

Nd(III)과 치환된 Benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane (B15C5)와의 착물 형성에 관한 연구

金海种 · 金 廷[†] · 金始中

고려대학교 이과대학 화학과, [†]서남대학교 이과대학 화학과

(1995. 2. 21 접수)

Complex Formation of Substituted Benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane (B15C5) with Nd(III)

Hae-Joong Kim, Jeong Kim[†], and Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-170, Korea

(Received February 21, 1995)

요 약. 메탄올 용액에서 Nd(III)과 B15C5(benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane)의 치환체들간의 착물형성에 따른 화학적 조성비 및 온도변화에 따른 안정도상수, 열역학적 파라메타들을 분광광도법과 전기전도도법을 이용하여 결정하였다. 이때 B15C5의 치환기들은 CH₃, Br, CHO, NO₂ 및 3,4-(NO₂)₂이었다. 메탄올 용액에서 Nd(III)과 이들 리간드와의 착물의 조성비는 1:1임을 알 수 있었으며, 안정도상수는 치환기 효과에 의하여 B15C5-3,4-(NO₂)₂<B15C5-NO₂<B15C5-CHO<B15C5-Br<B15C5<B15C5-CH₃ 순으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 용매변화에 따른 안정도상수의 순위는 용매 염기도(DN)에 역비례하는데 이는 용매의 염기도, 리간드의 염기도, 금속이온의 용매화 현상 및 착물형성에 따른 엔트로피변화 등으로 설명할 수 있었다.

ABSTRACT. The chemical compositions and stability constants, thermodynamic parameters for the neodymium(III) complexes of substituted benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane(B15C5) have been determined by spectrophotometry and conductometry in methanol solution at various temperatures. As substituents, CH₃, Br, CHO, NO₂, and 3,4-(NO₂)₂ were used. In methanol solution the ratios of neodymium(III) to the ligands in the complexes are 1:1. The stability constants were increased in order of B15C5-3,4-(NO₂)₂<B15C5-NO₂<B15C5-CHO<B15C5-Br<B15C5<B15C5-CH₃. This observation can be explained in terms of the substituent effect. The order of stability constants was dimethylsulfoxide<acetone<acetonitrile in solution and the magnitudes were found to be inversely proportional to the solvents donicities. These results could be understood in terms of solvent basicity, ligand basicity, solvation of the cation, and entropy changes of complex formation.

서 론

거대고리 리간드가 고리를 형성하고 있는 주개원자의 성질에 따라서 알칼리, 알칼리 토금속 이온, 전이금속 이온 및 중금속 이온과 안정한 착물을 이룬다는 사실이 보고된 이후, 최근까지 이들 거대고리 리간드와 여러가지 금속이온들과의 착물 형성 및 용용성에 관한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 이들

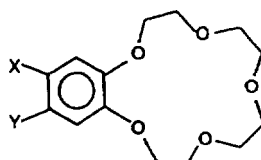
을 대별해 보면 착물형성에 관한 열역학적연구,^{1,2} 반응메카니즘,^{3,4} 구조결정,⁵ 반투막에서의 금속이온의 이동현상에 관한 연구,^{6,7} 고분자 중합반응에서의 상이동 촉매,⁸ 이온선택성전극,^{9,10} 동위원소 분리,¹¹ 용매추출 및 유기합성에의 응용 방안,¹² 거대고리 리간드를 고정상으로 이용한 금속이온들의 분리 등이¹³⁻¹⁵ 연구되었다.

