

## 몰리브덴(V)의 퀴놀린계 착물합성과 그 성질 (제1보) 치환-8-퀴놀린올의 옥소몰리브덴 (V) 착물

李 兪<sup>†</sup> · 吳相午<sup>\*</sup>

계명대학교 자연과학대학 화학과

\*경북대학교 자연과학대학 화학과

(1984. 12. 27 접수)

## Synthesis and Characterization of Substituted Quinoline Complexes of Molybdenum(II) Oxo Molybdenum(V) Complexes of Substituted 8-Quinolinols

Kwang Lee<sup>†</sup> and Sang-Oh Oh<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 630-11, Korea

\*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

(Received December 27, 1984)

**요 약.** 치환 8-퀴놀린올의 옥소몰리브덴(V) 착물을 합성하고 착물의 원소분석, 자외선스펙트럼, 전자스펙트럼 및 전도도를 측정하였고 옥소몰리브덴(VI) 착물과 함께 질량분석을 행하여 비교 검토하였다. 옥소몰리브덴(V) 착물은 비전해질이고 몰리브덴-산소의 신축진동은  $940\text{cm}^{-1}$  부근에서 강한 흡수띠가 나타나고 결정장전이와 전하이동 전이가 일어났다. 질량분석 결과로 Mo(V, VI) 착물에서 몰리브덴과 리간드의 조성이 1:2임을 확인할 수 있었고 옥소몰리브덴(VI) 착물에서는 1:1 조성의 착물의 질량수가 나타나지만 옥소몰리브덴(V)에서는 일부만 확인되었다.

**ABSTRACT.** Oxo molybdenum (V) complexes of substituted 8-quinolinols were synthesized and characterized by means of the investigation of elemental analysis, infrared spectra, electron spectra, electric conductivity and mass spectrometry compared with oxo molybdenum (VI) complexes. Oxo molybdenum(V) complexes were nonelectrolyte and one strong band of stretching mode of molybdenum and terminal oxygen appeared approximately  $940\text{cm}^{-1}$ . Oxo molybdenum(VI) complexes gave two peaks corresponding molybdenum containing ions, a molecular ion (I) of a 2:1 (ligand: metal) chelate and a fragment ion (II) of a 1:1 chelate due to the loss of ligand radical from ion (I). Molybdenum(V) complexes were observed the fragment ion(II) of a 1:1 chelate partly. The electronic spectra corresponding to d-d transition and charge transfer transition were observed and interpreted.

### 서 론

8-퀴놀린올(8-히드록시퀴놀린, 옥신)은 폐놀기에 의한 산성과 퍼티던기에 의한 염기성을 나타내어 금속이온 또는 산과도 화합물을 형성한

다. 그러므로 분석화학에 이용되어 무게법분석, 부피법분석과 추출분광 광도 측정법 및 분리사약으로서 광범위한 연구와 이용이 보고되고 있다.<sup>1,2</sup> Albert는 8-퀴놀린올의 항균작용이 금속 착물 형성에 기인한다는 사실을 밝혔다.<sup>3,4</sup> 몰리

브덴은 생물체내에서 산화환원 효소등에 존재하고 있음이 알려져 있고<sup>5</sup> 그 효소가 촉매활성을 갖는 과정에서 그 산화수가 +6~+3 사이에서 변화한다고 알려지고 있다.<sup>6</sup> 이 산화상태가 nitrate reductase 에서는 8-퀴놀린올과 착물화 시킴으로서 확인되었다.<sup>7,8</sup> 또한 8-퀴놀린올은 입체화학적 구조를 규명하는 수단으로 이용되기도 한다.<sup>9</sup> 이 효소의 몰리브덴 flavin adenine dinucleotide 사이에 밀접한 상호작용이 있음이 전자스핀 공명에서 시사하고 있으며 Mo(V)의 존재가 확인되었다.<sup>6</sup> Flavin의 구조가 8-퀴놀린올과 그 구조가 유사하므로 몰리브덴을 함유하는 효소의 기능을 이해하기 위한 모델착물의 연구가 많이 보고되고 있다.<sup>10~12</sup>

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sup>-</sup>(8-퀴놀린올라토, Q로 표시함)와 몰리브덴(V, VI)과의 착물은 잘 알려져 있다. Mo(VI)은 pH 3.70~7.40 범위에서 정량적으로 MoO<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>로 침전하며<sup>13</sup> Atovmyan<sup>14</sup>에 의해서 그 구조가 밝혀졌다. 몰리브덴(V)화합물의 수용액에 8-퀴놀린올을 가할때 MoO(OH)Q<sub>2</sub><sup>15,16</sup>, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sup>10</sup>가 생성하였고 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoOCl<sub>5</sub>을 녹인 알코올용액에서는 몰리브덴의 단핵착물인 MoOClQ<sub>2</sub><sup>16~18</sup>이 생성하였다. Stevens가 합성한 MoO(OH)Q<sub>2</sub> 착물은 Isbells과 Sawyer가 Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>와 MoO<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>의 혼합물인 것을 확인하였다.<sup>10</sup> 몰리브덴(V)과 8-퀴놀린올과의 단핵착물인 MoOClQ<sub>2</sub>의 착물에 대해서는 일부만이 보고되어 있을 뿐이다. 또한 산화수 2인 전이금속의 8-퀴놀라토 착물에 대한 질량분석의 보고는 있으나 몰리브덴(V, VI) 착물에 대한 질량분석의 연구 보고는 거의 없다.

본 연구에서는 오클로로옥소몰리브덴(V)산암모늄과 8-퀴놀린올 및 아직 보고되지 않은 치환 8-퀴놀린올로 클로로옥소몰리브덴(V)착물을 합성하여 원소분석과 적외선스펙트럼, 전도도, 전자스펙트럼을 측정하였고 질량분석을 디옥소몰리브덴(VI)착물과 비교 검토하였다.

