

이소부틸과 부틸아미드옥심으로 한 $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ 단위체가 포함하는 몰리브덴과 텅스텐 산소-니트로실 착물의 합성과 성질

盧守均 · 吳相午*

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 1. 26 접수)

Synthesis and Characterization of Molybdenum and Tungsten Oxo-Nitrosyl Complexes Containing $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ Unit with Isobutyl- and *n*-Butylamidoxime

Soo Gyun Roh and Sang Oh Oh*

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Teagu 702-701, Korea
(Received January 26, 1995)

요 약. 이소부틸과 부틸아미드옥심으로 한 배위자, $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ 단위체를 포함한 단핵체 및 다핵산소 금속체의 반응에서 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{RC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$)을 합성하였다. 얻은 착물은 원소분석, 적외선, 핵자기공명 및 전자흡수 스펙트럼에 의해 특성을 조사하였다. 얻은 물질의 골격구조는 금속의 산화상태 6가로 구성된 2개의 이핵체 $\{\text{M}_2\text{O}_5\}^{2+}$ [$\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$]와 몰리브덴의 산화상태 0가인 $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ 로 형성되어 있다. $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ 단위체는 형식상 시스 형태이며 기하학적으로 C_{2v} 대칭을 가진다. 몰리브덴과 텅스텐의 산화상태 6가와 $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ 단위체는 전자적 편재화로 상호작용이 거의 없었다. 이러한 결과를 분광학적으로 확인하였다.

ABSTRACT. The oxo-nitrosyl complexes $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{RC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) have been prepared by the reactions of monomeric complex containing $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ and polyoxometalates with isobutyl- and *n*-butylamidoxime. The prepared complexes were characterized by elemental analysis, infrared, ^1H NMR, ^{13}C NMR and UV-visible spectroscopy. These complexes contain two $\{\text{M}_2\text{O}_5\}^{2+}$ [$\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$] cores and a central $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ core. The $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ unit was the formally cis type and C_{2v} symmetry in geometric structure. The two $\{\text{M}_2\text{O}_5\}^{2+}$ cores and a central $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ core were not nearly interacted with electronic localization, which were identified by spectroscopy.

서 론

다핵산소금속체 물질이 의학, 생물학, 촉매, 물질 과학 등의 분야로 연구됨에 따라 관심이 증대되고 있다.¹ 니트로실 다핵산소금속체는 매우 강한 π -반계 니트로실에 의한 말단 π -주계 산소 배위자 치환 연구와 금속산화물에 대한 반응과 특징의 모델 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻⁶ M-N 다중결합의 화학에 있어 질소, 니트로실 및 유기 diazenido 몰리브덴 착물은 생물학적으로 중요하며, NO^+ , NO^-

및 NH_2OH 는 질소의 생물학적 순환에 매개체로 작용한다.⁷ 현재 대기오염의 주요 인자인 CO 다음으로 심각한 것이 NO이며 이런 환경조절 모델로 전이금속 니트로실 착물의 이용이 가능하다. $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2(\text{NO})_2\text{HCl}_5]$ 물질은 NO를 NO_2 이나 N_2O_5 로 생성케 하는 불균일 산화 촉매로 이용된다.⁸ 니트로실 다핵산소 금속체인 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}\text{Fe}(\text{NO})]^{4-}$ 는 NO_2^- 이나 NO_3^- 를 생성케 하는 균일 산화 촉매로 이용되었다.⁹ 니트로실 배위자는 MNO의 기하구조가 선형(SP)이나 굽은형

