

trans-[Cr(tn)₂Cl₂]⁺ 및 *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]⁺
착이온의 수화반응에 미치는 압력효과

鄭煥在[†] · 崔繼河 · 金德珍
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1987. 2. 11 접수)

Pressure Effect on the Aquation of *trans*-
[Cr(tn)₂Cl₂]⁺ and *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]⁺ Complex Ions

Jong-Jae Chung[†], Jong-Ha Choi, and Deog-Jin Kim
Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Kyungpook National University, Daegu 635, Korea
(Received February 11, 1987)

요 약. *trans*-[Cr(tn)₂Cl₂]⁺ 및 *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]⁺ 이온의 수화반응속도를 분광광도법을 이용하여 온도의 압력을 변화시켜 가면서 측정하였다. 활성화부피는 모두 음의 값을 가졌으며, 이들 착이온의 경우 그 범위는 -1.7~-2.9cm³mol⁻¹이었다. 활성화엔트로피 및 활성화압축률 계수는 작은 음의 값을 가졌다. 이러한 열역학적 결과로부터 이들 착이온의 수화반응은 교환회합 메카니즘으로 진행됨을 추정할 수 있다. 한편 각종침모형 체계내에서 가상적 중간체의 총 안정화에너지를 고려하여 반응경로와 전이상태의 구조에 대한 정보를 얻을 수 있는데 추정된 메카니즘과 실험적으로 관찰된 결과가 일치함을 알았다.

ABSTRACT. Rates for the aquation of *trans*-[Cr(tn)₂Cl₂]⁺ and *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]⁺ ions in aqueous acidic solution have been measured by spectrophotometric method at various temperatures and pressures. Activation volumes are negative and lie in the limited range -1.7~-2.9cm³mol⁻¹ or the complex ions. Activation entropies and activation compressibility coefficients are small negative values. From the results of thermodynamic parameters, it can be inferred that the aquation of the complex ions proceed through an associative interchange(Ia) mechanism. Furthermore, the information on possible transition state structure and reaction paths can be obtained by considering total stabilization energy of the hypothetical intermediates within the framework of angular overlap model. It is found that the theoretically predicted mechanism is consistent with the experimentally observed results.

서 론

전이금속 착물의 치환반응 메카니즘을 규명하기 위하여 실험적인 연구와^{1~3} 이론적인 분석이 광범위하게 시도되고 있다.^{4~7} 1973년 Guastalla 등⁸은 [Cr(NH₃)₅X]²⁺ 착이온의 수화반응 속도에

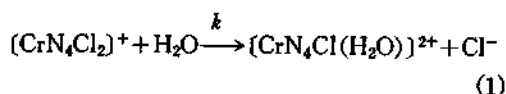
미치는 압력효과로부터 활성화부피를 결정하여 교환회합 메카니즘으로 진행된다고 보고하였으며 1979년 Eldik 등⁹은 [Cr(NH₃)₅H₂O]³⁺ 착이온에서 H₂O 리간드와의 음이온 교환반응에 대한 활성화부피로부터 반응메카니즘을 밝힌바 있다. 한편 1984년 Vanquickenborne 등¹⁰은 Co(III) 착

물의 치환반응에서 나타나는 입체화학적 특성을 해리반응을 근거로 궤도함수와 상태에너지의 상관도를 분석하여 이론적으로 해석하였다.

본 연구에서는 $trans-[CrN_4Cl_2]^+$ 착이온의 수화반응에 대해 여러 온도와 압력에 따른 반응속도를 분광광도법으로 측정하여 열역학적 파라미터 (ΔV^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , $\Delta\beta^\ddagger$)를 구하고 이들 착물의 수화반응에서 생길 수 있는 여러가지 가상적 중간체의 총안정화 에너지를 계산하여 이를 비교 검토함으로써 전이상태의 구조와 반응메카니즘을 추정하고자 한다.

