

propiedades espectroscópicas y electroquímicas de complejos de Ni (II) y Cu (II) con algunas bases de Schiff tetradentadas *

Juan Vargas M.** y Juan Costamagna M.***

RESUMEN: Se informa sobre la síntesis y caracterización de complejos de níquel (II) y cobre (II) con bases de Schiff tetradentadas derivadas de salicilaldehídos bromosustituidos y 1,2 diaminoetano y 1,3 diaminopropano. Se realizaron mediciones de voltametría cíclica en N,N'-dimetil formamida y se correlacionaron estos resultados con las estructuras de los complejos en solución.

SUMMARY: Complexes of nickel (II) and copper (II) with tetradentate Schiff bases derived from bromide-substituted salicylaldehydes with 1,2-diamineethane and 1,3-diaminepropane are synthesized and characterized. Cyclic voltammograms are performed in N,N'-dimethylformamide. These results are correlated with the structures of the complexes in solution.

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en Diciembre de 1981.

** Facultad de Ciencia, Universidad de Chile.

*** Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile, (ex-Universidad Técnica del Estado).

INTRODUCCION

La reactividad química de complejos de metales de transición depende, en general, de sus propiedades redox. Esto ha sido confirmado para un gran número de complejos naturales y sintéticos que contienen ligantes tetradentados cíclicos principalmente.¹ Estos compuestos se caracterizan por presentar una gran variedad de reacciones químicas tales como: deshidrogenación oxidativa del ligante,² alquilación metálica³ y sustitución del ligante.⁴ El éxito de estas reacciones está íntimamente relacionado con la presencia de altos o bajos estados de oxidación intermediarios del ion central en los complejos.

Las propiedades redox de complejos con ligantes macrociclos sintéticos han sido activamente estudiadas en la última década.⁵ Estas estructuras cíclicas sintéticas, ofrecen una amplia gama de tamaños del anillo macrociclo y de tipos y grados de insaturación. Estas características, y el hecho de que los complejos macrociclos son generalmente más resistentes a la pérdida del metal en comparación con sus respectivos acíclicos,⁶ hacen que estos ligantes tengan una mayor tendencia para estabilizar un amplio rango de estados de oxidación del ion metálico coordinado.

Por otra parte, existe una limitada información respecto a las propiedades redox de complejos con ligantes tetradentados acíclicos. Patterson y Holm⁷ han realizado un estudio de los efectos electrónicos y estructurales en el comportamiento electroquímico de complejos de Cu(II) con este tipo de ligantes. Pletcher y colaboradores⁸ estudiaron recientemente la dependencia entre la estructura de complejos de Ni(II) con ligandos derivados del N,N'Bis (saliciliden) etilendiamina y parámetros electroquímicos y el mecanismo y cinética de las reacciones acopladas.

En este trabajo presentamos los resultados de voltametría cíclica y espectroscopia electrónica para una serie de complejos neutros acíclicos de níquel (II) y cobre (II), cuyas fórmulas están simbolizadas en la figura 1.

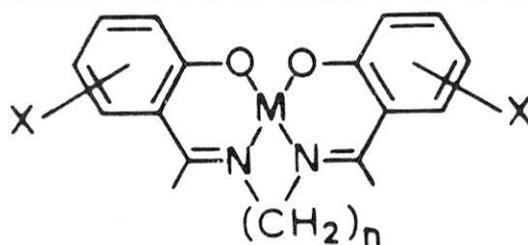


Figura 1.

M : Cu (II), Ni (II); n : 2,3; X : 5 Br, 3,5 Br₂. Ni (5BrSA)₂ En: N,N'-bis-(5-bromosaliciliden)-1,2-diaminoetano níquel (II). Ni (3,5Br₂SA)₂ En: N,N'-bis-(3,5-dibromosaliciliden)-1,2-diaminoetano níquel (II). Ni (5BrSA)₂ Pn : N,N'-bis-(5-bromosaliciliden)-1,3-diaminopropano níquel (II). Ni (3,5Br₂SA)₂ Pn : N,N'-bis-(3,5-dibromosaliciliden)-1,3-diaminopropano níquel (II). Cu (5BrSA)₂ En : N,N'-bis-(5-bromosaliciliden) -1,3-diaminoetano cobre (II). Cu (5BrSA)₂ Pn : N,N'-bis-(5-bromosaliciliden) -1,3-diaminopropano cobre (II).

Los resultados son analizados e interpretados en términos de las posibles relaciones existentes entre estructuras en solución y capacidad de estabilizar estados oxidación anómalos.

PARTE EXPERIMENTAL

Los complejos se sintetizaron de acuerdo a las técnicas usuales en este tipo de trabajo.⁹ Los datos analíticos para las bases de Schiff tetradentadas y sus complejos de níquel (II) y cobre (II) se muestran en la Tabla 1.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer 621 en el rango de 4000-200 cm⁻¹ en pastillas de KBr. Los espectros de resonancia magnética de protones, fueron registrados en un espectrofotómetro Varian T-60 utilizando CDC₁₃ y (CD₃)₂SO

TABLA I.
 Datos analíticos, de RMN-H¹ (solución) y espectros infrarrojos (sólidos) para bases de Schiff tetradentadas y sus complejos de Ni(II) y Cu(II).

