

## 금속-디니트로실 착물(제 4보): 몰리브덴과 텅스텐의 대칭 및 비대칭 이핵 착물의 합성과 특성

吳相午\* · 牟成鍾

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1993. 12. 23 접수)

### Metal-Dinitrosyl Complexes(IV): Synthesis and Characterization of Symmetric and Asymmetric Dinuclear Molybdenum and Tungsten Complexes

Sang-Oh Oh\* and Seong-Jong Mo

Department of Chemistry, College of Natural Science,  
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea  
(Received December 23, 1993)

**요 약.**  $[M(NO)_2Cl_2]_n$  ( $M=Mo, W$ )을 출발물질로 사용하여 3단계 합성과정을 거쳐  $[Cl(dppp)(NO)_2M(\mu-pyz)M'(NO)_2(dppp)Cl][ClO_4]_2$ 와  $[Cl(phen)(NO)_2M(\mu-pyz)M'(NO)_2(dppp)Cl][ClO_4]_2$  ( $M, M'=Mo$  or  $W$ ; phen=1,10-phenanthroline; dppp=1,3-bis(diphenylphosphino)propane; pyz=1,4-pyrazine) 형의 새로운 대칭 및 비대칭 이핵 착물을 합성하였다. 최종 생성물은 실리카겔 칼럼( $2 \times 20$  cm)을 통해 아세톤으로 용리시켜 분리하였다. 합성한 착물은 원소분석과 적외선, 핵자기 공명 및 전자 흡수스펙트럼 등을 이용해서 그 특성을 조사하였다. 적외선 스펙트럼은 모든 착물이 팔면체 구조로서 두 개의 NO기가 *cis* 위치로 배워되어 있음을 나타냈으며  $^1H$  및  $^{13}C$  핵자기 공명 스펙트럼은 이들 착물이 pyz가 다리결합하고 있는 이핵 착물임을 나타내었다.

**ABSTRACT.** Several new symmetric and asymmetric homo and hetero dinuclear complexes of the type  $[Cl(dppp)(NO)_2M(\mu-pyz)M'(NO)_2(dppp)Cl][ClO_4]_2$  and  $[Cl(phen)(NO)_2M(\mu-pyz)M'(dppp)Cl][ClO_4]_2$  ( $M, M'=Mo$  or  $W$ ; phen=1,10-phenanthroline; dppp=1,3-bis(diphenylphosphino)propane; pyz=1,4-pyrazine) were synthesized in three-steps starting from  $[M(NO)_2Cl_2]_n$  ( $M=Mo, W$ ). The final products were purified by eluting it through silica gel column ( $2 \times 20$  cm) with acetone as the eluent. Characterization of these complexes and some related complexes was accomplished through UV-vis.,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR and IR spectroscopies as well as elemental analysis. The infrared spectra indicate that the NO groups occupy *cis*-positions of the octahedral. The  $^1H$  and  $^{13}C$ -NMR data for the new compounds revealed a dimeric structures with bridged pyz.

#### 서 론

몰리브덴과 텅스텐은 모두 6족의 전이금속으로서 대부분 비슷한 구조의 이핵 및 다핵 착물을 잘 형성한다<sup>1-4</sup>. 6가 상태를 제외한 2가, 3가, 4가 및 5가 상태의 화합물은 직접적인 금속-금속 결합을 가지고 있다. 이러한 화합물은 혼합금속 cluster의 연구에

많이 이용되며 금속-금속의 상호작용 뿐만 아니라 새로운 regioselective 반응과 같은 특징적인 반응성에 대해서도 많은 정보를 제공해 준다<sup>5</sup>. 몰리브덴과 텅스텐 화합물의 구조는 매우 비슷하며 거의 같은 경우도 있기 때문에 전자구조 및 반응성 또한 유사하다<sup>6</sup>.

한편, 기체상태의 NO는 홀전자를 가지고 있기 때문에 상자성을 나타내며 매우 낮은 온도를 제외하고는 N-N 단일결합이 약하여 ON-NO의 이량체가 되지 못하는 안정한 라디칼이다. 이 것은 홀수개의 전자를 가진 금속에 결합하여 여러가지 반자성 니트로실 착물을 형성한다<sup>7,8</sup>. 분자 궤도함수 이론에 따르면 NO의 홀전자는  $\pi$ -반결합 궤도함수에 있으며 전자구조는  $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2, \pi)^6 (\pi^*)^1$ 이다. 따라서 NO의 결합차수는 2.5이며 결합거리는 NO<sup>+</sup>의 삼중결합 거리인 106 pm와 일반적인 이중결합 거리인 120 pm<sup>9</sup>의 중간 정도인 115 pm이다. CO(14.1 eV) 및 N<sub>2</sub>(14.5 eV)<sup>9,10</sup>의 이온화 에너지에 비해 NO는 9.23 eV로 낮기 때문에  $\pi^*$ -궤도의 홀전자를 쉽게 잃고 니트로소늄 이온(NO<sup>+</sup>)으로 될 수 있다. 이 양이온은 CO와 등전자 구조로서 금속에 배위되는 형태도 서로 유사하기 때문에 니트로실 착물의 구조를 이해하는데 카르보닐 착물이 많은 도움이 된다<sup>11</sup>.

$\pi$ -결합을 가진 질소 주개 리간드의 착물에 대해서는 오랫동안 광범위하게 연구되었으며 특히, 니트로실 착물 및 니트로실 리간드 자체의 반응성에 관한 연구가 최근까지 매우 활발하게 진행되어 왔다. 그것은 다음 세가지 동기 때문으로 하나는 NO기의 부가전자로 인해 CO기와는 약간 다르게 금속에 배위결합되며 전자 주개일 때는 NO<sup>+</sup>이며 전자 받개일 때는 NO<sup>-</sup> 혹은 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>로 형성하전이 서로 다르다. 또 다른 이유는 자동차 등 내부연소 엔진의 배기가스에 포함된 NO 기체를 제거하거나 농도를 감소시키기 위한 공해 방지책의 연구 때문이다<sup>12</sup>. 또한 전이금속 촉매를 사용하여 NO로부터 유기-질소 화합물을 생성할 수 있다는 가능성 때문에 더욱 활발하게 연구되어 왔다. 그러나 질산 및 염화 니트로실과는 달리 NO의 산업적 중요성이 아직까지 많이 확인되지는 않았지만 일본에서는 cyclohexane과 NO를 광분해 반응시켜 카프로락탐을 합성하는 등 초기 응용단계에 있다<sup>12</sup>. 따라서 배위결합된 NO의 다양한 화학적 성질 때문에 분명히 산업적 중요성은 점차 증가될 전망이다.

