

새로운 펜타아자 거대두고리 리간드의 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물의 합성과 특성

姜信杰†·鄭守冥

대구대학교 자연과학대학 화학과

(1989. 5. 4 접수)

Synthesis and Characterization of New Nickel(II) and Copper (II) Complexes of a Pentaaza Macrobicyclic Ligand

Shin - Geol Kang† and Soo - Kyung Jung

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan, 713 - 830, Korea

(Received May 4, 1989)

요 약. 테트라에틸렌펜타아민과 포름알데히드의 주형축합반응으로부터 새로운 펜타아자 거대두고리 리간드인 1, 3, 6, 9, 12-펜타아자비시클로[10, 2, 1]펜타데칸(D)의 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물 $[\text{Ni}(\text{D})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{D})]^{2+}$ 그리고 $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]^+$ 를 합성하였다. 거대두고리 리간드인 D에는 한 개의 이미다졸리딘 고리가 있다. $[\text{Ni}(\text{D})]^{2+}$ 와 $[\text{Cu}(\text{D})]^{2+}$ 는 5-5-5-6 킬레이트고리 배열로 된 평면사각형 구조를 이루며, 5-배위 착이온인 $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]^+$ 의 구조는 그의 전자스펙트럼으로 볼 때 사각피라미드일 것으로 보인다. 이들 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물의 합성과 확인 그리고 분광학적인 특성과 화학적인 특성이 논의된다.

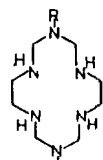
ABSTRACT. New nickel(II) and copper(II) complexes of a saturated pentaaza macrobicyclic ligand $[\text{Ni}(\text{D})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{D})]^{2+}$, and $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]^+$, where D is 1,3,6,9,12-pentaazabicyclo[10,2,1]pentadecane, have been prepared by the template condensation reaction of tetraethylenepentamine and formaldehyde in the presence of the metal ion. The complexes contain one imidazolidine ring in the macrobicyclic ligand, D. The complexes $[\text{Ni}(\text{D})]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{D})]^{2+}$ have square planar geometry with 5-5-5-6 chelate ring sequence. The electronic spectra of $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]^+$ indicate that the complex has square pyramidal geometry. Synthesis, characterization, and the spectroscopic and chemical properties of the macrobicyclic nickel(II) and copper(II) complexes are described.

서 론

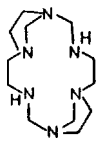
많은 거대고리 리간드의 전이금속 착화합물은 아민과 알데히드 또는 케톤의 주형축합반응(template condensation reaction)으로부터 합성되었다. 대부분의 알데히드나 케톤은 아민과 반응하여 이민결합을 생성하지만, 포름알데히드는 N-C-N 사슬을 통하여 두 개의 아민기를 연결하여 주므로 최근 포화된 거대고리 착화합물의 합성에 이용되어 왔다¹⁻⁷. 그 중 거대고리 리간드인 A

나 B의 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물은 에틸렌디아민, 포름알데히드 그리고 일차아민의 주형축합반응(식 (1))으로부터 합성되었으며¹, 거대고리 리간드인 C의 착화합물은 디에틸렌트리아민과 포름알데히드의 반응(식 (2))으로부터 합성되었다^{2,3}. 또 유기화합물에 있는 N-C-N 사슬은 두 질소원자 모두가 삼차인 경우에만 안정하나, A-C의 착화합물처럼 이 사슬내의 이차 질소원자도 금속이온에 배위되면 안정화됨이 밝혀졌다^{1-3,5,6}.

