

몰리브덴(III)과 바나듐(III) 이핵 착물의 합성과 특성 (제 5 보)

吳相午 · 柳恩榮

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 2. 27 접수)

Synthesis and Characterization of Dinuclear Mo(III) and V(III) Complexes (V)

Sang-Oh Oh and Eun-Young Lyou

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

(Received February 27, 1995)

요 약. MCl_z ($M=Mo$; $z=5$, $M=V$; $z=3$)과 N, P 주개 리간드를 acetonitrile 용액에서 반응시켜 중성 착물 $[MCl_3(phda)(MeCN)]$ 과 $[MCl_3(PPh_3)_2(MeCN)]$ ($M=Mo, V$)을 합성하였다. Acetone 용액에서 이들 중성 착물과 $AgClO_4$ 를 반응시켜 양이온 착물 $[MCl_{3-n}L_2(MeCN)(S)_n](ClO_4)_n$ ($n=1, 2$; $S=solvent$)을 얻었다. 염소가 연결된 $[(MeCN)(phda)ClM(\mu-Cl)_2M'(PPh_3)_2(MeCN)](ClO_4)_2$ 및 pyrazine이 연결된 $[(MeCN)(phda)Cl_2M(\mu-pyz)M'(PPh_3)_2(MeCN)](ClO_4)_2$ 형의 호모($M=M'$), 헤테로 ($M \neq M'$) 이핵 착물을 합성하였다. 합성한 착물 들은 원소분석과 적외선, 1H , ^{13}C 핵자기 공명 및 전자 흡수스펙트럼을 이용하여 그 특성을 조사하였다.

ABSTRACT. The neutral complexes $[MCl_3(phda)(MeCN)]$ and $[MCl_3(PPh_3)_2(MeCN)]$ ($M=Mo, V$) were prepared by the reaction of MCl_z ($M=Mo$; $z=5$, $M=V$; $z=3$) with N, P-donating ligands in acetonitrile solution. Addition of $AgClO_4$ to these neutral monomeric complexes in acetone solution afforded $[MCl_{3-n}L_2(MeCN)(S)_n](ClO_4)_n$ ($n=1, 2$; $S=solvent$). Two types of asymmetrical homo- and hetero-dinuclear complexes have been synthesised. The type of chloride bridged dinuclear complex is $[(MeCN)(phda)ClM(\mu-Cl)_2M'(PPh_3)_2(MeCN)](ClO_4)_2$. And the type of pyrazine bridged complex is $[(MeCN)(phda)Cl_2M(\mu-pyz)M'(PPh_3)_2(MeCN)](ClO_4)_2$. These complexes were characterized by elemental analysis, 1H , ^{13}C NMR, IR, Far-IR and UV-Vis spectroscopy.

서 론

지금까지 알려진 이핵 착물들은 주로 금속과 금속의 다중결합 착물들이고,¹ 이외는 산소, 황, 염소, 질소로 연결된 이핵 착물들이다.²

염소가 연결된 이핵 착물로는 $[M_2X_9]^{3-}$ 형태의 음이온 종³과 $[M_2X_6L_4]$ 형태의 중성종⁴이 있으며, 일부 금속에 $[M_2X_6L_4]^{2-}$ 형태의 양성종⁵의 착물이 보고되었다. 착물 $[W_2Cl_6(PEt_3)_4]$ 은 반자성의 강한 금속-금속 상호 작용⁶을 가지는 반면 착물 $[Cr_2Cl_6(PEt_3)_4]$ 은 금속-금속 상호 작용이 없는 상자성이다.⁷

몰리브덴 착물에 대한 연구를 살펴보면, $[MoCl_3(PR_3)_2]$ 과 $[Mo_2Cl_6(PR_3)_4]$ ($R=Me, Et$) 착물은 금속-

금속 상호 작용이 없는 상자성이나, $[Mo_2Cl_6(PMePh_2)_4]$ 착물은 금속-금속 상호 작용이 있는 반자성 임을 보고하였다.⁸ 반자성 착물에서 금속-금속 상호 작용의 성질은 광범하게 논의되어 왔는데,⁹ 착물 $[Mo_2Cl_6(PH_3)_4]$ 는 Fenske-Hall 방법에 의한 반경험적 MO 계산으로 $\sigma^2\pi^2\sigma^{*2}$ 형태의 금속-금속 상호 작용을 알려주며,¹⁰ 같은 방법으로 착물 $[Mo_2Cl_4(\mu-SH)_2(SH_2)_4]$ 에서 계산되었으며, Hukel 계산법으로 착물 $[Re_2Cl_{10}]$ 에 대해 보고되었다.¹¹

Mo(III) 이핵 착물에서 특히 지적할 만한 사항은 중심 금속에 배워된 주개 리간드의 성질(한 자리 주개 리간드, 두 자리 주개 리간드, aryl 및 alkyl

