

옥심계 금속착물의 합성과 그 물성에 관한 연구 처한 살리실알데히드옥심의 바나듐(IV) 착물(1)

李 恍 · 李元植

계명대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 1. 4 접수)

Synthesis and Characterization of Metal Complex Oxo Vanadium(IV) Complexes with Derivatives of Salicylaldoximes

Kwang Lee and Won Sik Lee

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received January 4, 1994)

요 약. 살리실알데히드 옥심, *o*-바닐린 옥심, 2-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드 옥심, 2-히드록시-5-메톡시벤즈알데히드 옥심 및 5-니트로벤즈알데히드 옥심의 옥소바나듐(IV)착물들을 합성하고, 착물들의 특성을 원소분석, 전기전도도 측정, 적외선 분광법, 전자 분광법, 질량 분석법, 및 열분석으로 조사하였다. 원소분석의 결과는 이론 값과 실험 값이 일치하였다. 착물들은 DMF 용액에서 비전해질이었다. 바나듐(IV)과 말단 산소 사이의 특성 신축진동은 $980 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 강하게 나타났다. 모든 착물은 가시영역에서 2개의 결정장 전이와 적외선 영역에서 2개의 전하이동 전이가 일어났다. 질량분석 결과로서 $\text{VO}(\text{sal})_2$ 와 $\text{VO}(\text{van})_2$ 에서는 분자량에 해당하는 1:2(금속:리간드) 착물의 이온(I)과 착물의 이온(I)에서 한 리간드가 분해한 1:1(금속:리간드) 조성의 토막 이온(II)을 확인할 수 있었다. 시차열분석 결과에 의하면 열분해에 따른 흡열 봉우리가 나타났다.

ABSTRACT. Oxovanadium(IV) complexes with salicylaldoxime, *o*-vanillin oxime, 2-hydroxy-4-methoxybenzaloxime, 2-hydroxy-5-methoxybenzaloxime and 2-hydroxy-5-nitrobenzaloxime were synthesized. The complexes have been characterized by elemental analysis, electric conductivity measurement, infrared spectrometry, electronic spectrometry, mass spectrometry, and thermal analysis. The results of elemental analysis were well coincided with the theoretical values. The values of molar conductance of the complexes in DMF implicated that the complexes were non-electrolyte. The characteristic stretching frequency of $\text{V}=\text{O}$ appeared strong band in the range of $980 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. All the complexes showed two *d-d* transitions in visible spectra and two charge transfer transitions in ultraviolet spectra. Results of mass spectrometry of $\text{VO}(\text{sal})_2$ and $\text{VO}(\text{van})_2$ indicated two peaks corresponding to vanadium containing ion(I) of 1:2(metal to ligand) chelate and a fragment ion(II) of 1:1 chelate due to loss of ligand radical from ion(I). The thermal analysis showed the endothermic peak due to the thermal decomposition.

서 론

바나듐은 주기율표의 5족에 있는 첫째 전이원소 계열의 하나이며, 자유 원자의 바닥상태의 전자구조는 $3d^3s^2$ 이다. 바나듐의 산화상태는 +2에서 +5까지 알려져 있으며 그 중에서도 +5가 가장 안정하다. 바나듐(IV)이온은 바닥상태에서 $3d^1$ 의 전자

구조를 가지며 4, 5, 6 및 8배위의 착물이 알려져 있다. 바나듐(IV)착물 중에서도 옥소바나듐(IV), 즉 바나딜(VO^{2+})화합물은 특히 안정하며, 많은 연구가 보고되고 있다.¹⁻⁷ Clark⁸는 옥소바나듐(IV)착물들 $[\text{VOL}_5]^{n+}$, $[\text{VOL}_4]^{n+}$, $[\text{VOL}_x\text{L}'_{5-x}]^{n+}$, $[\text{VOL}_x\text{L}'_{4-x}]^{n+}$ 형태로 분류하였다. 이와같은 옥소바나듐(IV)착물에

는 F, Cl, O, N와 같은 전기음성도가 큰 원자가 효과적인 리간드로 치환된다.

