

산소, 질소, 그리고 황 주개 원자의 몰리브덴(V)-산소 착물 합성과 분광학적 및 전기화학적 성질

金希貞 · 具本權*

효성여자대학교 사범대학 화학교육과
 (1994. 7. 25 접수)

Molybdenum(V)-Oxo Complexes with Oxygen, Nitrogen and Sulfur Donors. Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties

Hee-Jung Kim and Bon-Kweon Koo*

Department of Chemistry Education, Hyosung Women's University, Kyungsan 712-702, Korea
 (Received July 25, 1994)

요 약. 산소, 질소, 그리고 황 주개 원자의 이염기성 세자리 리간드로서 S-methyl-3-(2-hydroxy-*x*-phenyl)methylenedithiocarbamate(L¹: *x*=5-H)와 그 유도체(L²: *x*=5-CH₃, L³: *x*=3-CH₃O, L⁴: *x*=5,6-C₄H₄ 그리고 L⁵: *x*=5-NO₂)의 6-배위 몰리브덴(V)-산소 착물, (R₄N)[MoO(NCS)₂L](R=CH₃, C₂H₅, *n*-C₄H₉)들을 합성하고 원소분석, 몰 전도도, UV-Vis, IR, ¹H NMR 그리고 CV 등을 이용하여 착물의 구조와 분광학적 및 전기화학적 성질 등을 조사하였다.

ABSTRACT. Six-coordinate molybdenum(V)-oxo complexes, (R₄N)[MoO(NCS)₂L](R=CH₃, C₂H₅, *n*-C₄H₉) with S-methyl-3-(2-hydroxy-*x*-phenyl)methylenedithiocarbamate(L¹: *x*=5-H) and its derivatives (L²: *x*=5-CH₃, L³: *x*=3-CH₃O, L⁴: *x*=5,6-C₄H₄ and L⁵: *x*=5-NO₂) have been synthesized and the structural, spectral and electrochemical properties of the complexes have been characterized by elemental analysis, molar conductivity, UV-Vis, IR, ¹H NMR, and CV (cyclic voltammetry).

서 론

몰리브덴-산소 착물 화학은 몰리브덴의 산화-환원 활성으로 인한 metalloenzyme에 대한 모델화합물¹과 산소-이동 반응에 의한 유기물 합성의 촉매제²로서 널리 이용되고 있다. 이와 관련된 연구들로서, molybdoenzyme의 생체내 산화-환원 과정에서 몰리브덴의 산화상태는 Mo(VI), Mo(V) 그리고 Mo(IV)로 존재한다는 것이 알려져 있고³ EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 연구 결과, molybdoenzyme의 산소-전이에 대한 활성 자리로서 산소, 질소, 뿐만 아니라 황 원자를 포함한다는 것이 알려져 있다.⁴ 본 연구실에서는 이러한 연구 결과들을 바탕으로 주개 원자로서 산소, 질소 및 황 원자를 포함하고 있는 이염기성의 두자리-, 세자리-schiff base

리간드의 몰리브덴-(VI), -(V), 그리고 -(IV)-산소 착물에 대한 연구 결과들을 보고한 바 있다.⁵

이번 연구에서는 S-methyl-3-(2-hydroxyphenyl)

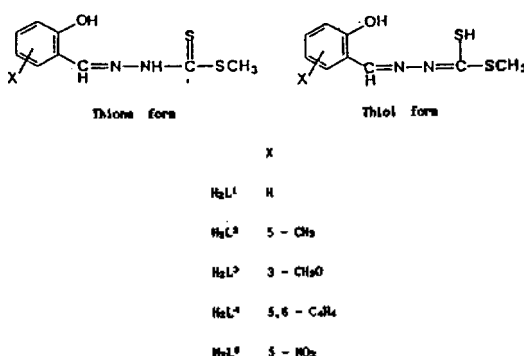


Fig. 1. Ligands used.

methylenedithiocarbazate와 그 유도체들(Fig. 1)의 폴리브덴(V)-산소 착물, $(R_4N)[MoO(NCS)_2L]$ 을 합성하고 암모늄 이온(R_4N^+)과 살리실알데히드에 대한 치환기의 전자적 성질에 따른 착물의 분광학적, 전기화학적 성질 등을 조사하고자 한다.