Compuestos	Estequiometría	Análisis(a)				Espectros RMN-H ¹ (ppm)					Espectros IR (cm ⁻¹)		
		o/o C	o/o H	o/o N	o/o M	H-C-N	OH	-CH ₂ ^(b)	-CH ₂ ^(c)	Aromática	C-N	-C=C	C-O
(5BrSA) ₂ En ^(d)	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Br ₂	45.10	3.31	6.57	—	8.24	13.05	3.94	—	6.7-7.4	1622	1560	1268
		45.60	3.39	6.42	—								
[Ni(5BrSA) ₂ En]	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₂ Ni	39.80	2.50	5.80	12.16	—	—	—	—	—	1615	1585	1310
		39.62	2.73	5.96	12.15								
[Cu(5BrSA) ₂ En]	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₂ Cu	39.41	2.47	5.74	13.02	—	—	—	—	—	1640	1580	1305
		39.72	2.53	5.79	13.07								
(5BrSA) ₂ Pn	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₂ Br ₂	47.91	3.78	6.36	—	8.27	13.30	3.72 _(t)	2.1 _(q)	6.7-7.4	1625	1600	1270
		47.37	3.98	6.23	—								
[Ni(5BrSA) ₂ Pn]	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₂ Br ₂ Ni	41.09	2.84	5.64	11.82	—	—	—	—	—	1600	1575	1310
		40.49	2.92	5.82	11.81								
[Cu(5BrSA) ₂ Pn]	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₂ Br ₂ Cu	40.70	2.81	5.58	12.66	—	—	—	—	—	1620	1600	1310
		40.63	3.01	5.74	12.70								
(3,5Br ₂ SA) ₂ En ^(d)	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₂	32.91	2.07	4.80	—	8.62	(e)	4.10	—	7.7-7.9	1630	1575	1280
		32.25	2.04	4.93	—								
[Ni(3,5Br ₂ SA) ₂ En]	C ₁₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br ₄ Ni	29.99	1.57	4.37	9.17	—	—	—	—	—	1630	1575	1310
		30.11	1.62	4.66	9.21								
(3,5Br ₂ SA) ₂ Pn	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₂ Br ₄	34.15	2.35	4.68	—	8.25	14.22	3.75 _(t)	2.1 _(q)	7.3-7.7	1620	1580	1280
		33.98	2.63	4.87	—								
[Ni(3,5Br ₂ SA) ₂ Pn]	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₄ Ni	31.19	1.84	4.31	8.96	—	—	—	—	—	1620	1575	1310
		31.22	1.91	4.46	8.89								

(a) Primera línea, porcentaje calculado; segunda línea, encontrado; (b) protones alfa; (c) protones beta; (d) RMN-H¹ en (CD₃)₂SO, el resto en CDCl₃; (e) intercambio con el agua del solvente; (t) triplete; (q) quintuplete.

como solventes y tetrametilsilano como referencia interna. Los espectros ultravioleta-visibles se registraron en un espectrofotómetro Carl-Zeiss DMR-22; en emulsión de Nujol y en solución de N,N' dimetilformamida en celdas de cuarzo de un centímetro.

Los voltamogramas cíclicos fueron obtenidos en un equipo P.A.R. 174-175 usando electrodo de carbono vítreo, calomelano y platino como electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo respectivamente. Se trabajó con soluciones de N,N' dimetilformamida con LiClO₄ anhidro 0.1 M como electrolito soporte en atmósfera de nitrógeno.

En la Tabla 1 se muestran los datos de RMN-H¹ que caracterizan a los ligantes libres y que sugieren el predominio de la forma tautomérica enol-imino.¹⁰ Las medidas para los complejos no fueron satisfactorias debido a la escasa solubilidad que éstos presentan.

En esa misma tabla se muestran, además, los datos de espectros infrarrojos para algunas frecuencias de ligantes y complejos. Los corrimientos observados para las frecuencias de las bandas ν C=N, ν C-O y ν C=C que forman parte de los anillos quelatos, son consistentes con la coordinación del ion metálico central a través de los átomos donores N₂O₂. Este hecho está de acuerdo con lo informado para compuestos de coordinación análogos.¹¹

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se encuentran resumidos los resultados de espectros electrónicos para los complejos de Ni(II) y Cu(II) en solución de N,N' dimetilformamida. En la figura 2 se muestran algunos espectros característicos. Los espectros electrónicos en solución indican una estructura cuadrada plana para los complejos [Ni(5BrSA)₂En] y [Ni(3,5Br₂SA)₂Pn], dado que presentan una sola banda en la región de 17000 a 18000 cm⁻¹ que puede ser asignada a la transición ¹B_{1g} ← ¹A_{1g}. Este hecho es consistente con lo informado para compuestos similares.¹² Para el complejo [Ni(5BrSA)₂Pn] el espectro electrónico sugiere una estructura seudotetraédrica: la banda de 6900 cm⁻¹ puede ser asignada a la transición ³A₂(F) ← ³T₁(F); en la región de los 15000 a 17000 cm⁻¹ presenta una banda de absorción desdoblada que puede ser asignada a la transición ³T₁(P) ← ³T₁(F). El desdoblamiento es explicado¹³ en términos de acoplamiento spin-órbita. Por otra parte, el complejo [Ni(3,5Br₂SA)₂En] muestra también la existencia de especies con estereoquímica seudotetraédrica en solución: las absorciones a 14700 y 7000 cm⁻¹ son asignadas a las transiciones ³A₂(F) ← ³T₁(F) y ³T₁(P) ← ³T₁(F) características.¹³ La banda débil ubicada en 20.8 Kk puede ser asignada a una transición prohibida por spin ¹T₂(D) ← ³T₁(F).¹³

TABLA 2.
Espectros electrónicos de complejos de níquel (II) y cobre (II)
en solución de N, N'-dimetilformamida.