이러한 많은 연구에도 불구하고 거대고리 리간드와 란탄족 금속이온과의 착물형성에 관한 연구는 주로 고체상태에서의 X-결정법에 의한 구조적 분석에¹⁶⁻¹⁸ 국한되어져, 용액 상태에서의 연구는 아직도 부족한 실정이다. 란탄족 금속이온들은 대부분의 경우에 있어서 산화상태는 +3의 상태를 가지고 있으며 전자 배치의 경우 최외각인 6s 부각에는 변동이 없고 4f 부각에 전자가 채워지므로 그 화학적 및 물리적 성질이 매우 유사하다. 또한 이온반경이 Na^+ , Ca^{2+} 와 비슷하고 5s, 5p 전자들의 4f 전자들에 대한 차폐효과로 인하여 이온성이 증가하므로 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들과 같이 주개원자가 산소로만 이루어진 2,3-Benzo-1,4,7,10,13-penta oxacyclopentadecane(B15C5)와 정전기적 인력이 작용하고 큰 배위수를 갖으며 안정한 착물을 이룰 것이라 예상된다. 본 연구에서는 B15C5의 치환체인 B15C5- CH_3 , B15C5-Br, B15C5-CHO, B15C5- NO_2 및 B15C5-3,4-(NO_2)₂를 합성하여 유기 용매하에서 란탄족 금속이온과의 착물형성에 따른 조성비와 안정도 상수를 구한 후, 온도 변화에 따른 착물의 안정도 상수의 변화로부터 열역학적 상수를 구하여 착물의 안정도에 영향을 끼치는 요인을 알아보았다. 착물형성에 따르는 용매의 효과도 알아보기 위해서 유기용매를 dimethyl sulfoxide(DMSO), acetone 및 acetonitrile로 변화시켜 가면서 측정하였다.

실 험

시약 및 리간드 합성

중류수는 TOYO AQUARIUS GS-100T 중류수기를 이용하여 얻은 중류수에 소량의 과망간산칼륨을 넣은 후 재중류하여 사용하였고, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 등의 염(Aldrich사, G.R.급)은 더 이상 정제하지 않고 오산화인이 든 메시케이터에 보관하여 그대로 사용하였다. 리간드 합성에 사용한 tetraethyleneglycol(Aldrich사, G.R.급), catechol(Aldrich사, G.R.급), 3,4-dihydroxybenzaldehyde(TCI사, G.R.급), 4-methyl catechol(TCI사, G.R.급), *N*-bromosuccinimide(TCI사, G.R.급)는 정제하지 않았고, 전기전도도 측정시 사용한 유기용



X = H	Y = H
NO_2	H
NO_2	NO_2
CH_3	H
CHO	H
Br	H

Fig. 1. Substituted benzo-1,4,7,10,13-penta-oxacyclopentadecane (B15C5).

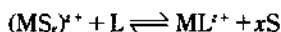
매인 CH_3OH (J.T. Baker사, G.R.급), CH_3COCH_3 (J.T. Baker사, G.R.급), CH_3CN (J.T. Baker사, G.R.급), DMSO(Junsei. Chem.사, G.R.급)는 일반적인 정제법¹⁹으로 정제하여 사용하였다. B15C5의 치환체인 거대고리 리간드는 Ungaro 등²⁰의 방법을 이용하여 합성하였고, B15C5- CH_3 는 유사한 방법으로 합성하였으며, 합성된 리간드의 구조는 Fig. 1과 같다. 합성된 리간드는 IR(Mattson사, Galaxy 2020), ¹H NMR(Bruker사, AC-250, 250 MHz), Mass Spectrometer(England, VG 70-SEQ)를 이용하여 이론치와 일치함을 확인하였다.

기기 및 측정

용액의 전기전도도 측정은 유효숫자가 네자리까지 측정 가능한 TOA Electronics Ltd(CG-51B) 디지털 전도도계를 사용하였다. 이때 사용한 전도도 측정셀은 0.01 N KCl 수용액으로 보정한 셀 상수가 0.951 cm^{-1} 인 같은 회사 제품을 사용하였으며, 측정 주파수는 AC 1 kHz에서 측정하였다. 이때 금속염의 농도는 $4 \sim 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 이내에서 고정시켰으며, 리간드의 농도는 소량씩 증가시켜 리간드 대 염의 몰비가 3~5가 될 때까지 변화시켜 가면서 측정하였다. 착물의 조성측정은 Hewlett Ltd.(8452-A)인 분광광도계를 사용하였으며, 이때 측정 셀은 1 cm quartz cell을 사용하였다.

안정도 상수 및 열역학적 상수

안정도 상수. 착물의 안정도상수 측정은 전도도계를 사용하여 유기용매하에서 란탄족 금속이온들에 대한 안정도상수를 측정한다. 열역학적 함수를 얻기 위하여 온도를 5°C 간격으로 변화시켜 가면서 15, 20, 25, 30 및 35°C에서 측정하였다. 또한 착물의 조성비가 용액중에서 금속이온과 중성 리간드가 1:1 착물을 형성하므로 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 $(MS_x)^+$ 는 용매화된 금속이온, L은 리간드를 나타내며 ML^{x+} , S는 각각 착이온과 용매분자를 나타낸다.

