DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 26, No. 2, 1982
Printed in the Republic of Korea

한 개 산소 가교 이핵몰리브덴(V) 착물 (제 4 보)

吳相午 · 李鍾達*†
경북대학교 자연과학 화학과
*영남대학교 약학대학 제약학과
(1981. 10. 6 접수)

Monooxo-bridged Binuclear Molybdenum(V) Complexes(IV)

Oh Sang Oh and **Jong Dal Rhee***†
Department of Chemistry, Kyung Pook National University, Taegu 635, Korea
**Department of Industrial Pharmacy, College of Pharmacy, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea*
(Received Oct. 6, 1981)

요 약. 한 개 산소가교 이핵몰리브덴(V) 착물, $Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$ (Bipy=bipyridine), $Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$ (Phen=1, 10-phenthroline), 및 $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$ (Ox=oxinato, OxH=oxine)이 합성되었다. 그들의 전자 및 적외선 스펙트라, 전기 전도도, 그리고 자화율을 측정하였다. 그 결과 이들 착물은 모두 전기적으로 중성이며 약 0.5 BM 정도의 자기 모멘트를 가진 이량체였다. 그리고 oxine 착물, $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$에서 oxine은 일부는 한 자리 리간드로, 일부는 두 자리 리간드로 결합하고 있는 듯 하다.

ABSTRACTS. The monooxo-bridged binuclear molybdenum(V) complexes, $Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$ (Bipy=bipyridine), $Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$ (Phen=1, 10-phenanthroline), and $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$ (Ox=oxinato and OxH=oxine) have been prepared. Their electronic and IR spectra, electric conductivity, and magnetic susceptibility were measured. From the results all of the complexes turned out to be electroneutral dimers with about 0.5 BM, and in the oxine complex, $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$, the oxine seems to bind partly as monodentate and partly as bidentate molecule.

서 론

몰리브덴은 생물체내에서 산화환원효소 xanthine oxidase, nitrogenase등에 들어 있고 MoO_4^{2-}형으로 흡수되는 것으로 추정하고 있다[1]. 몰리브덴은 이들 효소에 거의 2개씩 들어 있는 것으로 밝혀져 있다[2]. 몰리브덴이 있는 곳에서 기질과 반응하고 또 성질로 보아 단량체로 작용하는 것으로 생각하고 있다. 그러나 효소모델로 사용되는 몰리브덴 착물은 이량체가 많으며 이들은 촉매로 작용할 때는 단량체로 분해되는 것으로 믿고 있다[4~6].

이들 효소의 몰리브덴과 flavine adenine dinucleotide 사이에 밀접한 상호 작용이 있다는 것은 esr 연구[7,8]에서 시사하고 있다. 또 몰리브덴에 flavine의 N와 O가 배위하고 있는 것으로 믿고 있다[9]. 그렇다면 riboflavine과 구조가 유사한 oxine[9] 착물을 합성하는 것은 모델 착물로서 의의가 있고 oxine, riboflavine은 공액 π전자를 가지고 있으며 bipyridine(Bipy), 1, 10-phenanthroline(Phen)도 공액 π전자를 가지고 있다. 그러므로 Bipy, Phen 착물도 모델 착물로 그 의의가 있을 것으로 생각된다. 몰리브덴 주위에 공액 π전자가 있으므로 몰리브덴의 산화상태가 더

Table 1. The elemental analysis, decomposition temperature, magnetic moment and conductivity of the complexes.

Complexes	Mo(V), % calcd. (found)	C, % calcd. (found)	N, % calcd. (found)	H, % calcd. (found)	Decomposition temp., °C	Magnetic moment, BM	Conductivity (CH_2Cl_2)
$Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$	24.91	36.76	14.11	1.86	~320	~0.5	—
	(24.47)	(36.72)	(14.29)	(2.04)			
$Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$	23.82	38.98	13.63	1.96	~347	~0.5	—
	(23.74)	(38.60)	(13.87)	(2.00)			
$Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$	20.04	48.66	9.20	2.62	~243	~0.5	—
	(20.54)	(48.61)	(9.00)	(2.81)			

욱 용이하게 변화될 수 있어 산화환원효소에서 몰리브덴이 중심적인 역할을 하게 되는 것으로 생각한다.

