

Cd²⁺, H⁺ 및 OH⁻ 이온이 EDTA 를 포함한 Co(III) 착물의 킬레이트고리 변화에 미치는 영향

金東燾·李東鎮*·吳昌彦·都命基†

영남대학교 이과대학 화학과

*경북산업대학교 공업화학과

(1989. 10. 12 접수)

The Influence for the Change of Chelate Ring of Co(III) Complexes Containing EDTA by Cd²⁺, H⁺, and OH⁻

Dong-Yeub Kim, Dong-Jin Lee*, Chang-Eon Oh, and Myung-Ki Doh†

Department of Chemistry, College of Science, Yeungnam University, Gyongsan 713-749, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungbuk Sanup University, Taegu 701-031, Korea

(Received October 12, 1989)

요 약. 광학활성인 [Co(edta)]⁻ 착물과 [Co(Hedta)Cl]⁻ 착물의 반응성과 구조적인 변화를 여러 가지 촉매(H⁺, OH⁻, 그리고 Cd²⁺)의 존재하에서 연구하였다. Δ-[Co(edta)]⁻ 착물에 촉매로서 H⁺ 또는 OH⁻를 각각 작용시키면 착물에 대한 리간드의 G-ring이 열리면서, 광학활성인 [Co(Hedta)OH₂] 착물과 라세미 -[Co(edta)OH]²⁻ 착물이 생성된다. (-)₅₄₆-[Co(Hedta)Cl]⁻ 착물에 촉매로서 Cd²⁺를 작용시키면, 고리닫힘이 일어나 Δ-[Co(edta)]⁻ 착물이 생성되어지고, 이 때 절대배치는 유지되어진다.

ABSTRACT. The reactivity and structural change of optical active [Co(edta)]⁻ and [Co(Hedta)Cl]⁻ complexes has been investigated in the presence of several catalyst (H⁺, OH⁻, and Cd²⁺). When Δ-[Co(edta)]⁻ complex was reacted with H⁺ or OH⁻ as the catalyst, G-ring opening of ligand in the complex was accompanied, and then, optically active, [Co(Hedta)OH₂], and racemic mixture, [Co(edta)OH]²⁻ were produced. When (-)₅₄₆-[Co(Hedta)Cl]⁻ complex was reacted with Cd²⁺ as the catalyst, the Ring-close was accompanied, and Δ-[Co(edta)]⁻ complex was produced, which the absolute configuration was retained.

서 론

아키랄성(achiral)인 전이금속착물에서 킬레이트 리간드의 부분적인 고리열림 및 고리닫힘에 관한 연구는 많이 보고되어 있으며¹, 키랄성(chiral)인 전이금속착물의 고리-열림 및 -닫힘에 대한 반응성과 구조적인 변화는 최근에 원편광이색성(Circular Dichroism, CD) 스펙트라를 이용하여 활발히 그 연구가 진행되고 있다².

[Co(edta)X]²⁻와 [Co(pdta)X]²⁻ (X=Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 또는 OH⁻) (edta=1, 2-diaminoeth-

ane-N, N, N', N'-tetraacetate, pdta=1, 2-diaminopropane-N, N, N', N'-tetraacetate)형의 착물은 수용액상에서 한 자리 리간드 X가 이탈되면서 고리닫힘에 의하여 [Co(edta)]⁻와 [Co(pdta)]⁻ 착물이 생성되며, 이 때 리간드인 edta 및 pdta 중의 이탈된 아세테이트기는 고리닫힘만 일어날 뿐 착물에 대한 수화반응은 일어나지 않는다고 하였다³. 또한 [Co(cydt)Cl]²⁻ (cydt=1, 2-diaminocyclohexane-N, N, N', N'-tetraacetate) 착물에서는 고리닫힘이 위 착물보다 더 빠르

