

황함유리간드의 금속착물 I. 디티오카바메이트류의 니켈(II)착물의 합성과 그 성질

金寅禧[†] · 金讚宇 · 金星洙^{*}
대구대학교 사범대학 화학교육과
[†]충주산업대학 화공과
(1992. 7. 5 접수)

Metal Complexes of Sulfur-containing Ligands I. Syntheses and Properties of Nickel(II) Complexes of Dithiocarbamates

In-Sik Kim[†], Chan-Woo Kim, and Chang-Su Kim^{*}
Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea
[†]Department of Chemical Engineering, Chungju National University, Chungju 383-870, Korea
(Received July 5, 1992)

요 약. 즈비터이온인 디티오카바메이트류의 암모늄과 이물 리간드로 한 니켈(II)착물을 합성하였다. 이들 니켈(II)착물의 적외선 및 전자흡수 스펙트럼과 전도도, 질량분석 등으로 그 특성을 조사하였다. 이들 니켈(II)의 디티오카바메이트류 착물은 물, 메탄올 및 아세톤과 같은 극성용매에 녹는다. 이들 니켈(II)착물의 원소분석과 물리적 측정 결과에서부터 그 가능한 구조를 제시하였다.

ABSTRACT. Syntheses and properties of zwitterionic dithiocarbamates and their nickel(II) complexes are described. The complexes have been characterized by mass infrared and electronic absorption spectroscopy, and conductivity measurement. Ni(II)-dithiocarbamate complexes are soluble in polar solvents such as water, methanol, and acetone etc. The possible structures were proposed on the basis of elemental analyses and physical properties.

서 론

황을 포함한 리간드의 전이금속착물의 생화학적 특성^{1,2} 때문에 이들 착물에 대한 관심이 커져가고 있다. 이것은 이들 착물이 다양한 생체조직 내에서 purine 및 알데히드의 산화와 질산이온 같은 중요한 반응의 촉매인 효소의 기본적인 보조인자이기 때문임은 물론 살균제, 살충제, 황화가스제, 부유제 및 고압윤활유 등³에 응용되기 때문이다.

삼차아민 질소를 가진 아민류는 이황화탄소와 반응하여 즈비터이온으로 존재한다. 이러한 이온형은 글리신의 betaine 즈비터이온, $C(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$ 의 가장 간단한 몇 가지 전이금속의 적외선스펙트럼의 연구⁴에서 밝혀졌다. 이러한 착이온의 금속이온은 알짜전하를 가지며 그 주위는 음전하권의 이

온들이 둘러싸여 있다. 즈비터형 디티오카바메이트 이온에는 양전하가 존재하므로, 물에서의 착물의 용해도는 증가하지만 리간드의 성질이나 이들 리간드에서 형성된 착물의 형성에 거의 영향을 미치지 않는다⁵.

일반적으로 화합물은 안정적인 트란스형을 가지려는 경향이 있으나 $[Ni(R_2dtc)_2]$ 의 경우에는 그렇지 않다. 그 이유로는 화합물의 결정쌍임과 수소결합의 상호작용으로 배위평면이 일그러지기 때문이다. 이러한 사실은 시스-비스(디이소프로필디티오시아나토)니켈(II)에서 이웃분자 -NH-수소황 사이에 강한 수소결합을 함⁷으로서 안정한 시스배열을 갖는 성질에서 알 수 있다. 평면으로 존재하는 $[Ni(R_2dtc)_2]$ 구조는 리간드 기하성과 전자분포에 대한 리간드

Table 1. Analytical data of the nickel(II)-dithiocarbamates compounds

Compound	Calc'd (Found)			m/e
	C	H	N	
A	40.42(40.06)	7.91(7.91)	15.71(15.48)	180
B	36.60(37.11)	7.36(7.63)	17.05(16.99)	164
C	36.60(36.72)	7.36(7.48)	17.05(17.60)	164
D	26.45(26.65)	5.92(5.96)	20.56(20.35)	136
E	40.42(40.59)	7.91(8.07)	15.71(15.34)	178
F	30.30(29.28)	7.07(6.50)	14.14(14.48)	198
[Ni(A) ₂]Cl ₂	29.64(29.01)	5.80(5.75)	11.52(11.20)	
[Ni(B) ₂]Cl ₂	24.10(25.08)	4.45(4.10)	11.24(11.14)	
[Ni(C)]	31.02(31.95)	6.24(6.42)	14.47(15.18)	
[Ni(D) ₂]Cl ₂	17.92(18.60)	4.01(3.94)	13.93(13.73)	
[Ni(E) ₂]Cl ₂ ·3H ₂ O	28.59(28.16)	5.99(5.70)	11.11(10.54)	
[Ni(F) ₂]	28.65(29.58)	4.81(4.85)	6.68(6.62)	

