DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 2, 1986
Printed in the Republic of Korea

Chromium(III) 錯物의 光化學的 反應性

鄭宗在† · 黃正儀 · 崔鍾河
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1985. 10. 7 접수)

Photochemical Reactivity of Chromium(III) Complexes

Jong-Jae Chung†, **Jung-Ui Hwang** and **Jong-Ha Choi**
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea
(Received October 7, 1885)

요 약. *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ 착물의 광화학적 치환반응에 있어서 한개의 리간드가 떨어져서 생기는 가상적 1차중간체의 총안정화에너지를 고려함으로서 치환되는 리간드를 예측할 수 있다. 총안정화에너지와 *d*-궤도함수의 1전자에너지준위는 각중첩모형체계내에서 계산하였는데, 계산결과에 의하면 총안정화에너지 값이 큰 중간체일수록 보다 쉽게 생성된다고 할 수 있다. 결과적으로 총안정화에너지의 상대적인 값은 가장 낮은 에너지의 *d-d* 전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼여줄때 *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ 착물에서 어느 리간드가 우선적으로 불안정하게 되는가를 결정하는데 이용될 수 있으며, *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ 착물의 광수화반응에 있어서 떨어지는 리간드에 대한 이러한 예측은 실험상의 결과와 일치하고 있다.

ABSTRACT. It is shown that the substitutive ligand on the photochemical substitution reactions of *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ complexes is predicted by considering the total stabilization energy of the hypothetical primary intermediates resulting from the loss of one ligand. The total stabilization energy and one electron energy level of *d*-orbital are calculated within the framework of angular overlap model. According to the calculated results, the intermediates with larger total stabilization energy are, as expected, more easily produced. Consequently, the relative values of the total stabilization energy are used to decide which of the ligands in *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ complexes is preferentially labilized on the lowest energy *d-d* irradiation. The prediction for the leaving ligand on the photoaquation of *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ complexes is consistent with the experimental results.

서 론

최근까지 연구된 *trans*-$Cr^{III}N_4XY$형 착물의 광화학적 치환반응에 대한 실험결과를[1~29] 요약하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$trans\text{-}CrN_4XY + S \xrightarrow[LF]{h\nu} \begin{cases} trans,\ cis\text{-}CrN_4XS + Y & (1) \\ trans,\ cis\text{-}CrN_4SY + X & (2) \\ CrN_3SXY + N & (3) \end{cases}$$

여기서 $N_4 = (NH_3)_4$, $(en)_2$, X, Y = F, Cl, Br, CN, NCS, OH, NH_3, H_2O, DMF, $S = H_2O$ 등을 나타내며 편의상 착물의 하전은 생략하였다.

위와 같이 많은 실험적 연구와 더불어 이들 반응에 대한 상대적인 양자수율과 지배적인 반응 형태를 예측하려는 여러가지 이론적 model이[30~39] 제안되었다. 1967년 Adamson은[30] 처음으로 Cr(III)착물의 광반응에 대해서 정성적으로 연구하여 리간드의 결정장세기가 광화학적 치환반응에 있어서 중요한 인자임을 밝힌바 있으며, 1974년 Zink는[34] 확장된 Hückel 분자궤도론에 의

해 몇가지 착물에 대한 원자가궤도함수의 이온화포텐셜 및 중첩적분을 계산하여 광반응에서 불안정하게 되는 리간드를 결정하였다. 특히 최근에 와서 Vanquickenborne 등[36~38]은 리간드장 이론을 이용하여 들뜬상태에서 금속과 리간드 사이의 상호 결합에너지를 비교하여 가장 치환되기 쉬운 리간드를 예측한 바 있다.

지금까지 제시된 대부분의 model은 금속과 리간드사이의 상호 결합성 변화에 주안점을 두고 있으나 본 연구에서는 Cr(III) 착이온의 광수화반응에 있어서 가장 낮은 스핀허용전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼여 준다고 가정할 때 들뜬상태에서 각각의 리간드가 떨어지고 난 후에 1차적으로 생길 수 있는 가상적인 중간체의 총안정화(total stabilization)에너지를 Angular Overlap Model(AOM) 체계내[40~45]에서 계산하여 그 값을 상대적으로 비교함으로서 치환되는 리간드를 예측하고자 한다. 본 연구에서 모든 계산은 Apple II plus Microcomputer를 이용하여 수행하였다.

