

단 신

Fe(TCNQ)SO₄ · 2H₂O 및 Fe(TCNQ)₂ · 2.5H₂O(TCNQ=7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane) 화합물의 합성 및 특성에 관한 연구

金永仁* · 朴銀晶 · 李烘雨 · 崔星洛[†]

부산대학교 사범대학 화학교육과

[†]부산대학교 자연과학대학 화학과

(2000. 3. 21 접수)

Synthesis and Properties of Fe(TCNQ)SO₄·2H₂O and Fe(TCNQ)₂·2.5H₂O (TCNQ=7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane)

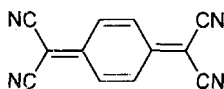
Young-Inn Kim*, Eun-Jung Park, Hong-Woo Lee, and Sung-Nak Choi[†]

Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received March 21, 2000)

7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane(TCNQ)은 높은 환원전위 값 때문에 전기전도도를 나타내는 전하 이동 화합물에서 좋은 전자 반개로 이용될 뿐만 아니라, 4개의 -CN기를 포함하고 있으므로 한 자리 또는 여러 자리 리간드로 작용하여 다양한 형태의 배위 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다.¹



7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)

본 연구진은 최근 LiTCNQ와 Ti(NO₃)₃ 및 TiCl₃를 반응시켜 각각 Ti(TCNQ)₃ 및 TiCl₃(TCNQ)₂를 합성하였다.² 이들 화합물들은 각각 TCNQ⁻ 및 TCNQ²⁻/TCNQ³⁻를 포함하고 있어 TCNQ의 산화 상태에 따라서 다른 물리화학적 성질을 보여주었다. TCNQ 화합물의 물리화학적 성질은 화합물 내에 포함된 TCNQ의 화학양론적 조성 뿐 아니라 상대 양이온의 종류에 의존하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 FeSO₄ · 7H₂O와 TCNQ 그리고 LiTCNQ를 반응시켜 각각 Fe(TCNQ)SO₄ · 2H₂O 및 Fe(TCNQ)₂ · 2.5H₂O를 합성하여 TCNQ의 산화 상태 및 화합물의 특성을 조사하였다. 전이금속-TCNQ 화합물의 합성은

주로 LiTCNQ를 사용하여 합성하거나 TCNQ의 큰 산화력을 이용하여 직접 산화반응을 응용하기도 한다.³ 예를 들어(arene)Cr(CO)₃는 TCNQ와 직접 반응하여 Cr(TCNQ)₂ · 2CH₃CN을 형성한다. 이때 중심 금속은 Cr(0)→Cr(III)로 산화되면서 (TCNQ)₂는 TCNQ⁻/TCNQ²⁻로 존재하는 것으로 보고하였다. 그러나 본 연구에서 FeSO₄ · 7H₂O는 TCNQ와 직접 반응하여 Fe^{II}(TCNQ)₂ · SO₄ · 2H₂O를 형성하여 TCNQ⁻가 첨가되는 것을 확인할 수 있었다. LiTCNQ와의 반응은 TCNQ의 상호교환 반응에 의해 Fe^{II}(TCNQ⁻)₂ · 2.5H₂O가 생성되었다.

합성된 Fe-TCNQ 화합물의 IR 스펙트럼은 400-4000 cm⁻¹ 범위에서 KBr 펠렛 방법으로 관찰하였다. 진동방식은 발표된⁴ TCNQ 및 TCNQ 화합물과 비교하여 확인하였으며, 일부 진동방식은 Table I에 정리하였다.

ν_2 , ν_{19} , ν_{33} 진동방식은 C≡N 신축 진동방식으로서 LiTCNQ는 각각 2208(ν_2), 2182(ν_{19}) 및 2170 cm⁻¹ (ν_{33})에서 관찰된 반면, TCNQ 분자는 ν_2 방식만이 2222 cm⁻¹에서 관찰되었다. ν_3 와 ν_{20} 은 각각 TCNQ 육각 고리의 C=C(CN)₂ 및 C=C 신축방식에 해당되며, δ_{30} 은 C-H 굽힘방식을 나타낸다. 이러한 C≡N, C=C, C-H 방식은 TCNQ의 전하량에 따라 매우 민감하게 이동됨으로써 이들 흡수 띠는 TCNQ 산화 상태를 결

정하는데 좋은 정보를 제공한다. $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 $\nu_{\text{C-N}}$ (2222 cm^{-1}), $\nu_{\text{C=C}}$ (1657, 1618, 1543 cm^{-1}) 및 $\delta_{\text{C-H}}$ (862 cm^{-1})에서 흡수 띠가 관찰되어 TCNQ^0 로 존재하며, $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 에서는 LiTCNQ 와 유사한 흡수 띠를 보여주어 TCNQ^{-1} 음이온을 포함하고 있음을 알 수 있었다.

