

팔면체 $[M(II)Cl_2O_2N_2]$, 사각형 및 사면체 $[Pd(II)X_2Y_2]$
형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산 $[M(II) = Ni(II)$
또는 $Co(II)$, $X=N$ 그리고 $Y=O$ 또는 $S]$

安 商 雲*

호주 New South Wales 대학교 물리화학과

*전북대학교 문리과대학 화학과

(1978. 7. 15 접수)

Calculation of the Dipole Moments for Octahedral $[M(II)Cl_2O_2N_2]$
Square Planar and Tetrahedral $[Pd(II)X_2Y_2]$ Type Complexes
 $[M(II) = Ni(II)$ or $Co(II)$, $X=N$ and $Y=O$ or $S]$

Sangwoon Ahn*

Department of Physical Chemistry, University of New South Wales,
Sydney, Australia

*Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

(Received July 15, 1978)

요 약. 팔면체 $[M(II)Cl_2N_2O_2]$, 사각형 및 사면체 $[Pd(II)X_2Y_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 근사분자궤도함수를 사용하여 계산하였다.

이들 착물에 대하여 계산한 쌍극자모멘트의 값은 실험치와 비교적 잘 일치하였다. 계산한 쌍극자모멘트를 기초로 하여 이들 착물에 대한 가능한 구조를 고찰하였다.

ABSTRACT. The dipole moments for octahedral $[M(II)Cl_2N_2O_2]$, square planar and tetrahedral $[Pd(II)X_2Y_2]$ type complexes are calculated, using the approximate molecular orbital theory $[M(II) = Ni(II)$ or $Co(II)$, $X=N$ and $Y=O$ or $S]$.

The calculated dipole moments for these complexes are in reasonable agreement with the experimental values. The possible structures for these complexes are investigated on the basis of the calculated dipole moments.

1. 서 론

극성치환체 (polar substituent)가 그의 대칭축이 회전축과 일치하는 원자나 원자단 일때 두고리화합물 (bicyclic compound)의 가칭한 모형으로부터 vector algebra를 사용하여 쌍극자모멘트를 계산하는 이론적인 방법이 Wilcox¹에 의하여 제안되었고, moment vector가 회전축과

일치되지 않는 원자단을 포함하는 분자에 있어서 Wilcox의 vector법을 수정한 방법이 Gilman²에 의하여 제안되어 극성치환체를 함유하는 분자들의 쌍극자모멘트가 계산되었다. Gilman은 계산한 쌍극자모멘트의 값을 기초로 하여 극성치환체가 자유회전 (free rotation)하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다².

근래에는 $\cdot Cl_nSn(CH_2Cl)_{4-n}$ 착물의 쌍극자모멘

트를 vector 법에 의하여 계산함으로써³ CH_2Cl 원자단의 자유회전여부가 고찰되었다.

이상의 쌍극자모멘트에 대한 vector 계산법은 분자내의 자유회전체를 함유하는 유기화합물이나 착물에만 적용할 수 있다. 그러나 전기적 성질이 다른 리간드의 원자나 원자단이 금속원자와 결합하여 생성된 전이원소착물에 있어서는 극성치환체가 존재하지 않을 뿐더러 존재한다 하여도 극성치환체의 회전이 쌍극자모멘트에 기여하는 크기 보다는 금속원자에 결합한 전기적 성질이 다른 리간드가 기여하는 크기가 훨씬 크리라고 생각된다. 뿐만 아니라 금속원자를 중심으로 한 리간드 배열의 대칭성에 따라 전이원소 착물이 쌍극자모멘트를 가질 수도 있고 그렇지 않을 수도 있기 때문에 쌍극자모멘트의 계산치와 실험치를 비교하여 전이원소착물의 기하학적인 구조를 예측 내지 확인할 수 있다.

이상과 같은 이유 때문에 근사제도함수를 적용하여 $[\text{Co(III)N}_3\text{O}_3]$, 사각형 및 사면체 $[\text{M(II)-N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물 $[\text{M(II)=Ni(II), Cu(II) 또는 Zn(II)}]$ 의 쌍극자모멘트를 계산하였고⁴ 사각형 및 사면체 $[\text{M(II)N}_2\text{S}_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치와 실험치를 비교하여 비활성용매 중에서의 이들 착물의 기하학적인 구조를 연구하였다⁵ $[\text{M(II)=Ni(II), Co(II), Cu(II) 또는 Zn(II)}]$.

