

## $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 이온과 물 용매 분자 사이에서의 수소 이온 교환의 반응속도론적 연구 (I)

趙文煥 · 金鎮鎬 · 尹昌柱<sup>\*†</sup>

강원대학교 자연과학대학 화학과

\*성심여자대학 화학과

(1987. 11. 9 접수)

## Kinetic Study of Proton Exchange between $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Ion and Bulk Water Molecules (I)

Moon-Hwan Cho, Jin-Ho Kim, and Chang-Ju Yoon<sup>\*†</sup>

Department of Chemistry, Kangwon National University, Choon Cheon 200-090, Korea

\*Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Bucheon 422-100, Korea

(Received November 11, 1987)

**요약.** 알루미늄이온을 함유하는 용액에서 물 분자의  $^1\text{H-nmr}$  선나비를 온도와  $\text{H}^+$  농도의 함수로 측정하였다.  $[\text{H}^+]=0.06$  이상에서 선나비를 짹을 지지 않는 두-자리 교환 모형으로 분석하였다. 이 분석으로 부터 육수화알루미늄 이온과 용매 물 분자 사이의 양성자 교환속도를 수소 이온 농도의 함수로 얻었다. 이를 반응속도론적 테이블들은 다음과 같은 선형 속도법칙으로 설명하였다. 즉  $1/\tau=k_1/12+k_2[\text{H}^+]/6$ . 또한 다음과 같은 양성자 교환 파라미터를 얻었다.

$$k_1^{298}=38.5 \text{ s}^{-1} ; \Delta H_1^\ddagger=42.9 \text{ kJ mole}^{-1} ; \Delta S_1^\ddagger=-48.6 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_2^{298}=172 \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} ; \Delta H_2^\ddagger=27.8 \text{ kJ mole}^{-1} ; \Delta S_2^\ddagger=-90.3 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

이들 활성화 파마미터들은 육수화알루미늄 이온의 산 가수분해와 알루미늄과 수소이온의 수화구들 사이의 양성자 교환이 회합 교환,  $Ia$ , 메카니즘의 전이상태를 통해 진행됨을 알려주고 있다.

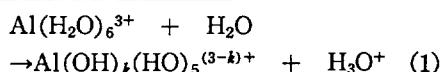
**ABSTRACT.** The  $^1\text{H-nmr}$  lineshapes of  $\text{H}_2\text{O}$  in the solution containing  $\text{Al}^{3+}$  ion have been measured as a function of temperature and  $\text{H}^+$ -ion concentration. Above  $[\text{H}^+]=0.06$ , the lineshape were analyzed by the uncoupled two-site exchange model. From the proton exchange rate between hexaaquaaluminium ion and bulk water as a function of  $\text{H}$ -ion concentration. These kinetic data could be fitted to a following linear rate law; that is;  $1/\tau=k_1/12+k_2[\text{H}^+]/6$ . The following proton exchange parameters were obtained;

$$k_1^{298}=38.5 \text{ s}^{-1} \quad \Delta H_1^\ddagger=42.9 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \Delta S_1^\ddagger=-48.6 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_2^{298}=172 \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad \Delta H_2^\ddagger=27.8 \text{ kJ mole}^{-1} \quad \Delta S_2^\ddagger=-90.3 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

These activation parameters are indicating an associative interchange,  $Ia$ , mechanism for the acid-hydrolysis of hexaaquaaluminium ion and the proton exchange between the hydration spheres of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{H}^+$ .

### 서 론



알루미늄이온이 물에 들어오면 이 이온은 육수화차이온을 만들며, 차이온은 물에서 가수분해를 받는다. 즉 다음과 같은 반응이 수용액에 서 일어난다.

