DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 34, No. 6, 1990
Printed in the Republic of Korea

평면사각형 혼합 리간드 착물의 합성과 그 특성(제 1보) : Ni(II), Pd(II) 및 Pt(II)의 M(S-S)(N-N)형 착물의 합성과 분광학적 성질

吳相午† · 鄭德泳
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1990. 5. 17 접수)

Synthesis and Characterization of Square Planar Mixed-Ligand Complexes (I): Synthesis and Spectroscopic Property of M(S-S)(N-N) Type Complexes with Ni(II), Pd(II), and Pt(II)

Sang-Oh Oh† and Duck-Young Chung
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received May 17, 1990)

요 약. 새로운 평면사각형 혼합 리간드 착물을 합성하였다. 중심금속은 Ni(II), Pd(II) 및 Pt(II)이며 리간드는 dithiolene과 diimine이다. 이들 착물의 리간드 치환기의 변화에 따른 전자 스펙트럼의 관찰로부터 가시선 영역의 매우 강한 흡수띠는 HOMO에서 LUMO로의 전이에 의한 것이며 dithiolene에서 diimine 리간드로의 전하이동 전이에 해당된다. 여러 가지 용매계에서 이 전이는 Hush 이론을 따르는 혼합원자가 이핵착물의 원자가간 전이와 유사한 거동을 보이며, 내부배위권을 통한 전하이동 전이가 우세하게 일어난다. 음의 용매화 발색현상으로부터 전자전이에 의해 착물의 들뜬상태의 쌍극자가 감소 또는 반전되어 있음을 알 수 있다.

ABSTRACT. A series of new, square planar, and mixed-ligand complexes of Ni(II), Pd(II), and Pt(II) have been prepared. From the observation of electronic spectrum for the variation of the ligand substituents, the very intense absorption band in the visible range is by the electronic transition of dithiolene to diimine ligand, HOMO to LUMO. In the various solvent systems the IT band shows the similar behavior to IT transition of mixed-valence dinuclear complexes followed with Hush theory, happens to dominently by the inner sphere charge transfer transition. The negative solvatochromism represents that the excited-state electric dipole is reduced or reversed by the electronic transition.

서 론

현재까지의 혼합원자가(mixed valence, MV) 또는 원자가간(intervalence, IT) 전이금속 착물에 대한 대부분의 고찰은 환원된 금속과 산화된 금속으로 이루어진 이핵착물로 한정되어 왔다.[1,2] 금속-금속 상호작용이 약한 이들 착물에서의 금속→금속 전하이동 전이는 비교적 낮은 에너지 영역에서 나타나며 특히 전이에너지의 용매 의존성이 크다. 서로 다른 산화상태의 두 자리 리간드를 갖는 평면사각형의 단핵착물($L_{red}ML_{ox}$)도 혼합원자가 착물이라고 할 수 있으며, 특징적인 리간드→리간드 전하이동 전이가 나타난다. 이러한 종류의 대표적인 착물은 Miller[3] 등에 의해 보고된 1,2-dithiolene과 1,2-diimine의 니켈(II) 착물이다.

본 연구에서는 이러한 두 리간드의 궤도가 편재화된 단핵착물의 전하이동 전이에 대해 치환기 효과로부터의 전자 흡수 스펙트럼상의 해석과 Ni(II), Pd(II), Pt(II)의 중심금속의 영향을 조사하고 혼합원자가 이핵착물과 비교하여 용매효과를 고찰하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 모든 시약은 필요에 따라 정제 또는 특급을 그대로 사용하였으며 리간드인 disodium maleonitriledithiolate[4] $Na_2[S_2C_2(CN)_2]$와 dithiobenzilphosphoric ester[5]$(C_6H_5)_2C_2PS_4$, 5-nitrophenanthroline[6] $C_{12}H_8N_3O_2$ 및 출발물질인 dichlorophenanthroline platinum(II)[6] $Pt(phen)Cl_2$와 bis (dithiosemibenzil) complex[5] $M[S_2C_2(C_6H_5)_2]_2$, bis (1,2-diaminobenzene) nickel(II)[7] $Ni[C_6H_4(NH)_2]_2$ 등은 보고된 방법을 수정하여 합성하였다.