착물의 안정도상수의 측정은 Shchori²¹ 등이 제안한 전기전도도법에 의한 방법을 이용하였다. 착물의 안정도상수(K)는 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$(\Lambda_A - \Lambda)/[L]_r = K(\Lambda - \Lambda_B) \quad (1)$$

여기서 Λ_A 는 리간드의 농도가 0일 때의 금속이온의 당량전도도이고, Λ_B 는 착물을 형성한 금속이온의 당량전도도이다. 또한 $[L]_r$ 는 평형농도로서 리간드의 처음 농도 $[L]_0$ 에서 착물을 형성한 농도를 뺀 값으로 식 (2)에 의하여 계산하였다.

$$[L]_r = [L]_0 - [M^{n+}] \frac{\Lambda_A - \Lambda}{\Lambda - \Lambda_B} \quad (2)$$

여기서 $[M^{n+}]$ 는 초기에 넣어준 금속이온의 농도이다. 안정도상수를 구하는 방법은 금속이온의 농도를 일정하게 고정시키고 리간드 농도를 변화시키면서 용액의 당량전도도를 측정한다. 이때 용액의 당량전도도는 식 (3)으로부터 구한다.

$$\Lambda = 10^3 k/[M^{n+}] \quad (3)$$

여기서 k 는 용액의 비전도도이다. 식 (2)로부터 $(\Lambda_A - \Lambda)/[L]_r$ 대 Λ 의 그래프의 기울기를 최소자승법으로 구하여 안정도상수 K 를 구한다.

열역학적 파라메타. 여러 온도에서의 $\log K$ 를 구하여 다음 식으로부터 이 반응의 ΔH 및 ΔS 를 구할 수 있다.

$$\Delta G = -2.303RT \log K = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$\log K = -\Delta H/(2.303RT) + \Delta S/(2.303R) \quad (5)$$

식 (5)에서 $(1/T)$ 대 $\log K$ 의 그래프에서 기울기와 절편으로부터 ΔH (KJmol^{-1}) 및 ΔS ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)를 얻을 수 있다.

결과 및 고찰

착물의 조성. 메탄올 용액에서 Nd(III)과 B15C5의 치환체들간의 착물형성에 대한 착물의 조성비를

결정하기 위하여 Nd(III)의 농도를 일정하게 고정시키고 리간드를 소량씩 첨가하여 농도를 변화시켰을 때의 흡광도 변화를 리간드들의 최대흡수파장에서 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 Nd(III)과 리간드의 비가 1:1인 부근에서 직선의 기울기가 달라지므로 Nd(III)-B15C5의 치환체 착물들의 조성비가 1:1임을 확인할 수 있었다.

금속이온에 따른 안정도 상수. 아세톤 용액에서 금속이온들의 농도를 일정하게 유지시키고 B15C5의 농도를 변화시킬 때의 당량전도도가 변하는 모양을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 B15C5의 농도가 증가함에 따라 당량전도도가 처음에는 감소하였으나, B15C5의 농도가 일정농도 이상에서는 당량전도도값이 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 용액 상태에서 B15C5의 농도가 증가함에 따라 금속이온이 착물을 형성함을 의미하며, B15C5와 금속이온들간의 형성된 착물의 이동도가 자유 금속이온의 이동도보다 감소하는 것을 알 수 있다. 모든 금속이온들의 경우에 있어서 금속과 B15C5의 비가 1:1인 부근에서 기울기가 변하므로 착물의 조성비가 1:1임을 알 수 있었다.

Table 1에서는 B15C5와 Lanthanides 이온들간의 당량전도도를 측정하여 착물의 안정도상수를 계산한 결과를 나타내었다. Table 1에서 보듯이 B15C5와 금속이온들간의 안정도상수는 $\text{La(III)} < \text{Ce(III)} < \text{Nd(III)} > \text{Gd(III)} > \text{Dy(III)} > \text{Er(III)}$ 순으로 나타났는데,

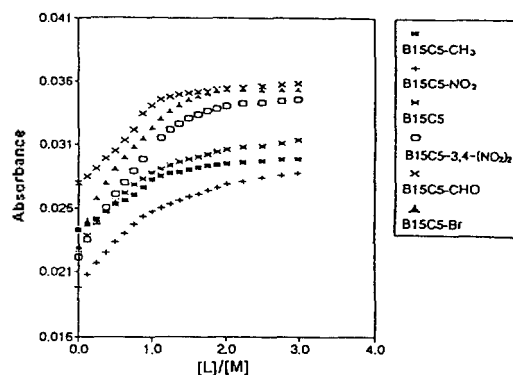


Fig. 2. Mole ratio vs. absorbance for Nd(III)-substituted B15C5 system in methanol at 25°C: B15C5-CH₃ ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$), B15C5 ($\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$), B15C5-3,4-(NO₂)₂ ($\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$), B15C5-NO₂ ($\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$), B15C5-CHO ($\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$), B15C5-Br ($\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$).