이론

반응속도론. $[CrN_4Cl_2]^+$ 착이온의 수화반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



여기서 $N_4 = (tn)_2$, $(en)(tn)$ 이다. 그런데 H_2O 는 용매로서는 착물의 농도에 비해 과량이기 때문에 반응전후의 농도변화는 거의 무시할 수 있으므로 식(2)와 같이 유사일차 반응으로 취급할 수 있다.

$$\text{Rate} = k_{obs} \cdot [CrN_4Cl_2]^+ \quad (2)$$

이 때 유사일차반응속도 상수(k_{obs})는 수정된 Guggenheim 법¹¹을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln(A_{t+\Delta} - A_t) = -k_{obs} \cdot t + \text{Constant} \quad (3)$$

여기서 A_t 와 $A_{t+\Delta}$ 는 각각 시간 t 와 $t+\Delta$ 에서 흡광도 값이며 Δ 는 반감기의 2~3배 되는 시간 구간을 말한다.

$$\ln(k_{obs}/T) = \ln\left(\frac{k}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (4)$$

반응속도의 압력의존성은 일반적으로 다음과 같이 $\ln k$ 가 압력에 대해 이차함수로서 주어지므로^{13,14} 식(5)의 반응속도와 압력과의 기본 관계식^{1~3}으로부터, 식(6)을 얻을 수 있다.

$$\ln k = A + BP + CP^2 \quad (5)$$

$$-(\Delta V^\ddagger/RT) = B + 2CP \quad (6)$$

한편 식(5)에서 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$P^{-1} \ln(k_p/k_1) = B + CP \quad (7)$$

여기서 k_1 과 k_p 는 각각 상압과 압력 P 에서의 속도 상수이다.

각중첩법. 각중첩모형(Angular Overlap Model)^{15~18}에서 중심금속에 리간드가 배위함으로써 생기는 d -궤도함수의 1전자 에너지 준위는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$E_{ij} = \sum_{L=1}^N (A_{ij}^L)^2 e_j \quad (8a)$$

$$E_i = \sum_{L=1}^N \{(A_{ij}^L)^2\} e_o + \sum_{L=1}^N \{(A_{ij}^L)^2 + (A_{ij}^L)^2\} e_x + \sum_{L=1}^N \{(A_{ij}^L)^2 + (A_{ij}^L)^2\} e_y \quad (8b)$$

여기서 A_{ij} 는 금속과 리간드 궤도함수사이의 최대 중첩분율 의미하며 e_j 는 여러가지 결합형태에 따른 단위 결합에너지 변화를 나타내는데 전자흡수 스펙트럼을 분석하여 실험적으로 구할 수 있는 양이다. Fig. 1과 2에는 $trans-[CrN_4Cl_2]^+$ 착이온의 수화반응에서 생길 수 있는 여러가지 가상적인 중간체에 대한 좌표계를 나타내었다.

각중첩법의 기본 가정에^{19,20} 의하면 자유 금속이온에 리간드가 결합할 경우 금속의 d -궤도함수는 불안정하게 되므로 중간체에 대한 총안정화 에너지는 식(9)와 같이 표현할 수 있다.

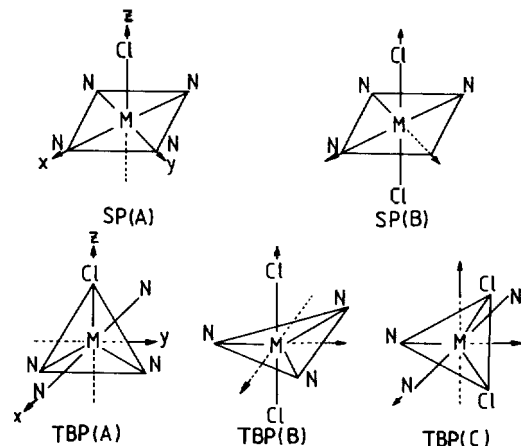


Fig. 1. Geometries and coordinate systems for various hypothetical pentacoordinate intermediates.

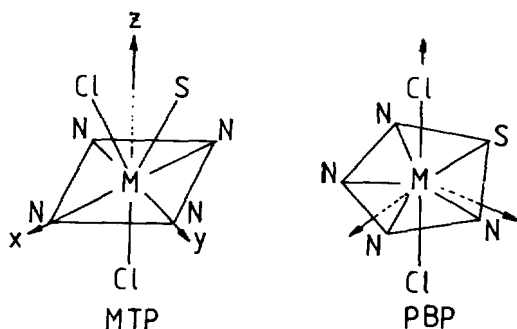


Fig. 2. Geometries and coordinate systems for hypothetical heptacoordinate intermediates.

