

## 부틸아미드옥심 유도체의 몰리브덴(VI) 사핵 착물의 합성과 성질

盧守均 · 吳相午\*

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1995. 3. 23 접수)

## Synthesis and Characterization of Tetranuclear Molybdenum(VI) Complexes with Butylamidoxime Derivatives

Soo-Gyun Roh and Sang Oh Oh\*

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Teagu 702-701, Korea  
(Received March 23, 1995)

**요 약.** 배위자인 이소부틸, 노르말 부틸 및 메틸티오아세트아미드옥심과 출발 물질인 단핵 및 다핵 착물과의 반응에서  $X_2[Mo_4O_{12}\{R'C(NH_2)NO\}_2]$  ( $X=n-Bu_4N^+$ ,  $R'=(CH_3)_2CH$ ,  $CH_3CH_2CH_2$ ,  $CH_3SCH_2$ ;  $X=(CH_3)_2CHC(=NH_2)NH_2^+$ ,  $R'=(CH_3)_2CH$ ;  $X=CH_3CH_2CH_2C(=NH_2)NH_2^+$ ,  $R'=CH_3CH_2CH_2$ ;  $X=CH_3SCH_2C(=NH_2)NH_2^+$ ,  $R'=CH_3SCH_2$ )을 합성하였다. 합성한 착물은 원소분석, 적외선 및 핵자기공명에 의해 구조를 규명하였다. 얻은 착물중  $\{(CH_3)_2CHC(NH_2)_2\}_2[Mo_4O_{12}\{(CH_3)_2CHC(NH_2)NO\}_2]$ 은 X-선 단결정 회절에서 결정구조를 밝혔고, 얻은 데이터는 Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a=10.168(3) \text{ \AA}$ ,  $b=11.768(1) \text{ \AA}$ ,  $c=13.557(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=102.08(1)^\circ$ ,  $V=1586.2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ 이었고, 회절강도  $2951(F_o > 3s(F_o))$ 에 대한 최종 신뢰도 인자는 0.026이었다. 이 착물의 구조는 평면상의 환형  $[Mo_4(\mu-O)_4]$ 과 두 개의  $\mu_4$ -아미드옥시메이트로 구성되어 있다.

**ABSTRACT.** The tetranuclear complexes,  $X_2[Mo_4O_{12}\{R'C(NH_2)NO\}_2]$  [ $X=n-Bu_4N^+$ ,  $R'=(CH_3)_2CH$ ,  $CH_3CH_2CH_2$ ,  $CH_3SCH_2$ ;  $X=(CH_3)_2CHC(=NH_2)NH_2^+$ ,  $R'=(CH_3)_2CH$ ;  $X=CH_3CH_2CH_2C(=NH_2)NH_2^+$ ,  $R'=CH_3CH_2CH_2$ ;  $X=CH_3SCH_2C(=NH_2)NH_2^+$ ,  $R'=CH_3SCH_2$ ] have been synthesized by the reactions of monomeric and polynuclear complexes with isobutyl-, butyl- and thiomethylacetamidoxime. The prepared complexes were identified by elemental analysis, infrared,  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR spectroscopy. The structure of complex  $\{(CH_3)_2CHC(=NH_2)NH_2\}_2[Mo_4O_{12}\{(CH_3)_2CHC(NH_2)NO\}_2]$  was determined by X-ray single crystal diffraction. Crystal data are follows: Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a=10.168(3) \text{ \AA}$ ,  $b=11.768(1) \text{ \AA}$ ,  $c=13.557(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=102.08(1)^\circ$ ,  $V=1586.2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ , final  $R=0.026$  for  $2951(F_o > 3s(F_o))$ . This complex is composed of a planar cyclic  $[Mo_4(\mu-O)_4]$  and two  $\mu_4$ -amidoximate.

### 서 론

배위화학과 유기 금속 화학이 오랫동안 동시에 발전하여 왔으며, 최근들어 두 영역이 병행하여 발전하고 있다. 이러한 예는 작용기화된 유기물 유도체와 유기 금속 물질이 다핵산소금속체에 포함되어 형성함으로써 배위화학발전이 크게 가속화시켰다. 또한 배위화학의 한 분야인 다핵산소금속체는 최근에 여러분야로 연구됨에 따라 관심이 증대되고 있다.<sup>1</sup> 다핵산소금속체는 이소다핵산소금속체( $[M_mO_n]^{p-}$ )

와 헤테로 다핵산소금속체( $[X_mM_nO_p]^{q-}$ ;  $M=V, Nb, Ta, Mo, W, \dots$ ,  $X=B, C, Si, Ge, P, As, Sb, Bi, V^V, Co^{II}, Cu^{II}, Fe^{III}, \dots$ )로 구분되며, 또한 음전화를 띤 작은 산화물처럼 거동한다. 이 물질들은 산화물의 촉매적인 특성을 가지며, 산화촉매, 산촉매, 균일촉매 및 불균일 촉매에 이용되고 있다.<sup>2</sup> 배위화학에서 이소다핵산소금속체는 산소주계기(메톡소,<sup>3</sup> 트리알콕소,<sup>4</sup> 포르밀,<sup>5</sup> 아세탈<sup>6</sup>) 혹은 질소주계기(히드라지드,<sup>7</sup> 디아젠이도,<sup>8</sup> 이미도,<sup>9</sup> 피리딘<sup>10</sup>)를 포함하는 배위자의

종이 많이 알려져 있고, 이는 금속산화표면과 기질의 상호작용 모델로서 상당한 관심이 집중되고 있는 실정이다.