최근, 유기금속화학 분야에서는 호모 및 헤테로 이핵 착물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중 니트로실 이핵착물의 경우 NO가 다리결합한 착물은 보고되고 있으나<sup>13,14</sup> 최근에 연구되기 시작

했기 때문에 화합물의 구조분석은 매우 미비한 상태이다<sup>14-18</sup>. 또한 말단 위치에 NO가 배위된 이핵착물에 대한 연구는 할로겐 및 황이 다리결합한 일부  $\eta$ -C<sub>6</sub>계 착물<sup>19-21</sup>을 제외하고는 그 수가 매우 적다.

본 연구에서는 배위자리가 P-P인 1,3-bis(diphenylphosphino)propane(dppp) 단핵착물을 선택하여 중성의 이 염기성 다리 리간드로 많이 이용되는 1,4-pyrazine(py<sub>2</sub>)<sup>22-25</sup>과 반응시켜 몰리브덴 및 텅스텐의 새로운 호모 및 헤테로 대칭 이핵착물을 합성하고 또한 배위자리가 N-인 1,10-phenanthroline(phen) 단핵착물과 반응시켜 혼합 리간드를 가진 비대칭 이핵 착물을 합성하여 이미 발표한 바 있는 여러가지 단핵착물<sup>26,27</sup> 및 N-N 대칭 이핵착물<sup>28</sup>의 특성과 서로 비교 고찰함으로써 합성과정의 체계화 및 리간드의 배위자리와 금속 및 분자구조에 따른 M-NO 결합력을 서로 비교할 수 있고 이 결과로 인해 촉매활성 등 화학적 반응성을 예측하고자 한다. 합성한 화합물의 특성은 원소분석, 적외선, 전자흡수 스펙트럼 등을 이용하여 조사하며 특히, 적외선 스펙트럼을 통해 NO기의 결합형태를 확인하고 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 등의 분광학적 방법을 통해 단핵 및 이핵착물의 분자구조를 결정하고자 한다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 모든 실험조작과 반응은 산소 및 수분을 미리 제거한 질소 분위기 속에서 Schlenk관 Subaseal 및 Syringe 등을 사용해서 실시하였다<sup>29,30</sup>. 또한 모든 용매는 사용하기 직전 적절한 건조제(CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> 및 molecular sieves 등)를 사용하여 문헌에 보고된 방법<sup>31</sup>에 따라 정제하였으며 질소를 포화시킨 후 Syringe로 취하여 사용하였다. 고체시약은 Aldrich사, Sigma사 및 Ventron사 등의 특급시약을 정제하지 않고 100-110°C에서 건조시킨 후 질소 기류하에서 사용하였으며 무수 AgClO<sub>4</sub>는 문헌에 보고된 방법<sup>29</sup>에 따라 AgNO<sub>3</sub>와 과량의 HClO<sub>4</sub>를 반응시켜 합성하였다. 특히, 산소 및 수분에 민감한 MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub> 및 무수 AgClO<sub>4</sub>는 건조시킨 질소 기류하에서 주의 깊게 취급하였다.

몰리브덴 및 텅스텐 금속의 정량분석은 (주)포항종합제철에 의뢰하여 Varian사의 AA-40 기기를 이

용하여 원자흡수 분광법으로 실시하였으며, C, H, N의 원소분석은 본교의 기기센터에 의뢰하여 Carlo Erba사의 Strumentazion 1106을 이용하여 실시하였다. 적외선 흡수스펙트럼은 Bomem사의 Michelson 100 및 Midac사의 FT-IR로써 KBr 원판법으로 측정하였고  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$ -NMR은 Bruker사의 FT-NMR(300 MHz)로써 내외부 기준물질 모두  $\text{SiMe}_4$ 를 사용해서 측정하였다. 전자흡수 스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-265 및 녹는점은 Philip Harris사의 기기를 이용하여 측정하였다.

합성한 착물의 분리는 Silica gel(Kieselgel 60 Merck, 70~230 mesh, ASTM)의 Column(25 mm×300 mm)을 이용하였다.

**착물의 합성.** 출발물질인  $[\text{M}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  (M=Mo, W)은 문헌에 보고된 방법에 따라 합성하였으며<sup>32</sup>  $[\text{M}(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}_2]$  (phen=1,10-phenanthroline)와  $[\text{M}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}_2]$  (dppp=1,3-bis(diphenylphosphino)propane)은 이미 보고한 바와 같이 합성하였다<sup>26,27</sup>.

$[\text{M}(\text{NO})_2(\text{phen})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$  (M=Mo(1a), W(1b); S=acetone). 중성 화합물  $[\text{M}(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}_2]$  (1 mmol)을 실온에서 acetone 10 ml에 넣고 저

으면서  $\text{AgClO}_4$  (1 mmol)을 천천히 가했다. 혼합물의 색깔은 노란색에서 즉시 초록색으로 변했으며 약 6 시간 동안 계속 저은 후 canulae를 사용하여  $\text{AgCl}$ 을 여과하였다. 맑은 연한 초록색 용액을 침전이 생성되기 직전까지 진공증발시킨 후 ethyl ether를 가하여 연두색 침전을 얻었다. 이 침전을 ethyl ether로 여러번 씻고 진공건조시켰다.

$[\text{M}(\text{NO})_2(\text{dppp})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$  (M=Mo(2a), W(2b); S=acetone). 착물  $[\text{M}(\text{NO})_2(\text{phen})(\text{S})\text{Cl}][\text{ClO}_4]$ 와 같은 방법으로 얻은 맑은 초록색 용액으로부터 연두색 침전을 합성하였다.

**이해착물의 일반적 합성과정.** 위에서 합성한 1a, 1b, 2a, 2b 양이온 화합물 중에서 합성하고자 하는 이해착물에 따라 2 mmol씩 두 종류를 취해 아세톤 20 ml에 녹이고 이 용액에 pyz(1 mmol)을 가한 후 실온에서 약 1시간 동안 저으면서 반응시켰다. 녹지 않은 고체는 여과하였으며 용액의 부피를 진공증발시켜 감소시킨 후 ethyl ether를 가하여 침전을 얻었다. 이 침전을 여과하고 ethyl ether로 여러번 씻고 진공건조시켰다. 이 침전을 20 ml acetone에 다시 녹인 후 여과하고 여과액은 silica gel column을 통과시켜 분리하였다. 이 용액을 진공증발시켜 농축시

