

## Molybdenum 錯物에 관한 研究(I)

慶北大學校 文理科大學 化學科

吳 相 午

(1968. 3. 21. 受理)

### Studies on the Molybdenum Complexes

by

SANG-OH OH

Dept. of Chem., College of Liberal Arts and Sciences, Kyungpook National Univ., Taegu

(Received March 21, 1968)

#### ABSTRACT

A series of Molybdenum thiocyanate complex has been prepared as new compound:  $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2\text{Py}$ ,  $\text{MoO}(\text{CNS})_4\text{Py}$ ,  $\text{MoO}_2(\text{CNS}) \cdot 3\text{Py}$ ,  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$ , where Py=Pyridine. Properties and configuration of the complexes were studied by chemical and physical method.

#### 序 論

Molybdenum oxochloride compound 와 oxothiocyanate compound 에 대하여 報告되어 왔다. Krauss 와 Huber<sup>(1)</sup> 는  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  에 여러가지의 aprotic ligand 卽 oxygen donor ligand(無水酸에스텔, 에틸, 케톤, 알데히도와 니트릴)를 反應하여 많은 數의 配位化合物을 얻어 報告하였다. 이들 化合物은  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2$  ligand 型이고 無色이며 水에 對하여 銳敏한 潮解性을 나타낸다.

Horner 와 Tyree<sup>(2)</sup> 는  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  에  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  등을 反應시켜  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2$  ligand 의 配位化合物을 얻었다. 2, 2'-bipyridine 과 1, 10-phenanthroline<sup>(3)</sup>을 作用시켜  $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{L}$  型의 化合物을 얻었다. Melvin 과 Moore<sup>(4)</sup> 는  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  에 acetyl acetone 을 反應시켜 黃色의  $\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  을 N, N'-dimethyl formamide, N, N'-dimethyl acetamide 등의 amide 를 反應시켜 空氣속에서 安定한  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$  化合物을 얻었다. Dimethyl sulfoxid, pyridine 등을  $\text{MoCl}_3$  에 反應시켜  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  와  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  을 얻었다. F. Allen 과 H. M. Neumann<sup>(5)</sup> 은  $(\text{NH}_4)_2$

$\text{MoOBr}_6$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{MoOBr}_6$ ,  $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Br}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  를 合成하였다. O. K. Mcforland<sup>(6)</sup> 는  $(\text{C}_9\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}$ ,  $\text{MoO}(\text{CNS})_4$  를 合成하였다. P. C. H. Mitchell 와 R. J. P. William<sup>(7)</sup> 은 molybdenum 錯物에 對하여 많이 研究하였으며 nitrobenzene 속에서 電氣傳導度를 測定하여  $(\text{PyH})_2\text{Mo}(\text{NCS})_6$ ,  $(\text{PyH})_3\text{MoO}_2(\text{NCS})_3$ ,  $(\text{PyH})_4\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6$  의 分子式을 定하였다.

以上과 같이 molybdenum 錯物에 對하여 많이 報告되었으나 配位數, 구조, 色 등 여러가지 現象이 確實치 않은 點이 많다. 本人은 molybdenum 錯物에 pyridine, ammonia, formamide 를 作用하여 여러가지 色의 化合物을 얻었다. 이들 化合物中 分離精製가 可能한 結晶體를 化學分析하여 成分을 定하고 infrared spectra, 示差熱分析, adsorption spectra 등을 測定한 結果를 報告한다.

#### 實 驗

##### 1) 試 藥

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , ethylacetate,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , pyridine, formamide 등 試藥은

一級을 使用하였다.

## 2) 錯物의 合成

### a) $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$ 의 合成

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  4 gr을 물 20 ml에 溶解하고  $\text{NH}_4\text{CNS}$  2 gr을 2 ml 물에 溶解하여 두 溶液을 섞은 다음 冷水로 冷却하면서 진한 黃酸 5 ml를 徐徐히 加하였다. 이것을 分液깔때기에 옮기고 ethylacetate 50 ml를 加하여 흔들면서 두層이 完全히 分離한 뒤 ethyl acetate層을 取하여 water bath에서 끓여서 2 ml의 pyridine을 加하였다. 冷却한 다음 沈澱物을 glass filter에서 여과하고 ethyl acetate로 洗滌하여 黃色의 고운 結晶體를 얻었다.

