

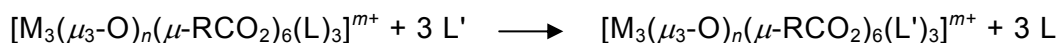
カルボン酸イオン架橋遷移金属三核錯体の単座配位子置換速度におよぼす置換基の電子的・立体的効果

Electronic and Steric Effects of the Substituents on the Rate of Unidentate Exchange in Carboxylate-Bridged Trinuclear Metal Complexes

理学部基礎化学科 藤原 隆司, 永澤 明

Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University
Takashi FUJIHARA and Akira NAGASAWA

The carboxylate-bridged trinuclear metal complex ions undergo the substitution of unidentate ligands (L) at the terminal sites, while the bridging carboxylate and the central μ_3 -oxo ligands are inert (**Type I**: $n = 1$; M = Cr, Co, Ru, Rh. **Type II**: $n = 2$; M = Mo, W).



We have kinetically studied the substitution reactions for the terminal ligands in the complexes of Group 6 metals, and discussed the results in relevance to their structures to reveal the mutual ligand effects of the capping μ_3 -oxide and the bridging carboxylates.

1. はじめに

無機化合物の溶液内反応は、有機溶液内反応と比べると非常に複雑で、かつ迅速な反応が多く追跡が困難であることが多い。

1-6) 化学種が電荷をもつイオンであったり、生成物が熱力学的な安定性や溶解度に左右されるなど、有機反応のように簡単な速度支配にならない。それでも、迅速な反応追跡法の進歩などによって反応の測定も可能になり、また金属錯体の構造や物性に関する知見をもとに、構造や電子状態と関連づけて反応機構を整理解釈できるようになったが、⁷⁾ これらは主に錯体中に1つの金属原子のみを含む「単核錯体」であった。

錯体内に複数個の金属原子を含む「多核錯体」では、金属原子が1分子内に近接して存在し(集積化)、直接結合するなど互いに影響し合うこと(協同効果)で、単核錯体には見られない興味ある性質や反応性が発現することが多い。それらに関する知見を得ることは、基礎的・応用的観点から重要な課題である。⁸⁾ しかし、多核錯体の系統的合成法の確立や同定の困難さなどもあり、特に溶液内反応に関する系統的な研究は未だ数少ない。これまでわれわれは、多核錯体の中でも特にカルボン酸イオンが架橋配

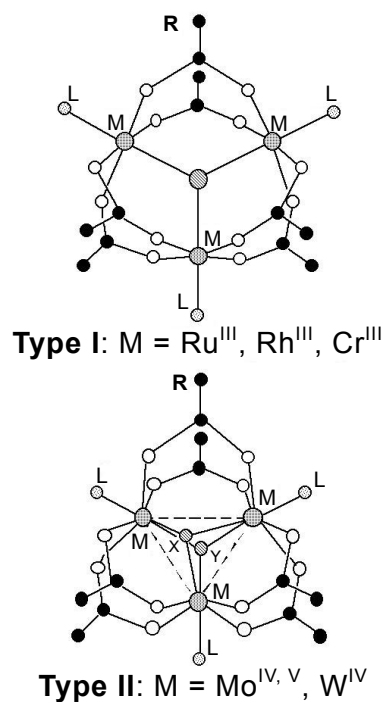


Fig. 1. Structures of the complexes.

位子として配位した構造(Fig. 1)を持つ遷移金属三核錯体の系統的な合成をはじめ, 構造や反応性についての研究を行い数多くの知見を得てきた.⁹⁻¹⁴⁾ ここでは, 最近の研究成果である主として 6 族金属元素(クロム, モリブデン, タングステン)のつくる三核錯体の置換反応性を取り上げる. また, 他の遷移金属元素の三核錯体などと反応速度や反応機構を比較し, 特に金属原子の *d* 電子構造との相関についても述べる.

2. 置換反応の機構

一般に金属錯体の反応は大きく分けて次の 5 種類に分けることができる.

①置換反応, ②異性化反応, ③電子移動反応, ④付加及び脱離反応, ⑤配位子の反応
本稿で扱う反応は①の置換反応であるので, それについて詳しく述べる.

