

## N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine Ni(II)

### 착물의 합성 및 구조

李炳伎<sup>†</sup> · 吳岱燮\* · 李興洛\*

<sup>†</sup>경북대학교 공과대학 재료공학과

경북대학교 사범대학 화학과

(1988. 1. 6 접수)

## Synthesis and Structure of Nickel (II) Complex with N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine

Byung Kyo Lee<sup>†</sup>, Dae Sub O\*, and Heung Lark Lee\*

\*Department of Materials Science and Engineering, Kyungpook National  
University, Daeg 702-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kyunpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received January 6, 1988)

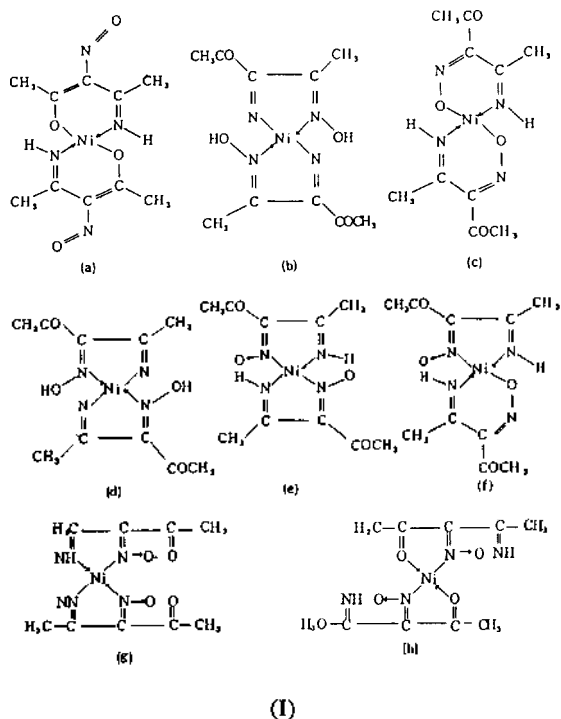
**요 약.** 새로 합성한 N-benzylisonitrosoacetyl acetone Imine( $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{N}-\text{CH}_2-\phi}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ , 이하 H-IAA-NBz)을 리간드로 하는 Nickel(II) 착물을 합성하고, 원소분석, 적외선흡수스펙트럼, 핵자기공명스펙트럼, 전자스펙트럼 및 질량스펙트럼등 분광학적인 자료와 자기모멘트 측정으로부터 구조를 구명하였다. 이 착물은 상온에서 매우 안정하며, *cis*-형 및 *trans*-형의 기하이성질체가 존재한다. Nickel 이온과 리간드는 1 : 2로 결합한다. 결합된 두 리간드 중 한쪽 리간드는 isonitroso기의 질소 원자와 이민의 질소원자가 Nickel(II) 이온과 결합하여 5원고리틀, 다른쪽 리간드는 isionitroso기의 산소원자와 이민의 질소원자가 Nickel(II)이온과 결합하여 6원고리틀 형성하여 4각평면구조를 만들고 있다.

**ABSTRACT.** A nickel(II) complex, Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz') with ligand, N-benzylisonitrosoacetylacetone imine (H-IAA-NBz) has been synthesized. This complex is very stable at room temperature and has *cis*-form and *trans*-form isomers. The ratio of nickel (II) ion and ligand combined is 1 : 2. The elemental analysis, ir, nmr. electronic spectra and mass spectra have been studied. It is suggested from these stuies that the isonitroso group of one ligand, H-IAA-NBz coordinates to nickel(II)ion through the nitrogen atom to form five-membered ring, while that of the other ligand, H-IAA-NBz coordinates to nickel (II) ion through the oxyzen atom to form six-membered ring in square-planar complex.