Table 1. Analytical data and physical properties

Exp.	Starting material (A)	Starting material (B)	Product	Dec. temp. (°C)	Yield (%)	Molecular weight	Elemental analysis <sup>a</sup> (%)				
							Mo	W	C	H	N
I	2a	2a	3a <sup>b</sup>	89	60	1486.71	12.69 (12.91)	—	47.01 (46.86)	3.50 (3.80)	5.15 (5.65)
II	2b	2b	3b	92	60	1662.53	—	22.03 (22.12)	41.52 (41.90)	3.17 (3.40)	4.92 (5.05)
III	2a	2b	3c	86	53	1574.62	5.97 (6.09)	11.49 (11.68)	44.52 (44.24)	3.75 (3.58)	5.71 (5.34)
IV	1a	2a	4a	91	53	1254.47	15.08 (15.30)	—	41.32 (41.17)	3.31 (3.05)	8.75 (8.93)
V	1b	2b	4b	89	51	1430.29	—	25.63 (25.71)	36.15 (36.11)	3.22 (2.68)	7.66 (7.83)
VI	1a	2b	4c	92	57	1342.38	7.11 (7.15)	13.59 (13.70)	38.43 (38.47)	3.33 (2.85)	8.21 (8.35)
VII	1b	2a	4d	90	59	1342.38	7.07 (7.15)	13.62 (13.70)	38.36 (38.47)	3.42 (2.85)	8.19 (8.35)

<sup>a</sup>Calculated values are in parentheses. <sup>b</sup>3a =  $[\text{Cl}(\text{dppp})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ , 3b =  $[\text{Cl}(\text{dppp})(\text{NO})_2\text{W}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ , 3c =  $[\text{Cl}(\text{dppp})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ , 4a =  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ , 4b =  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{W}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ , 4c =  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ , 4d =  $[\text{Cl}(\text{dppp})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .

킨 후 ethyl ether를 가하여 최종 생성물을 얻었다. 본 연구의 모든 이핵착물은 이와 유사한 방법으로 합성하였으며 Table 1에 출발물질 및 물성 등을 나타내었다.

### 결과 및 고찰

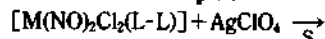
**착물의 합성.** 실험실적으로 발생시킨<sup>33</sup> NO 기체를 NaOH 입자로 충전된 관속으로 통과시켜 NO<sub>2</sub> 및 수분을 제거하였으며 본 연구에서의 출발물질인 [M(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>은 이 NO 기체와 MoCl<sub>5</sub> 및 WCl<sub>6</sub>의 직접적인 반응을 통해 편리하게 합성하였다. Cotton 등이 이미 확인한 [M(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>의 구조는 두 개의 NO 기가 *cis* 위치로 존재하는 사슬모양의 팔면체 다핵 화합물이다<sup>32,34,35</sup>. 이 다핵 착물과 phen 및 dppp 리간드를 반응시켜 중성의 디니트로실 착물인 [M(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl<sub>2</sub>]와 [M(NO)<sub>2</sub>(dppp)Cl<sub>2</sub>]를 합성하였으며 이 반응은 리간드의 첨가로 인한 염소 다리결합의 ligand-assisted splitting을 통해 진행되며 이 중성 화합물을 이핵 착물의 선구물질로 사용하였다.

한편, 디니트로실 양이온 화합물의 일반적인 합성 방법은 중성의 카르보닐 착물 등과 NO<sup>+</sup>의 반응<sup>36-40</sup> 및 중성의 니트로실 착물과 온 염을 반응시켜 할로젠 이온을 제거<sup>41-43</sup>하는 두 가지 방법이 알려져 있으며, 본 연구에서는 위의 두번째 반응으로 아세톤 용매에서 AgClO<sub>4</sub>로 염소 이온을 제거함으로써 [M(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(S)Cl][ClO<sub>4</sub>]의 양이온 화합물을 얻었다. 이 화합물과 1,4-pyrazine을 목적한 화합물에 따라 적절히 양론적으로 반응시켜 최종 생성물인 대칭과 비대칭의 폴리브덴 및 텅스텐 호모 이핵 착물과 해테로 이핵착물을 각각 합성하였으며 그 절차를 Scheme 1에 요약하였다.

Perchlorate 화합물은 실험 중 가열시 폭발할 위험이 있기 때문에 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>나 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>를 대체 이온으로 사용하는 경우도 있지만 이들 이온은 2차적 반응을 일으켜 O<sub>2</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>와 같이 불소를 잃는 단점이 있음으로<sup>44-46</sup> 본 연구에서는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온을 선택하였다.

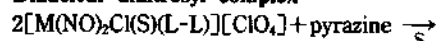
합성한 화합물의 원소분석 결과는 측정치와 계산치간에 대체로 좋은 일치를 보였으며, 이 착물은 모두 18-electron rule를 만족한다. 특히, 앞서 연구한 중성 단핵착물은 높은 온도에서 모두 분해하였으나<sup>26,27</sup> 본 연구의 모든 이핵 양이온 착물은 그 보다 훨씬

#### 1. Monocationic complex



(M=Mo or W; S=acetone; L-L=1,10-phenanthroline(phen) or 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp))

#### 2. Dinuclear dinitrosyl complex



#### Symmetrical complex (L L'-L'-L')

Homo dinuclear complex:

M=Mo, M'=Mo; L-L(L'-L')=phen or dppp

M=W, M'=W; L-L(L'-L')=phen or dppp

Hetero dinuclear complex:

M=Mo, M'=W; L-L(L'-L')=phen or dppp

#### Asymmetrical complex (L-L≠L'-L')

Homo dinuclear complex:

M=Mo, M'=Mo; L-L=phen, L'-L'-dppp

M=W, M'=W; L-L=phen, L'-L'-dppp

Hetero dinuclear complex:

M=Mo, M'=W; L-L=phen, L'-L'=dppp

M=Mo, M'=W; L-L=dppp, L'-L'=phen

#### Scheme. 1 Synthetic process of dinuclear complex.

낮은 온도에서 분해하는 특성이 있었다. 이것은 중성의 단핵착물보다는 양이온 이핵착물의 분자구조가 더 불안정함을 암시한다.

**적외선 스펙트럼.** 니트로실 착물의 가장 특징적인 분광학적 성질은 적외선 스펙트럼의 ν(NO) 흡수띠로서 금속의 산화상태에 따른 π-역결합 변화 때문에 화합물의 형태에 따라 진동수의 차이가 있다<sup>18</sup>.

특히, 니트로실이나 카르보닐 착물의 신축진동띠는 1,600~2,000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 특징적으로 나타나며 진동할 때 쌍극자 모멘트(dμ/dr)의 변화가 크기 때문에 띠의 크기가 매우 크다.

*Trans*-디니트로실 착물에서 대칭 신축진동(ν<sub>s</sub>)은 동시에 두 개의 NO 결합이 신축하기가 어렵기 때문에 높은 주파수에서 나타난다. 그 이유는 신축진동이 일어나면 NO의 π-받개 성질이 증가되고 따라서 동시에 신축진동이 일어날 때 보다 변잡아 일어날 때가 증가된 π-받개 성질을 금속이 충족시켜 주기가 쉽기 때문이다. 또한 대칭 신축진동띠는 쌍극자 모

멘트의 변화가 수반되지 않기 때문에 나타나지 않을 것으로 생각되지만 작은 크기로 나타나는 것은 분자내 다른 허용 진동과의 혼합이 일어난 탓이다<sup>47,48</sup>. 비대칭 신축진동( $\nu_{as}$ )씨는 쌍극자 모멘트의 변화가 크므로 큰 크기로 나타난다.