### b) $\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$ 의 合成

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  4 gr을 물 20 ml에 溶解하고  $\text{NH}_4\text{CNS}$  10 gr을 2 ml의 물에 溶解하여, 溶液을 섞은 다음 冷水로 冷却하면서 진한 黃酸 7 ml를 徐徐히 加하였다. 이것을 分液깔때기에 옮기고 ethyl acetate 50 ml를 加하여 흔들어서 두層이 完全히 分離한 다음 ethyl acetate層을 取하여 water bath에서 끓이고 2 ml의 pyridine을 加하였다. 冷却한 것을 glass filter에서 여과하고 acetone으로 洗滌하고 ethyl acetate로 다시 洗滌하여 desiccator에서 乾燥하여 微靑色의 結晶體를 얻었다.

### c) $\text{MoO}_2(\text{CNS}) \cdot 3\text{Py}$ 의 合成

前記와 같은 方法으로 合成하였으나 다만 量만 相異하게 하였다. 卽  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  3 gr을 20 ml 물에 溶解하고  $\text{NH}_4\text{CNS}$  1.5 gr을 물 2 ml에 溶解한 液에 섞은 다음 冷水로 冷却하면서 진한 黃酸 5 ml를 徐徐히 加하였다. 이것을 分液깔때기에 옮겨서 ethyl acetate 50 ml를 加하여 흔들어서 두層이 完全히 分離한 뒤에 ethyl acetate層을 取하여 water bath에서 끓이면서 8 ml pyridine을 加하였다. 이것을 冷却하여서 沈澱物을 glass filter에서 acetone과 ethyl acetate로 洗滌하여 白色의 고운 結晶體를 얻었다.

### d) $\text{MoO}(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 의 合成

184 m mole의 KCNS에 23 m mole의 Mo와 11 ml의 진한 鹽酸을 넣고 약 70 ml로 묽힌 후 1.5 gr의  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 를 넣어 약 10 分間 加熱하여 完全히 赤血色의 Mo(V)의 thiocyanate complex를 얻었다<sup>(9)</sup>. 이 용액을 冷却한 다음 약 70 ml의 ethyl acetate로 抽出한 液에 ammonia gas를 通過시켜 黃赤色의 化合物을 얻어 glass filter에서 ethyl acetate로 씻어서 結晶體를 얻었다.

### e) $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$ 의 合成

$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 를 合成할때 만들었던 것과 같이 Mo(V)-thiocyanate를 만들어서 여기에 formamide를 2 mole 되짚음 加하여 三角 flask에 넣고  $\text{N}_2$ 를 通過하면서 4時間 加熱하여 黃赤色의 結晶體를 얻었다. 이것을 ethyl acetate로 洗滌하고 desiccator에서 건조하였다.

## 3) 錯物의 分析

### a) Molybdenum의 分析

試料에 0.5 ml의 묽은 鹽酸을 加하여 加熱하면서 酸化시킨 다음 9 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 ml를 加하여 加熱하면서 有機物, ammonia, 鹽酸,  $\text{CNS}^-$  등을 날라 보내고 完全히 無色이 된 뒤 Jones reductor를 通過하여 Mo(III)로 還元한 것을 ferric-alum 溶液에 反어서 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  標準溶液으로 滴定하였다<sup>(9)</sup>.

### b) $\text{SCN}^-$ 의 分析

試料을 dil.  $\text{HNO}_3$ 에 溶解시키고 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  標準溶液을 加하고 water bath에서 加熱하여 응결시킨 다음 ferric alum indicator를 써서 0.1 N KCNS 標準溶液으로 滴定하여  $\text{CNS}^-$  量을 分析하였다<sup>(10)</sup>.

### c) Pyridine의 分析

試料에 진한 NaOH 溶液을 加하여 유리한 pyridine을 steam distillation하여 標定된 0.1 N HCl에 吸收시키고 여기에 brom-phenol blue indicator를 써서 0.1 N NaOH 標準溶液으로 滴定하여 定量하였다<sup>(11)</sup>.

