

## Ga(III), In(III) 및 Tl(III) 금속이온을 포함한 Metalloporphyrin 착물의 촉매적 특성

朴裕哲\* · 羅勳吉 · 金聖洙  
경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1994. 9. 23 접수)

### Catalytic Activity of Ga(III)-, In(III)- and Tl(III)-porphyrin Complexes

Yu Chul Park\*, Hun Gil Na, and Seong Su Kim  
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received September 23, 1994)

**요 약.** 비산화-환원 금속인 Ga(III), In(III), Tl(III)을 포함하는 금속 포르피린을 촉매체로 NaOCl을 산화제로 하여 올레핀의 촉매적 산화반응을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에서 연구하였다. 포르피린은 (*p*- $\text{CH}_3\text{O}$ )TPP, (*p*- $\text{CH}_3$ )TPP, TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 그리고 ( $\text{F}_{20}$ )TPP를 사용하였다. 올레핀은 (*p*- $\text{CH}_3\text{O}$ )-, (*p*- $\text{CH}_3$ )-, (*p*-H)-, (*p*-F)-, (*p*-Cl)-, (*p*-Br)styrene 그리고 cyclopentene, cyclohexene을 사용하였다. 올레핀 산화반응에서 기질의 전환율(%)은 금속 포르피린 및 기질의 치환기 효과와 중심 금속이온 성질에 따라 고찰하였다. TPP 치환기에 따른 전환율의 변화는 *p*- $\text{CH}_3\text{O}$ <*p*- $\text{CH}_3$ <H<*p*-F<*p*-Cl 순서로 증가하였다. 이러한 증가는 TPP의 4 $\sigma$ 값의 증가 순서와 일치하였다. 기질의 치환기에 따른 전환율의 변화는 *p*- $\text{CH}_3\text{O}$ >*p*- $\text{CH}_3$ >H>*p*-Cl>*p*-Br 순서로 치환기의  $\sigma^+$  값이 증가할수록 오히려 감소하였다. 올레핀의 산화 반응에서 In(III)-, Tl(III)-포르피린은 Ga(III)-포르피린에 비하여 높은 촉매 활성을 나타내었다.

**ABSTRACT.** The catalytic oxidations of several olefins in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  have been investigated using non-redox metalloporphyrin (M=Ga(III), In(III), Tl(III)) complexes as catalyst and sodium hypochlorite as terminal oxidant. Porphyrins were (*p*- $\text{CH}_3\text{O}$ )TPP, (*p*- $\text{CH}_3$ )TPP, TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP and ( $\text{F}_{20}$ )TPP (TPP=tetraphenylporphyrin), and olefins were (*p*- $\text{CH}_3\text{O}$ )-, (*p*- $\text{CH}_3$ )-, (*p*-H)-, (*p*-F)-, (*p*-Cl)- and (*p*-Br)styrene and cyclopentene and cyclohexene. The substrate conversion yield was discussed according to the substituent effects of metalloporphyrin and substrate, and the radius effect of non-redox metal ion. The conversion yield of substrate by changing the substituent of TPP increased in the order of *p*- $\text{CH}_3\text{O}$ <*p*- $\text{CH}_3$ <H<*p*-F<*p*-Cl, which was consistent with the sequence of 4 $\sigma$  values of TPP. But the substituent effect of substrate on the conversion yield decreased with increasing the  $\sigma^+$  values on substrates in the order of *p*- $\text{CH}_3\text{O}$ >*p*- $\text{CH}_3$ >H>*p*-Cl>*p*-Br. For the oxidation of several olefins, the complexes of In(III)- and Tl(III)-porphyrins turned out to be more active catalysts than Ga(III)-porphyrin.

