

메탄올 용매에서 산소 첨가된 다섯자리 Schiff Base Cobalt(III) 착물들의 활성 촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응

魯允正 · 朴東和 · 趙奇衡 · 金相復[†] · 崔容國*

전남대학교 자연과학대학 화학과

[†]울산대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 11. 29 접수)

Oxidation Reaction of Hydrazobenzene by Activated Catalysts of Pentadentate Schiff Base Cobalt(III)-O₂ Complexes in Methanol Solvent

Yun-Jeong No, Dong-Hwa Park, Ki-Hyung Chjo, Sang-Bock Kim[†], and Yong-Kook Choi*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea

[†]Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received November 29, 1993)

요 약. 산소가 포화된 메탄올 용액에서 다섯자리 Schiff base cobalt(II) 착물인 [Co(II)(Sal-DPT)(H₂O)]와 [Co(II)(Sal-DET)(H₂O)]들의 균일 산화 활성촉매에 의한 hydrazobenzene(H₂AB)의 산화 주생성물은 *trans*-azobenzene(*t*-AB)이다. UV-visible 분광광도법에 의해 이들 반응의 속도상수 $k = 6.06 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 및 $2.50 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로 주어짐을 알았다. 균일 산화 활성촉매에 의한 H₂AB의 산화반응 메커니즘은 다음과 같은 과정으로 주어진다. $\text{H}_2\text{AB} + \text{Co(II)(L)(H}_2\text{O)} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{메탄올}]{K} \text{Co(III)(L)O}_2 \cdot \text{H}_2\text{AB} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k} \text{Co(II)(L)} + \text{trans-AB} + \text{H}_2\text{O}_2$

(L : Sal-DPT 및 Sal-DET)

ABSTRACT. Homogeneous catalytic oxidation of hydrazobenzene was investigated by employing pentadentate Schiff base complexes such as [Co(II)(Sal-DPT)(H₂O)] and [Co(II)(Sal-DET)(H₂O)] in oxygen-saturated methanol solvent. The oxidation product of hydrazobenzene(H₂AB) was *trans*-azobenzene(*trans*-AB). The rate constants of oxidation reaction measured by UV-visible spectrophotometry were observed as $6.06 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ for [Co(II)(Sal-DPT)(H₂O)] and $2.50 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ for [Co(II)(Sal-DET)(H₂O)]. The mechanism of oxidation reaction for H₂AB by homogeneous activated catalysts has been proposed as following. $\text{H}_2\text{AB} + \text{Co(II)(L)(H}_2\text{O)} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{MeOH}]{K} \text{Co(III)(L)O}_2 \cdot \text{H}_2\text{AB} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k} \text{Co(II)(L)} + \text{trans-AB} + \text{H}_2\text{O}_2$

(L : Sal-DPT and Sal-DET)

서 론

Schiff base cobalt(II) 착물들이 유기화합물들의 균일 촉매 산화제로 이용된 반응메카니즘 연구는 Van Dort¹이 *N,N'*-ethylene-bis(salicylideneimino)cobalt(II) 즉 [Co(II)(SED)] 착물을 촉매로 써서 산소 존재하의 유기 용매에서 phenol류의 산화반응 메카니즘을 처음 보고하였다. Vogt와 Tomaja^{2,3}은

여러 반응 조건하에서 Co(II)(SED) 착물을 균일 촉매로 할 때 산소 존재하에서 활성촉매가 superoxo형인 [Co(III)(SED)O₂]일 경우 phenol의 산화 주생성물은 benzoquinone(BQ)이고, 활성촉매가 μ -peroxo형인 Co(III)(SED)-O₂-Co(III)(SED)일 경우 diphenoquinone(DPQ)이 생성된다고 제안하였다. 그러나 Kothari⁴은 BQ나 DPQ를 생성하는 활성촉

매는 superoxo형 뿐이라고 제안하고 있다. 또한 Floriani들은 pyridine 용매에서 활성촉매인 Co(II) (SED)의 산소 첨가 착물은 O_2/Co 의 몰 결합비가 1:2임을 밝혔고 Misono들⁶, Busetto 들⁷ 그리고 Dimente들은 같은 조건하에서 Co(III)(SED)의 monomeric과 dimeric oxygen adduct 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 보고하였다.