(SP²)에 따라 한 개의 전자나 세 개의 전자를 가지며, diazenido 배위자인 MNNR도 마찬가지로 전자적 성질을 가진다. 이런 두 배위자의 기능은 Lindqvist 형태의 몰리브덴 착물인 [Mo₈O₁₈(NO)]³⁻와 [Mo₈O₁₈(NNPh)]³⁻에서 유사한 성질을 갖는다.^{3a,10} 하지만 [Mo(NNPh)₂]²⁺ 단위체가 포함하는 유기 diazenido 유도체인 다핵산소 몰리브덴 착물은 사핵체¹¹와 팔핵체¹²가 알려졌고, 텅스텐 착물과의 반응에서 유기 diazenido 유도체인 다핵산소 텅스텐 착물은 얻지 못했다. 최근 우리들의 연구에서 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체가 포함하는 몰리브덴과 텅스텐 오핵 착물을 보고하였다.⁵ 이런 토대로 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체와 [Mo(NNPh)₂]²⁺ 단위체의 전자를 끌어당기는 능력을 비교할 때 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체가 큰 것으로 추정된다. 디니트로실 착물인 [M(NO)₂(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (M=W, Mo)은 *t*-butylethylene이 tetramethylethylene으로 재배열, 2,3-dimethyl-1-butene의 이중결합 이동, 1,1-diphenylethylene이 1,1,3-triphenyl-3-methyl-indane로 소중합 및 norbornadiene의 중합 반응으로 물질이 생성하는데 촉매제로 이용된다.¹³ 이 메카니즘은 친전자인 중심금속과 알켄 사이의 상호 작용하는 카르보늄이 포함한다. 특히 [Mo(NO)₂]²⁺가 포함하는 다핵산소금속체는 그 성질에 관한 연구가 되어 있지 않았기 때문에 본 연구에서는 이소부틸 및 부틸아미드옥심 배위자를 사용하여 새로운 착물을 합성하였다. 이 착물에 전자 끌어당기는 성질을 가진 니트로실이 포함하는 몰리브덴 0가와 두 개의 이핵체 몰리브덴이나 두 개의 이핵체 텅스텐의 전자적 상호 작용 및 화학적 성질을 조사해 보고자 한다.

실 험

시약 및 기기

실험에 사용한 시약은 1급 내지 특급으로 정제하지 않고 사용하였으며, 사용한 용매는 적절한 건조제를 이용하여 정제하였다. 탄소, 수소, 질소 원소 분석은 경북대 공동기기실에 있는 Carlo Erba Model 1160 Elemental Analyzer를 사용하였고, 전자 흡수스펙트럼은 Shimadzu의 UV-265를 사용하였다. 적외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu IR 570 적외선

분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었고, ¹H NMR과 ¹³C NMR Bruka AM 300 분광광도계를 이용하여 CD₃OD 용매로 측정하였다.

출발물질

[Mo(NO)₂(acac)₂],¹⁴(*n*-Bu₄N)₄[α-Mo₈O₂₈],¹⁵ (*n*-Bu₄N)₂[W₆O₁₉]¹⁶는 문헌방법과 유사하게 합성하였다.

리간드 합성

(CH₃)₂CHC(NH₂)NOH, *n*-CH₃CH₂CH₂C(NH₂)NOH 합성은 메탄올 용매하에 니트릴 유도체와 NH₂OH 반응에서 생성되는 아미드옥심류물 질소하에 건조시켜 사용하였다.¹⁷

착물의 합성

{(*n*-C₄H₉)₄N}₂[Mo₈O₁₂(NO)₂{(CH₃)₂CHC(NH₂)NHO}₂{(CH₃)₂CHC(NH)NO}₂] [1]. 25 mL의 메탄올속에 (*n*-Bu₄N)₄[α-Mo₈O₂₈] 2.15 g(1 mmol)과 [Mo(NO)₂(acac)₂] 0.70 g(2 mmol)을 저으면서 첨가한 다음 (CH₃)₂CHC(NH₂)NOH 1.63 g(24 mmol)과 1 M NH₂OH 용액(4 mmol)을 순서대로 천천히 첨가한다. 이 현탁액을 24시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 얻어지고 고체를 여과하여 얻은 여과액은 점차 초록색의 결정체가 얻어진다. 이 결정체의 침전은 몇달 동안 계속된다. 전체 얻은 물질은 1.81 g 이었고 [Mo(NO)₂(acac)₂]를 근거로 계산한 수율은 55%이었다.

