

황함유 리간드의 금속착물 (II). 디티오카바메이트류의 백금(II) 착물의 합성과 성질

金讚宇 · 金昌洙*

大邱大學校 師範大學 化學教育科

(1993. 2. 17 접수)

Metal Complexes of Sulfur-Containing Ligands (II). Synthesis and Properties of Platinum(II) Complexes of Dithiocarbamates

Chan-Woo Kim and Chang-Su Kim*

Department of Chemical Education, Taegu University, Kyungsan,
Kyungpook 713-714, Korea

(Received February 17, 1993)

요 약. 물에서 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 의 백금(II)에 결합된 클로로리간드를 디티오카바메이트로 치환시켜 $[\text{Pt(A)}]$, $[\text{Pt(B)}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt(C)}_2]$ 및 $[\text{Pt(D)}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ 를 합성하였다. 백금 착물은 원소분석, 적외선 및 자외선-가시광선 스펙트럼과 전도도 측정을 하여 이들의 성질을 조사하였다. 이들 백금(II)의 디티오카바메이트류 착물은 물, 알코올, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드와 같은 극성용매에 잘 녹았다. 이들 백금(II) 착물의 원소분석과 물리적 측정결과에서부터 그 가능한 구조를 제시하였다.

ABSTRACT. Reactions of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ with excess of dithiocarbamates in water lead to facile replacement of the chloro ligand by dithiocarbamate ligand to give $[\text{Pt(A)}]$, $[\text{Pt(B)}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt(C)}_2]$, and $[\text{Pt(D)}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$. The complexes of platinum have been characterized by elemental analyses, infrared and UV-visible spectra, and conductivity measurements. Platinum(II)-dithiocarbamate complexes were soluble in polar solvents such as water, alcohol, acetone, dimethylformamide, and dimethylsulfoxide *etc.* The possible structure was proposed on the basis of elemental analyses and physical properties.

서 론

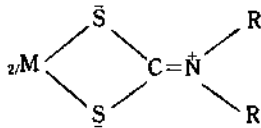
백금화합물은 암의 화학적 치료에 이용되므로 이들 화합물의 생체내에서의 화학적 특성에 대한 관심이 높다. 생체분자와 백금 이온의 상호작용 및 생리화적으로 백금이 생체내에서의 기능에 대한 설명은 매우 복잡하다. 이 백금화합물은 치료제로도 활용되지만 신장 등의 조직을 손상시키고 또 일부는 조직내에 축적된다. 최근에는 이러한 성질을 가진 백금을 신진대사에 의하여 뇨로 배출될 수 있는 화합물 개발에 대한 연구가 이루어지고 있다.

이와 같은 노력의 하나로 황화합물과 백금과의 반응을 연구하고 있다. 일반적으로 디알킬디티오카

바메이트는 생체에 축적되어 있는 일부 종류의 금속과 결합하여 기름성에 잘 녹는 성질이 있으므로, 카드뮴의 디알킬디티오카바메이트 착물은 간에, 구리 및 아연 등의 화합물은 뇌에 유입되어³ 오히려 다른 부분의 조직을 손상시키게 된다. 따라서 이러한 화합물이 물에 녹아 생체 밖으로 배출될 수 있도록 물에 용해성이 좋은 즈비티이온형의 디티오카바메이트류의 화합물이 필요하다.

백금(II)의 디알킬디티오카바메이트 착물의 합성과 성질에 대해서는 오래전부터 알려졌다⁴⁻⁶. 이 화합물은 xanthate의 백금(II) 착물과 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 와 반응시켜서 오렌지색의 고체를 얻었다. 백금(II)의 히

드라진디티오카바메이트 착물은 노란색의 착물이 얻어진다^{7,8}. $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{dtc})_2]$ 와 $[\text{Pt}(i\text{-Bu}_2\text{dtc})_2]$ 의 분광학적 성질과 $[\text{Pt}(i\text{-Bu}_2\text{dtc})_2]$ 의 결정구조는 다음과 같은 평면사각형의 네원자 고리착물인 니켈(II) 착물과 비슷하다⁷.



이들 백금(II) 착물은 트리페닐포스핀에 의해 디티오카바메이트류 리간드가 치환⁴된다. 그러나 이들 화합물은 유기성 용매에는 용해가 되나 수용매에서는 녹지 않는다.

