DAEHAN HWAHAK HWOEJEE

(fournal of the Korean Chemical Society) Vol. 33, No. 6, 1989 Printed in the Republic of Korea

전이금속 착물의 전자구조 및 화학적 반응성(제 3보) $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ 이온의 수화반응에 미치는 압력효과

都信在·崔鍾河 [†]·金恩職

경북대학교 화학과 ^{*}안동대학 화학과 (1989, 6, 9 접수)

The Electronic Structure and Reactivity of Transition Metal Complexes (III). Effect of Pressure on the Aquation of [Cr(NH₃)₅(DMF)]³⁺ Ion

Jong-Jae Chung, Jong-Ha Choi[†], and Eun-Ki Kim

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

† Department of Chemistry Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received June 9, 1989)

요 약. $[Cr(NH_s)_s(DMF)]^{3*}$ 이온의 수화반응 속도를 분광광도법을 이용하여 온도와 압력을 변화시켜 가면서 측정하였다. 활성화부피 (ΔV_s^*) 는 $-2.76\sim-3.65~cm^3mol^{-1}$ 의 범위로 작은 음의 값을 나타내었다. 활성화 엔트로피 (ΔS^*) 및 활성화 압축률계수 (ΔB^*) 도 모두 작은 음의 값을 가졌다. 이러한 열역학적인 활성화 파라미터로부터 이 착이온의 수화반응은 교환회합 (I_a) 메카니즘으로 진행됨을 알 수있었다.

ABSTRACT. Rates for aquation of $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ ion in aqueous acidic solution have been measured by spectrophotometric method at various temperatures and pressures. The volume of activation for the aquation is small negative and lies in the limited range $-2.76\sim-3.65$ cm³mol⁻¹. The entropy and compressibility coefficient of activation are small negative values. From the results of thermodynamic activation parameters, it can be inferred that the aquation of $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ ion proceeds through an associative interchange (I_a) mechanism.

서 론

배위화합물의 반응에카니즘을 규명하는데 열역학적인 활성화 파라미터가 효과적으로 이용되어왔다'~5 그 중에서도 활성화 부피(ΔV^*)는 전이상태에서 결합의 형성이나 분리에 따른 체적변화를나타내므로 그 값의 크기와 부호는 반응메카니즘을 밝히는 데에 매우 중요한 인자로 활용되고 있다6~12. 착물의 치환반응에서 이탈되는 리간드가하전을 띠고 있을 경우에는 정전역압효과가 크기때문에 관측된 활성화 부피에 크게 기여를 하지만하전의 변화가 없는 중성 이탈기가 관여할 때에는이를 무시할 수 있다.

Guastalla 등 18 은 $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}(X=Cl,Br,I)$ 이온의 수화반응 속도에 미치는 압력효과로부터 활성화 부피를 구하여 교환화합 (I_a) 메카니즘으로 진행됨을 밝힌 바 있다. 한편 Lawrance®는 중성리간도가 어탈되는 $[Co(NH_3)_5L]^{3+}$ 이온의 수화반응이 교환해리 (I_a) 메카니즘으로 진행된다고 보고하였다.

본 연구에서는 하전의 변화가 없는 중성의 이탈 기를 가진 $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3*}$ 이온의 수화반 응 속도를 여러 온도와 압력하에서 분광광도법으로 측정하여 열역학적 활성화 파라미터(ΔV^* , $\Delta \beta^*$, ΔH^* , ΔS^*)를 구하고 이를 바탕으로 박용

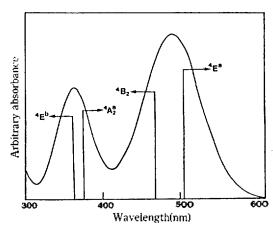


Fig. 1. The Electronic spectrum of [Cr(NH₃)₅(DMF)]³+ ion in aqueous solution.

메카니즘을 규명하고자 한다.

