

Guanine, Adenine 및 Uracil 염기를 갖는 팔라듐(IV) 착물의 합성과 그 성질

吳相午* · 鄭德泳 · 金希宜
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1992. 3. 14 접수)

Synthesis and Characterization of Palladium(IV) Complexes with Guanine, Adenine, and Uracil Base

Sang Oh Oh*, Duck Young Chung, and Hee Seon Kim
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received March 14, 1992)

요 약. *trans*-[Pd(en)₂Cl₂](ClO₄)₂ (en=ethylenediamine)와 purine 염기인 Guanine, Adenine 또는 pyrimidine 염기인 Uracil anion을 반응시켜 새로운 팔라듐(IV) 착물을 얻었다. 착물의 중심금속과 각 리간드의 조성비는 C·H·N 원소 분석으로써 확인하였으며 리간드의 배위자리 등 착물의 구조는 적외선 흡수 스펙트럼 및 ¹H-NMR, ¹³C-NMR로써 조사하였다. Guanine 또는 Adenine 착물은 purine계 염기가 N7 자리에 배위되었고 출발물질로부터 하나의 en 리간드가 이탈하고 두 ClO₄⁻가 배워진 [Pd(en)L₂(ClO₄)₂](ClO₄)₂·(en) (L=Guanine, Adenine) 구조이다. Uracil 착물은 en과 ClO₄⁻의 이동없이 Uracil anion의 N1 자리가 배워진 [Pd(en)₂(Urac)₂](ClO₄)₂ (Urac=Uracil anion) 구조의 착물로 추정되었다.

ABSTRACT. New Pd(IV) complexes have been prepared through the reactions of *trans*-[Pd(en)₂Cl₂](ClO₄)₂ (en=ethylenediamine) with Guanine, Adenine, or Uracil anion as purine and pyrimidine base. We identified the ratio of central metal versus ligands by C·H·N elemental analysis and proposed the coordinating site of the base by infrared spectrum, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR spectrum. Guanine or Adenine ligand coordinated at N7 site and an en ligand exchanged for two ClO₄⁻ counter ions of the starting material. As these results, the complexes showed the formula [Pd(en)L₂(ClO₄)₂](ClO₄)₂·(en) (L=Guanine, Adenine). But in the Uracil complex no exchange of the en ligand and ClO₄⁻ occurred and Uracil anion preferred the N1 to N3 as coordinating site, the complex [Pd(en)₂(Urac)₂](ClO₄)₂ (Urac=Uracil anion).

서 론

cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] 착물의 항암성이 Rosenberg¹에 의해 알려진 이래 DNA 복제 억제제인 모델 화합물로서 DNA 구성분자(nucleobases: purine, pyrimidine, nucleoside, nucleotide)를 갖는 주족금속^{2~4} 및 전이금속^{5~7} 화합물에 대한 많은 연구가 보고되었다.

purine 및 pyrimidine 염기의 착물^{8,9}에 관한 연구 결과로부터 이들 염기의 배위자리는 한 자리로써 endocyclic N7 배위^{10~12}와 6-oxopurine형 분자에서

의 N1 배위^{12~14} 및 두 자리로써 guanine 유도체에 서의 N7과 O6의 chelate^{9,15~17} 배위 등으로 분류되며 대부분의 착물은 인접 염기간의 수소결합을 통해 intrastrand cross-linkage form을 이루고 있다. 또한 amine 착물로써는 nucleic acid 분자와의 결합 가능 자리수(halogen과 같은 이탈성 리간드의 수)와 생리활성의 상관관계가 연구되었다. 예^{8,11}를 들면 [Pt(dien)Cl]⁺ (dien=diethylenetriamine)과 같은 한 자리 착물은 활성이 낮으며 [Pt(NH₃)₂Cl₂]와 같은 두 자리 착물은 단지 *cis* 이성질체만이 활성이 높다.