니켈(II)와 백금(II)의 말레오닐트릴디티올산 및 디티오옥살산착물과 같은 사각평면착물의 흡수띠는 $d-d$ 전이, $L \rightarrow M$ 과 $M \rightarrow L$ 전자이동전이 및 리간드 내 전이에 기인함을 보여준다.

본 연구에서는 인체내의 단백질 sulfhydryl기에 배워된 백금을 분리해 낼 수 있는 수용액과 기름성 용매에 용해가 가능한 즈비터 이온형의 디티오카바메이트 이온의 백금(II) 착물을 합성하여 이들의 물리적 및 화학적 성질을 조사하고, 이들 결과에서 착물의 가능한 구조를 예측하고자 한다.

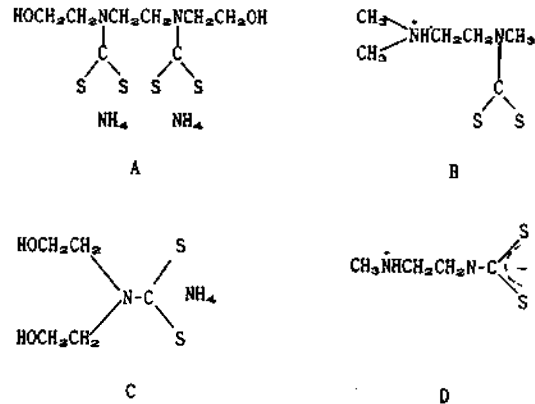
실 험

시 약

본 실험에 사용된 사염화백금산칼륨, 이황화탄소 및 용매 등은 Aldrich 제품의 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

리간드의 합성

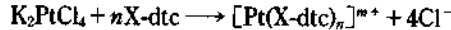
A를 제외한 다른 디티오카바메이트류는 문헌⁹⁻¹¹에 따라 합성하였으며 A는 다음과 같이 합성하였다. 알코올 30 ml에 비스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민 0.01몰과 암모니아수 15 ml를 넣은 다음 10°C 이하를 유지하면서 이황화탄소 0.03몰을 서서히 가하였다. 3시간 동안 저어주면 흰색의 화합물이 얻어지는데, 이 화합물을 에탄올과 아세톤으로 여러 번 씻어 미반응의 이황화탄소를 제거한 다음 진공데시케이터에서 건조시켰다(수율 ~90%). 본 실험에 사용된 리간드는 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Structures of dithiocarbamates.

착물의 합성

디티오카바메이트류의 백금(II) 착물은 다음 반응에 따라 합성하였다.



여기서 리간드 A의 백금(II) 착물의 경우는 $n=1$ 이고 다른 리간드의 경우 $n=2$ 이다.

[Pt(A)]. 사염화백금산칼륨 0.001몰을 0.003몰의 리간드 A를 수 ml의 물에 각각 녹인 용액을 혼합한 다음 이 용액을 24시간 동안 저어서 갈색의 착물을 얻었다. 이 화합물을 아세톤으로 씻은 다음 진공건조시켰다.

[Pt(B)₂]Cl₂. [Pt(A)]와 같은 방법으로 사염화백금산칼륨과 리간드 A의 농도비를 1:3으로 하여 혼합하고 2시간 방치하면 황갈색의 백금(II) 화합물이 얻어진다. 이 화합물을 아세톤으로 미반응을 씻어낸 다음 진공건조시켰다.

[Pt(C)₂]. [Pt(A)]와 같은 방법으로 합성하였으며 이 화합물의 색은 노란색이었다.

[Pt(D)(CH₂CH₂)₂Cl]Cl. 사염화백금산칼륨을 물에 포화시킨 용액과 에탄올에 녹인 리간드 A 용액을 혼합한 다음 24시간 동안 저어서 황갈색의 백금(II) 착물을 얻었다. 이 화합물을 아세톤으로 씻은 다음 진공건조시켰다.

물리적 성질 측정

이들 화합물의 전기전도도는 물에서, [Pt(A)]는 물과 아세토나이트릴에서 $1 \times 10^{-3} M$ 이 되도록 녹인 다음 TOA CM 40S 전도도미터를 이용하여 즉시

측정한 다음 아래 식에 따라 얻었다.

$$\Lambda_M = \frac{1000 \times L \times k}{c}$$

여기서 L 은 비전도도이고 c 는 착물의 몰농도이다. k 는 cell 상수로서 1.009였다.

