

trans-[Cr(en)₂Br₂]⁺ 착이온의 수화반응에 미치는 용매효과와 그 반응메카니즘

鄭宗在¹ · 李聖鎭 · 白聖五
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 8. 17 접수)

Solvent Effect on the Aquation of *trans*-[Cr(en)₂Br₂]⁺ Ion and its Mechanism

Jong-Jae Chung¹, Sung-Ho Lee, and Sung-Oh Bek
Department of Chemistry, College of Natural Science,
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received August 17, 1989)

요 약. 메탄올-, 에탄올-, 아세토니트릴-, 아세톤-물 등의 혼합용매에서 *trans*-[Cr(en)₂Br₂]⁺ 착이온의 반응속도상수를 20, 25, 30 및 35 °C에서 분광광도법으로 구하였다. 반응속도상수는 온도가 증가함에 따라 증가하고 공용매의 조성이 증가함에 따라 감소하였다. 속도상수는 공용매의 유전상수의 역수값과 아무런 관계도 보이지 않았다. Grunwald-Winstein 식의 *m* 값은 메탄올-, 에탄올-, 아세토니트릴- 및 아세톤-물 혼합용매에서 각각 0.109, 0.103, 0.101 및 0.095 이었다. 물과 공용매에서 착이온이 초기상태에서 전이상태로 진행되는 자유에너지사이클로부터 전이상태의 용매화가 속도에 지배적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 이 착이온의 수화반응메카니즘은 Id 메카니즘으로 진행된다고 추정하였다.

ABSTRACT. The rate constants for the solvolysis of *trans*-[Cr(en)₂Br₂]⁺ ion were determined by the spectrophotometric method in methanol-, ethanol-, acetone-, and acetonitrile-water mixtures, at 20, 25, 30, and 35 °C, respectively. The rate constants increased with increasing co-solvent compositions. The rate constant did not show any relation with the reciprocal of dielectric constant of the solvent-mixtures. The *m* values of Grunwald-Winstein equation for methanol-, ethanol-, acetonitrile-, and acetone-water mixtures are 0.109, 0.103, 0.101, and 0.095, respectively. A free energy cycle for the process from the initial state to the transition state in water and water + co-solvent mixtures shows that the change in solvation at the transition state has a dominant effect on the rate. From the above results, it is believed that the mechanism for the aquation of this complex is the Id mechanism.

서 론

일반적으로 유기 및 무기반응성에 미치는 용매 효과는 그 용매의 성질에 따라 매우 다르다. 물, 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성양성자 용매는 친핵성과 친전자성을 다 같이 가지고 있으므로 양이온이나 음이온은 물론 극성분자에도 강하게 용매화할

수 있다. 그러나 이들 용매는 분자상호간에 비교적 강한 결합을 하고 있기 때문에 용매화하는데 상당히 큰 에너지가 필요하며 하전 밀도가 작거나 크기가 큰 화학종의 용매화에는 적합하지 못한 것으로 알려져 있다. 반면에 아세톤이나 아세토니트릴과 같은 쌍극자성 반양성자 용매는 양이온이나 음

이온 또는 중성분자를 막론하고 분극률이 크고 크기가 큰 화학종에 대해서는 극성양성자 용매보다 용매화를 잘하는 것으로 알려져 있다¹.

착물에 대한 수화반응의 메커니즘을 규명하기 위해 혼합용매를 이용한 많은 실험들이 행해져 왔으나²⁻¹² $trans-[Cr(en)_2Br_2]^+$ 착이온에 대한 용매효과는 연구된 바가 없으므로 극성양성자 용매로는 메탄올, 에탄올 등을, 반양성자 용매로는 아세톤, 아세토니트릴 등을 공용매로 하는 산성 수용액 중에서 용매의 조성을 변화시켜가면서 착이온의 수화반응속도를 분광광도법으로 측정하였다. Grunwald-Winstein 식¹³을 이용하여 기울기(m)를 구하고 이미 수화반응의 메커니즘이 알려져 있는 다른 착이온의 m 값과 비교하여 반응메커니즘을 밝혔다. 또한 용매의 유전상수와 반응속도를 관련지워 정전기적 및 비정전기적 상호작용을 고찰하는 한편 자유에너지 사이클을 이용하여 반응의 초기상태와 전이상태의 용매화 차이를 고찰하여 반응메커니즘을 규명하였다.