질량분석의 결과에서 얻어졌다. 두 질소를 가진 아민류일 경우에는 두 질소위치에 이황화탄소가 결합되지 않고 한 질소위치에만 이황화탄소가 결합되었다. 이 때 다른 위치의 질소에는 H⁺이 결합하여 암모늄이온 상태로 존재하는 즈비터이온으로 존재한다.

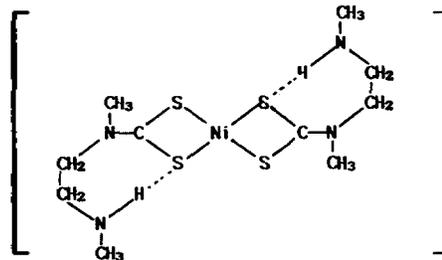
에틸렌디아민과 같이 아민기가 두 개 있는 아민류는 이황화탄소의 반응에서 얻어지는데 이 경우에는 두 일차아민 중의 한위치에 이황화탄소가 결합하여 즈비터이온의 화합물이 생성되어 에탄올과 이황화탄소의 혼합용매에서 용해도가 감소되므로 흰색의 침전물이 얻어진다. 따라서 다른 한 질소위치와 이황화탄소는 더 이상 반응하지 않았다. 이러한 방법으로 얻어진 리간드의 다른 질소 위치에는 이황화탄소가 결합되지 않은 디티오카바메이트리간드로 얻어졌다.

이들 화합물의 탄소, 수소 및 질소의 분석결과는 Table 1과 같으며 이들 결과에서 알 수 있는 바와 같이 탄소, 수소 및 질소의 분석값과 가정한 화학식에서 계산값 사이에 좋은 일치됨 보여 주었다.

이들 리간드는 146°~176°C 범위의 온도에서 녹았으며 이들의 니켈(II)착물은 200°~250°C 부근에서 검은 색의 황화니켈로 분해되기 시작하였다.

디티오카바마토니켈(II)착물의 전기전도도를 물과 아세토니트릴 용매에서 측정한 결과 Table 2와 같다. 여기에서 보여주는 바와 같이 [Ni(A)₂]Cl₂, [Ni(B)₂]

Cl₂, [Ni(D)₂]Cl₂착물의 물에서 몰전도도는 170~290 Ω⁻¹mol⁻¹cm²로 1:2 전해질에 해당된다. 이들 결과는 아세토니트릴에서도 같은 결과로 얻어졌다. [Ni(F)₂]는 36.54의 몰전도도를 가진 것으로 보아 비전해질착물인 것으로 생각된다. [Ni(C)]는 수용매에서는 1:2 전해질에 가까운 몰전도도를, 양성자첨가가 되지 않는 아세토니트릴에서는 2.1 Ω⁻¹mol⁻¹cm²의 몰전도도를 가진 것으로 보아 비전해질착물임을 알 수 있다. 이러한 결과가 얻어진 것은 Ni(C)의 결합에서 배위되지 않은 다른 질소의 수소와 황원자 사이의 수소결합을 이루어 고체상태에서는 다음과 같이 안정한 고리를 이룬 착물로 되는 것으로 생각된다.

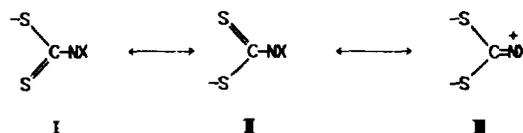


그러나 수용매에서는 일부 착물에서 황원자와 아민자리의 수소와의 수소결합이 끊어짐과 동시에 질소에 양성자첨가가 되어 암모늄이온과 OH⁻를 생성하기 때문에 1:1과 1:2착물 사이에 해당하는 몰전도도를 가지는 것으로 추정된다. 이러한 사실은

수용액에서 착물의 pH가 8.1이 얻어진 결과와도 일치한다. 1:2전해질의 경우보다 낮은 몰전도도값을 가진 것은 착물의 해리가 약간 적게 일어나기 때문이다.

