

산소-니트로실 착물의 연구 (제 2 보)  
부틸아미드옥심 유도체의 텅스텐 산소-니트로실 착물의  
합성과 특성

盧守均 · 吳相午\*

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1995. 7. 11 접수)

Studies of Oxo-Nitrosyl Complexes(II)  
Synthesis and Properties of Tungsten Oxo-Nitrosyl Complexes  
with Butylamidoxime Derivatives

Soo Gyun Roh and Sang Oh Oh\*

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

(Received July 11, 1995)

**요 약.** 본 연구의 텅스텐 옥소-니트로실 착물  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_5\text{O}_{12}(\text{NO})_2\{\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{RC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$  [ $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{SCH}_2$ ] 은 텅스텐(VI) 다핵 착물  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ , 텅스텐 디니트로실 단핵 착물  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$  및 부틸아미드옥심 유도체의 반응에서 얻었다. 합성한 착물은 원소분석, 적외선, 전자 흡수 및 핵자기 공명 스펙트럼에 의해 특성을 조사하였다. 전자를 끌어 당기는  $\{\text{W}(\text{NO})_2\}^{2+}$  단위체는 두 개의 이핵체  $\{\text{W}_2\text{O}_5\}^{2+}$  사이의 중심에 삽입되어 오핵종을 이룬다.  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_5\text{O}_{12}(\text{NO})_2\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ 의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 네 개의 이중선이 나타남으로 양성자간의 상호작용이 큰 것을 추정할 수 있다.  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 배워된 네 개의 배워자중 두 개의 배워자가 나타남으로 두 배워자의 서로 다른 배워모형과 대칭성에 대한 정보를 준다.  $\{\text{W}(\text{NO})_2\}^{2+}$  단위체는 형식상  $\text{C}_{2v}$  대칭을 가진다.

**ABSTRACT.** The tungsten oxo-nitrosyl complexes  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_5\text{O}_{12}(\text{NO})_2\{\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{RC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$  ( $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{SCH}_2$ ) have been synthesized by the reactions of polyoxotungsten complex  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$  and tungsten dinitrosyl monomeric complex  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$  with butylamidoxime derivatives. The prepared complexes have been characterized by elemental analysis, infrared, UV-visible,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The pentanuclear species was formed by the interaction of the electron-withdrawing  $\{\text{W}(\text{NO})_2\}^{2+}$  unit between the two dinuclear tungsten  $\{\text{W}_2\text{O}_5\}^{2+}$  cores. We can estimate to exist large proton interactions viewed from the four doublet in  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_5\text{O}_{12}(\text{NO})_2\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ . We also drew informations of the two different coordination mode and symmetry of the complexes because two ligands appear in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra instead of four. The  $\{\text{W}(\text{NO})_2\}^{2+}$  unit has been *cis*-form and  $\text{C}_{2v}$  symmetry in geometric structure.

서 론

배위화학의 한 분야인 다핵산소금속체의 관심은 선택적인 반응성 개발로 새로운 구조의 착물을 얻

는데 있다. 또한 얻은 새로운 착물을 의학, 생물학, 촉매, 물질과학 등의 분야로 연구됨에 따라 관심이 증대되고 있다.<sup>1</sup> 다핵산소금속체의 표면 치환은 금

속산화물에 대한 반응과 특징의 모델 연구로 활발이 진행되고 있다.<sup>2-6</sup> 전이금속과 질소와의 다중결합은 여러가지 중요성을 지니고 있다. 즉, 질소가 암모니아로 되는 환원은 화학적인 과정이나 효소 과정의 매개체,<sup>7</sup> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xMoO<sub>3</sub> 촉매재에 의한 프로펜의 암모니아화,<sup>8</sup> 대기 환경오염 조절 과정에서 NO의 산화나 환원 반응에 중요하다.<sup>9</sup>

