

# 核磁気共鳴法による一次元複核錯体 $A_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ (A: K, $NH_4$ , Cs; X: Cl, Br, I) の原子価構造の研究

和歌山大学教育学部 木村 憲 喜\*

2003年10月10日受理

## Valence Structure in One-Dimensional Binuclear Complexes, $A_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ (A: K, $NH_4$ , Cs; X: Cl, Br, I), Studied by Nuclear Magnetic Resonance

Noriyoshi Kimura\*

Department of Chemistry, Faculty of Education, Wakayama University,  
Sakaedani, Wakayama 640-8510, Japan

### Abstract

$^{31}P$  MAS NMR spectra were measured on  $-X-Pt-Pt-X-Pt-Pt-X-$  type complexes,  $A_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$  (A: K,  $NH_4$ , Cs; X: Cl, Br, I). In these complexes, two kinds of  $^{31}P$  resonance lines observed at  $\delta = 50-70$  and  $20-40$  ppm, whose values are close to those in the monomer  $Pt^{2+}$  and  $Pt^{3+}$  complexes, respectively. From the analyses of spectra and spin-lattice relaxation times  $T_1$ , a mixed-valence  $-X-Pt^{2+}-Pt^{2+}-X-Pt^{3+}-Pt^{3+}-X-$  structure was concluded for  $K_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ ,  $(NH_4)_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$  and  $Cs_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4]$ .

### 1. 序論

低次元構造を持つ化合物における鎖上の電子スピン挙動は $trans$ -polyacetyleneについての研究がよく知られている。この系では、一重結合と二重結合が交互に存在しているがもしこの規則性がくずれて、一重結合が隣り合った構造が生成すると、そこに不対電子ができて電子スピンの非局在化が期待される。この非局在化電子の一次元運動をソリトンモデルで

説明しようとする試みはSu-Schrieffer-Heegerの論文<sup>1)</sup>で報告されている。

ハロゲン架橋一次元金属錯体は一次元鎖上にハロゲン原子と金属原子が交互に連なっており、鎖の間隔が比較的広いために優れた一次元系として興味を持たれている。また、 $-X-M^{2+}-X-M^{3+}-X-$  (M: Pt, Pd; X: Cl, Br, I)のような原子価構造をとる一次元金属錯体<sup>2-4)</sup>では、polyacetyleneと全く同じ機構でソリトンの存

在が予想され、これまでさまざまな測定<sup>4,6)</sup>が行われている。

最近、一次元鎖中に金属-金属結合をもつ新しい型のハロゲン架橋錯体-X-M-M-X-M-M-X-(1)が合成された<sup>7,9)</sup>。この系は上記の-X-M-X-M-X-(2)型に比べ電子がより広範囲に非局在化することが期待され、実際(2)よりも大きな電気伝導度<sup>9,10)</sup>が得られている。

本研究では、(1)の鎖状構造を有する $A_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ <sup>8,11-13)</sup> (A: K, NH<sub>4</sub>, Cs; X: Cl, Br, I)を取り上げる。本錯体のPtの原子価は現在のところ明らかにされておらず、架橋ハロゲンの歪み具合によって(a)-(d)の4通りの可能性が考えられる。

(a) -X-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>2+</sup>-X-Pt<sup>3+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-X-

(b) -X-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-X-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-X-

(c) -X-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-X-Pt<sup>3+</sup>-Pt<sup>2+</sup>-X-

(d) -X-Pt<sup>2.5+</sup>-Pt<sup>2.5+</sup>-X-Pt<sup>2.5+</sup>-Pt<sup>2.5+</sup>-X-

本研究では、<sup>31</sup>P固体高分解能NMR法を用いて $A_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ のPt原子価状態を明らかにすることを試みた。すでに、A=NH<sub>4</sub>については文献14で報告しているが、今回新たに、 $K_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ 、 $(NH_4)_4[Pt_2I(P_2O_5H_2)_4] \cdot 4H_2O$ 、 $Cs_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4]$ の合成に成功したので、以前報告したNH<sub>4</sub>塩の結果<sup>14)</sup>と併せて報告する。

## 2. 実験

### 2.1 $K_4[Pt^II_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ , $Ba_2[Pt^II_2(P_2O_5H_2)_4]$ の合成<sup>15-17)</sup>

