

이성분계(THF-H₂O)에서 용매화전자의 화학반응속도

朴 裕 哲

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1982. 10. 4 접수)

Chemical Reaction of Solvated Electrons in Binary Mixture

Yu-Chul Park

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

(Received October 4, 1982)

요 약. 테트라히드로퓨란-물 이성분계에서 용매화전자와 벤젠간의 반응속도 상수를 광분해법으로 측정하였으며, 이때 온도 범위는 $-18^{\circ}\text{C}\sim+51^{\circ}\text{C}$ 이었다. 속도 상수를 Arrhenius 식에 따라 도시하여 얻은 활성화 에너지는 테트라히드로퓨란 함량이 증가할수록 감소하였다. 물의 함량이 증가하면 이성분계의 점성도는 감소하고, 또 반응속도 상수도 감소하였으므로 용매화전자의 반응은 확산 지배가 아니다. 활성화엔탈피 변화와 이차반응속도 상수는 테트라히드로퓨란의 함량이 39, 49, 75M%일 때 각각 4.90, 2.80 및 $-0.3\text{ kcal}\cdot\text{M}^{-1}$ 과 8.86×10^8 , 5.14×10^8 및 $1.43\times 10^8\text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다. 활성화 반응 파엔탈피 변화, 활성화엔트로피 변화에서 얻은 등속도 온도는 본 실험온도보다 낮은 244°K 로 이것은 라메타가 활성화엔트로피 변화라는 것을 의미한다. 활성화 에너지에 대한 용매효과로부터 용매화전자(e_s^-)와 벤젠(B)간의 반응과정 중에 $e_s^- + \text{B} \rightleftharpoons \text{B}^-$ 단계는 테트라히드로퓨란 함량이 증가할수록 더욱 더 발열반응성으로 진행되었다.

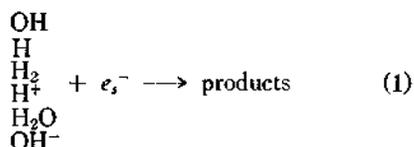
ABSTRACT. The rate constants for solvated electrons with benzene in the binary mixture (tetrahydrofuran-water) were measured at a various temperatures ($-18^{\circ}\text{C}\sim+51^{\circ}\text{C}$) by photolysis. From Arrhenius plots of rate constants it was observed that the activation energies were decreased with increasing tetrahydrofuran(THF) content. Decreasing the viscosity of solvent mixtures by adding water, the rate constants were also decreased. It indicates that the reaction of solvated electrons are not controlled by diffusion. The change of activation enthalpy in kcal M^{-1} and the rate constants in $\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ were 4.90 and 8.80×10^8 for 30M% of THF, 2.80 and 5.14×10^8 for 49M% of THF, and -0.30 and 1.43×10^8 for 75M% of THF, respectively. The slope of the linear plot of activation enthalpies against activation entropies was 244°K , which supports the reaction parameter is the change of activation entropy in the range of the experimental temperature. From the solvent effect on the activation energy, it was found that the step of the reaction, $e_s^- + \text{B} \rightleftharpoons \text{B}^-$ shifted to the exothermic reaction with increasing THF content.

1. 서 론

Transient species를 검출할 수 있는 분광광도법이 개발되면서¹ 용매화전자의 화학반응 속도

에 관한 연구가 상당히 발전되어 왔다. 그러나 전자의 강력한 환원성 때문에 많은 어려운 점이 측정 과정에서 발생한다. 수용액에서 용매화 전자와 다른 화학종간의 2차반응속도 상수를 보

면 거의 $10^{10}M^{-1}sec^{-1}$ 에 가까운 값이다². 이들중
에 대표적인 반응을 몇가지 예로 들면 (1)식과
같다. 수용액 이외에 다른 극성 용매,



