

평면사각형 혼합 리간드 착물의 합성과 그 특성 (제 2보): Ni(II), Pd(II) 및 Pt(II)의 M(S-S)(N-N)형 착물의 친전자성 및 친핵성 반응

吳相午* · 鄭德泳

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1991. 7. 29 접수)

Synthesis and Characterization of Square Planar Mixed-Ligand Complexes (II): Electrophilic and Nucleophilic Reaction 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 July 29, 1991)

요 약. M(S-S, ph)(N-N, H) (M=Ni(II), Pd(II), Pt(II); (S-S, ph)=1,2-diphenylethylenedithiolate; (N-N, H)=1,10-phenanthroline) 착물의 친전자성 및 친핵성 리간드 반응을 조사하였다. norbornadiene과의 반응성은 중심금속의 역결합의 정도에 의존하며 2,5-dithia-3,4-diphenyl-tricyclo[4,4,1,0]-undeca-3,8-diene을 생성하였다. methyl iodide와의 반응은 (N-N, H) 리간드의 이탈 능력에 지배되며 메틸화된 M(S-S, ph)₂ 착물을 생성하였다. 이 반응의 주생성물은 열 분해에 의해 얻어진 α, α' -bismethylthiostilbene(CH₃S-SCH₃, ph)의 구조로부터 M(CH₃S-SCH₃, ph)(S-S, ph)로 확인되었다. 친핵성 리간드 반응을 이용하여 M(S-S, CN)(N-N, H) ((S-S, CN)=1,2-dicyanoethylenedithiolate)의 새로운 혼합 리간드 착물을 합성하였다.

ABSTRACT. The electrophilic and nucleophilic reactions of M(S-S, ph)(N-N, H) (M=Ni(II), Pd(II), Pt(II); (S-S, ph)=1,2-diphenylethylenedithiolate; (N-N, H)=1,10-phenanthroline) complexes have been investigated. Reaction with norbornadiene depended upon the back donating ability of the central metal ion and produced 2,5-dithia-3,4-diphenyl-tricyclo[4,4,1,0]-undeca-3,8-diene. In the reaction with methyl iodide, the effect of cleavage of (N-N, H) ligand affected the yield of methylated M(S-S, ph)₂ product. The structure of the thermolysis product, α, α' -bismethylthiostilbene (CH₃S-SCH₃, ph) of methylated complexes indicates that the main product of the nucleophilic reaction is M(CH₃S-SCH₃, ph)(S-S, ph). We have synthesized a new mixed-ligand complex M(S-S, CN)(N-N, H) ((S-S, CN)=1,2-dicyanoethylenedithiolate) through the nucleophilic reaction of ligand.

서 론

배위된 mercaptide와 alkyl halide의 반응이 Blostrand¹에 의해 처음 알려진 이래 황을 배위 원자로 하는 리간드의 친핵성 및 친전자성 리간드 반응은 많은 연구진에 의해 조사되었다. Busch 등²은 니켈(II) 또는 팔라듐(II)에 배위된 mercaptamine을 alkyl halide와 반응시켜 thioether를 얻었고 리간드로써의 thioether는 반응전의 mercapto-

amine에 비해 배위 능력이 감소한다는 것을 알았다. Thompson 등³은 착물의 유기화학적 반응에서 중심금속이 전자적 효과나 입체적 효과 또는 에너지 전이 등에 중요한 영향을 미치며 중심금속 이온의 배위권이 주형으로써 작용하여 입체 선택적인 위치에 있는 반응 기와의 반응을 유도하는 주형 효과에 대한 여러 가지 인자를 조사하였다. Vleck⁴는 Co, Ni, Cu, Zn 등의 1,2-dicyanoethylenedithiolate 착

물을 요오드화 메탄과 반응시켜 *cis*-1,2-bis(methylmercapto)-1,2-dicyanoethylene을 얻었으며, 이들 착물의 전기화학적 거동⁵과 EPR 스펙트럼 및 반응 속도론적 실험 결과로부터 dithiolene 리간드의 알킬화 반응은 이 리간드의 전자 편재화도에 크게 의존한다는 사실을 알았다. Baker⁶와 Schmitt 등⁷은 *bis*(*cis*-1,2-perfluoromethylene-1,2-dithiolato)와 *bis*(1,2-diphenylethylenedithiolate)의 Ni(II) 착물이 olefin과 반응하여 황-탄소 원자의 결합을 통한 1:1 첨가 생성물을 생성하는 과정에 대하여 반응속도론적 고찰과 반응 기구에 대한 분자 궤도함수론적 해석을 시도하였으며 Wing 등은 X-선 회절로써 첨가 생성물의 구조를 확인하였다.

