

두 개 산소가교형 몰리브덴(V) 착물의 합성과 그 성질에 관한 연구

都吉明* · 金日出 · 崔普鎰

경남대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 9. 30 접수)

Synthesis and Characterization of a Di- μ -oxo-bridged Molybdenum(V) 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. 두 개 산소가교형의 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]_2^{2+}$ 와 디티오 디카르복시기를 가진 리간드를 반응시켜 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}$ (L: $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$) 형의 착물을 합성하고 이들 착물의 구조를 분광학적인 방법(IR, ^1H NMR, UV-Visible)으로 그 구조를 규명한 결과 한 개의 리간드가 두 몰리브덴 금속에 킬레이트형으로 결합되며 말단 산소간에는 트랜스형을 유지하고 있으며 이들 각 말단산소의 트랜스에 H_2O 가 한 개씩 배위되어 있다. 이들 착물들의 산화 환원전위값을 순환 전압전류법으로 수용액상에서 측정한 결과 환원전위는 $-0.50 \sim -0.58$ V(vs. SCE) 사이, 산화전위는 $-0.41 \sim -0.43$ V(vs. SCE) 사이에서 나타나며 이들 산화-환원 전류비 값이 거의 1에 가깝고 전위차이 값이 0.10 V 정도인 것으로 보아 두 개 산소가교형의 기본 골격이 유지되는 가역적인 산화-환원 반응으로 추정된다.

ABSTRACT. The Mo(V) di- μ -oxo type ($\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}$) complexes (L: $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$) have been prepared by the reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ with a series of dithiocarboxy ligands. These complexes are completed by two terminal oxygens arranged trans to one another and each ligand forms a chelate type between two molybdenum. In $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}$, two H_2O coordinated at trans site of terminal oxygens. The prepared complexes have been characterized by elemental analysis, infrared spectra, electronic spectra, and nuclear magnetic resonance spectra. In the potential range -0.00 V to -1.00 V at a scan rate of 20 mVs $^{-1}$, a cathodic peak at $-0.50 \sim -0.58$ V (vs. SCE) and an anodic peak at $-0.40 \sim -0.43$ V (vs. SCE) have been observed in aqueous solution. The ratio of the cathodic to anodic current (I_{pc}/I_{pa}) is almost 1, we infer that redox is reversible reaction.

서 론

몰리브덴은 여러 가지 유기체들의 효소에 의해 서 실행되는 생화학적 반응의 선택적 전개에 적합 하여 효소 특이성을 분별하기 위해서 몰리브덴 화 합물의 화학적 성질을 연구해 왔다. 몰리브덴의 산화

상태는 0~+6 사이로 알려져 있으며 생화학적 시 스템에서 유용한 산화 환원전이를 실행하게 해준다. 산화수가 +4, +5, +6는 주로 산화물과 황화물로 존재하며 질산 환원 효소나 아황산 산화 효소의 산 화된 형태에는 $[\text{MoO}_2]^{2+}$ 핵을 가지며 산화된 Xan-

thine 산화 효소와 Xanthine Dehydrogenase는 산소와 황이 배위한 형을 가지고 있다. 이러한 효소들과 유사한 구조의 물질들을 합성하고 그 성질을 조사하는 분야와 1965년 Cotten과 Morehouse에 의해 처음으로 $Mo_2O_4^{2+}$ 형 이량체 구조가 밝혀진 이후² 두 개 산소 가교형, 한 개 산소 가교형, 산소와 황이 가교된 형 등 많은 새로운 착물이 합성되어 왔으며 이들의 반응성과 전기화학적 거동에^{3,4} 대한 연구가 최근까지 매우 활발히 연구되고 있다. 본 실험은 산소 두 개 가교형의 몰리브덴(V)형과 디티오디카르복시기를 가지는 리간드와 반응시켜 새로운 착물을 합성하고 그들의 구조를 분광학적 방법으로 추정하고 전기화학적 특성에 대해 조사 연구하였다.

실 험

시약 및 기기

본 실험에 사용된 시약은 Aldrich, Junsei 특급 및 일급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. C, H, S의 원소 분석은 Carlo Erba사의 Strumentazion 1106, Mo 금속의 분석은 ICP JY 24, 적외선 흡수 스펙트럼은 Hitach 270-30, 전자 흡수 스펙트럼은 Hewlett Packard사의 UV-8452A, ¹H NMR 스펙트럼은 FT-NMR Varian Unity Plus 300, Cyclovoltmeter는 EG & G사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A, 녹는점 측정은 Electrothermal 기기를 사용하였다.

