

SOLVATOCHROMIC AND SUBSTITUENT EFFECT ON ELECTRONIC ABSORPTION OF ARENETRICARBONYLCHROMIUM(0) COMPLEXES

Perilaku Solvatochromic dan Pengaruh Substituen pada Serapan Elektronik Komplek Arenatrikarbonilkromium(0)

Agus Abhi Purwoko

Study Program of Chemistry Education, Faculty of Teacher Training and Education, University of Mataram
Jl. Majapahit 62 Mataram, Indonesia

Received 16 November 2007; Accepted 30 November 2007

ABSTRACT

A number of arenetricarbonylchromium(0) complexes, $[(\eta^6\text{-arene})\text{Cr}(\text{CO})_3]$, in which arene = benzene, chlorobenzene, phenyltrimethylsilane, and acenaphthene were synthesized. Electronic absorptions of these complexes were recorded in various solvents, ranging from polar to non polar ones; i.e. methanol, methylene chloride, chloroform, benzene, and isooctane. These chromium tricarbonyl complexes show lowest electronic absorption in the energy range of 313 – 320 nm, with relatively high intensity ($\epsilon = 0,9 - 2,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Detailed discussion of the solvent and substituent effect on electronic absorption of these complexes are presented in this article.

Keywords: solvatochromic and substituent effect, chromium tricarbonyl complexes, electronic absorption

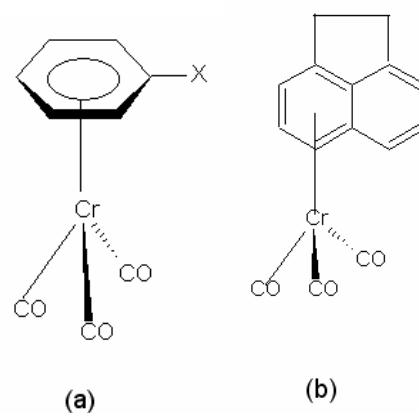
PENDAHULUAN

Sejumlah studi mengenai kompleks organologam, yaitu kompleks yang memiliki paling tidak satu ikatan logam-karbon secara langsung, telah banyak dilaporkan di dalam literatur [1-3]. Kompleks organologam menarik perhatian para ahli karena memiliki berbagai sifat yang penting; antara lain adalah kemampuannya untuk mengkatalisis atau mendorong reaksi transformasi bermacam-macam senyawa organik. Dari berbagai golongan senyawa organologam yang telah dikenal, senyawa logam karbonil merupakan kompleks yang paling banyak dipelajari secara lebih rinci. Hal ini disebabkan karena golongan senyawa logam karbonil menunjukkan sifat-sifat fotosensitivitas tinggi sehingga proses-proses, seperti relaksasi radiatif dan relaksasi non-radiatif, yang terjadi dalam keadaan tereksitasi dan juga produk-produk fotokimia yang dihasilkannya menarik untuk dipelajari. Misalnya, senyawa turunan kompleks arenatrikarbonilkromium(0) telah dilaporkan dapat diaplikasikan pada berbagai reaksi katalisis homogen asimetris [4-6]. Lebih lanjut, Jones dan Mathews [7] telah melaporkan adanya aktivitas antitumor pada kompleks kromium trikarbonil.

Ilmuwan yang merupakan perintis dalam sintesis senyawa logam karbonil adalah Strohmeier [8]. Setelah Strohmeier berbagai ilmuwan mencurahkan perhatian pada karakter fotokimia logam karbonil beserta produk-produk reaksi yang dihasilkannya. Lees [2] melaporkan rangkuman berbagai studi yang mengkorelasikan keadaan tereksitasi senyawa logam karbonil dengan sifat-sifat fotokimianya.

Artikel ini menyajikan pembahasan tentang pengaruh pelarut dan substituen pada arena terhadap serapan elektronik senyawa kompleks $(\text{arena})\text{Cr}(\text{CO})_3$ dimana arena adalah benzena dan beberapa turunannya. Diagram struktur molekul kompleks $(\text{arena})\text{Cr}(\text{CO})_3$ dapat dilihat pada Gambar 1.

