

Molybdenum 錯物에 對한 研究(Ⅰ)

慶北大學校 文理科學 化學科

吳 相 午

(1968. 9. 10 受理)

Studies on the Molybdenum Complexes(Ⅰ)

by

SANG-OH OH

*Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Kyungpook National University, Taegu*

(Received September 10, 1968)

ABSTRACT

Molybdenum chelate compounds have been prepared as new compounds; $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ and $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$. Properties and configuration of the complexes were studied by chemical and physical method.

序 論

Chelating ligand로서 1, 10-phenanthroline, 2, 2'-bipyridine 과 8-hydroxy quinoline 은 여러 金屬 ion 과 比較的 安定한 錯物을 形成하므로 이를 利用하여 分析 試藥으로 널리 利用됨은 잘 알려진 事實이다. 한편 Horner 와 Tyree⁽¹⁾는 MoO_2Cl_2 에 2, 2'-bipyridine 과 1, 10-phenanthroline 을 反應시켜 MoOCl_2 L 型의 化合物을 얻었다. 또한 Mo 과 強力한 chelating ligand 인 8-hydroxy quinoline 間에 形成하는 錯物인 bis(8-hydroxy quinolino) dioxo molybdenum(VI), $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ⁽²⁾ 와 tris (8-hydroxy quinolino) molybdenum (III), $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ ⁽³⁾ 에 對하여 研究되었다. 그 外 molybdenum oxyhalide 에 chelating ligand 를 反應시켜 附加化合物을 合成하여 그 性質을 檢討하였으나⁽⁴⁾ molybdenum(V) thiocyanate 錯物에 ligand 를 作用시켜 얻는 錯物은 別로 研究되지 않았다. 다만 pyridine⁽⁵⁾⁽⁶⁾ 과 ammonia⁽⁷⁾ 등 附加된 몇가지 錯物만이 報告되었다. 本實驗에서는 molybdenum(V) thiocyanate 錯物

에 1, 10-phenanthroline, 2, 2'-bipyridine 과 8-hydroxy quinoline 을 反應시켜 새로운 化合物인 $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 과 $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ 錯物을 合成하여 그 熱分解過程, adsorption spectra, infrared spectra 등을 測定하여 이들 化合物을 檢討하였다.

實 驗

(1) 試藥 및 機器

試藥은 一級 및 特級試藥을 精製하지 않고 그대로 使用하였으며, 機器로는 Du Pont 900 type differential thermal analyzer., Beckman ㉔ infrared, Beckman DB spectrophotometer 와 Stanton thermo balance 를 使用하였다.

(2) 錯物의 合成

(a) $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4g/20ml H_2O 를 NH_4SCN 10g/20ml H_2O 에 붓고 10ml 濃 HCl 을 넣은 다음 70ml 로 묽힌 후 1.5g 의 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 을 넣어 10 分間 加熱

하여 完全히 赤血色의 Mo(V)의 thiocyanate complex⁽⁶⁾를 얻어서 이것을 70ml ethyl acetate로 抽出하여 ethyl acetate 층을 three-neck flask에 받고 1g의 1,10-phenanthroline을 無水 alcohol에 녹인것을 前記 molybdenum(V) thiocyanate에 加하여 질소 gas를 通하여 60°~70°C 加熱하며 反應시켜 合成하였다. 收率 85.57%. Ethyl acetate로 씻고난 다음 물과 ethyl ether로 씻어서 赤紫色의 結晶體를 얻어 desicator에서 말렸다.

(b) MoO(CNS)₃ · C₁₀H₈N₂

前記 MoO(CNS)₃ · 2C₁₂H₈N₂ 合成과 같이 얻은 Mo(V) thiocyanate 錯物에 2,2'-bipyridine 3.5g을 無水 alcohol에 녹여 前記와 같이 反應시켜 赤紫色의 結晶體를 얻었다(收率 75.3%).

(c) MoO(CNS) · 2C₉H₆ON

8-Hydroxy quinoline 4.7g을 無水 alcohol에 녹여 前記 二種의 合成과 똑같이 反應시켜 赤黃色의 結晶體를 얻었다.

(3) 錯物 및 分解物의 分析

이상과 같이하여 얻은 錯物의 元素分析 結果는 Table 1과 같다. Mo은 Jones's reductor⁽⁹⁾ 方法으로 하였다.