이 가수분해 반응으로 인하여 수용액은 산성을 띠게 된다. 평형이 이루어진 후에 수용액에 수소이온을 가하여 주면 평형이 왼쪽으로 진행되어 가수분해 산물은 줄어들며 육수화알루미늄이

온은 안정하여진다. 이러한 특성 때문에 알루미늄의 수용액을 연구하는 많은 연구진들은 수용액에 산을 가하여 가수분해를 억제시키고 있다<sup>1~3</sup>. 보통 용액의 pH를 대략 0~1.2 정도를 맞추고 있다. 이러한 pH 조건 하에서 육수화 차이온과 용매인 물 사이에서 물분자 교환은 대단히 느린 것으로 보고 되고 있다<sup>4~6</sup>. 예를 들면 0.5M HClO<sub>4</sub> 용액에 반감기는 25°C에서 6초 정도이며 활성화 에너지는 27 kcal mole<sup>-1</sup>이다. pH=3 부근에서의 반감기는 0.02 초보다 빠른 것으로 보고된 바 있다<sup>6</sup>.

낮은 온도에서 수용액의 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>의 양성자-nmr 스펙트럼은 단일선으로 나타나며 차이온의 구조는 정팔면체와 일치하고 있다<sup>6</sup>. 또한 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> 이온은 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 또는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 같은 음이온이 용액에 존재하여도 차이온은 안정한 것으로 보고되었다<sup>4~6</sup>.

그러나 Zaripov 와 Nikiforov 는 Al<sup>3+</sup>의 사극자이원에 미치는 가수분해 과정의 영향을 조사하여 사용한 산의 농도가 0.2M 이상이면 사극자이원속도가 산의 농도 증가에 따라 선형적으로 증가하는 사실을 보고하면서 이 현상을 혼합 차이온, Al(X)<sub>k</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-k</sub><sup>3+k+</sup> (여기서 X는 용액에 들어 있는 음이온)의 생성으로 인한 효과라고 설명하였다<sup>7</sup>.

물분자의 양성자 nmr 선나비는 용액에서 일어나는 여러 가지 과정의 영향을 받는다. 가수분해도 수용액에서 일어나는 이러한 과정 중의 한 종류로 알루미늄 수용액의 물분자의 선나비에 영향을 끼친다. 또한 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>와 용매 물분자 사이의 수소이온 교환은 외부에서 가해주는 수소이온 농도에 의존하며 따라서 물분자의 선나비에 영향을 준다<sup>4</sup>. 실온에서 Al<sup>3+</sup> 수용액의 물분자 nmr 봉우리는 단일선으로 나타나는데 그 이유는 비록 물분자 자체의 교환은 느리다고 하여도 양성자 교환은 대단히 빠르기 때문이다.

본 논문에서는 수소이온의 농도를 0.5M 전후 까지 증가시켜 가면서 과염소산알루미늄수용액에서의 물분자의 양성자 핵자기공명 스펙트럼의 변화를 조사하여 양성자 교환의 반응론적 특성을 연구한다.

## 실험

Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 용액은 Aldrich 회사의 GR 금 육수화물을 중류수에 녹여 만들었다. 용액에 들어 있는 Al<sup>3+</sup>의 농도는 EDTA를 사용한 역-적정법으로 분석하였다. 사용한 산은 과염소산으로 순도가 높은 분석용 일급 시약이었다. 여러 가지 농도의 과염소산 용액을 만들어 그들의 농도를 표준 NaOH 용액으로 적정하여 정하였다. 이 산 용액에 과염소산알루미늄을 녹여 1.06M의 알루미늄 용액을 만들었다. 알루미늄 용액은 가수분해의 결과로 상당한 산성을 띤다. 1.06M 용액의 pH도 1.2 정도로 용액에 산을 가하여 유리전극으로 용액에 들어 있는 산의 농도를 측정한다는 것은 유리전극의 산성 오차와 낮은 온도에서의 정확치 않은 결과로 알루미늄 용액을 만들 때의 산의 농도를 용액의 들어 있는 산의 농도로 취하였다. 0.1M 이상의 수소이온 농도에서 가수분해 결과로 생긴 수소이온은 반응(1)의 평형이 왼쪽으로 크게 이동하기 때문에 외부에서 가한 수소이온에 비하여 무시할 수 있다고 가정할 수 있기 때문이다.

