

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
Vol. 12, Number 3, 1968
Printed in Republic of Korea

Molybdenum 錯物에 關한 研究(I)

慶北大學校 文理科大學 化學科

吳 相 牛

(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: MoO₂(CNS)₂Py, MoO(CNS)₄Py, MoO₂(CNS) · 3Py, MoO(CNS)₃ · 2NH₃, MoO(CNS)₃ · 2HCONH₂, where Py=Pyridine. Properties and configuration of the complexes were studied by chemical and physical method.

序 論

Molybdenum oxochloride compound 와 oxothiocyanate compound에 對하여 報告되어 왔다. Krauss 와 Huber⁽¹⁾는 MoO₂Cl₂에 여러가지의 aprotic ligand 即 oxygen donor ligand(無水酸에스탈, 에탈, 케톤, 알데히드와 닉트릴)를 反應하여 많은 數의 配位化合物을 얻어 報告하였다. 이들 化合物은 MoO₂Cl₂ · 2 ligand型이고 無色이며 水分에 對하여 鏡敏한 潤解性을 나타낸다.

Horner 와 Tyree⁽²⁾는 MoO₂Cl₂에 (C₆H₅)₃PO, (CH₃)₂SO, (C₆H₅)₃AsO, C₆H₅NO等을 反應시켜 MoO₂Cl₂ · 2 ligand의 配位化合物을 얻었다. 2, 2'-bipyridine 과 1, 10-phenanthroline⁽³⁾을 作用시켜 MoOCl₃ · L型의 化合物을 얻었다. Melvin 와 Moore⁽⁴⁾는 MoO₂Cl₂에 acetyl acetone을 反應시켜 黃色의 Mol₂(C₅H₇O₂)₂을 N, N'-dimethyl formamide, N, N'-dimethyl acetamide等의 amide를 反應시켜 空氣속에서 安定한 MoO₂Cl₂ · L化合物를 얻었다. Dimethyl sulfoxid, pyridine等을 MoCl₃에 反應시켜 MoOCl₃ · 2(CH₃)₂SO 와 MoOCl₃ · 2C₅H₅N을 얻었다. F. Allen 와 H. M. Neumann⁽⁵⁾은 (NH₄)₂ ·

MoOBr₅, (C₆H₅N)MoOBr₄, MoO(OH)₂Br₄ · 4H₂O를 合成하였다. O. K. Mcforland⁽⁶⁾는 (C₆H₅)₃CH₃N, MoO · (CNS)₄를 合成하였다. P. C. H. Mitchell 와 R. J. P. William⁽⁷⁾은 molybdenum 錯物에 對하여 많이 研究하였으며 nitrobenzene 속에서 電氣傳導度을 測定하여 (PyH)₂Mo(NCS)₆, (PyH)₂MoO₂(NCS)₃, (PyH)₄Mo₂O₄ · (NCS)₆의 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, formamide를 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等을 測定한 結果를 報告한다.

實 驗

1) 試 藥

(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, NH₄CNS, ethylacetate, AgNO₃, H₂SO₄, HNO₃, KMnO₄, pyridine, formamide等 試藥은

一級을 使用하였다.

2) 錫物의 合成

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

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_2\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4 gr 을 물 20 ml에 溶解하고 NH_4CNS 2 gr 을 2 ml 물에 溶解하여 두 溶液을 섞은 다음 冷水로 冷却하면서 진한 黃酸 5 ml 를 徐徐히 加하였다. 이것을 分液깔때기에 옮기고 ethyl acetate 50 ml를 加하여 혼들면서 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) $\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$ 的 合成

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_2\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4 gr 을 물 20 ml에 溶解하고 NH_4CNS 10 gr 을 2 ml의 물에 溶解하여 溶液을 섞은 다음 冷水로 冷却하면서 진한 黃酸 7 ml 을 徐徐히 加하였다. 이것을 分液깔때기에 옮기고 ethyl acetate 50 ml를 加하여 혼들어서 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 desicator에서 乾燥하여 微青色의 結晶體를 얻었다.

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

前記와 같은 方法으로 合成하였으나 다만 量만 相異하게 하였다. 即 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_2\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3 gr 을 20 ml 물에 溶解하고 NH_4CNS 1.5 gr 을 물 2 ml에 溶解한 液에 섞은 다음 冷水로 冷却하면서 진한 黃酸 5 ml 을 徐徐히 加하였다. 이것을 分液깔때기에 옮겨서 ethyl acetate 50 ml를 加하여 혼들어서 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 침전물 을 glass filter에서 acetone과 ethyl acetate로서 洗滌하여 白色의 고운 結晶體를 얻었다.

