DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 34, No. 1, 1990
Printed in the Republic of Korea

테트라키스 피콜리나토류 텅그스텐(IV) 착물의 Inertness에 관한 연구

張珠晥[†] · Ronald D. Archer[*]
한남대학교 이과대학 화학과
[*]메사츄세츠대학교 화학과
(1989. 8. 17 접수)

Inertness of Tetrakis(picolinato)tungsten(IV) Complex

Choo Hwan Chang[†] and Ronald D. Archer[*]
Department of Chemistry, Hannam University, Taejon 300-791, Korea
[*]Department of Chemistry, University of Massachusetts, MA 01003 U.S.A.
(Received August 17, 1989)

요 약. Tetrakis(5-ethylpicolinato)tungsten(IV) 착물에 과량의 methylpicolinic acid를 가하여, 무극성 용매에서 얼마나 inert한지를 60~120℃ 및 키실렌의 환류조건에서 분광학적 방법을 관찰하였다. 산소접촉 여부에 무관하게 90℃에서 2일간은 inert하였으나 산소접촉하에서는 존재하는 리간드농도 제곱에 역비례하는 속도상수를 보이며 급격히 산화되며 리간드를 잃었다. Ar기체하에서 sealing한 시료는 반응속도상수 [$(k(\mathrm{sec}^{-1})]=8.8\times10^{-7}$를 보이며 50일까지 반응속도론적으로 안정하였다. 배위된 질소의 인접 양성자(H_6)의 화학적 이동은 없었으나 리간드를 잃음에 따라 intensity가 감소하였으며 새로운 유리리간드의 H_6 peak가 생성됨을 확인하여 치환반응은 일어나지 않고 착물이 산화되며 리간드를 잃고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT. The inertness of eight-coordinate tetrakis(picolinato)tungsten(IV) complex has been investigated by spectroscopic method in nonpolar solvent at 60 °C, 75 °C, 90 °C, 120 °C, and reflux condition. Until 2 days, showed the inertness whether existance of oxygen or not. After 2 days, showed the oxidation of W(IV) complex much more rapidly than substitution, which had k_{obs} (sec^{-1}) $\propto 1/[\text{ligand}]^2$. On sealing the sample under Ar gas, showed the inertness until 50 days, which had k_{obs} (sec^{-1}) $=8.8\times10^{-7}$. The ^{1}H-NMR peak of H_6 in complex was diminished, otherwise that of free ligand was grown up. This result indicated that this complex was very inert.

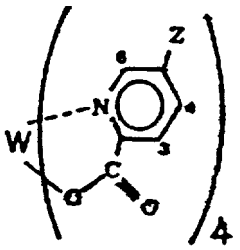
서 론

Inert d^2, 8배위의 텅그스텐 착물에 대한 연구는 이들이 광활성 배위화합물로 태양에너지의 전환 및 저장[1], 유기화합물 및 고분자물질 합성의 광활성 촉매로 이용[2]되는 Ru(II) diimine(d^6, 정8면체) 착물과 유사한 특성을 가지고 있으면서 Ru(II)보다 값싸고 쉽게 구하여 이용할 수 있는 장점이 있어 이 분야에 대한 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 이들 물질이 가져야 하는 특성 중에서 중요한 것은 햇빛을 상당량 흡수할 수 있고 산화환원반응 cycle 중에서 치환반응이 일어나지 않고 좋은 quantum yield를 주어야 한다[3].

W(IV) 및 Mo(IV)의 금속이온과 4개의 π받게(질소원자)와 4개의 π주게(산소나 황원자 같은 음이온성 주게원자)원자를 가진 리간드와 형성된 착물들은 8배위, 12면체(D_2d)의 입체구조를 하고

