

디에탄올아민 디티오카바메이트와 트랜스-디클로로 비스(에틸렌디아민)코발트(III)이온의 반응에 대한 속도와 메카니즘

金廣宇 · 金昌洙*

大邱大學校 師範大學 化學教育科

(1995. 10. 26 접수)

Rates and Mechanism of Reaction of Dichlorobis(ethylenediamine)Cobalt(III) Chloride with Diethanolamine Dithiocarbamate

Chan-Woo Kim and Chang-Su Kim*

Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received October 26, 1995)

요 약. 디에탄올아민 디티오카바메이트는 염화디클로로비스(에틸렌디아민)코발트(III)와 반응하여 $[\text{Co}(\text{dte})_3]$ (dte =디에탄올아민 디티오카바메이트)를 생성한다. 이 때 두 황원자는 코발트에 배위된다. 이 착물은 아세톤에 어느 정도 녹으나 이황화탄소와 같은 비극성 용매에는 거의 녹지 않았다. 디에탄올아민 디티오카바메이트와 염화디클로로비스(에틸렌디아민)코발트(III)의 반응 속도를 측정하고 이들 결과에서 얻어진 활성화 파라미터에서부터 가능한 메카니즘을 제시하고자 한다.

ABSTRACT. Diethanolamine dithiocarbamate is known to react with dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride to form $[\text{Co}(\text{dte})_3]$ (dte =diethanolamine dithiocarbamate) in which two sulfur atoms of the dithiocarbamate are bound to cobalt. The complex is moderately soluble in acetone, but sparingly soluble in carbon disulfide. Kinetics and mechanisms of the reaction of dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride with diethanolamine dithiocarbamate have been studied in aqueous solution. Activation parameters have been calculated from the kinetic data for the reaction and from these results a possible mechanism for the reaction has been proposed.

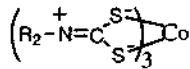
서 론

전이금속의 디티오카바메이트류 착물의 합성과 이들 착물의 분석적 응용에 대한 연구는 많이 이루어졌다.¹⁻¹⁰ 이들 디티오카바메이트류 화합물은 하나 또는 두개의 황원자가 배위되는 한자리 혹은 두자리 리간드이다.

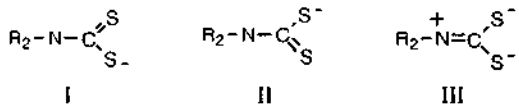
코발트(III)의 디에틸디티오카바메이트류 착물은 공기중에서 염화코발트(II) 수용액에 디에틸디티오카바메이트류를 가하여 반응시키면 진한 초록색의 고체로 얻어지는데 이때 디에틸디티오카바메이트는 코발트(II)를 코발트(III)로 산화시킨다.¹ $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$

에서 R이 큰 알킬기일 경우 코발트(II)화합물은 어느 정도 안정하나 알킬기가 작을 경우에는 아주 불안정하다. 이들 디티오카바메이트류의 코발트(III)착물은 다른 리간드에 의하여 치환이 잘 되지 않는 난치환성 화합물이지만 중심금속인 코발트는 다른 금속에 의하여 아주 느린 속도로 치환된다.⁴

코발트(III)의 디알킬디티오카바메이트류 착물의 결정구조는 D_3 대칭을 가진 여섯 황원자가 결합되어 이루어진 세 고리착물인 철(III) 및 크롬(III)착물의 결정 구조와 비슷하다.⁵⁻⁹



코발트(III)의 디알킬디티오카바메이트는 착물의 쌍극자 모멘트와 가시선 스펙트럼의 결과에서 이 화합물은 팔면체의 구조를 가지는 것으로 확인되었다. 이민 결합인 $>\text{C}=\text{N}-$ 의 신축진동은 $1,640\sim 1,690\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나지만 디티오카바메이트착물은 $\text{C}-\text{N}$ 과 $\text{C}=\text{N}$ 의 중간위치인 $1,480\sim 1,550\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 신축진동이 일어난다. 이러한 신축진동은 다음과 같은 공명구조중의 III의 기여가 크기 때문이다.⁶



