

## 질소, 산소, 인 주개 리간드를 갖는 몰리브덴(III) 및 (IV) 착물의 합성과 특성 (제 3 보)

吳相午\* · 柳恩榮 · 朴裕哲  
경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1993. 5. 25 접수)

## Synthesis and Characterization of Molybdenum(III) and (IV) Complexes with N, P, O-Donating Ligands (III)

Sang-Oh Oh\*, Eun-Young Lyou, and Yu-Chul Park  
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received May 25, 1993)

**요 약.**  $\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2$ 과 N, P, O 주개 리간드를 반응시켜 새로운 몰리브덴(III) 및 (IV) 착물을 합성하였으며 원소분석과 적외선 및 전자 흡수스펙트럼 등을 이용하여 그 특성을 조사하였다. 사용한 리간드는 3,5-lutidine, 1,2-phenylenediamine, 8-hydroxyquinoline, 9,10-phenanthrenequinone, triphenylphosphine과 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane이다. 합성된 몰리브덴(IV) 착물의 Mo-Cl 신축진동은 몰리브덴(III) 착물보다 증가한 영역에서 나타나므로, M-Cl 신축진동의 위치는 금속의 산화수에 비례한다는 사실과 잘 일치한다. 한자리 리간드의 착물에서는 Mo-Cl 신축진동에 의해 강한 한 개의 흡수띠가 나타나는 반면, 두자리 리간드의 착물에서는 강한 네 개의 흡수띠가 나타나므로 이들 각각 *trans*( $D_{4h}$ ) 및 *cis*( $C_{2v}$ ) 대칭임을 알 수 있다. 몰리브덴(III) 착물에서 acetonitrile의  $\text{C}\equiv\text{N}$  신축진동은 자유 리간드( $2260\text{ cm}^{-1}$ )보다 약  $30\text{ cm}^{-1}$  증가한 위치에서 나타나므로 이들 착물은 acetonitrile이 배위된 것을 알 수 있다. 이상의 분광학적 분석 결과를 종합해 보았을 때  $[\text{MoCl}_4(\text{L})_2]$ ,  $[\text{MoCl}_4(\text{L}\text{L})]$ ,  $[\text{MoCl}_3(\text{L})_2\text{MeCN}]$  및  $[\text{MoCl}_3(\text{L}\text{L})\text{MeCN}]$ 과 같은 팔면체 구조의 착물임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** Some molybdenum(III) and (IV) complexes have been prepared from the reaction of  $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{MeCN}$  with N, P, O-donating ligands and characterized by elemental analysis, infrared and UV-Visible spectroscopy. 3,5-Lutidine, 1,2-phenylenediamine, 8-hydroxyquinoline, 9,10-phenanthrenequinone, triphenylphosphine and 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane were chosen as coordinating ligands. Stretching frequencies  $\nu(\text{Mo-Cl})$  of Mo(IV) appear at higher frequencies than those of Mo(III) complexes due to the increasing oxidation number of metal.  $\text{MoCl}_4(\text{L})_2$  exhibit one Mo-Cl stretching frequency, whereas  $\text{MoCl}_4(\text{L}\text{L})$  exhibit four Mo-Cl stretching frequencies. The number of Mo-Cl stretching frequency suggests the former complexes have *trans*( $D_{4h}$ ) and the latter complexes have *cis*( $C_{2v}$ ) symmetry. Stretching frequency  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  of acetonitrile in Mo(III) complexes are shifted to about  $30\text{ cm}^{-1}$  higher frequency compared with that of a free ligand ( $2260\text{ cm}^{-1}$ ). These spectral data indicates that Mo(III) complexes are in the octahedral geometries with the coordinated acetonitrile. Finally each molybdenum(III) and (IV) complexes showed the following formulation;  $[\text{MoCl}_4(\text{L})_2]$ ,  $[\text{MoCl}_4(\text{L}\text{L})]$ ,  $[\text{MoCl}_3(\text{L})_2\text{MeCN}]$  and  $[\text{MoCl}_3(\text{L}\text{L})\text{MeCN}]$ .