여러 종류의 사해 착물은 문헌에 잘 표현되어 있다.<sup>11,12</sup> 특히, Q. Chen과 J. Zubieta<sup>12</sup>는 최근까지 알려진 배위화학에서의 다핵산소몰리브데이트를 다면체 배위결합 모형으로 나타냄으로써 구조를 쉽게 파악할 수 있게 하였다. 특히, 아미드옥심류는 치환기의 특성에 따라 몰리브덴 금속위에 선택적으로 안정한 구조를 갖는 착물이 형성되었다.<sup>13</sup> 본 연구는 새로운 배위자인 이소부틸아미드옥심, 노르말 부틸아미드옥심, 티오메틸아세틸아미드옥심과 몰리브덴(VI) 단핵 및 다핵 착물을 반응시켜 얻은 새로운 착물들중  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}]_2$ 은 X-선 구조 결정을 통해서 확인되었다. 이와같은 구조를 갖는 착물에 대한 성질 조사가 알려지지 않았기 때문에 이를 조사해 보고자 한다.

## 실 험

### 시약 및 기기

실험에 사용한 시약은 1급 혹은 특급으로 정제하지 않고 사용하였으며, 용매는 적절한 건조제를 이용하여 정제하였다. 탄소, 수소, 질소 원소분석은 Carlo Erba Model 1160 Elemental Analyzer를 사용하였고, 몰리브덴 정량분석은 유도쌍프라스마(ICP)로 하였고, 적외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu IR 470 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었고, <sup>1</sup>H NMR과 <sup>13</sup>C NMR은 Varian Unity Plus 300 분광도계를 이용하여 CD<sub>3</sub>OD와 Dimethyl sulfoxide(DMSO-d<sub>6</sub>) 혼합용액으로 측정하였다.

### 출발물질

$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ,<sup>14</sup>  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\alpha\text{-Mo}_6\text{O}_{26}]$ ,<sup>15</sup>  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{NaMo}_5\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4(\text{NO})]$ <sup>16</sup>는 문헌에 따라 합성하였다.

### 리간드 합성

$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ 은 메탄올하에 니트릴 유도체와 하이드록실아민과의 반응에서 생성되었다. 생성된 아미드옥심류를 먼저 진공하에 건조시켰고, 얻은 오일상을 질소 통과시킨 후에 사용하였다.<sup>17</sup>

### 착물의 합성

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}]_2$  (1). (a)  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\alpha\text{-Mo}_6\text{O}_{26}]$  2.15 g(1 mmol)와  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NOH}$  0.61 g(6 mmol)을 메탄올 20 mL에 넣고, 실온에서 2시간 저어주면서 흰색 침전물을 얻었다. 그 후 침전물을 여과 분리하고, 여액은 실온에 방치하여 무색 결정체의 침전물을 얻었다. 총 생성물은 2.03 g(수율=80%)이었다. 원소분석 실험치(이론치) C% 37.51(38.04), H% 6.65(6.65), N% 7.16(7.18); <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD+DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  1.01(t,  $J=7.2$ , 7.5 Hz, 4CH<sub>3</sub>), 1.12(d,  $J=7.2$  Hz, 6H), 1.22(d,  $J=6.9$  Hz, 6H), 1.39(m, 4CH<sub>2</sub>), 1.65(m, 4CH<sub>2</sub>), 3.23(m, 4CH<sub>2</sub>), 3.47(m, 1H), 4.66(s, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD+DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  14.13(4CH<sub>3</sub>), 20.55(4CH<sub>2</sub>), 21.19(2CH<sub>3</sub>), 25.54(4CH<sub>2</sub>), 31.87(CH), 59.19(4CH<sub>2</sub>), 176.51(CN); IR(KBr) 3425(m), 3295(s), 3210(v), 3145(v), 1599(vs), 1536(s), 921(vs), 897(vs), 882(vs), 772(vs), 689(vs) cm<sup>-1</sup>.

(b)  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{NaMo}_5\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4(\text{NO})]$  1.34 g(1 mmol)와  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NOH}$  0.81 g(8 mmol)을 메탄올 25 mL에 넣고, 이 현탁액을 5시간 환류시킨 후 실온에 방치하여 무색 결정체의 침전물을 얻었다. 총생성물은 0.88 g(수율=55%)이었다. 적외선 흡수스펙트럼은 (a)반응에서 얻은 것과 같았다.