### 서 론

$\alpha$ -isonitrosoacetylacetone imine 류를 리간드로 하는 금속착물에 대한 연구는 일반적으로 착물

을 합성할 때에 최종 리간드인  $\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone의 이민유도체를 합성한 다음, 금속이온과 직접반응시켜 금속착물을 합성하는 직접법을 쓰지 않고,  $\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone 과 암모



니아를 금속이온과 함께 혼합하여  $\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone imine의 금속착물을 합성하는 혼합법으로서 착물을 합성한 후, 이 착물의 이민의 질소와 여러가지 아민을 치환시키는 아민교환반응에 의하여 최종착물을 합성하여 왔다. 이들 착물중에서 isonitrosoacetylacetonone imine(H-IAA-NH)의 니켈착물에 대한 구조는 구조(I)의 (a~h)와 같이 매우 다양하다.

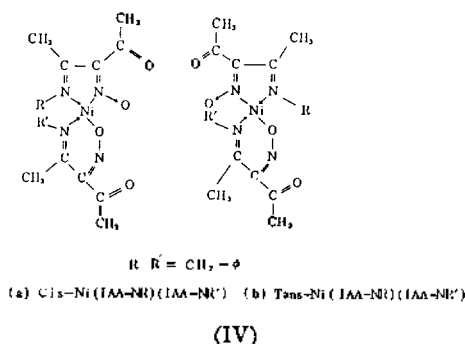
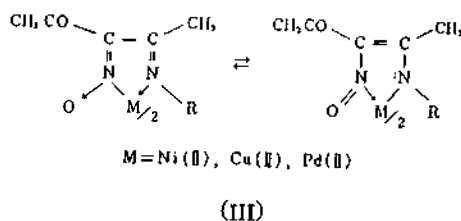
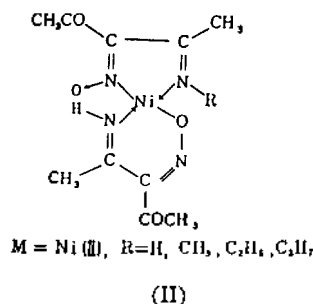
Taylor 등<sup>1</sup>은 (I)의 (C), Djordjevic 등<sup>2,3</sup>은 (I)의 (a)와 (b), Das 등<sup>4</sup>은 (I)의 (d), Ablov 등<sup>5</sup>은 (I)의 (e), Lacey 등<sup>6</sup>은 (I)의 (f), Katakavkar 등<sup>7</sup>은 (I)의 (g)와 (h)를 제안하였다. 이들 구조 중에서 (I)의 (f)를 Lacey 등<sup>6</sup>은 Ni(II)이온에 결합되어 있는 두개의 리간드 중에서 하나는 isonitroso기 (=N-O)의 질소원자가 배위하여 5원고리(Ni-IAA-NH)를 형성하고, 다른 하나의 리간드는 isonitroso기의 산소원자가 배위하여 6원고리(Ni-IAA-NH')를 형성하여 생성된 결합이성질체<sup>8</sup>라고 하였다.

이와같이 리간드가 서로 다른 형태로 금속에 결합하면, 핵자기공명스펙트럼에는 methyl의 흡수피크가 Singlet 두 종류, doublet 두 종류로 나타난다고 설명하였으며, 특히 doublet가 나타나는 것은  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{NH} \rightarrow$  중의  $=\text{NH} \rightarrow$ 의 수소 때문이라고 하였다.

또한 Base 등<sup>9</sup>은 혼합법으로 착물 Ni(IAA-NH)(IAA-NH')와 아민교환법으로 착물 Ni(IAA-NR)(IAA-NH')를 합성하고 구조(II)와 같다고 하였다.

Lacey 등<sup>10</sup>은 아민교환반응으로 착물 Ni(IAA-NCH<sub>3</sub>)(AA-NH')를 합성하여 침상형 단결정을 얻고, X-ray 법으로 구조(II)와 같다고 제안하였는데, Lacey 등<sup>6</sup>이 제안한 착물 Ni(IAA-NH)(IAA-NH')의 구조 (I)의 (f)와 같았다.

Lee 등<sup>11</sup>은 H-IAA 대신에 H-IAA의 한쪽



methyl기를 phenyl기로 치환시킨 isonitrosobenzoylacetone imine (H-IBA-NH) 및 N-alkyl-isonitrosobenzoylacetone imine (H-IBA-NR)의 착물 (Ni(IBA-NH) (IBA-NH'))을 혼합법으로 Ni(IBA-NR) (IBA-NH')을 아민교환법으로 합성하고 그 구조를 구조(I)의 (f)와 같다고 하였다.