R_2NCS_2^- 의 CN 결합 길이는 약 1.36 \AA 으로 C-N 결합길이 1.47 \AA 보다는 짧고 C=N 결합 1.28 \AA 보다 긴 결합길이를 가진다.⁷ 코발트(III)의 질산염에서부터 $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ 의 착물을 얻었으며 이 착물의 결정구조가 보고된 바 있다.⁷ dtc의 금속착물의 치환반응속도와 메카니즘은 사베위 사각평면 착물에 대하여 연구되었다.^{11,12} 그러나 팔면체 착물의 dtc 치환반응에 대한 반응 메카니즘은 거의 이루어져 있지 않다.

본 연구에서는 트랜스-디클로로비스(에틸렌디아민)코발트(III)의 염화염과 디에탄올아민의 디티오카바메이트(dtc)를 반응시켜서 트리스(디티오카바메이트)코발트(III)착물을 얻고 이 착물이 생성되는 반응의 속도를 분광광도법으로 측정한 결과로부터 가능한 메카니즘을 제안하고자 한다.

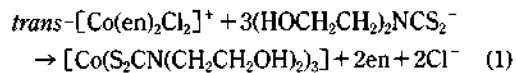
실 험

시 약. 합성에 사용된 시약은 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

생성물의 확인. 생성물을 확인하기 위하여 반응속도를 측정하고 난 용액을 2일간 방치하여 얻은 결정을 거르고 에탄올로 씻은 다음 진공건조기에서 건조시켰다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR-440 분광광도계를 이용하여 KBr 원판법으로 얻었으며 전자흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-160A 분광광도계를 이용하여 측정하였다.

화합물의 자기화율은 Johnson Matthey 자기저울을 이용하여 측정하였으며 유효자기모멘트 μ_{eff} 는 $\mu_{\text{eff}}=2.828(\chi_A \cdot T)^{1/2}$ 식에서 얻었다. Anal. Calcd. for $[\text{Co}(\text{dtc})_3]$ (%): C, 30.4; H, 5.04; N, 7.01. Found: C, 29.53; H, 5.04; N, 6.59. IR(cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{S})$ 990; $\nu(\text{CN})$ 1430; $\nu(\text{OH})$ 3340. μ_{eff} : 0.60B.M.

반응속도의 측정. dtc와 디클로로비스(에틸렌디아민)코발트(III)이온과의 반응은 다음과 같다.



이 반응의 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$-d[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]/dt = k[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+][\text{dtc}]^m$$

만약 착물의 농도에 비해 dtc의 농도를 과량으로 하면 이 반응은 착물의 농도에 대해 유사1차반응이 되는데 실험결과 유사1차반응임이 확인되었다. 따라서 속도 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

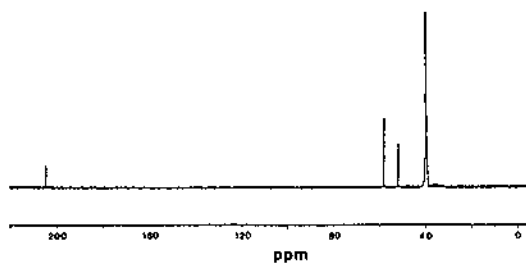
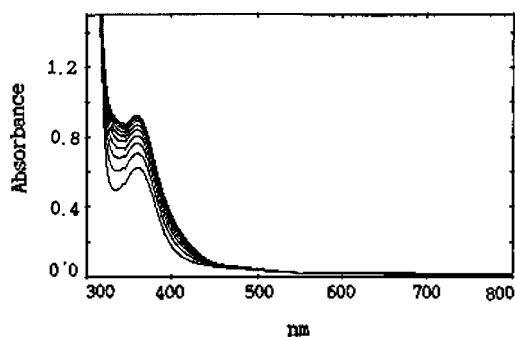
$$-d[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]/dt = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]$$

