

산소-니트로실 착물의 연구(제 3 보):
티오메틸아미드옥심의 몰리브덴과
텅스텐 산소-니트로실 착물의 합성과 특성

盧守均 · 吳相午*

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 7. 11 접수)

Synthesis and Properties of Molybdenum and
Tungsten Oxo-Nitrosyl Complexes of Methylthioamidoxime

Soo Gyun Roh and Sang Oh Oh*

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

(Received July 11, 1995)

요약. 본 연구의 오핵 착물은 몰리브덴(VI)과 텅스텐(VI)의 다핵 착물, 몰리브덴(O)과 텅스텐(O)의 디니트로실 단핵 착물 및 티오메틸아미드옥심의 반응에서 얻었다. 합성한 착물 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (1), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (2), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{W}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (3)은 원소 분석, 적외선, 전자 흡수 및 ^1H NMR 스펙트라에 의해 특성을 조사하였다. 착물의 분광학적인 연구는 $\text{cis-}\{\text{M}(\text{NO})_2\}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 단위체 및 착물의 적은 비편재화 존재를 알 수 있다. 합성한 착물 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (2)은 X-선 단결정 회절에서 결정구조를 밝혔고, 얻은 데이터는 Monoclinic, $P2_1/a$, $a=22.14(2)\text{ \AA}$, $b=14.93(1)\text{ \AA}$, $c=23.20(1)\text{ \AA}$, $\beta=111.08(6)^\circ$, $V=7155(9)\text{ \AA}^3$, $Z=4$ 이었다. 구조 결정에 이용한 회절강도 6191개($I>3\sigma(I)$)에 대한 최종 신뢰도 인자는 0.072이었다. 물질의 골격구조는 텅스텐의 산화상태 6가로 구성된 두 개의 이핵체 $[\text{W}_2\text{O}_5\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}]$ 와 몰리브덴의 산화상태 0가인 $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2-}$ 로 형성되어 있다. $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 단위체는 형식상 cis 형태이며 기하학적으로 C_{2v} 대칭을 가진다.

ABSTRACT. The pentanuclear complexes have been obtained by the reactions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) polynuclear complexes with molybdenum(O) and tungsten(O) dinitrosyl mononuclear complexes, and methylthioamidoxime. The prepared complexes $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (1), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (2), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{W}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ (3) have been characterized by elemental analysis, infrared, UV-visible and ^1H NMR spectra. The complexes are elucidated the $\text{cis-}\{\text{M}(\text{NO})_2\}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) unit and a slight delocalization by spectroscopy. The structure of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2]$ was determined by X-ray single crystal diffraction. Crystal data are follows: Monoclinic, $P2_1/a$, $a=22.14(2)\text{ \AA}$, $b=14.93(1)\text{ \AA}$, $c=23.20(1)\text{ \AA}$, $\beta=111.08(6)^\circ$, $V=7155(9)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, final $R=0.072$ for 6191($I>3\sigma(I)$). The structure of complex forms two dinuclear $[\text{W}_2\text{O}_5\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}]$ and a central $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2-}$ core. The geometric structure of the $\{\text{Mo}(\text{NO})_2\}^{2+}$ unit is the formally cis type and C_{2v} symmetry.

서 론

다핵산소금속체의 연구가 최근 활발히 진행되고 있는 분야이며, 촉매, 의학 등의 여러 분야로 응용 가능한 물질로 관심이 증대되고 있다.¹ 다핵산소금속체의 표면의 작용기화는 금속산화물에 대한 반응 및 특징의 모델 연구에 흥미가 있다.¹⁻⁷ 금속과 질소 다중결합은 효소의 환원, 질소의 생물학적인 순환 매개체에 중요하다.⁸ 현재 대기오염의 주요인자 CO 다음인 NO를 환경조절모델로 전이금속 니트로실 착물의 이용이 매우 중요하다.⁹ 유사한 구조의 금속산화표면에 서로 다른 유도체 물질을 도입시키는 관심이 다핵산소금속체가 유망한 물질로 부상하고 있다. 이러한 불균일 산화 촉매과정은 배위화학에서 새로운 착물 합성의 모델로 흥미롭다. 유도체인 다핵산소금속체에 산소 대신 무기물질, 유기물질 및 유기 금속 물질을 치환시키는 금속산화표면과 기질의 상호작용은 촉매모델로 상당한 흥미를 갖는다.¹⁻⁷

NO⁺이나 RN₂⁺는 금속과의 결합에서 선형방식으로 작용하는 전자적 및 기하학적인 유사성을 갖는다.¹⁰ 지금까지 배위화학 분야에서 알려진 착물은 다소 상이한 결과를 갖는다. [Mo₆O₁₈(NO)]³⁻와 [Mo₆O₁₈(NNPh)]³⁻에서 유사한 성질을 갖지만, [Mo(NNPh)₂]²⁺ 단위체가 포함된 사핵체([Mo₄O₁₀(OMe)₂(NNPh)₂]²⁺, [Mo₄O₈(OMe)₂(NNPh)₄]²⁻)¹¹와 팔핵체([Mo₈O₂₀(NNPh)₈]⁴⁻)¹² 폴리브덴 착물은 알려져 있고, [M(NO)₂]²⁺ 단위체가 포함된 사핵체([M₄O₁₀(OMe)₂(NO)₂]²⁺, [M₄O₈(OMe)₂(NO)₄]²⁻)와 팔핵체([M₈O₂₀(NO)₈]⁴⁻) 폴리브덴과 텅스텐 착물은 지금까지 알려지지 않았다. 유기 diazenido 유도체인 [W(NNPh)]³⁻이나 [W(NNPh)₂]²⁺ 단위체가 포함된 다핵산소 텅스텐 착물은 배위화학 분야에서 얻지 못하고 있다. 최근 우리들의 연구에서 [W(NO)₂]²⁺ 단위체가 포함하는 텅스텐 오핵 착물을 보고하였다.^{6,19(b)} 이러한 결과로 [M(NO)₂]²⁺ (M=Mo, W) 단위체와 [M(NNPh)₂]²⁺ (M=Mo, W) 단위체의 전자를 끌어당기는 능력을 비교할 때 [M(NO)₂]²⁺ (M=Mo, W) 단위체가 큰 것으로 추정되며, 텅스텐 착물에서 두 배위자의 성질을 알 수 있다. 본 연구의 [Mo₄O₁₂W(NO)₂]²⁺ 오핵종의 산소-니트로실 텅스텐 착물은 지금까지 합성 및 그 성질에 관한 연구가

