

수용액에서 Hg^{2+} 에 의한 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺(3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine, X₂=Cl₂, (NO₂)Cl, Br₂, (NO₂)Br, (NO₃)₂) 치물의 아쿠아 반응

尹斗千·吳昌彦*·都命基

영남대학교 이과대학 화학과

(1993. 8. 23 접수)

Hg^{2+} -induced Aquation of $trans$ -[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺(3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine, X₂=Cl₂, (NO₂)Cl, Br₂, (NO₂)Br, and (NO₃)₂) Complexes in Aqueous Solution

Doo Cheon Yoon, Chang Eon Oh*, and Myung Ki Doh

Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

(Received August 23, 1993)

요약. 수용액상에서 Hg^{2+} 에 의한 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ (3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine, X₂=Cl₂, (NO₂)Cl, Br₂, (NO₂)Br, (NO₃)₂) 치물의 아쿠아 반응이 연구되었다. 생성물을 확인하고 반응메카니즘을 추정하기 위하여 크로마토그래피를 사용하였고 전자흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 네자리 리간드인 3,2,3-tet가 배위된 여러가지 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ 치물은 각각 아쿠아된 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 치물을 거쳐 cis - β -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 치물이 생성되었다. Hg^{2+} 에 의한 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 치물과 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 치물의 아쿠아 반응에 대한 메카니즘을 추정하기 위하여 속도론적 조사를 하였다. 그 결과 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 치물은 D(dissociative)-메카니즘으로 진행되었고, $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 치물은 I_d (interchange dissociative)-메카니즘으로 진행되었다. 그리고 입체화학적인 거동을 조사하기 위하여 라세미(*R,R*:*S,S*) 3,2,3-tet 대신에 키랄성이 *R,R*인 3,2,3-tet를 배위시킨 $trans$ -[Co(*R,R*-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 치물에 Hg^{2+} 를 용리시켰을 때 아쿠아 반응에 대한 원편광이색성(circular dichroism) 스펙트럼을 측정하여 그 절대구조를 확인한 결과 Δ - cis - β -[Co(*R,R*-3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 치물이 생성되었다.

ABSTRACT. Hg^{2+} -induced aquation of $trans$ -[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ (3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine, X₂=Cl₂, (NO₂)Cl, Br₂, (NO₂)Br, (NO₃)₂) complexes was investigated in aqueous solution. The products and the reaction mechanism were confirmed by chromatography, UV/Vis. spectrum, and circular dichroism (CD) spectrum. From the results, Hg^{2+} -induced aquation of 3,2,3-tet system has been produced cis - β complex via $trans$ complex. The kinetic studies on Hg^{2+} -induced aquation of $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ complex and $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ complex were also carried out to study the reaction mechanism. The results show that $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ complex undergoes the D(dissociative)-mechanism and $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ complex I_d (interchange dissociative)-mechanism. In order to confirm steric course for the reaction mechanism, Hg^{2+} -induced aquation on $trans$ -[Co(*R,R*-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ complex to which chiral *R,R*-3,2,3-tet was coordinated instead of the racemic(*R,R*:*S,S*) 3,2,3-tet was used has been examined by CD spectrum. From the results, the final complex was confirmed to be Δ - cis - β -[Co(*R,R*-3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ complex indicating the chirality was retained through whole process.

서 론

금속착물들에 대한 아쿠아 반응의 속도는 일반적으로 매우 느리므로 여러가지 촉매(산^{1~3}, 염기^{4~8} 및 금속이온^{9~14})를 사용한 아쿠아 반응이 많이 연구되고 있고, 특히 Hg^{2+} 가 가장 좋은 촉매로 알려져 있다^{9,15}. 네자리 아민 리간드인 3,2,3-tet와 이와 유사한 리간드가 배위된 여러가지 Co(III) 착물들의 합성 및 반응성등이 많이 연구되고 있고, 최근에 이들 착물들의 입체화학적인 거동에 관심이 많아지고 있다^{15~21}. *trans*-[Co(dien)(NH₃)Cl₂]⁺(dien=diethylenetriamine) 착물에 대한 산기수분해 반응에서 *trans*-위치에 있는 두 개의 Cl⁻ 중 한 개가 해리되어 *trans*- 및 *cis*-[Co(dien)(NH₃)(OH₂)Cl]²⁺ 착물의 혼합물을 거쳐 *cis*-[Co(dien)(NH₃)(OH₂)₂]³⁺ 착물로 아쿠아 반응이 진행되고, 또한 *trans*-[Co(N₄)Cl₂]⁺ 형 착물에 대한 산기수분해 반응에서 N₄가 2,2,2-tet(=3,6-diazaoctane-1,8-diamine)일 때 구조적인 변화가 100%, 2,3,2-tet(=3,7-diazanonane-1,9-diamine)일 때는 50%만이 일어나고 한 개의 Cl⁻가 해리하여 H₂O 분자가 치환된 *cis*-aquachloro 착물이 생성된다. 그러나 N₄가 2,3,2-tet, 2,3,2,3-tet(=1,4,8,11-tetraazacyclotradecane) 및 Me₆-2,3,2,3-tet(=5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotradecane)일 때는 그 구조가 유지되고 한 개의 Cl⁻가 해리하여 H₂O 분자로 치환된 *trans*-aquachloro 생성물로 됨으로써 리간드의 배위 형태에 따라 아쿠아 반응의 메카니즘이 차이가 남아 보고되었다^{22~24}. Sargeson 등¹⁰은 *cis*-[Co(en)₂Br₂]⁺ 착물에 Hg^{2+} 를 작용시켰을 때 Hg^{2+} 가 두 개의 Br⁻에 동시에 상호인력을 작용하여 *cis*-[Co(en)₂Br(OH₂)₂]²⁺ 착물과 *trans*-[Co(en)₂Br(OH₂)₂]²⁺ 착물의 혼합물이 생성되고 입체화학적인 반응경로가 그대로 유지되어 진행된다고 보고하였다. 그리고 *cis*-β-[Co(L)(CO₃)]⁺(L=2,3,2-tet, 3,2,3-tet) 착물의 산기수분해 반응이 연구되었다²⁵. 여기서 수소 이온이 리간드인 CO₃²⁻에 수소화 반응이 일어나 느리게 CO₃²⁻의 고리 열림이 일어나서 *cis*-[Co(L)(OH₂)₂]³⁺ 착물을 거쳐 *trans*-[Co(L)(OH₂)₂]³⁺ 착물이 생성된다고 한다. 그리고 *cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺(eee=1,8-diamino-3,6-dithiaoctane) 및 *cis*-[Co(eee)(OH₂)Cl]²⁺ 착물에 대한 아쿠아 반응이 여러가지 산의 농도 및 온도 변화에 대하여 연구되었고, 속