Compuestos	Transiciones (a)			Estructura
	d-d	n-π*		
(5BrSA) ₂ En	—	23.8(400)	30.6(8300)	—
[Ni(5BrSA) ₂ En]	17.8(160)	24.3(5600)	30.7(7400)	Planar
[Cu(5BrSA) ₂ En]	16.8(310)	—	27.4(10200)	Planar
(5BrSA) ₂ Pn	—	24.1(600)	30.7(10000)	—
[Ni(5BrSA) ₂ Pn]	6.9(65) 15.2(79)	—	26.2(4650)	Seudotetraédrica
[Cu(5BrSA) ₂ Pn]	17.2(80) 16.5(200)	—	27.3(10000)	Planar
(3,5Br ₂ SA) ₂ En	—	23.4(4350)	29.9(4500)	—
[Ni(3,5Br ₂ SA) ₂ En]	7.0(80) 14.7(315) 20.8(160)	—	25.1(8100)	Seudotetraédrica
(3,5Br ₂ SA) ₂ Pn	—	23.4(5200)	29.9(4600)	—
[Ni(3,5Br ₂ SA) ₂ Pn]	17.2(250)	—	26.2(14000)	Planar

(a) Valores en kK. Entre paréntesis extinción molar, ε, en l. mol. cm⁻¹.

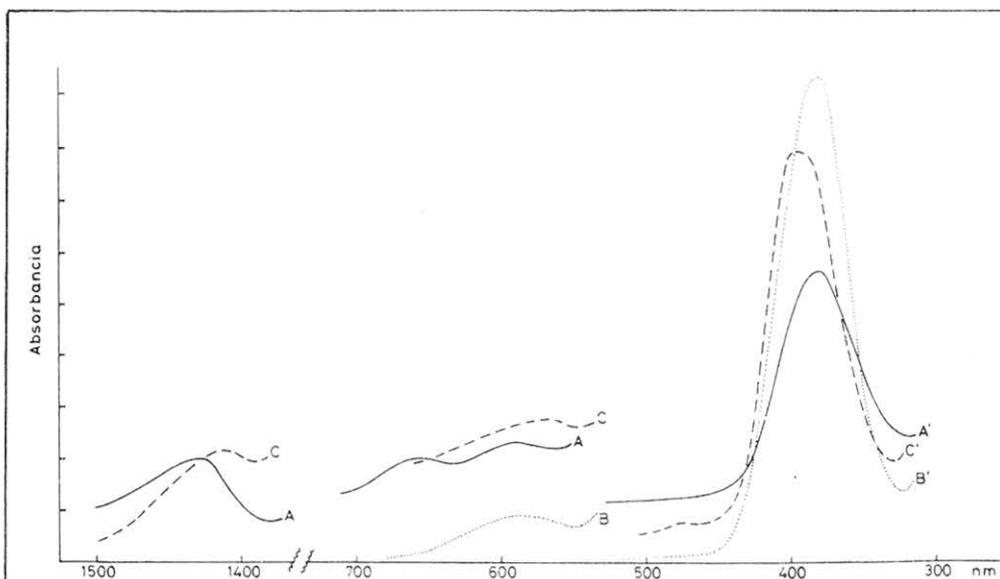


Figura 2.

Espectros electrónicos: $[\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$ $1,0 \times 10^{-3}$ M (A), $1,0 \times 10^{-4}$ M (A'); $[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}]$ $1,0 \times 10^{-3}$ M (B), $1,0 \times 10^{-4}$ M (B'); $[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}]$ $1,0 \times 10^{-3}$ M (C), $1,0 \times 10^{-4}$ M (C') en N,N'-dimetilformamida.

Para los complejos $[\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}]$ y $[\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$ los espectros electrónicos dan cuenta de una estructura cuadrada plana con bandas de absorción en la región de 16000 a 18000 cm^{-1} que pueden ser asignadas a la transición ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$.¹³

En la Tabla 3 se muestran los resultados de voltametría cíclica para los complejos metálicos en estudio. Los resultados para los complejos $[\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}]$ y $[\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}]$ no fueron satisfactorios debido a su escasa solubilidad en N,N'-dimetilformamida.

