

과염소산 (8-(4-메틸렌피페리딘)-1,3,6,8,10,13,15-  
-헵타아자테트라시클로-[13.1.1.1<sup>13,15</sup>]옥타데칸)니켈(II)의  
합성과 특성 및 용액에서의 거동

徐美淑 · 朴亨模 · 郭池勳\*

순천대학교 자연과학대학 화학과  
(1998. 3. 27 접수)

Preparation, Properties and Solution Behavior of (8-(4-  
-Methylenepiperidine)-1,3,6,8,10,13,15-heptaazatetracyclo-  
-[13.1.1.1<sup>13,15</sup>]octadecane)nickel(II) Perchlorate

Mi Sook Seo, Hyungmo Park, and Chee-Hun Kwak\*

Department of Chemistry, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea  
(Received March 27, 1998)

비고리(non-cyclic) 킬레이트 리간드의 착물과 비교하여 거대고리 리간드의 착물은 독특한 열역학적, 속도론적, 전기 화학적 특성을 나타낸다.<sup>1,2</sup> 따라서 그들은 거대고리를 가지는 금속효소의 모델화합물이 될 수 있으며<sup>3-5</sup> 산화-환원 반응의 촉매로 이용될 수 있다.<sup>6</sup> 이러한 거대고리 리간드 착물들의 성질은 리간드의 구조에 따라 많은 영향을 받는데, 때때로 거대고리에 도입된 가지기(pendant arm)는 그 화합물의 특성을 상당히 변화시키기도 한다.<sup>7-9</sup> 특히, 가지기에 주개원자(donor atom)를 가지고 있는 거대고리 리간드의 착물들은 주개원자가 축방향으로 중심 금속에 배위하거나,<sup>10,13</sup> 다른 금속이온에 배위하여 이핵(dinuclear) 또는 다핵의 거대고리 리간드 착물을 형성하기도 하여<sup>14-17</sup> 관심의 대상이 되고있다. 더욱이, 이러한 형태의 착물들에 대한 연구로부터 얻은 정보는 생체계에서 평면-사각형 구조를 가지는 금속 촉매들의 축방향 효과(apical effect)를 이해하는데 큰 도움이 되고있다.<sup>8</sup>

여러가지 가지기를 갖는 사아자주개 평면-사각 거대고리 리간드의 착물들이 사아자 주개 비고리 킬레이트 리간드의 착물과 적절한 일차아민류를 포름알데히드로 축합반응시켜 얻어졌다.<sup>2,18,19</sup> 본 연구에서도 이러한 합성방법을 이용하여 사아자 주개 거대고

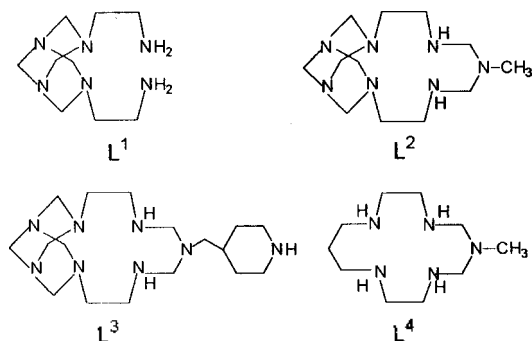
리 리간드의 착물  $[\text{Ni}(\text{L}^3)](\text{ClO}_4)_2$ 를 얻었다.

여기에서는 가지기에 피페리딘의 2차아민을 주개 원자로 가진 새로운 거대고리리간드 착물  $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$ 을  $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$ 과 4-아미노메틸피페리딘 그리고 포름알데히드를 축합반응시켜 얻었고(Scheme 1) 이의 구조를 원소분석과 분광학적 방법으로 확인하였다. 또, 이 착물의 전기 화학적 성질과 수용액에서의 거동을 연구하였다.