큰 몰흡광계수($\varepsilon > 10^4$)를 가지고 낮은 에너지(13,000~17,000 cm^{-1})의 금속→리간드(금속의 b_1 (spin paired :)에서 리간드의 빈 π^*오비탈로)의 전하이동전이 흡수띠를 광범위하게 가지고 있어 상당량의 빛을 흡수할 수 있으며 치환반응이 일어나기 힘든 착물로써 Archer group에 의하여 합성되고 그 특성을 밝히고 있다[4~6]. 주로 이용된 리간드는 bidentate ligand인 피콜산류, 퀴놀리놀류 및 2-mercaptopyrimidine[7] 등으로 순수한 테트라키스착물과 이들 리간드의 mixed ligand 착물들을 합성하고 그 특성을 고찰하였다. 그러나 반응속도론적인 관점에서 착물의 안정도를 나타내는 inertness에 관한 보고는 아직 없는 실정이다. 알려진 바로는 $Mo(CN)_8^{4-}$의 경우에 어둠속에서 30일 동안 치환반응이 일어나지 않았음이 알려져 있는 정도이다. 따라서 본 연구에서는 5-membered ring으로 W(IV)에 결합하여 8배위의 안정한 착물인 tetrakis(ethylpicolinato)-tungsten(IV) (구조 1) 착물이 어느 정도 inert한가를 60~120℃ 범위온도와 치환 리간드로써 동계열의 methyl picolinic acid($pK=5$)를 가하여 클로로포름, 벤젠, 키실렌, 톨루엔 등의 유기용매에서의 inertness를 분광학적 방법으로 조사코자 하였다.



$Z=CH_3, C_2H_5$

실 험

시 약

5-methyl picolinic acid(약자 : Hmpic) : Archer 등이 합성[6]한 방법으로 얻은 리간드를 90℃에서 진공승화법으로 정제하고 융점 166℃(문헌치 164℃)을 확인한 후 햇빛을 차단한 진공건조기에 보관하여 사용하였다.

Tetrakis(5-ethylpicolinato)tungsten(IV) complex(약자 : $W(epic)_4$) : Archer 등에 의하여 합성된 착물을 $W(epic)_4^+$와 reduced ligand 등을 제거하기 위하여 톨루엔과 벤젠에 녹여 핵산을 가함으로 재결정하고 150℃에서 진공승화법으로 8시간 말린 후 KOH가 든 진공건조기에서 100℃로 24시간 말려서 electronic absorption spectrum과 ^{1}H-NMR spectrum으로 순도를 확인하고 햇빛을 차단한 진공건조기에 보관 사용하였다.

5-ethylpicolinic acid(Hepic)와 tetrakis(5-methylpicolinato)tungsten(IV) ($W(mpic)_4$) complex 역시 위와 같은 과정으로 정제 보관 사용하였다.

용매인 $CDCl_3$, benzene-d_6 그리고 Xylene-d_{10}은 Sigma 제품을 그대로 사용하였으며 톨루엔(Aldrich, 특급)은 염화칼슘은 5일간 방치한 후 환류하여 분별증류(b.p 109℃)하여 가운데 부분을 얻어 4Å분 자체를 넣어 보관 사용하였다.

p-Xylene은 진한 황산과 물로 수차례 씻은 후 5일간 염화칼슘으로 건조시킨 후 수소화칼슘으로 환류시켜 분별증류하였고 끓는 점은 136℃였으며 4Å 분자체를 넣어 보관하였다.

클로로포름은 물로 수차례 씻은 후 염화칼슘으로 4일간 방치하여 환류시킨 후에 분별증류하여 4Å 분자체를 넣고 검은종이로 싼 갈색병에 보관하였다.

상기 유기용매의 분별증류시 공기접촉을 가능한 한 피하기 위하여 Ar gas하에서 행하였다.

측정 및 기기

시료용액. $W(epic)_4$착물의 농도는 $0.1\sim4\times10^{-4}$ M이었으며 Hmpic의 농도는 $\sim4\times10^{-3}$-2.0×10^{-2} M ($W(epic)_4$/Hmpic의 몰비 1/4~50)이었고 총부피 10 ml를 제조하여 1 ml씩 60℃, 75℃, 90℃ 및 120℃ 항온조에서 반응을 시켰으며 일정시간 24시간 간격, 48시간 간격, 5일 간격 등)에 측정하는 방법으로 자료를 얻었다. 이 때 항온조는 ±1℃ 오차범위 내에서 온도가 유지되도록 하였다.

반응조건. 먼저 1 ml씩의 시료용액을 공기 중에서 취급하여 결과를 얻었다. 다음에 공기를 가능한 한 차단하기 위하여 Ar gas하에서 시료를 제조하였으며 제조한 시료용액은 1 ml씩 취하여

Table 1. The 200MHz ^1H nmr spectrum of tetrakis(picolinato)tungsten (IV) complex and picolinic acid in $CDCl_3$ at 60℃

	H_3	H_4	H_6	CH_3	CH_2
$W(epic)_4$	7.70d	7.34d	9.31s	1.34t	2.83q
Hmpic	8.15d	7.74d	8.52s	2.42s	
$W(mpic)_4$	7.65d	7.28d	9.30s	2.47s	
Hepic	8.14d	7.76d	8.45s	1.31t	2.79q

Key: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet. *The J value for H_3 and H_4 is 8.0Hz.