등)에 따라 여러 종류의 구조가 가능하다. 또한 금속-리간드와 금속-금속의 상대적인 결합 세기와 다리 연결 리간드는 착물의 성질에 뚜렷한 차이를 나타내므로 질소 연결 리간드를 가지고 이핵 착물을 합성하였다. 이핵 착물에 많이 이용되는 질소 연결 리간드는 pyrazine, 4,4'-bipyridine과 *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene을 사용한 합성 것이 보고되었다.⁵

이들 이핵 착물의 분광학적 및 산화 환원 성질로부터 연결 리간드를 통하여 금속과 금속간의 상호 작용이 일어나며, 이핵 착물은 중심 금속의 종류와 산화수, 리간드와 다리 연결 리간드에 따라 착물의 구조 뿐만 아니라 전기 화학적 및 분광학적 성질이 달라진다. 따라서 여러 종류의 새로운 이핵 착물을 합성하고자 한다.

앞서 V(III)와 Mo(III) 단핵 착물들을 출발 물질로 하여 pyrazine이 연결 리간드로 작용한 이핵 착물 $[(\text{MeCN})(\text{L})_2\text{Cl}_2\text{M}(\mu\text{-NN}')\text{M}'\text{Cl}_2(\text{L})_2(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 과 염소 두 개가 연결된 이핵 착물 $[(\text{MeCN})(\text{L})_2\text{ClM}(\mu\text{-Cl})_2\text{M}'\text{Cl}(\text{L})_2(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 호모($\text{M}=\text{M}'$) 및 헤테로($\text{M}\neq\text{M}'$) 착물은 이미 보고하였다.¹²

본 논문에서는 염소 두 개가 연결된 $[(\text{MeCN})(\text{phda})\text{ClM}(\mu\text{-Cl})_2\text{M}'\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 과 pyrazine이 연결 리간드로 작용한 $[(\text{MeCN})(\text{phda})\text{Cl}_2\text{M}(\mu\text{-NN}')\text{M}'\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 비대칭성 호모($\text{M}=\text{M}'$), 헤테로($\text{M}\neq\text{M}'$) 이핵 착물을 합성하고, 이들 착물들의 중심 금속의 종류와 산화수, 말단 리간드와 연결 리간드에 따른 특성을 조사하여 화학적 반응성을 조사하고자 한다.

실 험

시약 및 출발 물질

몰리브덴(III) 및 바나듐(III) 착물은 공기와 수분에 민감하므로 모든 실험 조작과 반응은 산소 및 수분을 미리 제거한 질소 분위기 속에서 실시하였다. 합성에 이용된 모든 용매는 사용하기 직전 적절한 건조제를 사용하여 건조 정제하였으며, 질소를 포화시킨 후 syringe로 취하여 사용하였다. 고체시약은 특급시약을 100~110 °C에서 건조시킨 후 사용하였으며 무수 AgClO_4 는 문헌¹³에 보고된 방법에 따라 합성하였다.

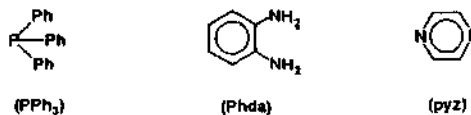


Abb.: PPh_3 =triphenylphosphine, Phda=1,2-phenylenediamine, pyz=1,4-pyrazine.

Scheme 1. Structure and abbreviation of the ligands.

MoCl_3 , VCl_3 는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. 본 연구에 사용한 리간드의 약어와 구조식은 다음과 같이 Scheme 1에 나타내었다.

착물의 확인

몰리브덴 및 바나듐 금속의 정량분석은 VARIAN사의 AA-40 기기를 이용하여 원자흡수분광법으로 측정하였으며, 탄소·수소·질소 원소분석은 Carlo Erba사의 Strumentazion 1106, 적외선 흡수스펙트럼은 Bomem사의 Michelson 100 FT-IR로써 KBr 원판법, 원적외선 흡수스펙트럼은 Bomem DA 3.01 FT-Interferometer IR로써 polyethylene 원판법으로 측정하였고, ^1H , ^{13}C NMR은 Bruker사의 FT-NMR (300 MHz), 전자 흡수스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-265, 착물 분해 온도는 Philip Harris사의 Melting Point Apparatus를 이용하여 측정하였다.

착물의 합성

출발 물질의 합성

중성 착물인 $[\text{MCl}_3(\text{L})_2(\text{MeCN})](\text{M}=\text{Mo}, \text{V}; \text{L}=1/2\text{phda}, \text{PPh}_3)$ 는 이미 보고된 방법¹²대로 합성하였다.

양이온 착물의 합성

양이온 착물인 $[\text{MCl}_{3-n}\text{L}_2(\text{MeCN})(\text{S})_n](\text{ClO}_4)_n (n=1,2; \text{M}=\text{Mo}, \text{V}; \text{L}=1/2\text{phda}, \text{PPh}_3; \text{S}=\text{solvent})$ 는 이미 보고된 방법¹²대로 합성하였다.