니트로실과 diazenido 배위자는 유사하며, NO<sup>+</sup>와 HN<sub>2</sub><sup>+</sup>는 CO와 N<sub>2</sub>의 등전자이다. 니트로실은 중성 형태로 가정되지만, 니트로실의 금속 결합(MNO)은 기하구조가 선형(sp)이나 굽은형(sp<sup>2</sup>)에 따라 한 개의 전자나 세 개의 전자를 가진다. 또한, NO의 선형 결합 방식은 Lewis 염기 작용으로, NO의 굽은 결합 방식은 Lewis 산으로 작용한다. MNO는 diazenido 배위자인 MNNR도 마찬가지로 전자적 성질을 가진다.<sup>10</sup> 이러한 두 배위자의 기능은 최근의 연구로 Lindqvist 형태의 몰리브덴과 텅스텐 착물인 [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NO)]<sup>3-</sup>와 [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NNPh)]<sup>3-</sup> 및 [W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NO)]<sup>3-</sup>와 [W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NNPh)]<sup>3-</sup>에서 유사한 성질을 볼 수 있다.<sup>3(a),6,10,11</sup> [Mo(NNPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 단위체가 포함된 유기 diazenido 유도체인 다핵산소 몰리브덴 착물은 사핵체<sup>12</sup>와 팔핵체<sup>13</sup>가 알려졌고, [W(NNPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 단위체가 포함된 유기 diazenido 유도체인 다핵산소 텅스텐 착물은 아직 얻지 못했다. [M(NO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M=Mo, W) 단위체가 포함된 다핵산소금속체는 최근 우리들의 연구에서 얻었다.<sup>5,14</sup> 앞선 결과의 토대로 [M(NO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M=Mo, W) 단위체와 [M(NNPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M=Mo, W) 단위체의 전자를 끌어당기는 능력을 비교할 때 [M(NO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M=Mo, W) 단위체가 큰 것으로 추정된다. 텅스텐 산소-니트로실 착물은 몰리브덴 산소-니트로실 착물 얻는 방법과 다르기 때문에, 텅스텐 니트로실 착물을 매개체로 이용해야만 얻을 수 있다.

현재까지, [W(NO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>가 포함하는 다핵산소금속체는 그 성질에 관한 연구가 되어 있지 않았기 때문에 본 연구에서는 이소부틸아미드옥심, 노르말 부틸아미드옥심, 메틸티오아세트아미드옥심 배위자를 사용하여 새로운 착물을 합성하여 특성을 조사해 보고자 한다. 아울러, 텅스텐 산소-니트로실 착물에 전자끌어당기는 성질을 가진 [W(NO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 단위체와 두 개의 이핵체 텅스텐의 전자적 상호작용 및 화학적 성질을 조사해 보고자 한다.

## 실 험

### 시약 및 기기

본 연구에 사용한 시약은 1급 혹은 특급으로 정제하지 않고 사용하였으며, 사용한 용매는 적절한 건조제를 사용하여 정제하였다. 탄소, 수소, 질소 원소분석은 Carlo Erba Model 1160 Elemental Analyzer를 사용하였다. 전자 흡수 스펙트럼은 Shimadzu의 UV-265를 사용하였고, 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR 470 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었고, <sup>1</sup>H NMR과 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 Varian Unity Plus 300 분광광도계를 이용하여 CD<sub>3</sub>OD-d<sub>4</sub> 용매로 측정하였다.

### 출발물질

(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>],<sup>15</sup> [W(NO)<sub>2</sub>(acac)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sup>16</sup>는 문헌에 따라 합성하였다.

### 리간드 합성

알려진 방법에 따라 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(NH<sub>2</sub>)NOH, *n*-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>)NOH, CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>)NOH을 합성하였다.<sup>17</sup>