{(*n*-C₄H₉)₄N}₂[W₆MoO₁₂(NO)₂{(CH₃)₂CHC(NH₂)NHO}₂{(CH₃)₂CHC(NH)NO}₂] [2]. 25 mL의 메탄올속에 (*n*-Bu₄N)₂[W₆O₁₉] 1.89 g(1 mmol), [Mo(NO)₂(acac)₂] 1.63 g(3 mmol) 및 *n*-Bu₄NBr 0.32 g(1 mmol)을 저으면서 첨가한 다음 (CH₃)₂CHC(NH₂)NOH 1.63 g(24 mmol)과 1 M NH₂OH 용액 4 mL(4 mmol)을 첨가한다. 이 현탁액을 48시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 얻어지고 고체를 여과하여 얻은 여과액은 점차 초록색의 결정체가 얻어진다. 전체 얻은 물질은 1.63 g이었고, [Mo(NO)₂(acac)₂]를 근거로 하여 계산한 수율은 27%이었다. 착물[1] 합성 때보다 높은 온도를 유지해야만 텅스텐 착물이 얻어진다.

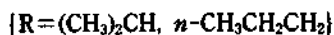
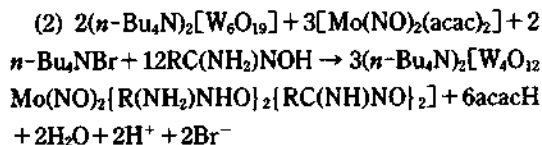
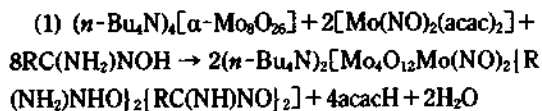
{(*n*-C₄H₉)₄N}₂[Mo₈O₁₂(NO)₂{CH₃CH₂CHC(NH₂)NHO}₂{CH₃CH₂CHC(NH)NO}₂] [3]. 25 mL의 메탄올속에 (*n*-Bu₄N)₄[α-Mo₈O₂₈] 2.15 g(1 mmol)과

[Mo(NO)₂(acac)₂] 0.70 g(2 mmol)을 저으면서 첨가한 다음 *n*-CH₃CH₂CH₂C(NH₂)NOH 1.63 g(24 mmol)과 1 M NH₂OH 용액(4 mmol)을 순서대로 첨가한다. 이 현탁액을 20시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 서서히 침전되고 고체를 여과하여 얻은 여과액은 점차 초록색의 결정체가 얻어진다. 전체 얻은 물질은 2.12 g이었고 [Mo(NO)₂(acac)₂]를 근거로 하여 계산한 수율은 65%이었다.

{(n-C₄H₉)₄N₂}[W₆MoO₁₂(NO)₂{CH₃CH₂CHC(NH₂)NHO}]₂[CH₃CH₂CHC(NH)NO]₂ [4]. 25 mL의 메탄올속에 (n-Bu₄N)₂[W₆O₁₉] 1.89 g(1 mmol), [Mo(NO)₂(acac)₂] 1.63 g(3 mmol) 및 n-Bu₄NBr 0.32 g(1 mmol)을 저으면서 첨가한 다음 *n*-CH₃CH₂CH₂C(NH₂)NOH 1.63 g(24 mmol)과 1 M NH₂OH 용액 4 mL(4 mmol)을 첨가한다. 이 현탁액을 48시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 점차 침전되며 생성된 고체를 여과하고 여과액은 점차 초록색의 결정체가 얻어진다. 전체 얻은 물질은 2.03 g이었고 [Mo(NO)₂(acac)₂]를 근거로 하여 계산한 수율은 34%이었다.

결과 및 고찰

착물의 합성. 앞서 우리들이 합성한 방법과 유사하며 이 방법은 폴리브덴이나 텅스텐 6가 착물위에 전자끌어당기는 능력이 있는 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체를 고착시키는 것으로 특이적인 합성법이다. 반응과정은 다음과 같다.