이론 및 계산

Angular Overlap Model(AOM)체계[40~54] 내에서 금속의 d-궤도함수에 대한 1전자에너지준위는 다음과 같이 표현된다.

$$E_{ij}=\sum_{L=1}^{N}(A_{ij}^{L})^2 e_j \tag{4a}$$

$$E_i=\sum_{L=1}^{N}\{(A_{i1}^{L})^2\}e_\sigma+\sum_{L=1}^{N}\{(A_{i2}^{L})^2+(A_{i3}^{L})^2\}e_\pi + \sum_{L=1}^{N}\{(A_{i4}^{L})^2+(A_{i5}^{L})^2\}e_\delta \tag{4b}$$

여기서 A_{ij}는 임의의 위치에 있는 리간드 궤도함수와 금속 d-궤도함수와의 사이에서 생기는 최대중첩분율을 의미하며 z-축상에 있는 리간드를 기준으로 했을때 구극좌표계의 θ 및 φ의 함수로서 표현되는 변환행렬로 주어진다. 한편 e_j는 금속과 리간드 궤도함수와의 중첩적분에 의해 결합 형태에 따라 정의되는데 스펙트럼을 분석[51~53]하여 실험적으로 구할 수 있는 양이다.

Fig. 1에는 *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ 착물 및 실제 광

Table 1. Relevant d-orbital energy expressions for the primary square pyramidal intermediates as a function of the angular overlap parameters

Geometry	Relevant d-orbital energy expression
Square Pyramid (A)	$E(z^2)=1/4\{e_\sigma(N_1)+e_\sigma(N_2)+e_\sigma(N_3)+e_\sigma(N_4)\}+3/4\{e_\delta(N_1)+e_\delta(N_2)+e_\delta(N_3)+e_\delta(N_4)\}+e_\sigma(X)$ $E(yz)=e_\pi(N_2)+e_\pi(N_4)+e_\pi(X)+e_\delta(N_1)+e_\delta(N_3)$ $E(xz)=e_\pi(N_1)+e_\pi(N_3)+e_\pi(X)+e_\delta(N_2)+e_\delta(N_4)$ $E(xy)=e_\pi(N_1)+e_\pi(N_2)+e_\pi(N_3)+e_\pi(N_4)+e_\delta(X)$ $E(x^2-y^2)=3/4\{e_\sigma(N_1)+e_\sigma(N_2)+e_\sigma(N_3)+e_\sigma(N_4)\}$ $+1/4\{e_\delta(N_1)+e_\delta(N_2)+e_\delta(N_3)+e_\delta(N_4)\}+e_\delta(X)$
Square Pyramid (B)	$E(z^2)=1/4\{e_\sigma(N_1)+e_\sigma(N_2)+e_\sigma(N_3)+e_\sigma(N_4)\}+3/4\{e_\delta(N_1)+e_\delta(N_2)+e_\delta(N_3)+e_\delta(N_4)\}+e_\sigma(Y)$ $E(yz)=e_\pi(N_2)+e_\pi(N_4)+e_\pi(Y)+e_\delta(N_1)+e_\delta(N_3)$ $E(xz)=e_\pi(N_1)+e_\pi(N_3)+e_\pi(Y)+e_\delta(N_2)+e_\delta(N_4)$ $E(xy)=e_\pi(N_1)+e_\pi(N_2)+e_\pi(N_3)+e_\pi(N_4)+e_\delta(Y)$ $E(x^2-y^2)=3/4\{e_\sigma(N_1)+e_\sigma(N_2)+e_\sigma(N_3)+e_\sigma(N_4)\}$ $+1/4\{e_\delta(N_1)+e_\delta(N_2)+e_\delta(N_3)+e_\delta(N_4)\}+e_\delta(Y)$
Square Pyramid (C)	$E(z^2)=1/4\{e_\sigma(N_2)+e_\sigma(N_3)+e_\sigma(N_4)\}+e_\sigma(X)+e_\sigma(Y)+3/4\{e_\delta(N_2)+e_\delta(N_3)+e_\delta(N_4)\}$ $E(yz)e_\pi(N_4)+e_\pi(X)+e_\pi(Y)+e_\delta(N_1)+e_\delta(N_3)$ $E(xz)=e_\pi(N_2)+e_\pi(N_3)+e_\pi(X)+e_\pi(Y)+e_\delta(N_4)$ $E(xy)=e_\pi(N_2)+e_\pi(N_3)+e_\pi(N_4)+e_\delta(X)+e_\delta(Y)$ $E(x^2-y^2)=3/4\{e_\sigma(N_2)+e_\sigma(N_3)+e_\sigma(N_4)\}+e_\delta(X)+e_\delta(Y)$ $+1/4\{e_\delta(N_2)+e_\delta(N_3)+e_\delta(N_4)\}$