Ochiai⁹와 다른 연구자들¹⁰⁻¹²도 여러 비수용매인 dimethyl formamide(DMF), *N,N'*-dimethylsulfoxide(DMSO) 및 pyridine(Py)에서 산소첨가된 Co(II) (SED) 활성촉매의 산소 결합과정을 열역학적 성질과 ESR 측정으로 superoxo형과 μ -peroxo형의 메커니즘을 보고하였다. 이와 같은 dioxygen 착물들은 전이금속착물에 대한 dioxygen의 결합형태를 이해하고 다른 기질에 대한 dioxygen의 반응성을 연구하는데 중요하다. 다리 걸친 dioxygen 착물들은 superoxo형이나 peroxo형을 가질 수 있으며, 이들 각각의 다리걸친 착물은 O-O 결합길이와 진동 파수가 서로 다르게 나타나며, Basolo¹³는 superoxo형의 다리걸친 착물의 결합길이는 1.243~1.353 Å이며 peroxo형의 다리걸친 착물은 1.308~1.488 Å임을 밝혔다. 그러나 산소 첨가 착물들인 균일 활성촉매가 형성되는 과정의 반응 메커니즘 이론은 아직 미비하고, 이는 리간드, 온도, 용매, 착물 농도 및 산소 분압들의 여러 조건에 의하여 지배됨을 여러 연구자들이 서로 다르게 제안하고 있다.

Sacconi들¹⁴은 다섯자리 Schiff base 전이금속(II) 착물인 *N,N'*-imino-di-n-propylbis(salicylideneimine) 즉 (Sal-DPTH₂)의 cobalt(II) 착물들을 합성하여 자기화율과 분광학적 연구 및 착물의 X-ray 연구로 이들 착물들이 다섯자리 배위화합물을 이루고 이들 구조가 삼각형쌍뿔과 뒤틀린네모뿔로 주어짐을 제안하고, Calvin과 공동연구자들은¹⁵ 여러 용매에서 이들 cobalt(II) 착물은 산소와의 결합비가 0.5~1.0이고 균일촉매 산화제로 활용될 수 있음을 제안하였다. Hydrazobenzene의 자동 산화반응에 대한 연구는 Manchot와 Herzog¹⁶에 의해 연구되었고, 산화 주생성물은 메탄올 용매에서 azobenzene과 hydrogen peroxide로 산화됨이 Walton과 Filson¹⁷에 의해 밝혀졌다. Kaupp 등¹⁸은 촉매를 사용하지 않을 경우 hydrazobenzene의 산화 반응속도가 상온의

메탄올 용매에서 1차 반응임을 밝혔다.

본 연구자들은 전보¹⁹에서 다섯자리 Schiff base 리간드인 Sal-DPTH₂와 Sal-DETH₂의 cobalt(II) 착물들을 합성하여 이들 구조와 pyridine과 DMSO 용매에서 산소의 결합비를 PVT법으로 측정한 O_2/Co 몰결합비는 1:1임을 밝힌 바 있다. 또한 순환 전압전류법(CV)과 펄스 차이 플라로그래피(DPP)에 의해 전기화학적 성질을 조사하였고, 산소가 포화된 DMF 용매에서 다섯자리 Schiff base cobalt(II) 착물들의 활성촉매에 의한 2,6-di-tert-butylphenol의 산화반응의 생성물은 BQ만이 생성됨을 보고하였다.