실 험

시 약. 폴리브덴(V)-산소 착물의 합성을 위한 출발물질로서 Pyridinium oxoisothiocyanatomolybdate(V), $(PyH)_2[MoO(NCS)_5]$ 는 전보³⁾의 합성 방법과 같은 방법으로 합성하여 사용하였다. Schiff base 리간드 합성을 위한 5-methylsalicylaldehyde는 문헌의 방법⁶⁾에 따라 합성하였고, 그 밖의 모든 알데히드는 Tokyo Kasei 등의 제품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. S-methyldithiocarbazate는 문헌의 방법⁷⁾에 따라 합성하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매들은 일반적인 방법으로 건조시키고 사용하기 전 증류하여 사용하였다.

기기 및 측정. 착물의 탄소, 수소, 및 질소 함량 분석은 (주)코오롱 기술연구소에 의뢰하여 측정하였으며, 폴리브덴 함량은 Labtam사의 ICP 분광계 (Model 8440)를 사용하여 분석하였다. 녹는점 측정은 Haake사의 녹는점 측정 장치를 이용하였고, 몰전도도는 YSI Conductivity Bridge(Model 31)를 이용하여 디메틸설폭시드에서 측정하였다. 착물의 적외선 스펙트라는 Mattson사의 Polaris FT-IR를 사용하여 KBr 원판법으로 얻었으며, 핵자기 공명 스펙트라는 Varian사의 FT-NMR 300을 사용하여 DMSO- d_6 에서 측정하고 내부 표준물질로 TMS를 사용하여 화학적 이동값(δ)을 조사하였다. 전자 스펙트라는 Shimadzu사의 UV-160A UV-vis. 분광광도계를 사용하여 얻었다. 착물의 Cyclic Voltammogram은 EG & G사의 Electrochemical Research System 270/6/0; PAR 263 Potentiostat/Galvanostat, Electrochemical Analysis Software 270을 이용하여 얻었으며, 아르곤 기류하에서 0.1 M TBAP(tetra-butylammoniumperchlorate)-DMSO에서 착물의 농도는 $\sim 10^{-3}$ M을 사용하여 포화 카로멜(SCE) 기준 전극에 대한 산화-환원 전위값을 측정하였다. 사용한 전극은 3전극계로서 작업 전극으로서 금, 보조 전극으로 백금 전극을 각각 사용하였다.

리간드의 합성 $H_2L^1-H_2L^5$. 리간드들은 에탄올 용액에서 여러가지 치환기를 가지는 알데히드와 S-methyldithiocarbazate의 축합반응으로부터 합성하였으며 분석 결과는 다음과 같다.

Anal. Calcd for $C_9H_{10}N_2OS_2(H_2L^1)$: C, 47.76; H, 4.86; N, 12.28. Found: C, 48.12; H, 4.79; N, 12.13. Calcd for $C_{10}H_{12}N_2OS_2(H_2L^2)$: C, 50.00; H, 5.00; N, 11.67. Found: C, 49.95; H, 5.02; N, 11.72. Calcd for $C_{10}H_{12}N_2OS_2(H_2L^3)$: C, 46.88; H, 4.69; N, 10.94. Found: C, 47.09; H, 4.58; N, 10.80. Calcd for $C_{13}H_{12}N_2OS_2(H_2L^4)$: C, 56.52; H, 4.35; N, 10.14. Found: C, 56.73; H, 4.40; N, 10.21. Calcd for $C_9H_9N_3O_3S_2(H_2L^5)$: C, 39.84; H, 3.34; N, 15.49. Found: C, 39.85; H, 3.30; N, 15.45.