Spektra elektronik senyawa kompleks $(\text{arena})\text{Cr}(\text{CO})_3$ memiliki tingkat energi tereksitasi terendah di daerah antara 310 – 320 nm; untuk $(\text{asenaftena})\text{Cr}(\text{CO})_3$ maka tingkat energi tereksitasi terendahnya mengalami *red shift*, yakni di sekitar 350 nm. Meskipun sifat-sifat fotokimia dari spektra elektronik kompleks tersebut telah banyak dipelajari, namun karakter tingkat energi terendahnya masih belum teridentifikasi secara pasti [3].



Gambar 1. (a) arenatrikarbonilkromium(0) dimana X = H, Cl atau $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ dan (b) asenaftenatrikarbonilkromium(0)

* Corresponding author. Tel: +62-370-623873
Email address : aapurwoko2004@yahoo.com

Berbagai macam identifikasi karakter tingkat energi terendah telah dilaporkan [3]; antara lain dilaporkan bahwa tingkat energi terendah adalah transisi transfer muatan dari kromium ke cincin arena, atau yang lebih dikenal dengan akronim MArCT (*metal to arene charge transfer*). Namun karena sistem delokalisasi elektron kompleks (arena)Cr(CO)₃ meliputi seluruh kerangka molekul maka transisi MArCT juga sangat mungkin melibatkan gugus karbonil [8].

Hall dan Byers [10] melaporkan hasil studi spektra fotoelektron dan hitungan teoritis orbital molekul pada kompleks (arena)Cr(CO)₃. Studi tersebut menyimpulkan bahwa tingkat energi terisi tertinggi (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) didominasi (>99%) oleh karakter orbital logam; namun perlu dicatat bahwa orbital d_{z^2} pada logam juga mengandung karakter π CO (~30%).

Adanya berbagai jenis transisi pada tingkat energi terendah kompleks arenatrikarbonilkromium(0) membuktikan bahwa struktur elektronik kompleks tersebut cukup rumit/unik [3]. Artikel ini melaporkan dampak pelarut dan pengaruh substituen terhadap tingkat energi eksitasi terendah kompleks (arena)Cr(CO)₃; yang dimaksudkan sebagai tambahan bukti pendukung untuk menetapkan karakternya. Seandainya tingkat energi ini murni MArCT maka diharapkan bahwa polaritas pelarut dan substituen pada ligan dapat digunakan untuk mengatur tinggi rendahnya tingkat energi seperti lazimnya transisi MLCT atau *metal to ligand charge transfer* [11, 12].

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan seperti kromium heksakarbonil diperoleh dari Strem Chemical Co. sebagai *reagent grade* dan langsung digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Ligan arena dan pelarut untuk sintesis kompleks dan percobaan serapan elektronik seperti benzena, klorobenzena, feniltrimetilsilan, asenaftena, metanol, diklorometana, kloroform, dan isooktana diperoleh dari Aldrich Chemical Co. dan dimurnikan lebih lanjut melalui prosedur seperti dilaporkan oleh Perrin dkk. [12]. Bahan-bahan lain untuk keperluan isolasi produk sintesis (Aldrich Chemical Co.) langsung digunakan tanpa pemurnian.

Prosedur Kerja

Metode umum untuk sintesis kompleks kromium trikarbonil adalah merefluks sejumlah mol yang sama antara kromium heksakarbonil dan ligan aromatik dalam pelarut inert selama beberapa jam. Kemudian larutan disaring dengan kolom alumina, evaporasi, dan rekristalisasi. Tahapan lebih rinci sintesis kompleks (arena)Cr(CO)₃ telah dilaporkan oleh Purwoko [13].

Kompleks yang diperoleh berwarna kuning atau merah jingga, berbentuk kristal, dan relatif stabil di udara pada suhu kamar.