이와 같이 착물의 생리활성은 결국 DNA에 대한 친화력에 의존하지만 많은 연구에도 불구하고 활성 mechanism이나 염기의 배위자리의 역할 등 그 기능은 아직 명확히 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 생리활성 연구의 대상 착물로서 purine 또는 pyrimidine 염기인 guanine, adenine, uracil과 amine계 염기인 ethylenediamine 및 이탈성 리간드 ClO_4^- 를 적용시켜 새로운 6배위 팔라듐(IV) 착물을 합성하고 이들의 결합방식과 구조를 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. 리간드와 착물의 합성에 사용된 시약으로서 PdCl_2 는 Inuicho 정밀 금속 회사, Guanine과 Uracil은 Sigma사, Adenine은 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였으며 용매 및 기타 시약은 특급 또는 정제된 일급을 사용하였다.

C·H·N 원소분석은 CARLO ERBA 사의 STRUMENTAZIONE 1106, 적외선 흡수 스펙트럼의 측정은 MIDAC 사의 FT Infrared Spectrophotometer ($4500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)로써 KBr 원판법으로 측정하였으며 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 은 BRUKER 사의 FT NMR (200 MHz)을 사용하였다.

착물 합성에 사용된 리간드의 구조와 약어는 Fig. 1과 같다.

출발 물질의 합성. K_2PdCl_4 는 Grube¹⁸ 방법으로 합성하였다. $\text{trans-[Pd(en)}_2\text{]Cl}_2$ 는 Basolo¹⁹ 등의 방법을 수정하여 합성하였으며 $\text{trans-[Pd(en)}_2\text{Cl}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2$ 는 Mason²⁰의 방법으로 합성하고 모두 보고된 문헌에 따라 확인하였다. Uracil anion 리간드는 Pilon 등²¹의 방법을 이용하여 potassium 염(KUrac)으로 합성하였다. AgClO_4 는 Fredrick²²의 방법에 따라 합성하고 재결정한 후 150°C 에서 2시간 동안 건조시켰다.

KUrac의 합성. KOH를 물에 녹이고 같은 당량의 Uracil을 가하였다. 용액을 여과하여 불순물을 제거한 후 증발시켰다. 얻어진 고체를 완전히 건조시키고 DMF 용액에 가하여 90°C 에서 1.5시간 정도 저었다. 이 용액을 여과하여 흰색 침전을 얻고 진공 건조시켰다.

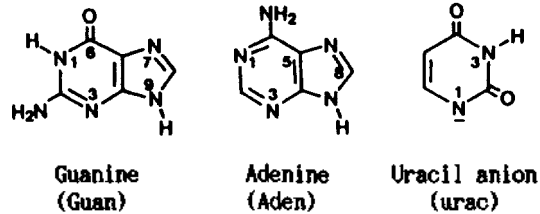


Fig. 1. Structure and abbreviation of ligands.

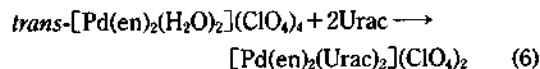
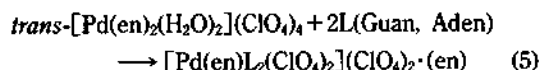
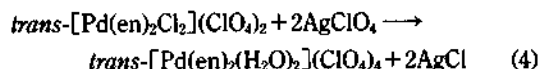
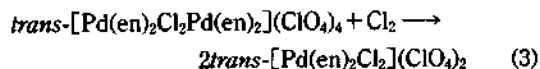
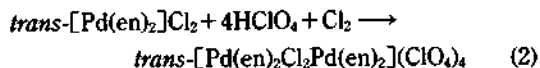
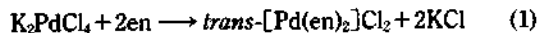
$[\text{Pd(en)(Guan)}_2\text{(ClO}_4\text{)}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{(en)}$ 의 합성. $\text{trans-[Pd(en)}_2\text{Cl}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2$ 0.8 mmol과 AgClO_4 1.6 mmol을 녹인 수용액을 25°C 에서 1시간 동안 저어준 후 AgCl 침전을 제거시켰다. 여과된 용액에 Guanine 1.6 mmol을 가하고 70% HClO_4 를 두 방울 정도 가하여 Guanine이 녹을 때까지 저었다. 용액을 여과하여 불순물을 제거하고 수 일동안 저은 후 감압 여과시켜 노란색 침전물을 얻었으며 이것을 물-에탄올에서 재결정하였다.