고분해능 핵자기공명 분광기는 Varian 회사의 A-60이었으며 같은 회사 제품의 온도 조절 장치를 부착하였다. 측정 온도는 메탄올의 두 수소핵의 화학적 이동의 온도변화를 이용하여 보정하였다.

실험 테이터의 불확실성은 약 5 % 정도이다.

## 결과 및 고찰

### Al<sup>3+</sup> 이온 수용액의 <sup>1</sup>H-nmr 스펙트럼의 특색.

246 K에서 [H<sup>+</sup>]=0.09M인 1.06 M Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 용액에 대한 양성자 스펙트럼과 두 다른 온도에서의 것을 Fig. 1보였다. 246 K에서 낮은 자기장 쪽의 공명선 A와 높은 자기장 쪽의 B는 각각 알루미늄 이온에 수화된 물분자와 bulk 물분자의 것이다. 온도가 낮아지면 물분자 교환 뿐만 아니라 수소이온 교환도 느려지기 때문에 화학적 분위기가 다른 두 종류의 물분자가 구별되어 두 단일선으로 나타난다. 이 온도에서 신호 B에 대한 A신호의 화학적이동 차( $\delta$ )는 [H<sup>+</sup>]=0.092

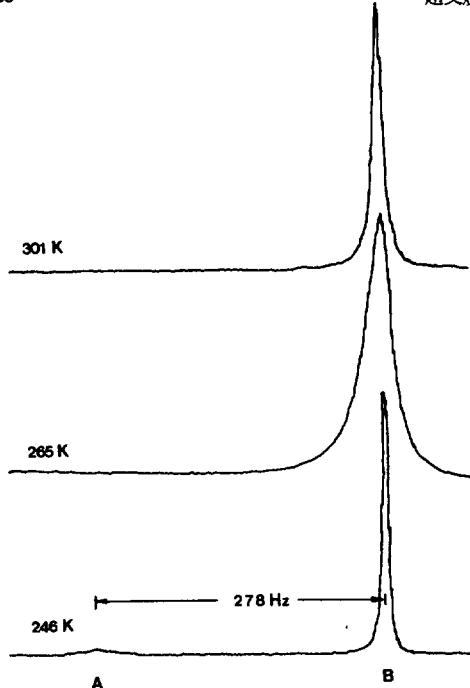


Fig. 1.  $^1\text{H}$  spectra at 60MHz of 1.06M aluminium perchlorate solution containing  $[\text{H}^+]=0.092$  at various temperature.

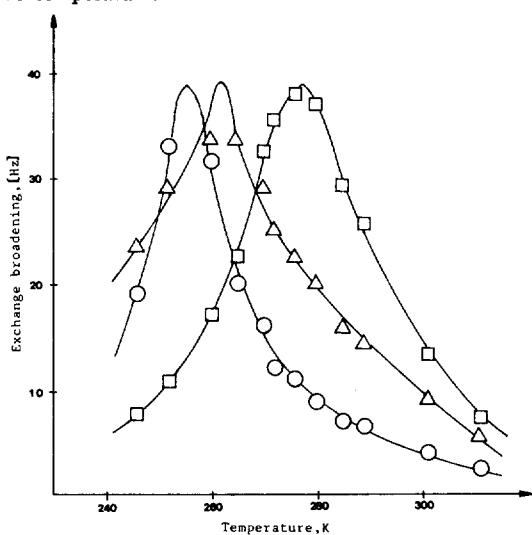


Fig. 2. Exchange broadening as a function of temperature : (○)  $[\text{H}^+]=0$ ; (□)  $[\text{H}^+]=0.063$ ; (△)  $[\text{H}^+]=0.51$  in 1.06M  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ .

-0.51 사이에서  $278 \pm 2$  Hz였다. 이 값은 문헌값  $271.8$  Hz<sup>[8]</sup>와 좋은 일치를 보이고 있다.