즉 알콜이나³ 암모니아⁴, 그리고 다른 이성분 혼
합용매에서는⁵ 비교적 적게 알려져 있다. 일반적
으로 높은 에너지 영역에서 광흡수스펙트럼을
나타내는 물이나 알콜에서 용매화전자의 반응속
도는 낮은 에너지에서 광흡수스펙트럼을 나타내
는 아민이나 에테르에서 보다 대체로 빠르다⁶.
따라서 채적과 밀접한 관계가 있는 최대흡수에
너지는 반응속도와 상관성도 예측되게 한다.
이성분 혼합용매에서 반응속도 측정은 이와같이
광흡수스펙트럼과 반응속도간의 관계는 물론이
고 속도를 지배하는 파라미터 결정에도 많은 정
보를 제공한다. 극성 용매에서 용매화전자의 반
응속도는 거의 확산지배에 가까운 값이며 이성분
혼합용매일 경우 용매조성에 대단히 민감하다.
그런데 확산에 의한 지배라 할지라도 용매의 점
성도만으로 속도상수의 변화를 설명할 수 없을
때가 있다. 물이나 알콜에서와 같이 물-알콜 이
성분계에서도 용매화전자의 반응은 확산 지배에
의하여 일어나지만, 용매 조성에 따른 점성도에
의하여 속도상수의 변화를 설명할 수 없다⁵. 이것
은 물-글리세롤이나⁸, 다른 유기용매에서⁹ 밝혀
진 결과와 상이하지만 이성분계의 실제 점성이
거시적 점성과 서로 다르기 때문에 일어나는 현
상으로 생각할 수 있다. 이에 비해 용매의 유전
상수는 반응물결에 의하여 큰 영향을 받지 않
으며 용매화전자의 반응속도는 유전상수의 감소에
따라 일반적으로 감소한다. 용매화전자와 반응하
는 물질이 이온성이거나 극성이면 용매 조성에
따른 반응속도의 변화가 더욱 현저하다. 용매화
전자는 생성과정에서 부터 용매성질에 크게 의
존하므로 용매화전자를 포함한 화학반응은 다른
어떤 반응에서 보다는 용매의 영향을 많이 받
는다.

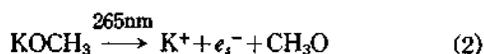
용매화전자의 이러한 반응성을 조사하기 위하

여 반응파라미터나 메카니즘은 밝혀져 있지 않
으나 광학적 성질이 알려져 있는⁷ 물-테트라하
드로퓨란 이성분계를 전자의 매디움으로 선택하
여 수행할 본 연구는, ① 온도범위 $-18^{\circ}C \sim$
 $+51^{\circ}C$ 에서 용매화전자와 벤젠간의 반응속도상
수를 측정한다. 각 용매조성에서 활성화 파라메
터를 얻고 이들의 변화 경향으로 부터 반응속도를
지배하는 파라미터를 결정한다. 여기서는 먼저
용매화전자의 반응속도상수와 혼합용매의 점성
변화를 비교하여 확산지배 여부를 논의한 후 전
이상태 이론에 따라 활성화 파라미터를 고찰한
다. ② 활성화 파라미터로부터 등속도 온도를
구하여 용매화전자의 반응메카니즘의 이분자성
을 검토한다. 가정한 반응메카니즘에서 각 단계
반응의 활성화에너지와 총괄반응의 활성화에너
지간의 관계를 정성적으로 고찰한다.

2. 실험

시약정제 및 용액제조. 실험에 사용한
 CH_3OH , K , C_6H_6 , 테트라히드로퓨란 및 물의
정제과정은 문헌에 따라 수행하였다^{7c,10}. 용매제
조와전자의 생성 및 이들의 광학적 성질 측정에
필요한 용기는 석영관과 석영셀(10mm)을 서로
부착시켜 제작하였다. 측정용액 제조 과정에서
진공장치의 이용은 이미 소개한 바 있지만^{7c}, 용
매화전자의 반응물질인 벤젠은 합성된 $KOCH_3$ 를
완전히 진공 건조시킨 후 첨가하였고, 그 다음
테트라히드로퓨란과 물을 차례로 주입하였다.
여기서 벤젠의 농도는 $\sim 10^{-2}M$ 로 하였으며, 이
농도는 생성된 전자의 농도에 비하여 아주 과량
이다. 방사선분해법이나 광분해법으로 얻을 수
있는 용액내의 전자 농도는 대체로 $\sim 10^{-8}M$ 로
알려져 있다.

본 실험에서는 아래 반응 (2)식으로 부터 용
매화전자(e_s^-)를 생성시켰다.



대부분 용매에서 e_s^- 의 흡광계수는 $1 \sim 5 \times 10^4$
 $M^{-1}cm^{-1}$ 이며^{2,6}, 이 값을 이용하여 본 실험 반
응 (2)에서 얻은 e_s^- 의 농도는 대략 $\sim 10^{-8}M$ 로
나타났다.