옥심은 약한 염기성 질소원자와 산성을 띤 -OH기에 의하여 양쪽성의 성질을 가진다.⁹ 옥심기에서 질소원자나 산소원자가 금속과 배위할 가능성이 있기 때문에 착물에서의 결합 양식도 몇 가지가 보고되고 있다.¹⁰⁻¹² 옥심은 그 구조에 따라서 여러 종류로 분류되며, 용매추출, 정성분석, 침전시약 등으로 화학분석에 널리 이용되고 있다.^{9-11,14}

살리실알데히드 옥심은 두자리 리간드로서 바나듐(IV)착물에 대한 연구도 비교적 많다. 살리실알데히드 옥심에는 친수성의 히드록시기와 있고, 치환기가 다른 유도체는 구조의 차이에 따른 물리적 화학적 성질에 차이가 있으므로 그 착물의 성질도 다를 것이 예상된다. 아직 보고되지 않은 바나듐(IV)착물을 얻기 위하여 *o*-바닐린 옥심, 2-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드 옥심, 2-히드록시-5-메톡시벤즈알데히드 옥심 및 2-히드록시-5-니트로벤즈알데히드 옥심을 합성하고, VOSO_4 와 반응시켜 바나듐(IV)착물을 합성하였고, 원소분석, 전기전도도 측정, 적외선 분광법, 전자 분광법, 질량 분석 및 열분석을 행하여 착물의 성질을 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용한 시약은 Aldrich 및 동경화성 제품의 특급 및 일급 시약을 사용하였다.

살리실알데히드 옥심의 합성^{15,16}. 옥심의 합성법에 따라 살리실알데히드 1.22 g을 무수 에탄올 10 mL에 녹이고, 이 용액에 히드록실아민·염산 0.69 g을 증류수 10 mL에 녹인 용액을 가하여 약 75 °C 상태에서 5시간 동안 환류시키고, 24시간 냉장고에 방치하면 흰색의 침전물이 생성된다. 이 침전을 여과하고 50% 에탄올 용액으로 세척하고 진공 건조시킨다. 같은 방법으로 *o*-바닐린 옥심, 2-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드 옥심, 2-히드록시-5-메톡시벤즈알데히드 옥심 및 2-히드록시-5-니트로벤즈알데히드 옥심을 합성하였다.

옥소비스(살리실알데히드옥시마토)바나듐(IV)의 합성¹⁷. VOSO_4 1.63 g을 증류수 10 mL에 녹이고, 살리실알데히드 옥심 2.74 g을 무수 에탄올 10 mL에 녹인 용액을 한 방울씩 가한 후 약 1시간 동안 환

류시키고, 이 용액이 pH 3이 될 때까지 NaOH 용액을 가하면 보라색 침전이 생성된다. 이 침전을 여과하고 50% 에탄올 용액으로 세척하여 진공 건조시킨다. 같은 방법으로 옥소비스(*o*-바닐린옥시마토)바나듐(IV), 옥소비스(2-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드옥시마토)바나듐(IV), 옥소비스(2-히드록시-5-메톡시벤즈알데히드옥시마토)바나듐(IV), 옥소비스(2-히드록시-5-니트로벤즈알데히드옥시마토)바나듐(IV)도 합성하였다.

기기 및 측정. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR 430을 사용하여 KBr 원판법으로 측정하였다. 전자 스펙트럼은 Beckman Model DU-8B를 사용하여 착물을 클로로포름에 녹여서 측정하였다. 전도도 측정은 TOA Model CM-20E를 사용하여 DMF에 녹여 25 °C에서 측정하였다. 원소분석은 Hewlett Packard 185B Hydrogen Nitrogen을 사용하였다. 질량분석은 Shimadzu LKB 9000을 사용하여 이온화 전압 70 eV, 이온 가속전압 1800 V, 전류 80 μA , 이온원 온도 250 °C, 시료 가열온도 160~180 °C의 작동조건에서 질량분석 하였다. 시차 열분석은 Perkin Elmer DSC-20을 사용하여 질소기류 중에서 승온 속도 10 °C/min로 측정하였다.

결과 및 고찰

착물의 원소분석 결과는 Table 1과 같으며 이론 값과 실험 값은 잘 일치하고 있다(Fig. 1 참조).