250 K 이상에서는 A와 B 공명선의 분리를 관

찰할 수 없었다. 그러나 B 공명선의 선나비는 온도와 수소이온 농도 변화에 따라 크게 변하고 있다. 이 현상은 바로 용매 물분자와 알루미늄의 차이온 사이에서 수소이온교환이 온도와 수소이온 농도에 민감함을 의미하는 것이다. 즉 선나비의 변화는 바로 교환에 의한 선-넓힘 때문에 나타난다. 이 관계를 Fig. 2에 나타내 보였다. 이 그림에서 알 수 있는 것은 어떠한 수소이온 농도 조건에서도 교환 선-넓힘은 온도 변화에 따라 최대점을 지나고 있다. 교환 선-넓힘이 최대인 온도  $T_{\max}$ 는 수소이온의 농도가 증가할수록 오른쪽으로 이동하다가 더욱 산의 농도가 진해지면 다시 왼쪽으로 움직이고 있다. 이 관계를 Fig. 3에 다시 나타내었다.  $T_{\max}$ 의 이와 같은 수소이온 농도 의존을 알루미늄의 육수화차이온의 안정성이 수소이온 농도 증가에 따라 증가하다가 다시 감소함을 의미하는 것이다.  $T_{\max}$ 에서 양성자 교환속도( $1/\tau$ )는  $\delta$ 와 동일하다. 즉  $1/\tau = \delta$ . 지금까지 많은 연구진들은  $T_{\max}$ 를 올리기 위하여 용액에 수소 이온을 가하였으나 수소이온이 지나치게 많이 들어가면 오히려  $T_{\max}$ 가 줄어드는 사실을 발견하지 못하였거나 이러한 사실을 알았다고 하더라도 관심밖의 것으로 취급한 것 같다.

Fig. 4는 310 K에서 용액에 들어 있는 수소이온 농도를 pH로 바꾸어 이 값의 변화에 따른 선-넓힘의 변화를 나타낸 것이다. 역시 산의 농도가 진해지면 선나비는 다시 좁아지고 있음을 볼 수 있는데, 이 현상도 위에서 언급한 이유 때문에 나타나는 것이다.

양성자 교환속도. 산의 농도 변화에 따른 양성자 교환속도의 계산은 nmr 선모양을 분석하여 얻을 수 있다. 이 논문에서는 Roger 와 Woodberry<sup>9</sup>에 의해서 유도된 짹지움을 하지 않는 두자리 교환 모형에 관한 식을 사용하여 선나비를 분석하였다. Newmark에 의해 개발된 Two-Site DNMR Program<sup>10</sup>을 약간 수정하여  $\tau$ ,  $T_1$ , 두 스핀 자리의 스핀 분율 및 교환속도와 같은 파라미터를 넣어 계산한 스펙트럼의 선나비를 실험에서 얻은 것과 일치할 때까지 반복시켜 그 때의 교환속도를 양성자 교환속도로 결정하였다.

Table 1. Linewidths and chemical shifts of bulk water peak obtained by experiments and fitting procedure at 311K.

[H <sup>+</sup> ], M	Linewidth, Hz		Chem. Shift, Hz		$\tau \times 10, s$
	exp.	fitted	exp.	fitted	
0	2.5	2.6	232.0	233.1	1.25
0.017	4.5	4.4	231.5	233.0	2.76
0.039	5.9	6.0	232.5	232.9	4.10
0.063	7.2	7.3	232.8	232.9	5.15
0.092	7.1	7.1	232.8	232.9	5.00
0.123	8.2	8.2	233.7	232.8	5.88
0.242	8.0	7.9	235.9	232.8	5.68
0.514	5.5	5.5	233.0	233.0	3.65

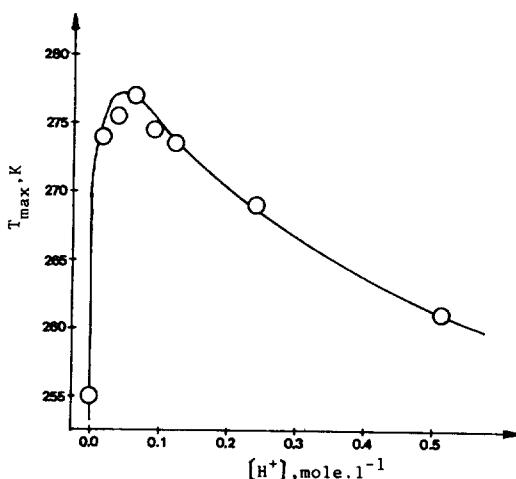


Fig. 3. Temperature of maximum broadening as a function of added H<sup>+</sup>-ion concentration.