게 일어나 $[\text{Co}(\text{cydta})]^-$ 착물로 생성된다고 한다⁴. 산성용액하에서 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 Fe^{2+} 이온을 작용시켰을 때 산화-환원반응은 장력이 많이 걸려있는 면 내의 아세테이트기(G-ring) 중⁵의 하나가 고리열림이 일어나 진행된다고 하였고⁶, $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$ 착물과 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 착물을 작용시키도 고리-열림 및 -달힘에 의한 산화-환원반응이 일어나 $\text{Co}(\text{III})$ 가 생성된다고 하였다⁷. 또한 $[\text{Co}(\text{edta})\text{Cl}]^{2-}$ 착물과 $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]^-$ 착물에 Fe^{2+} 를 작용시키도 역시 산화-환원반응이 진행된다고 한다⁸.

$[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]^-$ 착물에 +2가의 금속양이온(Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} 또는 Cd^{2+})을 작용시키면 한 자리 리간드인 Cl이 +2가의 금속양이온과 작용하여 Cl이 제거되고, 고리달힘이 일어나 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물이 생성되며, 이 때 착물에 대한 수화반응과 산화-환원반응은 일어나지 않는다고 하였다⁹.

본 연구에서는 광학활성인 Δ - $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 수소이온 및 수산화이온을 작용시켜 $\text{Co}(\text{III})$ 에 배워된 edta의 고리열림 반응성과 $(-)\epsilon_{460}$ - $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]^-$ 착물에 Cd^{2+} 이온을 반응시켜 Hedta의 고리달힘 반응성 및 고리-열림 및 -달힘에 따른 절대구조상의 특징을 조사하고자 한다.

실 험

착물합성 및 광학분할. 본 연구에서 사용한 $\text{Na}[\text{Co}(\text{edta})]$ 및 $\text{Na}[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]$ 착물은 Dwyer와 Garvan의 방법에 따라 합성하였다⁹.

각 착물의 광학분할은 *d-cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, ($\text{en}=1,2$ -diaminoethane: $\Delta\epsilon=1.69$) 착물을 광학분할제로 사용하여 문헌에 따라 행하였고⁹. 광학분할제인 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ 착물의 광학분할은 Sodium antimonyl *d*-tartrate를 사용하였다.

각 착물은 전자흡수 스펙트럼으로 그 순수성을 확인하였고¹⁰, 광학분할된 착물의 광학순도는 CD 스펙트럼으로써 확인하였다¹¹.

반응속도 및 원편광이색성 스펙트럼 측정. 착물의 고리-열림 및 -달힘에 대한 반응속도측정은 HITACHI 320 UV/Vis 분광광도계를 사용하였

고, 시간의 변화에 따른 흡광도 측정은 일정시간 간격에서 흡광도의 차이가 가장 현저한 535 nm에서 Time Drive를 이용하여 측정하였으며, 관측 속도상수(k_{obsd})는 유사일차반응 조건하에서 반감기의 3배 이상 흡광도를 측정, 식 (1)에 의하여 결정하였다¹².

$$-\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)] = k_{\text{obsd}} \cdot t \quad (1)$$

여기서 A_0 , A_∞ 및 A_t 는 각각 처음상태, 반응완료 및 시간 t 경과 후의 흡광도이다.

각 반응에 따른 절대구조상의 변화는 CD 스펙트럼으로 측정하였고, 기기는 JASCO J-500C Automatic Spectropolarimeter를 사용하였다.

그리고 반응속도 및 CD 스펙트럼 측정시 일정 온도 유지는 JASCO TC-100 순환항온조를 사용하였고, 각 반응에 대한 이온강도(I)는 1.0 (NaClO_4)으로 조절하였다.