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO})_2]$  (2).  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\alpha\text{-Mo}_6\text{O}_{26}]$  2.15 g(1 mmol)와  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$  0.61 g(6 mmol)을 20 mL의 아세토니트릴 용액에 넣고, 약 2시간 환류시켜주면 흰색 고체가 점차 생성되었다. 생성된 흰색 고체를 여과 분리하고, 여액은 실온에 방치하면 무색의 결정체가 생성되었다. 총생성물은 1.84 g(수율=72%)이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 38.02(38.04), H% 6.75(6.65), N% 7.29(7.18); <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD+DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  1.03(sh.t, 3H), 1.08(t,  $J=6.9$ , 7.5 Hz, 4CH<sub>3</sub>), 1.49(m, 4CH<sub>2</sub>), 1.72(m, 4CH<sub>2</sub>), 1.92(m, 2H), 2.96(m, 2H), 3.30(m, 4CH<sub>2</sub>), 4.61(s, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD+DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  14.06(4CH<sub>3</sub>), 14.93(CH<sub>3</sub>), 20.54(4CH<sub>2</sub>), 21.19(CH<sub>2</sub>), 24.55(4CH<sub>2</sub>), 35.20(CH<sub>2</sub>), 59.17(4CH<sub>2</sub>), 172.37(CN); IR(KBr) 3430(s), 3280(m), 3150(v), 1608(vs), 1557(s), 918(vs), 893(vs), 769(vs), 685(vs) cm<sup>-1</sup>.

$\{(n-C_4H_9)_4N\}_2[Mo_4O_{12}\{CH_3CH_2CH_2C(NH_2)NO\}_2] \cdot 2CH_3OH$  (2').  $(n-Bu_4N)_4[\alpha-Mo_6O_{20}]$  2.15 g(1 mmol)와  $CH_3CH_2CH_2C(NH_2)NOH$  0.61 g(6 mmol)을 메탄올 20 mL에 넣고, 실온에서 2시간 저어준 후 용액을 실온에 방치하면 침상의 무색 결정체가 생성되었다. 얻은 결정체는 대기속에서 쉽게 깨어졌다. 얻은 물질은 1.24 g(수율=46%)이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 37.55(38.01), H% 6.59(6.33), N% 7.34(7.44).

$\{(n-C_4H_9)_4N\}_2[Mo_4O_{12}\{CH_3SCH_2C(NH_2)NO\}_2]$  (3).  $(n-Bu_4N)_4[\alpha-Mo_6O_{20}]$  2.15 g(1 mmol)와  $CH_3SCH_2C(NH_2)NOH$  0.72 g(6 mmol)을 메탄올 20 mL에 넣고, 실온에서 2시간 저어주면서 흰색 침전물을 얻었다. 여과 분리한 액을 실온에 방치하면 무색의 결정체가 점차 생성되었다. 총생성량은 1.76 g(수율=67%)이었다. 아세토니트릴에도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 35.01(35.14), H% 6.63(6.67), N% 6.52(6.47);  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CD_3OD + DMSO-d_6$ )  $\delta$  1.01(t,  $J = 7.2, 7.5$  Hz,  $4CH_3$ ), 1.43(m,  $4CH_2$ ), 1.66(m,  $4CH_2$ ), 2.22(s, 3H), 3.24(m,  $4CH_2$ ), 4.16(s, 2H), 4.65(s,  $NH_2$ );  $^{13}C$  NMR(300 MHz,  $CD_3OD + DMSO-d_6$ )  $\delta$  13.89( $4CH_3$ ), 15.78( $CH_3$ ), 20.48( $4CH_2$ ), 24.51( $4CH_2$ ), 34.56( $CH_2$ ), 59.20( $4CH_2$ ), 168.63(CN); IR(KBr) 3440(s), 3295(s), 1593(vs), 1536(v), 923(vs), 897(vs), 773(vs), 690(vs)  $cm^{-1}$ .

$\{(CH_3)_2CHC(=NH_2)NH_2\}_2[Mo_4O_{12}\{(CH_3)_2CHC(NH_2)NO\}_2]$  (4). 아세톤 25 mL에  $[MoO_2(acac)_2]$  0.32 g(1 mmol), acetylacetone 1 mL(9.73 mmol),  $NH_2OH \cdot HCl$  0.27 g(4 mmol)과  $(CH_3)_2CHC(NH_2)NOH$  0.81 g(8 mmol)을 순서대로 첨가하고, 18시간 환류시키면 흰색의 작은 결정체가 점차 생성되었다. 얻은 물질은 0.45 g(수율=47%)이었다. X-선 단결정 회절법에 사용한 결정체는 25 mL의 메탄올에  $[MoO_2(acac)_2]$  0.32 g(1 mmol)과  $(CH_3)_2CHC(NH_2)NOH$  0.81 g(8 mmol)을 넣고, 약 30분간 저어준 후 실온에서 방치한 후 3주가 지난 뒤 생성된 결정체이다.

원소분석 실험치(이론치) Mo% 39.88(40.29), C% 19.86(20.18), H% 4.21(4.23), N% 11.70(11.76); IR(KBr) 3255(s), 3195(s), 3125(s), 1675(s), 1610(vs),

1527(m), 927(s), 895(vs), 781(vs), 698(s)  $cm^{-1}$ .

$\{CH_3CH_2CH_2C(=NH_2)NH_2\}_2[Mo_4O_{12}\{CH_3CH_2CH_2C(NH_2)NO\}_2]$  (5). 아세톤 25 mL에  $[MoO_2(acac)_2]$ (1 mmol), acetylacetone 1 mL(9.73 mmol),  $NH_2OH \cdot HCl$  0.27 g(4 mmol)과  $CH_3CH_2CH_2C(NH_2)NOH$  0.81 g(8 mmol)을 순서대로 첨가하고, 18시간 환류시킨 후 실온에 방치하면 흰색의 작은 결정체가 점차 생성되었다. 얻은 물질은 0.21 g(수율=22%)이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 19.83(20.18), H% 4.25(4.23), N% 11.74(11.76); IR(KBr) 3420(v), 3265(vs), 3155(vs), 1673(vs), 1607(vs), 1526(m), 914(vs), 784(vs), 652(br. s)  $cm^{-1}$ .