실 험

시약 및 용매

본 실험에 사용한 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 불소산, 과염소산, 에틸렌디아민, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세토니트릴 등 모든 시약은 특급시약을 사용하였으며, 이 실험에서 사용된 물은 3차 증류수로 비전도도가 $1.000 \mu mho \text{ cm}^{-1}$ 이하였다.

시료의 합성

본 실험에 사용한 착물은 Quinn 등¹⁴의 방법을 이용하여 다음과 같이 합성하였다.

$trans-[Cr(en)_2Br_2]ClO_4$ 합성. Vaughn 등¹⁵의 방법에 따라 $trans-[Cr(en)_2F_2]Cl$ 을 합성하여 이것을 $[Cr(en)_2(OH_2)F](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ 로 만든다. 이 착물을 P_2O_5 를 넣은 진공데시케이터 중에서 12시간 건조시켜 $[Cr(en)_2(OH_2)F](ClO_4)_2$ 을 얻는다. 이 착물 20.4 g을 32.8 ml의 $HBr(47\%)$ 에 녹인다. 이 용액을 실온에서 18시간 방치하면 짙은 녹색의 결정이 침전된다. 이것을 여과한 후 아세톤으로 5회 세척하여 공기 중에서 48시간 동안 건조시킨다. 이 때 얻어진 착물은 문헌치 분광학적 데이터 406 nm(311), 460 nm

(shoulder), 530 nm(min) 및 607 nm(35)와 비교하여 확인하였다.

$LiClO_4$ 의 합성. $LiCl$ 42.4 g을 증류수에 녹이고 뜨거운 70% 과염소산 57.0 ml를 가한 후 이 용액을 가열증발시켜 염화수소를 날려보낸다. 이 용액을 서서히 300°C까지 가온하면서 증발농축시킨 다음 냉각시켜 백색의 결정을 얻는다. 이것을 아세톤으로 수회 정제하여 실온에서 건조시킨다.

실험장치 및 실험방법

$trans-[Cr(en)_2Br_2]^+$ 착이온의 가용매 분해반응의 속도상수는 0.1 F 과염산용액에서 공용매의 무게백분율이 0~50%인 영역에서 Shimadzu Digital Double Beam Spectrophotometer UV-210A를 사용하여 606 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 부반응을 없애고 각 측정용액의 이온분위기를 동일하게 하기 위해 공용매 속에서 $LiClO_4$ 표준용액으로 이온강도를 0.1 M로 조절하였다. 측정온도는 20~35°C의 범위에서 5°C 간격으로 측정하였으며 $\pm 0.1^\circ C$ 까지 조절할 수 있는 Laude Thermostat model B1 항온조를 사용하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 전이금속 착물의 가용매 분해반응의 속도는 공용매 속에서는 순수한 물속에서의 속도보다 훨씬 느리며 메탄올-, 에탄올-, 아세토니트릴-, 아세톤-물 등의 혼합용매에서의 가용매 분해반응은 대체적으로 가수분해반응이라 생각할 수 있다¹⁶. 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 아세톤 등을 공용매로 하는 수용액에서 $trans-[Cr(en)_2Br_2]^+$ 착이온의 가용매분해반응 속도는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 물의 함량이 증가할수록 반응속도가 증가하였는데 이들 반응은 ionogenic 반응이므로 유전상수가 큰 물의 함량이 많아짐에 따라 속도상수가 증가하는 것은 당연한 것으로 생각된다¹⁶.

25°C에서 순수한 용매의 유전상수의 크기 순서는 아세토니트릴(36.2) > 메탄올(31.5) > 에탄올(24.4) > 아세톤(19.1)이고, 실험에 이용한 동일 조성의 각 혼합용매의 유전상수의 크기 순서 또한 위와 같은 순서로 알려져 있다¹⁷.

