<sup>-1</sup> 이동한 434~437 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 한편 중성 화합물에서는 관찰되지 않았던 1095 cm<sup>-1</sup> 부근의 넓고 매우 강한 peak와 625 cm<sup>-1</sup> 부근의 강한 peak는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온이 counter 이온으로 작용한 경우 나타난 것으로<sup>32</sup> Fig. 5와 6에 보는 바와 같이 이핵 착물이 양이온 화합물임을 나타낸다. 적외선 영역에서 방향족 탄소-탄소 원자의 신축진동이 1300~1430 cm<sup>-1</sup>에서, 방향족 탄소-질소 원자의 신축진동이 1575~1620 cm<sup>-1</sup>에서 아민기의 질소-수소 원자의 신축진동은 3200~3250 cm<sup>-1</sup>에서, 방향족 탄소-인 원자의 신축진동이 1430 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 그 밖의 특징적인 흡수띠는 Ta-

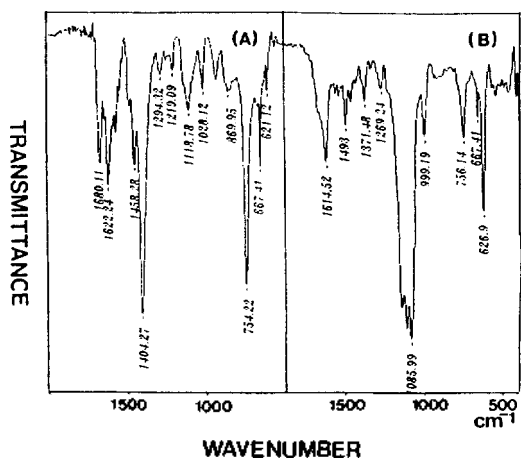


Fig. 5. FT-IR spectra of [VCl<sub>3</sub>(phda)MeCN] (A) and [(MeCN)(phda)ClV(μ-Cl)<sub>2</sub>VCl(phda)(MeCN)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (B).

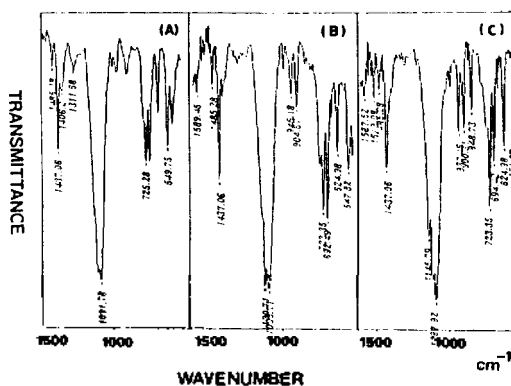


Fig. 6. FT-IR spectra with KBr pellet [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)VCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (A), [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mo(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (B), [(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>V(μ-pyz)MoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (C).



Table 4.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data<sup>a</sup> of V(III) dinuclear complexes ( $\delta$ , ppm)

Complex	$^1\text{H}$ NMR		$^{13}\text{C}$ NMR
	Aromatic ring	Alkyl	
[1]	7.24~7.76 (m <sup>b</sup> , 15H)	2.03(s, 3H)	2.89, 118.56, 125.95, 126.00, 128.23, 130.04
[4]	7.88(s, 4H)	7.56(s, 4H) 2.08(s, 3H)	4.03, 115.10, 120.23, 122.74, 125.55
[7]	7.45~7.96 (m, 15H) 8.76(s, 4H, pyz)	8.06(s, 3H)	2.05, 118.45, 129.23, 131.86, 132.51, 146.2 (pyz, 4C)
[10]	7.06(s, 4H) 8.58(s, 2H, pyz)	6.78(s, 4H) 2.00(s, 3H)	3.00, 118.88, 128.23, 122.97, 130.34, 145.94(pyraz, 4C)

<sup>a</sup>Measured in DMSO- $d_6$  at ambient temperatures, <sup>b</sup>s = singlet, d = doublet, m = multiplet, br = broad.

ble 2에 요약하였다.