$K_2PtCl_4$  3 gを50mlの水に溶かし、それに垂リン酸12 gを加えよくかき混ぜて溶かした。これを湯浴上で2時間反応させた。その後、オイルバス(120℃)で4-5時間加熱し、蒸発乾固さ

せ、ビーカーの底に黄緑色結晶を得た。 $Ba_2[Pt_2(P_2O_5H_2)_4]$ は、 $K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4]$ 水溶液に過剰の $Ba(NO_3)_2$ 固体を加え、目的物の沈殿を得た。

### 2.2 $K_4[Pt^III_2Cl_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ の合成<sup>16,17)</sup>

$K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1 gを10 mlの水に溶かし、5 mlの36 wt% HClと5 mlの30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を入れて室温でしばらくかき混ぜた。その後、1時間程度湯浴上で加熱し、Cl<sub>2</sub>を取り除いた。温かいうちにKClを1-2 g入れてしばらくかき混ぜると黄色の $K_4[Pt_2Cl_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ が析出した。

### 2.3 $K_4[Pt^III_2Br_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ の合成<sup>16,17)</sup>

$K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1 gを水10 mlに溶かし、5 mlの47 wt% HBrと5 mlの30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を入れた。直ちに、Br<sub>2</sub>が発生した。20-30分攪拌させた後、少し加熱しBr<sub>2</sub>を完全に除去した。温かいうちにKBrを1-2 g入れてかき混ぜると赤色の $K_4[Pt_2Br_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ が析出した。

### 2.4 $K_4[Pt^III_2I_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ の合成

$K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1 gを300 mlのナス型フラスコに入れ、水50 mlを混ぜて溶かした。これに1 gのI<sub>2</sub>及びメタノール50 mlを加えた。これをロータリーエバポレータで蒸発乾固させ、これにエーテルを入れて目的の結晶を取り出した。茶色の結晶 $K_4[Pt_2I_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ が得られた。

### 2.5 $K_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ (polymer)の合成<sup>8,11,12)</sup>

$K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1 gと $K_4[Pt_2Cl_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1 gを20 mlの水に加え、激しくかき混ぜ、温度を上げて完全に溶かした。それに、4-5 gのKNO<sub>3</sub>を加えた。かき混ぜながら冷やすと緑

色結晶 $K_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ が析出した。

## 2.6 $A_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4]$ (A: NH<sub>4</sub>, Cs) (polymer) の合成<sup>8)</sup>

$K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1gと $K_4[Pt_2Cl_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  1gを10-15mlの水に加え、激しくかき混ぜ、温度を上げて完全に溶かした。これに、 $NH_4NO_3$ を4-5gを加え、冷やすと $(NH_4)_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4]$ 結晶が析出した。 $(NH_4)_4[Pt_2Br(P_2O_5H_2)_4]$ と $(NH_4)_4[Pt_2I(P_2O_5H_2)_4] \cdot 4H_2O$ も同様な方法で合成を行った。Cs塩は $CsNO_3$ を過剰に加えることにより得た。

## 2.7 $^{31}P$ MAS NMRの測定

NMR測定にはBruker社製MSL-300 ( $\omega_0 = 121.496$  MHz)を使用した。MASの回転周波数は4-7 kHzとし、 $^{31}P$ の化学シフトは85%  $H_3PO_4$ を外部標準とした。スピン-格子緩和時間 $T_1$ は、飽和回復法を用いて200-300Kの温度領域で行った。

## 3. 結果・考察

### 3.1 $K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ <sup>14)</sup>, $Ba_2[Pt_2(P_2O_5H_2)_4]$ <sup>14)</sup>

図1に示したスペクトルにおいて、K塩 ( $65 \pm 2.0$  ppm)、Ba塩 ( $66 \pm 2.0$  ppm) それぞれに鋭いピークが観測された。大きなピークの両側には $^{195}Pt$  ( $I = 1/2$ 天然存在比33.7%)とカップリングしたダブレットのピークが見られた。このピークからカップリング定数 $J(^{195}Pt-^{31}P)$ を $3.4 \pm 0.1$  kHz (K塩)、 $3.2 \pm 0.5$  kHz (Ba塩)と見積もった。これらの化学シフト、 $J(^{195}Pt-^{31}P)$ 値は溶液の結果<sup>17)</sup>とほぼ一致した。