この種の三核錯体には 2 つのタイプがある. 3 価のクロムなどがつくる Type I 錯体は金属-金属間に結合はないが, 4 価のモリブデンなどの Type II 錯体には金属間結合が存在する. 配位子には, カルボン酸イオンや酸化物イオンのように 2 つまたは 3 つの金属原子にまたがって配位結合している架橋配位子(bridging ligand)と, 配位結合を 1 つだけもつ単座配位子(またはターミナル配位子 terminal ligand)がある. このターミナル配位子 L は溶液内で, 別の配位子や溶媒分子などと置換反応する(Fig. 2).

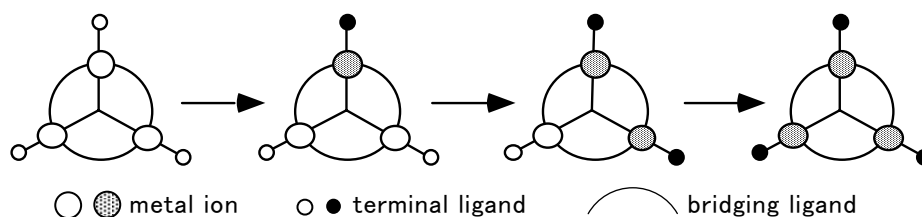


Fig. 2. Substitution of terminal ligands in a trinuclear complex.

このような配位子置換の反応機構については, 単核錯体においてすでに多くの研究がある. それによると, 反応の経路には Fig. 3 にまとめた 3 つの可能性が考えられる.³⁾

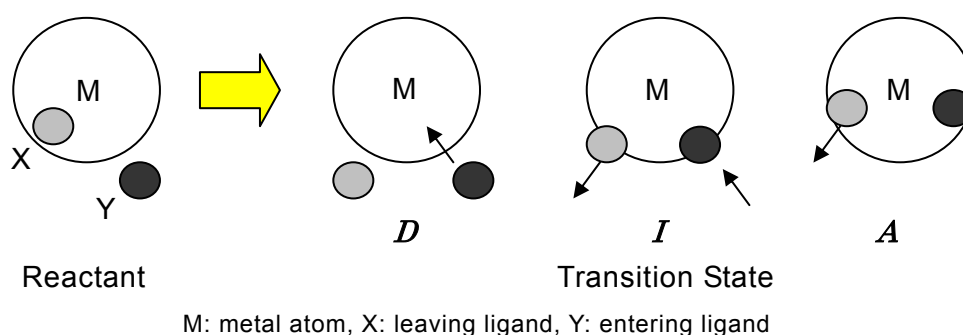


Fig. 3. Mechanisms of the ligand substitution reaction.

1 つめは, 出発物質からまず X が脱離してできる配位数が減った遷移状態または中間体を経由するもので, 解離機構(Dissociative mechanism, **D**機構)と呼ばれる. 2 つめは, 先に Y が配位してくることで配位数の 1 つ多い遷移状態ができる経路で, 会合機構(Associative mechanism, **A**機構)と呼ばれる. 3 つめは, 交替機構(Interchange mechanism, **I**機構)で, 錯体と外圏の Y が会合体を作り, 配位圏にある配位子 X と外圏の Y とが入れ替わる経路である. この経路を, 活性化エネルギーが主として M-X 結合の切断に使用される解離的交替機構(Dissociative interchange

mechanism, I_a 機構), M-Y 結合の生成に使われる会合的交替機構(Associative interchange mechanism, I_a 機構)として区別することもある。

配位子置換の反応機構は, 中心金属原子の電子配置, 酸化数, 配位子の種類, 金属-配位子間の配位結合の性質, 錯体の電荷, 錯体の立体化学(配位数と立体構造)など様々な要因によって決まると考えられる。¹⁻⁶⁾

