

몰리브덴(V)의 퀴놀린계 착물합성과 그 성질 (제 2 보).
오클로로옥소몰리브덴(V)산의 치환퀴놀린염

李 侑† · 吳相午*

계명대학교 자연과학대학 화학과

*경북대학교 자연과학대학 화학과

(1984. 12. 18 접수)

Synthesis and Characterization of Substituted Quinoline Complexes
of Molybdenum (I). Substituted Quinolinium Salts of
Pentachlorooxomolybdate (V)

Kwang Lee† and Sang-Oh Oh*

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

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

(Received December 18, 1984)

요 약. 오클로로옥소몰리브덴(V)산의 치환퀴놀린염을 합성하고 착물의 원소분석, 적외선흡수 스펙트럼, 전자스펙트럼, 전기전도도를 측정하였다. 착물은 2:1 전해질이고 치환퀴놀린류는 양이온 상태로 존재하고 있으며 착물의 음이온은 단위체이다. 착물의 결정장전이와 전하이동전이를 해석하였다.

ABSTRACT. The substituted quinolinium salts of pentachlorooxomolybdate (V) have been synthesized and characterized by means of the investigation of elemental analysis, infrared spectra, electron spectra, electric conductivity. The results of elemental analysis were well coincided with the theoretical value and all prepared salts were mononuclear complexes. The complexes were binary univalent electrolytes and analysed *d-d* transition and charge transfer transition.

서 론

몰리브덴(V) 화합물인 $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 는 "Kla-son 염"¹으로서 진한 염산용액에서 몰리브덴산암모늄을 요오드화수소로 환원하여 얻었다. James와 Wardlaw²는 전기분해방법으로 $\text{R}_2(\text{MoOCl}_5)$ ($\text{R}=\text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$)을 합성하였고 이들 화합물의 분자량 및 전기전도도를 측정하였다. Spittle³은 위의 착염에 옥살산을 첨가하여 새로운 형태의 Mo(V) 착염을 합성하였다. Allen⁴⁻⁷ 등은 몰리브덴 및 텅스텐의 염화물과 적당한 아민류를 반응시켜 $\text{M}_2\text{M}^{\text{V}}\text{OX}_5$ ($\text{M}=\text{Rb}$, Cs , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$,

$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$ 및 $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$, $\text{M}^{\text{V}}=\text{Mo}$, W , $\text{X}=\text{Cl}$, Br)을 합성하였고 이들 착물에 대한 전자스펙트럼과 자화율을 측정하였다. Brown⁸은 $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ 에 대하여 X선에 의한 구조와 자화율을 측정하고 상자성의 단핵분자임을 밝혔다. Halder⁹는 8-히드록시퀴놀린(옥신)을 사용하여 $(\text{OxineH})_2(\text{MoOCl}_5)$ 를 합성하고 이는 Mo(V)의 단핵화합물임을 보고하였다. Sabat¹⁰은 $(\text{QuinH})_2(\text{MoO}(\text{NCS})_5)$ 와 $(\text{OxineH})_2(\text{MoO}(\text{NCS})_5)$ 를 합성하여 전자스펙트럼과 자화율을 측정하였다. Dutta¹¹는 수용성인 퀴놀린-2-카르복실산 및 퀴놀린-8-카르복실산과 Mo(V)과의 여러 형태의 착물을 보고하였다.

Gray¹²⁻¹⁴와 그 공동연구자는 $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ 용액의 분광학적 연구와 자화율측정으로 전자구조를 연구하였으며, 10M 이상의 용액에서는 스펙트라의 변화가 없으며 $[\text{MoOCl}_5]^{-2}$ 로서만이 존재한다고 보고하였다. 퀴놀린 및 그 유도체들은 SCN^- 존재하에서 많은 중금속과 침전을 형성하여 정량분석에 널리 이용되고 있다¹⁵. 퀴놀린류의 적외선스펙트럼 연구로서는 Freiser¹⁶가 이소퀴놀린을 보고하였고 Hanna¹⁷는 퀴놀린치올스펙트럼을 보고하였다. Bellamy¹⁸는 일부 퀴놀린류의 스펙트럼을 해석하였다. Shindo와 Tamura^{19, 20}는 치환메틸퀴놀린 및 다른 치환퀴놀린에 대해서 $700\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 범위의 흡수대를 측정하여 체계적으로 연구 해석하였다. Karr²¹는 치환메틸퀴놀린의 C-H 변의변각진동에 해당하는 스펙트럼을 해석하였다.

