

## Ambidentate 리간드의 금속착물(제 6보). Isonitrosoethylacetoacetate Imine 리간드의 팔라듐(II) 착물

田英淑·李萬浩<sup>†</sup>·金仁煥\*·金修漢\*\*

경북대학교 공과대학 공업화학과

\*대구대학교 사범대학 화학교육과

\*\*육군 제 3사관학교 화학과

(1991. 1. 4 접수)

## Metal Complexes of Ambidentate Ligand(VI). Palladium(II) Complexes of Isonitrosoethylacetoacetate Imines

Young-Sook Jun, Man-Ho Lee<sup>†</sup>, In-Whan Kim\*, and Soo-Han Kim\*\*

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea

\*\*Department of Chemistry, The 3rd Military Academy, Youngchun 771-849, Korea

(Received January 4, 1991)

**요 약.** Isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)의 이민유도체를 리간드로 하는 새로운 Pd(II) 착물. Pd(IEAA-NR)<sub>2</sub>(R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 또는 CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)를 합성하고, 이들의 구조를 원소분석, 전자 흡수분광법, 적외선흡수분광법, <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C 핵자기공명 분광법으로 조사하였다. 그 결과 이들 Pd(II) 착물은 모두 사각평면구조를 가지며, 착물에서 두 IEAA-NR 리간드가 모두 이민 질소와 N-O의 질소를 통하여 금속에 배위되어 5원 고리를 이루고 있음을 알 수 있었다.

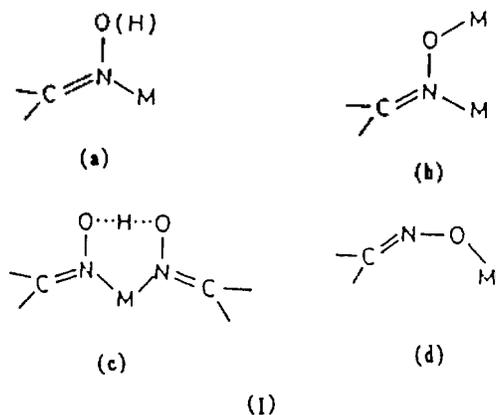
**ABSTRACT.** Palladium (II) complexes of the type Pd (IEAA-NR)<sub>2</sub> (R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, or CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), where IEAA-NR represents N-alkyl derivative of isonitrosoethylacetoacetate (H-IEAA) imine, have been prepared. And the structure of the complexes have been studied by elemental analyses, electronic, infrared, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra. It is proposed that both of IEAA-NR ligands coordinate to metal through nitrogens of imine and isonitroso groups to form 5-membered chelate rings in the complexes.

### 서 론

$\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone의 isonitroso기(=N-O)는 비공유전자쌍을 가진 두 개의 주계원자(N 및 O)를 가지고 있기 때문에 전이금속과 결합을 이룰 때 여러 가지 결합방식이 가능한 흥미있는 ambidentate 리간드이다. oxime 화합물의 금속에 대한 일반적인 결합방법은 (I)과 같다<sup>1</sup>.

$\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone과 monoamine으로부터 얻어지는 Schiff 염기인 imine 화합물은 4개의 주계원자를 가지고 있어서 금속이온에 배위할 때 여러

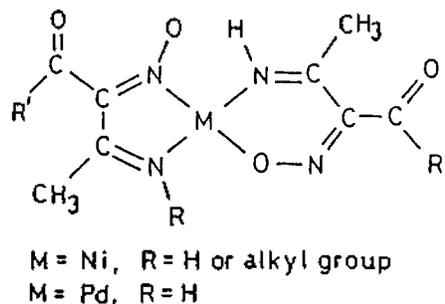
가지의 결합방법이 가능하다. 따라서 이들을 리간드로 하는 금속착물에 관한 연구는 많이 보고되어 있다<sup>2-14</sup>. 즉, Lacey 등<sup>6</sup>과 Bose 등<sup>8</sup>은 isonitrosoacetylacetone imine(H-IAA-NH) 및 N-alkylisonitrosoacetylacetone imine(H-IAA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하고 이들 착물이 (II)(R'=CH<sub>3</sub>)의 구조를 가진다고 보고하였다. 즉, Ni(IAA-NH)(IAA-NR) 착물의 구조는 (IIa)(R'=CH<sub>3</sub>)와 같으며, 이 구조에서 IAA-NH 리간드는 imine의 질소원자와 isonitroso 기의 산소원자를 통해서 금속이온에 배