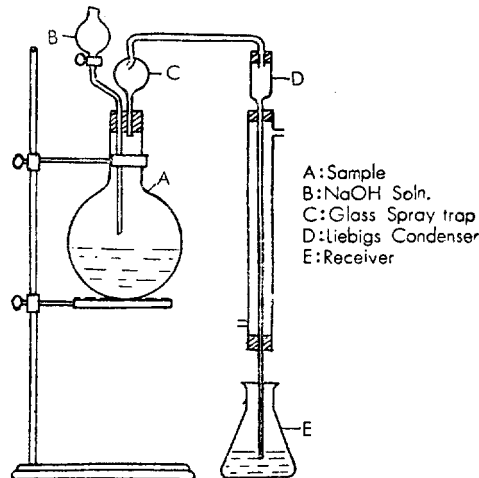


Figure 1. Apparatus for ammonia distillation

## d) Ammonia 의 分析

試料를 一定量 取하여 溶解시키고 여기에 진한 NaOH 溶液을 加하여 다음 Fig. 1 과 같이 加熱하여 0.1N HCl 에 吸收시키고 methyl red indicator 를 써서 0.1N NaOH 標準溶液으로 滴定하여 定量하였다<sup>(13)</sup>.

## 4) Infrared spectra

infrared spectra는 Beckman spectrophotometer model IR 4 를 써서 650~5000  $\text{cm}^{-1}$  範圍에서 試料를 nujol 과 잘 混合하여 recording 하여 測定하였다.

## 5) Differential thermal analysis

Du Pont 製 示差熱分析計를 써서 50°C 에서 徐徐히 溫度를 올려서 색깔 변화와 分解點을 調査하였다.

## 6) Adsorption spectra

Beckman D B spectrophotometer 를 써서 물을 reference 로 하여 recording 하였다.

## 結果 및 考察

本人이 合成한 Mo-thiocyanate 의 pyridine 錯物은 還元劑로써 Hg, Ag-reductor, KI,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ , electrolytic reduction 등을 使用하지 않고  $\text{NH}_4\text{CNS}$  를  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性에서 反應시켰다. 따라서  $\text{NH}_4\text{CNS}$  가 還元 役割을 하면서 配位子로서도 役割한다고 생각된다.

$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$  와  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$  는 ethyl acetate 層에 抽出한 molybdenum thiocyanate 錯

Table 1. Mole ratio and the chemical analysis results of  $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$ 

No. of Exp.	Mo%	CNS%	Py%
1	30.12	35.02	24.05
2	30.21	35.04	24.02
3	30.15	35.21	24.10
Mean	30.16	35.09	24.06
Mole ratio	0.314	0.615	0.304
	1	2	1

Table 2. Mole ratio and the chemical analysis results of  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{Py}$ 

No. of Exp.	Mo%	CNS%	Py%
1	22.61	55.01	18.81
2	22.63	55.12	19.02
3	22.58	55.03	19.01
Mean	22.61	55.03	18.95
Mole ratio	0.235	0.949	0.239
	1	4	1

Table 3. Mole ratio and the chemical analysis results of  $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{Py}$ 

No. of Exp.	Mo%	CNS%	Py%
1	22.51	13.52	56.42
2	22.54	13.54	56.38
3	22.60	13.49	56.43
Mean	22.55	13.517	56.41
Mole ratio	0.235	0.233	0.714
	1	1	3

Table 4. Mole ratio and the chemical analysis results of  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 

No. of Exp.	Mo%	CNS%	$\text{NH}_3\%$
1	30.01	54.42	10.72
2	30.12	54.34	10.69
3	29.82	54.38	10.74
Mean	29.98	54.38	10.72
Mole ratio	0.312	0.937	0.633
	1	3	2

Table 5. Mole ratio and the chemical analysis results of  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$ \*

No. of Exp.	Mo%	CNS%	Residuary value
1	25.89	45.90	
2	25.78	45.88	
3	25.80	45.73	
Mean	25.82	45.83	28.35
Mole ratio	0.269	0.790	
	1.00	2.98	

\*이 錯物에서  $\text{HCONH}_2$  의 分析은 困難하므로 Mo 와 CNS 의 分析值를 全體에서 總量을 이 錯物에 結合한  $\text{HCONH}_2$  와 Mo 에 結合한 O 라고 生覺하여 成分比를 내이 가장 가까운 整数의 值를 取한것이  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$  이다.