본 연구에서는 진한 염산용액에서 히드라진으로 몰리브덴(VI)을 몰리브덴(V)로 환원시켜 오클로로옥소몰리브덴(V)산으로 만들고 이에 아직 보고되지 않은 치환퀴놀린을 가하여 퀴놀린염을 합성하고 이들 착물에 대하여 전기전도도 및 분광학적 성질을 연구하였다.

실 험

1. 시 약. 본 실험에 사용한 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 퀴놀린류의 시약은 Aldrich 회사 시약을 사용하였다.

2. 오클로로옥소몰리브덴(V)산치환퀴놀린염의 합성. 몰리브덴산암모늄 3.0g(17mmol)을 증류수 15ml에 녹이고 진한염산 80ml을 가한 후 환원제로서 히드라진 1.6g(34mmol)을 가하여 80°C에서 3시간 가열한 후에 이 용액을 얼음으로 냉각시켜 석출하는 NH_4Cl 을 거른다. 거른액을 50°C로 가열하면서 퀴놀린 6.5ml(56mmol)을 서서히 가하고 얼음으로 냉각시켜 연초록색 결정을 얻는다. 이 결정을 무수메틸알코올에 녹여서 거른다. 진한 염산을 거른액이 초록색으로 변할때까지 서서히 가하고 용액이 반으로 될 때까지 증발시키고 냉각시킨 후 석출하는 연초록색의 재결정을 진한 염산으로 세척하

여 진공건조시켰다. 위와 같은 방법으로 3-브로모퀴놀린을 제외한 진한 염산에 녹는 치환퀴놀린 및 치환옥신의 염들을 합성하였다. 3-브로모퀴놀린염은 환원 Mo(V)용액에 NH_4SCN 4g을 넣고 생성하는 빨간색의²² Mo(V)-NCS 착물을 에틸아세테이트 100ml로 추출한다²³. 추출한 용액에 3-브로모퀴놀린 6g을 가한 후 용액이 초록색으로 될 때까지 진한 염산을 가하고서 에틸아세테이트를 증발시킨다. 이 용액이 반으로 될 때까지 증발시키고 냉각하여 연초록색의 결정을 얻는다. 이 결정을 무수메틸알코올에서 재결정시켰다.

3. 착물의 분석. 일정량의 몰리브덴착물에 질산과 황산의 비가 1:1인 혼산을 가하여 분해시킨 후 pH3.7~5.0로 조절하여 8-퀴놀린염으로 침전시킨다. 이 침전을 130°C에서 일정한 무게로 될때까지 건조시키면 MoO_2Q_2 로 된다. 무게법 분석으로 몰리브덴을 정량하였다²⁴. 염소이온은 Orion Research Model # 901 Digital Microprocessor Ionanalyser와 Fisher Scientific의 Ag/AgCl전극으로 전위차적정으로 정량하였다. 몰리브덴에 배워된 염소이온은 위의 몰리브덴착물을 분해한 용액에서 MoO_2Q_2 를 거른액의 pH를 조절하여 정량하였다. 치환할로젠을 갖는 8-퀴놀린염몰리브덴착물은 강 NaOH- H_2O_2 혼합용액으로 물증탕에서 1시간 정도 환류하면 분해한다. 유기잔유물은 클로로포름으로 완전히 추출한다. 용액의 pH 3.70~5.0로 조절하여 몰리브덴을 8-퀴놀린염으로 침전시켜 분리한다. 이 거른액을 염소이온에 대한 선택성 전극으로 정량하면 몰리브덴에 배워된 염소와 8-퀴놀린염에 결합된 염소가 함께 정량된다. 탄소, 수소, 질소는 Hewlett Packard 185B Carbon Hydrogen Nitrogen 분석기를 이용하여 분석하였다. 착물의 산화수는 황산세슘(IV) 표준용액에 착물을 용해시키고 과량의 세슘을 철(II)로 적정하여 결정하였다¹⁵. 측정결과는 산화수 5이고 측정오차는 $\pm 3\%$ 였다.

4. 기기 및 측정. 전자스펙트럼으로서 가시 및 자외선 흡수스펙트럼은 Beckman Model DU-8B를 사용하여 진한 염산에 퀴놀린염 염류녹여 측

정하였다.

적외선흡수스펙트럼은 Shimadzu IR 430을 사용하여 KBr 원판법으로 측정하였다. 전기전도도는 Conduct Meter Model CM-2A TOA를 사용하여 착물의 물전도도를 니트로벤젠에서 측정하였다.