반응속도 측정. 용매화전자(e_s^-)는 메디움을 $Y_3Al_5O_4$ 로 하여 265nm와 530nm의 double beam을 발생하는 Nd-레이저에 의하여 생성시켰다. e_s^- 의 반응속도는 고압 크세논 광원에서 발생한 광흡수 변화로부터 관찰하였다. 광흡수 변화 측정에 사용한 프리즘형 단색화장치(Zeiss M4QIII)는 광흡수 영역(최대±200nm)이 넓은 단점이 있기는 하나, 흡광도의 상대적 변화는 관찰할 수 있었다. e_s^- 의 흡수스펙트럼 측정에 사용한 회절발 단색화장치는 단색화 성능은 좋으나 광의 초기 강도가 낮아서 pulsing unit를 부착해야 하는 어려운 점이 뒤따른다. 광흡수 변화과정은 storage oscilloscope(Polaroid 카메라 장치)에 기록하였다. 이미 상세히 기술한 바 있는^{7c,11} 측

정장치의 주요 부분을 나타내면 Fig. 1과 같다 Fig. 1에서 전자를 생성시키는 레이저광(LS)과 생성한 전자에 의하여 흡수되는 고압크세논(HPX) 광원이 서로 용액을 함유한 광학셀(QOC) 한 가운데에서 직각으로 서로 교차될 때 양자수율은 최대가 되었다. 이외에 장치중에 표시한 MC, SP 및 SO는 단색화장치 Si-photodiode와 storage oscilloscope를 나타낸다.

시간에 따른 광흡수 변화를 나타내는 oscillogramm(Fig. 2)은 Beer-Lambert의 법칙에 따라 분석하였다.

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon d [e_s^-]} \quad (3)$$

(3)식에서 ϵ 과 $[e_s^-]$ 는 용매화전자, e_s^- 의 흡광계수와 농도를, d 는 광학거리를 각각 의미한다. I_t 와 I_0 는 시간 t 와 초기 상태에서 광원의 강도(potentials)를 나타낸다. 실험 온도는 $-18^\circ\text{C} \sim +51^\circ\text{C}$ 로 하였고, 액체 질소와 가열된 공기를 이용하여 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

테트라히드로퓨란-물 이성분계에서 용매화전자, e_s^- 와 벤젠, B의 반응(4)을 e_s^- 의 농도 변화로 추적한 결과 세번째 반감기까지 (5)식과 같은 관계가 성립하였다.



$$e_s^-(t) = e_s^-(0) \exp(-k't) \quad (5)$$

(5)식에서 $e_s^-(0)$ 와 $e_s^-(t)$ 는 광분해 반응으로 생성한 e_s^- 의 초기 농도와 t 시간 후의 농도를 각각 의미하고, k' 는 벤젠 농도를 포함한 유사 1차반응의 속도상수이다. 반응 (4)의 2차반응 속도상수 k 는 혼합용매의 조성에 따라 온도범위 $-18 \sim +51^\circ\text{C}$ 에서 측정된 유사 1차반응속도 상수 k' 로부터 얻었다(Table 1). 측정된 속도상수는 모든 온도에서 테트라히드로퓨란의 함량이 증가할수록 감소하였고, 온도의 영향은 테트라히드로퓨란 함량이 증가할수록 감소하였다(Fig. 3 및 Table 1). 용매의 각 조성에서 측정된 속도상수를 Arrhenius 식, $k = A \exp(-E_a/kT)$ 에 따라 관찰한 결과 테트라히드로퓨란 함량이 증가

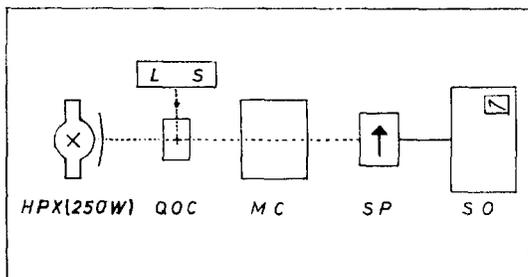


Fig. 1. Principal diagram of apparatus for the preparation of solvated electrons.