위와 같은 이유들로 부터 저자들은 모델 착물로 $Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$, $Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$ 및 $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$를 새로이 합성하였다. 여기서 OxH는 oxine, Ox는 oxinato를 뜻한다. 이와 같은 혼합 리간드로 만들어진 착물은 보고된 것이 드물다.

이들이 모델 착물로 사용할 수 있는 가는 다음 보문에 보고할 예정이고 본 보문에서는 이들 착물의 전자 및 IR 스펙트라, 전기전도도 및 자화율 등을 측정하여 그 착물의 성질을 보고하고자 한다.

실 험

모든 시약은 일급 또는 특급을 사용하였다.

착물의 합성. $Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$ (I)은 Pyridinium oxopentaisothiocyanatomolybdate(V), $(PyH)_2[MoO(NCS)_5]$를 Sabat등[10]의 방법으로 합성하였다. 이 착물 2.0*g*을 20m*l*의 에탄올에 용해하고 녹지 않는 초록색 물질을 여과하고 적색 여액에 Bipy 약 1.0*g*을 최소한의 에탄올에 녹인 것을 소량씩 저으면서 주의하여 넣었다. 이때 피리딘 특유의 냄새가 나면서 곧 어두운 보라색 침전물이 형성하며 이것을 흡인 여과하고 에탄올로 여러번 세척하고 P_2O_5 건조기에서 감압건조하였다.

위와 같은 방법으로 Bipy 대신에 Phen 약 1.0 *g*, oxine 약 1.2*g*을 넣으면 어두운 보라색 $Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$ (II), $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$ (III)을 합성할 수 있었다.

이들 착물의 결정을 얻을 수 없었으나 이들 착물의 dichloroethane 용액을 전개용매($C_2H_4Cl_2$: ether=3 : 1)로 전개시킬 때 단일물질임을 확인할 수 있었다*.

몰리브덴은 동량의 질산과 진한 황산을 넣은 착물을 가열 분해한 후 pH를 조절하고 몰리브덴을 oxine으로 침전시킨 다음 [$MoO_2(oxine)_2$] 착물로 만들어 정량하였다.

기기 및 측정법. 전자 및 reflectance 스펙트라는 X-Y 기록계가 달린 Hitachi Model 200-20 분광광도계를 사용하였고 reflectance 스펙트라는 KCl을 대조하여 측정하였다.

IR 스펙트라는 KBr 정제법으로 하여 Perkin-Elmer Model 576을 사용하여 4000~200cm^{-1} 사이를 측정하였다.

전기 전도도는 dichloromethane을 용매로 하여 Yellow Springs Inc. Model로 측정하였다.

자화율은 成瀨科學器機 Magnetic Balance Type BM-2 (No. 2011)를 이용하였고 검정물질(calibrant)로는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$를 사용하였고 반자성 보정을 하였다.

몰리브덴의 산화수는 직접 구할 수 없었지만 전자 스펙트라를 보면 5가 임을 간접적으로 알 수 있다.

결과 및 고찰

전기전도도, 분해온도, 자기 모멘트 및 원소

* 착물 III은 잘 녹지 않아 다소 전개가 곤란하였다. 이들 착물의 R_f치는 0.2정도이고 용액을 방치하였다가 전개하면 Mo(VI)로 산화되어 Mo(VI) 착물의 반점도 생긴다.

Table 2. The electronic spectra of the complexes.