실 첨

시약 및 기기. [Cr(NH₃)₅(DMF)](ClO₄)₃ 착물은 Riccieri 등¹⁴의 방법에 따라 합성하였으며 정제한 후에 분광학적인 데이터를 문헌치와 비교확인하였다. 착물 합성에 사용된 DMF(dimethyl formamide)는 감압하에서 질소 기류를 통과시키면서 증류한 다음 4Å 크기의 molecular sieve 가들어있는 관에 통과시켜 수분을 제거한 후에 사용하였다. 그 외의 모든 시약은 시판특급을 더 이상정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 물은 비전도도 값이 1.6×10⁻⁶ ohm⁻¹ cm⁻¹ 이하인 3차 증류수를 사용하였다.

반응속도는 고압용 Lentz cell'5을 부착시킨 Schimadzu Digital UV-210A Double Beam Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 압력 발생장치는 Swiss Nova 제외 수동식 유압펌프를 사용하였으며 셀의 온도는 정확도를 ±0.1℃까지 조절할 수 있는 Laude Thermostat model B₁ 항온조를 사용하여 일정하게 유지시켰다.

모든 실험 데이터는 IBM PC/XT Computer 를 이용하여 처리하였다.

반응속도 축정. 착물 시료 4~5×10⁻³ mole 을 0.01 M HClO, 용액이 들어있는 25 ml 폴라스크에 녹인 후 주사기로 용액을 광학셀에 주입시키고 가압펌프로 압력을 일정하게 유지시킨다. 시료용

Table 1. Observed and calculated spin allowed transition energies of [Cr(NH₃)₅(DMF)]³⁺ ion (cm⁻¹)

| Assignment | Observed | Calculated ² | |
|------------------------------------------------|----------|-------------------------|--|
| $^4\mathrm{B}_{1g} \rightarrow ^4\mathrm{E}^a$ | 20,325 | 19,780 | |
| \rightarrow 4B_2 | 20,323 | 21,540 | |
| \rightarrow $^4A_2^a$ | 27.457 | 26,970 | |
| \rightarrow ${}^{4}E^{b}$ | 21,431 | 27,480 | |
| \rightarrow ⁴ A_2^b | | 43,350 | |
| \rightarrow 4E $_{\rm C}$ | | 43,980 | |

^aCalculated using the CALCD II program of Lever²⁴ for $e_{\sigma}(NH_3) = 7{,}180 \text{ cm}^{-1}$. $e_{\pi}(NH_3) = 0$, $e_{\sigma}(DMF) = 6{,}460 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi}(DMF) = 317 \text{ cm}^{-1}$ and $B = 657 \text{ cm}^{-1}$.

액의 은도 평형이 충분히 이루어진 후에 파장 490 nm 에서 시간에 따른 착이온의 흡광도 변화를 측정하였다. 이 때 압력은 상압에서 500 bar 까지, 온도는 40℃부터 50℃까지 5℃ 간격으로 측정하였다.

[Cr(NH₃)₅(DMF)]³⁺ 여온의 수화반응식은 식 (1)과 같이 표현할 수 있고,

$$(Cr (NH_3)_5 (DMF))^{3+} + H_2O \xrightarrow{k}$$

 $(Cr (NH_3)_5 (H_2O))^{3+} + DMF$ (1)

이 반응에 대한 속도식은 다음과 같이 유사일차 반 응식으로 나타낼 수 있다.

$$Rate = k_{obs} \cdot ((Cr(NH_3)_s (DMF))^{3+})$$
 (2)

여기서 유사일차 반응의 속도상수는 다음 식을 이용하여 Guggenheim 법 16~18으로 결정한다.

$$\ln (A_{t+4} - A_t) = -k_{obs} \cdot t + \text{constant}$$
 (3)

식 (3)에서 A_t 와 A_{t+a} 는 각 시간 t와 $t+\Delta$ 에서 측정한 흡광도 값이며 Δ 는 반감기의 $2\sim3$ 배되는 시간 구간을 의미한다.

결과 및 고찰

d-d 전이특성. [Cr(NH₃)₅(DMF)]³+ 착이온 의 전자 흡수스펙트럼을 *Fig.* 1에 나타내었다.