$[\text{Pd(en)(Aden)}_2\text{(ClO}_4\text{)}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{(en)}$ 의 합성. $\text{trans-[Pd(en)}_2\text{Cl}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2$ 0.8 mmol을 5~10 ml의 물에 가한 현탁액에 1.6 mmol의 AgClO_4 수용액을 가하였다. 이 용액을 약 30°C 에서 1.5시간 동안 저고 생성된 AgCl 침전을 여과하여 제거하였다. 용액에 Adenine 1.6 mmol 수용액을 가하고 실온에서 4일 동안 저어 주면서 용액의 부피가 거의 절반으로 감소할 때까지 농축시켰다. 에탄올 5 ml와 과량의 에테르를 순서대로 가하여 옅은 노란색의 침전을 얻었다. 얻은 고체를 최소량의 물에 녹여 에탄올로써 재결정하였다.

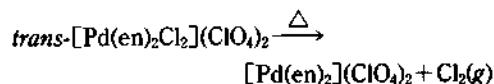
$[\text{Pd(en)}_2\text{(Urac)}_2\text{(ClO}_4\text{)}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2$ 의 합성. $\text{trans-[Pd(en)}_2\text{Cl}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2$ 0.8 mmol을 물에 가한 현탁액에 1.6 mmol AgClO_4 를 녹인 수용액을 가하여 25°C 에서 약 한시간 동안 저었다. 용액을 여과하여 AgCl 을 제거한 후 1.6 mmol의 KUrac을 가하여 하루 동안 저었다. 용액에 생긴 검은 침전을 제거하고 상온에서 수일간 농축시켜 흰색의 침전을 얻었다. 용액을 감압 여과시켜 침전물을 얻고 에탄올과 에테르로 씻은 후 물-에탄올로써 재결정하였다.

결과 및 고찰

착물은 다음 과정에 따라 합성하였다.



지금까지 보고된 Pd(IV) 착물은 Pd(II) 착물에 비해 불안정하므로 비교적 단순한 구조의 착물만이 알려져 있다. 본 실험의 출발물질인 $trans-[Pd(en)_2Cl_2](ClO_4)_2$ 의 합성은 en 리간드를 갖는 Pt(IV) 또는 Pd(IV) 착물에 대한 여러가지 합성방법^{19,23,24} 중에서 Pd(IV)-Pd(II) 이핵착물인 $trans-[Pd(en)_2Cl_2Pd(en)_2](ClO_4)_4$ 를 중간 생성물로 하는 위의 반응 (1), (2), (3)의 과정을 이용할 때 가장 좋은 수득률과 순도 및 안정도를 나타냄을 알았다. 또한 반응 (3)의 $trans-[Pd(en)_2Cl_2](ClO_4)_2$ 용액을 90°C 이상에서 증발시킬 때 안정한 $trans-[Pd(en)_2]Cl_2$ 착물의 생성이 원소 분석으로써 확인되었다.



Guan과 Aden 리간드가 착물에 배위될 때, 반응 용액이 염기성인 조건에서는 N1과 N7 자리간의 양성자 이동 반응이 일어나고 금속에의 배위 자리는 N1이 되지만 반응 용액이 산성이나 중성이 되면 양성자 이동이 일어나지 않으며 N7 자리가 금속에 배위된다^{25,26}. (5)의 과정은 모두 중성 및 약산성 조건에서 반응시켰다. 중성의 Uracil 리간드를 갖는 착물은 이 리간드가 음이온으로 작용할 때와는 달리 Pt(II) 또는 Pd(II)의 amine 착물의 반응에서 흔히 나타나는 검은색 고체의 생성²⁷ 때문에 합성할 수 없었다. 생성된 모든 착물을 원소 분석한 결과(Table

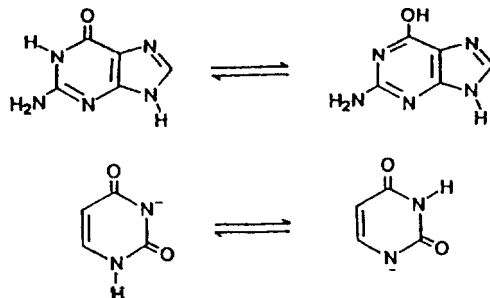
Table 1. Yield and elemental analysis data of complexes