Complexes	λ_{max}, Solution (solvent)	nm Solid	$10^{-3}\ \sigma_{max}$, Solution	cm^{-1} Solid	Reflectance intensity	Reference
$Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$(I)	(acteone)					This work
	740	750	13.5	13.2	Medium	
	550	537	18.2	18.6	Strong	
	402	422	24.9	23.7	Strong	
$Mo_2O_3Cl_4(Bipy)_2$		704		14.2	Medium	15c
		513		19.5	Strong	
		413		24.2	Strong	
$Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$(II)	(acetone)					
	a	740		13.5	Medium	This work
	550	560	18.2	17.9	Strong	
	385	422	26.0	23.7	Strong	
$Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$(III)	(acetone)					
	730	750	13.7	13.3	Medium	This work
	525	545	19.0	18.3	Strong	
	355	387	28.2	25.8	Strong	
$Mo_2O_3(Ox)_4$	(DMF)					9
	515	521	19.4	19.2		
	380	383	26.3	26.1		

[a]Can not be measured because of the poor solubility of the complex II. Solid reflectance of complexes I, II, and III: KCl, diluent.

분석치를 *Table* 1에 모아 두었다.

전기 전도도는 착물을 dichloromethane에 녹여 tip-type cell을 사용하여 측정하였던 바 거의 용매 자체값 2.5×10^6 ohm이었다. 그러므로 이들 착물은 모두 전기적으로 중성 착물임을 알 수 있다.

이들 착물은 고체 상태로 방치하였을 때는 공기 중에서 1년 이상 안정하였다. 착물의 용해도는 물에 불용이고 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등에 약간 녹으며 천천히 산화되고 DMF에는 매우 잘 녹지만 쉽게 분해 산화되었다. 또 이들은 염산에 불용이고 착물 I, II는 진한 염산에 거의 녹지 않으며 착물 III은 가열할 때 약간 녹는다. NaOH에는 I, II는 불용이나 III은 가열할 때 녹아 노란 색이 되지만 며칠 후에는 무색으로 되었다.

전자 스펙트라. 이들 착물의 용액 및 고체 상태에서 전자 스펙트라는 *Fig.* 1 및 *Fig.* 2에 나타내었고 그리고 이들의 흡수극대파장 및 파수를

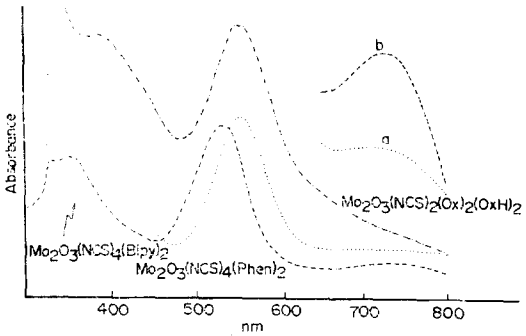

Fig. 1. The electronic spectra of the complexes in acetone. a and b : magnified.

정리하여 *Table* 2에 요약하였다.

이들 착물의 전자 스펙트라의 부분적이고 정성적인 해석은 각중첩모형(angular overlap model, AOM)법[11]을 사용하면 가능하다.

착물 I, II는 C_s 대칭군에 속한다고 가정하고 계산에 필요한 이들 착물의 가상적인 구조와 좌표계는 *Fig.* 3에 표시하고 있다.

Table 3. Energies of d orbitals expressed in AOM parameter for the $[Mo_2OL_{10}]^{n-}(D_{4h})$, $[Mo_2O_3L_8]^{m-}(C_{2h})$ and $[Mo_2O_3L_4L'_2]$ (C_s) where L=NCS^- and L′=Bipy or Phen.