이와 같이 bisdithiolene의 M(S-S)₂형 착물은 그 전자 구조적 특성에 의해 친핵성 및 친전자성의 상반되는 두 반응성을 나타내는데 지금까지 보고된 연구 결과를 볼 때 이러한 성질은 공명고리를 이루는 dithiolene 리간드가 중요한 요소로써 작용하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 dithiolene과 diimine 리간드의 혼합 리간드 착물인 M(S-S)(N-N)형 착물의 중심금속의 변화에 따른 알킬 화합물 및 olefin 화합물과의 반응성을 조사해 보고자 하였다.

실 험

시약 및 기기. 착물의 반응 및 합성에 사용된 모든 시약은 특급을 그대로 사용하였다.

C, H, N 원소분석은 CARLO ERBA사의 STRUMENTAZIONE 1106을 이용하였고, 적외선 흡수 스펙트럼은 PERKIN-ELMER사의 RATIO RECORDING 1430 INFRARED SPECTROPHOTOMETER (1400~200 cm⁻¹)로써 KBr 원판법으로 측정하였으며, 전자 흡수 스펙트럼은 SHIMADZU사의 UV-265, ¹H NMR은 BRUKER사의 FT NMR(300 MHz), Mass 스펙트럼은 KRATOS사의 MASS 25 RFA를 이용하여 측정하였다.

착물 및 반응 생성물의 분리는 Silica gel(Kieselgel 60 Merck, 70~230 mesh ASTM)의 column(25 mm×10 mm) 또는 thin layer plate를 이용하였다. 반응에 사용된 리간드 및 착물의 합성은 제 1보에

발표⁹되었으며 본 실험에 사용된 리간드의 약어는 다음과 같다.

(S-S, ph) = 1,2-diphenylethylenedithiolate, (S-S, CN) = 1,2-dicyanoethylenedithiolate, (CH₃S-SCH₃, ph) = α,α'-bismethylthiostilbene, (N-N, H) = 1,10-phenanthroline.

Norbornadiene과의 반응. M(S-S, ph)(N-N, H) (M=Ni(II), Pd(II), Pt(II)) 0.1 g을 바로 증류된 norbornadiene 10 ml에 가하고 약 7일간 저어주었다. 이 용액을 여과하고 과량의 메탄올로 씻은 후 여과액과 씻은액을 합치고 진공 건조시켰다. 건조된 고체를 키실렌-메탄올로써 여러 번 재결정하여 건조시킨 후 110°C에서 진공 승화시켜 흰색 결정의 2,5-dithia-3,4-diphenyl-tricyclo[4,4,1,0]-undeca-3,8-diene을 얻었다. 반응 착물의 중심 금속에 따른 이 화합물이 수득률은 15%(니켈 착물), 25%(팔라듐 착물), 10%(백금 착물)이었다. Anal. calc. (%) for C₂₁H₁₈S₂: C, 75.41, H, 5.42; Found: C, 75.48, H, 5.81; ¹H NMR (CDCl₃/TMS) δ(ppm): 7.10(t, 10 H, 2ph), 6.24(t, 2H, 2CH=), 3.66(d, 2H, 2CH-S), 3.03(m, 2H, 2CH), 1.73(m, 2H, CH₂); MS (m/e, %): M⁺ 334(28), 268(100), 121(29).

요오드화 메탄과의 반응. M(S-S, ph)(N-N, H) (M=Ni(II), Pd(II), Pt(II)) 0.1 g을 메탄올(또는 디클로로메탄) 50 ml에 가하여 약 30분간 가열한 후 과량의 요오드화 메탄을 가하고 24시간 환류시켰다. 생성물인 메틸화된 M(S-S, ph)₂를 여과하고 메탄올로 여러 번 씻은 후 디클로로메탄-헵탄으로써 두 번 이상 재결정하였다. 중심금속에 따른 생성물의 수득률은 60%(니켈 착물), 85%(팔라듐 착물), 25%(백금 착물)이었다.

