

디니트로실 몰리브덴 착물의 합성과 특성에 관한 연구

鄒吉明* · 金日出 · 崔普鎔

경남대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 9. 30 접수)

A Study on Synthesis and Characterization of Dinitrosylmolybdenum Complexes

Kiel-Myung Doh*, Ill-Chool Kim, and Bo-Yong Choi

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received September 30, 1994)

요 약. 본 실험의 중성 화합물인 $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$ 는 CH_2Cl_2 용매하에서 $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ 과 한자리 리간드를 반응시켜 얻었다. $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_4](\text{ClO}_4)_2$ 은 아세톤 용매하에서 중성 $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$ 와 한자리 리간드의 반응으로 얻어진다. 합성에 이용된 리간드는 4-dimethylaminopyridine(dmap), pyridine(py) 그리고 isoquinoline(isoq)을 사용하였다. 합성한 cis-dinitrosylmolybdenum 착물은 elemental analysis, infrared, UV-Visible spectroscopy 그리고 ^1H NMR 등을 이용하여 그 특성을 조사하였다. 적외선 스펙트럼은 모든 착물이 팔면체 구조로서 두 개의 NO기가 cis 위치로 배위되어 있음을 나타낸다.

ABSTRACT. The reactions of $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ with unidentate ligands in CH_2Cl_2 solvent afforded monomeric complexes $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$. $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_4](\text{ClO}_4)_2$ was obtained by reaction of unidentate with $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$ in acetone solvent. 4-Dimethylaminopyridine(dmap), pyridine(py), and isoquinoline(isoq) were used as coordinating ligands. These dinitrosylmolybdenum complexes are prepared and characterized by elemental analysis, ^1H NMR, infrared, and UV-Visible spectroscopy. The infrared spectra indicate that the NO groups occupy cis-positions of the octahedral.

서 론

6족의 전이원소인 몰리브덴 화합물의 합성은 $[\text{MoO}]^{4+}$, $[\text{MoO}_2]^{2+}$, $[\text{MoO}_3]^{+}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ 등의 옥소화합물과 황이 가교된 화합물이 대부분으로 이것은 몰리브덴이 다른 전이금속과 달리 높은 산화 상태에서 안정하기 때문이다.¹ 최근에는 낮은 산화 상태에서 촉매활성을 가지는 디니트로실 화합물의 합성과 그 구조의 해석에 관한 많은 연구가 실시되고 있으며, 특히 NO는 금속에 배위될 때 삼전자 주개인 NO^+ 의 선형 리간드 또는 일전자 주개인 NO^- 의 굽힘형 리간드로 작용하여 NO^+ 는 CO 유도체와 등전자 및 등구조 화합물을 형성한다.^{2,3}

또한 이 디니트로실 화합물은 NO기가 금속에 배위될 때 CO보다 강한 π -받개로 안정한 화합물을 형

성하며²⁻⁵ NO가 선형 결합방식일 경우 Lewis 염기로 작용하고 굽은형 결합방식일 경우 Lewis산으로 작용한다. 즉 디니트로실 화합물은 염기와 산의 토트머 현상에 의해 리간드의 해리 없이도 포화된 금속을 불포화 금속으로 전환시킬 수 있으므로 효과적인 균일 촉매로 작용한다.⁶⁻⁸

1964년 Cotton과 Johnson은 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 에 NOCl 의 작용으로 $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ 를 합성하였다.⁹ 그리고 Eisenberg 등은 $[\text{Ru}(\text{NO})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ 를 합성해서 그 구조를 확인한 결과¹⁰ NO가 선형 및 굽힘형(Ru-N-O, 136°)으로 결합되어 있음을 확인했다. 특히 많은 NO 화합물은 여러가지 반응을 촉진시키는데 $\text{RuH}(\text{NO})\text{L}_3$ 등의 화합물은 올레핀 중합반응 및 수화반응의 촉매 역할을 하며 Pd(II)와 Pt(II)의 NO 화합

물은 올레핀 산화를 촉진시킨다.