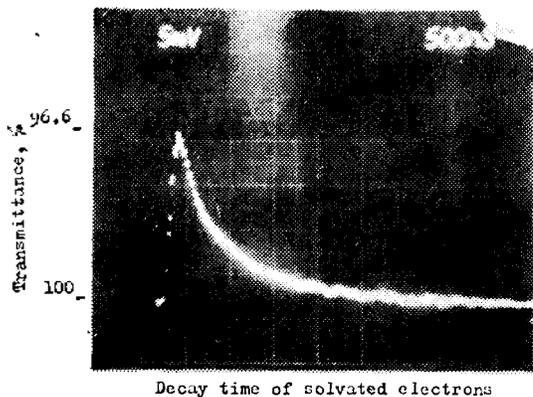


Fig. 2. Oscillogramm for the change of absorbances of solvated electrons in 75M% THF at 910 nm and 25°C.

Table 1. Rate constants of solvated electrons with benzene in THF-Water mixtures at various temperatures.

| THF, M% | Temp., °C | | | | | |
|---------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 51 | 36 | 20 | 4.9 | -9 | -18 |
| 30 | 17.46×10^8 | 13.46×10^8 | 7.57×10^8 | 4.79×10^8 | 2.86×10^8 | |
| 39 | 13.10 | 9.77 | 6.00 | 4.21 | 2.70 | |
| 45 | 10.07 | 7.74 | 5.30 | 3.79 | 2.59 | |
| 49 | 7.91 | 6.53 | 4.89 | 3.29 | 2.57 | |
| 55 | 5.20 | 4.10 | 3.59 | 2.77 | 2.23 | |
| 60 | 4.21 | 3.86 | 3.30 | 2.43 | 2.10 | |
| 65 | 2.70 | 2.46 | 2.03 | 1.86 | 1.57 | 1.46×10^8 |
| 69 | | 2.14 | 2.00 | 1.66 | 1.49 | 1.37 |
| 75 | | 1.44 | 1.37 | 1.43 | 1.29 | 1.27 |

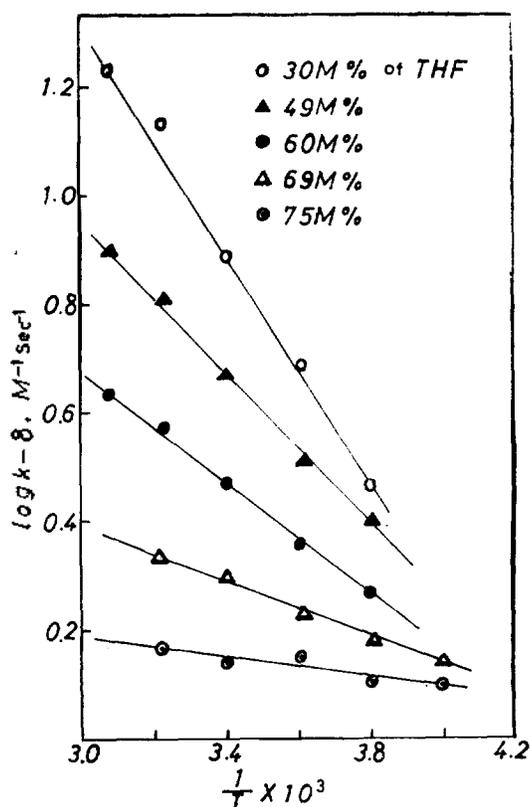


Fig. 3. Arrhenius plots of rate constants of solvated electrons with benzene in THF-water mixtures.

할수록 활성화에너지 E_a 는 감소하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 알 수 있듯이 활성화에너지가 대단히 적고 속도상수 ($\sim 10^9 M^{-1} \text{sec}^{-1}$)가 상당히 크

므로 반응 (4)의 확산지배 가능성을 배제할 수 없다. 또한 활성화에너지에 대한 혼합용매의 조성 영향이 $E_a > 0$, $E_a < 0$ 일 정도로 분명하게 나타났다. 이와같이 테트라히드로퓨란-물 혼합용매에서 반응속도가 상당히 빠르고, 활성화에너지가 비교적 적은 값이라는 점 등을 이용하여 벤젠과 반응하는 용매화전자의 반응메카니즘과 반응속도를 지배하는 파라미터를 고찰하고, 반응축에 따라 일어나는 각 상태의 에너지 변화를 알아 보았다.