Anal. calc. (%) for NiC₂₈H₂₄N₂S₂: C, 62.83, H, 4.57; Found: C, 62.44, H, 4.52; ¹H NMR(CDCl₃/TMS) δ(ppm): 7.15(m, 20H, 4ph), 2.35(s, 6H, 2 CH₃).

Anal. calc. (%) for PdC₂₈H₂₄N₂S₂: C, 58.01, H, 4.22; Found: C, 58.29, H, 4.74; ¹H NMR(CDCl₃/TMS) δ(ppm): 7.20(m, 20H, 4ph), 2.50(s, 6H, 2 CH₃).

Anal. calc. (%) for PtC₂₈H₂₄N₂S₂: C, 50.76, H, 3.69; Found: C, 50.28, H, 3.46; ¹H NMR(CDCl₃/

TMS) δ (ppm) : 7.20(m, 20H, 4ph), 2.70(s, 6H, 2CH₃).

메틸화된 착물의 열분해. 위의 반응 생성물인 메틸화된 착물을 190°C 내지 220°C에서 열분해시키면서 진공 승화시켜 노란색의 혼합물을 얻었다. 이 고체를 Thin Layer Chromatography로써 분리하여 흰색의 α, α' -bismethylthiostilbene를 얻었다. 반응 착물의 중심금속에 따른 이 화합물의 수득률은 85% (니켈 착물), >85% (팔라듐 착물), >(백금 착물)이었다.

Anal. calc. (%) for C₁₆H₁₆S₂: C, 70.54, H, 5.92; Found: C, 71.10, H, 6.12; ¹H NMR(CDCl₃/TMS) δ (ppm) : 7.40(m, 10H, 2ph), 7.09(m, 10H, 2ph), 1.94(s, 6H, 2CH₃), 1.74(s, 6H, 2CH₃); MS (m/e, %): M⁺ 272(100), 210(96), 178(60), 165(30), 121(28).

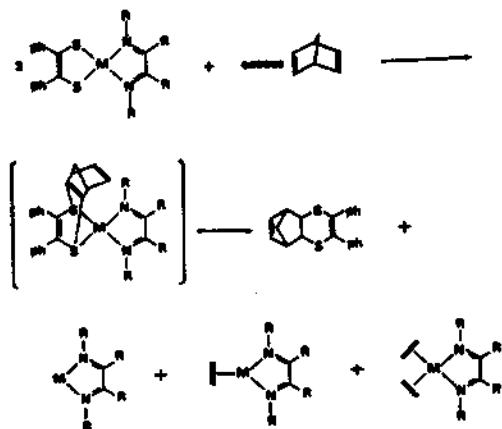
Ni(S-S, CN)(N-N, H)의 합성. [(n-C₄H₉)₄N]₂[Ni(S-S, CN)₂] 0.5 g과 Ni(S-S, ph)₂ 0.33 g을 아세톤 150 ml에 가하고 6시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 진공 증발시켜 얻어지는 검은색 고체를 메탄올 30 ml로써 두 번 씻고 아세톤-이소부틸 알코올 (2:1 v/v) 150 ml에 녹였다. 이 용액을 진공 증발시켜 아세톤을 거의 제거한 후 여과하여 여과액에 소량의 헵탄을 조금씩 천천히 가하여 침전물을 얻었다. 이것을 여과한 후 아세톤-이소부틸 알코올로써 재결정하여 [(n-C₄H₉)₄N][Ni(S-S, ph)(S-S, CN)]의 검은색 결정을 얻었다. 생성된 [(n-C₄H₉)₄N][Ni(S-S, ph)(S-S, CN)] 0.2 g을 취하여 메탄올 40 ml에 가한 후 50% (w/w) 수산화 나트륨 수용액 0.08 ml와 NaBH₄ 0.012 g을 가하여 약 1시간 동안 가열하였다. 이 용액에 요오드화 메탄 0.14 g을 가하고 40시간 이상 방치하여 짙은 갈색의 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 여과하고 메탄올로 여러 번 씻은 후 건조시켰다. 이 갈색 고체 0.1 g을 취하여 (N-N, H) 0.05 g과 섞고 미세하게 갈아서 시험관에 넣어 오일 증탕에서 150°C로 가열하여 용융시킨 후 냉각시켰다. 냉각된 고체를 비이커에 옮기고 디클로로메탄 300 ml를 가하여 녹인 후 여과하고 여과액은 silica gel column으로써 분리하였다. 분리된 용액을 진공 증발시킨 후 헵탄을 가하여 짙은 푸른색의 생성물을 얻었다.

