

산 촉매하에서 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 와 Fe(II)와의 산화-환원반응에 대한 반응속도와 메카니즘

朴柄珏·金匡振·林周相
嶺南大學校 理科學 化學科
(1988년 10월 24일 접수)

Kinetics and Mechanism for Redox Reaction of $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ with Fe(II) in Acidic Solution

Byung-Kak Park¹, Kwang-Jin Kim, and Joo-Sang Lim
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 713-800, Korea
(Received October 24, 1988)

요약. 산 용액내에서 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 와 Fe(II)간의 산화-환원 반응속도를 UV/vis-분광광도계로 측정하였다. 여기서 촉매 H^+ 가 관여한 반응속도상수와 각 반응물의 반응차수 그리고 활성화파라메타를 구하여 이들 자료를 바탕으로 타당한 반응메카니즘을 제안하였다. 본 연구의 실험결과를 보면, Co(III)와 Fe(II) 그리고 H^+ 에 대해서 각각 1차로 총괄반응이 3차 반응이다. 이때 반응속도상수 k_{obs} 는 $3.27 \times 10^{-2} l^2 \cdot mol^{-2} \cdot sec^{-1}$ 이었다. 그리고 활성화에너지 E_a 는 14.8Kcal/mol, 활성화엔탈피 ΔH^\ddagger 는 14.2Kcal/mol, 활성화엔트로피 ΔS^\ddagger 는 -16.7e. u. 였다. 이러한 실험적 사실을 바탕으로, 본 반응계에서 H^+ 가 촉매로 작용하여 내부권(inner-sphere) 메카니즘으로 산화-환원반응이 진행되는 타당한 반응메카니즘을 제안하였다.

ABSTRACT—A kinetic study was carried out for the redox reaction of $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ with Fe(II) in acidic solution by spectrophotometric methods. This redox reaction system have been found to show a third order for overall reaction as the respective first order with respect to reactant $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$, Fe(II), and H^+ catalyst. The activation parameters, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger , were obtained as 14.2Kcal/mol and -16.7 e.u., respectively. On the basis of the kinetic data, we suggest that the redox reaction system proceeds via inner sphere mechanism. The rate equation derived from the proposed mechanism is in agreement with the observed rate equation.

서론

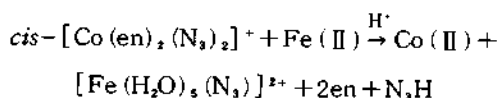
전이금속착물의 산화-환원반응 과정에서 전자 이동반응은 외부권(outer sphere) 반응과 내부권(inner sphere) 반응으로 나눌 수 있다. 외부권 반응은 2개의 치환성이 낮은 착물 사이에서 전자의 빠른 이동이 이루어지는 경우에 적용되며, 내부권 반응은 반응물이 금속이온과 순간적이거나 동시에 결합할 수 있는 리간드를 가지고 있으며 이들 리간드가 쉽게 치환될 때 적용된다. 이때 다리

역할을 하는 리간드는 금속이온이 가까와지도록 해주는 열역학적 기여와 전자기동을 중재하는 속도론적 기여를 한다.

Taube 등²은 $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X=Cl, Br, \dots$)와 여러가지 환원제간의 산화-환원반응에 관하여 보고하였고, 그후 Myer 등³에 의해서 이성질체를 갖는 전이금속착물의 내부권 반응이 연구되어졌다. 그들은 제안한 활성화착물에서 2개 또는 그 이상의 다리원자단이 형성 될 것이라고 보고하였다. 또한 Ball 등⁴에 의하여 Cr(II)와 Co

(III)간의 산화-환원반응에서 여러가지 리간들의 전자전달 능력과 *cis*-형과 *trans*-형에서 서로 다른 다리상태를 이루는 것에 대해 연구하였다. 그리고 Haim 등⁵은 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]^+$ 와 Fe(II)간의 산화-환원반응에서 입체형태에 따른 산의 의존성을 보고하였으며, 이들은 산화제 역할을 하는 반응기질의 농도에 따라 그 중간체의 형태가 단일 혹은 이중다리(double bridge) 원자단을 형성한다고 보고하였다. Ward 등⁶은 Cr(II)와 Co(III)간의 반응에서 산화제의 농도에 따른 중간체 형태의 차이를 설명하였다.