TABLA 3.
Complejos tetradentados de níquel (II) y cobre (II). Datos de Voltametría Cíclica.^(a)

Compuestos	$E_{pc}^{(b)}$	$E_{pa}^{(b)}$	ΔE_p	E°	Cupla
$[\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{En}]$	-1,36	-1,30	0,06	-1,33	Ni(II)-Ni(I)
	0,82	0,88	0,06	0,85	Ni(II)-Ni(III)
$[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}]$	0,51	0,57	0,06	0,54	Ni(II)-Ni(III)
$[\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$	0,49	0,55	0,06	0,52	Ni(II)-Ni(III)
$[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}]$	-1,22	-1,16	0,06	-1,19	Ni(II)-Ni(I)
	0,54	0,60	0,06	0,57	Ni(II)-Ni(III)
	0,80	0,86	0,06	0,83	
$[\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}]$	-0,74	-0,62	0,12	-0,60	Cu(II)-Cu(I)
	-0,93	-1,08	0,15	-1,01	Cu(II)-Cu(I)
$[\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$	-0,86	-0,80	0,06	-0,83	Cu(II)-Cu(I)

(a) En Volts.

(b) E_{pc} y E_{pa} : potenciales de picos catódico y anódico, respectivamente.

Para complejos de cobre, con puentes dimetilen (En) y trimetilen (Pn), la característica estructural de más importancia es su estereoquímica planar en solución de DMF⁷ como se deduce a partir de las bandas d-d en la Tabla 2.

Los voltamogramas obtenidos en el complejo $[\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$ permiten señalar que existe una onda con un $E_{pc} = -0.86$ y $E_{pa} = -0.80$ V. Esta da una separación de 60 mV que se mantiene constante al variar la velocidad de barrido como se puede apreciar en la figura 3a; en la figura 3b se puede observar que la función corriente vs velocidad, (criterio de Nicholson-Shain)¹⁴ es independiente de la velocidad.