Table 1. Ligand field parameter sets* for various ligands coordinate to chromium (III) ion (cm⁻¹)

Ligand	e_r	e_x	10Dq
Cl ⁻	5,560	900	13,070
H ₂ O	5,940	500	15,830
en/2	7,280	0	21,850
tn/2	7,190	0	21,570

* The data were taken from ref. 6.

$$TSE = \sum_i h_i E_i \quad (9)$$

여기서 h_i 는 d -궤도함수에 나타나는 hole 수를 의미한다. 식 (9)에서 정의한 총안정화 에너지값이 클수록 그 구조는 안정하며 다른 중간체에 비해 우선적으로 형성된다고 할 수 있다. 여러가지 리간드가 Cr(III)이온에 배위되어 있을 경우에 대해 스펙트럼 분석²¹으로부터 결정된 e_r 및 e_x 변수를 Table 1에 나타내었는데 이때 en과 tn 리간드의 경우 중심금속에 배위되어 있는 N원자에 대한 π -결합성은 영으로 가정하였다.

실험

시료, *trans*-[Cr(tn)₂Cl₂]ClO₄와 *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]ClO₄ 착물은 House 등^{22,23}의 방법에 따라 합성하였으며 정제된 후 분광학적 데이터를 문헌치와 비교하여 확인하였다. 착물 합성에는 모두 특급 시약을 사용하였으며 물은 비전도도 값이 1.6×10^{-6} Ohm⁻¹cm⁻¹ 이하인 3차 증류수를 사용하였다.

Table 2. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4$ sec⁻¹) for the aquation of *trans*-[Cr(tn)₂Cl₂]⁺

Temp. (°C)	Press. (bar)			
	1	500	1,000	1,500
35	0.79	0.82	0.85	0.88
40	1.60	1.66	1.72	1.78
45	2.92	3.02	3.12	3.22
50	5.01	5.17	5.33	5.50

Table 3. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4$ sec⁻¹) for the aquation of *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]⁺

Temp. (°C)	Press. (bar)			
	1	500	1,000	1,500
35	0.76	0.81	0.85	0.89
40	1.49	1.57	1.65	1.73
45	2.71	2.85	2.99	3.13
50	4.56	4.78	5.00	5.23

실험장치 및 측정방법. 반응속도 측정에 사용한 분광광도계는 Shimadzu Digital UV-210A Double Beam Spectrophotometer였고 광학셀은 고압용 Lentz 셀²⁴을 사용하였다. 압력발생장치는 Swiss Nova 계의 수동식 유압펌프를 사용하였으며 셀의 온도 조절은 정확도 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절할 수 있는 Laude-Thermostat model B₁ 항온조를 사용하였다. 흡수 스펙트럼을 얻기 위해서 시료 $4 \sim 5 \times 10^{-3}$ mole 을 0.1N HNO₃ 용액이 들어있는 25ml 플라스크에 녹인후 주사기를 사용하여 용액을 광학셀에 채우고 가압 펌프로 압력을 일정하게 한다. 시료 용액의 온도 평형이 충분히 이루어진 후 파장 600nm에서 착이온의 흡광도 변화를 시간에 따라 측정하였다. 이 때 압력은 상압에서 1,500bar 까지 500bar 간격으로, 온도는 35°C 부터 50°C 까지 5°C 간격으로 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

열역학적 파라미터. *trans*-[Cr(tn)₂Cl₂]⁺와 *trans*-[Cr(en)(tn)Cl₂]⁺ 착이온의 수화반응에 대한 온도 및 압력 변화에 따른 속도 상수는 Table 2와 3에 나타내었다.