본 연구에서는 새로 합성한 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine<sup>32</sup>의 니켈착물을 직접법과 혼합법으로 합성하여, 원소분석, 적외선흡수스펙트럼, 핵자기공명스펙트럼, 전자스펙트럼 및 질량스펙트럼 등의 분광학적 자료와 자기모멘트를 측정하여 그 구조를 구명하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 시약은 모두 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 사용한 기기로서 원소분석에는 Hewlett-packard, Hp-185B, C. H. N. Analyzer, 착물 중의 금속의 정량에는 Perkin-Elmer, 4000 A. A. Spectrophotometer, 전자스펙트럼(Uv-Vis-spectrum)은 Shimadzu, 210A, Uv-Visible Double Beam Spectrophotometer, 적외선흡수스펙트럼(KBr pellet법을 씀)은 Beckman IR 4250 Spectrophotometer 핵자기공명스펙트럼(용매로 CDCl<sub>3</sub>를 씀)은 Bruker, AM 200, Spedrophotometer, 질량스펙트럼은 Hewlett-packard ELCOMP, Hp-985, Mass Spectrometer, melting point는 Gallen Kamp, 4302 F, melting point apparatus, pH는 Fisher, 292, Accument pH meter로서 측정하였다. 그리고 자기모멘트는 NMR 방법<sup>11,12</sup> (solvent는 CHCl<sub>3</sub> 외부표준물질은 t-BuOH을 씀)으로 측정하였다.

**Bis(N-benzylisonitrosoacetylacetone imino) nickel(II), Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')의 합성**

직접법 : NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.4754g(0.002 몰)을 methanol과 H<sub>2</sub>O 1:1 혼합액 30ml에 녹인 다음 30% CH<sub>3</sub>COONa 수용액으로서 pH가 약 7이 되도록 조절한다. 50~60°C의 물중탕에서 저어 주면서 H-IAA-NBz 0.872g(0.004 몰)을 methanol 20ml에 녹인 용액을 1시간 동안 넣고,

2시간 더 저은 후, 용액을 감압농축시킨다. 농축된 이 용액을 5°C로 유지된 냉장고 속에 방치하면 갈색 침전이 생긴다. 이 침전을 거르고 methanol과 물로 2회 세척하여 감압 건조시키면 갈색의 가루모양의 침전이 생긴다. 이것을 methanol로 2회 재결정한다. 수득율은 63%였다.

혼합법<sup>9</sup> : NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.4754g(0.002 몰)을 직접법과 같은 양의 용매에 녹이고, 30% CH<sub>3</sub>COONa 수용액으로서 pH가 7이 되도록 조절하고 물중탕에서 50~60°C로 유지하여 잘 저으면서 H-IAA 0.516g(0.004 몰)을 methanol과 물의 1:1 혼합용액 20ml에 녹인 용액을 넣는다. 여기에 benzylamine 0.435ml(10.004 몰)을 methanol 10ml에 녹인 용액을 조금씩 넣어주면 옅은 녹색의 침전이 생긴다. 이것을 거르고 물로 세척한 후, 진공, 건조시켜 연록색의 가루모양 침전을 얻었다. 또한 앞의 연록색의 침전을 계속해서 3시간이상 더 저고 5°C 냉장고속에서 1주야 방치해 두면 갈색의 침전이 생긴다. 이것을 거르고, 물과 methanol로 세척하여 진공 건조시켜 갈색의 가루모양의 침전을 얻었다. 수득율은 61%였다.

## 결과 및 고찰

**Bis(N-benzylisonitrosoacetylacetone imino) nickel(II), Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')의 일반적 성질.** 이 착물은 공기 중에서 안정하고, 물에는 거의 녹지 않으며, 클로로포름에는 잘 녹고, 알코올에도 상당히 녹는다. 이 착물의 원소분석치, 색깔, 및 녹는 점은 Table 1에 나타내었으며 원소분석결과와 이론치와 실험치가 잘 일치한다. 이 결과로서 Ni(II)이온과 리간드의 결합몰비가 1:2임을 알 수 있다.