실 험

시약 및 측정

합성에 사용된 금속염, 아민류, 포름알데히드 그리고 용매는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 분광학적, 전기 화학적 측정에 사용된 용매는 문헌과 같은 방법으로 정제하였다.<sup>20</sup> 적외선 스펙트럼은 Midac Prospect FT-IR Spectrometer, 전자흡수 스펙트럼은 SLM-2000 Spectrophotometer 그리고 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 Zool 400 FT-NMR Spectrometer를 사용하여 얻었다. 전기전도도는 Jenway 4020 Conductivity Meter를 사용하여 얻었다. 산화-환원 전위는 Bas CW-50 Potentiost t를 사용하여 순환전압-전류 법으로 측정하였다. 측정은 25 °C의 아세토니트



Scheme 1.

릴 용액에서 행하였고 기준전극은 Ag/AgCl(satd) 전극을 사용하였으며 지지전해질은 0.1 M (*t*-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>를 사용하였다. 화합물의 원소분석은 한국화인케미칼 연구소(여천)에 의뢰하여 FISONIS Elemental Analyzer를 이용 수행하였다.

주의! 과염소산 염은 폭발 가능성이 있으므로 이를 다룰 때 특별한 주의가 요구됨.

### 합성

**[Ni(L<sup>1</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** 이 화합물의 합성은 참고문헌과 같은 방법으로 이루어졌다.<sup>2</sup> NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(10.0 g)가 녹아있는 메탄올 용액(50 mL)에 98.5% 에틸렌디아민(8.81 g), 28% 암모니아수(5.52 g) 그리고 37% 포름알데히드(26.6 g, 과량)를 가하여 이를동안 환류시키면 용액은 보라색에서 진한 갈색으로 변한다. 이 용액을 실온으로 식힌 후 여과하고, 여과액에 pH 6~7이 될 때까지 과염소산을 가한다. 이 용액을 냉장고에 보관하면 수일 후 노랑색 결정이 얻어진다. 얻어진 결정을 여과하여 메탄올로 세척한 후 공기 중에서 건조시킨다. IR: ν<sub>NH(primary)</sub>; 3320, 3280 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>ClO<sub>4</sub></sub>; 1090 cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>): 35.0, 50.8, 67.1, 70.6 ppm.

**[Ni(L<sup>3</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** [Ni(L<sup>1</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2.03 g)가 녹아있는 메탄올/물(v/v=1:1) 혼합용액(50 mL)에 99% 4-아미노메틸피페리딘(0.50 g)과 트리에틸아민(2.80 g)을 가한다. 이 혼합용액에 37% 포름알데히드(0.77 g)를 한 방울씩 천천히 가한 다음 하루동안 환류시킨다. 이때 노랑색 용액의 색깔변화는 없다. 반응용액을 실온으로 식힌 후 여과하고 여과액을 냉장고에 보관하면 수일 후 노랑색 결정이 얻어진다. 얻어진 결정을 여과하여 메탄올로 세척한 후 공기 중에서 건조시킨다. 수율 ~30%. Anal. Calcd for NiC<sub>17</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; C,

33.47%; H, 5.95%; N, 18.37%. Found; C, 33.67%; H, 6.11%; N, 17.22%. IR: ν<sub>NH(secondary)</sub>; 3210, 3190 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>ClO<sub>4</sub></sub>; 1090 cm<sup>-1</sup>, <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>): 29.8, 33.2, 34.0, 45.3, 48.4, 48.6, 49.1, 51.3, 52.8, 53.5, 53.9, 54.9, 55.4, 65.6, 67.2, 72.1, 73.6 ppm

### 결과 및 고찰

**[Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 합성 및 특성.** Ni(II) 이온 존재 하에서 에틸렌디아민, 암모니아 그리고 포름알데히드를 주형축합 반응시키면 [NiL<sup>1</sup>]<sup>2+</sup>과 [Ni(semisepulchrate)]<sup>2+</sup> (semisepulchrate = 트리스(((아미노에틸)아미노)메틸)아민)이 생성물로 얻어진다.<sup>21</sup> 이 합성과정에서 화학량론적으로 반응물들을 가하고 수 시간동안 환류시킨후 과염소산 염을 가해주면 [Ni(semisepulchrate)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 주 생성물로 얻어지지만 과량의 포름알데히드를 사용하고 수일동안 환류시킨후 과염소산을 가하면[NiL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>만이 얻어진다.<sup>2</sup>