$\{CH_3SCH_2C(=NH_2)NH_2\}_2[Mo_4O_{12}\{CH_3SCH_2C(NH_2)NO\}_2]$  (6). 아세토니트릴 10 mL에  $[MoO_2(acac)_2]$  0.32 g(1 mmol), acetylacetone 1 mL(9.73 mmol),  $NH_2OH \cdot HCl$  0.27 g(4 mmol)과  $CH_3SCH_2C(NH_2)NOH$  0.96 g(8 mmol)을 순서대로 첨가하고, 18시간 동안 환류시킨 후 용액을 실온에 방치하면 갈색 결정체가 점차 생성되었다. 얻은 물질은 0.18 g(수율=17%)이었다.

원소분석 실험치(이론치) C% 14.05(14.07), H% 3.20(3.15), N% 10.91(10.94); IR(KBr) 3450(v), 3325(s), 3105(m), 1675(s), 1597(vs), 1495(m), 919(vs), 891(vs), 777(vs), 664(vs)  $cm^{-1}$ .

#### 결정구조

준비한 단결정에 대한 회절강도 수집은 흑연 단색화된  $MoK\alpha$ 선( $K\alpha_1, \lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_2, \lambda = 0.71359 \text{ \AA}$ )을 광원으로한 CAD-4/Turbo 결정용 회절 측정기로  $\omega/2\theta$  주사법으로 모았으며, 주사폭은  $1.00 + 0.35 \tan\theta$ 하였다. 구조해석은 중원자법으로 하였고, 수소를 제외한 원자들은 Full-matrix 최소자승법<sup>18</sup>을 적용시켜 정밀화를 행하였다. X-선 회절 수집시의 조건과 정밀화에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 등방성 온도인자와 최종적으로 계산된 원자좌표를 Table 2에 나타내었다.

#### 결과 및 고찰

**착물의 합성.** 본 연구 착물들은 문헌 방법<sup>19</sup>과 유사한 방법으로 합성하였고, 이 착물은 배위자의

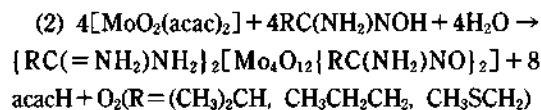
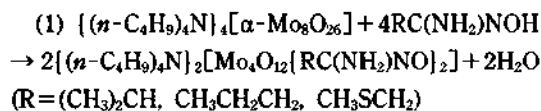
Table 1. Summary of crystallographic and selected experimental data for  $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)_2\}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}\}_2]$  (4)

Empirical formula	$\text{Mo}_4\text{O}_{14}\text{N}_4\text{C}_8\text{H}_{16} \cdot 2\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{11}$
$F_w$ (g/mol)	952.30
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/c$ (# 14)
$a$ , (Å)	10.168(3)
$b$ , (Å)	11.768(1)
$c$ , (Å)	13.557(1)
$\beta$ , °	102.08(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1586.2(5)
$Z$	2
$F(000)$	944
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> with Mo-K $\alpha$ )	15.8
$D_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.998
Radiation ( $\lambda$ )	0.70930 Å, 0.71359 Å
Transmission factor	0.96~1.00
Scan type	$\omega$ -2 $\theta$
Scan width ( $\omega$ )(deg)	$0.91 + 0.44 \tan(\theta)$
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	52.64
No. of reflections measured	3572
No. of reflections observed ( $F^2 > 3.0 \cdot \sigma F^2$ )	2951
No. of variable	191
$R$ -a, %	0.026
$R^w$ , %	0.038
Goodness of fit indicator	0.84
Maximum shift in final cycles	less than 0.01

$^a R = \sum(F_o - |F_c|)/\sum F_o$ ,  $^b R_w = [\sum(F_o - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2}$ , where  $w = [\delta F^2 + (0.02F)^2 + 1.00]^{-1}$ ,  $^c$  Estimated standard deviation of an observation of unit weight:  $[\sum w(F_o - |F_c|)^2/(N_o - N_v)]^{1/2}$ , where  $N_o$  = Number of observations and  $N_v$  = Number of variables.

입체적인 선택성으로 인하여 안정한 구조의 골격이 형성되는 것을 알 수 있었다.