도론적 자료로부터 *cis*-[Co(eee)Cl₂]⁺ 착물의 아쿠아 반응은 D-메카니즘으로 진행되고, *cis*-[Co(eee)(OH₂)Cl]²⁺ 착물의 아쿠아 반응은 I_d-메카니즘으로 진행되어 두 착물이 서로 다른 메카니즘으로 반응이 진행된다고 보고하였다¹³.

광학 활성인 금속착물에 여러가지 산, 염기 및 금속촉매를 작용시킨 반응에서 생성물의 구조적인 변화를 광회전분산법(optical rotatory dispersion)과 원편광이색성(circular dichroism) 등을 이용하여 반응메카니즘을 규명할 수 있다. R,R- 혹은 S,S-3,2,3-tet가 Co(III)에 배위된 *trans*-[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ 착물의 원편광이색성 스펙트럼의 형태는 Co(III)에 배위된 리간드 X⁻의 성질과 착물을 둘러싸고 있는 화학적 환경에 많은 영향을 받는다고 한다¹⁹. 또한 R,R,R,R인 cyclam(=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)이 배위된 *trans*-[Co(cyclam)Cl₂]⁺ 착물의 아쿠아 반응에 있어서 입체화학적인 반응메카니즘이 연구되었다. 그 결과 75% *trans*- 및 25% *cis*-[Co(cyclam)Cl(H₂O)]²⁺ 착물이 생성되고, cyclam 리간드의 R,R,R,R 형태가 그대로 유지되어 반응이 진행된다¹⁸. 전이금속착물은 구조적인 특성에 따라서 다양한 성질을 가지고 있으므로 이의 성질을 밝히기 위하여 여러가지 연구가 활발히 진행되고 있다.

수용액에서 네자리 아민 리간드인 3,2,3-tet가 배위된 Co(III) 착물로써 *trans*-[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ (X₂=Cl₂, (NO₂)Cl, Br₂, (NO₂)Br, (NO₃)₂) 착물에 Hg^{2+} 가 촉매로 작용하였을 때 Cl⁻, Br⁻ 및 NO₃⁻가 해리되어 일어나는 아쿠아 반응에 대한 특성을 연구하였다. 생성물들을 크로마토그래피로써 분리, 확인함으로써 반응메카니즘을 추정하고, 또한 입체화학적인 거동을 조사하기 위하여 R,R-3,2,3-tet가 배위된 *trans*-[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물에 Hg^{2+} 를 작용시켰을 때 일어나는 아쿠아 반응을 원편광이색성 스펙트럼을 측정하여 반응메카니즘을 추정하였다.

실 험

착물의 합성. *trans*-[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ (X₂=Cl₂, (NO₂)Cl, Br₂, (NO₂)Br, (NO₃)₂)²⁶ 및 *trans*-[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂](ClO₄) 착물^{26,27}은 각각 문현에 의하여 합성하였고, SP-Sephadex C-25를 충진시킨 판크로 마토그래피와 전자흡수 스펙트럼(Hitachi Model

320)에 의하여 그 순수성을 확인하였다.

반응속도의 측정. 치물에 대한 관측속도상수 (k_{obs})는 분광학적 방법에 의하여 각 치물의 최대 흡수띠에 상응하는 파장을 선택하여 유사일차 반응 조건하에서 구하였다²⁸.

열역학 파라메타 중 활성화 에너지(E_a)는 Arrhenius plot의 기울기로부터 구하였고 또한 활성화 에탈피(ΔH^*) 및 활성화 엔트로피(ΔS^*)는 Eyring plot으로부터 구하였다²⁹.

모든 반응은 $NaClO_4$ 로써 이온강도를 1로 고정하여 행하였고, 촉매인 Hg^{2+} 는 묽은 $HClO_4$ 수용액에 $Hg(NO_3)_2$ 를 녹여 사용하였다.

반응 생성물의 확인. 양이온 교환수지(SP-Sephadex C-25)를 충진시킨 관($\phi 1.0 \times 30 \text{ cm}$)에 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)X_2]^+$ ($X_2 = Cl_2, (NO_2)Cl, Br_2, (NO_2)Br, (NO_3)_2$) 치물과 Hg^{2+} 를 작용시킨 생성물을 각각 흡착시켜 $NaClO_4$ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 용액으로 용리시킨다. 용리된 생성물을 전자흡수 스펙트럼을 측정하여 확인하였다.

입체화학적인 거동을 조사하기 위하여 수용액에서 $R,R-3,2,3-tet$ 가 배위된 $trans\text{-}[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 치물($2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)과 여기에 Hg^{2+} ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)를 작용시킨 후의 원편광이색성 스펙트럼은 JASCO Model J500C Automatic Spectropolarime-

ter로써 측정하였다. 각 치물의 입체특이성은 문헌^{26,27}에 의하여 확인하였다.