Suh 등은 [NiL<sup>1</sup>]<sup>2+</sup>와 메틸아민 그리고 포름알데히드를 반응시켜 [NiL<sup>2</sup>]<sup>2+</sup>를 얻었다.<sup>2</sup> 본 연구에서는 [NiL<sup>3</sup>]<sup>2+</sup>를 얻기 위하여 메틸아민 대신 4-아미노메틸피페리딘을 사용하였다. 합성과정에서 포름알데히드와 4-아미노메틸피페리딘이 반응하여 원하지 않는 생성물이 얻어지는 것을 방지하기 위하여 포름알데히드를 서서히 가해주었다.

이 화합물은 물, 아세토니트릴, 니트로메탄, DMSO 그리고 DMF 등에 잘 녹았으나 클로로포름, *n*-헥산, 벤젠 그리고 톨루엔 등에 녹지 않았으며 메탄올에는 약간 녹았다. 물 전도도는 물에서 235 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> 아세토니트릴에서 209 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>로써 1:2 전해질에 해당하는 값을 보여주고 있다. 자기모멘트는 실온에서 0.256 μB으로 이 화합물이 평면-사각 구조의 d<sup>8</sup> 전자배치를 갖는 착화합물임을 나타낸다. 적외선 스펙트럼에서 2차 아민의 N-H 신축진동은 3210과 3190 cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며 과염소산 음이온의 신축진동은 1090 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 전자흡수 스펙트럼과 물 전도도 데이터는 Table 1에 요약하였다.

[Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 최대 흡수파장은 수용액에서 437 nm (ε=84)이다. 이 최대 흡수 파장은 다른 사야지주개 14각 고리 리간드의 착물 그룹들과 비교하여 상대적으로 단파장에 나타났다.<sup>10,22-26</sup> 이것은 리간드내에

Table 1. Spectral Data and Molar Conductances of the Nickel(II) Complexes at 25 °C<sup>a</sup>

Complexes	Electronic spectra $\lambda_{max}$ , nm ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Molar conductance $\Lambda_{max}$ , $\Omega^{-1}$ cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	Ref
	435(83)		
[Ni(L <sup>1</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	433(80)	229	2
[Ni(L <sup>2</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	437(84)	189	2
[Ni(L <sup>3</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	441(81) <sup>b</sup>	235	this work
	437(92) <sup>c</sup>	209 <sup>b</sup>	
	444(83) <sup>d</sup>		

<sup>a</sup>In H<sub>2</sub>O unless otherwise indicated. <sup>b</sup>In MeCN. <sup>c</sup>In CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. <sup>d</sup>In 6.0 M HCl.

있는 1,3,5-트리아자시클로hex산 부분(moiety)이 거대 고리를 압박(squeeze)함으로써 주개원자와 중심금속 이온의 거리를 가깝게 하여 결과적으로 리간드를 강하게 만드는 효과에서 기인한 것으로 생각된다.