따라서 이 니트로실 화합물은 NO의 전자적 성질과 할로겐의 메기반응(abstraction reaction)¹¹으로 빈배위자리를 가질 수 있기 때문에 올레핀의 수소화, 이성질체화 및 중합반응을 일으킬 수 있고, 할로겐의 메기반응(abstraction reaction) 없이도 알켄의 상호교환 반응에 의해서 균일 촉매로 작용할 수 있는 것이 특징이다.^{6-8,11,12}

최근 몰리브덴을 중심 금속으로 하는 디니트로실 화합물에 관한 연구는 주로 한자리 리간드인 pyridine,⁹ π-cyclopentadienyl¹³를 포함한 중성 단핵 화합물인 [Mo(NO)₂Cl₂L₂]에 대해서 한정된 연구가 실시되고 있으며, [Mo(NO)₂L₄] 형태의 화합물에 관한 연구는 아직 활발하게 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이미 알려진 이들 실험방법을 다소 수정하여 중성 단핵 화합물을 합성하고 이들 중성 화합물을 바탕으로 디니트로실몰리브덴(II) 화합물을 합성하고 그 구조를 확인하여 금속과 리간드의 촉매 활성을 조사하고자 한다. 본 논문은 이러한 연구의 일부로서 새로운 형태의 화합물에 대한 합성과 그 특성을 조사하고자 한다.

실 험

시약 및 기기

모든 실험은 Schlenk관을 사용하여 정제된 초고순도 아르곤 가류 분위기하에서 실시하였으며 실험에 사용한 모든 액체시약은 증류장치를 이용하여 증류시킨 후 분자체 분말로 정제하였다. 또한 고체시약은 Aldrich사의 특급시약 및 일급시약을 오산화인 하의 100~110 °C에서 건조시킨 후 실험에 사용하였다.⁹

몰리브덴 금속의 정량분석은 Varian사의 AA-40 기기를 이용하여 확인하였으며 C, H, N의 원소분석은 Carlo Erba사의 Strumentazion 1106, ¹H NMR은 Varian사의 FT-NMR(300 MHz), 적외선흡수 스펙트럼은 Hitach 270-30, 전자흡수스펙트럼은 Hewlett Packard사의 UV-8452A, 녹는점 측정은 Electrothermal를 사용하였다.

[Mo(NO)₂Cl₂]_n의 합성

본 실험에 사용된 NO 기체는 반응식 (1)에 나타낸

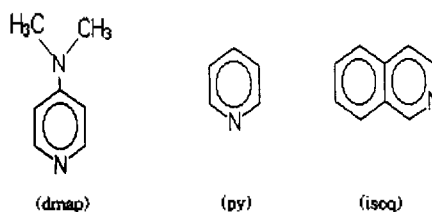
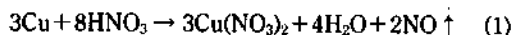


Fig. 1. Structure and abbreviation of the ligands; dmap: 4-dimethylaminopyridine, py: pyridine, isoq: isoquinoline.

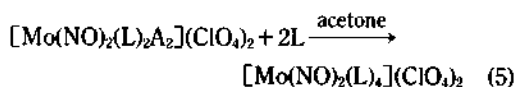
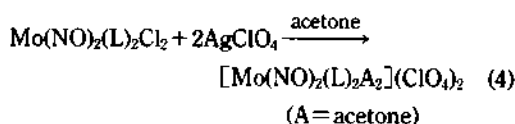
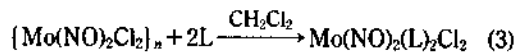
것처럼 금속 Cu 분말에 진한 HNO₃를 한 방울씩 가해 발생시켰으며 이 때 발생된 NO 기체는 분자체 3A 분말과 H₂SO₄ 그리고 최종적으로 NaOH관을 통과시켜 NO₂ 및 수분을 제거했다. 출발물질 및 [Mo(NO)₂Cl₂]_n은 식 (1)에서 발생시킨 NO와 MoCl₅의 환원 니트로실 반응^{12,13}을 통해 발생하였다(식 (2)). 이 때 외부공기를 차단하기 위해 H₂SO₄로 정제된 고순도의 아르곤 기체(99.99%)를 주입시켰고, NO기체 및 용매로 사용한 CH₂Cl₂의 소모를 막기 위해 환류장치를 이용하였다.¹³



이 출발물질과 Fig. 1에 나타낸 리간드를 반응시켜 cis-dinitrosylmolybdenum 중성 화합물 및 +2가 화합물 합성에 이용하였다.