합성한 옥소바나듐(IV)착물을 DMF에 녹인 용액의 물 전도도는 Table 2와 같다. 1:1 전해질의 물 전도도값인^{18,19} 70~160 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 에 비하여 훨씬 작은 값이다. 이 착물들은 용액상태에서 비전해질을 의미한다.

합성한 살리실알데히드 옥심(I)과 $\text{VO}(\text{sal})_2(\text{II})$ 의 적외선 스펙트럼을 대비하여 Fig. 2에 나타낸다. 착물들의 중요한 적외선 스펙트럼을 Table 3에 나타내고, 스펙트럼 해석은 유사한 구조를 갖는 화합물의 스펙트럼과 비교하여 확인하였다.^{15-17,20,21} 착물에서 3200~3350 cm^{-1} 의 비교적 넓은 흡수띠는 분자간 수소결합한 -OH의 신축진동에 기인한 것이다. 큰 주계이트되지 않은 C=N 신축진동은 1690~1650 cm^{-1} 이고, 큰 주계이트가 있을 경우에는 1630 cm^{-1} 으로 낮아진다는 보고가 있다.²² 착물들에서는 1620

Table 1. Elemental analysis of VO(IV) complexes

Type of complexes	C		H		N	
	Cal(%)	Obs(%)	Cal(%)	Obs(%)	Cal(%)	Obs(%)
[VO(C ₇ H ₅ O ₂ N ₂) ₂] ^a	49.56	49.12	3.51	3.40	8.26	8.01
[VO(C ₉ H ₉ O ₃ N ₂) ₂] ^b	48.09	48.14	4.04	4.10	7.01	6.69
[VO(C ₉ H ₉ O ₃ N ₂) ₂] ^c	48.09	47.98	4.04	4.12	7.01	6.68
[VO(C ₉ H ₉ O ₃ N ₂) ₂] ^d	48.09	48.12	4.04	4.13	7.01	6.73
[VO(C ₇ H ₅ O ₃ N ₂) ₂] ^e	39.17	40.09	2.34	2.22	13.05	12.86

^abis(salicylaldoximate), ^bbis(*o*-vanillineoximate: 2-hydroxy-3-methoxybenzaldoximate), ^cbis(2-hydroxy-4-methoxybenzaldoximate), ^dbis(2-6hydroxy-5-methoxybenzaldoximate), ^ebis(2-hydroxy-5-nitrobenzaldoximate).

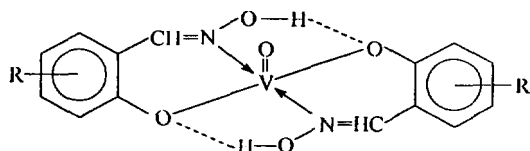


Fig. 1. Structure of [VO(sal)₂].

Table 2. Molar conductance of VO(IV) complexes in DMF at 25 °C

Type of complexes	Molar conductance		Remark
	M × 10 ⁻³	ohm ⁻¹ · cm ² · mol ⁻¹	
[VO(sal) ₂]	1.0	3.5	non-electrolyte
[VO(<i>o</i> -van) ₂]	1.0	2.9	non-electrolyte
[VO(2-H-4-M) ₂]	1.0	2.8	non-electrolyte
[VO(2-H-5-M) ₂]	1.0	2.7	non-electrolyte
[VO(2-H-5-N) ₂]	1.0	3.6	non-electrolyte

~1635 cm⁻¹에서 강한 흡수띠가 관측되며, 리간드의 값과 별로 변화하지 않으므로 C=N 신축진동은 아니다. 이 흡수띠는 퀴놀린류에서는 매우 약한 흡수띠를 나타내므로, 이것은 OH 변각 진동이라고 생각된다.²³ 1608~1590 cm⁻¹ 영역의 흡수띠는 알데히드 옥심의 C=N 신축진동이다. 1467~1430 cm⁻¹의 흡수띠는 방향족 C=C 신축진동과 관련이 있다. 1445~1430 cm⁻¹의 흡수띠는 치환벤젠의 진동이다. 1295~1270 cm⁻¹는 페놀의 C-O 진동과 N-O 진동이다. 1190~1215 cm⁻¹는 N-O 신축진동이다. 리간드에서는 나타나지 않는 980~1020 cm⁻¹에서의 강한 흡수띠는 바나듐(IV)과 산소 사이의 V=O 신축진동이다. 이 신축진동은 말단 산소에서 바나듐으로 주어지는 π결합성의 변화에 민감하다. 바나듐과 결