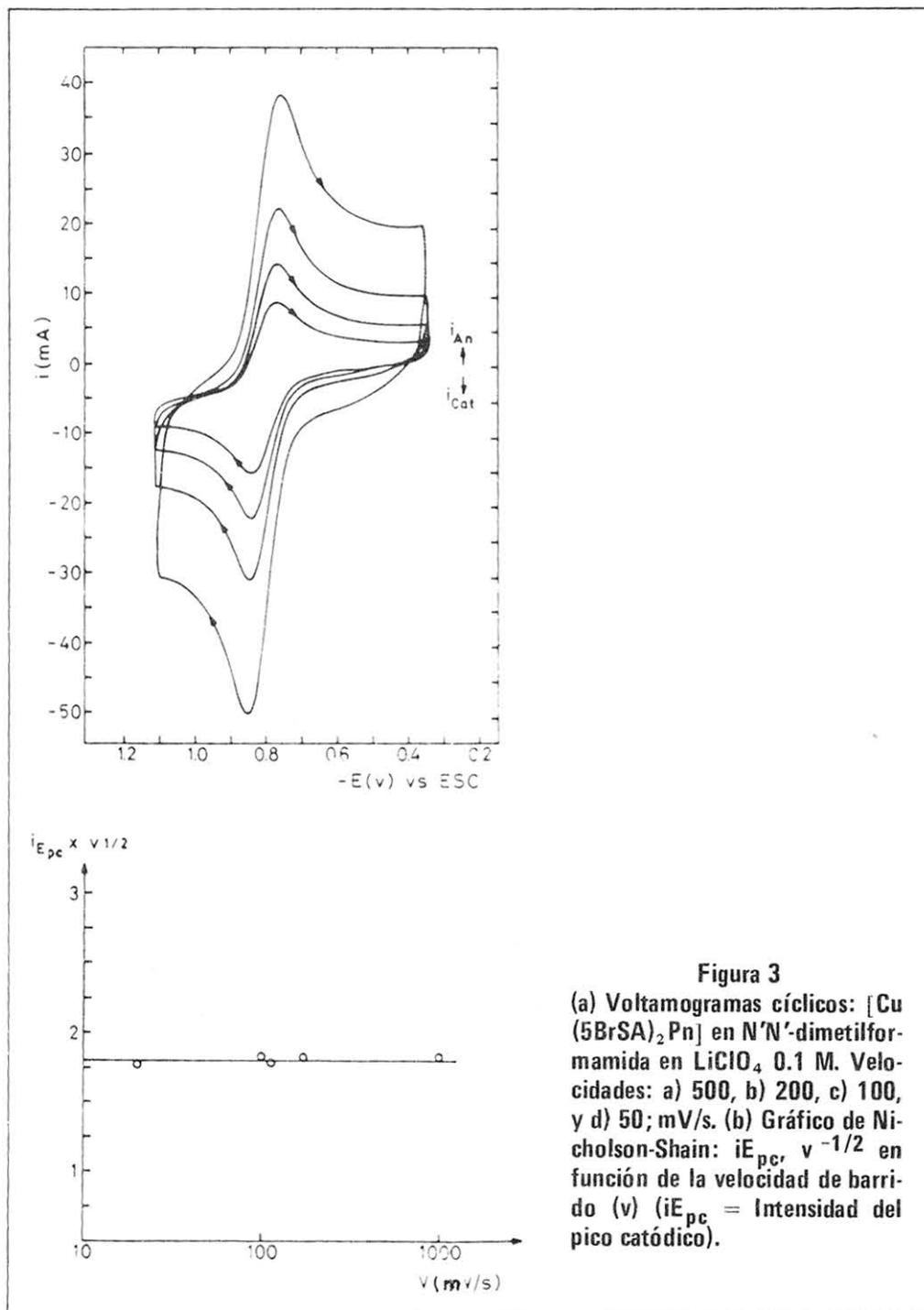
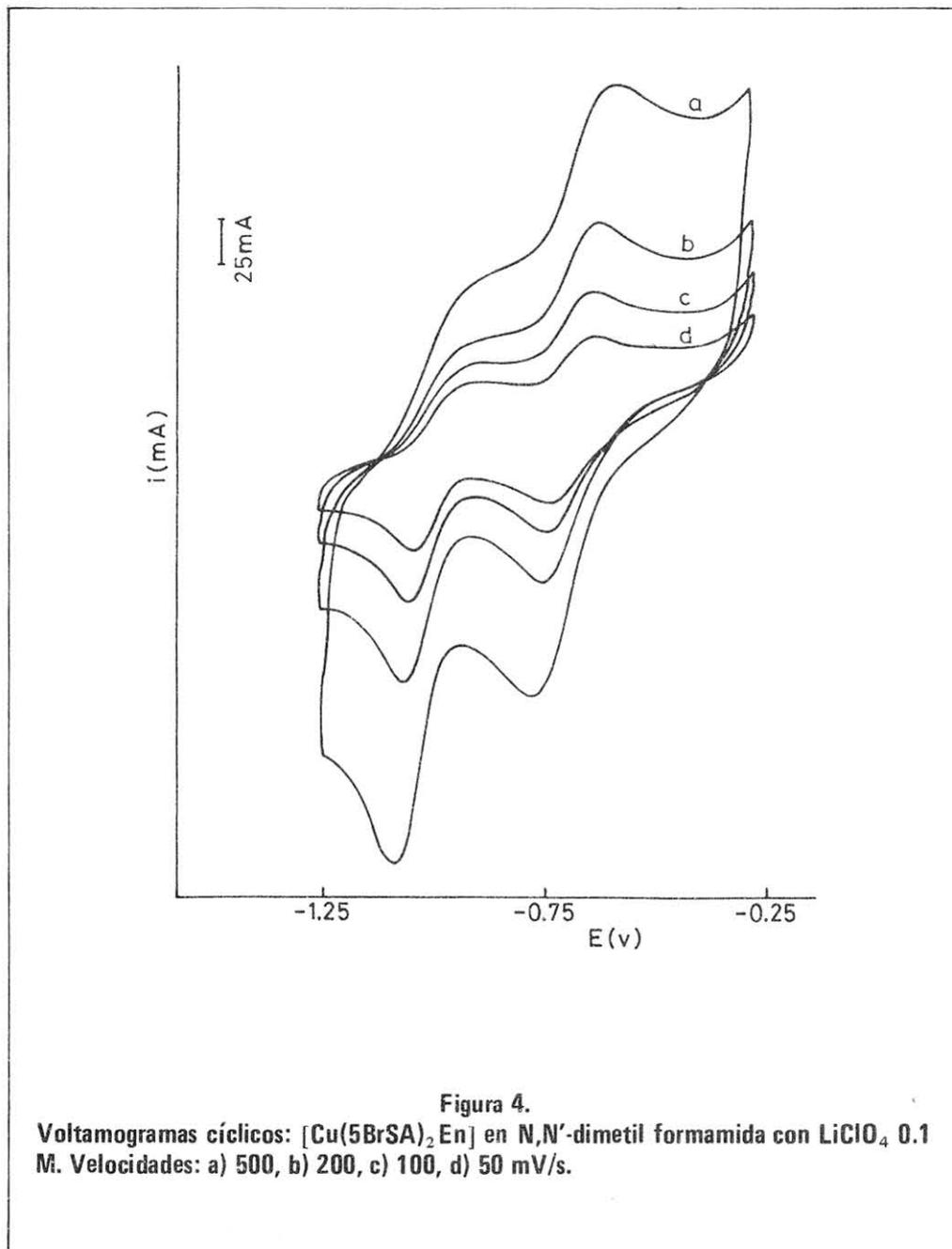


Figura 3
 (a) Voltamogramas cíclicos: $[\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$ en N,N' -dimetilformamida en LiClO_4 0.1 M. Velocidades: a) 500, b) 200, c) 100, y d) 50; mV/s. (b) Gráfico de Nicholson-Shain: $i_{E_{pc}} \times v^{-1/2}$ en función de la velocidad de barrido (v) ($i_{E_{pc}}$ = Intensidad del pico catódico).

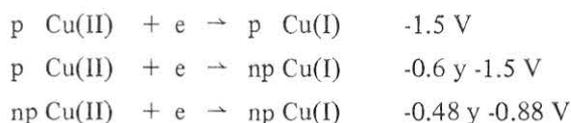
Estos hechos son consistentes con una reacción de transferencia de carga reversible, que puede asignarse a la reacción Cu(II) - Cu(I). Este resultado es comparable con otros⁷ en que el Cu(II) coordinado como bisquelato o complejo macrociclo experimenta un proceso electroquímicamente reversible.