Mole 比			Mole 比		
Mo	CNS	O·2HCONH <sub>2</sub>	Mo	CNS	2O·2HCONH <sub>2</sub>
25.82	45.83	28.35	25.82	45.83	28.35
95.95	58.09	106.00	95.95	58.09	122.00
1.00	2.93	1.00	1.15	3.33	1.00

物에  $\text{NH}_3$  와  $\text{HCONH}_2$  가 附加하여  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$  錯物이 生져서 配位數 6 을 차지한 安定한 化合物이 生진다고 생각할 수 있다.

Pyridine 의 錯物은 潮解性이 큰에 比하여 이들은 大 端히 安定하다. 이 錯物의 化學分析을 한 結果는 Table 1~5 과 같다.

Infrared spectra 는 다음 Fig. 2~7 과 같다. 合成한 모든 錯物은 다같이 thiocyanate C-N stretching fre-

quency 가 2080  $\text{cm}^{-1}$ 에서 强하게 나타나고 있다. 이것은 N을 통하여 結合된 SCN ion을 나타내는 C—N의 stretching frequency에 해당한다<sup>(13)</sup>. 490~460  $\text{cm}^{-1}$  사이의 SCN bending mode範圍는 測定한範圍 外임으로 確認할 수 없다.

錯物이 Mo=O group를 가지는 單純한 molybdenyl oxygen이 吸收하는 化合物과 MoO<sub>2</sub><sup>+</sup> group의 吸收하는 波長은 各各 確認할수 있으나 어느程度에 매하여 酸化數를 고려하여 oxo 혹은 dioxo compound라 假定할수 있다. O=Mo=O가 더 낮은 frequency를 가지

는 것은 trans MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>를 가진 化合物이라 생각할 수 있고 trans 效果에 依하여 Mo=O가 서로 弱하게 된때 基因한다고 생각된다. 이것은 X-ray의 確認이 없었어도 trans로 O가 結合한다면 Mo—O의 吸收가 낮은 波長쪽 일것이라 생각되며 一直線에 結合한다고 믿어진다.

[MoO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> group에서 MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>는 O가 cis型으로 結合하고 있으므로 980  $\text{cm}^{-1}$ 에 强하게 吸收된것이<sup>(14)</sup> 위의 說明을 뒷받침 해준다. Pyridine은 Nujol과 같은 C—C, C—H의 結合이므로 明確하게 吸收 peak를 볼 수 없다.