Complex	Yield (%) ^a	C (%)	H (%)	N (%)
$[Pd(en)(Guan)_2](ClO_4)_2$	25	18.15	2.67	20.74
$(ClO_4)_2 \cdot (en)$		(18.13) ^b	(2.81)	(21.15)
$[Pd(en)(Aden)_2](ClO_4)_2$	40	19.30	2.64	21.31
$(ClO_4)_2 \cdot (en)$		(18.78)	(2.91)	(21.91)
$[Pd(en)_2(Urac)_2](ClO_4)_2$	15	22.20	3.18	17.49
		(22.24)	(3.40)	(17.29)
$[Pd(en)_2](ClO_4)_2$		11.32	3.94	13.08
		(11.28)	(3.76)	(13.16)

^aapproximate value, ^bcalculated value in parenthesis.

1) 계산치와 실험치 간에 비교적 좋은 일치를 보여 주었다.

purine 및 pyrimidine 염기의 배위자리는 반응조건에 따라 다소 차이가 있지만 산해리상수로부터 예측할 수 있다. Guan은 용액상에서 N7과 N9의 tautomerization에 의해 두 가지 형태로 존재하며 본 실험에 사용한 N9-H Guan은 N7($pK_a = 1.9 \sim 2.1$)^{28,29}이 가장 큰 염기도를 가진다. 또한 N1-H($pK_a = \sim 9$)는 산성이며 인접하는 carbonyl기에 의해 keto-enol tautomerization 된다. Aden은 N1($pK_a = 3.5 \sim 4.2$)³⁰⁻³²이 가장 염기도가 크며 N9($pK_a = \sim 10$)³³은 가장 산성이다. 중성 용액에서의 Uracil은 diketo-tautomeric form으로 존재하며 염기성 용액에서는 N1과 N3에서 탈수소화($pK_a = \sim 9.5$)된 종이 각각 1:1 혼합되어 존재한다³⁴.



합성된 착물의 적외선 흡수띠는 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 세 착물은 모두 1635~1650 cm^{-1} 에서 강한 NH_2 굽힘진동³⁵ 흡수띠를 나타내며 Guan과 Urac 착물은 각각 1694, 1717 cm^{-1} 에서 배위되지

많은 carbonyl기의 강한 신축진동³⁶ 흡수띠를 보여 준다. Guan 리간드의 tautomerization에 의한 hydroxyl기는 3000~3500 cm⁻¹ 영역의 폭넓은 띠와 겹치므로 정확한 확인은 어렵다. Guan과 Aden 착물은 1088 cm⁻¹에서 매우 강한 purine 고리 골격 진동⁵과 1215 cm⁻¹에서 imidazole NH rocking 진동³⁶을 나타낸다. free Aden 및 CH₃Hg⁺에 배워진 Aden에 대한 해석^{35,37}을 참고로 하여 Aden 착물에서의 1296 cm⁻¹ 띠는 C5-N7-C8 신축진동에 의한 것으로 추정된다. 이는 N7이 금속에 결합할 때 free Aden의 1331 cm⁻¹에서 나타나는 C5-N7-C8 신축진동 띠가 전자밀도의 감소에 의해 낮은 에너지 영역으로 이동하였으며 그 밖의 다른 질소 원자에 관계되는 띠의 이동은 비교적 작게 나타난 것으로부터 알 수 있다.