### 서 론

은 족의 전이 원소인 크롬과 비교해 보면 크롬 착물  
몰리브덴의 산화상태는 -2가에서 +6가이며, 갈 물은 낮은 산화 상태가 더 안정하나 몰리브덴은 아

와 반대로 높은 산화 상태의 착물이 더 안정하다. 따라서 현재까지의 몰리브덴 금속에 대한 연구는  $\text{MoO}^{4+}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$  등의 옥소 착물에 대한 것이 대부분이다.<sup>2</sup>

아주 낮은 산화상태인  $-2 \sim +2$ 가는 일산화탄소 및 시클로펜타디엔의  $\pi$ -받개 리간드를 가진 유기금속 착물들이다.<sup>3</sup> 4가인 화합물은  $\text{MoO}^{2+}$  형태의 옥소 종<sup>4</sup>과  $\text{MoX}_4$ 의 비옥소 종<sup>5</sup>으로 나뉘어질 수 있으며 배위수는 4에서 8까지 다른 어느 산화상태보다 다양한 배위수를 가진다.  $\text{MoX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$ )에 리간드를 첨가하면 polymer 구조가 부서져  $\text{MoCl}_4\text{L}_2$  형태의 6-배위 단핵종을 형성하며 이러한 구조는  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ 와  $\text{X}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{PMe}_2\text{ph}, \text{PEt}_2\text{ph}$ )의 반응으로도 합성되었다. 본 연구에서는  $\text{MoCl}_5$ 를 환원시킨  $\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2$ 을 출발물질로 하여 다양한 리간드와 반응시켜  $\text{MoCl}_4\text{L}_2$  형태의 새로운  $\text{Mo(IV)}$  및  $\text{Mo(III)}$  착물을 합성하였다. 3가는 비교적 드문 산화상태이며, 공기 중의 산소에 의해 쉽게 산화되므로 일부 몰리브덴 착물에 대해 보고되어 있을 뿐 광범위하게 연구되지는 않았다. 물론 3가 착물의 대다수는  $[\text{MoX}_6]^{3-}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}, \text{NCS}$ )<sup>6</sup> 형태의 음이온 착물이며, 그 후  $\text{MoX}_3\text{L}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{py}, \text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>7</sup> 형태의 중성 6-배위 착물과 7-배위 착물  $\text{MoX}_3\text{L}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{py}$ )<sup>8</sup> 등과 양이온 몰리브덴 종인  $\text{MoCl}_3\text{3en}$  화합물이 연구<sup>9</sup>되었다.

질소, 인, 산소, 주개 리간드를 가진 V(III) 착물에 대해서는 이미 보고한 바 있으며<sup>9</sup> 본 논문은 새로운  $\text{Mo(IV)}$  및  $\text{Mo(III)}$  착물에 대한 연구결과이다. 합성한 착물 조성은 원소분석으로 알았으며 적외선과 전자 흡수스펙트럼 등을 이용하여 리간드 종류에 다른 착물의 구조를 조사하였다.

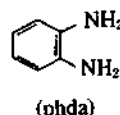
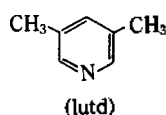
## 실 험

**시약 및 출발물질.** 몰리브덴(III) 및 (IV) 착물은 공기와 수분에 민감하므로 모든 반응은 Schlenk-type 장치를 사용하여 질소 분위기에서 실험하였다. 출발물질인  $\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2$ 은 Aldrich사의  $\text{MoCl}_5$  시약을 구입하여 Fowles의 방법<sup>10</sup>으로 합성하였으며, 합성에 이용된 모든 용매는 적절한 건조제를 사용해서 정제하였으며, 고체시약은 특급시약을 100~

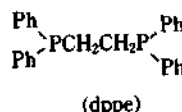
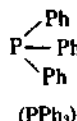
110°C에서 건조시킨 후 사용하였다. 본 연구에 사용한 리간드의 약어와 구조식은 다음과 같다.

### Structure and Abbreviation of the Ligand

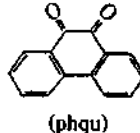
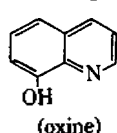
#### a. N donor ligand



#### b. P donor ligand



#### c. O donor ligand



Abbr.: lutd=3,5-lutidine, phda=1,2-phenylenediamine, pph<sub>3</sub>=triphenylphosphine, dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, oxine=8-hydroxyquinoline, phqu=9,10-phenanthrenequinone.