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

184 m mole의 KCNS에 23 m mole의 Mo와 11 ml의 진한 鹽酸을 넣고 약 70 ml로 둡힌 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⁽⁹⁾. 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) $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$ 的 合成

$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 를 合成할 때 만들었던 것과 같이 $\text{Mo}(\text{V})$ -thiocyanate를 만들어서 여기에 formamide를 2 mole 되겠음 加하여 三角 flask에 넣고 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 desicator에서 전조하였다.

3) 錫物의 分析

a) Molybdenum의 分析

試料에 0.5 ml의 둡은 硝酸을 加하여 加熱하면서 酸化시킨 다음 9M H_2SO_4 20 ml을 加하여 加熱하면서 有機物, ammonia, 硝酸, CNS^- 等을 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 받어서 0.1N KMnO_4 標準溶液으로 滴定하였다⁽⁹⁾.

b) SCN^- 의 分析

試料를 dil. HNO_3 에 溶解시키고 0.1N AgNO_3 標準溶液을 加하고 water bath에서 加熱하여 응결시킨 다음 ferric alum indicator를 써서 0.1N KCNS 標準溶液으로 滴定하여 CNS^- 量을 分析하였다⁽¹⁰⁾.

c) Pyridine의 分析

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

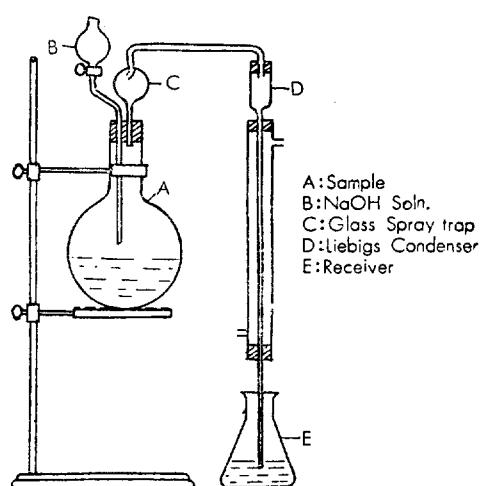


Figure 1. Apparatus for ammonia distillation

d) Ammonia의 分析

試料를 一定量 取하여 溶解시키고 여기에 친한 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⁽¹²⁾.

4) Infrared spectra

infrared spectra는 Beckman spectrophotometer model IR 4 를 써서 650~5000 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°C에서 徐徐히 温度를 올려서 색갈 변화와 分解點을 調査하였다.

6) Adsorption spectra

Beckman D B spectrophotometer 를 써서 물을 reference로 하여 recording 하였다.

結果 및 考察

本人이 合成한 Mo-thiocyanate 의 pyridine 锡物은 還元剤로써 Hg, Ag-reductor, KI, SnCl₂, N₂H₄-H₂SO₄, electrolytic reduction 等을 使用하지 않고 NH₄CNS를 H₂SO₄ 酸性에서 反應시켰다. 따라서 NH₄CNS 가 還元役割을 하면서 配位子로서도 役割한다고 생각된다.

MoO(CNS)₃ · 2NH₃ 와 MoO(CNS)₃ · 2HCONH₂ 는 ethyl acetate 層에 抽出한 molybdenum thiocyanate 锡

Table 1. Mole ratio and the chemical analysis results of MoO₂(CNS)₂ · 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 MoO(CNS)₃ · 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	55.08	18.95
Mole ratio	0.235	0.949	0.239
1	4	1	

Table 3. Mole ratio and the chemical analysis results of MoO₂(CNS) · 3Py

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 MoO(CNS)₃ · 2NH₃

No. of Exp.	Mo%	CNS%	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 MoO(CNS)₃ · 2HCONH₂*

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 锡物이서 HCONH₂의 分析은 困難하므로 Mo와 CNS의 分析值를 全體에서 뺀 量을 이 锡物에結合한 HCONH₂와 Mo에結合한 O라고 生覽하여成分比를 네이 가장 가까운 整數의 值을 取한것이 MoO(CNS)₃ · 2HCONH₂이다.

Mo	Mole 比		Mo	Mole 比	
	CNS	O · 2HCONH ₂		Mo	CNS
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	3.38	1.00

物에 NH₃와 HCONH₂가 附加하여 MoO(CNS)₃ · 2NH₃, MoO(CNS)₃ · 2HCONH₂ 锡物이 生겨서 配位數 6을 차지한 安定한 化合物이 生진다고 생각할 수 있다.

Pyridine의 锡物은 潮解性이 큰데 比하여 이들은 大端히 安定하다. 이 锡物의 化學分析을 한 結果는 Table 1~5과 같다.