결과 및 고찰

$[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에서 코발트(III) 이온에 배워된 edta의 고리열림에 대한 수소이온(H^+)의 반응성을 조사하기 위해 25°C에서 HClO_4 용액으로 수소이온의 농도($2.67 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$)를 일정하게 두고 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의 농도($1.67 \sim 5.01$) $\times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 를 변화시키고, $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의 농도($3.33 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)를 일정하게 두고 수소이온의 농도($(0.67 \sim 6.67) \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$)를 변화시켜 k_{obsd} 를 구하였다. 속도론적 결과는 $[\text{H}^+]$ 의 농도가 일정할 때 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의 농도가 변화하여도 k_{obsd} 는 $(6.84 \pm 0.02) \times 10^{-3} / \text{min}$ 로 거의 일정한 값을 나타내었으며, 이러한 사실은 수소이온농도를 고려하지 않았을 때의 반응이 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 대하여 유사일차반응으로 진행된다는 것을 알 수 있다. 그리고 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의 농도를 일정하게 두고 수소이온의 농도를 증가시키면 k_{obsd} 도 증가되는 것을 볼 수 있으며(Fig. 1). 이것은 수소이온이 반응에 직접 관여하고 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 대한 수소이온의 반응차수는 $[\text{H}^+]$ 와 k_{obsd} 에 자연대수를 취하여 도식하였을 때 직선의 기울기로부터 H^+ 의 반응차수를 구하였고,

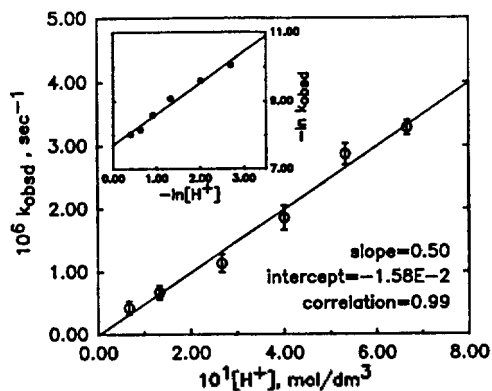


Fig. 1. Plots of k_{obsd} vs. $[H^+]$ and $-\ln k_{\text{obsd}}$ vs. $-\ln [H^+]$ in $[Co(edta)]^-$ ($3.30 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) at 298.15K.

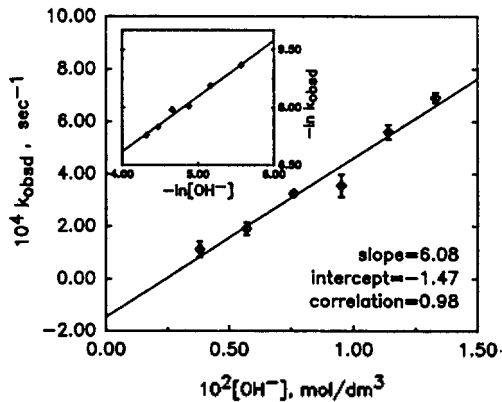


Fig. 2. Plots of k_{obsd} vs. $[OH^-]$ and $-\ln k_{\text{obsd}}$ vs. $-\ln [OH^-]$ in $[Co(edta)]^-$ ($1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) at 298.15K.

Table 1. The activation parameters for $[Co(edta)]^-$ with H^+ and OH^- in various temperature

	$T(K)$	$E_a(\text{kcal/mol})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kcal/mol})$	$\Delta S^\ddagger(\text{e.u.})$
$[H^+]$	293.15		15.43	-13.55
	298.15	16.01	15.42	-13.59
	303.15		15.41	-13.62
	308.15		15.40	-13.65
		mean	15.42	-13.60
$[OH^-]$	293.15		17.79	-8.64
	298.15	18.38	17.79	-7.79
	303.15		17.78	-8.72
	308.15		17.79	-8.41
		mean	17.78	-8.39

이 직선의 상관관계(R)는 0.99로 좋은 비례관계였으며, 수소이온의 반응차수는 약 1차가 됨을 알았다(Fig. 1). 또한 $[Co(edta)]^-$ 착물이 반응차수는 $[H^+]$ 의 농도($2.67 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$)가 일정할 때 착물의 농도($(1.67 \sim 5.01) \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) 변화에 따른 초기속도(ν)를 측정(0.43~1.28/min)하여¹³, ν 와 착물의 농도에 자연대수를 취하여 도시하면 그 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며, $[Co(edta)]^-$ 착물에 대한 H^+ 의 반응차수는 약 1차로 진행됨을 알았다. 따라서 $[Co(edta)]^-$ 착물과 H^+ 의 총괄반응은 2차 반응으로 진행되었다.