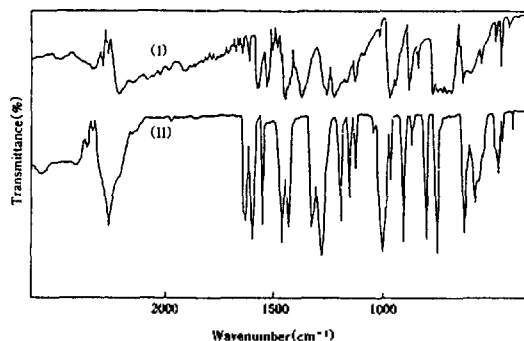


Fig. 2. Infrared spectra of salixylaldoxine(I) and [VO(sal)₂](II).

합한 리간드의 치환기가 전자를 밀어주는 성질이 강하면 -O와 -N을 통하여 바나듐 주위의 전자밀도는 증가한다. 그 결과로 바나듐과 산소 사이의 이중결합성은 약해져 결합길이는 늘어나고, 신축진동은 감소한다. 반대로 전자를 당기는 성질이 강하면 신축진동은 증가한다. VO(acac)₂의 ν(V=O)는 999 cm⁻¹이고, [VOF₂(bipy)₂]는 968 cm⁻¹, [VOBr₂(py)₂] 940 cm⁻¹이다.²⁴ 810~755 cm⁻¹ 영역의 흡수띠는 C-H 면외변각 진동이고, 620~660 cm⁻¹는 벤젠고리의 면외변각 진동이다. 590~610 cm⁻¹는 바나듐(IV)과 질소 사이의 신축진동이고, 480~510 cm⁻¹는 바나듐(IV)과 산소의 단일결합 신축진동이다.

착물의 전자 스펙트럼은 Ballhausen의 이론에 근거하여 유사한 구조를 갖는 착물의 연구결과를 참조하였고,^{25,26} 그 해석 결과는 Table 4와 같다. [VO(sal)₂]은 C_{2v}에 가까운 구조로 결정장 갈라짐이 일어난다. 따라서 세 개의 결정장 전이 (b₂)¹ → (e)¹(²B₂) → ²E(g), (b₂)¹ → (b₁)¹(²B₂ → ²B₁) 및 (b₂)¹ → (a₁)¹(²B₂ → ²A₁)가 일어날 것이다. 높은 산화수를 갖는 바나듐

Table 3. Summary of infrared spectra of VO(IV) complexes

sal	van	2-H-4-M	2-H-5-M	2-H-5-N	Assignment
3250	3200	3200	3270	3350	intermolecular H-bonded-OH stretch
1625	1632	1620	1620	1635	OH deformation vibration
1590	1594	1608	1608	1600	C=N stretch
1542	1549	1545	1545	1548	aromatic C=C stretch
1460	1465	1467	1467	1465	substituted benzene
1430	1445	1443	1445	1445	vibration
1280	1276	1295	1270	1290	phenolic C-O + N-O vibration
1197	1215	1192	1225	1190	N-O stretch
1000	992	992	982	1020	V=O stretch
810	782	800	784	755	
637	650	645	620	661	C-H out-of-plane ring deformation
592	597	590	560	608	V-N stretch
482	490	496	492	510	V-O stretch

Table 4. Summary of electronic spectra of VO(IV) complexes

Type of complexes	λ_{max} ·nm	λ_{max} ·cm ⁻¹	Probable transition
[VO(sal) ₂]	570	17540	² B ₂ → ² E(I)
	427	23410	² B ₂ → ² B ₁
	365	27390	charge transfer
	289	34600	charge transfer
[VO(o-van) ₂]	566	17660	² B ₂ → ² E(I)
	424	23580	² B ₂ → ² E(I)
	360	27770	charge transfer
	285	35080	charge transfer
[VO(2-H-4-M) ₂]	572	17480	² B ₂ → ² E(I)
	418	23920	² B ₂ → ² B ₁
	364	27470	charge transfer
	272	36760	charge transfer
[VO(2-H-5-M) ₂]	610	16390	² B ₂ → ² E(I)
	430	23800	² B ₂ → ² B ₁
	368	27170	charge transfer
	288	34720	charge transfer
[VO(2-H-5-N) ₂]	580	17240	² B ₂ → ² E(I)
	414	24150	² B ₂ → ² B ₁
	362	27620	charge transfer
	285	35080	charge transfer