 $[Cr(NH_3)_6(DMF)]^{3+}$ 착물은 근사적으로 C_{4v} 대칭 점군에 속한다. 착물의 대칭분위기가 O_{5} 에서 C_{4v} 로 낮아지면 바닥상태인 $^4A_{2g}$ 는 $^4B_{1g}$ 로 변환되고 $^4T_{2g}$ 는 $^4E^a+^4B_2$ 상태로, $^4T_{1g}(^4F)$ 는 $^4A_2^a+$

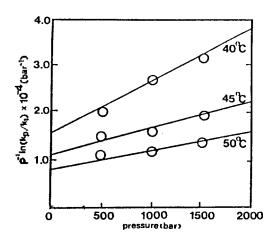


Fig. 2. Plot of p- 1 ln (k_{p}/k_{1}) as a function of pressure for the aquation of $[Cr(NH_{3})_{5}(DMF)]^{3+}$ ion at various temperatures.

'E' 상태로 각각 분리된다' 1920, 또한 ' T_{1g} ('P)도 ' A_2 '와 'E' 상태로 분리되기 때문에 ' B_1 바닥상대에서 스핀다중도가 같은 들뜬상태로의 전이가 이론상으로는 여섯가지가 가능하다. 그런데 [Cr $(NH_3)_5(DMF)$]³+ 착이온의 경우에는 4중항 상태의 에너지 분리에 대한 섭동효과가 약하기 때문에실제 용액 흡수스펙트럼에서는 분리되지 않고 중첩되어 나타난다. 그러나 Cr(III) 이온에 여러 리간도가 배위했을 때 주어지는 AOM 파라미터 21.22의 고유한 이전특성 (transferability) 23을 이용하면 스핀허용 전이에 대응하는 흡수 봉우리의 위치를 예측할 수 있다. Lever 24.25의 CALCD II 프로그램을 이용하여 계산한 전이에너지 값을 실험에서 관측된 값과 함께 Table 1에 나타내었다.

DMF 리간드의 결정장세기는 NH₃ 리간드보다 약하기 때문에 수화반응에서 더 쉽게 치환될 것이다²³, 가시영역에서 예측되는 최대 흡수봉우리의위치를 Fig. 1에 화살표로 표시하였다. 각 리간드에 대한 AOM 파라미터의 고유한 이전특성을 이용한 최대흡수 봉우리의 예측은 미지물질을 합성했을 때 확인하는데 도움이 된다.

열역학적 파라미터. $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ 이 온의 수화반응에 대하여 온도 및 압력변화에 따른 속도상수 값을 $Table\ 2$ 에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 [Cr(NH₃)₅(DMF)]³⁺ 이온의 수화반응 속도는 온도나 압력이 증가함에

Table 2. Rate constants ($k_{\rm obs} \times 10^4 {\rm sec}^{-1}$) for the aquation of [Cr(NH₃)₅(DMF)]³⁺ at various temperatures and pressures

| Temp.(°C) | | Pres | s.(bar) | |
|-----------|------|------|---------|------|
| | 1 | 500 | 1000 | 1500 |
| 40 | 0.65 | 0.72 | 0.86 | 1.22 |
| 45 | 1.47 | 1.58 | 1.64 | 1.84 |
| 50 | 2.31 | 2.45 | 2.61 | 2.78 |

Table 3. Pressure dependence of activation enthalphy and activation entropy for the aquation of [Cr(NH₃)₅ (DMF)]³⁺ ion

| Pressure (bar) | H* (kcal·mol ⁻¹) | S* (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) |
|-------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1 | 23.8 | -0.0518 |
| 500 | 23.2 | -0.0522 |
| 1000 | 21.2 | -0.0525 |
| 1500 | 16.4 | -0.0534 |

따라 빨라지는 경향이 있다.

절대반응속도론¹⁸에 의하면 속도상수와 활성화 엔탈피 및 활성화 엔트로피와의 상관관계는 다음 식으로 표현된다.

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

이 식에서 $\ln(k_{\rm obs}/T)$ 와 1/T 를 도시하면 거의 직선이 된다. 최소자승법을 이용하여 얻은 직선의 기울기로부터 활성화 엔탈피 (ΔH^*) 를, 절편으로 부터 활성화 엔트로피 (ΔS^*) 를 구하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 압력이 중가할수록 ΔH^* 와 ΔS^* 값이 약간씩 감소할을 알 수 있다. 여기서 ΔS^* 가 작은 음의 값을 가지는 것으로 미루어 보아 [Cr $(NH_3)_5(DMF)$]⁸⁺ 이온의 수화반응은 회합성이 있음을 짐작할 수 있다.

