

테트라키스 피콜리나토류 텅그스텐(IV) 치물의 Inertness에 관한 연구

張珠院[†] · Ronald D. Archer *
한남대학교 이과대학 화학과
*메사추세츠대학교 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)

요약. Tetrakis(5-ethylpicolinato)tungsten(IV) 치물에 과량의 methylpicolinic acid를 가하여, 무극성 용매에서 얼마나 inert 한지를 $60\sim120^{\circ}\text{C}$ 및 키실렌의 환류조건에서 분광학적 방법을 관찰하였다. 산소접촉 여부에 무관하게 90°C 에서 2일간은 inert 하였으나 산소접촉하에서는 존재하는 리간드농도 제곱에 역비례하는 속도상수를 보이며 급격히 산화되며 리간드를 잃었다. Ar 기체하에서 sealing 한 시료는 반응속도상수 $[(k(\text{sec}^{-1})) = 8.8 \times 10^{-7}]$ 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 치물이 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 $k_{\text{obs}}(\text{sec}^{-1}) \propto 1/[\text{ligand}]^2$. On sealing the sample under Ar gas, showed the inertness until 50 days, which had $k_{\text{obs}}(\text{sec}^{-1}) = 8.8 \times 10^{-7}$. The $^1\text{H-NMR}$ 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.

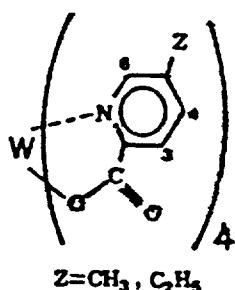
서 론

Inert d², 8배위의 텅그스텐 치물에 대한 연구는 이들이 광활성 배위화합물로 태양에너지의 전환 및 저장¹, 유기화합물 및 고분자물질 합성의 광활성 촉매로 이용²되는 Ru(II) diimine(d⁶, 정8면체) 치물과 유사한 특성을 가지고 있으므로 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 한다³.

W(IV) 및 Mo(IV)의 금속이온과 4개의 π 받게(질소원자)와 4개의 π 주게(산소나 황원자 같은 음이온성 주게원자)원자를 가진 리간드와 형성된 치물들은 8배위, 12면체(D₂d)의 입체구조를 하고

큰 몰흡광계수 ($\epsilon > 10^4$)를 가지고 낮은 에너지 (13,000~17,000 cm⁻¹)의 금속→리간드(금속의 b_1 (spin paired))에서 리간드의 빈 π^* 오비탈로의 전하이동성이 흡수띠를 광범위하게 가지고 있어 상당량의 빛을 흡수할 수 있으며 치환반응이 일어나기 힘든 착물을 써 Archer group에 의하여 합성되고 그 특성을 밝히고 있다^{4~6}. 주로 이용된 리간드는 bidentate ligand인 피콜산류, 퀴놀리놀류 및 2-mercaptopurine⁷ 등으로 순수한 테트라카이스착물과 이를 리간드의 mixed ligand 착물들을 합성하고 그 특성을 고찰하였다. 그러나 반응속도론적인 관점에서 착물의 안정도를 나타내는 inertness에 관한 보고는 아직 없는 실정이다. 알려진 바로는 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 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 inert 한가를 60~120°C 범위온도와 치환 리간드로써 동계열의 methyl picolinic acid ($pK=5$)를 가하여 클로로포름, 벤젠, 키실렌, 톨루엔 등의 유기용매에서의 inertness를 분광학적 방법으로 조사코자 하였다.



실험

시약

5-methyl picolinic acid(약자 : Hmpic) ; Archer 등이 합성⁶한 방법으로 얻은 리간드를 90°C에서 전공승화법으로 정제하고 용점 166°C (문헌치 164°C)을 확인한 후 햇빛을 차단한 진공건조기에 보관하여 사용하였다.

Tetrakis(5-ethylpicolinato)tungsten(IV) complex(약자 : W(epic)₄) ; Archer 등에 의하

여 합성된 착물을 W(epic)₄와 reduced ligand 등을 제거하기 위하여 톨루엔과 벤젠에 녹여 혼산을 가함으로 재결정하고 150°C에서 전공승화법으로 8시간 밀린 후 KOH 가 든 진공건조기에서 100°C로 24시간 밀려서 electronic absorption spectrum 과 ¹H-NMR spectrum 으로 순도를 확인하고 해빛을 차단한 진공건조기에 보관 사용하였다.

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

용매인 CDCl_3 , benzene-d₆ 그리고 Xylene-d₁₀은 Sigma 제품을 그대로 사용하였으며 톨루엔(Aldrich, 특급)은 염화칼슘은 5일간 방치한 후 환류하여 분별증류(b.p 109°C)하여 가운데 부분을 얻어 4Å분자체를 넣어 보관 사용하였다.

p-Xylene은 진한 황산과 물로 수차례 씻은 후 5일간 염화칼슘으로 건조시킨 후 수소화칼슘으로 환류시켜 분별증류하였고 끓는 점은 136°C였으며 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 gas 하에서 행하였다.