되어 있지 않았다. 따라서, 티오메틸아미드옥심 배위자를 사용하여 합성하였다. 또한 얻은 착물중 (*n*-Bu₄N)₂[W₄O₁₂Mo(NO)₂{CH₃SCH₂C(NH₂)NHO}₂{CH₃SCH₂C(NH)NO}]₂은 X-선 단결정법에 의해 구조를 밝혔다. 합성한 착물의 입체적인 효과, 양성자의 상호작용에 관한 연구 및 전자 끌어당기는 성질을 가진 디니트로실을 포함하는 {M⁰(NO)₂}²⁺ (M=Mo, W) 단위체와 두 개의 이핵체 {M^{VI}O₈}²⁻ (M=Mo, W)의 전자적 상호작용과 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 Carlo Erba Model 1160 Elemental Analyzer를 사용하였고, 전자 흡수 스펙트럼은 Shimadzu의 UV-265를 사용하였다. 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR 470 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었고, ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Unity Plus 300 분광광도계를 이용하여 얻었고, NMR 측정은 메탄올-d₄ 용매를 사용하였다.

출발물질

[Mo(NO)₂(acac)₂]¹³ [W(NO)₂(acac)(CH₃CN)₂](BF₄)¹⁴ (*n*-Bu₄N)₄[α-Mo₈O₂₆]¹⁵ (*n*-Bu₄N)₂[W₆O₁₈]¹⁶는 문헌방법과 같은 방법으로 합성하였다.

리간드 합성

CH₃SCH₂C(NH₂)NOH은 메탄올 용매하에 메틸티오아세트니트릴과 NH₂OH 반응에서 메틸티오아세트아미드옥심을 얻었다. 얻은 아미드옥심을 진공하에 건조시키고, 얻은 오일상을 질소 통과시킨 후에 사용하였다.¹⁷

착물의 합성

{(*n*-C₄H₉)₄N}₂[Mo₅O₁₂(NO)₂{CH₃SCH₂C(NH₂)NHO}]₂{CH₃SCH₂C(NH)NO}]₂ (1). 10 mL의 메탄올속에 (*n*-Bu₄N)₄[α-Mo₈O₂₆] 1.07 g(0.5 mmol)과 [Mo(NO)₂(acac)₂] 0.35 g(1 mmol)을 저어면서 첨가한 다음 CH₃SCH₂C(NH₂)NOH 1.63 g(16 mmol)과 1 M NH₂OH 용액(4 mmol)을 순서대로 천천히 첨가

하였다. 이 현탁액을 24시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 생성되었고, 얻은 초록색의 고체를 여과하였다. 여과액을 실온에 방치하면 점차 초록색의 결정체가 얻어졌다. 이 결정체의 침전은 몇 주 동안 계속되었다. 총생성물은 0.76 g이었고 $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{acac})_2]$ 를 근거로 계산한 수율은 37%이었다. 원소분석 실험치(이론치); C% 31.50(31.21), H% 6.13(5.95), N% 9.77(9.93); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$) δ 1.02(t, $J=7.2, 7.2$ Hz, 12H), 1.43(m, 8H), 1.66(m, 8H), 2.04(s, 3H), 2.16(s, 3H), 3.08(s, 2H), 3.24(m, 8H), 4.86(s, 2H); IR(KBr) 3400(m), 3134(m), 1752(s), 1652(vs), 1657(m), 1553(s), 1423(m), 922(s), 896(vs), 730(vs), 632(s) cm^{-1} ; UV(MeOH) λ_{max} (log ϵ) 430(3.09), 638(1.62).

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{W}_4\text{MoO}_{12}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ (2). 10 mL의 메탄올속에 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ 0.94 g(0.5 mmol), $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{acac})_2]$ 0.53 g(1.5 mmol) 및 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 0.16 g(0.5 mmol)을 저어면서 첨가한 후 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ 1.63 g(16 mmol)과 1M NH_2OH 용액 4 mL(4 mmol)을 첨가한다. 이 현탁액을 48시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 얻어지고, 생성된 초록색의 착물을 여과하였다. 얻은 여과액은 실온에 방치하면 점차 초록색의 결정체가 얻어진다. 총생성물은 0.83 g이었고, $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{acac})_2]$ 를 근거로 하여 계산한 수율은 32%이었다. 원소분석 실험치(이론치); C% 25.67(25.84), H% 5.14(4.93), N% 8.15(8.22); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$) δ 1.02(t, $J=7.5, 7.2$ Hz, 12H), 1.43(m, 8H), 1.66(m, 8H), 2.04(s, 3H), 3.08(s, 2H), 3.25(m, 8H), 4.86(s, 2H); IR(KBr) 3380(m), 3155(m), 1758(s), 1659(s), 1631(vs), 1564(m), 1427(m), 942(s), 930(s), 897(vs), 743(vs), 651(s) cm^{-1} ; UV(MeOH) λ_{max} (log ϵ) 440(2.94), 638(1.74).

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{W}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ (3). 10 mL의 메탄올속에 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 0.53 g(0.25 mmol), $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$ 0.25 g(0.5 mmol)을 저어면서 첨가한 다음 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ 1.22 g(12 mmol)과 1M NH_2OH 용액 2 mL(2 mmol)을 순서대로 첨가하였다. 이 현탁액을 48시간 동안 환류시키면 초록색의 고체가 점차 침전되었고, 생성된

Table 1. Summary of crystallographic and selected experimental data for $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}]_2[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}]_2]$ (2)

Empirical formula	$\text{W}_4\text{MoS}_4\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{C}_{12}\text{H}_{28}$ ($\text{C}_{32}\text{N}_2\text{H}_{72}$)
F_w (g/mol)	2044.924
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/a$ (# 14)
a , (Å)	22.14(2)
b , (Å)	14.93(1)
c , (Å)	23.20(1)
β , °	111.08(6)
V , Å ³	7155(9)
Z	4
$F(000)$	994
μ (cm^{-1} with Mo-K α)	68.9
D_{calc} (g/cm^3)	1.898
Radiation(λ)	0.70930 Å, 0.71359 Å
Transmission factor	92.97~99.98
Scan type	$\omega-2\theta$
Scan width(ω)(deg)	$1.39+0.61 \tan(\theta)$
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	52.64
No. of reflections measured	15371
No. of reflections observed ($F^2 > 3.0 * \sigma F^2$)	6191
No. of variable	714
R_w %	0.072
R_{int} %	0.083
Goodness of fit indicator c	1.33
Maximum shift in final cycles	less than 0.01

$^a R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$. $^b R_w = [\sum (F_o - |F_c|)^2 \sum w]^{1/2}$, where $w = [\sigma F^2 + (0.01F)^2 + 2.00]^{-1}$. c Estimated standard deviation of an observation of unit weight: $[\sum (F_o - |F_c|)^2 (N_o - N_v)]^{1/2}$, where N_o = Number of observations and N_v = Number of variables.