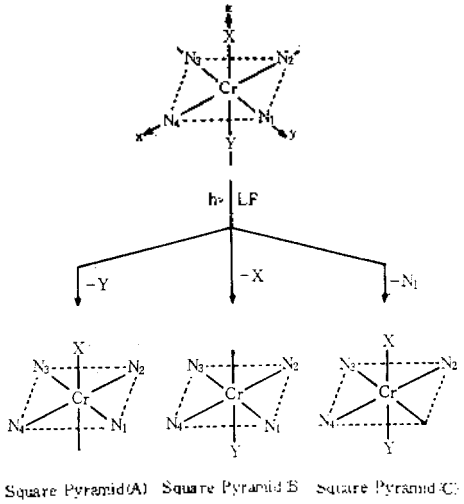

Fig. 1. Coordinate systems for the *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ complex and the hypothetical primary intermediates.

반응에서 각 축상에 있는 임의의 리간드 하나가 떨어지고 난후에 1차적으로 생길 수 있는 가상적 중간체의 좌표계를 orthoaxiality[41,44]를 가정하여 나타내었다. 이러한 좌표계에 따라 Schäffer 등이 작성한 변환행열[40~42]로부터 A_{ij}를 결정한 후 식(4)에 의해 가상적인 사각피라미드형의 1차적 중간체에 대한 d-궤도함수의 1전자에너지 준위를 AOM 변수로 표현한 것을 *Table* 1에 나타내었다.

AOM의 기본 가정[47,48]에 의하면 중심 금속에 리간드가 배위될 경우 금속의 d-궤도함수는 불안정하게 되고 같은 크기만큼 리간드 궤도함수는 안정하게 되므로 중간체에 대한 총안정화에너지는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$TSE^{*}=\sum_{i} h_i E_i \qquad (5)$$

여기서 h_i는 빛을 흡수함으로서 전자가 들뜨게될 때 금속 d-궤도함수의 1전자에너지준위에 나타나는 hole의 수를 의미한다. 식(5)에서 정의한 총안정화에너지 값이 클 수록 그 구조는 안정하며 쉽게 생성된다고 할 수 있다. *Table* 1에 나타낸 1차적인 각 중간체의 에너지 표현에서 σ- 및 π-상호 작용에 비해 δ-결합성은 매우 작기 때문에 이를 무시한다. 여러가지 Cr(III) 착물에 대해 스펙트럼을 분석[38,51~54]하여 결정한 e_σ- 및 e_π-변수를 *Table* 2에 나타내었는데 NH_3 리간드에 대한 π-결합성을 영으로 가정[51]했을때 이에 대한 상대적인 값들이다.

Table 2. Ligand field parameters[a] for various ligands coordinated at Cr(III) complexes (cm^{-1})

Cr(III)-L	e_σ	e_π	10Dq
Cr-en/2	7,280	0	21,850
Cr-Cl	5,560	900	13,070
Cr-Br	5,340	1,000	12,020
Cr-F	7,630	1,880	15,370
Cr-CN	8,480	−290	26,500
Cr-OH	8,660	2,250	17,000
Cr-DMF	5,810	640	14,870
Cr-H_2O	5,940	500	15,830
Cr-NCS	6,410	380	17,710
Cr-NH_3	7,180	0	21,540

[a] The data were taken from ref. 38, 51~54.