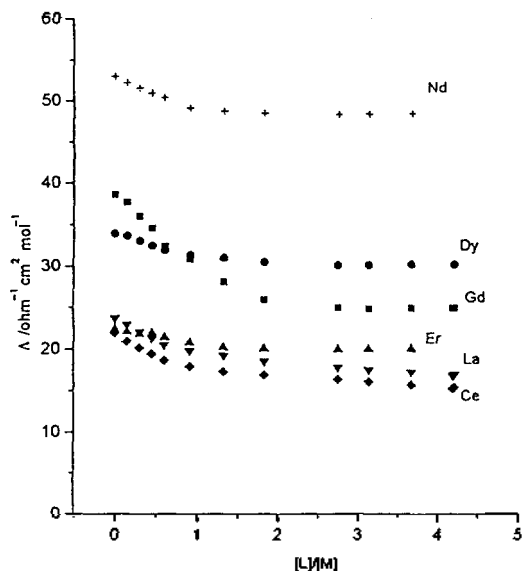


Fig. 3. Plots for equivalent conductance vs. $[L]/[M]$ curves for substituted B15C5-neodymium nitrates in acetone at 25 °C.

이러한 순위는 금속이온과 B15C5(0.90~1.05 Å)와의 최적크기 개념으로 설명할 수 있다. 다시 말해서 금속이온과 리간드 공동의 비가 0.90~1.00²² 정도가 되면 서로 커다란 상호작용이 일어나서 안정한 착물을 형성하게 되며, 이 비의 증감에 따라 착물의 안정도는 점차 감소하게 된다.

치환기 효과. 메탄올 용액에서 Nd(III)과 B15C5의 치환체들간의 착물형성에 따른 안정도 상수를 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 이들의 안정도 상수 순위는 B15C5-3,4-(NO₂)₂ < B15C5-NO₂ < B15C5-CHO < B15C5-Br < B15C5 < B15C5-CH₃ 순으로 증가하는데, 이는 치환기의 전자 주개 능력에 따른 균 전기음성도 순서인 NO₂ < CHO < Br < CH₃와 잘 일치하고 있다. 즉 방향족 고리에 치환된 치환기의 성질이 전자 받개기일수록 방향족 고리에 근접한 주개 원자인 산소원자의 전자밀도가 감소하게 되어 리간드의 염기도가 감소하는 반면에, 전자 주개기인 경우는 리간드의 고리를 이루고 있는 방향족 고리에 근접한 산소 원자의 전자밀도 효과를 증가시키게 되어 리간드 공동내의 전체적인 염기도를 증가시킨다. 그러므로 이온성 성질이 큰 란탄족 금속이온과 이들 리간드간에는 정전기적 인력이 증가하기 때문

Table 1. Stability constants ($\log K$) for lanthanide(III)-B15C5 complexes in acetone solution at 25 °C

Metal	La ³⁺	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺	Er ³⁺
Ionic radii (Å)	1.06	1.03	1.00	0.94	0.91	0.88
$\log K$	2.40	2.67	3.48	3.34	3.04	2.96

Table 2. Stability constants ($\log K$) for Nd(III)-substituted B15C5 complexes in methanol at various temperatures

Temp. ligand	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
B15C5-CH ₃	4.46	4.22	4.01	3.82	3.69
B15C5	4.15	3.98	3.86	3.74	3.63
B15C5-Br	4.05	3.92	3.82	3.70	3.61
B15C5-CHO	3.90	3.82	3.72	3.63	3.54
B15C5-NO ₂	3.87	3.80	3.70	3.61	3.53
B15C5-3,4-(NO ₂) ₂	3.66	3.58	3.49	3.42	3.34