Table 1. Rate constants ($k_{obs} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$) of aquation of *trans* [Cr(en)₂Br₂]⁺ ion in water cosolvent mixtures at various temperatures

Cosolvent	Cosolvent % (w/w)	Rate constants			
		20°C	25°C	30°C	35°C
Methanol	0	1.694	3.222	5.987	11.012
	10	1.554	2.938	5.433	9.934
	20	1.413	2.679	4.971	9.115
	30	1.318	2.483	4.579	8.347
	40	1.210	2.270	4.172	7.577
	50	1.099	2.037	3.703	6.654
Ethanol	10	1.586	2.999	5.549	10.140
	20	1.467	2.761	5.144	9.262
	30	1.315	2.488	4.612	8.440
	40	1.162	2.185	4.025	7.322
	50	1.028	1.919	3.506	6.334
	Acetonitril	10	1.528	2.891	5.357
20		1.407	2.655	4.906	8.959
30		1.212	2.372	4.204	7.755
40		1.106	2.080	3.824	6.958
500		1.004	1.879	3.443	6.237
Acetone		10	1.581	2.992	5.537
	20	1.469	2.729	5.204	9.493
	30	1.294	2.443	4.511	8.237
	40	1.153	2.163	3.976	7.222
	50	1.011	1.888	3.456	6.225

Table 2. Activation paremeters of aquation of *trans* [Cr(en)₂Br₂]⁺ in water-cosolvent mixtures at 25 °C

Cosolvent	%(w/w)	$\Delta H^\ddagger(\text{KJ/mol})$	$-\Delta S^\ddagger(\text{J/mol K})$	$\Delta G^\ddagger(\text{KJ/mol})$
Methanol	0	88.557	14.708	92.942
	10	87.783	18.184	93.170
	20	87.975	18.064	93.397
	30	87.235	21.301	93.586
	40	86.994	22.864	93.811
	50	85.115	30.057	95.076
Ethanol	10	87.609	18.475	93.117
	20	88.475	16.155	93.291
	30	88.232	17.942	93.581
	40	87.110	22.781	93.902
	50	86.030	27.496	94.228
Acetonitril	10	87.892	17.843	93.212
	30	87.609	20.636	93.762
	40	87.243	22.757	94.028
Acetone	50	86.279	26.822	94.276
	10	87.983	17.809	93.123
	20	87.808	17.826	93.293
	30	87.434	20.761	93.624
	40	86.910	23.530	93.925
50	86.220	26.980	94.264	

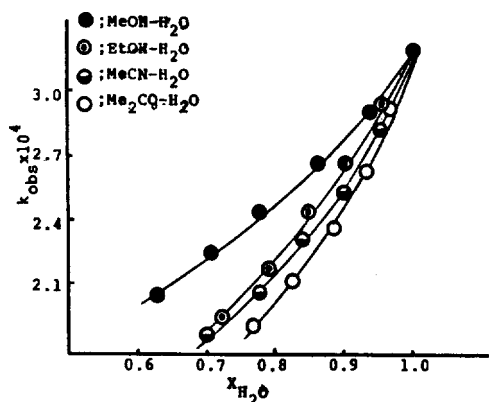


Fig. 1. Dependence of log k_{obs} upon the mole fraction of water at 25 °C.

Fig. 1과 2에서 알 수 있듯이 반응속도의 증가와 유전상수의 크기 순서와는 일치하지 않는다. 이와 같은 반응성이 혼합용매의 유전상수의 순서와 일치하지 않는 중요한 이유를 Hyne 등^{18,19}은

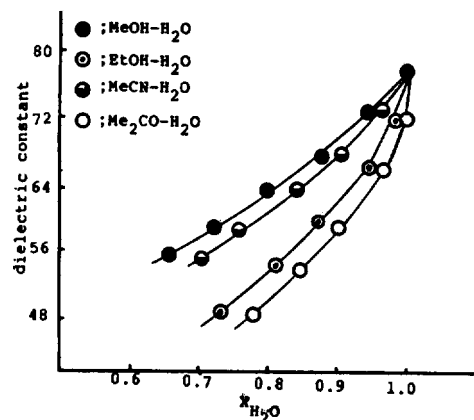


Fig. 2. Variation of dielectric constants of aqueous binary mixtures with mole fraction of water at 25 °C.

solvent sorting으로 설명한다. 즉 bulk 용매의 유전상수가 기질분자와 인접한 곳에서의 그것과의 값이 다르기 때문인 것으로 설명하고 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 아세토니트릴-물, 아세톤-물의 두 혼합용매의 경우에는 $X_{H_2O}=0.94$ 에서 속도가 반전되고 있다. $X_{H_2O}=0.94$ 에서