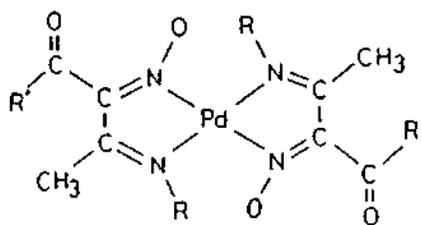
(I)

위되어 6원고리를 형성하고, IAA-NR 리간드는 imine의 질소원자와 isonitroso기의 질소원자를 통해서 금속에 배위되어 5원고리를 형성하고 있다. Pd (IAA-NH)<sub>2</sub> 착물 역시 (IIa)(R'=CH<sub>3</sub>)의 비대칭구조를 가지고 있으나, Pd(IAA-NR)<sub>2</sub>(R=alkyl) 착물은 IAA-NR 리간드가 imine의 질소원자와 isonitroso기의 질소원자를 통해서 금속에 배위함으로써 대칭적인 5원고리를 형성하고 있는 (IIb)(R'=CH<sub>3</sub>)의 구조를 가지고 있다. 또한 Lee 등<sup>11,12</sup>은 H-IAA의 한쪽 methyl기를 보다 큰 phenyl기로 치환시킨 isonitrosobenzoylacetone imine(H-IBA-NH) 및 N-alkylisonitrosobenzoylacetone imine(H-IBA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 형성하고, 이들 착물이 Lacey 등<sup>6</sup>과 Bose 등<sup>8</sup>이 제안한 것과 같은 (II)(R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)의 구조를 갖는다고 보고하였다. 이러한 구조들은 대부분 UV-Vis, IR, NMR, MS 등의 분광학적 방법에 의해 제안되었으며, Ni(IAA-NH)(IAA-NR)의 구조만이 X-선 방법에 의해 확인되었다<sup>14</sup>. 이와 같이 착물에서의 구조적 차이는 금속이온의 크기에 따른 입체적 장애효과가 주된 원인인 것으로 추정하였다<sup>8</sup>. 즉, Pd(II) 착물에서는 Pd(IAA-NR)<sub>2</sub> 또는 Pd(IBA-NR)<sub>2</sub>(R=alkyl)의 합성이 가능하였으나, 이온크기가 보다 작은 Ni(II) 착물에서는 입체적 장애 때문에 Ni(IAA-NR)<sub>2</sub> 또는 Ni(IBA-NR)<sub>2</sub>(R=alkyl)의 합성이 불가능하였다. 그러나 이러한 구조적 차이는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 α-isonitroso-β-diketone 유도체의 금속착물에 관한 연구의 하나로서 지금까지 보고된 바 없는 isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)의



(a)



(b)

(II)

imine 유도체를 리간드로 하는 새로운 Pd(II) 착물을 합성하고, 이들 착물에서 이민리간드의 배위 방법을 원소분석, 전자흡수 스펙트럼, 적외선흡수 스펙트럼, 그리고 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C 핵자기공명 스펙트럼으로 규명하고자 한다.