### 3.2 $K_4[Pt_2X_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ <sup>14)</sup>

図2からIII価錯体(クロロ錯体 $12 \pm 0.6$ 、 $15 \pm 0.9$ 、 $17 \pm 0.8$ 、 $24 \pm 1.0$  ppm、ブromo錯体 $27 \pm$

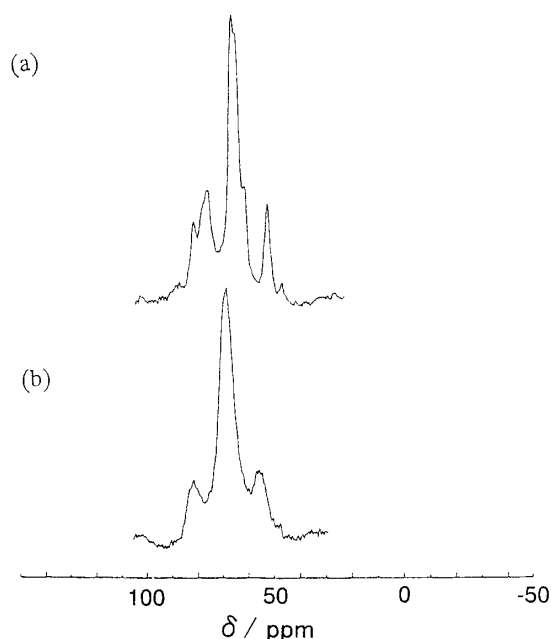


図1  $Pt^{IV}$ 錯体 $K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ (a)、 $Ba_2[Pt_2(P_2O_5H_2)_4]$ (b)の $^{31}P$  MAS NMRスペクトル<sup>14)</sup>。ピークの両側に $^{195}Pt$ とカップリングしたダブレットが見られる。

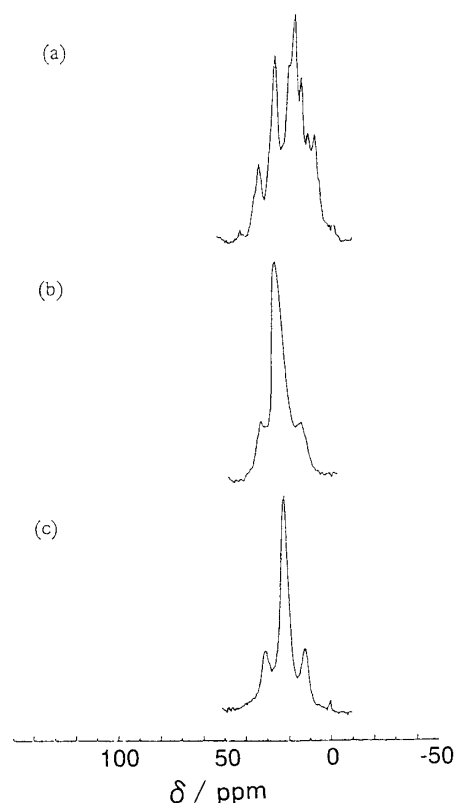


図2  $Pt^{III}$ 錯体 $K_4[Pt_2X_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$  (X: Cl(a), Br(b), I(c))の $^{31}P$  MAS NMRスペクトル<sup>14)</sup>。

$3.0$  ppm、ヨード錯体 $21 \pm 2.5$  ppm)は、II価錯体に比べ高磁場側にピークが存在することが明らかになった。

また、ブロモ、ヨード錯体のスペクトルから結晶中のPは全て等価であることが本NMR測定から明らかとなり、これはX線構造解析の結果<sup>11)</sup>と一致した。カップリング定数 $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ はブロモ、ヨード錯体ともに $2.2 \pm 0.5$  kHzとなり、II価錯体に比べ小さくなった。化学シフト $\delta(^{31}\text{P})$ 、 $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ 値は溶液で測定されている値(クロロ錯体 $\delta(^{31}\text{P}) = 27.96$  ppm<sup>18)</sup>、 $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2.086$  kHz<sup>18)</sup>、ブロモ錯体 $\delta(^{31}\text{P}) = 24.01$  ppm<sup>18)</sup>、 $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2.100$  kHz<sup>18)</sup>、ヨード錯体 $\delta(^{31}\text{P}) = 18.01$  ppm<sup>18)</sup>、 $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2.139$  kHz<sup>18)</sup>とほぼ一致した。クロロ錯体はブロモ、ヨード錯体と比べて複雑なスペクトルが得られた。これは結晶学的に非等価なPが4種類存在するためでX線構造解析の結果<sup>16)</sup>に一致する。また、クロロ錯体で最も高磁場側にあるピークが12 ppm、最も低磁場側が24 ppmとなり、Pの結晶場からの影響は化学シフトにして12 ppmであることがスペクトルから明らかになった。以上の測定結果からII価錯体はIII価錯体より化学シフトが低磁場側にあることがわかった。