본 연구에서는 앞에 기술한 착물에 대한 쌍극자모멘트를 계산하는 데에 사용하였던 가정⁶을 적용하고 근사분자제도함수를 사용하여 팔면체 $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ ⁷, 사면체 및 사각형 $[\text{Pd(II)N}_2\text{O}_2]$ ^{8,9}와 $[\text{Pd(II)O}_2\text{S}_2]$ ¹⁰ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하여 실험치와 비교하였으며 비활성용매 중에서의 이들 착물의 가능한 구조를 논의하였다.

본 연구에서는 팔면체 $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$, 사각형 및 사면체 $[\text{Pd(II)O}_2\text{S}_2]$ 형태 착물에 대한 M(II)-Cl , M(II)-N , M(II)-O 및 M(II)-S 결합들의 결합길이를 금속이온과 염소, 질소, 산소 및 황원자의 공유반지름의 합으로 택하였으며¹¹ 사면체 및 사각형 $[\text{Pd(II)N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물에 대한 Pd(II)-N 및 Pd(II)-O 결합길이 $[\text{Pd-$

$\text{(II)-N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물에 대한 X-선 회절값으로부터 얻었다¹². 쌍극자모멘트 행렬요소 및 overlap integral은 $[\text{Pd(II)N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물에 대하여는 spherical harmonics의 전개방법¹³을, 그리고 $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ 및 $[\text{Pd(II)O}_2\text{S}_2]$ 형태 착물의 경우에는 쌍극자모멘트 행렬요소를 Mulliken의 overlap integral로 전환하는 방법¹³을 사용하여 계산하였다.

2. 쌍극자모멘트의 계산

팔면체 $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$, 사각형 및 사면체 $[\text{Pd(II)X}_2\text{Y}_2]$ 형태 착물의 기하학적인 구조는 Fig. 1, 2 및 3에 각각 나타내었다(M(II)=Ni(II) 또는 Co(II) , X=N 그리고 Y=O 또는 S).

이상과 같은 각 형태의 착물은 각각 일그러진 팔면체, 사면체 및 사각형 구조를 가지고 있기 때문에 O_h , T_d 및 D_{4h} 점군의 분족(subgroup)인 O , T 및 C_{2v} 점군에 속하리라고 생각된다.

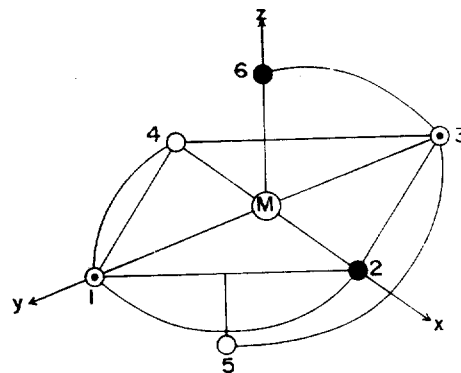


Fig. 1. The geometric structure of *cis* octahedral $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ type complex: ● nitrogen atom, ● chlorine atom, ○ oxygen atom.

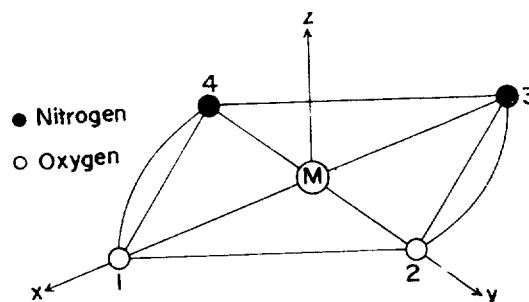


Fig. 2. The coordinate system for square planar $[\text{Pd(II)N}_2\text{O}_2]$ type complex.