(IV)에서는 리간드에서 바나듐(IV)으로 전하이동 전이가 일어난다. 리간드를 포함한 바나듐(IV) 주위의 전자밀도의 변화가 바나듐의 3d궤도함수의 에너지 준위에 영향을 미치므로, 결정장 전이와 전하이동

전이의 에너지 값이 변화한다. 만약 리간드가 전자 끄는 기(electron withdrawing group)의 성격이 커서 리간드에서 바나듐(IV)으로 주어지는 전하가 감소하면, 축방향의 $d_{z^2-y^2}$ 궤도함수는 반발효과가 감소하여 에너지 준위는 낮아져, d_{z^2} 궤도함수와 에너지 차는 보다 커지게 된다. 그리고 축 사이에 위치하는 d_{xy} 궤도함수의 에너지 준위도 $d_{z^2-y^2}$ 궤도함수보다 상대적으로 약간 낮아지며, d_{xy} , d_{xz} 궤도함수의 에너지 준위는 d_{xy} 궤도함수의 에너지 준위보다 상대적으로 적게 낮아진다. 결과적으로 결정장 전이 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 는 약간 증가하고, 결정장 전이 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ 는 크게 감소한다(Fig. 7(d)를 참조). 반대로 리간드에서 바나듐(IV)으로 주어지는 전하가 증가하면 반발효과는 커진다. 따라서 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 는 약간 감소하고, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ 는 크게 증가할 것으로 기대된다. 합성된 바나듐(IV)착물에서 첫째 결정장 전이는 16,440~17,540 cm⁻¹에서 관측되었고, 둘째 결정장 전이는 23,400~24,200 cm⁻¹에서 관측되었다. [VO(sal)₂]에 대해서 [VO(o-van)₂], [VO(2-H-4-M)₂], [VO(2-H-5-M)₂], [VO(2-H-5-N)₂]에서는 리간드의 벤젠고리에서의 CH₃O기와 NO₂기의 전자효과가 정성적으로 분명히 있음을 알 수 있다. 셋째 결정장 전이는 높은 에너지로 전하이동 전이에 겹쳐서 가려워진다. 이 보다 높은 에너지의 흡수는 전하이동 전이로 예상된다.

합성된 바나듐 착물의 질량분석의 결과는 Fig. 3~5와 같다. 바나듐의 동위원소로는 천연에서 ⁵⁰V가 0.25%, ⁵¹V가 99.75%로 알려져 있다. [VO(sal)₂]착

Table 5. Results of mass spectrometry of VO(IV) complexes

Complexes	Molecular weight	Maximum peak	Base peak	Mass number of the relative strong intensity
[VO(sal) ₂]	339.01	339	121	66, 91, 102, 121, 137, 159, 187, 202, 289, 307, 339
[VO(o-van) ₂]	399.02	399	149	63, 78, 93, 106, 122, 134, 149, 167, 217, 367, 399
[VO(2-H-4-M) ₂]	399.02	367	149	63, 81, 91, 106, 134, 149, 167, 367

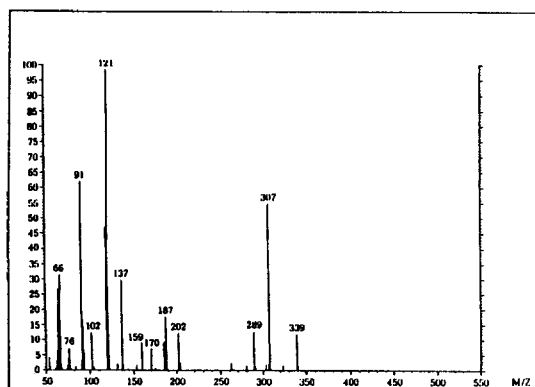


Fig. 3. Mass spectrum of [VO(sal)₂].