초록색의 고체를 여과하였다. 여과액은 점차 초록색의 결정체가 얻어졌다. 총생성물은 0.34 g이었고 $[\text{W}(\text{NO})_2(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ 를 근거로 하여 계산한 수율은 38%이었다. 원소분석 실험치(이론치) C% 29.48(29.67), H% 5.69(5.66), N% 9.39(9.44); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$) δ 1.02(t, $J=7.5, 7.2$ Hz, 12H), 1.42(m, 8H), 1.66(m, 8H), 2.04(s, 3H), 2.16(s, 3H), 3.08(s, 2H), 3.24(m, 8H), 4.86(s, 2H); IR(KBr) 3405(m), 3170(m), 1711(s), 1659(m), 1600(vs), 1551(s), 1471(m), 923(s), 898(vs), 730(s), 636(s) cm^{-1} ; UV(MeOH) λ_{max} (log ϵ) 430(3.09), 642(1.82).

Table 2. Atomic coordinates and B_{eq} isotropic thermal parameters^a for the non-hydrogen atoms of $\{(n-C_4H_9)_4N\}_2[W_3O_{12}Mo(NO)_2(CH_3SCH_2C(NH_2)NHO)_2]CH_3SCH_2C(NH)NO\}_2(2)$

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$B_{eq}(\text{\AA}^2)^b$
W1	0.27783(6)	0.34243(9)	0.65720(6)	3.64(3)
W2	0.39980(6)	0.33394(9)	0.61503(5)	3.43(3)
W3	0.59695(5)	0.32366(9)	0.87683(5)	3.25(3)
W4	0.72045(6)	0.31825(8)	0.83715(5)	3.37(3)
Mo1	0.50295(9)	0.4479(1)	0.74671(9)	1.08(3)
S1	0.4554(6)	0.0388(7)	0.8566(5)	8.5(3)
S2	0.3723(5)	0.5120(8)	0.8694(4)	7.0(3)
S3	0.6375(5)	0.4878(8)	0.6237(4)	8.0(3)
S4	0.5357(7)	0.0413(8)	0.6224(7)	10.7(4)
O1	0.2196(7)	0.425(1)	0.6339(7)	2.5(4)
O2	0.2349(8)	0.246(1)	0.6612(7)	2.6(3)
O3	0.4154(9)	0.241(1)	0.5775(8)	3.8(5)
O4	0.4044(8)	0.423(1)	0.5691(8)	3.5(4)
O5	0.5954(7)	0.413(1)	0.9222(7)	2.4(4)
O6	0.5761(8)	0.233(1)	0.9122(7)	2.6(3)
O7	0.7836(7)	0.393(1)	0.8638(7)	2.7(4)
O8	0.7577(7)	0.218(1)	0.8301(6)	2.2(3)
O9	0.3046(7)	0.326(1)	0.5888(6)	1.8(3)
O10	0.6922(7)	0.305(1)	0.9031(7)	2.0(3)
O11	0.4766(6)	0.3449(9)	0.6821(6)	1.0(2)
O12	0.52079(6)	0.342(1)	0.8075(7)	1.7(3)
O13	0.3710(7)	0.242(1)	0.6825(7)	2.0(4)
O14	0.3616(6)	0.4220(9)	0.6752(6)	1.3(3)
O15	0.6398(6)	0.405(1)	0.8174(6)	1.3(3)
O17	0.4879(9)	0.603(1)	0.6619(8)	3.7(5)
O18	0.5344(9)	0.599(1)	0.8358(8)	3.6(5)
O19	0.6214(7)	0.228(1)	0.8065(6)	1.8(3)
N1	0.4896(8)	0.539(1)	0.6915(8)	1.6(3)
N2	0.5237(8)	0.538(1)	0.8028(8)	1.5(4)
N3	0.3155(8)	0.367(1)	0.7498(8)	1.8(4)
N4	0.6859(8)	0.346(1)	0.7444(7)	1.4(4)
N5	0.4022(8)	0.434(1)	0.7377(7)	1.3(4)
N6	0.6021(8)	0.421(1)	0.7561(7)	1.3(3)
N7	0.4112(8)	0.225(1)	0.7412(8)	1.4(4)
N8	0.3329(9)	0.132(1)	0.750(1)	2.7(5)
N9	0.5824(9)	0.215(1)	0.7482(8)	1.8(4)
N10	0.6531(9)	0.113(1)	0.7358(9)	2.5(5)
N11	0.245(1)	-0.092(1)	0.974(1)	3.0(5)
N12	0.231(1)	0.139(2)	0.449(1)	4.2(6)
C1	0.3736(9)	0.407(1)	0.7751(9)	1.1(4)
C2	0.631(1)	0.389(2)	0.720(1)	1.6(4)
C3	0.390(1)	0.170(2)	0.775(1)	2.6(5)
C4	0.433(1)	0.156(2)	0.841(1)	3.8(7)
C5	0.511(2)	0.038(3)	0.826(2)	7(1)
C6	0.409(1)	0.416(2)	0.844(1)	2.6(6)
C7	0.441(2)	0.542(3)	0.935(1)	8(1)