적외선스펙트럼은 Shimadzu IR-440 분광광도계와 Analect FX 6260 FT 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었으며 전자흡수스펙트럼은 물에 화합물을 녹여 Shimadzu UV-160A 분광광도계를 이용하여 얻었다. 디티오카바메이트류의 질량분석은 포항공과대학에 의뢰하여 얻었다.

결과 및 고찰

이황화탄소와 비스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민을 반응시켜 얻은 리간드 A의 질량스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 이 스펙트럼의 가장 큰 m/e 값은 두 압모늄이온이 떨어져나간 A^{2-} 이온에 해당하는 298이다. 백금(II)의 디티오카바메이트류의 착물은 $[Ni(S_2CNR_2)_2]$ 의 합성 방법과 같은 방법¹⁰으로 물에서 사염화백금산칼륨과 디티오카바메이트류를 반응시키면 리간드에 따라 $[Pt(A)]$, $[Pt(B)_2]Cl_2$ 및 $[Pt(C)_2]$

이 얻어진다. 리간드 D인 경우에는 에탄올에서 사염화백금산칼륨과 반응시켜 에틸렌이 결합된 $[Pt(D)(CH_2=CH_2)Cl]Cl$ 을 얻었다. 이와 같이 에틸렌이 결합된 화합물은 Zeise 염 합성에서 얻어지는 결과와 일치한다. 이들 백금(II) 착물 중 $[Pt(B)_2]Cl_2$ 는 물에 잘 녹으나 $[Pt(A)]$, $[Pt(C)_2]$ 및 $[Pt(D)(CH_2CH_2)Cl]Cl$ 은 메탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭시드 등의 극성용매에 잘 녹았다.

이들 백금(II) 디티오카바메이트류 착물의 탄소, 수소 및 질소를 분석한 결과는 Table 1과 같다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 분석값과 계산값 사이에 좋은 일치를 보여주었다. 이들 백금(II) 착물은 138~150°C에서 짙은 갈색의 황화합물로 분해된다.

물과 디메틸포름아미드에서 이들 백금(II) 착물의 몰전도도는 Table 2와 같다. $[Pt(C)_2]$ 의 몰전도도는 $35 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ 로서 비전해질임을 알 수 있으나 $[Pt(A)]$ 는 물에서는 $196 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ 로 1:2의 전해질 성질을 나타내며, 아세트니트릴에서는 $7 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ 로 비전해질임을 알 수 있다. 물에서 $[Pt(A)]$ 의 전해질 성질은 결합된 A가 해리되고 이 위치에 물이 치환되기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 그러나 아세트니트릴의 배위능력은 물에

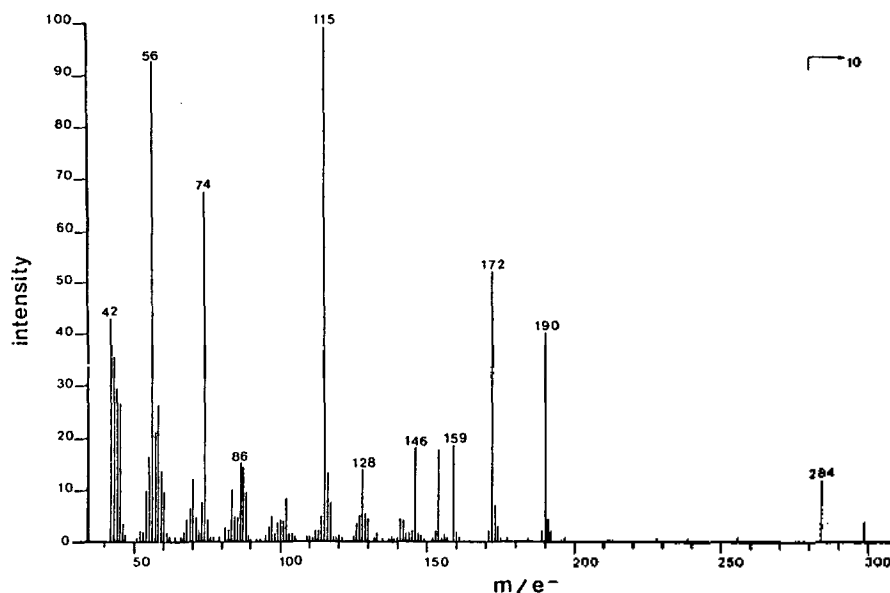


Fig. 1. Mass spectrum of A.