(4) 錯物의 酸化數⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

試料의 一定量에 K₂Cr₂O₇ 溶液을 過量 加하여 錯物의 Mo을 酸化시키고 남아있는 K₂Cr₂O₇을 KI와 反應시켜서 생긴 I₂을 Na₂S₂O₃의 標準溶液으로 滴定하여 酸化數를 定하였다.

Table 1. Analytical and physical data for the molybdenum complexes

Compound	Color	MP (°C)	Oxidation state	% Mo		% C		% S		% N	
				Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
MoO(CNS) ₃ · 2C ₁₂ H ₈ N ₂	Red violet	352	5.02	14.71	14.65	50.13	50.20	14.85	15.02	15.10	14.47
MoO(CNS) ₃ · C ₁₀ H ₈ N ₂	Red violet	326	4.98	21.71	21.67	35.30	35.28	21.71	22.13	15.83	16.03
MoO(CNS) ₂ · 2C ₉ H ₆ ON	Red yellow	360	4.82	20.84	20.35	49.53	50.21	6.98	7.02	9.12	8.78

Table 2. Molybdenum analysis of thermal decomposition product

Complex	Decomp. temp. (°C)	Mo (%)		Thermal decomposed products
		Calcd.	Found	
MoO(CNS) ₃ · 2C ₁₂ H ₈ N ₂	260~320	20.58	21.75	MoOC(CNS) ₃ · C ₁₂ H ₈ N ₂
	360~410	39.33	38.21	MoO ₂ (CNS) ₂
	500~	66.66	65.24	MoO ₃
MoO(CNS) ₃ · C ₁₀ H ₈ N ₂	290~330	33.55	32.46	MoO(CNS) ₃
	380~	66.66	67.05	MoO ₃
MoO(CNS) ₂ · 2C ₉ H ₆ ON	420~470	33.05	32.05	MoO ₂ · 2C ₉ H ₆ ON
	650~	66.66	66.23	MoO ₃

結果 및 考察

(1) 錯物의 物理的 性質

얻어진 새로운 錯物은 molybdenum(V) thiocyanate와 ligand의 相互作用에 依하여 比較的 쉽게 生成되며 合成中 酸化를 防止하기 爲하여 N₂ 氣流속에서 反應시켰다. 特殊한 色을 가진 이 結合體는 大氣中에서 大端히 安定하며 MoO(CNS)₃ · 2C₁₂H₈N₂와 MoO(CNS)₃ · C₁₀H₈N₂는 물에는 녹지 않으나 pyridine, D. M. F. 에는 녹아 다른色의 化合物이 된다. MoO(CNS)₂ · 2C₉H₆ON은 benzene에는 少量 녹고 pyridine 및 D. M. F. 와 比較적 잘 反應한다.

(2) 錯物의 熱에 對한 性質

a) DTA analysis

大氣中에서 유리구슬을 표준으로 하여 20°C/mm으로 加熱하여 얻어진 DTA 曲線은 Fig. 1에 나타 내었

다. 試料管에 4mm 높이 程度의 試料를 取하여 500°C까지 溫度를 上昇시켜 各溫度에 따른 變化를 調査하

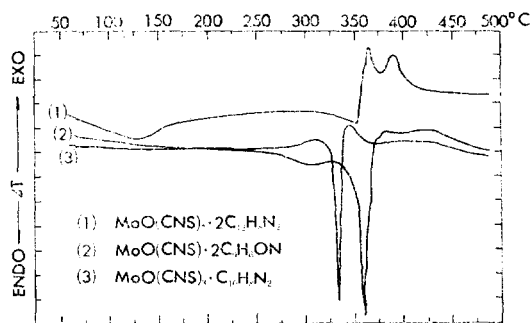


Figure 1. Differential thermal analysis of molybdenum complexes

였다. $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 는 약 352°C 에서 용융하여 1, 10-phenanthroline 이 分解하고 發熱 peak 에서는 酸化된다. 다음 375°C 근처에서의 吸熱 peak 는 1, 10-phenanthroline 과 CNS^- 한分子가 分解한다. 400°C 근처에서는 全部 分解하여 MoO_3 가 생긴다고 생각된다. $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 는 325°C 근처에서 吸熱 peak 를 나타내고 $\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ 은 400°C 근처에서 吸熱 peak 를 나타낸다. 이들 peak 에서 ligand 가 分解된다.

b) TGA analysis

大氣中에서 150mg 程度의 精密한 坩의 sample 을 取하여 heating rate $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 加熱하여 얻어진 weightloss curve 는 Fig. 2 에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것같이 $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 는 200°C 까지 weightloss 가 없다가 $200\sim 260^\circ\text{C}$ 사이에서 33.6