### 착물의 합성

{(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N}<sub>2</sub>[W<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(NO)<sub>2</sub>]{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(NH<sub>2</sub>)NHO}<sub>2</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(NH)NO]<sub>2</sub> (1). 10 mL의 메탄올속에 (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] 0.54 g(0.28 mmol)과 [W(NO)<sub>2</sub>(acac)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> 0.38 g(0.75 mmol)을 저어주면서 첨가한 다음 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(NH<sub>2</sub>)NOH 1.22 g(24 mmol)과 *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 0.16 g(0.5 mmol)을 순서대로 천천히 첨가하였다. 이 현탁액을 48시간 동안 환류시켰고, 농축시킨 후 물을 가해 초록색의 작은 결정체를 침전시켰다. 얻은 물질은 0.42 g이었고, [W(NO)<sub>2</sub>(acac)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]를 근거로 계산한 수율은 27%이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 27.58(27.95), H% 5.42(5.38), N% 8.09(8.15); <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-d<sub>4</sub>) δ 1.01(t, *J*=7.5, 7.2 Hz, 12H), 1.05(d, *J*=6.6 Hz, 6H), 1.12(d, *J*=6.9 Hz, 6H), 1.24(d, *J*=6.9 Hz, 6H), 1.32(d, *J*=6.9 Hz, 6H), 1.43(m, 8H), 1.66(m, 8H), 3.31(m, 8H), 4.86(s, 2H); <sup>13</sup>C NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-d<sub>4</sub>) δ 14.08(4CH<sub>3</sub>), 19.37(2CH<sub>3</sub>), 19.49(2CH<sub>3</sub>), 20.73(4CH<sub>2</sub>), 21.87(2CH<sub>3</sub>), 22.56(2CH<sub>3</sub>), 24.84(4CH<sub>2</sub>), 29.77(CH), 31.80(CH), 59.33(4CH<sub>2</sub>), 164.04(C=N),

179.33(C=N); IR(KBr) 3305(*m*), 3165(*m*), 1716(*s*), 1659(*m*), 1610(*vs*), 1549(*m*), 1457(*m*), 940(*s*), 928(*s*), 894(*vs*), 746(*s*), 707(*m*), 660(*s*)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(MeOH)  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$  431(3.14), 646(1.82).

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{O}_{12}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$  (2). 5 mL의 메탄올속에  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$  0.54 g(0.28 mmol)과  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  0.38 g(0.75 mmol)을 저어주면서 첨가한 후  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$  1.22 g(12 mmol)과  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  0.16 g(0.5 mmol)을 순서대로 첨가하였다. 이 현탁액을 40시간 동안 환류시켰고, 얻은 초록색의 용액을 진공하에서 농축시켰다. 착물을 얻기 위해 물 20 mL 가하면, 작은 초록색의 결정체가 점차 생성되었다. 얻은 물질은 0.37 g이었고  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 를 근거로 하여 계산한 수율은 24%이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 27.62(27.95), H% 5.53(5.38), N% 8.08(8.15);  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD-d}_4$ )  $\delta$  0.94(*m*, 3H), 1.02(*m*, 12H), 1.41(*m*, 8H), 1.65(*m*, 8H), 2.06(*t*,  $J=7.8, 7.2$  Hz, 2H), 3.30(*m*, 8H), 4.85(*s*, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD-d}_4$ )  $\delta$  13.26( $\text{CH}_3$ ), 13.78( $\text{CH}_3$ ), 13.99(4 $\text{CH}_3$ ), 20.67(4 $\text{CH}_2$ ), 21.50( $\text{CH}_2$ ), 24.77(4 $\text{CH}_2$ ), 31.06( $\text{CH}_2$ ), 33.59( $\text{CH}_2$ ), 59.37(4  $\text{CH}_2$ ), 157.48(C=N), 159.28(C=N); IR(KBr) 3365(*v*), 3165(*m*), 1719(*s*), 1663(*m*), 1600(*vs*), 1563(*m*), 1475(*v*), 942(*s*), 926(*s*), 900(*vs*), 743(*s*), 665(*s*)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(MeOH)  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$  430(3.05), 643(1.74).

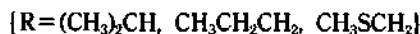
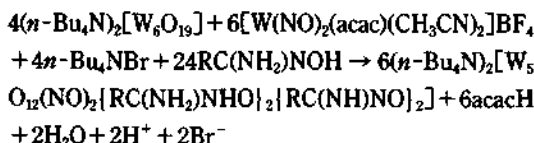
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{O}_{12}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$  (3). 10 mL의 메탄올속에  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$  0.54 g(0.28 mmol),  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  0.25 g(0.5 mmol) 및  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  0.16 g(0.5 mmol)을 저어주면서 첨가한 다음  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$  1.63 g(16 mmol)을 첨가하였다. 이 현탁액을 48시간 동안 환류시킨 후 초록색의 용액을 실온에 냉각시켰다. 반응용액을 농축시킨 후 물을 첨가하여 결정화시켰다. 생성된 초록색의 작은 결정체를 여과하고, 세척은 물, 에탄올, 에테르 순서로 하였다. 얻은 물질은 0.63 g이었고  $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ 를 근거로 계산한 수율은 39%이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 24.53(24.78), H%