반응파라미터. 앞에서 기술한 바와 같이 속도상수가 크고 활성화에너지가 적기 때문에 반응 (4)의 확산지배 가능성을 먼저 논의할 필요가 있다. 반응물질이 벤젠과 같이 중성분자일 때 확산에 의한 속도상수, k_{diff} 와 두 반응물질 A와 B의 확산계수 D_a 및 D_b 의 관계는 Smoluc-hovski에 의하여¹² 다음과 같이 주어진다.

$$k_{diff} = \frac{4\pi N(r_a + r_b)(D_a + D_b)}{1000} \quad (6)$$

N 은 Avogadro 수이고, r_a 와 r_b , D_a 와 D_b 는 반응물질 A와 B의 반경 및 확산계수를 각각 나타낸다. 일반적으로 용질 i 의 확산계수 D_i 는 용매의 점성도 η 가 증가할수록 감소한다.

$$D_i = \frac{RT}{6\pi\eta\sigma N} \quad (7)$$

(7)식에서 σ 는 두 물질의 반응거리를 의미한다. 본 실험에서 용매화전자의 반응이 확산에 의하여 지배된다면, (6)과 (7)식에서 예측할 수

있듯이 점성도가 감소할수록 반응속도상수는 증가하여야 한다. 그러나 측정 결과는 테트라히드로퓨란 함량이 증가할수록, 즉 점성도가 감소할수록 속도상수는 감소하였다(Fig. 4). Ostwald 점성도계로 측정된 이 혼합용매의 점성도가 정확한 값은 아니지만, 상대적 변화 경향만을 얻을 수 있다. 따라서 Fig. 3과 Fig. 4에서 속도상수가 크고 활성화에너지가 적다고는 하지만 반응 (4)를 확산지배로 보기는 어렵다. 용매화전자를 포함한 반응이 확산에 지배될 경우 지금까지 알려진 바로는 k_{diff} 가 반드시 (6)과 (7)식에 따르지는 않아도 점성도의 제곱근이라든지 어떤 형태로든 점성도에 반비례 한다^{8,9}. 확산에 의하여 지배되지 않는 반응(4)의 파라미터를 고찰하기 위하여 절대반응속도론에 따라¹³ 활성화엔탈피변화(ΔH^*)와 활성화엔트로피변화(ΔS^*)를 계산하였다(Table 2). Arrhenius

식에 따라 얻은 활성화에너지 E_a 와 동일시 할 수 있는 ΔH^* 는 테트라히드로퓨란 함량이 증가할수록 감소하였다. 테트라히드로퓨란이 증가할수록 속도상수는 감소하므로 ΔH^* 에 의하여 용매조성에 따른 속도상수의 변화를 설명할 수 없다. 따라서 ΔH^* 와 함께 (8)식에 포함된 ΔS^* 에 의하여 속도상수 변화를 고찰하고자 한다. (8)식에서 κ 와 h 는 Boltzmann 상수 및 Planck 상수이다.

$$k = \frac{\kappa T}{h} \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (8)$$

Table 2을 보면 테트라히드로퓨란이 증가할수록 ΔS^* 는 (-)쪽으로 증가하고 있다. ΔS^* 는 활성화착물의 엔트로피 S^* 와 반응물질의 엔트로피 ($S_{e,-} + S_B$)의 차이로 (9)식과 같다. (9)식에서 $S_{e,-}$ 와 S_B 는 용매화전자와 벤젠의 엔트로피이다.

$$\Delta S^* = S^* - (S_{e,-} + S_B) \quad (9)$$

ΔS^* 는 $S_{e,-}$ 에 의하여 거의 지배되므로¹⁴, $S_{e,-}$ 가 증가하게 되면 ΔS^* 는 자연히 (-)쪽으로 증가한다. 따라서 테트라히드로퓨란의 함량이 증가할수록 ΔS^* 가 (-)쪽으로 증가하는 것은 용매화전자의 엔트로피 $S_{e,-}$ 가 증가하기 때문이라 할 수 있다. 이 현상은 용매조성과 용매화전자의 흡수스펙트럼 관계에서 예측한 전자의 엔트로피 변화 경향과 일치한다^{7c}. 테트라히드로퓨란-물 혼합용매에서 ΔS^* 가 반응속도를 지배하는 파라미터로 생각되는 점은 Fig. 5에서 더

Table 2. Activation parameters of reaction of solvated electrons with benzene in THF-Water mixtures(at 25°C).