결과 및 고찰

수용액에서 Hg^{2+} 에 의한 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)X_2]^+$ ($X_2 = Cl_2, (NO_2)Cl$) 치물의 아쿠아 반응. Fig. 1은 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 치물의 수용액에 Hg^{2+} 를 작용시켰을 때 시간에 따른 전자흡수 스펙트럼의 변화를 도시한 것이다. 제 1흡수띠 영역에서 등흡수 점이 나타나지 않고, 제 2흡수띠 영역에서는 흡광도가 증가하다가 감소하는 양상을 보여주고 있다. 그러나 Hg^{2+} 에 의한 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 치물의 아쿠아 반응은 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 치물의 아쿠아 반응과 다른 양상을 보여주고 있다. $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 치물의 수용액에 Hg^{2+} 를 작용시켰을 때 시간에 따른 전자흡수 스펙트럼은 제 1흡수띠 영역에서 등흡수점이 나타나고, 또한 제 2흡수띠 영역에서도 등흡수점이 나타난다. 이 스펙트럼의 형태는 나중에 논의하게 될 Fig. 9의 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Br_2]^+$ 치물의 수용액에 Hg^{2+} 를 작용시켰을 때 시간에 따른 전자흡수 스펙트럼의 변화에 대한 것과 비슷한 양상을 나타내고 있다. Fig. 2는 Dasgupta 등²⁵이 보고한 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(OH_2)_2]^{3+}$ 치물(a)과 $cis\text{-}\beta\text{-}[Co(3,2,3-tet)(OH_2)_2]^{3+}$ 치물(b)의 전자흡

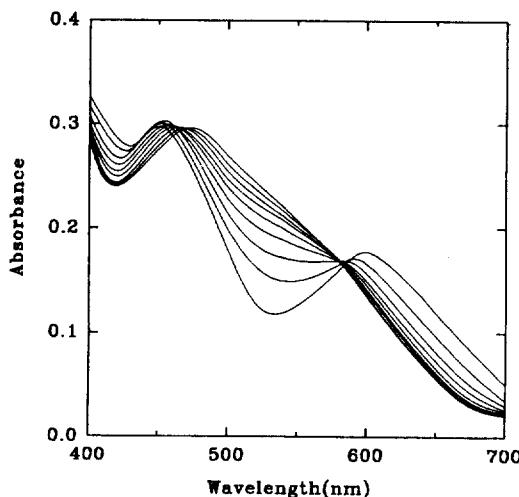


Fig. 1. Spectral change during Hg^{2+} ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-induced aquation of $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ ($3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

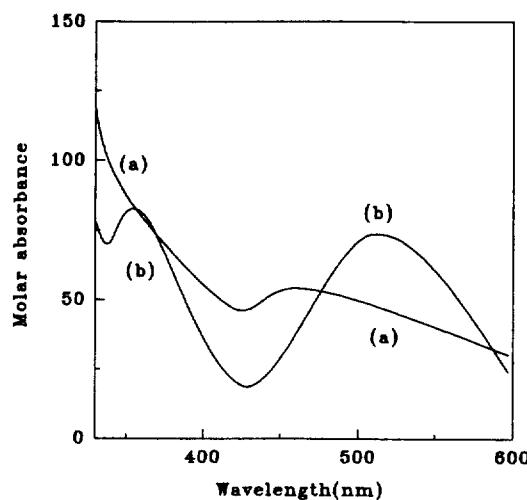


Fig. 2. UV/Vis spectra of $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(OH_2)_2]^{3+}$ (a) and $cis\text{-}\beta\text{-}[Co(3,2,3-tet)(OH_2)_2]^{3+}$ (b).²⁵

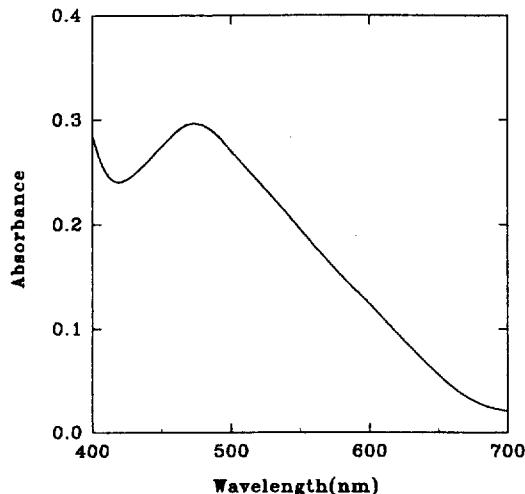


Fig. 3. UV/Vis spectrum of *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ obtained from Hg²⁺-induced aquation of *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ complex.

수 스펙트럼이다. (a)착물과 (b)착물의 전자흡수 스펙트럼의 형태는 상당히 다름을 알 수 있다. Fig. 1에서 시간이 지남에 따라 Hg²⁺와의 반응 결과 생긴 생성물의 전자흡수 스펙트럼에서 마지막 흡수띠의 형태는 Fig. 2에서 보고한 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 착물의 것과 같은 형태이다. 또한 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물에 Hg²⁺를 작용시켜 얻은 생성물을 크로마토그래피로써 분리시킨 결과 한 개의 따로 용리되었으며 생성물을 전자흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 생성물의 스펙트럼의 형태는 Fig. 2의 *trans*-착물과 비슷한 형태를 나타낸다. 그리고 Fig. 1에서와 같이 등흡수점이 나타나지 않고 이동하여 나타났을 때의 반응은 두 단계로 진행된다고 한다³⁰. 따라서 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물의 아쿠아 반응은 두 단계로 진행된다고 생각할 수 있다. 즉 제 1단계는 두 개의 Cl⁻ 중 한 개의 Cl⁻가 Hg²⁺에 의하여 해리되어 H₂O 분자가 치환된 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)Cl]²⁺ 착물이 생성되고, 제 2단계는 나머지 한 개의 Cl⁻가 Hg²⁺에 의하여 해리되어 H₂O 분자가 치환된 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 착물이 생성된다고 생각된다. *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물은 Fig. 9와 비슷하게 등흡수점이 나타나므로 Hg²⁺에 의하여 한 개의 Cl⁻가 해리되어 H₂O 분자가 치환된 *trans*-[Co

