

수소크롬산(VI)이온에 의한 몰리브덴(V)의 옥살산착물의 산화반응

權昌龍 · 金昌洙†

大邱大學校 師範大學 化學教育科
 (1985. 10. 31 접수)

Kinetic Studies on the Oxidation of Oxalate Complex of Oxomolybdenum(V) of Hydrogen Chromate Ion

Chang-Yong Kwon and Chang-Su Kim†

Department of Chemistry Education, Taegu University, Taegu 634, Korea

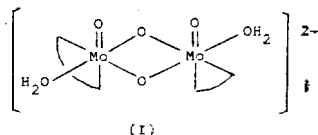
(Received October 31, 1985)

요 약. 수소크롬산이온에 의한 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 산화는 $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 를 생성한다. 수소크롬산이온과 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 반응에 대한 화학양론은 $3\text{Mo}_2\text{V} + 2\text{Cr}^{\text{VI}} \rightleftharpoons 3\text{Mo}_2\text{V} + 2\text{Cr}^{\text{III}}$ 와 같다. 관찰된 속도상수는 $[\text{H}^+]^2$ 에 의존한다. Cr^{VI} 는 Cr^{V} 와 Cr^{IV} 를 거쳐서 Cr^{III} 로 일진자색 연속적으로 변화한다. 이들 반응에 대한 상세한 메카니즘이 제시되며 이에 대해서 논의된다.

ABSTRACT. Oxidation of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ with hydrogen chromate yields the molybdenum (VI) complex, $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$. Stoichiometry for the reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ with hydrogen chromate are expressed as $3\text{Mo}_2\text{V} + 2\text{Cr}^{\text{VI}} \rightleftharpoons 3\text{Mo}_2\text{VI} + 2\text{Cr}^{\text{III}}$. Observed rate constants are dependent on $[\text{H}^+]^2$. The kinetic data are consistent with a mechanism in which three successive single-electron steps convert Cr^{VI} to Cr^{III} by way of intermediate Cr^{V} and Cr^{IV} . Mechanism of the reaction are presented and discussed.

1. 서 론

몰리브덴(V)의 옥살산착물인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 구조는 I과 같으며 공기중에서 비교적 안정한 착물로 알려졌다.



이 두핵몰리브덴 착물은 단핵 Mo(V)보다도 산화-환원이 매우 느리게 일어난다. 질산이온에 의한 $[\text{MoO}(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ 의 산화반응에 대해서는 반응이 빠르므로 stopped flow 방법³에 의해서 산화반응속도를 측정할 수 있지만 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{aq})^{2+}$ 및 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ 의 산화반응속도는 아주 느리므

로^{4,5} 고전적방법으로 측정할 수 있다. $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 및 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 와 같은 산화제에 의한 두핵착물인 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{aq})^{2+}$ 및 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{edta})]^{2-}$ 등의 산화반응에서 산화제의 종류에 따라 그 메카니즘이 달라지는데 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 를 산화제로 사용한 경우에는 두 몰리브덴착물은 외부권메카니즘에 의해서 반응이 진행⁶된다. 이들 몰리브덴착물의 산화에 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 가 산화제로 이용되었을 경우에도 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 와 마찬가지로 외부권메카니즘에 의해 반응이 진행된다. 수소크롬산이온에 의한 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 의 산화반응에서 산소를 다루로한 중간체를 거쳐서 산화가 진행되는 내부권메카니즘에 의해 반응이 진행⁷된다.

본 연구에서는 몰리브덴(V)의 옥살산착물인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 가 산화제인 수소크롬

산이온에 의해서 산화되는 속도와 또 어떠한 메카니즘에 의해서 반응이 진행되는지를 추정하여 보고자 한다.