착물의 합성 $(R_4N)[MoO(NCS)_2L]$ ($R = Me, Et, n-Bu$ and $L = L^1 \sim L^5$). $(PyH)_2[MoO(NCS)_5]$ 0.56 g(1 mmol)의 메탄올(4 mL) 용액을 50 °C에서 저어주면서 같은 양의 적절한 schiff base를 메탄올(5 mL)에 녹인 용액에 가한 후 용액이 완전히 녹은 다음 적절한 tetraalkylammonium염 3 mmol를 가해주면 짙은 갈색의 침전물이 생성된다. 이를 여과하고 에탄올로 여러 번 세척한 다음 진공 건조기에서 건조시켰다.

합성한 착물들에 대한 분석 결과는 다음과 같다.

$(Me_4N)[MoO(NCS)_2L^1]$ (1). Yield: 27%. mp 171~172 °C. Anal. Calcd for $C_{15}H_{20}N_5O_2S_4Mo$: C, 34.22; H, 3.83; N, 13.30 Found: C, 34.20; H, 3.85; N, 13.25.

$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^1]$ (2). Yield: 59%. mp 182~183 °C. Anal. Calcd for $C_{19}H_{28}N_5O_2S_4Mo$: Mo, 16.46; C, 39.17; H, 4.84; N, 12.02 Found: Mo, 16.67; C, 39.25; H, 4.94; N, 12.09.

$(n-Bu_4N)[MoO(NCS)_2L^1]$ (3). Yield: 38%. mp 117~118 °C. Anal. Calcd for $C_{27}H_{44}N_5O_2S_4Mo$: C, 46.67; H, 6.38; N, 10.08 Found: C, 47.04; H, 6.52; N, 9.92.

$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^2]$ (4). Yield: 53%. mp 179~181 °C. Anal. Calcd for $C_{20}H_{30}N_5O_2S_4Mo$: Mo, 16.08; C, 40.26; H, 5.07; N, 11.74 Found: Mo, 15.98; C, 39.97; H, 5.15; N, 11.94.

$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^3]$ (5). Yield: 43%. mp

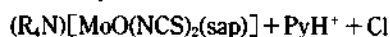
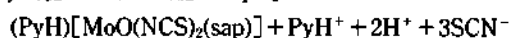
180~182 °C. Anal. Calcd for $C_{20}H_{30}N_5O_3S_4Mo$: Mo, 15.30; C, 39.22; H, 4.90; N, 11.44 Found: Mo, 15.23; C, 39.27; H, 4.93; N, 11.52.

$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (6). Yield: 65%. mp 218~220 °C. Anal. Calcd for $C_{23}H_{30}N_5O_2S_4Mo$: Mo, 15.16; C, 43.66; H, 4.78; N, 11.07 Found: Mo, 14.95; C, 43.73; H, 4.85; N, 10.95.

$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (7). Yield: 61%. mp 159~161 °C. Anal. Calcd for $C_{19}H_{27}N_5O_4S_4Mo$: Mo, 15.29; C, 36.36; H, 4.33; N, 13.39 Found: Mo, 15.48; C, 36.24; H, 4.40; N, 13.28.

결과 및 고찰

$(R_4N)[MoO(NCS)_2L]$ 형의 몰리브덴(V) 착물은 $(PyH)[MoO(NCS)_5]$ 와 schiff base로부터 $(PyH)[MoO(NCS)_2L]$ 형의 착물을 합성하고, 이를 과량의 뜨거운 메탄올에 녹인 후 적절한 암모늄 염을 가하여 피리딘 이온을 치환하는 방법이 알려져 있으며, 그 반응식은 다음과 같다.^{5a,8}



본 실험에서는 $(PyH)_2[MoO(NCS)_5]$ 와 H_2L 의 메탄올 용액에 과량의 암모늄염 $[MoO(NCS)_5]^-$: $R_4N^+ = 1:3$ 을 가하여 중간 생성물인 $(PyH)[MoO(NCS)_2L]$ 을 분리하지 않고 한단계 반응으로 (R_4N)

$[MoO(NCS)_2L]$ 형 착물을 얻었다. 합성한 착물들은 스펙트럼을 측정하는 동안 용액내에서 안정하였으며, 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드, 그리고 디메틸설폭사이드 등에 대체로 잘 녹았다.