화합물의 합성

시스-디니트로실몰리브덴 화합물인 [Mo(NO)₂L₄](ClO₄)₂의 합성은 Mo(NO)₂Cl₂L₂의 중성 화합물에 한자리 리간드를 반응시켜 합성하였으며, 반응식은 식 (3)~(5)에 나타낸 것과 같다.¹⁵⁻¹⁸



합성한 화합물의 수득률 및 분해온도와 함께 원

Table 1. Analytical data, yield and decomposition temperature

Complex	Dec. temp (°C)	Yield (%)	Elemental analysis (%)			
			Mo	C	H	N
Mo(NO) ₂ (dmap) ₂ Cl ₂	211	84	20.36(19.85)	35.70(35.43)	4.28(4.36)	17.84(17.51)
Mo(NO) ₂ (py) ₂ Cl ₂	203	76	24.92(24.43)	31.19(31.26)	2.62(2.80)	14.55(13.60)
Mo(NO) ₂ (isoq) ₂ Cl ₂	186	91	19.78(19.65)	44.56(43.98)	2.91(2.64)	11.54(10.91)
[Mo(NO) ₂ (dmap) ₄](ClO ₄) ₂	123	53	11.38(10.93)	39.86(40.44)	4.75(4.88)	16.61(16.17)
[Mo(NO) ₂ (py) ₄](ClO ₄) ₂	207	78	14.30(13.61)	35.78(36.41)	2.98(3.17)	12.52(12.97)
[Mo(NO) ₂ (isoq) ₄](ClO ₄) ₂	123	55	11.02(11.89)	49.61(48.93)	3.22(3.34)	9.65(9.02)

소분석 결과는 Table 1에 나타내었으며 측정치와 계산치간의 좋은 일치를 보여주고 있다. 약간의 오차는 이 화합물이 수분과 산소에 민감하여 원소 분석시 일부 변질된 탓으로 생각되며 본 화합물은 모두 팔면체 구조를 이룬다.

Mo(NO)₂(dmap)₂Cl₂ [1]. 0.5 g(2.2 mmole)의 [Mo(NO)₂Cl₂]_n을 디클로로메탄 15 mL에 넣고 교반하면서 5 mL 디클로로메탄 용매에 녹인 0.54 g(2.2 mmole)의 4-디메틸아미노피리딘을 천천히 가하면 용액은 연두색으로 변하기 시작한다. 반응을 완결시키기 위해 12시간 동안 계속 교반한 후 용액의 부피를 약 2/3 정도 진공 증발시키고 수득률을 높이기 위해 *n*-헥산을 가해 연두색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과하고 에테르로 여러 번 씻고 진공 건조시켰다.

Mo(NO)₂(py)₂Cl₂ [2]. 0.5 g(2.2 mmole)의 [Mo(NO)₂Cl₂]_n을 디클로로메탄 15 mL에 넣고 교반하면서 pyridine 0.36 mL(4.4 mmole)을 천천히 가하면 용액은 연두색으로 변하기 시작한다. 반응을 완결시키기 위해 10시간 동안 계속 교반하면 연두색의 침전이 형성된다. 이 침전의 수득률을 높이기 위해 용액의 부피를 약 2/3 정도 진공 증발시키고 *n*-헥산을 가해 연두색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과하고 에테르로 여러 번 씻고 진공 건조시켰다.

Mo(NO)₂(isoq)₂Cl₂ [3]. [1]번과 유사한 방법으로 합성하였으며 연두색의 침전을 얻었다.

[Mo(NO)₂(dmap)₄](ClO₄)₂ [4]. [1]에서 합성한 Mo(NO)₂(dmap)₂Cl₂ 0.47 g(1.1 mmole)을 아세트론 10 mL에 넣고 약 5분간 교반하면서 AgClO₄ 0.21 g(2.2 mmole)을 아세트론 용매에 녹여 천천히 가하였다. 이 혼합물은 연두색에서 초록색으로 변했으며 약 18

시간 동안 계속 교반 후 AgCl의 백색 침전을 제거하고, 다시 이 용액에 4-디메틸아미노피리딘 0.54 g(2.2 mmole)을 천천히 가하여 약 12시간 동안 교반하여 완전히 반응시켜 dark green색의 침전물이 생성되었다. 이 용액을 수득률을 높이기 위해 2/3 정도 진공 증발시켜 여과하고 에테르로 여러 번 세척한 후 잔류 리간드를 제거하기 위해 디클로로메탄으로 빠르게 세척했다.