반응식 (1)과 (2)



반응식 (1)에서 얻은 생성물들은 본 연구의 분광학적 데이터에서 같은 양상이 나타나었다. 이는 세

Table 2. Atomic coordinates and  $B_{\text{eq}}$  isotropic thermal parameters for the non-hydrogen atoms of  $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)_2\}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}\}_2]$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>
Mo1	0.65873(3)	0.13526(3)	0.45920(2)	1.547(6)
Mo2	0.33883(3)	0.41211(3)	0.43592(2)	1.501(6)
O1	0.7251(3)	-0.0057(2)	0.5124(2)	1.99(5)
O2	0.4960(3)	0.2211(2)	0.4112(2)	1.73(5)
O3	0.7154(3)	0.1371(3)	0.3486(2)	2.59(6)
O4	0.7638(3)	0.2285(3)	0.5336(2)	2.80(6)
O5	0.2397(3)	0.1492(3)	0.3183(2)	2.66(6)
O6	0.2717(3)	0.2423(3)	0.5024(2)	2.58(6)
O7	0.5168(3)	0.1039(2)	0.5550(2)	1.39(4)
N1	0.5311(3)	0.0118(3)	0.6244(2)	1.55(6)
N2	0.4987(5)	0.1573(3)	0.7299(2)	3.00(8)
C1	0.5239(4)	0.0495(3)	0.7147(3)	1.58(6)
C2	0.5510(4)	-0.0318(3)	0.8030(3)	1.94(7)
C3	0.6863(5)	-0.0012(4)	0.8733(3)	3.04(9)
C4	0.4373(5)	-0.0302(5)	0.8621(3)	3.4(1)
N3	0.9895(4)	0.2131(4)	0.9081(3)	3.68(9)
N4	0.8582(4)	0.2062(4)	0.7506(3)	3.34(8)
C5	0.9696(4)	0.1813(4)	0.8126(3)	2.60(8)
C6	1.0759(5)	0.1107(4)	0.7788(4)	3.6(1)
C7	1.0781(7)	0.1272(8)	0.6677(5)	7.5(2)
C8	1.0533(7)	-0.0133(5)	0.8080(7)	7.4(2)

<sup>a</sup>Numbers in parentheses are the estimated standard deviations in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter. <sup>b</sup> $B_{\text{eq}}$ 's for anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as  $(4/3)[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + (ab \cos\gamma)\beta_{12} + (ac \cos\beta)\beta_{13} + (bc \cos\alpha)\beta_{23}]$ .

가지 종류의 배위자를 사용해 얻어지는 폴리브덴 착물의 골격은 같은 구조로 형성한다는 것을 추정할 수 있다. 본 연구에서 앞서 배위자 아세트아미드옥심을 사용한 폴리브덴 산화상태가 2가인 단핵 및 이핵 착물과 벤조일하이드라진과의 반응에서 아미드옥심이 아미드늄으로 변환한다는 것이 보고된 바 있다.<sup>17b</sup> 반응식 (2)에서 폴리브덴 6가인 단핵종을 출발시켜 순수한 용매(메탄올, 아세트니트릴, 아세톤)나  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 으로 사핵종을 합성하였다. 배위자 아미드옥심이 순수한 용매에서 아미드늄으로 변환하지 않았으며, 폴리브덴 착물 존재하에서 쉽게 아미드늄으로 변환하였으므로 이는 폴리브덴 착물이 촉매로 작용한다는 것을 추정할 수 있다.<sup>17b</sup>

**적외선 흡수 스펙트럼.** 합성한 착물에 대한 적외선 스펙트럼은 착물의 흡수띠는 폴리브덴 말단, 폴리브덴 산소가교 및 배위자로 구분된다. 배위자의  $\text{NH}_2$ 는  $3440\sim 3105\text{ cm}^{-1}$ 에서 신축 진동이 나타나고,  $1557\sim 1495\text{ cm}^{-1}$  사이에서 굽힘진동이 나타났다. 착물 4, 5, 6은 아미드옥심이 아미드늄으로 변환된 흡수띠  $\nu(\text{C}=\text{N}^+)$ 가  $1673\sim 1675\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났고, 아미드옥심에서 흡수띠  $\nu(\text{C}=\text{N})$ 가  $1610\sim 1593\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 전자는 양이온으로 작용한 것이고, 또 후자는 배위자로 작용한 것이다. 착물에서 폴리브덴과 산소말단간 신축진동은  $927\sim 882\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났고, 폴리브덴과 산소가교간 비대칭 및 대칭 신축진동은 각각  $769\sim 784\text{ cm}^{-1}$ 와  $652\sim 698\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 흡수띠가 강하게 나타났다. 이런  $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{\text{RC}(\text{NH}_2)\text{NO}\}_2]^{2-}$  음이온은 흡수띠  $\nu(\text{C}=\text{N})$ 가 특성적으로  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 강하게 나타났고, 폴리브덴과 산소말단간 신축진동 및 산소가교간 신축진동이  $900, 775, 670\text{ cm}^{-1}$  부근에서 각각 특성적으로 강하게 나타나는 다핵산소금속체인 것이다.<sup>19</sup>