이와 같이 여러가지 전이금속착물간의 산화-환원반응의 연구가 활발히 진행되어 오고있지만, 이들 반응에서의 반응메카니즘, 특히 촉매가 관여한 타당성 있는 메카니즘의 제안은 하지 못하고 있는 실정이다. 그래서 본 연구에서는 아래와 같은 반응계를 선택하여 H⁺ 촉매 존재하에서 산화-환원 반응속도를 측정하였다.



그 결과로 각 반응물의 반응차수, 산 촉매에 의한 반응속도상수, k_{H^+} , 및 활성화파라미터를 구하고 이들의 속도식을 결정하여 H⁺가 관여한 타당한 반응메카니즘을 제안하고자 함이 본 연구의 목적이다.

이 론

본 반응계에서 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 에 비해 Fe(II)를 과량으로 사용할 경우에 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 에 대하여 유사 일차반응이 된다. 그러므로 $-\ln(A_t - A_\infty)$ 를 시간 t 에 대하여 도시하면 그 직선의 기울기로부터 관측 반응속도상수를 구할 수 있다. 여기서 A_t 와 A_∞ 는 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 의 임의의 시간 t 와 반응이 평형에 도달했을 때 각각의 흡광도를 나타낸다. 그리고 본 반응계에서 H⁺이 존재하지 않으면 반응이 일어나지 않으므로 총괄 반응속도식은 다음과 같다.

$$v = k_{\text{H}^+} [\text{H}^+]^l \cdot [\text{Fe}(\text{II})]^m \cdot [\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+]^n \quad (1)$$

여기서 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 에 비해서 Fe(II)를 과량으로 사용하면 관측할 수 있는 속도상수 k_{obs} 는 $k_{\text{H}^+} [\text{H}^+]^l \cdot [\text{Fe}(\text{II})]^m$ 이 된다. 그러므로 $\ln \{[\text{Fe}(\text{II})]\}$ 에 대해서 $\ln k_{\text{obs}}$ 를 도시하여 그 직선의 기울기로부터 Fe(II)에 대한 반응차수 m 을 구할 수 있다.

그리고 $k_{\text{obs}}/[\text{Fe}(\text{II})]^m$ 은 $k_{\text{H}^+} [\text{H}^+]^l$ 이 됨으로

$$\ln k'_{\text{obs}} = \ln (k_{\text{obs}}/[\text{Fe}(\text{II})]^m) = l \cdot \ln \{[\text{H}^+]\} + \ln k_{\text{H}^+} \quad (2)$$

식 (2)에 의해 H⁺에 대한 반응차수 l 과 촉매에 의한 반응속도상수 k_{H^+} 를 구할 수 있다. 또한 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 의 농도변화에 따른 초기속도를 구하여 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 에 대한 반응차수 n 도 알 수 있다.

그리고 활성화에너지 E_a 는 통상적인 Arrhenius plot의 기울기로부터 구할 수 있고, 활성화엔탈피 ΔH^\ddagger 와 활성화엔트로피 ΔS^\ddagger 는 Eyring 식으로부터 구할 수 있다. 즉, $\ln(kh/\kappa T)$ 를 $1/T$ 에 대해 도시하면 그 기울기로부터 ΔH^\ddagger 를, 절편으로부터 ΔS^\ddagger 를 구할 수 있다. 이렇게 구한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 에 의한 정보는 전술한 바와 같이 다리역할 리간드와 중간체에 대한 열역학적 기여를 나타내준다⁸.

실 험

반응기질로 사용한 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$ 의 합성은 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 문헌에 따라⁹ 합성하였다. 이렇게 합성한 착물을 재결정한 후 sephadex-25 레진을 충전시킨 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 사용하였다. 또한 반응기질인 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 의 농도는 EDTA 적정법으로¹⁰ 결정하였다. 환원제로 사용한 Fe(II) 수용액은 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켜 Reinhard-Zimmermann 용액을 가한 다음 표정된 KMnO_4 를 이용하여 적정한 후 농도를 결정하여 사용하였다.¹¹ 그리고 반응조건을 일정하게 유지하기 위하여 NaClO_4 로 이온강도를 0.4M로 고정시키고 시간에 따른 흡광도 변화를 Hitachi Model UV/vis-분광광도계를 사용하여 측정하였다. 또한, 반응중 일정온도를 유지시키기 위하여 온도 오차가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위내의 JASCO TC-100 순환항온조

를 사용하였다. 그리고 Fe(II) 착물의 흡수대는 나타나지 않고 Co(III) 착물의 흡수대가 가장 큰 폭으로 감소하는 파장(525nm)을 선택하여 시간에 따른 흡광도 변화로 반응속도를 측정하였다.