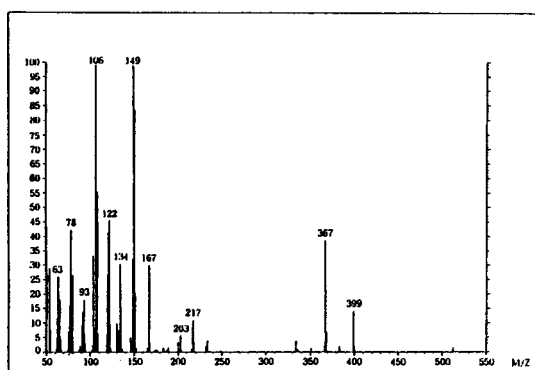


Fig. 4. Mass spectrum of [VO(o-van)₂].

물에서 m/e 339는 분자이온을 의미한다. m/e 307은 착물에서 HON=H⁺가 떨어져 나간 이온이고, 또한 m/e 202인 이온은 착물에 배위한 살리실알데히드 옥심의 한 분자가 떨어져 나간 토막이온으로 1:1 착물의 조성을 의미하며, m/e 137은 리간드 이온의 값이다. V-O⁺에 해당하는 m/e 67이고, V⁺ m/e 51도 확인된다. [VO(o-van)₂] 착물에서도 m/e 399는 분자 량에 해당한다. m/e 367의 봉우리는 착물에서

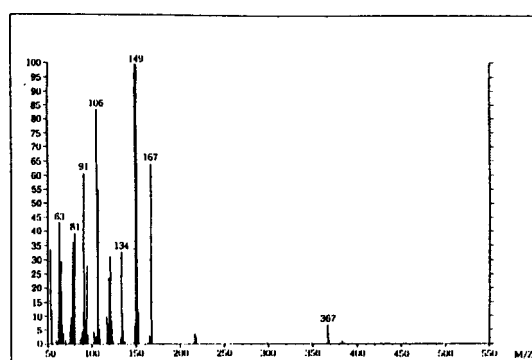
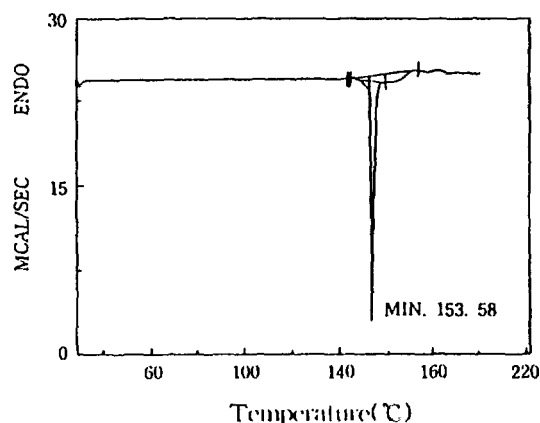
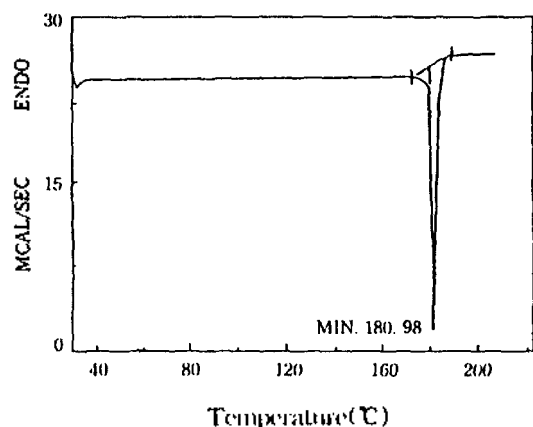


Fig. 5. Mass spectrum of [VO(2-H-4-M)₂].

HON=H⁺가 떨어져 나간 이온에 해당한다. 착물에서 리간드 한 분자가 떨어져 나간 토막이온 m/e 232가 약하게 확인된다. m/e 167은 리간드 이온의 값이다. [VO(2-H-4-M)₂], [VO(2-H-5-M)₂] 및 [VO(2-H-5-N)₂] 착물에 있어서 그 물질의 분자이온에 해당하는 봉우리가 나타나지 않은 것은 측정 조건에서 착물의 양이온으로 기화하기 전에 토막 이온으로 분해해 버려 어미 봉우리(parent peak)를 얻을 수 없었던 것으로 예상된다.