### 실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용한 amine류(ammonia, methylamine, ethylamine, n-propylamine, n-butylamine 및 benzylamine) 및 모든 시약들은 1급 또는 특급시약으로서 정제하지 않고 사용하였다. isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)는 문헌<sup>15</sup>에 따라 합성하였다. CHN 원소분석은 Perkin-Elmer 283 elemental analyzer를 사용하였고, 전자흡수 스펙트럼은 Beckman DU-64, UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 chloroform을 용매로 200~700 nm 범위에서 측정하였다. 적외선흡수 스펙트럼은 Mattson Galaxy 6030E FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 방법으로 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위내에서 측정하였다. <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 CDCl<sub>3</sub> 또는

DMSO-d<sub>6</sub>를 용매로 하여 내부표준물질로 TMS를 첨가한 후, 실온에서 Bruker AM-300 FT-NMR spectrometer로 300 MHz(<sup>1</sup>H) 및 69.14 MHz(<sup>13</sup>C)에서 각각 측정하였다. <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 양성자 짝플림에 의해 얻었다.

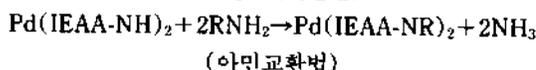
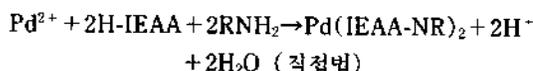
**Bis(N-alkylisonitrosoethylacetoacetate imino) palladium(II), Pd(IEAA-NR)<sub>2</sub>의 합성.** A방법(직접법): PdCl<sub>2</sub>(0.35 g, 0.002 mol) 및 H-IEAA(0.63 g, 0.004 mol)을 에탄올 40 ml에 녹이고 alkylamine(30% ammonia, 40% methylamine, 50% ethylamine, n-propylamine, n-butylamine, 또는 benzylamine) 0.0024 mol을 가한 후 4시간 교반환류 시켰다. 이 용액을 증발시키고 생성된 침전물을 거르고 난후 에탄올-클로로포름(1:1)으로 재결정하였다. 수득률은 50~70% 이었다.

B방법(아민교환법): A방법으로 합성한 Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>를 여러 가지 아민들과의 아민교환반응으로 Pd(IEAA-NR)<sub>2</sub>(R=alkyl)를 합성하였다. 즉, Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>(0.42 g, 0.001 mol)를 에탄올-클로로포름(1:1) 50 ml에 녹이고 alkylamine 0.02 mol을 가한 후 4시간 교반환류 시켰다. 이 용액을 증발시키고 생성된 침전물을 거르고 난후 에탄올-클로로포름(1:1)으로 재결정하였다. 수득률은 65~75%

이었다.

## 결과 및 고찰

**Pd(II) 착물의 합성.** Pd(II) 착물은 A방법(직접법) 또는 B방법(아민교환법)으로 합성될 수 있다. 아민교환법에 의한 착물제조에 있어서 아민교환반응을 쉽게하기 위하여 화학양론에 의한 이론 양보다 과량(10배)의 alkylamine을 가하였다. 착물에서 N-O와 cis 위치의 알킬기 사이의 입체적 방해 때문에 benzylamine과의 교환이 어려웠으며, isopropylamine 및 *t*-butylamine과의 교환은 불가능하였다. 아민교환법에 의한 α-isonitroso-β-diketone의 이민 착물의 합성은 이미 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다<sup>8,9,11,12</sup>. 아민교환법에 의한 착물합성이 직접법에 비해 수득률이 다소 높았다. 착물합성시에 일어나는 반응식은 다음과 같다.



**Pd(II) 착물의 구조.** 합성한 Pd(II) 착물들은

Table 1. Colors, melting points, and elemental analysis data of Pd(II) complexes

Complex	Color	M.P. (°C)	Calc. (%)			Found (%)		
			C	H	N	C	H	N
Pd(IEAA-NH) <sub>2</sub>	orange	175	34.29	4.29	13.33	34.01	4.11	13.19
Pd(IEAA-NMe) <sub>2</sub>	yellow	177	37.50	4.91	12.50	37.72	4.85	12.33
Pd(IEAA-NEt) <sub>2</sub>	yellow	175	40.34	5.46	11.76	40.62	5.63	11.65
Pd(IEAA-NPr) <sub>2</sub>	yellow	132	42.86	5.95	11.11	42.53	6.07	11.02
Pd(IEAA-NBu) <sub>2</sub>	yellow	133	45.11	6.39	10.53	44.97	6.51	10.76
Pd(IEAA-NBz) <sub>2</sub>	yellow	226	52.00	5.00	9.33	52.32	4.91	9.51