여기서 $k_{\text{obs}} = k[\text{dtc}]^m$ 이다. 이 유사1차속도상수 k_{obs} 를 얻기 위하여 일정량의 반응물이 함유된 용액에 일정 온도로 유지된 반응 용액을 신속하게 가한 다음 시간에 따라 증가되는 흡광도의 변화율 360 nm에서 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 이 결과를 시간 t에 따라 $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서 k_{obs} 를 구하였다. 이때 반응온도는 일정온도의 물을 석영셀 주위를 순환시켜 $\pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 조절하였다. 모든 데이터는 최소제곱법으로 처리하였다.

결과 및 고찰

반응속도를 측정한 용액을 2일간 방치하면 초록색의 $[\text{Co}(\text{dtc})_3]$ 결정이 얻어지는데 이 생성물의 탄소, 수소 및 질소를 분석한 결과 실험값과 계산값 사이에 좋은 일치율을 보여주었다.

$[\text{Co}(\text{dtc})_3]$ 은 물에는 소량 녹으며 알코올류, 아세톤, 디메틸술폰 및 디메틸 포름아미드 등의 극성 유기용매에 아주 잘 녹았다. 그러나 이황화탄소와 같은 비극성 용매에는 거의 녹지 않았다. 이 화합물의 물 전기전도도는 디메틸포름아미드에서 28 mho

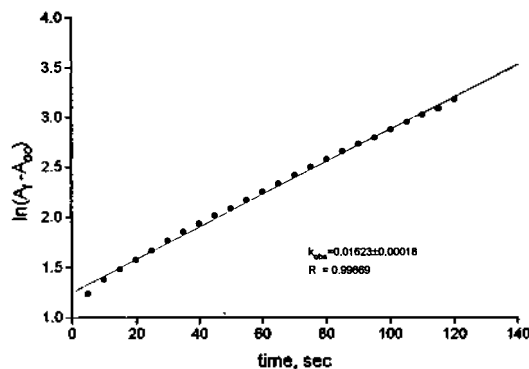
Fig. 1. ^{13}C NMR spectrum of $[\text{Co}(\text{dte})_3]$.Fig. 2. Changes of electronic absorption spectra with time. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] = 5.82 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{dte}] = 4.21 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_i = 4.80 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$.

$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ 로 이 착물은 비전해질임을 알 수 있다.

$[\text{Co}(\text{dte})_3]$ 의 CS의 신축진동은 990 cm^{-1} 부근에서 일어났고 반응물에 배워진 아민의 NH 신축진동은 나타나지 않았다.¹³ 이 결과에서 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]$ 의 두 에틸렌디아민과 클로로 리간드는 디티오카바메이트 리간드에 의해서 치환되었음을 알 수 있다. CN신축진동은 단일 결합과 이중결합의 중간위치인 1430 cm^{-1} 부근에서 나타난 것으로 보아 $[\text{Co}(\text{dte})_3]$ 은 III과 같이 CN결합 사이에 이중결합성이 존재함을 알 수 있다.^{14,15} OH의 신축진동은 3340 cm^{-1} 에서 일어났다.

$[\text{Co}(\text{dte})_3]$ 의 유효자기모멘트는 0.6 B.M.으로 홀전자가 없음을 알 수 있다. 따라서 이 착물은 코발트의 산화상태가 +3인 저스핀 착물이다.