DMSO에서 측정된 화합물의 몰 전도도는 50에서 65 $mho\ cm^2\ mol^{-1}$ 범위의 값을 가지며(Table 1), 이는 Geary 등의 DMSO에서 1:1 전해질에 대한 몰 전도도 값의 범위, 50~70 $mho\ cm^2\ mol^{-1}$ 와 일치하였다.

화합물(1~7)에 대한 적외선 스펙트라를 얻은 결과(Table 1), $940\ cm^{-1}$ 부근에서 강한 한 개의 흡수 피이크가 관찰되었다. 이는 몰리브덴과 말단 산소간의 결합($Mo=O$)에 해당하는 특성 피이크로서 켄트러진 팔면체 구조의 한 개 산소-몰리브덴(V) 착물에 대한 일반적으로 관찰되는 피이크와 일치한다.¹⁰ 이러한 $Mo=O$ 신축진동은 살리실 페닐에 대한 치환기의 전자적 성질과 관계된다. 착물(4), (2), (7)에서 $5-CH_3(-0.90)^*$, $5-H(-0.86)^*$, $5-NO_2(-0.76)^*$ (*Hammett σ_p parameter) 치환기가 전자를 끄는 기일 수록 $Mo=O$ 신축 진동이 높은 에너지(932, 935, 949 cm^{-1})로 이동되었다. 이는 치환기의 전자 끄는 효과에 의해 말단 산소로부터 몰리브덴으로 π -전자 주개 능력이 증가하는데 기인한다.²⁰ Schiff base 리간드는 Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 thione형의 일염기성과 thiol형의 이염기성 리간드로서 주개 원자 O, N, S를 통한 두자리 혹은 세자리 리간드로서의 결합이 가능하다. 자유 리간드에 대한 적외선 스펙트라는 $3400\ cm^{-1}$ 부근에 페놀의 νOH 와 $3100\ cm^{-1}$ 부근에 νNH , 그리고 $1050\ cm^{-1}$ 부근의 강한 $\nu C=S$ 에 기인하는 흡수 피이크들이 관찰되었으며 2500

Table 1. Spectral data and molar conductivities for the complexes

Complex	IR(cm^{-1})			UV-Vis		Λ_M^c ($mho\ cm^2\ mol^{-1}$)
	$\nu(Mo=O)$	$\nu(C\equiv N)^a$	$\nu(C=N)^b$	λ_{max} , nm (log ϵ $dm^3\ mol\ cm^{-1}$)		
$(Me_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (1)	947	2050	1600(1620)	776(1.62)	440(sh) 318(4.16)	52
$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (2)	935	2038	1600	814(1.40)	440(sh) 320(4.22)	50
$(n-Bu_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (3)	939	2039	1583	807(1.40)	430(sh) 319(4.13)	55
$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (4)	932	2038	1610(1623)	758(1.79)	463(3.86) 317(4.40)	51
$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (5)	937	2037	1600(1616)	826(2.10)	466(3.81) 324(4.28)	55
$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (6)	944	2059	1616(1622)	781(1.58)	443(3.60) 345(4.27)	55
$(Et_4N)[MoO(NCS)_2L^*]$ (7)	949	2027	1602(1625)	753(2.00)	467(3.93) 331(4.30)	65

^aC=N vibration in isothiocyanate. ^bfree ligand vibration in parentheses. ^c $\sim 10^{-3}$ M in DMSO at 25 °C.