Table 3. Heated temperature and weightloss for $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt.	Wt. loss	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt.	Wt. loss
30	23.4617	0.1422	280	23.4295	0.1100
30	23.4615	0.1420	290	23.4287	0.1092
40	23.4611	0.1416	300	23.4286	0.1091
50	23.4605	0.1410	310	23.4285	0.1090
60	23.4587	0.1392	320	23.4264	0.1069
80	23.4583	0.1388	330	23.4226	0.1031
90	23.4577	0.1382	335	23.4145	0.0950
100	23.4576	0.1381	340	23.4123	0.0928
110	23.4574	0.1379	350	23.4037	0.0852
120	23.4571	0.1376	360	23.3930	0.0735
130	23.4568	0.1373	370	23.3877	0.0682
140	23.4566	0.1371	390	23.3847	0.0652
160	23.4560	0.1365	410	23.3878	0.0683
170	23.4556	0.1361	420	23.3828	0.0633
185	23.4550	0.1355	430	23.3774	0.0579
190	23.4541	0.1346	445	23.3729	0.0534
210	23.4531	0.1336	450	23.3712	0.0517
220	23.4520	0.1325	470	23.3670	0.0475
230	23.4505	0.1310	485	23.3652	0.0457
240	23.4485	0.1290	510	23.3637	0.0442
250	23.4434	0.1239	545	23.3626	0.0431
255	23.4398	0.1203	570	23.3623	0.0428
265	23.4362	0.1167	610	23.3619	0.0424
270	23.4515	0.1120			

%, $320\sim 360^\circ\text{C}$ 사이에서 42.7%, $400\sim 500^\circ\text{C}$ 사이에서 21.72%의 weightloss 가 있다. $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 는 200°C 까지 weightloss 가 없다가 $200\sim 290^\circ\text{C}$ 사이 47.27%, $330\sim 380^\circ\text{C}$ 사이 57.72%의 weightloss 가 있다. $\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ 은 300°C 까지 一定하다가 $300\sim 420^\circ\text{C}$ 사이 15.78%, $470\sim 650^\circ\text{C}$ 사이 83.13%의 weightloss 가 있다. 各 段階에서의 Mo 分析

Table 4. Heated temperature and weightloss for $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt.	Wt. loss	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt.	Wt. loss
30	23.5129	0.1394	280	23.4955	0.1220
30	23.5127	0.1392	290	23.4891	0.1156
30	23.5125	0.1390	295	23.4697	0.0962
40	23.5122	0.1387	300	23.4685	0.0950
50	23.5153	0.1380	310	23.4667	0.0932
60	23.5113	0.1378	320	23.4650	0.0915
75	23.5112	0.1377	335	23.4567	0.0832
80	23.5110	0.1375	340	23.4425	0.0690
100	23.5106	0.1371	355	23.4327	0.0612
110	23.5103	0.1368	370	23.4283	0.0548
130	23.5100	0.1365	380	23.4249	0.0514
140	23.5097	0.1362	390	23.4221	0.0486
160	23.5093	0.1358	400	23.4211	0.0476
170	23.5088	0.1353	410	23.4207	0.0472
180	23.5087	0.1352	430	23.4205	0.0470
190	23.5082	0.1347	455	23.4200	0.0465
200	23.5079	0.1344	495	23.4193	0.0458
210	23.5076	0.1341	500	23.4192	0.0457
220	23.5070	0.1335	540	23.4189	0.0454
225	23.5066	0.1331	550	23.4185	0.0450
230	23.5055	0.1320	570	23.4184	0.0449
250	23.5032	0.1297	580	23.4183	0.0448
260	23.5000	0.1265	590	23.4181	0.0446
270	23.4984	0.1249	600	33.4178	0.0443