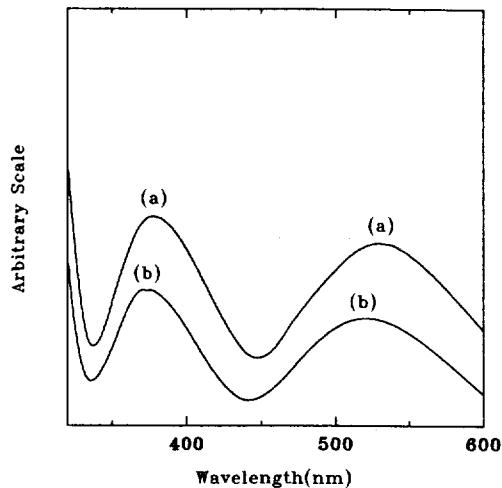


Fig. 4. UV/Vis spectra of *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ (a) and *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ (b) obtained from Hg²⁺-induced aquation of *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ and *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ complex, respectively.

(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ 착물이 생성된다고 추측된다. 일단 아쿠아된 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 및 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ 착물을 시간이 무한대로 되었을 때 얻은 최종 생성물을 크로마토그래피로써 분리시킨 결과 각각 한 개의 따로 용리되었으며 이것은 +3가 및 +2가의 생성물로 추정되었고, 생성물을 전자흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 스펙트럼의 형태는 Fig. 1의 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 착물의 형태와 상당히 다름을 알 수 있다. 최종 생성물의 전자흡수 스펙트럼의 형태는 Fig. 2에서 보고된 *cis*-β-형 착물과 비슷함을 알 수 있다. 일단 아쿠아된 *trans*-착물이 시간이 무한대로 되었을 때 이성질화 현상이 일어나 *cis*-β-형 착물로 변했다고 추측된다. N₄형 리간드가 금속이온에 배위되었을 때 생성 가능한 이성질체는 *trans*-, *cis*-β- 및 *cis*-α-형이 가능하지만 3,2,3-tet 리간드가 배위된 착물에서는 *cis*-α형은 만들어지지 않는다고 한다²⁶. 따라서 실험적인 결과에 의하여 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 및 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물이 Hg²⁺에 의하여 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 및 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ 착물이 생성되고 다시 Hg²⁺에 의하여 매우 서서히

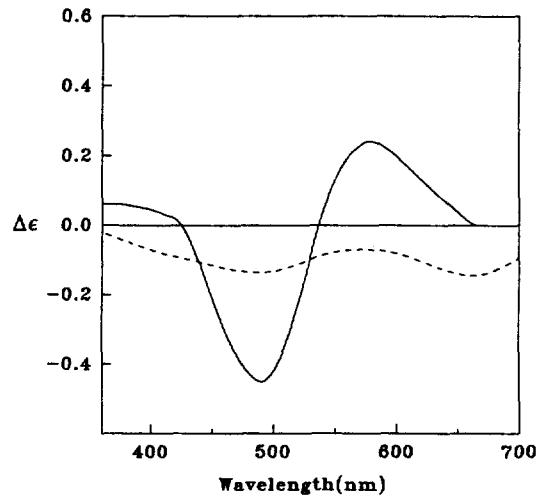


Fig. 5. CD spectra of $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ (----) and its product (—) obtained from Hg^{2+} -induced aquation.

cis- β -형 촉물이 생성된다고 볼 수 있다. $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물에 대한 산수용액상에서의 아쿠아 반응이 연구되었다²². 이때 반응은 두 개의 Cl⁻가 해리되어 H₂O 분자가 치환된 *trans*-diaqua 촉물을 거쳐 *cis*-diaqua 촉물로 진행되고 이때 평형 혼합물에서 *trans*-diaqua 촉물이 83% 생성됨이 보고되었다. 그러나 본 연구에서는 Hg^{2+} 에 의한 아쿠아 반응 결과 생긴 생성물인 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 촉물은 100% *cis*- β -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 촉물로 이성질화 현상이 일어났다.

$trans$ -[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ 촉물이 Hg^{2+} 에 의하여 아쿠아된 $trans$ -형 촉물이 생성되고 다시 *cis*- β 형 촉물이 생성되는 입체화학적 이성질화 현상을 조사하기 위하여 라세미(R,R:S,S) 3,2,3-tet 대신에 키랄성이 R,R인 3,2,3-tet가 배위된 $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물에 Hg^{2+} 를 작용시켜 원편광이색성 스펙트럼을 얻었다. Fig. 5는 $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물의 원편광이색성 스펙트럼과 이 촉물에 Hg^{2+} 를 가하였을 때 생성되는 생성물을 측정한 원편광이색성 스펙트럼이다. $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물의 원편광이색성 스펙트럼은 3,2,3-tet ($H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$)에서 이차 질소 원자의 키랄성이 때문에 나타난다. 그리고 Fig. 6은 키랄인 3,2,3-tet가 Co(III)에 배위하였을 때 생성 가