Combinations of d orbital		D_{4h}		C_{2h}		C_s	
1	$d_{z^2}^+$	a_{1g}	$e^b_{\sigma_z}+2e^N_\sigma$	a_g	$e^b_{\sigma_z}+1/4e^t_\sigma+7/4e^N_\sigma$	a'	$e^b_{\sigma_z}+1/4e^t_\sigma+5/4e^{N'}_\sigma+1/4e^{N_2}_\sigma+1/4e^{N_3}_\sigma$
2	$d_{z^2}^-$	a_{2u}	$e^b_{\sigma_y}+2e^N_\sigma$	b_u	$e^\sigma_{\sigma_y}+1/4e^t_\sigma+7/4e^N_\sigma$	a''	$e^\sigma_{\sigma_y}+1/4e^t_\sigma+5/4e^{N'}_\sigma+1/4e^{N_2}_\sigma+1/4e^{N_3}_\sigma$
3	$d^+_{x^2-y^2}$	b_{1g}	$3e^N_\sigma$	a_g	$3/4e^t_\sigma+9/4e^N_\sigma$	a'	$3/4^t_\sigma+3/4e^{N_2}_\sigma+3/4e^{N_3}_\sigma+3/4e^{N'}_\sigma$
4	$d^-_{x^2-y^2}$	b_{2u}	$3e^N_\sigma$	b_u	$3/4e^t_\sigma+9/4e^N_\sigma$	a''	$3/4e^t_\sigma+3/4e^{N_2}_\sigma+3/4e^{N_3}_\sigma+3/4e^{N'}_\sigma$
5	d^-_{xz}	e_u	$e^t_\pi+3e^N_\pi$	b_u	$e^t_\pi+e^t_\pi+2e^N_\pi$	a'	$e^\sigma_\pi+e^t_\pi+e^{N_3}_\pi+e^{N'}_\pi$
6	d^-_{yz}	e_u	$e^N_\pi+3e^N_\pi$	a_u	$e^t_\pi+3e^N_\pi$	a'	$e^t_\pi+e^{N_2}_\pi+2e^{N'}_\pi$
7	d^+_{xz}	e_g	$3e^N_\pi$	a_g	$e^t_\pi+2e^N_\pi$	a''	$e^t_\pi+e^{N_3}_\pi+e^{N_1}_\pi$
8	d^+_{yz}	e_g	$3e^N_\pi$	b_g	$3e^N_\pi$	a''	$e^{N_2}_\pi+2e^{N'}_\pi$
9	d^-_{xy}	b_{1u}	$4e^N_\pi$	a_u	$e^t_\pi+3e^N_\pi$	a''	$e^t_\pi+e^{N_2}_\pi+e^{N_2}_\pi+e^{N'}_\pi$
10	d^+_{xy}	b_{2g}	$4e^N_\pi$	b_g	$e^t_\pi+3e^N_\pi$	a'	$e^t_\pi+e^{N_2}_\pi+e^{N_3}_\pi+e^{N'}_\pi$

The superscripts N, b, t, and N' denote the AOM parameters of the ligand NCS^-, bridged oxygen, terminal oxygen, and nitrogen of Bipy or Phen, respectively.

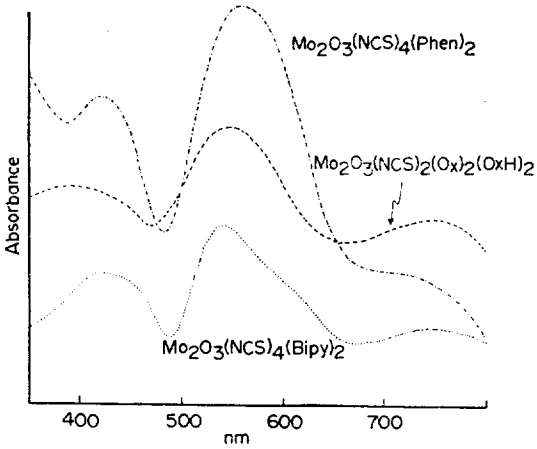

Fig. 2. The reflectance spectra of the complexes.

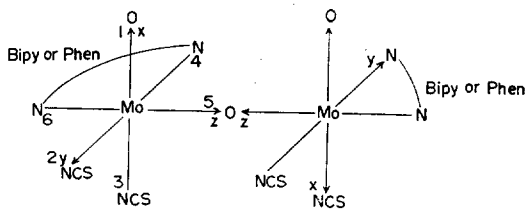

Fig. 3. The assumed structure and the coordinate system of the complexes.

몰리브덴의 d 궤도함수의 에너지는 Schmidtke[12], Glerup[13], 및 Jezowska-Trzebiatowska 등[14]이 보고한 것과 비슷한 AOM parameter들로 정성적으로 표현하였다.