### 착물의 확인

몰리브덴 금속의 정량분석은 VARIAN사의 AA-40 기기를 이용하여 원자흡수분광법으로 측정하였으며, 탄소·수소·질소 원소분석은 CARLO ERBA사의 STRUMENTAZION 1106, 적외선 흡수스펙트럼은 BOMEM사의 MICHELSON 100 FT-IR로써 KBr 원판법, 원적외선 흡수스펙트럼은 BOMEM DA 3.01 FT-INTERFEROMETER IR로써 polyethylene 원판법으로 측정하였고 전자 흡수스펙트럼은 SHIMADZU사의 UV-265, 착물 분해 온도는 PHILIP HARRIS사의 MELTING POINT APPARATUS를 이용하여 측정하였다.

### 착물의 합성

**[ $\text{MoCl}_4(\text{lutd})_2$ ] [1].**  $\text{MoCl}_5$  2.0 g(7.5 mmol)을 acetonitrile(10 ml) 용매를 저으면서 천천히 넣고 5 시간 동안 실온에서 저은 후 24시간 가라앉혀 여과하여 얻은 orange-brown색의  $\text{MoCl}_4 \cdot 4\text{MeCN}$  0.51 g (2.16 mmol) 고체를 acetonitrile(10 ml) 용매에 넣은 후 3,5-lutidine 0.58 ml(5.0 mmol)를 한 방울씩 가하면 용액이 점점 연보라색으로 변한다. 이 용액을 실온에서 24시간 저으면 얻은 보라색 침전이 생성

된다. 이 침전을 여과하고 ether로 씻은 후 진공 건조하였다.

$\text{MoCl}_4\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (MW = 452.11), 수득률 = 57%, 분해 온도 = 150°C

계산치(%): Mo, 21.22; C, 37.16; H, 3.98; N, 6.19  
측정치(%): Mo, 21.34; C, 36.52; H, 4.08; N, 6.10

$[\text{MoCl}_4(\text{phda})]$  [2]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 적갈색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_4\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$  (MW = 345.93), 수득률 = 83%, 분해 온도 = 260°C

계산치(%): Mo, 27.73; C, 20.81; H, 2.31; N, 8.09  
측정치(%): Mo, 27.60; C, 21.29; H, 2.58; N, 8.69

$[\text{MoCl}_4(\text{oxine})]$  [3]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 연두색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_1\text{O}_1$  (MW = 382.95), 수득률 = 87%, 분해 온도 = 125°C

계산치(%): Mo, 25.05; C, 28.20; H, 1.82; N, 3.65  
측정치(%): Mo, 24.82; C, 28.42; H, 1.91; N, 3.15

$[\text{MoCl}_4(\text{phqu})]$  [4]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 암자주색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_4\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  (MW = 446.01), 수득률 = 52%, 분해 온도 = 130°C

계산치(%): Mo, 21.51; C, 37.67; H, 1.79; N, 0.00  
측정치(%): Mo, 21.46; C, 37.22; H, 1.47; N, 0.00

$[\text{MoCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$  [5]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 진노랑색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_4\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_2$  (MW = 762.37), 수득률 = 48%, 분해 온도 = 140°C

계산치(%): Mo, 13.04; C, 56.07; H, 3.56; N, 0.00  
측정치(%): Mo, 12.58; C, 56.66; H, 3.93; N, 0.00

$[\text{MoCl}_4(\text{dppe})]$  [6]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 진노랑색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_4\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$  (MW = 635.68), 수득률 = 65%, 분해 온도 = 120°C

계산치(%): Mo, 15.08; C, 49.04; H, 3.77; N, 0.00  
측정치(%): Mo, 15.53; C, 49.32; H, 3.67; N, 0.00

$[\text{MoCl}_3(\text{lutd})_2\text{MeCN}]$  [7]. 합성한 착물 [1]  $[\text{MoCl}_4(\text{lutd})_2]$  0.75 g (1.65 mmol)을 acetonitrile (10 ml) 용매에서 10시간 동안 환류하면 적갈색 침전이 생성된다. 이 침전을 여과하고 ether로 씻은 후 진공 건조하였다.