Table 2. Continued

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$B_{eq}(\text{\AA}^2)^b$
C8	0.600(1)	0.400(2)	0.651(2)	2.0(5)
C9	0.573(2)	0.533(3)	0.561(2)	8(1)
C10	0.599(1)	0.162(2)	0.712(1)	2.6(6)
C11	0.558(1)	0.153(2)	0.647(1)	3.3(6)
C12	0.488(2)	0.045(3)	0.646(2)	10(2)
C13	0.313(1)	-0.129(2)	0.987(1)	3.4(6)
C14	0.360(2)	-0.063(3)	0.972(2)	6(1)
C15	0.420(1)	-0.111(3)	0.973(2)	6(1)
C16	0.409(2)	-0.181(4)	0.927(2)	9(1)
C17	0.209(1)	-0.076(2)	0.905(1)	3.1(7)
C18	0.196(1)	-0.159(2)	0.865(1)	3.3(6)
C19	0.177(2)	-0.138(2)	0.796(1)	5.0(8)
C20	0.228(2)	-0.112(3)	0.779(2)	7(1)
C21	0.244(1)	-0.003(2)	1.006(1)	3.5(7)
C22	0.279(1)	-0.006(2)	1.075(1)	3.7(7)
C23	0.276(2)	0.089(2)	1.102(2)	5.3(9)
C24	0.307(2)	0.089(3)	1.171(2)	8(1)
C25	0.210(1)	-0.166(2)	0.999(1)	3.2(6)
C26	0.138(1)	-0.143(2)	0.987(1)	3.6(7)
C27	0.108(1)	-0.221(2)	1.016(1)	4.1(8)
C28	0.103(2)	-0.301(3)	0.982(2)	8(1)
C29	0.190(1)	0.118(2)	0.379(1)	4.2(8)
C30	0.165(2)	0.197(3)	0.341(2)	7(1)
C31	0.134(2)	0.168(3)	0.276(2)	9(1)
C32	0.109(3)	0.240(4)	0.236(2)	13(1)
C33	0.296(1)	0.183(2)	0.455(1)	4.8(8)
C34	0.341(2)	0.124(3)	0.437(2)	11(1)
C35	0.393(2)	0.182(4)	0.426(2)	11(1)
C36	0.377(3)	0.221(5)	0.366(3)	14(2)
C37	0.198(1)	0.206(2)	0.478(1)	3.7(7)
C38	0.130(1)	0.172(2)	0.479(1)	4.4(8)
C39	0.098(3)	0.239(3)	0.506(1)	9(1)
C40	0.089(2)	0.313(5)	0.487(2)	12(2)
C41	0.241(1)	0.051(2)	0.481(1)	3.8(7)
C42	0.279(2)	0.056(2)	0.549(2)	4.8(9)
C43	0.324(3)	-0.044(3)	0.640(3)	10(2)
C44	0.291(2)	-0.040(3)	0.579(2)	9(2)

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

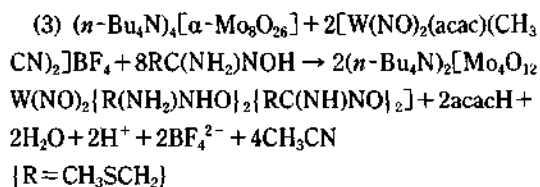
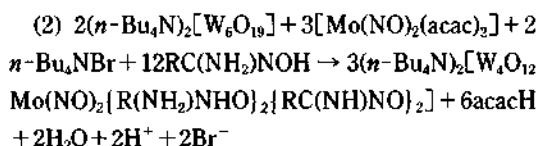
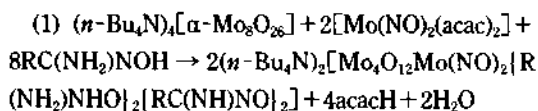
결정구조

착물합성에서 얻은 적당한 크기의 초록색 단결정

을 골라 X-선 단결정 회절법을 연구하였다. 단결정에 대한 회절강도 수집은 흑연 단색화된 MoK α (K α_1 , $\lambda=0.70930 \text{ \AA}$, K α_2 , $\lambda=0.71359 \text{ \AA}$)을 광원으로 한 CAD-4/Turbo 결정용 회절 측정기로 $w/2\theta$ 주사법으로 2θ 가 최고 52.64° 까지 모았으며, 주사폭은 $1.39 + 0.61 \tan\theta$ 로 하였다. 구조해석은 중원자법으로 하였고, 수소를 제외한 원자들은 Full-matrix¹⁸ 최소자승법을 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. 선행된 합성한 방법^{6,19}과 유사하며 본 연구의 착물은 몰리브덴이나 텅스텐 6가 착물위에 전자끌어당기는 능력이 있는 $[M(NO)_2]^{2+}$ (M=Mo, W) 단위체를 삽입시켜 얻었다. 반응과정은 다음과 같다.



산소-니트로실 다핵산소금속체^{2~4,6,7,20}는 단핵종이나 다핵종 옥소착물을 출발하여 하이드로 니트로실의 환원체나 $[M^{\text{II}}(\text{NO})]^{3+}$ (M=Mo, W) 단위체를 이용한 합성이 많았다. 얻은 물질은 $[M^{\text{II}}(\text{NO})]^{3+}$ (M=Mo, W) 단위체를 포함한 착물이었고, $[M(\text{NO})_2]^{2+}$ (M=Mo, W) 단위체가 포함한 다핵산소금속체는 새로운 화학종이었다. 본 연구에서 티오메탈아미드 옥심 작용하에 $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체가 포함한 다핵산소몰리브덴금속체를 합성하였다. 이런 착물은 반

응과정(1)으로 용이하게 얻어졌다. 텅스텐착물은 선행 방법인 반응과정(2)으로 합성하였다. 반응과정(3)으로 몰리브덴(VI) 착물과 텅스텐(O) 착물과의 반응에서 오핵종 $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$ 을 얻었다. 합성한 산소-니트로실 착물에 대한 원소분석결과는 착물의 합성 부분에 있고 측정치와 계산치가 좋은 일치를 보였다.