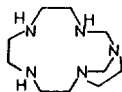
지금까지 5-6-5-6 킬레이트고리 배열을 한 거대



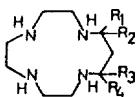
A: R = Me
B: R = Et



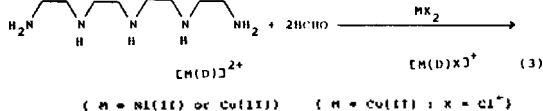
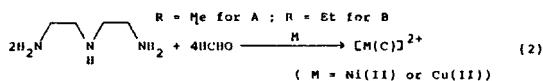
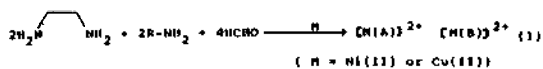
C



D



E: R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H
F: R₁ = R₃ = H; R₂ = R₄ = Me
G: R₁ = R₂ = R₃ = H; R₄ = Me



한고리 및 거대다중고리 리간드의 착화합물은 활발히 합성되고 연구되었으나, 5-5-5-6 킬레이트고리 배열을 한 착화합물의 경우에는 E-G 등과 같은 13각형의 거대한고리 리간드의 착화합물에 제한되어 있다⁸⁻¹⁷.

본 연구에서는 tetraethylenepentamine (tepa) 과 포름알데히드의 주형축합반응(식 (3))으로부터 5-5-5-6 킬레이트고리 배열을 하는 새로운 거대두고리 리간드인 1, 3, 6, 9, 12-pentaazabicyclo[10, 2, 1]pentadecane(D)의 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물 합성하였다. 또 D의 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물의 화학적인 성질과 분광학적인 성질을 조사하여 13각형의 거대한고리 착화합물의 성질과 비교하여 보았다.

실 험

시약 및 기기. 착화합물의 합성에는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 착화합물의 적외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu IR-440 Spectrophotometer 로, 전자스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda 5 Spectrophotometer 로 그리고 전기

전도도는 Metrohm Herisau Conductometer E 518로 각각 측정하였다. ¹H 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Bruker WP 80 FT-NMR Spectrometer 로 측정하였다. 원소분석은 서울대학교 부설 생산기술연구소에 의뢰하였으며 질량스펙트럼은 포항공과대학 화학과에 의뢰하여 얻었다. 착화합물의 산화-환원 전위는 Yanaco Voltammeter Analyzer P-100과 FG-121B Function Generator 및 Watanabe X-Y Recorder를 사용하여 순환전압-전류법으로 측정하였다. 작업전극으로는 Yanaco 제품인 백금전극을, 기준전극으로는 포화 카로멜전극(SCE)을, 그리고 보조전극으로는 백금 선코일을 사용하였다. 측정은 20±1°C의 아세트니트릴 용액에서 행하였으며 이 때 시료와 지지 전해질인 (n-Bu)₄NClO₄의 농도는 각각 1.0×10⁻³ M 및 0.1 M 이었다.

합 성

[Ni(D)](ClO₄)₂·H₂O. 6.0 g(0.025 mol)의 NiCl₂·6H₂O를 녹인 메탄올 용액(50 ml)에 4.8 ml(0.025 mol)의 tepa와 8.0 ml(0.1 mol)의 36% 포름알데히드를 가한 다음 약 48시간 동안 환류시키면 용액의 색깔은 청색에서 어두운 노랑색으로 변한다. 이 반응혼합물을 실온으로 식힌 다음 여과하여 수산화물인 녹색고체를 제거하고, 여과액에 과량의 LiClO₄나 NaClO₄를 가하여 냉각고에 보관하면 노랑색의 고체가 생성된다. 이 고체 생성물은 여과하여 메탄올로 세척한 다음 뜨거운 증류수에서 재결정하였다. 수율: ~20%. *Anal.* Calcd for NiC₁₀H₂₅N₅Cl₂O₇: C, 24.59; H, 5.16; N, 14.33%. Found: C, 24.84; H, 4.76; N, 14.65%.