실 험

1. 시약. 본 실험에 사용한 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 8-

퀴놀린올류의 시약은 Aldrich 및 동경화성제품을 사용하였다.

2. 클로로옥소비스(치환-8-퀴놀린올라토)몰리브덴(V)의 합성. 별도로 합성한 오클로로옥소몰리브덴(V)산암모늄<sup>19</sup> 0.65g(2.0×10<sup>-3</sup>m mol)을 무수에틸알코올(20ml)에 녹여 거른 용액에 8-퀴놀린올 0.6g(4.1×10<sup>-3</sup>m mol) 및 2-메틸-8-퀴놀린올 0.65g과 5-클로로-8-퀴놀린올 0.74g을 무수에틸알코올(10ml)에 녹인 용액을 각각 가한다. 갈색의 용액을 20분간 환류하면 암록색의 침전이 생성한다. 이 침전을 거르고 다시 20ml의 에틸알코올에서 한시간 환류시켜 거르고 무수에틸알코올 아세톤으로 세척하여 경계하고 진공 건조시켰다. 5,7-디클로로-8-퀴놀린올 및 5,7-디브로모-8-퀴놀린올은 무수에틸알코올과 클로로포름의 혼합용액에서 또한 5-클로로-7-요오도-8-퀴놀린올은 클로로포름용액에 녹여 위와 같은 조작으로 착물을 합성하였다. 별도로 디옥소비스(8-퀴놀린올라토)몰리브덴(VI)<sup>20</sup>과 디옥소비스(2-메틸-8-퀴놀린올라토)몰리브덴(VI)<sup>11</sup>도 합성하였다

3. 착물의 분석. 일정량의 몰리브덴착물에 질산과 황산의 비가 1:1인 혼산을 가하여 분해시킨 후 pH3.7~5.0로 조절하여 8-퀴놀린올로 침전시킨다. 이 침전을 130°C에서 일정한 무게로 될때까지 건조시키면 MoO<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>로 된다. 무게법분석으로 몰리브덴을 정량하였다. 염소이온은 Orion Research Model # 901 Digital Microprocessor Ionanalyser와 Fisher Scientific의 Ag/AgCl 전극으로 전위차적경으로 정량하였다. 몰리브덴에 배워된 염소이온은 위의 몰리브덴착물을 분해한 용액에서 MoO<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>를 거른액의 pH를 조절하여 정량하였다. 치환할로젠을 갖는 8-퀴놀린올몰리브덴착물은 강 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합용액으로 물증탕에서 1시간 정도 환류하면 분해한다. 유기잔유물은 클로로포름으로 완전히 추출한다. 용액의 pH 3.70~5.0로 조절하여 몰리브덴을 8-퀴놀린올로 침전시켜 분리한다. 이 거른액을 염소이온에 대한 선택성 전극으로 정량하면 몰리브덴에 배워된 염소와 8-퀴놀린올에 결합된 염소가 함께 정량된다. 탄소, 수소, 질소

Table 1. Elemental analysis of MoOCl(X-Quinololato)<sub>2</sub>

Complex	Calculated (%)					Observed (%)				
	Mo	C	H	N	Cl	Mo	C	H	N	Cl
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>	22.02	49.62	2.78	6.43	8.14	21.62	49.25	3.05	6.40	8.24
MoOCl(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub>	20.69	51.80	3.48	6.04	7.64	20.35	51.29	3.75	6.00	7.78
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub>	16.72	37.70	1.41	4.88	30.91	14.55	37.83	1.55	5.14	31.27
MoOCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub>	12.77	28.78	1.07	3.73	4.72	12.61	26.42	1.27	4.25	4.96
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> ClNO) <sub>2</sub>	19.01	42.85	2.00	5.55	21.08	18.61	42.27	2.05	5.51	21.51
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ClINO) <sub>2</sub>	12.68	28.58	1.07	3.70	14.06	12.55	27.84	1.17	4.07	14.60

는 Hewlett Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen 분석기를 이용하여 분석하였다.

4. 기기 및 측정. 전자스펙트럼측정으로 가시 및 자외선 흡수스펙트럼은 Beckman Model DU-8B를 사용하여 피리딘에 클로로옥소몰리브덴(V) 착물을 녹여 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR 430을 사용하여 KBr 원판법으로 측정하였다. 전도도 측정은 Conduct Meter Model CM-2A TOA를 사용하여 피리딘 용액에 녹여 15°C에서 측정하였다. 질량분석은 Shimadzu LKB9000을 사용하여 이온화전압 70eV, 이온가속전압 1800V, 전류 80μA, 이온원온도 250°C, 시료 가열온도 180~190°C의 작동조건에서 질량분석 하였다.

### 결과 및 고찰

8-퀴놀린을 및 치환-8-퀴놀린을 물에 용해하지 않으므로 가용성의 유기용매에 녹이고 오 클로로옥소몰리브덴(V)산암모늄은 무수에틸알코올에는 녹으므로 비수용액에서 클로로옥소비스(치환-8-퀴놀린올라토)몰리브덴(V)의 합성이 가능하였다. 착물에서의 몰리브덴의 산화수는 부피법분석으로는 결정할 수 없었다. 그러나 이 착물은 실온에서 진한 염산과 함께 흔들어 주면 MoOCl<sub>5</sub><sup>-2</sup>의 특성인 황록색을 나타낸다. 이 착물들은 공기중에서 안정하였다. 착물의 원소분석 결과는 Table 1과 같으며 이론값과 실험값은 잘 일치하였다.