Table 2. Important electronic spectral data of Pd(II) complexes

(nm)

Complex	Absorption maximum (ε, l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )			
Pd(IEAA-NH) <sub>2</sub>	238(3.0×10 <sup>4</sup> )	280(2.3×10 <sup>4</sup> )	327(1.4×10 <sup>3</sup> )	377(4.0×10 <sup>2</sup> )
Pd(IEAA-NMe) <sub>2</sub>	227(3.0×10 <sup>4</sup> )	281(2.3×10 <sup>4</sup> )	326(1.4×10 <sup>3</sup> )	377(4.0×10 <sup>2</sup> )
Pd(IEAA-NEt) <sub>2</sub>	228(3.0×10 <sup>4</sup> )	278(2.3×10 <sup>4</sup> )	328(1.4×10 <sup>3</sup> )	376(4.0×10 <sup>2</sup> )
Pd(IEAA-NPr) <sub>2</sub>	232(3.0×10 <sup>4</sup> )	278(2.3×10 <sup>4</sup> )	327(1.4×10 <sup>3</sup> )	377(4.0×10 <sup>2</sup> )
Pd(IEAA-NBu) <sub>2</sub>	233(3.0×10 <sup>4</sup> )	279(2.3×10 <sup>4</sup> )	330(1.4×10 <sup>3</sup> )	377(4.0×10 <sup>2</sup> )
Pd(IEAA-NBz) <sub>2</sub>	235(3.0×10 <sup>4</sup> )	280(2.3×10 <sup>4</sup> )	330(1.4×10 <sup>3</sup> )	380(4.0×10 <sup>2</sup> )

오렌지색 또는 노란색의 결정으로서 모두 공기 중에서 안정하며 물에는 거의 녹지 않았으나, 일반적인 유기용매(chloroform, acetonitrile, alcohol 등)에는 상당히 녹았다. 본 실험에서 합성된 착물들의 종류, 색깔 및 원소분석치는 Table 1과 같다.

원소분석의 결과에 의하면 모든 Pd(II) 착물은 금속과 리간드가 1:2의 몰비로 결합되어 있음을 알 수 있다. 이들 착물들은 모두 반자기성의 사각 평면구조를 가질 것으로 생각된다.

이들 착물들의 전자흡수 스펙트럼의 중요한 흡수띠는 Table 2와 같다. 합성된 모든 착물들의 전자

스펙트럼은 유사하게 나타났다. 227~238 nm와 280 nm 근처에서 리간드의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에 의한 섀 흡수를, 330 nm 근처에서는 전하이동에 의한 섀 흡수를 나타내고 있다. 그리고 380 nm 근처에서의 약한 흡수띠는 그 세기와 위치와 보아 사각평면구조를 갖는 Pd(II) 착물의 d-d 전이로 추정된다.

또한 이들 착물의 적외선흡수 스펙트럼의 중요한 흡수띠는 Table 3과 같다. Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>의 스펙트럼에서 N-H 신축진동에 의한 흡수띠가 3312 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 반면에, 그외의 다른 착물의 스펙트럼에서는 N-H 신축진동에 의한 흡수띠가 나타나지 않았다. 이는 Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>에서의 N-H 수소가 다른 착물에서 alkylamine에 의해 모두 alkyl기로 치환된 것임을 알 수 있다. 모든 착물들의 N-O 신축진동에 의한 흡수띠는 1200 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타났으며, 이것으로 보아 리간드가 N-O의 질소원자를 통해서 금속에 배위되어 있는 것으로 추정된다. 일반적으로 옥심화합물에서 N-O 신축진동에 의한 흡수는 950~1100 cm<sup>-1</sup>에서 세게 일어난다<sup>16-19</sup>. 질소에 금속이 배위되었을 때 N-O의 신축진동은 보다 높은 파수인 1150~1250 cm<sup>-1</sup>에서 일어난다<sup>15,16,20</sup>.