### 서 론

Porphyrin과 같은  $\text{N}_4$ 형 tetraaza 거대고리 리간드의 착물은 강한 사각평면장을 형성하므로 금속 이온의 Z축 방향의 반응성이 상당히 높다.<sup>1</sup>  $\text{N}_4$ 형 거대고리 착물은 이러한 높은 반응성 이외에도 치환기에 따른 입체적 효과 및 전자적 효과도 함께

나타나므로 유기 화합물의 산화 환원 반응이나 생화학적 반응에서 촉매체로 대단히 중요한 기능을 나타낸다.<sup>2-4</sup> 특히 metalloporphyrin을 촉매체로 한 올레핀의 산화 반응은 최근까지 활발히 연구되고 있으며, 그러나 이들 착물에 포함된 금속 이온은 거의 대부분 Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(II) 및

Ru(III)와 같은 전이 금속이온들이다.<sup>5-9</sup> 이들 전이 금속 착물을 촉매제로 한 올레핀 산화 반응은 high valent의 금속이온을 포함한 옥소 금속 착이온( $M=O$ )이 중간체로 형성되면서 촉매반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11</sup> Meunier 등은 올레핀의 촉매적 산화 반응에서 중간체인 옥소 금속 착이온에 포함된 금속이온의 산화 상태는 초기 착물에 비해 높다는 것을 확인한 바 있다.<sup>12</sup> 이러한 산화 상태의 변화는 porphyrin 착물에서 뿐만 아니라 phosphine이나 다른 polyaza 리간드 착물에서도 나타나고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup> 이에 비하여 Al(III) 이온과 같은 주족 금속이온을 포함한 metalloporphyrin이 올레핀의 산화 반응에서 촉매제로 작용할 때 금속이온의 산화 상태의 변화는 일어나지 않는다.<sup>14</sup> 즉 비산화-환원성 금속이온을 포함한 metalloporphyrin이 촉매제로 이용되는 올레핀의 산화 반응 과정에서 중간체인 옥소 착물이 형성되지만 금속이온의 산화 상태의 변화는 일어나지 않는다. 올레핀의 촉매적 산화 반응에서 비산화 환원성 금속이온으로 Al(III), Zn(II), Cu(II)를 포함한 착물이 촉매제로 이용된 바 있으나, metalloporphyrin 착물의 응용은 최근 Valentine 등에 의하여 보고된 Al(III)-porphyrin에 관한 결과 이외에는 거의 알려져 있지 않다.<sup>15,16</sup>

본 연구에서는 올레핀의 산화 반응에서 비산화 환원성 금속 이온을 포함한 metalloporphyrin의 촉매적 활성에 대한 전자적 효과를 주로 전자 주게성이나 전자 받게성 치환기를 가진 styrene의 산화반응에서 고찰하고자 하였다. 또한 styrene에 비하여 입체적 영향이 적을 것으로 생각되는 cyclopentene 및 cyclohexene을 사용하여 촉매적 산화 반응에 대한 기질의 전자적 효과 이외에 입체적 효과도 서로 비교하고자 하였다. metalloporphyrin에서 금속이온은 Ga(III), In(III) 및 Tl(III)를 그리고 리간드는 tetraphenylporphyrin(TPP)과 TPP의 4개 phenyl기의 각 para 위치에 전자 주게성 치환기를 가진 (*p*-CH<sub>3</sub>O)TPP, (*p*-CH<sub>3</sub>)TPP와 전자 받게성 치환기를 가진 (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP, 그리고 TPP의 전자적 효과와 함께 입체적 장애를 예상할 수 있는 (F<sub>20</sub>)TPP 등을 사용하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 기질로 사용한 styrene과 (*p*-CH<sub>3</sub>O)-, (*p*-CH<sub>3</sub>)-, (*p*-Cl)-, (*p*-Br)-styrene 및 cyclopentene, cyclohexene 등은 Aldrich사의 특급 시약을 정제없이 사용하였다. 또한 리간드와 금속 착물의 합성에 사용한 시약으로 propionic acid, benzaldehyde, pyrrole, GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, TlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, acetic acid, sodium acetate 등은 모두 Aldrich와 Fisher, Hanawa사의 특급 시약이었다. 이외에 CH<sub>3</sub>OH, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 같은 용매는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 넣고 증류시켜서<sup>17</sup> GC로 확인한 다음 갈색 데시게이터에 보관하면서 사용하였고, terminal oxidant는 비교적 취급하기 용이한 NaOCl을 사용하였다. 합성한 물질의 확인에 사용한 UV/vis spectrophotometer는 Shimadzu UV-265이었고 C, H, N 원소분석에는 Carlo Erba Strumentazione 1106을 사용하였다. 촉매 산화반응에서 생성된 물질의 수율은 Hewlett Packard 5890 Gas Chromatograph에 의하여 확인하였다.