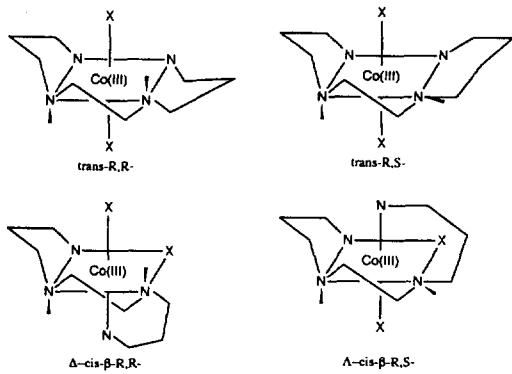


Fig. 6. Possible isomers of the system [Co(3,2,3-tet)X₂]ⁿ⁺.²⁶

능한 이성질체이다. *trans*-R,R-, *trans*-R,S-, Δ -*cis*- β -R,R- 및 Δ -*cis*- β -R,S-형 이성질체가 가능하고 *trans*-R,R-형은 Δ -*cis*- β -R,R-형 이성질체로, *trans*-R,S-형은 Δ -*cis*- β -R,S-형 이성질체로 각각 이성질화가 일어난다고 한다²⁶. $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물에 Hg^{2+} 를 가하였을 때 생성물의 원편광이색성 스펙트럼은 $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물의 것과 차이가 남을 알 수 있다. 즉 원편광이색성 스펙트럼의 $\Delta\epsilon$ 이 크게 변화하였다. $\Delta\epsilon$ 이 크게 된다는 것은 구조적인 변형이 일어났음을 의미한다. Fig. 5의 결과로부터 아쿠아 반응 동안에 R,R-3,2,3-tet의 키랄성이 그대로 유지되고 절대구조가 Δ 형인 *cis*- β -촉물로 반응이 진행됨을 의미하고 원편광이색성 스펙트럼의 형태가 문헌^{26,27}의 결과와 일치하였다. 또한 $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물에 Hg^{2+} 를 작용시켜 얻은 생성물을 크로마토그래피에 의해 용리시킨 결과 생성물은 한 개의 따로 용리되었으며 +3 가의 생성물로 추정되었다. 따라서 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물이 Hg^{2+} 에 의하여 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 촉물이 생성되고 다시 Hg^{2+} 에 의하여 매우 서서히 *cis*- β -형 촉물이 생성되는 것을 확인하였다. 그리고 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 촉물은 R,R-3,2,3-tet를 사용하여 아쿠아 반응에 대한 원편광이색성 스펙트럼의 측정은 안하였으나 앞으로 논의하게 될 속도론적 결과로 볼 때 $trans$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물의 아쿠아 반응과 동일한 입체화학적인 반응 경로를 태할 것이라고 추측된다. 즉 아쿠아 반응 동안에 R,R-3,2,3-tet의 키랄성이 그대로 유지

Table 1. k_{obs} for various concentrations of $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)X_2]^+$ ($X_2 = Cl_2$ and $(NO_2)Cl$) complexes at a concentration of Hg^{2+} ^a on Hg^{2+} -induced aquation

Complex	$10^3 [complex]/mol \cdot dm^{-3}$	$10^4 k_{obs}/s^{-1}$
$trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$	3.5	13.487
	4.5	13.130
	5.5	13.480
	6.5	13.163
$trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$	0.8	14.728
	1.4	14.088
	1.8	14.388
	2.2	14.075
	2.6	14.547

^aThe concentration is $0.05 mol \cdot dm^{-3}$.

Table 2. Reaction order of the $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)X_2]^+$ ($X_2 = Cl_2$ and $(NO_2)Cl$) complexes on Hg^{2+} ^a-induced aquation

Complex	$-\ln [complex]$	$-\ln v$	Reaction order
$trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$	5.655	4.851	1.02
	5.404	4.612	
	5.203	4.412	
	5.036	4.218	
$trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$	7.131	6.053	0.90
	6.571	5.517	
	6.320	5.322	
	6.119	5.161	
	5.952	4.975	

^aThe concentration is $0.05 mol \cdot dm^{-3}$.

되고 절대구조가 Δ 형인 $cis\text{-}\beta$ -착물이 생성되리라 추측된다.

또한 Hg^{2+} 에 의한 3,2,3-tet계 Co(III) 착물들의 아쿠아 반응에 대한 메카니즘을 확인하기 위하여 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물의 아쿠아 반응 결과 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(OH_2)_2]^{3+}$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)(OH_2)]^{2+}$ 착물이 생성되는데 대한 속도 조사를 하였다. Table 1은 Hg^{2+} 의 농도를 고정시키고 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물의 농도를 변화시켰을 때 관측속도 상수의 값을 나타내었다. Table 2는 일정한 Hg^{2+} 의 농도에서 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착

Table 3. k_{obs} for various concentrations of Hg^{2+} at a concentration of $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)X_2]^+$ ($X_2 = Cl_2$ ^a and $(NO_2)Cl$)^b complexes on Hg^{2+} -induced aquation

Complex	$[Hg^{2+}]/mol \cdot dm^{-3}$	$10^4 k_{obs}/s^{-1}$
$trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$	0.04	11.260
	0.05	13.487
	0.07	15.342
	0.10	17.783
	0.12	20.350
	0.12	32.550
$trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$	0.04	11.303
	0.05	14.088
	0.07	17.383
	0.10	27.750
	0.12	32.550

^{a,b}Concentration are $3.5 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ and $1.4 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$, respectively.

물의 반응 차수를 나타낸 것이다. 여기서 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물의 반응 차수가 각각 1.02 및 0.90으로써 1차로 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. Table 1 및 2의 결과로부터 Hg^{2+} 의 존재하에서 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물에 대한 아쿠아 반응이 유사일차반응으로 진행되었다. 따라서 Hg^{2+} 에 의한 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물의 반응 속도는 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

$$-d[complex]/dt = k_{obs}[complex] \quad (1)$$

착물의 Hg^{2+} 에 대한 반응 의존성을 알아보기 위하여 여러 가지 농도의 Hg^{2+} 에 대한 착물의 관측속도 상수의 값을 구하였다. Table 3은 여러 가지 농도의 Hg^{2+} 에 대한 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물의 관측속도 상수의 값이다. 여기서 Hg^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 관측속도 상수의 값이 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 Table 3의 결과로부터 Hg^{2+} 의 농도에 대한 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물의 관측속도 상수의 값을 도시한 것이다. Table 3 및 Fig. 7에서 볼 때 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)Cl_2]^+$ 및 $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$ 착물은 Hg^{2+} 의 농도에 의존함을 알 수 있다. $trans\text{-}[Co(3,2,3-tet)(NO_2)Cl]^+$