[Mo(NO)₂(py)₄](ClO₄)₂ [5]. [2]에서 합성한 Mo(NO)₂(py)₂Cl₂ 0.39 g(1.1 mmole)을 아세트론 10 mL에 넣고 약 5분간 교반하면서 AgClO₄ 0.21 g(2.2 mmole)을 아세트론 용매에 녹여 천천히 가하였다. 이 혼합물은 연두색에서 초록색으로 변했으며 약 18시간 동안 계속 교반 후 AgCl의 백색 침전을 제거하고, 다시 이 용액에 pyridine 0.16 mL(2.0 mmole)을 천천히 가하여 약 12시간 동안 교반하여 완전히 반응시켜 dark green색의 침전물이 생성되었다. 이 용액을 수득률을 높이기 위해 2/3 정도 진공 증발시켜 여과하고 에테르로 여러 번 세척한 후 잔류 리간드를 제거하기 위해 디클로로메탄으로 빠르게 세척했다.

[Mo(NO)₂(isoq)₄](ClO₄)₂ [6]. [4]번과 유사한 방법으로 합성하였으며 dark green색의 침전을 얻었다.

결과 및 고찰

적외선 및 전자흡수스펙트럼. 일반적으로 NO 리간드의 가장 특징적인 분광학적 성질은 적외선 스펙트럼의 ν_{NO} 흡수띠이다. 합성한 모든 *cis*-디니트로실폴리브덴 화합물의 적외선 스펙트럼은 1650~1820 cm⁻¹ 사이에 NO에 의한 두 개의 강한 흡수띠를

나타낸다. 중성 화합물인 $M(NO)_2Cl_2L_2$ 형($M=Cr, Mo, W$) 화합물의 경우 NO기의 대칭 신축진동이 1780 cm^{-1} 에서 비대칭 신축진동이 1650 cm^{-1} 에서 특성 흡수띠가 나타나며, 이는 $Mo(NO)_2Cl_2(bipy)_2$ 화합물의 X-선 결정구조 해석의 결과 NO 리간드가 선형($M-N=O$) *cis* 위치로 배워되어 있음이 보고된 바 있다.¹⁷⁻²⁰

따라서 본 실험에서 합성한 중성 및 +2가 화합물도 $1650\sim 1820\text{ cm}^{-1}$ 영역에 두 개의 강한 대칭, 비대칭 신축진동 흡수 봉우리가 있는 것으로 보아 NO가 선형($M-N=O$)이며 *cis* 위치로 배워된 것으로 판단된다.

Table 2와 Fig. 2는 본 실험에서 합성한 시스-디니트로실릴리프벤 중성 및 +2가 화합물의 적외선 흡수 스펙트럼의 결과를 요약하여 나타내었으며,

1780 cm^{-1} 부근의 강한 흡수띠는 NO기의 대칭 신축진동에 의해서이며 1650 cm^{-1} 부근의 약간 폭이 넓은 흡수띠는 비대칭 신축진동에 의한 것이다. 특히 중성화합물(0)과 달리 단핵 +2가 화합물은 NO기의 대칭, 비대칭 신축진동의 진동폭이 중성화합물 보다 넓게 나타나고, 중성화합물인 $Mo(NO)_2(isoq)_2Cl_2$ 의 진동수는 1775 cm^{-1} 와 1650 cm^{-1} 에서 나타나며 +2가 화합물인 $[Mo(NO)_2(dmap)_4](ClO_4)_2$ 화합물의 흡수띠는 1768 cm^{-1} 와 1647 cm^{-1} 로 큰 이동은 아니지만 다소 낮은 장으로 이동하는데, 이것은 양이온 화합물일 경우 금속의 산화상태에 따른 금속과 NO의 질소간의 상호작용에 의해 결합이 다소 강하게 일어나 N=O의 결합강도가 약해지기 때문인 것으로 추정된다.

또한, 중성 화합물에서 관찰되지 않았던 $1094\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 부근의 매우 강한 삼중 흡수띠와 627 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 ClO_4^- 가 counter 이온으로 작용할 경우에 나타내는 것¹⁰으로 2가 화합물을 형성시 ClO_4^- 가 counter 이온으로 결합되어 있음을 추정할 수 있고 합성된 모든 중성화합물 및 2가 화합물의 적외선 스펙트럼은 Table 2에 요약했다. 적외선 흡수 스펙트럼 결과로 보아 두 개의 NO기가 *cis*-위치에 배워된 것을 확인할 수 있으나 *cis*- $Mo(NO)_2$ 주위의 리간드에 대한 구체적인 기하학적 구조의 추정은 불가능하다.