결과 및 고찰

1. 분광학적 특성. O_h 대칭하에 있는 Cr(III) 착물의 바닥상태는 $(t_{2g})^3$전자배열을 하고 있는 $^4A_{2g}$ 상태이며 스핀다중도가 같은 들뜬상태는 $(t_{2g})^2(e_g)^1$ 전자배열을 하고 있는 $^4T_{2g}$ 상태와 $^4T_{1g}$ 상태가 있는데 Cr(III)이온의 경우 이들은 모두 ^4F 항으로부터 나온 것이다[44]. 또한 이보다 에너지가 높은 ^4P 항으로부터 나오는 $^4T_{1g}$ 상태도 있는데 이것은 $(t_{2g})^1(e_g)^2$ 전자배열을 하고 있다. 그러나 실제 흡수스펙트럼에서 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}(^4P)$ 전이에 해당하는 peak는 charge transfer 전이에 해당하는 peak에 묻혀서 대부분 Cr(III) 착물의 경우에는 나타나지 않는다[1,2]. 착물의 대칭이 C_{4v}로 낮아지면 바닥상태인 $^4A_{2g}$는 $^4B_1$ 상태로 변환되고, 들뜬상태인 $^4T_{2g}$는 $^4E^a+{}^4B_2$ 상태로, $^4T_{1g}$는 $^4A_2{}^a+{}^4E^b$ 상태로 각각 분리된다[44]. 그런데 착물의 광화학적 치환반응에 있어서 양자수율은 쪼여주는 빛의 파장에 따라 달라지는데, 본 연구에서는 들뜬상태에서 각각의 1차중간체에 대한 총안정화에너지를 계산할 때 가장 낮은 에너지의 스핀허용전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼여준다고 가정하였다. *trans*-$Cr^{III}N_4XY$ 형 착물에서 d-궤도함수 및 4중항상태의 에너지준위는

배위되어 있는 리간드 X와 Y의 성질에 따라 다르며 반응 형태도 다음과 같이 이들의 영향을 받게된다.

(i) X, Y=Cl, Br, NCS, H_2O, DMF 등일 경우에 d-궤도함수의 에너지 순서는 $xy<xz, yz\ll z^2<x^2-y^2$이고 4중항상태의 에너지 순서는 $^4E^a(^4T_{2g})<^4B_2<^4A_2^a<^4E^b(^4T_{1g})$였다.

이 때는 가장 낮은 에너지의 $^4B_1\rightarrow^4E^a$전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼여주면 xz-나 yz-궤도함수에 있던 전자가 z^2-궤도함수로 들뜨게 될 것이다.

(ii) X, Y=F, OH인 경우에는 d-궤도함수 및 4중항상태의 에너지순서는 각각 $xy<xz, yz\ll x^2-y^2<z^2$과 $^4E^a(^4T_{2g})<^4B_2<^4E^b(^4T_{1g})<^4A_2^a$가 된다. 이러한 착물의 경우 가장 낮은 에너지 값을 갖는 스핀허용전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼이면 xz-나 yz- 궤도함수에 있던 전자가 x^2-y^2 궤도함수로 들뜨게 된다.

(iii) X, Y=CN인 경우에는 특이하게 d-궤도함수의 에너지는 순서 $xz, yz<xy\ll x^2-y^2<z^2$이고 4중항상태의 에너지 순서는 $^4B_2<^4E^a(^4T_{2g})<^4E^b(^4T_{1g})<^4A_2^a$가 되어 에너지가 가장 낮은 $^4B_1\rightarrow^4B_2$전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼여주면 xy- 궤도함수에 있던 전자가 x^2-y^2 궤도함수로 들뜨게 되는 것이다.

결국 각 착물의 광반응에 있어서 가장 낮은 스핀허용전이에 해당하는 파장의 빛을 쪼여줄 경우 π-결합성(혹은 π^*-반결합성) 궤도함수에 있던 전자가 σ^*-반결합성궤도함수로 들뜨게 된다. 이러한 경우를 분석하여 고찰한 후 들뜬상태에서 1차적인 중간체가 갖는 총안정화에너지를 계산해야 한다. Cr(III) 착물의 경우 실제 광반응에서는 가장 낮은 에너지의 스핀허용전이($^4B_1\rightarrow^4E^a, ^4B_2$)에 해당하는 파장의 빛을 쪼여주기 때문에 처음에 4중항상태로 들뜬 후 다시 에너지가 낮은 2중항상태로 계간교차(intersystem crossing)를 하게 된다. 가장 에너지가 낮은 들뜬상태가 광학활성상태이며 여기서 광화학적 과정이 진행되므로 이것은 반응 형태를 결정하는 주요인자가 된다.