$\text{MoCl}_3\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$  (MW = 457.71), 수득률 = 54%, 분해 온도 = 130°C

계산치(%): Mo, 20.96; C, 41.95; H, 4.58; N, 9.17  
측정치(%): Mo, 20.34; C, 41.52; H, 4.08; N, 9.00

$[\text{MoCl}_3(\text{phda})\text{MeCN}]$  [8]. [7]번 화합물과 유사한 방법으로 암갈색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_3\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$  (MW = 351.53), 수득률 = 71%, 분해 온도 = 220°C

계산치(%): Mo, 27.29; C, 27.31; H, 3.12; N, 11.94  
측정치(%): Mo, 27.22; C, 27.63; H, 3.05; N, 11.65

$[\text{MoCl}_3(\text{oxine})\text{MeCN}]$  [9]. [7]번 화합물과 유사한 방법으로 암녹색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_3\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_1$  (MW = 388.55), 수득률 = 83%, 분해 온도 = 150°C

계산치(%): Mo, 24.69; C, 33.97; H, 2.57; N, 7.20  
측정치(%): Mo, 24.82; C, 33.42; H, 2.91; N, 7.15

$[\text{MoCl}_3(\text{phqu})\text{MeCN}]$  [10]. [7]번 화합물과 유사한 방법으로 암보라색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_3\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_1\text{O}_2$  (MW = 451.61), 수득률 = 57%, 분해 온도 = 110°C

계산치(%): Mo, 21.24; C, 42.51; H, 2.43; N, 3.10  
측정치(%): Mo, 21.56; C, 42.25; H, 2.47; N, 3.24

$[\text{MoCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  [11]. [7]번 화합물과 유사한 방법으로 연두색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_3\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_1\text{P}_2$  (MW = 767.97), 수득률 = 64%, 분해 온도 = 200°C

계산치(%): Mo, 12.49; C, 59.38; H, 4.29; N, 1.82  
측정치(%): Mo, 12.49; C, 59.07; H, 4.56; N, 1.80

$[\text{MoCl}_3(\text{dppe})\text{MeCN}]$  [12]. [7]번 화합물과 유사한 방법으로 연노랑색 착물을 얻었다.

$\text{MoCl}_3\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_1\text{P}_2$  (MW = 641.77), 수득률 = 59%, 분해 온도 = 170°C

계산치(%): Mo, 14.94; C, 52.35; H, 4.20; N, 2.18  
측정치(%): Mo, 14.45; C, 52.87; H, 4.05; N, 2.77

## 결과 및 고찰

### 착물의 합성

몰리브덴(III) 착물 연구에서 가장 많이 사용되고 있는 출발물질은  $[\text{MoCl}_3(\text{L})_3]$  ( $\text{L} = \text{RCN}, \text{THF}$ )<sup>11,12</sup>이다.  $[\text{MoCl}_3(\text{RCN})_3]$ 의 경우 출발물질 합성과정에

Table 1. Electronic spectral data of complexes ( $\lambda_{max}$ , nm)

Complex	Assignment <sup>a</sup>		
	<i>d-d</i> transition		Charge transfer
	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	
[1] $[\text{MoCl}_4(\text{lutd})_2]^b$	582(56) <sup>c</sup> sh	485(87)	387(1780)
[2] $[\text{MoCl}_4(\text{phda})]^b$	558(52)sh	457(98)	434(870)
[3] $[\text{MoCl}_4(\text{oxine})]^b$	651(62)	513(189)	337(1367)sh
[4] $[\text{MoCl}_4(\text{phqu})]^b$	713(52)	432(165)	312(1322)
[5] $[\text{MoCl}_4(\text{pph}_3)_2]^b$	667(83)	487(579)	337(1742)
[6] $[\text{MoCl}_4(\text{dppe})]^c$	612(63)sh	458(87)	359(2520)

Complex	Assignment <sup>a</sup>				
	<i>d-d</i> transition		Charge transfer		
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$			
[7] $[\text{MoCl}_3(\text{lutd})_2\text{MeCN}]^b$	652(7)	464(91)	434(112)	393(1350)	
[8] $[\text{MoCl}_3(\text{phda})\text{MeCN}]^b$	667(6)	487(92)	427(145)	455(1123)	367(3630)
[9] $[\text{MoCl}_3(\text{oxine})\text{MeCN}]^b$	676(8)	525(102)	452(121)	350(812)	219(2211)
[10] $[\text{MoCl}_3(\text{phqu})\text{MeCN}]^b$	684(4)	580(59)	417(98)	381(1819)	
[11] $[\text{MoCl}_3(\text{pph}_3)_2\text{MeCN}]^b$	630(8)	448(103)	398(156)	365(3120)	
[12] $[\text{MoCl}_3(\text{dppe})\text{MeCN}]^c$	664(6)	458(98)	405(149)	355(2520)	

<sup>a</sup>Assigned by E. A. Allen, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4531, <sup>b</sup>In MeCN, <sup>c</sup>In EtOH, <sup>d</sup>Molar absorption coefficient ( $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), <sup>e</sup>Assigned by C. Furani, *Inorg. Chem.* **1971**, 2971.