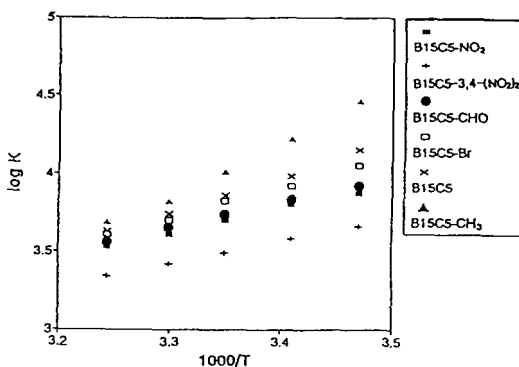


Fig. 4. Plots of $\log K$ vs. $1000/T$ for Nd(III)-substituted B15C5 system in methanol at various temperatures.

에 안정도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 사실은 알칼리 금속이온이 crown ether와 상호인력이 작용할 때 리간드 공동을 이루는 산소의 염기도에 의존된다는 사실과도 일치한다.²³

Fig. 4는 메탄올 용액에서 Nd(III)과 B15C5의 치환체들간의 착물형성에 대한 안정도상수 값을 온도의 역수에 대하여 도시한 것이며 그 기울기와 절편으로부터 구한 착물형성에 대한 엔탈피변화(ΔH)와 엔트로피변화(ΔS)를 Table 3에 나타내었다.

일반적으로 착물형성에 따르는 안정도 상수는 엔탈피 기여가 가장 크며, 엔탈피 변화가 음의 큰 값을 가질 때 금속이온과 리간드간의 결합이 매우 센 결

Table 3. Thermodynamic parameters for Nd(III)-substituted B15C5 complexes in methanol at 25 °C

Ligand parameters	B15C5-CH ₃	B15C5	B15C5-Br	B15C5-CHO	B15C5-NO ₂	B15C5-3,4-(NO ₂) ₂
-ΔG(kJmol ⁻¹)	23.06	22.09	21.80	21.24	21.13	19.95
-ΔH(kJmol ⁻¹)	66.44	43.81	37.59	31.06	29.70	27.34
-ΔS(Jmol ⁻¹)	145.5	72.85	52.98	32.92	28.74	24.78

Table 4. Stability constants (logK) for Nd(III)-substituted B15C5 complexes in aprotic solvents at 25 °C

Solvent ligand	DMSO (29.8)	CH ₃ COCH ₃ (17.0)	CH ₃ CN (14.1)
B15C5-CH ₃	3.81	3.88	3.99
B15C5	3.29	3.48	3.54
B15C5-Br	3.25	3.22	3.42
B15C5-CHO	2.94	3.04	3.26
B15C5-NO ₂	2.92	3.00	3.18
B15C5-3,4-(NO ₂) ₂	2.68	2.83	2.88

합이 관여한다.²⁴ 엔트로피 변화는 착물형성시 리간드 분자의 기하 구조적 변화 및 금속이온과 리간드의 탈용매화 현상에 의하여 결정된다.²⁵ Table 3에서 보는 바와 같이 엔탈피 변화는 B15C5-3,4-(NO₂)₂ < B15C5-NO₂ < B15C5-CHO < B15C5-Br < B15C5 < B15C5-CH₃인 순서로 엔탈피 값이 음의 큰 값을 나타내며 안정도상수 값과 일치된 순위를 보이고 있다. 이는 치환기 효과에 의한 리간드 염기도 증가 효과가 반영된 것으로서 Nd(III)은 치환기의 주개능력이 가장 큰 B15C5-CH₃와 가장 강한 결합을 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 엔트로피 변화가 음의 값을 보이고 있는데, 이는 착물형성시 리간드와 금속이온과의 structure-making 효과가²⁶ 작용하여 순수한 리간드에 비해 착물을 이룬 리간드가 유연성이 감소하기 때문에 나타나는 현상으로 생각할 수 있다.

용매 효과. Nd(III)과 이들 거대고리 리간드와의 착물 형성에 미치는 용매효과를 알아보기 위하여 용매를 비양성자성 용매인 dimethylsulfoxide, acetone 및 acetonitrile 등으로 변화시킨 결과 용매의 유전상수나 쌍극자모멘트의 순위와는 무관하며, 일정한 양이온에 대한 극성용매의 용매화의 정도가 안정도상수의 크기에 영향을 미친다고 할 수 있었다.