Table 1에 실현으로 얻은 선나비와  $\delta$ 를 계산한 것과 비교하였으며 그 때의 교환속도를 함께 수록하였다.

Fig. 5는 몇몇 온도에서 교환속도가 [H<sup>+</sup>]의 변화에 따라 어떻게 변하는가를 나타내 보인 것이다. 이 그림은 우리에게 양성자 교환속도의 수소이온 농도의존에 두 가지 양상이 있음을 알려주고 있다. 0.1M의 수소이온 농도 부근 아래에서  $1/\tau$ 는 급격히 증가하며, 위에서도 역시 교환속도는 증가하고 있다. 온도 증가에 따라 최소의 속도를 나타내는 수소이온 농도가 증가하고 있으며 온도가 낮아질수록 줄어들고 있다.

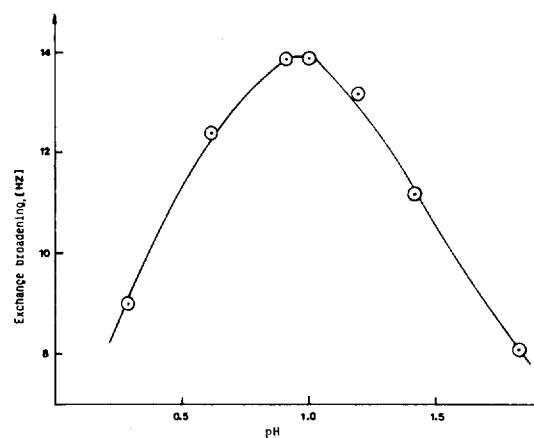


Fig. 4. Exchange broadening as a function of added H<sup>+</sup>-ion concentration : The added H<sup>+</sup>-ion concentration is converted to pH.

Fong 과 Grunwald 는 [H<sup>+</sup>]=0.1M 이하의 산농도와 0.5M 이하의 알루미늄 용액에서 양성자의 이완시간  $T_1$ 과  $T_2$ 를 측정하여 그 결과를  $1/\tau = k_1/12 + k_2/12[H^+]$ 의 속도식으로 분석하였다.  $k_1$ 은 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>의 산해리 과정의 속도상수로 이 과정은 일차반응이다.  $k_2/[H^+]$  항은 수화된 알루미늄이온의 짹염기가 반응하거나 관여하는 것으로 설명하였다<sup>11</sup>.

Takahashi 는 pH=0~1.5 사이에서 1.59m의 Al<sup>3+</sup> 용액의 <sup>1</sup>H-nmr 선나비 변화를  $1/\tau = k_1/12 + k_2[Al^{3+}]/12 + k_3[H^+]/6$ 의 속도식으로 분석하였다.  $k_1$ 은 앞의 설명과 동일하고  $k_2$ 는 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>와 가수분해 산물 사이의 양성자 교환이 물분자를 통해서 일어나는 것에 해당하며  $k_3$ 는 알루미늄 이온의 수화구와 양성자의 수화구 사이에서 양성자 교환이 이루어지는 과정의 속도상수로 설명하였다<sup>[4-c]</sup>. 그러나 그의 실험 값은 pH=0까지로 그보다 더 낮은 pH에서 양성자 교환속도가 급격히 증가하는 사실을 관찰하지 못하였다.