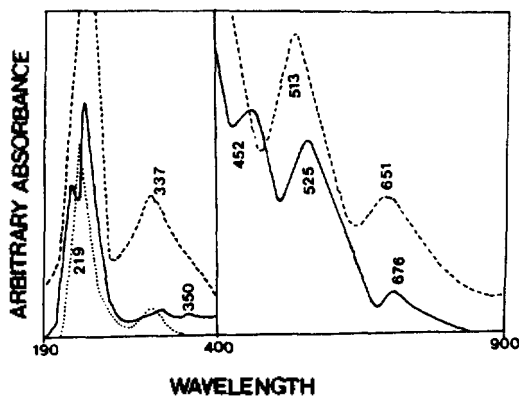
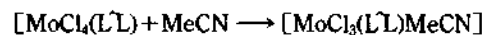
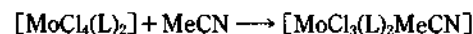
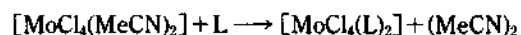
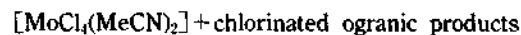


Fig. 1. Electronic absorption spectra  $[\text{MoCl}_4(\text{oxine})]$  (---)  $[\text{MoCl}_3(\text{oxine})\text{MeCN}]$  (—) and free oxine (····).

좋은 결과를 얻지 못하였으며,  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ 을 사용한 경우 최종 생성물  $[\text{MoCl}_3(\text{L})_2\text{THF}]$ 이 공기 중에서 너무 불안하여 분석이 어렵고  $[\text{MoCl}_3(\text{L})_n(\text{THF})_{3-n}]$  형태의 여러 혼합물이 얻어진다.

본 연구에서 착물은 다음 과정에 따라 합성하였다.<sup>10</sup>



L = Unidentate Ligand, L<sup>2</sup>L = Bidentate Ligand

#### 전자 흡수스펙트럼

팔면체 구조의 몰리브덴(III) 및 (IV) 착물에 대한 전자전이 및 전자 흡수 스펙트럼은 Allen<sup>13</sup> 및 Furani<sup>14</sup>에 의해 상세히 연구되었다. Table 1은 이들의 결과를 참조하여 본 실험의 착물에 대한 스펙트럼을 해석한 것으로서 몰리브덴 4가 팔면체 착물에서는  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ 의 2개의 *d-d* 전이가 가능하며, Fig. 1에 보듯이 착물 [3]의 651 nm( $\epsilon=62$ )와 513 nm( $\epsilon=189$ )에 흡수되는 *d-d* 전이에 의한 것으로 각각  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  전이로 추정된다.

6배위 팔면체형의 몰리브덴 3가 착물의 흡수되는

크롬(III)의 경우보다 높은 에너지에서 나타나며 에너지 준위표에서  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4E_g \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ 와  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  등의 전이가 가능하며 3번째 흡수띠는 상당히 높은 에너지에서 나타나므로 전하이동 흡수띠에 가려져 관측할 수 없다. 그런데 스핀 금지 전이인  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  등의 흡수띠는 크롬(III) 경우와는 달리 스핀 허용 전이 영역으로부터 매우 떨어진 낮은 에너지에서 확인될 수도 있다<sup>15,16</sup>. 본 연구의 착물 [9]에서 살펴보면 676 nm( $\epsilon=8$ ), 525 nm( $\epsilon=102$ )와 452 nm( $\epsilon=121$ )에 나타난 흡수띠는  $d-d$  전이에 의한 것으로 각각  ${}^4A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 와  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  전이로 추정되며 350 nm( $\epsilon=812$ )와 219 nm( $\epsilon=2211$ )에 나타난 흡수띠는 흡광계수로 비추어 보아 전하이동 전이에 의한 것으로 추정된다. 3가 착물 [8]과 [9]는 2개의 전하이동 전이가 관측되며 그 외의 같은 산화상태 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>17</sup>에서와 같이 리간드에 따라 한 개 혹은 두 개의 전하이동 전이가 나타나는 것을 알 수 있다.