비대칭 이핵 착물

$[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{ClV}(\mu\text{-Cl})_2\text{VCl}(\text{phda})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 1. 중성 물질인 $[\text{VCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ (1 mmol)와 2가 양이온 착물 $[\text{VCl}(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})_2](\text{ClO}_4)_2 (\text{S}=\text{acetone})$ (1 mmol)를 acetone 용액에서 약 3시간 정도 저으면서 반응시켰다. 용액을 침전이 생성되기 직전까지 진공 증발시킨 후 ethyl ether를 가하여 침전을 얻었다. 이 침전을 acetone 용액에서 12시간 정도 저으면서 반응시킨 후 ethyl ether로 여러번 씻고 진공 건조시켰다. 이 침전을 acetone에 다시 녹인 후 여과하고 여과액은 silicagel(Kieselgel

60 Merk, 70~230 ASTM)의 column(25 mm×300 mm)을 통과시켰으며 용리액은 acetone으로 분리하였다. 이 용액을 진공 증발시켜 농축시킨 후 ethyl ether를 가하여 연두색 착물, 1(수율=42%, mp=200 °C)을 얻었다.

원소분석(%); 계산치(측정치): V, 8.80(8.89) C, 47.74(47.82) H, 3.80(3.91) N, 4.84(4.77)

$[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{ClMo}(\mu\text{-Cl})_2\text{MoCl}(\text{phda})(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$ 2. 중성 물질인 $[\text{MoCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})]$ (1 mmol)와 2가 양이온 착물 $[\text{MoCl}(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1 mmol)를 acetone 용액에서 반응시켰으며 (1)와 유사한 방법으로 합성하여 연두색 착물, 2(수율=35%, mp=178 °C)을 얻었다.

원소분석(%); 계산치(측정치): Mo, 15.38(15.11) C, 44.29(43.67) H, 3.53(3.42) N, 4.49(4.35)을 얻었다.

$[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{ClV}(\mu\text{-Cl})_2\text{MoCl}(\text{phda})(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$ 3. 중성 물질인 $[\text{VCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ (1 mmol)와 2가 양이온 착물 $[\text{MoCl}(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1 mmol)를 acetone 용액에서 반응시켰으며 (1)와 유사한 방법으로 합성하여 연두색 착물, 3(수율=38%, mp=200 °C)을 얻었다.

원소분석(%); 계산치(측정치): V, 4.24(4.31) Mo, 7.08(7.07) C, 45.95(45.72) H, 3.66(3.56) N, 4.66(4.37)을 얻었다.

$[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{V}(\mu\text{-pyz})\text{VCl}_2(\text{phda})(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$ 4. 중성 물질인 $[\text{VCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ (1 mmol)와 2가 양이온 착물 $[\text{VCl}(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1 mmol)를 acetone 용액에서 pyz(1 mmol)을 가하여 반응시켰으며 (1)와 유사한 방법으로 합성하여 연두색 착물, 4(수율=52%, mp=250 °C)을 얻었다.

원소분석(%); 계산치(측정치): V, 8.25(8.66) C, 48.53(48.08) H, 3.88(3.82) N, 6.79(6.67)을 얻었다.

$[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{MoCl}_2(\text{phda})(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$ 5. 1가 양이온 착물 $[\text{MoCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})(\text{S})](\text{ClO}_4)$ (1 mmol)과 $[\text{MoCl}_2(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})](\text{ClO}_4)$ (1 mmol)를 acetone 용액에 pyz(1 mmol)을 가하여 반응시켰으며 (1)와 유사한 방법으로 합성하여 연두색 착물, 5(수율=58%, mp=256 °C)을 얻었다.

원소분석(%); 계산치(측정치): Mo, 14.46(13.98) C,

45.24(45.31) H, 3.62(3.44) N, 6.33(6.11)을 얻었다.

$[(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{V}(\mu\text{-pyz})\text{MoCl}_2(\text{phda})(\text{MeCN})][\text{ClO}_4]_2$ 6. 1가 양이온 착물 $[\text{VCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})(\text{S})](\text{ClO}_4)$ (1 mmol)과 $[\text{MoCl}_2(\text{phda})(\text{MeCN})(\text{S})](\text{ClO}_4)$ (1 mmol)를 acetone 용액에 pyz(1 mmol)을 가하여 반응시켰으며 (1)와 유사한 방법으로 합성하여 연두색 착물, 6(수율=50%, mp=243 °C)을 얻었다.

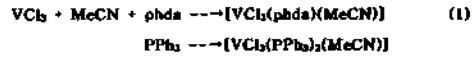
원소분석(%); 계산치(측정치): V, 3.97(3.21) Mo, 7.48(7.23) C, 46.83(47.97) H, 3.74(3.09) N, 6.55(6.71)을 얻었다.