생성물의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 즉, 두 에틸렌기의 화학이동은 52와 58 ppm에서, 그리고 CS₂기 탄소의 화학이동은 204 ppm에서 각각 나타났다. 따라서 얻은 생성물은 $[\text{Co}(\text{dte})_3]$ 임을 알 수 있다.¹⁶⁻¹⁸

Fig. 3. Plot of $\ln(A_t - A_\infty)$ vs. t . $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] = 5.82 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{dte}] = 4.21 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_i = 4.80 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$.Table 1. Observed rate constants for the reaction of *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]$ with dte. $T = 25^\circ \text{C}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] = 5.82 \times 10^{-5} \text{ M}$

$[\text{dte}] \times 10^3$, M	$[\text{HCl}]_{\text{added}} \times 10^4$, M	$[\text{Cl}^-] \times 10^4$, M	$k_{\text{obs}} \times 10^3$, s^{-1}
4.21		4.80	16.23 ± 0.18
2.73		4.80	12.90 ± 0.19
1.98		4.80	8.51 ± 0.31
1.24		4.80	4.35 ± 0.19
0.50		4.80	3.58 ± 0.29
1.98	1.60	21.70	$2.33 \pm 0.02^*$
1.98	4.80	18.50	$1.90 \pm 0.03^*$
1.98	6.66	16.64	$1.90 \pm 0.20^*$
1.98	9.98	13.32	$1.78 \pm 0.04^*$
1.98	17.60	5.70	$1.68 \pm 0.20^*$
1.98	19.97	3.33	$1.67 \pm 0.03^*$
1.98	3.20	1.60	1.69 ± 0.02
1.98	3.20	1.12	1.95 ± 0.03
1.98	3.20	0.64	2.21 ± 0.20
1.98	3.20	0.16	2.44 ± 0.04
1.98	3.20	0.64	1.39 ± 0.20^c
1.98	3.20	0.64	2.21 ± 0.21^b
1.98	3.20	0.64	2.88 ± 0.29^c

^a $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] = 6.05 \times 10^{-5} \text{ M}$, ^b and ^c are 20, 25 and 30 $^\circ \text{C}$, respectively. \pm Values are standard deviations.

디클로로비스(에틸렌디아민)코발트(III)이온과 디에탄올아민 디티오카바메이트이온과의 반응(1)에 따른 전자전이 흡수스펙트럼의 변화는 Fig. 2와 같다. 이때 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]$ 의 초기 농도는 $9.46 \times 10^{-5} \text{ M}$ 이고 $[\text{dte}]$ 는 $3.23 \times 10^{-3} \text{ M}$ 이다. 이 용액의 시간에 따른 흡광도의 변화는 360 nm에서 가장 큰 변화를

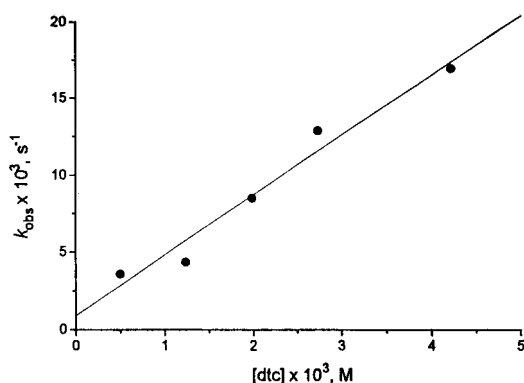


Fig. 4. Plot of absorbed rate constants as a function of $[\text{dtc}]$ for the reaction of $\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ with dtc . $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] = 5.82 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_i = 4.80 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$.

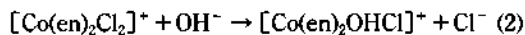
보여주었다. 따라서 이 반응의 속도상수는 Fig. 3에서와 같이 360 nm에서 시간 t 에 따른 $\ln(A_t - A_\infty)$ 의 변화를 나타낸 그림의 기울기에서 얻었다.

수용액에서 반응(1)의 속도상수를 분광학적인 방법으로 측정된 결과는 Table 1과 같다.