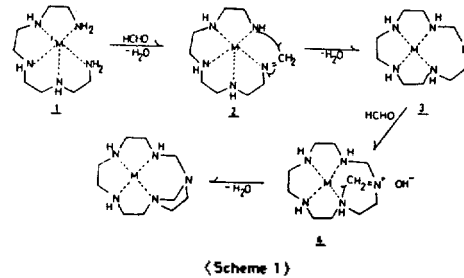
[Ni(D)](PF₆)₂. 약 0.5 g의 [Ni(D)](ClO₄)₂·H₂O를 녹인 20 ml의 따뜻한 아세트니트릴 용액에 과량의 NH₄PF₆를 가하면 흰색 고체인 NH₄ClO₄가 생성된다. 이 혼합물을 여과하여 고체를 제거한 다음, 약 20 ml의 증류수를 여과액에 가한다. 이 혼합용액을 부피가 약 20 ml 될 때까지 따뜻한 물중탕에서 농축시킨 다음 여과하고, 여과액을 실온에서 방치하면 노랑색의 결정이 생성된다. 이 생성물은 증류수와 메탄올로 세척한 다음 공기 중에서 건조시켰다.

$[\text{Cu}(\text{D})](\text{ClO}_4)_2$. 이 착화합물은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 5.0 g (0.025 mol)의 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 반응시켜서 $[\text{Ni}(\text{D})](\text{ClO}_4)_2$ 의 합성과 같은 과정으로 합성하였다. 생성물인 빨강색 결정은 뜨거운 증류수에서 재결정하여 에탄올로 세척한 다음 공기 중에서 건조시켰다. 수율: ~25%. *Anal.* Calcd for $\text{CuC}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_8$: C, 25.29; H, 4.88; N, 14.73%. Found: C, 25.12; H, 5.07; N, 14.53%.

$[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 이 착화합물은 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 대신 4.3 g (0.025 mol)의 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 반응시켜서 $[\text{Cu}(\text{D})](\text{ClO}_4)_2$ 의 합성과 같은 과정으로 합성하였다. 혼합물을 약 48시간 환류시키면 용액의 색깔은 청색으로 되는데, 이 용액에 과량의 LiClO_4 가 용해된 에탄올 용액을 가하면 청색 결정이 생성된다. 이 결정은 여과하여 에탄올로 세척한 다음 뜨거운 증류수에서 재결정하였다. 수율: ~30%. *Anal.* Calcd. for $\text{CuC}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_5$: C, 27.90; H, 5.82; N, 16.29%. Found: C, 27.99; H, 5.46; N, 15.85%.

결과 및 고찰

착화합물의 합성. 거대고리 착화합물 $[\text{Ni}(\text{D})](\text{ClO}_4)_2$ 는 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 *tepa* 그리고 포르말데히드를 메탄올 용액에서 반응시킨 다음 LiClO_4 를 가하면 노랑색 결정으로 생성된다. 구리(II) 착화합물도 니켈(II) 착화합물과 유사한 방법으로 합성되지만 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 반응시키면 빨강색의 $[\text{Cu}(\text{D})](\text{ClO}_4)_2$ 가 주 생성물로 얻어지며 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 반응시키면 5-배위 착화합물인 청색의 $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ 가 생성된다. 이들 착화합물이 생성되는 경로는 (Scheme 1)과 같이 생각할 수 있다. 즉 금속이온에 배위된 *tepa*(1)의 일차아민기가 포르말데히드와 반응하여 생성된 이민(2)은 이웃한 일차아민기와 반응하여 N-C-N 사슬(3)을 형성한다. 3의 N-C-N 사슬내에 있는 이차아민은 포르말데히드와 반응하여 이미늄 이온(4)을 생성하고, 이 이미늄 이온이 이웃한 이차아민과 반응하여 이미다졸리딘 고리를 가진 D의 착화합물이 생성되는 경로를 거칠 것으로 보인다.



이 반응경로는 A, B 및 C 등의 다른 착화합물의 합성에서 보고된 다중아민과 포르말데히드의 반응성과^{1-3,6} 일치한다.