대개 니트로실 다핵산소금속체,^{2~4,6,18}는 단핵종이나 다핵종 옥소착물을 출발하여 하이드로 니트로실의 환원제를 이용한 합성이 많았다. 얻은 물질은 [Mo(NO)₂]³⁺ 단위체를 포함한 착물이었고, [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체 포함한 다핵산소금속체는 없었다.

Table 1. Elemental analysis data for the complexes

Complex	C, %		H, %		N, %	
	Calcd	(found)	Calcd	(found)	Calcd	(found)
1	35.56	(35.54)	6.71	(6.72)	10.37	(10.39)
2	29.22	(29.18)	5.51	(5.49)	8.52	(8.54)
3	35.56	(35.28)	6.71	(6.74)	10.37	(10.38)
4	29.22	(29.20)	5.51	(5.53)	8.52	(8.51)

우리들의 연구에서 아미드옥심 작용하에 소량의 혼합된 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체가 포함된 다핵산소폴리브덴금속체를 얻었다. 이런 착물은 위와 같은 반응과정(1)으로 용이하게 새로운 착물을 합성하였다. 텅스텐착물은 반응과정(2)으로 얻었다. 텅스텐착물은 우리들의 연구전까지 알려지지 않았다. 합성한 착물에 대한 원소분석결과(Table 1)는 측정치와 계산치가 좋은 일치를 보였다.

적외선 흡수스펙트럼. 합성한 착물에 대한 적외선 스펙트럼은 Table 2에 요약하였고, 합성한 착물 [3]과 [4]의 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다.

합성한 착물에 포함하는 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체는 앞선 연구에서의 마찬가지로 두 개의 말단 NO는 시스 위치로 배위되었고, n(NO)의 두 곳의 강한 흡수띠는 대칭 신축 진동과 비대칭 신축 진동으로 1762~1739와 1650~1617 cm⁻¹ 각각 나타났다. 배위자 NH의 신축진동은 3460~3275와 3185~3110 cm⁻¹에서 나타났고 NH의 굽힘진동은 1557~1550와 1470~1430 cm⁻¹에서 나타났다. 스펙트럼상 1690~1660 cm⁻¹에 나타난 것은 C=N⁺로 추정되고 이는 쯔비터 이온의 존재를 제시한다. 금속과 말단산소간 신축진동은 940~863 cm⁻¹에서 나타났고, 금속과 산소가교간 신축진동은 780~616 cm⁻¹에서 나타남으로 다핵산소금속체이다.

전자 흡수스펙트럼. 얻은 착물에 포함된 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체에 대한 전자흡수스펙트럼은 Table 2에 Enemark¹⁹ 등이 제시한 C_{2v} 분자궤도 도해를 비교하여 요약하였고 합성한 착물[3]과 [4]의 전자흡수 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. 가시광선 영역에 나타나는 두 개의 피크는 물질속에 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체가 포함되어 있는 것을 알려준다.

아미드옥심과 금속간 상호작용 관계는 흡수띠 위치에 실제 독립적인 것을 볼 수 있다. 모든 착물은

Table 2. Probable assignment of the infrared bands (cm^{-1}) for the complexes

Complex	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{C}=\text{N}^+)$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{M}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$
1	3460m	1755s	1670s	1555s	925s	780s, 740s
	3110s	1630s		1435m	900s	695s, 740s
2	3275m	1762s		1690s	930s	740s, 700s
	3150s	1650s		1430m	900s	650s
3	3375m	1739s	1660s	1550s	920s	728s, 650m
	3185s	1617s		1470m	897s	636s, 616m
4	3360m	1742s	1662s	1557s	863m	
	3165s	1620s		1470m	940m	735s, 661s
					924s	637s
					897s	
					868m	