**$^1\text{H}$  NMR 스펙트럼.** 착물 1, 2, 3은  $\text{CD}_3\text{OD}$ 속에서 낮은 용해도로 인해 소량의  $\text{DMSO}$ 를 넣어 용해도를 높인 후  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 얻었다. 착물의 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  $0.99\sim 1.10(\delta)$ ,  $1.34\sim 1.54(\gamma)$ ,  $1.60\sim 1.77(\beta)$ ,  $3.20\sim 3.33(\alpha)$  ppm에서 각각 나타났으며, 이러한 것은 양이온에서 특성적으로 나타나는 것이다. 따라서, 착물들은 양이온의 화학적 이동은 거의 없었다. 착물 1에서 배위자  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}$ 의  $\text{CH}_3$ 는 1.12, 1.14와 1.20, 1.22 ppm 위치에 각각 이중선,  $\text{CH}$ 는 3.47 ppm 위치에 다중선,  $-\text{C}(=\text{N})\text{NH}_2$ 의 위치는 4.46 ppm에서 단일선으로 나타났다. 착물에 배워진 두 개의 리간드 배위가 서로 다른 조건이라고 간주되나  $\text{NH}_2$ 가 단일선 한 개만 나타난 것은 동일한 배위로 간주된다. 착물 2에서 배위자  $\text{CH}_3(\gamma)\text{CH}_2(\beta)\text{CH}_2(\alpha)\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO}$ 의  $\text{CH}_3(\gamma)$ 는 1.03 ppm 위치에서 나타났으나 테트라부틸암모늄에 겹쳐서 나타났고,  $\text{CH}_2(\beta)$ 는  $3.24\sim 3.37$  ppm 위치에 다중선,  $\text{CH}_2(\alpha)$ 는  $2.92\sim 2.98$  ppm 위치에 다중선,  $-\text{C}(=\text{N})\text{NH}_2$ 의 위치는 4.61 ppm에서 단일선으로 나타났다. 이런 결과로 양성자간 상호작용이 있으며, 착물의 구조가 대칭적인 것을 알 수 있다.

착물 3의 배위자  $\text{CH}_3(\gamma)\text{SCH}_2(\alpha)\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO}$ 의  $\text{CH}_3(\gamma)$ 는 2.22 ppm 위치에 단일선,  $\text{CH}_2(\beta)$ 는 4.16 ppm 위치에 단일선,  $\text{C}(=\text{NH}_2)\text{NO}$ 는 4.65 ppm에 단일선으로 나타났다. 결과적으로, 배위자의 입체적인 조건에 따라 양성자의 상호작용이 있고, 착물의 구조가 대칭적인 것을 알 수 있다. 이것은 아래에서 설명될 X-선 회절법에 의해 확인된 구조에서도 알 수 있었다.

**$^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼.** 착물 1, 2, 3에 대한  $^{13}\text{C}$  NMR 측정방법은  $^1\text{H}$  NMR과 유사하다. 위에서 설명한  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 보다 많은 정보를 주었다. 착물들의 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 13.89~14.13( $\delta$ ), 20.48~20.55( $\gamma$ ), 24.51~24.55( $\beta$ ), 50.19~59.20( $\alpha$ ) ppm 네 곳에서 나타났으며, 착물이 형성에 따른 양이온의 화학적 이동은 거의 없었다. 배위자  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}$ 의  $\text{CH}_3$ 는 21.90 ppm,  $\text{CH}$ 는 31.87 ppm,  $-\text{C}(=\text{N})\text{NH}_2$ 의 위치는 176.51 ppm에서 각각 나타났다. 배위자  $\text{CH}_3(\gamma)\text{CH}_2(\beta)\text{CH}_2(\alpha)\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO}$ 의  $\text{CH}_3(\gamma)$ 는 14.93 ppm,  $\text{CH}_2(\beta)$ 는 21.19 ppm,  $\text{CH}_2(\alpha)$ 는 35.20 ppm,  $-\text{C}(=\text{N})\text{NH}_2$ 의 위치는 172.37 ppm에서 각각 나타났다. 배위자  $\text{CH}_3(\gamma)\text{SCH}_2(\alpha)\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO}$ 의  $\text{CH}_3(\gamma)$ 는 15.78 ppm,  $\text{CH}_2(\alpha)$ 는 34.56 ppm,  $-\text{C}(=\text{NO})\text{NH}_2$ 는 168.63 ppm에서 각각 나타났다. 결과적으로, 각각의 착물에 배워진 배위자가 동일하게 하나의 배위자인 것처럼 나타남으로 대칭성 착물임을 알 수 있다. 또한 착물 1, 2, 3의  $-\text{C}(=\text{NO})\text{NH}_2$ 이 176.51, 172.37, 168.63 ppm 순서로 낮은 장의 이동은 치환기의 입체적인 효과가 작용한 것으로 추정된다.<sup>21</sup>

**X-선 단결정 회절법.** 앞서 분광학으로 착물의 대칭성과 다핵산소금속체를 추정할 수 있었다. 이러한 것은 X-선 단결정 회절법으로 구조를 밝힘으로 확인되었다. 착물 4에 대한 원자들의 결합길이 및 결합각은 Table 3에 나타내었다. 중심대칭인 사핵체  $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}\}_2]^{2-}$ 에 대한 결정구조는 Fig. 1에 나타내었다.