합성한 중성 및 2가 화합물의 전자 흡수스펙트럼의 결과는 Table 3과 Fig. 3에 나타나 있으며 현재 팔면체 착물인 $[Mo(NO)_2]_n$ 형(n 은 NO를 NO^+ 로 가

Table 2. IR-spectral data of complex (cm^{-1})

Complex	ν_{NO}^a	ν_{NO}^b	ν_{CH_3}	$\nu_{(ClO_4)}$
$Mo(NO)_2(dmap)_2Cl_2$	1773 s	1665 s	2945 w	
$Mo(NO)_2(py)_2Cl_2$	1783 s	1667 s		
$Mo(NO)_2(isoq)_2Cl_2$	1775 s	1650 s		
$[Mo(NO)_2(dmap)_4](ClO_4)_2$	1760 s	1645 s	2948 w	1095 s, 625 m
$[Mo(NO)_2(py)_4](ClO_4)_2$	1780 s	1664 s		1095 s, 634 m
$[Mo(NO)_2(isoq)_4](ClO_4)_2$	1768 s	1647 s		1094 s, 627 m

^aSymmetrical stretching mode, ^bAsymmetrical stretching mode, s: strong, m: medium, w: weak.

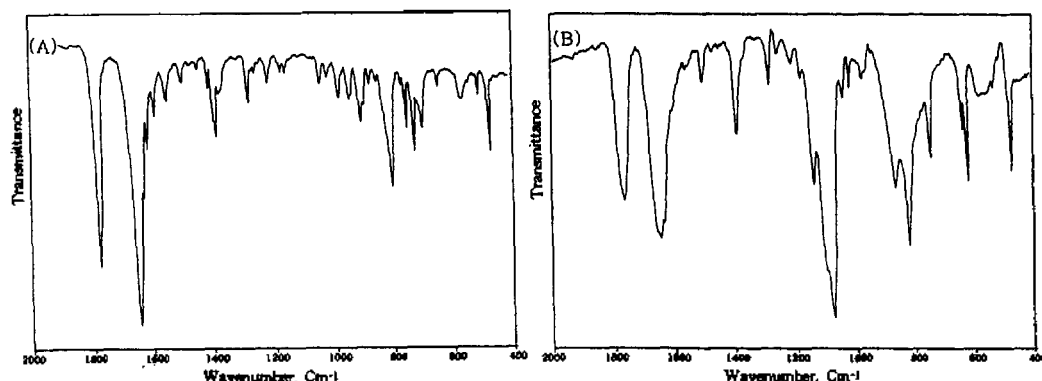


Fig. 2. Comparison of infrared spectra of mono-nuclear complexes with KBr pellet; (A) $Mo(NO)_2(isoq)_2Cl_2$, (B) $[Mo(NO)_2(isoq)_4](ClO_4)_2$.

Table 3. Electronic spectral data of complexes in acetone solvent

Complex	λ	Color	
		Solution	Solid
$\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_2\text{Cl}_2$	432	Yellowish green	Yellowish green
$\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{py})_2\text{Cl}_2$	430	Yellowish green	Yellowish green
$\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{isoq})_2\text{Cl}_2$	431	Yellowish green	Yellowish green
$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$	430	Greenish yellow	Dark green
$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$	428	Greenish yellow	Dark green
$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{isoq})_4](\text{ClO}_4)_2$	427	Greenish yellow	Dark green

정하였을 때의 d 전자수)의 전자 흡수스펙트럼에 관한 명확한 연구는 없으나 중성 팔면체 화합물의 전자흡수 스펙트럼을 연구한 결과^{18,19} 금속에서 리간드(NO)의 전하이동 전이인 것으로 추정되며, C_{2v} 의 대칭구조일 경우 $a_2^* \leftarrow a_1$ 혹은 $a_2^* \leftarrow b_2$ 전이에 의한 것으로 가시부 영역의 420~450 nm에 넓은 흡수띠가 관찰되는데 이 영역에서 전하이동 전이는 *cis*-dinitrosyl 화합물에서 공통적으로 나타난다. 또 전하이동띠는 두 영역에서 나타날 수도 있는데 $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ 경우¹⁶ 395 nm 부근에 최대 흡수띠가 나타나며 450 nm 부근에 낮은 어깨 봉우리가 나타나며 이들의 각각은 C_{2v} 대칭화합물의 전하이동 전이인 $b_1 \leftarrow b_2$ 혹은 $b_1 \leftarrow a_2$ 및 $a_2^* \leftarrow a_2$ 혹은 $a_2^* \leftarrow b_2$ 에 의한 것으로 추정된다. Table 3에서 볼 수 있듯이 중성 화합물 $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_2\text{Cl}_2$ 의 전하이동 전이가 350 nm, 434 nm인데 비해 +2가 화합물인 $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$ 일 경우 큰 이동은 없으나 350 nm 부근의 봉우리는 사라지고 중성화합물보다 다소 낮은 에너지 장인 436 nm 부근에 하나의 봉우리만 나타난다. 이는 적외선 스펙트럼의 결과와 잘 일치하는 것으로 양이온 화합물이 될수록 금속의 d궤도가 다소 안정화되어 금속과 NO기의 N과 π 전자 상호작용이 증가하기 때문으로 추정되며 주위 리간드에 큰 영향을 받지 않을 것으로 예상된다.