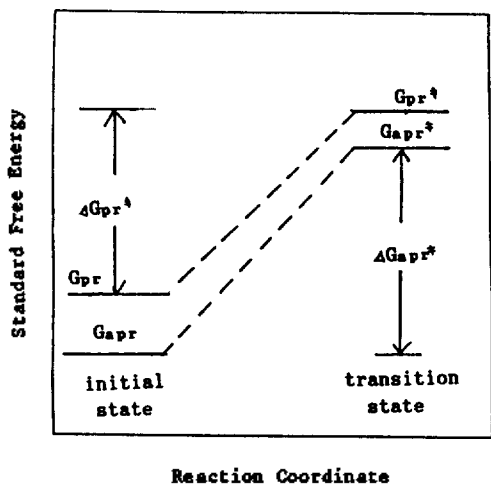


Fig. 3. Schematic representation of energetics in protic and dipolar aprotic solvents.

Grunwald-Winstein 식의 Y 값이 반전되는 것으로 미루어볼 때 이러한 속도반전현상은 용매의 조성변화에 따르는 용매의 극성변화의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

양성자성 물 혼합용매의 수소결합에 의한 강한 구조를 가지고 있기 때문에 응집에너지 밀도가 커서 기질분자가 들어갈 hole 을 만드는데 큰 에너지가 필요하므로 크기가 크고 분극률이 큰 중성입자는 물론 하전입자도 용매화하기 어려운 것으로 알려져 있다^{20,22}. 한편 쌍극자성 반양성자 용매는 분산상호작용이나 상호분극률의 크기를 나타내는 분극이 크고, 쌍극능률이 큰 용매이므로 비교적 크기가 전하를 크게 띠지 않는 친핵체와 이탈기를 가진 활성화착체는 이러한 용매에서 용매화가 \approx 일어난다고 알려져 있다^{23,24}. 실험결과에 의하면 50% (w/w) 혼합용매 속에서의 $trans$ -[Cr(en)₂Br₂]⁺ 착이온의 용해도 순서는 메탄올 < 에탄올 \approx 아세토니트릴 순이었다. 위의 사실로 미루어볼 때 Fig. 3에서 보는 바와 같이 초기상태와 전이상태에서 모두 양성자성 용매에서 보다 쌍극자성 반양성자성 용매에서 용매화가 잘 일어나서 용매화 표준 에너지가 작고 ($G_{pr} > G_{apr}$, $G_{pr}^{\ddagger} > G_{apr}^{\ddagger}$) 또한 초기상태에서의 용매화 표준 자유에너지의 차가 전이상태의 차보다 크다고 생각하면 $G_{pr}^{\ddagger} < G_{apr}^{\ddagger}$ 가 되므로 양성자성 용매에서 반응속도가 크다는 실험결과를 설명할

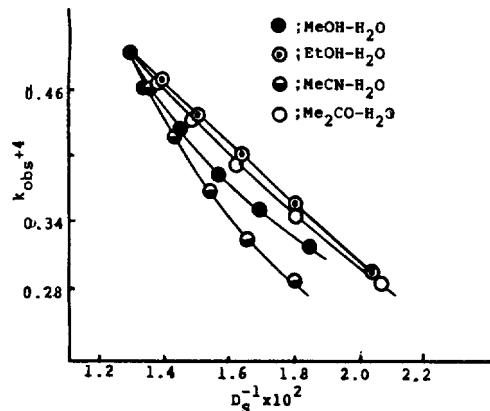


Fig. 4. Plot of $\log k_{obs}$ against the dielectric constant in water-cosolvent at 25°C.

수 있다.