Infrared spectra는 다음 Fig. 2~7과 같다. 合成한 모든 锡物은 다같이 thiocyanate C—N stretching fre-

quency 가 2080 cm^{-1} 에서 強하게 나타나고 있다. 이것은 N 을 通하여 結合된 SCN ion 을 나타내는 C—N 的 stretching frequency 에 해당한다⁽¹³⁾. $490\sim460\text{ cm}^{-1}$ 사이의 SCN bending mode範圍는 測定한範圍 外임으로 確認할 수 없다.

錯物이 Mo=O group 를 가지는 單純한 molybdenyl oxygen 이 吸收하는 化合物과 MoO_2^{+2} group 의 吸收하는 波長은 각각 確認할 수 있으나 어느程度 애매하며 酸化數를 고려하여 oxo 혹은 dioxo compound 라 假定할 수 있다. O=Mo=O 가 더 낮은 frequency 를 가지

는 것은 trans MoO_2^{+2} 를 가진 까닭이라 생각할 수 있고 trans 効果에 依하여 Mo=O 가 서로 弱하게 된데 基因한다고 생각된다. 이것은 X-ray 的 確認이 없었어도 trans 로 O 가 結合한다면 Mo—O 的 吸收가 낮은 波長쪽 일것이라 생각되며一直線上에 結合한다고 믿어진다.

$(\text{MoO}_2\text{C}_2\text{O}_4)^-$ group 에서 MoO_2^+ 는 O 가 cis 型으로 結合하고 있으므로 980 cm^{-1} 에 强하게 吸收된것이⁽¹⁴⁾ 위의 說明을 뒷받침 해준다. Pyridine 은 Nujol 과 같은 C—C, C—H 的 結合이므로 明確하게 吸收 peak 를 볼 수 없다.

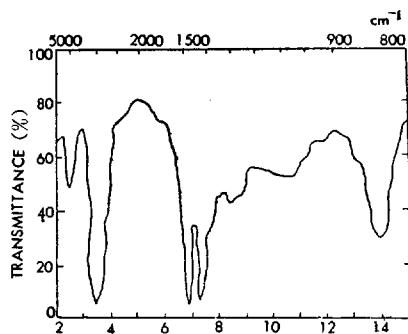


Figure 2. Infrared spectra of Nujol

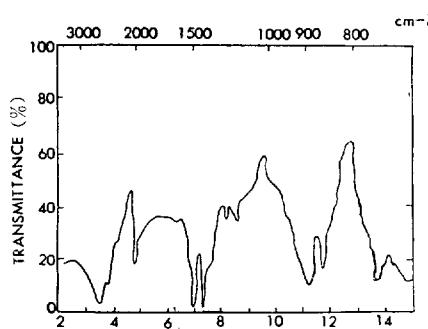


Figure 3. Infrared spectra of $\text{MoO}_2(\text{CNS}) \cdot 3\text{Py}$

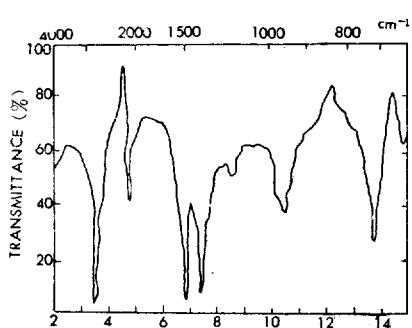


Figure 4. Infrared spectra of $\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$

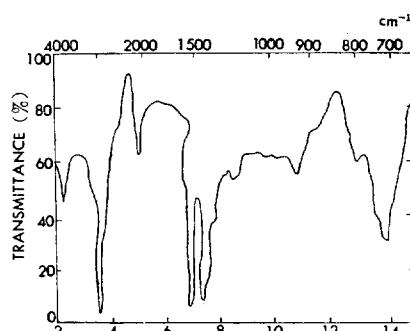


Figure 5. Infrared spectra of $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$

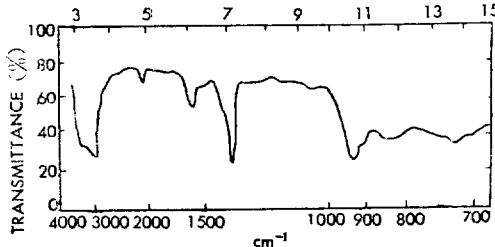


Figure 6. Infrared spectra of $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$

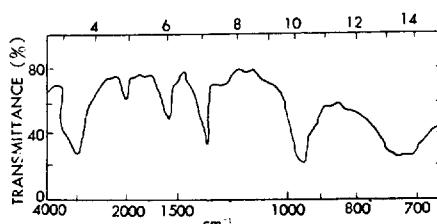


Figure 7. Infrared spectra of $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCoNH}_2$

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

$\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$ 는 315°C 에서 비등하여 sharp하게 分解한다. 그외는 모두 溫度에 따라 色갈이 相異한 化