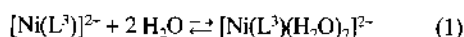
이 화합물의 <sup>13</sup>C-NMR에서 29.8, 33.2, 34.0 ppm의 피이크는 각각 피페리딘 고리의 4번과 3, 5번 탄소에 해당하고, 45.3 ppm의 피이크는 4-메틸렌피페리딘에 존재하는 메틸렌 그룹의 탄소, 48.4, 48.6 ppm의 피이크는 피페리딘 고리의 2, 6번 탄소 그리고 65.6, 67.2, 72.1, 73.6 ppm의 피이크는 1,3,5-트리아자시클로hex산 부분에 있는 N-C-N 연결고리의 4개 탄소에 의한 것임을 확인할 수 있고 나머지 탄소의 피이크는 49.1부터 55.4 ppm 사이에서 나타난다. 이처럼 이 화합물의 <sup>13</sup>C-NMR에는 17개의 탄소 피이크가 나타나는데, 이것은 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>에서 L<sup>3</sup>에 존재하는 모든 탄소가 서로 다른 환경에 있다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 [Ni(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup>의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼과 비교된다. 즉 [Ni(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup>의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서는 4개의 탄소 피이크가 나타나는데, 이것은 [Ni(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup>의 경우 평면-사각 구조 내에 C<sub>2</sub>축을 가지고 있고, 이축을 중심으로 양쪽의 탄소가 서로 대칭이어서 NMR 상에 4 종류의 탄소만이 존재하는 반면 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>에서는 가지기로 존재하는 4-메틸렌피페리딘 그룹의 형태(conformation)가 리간드의 C<sub>2</sub> 대칭을 깨뜨리고, 결과적으로 리간드를 구성하는 17개 탄소원자의 환경이 서로 달라진다는 것을 알 수 있다.

가지기에 존재하는 산소나 질소 등 주개원자는 용액에서 평면-사각 구조 착물의 축방향에 배위할 수 있다.<sup>10-13</sup> 그러나 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 가지기에 있는 피페리딘 고리의 질소 원자는 용액이나 고체상태에서 Ni

(II) 이온에 배위하지 않는다. 이것은 피페리딘에 존재하는 질소 원자가 Ni(II) 이온에 배위할 경우 Ni(II) 이온을 중심으로 고리 변형(ring strain)이 심한 9각 킬레이트 고리배열을 갖게될 뿐 아니라 이 질소원자가 배위에 적절한 공간에 위치하기 위해서는 부피가 큰 4-메틸렌피페리딘의 형태(conformation) 변화를 수반해야 한다.

아세토니트릴에서 이 화합물의 순환전압-전류 측정 결과는 Fig. 1에 보여 주었다. 하나의 전자가 산화와 환원 과정에 관여하며, Ag/AgCl(satd) 기준전극에 대하여 +1.44 V(irr)에서 산화와 -1.31 V(quasi rev)에서 환원전위가 나타난다.<sup>27</sup> 이 화합물의 산화, 환원은 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 산화, 환원보다 약간 양극(anode) 방향(산화; 0.07 V, 환원; 0.05 V)으로 이동하여 일어난다.<sup>2</sup> 이러한 결과는 이 화합물의 최대 흡수파장이 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 최대 흡수파장 보다 약간 긴 파장으로 이동한 것에서도 보여주듯이 L<sup>3</sup>가 L<sup>2</sup>보다 리간드장의 세기가 약간 작다는 것을 알 수 있다.

[Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 용액에서의 거동. [Ni(L<sup>3</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 니트로메탄에서 물 흡광계수가 92 이지만, 물에서는 84 이다. 이것은 두 개의 물 분자가 화합물의 축방향으로 배위하여 팔면체구조의 [Ni(L<sup>3</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>를 형성하여 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 양을 감소시켰음을 의미한다. 즉 이 화합물은 수용액에서 식 (1)과 같이 팔면체와 평면-사각 구조 사이의 평형상태로 존재함을 알 수 있다.



이미 보고된 방법으로부터<sup>24,25</sup> 이 평형반응의 열역학적 값들을 구했다. 25 °C, 0.1 M NaClO<sub>4</sub>에서 이 착물의 평형상수 값(K)은 Table 2에 있는 다른 착물들의 값들과 비교된다. [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 평형상수(K) 값이

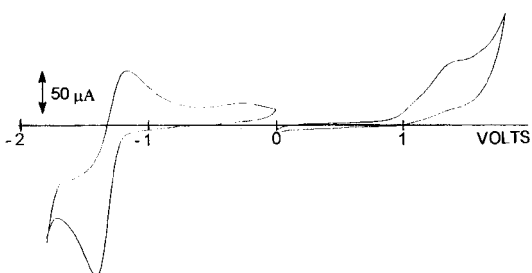


Fig. 1. Cyclic voltammogram of the [Ni(L<sup>3</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in acetonitrile (0.1 M TBAP) at a platinum electrode. (scan rate; 100 mv/s, reference electrode is Ag/AgCl (satd)).