이와는 달리 cis-디니트로실 착물에서는 대칭 및 비대칭 신축진동시 모두 쌍극자 모멘트의 변화가 크므로 거의 비슷한 크기의 흡수띠가 두 곳에서 나타난다. 이 때 두 NO기의 결합각도의 크기에 따라 다음 식에 나타낸 것처럼 흡수띠 크기의 비가 달라지게 된다.

$$I(\text{sym})/I(\text{asym}) = \cot^2\theta^{48}$$

본 연구의 모든 착물은 신축 진동띠의 형태로 보아 cis-디니트로실 착물이며 몰리브덴 착물에 비해 텅스텐 착물이 일반적으로  $\nu_s$ 가  $\nu_{as}$ 보다 더 짧으며  $I(\text{sym})/I(\text{asym})$ 의 비가 큰 것으로 보아 NO-M-NO 간의 결합각이 더 큰 것으로 생각된다.

일반적으로 말단 NO 착물은 매우 넓은 진동수의 범위에 걸쳐 강한  $\nu(\text{NO})$  흡수띠를 나타낸다. 즉, 중성 착물은 1,610~1,820  $\text{cm}^{-1}$ , 음이온 착물은 1,455  $\text{cm}^{-1}$ , 양이온 착물은 1,945  $\text{cm}^{-1}$  부근에 각각 나타난다<sup>49</sup>. 이러한 진동수 차이는 금속의 산화상태에 따른  $\pi$ -역결합 변화 때문이다.

Fig. 1은 dppp가 배워된 몰리브덴 호모 대칭 이핵착물의 스펙트럼을 대표적으로 나타낸 것으로 이 경우도 phen 이핵착물<sup>28</sup>에서처럼 중성 단핵착물의  $\nu_s(\text{NO})$  및  $\nu_{as}(\text{NO})$ 가 1,778  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,658  $\text{cm}^{-1}$ 에 나

타난 것에 비해 다소 높은 에너지의 1,782  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,669  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타났다. 이와 같은 현상은 앞서 설명한 역결합의 차이에 기인된 것으로 생각되며 몰리브덴보다는 텅스텐 착물의 역결합 변화 정도가 더 큼을 알 수 있었다. 그러나 이들 착물은 중성 단핵착물의 진동수보다는 약간 높은 곳에 나타났으나 acetone이 배워된 양이온 단핵착물의 진동수<sup>50</sup>보다는 오히려 낮아졌으며 이는 이핵착물이 비록 같은 양이온 착물일지라도 다리 리간드인 pyz의 결합으로 금속의 전자밀도가 다소 높아진 탓으로 생각된다. 호모 이핵착물에 있어서 두 개의 금속 말단에 각각 두 개씩 배워되어 있는 니트로실의  $\nu_s(\text{NO})$  및  $\nu_{as}(\text{NO})$ 가 중성 단핵착물처럼 한 개씩 나타난 것으로 보아 그 분자구조가 매우 대칭적임을 짐작할 수 있다. 그러나 헤테로 이핵착물에서는 몰리브덴과 텅스텐의  $\nu_s(\text{NO})$  및  $\nu_{as}(\text{NO})$ 는 1,784  $\text{cm}^{-1}$  및 1,665  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,755  $\text{cm}^{-1}$  및 1,645  $\text{cm}^{-1}$ 에 각각 나타났으며 이는 착물과 같이 대칭적일 것이나 NO가 배워된 중심금속이 서로 다른 탓으로 추정된다.

비대칭 이핵착물은 각 금속에 배워된 리간드가 다르기 때문에  $\nu(\text{NO})$  흡수띠도 헤테로 대칭 이핵착물처럼 네 영역에서 나타날 것으로 예상된다. Fig. 2는 착물(4b)의 스펙트럼으로서  $\nu(\text{NO})$  흡수띠가 1,748  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,634  $\text{cm}^{-1}$ 의 두 곳에서 나타나는 것으로 보이나 자세히 관찰해 보면 네 개의 흡수띠가 각각 두 개씩 중복되어 있는 넓은 띠임을 알 수 있다. Fig. 3은 착물(4c)의  $\nu(\text{NO})$  진동수 영역을 자세히

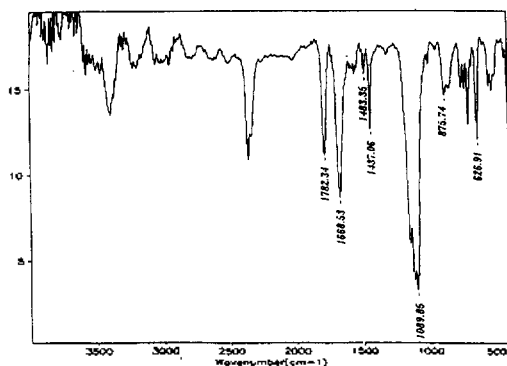


Fig. 1. IR spectrum of  $[\text{Cl}(\text{dppp})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .

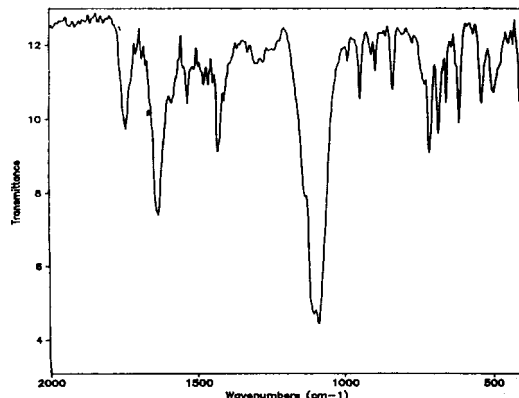


Fig. 2. IR spectrum of  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{W}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .

관찰하기 위해 확대한 것으로 1,786  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,755  $\text{cm}^{-1}$  및 1,667  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,645  $\text{cm}^{-1}$ 에 각각  $\nu_s(\text{NO})$  및  $\nu_{as}(\text{NO})$ 의 흡수띠가 나타남을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구의 대칭 호모 이핵착물은 두 영역에서, 대칭 헤테로 이핵착물과 모든 비대칭 이핵착물은 네 영역에서  $\nu(\text{NO})$  흡수띠가 나타나며 이는 곧 분자의 구조적 현상과 일치하다.