**물질의 합성.** (*p*-CH<sub>3</sub>O)TPP, (*p*-CH<sub>3</sub>)TPP, TPP, (*p*-F)TPP, (*p*-Cl)TPP 및 (F<sub>20</sub>)TPP 등 리간드로 사용한 porphyrin은 이미 문헌에 알려진 대로 용매인 propionic acid에 pyrrole과 benzaldehyde를 넣고 환류시키므로써 합성할 수 있었다.<sup>18</sup> 환류시간은 합성물질 결정성에 큰 영향을 주었으며, 본 실험에서 확인된 최적시간은 10 hr이었고, 전반적으로 수율을 가장 높일 수 있는 환류시간이었다. 합성된 리간드는 column chromatography(충진제: Merck Silicagel 7730, 전개용매 1차: CHCl<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>OH(7:3), 2차: CHCl<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>OH(9:1), 3차: CHCl<sub>3</sub>)로 3번 분리하였다.

착물 합성은 질소기류하에 용매 acetic acid에 MCl<sub>3</sub>(M=Ga(III), In(III), Tl(III))를 넣고 환류시키면서 sodium acetate와 리간드를 가한 후 계속 환류시킨 후 rotatory evaporator로 감압 증발하여 toluene/heptane(1:1) 용매로 재결정하였다. 합성된 착물도 column chromatography(충진제: Merck Silicagel 7730)로 분리하였다. 합성한 porphyrin과 metalloporphyrin은 원소분석과 분광학적 특성을 문헌치와<sup>19-22</sup> 비교하여 확인하였다.

**착물의 촉매적 기능.** Ga(III), In(III), Tl(III)-porphyrin 착물을 촉매제로 한 올레핀 산화반응은 (1)과 같다.

Table 2. Oxidation of olefins catalyzed by ClIn(III)-porphyrin complexes with NaOCl

Olefin	Catalyst					
	( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)TPP	( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )TPP	TPP	( <i>p</i> -F)TPP	( <i>p</i> -Cl)TPP	(F <sub>20</sub> )TPP
( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)styrene	14	17	21	24	31	100
( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )styrene	8	11	15	18	23	100
styrene	4	6	12	14	17	86
( <i>p</i> -Cl)styrene	3	5	11	13	17	85
( <i>p</i> -Br)styrene	3	5	10	12	15	85
cyclopentene	54	56	60	62	68	73
cyclohexene	58	60	66	67	72	88

Experimental condition: olefins (1.85 mmol) and catalyst (1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride (0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, terminal oxidant (5 mmol) at 25 °C for 48 hrs.

Table 3. Oxidation of olefins catalyzed by ClTl(III)-porphyrin complexes with NaOCl

Olefin	Catalyst					
	( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)TPP	( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )TPP	TPP	( <i>p</i> -F)TPP	( <i>p</i> -Cl)TPP	(F <sub>20</sub> )TPP
( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O)styrene	14	18	23	26	32	100
( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )styrene	9	12	18	20	24	100
styrene	5	7	13	16	18	88
( <i>p</i> -Cl)styrene	4	6	12	14	18	87
( <i>p</i> -Br)styrene	4	6	11	13	17	87
cyclopentene	55	57	61	65	69	74
cyclohexene	59	62	68	72	74	90

Experimental condition: olefins (1.85 mmol) and catalyst (1 μmol), benzyldimethyltetradecylammonium chloride (0.1 mmol) dissolved in 4 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, terminal oxidant (5 mmol) at 25 °C for 48 hrs.

뿐만 아니라 전자 주게성이나 전자 받게성 치환기를 가진 substituted-styrene이나 cyclopentene 및 cyclohexene에서도 같은 결과를 나타내었다. 촉매제의 치환기의 전자적 효과에 따른 기질의 전환율(%)을 좀더 상세히 고찰하기 위하여 그 변화를 Fig. 1에 도시하였다. (*p*-CH<sub>3</sub>O)styrene의 산화반응에서 전환율(Fig. 1)을 보면 metalloporphyrin에 포함된 TPP의 치환기의 σ가 (+)값으로 증가할수록, 즉 치환기가 전자를 당기는 힘이 강할수록 기질의 전환율(%)이 증가함을 알 수 있다. TPP 리간드의 치환기가 전자를 밀어주는 힘이 강할수록 porphyrin의 염기도는 증가되면서 metalloporphyrin의 금속이온 주위에 전자 밀도가 증가하게 되고, 따라서 거의 축방향에서 이루어지는 기질의 친핵성 공격이 더욱 어렵게 된다. 이에 비하여 TPP의 치환기가 전자를 당길 경우 metalloporphyrin의 옥소착물은 기질의 친핵성 공격을

더 쉽게 받을 수 있으므로 이들 착물의 촉매적 활성은 증가하게 된다.