결과 및 고찰

3-브로모퀴놀린을 제외한 치환퀴놀린은 염산에 녹으므로 퀴놀린염으로 합성이 가능하였다. 비수용성인 3-브로모퀴놀린염은 $(\text{MoOCl}_5)^{-2}$ 가 유기용매로 추출되지 않으므로 이 용액에 티오시안산염을 가하여 Mo(V)-NCS 착물로 만들어서 에틸아세테이트로 추출한 용액에 3-브로모퀴놀린을 넣고 진한 염산을 가하여 농축시킨 다음 냉각하면 연초색결정을 얻을 수 있었다. 이 결정층에는 $(\text{MoO}(\text{NCS})_5)^{-2}$ 의 염도 생성하여 혼혼할 우려가 있으므로 무수알코올이나 아세톤으로 녹여 진한 염산을 다시 가하여 농축시켜 $(\text{MoOCl}_5)^{-2}$ 염만이 생성되도록 재결정하였다. 합성한 착물은 모두 습기에 민감하나 진한 염산에서는 안정하며 수용액에서는 가수분해하여 갈

색으로 변한다.

착물의 원소분석 결과는 Table 1과 같으며 이론값과 실험값은 좋은 일치를 보여주었다. Fig. 1~5에 KBr 원판법으로 측정된 오클로로옥소몰리브덴(V)의 치환퀴놀린염의 적외선스펙트럼을 나타내었다. 퀴놀린류는 다른 방향족화합물과 마찬가지로 $1500\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 에서 C=N 및 C=C 신축진동의 상호작용에 의하여 특성흡수띠가 나타난다. 또한 $700\sim 900\text{cm}^{-1}$ 영역에서 방향족고리에 남아있는 인접한 수소원자에 의한 C-H 면의변각진동의 흡수띠가 강하게 나타난다. Table 2에 착물의 스펙트럼중에서 C=C 및 C=N 신축진동흡수띠와 면의변각진동으로 해석된 것에 대응하는 흡수띠만을 표시하였다. 팔호속의 값은 문헌에서 인용한 치환퀴놀린의 특성흡수띠이다^{19,20}. Table 3에는 옥신 및 치환옥신에서는 명확히 면의변각진동으로 해석한 보고가 거의 없어서 착물과 같은 조건에서 KBr법으로 측정된 값을 팔호속에 기재하였다. 치환퀴놀린류를 CCl_4 및 CS_2 에 용해 희석한 액상측정법과 고상측정값 사이에는 약간의 차이가 있을 수 있으나 이 값들을 비교 검토하였다. 3050cm^{-1}

Table 1. Elemental analysis of $(\text{X-QuinH})_2(\text{MoOCl}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$

X-Quinoline	(calculated (%))					Observed (%)				
	Mo	C	H	N	Cl	Mo	C	H	N	Cl
Quinoline	16.90	38.09	3.20	4.94	31.23	16.69	37.93	3.36	5.04	31.43
Isoquinoline	16.90	38.09	3.20	4.94	31.23	16.22	37.89	3.12	4.22	31.76
2-Methylquinoline	16.10	40.33	3.72	4.70	29.76	15.61	39.54	3.73	4.68	30.56
3-Methylquinoline	16.10	40.33	3.72	4.70	29.76	15.41	39.32	3.63	4.61	30.44
4-Methylquinoline	16.10	40.33	3.72	4.70	29.76	16.26	41.25	3.80	4.90	30.50
6-Methylquinoline	16.10	40.33	3.72	4.70	29.76	15.70	40.12	3.62	4.83	30.65
7-Methylquinoline	16.10	40.33	3.72	4.70	29.76	15.46	40.57	3.77	4.52	30.32
8-Methylquinoline	16.10	40.33	3.72	4.70	29.76	15.64	40.47	3.65	4.49	30.16
2,6-Dimethylquinoline	15.38	42.37	4.20	4.49	28.42	15.59	42.69	3.97	4.27	29.20
3-Bromoquinoline	13.23	29.81	2.22	3.86	24.44	13.02	30.49	2.13	3.74	25.01
3-Aminoquinoline	16.05	36.18	3.37	9.28	29.66	16.24	36.55	3.20	9.15	30.01
8-Nitroquinoline	14.59	32.88	2.45	8.52	26.89	14.22	32.22	2.51	8.43	27.50
Oxine	16.00	36.06	3.03	4.67	29.57	15.52	36.60	3.08	4.58	30.13
2-Methyloxine	15.29	38.28	3.53	4.46	28.24	15.86	37.25	3.62	4.36	27.51
5,7-Dibromooxine	10.48	23.62	1.54	3.06	19.37	10.14	23.17	1.57	2.99	20.33
5,7-Dichlorooxine	13.01	29.32	1.91	3.80	24.04	12.48	29.84	1.83	3.69	24.64