McGlynn 등¹⁴은 일그러진 팔면체의 분자궤도 함수를 다음과 같이 기술하였다.

$$\phi_o(e_g) = C_1(3d_{z^2}) - C_2(2p_x^1 + 2p_x^2 + 2p_x^3 + 2p_x^4) + C_3(2p_x^5 + 2p_x^6)$$

여기에서 정팔면체가 일그러진 방향에 따라 C_1 , C_2 및 C_3 의 값이 달라진다. McGlynn 등은 이와 같이 변형된 분자궤도함수를 일그러진 착물에 대한 spin-orbit coupling matrix를 계산하는 데 사용하였다. 또한 Kivelson과 Nieman¹⁵은 salicylaldehyde-imine의 Cu(II) 착물을 비롯한 많은 종류의 일그러진 사각형 착물에 대하여 D_{4h}

점군에 있어서 같은 변환성질을 갖는 Cu(II) 이온과 리간드의 irreducible representation을 일차결합하여 다음과 같은 분자궤도함수를 얻었다.

$$\phi_o(b_{1g}) = \alpha d_{z^2} - \beta \frac{1}{2}(\sigma^1 - \sigma^2 + \sigma^3 - \sigma^4)$$

본 연구에서는 팔면체 및 사면체 착물에 대하여는 O 및 T 점군의 irreducible representation 중 같은 변환성질을 가진 금속이온의 valence basis sets와 변형된 리간드의 궤도함수를 일차결합시켜 각각의 분자궤도함수를 형성할 수 있다고 가정하였고 사각형 착물에서는 D_{4h} 점군에 있어서 금속이온과 변형된 리간드의 irreducible representation을 일차결합되어 분자궤도함수가 형성된다고 가정하였다. 팔면체, 사면체 및 사각형 착물의 irreducible representation을 Table 1, 2¹⁶ 및 3¹⁷에 나타내었다.

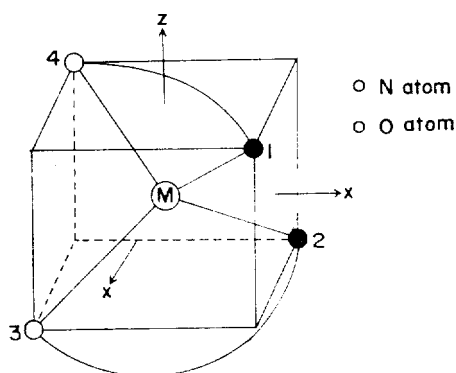


Fig. 3. The geometric structure of tetrahedral (Pd(II)N₂O₂) type complex.

$$\phi_i(MO) = N_i[C_M \Gamma_i(M) + (1 - C_M^2)^{1/2} \Gamma_i(I)] \quad (1)$$

$$\phi_i^*(MO) = N_i^*[(1 - C_M^2)^{1/2} \Gamma_i(M) - C_M \Gamma_i(I)] \quad (2)$$

여기에서 N_i 는 규격화상수인데 이 상수는 Ballhausen¹⁴와 Bedon¹¹ 등의 좌표변환법을 이용하여 계산하였으며 $\Gamma_i(M)$ 및 $\Gamma_i(I)$ 는 각각 금속이온과 리간드의 같은 변환성질을 갖는 irreducible representation이다.

Table 1. Orbital transformation scheme for octahedral (M(II)Cl₂N₂O₂) type complex.

| Representation | M(II) orbitals $\Gamma_i(M)$ | Ligand orbitals, $\Gamma_i(I)$ |
|----------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| a_1 | 4s | $\frac{1}{\sqrt{6}}(C'2p_x^1 + C3p_x^2 + C'2p_x^3 + 2p_x^4 + 2p_x^5 + C3p_x^6)$ |
| e | $3d_{x^2-y^2}$ | $\frac{1}{2}(C'2p_x^1 - C3p_x^2 + C'2p_x^3 - 2p_x^4)$ |
| | $3d_z^2$ | $\frac{1}{\sqrt{12}}(22p_x^5 + 2C3p_x^6 - C'2p_x^1 - C3p_x^2 - C'2p_x^3 - 2p_x^4)$ |
| t_1 | $4p_x$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(C'2p_x^1 - C'2p_x^3)$ |
| | $4p_y$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(C2p_x^2 - 2p_x^4)$ |
| | $4p_z$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(C3p_x^6 - 2p_x^5)$ |

$$C^{(1)} = \frac{\text{Electronegativity of Cl atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}, \quad C' = \frac{\text{Electronegativity of N atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}$$