측정 및 기기

시료용액. $\text{W}(\text{epic})_4$ 착물의 농도는 0.1~4×10⁻⁴ M 이었으며 Hmpic의 농도는 ~4×10⁻³~2.0×10⁻² M ($\text{W}(\text{epic})_4/\text{Hmpic}$ 의 몰비 1/4~50) 이었고 총부피 10ml를 제조하여 1ml 씩 60°C, 75°C, 90°C 및 120°C 항온조에서 반응을 시켰으며 일정시간 24시간 간격, 48시간 간격, 5일 간격 등에 측정하는 방법으로 자료를 얻었다. 이 때 항온조는 ±1°C 오차범위 내에서 온도가 유지되도록 하였다.

반응조건. 먼저 1ml 씩의 시료용액을 공기 중에서 취급하여 결과를 얻었다. 다음에 공기를 가능한 한 차단하기 위하여 Ar gas 하에서 시료를 제조하였으며 제조한 시료용액은 1ml 씩 취하여

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

	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.

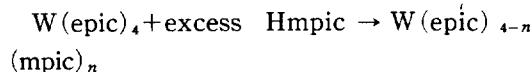
Ar gas로 20여분 동안 bubbling 한 후 앰플에 넣고 sealing 하여 반응을 시키고 일정한 시간간격으로 결과를 얻었다.

기기. Electronic absorption spectrum은 Perkin Elmer Lamda Array 3840 분광기로부터 얻었으며 측정시 온도를 일정하게 유지하기 위하여 ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) Haake 항온조를 연결한 1ml의 jacketted cell을 썼다.

$^1\text{H-NMR}$ 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.



$$n=0, 1, 2, 3 \text{ and } 4$$

그러므로 용액안에서 과량으로 존재하는 Hmpic 하에서 W(epic)_4 , $\text{W(epic)}_3(\text{mpic})$, $\alpha\text{-W(epic)}_2(\text{mpic})_2$, $\beta\text{-W(epic)}_2(\text{mpic})_2$, $\text{W(epic)}(\text{mpic})_3$, W(mpic)_4 , 그리고 Hepic 화학종이 존재할 것이므로⁸ 200MHz $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼상에서와 electronic absorption spectrum 상의 변화를 관찰할 수 있을 것이다. 따라서 60°C에서 120°C까지 온도를 올려가면서 얻은 결과는 다음과 같다.

시료용액을 공기 중에서 취급하여 반응시킨 결과. 60°C CDCl_3 용액에서 200MHz $^1\text{H-NMR}$ 로부터 얻은 W(epic)_4 , Hmpic, W(mpic)_4 , 그리

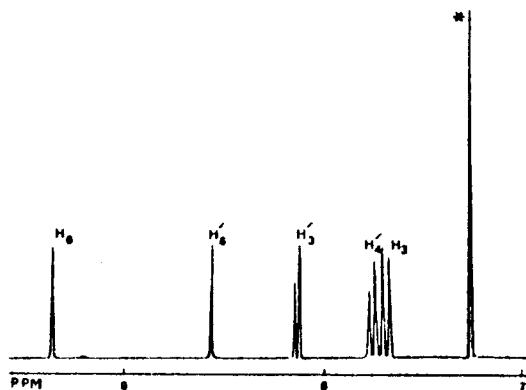


Fig. 1. 200 MHz ^1H NMR spectrum, δ 9.5 ppm, of the W(epic)_4 and Hmpic in CDCl_3 at 60 °C (* = CHCl_3). The peak of the methyl picolic acid are designated by a prime.

고 Hepic의 화학적 이동값은 각기 Table 1과 같다. 여기서 H_3 , H_4 및 H_6 은 구조 1에 표시한 양성자의 위치를 나타낸다. W(epic)_4 착물에 Hmpic을 과량으로 가하여 3시간, 6시간, 12시간 및 24시간 간격으로 얻은 $^1\text{H-NMR}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 관찰한 결과 배위되었던 H_6 위치 9.31 ppm peak는 거의 사라지고 새로운 peak가 8.45 ppm에 있었다. 이 현상은 배위되었던 5-ethylpicolinate ligand가 텅그스텐(IV) 금속이온으로부터 떨어져서 free ligand의 H_6 위치에 대한 peak가 새롭게 나타난 것으로 생각되었다. 그리고 75°C의 C_6D_6 용액에서도 시료계열에 따라서 4일간 변화가 없다가 그 이후부터 배위되었던 H_6 위치의 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°C에서 톨루엔과 키실렌용액의 electronic absorption spectra를 관찰하여 보았다. 이는 W(epic)_4 와 W(mpic)_4 흡수스펙트라가 같은 위치의 흡수띠를 가지고 있음을⁶ 감안할 때 각각의 화학종을 확인할