동일한 리간드를 가지며 산화상태가 다른 착물의 전하이동 전위 위치를 비교해 보면 4가 착물 [1]은 387 nm, 3가 착물 [7]은 393 nm에서 각각 나타나며 질소 수의 증가는 (염소 수의 감소)  $d$ -궤도와 리간드의 궤도 사이 간격을 증가시키므로 단파장쪽으로 이동한다<sup>17</sup>. 착물의 전하 변화에 따라 흡수띠 이동이 증명되며, 이러한 현상은 합성한 착물에서도 잘 관측된다.

#### 적외선 흡수스펙트럼

200~500  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 M-Cl 신축진동은 비교적 강하고, 그 흡수띠의 위치가 중심 금속의 산화 수, 질량 및 배위 수에 따라 변하므로 화합물의 구조를 예측하는데 중요한 수단이 된다<sup>18</sup>. 같은 산화상태를 갖는 폴리브덴 중심 금속에서 배위 수가 증가할 수록, 그리고 같은 구조를 갖는 착물에서 산화상태가 낮을 수록 Mo-Cl 신축진동 에너지는 감소한다<sup>19</sup>. Fig. 2에 보는 바와 같이 Mo-Cl 신축진동이 4가인 착물 [3]에서는 388  $\text{cm}^{-1}$ 와 347  $\text{cm}^{-1}$ , 3가인 착물 [9]에서는 343  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 이들 위치는 산화수가 증가할 수록 장파수에서 나타나는 사실과 잘 일치한다. Mo-Cl 신축진동 흡수띠는

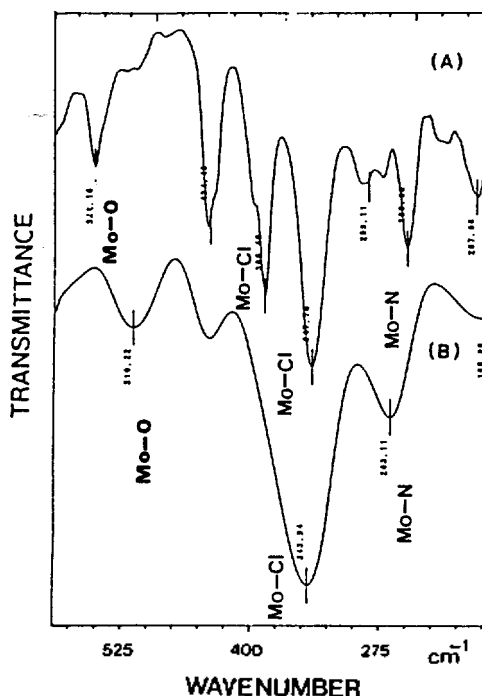


Fig. 2. Far-IR spectra of  $[\text{MoCl}_4(\text{oxine})]$  (A) and  $[\text{MoCl}_4(\text{oxine})\text{MeCN}]$  (B) with polyethylene pellet.

산화상태에 따라 특징적으로 나타나는데 이전에 보고된  $\text{MoCl}_4(\text{L})_2$  착물<sup>20</sup> 경우 300~400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 두 개의 흡수띠는 볼 수 있으며 이러한 현상은 Table 2의 모든 착물에서 잘 관측된다.

Far-IR 스펙트럼은 분자 대칭성 연구에도 도움이 된다.  $[\text{MoCl}_4(\text{L})_2]$ 과  $[\text{MoCl}_4(\text{L}\text{L})]$  같이 팔면체 구조를 갖는 착물은 Mo-Cl의  $\nu_{\text{sym}}$  및  $\nu_{\text{asym}}$ 의 에너지 차이 ( $\Delta\nu$ )에 따라  $\text{trans}(D_{4h})$ 와  $\text{cis}(C_{2v})$  구조의 추정이 가능하며<sup>19,20</sup> Allen은  $[\text{MoCl}_4(\text{bipy})]$  착물의 Mo-Cl 신축진동의 흡수띠인 345  $\text{cm}^{-1}$  및 311  $\text{cm}^{-1}$ 의  $\Delta\nu=34 \text{ cm}^{-1}$ 로써 비교적 큰 값인 것에 기인하여 이 화합물을  $\text{cis}(C_{2v})$  구조로 확인하였다<sup>20</sup>. 따라서 본 연구의 두자리 리간드 착물 [2]는 344  $\text{cm}^{-1}$  및 302  $\text{cm}^{-1}$ 에서 두 개의 Mo-Cl 신축진동의 흡수띠가 나타나며  $\Delta\nu$ 가 비교적 큰 값인 것으로 보아  $\text{cis}(C_{2v})$  구조로 판단된다. 한자리 리간드 착물인 [1]은 366  $\text{cm}^{-1}$ 에서 한 개의 Mo-Cl 신축진동의 흡수띠가 나타나므로  $\text{trans}(D_{4h})$  구조로 판단된다. 일반적으로  $\text{lutd}$ 와 같이 입체적 장애가 큰 한자리 리간드는  $\text{trans}$