적외선 흡수 스펙트럼. 합성한 착물의 적외선 스펙트라 데이터는 착물의 합성 부분에 요약하였다. 합성한 착물에 포함하는 $[M(\text{NO})_2]^{2+}$ (M=Mo, W) 단위체의 두 개 말단기 NO는 두 곳에서 강한 흡수띠가 나타나는 것으로 보아 시스 위치로 배위되었고, $\nu(\text{NO})$ 의 두 곳의 강한 흡수띠는 대칭 신축 진동과 비대칭 신축 진동으로 $1758\sim 1711$ 와 $1631\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다. 전자의 $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체의 흡수띠 $\nu(\text{NO})$ 와 $[\text{W}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체의 흡수띠 $\nu(\text{NO})$ 차가 $41\sim 47 \text{ cm}^{-1}$ 로 나타났고, 후자의 $[\text{M}(\text{NO})_2]^{2+}$ 단위체 $\nu(\text{NO})$ 흡수띠 차이가 31 cm^{-1} 로 나타났다. 디니트로실기에 대한 $\nu(\text{NO})$ 흡수띠가 몰리브덴보다 텅스텐에서 낮은 에너지에서 나타나는 것은 다음과 같이 추정할 수 있다. 니트로실 흡수띠는 일반적으로 시그마 주개효과와 파이 끌어당기는 효과로 인해 나타난다. 비록, 몰리브덴과 텅스텐의 원소에 대한 고유의 힘 상수와 전자운에 있겠지만 파이 결합의 세기는 텅스텐에서 강하게 일어난다는 것을 추정할 수 있다. 배위자 NH의 신축진동은 $3460\sim 3275$ 와 $3185\sim 3110 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났고, NH의 굽힘 진동은 $1557\sim 1550$ 와 $1470\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 스펙트럼상 $1690\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타난 것은 $\text{C}=\text{N}^+$ 로 추정되고, 이는 쓰비터 이온의 존재를 제시한다. 금속과 말단산소간 신축진동은 $940\sim 863 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났고, 금속과 산소가교간 신축진동은 $780\sim 616 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타남으로 다핵산소금속체로 판단된다.

전자 흡수 스펙트럼. 합성한 착물에 포함된 $[M(\text{NO})_2]^{2+}$ (M=Mo, W) 단위체에 대한 전자 흡수 스펙트럼의 데이터는 착물의 합성 부분에 있다. Enemark²¹ 등이 제시한 C_{2v} 분자궤도 도해를 비교하여 해석하면, 가시광선 영역에 나타나는 두 개의 피크는 물질속에 $[M(\text{NO})_2]^{2+}$ (M=Mo, W) 단위체가 포함되어 있는 것을 알려준다. 얻은 착물은 $637\sim$

639와 436~441 nm에서 두 개의 띠가 나타났다. 첫번째 나타난 띠는 아주 민감하게 나타났으며 $d-d$ 전이 [$a_2[d_{xy}, \pi^*(NO)]$ 혹은 $b_2[d_{xy}, \pi^*(NO)] \rightarrow b_1[\pi^*(NO)]$]로 추정되고 두번째 나타난 띠는 전하이동 전이 [$a_1[dx^2, \pi^*(NO)] \rightarrow b_1[\pi^*(NO)]$]로 추정된다.²¹ 아미드옥심과 금속간 상호작용 관계는 금속에 따라 흡수띠 위치가 다른 것을 볼 수 있다. $[W(NO)_2]^{2+}$ 단위체의 $d-d$ 전이의 극대 흡수띠는 $[Mo(NO)_2]^{2+}$ 단위체의 극대 흡수띠보다 낮은 영역에서 나타났다. 앞선 것과 반대로 전하이동전이 영역에서, 두 텅스텐 이핵종 $[W_2O_5]^{2-}$ 은 두 몰리브덴 이핵종 $[Mo_2O_5]^{2-}$ 보다 낮은 영역에서 극대 흡수띠가 나타났다.

¹H NMR 스펙트럼. 합성한 착물의 낮은 용해도와 극성용매(*N,N*-dimethylformamide-*d*₇, dimethylsulfoxide-*d*₆ 등)에서의 불안정성으로 인해 ¹³C NMR 스펙트럼은 얻지못하였다. 얻은 착물의 ¹H NMR 스펙트라의 데이터는 착물의 합성 부분에 요약하였다. 얻은 스펙트라는 착물의 직접적인 구조를 밝히는데 도움을 주지는 못하나 착물의 대칭성, 배위자의 양성자의 상호작용 등으로 착물의 특성 분석에 도움을 준다. 합성한 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 1.02(δ), 1.42~1.43(γ), 1.66(β) 그리고 3.24~3.25(α)ppm 네 곳에서 나타났다. 착물에 대한 ¹H NMR 스펙트라는 테트라부틸암모늄의 화학적 이동이 거의 없었다. 이러한 것은 양이온으로 양성자의 화학적 이동에 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있다. 티오메틸아미드옥심의 배위자 $\text{CH}_3(\gamma)\text{SCH}_2(\beta)\text{C}(\alpha)(\text{NH}_2)\text{NOH}$ 는 2.04(γ), 2.16(γ), 3.08(β), 4.86(α)ppm에서 각각 나타났고, 배위자의 $\text{CH}_3(\gamma)$ 은 2.04, 2.16 ppm에서 각각 나타남으로 두 배위자의 다른 모형에서 기인된다고 추정할 수 있다. 배위자의 $-\text{C}(\alpha) = \text{N}(\text{NH}_2)$ 는 4.86 ppm에서 나타났으며, 이 위치는 극대흡수띠의 비교로 용매와 동시에 나타나는 것으로 추정된다.

X-선 단결정 회절법. 앞서 측정된 분광학적인 방법으로 착물의 구조를 추정하는데 다소 어려움이 있었다. 이러한 것은 X-선 단결정법으로 구조를 해석함으로써 분광학적인 연구를 지지해 준다. 착물에 대한 원자들의 결합길이 및 결합각은 Table 3에 나타내었다. 착물 2의 공간군은 $P2_1/a$ 이며, 비대칭인

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) for the non-hydrogen atoms of $\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}\}_2[\text{W}_4\text{O}_{12}\text{Mo}(\text{NO})_2\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHO}\}\{\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_2](2)$