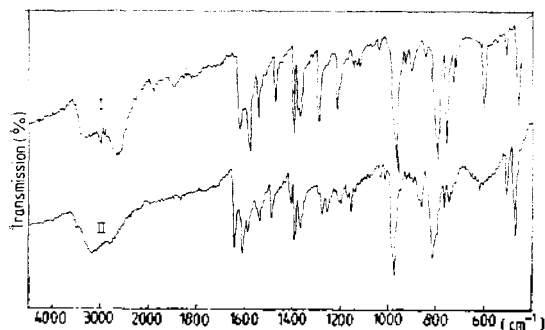


Fig. 1. Infrared spectra of (quinolineH)₂(MoOCl₅) (I), and (isoquinolineH)₂(MoOCl₅) (II) (KBr).

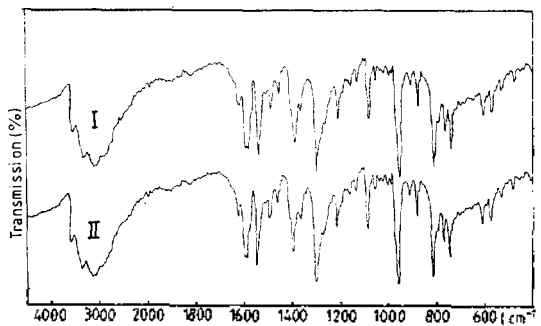


Fig. 4. Infrared spectra of (oxineH)₂(MoOCl₅) (I), (2-methyloxineH)₂(MoOCl₅) (II), (KBr).

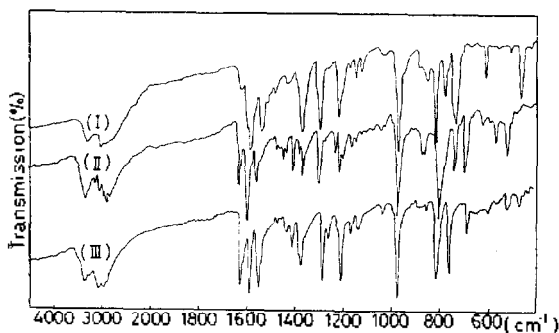


Fig. 2. Infrared spectra of (6-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (I), (7-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (II) and (8-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (III). (KBr).

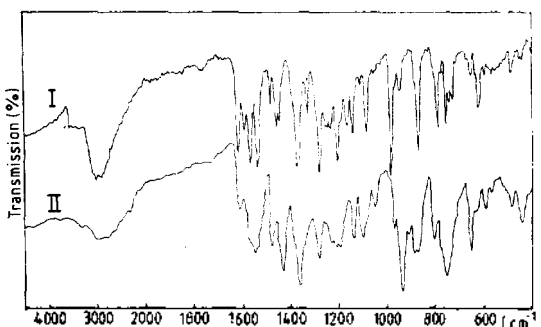


Fig. 5. Infrared spectra of (5,7-dibromooxineH)₂(MoOCl₅) (I), and (5,7-dichlorooxineH)₂(MoOCl₅) (II), (KBr).

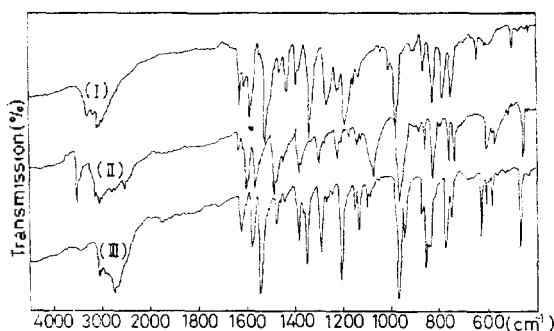


Fig. 3. Infrared spectra of (8-nitroquinolineH)₂(MoOCl₅) (I), (3-aminoquinolineH)₂(MoOCl₅) (II) and (3-bromoquinolineH)₂(MoOCl₅) (III). (KBr).