원소분석은 CARLO ERBA사의 STRUMENTAZIONE 1106, 적외선 흡수 스펙트럼은 JASCO사의 IR-700(400~4000 cm^{-1}), 전자 스펙트럼은 SHIMADZU사의 UV-265 등을 사용하여 측정하였다.

본 실험에 사용된 물질의 약어는 다음과 같다. 1,2-diphenylethylene dithiolate(S-S, ph), 1,2-dicyanoethylene dithiolate(S-S, CN), 1,10-phenanthroline(N-N, H), 5-nitro-1,10-phenanthroline(N-N, NO_2)

Ni(S-S, ph)(N-N, H)의 합성[3]. Ni(S-S, ph)$_2$ 0.5 g과 1,10-phenanthroline 0.3 g을 톨루엔 70 m*l*에 가하고 약 2시간 동안 환류시키면 어두운 보라색 결정이 생성된다. 이 용액을 뜨거운 상태에서 여과하고 톨루엔으로 씻은 후 진공 건조한다.

Ni(S-S, ph)(N-N, NO_2) 및 Pd(S-S, ph)(N-N, H), Pd(S-S, ph)(N-N, NO_2)의 합성. Ni(S-S, ph)(N-N, H)의 합성과정과 유사하지만 환류시간을 3시간 이상으로 한다.

Pt(S-S, ph)(N-N, H)의 합성. 물 50 m*l*에 Pt (N-N, H)Cl_2 0.05 g과 dithiobenzilphosphoric ester 약 10 m*l*를 가한 용액을 약 1시간 동안 환류시키면 물층과 검은 오일층으로 분리된다. 이 오일층을 따로 취하여 디클로로메탄 10 m*l*를 가한 후 다시 에테르를 과량 가한다. 이 용액을 여과하고 에테르로써 씻는다. 이 침전물은 다시 디클로로메탄에 완전히 녹이고 여과한 후 실리카 겔(Kieselgel 60 Merck, 70~230 mesh ASTM)의 칼럼(25 mm×150 mm)을 이용하여 분리한다. 분리된 용액으로부터 용매를 증발시켜 생성물을 얻는다.

Pt(S-S, ph)(N-N, NO_2)의 합성. Pt(S-S, ph) (N-N, NO_2)의 합성과정과 유사하지만 환류시간을 가급적 오래하고 실리카 겔 칼럼으로써 분리할 때 디클로로메탄으로 두 개의 띠를 제거한 후 아세톤으로써 세번째 띠를 용리시킨다.

Pt(S-S, CN)(N-N, H)의 합성. Pt(N-N, H)Cl_2 0.1 g과 (S-S, CN)염 0.05 g을 에탄올 70 m*l*에 가하고 약 4시간 동안 환류시킨다. 이 용액을 여과하고 에탄올 소량으로 씻은 후 얻어지는 침전물을 디클로로메탄으로써 반복 추출하여 정제한다.

Ni(S-S, CN)($C_6H_4(NH)_2$)의 합성. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.7 g을 녹인 에탄올 50 m*l* 용액을 $C_6H_4(NH_2)_2$ 0.33 g을 녹인 에탄올 50 m*l* 용액에 가한 후 6시간 동안 환류시킨다. 흰색 침전물이 생성된 이 용액에 (S-S, CN)염 0.55 g을 녹인 에탄올 50 m*l* 용액을 가하고 다시 5시간 동안 환류시킨다. 용액을 여과하고 에탄올, 아세톤, 에테르 순으로 씻은 후 얻어지는 생성물을 진공 건조시킨다.

결과 및 고찰

착물의 합성. 본 연구에서 합성한 혼합 리간드 착물의 합성과정은 다음과 같다.

1) M(S-S, ph)$_2$+(N-N, R) → M(S-S, ph) (N-N, R)
   M=Ni, Pd ; R=H, NO_2
2) Pt(N-N, R)Cl_2+(S-S, ph) → Pt(S-S, ph) (N-N, R)+Pt(S-S, ph)$_2$+other product
3) Pt(N-N, H)Cl_2+(S-S, CN) → Pt(S-S, CN) (N-N, H)
4) $NiCl_2+C_6H_4(NH_2)_2$ → unidentified product $\xrightarrow{(S\text{-}S,\ CN)}$ Ni(S-S, CN)($C_6H_4(NH)_2$)