Table 5. Heated temperature and weightloss for $\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt.	Wt. loss	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt.	Wt. loss
40	23.4621	0.1472	375	23.4416	0.1267
40	23.4619	0.1470	380	23.4394	0.1245
50	23.4618	0.1469	390	23.4384	0.1235
50	23.4612	0.1463	400	23.4383	0.1231
70	23.4610	0.1461	410	23.4372	0.1223
80	23.4606	0.1457	420	23.4366	0.1217
90	23.4600	0.1451	440	23.4346	0.1197
120	23.4597	0.1448	450	23.4349	0.120
130	23.4594	0.1445	470	23.4339	0.119
150	23.4590	0.1441	495	23.4259	0.1110
170	23.4587	0.1438	510	23.4217	0.1068
180	23.4586	0.1437	515	23.4146	0.0997
190	23.4582	0.1433	530	23.4070	0.0921
210	23.4579	0.1430	545	23.3962	0.0813
230	23.4574	0.1425	560	23.3889	0.0740
240	23.4571	0.1422	570	23.3850	0.0701
270	23.4559	0.1410	580	23.3786	0.0637
280	33.4557	0.1408	600	23.3720	0.0571
300	23.4646	0.1397	620	23.3635	0.0486
310	23.4639	0.1390	630	23.3589	0.0440
320	23.4530	0.1381	650	23.3554	0.0405
330	23.4515	0.1366	660	23.3551	0.0402
340	23.4489	0.1340	685	23.3548	0.0399
350	23.4463	0.1314	690	23.3544	0.0395
370	23.4442	0.1293	700	23.3537	0.0388

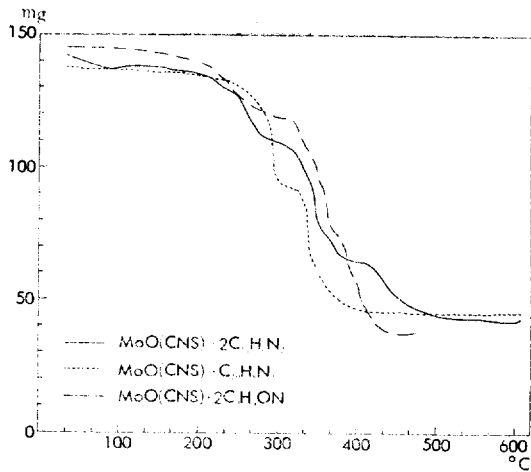
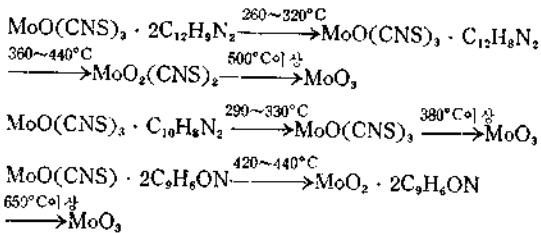


Figure 2. Weight loss curve of molybdenum complexes

値는 Table 2 와 잘 一致한다. DTA 分析値와 對照하여 熱分析 過程은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



(3) Infrared spectra

Chlating ligand 및 molybdenum(V)과의 錯物의 振動 spectra 는 nujol 에 잘 혼합하여 4,000~625cm⁻¹ 領域에서 測定하였으며 Fig. 3~8에 나타내었다. 錯物의 特性 ligand 에 對한 解析은 大體로 비슷한 構造를 가진 錯物⁽¹²⁾ 및 化合物⁽¹³⁾ 그리고 유리 ligand⁽¹⁴⁾와 比較하여 確認하였다. 그 結果는 Table 6~8에 收錄된 바와 같다. 一般적으로 그림에 나타낸 바와 같이 錯物은 ligand 와 비슷한 振動 spectra 를 나타내는데 重要な 差異는 Mo—O 結合特徵인 振動 band 와 CNS⁻의 特徵 振動 band 이다. MoO(CNS)₃ · 2C₁₂H₈N₂ 錯物의 infrared peak 는 Table 6에 나타낸 것과 같고 960cm⁻¹