한편, 중성 단핵착물에서는 관찰되지 않았던 1,095  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓고 매우 강한 흡수띠와 625  $\text{cm}^{-1}$

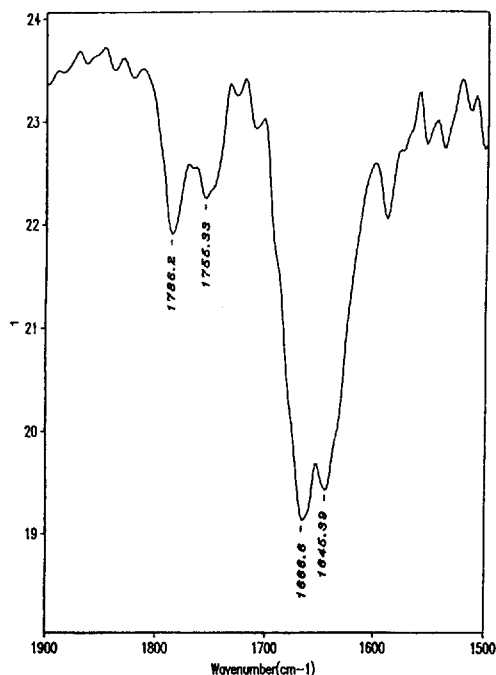


Fig. 3. No frequency region of  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .

부근의 중간 정도 크기의 흡수띠는  $\text{ClO}_4^-$  이온이 counter 이온으로 작용할 경우에 나타나는 것으로 이핵착물이 양이온 화합물임을 나타낸다.

합성한 모든 이핵착물의 적외선 스펙트럼 결과를 Table 2에 요약하였다.

**전자 흡수 스펙트럼.** 지금까지  $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^6$ 형의 전자 흡수 스펙트럼에 대해 명확하게 밝힌 연구는 없으나 Enemark와 Kolthammer 등이  $^{95}\text{Mo}$ -NMR 및 광전자 스펙트럼을 근거로 분자 궤도함수를 연구한 것에 의하면 NO 기는  $\pi$ -반개 능력이 매우 크기 때문에  $t_{1g}$  궤도를 많이 분리시킨다<sup>7,52</sup>.  $C_{2v}$  대칭에서 HOMO는  $a_1(d_{xy}, \pi^*(\text{NO}))$ 와  $b_2(d_{yz}, \pi^*(\text{NO}))$ 이며  $b_1(\pi^*(\text{NO}))$ 가 LUMO이다<sup>7,52</sup>. 일반적으로 cis-디니트로실 착물의 분자궤도에서 특징적인 것은 낮은 에너지의  $b_1(\pi^*(\text{NO}))$  궤도함수이다. 만일, ON-Mo-NO 결합각이 약  $90^\circ$ 이면 이 궤도는  $d_{xy}$  궤도와 직교 위치에 있기 때문에 금속 궤도의 성질을 거의 포함하지 않는다<sup>7,52</sup>.

Enemark 등은  $[\text{Mo}(\text{NO})_2]^6$ 계 착물에서 특징적으로 나타나는 440~460 nm의 비교적 큰 흡수띠를  $a_1(d_{z^2}, \pi^*(\text{NO}))$ 에서  $b_1(\pi^*(\text{NO}))$ 로 해석하였다.  $a_1$  대칭성 궤도함수와  $b_1$  대칭성 궤도함수는 모두  $\pi^*(\text{NO})$  성분이 같은 평면에 있기 때문에 이 전이의 흡광계수는 클 것이며 따라서 흡수띠의 크기도 다른 전이보다 더 클 것으로 예상된다.

Table 3은 본 연구의 대칭 및 비대칭 이핵착물에 대한 전자 흡수 스펙트럼의 결과를 요약한 것으로 412~432 nm에 큰 흡수띠를 나타내었다. 몰리브덴 디니트로실 착물의 연구결과<sup>8,56,57</sup> 및 흡광계수가 약  $1,000 \sim 2,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 인 것으로 보아 이 띠는 금속

Table 2. IR spectral data of dinuclear complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )

Complex	$\nu_{sym}(\text{NO})$	$\nu_{asym}(\text{NO})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
Symmetrical dinuclear complex			
3a	1,782s	1,668s	1,090s, br 627m
3b	1,752s	1,640s	1,092s, br 623m
3c	1,784s 1,755s	1,665s 1,645s	1,094s, br 623m
Asymmetrical dinuclear complex			
4a	1,790s, br	1,670s, br	1,097s, br 625m
4b	1,748s, br	1,634s, br	1,090s, br 625m
4c	1,786m 1,755s	1,667s 1,645s	1,094s, br 625m
4d	1,788m 1,735s	1,667s 1,643s	1,097s, br 624m

\*s, strong; m, medium; br, broad.

Table 3. Electronic spectral data<sup>a</sup> of dinuclear complexes

Complex	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )
Symmetrical dinuclear complex		
3a	427	1,432
3b	412	1,397
3c	415	1,446
Asymmetrical dinuclear complex		
4a	430	1,352
4b	421	1,297
4c	425	1,405
4d	423	1,398

<sup>a</sup>Measured in acetone.

→ 리간드( $\pi^*NO$ )의 전하이동 전이<sup>57,58</sup>에 의한 것으로 생각된다. 호모 이핵착물의 흡수띠는 중성 단핵착물<sup>26,27</sup>에 비해 약간 높은 에너지 영역에서 나타났으며 이 결과는 앞서 설명한 적외선 스펙트럼의 결과와 일치하는 것으로 양이온 화합물이 될수록 금속의 d 궤도가 안정화되어 NO 리간드와의  $\pi$ -상호작용이 감소되기 때문이다. 한편, 헤테로 이핵착물의 경우 금속의 종류가 다른데도 불구하고 폴리브렌 및 텅스텐 중성 단핵착물의 중간 영역에서 한 개의 흡수띠만이 나타났으며 이러한 현상은 비대칭 이핵착물에서도 같았다. 이는 각각의 금속으로부터 NO 리간드로의 전하이동 영역이 비슷하여 흡수띠가 서로

혼합된 것으로 판단된다.

<sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼. 적외선 및 전자 흡수 스펙트럼의 결과로부터 말단 위치의 NO가 각각의 금속에 *cis* 위치로 배위되어 있는 양이온 화합물임은 확인할 수 있으나 분자 구조를 추정하기에는 미흡하다.