Table 2. Thermodynamic Data for the Equilibrium<sup>a</sup>

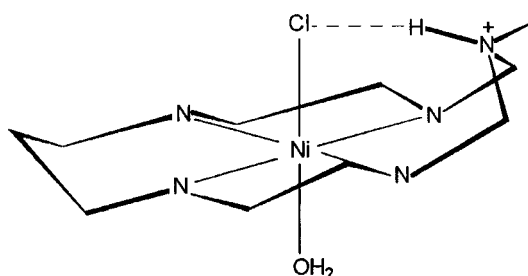
$$[\text{Ni}(\text{L})]^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$$

Ligand	K	$-\Delta H^\circ$ , KJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Ref
L <sup>3</sup>	0.06	5	40	this work
	0.10 <sup>b</sup>	4 <sup>b</sup>	34 <sup>b</sup>	this work
[13]ane N <sub>4</sub>	0.15	31	126	28
[14]ane N <sup>†</sup>	0.41	23	84	29
Me <sub>2</sub> [14]aneN <sub>6</sub> <sup>c</sup>	0.17	36	136	25
Et <sub>2</sub> [14]aneN <sub>6</sub> <sup>c</sup>	0.23	19	43	25

<sup>a</sup>I=0.1 M (NaClO<sub>4</sub>), 25°C. <sup>b</sup>In aqueous solution. <sup>c</sup>Abbreviations: Me<sub>2</sub>[14]aneN<sub>6</sub>=1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane; Et<sub>2</sub>[14]aneN<sub>6</sub>=1,8-diethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane.

더 작은 이유는 이 착물에는 부피가 큰 4-메틸렌피페리딘 가지기와 바구니(cage)형 1,3,5-트리아자시클로헥산 부분이 존재하여 물 분자가 Ni(II) 이온과 결합을 하는데 입체장애를 받기 때문임을 알 수 있다. 또 열역학적으로 이 평형반응에서 팔면체 화합물 형성에 필요한 두개의 Ni-H<sub>2</sub>O 결합생성으로부터 기인되는 발열효과는 Ni-N결합이 약해짐으로써 나타나는 흡열효과 보다 더 큰데 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 아주 작은  $-\Delta H^\circ$  값은 Table 2에 나타난 다른 화합물들의 값들과 비교된다. 즉 이 화합물은 거대고리 리간드를 조여주는 1,3,5-트리아자시클로헥산 부분과 형태가 쉽게 변화되기 어려운 큰 부피의 4-메틸렌피페리딘을 가지기로 갖고있기 때문에, 팔면체 화합물을 형성하기 위한 Ni-N 결합길이의 증가가 다른 화합물의 경우에서보다 어렵다는 것을 알 수 있다.

이 착물의 리간드에는 배위하지 않은 3개의 3차 아민과 1개의 2차 아민이 있다. 배위되지 않은 질소 원자는 비교적 강한 염기로 행동한다. 이를 확인하기 위해 화합물의 pH적정을 수행하였다. 실험결과 ~10.3과 ~2.5 두 개의 pKa 값을 얻었다. 일반적으로, 거대고리 리간드에서 3차 아민은 sp<sup>3</sup>와 sp<sup>2</sup> 중간형태의 질소 원자로 전환되어 염기도가 감소한다. Fabbrizzi 등에 의하면, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>과 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>의 pKa가 각각 9.81과 11.01지라도 [Ni(L<sup>4</sup>)]<sup>2+</sup>의 배위하지 않은 3차 아민의 pKa값은 <2 이다.<sup>19</sup> 또 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>에서 배위하지 않은 3차 질소는 양으로 하전된 Ni(II) 이온과의 거리가 2차 질소와 Ni(II) 이온 사이의 거리보다 더 짧아 양성자의 접근시 양으로 하전된 물질과 정전기적 반발을 더 받아 양성자의 접근을 더 어렵



Scheme 2.