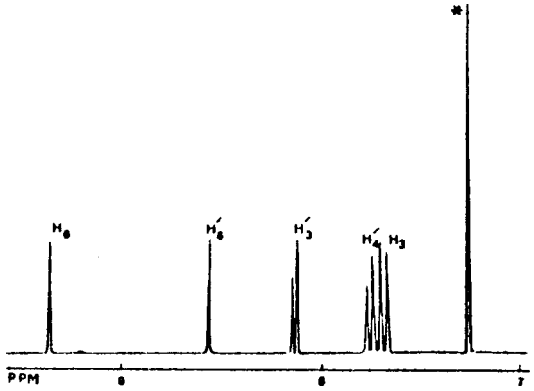


Fig. 1. 200 MHz ^1H NMR spectrum, 7 9.5 ppm, of the $W(epic)_4$ and Hmpic in $CDCl_3$ at 60℃ (* = $CHCl_3$). The peak of the methyl picolic acid are designated by a prime.

Ar gas로 20여분 동안 bubbling한 후 앰플에 넣고 sealing하여 반응을 시키고 일정한 시간간격으로 결과를 얻었다.

기 기. Electronic absorption spectrum은 Perkin Elmer Lamda Array 3840 분광기로부터 얻었으며 측정시 온도를 일정하게 유지하기 위하여(±0.2℃) Haake 항온조를 연결한 1m*l*의 jacketted cell을 썼다.

^1H-NMR spectrum은 Varian XL-200, 200 MHz NMR 분광기를 이용하여 얻었으며 기준물질로는 TMS를 사용하였다.

결과 및 고찰

치환반응이 일어난다면 다음식과 같은 단계별 생성 평형식이 성립할 것이다.

$W(epic)_4$+excess Hmpic → $W(epic)_{4-n}(mpic)_n$

n=0, 1, 2, 3 and 4

그러므로 용액안에서 과량으로 존재하는 Hmpic 하에서 $W(epic)_4$, $W(epic)_3(mpic)$, α-$W(epic)_2(mpic)_2$, β-$W(epic)_2(mpic)_2$, $W(epic)(mpic)_3$, $W(mpic)_4$ 그리고 Hepic 화학종이 존재할 것이므로[8] 200MHz ^1H-NMR 스펙트럼상에서와 electronic absorption spectrum 상의 변화를 관찰할 수 있을 것이다. 따라서 60℃에서 120℃까지 온도를 올려가면서 얻은 결과는 다음과 같다.

시료용액을 공기 중에서 취급하여 반응시킨 결과. 60℃ $CDCl_3$ 용액에서 200MHz ^1H-NMR로부터 얻은 $W(epic)_4$, Hmpic, $W(mpic)_4$ 그리고 Hepic의 화학적 이동값은 각기 *Table* 1과 같다. 여기서 H_3,H_4 및 H_6은 구조 1에 표시한 양성자의 위치를 나타낸다. $W(epic)_4$ 착물에 Hmpic을 과량으로 가하여 3시간, 6시간, 12시간 및 24시간 간격으로 얻은 ^1H-NMR 스펙트럼은 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 두 물질이 혼합된 형태를 보이고 10일이 되도록 intensity에 아무런 변화를 보이지 않았다. 그리하여 30일 경과 후 용액의 잉크색이 사라진 무색의 용액에서의 ^1H-NMR 스펙트럼을 관찰한 결과 배위되었던 H_6 위치 9.31 ppm peak는 거의 사라지고 새로운 peak가 8.45 ppm에 있었다. 이 현상은 배위되었던 5-ethylpicolinato ligand가 텅그스텐(IV) 금속이온으로부터 떨어져서 free ligand의 H_6 위치에 대한 peak가 새롭게 나타난 것으로 생각되었다. 그리고 75℃의 C_6D_6용액에서도 시료계열에 따라서 4일간 변화가 없다가 그 이후부터 배위되었던 H_6위치의 9.84 ppm peak의 intensity가 감소하면서 8.50 ppm에 새로운 peak가 생겨났으며, 12일까지 H_6 peak가 남아있기도 하였다. 이런 현상은 공기 중의 산소나 용매 중의 산소영향 때문으로 생각된다. 이를 좀더 관찰하기 위하여 90℃에서 톨루엔과 키실렌용액의 electronic absorption spectra를 관찰하여 보았다. 이는 $W(epic)_4$와 $W(mpic)_4$ 흡수스펙트라가 같은 위치의 흡수띠를 가지고 있음을[6] 감안할 때 각각의 화학종을 확인할