Table 3. Important infrared spectral data of Pd(II) Complexes<sup>a</sup> (cm<sup>-1</sup>)

Complex	N-H str	C=O str	N-O str
Pd(IEAA-NH) <sub>2</sub>	3312 w	1688 s	1190 m
Pd(IEAA-NMe) <sub>2</sub>	—	1694 s	1211 m
Pd(IEAA-NEt) <sub>2</sub>	—	1725 s	1223 m
Pd(IEAA-NPr) <sub>2</sub>	—	1711 s	1211 m
Pd(IEAA-NBu) <sub>2</sub>	—	1711 s	1206 m
Pd(IEAA-NBz) <sub>2</sub>	—	1723 s	1209 m

<sup>a</sup>s: strong, m: medium, w: weak

Table 4. <sup>1</sup>H-NMR spectral data of Pd(II) complexes<sup>a</sup>

Complex	Chemical shift (ppm)		
	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	=C-CH <sub>3</sub>	=NR
Pd(IEAA-NH) <sub>2</sub>	1.28 t, 4.25 q	2.32 s	8.19 s (H)
Pd(IEAA-NMe) <sub>2</sub>	1.32 t, 4.28 q	2.18 s	3.32 s(CH <sub>3</sub> )
Pd(IEAA-NEt) <sub>2</sub>	1.35 t, 4.32 q	2.25 s	1.15 t, 3.72 q(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
Pd(IEAA-NPr) <sub>2</sub>	1.30 t, 4.22 q	2.15 s	0.95 t, 1.48 m, 3.68 t(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
Pd(IEAA-NBu) <sub>2</sub>	1.31 t, 4.30 q	2.23 s	0.97 t, ~1.4 m, 3.78 t(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
Pd(IEAA-NBz) <sub>2</sub>	1.28 t, 4.25 q	2.17 s	5.19 s, ~7.3 m(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

<sup>a</sup>s: singlet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet

Table 5. <sup>13</sup>C-NMR spectral data of Pd(II) complexes

Complex	Chemical shift (ppm)					
	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	=C-CH <sub>3</sub>	C=N-O	C=NR	=NR
Pd(IEAA-NH) <sub>2</sub>	13.96, 60.34	179.11	21.66	159.34	149.70	—
Pd(IEAA-NMe) <sub>2</sub>	14.13, 61.53	173.52	16.99	161.66	148.82	35.92
Pd(IEAA-NEt) <sub>2</sub>	14.67, 61.54	171.55	15.87	161.89	149.07	14.67, 42.21
Pd(IEAA-NPr) <sub>2</sub>	14.03, 61.48	173.41	23.33	161.96	149.01	11.32, 16.08, 48.85
Pd(IEAA-NBu) <sub>2</sub>	14.07, 61.55	171.34	20.19	167.06	149.06	14.07, 16.10, 32.21, 47.29
Pd(IEAA-NBz) <sub>2</sub>	14.07, 61.68	175.31	17.35	161.64	149.14	49.69, 126.92, 127.10, 128.54, 137.93

isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)의 N-O 신축진동은  $1006\text{ cm}^{-1}$ 에서 일어난다.  $1680\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 에서의 쉐 흡수띠는 결합하지 않은 C=O 신축진동에 의한 것으로 생각된다. 모든 착물들에서 한 개의 C=O 흡수띠만이 나타났으며, N에 착환된 알킬기가 입체적으로 클수록 C=O의 신축진동이 높은 파수에서 일어남을 알 수 있다. 그 이유는 알킬기가 커지면 착물에서의 평면성이 감소하여 conjugation 효과가 감소하기 때문으로 추정된다. Isonitrosoacetylacetone의 Pd(II) 및 Co(III) 착물에서 결합되지 않은 C=O의 신축진동은 각각  $1640$  및  $1680\text{ cm}^{-1}$ 에서 일어난다<sup>21,22</sup>.