본 연구에서는 균일 산화 활성착물로서 다섯자리 Schiff base [Co(II)(Sal-DETH₂O)] 및 [Co(II)(Sal-DPTH₂O)] 착물을 촉매로 하여 메탄올 용매에서 hydrazobenzene의 산화반응과 반응메커니즘을 UV-visible 분광광도법으로 알아보았다.

실 험

시약 및 기기. 모든 시약들은 특급시약을 사용하였으며, salicylaldehyde, 3,3'-imino-bis-propylamine과 diethylene triamine(Aldrich계)들은 정제하지 않고 시판품을 그대로 사용하였다. 다섯자리 Schiff base 리간드로서 Sal-DETH₂와 Sal-DPTH₂들은 전보¹⁹와 같은 방법으로 합성하였으며 산소첨가된 다섯자리 Schiff base cobalt(III) 착물들의 합성은 전보에서와 같이 Appleton의 방법²⁰으로 이들 착물의 수화물이 떨어지는 온도에서 감압전조한 시료 1~2g을 비수용매에서 산소를 흡착시켜 합성하였으며, 착물들의 O_2/Co 몰결합비는 PVT법으로 측정한 결과를 용매에 대한 용존산소를 보정하여 계산하였다.

이와 같이^{19,20} 합성된 착물들의 원소분석은 Yanaco-CHN Coder MT-3으로, 금속정량은 A.A. spectrophotometer(Perkin Elmer Model 603)으로, IR-spectrum은 IR-spectrophotometer(Schimadzu IR-430형)로, T.G.A.는 Mettler TA 3000 system으로, 그리고 UV-visible spectrum은 Hitadrio Model 557 Spectrophotometer로 측정하였다.

산소가 포화된 메탄올 용매에서 균일 산화촉매인 Co(II)(L)(H₂O)에 의한 hydrazobenzene의 산화반응

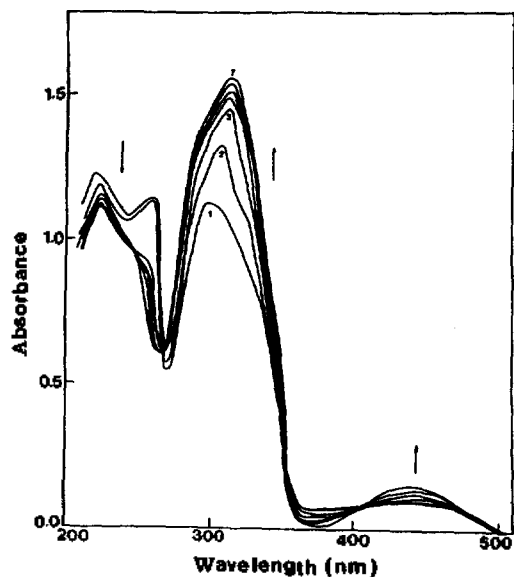


Fig. 1. Changes in absorption spectra during the oxidation reaction in O_2 saturated methanol solution at $25^\circ C$. Time orders were (1) 0, (2) 4, (3) 8, (4) 13, (5) 20, (6) 27, and (7) 60 min, respectively. The concentration of $[Co(II)(Sal-DET)(H_2O)]$ was $5 \times 10^{-6} M$.

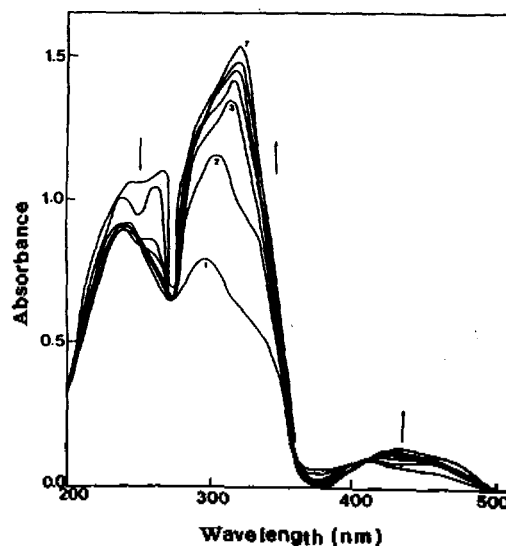
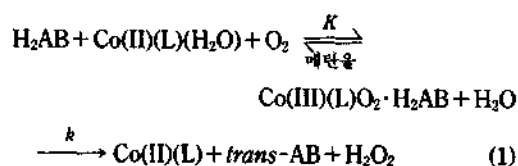