Nakamoto³⁸에 의하면 Td 대칭의 이온성 ClO₄⁻는 IR-inactive ν₁, ν₂ 및 1050~1150 cm⁻¹, 900~1000

cm⁻¹ 영역의 IR-active ν₃, ν₄ 등 네 개의 Cl-O 신축진동 방식을 갖는다. 그런데 Savoie³⁹와 Mikulski⁴⁰ 등은 Guan 또는 Aden과 리간드로서의 ClO₄⁻를 갖는 백금(II) 착물에서 ν₁(~470 cm⁻¹, w), ν₂(~623 cm⁻¹, m)를 모두 관찰하였다. 이들의 결과로부터 본 논문의 Guan과 Aden 착물에서 1100 cm⁻¹와 930 cm⁻¹ 부근의 ν₃, ν₄ 외에 470 cm⁻¹과 625 cm⁻¹의 띠는 리간드로 작용한 ClO₄⁻의 ν₁, ν₂로 해석된다. 즉 이는 착물 합성의 precursor인 *trans*-[Pd(en)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ 착물이 Aden 또는 Guan과 반응하면서 en 리간드 하나가 배워진 밖으로 나오고 두 개의 ClO₄⁻가 배워진 것을 의미한다. 이러한 추정은 ¹H-NMR 스펙트럼(Fig. 3)에서 보는 바와 같이 배워진 en의 NH₂(5.7 ppm)와 CH₂(3.4 ppm) 띠 외에 free en의 NH₂(1.1 ppm), CH₂(2.7 ppm)와 동일한 위치에서도 띠가 나타나고, Guan 착물의 ¹³C-NMR 스펙트럼(Fig. 4)에서 free en과 배워진 en의 CH₂가 55 ppm과 67 ppm에서 각각 나타남으로써 확인되었다.

Table 2. Infrared spectral data of complexes (cm⁻¹)

Pd-Guan	Pd-Aden	Pd-Urac	Assignment
1694s ^a		1717s	ν(C=O)
1052sh	1035sh	1030m	ν(C-N)
532w	531w	544m	ν(Pd-N)
472w	470w		ν ₁ (Cl-O)
625s	625s		ν ₂ (Cl-O)
930w	932w	932w	ν ₃ (Cl-O)
1108sh	1107sh	1118m	ν ₄ (Cl-O)
1215sh	1216m		ρ(NH)
1489m	1466m	1453m	δ(CH ₂)
1636s	1636s	1651s	δ(NH ₂) of imidazole
1088s	1088s		ring vib. of purine ^b

^as=strong; m=medium; w=weak; sh=shoulder, ^bassigned by ref. 5.

Table 3. ¹H-NMR data^a of complexes (ppm)

Complex	¹ H (en)	¹ H (Guan, Aden, or Urac)
[Pd(en)(Guan) ₂ (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ ·(en)	1.1(t, 4H; NH ₂) ^b , 2.7(m, 4H; CH ₂) 5.7(b, 4H; NH ₂), 3.4(m, 4H; CH ₂)	3.6(b, 2H; NH ₂), 7.8(s, 1H; N1), 8.3(d, 1H; C8), 8.5(d, 1H; C8) 8.8(s, 1H; OH), 12.2(b, 1H; N9)
[Pd(en)(Guan) ₂ (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ ·(en)	1.1(t, 4H; NH ₂), 2.7(m, 4H; CH ₂) 5.5(b, 4H; NH ₂), 3.5(m, 4H; CH ₂)	7.8(b, 1H; N1), 8.2(d, 1H; C8) 8.5(b, 2H; NH ₂), 8.6(d, 1H; C2),
[Pd(en) ₂ (Urac) ₂](ClO ₄) ₂	5.2(b, 4H; NH ₂), 3.4(m, 4H; CH ₂)	5.5(d, 1H; C5), 7.4(q, 1H; C6), 10.9(d, 1H; N1)

^ameasured in DMSO-d₆, ^bs=singlet; d=doublet; t=triplet; q=quartet; m=multiplet; b=broad.

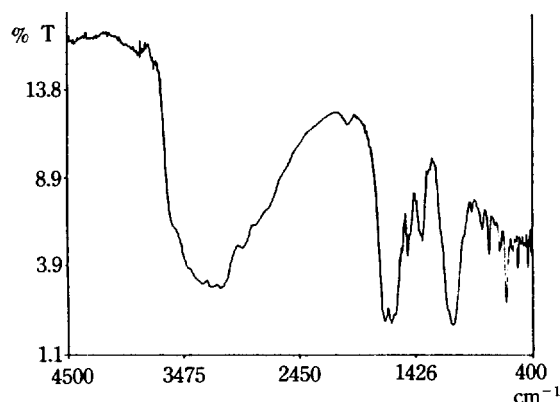


Fig. 2. Infrared spectrum of [Pd(en)(Aden)₂(ClO₄)₂](ClO₄)₂·(en).