cm⁻¹ 부근에서 νSH에 기인하는 피이크가 관찰되지 않은 것으로 보아 고체상태의 자유 리간드는 thione 형으로 존재함을 알 수 있었다. 또한 리간드들이 몰리브덴 착물을 형성할 때 νOH, νNH, νSH, νC=S 등의 피이크들이 나타나지 않았으며, 자유 리간드의 아조메틴 νC=N 신축 진동이 1620 cm⁻¹ 부근에서 나타났는데 반해 착물을 형성할 때 1600 cm⁻¹ 부근으로 이동되는 것으로 보아 schiff base 리간드가 O, N, S를 통한 이염기성 세자리 리간드로 작용함을 알 수 있었다.¹¹ 또한 이러한 사실은 핵자기 공명 스펙트라의 측정 결과에 의한 자유 리간드(H₂L¹)의 OH와 NH 양성자에 기인한 공명이 10.23 ppm과 13.34 ppm에서 각각 singlet로 나타났고, thiol형의 SH의 양성자 공명에 해당하는 3.5 ppm 부근의 피이크가 관찰되지 않은 사실과 착물 형성시 이들의 양성자 공명에 기인한 피이크들이 사라지고 아조메틴기(N=CH)의 양성자 공명이 자유 리간드에서의 8.54 ppm에 비해 (1)~(3) 착물에서 8.93 ppm 부근의 낮은 장으로 이동되어 관찰되는 것¹⁰으로부터 O, N, S 주개 리간드가 이염기성 세자리 리간드로 작용한다는 적외선 스펙트럼의 결과를 뒷받침해 준다. 한편 착물의 이소티오시안산 이온에 대한 νC≡N의 한 개의 강한 피이크가 2040 cm⁻¹ 부근에서 나타났으며 νC-S 피이크는 840 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었다. 이러한 흡수 피이크들은 출발물질인 (PyH)[MoO(NCS)₅]의 νC≡N(2063 cm⁻¹)와 νC-S(871 cm⁻¹) 그

리고 그의 문헌¹²에 보고된 νC≡N(2000~2030 cm⁻¹) 및 νC-S(780~860 cm⁻¹)의 진동수 범위와 일치한다. 또한 NCS 리간드는 질소와 황을 통하여 금속과 결합할 수 있기 때문에 두 개의 결합 이성질체(M-N≡C-S와 M-S-C≡N)가 가능하지만 황 원자가 주개 원자인 경우(M-S-C≡N)의 νC≡N, 2100 cm⁻¹ 이상에서 그리고 νC-S, 700 cm⁻¹ 이하에서 신축 진동이 일어나고 M-N≡C-S 혹은 M-N=C=S의 경우 νC≡N, 2053~2100 cm⁻¹과 νC-S, 748~880 cm⁻¹ 영역에서 일어난다는 것이 보고되어 있다.¹³ 이러한 사실로부터 이소티오시안산의 질소 원자가 몰리브덴에 대한 주개 원자로 작용함을 알 수 있었다.

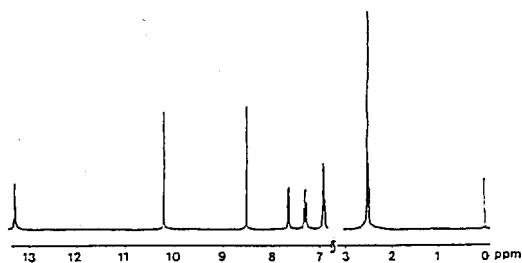
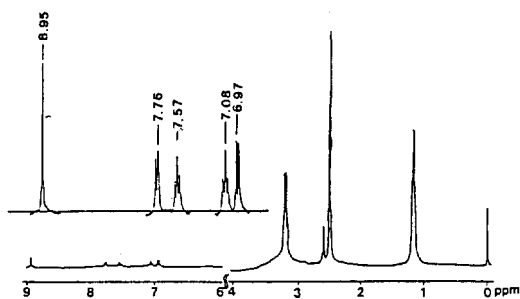
합성된 착물에 대한 핵자기 공명스펙트라의 결과를 Table 2에 나타내었다. 대표적인 화합물 (Et₄N)[MoO(NCS)₂L¹](2)에서 schiff base의 방향족 고리에 대한 양성자 공명이 6.94~7.79 ppm에서 세기가 약한 다중 상태로 나타났고 아조메틴기, S-메틸기의 양성자에 대한 피이크가 각각 8.95 ppm과 2.60 ppm에서 singlet로 관찰되었으며 테트라에틸암모늄 이온의 메틸기와 메틸렌기의 양성자 공명이 1.16 ppm과 3.21 ppm에서 각각 triplet와 quartet로 관찰되었다(적분비 3:2). 자유 리간드 H₂L¹과 (Et₄N)[MoO(NCS)₂L¹](2)의 핵자기 공명 스펙트라를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

이상의 분광학적 결과들과 일치하는 합성된 착물의 가능한 기하학적 배열을 Fig. 4에 나타내었다.