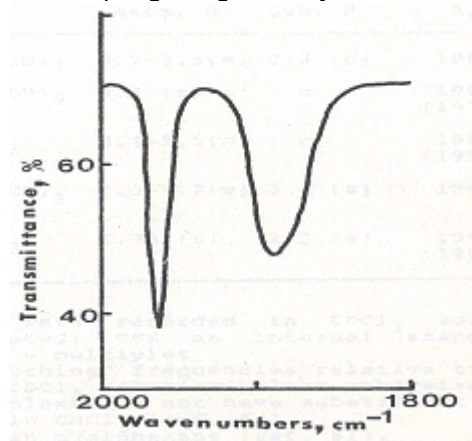
Analisis Hasil Dengan UV-Vis, IR, dan NMR Spektrofotometer

Percobaan serapan elektronik dilakukan pada spektrofotometer UV-Vis (HP 8450A) dalam pelarut sesuai masing-masing percobaan. Identifikasi kompleks produk sintesis diperoleh dari spektrofotometer IR (Perkin-Elmer 283B) dalam pelarut CDCl₃ pada keping KBr, serta dari spektrofotometer NMR (Bruker AM 360) dalam pelarut CDCl₃ atau CS₂ dan tetrametilsilan (TMS) sebagai standar internal.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Heksakarbonilkromium(0), Cr(CO)₆, merupakan salah satu reaktan dalam sintesis kompleks (arena)Cr(CO)₃. Pada molekul Cr(CO)₆, ikatan Cr-C-O adalah linear dan strukturnya secara mudah dapat diidentifikasi dari spektrum IR yang menunjukkan *stretching mode* CO di daerah 1850 – 2125 cm⁻¹ [15]. Identitas unik dari senyawa arenatrikarbonilkromium(0) adalah adanya dua serapan IR dengan intensitas tinggi yang merupakan *stretching mode* dari ligan CO (Gambar 2); satu serapan berada di daerah energi 2000 – 1960 cm⁻¹ sedangkan lainnya di daerah energi 1910 – 1870 cm⁻¹. Dengan asumsi simetri C_{3v} lokal pada gugus Cr(CO)₃ dua serapan ini diduga berasal dari vibrasi simetris nondegenerate (A₁) dan vibrasi antisimetris degenerate ganda (E) [16]. Spektra IR dan spektra ¹HNMR untuk keempat kompleks kromium trikarbonil dapat dilihat pada Tabel 1.

Hasil studi gabungan antara kristalografi sinar-X dan difraksi neutron [17,18] menyimpulkan bahwa terjadi pemanjangan ikatan C – C pada cincin arena dibandingkan bentuk bebasnya (sebelum terkoordinasi dengan gugus Cr(CO)₃). Fenomena ini ditafsirkan sebagai bentuk pengurangan derajat aromatisitas dari



Gambar 2. Spektra IR kompleks (benzena)Cr(CO)₃

Tabel 1. Data $^1\text{H-NMR}$ dan IR dari kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$

Kompleks	$^1\text{H-NMR}$, δ (ppm) ^a		IR, ν_{CO} , cm^{-1} (lit) ^b	
	H aromatik	H substituen	A ₁	E
(PhSiMe ₃)Cr(CO) ₃	5,2 – 5,6 (m)	0,3 (s)	1980	1904
(benzena)Cr(CO) ₃	5,4 (s)	c	1965 (1974) ^d	1887 (1898)
(PhCl)Cr(CO) ₃	5,4 – 5,5 (m)	c	1980 (1992) ^e	1922 (1931) ^e
(asenaftena)Cr(CO) ₃	7,3 – 7,7 (m)	3,4 (s)	1968	1871

