

学位論文

平面構造を有する単核金属錯体の集積による  
超分子構造体の構築

Construction of supramolecular structures  
by assembling planar mononuclear metal complexes

平成 20 年 12 月博士(理学)申請

東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻

吉田 純

## Abstract

本研究は、単核平面型金属錯体を様々な分子間相互作用により連結、集積する事によって配位高分子、分子性結晶、ゲル等の超分子集合体を構築する事を目的に行われた。その過程において、この合成手法が目的とする超分子集合体の構築に有効であること、溶液中のみならず固相中でも超分子集合体構築が可能でその構造変化も起こりうること、さらに、ひとつを見れば剛直で可動性に乏しい金属錯体も、その超分子集合体は構造柔軟性を持ち、それに由来する様々な特性を発揮しうる事が見出された。まず、配位高分子合成においては、固定された直線型配位構造、配位子の修飾や交換による化学性の調節、有機溶媒への可溶性、電気的に中性等の利点を考え平面型金属錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\beta\text{-diketonato})_2]$ を選択し、これと種々の配位子との自己集合を溶液中で試みた。その結果、2D(6,3)net 型配位高分子の合成とそのスタッキング様式の制御、配位子の配座制御、1次元配位高分子全体のねじれ制御によるキラリティー誘起に成功した。次に、通常は液相で行われる金属イオンと配位子の自己集合を固相で誘起する事を試み、3-cyano-pentane-2,4-dioneと $\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$ )の固体混合物から、固相反応によって配位高分子が構築できる事を見出した。また、固相における、単核錯体と配位高分子間の可逆的な構造変換や、配位高分子の構造変換が進行する事例も見出した。これは通常は剛直と考えられている配位高分子が柔軟性を、固相においてさえも、持ちうる事を示している。さらに、より柔軟な金属錯体集合体の構築を目指し、平面構造、両親媒性構造、5配位構造の特徴を持つ  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ を合成し、その集積により分子性結晶とゲルを得た。分子性結晶内には $\pi$ - $\pi$ 相互作用によるスタック構造が形成されており、これは、アセトン蒸気中でアセトン分子を吸収する構造柔軟性を示す。同時に、配位構造の変化に起因する、緑からピンクへの色変化(バイクロミック挙動)を示した。ゲル化は、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ のメタノール溶液に水を添加した際に見られた。ゲル状態では $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ と $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$ が混合していると考えられるが、類似錯体との比較検討から、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ が結晶内で見せるような分子間相互作用により超分子的に集積し、それがゲルの3次元網目骨格を形成していると考えられる。また、比較的剛直な3,2':6',3"-terpyridine 骨格を複数個有するオリゴピリジンが $\text{Co}^{\text{II}}$ イオンあるいは $\text{Ag}^{\text{I}}$ イオンとの組み合わせにおいてゲル化する事も見出した。このように剛直な金属錯体ビルディングブロックも、外場応答性を示す分子性結晶やゲルといった柔軟な超分子集合体の構築に有用である事が明らかとなった。これらの知見は、金属錯体の超分子集合体における新たな一面を引き出したとともに、この分野の今後の発展に寄与するものである。

By using planar mononuclear metal complexes as a building block, new supramolecular assemblies such as coordination polymers, molecular crystals and gels have been synthesized. In the course of this study, the followings have been clarified: this synthetic approach is useful for constructing aimed coordination polymers; the formation of supramolecular assemblies and their structural transformations are possible even in a solid-state phase; rigid metal complexes can assemble to form a supramolecular assembly having a flexible and soft structure and some functions coming from the structural flexibility. In the synthesis of coordination polymers,  $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$  was chosen as a building block due to its several merits such as a fixed linear coordination geometry, high solubility to common organic solvents and neutral electric charge. Moreover, its Lewis acidity and stereo-chemical properties can be tuned by modification and exchange of the  $\beta$ -diketonate ligand. In combinations of  $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$  and various organic ligands, formation of new 2D coordination polymers, control of stacking manner of the 2D polymers, conformational control of the organic ligands, control of twisting of a 1D coordination polymer and induction of its helical chirality were achieved. As a next subject, the self-assembly process of metal ions and ligands in a solid-state phase was investigated in the combination of 3-cyano-pentane-2,4-dione and metal acetates. In many cases, such a process proceeds in a solution so that searching the possibility of self-assembly in the solid-state phase is challenging. As a result, using grinding/annealing treatments the formation of mononuclear metal complexes and coordination polymers were achieved. Moreover, reversible structural conversion between mononuclear complexes and coordination polymers and one-way conversion of a coordination polymer to another in the solid state were confirmed. These results indicate that coordination polymers, which are usually considered to be rigid, are flexible and soft even in the solid-state phase. For constructing more flexible supramolecular assemblies,  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ , which has some structural characteristics such as a planar structure, an amphiphilic structure and a penta-coordination geometry, was newly synthesized. From  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  two supramolecular structures, a molecular crystal and a gel, were obtained. In the molecular crystal,  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  are stacked through  $\pi$ - $\pi$  interactions. This molecular crystal absorbed acetone molecules on exposure to acetone vapor and changed its color from green to pink simultaneously. The gel formation occurred by adding water to a methanol solution of  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ . The gel is likely to contain  $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$  besides  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ . However, comparison with related complexes suggests that the 3D network forming the gel-state is formed by assembly of  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  through supramolecular interactions observed in the molecular crystals. As another example, oligopyridines with multi 3,2':6',3''-terpyridine moieties were found to turn into gel through interactions with  $\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ions. As shown above, several flexible supramolecular structures formed with rigid metal complex building blocks have been demonstrated. These findings give a new image to supramolecular assemblies of metal complexes and lead to further development of supramolecular chemistry.

## 目次

Abstract .....	2
第 1 章 .....	7
1-1. 超分子、超分子構造とは .....	8
1-2. 配位結合を駆動力として形成される超分子 .....	9
1-3. 配位高分子合成の現状と問題点 .....	10
1-4. ディスクリートな金属錯体をビルディングブロックとして形成される超分子 .....	12
1-5. 本研究の目的、構成 .....	14
第 2 章 .....	16
2-1. 背景 .....	17
2-1-1. 平面構造を有する単核錯体, $[M(\beta\text{-diketonato})_2]$ .....	17
2-1-2. 超分子の構築素子として機能する $[M(\beta\text{-diketonato})_2]$ .....	18
2-1-3. 第 2 章の目的、内容 .....	20
2-2. $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ を利用した 2 次元配位高分子の構築とそのスタッキング様式の制御 .....	21
2-2-1. 導入 .....	21
2-2-2. 配位高分子の構造 .....	22
2-2-3. $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ の Lewis 酸性と立体的性質 .....	26
2-2-4. 実験 .....	27
2-3. 大型のオリゴピリジン配位子を用いた配位高分子合成 .....	29
2-3-1. 導入 .....	29
2-3-2. 配位高分子の構造 .....	30
2-3-3. 実験 .....	34
2-4. 配位子の配座変化を利用した 1、2、3 次元配位高分子の選択的構築 .....	37
2-4-1. 導入 .....	37
2-4-2. 配位高分子の構造 .....	38
2-4-3. 水熱合成による配位高分子構築 .....	43
2-4-4. 実験 .....	45
2-5. 1 次元鎖のねじれ制御によるキラリティーの誘起 .....	47
2-5-1. 導入 .....	47
2-5-2. 2-5a の結晶構造と自然分晶の発現 .....	48
2-5-3. 2-5b の結晶構造 .....	57
2-5-4. 実験 .....	60
2-6. まとめ .....	62
第 3 章 .....	63

3-1. 背景 .....	64
3-1-1. 固相反応 .....	64
3-1-2. メカノケミカル反応による配位高分子合成 .....	65
3-1-3. 加熱による配位不飽和錯体の調製と配位高分子の構築素子としての利用 .....	66
3-1-4. 第3章の目的、内容 .....	68
3-2. 固相反応を利用した配位高分子、 $[M(CNacac)_2]_{\infty}$ の合成 .....	69
3-2-1. 導入 .....	69
3-2-2. CNacac 錯体の溶液反応 .....	70
3-2-3. 酢酸金属塩と CNacacH の固相反応 .....	72
3-2-4. 単核錯体の加熱処理 .....	79
3-2-5. 金属塩化物と CNacacH のメカノケミカル反応 .....	81
3-2-6. 酢酸コバルトと Hdbm のメカノケミカル反応 .....	83
3-2-7. 実験 .....	84
3-3. <i>trans</i> 及び <i>cis</i> 型 $Cd^{II}$ 配位高分子の選択的固相合成と固体状態での構造変換 .....	87
3-3-1. 導入 .....	87
3-3-2. 酢酸カドミウムと CNacacH のメカノケミカル反応 .....	88
3-3-3. 酢酸カドミウムと CNacacH の加熱反応 .....	90
3-3-4. <i>trans</i> 型ポリマーから <i>cis</i> 型ポリマーへの構造変換 .....	92
3-3-5. 実験 .....	94
3-4. まとめ .....	96
第4章 .....	97
4-1. 背景 .....	98
4-1-1. 柔軟構造を有する超分子錯体 .....	98
4-1-2. 分子性結晶 .....	99
4-1-3. ゲル .....	100
4-1-4. 分子性金属錯体ゲル .....	101
4-1-5. 配位高分子ゲル .....	103
4-1-6. 第4章の目的、内容 .....	105
4-2. $[CoCl_2(bppp)]$ から構成される柔軟な超分子集合体の構築 .....	106
4-2-1. 導入：分子性結晶からゲルへ .....	106
4-2-2. $bppp$ と $[CoCl_2(bppp)]$ のデザイン、合成 .....	107
4-2-3. $[CoCl_2(bppp)]$ が形成する分子性結晶 .....	108
4-2-4. $[CoCl_2(bppp)]$ の分子性結晶が示すベイポクロミック挙動 .....	112
4-2-5. EXAFS 解析によるベイポクロミック挙動の機構解明 .....	114
4-2-6. $[CoCl_2(bppp)]$ のソルバトクロミック挙動 .....	117
4-2-7. $[CoCl_2(bppp)]$ のゲル化挙動 .....	119
4-2-8. 類似錯体との比較 .....	121

4-2-9. ゲル化のメカニズム .....	125
4-2-10. 実験 .....	126
4-3. オリゴピリジンと金属イオンの自己集合によって形成されるゲル .....	130
4-3-1. 導入 .....	130
4-3-2. ゲル形成 .....	131
4-3-3. 動的光散乱測定 .....	135
4-3-4. キセロゲルの EXAFS 解析 .....	137
4-3-5. 実験 .....	138
4-4. まとめ .....	139
第 5 章 .....	140
5-1. 平面型金属錯体の自己集合により形成される超分子集合体 .....	141
5-2. 今後の展望 .....	142
Appendix (原子座標、等価温度因子) .....	143
参考文献 .....	175
謝辞 .....	179

# 第 1 章

## 序論

## 1-1. 超分子、超分子構造とは

従来の合成化学が触媒能等の機能性を単一の分子に付与する事を目標としてきたのに対し、超分子化学の究極的な目標は、単分子ではなしえない役割、機能を分子集合により達成する事にある。生物界においてはこのような超分子システムがすでに存在している。例えば、タバコの葉に付着してモザイク模様に枯れさせる事が命名の由来であるタバコモザイクウィルスは、約 2130 個のタンパク質がらせん状に積み重なる事で形成されている。このような超分子システムを人工的に構築する事を最終目標として、金属由来の物性と有機配位子由来の構造拡張性を持つ金属錯体に対しても、超分子的に連結、集積化する事で、さらなる機能発現を目指す試みが活発に行われている。

超分子という概念は元々クラウンエーテルやクリプタンドのような金属イオン認識、分子認識を示す系に対して用いられた。<sup>[1-1]</sup> その後超分子化学の発展とともに定義が拡大し、現在では様々な系に対して超分子という言葉が使われている。<sup>[1-2]</sup> 本論文では「多数の構成成分が自己集合する事で形成される超分子」に注目した。自己集合とは、構成成分 (ビルディングブロック) が多くの場合溶液中で互いを認識し合いながら集合し、高次構造を形作るプロセスである (Figure1-1)。この高次構造を超分子構造と呼ぶ。自己集合の駆動力としては、配位結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、疎水性相互作用などが用いられる。特に配位結合を駆動力とする超分子は超分子錯体と呼ばれ、近年盛んに研究されている。配位結合を駆動力として構築される超分子については 1-2, 1-3 節において詳細に述べる。

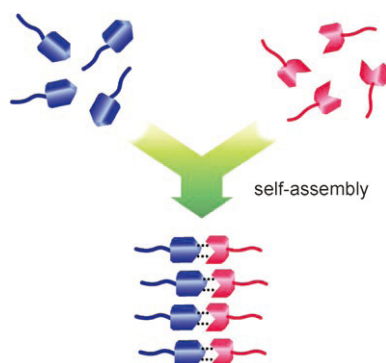


Figure 1-1. 自己集合過程の模式図。参考文献[1-2d]より抜粋。

本論文では超分子構築のためのビルディングブロックとして単核錯体に着目した。単核錯体そのものは超分子ではないが、これらを規則的に集め、並べる事ができれば超分子構造を構築できる。単核錯体を配位結合で連結した場合には配位高分子の形成が、またより弱い水素結合等の相互作用で集積化させた場合には分子性結晶、さらにはゲルや液晶といったソフトマテリアルの形成が期待される。単核錯体をビルディングブロックと捉える概念については 1-3, 1-4 節でさらに説明する。

## 1-2. 配位結合を駆動力として形成される超分子

配位結合を駆動力として形成される超分子錯体はディスクリート (discrete) な構造を持つものとポリメリック (polymeric) な構造を持つものに大別される。後者は配位高分子とも呼ばれる。<sup>[1-3]</sup> ディスクリートな超分子錯体は多くの場合溶媒に可溶であり、精密な構造制御や動的な構造変換が可能という利点を持つ。反面、個々の分子は独立であり、系全体としての協同的な機能は期待できない。一方通常固体として得られる配位高分子では構成要素間の協同的な相互作用が期待できる反面、精密な構造制御や柔軟性に乏しいという欠点を持つ。次に、それぞれの具体例を示したい。

ディスクリート型錯体の先駆的な仕事としては、藤田らによって報告された正方形構造を持つ Pd<sub>4</sub>核錯体が挙げられる。<sup>[1-4]</sup> 本錯体は、水中で Pd(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と 4,4'-bipyridine を攪拌する事で直ちに得られる (Figure 1-2-1)。ディスクリート型錯体の最大の利点は、精密な構造制御が可能な事であり、配位子の交換、修飾により、より大きなボール型、ケージ型錯体へと展開されている。<sup>[1-5]</sup>

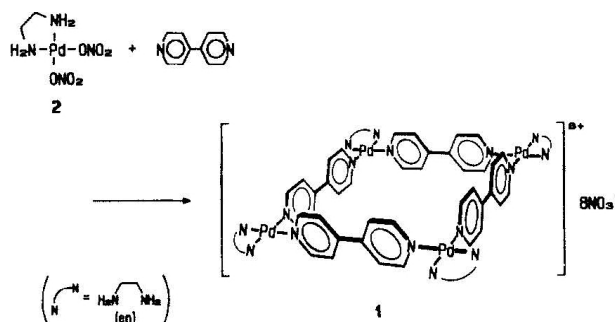


Figure1-2-1. 参考文献[1-4]より抜粋。

一方、同じく 4,4'-bipyridine と種々の金属イオンの組み合わせからは、多数の配位高分子が合成されている (Figure 1-2-2)。<sup>[1-6]</sup> 配位高分子の合成は試行錯誤的な面が強いものの、結晶性の固体として得られる事が強みである。特に、細孔構造を有しゲスト包接能を持つ配位高分子は、粘土鉱物やゼオライトの類似体として扱うことができる。粘土鉱物やゼオライトは非常に優れた無機ホストとして知られているものの、骨格構造の修飾や単結晶として得る事は通常困難である。<sup>[1-7]</sup> これに対し配位高分子では、配位子の交換により骨格構造を修飾できる。また、しばしば単結晶として得られるために、単結晶X線構造解析によりその構造を詳細に明らかにすることが可能である。一方で、いくつかの問題点も明らかとなっている。次節では配位高分子の現状と問題点についてさらに詳しく述べたい。

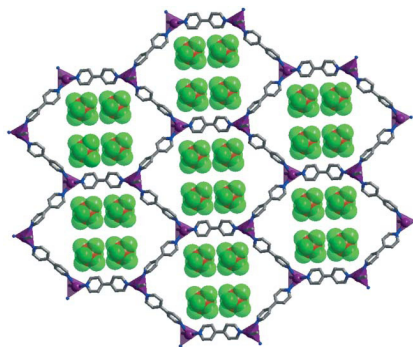


Figure1-2-2. [Ag(4,4'-bipy)<sub>1.5</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]SbF<sub>6</sub>の結晶構造。参考文献[1-6b]より抜粋。

### 1-3. 配位高分子合成の現状と問題点

1-2 節で述べたように、配位高分子は金属イオンと配位子の自己集合を利用して比較的簡単に合成できる。また、配位高分子が持つ磁気、光学、酸化還元、触媒能、あるいはキラリティー等の機能性への期待から、非常に多数の報告がなされている。一方で、配位高分子の構造を思い通りに設計、合成する事は今なお非常に困難な課題である。この理由の1つとして、金属イオンと有機配位子が環境に応じて様々な配位様式とコンフォメーションをそれぞれ取る事が挙げられる。また、配位高分子合成には通常結晶化を伴う。結晶中でのパッキング構造の制御 (crystal engineering) が難しいことも、配位高分子の精密合成を妨げる1つの要因である。次にこれらの問題解決に向けた取り組みを紹介する。

配位子の配座制御のための最も単純な解決策は、配座変化の少ない配位子、あるいは配座変化しても配位様式には影響を及ぼさない配位子を用いる事である。この様な配位子の代表例を Figure 1-3-1 に示す。しかし、配座変化を受けにくい配位子を用いれば必ずしも配位高分子の構造予測が可能となるわけではない。剛直な配位子の代表例である 4,4'-bipyridine も金属イオン、結晶化条件の違いによって様々な配位高分子骨格を形成する。<sup>[1-6c]</sup> 配位高分子の精密な構造制御のためには金属イオンの配位様式の制御を同時に考える必要がある。

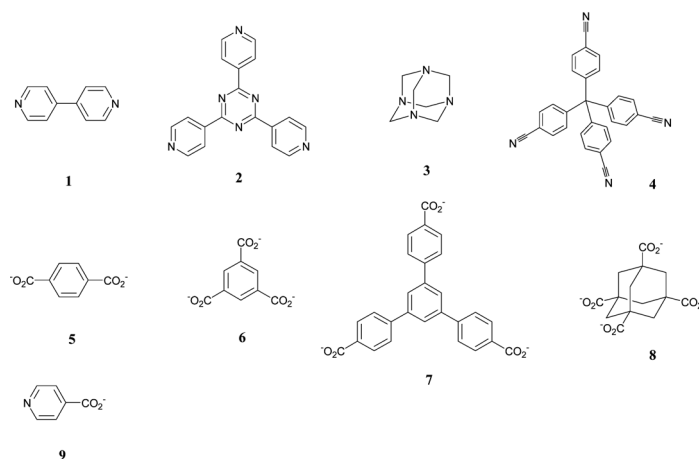


Figure1-3-1. 剛直な配位子の代表例。参考文献[1-3c] より抜粋。

金属の配座制御を同時に行う事で精密な配位高分子合成を目指した試みとして、O. M. Yaghi らはカルボン酸金属クラスターに注目した研究を行っている。<sup>[1-8]</sup> カルボン酸クラスターにおける比較的強固な M-O 結合を利用し、多種多様のフレームワーク構造の中でも安定なポーラス構造を得る事を目的としている。カルボン酸金属クラスターにおいては、複数のカルボキシレートによって金属イオンの配位様式が固定化されると同時にカルボン酸配位子の伸長方向も固定化される。このような伸張方向を規定する部分構造を Secondary Building Units (SBUs) と呼ぶ (Figure 1-3-2)。SBU はあくまでも概念であり、多くは単離できるものではなく、通常は配位高分子合成の過程で形成される。さらに彼らは SBUs の無限連結により得られるトポロジーを A. F. Wells による無機高分子の構造分類を基にして体系化している。これにより、得られる骨格構造の予測を可能にしている。彼らは SBUs の連結による配位高分子構築を Reticular synthesis と呼んでいる。一方で、筆者自身が”Reticular synthesis should be distinguished from supramolecular assembly”と述べているように、ビルディングブロックの自己集合とはやや異なる概念に基

づくものであり、配位高分子全般に適用できる手法ではない。SBUsとして機能するカルボン酸金属クラスターの一覧はUCLA, Center For Reticular Chemistryのwebサイト (<http://crc.chem.ucla.edu/>) にまとめられている。また、彼らのSBUsの考えは配位高分子構造 (metal-organic Framework, MOFs) に限った事ではなく、ディスクリートな系にも適用可能である。SBUsに基づくディスクリートなフレームワーク構造を metal-organic polyhedra (MOPs) と呼ぶ。<sup>[1-9]</sup>

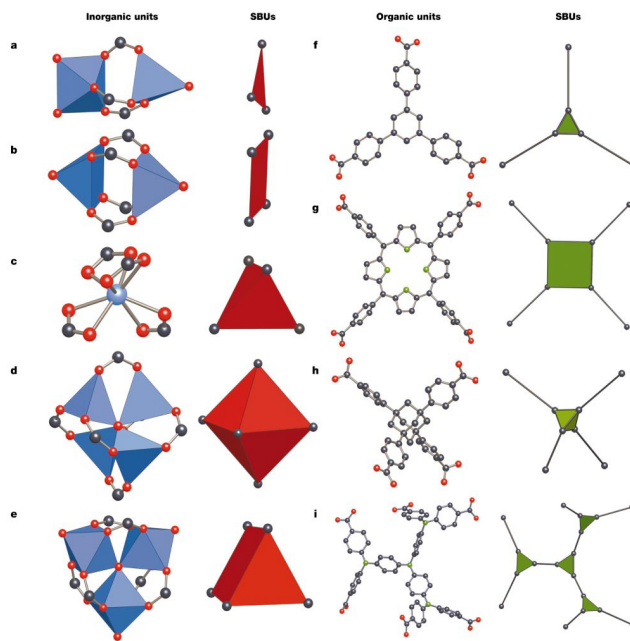


Figure1-3-2. 無機及び有機 SBUs. 参考文献[1-9c]より抜粋。

このほかの金属イオンの配座を固定化する手法の1つとして、平面型錯体の利用が挙げられる。平面型錯体の中には、axial 位にさらなる配位が可能であるものが存在する。このような平面型錯体を他の配位子と組み合わせた場合には、配位構造を疑似的に直線型に固定できた事になる (Figure 1-3-3)。また、平面型錯体の場合には中心金属を交換できる事も利点の1つである。平面型錯体が直線型ビルディングブロックとして機能する事を利用していくつかの配位高分子が合成されている。<sup>[1-10]</sup> また、筆者はこのような平面型金属錯体の1つとして bis  $\beta$ -diketonato 錯体に注目し、種々の配位子との組み合わせを調べた。この結果については第2章において述べる。

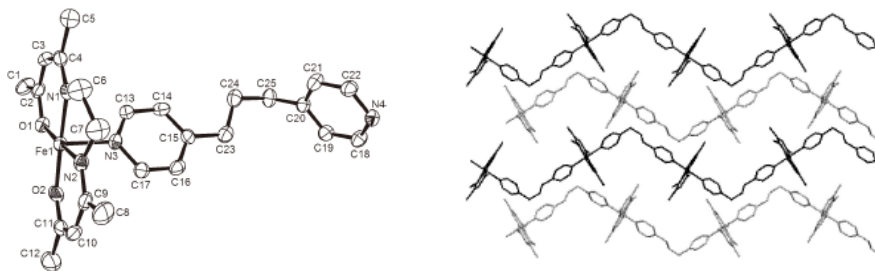


Figure 1-3-3. 平面型錯体[Fe(acacen)]と 1,3-bis(4-pyridyl)propane から成る一次元配位高分子. 参考文献[1-8f]より抜粋。

#### 1-4. ディスクリートな金属錯体をビルディングブロックとして形成される超分子

1-3 節では超分子錯体の1つである配位高分子について述べた。本節ではもう1つの超分子錯体の構築方法について述べる。これは単核錯体のようなディスクリートな錯体を、配位結合以外の弱い相互作用（水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、静電相互作用、疎水相互作用など）によって集積する手法である。単核錯体そのものは超分子ではなくても、これらをうまく配列、集積させる事で超分子が構築可能である。具体的にこのような超分子にはどのようなものが存在するか、またその特徴は何かについて以下に述べる。

[分子性結晶、イオン性結晶]

ディスクリートな金属錯体を集積化させる1つの手法は分子性結晶、あるいはイオン性結晶の構築が挙げられる。これは結晶化により金属錯体を規則配列させるという、実験的にも簡便な古くより知られた手法である。その一例として、 $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ を挙げる。<sup>[1-11]</sup> この塩は $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ と $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ をDMSOに溶かし、室温で静置する事によって得られる。得られた結晶中においては $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{I}}$ 間の相互作用により、一種の1次元鎖構造を形成する (Figure 1-4-1)。このように、結晶化を利用して超分子構造を簡単に構築する事が可能である。

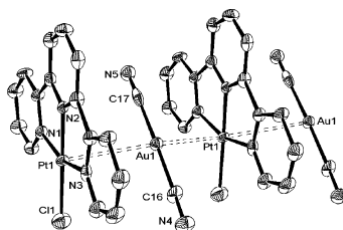


Figure 1-4-1.  $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ の結晶構造。参考文献[1-11]より抜粋。

次に、 $\Delta$ ,  $\Lambda$ キラリティーを有するトリスキレート錯体について述べる。これらは、固体状態において、しばしば興味深い分子認識挙動を示す。一例として、 $\Delta\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Htaet})]$  ( $\text{H}_2\text{taet}$  = tetra-acetyethane) と過塩素酸アルミニウムとの反応が挙げられる。<sup>[1-12]</sup> 溶液中で $\Delta\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Htaet})]$ と $\text{Al}^{3+}$ を共存させると $[\{\Delta\text{-Ru}(\text{acac})_2(\text{taet})\}_3\text{Al}]$ が形成し、固体として析出してくる。この固体のCDスペクトルを測定すると、Alはほぼ100% $\Lambda$ 体である。しかし、この4核錯体を再度溶かすと、徐々にラセミ化が進行する。この結果は、4核錯体 $[\{\Delta\text{-Ru}(\text{acac})_2(\text{taet})\}_3\text{Al}]$ は、その中心に位置するAlの配位様式が $\Lambda$ 体となるように分子間で認識し合いながら規則配列する事を示している。残念ながら単結晶X線構造解析は行われていないものの、分子認識を結晶化によって誘起した興味深い例である。

[溶液]

弱い相互作用は溶液中においても効果的に発現しうる。その具体例として、 $[\text{M}(\text{L-L})_2(\text{eilatin})]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{L-L} = 2,2'$ -bipyridine, 1,10'-phenanthroline)を挙げる。<sup>[1-13]</sup>  $[\text{M}(\text{L-L})_2(\text{eilatin})]^{2+}$ は溶液中においても固体中と同じく、その非常に平面性の高いeilatin配位子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を利用して2量化する (Figure 1-4-2)。さらにこの2量体形成においては、 $\Delta$ - $\Lambda$ のヘテロキラルな組み合わせの方が、 $\Delta$ - $\Delta$ あるいは $\Lambda$ - $\Lambda$ のホモキラルな組み合わせの場合に比べ安定である。この事は $\pi$ - $\pi$ 相互作用ならびにキラル認識を溶液中で同時に行っている事を示している。 $[\text{M}(\text{L-L})_2(\text{eilatin})]^{2+}$ の2量体は一種の超分子と言える。

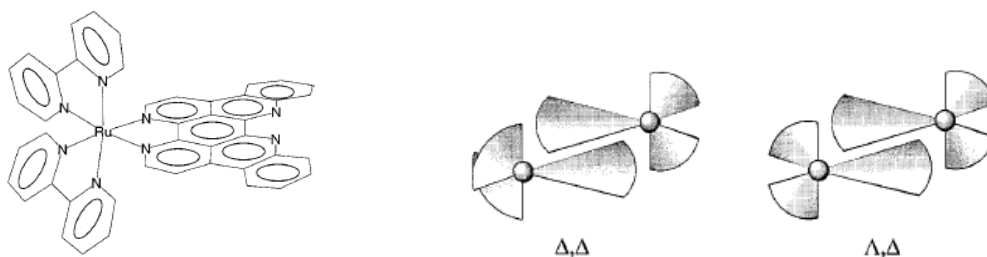


Figure 1-4-2.  $[\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(\text{eilatin})]^{2+}$  の分子構造及び 2 通りの 2 量体形成。[1-13]より抜粋。

### [ソフトマター]

金属錯体の分子集合体が液晶やゲルといったソフトマターに分類される状態を取る事も知られている。しかし、多くの金属錯体は構造が剛直であるために、これらの分子集合体が液晶やゲル状態を形成するためには、アルキル鎖等の柔軟官能基を導入が通常必要となる。また、柔軟官能基の数、位置も液晶、ゲル状態発現に大きく関与する。金属錯体液晶 (metallomesogen) については比較的多くの研究の報告がなされており、明確な合成指針も確立されている。[1-14] 代表例として、宮島らによって開発されたサリチルアルジミン系金属錯体液晶の分子構造を Figure 1-4-3 に示す。しかし、金属錯体液晶のボトルネックはその高い転移温度であって、常温で液晶性を示す金属錯体液晶は一部のカラムナー液晶を除き、ほぼ報告がない。この欠点を克服するため、金属錯体を有機液晶物質にドープする手法などが試みられているが、一般的なものではない (Figure 1-4-3)。[1-15] これに対して金属錯体ゲルは常温でゲルという柔軟構造を取りうる点で極めて魅力的な物質である。しかし、金属錯体ゲルの歴史は未だ浅く、その報告例も限られている。また、その合成指針も確立されていない。4-1 節では金属錯体ゲルに焦点を当て、先行研究を踏まえながら、金属錯体がゲル状態を取るための必須構造、金属錯体ゲルの特徴についてより詳細に述べる。

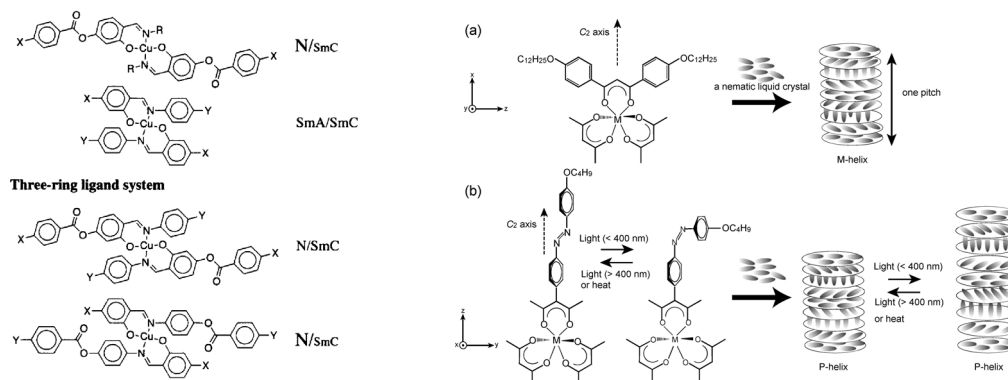


Figure 1-4-3. 液晶相を示すサリチルアルジミン系金属錯体と液晶にドープした  $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体。参考文献[1-14c, 1-15d]より抜粋。

以上、1-4 節では金属錯体分子を弱い相互作用で連結し、集積する試みについて述べてきた。金属錯体の集合体は、固体、液晶、ゲルなど様々な状態を取りうる。このような多様な構造、状態にある金属錯体集合体の差異は錯体分子間に働く相互作用のみであるにもかかわらず、これらは通常全く異なるものとして扱われてきた。もし、同じ錯体分子を用いて多彩な集合状態を構築する事ができれば、より合理的な超分子錯体の合成指針の確立へとつながり、超分子錯体のフィールドもより広がるものと考えられる。[1-16]

## 1-5. 本研究の目的、構成

1-1~1-4 節においては超分子錯体の背景について述べてきた。さらに、単核錯体を配位結合やより弱い相互作用によって集積する事により、様々な構造、状態にある超分子を構築できる事を述べた。金属イオンと配位子の自己集合によって超分子構造を一気に作り上げる手法に比して、単核錯体をビルディングブロックとして用いる手法は(1)最終的に生成する超分子の構造、物性予測がしやすい、(2)単核錯体を修飾する事で超分子の構造制御が可能、(3)集積条件を変える事で異なる構造、状態にある集合体を構築できる可能性を持つ、等のメリットが考えられる。一方で、単核錯体を超分子合成の基本ブロックとする考えは一般的ではなく、どのような構造、性質を持つ単核錯体がビルディングブロックとして有効かは定かでない。

本研究では平面構造を有する単核金属錯体に着目し、これらを配位結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等によって集積し、超分子構造体を構築する事、その合成指針を確立する事を第 1 の目的とした。そして、外場応答性、構造の柔軟性をその超分子錯体に付与する事を第 2 の目的とした。

次に、本論文の構成について述べる。

### 第 1 章

序論として本論文全体の背景について述べる。配位結合を駆動力とする超分子錯体として配位高分子を挙げる。また、配位結合以外を駆動力とした超分子錯体として、単核錯体の集合体を挙げる。さらにこれらの背景を踏まえ、本論文の目的について述べる。

### 第 2 章

本章では、平面構造を有する bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体を用いた配位高分子合成、さらにその構造の精密制御を試みた。まずは bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体が種々のオリゴピリジン配位子との組み合わせにおいて直線型構築素子として機能し、配位高分子を形成する事を見出した (2-2, 2-3 節)。この結果に基づき、bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体といくつかのコンフォメーションを有する有機配位子からの高分子合成に取り組んだ。コンフォメーションを結晶化条件により制御する事で同じ bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体との組み合わせから 4 種類の配位高分子を選択的に合成した (2-4 節)。さらに 2-5 節では配位高分子全体の構造制御を試みた。配位高分子として最もシンプルな一次元配位高分子に着目し、ビルディングブロックの連結部分のねじれを制御する事によって軸不斉型のキラリティーを誘起した。また、キラルな一次元配位高分子の 1 つが自然分晶する事も見出した。

### 第 3 章

固相においてビルディングブロックの自己集合を誘起し、配位高分子を構築する事を試みた。その結果、CNacacH 配位子と酢酸金属塩の固体混合物に、固相すり合わせ操作、あるいは加熱操作を併用して適用する事で、配位高分子が構築できる事を見出した。さらにこの研究を行う中で、単核錯体と配位高分子間の可逆的な構造変換、ある配位高分子構造から別の配位高分子構造への構造変換が固体状態において可能である事も見出した。すなわち固体状態にある配位高分子も柔軟性を示し、外部刺激に応答して構造変化する事が示された。

### 第 4 章

第 3 章で単核錯体の集合体 (配位高分子) が構造柔軟性を持つ事を示した。第 4 章では単核錯体の集合体にさらなる構造柔軟性を付与する事を目的として、単核錯体を配位結合以外の水素結合、 $\pi$ -スタック等のより弱い相互作用によって集積する事を試みた。そのための単核錯体として  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  を新規に

設計、合成した。 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ はその自己集合により、超分子構造を持つ分子性結晶を形成した。さらにこの分子性結晶はアセトン蒸気に応答して色変化する挙動（バイポクロミック挙動）を示した。さらに $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ そのものは剛直構造を持つにもかかわらず、条件によってはゲル化した。種々の分光測定、類似錯体との比較検討の結果から、これらのバイポクロミック挙動、ゲル化挙動のメカニズムについても考察した。また、第4章3節では、「単核錯体をビルディングブロックとする超分子構築」という本論文の主題とはやや離れるものの、第2章～第4章へと研究を展開する中で見出したオリゴビリジン溶液に $\text{Co}^{\text{II}}$ あるいは $\text{Ag}^{\text{I}}$ イオンを添加するとゲル化する挙動についても述べる。

## 第5章

本論文にて行った「単核錯体をビルディングブロックとする超分子構築」について総括し、達成度、今後の展望について述べる。

## 第 2 章

[Co( $\beta$ -diketonato)<sub>2</sub>]錯体を構築素子とする配位高分子合成

## 2-1. 背景

### 2-1-1. 平面構造を有する単核錯体, $[M(\beta\text{-diketonato})_2]$

Bis  $\beta$ -diketonato 錯体,  $[M(\beta\text{-dike})_2]$  は古くから知られた平面構造を有する金属錯体である。中心金属によっても異なるが、通常平面 4 配位構造は不安定である。そのため、axial 位に溶媒分子等が弱く配位した 6 配位  $[M(\beta\text{-dike})_2(\text{solv})_2]$  として存在する (Figure 2-1-1)。非配位性の脱水溶媒から固体を得た場合には、O 原子が架橋配位する事でオリゴマー構造を形成する (Figure 2-1-1)。<sup>[2-1]</sup>

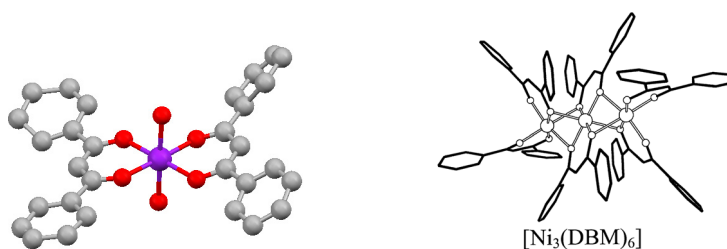


Figure 2-1-1. (左)  $[\text{Ni}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (dbm=dibenzoylmethane) 錯体と (右) その脱水により形成される3量体。参考文献[2-1b]より抜粋。

また  $[M(\beta\text{-dike})_2(\text{solv})_2]$  においては、その軸配位子の交換反応が容易に進行する。 $[M(\beta\text{-dike})_2(\text{solv})_2]$  を単座配位子 L と反応させると  $[M(\beta\text{-dike})_2\text{L}_2]$  が得られることが古くから知られている。<sup>[2-2]</sup> この事を利用して Soldatov, Ripmeester らは  $\beta$ -diketonate 配位子として嵩高い dibenzoylmethanate (dbm) を、軸配位子 L としてピリジン誘導体を用いた  $[\text{M}(\text{dbm})_2\text{L}_2]$  が、固体状態で優れたホストとして機能する事を報告している。<sup>[2-3]</sup>  $[\text{M}(\text{dbm})_2\text{L}_2]$  はコマのような構造を持つため、固体状態で集積する際に、必ず隙間が生じる。この隙間に様々な有機小分子が包接される。 $[\text{M}(\text{dbm})_2\text{L}_2]$  は固体ホストとしてよく知られている  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$  と基本的には同じコンセプトに基づくホストである。こま型分子のパッキングの模式図、そして  $[\text{Ni}(\text{dbm})_2(4\text{-vinylpy})_2]$ ・ベンゼン包接体の結晶構造を Figure 2-1-2 に示す。

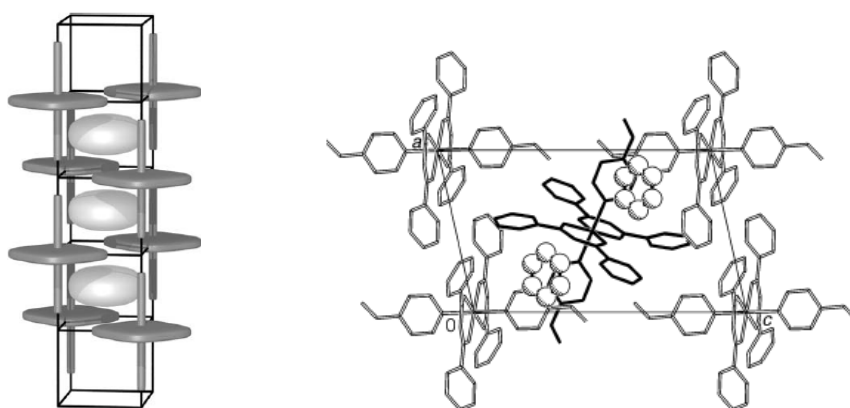


Figure 2-1-2. コマ型分子のパッキングの模式図と  $[\text{Ni}(\text{dbm})_2(4\text{-vinylpy})_2]$ ・ベンゼン包接体の結晶構造。参考文献[2-3a, c]より抜粋。

## 2-1-2. 超分子の構築素子として機能する[M( $\beta$ -diketonato)<sub>2</sub>]

さらに、[M(dbm)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]における軸配位子を工夫する事で固体状態での集積化、超分子化をより合理的、積極的に行う試みも行われている。その 1 つが水素結合により、集積化する手法である。<sup>[2-4]</sup> 例えば、軸配位子としてイソニコチン酸を用いた水素結合架橋による 1 次元鎖の構築が挙げられる (Figure 2-1-3)。そしてもう 1 つ[M(dbm)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]を集積化させる方法が軸配位子 L に 4,4'-bipyridine 等の架橋配位子を用いる手法である。<sup>[2-5]</sup> Figure 2-1-4 に[Co(acac)<sub>3</sub>]とピラジン、4,4'-ビピリジンとの組み合わせにより得られた 1 次元配位高分子を示す。

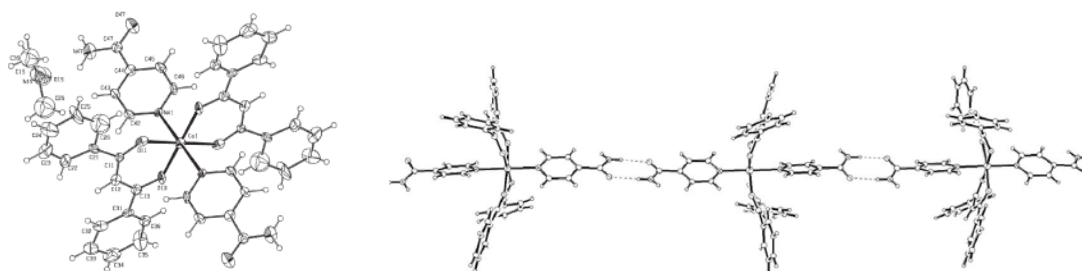


Figure 2-1-3. イソニコチン酸の 2 量化を利用した 1 次元鎖の構築。参考文献[2-4a]より抜粋。

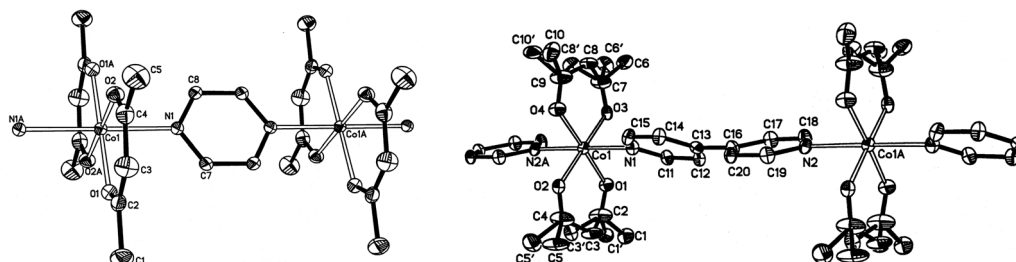


Figure 2-1-4. [Co(acac)<sub>3</sub>]と架橋配位子の連結により得られる 1 次元配位高分子。参考文献[2-5a]より抜粋。

特に、後者の方法は、合理的な配位高分子合成という観点からも興味深い。配位高分子は通常金属イオンと配位子の自己集合を利用して合成される。この手法は簡便で優れた手法ではあるが、1-3 節でも述べたように得られる配位高分子構造の予測、制御が困難である場合が多い。これは金属イオン、配位子がそれぞれいくつかの配位様式、配座を取りうるためである。これに対し、[M( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>]を用いた場合には、配位サイトがその軸位に限定される。このため、[M( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>]は直線型ビルディングブロックとして機能する。この他にも[M( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>]は、(1)有機溶媒に可溶、(2)中性であるために、配位高分子中にカウンターアニオンを含まない、(3)  $\beta$ -dike 配位子を交換、修飾できる、などの特徴を持つ。

金属イオンを用いた場合には、その有機溶媒への溶解度の低さから大型配位子との組み合わせが困難である事が多い。一方[M( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>]の場合には、有機溶媒に可溶である事を利用して比較的大型の有機配位子と組み合わせる事も可能である。[Ni(acac)<sub>3</sub>]とキラルな大型配位子である *R*- or *S*-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis(4-vinylpyridine)との組み合わせによりホモキラルな 3 重らせん構造が得られている (Figure 2-1-5)。

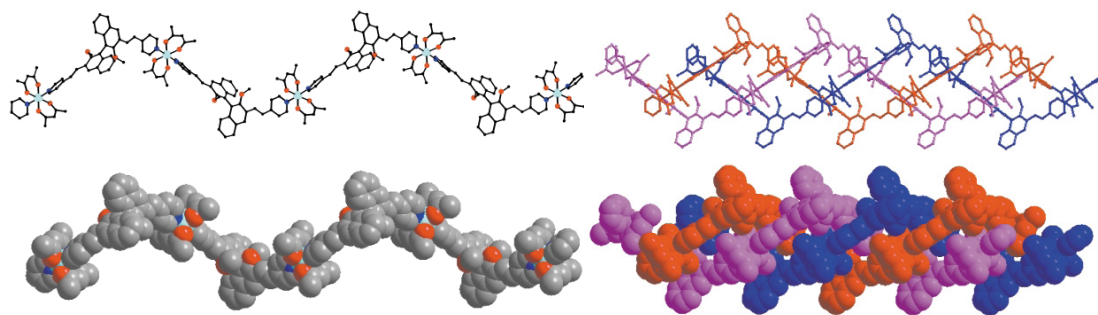


Figure 2-1-5. キラルな大型配位子との組み合わせにより構築された3重らせん配位高分子。参考文献[2-5d]より抜粋。

また、 $\beta$ -diketonate 配位子を修飾する事でより構造的に面白い高分子構造を得ようとする試みも行われている。<sup>[2-6]</sup> その1つが $[M(\beta\text{-dike})_2]$ を2量化、3量化した平面錯体をビルディングブロックとして用いた梯子型構造やチューブ構造を持つ配位高分子合成である (Figure 2-1-6)。このような1次元配位高分子はその構造中にゲストを包接させる事が期待できる。さらにホストとの接触面が増え、ゲストを包み込む形となるために、先に述べた単核錯体 $[M(\text{dbm})_2L_2]$ 型ホストよりも、ゲストの安定性、包接能力の向上が期待される。

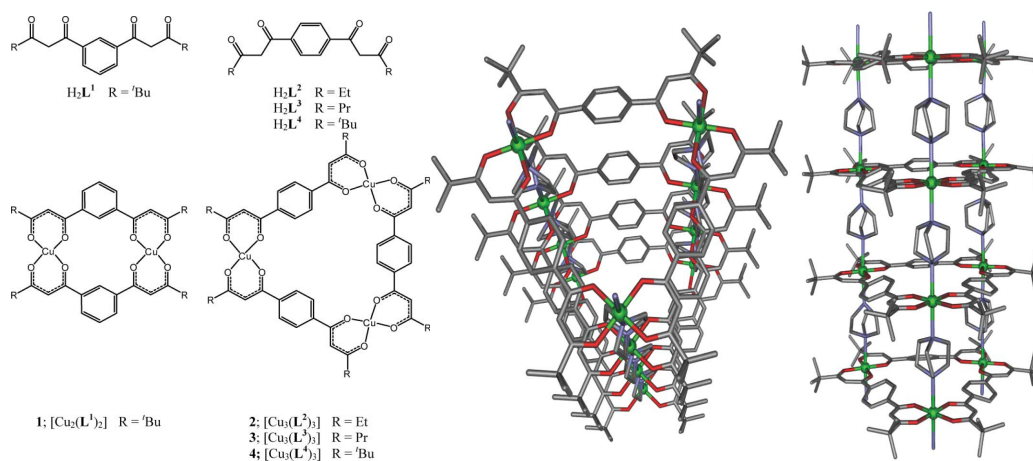


Figure 2-1-6.  $[Cu(\beta\text{-dike})_2]_3$  量体を利用して構築されたチューブ状配位高分子。参考文献[2-6e]より抜粋。

### 2-1-3. 第2章の目的、内容

2-1-1, 2-1-2 項で述べたように、 $[M(\beta\text{-dike})_2]$ が直線型ビルディングブロックとして機能する事を利用して興味深い配位高分子が合成されている。しかし、 $[M(\beta\text{-dike})_2]$ が持つその他の特徴を活かした配位高分子合成は、いまだ発展途上であり、得られている配位高分子もほぼ1次元構造のものに限られている。そこで第2章では様々な $[M(\beta\text{-dike})_2]$ の性質を生かして、配位高分子の合成、精密制御を試みた。以下に第2章各節における内容について説明する。

2-2 節では $[M(\beta\text{-dike})_2]$ を用いて1次元以外の構造を構築できるかどうかを検証するために、三座配位子との組み合わせにより、2次元構造の構築を試みた。さらに $\beta\text{-diketonate}$  配位子の修飾により、 $[M(\beta\text{-dike})_2]$ の反応性、立体化学的性質を変化させることができる事に注目し、 $[Co(\beta\text{-dike})_2]$ を系統的に修飾する事で、得られる2次元シートのスタッキング様式の制御を試みた。

2-3 節では比較的大型のオリゴピリジン配位子との組み合わせを検討した。さらに、得られた配位高分子の1つが示したゲスト包接挙動についても検討した。

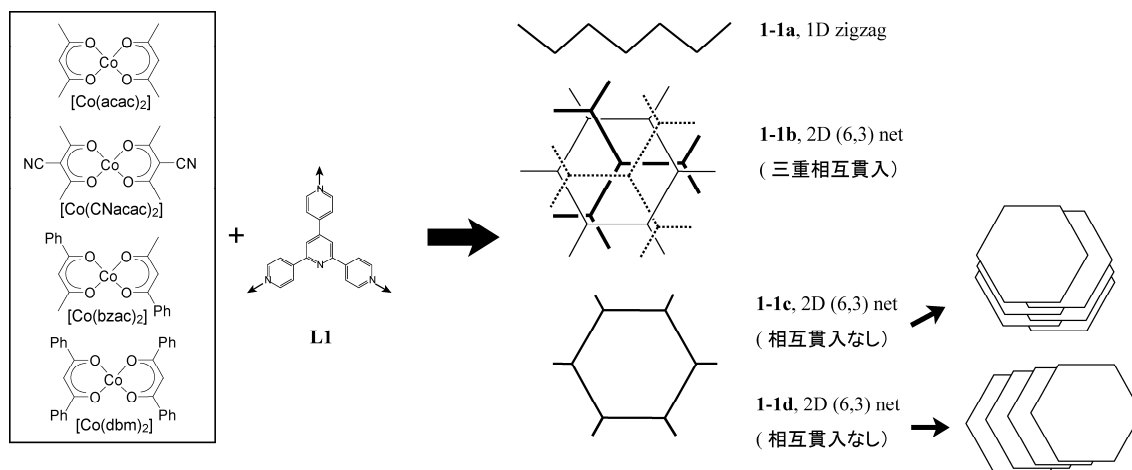
2-4 節では配位子のコンフォメーション制御を試みた。 $[Co(dbm)_2]$ と配位子 **L5** の組み合わせの場合に、結晶化条件の違いによって異なるコンフォメーションを誘起し、1, 2, 3 次元構造を持つ配位高分子をそれぞれ選択的に得た。

2-5 節では、2-2, 2-3 節で行った配位構造の固定、2-4 節で行った配位子の配座制御の考えを発展させ、配位高分子全体の構造制御を目指した。その対象として、シンプルな1次元配位高分子に着目した。 $[Co(\beta\text{-dike})_2]$ と金属錯体型配位子 $[Ni(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ との連結によって、1次元配位高分子を合成、そしてその連結部位にねじれを持たせる事で、軸不斉型のキラリティーを誘起する事を試みた。

## 2-2. [Co( $\beta$ -diketonato)<sub>2</sub>]を利用した 2 次元配位高分子の構築とそのスタッキング様式の制御

### 2-2-1. 導入

2-1 節でも述べたように bis  $\beta$ -diketonato Co<sup>II</sup> 錯体が配位高分子合成のための直線型構築素子として利用できる事がすでに報告されている。しかし、これらの報告のほぼ全てが、4,4'-bipyridine 等の直線型配位子との組み合わせである。多座配位子との組み合わせにおいても Co<sup>II</sup>  $\beta$ -diketonato 錯体が構築素子として機能するかを調べる事は、より広範囲の配位高分子合成への展開を図る上で必須と言える。そこで 2-2 節では三座配位子として機能する事が期待される **L1** と種々の Co<sup>II</sup>  $\beta$ -diketonato 錯体との組み合わせを調べた (scheme 2-2-1)。その結果 acac 錯体場合には、**L1** は三座ではなく、二座配位子として働き、1 次元のジグザグ構造が得られた (**2-2a**)。一方、CNacac 錯体、bzac 錯体、dbm 錯体との組み合わせの場合に **L1** は期待通り三座配位子として機能し、2次元(6,3)net 構造が得られた (**2-2b**, **2-2c**, **2-2d**)。さらにこれら 2 次元シートのスタッキング様式は構築素子である bis  $\beta$ -diketonato 錯体の違いによって大きく異なっていた。CNacac 錯体では(6,3)net が三重に相互貫入した構造を取り、六角形空孔は貫入した他のシートによって占められていた。一方、bzac 錯体の場合には相互貫入は見られず、2次元シートはジグザグにスタッキングしており、六角形空孔は上下に位置する他のシートによって埋められていた。また、dbm 錯体の場合にも相互貫入は見られなかった。この場合 2次元シートは一定方向にスタッキングしていた。このため、トンネル状空孔が dbm 錯体の場合には存在した。この空孔中にはその大きさから結晶溶媒がゲストとして取り込まれている事が示唆されたが、激しいディスオーダーのために単結晶X線構造解析においては確認できなかった。



Scheme 2-2-1. [Co( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>]と配位子 **L1** からの配位高分子合成。

## 2-2-2. 配位高分子の構造

$\beta$ -diketone として、Hacac (acetylacetone, 2,4-pentanedione), CNacacH (3-cyano-2,4-pentanedione), Hbzacac (1-phenyl-1,3-butanedione), Hdbm (dibenzoylmethane, 1,3-diphenyl-1,3-propanedione) を用い、それぞれから  $[\text{Co}(\beta\text{-dike})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$  を合成した。これら 4 種の bis  $\beta$ -diketonato 錯体と配位子 (2',4',6'-tri(4-pyridyl)pyridine) (**L1**) とを有機溶媒中で自己集合させた。その結果それぞれ単結晶が得られた。その構造を単結晶 X 線構造解析により決定したところ、いずれも配位高分子構造を有していた。以下に、それぞれの構造について述べる。

$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  及び **L1** を溶かしたメタノール、クロロホルム混合溶液を室温で数時間静置する事により  $[\text{Co}(\text{acac})_2](\text{L1})(\text{CHCl}_3)$  (**2-2a**) の単結晶を得た。**2-2a** 中においては、直線型構築素子として機能する  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  と二座配位子として機能する配位子 **L1** が交互に連結する事によってジクザグ構造を持つ 1 次元配位高分子が形成されていた。**L1** 配位子における未配位のピリジン部位は 1 次元鎖間に存在するクロロホルムの水素原子に向かって配列していた。この 1 次元配位高分子構造を Figure 2-2-1 に示す。**L1** とよく似た構造を持つ配位子として 1,3,5-tri(4-pyridyl)-2,4,6-triazine (tpt) が知られており、tpt を利用した多くの配位高分子が報告されている。<sup>[2-7]</sup> しかし、tpt が二座配位子として機能し、**2-2a** のような 1D ジクザグ構造を与えた例は少ない。<sup>[2-8]</sup>

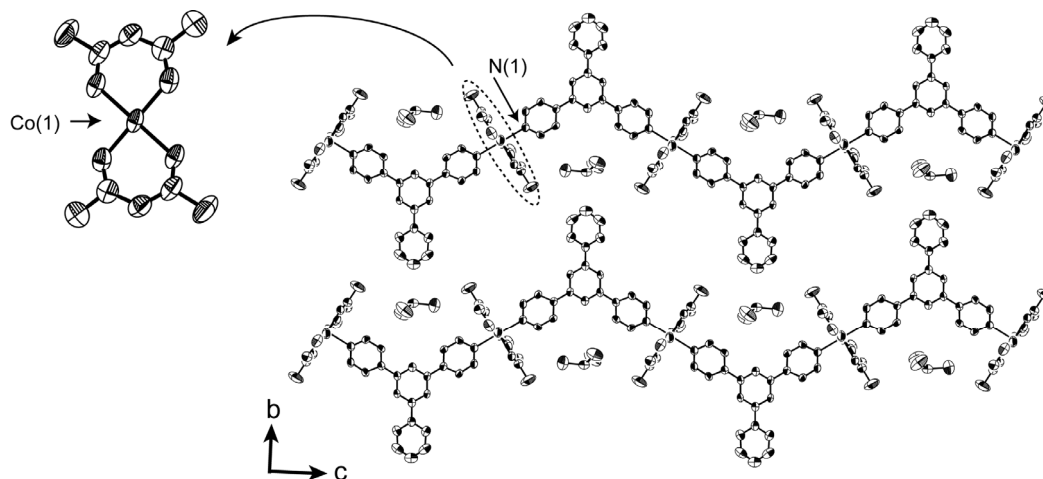


Figure 2-2-1. **2-2a** の結晶構造。

同様に  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と **L1** を溶かしたメタノール、クロロホルム溶液を室温にて静置する事により  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]_3(\text{L1})_2(\text{MeOH})_4$  (**2-2b**) の単結晶を得た。**2-2b** において見られた 2D (6,3) 型<sup>[2-9]</sup>の六角形状ネットワーク構造を Figure 2-2-2 に示す。この六角形状ネットワーク構造は、直線型ビルディングブロックとして機能する  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と三座配位子として機能する **L1** が交互に連結する事で形成されていた。1つのネットワーク構造のみを見ると、Figure 2-2-2 に示すような巨大な六角形状空孔が存在する。しかし結晶中では、この空孔は3つの結晶学的に等価な 2 次元ネットワークが波打ちながら 3 重に相互貫入する事で埋められていた。<sup>[1-3c]</sup> 配位子 **L1** あるいは tpt を用いた配位高分子のうち、**2-2b** で見られたような 3 重相互貫入構造を持つものは報告されていない。

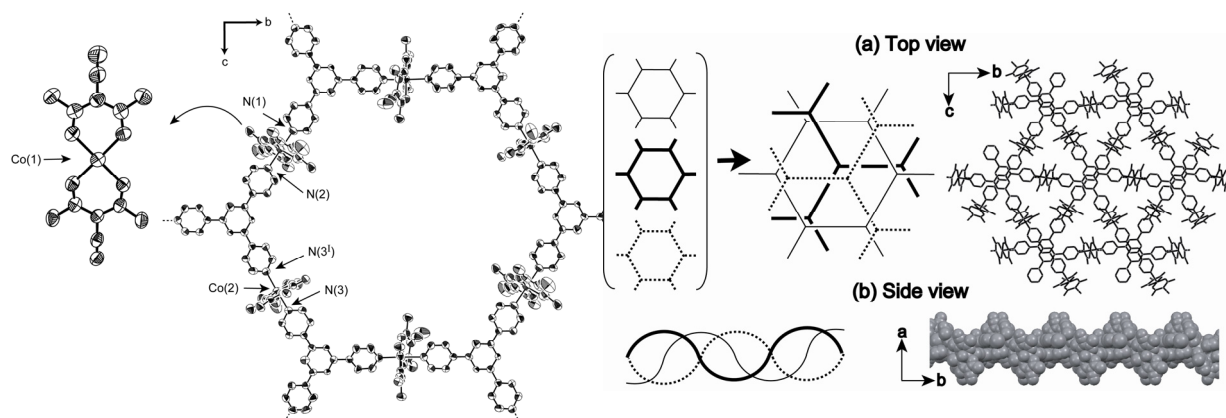


Figure 2-2-2. (左)2-2b の結晶構造と(右) 三重相互貫入の様子。(symmetry code; I: 1 - x, 1 - y, -z)

また、 $[\text{Co}(\text{bzac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と **L1** のメタノール、クロロホルム混合溶液を室温で徐々に揮発させる事により  $[\text{Co}(\text{bzac})_2]_3(\text{L1})_2 \cdot 2(\text{CHCl}_3) \cdot 4(\text{CH}_3\text{OH})$  (**2-2c**) の単結晶を得た。**2-2b**と同様に、 $[\text{Co}(\text{bzac})_2]$ が直線型素子、配位子 **L1** が三座配位子として機能する事で 2D (6,3) 型のネットワーク構造を形成していた。一方、**2-2c** では相互貫入は見られず、六角形状空孔は隣接する 2D シートを構成する  $[\text{Co}(\text{bzac})_2]$  のフェニル基によって埋められていた (Figure 2-2-3)。このフェニル基は、連結する **L1** 配位子と  $[\text{Co}(\text{bzac})_2]$  の間に生じる隙間にはまり込む事で効率的なパッキングに寄与していた。この結果、2D シートは Figure 2-2-4 に示すように、スタックごとに、六角形状空孔の約半分ずれて積層し、3層で1周期であった。

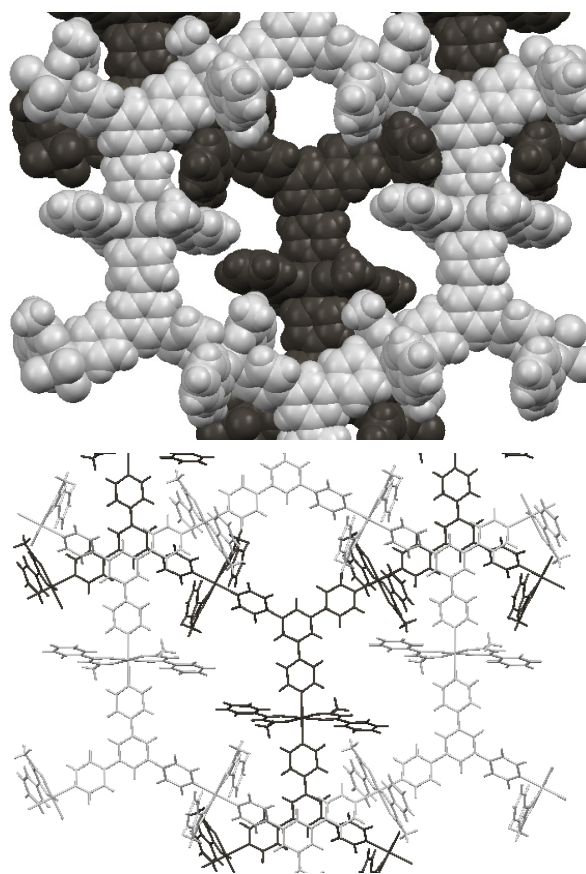


Figure 2-2-3. **2-2c** における隣接する2つの 2D シート。(上図) space-filling model, (下図) stick model.