결과 및 고찰

일정온도 25°C에서 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 와 Fe(II) 그리고 H⁺의 여러 농도에서 시간에 따른 흡광도 변화로부터 구한 관측속도 상수값 k_{obs} 를 Table 1에 나타내었다.

Fe(II)와 H⁺의 농도가 일정할 때 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 의 농도변화에 따른 관측속도상수값 k_{obs} 는 $7.90 \times 10^{-4} sec^{-1}$ 로 거의 일정함을 볼 수가 있다. 이것은 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 와 Fe(II) 사이의 전자전달에 있어서 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 에 대해 유사 일차반응으로 진행됨을 알 수 있다. 그래서 Table 2에서 나타난 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 의 농도변화에 따른 초기속도 v_i 를 자료로 $-\ln(cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+)$ 에 대하여 $-\ln v_i$ 를 Fig. 1에 도시하여 그 직선의 기울기에서 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 에 대해 약 1차 반응임을 확인하였다.

그리고 Table 1에서 일정농도의 $cis-[Co(en)_2$

$(N_3)_2]^+$ 와 H⁺에서 Fe(II) 농도변화에 따른 k_{obs} 값을 보면 Fe(II)의 농도가 증가할수록 관측속도 상수 k_{obs} 가 증가함을 볼 수 있다. 이것은 Fe(II)와 Co(III) 사이에 전자를 주고 받음으로써 형성된 생성물이 안정화 되기 때문이다. 이들 자료로 $\ln[Fe(II)]$ 에 대해 $\ln k_{obs}$ 를 Fig. 2와 같이 도시하여 직선의 기울기로부터 Fe(II)에 대한 반응차수 m 이 약 1차가 됨을 알았다.

다음은 $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ 와 Fe(II)의 농도를 일정하게 하고 H⁺의 여러 농도변화에서 시간에 따른 흡광도 변화로 구한 관측속도상수값 k_{obs} 가 H⁺의 농도증가에 따라 증가함을 볼 수가 있다. 이는 H⁺가 본 반응계에서 촉매로 작용하고 있음을 알 수 있고, H⁺의 농도변화에 따른 $k'_{obs}(=k_{obs}/[Fe(II)]^m)$ 의 변화로 식 (2)에 의해서 H⁺의 반응차수 l 을 구할 수 있다. 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

Table 2. Values of initial rates for various amounts of $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ at $2.80 \times 10^{-2} M$ Fe(II) complex in $0.25 M HClO_4$

$cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+(\times 10^4 M)$	$v_i(\times 10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})$
1.5	2.19
2.0	2.87
2.5	3.47
3.0	4.03
3.5	4.86

Table 1. Rate constants for various amount of $cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ at various concentrations of Fe(II) complex in various concentrations of $HClO_4$

$cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+(\times 10^4 M)$	Fe(II) ($\times 10^2 M$)	$HClO_4$ ($\times 10 M$)	k_{obs} ($\times 10^4 sec^{-1}$)
1.5			7.93
2.0			7.82
2.5	2.80	2.50	7.87
3.0			7.98
3.5			7.92
			7.90
	2.80		7.90
	2.24		6.35
2.5	1.80	2.50	4.88
	1.34		3.07
	0.90		2.07
		6.67	17.48
		5.33	13.80
2.5	8.06	3.33	8.13
		2.00	5.23
		1.33	3.42

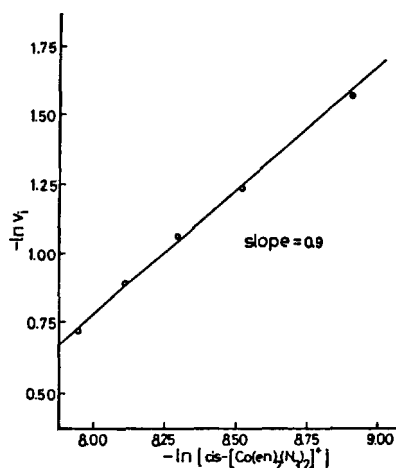


Fig. 1. Plot of $-\ln v_i$ versus $-\ln\{cis-(en)_2(N_3)_2\}^+$ at 25°C. $[Fe(II)]: 2.80 \times 10^{-2} M$, $HClO_4: 0.25 M$.