| THF M% | $k, M^{-1}sec^{-1}$ | $\Delta H^*, kcal \cdot M^{-1}$ | $\Delta S^*, cal \cdot M^{-1}K^{-1}$ |
|--------|---------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 30 | 8.6×10^8 | 4.90 | -1.25 |
| 39 | 7.14 | 3.90 | -5.03 |
| 45 | 5.86 | 3.10 | -8.07 |
| 49 | 5.14 | 2.80 | -9.33 |
| 55 | 3.71 | 1.90 | -12.98 |
| 60 | 3.29 | 1.60 | -14.22 |
| 65 | 2.14 | 1.00 | -17.07 |
| 69 | 2.00 | 1.80 | -14.54 |
| 75 | 1.43 | -0.30 | -22.21 |

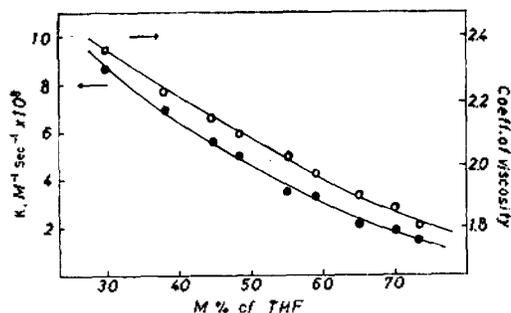


Fig. 4. Rate constants and viscosity as a function of M% of THF.

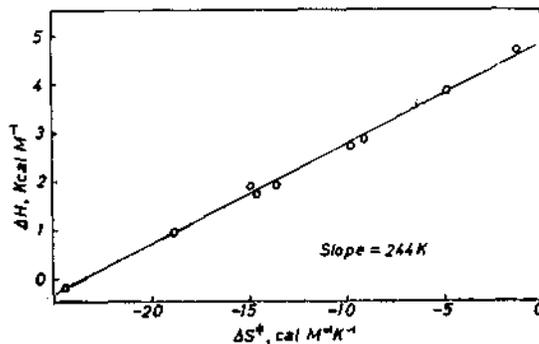


Fig. 5. Isokinetic plot of reaction of solvated electrons with benzene in THF-water mixtures.

확실하여진다. 용매조성에 따라 얻어진 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 를 도시한 Fig. 5의 기울기, 즉 등속도온도는 244°K로 본 실험온도 범위(252~324°K)보다 낮은 온도이다. 등속도온도가 실험온도 이하이면 반응속도는 활성화엔트로피에 의하여 지배되므로¹⁵, 이것은 전이상태이론에 따라 위에서 얻은 결과와 일치한다.

반응메카니즘. 절대반응속도론과 등속도 온도 고찰에서 반응 (4)는 엔트로피에 지배되는 이분자성 메카니즘이라 할 수 있으므로 각 단계 반응을 다음과 같이 가정할 수 있다.



벤젠 음이온 B^- 가 정상상태에 도달하게 되면 B^- 의 농도 $[B^-]$ 는 (12)식과 같다.

$$[B^-] = \frac{k_1 [e_s^-] [B]}{k_{-1} + k_2 [H_2O]} \quad (12)$$

(12)식을 이용하면 반응 (4)의 속도상수 k 는 아래와 같이 된다.

$$k = \frac{k_1 k_2 [H_2O]}{k_{-1} + k_2 [H_2O]} \quad (13)$$

물을 포함한 혼합용매에서 $k_2 [H_2O] > k_{-1}$ 이면 $k = k_1$ 이 되어 반응 (10)이 속도결정 단계가 되고, $k_2 [H_2O] < k_{-1}$ 이면 (13)식이 (14)식으로 된다.

$$k = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [H_2O] \quad (14)$$

Fig. 3과 Table 1에 수록된 속도상수의 변화경향이 (14)식에서 예측할 수 있는 결과와 일치한다.

속도상수 k 는 (14)식으로 표현할 수 있으므로 측정된 활성화에너지 (Table 2)를 (14)식의 k_1 , k_{-1} , k_2 에 각각 해당되는 활성화에너지와 관계지을 수 있다. 온도가 증가할수록 k_2 의 증가율이 k_1/k_{-1} 의 감소율보다 적으면 온도 증가에 따라 반응 (4)의 속도상수 k 는 감소한다. 그림 3에서 활성화에너지 변화를 보면 테트라히드로푸란의 몰%가 증가할수록 감소하고 있다. 이 현

상은 온도에 대한 k_1/k_{-1} 의 감소율이 테트라히드로푸란 함량 증가에 따라 커지기 때문에 일어난다. 즉 혼합용매중에 물의 양이 증가할수록 반응 (4)의 단계반응 (10)은 더욱 발열반응성으로 된다. 온도에 따른 각 속도상수의 변화를 활성화에너지로 바꾸어 쓰면 (15)식으로 나타낼 수 있다.