4.90(4.73), N% 7.72(7.88);  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD-d}_4$ )  $\delta$  1.02(*t*,  $J=6.9, 6.9$  Hz, 12H), 1.43(*m*, 8H), 1.66(*m*, 8H), 2.04(*s*, 3H), 3.08(*m*, 8H), 3.25(*m*, 8H), 4.86(*s*, 2H); IR(KBr) 3380(*v*), 3155(*m*), 1723(*s*), 1660(*m*), 1605(*vs*), 1565(*m*), 1472(*v*), 944(*s*), 932(*s*), 899(*vs*), 744(*vs*), 654(*s*)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(MeOH)  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$  431(3.14), 651(1.71).

### 결과 및 고찰

**착물의 합성.** 앞서 합성한 방법과 유사하며,<sup>5,14</sup> 이 방법은 두 개의 텅스텐(VI) 이핵종 사이에 전자 끌어당기는 능력이 있는  $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체를 고착시키는 것이다. 반응식은 다음과 같다.



지금까지 보고된 산소-니트로실 폴리브렌 착물,<sup>2-4</sup> 은 다핵종이나 다핵종 옥소 착물로 출발하여 히이드록시아민의 환원제를 이용한 합성이 많았다. 이와 같이 합성한 물질은  $[\text{Mo}(\text{NO})]^{3+}$  단위체를 포함한 착물하였고,  $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체를 포함한 다핵산소금속체는 우리들의 연구한 보고외에는 없었다.<sup>5,14</sup> 우리들의 연구에서 아미드옥심 작용하에 소량의 혼합된  $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체가 포함된 다핵산소물리브렌금속체를 얻었다. 본 연구에서는 앞서 제시한 반응과정으로 용이하게 새로운 텅스텐 산소-니트로실 착물을 합성하였다. 텅스텐 착물은 우리들의 연구전까지 알려지지 않았다. 합성한 착물에 대한 원소분석결과는 합성부분에 제시하였고 측정치와 계산치가 좋은 일치를 보였다.

**적외선 흡수 스펙트럼.** 합성한 착물에 대한 적외선 스펙트라 데이터를 착물의 합성 부분에 요약하였다. 합성한 착물에 포함하는  $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체는 선행 연구에서와 마찬가지로 두 개의 말단 NO는 시스 위치로 배위되었고,  $\nu(\text{NO})$ 의 두 곳의 강한 흡수띠는 대칭 신축 진동과 비대칭 신축 진동으로 1723~1716와 1610~1600  $\text{cm}^{-1}$  각각 나타났

다.  $[W(NO)_2]^{2+}$  단위체와  $[Mo(NO)_2]^{2+}$  단위체 사이의 뚜렷한 흡수띠 차이가 나타났고, 이는 몰리브덴과 텅스텐 원소에 대한 고유의 힘의 상수와 전자 운에 따른 것으로 해석할 수 있다. 하지만  $\pi$ -역결합에 기인된 것이 크게 작용한 것 같다. 배위자 NH의 비대칭 신축 진동과 대칭 신축 진동은 3380~3305와 3165~3155  $cm^{-1}$ 에서 나타났고, NH의 굽힘진동은 1565~1549와 1475~1452  $cm^{-1}$ 에서 나타났다. 스펙트럼상 1663~1659  $cm^{-1}$ 에 나타난 것은  $C=N^+$ 로 추정되고, 이는 쓰비터 이온의 존재로 추정할 수 있다. 금속과 말단산소간 신축진동은 944~894  $cm^{-1}$ 에서 강한 흡수띠가 세 개가 나타났고, 금속과 산소가교간 신축진동은 745와 660  $cm^{-1}$  부근 영역에서 강한 흡수띠가 나타났다. 이러한 금속과 말단산소간 신축진동, 금속과 산소가교간 신축진동은 다핵산소 금속체인 것을 알 수 있다.<sup>14(c)</sup> 또한 텅스텐 착물에서 나타난 금속과 말단산소간의 진동흡수띠가 몰리브덴 착물에서 보다 높은 에너지의 흡수띠가 나타남으로 비편재화되어 있다는 것을 추정할 수 있다.