특히 전자적 효과 이외에 입체적 효과도 나타날 것으로 예상할 수 있는 20개의 F원자를 가진 [(F<sub>20</sub>)TPP]MCl(M = Ga(III), In(III), Tl(III)) 착물은 사용한 기질에 관계없이 metalloporphyrin 중에 가장 높은 전환율(%)을 나타내었다. 이러한 높은 촉매적 활성은 TPP에 포함된 4개의 phenyl기에 각각 5개의 F원자가 치환되므로 porphyrin 리간드의 치환기의 전자적 효과가 대단히 크기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 이러한 효과와 함께 [(F<sub>20</sub>)TPP]MCl 착물은 TPP에 치환된 20개의 F원자 때문에 기질의 친핵성 반응에서 입체적 장애가 나타날 것으로 예상된다. 그러나 이러한 입체적 장애는 촉매적 활성이 거의 없는 dimer 옥소 착물(μ-oxo)의 형성을 억제하고 촉매제 자체의 self destruction을 방지하므로

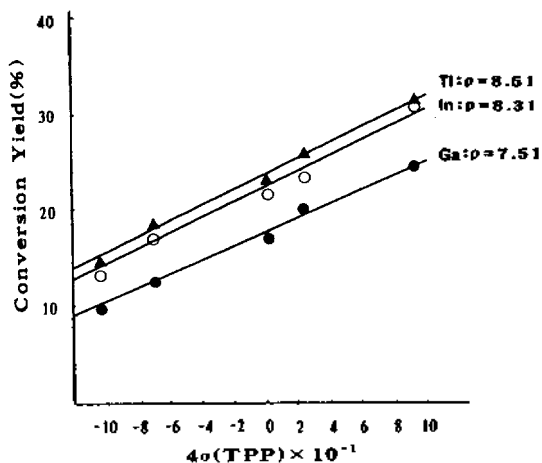


Fig. 1. Plot of conversion yield vs. the Hammett  $4\sigma$  constants for the Ga(III)-, In(III)-, Tl(III)-porphyrins catalyzed oxidation of (*p*-CH<sub>3</sub>O)styrene.

서, 오히려 촉매적 활성이 강한 monomer 옥소 착물을 안정화시키는 것으로 알려져 있다.<sup>25</sup> 따라서 F<sub>20</sub> 치환기에 의한 입체적 작용은 이들의 전자적 효과와 마찬가지로 [(F<sub>20</sub>)TPP]MCl 착물의 촉매적 활성을 증가시키는 것으로 생각할 수 있다.

**기질의 치환기 영향.** styrene의 치환기가 전자를 밀어주거나(CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub> 등) 당기는(Cl, Br 등) 성질에 따라 산화반응 (1)에서 착물의 촉매적 활성에 관한 결과 또한 Table 1~3에 수록되어 있다. 기질로 사용한 styrene에서는 1개의 phenyl기가 있으므로 치환기에 따른 전자적 효과는 +로 나타낼 수 있고, 이에 따라 Okamoto-Brown식에 의하여 얻은  $\sigma^+$ 의 값은 *p*-CH<sub>3</sub>O(-0.778) < *p*-CH<sub>3</sub>(-0.331) < H(0) < *p*-Cl(0.114) < *p*-Br(0.15) 순서로 증가한다.<sup>26</sup> Styrene의 치환기에 따른 기질의 전환율(%)은 TPP의 치환기 효과와는 반대로  $\sigma^+$  값이 증가할수록 오히려 감소하였다. 예를들면 촉매제가 Tl(III)-porphyrin일 때 기질의 치환기에 따른 전환율(%)은 23%(*p*-CH<sub>3</sub>O) > 18%(*p*-CH<sub>3</sub>) > 13%(H) > 12%(*p*-Cl) > 11%(*p*-Br)로 감소하여  $\sigma^+$  값의 증가순서와 반대 경향을 나타내고 있다.