착물의 구조는 네 개의 시스-옥소말단기  $4\text{MoO}_2^{2+}$ 와 네 개의 산소다리  $4\mu\text{-O}$ 로 서로 연결되어  $4\text{MoO}_2(\mu\text{-O})$ 의 환을 이루고 있고,  $\text{Mo}$ 과  $\mu\text{-O}$ 는 평면상에 놓여 있다. 두 개의 아미드옥심 배위자는 옥심기의

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) for the non-hydrogen atoms of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}](\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{NO}]_2^-$

Distance			
Mo(1)-O(1)	1.878(3)	Mo(2)-O(1)	1.918(3)
Mo(1)-O(2)	1.932(3)	Mo(2)-O(2)	1.938(3)
Mo(1)-O(3)	1.716(3)	Mo(2)-O(5)	1.701(3)
Mo(1)-O(4)	1.707(3)	Mo(2)-O(6)	1.711(3)
Mo(1)-O(7)	2.166(2)	Mo(2)-O(7)	2.205(2)
Mo(1)-N(1)	2.662(3)	Mo(2)-N(1)	2.480(3)
O(7)-N(1)	1.422(4)	N(3)-C(5)	1.323(6)
N(1)-C(1)	1.319(5)	N(4)-C(5)	1.295(6)
N(2)-C(1)	1.319(5)	C(5)-C(6)	1.509(6)
C(1)-C(2)	1.512(5)	C(6)-C(7)	1.524(9)
C(2)-C(3)	1.543(6)	C(6)-C(8)	1.541(9)
C(2)-C(4)	1.539(6)		
Angle			
O(1)-Mo(1)-O(2)	143.6(1)	O(1)-Mo(2)-O(2)	145.0(1)
O(1)-Mo(1)-O(3)	100.8(1)	O(1)-Mo(2)-O(5)	101.8(1)
O(1)-Mo(1)-O(4)	102.2(1)	O(1)-Mo(2)-O(6)	100.4(1)
O(1)-Mo(1)-O(7)	81.4(1)	O(1)-Mo(2)-O(7)	81.4(1)
O(1)-Mo(1)-N(1)	76.1(1)	O(1)-Mo(2)-N(1)	75.8(1)
O(2)-Mo(1)-O(3)	96.9(1)	O(2)-Mo(2)-O(5)	99.4(1)
O(2)-Mo(1)-O(4)	104.4(1)	O(2)-Mo(2)-O(6)	101.3(1)
O(2)-Mo(1)-O(7)	70.1(1)	O(2)-Mo(2)-O(7)	92.97(9)
O(2)-Mo(1)-N(1)	72.7(1)	O(2)-Mo(2)-N(1)	88.9(1)
O(3)-Mo(1)-O(4)	103.0(2)	O(5)-Mo(2)-O(6)	103.7(1)
O(3)-Mo(1)-O(7)	156.1(1)	O(5)-Mo(2)-O(7)	158.86(1)
O(3)-Mo(1)-N(1)	89.0(1)	O(5)-Mo(2)-N(1)	88.8(1)
O(4)-Mo(1)-O(7)	99.7(1)	O(6)-Mo(2)-O(7)	96.4(1)
O(4)-Mo(1)-N(1)	167.9(1)	O(6)-Mo(2)-N(1)	167.5(1)
O(7)-Mo(1)-N(1)	68.28(9)	O(7)-Mo(2)-N(1)	71.3(1)
Mo(1)-O(1)-Mo(2)	139.3(2)	O(7)-N(1)-C(1)	109.9(3)
Mo(1)-O(2)-Mo(2)	111.7(1)	N(1)-C(1)-N(2)	121.2(3)
Mo(1)-O(7)-N(1)	122.5(2)	N(1)-C(1)-C(2)	119.1(3)
Mo(2)-O(7)-N(2)	108.2(1)	N(2)-C(1)-C(2)	119.6(3)
Mo(1)-N(1)-Mo(2)	111.43(9)	C(1)-C(2)-C(3)	109.4(3)
Mo(1)-N(1)-O(7)	67.88(8)	C(1)-C(2)-C(4)	111.8(4)
Mo(1)-N(1)-C(1)	127.8(2)	C(3)-C(2)-C(4)	110.2(3)
N(3)-C(5)-N(4)	120.3(4)	C(5)-C(6)-C(7)	112.9(5)
N(3)-C(5)-C(6)	118.7(4)	C(5)-C(6)-C(8)	106.8(5)
N(4)-C(5)-C(6)	120.9(4)	C(7)-C(6)-C(8)	114.1(6)

산소와 질소가 각각 두 자리 배위체로 결합함으로써 평면체를 이룬다. 이런 환을 형성하는 사해 착물이 알려져 있으며,<sup>20</sup> 이러한 착물들은 두 개의 산소주계원자를 가진 배위자가 몰리브덴금속에 배워된 구

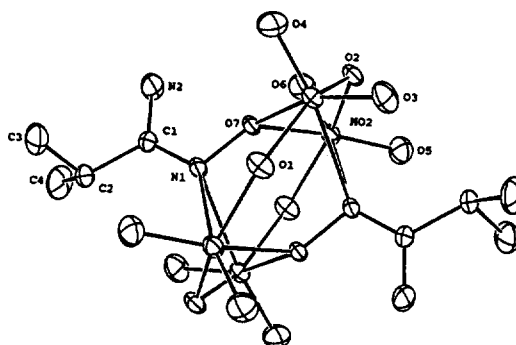


Fig. 1. ORTEP view of the centrosymmetric  $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}]^{2-}$  ion.