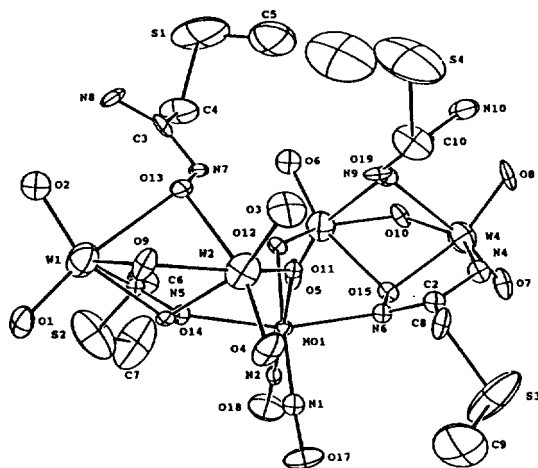
Bond lengths(Å)			
W(1)-O(1)	1.72(2)	W(2)-O(3)	1.73(2)
W(1)-O(2)	1.75(2)	W(2)-O(4)	1.73(2)
W(1)-O(9)	1.90(2)	W(2)-O(9)	1.98(1)
W(1)-O(13)	2.43(2)	W(2)-O(11)	1.85(1)
W(1)-O(14)	2.12(1)	W(2)-O(13)	2.34(2)
W(1)-N(3)	2.04(2)	W(2)-N(14)	2.29(3)
W(3)-O(5)	1.71(2)	W(4)-O(7)	1.72(2)
W(3)-O(6)	1.73(2)	W(4)-O(8)	1.74(2)
W(3)-O(10)	1.99(1)	W(4)-O(10)	1.86(2)
W(3)-O(12)	1.89(1)	W(4)-O(15)	2.11(1)
W(3)-O(15)	2.28(2)	W(4)-O(19)	2.46(2)
W(3)-O(19)	2.37(2)	W(4)-N(4)	2.05(2)
Mo(1)-O(11)	2.08(1)	Mo(1)-N(2)	1.81(2)
Mo(1)-O(12)	2.06(1)	Mo(1)-N(5)	2.17(2)
Mo(1)-N(1)	1.82(2)	Mo(1)-N(6)	2.16(2)
O(17)-N(1)	1.17(3)	O(18)-N(2)	1.16(3)
S(1)-C(4)	1.81(3)	S(3)-C(8)	1.80(3)
S(1)-C(5)	1.63(5)	S(3)-C(9)	1.77(4)
S(2)-C(6)	1.83(3)	S(4)-C(11)	1.78(3)
S(2)-C(7)	1.78(3)	S(4)-C(12)	1.36(3)
O(13)-N(7)	1.35(2)	N(7)-C(3)	1.34(3)
O(14)-N(5)	1.42(2)	N(8)-C(3)	1.33(3)
O(15)-N(6)	1.38(2)	N(9)-C(10)	1.30(3)
O(19)-N(9)	1.33(2)	N(10)-C(10)	1.33(3)
N(3)-C(1)	1.35(2)	C(1)-C(6)	1.52(3)
N(4)-C(2)	1.30(3)	C(2)-C(8)	1.50(3)
N(5)-C(1)	1.31(3)	C(3)-C(4)	1.49(3)
N(6)-C(2)	1.31(3)	C(10)-C(11)	1.47(6)
N(11)-C(13)	1.53(4)	N(12)-C(29)	1.58(3)
N(11)-C(17)	1.53(3)	N(12)-C(33)	1.54(4)
N(11)-C(21)	1.53(4)	N(12)-C(37)	1.53(4)
N(11)-C(25)	1.57(4)	N(12)-C(41)	1.49(4)
C(13)-C(14)	1.57(5)	C(29)-C(30)	1.45(5)
C(14)-C(15)	1.50(5)	C(30)-C(31)	1.49(5)
C(15)-C(16)	1.45(6)	C(31)-C(32)	1.39(6)
C(17)-C(18)	1.51(4)	C(33)-C(34)	1.51(6)
C(18)-C(19)	1.52(3)	C(34)-C(35)	1.53(7)
C(19)-C(20)	1.39(6)	C(35)-C(36)	1.42(8)
C(21)-C(22)	1.51(4)	C(37)-C(38)	1.59(5)
C(22)-C(23)	1.54(5)	C(38)-C(39)	1.49(6)
C(23)-C(24)	1.49(5)	C(39)-C(40)	1.17(8)
C(25)-C(26)	1.55(4)	C(41)-C(42)	1.51(4)
C(26)-C(27)	1.60(5)	C(42)-C(43)	1.57(5)
C(27)-C(28)	1.42(6)	C(43)-C(44)	1.36(7)