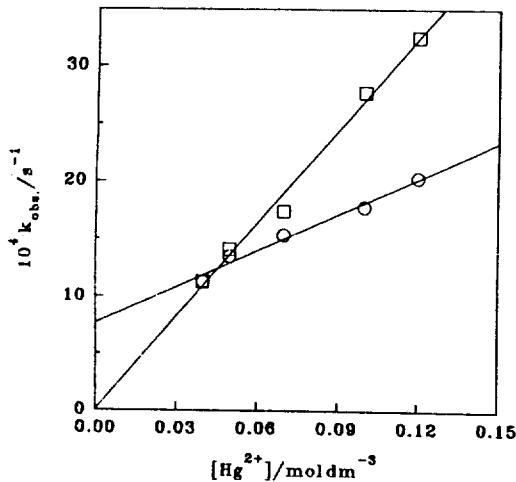
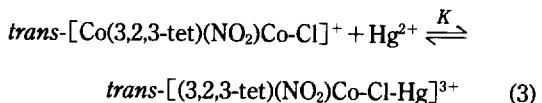


Fig. 7. Dependence of k_{obs} upon the concentration of Hg^{2+} . *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ (○), *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ (□).

착물의 일정한 농도하에서 Hg^{2+} 의 농도 변화에 대한 Hg^{2+} 의 반응차수를 Table 4에 나타내었다. *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물에 대한 Hg^{2+} 의 반응차수의 값은 0.97로써 1차로 진행되었고 Fig. 7에서 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물에 대한 절편은 거의 0의 값을 나타내므로 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물의 아쿠아 반응은 속도론적인 결과로부터 식 (1)을 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$-d[\text{complex}]/dt = k[\text{complex}][Hg^{2+}] \quad (2)$$

Hg^{2+} 에 의한 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물의 반응메카니즘과 이로부터 구한 속도식을 각각 식 (3) 및 식 (4)와 같이 제안할 수 있다. 여기서 k_2K (K =회합상수)를 식 (2)의 k 라 하면 제안된 메카니즘에서의 속도식과 실험식은 일치하고 있다.



따라서 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물의 아쿠아 반응은 I_d -메카니즘으로 진행된다고 볼 수 있고,

Table 4. Reaction order of Hg^{2+} for *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ complex on Hg^{2+} -induced aquation

[complex]/mol·dm ⁻³	−ln [Hg ²⁺]	−ln k_{obs}	Reaction order
<i>trans</i> -[Co(3,2,3-tet)(NO ₂)Cl] ⁺	3.219 2.996 2.659 2.303 2.120	6.785 6.565 6.355 5.887 5.728	0.97

^aThe concentration is 1.4×10^{-3} mol·dm⁻³.

Table 5. Activation parameters for Hg^{2+} -induced aquation of *trans*-[Co(3,2,3-tet)X₂]⁺ ($X_2 = Cl_2$ and (NO₂)Cl) complexes

Complex	E_a (kcal·mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (e.u.)
<i>trans</i> -[Co(3,2,3-tet)Cl ₂] ⁺	19.18	18.58	-3.32
<i>trans</i> -[Co(3,2,3-tet)(NO ₂)Cl] ⁺	12.79	12.18	-24.67

또한 Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 ΔS^\ddagger 의 값이 -24.67 e.u.이므로 제안된 I_d -메카니즘이 타당함을 알 수 있다. 그리고 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물에 대한 Hg^{2+} 의 반응차수의 값은 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 착물에 대한 것과는 다르게 결정할 수 없었고, Fig. 7에서 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물에 대한 절편은 어떤 값을 가지고 있으므로 식 (2) 및 식 (4)와 같이 반응이 진행되지 않고 더 복잡한 메카니즘으로 진행된다고 볼 수 있고 Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 ΔS^\ddagger 의 값이 -3.32 e.u.이므로 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물에서 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 착물로 생성되는 아쿠아 반응은 D-메카니즘으로 진행되는 것 같다. Sargeson 등²³은 산가수분해 반응에서는 Fig. 8과 같이 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물에 한 개의 Cl⁻가 해리된 5배위 중간체로부터 각각 (1), (2), (3)의 방향으로 H₂O 분자가 공격하였을 때 (a), (b), (c)의 착물이 생성되고 (2)의 방향으로 H₂O 분자가 공격할 때는 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)Cl]²⁺ 착물이 생성되지만 (1) 혹은 (3)의 방향으로 공격할 때는 *trans*-[Co(3,2,3-tet)(OH₂)Cl]²⁺ 착물이 생성되었다. 본 연구에서는 앞으로 논의한 바와 같이 *trans*-[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 착물은

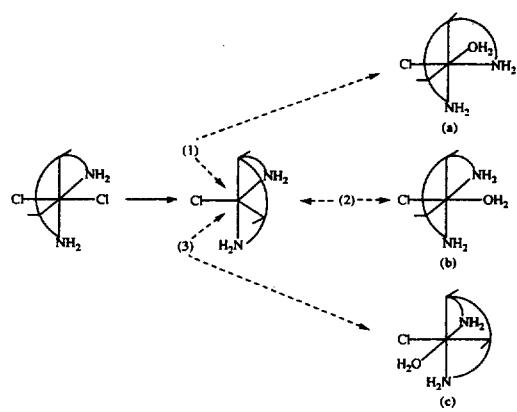


Fig. 8. Possible reaction path on aquation of $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Cl}_2]^+$.²³

아쿠아된 *trans*형이 생성되었으므로 Hg^{2+} 에 의하여 한 개의 Cl^- 가 해리되고 나머지 한 개의 Cl^- 가 해리되어 H_2O 분자가 각각 (2)의 방향으로 공격하여 5배의 중간체로 되어 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ 착물이 생성되었으므로 D-메카니즘으로 반응이 진행되는 것이 타당하다. 그리고 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)\text{Cl}]^+$ 착물은 I_d -메카니즘으로 진행되므로 5배의 중간체가 형성되지 않고 Cl^- 와 H_2O 분자가 서로 치환되어 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)(\text{OH}_2)]^{2+}$ 착물이 생성되었다고 볼 수 있다.