TCNQ^{-1} 가 Fe 중심 금속과 결합된 경우 $\nu_{\text{C=N}}$ 진동 방식은 TCNQ^{-1} 가 δ -전자 주개로 작용하여 높은 에너지로 이동되는 효과와 π -역결합에 의해 낮은 에너지로 이동되는 상반된 효과에 의해 복잡한 양상을 나타낼 수 있으나, $\delta_{\text{C-H}}$ 굽힘 방식은 낮은 에너지 쪽으로 이동되는 것으로 알려져 있으므로 $\delta_{\text{C-H}}$ 는 금속- TCNQ 의 결합 여부에 대한 정보를 제공할 수 있다. $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 에서 관찰된 $\delta_{\text{C-H}}$ (825 cm^{-1}) 피크는 TCNQ 단위체의 σ -결합의 특성 피크로서 TCNQ 의 $-\text{CN}$ 기가 직접 금속에 결합된 것을 알 수 있었다.

$\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 의 UV-Vis. 스펙트럼도 각각 TCNQ 및 LiTCNQ 와 매우 유사한 흡수 띠를 보여주었다 (Table 1 참조).

합성된 Fe- TCNQ 화합물의 분말 전기전도도는 상온에서 모두 $\sim 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 측정되어 반도체의 전기전도도 범위에 속하였다. 이 값은 중성 TCNQ^0 혹은 완전 산화된 TCNQ^{-1} 이온이 잘 중첩 (stacking)될 때 보여주는 전기전도도 값과 유사한 결과이다.⁶ 이러한 TCNQ 분자의 중첩성은 자기적 성질에서도 확인될 수 있었다.

합성된 화합물의 자화율 (χ , magnetic susceptibility)은 4-300 K 온도 범위에서 측정되었으며, Fig. 1에 자화율의 온도 의존성 모습을 나타내었다. 자화율은 온도가 감소함에 따라 증가하였으며, $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 모두 Curie-Weiss 법칙, $\chi = C/T - \theta$ 에 잘 일치하였다 (Table 2 참조) 유효 자기 모멘트 (effective magnetic moment)는 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi \cdot T)^{1/2}$ 식으로 계산하였으며, 상온에서의 유효 자기 모멘

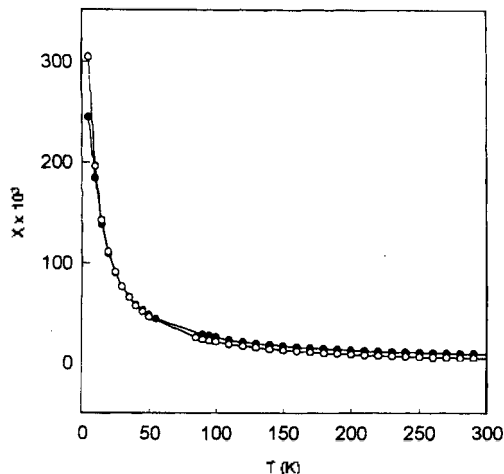


Fig. 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility for Fe- TCNQ compounds. ○: $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ●: $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

트값은 $\sim 4.5 \text{BM}$ 으로 4개의 짝지워지지 않는 전자의 자기 모멘트 값 (4.90 BM)과 비슷하였다. 따라서 $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 화합물에서 중심 금속 Fe(II)는 높은 스핀 d^6 전자 배열을 갖는 것으로 판단되었다. 그리고 자화율의 온도 의존성이 Curie-Weiss 법칙에 일치하는 것은, 자기적 특성이 Fe(II) 중심 금속에 의존하며, Fe(II) 중심 금속과 TCNQ 간의 자기적 상호작용 뿐 아니라 TCNQ 부분의 기여도가 매우 적기 때문인 것으로 추정되었다. 즉 중첩되어 있는 TCNQ 간의 π -상호작용이 상온에서도 강한 반강자성 (antiferromagnetism) 상호작용을 보여 주어 전체 자성에 대한 영향이 무시되는 것으로 판단된다. 이러한 반강자성 상호작용은 많은 TCNQ 2합체 또는 중합체 등에서 보고된 바 있다.⁷ $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 의 EPR 스펙트럼은 고체 분말 및 용액 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$) 내에서 대칭형의 단일 피크가 관찰되었다. EPR 파라미터 g 값은 고체 및 용액 내에서 각각 $\langle g \rangle =$