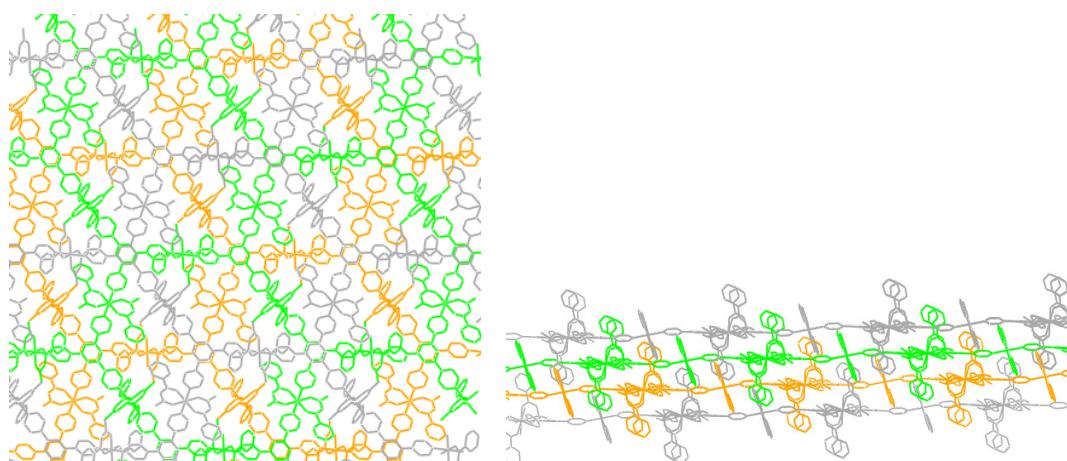


Figure 2-2-4. **2-2c** における 2D シートのスタックの様子。スタックする4つの2D シートを、順に灰色、オレンジ、緑、灰色で示す。(左図)*b* 軸方向から見た場合、(右図)スタックする 2D シートに対して平行方向から見た場合。

また、**L1** のメタノール、ニトロベンゼン溶液と $[\text{Co}(\text{dbm})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のメタノール、クロロホルム溶液を混合し、室温で数日放置する事により $[\text{Co}(\text{dbm})_2]_3(\text{L1})_2(\text{Guest})_x$  (**2-2d**) の単結晶を得た。**2-2d** の単結晶 X 線構造解析においてはゲストのディスオーダーのため、良質なデータは得られなかった。しかし、ホスト構造について議論するには十分だと考えられるので、ここに示す。**2-2d** においても **2-2b**, **2-2c** と同様に、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  が直線型素子、配位子 **L1** が三座配位子として機能する事で 2D (6,3) 型の hexagonal ネットワーク構造を形成していた。**2-2d** においても相互貫入は見られず、六角形状空孔は隣接する 2D シートを形成する $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  のフェニル基によって埋められていた (Figure 2-2-5)。2D シートはシートの法線方向に対して斜めに、また1方向にスタックしており、*a* 軸方向に1次元のトンネル状空間が形成されていた (Figure 2-2-6)。この空間中には結晶溶媒として用いたニトロベンゼン等がゲストとして包接されている事が示唆されるが、激しいディスオーダーのために X 線構造解析においてはゲスト種を決定する事は出来なかった。**2-2d** の TG 測定を行ったところ、室温より重量減少が見られたほか、 $150^\circ\text{C}$  付近に大きな重量減少が見られた。これはトンネル空間に含まれたゲストの重量に相当すると考えられる。この TG 測定、元素分析の結果を踏まえると **2-2d** の組成は $[\text{Co}(\text{dbm})_2]_3(\text{L1})_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) \cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$  と推測された。

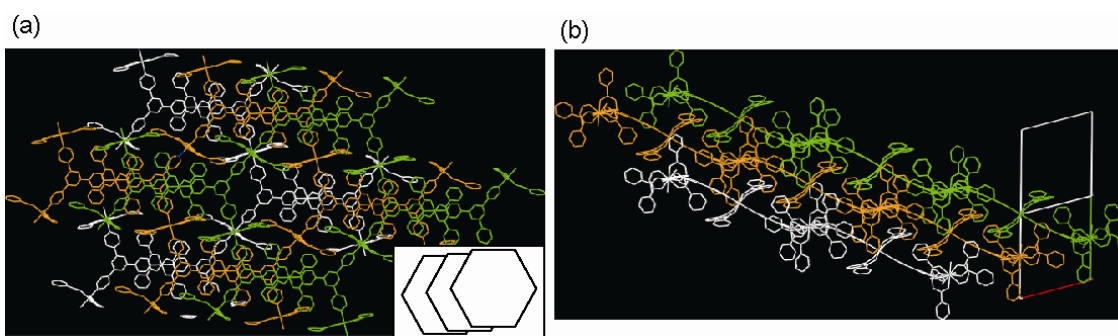


Figure 2-2-5. **2-2d** における 2D シート積層の模式図。(a) 2D シートに対して垂直方向、(b) 平行方向から見た場合。

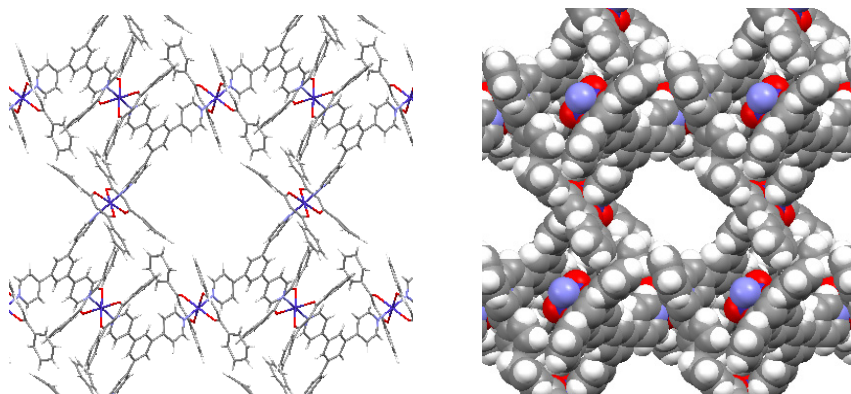


Figure 2-2-6.  $a$  軸方向から **2-2d** 構造。2D シートのスタックによってトンネル状空間が形成。(左図) stick model、(右図) space-filling model。

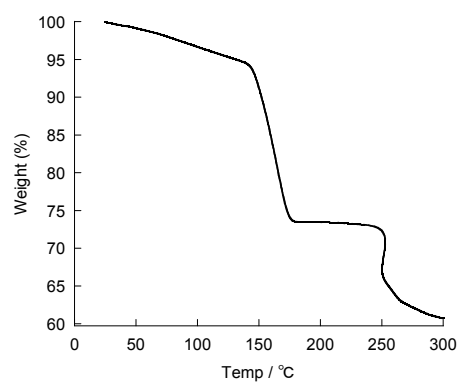
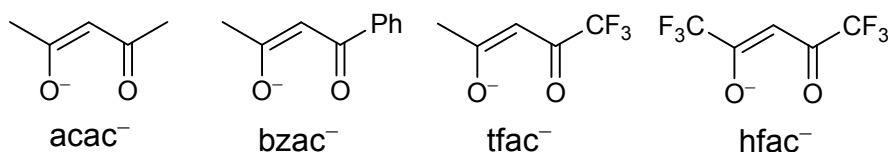


Figure 2-2-6. **2-2d** の TG 測定結果。15 °C/min の昇温速度にて測定。

## 2-2-3. [Co( $\beta$ -diketonato)<sub>2</sub>]の Lewis 酸性と立体的性質

**2-2a~2-2d** の全ての配位高分子構造中において、[Co( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>]錯体は直線型構築素子として機能した。しかし、**2-2b**, **2-2c**, **2-2d** において配位子 **L1** が三座配位子として働いたのに対し、**2-2a** では二座配位子として機能した。この理由として、[Co( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>] における Co<sup>II</sup> 中心の Lewis 酸性が  $\beta$ -diketonate 配位子の違いに応じて大きく異なる事が考えられる。Scheme 2-2-2 に示すような  $\beta$ -diketonate 配位子を比較した場合、 $\text{acac} < \text{bzac} < \text{tfac} < \text{hfac}$  の順に配位子の Lewis 塩基性が弱まる事が分光的に報告されている。<sup>[2-10]</sup> 報告にはない CNacac の場合には、電子求引性である CN 基を持つ事から、少なくとも acac 配位子より Lewis 塩基性が弱まっていると考えられる。逆に中心の金属イオンの Lewis 酸性は、 $\text{acac} < \text{bzac} < \text{tfac} < \text{hfac}$  の順に強まっていると考えられる。これらの先行研究を基に **2-2a** から **2-2d** の系を考えて見ると、Lewis 酸性が弱い [Co(acac)<sub>2</sub>] は、構築素子としての連結能力が弱いために、**2-2a** では **L1** が二座配位子として機能したと見ることが出来る。さらに Lewis 酸性の差はそれぞれの結晶中における Co-N の距離にも表れている。結晶 **2-2a** においては Co(1)-N(1) が 2.215(2) Å、結晶 **2-2b** においては Co(1)-N(1), Co(1)-N(2), Co(2)-N(3) がそれぞれ 2.144(2), 2.123(2), 2.155(2) Å、結晶 **2-2c** においては Co(1)-N(1), Co(1)-N(2), Co(2)-N(3) がそれぞれ 2.149(3), 2.194(3), 2.224(3) Å、結晶 **2-2d** においては Co(1)-N(2), Co(2)-N(1), Co(2)-N(3) がそれぞれ 2.116(5), 2.173(7), 2.160(7) Å であった。一部例外もあるものの **2-2a** における Co-N 間距離は他の場合に比べて長くなっており、[Co(acac)<sub>2</sub>] の Lewis 酸性が他の bis  $\beta$ -diketonato 錯体に比べ弱い事を示している。



Scheme 2-2-2.  $\beta$ -diketonate 配位子。

また、**L1** が三座配位子として機能し、2D(6,3) net 構造を形成した **2-2b**, **2-2c**, **2-2d** においてもその全体構造、2D シートのスタッキング様式は大きく異なっていた。この違いを生み出しているのは、構築素子である [Co( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>] の立体化学的性質の違いである。[Co(CNacac)<sub>2</sub>] が比較的シンプルな構造であるのに対して、[Co(bzac)<sub>2</sub>]、[Co(dbm)<sub>2</sub>] はフェニル基を有した嵩高い構築素子である。**2-2b** では 2D(6,3) net に生じる六角形の大きな空孔を3重に相互貫入する事で埋めていた。一方、**2-2c**, **2-2d** の場合には相互貫入は見られなかった。これは  $\beta$ -diketonate 配位子上のフェニル基によって空孔が埋められるとともに、嵩高いフェニル基のために、相互貫入そのものが不可能となったためと考えられる。

以上の結果は  $\beta$ -diketonate 配位子を修飾する事で、構築素子である [Co( $\beta$ -dike)<sub>2</sub>] の Lewis 酸性、立体化学的性質を大きく変える事が出来る事、さらには全体構造の制御も可能であることを示している。 $\beta$ -diketonate 配位子はよく知られた配位子であり、様々な誘導体が存在する。このため、[M( $\beta$ -diketonato)<sub>2</sub>] をビルディングブロックとして用いる事によって、配位高分子の構造制御が期待できる。

## 2-2-4. 実験

CNacacH (3-cyano-pentane-2,4-dione)のは既報の方法に従って合成した。また一連の[Co( $\beta$ -diketonato)<sub>2</sub>]錯体は[Co(acac)<sub>2</sub>]の合成方法を参考にして得た。<sup>[2-11,12]</sup>

[合成]

**4'-(4-pyridyl)-3,2':6',3''-terpyridine (L1):** 4-acetylpyridine (10 g, 82 mmol)、4-pyridinecarboxaldehyde (4.4 g, 41 mmol) をEtOH (120 ml) に加え、しばらく攪拌する。さらにKOH (6.3 g, 112 mmol), NH<sub>3</sub>水溶液 (30 %, 120 ml) を連続して加えた後、4時間室温で攪拌する。その後、水で洗い、ろ過する。得られたうす紫色の粗生成物を熱メタノールより再結晶する。収率 (4.14 g, 32%)。Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>: C, 77.40; H, 4.55; N, 18.05%. Found: C, 77.39; H, 4.67; N, 17.87%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 4/1, v/v,  $\delta$  in ppm) 8.79 (dd,  $J$  = 4.5 and 1.5 Hz, 2H), 8.76 (dd,  $J$  = 4.5 and 2.0 Hz, 4H), 8.20 (dd,  $J$  = 4.5 and 1.5 Hz, 4H), 8.18 (s, 2H), 7.79 (dd,  $J$  = 4.5 and 1.5 Hz, 2H).

**2-2a, [Co(acac)<sub>2</sub>](L1)(CHCl<sub>3</sub>):** L1 (0.091 g) のメタノール (15 ml) 及びクロロホルム (15 ml) 混合溶液へ[Co(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.126 g) のメタノール溶液 (20 ml) を加え、室温で静置する。数時間すると、ピンク色結晶が析出してくる。Yield: 0.143 g (71%). Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>Co: C, 54.21; H, 4.26; N, 8.16%. Found: C, 54.46; H, 4.53; N, 8.03%.

**2-2b, [Co(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(L1)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>OH:** L1 (0.178 g) のメタノール (20 ml) 及びクロロホルム (20 ml) 混合溶液へ[Co(CNacac)<sub>2</sub>] (0.300 g) のメタノール (60 ml) 溶液を加える。室温で数日静置すると、ピンク色結晶が析出してくる。Yield: 0.271g (19%). Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>80</sub>H<sub>86</sub>N<sub>14</sub>O<sub>16</sub>Co<sub>3</sub>: C, 57.32; H, 5.17; N, 11.70%. Found: C, 56.52; H, 4.87; N, 11.62%.

**2-2c, [Co(bzac)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(L1)<sub>2</sub>·2(CHCl<sub>3</sub>)·4(CH<sub>3</sub>OH):** L1 のメタノール、クロロホルム混合溶液 (1:1, v/v, 8 mM, 4ml) に[Co(bzac)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O のメタノール、クロロホルム混合溶液 (1:1, v/v, 11 mM, 8 ml) を加える。さらに4-cyanoaniline のメタノール溶液 (30 mM) 5mlを加え、室温で溶媒を徐々に揮発させる。2週間後、ピンク色結晶が析出してくる。Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>53</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>3</sub>Co<sub>1.5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>: C, 59.73; H, 4.73; N, 5.26%. Found: C, 59.75; H, 4.55; N, 4.85%.

**2-2d, [Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(L1)<sub>2</sub>·(Guest)x:** L1 のメタノール、ニトロベンゼン混合溶液 (1:1, v/v, 14 mM, 10 ml) に[Co(dbm)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O のメタノール、クロロホルム混合溶液(1:1, v/v, 12 mM, 15 ml) を加え、室温で静置する。数日すると、ピンク色結晶が析出してくる。Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>66</sub>H<sub>47</sub>Co<sub>1.5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)·2(CH<sub>3</sub>OH): C, 68.82; H, 4.75; N, 6.10%. Found: C, 68.82; H, 4.42; N, 5.93%.

[単結晶 X 線構造解析]

測定は理学電機社製イメージングプレート型 X 線回折装置 RAXIS-RAPID を用いて 153K にて行った。構造解析はSHELXS-97あるいはSIR-97を用いて直接法あるいはパターソン法にて初期位相を決定した後に、<sup>[2-13,14]</sup> SHELXL-97 を用いて完全マトリックス最小二乗法により精密化した。<sup>[2-13]</sup> また、水素原子の位置は計算によって決定した。構造解析の結果は Table 2-2-1 にまとめた。

Table 2-2-1. **2-2a, 2-2b, 2-2c, 2-2d** の結晶学的データ、実験データのまとめ

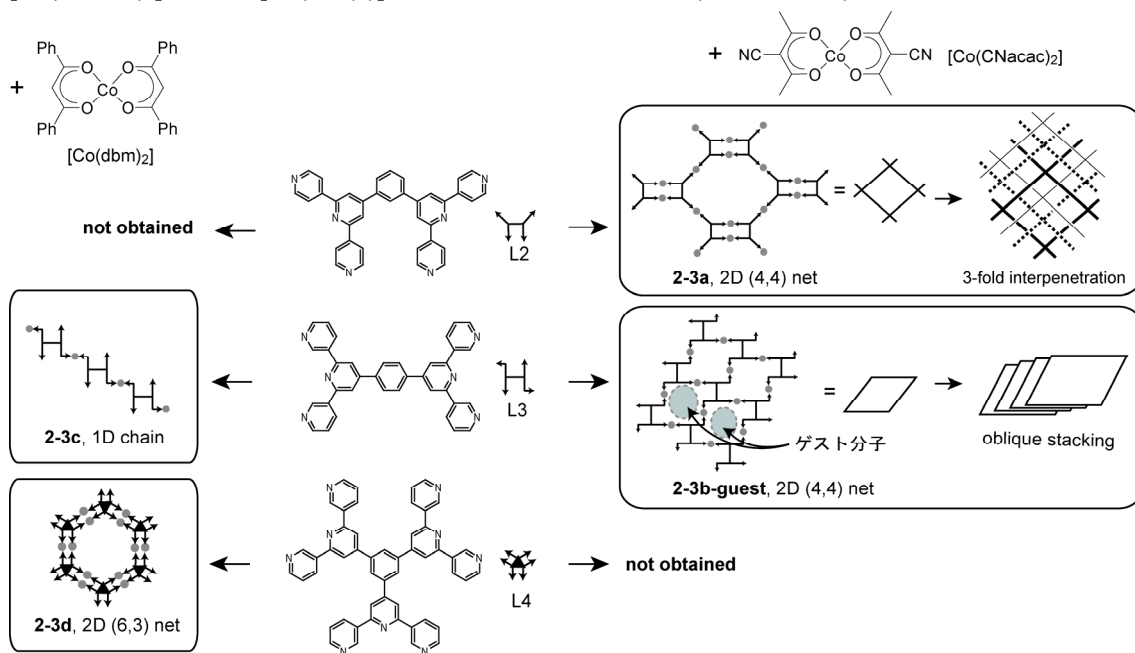
Compound	<b>2-2a</b>	<b>2-2b</b>	<b>2-2c</b>	<b>2-2d</b>
Formula	C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> Co	C <sub>80</sub> H <sub>86</sub> N <sub>14</sub> O <sub>16</sub> Co <sub>3</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>3</sub> Co <sub>1.5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>79</sub> H <sub>68</sub> Co <sub>1.5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
<i>M</i> r	686.86	1676.4	1065.71	1378.8
Space group	<i>I</i> 2/a	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9.352 (5)	10.4230 (3)	13.3289 (5)	11.1711 (5)
<i>b</i> / Å	15.145 (5)	15.4308 (5)	13.8478 (5)	17.6237 (8)
<i>c</i> / Å	26.961 (5)	26.7556 (9)	14.4173 (6)	19.8379 (8)
$\alpha$ / °	90	90	96.398 (1)	93.345 (1)
$\beta$ / °	54.240 (5)	77.211 (1)	109.025 (1)	106.357 (1)
$\gamma$ / °	90	90	96.495 (1)	94.719 (1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3099 (2)	4196.5 (1)	2468.3 (2)	3721.2 (3)
<i>Z</i>	4	2	2	2
<i>T</i>	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	0.855	0.658	0.73	0.40
<sup>a</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.0.828	0.741	1.04	1.28
<sup>b</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.055 (2062)	0.056 (3857)	0.082 (10806)	0.180 (7872)
<sup>c</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.138	0.115	0.282 (16902)	0.503 (24803)

<sup>a</sup> GOF =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2}$  (*n*, number of reflections, *p*, total number of parameters refined), <sup>b</sup> *R*1 =  $\sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ , <sup>c</sup> *wR*2 =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}$ .

## 2-3. 大型のオリゴピリジン配位子を用いた配位高分子合成

### 2-3-1. 導入

配位子高分子構造を知るための最も確実な手法は単結晶X線構造解析である。そのため、配位高分子合成には通常結晶化が伴う。しかし、結晶化条件の探索は骨の折れる事が多い。特に、大型の配位子と組み合わせる場合にはいくつかの問題が生じる。1つは溶解度の問題である。金属イオンが水、メタノールといった水系溶媒への溶解度が高く有機溶媒への溶解度は低いのに対し、有機配位子はその逆の傾向にある。このため大型の疎水的配位子を用いた場合には、結晶化条件の探索そのものが不可能な事が多い。もう1つの問題は結晶化におけるパッキングの問題である。配位高分子を単結晶として得るためには、配位高分子骨格が適切にパッキングする事が必要となる。配位子がより大型、非対称化するにつれ、一般にパッキングが悪くなり結晶化が難しい。溶解度、パッキング双方の問題を解決するために、カウンターアニオンの交換や配位子修飾、結晶化法の工夫（二相分離、蒸気拡散）など様々な方法が試されている。しかし、いずれも決定的な解決策ではない。一方、 $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$  錯体の特徴として、種々の有機溶媒に可溶である事、 $\beta\text{-diketonate}$  配位子の交換が可能である事が挙げられる。すなわち、 $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$  錯体を用いた場合には、 $\beta\text{-diketonate}$  配位子を系統的に交換する事により結晶化条件が比較的容易に見出せると考えられる。そこで 2-3 節では比較的大型の配位子である **L2**, **L3**, **L4** と  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ あるいは $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ との組み合わせを検討した (Scheme 2-3-1)。



Scheme 2-3-1.  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  と **L2**~**L4** の組み合わせによる配位高分子合成。

## 2-3-2. 配位高分子の構造

まず **L2**, **L3**, **L4** と種々の金属イオンとの組み合わせを検討したが、単結晶は得られなかった。また、**L4** の場合には、 $\text{Co}^{\text{II}}$  あるいは  $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンと組み合わせた場合にゲル化した。この挙動については第4章3節にて再度述べる。一方、金属イオンの代わりに  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  あるいは  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  を用いた場合には、少なくともいずれかの場合に単結晶を得る事が出来た。以下に得られた単結晶の構造解析結果を示す。

$[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  及び **L2** を溶かしたメタノール、クロロホルム混合溶液を室温にて1週間静置する事により、 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]_2(\text{L2}) \cdot (\text{CHCl}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$  (**2-3a**) の組成を持つ単結晶を得た。**L2** と  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  との組み合わせについても、いくつか条件を変えて結晶化を試みたが単結晶は得られなかった。**2-3a** においては  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ 、**L2** がそれぞれ直線型素子、4座配位子として機能し、互いに連結する事によって2次元シートを形成していた (Figure 2-3-1)。この2Dシートは、 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]_2\text{L2}_2$  ユニットの擬四座配位子とみなすことで2D(4,4)net 構造に分類できる。1つの2D(4,4)net が有する大きな六角形状空孔は隣り合う3つの2D(4,4)net が波打ちながら相互貫入する事で埋められていた。さらに2次元シートは、シート間にメタノール及びクロロホルムを包接しながらスタックしていた。メタノールと  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  のCN基の間には水素結合が形成しており、O-H...Nの距離、角度はそれぞれ 2.170 Å, 162.00° であった。

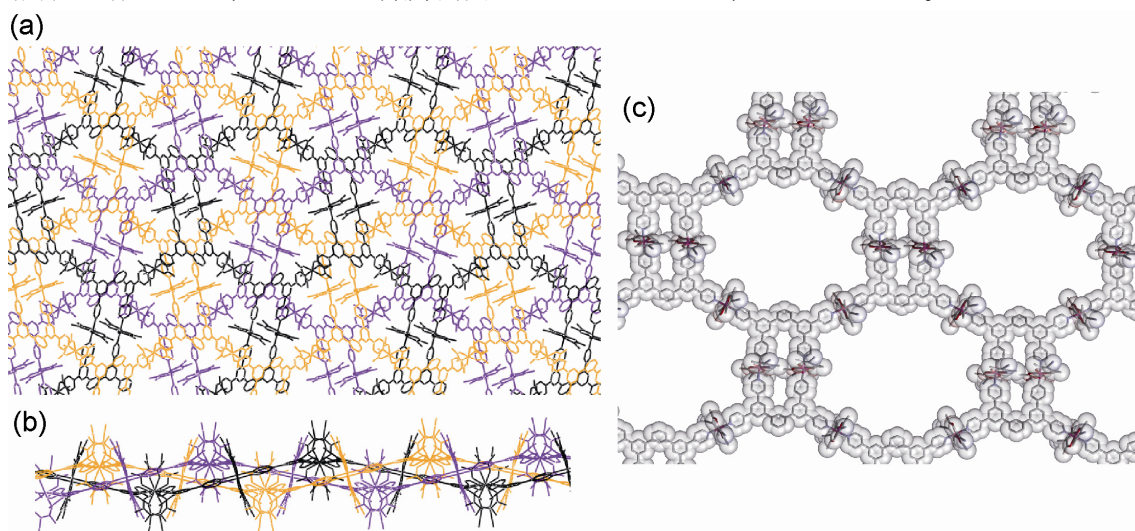
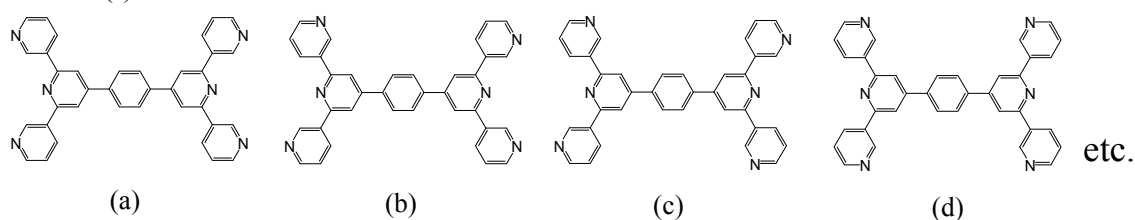


Figure 2-3-1. **2-3a** における3重相互貫入した2D(6,3)net 構造を (a) *a* 軸方向及び (b) *b* 軸方向から見た場合。(c)は1つの2D(6,3)net.

次に配位子 **L3** との組み合わせを調べた。**L3** は末端ピリジン環の回転により、いくつかの配座が考えられる (Scheme 2-3-2)。**L3** と  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  を組み合わせた場合には、異なる結晶溶媒からいくつかの配位高分子が得られた (**2-3b-guest**)。得られた配位高分子は全て同形構造であり、配位子 **L3** は Scheme 2-3-2 における(c)の配座を取っていた。



Scheme 2-3-2. 配位子 **L3** が取りうる配座の一部。

**2-3b-guest** 中では4座配位子である **L3** と  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  が相互に連結する事により、2D(4,4)net 構造を形成していた。また、この2次元シートは相互貫入することなく1方向にスタックしており、この結果1次元チャンネル構造が形成されていた。この1次元チャンネルには結晶溶媒を変える事で、クロロホルム、1,2-テトラクロロエタン、ベンズニトリル、ニトロベンゼンが包接された。Figure 2-3-2 に、1次元チャンネルに1,2-テトラクロロエタン、ベンズニトリルが包接された場合の結晶構造とホスト構造の一部を示す。ゲストとしてベンズニトリルが包接された **2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN** についてより詳細に見てみると、結晶構造中には2つの結晶学的に非等価なベンズニトリルが存在し、1つは1次元チャンネル内に、もう1つはスタックする2D(4,4)net に挟まれて存在する。1次元チャンネル内に存在するベンズニトリル分子の隣には反転操作によってもう1つベンズニトリル分子が存在する。これら2つのベンズニトリルは **L3** 配位子に挟まれる形でスタックしており、**L3**-ベンズニトリル及びベンズニトリル間には効果的な $\pi$ - $\pi$ 相互作用が見られた (Figure 2-3-3 (a),(b))。また、2Dシート間に存在するベンズニトリルの場合は、CNacac 配位子に挟まれる形で位置していた。金属に配位した $\beta$ -diketonate は芳香環的な性質を持つことが知られており、**2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN** においても CNacac-ベンズニトリル間に $\pi$ - $\pi$ 相互作用が発現したものと考えられる。また、このベンズニトリルは反転中心上に位置しているため、CN 基の位置はディスオーダーした状態にあった。一方、ゲストとしてニトロベンゼンを用いた場合にもベンズニトリルと似たパッキングを取る事が期待されたが、この場合ゲストは完全にディスオーダー状態にあり、その位置を単結晶 X 線構造解析によって決定する事は出来なかった。**2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>** については元素分析、TG 測定によりゲストが含まれている事を確かめた (Figure 2-3-4)。

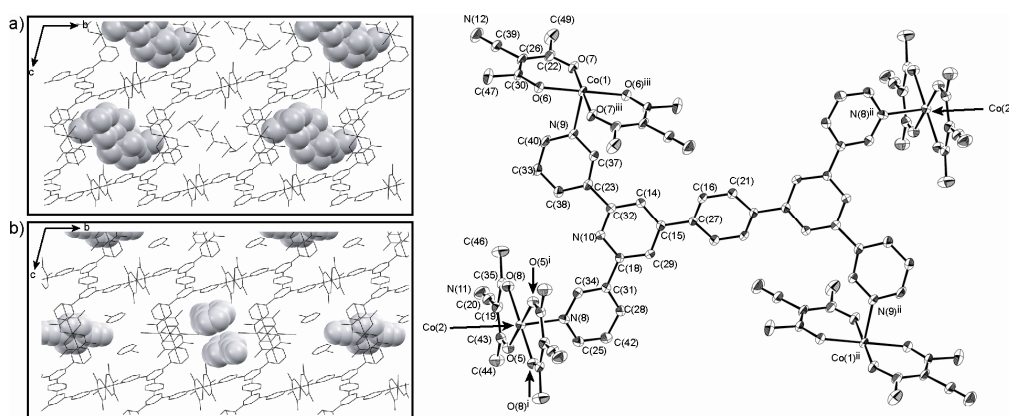


Figure 2-3-2. *a* 軸方向から見た **2-3b** のチャンネル構造。(a) tetrachloroethane, (b) benzonitrile が包接された場合。チャンネル構造中のゲスト分子を1つおきに space-filling と stick model で、またホスト構造を stick model で示す。また図右側に、ホスト構造の ORTEP 図を示す。

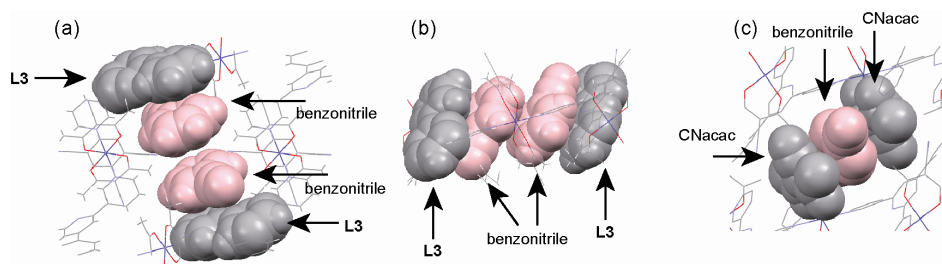


Figure 2-3-3. **2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN** におけるベンズニトリルのパッキングの様子。1次元チャンネル内に存在するベンズニトリルを (a) *a* 軸、(b) *b* 軸方向から見た場合。(c) CNacac に挟まれるベンズニトリルを *b* 軸方向から見た場合。ホスト構造のうちベンズニトリルを相互作用する部分を灰色の space-filling model で、それ以外を stick model で、ベンズニトリルをピンク色の space-filling model で表わす。

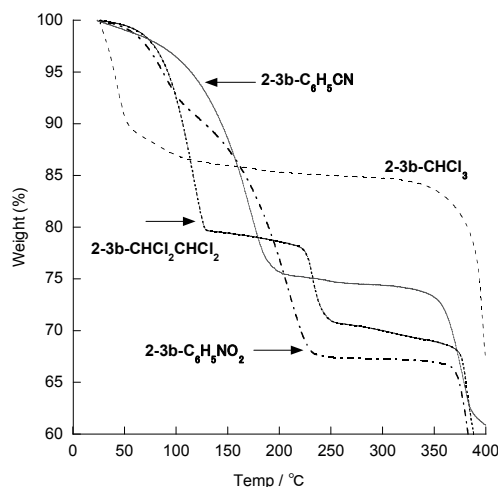


Figure 2-3-4. **2-3b-Guest** (Guest = CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) のTG カーブ。昇温速度は 15 °C / min。

また、**L3**と[Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の組み合わせの場合には1次元構造を持つ配位高分子**2-3c**が得られた。この**2-3c**の構造をFigure 2-3-5に示す。**2-3c**中では**L3**は**2-3b**と同じ配座を取るものの、二座配位子として機能していた。さらに未配位のピリジン部位はゲストとして取り込まれたメタノール分子と水素結合を形成していた。

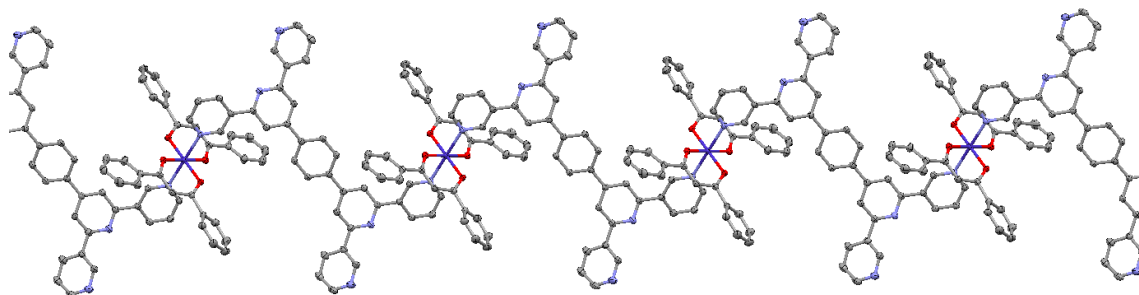


Figure 2-3-5. **2-3c**における一次元鎖構造。

さらに大型の配位子として**L4**を合成し、[Co(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>と[Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>との組み合わせを検討した。その結果、[Co(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の場合には結晶が得られなかったのに対して、[Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を用いた場合には結晶(**2-3d**)が得られた。**2-3d**の単結晶X線構造解析を行ったところ、配位子が非常に大きいことに加え、結晶系が三斜晶系でありパラメータ数が非常に多くなった。そのため解析においては大部分の原子を等方性温度因子のまま最適化し、水素原子は付加しなかった。配位子**L4**にはいくつかの配座が考えられるが、**2-3d**においてはFigure 2-3-4に示す配座を取っていた。このような配座を有した**L4**の6つのピリジル部位全てに[Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>が結合する事で、2D(6,3)net構造を形成していた(Figure 2-3-6)さらに結晶中には、溶媒として用いたブロモベンゼン等が多量にゲストとして包接されていたが、いくつかは完全にディスオーダー状態にあった。

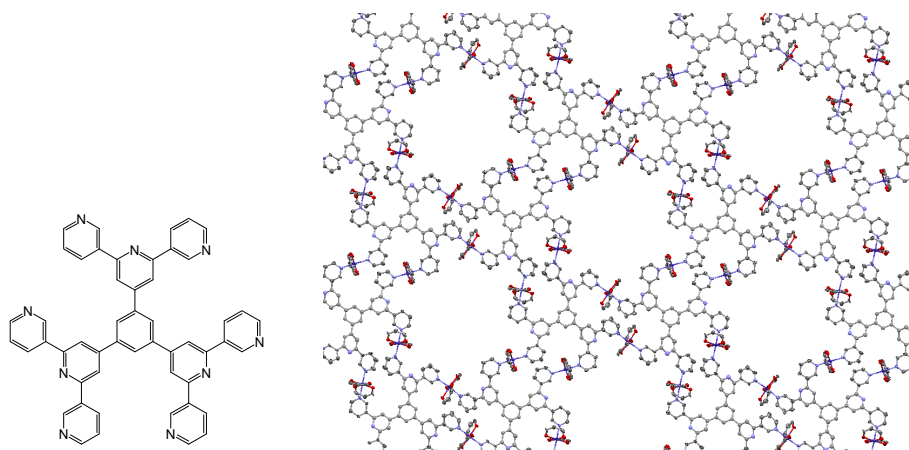


Figure 2-3-6. **2-3d** での配位子 **L4** の配座(左図)と 2D(6,3)net 構造(右図)。 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  のフェニル基、及びゲスト分子は省略。

以上のように、 $[\text{Co}(\beta\text{-dike})_2]$  は大型の配位子とも問題なく配位高分子を形成した。これは  $[\text{Co}(\beta\text{-dike})_2]$  を金属イオンの代わりに用いる1つのメリットである。また、 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  では大きく結晶化挙動が異なった。例えば、**2-3b-guest** において **L3** 配位子が四座配位子として働いたのに対し、**2-3c** では二座配位子として働いた。これは  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  の Lewis 酸性の違いというよりもその構造の立体的な違いに原因があると考えられる。すなわち、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  が **L3** の4つのピリジル部位全てに配位した場合には立体的な込み合いが非常に大きくなるため、**L3** は二座配位子として機能したと考えられる。 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  が比較的スリムな構築素子であるのに対して、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  は非常に嵩高い構築素子である。この構造の違いは結晶化におけるパッキングに大きく関与すると考えられる。**L2** の場合には  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  の場合にのみ結晶が得られ、**L4** の場合には  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  の場合にのみ結晶が得られた事も、 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  がパッキングに及ぼす違いと解釈できる。結晶化におけるパッキングのコントロールは通常困難である事が多い。しかし、2-3 節の結果は  $[\text{Co}(\beta\text{-dike})_2]$  を用いた場合には  $\beta\text{-diketonate}$  配位子を系統的に交換する事で、最適なパッキング条件、すなわち結晶化条件が比較的容易に見いだせる可能性がある事を示している。この手法は、しばしば結晶化が難しい大型配位子との組み合わせにおいて威力を発揮すると考えられる。

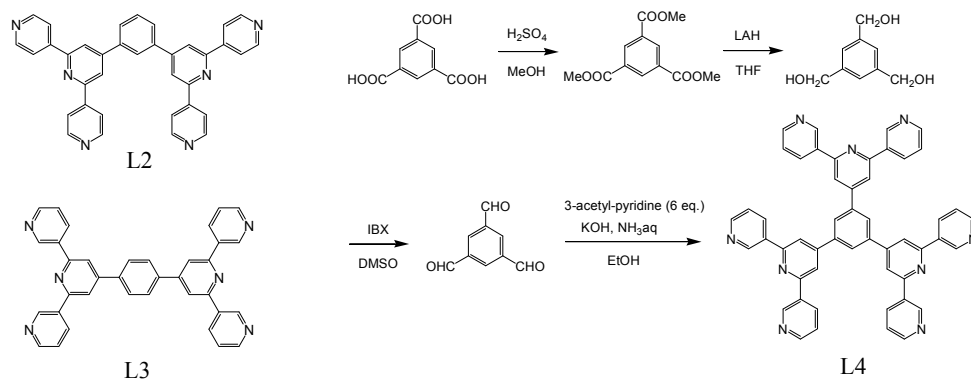
## 2-3-3. 実験

### [合成]

**1,4-bis(4,2':6',4''-terpyridin-4'-yl)benzene (L2):** 4-acetyl-pyridine (3.63 g, 30 mmol)、isophthalaldehyde (1.00 g, 7.5 mmol) をエタノール (120 mL) に加え、しばらく室温にて攪拌する。完全に溶解したら、KOH (2.3 g, 30.0 mmol) とアンモニア水 (28%, 45 ml) を加える。しばらくすると溶液の色が黄に、そして徐々に黒へと変化してくる。その後 4 時間攪拌を続け、析出した固体をろ取し、水でよく洗う。淡いピンク色を帯びた白色粉末が得られる。(1.29 g, 32% yield)  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD} = 4/1$ , v/v,  $\delta$  in ppm) 8.75 (dd,  $J = 4.5$  and  $1.5$  Hz, 8H), 8.22-8.20 (m, 12H), 8.11 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.96 (dd,  $J = 8.0$  and  $2.0$  Hz, 2H), 7.83 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H). Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ : C, 78.67; H, 4.58; N, 15.29 %. Found: C, 78.38; H, 4.66; N, 14.64 %.

**1,3-bis(3,2':6',3''-terpyridin-4'-yl)benzene (L3):** L2 合成において用いた isophthalaldehyde と 4-acetylpyridine の代わりに terephthalaldehyde と 3-acetylpyridine を用いた他は L2 合成と同じスキームで合成した。得られた粉末は熱メタノール/クロロホルム混合溶液から再結晶した。(3.45 g, 26 % yield)  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD} = 4/1$ , v/v,  $\delta$  in ppm) 9.37 (dd,  $J = 2.0$  and  $1.0$  Hz, 4H), 8.68 (dd,  $J = 4.5$  and  $1.5$  Hz, 4H), 8.64-8.62 (m, 4H), 8.11 (s, 4H), 8.03 (s, 4H), 7.60-7.58 (m, 4H). Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6(\text{H}_2\text{O})$ : C, 77.40; H, 4.69; N, 15.04 %. Found: C, 77.96; H, 4.73; N, 14.72%.

**1,3,5-tris(3,2':6',3''-terpyridin-4'-yl)benzene (L4):** Scheme 2-3-3 に沿って合成したトリメシン酸より合成した triformylbenzene (0.55 g, 3.4 mmol)、3-acetylpyridine (2.5 g, 20.6 mmol) をエタノール (100 ml) に加え、室温にて攪拌する。そこへ KOH (2.54 g, 45 mmol),  $\text{NH}_3\text{aq}$  (28 %, 40 ml) を連続的に加える。24 時間室温にて攪拌したのち、生じた沈殿をろ過する。得られた固体を水、メタノールでよく洗う。白色粉末 (0.55 g, 21% yield)  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD} = 4/1$ , v/v,  $\delta$  in ppm) 9.39 (dd,  $J = 2.5$  and  $1.0$  Hz, 6H), 8.68-8.64 (m, 12H), 8.27 (s, 3H), 8.21 (s, 6H), 7.60-7.57 (m, 6H). Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{N}_9(\text{H}_2\text{O})$ : C, 77.55; H, 4.47; N, 15.96 %. Found: C, 77.72; H, 4.66 N, 15.58 %.



Scheme 2-3-3. 配位子 L2, L3, L4。

**[Co(CNacac) $_2$ ] $_2$ ·L2·(CH $_3$ OH)·(CHCl $_3$ ) (2-3a):** Co(CNacac) $_2$  のメタノール溶液 (15 mM, 6 ml) と配位子 L2 のメタノール、クロロホルム混合溶液 (メタノール/クロロホルム = 1/2, v/v, 10 mM, 4.5 ml) を用意し、これらを混ぜ合わせる。室温で1週間静置すると、ピンク色結晶が析出してくる。(60 mg, 53% yield) Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{62}\text{H}_{53}\text{O}_9\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{Co}_2$ : C, 57.00; H, 4.09; N, 10.72%. Found: C, 56.05; H, 4.25; N,

10.25%.

**[Co(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>L3·(Guest) (2-3b-G) (G=CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>):** 代表例として、ゲストとして 1,1,2,2-テトラクロロエタンが包接された **2-3b-CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>** の場合について述べる。[Co(CNacac)<sub>2</sub>]のメタノール溶液 (15 mM, 5 ml) と配位子 **L2** のメタノール、1,2-テトラクロロエタン混合溶液(メタノール/1,2-テトラクロロエタン = 1/1, v/v, 5 mM, 10 ml) を用意し、これらを混ぜ合わせる。室温で1週間静置すると、ピンク色結晶が析出してくる。**2-3b-CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>** (38 mg, 31% yield), Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>Co: C, 47.80; H, 3.28; N, 8.45%. Found: C, 48.07; H, 3.48; N, 8.15%. **2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN** (27% yield), Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>40.5</sub>H<sub>31.5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6.5</sub>Co: C, 66.44; H, 4.34; N, 12.43%. Found: C, 64.41; H, 4.68; N, 12.16%. **2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>** (56% yield), Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>39</sub>H<sub>31.5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6.5</sub>Co: C, 61.46; H, 4.17; N, 11.95%. Found: C, 61.22; H, 4.34; N, 11.65%.

**[Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>L3·4(CH<sub>3</sub>OH) (2-3c):** Co(dbm)<sub>2</sub> のメタノール、クロロホルム混合溶液 (8 mM, 1 ml) に配位子 **L3** のメタノール、クロロホルム混合溶液 (8 mM, 1 ml) を加え、室温にて静置する。一週間程度で赤色結晶が析出してくる。(6 mg, 66%). Anal. Calc. for C<sub>70</sub>H<sub>62</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Co: C, 71.60; H, 5.32; N, 7.16%. Found: C, 69.24; H, 5.31; N, 6.87%.

**[Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>L4·2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br·(Guest)<sub>x</sub> (2-3d):** Co(dbm)<sub>2</sub> のメタノール、ジクロロメタン混合溶液 (18.5 mM, v/v = 15/1, 1 ml) に配位子 **L4** のブロモベンゼン、メタノール混合溶液 (7 mM, v/v = 5/3, 1ml) を混合し、4°C にて静置する。数週間程度で赤色結晶が析出してくる。

[単結晶 X 線構造解析]

測定は 2-2 の場合と同様にして行った。**2-3d** の解析においてはパラメータ数が多いために、大部分の原子を等方性温度因子のまま最小二乗計算を行った。また、**2-3b-nitorbenzene**, **2-3d** ではゲスト分子の激しいディスオーダーが見られたため、プログラム squeeze/platon を用いた精密化計算を行った。<sup>[2-15]</sup> **2-3a**, **2-3b-guest**, **2-3c**, **2-3d** の構造解析結果を Table 2-3-1 に示す。

Table 2-3-1. **2-3a, 2-3b-guest** (guest = CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), **2-3c, 2-3d** の結晶学的データ、実験データのまとめ

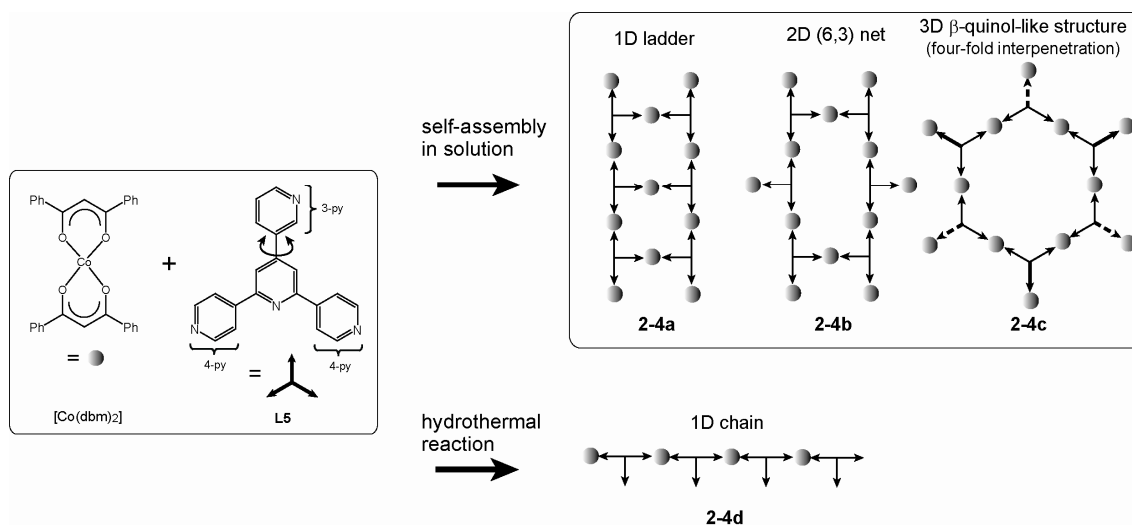
Compound	<b>2-3a</b>	<b>2-3b-CHCl<sub>3</sub></b>	<b>2-3b-CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub></b>	<b>2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN</b>	<sup>a</sup> <b>2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>2-3c</b>	<sup>a</sup> <b>2-3d</b>
Formula	C <sub>62</sub> H <sub>53</sub> Cl <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>6</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>6</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>40.5</sub> H <sub>31.5</sub> CoN <sub>6.5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>31.5</sub> CoN <sub>6.5</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>62</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>153</sub> H <sub>109</sub> Br <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>12</sub>
Mr	1306.40	816.23	829.23	731.65	762.2	1174.19	2602.1
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	15.1718 (3)	10.8505 (1)	10.8698 (3)	10.8410 (4)	10.8878 (2)	11.5807 (4)	15.112 (2)
<i>b</i> / Å	14.8239 (3)	12.5159 (1)	12.6769 (1)	12.6985 (5)	12.5960(4)	11.7297 (4)	21.205 (3)
<i>c</i> / Å	42.5645 (7)	14.7807 (1)	14.9465 (3)	14.8449 (5)	14.9346 (4)	12.7257 (5)	26.106 (5)
$\alpha$ / °	90	104.7180 (1)	105.810 (2)	105.136 (1)	105.084 (1)	67.646 (1)	107.188 (7)
$\beta$ / °	139.329 (1)	106.2710 (1)	107.144 (2)	104.898 (1)	104.859 (1)	68.6073 (9)	98.152 (7)
$\gamma$ / °	90	93.3370 (1)	93.760 (2)	92.634 (2)	92.7428 (8)	73.664 (1)	105.254 (6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6238.8 (2)	1845.47 (2)	1869.60 (7)	1892.3 (1)	1897.01 (9)	1468.00 (9)	7488 (2)
<i>Z</i>	4	2	2	2	2	2	2
<i>T</i> / K	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	0.72	0.94	0.93	0.50	0.49	0.36	0.92
<sup>b</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.86	1.08	1.23	1.35	1.04	1.05	2.03
<sup>c</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.077 (7217)	0.073 (9529)	0.072 (5184)	0.050 (7408)	0.048 (8262)	0.058 (6034)	0.100 (11439)
<sup>d</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.250 (21240)	0.257 (12890)	0.210 (8340)	0.168 (8615)	0.167 (13206)	0.159 (6676)	0.287 (15594)

<sup>a</sup> Refinement was done by using SQUEEZE program by platon.<sup>[2-15]</sup> <sup>b</sup> GOF =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2}$  (*n*; number of reflections, *p*; total number of parameters refined), *R*1 =  $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ , <sup>d</sup> *wR*2 =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}$ .