수용액에서 Hg^{2+} 에 의한 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{X}_2]^+$ ($\text{X}_2 = \text{Br}_2, (\text{NO}_2)\text{Br}, (\text{NO}_3)_2$) 착물의 아쿠아 반응. Fig. 9는 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$ 착물의 수용액에 Hg^{2+} 를 작용시켰을 때 시간에 따른 전자흡수 스펙트럼의 변화를 도시한 것이다. 여기서 시간이 지남에 따라 스펙트럼의 변화가 일어났고, 등흡수점이 나타난 것을 볼 수 있다. 또한 Hg^{2+} 에 의한 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)\text{Br}]^+$ 및 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_3)_2]^+$ 착물의 아쿠아 반응도 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$ 착물의 아쿠아 반응과 동일한 전자흡수 스펙트럼을 나타내었다. 두 개의 등흡수점은 반응이 한 단계로 일어남을 의미한다³¹. 따라서 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$, $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)\text{Br}]^+$ 및 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_3)_2]^+$ 착물에 Hg^{2+} 를 가하였을 때 전자흡수 스펙트럼에서 두 개의 등흡수점이 나타나므로 한 단계로 반응이 진행되리라 추측된다. Fig. 9에서 시간이 지남에 따라 Hg^{2+} 와의 반응 결과 생긴

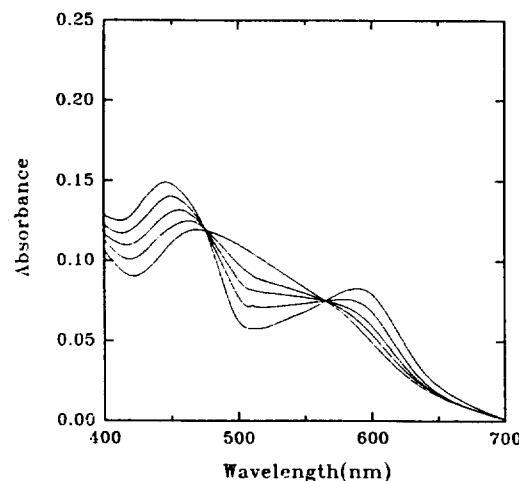


Fig. 9. Spectral change during Hg^{2+} ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-induced aquation of $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$ ($2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

마지막 생성물의 흡수띠의 형태는 Fig. 2에서 보고된 *trans*-착물과 비슷한 형태로 나타났다. 이것은 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$ 및 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_3)_2]^+$ 착물의 아쿠아 반응이 Hg^{2+} 를 가하였을 때 두 개의 Br^- 및 NO_3^- 가 동시에 해리되어 H_2O 분자가 치환되거나 혹은 Hg^{2+} 를 가함과 동시에 한 개의 Br^- 및 NO_3^- 가 아주 빠르게 해리되어 H_2O 분자가 치환되고 그 뒤 두 번째 Br^- 및 NO_3^- 가 해리되어 H_2O 분자가 치환된 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ 착물이 생성된다고 볼 수 있다. 그리고 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)\text{Br}]^+$ 착물은 Br^- 가 해리되고 H_2O 분자가 치환된 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)(\text{OH}_2)]^{2+}$ 착물이 생성된다고 볼 수 있다. 일단 아쿠아된 *trans* 착물은 시간이 무한대로 되었을 때 얻은 최종 생성물을 크로마토그래피로써 분리시킨 결과 각각 한 개의 띠로 용리되었으며 이것은 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$ 착물과 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_3)_2]^+$ 착물의 생성물은 +3가, $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)\text{Br}]^+$ 착물의 생성물은 +2가로 추정되고, 최종 생성물에 대한 전자흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 10에서 최종 생성물의 전자흡수 스펙트럼의 형태는 Fig. 2에서의 *cis*- β -착물의 전자흡수 스펙트럼과 비슷한 형태를 나타내었다. 따라서 $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})\text{Br}_2]^+$, $\text{trans-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_2)\text{Br}]^+$ 및 trans-

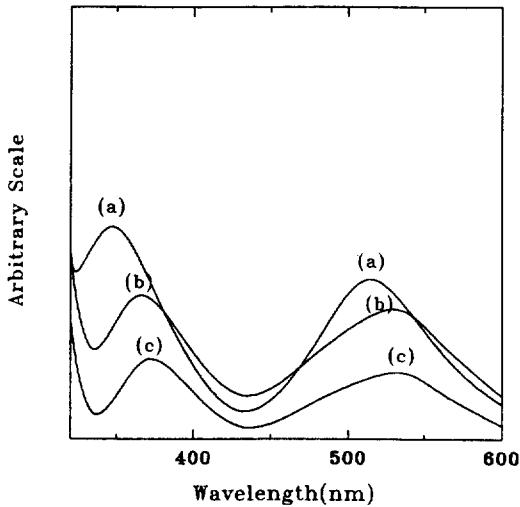


Fig. 10. UV/Vis spectra of cis - β -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ (a) and cis - β -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ (b, c) obtained from Hg^{2+} -induced aquation of $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Br]⁺, $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Br]⁺, and $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₃)₂]⁺ complex, respectively.

[Co(3,2,3-tet)(NO₃)₂]⁺ 촉물이 Hg^{2+} 에 의하여 각각 Br⁻ 및 NO₃⁻가 해리되고 H₂O 분자가 치환된 $trans$ -촉물이 생성되고 서서히 cis - β -촉물로 이성질화가 일어난다고 볼 수 있다.