성체이다. 다면체 결합 모형들은 두 개의 면과 두 개의 모서리, 네 개의 모서리 및 네 개의 꼭지점으로 각각 구성되어 있다. 산소, 질소원자로 구성된 옥심기는 두 개의 면과 두 개의 모서리로 구성된 것과는 서로 다른 것을 볼 수 있다. 특히, 아미드옥심 배위자의 옥심은 C-N 거리가 1.319(5) Å로 동등하며 이중결합성을 가지고, N-O는 1.422(4) Å로 단일결합성을 갖는다. 옥심기의 질소와 몰리브덴과의 결합길이는 Mo(1)-N(1)와 Mo(2)-N(1)는 각각 2.662(3) Å, 2.480(3) Å이며, 옥심기의 산소와 몰리브덴과의 결합 길이는 Mo(1)-O(7) 2.166(2) Å, Mo(2)-O(7) 2.205(2) Å이다. 옥심기의 질소가 두 개의 몰리브덴에 배워할 때 비대칭성을 가지며, 이러한 질소 원자는 전자 부족으로 두 개의 몰리브덴에 배워되어 있다는 것을 추정된다. 옥심기의 질소와 몰리브덴과의 결합길이는 옥심기의 산소와 몰리브덴과의 결합길이 차이보다 크므로 비대칭성이 큰 것 같다. 이런 구조는 다른 배위자에서 볼 수 없는 특이적으로 안정한 선택성을 갖는다. 양이온인  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{H})_2)\text{N}(\text{H})_2^+$ 는 N(3)-C(5) 1.323(6) Å, N(4)-C(5) 1.295(6) Å으로 단일결합성과 이중결합성을 가진다.

본 연구에서 시도한 새로운 배위자가 결합된 착물을 합성하고, 그 구조를 탐함으로써 유기 기질과 표면 접촉에 의한 촉매현상을 설명하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

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

## 인 용 문 헌

1. (a) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopolyoxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983. (b) Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
2. (a) Neumann, R.; Abu-Guim, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6025. (b) El Ali, B.; Bregeault, J.-M.; Mercier, J.; Martin, C.; Convert, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 825. (c) Chambers, R. C.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2511. Renneke, C. A.; Hill, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *37*, 1526. (d) Salles, L.; Aubry, C.; Robert, F.; Chottard, R.; Thouvenot, R.; Ledon, H.; Bregeault, J.-M. *New J. Chem.* **1993**, *17*, 367. (e) Mansuy, D.; Bartoli, J.-F.; Battioni, P.; Lyon, D. K.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7222.
3. (a) McCarron, E. M.; Staley, H. H.; Sleight, W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1043. (b) McCarron, E. M.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6179. (c) Kang, H.; Liu, S.; Shaikh, S. N.; Nicholson, T.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 920. (d) Chen, Q.; Ma, L.; Liu, S.; Zubieta, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5944.
4. (a) Wilson, A. J.; Robinson, W. T.; Wilkins, C. J. *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 54. (b) Ma, L.; Liu, S.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 175. (c) Liu, S.; Ma, L.; McGowry, D.; Zubieta, J. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1541. (d) Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1458. (e) Khan, M. I.; Chen, Q.; Goshorn, P.; Hope, H.; Parkin, S.; Zubieta, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3341. (f) Chen, G.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1556.
5. Adams, A.; Klemperer, W. G.; Liu, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 491.
6. (a) Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Klemperer, W. G.; Liu, R.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 491. (b) Chen, Q.; Liu, S.; Zhu, H.; Zubieta, J. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2915.
7. (a) Shaikh, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1985**, *25*, 4613. (b) Kang, H.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1192.
8. (a) Hsieh, T.-C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1287. (b) Hsieh, T.-C.; Zubieta, J. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1655. (c) Chen, Q.; Liu, S.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 115. (d) Bank, S.; Liu, S.; Shaikh, S. N.; Sun, X.; Zubieta, J.; Ellis, P. D. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3535.
9. Du, Y. H.; Rheingold, A. L.; Maatta, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 345.
10. McCarron, E. M.; Whitney, J. F.; Chase, D. B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3275.
11. Pope, M. T. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 181.
12. Chen, Q.; Zubieta, J. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 107.
13. Roh, S. -G. Doctoral Dissertation: Pierre et Marie Curie University, 1994.
14. (a) Chen, G. J. J.; MacDonald, J. W.; Newton, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2612. (b) Nagasawa, A.; Tanka, H. K.; Miyoshi, M.; Saito, K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4035. (c) Grimes, R. N.; Chakravorty, A. *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 129.
15. Hur, N. H.; Klemperer, W. G.; Wang, R.-C. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 78.
16. Gouzerh, P.; Jeannin, Y.; Proust, A.; Robert, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363.
17. Eloy, F.; Lenaers, R. *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155.
18. Calculations were performed with: *Structure Determination System, Molen*; Enraf-Nonius: The Netherlands, 1990.
19. (a) Chilou, V.; Gouzerh, P.; Jeannin, Y.; Robert, F. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 1469. (b) Chilou, V.; Gouzerh, P.; Jeannin, Y.; Knobler, C. B. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 23. (c) Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 819.
20. (a) Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Klemperer, W. G.; Liu, R.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 491. (b) Barkigia, K. M.; Rajkovic-Blazer, L. M.; Pope, M. T.; Prince, E.; Quicksall, C. O. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2531. (c) Buchlotz, R.; Mattes, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1104. (d) Stomberg, R.; Trysberg, L.; Larking, I. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678. (e) Hursthouse, M. B.; Short, R. L.; Piggot, B.; Tucker, A.; Wong, S. F. *Polyhedron* **1986**, *5*, 2121.
21. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6030.