Table 4에서 보듯이 용매의 경우 염기도를 나타내는 donor number는 acetone(17.0), DMSO(29.8)

및 acetonitrile(14.1)²⁷이므로 donor number가 큰 DMSO는 다른 두 용매보다 금속 양이온과 용매화물 크게 일으켜서 용매화된 양이온과 리간드와의 착물은 보다 불안정할 것으로 생각된다. 따라서 착물의 안정도 상수의 순위는 donor number 크기의 반대 순위인 DMSO < acetone < acetonitrile 이 된다고 할 수 있다.

결 론

1. B15C5와 Lanthanides 이온들간의 안정도상수는 La(III) < Ce(III) < Nd(III) > Gd(III) > Dy(III) > Er(III) 순이며, 이러한 순위는 금속이온과 B15C5와의 최적 크기 개념으로 설명할 수 있었다.

2. Nd(III) 이온과 B15C5의 치환체들간의 착물형성에 따른 안정도상수를 전기 전도도법으로 측정된 결과 착물의 안정도 상수 순위는 B15C5-3,4-(NO₂)₂ < B15C5-NO₂ < B15C5-CHO < B15C5-Br < B15C5 < B15C5-CH₃이었으며, 이는 치환기변화에 따른 리간드 공동내의 염기도변화로써 설명할 수 있었다.

3. 용매 변화에 따른 안정도상수의 측정 결과 Aprotic 용매의 경우 DMSO > acetone < acetonitrile 순으로서, donicity(donor number)의 역순으로 안정도상수가 증가함을 알 수 있었다.

4. 착물형성 반응에서의 엔탈피변화 및 엔트로피 변화는 착물형성으로 인한 리간드 분자의 기하구조적 변화, 금속이온과 리간드의 탈용매화 및 리간드 유연성(flexibility)의 변화로써 설명할 수 있었다.

본 연구는 1992년도 교육부 기초과학육성연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Dalley, N. K.; Jiang, W.; Wu, G.; Bradshaw, J. S.;

1. An, H.; Izatt, R. M. *J. Includ. Phenom. & Mole. Recog. Chem.* **1992**, *12*, 333.
2. Marchaj, A.; Bakac, A.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4164.
3. Xu, M.; Petrucci, S. J. *Includ. Phenom. & Mole. Recog. Chem.* **1992**, *12*, 237.
4. Cox, B. G.; Truong, N.; Schneider, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1273.
5. Henrick, K.; Lindoy, L. F.; Tasker, P. A.; Wood, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1941.
6. Murakami, Y.; Ohono, T.; Steliou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8229.
7. Kimura, K.; Oishi, H.; Miura, T.; Shono, T. *Anal. Chem.* **1987**, *58*, 2331.
8. Yoon, C. J.; Lee, S. S.; Kim, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1984**, *28*, 170.
9. Christopoulos, T. K.; Diamondis, E. P. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 360.
10. Lacourge, W. R.; Mead, D. A.; Johnson, D. C. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 220.
11. Jawaid, M.; Ingman, F. *Talanta*. **1978**, *25*, 91.
12. Tang, T.; Wai, C. M. *Anal. Chem.* **1987**, *58*, 3233.
13. Bruening, R. L.; Tarbet, B. J.; Krakowiak, K. E.; Bradshaw, J. S. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1014.
14. Kimura, K.; Harino, H.; Hayata, E.; Shono, T. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2233.
15. Kimura, K.; Hayata, H.; Shono, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 271.
16. Rogers, R. D.; Kurihara, L. K. *J. Less-Common Metals* **1987**, *127*, 199.
17. Rogers, R. D.; Murdoch, J. S.; Reyes, E. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1445.
18. Rogers, R. D.; Rollins, A. N.; Benning, M. M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3826.
19. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed.; Pergamon: New York, 1988.
20. Ungaro, R.; El Hai, B.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5198.
21. Shchori, E.; Shporer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7133.
22. Bush, M. A.; Truter, M. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1972**, *2*, 345.
23. Arnaud-New, F.; Spiess, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5641.
24. Hinz, F. P.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2941.
25. Robek, Jr. J.; Luis, S. V.; Marshall, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *108*, 5011.
26. Hoogerheide, J. G.; Popov, A. I. *J. Soln. Chem.* **1976**, *8*, 83.
27. Gutmann, J. *Fortschr. Chem. Forsch.* **1972**, *27*, 59.