리간드 합성

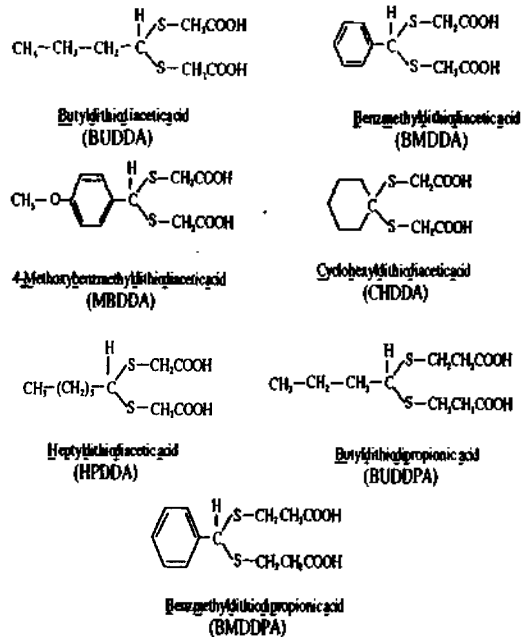
본 실험에 사용된 리간드들은 문헌^{5,6} 방법대로 합성하여 사용하였고 구조 및 약자는 Scheme 1과 같다.

출발물질 합성

$[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ 는 Cayler, Taylor 등이 합성한 방법에 의해 합성하였다.⁷

착물 합성

$Mo_2O_4(BUDDA)(H_2O)_2$, $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ 형 출발물질 용액에 물에 녹인 리간드 BUDDA를 조금씩 침전으로 떨어지지 않을 때까지 가하고 충분히 저은 후 4 M NaOH 수용액을 조금씩 가하면 pH=3.0 부근에서 황갈색의 착물을 얻었다(착물 I). 이 화합물을 물과 에탄올로 씻은 다음 진공 건조시켰다.



Scheme 1. The structure of ligands.

$Mo_2O_4(BMDDA)(H_2O)_2$. 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 pH=2.5 부근에서 황갈색의 화합물을 얻었다(착물 II).

$Mo_2O_4(MBDDA)(H_2O)_2$. 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 pH=2.2 부근에서 갈색계통의 화합물을 얻었다(착물 III).

$Mo_2O_4(CHDDA)(H_2O)_2$. 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 pH=2.4 부근에서 갈색계통의 화합물을 얻었다(착물 IV).

$Mo_2O_4(HPDDA)(H_2O)_2$. 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 pH=2.3 부근에서부터 적갈색계통의 화합물을 얻었다(착물 V).

$Mo_2O_4(BUDDPA)(H_2O)_2$. 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 pH=2.4에서 황갈색계통의 화합물을 얻었다(착물 VI).

$Mo_2O_4(BMDDPA)(H_2O)_2$. 착물 I과 합성조건을 유사하게 하고 pH=2.3에서 적갈색계통의 화합물을 얻었다(착물 VII).

결과 및 고찰

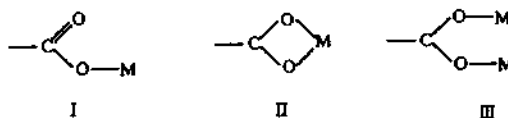
본 착물들은 pH=2~4 부근에서 착물이 형성되며

합성된 착물들의 C, H, S, Mo 원소들의 원소분석 결과(Table 1) 계산치와 실험치가 일치하는 것으로 보아 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ 와 리간드간에 1:1의 비로 결합하여 착물이 형성되었음을 알 수 있다.