각 반응에 따른 열역학적 파라메타는 Arr-

henius 식으로부터 활성화에너지(E_a)를 구하였고, 활성화엔탈피(ΔH^\ddagger)와 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger)는 Eyring Plot 하여 구하였으며¹⁴, Table 1에 나타내었다. 여기서 ΔS^\ddagger 가 $-13.60(\text{e.u.})$ 로 음의 값을 나타낸 사실은 코발트(III) 이온에 배위된 edta의 산소원자에 수소이온이 화합하면서 $[Co(edta)]^-$ 의 X-선 결정구조해석¹⁵에서 나타난 락톤의 아세테이트기의 장력에 의한 고리열림이 쉽게 일어나면서 용매인 물이 배위되어 $[Co(Hedta)H_2O]$ 착물이 생성되었다고 볼 수 있다.

다음은 일정한 온도(25°C)에서 $[Co(edta)]^-$ 착물에 대한 고리열림 반응에서 수산화이온의 영향을 조사하였고, 관측속도상수를 구하였다.

속도론적 결과는 $[OH^-]$ 의 농도($0.76 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)가 일정할 때 $[Co(edta)]^-$ 착물의 농도($(1.33 \sim 2.32) \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)가 변화하여도 관측속도상수는 $(1.95 \pm 0.03) \times 10^{-2} / \text{min}$ 로 거의 일정한 값을 나타내므로 유사일차반응으로 진행된다는 것을 알 수 있다. 그리고 수산화이온의 반응 의존성을 알아보기 위해 $[Co(edta)]^-$ 착물의 농도($1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)를 일정하게 두고 수산화이온의 농도($(0.38 \sim 1.33) \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)를 증가시키면 $[OH^-]$ 의 농도가 증가함에 따라 k_{obsd} 가 증가함을 볼 수 있고(Fig. 2), 이는 OH^- 가 반응에 직접 관여함을 알 수 있다.

그리고 $[Co(edta)]^-$ 착물에 대한 OH^- 의 반응차수는 $[Co(edta)]^-$ 착물과 H^+ 에서의 방법과 유

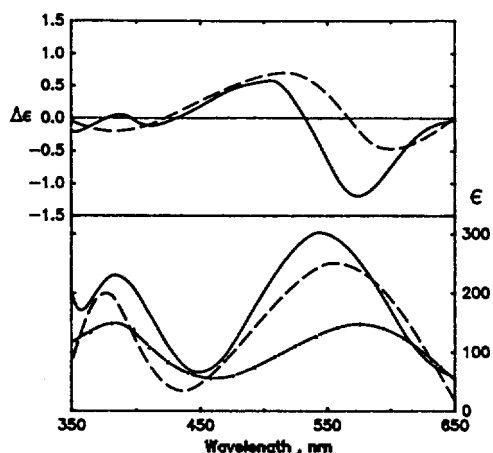


Fig. 3. Circular Dichroism and electronic absorption spectra of $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ (—), $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{OH}_2]$ (---), $[\text{Co}(\text{edta})\text{OH}]^{2-}$ (-●-).

사하게 결정하였으며, 약 1.5차로 진행되었고 (Fig. 2), OH^- 에 대한 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의 반응 차수는 착물의 농도 $((1.33 \sim 2.32) \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3)$ 에 따른 ν 가 $(3.69 \sim 6.33) \times 10^{-1} / \text{min}$ 으로서 약 1차로 진행됨을 알았다. 따라서 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물과 OH^- 의 총괄반응은 약 2.5차로 진행되었다.