이들 착물의  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼의 중요한 공명피크는 Table 4 및 5와 같다. Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>의

$^1\text{H}$  핵자기공명 스펙트럼(Fig. 1)을 보면 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>가 1.28, 4.25 ppm에서 한 종류로, CH<sub>3</sub>가 2.32 ppm에서 한 종류로 나타났고, N-H의 양성자도 8.19 ppm에서 한 개로 나타났다. 그리고 이 착물의  $^{13}\text{C}$  핵자기공명 스펙트럼(Fig. 2)에서 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>가 13.96, 60.34 ppm에서, CH<sub>3</sub>는 21.66 ppm, C=O는 179.11 ppm, C=N-O(N에 배위된)는 159.34 ppm, C=NH는 148.70 ppm에서 모두 한 종류로 나타났다. H-IEAA에서의 C=O는 207.38 및 210.02 ppm에서, 그리고 C=N-OH는 158.98 ppm에서 일어나고 있다. 알킬기로 치환된 Pd(II) 착물의  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼 역시 Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>에서 나타난 것과 같이 모든 공명피크들이 한 종류로 나타났다. 그러므로 이들 착물들의 구조도 Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>와 마찬가지로 대칭적인 구

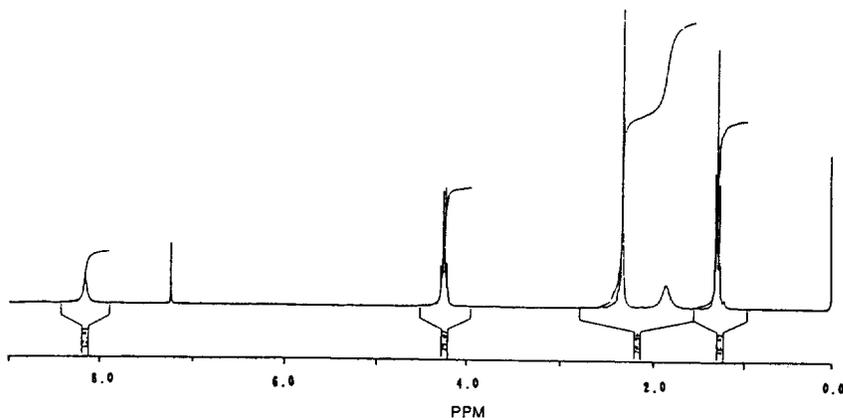


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>(solvent: CDCl<sub>3</sub>).

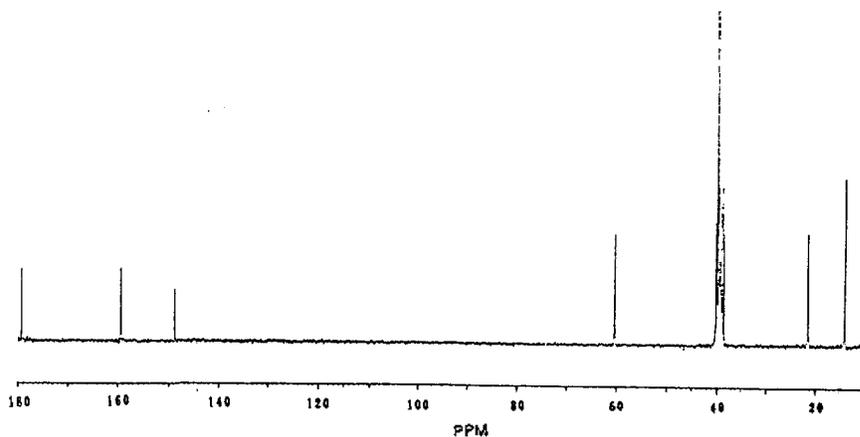
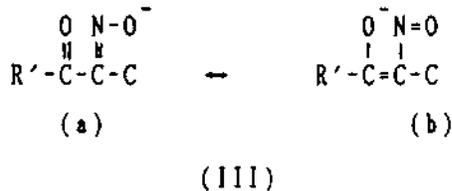