착화합물의 성질 및 스펙트럼. 합성된 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물은 모두 극성용매인 물, 아세토니트릴, 니트로메탄 등에는 용해되지만 알콜에는 용해되지 않는다. 이들 착화합물은 공기 중의 산소나 수분에 대하여 매우 안정하다. 거대고리 착화합물은 “거대고리 효과”에 의하여¹⁸ 비고리 킬레이트 착화합물에 비하여 산 용액에서 대체로 매우 느리게 해리된다. 0.3 M 과염소산 수용액에서 가시광선 스펙트럼의 흡광도의 변화로부터 측정된 $[\text{Ni}(\text{D})]^{2+}$ 와 $[\text{Cu}(\text{D})]^{2+}$ 의 분해반응 속도 상수(k_d)는 20°C에서 각각 $1.4 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 및 $4.5 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 로서 비교적 그 값이 작지만, 같은 5-5-5-6 킬레이트고리 배열을 한 13각형 거대한고리 착화합물인 $[\text{Ni}(\text{E})]^{2+}$ 의 $2.0 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$ 보다는¹⁹ 다소 큰 값을 보였다. 한편, 같은 농도의 산 수용액에서 14각형 착화합물인 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (cyclam = 1, 4, 8, 11 = tetraazacyclotetradecane)는 매우 안정하여 거의 분해되지 않지만¹⁹, N-C-N 사슬이 있는 $[\text{Ni}(\text{A})]^{2+}$ 나 $[\text{Ni}(\text{B})]^{2+}$ 는 느린 속도($k_d \sim 10^{-5} \text{sec}^{-1}$)로 분해되는 것으로¹ 보고된 바 있다. 그런데, E나 cyclam은 산 용액에서 고리구조가 유지되지만, D는 A, B 및 C와 같이 N-C-N 사슬의 이차 질소원자가 금속이온에 배위되지 않은 리간드 만으로는 불안정 할 것으로 보인다¹⁵. 그러므로 산 용액에서 D의 착화합물이 E의 착화합물 보다 빠른 속도로 분해되는 이유는 N-C-N 사슬의 이차 아민기가 양성자화 하여 금속-질소원자 결합이 약해지면 이 사슬이 불안정하게 되어 고리구조의 파괴가 쉽게 일어날 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Molar conductance and spectral data for pentaaza macrobicyclic nickel(II) and copper(II) complexes

Complexes	IR Spectra	Electronic Spectra ^a	Molar Conductance ^a	Ref.
	ν H-H, cm^{-1}	λ_{max} , nm(ϵ , $M^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Λ_m , $\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$	
[Ni(D)](ClO ₄) ₂	3200	422(138), 431(143) ^b , 430(149) ^c	265, 240 ^b	this work
[Ni(E)] ²⁺		425 ^d		16
[Ni(F)] ²⁺		428(145)		9,12
[Ni(G)] ²⁺		429(119)		13
[Cu(D)](ClO ₄) ₂	3250	565(261), 560(285) ^b , 540(248) ^c	234, 270 ^b , 141 ^c	this work
[Cu(E)] ²⁺		541 ^d		15
[Cu(D)Cl]ClO ₄	3248	563(261), 658(288) ^b , 651(268) ^b	215, 163 ^b , 85 ^c	this work

^aIn aqueous solutions at 25 °C otherwise unspecified. ^bIn acetonitrile solutions. ^cIn nitromethane solutions. ^dMolar extinction coefficients are unspecified.

착화합물의 적외선 및 전자스펙트럼 그리고 물 전도도는 Table 1에 요약하였다. 니켈(II) 및 구리(II) 착화합물의 적외선 흡수스펙트럼에서는 금속이온에 배워진 이차아민의 N-H 신축진동이 3200 cm^{-1} 근처에서 강하게 나타났으며, 음이온인 ClO₄⁻의 피이크는 1100 cm^{-1} 근처에서 강하고 넓게 나타났다.