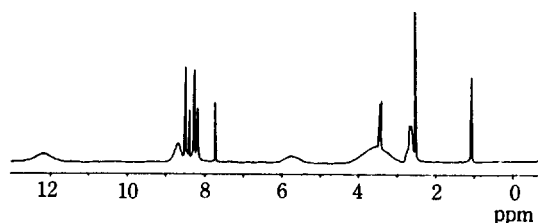


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Guan})_2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{en})$.

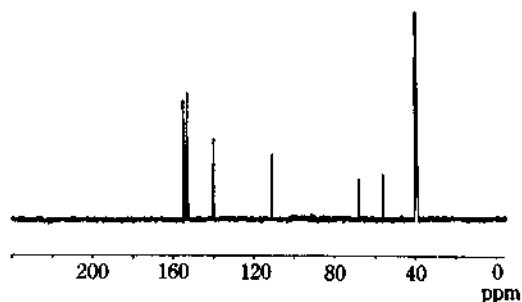


Fig. 4. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Guan})_2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{en})$.

Urac 착물에서는 free en에 의한 띠가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Guan 및 Aden 리간드가 비교적 큰 입체장애 효과를 유발하므로 배위된 두 분자의 en 중 한 분자가 배위권 밖으로 떨어져 나가게 되고, 반면 한 개의 고리구조를 갖는 Urac 리간드는 이러한 효과가 적으므로 두 en 분자가 모두 배위되어 있으며 $^1\text{H-NMR}$ 에서의 C6-H의 띠가 quartet로 나타난 것으로 보아 이 리간드의 배위자리는 N3임을 알 수 있다. Guan 착물의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 110.9, 139.6, 152.3, 152.6 ppm의 띠는 각각 C5, C8, C2에 의한 것이고 153.8과 154.2 ppm의 띠는 keto-enol tautomerization에 의해 나타나는 C6에 의한 것으로 추정된다.

Aden 또는 Guan 리간드를 갖는 대부분의 착물^{26,41,42}이 분자간 또는 분자내 수소결합을 가지며 이것이 본 논문의 Aden과 Guan 착물에서 약간 복잡한 띠 분리를 일으킨 원인일 가능성을 배제하지 않는다. 또한 이들 착물의 원소분석 결과로 볼 때 배위권 밖에 존재하는 en 분자는 첨가생성물(adduct)의 형태로 착물 결정에 포함되었을 것으로 추정된다. 이에 대한 보다 명확한 해석은 결정구조의 조사로써 가능하겠지만 합성된 착물은 모두 미세결

정이므로 X-선 측정에 적합하지 않았다.

결 론

$[\text{Pd}(\text{en})\text{L}_2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{en})$ (L=Guan, Aden) 착물에서는 purine 염기가 모두 N7에 배위되었고 두 ClO_4^- 가 배위권에 존재한다. 출발물질 *trans*- $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ 에서의 en과 ClO_4^- 의 교환은 반응을 통해 들어가는 purine계 염기의 입체적 장애에 기인된 것으로 보인다. 즉 6원고리의 pyrimidine 염기인 Urac에 비해 fused ring 구조를 갖는 Guan과 Aden 리간드는 imidazole N7이 배위되어 carbonyl이나 amino 치환기를 갖는 6원고리가 인접하고 있는 en 리간드를 향하게 되므로 이들의 입체적 장애가 보다 클 것이다. 반면 $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{Urac})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Urac=Uracil anion) 착물에서는 Urac의 N3 자리가 배위되었으며 이 착물의 생성과정에서는 ClO_4^- 의 이동은 없었다. 이와 같은 입체적 효과와 출발물질에서는 리간드 배향 등으로 볼 때 두 분자의 Guan, Aden 및 Urac 리간드는 모두 *trans* 위치로 결합된 것으로 추정된다.