그리고 이 반응계의 열역학적 파라메타는 Table 1에 나타내었다. 여기서 ΔS^* 가 -8.39 (e. u.)로 수소이온의 경우보다 적은 음의 값을 나타낸 사실은 수산화이온이 회합하여 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물은 7배위 형태를 취한 후 edta 중의 면 내에 있는 아세테이트기의 강력 영향에 따라 쉽게 고리열림이 일어나면서 용매인 물이 배위되고 CD 스펙트라에서 나타나는 바와 같이 절대구조상의 변화는 없음을 알 수 있었다. $\Delta-[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 수산화이온을 반응시켰을 때 CD 스펙트라는 나타나지 않았다. 이러한 사실은 OH^- 이온이 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 에 배위하여 7배위 형태를 취하면서 edta의 고리열림과 동시에 OH^- 이온이 배위하여 삼각쌍뿔상 구조를 취하면서 라세미화된 것이라 생각된다.

$[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 H^+ 또는 OH^- 를 각각 작용시키면 $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{OH}_2]$ 착물과 $[\text{Co}(\text{edta})\text{OH}]^{2-}$ 착물이 생성됨을 전자흡수 스펙트라를 측정함으로써 확인할 수 있었으며¹⁰ (Fig. 3), 그리고 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의 고리열림 후 절대구조상의 변화는 CD 스펙트라를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 스펙트라 (—)은 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 광학분할제인 *d-cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ 착물을 이용하여 광학분할시킨 $\Delta-[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물의

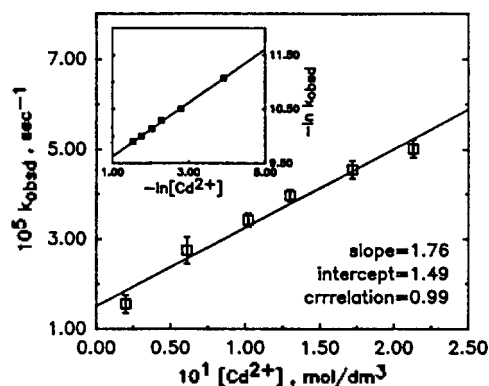


Fig. 4. Plots of k_{obsd} vs. $[\text{Cd}^{2+}]$ and $-\ln k_{\text{obsd}}$ vs. $-\ln [\text{Cd}^{2+}]$ in $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]^-$ ($1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) at 298.15 K.

CD 스펙트라이고, 여기에 수소이온을 반응시켜 얻어진 착물 $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{OH}_2]$ 의 CD 스펙트라 (---)는 $\Delta-[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 와 동일한 양상을 보였다. 이러한 CD 스펙트라의 특징은 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 에 수소이온을 작용시켰을 때는 $\text{Co}(\text{III})$ 에 배위된 edta 중의 면 내에 있는 아세테이트기의 강력 영향에 따라 쉽게 고리열림이 일어나면서 용매인 물이 배위되고 CD 스펙트라에서 나타나는 바와 같이 절대구조상의 변화는 없음을 알 수 있었다. $\Delta-[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 착물에 수산화이온을 반응시켰을 때 CD 스펙트라는 나타나지 않았다. 이러한 사실은 OH^- 이온이 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 에 배위하여 7배위 형태를 취하면서 edta의 고리열림과 동시에 OH^- 이온이 배위하여 삼각쌍뿔상 구조를 취하면서 라세미화된 것이라 생각된다.

일정온도 (25°C)에서 $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]^-$ 착물과 Cd^{2+} 를 작용시켜 고리열림 반응에 대한 Cd^{2+} 의 영향 및 절대구조상의 변화를 조사하였고, 이 때 pH는 약 7에서 이행하였다.