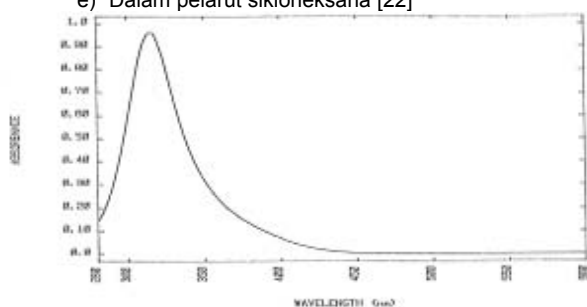
Keterangan:

a) Spektre diambil dalam larutan CDCl_3 ; menggunakan TMS sebagai standar internal; (s) = singlet, (m) = multipletb) Frekuensi *stretching* dari CO relatif terhadap polistirena. Menggunakan pelarut CDCl_3

c) Kompleks ini tidak memiliki H pada substituen

d) Dalam pelarut CHCl_3 [21]

e) Dalam pelarut sikloheksana [22]

**Gambar 3.** Spektrum serapan elektronik kompleks (benzena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam larutan benzena jenuh- N_2 pada 298 K

cincin arena setelah berkoordinasi dengan gugus kromium trikarbonil [19,20]; suatu penjelasan yang selaras dengan hasil pengukuran spektra $^1\text{H-NMR}$ pada penelitian ini. Bergabungnya gugus $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ke cincin arena melalui mekanisme ikatan- π berakibat mengurangi kepadatan elektron pada cincin [1]. Peristiwa berkurangnya derajat aromatisitas dimanifestasikan pada spektra $^1\text{H-NMR}$ yang menunjukkan adanya pergeseran serapan hidrogen aromatik ke posisi energi lebih tinggi (*up field*) ($\delta = 4,6 - 5,6$ ppm; sementara itu aromatik bebas pada posisi 6,0 - 7,0 ppm). Data lebih lengkap disajikan pada Tabel 1.

Uraian berikut terkait data dan pembahasan tentang spektra serapan elektronik dari kompleks kromium trikarbonil di atas. Ciri karakteristik serapan elektronik kompleks arenatrikarbonilkromium(0) adalah adanya serapan maksimum di daerah 313 – 320 nm dengan intensitas tinggi ($\epsilon \sim 0,97 \times 10^4$ s.d. $2,04 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), kecuali untuk kompleks (asenaftena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ yang λ_{maks} pada 352 nm dengan intensitas yang hampir sama ($\epsilon \sim 0,91 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Spektrum serapan elektronik kompleks (bensena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dapat dilihat pada Gambar 3, sedangkan data untuk keempat kompleks yang diteliti disajikan pada Tabel 2.

Berangkat dari data empirik bahwa λ_{maks} keempat kompleks di atas memiliki intensitas yang cukup tinggi maka mengindikasikan adanya transisi MLCT (*metal to ligand charge transfer*). Secara teoritis keterkaitan keduanya dapat dijelaskan sebagai berikut. Probabilitas

Tabel 2. Data serapan elektronik kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam larutan benzena jenuh- N_2 pada 298 K

Kompleks	Serapan elektronik maksimum (λ_{maks} , nm)
(PhSiMe ₃)Cr(CO) ₃	316
(benzena)Cr(CO) ₃	313
(PhCl)Cr(CO) ₃	320
(asenaftena)Cr(CO) ₃	352
	432 (s)

Keterangan: s = shoulder

transisi elektronik dapat dijelaskan dengan kekuatan osilator teoritis (f) yang kuantitasnya terkait dengan data dari percobaan melalui persamaan berikut:

$$f = 4,3 \times 10^{-9} \int \epsilon \, d\nu$$

dimana ϵ = absorptivitas molar (harga dari percobaan) dan ν = energi serapan (dalam satuan cm^{-1}). Harga $\int \epsilon \, d\nu$ (dari percobaan) adalah kuantitas dibawah kurva dari plot antara absorptivitas dengan bilangan gelombang. Oleh karena itu serapan elektronik diukur dengan besaran f berhubungan langsung dengan absorptivitas molar ϵ . Artinya, serapan yang kuat/tinggi akan memiliki harga f mendekati satu.