## 2-4. 配位子の配座変化を利用した 1、2、3 次元配位高分子の選択的構築

### 2-4-1. 導入

2-2 及び 2-3 節において、 $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$  錯体を用いて配位様式を固定化できる事、さらに大型の配位子との結晶化が可能である事を示した。一方で配位子について見てみると、考えられる様々な配座のうちの1つを配位高分子構造中で取っている。もし配位子の配座をコントロールする事が出来れば、同じ構成成分から様々な配位高分子構造の構築が可能となる。さらには金属イオンの配位様式の固定化、配位子の配座制御の双方を実現する事は精密な配位高分子合成へとつながる。そこで、2-4 節では配位子として、2'-(3-pyridyl)-4',6'-di(4-pyridyl)pyridine (**L5**) を取り上げる (scheme 2-4-1)。配位子 **L5** は4つのピリジン環から成り、中心に位置するピリジン環から見て1つの末端ピリジル基が 3 位に N 原子を持ち (3-py)、残り2つのピリジル基は4位にN原子を持つ (4-py)。3-py の自由回転のために、**L5** はいくつかの配座を取りうる。4-py も自由回転するが、回転方向は配位方向に影響を及ぼさない。Bis  $\beta$ -diketonato 錯体として $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ を用い、**L5** の配座制御を結晶化条件によりコントロールする事を試みた。その結果、結晶化溶媒の違いにより異なる配座を誘起できる事が分かった。またそれぞれの配座に応じて、1 次元、2 次元、3 次元構造を持つ配位高分子が選択的に得られた。また溶液中での自己集合を利用した合成の他に、水熱合成も試みた。水熱合成により、新たな1次元配位高分子を得る事が出来た。しかし、この場合配位子 **L5** は二座配位子として機能していた。以上のまとめを Scheme 2-4-1 に示す。



Scheme 2-4-1.  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  と **L5** との組み合わせからの1次元、2次元、3次元配位高分子の選択的合成。

## 2-4-2. 配位高分子の構造

配位子 **L5** のクロロホルム/メタノール=1/1 溶液と  $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  のニトロベンゼン/メタノール=1/1 溶液を混合し、室温にて静置すると1時間程度で赤色結晶 (**2-4a**) が析出してくる。この結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ 、**L5** がそれぞれ直線型構築素子、三座配位子として働き、交互に連結する事で梯子型1次元鎖構造を形成していた。**2-4a** の構造を Figure 2-4-1 に示す。また、**L5** の中心に位置するピリジル環と3-py 環の間のねじれは約  $0.3^\circ$  であり、ほぼ同一平面にあった。一方、二つの4-py 環と中心 py 環との間の二面角は約  $32^\circ$  と  $8.5^\circ$  であり、一つの4-py 環が大きくねじれていた。また X 線構造解析より、この結晶の組成は  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]_{32}(\text{L5}) \cdot (\text{CHCl}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3$  と見積もられた。しかし、**2-4a** は室温で急速に結晶性を失い、粉末 X 線回折測定では結晶性の低いパターンを与えた (Figure 2-4-2)。これはゲストとして含まれるクロロホルムが抜け、結晶構造が崩壊したためだと考えられる。

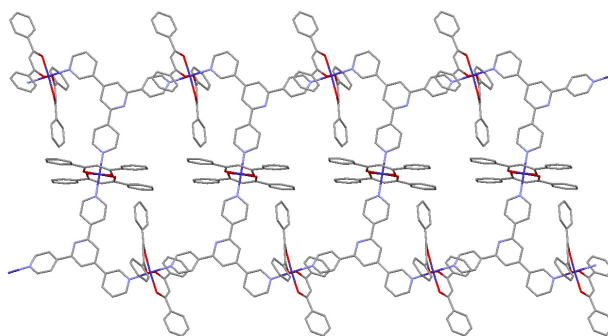


Figure 2-4-1. **2-4a** における梯子型1次元構造。水素原子、ゲスト分子は省略。

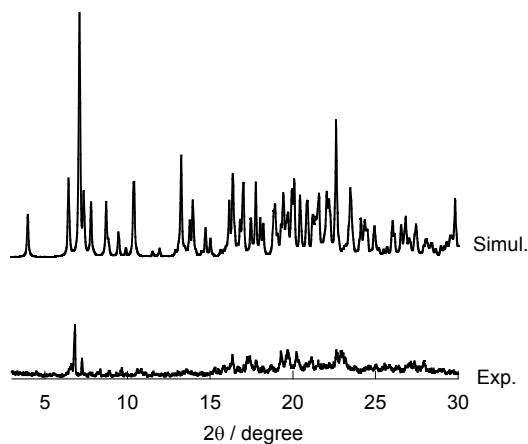


Figure 2-4-2. **2-4a** の単結晶構造より計算した XRPD パターンと実際の測定結果。

一方、クロロホルム、ニトロベンゼン、メタノール混合溶液から得られた **2-4a** 結晶をそのまま数週間浸漬し続けると、異なる結晶 **2-4b** へと変化した。また、**2-4b** は配位子 **L5** のニトロベンゼン/メタノール=1/1 溶液と  $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  のニトロベンゼン/メタノール=1/1 溶液を混合し、室温にて数日静置する事によっても得られた。**2-4b** では  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ 、**L5** がそれぞれ直線型構築素子、三座配位子として働き、全体としてや

やねじれた 2D (6,3)net 構造を形成していた (Figure 2-4-3(a))。L5 においては 3-py 環と中心 py 環の間の二面角は約  $40^\circ$  であり、大きくねじれていた。また、二つの 4-py 環と中心 py 環との間も二面角が約  $36^\circ$  と  $15^\circ$  とねじれた状態にあった。このねじれによって二次元シートの六角形構造はシクロヘキサンにおける椅子型配座に似た構造を形成していた。二次元シートを横方向から見た図を Figure 2-4-3(b) に示す。X 線構造解析の過程においては 2D net のほかに、メタノール2分子、ニトロベンゼン1分子が最小単位当たり存在する事が確認された。このほかにもさらにニトロベンゼンが存在する事が TG 測定、元素分析から示唆されたが、激しいディスオーダーのために構造解析においては確認できなかった。さらに 2-4b のバルクとしての状態を調べるために粉末 X 線回折測定を行い、単結晶構造より計算したシミュレーションパターンと比較した (Figure 2-4-4)。2-4a の場合と同様に常温常圧下で単結晶は急速に壊れていく。しかし、その粉末はある程度の結晶性を保ち比較的シミュレーション結果と一致するパターンを与えた。

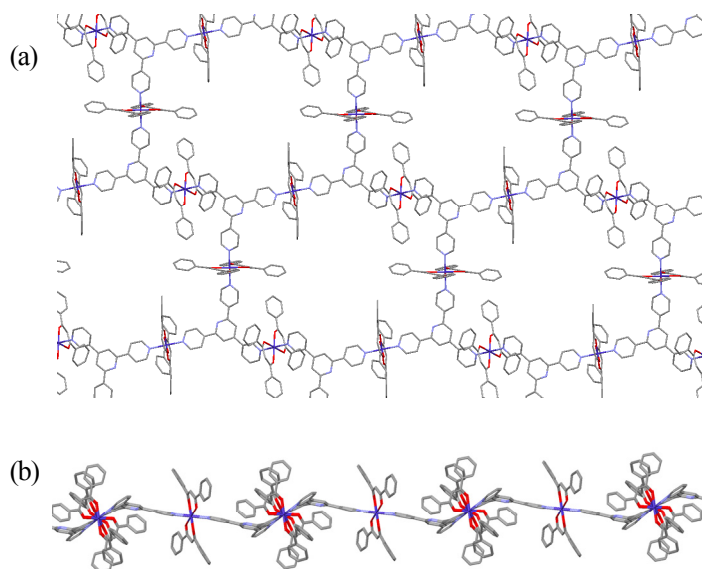


Figure 2-4-3. 2-4b における 2D (6,3) net 構造をその (a) 真上及び (b) 側面から見た図。水素原子、ゲスト分子は省略。

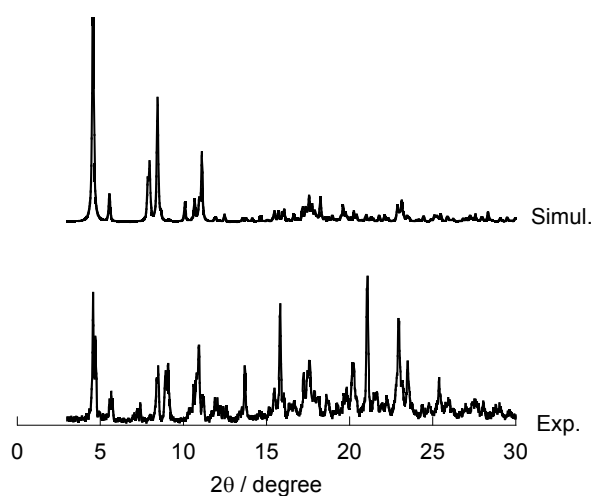


Figure 2-4-4. 2-4b の単結晶構造より計算した XRPD パターンと実際の測定結果。

また、配位子 **L5** のベンゾニトリル/メタノール=1/1 溶液と $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ のニトロベンゼン/メタノール=1/1 溶液を混合し、室温にて2週間程度静置した場合にも赤色結晶 (**2-4c**) が析出してきた。この結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ 、**L5** がそれぞれ直線型構築素子、三座配位子として働く事で全体として $\beta$ -quinol 型の3次元骨格を有していた。 $\beta$ -quinol は H. M. Powell によって構造決定され、包接化合物、ホスト-ゲスト化合物の先駆けとして広く研究された物質である。<sup>[2-16]</sup> **2-4c** ではこの $\beta$ -quinol 型構造が4重に相互貫入していた。**2-4c** における $\beta$ -quinol 型 3D net 及びそれらが4重に相互貫入している様子を Figure 2-4-5 に示す。

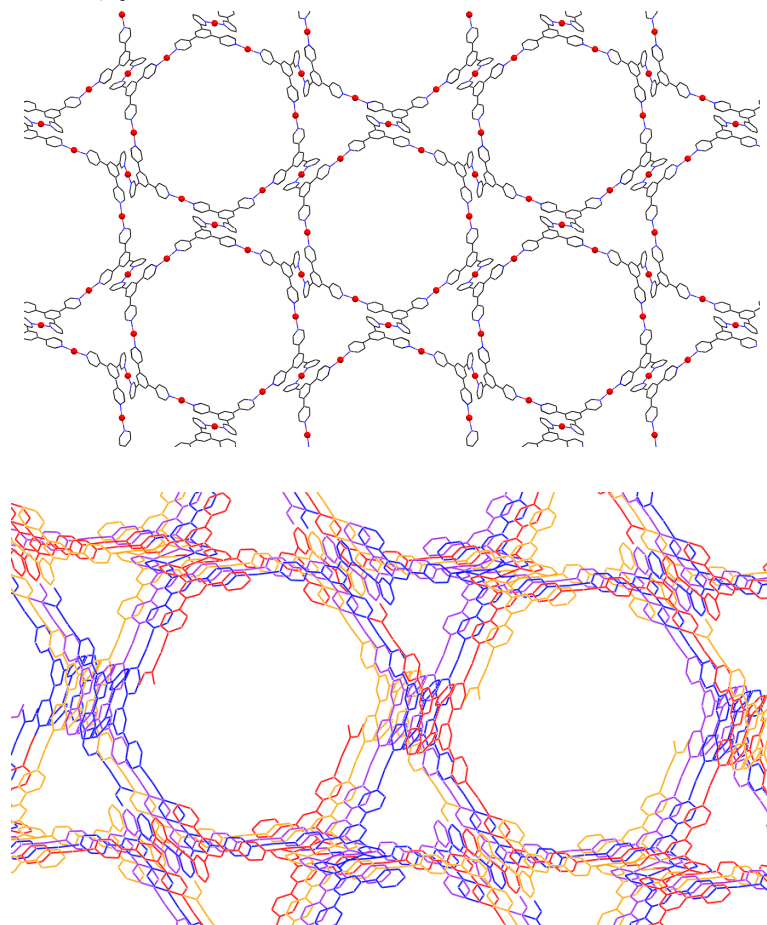


Figure 2-4-5. **2-4c** における $\beta$ -quinol 型 3D net 構造(上図)とそれらが4重に相互貫入している様子(下図、それぞれの 3D net 構造を赤、黄、紫、青色で示す)。 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ における dbm 配位子は省略。

**2-4c** では $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ が6つ、**L5** が6つから成る六角形状空孔が形成しており、この空孔が連なる事で  $c$  軸方向に1次元チャネル構造が形成していた (Figure 2-4-6)。この空孔内には結晶溶媒として用いたベンゾニトリル、ニトロベンゼン、メタノール等がゲストとして包接されている事が示唆されたが、動的なディスプレイ状態にあり構造解析においては確認する事が出来なかった。さらに **2-4c** のバルクとしての状態を調べるために粉末 X 線回折測定を行い、単結晶構造より計算したシミュレーションパターンと比較した (Figure 2-4-7)。**2-4a**、**2-4b** の場合と同様に常温常圧下で単結晶は急速に壊れていく。しかし、その粉末はある程度の結晶性を保ち、シミュレーション結果と比較的一致するパターンを与えた。

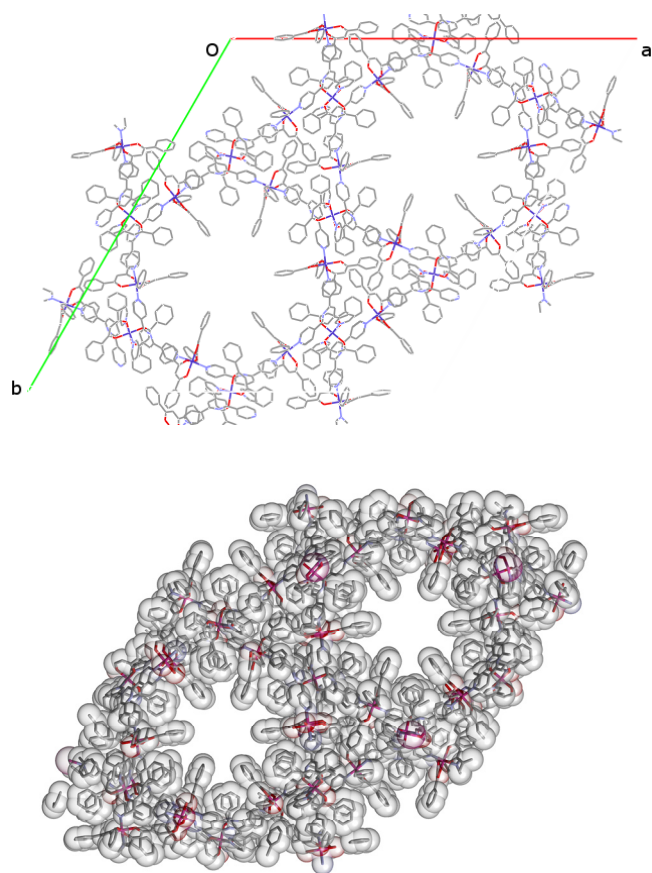


Figure 2-4-6. *c* 軸方向から見た **2-4c** の結晶構造を stick-model (上図)、space-filling model (下図) で示す。

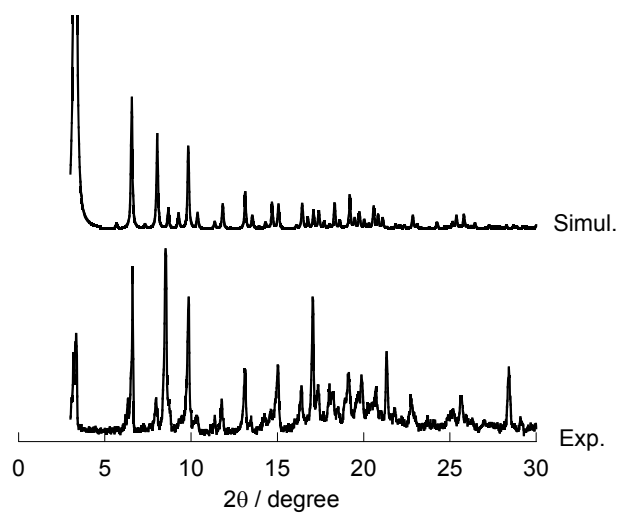


Figure 2-4-7. **2-4c** の単結晶構造より計算した XRPD パターンと実際の測定結果。

以上述べてきたように、結晶溶媒を変える事により、1次元、2次元、3次元の配位高分子構造を選択的に合成する事が出来た。一方で、これらの違いがどうして誘起されたのかという疑問も同時に湧き上がる。**2-4a**が**L5**と $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ を含む溶液から1時間程度で析出したのに対して、**2-4b**は**2-4a**をそのまま溶液に浸漬し続ける事で形成された。この事から**2-4a**は速度論的に安定な結晶であり、**2-4b**は熱力学的に安定な結晶であると考えられる。**2-4c**形成の駆動力としては、ベンズニトリルが大きな役割を担っている事が推察される。具体的には、ベンズニトリルの溶媒としての性質あるいはベンズニトリルが**2-4c**にゲストとして含まれる事のどちらか、あるいは両方が**2-4c**形成に寄与していると考えられる。しかし、構造解析においてベンズニトリルを確認できなかったために、これらを議論する事は難しい。

また**2-4a**, **2-4b**, **2-4c**のTG測定を行い、その違いについても検討した (Figure 2-4-8)。いずれも常温から 200°C 付近にかけて重量減少が見られた。これはゲスト分子の脱離によるものと考えられる。一方で、ゲスト分子が抜けた後はいずれも良く似た挙動を示した。もし、ゲスト脱離によってもある程度ホスト構造が維持されていると仮定した場合、これら3種の配位高分子構造の安定性の違いは非常に僅かであると考えられる。このため、結晶化条件のわずかな違いに応じて、3種類の配位高分子構造が形成されたと考えられる。

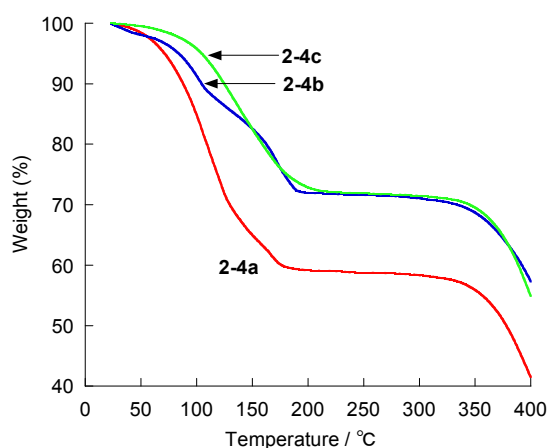
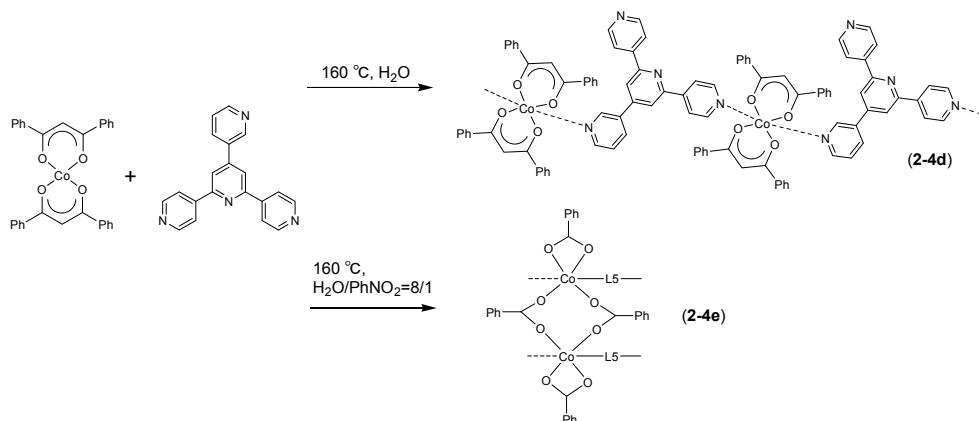


Figure 2-4-8. **2-4a**, **2-4b**, **2-4c**のTGカーブ。昇温速度は15°C/minで測定。

### 2-4-3. 水熱合成による配位高分子構築

次に、**2-4a**, **b**, **c** で見られた以外の TP3 配位子の配座を誘起し、新たな配位高分子構造を得る事を目的として、水熱合成を試みた。水熱合成は封管内に試料を入れ、100 °C 以上に加熱して行う合成方法である。<sup>[2-17]</sup> 試料に圧力がかかるために、通常の常温常圧での合成に比べ準安定相の物質を合成する事も可能である。このほか、難溶性物質の溶解度向上など様々な特徴を持った合成法である。その結果、新たに配位高分子 **2-4d**, **2-5d** を得た (Scheme 2-4-2)。



Scheme 2-4-2.  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ と **L5** との組み合わせからの水熱合成による配位高分子構築。

$[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ と **L5** のモル比が 3/2:1 の混合粉末をテフロン容器に水とともに加え、周りをステンレス容器で完全密閉したのち 160°C で 72 時間加熱した。その結果、一次元配位高分子から成る赤色結晶 (**2-4d**) を得た。一次元構造は直線型構築素子として機能する  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  と二座配位子として機能する **L5** が交互に連結する事で形成されていた。**L5** のうち  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  との結合に関与していたのは 3-py と 1 つの 4-py である。また、3-py と中心 py の間の 2 面角は約 44° であり、大きくねじれていた。一方、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  に配位した 4-py 環と中心 py 環との二面角は 2° であり、ほぼ中心 py と同一平面にあった。また、配位に関与しない 4-py と中心 py 環との間の二面角は約 7° であつた。**2-4d** の一次元構造を Figure 2-4-9 に示す。また、**2-4d** の粉末 X 線回折測定の結果と、単結晶構造より計算したシミュレーションパターンの比較を Figure 2-4-10 に示す。

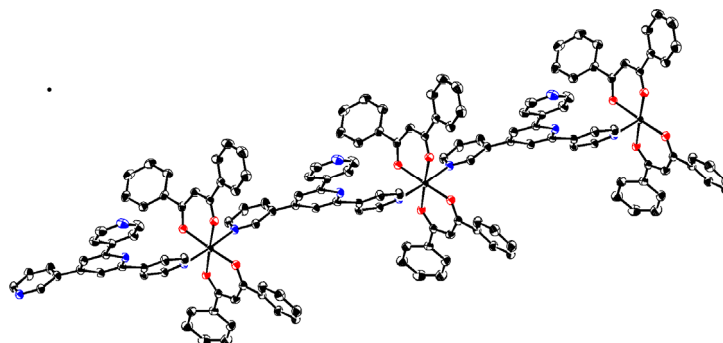


Figure 2-4-9. **2-4d** を構成する1次元構造の Ortep 図。

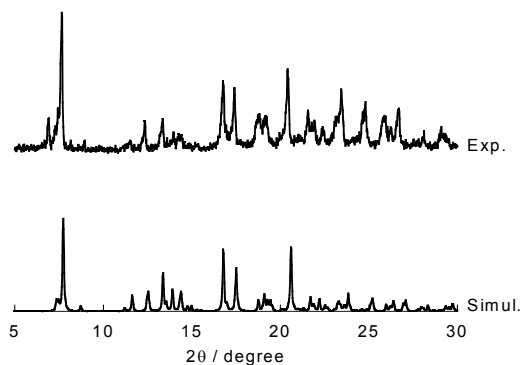


Figure 2-4-10. **2-4d** の XRPD パターンと単結晶構造より計算したシミュレーションパターン。

一方、 $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ と **L5** のモル比が 3/2:1 の混合粉末と水のほか、ニトロベンゼンを少量 (水/ニトロベンゼン=8/1, v/v) 加えて 160°C で 72 時間加熱した場合には異なる配位高分子 **2-4e** が得られた。**2-4e** は  $\text{Co}_2(\text{PhCO}_2)_4$  クラスターと二座配位子として機能する **L5** より形成されていた。 $\text{Co}_2(\text{PhCO}_2)_4$  クラスターを形成する  $\text{PhCO}_2^-$  は反応系中で **dbm** が分解する事により生成したと考えられる。**2-4e** においては平面構造を持つ  $[\text{Co}(\text{dbm})_2]$  は存在しないものの、 $\text{Co}_2(\text{PhCO}_2)_4$  が代わりに二核直線型構築素子として機能していた。さらに  $\text{Co}_2(\text{PhCO}_2)_4$  クラスターを二座配位子 **L5** が連結する事で、全体として二次元配位高分子構造を形成していた (Figure 2-4-11)。また、**2-4e** の粉末 X 線回折測定の結果と、単結晶構造より計算したシミュレーションパターンの比較を Figure 2-4-12 に示す。

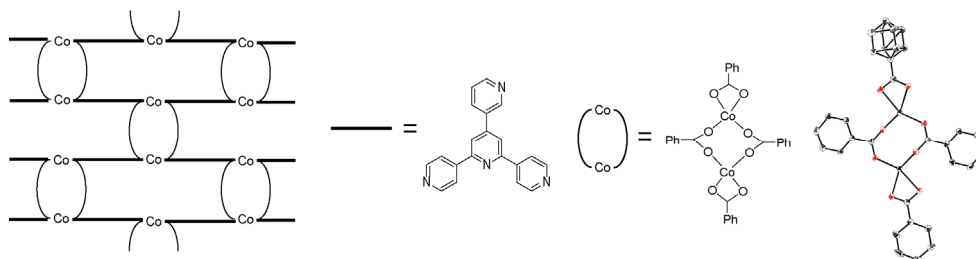


Figure 2-4-11. **2-4e** における二次元構造の模式図と、 $\text{Co}_2(\text{PhCO}_2)_4$  クラスターの ORTEP 図。

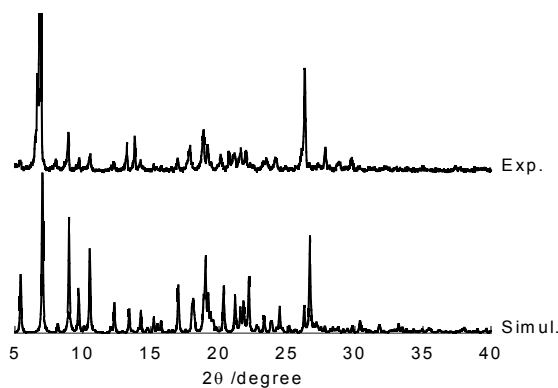


Figure 2-4-12. **2-4e** の XRPD パターンと単結晶構造より計算したシミュレーションパターン。

## 2-4.4. 実験

**4'-(3-pyridyl)-4,2':6',4''-terpyridine (L5):** 4-acetylpyridine (11.9 g, 98 mmol, 3-pyridinecarboxaldehyde (5.20 g, 49 mmol) をEtOH (250 ml) に加え、しばらく攪拌する。さらにKOH (7.44 g, 133 mmol), NH<sub>3</sub>水溶液 (30%, 140 ml) を連続して加えた後、12時間室温で攪拌する。その後、水で洗い、ろ過する。得られたうす緑色の粗生成物を熱メタノール/クロロホルムより再結晶する。(7.62 g, 50% yield) Elemental analysis:

Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>: C, 77.40; H, 4.55; N, 18.05 %. Found: C, 77.39; H, 4.67; N, 17.87 %. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 4/1, v/v, δ in ppm) 9.01 (dd, *J* = 2.5 and 1.0 Hz, 1H), 8.76 (dd, *J* = 4.5 and 2.0 Hz, 4H), 8.75-8.73 (m, 1H), 8.21-8.19 (m, 5H), 8.16 (s, 2H), 7.63-7.60 (m, 1H).

**2-4a, [Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3/2</sub>(L5)·2CHCl<sub>3</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>:** [Co(dbm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (90 mg) のニトロベンゼン/メタノール混合溶液 (1:1 (v/v), 15 ml) に **L5** (38 mg) のクロロホルム/メタノール混合溶液 (1:1 (v/v), 10 ml) を加え、室温にて静置する。1時間程度で、赤色結晶が析出してくる。さらに1日置いた後、ろ取する。収率 70 mg, 34%。

**2-4b, [Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3/2</sub>(L5)·2CH<sub>3</sub>OH·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)·(Guest)x:** **2-4a** において結晶が析出した後も、そのまま2, 3週間浸漬し続けると **2-4b** へと構造変化する。あるいは[Co(dbm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (305 mg) のニトロベンゼン/メタノール混合溶液 (1:1 (v/v), 45 ml) と **L5** (57 mg) のニトロベンゼン/メタノール混合溶液 (1:1 (v/v), 10 ml) を混合し、室温にて静置する。2,3 日すると赤色結晶が析出してくる (178 mg)。Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>79</sub>H<sub>65</sub>Co<sub>1.5</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> ([Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3/2</sub>(L5)·2CH<sub>3</sub>OH·2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>): C, 68.82; H, 4.75; N, 6.10%. Found: C, 66.04; H, 4.28; N, 6.18 %.

**2-4c, [Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3/2</sub>(L5)·(Guest)x:** [Co(dbm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (117 mg) のベンズニトリル/メタノール混合溶液 (1:1 (v/v), 15 ml) と **L5** (33 mg) のニトロベンゼン/メタノール混合溶液 (1:1 (v/v), 12 ml) を混合し、室温にて静置する。2,3 日すると赤色結晶が析出してくる (70 mg)。Elemental analysis: Anal. Calc. for C<sub>86</sub>H<sub>70</sub>Co<sub>1.5</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub> ([Co(dbm)<sub>2</sub>]<sub>3/2</sub>(L5)·2CH<sub>3</sub>OH·2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN): C, 69.70; H, 4.76; N, 6.62 %. Found: C, 69.61; H, 5.56; N, 6.96 %.

**2-4d, [Co(dbm)<sub>2</sub>](L5):** [Co(dbm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (310 mg, 573 mmol), **L5** (118 mg, 380 mmol), 水 8 ml をふた付きテフロン容器に入れ、さらに周りをステンレス製カバーにて完全密閉する。その後 160 °Cで 72 時間加熱した後、室温まで冷まし、ろ取する。赤色結晶が得られる。収率 270 mg, 81%。Anal. Calc. for C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 73.61; H, 4.45; N, 6.87%. Found: C, 73.51; H, 4.53; N, 6.68%.

**2-4e, [Co<sub>2</sub>(PhCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](L5)<sub>2</sub>:** [Co(dbm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (310 mg, 573 mmol), **L5** (118 mg, 380 mmol), 水 8 ml、ニトロベンゼン 1 ml をふた付きテフロン容器に入れ、さらに周りをステンレス製カバーにて完全密閉する。その後 160 °Cで 72 時間加熱した後、室温まで冷まし、ろ取する。赤色結晶が得られる。収率 200 mg, 43%。

[単結晶 X 線構造解析]

測定は 2-2, 2-3 節の場合と同様にして行った。**2-4a, 2-4b, 2-4c, 2-4d, 2-4e** の構造解析結果を Table 2-4-1 に示す。

Table 2-4-1. **2-4a, 2-4b, 2-4c, 2-4d, 2-4e** の結晶学的データ、実験データのまとめ

Compound	<b>2-4a</b>	<b>2-4b</b>	<b>2-4c</b>	<b>2-4d</b>	<b>2-4e</b>
Formula	C <sub>85</sub> H <sub>64</sub> C <sub>56</sub> Co <sub>1.5</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	C <sub>73</sub> H <sub>60</sub> CO <sub>1.50</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ·(Guest)	C <sub>43.33</sub> H <sub>31.33</sub> CoN <sub>2.67</sub> O <sub>4</sub> ·(Guest)	C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>48</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
<i>Mr</i>	1676.53	1255.66	712.31	815.76	1223.00
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	12.989 (5)	12.0232 (4)	53.863 (1)	12.596 (1)	10.1186 (2)
<i>b</i> / Å	14.009 (5)	16.4228 (5)	= <i>a</i>	13.3981 (8)	21.3870 (5)
<i>c</i> / Å	22.871 (5)	20.0968 (8)	14.0649 (7)	13.772 (1)	25.2018 (6)
$\alpha$ / °	83.748 (5)	88.163 (1)	90	110.224 (3)	90
$\beta$ / °	76.677 (5)	74.544 (1)	90	105.407 (2)	93.900 (1)
$\gamma$ / °	78.655 (5)	75.919 (1)	120	102.574 (2)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3962 (2)	3707.5 (2)	35338 (2)	1975.7 (2)	5441.2 (2)
<i>Z</i>	2	2	27	2	4
<i>T</i> / K	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	0.587	0.395	0.360	0.488	0.680
<sup>a</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.010	1.047	1.325	1.074	0.836
<sup>b</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0861 (14117)	0.0810 (14043)	0.1239 (10084)	0.0435 (6557)	0.0440 (5995)
<sup>c</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.2730 (17994)	0.2677 (16900)	0.3838 (17857)	0.1232 (8962)	0.1022 (12178)

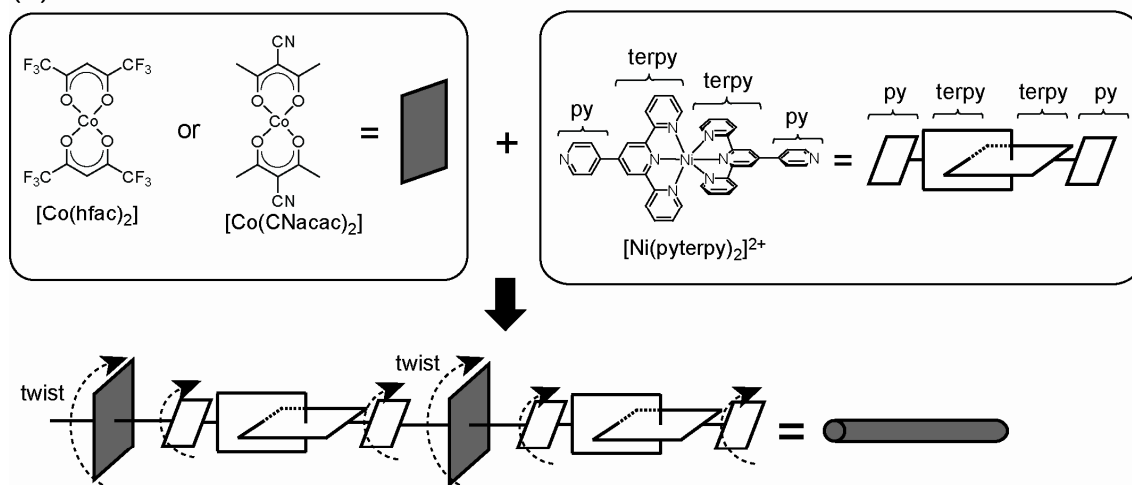
<sup>a</sup> GOF =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2}$  (*n*, number of reflections, *p*, total number of parameters refined), <sup>b</sup> *R*1 =  $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ , <sup>c</sup> *wR*2 =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}$ .

## 2-5. 1 次元鎖のねじれ制御によるキラリティーの誘起

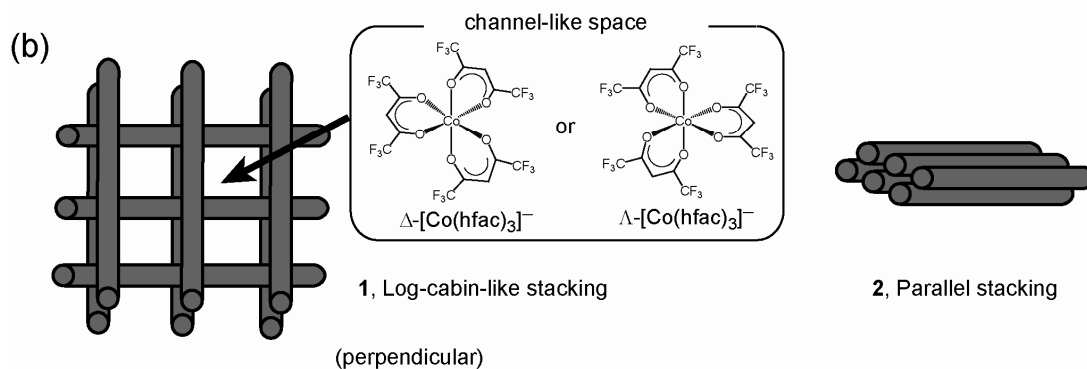
### 2-5-1. 導入

2-5節では2-2, 2-3節で行った配位様式の固定化、2-4で行った配位子の配座制御の考えを発展させ、配位高分子全体の構造制御を目指した。そのための対象として、最も単純な1次元の直鎖型配位高分子に注目し、1次元鎖のねじれの制御を試みた。具体的には直鎖型配位子である $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ と $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ 錯体との集積化を試みた。ともに配位構造が固定化されており、1次元配位高分子の生成が期待できる。この場合 $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ 錯体が $D_{2d}$ 対称性を持つために、 $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ 錯体との連結部位がねじれる事で軸不斉型のキラリティーが発現しうる。いくつかの $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ 錯体との組み合わせを調べた結果、 $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ 、 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ を用いた場合にキラルな1次元鎖が得られた (**2-5a**, **2-5b**)。さらに $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ の場合には自然分晶が発現し、結晶中には片方のエナンチオマーのみ (*P* or *M* helix) が存在していた。1次元鎖は井桁型のスタッキングをしており、その間にスタッキング方向に伸びる channel 空間が形成されていた。この空間には、 $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ 錯体が一列に配列しており、その $\Delta$ 体と $\Lambda$ 体の比は $\Delta/\Lambda = 3/1$ であった。

(a)



(b)



Scheme 2-5-1. (a) キラル1次元錯体の構築方法。[Co(β-dike)]と $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ との連結部位にねじれを加える事で、軸不斉型のキラリティーが生じる。(b) **2-5a** における log-cabin-like スタックと **2-5b** における平行スタック。

## 2-5-2. 2-5a の結晶構造と自然分晶の発現

[Co(hfac)<sub>2</sub>]と[Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>を含むメタノール溶液を、室温にてゆっくり蒸発させる事によって赤色結晶 **2-5a** を得た。元素分析、単結晶 X 線構造解析より、**2-5a** 結晶は [Co(hfac)<sub>2</sub>][Ni(pyterpy)<sub>2</sub>][Co(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の組成を持ち、空間群は *P*<sub>4</sub><sub>2</sub> である事が明らかとなった。**2-5a** は [Co(hfac)<sub>2</sub>] と [Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> が交互に連結する事で形成されるカチオン性一次元鎖から構成されている。この一次元鎖においては [Co(hfac)<sub>2</sub>] が [Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> に対してねじれて連結している (Figure 2-5-1)。[Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 中の terpy 部分に対する [Co(hfac)<sub>2</sub>] のねじれ角は約 46° である (Figure 2-5-1 (b))。仮に一次元鎖にねじれがない場合には、*S*<sub>4</sub> 軸ならびに *D*<sub>2d</sub> 対称性を持つ [Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 由来の 2 つの鏡面 ( $\sigma_d = S_1$ ) が存在するが、ねじれのため実際にはこれらの対称要素は失われる。結果として一次元鎖にキラリティーが生じる。さらにビルディングブロック間のねじれに加え、[Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> における 2 つのピリジン環のねじれも *D*<sub>2d</sub> 対称性を失わせる事に寄与している。一次元鎖のキラリティーをここで述べたねじれによって定義すると、**2-5a** 中に存在する一次元鎖は *M*-helix 構造を有している。単位格子あたりには 4 つの一次元鎖が存在し、これらはキラルな空間群である *P*<sub>4</sub><sub>2</sub> の対称要素によって互いに関連付けられている。この対称要素とは *c* 軸に平行な 2 つの独立ならせん軸と 2 つの等価な 2 回軸である (Figure 2-5-2)。この結果、結晶中のすべての一次元鎖は等価であり、同一のキラリティーを有している。

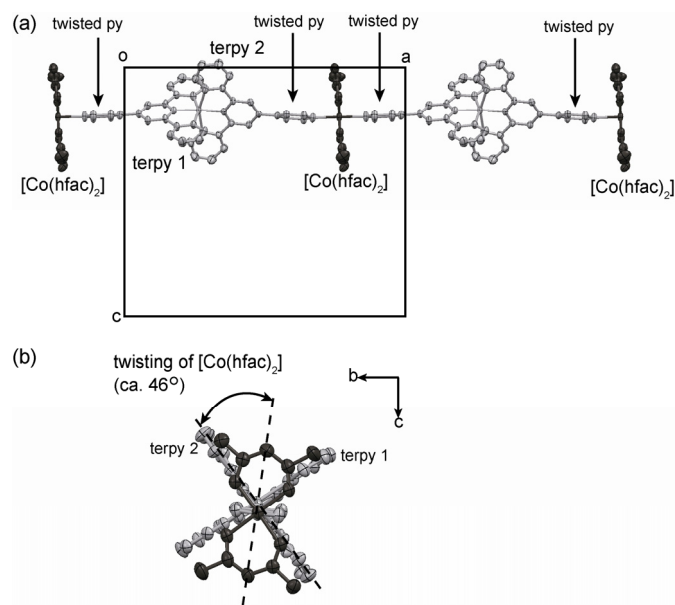


Figure 2-5-1. (a) *b* 軸方向及び (b) *a* 軸方向から見た [Co(hfac)<sub>2</sub>]と[Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の交互連結によって形成される **2-5a** 中の一次元鎖体。簡単のため、水素原子、フッ素原子を省略。

さらに **2-5a** における一次元鎖は結晶中において井桁型のスタッキング様式を取っていた (Scheme 2-5-1(b), Figure 2-5-2(b))。このうち *z* 座標が約 0.18 の位置にある一次元鎖は *a* 軸に平行に配列しており、隣合う一次元鎖同士は 2 回軸に関連付けられた。このため一次元鎖の伸長方向は、隣同士で逆方向である。*z* = 約 0.68 に位置する一次元鎖も *b* 軸方向に配列している他は同様に配列していた。さらに *z* = 約 0.18 にある一次元鎖と *z* = 約 0.68 にある一次元鎖は 4<sub>2</sub>らせん軸によって関連付けられる。すなわち、*z*

方向に同じ位置にある一次元鎖は反平行の状態にあり、 $c$  軸方向にスタックした一次元鎖はねじれの位置の関係にある。さらに平面構造を持つ $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ は、その長軸方向を  $c$  軸に対してほぼ平行になるように配列していた (Figure 2-5-1 (b))。一方、先に述べたように $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ における  $\text{terpy}$  部分は $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ に対して約  $46^\circ$ ねじれて位置する。この結果、 $\text{terpy}$  は  $c$  軸に対して斜めに配列している。また、 $c$  軸方向から見た場合、構築素子の  $\text{Co}^{\text{II}}$  及び  $\text{Ni}^{\text{II}}$  中心は交互にスタックしている。この結果、 $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  の  $\text{CF}_3$  基は、その上側あるいは下側に位置する $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ の 2 つの  $\text{terpy}$  面に挟まれる形となる (Figure 2-5-3)。この結果、一次元鎖は  $c$  軸方向に密なパッキングとなっている。一方、同じ  $z$  座標に位置する一次元鎖間の距離は約  $11 \text{ \AA}$  と離れており、 $c$  軸方向から見ると四角形状の空孔が存在している。この空孔は  $c$  軸方向に貫かれており、1次元のチャンネル空間を形成している。結晶全体では4つの対称操作 (2つの独立な4回らせん軸と2つの等価な2回軸) に対応して、4種類のチャンネル空間が形成されている。対称性から考えて、このうち3つのみが独立である。

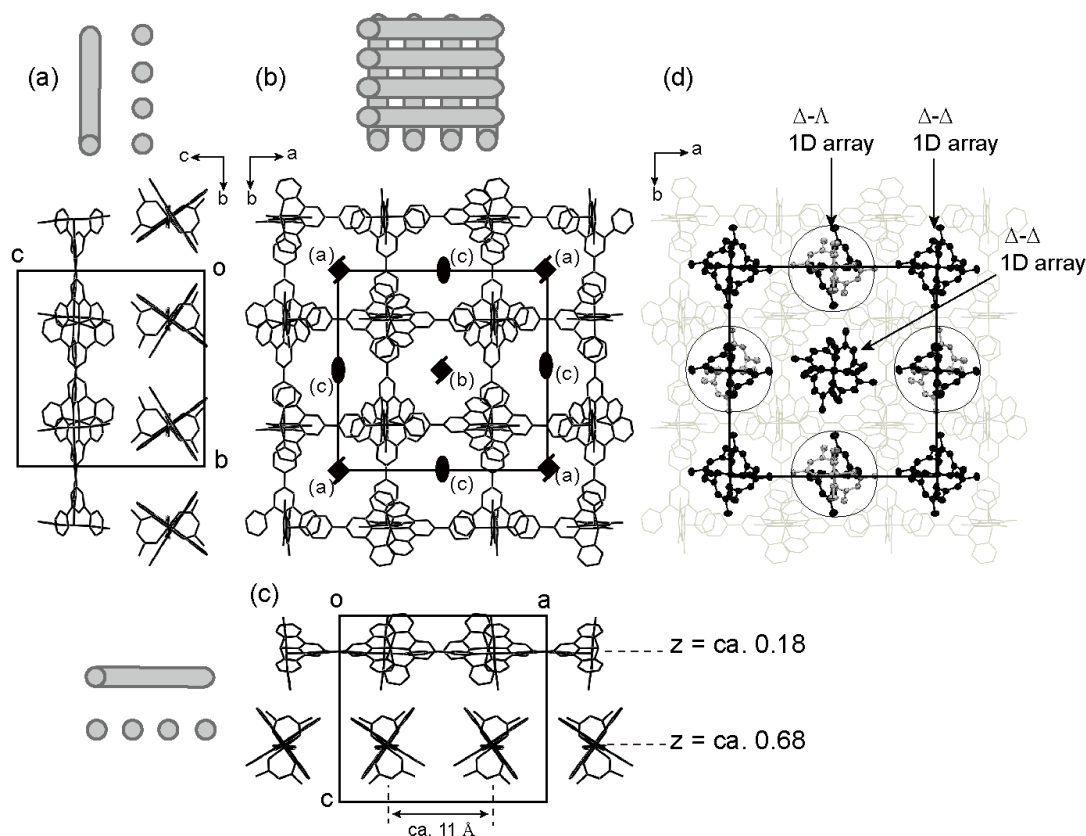


Figure 2-5-2. (a)  $a$ , (b)  $c$ , (c)  $b$  軸に沿って見た **2-5a** における一次元錯体。4つの対称操作をワイコフレターとともに示す。(d)  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  の一次元配列から成る  $\Delta-\Delta$  及び  $\Delta-\Lambda$  arrays。  $\Delta$  及び  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  をそれぞれ、黒及び灰色で示す。簡単のために水素原子、フッ素原子は省略。

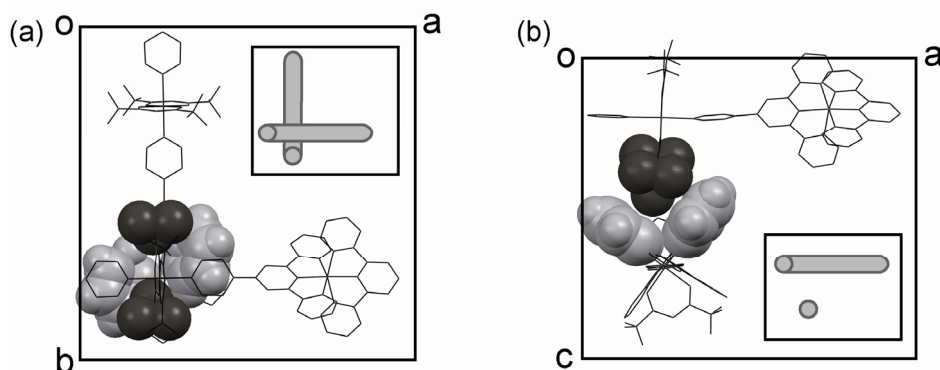


Figure 2-5-3. **2-5a** における2つの一次元錯体がスタックする様子の模式図. (a) *c* 軸方向、(b) *b* 軸方向から見た場合。相互作用する[Co(hfac)<sub>2</sub>]のCF<sub>3</sub>基と[Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>のterpyをそれぞれ黒と灰色のspace-filling modelで示す。

直線型構築素子として機能し一次元鎖を形成している[Co(hfac)<sub>2</sub>]の他に **2-5a** 中には[Co<sup>II</sup>(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>がアニオン性ゲストとして含まれていた。[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>は結晶化の過程で[Co(hfac)<sub>2</sub>]から変化したものと考えられる。[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>はチャンネル空間内でスタックし、*c* 軸に平行な1次元配列を形成していた (Figure 2-5-2 (d))。[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>の包接により、一次元鎖、[Co(hfac)<sub>2</sub>]-[Ni(pyterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の正電荷が補償されている。また同時に[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>は包接される事で安定化されている。Tris β-diketonato Co<sup>II</sup> 錯体は一般に bis β-diketonato Co<sup>II</sup> 錯体に比べ不安定で置換活性である。<sup>[2-18]</sup> さらに[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>の場合には hfac 配位子における CF<sub>3</sub> 基の電子求引性が強いために、hfac と Co<sup>II</sup> 間の結合は弱くなっていると考えられる。一方で[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>が嵩高いカチオンと共結晶化する事で安定化する事も報告されている。<sup>[2-19]</sup> 我々の場合にも嵩高いカチオンである一次元錯体が[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>を安定化したと考えられる。

[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>の一次元配列は2種類に分類できる。1つはΔ-[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>のみからなる配列 (Δ-Δ array) であり、全てのΔ-[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>が4<sub>2</sub>らせん軸上にある。単位格子中には2つの独立な4<sub>2</sub>らせん軸が存在する事に対応して、2つの独立なΔ-Δ arrayが存在する (Figure 2-5-2 (b), (d))。もう1つはΔ及びΛ-[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>が交互にスタックした配列である (Δ-Λ array)。Δ-Λ array は2回軸上に存在し、単位格子中に2つの等価な2回軸が存在する事に対応して、2つの等価なΔ-Λ arrayが存在する (Figure 2-5-2 (b), (d))。全体としては、2つの独立なΔ-Λ arrayと2つの等価なΔ-Λ arrayが単位格子中に存在する。結果としてΔ-[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>とΛ-[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>は3:1の比で結晶中に存在している。

この偏ったΔ/Λ比の理由は **2-5a** 構造中での複雑なパッキングに由来する。このパッキングについて議論する前に、[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>のキラリティーの定義について述べる。一般に、トリスキレート錯体におけるΔ、Λキラリティーは C<sub>3</sub> 軸に対する3つのキレート配位子の空間的配置によって定義される。しかし、今回の系においては異なるキラリティーの定義の仕方をする。これは[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>ゲストと一次元鎖から成るホストとの関係を考える上で都合が良いためである。結晶 **2-5a** 中におけるすべての[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>錯体はC<sub>2</sub>対称性を持ち、Co<sup>II</sup>と1つの hfac 配位子を2回軸が貫いている。2回軸上にある hfac は、hfac が平面的でアキラルであるために[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>のキラリティーには関与しない。[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>のキラリティーは残り2つの hfac 配位子により定義される。これらの hfac 配位子は2回軸で関連付けられ、一種のプロペラのような配置にある。すなわち、このプロペラのらせん性が[Co(hfac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>のキラリティーを決定している。さらにそのプロペラのらせん性は周りの一次元鎖によって支配されている。すなわち一次元鎖が鋳型として機能している。以下において2回軸上にある hfac とプロペラを形成する2つの hfac をそれぞれ、head-hfac と tail-hfac と呼ぶ

(Figure 2-5-4)。head-hfac を無視してプロペラを形成する2つの hfac にのみ注目すれば、 $\Delta$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>] を *M* 体、 $\Lambda$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>] を *P* 体と定義できる。この定義は一般的な $\Delta$ - $\Lambda$ キラリティーの定義と逆である。そのため、以下においては特に説明しない限り $\Delta$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>] を  $\Delta(M)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>] と  $\Lambda$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>] を  $\Lambda(P)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>] とする表記方法を用いる。次のパラグラフからは **2-5a** における偏った $\Delta/\Lambda$ 比の理由について2つの構造上の特徴に基づいて説明する。1つは同じ*z*座標に位置し、反平行の関係にある一次元鎖の間には、その一元鎖の構成成分である terpy の配座のために、ねじれたらせん空間が形成されていることであり、2つ目は $\Delta$ - $\Delta$  array においては[Co(hfac)<sub>3</sub>]が4つの一元鎖によって囲まれているのに対し、 $\Delta$ - $\Lambda$  array においては2つの一元鎖によって囲まれていることである。

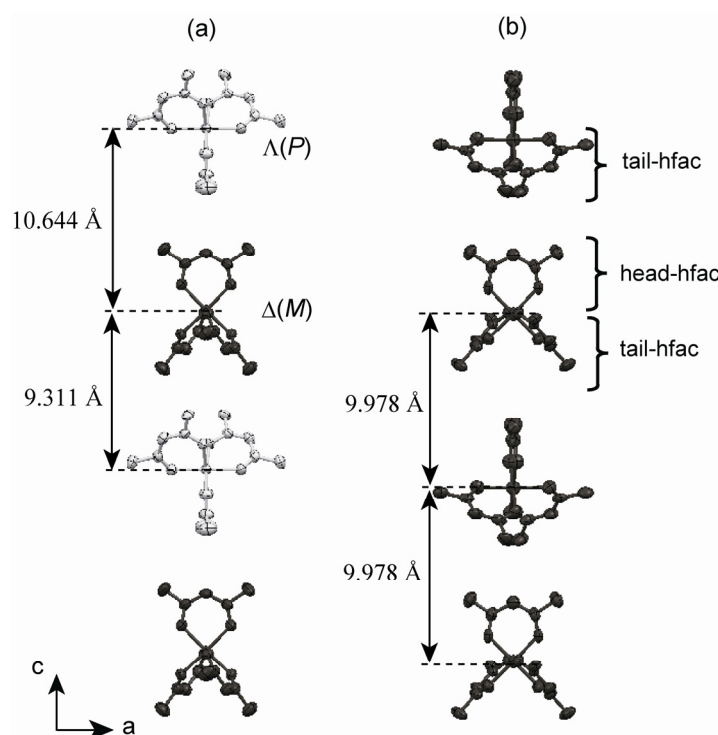


Figure 2-5-4. **2-5a** における (a)  $\Delta$ - $\Lambda$  及び (b)  $\Delta$ - $\Delta$  array。 $\Delta$ 、 $\Lambda$ 体はそれぞれ黒及び灰色で示す。

上記で述べたように $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ - $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ の連結により形成される一次元鎖は $a$ 軸あるいは $b$ 軸に沿って配列している。また、同じ $z$ 座標にある一次元鎖の伸長方向は交互に逆向きとなっている。 $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ の *terpy* 平面は  $c$  軸に対して斜めに配列しており、チャンネル空間を覆う形となっている。この張り出した *terpy* が一種のプロペラのような配置をとるために、反平行に並んだ一次元錯体に挟まれた空間はらせん的な性質を持つ空間となっている。さらに、このらせん空間は同じ  $z$  座標にある一次元錯体の金属中心を通る平面によって、上部と下部に分けられる。また、上部と下部ではらせんの向きが反転している。さらに隣り合うチャンネル空間のらせんの向きも交互に反転している。 $c$  軸に対して正及び負の方向から見た結晶全体でのらせんの向きを Figure 2-5-5 に示す。チャンネル空間において *terpy* 面が作るプロペラ型空間と *tail-hfac* のプロペラ型のねじれの立体的な相互作用によって、 $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$  のキラリティーが決定される。次に二つ目の構造的特徴である、一次元錯体と $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ の空間的な位置関係について述べる。