Table 1. Analytical data of platinum(II)-dithiocarbamates complexes

Compound	Found (Calc'd)			m/e ⁻	m.p.(°C)
	C	H	N		
A	28.16 (28.74)	5.95 (6.59)	17.67 (16.77)	298	
[Pt(A)]	20.99 (19.47)	2.97 (2.84)	5.63 (5.68)		138 decomp
[Pt(B) ₂]Cl ₂	24.20 (23.36)	3.95 (4.20)	8.61 (9.05)		150 decomp
[Pt(C) ₂]	22.05 (21.62)	3.43 (3.60)	5.08 (5.04)		143 decomp
[Pt(D)(CH ₂ =CH ₂)Cl]Cl	18.86 (18.48)	2.06 (2.86)	6.33 (6.15)		147 decomp

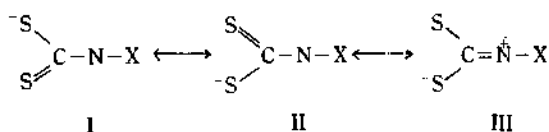
Table 2. Molar conductances of platinum(II)-dithiocarbamates in water

Compound	$\Lambda_M, \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$	
[Pt(A)]	196	7 ^a
[Pt(B) ₂]Cl ₂	241	
[Pt(C) ₂]	35	11 ^a
[Pt(D)(CH ₂ =CH ₂)Cl]Cl	157	

^ain acetonitrile.

비해 약하여 리간드 A를 치환시키지 못하므로, 아세토니트릴에서 [Pt(A)]는 낮은 전도도를 나타낸다. [Pt(B)₂]Cl₂는 241 $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ 의 몰전도도를 가진 것으로 보아 1:2 전해질의 착물이라 생각된다. 또 [Pt(D)(CH₂=CH₂)Cl]Cl는 157 $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ 의 몰전도도를 가지는 것으로 보아 1:1 착물임을 알 수 있다.

리간드 A의 적외선스펙트럼의 특성흡수띠 위치는 Table 3과 같다. 여기에서 리간드 A의 CS 신축진동은 1,010 cm^{-1} 부근에서 일어났고 CN 신축진동은 C-N의 1,250 cm^{-1} 와 C=N의 신축진동 1,640 cm^{-1} 의 중간에 해당하는 1,440 cm^{-1} 부근에서 일어났는데 이것은 CN이 이중결합성이 있음을 알 수 있다. 따라서 이 리간드는 다른 디티오카바메이트¹¹에서와 같이 다음과 같은 공명구조로 되어 있으며 그 구조는

Table 3. Characteristic frequencies (cm^{-1}) of Pt(II) compounds

Compound	ν_{CS}	ν_{NH}	ν_{CH}	ν_{CN}	ν_{NH}^+
A	970		3200	1450	
[Pt(A)]	980		3150	1620	-
[Pt(B) ₂]Cl ₂	970	3450		1400	2500
[Pt(C) ₂]	980, 1000		3250	1410	-
[Pt(D)(CH ₂ =CH ₂)Cl]Cl	980		3350	1400	

III의 정준구조¹²가 더 우세하다.

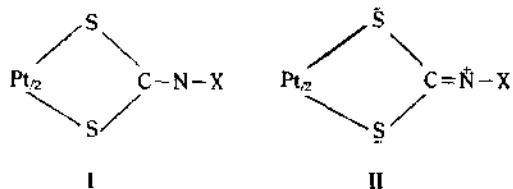
백금(II)-디티오카바메이트류 착물에서 CS 신축진동은 백금(II)와 디티오카바메이트류 리간드의 두 황원자가 결합됨에 따라 자유리간드의 CS 신축진동인 1,000~1,050 cm^{-1} 보다 낮은 에너지인 970~980 cm^{-1} 에서 일어났다. 그런데 [Pt(A)]와 [Pt(C)₂]의 CS 신축진동은 자유리간드의 1,050 cm^{-1} 보다 낮은 위치인 980와 1,000 cm^{-1} 에서 이중띠로 나타났다. 이것은 리간드 C의 각 디티오기의 한 황원자가 백금(II)에 결합되었음을³을 보여준다. [Pt(A)]와 [Pt(C)₂]의 경우에는 OH의 신축진동이 자유리간드의 3,450 cm^{-1} 에서 보다 낮은 3,250 cm^{-1} 부근에서 일어났는데 이것은 백금(II)와 OH의 산소가 결합하여 OH 결합이 상대적으로 약하게 되었기 때문이다. 또 결합하지 않은 OH는 황원자에 배향되어 황원자와 수소결합이 형성될 것으로 예상된다. 이에 따라 히드록시알킬-히드록시알킬과 히드록시알킬-황사이에 스트레인으로 일그러진 사각평면 착물일 것으로 생각된다. d^8 전자배열을 가진 니켈(II)의 디티오카바메이트류 착물의 경우에서와 같이 백금원자는 이디티오킬레이트를 이루며 PtS₄ 뼈대구조는 평면에 위치하는 사각평면 착물을 이룬다.