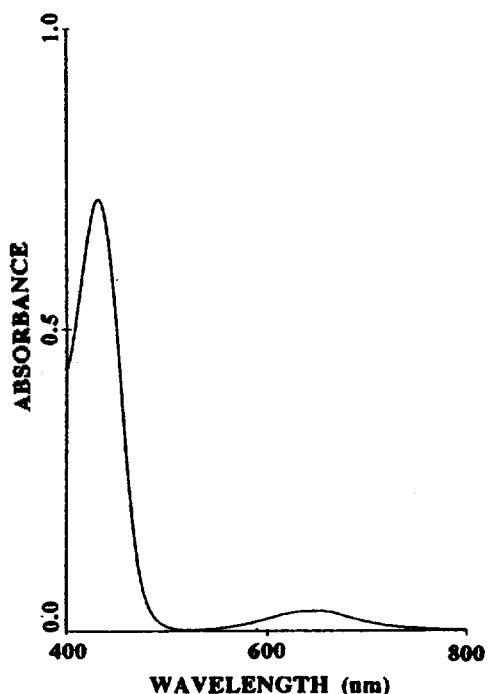


Fig. 1. Electronic spectrum of  $5 \times 10^{-4} M$   $(n-Bu_4N)_2 [W_5O_{12}(NO)_2 \{ (CH_3)_2CHC(NH_2)NHO \}_2 \{ (CH_3)_2CHC(NH)NO \}_2]$  in methanol.

**전자 흡수 스펙트럼.** 합성한 착물에 포함된  $cis-[W(NO)_2]^{2+}$  단위체에 대한 전자 흡수 스펙트럼의 데이터는 착물의 합성에서 요약하였고, 착물(1)의 전자 흡수 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다. 얻은 착물의 중심에 위치한  $[W(NO)_2]^{2+}$ 는 육배위체로 선행된 연구<sup>14</sup>에서의 같이 두 개의 극대 흡수띠를 예측할 수 있다.

아미드옥심과 금속간 상호작용 관계는 착물의 극대 흡수띠의 이동이 거의 없으므로 실제 독립적인 것을 볼 수 있다. 몰리브덴 산소-니트로실과 텅스텐 산소-니트로실 착물의 전자 흡수띠 모형을 비교하면 전자는 436, 439 nm에서 약간 낮은 여개 극대 흡수 띠가 나타났고, 후자는 430~431 nm 부근에서 약간 높은 극대 흡수 띠가 나타났다. 얻은 텅스텐 산소-니트로실 착물은 643~651와 430~431 nm에서 두 개의 띠가 나타났다. 선행된  $C_{2v}$  분자궤도 도해에서 첫번째 나타나는 띠는  $d-d$  전이  $\{a_2[d_{xy}, \pi^*(NO)]\}$  혹은  $b_2[d_{z^2}, \pi^*(NO)] \rightarrow b_1[\pi^*(NO)]$ 로 추정되고 두번째 나타나는 띠는 전하이동 전이  $\{a_1[d_{z^2}, \pi^*(NO)] \rightarrow b_1[\pi^*(NO)]\}$ 로 추정되어진다.<sup>19</sup>

**<sup>1</sup>H NMR 스펙트럼.** 합성한 착물(1), (2), (3)에 대한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 데이터를 착물의 합성에서 나타내었고, 착물 (1)에 대한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 얻은 착물의 스펙트럼은 테트라부틸암모늄과 배위자의 위치 확인으로서 착물의 대칭성, 입체적인 조건 및 양성자의 상호작용을 추정하는데 도움을 준다.

착물 (1)의 테트라부틸암모늄  $\{(CH_3)_3CH_2CH_2CH_2\}_3 N^+ CH_2(\alpha)CH_2(\beta)CH_2(\gamma)CH_3(\delta)$ 은 1.01( $\delta$ ), 1.43( $\gamma$ ),

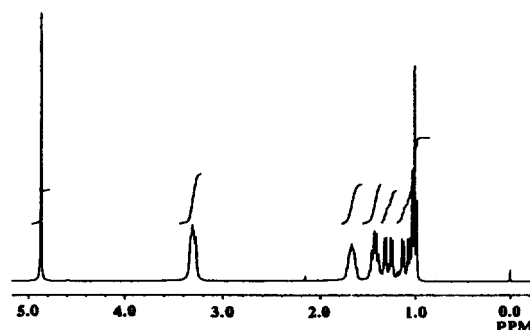


Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of  $(n-Bu_4N)_2 [W_5O_{12}(NO)_2 \{ (CH_3)_2CHC(NH_2)NHO \}_2 \{ (CH_3)_2CHC(NH)NO \}_2]$ .