Table 2. Orbital transformation scheme for square planar [Pd(II)N₂O₂] or [Pd(II)O₂S₂] type complexes.

| Representation | Pd(II) orbitals $F_i(M)$ | Ligand orbitals, $F_i(I)$ |
|----------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| a_{1g} | 5s | $\frac{1}{2}(2p_x^1+2p_x^2+C2p_x^3+C2p_x^4)$ or |
| | 4d _{z²} | $\frac{1}{2}(2p_x^1+2p_x^2+C'3p_x^3+C'3p_x^4)$ |
| b_{1g} | 4d _{x²-y²} | $\frac{1}{2}(2p_x^1-2p_x^2+C2p_x^3-C2p_x^4)$ or |
| | | $\frac{1}{2}(2p_x^1-2p_x^2+C'3p_x^3-C'3p_x^4)$ |
| e_g | 4p _x | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x^1-C2p_x^3)$ or $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x^1-C'3p_x^3)$ |
| e_g | 4p _y | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x^2-C2p_x^4)$ or $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x^3-C'3p_x^4)$ |

$$C^{(3)} = \frac{\text{Electronegativity of N atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}, \quad C' = \frac{\text{Electronegativity of S atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}$$

Table 3. Orbital transformation scheme for tetrahedral [Pd(II)N₂O₂] and [Pd(II)O₂S₂] type complexes.

| Representation | Pd(II) orbitals $F_i(M)$ | Ligand orbitals, $F_i(I)$ |
|----------------|-----------------------------|------------------------------------------------|
| a | 5s | $\frac{1}{2}(C'3p_x^1+C'3p_x^2+2p_x^3+2p_x^4)$ |
| | | $\frac{1}{2}(C2p_x^1+C2p_x^2+2p_x^3+2p_x^4)$ |
| $t(x)$ | 5p _x | $\frac{1}{2}(C'3p_x^1-C'p_x^2+2p_x^3-2p_x^4)$ |
| | 4d _{xy} | $\frac{1}{2}(C2p_x^1-C2p_x^2+2p_x^3-2p_x^4)$ |
| $t(y)$ | 5p _y | $\frac{1}{2}(C'3p_x^1+C'3p_x^2-2p_x^3-2p_x^4)$ |
| | 4d _{xz} | $\frac{1}{2}(C2p_x^1+C2p_x^2-2p_x^3-2p_x^4)$ |
| $t(z)$ | 5p _z | $\frac{1}{2}(C'3p_x^1-C'3p_x^2-2p_x^3+2p_x^4)$ |
| | 4d _{yz} | $\frac{1}{2}(C2p_x^1-C2p_x^2-2p_x^3+2p_x^4)$ |

$$C^{(3)} = \frac{\text{Electronegativity of N atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}, \quad C' = \frac{\text{Electronegativity of S atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}$$

이상의 결합 및 반결합분자궤도함수에 대한 쌍극자모멘트행렬요소의 일반식은 (4)식과 같다.

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | r | \phi_i \rangle &= N_i^2 \{ 2C_M(1-C_M^2)^{1/2} \\ &\quad \langle F_i(M) | r | F_i(I) \rangle + (1-C_M^2) \\ &\quad \langle F_i(I) | r | F_i(I) \rangle \} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\langle \phi_i^* | r | \phi_i^* \rangle = N_i^{*2} \{ -2C_M(1-C_M^2)^{1/2} \langle F_i(M) | r | F_i(I) \rangle + C_M^2 \langle F_i(I) | r | F_i(I) \rangle \} \quad (4)$$

쌍극자모멘트 행렬요소의 일반식에 팔면체,

사각형 및 사면체 착물에 대한 좌표변환법을 적용하여 각 분자궤도함수에 대한 쌍극자모멘트 행렬요소를 계산하였다. 팔면체 [M(II)Cl₂N₂O₂], 사각형 및 사면체 [Pd(II)X₂Y₂] 형태 착물에 있어서는 리간드가 금속이온을 중심으로 대칭인 배열을 하고 있으므로(가정 참조), 쌍극자모멘트의 핵기여분을 무시하면^{3,6} 이들 착물에 대한 쌍극자모멘트는 쌍극자모멘트의 전자기여분 만

*쌍극자모멘트 행렬요소의 자세한 식은 참고문헌 (4) ~ (6)에 이미 보고 하였음.