2. 실험

2.1 시약. 시약은 특급 및 일급시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 크롬산칼륨은 뜨거운 물에서 재 결정하여 사용하였다. 이온세기를 조절하는데 사용된 과염소산나트륨은 수산화나트륨과 과염소산을 중화시킨 다음 생성된 염을 사용하였다. 물은 과망간산칼륨 존재 하에서 재 증류한 것을 사용하였다.

2.2 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 용액. 보고된 문헌⁶에 따라 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 용액을 만든 다음 바륨이온을 가하여 $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ 로 침전시킨 화합물에 황산칼륨수용액을 가하여 생성된 황산바륨을 제거한 다음 거른용액을 진공농축시켜서 얻은 $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ 을 얻었다. 이 착물은 물, 알코올로 씻은 다음 진공건조시켜 사용하였다.

2.3 반응속도의 측정. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 반응물과 생성물의 스펙트럼에서 수소크롬산이온의 스펙트럼은 문헌⁷에 보여준 ϵ_{max} 과 일치하였다. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 반응속도상수는 사용된 모든 저장용액과 측정셀 주변에는 질소기체를 통과시켜 공기에 의한 몰리브덴의 산화를 막아주고 속도를 측정하기 위해서 만든 용액을 셀에 넣고 약 10분간 일정온도로 유지시킨 다음, 항온된 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 수용액을 가한 즉시 Shimadzu UV120-01 및 Perkin-Elmer Lambda 5 분광광도계를 이용하여 반응물과 생성물의 흡광도차이가 가장 큰 370nm 부근에서 시간에 따른 흡광도변화를 측정할 결과에서 부터 얻었다. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 농도가 수소크롬산이온농도보다 진하였으며 속도상수는 식 (1)에 의해서 결정하였다.

$$\ln\left(\frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t}\right) = 2k'[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-} \text{ of} \quad (1)$$

여기서 A_0 , A_t , 및 A_∞ 는 각각 처음상태, 시간 t 및 무한대에서의 흡광도이다. 여기서 $k_{\text{obsd}} = k''$

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{D}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 이므로 $k'' = k_{\text{obsd}}/[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 가 된다. 관찰된 속도상수 k_{obsd} 는 $\ln(A_\infty - A_t)$ 를 시간에 따라 그린 직선의 기울기에서 부터 계산하였으며 데이터는 삼보 TriGem 20XT를 사용하여 최소자승법으로 처리하였다. 용액속에서 수소크롬산이온만이 존재할 수 있도록 수소이온농도와 수소크롬산이온의 농도를 각각 $\sim 10^{-2}\text{M}$ 및 $\sim 10^{-4}\text{M}$ 이 되도록 하였다. 수소이온농도는 과염소산으로, 그리고 이온세기는 과염소산나트륨으로 각각 조절하였다. 과염소산나트륨의 농도는 양이온교환수지(Dowex 50W-X2 H⁺형)에 통과시켜 나트륨이온에 의해서 치환된 수소이온을 수산화나트륨 표준용액으로 적정^{10,11}하여 결정하였다. 수소크롬산이온농도는 분광광도법으로 결정하였으며 이때 사용된 파장과 몰흡광계수⁷는 375nm에서 4810이다.

2.4 생성물의 분석. $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 를 수소크롬산이온으로 산화시키고 남은 미반응 크롬산이온을 납이온을 가하여 제거시킨 다음에 바륨이온을 가하여 흰색침전물을 얻었다. 이착물에 황산칼륨을 가하여 침전된 황산바륨을 제거한 거른용액과, 또 이 용액을 몰리브덴(V)가(VI)로 완전히 산화되도록 공기를 통과시킨 다음 얻은용액에 대한 과망간산칼륨의 소비량을 비교하여 보니 같았다. 즉 이때 소비된 과망간산칼륨용액은 옥살산이온을 산화시키는데만 소요된 것으로 보아 몰리브덴과 옥살산이온의 비가 1:1임을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

수소크롬산이온에 의한 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 산화반응에 대한 화학양론을 알기 위해서 $1.19 \times 10^{-3}\text{M}$ 인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 에 수소크롬산의 농도를 변화시켜 가면서 흡광도의 변화를 370nm에서 조사한 결과 Fig. 1에서와 같이 HCrO_4^- 의 농도가 $7.65 \times 10^{-4}\text{M}$ 일때 최저의 흡광도를 보여 주었다. 이 위치의 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 와 수소크롬산이온의 비가 1.42:1이었다. 이 비에서 산화-환원반응의 화학양론은 (2)와 같이 나타낼 수 있다.