### 3.3 $\text{K}_4[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

基本骨格がII価錯体、III価錯体の化学シフトを基にしてpolymerの原子価状態を決定することを試みた。鎖上のPtの原子価が中間状態(d)-Cl-Pt<sup>2.5+</sup>-Pt<sup>2.5+</sup>-Cl-Pt<sup>2.5+</sup>-Pt<sup>2.5+</sup>-Cl-の場合を仮定するとpolymerの化学シフトはPt<sup>2+</sup>(65-66 ppm)とPt<sup>3+</sup>(12-24 ppm)錯体とは異なる化学シフト値をとるはずでPtの原子価状態を明確に識別できる。

図3に $\text{K}_4[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の<sup>31</sup>P MAS NMRスペクトルを示す。 $\delta = 34 \pm 3$ 、 $65 \pm 2$  ppmに鋭い2種類のPピークが観測され、2本の化学シフト値はそれぞれII価、III価錯体に相当する値となった(表1)。

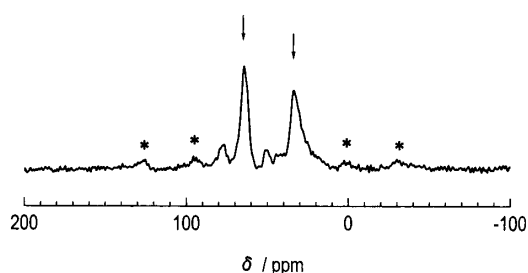


図3  $\text{K}_4[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の<sup>31</sup>P MAS NMRスペクトル。\*はspinning side bandを表し、矢印は34と65ppmの位置を示す。

表1 Pt<sup>II</sup>、Pt<sup>III</sup>、一次元polymer錯体の室温における<sup>31</sup>P MAS NMRの化学シフト( $\delta(^{31}\text{P})$ )とカップリング定数( $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ )。シフト値は全て85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ を標準とした。

compound	$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	$J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})/\text{Hz}$
$\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	65	3.4
$\text{Ba}_2[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{14}$	66	3.2
$\text{K}_2[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	12 15 17 24	
$\text{K}_2[\text{Pt}_2\text{Br}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	27	2.2
$\text{K}_2[\text{Pt}_2\text{I}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	21	2.2
$\text{K}_2[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34 65	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{14}$	27 38 59 70	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2\text{Br}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{14}$	24 36 53 65	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2\text{I}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22 33 52 64	
$\text{Cs}_2[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]$	30 38 67 73	
$\text{Cs}_2[\text{Pt}_2\text{Br}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]$	23 36 60 71	
$\text{Cs}_2[\text{Pt}_2\text{I}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]$	21 34 54 66	

したがって、 $\text{K}_4[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はII価とIII価の混合原子価状態 (a)-Cl-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>2+</sup>-Cl-Pt<sup>3+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-Cl-、(b)-Cl-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-Cl-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-Cl-、(c)-Cl-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-Cl-Pt<sup>3+</sup>-Pt<sup>2+</sup>-Cl-のいずれかのモデルを取っていると考えられる。

次に、これら三つのモデルのいずれかを決定するために<sup>31</sup>Pスピン-格子緩和時間 $T_1$ を測定した。(a)のモデルはPt<sup>3+</sup>上の不対電子と隣のPt<sup>3+</sup>の不対電子がペアを作り反磁性的になると考えられる。しかし、(b)、(c)モデルはPt<sup>3+</sup>上の不対電子の影響で常磁性となる。核に比べ非常に大きい電子の磁気モーメントの向きが揺らぐと核の $T_1$ が非常に短くなること(ミリからマイクロ秒オーダー)が予想される。得られた緩和時間の温度依存性は図4のようになり、 $T_1$ は全測定温度領域でほぼ一定の値を取った。