Yield(%) for NiC₁₆H₆N₄S₂: 20; Anal. calc. (%) : C, 50.69, H, 2.13, N, 14.85; Found: C, 51.21, H, 2.24, N, 14.89; ¹H NMR(d₆-DMSO/TMS) δ (ppm) : 8.23(m, 2H, 2CH), 8.84(m, 2H, 2CH), 8.90(m, 2H, 2CH), 9.20(d, 2H, 2CH-N); IR(KBr) ν (cm⁻¹) : 2179(s, C≡N), 846(s, C-S), 420(m, Ni-S), 220(s, Ni-N).

결과 및 고찰

Norbornadiene과의 반응. M(S-S, ph)(N-N, H) 착물은 olefin의 일종인 norbornadiene(bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-diene)과 친전자성 리간드 반응을 통하여 thioether 화합물인 2,5-dithia-3,4-diphenyltricyclo[4.4.1.0]-undeca-3,8-diene을 생성하였다. (S-S, ph) 리간드의 황 원자는 중심금속의 역결합에 의해 전자밀도가 증가되지만 이 리간드의 킬레이트 고리는 중심금속을 포함하여 공명 혼성된 전자구조를 가짐으로써 황 원자의 전자를 잘 분산시키므로 M(S-S, R)₂ 착물의 예^{6a,10}에서와 같이 (S-S, ph) 리간드는 상당한 친전자성을 가진다. (N-N, H) 리간드의 질소 원자는 황 원자에 비해 전자밀도가 낮으므로 더 큰 친전자성을 가질 것으로 예상되지만 해테로 고리 방향족 화합물인 이 리간드에서의 친전자성 첨가 반응은 방향을 갖는 고리의 안정도에 의해 일어나기 어렵다. 또한 금속-황 원자의 결합이 금속-질소 원자의 결합보다 강하므로 (S-S, ph) 리간드가 금속에 결합된 상태에서 반응하여 norbornadiene의 결합에 의한 황 원자의 전자 밀도 감소와 리간드의 입체장애 등에 의해 금속-황 원자의 결합은 약화되고 norbornadiene이 결합된 (S-S, ph) 리간드인 쉽게 이탈된다. dithiatricyclic 화합물의 수득률은 반응 착물의 중심금속에 따라 다르다. 즉 hard metal인 니켈(II)은 역결합을 통해 황 원자의 친전자성을 감소시키며, 팔라듐(II)과 그 크기가 비슷하고 5d 원자가 전자를 갖는 백금(II)도 비교적 큰 전자밀도를 가지므로 보다 강한 역결합으로써 황 원자의 친전자성을 감소시킨다. 이러한 경향은 반응물인 각 금속착물로부터 생성되는 dithiatricyclic 화합물의 수득률(팔라듐 착물>니켈 착물>백금 착물)의 비교로부터 유추된다. 그리고 norbornadiene

이 결합된 (S-S, ph) 리간드가 이탈될 때 착물의 중심금속은 0가로 환원되며, 고체로 얻어지는 이 생성물은 매번의 실험 때마다 원소분석에 의한 성분 원소의 함량비가 다른 값을 나타내므로써 그 조성을 확인할 수 없었다. 0가의 산화상태를 갖는 착물은 2배위 구조로 비교적 안정하게 존재하지만 olefin 이나 alkyne 등의 불포화 탄화수소와 반응하여 안정한 3배위 또는 4배위 착물을 생성하기도 한다^{11,12}. 따라서 이 고체 생성물은 $M^0(N-N, H)$, $M^0(N-N, H)$ (norbornadiene) 및 $M^0(N-N, H)$ (norbornadiene)₂ 등과 미반응 착물의 혼합물로 추정된다. 2,5-dithia-3,4-diphenyl-tricyclo[4,4,1,0]-undeca-3,8-diene은 C, H, N 원소분석, Mass 스펙트럼, ¹H NMR 스펙트럼으로써 확인하였다.