이 연구는 교육부 기초과학연구소 학술조성 연구비에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. B. Rosenberg, L. V. Camp, J. E. Trosko, and V. H. Masour, *Nature(London)*, **222**, 385 (1969).
2. C. M. Mikulski, S. Cocco, L. Mattucci, N. Defranco, L. Weiss, and N. M. Karayannis, *Inorg. Chim. Acta*, **67**, 173 (1982).
3. L. Pellerito, G. Ruisi, M. T. LoGiudice, J. D. Donaldson, and S. M. Grimes, *Inorg. Chim. Acta*, **58**, 21 (1982).
4. J. L. Bock, *J. Inorg. Biochem.*, **12**, 119 (1980).
5. A. N. Specca, C. M. Mikulski, F. J. Iaconianni, and N. M. Karayannis, *Inorg. Chim. Acta*, **46**, 235 (1980).
6. W. Beck and N. Kottmair, *Chem. Ber.*, **109**, 970 (1976).
7. R. Weiss and H. Venner, *Z. Chem.*, **7**, 428 (1967).
8. J. J. Roberts and A. J. Thompson, *Prog. Nucl. Acid Res. Mol. Biol.*, **22**, 71 (1979).

9. B. Rosenberg, *Biochimie*, **60**, 859 (1978).
10. L. G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.*, **23**, 255 (1977).
11. A. D. Kelman and M. Buchbinder, *Biochimie*, **60**, 893 (1978).
12. J. K. Barton and S. J. Lippard, "Nucleic Acid-Metal Interaction", Chap. 2, T. G. Spiro Ed., Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1980.
13. G. Y. H. Chu, S. Mansy, R. E. Duncan, and R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 593 (1978).
14. J. K. Barton, D. J. Szalda, J. V. Waszczak, and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1434 (1979).
15. D. M. L. Goodgame, I. Jeeves, F. L. Phillips, and A. C. Skapski, *Biochim. Biophys. Acta*, **378**, 153 (1975).
16. J. Dehand and J. Jordanov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 598 (1976).
17. J. P. Macquet and T. Theophanides, *Bioinorg. Chem.*, **5**, 59 (1975).
18. H. L. Grube, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Vol. 2, p. 1584, G. Brauer Ed., Academic Press, New York, U.S.A., 1968.
19. F. Basolo, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2433 (1950).
20. W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, **12**, 20 (1973).
21. C. J. L. Lock and P. Pilon, *Acta Cryst.*, **B35**, 2533 (1979).
22. G. Frederick Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1889 (1937).
23. L. F. Heneghan and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1848 (1953).
24. R. R. Rettew and R. C. Johnson, *Inorg. Chem.*, **4**, 1565 (1965).
25. B. Cagsto, C. C. Chiang, K. Wilkowski, L. G. Martilli, and T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.*, **20**, 1835 (1981).
26. R. Faggiani, R. Lippert, C. J. L. Lock, and R. A. Speranzini, *Inorg. Chem.*, **21**, 3216 (1982).
27. G. L. Johnson, "Inorganic Synthesis", Vol. 8, p. 242, McGraw Hill, New York, U.S.A., 1966.
28. D. Voet and A. Rich, *Prog. Nucl. Acid Res. Mol. Biol.*, **10**, 183 (1970).
29. R. M. Izatt, J. J. Christensen, and J. H. Rytting, *Chem. Rev.*, **71**, 439 (1971).
30. W. Codrhan, *Acta Cryst.*, **4**, 81 (1951).
31. J. Kraut and L. H. Jensen, *Acta Cryst.*, **16**, 79 (1963).
32. M. Sundaralingam, *Act Cryst.*, **21**, 495 (1966).
33. S. Lewin, *J. Chem. Soc.*, 792 (1964).
34. K. Nakanishi, N. Suzuki, and F. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 53 (1961).
35. A. Lautie and A. Novac, *J. Chim. Phys.*, **71**, 415 (1974).
36. M. Tsuboi, S. Takahashi, and I. Harada, "Physicochemical Properties of Nucleic Acids", J. Duchesne Ed., Vol. 2, Chap. 11, Academic Press, New York, U.S.A., 1973.
37. R. C. Lord and G. J. Thomas, Jr., *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2551 (1967).
38. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Part III Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1978.
39. R. Savoie, J. J. Jutier, L. Prizant, and A. L. Beauchamp, *Spectrochim. Acta*, **38A**, 561 (1982).
40. C. M. Mikulski, L. Mattucci, Y. Smith, T. B. Tran, and N. M. Karayannis, *Inorg. Chim. Acta*, **80**, 127 (1983).
41. J. D. Orbell, C. Solorzano, L. G. Marzilli, and T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.*, **21**, 2630 (1982).
42. M. J. Oliver and A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, **19**, 1064 (1980).