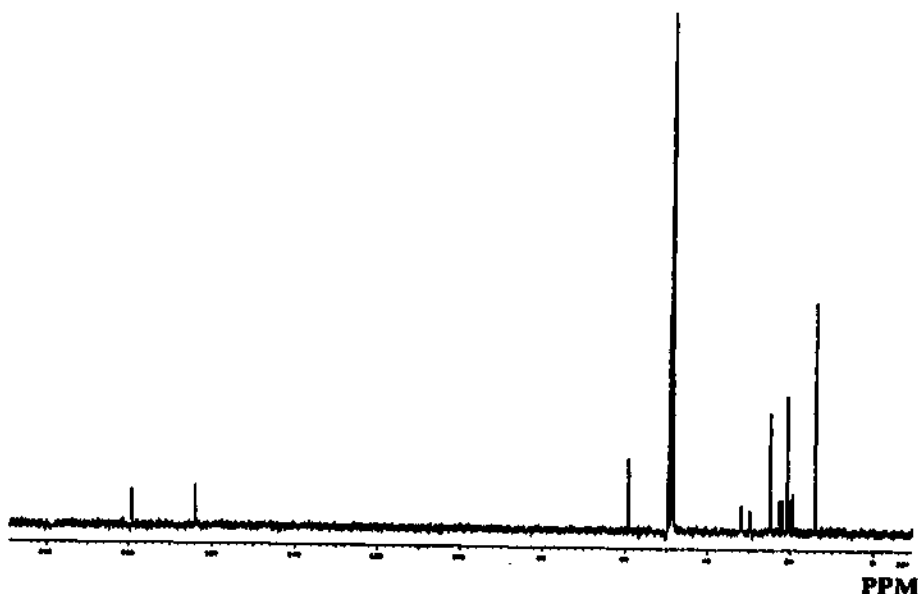


Fig. 3.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_5\text{O}_{12}(\text{NO})_2] \cdot 2((\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NHO})_2 \cdot 2((\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH})\text{NO})_2$ .

1.66( $\beta$ ), 3.31( $\alpha$ ) ppm 내 곳에서 나타났다. 테트라부틸암모늄의 붕우리는 우선 대칭적인 착물임을 유추할 수 있다. 임의적 배위자 $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ 의  $2\text{CH}_3$ 는 1.05, 1.12, 1.24, 1.32 ppm의 네 곳에서 이중선으로 나타났으며, 이러한 것은 다메틸기 위치의 입체적인 장애와 양성자 상호작용이 관련된 것으로 추정된다. 배위자의 CH는 테트라부틸암모늄에 걸쳐 나타나기 때문에 정확한 위치를 정할 수 없다. 배위자의  $-\text{C}=(\text{NH}_2)$ 는 4.86 ppm에서 용매와 겹쳐서 나타났다. 착물 (2)와 (3)의 테트라부틸암모늄은 착물 (1)에서와 마찬가지로 나타났으며 화학적 이동은 거의 없었다. 착물의 양이온과 배위자가 일부 겹쳐서 나타나 다중선이 많았고 양성자의 상호작용이 있다는 것을 추정할 수 있다. 또한, 각각의 착물은 두 개의 테트라부틸암모늄과 네 개의 배위자로 직접적인 정보를 얻을 수 없으나  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼으로부터 대칭적인 착물과 양성자 상호작용의 여부를 예측할 수 있다.

$^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼. 착물 (1)과 (2)의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 데이터는 착물의 합성에서 나타내었고,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 앞서  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼보다 물질의 특성 분석에 많은 정보를 얻을 수 있다. 얻은 착물 (1)의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 Fig. 3에서 나타내

었다.