이들 디티오카바메이트류에 대한 적외선스펙트럼의 특성띠를 나타낸 결과는 Table 3과 같다. 여기서 리간드의 ν_{CS} 의 신축진동은 960~1,050 cm^{-1} 부근에서¹⁰ 나타났다. NH신축진동은 3,180~3,450 cm^{-1} 에서 일어났다. 디에탄올아민과 같은 이차아민은 NH는 CH_2 와 결합하므로 NH신축진동에 해당하는 띠가 나타나지 않으나, 일차아민은 CS_2 가 결합하고 남아있는 수소가 존재하므로 보다 낮은 파수에서 NH신축진동이 일어났다. 이러한 결과로 보아 CS_2 가 아민에 결합되었음을 알 수 있다. 그러나 $\dot{N}H_3CH_2CH_2NH-C \begin{matrix} S^- \\ \diagup \\ S^- \end{matrix}$ 는 990 cm^{-1} 부근에서 띠를 보여 주었다. 이것은 $-CS_2$ 가 $S=C-S^-$ 로 되어 있음을 암

시한다. 이 $\dot{N}H$ 의 신축진동은 탄소와 결합된 질소 이외의 다른 질소가 없는 리간드 F를 제외하고는 2,500~2,750 cm^{-1} 부근에서 일어났다. 이것은 리간드 F를 제외한 다른 디티오카바메이트류가 즈비터이온 상태로 존재함을 알 수 있다. CN신축진동은 C-N의 1,250~1,350 cm^{-1} 와 C=N의 1,640~1,690 cm^{-1} 사이인 1,470~1,560 cm^{-1} 부근에서 일어난 것으로 보아 CN는 C-N와 C=N의 공명구조로 존재할 것으로 예측된다. 이들 결과에서 디티오카바메이트류는 다음과 같은 정준구조로 존재한다.



리간드 F에서는 NH_4^+ 의 신축진동에 해당하는 위치인 2,750 cm^{-1} 에서 흡수띠¹⁶가 나타났는데 이것은 F가 즈비터이온이 아닌 암모늄염의 디티오카바메이트로 존재함을 보여준다.

여러 가지 디티오카바메이트류의 니켈(II)착물의 적외선스펙트럼의 특징적인 띠는 Table 3과 같다. 이들 리간드의 니켈(II)착물의 NH신축진동은 3,200~3,350 cm^{-1} 부근에서 비교적 강하고 무던 띠로 나타났는데 이것은 황원자에 이웃한 질소의 수소와 황사이의 $-N-H-S$ 수소결합⁸ 때문이다. 이 자리의 질소에 수소가 존재하지 않는 리간드의 니켈착물에서는 이 파수에서의 흡수띠가 관찰되지 않았다. [Ni(F)₂]를 제외한 다른 착물은 2,400~2,750 cm^{-1} 에서

Table 2. Molar conductances (Λ_M) of nickel(II) dithiocarbamate complexes

Compound	$\Lambda_M, \Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$
[Ni(A) ₂]Cl ₂	291.0
[Ni(B) ₂]Cl ₂	232.6
[Ni(C) ₂]	154.7 2.1 ^a
[Ni(D) ₂]Cl ₂	167.1
[Ni(E) ₂]Cl ₂ ·3H ₂ O	241.8
[Ni(F) ₂]	36.5

^ain acetonitrile.

Table 3. Characteristic frequencies(cm^{-1}) of nickel(II) complexes with various dithiocarbamates

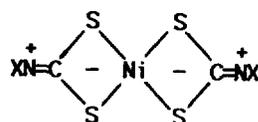
Compound	ν_{CS}	ν_{NH}	ν_{C-N}	ν_{Ni-S}	$\dot{N}H$
A	1030	3200	1520		2500
B	1005	3180	1520		2500
C	1040	3400	1485		2750
D	990, 1000	3220	1500		2550
E	970	3450	1470		2600
F	1050	3350	1560		-
[Ni(A) ₂]Cl ₂	990	3200	1530	380	2450
[Ni(B) ₂]Cl ₂	990	3150	1530	390	2450
[Ni(C) ₂]	970	-	1510	380	-
[Ni(D) ₂]Cl ₂	950, 980	3200	1490	400	2600
[Ni(E) ₂]Cl ₂ ·3H ₂ O	960	-	1550	380	2500
[Ni(F) ₂]	980	-	1520	400	-