피리딘에 옥소몰리브덴(V)착물을 녹인 용액의 물전도도를 Table 2에 표시하였다. 농가도 묽어짐에 따라 물전도도가 약간 증가하였지만 1:1

Table 2. Molar conductance of MoOCl(X-8-Quinololato)<sub>2</sub> in pyridine (15°C) (ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mole<sup>-1</sup>)

Complex	Molar conductance	
	1.00×10 <sup>-2</sup> M	1.25×10 <sup>-3</sup> M
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>	0.34	1.26
MoOCl(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub>	2.22	5.53
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> ClNO) <sub>2</sub>	2.79	7.16

전해질의 물전도도 값인<sup>21,22</sup> 70~160ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mole<sup>-1</sup>에 비하면 훨씬 작은 값이다. 이 착물은 비전해질이 확실하다.

Mo(V, VI)착물의 적외선 스펙트럼을 Table 3과 Fig. 1에 표시하였다. 착물들의 스펙트럼 해석은 유사한 구조를 갖는 화합물의 스펙트럼과 비교하여 확인하였다.<sup>23-29</sup> 3100cm<sup>-1</sup>의 부근의 흡수띠는 C-H 신축진동이고, 1500~1600cm<sup>-1</sup> 영역에서의 흡수띠는 C=C 및 C=N 신축진동 스펙트럼이다. 1100cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수띠는 8-퀴놀린 올류에서는 약하게 나타나나 착물에서는 강하게 흡수가 일어났다. 이 흡수띠는 다른 금속에서도 1100~1120cm<sup>-1</sup>에서 측정되는데 C-O 신축진동으로 해석되고 있다.<sup>30</sup> 700~900cm<sup>-1</sup>의 영역에서 방향족고리에 남아 있는 인접한 수소원자에 의한 C-H 변위변각진동의 흡수띠가 강하게 일어난다.<sup>23,24</sup> MoO<sub>2</sub>Q<sub>2</sub> 착물은 X 선결정학적으로 두 말단 산소가 시스배위를<sup>14</sup>하는 것으로 밝혀졌다. 즉 8면체의 구조에서 서로 인접하고 있다. 900cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 두 흡수띠가 나타나는데 이것은 cis-MoO<sub>2</sub> 배위의 대칭 및 비대칭의 신축진동으로 알려지고 있다.<sup>30</sup> MoO<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>와 MoO<sub>2</sub>(2-CH<sub>3</sub>-Q)<sub>2</sub>의 대칭 진동방식은 927cm<sup>-1</sup>, 932cm<sup>-1</sup>

Table 3. Probable assignment of the infrared bands of  $\text{MoOCl}(\text{X-Quinolinolato})_2$  and  $\text{MoO}_2(\text{X-Quinolinolato})_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Complex	Mo-O <sub>1</sub>	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	Out of plane C-H bending	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{H}$	Remark
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	938	1598, 1565, 1494		810, 751	1105	3100	$\nu\text{Mo}=\text{O}$ , Ref.
$\text{MoOCl}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$	938	1597, 1560, 1496		845, 761	1110	3100	
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_2$	938	1615, 1552		828, 755	1110	3050	
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{NO})_2$	938	1550		863, 750	1107	3050	
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClINO})_2$	939	1603, 1572, 1493		828, 766	1082	3070	
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ClINO})_2$	940	1610, 1541		757	1103	3100	
$\text{Mo}(\text{VI})\text{O}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	927, 900	1603, 1575, 1493		830, 790	1103	3100	926, 899, KBr Ref. 924, 898, Nujol
$\text{Mo}(\text{VI})\text{O}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$	932, 907	1609, 1560, 1500		897, 758	1100	3100	932, 914, DMF Ref.

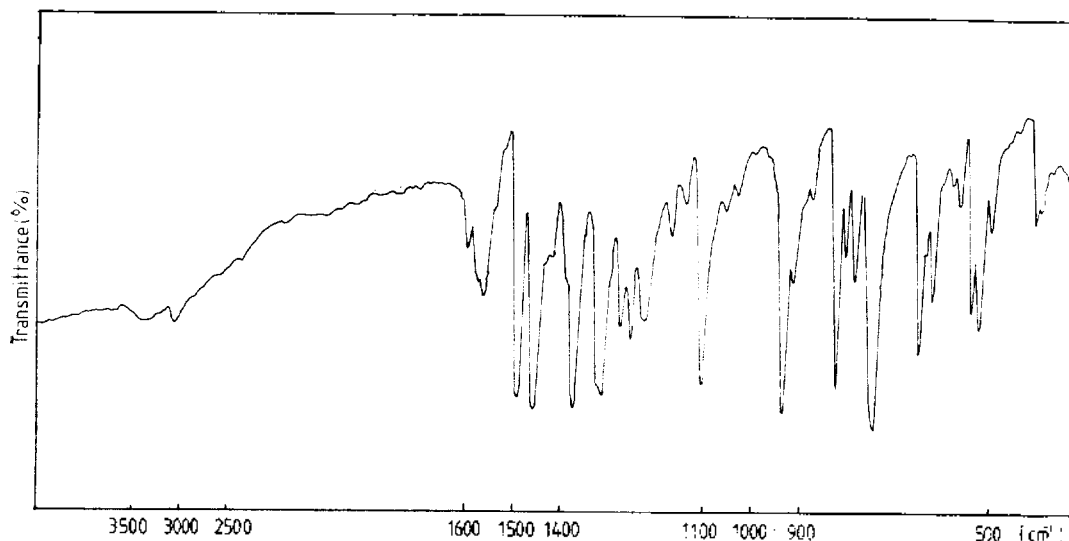


Fig. 1. Infrared spectrum of  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ .

에서, 비대칭 진동방식은  $900\text{cm}^{-1}$ 과  $907\text{cm}^{-1}$ 에서 측정되었다.  $\text{Mo}(\text{V})$  착물에서는 단지 하나의 흡수띠만 나타나는데 그 이유는 이 착물에는 몰리브덴 원자에 하나의 말단산소가 있기 때문이다.  $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ <sup>31</sup>와  $\text{K}_2\text{MoOCl}_5$ <sup>32</sup>에서  $950\text{cm}^{-1}$ 와  $967\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수띠를 나타내는데  $\text{Mo}=\text{O}$ t 신축진동으로 확인되었다.  $\text{MoOCl}(\text{X-8-quinolinolato})_2$ 에서는  $940\text{cm}^{-1}$  부근에서 몰리브덴(V)와 말단 산소사이에 결합에 의한 신축진동이 일어났다.

합성한 몰리브덴(V, VI)착물의 질량분석 결과를 Table 4와 Fig. 4~8에 표시하였다. 착물의 분자량 보다 큰 질량수는 몰리브덴 및 염소이온등의 동위원소 때문이다. 착물의 최대 질

량수로 부터 이 착물들은 몰리브덴과 8-퀴놀린올라토의 비가 1:2임을 알 수 있다. 이는 원소분석 결과와 일치한다.  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 에서  $m/e274$ 인 이온은 착물에 배위한 8-퀴놀린올라토의 한 분자가 떨어져 나간 트라이온으로 1:1조성의 착물이다. 8-퀴놀린올라토에 해당하는  $m/e144$ 의 값은 측정되지 않고  $m/e145$ (8-퀴놀린올라토이온)의 값만이 측정되었으며 시료를 충분히 정제하여도 결과는 같았다. 몰리브덴이 아닌 금속의 8-퀴놀린올라토 킬레이트에서도 같은 현상이 보고되고 있다.<sup>35</sup> 또한 8-퀴놀린올라토 이외의 아세틸아세톤 금속킬레이트의 질량분석에서도 아세틸아세톤나토 이온인  $m/e99$ 의 값은 관측되지 않고 아세틸아세톤 이온에 해당하는  $m/e100$

이 측정되는 것으로 보고되고 있다.<sup>36</sup> 이와 같은 현상은 8-퀴놀린올라토 이온이 생성하더라도 매우 불안정하여 질량분석기의 이온수집기에 도달하지 않거나 질량분석기 속에서 착물이 분해해서 생성하는 수소원자와 결합하여 m/e145의 이온이 생성한다고 할 수 있다. 이 착물이온은  $M^+ - 144 - 28$ 에 해당하는 질량수는 나타나지 않는 것으로 보아 경로 2 (Fig. 6)를 경유하면서 분해하는 것으로 생각된다. Mn, Co, Ni, Cu의 8-퀴놀린을 착물에서는 경로 1을 경유하는 안정한 금속착물 이온이 확인되고 있다.<sup>37</sup> 8-퀴놀린을 이온에서 질소원자가 인접하여 있는 OH기의 수소

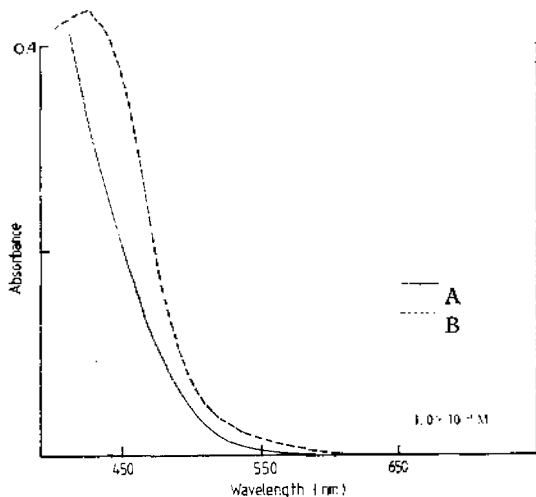


Fig. 2. Electronic spectra of oxo molybdenum(V) complexes of the visible range in pyridine. A;  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_5\text{ClINO})_2$ . B;  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_2$

원자를 받아들여 CO의 이탈을 촉진시켜 tropylium 형태의 이온(m/e 117)이 생성하고<sup>38</sup> HCN이 이탈하면 m/e89가 되고 이어서 분해가 계속된다. (Fig. 6)

$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 는  $\text{MoOCl}_5^{-2}$ 에서 두자리 리간드인 8-퀴놀린올라토 음이온이 치환된 구조이다. 질량분석 결과를 보면 착물에서 염소원자가

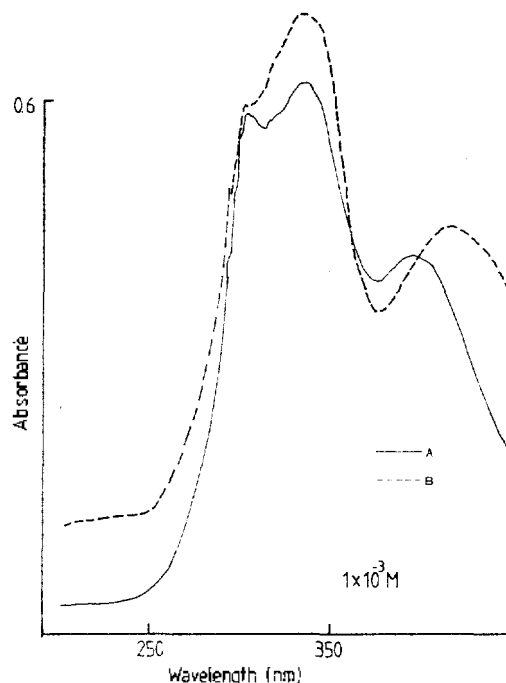


Fig. 3. Electronic spectra of oxo molybdenum(V) complexes of the ultraviolet range in pyridine. A;  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_5\text{ClINO})_2$ . B;  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_2$ .