리간드의 농도에 따른 k_{obs} 의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 4와 같이 리간드 농도의 일차에 의존함을 알 수 있다. 이 결과는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{dtc}]$$

k_1 과 k_2 는 Fig. 4의 절편과 기울기에서 얻을 수 있는데 그 결과는 각각 $(9.19 \pm 1.06) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 와 $3.92 \pm 0.43 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다. 첫번째 항은 리간드의 농도에 의존하지 않는 반응을 나타내는데 이 반응은 리간드에 의한 코발트(III)에 배위된 리간드의 치환반응 보다는 다음 반응과 같은 염기성 가수분해 반응일 것으로 생각된다.



반응 용액의 pH가 8.4~8.7로 산성 가수분해 반응이 일어날 수 있는 조건인 pH 3보다 크므로 산성 가수분해 반응이 일어나지 않는다.¹⁹ 왜냐하면 용매 물보다 OH^- 이온의 반응성이 더 크기 때문이다. 따라서 본 실험조건에서는 염기성 가수분해 반응이 일어난다. 염기성 가수분해반응을 억제하려면 낮은 pH에서 반응속도를 측정하여야 하나 반응물인 dtc 가 황화수소나 에탄올아민과 이황화탄소로 분해되

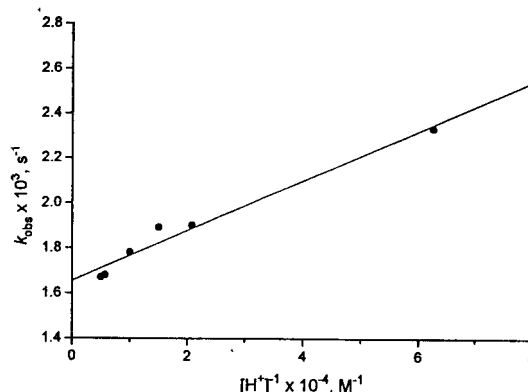


Fig. 5. Dependence of absorbed rate constants for $1/[\text{H}^+]$. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] = 6.05 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{dtc}] = 1.98 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]_i = 2.33 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$.

므로²⁰ 높은 수소이온 농도에서는 그 결과를 얻을 수가 없었다.

두번째 항은 리간드의 농도에 의존하는 항으로 $\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 의 배위된 리간드가 dtc 에 의해 치환되는 반응의 속도를 나타낸다. 이 과정은 리간드 농도의 일차에 의존함을 알 수 있다. 이것은 속도 결정단계에서 dtc 한 분자가 먼저 치환되고 그 다음 단계에서는 아주 느리게 두 물의 dtc 가 더 반응하게 된다. 이는 이 용액을 2일쯤 방치하면 진한 초록색 결정의 $[\text{Co}(\text{dtc})_3]$ 가 생성되는 결과에서도 알 수 있다. 평형 단계에서 $\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 에 배위된 한 en 의 한쪽의 $-\text{NH}_2$ 기가 OH^- 에 의해서 $-\text{NH}-$ 기를 생성하는 CB 과정을 거쳐 삼각 쌍뿔의 중간체가 생성됨에 따라 Cl^- 리간드가 dtc 에 의해 치환되는 단계를 거친다.

수소이온농도 변화에 따른 관찰된 속도상수의 변화는 Fig. 5와 같다. 이 결과에서 관찰된 속도상수는 HCl 농도가 $(1.60 \sim 19.97) \times 10^{-4} \text{ M}$ 범위일 때 $[\text{HCl}]$ 의 역수에 의존함을 알 수 있다. 이 결과는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}}/[\text{HCl}] \quad (3)$$