의 신축진동이 일어났는데 이것은 크비터이온의 압모늄기의 존재 때문에 나타났다. 리간드의 압모늄성 질소는 니켈(II)와 배위결합을 하지 않고 이온상태로 그대로 남아 있고 착물은 극성 또는 이온성을 가지게 된다. 따라서 $Et_2NCS_2^-$ 의 니켈착물은 물에 잘 녹지 않으나 본 연구에서 합성한 크비터이온형의 디티오카바메이트류의 니켈(II)착물은 물에 잘 녹는 성질과도 일치한다.

디티오카바메이트착물은 $1,470\sim 1,560\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강한 흡수띠를 보여 주었는데 이것은 아민의 질소와 이황화탄소의 탄소사이의 결합인 탄소-질소 단일결합의 $1,250\sim 1,350\text{ cm}^{-1}$ 보다는 크고 이민결합의 $1,640\sim 1,690\text{ cm}^{-1}$ 보다 작은 위치에서 일어났다. 이 위치에서의 흡수띠는 디티오카바메이트니켈(II)에서 관찰된 높은 $C=N$ 파수¹¹는 황원자에서 니켈의 $4d$ 를 포함하는 비결합분자궤도함수에 전자를 주기 때문이다^{12,13}. $1,600\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 NH 굽힘진동은 압모늄이온의 양전하를 띤 질소와 이황화탄소의 탄소가 결합되어 보다 낮은 위치에서 나타났다. 이러한 사실에서 니켈에 $X-N-C\begin{matrix} S \\ | \\ S \end{matrix}$ 상태의 리간드가 배위된 착물임을 알 수 있다. 이러한 현상은 $(S_2^-)C-N^+R_2$ 와 관련된 공명상태의 정준구조(III)의 큰 기여로 극성

CN이중결합¹⁴에 의한 신축진동 때문인 것으로 보여준다.

이들 적외선스펙트럼 결과에서 니켈(II) 디티오카바메이트착물은 III의 리간드가 결합하여 질소부분에는 +, 니켈부분에는 -의 부분전하를 띤 착물임을 다음과 같은 구조^{13,15}로 되어 있음을 알 수 있다.



착물을 물에 녹인 다음 질산은 용액을 가해본 결과 $[Ni(C)_2]$ 와 $[Ni(F)_2]$ 를 제외한 모든 착물은 흰색의 침전물이 얻어졌다. 이 흰색화합물은 적외선스펙트럼에서도 $Ag-X_2dtc$ 착물의 CS_2 나 CN결합에 해당하는 신축진동이 일어나지 않았다. 따라서 이 흰색 침전은 염화은의 화합물임을 알 수 있다. 이러한 사실에서 $[Ni(C)_2]$ 와 $[Ni(F)_2]$ 를 제외한 모든 니켈(II)-디티오카바메이트착물은 염화이온을 포함하고 있음을 알 수 있다. 만약, 이 침전물이 다른 색을 가진다면 니켈(II)의 디티오카바메이트리간드와 음이온이 반응한다면 $[Ag^+(R_2dtc)]_6$ ^{11,14}나 $[Ag^{II}(R_2dtc)_2]$ 착물¹¹이 생성되어 연한 노란색이나 진한 푸른색을 각각 띠게 될 것이다. 그러나 음이온을 가

Table 4. Electronic absorption spectra data dithiocarbamates and their Ni(II) complexes in aqueous solution