Table 4. Pressure dependence of thermodynamic parameters for the aquation of $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ and $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2]^+$ ions

Complex	Press. (bar)	ΔH^\ddagger (kcal. mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal. k ⁻¹ . mol ⁻¹)
$[\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$	1	23.9	+0.16
	500	23.8	-0.10
	1000	23.7	-0.22
	1500	23.6	-0.42
$[\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2]^+$	1	23.1	-2.36
	500	23.0	-2.67
	1000	22.9	-2.86
	1500	22.8	-3.00

위의 Table 2와 3에서 알 수 있듯이 $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ 와 $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2]^+$ 착이온의 수화반응 속도에 대한 변화 경향은 거의 비슷하였다. 온도가 증가함에 따라 반응속도는 급격히 증가하였으며 압력의 증가에 따라서도 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 식 (4)으로부터 $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ 와 $1/T$ 을 도식한 후 최소 자승법을 이용하여 구한 직선의 기울기로부터 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger)를, 절편으로부터 활성화 엔트로피(ΔS^\ddagger)를 각각 구하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 알 수 있듯이 압력이 증가할수록 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 는 약간씩 감소하였다. ΔS^\ddagger 가 작은 음의 값을 가지는 것으로 보아 이들 착물의 수화반응은 회합반응성을 띠고 있는 것을 짐작할 수 있다.¹⁻³ 식 (7)로부터 $P^{-1} \ln(k_p/k_1)$ 를 압력 P 에 대해 도식한 것을 Fig. 3과 4에 나타내었으며 최소자승법을 이용하여 절편(B)과 기울기(C)를 구하였다.

식 (8)의 계수 B에 $-RT$ 를 곱하여 상압에서의 활성화 부피(ΔV^\ddagger)를 구하였고 계수 C에 $2RT$ 를 곱하여 활성화 압축율 계수($\Delta\beta^\ddagger = -(\partial\Delta V^\ddagger/\partial p)_T$)를 구하였다. 그 결과는 Table 5와 같다. 실험적으로 구한 활성화 부피(ΔV^\ddagger)는 반응종 자체에 의해 영향을 받는 활성화 부피($\Delta V^\ddagger_{\text{intr}}$)와 용매분자의 성질에 의해 좌우되는 활성화 부피($\Delta V^\ddagger_{\text{sol}}$)로 나누어서 생각할 수 있

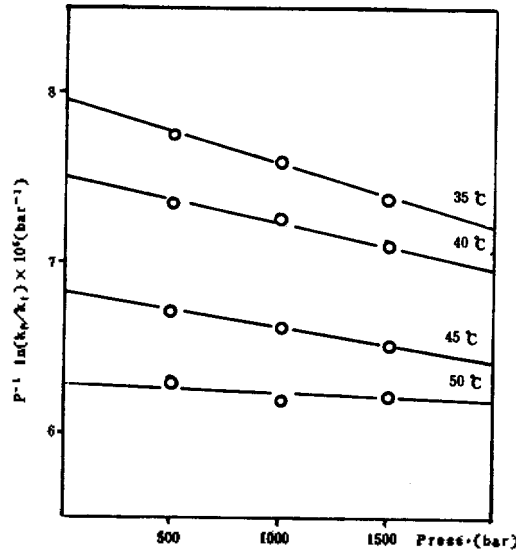


Fig. 3. Plots of $P^{-1} \ln(k_p/k_1)$ as a function of pressure for the aquation of $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ at various temperatures.

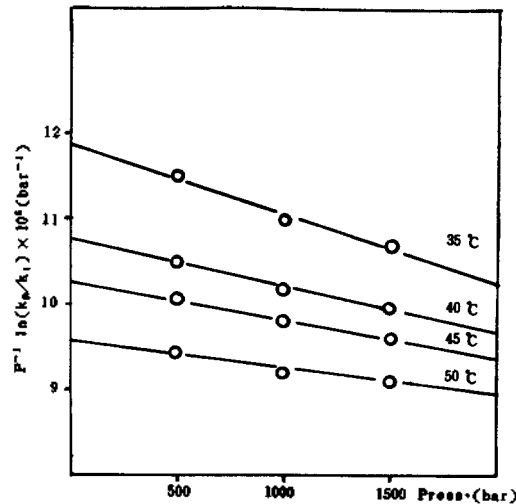


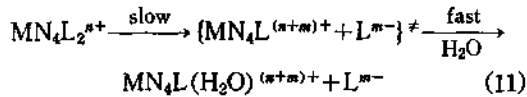
Fig. 4. Plots of $P^{-1} \ln(k_p/k_1)$ as a function of pressure for the aquation of $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2]^+$ at various temperatures.