Table 2. FT-IR spectral data of complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )

Complex	$\nu(\text{MoCl})$	$\nu(\text{MoN})$	$\nu(\text{MoO})$	$\nu(\text{MoP})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{PC})$	$\nu(\text{COC})$
[1] $[\text{MoCl}_4(\text{lutd})_2]$	366s <sup>a</sup>	285m							
[2] $[\text{MoCl}_4(\text{phda})]$	344m	282m				3193s			
	302m								
[3] $[\text{MoCl}_4(\text{oxine})]$	388m	266m	532m				3165br		
	347s								
[4] $[\text{MoCl}_4(\text{phqu})]$	342m		545s						1583m
	298s								
[5] $[\text{MoCl}_4(\text{pph}_3)_2]$	358s			205s				728s	
[6] $[\text{MoCl}_4(\text{dppe})]$	369m			193s				723s	
	325s								
[7] $[\text{MoCl}_3(\text{lutd})_2\text{MeCN}]$	308s	283s			2285s				
[8] $[\text{MoCl}_3(\text{phda})\text{MeCN}]$	307s	273m			2291s	3000s			
[9] $[\text{MoCl}_3(\text{oxine})\text{MeCN}]$	343s	263m	510		2292s		3064br		
[10] $[\text{MoCl}_3(\text{phqu})\text{MeCN}]$	330s		535m		2287s				1570m
[11] $[\text{MoCl}_3(\text{pph}_3)_2\text{MeCN}]$	332s			230m	2281s			711s	
[12] $[\text{MoCl}_3(\text{dppe})\text{MeCN}]$	330s			209m	2290s			730s	

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

( $D_{4h}$ ) 구조가 지배적이며 두자리 리간드는 *cis* 킬레이트 효과에 따라 *cis*( $C_{2v}$ ) 구조를 이루는 것으로 생각된다. 그러나 입체적 장애가 작은 한자리 리간드는 화합물에 따라 *trans*( $D_{4h}$ ) 및 *cis*( $C_{2v}$ ) 구조가 모두 가능한 것으로 생각되며 본 연구의 결과로는 리간드와 화합물 구조간의 일관된 성질을 확인하기에는 미흡하다. 금속-배위 원자 신축진동은  $600\text{ cm}^{-1}$  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-배위 원자 신축진동의 흡수 에너지 경향을 이용하여 혼합 리간드 착물의 스펙트럼을 해석하였다.

물리브덴 금속 착물에 대한 Far-IR의 해석<sup>21</sup>을 이용하여 보면 pyridine이나 picoline 리간드의 금속-질소 원자의 신축진동은  $200\sim 300\text{ cm}^{-1}$  영역에서 일어나고 oxalate 또는 catechol 리간드의 금속-산소 원자의 신축진동은  $470\sim 560\text{ cm}^{-1}$  부근에서 일어난다. Phenyl 고리를 갖는 phosphine 리간드 착물의 경우 금속-인 원자의 신축진동은  $200\sim 250\text{ cm}^{-1}$  영역에서 일어난다. 착물 [1]~[3]의  $266\sim 285\text{ cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 흡수띠는 금속-질소 원자의 신축진동에 의한 것으로 추정된다. 또한 착물 [3]는

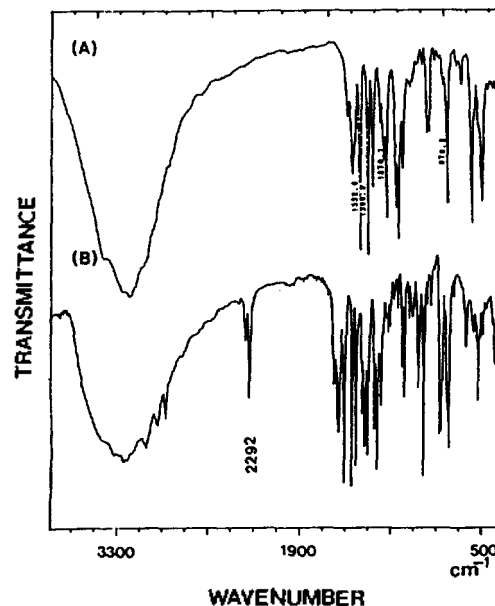


Fig. 3. FT-IR spectra of  $[\text{MoCl}_4(\text{oxine})]$  (A) and  $[\text{MoCl}_3(\text{oxine})\text{MeCN}]$  (B) with KBr pellet.