결과 및 고찰

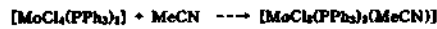
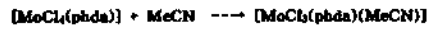
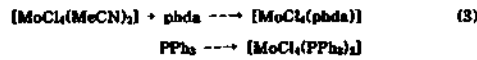
착물의 합성. $[\text{MCl}_3(\text{L})_2(\text{MeCN})]$ 형태의 중성 착물 합성은 VCl_3 을 출발물질로 이용하는 경로(1)¹³를 이용하여 합성하였다. 몰리브덴 착물 합성은 (2)의 경로¹⁴를 선택하여 실험한 결과 $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ 는 순도와 수율이 비교적 높았다. 이 착물은 리간드의 첨가로 인해 착물의 선구 물질로 이용되는 중성 착물을 얻었다. 이들 중성 착물을 acetone 용매에서 AgClO_4 로 염소를 제거하여 $[\text{MCl}_{3-n}(\text{L})(\text{S})][\text{ClO}_4]_n$ ($n=1, 2$)의 양이온 착물을 얻었으며, 이는 이전에 acetonitrile 용매에서 실험한 것보다 더 좋은 수율로 얻어졌다. Perchlorate 착물은 실험 중 가열시 폭발할 위험이 있기 때문에 PF_6^- 나 BF_4^- 를 대체 이온으로 사용하는 경우도 있으나 이들은 2차적 반응을 일으키므로^{15,16} 본 연구에서는 ClO_4^- 이온을 선택하였다. 이들 착물은 목적한 착물에 따라 적절히 양론적으로 반응시켜 최종 생산물인 바나듐 및 몰리브덴의 호모 및 헤테로 이핵 착물을 각각 합성하였으며 그 과정을 Scheme 2에 요약하였다.

전자 흡수 스펙트럼. 몰리브덴(III) 및 바나듐(III) 착물에 대한 전자 전이 및 전자 흡수 스펙트럼은 Fowles¹³와 Furlani¹⁷에 의해 상세히 연구되었다. Table 1 및 Fig. 1는 이들의 결과를 참조하여 본 실험의 착물에 대한 스펙트럼을 해석한 것으로서 착물들은 모두 팔면체 구조로 생각된다. 착물 [1]의 683 nm ($\epsilon=52$)와 482 nm($\epsilon=156$)에 나타나는 흡수띠는 $d-d$ 전이에 의한 것으로 각각 ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ 전이로 해석된다. 또한 348 nm($\epsilon=997$), 331

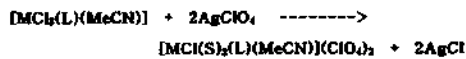
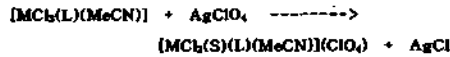
I. V(III) Complex



II. Mo(III) Complex

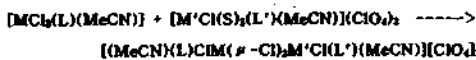
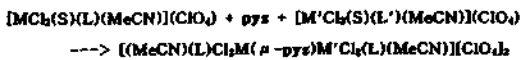


III. Protonic Complex



(M = Mo or V, S = acetone, L = phda or 2PPh₃)

IV. Dinuclear Complex



(homo : M, M' = Mo or V ; hetero ; M = Mo, M' = V)

(S = acetone ; L = phda, L' = 2PPh₃)

Scheme 2. Synthetic process of dinuclear complex.

nm($\epsilon=1102$) 및 267 nm($\epsilon=1431$)에 나타난 흡수띠는 전하 이동 전이에 의한 것으로 가장 낮은 에너지의 흡수띠는 $V(d) \rightarrow L(\pi^*)$ 전이로, 가운데의 흡수띠는 $MeCN(\pi) \rightarrow V(d)$ 전이로, 가장 높은 에너지의 흡수띠는 $Cl(\pi) \rightarrow V(d)$ 전이로 해석된다.¹³

착물 [2]에서 살펴보면 734 nm($\epsilon=5$), 576 nm($\epsilon=98$)와 432 nm($\epsilon=121$)에 나타난 흡수띠는 $d-d$ 전이에 의한 것으로 각각 $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 와 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ 전이로 추정된다. 가시영역에서는 흡광계수의 크기에 따라 $d-d$ 전이 혹은 $d-\pi^*$ 전이가 가능하며, 432 nm($\epsilon=121$)에 나타난 흡수띠는 흡광계수로 비추어 보아 $d-d$ 전이에 의한 것으로 해석된다. 자외선 영역에서 free 리간드에는 나타나지 않은 두 개의 흡수띠 376 nm(1021)와 232 nm(1245)는 각각 $MeCN(\pi) \rightarrow Mo(d)$ 전이와 $Cl(\pi) \rightarrow Mo(d)$ 전이로 해석된다. 착물 $[MoCl_3(phda)(MeCN)]$, $[MoCl_2(phda)(MeCN)(S)]^+$ 와 $[MoCl(phda)(MeCN)(S)_2]^{2+}$ 의 $d-d$ 전이 위치를 비교해 보면 염소수가 감소할수록 단파장으로 이동했다. 이핵 착물의 흡수띠는 중성 착물에 비해 약간 낮은 에너지 영역으로 나타났으며, 착물의 전하 변화에 따라 흡수띠 이동이