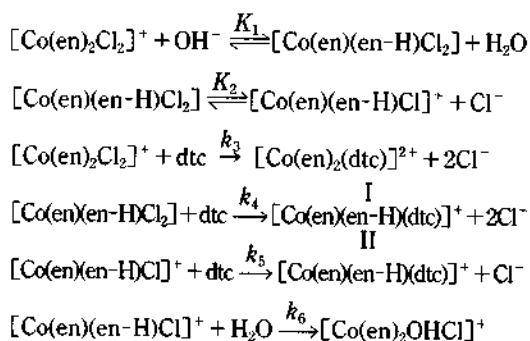
여기서 k_0 는 산농도에 의존하지 않는 속도상수이고 k_{H} 는 산농도의 역수에 의존하는 속도상수이다. k_0 와 k_{H} 값을 Fig. 5의 절편과 기울기에서 각각 구한 결과 $(1.66 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 과 $1.11 \pm 0.10 \text{ Ms}^{-1}$ 이다. 산농도가 감소됨에 따라 반응속도가 증가하는 현상을

보여주었다. 이것은 높은 산농도에서는 리간드의 황 원자에 양성자가 결합하게 되어 코발트에 결합할 수 없게 되지만, 낮은 산농도에서는 dtc 리간드의 황 원자에 수소이온이 결합되지 않으므로 코발트(III)와 배위결합을 할 수 있게 된다. 또 두자리 리간드인 에틸렌디아민의 한쪽 끝의 $-NH_2$ 기가 OH^- 에 의해 π -결합이 가능한 아미도기가 되어 삼각 쌍뿔의 중간체를 유도한다.²⁰ 따라서 낮은 산농도에서는 dtc에 의한 코발트(III)에 배위된 에틸렌디아민 및 클로로 리간드의 치환반응의 속도가 큼을 알 수 있다.

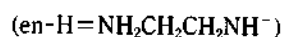
속도결정단계 이전의 반응에서 트란스- $[Co(en)_2Cl_2]^+$ 의 Cl^- 리간드가 평형 단계에서 해리되는지를 알기 위해서 염화이온 농도에 따라 속도상수를 얻은 결과는 Table 1과 같다. 이 결과에서 가한 염화이온의 농도가 증가함에 따라 속도상수는 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 평형단계에서 염화이온이 해리되기 때문이다.

활성화엔탈피는 $53.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이고 활성화엔트로피는 $-1.67 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이다. 전이상태에서 중간체는 두가지 즉, 사각 뿔과 삼각 쌍뿔의 과정으로 생각할 수 있다. 사각뿔 중간체를 거치는 과정은 큰 음의 활성화 엔트로피를 가지나 삼각 쌍뿔을 거치는 과정은 작은 양의 활성화 엔트로피를 가진다.^{21,22} 트란스- $[Co(en)_2Cl_2]^+$ 와 디티오카바메이트의 반응에서 아주 작은 음의 활성화 엔트로피를 가진 것은 활성화 상태에서 배위된 에틸렌디아민의 한쪽 끝이 아미도기로 되어 코발트(III)와 π -결합을 이루어 삼각 쌍뿔의 중간체를 가지기 때문으로 생각된다.

이상에서 얻은 실험 결과와 일치하는 메카니즘을 제시하면 다음과 같다.



I, II + dtc \rightarrow Products



여기서 $-d[Co(en)_2Cl_2^+]/dt = k_8[Co(en)(en-H)Cl]^+ + k_3[Co(en)_2Cl_2^+][dtc] + k_4[Co(en)(en-H)Cl_2][dtc] + k_5[Co(en)(en-H)Cl]^+[dtc]$, $[Co^{III}]_t = [Co(en)_2Cl_2^+] + [Co(en)(en-H)Cl_2] + [Co(en)(en-H)Cl]^+$ 이고 $[dtc]_t = [dtc]$ 라면 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} -d[Co(en)_2Cl_2^+]/dt &= K_1K_2k_6[OH^-]Y/[Cl^-] \\ &+ \{k_3 + K_1k_4[OH^-] \\ &+ K_1K_2k_5[OH^-][Cl^-]\}[dtc]Y \quad (4) \end{aligned}$$