한 개 산소 가교 착물에서 몰리브덴간의 거리는 보통 3.5Å 이상이므로[2] 금속간의 상호작용은 무시하였다. 가교 산소의 2s 궤도함수와 2p 궤도함수는 대칭성이 다르므로 $e^b_{\sigma_z}$와 $e^b_{\sigma_y}$로 각각 따로 계산하였다. 이상의 사실을 고려하여 AOM parameter로 표시한 몰리브덴 d궤도함수의 에너지가 *Table* 3에 주어져 있다.

이 *Table* 3에는 $[L_5Mo\text{-}O\text{-}MoL_5]^{n-}(D_{4h})$[12], $[Mo_2O_3L_8]^{m-}(C_{2h})$[14] 구조의 d 궤도함수도 함께 표시되어 있다.

AOM parameter 감소 순서는 대략 $e^N_\pi < e^{N'}_\pi \ll e^b_\pi < e^t_\pi < e^N_\sigma < e^{N'}_\sigma < e^b_{\sigma_z} < e^b_{\sigma_y} < e^t_\sigma$ 됨을 용이하게 생각할 수 있다*. 이 결과를 보면 C_s 착물의 d 궤도함수의 에너지는 대략 C_{2h} 착물의 그것과 같게 된다.

한 개 산소 가교 몰리브덴(V) 착물은 일반적으로 약 0.5~0.6 BM 정도의 자기 모멘트를 가지고 있으며[15] 착물 I, II 및 III도 이정도의 값을 가지고 있다(*Table* 1). AOM법으로 행한 정상적인 계산에 의하면 에너지가 가장 낮은 궤도함수는 $a''(yz)$이고 d^1-d^1 구조에 대한 바닥상태 term은 $^1A[a''(yz)^2]$이다. 그 다음 에너지 준위는 $a'(yz)$, $a''(xz)$, $a', a''(xy)$이고 이들은 모

* Mo(V)-O-Mo(V) 및 Mo(V)<°°> Mo(V) 골격의 착물에 대한 MO법 및 AOM법에 의한 보다 정확한 전자스펙트라 해석은 다음 보문으로 미룬다.

두 말단 또는 가교 산소와 몰리브덴 d 전자와의 상호작용으로 인한 π 반결합 궤도함수들이다. AOM parameter로 나타낸 $\Delta E[a''(xz)-a''(yz)]$는 *Table* 3에서 보는 바와 같이 대략 $e_\pi^t - e_\pi^{N'}$이다. 이 값은 C_{4v} 대칭 $[MoOL_5]^{n-}$의 AOM parameter $e(xz, yz)$와 $b(xy)$ 궤도함수와의 에너지 차에 해당하며 이 값은 $[MoO(NCS)_5]^{2-}$[14], $[MoOCl_5]^{2-}$[16]에서 각각 12,600cm^{-1}, 13,800cm^{-1}이다. 그러므로 바닥상태 $^1A'[a''(yz)^2]$와 첫번째 들뜬 상태 $^3A''[a''(yz)a'(yz)]$와의 에너지 차는 적어도 10,000cm^{-1}는 될 것이다. 그러므로 왜 이들 착물의 자기 모멘트가 d^1의 값 1.73 BM 보다 작은 값을 가지는가에 대한 설명이 가능하다.

착물 $Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$(III)의 경우도 지금까지 언급한 방법을 적용하면 착물 I, II의 AOM parameter와 거의 같은 결과를 얻을 것이다.

Fig. 1, *Fig.* 2 및 *Table* 2에서 보면 700~750 nm 부근의 흡수극대파장은 *yz*평면에 있는 리간드와의 상호작용으로 인한 π 결합성 d 궤도함수에서 가교 산소와의 상호작용으로 인한 π 반결합성인 d 궤도함수에로의 전이로 말미암아 흡수가 일어난다. 즉 간단히 말하면 d→d 전이이다. 물론 더욱 정확하게 규명하려면 정확한 계산이 필요한 것이다.