Scheme 1. Reaction process of complex with norbornadiene.

요오드화 메탄과의 반응. norbornadiene과의 친전자성 리간드 반응의 결과로 볼 때 $M(S-S, ph)(N-N, H)$ 착물과 요오드화 메탄과의 친핵성 리간드 반응은 일어나지 않을 것으로 예상되지만 실험 결과 메틸화된 $M(S-S, ph)_2$ 착물이 얻어졌다. 이 반응 과정에서는 Fig. 1과 같이 반응 용액의 전자 흡수 스펙트럼으로부터 769 nm에서 나타나는 $[Ni(S-S, ph)_2]^{2-}$ 착물의 특성 흡수띠를 확인함으로써 (N-N, H) 리간드의 결합이 먼저 끊어지고 다른 분자의 (S-S, ph) 리간드가 결합하는 과정에 의해 친핵성을 갖는 중간체 $[M(S-S, ph)_2]^{2-}$ 가 생성됨을 확인하였다. 중간체의 생성은, 빈 3d 궤도를 가지는

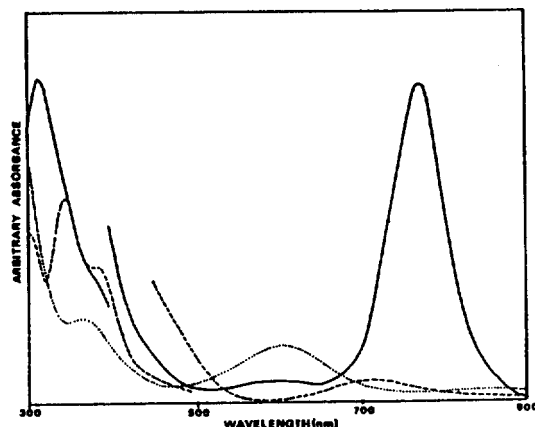
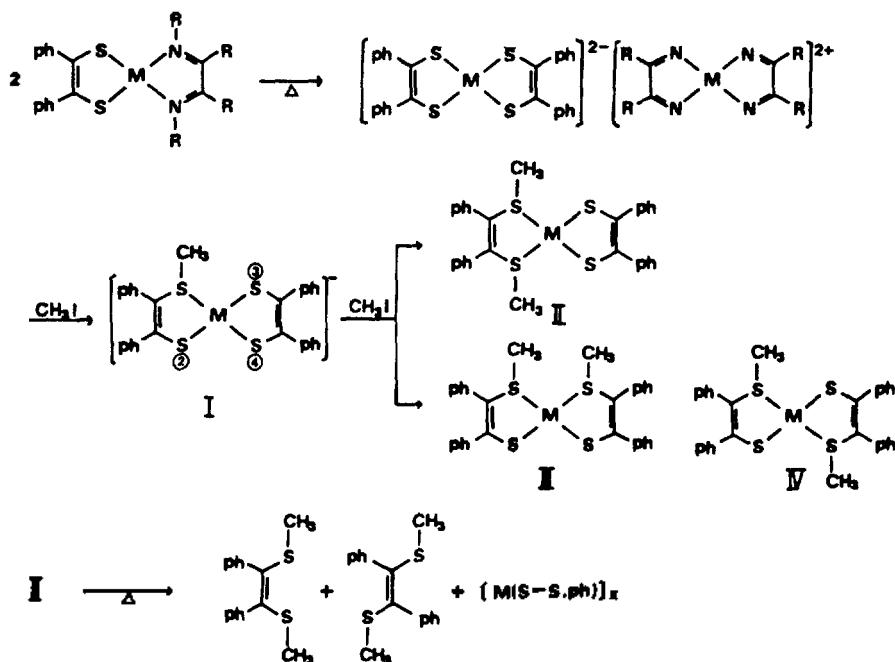


Fig. 1. Electronic absorption spectra of CH_2Cl_2 solution of $Ni(S-S, ph)(N-N, H)$ and CH_3I after reflux for 5 hours (—), reactant $Ni(S-S, ph)(N-N, H)$ (·····), and product $Ni(CH_3S-SCH_3, ph)(S-S, ph)$ (-----).