반응속도와 압력과의 기본 관계식은 다음과 같이 주어진다¹².

$$\left(\frac{\partial \ln k_P}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\Delta V_P^*}{RT}\right) \tag{5}$$

반응속도의 압력의존성은 일반적으로 In k_0 가 압력에 대해 이차함수 형태로 표현된다".

$$\ln k_0 = \ln k_0 + bP + cP^2 \tag{6}$$

여기서 b와 c는 상수이고 P는 압력을 나타낸다. 이 식을 일정온도에서 압력에 대하여 미분하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial b}\right)_r = b + 2cP \tag{7}$$

식 (5)와 (7)에서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta V_n^* = -bRT - 2cRTP \tag{8}$$

식 (7)를 상압(latm)에서 *P* 기압까지 적분하면 다음 식이 된다.

$$P^{-1}\ln\left(\frac{k_{\rho}}{k_{\bullet}}\right) = b + cP \tag{9}$$

여기서 k_0 는 자각 상압과 P 기압에서의 속도 상수를 나타낸다. 그리고 활성화 압축률계수 $\Delta \beta^*$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta \beta^{\bullet} = -\left(\frac{\partial \Delta V_{\rho}^{\bullet}}{\partial \rho}\right)_{\tau} \tag{10}$$

따라서 식 (8)과 (10)으로부터 다음 식이 나온다.

$$\Delta \beta^* = 2cRT \tag{11}$$

식 (9)에서 $P^{-1}\ln(\frac{k_p}{k_1})$ 을 압력 P에 대해 도시한 것을 Fig. 2에 나타내었으며 최소자승법을 이용하여 절편 b와 기울기 c를 구하였다. 이렇게 얻은 b와 c 값을 식 (8)과 (11)에 대입하여 압력 영에서의 활성화 부피 (ΔV_o^*) 와 활성화 압축률계수 $(\Delta \beta^*)$ 를 계산할 수 있으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

실험적으로 구한 활성화 부피($\Delta V^*_{\rm expt}$)는 반응 초기와 활성화 상태사이에 화학종 자체의 구조변 화에 따른 부피변화 $(\Delta V^*_{\rm intr})$ 와 반응이 진행됨에 따라 정선전압 효과에 의한 용매 분자의 재배열에서 생기는 활성화 부피 $(\Delta V^*_{\rm sol})$ 로 구분하여 생각할 수 있다.

즉,
$$\Delta V_{\text{expti}}^* = \Delta V_{\text{intr}}^* + \Delta V_{\text{soi}}^*$$
 ([3)

여기서 ΔV^*_{intr} 가 활성화 상태로 될 때 반응물의 핵간거리 및 결합각의 변화에 따른 분자의 크기 변화를 나타내므로 이 값의 부호나 크기로부터 반응메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그런데용매 분자의 재배열은 반응초기의 활성화 상태 사이의 정전기적인 성질의 차이 때문에 생긴다. 따라서 착물의 수화반응에서 하전을 띤 리간드가 떨어질 경우에는 전체 하전의 변화가 생기므로 $\Delta V^*_{\text{expti}}$ 은 ΔV^*_{sol} 에 의해 지배된다. 활성화 상태를 형성할 때 반응물의 형식 하전이 변하지 않는 경우에는 실험적으로 관측되는 활성화 부피 변화 $\Delta V^*_{\text{expti}}$ 는 ΔV^*_{intr} 의 값에 의해 지배되며 ΔV^*_{sol} 값은 무시할 수 있다.

배위화합물의 치환반응에 대한 메카니즘과 활성화 파라미터사이에는 *Table* 5의 관계가 있는 것으로 밝혀져 있다^{10~12}.