Table 1. The selective infrared frequencies ($\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C=C}}$, $\delta_{\text{C-H}}$) and electronic absorptions for Fe- TCNQ compounds

Compounds	IR frequencies			Electronic Absorptions in
	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	DMF, λ_{max} (nm)
TCNQ^0	2226 (ν_2)	1670 (ν_3), 1545 (ν_{20})	862 (ν_{20})	850, 768, 750, 406, 343
TCNQ^{-1}	2208 (ν_2), 2182 (ν_{10}), 2170 (ν_{13})	1580 (ν_3), 1510 (ν_{20})	828 (ν_{30})	850, 768, 750, 422
$\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2222 (ν_2)	1657 (ν_3), 1618 (ν_3), 1543 (ν_{20})	862 (ν_{30})	850, 750, 410, 341
$\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	2211 (ν_2), 2178 (ν_{10})	1578 (ν_3), 1506 (ν_{20})	825 (ν_{30})	849, 750, 422

Table 2. Electrical conductivities and magnetic properties of Fe-TCNQ compounds

Compounds	σ_{eff}^a (Scm ⁻¹)	μ_{eff}^b (BM)	Parameter ^c	
			c	θ
Fe(TCNQ)SO ₄ ·2H ₂ O	1.51×10^{-4}	4.52 (300 K)	1.04	0.41
Fe(TCNQ) ₂ ·2.5H ₂ O	1.48×10^{-4}	4.55 (300 K)	1.18	1.81

^aThe powdered electrical conductivities were measured at room temperature.

^bThe effective magnetic moments were calculated by $\mu_{\text{eff}}=2.828(\chi \cdot T)^{1/2}$.

^cThe parameters were obtained by the Curie-Weiss law, $\chi=c/(T-\theta)$.

2.003 및 $\langle g \rangle=2.077$ 로 계산되었다. 이 값은 자유 전자의 $\langle g \rangle=2.0083$ 와 유사한 값이다. 따라서 Fe(TCNQ)₂·2.5H₂O의 EPR 피크는 TCNQ 라디칼에 의한 것으로 판단된다. Fe(II) 피크는 고체상에서는 발견되지 않았으나, 용액 내에서 -4.4 Gauss 근처에서 약한 피크가 관찰되어 상자성의 Fe(II)에 의한 피크로 생각되었다. 피크-피크 사이의 간격, ΔH_{pp} 은 고체 및 용액 내에서 각각 11 Gauss 및 4 Gauss의 작은 값을 나타내어 중첩된 TCNQ 사이의 스핀-케도함수 상호작용이 매우 큰 것으로 추정되었다. 스핀-케도함수 상호작용과 ΔH_{pp} 의 관계는 중첩된 분자들 간의 π -상호작용이 중요한 전도성 tetrathiafulvalene(TTF) 화합물에서도 많은 논의가 되어 왔다. 예를 들어 TTF-할로겐 화합물에서 스핀-케도함수 상호작용은 TTF와 할로겐 사이의 상호작용, 그리고 TTF간의 π -상호작용에 의한 것을 생각할 수 있다. Tomkiewicz 등은⁸ TTF와 할로겐 사이의 상호작용이 증가하면 ΔH_{pp} 가 증가하며, 반대로 중첩된 TTF간의 상호작용이 증가할 때는 π 전자가 TTF와 TTF 간에 비편재화하여 ΔH_{pp} 가 줄어드는 것으로 보고하였다. 예를 들어 TTF·I₂($\Delta H_{pp}=180-200$ Gauss)는 TTF와 I 사이의 상호작용이 매우 큰 반면, TTF·Cl($\Delta H_{pp}=9$ Gauss)는 TTF와 Cl사이의 상호작용이 매우 작고 TTF 사이의 상호작용이 중요한 것으로 보고되었다.⁹