¹H NMR 스펙트럼. 합성된 화합물의 ¹H NMR 스펙트럼 결과는 Table 4와 Fig. 4에 나타내었으며

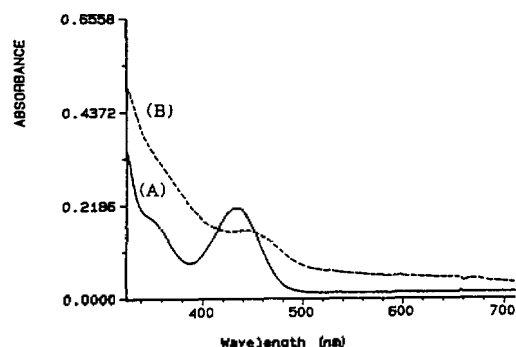
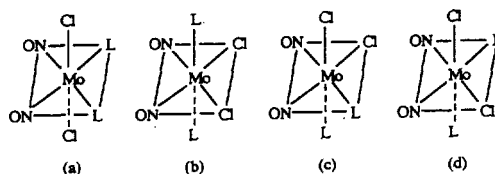


Fig. 3. Electronic spectra of $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_2\text{Cl}_2$ (A) and $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$ (B) in acetone solvent.

cis-dinitrosyl 중성 화합물의 모든 가능한 기하이성 질체의 구조는 다음과 같다.



적외선 및 전자흡수 스펙트럼에서 확인된 것과 같이 $1650 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 두 개의 강한 흡수띠는 NO기가 *cis*-위치로 배위되어 있다는 것이 확인됨으로 중성 화합물인 $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ 의 가능한 기하이성체는 위 4개의 구조에 나누어 볼 수 있고 모두 C_{2v} 대칭성의 구조이다. 이들 구조는 *cis*-dinitrosyl-*trans*-dichloro-*cis*-ligand인 (a) 구조의 경우와 *cis*-dinitrosyl-*cis*-dichloro-*trans*-ligand (b) 구조가 대부분이다.^{21,22} 특히, (a) 구조와 (b) 구조의 경우 리간드의 입체장애에 따라 선택성을 가질 것으로 추정되며 입체장애가 다소 작은 pyridine 착물일 경우 (a) 구조를 가질 것이며 상대적으로 입체장애가 큰 것은 (b) 구조일 것이며 (c) 구조와 (d) 구조는 광학 이성질체이다.

Fig. 4는 4-dimethylaminopyridine(dmap) ligand가 결합된 $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$ 화합물의 ¹H NMR peak로서 free-리간드인 4-dimethylaminopyridine(dmap)의 경우 a 위치에 결합된 수소가 8.24 ppm(2H)에서, b 위치에 결합된 수소가 6.49 ppm(2H)에서, c 위치에 결합된 수소가 3.00 ppm(6H)에서 피크가 각각 나타나지만, 2가 착물인 $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$ 은 3.18(6H), 6.98(2H), 8.23(2H)로서

Table 4. ^1H NMR spectral data of complexes in $\text{DMSO}-d_6$ at room temperature