Fig. 6은 Fig. 5의 내용을  $1/\tau$  대신에 교환속도의 대수값, 외부에서 가한 [H<sup>+</sup>] 대신에 pH로 도시한 것이다. Fig. 6의 데이터는 더 낮은 온도의 것을 대표적으로 나타낸 것이다. 앞에서도 언급한 바와 같이 온도가 낮아지면 최소의 교환속도를 나타내는 수소이온 농도는 낮아진다. 따

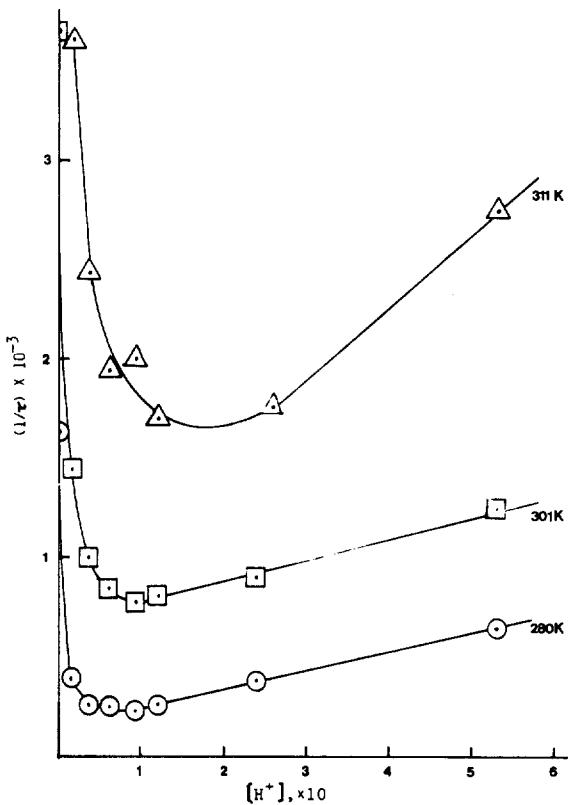


Fig. 5. Proton exchange rate as a function of added H<sup>+</sup>-ion concentration.

라서 더 낮은 온도에서는 더욱 더 낮아질 것이다. Fig. 6은 이 현상을 뚜렷하게 보여주고 있다. 이 그림에서는 높은 pH 영역에서도 log 1/τ vs. pH 관계가 선형인 것처럼 보이나, 높은 온도에서는 비선형관계가 얻어지고 있으며 Al<sup>3+</sup>의 농도가 진해지면 더욱 선명하게 나타난다<sup>12</sup>. 높은 pH 영역에서 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>는 가수분해를 받아 용액에는 여러 가지 가수분해 산물들이 함께 존재함으로써<sup>13</sup> 양성자 교환 메카니즘에 이들 화학종들이 모두 참여하기 때문에 이와 같은 비선형관계가 타나는 것으로 볼 수 있다. 낮은 pH 영역에서는 Fig. 6이 보이는 바와 같이 선형관계가 뚜렷하며 log(1/τ)/pH 값은 온도가 낮아질수록 대략 1에 가까워 진다. Yoon 등은 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와 H<sub>2</sub>O 사이의 수소이온 교환을 여러 가지 이온의 존재 하에서 수소이온의 농도를 변화시켜 가면서 측정한바 있다<sup>14</sup>. 이 때 log(1/τ)/pH 값은 1이

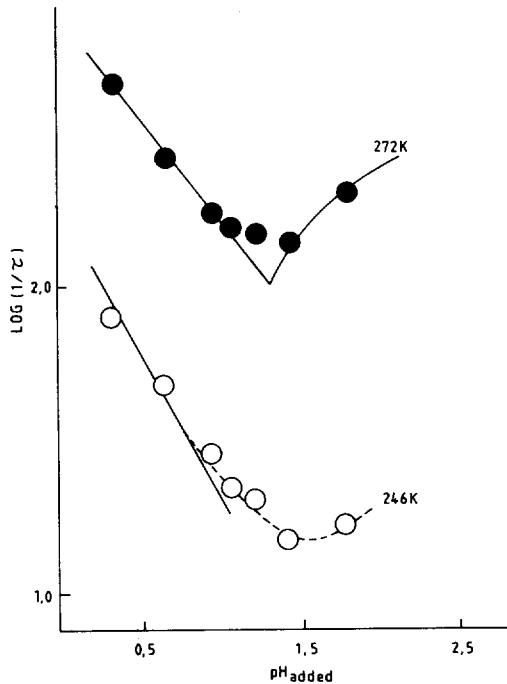
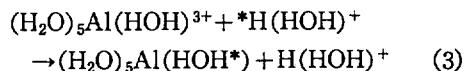


Fig. 6. Logarithmic proton exchange rate of 1.06M aluminium perchlorate solution as a function of the pH(added).