このような反応機構を推定するにはいろいろな方法がある。反応速度の濃度依存性から反応次数を求める, 温度依存性から活性化エネルギーを求める, などが一般的に行われている。また, 溶液に圧力(約 200 MPa = 2000 気圧程度まで)を加えて反応速度の変化をしらべ, 活性化体積 ΔV^\ddagger を求める方法がある。¹⁵⁻²⁰⁾ 活性化に伴う体積変化は,

$$\Delta V^\ddagger = (\text{遷移状態の体積}) - (\text{反応物質の体積})$$

で表される。この方法では, 遷移状態になったとき, 初期状態に比べて体積が増加したか減少したかを直接比較できる。われわれも種々の錯体の置換反応にこの手法を適用し, 反応機構を推定する有効な指標となりうることを示した。²¹⁾ 一般的には ΔV^\ddagger が正の値をとれば解離的な機構, 負の値をとれば会合的な機構と考えられる。本研究でも主としてこの活性化体積を反応機構の推定に用いた。

3. Type I: クロム三核錯体

ピリジン錯体 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)(\text{py})_3]^+$ の配位子交換反応²²⁾: ターミナル位に重水素化ピリジン (py-d_5) が配位した錯体 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)(\text{py-d}_5)_3]^+$ のニトロメタン溶液に, 重水素化されていないピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, py) を加え, ^2H NMR スペクトルの時間変化 (Fig. 4) を調べた。この錯体は常磁性で, クロム(III)イオンに配位すると py-d_5 のシグナル(★)の化学シフトは大きく変化する(コンタクトシフト)。溶液内に遊離で存在する py-d_5 のシグナルは元の位置にある。配位 py-d_5 は次第に溶液内に脱離し, 代わりに溶液内の py (☆)が入るのがシグナルの強度の時間変化で追跡できた。速度定数を求め, 活性化パラメータを得た。活性化エントロピー ΔH^\ddagger , 活性化エントロピー ΔS^\ddagger , 活性化体積 ΔV^\ddagger とともに正の大きい値であること (Table 1) から, この配位子交換反応は解離的機構 (I_a または D) で進むことが示唆された。

また架橋カルボン酸イオン上の置換基の効果について検討するため, カルボン酸の電子的効果と立体効果に関連づけた Taft 式²³⁾

$$\log(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E$$

を用いて検討した結果, 電子的, 立体効果の両方が寄与していることがわかった (Fig. 5)。これはカルボン酸の σ 電子供与性が小さくなると, Cr-OOCR 配位結合の σ 結合性が減少するが, 相補的に Cr-py 配位結合の結合性が増加し反応が遅くなる。この反応は, 活性化エネルギーが主として Cr-py 結合切断に用いられる解離的機構なので, Cr-py 結合が切れにくくなるほど反応が遅くなる, と説明できる。一方, 置換基がかさ高いと, 交換するための遊離配位子の接近を妨げるために反応が遅くなると考えられる。

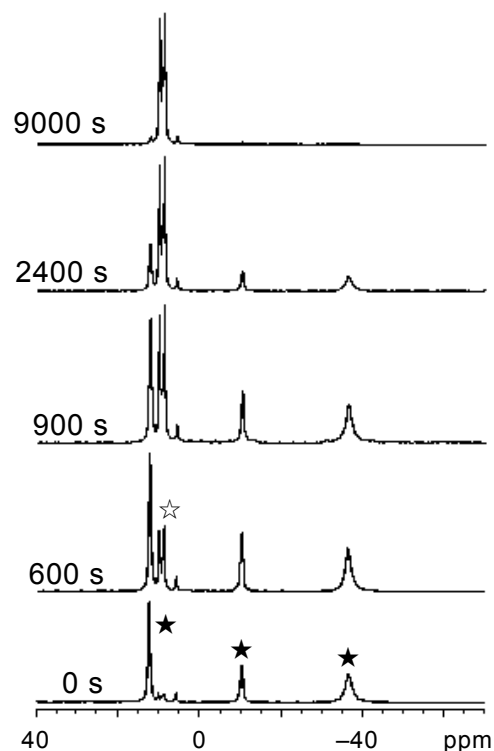


Fig.4. Change in ^2H NMR spectrum of $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Et}_2\text{CHCO}_2)_6(\text{py-d}_5)_3]^+$ in the presence of pyridine (py) in CH_3NO_2 at 55°C . $[\text{Cr}_3] = 10 \text{ mM}$, $[\text{py}] = 1.0 \text{ M}$