Fig. 2. Changes in absorption spectra during the oxidation reaction in O_2 saturated methanol solution at $25^\circ C$. Time orders were (1) 0, (2) 3, (3) 6, (4) 10, (5) 15, (6) 23, and (7) 60 min, respectively. The concentration of $[Co(II)(Sal-DPT)(H_2O)]$ was $5 \times 10^{-6} M$.

용이 진행될 경우 245 nm의 흡광도는 감소되며 상대적으로 315 nm와 437 nm의 흡광도는 시간에 따라 점점 증가된다. 이와 같은 결과들을 Table 1과 비교해 볼 때 반응이 진행됨에 따라 $[H_2AB]$ 의 농도는 점차 감소되며 *trans*-AB가 서서히 생성된다고 본다. 산소첨가된 $[Co(III)(L)(O_2)]$ 이 균일 산화 활성촉매의 산소분자와의 결합이 팔면체구조로¹³ 주어짐이 보고된 바 있다. 따라서 $[H_2AB]$ 는 산소첨가된 $[Co(III)(L)(O_2)]$ 촉매에 결합된 O_2 와 결합하거나 $Co(III)$ 와 배위하여 산화반응을 일으킬 것으로 예상된다. 그러나 isopropanol의 산화반응에서는 $Co(II)(SED)$ 착물 촉매의 $Co(II)$ 와 배위되는 것보다는 활성촉매인 $Co(III)O_2^-$ 와 결합하여 산화되는 것으로 이미 보고²⁴되고 있다.

$[H_2AB]$ 가 산소첨가된 균일 활성 촉매의 O_2 와 결합한다면 *cis*-AB 및 *trans*-AB의 형성이 가능하지만 UV-visible 스펙트럼 고찰에서는 *cis*-AB(특성 파장 $\lambda_{max} = 240, 289$ 및 425 nm)는 생기지 않고 *trans*-AB만 생성됨을 알 수 있다. 이들 반응과정은 중간 단계의 활성화 착물인 $Co(III)(L)O_2 \cdot H_2AB$ 를

거칠 것으로 예상된다. 이 반응은 평형에 도달하려고 하고, 이때 평형상수는 K 로 된다. 이 구조는 $[H_2AB]$ 의 두 개의 수소원자가 산소 첨가 착물의 산소분자와 동시에 결합하는 *cis*형의 AB는 생기지 않으므로 *trans*-AB로서 $[H_2AB]$ 의 한 수소 원자가 superoxo형인 $Co(III)O_2^-$ 의 말단 산소원자²⁵(전자밀도가 큰쪽)에 수소결합형으로 결합하여 평형에 도달된 활성화 착물은 빠른 속도(속도상수 k)로 *trans*-AB이 다음 식과 같이 안전하게 생성될 것으로 예상된다.



(L : Sal-DPT 및 Sal-DET)

산소가 포화된 매탄물 용액에서 산소 첨가된 $Co(II)(L)(H_2O)$ 의 균일 산화 활성촉매에 의한 hydrazobenzene의 산화반응 메커니즘과 속도상수. Kaupp와 공동연구자들은¹⁸ 반응속도가 $[H_2AB]$ 와 $[Co(II)(L)(H_2O)]$ 농도와 산소의 분압에 의존하며, $[Co(II)$

Table 2. The initial rate R_0 on the oxidation of hydrazobenzene in air saturated methanol containing $5 \times 10^{-6} M$ [Co(II)L] at 25°C