속도론적 결과는 $[\text{Cd}^{2+}]$ 의 농도 ($1.30 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$)가 일정할 때 여러 농도 ($(0.67 \sim 1.67) \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)의 착물, $[\text{Co}(\text{Hedta})\text{Cl}]^-$ 를 작용시키면 k_{obsd} 가 $(2.27 \pm 0.02) \times 10^{-3} / \text{min}$ 로 거의 일정한 값을 나타냄으로 보아 유사일차반응으로 진행함을 알 수 있고, 착물의 농도 ($1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)를 일정하게 두고 여러 농도 ($(0.20$

Table 2. The activation parameters for [Co(Hedta)Cl]⁻ with Cd²⁺ in various temperature

T(K)	Ea(kcal/mol)	ΔH*(kcal/mol)	ΔS*(e.u.)
293.15		9.33	-40.2
298.15	9.85	9.25	-40.4
303.15		9.16	-40.7
308.15		9.10	-40.9
	mean	9.25	-40.5

~2.13) × 10⁻¹ mol/dm³)의 [Cd²⁺]를 작용시키면 [Cd²⁺]의 농도가 증가함에 따라 k_{obsd}도 증가됨을 볼 수 있는데 (Fig. 4), 이는 Cd²⁺가 반응에 직접 관여하고 있음을 알 수 있다.

[Co(Hedta)Cl]⁻ 착물과 Cd²⁺와의 반응에 있어서 각 반응물의 반응차수는 앞의 방법과 유사하게 결정되었으며, 착물에 대한 Cd²⁺의 반응은 약 0.5차로 진행되었고 (Fig. 4), Cd²⁺에 대한 착물의 반응차수는 착물의 농도 ((0.67~1.67) × 10⁻³ mol/dm³)에 따른 ν가 (1.53~3.77) × 10⁻²/min으로 약 1차로 진행됨을 알았으며, 따라서 총괄반응 차수는 약 1.5차임을 알 수 있었다. 그리고 이 반응계의 열역학적 파라메타는 Table 2에 나타내었고, ΔS*가 -40.5(e. u.)을 나타내고 있으므로 착물과 Cd²⁺는 회합반응 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다¹⁶.

광학활성인 [Co(Hedta)Cl]⁻ 착물에 Cd²⁺를 작용시키면 [Co(edta)]⁻ 착물이 생성됨을 전자흡수 스펙트라의 측정에 의해서 확인할 수 있었으며¹¹ (Fig. 5), [Co(Hedta)Cl]⁻ 착물의 고리달힘 후 절대구조상의 변화는 CD 스펙트라를 측정하여 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5에서 스펙트라(-)는 d-cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁻ 착물로서 광학분할시킨 (-)₅₄₆-[Co(Hedta)Cl]⁻ 착물의 CD 스펙트라이고, 스펙트라(- -)는 (-)₅₄₆-[Co(Hedta)Cl]⁻ 착물에 Cd²⁺를 작용시켰을 때 고리달힘 반응 후 Δ-[Co(edta)]⁻ 착물의 CD 스펙트라이며, (-)₅₄₆-[Co(Hedta)Cl]⁻ 착물의 스펙트라와 반대의 양상을 나타내고 있다. 그러나 CD와 X-선 결정구조 해석에 의하여 두 착물의 절대구조는 동일하며¹⁵, 이

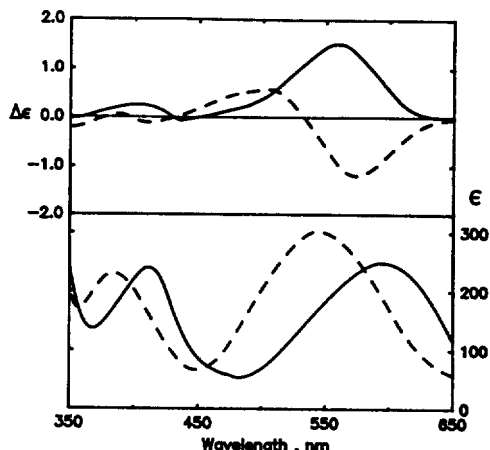


Fig. 5. Circular Dichroism and electronic absorption spectra of (-)₅₄₆, [Co(Hedta)Cl]⁻ (—), [Co(edta)]⁻ (---).