부근에서의 흡수띠는 C-H 신축진동이고 3400 cm⁻¹ 부근의 흡수띠는 물분자에 기인한다. 3차아민의 ≡N⁺-H 신축진동은 대개 2250~2700 cm⁻¹에서 일어난다²⁶. 오클로옥소몰리브덴(V) 산의 퀴놀린계 착물에서 치환퀴놀린음이온의 N⁺

-H 신축진동은 퀴놀린음이온이 2700cm⁻¹에서 이소퀴놀린음이온은 2750cm⁻¹에서 넓은 흡수띠를 나타내면서 일어났다²⁷. 3-브로모퀴놀린음이온은 2750cm⁻¹에서 8-니트로퀴놀린음이온은 2700cm⁻¹에서 약한 흡수가 일어났다.

또한 2-메틸퀴놀린음이온은 2330cm⁻¹에서 6-메틸퀴놀린음이온은 2350cm⁻¹에서 흡수가 일어났다. 3-아미노퀴놀린착물에서 3520cm⁻²의 흡수띠는 NH₂ 기의 N-H 비대칭신축진동이고 N⁺-H 기신축진동은 2530cm⁻¹에서 일어났다. 그 이외의 착물에서는 2300~2400cm⁻¹에서 약한 흡수띠를 나타내며 오클로옥소몰리브덴(V) 산의 치환피리딘계 착물에서도 2320~2680cm⁻¹ 범위에서 ≡N⁺-H 신축진동이 있다는 것이 보고되고 있다²⁸. 8-니트로퀴놀린착물에서 1520cm⁻¹의 강한 흡수띠는 NO₂ 비대칭신축진동이고 1340cm⁻¹의 강한 흡수띠는 NO₂ 대칭신축진동이다²⁶. 1500~1650 cm⁻¹ 영역에 있어서 1620~1630cm⁻¹의 흡수띠

Table 2. Probable assignment of the infrared bands of (X-QuinH)₂(MoOCl₅) · H₂O (cm⁻¹)

X-Quin	Mo-Ot	X-Quinoline	ν H ₂ O	ν H ⁺ -H	Remark
Quinoline	978	1620(1623), 1590(1599), 1550(1572) 805(803), 738(734)	1630	2700	
Isoquinoline	982	1630(1630), 1582(1592), 1534(1577) 1485(1504), 810(825), 741(739)	1638	2750	
2-CH ₃ -Quinoline	980	1630(1926), 1662(1605), 1538(1560) 835(816), 762(743)	1640	2330	
3-CH ₃ -Quinoline	970	1587(1608), 1480(1499), 845(859), 759(749)	1627	2350	
4-CH ₃ -Quinoline	980	1620, 1590(1601), 1542(1574) 1490(1513), 803(838), 767(756)	1630	2350	
6-CH ₃ -Quinoline	983	1592(1597), 1550(1570), 1487(1504) 860(875), 825(828), 788(795)	1630	2350	
7-CH ₃ -Quinoline	974	1594(1599), 1554(1572), 1515(1506) 860(884), 802(828), 765(782)	1628	2400	
8-CH ₃ -Quinoline	978	1590(1597), 1551(1577), 819(819), 765(789)	1625	2400	
2,6-(CH ₃) ₂ -Quinoline	984		1636	2350	
3-NH ₂ -Quinoline	971	867(887), 745(745)	1635	2530	ν NH ₂ asym 3520
3-Br-Quinoline	972	860(892), 757(747)	1623	2750	
8-NO ₂ -Quinoline	987	1605, 1587, 1520 832, 792		2700	ν NO ₂ sym 1340 ν NO ₂ asym 1520

Table 3. Probable assignment of the infrared spectra bands of (X-OxineH)₂(MoOCl₅) · H₂O and the relative compounds (cm⁻¹)

Molybdenum(V) complex	Mo-Ot	X-Quinoline	ν N ⁺ H	ν H ₂ O	Remark
(Oxine H) ₂ (MoOCl ₅) · H ₂ O	983	1570, 1563, 1504, 1495 820, 782, 744, 713 (1577, 1495, 774, 750)	2400	1625	
(5,7-Cl ₂ -OxineH) ₂ (MoOCl ₅) · H ₂ O	990	1565, 1570, 1540 878, 801, 791, 760, 747 (1603), (1565), (1540) (872), (860), (810)	2400	1620	
(2CH ₃ -OXineH) ₂ (MoOCl ₅) · H ₂ O	978		2350	1635	
(5,7-Br-OxineH) ₂ (MoOCl ₅) · H ₂ O	980	1620, 1595, 1571, 1542	2350	1620	
(PhenH ₂)(MoOCl ₅)	989				Ref. 31
(DipyH ₂)(MoOCl ₅)	985				Ref. 32
K ₂ (MoOCl ₅)	967	Mo-O: 1.67 Å Mo-Clcis: 2.40Å Mo-Cltrans: 2.63Å			Ref. 29
Cs ₂ (MoOCl ₅)	952				Ref. 30