게 만든다. 위와 같은 이유로 pKa ~10.3의 값은 피페리딘 고리에 있는 2차 아민의 염기도에서 기인된 것이라고 여겨진다. 한편 pKa ~2.5의 값은 4-아미노메틸피페리딘에 있는 3차 아민에서 기인되었다고 가정할 수 있다. 그것은 전자당김(inductive) 효과를 고려할 때 이 3차 아민이 바구니(cage) 형태의 1,3,5-트리아자시클로헥산 부분에 있는 2개의 3차 아민 보다 더 염기성을 띠기 때문이다. pKa ~2.5 이하의 영역에서 나머지 질소의 pKa값을 실험적으로 얻기는 어려웠다.

평면-사각 구조인 [Ni(L<sup>4</sup>)]<sup>2+</sup>는 진한염산 용액에서 팔면체 구조인 [Ni(L<sup>4</sup>)(H<sub>2</sub>O)Cl]<sup>2+</sup>을 형성한다고 Fabbrizzi 등이 보고했다.<sup>19</sup> 그는 Cl<sup>-</sup> 리간드가 소위 '수소결합에 의하여 촉진되는 축 방향 배위(hydrogen-bond-facilitated axial coordination)'라는 반응경로로 Ni(II) 이온에 배위한다고 설명했다(Scheme 2). 즉, 팔면체구조의 안정성은 진한 염산용액에서 3차 아민에 양성자 부가로 형성된 4차 아민의 수소와 축방향으로 배위한 Cl<sup>-</sup>의 수소결합으로부터 얻어진다. 그러나, 본 연구에서 합성된 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>의 스펙트럼은 6.0 M 염산 용액에서도 약간의 최대 흡수파장 이동만이 관찰될 뿐 흡광도의 변화나 새로운 흡수피크는 나타나지 않는다(Table 1). 이것은 비록 4-메틸렌피페리딘에 있는 배위하지 않은 3차 아민에 양성자 부가가 가능할 지라도 가지기로 부피가 큰 4-메틸렌피페리딘을 가지고 있는 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>이 단지 메틸기를 가지고 있는 [Ni(L<sup>4</sup>)]<sup>2+</sup>보다 축방향(axial) 리간드의 수소결합을 형성하기 위한 리간드의 형태(conformation) 변화가 더 힘들기 때문이다.

결론적으로, 4-메틸렌피페리딘을 가진 [Ni(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>는 17개의 탄소가 서로 다른 환경에 놓여있다. 그리고 가지기로 존재하는 피페리딘 고리의 2차 질소는 중심금속 이온과 배위하지 않기 때문에 이 화합물은 다핵금속 거대고리 착물을 형성하는 전구물질이 될

수 있다. 또, 팔면체  $\rightarrow$  사각-평면의 구조 평형에서  $K$ 와  $-\Delta H^\circ$ 는 아주 작은 값을 가진다. 피페리딘 고리에서 2차 질소의 pKa 값은  $\sim 10.3$ 이고 4-아미노피페리딘의 배위하지 않는 3차 질소는  $\sim 2.5$ 이다. 이 화합물은 6.0 M 염산 용액에서도 '수소결합에 의하여 촉진되는 축 방향 배위'는 관찰되지 않는다.

본 연구는 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-96-3429)와 국립 순천대학교 공모과제 학술연구비에 의하여 연구되었다.