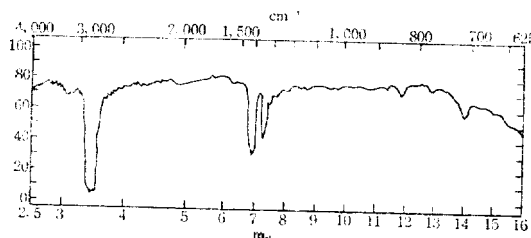


Figure 3. Infrared spectrum of 1,10-phenanthroline

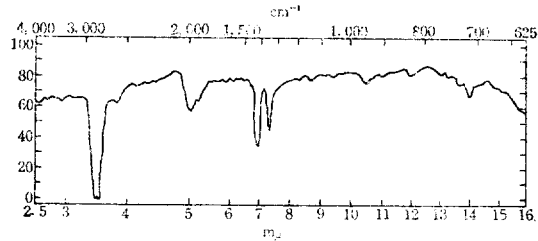


Figure 4. Infrared spectrum of MoO(CNS)₃ · 2C₁₂H₈N₂

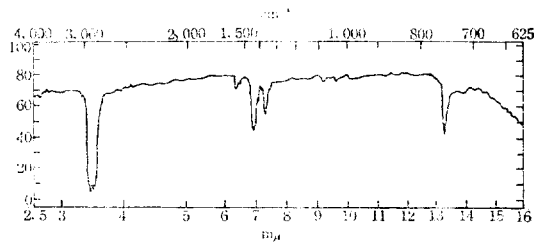


Figure 5. Infrared spectrum of 2,2'-bipyridine

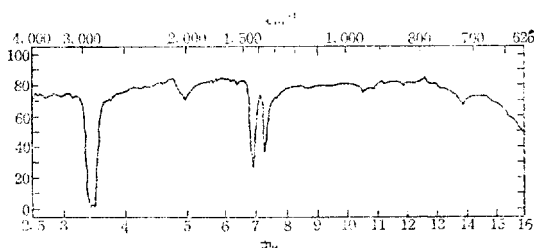


Figure 6. Infrared spectrum of MoO(CNS)₃ · C₁₀H₈N₂

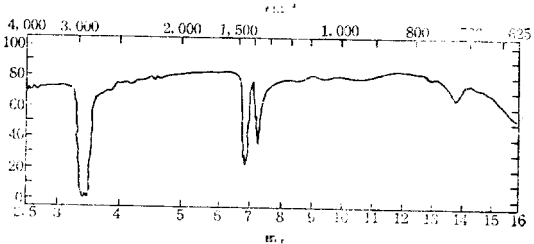


Figure 7. Infrared spectrum of nujol

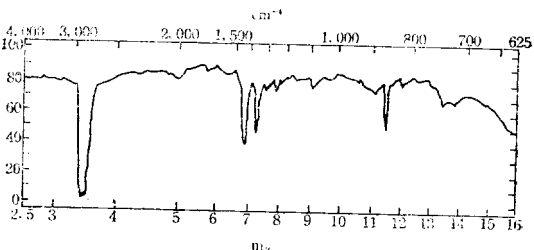


Figure 8. Infrared spectrum of MoO(CNS)₃ · 2C₉H₆ON

Table 6. Characteristic infrared spectral peak of the phenanthroline and $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

1, 10-Phenanthroline	$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Assignment
715 cm^{-1} s	715 cm^{-1} s	ring (nujol)
775 m	775 m	C—C—C
850 s	840 m	C—N
	960 s	Mo—O
1050 w	1050 w	=CH
1380 v. s	1380 v. s	CH_3 (nujol)
1450 v. s	1450 v. s	CH_3 (nujol)
	2060 v. s	$\text{C}\equiv\text{S}$ (CNS)
2900 v. s	2900 v. s	CH_3 (nujol)

Table 7. Characteristic infrared spectral peak of 2, 2'-bipyridine and $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

2, 2'-Bipyridine	$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Assignment
750 cm^{-1} v. s	715 cm^{-1} s	ring (nujol)
	950 m	Mo—O
1040 w	1040~1050 w	C—C ring
1350 v. s	1350 v. s	CH_3 ?
1450 v. s	1450 v. s	CH_3 (nujol)
1560 s		C=N
	2060 v. s	$\text{C}\equiv\text{N}$, CNS ⁻
2900 v. s	2900 v. s	CH_3

Table 8. Characteristic infrared spectral peak of 8-hydroxy quinoline and $\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$

8-Hydroxy quinoline	$\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$	Assignment
	720 cm^{-1} m	C—N
731 cm^{-1} s	740 m	H(ring) out of plane deformation
	825 s	=C—H
	860 v. s	$\text{C}\equiv\text{N}$ (CNS ⁻)
895 w	898 s	Mo—O
	1100 s	
1195 s	1220 v. w	O—H
1215 s		C—N
	1260 m	
1270 s		C—O
	1320 s	
	1450 v. s	CH_3 (nujol)
	1600 w	Phenyl ring
	2050 s	$\text{C}\equiv\text{N}$ (CNS ⁻)
	2900 v. s	CH_3