Table 1. Electronic spectral data of dinuclear complexes (λ_{max} , nm)

Complex	Assignment ^a		Charge transfer ($d \rightarrow \pi^*$)	
	$d-d$ transition			
	$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$		
[1] ^b	683(52) ^c	482(156)	348(997)	331(1102) 267(1431)
[4]	720(89)	611(143)	421(1102)	367(1231) 343(1906)

Complex	Assignment ^d		Charge transfer ($d \rightarrow \pi^*$)	
	$d-d$ transition			
	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$		
[2]	734(5)	576(98)	432(121)	376(1021) 232(2245)
[5]	752(4)	798(67)	621(104)	463(1024) 341(2017)

^aAssigned by Fowles, G. W. A.; Greene, P. T. *J. Chem. Soc. (A)* 1967, 1869. ^bIn MeCN. ^cMolar absorption coefficient ($l\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). ^dAssigned by Furlani, C.; Piovesana, O. P. *Mol. Phys.* 1965, 9, 341.

설명되는 이러한 현상은 합성한 착물에서도 잘 관측된다. 한편 헤테로 이핵 착물의 경우 Fig. 1에서 보듯이 금속의 종류가 다른데도 불구하고 몰리브덴 및 바나듐 중성 착물의 중간 영역에서 한 개의 흡수띠만이 나타난 것으로 보아 두 금속으로부터의 흡수띠가 혼합된 것으로 판단된다.

240~290 nm에서 나타나는 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이는 비교적 단핵 착물에 비해 이동이 적다. 이는 단핵 착물의 d 궤도 대칭과 리간드장 성질이 이핵 착물이 되면서 유지되기 때문이다. 이핵 착물을 형성하면서 리간드 π^* acceptor 궤도의 섭동을 나타내므로 $d \rightarrow \pi^*$ 전이는 단핵체에 비해 상당히 단파장쪽으로 이동을 했다.

적외선 흡수 스펙트럼. 200~500 cm^{-1} 영역에서 나타나는 M-Cl 신축 진동은 그 흡수띠의 위치가 중심 금속의 산화수, 질량 및 배위수에 따라 변하므로 착물의 구조를 예측하는데 중요한 수단이 된다.¹⁶ Table 2에서 보는 바와 같이 본 실험에서 합성한 착물의 V-Cl 신축진동이 329~337 cm^{-1} 에서 나타

나므로 착물은 모두 팔면체 구조일 것으로 추정된다. 몰리브덴 착물에서 Mo-Cl 신축 진동 흡수띠는 산화 상태에 따라 특징적으로 나타나는데 이전에 보고된 $[\text{MoCl}_3(\text{L})_3]$ 착물¹⁹의 경우 $305\sim 320\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수띠를 볼 수 있으며 합성한 몰리브덴(III) 착물에서도 이와 같은 영역에서 관측된다. Table 2에 보는 바와 같이 두 금속(Mo, V)의 M-Cl 신축 진동의 위치를 비교해 보면 바나듐(III) 착물 [1]는 347 cm^{-1} , 몰리브덴(III) 착물 [2]는 354 cm^{-1} 에서 나타

나고, 이는 금속의 질량수가 증가할수록 장파수에서 나타난다는 사실과 일치 한다.¹⁸

$[\text{M}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$ 형태의 착물에서 볼 수 있듯이 염소가 다리 연결된 경우, 일반적으로 bridging M-Cl 신축 진동은 terminal M-Cl 신축 진동의 위치보다 낮은 영역의 파수에서 나타나는 것을 볼 수 있다.¹⁸ Fig. 2에 보는 바와 같이 단핵 착물에서 볼 수 없었던 terminal M-Cl 신축 진동에서 보다 낮은 영역에서 약한 흡수띠는 bridging M-Cl 신축 진동에 의한 것으로 볼 수 있다. 이러한 현상으로 염소가 연결된 이핵 착물임을 확인하는 근거가 되기도 한다.