것은 Cd²⁺와 conjugate acid 형태인 Hedta에서 conjugate base 형태로 전환된 edta의 산소와 면 내에 배워된 Cl와 상호작용하여 Δ-[Co(edta)]⁻ 착물이 생성되며, 이것은 내부권 회합에 의하여 이루어지며, 따라서 절대구조가 유지된 Δ-[Co(edta)]⁻ 착물이 생성된다고 생각된다.

결론

1. Δ-[Co(edta)]⁻ 착물에 H⁺를 작용시키면 반응차수는 각각 1차였고, ΔH*와 ΔS*는 15.42(kcal/mol)과 -13.60(e. u.)였다. 생성물은 절대구조가 유지된 [Co(Hedta)OH₂] 착물이 생성되었다.

2. Δ-[Co(edta)]⁻ 착물에 OH⁻를 작용시켰을 때 반응물의 반응차수는 1차와 0.5차였으며, ΔH*와 ΔS*는 17.78(kcal/mol)과 -8.39(e. u.)였고, 생성물은 광학활성이 소멸된 [Co(edta)OH]²⁻ 착물이 생성됨을 알았다.

3. (-)₅₄₆-[Co(Hedta)Cl]⁻ 착물과 Cd²⁺의 반응에서는 절대구조가 유지된 Δ-[Co(edta)]⁻ 착물이 생성되었으며, ΔH*와 ΔS*는 9.21(kcal/mol) 및 -40.5(e. u.)였다.

본 연구는 1988년도 문교부 기초과학육성 연구비에 의하여 지원되었음.

인 용 문 헌

1. D. A. Buckingham, D. M. Foster, and A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4102 (1969).
2. a) E. Baraniak, D. A. Buckingham, C. R. Clark, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1956 (1986); b) W. H. Evans, B. Grossman, and R. G. Wilkins, *Inorg. Chem. Acta.*, **14**, 59 (1975); c) G. M. Miskelly, C. R. Clark, and D. A. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5202 (1986).
3. (a) M. L. Morris and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, **63**, 340 (1959); (b) K. Swaminathan and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1**, 256 (1962).
4. F. P. Dwyer and F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2610 (1961).
5. H. A. Weakliem and J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 549 (1959).
6. A. Pidcock and W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 2798 (1963).
7. D. H. Huchital and R. J. Hodges, *Inorg. Chem.*, **12**, 998 (1973).
8. (a) R. Dyke and W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 1988 (1960); (b) R. Dyke and W. C. E. Higginson, *ibid.*, 2788 (1963); (c) S. P. Tanner and W. C. E. Higginson, *ibid.*, 1164 (1969).
9. F. P. Dwyer and F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4480 (1958).
10. (a) I. A. W. Shimi and W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, **260**, (1958); (b) C. K. Jørgensen, *Acta. Chem. Scand.*, **9**, 1362 (1955).
11. R. A. Haines and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **4**, 452 (1965).
12. H. E. Avery, "Basic Reaction Kinetics and Mechanisms", p.36, MACMILLAN Press, London, 1974.
13. (a) R. Livingston, "Technique of Organic Chemistry", Vol. VIII, Part 1, p.123, A. Weissbergered Interscience Pub., 1961; (b) M. Letort, A. Boyer, and M. Niclaus, *J. Chem. Phys.*, **20**, 345 (1952).
14. J. D. Atwood, "Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms", p.16, Brooks/Cole, California, 1985.
15. R. Nagao, F. Marumo, and Y. Saito, *Acta. Crystallogr.*, **B26**, 1852 (1972).
16. F. Wilkinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", p.143, Von Nostrand Rinhald Co., New York, U.S.A., 1980.