Table 1에서 보는 바와 같이 리간드 H-IAA-NBz을 리간드로 하는 Ni(II)착물은 직접법과 혼합법으로 합성가능하였다. 직접법으로 합성하면 갈색의 착물만 합성되었으나 혼합법으로 합성하면 연록색과 갈색의 두가지 착물이 생성되었다. 이들 착물의 안정도는 연록색의 착물이 갈색의 착물보다 불안정하여 유기용매내에서는

Table 1. Colors, melting point and elemental analytical data of Ni(II) Complex, Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')

Compounds	Colors	m. p. (°C)	Calc (%)				Found (%)			
			Ni	C	H	N	Ni	C	H	N
cis-Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')	palegreen	190	11.9	58.4	5.3	10.8	12.1	57.6	5.1	10.0
trans-Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')	brown	210	11.9	58.4	5.3	10.8	12.1	57.9	5.5	10.8

Table 2. Electronic spectral bands for N-benzylisonitrosoacetylacetone imine and its nickel (II) complex

Compounds	absorption max nm ( $\epsilon$ , 1. mol <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )			
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C. T	d-d	
H-IAA-NBz	250(10 <sup>5</sup> ) 320(10 <sup>4</sup> )	—	—	
cis(trans)- Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')	240(10 <sup>5</sup> ) 320(10 <sup>4</sup> )	375(10 <sup>3</sup> )	500(10)	

연록색이 갈색으로 변하였다. 이 두 착물의 핵자기공명스펙트럼과, 전자스펙트럼이 동일하면, Table 3에서 보는바와 같이 적외선 스펙트럼도 동일하다. 원소분석치도 거의 일치한다. 또한 연록색의 착물은 180°C로 가열하면 갈색으로 변했다. 이들 결과로부터 연록색의 착물은 cis-형, 갈색의 착물은 trans-형인 것으로 추정된다<sup>14</sup> NMR 방법으로 측정된 자기모멘트결과 ( $\mu=0$ )를 보면 이 착물은 반자기성이다. Eaton 등<sup>15</sup>은 nickel(II) aminotropone iminate 착물은 반자기성 사각평면 구조( $dsp^2$ )이며, 상자성 ( $\mu=3.3\sim 4.0$  BM)의 착물은 유사 정사면체라고 보고했다. 따라서 자기모멘트를 측정된 결과로부터 이들 착물은 모두 사각평면 구조인 것으로 추정된다.

**니켈착물의 전자스펙트럼 :** 리간드 H-IAA-NBz 과 착물 Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')의 시료를 각각  $1.0 \times 10^{-4}$  M 가 되도록 클로로포름에 녹여서 파장 200~800nm의 영역에서 측정된 전자스펙트럼(Uv-Vis)의 중요한 흡수띠는 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 알 수 있는 바와 같이 리간드 H-IAA-NBz 은 250과 320nm에  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에 의한 강한 흡수띠를 나타내고<sup>11,12,14,16</sup>, 그 이상에서는 흡수현상이 나타나지 않는다. 이에 비하여 Ni(II) 착물의 스펙트럼은 240과 320nm에 리간드의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에 의한 강한 흡수띠가 나타나며, 전하이동흡수띠(charge transfer absorption band)는 375nm에 강한 흡수띠가, 500nm 부근에도 약한 흡수띠가 나타나고 있다. 후자의 흡수띠들은 그 세기와 위치로 미루어 보아 사각평면의 Ni(II) 착물의  $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$  전이와 d-d 전이에 대한 것으로 추정할 수 있다<sup>11,12,14,16</sup>.

**니켈착물의 적외선스펙트럼 :** 직접법으로 합성한 착물 Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')의 적외선 흡수스펙트럼과 혼합법으로 합성한 cis-형 및 trans-형의 적외선 흡수스펙트럼은 모두 동일하며 중요한 스펙트럼데이터는 Table 3과 같다.