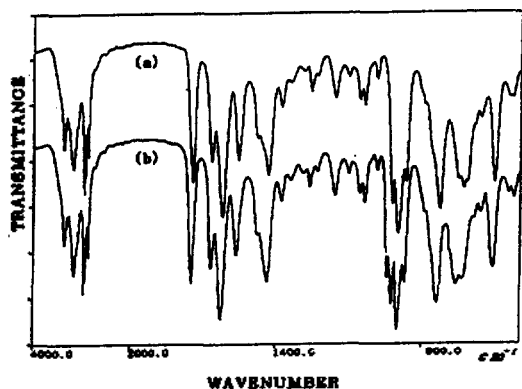


Fig. 1. IR spectrum of (a) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ [3] and (b) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ [4].

637~639와 436~441 nm에서 두 개의 띠가 나타났다. 첫번째 나타난 띠는 아주 민감하게 나타났으며 $d-d$ 전이 [$a_2[d_{xy}, \pi^*(\text{NO})]$] 혹은 $b_2[d_{xz}, \pi^*(\text{NO})] \rightarrow b_1[\pi^*(\text{NO})]$ 로 추정되고 두번째 나타난 띠는 전하이동 전이 [$a_1[d_{z^2}, \pi^*(\text{NO})] \rightarrow b_1[\pi^*(\text{NO})]$]로 추정되어진다.¹⁹

니트로실 다핵산소금속체에 대한 ^1H NMR과 ^{13}C NMR Spectrum 연구는 아직 보고되어 있지 않았기 때문에 다른 물질과 비교하여 추정하였다.²⁰

^1H NMR. 착물 3과 4에 대한 ^1H NMR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었고 착물 [1]과 [2]에 대한 스펙트럼은 물질의 아주 낮은 용해도로 인해 좋은 결과를 얻지 못했다. 우리들의 연구에서 얻은 스펙트럼은 착물의 직접적인 구조를 밝히는데 도움을

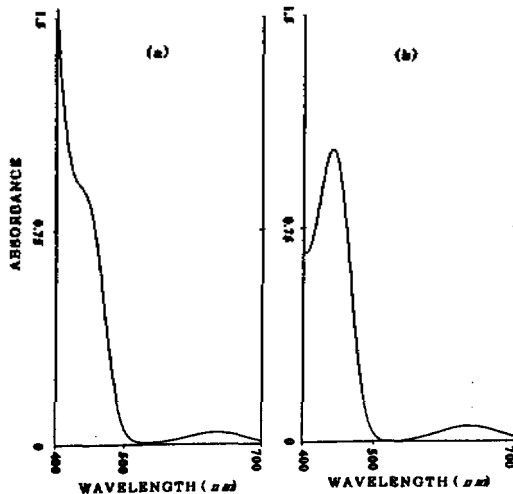
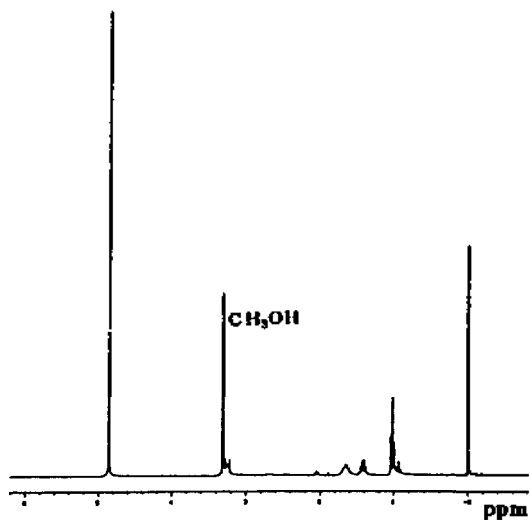