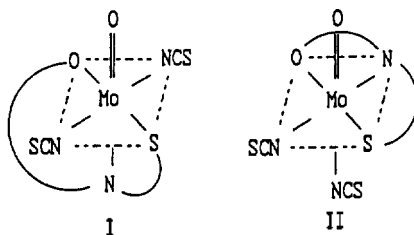
Table 2. ¹H NMR data^a for the complexes in DMSO-d₆

Complex	ArH	N=CH	S-CH ₃	Others
*	6.87~7.68(m, 4H)	8.54(s, 1H)	2.54(s, 3H)	10.23(s, 1H, Ar-OH) 13.34(s, 1H, -NH-)
1	6.94~7.79(m, 4H)	8.95(s, 1H)	2.60(s, 3H)	3.10(s, 12H, (CH ₃) ₄ N ⁺)
2	6.94~7.79(m, 4H)	8.95(s, 1H)	2.60(s, 3H)	1.16(s, 12H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺) 3.21(q, 8H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺)
3	6.95~7.80(m, 4H)	8.96(s, 1H)	2.60(s, 3H)	0.94(t, 12H, (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N ⁺) 1.31(q, 8H, (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N ⁺) 1.57(quint, 8H, (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N ⁺) 3.17(t, 8H, (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N ⁺)
4	6.85~7.56(m, 3H)	8.87(s, 1H)	2.59(s, 3H)	1.16(q, 12H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺) 2.30(s, 3H, 5-CH ₃) 3.21(q, 8H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺)
5	6.99~7.36(m, 3H)	8.93(s, 1H)	2.60(s, 3H)	1.17(quint, 8H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺) 3.21(q, 8H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺) 3.81(s, 3H, 3-CH ₃ O)
6	7.19~8.92(m, 6H)	9.69(s, 1H)	2.67(s, 3H)	1.25(m, 12H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺) 3.21(q, 8H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺)
7	7.09~8.83(m, 3H)	9.15(s, 1H)	2.63(s, 3H)	1.17(t, 12H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺) 3.21(q, 8H, (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺)

^afree ligand (H₂L¹).^bChemical shifts are given in ppm vs. Me₄Si.

Fig. 2. ^1H NMR spectrum of H_2L^1 .Fig. 3. ^1H NMR spectrum of $(\text{Et}_4\text{N})[\text{MoO}(\text{NCS})_2\text{L}^1]$ (2).

여기서 schiff base는 두 가지 형, facial과 meridional 위치에 결합할 수 있으나 리간드의 입체적 장애로 인해 facial 위치의 결합은 배제된다.³⁰ 두 개의 meridional 구조 (I)과 (II)간의 구별은 어렵지만 $\text{Mo}=\text{O}$ 에 대한 *trans* 위치에 NCS^- 나 Cl^- 등이 결합될 때 적외선 스펙트럼의 $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ 흡수 피크가 $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 보다 높은 진동수에서 관찰된다는 사실^{12b}로부터 두 개의 NCS^- 가 $\text{Mo}=\text{O}$ 결합에 대해서로 *cis* 위치(I의 구조)에 존재한다는 것을 알 수 있다. 이는 출발물질로 사용한 $(\text{PyH})_2[\text{MoO}(\text{NCS})_5]$ 의 $\text{Mo}=\text{O}$ 신축진동이 951 cm^{-1} 에서 일어나는데 반해 ONO -주개 원자 계의 $(\text{PyH})[\text{MoO}(\text{NCS})_2(\text{sap})]$ 착물에서 $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ 가 941 cm^{-1} 에서 일어난다^{5b}는 것으로부터 뒷받침된다. 또한 이소티오시안산 이온이 리간드에 의해 치환될 때 *trans* effect에 의하여 *trans* 위치에 있는 이소티오시안산 이온이 먼저 치환이 되고, 그 자리에 리간드의 질소 원자가 결합한 것으로 생각된다. 이러한 구조는 $(\text{PyH})[\text{MoOCl}_2(\text{sap})]$ 착물에 대한 결정학적 연구결과에서 sap^{2-} 의 질소 원자가 $\text{Mo}=\text{O}$ 에 대해 *trans* 위치에 결합한다는 것이 보고되어 있다.⁸