다.¹⁻³

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V^\ddagger_{\text{intr}} + \Delta V^\ddagger_{\text{sol}} \quad (10)$$

여기서 $\Delta V^\ddagger_{\text{intr}}$ 는 전이 상태로 될 때 반응물의 핵간 거리의 변화에 따른 분자 크기의 변화를

나타내므로 이 값으로부터 반응 메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있다. ΔV^*_{sol} 은 초기 상태와 전이 상태의 용매화로 부터 생기는 부피 변화를 나타낸다. 이때 ΔV^*_{sol} 은 하전의 변화가 없는 중성 이탈 배위자가 관여하는 반응에서는 무시할 수 있을 정도로 작은 값이지만 활성화 상태가 될 때 하전의 변화가 있을 경우 하전이 클수록 더 큰 전기적 억압을 받으므로 ΔV^* 에 상당한 기여를 하게 된다. 일반적으로 무기착물의 해리 메카니즘은 다음식으로 표시할 수 있다.

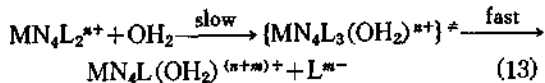


이 메카니즘에서 전이상태를 형성할 때의 물 부피변화(ΔV^*)는 다음식과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta V^* = \bar{V}(\text{MN}_4\text{L}^{(n+m)+}) - \bar{V}(\text{MN}_4\text{L}_2^{n+}) + \bar{V}(\text{L}^{m-}) \quad (12)$$

여기서 전이상태에서 M-X 결합의 길이가 늘어나므로 ΔV^*_{intr} 은 양의 값을 가지는 반면에 ΔV^*_{sol} 은 음의 값을 나타낸다. 이와 같은 사실은 전이상태에서 하전의 분리가 초기상태보다 더 크기 때문이라고 생각된다.

회합메카니즘의 경우는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 물 부피변화 (ΔV^*)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta V^* = \bar{V}(\text{MN}_4\text{L}_3(\text{OH}_2)^{(n+1)+}) - \bar{V}(\text{MN}_4\text{L}_2^{n+}) - \bar{V}(\text{OH}_2) \quad (14)$$

이 때 전이상태에서 새로운 M-OH₂ 결합이 형성되므로 ΔV^*_{intr} 은 음의 값을 가지게 되고, 초기상태와 전이상태의 하전변화가 없으므로 ΔV^*_{sol} 은 무시할 수 있을 정도로 작은 값을 가지게 된다.

교환메카니즘에서는 속도 결정 활성화 단계이전에 빠른 속도로 이온쌍이 형성되고 전이상태에서 리간드가 교환되므로 활성화부피 (ΔV^*)나

Table 5. Volumes of activation at zero pressure (ΔV_0^*) and compressibility coefficients of activation ($\Delta\beta^*$) for the aquation of *trans*-(Cr(*tn*)₂Cl₂)⁺ and *trans*-(Cr(*en*)(*tn*)Cl₂)⁺ ions

Complex	Temp. (°C)	ΔV_0^* (cm ³ . mol ⁻¹)	$\Delta\beta^*$ (cm ³ . kbar ⁻¹ . mol ⁻¹)
<i>trans</i> -(Cr(<i>tn</i>) ₂ Cl ₂) ⁺	35	-2.02	-0.22
	40	-1.93	-0.15
	45	-1.78	-0.09
	50	-1.70	-0.06
<i>trans</i> -(Cr(<i>en</i>)(<i>tn</i>)Cl ₂) ⁺	35	-2.99	-0.38
	40	-2.75	-0.26
	45	-2.69	-0.24
	50	-2.53	-0.17

Table 6. Compressibilities β_T of water in the vicinity of M(III) ions

Environment	β_T (10 ⁻² kbar ⁻¹)
Bulk liquid	4.58
Outer hydration sphere	1.4
Inner hydration sphere	0.8
Coordination sphere	ca. 0.7