이 과정에 의해 합성된 착물의 원소분석의 결과는 *Table* 1과 같으며, 실험치와 계산치가 비교적 좋은 일치를 보인다. 백금 착물은 크로마토그래피법이 사용된 일반적인 경우와 같이 낮은 수득률을 나타

Table 1. Elemental analysis of complexes

Complex	C(%)	H(%)	N(%)	Yield (%)
Ni(S-S,ph)(N-N,H)	64.94(64.83)	3.74(3.74)	5.39(5.82)	85
Pd(S-S,ph)(N-N,H)	58.83(58.98)	3.38(3.40)	5.13(5.29)	78
Pt(S-S,ph)(N-N,H)	50.05(50.51)	2.78(2.91)	4.50(4.53)	8
Ni(S-S,ph)(N-N,NO_2)	58.53(59.29)	3.15(3.23)	8.18(7.98)	55
Pd(S-S,ph)(N-N,NO_2)	53.73(54.36)	2.89(2.96)	7.12(7.32)	30
Pt(S-S,ph)(N-N,NO_2)	46.87(47.08)	2.48(2.57)	6.18(6.34)	6
Pt(S-S,CN)(N-N,H)	37.03(37.25)	1.58(1.55)	10.14(10.86)	35
Ni(S-S,CN)($C_6H_4(NH)_2$)	39.30(39.34)	2.50(1.97)	18.07(18.36)	75

*calculated value in parenthesis.

내었다.

적외선 흡수 스펙트럼. 모든 착물의 적외선 흡수 스펙트럼은 *Fig.* 1과 같은 양상으로 나타난다.

니켈족 금속의 $(S\text{-}S)_2$ 착물 및 $(N\text{-}N)_2$ 착물들[8~10]을 참고로 하여 확인한 결과, (N-N) 리간드에서의 방향족 C=C의 신축진동이 1300~1430 cm^{-1}, C=N의 신축진동이 1575~1620 cm^{-1}, N-O의 신축진동이 1500 cm^{-1} 부근에서 일어난다. (S-S) 리간드에서의 C-S 신축진동은 흔히 870~890 cm^{-1}에서 일어나지만 C-ph 신축진동과 짝지음에 의해 1140~1180 cm^{-1}에서도 나타난다. 그 밖에 C=N, N-N의 신축진동[11]은 각각 2250 cm^{-1} 부근과 3200~3500 cm^{-1}에서 일어난다. 이 착물의 금속-배위원자 신축진동과 굽힘진동은 흔히 100~400 cm^{-1} 영역에서 나타나지만 본 연구에서는 단지 리간드의 특성 흡수띠의 확인으로써 원소분석의 결과와 함께 합성된 착물의 동정에 이용하였다.

전자 스펙트럼. 모든 착물의 스펙트럼은 가시선의 장파장 영역(500~750 nm)에서 매우 강한 흡수띠(ε>3000)를 나타낸다. 이 흡수띠에 대한 Miller 등의 해석은 Schrauzer[12]와 Teo[13]의 $Ni(S\text{-}S, H)_2$의 $Ni(S\text{-}S, CN)_2$의 분자 궤도함수를 이용한 것이나 본 실험에서 합성한 착물들은 Herman[14] 등의 결과에 따라 LUMO가 $b_2(3b_{2g})$[15], HOMO가 $b_2(2b_{1u})$이고 전하이동 전이는 HOMO인 b_2에서 LUMO인 b_2로의 전이로 추정된다.

이러한 관점에서 *Fig.* 2의 전하이동 전이에 대한 치환기 효과를 보면, (S-S) 리간드에 전자끌게기를 갖는 착물은 전자주게기를 갖는 착물에 비해 더 높은 에너지 영역에서 흡수가 일어난다. 이것은 (S-S) 리간드 궤도가 우세하게 포함된 $b_2(2b_{1u})$ 궤도의 전자끌게 효과와 주게 효과에 의해 궤도가 안정화 또는 불안정화되어 HOMO→LUMO 전이에너지가 증가 또는 감소한다는 것으로 설명된다. (N-N) 리간드에 전자끌게기를 갖는 착물이 주게기를 갖는 착물보다 더 낮은 에너지 영역에서 흡수가 일어나는 것은 $b_2(3b_{2g})$ 궤도에 대해 (S-S) 리간드의 반대의 효과로써 설명된다. 그러나 이러한 치환기 효과의 크기는 중심금속에 따라 조금씩 다르며 특히 백금 착물의 경우 (N-N) 리간드의 치환기 효과는 매우 작게 나타난다. 이것은 백금(5*d*)의 궤도가 니켈(3*d*)이나 팔라 (4*d*) 궤도에 비해 보다 높은 에너지로써 분자 궤도에 참여하므로 LUMO에는 금속 궤도의 성분이 상당히 많이 포함하게 된다. 즉, *Fig.* 2에서 보듯이 (S-S) 리간드의 치환기 효과는 크게 나타나는데 비해 (N-N) 리간드의 경우는 약 5 nm의 작은 효과를 보인다.