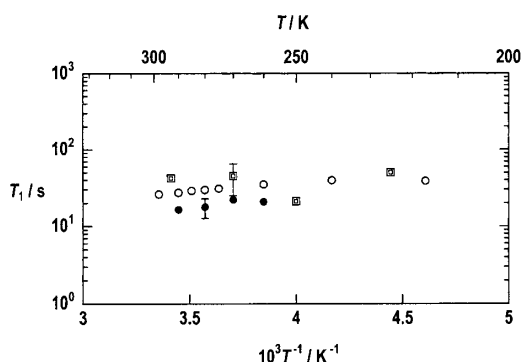


図4  $K_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$  (回)、 $Cs_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4]$  (X: Cl(●)、Br(○))の $^{31}P$   $T_1$ の温度依存性。測定はLarmor周波数 $\omega_0=121.496$ MHz、 $90^\circ$ パルス幅 $4\mu s$ で飽和回復法にて行った。 $T_1$ は全測定温度領域でほぼ一定の値(20-50s)をとった。

$T_1$ のオーダーが20-50 sとなり、II価錯体 ( $Ba_2[Pt_2(P_2O_5H_2)_4]$ ) の $T_1$ 値 (98s) とIII価錯体 ( $K_4[Pt_2Cl_2(P_2O_5H_2)_4] \cdot 2H_2O$ ) の $T_1$ 値 (ca. 100s) とほぼ同程度となり、 $Pt^{2+}$ と $Pt^{3+}$ の電子状態の違いでは緩和機構に大きく変化しないことがわかる。したがって、 $K_4[Pt_2Cl(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ の鎖上の原子価構造は、(a)の反磁性モデルが最も可能性が高いと考えられる。

### 3.4 $(NH_4)_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$ (X: Cl, Br)<sup>14)</sup>, $(NH_4)_4[Pt_2I(P_2O_5H_2)_4] \cdot 4H_2O$

$(NH_4)_4$ 塩では、図5に示したように4種類の非等価なPが観測された。

これは、結晶中に非等価なPが存在するためであると考えられる。X線構造解析の結果<sup>8)</sup>によると、Ptに配位しているピロ亜リン酸には非等価なPが2種類存在することが判っている。これらの結果を用いて4本のピークを解析するとII価の化学シフトの位置に2本、III価の化学シフトに2本となった。クロロ錯体において、II価の化学シフト値の差が11 ppm、III価も同じく11 ppmであるから、非等価なPの結晶場からの影響は11 ppmと考えられる。ブロモ、ヨード錯体における化学シフトの差は、それ

ぞれ12 ppm、11 ppmとなった。以上の化学シフトの測定結果を表1に示す。これらの事実から $NH_4$ 塩の鎖状構造は混合原子価状態をとっていることが明らかになった。次に3.3と同様に $^{31}P$ スピン-格子緩和時間 $T_1$ を室温にて測定したところ、数秒から数十秒であったため、3.3と同じように(a)の反磁性モデルが最も可能性が高いと考えられる。

### 3.5 $Cs_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_5]$ (X: Cl, Br, I)

Cs塩の $^{31}P$  NMRスペクトルを図6、化学シフト値を表1に示す。

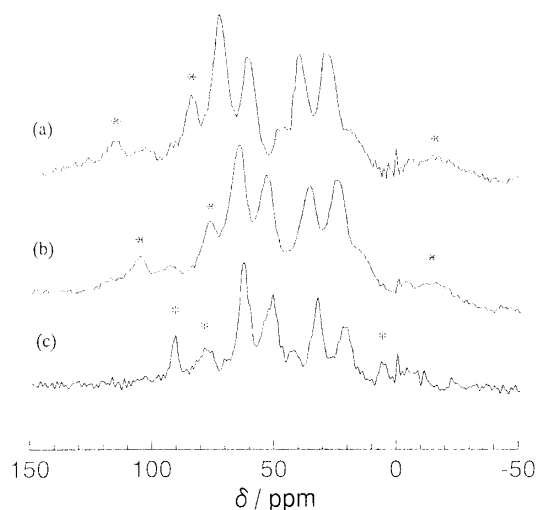


図5  $(NH_4)_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4] \cdot nH_2O$  (X: Cl(a)<sup>14)</sup>, Br(b)<sup>14)</sup>, I(c))の $^{31}P$  MAS NMRスペクトル。\*はspinning side bandを表す。