해리(D) 메카니즘에서는 전이상태에서 금속이 온과 리간드 사이의 결합길이가 늘어나므로 $\Delta \, V^*_{
m int}$ 는 양의 값을 가지며 화합(A) 메카니즘에

Table 4. Volume of activation at zero pressure (ΔV_0^*) and compressibility cefficients of activation $(\Delta \beta^*)$ for the aquation of $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ ion

| Temperature (°C) | ΔV_0^* (cm ³ , mol ⁻¹) | Δβ* (cm³, kbar-1, mol-1) |
|------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|
| 40 | -2.76 | -0.052 |
| 45 | -3.07 | -0.022 |
| 50 | -3.65 | ~0.018 |

Table 5. Classification of mechanisms for the substitution reaction of coordination compound by thermodynamic parameters

| Parameter | | Mechanism | | |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | A | Ia | Id | D |
| ΔS* | negative | small negative | small positive | positive |
| $\Delta V_{\mathrm{int}}^{\star}$ | large negative | negative | positive | large positive |
| Δβ* | negative | small negative | small positive | positive |

서는 새로운 결합이 형성되기 때문에 $\Delta V^*_{\mathrm{intr}}$ 는 음의 값을 나타낼 것이다.

교환메카니즘에서는 속도결정단계 이전에 빠른속도로 이온쌍이 형성되고 전이상태에서 리간드가 교환되기 때문에 활성화 부피 (ΔV^*_{intr}) 나 활성화 엔트로피 (ΔS^*) 는 그 값의 크기가 작게 나타난다.

한편, 활성화 압축률계수의 경우 해리메카니즘으로 진행된다면 배위권에 있는 리간드가 용액속으로 떨어져 나오기 때문에 Δβ*는 양의 값을 가지게 되며 희합메카니즘에서는 용액 중의 희합하는 분자가 배위권의 금속이온에 결합되므로 음의 값을 가지게 될 것이다.

만일 $[Cr(NH_s)_6(DMF)]^{3+}$ 의 수화반응이 완전한 해리메카니즘으로 진행될 경우 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$[Cr (NH_3)_5 (DMF)]^{3+} \rightarrow \{Cr (NH_3)_5^{3+} + DMF\}^* \rightarrow [Cr (NH_3)_5 (OH_2)]^{3+} + DMF$$
 (14)

이 메카니즘에서는 전이상태를 형성할 때 몰부 \mathbf{P} 변화 \mathbf{P} 부가는 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta V^* = V((Cr(NH_3)_{5}^{3+})) + V((DMF)) + ((Cr(NH_3)_{5}(DMF))^{3+})$$
 (15)

이때는 전이상태에서 Cr(III)-DMF 결합길이가 늘어나므로 ΔV^*_{int} 는 양의 값을 가지게 된다.

반면에 완전한 회합메카니즘으로 진행될 경우에 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$(Cr (NH_3)_5 (DMF))^{3+} + OH_2 \rightarrow (Cr (NH_3)_5 (DMF) (OH_2)^{3+})^{4-}$$

$$\rightarrow (Cr (NH2)4 (OH2))3+ + DMF$$
 (16)

이 경우에는 전이상태에서 새로운 $Cr(III)-OH_2$ 결합이 형성되므로 ΔV^*_{intr} 는 음의 값을 가지게된다.

I_a 메카니즘에서는 결합이 끊어지는 것이 지배적 이므로 다음과 같은 중간체가 나타난다.

$$(Cr (NH3)5 (DMF))3+ \rightarrow (Cr (NH3)3+5·······DMF)4+ (17)$$

반면에 결합 형성이 지배적인 I_{α} 메카니즘에서는 다음의 중간체가 생기게 된다.

$$[Cr (NH_3)_5 (DMF)]^{3+} + OH_2$$

 $\rightarrow \{Cr (NH_3)_5 (DMF)^{3+} \cdots OH_2\}^{4}$ (18)

그런데 본 연구에서 취급한 $[Cr(NH_3)_s]$ $(DMF)]^{3+}$ 이온의 수화반응은 Table 3으로부터 ΔS^* 값이 $-0.0518\sim-0.0534$ cal K^{-1} mol^{-1} 로서 작은 값을 가지고 있을 뿐만 아니라 Table 4에서 도 알 수 있듯이 ΔV^* 는 $-2.76\sim-3.65$ cm³ mol^{-1} 이고 $\Delta \beta^*$ 는 $-0.018\sim-0.052$ cm³ $kbar^{-1}$ mol^{-1} 의 값을 각각 나타내고 있다.