Table 4. Result of mass-spectrometry of Mo(V, VI) complexes

Complex	Molecular weight	Maximum mass number	Base peak	Mass number of relative strong intensity
$\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	416.24	421	145	63, 89, 116, 117, 145, 268, 271, 272, 274, 415, 416, 418
$\text{MoO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$	444.29	448	159	103, 130, 131, 159, 286, 288, 443, 444, 446
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	435.70	441	145	89, 116, 117, 145, 292, 294, 402, 434, 435, 436, 437
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_5\text{ClINO})_2$	504.59	505	179	36, 89, 116, 150, 151, 179, 180, 181, 325, 326, 328, 482, 483, 484, 503, 505
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_2$	573.48	579	177	114, 149, 151, 177, 213, 215, 537, 539, 573, 575
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{NO})_2$	751.28	755	303	36, 44, 63, 80, 114, 221, 223, 301, 303, 305, 732, 734, 751, 753, 755
$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ClINO})_2$ $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})(\text{MoOCl}_5)$	756.38	304		No peak

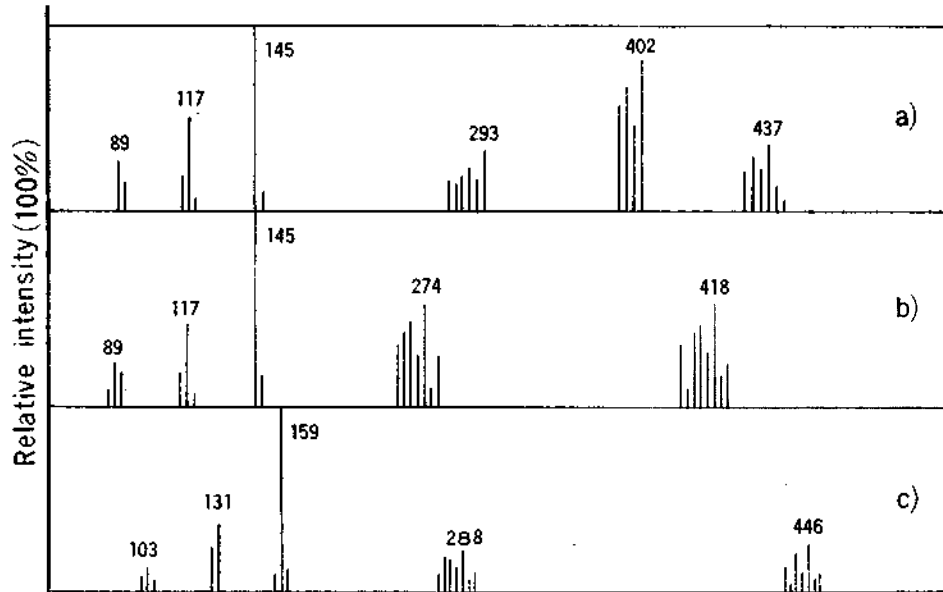


Fig. 4. Mass spectra of oxo molybdenum(V, VI) complexes. a)  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ . b)  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ . c)  $\text{MoO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$ .

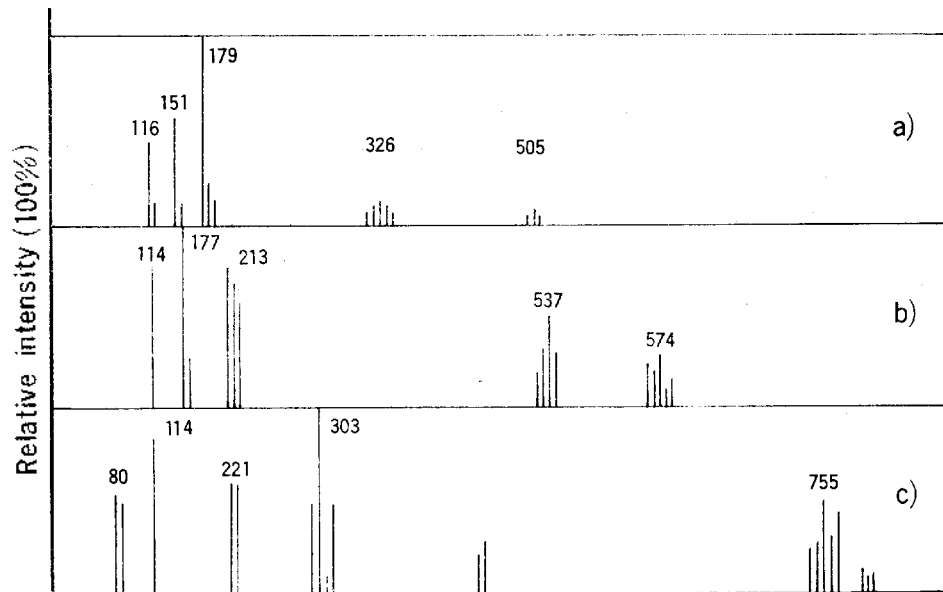


Fig. 5. Mass spectra of oxo molybdenum(V) complexes. a)  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO})_2$ . b)  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_2$ . c)  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{NO})_2$ .