Tl(III)-porphyrin을 촉매제로 한 styrene 및 styrene 유도체의 산화 반응에서 이들의  $\sigma^+$  값에 따른 전환율(%)의 변화를 TPP의 각 치환기에 따라 Fig. 2에 도시하였다. 각 metalloporphyrin에서 기질

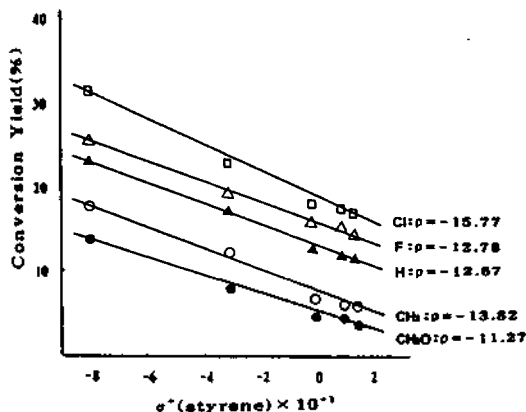


Fig. 2. Plot of conversion yield vs. the Hammett  $\sigma^+$  constants for the Tl(III)-porphyrins catalyzed oxidation of styrene.

의 치환기  $\sigma^+$ 에 따른 전환율(%)의 의존도( $\rho$ )는 -15.77(*p*-Cl)TPP, 212.78(*p*-F)TPP, -12.67(H-TPP), -13.82(*p*-CH<sub>3</sub>)TPP, -11.27(*p*-CH<sub>3</sub>O)TPP로 TPP의  $\sigma^+$  값이 증가할수록  $\rho$  값의 절대치는 대체로 감소하였다. 기질(styrene)의 전환율에 대한 치환기의 영향을 보면, styrene의 치환기는 전자를 밀어주는 힘이 강할수록, 촉매제에서의 TPP의 치환기는 전자를 당기는 힘이 강할수록 전환율(%)이 증가하였다. 이러한 경향성은 반응 (1)과 같은 올레핀의 촉매적 산화 반응에서 착물에 대한 기질의 반응성이 친핵성 성질을 나타내기 때문에 일어나는 현상이라 생각된다. 즉, 기질인 styrene의 치환기가 전자를 밀어주면 styrene의 Lewis basicity가 증가하게 되므로 촉매제인 착물에 기질의 친핵성 공격을 더욱 용이하게 되어 전환율(%)은 증가하게 된다.

이에 따라 옥소 착물(M-O-Cl)과 기질(S)의 복합체(MOS)로부터 생성물질로 해리되는 과정이 반응 (1)의 속도 결정 단계로 알려져 있으나,<sup>27</sup> 본 실험에서 얻은 기질의 치환기(전자적) 효과로 보아 MOS의 형성 단계도 반응성에 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 고리모양을 이룬 기질 cyclopentene이나, cyclohexene의 전환율(%)은 styrene 유도체에 비하여 전반적으로 높은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 styrene보다 cyclopentene이나 cyclohexene이 구조적 특성상 입체적 장애가 적으므로 옥소 착물과 기질로부터 복합체 MOS의 형성이 더 쉽게 되므로

나타나는 결과라 생각된다.

**중심 금속이온의 영향.** 올레핀의 산화반응 (1)에서 metalloporphyrin의 중심금속이 Ga(III)일 경우 기질인 styrene의 전환율(%)은 0~35%로서 In(III) (4~86%)이나 Tl(III)(5~88%)에 비하여 대단히 낮았으며, In(III)이나 Tl(III)에서는 서로 비슷한 값을 나타내었다(Table 1과 2, 3). 이러한 현상은 styrene 뿐만 아니라 다른 모든 기질에서도 같은 결과를 나타내었다. Ga(III)과 In(III) 및 Tl(III) 이온의 배위수가 6일 때 이들의 이온반경을 비교하면 각각 76 pm, 94 pm, 102 pm로서 Ga(III) 이온 반경은 다른 두 이온에 비하여 작다.<sup>28</sup> Lanthanide계열 원소에 의한 반경 수축현상으로 이온 크기가 거의 비슷한 In(III) 이온이나 Tl(III) 이온의 metalloporphyrin은 Ga(III)-porphyrin에 비하여 대단히 높은 촉매 활성을 나타내었다. 그러나 금속이온 반경이 서로 비슷한 In(III)- 및 Tl(III)-porphyrin의 촉매적 활성은 기질이나 porphyrin의 치환기에 관계없이 대단히 유사하였다. 금속이온 반경이 이들보다 적은 Ga(III)-porphyrin에서 착물의 촉매적 활성이 상당히 떨어지는 것으로 보아 반응 (1)과 같은 올레핀 산화반응은 촉매체에 포함된 금속이온의 크기에 따라 그 영향이 다를 것으로 생각된다. 옥소 착물에 포함된 금속이온에 대하여 기질이 접근할 때 중심 금속이온 반경이 증가하여 porphyrin-substrate간의 입체적 장애를 감소시킬 수 있어 옥소 착물과 기질의 복합체 MOS형성이 용이하게 되고 이에 따라 기질의 전환율(%)이 증가할 것이라 생각된다.