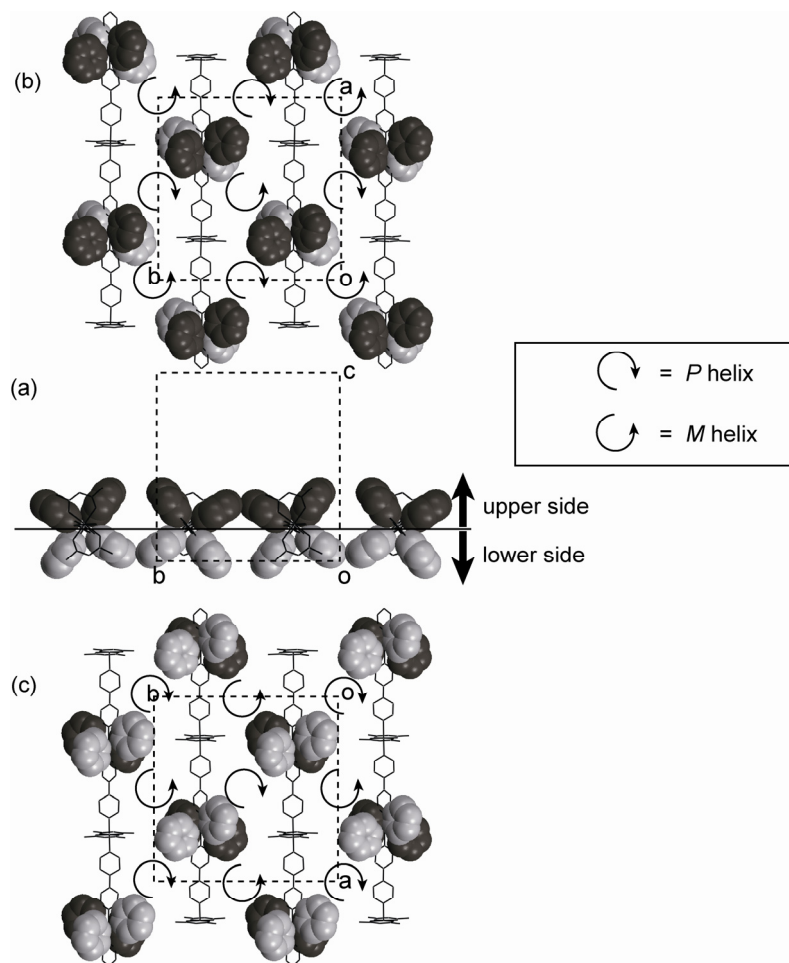


Figure 2-5-5. (a)  $z$  座標が約 0.18 の位置にある一次元錯体とその  $c$  軸に対して正側(上部)あるいは負側(下部)に位置する *terpy* をそれぞれ黒、灰色の space-filling モデルで示す。さらに *terpy* が作り出すらせん空間を、 $c$  軸に対して (b) 正側(上部)、(c) 負側(下部)から見た図を示す。

**2-5a** では、一次元錯体のスタックにより、チャンネル空間が形成され、その中に[Co(hfac)<sub>3</sub>]がゲストとして包接されている。しかし、一次元錯体がそれぞれのゲストを完全に覆っているわけではない。Figure 2-5-6に示すように、あるゲスト[Co(hfac)<sub>3</sub>]は隣のチャンネル空間に取り込まれた[Co(hfac)<sub>3</sub>]と直接接している。この立体的な制約のために、隣り合う[Co(hfac)<sub>3</sub>]は同じz座標に存在する事が出来ない。立体的な影響を解消するために、 $\Delta$ - $\Delta$  array における[Co(hfac)<sub>3</sub>]ゲストの金属中心がz座標が約0あるいは0.5の所に位置しているのに対し、 $\Delta$ - $\Lambda$  array におけるそれはz座標が約0.19あるいは0.69の所に位置している。xy平面で2次的に考えた時、 $\Delta$ - $\Delta$  arrayと $\Delta$ - $\Lambda$  arrayが交互に位置している事は、立体的なひずみを解消できるという点で合理的である。同時にこの空間的配置がそれぞれのチャンネル空間における[Co(hfac)<sub>3</sub>]と一次元錯体との関係を決めている。 $\Delta$ - $\Delta$  array における[Co(hfac)<sub>3</sub>]は、計4つの一次元錯体によって囲まれている。このうちの2つは[Co(hfac)<sub>3</sub>]に対して上部に位置し、残りの2つは下部に位置する。一方 $\Delta$ - $\Lambda$  array においては2つの一次元錯体に挟まれた形で位置している。

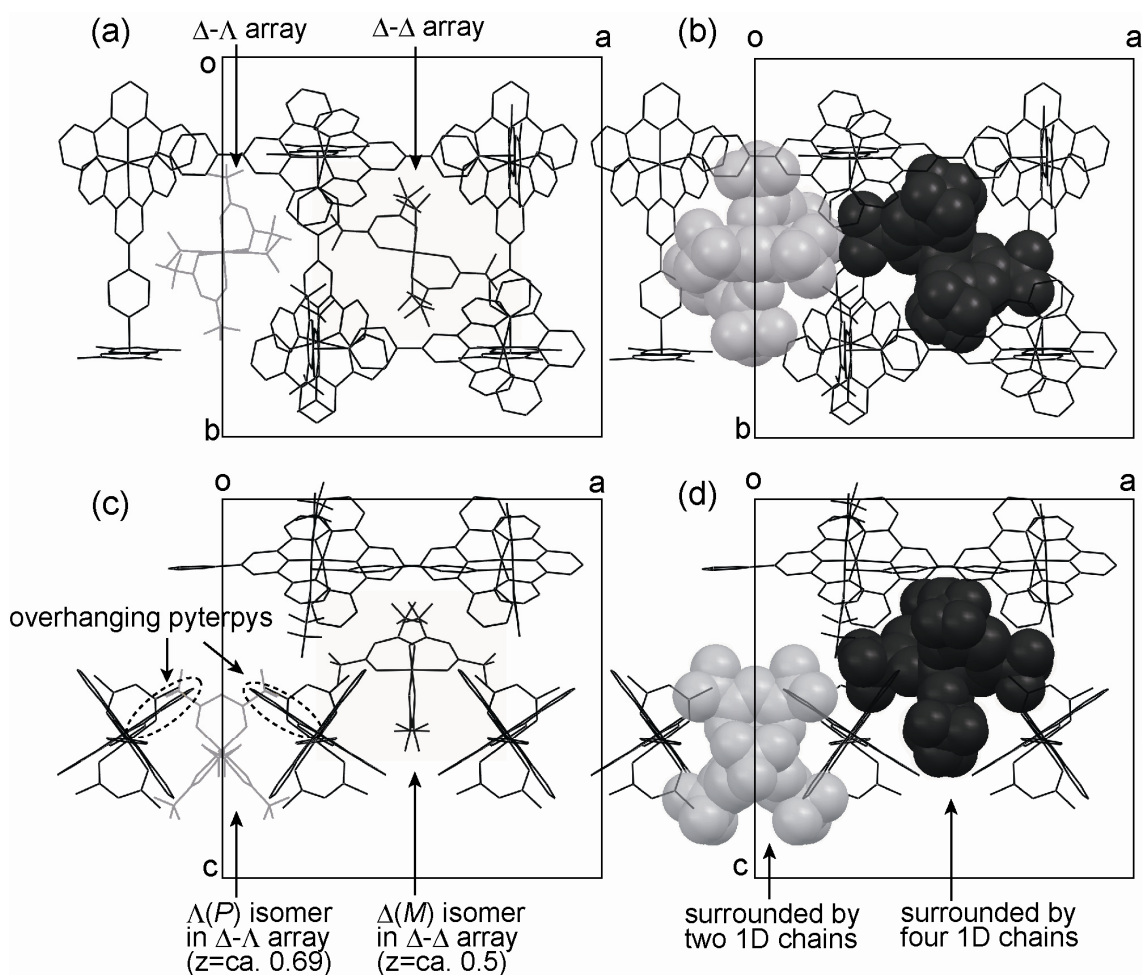


Figure 2-5-6.  $\Delta$ - $\Lambda$  array における $\Delta$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]と隣り合う $\Delta$ - $\Delta$  array 中の $\Delta$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]との立体的関係。(a) stick modelあるいは(b) space-fillingで表わし、c軸より見た場合。同様に(c) stick modelあるいは(d) space-fillingで表わし、b軸より見た場合。 $\Delta$ 、 $\Lambda$ 体はそれぞれ黒、灰色で示す。簡単のために、一次元錯体の水素原子、フッ素原子は省略。

$\Delta$ - $\Delta$  array においては、 $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$  の上部、下部にそれぞれ2つずつ一次元錯体が位置する事をすでに述べた。このうち上部に位置する2つの一次元錯体に対しては、 $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$  はその head-hfac 部位を向け、下側に位置するもう1セットの2つの一次元錯体に対しては tail-hfac 部位を向けている。また、Figure 2-5-5(c)で示したように、 $\Delta$ - $\Delta$  array において terpy のらせん状配置によって発現するキラリティーは、terpy 面に対してz座標が小さい側では *P* 体、また z 座標が大きい側では *M* 体である。head-hfac とプロペラ型に配置された terpy の相互作用は、head-hfac がアキラルであるために、ゲストのキラリティーには関与しない。ゲストのキラリティーはプロペラ型の形状を持つ tail-hfac と terpy の相互作用によって決められる。*M* 型に terpy が配置されている  $\Delta$ - $\Delta$  array では、tail-hfac と terpy との非常に良いパッキングが達成されている (Figure 2-5-7)。結果として、ホストのキラリティーを反映して  $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$  は  $\Delta(M)$  型配座を取る。このようなホストと  $\Delta$  体ゲストの関係は結晶学的に非等価なもう 1 つの  $\Delta$ - $\Delta$  array においても見られた。

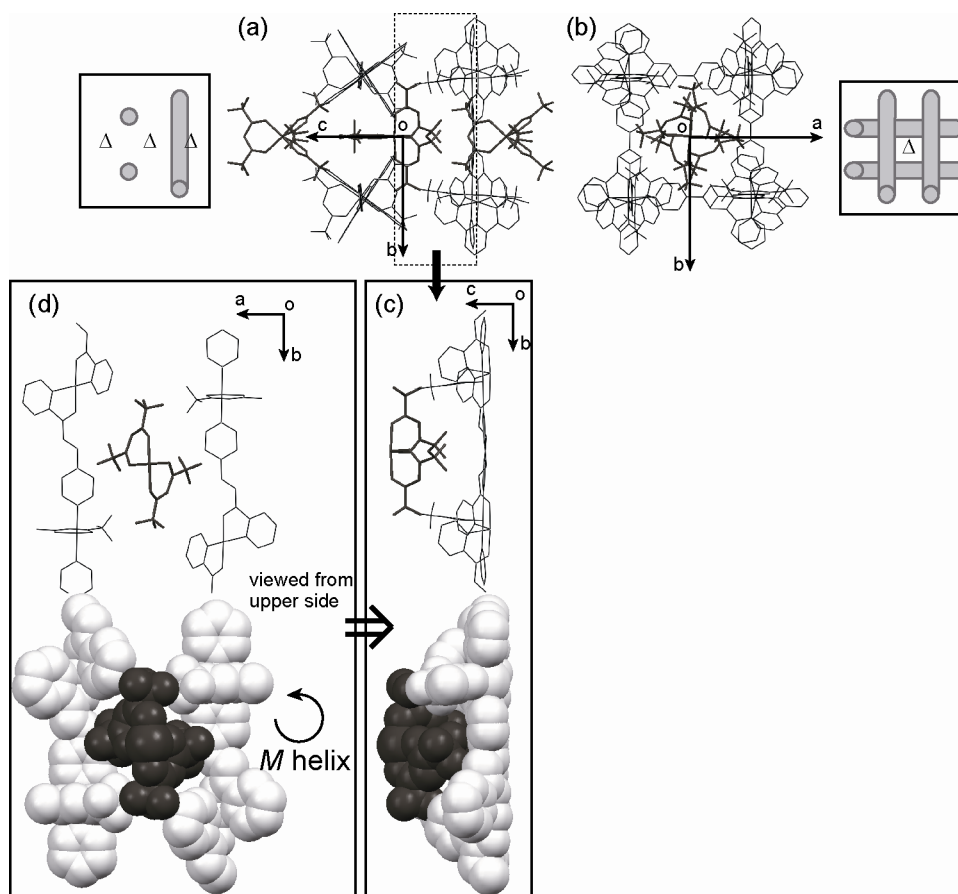


Figure 2-5-7. 単位格子の原点を通る4らせん軸上にある $\Delta$ - $\Delta$  array 中の $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{hfac})_3]$  錯体と近接する4つの一次元錯体を (a) *a* 軸 及び (b) *c* 軸に沿って見た図。Tail-hfacs とその上部に位置する一元錯体は(a)において網線で囲った。さらにその網で囲った部分を (c) *a* 軸及び(d) *c* 軸に沿って見た図を stick model と space-filling モデルを用いて示す。

一方、 $\Delta$ - $\Lambda$  array においては $\Lambda(P)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]と $\Delta(M)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]とはそれぞれ2つの反平行な一次元錯体に挟まれている。 $\Delta$ - $\Lambda$  array においては、 $c$  軸方向の上部から *terpy* のプロペラ型配座を見た場合は  $P$  体型のキラリティーを、下部から見た場合には  $M$  体型のキラリティーを有している (Figure 2-5-5 (b), (c))。  $\Lambda(P)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]はその *tail-hfac* と *terpy* のプロペラ型配座との噛み合いが良く、非常に良いパッキングである。*tail-hfac* は反平行な2つの一次元錯体に対して、上部から接し、 $P$  型配座を取る (figure 2-5-8)。  $\Lambda(P)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]の *tail-hfac* は反平行な2つの一次元錯体の下部 ( $M$  キラリティー)と接するが、ゲストのキラリティーには関与しない。もう一つのゲストである $\Delta(M)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]は $\Lambda(P)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]を2回転軸方向に 90 度回転させた構造の鏡像体と考えられる。 $\Delta(M)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]の配向方向も $\Lambda(P)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]の逆である。 $\Delta(M)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]の *tail-hfac* は  $M$  キラリティーを有する反平行な2つの一次元錯体の下部側と接する。その結果、ゲストである $\Delta(M)$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]も  $M$  キラリティーとなる。

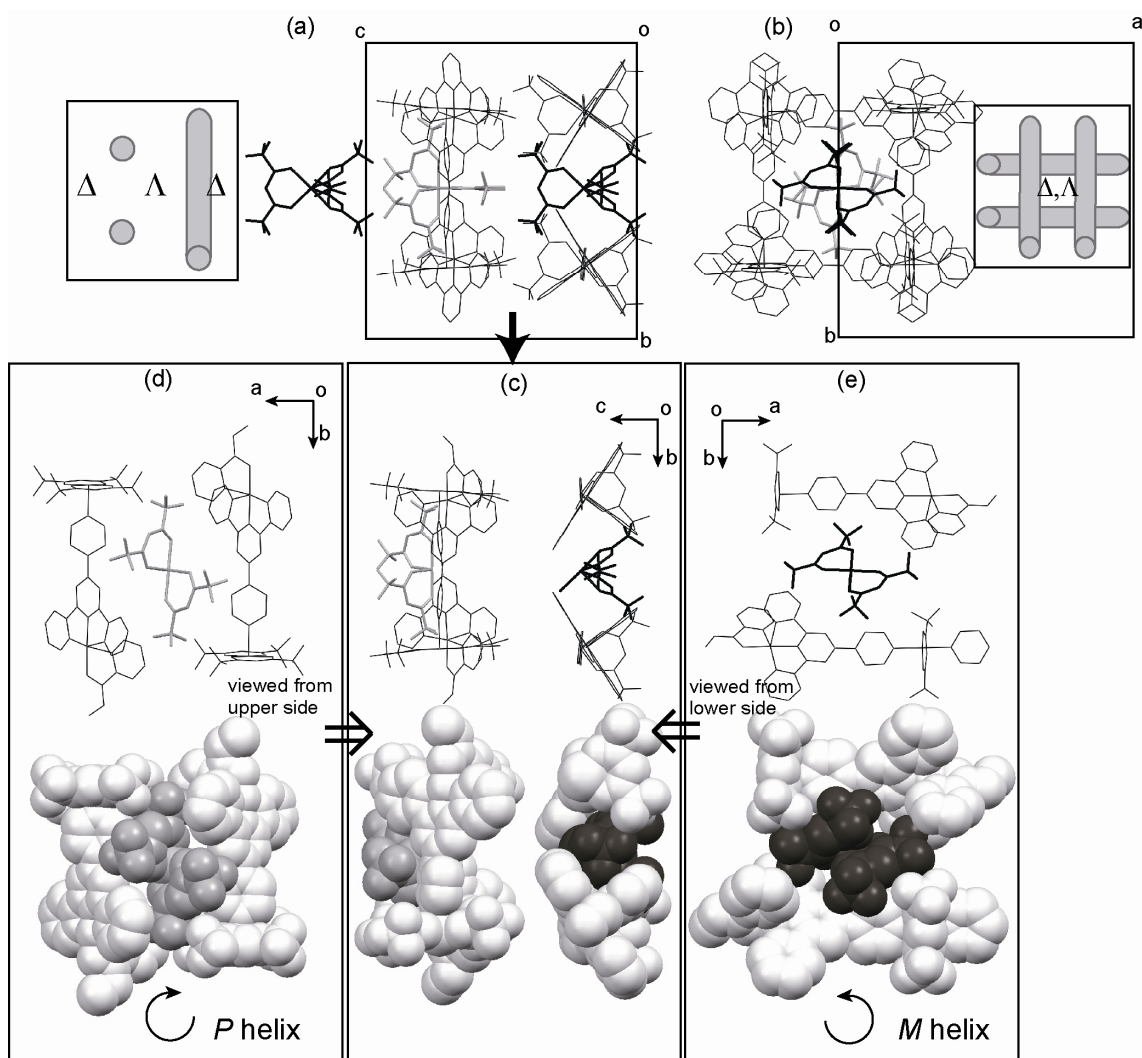


Figure 2-5-8.  $\Delta$ - $\Lambda$  array における $\Delta$ -,  $\Lambda$ -[Co(hfac)<sub>3</sub>]錯体を(a)  $a$  軸及び (b)  $c$  軸方向から見た図。  $\Delta$ 、 $\Lambda$  体はそれぞれ黒、灰色で示す。さらに $\Delta$  体、 $\Lambda$ 体それぞれの *tail-hfac* とその上部あるいは下部に位置する一元錯体を(c)  $c$  軸、(d)  $a$  軸、(e)  $c$  軸に沿って見た図を stick モデル及び space-filling モデルを用いて示す。

また、 $\Delta$ - $\Lambda$  array においてはゲスト間の接触も、ゲストのキラリティーを決める重要な要素である。 $\Delta$ (M)体ゲスト及び $\Lambda$ (P)体ゲストの配向が逆であるために、 $\Delta$ - $\Lambda$  array 中には tail-to-tail 間の接触が存在する (Figure 2-5-4)。この接触は *P* 型 tail-hfac と *M* 型-hfac が 90 度ねじれた状態で向かい合うもので、それぞれのプロペラ構造が効率よくかみ合っている。これは tail-to-tail 接触においては中心  $\text{Co}^{\text{II}}$  間の距離が 9.311 (2) Å であるのに対し、head-to-head 接触あるいは head-tail 接触では  $\text{Co}^{\text{II}}$  間の距離がそれぞれ 10.644 (2) Å and 9.978 (1) Å である事からも確認できる。このような密なゲスト-ゲスト間接触もゲストの配座を決める要因である。

### 2-5-3. 2-5b の結晶構造

$[\text{Co}(\text{CNacac})_2][\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4 \cdot G_x$  (**1-4b**)は $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ と $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含むメタノール溶液を常温で数日間静置する事によって、赤色結晶として得た。元素分析とTG測定から、メタノールと水をゲストとして含む事が示唆された。**2-5b** 中では $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ と $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ が交互に連結する事で一次元錯体が形成されていた (Figure 2-5-9(a))。一次元鎖の $\text{Co}^{\text{II}}$ と $\text{Ni}^{\text{II}}$ を貫く軸は2回軸と一致しており、この一次元錯体は $C_2$ 対称性を持つ。これはキラルになる可能性がある対称性である。実際、それぞれの一次元錯体はキラルであったが、そのキラリティーは2つのビルディングブロック間の結合がねじれて生じたものではなかった。Figure 2-5-9(b)に示すように、 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ の向きは $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ における terpy 平面と一致している。連結する事で $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ の $S_4$ 軸はなくなるものの、2つの鏡面( $\sigma_v$ )が残る。一次元錯体のキラリティーはC(1), C(2), C(3), N(1)で標識されるピリジン環のねじれが原因である。ピリジン環のねじれは terpy に対して約 $52^\circ$ であった(Figure 2-5-9(b))。2-5b の場合は2-5a とは異なり、このピリジン環のねじれが一次元錯体の対称性を $C_2$ に下げた原因である。また、構造中にはC(20), C(21), C(22), N(6)で標識されるもう1つのピリジン環が、 $\text{Ni}^{\text{II}}$ に対して反対側に存在する。しかしこのピリジン環は大きく折れ曲がった $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ の立体的影響のために、ねじれておらずキラリティーには関与していなかった。これについては後述する。ビルディングユニット間のねじれは見られなかったものの、ピリジン環のねじれのため2-5b における各一次元錯体はキラルである。しかし、全体としては空間群 $Pnma$ として結晶化した。すべての一次元錯体は対称中心によって関連付けられており、結晶構造全体ではキラリティーは失われた。

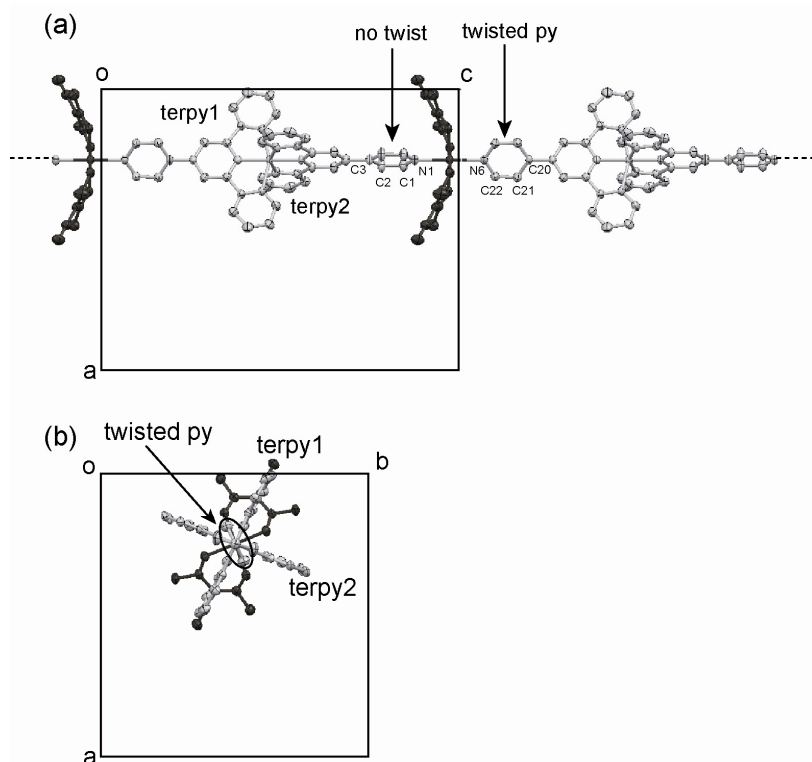


Figure 2-5-9. **2-5b** における $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ と $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ の相互連結によって形成される一次元錯体を (a) *b* 軸及び (b) *c* 軸方向から見た図。 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$ と $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ はそれぞれ黒及び灰色で示す。

一次元鎖錯体は  $c$  軸に対して平行に配列し、鎖間にはファンデルワールス力が働く距離にあった (Figure 2-5-10(a))。  $a$  軸方向に隣合う一次元錯体間では *terpy* 面の接触が顕著であり、  $a$  軸方向に *terpy* 面が連続して接触する事によって、  $ca$  面にそって擬似的な平面構造が構築されていた。  $z$  座標が 0.31 から 0.62 の位置における断面図を Figure 2-5-10(b)に示す。この平面構造は  $b$  軸にそってスタックする事で層状構造を形成していた。また平面構造同士は対角グライド面によって関連付けられており、  $b$  軸に沿って隣り合う2つの1次元錯体間では  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と *terpy* が接触していた。 Figure 2-5-10(b)に示すように、  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  は2つの平面構造に挟まれている。このかみ合ったパッキングのために通常平面構造を持つ  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  が大きく曲がっている (Figure 2-5-10(c))。この折れ曲がった構造のために、C(1), C(2), C(3), N(1)で標識されるピリジン環は *terpy* 部位に対してねじれる事が出来ない (Figure 2-5-10)。

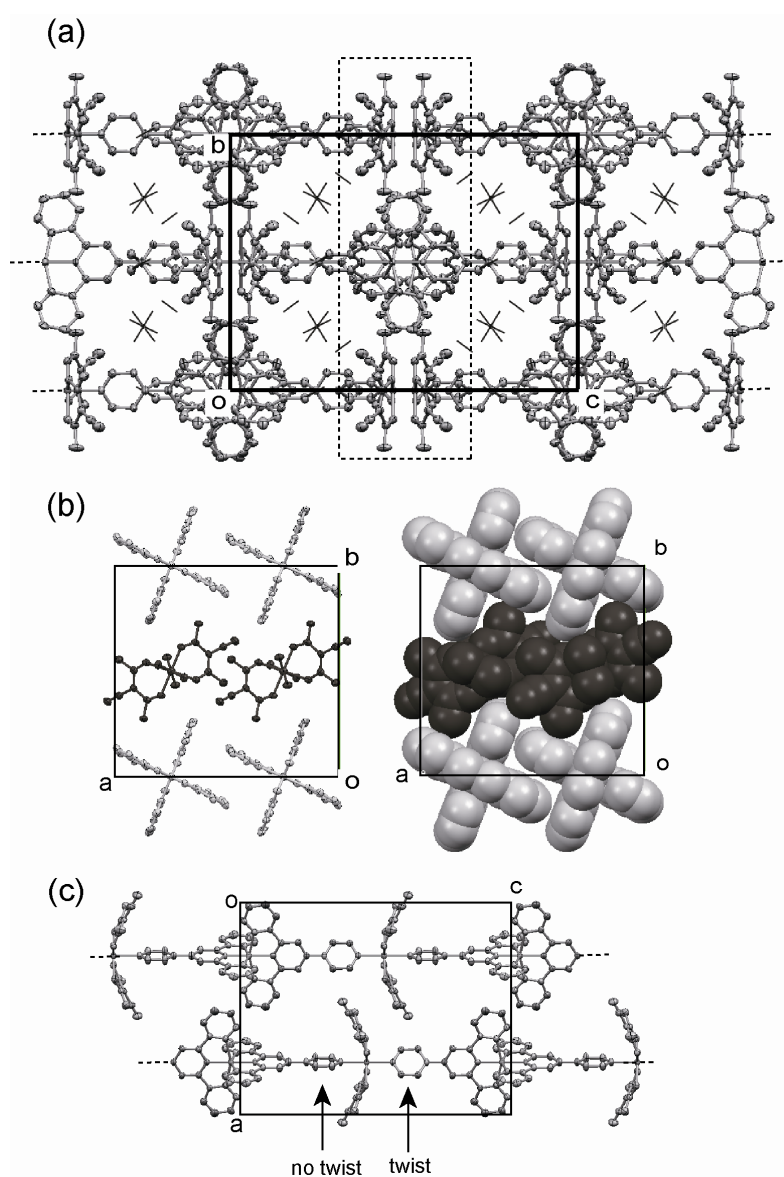


Figure 2-5-10. (a)  $a$  軸に沿って見た **2-5b** の結晶構造。一次元錯体を楕円モデルで、硫酸イオン、メタノール分子を stick モデルで示す。(b)  $z$  座標が 0.31 から 0.62 の範囲 (a) の図において点線で囲った部分) の断面図を ball-and-stick モデル及び space-filling モデルを用いて示す。(c)  $a$  軸に沿って隣合う2つの一次元錯体。

単結晶 X 線構造解析においては一次元錯体のほかに硫酸イオン、4つのメタノール分子が確認された (Figure 2-5-10)。しかしながら、これらの温度因子は大きく、1つのメタノール分子にはディスオーダーが見られた。これらから、一次元鎖間に存在する陰イオン、ゲスト分子全体が動的なディスオーダー状態にあると考えられる。さらに単結晶 X 線構造解析によって確認されたゲスト分子の他に、さらに2つのメタノール分子と6つの水分子が結晶中に存在する事が TG 測定及び元素分析より示唆された。TG 測定においては常温からゆっくりと重量が減少していく過程が見られた。ゲスト分子の緩いパッキングは、鎖間とゲスト分子間に効率的な相互作用がない事を示している。

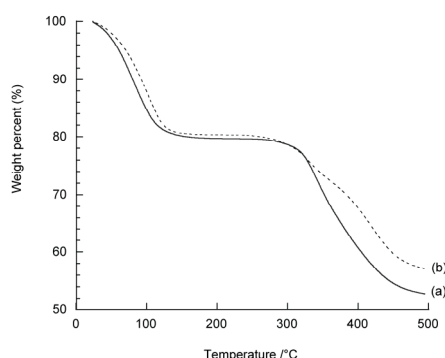


Figure 2-5-11. (a) **2-5b** 及び (b) **2-5b-Co** の TG 測定結果。昇温速度は 20 °C/min で行った。

また、金属錯体をビルディングブロックとして利用した一次元錯体の形成は $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4$  と  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  の組み合わせの場合にも確認された。 $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  と  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を含むメタノール溶液を数日間室温で静置する事により、黒色結晶  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2][\text{Co}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{G}_x$  (**2-5c**) が得られる。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、**2-5c** は **2-5b** と同形構造を有していた (Figure 2-5-12)。またゲスト分子の不安定性も同様に確認された。元素分析、TG 測定においてもほぼ同様の結果が得られた。これは全体構造を変えることなく、金属イオンの交換が可能であることを示しており、これは金属錯体をビルディングブロックとして用いる事の1つの利点である。

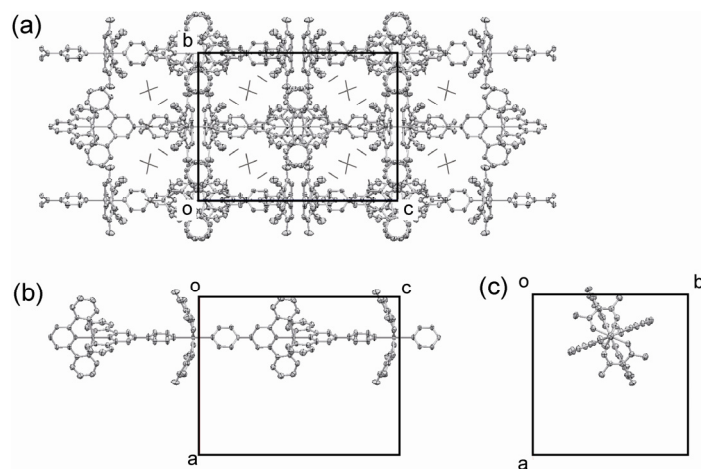


Figure 2-5-12. (a)  $a$  軸に沿って見た **2-5c** の結晶構造。一次元錯体を楕円モデルで、硫酸イオン、メタノール分子を stick モデルで示す。また、**2-5c** 中における一次元錯体を (b)  $b$  軸, (c)  $c$  軸に沿って見た図を示す。

## 2-5-4. 実験

pyterpy (4'-pyridyl-2,2':6',2''-terpyridine),  $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}_2, \text{SO}_4$ ),  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  は既報の方法を参考にして合成した。<sup>[2-20,21]</sup>

**$[\text{Co}(\text{hfac})_2][\text{Ni}(\text{pyterpy})_2][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$  (2-5a):**  $[\text{Co}(\text{hfac})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  のメタノール溶液 (15 mM, 4 ml) と  $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]\text{Cl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  のメタノール溶液 (16 mM, 4 ml) を混合し、室温にてゆっくりメタノールを蒸発させる。1 週間ほどでワインレッド色の結晶が析出してくる。また  $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  を  $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2]\text{Cl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  の代わりに用いても同じく **2-5a** が得られる。(28 mg, 56% yield).

Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{80}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{F}_{48}\text{Co}_3\text{Ni}$ : C, 38.24; H, 1.44; N, 4.46%. Found: C, 38.08; H, 1.73; N, 4.69%.

**$[\text{Co}(\text{CNacac})_2][\text{Ni}(\text{pyterpy})_2](\text{SO}_4)\cdot(\text{guest})\text{x}$  (2-5b):**  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  のメタノール溶液 (15 mM, 6 ml) と  $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2](\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (8.5 mM, 10 ml) のメタノール溶液を混合し、室温で静置する。2, 3 日で赤色結晶が析出してくる。(84 mg, 67% yield).

Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{SCoNi}\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : C, 50.37; H, 5.54; N, 10.13%. Found: C, 49.87; H, 5.31; N, 9.67%.

**$[\text{Co}(\text{CNacac})_2][\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{SO}_4)\cdot(\text{guest})\text{x}$  (2-5c):**  $[\text{Co}(\text{CNacac})_2]$  のメタノール溶液 (17 mM, 15 ml) と  $[\text{Ni}(\text{pyterpy})_2](\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (8.8 mM, 30 ml) のメタノール溶液を混合し、室温で静置する。2, 3 日で黒色結晶が析出してくる。(149 mg, 42% yield).

Elemental analysis: Anal. Calc. for  $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{SCo}_2\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : C, 50.37; H, 5.54; N, 10.13%. Found: C, 50.86; H, 5.39; N, 9.97%.

[単結晶 X 線構造解析]

測定は 2-2 の場合と同様にして行った。**2-5a, 2-5b, 2-5c** の構造解析結果を Table 2-5-1 に示す。

Table 2-5-1. **2-3a, 2-3b, 2-3c** の結晶学的データ、実験データのまとめ

Compound	<b>2-5a</b>	<b>2-5b</b>	<b>2-5c</b>
Formula	C <sub>80</sub> H <sub>36</sub> Co <sub>3</sub> F <sub>48</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>16</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> CoN <sub>10</sub> NiO <sub>12</sub> S·(Guest)	C <sub>58</sub> H <sub>64</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>14</sub> S·(Guest)
<i>Mr</i>	2512.67	1210.81	1275.10
Space group	<i>P4</i> <sub>2</sub>	<i>Pnna</i>	<i>Pnna</i>
<i>a</i> / Å	22.064 (2)	17.5001 (3)	17.5454 (1)
<i>b</i> / Å	= <i>a</i>	16.5072 (2)	16.4751 (2)
<i>c</i> / Å	19.956 (2)	22.3439 (3)	22.1790 (3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	9714 (1)	6454.7 (2)	6411.1 (1)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>T</i> / K	153 (2)	153 (2)	153 (2)
μ(Mo-Kα) / mm <sup>-1</sup>	0.852	0.643	0.617
<sup>a</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.110	0.790	0.887
<sup>b</sup> Flack parameter	0.08 (1)	-	-
<sup>c</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0480 (10128)	0.0940 (3067)	0.0836 (3271)
<sup>d</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.1324 (11460)	0.2979 (11707)	0.2907 (11662)

<sup>a</sup> GOF =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2}$  (*n*: number of reflections, *p*: total number of parameters refined). <sup>b</sup> H. D. Flack, Acta Cryst. **1983**, *A39*, 876-881.  
<sup>c</sup> *R*1 =  $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ , <sup>d</sup> *wR*2 =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}$ .

## 2-6. まとめ

第2章においては、bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体が持つ様々な特徴を生かして精密に配位高分子合成を行う事を目的として研究を行った。様々な有機配位子との組み合わせを調べ、確かに bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体が直線型ビルディングブロックとして機能する事を確かめた。さらに、その $\beta$ -diketonate 配位子を修飾、交換する事により配位高分子の全体構造を制御できる事を 2-2 節において見出した。また、bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体が大型配位子との組み合わせでも問題なく配位高分子を形成する事を 2-3 節において確かめた。さらに、配位構造の固定化に加え、配位子の配座制御を結晶化条件によって制御できる事を 2-4 節において実証した。また、2 章の総括的な仕事として、配位高分子の全体構造を制御する試みを 2-5 節において行った。2つのビルディングブロックより成る単純な一次元配位高分子に着目し、その連結部位にねじれを誘起する事でキラルな一次元配位高分子の構築に成功した。

以上の結果は、bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体を用いて配位構造を固定化する事によって、特に配位子のコンフォメーション制御を合わせて行った場合には、より高次構造、配位高分子の全体構造の制御が可能である事を示すものである。今後、さらなる bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体の修飾、配位子の工夫によってより複雑構造を持った配位高分子の構造制御が期待できる。

## 第 3 章

### 固相反応による配位高分子合成

## 3-1. 背景

### 3-1-1. 固相反応

化学反応は溶液中で行うものというのはすでに過去の話であって、現在では数多くの化学反応が固相で進行する事が知られている。<sup>[3-1]</sup> また固相反応ではしばしば、1) 溶媒を用いないため環境に対して低負荷、2) 簡便、3) 高収率、4) 高選択性、等の利点が報告されている。<sup>[3-2]</sup> 固相反応を効率よく進行させるためには、反応基質を注意深く選ぶ事と、なんらかの外部刺激を与える事が通常必要となる。外部刺激としては、固相すり合わせ (grinding) のようなメカノケミカルな刺激、加熱 (heating/annealing)、あるいは光照射といった方法が知られている。固相すり合わせ、加熱による固相反応については次項 3-1-2 で再度説明する。

一方で、固相反応の対象となってきたのは主に低分子量の有機物である。これは固相反応によって得られた物質の帰属を NMR 等により比較的容易に行う事ができるためである。一方で、共結晶 (co-crystal) のような結晶性化合物、超分子を固相反応により合成する試みは未だ発展途上である。

金属錯体においても、低分子量金属錯体の固相合成が比較的早くから知られているのに対して、超分子錯体、特に配位高分子の固相合成に関する報告は限られている。そこで、3-1 節では固相錯体合成の先行研究について述べるとともに、配位高分子の固相合成の可能性について検討する。

### 3-1-2. メカノケミカル反応による配位高分子合成

メカノケミカル反応とは、原料基質を固体状態のまま混合する事で反応が進むものである。効率的な混合をうながすために、ボールミルやメノウ乳鉢/乳棒等を用いて固体基質をすり合わせる操作を通常行う。特に、メノウ乳鉢/乳棒を用いた固相すり合わせは簡便であり、有機固相合成では盛んに用いられている。一方、固相すり合わせ反応による超分子錯体合成に関する報告はいまだ限られている。<sup>[3-3]</sup> 特に、純粋にメカノケミカル反応によって合成された配位高分子は以下に述べる数例に限られる。メカノケミカル反応によって初めて合成された配位高分子は、Steed らによって報告されたランタン型構造を持つ酢酸銅と 1,3-di-4-pyridylpropane から成る一次元配位高分子である。<sup>[3-4]</sup> また、Braga らは酢酸銀または塩化亜鉛と  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (dabco) との組み合わせによって、あるいは塩化銅と *trans*-1,4-diaminocyclohexane との組み合わせによって、一次元配位高分子を構築している。<sup>[3-5]</sup> James らはイソニコチン酸と酢酸銅の固相すり合わせによる、三次元骨格を有する配位高分子の合成を報告している。<sup>[3-6]</sup> これらの固相合成によって得られた配位高分子の模式図を Scheme 3-1-1 に示す。メカノケミカル反応による配位高分子合成は簡便である反面、固相反応に使える基質の幅が狭い事が鍵である。これについては再度 3-1-4 項で述べる。次項 3-1-3 では加熱による錯体合成、配位高分子合成の先行研究について紹介する。

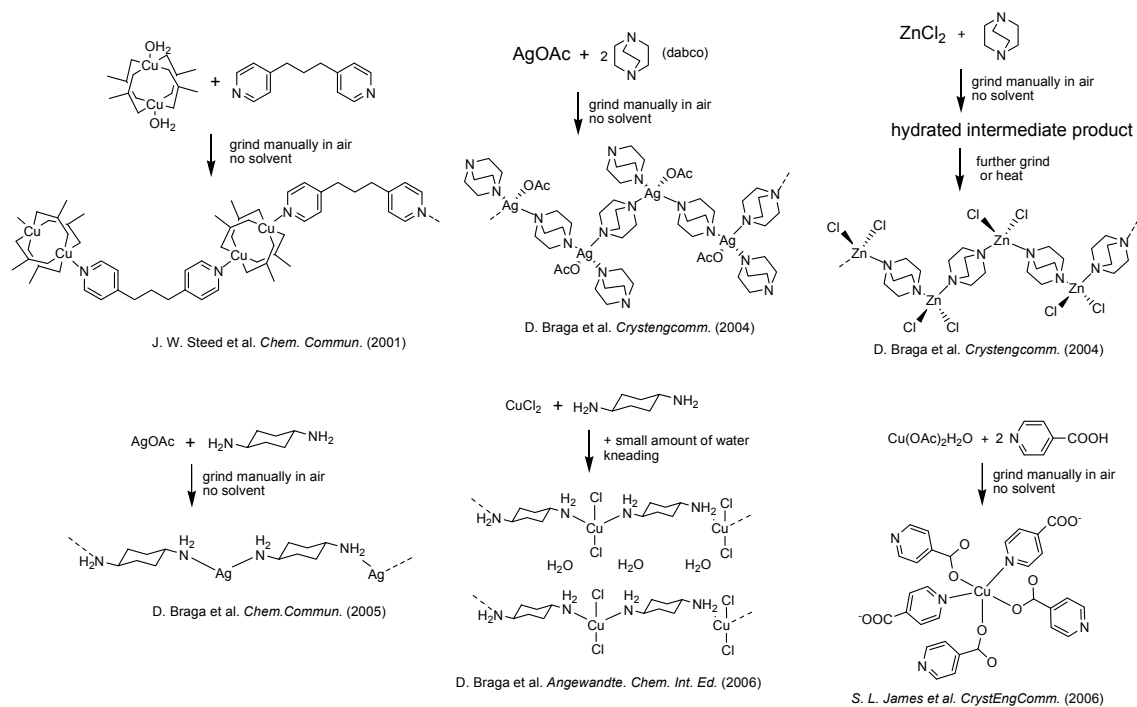


Figure 3-1-1. 固相すり合わせ反応を用いて合成された配位高分子。参考文献[3-4,5,6]より改変、抜粋。

### 3-1-3. 加熱による配位不飽和錯体の調製と配位高分子の構築素子としての利用

加熱も固体金属錯体に刺激を与える優れた方法である。しかし、一般的に加熱反応は激しい反応であって、その制御は難しい。金属錯体への熱反応も主にその加熱分解過程を見るために行われてきた。しかし、その加熱反応を適度に調節して行う事ができれば固体状態で金属錯体に配位子交換、構造変換、異性化、ラセミ化等の化学反応を誘起させる事ができる。<sup>[3-7]</sup> アニールングと呼ばれる、固体物質を分解しない程度の高温で一定期間加熱し続ける操作は、分子の変化を系全体へと伝達する事ができ、結晶性化合物、超分子化合物の合成に対してしばしば有用である。次に熱刺激を固体状態にある単核錯体へと適用した具体例について述べる。

比較的低分子量の配位子 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  など) を含む単核錯体を固体状態で加熱する事によって、弱く配位した配位子が脱離する事がある。配位子が脱離した後の錯体分子は空の配位サイトを持ち、配位不飽和な状態にある。このような「活性化」された錯体分子は容易にその空きサイトへの配位を受ける。C. Bianchini らは  $[(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Co}(\text{N}_2)]\text{BPh}_4$  錯体とアセチレン、エチレン,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCHO}$ ,  $\text{CO}$  等との固体-蒸気反応を報告している。<sup>[3-8]</sup> この反応では原料錯体を  $90^\circ\text{C}$  で加熱する事によって  $\text{N}_2$  が脱離する。そして、その空いた軸位のサイトへ様々なガス分子が配位する。このほか  $\text{NH}_3$  も加熱によって容易に脱離する配位子の1つである。<sup>[3-9]</sup> 土屋らは  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Al}(\text{ox})_3]$  の加熱による  $\text{Al}[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  への変換を報告している。<sup>[3-9a]</sup> この反応では  $\text{NH}_3$  が  $50\sim 100^\circ\text{C}$  に加熱する事で脱離する。そして同時に  $\text{Al}$  にのみ配位していた  $\text{ox}^{2-}$  が架橋配位子として機能し、活性化された  $\text{Cr}^{\text{III}}$  へと配位する。

また、二成分から成る系の熱による活性化についても近年 C. J. Adams, A. G. Orpen らのグループ<sup>[3-10a]</sup> と G. M. Espallargas, L. Brammer らのグループ<sup>[3-10b]</sup> によって独立に報告されている。プロトン化したピリジニウム誘導体と  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  との塩を  $160^\circ\text{C}$  で 90 分間熱すると、 $\text{HCl}$  が生成してくる。そして同時に金属と窒素間に結合が生じる (Scheme 3-1-2)。単一成分の場合には、前駆体、すなわち加熱によって活性化される分子の調製、合成がしばしば難しい。対して、プロトン化した配位子とクロロ錯体との塩の調製は容易である。二成分系を加熱反応の前駆体として使う事は、固相錯体合成の適用範囲をより広げる可能性を秘めている。

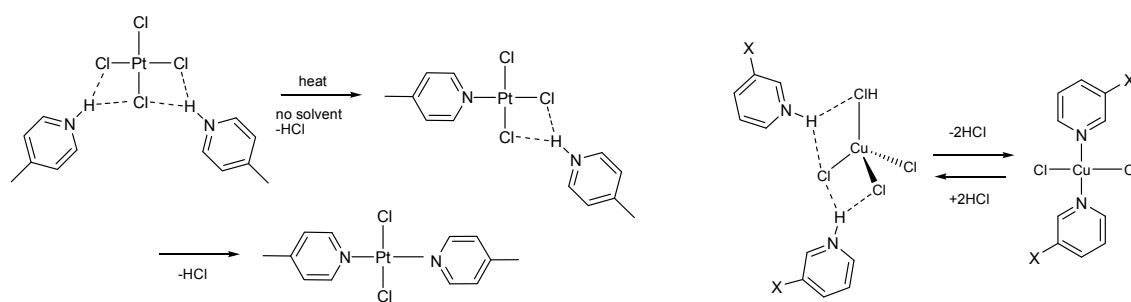


Figure 3-1-2. ピリジニウム誘導体と  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  との塩の加熱による配位結合の形成。参考文献[3-10]より改変、抜粋。

さらに、このような活性化された錯体分子を配位高分子合成のための構築素子として利用する事が可能である。例えば、D. V. Soldatov と J. A. Ripmeester らは  $[\text{Ni}(\text{DBM})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  を  $130^\circ\text{C}$  で 2 時間固体のまま加熱する事により axial 位が空いた平面錯体  $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$  を調製した後、この活性化した  $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$  と 4,4'-bipy を溶液中で自己集合させる事によって、一次元配位高分子を合成している。<sup>[3-11]</sup> また、C. J.

Adams, A. G. Orpenらのグループは金属錯塩からの脱塩化水素の考えを配位高分子合成へと展開している。<sup>[3-12]</sup> 彼らはまず塩 $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{MCl}_4]$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Pt}, \text{Fe}$ ) を金属塩化物と $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}]\text{Cl}_2$ との固相すり合わせ反応により調製した。さらにこの $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{MCl}_4]$ 塩を固体状態のまま加熱する事で、脱塩化水素を起こし、結晶性の配位高分子 $[\text{MCl}_2(4,4'\text{-bipy})]$ を得る事に成功している。

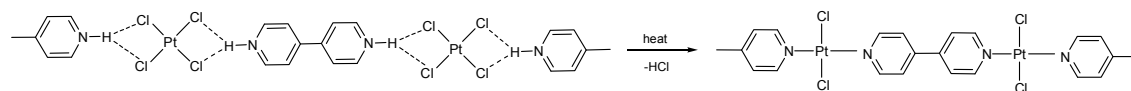


Figure 3-1-3.  $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{MCl}_4]$ 塩とその加熱によって得られた配位高分子。参考文献[3-12]より改変、抜粋。

### 3-1-4. 第3章の目的、内容

3-1-2 及び 3-1-3 項において固相反応を用いた配位高分子合成に関する先行研究について述べた。これらを俯瞰すると、出発物質となる金属塩の対アニオンとして用いられているのは主としてハロゲン化物(特に塩化物)と酢酸イオンである。さらにカウンターアニオンの役割は次の2つに大別される。

- 1) 配位子として働く。
- 2) 他の配位子からプロトンを受け取る事で共役酸を形成し、気体として系中から抜ける。

また、どちらの場合にも無機塩等の副生成物が形成しないことも特徴である。1) の機構で反応が進行する場合には、硝酸イオンや硫酸イオン等を用いても配位子として機能する可能性が十分に考えられる。しかし、現在のところそのような報告例はない。また、2) のケースにおいては、共役酸形成にはアニオンの違いが大きく影響する事が示唆される。また、生成した共役酸が気体として脱離しやすいことも固相反応が進行するための1つの鍵と考えられる。

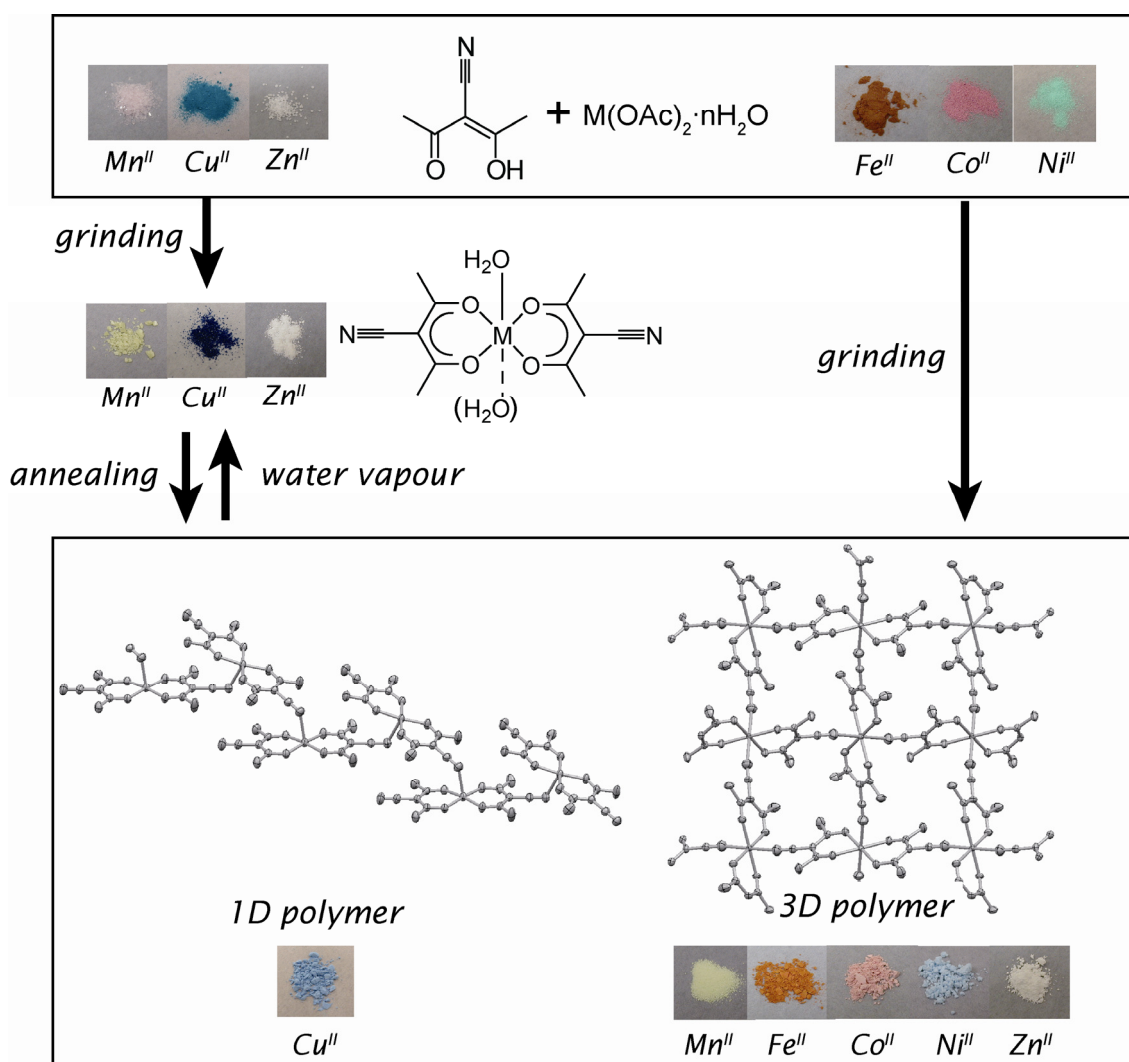
以上のように、先行研究からはいくつかの合成指針の存在が示唆される。しかし、系統的な比較検討を行った報告はなく、未だ合成指針は確立されていない。そのため、固相反応によって高分子構造が形成できる新たな系を見いだす事、さらにその系に対して系統的な研究を行う事によって固相反応による配位高分子合成の合成指針を確立する事が求められている。

一方、筆者は2章において $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ と有機配位子の自己集合を利用して種々の配位高分子を構築した。このような自己集合が固体状態でも起こる事を期待して、 $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ と有機配位子の固相すり合わせ反応についても検討した。しかし残念ながら、いずれの場合にも固相反応は進行しなかった。しかし、この研究を行う中で、金属酢酸塩と  $\text{CNacacH}$  の組み合わせの場合には効率よく固相反応が進行する事を見いだした。この詳細について3-2、3-3 節で述べる。

## 3-2. 固相反応を利用した配位高分子、 $[M(\text{CNacac})_2]_\infty$ の合成

### 3-2-1. 導入

種々の $\beta$ -diketonate 配位子と金属塩との組み合わせにおいて固相反応が進行するかどうか検討する中で、CNacacH と酢酸金属塩の組み合わせの場合に固相反応が効率よく進行する事を見いだした。別途液相反応より得た単結晶の構造解析結果と比較する事で、 $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  の場合には同形構造の三次元配位高分子が、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  の場合には一次元配位高分子が生成している事を確認した (Scheme 3-2-1)。特に、 $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  の場合には単核錯体をアニーリングする事によってポリマー構造へと変化した。さらに金属塩化物と CNacacH との組み合わせも検討し、固相配位高分子合成における対アニオンの影響についても調べた。



Scheme 3-2-1. CNacacH と酢酸金属塩との固相反応。

### 3-2-2. CNacac 錯体の溶液反応

液相反応と固相反応の違いを議論するためと、単核錯体の構造情報を得るために、以下に述べる CNacac 錯体の液相合成を行い、得られた錯体について TG, IR 及び粉末 X 線回折測定を行った。既報の化合物  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CNacac})_2]_n$  (**Co-3D**),  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CNacac})_2]_n$  (**Cu-1D**),  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  については報告されている方法に沿って合成した。<sup>[3-13,14,15]</sup> また、報告がなかった  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  錯体についてはそれぞれの酢酸金属塩と CNacacH の反応をメタノール/水混合溶液中で行い、新規錯体  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{CNacac})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  を得た。 $\text{Fe}^{\text{II}}$  の場合にはモール塩を原料として用いたが溶液中において  $\text{Fe}^{\text{II}}$  が徐々に酸化され、複核錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{CNacac})_4]$  が得られた。液相反応では  $[\text{Fe}(\text{CNacac})_2]_n$  も  $[\text{Fe}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$  ( $n = 1, 2$ ) も得られなかった。 $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  の場合には、液相反応によるポリマー錯体合成が報告されているが、今回用いた合成方法では単核錯体を得た。4つの単核錯体  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は対応する金属塩化合物と CNacacH の組み合わせから合成した場合にも同様に得られた。今回新規に合成した金属錯体は、単結晶 X 線構造解析により構造決定した。新規錯体の Ortep 図を Figure 3-2-1 に示す。溶液反応の結果をまとめると、 $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  の場合には、ディスクリートな錯体を得られ、 $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  の場合にはポリマー錯体を得られた。これらの結果から、金属塩と CNacacH の反応においては axial 位に水が配位した単核錯体の形成とポリマー錯体の形成が競合しているものと考えられる。単核錯体の TG 測定の結果を Figure 3-2-2 に示す。すべての場合において  $100^\circ\text{C}$  付近までに 1 段階の重量減が見られた。これは axial 位に配位した水あるいは結晶水が抜けた事による重量減と帰属できる。