으로 나타낼 수 있다.

$$\mu_j = -Ze \sum_i \langle \phi_i | r_j | \phi_i \rangle \quad (5)$$

여기에서 j 는 x, y 및 z 이다.

따라서 식 (5)에 쌍극자모멘트 행렬요소의 계산치를 넣어 쌍극자모멘트를 계산하였고 그 값을 Table 4, 5 및 6에 나타 내었다.

3. 결과 및 고찰

팔면체 착물의 에너지준위그림⁵에 의하면 $3d^7$ 및 $3d^8$ 전자배치를 하고 있는 $[\text{Co(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ 및 $[\text{Ni(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물은 상자성을 나타내야만 한다. 실제로 2,6-chloroaniline의 β -hydroxy methylene acetophenone 유도체의 Ni(II) 착물이 상자기성을 가짐이 보고되어 있으며 Table 4에 나타난 것처럼 팔면체 $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치가 실험치에 가까우므로 $[\text{Ni(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ 및 $[\text{Co(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물은 *cis*-팔면체 구조를 가졌다고 생각하였다. Table 5에 나타난 것처럼 $[\text{Pd(II)N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물에 있어서는 사각형 착물에 대한 쌍극자모멘트의 계산치가 사면체 착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 약간 크다. 뿐만 아니라 사면체 착물에 대한 쌍극자모멘트의 계산치가 오히려 실험치에 가까운 값을 가진다. 그러나 이미 설명한 것처럼 bisacetylaceton-ethylenediimine Pd(II) 착물이 아닌 $[\text{Pd(II)Sim}]^{12}$ 착물에 대한 X-선 회절값을 Pd(II)-O 및 Pd(II)-N 결합길이를 택하였으므로 Pd(II)-N 및 Pd(II)-O 결합길이의 차가 Pd(II)와 N 및 O의 공유결합반지름의 차 $\Delta R = -0.02$ 에서 Table 5의 두 번째 착물을 제외하고는 크게 벗어난다. $[\text{Pd(II)N}_2\text{O}_2]$ 형태 착물의 자기모멘트는 보고되지 않았으므로 McCarty등⁸이 보고한 것처럼 착물을 만드는 데에 사용한 리간드 bisacetylaceton-ethylenediimine의 성질때문에 사각형 착물이 생

으로 나타낼 수 있다.

Table 4. The calculated dipole moments for octahedral $[\text{M(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ type complexes (Debye).

| Complexes | M(II)-O | M(II)Cl | c | μ_x | μ_y | μ | Expl. Values |
|-------------------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|-------|--------------|
| $[\text{Co(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ | 1.82 | 2.15 | 0.8571 | 2.134 | 1.655 | 2.701 | 1.60~2.70* |
| $[\text{Co(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ | 1.82 | 2.15 | 0.8762 | 1.623 | 1.256 | 2.058 | |
| $[\text{Ni(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ | 1.88 | 2.14 | 0.8571 | 1.983 | 1.401 | 2.428 | 1.18~2.04* |
| $[\text{Ni(II)Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ | 1.88 | 2.15 | 0.8762 | 1.786 | 1.158 | 2.128 | |

a': bis-(3-(3'-Fluoroanilino)-1-phenyl-2-hydroxy propanato)cobalt(II) (2.09), bis-(3-(4'-fluoroanilino)-1-phenyl-2-hydroxy propanato)cobalt(II) (1.60), bis-(3-(2',6'-dichloroanilino)-1-phenyl-2-hydroxy propanato)cobalt(II) (2.70).

b': bis-(3-(2',6'-Dichloroanilino)-1-phenyl-2-hydroxypro panato)Nickel(II) (2.04), bis-(3-(2'-chloro-4',6'-dibromoanilino)-1-phenyl-2-hydroxy propanato)nickel(II) (1.71), bis-(3-(2',4',6'-tribromoanilino)-1-phenyl-2-hydroxypropanato)nickel(II) (1.18).