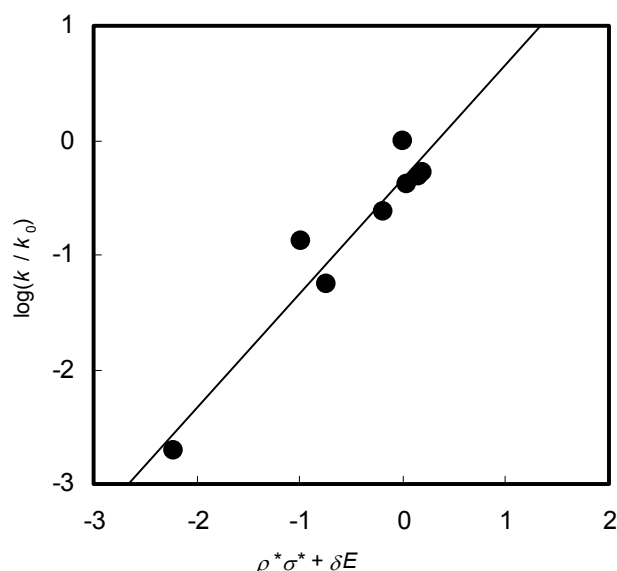


Fig. 5. Taft relationship between the rate constant and the substituent R for the py exchange of $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)(\text{py})_3]^+$ in CH_3NO_2 at 55°C .

Table 1. Reaction parameters for ligand substitution reaction of $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)(\text{L})_3]^+$.

R	$k/10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger, \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
System : L = py- <i>d</i> ₅ → py (at 55°C) ²²⁾				
H	0.88 ± 0.02	137 ± 4	$+ 90 \pm 3$	$+ 9.6 \pm 0.2$
CH ₃	15.7 ± 0.6	127 ± 4	$+ 88 \pm 12$	$+ 10.2 \pm 0.3$
CH ₃ CH ₂	8.6 ± 0.4	116 ± 1	$+ 51 \pm 4$	$+ 10.8 \pm 0.1$
CH ₃ CH ₂ CH ₂	7.60 ± 0.05	127 ± 1	$+ 74 \pm 3$	$+ 13.7 \pm 0.2$
CH ₂ Cl	0.032 ± 0.002	145 ± 1	$+ 97 \pm 4$	-----
CHCl ₂	-----	-----	-----	-----
(CH ₃) ₃ C	3.80 ± 0.06	125 ± 6	$+ 69 \pm 18$	$+ 13.8 \pm 0.4$
CH ₂ ClCH ₂	1.73 ± 0.01	119 ± 3	$+ 48 \pm 9$	$+ 13.4 \pm 0.3$
(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	4.76 ± 0.07	113 ± 1	$+ 35 \pm 2$	$+ 14.3 \pm 0.4$

System : L = H ₂ O → dma ^a (at 25°C) ²⁴⁾				
H	0.273 ± 0.002	123 ± 2	$+ 81 \pm 5$	$+ 18.5 \pm 0.3$
CH ₃	5.20 ± 0.01	107 ± 2	$+ 51 \pm 6$	$+ 17.3 \pm 0.1$
CH ₃ CH ₂	6.13 ± 0.02	103 ± 4	$+ 39 \pm 13$	$+ 12.4 \pm 0.2$
CH ₂ Cl	0.180 ± 0.004	114 ± 2	$+ 47 \pm 7$	$+ 18.4 \pm 0.2$
CHCl ₂	0.12 ± 0.05	121 ± 4	$+ 34 \pm 8$	$+ 14.4 \pm 0.3$
CH ₃ OCH ₂	0.288 ± 0.001	119 ± 3	$+ 78 \pm 11$	$+ 21.3 \pm 0.3$
(CH ₃) ₃ C	13.5 ± 0.1	99 ± 3	$+ 31 \pm 6$	$+ 17.6 \pm 0.2$
CH ₂ ClCH ₂	0.289 ± 0.001	108 ± 2	$+ 41 \pm 8$	$+ 21.0 \pm 0.2$
(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	4.13 ± 0.03	98 ± 2	$+ 29 \pm 3$	$+ 17.4 \pm 0.4$

a Dimethylacetamide.