여기서 $Y = [Co^{III}]_t / \{1 + K_1[OH^-] + K_1K_2[OH^-][Cl^-]\}$ 이다. 높은 산농도에서는 $K_1[OH^-] + K_1K_2[OH^-][Cl^-]$ 는 1보다 작을 것이므로 속도식 (4)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} -d[Co(en)_2Cl_2^+]/dt &= K_1K_2K_6k_6[Co^{III}]_t/[H^+][Cl^-] \\ &+ \{k_3 + K_1K_2k_4/[H^+] \\ &+ K_1K_2K_5k_5/[H^+][Cl^-]\}[Co^{III}]_t[dtc]_t \quad (5) \end{aligned}$$

$k_3 = k_0[dtc]_t$, $K_1K_2k_4[dtc]_t + K_1K_2K_5k_5[dtc]_t/[Cl^-] + K_1K_2K_6k_6/[Cl^-] = k_{11}$ 라면 메카니즘에서 유도된 속도식은 실험결과와 일치한다. 위 식의 첫번째 항은 염기성 가수분해반응의 속도항이고 그 다음의 항은 dtc의 치환반응에 대한 속도 항이다. 여기서 k_3 항은 산농도의 영향을 받지 않는 속도상수이지만 그 다음의 항은 산농도와 $[Cl^-]$ 의 농도가 증가되면 속도상수의 감소됨을 보여준다.

이상의 결과에서 트란스- $[Co(en)_2Cl_2]^+$ 의 dtc 치환반응은 염기성 가수분해 경로와 킨주레이트 염기 과정을 거치는 해리성 경로에 따라 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이때 마지막 생성물은 원소분석, 분광학적 성질의 측정 결과에서 $[Co(dtc)_3]$ 임이 확인되었다.

이 논문은 1994년도 대구대학교 학술연구 지원비에 의해서 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Cotton, F. A.; McCleverty, J. A. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1398.

2. Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.*, Liparrod, S. J. Ed.; John Wiley & Sons: U. S. A., 1979; Vol. 26, pp 354-424.
3. Burns, R. P.; McCullough, F. P.; McAuliffe, C. A. *Adv. Inorg. Radio.* 1979, 23, 211.
4. Palazzotto, M. C.; Duffy, D. J.; Edgar, B. L.; Que, L. Jr.; Pignolet, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 4537.
5. Golding, R. M.; Healy, P. C.; Newman, P. W. G.; Sinn, E.; White, A. H. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 2435.
6. Healy, P. C.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 109.
7. (a) Butcher, R. J.; Sinn, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2517. (b) Wells, A. F. *Structural Inorg. Chem.*, 4th Ed.; Oxford Univ., Oxford, Great Britain, 1984; p 916.
8. Butcher, J.; Sinn, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2440.
9. Raston, C. L.; White, A. H.; Willis, A. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2429.
10. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1984; pp 462-505.
11. Fackler, J. P., Jr.; Thompson, L. D.; Lin, I. J. B.; Stephenson, T. A.; Gould, R. O.; Alison, J. M. C.; Fraser, A. J. F. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 2397.
12. Lin, I. J. B.; Chen, H. W.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 394.
13. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed.; John Wiley & Sons: N. Y., U. S. A., 1981; p 128.
14. Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 1970.
15. Chan, L. T.; Fackler, T. P. Jr.; Masters, A. F.; Pan, W. H. *Inorg. Chem.* 1981, 21, 4291.
16. Bereman, R. D.; Nalewajek, D. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 2687.
17. Bond, A. M.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* 1984, 54, 23.
18. Lin, I. J. B.; Chen, H. W.; Fackler, J. P. Jr. *Inorg. Chem.* 1974, 17, 394.
19. Sykes, A. G., *Kinetics of Inorganic Reactions*; Pergamon Press: Oxford, Great Britain, 1966; pp 224-229.
20. Pearson, R. G.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 4878.
21. Alexander, M. D.; Hamilton, H. G., Jr. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 2131.
22. Kernohan, J. A.; Endicott, J. F. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 1504.