착물 (1)의 테트라부틸암모늄  $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2(\delta)\text{CH}_2(\gamma)\text{CH}_2(\beta)\text{CH}_3(\alpha)\}$  흡수띠는 14.08( $\alpha$ ), 20.73( $\beta$ ), 24.84( $\gamma$ ), 59.33( $\delta$ ) ppm에서 각각 나타났고, 착물 (2)는 13.99( $\alpha$ ), 20.67( $\beta$ ), 24.77( $\gamma$ ), 59.27( $\delta$ ) ppm에서 각각 나타났다. 테트라부틸암모늄은 화학적 이동이 거의 없으며 이런 화학적 이동은 양성자의 상호작용에 따른 것이라고 추정된다. 또한 두 개의 테트라부틸암모늄이 스펙트럼상에 한 개의 양이온처럼 나타난 것은 대칭으로 배열되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 착물 (1)의 배위자는 서로 다른 배위모형으로 배열되어 있다는 것을 추정할 수 있다. 선행 연구한 물리브덴 산소-니트로실 착물에 대한 구조 분석은 두 가지의 배위모형으로 배열되어 있다.<sup>5</sup> 하나의 배위자 모형은  $\text{RC}(\text{NH})\text{NO}^{2-}$ 이고, 또 다른 배위자 모형은 쯔비터 이온으로  $\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NHO}$ 이다. 본 연구의 텅스텐 산소-니트로실 착물 (1)의 배위자  $(\text{CH}_3)_2(\gamma)\text{CH}(\beta)\text{C}(\alpha)(\text{NH})\text{NO}^{2-}$ 는 19.37( $\gamma$ ), 19.49( $\gamma$ ), 29.77( $\beta$ ), 164.04( $\alpha$ )에서 각각 흡수붕우리가 나타났고, 배위자  $(\text{CH}_3)_2(\gamma)\text{CH}(\beta)\text{C}(\alpha)(\text{NH}_2)\text{NHO}$ 는 21.87( $\gamma$ ), 22.56( $\gamma$ ), 31.80( $\beta$ ), 179.33( $\alpha$ )에서 각각 나타났다. 이소부틸아미드옥심메이트는 아민의 질소 주개원자, 옥심의 질소 및 산소 주개원자가 금속에 배위됨으로

배위자의 전자밀도 감소로 쓰비트 이온의 배위자보다 낮은 장으로 이동되었다는 것을 추정할 수 있다. 마찬가지로 착물 (2)의 배위자  $[\text{CH}_3(\delta)\text{CH}_2(\gamma)\text{CH}_2(\beta)\text{C}(\alpha)(\text{NH})\text{NO}]$ 는 13.26( $\delta$ ), 20.67( $\gamma$ ), 31.06( $\beta$ ), 157.48( $\alpha$ ) ppm에서 각각 나타났고,  $[\text{CH}_3(\delta)\text{CH}_2(\gamma)\text{CH}_2(\beta)\text{C}(\alpha)(\text{NH}_2)\text{NHO}]$ 는 13.78( $\delta$ ), 21.50( $\gamma$ ), 33.59( $\beta$ ), 159.28( $\delta$ ) ppm에서 각각 나타났다. 착물 (2)에서도 착물 (1)과 같이 두 개의 배위모형이 존재하였고, 한 배위자는 다른 배위자보다 낮은 장(ppm)에서 나타났다. 부틸아미드옥심메이트(-2)는 두 개의 질소 주개원자와 한 개의 산소 주개원자가 세 개의 텅스텐 금속에 배위되어 있고, 쓰비트 이온의 배위자보다 전자밀도가 금속으로 많이 이동됨에 따라 화학적 이동이 낮은 장(ppm)에서 나타난 것으로 추정된다. 착물 (1)의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 두 배위자의 화학적 이동의 차이가 착물 (2)에 비해 다소 차이가 크다. 이러한 것은 착물의 입체적인 효과로 간주된다. 또한 화학적 이동이 보다 낮은 장(ppm)에서 크게 나타난 것은 비편재화가 존재한다는 것을 예측할 수 있다. 지금까지 분광학적인 방법으로 합성한 착물을 요약하면, 적외선이나 전자 흡수 스펙트럼은  $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체의 두 개의 니트로실 배위자가 시스형으로 배위되어 있다. 본 연구의 착물  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{W}(\text{NO})_2\{\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{RC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$  ( $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_2$ )은 선행 연구한 몰리브덴 산소-니트로실 착물<sup>5</sup>과 같은 오핵 착물로 추정되며, 두 개의 이핵종은 대칭적인 구조를 이룬다.  $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체는 텅스텐 6가에 직접적인 영향을 주지 못하나,  $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체가 몰리브덴 6가에 전자적인 영향을 미치는 것보다 크다. 따라서,  $[\text{W}$