각 용액 중에서 [Ni(D)](ClO₄)₂와 [Cu(D)](ClO₄)₂의 물 전도도는 1:2 이온화합물에 해당한다. [Cu(D)Cl]ClO₄의 물 전도도는 아세토니트릴과 니트로메탄 용액에서는 1:1 이온화합물에 해당되지만 수용액에서는 1:2 이온화합물에 해당하는 값을 보인다.

각 용액에서의 전자스펙트럼을 보면 [Ni(D)]²⁺의 d-d 전이가 422~431 nm ($\epsilon=138\sim149 M^{-1}\text{cm}^{-1}$) 영역에서 그리고 [Cu(D)]²⁺의 경우에는 540~568 nm ($\epsilon=250\sim260 M^{-1}\text{cm}^{-1}$) 영역에서 각각 한개씩 넓게 나타났는데, 이는 E, F 및 G가 평면사각형 구조로 배워진 니켈(II) 또는 구리(II) 착화합물의 스펙트럼과^{9,12,13,15,16} 유사하다. 그러므로 D는 리간드장의 세기에 있어서 E~G와 큰 차이가 없으며 Ni(II) 또는 Cu(II) 이온에 평면사각형 구조로 배워져 있음을 알 수 있다. 5-배위 착화합물인 [Cu(D)Cl]⁺의 경우에는 아세토니트릴 및 니트로메탄에서는 [Cu(D)]²⁺보다 약 100 nm 정도 높은 파장에서 나타났으나, 수용액에서는 두 화합물의 스펙트럼이 매우 유사하다. 또 이 화합물의 수용액에 AgNO₃를 가하면 AgCl이 침전된다. [Cu(D)Cl]⁺의 이러한 성질과 물 전도

도로부터 이 화합물이 유전상수가 큰 수용액에 용해되면, 염화이온은 배위권에서 벗어남을 알 수 있다. 그런데 이 화합물을 수용액에서 재결정하거나 과량의 LiClO₄를 가하여 침전시키면 염화이온이 배워진 상태로 침전된다. Hathaway 등은 5-배위 구리(II) 착화합물의 구조를 가시광선 스펙트럼으로 구분할 수 있는 기준을 제시하였는데, 그 기준에 의하면 사각피라미드 구조의 착화합물은 540~670 nm 영역에서 그리고 삼각이중피라미드 구조인 경우에는 800~850 nm 근처에서 각각 흡수띠가 나타나게 된다^{20,21}. 많은 Cu-N_xX (X=N, O, Cl, Br 또는 I)형의 5-배위 착화합물은 대체로 이 기준에 일치하는 경향을 보였다²²⁻²⁶. 그런데 사각피라미드와 삼각이중피라미드 구조는 쉽게 상호변형 할 수 있을 뿐 아니라^{27,28} 일그러짐이 없는 완전한 구조의 화합물도 매우 드물다^{28,29}. 따라서 [Cu(D)Cl]⁺는 다소 일그러짐이 있는 사각피라미드 구조일 가능성이 크다.

CD₃NO₂ 용액에서 측정 한 [Ni(D)](PF₆)₂의 ¹³C-NMR 스펙트럼(Fig. 1)에는 N-C-N 사슬내의 탄소 피이크가 72.9 및 76.1 ppm에서 나타났으며, N-C-C-N 사슬내의 탄소 피이크는 48.0, 48.5, 50.5, 51.0, 52.5, 53.1, 56.0 그리고 58.8 ppm에서 나타났다. 60~67 ppm 부근의 피이크들은 용매인 CD₃NO₂에 의한 것들이다.