M-N 신축 진동은 M-Cl 신축 진동에 비해 낮은 에너지 영역에서 일어나며, 질소 주개 리간드의 입

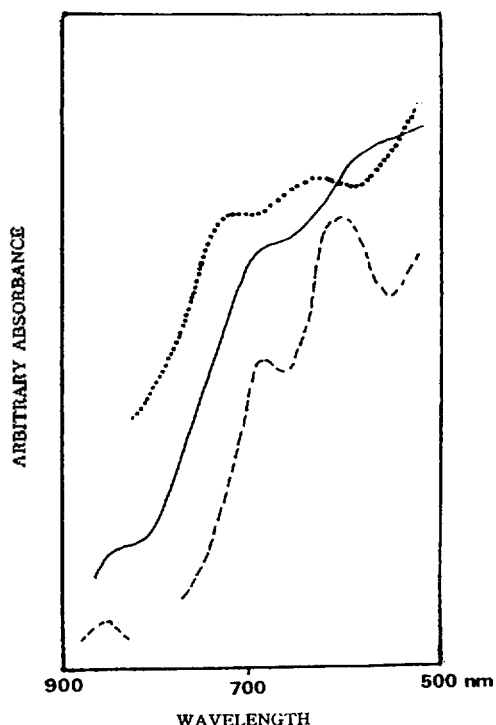


Fig. 1. UV-vis absorption spectra of [4] (.....), [5] (----), [6] (—).

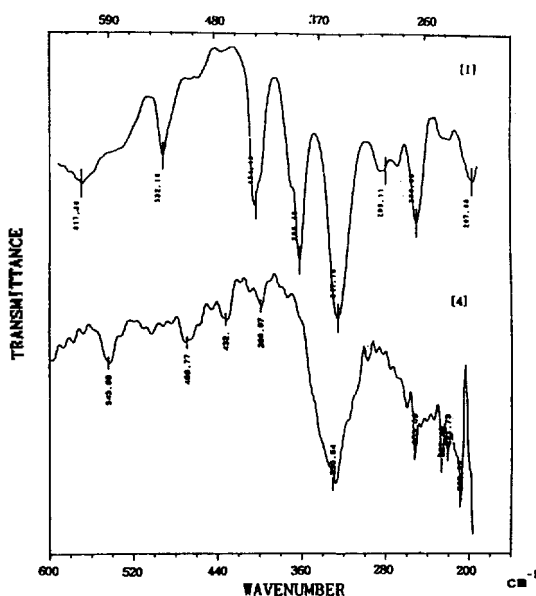


Fig. 2. Far-IR spectra of [1] and [4] with polyethylene pellet.

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

Complex	$\nu_1(\text{VCl})$	$\nu_2(\text{VCl})$	$\nu_1(\text{MoCl})$	$\nu_2(\text{MoCl})$	$\nu(\text{VN})$	$\nu(\text{MoN})$	$\nu(\text{VP})$	$\nu(\text{MoP})$	$\nu(\text{CN})$
[1]	347s ^a	299m			266m		207m		2336s
[2]			354s	312m		251m		268m	2274s
[3]	334s	303m	352s	331sh	258m	242m	239sh	266m	2278s 2334s
[4]	330s				259m 227m		209m		2332s
[5]			339s			280m 277m		267sh	2298s
[6]	331s		324s		269m	270sh	247m	287m	2289s 2326s

^as=strong, m=medium, w=weak, br=broad.

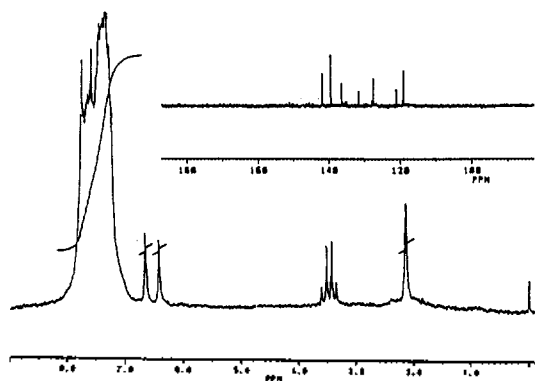


Fig. 3. ¹H and ¹³C NMR spectra of [1].

체적 장애가 클수록 M-N 신축진동 에너지는 더 낮은 에너지 영역으로 이동한다.²⁰ 이러한 현상은 본 실험에서도 살펴보면 phda 착물에서 Mo-N 신축 진동은 V-N 신축 진동에 비해 높은 에너지 영역에서 나타난다.

단핵 착물과 이핵 착물(1)~(3)에서는 볼 수 없었고 250~290 cm⁻¹에서 나타나는 흡수띠는 pyrazine의 질소에 의한 M-N 신축 진동이므로 착물에서 pyrazine이 연결 리간드로 작용한 것을 확인할 수 있다. 적외선 영역(900~1000 cm⁻¹)에서는 단핵 착물과 이핵 착물(1)~(3)에서는 볼 수 없었던 새로운 흡수띠가 나타나지 않는 사실로 적어도 착물이 고체 상태에서 pyrazine이 두자리 배워진 것을 알 수 있다.²¹ Phenyl 고리를 갖는 인 주개 리간드를 갖는 착물의 경우 M-P 신축 진동은 다음과 같이 흡수띠의 위치에 따라 크게 두 종류로 나누어진다. Ni-P 신축 진동은 200~274 cm⁻¹, Pd-P 신축 진동은 ~235 cm⁻¹에서 나타난다.²² 본 논문의 PPh₃ 착물에서도 Mo-P와 V-P 신축 진동이 ~270 cm⁻¹과 ~240 cm⁻¹에서 각각 나타났다.