였다. 따라서 강한 산성 매체에서 Al<sup>3+</sup>의 수화구 속의 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와 H<sub>2</sub>O 사이의 수소 교환이 Yoon 등이 제시한 메카니즘과 같다고 가정하면 낮은 pH 영역에서의 양성자 교환 메카니즘은 다음의 속도식으로 설명될 수 있다. 즉,

$$\frac{1}{\tau} = k_1 / 12 + k_2 [H^+] / 6 \quad (2)$$

여기서  $k_1$ 은 위에서 언급한 알루미늄의 육수화물의 산해리과정의 속도상수이며  $k_2$ 는 아래에서 제시하는 반응(3)의 속도상수이다. 또한 그림 6에서 알 수 있는 것은 온도 상승에 따라 log(1/τ)/pH 값은 1에서 크게 벗어나고 있는데 이 현상은 가수분해 산물이 수소 교환 기구에 끼어들기 때문이라고 볼 수 있다. 이에 관한 분석을 현재 진행하고 있다.



본 연구에서 새롭게 알아낸 것은 바로 이 낮은 pH 영역의 현상으로 이 논문에서 다루는 내용의

Table 2. Kinetic analysis of 1.06M Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solution on the basis of the rate law proposed

Temperature, K	$k_1, \text{s}^{-1}$	$k_2, \text{s}^{-1}\text{mole}^{-1}$
246	1.0±0.1	22.5±1.5
252	1.6±0.3	29.7±1.7
260	2.8±0.3	48.4±0.8
265	5.5±1.3	44.2±8.5
272	7.4±0.2	124±1.0
280	12.4±5.3	158±3.5
289	22.2±1.3	165±8
301	56.5±2.5	184±17
311	103±15	470±59

Table 3. Activation parameters for the variable-temperature study of proton exchange on aluminium perchlorate solution

$k_1^{298}, \text{s}^{-1}$	38.5
$\Delta H_1^{\ddagger}, \text{kJ mole}^{-1}$	42.9
$\Delta S_1^{\ddagger}, \text{J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$	-48.6
$k_2^{298}, \text{s}^{-1}\text{mole}^{-1}$	172
$\Delta H_2^{\ddagger}, \text{kJ mole}^{-1}$	27.8
$\Delta S_2^{\ddagger}, \text{J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$	-90.3

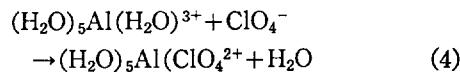
핵심을 이룬다.

양성자 교환 메카니즘. Table 2는 위에서 제시한 진한 산의 농도 영역에서 적용되는 속도식에 따라  $\log 1/\tau$  대 pH 관계를 분석하여  $k_1$ 과  $k_2$  값을 여러 온도에서 구한 결과를 수록하여 놓은 것이다. 온도 증가에 따라 각 속도상수는 급격히 증가하고 있다. 전이상태 이론을 적용하면 온도 변화에 따른 속도상수의 측정으로부터 활성화 엔트로피가 얻어 진다. Table 3에 이 결과를 수록하여 놓았다. 표의 내용을 살펴보면 반응(1)과 (3)의 활성화 엔트로피는 큰 음의 값을 갖는 반면 엔탈피는 그리 크지 않다. 반응 (3)에 대한 엔탈피는 비교적 작은 값을 보이고 있다. 이들 활성화 파라미터가 제시하는 것은 양성자 교환은 회합성 교환(associative interchange; *Ia*) 과정이 전이상태에서 이루어지면서 진행된다고 할 수 있다.