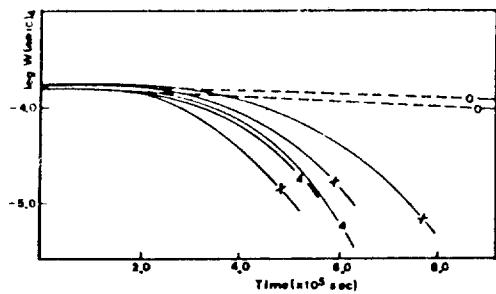


Fig. 2. Plot of reaction time vs. $\log[W(\text{epic})_4]$ at 90°C in xylene and toluene solution. (- -; sealed sample in xylene, - ; toluene solution, - -; xylene solution).

수는 없겠으나 NMR 스펙트럼상에서 배위되었던 H_6 위치의 peak 가 분리되지 않고 사라지는 현상을 설명할 수 있기 때문이다. 따라서 NMR 스펙트럼을 보면 클로로포름 용액에서 $\text{W}(\text{epic})_4$ 착물의 질소원자가 금속이온에 배위하므로 인접양성자인 H_6 위치의 전하밀도에 영향을 줄 것이다. 따라서 배위하지 않은 리간드의 H_6 위치에 대한 화학적 이동값인 8.45 ppm에서, 착물형성으로 deshielding 되어 낮은 정으로 이동되었던 9.31 ppm 위치의 peak 가 분리되지 않고 그 위치에서 사라지는 현상은 치환반응이 없이 $\text{W}(\text{IV})$ 에 배위되었던 질소원자가 떨어짐을 의미한다. 이 현상은 벤젠용액에서도 같은 의미로 설명할 수 있다. 이를 강한 낮은 에너지의 금속 \rightarrow 리간드 전하이동(MLCT) 흡수띠의 변화를 통하여 확인코자 하였다. $\text{W}(\text{epic})_4$ 착물의 톨루엔과 키실렌용액에서 electronic absorption spectra 의 흡수띠는 $d(b_1)\rightarrow\pi^*$ 의 MLCT 흡수띠가 톨루엔용액에서는 582 nm에서 592 nm 범위까지 broad 하였으며, 키실렌용액에서는 587.5 nm에서 592.5 nm 범위까지 broad 하였다. 농도계산을 하기 위한 최대 흡수파장은 톨루엔 용액과 키실렌용액에 대하여 각기 589.0 nm 와 592.5 nm 를택하였으며 이 때 몰흡광계수는 $\epsilon_{\text{max}}=16,000$ 과 $\epsilon_{\text{max}}=20,500$ 이었다. 시간에 따른 MLCT 흡수띠의 intensity 는 48시간 까지 거의 변화가 없었다. Fig. 2에 보인 바와 같이 착물의 농도를 구하여 시간에 따른 $\log[W(\text{epic})_4]$ 를 도시하였다. 48시간이 지난 후 급격히 MLCT 흡수띠가 약하여지면서 18일 이내에 사라

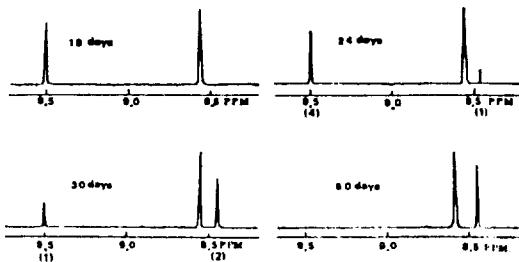


Fig. 3. 200 MHz ^1H NMR spectrum of H_6 of the $\text{W}(\text{epic})_4$ and the free ligand epic^+ in xylene- d_{10} at 90°C which is depending on reaction time. The relative intensity ratio for the coordinated H_6 peak and the free epic^+ H_6 peak is indicated in parentheses.

졌다. 이는 치환반응은 일어나지 않고 8배위되었던 리간드가 12면체에서 떨어져 나갔음을 의미한다. 한편 120°C 의 키실렌용액에서는 13시간만에 MLCT 흡수띠가 사라졌다. 이는 착물이 공기 중에 산화한다는⁸ 보고와 일치되는 현상이다. 그러므로 산소(O_2 혹은 H_2O)의 접촉을 피하기 위하여 90°C 에서 모든 시료용액을 Ar 기체로 bubbling 시켜 처리하고 시료액 1ml 씩을 5ml 용량의 앰플을 이용하여 sealing 한 다음 반응시켜 결과를 얻었다.