Acetonitrile의 C≡N 신축 진동은 자유 리간드에서 2260 cm⁻¹에서 강하게 나타나며 폴리브덴에 배워지면 2280 cm⁻¹ 부근으로 이동한다.²³ 바나듐에 배워지면 M-N과 C≡N 신축 진동의 coupling에 의해 2305~2337 cm⁻¹ 영역으로 이동한다.¹³ 따라서 합성한 착물에서 배워진 acetonitrile의 C≡N 신축 진동이 나타난다.

중성 착물에서는 관찰되지 않았던 1095 cm⁻¹ 부근의 넓고 매우 강한 peak와 625 cm⁻¹ 부근의 강한

peak는 ClO₄⁻ 이온이 counter 이온으로 작용한 경우 나타난 것으로²⁴ 이핵 착물이 양이온 착물임을 나타낸다.

¹H, ¹³C NMR 흡수 스펙트럼. Fig. 3의 착물 [1]에서도 peak가 PPh₃의 자유 리간드 peak에 비해 낮은 장으로 이동했다. 특히 7.03~8.11 ppm 영역에서 나타나는 multiple peak는 PPh₃의 페닐기에 의한 것이며, 이러한 현상은 Ibers 등²⁵에 의해 보고된 착물에서도 찾아 볼 수 있다. 또한 acetonitrile의 methyl 및 PPh₃의 phenyl ring기 양성자 peak의 적분 세기의 비가 10:1인 것으로 보아 acetonitrile이 배워되었는 것을 알 수 있다. Fig. 3의 착물 [1]에서 페닐기에 의한 peak가 132~134 ppm 영역에서 나타났다. 1.89 ppm과 118 ppm에서 나타나는 peak는 acetonitrile에 의한 peak로 acetonitrile이 배워되었으며, 호모 이핵 착물이 매우 대칭적인 분자 구조일 것으로 추정된다. Phda의 자유 리간드 스펙트럼에서 아민 양성자에 의한 peak는 3.30 ppm(4H), 페닐기에 의한 peak는 6.71 ppm(4H)의 두 곳에서 나타나는데 비해 Table 3 착물 [1]의 스펙트럼에서는 아민 양성자에 의한 peak는 6.78 ppm(4H), 페닐기에 의한 peak는 7.06 ppm(4H)으로 모두 낮은 장으로 이동하였다. 특히 아민 양성자의 peak가 낮은 장으로 3.48 ppm 많이 이동한 것은 배워 자리가 질소로서 이 원소에 직접 결합되어 있는 수소는 다른 인접 수소의 전자 밀도에 비해 그만큼 작아졌기 때문이다.²⁶ 착물 [1]에서도 acetonitrile의 methyl기와 6.78 ppm에서 나타나는 phda의 amine 양성자 peak의 적분 세기를 비교해 보면 그 비가 3:4로 MeCN:phda가 1:1로 배워진 착물로 추정된다. Fig. 3에 보듯이 phda 리간드의 ¹³C NMR 스펙트럼의 peak는 122.97, 126.32, 128.00 ppm으로 세 개의 peak만이 나타났다. 이는 phda 착물이 대칭적 전자 환경을 가지는 구조로 추정된다.

Fig. 4에 보듯이 착물 [4]에서는 phda 자유 리간드 스펙트럼에서는 관찰되지 않은 8.76 ppm의 singlet peak는 자유 리간드 peak(8.52 ppm, singlet) 및 phda과의 상대적 적분 세기의 비로부터 다리 리간드인 pyrazine의 네개 양성자에 의한 것이다. 이와 같이 자유 리간드의 스펙트럼과 분리 형태 및 적분 세기의 비가 동일하고 더욱이 pyrazine의 네개 양

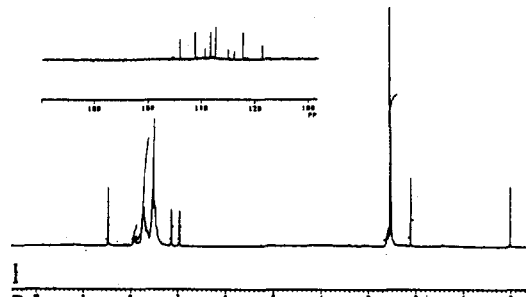
Table 3. ^1H and ^{13}C NMR spectral data of dinuclear complexes