### 인 용 문 헌

- (a) Clay, R. M.; Micheloni, M.; Paoketti, P.; Steele, W. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4119. (b) Anchini, A.; Fabbri, L.; Paoketti, P.; Steele, W. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978; p 577. (c) Lin, C. -T.; Rorabacher, D. B.; Caylay, G. R.; Magerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1978**, *18*, 919. (d) Magerum, D. A.; Magerum, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2151. (e) Tait, A. M.; Lovecchio, F. V.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2206. (f) Fabbri, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979; p 1063. (g) Fabbri, L.; Poggi, A.; Zanello, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983; p 2191.
- Suh, M. P.; Shin, W.; Kim, H.; Koo, C. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1846.
- Busch, D. H. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *11*, 392.
- Hay, R. W. *Bioinorganic Chemistry*; John-Wiley & Sons: New York, U.S.A., 1984.
- Kimura, E.; Dalimonte, C. A.; Yamashita, A.; Machida, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985; p 1041.
- (a) Fisher, J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7363. (b) Koola, J. D.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 908. (c) Breslow, R.; Berger, D.; Huang, D. -L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3686. (d) Fujita, E.; Haff, J.; Sanzenbacher, R.; Elias, H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4627. (e) Mochizuki, K.; Manaka, S.; Takeda, I.; Kondo, T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5132.
- Kang, S. -G.; Kim, N. -S.; Choi, J. -S.; Whang, D.; Kim, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 363.
- Kimura, E.; Kodake, Y.; Shionoya, M.; Shiro, M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4991.
- Hiate, K.; Mikuriya, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990; p 2763.
- Suh, M. P.; Shim, B. Y.; Yoon, T. -S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5509.
- (a) Lawrance, G. A.; Martinez, M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992; p 823. (b) Kimura, E.; Haruta, M.; Koike, T.; Shionoya, M.; Takenouchi, K.; Itaka, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2779.
- (a) Richman, J. E.; Atkins, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2268. (b) Lotz, T. J.; Kaden, T. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977; p 15.
- (a) Kimura, E.; Koike, T.; Takahashi, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985; p 385. (b) Itaka, Y.; Koike, T.; Kimura, E. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 402. (c) Kimura, E.; Koike, T.; Uenish, K.; Hediger, M.; Kuramoto, M.; Joko, S.; Arai, Y.; Kodama, M.; Itaka, Y. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2975. (d) Kimura, E.; Shionoya, M.; Mita, T.; Itaka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987; p 1612. (e) Kimura, E.; Joko, S.; Koike, T.; Kodama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5582. (f) Kimura, E.; Koike, T.; Nada, H.; Itaka, Y. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1036.
- De Blas, A.; De Santis, G.; Fabbri, L.; Licchelli, M.; Lanfrelli, A. M. M.; Morosini, P.; Pallavicini, P.; Ugozzoli, F. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 106.
- De Blas, A.; De Santis, G.; Fabbri, L.; Licchelli, M.; Lanfrelli, A. M. M.; Morosini, P.; Pallavicini, P.; Ugozzoli, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993; p 1411.
- De Santis, G.; Fabbri, L.; Licchelli, M.; Mangano, C.; Pallavicini, P.; Poggi, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 854.
- Kimura, E.; Wada, S.; Shionoya, M.; Okazaki, Y. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 854.
- Suh, M. P.; Kim, S. K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3562.
- Fabbri, L.; Lanfred, A. M.; Pallavicini, P.; Perrotti, A.; Taglietti, A.; Ugozzoli, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991; p 3263.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon: Headington Hill Hall, Oxford, London, England, 1988.
- Suh, M. P.; Kim, D. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3712.
- Nishida, Y.; Hayashida, K.; Oishi, N.; Kida, S. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 212.
- Suh, M. P.; Shin, W.; Kang, S. -G.; Lah, M. S.; Chung, T. M. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1602.
- Suh, M. P.; Kang, S. -G.; Goedken, V. L.; Park, S. -H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 365.
- Suh, M. P.; Kang, S. -G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2544.
- Fabbri, L. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2667.
- Ag/AgCl(satd) 전극은 SCH 전극에 대하여  $-0.045$  V를 나타낸다.
- Fabbri, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979; p 1857.
- Anichini, A.; Fabbri, F.; Paoletti, P. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L21.