アクア錯体 $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ の配位子置換反応²⁴⁾ : この錯体のターミナル位の H_2O が、溶媒であり配位子となりうるジメチルアセトアミド(dma)に置換される反応について調べた。それぞれの錯体の可視光の吸光度変化から反応速度定数を求め、さらに各反応パラメータを得た(Table 1)。各錯体の活性化パラメータからこの反応が解離的機構(**Ia** または **D**)で進むことが示唆された。また、この反応に及ぼす架橋カルボン酸イオン配位子の立体効果は、電子的効果に比べて小さいことがわかった。

4. Type II: モリブデンおよびタングステン錯体

$[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-RCO}_2)(\text{py})_3]^+$ の配位子交換反応をアセトニトリル中、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの変化から反応パラメータを得た (Table 2). どの錯体でも活性化パラメータはかなり大きな正の値をとり、この反応が解離機構 (**D**) で進むことが示唆された. この錯体では、金属原子間に直接結合があるため、金属原子間距離が短く (2.74 Å), 金属原子は内側に引き込まれた形になっている. さらに、このモリブデンは7配位であるため、外から配位子が入る余地がなく、配位子が置換するためには、まず脱離配位子が出るしかないからであろう. またクロム錯体同様、この反応にはカルボン酸の電子的、立体効果の両方が寄与していることがわかった.

Table 2. Kinetic parameters for ligand substitution of $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})(\mu\text{-RCO}_2)(\text{py})_3]^+$.

R	$k/10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
System : $\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{Y} = \text{CCH}_3^{2-}, \text{L} = \text{py} \longrightarrow \text{py-d}_5$ (at 20 °C) ²⁹⁾			
H	4.80	122 ± 4	+ 101 ± 12
CH ₃	10.2	162 ± 10	+ 249 ± 33
CH ₃ CH ₂	5.12	129 ± 9	+ 132 ± 30
(CH ₃) ₃ C	5.65	122 ± 3	+ 103 ± 9
(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	12.8	171 ± 10	+ 274 ± 36
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	5.58	126 ± 2	+ 114 ± 5

5. Type I: マンガンおよびコバルト錯体 ³⁰⁾

コバルト(III)三核錯体のターミナル配位子置換反応の活性化体積 $\Delta V^\ddagger = + 20.0 \pm 0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ は、対応するクロム(III)三核錯体の値より大きく、**D** 機構で進行することが示唆された. これは、Co^{III} のイオン半径が Cr^{III}, Ru^{III} などに比べて小さいために、7配位状態をとることができず、解離的交替機構 (**Ia**) とはなりにくいためであると考えられる.

マンガン(III)三核錯体は常磁性であるため、 $^2\text{H NMR}$ で追跡した. 反応は非常に速く、220 K においても錯体溶液に py 添加すると、直後に配位している py-d₅ のシグナルが消失し、速度定数は得られなかった. しかし、Mn 三核錯体の配位子置換反応は、類似の構造の Cr, Co, および Ru 三核錯体の反応に比べて極めて速いことがわかった. 活性化パラメータなどは Table 3 にまとめた.

6. 三核錯体の反応性とd電子数との関係

種々の三核錯体、および対応する単核錯体の置換反応の速度論的パラメータを Table 3 と 4 にまとめた. Fig. 6 には、単核錯体における配位水分子の交換反応速度定数と、中心にある遷移金属元素のd電子数との関係を示した. この図から次のような傾向をみることができる. ①2価と3価金属イオンの各系列についてはd電子と速度の関係は互いに良く似ており、それぞれd電子数と速度定数の間には相関関係が見られる. ②同じ電子配置を持つ2価と3価金属イオンでは、3価金属イオンの方が反応速度が小さい. このことは中心金属イオンの酸化数が反応速度を決める重要な因子であることを示している. ③同じ族に属する等電荷の金属イオンについては第一から第二、第三周期になるにつれて反応速度は速くなる. このことは金属イオンの電荷密度が高いほど水との静電的相互作用が強いことを反映している.