**$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼.** 합성된 바나듐 착물의  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼의 결과를 Table 4에 나타내었다. phda의 자유 리간드 스펙트럼에서 아민 양성자에 의한 peak는 3.30 ppm(4H), 페닐 고리 양성자에 의한 peak는 6.71 ppm(4H)의 두 곳에서 나타나는데 비해 Table 4와 Fig. 7의 착물 [4]의 스펙트럼에서는 아민 양성자에 의한 peak는 7.56 ppm(4H), 페닐 고리 양성자에 의한 peak는 7.88 ppm(4H)으로 모두 낮은 장으로 이동하였다. 특히 아민 양성자의 peak가 낮은 장으로 4.26 ppm 많이 이동한 것은 배위자리가 질소로서 이 원소에 직접 결합되어 있는 수소는 다른 인접 수소의 전자 밀도에 비해 그만큼 작아졌기 때문이다. 또한 acetonitrile의 2.08 ppm에서 나타나는 methyl 양성자와 7.56 ppm에서 나타나는 phda의 amine 양성자 peak의 적분세기를 비교해보면 그 비가 3:4로 acetonitrile 배위되었음을 알 수 있다. 착물 [10]에서는 phda 자유 리간드 스펙트럼에서는 관찰되지 않은 8.58 ppm의 singlet peak는 자유 리간드 peak(8.52 ppm, singlet) 및 phda과의 상대적 적분세기의 비로부터 다리 리간드인 pyrazine의 네 자리 양성자에 의한 것으로 추정된다. 이와 같이 자유 리간드의 스펙트럼과 분리형태 및 적분세기의 비가 동일하고 더욱이 pyrazine의 네 개 양성자 peak가 singlet로 나타난 것으로 보아 호모 이핵

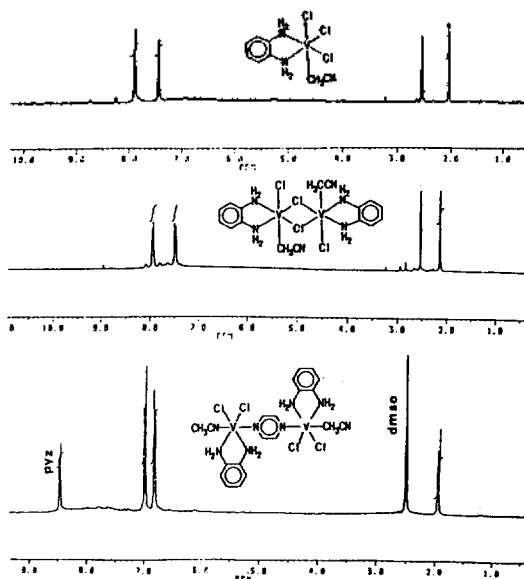


Fig. 7.  $^1\text{H}$  NMR spectra of V(III) complexes.

착물이 매우 대칭적인 분자 구조일 것으로 추정된다. 또한 Fig. 8에 나타난 이 착물의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼에서도 phda 자유 리간드와 마찬가지로 세 개의 peak만이 나타났으며, 3.00 ppm과 118.88 ppm에서 나타나는 peak는 acetonitrile에 의한 것이고, 145.11 ppm에 pyrazine의 네 개의 탄소에 의한 peak가 한 개로 나타났다. 원소분석 및 원적외선 스펙트럼의 결과로 볼 때 이 핵 착물로 판단되었으며, 단일 이 착물이 고체 상에서와 달리 액체 상에서 결합이 끊어져 pyrazine이 결합되어 있는 단핵 착물의 상태라면, pyrazine의 양성자 peak는 300 MHz의 스펙트럼에서도 뚜렷이 두 개로 갈라져 나타나며<sup>33</sup> pyrazine이 액체상에서 자유 리간드로만 존재한다면 낮은 장으로 이동한 위치에서 나타나지는 않을 것이다. 착물 [1]에서도 모든 peak가 acetonitrile 및  $\text{PPh}_3$ 의 자유 리간드 peak에 비해 낮은 장으로 이동했으며, 특히 7.24~7.76 ppm 영역에서 나타나는 multiple peak는  $\text{PPh}_3$ 의 phenyl ring에 의한 것이며, 이들 peak가 multiplet로 나타나는 현상은 Ibers 등<sup>34</sup>에 의해 보고된 착물에서도 찾아볼 수 있다. 즉  $\text{PPh}_3$ 의 세 개의 phenyl ring에서 두 개의 ring과 나머지 한 개의 ring의 P-C 결합에 대한 비틀림 각이 차이가 나고 결국 세 개의 phenyl ring에 대한 주위 환경이