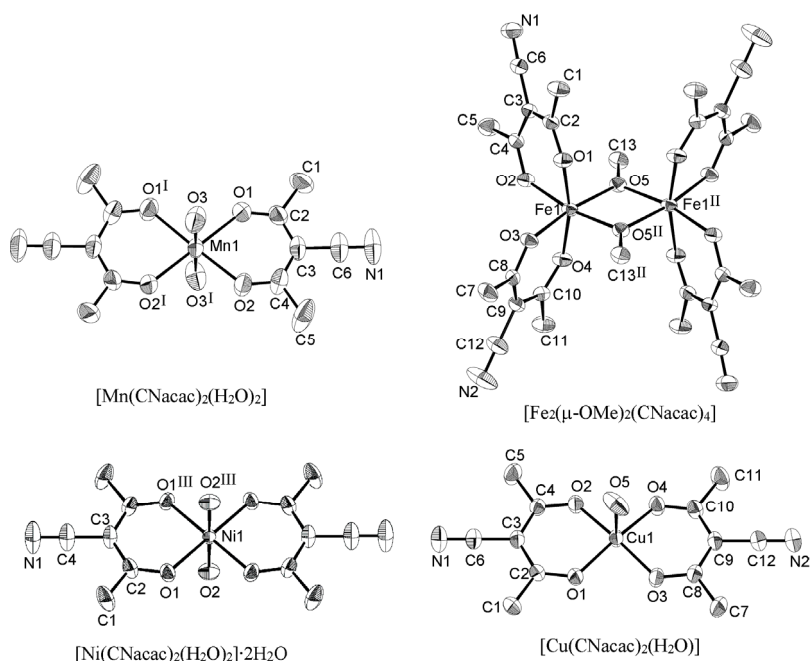


Figure 3-2-1. 溶液反応によって得られた新規錯体の ORTEP 図。簡単のため水素原子は省略し、熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。 $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  原子は特殊位置にある。(symmetry code; I:  $1-x, y, 3/2-z$ , II:  $1-x, -y, 2-z$ , III:  $2-x, 1-y, 2-z$ )

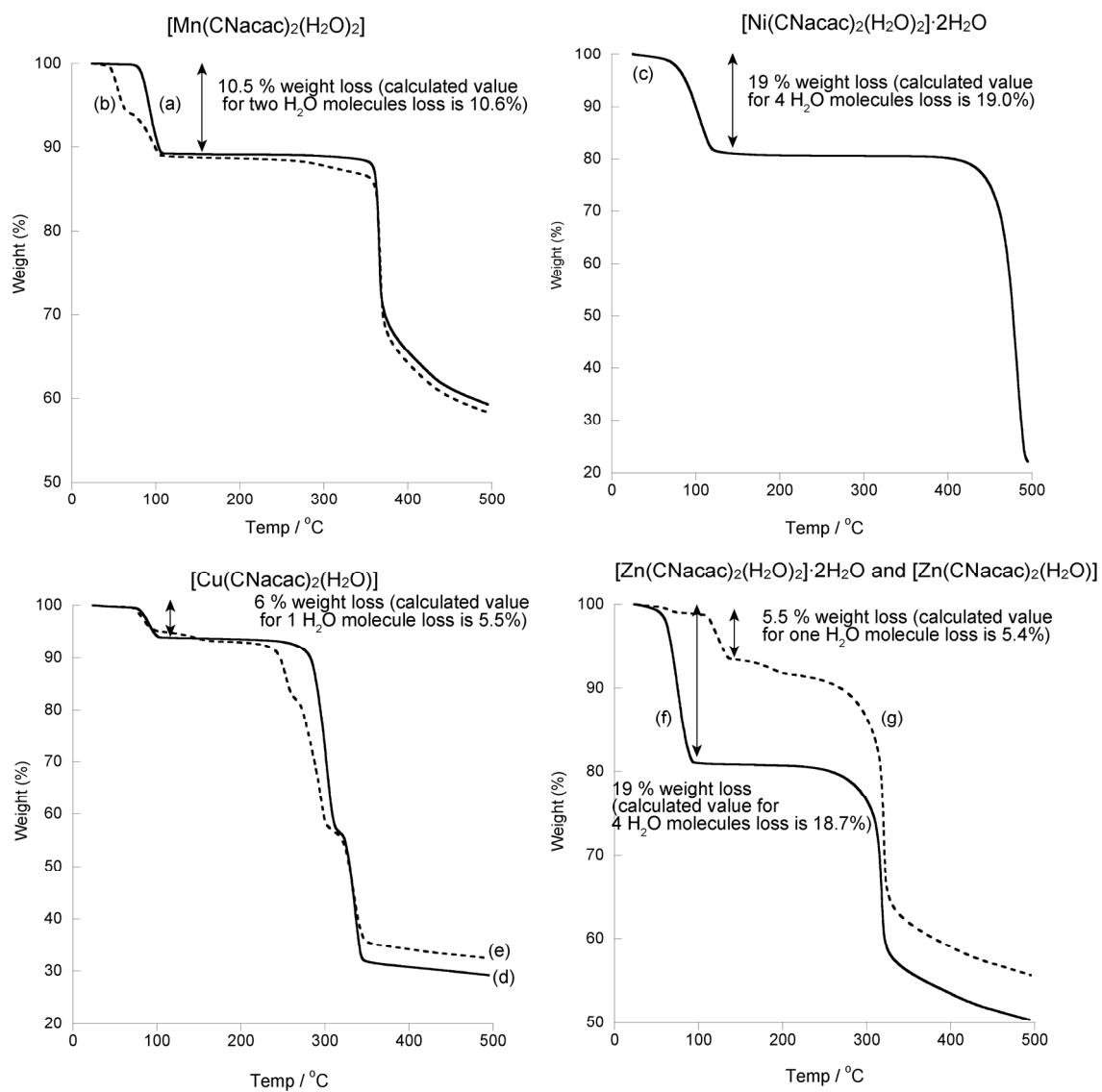
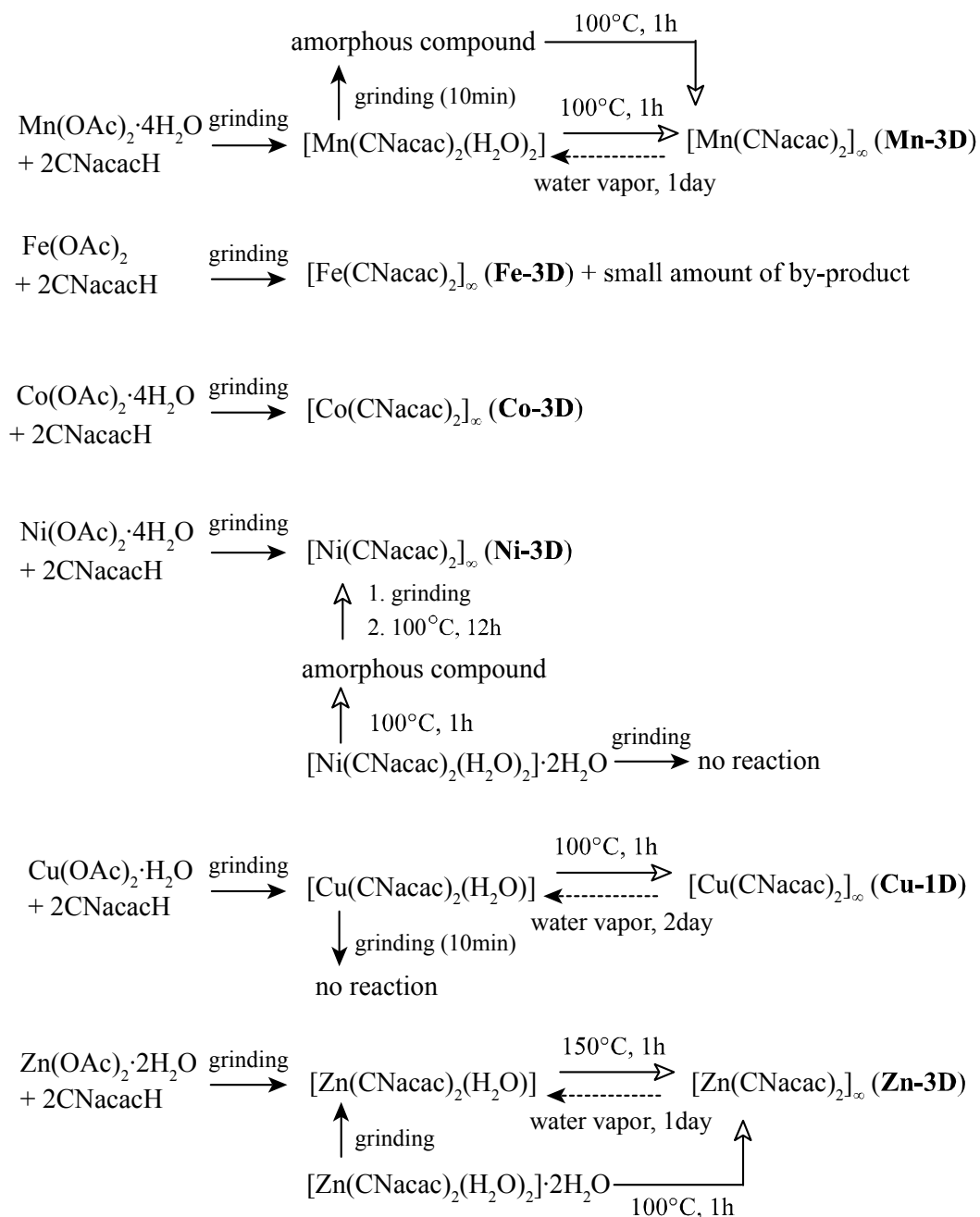


Figure 3-2-2. (a) [Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (液相合成), (b) [Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (固相合成), (c) [Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (液相合成), (d) [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (液相合成), (e) [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (固相合成), (f) [Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (液相合成), (g) [Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (固相合成) の TG 測定結果。

### 3-2-3. 酢酸金属塩と CNacacH の固相反応

$M(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, n=0-4$ ) と CNacacH の比が 1:2 の固体混合物をメノウ乳鉢中で乳棒を用いて 5 分間すり合わせた。すべての場合において grinding 中に酢酸臭が確認され、 $\text{Zn}^{\text{II}}$  以外では色変化が見られた (scheme 3-2-1)。これら全ての金属塩の場合における固相反応の結果を Scheme 3-2-2 にまとめた。以下ではそれぞれの金属塩の場合について詳細に述べる。



Scheme 3-2-2. 3-2 節で行った固相反応のまとめ。

Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>OとCNacacHのモル比が1:2の固体混合物をメノウ乳鉢中ですり合わせた。開始後しばらくして酢酸臭がし始め、ねっとりとした状態へと変化した。計 5 分間すり合わせ続けると、最終的に淡い黄色粉末が得られた。この黄色粉末、CNacacH, Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 溶液反応より得た[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]の XRPD パターンを Figure 3-2-3 に示す。黄色粉末のパターンは単核錯体[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]のものと一致した。さらに TG 測定においてもよく一致する重量減少曲線が得られた (Figure 3-2-2)。これらの結果より、固相すり合わせ後のサンプルは単核錯体[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]であると結論付けられた。このサンプルをさらに 10 分間すり合わせた場合には、アモルファスなパターンへと変化した。一方、単核錯体[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]を 100 °C で 1 時間加熱すると全く異なる XRPD パターンを示す粉末へと変化した。この加熱後の XRPD パターンは溶液より得られた 3 次元構造を持つ配位高分子 **Co-3D** のそれと類似していた (Figure 3-2-3(f)(i))。これらの比較により、加熱後のサンプルに対して、回折ピークの指数付けを行った。この指数に基づき計算した格子パラメーターを Table 3-2-1 に示す。また、加熱処理後の Mn 錯体の TG 測定を行ったところ、**Co-3D** の挙動とよく似た挙動を示した (Figure 3-2-4(a))。しかし、熱分解を示す温度は **Co-3D** に比べやや低くなった。この熱安定性の減少の理由として、Mn の d<sup>5</sup> 高スピン状態では配位子場の安定化がないためと考えられる。XRPD, TG 測定の結果より単核錯体[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]の加熱処理により得られたサンプルは **Co-3D** と同形構造を持つ[Mn(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> (**Mn-3D**) であると結論付けられた。また、固相すり合わせを計 15 分間行った場合に得られたアモルファスサンプルも加熱処理する事で **Mn-3D** へと構造変化した。

さらにこの Mn 錯体の挙動について調べる中で、ポリマー構造を持つ **Mn-3D** は飽和水蒸気下に一日置くことで、元の単核錯体へと元に戻る事が分かった。Figure 3-2-3(g)に示すように、Mn ポリマー錯体を水蒸気に一日さらした後のサンプルの XRPD パターンは[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]のパターンとよく一致した。さらにこの元に戻った単核錯体を再度 100 °C で加熱すると、ポリマー錯体へと戻った。以上の事から、固体状態において単核錯体とポリマー錯体間の構造変化が可逆的に進行する事が分かった。

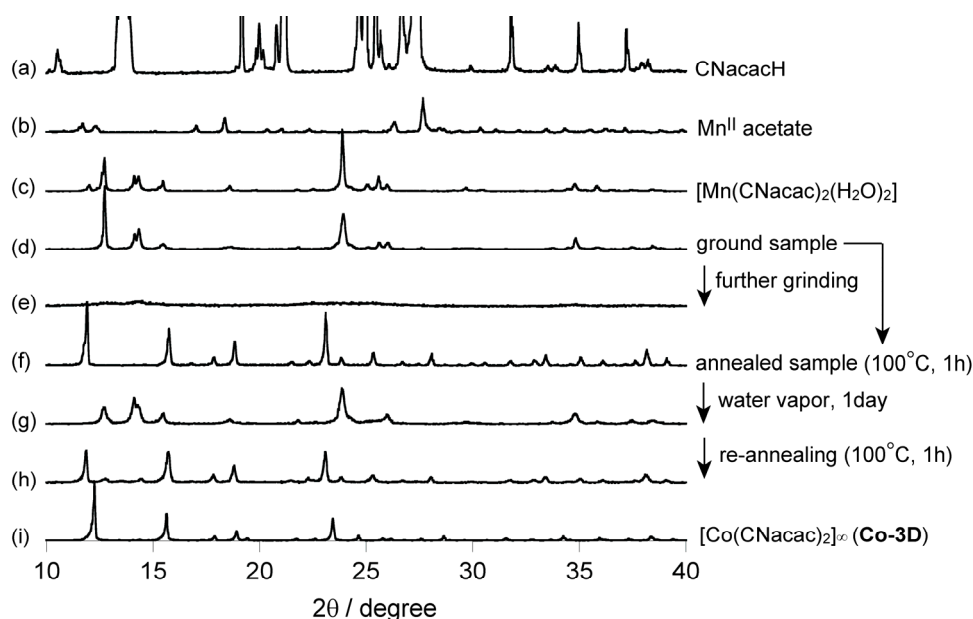


Figure 3-2-3. XRPD パターン。サンプルはそれぞれ、(a) CNacacH, (b) Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (c) [Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (液相合成), (d) Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O と CNacacH の混合物を5分間すり合わせもの、(e) サンプル(d) をさらに10分間すり合わせたもの、(f) サンプル(d)をアニーリングしたもの、(g) サンプル(f)を飽和水蒸気下に1日おいたもの、(h) サンプル(g) を再度アニーリングしたもの、(i) **Co-3D** (液相合成)。

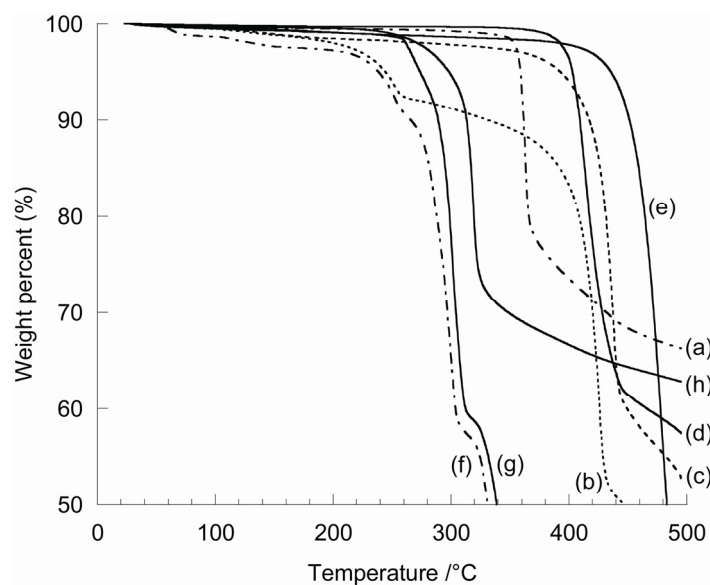


Figure 3-2-4. (a) **Mn-3D**, (b) **Fe-3D**, (c) **Co-3D** (mechanochemical), (d) **Co-3D** (solution), (e) **Ni-3D**, (f) **Cu-1D** (mechanochemical), (g) **Cu-1D** (solution), (h) **Zn-3D** の TG カーブ。

Table 3-2-1. XRPD パターンより算出した **M-3D** の格子パラメータ。

<b>M-3D</b>	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
<b>Mn-3D</b>	14.913 (6)	6.640 (6)	1477 (2)
<b>Fe-3D</b>	14.684 (6)	6.769 (7)	1459 (2)
<b>Co-3D</b>	14.445 (3)	6.808 (4)	1420 (1)
<sup>a</sup> <b>Co-3D</b>	14.444 (1)	6.832 (2)	1423.9 (7)
<b>Ni-3D</b>	14.39 (3)	6.78 (6)	1403 (15)
<b>Zn-3D</b>	14.508 (3)	6.838 (5)	1439 (1)

[a] Cited from the single crystal X-ray diffraction study.[3-13]

暗茶色の  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$  と  $\text{CNacacH}$  のモル比 1:2 の固体混合物をメノウ乳鉢中で 5 分間すり合わせた場合には、明茶色の粉末が得られた。固相すり合わせ後のサンプルと  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$  及び **Co-3D** の XRPD パターンを Figure 3-2-5 に示す。すり合わせ後のサンプルの主要なピークは **Co-3D** のそれとほぼ一致した。これに基づき指数付けを行い、格子定数を計算した。この結果を Table 3-2-1 に示す。さらに固相すり合わせ後のサンプルの TG 測定を行った所、250 °C 付近に約 7% の重量減少が、また 400 °C 付近に約 40% の重量減少が見られた。250 °C 付近の重量減少は副生成物として混入した  $\text{Fe}^{\text{III}}$  成分によるものと考えられる。一方、400 °C 付近の重量減少は **Co-3D** の TG パターンとよく一致した。これらより、**Co-3D** と同形構造を持つ  $[\text{Fe}(\text{CNacac})_2]_\infty$  (**Fe-3D**) が形成されたと結論付けられた。

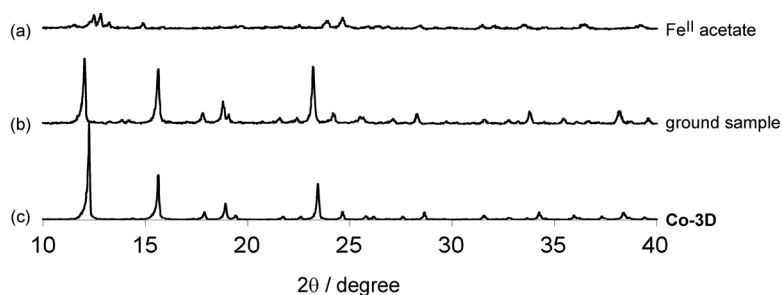


Figure 3-2-5. (a) Fe(OAc)<sub>2</sub>, (b) Fe(OAc)<sub>2</sub> と CNaacH 混合物を 5 分間すり合わせサンプル, **Co-3D** の XRPD パターン。

Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 及び Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O と CNaacH の固相すり合わせについても同様に試み、Co<sup>II</sup> の場合には明桃色から暗桃色へ、Ni<sup>II</sup> の場合には緑から青への変色が見られた。また、固相すり合わせ後の粉末はどちらも別途溶液より合成した **Co-3D** の XRPD パターンとよく一致した (Figure 3-2-6)。XRPD パターンより求めた格子定数を Table 3-2-1 に示す。これらのサンプルについて TG 測定を行ったところ、どちらも良く似た挙動を示し、約 400 °C の高温領域まで非常に安定であった。これらの結果より、**Co-3D** 及び **Ni-3D** が固相反応により合成できたと結論付けられた。また、今回行った固相反応においては Co<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup> の両方において、ポリマー錯体がほぼ単一の成分として得られた。一方、Ni<sup>II</sup> のエタノール溶液中での液相反応においては、**Ni-3D** と Na[Ni(CNacac)<sub>3</sub>]·EtOH の混合物として得られる事が報告されている。<sup>[3-13]</sup> また、液相合成より新規に得た [Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O についてもメノウ乳鉢での固相すり合わせを試みた。しかし反応は進行せず、ややブロード化した XRPD パターンを与えるのみであった。

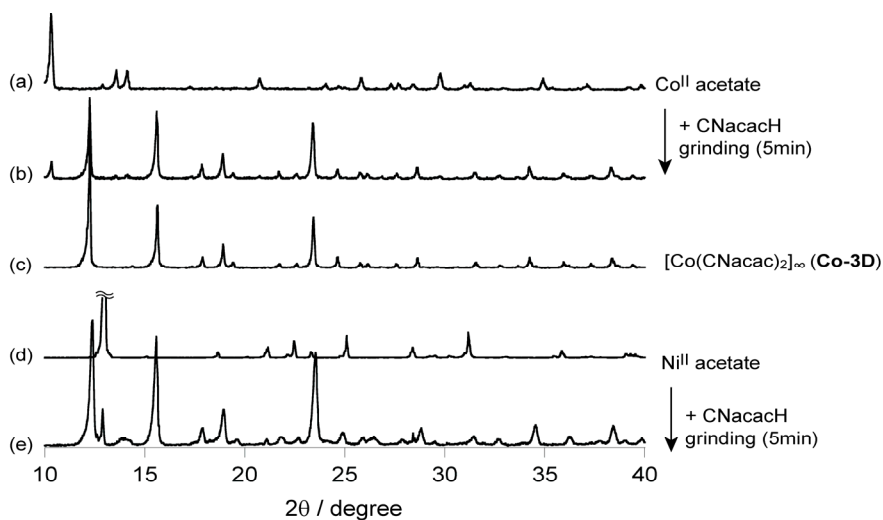


Figure 3-2-6. (a) Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (b) Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、CNaacH の混合物を 5 分間すり合わせたサンプル, (c) **Co-3D**, (d) Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (e) Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、CNaacH の混合物を 5 分間すり合わせたサンプルの XRPD パターン。

青緑色の Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O と CNaacH のモル比 1:2 の固体混合物についてもメノウ乳鉢中で固相すり合わせを行ったところ、青色粉末を得た。この粉末の XRPD パターンは別途液相反応により合成した単核錯体 [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] のパターンと一致した。この [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] に対してさらに 10 分間の固相すり合わせを行ったところ、ややブロードなパターンを与えた。一方、この単核錯体を 100 °C で一時間加

熱したところ、明青色の粉末へと変化し、その XRPD パターンは別途溶液反応より得た **Cu-1D** のパターンと一致した (Figure 3-2-7(e))。また、この加熱後のサンプルの TG パターンは溶液反応より得た **Cu-1D** とほぼ一致していた。以上の結果より、固相反応により **Cu-1D** が得られたと結論付けられた。さらにポリマー構造を持つ **Cu-1D** は、**Mn-3D** と同様に水蒸気に 2 日さらす事で単核錯体 $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ へと戻った。この挙動は水蒸気にさらした後のサンプルの XRPD パターンが $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ のそれと一致したことで確認した (Figure 3-2-7(d), (f))。水蒸気にさらすことで得られた単核錯体は再度 100 °C で一時間加熱する事でポリマー構造へと戻った。この単核錯体⇄ポリマー錯体間の構造変化は可逆的であった。また、この変化においては Scheme 3-2-1 に示すような色変化が見られた(ベイポクロミック挙動)。 $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , **Cu-1D**, **Cu-1D** を飽和水蒸気下2日置いた後のサンプルの拡散反射測定を行ったところ、単核錯体からポリマー錯体への変化によって、約 50 nm のブルーシフトが見られた。

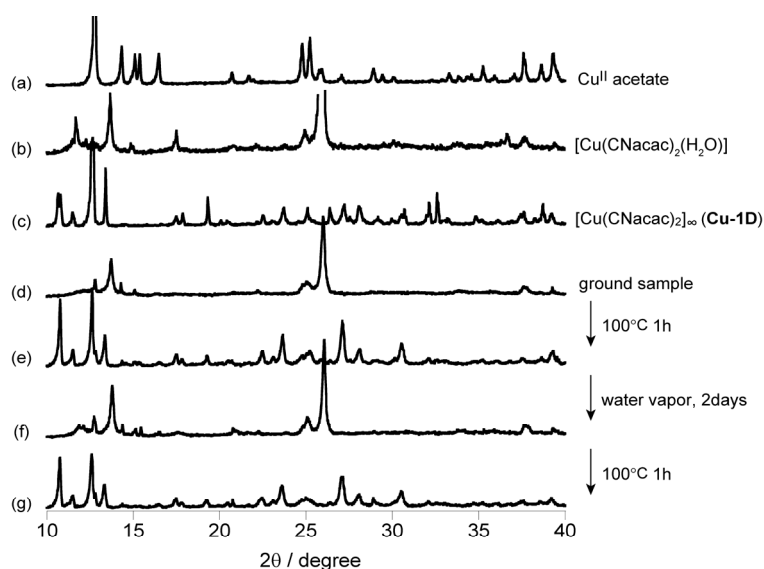


Figure 3-2-7. (a)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , (c) **Cu-1D**, (d)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CNacacH}$  の混合物を5分間すり合わせたサンプル, (e) サンプル(d) を 100 °C で 1 h アニールしたサンプル, (f) サンプル(e) を水蒸気下2日置いた後のサンプル, (g) サンプル(e)を再度アニールしたサンプルの XRPD パターン。

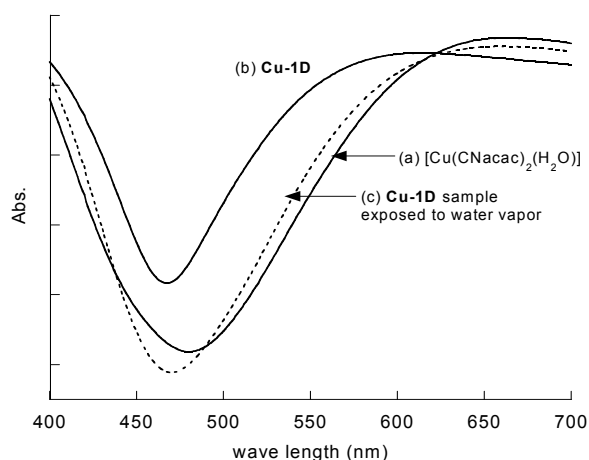


Figure 3-2-8. (a)  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , (b) **Cu-1D**, (d) **Cu-1D** を飽和水蒸気下2日置いた後のサンプルの拡散反射スペクトル。

$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CNacacH}$  の割合が 1:2 の固体サンプルに対しても固相すり合わせを行った。得られた白色粉末の XRPD パターンは  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CNacacH}$  どちらの XRPD パターンとも異なっていた。一方で、このサンプルは溶液反応より得られた  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及び **Co-3D** のパターンとも異なっていた。この固相すり合わせ後のサンプルの構造を調べるため、このサンプルをメタノールに溶解させた後、室温でゆっくりとメタノールを蒸発させた。その結果、無色の結晶が得られたので、この結晶の単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、この結晶は Figure 3-2-9 に示すような単核錯体  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  から成る事が分かった。この錯体において  $\text{Zn}^{\text{II}}$  の配位構造は三方両錐形であり、2つの  $\text{CNacac}$  と1つの水分子が配位していた。この単結晶構造に基づく粉末 X 線のシュミレーションパターンは固相すり合わせの結果得られた粉末のパターンとよく一致した。また固相すり合わせ後のサンプルの TG 測定においては、150 °C 付近に約 5% の重量減少が見られた。これは  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  において水分子1つが抜けた分に相当する。溶液反応により得られた  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  についても固相すり合わせを行ったところ、 $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  と一致する XRPD パターンを与えた (Figure 3-2-10(b), (g))。

$[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  の加熱処理についても検討した。100 °C で 1 時間加熱した場合には全く反応が起らなかったのに対し、150 °C で 1 時間加熱した場合には **Co-3D** と類似した XRPD パターンを与えた (Figure 3-2-10(d))。すなわち、加熱処理により **Co-3D** と同形構造を持つ  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2]_{\infty}$  (**Zn-3D**) が形成された事が示唆された。XRPD パターンより求めた格子定数を Table 3-2-1 に示す。固相反応により得られた **Zn-3D** の TG 測定を行ったところ、ほかの **M-3D** ポリマーとよく似た挙動を示したものの、**Zn-3D** の熱安定性は他の 3d 金属の場合よりも低かった。これは  $d^{10}$  の電子配置を持つ **Zn-3D** においては配位子場の安定化エネルギーがないためだと考えられる。さらに **Zn-3D** は **Mn-3D** や **Cu-1D** の場合のように、水蒸気に応答し単核錯体へと戻る挙動が見られた。水蒸気下に一日置いた **Zn-3D** の粉末 X 線を測定したところ、 $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  と一致する XRPD パターンを与えた。このことから、 $\text{Zn}^{\text{II}}$  においてもポリマー構造が水によって分解され、単核錯体へと構造変換したものと結論付けられた。この構造変化は可逆的であり、単核錯体を再度 150 °C で 1 時間加熱する事によりポリマー錯体へと戻った。

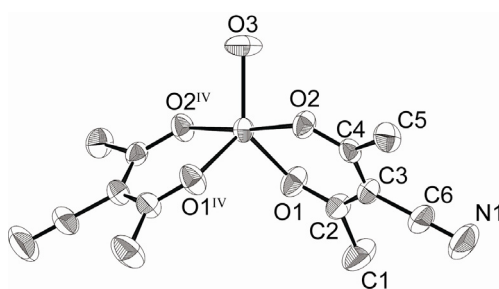


Figure 3-2-9.  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  の ORTEP 図。簡単のため水素原子は省略し、熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。Zn 原子は特殊位置にある (Symmetry code; IV:  $1/2-x, 1/2-y, z$ )。

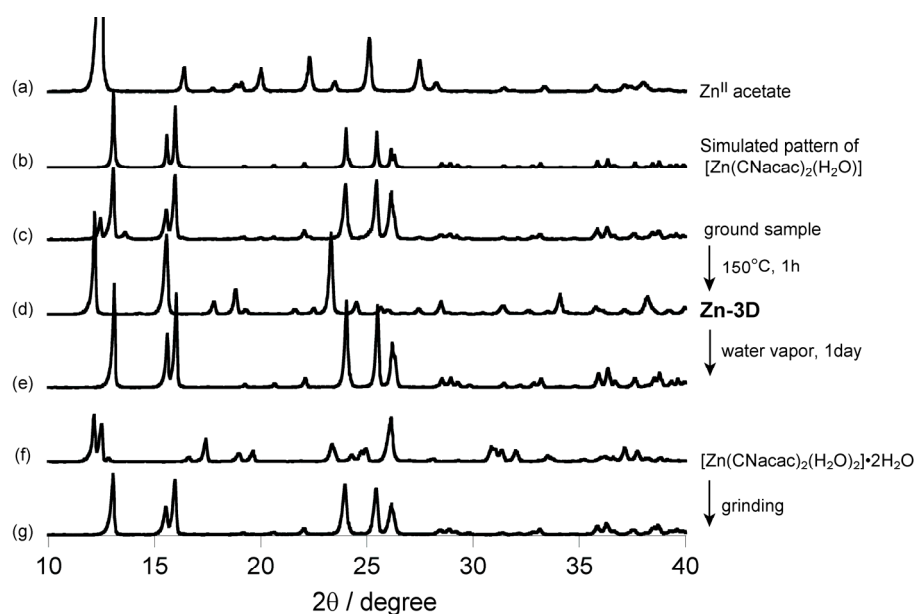


Figure 3-2-10. XRPD パターン。それぞれ、(a)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  のシミュレーション, (c)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CNacacH}$  の混合物を5分間すり合わせたサンプル, (d) 単核錯体のアニーリングで得られた **Zn-3D** (e) **Zn-3D** を水蒸気下1日おいたサンプル, (f)  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (g)  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を5分間すり合わせた後のサンプル。

以上のように 3-2-3 項では酢酸金属塩と  $\text{CNacacH}$  の固体混合物に対して固相反応を適用した。その結果、固相すり合わせ反応と加熱操作の組み合わせが固体での配位高分子形成に有効である事がわかった。また、固相すり合わせ反応と加熱操作の役割は異なっていた。固相すり合わせ反応の結果ポリマー錯体を得られたのは  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  の場合のみであり、 $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  の場合には単核錯体を得られた。液相反応の場合もよく似た傾向を示しており、溶液反応とすり合わせ操作がもたらした効果は類似していると言える。一方で固相すり合わせ操作の後に行った加熱操作は単核錯体をポリマー錯体へと変化させた。このプロセスにおいては単核錯体の軸位に存在する水分子が抜け、構造変換が起きたものと考えられる。この単核錯体からポリマー錯体への構造変換については 3-2-4 項においてさらに考察する。

### 3-2-4. 単核錯体の加熱処理

前項で述べたように、メカノケミカル操作によって得られた単核錯体  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  に対して加熱操作を行う事によって、これらはそれぞれポリマー錯体 **Mn-3D**, **Cu-1D**, **Zn-3D** へと構造変換した。このように加熱操作は単核錯体からポリマー錯体への構造変換に有効であった。この加熱操作の役割を調べるべく、溶液反応により得た単核錯体  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の微結晶サンプルについても加熱操作を行い、加熱後のサンプルを検討した。これらの TG 及び IR 測定を行ったところ、加熱操作により 100 °C 付近で脱水反応が起きている事が観測された (Figure 3-2-2, 3-2-4, 3-2-11)。また、加熱後の粉末 X 線測定の結果を Figure 3-2-12 に示す。Mn<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> のいずれの微結晶サンプルの場合も XRPD パターンはポリマー錯体 **Mn-3D**, **Cu-1D**, **Zn-3D** に相当するものへと変化していた。

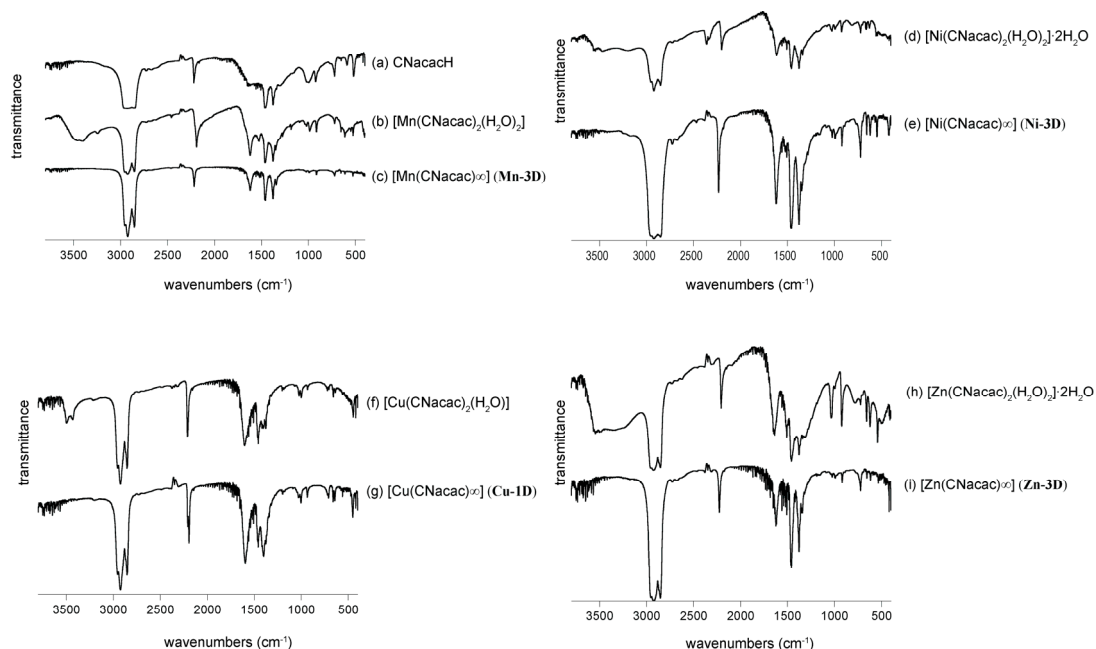


Figure 3-2-11. ヌジヨールマル法により測定した IR スペクトル。サンプルはそれぞれ、(a) CNacacH, (b)  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (c) **Mn-3D**, (d)  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (e) **Ni-3D**, (f)  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , (g) **Cu-1D**, (h)  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (i) **Zn-3D**。

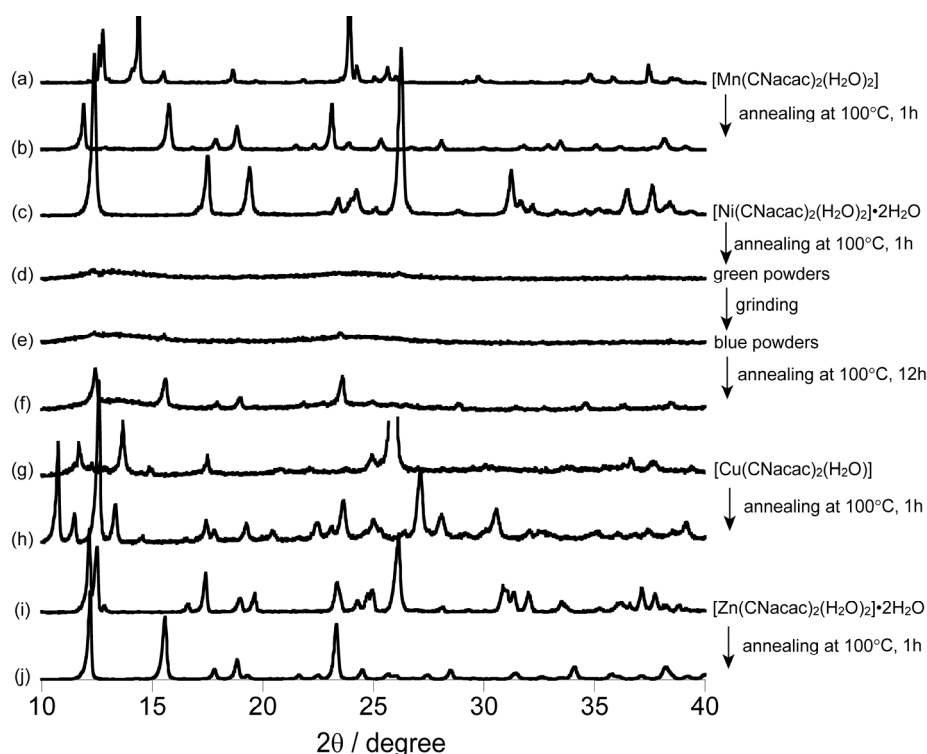


Figure 3-2-12. XRPD パターン。サンプルはそれぞれ、(a)  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (b) サンプル(a) を  $100^\circ\text{C}$  で 1 h アニールしたもの、(c)  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (d) サンプル(c) を  $100^\circ\text{C}$  で 1 h アニールしたもの、(e) サンプル (d) を 5 分間すり合わせたもの、(f) サンプル (e) を  $100^\circ\text{C}$  で 12 h アニールしたもの、(g)  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , (h) サンプル(g)を  $100^\circ\text{C}$  で 1 h アニールしたもの、(i)  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (j) サンプル(i) を  $100^\circ\text{C}$  で 1 h アニールしたもの。

一方、 $\text{Ni}^{\text{II}}$  の場合にはやや複雑な変化が見られた。青色の  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  微結晶を  $100^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱すると緑色のアモルファス粉末へと変化した (Figure 3-2-12(d))。このアモルファス粉末への加熱をさらに続けても変化は見られなかった。一方、このアモルファス粉末を加熱後すぐに 5 分間メノウ乳鉢中ですり合わせると、アモルファスな青緑色粉末へと変化した (Figure 3-2-12(e))。さらにこのすり合わせ後の青緑色粉末を  $100^\circ\text{C}$  で 12 時間加熱したところ、やや結晶性は低いものの **Ni-3D** 構造へと変化した。 $\text{Ni}^{\text{II}}$  の場合における単核錯体からポリマー錯体への構造変化においては、加熱処理と固相すり合わせ処理の双方を行う事が必須であった。詳細なメカニズムは明らかでないものの、この構造変化は 6 配位単核錯体  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  から平面 4 配位の単核錯体  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2]$  を経て **Ni-3D** へと変化していく過程であると考えられる。これは  $[\text{Ni}(\beta\text{-dike})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  を加熱処理する事によって、平面 4 配位の  $[\text{Ni}(\beta\text{-dike})_2]$  が固体状態で比較的安定な錯体として得られることが知られているためである。<sup>[3-11]</sup> すなわち、 $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加熱する事によって得られた緑色のアモルファス粉末は平面 4 配位の単核錯体  $[\text{Ni}(\text{CNacac})_2]$  に相当すると考えられる。

以上の結果は単核錯体からポリマー錯体への構造変換における鍵反応は、単核錯体の axial 位に存在する水分子が外れるプロセスである事を示唆している。すなわち水分子が抜け、配位不飽和となった単核錯体はその構造を安定化させるために、となり合う単核錯体から CN 基の配位を受けると考えられる。この結果、固体状態で単核錯体が次々と連結する事によってポリマー錯体が形成したと考えられる。また、酢酸 3d 金属塩と CNacacH の混合物を単に加熱した場合には単核錯体もポリマー錯体も得られなかった。これは CNacacH の昇華が約  $40^\circ\text{C}$  で起こるためである。

### 3-2-5. 金属塩化物と C<sub>N</sub>acacH のメカノケミカル反応

溶液反応においては、C<sub>N</sub>acac 錯体の形成は溶媒和された金属イオンと C<sub>N</sub>acac との反応によって起こる。この反応においては共存する対アニオンの影響はあまり大きくないと考えられる。実際、3-2-2 項で述べた溶液反応においては金属塩化物、酢酸金属塩のどちらを用いても同じ単核錯体が得られた。対してこれまで述べてきた固相反応においては C<sub>N</sub>acac 錯体の形成と同時に酢酸形成が確認されており、酢酸イオンと C<sub>N</sub>acacH 間の直接的な相互作用が固相で起きていると考えられる。それゆえ、固相反応では液相反応と異なり、対アニオンが重要な役割を担っている事が示唆される。この点を明らかにするために、金属塩化物 MCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>) と C<sub>N</sub>acacH の固相すり合わせ反応についても検討した。酢酸金属塩の場合と同じく、メノウ乳鉢中で金属塩化物と C<sub>N</sub>acacH のモル比が 1:2 の固体混合物を 5 分間すり合わせ、得られた粉末の XRPD パターンを原料物質と比較した。Figure 3-2-13 に示すように、Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> の場合には全く反応が進行しなかった。Cu<sup>II</sup> の場合には青色の塩化銅, [Cu(C<sub>N</sub>acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], **Cu-1D** のいずれとも異なる緑色粉末を得たが、その帰属はできなかった。すべての場合において、さらなる 10 分間のすり合わせを行ったが、XRPD パターンがブロードになるのみであった。この結果は、固相反応においては対アニオンの選択が反応が進行するための重要な要素である事を示している。金属塩化物、酢酸塩それぞれの構造を Figure 3-2-14 に示す。<sup>[3-16]</sup> Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> においては違いが見られるものの、Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> においてはその配位構造にそれほど大きな差はなく、これらの違いが反応性の違いをもたらしたとは考えにくい。メカノケミカル反応の反応機構は依然明らかでなく、塩化物と酢酸イオンの違いに関する詳細な議論は困難である。しかし少なくとも、酢酸と塩化水素の標準生成ギブスエネルギー ( $\Delta_f G^\circ_{298K}$ ) には大きな差が存在する。酢酸の  $\Delta_f G^\circ_{298K}$  が  $-389.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるのに対して、塩化水素のそれは  $-95.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。このことから酢酸形成が塩酸形成に比べ、有利である事が分かる。共役酸形成が今回行った固相反応においては常に C<sub>N</sub>acac 錯体形成と同時に起こる事から、この共役酸形成が熱力学的に安定であるかどうか全体が固相反応の進行を決定する1つの要素であると考えられる。

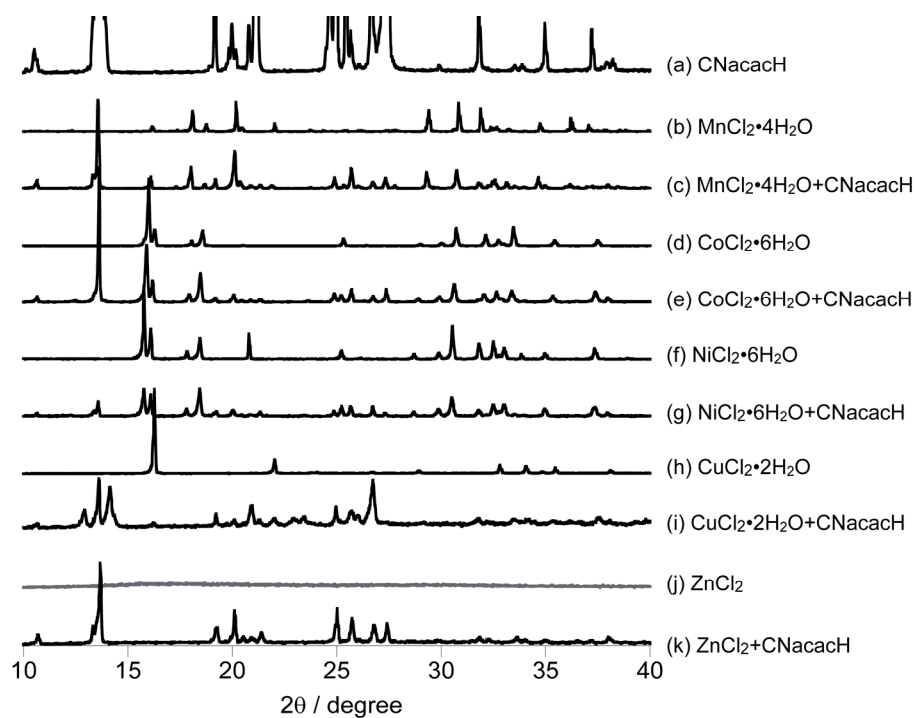


Figure 3-2-13. XPRD パターン。サンプルはそれぞれ (a) CNacacH, (b)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と CNacacH の混合物を5分間すり合わせたサンプル, (d)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (e)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と CNacacH の混合物を5分間すり合わせたサンプル, (f)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と CNacacH の混合物を5分間すり合わせたサンプル, (h)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (i)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と CNacacH の混合物を5分間すり合わせたサンプル, (j)  $\text{ZnCl}_2$ , (k)  $\text{ZnCl}_2$  と CNacacH の混合物を5分間すり合わせたサンプル。

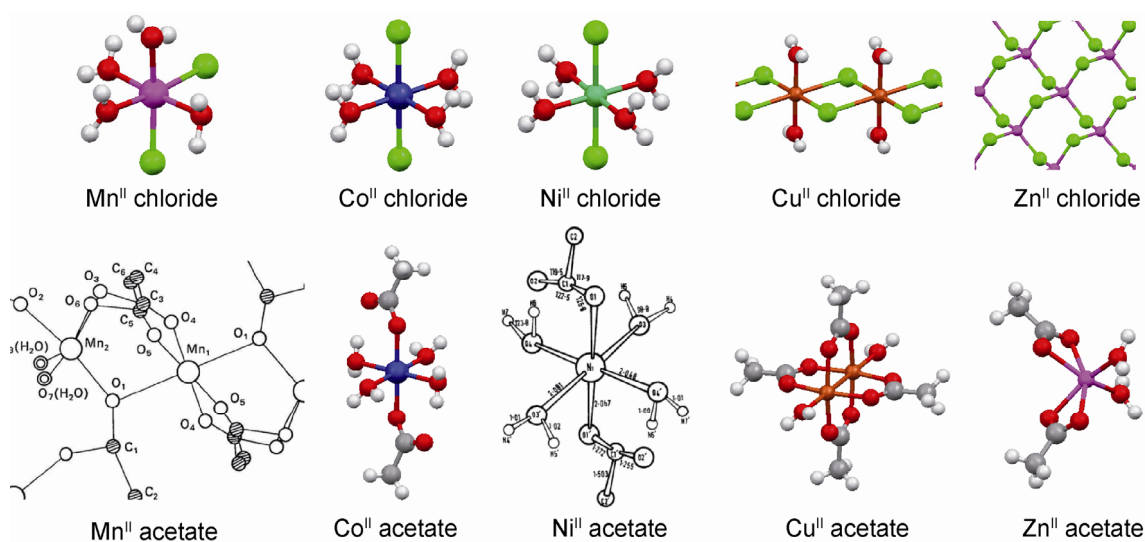


Figure 3-2-14. 金属塩化物、酢酸塩それぞれにおける配位構造。参考文献[3-16]より改変、抜粋。

### 3-2-6. 酢酸コバルトと Hdbm のメカノケミカル反応

3-2-2 から 3-2-5 項においては金属塩と CNacacH 配位子のメカノケミカル反応について検討してきた。また、金属塩の対アニオンとしては酢酸イオンが優れている事を 3-2-5 項で述べた。次に、配位子の役割についても検討する事とした。2 章において述べたように  $\beta$ -diketonate 配位子には様々なものが存在する。そこで CNacacH 以外の  $\beta$ -diketone でもメカノケミカル反応が進行するか否か、という疑問が生じる。よって代表的な  $\beta$ -diketone の 1 つである Hdbm (dibenzoylmethane, 1,3-diphenylpropane-1,3-dione) と酢酸コバルトとの固相すり合わせ反応について検討した。しかし、Figure 3-2-15 に示す XRPD パターンから明らかなように反応は全く進行しなかった。固相反応が進行するためには、酢酸イオンと Hdbm が固体状態で直接に接して、酢酸イオンが Hdbm からプロトンを引き抜くことが必須である。しかしながら、今回の系ではこのプロトンのやりとりが起きなかったと考えられる。この理由として、Hdbm が Brönsted 酸として弱い事、dbm が立体的に嵩高いために酢酸イオンが固体状態で接近しにくい事の 2 点が考えられる。この結果は、固相反応が円滑に進行するためには配位子の選択も非常に重要な要素である事を示している。

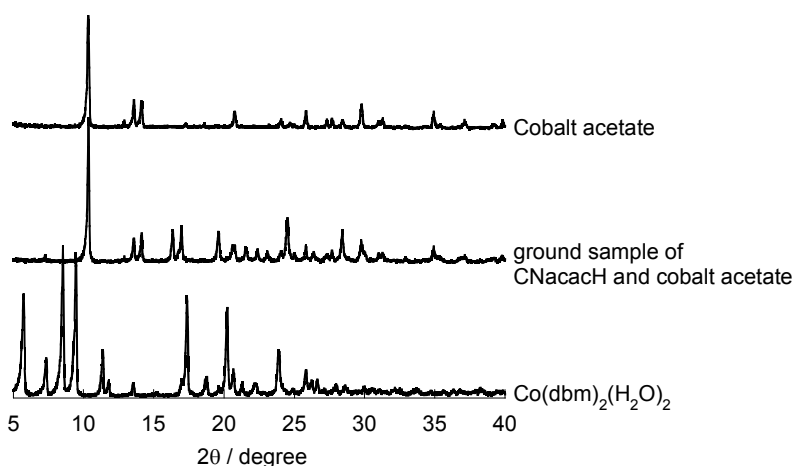


Figure 3-2-15. Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O と dbm の混合物を5分間すり合わせたサンプル、及び液相反応によって合成した [Co(dbm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] の XRPD パターン。

### 3-2-7. 実験

#### [合成]

[Co(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>, [Cu(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>, [Zn(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O の合成は既報の方法に従って行った。<sup>[3-13, 14, 15]</sup>

**[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]:** Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1.00 g, 4.1 mmol) を水 (20 ml) に加え、常温で攪拌する。そこへ CNacacH (1.00 g, 8.1 mmol) のメタノール溶液 (10 ml) 及び CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O (1.30 g, 9.6 mmol) のメタノール溶液 (20 ml) を連続して加える。さらに水 (20 ml) を加え、10 分程度攪拌したのち、得られた淡い黄色溶液を 4°C で静置する。1 週間程度で、黄色結晶が析出してくる (0.51 g, 37% yield)。Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Mn: C, 42.49; H, 4.75; N, 8.26%. Found: C, 41.98; H, 4.86; N, 8.17%.

**[Fe<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(CNacac)<sub>4</sub>]:** Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.82 g, 2.1 mmol) を水 (20 ml) に加え常温にて攪拌する。そこへ CNacacH (0.52 g, 4.2 mmol) のメタノール溶液 (10 ml) 及び CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O (0.53 g, 3.9 mmol) の水溶液 (10 ml) を連続して加える。さらに 5 分程度攪拌した後、沈殿してくる緑色固体をろ取り、水にてよく洗う。この緑色固体を風乾したのち、少量のメタノールに溶かし、室温で静置する。溶液の色が徐々に黄色からオレンジと変わってくる。さらに室温にてゆっくりとメタノールを蒸発させると、1 週間程度で赤色結晶が析出してくる。Anal. Calc. for C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>: C, 46.59; H, 4.51; N, 8.36%. Found: C, 46.49; H, 4.51; N, 8.30%.

**[Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O:** Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1.00 g, 4.0 mmol) を水 (20 ml) に加え、常温で攪拌する。そこへ、CNacacH (1.01 g, 8.1 mmol) のメタノール溶液 (5 ml) 及び、CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O (1.36 g, 10 mmol) の水溶液 (10 ml) を連続して加え、さらに 5 分程度攪拌する。沈殿してきた青色固体をろ取した後、水でよく洗う。(1.26 g, 83% yield)。この青色固体を少量のメタノールに溶かし、4°C で数週間放置すると青色結晶が析出してくる。Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Ni: C, 38.03; H, 5.32; N, 7.39%. Found: C, 37.87; H, 5.45; N, 7.39%.

**[Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]:** Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.398 g, 2.0 mmol) を水 (20 ml) に加え、常温にて攪拌する。そこへ CNacacH (0.497 g, 4.0 mmol) のメタノール溶液 (5 ml) 及び CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O (0.552 g, 4.1 mmol) の水溶液 (10 ml) を加え、しばらく攪拌する。沈殿してきた青色固体をろ取した後、水でよく洗う (0.63 g, 95% yield)。この青色固体を少量のメタノールに溶かし、室温で数週間放置すると青色結晶が析出してくる。Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cu: C, 43.70; H, 4.28; N, 8.49%. Found: C, 43.49; H, 4.26; N, 8.48%.

**[Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]:** [Zn(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.335 g, 1.5 mmol) と CNacacH (0.384 g, 3.1 mmol) の固体混合物を 5 分間メノウ鉢中で乳棒によりすり合わせる。得られた白色粉末をメタノール (15 ml) に溶かし、室温でゆっくりメタノールを蒸発させる。2, 3 日で無色結晶が得られる (0.35 g, 69% yield)。Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Zn: C, 43.46; H, 4.25; N, 8.45%. Found: C, 43.18; H, 4.29; N, 8.32%.

**金属塩化物を持ちいた単核錯体の合成:** 上記では、[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], [Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O を酢酸金属塩を原料として合成した。一方で、酢酸金属塩の代わりに金属塩化物を代わりに用いても同じ単核錯体が得られた。これは得られた固体の粉末 X 線測定を行い、その回折パターンが酢酸金属塩から得られた単核錯体のものと一致する事で確認した。それぞれの場合の収率を以下に示す。(41% yield for [Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], 83% yield for [Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 17% yield for [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], 20% yield for [Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).