 $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ 이온의 수화반응은 하전을 띠지 않은 DMF 리간드가 용매 분자인 H_2O 리간드와 교환되기 때문에 하전의 변화가 없다. 따라서 ΔV^*_{sol} 는 무시할 수 있으며 관측된 ΔV^*_{sol} 와 $\Delta \beta^*$ 가 작은 음의 값을 갖는 것으로 미루어 보아 $[Cr(NH_3)_5(DMF)]^{3+}$ 이온의 수화반응은 교환회합 (I_a) 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다. 식 (18)에서 나타낸 것처럼 속도결정 단계 이전에 빠른 속도로 외부 배위권 회합체를 형성한 후에 Cr(III) 이온에 H_2O 분자의 결합 형성이 DMF리간드의 해리보다 더 자배적으로 진행될 것이다. 전이상태에서 H_2O 분자가 부분적으로 결합을 형성하기 때문에 활성화 부피는 작은 값으로 감소하게 된다.

결 론

 $[Cr(NH_3)_s(DMF)]^{3+}$ 이온에 대한 수화반응의 속도를 분광광도법을 이용하여 온도와 압력에 따라 조사하였다. 이 착이온의 용액 흡수스펙트럼으로부터 d-d 전이특성을 살펴보고 실험적으로 관측되지 않는 최대흡수 봉우리의 위치를 예측하였다. 실험적으로 구한 ΔV_o^* 는 $-2.76\sim-3.65\,\mathrm{cm}^3$ mol^{-1} 이었고 ΔS^* 와 $\Delta \beta^*$ 도 작은 음의 값을 나타내었다. 따라서 $[Cr(NH_3)_s(DMF)]^{3+}$ 이온의 수화반응은 DMF 리간드가 용매분자인 H_2O 와 교환될 때 전이상태에서 Cr(III)-DMF 결합의 분리보다는 Cr(III)- OH_2 결합 형성이 더 우세한 교환회합 (I_a) 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

이 논문은 1986년도 문교부 자유과제 학술연구 조성비의 지원에 의하여 연구되었음.

인 용 문 현

- C. H. Langford and H. B. Gray, "Ligand Substitution Process", W. A. Benjamin, Inc., New York, (1965).
- F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd ed., John Wiley & Sons, Ins., New York, (1967).
- K. Kustin and J. Swinehart, Prog. Inorg. Chem., 13, 107 (1970).
- 4. D. A. House, Coord. Chem. Rev., 23, 223 (1977).
- R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics, and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon, Inc., Boston, (1974).
- 6. T. W. Swaddle, Coord. Chem. Rev., 17, 214 (1974).
- 7. D. R. Stranck, Pure Appl. Chem., 38, 303 (1974).
- T. Asano and W. J. le Noble, Chem. Rev., 78, 407 (1978).
- G. A. Lawrance and D. R. Stranks, Acc. Chem. Res., 12, 403 (1979).
- 10. G. A. Lawrance, Inorg. Chem., 21, 3687 (1982).
- D. A. Palmer and H. Kelm, Coord. Chem. Rev., 36, 89 (1981).
- R. van Eldik ed., "Inorganic High Pressure Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1986).
- 13. G. Guastalla and T. W. Swaddle, Can. J. Chem., 51,

821 (1973).

- P. Riccieri and E. Zinato, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 739 (1981).
- H. Lentz and S. O. Oh, High Temp. High Press., 7, 91 (1975).
- 16. E. A. Guggenheim, Phil. Mag., 3, 538 (1926).
- F. Wilkinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1980).
- E. Grunward and S. Winstein, J. Am. Chem. Soc.,
 70, 846 (1948).
- 19. J. R. Perumarredi, Coord. Chem. Rev., 4, 73 (1969).
- B. E. Douglas and C. A. Hollingsworth, "Symmetry in Bonding and Spectra", Academic Press, Inc., New York, (1985).
- W. W. Fee and J. N. MacB. Harrowfield, Aust. J. Chem., 23, 1049 (1969).
- J. Glerup, O. Mønsted and C. E. Shäffer, *Inorg. Chem.*, 19, 2855 (1976).
- L. G. Vanquickenbornne, and A. Ceulemans, Coord. Chem. Rev., 48, 157 (1983).
- A. B. P. Lever, Personal Communication, November, (1985).
- A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy",
 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, (1984).