Table 3에서 보는바와 같이 H-IAA-NBz의

Table 3. Important infrared bands for N-benzylisonitrosoacetylacetone imine and nickel(II) complexes

(unit: cm<sup>-1</sup>)

Compounds	$\nu$ OH	$\delta$ OH	$\nu$ C=O	$\nu$ C=N $\nu$ C=C	$\nu$ N-O	Ni-N	Ni-O	
H-IAA-NBz	2500br <sup>a</sup>	1850br	1680vs <sup>a</sup> 1630vs	1630s <sup>a</sup> 1610sh <sup>a</sup>	1030vs			
cis(trans)- Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')			1650vs 1600vs	1550vs 1525sh	1150vs	510sh 460sh	370vw <sup>a</sup> 340vw	375vw 260vw

<sup>a</sup> vs: very strong, s: strong, sh: shoulder, vw: very weak, br: broad.

특성 피이크인 O-H기의 신축진동과 굽힘진동에 의한 broad 한 흡수띠가 크게 나타나고 있다. 그러나 이 리간드의 니켈착물에서는 O-H기의 흡수띠가 없어졌다. 이것은 리간드 중의 oxime 기 (=N-O-H)의 수소원자가 착물이 생성될 때 Ni(II)이온과 치환되어 버리기 때문이다.

니켈착물에서는 1,610~169cm<sup>-1</sup>에 두종류의 카르보닐기의 강한 흡수띠가 나타났다<sup>9,17~29</sup>. 이것은 니켈착물에 들어 있는 두 Chelate ring이 똑 같지 않으므로 착물 Ni(IAA-NH)(IAA-NH')에서와 같이 이들 chelate ring은 5원 고리와 6원 고리의 비대칭적인 구조로 이루어져 구조(II)와 같이 되어있는 것으로 해석할 수 있다. 이것은 Lacey 등<sup>6</sup>, Bose 등<sup>8</sup>, 및 Lee 등<sup>19</sup>이 이미 보고한 결과와 유사하다.

N-O기의 신축진동의 흡수띠가 H-IAA-NBz에서는 1030cm<sup>-1</sup>에 강하게 나타나는데 이것은 oxime 기 (=N-O-H)를 포함하는 화합물의 N-O 신축진동의 흡수띠가 950~1,100cm<sup>-1</sup>에 나타난다는 연구결과와도 일치한다<sup>17,18,21,22</sup>. 그러나 니켈착물에서는 N-O 신축진동이 1,150cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있어 리간드에 비해 높은 진동수 쪽으로 이동된 결과가 되었다<sup>23~25</sup>. 이 현상은 착물이 생성될 때 oxime 기의 수소원자가 떨어져 나가고 질소원자가 금속에 배위되어 구조(II)의 5원 고리가 다음의 구조(III)와 같은 공명구조가 가능하기 때문인 것으로 설명하고 있다<sup>9,10,19,20,27</sup>.

이 니켈착물에 있어서도 리간드가 Ni(II)이온에 배위할 때 oxime 기의 수소원자가 떨어져 나가고 산소원자가 배위하여 구조(II)의 Ni-O-N 결합이 생성됨에 따라 Ni-O-N의 N-O 신축진동의 흡수띠가 1,013cm<sup>-1</sup>에 나타나야 한다. 그러나 이 N-O기의 흡수띠는 700~1,500cm<sup>-1</sup>에 나타나는 복잡한 흡수피이크 때문에 해석하기 어려웠다.

또 이 착물은 450~542cm<sup>-1</sup>에 비교적 약한 흡수띠가 나타나고 있다. 이들 흡수띠는 리간드가 Ni(II)이온에 배위할 때 isonitroso 기의 질소원자가 배위하여 생성된 Ni-N기의 신축진동으로 해석할 수 있다<sup>2,3,14,18,19,28</sup>.