El comportamiento electroquímico del complejo [Cu(5BrSA)₂En] se aprecia en la figura 4.



Allí se observan dos ondas con potenciales centrados en -0.68 y -1.01 V (vs ECS) que sugiere la idea de que existen dos especies electroquímicamente activas.⁷ Para cada una de ellas la separación de los picos es superior a 100 mV y aumenta cuando sube la velocidad de barrido. Esto puede ser interpretado como debido a procesos irreversibles de reducción Cu(II) → Cu(I).

Patterson y Holm⁷ han informado sobre una relación entre estructura y rango de potencial al cual una reacción se produce. Aceptando que el Cu(I) está tetracoordinado al ligante y que puede haber estructura distorsionada, los criterios de relación serían (p: planar; np: no planar):



De acuerdo a esto, tanto en $[\text{Cu}(5\text{BrSA})_2\text{En}]$ como en $[\text{Cu}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}]$ la reducción del Cu(II) planar lo llevaría a Cu(I) no planar.

De acuerdo a la figura 5, el complejo $[\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{En}]$ presenta dos procesos reversibles de transferencia de un electrón; el primero de ellos con un potencial de -1.33 V es asignado a la cupla Ni(II)/Ni(I). El segundo proceso reversible con un potencial de 0.85 V es asignado a la cupla Ni(II)/Ni(III). Ambos procesos muestran una separación de picos de 60 mV y no existen corrimientos de los picos por aumento de velocidad, lo cual es consistente con un proceso reversible de transferencia de un electrón.¹⁴ En la misma figura se muestra el voltamograma cíclico barrido a diferentes velocidades.

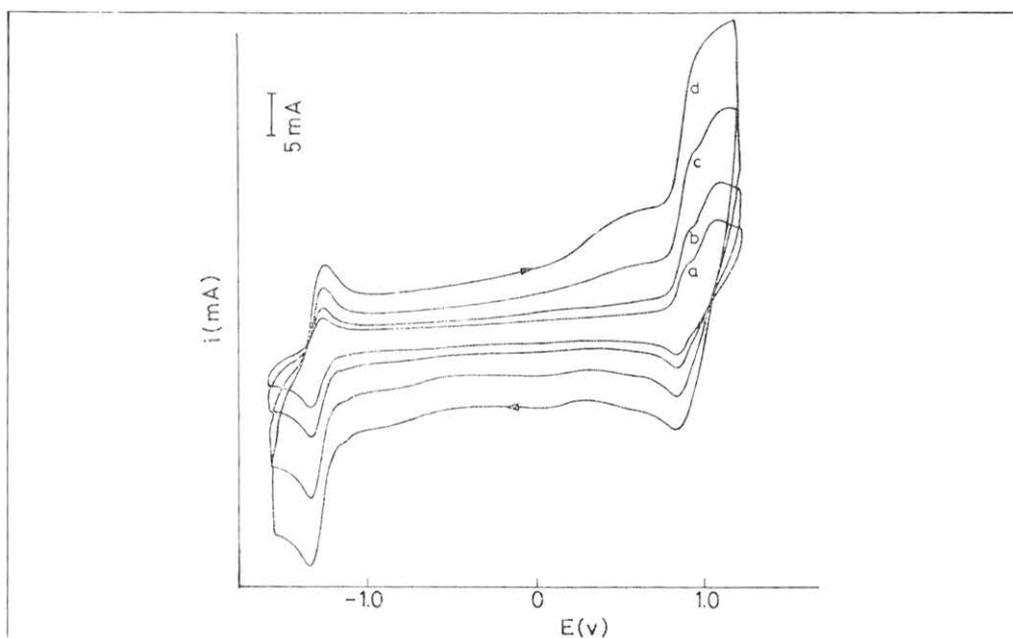


Figura 5.
Voltamogramas cíclicos: $[\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{En}]$ en N,N' -dimetilformamida en LiClO_4 0.1 M
Velocidades: a) 100, b) 200, c) 500, d) 1000 mV/s.

El complejo $[\text{Ni}(3,5\text{BrSA})_2\text{En}]$ tiene un comportamiento electroquímico diferente, como puede observarse en la figura 6.

El voltamograma cíclico muestra sólo un proceso reversible de transferencia de un electrón con un potencial de 0.54 V, asignado a la cupla Ni(II)/Ni(III). La separación de picos es de 60 mV y no hay corrimientos por aumento de la velocidad. El comportamiento del complejo $[\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}]$ es análogo.

El comportamiento electroquímico del complejo $[\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}]$ es semejante al complejo $[\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{En}]$ a diferencia que en la región del proceso de oxidación Ni(II) \rightarrow Ni(III) presenta dos procesos como se puede observar en la figura 7.

En esta figura se puede apreciar que este proceso de oxidación presenta una separación

de picos 60 mV independiente de la velocidad de barrido y que el proceso de reducción $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(I)}$ se separa levemente de este valor a altas velocidades de barrido.