[Co(II)(Sal-DPT)(H ₂ O)]					
[H ₂ AB]	(dA/dt) ₀	R ₀ ^a	R ₀ ^b	R ₀	k ₀ ⁻¹
10 ⁻⁴ · M	10 ⁻⁴ sec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ² sec
2.0	2.61	2.34	0.51	1.83	27.32
2.5	3.03	2.89	0.76	2.13	23.47
3.0	3.58	3.47	0.95	2.52	19.84
4.0	4.83	4.48	1.08	3.40	14.71
5.0	5.65	5.93	1.95	3.98	12.56
7.0	7.24	7.29	2.21	5.09	9.82
10.0	9.08	9.48	3.08	6.39	7.82
12.0	10.10	11.65	4.54	7.11	7.03

[Co(II)(Sal-DET)(H ₂ O)]					
[H ₂ AB]	(dA/dt) ₀	R ₀ ^a	R ₀ ^b	R ₀	k ₀ ⁻¹
10 ⁻⁴ · M	10 ⁻⁴ sec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ² sec
2.0	1.56	1.60	0.51	1.09	45.87
2.5	1.97	2.14	0.76	1.38	36.23
3.0	2.29	2.56	0.95	1.61	31.05
4.0	2.83	3.07	1.08	1.99	25.12
5.0	3.38	4.33	1.95	2.38	21.00
7.0	4.50	5.38	2.21	3.17	15.77
10.0	5.83	7.19	3.09	4.10	15.77
12.0	6.63	9.21	4.54	4.67	10.70

^aR₀=initial rate of the reaction mixture, ^bR₀=initial rate on the autoxidation of [H₂AB] (without catalyst), R₀=R₀^a-R₀^b, k₀⁻¹=[Co(II)]/R₀, R₀=Δε⁻¹(dA/dt)₀, [Co(II)]_T=5×10⁻⁶M, Δε⁻¹=7.04×10⁻⁵M cm.

[L)(H₂O)] 활성촉매에 의한 반응차수는 1 차이나 [H₂AB]의 반응차수는 1차가 아니고 복잡한 촉매반응도 일어남을 지적하였다. 이들 산화반응은 초기 단계에서 빠르게 일어나지만 60분 정도가 지나면 평형을 향하여 서서히 일어나므로 [H₂AB] 농도에 의한 초기 속도를 Table 2와 3과 같이 측정하였다.

일정한 [Co(II)(L)(H₂O)] 농도에서 [H₂AB] 농도 변화에 따른 이들 반응 혼합물의 흡광도를 공기와 산소가 포화된 메탄올 용액에서 각각 측정하여 다음과 같은 식에 의하여 초기속도 R₀를 구하였다(Table 2~3).

$$R_0 = l^{-1} \Delta \epsilon^{-1} (dA/dt)_0 \quad (2)$$

여기서 l는 시료 cell의 광조사 길이(1 cm)이고 Δε는 반응물과 생성물의 흡광도 차로서 7.04×10⁻⁵M·cm이며 (dA/dt)₀는 시간변화에 따른 초기 흡광도

Table 3. The initial rate R_0 on the oxidation of hydrazobenzene in O₂ saturated methanol containing $5 \times 10^{-6} M$ [Co(II)L] at 25°C

[Co(II)(Sal-DPT)(H ₂ O)]					
[H ₂ AB]	(dA/dt) ₀	R ₀ ^a	R ₀ ^b	R ₀	k ₀ ⁻¹
10 ⁻⁴ · M	10 ⁻⁴ sec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ² sec
2.0	5.30	4.73	0.99	3.73	13.40
2.5	6.08	5.51	1.23	4.28	11.68
3.0	7.19	7.10	2.04	5.06	9.88
4.0	9.67	9.58	2.77	6.81	7.34
5.0	11.38	11.91	3.90	8.01	6.24
7.0	14.42	15.79	5.64	10.15	4.93
10.0	18.13	20.21	7.45	12.76	4.93
12.0	18.13	20.21	7.45	12.76	3.92