Table 3. Kinetic parameters of the terminal ligand(L) substitution in acetate-bridged trinuclear complexes with a triangular core, $[M_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3CO_2)_6(L)_3]^{n+}$, and a trigonal-bipyramidal core, $[M_3(\mu_3-X)(\mu_3-Y)(\mu-CH_3CO_2)_6(L)_3]^{n+}$ (X, Y = O^{2-} , CCH_3^{3-}).

Core	Solvent	$k/10^{-5} s^{-1}$	$T/^\circ C$	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔV^\ddagger /cm ³ mol ⁻¹	Refs
Isotropic exchange of terminal ligands (L = pyridine/pyridine-<i>d</i>₅)							
Mn ₃ (μ_3 -O)	CH ₂ Cl ₂	---	-50	---	---	---	30
Co ₃ (μ_3 -O)	CH ₃ CN	5.7 ± 0.6	25	150 ± 7	176 ± 21	20.0 ± 0.6	30
Cr ₃ (μ_3 -O)	CD ₃ NO ₂	1.1 ± 0.02	25	127 ± 4	88 ± 12	10.2 ± 0.3	22
Ru ₃ (μ_3 -O)	CD ₃ CN	3.0	55	123 ± 6	41 ± 19	---	10
Mo ₃ (μ_3 -O)(μ_3 -CCH ₃)	CD ₃ NO ₂	86 ± 10	21	112 ± 1	77 ± 5	---	12
Mo ₃ (μ_3 -CCH ₃) ₂ [<i>n</i> = 1]	CD ₃ NO ₂	55	7	93 ± 5	24 ± 18	---	28
Solvolysis (L = H₂O → L = solvent)							
Cr ₃ (μ_3 -O)	dma ^a	52 ± 0.1	25	107 ± 2	51 ± 6	17.3 ± 0.1	24
Cr ₃ (μ_3 -O)	urea ^b	49000 M ⁻¹	25	71 ± 4	-12 ± 7	---	26
	H ₂ O ^c	640000	25	98 ± 1	102 ± 2	---	26
Ru ₃ (μ_3 -O)	CD ₃ OD	55	21	103 ± 6	41 ± 12	---	13
Rh ₃ (μ_3 -O)	CD ₃ OD	16	10	102 ± 9	42 ± 32	---	13
Ru ₂ Rh(μ_3 -O)[Ru site]	CD ₃ OD	6.0	21	110 ± 5	48 ± 17	---	13
	[Rh site]	CD ₃ OD	5.1	21	102 ± 4	21 ± 12	---
Mo ₃ (μ_3 -O)(μ_3 -CCH ₃)	CD ₃ OD	9.4 ± 1.5	-22	93 ± 11	49 ± 47	---	15
Mo ₃ (μ_3 -O) ₂	CD ₃ OD	<0.00055	40	155	153	---	28
W ₃ (μ_3 -O) ₂	CD ₃ OD	5.5 ± 0.6	25	113 ± 3	56 ± 9	---	12
Mo ₃ (μ_3 -CCH ₃) ₂ [<i>n</i> = 1]	CD ₃ OD	7800	-40	74 ± 8	53 ± 34	---	28
Mo ₃ (μ_3 -CCH ₃) ₂ [<i>n</i> = 2]	CD ₃ OD	17000	10	86 ± 9	47 ± 31	---	28

^a Dimethylacetamide. ^b Formation of the complex with L = urea from L = H₂O. ^c Aquation of the complex with L = urea.

また、三核錯体に注目しても上で述べた単核錯体における*d*電子数と反応速度の関係と対応しており、三核錯体を形成しても反応性は単核錯体と同じ要因で支配されていると考えられる。

Table 4. Activation volumes, plausible reaction mechanism and kinetic parameters of the metal ions.