Compound	$\lambda_{max}(\epsilon_{max})$			
A	35000(14886)	39700(11801)		
B	34600(11157)	39500(8939)		
C	35100(12121)	38500(10800)		
D	34700(5113)	42900(11922)		
E	34700(8447)	39200(8236)		
F	34700(12306)	38600(11919)		
$[Ni(A)_2]Cl_2$	13400(28.6)	16200(72.6)	21400(195.0)	26300(2873)
	31100(1946)	35000(11461)	40800(19569)	45200(20931)
$[Ni(B)_2]Cl_2$	13400(38.9)	20800(119.8)	26100(1021)	31000(6596)
	34700(13304)	40200(13830)	47600(11823)	
$[Ni(C)_2]$	13400(53.9)	21300(98.8)	26300(1471)	35300(4630)
	43300(18739)	48100(15831)		
$[Ni(D)_2]Cl_2$	13500(78.7)	23000(250.9)	27000(419)	31000(1529)
	34700(3690)	43100(10576)		
$[Ni(E)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$	16300(101.1)	23300(1016)	25800(1900)	31100(11843)
	41300(10952)	45900(2059)		
$[Ni(F)_2]$	13800(41.7)	23500(384.3)	25500(551)	31000(3033)
	40800(2578)	45900(2059)		

하고 난 직후에 색의 변화는 관찰되지 않았다.

수용액에서 리간드로 사용한 디티오카바메이트류의 최대흡수파수와 몰흡광계수는 Table 4와 같다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 34,700~35,000과 38,500~42,900 cm^{-1} 부근에서 몰흡광계수 ϵ_{max} 은 큰 값을 보여 주었는데 이 몰흡광계수의 값은 디티오카바메이트기의 수에 대략 비례한다. 디티오카바메이트기가 한개 결합되면 ϵ 값은 $\sim 10,000 M^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이고 두 개가 결합될 경우에는 $\sim 20,000 M^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 값을 가진다. Table 4에서 몰흡광계수의 값이 $\sim 10,000 M^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 값을 가진 것으로 미루어 보아 아민류에 디티오카바메이트기가 한개가 결합되었음을 알 수 있다.

니켈(II)의 디티오카바메이트착물의 전자흡수스펙트럼의 최대흡수 위치의 파수와 몰흡광계수는 Table 4와 같다. 이들 결과를 니켈(II)와 백금(II)의 말레오니트릴디티올산이온 착물의 분자궤도함수의 에너지준위와 비스(디에틸디티오카바마토)니켈(II)착물의 전자흡수스펙트럼의 해석결과²⁰에 따라 해석하였다. 여기에서 13,400~13,800 또는 16,300 cm^{-1} 와 23,300~20,800 cm^{-1} 부근에서 작은 몰흡광계수값의 흡수띠가 나타났다. 만약 결합되지 않은 암모늄이온의 수소가 해리되어 니켈(II)의 축방향위치에 결합하여 오배위착물이 생성된다면 가시선 영역에서 강한 흡수¹⁷를 보여주게 되는데 이들 착물의 경우는 이와 같은 현상이 관찰되지 않았다. 디에틸디티오카바메이트착물 보다 입체장애가 큰 리간드와 d^8 전자배열의 니켈(II)착물은 높은 배위수를 가지지 않으며 이러한 착물은 D_{2h} 대칭으로 17,900~25,000 cm^{-1} 부근에서 단일띠¹⁸를 가진 $d-d$ 전이이 일어나다. 그러나 본 연구에서 합성한 니켈(II)의 디티오카바메이트류 착물은 저스핀 사각평면 니켈(II)착물인 $[\text{Ni}(\text{dte})_2]$ 에서 보다 큰 파장인 13,400~13,600 cm^{-1} 부근에서 최대흡수띠는 이 띠는 $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ 로 들뜬 때 나타나는 $d-d$ 전이이로서 디티오카바메이트류가 결합된 사각평면착물에서 볼 수 있다. 다른 $d-d$ 전이는 축방향장의 영향을 크게 받으며 16,200~18,000 cm^{-1} 부근에서 일어났다. 이 위치는 화합물사이에 큰 차이를 보여 주었다. 이와 같은 리간드장 세기의 변화는 어느 정도의 기하성의 변화와 니켈-황원자 사이에 전자밀도의 변화 등의 원인 때문이다. 이들

착물은 Ni-N형 화합물보다 높은 파장에서 흡수띠를 가졌는데 이것은 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2\text{H})_2]$ 에서 Ni-S의 결합은 Ni-N의 결합길이, 1.87 Å보다 긴 2.14 Å으로¹⁹ Ni-S의 결합세기가 Ni-N보다 약하므로 결정장의 분리가 작기 때문에 $d-d$ 전이가 낮은 에너지에서 일어났다. 이와 같이 낮은 에너지에서 $d-d$ 전이에 해당하는 흡수띠가 나타나는 것은 황을 포함하는 리간드의 착물에서 나타나는 특징이다.