활성화엔트로피 (ΔS^*)는 작은 값을 가지게 된다.¹⁻³

한편, 활성화압축율계수 ($\Delta\beta^*$)도 반응메카니즘을 규명하는 방법중의 하나인데, Table 6에는 M(III) 이온의 주위에서 물(혹은 리간드)의 압축율 β_T 값을 나타내었다.²⁵

위의 Table 6에서 보면 bulk liquid에서 배위권으로 갈수록 β_T 값이 감소한다. 해리메카니즘으로 반응이 진행된다면 배위권에 있는 리간드가 용액속으로 떨어져 나가므로 $\Delta\beta^*$ 는 양의 값을 가지며, 회합메카니즘에서는 용액중의 물분자가 배위권의 금속과 결합하므로 $\Delta\beta^*$ 는 음의 값을 가지게 된다. 초기 상태와 전이상태의 하전변화가 없는 중성 이탈기를 가진 크롬아민착물의 수화반응에 대한 활성화부피는 -3~-5cm³ mol⁻¹로 보고되어 있다.²⁶

만약 *trans*-(Cr(*tn*)₂Cl₂)⁺ 와 *trans*-(Cr(*en*)(*tn*)Cl₂)⁺ 착이온의 수화반응이 해리메카니즘으로 진행된다면 전이상태의 하전이 초기상태보다 더

크므로 더 큰 전기적 억압을 받아 $-3 \sim -5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 보다는 훨씬 더 큰 음의 값을 가질 것으로 짐작된다. 반면에 회합메카니즘으로 반응이 진행된다면 초기상태와 전이상태의 하전변화가 없으므로 활성화부피는 중성이탈기를 가진 크롬 아민착물의 활성화부피와 비슷한 작은 음의 값을 가질 것으로 추측된다. Table 5에서 알 수 있듯이 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2)^+$ 와 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2)^+$ 에 대한 ΔV_0^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 는 작은 음의 값을 가지는 것으로 보아서 이 두 착이온의 수화반응은 회합메카니즘으로 추정된다.

중간체의 안정화에너지. 각 중간체에 대해 Fig. 1 과 2 에 나타낸 좌표계를 이용하여 전보^{27, 28}에서 사용한 방법을 적용하여 식 (10)에 의해 d -궤도함수의 1 전자에너지 준위를 계산하였다. 이때 $N_4=(\text{tn})_2$ 경우이며 $N_4=(\text{en})(\text{tn})$ 에 대한 계산결과는 Table 1에서 알 수 있듯이 en 과 tn 리간드에 대한 각중첩 모형 파라미터의 값이 비슷하므로 생략하였다. d -궤도함수의 1 전자에너지 준위를 결정한 후 식 (9)에 의해 계산한 각 중간체의 총안정화 에너지 값을 Fig. 5에 나타내었다.

예를들면 MTP²⁸중간체의 경우 d -궤도함수의 1 전자 에너지 준위는 각각 $E(x^2)=14,519 \text{ cm}^{-1}$, $E(x^2-y^2)=22,270 \text{ cm}^{-1}$, $E(xz)=(yz)=5,562 \text{ cm}^{-1}$, $E(xy)=2,506 \text{ cm}^{-1}$ 이다. Cr(III) 착물의

경우 π -궤도함수 궤도함수에 3개의 전자가 채워져 있으므로 식 (9)에 의하여 총 안정화 에너지 값을 계산하면 $87,209 \text{ cm}^{-1}$ 가 된다.

Fig. 5의 이론적 분석 결과에서 7 배워된 MTP 중간체의 총안정화에너지 값이 다른 중간체들과 비교해 볼때 가장 크다. 따라서 MTP 중간체가 가장 쉽게 형성될 수 있으며 이것은 본 연구에서 취급한 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2)^+$ 및 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2)^+$ 착이온의 수화반응이 회합반응 메카니즘으로 진행된다는 또 다른 한 증거이다.