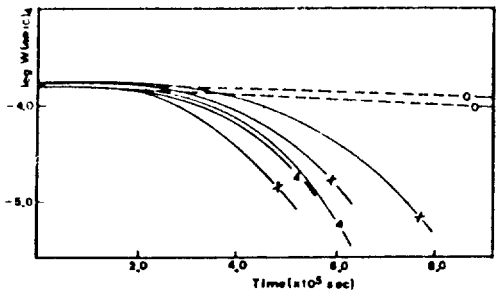


Fig. 2. Plot of reaction time *vs.* Log[W(epic)$_4$] at 90 ℃ in xylene and toluene solution. (- -; sealed sample in xylene, - -; toluene solution, - -; xylene solution).

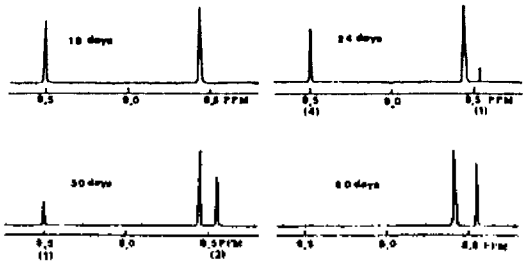


Fig. 3. 200 MHz ^{1}H NMR spectrum of H_6 of the W(epic)$_4$ and the free ligand epic$^-$ in xylene-d_{10} at 90 ℃ which is depending on reaction time. The relative intensity ratio for the coordinated H_6 peak and the free epic H_6 peak is indicated in parentheses.

수는 없겠으나 NMR 스펙트럼상에서 배위되었던 H_6위치의 peak 가 분리되지 않고 사라지는 현상을 설명할 수 있기 때문이다. 따라서 NMR 스펙트럼을 보면 클로로포름 용액에서 W(epic)$_4$ 착물의 질소원자가 금속이온에 배위하므로 인접양성자인 H_6위치의 전하밀도에 영향을 줄 것이다. 따라서 배위하지 않은 리간드의 H_6위치에대한 화학적 이동값인 8.45 ppm 에서, 착물형성으로 deshielding 되어 낮은 장으로 이동되었던 9.31 ppm 위치의 peak 가 분리되지 않고 그 위치에서 사라지는 현상은 치환반응이 없이 W(IV)에 배위되었던 질소원자가 떨어짐을 의미한다. 이 현상은 벤젠용액에서도 같은 의미로 설명할 수 있다. 이를 강한 낮은 에너지의 금속→리간드 전하이동(MLCT) 흡수띠의 변화를 통하여 확인코자 하였다. W(epic)$_4$ 착물의 톨루엔과 키실렌용액에서 electronic absorption spectra 의 흡수띠는 d(b_1)→π^*의 MLCT 흡수띠가 톨루엔용액에서는 582 nm 에서 592 nm 범위까지 broad 하였으며, 키실렌용액에서는 587.5 nm 에서 592.5 nm 범위까지 broad 하였다. 농도계산을 하기 위한 최대 흡수파장은 톨루엔 용액과 키실렌용액에 대하여 각기 589.0 nm 와 592.5 nm 를 택하였으며 이 때 몰흡광계수는 $\varepsilon_{max}=16{,}000$ 과 $\varepsilon_{max}=20{,}500$ 이었다. 시간에 따른 MLCT 흡수띠의 intensity 는 48시간까지 거의 변화가 없었다. *Fig.* 2에 보인 바와 같이 착물의 농도를 구하여 시간에 따르는 log[W(epic)$_4$]를 도시하였다. 48시간이 지난 후 급격히 MLCT 흡수띠가 약하여지면서 18일 이내에 사라졌다. 이는 치환반응은 일어나지 않고 8배위되었던 리간드가 12면체에서 떨어져 나갔음을 의미한다. 한편 120℃의 키실렌용액에서는 13시간만에 MLCT 흡수띠가 사라졌다. 이는 착물이 공기 중에 산화한다는[8] 보고와 일치되는 현상이다. 그러므로 산소(O_2 혹은 H_2O)의 접촉을 피하기 위하여 90℃에서 모든 시료용액을 Ar 기체로 bubbling 시켜 처리하고 시료액 1 m*l* 씩을 5 m*l* 용량의 앰플을 이용하여 sealing 한 다음 반응시켜 결과를 얻었다.