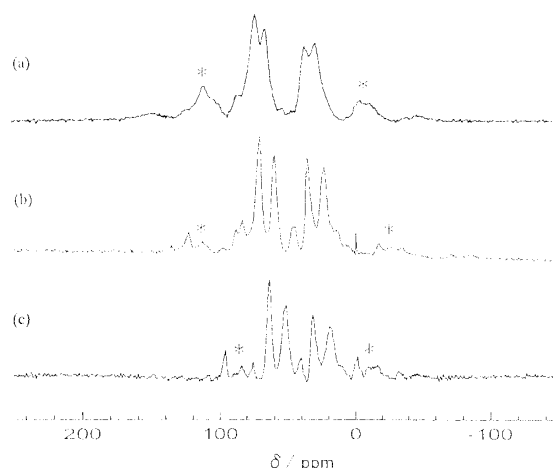


図6  $Cs_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_5]$  (X: Cl(a), Br(b), I(c))の $^{31}P$  MAS NMRスペクトル。\*はspinning side bandを表す。

3.4のNH<sub>4</sub>塩と同じように4本のシグナルが観測され、これらのピークはPt<sup>2+</sup>に配位したPのシグナルが2本、Pt<sup>3+</sup>に配位したPのシグナルが2本と帰属できる。<sup>31</sup>P T<sub>1</sub>も数秒から数十秒 (図4) であることからCs塩についても (a) の反磁性モデルが最も可能性が高いと考えられる。

(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Pt<sub>2</sub>X(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O, Cs<sub>4</sub>[Pt<sub>2</sub>X(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]  
(X: Cl, Br, I) は、-X-Pt<sup>2+</sup>-Pt<sup>2+</sup>-X-Pt<sup>3+</sup>-Pt<sup>3+</sup>-X- のような混合原子価状態を取ることがPtに直接配位している<sup>31</sup>PのNMRを測定することにより明らかになった。

本稿を執筆するにあたり、筑波大学化学系池田龍一教授に大変お世話になりました。

#### 4. まとめ

金属-金属結合をもつ新しいハロゲン架橋一次元複核白金錯体K<sub>4</sub>[Pt<sub>2</sub>Cl(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O、

#### 文献

- 1) W.P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**, 2099 (1980).
- 2) N. Matsumoto, M. Yamashita and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2334 (1978).
- 3) N. Matsumoto, M. Yamashita and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3514 (1978).
- 4) H. Okamoto, K. Toriumi, T. Mitani and M. Yamashita, *Phys. Rev.*, **B42**, 10381 (1990).
- 5) H. Okamoto and T. Mitani, *Prog. Theor. Phys.*, **113**, 191 (1993).
- 6) N. Kimura, S. Ishimaru, R. Ikeda and M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3659 (1998).
- 7) M. Kurmoo and R.J.H. Clark, *Inorg. Chem.*, **24**, 4420 (1985).
- 8) S. Jin and T. Ito, *Acta Crystallogr.*, **C45**, 1415 (1989).
- 9) C. Bellitto, A. Flamini, L. Gastaldi and L. Scaramuzza, *Inorg. Chem.*, **22**, 444 (1983).
- 10) L.G. Butler, M.H. Zietlow, C.-M. Che, W.P. Schaefer, S. Sridhar, P.J. Grunthaner, B.I. Swanson, R.J.H. Clark and H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1155 (1988).
- 11) R.J.H. Clark, M. Kurmoo, H.M. Dawes and M.B. Hursthouse, *Inorg. Chem.*, **25**, 409 (1986).
- 12) M. Yamashita and K. Toriumi, *Inorg. Chim. Acta*, **178**, 143 (1990).
- 13) M. Yamashita, S. Miya, T. Kawashima, T. Manabe, T. Sonoyama, H. Kitagawa, T. Mitani, H. Okamoto and R. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2321 (1999).
- 14) N. Kimura, H. Ohki, R. Ikeda, and M. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 40 (1994).
- 15) C.-M. Che, L.G. Butler and H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7796 (1981).
- 16) C.-M. Che, F.H. Herbstein, W.P. Schaefer, R.E. Marsh and H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4604 (1983).
- 17) C.-M. Che, L.G. Butler, P.J. Grunthaner and H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **24**, 4662 (1985).
- 18) S.A. Bryan, M.K. Dickson and M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **26**, 3878 (1987).