황 원자는 중심금속의 역결합에 의해 강하게 결합되어 있는데 반해 질소 원자는 상대적으로 약한 결합을 하고 있으므로 비교적 쉽게 이탈될 수 있기 때문으로 보인다. 따라서 이 반응은 (N-N, H) 리간드가 이탈하여 $[M(S-S, ph)_2]^{2-}$ 음이온 중간체가 생성되는 과정과 생성된 중간체의 (S-S, ph) 리간드가 메틸기와 반응하여 최종 생성물인 메틸화된 착물이 얻어지는 두 단계 과정으로 크게 나누어 볼 수 있다. 1,10-phenanthroline이나 α, α' -bipyridyl 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서의 금속-질소 원자의 신축진동에 의한 흡수에너지 경향¹⁴에서 나타나는 바와 같이 일반적으로 착물의 금속-질소 원자 결합의 세기는 백금 > 니켈 > 팔라듐의 순서를 나타내며 이러한 결합 세기 즉 (N-N, H) 리간드의 이탈 능력으로부터 이 리간드의 이탈에 의해 생성되는 중간체의 수득률은 동일한 반응 조건에서 백금(II) 착물의 경우가 가장 낮을 것으로 생각된다. 중간체인 $[M(S-S, ph)_2]^{2-}$ 착물에서의 팔라듐(II)은 니켈(II)이나 백금(II)에 비해 전자밀도가 작은 soft metal로써 황 원자의 전자를 쉽게 수용하므로 이 착물의 황 원자는 친핵성이 작고 반면에 니켈(II)은 이온의 크기가 작은 hard metal로써 결합된 황 원자의 전자를 잘 수용하지 못하므로 황 원자는 비교적 친핵성이 크다. 특히 백금(II)은 팔라듐(II)이나 니

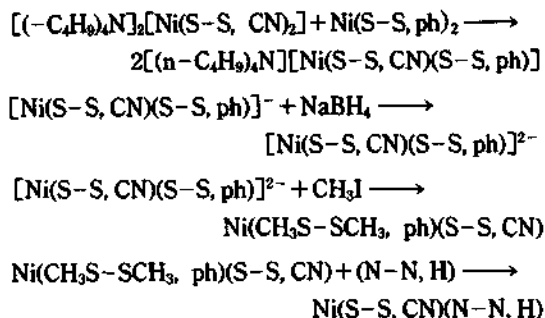
젤(II)에 비해 큰 전자밀도를 가지며 결합된 황 원자의 역결합이 가장 강하므로 황 원자의 친핵성은 상당히 크다. 따라서 중간체로부터 메틸화된 $M(S-S, ph)_2$ 착물의 생성과정은 금속-황 원자의 전자 분포에 의한 황 원자의 친핵성에 영향을 받으며 이 경향은 중간체 생성 과정에서 금속-질소 원자의 결합 세기에 의해 추정되는 중간체 수득률의 비교와는 상반된다. 그런데 동일한 반응 조건에서의 최종 생성물의 수득률은 팔라듐(II), 니켈(II), 백금(II) 착물의 순서로 감소하며 이러한 결과로부터 메틸화 반응은 첫번째 과정인 중간체 생성 과정의 (N-N, H) 리간드 이탈의 용이도에 크게 지배됨을 알 수 있다. 중간체인 $[M(S-S, ph)_2]^{2-}$ 에 두번째 메틸기의 결합은 화합물 I의 ②, ③, ④자리 모두에서 일어날 수 있으며, II, III, IV 화합물은 그 구조로 볼 때 1H NMR 스펙트럼으로는 잘 구별되지 않는다. 그러나 메틸기가 결합되면 황 원자의 전자 밀도가 감소하고 금속-황 원자의 결합력이 약해지므로 메틸기가 결합된 자리는 이러한 성질로써 구별된다. 즉 메틸화된 착물을 열분해시킨 결과 ①, ②자리에 메틸기가 결합된 α, α' -bismethylthiostilbene(CH_3S-SCH_3, ph)이 약 85%의 높은 수득률로써 얻어졌으며