[Co(II)(Sal-DET)(H ₂ O)]					
[H ₂ AB]	(dA/dt) ₀	R ₀ ^a	R ₀ ^b	R ₀	k ₀ ⁻¹
10 ⁻⁴ · M	10 ⁻⁴ sec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ⁻⁸ Msec ⁻¹	10 ² sec
2.0	3.11	3.18	0.99	2.19	22.83
2.5	3.92	3.99	1.23	2.76	18.12
3.0	4.57	5.26	2.04	3.22	15.53
4.0	5.64	6.74	2.77	3.97	12.59
5.0	6.72	8.63	3.90	4.73	10.57
7.0	9.02	11.99	5.64	6.35	7.87
10.0	11.68	15.67	7.45	8.22	6.08
12.0	13.26	17.97	8.63	9.34	5.35

^aR₀=initial rate of the reaction mixture, ^bR₀=initial rate on the autoxidation of [H₂AB] (without catalyst), R₀=R₀^a-R₀^b, k₀⁻¹=[Co(II)]/R₀, R₀=Δε⁻¹(dA/dt)₀, [Co(II)]_T=5×10⁻⁶M, Δε⁻¹=7.04×10⁻⁵M cm.

변화속도이다.

또한 R₀/[Co]_T=k₀로 할 때 초기속도식은 식 (3)으로 표기할 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{[H_2AB]_0} \left(\frac{K_0}{kK} + \frac{1}{kK[O_2]} \right) + \frac{1}{k} \left(1 + \frac{K_N}{K[O_2]} \right) \quad (3)$$

R₀에 대한 [H₂AB]의 농도를 도시하여 Fig. 3과 4에 나타냈으며, 속도상수를 알아보기 위하여 코발트의 전체 농도 [Co]_T와 초기속도 R₀에서 관계식 k₀⁻¹(k₀=R₀/[Co]_T)에 대한 [H₂AB]⁻¹을 도시하여 Fig. 5와 6에 나타냈다. [Co]_T는 용액속에 존재할 수 있는 코발트종의 합인 전체 코발트 농도를 즉, [Co]_T=[CoL]+[CoL·O₂]+[CoL·H₂AB]+[CoL·H₂AB·O₂]를 말한다. k₀는 속도 R₀를 [Co]_T로 나눈

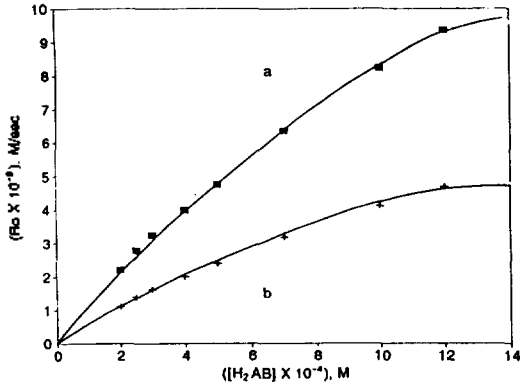


Fig. 3. Plot of initial rate R_0 against $[H_2AB]$ in O_2 saturated (a) and air saturated (b) methanol solution at $25^\circ C$. The concentration of $[Co(II)(Sal-DET)(H_2O)]$ was $5 \times 10^{-6} M$.

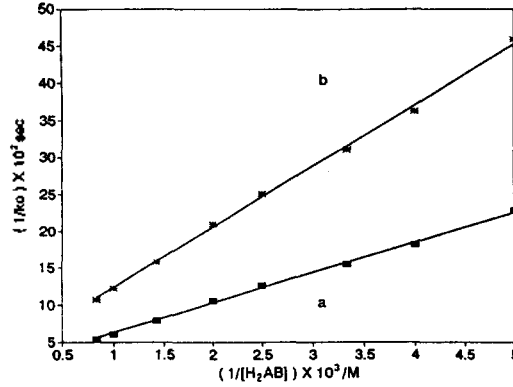


Fig. 5. Plot of k_0^{-1} against $[H_2AB]^{-1}$ in O_2 saturated (a) and air saturated (b) methanol solution at $25^\circ C$. The concentration of $[Co(II)(Sal-DET)(H_2O)]$ was $5 \times 10^{-6} M$.