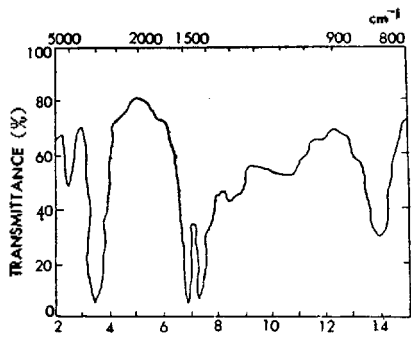


Figure 2. Infrared spectra of Nujol

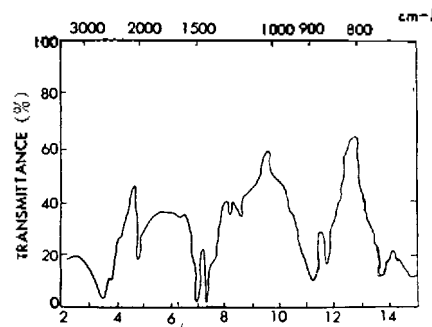


Figure 3. Infrared spectra of MoO<sub>2</sub>(CNS)·3Py

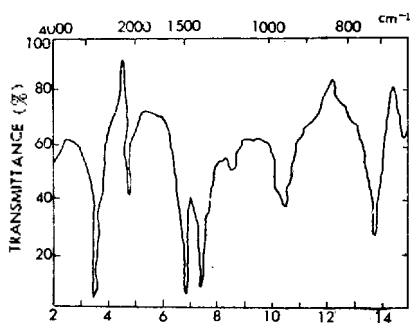


Figure 4. Infrared spectra of MoO(CNS)<sub>4</sub>·Py

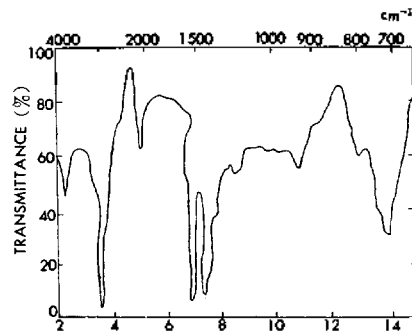


Figure 5. Infrared spectra of MoO<sub>2</sub>(CNS)<sub>2</sub>·Py

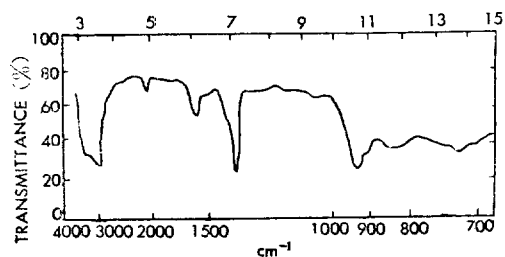


Figure 6. Infrared spectra of MoO(CNS)<sub>3</sub>·2NH<sub>3</sub>

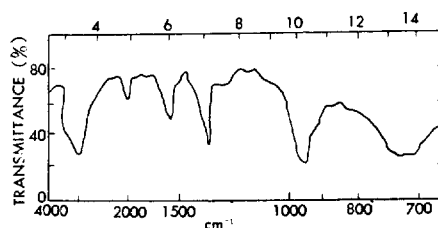


Figure 7. Infrared spectra of MoO(CNS)<sub>3</sub>·2HCoNH<sub>2</sub>

示差熱分析은 다음 Fig. 8과 같이 50°C에서 溫度를 徐徐히 높이면서 分解點과 色갈의 變化를 調査하였다.

MoO(CNS)<sub>4</sub>·Py는 315°C에서 비등하여 sharp하게 分解한다. 그외는 모두 溫度에 따라 色갈이 相異한 化

Table 6. Mo—O—O Infrared absorption

Comp.	cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>3</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sup>(15)</sup>	Mo=O frequency 970
MoOCl <sub>3</sub> ·2Py <sup>(15)</sup>	" 966
MoO(CNS) <sub>4</sub> ·Py.	" 960
MoO(CNS) <sub>3</sub> ·2NH <sub>3</sub>	" 950
MoO(CNS) <sub>3</sub> ·2HCONH <sub>2</sub>	" 970
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>(15)</sup>	O=Mo=O frequency 905
MoO <sub>2</sub> (Oxinate) <sub>2</sub> <sup>(15)</sup>	" 903
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·2DMF <sup>(15)</sup>	" 905
MoO <sub>2</sub> (CNS) <sub>2</sub> ·Py	" 905
MoO <sub>2</sub> (CNS)·3Py	" 905

Table 7. C—N Infrared absorption

Comp.	C—N frequency, cm <sup>-1</sup>
[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N) <sub>2</sub> Re(SCN) <sub>6</sub> ] <sup>(19)</sup>	2050
[Co(tren)CNCS]SCN <sup>(20)</sup>	2085
MoO <sub>2</sub> (CNS) <sub>2</sub> ·Py	2080
MoO(CNS) <sub>4</sub> ·Py	2080
MoO <sub>2</sub> (CNS)·3Py	2080
MoO(CNS) <sub>3</sub> ·2NH <sub>3</sub>	2080
MoO(CNS) <sub>3</sub> ·2HCONH <sub>2</sub>	2080

化合物이 된다. 이는 附加物이 分解하고 또 molybdenum 이 酸化하는데 基因한다. MoO<sub>2</sub>(CNS)<sub>4</sub>·Py 와 MoO<sub>2</sub>(CNS)·3Py는 有機溶媒에는 녹지 않고 물과 反應하여서 파랑색의 化合物이 생긴다. 이들의 absorption spectra

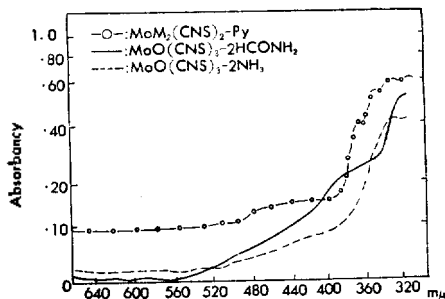


Figure 9. Visible and near-ultraviolet absorption curves

를 測定할수 있다. 다음 Fig. 9와 같이 MoO<sub>2</sub>(CNS)<sub>2</sub>·Py는 380mμ 과 370mμ 에 吸收 peak 가 있고 MoO(CNS)<sub>3</sub>·2NH<sub>3</sub> 와 MoO(CNS)<sub>3</sub>·2HCONH<sub>2</sub>는 520 mμ 에서 徐徐히 增加하여 360 mμ 에 이르나 peak 를 찾아 볼수 없다.