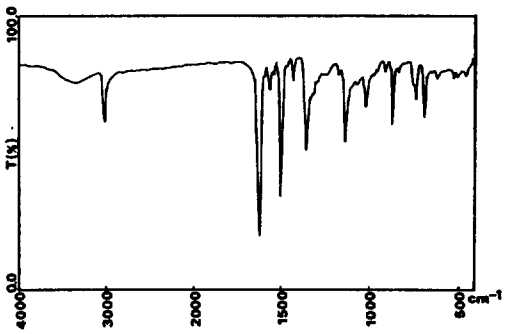


Fig. 1. Infrared spectrum of Pt(S-S, ph)(N-N, NO_2) with KBr pellet.

용매효과. 합성된 모든 착물의 전하이동 전이는

Table 2. Infrared spectral data[a] of complexes

Complex	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(C-S)[b]	ν(N-O)	ν(C≡N)	ν(N-H)
Ni(S-S,ph)(N-N,H)	1595(m)[c]	1420(s)	1150(w)			
Pd(S-S,ph)(N-N,H)	1650(m)	1425(s)	1150(w)			
Pt(S-S,ph)(N-N,H)	1590(m)	1423(s)	1142(m)			
Ni(S-S,ph)(N-N,NO_2)	1620(m)	1380(s)	1150(m)	1505(s)		
Pd(S-S,ph)(N-N,NO_2)	1620(m)	1335(s)	1145(m)	1505(s)		
Pt(S-S,ph)(N-N,NO_2)	1625(m)	1320(m)	1180(m)	1510(s)		
Pt(S-S,CN)(N-N,H)	1618(m)	1435(m)	1160(m)			
Ni(S-S,CN)($C_6H_4(NH)_2$)		1480(m)			2200(s)	3220(s)

[a]frequency in cm^{-1}, [b]coupling of ν(C-S) and ν(C-ph), [c]s, strong; m, medium; w, weak.

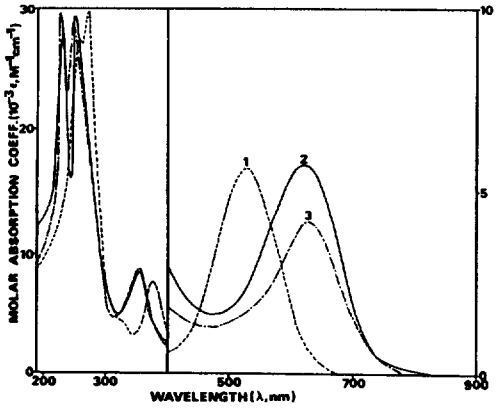


Fig. 2. Electronic spectra of Pt(S-S,CN)(N-N,H)(1), Pt(S-S,ph)(N-N,H)(2), and Pt(S-S,ph)(N-N,NO_2) (3) in CH_2Cl_2.

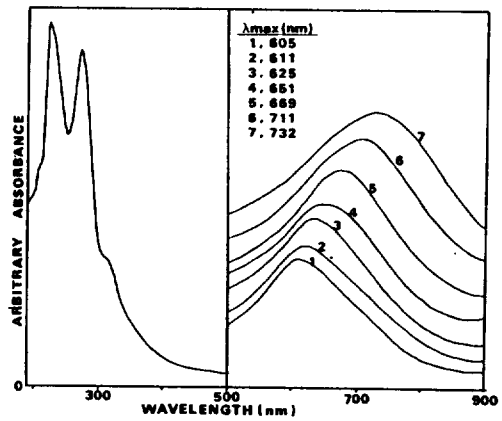
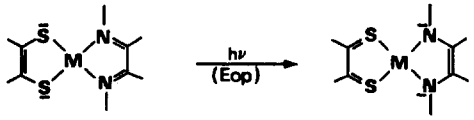


Fig. 3. Eletronic spectra of Ni(S-S,ph)(N-N,NO_2) in the following solvent (mixtures by volume):1, CH_3CN;2, CH_3CN-CH_2Cl_2 (4:1);3, CH_3CN-CH_2Cl_2(2:3);4, CH_2Cl_2;5, CH_2Cl_2-toluene(3:2);6, CH_2Cl_2-toluene(1:4);7, toluene.