전반적인 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과는 앞서 보고한 바 있는 phen의 호모 및 헤테로 대칭 이핵착물<sup>28</sup>과 유사한 형태로 나타났으며, 자유 리간드의 스펙트럼과 분리형태 및 적분세기의 비가 동일하고 더우기 pyz의 네 개 양성자 peak가 singlet로 나타난 것으로 보아 본 연구의 대칭 및 비대칭 이핵착물에서 다리 리간드인 pyz의 양성자 peak는 주위 금속이 다르기 때문에 최소한 두 영역에서 나타날 것으로 예상되었으나 호모 착물과 마찬가지로 singlet로 나타났다. 그러나 원소분석 및 적외선 스펙트럼의 결과로는 헤테로 이핵착물로 판단되었으며 만일, 이 착물이 고체상과는 달리 액체상에서 구조적 변화를 일으켜 단핵착물로 되었을 경우, pyz의 양성자 peak는 당연히 두 개로 갈라져 나타나며<sup>59</sup> 혼합물이기 때문에 더욱 복잡한 형태로 나타날 것이다. 또한 pyz가 액체상에서 자유 리간드로 존재한다면 낮은 장으로 이동한 위치에서 나타나지는 않을 것이다. 따라서 이 착물은 이핵착물로 판단되며 호모 이핵착물처럼 pyz의 양성자 peak가 singlet로 나타난 것은 폴리

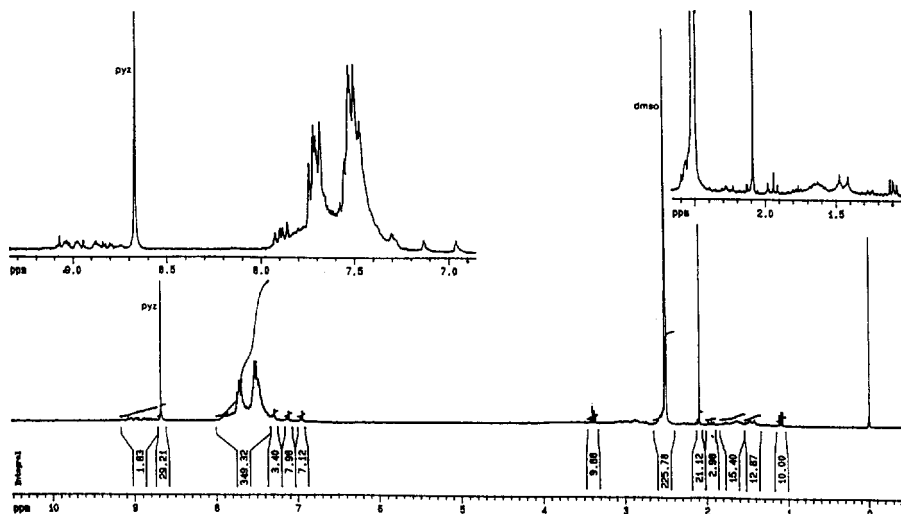


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of  $[Cl(dppp)(NO)_2Mo(\mu-pyz)Mo(NO)_2(dppp)Cl][ClO_4]_2$ .

브덴과 텅스텐이 같은 족에 위치하고 최외각 전자 및 전기음성도, 원자 반경 등 화학적 성질이 매우 유사하기 때문에 핵 스핀에 미치는 영향도 거의 같아서 평균값으로 나타난 것으로 생각된다. 그러나 족이 다르거나 전기 음성도의 차이가 큰 금속의 헥테로 이핵착물이라면 peak의 뚜렷한 분리가 있을 것으로 생각된다. 또한 이들 착물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서 pyz 자유 리간드의 스펙트럼 및 본 연구의 다른 이핵착물의 스펙트럼을 종합해 보았을 때, 145 ppm 부근의 탄소 peak는 다리 리간드인 pyz의 네

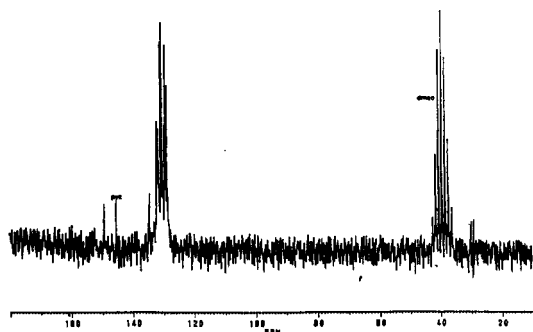


Fig. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of  $[\text{Cl}(\text{dppp})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .

개 탄소에 의한 것으로 판단되며 호모 이핵착물과 헥테로 이핵착물의 스펙트럼 형태 및 peak 영역이 거의 같은 것은 앞에서 설명한 바와 같이 두 금속의

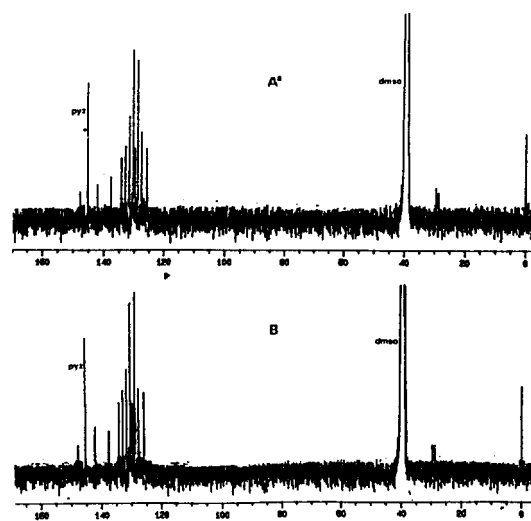


Fig. 7.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of asymmetrical dinuclear complex.  $^{\circ}\text{A} = [\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{W}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .  $\text{B} = [\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .

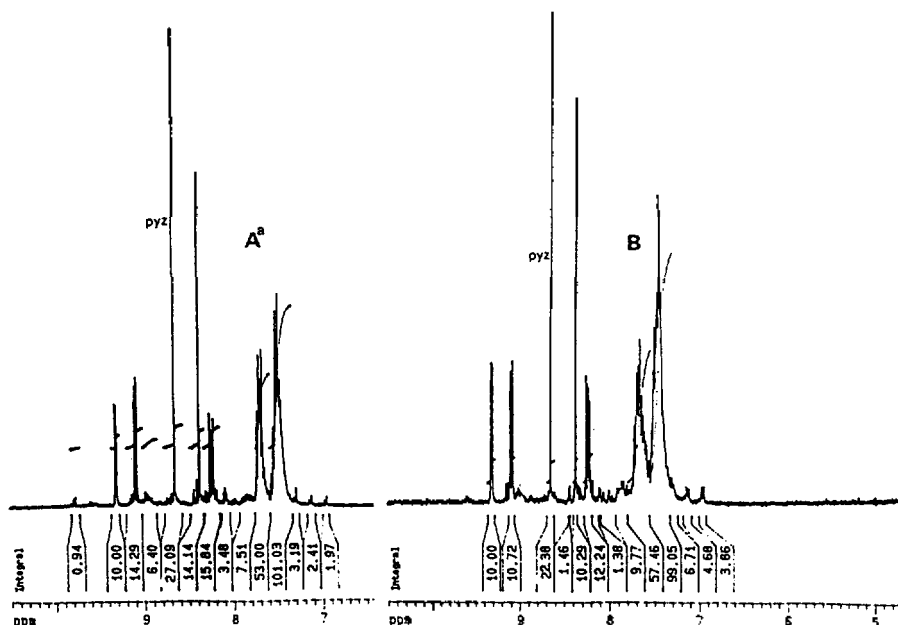


Fig. 6.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of asymmetrical dinuclear complex.  $^{\circ}\text{A} = [\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{W}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .  $\text{B} = [\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{Mo}(\mu\text{-pyz})\text{W}(\text{NO})_2(\text{dppp})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$ .