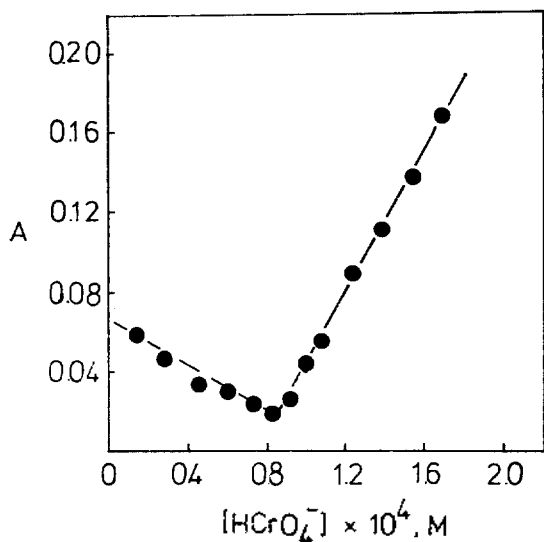


Fig. 1. Stoichiometry of the reaction between $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ and HCrO_4^- at 5°C . $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-} = 1.19 \times 10^{-3}\text{M}$.

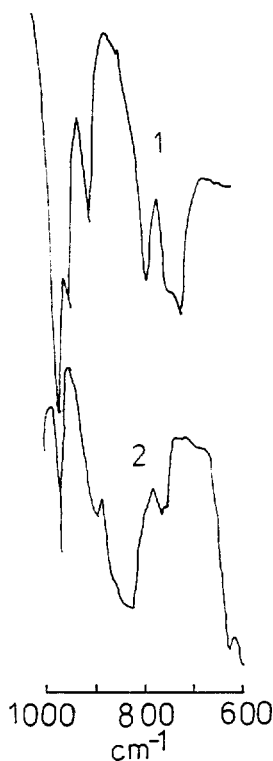


Fig. 2. Infrared spectra of $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ and product. 1: $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$, 2: $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$.

이 반응의 반응물인 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 바륨염과 수소크롬산에 의해서 산화시킨 용액에서 부터 얻어진 생성물의 특성적외선스펙트럼, Fig. 2에서 $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ 는 970cm^{-1} 에서 몰리브덴과 말단산소간의 신축진동이, 그리고 710cm^{-1} 에서 몰리브덴과 다리산소의 신축진동이 각각 일어났으며 생성물인 $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ 에서 몰리브덴과 말단산소간의 신축진동이 970cm^{-1} 에서, 몰리브덴과 다리산소간의 신축진동은 750cm^{-1} 에서 각각 일어났음을 잘 알 수 있다. 또 반응물과 생성물에 배워된 옥살산이온의 신축진동은 1300cm^{-1} 와 1420cm^{-1} 부근에서 그리고 배워된 물분자의 신축진동은 3400cm^{-1} 부근에서 각각 일어났다.