$$A \exp(-E_a/RT) [H_2O]^{-1} = \frac{A_1 \exp(-\Delta E_1/RT) A_2 \exp(-\Delta E_2/RT)}{A_{-1} \exp(-\Delta E_{-1}/RT)} \quad (15)$$

(15)식에서 A , A_1 , A_{-1} 및 A_2 는 속도상수 k , k_1 , k_{-1} 및 k_2 에 해당하는 각 단계반응에서 진동수를 포함한 상수이고, ΔE_1 과 ΔE_{-1} 및 ΔE_2 는 해당한 과정의 활성화에너지이다. $A = A_1 A_2 / A_{-1}$ 이므로 활성화에너지 관계는 (16)식으로 주어진다.

$$E_a = \Delta E_1 + \Delta E_2 - \Delta E_{-1} \quad (16)$$

(16)식에서 E_a 에 대한 각 반응과정의 활성화에너지의 기여도에 따라 $E_a > 0$, 혹은 $E_a < 0$ 로 된다. 테트라히드로푸란의 함량이 증가함에 따라 $(\Delta E_1 + \Delta E_2)$ 의 증가에 비하여 ΔE_{-1} 의 증가폭이 크면 E_a 는 감소하게 된다. 만약에 $(\Delta E_1 + \Delta E_2) < \Delta E_{-1}$ 이면 $E_a < 0$, $(\Delta E_1 + \Delta E_2) > \Delta E_{-1}$ 이면 $E_a > 0$ 이다 또한 $(\Delta E_1 + \Delta E_2) < \Delta E_{-1}$ 이면 $\Delta E_1 < \Delta E_{-1}$ 이므로 반응 (10)은 발열반응이 되어 온도 증가에 따라 반응평형은 왼쪽으로 이동한다.

인 용 문 헌

1. a) B. A. Lengyel, "Lasers", 2nd Ed., Chapt. 6, Wiley-Interscience, New York, 1971; (b) G. G. Hammes, "Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction", Vol. IV, 3rd Ed., Part II, P. 429, Wiley-Interscience, New York, 1974.
2. (a) E. J. Hart and J. W. Boag, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4090(1962); (b) M. S. Matheson and Rabani, *J. Phys. Chem.*, **69**, 324(1965); (c) ref. 1b, P. 506.
3. (a) G. L. Bolton, K. N. Jha and G. R. Freeman, *Can. J. Chem.*, **54**, 1497(1976); (b) G. L. Bolton and G. R. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**,

- 6825(1976); (c) H. A. Schwarz and P. S. Gill, *J. Phys. Chem.*, **81**, 22(1977); (d) B. H. Milosavljevic and O. I. Micic, *ibid.*, **82**, 1359(1978).
4. (a) W. L. Jolly, "The Principles of Inorganic Chemistry," p. 165, McGraw-Hill, New York, 1976; (b) M. Gold and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, **1**, 818(1962); (c) E. J. Kirschke and E. L. Jolly, *ibid.*, **6**, 855(1967); (d) Farhataziz and L. M. Perkey, *J. Phys. Chem.*, **80**, 122(1976).
5. (a) F. Barat, L. Gilles, B. Hickel and B. Lesigne, *ibid.*, **77**, 1711(1973); (b) O. I. Micic and B. Cercek, *ibid.*, **81**, 833(1977).
6. U. Schindewolf, *Angew. Chem.*, **90**, 939(1978).
7. (a) J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **30**, 839(1959); (b) D. A. Copeland, N. R. Kestner and J. Jortner, *ibid.*, **53**, 1189(1976); (c) Y. Ch. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **2A**, 371(1980).
8. T. Kajiwara and J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1700(1972).
9. T. Sawai and W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1552A(872).
10. P. Wuenschel, *Dr. Dissertation Univ. Karlsruhe*, 1977.
11. Y. Ch. Park, P. Krebs and U. Schindewolf, *Intern. Seminar Univ. Karlsruhe*, 95(1978).
12. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", P. 271, John-Wiley, New York, 1961.
13. reref. 12, P. 98.
14. R. Olinger and U. Schindewolf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 693(1971).
15. D. Thusius, *Inorg. Chem.*, **10**, 1106(1971).