Sementara harga f berbanding lurus dengan momen dipol sesaat (μ_i) sebagai hasil dari interaksi gelombang cahaya terhadap dipol listrik molekul seperti diilustrasikan pada persamaan berikut:

$$f \propto \mu_i^2 = (e \, r)^2$$

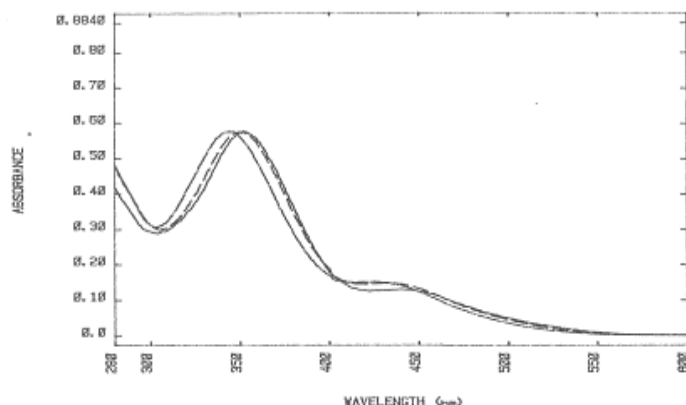
 μ_i = momen dipol sesaat

e = muatan listrik

r = panjang dipol

er = transisi moment dipol

Dari dua persamaan di atas terlihat bahwa terdapat hubungan antara momen dipol sesaat sebagai akibat dari transisi elektronik dan absorptivitas molar yang diperoleh dari eksperimen. Dengan demikian dapat diharapkan bahwa μ_i yang dihasilkan dari transisi MLCT akan bernilai cukup besar sehingga harga ϵ tinggi dan serapannya lebih kuat dibanding transisi d-d



Gambar 4. Spektra serapan elektronik kompleks (asenaftena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam pelarut metanol (---), benzena (—), dan isooktana (—) pada 298 K

Tabel 3. Data serapan elektronik kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam berbagai pelarut jenuh- N_2 pada 298 K.

Kompleks	Serapan maksimum (λ_{maks} , nm)				
	CH_3OH	CH_2Cl_2	CHCl_3	C_6H_6	$\text{C}_8\text{H}_{18}^a$
(PhSiMe ₃) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	315	316	318	316	316
(benzena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	312	313	315	313	313
(PhCl) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	320	319	320	320	318
(asenaftena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$	344	347	350	352	353
	432	426	428	432	440

Keterangan: a = isooktana

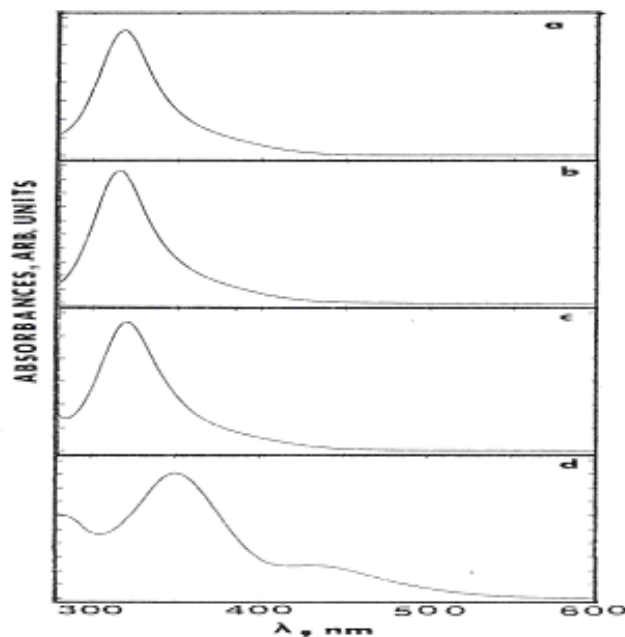
yang merupakan transisi terlarang (*Laporte-forbidden*) [23].