적외선 스펙트럼. 적외선 스펙트럼은 Table 2와 같으며 몰리브덴(V)와 말단산소(Mo=O)간의 신축 진동이 $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 강한 흡수를 나타내는 것으로 보아 몰리브덴(V)와 말단산소간의 신축진동임을 알 수 있었다.^{8,9} 이핵구조 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 에서 말단산소간의 구조가 *cis*형인 경우는 말단산소의 흡수가 $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 3개에서 4개 정도 나타난다고 보고^{10,11}하고 있으나 본 착물들은 한 개의

강한 흡수띠가 $980\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 보아 트랜스형으로 되어있음을 알 수 있다. 또한 몰리브덴(V)와 가교 산소간의 신축 진동의 비대칭은 750 cm^{-1} 부근, 대칭은 500 cm^{-1} 부근에서 나타나며,¹²⁻¹⁵ 리간드 BMDDA의 카르복실기는 비대칭 신축 진동이 1740 cm^{-1} 부근, 대칭 신축 진동이 1680 cm^{-1} 부근에서 강한 피이크가 나타나지만, 금속에 결합했을 때는 좀더 낮은 파수인 1580 cm^{-1} 부근과 1420 cm^{-1} 부근으로 이동하여 두 파수의 차이가 리간드의 차이보다 큰 차이를 보인다.¹⁶⁻¹⁸ 나머지 다른 리간드들은 1700 cm^{-1} 부근에서 카르복실기의 대칭, 비대칭 신축 진동이 중첩되어 아주 강한 흡수 피이크가 나타나지만 착물이 형성되었을 때는 2~4개 정도 흡수 피이크가 갈라져 이동하는 것으로 보아 리간드의 카르복시기들은 모두 금속에 결합되어 있는 것으로 추정된다.

이 때 카르복시기가 금속에 결합할 수 있는 유형으로 한자리만 결합하는 경우(I)는 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동 사이의 차이값이 결합하고 있지 않은 리간드의 값보다 크며, 두자리로 결합한 경우(II)는 그 차이값이 리간드보다 작으며 금속에 다리형으로 결합한 경우(III)는 결합하고 있지 않은 리간드의 차이값과 거의 유사하다고 이미 보고되어



Scheme 2.

Table 1. Analytical data of complexes

Complex	Found (Calcd) %			
	Mo	C	H	S
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	35.87 (36.39)	17.80 (18.20)	3.47 (3.03)	13.01 (13.65)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	33.90 (34.13)	22.91 (23.53)	3.09 (2.49)	11.03 (11.41)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{MBDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	32.77 (32.28)	23.60 (24.28)	3.01 (2.70)	9.91 (10.79)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CHDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	34.99 (35.34)	21.02 (21.90)	2.85 (2.37)	11.20 (11.88)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HPDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	34.97 (35.25)	19.29 (20.04)	3.62 (3.37)	11.49 (11.87)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$	33.99 (34.58)	21.29 (21.62)	3.62 (3.16)	11.47 (11.53)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$	32.01 (32.58)	26.07 (26.49)	1.92 (1.70)	10.61 (10.87)

Table 2. Characteristic IR-bands of complexes

Complex	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{COO-Mo}}$		$\nu_{\text{Mo=O}}$	$\nu_{\text{Mo-O}}$	
			asym	sym		asym	sym
I	3450 br	3000 br	1580 vs	1420 vs	1000 vs	725 s	510 m
II	3450 br	3050 br	1540 vs	1425 vs	980 vs	740 s	510 m
III	3400 br	2950 br	1600 s	1420 s	980 vs	740 s	500 m
IV	3400 br	2930 s	1550 vs	1420 s	980 vs	750 s	500 m
V	3400 br	2920 s	1550 vs	1420 s	980 vs	730 s	470 m
VI	3420 br	3100 br	1540 s	1440 s	980 vs	740 s	480 m
VII	3410 br	2950 br	1530 s	1440 s	980 vs	740 s	470 m

I: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, II: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, III: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{MBDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, IV: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CHDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, V: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HPDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, VI: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$, VII: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$.

있다.¹⁹ 따라서 본 실험에서 합성한 착물들은 한자 리만 결합한 형태라는 것을 알 수 있었다.