Fig. 4. The probable structures of $[\text{MoO}(\text{NCS})_2\text{L}]^-$.Table 3. Cyclic voltammetric results^a for the complexes in 0.05 M TBAP-DMSO at 25 °C

Complex	E_p^b , V vs. SCE	
1	-0.56	-0.83(-0.72)
2	-0.57	-0.87(-0.70)
3	-0.58	-0.86(-0.72)
4	-0.54	-0.89(-0.76)
5	-0.57	-0.87(-0.73)
6	-0.46	-0.83(-0.68)
7	-0.55	-0.75(-0.62)

^aSolute concentration $\sim 10^{-3}\text{ M}$; Working electrode gold; reference electrode SCE; Counter electrode platinum. ^bValues in parentheses are coupled oxidation peaks observed with complete CV cycle.

합성한 착물의 전자 스펙트라를 디메틸설폭시드에서 측정된 결과(Table 1), Mo(V) d^1 전자 배열의 팔면체 착물에서 예상되는 결정장 전이가 753~826 nm 영역에서 관찰되었다. 이는 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ 에 해당하며^{12b} 이외의 C_{4v} 구조에 대한 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ 의 전자전이에 기인한 흡수 피크들은 다른 많은 몰리브덴(V)-산소 단핵 착물에서처럼 이들 흡수 피크가 약하거나 강한 전자이동 전이 피크에 의해 감추어져 나타나지 않는 것으로 생각되었다.^{12c,14} 430~467 nm의 어깨로 나타나는 흡수 피크는 $L \rightarrow M$ 전하이동 전이에 기인한다.^{13b,15} 314~345 nm 영역의 강한 흡수 피크는 자유 리간드 H_2L^1 에 대한 350 nm($\log \epsilon = 4.52$)에서 강한 흡수 피크가 관찰되어지는 것과 흡광계수가 매우 큰 값($\log \epsilon > 4.27$)을 가지는 것으로 보아 이들은 리간드내 전하 이동에 기인한 것으로 생각되었다.

Mo(V) -산소 착물의 전기화학적 성질을 DMSO/0.1 M TBAP에서 작업전극으로 금을 사용하여 순환 전압-전류법으로 조사하였으며 0.0~ -2.0 V(vs. SCE) 전위 범위에서 측정된 데이터들을 Table 3에

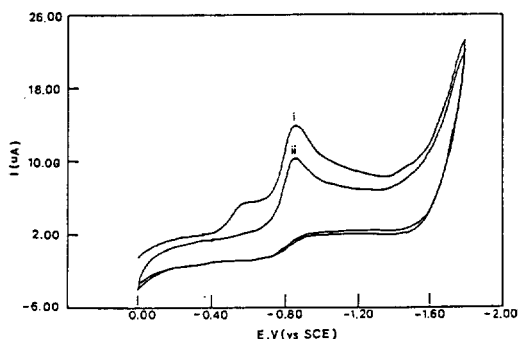


Fig. 5. Cyclic voltammograms for $\sim 1 \times 10^{-3}$ M (Me, N)[MoO(NCS)₂L'] in 0.05 M TBAP-DMSO (scan rate 50 mV s⁻¹); i) first scan, ii) second scan.