$Mo_2O_3^{4+}$ 골격을 가지고 있는 한 개 산소 가교 몰리브덴(V) 착물에 있어서 540~560nm에서의 특징적인 흡수극대파장은 삼중심(three-center) Mo-O-Mo의 π 결합궤도함수에서 π 반결합 궤도함수로 인한 전이라고 최근에 밝혀져 있다[17]. 이 전이는 $Mo_2O_3(S_2CN\text{-}n\text{-}Pr_2)_4$[18], $Mo_2O_3[S_2P(OEt)_2]_4$[19], $Mo_2O_3[S_2(OEt)]_4$[15a]의 구조를 X-ray 분석으로 확인된 바에 의하면 Mo-O-Mo 골격이 거의 직선일 때 일어난다고 한다[20].

420~390nm 부근의 흡수극대파장은 $[MoO(NCS)_5]^{2-}$, $[MoOCl_5]^{2-}$ (C_{4v})에서 d-d전이라고 하지만[16] 본 착물에서는 아직 정확하게 설명할 수 없지만 charge tranfer와 d-d전이가 겹쳐 있지않나 생각한다.

DMF 용액. 이미 앞에서 언급하였지만 DMF 중에 본 착물들은 매우 잘 용해하나 신속히 화학적 변화가 일어난다.

Table 4. IR Spectra of $No_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$ and $Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$[a].

$Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2$ (I), cm^{-1}	$Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2$, cm^{-1}	Assignment
2030*vs*, *b*	2030*vs*, *b*	$\nu_{(C\equiv N)}$
955*vs*, 903*vw*	962*vs*, 908*w*	$\nu_{(Mo-Ot)}$
485*m*, 459*m*, 433*m*, 416*m*	484*m*, 454*m*, 437*m*	$\nu_{(Mo-O-Mo)}$ or $\delta_{(NSC)}$
343*m*, 310*m*,	346*m*, 318*m*	$\nu_{(Mo-N)}$

Table 5. IR Spectra of the oxine complexes.

$Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2\cdot(OxH)_2$, cm^{-1}	$MoOCl(OxH)_2$[b], cm^{-1}	Assignment
3450*m*	3325	$\nu_{(O-H)}$
3060*w*	3080	$\nu_{(C-H)}$
2030*vs*, *b*		$\nu_{(C\equiv N)}$
1615*s*, *b*	1630	$\nu_{(C=N)}$
1380*s*	1385	$\nu_{(C-O)}$
1330*s*	1332	$\delta_{(O-H)}$
1105*vs*		
1272*m*	1270	$\nu_{(C-N)}$
930*s*, 913*sh*	943	$\nu_{(Mo-Ot)}$
823*s*	823	
805*w*, 782*m*, 748*vs*	785, 750, 720	Out-of-plane C-H bending of Polynuclear aromatic
539*m*		$\nu_{[Mo-O(chelate)]}$
518*m*		$\nu_{(Mo-O-Mo)}$
504*w*, 420*w*, 390*w*		$\delta_{(NCS)}$
325*sh*, 305*sh*,		$\nu_{(Mo-N)}$

[a]KBr disk; [b]from ref. 9; *vs*=very strong; *s*=strong; *m*=medium; *w*=weak; *sh*=shoulder; *b*=broad.

이 때 이들 착물의 흡수스펙트라가 어떻게 변화하는가를 조사하였더니 매우 흥미로운 사실을 발견하였다. 이들 착물은 DMF중에서 쉽게 산화되어 몰리브덴 (VI)로 되어 착물 I, II는 무색이 되고 착물 III은 노란 색을 띤다. 또 이들 DMF 용액에 Ag^+을 넣어 반응시키면 착물 I, II는 즉시 AgSCN 침전이 생기지만 착물 III은 매우 천천히 AgSCN 침전이 생긴다. 이 사실은 착물 I, II에서 NCS^- 이온이 말단 산소의 트란스 위