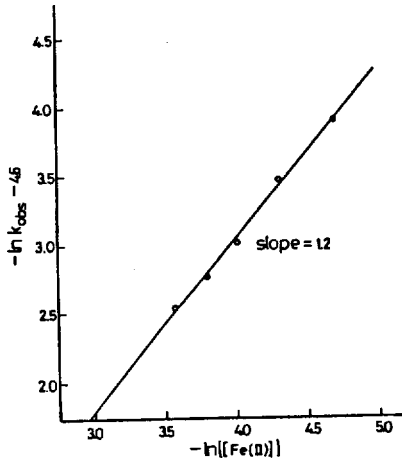


Fig. 2. Plot of $-\ln\{[\text{Fe(II)}]\}$ versus $-\ln k_{\text{obs}}$ at 25°C. (*cis*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺: $2.50 \times 10^{-4} M$, HClO₄: 0.25 M).

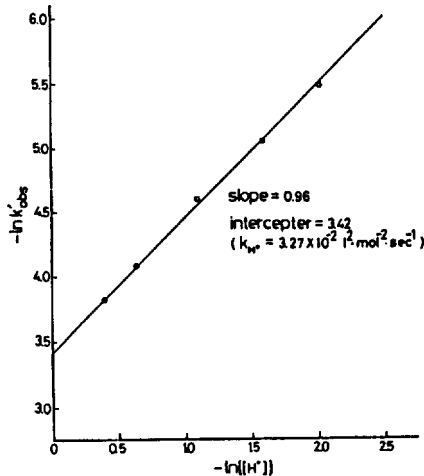


Fig. 3. Plot of $-\ln\{[\text{H}^+]\}$ versus $-\ln k'_{\text{obs}} (= -\ln k_{\text{obs}}/[\text{Fe(II)}])$ at 25°C. ($[\text{Fe(II)}]$: $8.06 \times 10^{-2} M$, *cis*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺: $2.5 \times 10^{-4} M$).

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 직선의 기울기로부터 H⁺에 대한 반응차수 *l*이 약 1차임을 알 수 있고 그 직선의 절편으로부터 촉매에 의한 반응 속도상수 k_{H^+} 가 $3.27 \times 10^{-2} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 가 됨을 알 수 있다.

이러한 모든 결과로서 이 반응은 *cis*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺와 Fe(II) 그리고 H⁺에 대해서 각각 1차로 반응이 진행되는 총괄 반응이 약 3차 반응임을 알 수 있다. 이때의 총괄 반응속도식은 다음과 같다.

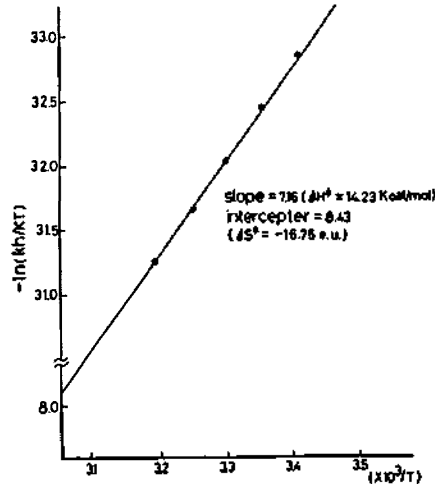


Fig. 4. Eyring plot of $-\ln(kh/\kappa T)$ versus $10^3/T$. (*cis*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺: $3.50 \times 10^{-4} M$, Fe(II): $8.06 \times 10^{-2} M$, HClO₄: $3.33 \times 10^{-1} M$).

$$v = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Fe(II)}] \cdot \{ \text{cis} - [\text{Co(en)}_2(\text{N}_3)_2]^+ \}$$