이들 백금(II)-디티오카바메이트류 착물은 1,400~1,620 cm^{-1} 에서 강한 흡수띠가 나타났는데 이것은 아민 질소와 이황화탄소의 탄소사이의 단일결합 신축진동¹³의 1,250~1,350 cm^{-1} 보다는 크고 이민의 1,640~1,690 cm^{-1} 보다는 낮은 위치에서 신축진동이 일어났다. 이와 같이 CN의 신축진동이 CN 단일결합보다 높은 파수에서 나타난 것은 리간드의 정준구조인 (S₂⁻) C-N⁺R₂와 관련된 극성 CN 이중결합에 의한 신축진동¹⁴ 때문이며, 이 결과는 여러

Table 4. Electronic absorption spectral data (cm^{-1}) of dithiocarbamates and their Pt(II) complexes in aqueous solution

Compound	λ_{max} (ϵ_{max})			
	λ_{max}	λ_{max}	λ_{max}	λ_{max}
A	37300 (14900)	34700 (17200)	27900 (220)	
[Pt(A)]	42200 (2100)	29000 (120)	20700 (60)	17100 (50)
[Pt(B) ₂]Cl ₂	14800 (40)	12300 (50)		
	39400 (17000)	29200 (7920)	26000 (1460)	14700 (150)
[Pt(C) ₂]	12000 (150)			
	39200 (2020)	29000 (970)	20700 (50)	16900 (50)
[Pt(D)(CH ₂ =CH ₂)Cl]Cl	46100 (5320)	30600 (100)	25600 (100)	20700 (60)
	14600 (20)			

금속의 X-선에 의해 확인된 구조와 일치한다⁸. 따라서, 이들 착물의 디티오카바메이트류가 결합된 부분은 I의 구조보다는 II의 구조가 더 중요함을 알 수 있다.



[Pt(B)₂]Cl₂에서 2,500 cm^{-1} 부근에서의 흡수띠는 디티오카바메이트기가 결합하지 않은 질소의 위치에 양성자가 첨가되어 암모늄 이온의 상태로 존재하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 즈비터 이온형인 B가 백금(II)에 결합된 [Pt(B)₂]Cl₂이 이온성 화합물로 물에 잘 녹는 사실과도 잘 일치한다. [Pt(D)(C₂H₅)Cl]Cl에서 에틸렌의 신축진동은 자유에틸렌의 3,020 cm^{-1} 보다 낮은 위치¹³인 2,950 cm^{-1} 부근에서 일어났다.

수용액에서의 리간드 A의 전자흡수스펙트럼은 Table 4와 같이 37,000과 34,700 cm^{-1} 부근에서 두 최대흡수띠를 가졌으며 몰흡광계수는 14,900 $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ 과 17,200 $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이다. 리간드의 디티오기의

황원자 하나와 질소원자가 결합되었을 때는 몰흡광계수가 10,000 $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ 에 가까우나 두 개의 디티오기가 결합되면 약 20,000 $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 몰흡광계수¹⁰를 가진다. 따라서 A는 디티오카바메이트기가 한 개 결합되었을 때보다 거의 2배에 가까운 몰흡광계수 값을 가진 것으로 보아 이 리간드는 두 개의 디티오기가 질소에 결합되었음을 알 수 있다.

백금(II)의 디티오카바메이트류 착물의 최대흡광도를 가지는 에너지와 몰흡광계수는 Table 4와 같다. 여기에서 저스핀 사각평면 백금(II) 착물의 첫번째 띠는 다른 사각평면형의 백금(II) 착물에서의 같이 13,000~16,900 cm^{-1} 부근에서 $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ 에 해당하는 $d-d$ 전이¹⁴⁻¹⁶가 일어났으며, 그 밖의 다른 $d-d$ 전이는 17,600~20,700 cm^{-1} 부근에서 일어났다. NiS₄ 착물에서의 같이 백금(II)-디티오카바메이트류 착물의 리간드장 세기는 착물의 주위환경 즉, 화합물의 기하학적 성질과 전자밀도 등의 영향^{17,18}을 크게 받는다.