는 퀴놀린류에서는 매우 약한 흡수를 나타내는 데도 착물에서는 흡수강도가 증가하는 것으로 보아서 ν H₂O 로 고려된다. Table 2 에서 알 수 있듯이 이 영역에서 ν C=C 및 ν C=N 이 착물에서는 거의 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있다. 650~900cm⁻¹ 영역에서의 흡수띠를 보면 퀴놀린

과 이소퀴놀린 및 벤젠고리에 치환이 일어나지 않은 2-, 3-, 4-메틸퀴놀린들에서는 730~760cm⁻¹ 에서 강한 흡수띠가 일어난다. 한편 벤젠고리에 치환이 일어난 6-, 7-, 8-메틸퀴놀린에서는 730~760cm⁻¹ 영역에서 강한 흡수띠가 일어나지 않음을 알 수 있다^{19,20}. 이와 같이 퀴놀린에서는 피

리딘고리와 벤젠고리에서의 치환의 형태에 따라 흡수띠의 양상이 다르다. 착물에 있어서는 흡수띠의 위치와 흡수강도가 상당히 변화하였고 옥신 및 치환옥신에서도 마찬가지로임을 알 수 있다.

$K_2(MoOCl_5)$ 결정에서 Mo-O 사이의 거리는 1.67\AA 이고 Mo-Cl 사이에는 시스트렌스에 따라 차이가 있다²⁹. $[MoOCl_5]^{-2}$ 착이온은 C_{4v} 군으로 15개의 기준진동방식을 가지며 그 표현은 $4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E$ 이고 A_1 과 E 의 표현만이 적외선 스펙트럼에서 활성이고 Mo-O 신축진동을 제외한 모든 진동방식은 400cm^{-1} 이하의 원적외선 영역에서만 일어난다³⁰. $K_2(MoOCl_5)$ ²⁹ 와 $Rb_2[MoOCl_5]$ 및 $Cs_2(MoOCl_5)$ ³⁰ 는 967cm^{-1} , 952cm^{-1} 에서 강한 흡수띠를 나타내는데 이것은 Mo-O 의 신축진동에 의한 것으로 확인되었다. 합성한 오클로로옥소몰리브덴(V)산의 여러가지 치환퀴놀린염에서도 $970\sim 990\text{cm}^{-1}$ 에서 몰리브덴(V) 과 말단산소 사이의 결합에 의한 신축진동이 강하게 일어났다. 헥세로고리를 갖는 1.10-페난트롤린³¹ 및 2,2-비피리딘³²-Mo(V) 착물에서는 989cm^{-1} , 985cm^{-1} 의 Mo-O 신축진동의 보고가 있고 치환피리딘-Mo(V) 착물에서도 $955\sim 975\text{cm}^{-1}$ 범위에서 Mo-O 신축진동이 보고되고 있다³³.

전기전도도의 측정결과를 Table 4에 표시하였다. 오클로로옥소몰리브덴(V) 산퀴놀린염은 수용액에서 가수분해하여 이합체 착물로 변하므로 전도도 측정으로 그 조성을 구할 수 없어서 비수용매인 니트로벤젠에서 측정하였다. 니트로벤젠에서 1:1 전해질의 몰전도도는 $18.3\sim 21.4\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ 로³⁴ 보고되고 있다. 이값과 측정값을 비교하면 치환퀴놀린염착물이 2:1 전해질이 분명하다. 따라서 고체상태에서 치환퀴놀린이 리간드로 작용하지 않고 양이온인 $(X\text{-QuinH})^+$ 이온으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

착물의 전자스펙트럼 해석은 Ballhausen 및 Gray가 제안한 마나딜 및 몰리브테닐이온의 분자궤도 함수의 모형에^{12,13} 따라서 해석하였으며 그 결과는 Table 5와 Fig. 6과 같다. 결정장전이 및 전하이동전이 스펙트럼은 몰리브테닐이온의 에너지 준위에 관계하므로 퀴놀린염양이온의

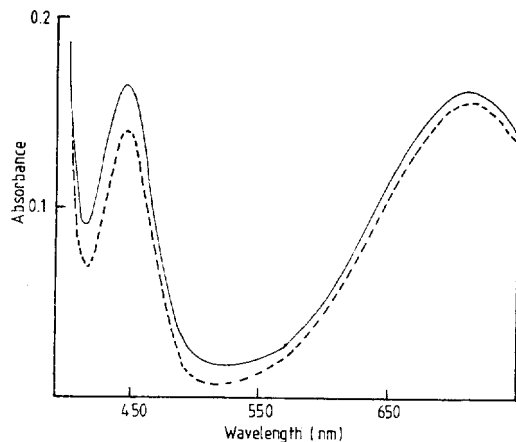


Fig. 6-A. Electronic spectra of (3-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (—), (4-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (---), in 12M HCl.