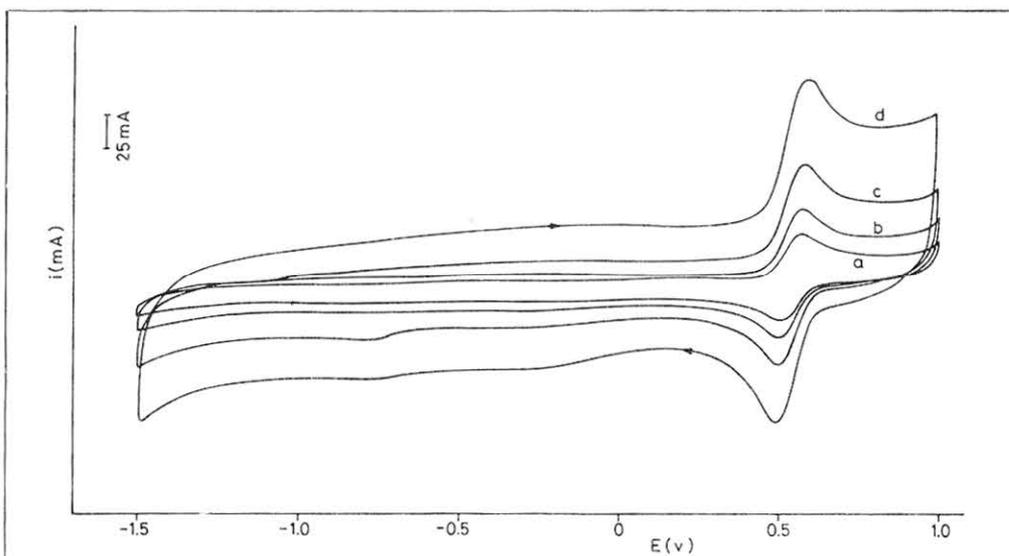


Figura 6.

Voltamogramas cíclicos: $[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}]$. Velocidades: a) 50, b) 100, c) 200, d) 500 mV.

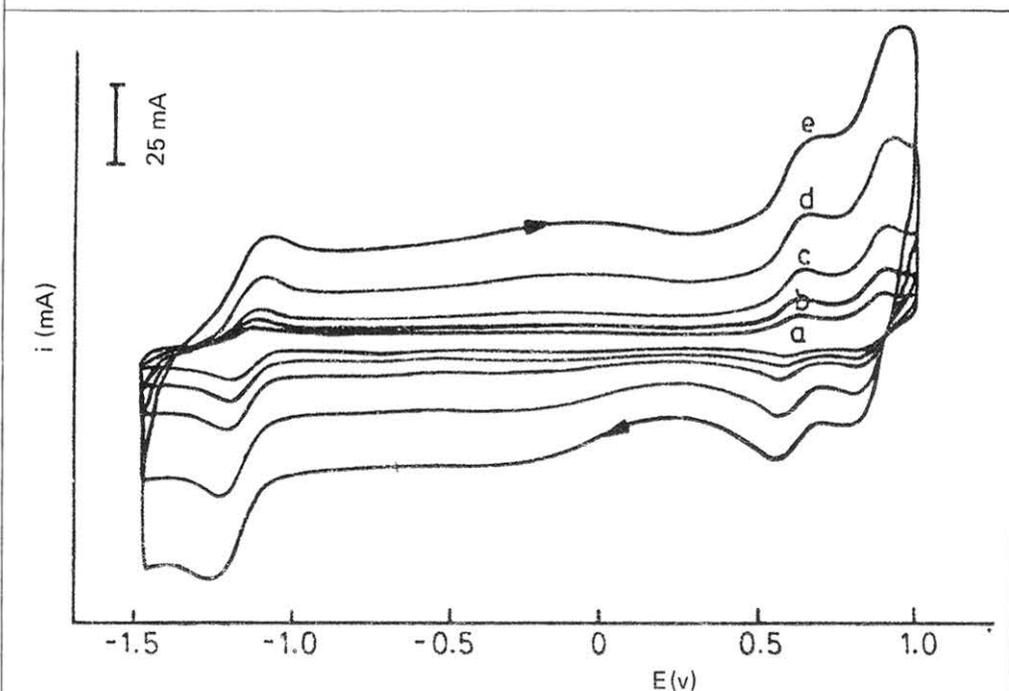


Figura 7.

Voltamogramas cíclicos: $[\text{Ni}(\text{3,5 Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}]$ a diferentes velocidades de barrido: a) 50, b) 100, c) 200, d) 500 y e) 1000 mV en N,N' -dimetilformamida con LiClO_4 0.1 M.

Estos hechos sugieren la idea que existen dos especies electroquímicamente activas, sin embargo, los espectros electrónicos en el mismo solvente, Tabla 2, no permiten asegurar su existencia independiente en el rango de concentración estudiado. Posiblemente, efectos de solvatación y/o electrónicos juegan un papel importante en este caso.

La observación de los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que para el caso de los complejos Ni(II) estudiados, sus estructuras en solución condicionan la estabilización de estado oxidación (I) y/o (III). Así, para los complejos cuya estructura en solución es pseudotetraédrica, $[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}]$ y $[\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}]$ sólo se observa la oxidación a la especie Ni(III) a un valor próximo a 0.5 V; para los complejos cuya estructura en solución es planar $[\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{En}]$ y $[\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})\text{Pn}]$ se observa la estabilización del estado oxidación (I) y (III) siendo los valores en este caso diferentes de las especies pseudotetraédricas.