전자스펙트럼. 일반적으로 단량체인 $[\text{MoO}_3]^+$ 와 한 개 산소 가교형인 $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{4+}$ 등에서는 낮은 에너지에서 전이가 일어나지만 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}(\text{aq})$ 형은 이러한 전이가 일어나지 않는데 이는 이량체의 각 몰리브덴의 짝짓지 않은 d궤도 전자간의 중첩에 의한 것으로 이 때 이 화합물은 반자성형으로 되게 된다. 본 실험에서 합성된 착물들도 500 nm 이상에서는 전이가 일어나지 않으며 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}(\text{aq})$ 형의 특성 전자스펙트라가 384 nm($\epsilon = 103$), 295 nm($\epsilon = 3500$) 부근과 254 nm($\epsilon = 4000$) 부근에서 나타난다고 보고되어 있다.²⁰⁻²² 본 착물에서도 Mo_2O_4 핵의 특성스펙트라가 좀더 낮은 에너지 쪽으로 이동하여 260~420 nm 사이에서 3개가 나타나며 리간드에 의한 전자 스펙트라는 210~240 nm 사이에서 나타나고 있다(Table 3). 출발물질인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 전자 스펙트라보다 좀더 낮은 에너지 쪽으로 이동되어 나타나는 것으로 보아 back bond에 의해서 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ 핵에서 리간드 쪽으로 전자가 이동하는 것으로 추정된다.

¹H NMR. ¹H의 화학적 이동값을 보면 모든 리간드에 존재하는 카르복시산의 ¹H이 12 ppm 부근에서 나타나지만 착물이 형성되면서 이들 ¹H 피크는 사라진다. 또한 착물에서 리간드에 존재하는

케널기 고리내의 양성자가 7~8 ppm 사이에서, 시클로hex산 고리내의 양성자가 1.5~2.2 ppm에서, R-CH₃의 양성자는 1 ppm 부근에서 나타나고 있다.

리간드의 황 주위의 -S-CH₂- 양성자는 3.5 ppm 부근에서, -S-CH₂-CH₂- 양성자는 2.5~2.7 ppm 부근에서 화학적 이동을 보이지만 착물이 형성되면서 낮은 장으로 조금씩 이동하는 것으로 보아 카르복실기와 황이 금속에 배위되어 있음을 알 수 있다.

착물에 배위결합을 하고 있는 H₂O의 양성자는 용매에 따라서 다른 값을 보이고 있다. 용매를 D₂O로 사용했을 때는 4.6 ppm에서, DMSO를 사용할 경우는 3.3 ppm에서 각각 나타나고 있는데 이것은 이들 용매속에 H₂O가 불순물로 존재할 때와 같은 위치에서 나타나고 있다(Fig. 2, Table 4).

이는 S. Wajda와 A. Zarzeczny 등이 용액상에서 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CNS})_6]^{4-}$ 중에서 몰리브덴의 말단 산소의 트랜스 위치에 있는 두 개의 CNS 만이 매우 잘 떨어져 나감을 동위원소법으로 확인하였는데²³ 본 착물들도 몰리브덴의 말단 산소의 트랜스 위치에 H₂O가 배위되어 있어 NMR 용매에 녹아 H₂O가 떨어져 나오는 것을 알 수 있다.

이상의 원소분석 및 분광학적인 방법으로 얻은 자료에서 한 개의 리간드가 킬레이트형으로 결합된 $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ 형의 중성 착물임을 알 수 있으며 분자구조를 추정하면 말단 산소간에는 서로 트랜스로 되어 있으며 이들 말단 산소의 트랜스 위치에 H₂O가 결합되어 있고 한 개의 리간드가 킬레이트형으로 결합된 다음 구조와 같을 것으로 생각된다.

전기화학적 거동. 본 실험에서 합성한 착물들은 수용액상에서 0.05 M KCl를 지지 전해질로 하여 O₂를 제거시킨 후 기준전극으로 SCE와 보조 및 작업전

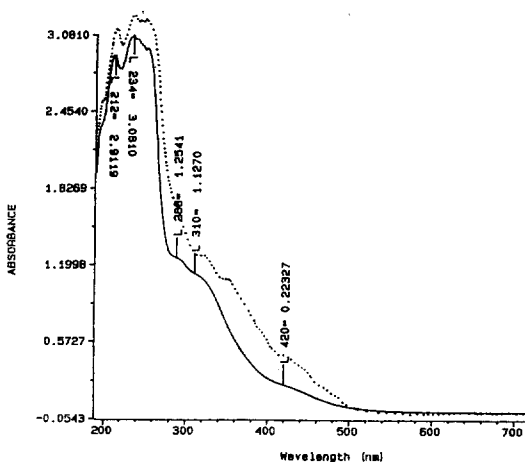


Fig. 1. Electronic spectra of complexes $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$ (----) and $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$ (—) in H_2O ; BUDDA: Butyldithiodiacetic acid, BMDDA: Benzmethylthiodiacetic acid.