각 리간드의 치환기와 금속 뿐만 아니라 용매에 대한 의존성도 크다. *Fig.* 3에서 보는 바와 같이 매우 강한 음의 용매화 발색현상(solvatochromism)[16]을 나타내는데 이 현상은 가시선 영역의 전하이동 전이 흡수띠(605~732 nm)에는 크게 나타나지만 자외선 영역의 흡수띠에는 거의 나타나지 않는다.

Hush[17]와 Marcus[18] 이론이 적용되는 전하이동 전이에 대한 용매효과의 고찰은 주로 금속→금속 전하이동 전이를 나타내는 이핵금속의 혼합원자가 착물에 대해 한정되어 있으나 원자가간 전이에 적용되는 이들 이론이 M(S-S)(N-N)의 단핵금속 착물에도 적용되는지를 조사해 보았다.



편재화된 혼합원자가 이핵금속 착물의 원자가간 전하이동 전이에 대한 분광학적 연구결과[19~24]에 따르면 전이자리를 독립 진동자로 취급했을 때, 전이 에너지(E_{op})는 Frank-Condon 에너지에 대해 분자내 내부 배위권 전이와 외부 배위권 전이의 두 요소로 나누어진다[22~24].

$$E_{op}=\chi_{in}+\chi_{out} \quad (1)$$

즉, χ_{in}과 χ_{out}는 전자전이의 Frank-Condon 에너지에 대해 분자내 내부 배위권 진동에 의한 기여와 매질의 총체적 진동에 의한 기여를 나타내는 항이다. 또한 광학적 전자전이에 대한 용매의 편극효과를 유전 연속 모델(dielectric continum model)로 취급하였을 때 다음 식[19]이 얻어진다.

Table 3. Electronic spectral data and solvent parameters

Complex	A[a]	B	C	D	E	F	G	H
Ni(S-S,ph)(N-N,H)	14397	14705	15990	16426	16972	16756	17251	17409
Pd(S-S,ph)(N-N,H)	15286	15640	16622	17283	17885	17813	17996	18443
Pt(S-S,ph)(N-N,H)	13650	14091	15198	15723	16474	16208	16802	16811
Ni(S-S,ph)(N-N,NO_2)	13441	13657	14628	15610	15902	16103	15684	16265
Pd(S-S,ph)(N-N,NO_2)	13900	14092	15099	15868	16610	16868	16711	17006
Pt(S-S,ph)(N-N,NO_2)	14091	14205	15050	15778	16118	16078	16327	16709
Pt(S-S,CN)(N-N,H)	16621	16741	18136	18790	18903	19255	19605	19510
Ni(S-S,CN)($C_6H_4(NH)_2$)	12584	12702	13604	14290	14503	14787	14832	14975
$1/D_{op}-1/D_S$	.0061	.0569	.2685	.3826	.4367	.4630	.4933	.5268
E_T[b]	34.5	33.9	39.1	41.1	45.0	43.8	42.3	46.0

[a] cm^{-1} in following solvents: A, Benzen; B, Toluene; C, Chloroform; D, Dichloro methane; E, Dimethylsulfoxide; F,N,N-Dimethylformamide; G, Acetone; H, Acetonitrile, [b] kcal mol^{-1}, from reference 16.