나타내었다. 모든 착물들은 0.55 V와 -0.85 V 부근에서 두 개의 비가역적인 환원 피크들을 나타내었다. 이는 다른 보고된 금속 중심의 1전자 환원 몰리브덴(V)-산소 착물과 비교할 때 Mo(V) → Mo(IV) 및 Mo(IV) → Mo(III) 환원에 해당한다.^{3a,14} 또한 -0.7 V 부근에 약하고 넓은 산화파가 관찰되었으며 이는 -0.85 V 부근에서 환원된 종의 산화에 기인한 것으로 생각되었다. 한편 -0.55 V 부근의 첫번째 환원파는 두번째 순환 그림에서는 전류의 세기가 상당히 약해지거나 환원파가 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다(Fig. 5). 이는 첫번째의 환원종이 상당히 불안정한 종임을 의미한다. 한편 살리실 패닐기의 치환기가 전자를 끄는 성질이 증가할 수록(5-Me < 5-H < 5-NO₂) 환원 전위 값이 양의 방향으로 이동되었다. 이는 몰리브덴의 HOMO와 schiff base의 LUMO에 대한 정성적인 에너지 준위를 생각할 때 schiff base에 직접적으로 결합되어 있는 치환기가 전자를 당기는 성질이 증가할 수록 몰리브덴의 HOMO는 전자 주개 성질이 큰 리간드가 결합되었을 때 보다 낮아지므로 몰리브덴의 환원이 보다 용이해지는 것에 기인한다.^{2a,16}

인 용 문 헌

1. (a) Berg, J. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 917. (b) Topich, J.; Lyon, J. T. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3202.
2. (a) Gheller, S. F.; Newton, W. E.; Majid, L. P.; Bradbury, J. R.; Schultz, F. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 359. (b) Young, C. G.; Robert, S. A.; Ortega,

- R. B.; Enemark, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2938. (c) Schultz, F. A.; Ott, V. R.; Rolinson, D. S.; Bravard, D. C.; McDonald, J. W.; Newton, W. E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1758. (d) Ghosh, P.; Bandyopadhyay, P.; Chakravorty, A. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1983**, 401.
3. (a) Purohit, S.; Koley, A. P.; Prasad, L. S.; Manoharan, P. T.; Ghosh, S. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3735. (b) Bray, R. C. *In Molybdenum Chemistry of Biological significance*; Plenum: New York, 1980; p 117. (c) Stiefel, E. I. *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 1.
4. (a) Berg, J. M.; Hodgson, K. O.; Cramer, S. P.; Corbin, J. L.; Elsberry, A.; Pariyadath, N.; Stiefel, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2774. (b) Cramer, S. P.; Wahl, R.; Rajagopalan, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7721.
5. (a) Kim, J. S.; Koo, B. K. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1992**, *13*, 507. (b) Kim, H. J.; Koo, B. K. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1994**, *15*(9), in press.
6. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed.; Longman: London, 1988; p 983.
7. (a) Ali, M. A.; Livingstone, S. E.; Phillips, D. J. *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 179. (b) Das, M.; Livingstone, S. E. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 5.
8. Yamanouchi, K.; Yamada, S.; Enemark, J. H. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *85*, 129.
9. Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
10. (a) Mitchel, P. C. H. *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 315. (b) Chaudhury, M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3011.
11. (a) Hill, W. E.; Atabay, N.; McAuliffe, C. A.; McCullough, F. P.; Razzolci, S. M. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 35. (b) Chandra, S.; Sharma, K. K. *Transition. Met. Chem.* **1984**, *9*, 1.
12. (a) Sabat, H.; Rudolf, M. F.; Tezowska-Trzebltowska, B. *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 365. (b) Lippard, S. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 57.
13. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1970; p 187.
14. Symal, A.; Bari Niazi, M. A. *Transition. Met. Chem.* **1985**, *10*, 54.
15. Chaudhury, M. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1984**, 115.
16. Bhattacharjee, S.; Bhattacharyya, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1993**, 1151.