또한 리간드 H-IAA-NBz에 있어서는 흡수띠가 나타나지 않는 200~370cm<sup>-1</sup> 범위에 니켈착물에서는 250과 340cm<sup>-1</sup> 부근에 약한 흡수띠가 나타나고 있다. 이들 흡수피이크는 리간드 속의 isonitroso 기 (=N-O)의 산소원자가 Ni(II)이온에 배위하여 생성된 Ni-O기의 신축진동에 의한 것으로 추정된다<sup>27,31</sup>.

위에서 설명한 파장범위가 아닌 1,560~1,680cm<sup>-1</sup>에는 C=N기와 C=C기의 신축진동의 흡수띠가 겹동하여 나타나는 것으로 볼수 있다<sup>2</sup>.

이상의 적외선흡수스펙트럼 해석결과를 종합해 보면 H-IAA-NBz의 니켈착물에 있어서 두 분자의 리간드가 하나의 Ni(II)이온에 배위할 때 한 리간드는 isonitroso 기 (=N-O)의 질소원자가 결합하여 5원고리가 생성되고, 다른 한 리간드는 산소원자가 결합하여 6원고리가 생성되어 소위 결합이성질현상(linkage isomerism)이 나타남을 알 수 있다<sup>8</sup>.

**니켈착물의 핵자기공명스펙트럼과 질량스펙트럼.** H-IAA-NBz의 니켈착물에 대한 양성자핵자기공명스펙트럼은 Fig.1에 나타내었으며 중요한 스펙트럼 데이터는 Table 4에 나타내었다. Fig.1과 Table 4으로 부터 알 수 있는 바와같이 이 착물은 직접법이나 혼합법으로 합성하면 그 스펙트럼이 서로 같으며 4종류의 methyl기(2.5, 2.3, 2.18, 2.16ppm)와 2종류의 methylene기(5.0 및 4.56ppm)의 피이크가 구별되어 나타났다. 이 결과를 앞에서 설명한 적외선스펙트럼과 관련지워 보면 리간드 H-IAA-NBz이 Ni(II)이온에 배위할 때 2리간드 중에서 하나는 isonitroso 기의 질소원자가, 다른 하나의 리간드는 isonitroso 기의 산소원자가 Ni(II)이온에 결합하여 5원고리와 6원고리의 chelate ring을 각각 형성하여 결합이성질현상을 나타내는 것으로 해석할 수 있다<sup>8</sup>. 이 사실은 Lacey 등<sup>6</sup>과 Bose 등<sup>9</sup>이 착물 Ni(IAA-NH)(IAA-NH')에 대하여 구한 양성자핵자기공명스펙트럼의 데이터와 잘 일치한다.


착물 Ni(IAA-NBz)(IAA-NBz')의 질량스펙트럼의 중요한 데이터는 Table 5에 나타내었다. Table 5로부터 알 수 있는 미와 같이 분자이온

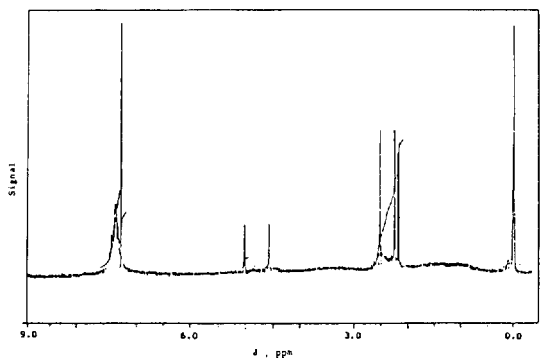
Table 4. Important proton nuclear magnetic resonance spectral data of nickel(II) complexes (unit: ppm)

Complexes	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	=C-CH <sub>3</sub>				
Ni(IAA-NBz) (IAA-NBz')	7.37 (d)*	5.0 (s)*	4.56 (s)	2.5 (s)	2.3 (s)	2.18 (s)	2.16 (s)

\*d: doublet, s: singlet.