Table 4. Experimental results from plots of E_{op} vs. $[1/D_{op}-1/D_s]$ for the electronic absorption band of the complexes

Complex	slope	*y int*	r[a]	χ_{in}	χ_{out}[b]	ε_{max}[c]
Ni(S-S,ph)(N-N,H)	5644	14380	99.4	41.1	4.6	5001
Pd(S-S,ph)(N-N,H)	5756	15226	99.4	43.5	4.0	3202
Pt(S-S,ph)(N-N,H)	5998	13643	99.1	39.0	5.2	5878
Ni(S-S,ph)(N-N,NO_2)	5452	13365	98.4	38.2	3.6	9210
Pd(S-S,ph)(N-N,NO_2)	6211	13724	98.8	39.2	3.9	4878
Pt(S-S,ph)(N-N,NO_2)	5258	13748	97.8	39.3	3.7	4260
Pt(S-S,CN)(N-N,H)	5877	16510	99.5	47.2	4.6	5620
Ni(S-S,CN)($C_6H_4(NH)_2$)	4774	12463	99.7	35.6	3.3	5257

[a] correlation coefficient in percent, [b] kcal mol^{-1}, in CH_3Cl, [c] $M^{-1}cm^{-1}$, in CH_2Cl_2.

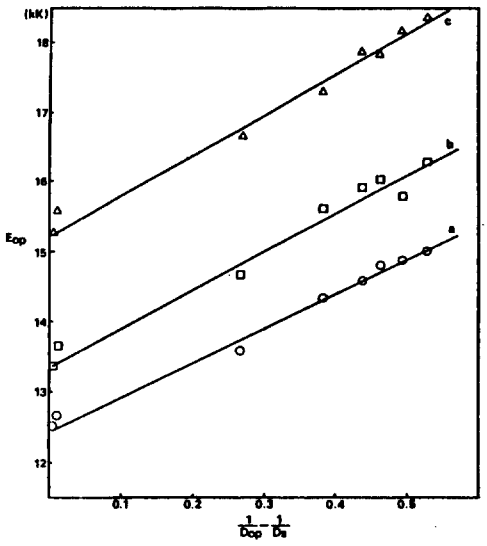


Fig. 4. Plots of E_{op} vs. $[1/D_{op}-1/D_s]$ for electronic absorption bands of the Ni(S-S,CN)($C_6H_4(NH)_2$)(a), Ni(S-S,ph)(N-N,NO_2)(b), and Pd(S-S,ph) (N-N,H)(c).

$$\chi_{out}=\cdot e^2\left(\frac{1}{2r_1}+\frac{1}{2r_2}-\frac{1}{d}\right)\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right) \quad (2)$$

$$\chi_{in}=\frac{4n}{2}\left(\frac{f_1f_2}{f_1+f_2}\right)(\Delta r)^2 \quad (3)$$

$$E_{op}=\frac{4n}{2}\left(\frac{f_1f_2}{f_1+f_2}\right)(\Delta r)^2 + e^2\left(\frac{1}{2r_1}+\frac{1}{2r_2}-\frac{1}{d}\right)\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right) \quad (4)$$

이핵금속 착물의 경우 이 식의 n은 한 개 중심금속에 대한 금속-리간드의 결합의 수이며 f_1과 f_2는 각 결합의 힘상수, Δr은 결합길이의 차, e는 단위전자하전, r_1과 r_2는 중심금속 각각의 반경, d는 두 금속간의 거리, D_s는 매질의 정적 유전상수이고, D_{op}는

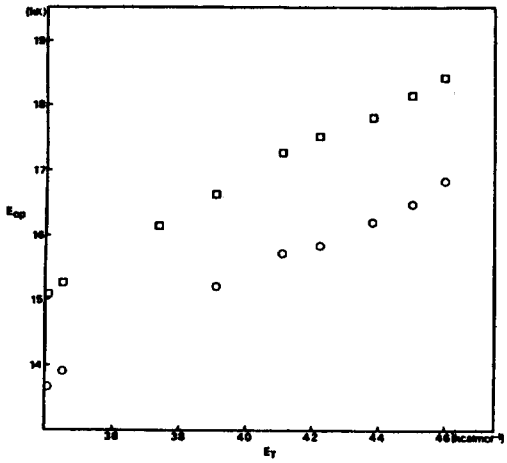


Fig. 5. Plots of E_{op} vs. E_T value for Pt(S-S, ph) (N-N,H) (O) and Pd(S-S, ph)(N-N,H) (□).

광학적 유전상수로써 굴절률의 제곱에 해당한다. 이 관계식으로부터 E_{op}는 용매의 성질인 $[1/D_{op}-1/D_s]$에 대해 선형으로 도시된다. 그런데 이 이론이 적용될 수 있는 계는 분자의 바닥상태에서의 전자 비편재화도(α^2)[21,24]가 매우 작아야 한다.

$$\alpha^2=\frac{(4.2\times10^{-4})\varepsilon_{max}\nu_{1/2}}{\nu_{max}d^2} \qquad (5)$$

$\nu_{1/2}$는 최대 흡수띠의 절반 높이에서의 띠 나비이다.