Sealing 시료의 결과. 90℃에서 W(epic)$_4$ 키실렌-d_{10} 용액에 Hmpic 리간드를 과량으로 가하여 NMR 튜브를 봉한 후 H_6 peak 를 조사한 결과 *Fig.* 3에 보인 바와 같이 18일까지는 W(IV)에 배위된 9.51 ppm 위치에서 intensity 변화가 없었다. 그러나 24일 되었을 때 9.51 ppm peak 의 intensity 가 줄어들면서 8.61 ppm (Hmpic 의 H_6 위치) peak 의 옆에 새로운 8.49 ppm 위치에 peak 가 생겨났으며, 배위되었던 peak 와 새로 생성된 peak 의 상대적 intensity 비는 4 : 1이었다. 이 흡수띠는 free 5-ethylpicolinato 리간드의 H_6 위치의 peak 임을 확인하였다. 그리고 30일째는 상대적인 peak intensity ratio 가 거의 1 : 2였으며, 42일째는 9.51 ppm 의 peak 가 거의 사라졌으며, 50일되었을 때 용액은 무색으로 새로 생성된 8.49 peak 가 거의 사라졌으며, 50일되었을 때 용액은 무색으로 새로 생성된 8.49 peak 만 남아 있었다.

이와 같은 현상은 W(epic)$_4$-퀴놀리놀염계에서도 관찰된 것으로 특히 산소를 가진 디메칠술폭시드 용매에서 치환반응이 일어나지 않고 산소원자 전이의 산화반응을 하고 있음을 보고[9]하고 이를 고찰한 바 있다. 디메칠술폭시드의 산소원자가 유리되어 W(epic)$_4$를 산화시켜서 WO_2(epic)$_2$ 또는 WO_3가 생성되었다고 보고하였으며 $(CH_3)_2S$의 독특한 냄새를 확인하였고 Tyndal 현상을 관찰하여 불용성 생성물이 있음을 보고하고 산소원자 전이에 대한 열역학적 파라미터를 보고하였다. 또한 electronic absorption spectra를 반응시간에 따라 얻은 결과 isosbestic point를 얻었으며 −120 ppm에서 +120 ppm까지의 NMR spectrum을 관찰하여 산소원자 전이에 의한 산화를 입증한 바 있다. 그러므로 무극성 용매에서 산소의 역할을 보다 더 확인하기 위하여 카실렌-d_{10} 10 ml 용액에 D_2O를 1방울 가하여 측정한 결과 3시간 이내에 배위된 H_6위치의 peak가 완전히 사라졌다. 한편 electronic absorption 스펙트라의 경우 *Fig.* 2의 …선에서 보는 바와 같이 90℃ 키실렌용액에서 MLCT 흡수띠가 사라지는데 50일이 걸렸으며 이 때 산화되는 속도상수 k(sec^{-1})는 8.9×10^{-7}이었다.

존재하는 리간드의 영향. Sealing을 시키지 않은 상태에서 90℃ 키실렌용액의 경우 W(epic)$_4$ 1.4×10^{-4} M에 Hmpic의 농도를 1.7×10^{-3} M(몰비, 1 : 12)과 3.5×10^{-3} M(몰비, 1 : 25)로 가한 경우 산화되는 속도가 2일까지는 8.8×10^{-7}의 속도상수 k(sec^{-1})를 얻었으나 그 이후에는 각각 2.1×10^{-5}와 4.8×10^{-6}로써 리간드 농도가 2배로 되었을 때 속도상수값은 1/4 값을 가지고 있었다. W(epic)$_4$의 산화속도상수는 존재하는 리간드 Hmpic의 농도의 제곱에 역비례함을 알 수 있었다. 이는 drying시킨 무극성용매에서 미량으로 존재하는 산소와 텅그스텐 금속이온과의 접촉이 많이 존재하는 리간드의 경우에 어렵게 하기 때문으로 생각된다.

환류반응조건. 키실렌용액(B.P. 138℃)에서 Hmpic에 의한 W(epic)$_4$ 착물의 치환반응을 보기 위하여 8시간 환류시킨 결과 역시 치환반응은 일어나지 않고 W(epic)$_4$의 MLCT의 흡수띠가 사라졌다.