Table 3. UV-Visible spectral data of complexes in H_2O

Complex	λ_{max} ($\epsilon = \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	320(1308)	348(1094)	416(484)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	288(2508)	310(2254)	420(447)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{MBDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	264(3049)	302(3006)	414(589)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CHDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	260(2025)	298(1791)	418(412)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HPDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$	268(2007)	302(1317)	421(293)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$	312(1986)	343(1610)	410(367)
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$	280(2735)	305(1862)	415(409)

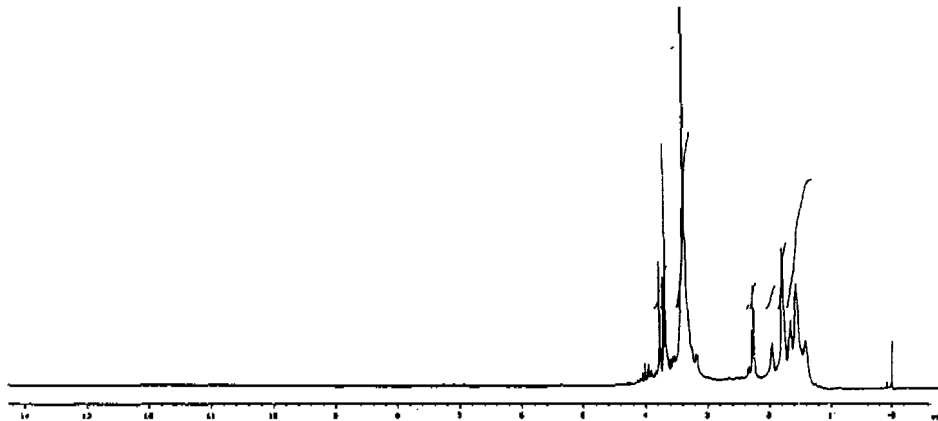


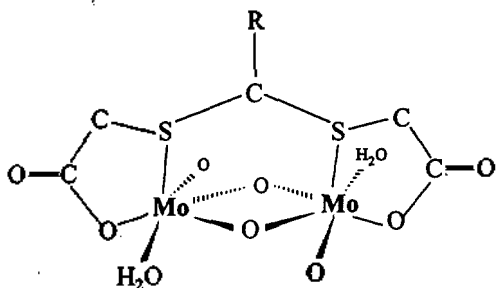


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CHDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$ complex in $\text{DMSO}-d_6$; CHDDA: Cyclohexyldithiodiacetic acid.

Table 4. ^1H NMR spectral data of complexes in $\text{DMSO}-d_6$ complex in H_2O

Complex	H_2O			$\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$	$\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{S} \end{matrix}$
I	3.3(s)			3.6(s), 3.8(s)		5.2(s)
II	3.3(s)	7.3~7.5(m)		3.5(d)		5.3(s)
III	3.3(s)	6.9~7.8(m)		3.6(s), 3.8(s)		5.2(s)
IV	3.3(s)		1.5~2.2(m)	3.6~3.9(m)		
V	3.3(s)		3.6(d)		3.9(s)	
VI	3.3(s)			2.5(m), 2.7(m)	4.0(s)	
VII	3.3(s)	7.3~7.4(m)		2.5(m), 2.7(m)	5.4(s)	

I: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, II: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, III: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{MBDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, IV: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CHDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, V: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HPDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$, VI: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$, VII: $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BMDDPA})(\text{H}_2\text{O})_2$.



Scheme 3.

극으로 백금전극을 사용한 순환 전류 전압 곡선은 Fig. 3과 같다. scan 속도는 20 mVs^{-1} , 전위차 범위는 $0.00 \sim -1.00 \text{ V}$ 로 측정했다.