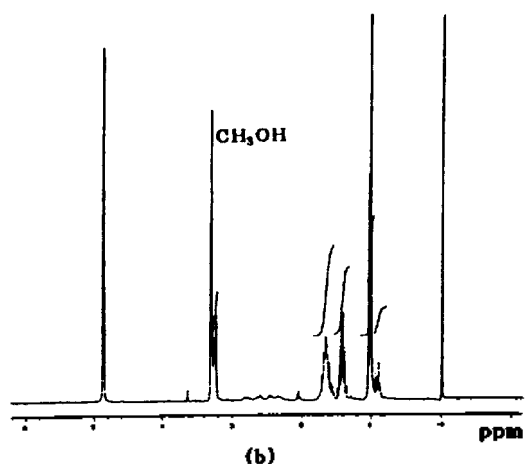
Fig. 2. Visible spectrum of the complexes [$M=1.0 \times 10^{-3}$ mole] in methanol; (a) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ [3] and (b) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ [4].

주지는 못하나 테트라부틸암모늄과 배위자의 존재 확인으로서 착물의 특성 분석에 도움을 준다.

Fig. 3(a)와 (b)의 테트라부틸암모늄 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2(\alpha)\text{CH}_2(\beta)\text{CH}_2(\gamma)\text{CH}_3(\delta)]$ 은 0.99~1.4(δ), 1.35~1.47(γ), 1.56~1.71(β) 그리고 3.21~3.28(α) ppm 네 곳에서 나타났다. 착물 [4]가 착물 [3]보다 많은 피크가 나타나는 것으로 보아 두 개의 테트라부틸암모늄이 약간 다른 양이온 분위기로 존재한다는 것을 예측할 수 있다. 임의적 배위자는 0.89~0.96(CH_3), 2.02~2.07(CH_2) 그리고 4.86[$-\text{C}$



(a)



(b)

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of the complexes in CD_3OD : (a) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ [3] and (b) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ [4].

$=\text{N}(\text{NH}_2)$ ppm에서 나타났고 배위자의 존재를 확인할 수 있다. 지금까지 이런 착물에 대한 연구가 전혀되어 있지 않아 다른 것과 비교하여 예측하였으나 전체를 보면 두 착물의 화학적이동이 거의 같다. 착물속에 수소가 너무 많아 1.35~1.71 ppm에서 테트라부틸암모늄과 배위자가 겹쳐서 나타날 수 있거나 0.89~0.96과 4.86 ppm에서 배위자의 피크가 존재하기 때문에 배위자가 결합되어 있는 것을 재

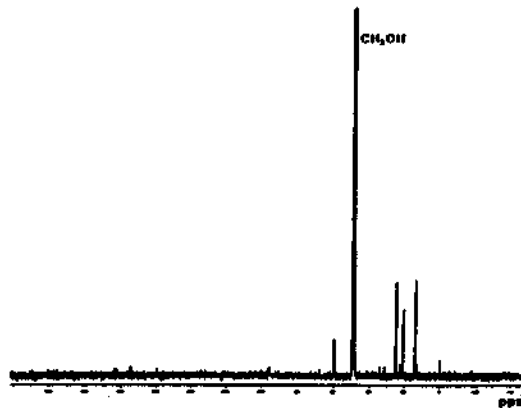


Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ [4].

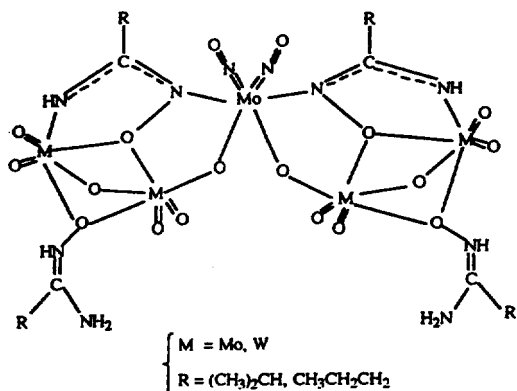
확인 할 수 있다.