Sealing 시료의 결과. 90°C 에서 $\text{W}(\text{epic})_4$ 키실렌- d_{10} 용액에 Hmpic 리간드를 과량으로加하여 NMR 투브를 봉한 후 H_6 peak 를 조사한 결과 Fig. 3에 보인 바와 같이 18일까지는 $\text{W}(\text{IV})$ 에 배위된 9.51 ppm 위치에서 intensity 변화가 없었다. 그러나 24일 되었을 때 9.51 ppm peak의 intensity 가 줄어들면서 8.61 ppm (Hmpic의 H_6 위치) peak의 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 peak임을 확인하였다. 그리고 30일째는 상대적인 peak intensity ratio 가 거의 1 : 2였으며, 42일째는 9.51 ppm의 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 $W(epic)_4$ -퀴놀리놀염계에서 관찰된 것으로 특히 산소를 가진 디메칠술폭시드 용매에서 치환반응이 일어나지 않고 산소원자 전이의 산화반응을 하고 있음을 보고⁹하고 이를 고찰한 바 있다. 디메칠술폭시드의 산소원자가 유리되어 $W(epic)_4$ 를 산화시켜서 $WO_2(epic)_2$ 또는 WO_3 가 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_2O 를 1방울 가하여 측정한 결과 3시간 이내에 배위된 H_6 위치의 peak가 완전히 사라졌다. 한편 electronic absorption 스펙트라의 경우 Fig. 2의 ---선에서 보는 바와 같이 $90^\circ C$ 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 $90^\circ C$ 키실렌용액의 경우 $W(epic)_4$ $1.4 \times 10^{-4} M$ 에 Hmpic의 농도를 $1.7 \times 10^{-3} M$ (몰비, 1:12)과 $3.5 \times 10^{-3} M$ (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 drying 시킨 무극성용매에서 미량으로 존재하는 산소와 텅그스텐 금속이온과의 접촉이 많이 존재하는 리간드의 경우에 어렵게 하기 때문에 생각된다.

환경반응조건. 키실렌용액(B.P. $138^\circ C$)에서 Hmpic에 의한 $W(epic)_4$ 착물의 치환반응을 보기 위하여 8시간 환경시킨 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 작은 용매에서 $H(epic)_4$ 의 치환반응에 대한 반응속도론적 안정성을 $60\sim120^\circ C$ 및 키실렌이 환경조건에서 조사하였다. 공기접촉이 있을 경우 $60, 75^\circ C$ 에서는 10일 또는 4일간 안정하였으나 일정한 경향성을 알 수 없었다. Electronic absorption spectrum의 MLCT 흡수띠의 Intensity가 감소하는 속도상수값을 결정하여 본 결과 $90^\circ C$ 에서는 공기접촉여하에 상관없이 2일간~ 10^{-7} 의 속도상수값을 가지고 inert하였으나 공기접촉이 있는 2일 이후에는 $10^{-5}\sim10^{-6}$ 속도상수값을 가지고 흡수띠가 감소하였으며, 존재하는 리간드 농도의 제곱에 역비례하는 속도상수값을 얻었다. 공기 중의 산소접촉을 피하기 위하여 Ar 기체하에서 시료용액을 sealing하여 속도상수값을 얻은 결과 $90^\circ C$ 키실렌용액에서 50일까지 8.8×10^{-7} 값을 가지고 MLCT 흡수띠가 관찰되었다.

1H -NMR 스펙트럼은 배위된 질소에 인접한 양성자 H_6 위치의 peak가 이동이나 분리되지 않고 그 위치에서 intensity가 감소하고 새로운 H_6 위치 peak가 생성됨을 보아 $W(IV)$ 착물이 산화되면서 리간드를 잃음을 알 수 있었다. 이는 $W(epic)_4$ -퀴놀리놀염의 디메칠술폭시드 용액에서 고찰한 결과⁹와 일치하는 현상으로 $W(epic)_4 \rightarrow WO(epic)_3^{+} \rightarrow WO_2(epic)_2$ or WO_3 의 반응경로를 예상하였으며, $W(IV)$ 이온이 중간체로 $W(V)$ 로 되었다가 급속히 $W(IV)$ 로 산화되는 것으로 생각된다. 이상에서 고찰한 바와 같이 높은 온도와 격렬한 반응조건에서도 $W(epic)_4$ 의 치환반응은 일어나지 않았으며 반응속도론적으로 매우 안정한 inert 착물임을 확인하였다. 따라서 동일계열인 $W(mpic)_4$ 에 대하여 순환전류법으로 얻은 $W(IV) \rightarrow W(V)$ 의 산화전위가 0.404 ± 0.003 eV이고 MLCT의 에너지 ($\pi^{M \leftarrow d}$)가 2.07 ± 0.02 eV¹⁰임을 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*, 1803 (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).