E. Merbach와 그의 공동 연구진들은 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>와 용매 물분자 사이의 물분자 교환 메

카니즘을 온도와 압력을 변화시켜가며 산소-17 핵자기공명 분광법으로 연구하여 298K에서  $k_{ex}^{298} = 1.29 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta H^{\ddagger} = 84.7 \text{ kJ mole}^{-1}$ ,  $\Delta S^{\ddagger} = 41.6 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$  및  $\Delta V^{\ddagger} = 5.7 \text{ cm}^3\text{mole}^{-1}$ 를 얻었다. 이들 활성화 파라미터로 물분자 교환은 해리성 교환(dissociative interchange; *Id*) 과정이 전이상태를 통해 진행된다고 설명하였다<sup>15)</sup>. 그러나 이들도 강산성 조건 하에서 산의 농도를 변화시켜 가면서 실험을 수행하지는 않았다.

알루미늄 수용액에서 물분자 교환은 *Id*이고 본 연구 결과와 같이 양성자 교환은 *Ia*이라면 음이온이 관여하는 다른 착물-형성 반응이 수용액 계에서 가능함으로 이러한 반응에 의해 물분자와 양성자 교환 메카니즘에 차이가 난다고 생각할 수 있다. 서론 부분에서도 언급한 바와 같이 강산성 매체에서 Al<sup>3+</sup> 이온이 만드는 착이온에 음이온도 끼어드는 혼합착물 형성 반응을 다음과 같이 고려해 볼 수 있다.



이 반응은 Eigen-Wilkins 메카니즘에 의해 두 단계로 이루어진다<sup>16</sup>. 즉 처음에 outer-sphere 착물이 빠르게 생기고 이어서 inner-sphere로 느리게 일어난다. 따라서 inner-sphere에로의 느린 변화 과정에서 (이 과정이 물분자 교환 속도 결정단계) 양성자 교환이 회합적으로 일어날 수 있는 가능성을 배제할 수 없다. 이에 대한 실험적 증거로는 강산성 매체에서의 양성자 교환에 미치는 음이온 효과를 살피면 될 것이다. 본 연구팀에 의해 현재 많은 실험이 진행되고 있는 중이다. 제 II 보에서 이 결과를 다룬다.

이 연구는 문교부 기초과학 육성 연구비의 일부로 수행되었음에 이에 감사를 표합니다.

### 인 용 문 헌

- J. W. Akitt, N. N. Greenwood, B. L. Khandelwal, and G. D. Lester, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 604.
- J. W. Akitt, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, 1973, 1177.

3. J. W. Akitt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78**, 289 (1982).
4. a. R. Schuster and A. Fratiello, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1554 (1967).  
b. A. Takahashi, *J. Phys. Soc., Japan*, **24**, 657 (1968).  
c. A. Takahashi, *ibid.*, **28**, 207 (1970).
5. J. A. Jackson, J.F. Lemons, and H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **32**, 553 (1960).
6. H. W. Baldwin and H. Taube, *ibid.*, **33**, 206 (1960).
7. M. M. Zaripov and E. A. Nikiforov, *Russian J. Phys. Chem.*, **53**, 39 (1979).
8. K. Miura, K. Hashimoto, and H. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **90**, 417 (1986).
9. R. Rogers and E. Woodbery, *J. Phys. Chem.*, **66**, 540 (1962).
10. R. A. Newmark, SERAPHIM Project #138, 19 85.
11. D-W. Fong and E. Grundwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2413 (1969).
12. C. Yoon, unpublished data.
13. J. W. Akitt, N.N. Greenwood, B.L. Khandelwal, and G.D. Lester, *J. Chem. Soc., Dalton Traas.*, **1972**, 604.
14. H.G. Hertz, H. Versmold, and C. Yoon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 577 (1983).
15. D. Hugi-Cleary, L. Helm, and A. Merbach, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 545 (1985).
16. M. Eigen and R.G. Wilkins, *Adv. Chem. Ser.*, **49**, 55 (1965).