Ga(III) 이온 크기와 비슷한 Al(III)(68 pm) 이온이 포함된 metalloporphyrin의 촉매적 활성이 Valentine에 의하여 보고된 바 있으나,<sup>14</sup> 본 실험에서 사용한 기질이나 terminal oxidant 등이 서로 다르기 때문에 Table 1~3의 결과와 비교할 수 없다. 이에 따라 metalloporphyrin의 촉매적 특성과 금속 이온의 크기간의 상관성을 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 본 실험과 동일한 조건에서 Al(III)-porphyrin의 촉매적 특성을 조사중에 있다. In(III)- 및 Tl(III)-porphyrin에서 TPP의 치환기에 대한 (*p*-CH<sub>3</sub>O)styrene의 전환율(%)의 의존도( $\rho$ ), 역시 각각 8.31, 8.51로 거의 비슷하였고(Fig. 1), 이러한 유사성은 다른 기질에서도 마찬가지였다. 금속이온 반경이 적은 Ga

(III)-porphyrin 착물은 In(III)- 및 Tl(III)-porphyrin에 비하여 촉매 활성도 떨어지지만 TPP의 치환기의 의존도(7.51) 또한 낮은 값을 나타내었다. 이와 같이 metalloporphyrin의 촉매적 활성에 대한 중심 금속 이온 반경의 영향은 여러 결과에서 나타나고 있다. In(III)과 Tl(III)-porphyrin의 촉매적 특성을 비교할 때 Al(III)-porphyrin의 촉매적 특성은 Ga(III)-porphyrin과 유사할 것으로 예상된다.

본 연구는 94년 교육부 기초과학육성 연구 지원 비로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. Nappa, M.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5075.
2. Christensen, J. J.; Eatough, D. J.; Izatt, R. M. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 351.
3. Lindoy, L. F. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2095.
4. Lin, L. S.; Marks, T. J.; Whang, T. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 954.
5. Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431.
6. Meunier, B.; Carvalho, M.; Bortolini, O.; Momen-teau, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 161.
7. Mohajar, D.; Tangetaninejad, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 24.
8. Cooke, P. R.; Smith, J. R. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2737.
9. Ohtake, H.; Higuchi, T.; Hirobe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10660.
10. Razenberg, J. A. S. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 789.
11. Ostovic, D.; Bruce, T. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314.
12. Bortolini, O.; Meunier, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1364.
13. Koola, J. D.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 908.
14. Nam, W. W.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4977.
15. Yang, Y.; Diederich, F.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7826.
16. Nam, W. W.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1772.
17. Perrin, D. D.; Armago, W. L. F. In *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford,

- 1988.
18. Kim, J. B.; Leonard, J. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *88*, 3986.
19. Bhatti, M.; Bhatti, W.; Mast, E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 133.
20. Eaton, S. S.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *94*, 3660.
21. Kadish, K. M.; Cornillon, J. L.; Coutsolelos, A.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4167.
22. Kadish, K. M.; Tabard, A.; Zrineh, A.; Ferhat, M.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2459.
23. Mcdaniel, D. H.; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 420.
24. Jaffe, H. H. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191.
25. Kadish, K. M.; Morrison, M. M.; Constant, L. A.; Dickens, L.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8387.
26. Brown, H. C.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979.
27. Traulor.; Dolphin, D.; Traylor, T. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 279.
28. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry*, 4th Ed.; Harper Collins College Publishers: 1993; p 114.