수소크롬산이온에 의한 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ 의 산화반응속도는 Table 1과 같다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 2차속도상수 k' 는 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 농도에 대한 의존성을 거의 보여주지 않았으나 수소이온농도가 증가됨에 따라서 속도상수 k' 의 변화는 Fig. 3과 같이 $[\text{H}^+]$ 의 이차에 비례함을 보여 주었다.

$$k' = k_0 + k_H[\text{H}^+]^2 \quad (3)$$

여기서 k_0 는 수소이온농도에 영향을 받지 않는 속도상수로서 Fig. 3의 절편에서, k_H 는 수소이온농도에 영향을 받는 항으로서 직선의 기울기에서 각각 얻어지는데 그 결과 k_0 는 $0.51\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이고 k_H 는 $(1.21 \pm 0.00002) \times 10^4 \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이었다. 옥살산이온이 수소크롬산이온에 의한 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 반응에 어떤 영향을 미치는 가를 알기 위해서 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 에 따른 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 HCrO_4^- 산화반응속도를 측정하여 본 결과, k' 는 Fig. 4에서의 같이 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 의 영향을 받지 않았다. 이러한 사실은 이 실험조건에서는 수소크롬산이온에 의해서 배워된 옥살산이온이 산화되거나 혹은 촉매로서 작용하지 않는다는 것을 보여준 것이다.

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ 의 HCrO_4^- 산화반응에 대한 속도상수의 온도의존성을 나타낸 결과는 Fig. 5와 같다. 이 직선($R=0.995$)의 기울기에서 부터 ΔE_a 를 얻고 이값에서부터 $\Delta E_a^\ddagger =$

Table 1. Rate constants for the reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ with HCrO_4^- at 5°C

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ $\times 10^2, \text{M}$	$[\text{HCrO}_4^-]$ $\times 10^3, \text{M}$	$[\text{H}^+]$ $\times 10^2, \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ $\times 10^4, \text{M}$	$k \times 10^2, \text{sec}^{-1}$	$k'', \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
2.43	1.56	1.79		2.11±0.24	4.34±0.49
2.43	1.56	1.61		1.69±0.20	3.48±0.41
2.43	1.56	1.43		1.39±0.25	2.86±0.51
2.43	1.56	1.25		1.25±0.35	2.57±0.72
2.43	1.56	1.08		1.14±0.14	2.35±0.29
2.43	1.56	0.72		0.54±0.11	1.11±0.23
2.43	1.56	0.18		0.14±0.08	0.29±0.16
6.76	1.45	0.83		1.69±0.23	1.25±0.17
5.63	1.45	0.83		1.60±0.30	1.42±0.27
4.50	1.45	0.83		1.17±0.33	1.30±0.37
3.38	1.45	0.83		1.70±0.26	2.51±0.38
2.25	1.45	0.83		1.24±0.30	2.76±0.67
1.13	1.45	0.83		1.49±0.27	3.36±0.62
2.38	1.53	0.88	1.89	0.55±0.09	1.16±0.19
2.38	1.53	0.88	1.51	0.55±0.09	1.16±0.19
2.38	1.53	0.88	0.76	0.61±0.04	1.28±0.08
2.38	1.53	0.88		0.68±0.09	1.43±0.19
2.43	1.56	0.90		3.36±0.34	6.91±0.70 ^a
2.43	1.56	0.90		2.61±0.21	5.37±0.43 ^b
2.43	1.56	0.90		1.75±0.21	3.60±0.43 ^c
2.43	1.56	0.90		1.45±0.15	2.98±0.31 ^d
2.43	1.56	0.90		0.75±0.19	1.54±0.39 ^e

^{a-e} and ^f are 30°C, 25°C, 20°C, 15°C, and 5°C, respectively.

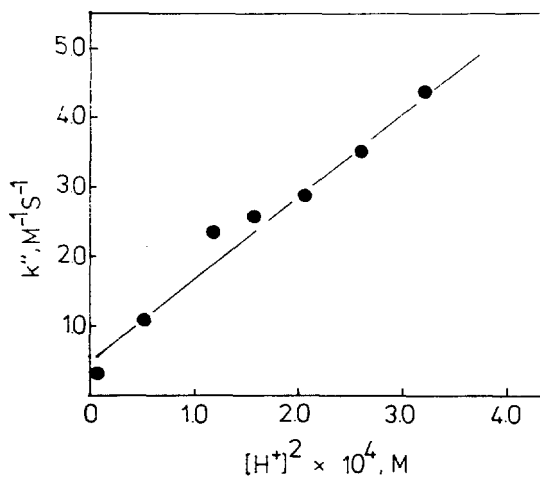


Fig. 3. Hydrogen ion dependence of k'' at 5°C. $[\text{HCrO}_4^-]=1.56 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{ClO}_4^-]=1.61 \times 10^{-2}\text{M}$.