[Cu(D)Cl]ClO₄의 질량스펙트럼(Fig. 2)에서는 이 착화합물의 분자량에 해당하는 피이크가 m/e 값 409에서 나타났다. M/e 값 185에서 나타난 기준피이크는 두 개의 N-C-N 사슬내에 있는 메틸

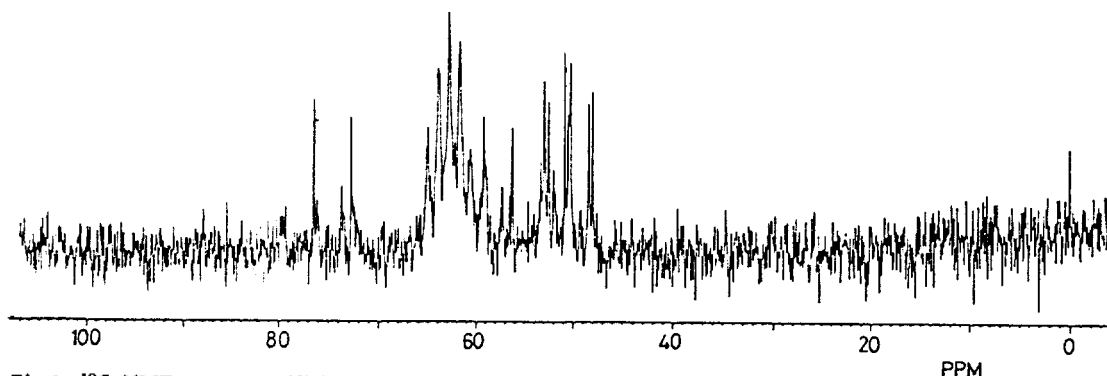


Fig. 1. ^{13}C NMR spectrum of $[\text{Ni}(\text{D})](\text{PF}_6)_2$ in CD_3NO_2 .

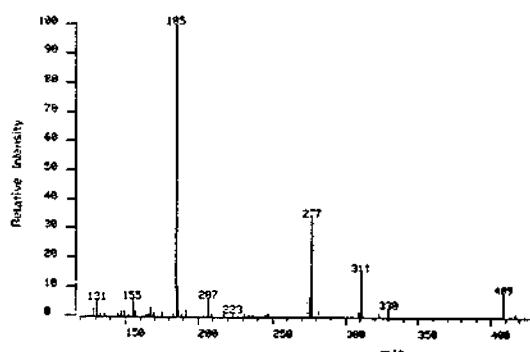


Fig. 2. Mass spectrum of $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]\text{ClO}_4$.

레기 두 개가 떨어져나간 리간드의 분절에 해당한다. 리간드 D 자체의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이 리간드는 금속이온으로부터 완전히 해리되기 전에 N-C-N 사슬의 분해가 시작되는 것으로 생각된다. $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]$ 및 염화이온이 떨어져나간 $[\text{Cu}(\text{D})]$ 의 피크는 각각 m/e 값 311과 277에서 나타났다.

Table 2에서 보는 바와 같이 $[\text{M}(\text{D})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$)의 산화전위는 $[\text{M}(\text{E})]^{2+}$ 보다^{14,30} 높은데, 이는 거대하고리 리간드의 배위된 이차아민기가 삼차아민으로 바뀔 때 따라 착화합물의 산화가 더욱 어려워 지는 경향과³¹ 일치한다. D의 착화합물의 환원전위도 E의 착화합물보다 높은데, 그 이유는 M(II)가 M(I)로 환원될 때 수반되는 고리의 확장이 거대하고리 리간드인 경우가 거대하고리 리간드 보다는 어렵기 때문인 것으로 생각된다³¹. 염화이온이 배위된 $[\text{Cu}(\text{D})\text{Cl}]^+$ 는 $[\text{Cu}(\text{D})]^{2+}$ 보다 금속이온의 전자밀도가 높기 때문에 산화전위가 더 낮으며 환원전위는 더 높다.