Table 5. Mass spectral data and important fragment ion for bis (N-benzylisonitrosoacetylacetonone imino) nickel(II)

m/e	Relative abundance	Fragment ion	m/e	Relative abundance	Fragment ion
492	4.7	M <sup>+</sup>	91	100	CH <sub>2</sub> -φ
402	5.1	M <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> -φ)	65	20.1	
106	45.3	N-CH <sub>2</sub> -φ	43	64.4	CH <sub>3</sub> -C <sup>+</sup>

Fig.1. Proton nuclear magnetic resonance spectrum of bis(N-benzylisonitrosoacetylacetonone imino) nickel(II) in CDCl<sub>3</sub> with TMS internal standard(200MHz).

M<sup>+</sup>가 492, 그의 여러가지 토막이온의 m/e 값이 예상되는 위치 43, 65, 91, 106 및 402에 잘 나타나고 있다. 이 결과로부터 Ni(II)착물은 예상한 반응식에 따라 잘 합성되었음을 알 수 있다.

이상 논의한 결과들을 모두 종합해 보면 착물 Ni(IAA-NBz)(IAA-NBz')는 구조(IV)와 같은 착물내에 5원고리와 6원고리의 chelate ring이 비대칭적으로 결합되어 결합이성질현상을 나타내고 있는 4각평면구조인 것으로 해석할 수 있다.

## 인용문헌

1. T.W.J. Taylor and E.K. Ewbank, *J. Chem. Soc.*, 2818 (1926).
2. C. Djordjevic, J. Lewis and R.S. Nyholm, *Chem. Ind.*, 122 (1959).
3. C. Djordjevic, J. Lewis, and R.S. Nyholm, *ibid.*, 4778 (1962).
4. K.G. Das, D.N. Sen and N. Thankaranjan, *Tetrahedron Lett.*, 869 (1968).
5. A.V. Ablov and V.N. Zubarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563(1968).
6. M.J. Lacey, C.C. Patel, J.S. Channon and P.J. Collin, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279 (1970).
7. S.B. Khatabkar and B.C. Haldar, *J. Inorg. Chem.*, **36**, 2239 (1974).
8. J. L. Brumeister *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 225 (1968).
9. K. S. Bose, B.C. Sharma and C.C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120(1973)
10. M. J. Lacey and C. G. Macdonald, *Chem. Comm.*, 1206 (1971).
11. M.H. Lee, D.S.O and K.W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 19(1978).
12. S.H. Kim, Ph.D., Thesis, Kyungpook National Univ. (1983).
13. D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959).
14. U. B. Talwar and B. C. Haldar, *J. Inorg. Chem.*, **32**, 213 (1970).
15. D.R. Eaton, W.D. Phillips and D.J. Clodwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 397 (1963).
16. D.S.O, M.H. Lee, S.H. Kim, J.H. Park and H.W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 31(1982).
17. R.A. Krause, N.B. Colthup and D.H. Bush, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2216(1970).
18. K. Bruger, I. Ruff and F. Ruff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 179 (1965).
19. N. J. Patel and B. C. Haldar, *J. Inorg.*

- Chem.*, **29**, 1037(1967).
20. M.H. Lee, D.S.O, and S.H. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 121 (1980).
21. D.A. White, *J. Chem. Soc.*, (A), 233(1971).
22. A.J. Saraceno, I. Nakagawa, S. Shizushima, C. Curran and J.V. Quagliano, *ibid*, **80**, 5018 (1958).
23. J. Fabian, M. Legrand and P. Poirier, *Bull. Soc. Chem. Fron.*, 1499(1961).
24. G.J. Bullen, R. Masson and P. Pauling, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 456(1956).
25. J.F. Brown, *J. Am. Chem.*, **77**, 6341 (1955).
26. D.X. West and C.A. Frank, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 49 (1979).
27. G. J. Karabatsos and R. A. Taler, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3624 (1963).
28. R. A. Condrate and Nakanrsto, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2590 (1964).
29. G.W. Watt and D.S. Klett, *Inorg. Chem.*, **5**, 1278(1966).
30. K. Nakamoto: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Willey, New York (1963) p.218.
31. J.A. Faniran, K. S. Patel and L.O. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 77(1976).
32. B.K. Lee, D.S.O, and H.L. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**(2), 201, 1986.