$d-d$ 전이 보다 높은 에너지인 25,500 cm^{-1} 와 그 이상에서 나타나는 강한 띠는 빈 d_{xy} 바로 위에 위치한 리간드의 반결합성 π^* 궤도함수로, 이 위치에서의 띠는 특징적으로는 니켈(II)→리간드로의 전이로 궤도함수 금지전이 $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\text{au}}$ 에 해당한다. 31,000~34,700 cm^{-1} 부근에서의 강한 띠는 니켈(II)→리간드이며 궤도함수적으로 허용전이인 $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\text{au}}$ 에 기인한다. 또 34,700~43,300과 45,200~48,100 cm^{-1} 부근에서는 내부리간드의 전이로 리간드만 존재할 때보다 높은 에너지쪽에서 나타났다.

이상에서 얻어진 분석결과와 분광학적 데이터에서부터 니켈(II)-디티오카바메이트착물은 $[\text{Ni}(\text{dte})_2]$ 와 같은 네배위를 한 사각평면 구조를 가진 착물임을 알 수 있다.

디알킬디티오카바메이트리간드는 금속이온과 반응하여 착물을 형성하는 시약으로 보통 사용된다. 디에틸디티오카바마토리간드의 전이금속착물은 물에서 아주 낮은 용해도를 가지며 이들 금속착물은 지질에서의 용해도가 크다. 이러한 성질을 가진 화합물은 생체내에 축적되게 하는 경향이 있다. 그러나 본 연구에서 얻어진 리간드는 즈비터이온으로 극성을 가지기 때문에 물에 비교적 잘 녹는다. 이들 금속착물 역시 질소가 하나 결합된 디알킬디티오카바토니켈(II)착물이 물에 잘 녹지 않지만 폴리아민류의 디티오카바메이트착물은 물에 비교적 잘 녹았다. 이러한 성질을 이용하여 생체에 축적된 독성을 가진 금속을 제거하는데 사용할 수 있다.

본 연구는 교육부 기초과학육성계획에 따라 영남대 기초과학연구소에 지원된 연구비와 학술진흥재단 학술연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 교육부, 학술진흥재단 및 영남대 화학과에 감사드린다.

인용문헌

1. P. M. Pojer and J. Baldas, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, **8**, 112 (1981).
2. R. F. Borch and M. E. Pleasants, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 6611 (1979).
3. R. A. Bufman, "Structure and bonding", **67**, 91 (1987).
4. B. J. McCormick, B. P. Stormer, and R. I. Kaplan, *Inorg. Chem.*, **8**, 2522 (1969).
5. J. V. Quagliano, S. Kida, and J. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 724 (1962).
6. M. M. Jones, L. T. Burka, M. E. Hunter, M. Basinger, G. Campo, and A. D. Weaver, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 775 (1980).
7. P. W. G. Neuman and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1460**, 2239 (1972).
8. C. L. Raston and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1790 (1974).
9. F. W. Moore and M. L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967).
10. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd ed., p. 339, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A. 1978.
11. D. Coucouvanis, "Progress in Inorganic Chemistry", vol. 11, S. J. Lippard ed., p. 268 and p. 303, John Wiley & Sons, 1970.
12. F. A. Cotton and J. A. McCleverty, *Inorg. Chem.*, **3**, 1398 (1964).
13. D. Coucouvanis and J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **6**, 2047 (1967).
14. D. Coucouvanis, "Progress in Inorganic Chemistry", vol. 26, S. J. Lippard ed., p. 354 and p. 424, John Wiley & Sons, 1979.
15. D. Coucouvanis, F. J. Hollander, and M. L. Cafery, *Inorg. Chem.*, **15**, 1853 (1976).
16. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th ed., p. 128, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A. 1981.
17. M. Ciampolini and N. Nardi, *Inorg. Chem.*, **5**, 41 (1966).
18. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd ed., p. 534-538, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1984.
19. A. F. Well, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., p. 831, Oxford, Great Britain, 1984.
20. R. Dingle, *Inorg. Chem.*, **10**, 1142 (1971).