떨어져 나간 토막이온과 리간드 한 분자가 떨어져 나간 1:1조성의 착물이온과 8-퀴놀린을 이 분해해서 생긴 토막이온이 확인된다. 따라서 m/

e 145 이하의 값은  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 와 완전히 동일하다.  $\text{MoO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$ 에서도 몰리브덴과 리간드와의 비는 1:2이며 m/e 288 인 이온은 착물

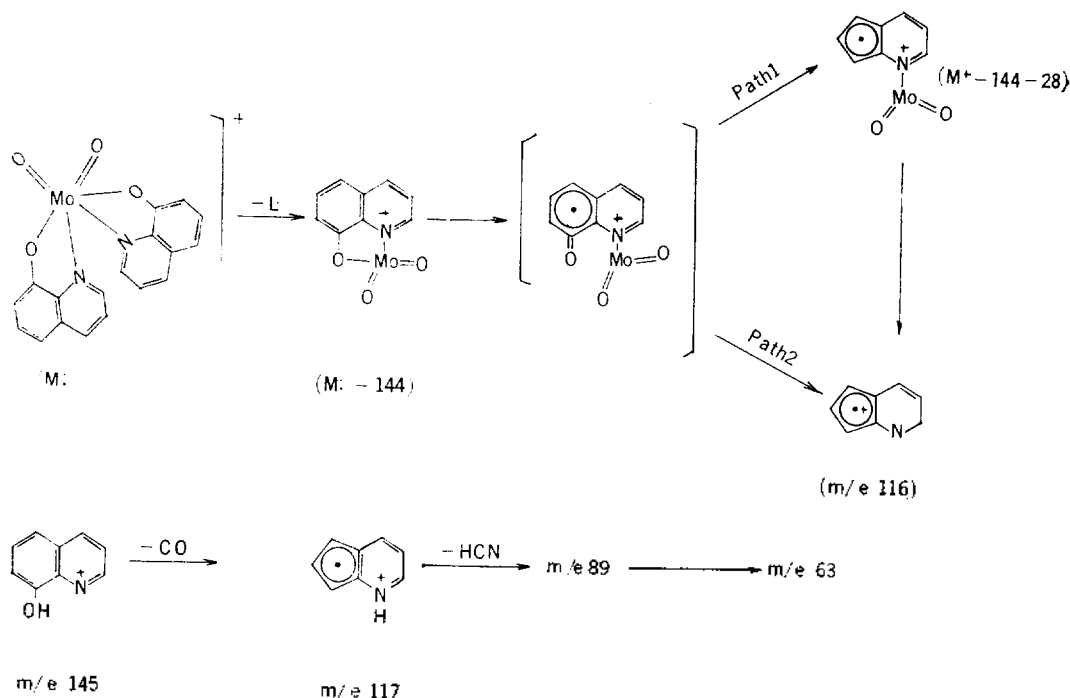


Fig. 6. Fragmentation of  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ .

에 배위한 2-메틸-8-퀴놀린올라토의 한 분자가 떨어져 나간 토막이온으로 1:1조성의 착물이다. base peak인  $m/e159$ 는 2-메틸-8-퀴놀린올 이온의 값이고 리간드가 분해해서 생긴 질량수의 값은 Stevenson의 보고와 일치하였다.<sup>39</sup> 피리딘고리에 메틸기가 있는 치환-8-퀴놀린올의 경우에는 분자이온에서 먼저 CO의 이탈이 일어나고 이어서 H가 이탈하여서 azatropylium 형태의 이온이 된다. (Fig. 7)  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_5\text{ClNO})_2$ 의 질량 분석 결과에서도 base peak는  $m/e179$ 로서  $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClNO}$ 의 이온이고 이 착물에서도 1:1조성을 갖는 착물이온을 확인할 수 있다. 리간드가 분해한 주된 질량수는 151, 116, 89이다. 이는 CO, Cl, HCN이 연속적으로 이탈하는 것을 의미한다. (Fig. 8)  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{NO})_2$ 에서는 1:1조성의 착물이온은 나타나지 않는다. 토막 이온의 생성과 강도는 착물의 결합성과 작동조건에 따라 다를 수도 있다.  $\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ClINO})_2$ 는 분해된 리간드의 토막 이온만 나타난다. 오클로로옥소몰리브덴(V)산 8-퀴놀린올늄 착물은

이온결합성으로서 작동조건에서 착물이 기화하지 않아서 결과를 얻을 수 없었다.

$\text{MoOCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 의 입체화학적 구조는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다. 전자스핀공명으로 구조를 연구한 바에 의하면 Spence<sup>38</sup>는 산소 원자와 염소 원자가 트랜스배위라고 보고하였는데 반하여 Chaisten<sup>34</sup>등의 연구에 의하면 착물은 대칭성을 갖지 않으며 단지 시스배위구조로 결론지우고 따라서 4가지의 이성체가 가능하나 (Fig. 9) 전자스핀공명의 측정결과로서는 구별할 수 없다고 보고하였다. 본 실험에서도 이 착물은 상자성으로 핵자기공명의 결과를 얻지 못하였으며 이 이성체의 분리를 시도하고 있다.

착물의 전자스펙트럼의 해석은 Gray<sup>40</sup>와 Hare<sup>41</sup>가 제안한 몰리브데닐 이온의 분자궤도함수의 모형에 따라서 해석하였으며 그 결과는 Table 5와 같다. 리간드인 치환8-퀴놀린올라토의 산소 및 질소원자를 통한 몰리브덴(V)주위의 전자밀도의 변화가 몰리브덴의 4d 궤도함수에 영향을 미치므로 결정장전이의 에너지값이 변화한다. 만약 리