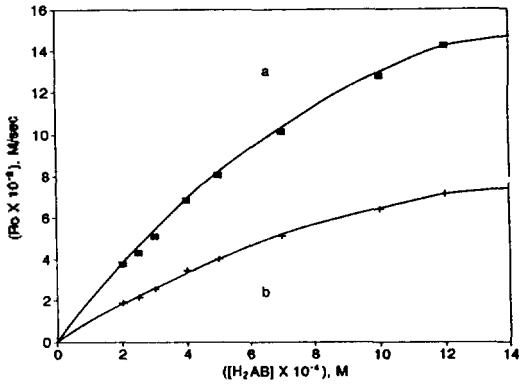


Fig. 4. Plot of initial rate R_0 against $[H_2AB]$ in O_2 saturated (a) and air saturated (b) methanol solution at $25^\circ C$. The concentration of $[Co(II)(Sal-DPT)(H_2O)]$ was $5 \times 10^{-6} M$.

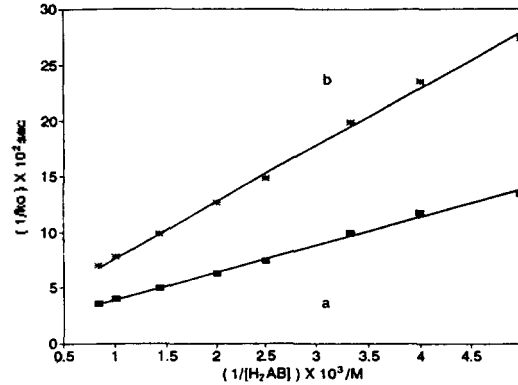
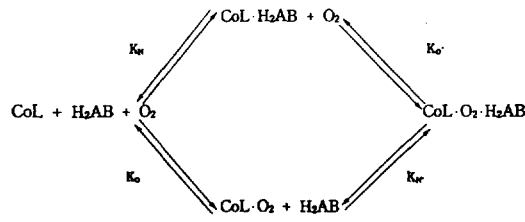


Fig. 6. Plot of k_0^{-1} against $[H_2AB]^{-1}$ in O_2 saturated (a) and air saturated (b) methanol solution at $25^\circ C$. The concentration of $[Co(II)(Sal-DPT)(H_2O)]$ was $5 \times 10^{-6} M$.

값을 의미한다. 이때 L은 리간드 즉, Schiff base를 말한다. Fig. 3과 4에서 볼 수 있듯이 산소가 포화된 메탄올 용액에서 H_2AB 의 산화 반응속도는 공기가 포화된 메탄올 용액에서보다 약 2배 정도 빠르게 일어난다. 또한 반응이 일어날 때 *trans*-AB가 생성되기 위한 활성화 전이 상태에서 중간 활성화 착물은 $Co(II)(L)$ (이하 $[CoL]$ 로 표시), H_2AB 및 O_2 들이 삼중착물(ternary complex)로서 이루어진다면 반응경로는 Scheme 2와 같이 두 단계 과정으로 생성될 것이 예상된다.