$532\text{ cm}^{-1}$ , [4]는  $545\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나는 흡수띠는 금속-산소 원자의 신축진동에 의한 것으로 추정되며, 착물 [5]와 [6]은  $205\text{ cm}^{-1}$  및  $193\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나는 흡수띠는 금속-인 원자의 신축진

동에 의한 것으로 추정된다. 착물 [3]의 경우 266  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Mo-N 신축진동 흡수띠와 532  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Mo-O 신축진동 흡수띠가 관측되므로 oxine은 두 자리 리간드로 작용하였음을 알 수 있다. 그의 3가 착물 [7]~[12]에서도 Mo-N, Mo-O, Mo-P 신축진동 흡수띠가 관측되므로 금속에 리간드가 결합된 것을 알 수 있다.

Acetonitrile의 C≡N 신축진동은 자유 리간드에서 2260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타나며 몰리브덴에 배위되면 2280  $\text{cm}^{-1}$  부근으로 이동한다<sup>10</sup>. 따라서 Fig. 3의 oxine 착물에서 보여주듯이 합성한 3가 착물의 2281~2292  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타난 흡수띠는 배위된 acetonitrile의 C≡N 신축진동이며, 그 밖의 리간드의 특징적인 흡수띠는 Table 2에 요약하였다.

본 연구는 교육부 기초과학연구비에 의한 것이며 이에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Rollison, C. L. *Comprehensive Inorganic Chemistry*; 1st Ed.; Bailar, J. C., Ed.; Pergamon Press: London, U. K., 1976; Vol. 3, p 700.
2. (a) Michell, P. C. H. *Quart. Rev.* **1966**, *20*, 103; (b) Boorman, P. M.; Mabbs, F. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1299; (c) Bishop, P. T.; Zubieta, J. A. *Polyhedron* **1986**, *5*, 36.
3. (a) Michell, P. C. H. *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 315; (b) Gillard, R. D. *Comprehensive Coordination Chemistry*; 1st Ed.; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1987; Vol. 3, p 1265.
4. (a) Spivack, B.; Pori, Z. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 99; (b) Garner, C. D.; Bristow, S. *Molybdenum Enzymes*; Spiro, T. G., Ed.; Wileys: N. Y., 1985; p 343.
5. (a) Carmichael, W. M.; Edwards, D. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1181; (b) Can, C. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2309.
6. (a) Furani, C.; Piovesana, O. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 341; (b) Jorgensen, C. K. *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 1495.
7. (a) Jonassen, H. B.; Bailin, L. J. *Inorg. Syn.* **1962**, *7*, 140; (b) Andruchow, W.; Dilliddo, J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 689.
8. Smith, P. W.; Wedd, A. G. *J. Chem. (A)* **1966**, 231; (b) Westland, A. D.; Murrithi, N. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2971.
9. (a) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 872; (b) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 612.
10. Allen, E. A.; Fowles, W. A. *J.* **1964**, 4531.
11. Anker, M. W.; Wedd, A. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2639.
12. Dilworth, J. R.; Zubieta, J. *Inorg. Syn.* **1980**, *24*, 193.
13. Allen, E. A. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4531.
14. Furani, C. *Inorg. Chem.* **1971**, 2971.
15. (a) Furani, C.; Piovesana, O. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 341; (b) Irving, R. J.; Steele, M. C. *Austr. J. Chem.* **1957**, *10*, 490.
16. Wardlaw, W.; Harding, A. J. I. *J.* **1926**, 1592.
17. Morita, T. S.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2678.
18. Clark, R. J. H. *Spectrochimica Acta.* **1965**, *21*, 955.
19. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons: N. Y., 1970; p 213.
20. Feenan, A.; Fawles, G. W. A. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1636.
21. (a) Fong, D. M.; Mccarthy, P. J.; Nakamoto, K. *Spectrochimica Acta*, **1965**, *21*, 955; (b) Clack, R. J. H.; Williams, C. S. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 351; (c) Hopkins, M. D.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5368.