Fig. 2. Proton-decoupled  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of Pd(IEAA-NH)<sub>2</sub>(solvent: DMSO-d<sub>6</sub>).

조를 가질 것으로 추정된다. 이러한 결과는 적외선 흡수스펙트럼의 결과와도 잘 일치하고 있다.

위의 결과들을 요약하면 Pd(IEAA-NR)<sub>2</sub> 착물에서 두 개의 IEAA-NR 이민리간드는 모두 N-O의 질소 원자를 통해서 금속에 배위된 (IIb)(R'=OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)의 대칭적인 5원-5원고리를 가진것을 확인할 수 있었다. 이러한 구조는 이미 보고된 바 있는 유사 리간드 착물인 Pd(IAA-NH)<sub>2</sub> 및 Pd(IBA-NH)<sub>2</sub>의 (IIa)구조<sup>8,12</sup>와 서로 다름을 알 수 있다. 이러한 구조적 차이는 전자를 끌어 당기는 효과가 메틸기 또는 페닐기보다 큰 ethoxy기의 도입에 의한 것으로 추정된다. 즉, 리간드의 R'에 전자를 잘 끌어당기는 ethoxy기가 도입되면 다음의 두 형태 중에서 (IIIb)의 구조가 더 큰 기여를 하게되어 N-O의 질소에 금속이 잘 배위할 것으로 기대된다.



따라서 본 연구를 통해 N에 치환된 알킬기(R)의 입체효과 뿐만 아니라 C=O에 치환된 R'의 전자 유도효과도 이들 착물의 구조에 영향을 미친다는 사실을 처음으로 발견하였다.

### 인 용 문 헌

1. A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 1(1974).
2. T. W. J. Taylor and E. K. Ewank, *J. Chem. Soc.*, 2818(1926).
3. C. Djordjevic, J. Lewis, and R. S. Nyholm, *ibid.*, 4778(1962).
4. K. G. Das, D. N. Sen, and N. Thankarajan, *Tetrahedron Lett.*, 869(1968).
5. A. V. Ablov and V. N. Zubarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563(1968).
6. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. S. Shannon, and P. J. Collins, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279(1970).
7. K. S. Bose, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3593(1972).
8. K. S. Bose, B. C. Sharma, and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120(1973).
9. D. A. White, *J. Chem. Soc. (A)*, 223(1971).
10. R. R. Iyengar, K. S. Bose, and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 75(1975).
11. M. M. Lee, D. S. Oh, and K. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19(1975).
12. T. S. O, M. H. Lee, S. H. Kim, J. H. Park, and H. W. Lee, *ibid.*, **26**, 31(1982).
13. M. M. Aly, A. O. Baghlaf, and N. S. Ganji, *Polyhedron*, **4**, 1301(1985).
14. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. F. McConnell, and J. S. Shannon, *Chem. Commun.*, 1206(1971).
15. R. Adams, *Org. Reac.*, **7**, 353(1960).
16. R. A. Krause, N. B. Colthup, and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2216(1961).
17. J. Fabian, M. Legrand, and P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1499(1956).
18. J. F. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6341(1955).
19. K. S. Bose and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2947(1971).
20. K. C. Kalia and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **7**, 2016(1968).
21. U. B. Talwar and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 213(1970).
22. N. J. Patel and B. C. Haldar, *ibid.*, **29**, 1037(1967).