2. 계산 결과. *trans*-$[Cr(NH_3)_4XY]^{n+}$ 및 *trans*-$[Cr(en)_2XY]^{n+}$형 착이온의 광수화반응에 있어서 *Fig.* 1에 나타낸 것처럼 1차적으로 생길 수 있는 가상적인 각 중간체에 대해 *Table* 2의 분광학적 변수를 이용하여 *Table* 1의 적절한에너지 표현으로부터 d-궤도함수의 1전자에너지 준위를 결정한다. 그 다음 앞절에서 설명한 것처럼 d-궤도함수의 전자분포변화를 고려한 후 식(5)에 의해 각 중간체가 들뜬상태에서 갖는 총안정화에너지 값을 계산할 수 있다. 예를들면 *trans*-$[Cr(NH_3)_4(DMF)Cl]^{2+}$ 착이온에서 SP(B) 중간체의 경우 d-궤도함수의 1전자 에너지준위는 각각 $E(z^2)=12,740cm^{-1}$, $E(xz)=E(yz)=900cm^{-1}$, $E(xy)=0$, $E(x^2-y^2)=21,540cm^{-1}$이다. 여기서 Cr(III)이온은 d-궤도함수에 세개의 전자가 들어있기 때문에 가장 낮은 에너지에 해당하는 파장의 빛을 쪼여주면 π-결합성인 xz- 및 yz-궤도함수에 있던 전자가 σ-결합성인 z^2-궤도함수로 들뜨게 된다. 따라서 식(5)에 의해 SP(B) 중간체가 들뜬상태에서 갖는 총안정화에너지는 $58,520cm^{-1}$이 된다. SP(A) 및 SP(B) 중간체에 대해서도 동일한 방법을 적용하면 총안정화에너지는 각각 $57,990cm^{-1}$ 및 $54,285cm^{-1}$이다. 다른 여러가지 *trans*-$[CrN_4XY]^{n+}$ 착이온의 가상적 1차중간체에 대해 계산한 총안정화에너지 값을 *Table* 3과 *Table* 4에 나타내었다. 이때 중간체가 갖는 총안정화에너지 값이 클수록 그 중간체는 더 안정하며 쉽게 형성될 것으로 추측할 수 있다. 만일 SP(A) 중간체가 가장 안정하다고 하면 결국 Y리간드가 쉽게 치환된다는 것을 의미한다. 대부분 SP(B) 중간체가 가지는 총안정화에너지 값이 크기 때문에 X리간드가 치환되는 것이 지배적인 반응 형태이지만 X=Y=CN, F인 경우에는 SP(C) 중간체의 총안정화에너지 값이 가장 크기 때문에 적도 방향에 있는 아민계의 리간드가 해리하게 된다. 그리고 어느 특정한 중간체가 갖는 총안정화에너지 값이 다른 중간체와 비교해 볼 때 차이가 클수록 나중에 그 중간체로부터 용매분자가 회합되어 나오는 생성물의 양자수율도 증가하게 된다. *trans*-$[Cr(en)_2(NH_3)(NCS)]^{2+}$ 착이온의 경우처럼 SP(A)와 SP(B) 중간체의 총안정화에너지 값이 차이

Table 3. The predicted and observed leaving ligands for the photoaquation of some *trans*-$[Cr(NH_3)_4XY]^{n+}$ complex ions(cm^{-1})

trans-$[Cr(NH_3)_4XY]^{n+}$ X · Y	Total stabilization energy SP(A)	SP(B)	SP(C)	Leaving ligand Predicted	Observed	Ref.
H_2O · Cl	57,700	*58,520*	54,125	H_2O	H_2O	6
H_2O · NCS	57,700	*57,810*	54,265	H_2O	H_2O	6
NCS · Cl	57,810	*58,520*	54,705	NCS^-	$NCS^->Cl^-$	6
DMF · Cl	57,990	*58,520*	54,285	DMF	$DMF>Cl^-$	7
Cl · F	58,520	*63,530*	61,645	Cl^-	Cl^-	8
NH_3 · H_2O	57,440	*57,700*	54,645	NH_3	NH_3	9, 10
NH_3 · Cl	57,440	*58,520*	55,105	NH_3	NH_3	10, 11
NH_3 · Br	57,440	*58,600*	54,965	NH_3	NH_3	10, 12
NH_3 · NCS	57,440	*57,810*	55,245	NH_3	NH_3	10, 13
NH_3 · F	57,440	*63,530*	62,185	NH_3	NH_3	14
NH_3 · CN	57,440	*58,160*	57,665	NH_3	NH_3	15
NH_3 · DMF	57,440	*57,990*	54,825	NH_3	$NH_3>DMF$	7
Cl · Cl	*58,520*	*58,520*	54,565	Cl^-	Cl^-	6
H_2O · H_2O	*57,700*	*57,700*	53,685	H_2O	H_2O	6
F · F	63,530	63,530	*68,725*	NH_3	NH_3	16
CN · CN	58,160	58,160	*59,685*	NH_3	NH_3	17