Complex	Aromatic ring ^1H			Free ligand		
A	3.30(6H)	7.05(2H)	8.30(2H)	3.00(6H)	6.49(2H)	8.62(2H)
B	7.91(2H)	8.41(1H)	8.84(2H)	7.29(2H)	7.69(1H)	8.62(2H)
C	7.94(1H)	8.10(1H)	8.25(1H)	7.60(1H)	7.73(1H)	7.95(1H)
	8.43(1H)	8.70(1H)	9.69(2H)	8.07(1H)	8.60(1H)	9.35(2H)
D	3.18(6H)	6.98(2H)	8.23(2H)	3.00(6H)	6.49(2H)	8.62(2H)
E	7.75(2H)	8.20(1H)	8.80(2H)	7.29(2H)	7.69(1H)	8.62(2H)
F	7.81(1H)	7.94(1H)	8.09(2H)	7.60(1H)	7.73(1H)	7.95(2H)
	8.27(1H)	8.59(1H)	9.53(1H)	8.07(1H)	8.60(1H)	9.35(1H)

A: $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_2\text{Cl}_2$, B: $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{py})_2\text{Cl}_2$, C: $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{isoq})_2\text{Cl}_2$, D: $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$, E: $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$, F: $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{isoq})_4](\text{ClO}_4)_2$.

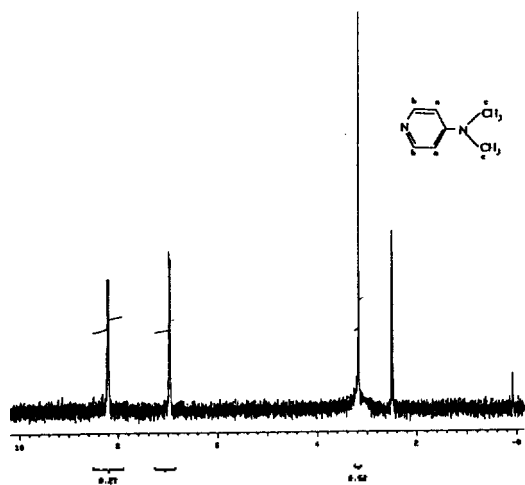


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dmap})_4](\text{ClO}_4)_2$ in $\text{DMSO}-d_6$.

중성착물 형성시 3.30(6H), 7.05(2H), 8.30(2H)에 비해 큰 이동이 없으나 약간 낮은 ppm으로 이동함이 관찰된다. 이것은 전자끌기 Cl과 전자주게 리간드의 치환에 의한 Mo 주변에 전자가 풍부해 Mo-N간의 역결합이 강해지고 중성 화합물보다 2가 화합물을 형성시 금속 주위에 전자 주게 리간드가 많이 존재함에 따라 전체적인 리간드의 수소 버려짐 효과가 적은 것에 기인된 것으로 추정된다.

인용문헌

- (a) Boorman, P. M.; Mabbs, J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1299. (b) Bishop, P. T.; Zubieta, J. *A. Polyhedron* **1986**, 5, 36.
- Morris, D. E.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2531.
- Connelly, N. G. *Inorg. Chem. Acta. Rev.* **1972**, 6, 471.
- Chatt, J.; Kan, C. T.; Leigh, G. J.; Pickelt, C. J.; Stanley, D. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2032.
- Enemark, J. H.; Feltham, R. D.; Huie, B. T.; Johnson, P. L.; Swedo, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3285.
- Zuech, E. A.; Hughes, W. B.; Kubicek, D. H.; Kittelman, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 528.
- Hughes, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 532.
- Hughes, W. B. *Adv. Hem. Ser.* **1974**, 132, 192.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory chemicals*; Pergamon: New York, 1966.
- Hughes, W. B.; Zuech, E. A. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 471.
- Ballivet, D.; Tkatchenko, I. *J. Mol. Catal* **1976**, 5, 319.
- (a) Steward, R. P.; Moor, G. T. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2899. (b) Kolthammer, B. W.; Legzdins, P.; Malito, J. T. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3173.
- Pierpont, C. G.; Van Derveer, D. G.; Durland, W.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4761.
- Bencze, L.; Kohan, J.; Mohai, B.; Marko, L. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 70, 421.
- Cotton, F. A.; Johnson, B. F. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1609.
- Bencze, L. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 303.
- Ballivet-Tkatchenko, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1137.
- Hathaway, B. J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc.*

- 1961, 3091.
19. (a) Dieck, H. T.; Renk, I. W. *J. Chem. Ber.* **1971**, 104, 110. (b) Balk, R. W.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *Inorg. Chem. Acta* **1978**, 28, 113.
20. Bhattacharyya, R.; Bhattachrjee, G. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1593.
21. Oh, S. O.; Mo, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, 36, 661.
22. Visscher, M. O.; Gaulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5923.