화학적 성질이 유사하기 때문이다.

Fig. 4와 5는 본 연구의 dppp 리간드 몰리브덴 호모 대칭 이핵착물의  $^1\text{H}$ -NMR 및  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼으로서 phen 착물과 같이 dppp 자유 리간드의 스펙트럼과 분리형태가 같고 이 리간드의 phenyl 양성자와 8.649 ppm에서 singlet로 나타난 pyz 양성자와의 적분세기의 비가 약 10(dppp phenyl, 40H):1(pyrazine, 4H)인 것으로 미루어 보아 역시 대칭성이 큰 이핵 착물로 추정되며 이 경우도 145.20 ppm에서 pyz 탄소 peak를 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 6과 7은 비대칭 이핵착물의  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 경우 phen과 dppp 자유리간드 및 대칭 이핵착물의 스펙트럼을

통해 모든 양성자 및 탄소 peak를 동정할 수 있었다. 즉, Fig. 6의 A는 착물(4b)의 스펙트럼으로 7.46~7.75 ppm(20H)에 dppp의 phenyl 양성자에 의한 peak 및 1.64 ppm(2H)과 2.57 ppm(4H)에 methylene의 양성자 peak가 각각 나타났다. 또한 이 스펙트럼에서 8.25 ppm(2H), 8.38 ppm(2H), 9.09 ppm(2H) 및 9.31 ppm(2H)에 나타난 peak는 phen의 양성자에 의한 peak로서 이들간의 적분세기의 비는 약 1:1:1:1이었으며 이 중 한 peak와 dppp의 phenyl(20H) peak의 적분세기 비가 약 1:10인 것은 phen의 네 개 peak 각각이 두 개의 양성자에 해당됨을 나타낸다. 이러한 결과로 보아 두 금속에 phen 및 dppp가 한 분자씩 결합되어 있는 비대칭 이핵착물임을 알

Table 4.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral data<sup>a</sup> of dinuclear complexes ( $\delta$ , ppm)

Complex	$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR			
	Aromatic ring	Alkyl				
Symmetrical dinuclear complex						
3a	7.52~7.85 (m, 40H)	1.65 (br, 4H)	128.50	129.06	130.17	130.65
	8.649 (s, 4H, pyz)	2.52 (t, 8H)	131.49	131.94	145.20 (pyz, 4C)	
3b	7.52~7.80 (m, 40H)	1.65 (br, 4H)	128.48	129.07	130.14	130.65
	8.653 (s, 4H, pyz)	2.50 (t, 8H)	131.50	131.95	145.18 (pyz, 4C)	
3c	7.52~7.79 (m, 40H)	1.69 (br, 4H)	128.50	129.07	130.15	130.66
	8.650 (s, 4H, pyz)	2.51 (t, 8H)	131.49	131.95	145.19 (pyz, 4C)	
Asymmetrical dinuclear complex						
4a	7.45~7.72 (m, 20H)	1.65 (br, 2H)	27.30	28.91	125.65	127.50
		2.59 (t, 4H)	128.53	129.50	130.17	131.49
	8.27 (m, 2H) 8.40 (s, 2H)		132.80	134.09	137.09	141.90
	9.09 (t, 2H) 9.34 (t, 2H)		148.09	145.07 (pyz, 4C)		
	8.655 (s, 4H, pyz)					
4b	7.46~7.75 (m, 20H)	1.64 (br, 2H)	27.31	28.92	125.65	127.48
		2.57 (t, 4H)	128.55	129.52	130.14	131.50
	8.25 (m, 2H) 8.38 (s, 2H)		132.81	134.10	137.11	141.91
	9.09 (t, 2H) 9.31 (t, 2H)		148.11	145.09 (pyz, 4C)		
	8.658 (s, 4H, pyz)					
4c	7.38~7.63 (m, 20H)	1.63 (br, 2H)	27.33	28.93	125.65	127.49
		2.50 (t, 4H)	128.58	129.51	130.14	131.51
	8.26 (m, 2H) 8.39 (s, 2H)		132.82	134.10	137.12	141.91
	9.08 (t, 2H) 9.31 (t, 2H)		148.12	145.08 (pyz, 4C)		
	8.656 (s, 4H, pyz)					
4d	7.49~7.77 (m, 20H)	1.62 (br, 2H)	27.29	28.93	125.68	127.49
		2.58 (t, 4H)	128.52	129.53	130.20	131.51
	8.25 (m, 2H) 8.38 (s, 2H)		132.80	134.07	137.30	141.93
	9.09 (t, 2H) 9.32 (t, 2H)		148.11	145.09 (pyz, 4C)		
	8.657 (s, 4H, pyz)					

<sup>a</sup>Measured in  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$  at ambient temperatures.

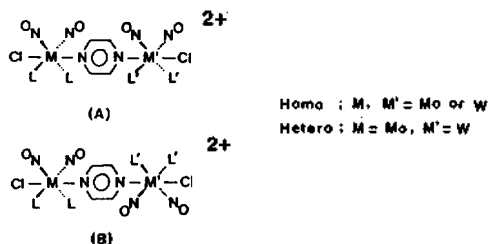


Fig. 8. Possible molecular structure of dinuclear complex.

수 있으며 특히, 8.658 ppm에 나타난 다리 리간드인 pyz의 양성자 peak가 이핵착물임을 더욱 뒷받침한다.

더욱이 Fig. 7의 (A)에 나타낸 이 착물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼을 보면 phen의 탄소에 의한 peak가 125.65, 127.48, 129.52, 137.11, 141.91 ppm 및 148.11 ppm의 일곱 영역에서 나타났으며 dppp의 phenyl 탄소에 의한 peak가 128.55, 130.14, 131.50, 132.81, 134.10 ppm 및 methylene의 탄소에 의한 peak가 27.31 ppm과 28.92 ppm에서 각각 나타났고 이핵착물의 스펙트럼에서 비슷한 영역에 공통적으로 나타나는 145.09 ppm의 peak는 대칭 이핵착물에서처럼 다리 리간드인 pyz의 네 개 탄소에 의한 것으로 추정하였다. 이와 같이 금속과 리간드의 종류가 다른 이핵착물일지라도 다리 리간드인 pyz의 양성자 및 탄소 peak는 대칭 호모 이핵착물처럼 나타났으며 이것은 pyz의 핵자기 공명에 직접적인 영향을 미치는 것이 두 금속이기 때문이며 자유 리간드의 분리형태 및 스펙트럼 결과를 종합해 보았을 때 이 착물은 비대칭 이핵착물로 그 분자구조는 두 종류의 리간드가 각각  $\sigma_h$ 면으로 대칭되는 대칭 이핵착물의 구조와 유사한 것으로 추정되었다. 합성한 모든 대칭 및 비대칭 이핵착물의  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼 결과를 Table 4에 요약하였으며 지금까지 설명한 바와 같은 결과로 해석할 수 있었다.