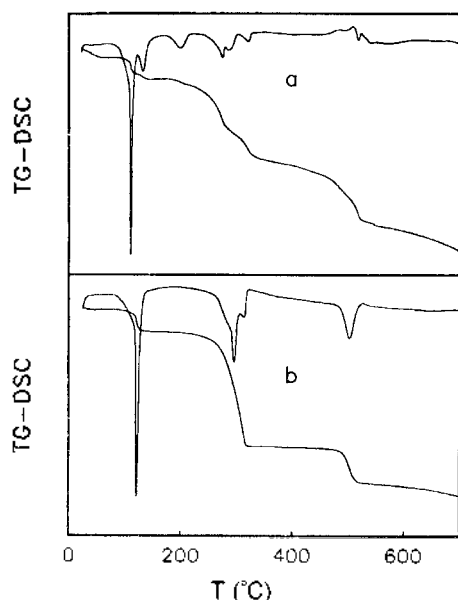
순환 전압전류 그림을 DMF 용액(0.1 M TEAP)에서 관찰하였으며, 반파 전위($E_{1/2}$)는 산화 전위(E_{ox})와 환원 전위(E_{red})의 평균값을 취하였다. Fe(TCNQ)SO₄·2H₂O의 반파 전위는 -0.64 V(TCNQ⁰/TCNQ⁻) 및 -0.04 V(TCNQ⁰/TCNQ⁻), 그리고 Fe(TCNQ)₂·2.5H₂O는 -0.57 V(TCNQ⁰/TCNQ⁻) 및 +0.02 V(TCNQ⁰/TCNQ⁻)로 측정되었다. 이 값은 TCNQ 분자의 반파 전위(-0.66 V(TCNQ⁰/TCNQ⁻) 및 -0.08 V(TCNQ⁰/TCNQ⁻))보다 다소 높은 값이며, 이러한 이동은 TCNQ가 금속에 배

워된 결과로 해석되었다.¹⁰

시차 주사 열량법(DSC) 및 열무게 측정(TG)을 이용하여 열분석 실험을 실시하였으며 그 결과는 Table 3 및 Fig. 2에 나타내었다. Fe(TCNQ)SO₄·2H₂O는 약 150 °C, 300 °C 및 500 °C 부근에서 3개의 흡열 피크가 관찰되었으며, 열무게 측정 결과로부터 판단할 때 각각 2개의 물 분자, TCNQ 및 SO₄ 분자의 분해 과정에 해당되었다. Fe(TCNQ)₂·2.5H₂O도 역시 3단계의 흡열 과정을 나타내었으며, 물 분자의 탈수 반응 후 두 번째 및 세 번째 단계에서 각각 TCNQ가 분해되었다. 보고된 Ti(TCNQ)₂의 열분해 과정은 250-290 °C 범위에서 TCNQ 두 분자가 동시에 분해된 후, 약 450 °C 부근에서 나머지 TCNQ 한 분자가 분해되었다. 이때 첫 번째(TCNQ)₂ 분해 과정에서 흡열 피크와 발열 피크가 연속적으로 관찰되었으며, 흡열 피크는 금속-TCNQ의 분해 과정에 해당되며, 발열 피크는 Ti(III)→Ti(I)로 환원되면서 TCNQ 분자에서 HCN 분자가 분해되는 과정으로 해석하였다. 이러한 결과는 중심 금속의 환원 반응이 열분해 과정에서 비교적 용이하게 일어날 수 있기 때문으로 생각된다. 그러나 Fe(TCNQ)₂·2.5H₂O는 흡열 과정만이 관찰되어 Fe-TCNQ 분해 과정에 의한 결과로 해석되었다. 합성된 Fe-TCNQ 화합물의 탈수 반응은 모두 약 150 °C 이하에서 진행되는 것으로 미루어 볼 때, 이들 물 분자는 수화(hydration)되어 있는 것으로 예측되었다. 이러한 결과는 XPS 결과와도 일치되었다. 즉 물 분자에 포함된 산소 원자의 1s 핵심부 전자의 결합 에너지(BE)는 각 화합물의 경우 모두 ~531 eV로 측정되었다. 이 값은 격자 물 분자의 O 1s의 결합 에너지(534 eV)보다 약 3 eV의 낮은 값이다. 이러한 결과는 Fe-TCNQ 화합물의 물 분자가 중심 금속에 배워되어 있지 않은 수화물임을 보여주며, 따라서 TCNQ의 N 원자가 Fe 중심 금속에 배워되어 있는 것으로 추정할 수 있다.

Table 3. TG data of $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Compound	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	% loss (calc.)	expelled group	residual group
$\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80-160	9.47 (9.20)	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4$
	160-320	50.00 (52.06)	TCNQ	FeSO_4
	320-540	18.70 (20.42)	SO_3	FeO
$\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	80-130	6.35 (7.08)	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{TCNQ})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
	130-170	1.77 (1.77)	$0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{TCNQ})_2$
	170-350	36.80 (39.09)	TCNQ	$\text{Fe}(\text{TCNQ})$
	450-570	35.96 (39.09)	TCNQ	Fe

Fig. 2. DSC and TG curves of Fe-TCNQ compounds. a: $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, and b: $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