**酢酸金属塩と CNacacH のメカノケミカル合成:** 酢酸金属塩と CNacacH のモル比 1:2 の固体混合物をメノウ鉢中でメノウ乳棒を用いて 5 分間すり合わせる。しばらくすると、すべての場合において酢酸臭がし始め、同時にややねっとりとした状態になる。5 分間のすりあわせの後、粉末状固体が得られる。

**単核錯体のアニーリング:** メカノケミカルあるいは溶液反応によって得た単核錯体のアニーリングは、単核錯体の粉末をナスフラスコに入れ、オイルバス ( $\pm 0.3$  °C, OHB-2000G, TOKYO RIKAKIKAI Co., Ltd. Japan)を用いて加熱する事によって行った。

**単結晶 X 線構造解析:** 測定は常温にて行った他は、2 章の場合と同様にして行った。  
[Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [Fe<sub>2</sub>( $\mu$ -OMe)<sub>2</sub>(CNacac)<sub>4</sub>], [Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O, [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], [Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]の構造解析結果を Table 3-2-2 に示す。

Table 3-2-2. [Mn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [Fe<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(CNacac)<sub>4</sub>], [Ni(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [Cu(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], [Zn(CNacac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]の結晶学的データ、実験データのまとめ。

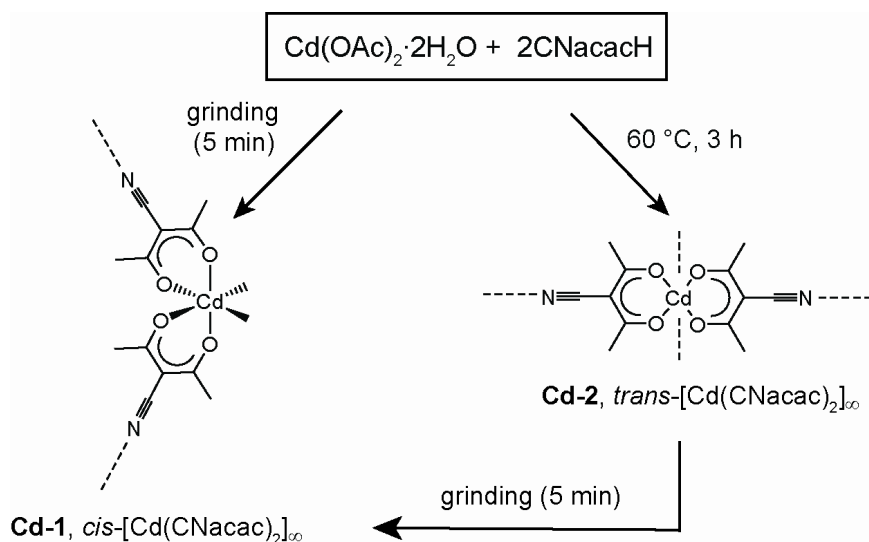
Compound	[Mn(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Fe <sub>2</sub> (μ-OMe) <sub>2</sub> (CNacac) <sub>4</sub> ]	[Ni(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	[Cu(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	[Zn(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
Formula	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mn	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Zn
Mr	339.21	670.24	379.01	329.79	331.62
Space group	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/m	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>F</i> dd2
<i>a</i> / Å	9.1222 (4)	8.016 (2)	7.7703 (4)	7.971 (5)	12.5272 (6)
<i>b</i> / Å	12.5848 (8)	9.868 (2)	21.244 (2)	8.227 (5)	27.315 (1)
<i>c</i> / Å	14.0541 (8)	10.433 (4)	5.1790 (3)	12.025 (5)	8.4374 (3)
$\alpha$ / °	90	84.42 (1)	90	77.969 (5)	90
$\beta$ / °	98.495 (2)	76.82 (1)	101.817 (1)	81.610 (5)	90
$\gamma$ / °	90	71.18 (1)	90	66.629 (5)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1595.7 (2)	760.3(4)	836.77 (9)	706.2 (7)	2887.1 (2)
<i>Z</i>	4	1	2	2	8
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	0.853	1.013	1.200	1.566	1.720
<sup>a</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.929	1.048	1.119	1.099	1.039
<sup>b</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0347 (1343)	0.0310 (4545)	0.0342 (945)	0.0281 (4216)	0.0388 (2273)
<sup>c</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.0849 (1805)	0.0807 (5195)	0.0919 (983)	0.0791 (4850)	0.1223 (2422)

<sup>a</sup> GOF =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2}$  (n; number of reflections, p; total number of parameters refined), <sup>b</sup> *R*1 =  $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ , <sup>c</sup> *wR*2 =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}$ .

### 3-3. *trans* 及び *cis* 型 $\text{Cd}^{\text{II}}$ 配位高分子の選択的固相合成と固体状態での構造変換

#### 3-3-1. 導入

酢酸カドミウムと CNaacacH のモル比 1:2 の固体混合物を 5 分間メノウ乳鉢中ですり合わせた場合には 3d 酢酸金属塩の場合とは異なる構造を持つ配位高分子が得られた (**Cd-1**, Scheme 3-3-1)。一方、CNaacacH と酢酸カドミウムの固体混合物を単に加熱した場合には **M-3D** と類似の配位高分子が得られた (**Cd-2**)。それぞれの配位高分子構造は *trans* 及び *cis* 型の  $[\text{Cd}(\text{CNaacac})_2]$  が無限連結する事によって形成されていた。さらに *trans* 型ポリマー (**Cd-2**) を 5 分間メノウ乳鉢中ですり合わせると *cis* 型ポリマーへと構造変化した。*trans* 及び *cis* 型ポリマーの  $^{113}\text{Cd}$  CP/MAS NMR 測定をそれぞれ行ったところ、ほぼ一致するスペクトルを与えた。これは高圧下においても *trans* 型から *cis* 型へと構造変化した事を示している。また同時に *trans* 型から *cis* 型への構造変換の過程では分解等の副反応が起きていない事も示している。この結果は固相反応によって配位高分子が合成できる事を示すとともに、通常剛直であると考えられている配位高分子も柔軟性を持ち、ポリマー⇒ポリマー間の構造変換が固体状態で可能である事を示すものである。



Scheme 3-3-1. CNaacacH と酢酸金属塩との固相反応。

### 3-3-2. 酢酸カドミウムと CNaacH のメカノケミカル反応

$\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と CNaacH のモル比 1:2 の固体混合物をメノウ乳鉢中で 5 分間すり合わせた。得られた白色粉末の XRPD パターンは  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、CNaacH どちらの XRPD パターンとも異なっていた (Figure 3-3-1)。この固相すり合わせ後のサンプルの構造を調べるため、このサンプルをメタノールに溶解し、室温でゆっくりとメタノールを蒸発させた。その結果、無色の結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析より、この結晶は三次元骨格を有する配位高分子であることが分かった (**Cd-1**)。この単結晶構造より計算した粉末 X 線のシミュレーションパターンは固相すり合わせによって得られた粉末のパターンとよく一致した。

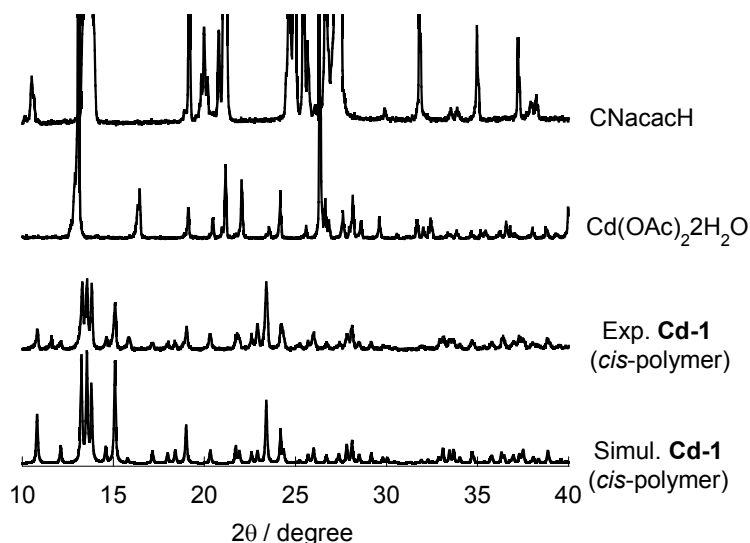


Figure 3-3-1. CNaacH と酢酸金属塩との固相反応。

**Cd-1** では Cd は歪んだ六配位構造を取り、キレート配位している 2 つの CNaac は cis 型配置にある (Figure 3-3-2)。残りの 2 つのサイトには CNaac の CN 基が配位している。すなわち、**Cd-1** は  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  が無限連結する事によって形成されている。 $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  は 2 つの空きサイトの 1 つを使って、*a* 軸方向に交互に連結し、ジグザグ状の擬一次元鎖を形成している。さらにこのジグザグ状擬一次元鎖では  $\Delta$ ,  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Lambda$  体の順で  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  が連結されている (Figure 3-3-3)。また、この擬一次元鎖の *c* 軸に対して上下には *c* 軸グライド面で関係づけられる他の擬一次元鎖が存在する。擬一次元鎖を形成する  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  はその役割によって、2 つに分けられる。1 つは Figure 3-3-3 において点線で囲った、擬一次元鎖の内部に位置する  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  である。これは CN 基を *c* 軸方向に突き出す一方、下側からは CN 基の配位を受ける事で上下の擬一次元鎖を配位結合により結んでいる。またもう 1 つの  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  は擬一次元鎖の外側に位置する  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  であり、左右 (*b* 軸方向) に位置する擬一次元鎖間を連結する役割を担っている。この結果、擬一次元鎖は三次元的に連結される。また、この擬一次元鎖の中央に位置する  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  はその CN 基の方向を *c* 軸の正の方向に向けて、一方外側に位置する  $\text{cis-}[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  その CN 基を *c* 軸の負の方向にやや斜めに向けてスタックしている。その結果擬一次元鎖は一種の非対称な台形柱構造を有しており、結晶全体として *c* 軸に揃って配列している (Figure 3-3-3)。この結果、この結晶は対称中心を持たない。そのため **cd-1** は極性結晶である。

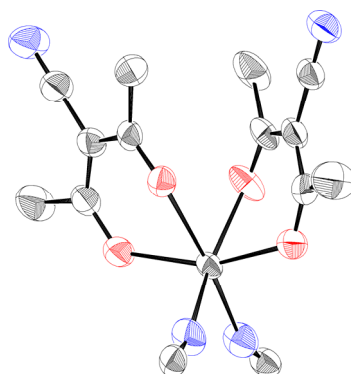


Figure 3-3-2. **Cd-1** を形成する *cis*-[Cd(CNacac)<sub>2</sub>] の ORTEP 図。熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。

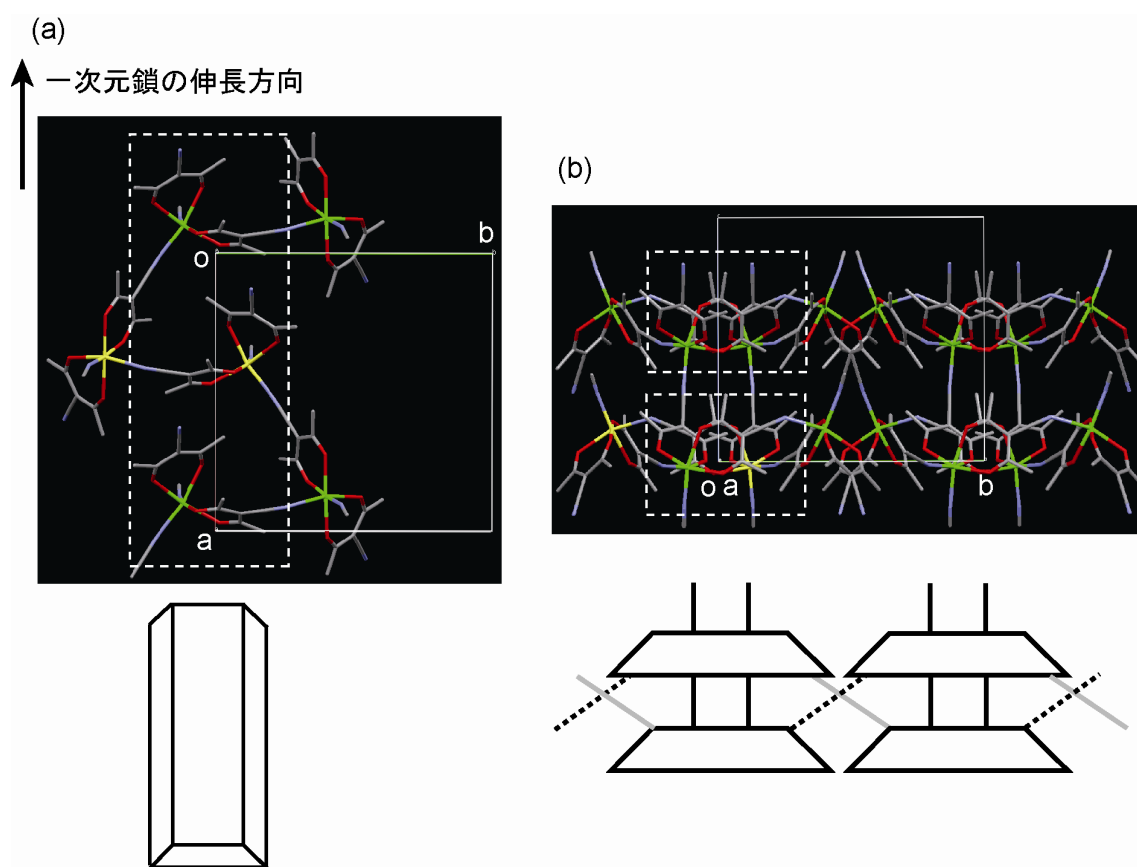


Figure 3-3-3. (a) *a* 軸方向に延びるジグザグ状擬一次元錯体とその模式図。 (b) 擬一次元鎖のスタックの様子とその模式図。  $\Delta$ -[Cd(CNacac)<sub>2</sub>] の Cd を緑、 $\Lambda$ -[Cd(CNacac)<sub>2</sub>] の Cd を黄色、酸素原子を赤、窒素原子を青、炭素原子を灰色で示す。

### 3-3-3. 酢酸カドミウムと CNaacH の加熱反応

$\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と CNaacH のモル比 1:2 の固体混合物をすり合わせずにナスフラスコに入れ、オイルバスにて  $60^\circ\text{C}$  で加熱した。この場合 CNaacH の昇華は見られず、加熱後すぐにどろりとした状態になった。これは CNaacH が溶解したためだと考えられる。その後も加熱し続けると、10 分程度でややねっとりとした粉末状態に戻った。さらにこの粉末に対して加熱を続け、一定時間ごとに少量サンプルを取り出し粉末 X 線回折測定によってその反応経過を追った (Figure 3-3-4)。その結果、反応は約 3 時間で収束しており、アニーリングによって得られた粉末の XRPD パターンは 3-2 節において得られた **M-3D** とよく似たパターンを与えた。一方でこの構造を完全に決定するべく、溶液反応も同時に試みた。 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と CNaacH のモル比 1:2 の混合物をメタノールに溶かし室温でゆっくりとメタノールを蒸発させたところ、無色の結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、この結晶は **Cd-1** とは異なる三次元骨格を有する配位高分子であることが分かった (**Cd-2**)。 **Cd-2** の単結晶構造より計算した粉末 X 線のシミュレーションパターンとアニーリングによって得られた粉末のパターンは、ややシフトは見られるものの、よく一致した。なお、**Cd-2** の結晶は常温常圧下において徐々に分解した。

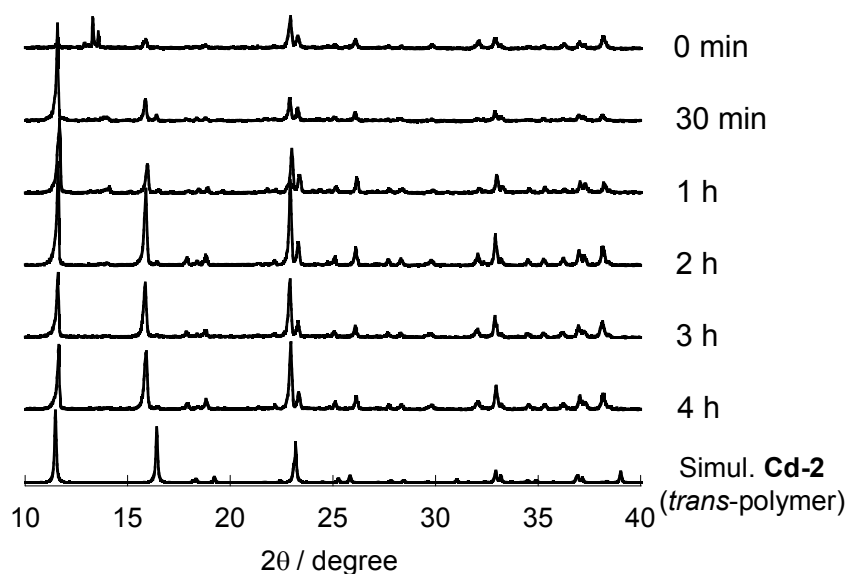


Figure 3-3-4.  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と CNaacH の混合物へのアニーリングによる粉末パターンの経時変化。

**Cd-2** では六配位の Cd に対して 2 つの CNaac がキレート配位しており、これらは *trans* の関係にある。残りの 2 つのサイトには CNaac の CN 基が配位している (Figure 3-3-5)。また、**Cd-2** の全体構造は *trans*- $[\text{Cd}(\text{CNaac})_2]$  が無限連結する事によって形成しており、**M-3D** と同形構造にあった。また、**Cd-2** は *c* 軸方向にチャンネル空孔を有している (Figure 3-3-6)。この空孔へのゲストの存在は構造解析においては確認されなかった。また TG 測定においてもゲストの脱離は見られなかったことから、この空孔にゲストは存在しないと考えられる。プログラム Platon/Calc-Void<sup>[3-17]</sup> を用いて計算した Potential Solvent Area は格子体積の約 6.1% であった。一方、同じく  $-120^\circ\text{C}$  にて再測定した **Co-3D** における Potential Solvent Area は格子体積の約 2.1% であった。また、**Cd-1** においては Potential Solvent Area は確認されなかった。

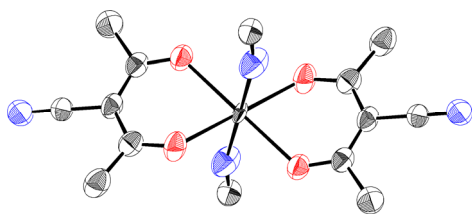


Figure 3-3-5. **Cd-2** を形成する  $\text{trans-}[\text{Cd}(\text{CNacac})_2]$  の ORTEP 図。熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。

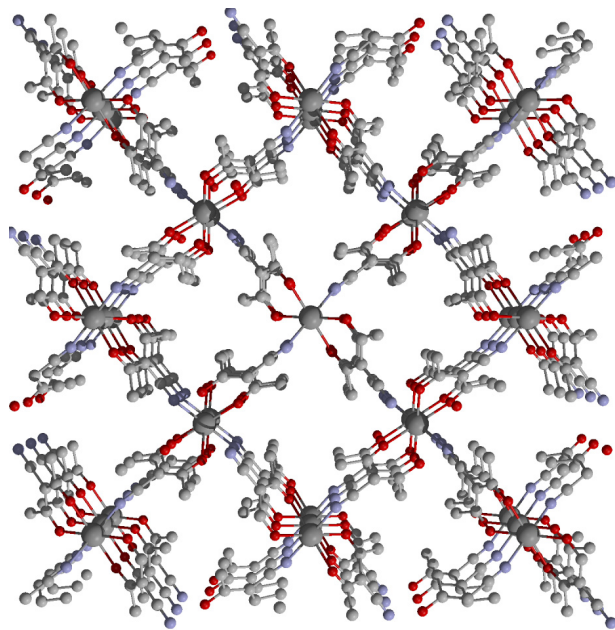


Figure 3-3-6.  $c$  軸方向から見た **Cd-2** の結晶構造。酸素原子を赤、窒素原子を青、カドミウム原子を濃い灰色、炭素原子を灰色で示す。

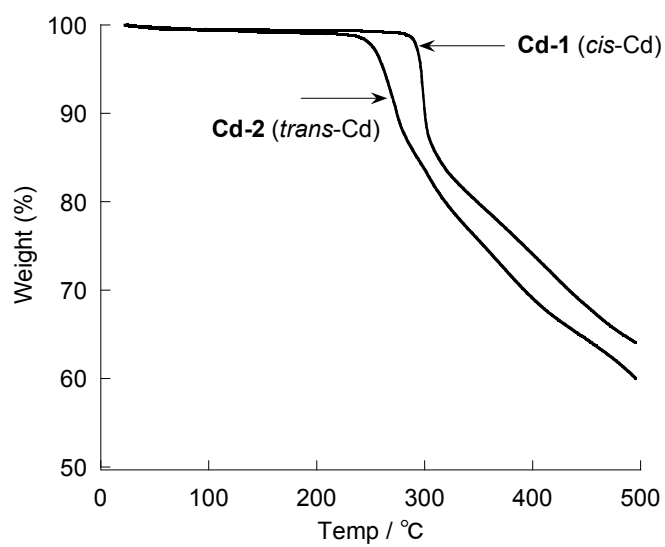


Figure 3-3-7. **Cd-1** 及び **Cd-2** の TG 測定結果。

### 3-3-4. *trans* 型ポリマーから *cis* 型ポリマーへの構造変換

3-3-2, 3-3-3 項において、固相反応の条件を変える事で、2 種類の異なる構造を持つ三次元配位高分子が選択的に構築できる事を述べた。ここでは、**Cd-1**, **Cd-2**をそれぞれ、*cis*-**Cd**, *trans*-**Cd**と表記する。次に、*trans*-**Cd** 粉末をメノウ乳鉢/乳棒によってすり合わせる操作を行った。すり合わせ後の粉末を粉末 X 線回折によって調べたところ、やや強度は下がるものの約 1 分間のすり合わせによって *trans*-**Cd** は *cis*-**Cd** へと構造変化する事が見出された。

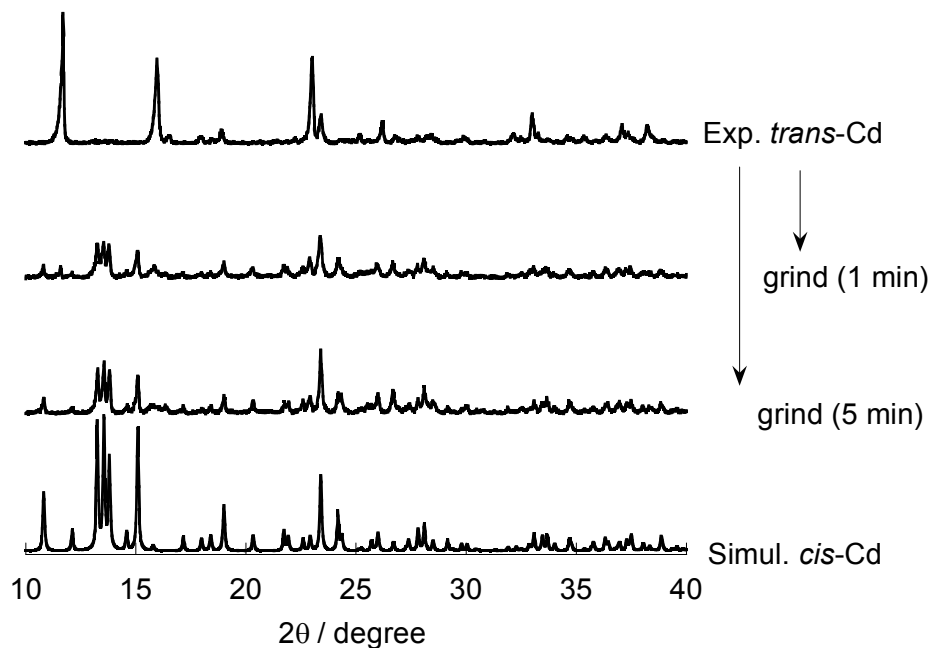


Figure 3-3-8. *trans*-**Cd** (**Cd-2**) の固相すり合わせ反応を行った際の XRPD パターン変化。

さらに、*trans*-**Cd** と *cis*-**Cd** の違いを調べるために、 $^{113}\text{Cd}$  CP/MAS NMR 測定を行った。その結果、*trans*-**Cd**, *cis*-**Cd** はともにほぼ同じ位置にピークを与えた (Figure 3-3-9)。さらに測定終了後の粉末の XRPD パターンはどちらも *cis*-**Cd** のパターンであった。このことから、高圧のかかる CP/MAS 条件下でも *trans*-**Cd** から *cis*-**Cd** への構造変換が起きたものと結論付けられた。また、NMR 測定におけるピークはやや分裂したようなブロードなピークであった。*cis*-**Cd** には結晶学的に非等価な 2 つの Cd が存在する。さらに高圧化では結晶全体が歪んでいる事も十分に示唆される。NMR スペクトルはこの事を反映した結果だと考えられる。*trans*-**Cd** は残念ながら不安定でそれ自体の固体 NMR 測定を行う事は出来なかった。一方で、元々 *trans*-**Cd** であったサンプルは *cis*-**Cd** へと変化した際に、*cis*-**Cd** 由来以外のピークは示さなかった。この事は *trans*-**Cd** から *cis*-**Cd** への構造変換がほぼ 100%の割合で進行し、分解等の副反応が起きていない事を示している。

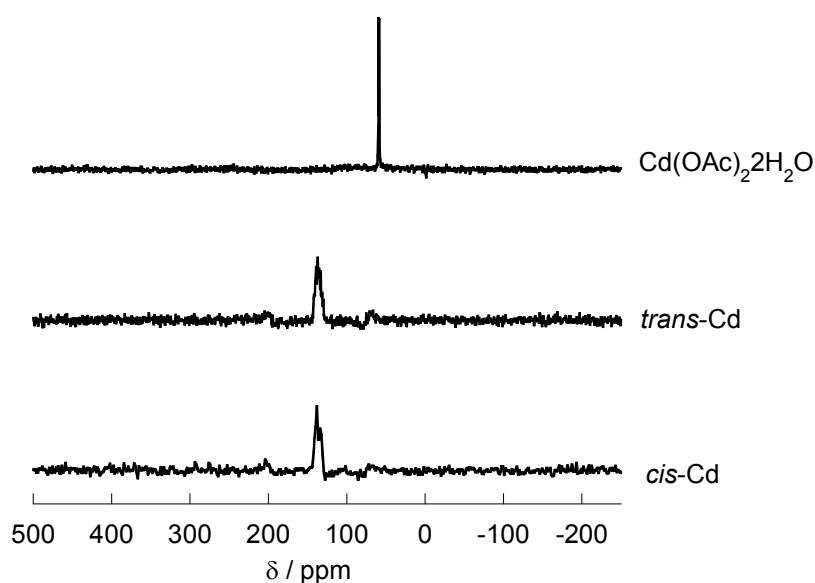


Figure 3-3-9.  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *trans*-Cd, *cis*-Cd の  $^{113}\text{Cd}$  CP/MAS NMR スペクトル。(硝酸カドミウムをのピーク位置を 0 ppm と設定)。

*trans*-Cd と *cis*-Cd の結晶構造の密度  $D_x$  はそれぞれ 1.625、1.675 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) であり、*cis*-Cdの方が密な構造を取っていた。また、*trans*-Cd が約 6.1% の Solvent Accessible Void を持つのに対して、*cis*-Cd にはそのような空間はない。*cis*-Cd 結晶と *trans*-Cd 結晶を比べた場合、*cis*-Cd 結晶の方がより密な構造を持つため、結合が強く、より安定であると考えられる。この熱力学的な安定性の違いから、*trans*-Cd から *cis*-Cd への構造変換が進行したと考えられる。

### 3-3-5. 実験

[合成]

**Cd-1 (*cis*-Cd):** Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.217 g, 0.81 mmol) と C<sub>12</sub>NacacH (0.203 g, 1.64 mmol) の固体混合物をメノウ鉢中でメノウ乳棒を用いて 5 分間すり合わせる。しばらくすると、酢酸臭がし始め、同時に固体混合物がややねっとりとした状態になった。5 分間のすりあわせの後、粉末状固体が得られる。単結晶はこの白色粉末を少量のメタノールに溶かし、室温にてゆっくりメタノールを蒸発させる事によって得られる。Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cd: C, 39.96; H, 3.35; N, 7.77%. Found: C, 39.72; H, 3.44; N, 7.74%.

**Cd-2 (*trans*-Cd):** Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.547 g, 2.05 mmol) と C<sub>12</sub>NacacH (0.508 g, 4.09 mmol) の固体混合物をナスフラスコに入れ、オイルバスを用いて 60°C で 3 時間加熱する。白色粉末が得られる。

また単結晶は次のような溶液反応によって得た。Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.232 g, 0.870 mmol) と C<sub>12</sub>NacacH (0.218 g, 1.76 mmol) をメタノール 5 ml に溶かし、室温にてゆっくりメタノールを蒸発させる。2,3 日すると無色結晶が析出してくる。Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cd: C, 39.96; H, 3.35; N, 7.77%. Found: C, 39.25; H, 3.41; N, 7.32%.

**単結晶 X 線構造解析:** Cd-1 (*cis*-Cd) の測定は常温で、Cd-2 (*trans*-Cd) の測定は -120°C にて行った。その他は、2 章の場合と同様にして行った。構造解析結果を Table 3-3-1 に示す。

Table 3-3-1. **Cd-1, Cd-2** の結晶学的および実験データのまとめ

Compound	<b>Cd-1</b> ( <i>cis</i> -Cd)	<b>Cd-2</b> ( <i>trans</i> -Cd)
Formula	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cd <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> CdN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Mr	721.27	360.64
Space group	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> /a
<i>a</i> / Å	14.6217 (5)	21.788 (7)
<i>b</i> / Å	14.6256 (7)	= <i>a</i>
<i>c</i> / Å	13.3724 (4)	12.419 (4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2859.7 (2)	5896 (3)
<i>Z</i>	4	16
<i>T</i> / K	293 (2)	153 (2)
μ(Mo-Kα) / mm <sup>-1</sup>	1.537	1.491
<sup>a</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.093	1.082
<sup>b</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0161 (6099)	0.1012 (2838)
<sup>c</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.0384 (6215)	0.3133 (3369)

<sup>a</sup>  $\text{GOF} = \left[ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right]^{1/2}$  (*n*: number of reflections, *p*: total number of parameters refined), <sup>b</sup>  $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ , <sup>c</sup>  $wR2 = \left[ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right]^{1/2}$ .

### 3-4. まとめ

第 3 章においては固相反応による配位高分子合成を目的として研究を行った。その結果、 $M(OAc)_2 \cdot nH_2O$  と  $CNacacH$  の固体混合物をすり合わせる事で、単核錯体 ( $M=Mn^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$ ) あるいは配位高分子 ( $M=Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$ ) が合成できる事を見出した。また得られた単核錯体は、加熱する事によってポリマー構造へと構造変化した。この単核からポリマーへの構造変化は可逆であり、ポリマー錯体を飽和水蒸気下に置く事によって元の単核錯体へと戻った。一方、 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  と  $CNacacH$  の組み合わせの場合には、すり合わせ操作を行った場合と加熱操作を行った場合とで *cis*- $[Cd(CNacac)_2]$  あるいは *trans*- $[Cd(CNacac)_2]$  を構造ユニットとする配位高分子 (*cis*-**Cd**, *trans*-**Cd**) がそれぞれ選択的に得られた。さらに *trans*-**Cd** はすり合わせる事によって *cis*-**Cd** へと構造変化した。

以上の結果は、固相反応が広範囲の金属イオンに対して適用可能である事を見いだした点で、固相反応を利用した錯体合成、超分子合成の可能性を示すものである。一方で、金属塩化物や  $CNacacH$  以外の配位子では固相反応が進行せず、固体基質の注意深い選択、組み合わせが重要である事も明らかとなった。また、得られた配位高分子は非常に柔軟に外場に応答し、単核 $\rightleftharpoons$ ポリマー間の可逆的な構造変換やポリマーから異なるポリマーへの構造変換を固体状態で示した。この結果は、通常剛直と考えられている配位高分子も柔軟性を持ち、まるで溶液中のように様々に構造を変える事が可能である事を示している。この配位高分子が柔軟性を持つという事実は、固相反応によって配位高分子が合成可能という事実と同様に、配位高分子に対する固定概念を覆すものである。

## 第 4 章

剛直な構築素子を用いた柔軟な超分子集合体の構築

## 4-1. 背景

### 4-1-1. 柔軟構造を有する超分子錯体

第2章、第3章では単核錯体を配位結合によって連結し、配位高分子を合成する試みを液相及び固相で行ってきた。その中で、剛直で動きのないものと捉えられがちな配位高分子も、ある程度の柔軟性を持ち固体状態で様々な構造変換を行う事を見い出した。

第4章ではより柔軟性を持つ金属錯体集合体の構築を目指して、次のような2つの方法を試みた。1つの方法は水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用といった配位結合以外のより弱い相互作用によって単核錯体を集積する手法である。また、もう1つは2-3節において偶然見出した、金属イオンと多座配位子の自己集合によるゲル構築である。結果から先に述べると、前者の手法では外場応答性を示す分子性結晶とゲル(3次元網目構造中に多量の溶媒が取り込まれた物質)の双方を構築した。また後者の手法では、比較的剛直な2つのオリゴピリジンが金属イオンとの自己集合によってゲル化する事を明らかにした。

そこで、4-1節では分子性結晶とゲルについてそれぞれ背景を述べる。そしてこれらは、全く異なる状態、構造と捉えられがちであるものの、分子集合により構築されるという点では一致している事を述べる。また、金属錯体を用いて柔らかい集合体を構築する事の意義、現状、問題点についても述べる。

#### 4-1-2. 分子性結晶

分子性結晶やイオン結晶は古くより知られた物質であるが、今なお重要な研究対象であって、結晶中での様々な超分子構造や、特異な分子運動等が次々と見出されている。<sup>[4-1]</sup> 中でも近年注目を集めているのが、柔軟構造を持つ分子性結晶の探索である。ここで言う柔軟構造とは 2 つの意味があり、1つは外部刺激に応じて柔軟に構造変化、それに伴う物性変化を起こすものである。<sup>[4-2]</sup> またもう1つの柔軟の意味は、長周期構造を持ち、時に数多くのゲスト分子を構造中に含むものである。後者は数十 nm から数  $\mu\text{m}$  の長周期構造を持つソフトマテリアルと従来の結晶との垣根を埋めるものとして研究されている。<sup>[4-3]</sup>

また錯体分子から成る分子性結晶(あるいはイオン性結晶)では、分子性結晶の柔軟性と金属錯体由来の物性の相乗効果が期待される。金属錯体の分子性結晶が示す興味深い性質の1つとして、ベイポクロミズムが挙げられる。ベイポクロミズムとは溶媒蒸気に応答して、その物質の色、発光挙動が変化する事を言う。例えば、塩化コバルトがベイポクロミズムを示す代表例であり、乾燥用シリカゲルに塗布する事でシリカゲルの乾燥状態を判断するために使われている。近年になってベイポクロミズムを示す金属錯体が多く報告されるようになった。これらが注目される理由としては、1) 有機溶媒蒸気に応答する、2) 結晶性を保ったまま色変化が起こる。そのため、色変化のメカニズムを詳細に議論できる、3) 発光挙動が変化する、4) 有機分子の取り込みによる色変化、発光変化と同時に物性変化が起こる事、などが挙げられる。

金属錯体が示すベイポクロミック挙動の機構としては大きく2つに分けられる。1つは溶媒分子をその結晶構造中に取り込む事によって錯体間の相互作用に変化をもたらし、色変化するものである。この機構は  $\text{Pt}^{\text{II}}$  錯体の場合に多く報告されている。<sup>[4-4]</sup> これは溶媒分子の取り込みに伴って結晶中における Pt-Pt 間の相互作用がわずかに変化するだけで、大きくその吸収、発光挙動を変化させるためである。二核錯体  $\text{syn-}[\text{Pt}_2(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  の有機溶媒蒸気応答による発光挙動変化を Figure 4-4-1 に示す。<sup>[4-4d]</sup>

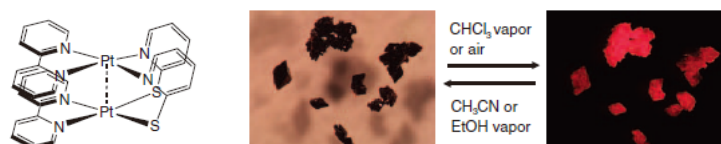


Figure 4-4-1.  $\text{syn-}[\text{Pt}_2(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  とその分子性結晶が示すベイポクロミック挙動。参考文献[4-4d]より抜粋。

もう1つの機構として知られているのが、蒸気中から取り込んだ溶媒分子が弱く中心金属に配位する事で色変化を引き起こす場合である。<sup>[4-5]</sup> この場合には溶媒分子が配位能を持っている事が条件となる。3章で述べた、**Cu-1D** が水蒸気応答によって  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  への構造変化を伴いながら、明るい青色からやや暗い青色へと色変化する挙動はこの後者の機構に分類される。

以上のように、金属錯体の分子性結晶は分子の外場による構造変化、物性変化を結晶全体へと伝え、系全体で大きくその性質を変える事ができる超分子集合体である。

### 4-1-3. ゲル

ゲルとは 3 次元の網目構造中に多量の液体成分が取り込まれた物質である。密度や構成成分は液体的であるのに対し、全体構造は固体的である。その 3 次元網目構造の構成物質、またその形成方法には様々なものが知られているが、代表例として高分子が挙げられる。高分子鎖の絡み合いによって、3 次元網目構造が形成されゲル化したものを高分子ゲルと呼ぶ (Figure 4-1-2)。<sup>[46]</sup> 対して、低分子量の化合物が集積する事によってゲル化する場合がある。このようなゲルを物理ゲル、分子性ゲル (molecular gel) あるいは超分子ゲルと呼ぶ。<sup>[47]</sup> また、分子性ゲルを構成している低分子量化合物の事をゲル化剤 (gelator) と呼ぶ。有機ゲル化剤に必要な構造的特徴としてはいくつかの経験則が知られている。例えば (1) 分子間相互作用を持つ官能基を持つこと、(2) 結晶化を妨ぐための高いあるいは非対称な官能基を持つ事、さらにオイルゲル化剤として働く場合には (3) 溶解性向上のための疎水性官能基の導入等が挙げられている。<sup>[48]</sup> このように一般にゲル化とは結晶化と相反する現象である。

また、ゲルにおける3次元網目骨格を金属錯体によって構築することも可能である。この場合、2つの方法が考えられる。1つは金属錯体型のゲル化剤を用いる事によってゲルの 3 次元網目骨格を構築する手法である。この場合、金属錯体分子が配位結合以外の相互作用によって集積し、ネットワーク構造を形成する。金属錯体型ゲル化剤によって形成されるゲルを本論文では「分子性金属錯体ゲル」と呼ぶ。もう1つの手法が金属イオンと架橋配位子の自己集合によってゲルの3次元ネットワーク構造を形成する手法である。この自己集合の過程では配位結合によってオリゴマーやポリマーが形成され、これらがさらに集合する事でゲルの網目骨格を形成すると考えられる。この後者のタイプを、本論文では「配位高分子型ゲル」と呼ぶ。

金属錯体から成るゲルは、含まれる金属イオンの配位構造の多様性と動的変化、電子状態変化に基づく光や磁気特性の変化、酸化還元挙動などを利用して従来のゲルには無い特性を付与できる可能性がある事から、機能性素材としてユニークな展開が期待される。そこで次項 4-1-4 では分子性金属錯体ゲル、4-1-5 項では配位高分子型ゲルについて具体例を挙げながらさらに説明する。

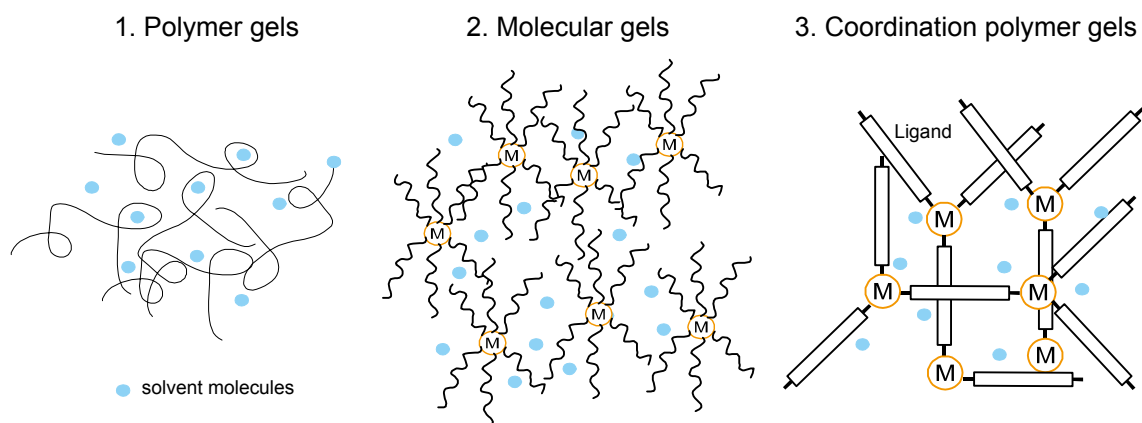


Figure 4-1-2. 高分子ゲル、分子性金属錯体ゲル、配位高分子ゲルの模式図。

#### 4-1-4. 分子性金属錯体ゲル

分子性金属錯体ゲルは4-1-3でも述べたように、金属錯体分子が弱い相互作用によって集合する事によりゲル中での3次元ネットワーク構造を形成するものである。この点で、分子性結晶の場合と働く力に大きな差はない。ただ、ゲルを形成させるためにはアルキル鎖やオリゴエーテル鎖を導入する事によって、分子1つ1つを「柔らかく」する事が必要となる事が多い。また、このような官能基はゲル中に取り込まれた多量の溶媒を安定に保持する役割も担っていると考えられる。一方で金属錯体は有機物に比べ剛直構造を有する。そのため、金属錯体型ゲル化剤にはその配位子上に多数のアルキル鎖やオリゴエーテル鎖といった柔軟官能基を導入する事が必要となる。この合成上の煩雑さ、困難さのために金属錯体型ゲル化剤の報告は今なお少数である。<sup>[4-9]</sup> Figure 4-1-3 に代表的な金属錯体型ゲル化剤をまとめた。柔軟な官能基を有する事と、どれも平面構造を持つことが特徴である。また、ここに挙げた金属錯体ゲルは発光挙動を示す事も特徴である。例えば、Figure 4-1-3 に示す Au 三核錯体は  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  イオン添加という化学的操作と加熱によるゾルゲル変化を組み合わせる事によって、発光波長を制御する事に成功している。

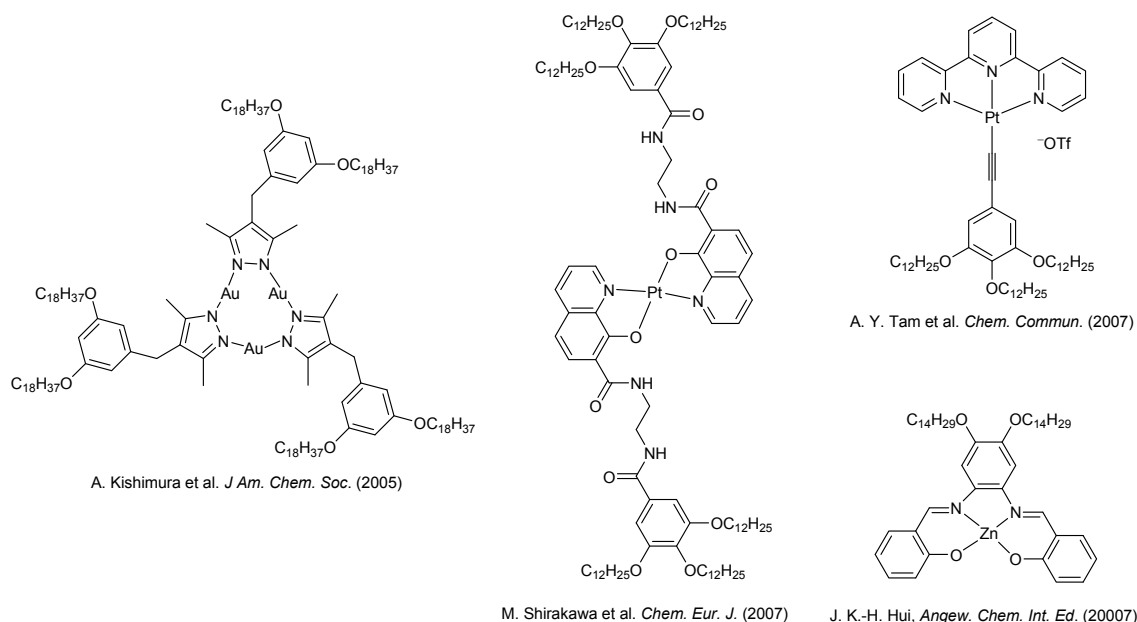
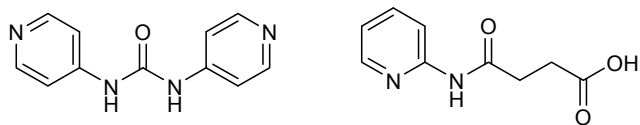


Figure 4-1-3. 金属錯体型ゲル化剤の代表例。

これまで述べてきたように、ゲル化剤は一般にアルキル鎖等の柔軟かつ嵩高い官能基を有する事が多い。一方で、非常にシンプルな構造を持つにもかかわらずゲル化剤として働く有機物が、最近になっていくつか報告されている (Figure 4-1-4)。<sup>[4-10]</sup> 例えば  $\text{N,N}'$ -bis(4-pyridyl)urea は非常にシンプルな構造を持つにもかかわらず、ヒドロゲル化剤として機能する。<sup>[4-10b]</sup>  $\text{N,N}'$ -bis(4-pyridyl)urea は水 100% 溶液からは結晶化しなかったものの、水/エチレングリコール=9/1 の混合溶媒から結晶が得られている。単結晶 X 線構造解析の結果より、そのピリジン及び尿素部位が効率良く水素結合に関与する事が明らかにされている。通常、ゲル中での分子の集積構造を明らかにする事は難しい。しかし、シンプルなゲル化剤を用いた場合には単結晶を得る事で、そのゲル中での集積構造を類推する事が可能となる。論文のタイトルが “First snapshot of a nonpolymeric hydrogelator interacting with its gelling solvents” となっている事からもわかるように、この論文の筆者らも合成の容易さとゲル構造の類推が可能である事を、シンプル構造を持つゲル化剤の最大の利点として挙げている。そこで、同様のコンセプトに基づき、金属錯体についても単純

構造を持ちながらもゲル化挙動を示すものの開発が期待される。シンプルな金属錯体ゲル化剤を開発できれば、そのゲル化メカニズムの解明や煩雑な合成行程の格段な軽減につながるものと思われる。



D. K. Kumar et al., *Chem. Commun.* (2005)

J. Wu et al., *J. Colloid Int. Sci.* (2006)

Figure 4-1-4. シンプル構造を有するゲル化剤。

#### 4-1-5. 配位高分子ゲル

配位高分子ゲルは、溶液中での配位子と金属イオンの自己集合によってゲルの3次元網目骨格が形成されるものである。配位高分子ゲル形成の駆動力は可逆的な結合、切断が可能な配位結合であり、非可逆的な結合によってゲル骨格が形成されるもの、例えばセラミックス材料の原料として知られる金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応により形成されるゲル、とは区別されるべきものである。一方で配位高分子ゲル中では、一般にオリゴマー、ポリマー等が様々に混在して存在する。また、配位様式も様々なものが混在する (Figure 4-1-5)。そのため、分子性金属錯体ゲル以上に設計指針が定まっておらず、報告も極めて少ない。<sup>[411]</sup> Figure 4-1-6 に報告されている配位高分子ゲルのうち、代表的なものを示す。配位高分子ゲルにおいても、配位子に柔軟官能基を導入する事によって、配位高分子骨格に柔軟性や配位高分子間に相互作用を持たせるように設計されている。一方で、これらの配位高分子ゲルにおける配位構造を確定した報告はない。実際は Figure 4-1-5 に示すような、いくつかの配位構造の混合状態と考えられる。

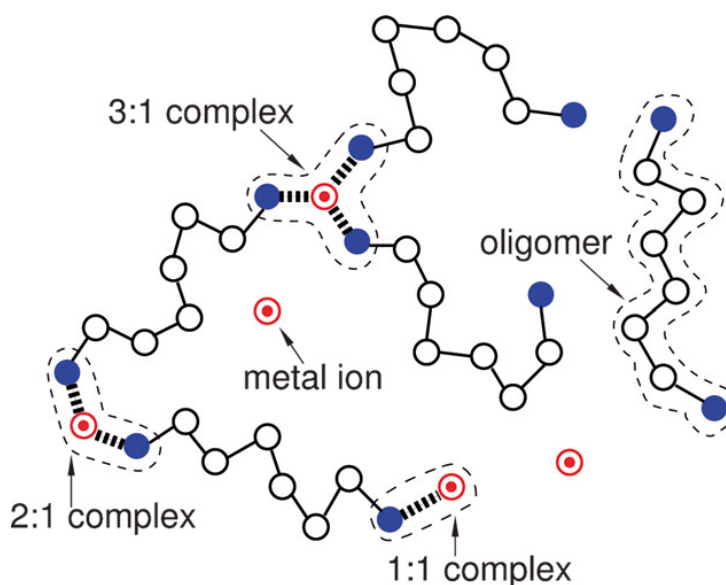


Figure 4-1-5. 配位高分子ゲルの内部構造の模式図。参考文献[411]より抜粋。

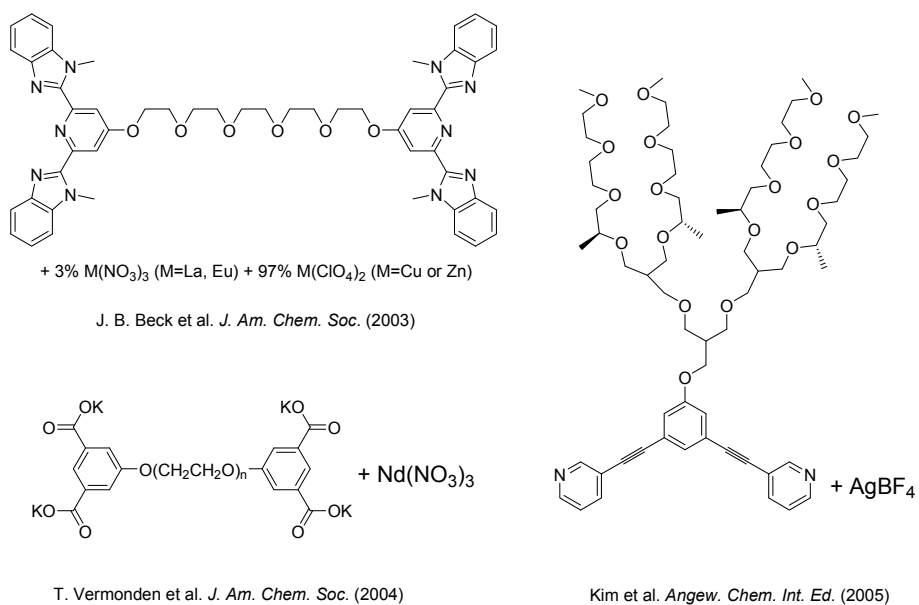


Figure 4-1-6. 配位高分子ゲルの例。

また、配位高分子ゲルの場合には剛直なビルディングブロックを用いたゲル形成がわずか1例ではあるが報告されている (Figure 4-1-7)。<sup>[4-11a]</sup> このようなシンプル構造を持つ配位子を用いてゲルを形成する事は、配位高分子ゲルの合成が非常に簡便になるという利点に加え、金属錯体は剛直なものという固定概念を壊すという点で興味深い試みである。

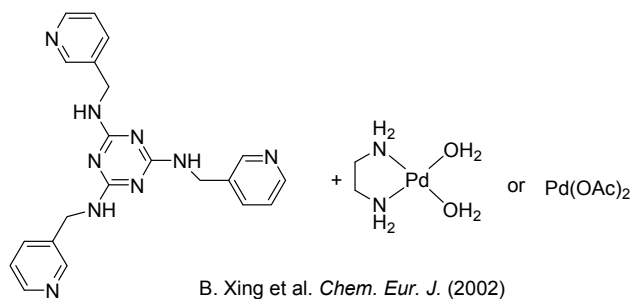


Figure 4-1-7. 柔軟官能基を持たない配位子とPdイオンとの組み合わせから形成される配位高分子ゲル。

#### 4-1-6. 第4章の目的、内容

柔軟な超分子構造体を作ろうとする場合には、ビルディングブロックにも柔軟な官能基を導入する事が合理的な分子設計である。しかし、本章ではあえてビルディングブロックに剛直構造を持つ金属錯体、あるいは配位子を用いて柔軟な超分子集合体を構築する事を試みた。このアプローチの目的は、1つ1つのビルディングブロックには柔軟性がなくても、これらを集積、超分子化する事によって柔軟性が発現する事を実証する事である。

具体的には、次に述べる2つの方法を試みた。1つは水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用といった配位結合以外のより弱い相互作用によって単核錯体を集積する手法である。この方法においては、単核錯体として、1) 平面構造、2) 両親媒性構造、3) 5配位構造、等の特徴を持つ $[\text{CoCl}_2(\text{bpps})]$ を設計、合成した。また、2つ目の方法として、溶液中での金属イオンと多座配位子の自己集合によって柔軟な3次元ネットワークを構築する事を試みた。具体的には、種々の比較的剛直なオリゴピリジンと金属イオンの組み合わせを調べ、これらがゲル化するかどうかを調べた。

## 4-2. [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]から構成される柔軟な超分子集合体の構築

### 4-2-1. 導入：分子性結晶からゲルへ

第4章2節では新規単核錯体として[CoCl<sub>2</sub>(bppp)] (4a) を設計、合成した。[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]の特徴として、1) 平面構造、2) 両親媒性構造、3) 5 配位構造を有する事が挙げられ、弱い相互作用が分子間に発現する事が十分に期待される分子である。[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]を様々な条件から集積する事によって超分子構築を試みた。

[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]をいくつかの溶媒から結晶化させたところ、緑～青緑色の分子性結晶を形成した。いずれの結晶においても[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]は $\pi$ -stacking により 1 次元カラムを形成していた。さらにこの 1 次元カラムは NH 基、Cl 配位子という親水性部位をそのカラム構造の外側へと向け、ゲスト分子と水素結合を形成していた。この結果、1 次元カラムはさらに集積し、超分子構造を形成していた。さらにこの分子性結晶は柔軟性を示し、アセトン蒸気にさらす事で容易にアセトン分子を構造中に取り込みピンク色へと変化した(ベイポクロミック挙動)。また、[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]のメタノール溶液に徐々に水を加えていったところ、黄色のゲルへと変化した。SEM 測定、粘弾性測定を行い、確かにゲルであることを確かめた。[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]が剛直構造を持つにも関わらずゲル化した事は、4-1-4 で述べた背景を考えると興味深い現象である。

4-2-2 以降では[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]の固体、ゲル状態での構造について述べるとともに、[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]の集合体が柔軟構造を有する理由について類似錯体との比較検討を行いながら考察する。

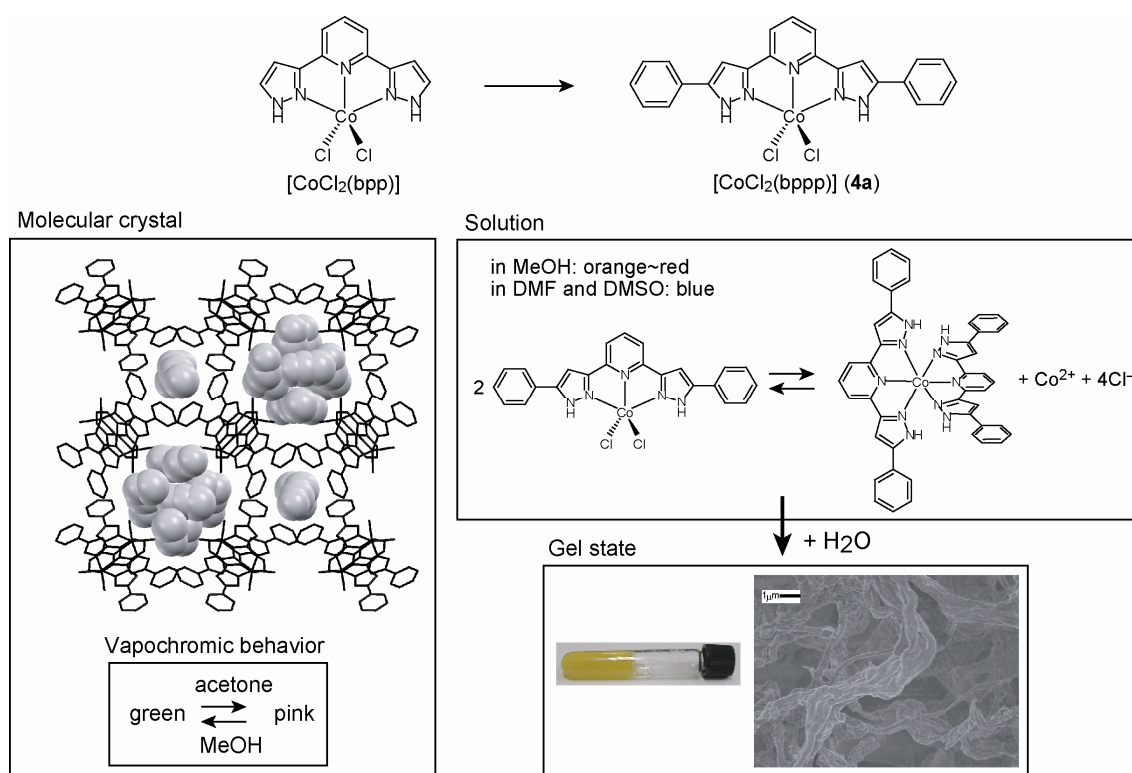


Figure 4-2-1. [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]が示す、固体状態でのベイポクロミズム、溶液中でのソルバトクロミズム、ゲル化挙動。