Metal	<i>dⁿ</i> configuration ^a	Ionic radii (Å)	Trinuclear complexes		Mononuclear complexes	
			ΔV^\ddagger /cm ³ mol ⁻¹	Mechanism	ΔV^\ddagger /cm ³ mol ⁻¹	Mechanism
Mn(III)	<i>d</i> ⁴ (hs)	0.65	---	<i>I_d</i> ?	---	<i>I_d</i> ?
Co(III)	<i>d</i> ⁶ (ls)	0.55	+20.0	<i>D</i>	+1.2	<i>I_d</i>
Cr(III)	<i>d</i> ³	0.62	+10.2	<i>I_d</i>	-9.6	<i>I_a</i>
Ru(III)	<i>d</i> ⁵ (ls)	0.62	---	<i>I_d</i>	-8.3	<i>I_a</i>
Rh(III)	<i>d</i> ⁵ (ls)	0.67	---	<i>I_d</i>	-4.1	<i>I_a</i>

^a The hs and ls in parentheses denote the high-spin and low-spin type *dⁿ* configurations, respectively

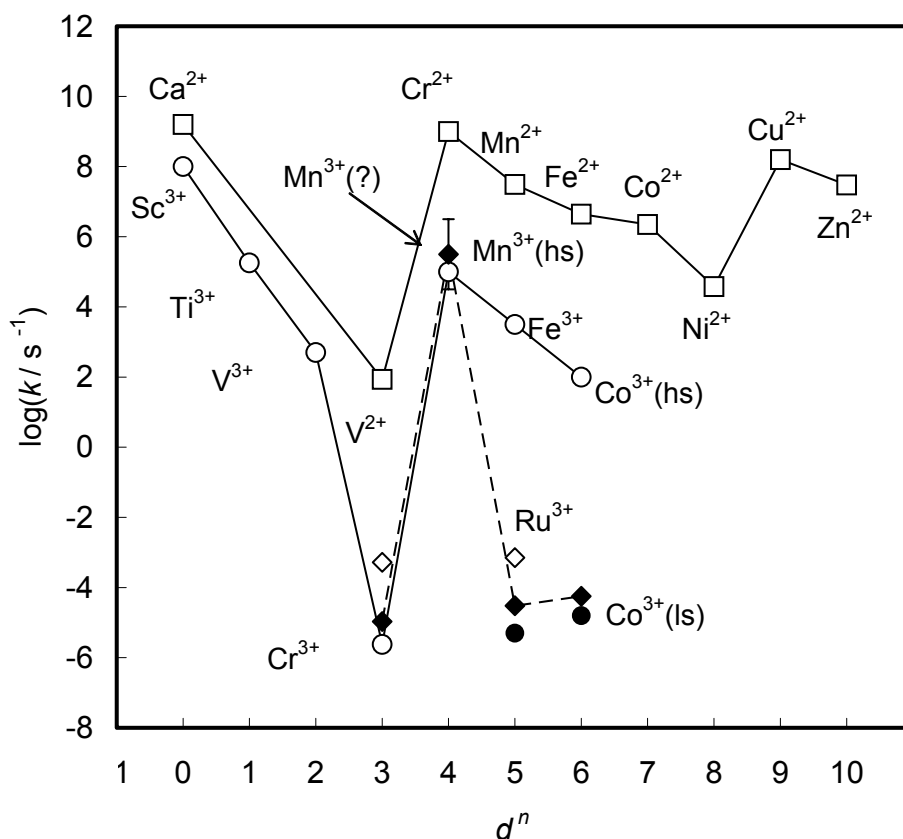


Fig. 6. Relationship between substitution rates and number of d electrons.
(□, ○, ◇ : mononuclear complexes, ●, ◆ : trinuclear complexes)

7. まとめ

われわれは多核錯体の磁性・電子状態・反応性について研究してきた。上述のように、溶液内での動的挙動についても多くの知見を得て、その反応性に及ぼすさまざまな要因について明らかにすることができた。現在はその知見に基づき、三核錯体の再集積化による多量体(「超多核錯体」と呼ぶことにする)を合成し、三核ユニット間の相互作用により発現する新物性と機能を探索している。このような「超多核錯体」では、多核錯体単独には見られない多核錯体ユニット間の電子移動や、磁氣的相互作用が観測されており、²⁹⁾ 理論計算を含めその新たな物性についての研究を行っている。

謝辞

これらの研究に際しては多くの共同研究者にご協力いただいた。お名前を記して感謝する:本学科の熊倉成和教授, 永瀬希修士, 板屋(藤原)愛理修士, 村内隆之修士, 青名畑潤学士, 安井麻紀子修士, 落越順子学士, 浜田博子学士, 細田憲男修士。

8. 参考文献

- [1] F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1958 (2nd edn., 1967).
- [2] J. O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Benjamin, New York, 1964.
- [3] C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York, 1966.
- [4] J. O. Edwards, ed., *Progress in Inorg. Chem.*, **13**, "Inorganic Reaction Mechanisms," Wiley, New York, 1970.