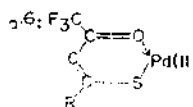
Table 5. The calculated dipole moments for tetrahedral and square planar $[\text{Pd(II)O}_2\text{N}_2]$ type complexes (Debye).

| R Pd(II)-O | R' Pd(II)-N | square planar | | tetrahedral | C | Expl. values | ΔR^* |
|---------------|----------------|---------------|-------|-------------|--------|--------------|--------------|
| | | μ_x | μ | | | | |
| 1.94 | 1.86 | 3.379 | 4.779 | 4.60 | 0.8771 | 4.72' | 0.08 |
| 2.00 | 2.01 | 3.618 | 5.117 | 4.496 | " | | -0.01 |
| 1.99 | 1.94 | 4.084 | 5.776 | 4.617 | " | | 0.05 |
| 2.02 | 1.99 | 4.052 | 5.731 | 4.565 | " | | 0.03 |

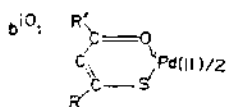
* $\Delta R = R - R'$, *bisacetylaceton ethylene diimino palladium(II).

Table 6. The calculated dipole moments for square planar and tetrahedral $[P(II)O_2S_2]$ type complexes (Debye).

| C | C_M | Square planar | | Tetrahedral | Expl. values |
|--------|--------|---------------|-------|-------------|--------------------------------------------------|
| | | μ_z | μ | | |
| 0.7671 | 0.7071 | 4.758 | 6.73 | 4.659 | 4.01~5.91 ^a 2.48~5.91 ^b |



| R | μ |
|-----------------------------------|-------|
| p-MeC ₆ H ₄ | 5.91 |
| m-MeC ₆ H ₄ | 5.55 |
| m-ClC ₆ H ₄ | 4.09 |
| C ₄ H ₉ S | 5.88 |
| Ph | 5.02 |
| m-BrC ₆ H ₄ | 4.09 |



| R | R' | μ |
|----|-----------------|-------|
| Me | CF ₃ | 4.39 |
| Ph | Ph | 2.48 |
| Me | Ph | 2.58 |

성되었다고 생각하였다.

Table 6에 나타난 것 처럼 사각형 $[Pd(II)O_2S_2]$ 형태 착물에 대한 쌍극자모멘트의 계산치는 실험치 보다 크며, 사면체 $[Pd(II)O_2S_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치도 사각형 착물의 쌍극자모멘트의 계산치 보다 작다. 따라서 Das 및 Livingstone¹⁰이 보고한 것 처럼 $[Pd(II)O_2S_2]$ 형태 착물은 benzene 용액에서 cis-사각형구조를 가지기보다는 오히려 일그러진 사면체구조를 가진다고 생각하였다.

본 연구는 호주 New South Wales 대학교 물리화학과에서 일부 행하여졌으며 본 연구를 도와 주신 물리화학과장 R.M. Golding 교수에게 감사하는 바이다.

REFERENCE

- C. F. Wilcox, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 414 (1960).
- T. S. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1861 (1966).
- T. Ya. Mel'nikova, Yu. V. Kolodyazhyi, A. K. Prokof'ev and O. A. Osipov, *Zh. Obs. Khim.*, **46**, 1812 (1976).
- S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.* in press.
- S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, in press.
- S. Ahn, *Progress in Chemistry & Chemical Industry (Korea)*, **18**, 392 (1978).
- V. P. Kurbatov, O. A. Osipov, K. N. Kovalenko and L. A. Leukhina, *Russian J. Inorg. Chem.*, **15**, 1261 (1970).
- P. J. McCarty and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2106 (1956).
- V. P. Kurbatov, *et al*, *Russian J. Inorg. Chem.*, **18**, 1414 (1973).
- M. Das and S. E. Livingstone, *J. Chem. Soc., Dalton*, 452 (1973).
- H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 647 (1964).
- E. C. Lingafelter and R. L. Braun, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2951 (1966).
- S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, in press.
- S. P. McClynn, L. G. Vanquickenborne, M. Kinoshita and D. G. Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry", Holt, 353, 1972.
- D. Kivelson and R. Nieman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149 (1961).
- C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, 106, 1964.
- H. B. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1962).
- M. Das and S. E. Livingstone, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1409 (1974).