Table 3. Continued

Bond angles(°)			
O(1)-W(1)-O(2)	104.2(8)	O(11)-W(2)-O(13)	83.2(5)
O(1)-W(1)-O(9)	104.7(7)	O(11)-W(2)-O(14)	82.1(5)
O(1)-W(1)-O(13)	169.9(7)	O(13)-W(2)-O(14)	71.3(5)
O(1)-W(1)-O(14)	99.3(7)	O(5)-W(3)-O(6)	104.7(8)
O(1)-W(1)-N(3)	100.3(7)	O(5)-W(3)-O(10)	99.9(6)
O(2)-W(1)-O(9)	106.0(8)	O(5)-W(3)-O(12)	101.8(6)
O(2)-W(1)-O(14)	155.5(6)	O(5)-W(3)-O(15)	93.5(7)
O(2)-W(1)-N(3)	96.7(8)	O(5)-W(3)-O(19)	162.7(7)
O(9)-W(1)-O(14)	74.0(6)	O(6)-W(3)-O(10)	100.4(7)
O(9)-W(1)-N(3)	140.5(6)	O(6)-W(3)-O(12)	101.9(7)
O(14)-W(1)-N(3)	72.1(7)	O(6)-W(3)-O(15)	160.3(7)
O(3)-W(2)-O(4)	103.7(9)	O(6)-W(3)-O(19)	91.0(7)
O(3)-W(2)-O(9)	100.0(8)	O(10)-W(3)-O(12)	143.6(7)
O(3)-W(2)-O(11)	102.0(7)	O(10)-W(3)-O(15)	68.5(6)
O(3)-W(2)-O(13)	91.1(8)	O(10)-W(3)-O(19)	69.5(5)
O(3)-W(2)-O(14)	161.5(8)	O(12)-W(3)-O(15)	81.2(6)
O(4)-W(2)-O(9)	99.0(7)	O(12)-W(3)-O(19)	81.6(6)
O(4)-W(2)-O(11)	101.9(7)	O(15)-W(3)-O(19)	70.0(5)
O(4)-W(2)-O(13)	162.8(8)	O(7)-W(4)-O(8)	103.9(8)
O(4)-W(2)-O(14)	93.0(8)	O(7)-W(4)-O(10)	104.2(7)
O(9)-W(2)-O(11)	144.9(6)	O(7)-W(4)-O(15)	101.4(7)
O(9)-W(2)-O(13)	69.4(5)	O(7)-W(4)-O(19)	170.9(7)
O(9)-W(2)-O(14)	68.9(5)	O(7)-W(4)-N(4)	101.2(8)
O(8)-W(4)-O(10)	107.0(7)	C(6)-S(2)-C(7)	98.0(2)
O(8)-W(4)-O(15)	153.2(6)	C(8)-S(3)-C(9)	103.0(2)
O(8)-W(4)-N(4)	94.9(7)	C(11)-S(4)-C(12)	90.0(2)
O(10)-W(4)-O(15)	74.8(6)	W(1)-O(9)-W(2)	110.7(6)
O(10)-W(4)-N(4)	141.0(6)	W(3)-O(10)-W(4)	111.4(6)
O(15)-W(4)-N(4)	71.4(7)	W(2)-O(11)-Mo(1)	127.5(7)
O(11)-Mo(1)-O(12)	82.0(5)	W(3)-O(12)-Mo(1)	125.9(7)
O(11)-Mo(1)-N(1)	96.6(7)	W(2)-O(13)-N(7)	123.0(1)
O(11)-Mo(1)-N(2)	178.5(7)	W(1)-O(14)-W(2)	92.6(5)
O(11)-Mo(1)-N(5)	81.1(6)	W(1)-O(14)-N(5)	118.0(1)
O(11)-Mo(1)-N(6)	87.1(6)	W(2)-O(14)-N(5)	118.0(1)
O(12)-Mo(1)-N(1)	177.5(8)	W(3)-O(15)-W(4)	92.8(5)
O(12)-Mo(1)-N(2)	98.0(7)	W(3)-O(15)-N(6)	119.0(1)
O(12)-Mo(1)-N(5)	85.8(6)	W(4)-O(15)-N(6)	118.0(1)
O(12)-Mo(1)-N(6)	81.6(6)	W(3)-O(19)-N(9)	124.0(1)
N(1)-Mo(1)-N(2)	83.4(1)	Mo(1)-N(1)-O(17)	171.0(1)
N(1)-Mo(1)-N(5)	96.1(7)	Mo(1)-N(2)-O(18)	175.0(2)
N(1)-Mo(1)-N(6)	96.3(8)	W(1)-N(3)-C(1)	120.0(2)
N(2)-Mo(1)-N(5)	97.5(7)	W(4)-N(4)-C(2)	119.0(2)
N(2)-Mo(1)-N(6)	94.4(7)	Mo(1)-N(5)-O(14)	111.0(1)
N(5)-Mo(1)-N(6)	163.7(7)	Mo(1)-N(5)-C(1)	134.0(1)
C(4)-S(1)-C(5)	97.0(2)	O(14)-N(5)-C(1)	111.0(1)
Mo(1)-N(6)-O(15)	110.0(1)	N(6)-C(2)-C(8)	120.0(2)
Mo(1)-N(6)-C(2)	136.0(1)	N(7)-C(3)-N(8)	119.2(2)
O(15)-N(6)-C(2)	110.0(2)	N(7)-C(3)-C(4)	118.0(2)
O(13)-N(7)-C(3)	118.0(2)	N(8)-C(3)-C(4)	123.0(3)
O(19)-N(9)-C(10)	121.0(2)	S(1)-C(4)-C(3)	111.0(2)
C(13)-N(11)-C(21)	112.0(2)	S(2)-C(6)-C(1)	107.0(2)
C(13)-N(11)-C(25)	113.0(2)	S(3)-C(8)-C(2)	111.0(2)

Table 3. Continued

Bond angles(cont.)			
C(13)-N(11)-C(25)	105.0(2)	N(9)-C(10)-N(10)	119.0(2)
C(17)-N(11)-C(21)	107.0(2)	N(9)-C(10)-C(11)	120.0(2)
C(17)-N(11)-C(25)	111.0(2)	N(10)-C(10)-C(11)	121.0(2)
C(21)-N(11)-C(25)	110.0(2)	S(4)-C(11)-C(10)	114.0(2)
C(29)-N(12)-C(33)	111.0(3)	N(11)-C(13)-C(14)	115.0(2)
C(29)-N(12)-C(37)	113.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)	112.0(3)
C(29)-N(12)-C(41)	105.0(2)	C(14)-C(15)-C(16)	114.0(3)
C(33)-N(12)-C(37)	105.0(2)	N(11)-C(17)-C(18)	116.0(2)
C(33)-N(12)-C(41)	112.0(2)	C(17)-C(18)-C(19)	113.0(2)
C(37)-N(12)-C(41)	111.0(3)	C(18)-C(19)-C(20)	114.0(3)
N(3)-C(1)-N(5)	118.0(2)	N(11)-C(21)-C(22)	115.0(2)
N(3)-C(1)-C(6)	123.0(2)	C(21)-C(22)-C(23)	109.0(2)
N(5)-C(1)-C(6)	119.0(2)	C(22)-C(23)-C(23)	112.0(3)
N(4)-C(2)-N(6)	119.2(2)	N(11)-C(25)-C(26)	113.0(3)
N(4)-C(2)-C(8)	121.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	109.0(2)
C(26)-C(27)-C(28)	111.0(3)	N(12)-C(37)-C(38)	114.0(2)
N(12)-C(29)-C(30)	114.0(3)	C(37)-C(38)-C(39)	113.0(3)
C(29)-C(30)-C(31)	109.0(3)	C(38)-C(39)-C(40)	121.0(5)
C(30)-C(31)-C(32)	112.0(4)	N(12)-C(41)-C(42)	113.0(2)
N(12)-C(33)-C(34)	115.0(3)	C(41)-C(42)-C(43)	110.0(3)
C(33)-C(34)-C(35)	109.0(4)	C(42)-C(43)-C(44)	116.0(3)
C(34)-C(35)-C(36)	117.0(4)		

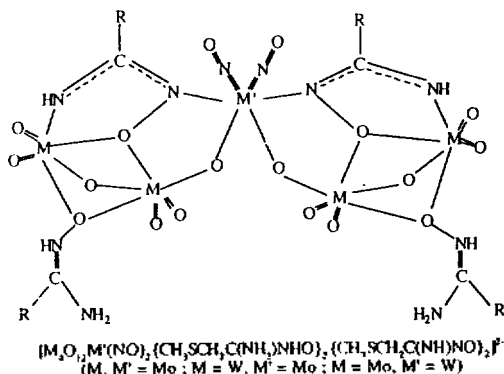
Fig. 1. ORTEP view of $[W_4O_{12}Mo(NO)_2]CH_3SCH_2C(NH_2)NHO\}_2\{CH_3SCH_2C(NH)NO\}_2\}^{2-}$ ion.