결론적으로 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물에 Hg^{2+} 를 가하였을 때 먼저 한 개의 Cl⁻가 해리되어 H₂O 분자가 치환되고 나머지 한 개의 Cl⁻가 해리되어 H₂O 분자가 치환된 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 촉물을 거쳐 cis - β -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 촉물로 이성질화 현상이 일어나고, $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]⁺ 촉물은 한 개의 Cl⁻가 해리되어 H₂O 분자가 치환된 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ 촉물을 거쳐 역시 cis - β -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ 촉물로 이성질화 현상이 일어난다고 볼 수 있다. 생성물을 크로마토그래피와 전자흡수 스펙트럼을 측정하여 확인하였다. 또한 Hg^{2+} 에 의하여 cis - β -형 촉물이 생성되는 것을 확인하고 입체화학적인 거동을 조사하기 위하여 키랄성이 R,R 인 3,2,3-tet가 배위된 $trans$ -[Co(R,R -3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물에 Hg^{2+} 를 작용시켜 원편광이색성 스펙트럼을 측정하였다. 반응은 R,R -3,2,3-tet의 키랄성이 그대로 유지되고 절대구조가 Δ 형인 cis - β -촉물로 반응이 진행되었다. 그리고

아쿠아 반응메카니즘을 확인하기 위하여 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 및 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]²⁺ 촉물에 대한 속도 조사를 하였다. 그 결과 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 촉물의 아쿠아 반응은 D-메카니즘으로 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]²⁺ 촉물은 I_d -메카니즘으로 진행되었다.

$trans$ -[Co(3,2,3-tet)Br]⁺ 및 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)₂]⁺ 촉물의 아쿠아 반응은 Hg^{2+} 를 가함과 동시에 두 개의 Br⁻ 및 NO₃⁻가 동시에 해리되어 H₂O 분자가 치환되거나 혹은 한 개의 Br⁻ 및 NO₃⁻가 아주 빠르게 해리되어 H₂O 분자가 치환되고 그 뒤 두번째 Br⁻ 및 NO₃⁻가 해리되어 H₂O 분자가 치환된 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(OH₂)₂]³⁺ 촉물이 생성된다고 볼 수 있다. 또한 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Br]⁺ 촉물은 Br⁻가 해리되고 H₂O 분자가 치환된 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)(OH₂)]²⁺ 촉물이 생성된다. 이것은 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Br]⁺, $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Br]⁺ 및 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₃)₂]⁺ 촉물에서 Co(III)-Br 및 Co(III)-ONO₂의 결합강도가 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)Cl₂]⁺ 및 $trans$ -[Co(3,2,3-tet)(NO₂)Cl]²⁺ 촉물에서 Co(III)-Cl의 결합강도보다 약하기 때문이라고 볼 수 있다. 이어서 아쿠아된 $trans$ -촉물은 cis - β -촉물로 이성질화 현상이 일어난다.

본 연구는 1992년도 교육부 기초과학육성 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- D. A. Buckingham, W. Marty, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **13**, 2165 (1974).
- J. L. Laird and R. B. Jordan, *ibid.*, **21**, 855 (1982).
- N. J. Curtis and G. A. Lawrence, *ibid.*, **25**, 1033 (1986).
- D. A. House and M. L. Tobe, *JCS Dalton Trans.*, 853 (1989).
- D. A. House, *Inorg. Chem.*, **27**, 2587 (1988).
- D. A. Buckingham, C. R. Clark, and T. W. Lewis, *ibid.*, **18**, 1985 (1979).
- J. Lichtig and M. L. Tobe, *ibid.*, **17**, 2442 (1978).
- E. Ahmed and M. L. Tobe, *ibid.*, **13**, 2956 (1974).
- M. J. Blandamer, J. Burgess, and R. I. Haines,

- JCS Dalton Trans.*, 607 (1980).
10. W. G. Jackson and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **27**, 1348 (1978).
 11. J. Burgess and S. J. Cartwright, *JCS Dalton Trans.*, 1561 (1976).
 12. S. F. Chan and S. L. Tan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2161 (1976).
 13. J. L. Armstrong, M. J. Blandamer, and J. Burgess, A. Chew, *ibid.*, **43**, 173 (1980).
 14. D. A. Buckingham, D. M. Foster, L. G. Marzilli, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **9**, 11 (1970).
 15. 上野景平, “キレート化學”, Vol. 3, p. 211, 南江堂, 1977.
 16. D. A. Buckingham, C. R. Clark, and W. S. Webley, *Inorg. Chem.*, **30**, 466 (1991).
 17. Y. Yamamoto, H. Kudo, and E. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1051 (1983).
 18. C. J. Cooksey and M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **17**, 1558 (1978).
 19. B. Bosnich and J. M. Harrowfield, *ibid.*, **14**, 828 (1975).
 20. B. Bosnich and J. M. Harrowfield, *ibid.*, **14**, 847 (1975).
 21. B. Bosnich and J. M. Harrowfield, *ibid.*, **14**, 853 (1975).
 22. M. C. Couldwell and D. A. House, *ibid.*, **13**, 2949 (1974).
 23. R. Nithyananthan and M. L. Tobe, *ibid.*, **8**, 1589 (1969).
 24. D. Alexander and H. Hamilton, *ibid.*, **8**, 2131 (1969).
 25. F. D. Baeta, S. A. Bajue, and T. P. Dasgupta, *J. C. S. Dalton*, 599 (1990).
 26. B. Bosnich, J. M. Harrowfield, and H. Boucher, *Inorg. Chem.*, **14**, 815 (1975).
 27. B. Bosnich and J. M. Harrowfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 899 (1972).
 28. H. E. Avery, “Basic Reaction Kinetics and Mechanisms”, Chap. 2, Macmillan Press, London, 1974.
 29. J. D. Atwood, “Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms”, p. 16, Brooks/Cole, 1985.
 30. K. Miyoshi, N. Katoda, and H. Yoneda, *Inorg. Chem.*, **22**, 1839 (1983).
 31. M. L. Tobe and C. K. Williams, *ibid.*, **15**, 918 (1976).