이는 두번째 메틸기가 거의 지배적으로 ②자리에 결합한다는 것을 알 수 있다. Thin Layer Chromatography로써 분리된 α, α' -bismethylthiostilbene은 *cis*와 *trans* 이성체의 혼합물이었다. *trans* 이성체가 생성되는 과정은, 분해에 의해 생성된 *cis*- α, α' -bismethylthiostilbene이 olefin π 전자의 1전자 이동을 통해 $[M(S-S, ph)]_2$ 의 전자 부족 중심금속과 결합하여 탄소-탄소 라디칼의 단일결합이 이루어지고 *trans*형으로 회전되는 것으로 추정된다. 이들 생성물은 C, H, N 원소분석, Mass 스펙트럼 및 1H NMR 스펙트럼으로부터 확인되었다. 1H NMR 스펙트럼에서의 *cis* 이성체는 7.09 ppm과 1.94 ppm에서, *trans* 이성체는 7.40 ppm과 1.74 ppm에서 각각 phenyl 및 methyl기 양성자의 띠가 나타났으며 이들 두 종류의 띠 각각의 면적비로부터 이성체의 생성비(*cis* 70%, *trans* 30%)를 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 여러 가지 dithioether 유도체의 합성에 $M(S-S)_2$ 및 $M(S-S)(N-N)$ 계 착물이 이용될 수 있다는 사실을 알 수 있으며 본 실험에서는 비교적 합성이 어려운 (S-S, CN) 리간드를 갖는 혼합 리간드 착물 중에서 $Ni(S-S, CN)(N-N, H)$ 착물의 합성에 메틸화 반응과 리간드 교환 반응을 적용하여 보았다.



Scheme 2. Reaction process of complex with methyl iodide.

리간드 교환 반응을 이용한 혼합 리간드 착물의 합성



이 합성 과정의 첫째 단계는 bisdithiolene 착물의 리간드 교환 반응 통한 혼합 리간드의 bisdithiolene 착물의 합성 방법¹⁵을 응용한 것이다. 위의 반응식에서 sodium borohydride에 의해 -2가로 환원된 착물의 두 리간드(S-S, ph)와 (S-S, CN)은 메틸화 반응에 대해 경쟁적 관계에 있으나(S-S, ph) 리간드는 phenyl 치환기의 전자주개 효과에 의해 황 원자의 전자밀도를 증가시킴으로써 친핵성 반응이 반대의 전자 유발 효과를 갖는 (S-S, CN) 리간드보다 더 용이하게 일어난다. 그런데 (S-S, ph) 리간드가 메틸화되면 메틸기와 결합에 의한 황-금속 결합의 세기는 감소하기 때문에 황 원자의 배위 능력은 감소되고 열 분해 또는 다른 종류의 리간드와의 치환 반응에 의해 쉽게 떨어져 나가게 된다. 따라서 지금까지 잘 합성되지 않았던(S-S, CN) 리간드를 갖는 혼합 리간드 착물의 합성은 이러한 방법의 이용이 유용하다.

본 연구는 과학재단 기초(일반) 연구비의 지원

으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사올 드립니다.

인 용 문 헌

1. C. W. Blomstrand, *Z. Prakt. Chem.*, **38**, 529 (1888).
2. D. H. Busch, D. C. Jicha, M. C. Thompson, J. W. Wrathall, and E. Blinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3642 (1964).
3. M. C. Thompson and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3651 (1964).
4. A. Vlcek, Jr., *Inorg. Chim. Acta*, **43**, 35 (1980).
5. A. Vlcek, Jr. and A. Vlcek, *Inorg. Chim. Acta*, **34**, L189 (1979).
6. J. R. Baker, A. Hermann, and R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6486 (1971).
7. R. D. Schmitt, R. M. Wing, and A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4394 (1969).
8. R. M. Wing, G. C. Tustin, and W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1935 (1970).
9. S. O. Oh and D. Y. Chung, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 593 (1990).
10. G. N. Schrauzer, R. K. Y. Ho, and R. P. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3508 (1970).
11. J. A. Davis, C. T. Eagle, D. E. Otts, and U. Venkataraman, *Organomet.*, **5**, 1264 (1986).
12. L. Abis, A. Sen, and J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2915 (1978).
13. G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3585 (1965).
14. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Wiley-Interscience, John Wiley and Sons Inc., 1970, part III.
15. A. Davidson, J. A. McCleverty, E. T. Shawl, and E. J. Wharton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 830 (1967).