음이온 $[W_4O_{12}Mo(NO)_2]CH_3SCH_2C(NH_2)NHO\}_2\{CH_3SCH_2C(NH)NO\}_2\}^{2-}$ 에 대한 결정구조는 Fig. 1에 나타내었다. 착물의 구조는 두 개의 이핵체 텅스텐 골격 $[W_2O_5\{CH_3SCH_2C(NH_2)NHO\}\{CH_3SCH_2C(NH)NO\}]$ 과 $[Mo(NO)_2]^{2-}$ 단위체가 질소 및 산소 원자가 다리결합함으로 오핵 착물을 형성하였다.

[Mo(NO)₂]²⁺ 단위체는 두 개의 이핵체 [W₂O₅]²⁺ 골격사이에 위치하며 각각의 금속은 모두 저그리진 팔면체로 구성되어 있다. 이런 해테로 오핵 착물이 선형으로 형성된 것은 다른 착물의 골격에 볼 수 없는 특이성을 가지고 있다.

[Mo(NO)₂]²⁺ 단위체는 N(1)-Mo-(2)가 83.4(8)°로 시스형으로 되어 있으며, Mo(1)-N(1)-O(17)과 Mo(1)-N(2)-O(18)은 각각 171.0(1)°, 175.0(2)°로 거의 선형구조이다. N-O의 결합길이는 1.17(3) Å, 1.16(3) Å으로 NO⁺의 삼중결합 길이 1.06 Å과 일반적인 이중결합 길이 1.20 Å보다 약간 짧다. 아미드옥심의 배위모형은 두 가지 형태를 가진다. 하나는 쯔비트 이온으로 아미드옥심의 옥심의 산소가 두 개의 텅스텐에 다리결합으로 배위되어 있다. 다른 하나는 아미드옥심의 아미드가 텅스텐에 배위되어 있고, 옥심의 질소는 [Mo(NO)₂]²⁺ 단위체에 배위되어 있고, 그리고 산소는 두 개의 텅스텐에 다리결합되어 있다. 몰리브덴과 텅스텐에 배위한 배위자는 두가지 모형으로 배위되어 있지만 서로 다른 결합길이와 결합각을 가진다.

원소분석과 적외선, 전자 흡수, ¹H NMR 스펙트럼, X-선 단결정 회절법으로 합성한 착물을 정리해 보면 [M(NO)₂]²⁺ (M=Mo, W) 단위체의 두 개의 니트로실이 시스 형태로 배위되어 있고, (n-Bu₄N)₂[M₄O₁₂ M'(NO)₂[(CH₃SCH₂C(NH₂)NHO)₂[(CH₃SCH₂C(NH)NO)₂]] (M, M'=Mo; M=W, M'=Mo; M=Mo, M'=W) 착물은 앞서 연구한 착물과 같은 구조^{6,19}를 이루며, 전자를 끌어 당기는 능력을 가진 [M(NO)₂]²⁺ (M=Mo, W) 단위체는 몰리브덴과 텅스텐착물에 크게 전자적 영향을 주지 못한다.



본 연구에서 합성한 산소-니트로실 착물은 몰리브덴 산소-니트로실 착물에 대한 선행된 연구의 결과에 의하면 위의 그림에서 나타낸 것과 같은 구조로 판단되며, 이러한 착물은 두 배위자의 배위모형이 다르며 하나는 두 개의 양성자가 해리되어 배위하며 다른 하나는 쯔비트 이온으로 배위하여 존재하고 있다. 본광적으로 몰리브덴과 텅스텐의 산화상태 6가와 [M(NO)₂]²⁺ (M=Mo, W) 단위체가 포함된 오핵체 착물은 각각 전자적으로 거의 영향이 없지만, 텅스텐에서 다소 비편재화가 일어나고 있다는 것을 추정할 수 있다. 따라서, 본 연구에 시도한 새로운 배위자가 결합된 니트로실 오핵 착물을 합성하고, 그 구조를 밝힘으로 유기 기질과 표면 촉매 접촉에 의한 촉매현상을 설명하는데 도움이 될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 교육부 기초과학 연구비에 의한 것이며, 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. (a) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983. (b) Day, V. W.; Klemperer, W. G. *Science* **1985**, *228*, 533. (c) Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34. (d) Klemperer, W. G.; Marquart, T. A.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49.
2. Chen, Q.; Zubieta, J. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 107.
3. (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.
4. (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.
5. (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.
6. Roh, S.-G.; Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 836.
7. Proust, A.; Thouvenot, R.; Roh, S.-G.; Yoo, J.-K.; Gouzerh, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4106.
8. Hughes, M. N. *The Inorganic Chemistry of Biological Process*; Wiley: New York, 1981; p188.
9. Pandey, K. K. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *51*, 69.
10. (a) Mingos, D. M. P. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1209. (b) Hoffman, R.; Chen, M. M. L.; Rossi, A. R.; Mingos, D. M. P. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2666. (c) Enmark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339.
11. Liu, S.; Shaikh, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4305.
12. (a) Hsieh, T.-C.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1749. (b) Hsieh, T.-C.; Shaikh, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4079.
13. (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.
14. Sen, A.; Thomas, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 1251.
15. Hur, N. H.; Klemperer, W. G.; Wang, R.-C. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 78.
16. Fournier, M. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 80.
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) Roh, S. G.; Oh, O. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 393. (b) Roh, S. G.; Oh, O. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 856.
20. (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.
21. Minelli, M.; Hubbard, J. H.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 970.