#### 4-2-2. bppp と[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]のデザイン、合成

三方両錐形の5配位構造を持つ Co<sup>II</sup> 錯体として、配位子 bpp (2,6-bis(3-pyrazolyl)pyridine) から成る [CoCl<sub>2</sub>(bpp)] がすでに知られている。<sup>[4-12]</sup> この[CoCl<sub>2</sub>(bpp)]錯体を基に、新規単核錯体[CoCl<sub>2</sub>(bppp)] (**4a**, bppp = 2,6-bis(5-phenyl-3-pyrazolyl)-pyridine) をデザインした (Figure 4-2-1)。**4a** は分子間相互作用によって集積し、超分子構造を形成することを期待した。Bppp は bpp の左右両端にフェニル基を導入した構造を持つ。Bppp ではその拡張π平面とピラゾール環の NH 基によって、π-π相互作用と水素結合の発現が期待される。また、効果的な疎水性-疎水性相互作用が bpp にはない2つのフェニル基によって期待される。また、bppp の合成そのものは最近になって報告されている。<sup>[4-13(d)]</sup> Figure 4-2-2 に bppp と EtOH との共結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を示す。bppp 単独ではややねじれた構造をとっており、2つのピラゾール環の NH 基が EtOH の O 原子との間に効果的な水素結合を形成している。

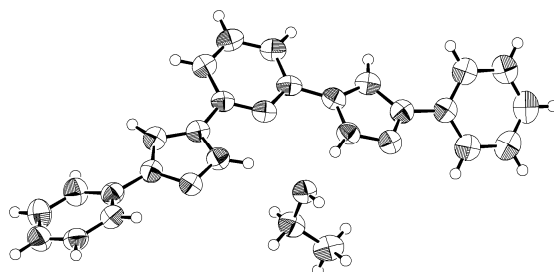


Figure 4-2-2. bppp-EtOH の Ortep 図。熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。

bppp の特性を錯形成後も効果的に発揮させるためには[CoCl<sub>2</sub>(bpp)]のような5配位錯体に組み込むことが合理的だと考えられる。5配位構造の結果、**4a** はいくつかの構造的な特徴を有する。1つは分子の全体構造が平面的である事である。2つの Cl 配位子によってやや平面性が損なわれるものの、Co<sup>II</sup> 錯体において一般的な4面体4配位、8面体6配位構造と比べると十分に平面的であると言える。この **4a** における平面性はπ-π相互作用を効果的に発現させる上で有効である。またピラゾール環の NH 基と2つの Cl 配位子という親水性部分が比較的狭い範囲に集まっている事も特徴である。この結果、**4a** の親水性が効果的に発現し、全体として両親媒性的性質を示すものと期待される。また、**4a** が中性である事も特徴である。錯体分子が電荷を持つ場合には対イオンが存在するため、分子間相互作用がこの対イオンによって妨害される可能性がある。**4a** は中性であるのでこの可能性は除外される。

[CoCl<sub>2</sub>(bppp)] (**4a**) の合成は、bppp 配位子と CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を 1:1 のモル比でメタノールに溶かし、1時間加熱還流する事によって行った。。溶液は赤色を示すにも関わらず、溶媒を留去した後は緑色粉末が得られた。元素分析より、この緑色錯体は[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·2H<sub>2</sub>O (**4a**·2H<sub>2</sub>O) であると同定された。この溶液状態と固体状態での色の違いについては4-2-6項で議論する。bppp/CoCl<sub>2</sub> のモル比を 2/1 とした条件でも、同じく **4a**·2H<sub>2</sub>O が得られた。**4a**·2H<sub>2</sub>O に対しいくつかの結晶溶媒より再結晶を行う事で、単結晶を得た。これらの単結晶構造については4-2-3項で述べる。

### 4-2-3. [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]が形成する分子性結晶

**4a** が超分子集合体のビルディングブロックとして機能するかどうかを調べるため、**4a**·2H<sub>2</sub>O の再結晶をメタノール及び DMF 溶液より試み、3つの結晶、[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·2CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>CN (**4a-1**)、[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>CN (**4a-2**)、[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·2DMF (**4a-3**) を得た。これらについて単結晶 X 線構造解析を行った。

青緑色の単結晶[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·2CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>CN (**4a-1**) は **4a**·2H<sub>2</sub>O のメタノール溶液にアセトニトリルをゆっくりと数週間かけて拡散させることで得た。この結晶化を何度か行う中で、**4a-1** の他に擬多形である [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>CN (**4a-2**) も得た。*a* 軸方向から見た **4a-1** の結晶構造を Figure 4-2-3 に示す。[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]は傾きながらπ-π相互作用により*a* 軸方向にスタックしていた。スタックしている[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]間の真ん中に反転中心が存在するため、そのスタック構造において[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]は交互に反対方向を向いていた。すべての1次元カラムが*a* 軸方向に並んでおり、カラム間には狭いチャンネルと広いチャンネルの2種類の1次元チャンネル空間が形成されていた。狭い1次元チャンネル内にはアセトニトリルが包接されていた。このチャンネル内においては、アセトニトリルと[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]間に明白な相互作用は見られなかった。一方、広い1次元チャンネル内にはメタノールとアセトニトリルが包接されていた。この広いチャンネルの表面には[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]の親水性部分であるピラゾール環のNH基とCl配位子が露出していた。この親水性サイトとメタノール間には水素結合が形成されていた。一方、アセトニトリルとの間には水素結合は見られなかった。

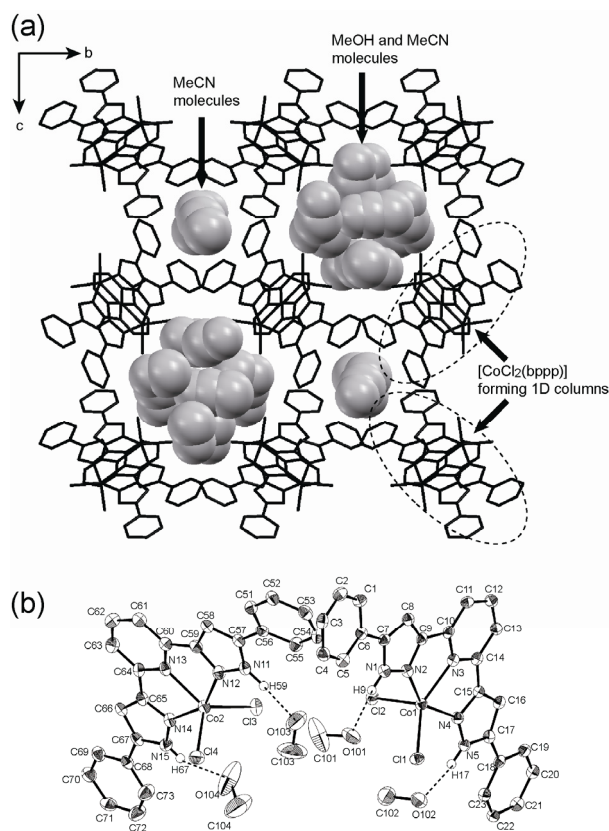


Figure 4-2-3. [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·2CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>CN (**4a-1**) の結晶構造。(a) *a* 軸に沿って見たパッキング構造。[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]と包接されたメタノール及びアセトニトリル分子をそれぞれ stick モデル、space-filling モデルで示す。(b) [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]とメタノール分子の ORTEP 図。水素結合に関与しない水素原子は省略。熱振動楕円体は 50%の原子存在確率で示す。

また、**4a-1** の擬多形である $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  (**4a-2**) が、時に混在して得られた。**4a-2** の結晶構造を Figure 4-2-4 に示す。**4a-1** の場合と同様に $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ が傾きながら $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって、またその配向方向を交互に変えながら1次元カラム構造を形成していた。1次元カラムはさらに集積する事によって、1次元チャンネル空間を形成していた。**4a-2** においては形成される1次元チャンネルは1種類であり、その内部にはメタノールとアセトニトリルが包接されていた。 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ とゲスト間には、アセトニトリル-ピラゾール、メタノール-ピラゾール、メタノール-Cl 配位子間の計3つの水素結合が形成されていた。

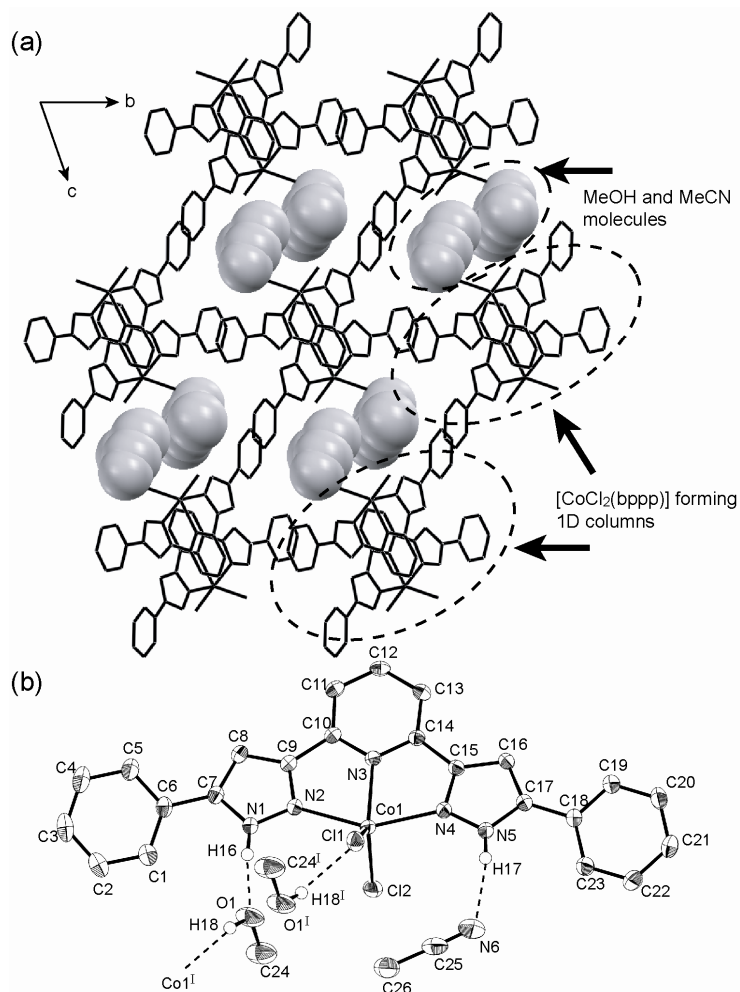


Figure 4-2-4.  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  (**4a-2**) の結晶構造。(a) *a* 軸に沿って見たパッキング構造。  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  と包接されたメタノール及びアセトニトリル分子をそれぞれ stick モデル、space-filling モデルで示す。(b)  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  とメタノール、アセトニトリル分子の ORTEP 図。水素結合に関与しない水素原子は省略。熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。(symmetry code; 1-x, 1-y, -z)

$4a \cdot 2H_2O$  の DMF 溶液に *t*-ブチルアルコールをゆっくりと拡散させることにより、 $[CoCl_2(bppp)] \cdot 2DMF$  (**4a-3**) の組成を持つ青緑色結晶を得た。**4a-3** 中においても **4a-1**、**4a-2** と同様に  $[CoCl_2(bppp)]$  が傾きながらスタックする事で 1 次元カラム構造を形成していた (Figure 4-2-5)。この 1 次元カラムがさらに集積する事によって **4a-1**、**4a-2** と同様の超分子構造を形成し、カラム間には 1 次元チャンネルが形成されていた。1 次元チャンネルには DMF が包接されており、ピラゾール環の NH 基との間に水素結合が形成されていた。

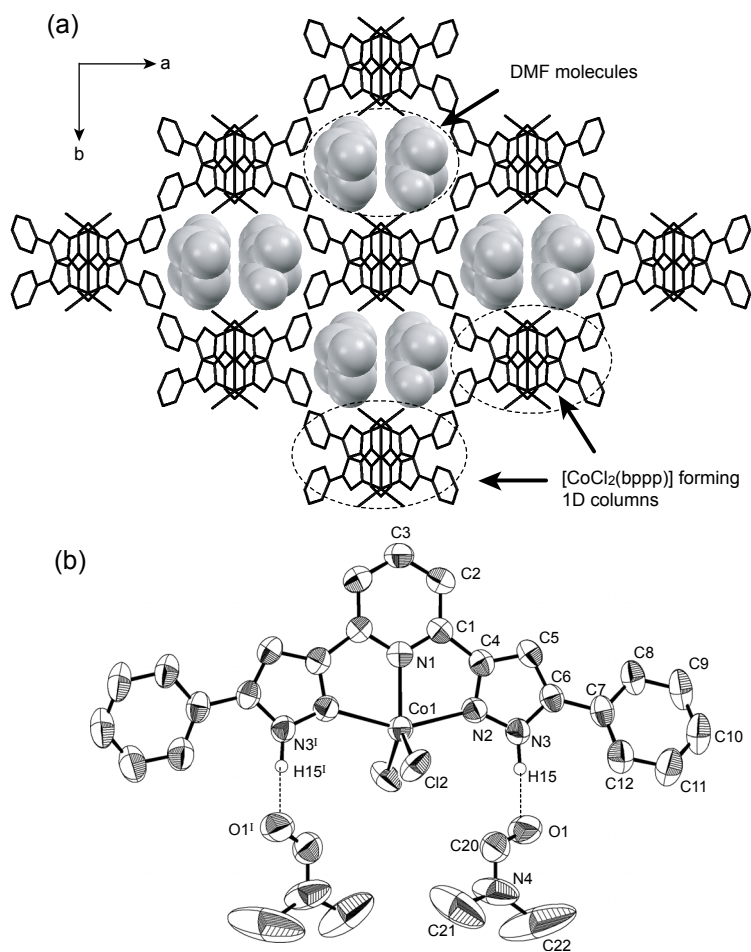


Figure 4-2-5.  $[CoCl_2(bppp)] \cdot 2DMF$  (**4a-3**) の結晶構造。(a) *c* 軸に沿って見たパッキング構造。 $[CoCl_2(bppp)]$  と包接された DMF 分子をそれぞれ stick モデル、space-filling モデルで示す。(b)  $[CoCl_2(bppp)]$  と DMF 分子の ORTEP 図。水素結合に関与しない水素原子は省略。熱振動楕円体は 50% の原子存在確率で示す。(symmetry code; 1-x, y, 1/2-z)

得られたすべての結晶において、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  (**4a**) の両親媒性が超分子構造の形成に重要な役割を果たしていた。すなわち、その疎水性部分を効率よく重ね合わせる事で 1 次元カラム構造を形成する一方、その親水性サイトをカラムの外側へと向ける事で極性分子との相互作用が可能となり、極性分子から成る 1 次元チャンネル空間を形成していた。結果として、結晶中において疎水的な部分と親水的な部分が明白に分離しつつも共存していた。また、**4a-1** と **4a-2** という擬多形が見られたことは、結晶状態において **4a** が柔軟にその集合構造を変えうる事を示している。

一方、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  はメタノール溶液中においては  $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$  として存在している (4-2-6 で後述)。にもかかわらず、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  として結晶化する理由としては、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  の分子間に **4a-1~3** において見られたような分子相互作用が働くからだと考えられる。すなわち、**4a-1~3** 結晶は  $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$  として結晶化するよりも、超分子構造を形成する  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  として結晶化した方が熱力学的に安定だと考えられる。この結果もまた、**4a** が超分子のビルディングブロックとして優れている事を示している。

#### 4-2-4. [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]の分子性結晶が示すベイボクロミック挙動

**4a-1**あるいは**4a-2H<sub>2</sub>O**の緑色粉末をアセトンあるいはアセトニトリル蒸気に数時間さらすと、緑からピンクへの色変化が見られた。ピンク色粉末をメタノール蒸気にさらす事で色は緑へと戻った (Figure 4-2-6)。この色変化が可逆的である事は拡散反射測定を行う事によって確かめた (Figure 4-2-7)。

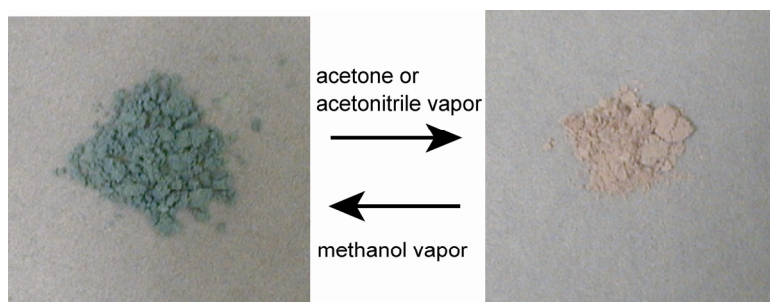


Figure 4-2-6. アセトン (またはアセトニトリル)、メタノール蒸気によって引き起こされる **4a-2H<sub>2</sub>O** のベイボクロミック挙動。

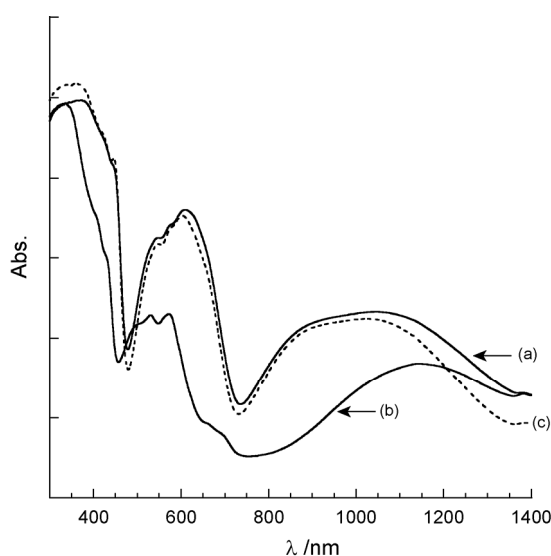


Figure 4-2-7. (a) **4a-1** 粉末 (green), (b) **4a-1** をアセトン蒸気にさらした後の粉末サンプル (**4a-1-acetone**, pink), (c) **4a-1-acetone** をメタノール蒸気にさらした後の粉末サンプル (**4a-1-methanol**, green) の拡散反射スペクトル。

**4a-1** とアセトンの相互作用についてさらに詳細に調べた。**4a-1** 粉末を一日の間隔を設けて連続的にアセトン (このサンプルを **4a-1-acetone** と略記)、メタノール (このサンプルを **4a-1-methanol** と略記)、そして再びアセトンへとさらし、それぞれの段階において粉末 X 線回折測定を行った。その結果を Figure 4-2-8 に示す。色変化に応じて明らかな XRPD パターンの変化が見られた。特に低角に強い反射が見られ、約 8°と 6°の間を可逆的にシフトした。**4a-1** における約 8°付近のピークは (0 0 2), (0 2 0), (1 0 0) 面からの反射の重ね合わせである。また、**4a-1-methanol** と **4a-1** は非常に類似したパターンを与えた。**4a-1-acetone** 及び **4a-1-methanol** の結晶構造は未知であるものの、**4a-1** の結晶構造がアセトンにさらす事によって変化し、さらにメタノールにさらす事で元の **4a-1** 構造と類似した構造へと戻った。**4a-1-acetone** の IR スペクト

ルにおいては、C=O の伸縮振動に由来する吸収が見られた (Figure 4-2-9)。これらの結果より、**4a-1** が結晶性であるにもかかわらず、構造的な柔軟性を持ち、アセトン分子を取り込み結晶構造を変化させる事が示唆された。

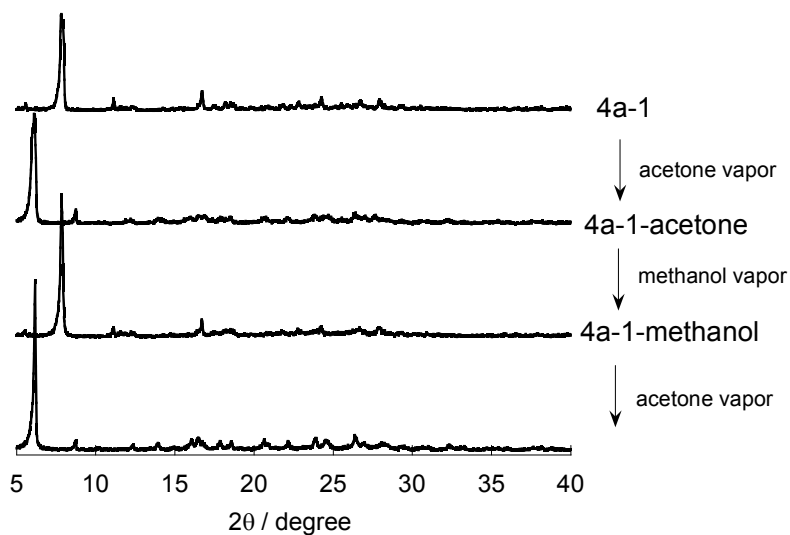


Figure 4-2-8. XRPD パターン。サンプルはそれぞれ、(a) **4a-1**, (b) **4a-1** をアセトン蒸気にさらしたサンプル (**4a-1-acetone**, pink), (c) **4a-1-acetone** をメタノール蒸気にさらしたサンプル (**4a-1-methanol**, green), (d) **4a-1-methanol** を再度アセトンにさらしたサンプル (pink)。それぞれの段階において有機溶媒蒸気への接触は1日間行った。

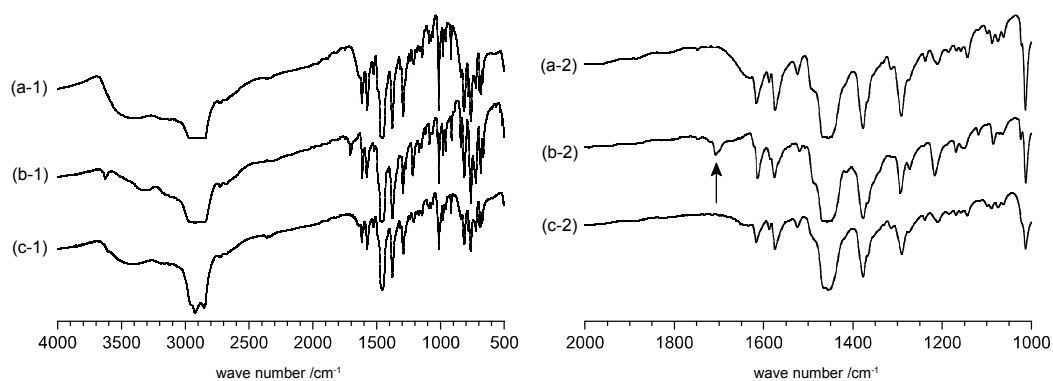


Figure 4-2-9. (a-1) **4a-1**, (b-1) **4a-1-acetone**, (c-1) **4a-1-methanol** のヌジール法で測定した IR スペクトル。また、その 1000 から 2000  $\text{cm}^{-1}$  の拡大図を(a-2), (b-2), (c-2)に示す。

#### 4-2-5. EXAFS 解析によるベイポクロミック挙動の機構解明

ベイポクロミック挙動のメカニズムとして主として 2 つの機構が存在する事を 4-1-2 で述べた。五配位構造を有する **4a** の場合には、アセトン分子が中心金属  $\text{Co}^{\text{II}}$  に弱く配位する事で配位子場が変化し、色変化するという機構が 1 つの仮説として挙げられる。この仮説を証明するためには、アセトン分子が  $\text{Co}^{\text{II}}$  に配位している様子を単結晶 X 線構造解析等で捉えるか、あるいは配位構造がアセトン取り込み前後で変化している事を実証する必要がある。前者の方法は **4a-1-acetone** の単結晶が得られなかったために断念し、後者の方法を採用する事にした。

そこで、**4a-1** 及び **4a-1-acetone** について X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、アセトン取り込み前後で配位構造に変化が起きたかどうかを明らかにする事を試みた。実験は高エネルギー加速器研究機構 (KEK)、Photon Factory の放射光源を用いて **4a-1** 及び **4a-1-acetone** サンプルの Co K 端における X 線吸収スペクトルを透過法で測定した。この吸収スペクトルに基づき、EXAFS 関数  $k^3\chi(k)$  を導き、さらにそのフーリエ変換を行った。Figure 4-2-10 にプログラム FEFF8<sup>[4-14]</sup>を用いた計算による位相補正を行った後の、**4a-1** 及び **4a-1-acetone** の EXAFS フーリエ変換スペクトルを示す。**4a-1** においては 2 Å 付近に 1 つのみのピークが見られるのに対して、**4a-1-acetone** では 2 Å 付近のピークに加え、2.5 Å 付近にもう 1 つ新たなピークが出現していた。この事実は **4a-1-acetone** の配位構造は **4a-1** の配位構造から明らかに変化している事を示している。

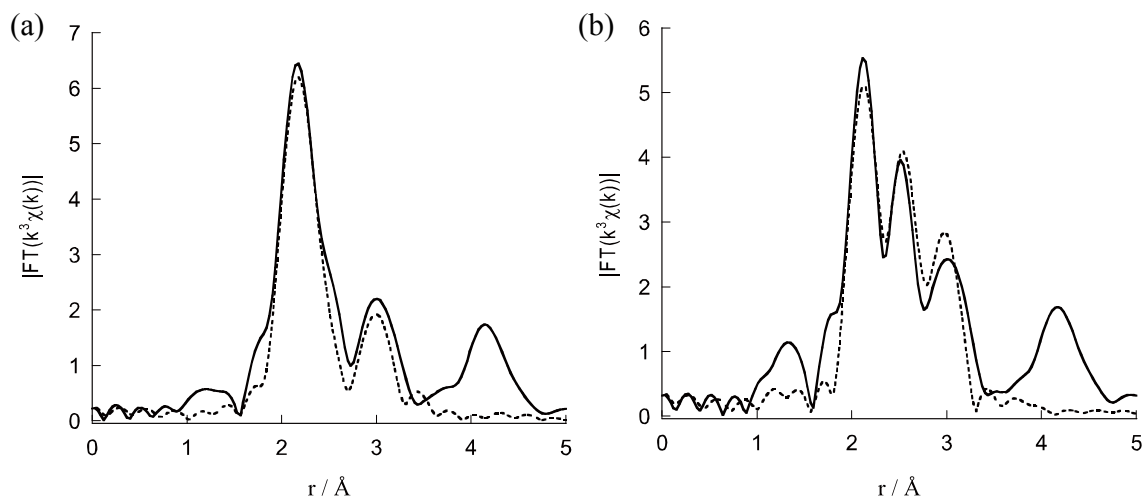


Figure 4-2-10. (a) **4a-1**, (b) **4a-1-acetone** の EXAFS フーリエ変換スペクトル (実線) とフィッティング計算結果 (点線)。

一方でこの **4a-1** の EXAFS フーリエ変換スペクトルはその単結晶 X 線構造解析結果と一致するのか、また **4a-1-acetone** の EXAFS フーリエ変換スペクトルに対応する配位構造は何か、という 2 つの疑問点が生じる。そこで、実験的に得られた EXAFS フーリエ変換スペクトルに対して、単結晶 X 線構造解析より得られた  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  の構造情報に基づき、プログラム FEFF8 によるフィッティング計算を行った。フィッティングは 1-3.5 Å の実空間でおこなった。**4a-1** サンプルの場合には、**4a-1** の単結晶構造解析より求めた Co とその他の原子との間の距離を固定して計算を行った。その結果、Figure 4-2-10 (a) に示すように、単結晶の構造解析結果に基づくフィッティング計算はよく実験値を再現した。フィッティング計算後のパラメ

ーターを Table 4-2-1 にまとめた。また、フィッティングにおいて考慮した分子モデルを Figure 4-2-11 に示す。

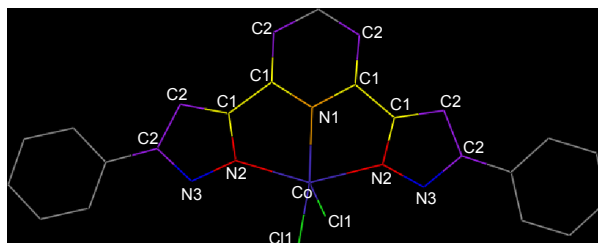
次に、**4a-1-aectone** の場合には、bPPP 配位子の座標を固定し、Co-Cl 間距離はパラメーターとした。計算の結果、Co-Cl 間距離が約 2.5 Å へと伸び、よく実験値を再現した。また、デバワイラー因子も妥当な値に収束した。得られたパラメーターを Table 4-2-2 に示す。また、Co-Cl 間の距離が伸びる事でやや混雑が解消された Co<sup>II</sup> 付近にはアセトンが存在する事が強く示唆される。さらに **4a** にアセトンの O 原子が Co へと配位した仮想的な分子[CoCl<sub>2</sub>(acetone)(bPPP)]を考えフィッティング計算を行ったところ、実験値を同様に再現する事ができた。しかし、軽元素である O の EXAFS スペクトルへの寄与は小さく、アセトンを考慮しないモデルとの差は小さかった。特に今回の系では Cl が配位子として存在するため、O 原子の存在を考慮する事は EXAFS 解析の適用可能範囲を超えていると言える。そのため、アセトンが配位している事を断言する事は出来ない。

しかし、EXAFS 解析を用いてアセトンを取り込んだ **4a-1-acetone** では Co-Cl 間の距離が **4a-1** に比べ約 0.15 Å 伸び、配位構造に大きな変化が生じている事が示された。すなわち、緑からピンクへの変化の理由は、アセトンを取り込んだ事による配位構造変化である事が確認された。

Table 4-2-1. **4a-1** へのフィッティング計算によって求められたパラメーターの値。

Path	Degeneracy	<sup>a</sup> $\Delta E_0$ / eV	<sup>b</sup> $R$ / Å	<sup>c</sup> $2\sigma^2$ / Å <sup>2</sup>
Co-N1	1	5.69881	2.07760	0.00407
Co-N2	2	5.69881	2.14340	0.00479
Co-Cl1	2	5.69881	2.30570	0.01818
Co-C1	4	5.69881	2.97170	0.01049
Co-N3	2	5.69881	3.28050	0.00246
Co-C1-N2, Co-N2-N3	4	5.69881	3.38350	0.00455

<sup>a</sup>Shift of energy origin, <sup>b</sup>Path distance, <sup>c</sup>Debye-Waller factor;  $\sigma^2$  = mean-square displacement of path distance.

Figure 4-2-11. **4a-1**, **4a-1-acetone** のフィッティング計算において考慮した構造モデル。Table 4-2-2. **4a-1-acetone** へのフィッティング計算によって求められたパラメーターの値。

Path	Degeneracy	<sup>a</sup> $\Delta E_0$ / eV	<sup>b</sup> $R$ / Å	<sup>c</sup> $2\sigma^2$ / Å <sup>2</sup>
Co-N1	1	9.75145	2.07760	0.00173
Co-N2	2	9.75145	2.14470	0.00545
Co-Cl1	2	9.75145	2.48012	0.01195
Co-C1	4	9.75145	2.98560	0.00680
Co-N3	2	9.75145	3.28050	0.00561
Co-C1-N2, Co-N2-N3	4	9.75145	3.38740	0.01199

<sup>a</sup>Shift of energy origin, <sup>b</sup>Path distance, <sup>c</sup>Debye-Waller factor;  $\sigma^2$  = mean-square displacement of path distance.

#### 4-2-6. [CoCl<sub>2</sub>(bPPP)]のソルバトクロミック挙動

**4a**·2H<sub>2</sub>O あるいは **4a**-1 はその固体状態と有機溶媒に溶けた状態では異なる色を示した。さらに溶液の色はその溶媒によって異なり、メタノール溶液では赤色を、DMF、DMSO 溶液では青色を示した (Figure 4-2-12)。このソルバトクロミック挙動を調べるために、これらの溶液の UV-vis 測定を行った。また、比較のために[Co(bPPP)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>OH (**4b**·4CH<sub>3</sub>OH) についても UV-vis 測定を行った。

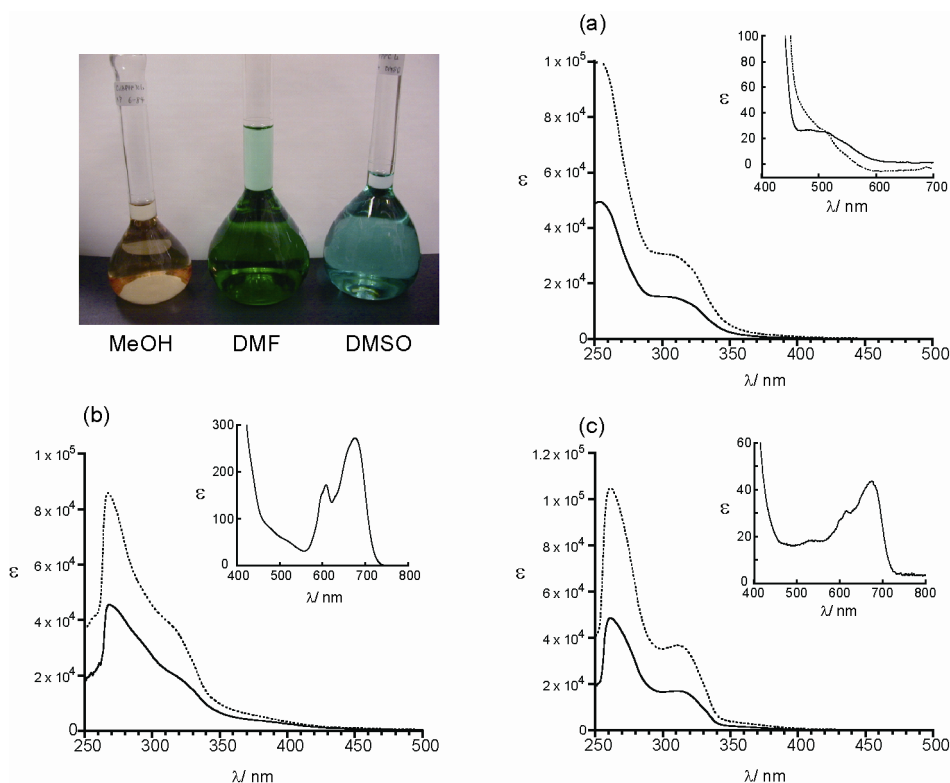
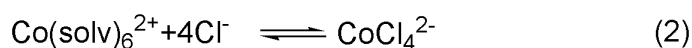
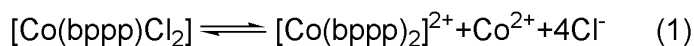


Figure 4-2-12. **4a**·2H<sub>2</sub>O (実線) 及び **4b**·4CH<sub>3</sub>OH (点線) の (a) メタノール、(b) DMF、(c) DMSO 溶媒中での紫外可視吸収スペクトル。また、それぞれの右上に可視域の拡大図を示す。

Figure 4-2-12 に示すように、**4a**·2H<sub>2</sub>O のメタノール、DMF、DMSO 溶液の吸収スペクトルの形は **4b**·4CH<sub>3</sub>OH のそれとほぼ一致していた。さらにそれぞれの溶液における **4a**·2H<sub>2</sub>O のモル吸光係数 $\epsilon$ は、**4b**·4CH<sub>3</sub>OH の $\epsilon$ のほぼ半分であった。これらの結果より、Scheme 4-2-1 式(1)に示す平衡が溶液中では存在し、その平衡がほぼ完全に右側へと偏っていると考えられる。すなわち、溶液中においては **4a** 構造ではなく、ほぼ[Co(bPPP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>として存在すると考えられる。



Scheme 4-2-1.

また系中には等量の  $\text{Co}^{2+}$  イオンと 4 倍量の  $\text{Cl}^-$  イオンが共存している。これらのイオンはさらに Scheme 4-2-1 式(2)で示す平衡状態にあると考えられる。<sup>[4-15]</sup> この平衡は溶媒に強く影響を受ける事が知られている。溶媒のアクセプター (AN) 数が大きい場合には、塩化物イオンが効率よく溶媒和され、 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  種の形成は阻害される。結果として、 $[\text{Co(solve)}_6]^{2+}$  種が生成する。対して、AN 数が小さい場合には塩化物イオンを安定に溶媒和する事が出来ず、 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  を形成する事で塩化物イオンは安定化される。メタノール、DMF、DMSO の AN 数はそれぞれ 41.3、16.0、19.3 である。<sup>[4-16]</sup> それゆえ、メタノール中では式(2)の平衡が左へ、DMF、DMSO 中では右へとシフトする。

さらに、6 配位構造を持つ  $[\text{Co(solve)}_6]^{2+}$  は 510 nm 付近に非常に弱い吸収を持ち ( $\epsilon < 10$ )、淡いピンク色を示す事が知られている。一方、4 面体構造を持つ  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  の場合には、比較的強い吸収を 667 nm 付近に持ち ( $\epsilon > 100$ )、青色を示す。実際、 $4\mathbf{a} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の DMF、DMSO 溶液は  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  の吸収とほぼ一致する 675 nm 付近に吸収を示した (Figure 4-2-12 (b),(c))。この結果より、DMF、DMSO 溶液における青色の原因は  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  だと結論付けられる。一方、 $4\mathbf{a} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のメタノール溶液は 450-550 nm の範囲にブロードな吸収を示した ( $\epsilon = ca. 30$ )。この吸収の帰属としては 2 つの化学種が考えれる。1 つは  $[\text{Co(solve)}_6]^{2+}$  であり、もう 1 つは  $[\text{Co(bppp)}_2]^{2+}$  である。前者の  $[\text{Co(solve)}_6]^{2+}$  のモル吸光係数は  $\epsilon < 10$  程度と見積もられており、 $4\mathbf{a} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  において観測された吸収としてはやや弱い。対して、 $[\text{Co(bppp)}_2]^{2+}$  は 450-550 nm の範囲にブロードな吸収を示し、そのモル吸光係数は約 20~40 である。これらの実験事実より  $4\mathbf{a} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が示す赤色は主に  $[\text{Co(bppp)}_2]^{2+}$  種に由来すると考えられる。さらに、 $4\mathbf{a} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のメタノール溶液を乾固した場合には式(1)の平衡が左へとシフトすると考えられる。これは  $\text{Co}^{2+}$  及び  $\text{Cl}^-$  イオンが溶媒和されていない裸の状態では安定に存在できないためである。この結果として緑色の  $4\mathbf{a}$  が固体では得られる。

#### 4-2-7. [CoCl<sub>2</sub>(bppp)]のゲル化挙動

**4a**·2H<sub>2</sub>O のメタノール溶液 (赤色) に水を徐々に添加していくと黄色のゲル (**4a-gel**) が添加後数十分から1時間程度して形成される (Figure 4-2-13)。同様に **4a**·2H<sub>2</sub>O の DMF、DMSO 溶液に対して水を添加した場合には、溶液の色が青からオレンジ色へと変色し、粘性が増したものの、ゲルは形成されなかった。ゲルを形成する最適な水/メタノール比を、溶かした錯体量を減らしていきながら各々の比においてサンプルが入った試験管を傾け流動が起きるかどうかで判定した。<sup>[4-10a]</sup> その結果最適な水/メタノール比は約2/1と見積もられた。また、このときの錯体濃度は10 mMであり、この濃度においては水/メタノールが1/1以下あるいは5/1以上ではゲル化しなかった。水/メタノール比が5/1以上でゲル化しなかった理由は錯体 **4a** の水への溶解度が低いためと考えられる。さらに **4a-gel** の温度変化を調べたところ、加熱によってゾル状態へと変化した。このゾルをゆっくりと冷却すると、再びゲルへと戻った。このような挙動は低分子化合物から構成されるゲルにおいて一般的に見られる挙動である。

さらに **4a-gel** の動的粘弾性測定を行った。貯蔵弾性率  $G'$  及び損失弾性率  $G''$  をそれぞれ各周波数の関数として求めた。Figure 4-2-14 に示すように、全測定範囲において  $G' > G''$  となり、**4a-gel** が高い弾性的性質を示す事が明らかとなり、ゲルである事が確かめられた。さらに貯蔵弾性率は周波数の増大とともに、少しずつ増大した。これはゲル内のネットワーク構造が周波数の増大とともに、より弾性的に応答する事を示している。

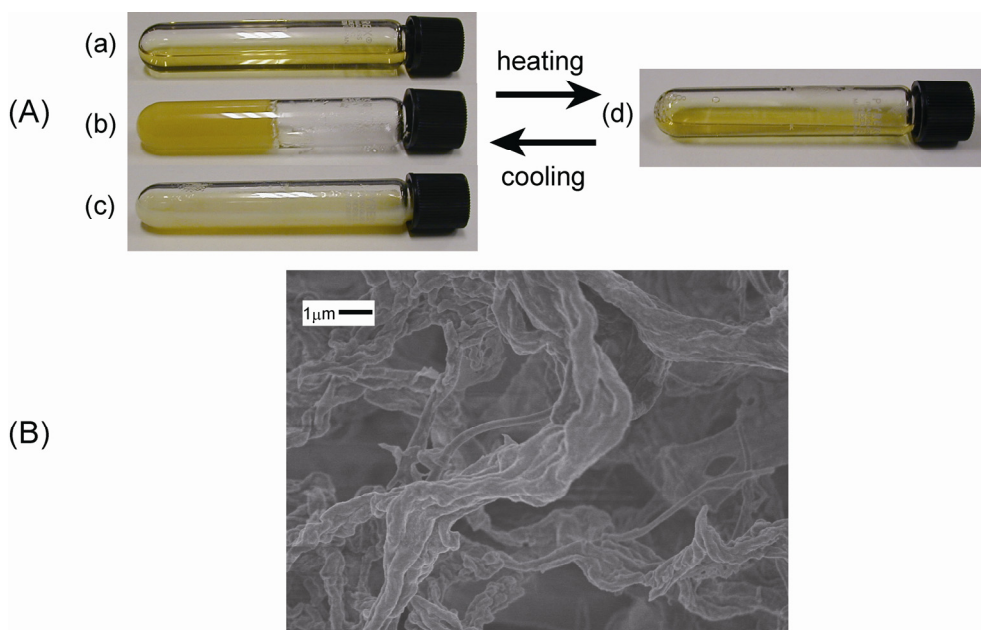


Figure 4-2-13. (A) MeOH, H<sub>2</sub>O, **4a**·2H<sub>2</sub>O 混合物 (10 mM)。 (a) MeOH/H<sub>2</sub>O=1/1 の場合 (ゾル状態), (b) MeOH/H<sub>2</sub>O=1/2 の場合 (ゲル状態), (c) MeOH/H<sub>2</sub>O=1/5 の場合 (ゾル状態), (d) **4a-gel** の加熱によるゾル化。 (B) **4a-gel** の FE-SEM 画像。

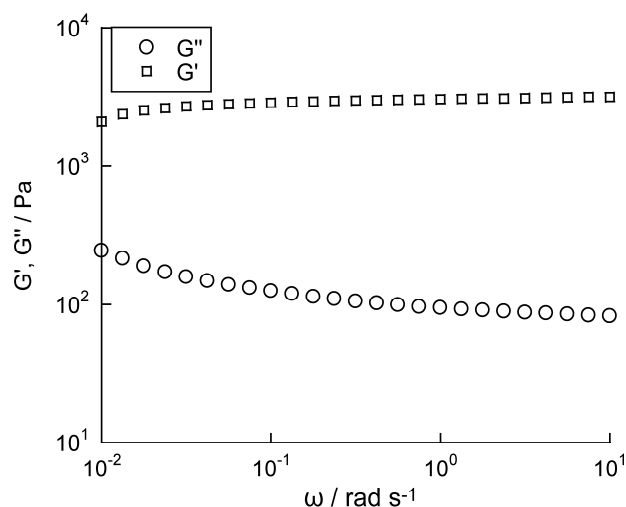
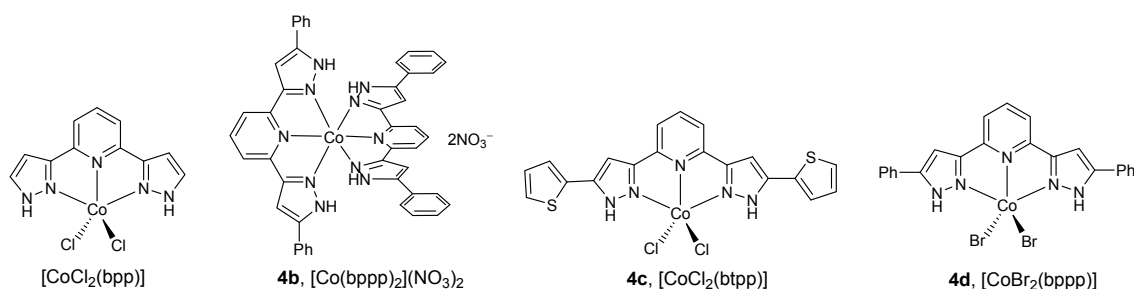


Figure 4-2-14. **4a-gel** (20 mM) の粘弾性測定結果。25°Cにて測定。

次に、**4a-gel** に対して Pt-Pd 蒸着を行い FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 観察を行った。Figure 4-2-13 に示すように、太くかつねじれたファイバーが 3 次的に連結した構造が見られた。この結果は単核錯体 **4a** を含むメタノール溶液に水を加えた事によって、3次元ネットワーク構造を形成した事を示している。一方で、ゲル中での3次元網目骨格はどのようにして形成されているのかという疑問も生じる。基本的には金属錯体がゲル中で集積する事によってゲル骨格を形成していると考えられる。しかし、メタノール溶液中では $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ と $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$ の平衡状態にあるので、メタノールに水を添加して得られたゲル中においても、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ と $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$ の2つの金属錯体種が混在していると考えられる。このうち、どちらがゲル骨格の形成に積極的に関与しているかを実際に調べる事は難しい。これはゲル中では金属錯体の同定に用いる一般的な分光測定が使えないためである。蛍光 XAFS による配位構造解析も検討したが、配位構造の評価に耐えうるデータは得られなかった。そこで、4-2-8 では種々の類似錯体を合成し、これらと**4a**との比較検討を行った。さらにこの結果を踏まえ4-2-9ではゲル化のメカニズムについて考察する。

#### 4-2-8. 類似錯体との比較

**4a** はそれ自身の自己集合によって、分子性結晶やゲルといった柔軟な超分子集合体を形成した。この過程においては **4a** の構造のどの部分が、このような柔らかい超分子形成に寄与したのかという点に興味を持たれる。そこで、**4a** と類似構造を持つ単核錯体を合成し、比較検討する事とした。すでに報告されている  $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  に加え、3 種の新規単核錯体、 $[\text{Co}(\text{bPPP})_2](\text{NO}_3)_2$  (**4b**)、 $[\text{CoCl}_2(\text{btp})]$  (**4c**,  $\text{btp} = 2,6\text{-bis}(5\text{-(2-thienyl)-3-pyrazolyl-pyridine})$ )、 $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})]$  (**4d**) を合成し、これらがベイボクロミズム、ゲル化挙動を示すかどうか検討した。



Scheme 4-2-2. **4a** の類似錯体。

$[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  は既報に従い合成した。<sup>[4-12]</sup>  $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  は **4a** と同じ 5 配位構造と平面構造を持つ。しかし、bpp は bPPP には存在する 2 つのフェニル基が欠如している。様々な条件を検討したものの、 $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  はベイボクロミズムもゲル化も示さなかった。 $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  の結晶構造を Figure 4-2-15 に示す。結晶状態においては、 $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  は 1 次元カラム構造というよりも 2 次元シート構造を形成している。このため、ゲストを包接するための 1 次元チャンネル空間が存在せず、ゲスト分子は結晶構造に含まれない。1 次元チャンネル空間を有さない事が  $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  がベイボクロミック挙動を示さなかった主要因と考えられる。さらに、1 次元チャンネル空間の形成には bPPP の末端フェニル基が重要な役割を担っている事が示された。このフェニル基の欠如がゲル化能の喪失にもつながっている。すなわち、フェニル基の欠如のために疎水性と平面的構造が **4a** に対して弱まっている。この結果からは錯体の分子構造において疎水性と親水性の双方を適切に発現させる事がゲル化能発現のために重要である事が示唆される。

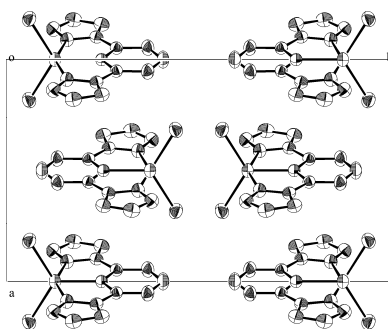


Figure 4-2-15. *c* 軸方向から見た  $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$  の結晶構造。

$[\text{Co}(\text{bPPP})_2](\text{NO}_3)_2$  (**4b**) の合成は次のようにして行った。BPPP と  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のモル比 2:1 の混合物を

MeOH に溶かし、一時間還流した後、溶媒を留去するとオレンジ色粉末が得られる。このオレンジ色粉末を再度メタノールに溶かし、この溶液にゆっくり THF を拡散させることで、単結晶  $[\text{Co}(\text{bppp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{MeOH}$  (**4c**·4MeOH) を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$  は 6 配位  $\text{Co}^{\text{II}}$  に対して、三座 **bppp** 配位子が 2 つ垂直に配位しており、全体として **4a** におけるような平面性は欠いていた。**4b**·4CH<sub>3</sub>OH の結晶構造では、**4b** 間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用が有効に発現し Figure 4-2-16 に示すような 2 次元シートが形成されている。この 2 次元シート構造はチャンネルのゲスト包接空間の形成や **4a**-gel で見られたようなファイバー構造の形成には不利と考えられる。**4b** においてはピラゾール環の NH 基由来の水素結合サイトが 4 つ存在する。しかしこれらは離れて存在しているために、効率的に親水性を発現するには至らないと考えられる。さらに、これらの NH 基の半分はカウンターアニオンである硝酸イオンとの水素結合のために使われていた。これらの理由から **4b** は柔軟性を持つ超分子形成には向かないと考えられる。実際、**4b**·4CH<sub>3</sub>OH はベイズクロミズムもゲル化も示さなかった。

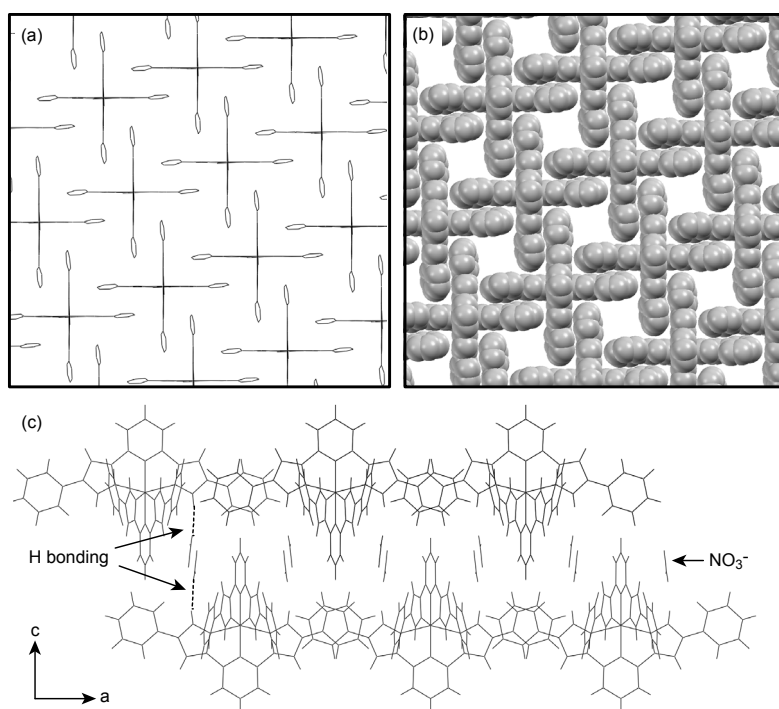


Figure 4-2-16. c 軸方向から見た **4b**·4CH<sub>3</sub>OH の結晶構造。(a) stick モデル (b) space-filling モデル。(c) NH と硝酸イオン間の水素結合を介した 2D シートのスタッキングの様子。

また、**bppp** とよく似た配位子として **btp**p (2,6-bis(5-thienyl-3-pyrazolyl)pyridine) を新規に合成した。**Btp**p は **bppp** における末端フェニル基をチエニル基へと交換した構造を持つ。**Btp**p と  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  との反応により、ややくすんだ緑色粉末を得た。元素分析、拡散反射測定により、この緑色粉末は  $[\text{CoCl}_2(\text{btp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4c**·2H<sub>2</sub>O) であると同定された。さらにこの **4c**·2H<sub>2</sub>O の MeOH 溶液に貧溶媒を拡散する事で、いくつかの青色結晶が得られた。それぞれ単結晶 X 線構造解析を行ったところ、いずれにおいても  $[\text{CoCl}_2(\text{btp})]$  構造は見られず、 $[\text{Co}(\text{btp})_2]^{2+}$  と  $\text{CoCl}_4^{2-}$  の塩として存在していた。貧溶媒としてジメトキシエタンを用いた際に得られた単結晶  $[\text{Co}(\text{btp})_2][\text{CoCl}_4] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DME}$  (**4c**-1) 中での  $[\text{Co}(\text{btp})_2]^{2+}$  と  $\text{CoCl}_4^{2-}$  の構造を Figure

4-2-17 に示す。また、 $[\text{CoCl}_2(\text{btpp})]$ もその溶液の色から、メタノール溶液中では $[\text{Co}(\text{btpp})_2]^{2+}$ として存在すると考えられたが、 $[\text{Co}(\text{btpp})_2]^{2+}$ のメタノール溶液に水を添加してもゲル化しなかった。

$[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$  (**4a**) の場合には、溶液中で主に $[\text{Co}(\text{bPPP})_2]^{2+}$ として存在するにもかかわらず $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ として結晶化する理由として、超分子構造を形成する事で安定化する事を理由として考えた。一方、 $[\text{CoCl}_2(\text{btpp})]$ が $[\text{Co}(\text{btpp})_2]^{2+}$ と  $\text{CoCl}_4^{2-}$ の塩として結晶化した事実は、 $[\text{CoCl}_2(\text{btpp})]$ には超分子形成による安定化が起きない事を示唆する。

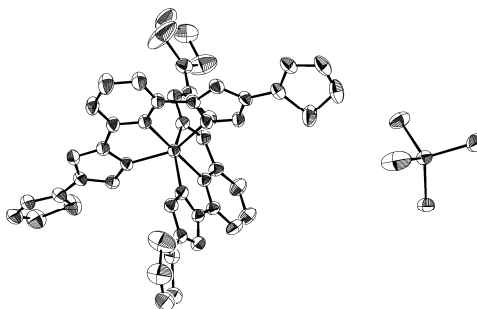


Figure 4-2-17. **4c-1** における $[\text{Co}(\text{btp})][\text{CoCl}_4]$ 構造の ORTEP 図。水素原子は省略。熱振動楕円体は 50%の原子存在確率で示す。

bPPP 配位子と  $\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  とをモル比 1/1 の条件で反応させた場合には、やや灰色味を帯びた緑色粉末 $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**4d**·1.5 $\text{H}_2\text{O}$ ) が得られた。 $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  はベイポクロミック挙動、ゲル化挙動の双方を示した。 $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})]$ は **4a** における Cl を Br に交換した以外は全く **4a** と同じ構造を有している。さらに MeOH/THF 混合溶媒より再結晶する事で得た $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})] \cdot 2\text{THF}$  について単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、結晶中において $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})]$ は **4a-1**, **4a-2**, **4a-3** に見られたような 1 次元カラム構造を形成し、それらがさらに集積する事で 1 次元チャンネル空間を含む超分子構造を形成していた (Figure 4-2-18)。そのチャンネル空間の内部には THF が包接されていた。

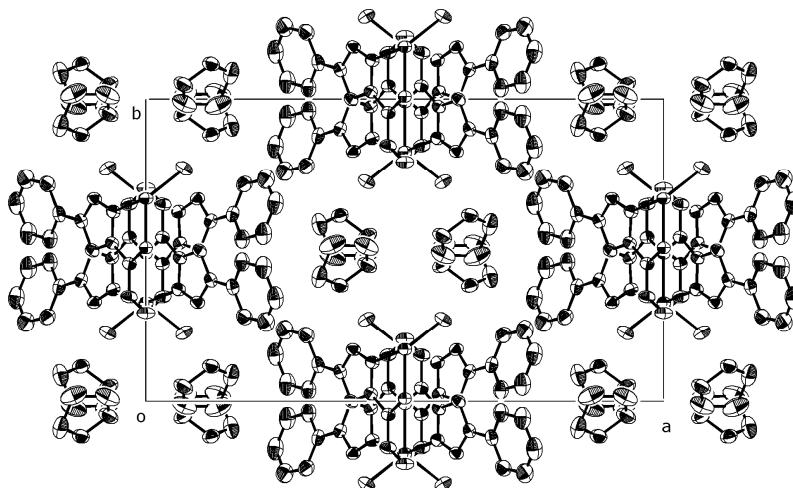


Figure 4-2-18. *c* 軸方向から見た $[\text{CoBr}_2(\text{bPPP})] \cdot 2\text{THF}$  の結晶構造。水素原子は省略。熱振動楕円体は 50%の原子存在確率で示す。

これらの類似錯体との比較より、**4a** は非常にシンプルな構造ではあるものの、超分子形成に非常に有効な構造を有している事が明らかとなった。すなわち、**4a**あるいは同形構造を持つ**4d**はその平面構造のスタック、水素結合サイトを有効に活用して、超分子構造を形成する。これに対して **4a** の構造を少し変化した誘導体は結晶中で分子間相互作用を有効に働かせることができなかった。例えば **4c** は明確な分子間相互作用を持たない錯塩 $[\text{Co}(\text{btp})_2][\text{CoCl}_4]$ として結晶化した。以上の結果から、**bppp** あるいはその誘導体を **L** と表記したとき、これらの配位子からなる  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体は溶液中では $[\text{ML}_2]^{2+}$ として存在し、結晶として析出する場合に2つのルートが存在すると考えられる。1つは $[\text{ML}_2][\text{CoCl}_4]$ として析出するルートであり、もう1つは $[\text{MCl}_2\text{L}]$ として析出するルートである。この2つのルートは競争関係にあり、分子間相互作用が効果的に働く場合には $[\text{MCl}_2\text{L}]$ が生成し、さらにこれが集積する事で超分子構造を形成する。一方、分子間相互作用があまり顕著でない場合には、溶液中での状態と同じく、 $[\text{ML}_2][\text{CoCl}_4]$ として析出すると考えられる。

#### 4-2-9. ゲル化のメカニズム

ゲル中では、その色やメタノール溶液中での状態からの類推により、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ と $[\text{Co}(\text{bPPP})_2]^{2+}$ の混合状態にある事が示唆される。しかし、これらの存在比率、これらのどちらがゲル化に寄与しているのかを決定する事は困難であった。一方で、別途合成した $[\text{Co}(\text{bPPP})_2](\text{NO}_3)_2$  (**4c**) はゲル化能を示さなかった。このことから、少なくとも $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ の存在がゲル形成に大きく寄与すると考えられる。一方、結晶形成について考えると、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ はメタノール溶液中では主に $[\text{Co}(\text{bPPP})_2]^{2+}$ として存在するにもかかわらず $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ として結晶化する。この理由として、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ 分子間に分子相互作用が働くことで、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ 構造が安定化する事がその単結晶構造解析及び類似錯体との比較から示唆された。このような超分子形成による $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ の安定化がゲル中においても発現したことが、ゲル化の1つの原因として考えられる。すなわち、メタノール溶液ではほぼ $[\text{Co}(\text{bPPP})_2]^{2+}$ として存在していたものが、水を加えた事によって Scheme 4-2-1 式(1)の平衡が左に傾き、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ 種が生成、さらに $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ が超分子構造を形成してゲル化したものと考えられる。これは逆に、ゲル化によって $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ 構造が安定化されたとも言える。また、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ は両親媒性構造を持つ。両親媒性分子は水の存在下ラメラ構造やミセル構造などの超分子構造を形成する事はよく知られている。また、両親媒性分子は優れたヒドロゲル化剤としても知られている。<sup>[4-17]</sup> これらの背景を踏まえると、 $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ が一種のヒドロゲル化剤として機能しゲルを形成したと考える事は比較的合理的な考えである。

また、多くの金属錯体型ゲル化剤が大型の柔軟官能基を導入する事で始めてゲル化能を示すのに対して、bPPP 配位子はアルキル鎖やオリゴエーテル鎖といったような柔軟官能基を有さない。この点で $[\text{CoCl}_2(\text{bPPP})]$ あるいは $[\text{Co}(\text{bPPP})_2]^{2+}$ 種から成る水/メタノール混合溶液がゲル化した事は興味深い。すなわちこの結果は、たとえ分子自身が剛直でシンプル構造であっても、それらが分子間相互作用により集積化した構造は柔軟性を持ちうる事を示している。

## 4-2-10. 実験

bpp (2,6-bis(3-pyrazolyl)pyridine) 及び $[\text{Co}(\text{bpp})\text{Cl}_2]$ は既報に従って合成した。<sup>[4-12]</sup>

**2,6-bis(5-phenyl-3-pyrazolyl)pyridine (bPPP).**<sup>[4-13]</sup> THF/DMSO 混合溶媒中でのアセトフェノンと dimethyl 2,6-pyridinedicarboxylate のクライゼン縮合反応により合成した 2,6-bis(1'-phenyl-1',3'-dioxopropyl)pyridine (6.8 g, 18.3 mmol) とヒドラジン1水和物 (2.3 g, 46 mmol) をエタノール (150 ml) に溶かし、3時間加熱還流する。その後室温まで冷ましたのち、淡い黄色溶液を蒸発乾固する。得られた粗生成物をクロロホルム、メタノール、水にてよく洗うと、bPPP $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O の白色粉末が得られる。(5.5 g, 83% yield). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm): 13.59 (s, 2H), 8.03 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.91 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 7.82 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.45 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 7.34 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H). Anal. Calc. for C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O: C, 69.16; H, 5.30; N, 17.53%. Found: C, 69.11; H, 5.07; N, 17.53%. また、熱エタノール溶液から再結晶を行う事で、bPPP $\cdot$ CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH の単結晶が得られる。Anal. Calc. for C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O: C, 73.33; H, 5.66; N, 17.10%. Found: C, 73.32; H, 5.79; N, 17.38%.