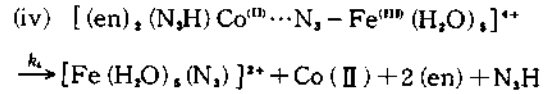
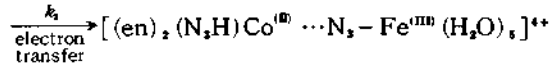
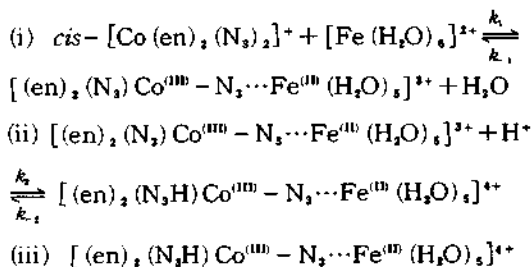
다음은 활성화에너지 E_a 와 활성화엔탈피 ΔH^* 그리고 활성화엔트로피 ΔS^* 를 구하기 위하여 여러 온도변화에 따른 속도상수값을 구하였다. 먼저 Arrhenius plot에서 구한 E_a 는 14.82 Kcal/mol이다. ΔH^* 와 ΔS^* 는 Fig. 4에서와 같이 $1/T$ 에 대하여 $-\ln(kh/\kappa T)$ 를 도시하여 직선의 기울기로부터 ΔH^* 가 14.23 Kcal/mol, 직선의 절편으로부터 ΔS^* 가 -16.75 e.u. 임을 알 수 있다. 이미 연구된 산화-환원반응의 활성화파라메타값들을 보면¹², 내부권 반응인 경우에 ΔH^* 는 11~16 Kcal/mol 정도이고 ΔS^* 는 $-10 \sim -17 \text{ e.u.}$ 정도이다. 그리고 외부권 반응의 경우에 ΔH^* 는 7~10 Kcal/mol이고 ΔS^* 는 $-29 \sim -40 \text{ e.u.}$ 정도이다. 그러므로 본 연구에서 얻은 활성화파라메타값들은 이미 보고된 전형적인 내부권 반응의 값과 비교할만하다.

반응메카니즘 제안

앞의 실험적 사실로서 *cis*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺와 Fe(II) 그리고 H⁺에 대해서 각각 1차로 총괄 반응이 3차임을 알았고, 최종 생성물을 확인해본 결과 일전자 전달반응이었다. 본 반응에서 H⁺에 대한 영향은, Haim 등⁵의 [Co(NH₃)₄(N₃)₂]⁺와 Fe

(II) 사이의 산화-환원반응 연구에서 cis-형은 H⁺에 대해 반응속도가 의존성이 없고 trans-형에서는 의존성이 있다는 보고와는 다르게 H⁺에 대해 반응속도가 의존함을 알 수 있었다. 즉, Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 H⁺의 농도증가에 따라 반응속도가 증가하는 H⁺의 촉매작용을 알 수 있다. 이는 Haim 등⁵이 제안하는 것과 같이 double-bridge를 형성하여 전자이동이 중재되는 것과는 다른 형태의 중간체를 이룰 것이다. 본 연구에서 활성화엔트로피 ΔS^{*}의 값은 -16.75e. u. 인데 이는 정전기수축설(electrostriction)에 의해¹³ 아래에서 제안한 메카니즘의 i)ii) 단계에서와 같이 하전이 중간체에서 응집하는 종을 형성하기 때문에 비교적 큰 음의 값을 갖는다. 그러면 본 반응계의 산화-환원반응은 Fe(II)가 cis-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺의 N₃ 리간드를 먼저 공격하여 N₃로 다리리간드(bridging ligand)를 형성한다. 이는 Crumbliss 등¹⁰이 [Co(NH₃)₅(N₃)₂]²⁺와 Fe(II)간의 산화-환원반응에서 제안한 [(NH₃)₅Co...N₃...Fe]⁴⁺ 중간체와 동일한 형태이다. 그러면 Co(III)와 Fe(II)가 N₃를 공유하는 이핵착물(binuclear complex) 형태의 중간체를 형성하여 두 금속 이온을 가까워지도록 해주면서 전자이동을 중재한다. 이때 H⁺가 이들 중간체의 N₃에 작용하여 N₃H 리간드를 형성하게 되고, H⁺의 영향에 의해 Co(III)의 전자가 N₃H 쪽으로 치우치면서 Co(III) 중심금속의 양이온성이 증대됨으로 Fe(II)에서 다리리간드를 통하여 Co(III) 중심금속으로 한개의 전자이동이 일어난다. 이렇게 하여 전자전달이 일어나게 되면 중심금속인 Co(III)는 치환활성형인 Co(II)로 환원이 되며 Fe(II)는 치환불활성이 된다.¹⁴

이러한 사실들을 바탕으로 본 반응계의 반응메카니즘을 다음과 같이 제안한다.