Table 4. The predicted and observed leaving ligands for the photoaquation of some *trans*-$[Cr(en)_2XY]^{n+}$ complex ions(cm^{-1})

trans-$Cr(en)_2XY^{n+}$ X · Y	Total stabilization energy SP(A)	SP(B)	SP(C)	Leaving ligand Predicted	Observed	Ref.
NH_3 · NCS	58,140	*58,510*	55,620	NH_3	$NH_3 \cong NCS^-$	18
NH_3 · Cl	58,140	*59,220*	55,480	NH_3	NH_3	19
NH_3 · F	58,140	*64,230*	62,560	NH_3	NH_3	14
NCS · Cl	58,510	*59,220*	55,080	NCS^-	NCS^-	20
NCS · F	58,510	*64,230*	62,160	NCS^-	NCS^-	21
Cl · F	59,220	*64,230*	62,020	Cl^-	Cl^-	22
H_2O · OH	58,400	*66,370*	64,750	H_2O	H_2O	23
Br · Br	*59,390*	*59,390*	55,080	Br^-	Br^-	24
Cl · Cl	*59,220*	*59,220*	54,940	Cl^-	Cl^-	24, 25
F · F	64,230	64,230	*69,100*	en/2	en/2	27
CN · CN	58,860	58,860	*60,060*	en/2	en/2	26
H_2O · H_2O	*58,400*	*58,400*	54,060	H_2O	H_2O	28
NCS · NCS	*58,510*	*58,510*	55,220	NCS^-	NCS^-	29

가 작을 때는 NH_3와 NCS 리간드가 용매분자와 치환되는 정도는 거의 비슷함을 실험 결과에서 알 수 있다.

Cr(III) 착물의 광수화반응에 있어서 치환되는 리간드에 대한 이러한 예측은 실험에서 관측되는 결과와 잘 일치하고 있다. 그리고 광화학적 치환반응에서 나타나는 입체화학적 특성은 이러한 1차적 중간체가 다시 더 안정한 다른 중간체로 이성질화 과정을 일으킨 후에 용매분자가 회합하는 것으로 가정할 때 합리적으로 설명이 가능하다[55,56]. 이때 *d*-궤도함수의 에너지준위에 대한 이론적 분석은 분자구조의 상호변환에 적

용하는 방법과[48,57] 유사하다.

결 론

trans-$Cr^{III}N_4XY$ 형 착물의 광수화반응에서 임의의 리간드가 떨어지고 난 후에 1차적으로 생길 수 있는 가상적 사각피라미드 형태의 중간체에 대해 들뜬상태에서 총안정화에너지를 계산하여 비교함으로서 치환되는 리간드를 예측할 수 있었다. 금속 착물의 광화학적 치환반응에 대한 이러한 예측은 광반응을 이용하여 착물을 선택적으로 합성하거나 반응기구를 규명하는데 도움이 될 수 있다. 그러나 e_σ- 및 e_π-변수는 스펙트럼 분석에 의해 결정된 값이며 1차적인 중간체의 좌표계를 설정할 때 orthoaxiality를 가정함으로서 생기는 오차들을 고려하면 예외도 있을 것으로 짐작된다.