9.4 kcal mol⁻¹을 얻었고 이 값에서 부터 계산된 ΔS^\ddagger 값은 $-34.2 \pm 0.06 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이다. 이러한

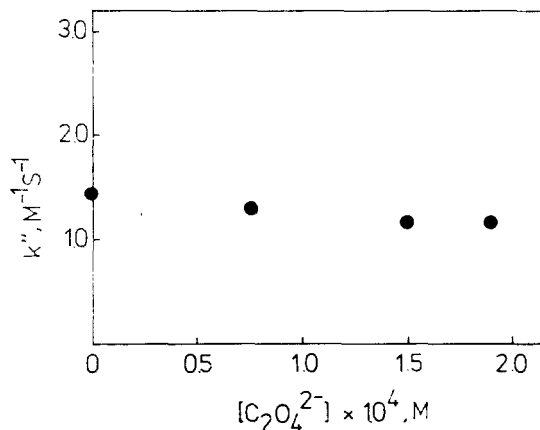


Fig. 4. Oxalate ion dependence of k'' at 5°C. $[\text{HCrO}_4^-]=1.53 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{HClO}_4]=8.79 \times 10^{-3}\text{M}$.

음의 활성화엔트로피는 정전기적 상호작용에 의해서 일어나는 용매의 전기적역압⁴ 때문으로 생각된다. Table 2에서 알 수 있는 바와같이 의

Table 2. Activation parameters and the proposed mechanisms for the various reactions

Reactant	$k', M^{-1}s^{-1}$ (25°C)	ΔH^\ddagger , kcalmol ⁻¹	ΔS^\ddagger , cal mol ⁻¹ K ⁻¹	Proposed mechanism	Ref.
$Mo_3O_4(aq)^{4+} + [IrCl_6]^{2-}$	1.36 ^a	14.1	-9.6	Outer-sphere	4
$[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(OH_2)_3]^{2-} + HCrO_4^-$	21.40	5.4	-47.8	Inner-sphere	9
$[Mo_2O_4(edta)]^{2-} + [IrCl_6]^{2-}$	6.60	13.3	-10.0	Outer-sphere	6
$[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-} + HCrO_4^-$	4.30	9.4	-34.2 ±0.06	Inner-sphere	This work

^a Unit s⁻¹.

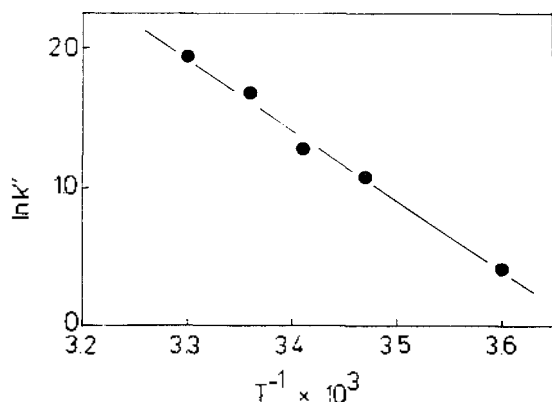
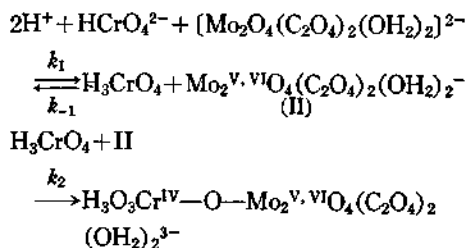


Fig. 5. Arrhenius plot for the reaction of $HCrO_4^-$ and Mo_2^V . $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-} = 2.43 \times 10^{-2} M$, $[HClO_4] = 1.56 \times 10^{-3} M$.