Pengaruh Polaritas Pelarut

Pada Gambar 4 ditampilkan spektra serapan elektronik kompleks (asenaftena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam berbagai pelarut pada 298 K. Data serapan elektronik untuk semua kompleks ditunjukkan pada Tabel 3.

Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa spektra elektronik semua kompleks tersebut tidak terlalu sensitif terhadap pelarut; pergeseran serapan maksimum tidak terlalu jauh. Polaritas pelarut tidak terlalu berpengaruh terhadap posisi tingkat energi tereksitasi terendah. Misalnya, kompleks (benzena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam metanol (pelarut polar) dan isooktana (pelarut non-polar) masing-masing memiliki λ_{maks} 312 nm dan 313 nm. Fenomena ini agak berbeda dari karakter MLCT murni yang lazimnya sangat sensitif terhadap pelarut.

Karakter solvatochromic kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ini menunjukkan adanya kemiripan dengan kelompok kompleks $\text{W}(\text{CO})_4$ (α -diimina) yang telah dilaporkan oleh Servaas dkk. [24], yang menyebutkan bahwa jika transisi memiliki karakter MLCT yang semakin lemah maka pengaruh polaritas pelarut terhadap transisi MLCT semakin berkurang seperti ditunjukkan oleh kompleks $\text{W}(\text{CO})_4$ (i-Pr-1,4-diaza-1,3-butadiena) yang tidak lagi memiliki karakter MLCT sehingga sensitivitas terhadap pelarut telah hilang.



Gambar 5. Spektra serapan elektronik kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam pelarut benzena, dimana arena = (a) feniltrimetilsilan, benzena, klorobenzena, dan (d) asenaftena pada suhu 298 K.

Pengaruh Substituen Cincin Aromatik

Perbandingan spektra serapan elektronik semua kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dalam pelarut benzena pada 298 K dilukiskan pada Gambar 5.

Data Tabel 3 dan Gambar 5 menunjukkan bahwa λ_{maks} kompleks arenatrikarbonilkromium(0) tidak sensitif terhadap jenis substituen cincin aromatik, kecuali untuk kompleks asenaftena. Gugus pendonor elektron (trimetilsilan) ataupun gugus penarik elektron (kloro) pada cincin aromatis tidak banyak mempengaruhi posisi λ_{maks} (hanya terjadi pergeseran ~ 4 nm).

Namun, pada kompleks asenaftena terjadi perubahan yang dramatis; λ_{maks} bergeser sebesar ~ 35 nm ke posisi energi yang lebih rendah. Karena sistem konjugasi pada cincin aromatis maka asenaftena memiliki energi π^* yang cukup rendah sehingga kompleks asenaftena menunjukkan energi eksitasi terendah "M \rightarrow Arene CT" yang terpisah dari tingkat energi lainnya. Akibatnya adalah bahwa tingkat energi tereksitasi terendah kompleks ini memiliki karakter MLCT yang relatif lebih besar dibandingkan dengan yang dimiliki oleh ketiga kompleks lainnya.

Lemahnya pengaruh polaritas pelarut dan substituen cincin aromatis terhadap transisi elektronik pada kompleks (arena) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dapat dijelaskan berdasarkan karakter transisi MARCT. Seperti disebutkan sebelumnya bahwa orbital-orbital yang

terlibat dalam transisi MARCT merupakan orbital campuran dari orbital-orbital arena, CO, dan orbital d dari kromium. Oleh karenanya dapat disimpulkan bahwa transisi MARCT bukan merupakan transisi MLCT "murni" seperti dipahami dalam kasus kompleks-kompleks lain dalam literatur. Hal ini mempunyai konsekuensi bahwa elektron yang tereksitasi ke tingkat MARCT akan mengalami delokalisasi ke seluruh kerangka molekul termasuk cincin aromatik dan fragmen $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Lazimnya transisi MLCT berasal dari orbital yang terlokalisasi pada logam ke orbital yang terlokalisasi pada ligan. Tingginya intensitas delokalisasi ini disebabkan karena tingginya derajat kovalensi dalam kompleks $(\text{arena})\text{Cr}(\text{CO})_3$ tersebut dan rumitnya perpaduan yang terjadi pada orbital molekulnya.