결 론

분광광도법을 이용하여 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{tn})_2\text{Cl}_2)^+$ 와 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})\text{Cl}_2)^+$ 착이온의 압력과 온도변화에 따른 수화반응의 속도 상수의 변화를 구하였고 한편 $\text{trans}-(\text{Cr}(\text{N}_4)\text{Cl}_2)^+$ 착물의 수화반응에서 생길 수 있는 여러가지 가상적인 중간체에 대해 총안정화 에너지를 각중첩법에 의해 계산하였다. 각중첩법에 의해서 구한 여러 중간체의 총안정화 에너지를 분석한 결과 7 배워된 중간체(MTP)의 형성이 용이하였으며 수화반응 속도의 온도와 압력 증가에 따른 변화로부터 구한 ΔV_0^\ddagger 는 $-1.7 \sim -2.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 이었고 ΔS^\ddagger 와 $\Delta\beta^\ddagger$ 도 작은 값을 나타내었으므로 이들 착물의 수화 반응은 교환 회합 메카니즘으로 진행됨을 추정할 수 있었다.

본 연구는 1986년도 문교부 기초과학 육성 및 학술 연구 조성비의 지원에 의해 이루어졌으며 연구비 지원에 깊은 감사를 표합니다.

인 용 문 헌

1. T. W. Swaddle, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 217 (1974).
2. G. A. Lawrance and D. R. Stranks, *Acc. Chem. Rev.*, **12**, 403 (1979).
3. D. A. Palmer and H. Kelm, *Coord. Chem. Rev.*, **36**, 89 (1981).
4. O. Mønsted, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 297 (1978).
5. K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5147 (1979).
6. L. G. Vanquickenborne and A. Ceulemans, *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 157 (1983).

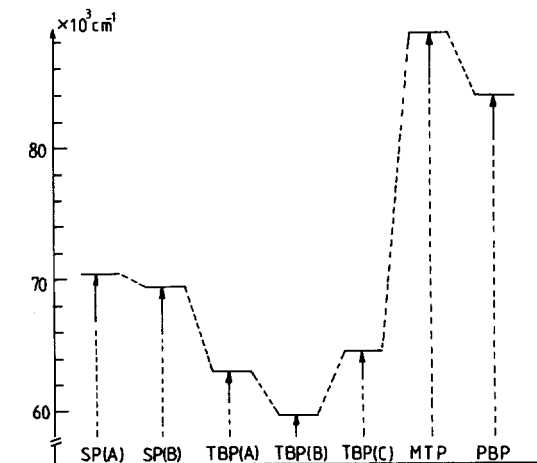


Fig. 5. Calculated results of total stabilization energy for various hypothetical intermediates.

7. D. A. House and R. G. A. R. MacLagan, *Aust. J. Chem.*, **37**, 239 (1984).
8. G. Guastalla and T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **51**, 821 (1972).
9. R. V. Eldik, D. A. Palmer and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **18**, 572 (1979).
10. L. G. Vanquickenborne and K. Pierloot, *Inorg. Chem.*, **23**, 1471 (1984).
11. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **3**, 538 (1926).
12. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
13. K. Tamura, Y. Oga and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2988 (1976).
14. C. A. Echert, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 239 (1972).
15. P. J. Steenkamp and J. W. Gonsalves, *Aust. J. Chem.*, **33**, 1705 (1980).
16. R. G. Woolley, *Mol. Phys.*, **42**, 703 (1981).
17. M. Gerloch, J. Harding and R. G. Woolley, *Struct. Bonding*, **46**, 1 (1981).
18. M. Gerloch, "Magnetism and Ligand Field Analysis", Cambridge University Press, London, 1983.
19. J. K. Burdett, *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 507 (1978).
20. J. K. Burdett, "Molecular Shapes", Wiley-Interscience, New York, 1980.
21. J. Glerup, O. Mønsted and C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1399 (1976).
22. D. A. House, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 741 (1970).
23. M. C. Couldwell and D. A. House, *Inorg. Chem.*, **12**, 627 (1973).
24. H. Lentz and S. O. Oh, *High Temp. High Press.*, **7**, 91 (1975).
25. N. S. Isacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 322.
26. G. A. Lawrance, K. Schneider and R. V. Eldik, *Inorg. Chem.*, **23**, 3922 (1984).
27. J. J. Chung and J. H. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 38 (1985).
28. J. J. Chung, J. U. Hwang and J. H. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 181 (1986).
29. K. F. Purcell and J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry", W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1977, Chapter 10.