Table 2. Cyclic voltammetric data for the nickel(II) and copper(II) complexes^{a, b}

Complex	$[\text{M}(\text{L})]^{2+} \rightarrow [\text{M}(\text{L})]^{3+}$ V vs. SCE	$[\text{M}(\text{L})]^{2+} \rightarrow [\text{M}(\text{L})]^+$ V vs. SCE
Ni(D)	+1.44(p)	-1.56
Ni(E) ^c	(+0.94 - +1.14)(p)	-1.46
Cu(D)	+1.53(p)	-0.73
Cu(D)Cl	+1.39(p)	-0.92
Cu(E) ^d	+1.41	-0.62

^a Measured in 0.1M ($n\text{-Bu}$)₄NC₁₀ acetonitrile solutions. ^b p = peak potential. ^c Ref. 14. ^d Ref. 30.

이상에서 논의된 바와 같이 본 연구에서 합성된 각 착화합물의 성질과 스펙트럼 그리고 원소분석 결과 등은 거대하고리 리간드인 D의 니켈(II) 또는 구리(II) 착화합물과 일치한다. 또 D의 착화합물은 E의 착화합물에 비하여 산 수용액에서 빠른 속도로 분해되며 산화 및 환원이 더 어려움을 알았다.

인용문헌

1. M. P. Suh and S. G. Kang, *Inorg. Chem.*, **27**, 2544 (1988).
2. M. P. Suh, W. Shin, S. G. Kang, M. S. Lah, and T. M. Chung, *Inorg. Chem.*, **28**, 1602 (1989).
3. S. G. Kang, Ph. D. Thesis, Seoul National Univ. (1986).
4. I. I. Creaser, R. J. Geue, J. M. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, M. R. Snow, and J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6016 (1982).
5. M. P. Suh, W. Shin, D. Kim, and S. Kim, *Inorg. Chem.*, **23**, 618 (1985).

6. M. P. Suh, J. Choi, S. G. Kang, and W. Shin, *Inorg. Chem.*, **28**, 1763 (1989).
7. S. M. Peng, G. C. Gordon, and V. L. Goedken, *Inorg. Chem.*, **17**, 119 (1978).
8. M. F. Richardson and R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4134 (1972).
9. M. S. Haltman and S. C. Cummings, *Inorg. Chem.*, **15**, 660 (1976).
10. N. F. Curtis and G. W. Reader, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1453 (1972).
11. J. G. Martin, R. M. C. Wei, and S. C. Cummings, *Inorg. Chem.*, **11**, 475 (1972).
12. W. K. Lee and C. K. Poon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2423 (1974).
13. R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 408 (1970).
14. D. G. Pillsbury and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7836 (1976).
15. L. Fabbrizzi, M. Micheloni, and P. Paoletti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1581 (1979).
16. L. Fabbrizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1857 (1979).
17. P. V. Bernhard, G. A. Lawrane, and D. F. Sangster, *Inorg. Chem.*, **27**, 4055 (1988).
18. D. K. Cabbiness and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2151 (1970).
19. D. H. Busch, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 392 (1978).
20. B. J. Hathaway, R. J. Dudley, and P. Nicholls, *J. Chem. Soc. A*, 1845 (1969).
21. B. J. Hathaway, I. M. Procter, R. C. Slade, and A. A. Tomlinson, *J. Chem. Soc. A*, 2219 (1969).
22. M. Duggan, N. Ray and B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 567 (1981).
23. R. Kuroda, S. F. Mason, T. Prosperi, S. Savage, and G. E. Transter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2565 (1981).
24. W. K. Musker and M. S. Hussain, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 271 (1967).
25. M. Duggan, N. Ray, and B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1342 (1980).
26. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 554-572 (1984).
27. C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 141 (1968).
28. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and reactivity*; 3rd Ed., Harper International Edition, Cambridge, 225-227 and 471-484 (1983).
29. D. L. Kepert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 612 (1974).
30. L. Fabbrizzi, A. Poggi, and P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191 (1983).
31. E. K. Barefield, G. M. Freeman, and D. G. V. Derveer, *Inorg. Chem.*, **25**, 552 (1986).