Complex	^1H NMR		^{13}C NMR		
	Aromatic ring	Others			
[1]	7.06(s, 4H)	6.78(s, 4H)	1.89	118.88	122.97
				126.32	
[2]	7.03~8.11 (m, 15H)	2.02(s, 3H)	128.00	132.51	133.13
				134.11	
[3]	7.01(s, 4H)	6.36(s, 4H)	1.34	118.08	119.90
				125.51	
[4]	7.12~7.03 (m, 15H)	2.03(s, 3H)	125.95	131.00	132.23
				134.04	
[5]	7.21(s, 4H)	6.54(s, 4H)	1.35	119.02	121.27
				124.43	
[6]	7.25~7.89 (m, 15H)	2.02(s, 3H)	128.00	131.32	137.11
				139.06	
[7]	7.12(s, 4H)	6.80(s, 4H)	2.15	117.76	123.39
				124.71	
[8]	7.25~7.89 (m, 15H)	2.01(s, 3H)	127.98	130.14	135.82
				137.78	
[9]	8.76(s, 4H, pyz)		139.31	147.71(py, 4 C)	
[10]	7.31(s, 4H)	6.43(s, 4H)	2.11	113.28	113.45
				122.29	
[11]	7.16~7.78 (m, 15H)	2.04(s, 3H)	123.93	119.67	132.56
				134.73	
[12]	8.29(s, 4H, pyz)		136.34	137.58	147.88
				(pyz, 4C)	
[13]	7.72(s, 4H)	6.90(s, 4H)	2.05	118.71	124.27
				130.30	
[14]	7.03~7.72 (m, 15H)	2.01(s, 3H)	131.09	135.37	137.88
				141.21	
[15]	8.33(s, 4H, pyz)		142.50	147.71(py, 4 C)	

Measured in DMSO- d_6 , s=singlet, d=doublet, m=multiplet, br=broad.

성자 peak가 singlet로 나타난 것으로 보아 호모 이핵 착물이 매우 대칭적인 것으로 추정된다.

Fig. 4에 나타난 이 착물의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서도 phda 자유 리간드와 마찬가지로 세개의 peak만이 나타났으며, 3.00 ppm과 118.88 ppm에서 나타나는 peak는 acetonitrile에 의한 것이고, 147.71 ppm에 pyrazine의 네개의 탄소에 의한 peak가 한 개로 나타났다. 원소분석 및 원 적외선 스펙트럼의 결과로 볼 때 이핵 착물로 판단되었다. 만일 이 착

Fig. 4. ^1H and ^{13}C NMR spectra of [4].

물이 고체상에서와 달리 액체상에서 결합이 끊어져 pyrazine이 결합되어 있는 단핵 착물의 상태라면, pyrazine의 양성자 peak는 300 MHz의 스펙트럼에서도 뚜렷이 두개로 갈라져 나타나며²⁷ pyrazine이 액체상에서 자유 리간드로만 존재한다면 낮은 장으로 이동한 위치에서 나타나지는 않을 것이다.

본 연구는 교육부 기초과학 육성에 의한 것이며 당부에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Rodger, K. R.; Murmann, R. K. *Inorg. Chem.* **1985**, *25*, 1414.
- Rollison, C. L. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1st Ed.; Bailar, J. C., Ed.; Pergamon Press: London, U. K., 1976; Vol. 3, p 1333
- Lewis J.; Nyholm R. S. *J. Chem. Soc.* **1969**, 57.
- Poli, R.; Mui, I. C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 65.
- Callahan, R. W.; Brown, G. M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1443.
- Bumberto D. M.; Rinaldo, P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3609.
- Agaskar, P. A.; Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4051.
- Chacon, S. T.; Chisholm, M. H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 6.
- Chakravarty, A. R.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 971.
- Cotton, F. A.; Diebold, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7438.
- Shaik, S.; Hoffmanon, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4555.
- (a) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**

- 38, 808. (b) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *ibid.* **1992**, *36*, 872. (c) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *ibid.* **1993**, *37*, 612. (d) Oh, S. O.; Lyou, E. Y. *ibid.* **1994**, *38*, 101.
13. Fowles, G. W. A.; Greene, P. T. *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1869.
14. Allen, E. A.; Fowles, G. W. A. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1636.
15. (a) Condon, D.; Deane, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 925. (b) Connelly, N. G.; Gardner, C. *ibid.* **1979**, 609.
16. Cotton, F. A.; Duraj, S. A.; Wieslaw, J. R. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4113.
17. Furlani, C.; Piovesana, O. P. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 341.
18. (a) Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed.; John Wiley & Sons: N. Y., 1970; p 191. (b) Clark, R. J. H. *Spectrochimica Acta* **1965**, *21*, 955.
19. Furani, C. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2971.
20. (a) Fong, D. M.; Mccarthy, P. J.; Nakamoto, K. *Spectrochimica Acta* **1965**, *21*, 955. (b) Clack, R. J. H.; Williams, C. S. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 351. (c) Hopkins, M. D.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5368.
21. Carmichael, W. M.; Edward, D. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1181.
22. Shobatake, K.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3332.
23. Allen, E. A. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4531.
24. Hathaway, B. J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3091.
25. Haymore, B. L.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3060.
26. (a) Condon, D.; Deane, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 925. (b) Connelly, N. G.; Gardner, C. *ibid.* **1979**, 609.
27. Lavalley, D. K.; Fleischer, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2583.