이핵금속 착물에 주로 적용된 이상의 관계를 본 실험의 단핵금속 착물에 적용하여 보면 α^2은 근사적으로 5×10^{-2}이며 식 (4)의 결과는 *Fig.* 4와 같다. *Table* 4에서 보는 바와 같이 이들 착물에 대한 직선의 기울기는 큰 변화가 없다. 이것은 착물들의 구조가 같고 단지 중심금속의 크기가 조금씩 차이가 나므로써 기울기 항($1/r_1$, $1/r_2$, $1/d$)에 작은 차이를 나타내기 때문이다. 또한 E_{op}에 대한 χ_{in}의 기여가 약 90%로써 용액상에서 이들 착물의 전하이동 전이는 내부권 전이가 지배적으로 진행됨을 보인다.

이들 착물의 전하이동 전이 흡수띠와 용매의 성질의 상관관계의 조사는 이외에도 Kosower Z[25], Reichardt E_T[16], 굴절률$(n^2-)/(2^{n^2}+1)$, 유전상수 $1/D$[26], Gutmann DN[27] 등의 여러 가지 파라미터에 대해서도 시도해 보았다. 이 가운데에서 용매 분자의 기하학적 구조가 고려된 용매 극성의 척도인 E_T 파라미터와 선형관계(*Fig.* 5)를 보인다. 이 결과는 착물의 바닥상태가 상당한 전기적 쌍극자 성분을 가짐으로써 극성이 큰 용매에 의해 안정화되고 들뜬상태에서는 이 쌍극자 성분이 감소 또는 반전됨으로써 불안정화됨을 의미한다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. D. Reidel, "Mixed-Valence Compounds", D. D. Brown Ed, Dordrecht, Holland, (1980).
2. T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 94 (1973).
3. T. R. Milller and I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6970 (1973).
4. E. I. Stiefel, L. E. Bennett, and *et al*, *Inorg. Chem.*, **9**, 281 (1970).
5. G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1483 (1965).
6. R. C. Conrad and J. V. Rund, *Inorg. Chem.*, **11**, 129 (1972).
7. A. L. Balch and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5201 (1966).
8. G. Wilkinson, "Comprehensive Coordination Chemistry". Vol. 2, Pergamon Press, (1987).
9. G. Wilkinson, *ibid*, Vol. 5, (1987).
10. C. W. Schlapfer and K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **14**, 1338 (1975).
11. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy", Chap. Two, W. B. Saunders Co., (1979).
12. G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3585 (1965).
13. Reference 3, Page 6978.
14. Z. S. Herman, R. F. Kirchner, *et al*, *Inorg. Chem.*, **21**, 46 (1982).
15. Level in parenthesis is of D_{2h}, $M(S-S)_2$.
16. C. Reichardt, *Angew. Chem. Int.*, **4**, 29 (1965).
17. (a) C. G. Allen and N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 357 (1967).
    (b) N. S. Hush, *ibid*, **8**, 391 (1967).
    (c) N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 557 (1961).
18. (a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956);

(b) R. S. Marcus, *ibid,* **43,** 679 (1965); (c) N. Sutin, R. A. Marcus, *Inorg. Chem.,* **14,** 213 (1975), and references cited therein.

19. C. Creutz, *Inorg. Chem.,* **17,** 3728 (1978).
20. N. S. Bayliss and E. G. McRae, *J. Phys. Chem.,* **58,** 1002 (1954).
21. R. W. Callahan, *et al, J. Am. Chem. Soc.,* **99,** 1064 (1954).
22. M. J. Powers and T. J. Meyer, *ibid,* **102,** 1289 (1980).
23. J. C. Curtis, B. P. Sullivan, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.,* **22,** 224 (1983).
24. B. P. Sullivan and T. J. Meyer, *ibid,* **19,** 752 (1980).
25. E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.,* **80,** (a) 3253 (1958); (b) 3261 (1958); (c) 3267 (1958).
26. S. P. Chattophdhyay and B. N. Bhowmik, *Spectrochim. Acta,* (a) **37A,** 5 (1981); (b) **37A,** 445 (1981).
27. V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York, 1980.