KESIMPULAN

Pergeseran posisi λ_{maks} (perilaku solvatochromic) yang rendah pada golongan kompleks $(\text{arena})\text{Cr}(\text{CO})_3$ dimana arena adalah benzena, feniltrimetilsilan, klorobenzena, dan asenaftena, menunjukkan bahwa pada transisi MARCT elektron mengalami delokalisasi ke seluruh kerangka molekul, yang meliputi orbital-orbital cincin aromatik, CO, dan orbital d logam (kromium). Transisi MARCT berasal dari orbital yang didominasi oleh karakter orbital d logam (kromium) ke/menuju orbital yang didominasi oleh karakter orbital arena. Namun demikian pengaruh orbital πCO pada orbital asal dan orbital tujuan cukup signifikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan sebesar-besarnya kepada Prof. A.J. Lees yang telah memberikan fasilitas dan masukan berharga pada diskusi-diskusi selama pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Collman, J.P., and Hegedus, L.S., 1980, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Book, Mill Valley, CA.
- Lees, A.J., 1987, *Chem. Rev.*, 87, 711.
- Geoffroy, G.L., and Wrighton, M.S., 1979, *Organometallics Photochemistry*, Academic: London.
- Alberico, E., 2003, *Optically Active $[(\eta^6\text{-Arene})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -based Diphosphines: Synthesis and Application in Asymmetric Homogeneous Hydrogenation*, Dissertation: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- Davies, S.G., Loveridge, T., Teixeira, M.F., and Clough, J.M., 1999, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 3405.
- Davies, S.G., Donohoe, T.J., and Williams, J.M., 1992, *Pure & Appl. Chem.*, 64 (3), 379.
- Jones, G.B., and Mathews, J.E., 1995, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 5 (1), 93.
- Strohmeier, W., 1964, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3, 730.
- Carroll, D.G., and McGlynn, S.P., 1968, *Inorg. Chem.*, 7, 1285.
- Hall, M.B., and Byer, B.P., 1987, *Organomet.*, 6, 2319.
- Wrighton, M.S., Abrahamson, H.B., and Morse, D.L., 1976, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4105.
- Abrahamson, A.B., and Wrighton, M.S., 1978, *Inorg. Chem.*, 17, 3385.
- Perrin, D.D., Perrin, D.R., and Armarego, W.L.F., 1980, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press: Oxford.
- Purwoko, A.A., 1997, *Karakter Fotofisik Tingkat Tereksitasi Molekul $(\text{arena})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Cr}$ dan W)*, Prosiding Konferensi Nasional I Kimia, Yogyakarta.
- Cotton, F.A., and Wilkinson, G., 1988, *Advanced Inorganic Chemistry* 5th Ed., John Wiley & Sons: New York.
- Davis, R., Kane-Maguire, L.A.P., 1982, *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions, and Structures of Organometallic Compounds*, v. 3, Pergamon Press: Oxford.
- Rees, B., and Coppene, P., 1973, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, B29, 2515.
- Byer, B.P., and Hall, B.P., 1987, *Inorg. Chem.*, 26, 2186.
- Connor, J.A., Martinho-Simoes, J.A., Skinner, H.A., and Zaffarani-Moatar, M.T., 1979, *J. Organomet.*, 179, 331.
- Chiu, N.S., Schafer, L., and Seip, R., 1975, *J. Organomet. Chem.*, 101, 331.
- Brown, D.A., and Hughes, F.J., 1968, *J. Chem. Soc. (A)*, 1519.
- Brown, D.A., and Raju, J.R., 1966, *J. Chem. Soc. (A)*, 1617.
- Balzani, V., and Carassati, V., 1970, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academia: London.
- Servaas, P.C., van Dick, H.K., Snoeck, T.L., Stufkens, D.J., and Oskam, A., 1985, *Inorg. Chem.*, 24, 4494.