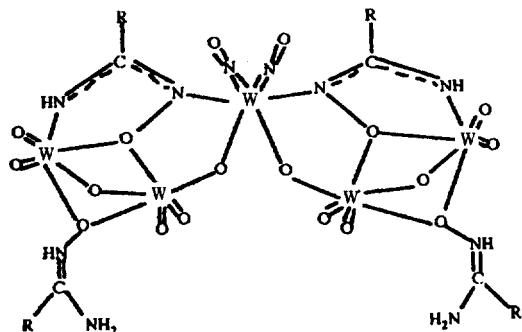
$(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체는 적외선 스펙트라이나  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트라이으로 텅스텐 6가의 전자적인 비편재화가 존재한다는 것을 판단할 수 있다.

위의 그림은 분광학적인 결과의 구조이며,  $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체는 착물의 중심에 위치하며, 두 개의 이핵종이 포함한 배위자 아미드옥심메이트의 질소 원자와 쓰비트 이온의 산소가교로 연결되어 있다. 위의 착물의 예상구조에서 나타난 것과 같이 두 배위자의 배위모형이 다르며 하나는 두 개의 양성자가 해리되어 배위하며 또다른 하나는 쓰비트 이온으로 배위하여 존재하고 있다. 분광법으로 텅스텐의 산화상태 6가와  $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$  단위체가 포함한 오핵체 착물은 각각 전자적으로 약간 비편재화되어 있다는 것을 추정할 수 있다.

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학 육성 연구비(BSI-95-3403)에 의한 것이며 당부에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- (a) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983. (b) Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34. (c) Haushalter, R. C.; Mundi, L. A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- (a) Gouzerh, P.; Jeannin, Y.; Proust, A.; Robert, F.; Roh, S.-G. In *Polyoxometalates: From Platonic Solides to Anti-Retroviral Activity*; Pope, M. T.; Muller, A., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1994. (b) Gouzerh, P.; Jeannin, Y.; Proust, A.; Robert, F.; Roh, S.-G. *Molecular Engineering* **1993**, *3*, 79.
- (a) Gouzerh, P.; Jeannin, Y.; Proust, A.; Robert, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1989**, *28*, 1363. (b) Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1993**, *32*, 115. (c) Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5291.
- (a) Proust, A.; Touvenot, R.; Robert, F.; Gouzerh, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5299. (b) Proust, A.; Fournier, M.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *215*, 61. (c) Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 825.



R =  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_2$

5. Roh, S.-G.; Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 836.
6. Proust, A.; Thouvenot, R.; Roh, S.-G.; Yoo, J.-K.; Gouzerh, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4106.
7. (a) Chatt, J. R.; Dileworth, R. L.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589. (b) Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1852. (c) Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 197. (d) Richards, R. L. *Chem. Brit.* **1988**, 133. (e) Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 425.
8. Graselli, R. K. *J. Chem. Educ.* **1988**, *63*, 216.
9. Pandey, K. K. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *51*, 69.
10. (a) Mingos, D. M. P. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1209. (b) Hoffmann, R.; Chen, M. M. L.; Elian, M.; Mingos, D. M. P. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2666. (c) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339. (d) Minelli, M.; Hubbard, J. H.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 70.
11. Kang, H.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1992.
12. Liu, S.; Shaikh, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4305.
13. (a) Hsieh, T.-C.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Commun.* **1985**, 1749. (b) Hsieh, T.-C.; Shaikh, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4079.
14. Roh, S. G.; Oh, S. O. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 393.
15. Fournier, M. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 80.
16. Sen, A.; Thomas, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 1251.
17. Eloy, F.; Lenaers, R. *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155.
18. (a) Zhang, S.; Liao, D.; Shao, M.; Tang, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 37. (b) Zhang, S.; Huang, G.; Shao, M.; Tang, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 37.
19. Minelli, M.; Hubbard, J. H.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 970.