결 론

W(epic)$_4$ 착물에 Hmpic로 과량으로(착물 : 리간드 몰비=1 : 4~50) 가하여 산소원자를 가지지 않고 극성이 없거나 극성이 매우 작은용매에서 H(epic)$_4$의 치환반응에 대한 반응속도론적 안정성을 60~120℃ 및 키실렌이 환류조건에서 조사하였다. 공기접촉이 있을 경우 60, 75℃에서는 10일 또는 4일간 안정하였으나 일정한 경향성을 알 수 없었다. Electronic absorption spectrum의 MLCT 흡수띠의 Intensity가 감소하는 속도상수값을 결정하여 본 결과 90℃에서는 공기접촉여하에 상관없이 2일간~10^{-7}의 속도상수값을 가지고 inert하였으나 공기접촉이 있은 2일 이후에는 10^{-5}~10^{-6} 속도상수값을 가지고 흡수띠가 감소하였으며, 존재하는 리간드 농도의 제곱에 역비례하는 속도상수값을 얻었다. 공기 중의 산소접촉을 피하기 위하여 Ar 기체하에서 시료용액을 sealing하여 속도상수값을 얻은 결과 90℃ 키실렌용액에서 50일까지 8.8×10^{-7}값을 가지고 MLCT 흡수띠가 관찰되었다.

^{1}H-NMR 스펙트럼은 배위된 질소에 인접한 양성자 H_6위치의 peak가 이동이나 분리되지 않고 그 위치에서 intensity가 감소하고 새로운 H_6위치 peak가 생성됨을 보아 W(IV) 착물이 산화되면서 리간드를 잃음을 알 수 있었다. 이는 W(epic)$_4$-퀴놀리놀염의 디메칠술폭시드 용액에서 고찰한 결과[9]와 일치하는 현상으로 W(epic)$_4$→ WO(epic)$_3^+$→ WO_2(epic)$_2$ or WO_3의 반응경로를 예상하였으며, W(IV)이온이 중간체로 W(V)로 되었다가 급속히 W(IV)로 산화되는 것으로 생각된다. 이상에서 고찰한 바와 같이 높은 온도와 격렬한 반응조건하에서도 W(epic)$_4$의 치환반응은 일어나지 않았으며 반응속도론적으로 매우 안정한 inert 착물임을 확인하였다. 따라서 동일계열인 W(mpic)$_4$에 대하여 순환전류법으로 얻은 W(IV)→W(V)의 산화전위가 0.404±0.003 eV이고 MLCT의 에너지(π^M← d)가 2.07±0.02 eV임[10]을 감안할 때 tetrakis(picolinato)tungsten(IV) 착물은 광활성 배위화합물로써 좋은 특성을 가지

고 있다. 산소에 의해 쉽게 산화하는 성질에 유의한다면 그 유용성이 증대되리라 기대한다. 따라서 현재 몇 가지 새로운 계열의 mixed ligand W(IV), Mo(IV) 착물을 합성하여 그 특성에 대한 연구도 계속 중에 있다.

본 연구는 문교부 해외연수지원 연구비에 의해 이루어진 결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. M. Kaneko and A. Yamada, "Polymer-Metal Complexes for Solar Energy Conversion", in "metal-Containing Polymeric Systems", J. E. Sheats, C. E. Carraher, Jr. and C. U. Pittman, Jr., Editors, Plenum Publishing Corp., New York, pp.249–274. 1985.
2. H. Hennig, D. Rehorek and R. D. Archer, *Coordination Chemistry Reviews*, **61**, 1–53 (1985).
3. M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Glasper, and D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **II**, 1303 (1984)
4. (a) W. D. Bonds, Jr. and R. D. Archer, *Inorg. Chem.*, **10**, 2057 (1971); (b) T. A. Dorsett and R. A. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 347 (1976); (c) R. D. Archer, W. D. Bonds, Jr. and R. A. Pribush, *Inorg. Chem.*, **11**, 1550 (1972).
5. (a) C. J. Donahue and R. D. Archer, *Inorg. Chem.*, **17**, 1677 (1978); (b) R. D. Archer and C. J. Weber, *Inorg. Chem*, **23**, 4158 (1984).
6. C. J. Donahue and R. D. Archer, *Inorg. Chem*, **16**, 2903 (1977).
7. (a) C. J. Donahue, E. C. Kosinki, and V. A. Martin, *Inorg. Chem.*, **24**, 1997 (1985); (b) F. A. Cotton and W. H. Hesley, *Inorg. Chem.*, **20**, 614 (1981).
8. C. J. Donahue and R. D. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6613 (1977).
9. C. H. Chang and R. D. Archer, in printed
10. R. J. Nowak and R. D. Archer, *Inorg. Chem.* **25**, 3323 (1986).