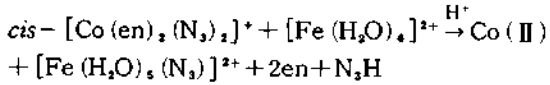
이렇게 제안된 메카니즘에 대한 이론적 속도식을 유도해 보면

$$v_{obs} = -\frac{d\{cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+\}}{dt} = \frac{d\{[Fe(H_2O)_6(N_3)]^{2+}\}}{dt} = k_4\{[(en)_2(N_3H)Co^{III} \cdots N_3 - Fe^{III}(H_2O)_6]^{4+}\} = \left(\frac{k_2 \cdot k_3 \cdot K_1}{k_{-2} + k_3}\right) \cdot \{cis-[Co(en)_2(N_3)_2]^+\} \{[Fe(H_2O)_6]^{2+}\} \{[H^+]\}$$

와 같이 되며, 여기서 중간체의 농도를 직접 결정할 수 없어서 단계 i)의 평형상수 K₁과 정류상태 근사법을 이용하였다. 이때 (k₂·k₃·K₁/(k₂+k₃))를 실험적으로 구한 속도상수 k_{eff}와 같다고 두면 이론적속도식과 앞에서 구한 실험적속도식이 일치함으로 제안된 메카니즘의 타당성을 말할 수 있다. 이렇게 제안된 메카니즘에서 볼 때 H⁺에 의해 형성된 N₃H의 영향으로 Fe(II)에서 Co(III)로 전자이동이 쉽게 일어나게 된다. 이러한 전자이동에 의해서 Co(III)는 Co(II)로 치환활성형이 되고 Co(III)의 강한 장 리간드인 N₃는 쉽게 치환될 수 있게 된다. 이때 단계 iv)에서와 같이 N₃가 불안정한 Fe(III)와 쉽게 결합하여 치환활성이 낮은 착물이 형성된다. 이러한 메카니즘으로 보아서 cis-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺는 Fe(II)와 N₃ 다리리간드를 통해서 H⁺에 의해 전자이동이 촉진되는 내부 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

결론

본 연구는 UV/vis-분광광도계를 이용하여 아래와 같은 반응계에서 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하여 반응에 대한 속도상수, 각 반응물의 반응차수 및 열역학파라미터를 구하여 이들 실험결과에 타당한 반응메카니즘을 제안하였다.



본 반응은 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$ 와 $\text{Fe}(\text{II})$ 그리고 H^+ 에 대해 각각 1차 반응으로 진행되는 총괄반응이 3차 반응이다. 그리고 촉매인 H^+ 가 관여한 속도상수 k_{app}^+ 는 $3.27 \times 10^{-2} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이다. 또한 열역학파라메타는 활성화에너지 E_a 가 14.82 Kcal/mol, 활성화엔탈피 ΔH^\ddagger 가 14.23 Kcal/mol 이고 활성화엔트로피 ΔS^\ddagger 는 -16.75 e.u.이다. 이러한 실험적 사실을 바탕으로 본 반응계가 내부권 반응메카니즘으로 진행되는 타당한 반응메카니즘을 제안하였다.

본 연구는 1988년도 문교부 지원 기초과학연구 조성비로 이루어졌으며, 아울러 당국에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- (a) A. Haim, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 265 (1975); (b) J. K. Burdett, *Inorg. Chem.*, **17**, 2537 (1978); (c) M. J. Weaver, *ibid.*, **18**, 402 (1979).
- (a) H. Taube and M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2103 (1954); (b) H. Taube and E. L. King, *ibid.*, **76**, 4053 (1954); (c) A. Zwickel H. Myers, and R.L. Rich, *ibid.*, **81**, 1288 (1959).
- (a) H. Taube, H. Myers, and R. L. Rich, *ibid.*, **75**, 4118 (1953); (b) H. Taube and H. Myers, *ibid.*, **76**, 4132 (1954).
- D. L. Ball and E. L. King, *ibid.*, **80**, 1091 (1958).
- A. Haim, *ibid.*, **85**, 1016 (1963).
- J. R. Ward, *ibid.*, **91**, 475 (1970).
- R. Livingston, "Technique of Organic Chemistry", Vol. III, p. 123, A. Weissberger, Ed., Interscience Pub., New York (1961).
- J. D. Atwood, "Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism", p.17, Cole Publishing Company, California (1985).
- P. J. Staples and M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.*, 4812 (1960).
- A. L. Crumbliss, M. E. McCabe III, J. A. Dilts, and H. B. Herman, *J. Chem. Edu.*, **53**, 528 (1976).
- J. Basseff, R. C. Denney, G. H. Jeffery, and J. Mendham, "Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", 4 the Ed., p. 354, Longman, London and New York (1978).
- (a) K. M. Davies and J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3093 (1969); (b) A. G. Sykes, M. Green, and R. S. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, 509 (1971); (c) A. G. Sykes and M. Green, *ibid.*, 3221 (1972).
- F. Wilkinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", p. 73, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1980.
- (a) H. Taube, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 1 (1959); (b) A. Haim and W. K. Wilmarth, *Inorg. Chem.*, **1**, 583 (1962).