Table 6. Mo—To—O Infrared absorption

Comp.		cm^{-1}
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}^{(15)}$	Mo=O frequency	970
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{Py}^{(15)}$	"	966
$\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$	"	960
$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$	"	950
$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$	"	970
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2^{(15)}$	O=Mo=O frequency	905
$\text{MoO}_2(\text{Oxinate})_2^{(15)}$	"	903
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}^{(16)}$	"	905
$\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$	"	905
$\text{MoO}_2(\text{CNS}) \cdot 3\text{Py}$	"	905

Table 7. C—N Infrared absorption

Comp.	C—N frequency, cm^{-1}
$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_2\text{Re}(\text{SCN})_6]^{(13)}$	2050
$[\text{Co}(\text{tren})\text{CNCS}] \text{SCN}^{(20)}$	2085
$\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$	2080
$\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$	2080
$\text{MoO}_2(\text{CNS}) \cdot 3\text{Py}$	2080
$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$	2080
$\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$	2080

합物이 된다. 이는附加物이 分解하고 또 molybdenum이 酸化하는데 基因한다. $\text{MoO}_2(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$ 와 $\text{MoO}_2(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{Py}$ 는 有機溶媒에는 녹지 않고 물과 反應하여서 파랑색의 化合物이 生긴다. 이들의 absorption spectra

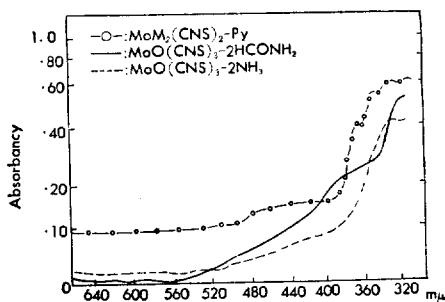


Figure 9. Visible and near-ultraviolet absorption curves

를 测定할 수 없다. 다음 Fig. 9와 같이 $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$ 는 $380\text{m}\mu$ 과 $370\text{m}\mu$ 에 吸收 peak가 있고 $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 와 $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$ 는 $520\text{m}\mu$ 에서 徐徐히 增加하여 $360\text{m}\mu$ 에 이르나 peak를 찾아 볼 수 없다.

試料를 一定量 取한 液에 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 過量을 加하여 錫物에 있는 Mo을 酸化시키고 남아있는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 에 KI 를 加하였다. 이때 生긴 I_2 를 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 標準溶液으로 滴定하여 酸化數를 求하니 合成한 錫物에 있는 Mo은 全部 5價 狀態였다⁽¹⁸⁾.

以上과 같이 $\text{MoO}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Py}$, $\text{MoO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{Py}$, $\text{MoO}_2(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{Py}$, $\text{Mo}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{MoO}(\text{CNS})_3 \cdot 2\text{HCONH}_2$ 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).
- 3) 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).

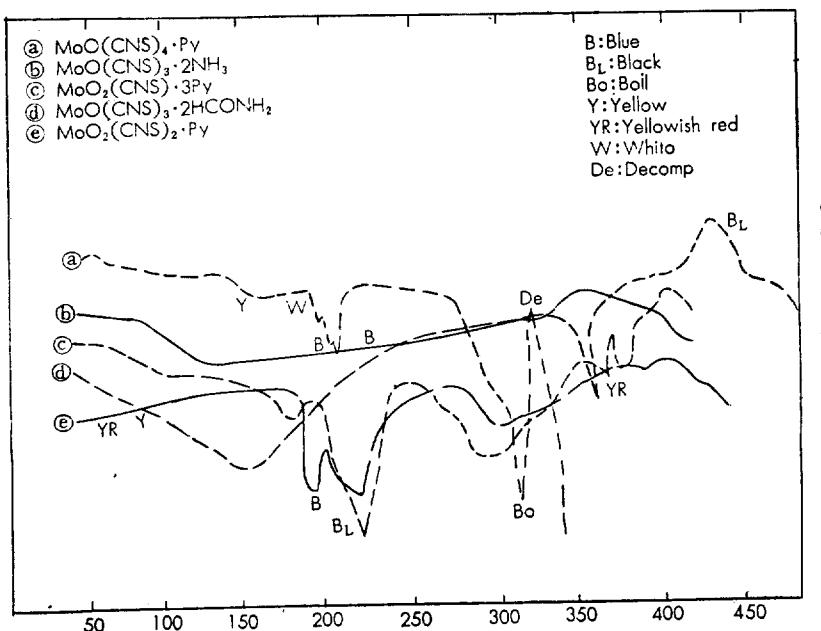


Figure 8. The results of differential thermal analysis

- 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 Denise, *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)