따라서 모든 이핵 착물의 분자구조는 아래의 Fig. 8에 나타낸 것처럼  $\sigma_h$ 면을 기준으로 리간드가 대칭되는 (A) 또는 (B)의  $C_{2h}$  대칭구조로서 일반적인 입체적 장애 및 착물의 안정성을 고려하면 (B) 구조가 더 타당할 것으로 추정되며 헤테로 및 비대칭 이핵 착물도 같은구조의 pseudo  $C_{2h}$  대칭으로 판단

된다.

본 연구는 과학재단 핵심전문연구비 931-0300-030-2 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic chemistry*, 4th Ed.; Wiley Press: New York, U. S. A., 1980; p 844.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press: 1984; p 1167.
3. Stiefel, E. I. *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *22*, 1.
4. Dori, Z. *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 239.
5. Wang, B.; Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Ito, T. *J. Coord. Chem.* **1988**, *18*, 45.
6. Cotton, F. A.; Dori, Z.; Marler, D. O.; Schwotzeer, W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4738.
7. Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339.
8. Caulton, K. G.; *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *14*, 317.
9. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Ed.; Wiley-Interscience Press: New York, U. S. A., 1972; p 355.
10. Wiegardt, K.; Kleine-Boymann, M.; Swiridoff, W.; Nuber, B.; Wiess, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 278.
11. Sidgwick, N. V. *Chemical Elements and their Compounds*; Oxford, 1950; Vol. 1, 685.
12. (a) McClverty, J. A. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 53; (b) Johnson, B. F. G.; Bhaduri, S. J. *C. S. Chem. Comm.* **1974**, 804; (c) Haymore, B. L.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3325; (d) Meyer, C. D.; Eisenberg, R. *ibid.* **1976**, *98*, 1364.
13. Feltham, R. D.; Enemark, J. H. *Top. Inorg. Stereochem.* **1981**, *12*, 155.
14. Johnson, B. F. G.; Haymore, B. L.; Dilworth, J. R. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Eds.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1987; Vol. 2, p 99.
15. Ghedini, M.; Neve, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1417.
16. Tiripicchio, A.; Manotti-Lanfredi, A. M.; Ghedini, M.; Neve, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 97.
17. Delgado, E.; Jeffery, J. C.; Simmons, M. D.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 869.
18. Carr, S. W.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1815.

19. James, T. A.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2588.
20. McCleverty, J. A.; Seddon, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2588.
21. Gomez-Sal, P.; Jesus, E.; Michiels, W.; Royo, P.; Miguel, A. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2445.
22. Callahan, R. W.; Brown, G. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7829.
23. (a) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988; (b) Creutz, C.; Taube, H. *ibid.* **1973**, *95*, 1086.
24. (a) Adeyemi, S. A.; Braddock, J. N.; Brown, G. M.; Ferguson, J. A.; Miller, F. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 300; (b) Adeyemi, S. A.; Johnson, E. C.; Miller, F. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2371.
25. Sasaki, Y.; Ninomia, T.; Nagasawa, A.; Endo, K.; Saito, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *26*, 2371.
26. Oh, S. O.; Mo, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 661.
27. Oh, S. O.; Mo, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 906.
28. Oh, S. O.; Mo, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 665.
29. Shriver, D. F.; Drezdson, M.A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed.; Wiley-Interscience Press: Toronto, 1986.
30. Wayda, A. L.; Darensbourg, M. Y. *Experimental Organometallic Chemistry*; Washington, DC, 1987.
31. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1988.
32. Bencze, L. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 303.
33. Blanchard, A. A. *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 126.
34. Cotton, F. A.; Johnson, B. F. G. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1609.
35. Hughes, W. B.; Zuech, E. A. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 471.
36. Johnson, B. F. G.; Bhaduri, S.; Connelly, N. G. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 6.
37. Connelly, N. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2629.
38. Green, M.; Taylor, S. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2629.
39. Dolcetti, G.; Hoffman, N. W.; Collman, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 531.
40. Connelly, N. G.; Draggett, P. T.; Green, M.; Kuc, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 70.
41. (a) Ballivet, D.; Tkatchenko, I. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 945; (b) Ballivet, D.; Billard, C.; Tkatchenko, I. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, C9.
42. Regina, F. J.; Wojcicki, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3803.
43. Ghedini, M.; Dolcetti, G.; Gandolfi, O.; Giovamitti, B. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2385.
44. Thomson, S. J.; Bailey, P. M.; White, C.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 490.
45. Condon, D.; Deane, M. F.; Labor, J.; Connelly, N. G.; Lewis, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 925.
46. Connelly, N. G.; Gardner, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 609.
47. Drago, R. S. *Physical Methods in Chemistry*; Saunders Press: Philadelphia, 1977; Chap. 6.
48. Ebsworth, E. A. V.; Rankin, D. W. H.; Cradock, S. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*; Blackwell Press: Oxford, U. K., 1987; Chap. 5.
49. (a) Steward, R. P.; Moor, G. T. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2699; (b) Kolthammer, B. W.; Legzdins, P.; Malito, J. T. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3173; (c) McCleverty, J. A.; Murray, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1424; (d) Legzdins, P.; Martin, D. T. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1250; (e) Haines, B. W.; Legzdins, P.; Oxley, J. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *18*, 1565.
50. Ballivet-Tkatchenko, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1143.
51. Hathaway, B.J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3091.
52. Morris-Sherwood, B. J.; Kolthammer, W. B. S.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2771.
53. Minelli, M.; Hubbard, J. L.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 970.
54. Figgis, B. N. *Introduction to Ligand Fields*; Interscience Press: New York, U.S.A., 1966.
55. Enemark, J. H.; Feltham, R. D.; Huie, B. T.; Johnson, P.L.; Swedo, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3285.
56. Ballivet-Tkatchenko, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1137.
57. (a) Dieck, H. T.; Renk, I. W. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 110; (b) Dieck, H. T.; Renk, I. W. *ibid.* **1972**, *105*, 1403.
58. Balk, R. W.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 133.
59. Lavalley, D. K.; Fleischer, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2583.