El conjunto de resultados permite concluir que la incidencia de cambios tales como sustituciones con bromo o anillos de 5 ó 6 miembros, entre otros, tienen un efecto marcado en la estabilización de estructuras y estado de oxidación anómalos.^{2a, 7}

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a DIPLAN II - DICYT de la Universidad de Santiago de Chile y al Servicio de Desarrollo Científico, Artístico y de Cooperación Internacional (U. de Chile), por la ayuda financiera y a la Lic. Gabriela Stranger Rodríguez por la discusión de temas de electroquímica.

BIBLIOGRAFIA

1. LOVECHIO, FRANK V., GORE, ERNEST S., BUSH, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3109 (1974).
2. (a) DABROWIAK, J.C., LOVECHIO, F.V., GOEDKEN, V.L., BUSH, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9502 (1972); (b) CURTIS, N.F., *Coord. Chem. Rev.*, **33** (1968); (c) BAREFIELD, E.K., BUSH, D.H., *Inorg. Chem.*, **10**, 108 (1971); (d) GOEDKEN, V.L., BUSH, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7355 (1972); (e) HIPPI, C., BUSH, D.H., *Inorg. Chem.*, **11**, 1988 (1972).
3. (a) SCHRAUZER, G.N., DEUTCH, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3341 (1969); (b) FARMERY, K., BUSH, D.H., *Inorg. Chem.* **11**, 2901 (1972); (c) COSTA, G., MESTRONI, G., SAVARGNANI, E., *Inorg. Chem. Acta*, **3**, 323 (1969); (d) OCHIAI, E., LONG, K.M., SPERATI, C.R., BUSH, D.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3201 (1969).
4. (a) BUSH, D.H., *Science*, **171**, 241 (1971); (b) HIPPI, C.H., BUSH, D.H., *Inorg. Chem.*, **12**, 894 (1973); (c) DOLPHIN, D., FELTON, R.H., BRY, D.C., FAJER, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 743 (1970).
5. (a) TRUEX, T.J., HOLM, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4259 (1972); (b) MILLAR, M., HOLM, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6052 (1975); (c) PILLSBURY, D.G., BUSH, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7836 (1976); (d) OLSON, D.C., VASILEVSKIS, J., *Inorg. Chem.*, **10**, 463 (1971); (e) RILLENA, D.P., ENDICOTT, J.C., PAPAConstantinou, E., *Inorg. Chem.*, **10**, 1739 (1971); (f) DABROWIAK, J.C., FISCHER, D.P., Mc ELROY, F.C., MACERO, D.J., *Inorg. Chem.*, **18**, 2304 (1979); (g) Mc ELROY, F.C., DABROWIAK, J.C., MACERO, J., *Inorg. Chem.*, **16**, 947 (1977).
6. (a) CHUNG, CHUNG-SUN, *Inorg. Chem.*, **18**, 1321 (1979); (b) ANICHINI, A., FABRIZZI, L., PAOLETTI, P., CLAY, R.M., *Inorg. Chem. Acta*, **24**, L 21 (1977); (c) HANCOCK, R.D., MARSICANO, F., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1096 (1975); (d) CABINESS, D.K., MARGERUM, D.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 23 (1963); (e) PAOLETTI, P., FABRIZZI, L., BARBUCCI, R., *Inorg. Chem.*, **12**, 1961 (1973); (f) Mc ELROY, F.C., DABROWIAK, J.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7112 (1976).
7. PATTERSON, G.S., HOLM, R.H., *Bioinorganic Chem.*, **4**, 257 (1975).
8. GOSDEN C., KERR, J.B., PLETCHER, D., ROZAS, R., *J. Electroanal. Chem.*, **117**, 101 (1981).
9. (a) ROTONDO, E., PIETROPAOLO, R., TRESOLDI, G., FARAONE, F., CUSMANO, F., *Inorg. Chem. Acta*, **17**, 181 (1976); (b) YAMANOUCI, K., YAMADA, S., *Bulletin Chem. Soc. of Japan*, **49**, 163 (1976).
10. (a) DUDEK, G.O., DUDEK, E.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2407 (1966); (b) DUDEK, G.O., DUDEK, E.P., *Chem. Comm.* 464 (1965); (c) PERCY, G., THORTON, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1473 (1974).
11. (a) CSASZAR, J., BALOG, J., *Acta Chem. Hungaricae*, **87**, 331 (1975); (b) CSASZAR, J., BALOG, J., *Acta Chem. Hungaricae*, **87**, 321 (1975); (c) UENO, K., MARTELL, A., *J. Phy. Chem.*, **59**, 998 (1959); (d) UENO, K., MARTELL, A., *J. Phy. Chem.*, **60**, 1270 (1956); (e) GLUVCHINSKY, P., MOCKLER, G., *Spectrochimica Acta*, **33**, 1077 (1977).
12. SACCONI, L., *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 126 (1966).
13. LEVER, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Cap. 9 (1968).
14. NICHOLSON, R., SHAIN, I., *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).