$[O_2]$ 농도가 일정할 때 k_0^{-1} 대 $[H_2AB]_0^{-1}$ 은



일차방정식의 직선의 그래프로 주어지고, 절편값은

$$\frac{1}{k} \left(1 + \frac{K_N}{K[O_2]} \right) \text{와 같다.}$$

본 실험에서 $[O_2]$ 의 농도는 일정하므로 $K_N=0$ 이 되고 절편값은 k^{-1} 의 값을 갖게 된다. Fig. 5와 6에서 볼 수 있듯이 착물에서는 산소 포화된 메탄올 용액이나 공기 포화된 메탄올 용액 모두에서 일정한 절편값을 갖는데 이는 이중 착물 형태인 $CoL \cdot H_2AB$ 가 일어나지 않음을 의미하며 이 절편값으로부터 k 의 값을 구하였다. $[Co(III)(Sal-DPT)O_2]$ 에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응 속도상수 k 는 $6.06 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로서, $[Co(III)(Sal-DET)O_2]$ 에 의한 산화 반응 속도상수의 값 $2.50 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 보다 약 2.5배 정도 큰 값을 가지며, 산화반응 주생성물은 *trans*-AB임을 UV-visible 분광광도법으로 알 수 있었다. 또한 공기포화된 메탄올 용액에서의 속도상수보다 산소 포화된 메탄올에서의 속도상수는 약 2.0배 정도 더 큰 값으로 주어졌다.

본 연구는 1993년 교육부 기초과학 연구비의 지원으로 수행된 바 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Van Dort, H. M.; Guerson, H. J. *Real Trav. Chim. pays-Bus* 1967, 86, 520.
2. Vogt, L. H.; Wirth, J. G.; Finkbeimer, H. L. *J. Org. Chem.* 1969, 34, 276.
3. Tomaja, D. H.; Vogt, L. H.; Wirth, J. G. *ibid.* 1970, 35, 2029.
4. Kothari, V. M.; Tazuma, J. J. *J. Mol. Catal* 1976, 41, 180.
5. Floriani, C.; Calderazzo, F. *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 946.
6. Misono, A.; Koda, S. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1969, 42, 3048.
7. Busetto, C.; Neri, C.; Palladino, N. *Inorg. Chim. Acta.* 1971, 5, 129.
8. Dimente, D.; Hoffman, B. M.; Basolo, F. *Chem. Comm.* 1970, 467.
9. Ochiai, E. I. *Inorg. Nucl. Chem.* 1973, 35, 1727.
10. Weil, J. A.; Kinnaird, J. K. *J. Phys. Chem.* 1969, 71, 3341.
11. (a) Mori, M.; Weil, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3732; (b) Drago, R. S.; Zombeck, A.; Cordon, B. B.; Gaul, J. H. *ibid.* 1981, 103, 7580.
12. Hoffman, B. H.; Dimento, D. L.; Basolo, F. *ibid.*, 1978, 92, 61.
13. Basolo, F.; Jone, R. D.; Summerville, D. A. *Chem. Rev.* 1979, 79, 139.
14. Sacconi, W.; Bertin, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5180.
15. Calvin, M.; Berkelew, C. H. *Inorg. Chem.* 1946, 68, 2267.
16. Manchot, W.; Herzog, J. *Justus liebig's Ann. Chem.* 1901, 316, 331.
17. Walton, J. H.; Filson, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 3228.
18. Kaupp, G.; Russell, G. A. *Chem. Ber.* 1968, 101, 1729.
19. Choj, K. H.; Chung, J. S.; Choi, Y. K.; Seo, S. *J. Korean Chem. Soc.* 1990, 34, 51.
20. Choj, K. H.; Choi, Y. K.; Kim, S. B.; Lee, S. J.; Kim, J. S. *J. Korean Chem. Soc.* 1991, 35, 689.
21. Appleton, T. G. *J. Chem. Educ.* 1977, 54, 443.
22. Chjo, K. H.; Choi, Y. K.; Kim, S. B.; Park, J. K.; Park, D. H. *J. Korean Chem. Soc.* 1992, 36, 894.
23. Chjo, K. H.; Choi, Y. K.; Kim, S. B. *J. Korean Chem. Soc.* 1992, 36, 261.
24. Savitskii, A. V.; Nelyubin, V. I. *J. General Chem. of the U.S.S.R.* 1979, 49, 2028.
25. Drago, R. S.; Cannady, J. P.; Leslie, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6014.