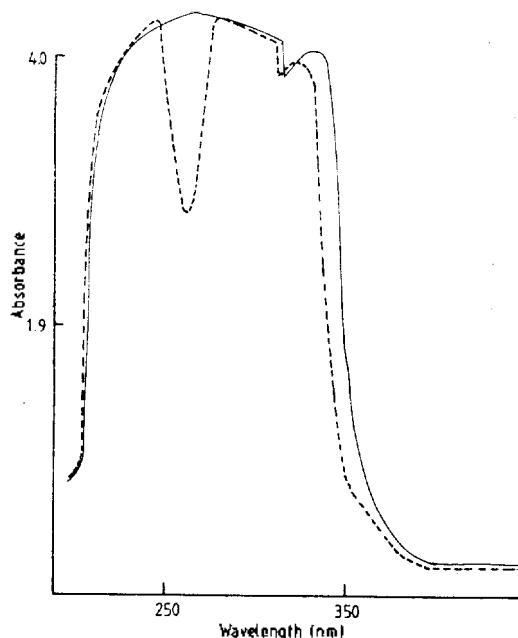


Fig. 6-B. Electronic spectra of (3-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (—), (4-methylquinolineH)₂(MoOCl₅) (---) in 12M HCl.

Table 4. Molar conductance of $(X\text{-QuinH})_2(MoOCl_5) \cdot H_2O$ in nitrobenzene at 25°C

Compound	Molar conductance	
	$M \times 10^{-3}$	$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{Cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$
$(\text{QuinH})_2\text{MoOCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	32
$(2\text{-MethylquinH})_2\text{MoOCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	32.5
$(4\text{-MethylquinH})_2\text{MoOCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	32.5

Table 5. Electronic spectra of (X-QuinH)₂(MoOCl₅) · H₂O

X-Quin	ν_{\max} . cm ⁻¹	ϵ max	Probable transition	X-Quin	ν_{\max} . cm ⁻¹	ϵ max	Probable transition
Quinoline	14,050	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	Isoquinoline	14,050	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)
	22,470	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		22,560	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	30,000	3,330	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		29,050	3,310	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	32,080	3,310	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (I)		33,300	3,390	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (I)
	34,980	3,470	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		36,000	3,530	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	40,270	3,510	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		41,500	3,490	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
3-Methylquinoline	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	4-Methylquinoline	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)
	22,430	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		22,430	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	30,150	4,070	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		30,380	4,000	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	35,610	4,320	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		35,400	4,310	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	37,500	4,350	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		40,000	4,290	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
6-Methylquinoline	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	7-Methylquinoline	14,200	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)
	22,600	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		22,000	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	29,800	3,930	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		29,600	3,820	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	34,700	4,110	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		33,600	3,960	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	39,300	4,180	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		39,400	4,180	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
8-Methylquinoline	14,050	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	2,6-Dimethylquinoline	14,100	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)
	22,600	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		22,650	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	29,200	4,020	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		30,000	3,880	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	34,500	4,100	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		34,400	4,100	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	39,300	4,180	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		39,500	4,180	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
3-Aminoquinoline	14,060	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	3-Bromoquinoline	14,060	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)
	22,600	10	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		22,600	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	30,400	3,210	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		28,400	3,490	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	33,800	3,420	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		34,300	3,440	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	39,200	3,540	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		38,400	3,540	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
8-Nitroquinoline	14,060	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	Oxine	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)
	22,500	20	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		17,780	10	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	29,100	3,400	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		25,230	4,630	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	34,900	3,470	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		27,720	4,360	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	38,000	3,540	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		37,500	4,280	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
2-Methyloxine	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)	5,7-Dibromooxine	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow$ (I)
	18,030	10	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$		18,840	10	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$
	25,000	3,880	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)		24,640	4,350	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)
	27,720	4,360	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)		27,720	4,360	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)
	37,500	4,280	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)		37,500	4,280	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)
5,7-Dichlorooxine	14,070	20	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (I)				
	18,560	10	$^2B_2 \rightarrow ^2B_1$				
	24,150	4,420	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (II)				
	27,720	4,360	$^2B_2 \rightarrow ^2B_2$ (II)				
	37,500	4,280	$^2B_2 \rightarrow ^2E$ (III)				