치에 결합하고 있음을 뜻하고 착물 III에서는 NCS^- 이온이 트란스 위치에 없거나 또는 있더라도 착물 I, II보다 강하게 결합하고 있음을 시사하고 있다. 이 사실은 말단 산소의 신축진동의 값이 $30cm^{-1}$ 정도 차이가 있음을 보아도 알 수 있다(*Table* 4, 5). 착물 I, II는 550nm의 흡수 극대파장이 없어지고 630nm로 이동하는 현상을 보이고 또 시간이 경과하면 이 새로운 피이크가 없어진다. 이것은 직선형 Mo(V)-O-Mo(V)가 분해되어 MoO_2^{2+}형으로 되는 것으로 생각된다[20]. 착물 III은 545nm의 피이크가 이동하지 않고 그대로 없어지는 것으로 보아 Mo-O-Mo가 파괴되지 않고 그대로 VI가 상태로 산화되는 것으로 추정된다.

IR 스펙트라. 이들 착물의 IR 스펙트라(KBr 정제법)을 *Table* 4와 *Table* 5에 표시하였다. 착물 I, II는 중요 band만을, 착물 III은 oxine의 중요 band도 함께 표시되어 있다. 착물 I, II의 리간드의 IR 스펙트라는 Mitchell[15c], Saha등[21,22]의 Bipy, Phen 착물의 IR 스펙트라와 거의 일치하였다.

보통 NCS^-의 C≡N 신축진동은 $2100cm^{-1}$에서 강하게 나타나지만 이들 착물은 이것이 $2030cm^-$에서 강하게 나타난다. 이것은 몰리브덴에 N가 배위하고 있을 때는 위와 같이 낮은 파수로 이동한다[23].

Mo=Ot의 신축진동은 착물 I, II 및 III에서 각각 955, 960 및 $930cm^{-1}$에서 강하게 나타난다. 이들 착물은 두번째 band가 $\sim 900cm^{-1}$에 있거나 주 band가 넓다. 이 사실은 말단 산소와 한 개 가교 산소를 가진 구조 즉 $Mo_2O_3^{4+}$ 골격에 대해서 생기는 IR 스펙트라 모양이다[24].

Mo-O-Mo의 비대칭 신축진동은 $760\sim730cm^{-1}$에서 나타나지만 이들 착물에서는 다핵방향성 유기 리간드로 인한 강한 C-H 변각진동 때문에 구별하여 찾기가 매우 어렵다. 또 Mo-O-Mo의 대칭신축진동은 NCS의 변각진동과 같은 범위에서 일어나므로[10,14] 이것 역시 찾기가 어렵다.

$Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$ (III) 착물은 Mo-O-Mo 대칭 신축진동이 $518cm^{-1}$에서 일어나는 것으로 생각하였다. 이 값은 일반적인 값[14]보다 크다. 앞에서 언급한 바와 같이 착물 III이 DMF 용액에서 산소 가교가 분해하지 않는 것으로 보아 착물 I, II의 가교 산소보다 강하게 결합하고 있음을 시사한다. 그러므로 그렇게 보는 것은 타당하다고 생각된다. 착물 III에서 리간드 OxH의 OH 신축진동이 $3450cm^{-1}$에서 약간 넓다. 이것은 NCS^-와 어떤 약한 결합이 있지 않나 생각된다. 왜냐하면 NCS^- 변각진동(*Table* 5)이 착물 I, II와는 다르게 $400\sim500cm^{-1}$에서 약한 것으로 보아 추측할 수 있다. oxine의 수소의 성질을 더욱 자세히 알고저 nmr 스펙트럼을 그려 보았지만 착물 III의 용해도가 작아서 스펙트럼의 해석을 할 수 없었다.