에서 peak는 Mo—O의 band⁽¹³⁾의證據이다. ligand 1, 10-phenanthroline 만의 infrared spectra는 850 cm^{-1} 에 sharp한 CN peak가 있으나 錯物에선 840 cm^{-1} 으로鈍化移動한 것은 質量이 큰金屬과 N의結合에依하여 CN結合 energy가 弱화된 까닭이라 생각된다. 2060

cm^{-1} 에서 CNS⁻의 $\text{C}\equiv\text{N}$ peak⁽¹⁴⁾가 나타나 있다. 그 외는 ligand의 peak와 같다. $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 는 Table 7과 같다. 950 cm^{-1} 에서 Mo—O의結合과 2060 cm^{-1} 에서 CNS⁻結合이 있음을 알 수 있다. 또 2, 2'-bipyridine은 750 cm^{-1} 에서 ring과 1560 cm^{-1} 에서 C=N가 나타나고 있으나 錯物에는 molybdenum과結合하므로 弱化되어 peak를 볼 수 없다. $\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ 는 Table 8에 나타난 것과 같다. 8-Hydroxy quinoline은 740 cm^{-1} 에서 강한 peak가 나타나나 이는 H(ring) out of plane deformation이다. 이의 錯物에는 H가 解離되고 O와 Mo가結合하므로 弱化되었다고 生覺된다. 1195 cm^{-1} 의 OH振動과 1215 cm^{-1} 의 C—N振動과 1270 cm^{-1} 의 CO振動이 錯物에서 없어지는 것은 錯物이 形成된證據이다. 이 錯物에도 역시 898 cm^{-1} 에서 Mo—O振動과 2050 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振動을 볼 수 있다. Mo—O結合의特徵 band는 960~980 cm^{-1} peak인데 이는 一般적으로 非對稱 Mo—O band (MoOCl_4 , MoOCl_3 등)의 伸縮 진동 band⁽¹⁵⁾이고 여기에 對하여 898 cm^{-1} 의 낮은 에너지 狀態는 O—Mo—O이 對稱이기 때문이다. 이를 고려한다면 $\text{MoO}(\text{CNS}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ 은 O—Mo—O⁽¹⁶⁾의 對稱構造(線狀)란 것과 잘 一致한다.

(4) 吸收 spectra

錯物의 U. V. 및 visible spectra는 Fig. 9에 나타내었다. 錯物은 다른 溶媒와는 反應이 빠르고 D. M. F.와는 比較的 느리므로 D. M. F.에 녹여 spectra를 record하였다. 이들 化合物이 350mm 근방에 最大 吸光度가 나타난 것은 d—d transition 즉 d' system인 Mo^{+5} 가 D. M. F. solvent에서 나타내는 $t_{2g} \rightarrow e_g$ transition이라고 생각된다.

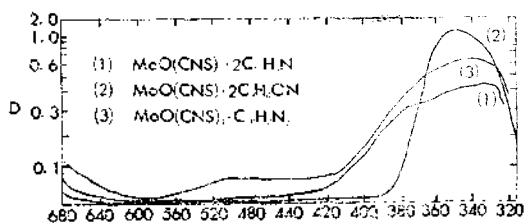


Figure 9. The electronic absorption spectra of the molybdenum complexes

끝으로 本 研究를 도와주신 吳浚錫博士와 施設을 빌려주신 金屬燃料綜合研究所에 深甚한 謝意를 表하는바이다.

引用 文獻

- (1) S. M. Horner and S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.*, **1**, 122(1962)

- (2) A. I. Voger, *Quantitative Inorg. Analysis*, p. 439 (1951)
- (3) 吳, 本誌, 12, 93(1968)
- (4) M. L. Larson and Fred W. Moore, *Inorg. Chem.*, 5, 801 (1966)
- (5)(7) 吳, 本誌, 12, 93(1968)
- (6) Mitchell and Williams., *J. Chem. Soc.*, p. 4070 (1961)
- (8) 崔等, 本誌, 7, 170(1963)
- (9) A. I. Voger, *Quantitative Inorg. Analysis*, p. 319 (1951)
- (10) Brown and Donald K. P., *Inorg. Chem.*, 5, 1695 (1966)
- (11) T. M. Brow and Bryan Ruble, *Inorg. Chem.*, 6, 1335 (1967)
- (12) J. Lewis and R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*, p. 301~393 (1960)
- (13) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (1958)
- (14) H. M. Randall, R. G. Fowler, *Infrared determination of Organic Structures* (1952)
- (15) M. L. Larson and F. W. Moore, *Inorg. Chem.*, 5, 801 (1966)
- (16) Cianpolini and Paoletti, *Inorg. Chem.*, 6, 1261 (1967)
- (17) 吳, 本誌, 12, 93(1968)
- (18) N. P. Johnson, C. J. L. Lock, *J. Chem. Soc.*, 1054 (1964)