부권 메카니즘에 의해서 진행되는 반응보다는 훨씬 큰 음의 활성화엔트로피를 가진 것은 전이상태에서 산소를 다리로한 결합의 생성이 이루어지고 있음을 보여준다.

이상의 실험결과와 일치하는 수소크롬산이온에 의한 $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-}$ 의 산화반응에 대한 메카니즘은 다음과 같다.



이 메카니즘에서 첫째단계는 $HCrO_4^-$ 가 Cr(V)로 환원되면서 Mo_2^V 종의 한 몰리브덴원자가 Mo(VI)로 되고 둘째단계에서는 생성된 Cr(V)가

다른 몰리브덴(V)의 옥살산착물의 한 몰리브덴을 몰리브덴(VI)로 산화시키면서 환원되는 과정을 제시한 것이다. 이 메카니즘으로부터 얻어진 반응속도식은 식(4)와 같이 주어진다.

Rate

$$= \frac{k_1 k_2 [HCrO_4^{2-}] [Mo_2O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-} [H^+]^2}{(k_{-1} + k_2) [Mo_2^V, VI O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-}} \quad (4)$$

여기서 k_{-1} 이 k_2 보다 크다면 속도식(4)는 식(5)으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$= \frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [HCrO_4^-] [Mo_2O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-} [H^+]^2}{k_{-1} [Mo_2^V, VI O_4(C_2O_4)_2(OH_2)_2]^{2-}} \quad (5)$$

이 속도식(5)에서 첫째단계는 빠른 평형이 이루어지며 둘째단계가 이 반응의 속도결정단계가 됨을 알 수 있다. 실제로 네 배위수를 가진 사면체의 Cr(V)가 여섯배위수를 가진 팔면체의 Cr(IV)로 되는 구조적 변화단계^{12,13}인 둘째단계가 느리게 될 것이다. 그러므로 이 단계가 이 반응의 속도를 결정하는 중요한 단계일 것으로 생각된다. 이 반응의 중간체는 수소크롬산이온에 의한 Fe^{2+} 및 $[Mo(CN)_6]^{4-}$ 의 산화반응에서 보여준 바와같이 $M-O-Cr(M=Fe, Mo)$ 형태¹⁴의 다리산소를 가지게 될 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. F. A. Cotton, and S. M. Morehouse. *Inorg. Chem.*, **4**, 1377 (1965).
2. R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **19**, 1765 (1980).

3. C. D. Garner, M. R. Hyde, F. E. Mabbs, and V. I. Routledge, *J. C. S. Dalton*, 1180 (1975).
4. G. R. Cayley, R. S. Taylor, R. K. Wharton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **16**, 1377 (1977).
5. R. K. Wharton, J. F. Ojo, and A. G. Sykes, *J. C. S. Dalton*, 1526 (1975).
6. G. R. Cayley, R. S. Taylor, R. K. Wharton, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **16**, 6 (1977).
7. G. F. McKnight, and G. P. Haight, Jr., *Inorg. Chem.*, **12**, 1619 (1973).
8. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1967 (1964).
9. (a) J. Y. Tong, and E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6180 (1953); (b) C. S. Kim, and C. Y. Kwon, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 57 (1986).
10. C. S. Kim, and R. K. Murmann, *Inorg. Chem.*, **23**, 263 (1984).
11. C. S. Kim, R. K. Murmann, and E. O. Schlemper, *Transition Met. Chem.*, **9**, 260 (1984).
12. J. Y. Tong, and E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3805 (1960).
13. J. H. Espenson, and E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3328 (1963).
14. J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1883 (1964).