끝으로 $(PyH)_2Mo(NCS)_5$에 Bipy, Phen, oxine을 가할 때 한 개 산소 가교 착물이 합성되는 것은 Mitchell[15c]이 $Mo_2O_3Cl_4(Bipy)_2$ 착물에 적용한 것과 유사한 (1)번 반응식으로, 또는 (2)번 반응을 통하여 일어나는 것으로 생각된다.

$$(PyH)_2MoO(NCS)_5 \xrightarrow[\text{ethanol}]{H_2O} MoO(NCS)_2$$

$$\xrightarrow{H_2O} Mo_2O_3(NCS)_4$$

$$\xrightarrow{\text{Bipy or Phen}} Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2 \text{ or } Mo_2O_3(NCS)_4(Phen)_2 \quad (1)$$

$$\xrightarrow{\text{oxine}} Mo_2O_3(NCS)_2(OxH)_2(Ox)_2$$

$$(PyH)_2MoO(NCS)_5 \xrightarrow[\text{ethanol}]{H_2O} [Mo_2O_3(NCS_8]^{4-}$$

$$\xrightarrow{\text{Bipy or Phen}} Mo_2O_3(NCS)_4(Bipy)_2 \text{ or } Mo_2O_3)NCS)_4(Phen)_2 \quad (2)$$

$$\xrightarrow{\text{oxine}} Mo_2O_3(NCS)_2(Ox)_2(OxH)_2$$

REFERENCE

1. K. B. Swedo and J. H. Enemark, *J. Chem. Educ.*, **56**, 70 (1979).
2. R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 1 (1976).
3. W. E. Newton, Grace J. J. Chen, and J. W. McDonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5387 (1976).
4. W. E. Newton, J. L. Carbin, D. C. Bravard. J. E. Searles, and J. W. McDonald, *Inorg. Chem.*,

13, 1100 (1974).

5. G. N. Schrauzer, *J. Lesss-Common Met.*, **36**, 475 (1974).
6. P. W. Schneider, D. C. Bravard, J. W. DcDonald. and W. E. Newton, *J. Amer Chem. Soc.*, **94**, 8640 (1972).
7. P. F. Knowles, "Magnetic Resonance in Biological Systems," B. G. Mahlstrom and T. Vanngard, Eds., P. 265, Pergamon Press, Oxford, 1967.
8. K. V. Rajagopalan, P. Handler, G. Palmer and H. Beinert, *J. Biol. Chem.*, **243**, 3784 (1968).
9. C. A. McAuliffe and B. J. Sayle, *Bioinorg. Chem.*, **8**, 331 (1978).
10. H. Sabat, M. F. Rudolf and B. Jezowska-Trzeblatowska, *Inorg. Chem. Acta.*, **7**, 365(1973).
11. M. Gerloch and R. C. Slade, "Ligand Field Parameters," p. 163, Cambridge, 1973.
12. H. H. Schmidtke, *Theoret. Chim. Acta*, **20**, 92 (1971).
13. J. Glerup, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3775(1972).
14. Boguslawa Jezowska-Trzebiatowska, M. F. Rudolf, L. Natkanic, and H. Sabat. *Inorg. Chem.*, **13**, 617 (1974).
15. (a) A. B. Blake, F. A. Cotton and J. S. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3024 (1964); (b) F. A. Cotton, S. M. Morehouse, and J. S. Wood, *Inong. Chem.*, **3**, 1603 (1964); (c) P. C. H. Mitchell. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **25**, 963 (1963); (d) P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4570 (1962).
16. H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
17. E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, **22**, 1 (1977).
18. X. L. Ricard, L. Estienne, P. Karagiannidis, P. Toledano, J. Fisher, A. Mitschler and R. Weiss, *J. Coord. Chem.*, **3**, 277 (1974).
19. J. R. Knox and C. K. Prout, *Acta Crystallogr.*, Sect. B. **25**, 2281 (1969).
20. Matsuda, K. Tanaka and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **18**, 454 (1967).
21. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963).
22. H. K. Saha and M. C. Halder, *Ibid*, **34**, 3097 (1972).
23. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 188, Wiley-Interscience, 1970.
24. R. M. Wing and K. P. Callahan, *Inorg. Chem.*, **8**, 871 (1969).