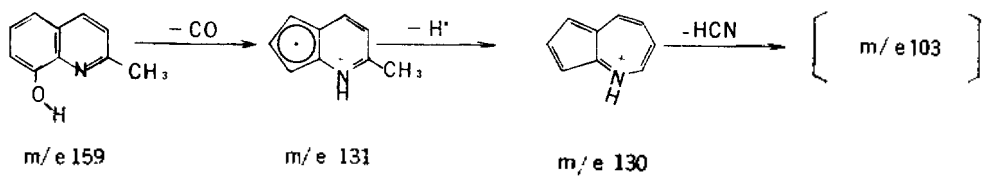
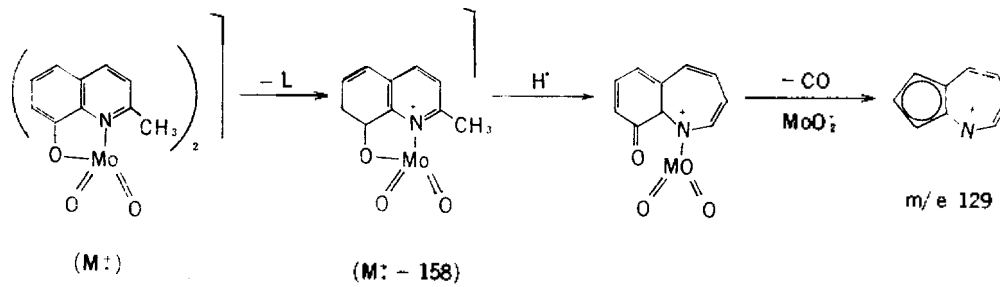


Fig. 7. Fragmentation of  $MoO_2(C_{10}H_8NO)_2$ .

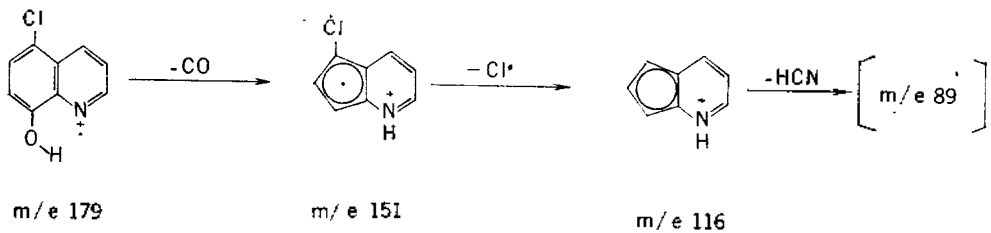


Fig. 8. Fragmentation of  $MoO_2(C_9H_5ClNO)_2$ .

간드로 부터 몰리브덴(V)로 전자밀도가 감소하면  $d_{x^2-y^2}$  궤도함수는 반발효과가 감소하여 에너지준위는 낮아져  $d_z^2$  궤도함수와의 에너지차는 보다 커지게 된다. 또한  $d_{xy}$  궤도함수의 에너지준위도  $d_{x^2-y^2}$  보다 상대적으로 약간 낮아져서  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  궤도함수와의 에너지차도 약간 커진다. 결과적으로 결정장전이  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 는 약간 증가하고  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 는 보다 크게 감소한다. 반대로 몰리브덴(V)주위에 전자밀도가 증가하면  $e_g$  궤도함수의 에너지차는 보다 작아지고  $t_{2g}$  궤도함수의 에너지차는  $e_g$  궤도함수보다는 상대적으로 약간 작아진다. 따라서  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 는 약간 감소하고  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 는 보다 크게 증가할 것으로 기대된다.  $MoOCl(C_9H_5NO)_2$ 에서 결정장전이  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 와

${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 은  $17,000cm^{-1}$ 와  $26,020cm^{-1}$ 에서 일어났는데 같은 측정조건에서 Mitchell은  $16,900cm^{-1}$ 와  $26,000cm^{-1}$ 로 보고하고 있다.<sup>16</sup>  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 는  $10Dq$ 에 해당한다. 결정장 전이의 분자흡광계수가 매우 큰것으로 보아 착물의 입체구조에 있어서 대칭성이 매우 낮은것이 예상되는데 이는 전자스핀공명<sup>24</sup>의 연구와도 일치한다. 치환 8-퀴놀린올의 몰리브덴(V)착물의 결정장 전이를 8-퀴놀린올 착물의 값과 비교하면  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$  전이값은 매우 완만하게 증가하는데 비해서  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  전이는 보다 크게 감소하고 있다. 축방향에 있는  $d_{x^2-y^2}$  궤도함수가 축사이에 존재하는  $d_{xy}$  궤도함수 보다 리간드와의 반발효과에 민감하기 때문이다. 정성적으로 몰리브덴(V)에 미치는 전



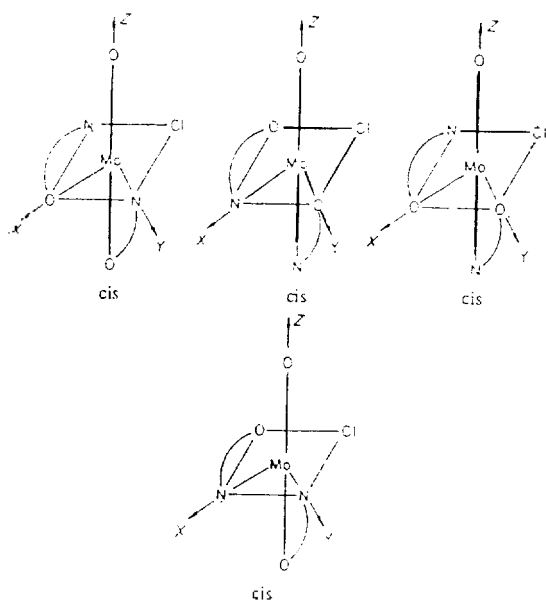


Fig. 9. The possible isomers of cis-MoOCl(8-quinolinolato)<sub>2</sub>.