^{13}C NMR. 착물⁴에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타내었고 앞서 ^1H NMR 스펙트럼에서 이야기한 것과 같이 착물의 낮은 용해도와 극성용매(DMF, DMSO)속의 불안정으로 모든 착물에 대한 스펙트럼을 얻지 못했다. 테트라부틸암모늄이 착물의 스펙트럼에 강하게 나타나 배위자 위치를 찾기가 어려우나 얻은 착물의 스펙트럼은 테트라부틸암모늄과 배위자의 존재 여부로 물질 합성에 정보를 준다.

테트라부틸암모늄 $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2$ (α) CH_2 (β) CH_2 (γ) CH_3 (δ)은 14.02(δ), 20.78(γ), 24.87(β) 그리고 59.49(α) ppm에서 각각 나타났다. 임의적 배위자 $\{\text{CH}_3$ (δ) CH_2 (γ) CH_2 (β) $\text{C}(\alpha)(\text{NH}_2)\text{NOH}\}$ 는 13.37(δ), 21.87(γ), 22.27(γ), 31.19(β), 33.91(β), 96.08(α) 그리고 174.49(α) ppm에 나타난 것으로 보아 두 배위자는 다른 모형으로 배위되어 있다는 것을 알 수 있다. 스펙트럼에서 양이온과 배위자가 존재하기 때문에 배위자가 결합되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

지금까지 원소분석과 적외선, 전자 흡수, ^1H NMR 및 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 합성한 착물을 정리해 보면 $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체의 두 개의 니트로실이 시스 형태로 배위되어 있고, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{R}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{RC}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}, n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) 착물은 앞서 연구한 착물과 같은 구조⁵를 이루며, 전자를 끌어당기는 능

력을 가진 $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체는 몰리브덴과 텅스텐 착물에 크게 전자적 영향을 주지 못한다.



앞의 그림에서 나타낸 것과 같이 두 배위자의 배위모형이 다르며 하나는 두 개의 양성자가 해리되어 배위하며 또다른 하나는 쓰비터 이온으로 배위하여 존재하고 있다. 분광법으로 몰리브덴과 텅스텐의 산화상태 6가와 $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체가 포함된 오핵체 착물은 각각 전자적으로 편재화되어 있다는 것을 추정할 수 있다.

본 연구는 교육부 기초과학 육성에 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.
- (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.
- Roh, S.-G.; Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 836.
- Proust, A.; Thouvenot, R.; Roh, S.-G.; Yoo, J.-K.; Gouzerh, P. *Inorg. Chem.* **1995**, In Press.
- Hughes, M. N. *The Inorganic Chemistry of Biological Process*; Wiley: New York, 1981; p 188.
- Dziewielewski, J. O.; Filipek, K.; Jezowska-Trzebiatowska, *Polyhedron* **1991**, *10*, 429.
- Kuznetsova, L. I.; Fedotov, M. A.; Detusheva, L. G.; Yurchenko, E. N. *Proceedings of the XXVIII Int. Conf. Coord. Chem., Gera*, 1990; p3.
- (a) Bank, S.; Liu, S.; Shaikh, S. N.; Sun, X.; Zubieta, J.; Ellis, P. D. *Inorg. Chem.* **1989**, *27*, 3535. (b) Hsieh, T.-C.; Zubieta, J. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1655.
- Liu, S.; Shaikh, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4305.
- (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.
- (a) Legzdins, P.; Martin, D. T. *Organometallics* **1983**, *2*, 1785. (b) Sen, A.; Thomas, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 1251.
- (a) Johnson, B. F. G.; Khair, A.; Savory, C. G.; Walter, R. H.; Al-Obaidi, K. H.; Al-Hassam, T. *J. Trans. Met. Chem.* **1978**, *3*, 81. (b) Sarkar, S.; Subramanian, P. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *35*, L357.
- Hur, N. H.; Klemperer, W. G.; Wang, R.-C. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 78.
- Fournier, M. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 80.
- Eloy, F.; Lenaers, R. *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155.
- (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.
- Minelli, M.; Hubbard, J. H.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 970.
- Pouchert, C. J.; Behnke, J. *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra*; 1993; Vol. 1.