혼합용매 중에서 이온-쌍극자간의 반응에서는 다음과 같은 Laidler 식이²⁵ 성립한다.

$$2.303RT \log(k_w/k_s) = N \cdot e^2 / 2 (1/D_s - 1/D_w) [Z_M^2/r_M + Z_X^2/r_X - Z_C^2/r_C^* + 3/2 (\mu_M^2/r_M^2 + \mu_X^2/r_X^2 + \mu_C^2/r_C^{*2})] + \Delta G_i^{\circ}(M)_{nes} + \Delta G_i^{\circ}(X)_{nes} - \Delta G_i^{\circ}(C)_{nes} \quad (1)$$

여기서 k_w 와 k_s 는 각각 물과 혼합용매 중에서의 속도상수이고, N 은 Avogadro 수, e 는 전자의 하전양, D_s 는 혼합용매의 유전상수, D_w 는 물의 유전상수이다. 또한 Z 는 화학종의 전하수, r 은 반지름, μ 는 쌍극자 능률을 나타내고 ΔG_{nes} 는 활성화 착물을 만들 때의 비정전 자유에너지 변화이다. 식 (1)에서 $\Delta G_i^{\circ}(C)_{nes} \approx \Delta G_i^{\circ}(M)_{nes} + \Delta G_i^{\circ}(X)_{nes}$ 의 관계가 성립하고 모든 μ 항을 무시할 경우 $\log k$ 와 D_s^{-1} 를 도시하면 직선이 얻어질 것이다.

Fig. 4에서 보듯이 $\log k$ 와 D_s^{-1} 의 그림은 비직선적인 관계를 보여주고 있는데, 이는 혼합용매의 조성변화에 따라 수소결합이나 분산력 등의 비정전기적인 상호작용이 크게 작용하고 있기 때문인 것으로 생각된다²⁵.

공용매인 아세토니트릴의 유전상수가 가장 큼에도 불구하고 동일한 유전상수를 가지는 혼합용매 가운데 속도가 제일 작은 것은 동일한 유전상수를

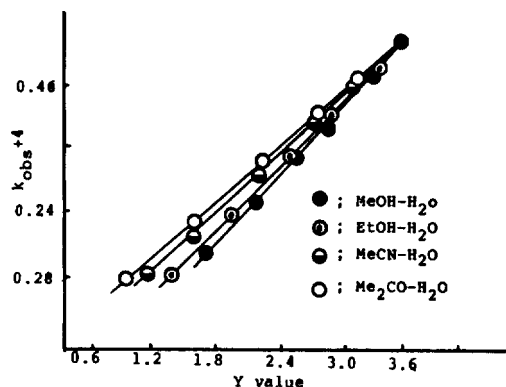


Fig. 5. Grunwald-Winstein plot at 25°C.

가지게 하기 위하여 가한 물의 양이 가장 적기 때문일 것이다.

반응속도에 대한 용매의 영향과 반응메카니즘을 규명하기 위하여 용매의 이온화능력을 나타내는 Grunwald-Winstein의 *Y* 값²⁰에 대하여 $\log k$ 를 도시한 것을 Fig. 5에 나타내었다.

최소자승법으로 기울기를 구해본 결과는 메탄올-물: 0.109, 에탄올-물: 0.103, 아세토니트릴-물: 0.101 및 아세톤-물: 0.095 이었다. 이 때 *Y* 값은 Winstein 및 Kim의 자료²⁶를 이용하였으며, 혼합용매의 *Y* 값은 원래 부피백분을 조성에 대한 것이므로 Winstein과 Kim의 실험식을 이용하여 무게백분율에 대한 *Y* 값을 구하였다.

유기화합물의 반응메카니즘 판단기준^{27,28}에 의하면 $m > 1$ 일 때는 S_N1, $m < 1$ 일 때는 S_N2로 진행되는 것으로 알려져 있는데 네가지 용매계에서도 모두 $m < 1$ 이므로 S_N2형의 범주에 속하는 것으로 생각할 수 있으나, 무기착물의 경우에는 이 값을 그대로 적용할 수 없을 것으로 짐작된다.

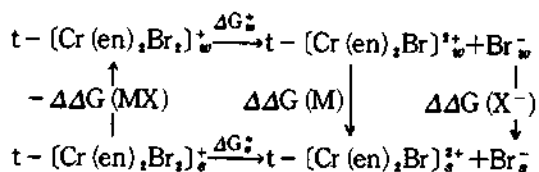
지금까지 반응메카니즘을 규명한 연구는 거의 없기 때문에 알 수 없으나 Co(III) 착이온의 경우는 $m = 0.09 \sim 0.36$ 이면 dissociative 메카니즘인 것으로 알려져 있다²⁻⁷. Cr(III) 착이온의 경우 *m* 값은 Co(III) 착이온의 그것보다 다소 작은 값을 나타내었으나 이미 알려진 Cr(III) 착이온의 *m* 값 0.12와 거의 비슷한 값을 나타내었다^{5,8}.