결론적으로 수용액에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 TCNQ는 중성 TCNQ 분자를 포함한 $\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하며, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 LiTCNQ와의 반응은 TCNQ⁻의 상호 교환 반응에 의해 $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하였다. 두 화합물의 중심 금속은 높은 스핀 d^6 Fe(II) 전자 배열을 갖으며 인접한 TCNQ 분자들이 잘 중첩되어 좋은 전기전도도를 나타내었다. 이러한 결

론은 단결정을 얻은 후 X-선 결정 구조를 실시하여야 하지만 본 실험에서는 결정 구조를 위한 단결정을 얻지 못하였다. 중심 금속의 산화 상태는 Fe $P_{3/2}$ 전자의 결합에너지가 ~ 710.9 eV의 값을 얻어 재확인할 수 있었다. 이 값은 FeCl_3 (711.5 eV)보다 다소 낮으며, FeCl_2 (710.8 eV)와 매우 유사하였다.

실험

$\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 Ar 존재하에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3×10^{-4} 몰) 수용액에 과량의 TCNQ($\sim 5 \times 10^{-4}$ 몰)을 가하여 합성하였다. 침전물은 여과한 후 상온에서 건조하였다. $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 LiTCNQ를 반응시켜 같은 방법으로 합성하였다. LiTCNQ는 TCNQ와 LiI를 사용하여 문헌 방법¹¹에 따라 합성하였다.

합성한 화합물의 원소 분석 결과(기초과학지원센터 서울 분소)는 계산값과 잘 일치하였다.

$\text{Fe}(\text{TCNQ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 계산값(%): C, 36.76; H, 2.57; N, 14.29. 실험값; C, 38.55; H, 2.50; N, 14.79. $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 계산값(%): C, 56.60; H, 2.57; N, 22.00. 실험값; C, 56.39; H, 2.46; N, 21.73.

IR 스펙트럼은 Polari's FT-IR 분광기를 사용하여 KBr 원판법($400\text{--}4000$ cm^{-1})으로 측정하였으며, UV-Vis. 스펙트럼은 Shimadzu UV-1601PC 분광기를 사용하여 DMF 용액($200\text{--}1100$ nm)에서 관찰하였다.

EPR 스펙트럼은 Bruker Instruments ESP-300S를 사용하여 77 K에서 고체 분말 및 용액(CH₂Cl₂/DMF=1:1)상에서 측정하였다. 자화율 데이터는 SQUID 방법으로 MPMS7(Magnetic Property Measurement System) USA Quantum Design을 사용하여 4-300 K에서 얻었다. 모든 데이터는 Pascal 상수를 사용하여 구성 원자들의 반자성과 TIP(temperature independent paramagnetism)를 보정하였다. 순환 전류전압 그림은 BAS CV-50 W Voltammetric Analyzer를 사용하여 3전극 방법으로 DMF 용액(0.1 M TEAP)에서 측정하였다. 지름 1 mm의 Pt 디스크를 작업 전극으로, Pt 선을 보조 전극으로 사용하였고, 참고 전극은 Ag 선을 0.1 M AgNO₃ 아세트니트릴 용액에 담구어 사용하였다. 열분석은 Rigaku Thermal Analyzer TAS 100 System에서 실시하였으며 시차 주사 열량법(DSC, Differential Scanning Calorimetry)와 열무게 측정 분석법(TGA, Thermogravimetric Analysis)는 가열 속도 10 °C/분으로 Ar에서 실시하였다.

이 연구는 부산대학교 기초과학연구소 학술연구조성비(RIBS-PNU-98-302) 및 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-98-3410) 지원에 의해 이루어졌으

며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Kaim, W.; Morcheresch, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157.
2. Kim, M. K.; Kim, Y. L.; Moon, S. B.; Choi, S. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 424.
3. Endres, H. *Salts of 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane with Simple and Complex Metal Cation in Extended Linear Chain Compounds*; Plenum Press: New York, 1983; Vol. 3, pp 263-317.
4. Bozio, R.; Girlando, A.; Pecile, C. *J. Chem. Soc., Trans. II* **1975**, *71*, 1237.
5. Zhao, H.; Heintz, R. A.; Dunbar, K. R.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12844.
6. Becini, A.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4245.
7. Ballester, L.; Gutierrez, A.; Perpignan, M. F.; Azcondo, M. T. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 447.
8. Tomkiewicz, Y.; Taranko, A. R. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 733.
9. Sugano, T.; Kuroda, H. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *47*, 92.
10. Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187.
11. Corelissen, J. P.; Diemen, J. H.; Groeneveld, L. R.; Haasnoot, J. G.; Spek, A. L.; Peedijk, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1997.