$M \rightarrow L(\pi^*)$ 띠는 강한 $L \rightarrow M$ 띠와 겹쳐져서 25,600~29,000 cm^{-1} 에서 나타나고 그 이상의 에너지에서 나타난 흡수띠는 $L(\pi^*) \rightarrow M$ 나 $L(\sigma) \rightarrow M$ 및 $L(\pi) \rightarrow L(\pi^*)$ 의 전이에 기인되는 띠로 해석된다¹⁴⁻¹⁶. 이러한 것은 니켈(II)과 백금(II)의 디티오옥살산이온의 착물의 전자흡수스펙트럼과 비슷하다.

이상에서 얻어진 결과에서 [Pt(R₂dtc)₂]는 유기성 용매에서의 용해도가 큰데 비해 본 연구에서 합성한 A~D 착물은 물에 잘 녹았다. 따라서 이들 리간드는 생체에 축적된 중금속을 제거하는데 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 동일문화장학재단과 교육부 기초과학 육성계획에 따라 영남대 기초과학연구소에 지원된 연구비에 의하여 이루어졌으며 이에 동일문화장학재단과 교육부 및 영남대 화학과에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. P. M. Pojer and J. Baldas, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, **8**, 112 (1981).
2. (a) R. F. Borch and M. E. Pleasants, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 6611 (1979); (b) D. M. Hayes, E. Cvitkovic, and R. B. Golbey, *Cancer*, **39**, 1372

- (1977); (c) E. Cvitkovic, J. Spaulding, J. Martin, and W. Whitmore, *Cancer*, **39**, 1357 (1977).
3. (a) R. A. Bufman, *Structure and Bonding*, **67**, 91 (1987); (b) A. M. Bond, R. Cotton, and A. F. Hollenkamp, *Inorg. Chem.*, **29**, 1991 (1990).
4. J. M. C. Alison and T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 254 (1973).
5. M. C. Cornock and T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 501 (1977).
6. (a) J. P. Fackler, Jr. and W. C. Seidel, *Inorg. Chem.*, **8**, 1631 (1969); (b) J. P. Fackler, Jr. and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **2**, 102 (1963).
7. I. J. B. Lin, H. W. Chen, and J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **17**, 394 (1978).
8. J. P. Fackler, Jr., I. J. B. Lin, and J. Andrews, *Inorg. Chem.*, **16**, 450 (1977).
9. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, and L. Scaramuzza, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2250 (1975).
10. (a) M. M. Jones, L. T. Burka, M. E. Hunter, M. Basinger, G. Campo, and A. D. Weaver, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 775 (1980); (b) J. M. Martin, P. W. G. Newman, B. W. Robinson, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2233 (1972); (c) P. W. G. Newman, C. L. Raston, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1332 (1973).
11. I. S. Kim, C. W. Kim, and C. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**, 206 (1993).
12. (a) C. L. Raston and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1970 (1974); (b) L. T. Chan, T. P. Fackler, Jr., A. F. Masters, and W. H. Pan, *Inorg. Chem.*, **21**, 4291 (1981).
13. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganics and Coordination Compounds", 3rd Ed., p. 339, John Wiley and Sons, N.Y., U.S.A., 1978.
14. J. M. Burke and J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **11**, 3000 (1972).
15. (a) S. I. Shupack, E. Billig, R. J. H. Clark, R. Williams, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4594 (1964); (b) C. J. Balhausen and A. D. Leibr, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 538 (1959); (c) R. Eisenberg, J. A. Ibers, R. J. H. Clack, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 113 (1963); (d) A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, and A. H. Maki, *Inorg. Chem.*, **2**, 1227 (1967).
16. (a) A. R. Latham, V. C. Hascall, and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **4**, 789 (1965); (b) R. Dingle, *Inorg. Chem.*, **10**, 1141 (1971).
17. D. Coucouvanis, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 11, p. 268-303, S. J. Lippard Ed., John Wiley and Sons, N.Y., U.S.A., 1970.
18. D. Coucouvanis, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 26, p. 354 and 424, S. J. Lippard Ed., John Wiley and Sons, N.Y., U.S.A., 1979.