Grunwald-Winstein 식에서 보듯이 *t*-BuCl의 용매화반응의 경우 $m = 1$ 에 비해 Cr(III) 착이온의 경우가 훨씬 작은 값을 나타내는 것은 *t*-BuCl

의 R₃C⁺보다 Cr(III)L₅³⁺의 용매화 정도가 낮기 때문으로 설명할 수 있다^{2,3}. Co(III)의 amino-halogeno 착물의 치환반응은 대부분 dissociative (S_N1) 메카니즘을 따르는 것으로 밝혀져 있으며^{2-7,29} 유기물의 용매화 반응에서도 용매조성에 따른 속도상수의 변화가 dissociative 반응보다 associative 반응에서 훨씬 작음을 알 수 있다³⁰.

위의 사실로 미루어 보아 Cr(III) 착물은 Co(III) 착물에 비해 dissociative 성질이 낮은 것으로 생각된다. 아세토니트릴-물, 아세톤-물 혼합용매에서 *m* 값이 낮은 값을 나타내는데 이런 현상은 다른 몇몇 무기착물^{3,7}에서도 볼 수 있는데 이것은 아마도 용매의 친핵성(*N*)이 양성자성 용매인 메탄올, 에탄올에 비해 낮기 때문인 것으로 생각된다³¹.

[Cr(en)₂X₂]⁺에서 X=Br⁻일 때가 X=Cl⁻일 때에 비해 *m*이 약간 작은 값을 나타내었는데 *t*-BuBr ($m = 0.92$)와 *t*-BuCl ($m = 1.00$)에서도 작은 경향을 볼 수 있다. 이것은 아마도 Br⁻가 Cl⁻에 비해 용매화가 적기 때문일 것으로 생각된다. 기준용매인 물과 다른 혼합용매에서 *trans*-[Cr(en)₂Br₂]⁺ 착이온의 가용매 분해반응이 일어날 때 자유에너지 변화과정을 반응초기와 전이상태로 나누어 생각해 보면 다음과 같다^{10,32}.



여기서 MX는 *trans*-[Cr(en)₂Br₂]⁺, M은 *trans*-[Cr(en)₂Br]²⁺, X⁻는 Br⁻이온을 의미하고 첨자 *w*와 *s*는 각각 물과 혼합용매에서의 값을 나타낸다. 위의 사이클로부터 자유에너지의 변화를 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G_w^\ddagger = \Delta G_s^\ddagger + \Delta\Delta G(M) + \Delta\Delta G(X) - \Delta\Delta G(MX) \quad (2)$$

한편 ΔG_s^\ddagger 와 ΔG_w^\ddagger 는 절대반응속도이론에 따라 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_w^\ddagger = 2.303RT(\log kT/h - \log k_w) \quad (3)$$

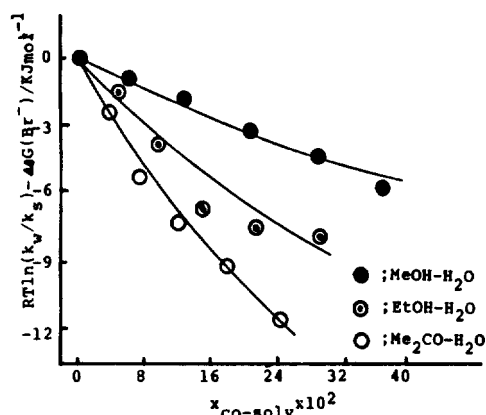


Fig. 6. Dependence of $RT \ln(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(\text{Br}^-)$ value on the composition of cosolvent.

$$\Delta G_s^* = 2.303RT(\log kT/h - \log k_s) \quad (4)$$

여기서 R , k , h 는 각각 기체상수, Boltzmann 상수, Plank 상수를 k_s 와 k_w 는 공용매와 물에서의 속도상수를 나타낸다. 식 (3), (4)를 식 (2)에 대입하면 식 (5)가 얻어진다.