구조에 대한 영향은 별로 없는 것 같다. 결정장 전이에 해당하는 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 전이는 $14050 \sim 14200 \text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어났으며 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 전이는 $22480 \sim 22600 \text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어나는데 이 에너지는 $10Dq$ 에 해당한다. 한편 착물의 전하이동 전이는 퀴놀린 및 이소퀴놀린 착물에서는 4개가 일어났으며 그 이외의 모든 치환퀴놀린 착물에서는 3개만 나타났다. 착물의 전하이동 전이에 해당하는 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$ 전이는 $28400 \sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수가 일어났다. ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(I)$ 전하이동 전이는 퀴놀린 착물은 32080 cm^{-1} 에서 이소퀴놀린 착물은 33200 cm^{-1} 에서 강한 흡수가 일어났다. 이 전하이동 전이는 다른 치환퀴놀린 착물에서는 나타나지 않았다. ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$ 전하이동 전이는 $33600 \sim 36900 \text{ cm}^{-1}$ 에서 일어났다. ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(III)$ 전하이동 전이는 $39000 \sim 41000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 일어났다. ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ 의 결정장 전이는 관찰되지 않았는데 이것은 강한 전하이동 전이의 흡수에 의하여 약한 결정장 전이가 가리워졌기 때문이라고 생각된다.

인 용 문 헌

1. B. Klason, *Ber.*, **34**, 1481 (1901).
2. R. G. James and Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2145 (1927).
3. Henry Mills Spittle and William Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1748 (1931).
4. E. A. Allen, M. F. Neuman, *Inorg. Chem.*, **3**, 1612 (1964).
5. E. A. Allen, B. J. Bridson, D. A. Edward, G. W. A. Fowles and R. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4649 (1963).
6. B. J. Bridson, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murry and R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (A) 1925 (1967).
7. J. H. Garside, *J. Chem. Soc.*, 6634 (1965).
8. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 4944 (1964).
9. M. C. Halder, H. K. Saha, *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 231 (1967).
10. H. Sabat, M. F. Rudolf and B. Jezowska-Trzebiatowska, *Inorg. Chimica. Acta.*, **7**, 365 (1972).
11. R. L. Dutta and B. Chatterjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 685 (1967).
12. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
13. H. B. Gray and C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
14. C. R. Hare, I. Bernal and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 831 (1962).
15. K. Kodama, "Methods of Quantitative Inorganic Analysis" pp. 77-78, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1963.
16. H. Freiser, W. L. Glowacki, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 514 (1949).
17. R. B. Hanna, Jr, J. H. Lieblich, A. G. Renrew, *ibid.*, **71**, 3733 (1949).
18. J. L. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" p. 233. Methuen & Co. London 1951.
19. Hideyo Shindo and Shinzo Tamura, *Chem. Pharm. Bull.*, **4**, 292 (1956).
20. Hideyo Shindo, *ibid.*, **8**, 845 (1960).
21. Clarence Karr, Jr., Patricia A. Estep, Anthony J. Papa, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 152 (1959).
22. R. G. James and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2726 (1928).
23. (a) Von H. Funk und H. Böhland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318**, 169 (1962).
- (b) 崔圭源, 吳浚錫, 李光雨, 大韓化學會誌, **7**, 170 (1963).
24. Vogel, Arthur I. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis," pp. 472-473, 4th Ed. Longman, London, 1978.
25. R. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1402 (1932).
26. Margareta Avram, "Infrared Spectroscopy", pp. 302-325, Wiley Interscience, New York, 1972.
27. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," 2nd Ed., pp. 1206-1224, Aldrich Chemical Co., Wisconsin, 1945.
28. 吳相午, 金昌洙, 大韓化學會誌, **25**, 263 (1981).
29. B. Jezowska-Trzebiatowska and J. Hanuza, *J. Mo. Struct.*, **19**, 109 (1973).
30. Sabatini and Bertini, *Inorg. Chem.*, **5**, 204 (1966).
31. H. K. Saha and M. C. Halder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3097 (1972).
32. H. K. Saha and M. C. Halder, *ibid.*, **33**, 3719 (1971).
33. 金昌洙, 吳相午, 大韓化學會誌, **6**, 378 (1982).
34. G. J. Sutton, *Austr. J. Chem.*, **12**, 122 (1959).