인 용 문 헌

1. V. Balzani and V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, New York, 1970.
2. A.W. Adamson and P.D. Fleischauer, Ed., "Concepts of Inorganic Photochemistry", Wiley-Interscience, New York, 1975.
3. M.A. Jamieson, N. Serpone and M.Z. Hoffman, *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 121 (1981).
4. B.R. Hollbone, C.H. Langford and N. Serpone, *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 181 (1981).
5. A.D. Kirk, *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 255(1981).
6. P. Riccieri and E. Zinato, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 6071 (1975).
7. P. Riccieri and E. Zinato, *Inorg. Chim. Acta.*, **52**, 133 (1981).
8. M.T. Gandolfi etal., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7152 (1972).
9. M.R. Edelson and R.A. Plane, *Inorg. Chem.*, **3**, 231 (1964).
10. A.D. Kirk, *Mol. Photochem.*, **5**, 127 (1973).
11. H.F. Wasgestian and H.L. Schläfer, *Z. Phys. Chem.*, **62**, 127 (1968).
12. P. Riccieri and H.L. Schläfer, *Inorg. Chem.*, **9**, 727 (1970).
13. E. Zinato and P. Riccieri, *Inorg. Chem.*, **12**, 1451 (1973).
14. C.F.C. Wong and A.D. Kirk, *Inorg. Chem.*, **16**, 3148 (1977).
15. P. Riccieri and E. Zinato, *Inorg. Chem.*, **19**, 3279 (1980).
16. A.D. Kirk and L.A. Frederick, *Inorg. Chem.*, **19**, 60 (1981).
17. E. Zinato, P. Riccieri and M. Prelati, *Inorg. Chem.*, **20**, 1432 (1981).
18. A.D. Kirk and T.L. Kelly, *Inorg. Chem.*, **13**, 1613 (1974).
19. C.F.C. Wong and A.D. Kirk, *Inorg. Chem.*, **15**, 1519 (1976).
20. M.T. Gandolfi et al., *Inorg. Chem.*, **13**, 1342 (1974).
21. G. Wirth and R.G. Linck, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5913 (1973).
22. C.F.C. Wong and A.D. Kirk, *Inorg. Chem.*, **16**, 3148 (1977).
23. A.W. Adamson, *Adv. Chem. Ser.*, **49**, 237 (1965).
24. W.J. Rosebush and A.D. Kirk, *Can. J. Chem.*, **54**, 2335 (1976).
25. A.D. Kirk et al., *Can. J. Chem.*, **48**, 1524 (1971).
26. A.D. Kirk and G.P. Porter, *Inorg. Chem.*, **19**, 445 (1980).
27. C.C. Pyke and R.G. Linck, *Inorg. Chem.*, **19**, 2468 (1980).
28. P. Riccieri and E. Zinato, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6071 (1975).
29. D. Sandrini et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1463 (1978).
30. A.W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **71**, 798 (1967).
31. J.I. Zink, *Mol. Photochem.*, **5**, 151 (1973).
32. M. Wrighton, H.B. Gray and G.S. Hammond, *Mol. Photochem.*, **5**, 165 (1973).
33. C. Fulani, *Theor. Chim. Acta.*, **34**, 233(1974).
34. J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4464(1974).
35. J.K. Burdett, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 43 (1977).
36. L.G. Vanquickenborne and A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2208 (1977).
37. L.G. Vanquickenborne and A. Ceulemans, *Inorg.*

Chem., **20**, 110 (1981).

38. L. G. Vanquickenborne and A. Ceulemans, *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 157 (1983).
39. J. J. Chung, J. U. Hwang and J. H. Choi, *Research Rev. Kyungpook Univ.*, **38**, 107 (1984).
40. C. E. Schäffer and C. K. Jφrgensen, *Mol. Phys.*, **9**, 401 (1965).
41. C. E. Schäffer and C. K. Jφrgensen, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **34**, No. 13 (1965).
42. C. E. Schäffer, *Struct. Bonding*, **5**, 68 (1968).
43. C. E. Schäffer, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 361 (1970).
44. C. K. Jφrgensen, "Modern Aspects of Ligand Ligand Field Theory", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1971.
45. M. Gerloch and R. C. Slade, "Ligand Field Parameters", Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
46. C. E. Schäffer, *Struct, Bonding*, **14**, 69 (1973).
47. J. K. Burdett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **21**, 113 (1978).
48. J. K. Burdett, "Molecular Shapes", Wiley-Interscience, New York, 1980.
49. P. J. Steenkamp and J. W. Gonsalves, *Aust. J. Chem.*, **33**, 1705 (1980).
50. M. Gerloch and R. G. Woolley, *Prog. Inorg. Chem.*, **31**, 371 (1984).
51. M. Keeton, B. Fa-Chun Chou and A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.*, **49**, 192 (1971); *ibid.*, **51**, 3690 (1973).
52. W. W. Fee and J. N. Mac B. Harrowfield, *Aust. J. Chem.*, **23**, 1049 (1970).
53. J. Glerup, O. Mφnsted and C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1399 (1976); *ibid.*, **19**, 2855 (1980).
54. J. S. Griffith, "Theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press, Cambridge, 1971~1980.
55. J. J. Chung, J. U. Hwang and J. H. Choi, *Research Rev. Kyungpook Univ.*, **39**, 69 (1985).
56. J. J. Chung and J. H. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 38 (1985).
57. T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, "Orbital Interactions in Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 1985.