試料를 一定量 取한 液에 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 過量을 加하여 錯物에 있는 Mo을 酸化시키고 남아있는 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 KI를 加하였다. 이때 生진 I<sub>2</sub>를 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 標準溶液으로 滴定하여 酸化數를 求하니 合成한 錯物에 있는 Mo은 全部 5價 狀態였다<sup>(18)</sup>.

以上과 같이 MoO<sub>2</sub>(CNS)<sub>2</sub>·Py, MoO(CNS)<sub>4</sub>·Py, MoO<sub>2</sub>(CNS)·3Py, Mo(CNS)<sub>3</sub>·2NH<sub>3</sub>, MoO(CNS)<sub>3</sub>·2HCONH<sub>2</sub>를 合成하고 그 性質을 調査하여 報告한다.

本實驗을 도와주신 吳浚錫博士와 金屬·燃料 研究所에 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

引用文獻

- 1) H. L. Krauss and M. W. Huber, *Chem. Ber.* **94**, 2864 (1964).
- 2) M. Horner and S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.*, **1**, 122 (1962)
- 1) P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963)
- 4) M. L. Larson and Fred W. Moore, *Inorg. Chem.*, **5**, 801 (1966)
- 5) J. F. Allen and H. M. Neuman, *Inorg. Chem.*, **3**, 1612 (1964)

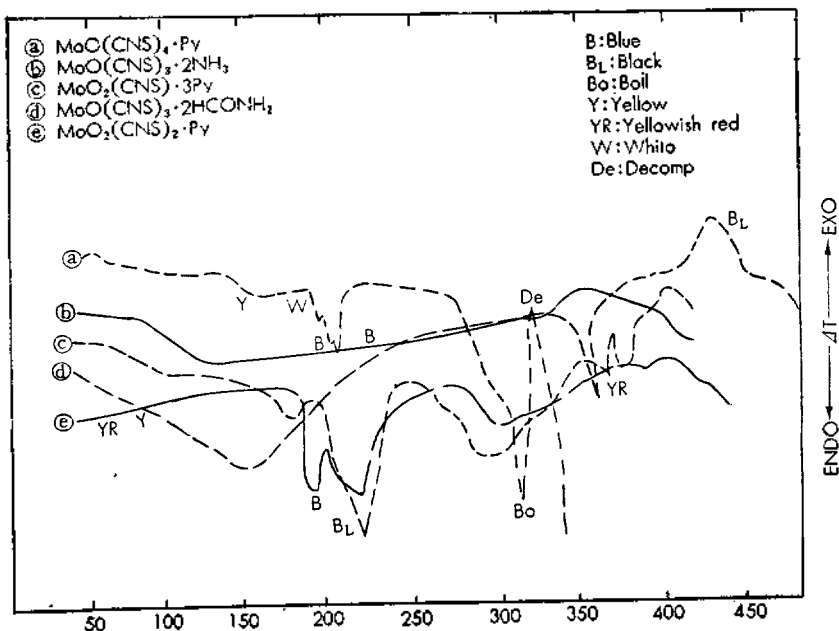


Figure 8. The results of differential thermal analysis

- 6) O. K. Mcfarland, *Analy. Chem.*, **36**, 2489 (1964)
- 7) Mitchell and William, *J. Chem. Soc.*, 4570 (1962)
- 8) 崔, 吳, 李, 大韓化學會誌, **7**, 170 (1963)
- 9) G. Charlot and Donise, *Quantitative Inorg. analysis*, p. 491
- 10) W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, p. 147
- 11) J. A. Frits, *Inorg. Chem.*, **2**, 549 (1963)
- 12) Arthur A. Vogel, *Quantitative Inorg. Chem.*, p. 247
- 13) M. Ciampolini and P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, **6**, 1261 (1967)
- 14) M. L. Lareon and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, **5**, 801 (1966)
- 15) M. L. Lareon and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, **5**, 801 (1966)
- 16) A. F. Cotton and W. R. Robinson, *Inorg. Chem.*, **6**, 927 (1967)
- 17) M. Ciampolini and Paoletti, *Inorg. Chem.*, **6**, 1261 (1967)
- 18) T. M. Brow and Bryan Ruble, *Inorg. Chem.*, **6**, 1335 (1967)