Table 5. Electronic spectra of MoOCl(X-Quinolinolato)<sub>2</sub> in pyridine

Complex	$\nu$ max cm <sup>-1</sup>	$\epsilon$ max	Probable transition
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>2</sub>	17,000	1,960	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	26,020	3,020	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	32,000	3,050	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(II)
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub>	17,290	3,080	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	22,510	4,340	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	28,030	4,160	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(II)
	31,920	3,890	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub>	17,220	2,950	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	22,510	4,340	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	28,230	4,150	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(II)
	32,000	3,890	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> ClNO) <sub>2</sub>	17,290	1,480	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(I)
	24,140	3,890	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	29,410	3,530	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(II)
	31,750	3,440	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
MoOCl(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ClINO) <sub>2</sub>	17,170	1,700	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	22,950	4,260	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	28,230	4,140	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E(II)
	31,920	3,880	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> → <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)

자밀도의 크기는 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sup>-</sup>>C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClNO<sup>-</sup>>C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ClINO<sup>-</sup>>C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sup>-</sup> 순서로 감소하는데 <sup>2</sup>B<sub>2</sub>→<sup>2</sup>B<sub>1</sub> 전이도도 26,020cm<sup>-1</sup>>24,140cm<sup>-1</sup>>22,950cm<sup>-1</sup>>22,510cm<sup>-1</sup> 순으로 감소하고 있다. 일반적으로 산화상태가 높은 금속을 포함하는 착물에서는 리간드에서 금속쪽으로 전하이동 전이가 일어난다. 전 시료에서 전하이동 전이가 관측되었다. 그런데 세번체의 결정장전이인 <sup>2</sup>B<sub>2</sub>→<sup>2</sup>A<sub>1</sub> 전이는 관찰되지 않았는데 이것은 강한 전하이동전이의 흡수띠에 의한 약한 결정장 전이가 가리워졌기 때문이라고 생각된다.

#### 인용문헌

1. J. P. Phillips, *Chem. Rev.*, **56**, 271(1955).
2. R. G. W. Hollingshead, "Oxine and Its Derivatives" Part 1, Butterworth, London, (1954).
3. Albert, "Metal-binding substances in Selective Toxicity" P.500~511, 6th Ed. Methuen, New York, (1979).
4. F. P. Dwyer and D. P. Moller, "Chelating Agents and Metal Chelates" P. 383~439, Academic Press, New York, (1964).
5. (a) R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 1(1976). (b) Jack T. Spence, *Ibid.*, **48**, 59-82 (1983). (c) R. C. Bray, *J. Less. Common Metals.*, **54**, 527 (1977).
6. R. C. Bray and J. C. Swamn, *Struct. Binding (Berlin)*, **11**, 107 (1972).
7. D. J. D. Nicholas and A. Nason, *J. Biol. Chem.*, **211**, 183(1954).
8. D. J. D. Nicholas and H. M. Stevens, *Nature (London)*, **176**, 1066(1955).
9. (a) R. D. Archer, C. J. Donahue, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 269 (1977). (b) C. J. Donahue, *Ibid.*, **99**, 6613(1977).
10. Arthur F. Isbell, Jr., and Donald T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **16**, 2449 (1977).
11. Lary W. Amos and Donald T. Sawyer, *Ibid.*, **13**, 78 (1974).
12. John K. Howie and Donald T. Sawyer, *Ibid.*, **15**, 1892(1976).
13. H. R. Fleck and A. M. Ward, *Analyst.*, **58**, 388 (1933).

14. L. O. Atovmyan and Yu. A. Sokoloria, *Chem. Commun.*, 649 (1969).
15. H. M. Stevens, *Analyst. Chim. Acta.*, **14**, 126 (1956).
16. P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4570 (1962).
17. A. Busev and Chan Fan, *Chem. Abstr.*, **55**, 8151(1960).
18. R. L. Dutta and B. Chatterjee, *J. Indian. Chem. Soc.*, **47** 673 (1970).
19. H. K. Saha and A. K. Banerjee, *Inorg. Synth.*, **15**, 100 (1974).
20. Vogel. Arthur I, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" 4th Ed. Longman, London, (1978).
21. P. G. Sears, E. D. Wilhoit and L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 373 (1955).
22. A. K. R. Unni, L. Elias and H. I. Schiff, *Ibid.*, **67**, 1216 (1963).
23. (a) Hideyo Shindo and Shinzo Tamura, *Chem. Pharm. Bull.*, **4**, 292(1956). (b) Hideyo Shindo, *Ibid.*, **8**, 845 (1960).
24. Clarence Karr, Jr., Patricia A. Estep, Anthony J. Papa, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 152 (1959).
25. Robert J. Magee and Adnan S. Witwit, *Anal. Chim. Acta.*, **29**, 517 (1963).
26. James E. Tackett and Donald T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **3**, 692(1964).
27. Joel Selbin, *J. Chem. Educ.*, **41**, 86 (1964).
28. Charles A. McAuliffe and Barry J. Sayle, *Bioinorg. Chem.*, **8**, 331 (1978).
29. (a) R. C. Charles, H. Preiser, R. Prielel, L. E. Hillard and W. D. Johnston, *Spectrochim. Acta.*, **8**, 1 (1956). (b) J. J. Magee and Louis Gordon, *Talanta.*, **10**, 851 (1963).
30. F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, **4**, 867 (1965).
31. Sabatini and Bertini, *Inorg. Chem.*, **5**, 209(1966).
32. C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
33. R. D. Taylor, P. G. Todd, N. D. Chasteen and J. T. Spence, *Inorg. Chem.*, **18**, 44 (1979).
34. M. I. Scullane, R. D. Taylor, M. Minelli, J. T. Spence, K. Yamanouchi, J. H. Enmark and N. D. Chasteen, *ibid.*, **18**, 3213 (1979).
35. Yoshinotri Kidani, Shinobu Naga, and Hisashi Koike, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 2105 (1973).
36. C. G. MacDonald and J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.*, **19**, 1545 (1966).
37. Y. Kidani, S. Naga and H. Koike, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 2105 (1973).
38. D. M. Clugston and D. B. MacLean, *Can. J. Chem.*, **44**, 781 (1966).
39. R. L. Stevenson, M. E. Wacks, and W. M. Scott, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 261 (1969).
40. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
41. H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).