합성된 착물의 시차열분석의 결과는 Fig. 6, 7과 같다. [VO(sal)₂]는 150 °C 부근에서 강한 흡열반응이 일어나며, [VO(van)₂]는 180 °C, [VO(2-H-5-N)₂]는 280 °C 부근에서 흡열반응이 일어난다. 실제로 이들 착물은 공기중에서도 안정하고 100 °C 이내에는 무게의 변화도 없다.

본 연구에서는 치환 살리실알데히드 옥심과 히드록시아민·염산을 반응시켜 치환 살리실알데히드옥심을 합성하였고, 이들 옥심을 황산바나딜(VOSO₄)과 반응시켜 치환 살리실알데히드옥심의 바나듐(IV) 착물을 합성하였다. 합성한 착물의 성질을 조사한 바 아래와 같은 결론을 얻었다.

Fig. 6. DSC curve of $[\text{VO}(\text{sal})_2]$.Fig. 7. DSC curve of $[\text{VO}(\text{o-van})_2]$.

1. 착물은 공기 중에서 100°C 이하의 온도에서는 안정하였고, 용매에 녹인 용액에서는 비전해질이였다.

2. 바나듐(IV)과 말단 산소 사이의 신축진동과 전자 스펙트럼에서 치환기의 전자효과가 정성적으로 확인되었다.

3. 전자 스펙트럼에서 2개의 결정장 전이와 리간드에서 바나듐(IV)으로 2개의 전하이동 전이가 일어났다.

4. 예비실험에서 8개의 ESR 스펙트럼을 얻었기에 이를 실험할 예정이다.

본 연구는 교육부 학술진흥조성기금에 의해서 수행된 것으로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Selbin, J. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 153.
- Rice, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *37*, 61.
- Rice, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *45*, 67.
- Colton, R. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *78*, 39.
- Page, E. M. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *57*, 237.
- Page, E. M. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *81*, 173.
- Nicholis, D. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *1*, 379.
- Clark, R. J. H. *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Else: Amsterdam, 1968.
- Singh, R. B.; Garg, B. S.; Singh, R. P. *Talanta* **1979**, *26*, 425.
- Egnus, B. *Talanta* **1972**, *19*, 1387.
- Chakraborty, A. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 1.
- Mehrtra, R. C.; Rai, A. K.; Singh, A.; Bohra, R. *Inorg. Chim. Acta.* **1975**, *13*, 91.
- Henry, J. Hones; Stone, K. G. *Talanta* **1960**, *4*, 250.
- Keeney, M. E.; Osso-Assare, K.; Wood, K. A. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *59*, 141.
- Pears, G. A.; Pflaum, R. T. *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 2.
- Calleli, M.; Ferraris, G. *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 73.
- Biradar, N. S.; Angadi, S. D. *Revue Roumaine De Chimie.* **1975**, *20*, 755.
- Sears, P. G.; Wilhot, E. D.; Dawson, S. R. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 373.
- Unni, A. K. R.; Elias, L.; Schiff, H. I. *J. Phys. Chem.* **1955**, *67*, 1216.
- Cheng, S. H.; Sheen, S. R.; Cheng, C. P.; Chang, C. T. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, *171*, 21~24.
- Lume, P.; Knuuttila, P. *J. Therm. Analysis.* **1982**, *25*, 139.
- Rao, C. N. R. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1967.
- Ramaswamy, K. K.; Jose, C. I.; Sen, D. N. *Indian J. Chem.* **1959**, *5*, 3552.
- Boas, L. V.; Pessoa, J. C. *Comprehensive Coordination Chemistry*, edited by Sir G. Wilkinson, Pergamon Press: New York, 1986; Vol. 3, pp 496~511.
- Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. *Inorganic Chem.* **1962**, *1*, 111.
- Lume, P.; Knuuttila, P. *J. Therm. Analysis.* **1982**, *25*, 139.