- [5] 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, "溶液反応の化学", 学会出版センター, 1977.
- [6] 山崎一雄, 山寺秀雄, 編, "無機化学全書", 別巻, 錯体(下), 丸善, 1981.
- [7] 舟橋重信, "無機溶液反応の化学", 裳華房, 1998.
- [8] A. G. Sykes, ed., *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, **1**, Academic, New York, 1982.
- [9] B. Wang, Y. Sasaki, A. Nagasawa, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6059 (1986).
- [10] Y. Sasaki, A. Tokiwa, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6341 (1987).
- [11] K. Nakata, A. Nagasawa, Y. Sasaki, T. Ito, *Chem. Lett.*, **1989**, 753.
- [12] K. Nakata, A. Nagasawa, N. Soyama, Y. Sasaki, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **30**, 1575 (1991).
- [13] M. Abe, Y. Sasaki, A. Nagasawa, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1411 (1992).
- [14] Y. Sasaki, A. Nagasawa, A. Tokiwa-Yamamoto, T. Ito, *Inorg. Chim. Acta*, **212**, 175 (1993).
- [15] D. R. Stranks, *Pure Appl. Chem.*, **38**, 303 (1974). T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.*, **78**, 407 (1978). G. A. Lawrance, D. R. Stranks, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 403 (1979). R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.*, **98**, 549 (1989).
- [16] F.-C. Xu, H. R. Krouse, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **24**, 267 (1985).
- [17] S. T. D. Lo, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **14**, 1878 (1975); **15**, 1881 (1976).
- [18] D. L. Carle, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **51**, 3795 (1973).
- [19] I. Rapaport, L. Helm, A. E. Merbach, P. Bernhard, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **27**, 873 (1988).
- [20] G. Laurenczy, I. Rapaport, P. Zbinden, and A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.*, **29**, S45 (1991).
- [21] F. B. Ueno, A. Nagasawa, K. Saito, *Inorg. Chem.*, **20**, 3504 (1981). A. Nagasawa, H. Kido, T. M. Hattori, K. Saito, *Inorg. Chem.*, **25**, 4330 (1986). Y. Sasaki, T. Ninomiya, A. Nagasawa, K. Endo, K. Saito, *Inorg. Chem.*, **26**, 2164 (1987). K. Ishihara, A. Nagasawa, K. Umemoto, H. Ito, K. Saito, *Inorg. Chem.*, **33**, 3811 (1994).
- [22] T. Fujihara, M. Yasui, J. Ochikoshi, Y. Terasaki, A. Nagasawa, *Inorg. React. Mech.*, **2**, 119 (2000).
- [23] R. W. Taft, Jr., *Steric Effect in Organic Chemistry*, M. S. Newman ed., Wiley, New York, 1956, Chap. 3.
- [24] T. Fujihara, J. Aonahata, S. Kumakura, A. Nagasawa, K. Murakami, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **37**, 3779 (1998).
- [25] J. P. Bourke, E. Karu, R. D. Cannon, *Inorg. Chem.*, **35**, 1557 (1996).
- [26] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 195 (1988).
- [27] A. Nagasawa, T. Fujihara, N. Hosoda, S. Kumakura, *35th, International Conference on Coordination Chemistry*, Heidelberg, P4.083 (2002)
- [28] A. Nagasawa, T. Fujihara, N. Nagase, A. Itaya, *to be published*.
- [29] A. Nagasawa, T. Fujihara, T. Murauchi, *to be published*.
- [30] T. Fujihara, A. Nagasawa, *to be published*.