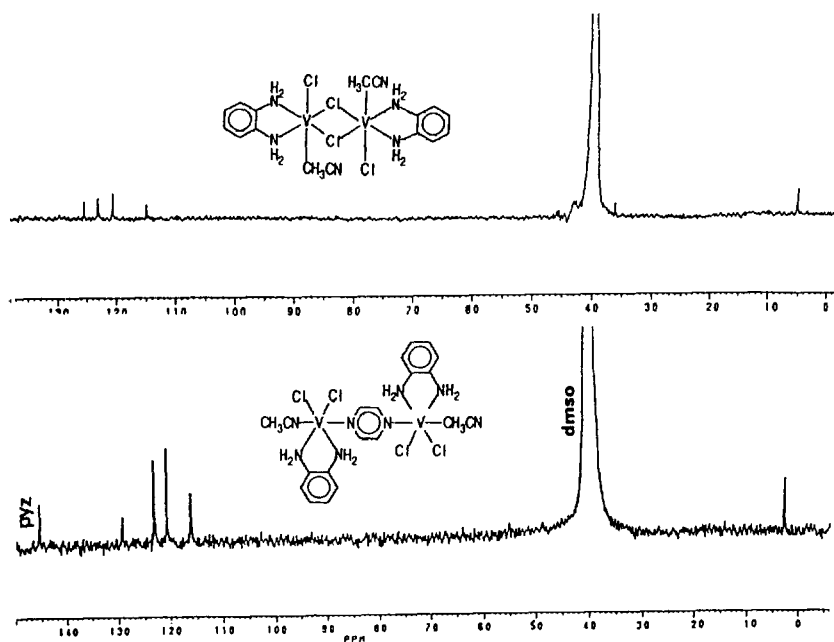


Fig. 8.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of V(III) dinuclear complexes.

서로 다르게 되어 이들 phenyl ring에 대한 peak는 multiplet로 나타난다. 또한 acetonitrile의 methyl 및  $\text{PPh}_3$ 의 phenyl ring기 양성자 peak의 적분세기 비가 10:1인 것으로 보아 acetonitrile이 배위되었으며, 위의 phda이 배위된 착물과 같이 호모 이핵 착물이 매우 대칭적인 분자 구조일 것으로 추정된다.

본 연구는 문교부 기초과학(BSRI-94-3403) 육성에 의한 것이며 당국에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

- Gillard, R. D. *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1st Ed.; Ganer, C. D.; Charnock, J. M., Ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1987; Vol. 3, p 454.
- Mitchell, P. C. H.; Scarle, R. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1809.
- Potvin, C.; Manoli, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 664.
- Poli, R.; Mui, H. D. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 65.
- Cotton, F. A.; Jennings, J. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4138.
- Rodger, K. R.; Murmann, R. K. *Inorg. Chem.* **1985**, *25*, 1414.
- Cotton, F. A.; Falvello, L. R. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4759.
- Shepherd, R. E.; Hatfield, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5511.
- Dorfman, J. R.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3179.
- Cotton, F. A.; Duraj, S. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4389.
- Powers, M. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1289.
- (a) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 872. (b) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *ibid.* **1993**, *37*, 612. (c) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *ibid.* **1994**, *38*, 101.
- Smith, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1889.
- Duckworth, M. W.; Fowles, G. W. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1963**, 5665.
- Fowles, G. W. A.; Greene, P. T. *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1869.
- (a) Du Bois, D. W.; Iwamoto, R. T. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 815. (b) Jonassen, H. B.; Bailin, L. J. *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 140.
- Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 121.

18. Allen, E. A.; Feenan, K.; Fowles, G. W. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1636.
19. (a) Condon, D.; Deane, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 925. (b) Connelly, N. G.; Gardner, C. *ibid.* **1979**, 609.
20. Cotton, F. A.; Duraj, S. A.; Wieslaw, J. R. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4113.
21. (a) Furani, C.; Piovesana, O. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 341. (b) Irving, R. J.; Steele, M. C. *Austr. J. Chem.* **1957**, *10*, 490. (c) Allen, E. A. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4531.
22. Clark, R. J. H.; Lewis, J. *J. Chem. Soc.* **1963**, 379.
23. (a) Jarrett, H. S. *J. Chem. Phys.* **1957**, *29*, 1298. (b) Smith, P. W.; Wedd, A. G. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1377.
24. Morita, T. S.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *54*, 2678.
25. (a) Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed.; John Wiley & Sons, N. Y., 1970; p 191.
26. (a) Clark, R. J. H.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1296. (b) Crouch, P. C.; Fowles, G. W. *A. ibid.* **1968**, 2172.
27. Furani, C. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2971.
28. Clark, R. J. H.; Williams, C. S. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 350.
29. Carmichael, M. W.; Edward, D. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1181.
30. Hokins, M. D.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5368.
31. Shobatake, K.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3332.
32. Hathaway, B. J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3091.
33. Lavalley, D. K.; Fleischer, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2583.
34. Haymore, B. L.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3060.