$$2.303RT \log(k_w/k_s) - \Delta\Delta G(\text{Br}^-) = \Delta\Delta G(M) - \Delta\Delta G(\text{MX}) \quad (5)$$

k_s 와 k_w 는 실험적으로 구하고 $\Delta\Delta G(\text{Br}^-)$ 는 문헌치의 값³²을 인용하면 식 (5)의 왼쪽항을 계산할 수 있다. 금속이온 M^{2+} 와 M^+ 에서 이들 이온의 크기가 비슷하다면 몇 가지 알카리금속을 제외하고는 대부분의 경우 물을 포함한 이성분 혼합용매에서 $|\Delta\Delta G(M^{2+})| \gg |\Delta\Delta G(M^+)|$ 의 관계를 나타낸다^{34,35}. 식 (5)에서 왼쪽항의 값이 음수이면 $|\Delta\Delta G(M)| > |\Delta\Delta G(\text{MX})|$ 이고 양수이면 $|\Delta\Delta G(M)| < |\Delta\Delta G(\text{MX})|$ 로 되어야 한다.

Fig. 6의 실험결과에 의하면 식 (5)의 왼쪽항이 음수이므로 $|\Delta\Delta G(M)| > |\Delta\Delta G(\text{MX})|$ 이고, 이것은 $|\Delta\Delta G([\text{Cr}(\text{en})_2\text{Br}_2]^{2+})| > |\Delta\Delta G([\text{Cr}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+)|$ 를 의미한다. 이 현상은 가용매 분해과정에서 전이상태(M)의 용매화가 초기상태(MX)의 용매화보다 훨씬 강하게 일어남을 알 수 있다. 하전분리가 크게 일어날수록 즉 S_N1 반응성이 강할수록 식 (5)의 왼쪽항 값은 더욱 음의 값이 될 것이다. 반양자성 용매인 아세톤에서 더욱 큰 음의

값을 나타낸 것은 쌍극자성 반양성자 용매에서 용매화가 잘 일어난다는 결과와 일치한다.

위의 여러 가지 사실들과 식 (5)의 왼쪽항의 값은 dissociative(S_N1) 메커니즘으로 알려진 Co(III) 착이온의 값³²과 비슷한 값을 가지는 것으로 미루어 보아 $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+$ 착이온의 수화 반응메커니즘은 Co(III) 착이온 경우보다는 dissociative 성질이 조금 약한 I_d 메커니즘일 것으로 생각된다.

인용문헌

1. A. J. Parker, *Quart. Rev. (London)*, **16**, 163 (1962).
2. C. H. Lanford, *Inorg. Chem.*, **3**, 228 (1964).
3. J. Burgess and M. G. Price, *J. Chem. Soc. (A)*, 3108 (1971).
4. C. H. Lanford, *Can. J. Chem.*, **49**, 1497 (1971).
5. J. Burgess, *J. Chem. Soc. Dalton*, 325 (1973).
6. M. Pribanic, M. Birus, D. Pavlovic and S. Asperger, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2518 (1973).
7. G. Thomas and A. P. Leon Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1688 (1974).
8. V. V. Udovenko, G. Reiter and J. Beran, *Zh. Neorg. Khim.*, **22**(2), 309 (1977).
9. O. Grancicova and V. Holba, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **43**(10), 2512 (1978).
10. C. N. Elgy and C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2405 (1980).
11. M. J. Blandamer and J. Burgess, *Coord. Chem. Rev.*, **31**(2), 93 (1980).
12. V. Holba and O. Grancicova, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**(9), 2071 (1981).
13. S. Winstein, E. Grunwald and H. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700 (1951).
14. L. P. Quinn and L. S. Garner, *Inorg. Chem.*, **3**, 1348 (1964).
15. J. W. Vaughn, J. M. DeJovine and G. J. Seiler, *Inorg. Chem.*, **9**, 684 (1970).
16. H. Kwart and T. H. Lilly, *J. Org. Chem.*, **43**, 2474 (1978).
17. G. Akerlof, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932).
18. J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5129 (1960).
19. J. B. Hyne, R. Wills and R. E. Wonkka, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2914 (1962).

20. R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker and T. J. Broxton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5049 (1968).
21. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
22. G. Choux and R. L. Benoit, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6221 (1969).
23. P. Harberfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2091 (1971).