모든 착물들은 하나의 환원 피크만이 $-0.50 \sim -0.58 \text{ V}$ 에서 나타나며 산화 피크는 $-0.41 \sim$

-0.43 V 사이에서 하나만이 나타나고 있는데 이는 모든 착물의 기본구조가 비슷하기 때문에 여겨진다. $-0.50 \sim -0.58 \text{ V}$ 사이의 환원 피크가 하나만 나타나는 것으로 보아 Mo(V) 이량체가 동시에 Mo(IV) 로 환원됨을 알 수 있으며 이는 폴리브덴 이량체의 주위 분위기가 같기 때문이라 생각된다. 산화 피크와 환원 피크 사이에서의 산화-환원 전류비(I_{pc}/I_{pa})가 1에 가까운 것으로 보아 폴리브덴 이량체를 유지하면서 산화-환원되는 것으로 추정된다. 이량체가 단량체로 되면서 산화되는 경우에는 I_{pc}/I_{pa} 값이 거의 2에 가깝게 나타나고 두 개 산소가 교형의 폴리브덴(V) 이량체에 리간드가 각각 결

합된 형($\text{L}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{Mo}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{Mo}}-\text{L}$)에서는 환원될 때 산소가

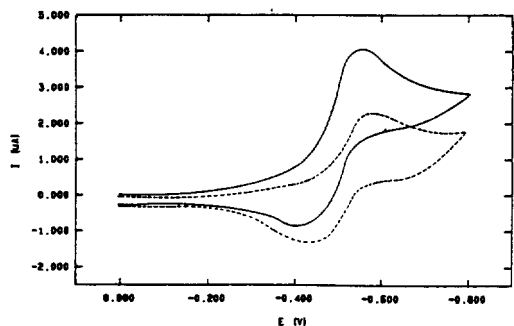
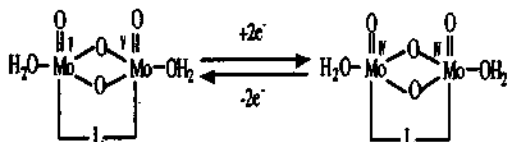


Fig. 3. Cyclic voltammogram of 5×10^{-4} M $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{BUDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$ (----) and $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CHDDA})(\text{H}_2\text{O})_2$ (—) in H_2O (scan rate: 20 mV/sec); BUDDA: Butyl-dithiodiacetic acid, CHDDA: Cyclohexyldithiodiacetic acid.

교가 깨어지고 단량체의 Mo(IV)로 되며 다시 Mo(V)의 단량체로 산화되는 비가역적 반응으로 보고된 경우도 있지만 본 착물들은 모두 한 개의 리간드가 각 몰리브덴 금속에 킬레이트형으로 다리 역할을 하며 결합되어 있기 때문에 이량체를 유지하고 있으며 또한 산화-환원 전위값이 0.10 V 정도의 차이만 나타나는 것으로 보아도 이량체가 깨어지는 비가역적 반응이 아니라 두 개 산소 가교형의 기본골격이 유지되는 가역반응임을 알 수 있다.



인용문헌

1. Zhiguang Xiao; Charles, G. Y.; Enemark, J. H.; Anthony, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9194.
2. Cotton, F. A.; Morehouse, S. M. *Inorg. Chem.*

- 1965**, *4*, 1377.
3. Muktimoy Chaudury. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 857.
4. Bhattacharya, R.; Prasantak, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3948.
5. Jones, M. M. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 194.
6. Ritter, J. J.; Lover, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 557.
7. Cayley, G. R.; Taylor, R. S.; Wharton, R. K.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1377.
8. Hinshaw, C. J.; Spence, J. T.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4483.
9. Trzebiatowska, B. J.; Rudolt, M. F.; Natkaniec, L.; Sabat, H. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 617.
10. Moore, F. W.; Larson, M. L. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 998.
11. Melby, L. R. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 934.
12. Ott, V. R.; Swieter, D. S.; Schultz, F. A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2538.
13. Martina, G.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1974**, *24*, 3151.
14. Spivack, B.; Zui, Dore. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 909.
15. Butcher, R. J.; Powell, K. J.; Shim, H. Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1976**, 354.
16. Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2081.
17. Melby, L. R. *Inorg. Chem.* **1968**, *8*, 349.
18. Robinson, S. D.; Uttley, M. F. *J. Chem. Soc.* **1973**, 1912.
19. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley Interscience: 1986; p 232.
20. Brown, D. H.; Derkins, P. G.; Stewart, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1972**, 1105.
21. Garside, J. H. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6634.
22. Howie, J. K.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1892.
23. Wajda, S.; Zarzeczny, A. *Nukleonika.* **1974**, *19*, 33.