**[CoCl<sub>2</sub>(bPPP)] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (4a $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O):** CoCl<sub>2</sub> $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (1.2 g, 5.0 mmol) と bPPP $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (1.75 g, 4.8 mmol) をメタノール (100 ml) に溶かし、一時間加熱還流する。その後室温まで冷やした後、溶媒を留去する。得られた組成物をアセトンで素早く洗浄したのち、風乾する。4a $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O の緑色粉末が得られる。(1.77 g, 73% yield). Anal. Calc. for CoC<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O: C, 54.03; H, 3.75; N, 13.70%. Found: C, 54.29; H, 3.76; N, 13.63%.

**[CoCl<sub>2</sub>(bPPP)] $\cdot$ 2CH<sub>3</sub>OH $\cdot$ CH<sub>3</sub>CN (4a-1):** 4a $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O のメタノール溶液に室温でアセトニトリルをゆっくり拡散させる事で、青緑色結晶が得られる。主成分は 4a-1 であるが、時に 4a-2 が混在して得られる。Anal. Calc. for C<sub>54</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (4a-1): C, 54.19; H, 4.72; N, 14.04%. Anal. Calc. for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (4a-2): C, 50.83; H, 3.94; N, 13.68%. Found: C, 52.87; H, 4.08; N, 14.00%.

**[CoCl<sub>2</sub>(bPPP)] $\cdot$ 2DMF (4a-3):** 4a $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (27 mg) の DMF (6 ml) 溶液に *t*-butyl alcohol を 30 °C でゆっくり拡散させる事で、青緑結晶[CoCl<sub>2</sub>(bPPP)] $\cdot$ 2DMF が得られる。(14 mg, 43% yield). Anal. Calc. for CoC<sub>29</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 54.47; H, 4.89; N, 15.33%. Found: C, 54.21; H, 5.01; N, 15.09%.

**[Co(bPPP)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $\cdot$ 4CH<sub>3</sub>OH (4b $\cdot$ 4CH<sub>3</sub>OH):** Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (0.33 g, 1.1 mmol) と bPPP $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (0.81 g, 2.2 mmol) をメタノール (80 ml) に溶かし、一時間加熱還流する。その後室温まで冷やし、反応溶液をろ過した後、溶媒を留去する。得られた粗生成物をアセトン、水にてよく洗う。[Co(bPPP)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O のオレンジ色粉末が得られる。(0.739 g, 74% yield). Anal. Calc. for CoC<sub>46</sub>H<sub>34</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub> $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O: C, 54.28; H, 4.56; N, 16.51%. Found: C, 54.43; H, 4.35; N, 17.22%. このオレンジ粉末をメタノールに再度溶かし、THF をゆっくり拡散させる事によって、[Co(bPPP)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $\cdot$ 4CH<sub>3</sub>OH の単結晶が得られる。Anal. Calc. for CoC<sub>50</sub>H<sub>50</sub>N<sub>12</sub>O<sub>10</sub>: C, 57.86; H, 4.86; N, 16.19%. Found: C, 57.94; H, 5.30; N, 14.94%.

**Btpp (2,6-bis(5-(2-thienyl)-3-pyrazolyl)pyridine:** 2,6-bis(1'-(2-thienyl)-1',3'-dioxopropyl)pyridine を 2-acetylthiophene (5.60 g, 44 mmol) と dimethyl 2,6-pyridinedicarboxylate (4.33g, 22 mmol) とのクライゼン縮合反応により合成した後、2,6-bis(1'-(2-thienyl)-1',3'-dioxopropyl)pyridine をヒドラジン1水和物 とともにエタノール (150 ml) に加え、3時間加熱還流する。その後室温まで冷まし、沈殿してくる淡い黄色粉末をろ取する。粗生成物をメタノール、クロロホルムで洗う。(5.5 g, 66% yield). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm) for 2,6-bis(1'-(2-thienyl)-1',3'-dioxopropyl)pyridine: 13.57 (s, 2H), 8.22 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 8.02 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.93 (dd,  $J$  = 4.0, 1.0 Hz, 2H), 7.71 (dd,  $J$  = 5.0, 1.0 Hz, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.24 (dd,  $J$  = 5.0, 4.0 Hz, 2H). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  in ppm) for 2,6-bis(5-(2-thienyl)-3-pyrazolyl)pyridine: 13.56 (s, 2H), 8.03 (br, 1H), 7.83 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 7.50-7.48 (m, 4H), 7.40 (br, 2H), 7.14 (br, 2H).

**[CoCl<sub>2</sub>(btp<sub>p</sub>)]·2H<sub>2</sub>O (4c·2H<sub>2</sub>O)**: CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1.09 g, 4.58 mmol) と btp<sub>p</sub>·2H<sub>2</sub>O (1.71 g, 4.62 mmol) をメタノール (100 ml) に溶かし、一時間加熱還流する。その後室温まで冷やした後、溶媒を留去する。得られた組成物をアセトンで素早く洗浄したのち、風乾する。**4c·2H<sub>2</sub>O** の緑色粉末が得られる。(1.98 g, 80% yield)。Anal. Calc. for CoC<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 42.16; H, 3.17; N, 12.94 %. Found: C, 42.36; H, 3.33; N, 12.69%. また、**4c·2H<sub>2</sub>O** のメタノール溶液にジメキシエタン (DME) をゆっくり拡散させることによって単結晶[Co(btp<sub>p</sub>)<sub>2</sub>][CoCl<sub>4</sub>]·3MeOH·2DME (**4c-1**) が得られる。

**[Co(bpp<sub>p</sub>)Br<sub>2</sub>]·1.5H<sub>2</sub>O (4d·1.5H<sub>2</sub>O)**: CuBr<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (0.72 g, ca. 2.2 mmol) と bpp<sub>p</sub> (0.80 g, 2.2 mmol) をメタノール (70 ml) に溶かし、一時間加熱還流する。その後室温まで冷やした後、溶媒を留去する。得られた組成物をアセトンで素早く洗浄したのち、風乾する。**4d·1.5H<sub>2</sub>O** の緑色粉末が得られる。(1.04 g, 77% yield)。Anal. Calc. for CoC<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>1.5</sub>Br<sub>2</sub>: C, 45.35; H, 3.31; N, 11.50 %. Found: C, 45.73; H, 3.39; N, 10.63%. **4d·1.5H<sub>2</sub>O** をメタノールに溶かし、室温にて THF をゆっくりと拡散させる事によって、[CoBr<sub>2</sub>(bpp<sub>p</sub>)]·2THF の単結晶が得られる。

[単結晶 X 線構造解析]

測定は全て -120°C で行った。btp<sub>p</sub>·EtOH, **4a-1**, **4a-2**, **4a-3**, **4b·4CH<sub>3</sub>OH**, **4c-1**, **4d·2THF** の構造解析結果のまとめを Table 4-2-3, 4-2-4 に示す。

[XAFS 測定]

XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (PF) ビームライン BL-9C にて透過法で行った。入射ビームは Si(111)二結晶モノクロメータを用いて単色化したものを用いた。測定は 7200 eV から 8800 eV の範囲で室温にて行った。測定データからの EXAFS スペクトルの抽出はプログラム IFEFFIT, Athena を用いた。<sup>[4-18]</sup> また、EXAFS フーリエ変換スペクトルへのフィッティングは  $r = 1-3.5 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で、プログラム FEFF8, IFEFFIT, Artemis<sup>[4-14,4-18]</sup> を用いて行った。解析においては EXAFS 関数の  $\Delta E_0$  シフトをすべてのパスにおいて一定とした後、最適化した。amplitude reduction factor,  $S_0^2$  は 0.9 に固定した。**4a-1** へのフィッティングにおいては、Co と原子間の距離は単結晶 X 線構造解析結果に基づく値に固定し、Debye-Waller 因子は独立に最適化した。同様に、**4a-1-acetone** へのフィッティングにおいては、Co と bpp<sub>p</sub> 配位子を構成する原子間の距離は単結晶 X 線構造解析結果に基づく値に固定し、Co-Cl 間距離及びそれぞれの原子における Debye-Waller 因子は独立に最適化した。

Table 4-2-3. bppp-EtOH, **4a-1**, **4a-2**, **4a-3**, **4b-4CH<sub>3</sub>OH**, **4c-1**, **4d-2THF** の結晶学的データ、実験データのまとめ。

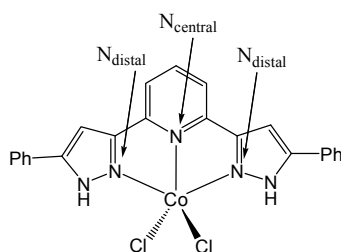
Compound	bppp-EtOH	<b>4a-1</b>	<b>4a-2</b>	<b>4a-3</b>	<b>4b-4MeOH</b>	<b>4c-1</b>	<b>4d-2THF</b>
Formula	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O	C <sub>54</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>50</sub> CoN <sub>12</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	409.48	1196.77	566.34	639.44	1037.95	1286.95	639.44
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /a	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /a	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/c	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> /a	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> / Å	7.116 (1)	11.0551 (3)	10.2680 (4)	20.183 (2)	12.533 (5)	11.9401 (2)	21.6893 (8)
<i>b</i> / Å	30.702 (4)	22.1268 (5)	10.7508 (4)	13.4827 (9)	= <i>a</i>	23.1122 (6)	12.6693 (5)
<i>c</i> / Å	9.625 (1)	22.1268 (5)	12.3209 (7)	11.3865 (7)	35.037 (5)	21.7250 (7)	11.2507 (5)
$\alpha$ / °	90	90	71.085 (1)	90	90	90	90
$\beta$ / °	92.476 (5)	95.682 (1)	88.810 (1)	94.416 (2)	90	103.9175 (7)	93.218 (1)
$\gamma$ / °	90	90	84.788 (1)	90	90	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2100.6 (5)	5421.7 (2)	1281.3 (1)	3089.2 (4)	5521 (3)	5819.3 (3)	3086.7 (2)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4	4	4
<i>T</i>	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)	153 (2)	<b>153 (2)</b>	153(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	0.082	0.87	0.910	0.767	0.38	0.954	3.181
<sup>a</sup> GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.777	0.897	1.051	1.028	1.215	1.072	0.998
<sup>b</sup> <i>R</i> 1 [on <i>F</i> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0743 (1796)	0.0554 (6539)	0.0269 (5542)	0.0584 (2718)	0.1251 (2358)	0.0755 (11371)	0.0328 (2144)
<sup>c</sup> <i>wR</i> 2 (on <i>F</i> <sup>2</sup> , all data)	0.0743 (1796)	0.1400 (12343)	0.0739 (5831)	0.2034 (5509)	0.3880 (4952)	0.2298 (18735)	0.0990 (3503)

<sup>a</sup>GOF =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \right\}^{1/2}$  (*n*, number of reflections, *p*, total number of parameters refined), <sup>b</sup>*R*1 =  $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ , <sup>c</sup>*wR*2 =  $\left\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right\}^{1/2}$ .

Table 4-2-4. 単結晶 X 線構造解析に基づく[CoX<sub>2</sub>(bppp)] (X = Cl, Br) 及び類似錯体における一部の結合長、角度。

parameter	4a-1	4a-2	4a-3	4d·2THF	<sup>a</sup> [CoCl <sub>2</sub> (bpp)]
Co-N <sub>central</sub>	2.077 (3), 2.074 (3)	2.074 (1)	2.068 (3)	2.067 (3)	2.067 (3)
Co-N <sub>distal</sub>	2.145 (3), 2.143 (3), 2.158 (3), 2.180 (3)	2.147 (1), 2.161 (1)	2.1810 (19)	2.212 (2)	2.141 (2)
Co-X	2.306 (1), 2.313 (1), 2.286 (1), 2.285 (1)	2.2783 (4), 2.2963 (4)	2.2716 (6)	2.4138 (4)	2.302 (1)
X-Co-X	107.01 (4), 111.62 (5)	121.90 (1)	117.59 (5)	116.67 (3)	120.6 (1)

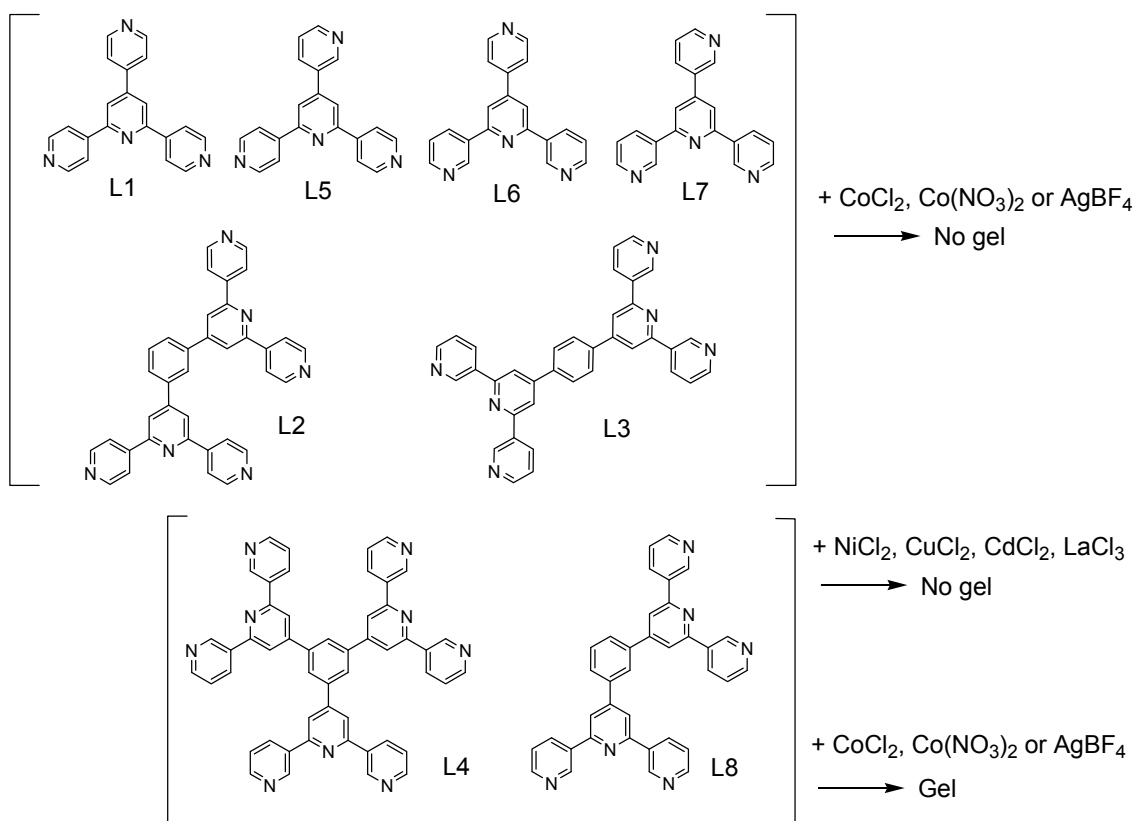
<sup>a</sup> 参考文献[4-12]より抜粋。



### 4-3. オリゴピリジンと金属イオンの自己集合によって形成されるゲル

#### 4-3-1. 導入

剛直な配位子と金属イオンの自己集合を利用してゲルを構築する事ができれば、金属錯体ゲルの簡便な合成ルートを確認し、金属錯体ゲルのさらなる発展につながる。一方、2-3節で述べたように、柔軟官能基を持たない **L4** 配位子は  $\text{Co}^{\text{II}}$ 、 $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンとの組み合わせによりゲル化した。そこで、4-3節では Scheme 4-3-1 に示すようなその他のオリゴピリジン配位子と種々の金属イオンとの自己集合によってもゲルが形成できるかどうかを検討した。その結果、配位子 **L4** のほかに **L8** を用いた場合に、 $\text{Co}^{\text{II}}$ あるいは  $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンとの組み合わせによってゲル化する事が確認された。



Scheme 4-3-1.ゲル形成を検討したオリゴピリジンと金属塩の組み合わせ。

### 4-3-2. ゲル形成

ゲル形成は、配位子のクロロホルム/メタノール=4/1 混合溶液と金属塩 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgBF}_4$ ) のクロロホルム/メタノール=1/4 混合溶液を 1:1 (v/v) の比で混ぜ、一日室温にて静置した後、この混合物を含む試験管を傾け流動が起きるかどうかで判定した。その結果、Scheme 4-3-1 に示すようなオリゴピリジン配位子のうち、**L4**, **L8** の場合にゲル化した。これ以外の配位子の場合には沈殿が生じるのみであり、全くゲル化は進行しなかった。さらに **L4**, **L8** の場合には、 $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  との組み合わせも調べたが、これらの場合にはゲル化は見られなかった。**L4**, **L8** の共通点として、3,2':6',3"-terpyridine 骨格を複数持つ事が特徴である。**L6**, **L7** も 3,2':6',3"-terpyridine 骨格を1つ有するがゲル化はしなかった。また、**L3** も 3,2':6',3"-terpyridine 骨格を2つ有するがゲル化しなかった。これらより、ゲル化するためには、配位子構造に 3,2':6',3"-terpyridine 骨格が複数個存在し、なおかつそれらが適切に配置している事が重要だと考えられる。また、配位子が大きくなるにつれゲル化したことは、配位子そのものにある程度柔軟性が生じる事や、配位子が $\pi$ -スタックによって集積する事がゲル化に寄与している可能性も考えられる。

さらに、**L8** 配位子についてゲル化機構を詳細に調べた。まず種々の配位子/金属イオン比でサンプルを作成し、一日室温にて静置した後、バイアル瓶を傾けて流動が起こるか調べた。その結果、ゲル形成には適切な配位子/金属イオン比が存在した。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の場合には、ゲル作成後一日経過した時点では、M/L 比が 1/8~1/1 の広範囲に渡ってゲル化した (Figure 4-3-1)。一方、これらのゲルをさらに1週間静置すると、M/L 比が 1/8, 1/4 のサンプルでは白沈が生じ、ゾル化した。また、M/L 比が 1/3, 1/2.5 のサンプルにおいてもわずかではあるが、流動が見られた。一方、M/L 比が 1/2, 1/1.33, 1/1 のサンプルではゲル状態を保ち、さらに一週間静置してもゲル構造は保たれた。また、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  との組み合わせについても同様に調べた。この場合、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と比べてより低濃度で、また M/L 比が 1/8~1/3 の広範囲でゲル化した (Figure 4-3-1)。また、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  の場合には形成したゲルは安定でそのまま数週間静置しても何の変化もなかった。 $\text{AgBF}_4$  との組み合わせの場合には、M/L 比が 1/3~1/2 の範囲でゲル化した (Figure 4-3-1)。また、この場合も時間経過によるゲル形状の変化は見られなかった。

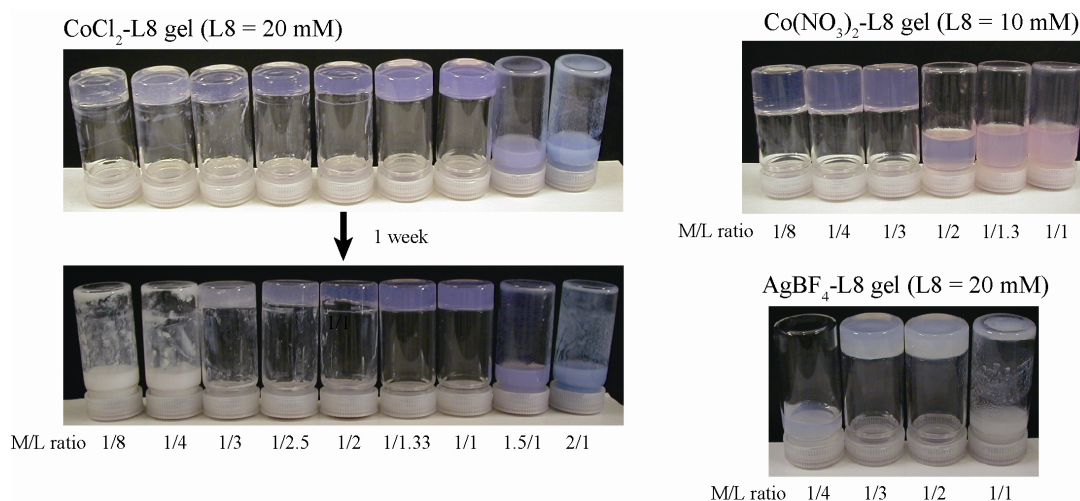


Figure 4-3-1. M/L 比の変化に伴う、ゾル/ゲル転移。

次に動的粘弾性測定を行った。**L8-CoCl<sub>2</sub>**ゲル、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**ゲル、**L8-AgBF<sub>4</sub>**ゲル、における M/L 比はそれぞれ 1/1, 1/3, 1/2 である。また、測定装置のサンプルホルダーの関係上、サンプルホルダーにまだゲル化していないサンプルを流し込み装置内でゲル化させる必要があった。しかし、溶媒がクロロホルム/メタノールの混合溶媒であるため、常温では徐々に揮発してしまう。そこで、粘弾性測定においてはゾル状態のサンプルをセットし、1時間だけ静置してゲル化させた後に、測定を開始した。どの場合も  $G' > G''$  となる gel-like な挙動を示した (Figure 4-3-2)。

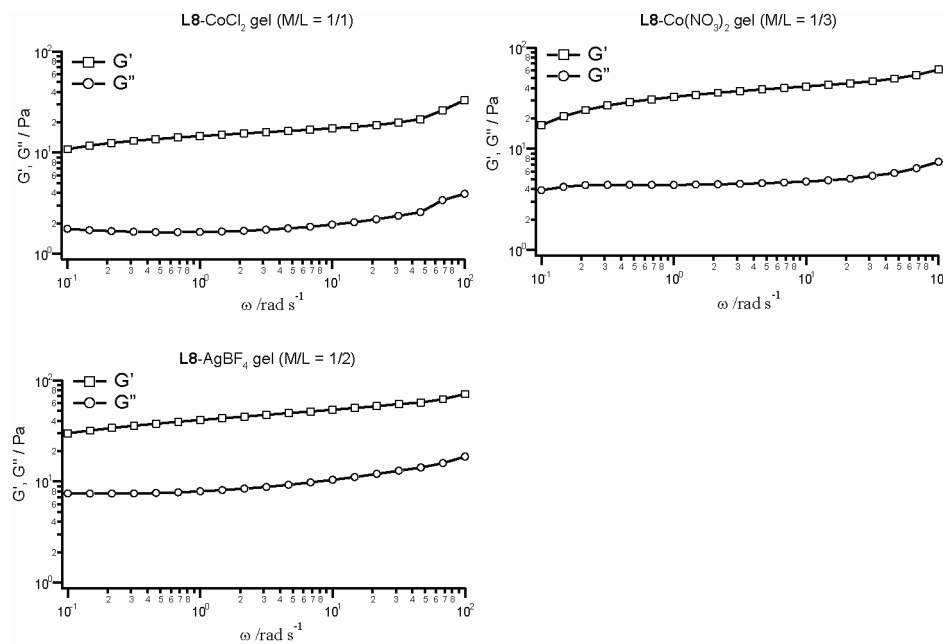


Figure 4-3-2. **L8-CoCl<sub>2</sub>**ゲル、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**ゲル、**L8-AgBF<sub>4</sub>**ゲルの粘弾性測定結果。L8 = 20 mM, 15°C にて測定。

次に、ゲルサンプルに対して、Pt-Pd 蒸着を行い FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 観察を行った。その結果を Figure 4-3-3 に示す。いずれにおいてもゲルに特徴的な発達したファイバー状組織が観測され、確かに **L8** 配位子と金属塩の自己集合によって連続構造が形成されている事が明らかとなった。

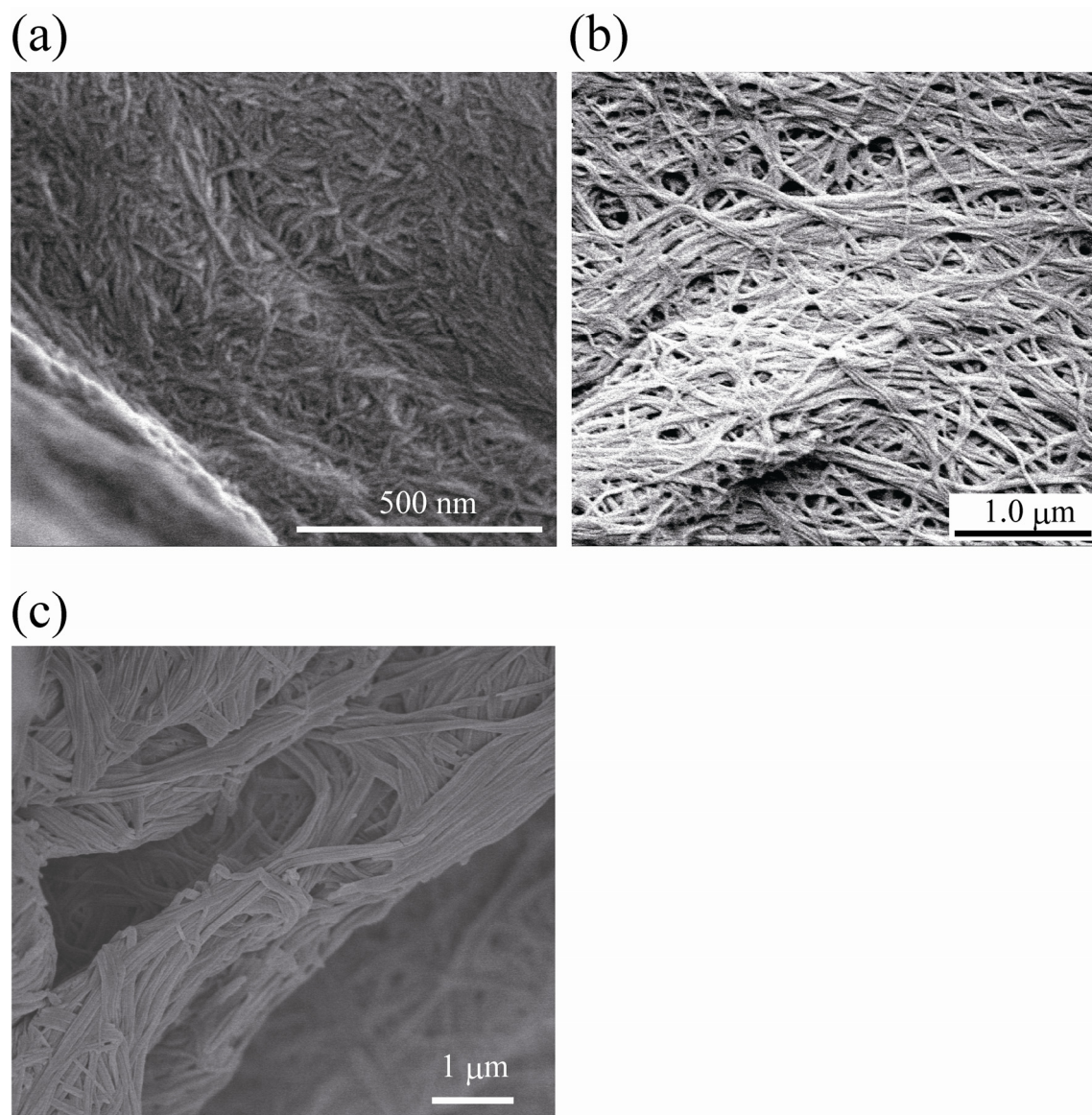


Figure 4-3-3. (a) **L8**-CoCl<sub>2</sub>, (b) **L8**-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (c) **L8**-AgBF<sub>4</sub>ゲルの FE-SEM 画像。

さらに **L8**-AgBF<sub>4</sub> の組み合わせの場合には、M/L 比が 0~1 の範囲で <sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、配位子と金属との相互作用を調べた。CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 1/1 溶媒中ではゲル化が進行したため、測定は CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 4/1 溶媒中で行った。この場合も金属添加によってややくすんだ溶液へと変化した。金属比を増大していくにつれ、スペクトルはブロード化した。一方で、化学シフトの変化はほとんど観測されなかった。この事は、配位子 **L8** の特定の部位と Ag 間に強固な相互作用はなく、結合と切断を速やかに繰り返しているものと考えられる。逆にいえば、**L8**-Ag 間の相互作用が比較的自由で、また弱い事が結晶化や固体として沈殿する事を防ぎ、ゲル形成へと導いた可能性がある。

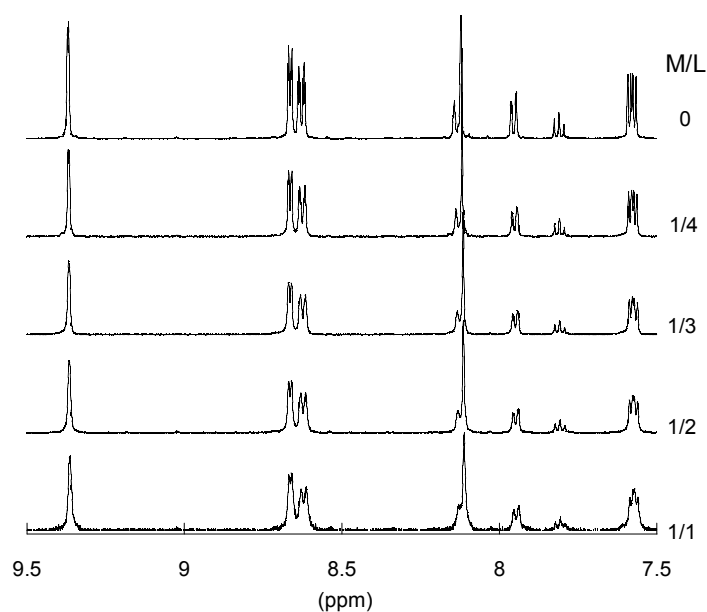


Figure 4-3-4. M/L = 0~1/1 の範囲での **L8**-AgBF<sub>4</sub> サンプルの <sup>1</sup>H-NMR スペクトル。

### 4-3-3. 動的光散乱測定

4-3-2 で示したように、金属/配位子比の変化による金属-配位子間のミクロスケールの相互作用の違いが、ゲル形成に強く影響を及ぼす事が示唆された。そこで、動的光散乱 (Dynamic Light Scattering, DLS) 測定を行い、M/L 比がマクロなゲル構造にどのような影響を与えるかを詳細に調べる事にした。DLS 測定においては、サンプルが光に対して透明である事が条件となる。そこで、透明なゲルを形成した **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲル、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルについて DLS 測定を行った。**L8-AgBF<sub>4</sub>** ゲルはやや白濁したゲルとなったため、DLS 測定は行わなかった。

**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルについては **L8** の濃度を 11 mM に固定し、M/L 比を 1/4.4~1/1.1 の範囲で振りながら、また **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルについては **L8** の濃度を 5 mM に固定し、M/L 比を 1/7~1/2.6 の範囲で振りながら、それぞれ DLS 測定を行った。Figure 4-3-5 に **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲル及び **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルに対して得られた散乱強度の時間に対する自己相関関数 (time-intensity correlation functions (ICFs),  $g^{(2)}(\tau)-1$ ) を示す。ここで、 $g^{(2)}(\tau)$  は次式で表わされる関数である。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t; \mathbf{q})I(t + \tau; \mathbf{q}) \rangle_T}{\langle I(t; \mathbf{q}) \rangle_T^2} \quad (4-3-1)$$

また、 $I(t; \mathbf{q})$  は時間  $t$ 、散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  において観測される散乱強度であり、 $\tau$  はある時間  $t$  からの経過時間である。**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルの場合、M/L = 1/4.4 においては  $\tau = 1$  ms 程度の溶液的な緩和挙動が観測された。そして、M/L 比を 1/2.2 へと増やすと、ICF の緩和挙動は  $\tau$  がより大きくなる方向へとシフトした。これはより大きなクラスターの形成を示すものである。そして、M/L = 1/1.6 のところでより緩和挙動が遅くなり、ICF の初期振幅  $g^{(2)}(\tau)-1$  も 1 以下の値となった。これはサンプルがゲル化した事を示している。さらに M/L 比を増やすと ICF の初期振幅はより小さくなった。これはゲル化がより進行した事を示している。また、同様な挙動が **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルの DLS 測定においても観測された (Figure 4-3-5)。**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルの場合には、M/L = 1/7 の時には溶液的な緩和挙動を示した。そして M/L 比を少しずつ増やしていったところ、M/L = 1/4 のサンプルでより緩和が遅くなり、ICF の初期振幅  $g^{(2)}(\tau)-1$  も 1 以下の値となり、ゲル化した事が確認された。

4-3-2 節においてはサンプルの流動性を見る事によって、ゲル化を確認した。この手法は簡便であり、よく用いられる手法であるが、細かな違いを見る事は難しい。一方、DLS 測定を行う事によって、ゲル化に最適な M/L 比をより絞ることができた。すなわち、**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルではゲル形成の最適な M/L 比は 1/1.6~1/1 の範囲であり、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルでは 1/4~1/3 の範囲である。

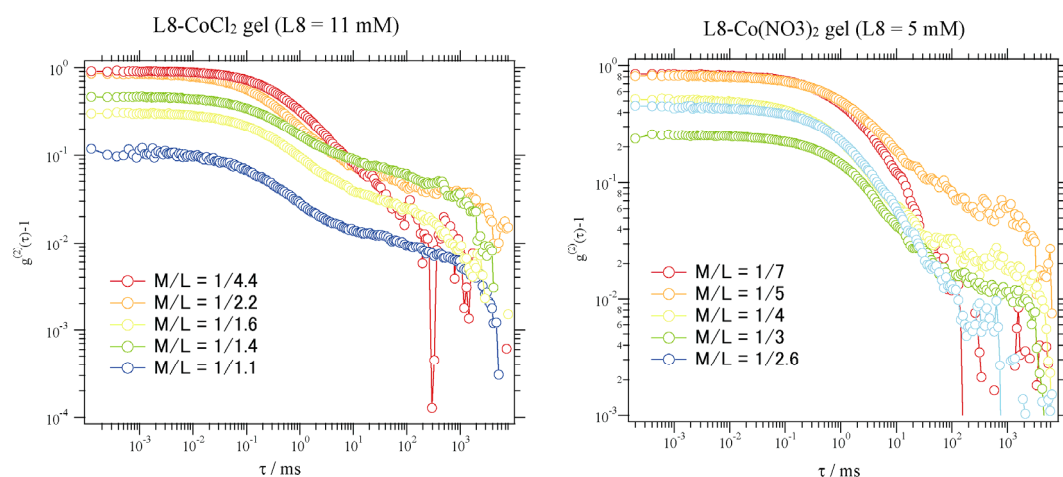


Figure 4-3-5. **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲル (**L8** = 11 mM)、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲル (**L8** = 5 mM) の種々の M/L 比における ICFs.

次に M/L 比を **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルでは 1/1 に **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルでは 1/3 に固定し、全体の濃度を変化させながら DLS 測定を行った。この結果を Figure 4-3-6 に示す。濃度を増やすにつれ、ほとんど緩和が見られなくなり、固まった状態となった。このような挙動は他の有機ゲル化剤から成るゲルにおいても報告されており、固くもろいゲルである事を示している。<sup>[4-19]</sup> また、この結果は高分子ゲルがゲル形成後も緩和挙動を示し、弾性的な性質を示す事と対照的である。<sup>[4-20]</sup> DLS 測定において、もろいゲルである事が推測された **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルはチキソトロピックな挙動を示す。ゲルが入ったバイアル瓶を強く振ると直ちにゾル化する。このゾルは 1 日静置するか、あるいは 5 分間約 40°C の水浴で温める事で再度ゲルへと戻った。加熱によってゲルへと戻った原因としては、加熱した事で配位子と金属の熱運動が活発になり、配位子、金属イオンの再配列運動が起こり改めて安定なゲル状態へと戻ったと考える事が出来る。**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルにおいてもチキソトロピックな挙動が観測された。一方で、いったんゾル化したサンプルからゲルへと戻る過程は、加熱をかけてもあまり促進されなかった。この事はゲル形成においてカウンターイオンが強く影響している事を示唆するものである。

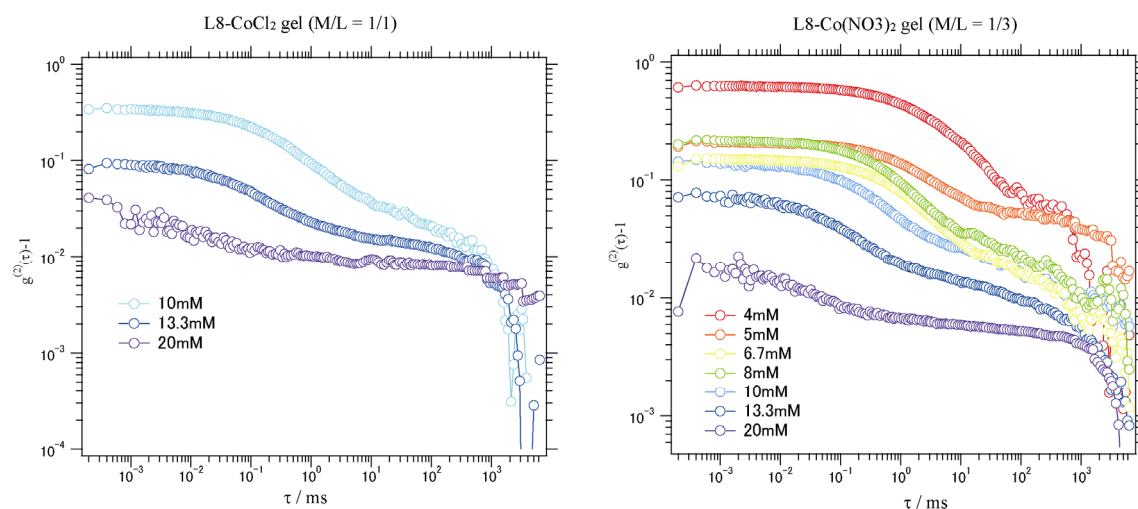


Figure 4-3-6. **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲル (M/L = 1/1)、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲル (M/L = 1/3) の種々の濃度における ICFs.

#### 4-3-4. キセロゲルの EXAFS 解析

**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルと **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルでは金属イオンは同じ  $\text{Co}^{\text{II}}$  であるものの、ゲル形成の最適 M/L 比などいくつかの違いが観測された。これはカウンターアニオンの違いによるものと考えられる。カウンターアニオンがもたらす違いには様々なものが考えられるが、配位構造に違いはあるのかという点に興味を持たれる。そこで、**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲル (M/L=1/3) と **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲル (M/L=1/2) をそれぞれ乾燥したサンプル (キセロゲル) に対して、透過法による X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、これらの配位構造に違いがあるかどうか調べた。それぞれ Co K 端における X 線吸収スペクトルを測定した後、この吸収スペクトルに基づいて EXAFS 関数  $k^3\chi(k)$  を抽出、さらにそのフーリエ変換を行った。それぞれの位相補正を含まない EXAFS フーリエ変換スペクトルを Figure 4-3-7 に示す。

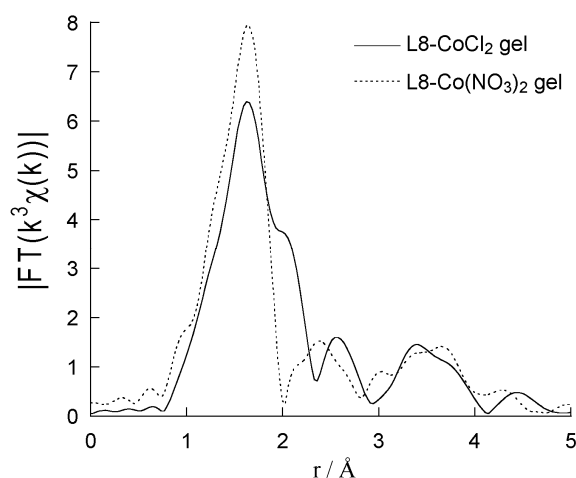


Figure 4-3-7. **L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲル (実線) と **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲル (点線) の EXAFS フーリエ変換スペクトル。

どちらも比較的似たパターンを示したものの、**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルが 2 Å 付近に肩を持つややブロードなパターンを第一配位圏に相当する位置に与えたのに対して、**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルでは比較的シャープなパターンを示し、2 Å 付近に肩は見られなかった。すなわち、**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルと **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルでは明らかに配位構造に違いがある事を示している。このミクロな配位構造の違いがゲル全体に影響を及ぼし、**L8-CoCl<sub>2</sub>** ゲルと **L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ゲルの差となって表れたものと考えられる。

### 4-3-5. 実験

配位子 **L1**~**L5** の合成については第 2 章で述べた。

**4'-(4-pyridyl)-3,2':6',3''-terpyridine (L6):** 3-acetylpyridine (8.0 g, 66 mmol)、4-pyridinecarboxaldehyde (3.54 g, 33 mmol) を EtOH (100 ml) に加え、しばらく攪拌する。さらに KOH (5.07 g, 90 mmol), NH<sub>3</sub> 水溶液 (30%, 95 ml) を連続して加えた後、4 時間室温で攪拌する。その後、水で洗い、ろ過する。得られたうす緑色の粗生成物を熱メタノールより再結晶する。収率 (3.71 g, 36%)。Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>: C, 77.40; H, 4.55; N, 18.05%. Found: C, 77.50; H, 4.58; N, 17.89%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 4/1, v/v,  $\delta$  in ppm) 9.36-9.35 (m, 2H), 8.79-8.77 (m, 2H), 8.68 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2H), 8.61 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.80-7.79 (m, 2H), 7.58 (dd,  $J$  = 8.0, 5.0 Hz, 2H).

**4'-(3-pyridyl)-3,2':6',3''-terpyridine (L7):** 3-acetylpyridine (3.35 g, 28 mmol)、3-pyridinecarboxaldehyde (1.48 g, 14 mmol) を EtOH (120 ml) に加え、しばらく攪拌する。さらに KOH (2.12 g, 38 mmol), NH<sub>3</sub> 水溶液 (30%, 40 ml) を連続して加えた後、4 時間室温で攪拌する。その後、水で洗い、ろ過する。得られたうす黄色の粗生成物を熱メタノール/クロロホルム混合溶液より再結晶する。収率 (1.53 g, 35%)。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 4/1, v/v,  $\delta$  in ppm) 9.36 (dd,  $J$  = 2.5, 0.5 Hz, 2H), 9.01 (dd,  $J$  = 2.5, 0.5 Hz, 1H), 8.73 (dd,  $J$  = 5.0 and 1.5 Hz, 1H), 8.68 (dd,  $J$  = 5.0 and 1.5 Hz, 2H), 8.62 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 8.60 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 8.21 (m, 1H), 8.05 (s, 2H), 8.62-7.57 (m, 3H).

**1,3-bis(3,2':6',3''-terpyridin-4'-yl)benzene (L8):** 3-acetylpyridine (3.63 g, 30 mmol)、isophthalaldehyde (1.00 g, 7.5 mmol) をエタノール (120 mL) に加え、しばらく室温にて攪拌する。完全に溶解したら、KOH (2.3 g, 30 mmol) とアンモニア水 (30 %, 45 ml) を加える。その後 4 時間攪拌を続け、析出した淡黄色固体をろ取り、水でよく洗う。熱メタノール/クロロホルム混合溶液より再結晶する。(1.15 g, 28% yield). Anal. Calc. for C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O: C, 74.98; H, 4.89; N, 14.57%. Found: C, 75.01; H, 5.06; N, 14.44%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD = 4/1, v/v,  $\delta$  in ppm) 9.37 (dd,  $J$  = 2.5 and 1.0 Hz, 4H), 8.67 (dd,  $J$  = 5.0 and 1.5 Hz, 4H), 8.64-8.62 (m, 4H), 8.14 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 8.12 (s, 4H), 7.96 (dd,  $J$  = 7.5, 1.5 Hz, 2H), 7.81 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.59-7.57 (m, 4H).

[XAFS 測定]

測定は 4-2 節の場合と同様に行った。また、測定データより抽出した EXAFS 関数  $k^3\chi(k)$  のフーリエ変換は  $k = 1\sim 12$  (Å<sup>-1</sup>) の範囲で行った。

#### 4.4. まとめ

第4章においては2つの手法によって柔軟な超分子集合体を構築した。

1つは4.2節で述べた、単核錯体を配位結合以外の弱い相互作用によって集積し、柔軟な超分子集合体を構築する手法である。分子間相互作用が効果的に働く単核錯体として、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  (**4a**) を設計、合成した。**4a** はそれ自身の自己集合によって、分子性結晶、ゲルという2つの超分子構造を形成する事が明らかとなった。分子性結晶中では、**4a** がスタックする事によって一次元カラムを形成していた。この分子性結晶は柔軟性を示し、アセトン蒸気にさらすと、構造中にアセトン分子を取り込み、緑からピンクへ色変化する挙動を示した(バイクロミック挙動)。種々の分光測定の結果から、アセトン分子が結晶中に取り込まれたピンク色のサンプルでは、Co-Cl 間距離が緑のサンプルに比べ大きく伸びた配位環境になっている事が示唆された。この配位子場変化の結果、色変化すると結論付けられた。また、**4a** のメタノール溶液に水を加えていくとゲル化するという現象も観測された。ゲル中での配位構造は明らかではないものの、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  と  $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$  の混合状態であると考えられる。類似錯体との比較検討から、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  錯体が結晶構造で見られたような分子間相互作用を発現する事で集積し、ゲルの3次元網目骨格を形成したと考えられる。すなわち  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  が両親媒性構造を持つ事から、ヒドロゲル化剤として機能したと考えられる。

また、4.3節ではオリゴピリジンと金属イオンの自己集合によってゲルを構築する事を試みた。その結果、3,2':6',3"-terpyridine 骨格を複数個有するオリゴピリジンが  $\text{Co}^{\text{II}}$  イオンあるいは  $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンとの組み合わせにおいてゲル化する事を見い出した。さらに動的光散乱測定を行う事で、ゾル/ゲル転移の直接観測に成功し、今回合成した配位高分子ゲルは、ゲル化した状態ではほとんど固まった状態にある事が明らかとなった。また、キセロゲルのEXAFS解析を行い、**L8-CoCl<sub>2</sub>**ゲルと**L8-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**ゲルでは配位構造に差がある事を明らかにした。この違いがバルクとしてのゲルの性質の違いとして現れたものと考えられる。

4.2節、4.3節どちらにおいても用いたビルディングブロックは比較的剛直であり、柔軟な超分子形成には一見して不向きなものである。しかし、これらを用いて外場応答性を示す分子性結晶やゲルといった柔軟な超分子集合体が構築できた事は、超分子錯体の合成に新たな設計指針を与えるものである。

## 第5章

### 本論文の総括

## 5-1. 平面型金属錯体の自己集合により形成される超分子集合体

本論文では、平面型金属錯体を超分子のビルディングブロックと捉え、これを様々な分子間相互作用によって集積し、超分子構造体を構築する事を目的として研究を進めてきた。その結果、配位高分子、分子性結晶、ゲルといった様々な超分子構造体を得る事に成功した。本章においては、本研究の達成度、また今後考えられる展望について述べる。

本研究では、まず配位高分子に注目した。配位高分子については膨大な報告がなされているにもかかわらず、いまだその合成は試行錯誤的な面が強い。そこで、配位高分子を精密に合成する事を目的として、平面構造を持つ bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体を配位高分子合成のビルディングブロックとして利用した。bis  $\beta$ -diketonato  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体は (1) 配位構造を直線型に固定できる、(2)  $\beta$ -diketonate 配位子を修飾、交換する事で  $\text{Co}^{\text{II}}$  錯体の Lewis 酸性、立体化学的特性を調節できる、(3) 有機溶媒に可溶、(4) 中性、等の金属イオンにはない様々な特徴をもつ。本錯体を用いる事で、2D(6,3)net 型配位高分子の合成とそのスタッキング様式の制御(2-2 節)、大型配位子との組み合わせによる配位高分子合成(2-3 節)、配位子の配座制御(2-4 節)、など配位高分子の精密制御に向けたプロセスを一步ずつ進め、最終的には 1 次元配位高分子の全体構造のねじれを制御し、さらにキラリティーを誘起する事(2-5 節)に成功した。この一連の試みは平面型金属錯体を用いて様々な配位高分子の構造を制御できたという点で、また金属イオンの配位構造の固定→配位子の配座制御→配位高分子全体の構造制御、という合理的なプロセスに沿って行ったという点で、当初の目的である配位高分子の精密構造制御へ向けた一指針を提示できたと考えている。

次のステップとして、通常液相においてのみ進行すると考えられてきた、金属イオンと配位子の自己集合を固相において誘起し、配位高分子を構築する事を試みた(第 3 章)。その結果、C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>acacH と酢酸金属塩との組み合わせの場合に固相での自己集合が進行し、配位高分子構造を形成する事を見出した。また、この研究を行う中で、単核錯体と配位高分子間の可逆的な構造変換や、配位高分子の構造変換が固相において進行する事も見出した。この結果は、従来剛直と考えられてきた配位高分子が柔軟性を、固相においてさえも、持ちうる事を示している。

4 章ではさらに柔軟な金属錯体集合体の構築を試みた。ここで目指したのは、「超分子集合体」が示す柔軟性である。すなわち、ビルディングが剛直や、動きのないものであっても、これらの超分子集合体には柔軟性が発現しうると考え、これを実証する事を目指した(第 4 章)。この目的を達成するため 2 つのアプローチを行った。1 つは、単核錯体を配位結合以外の弱い相互作用によって集積させる事で柔軟な超分子構造を構築する試みである。そのためのビルディングブロックとして、平面構造、両親媒性構造、5 配位構造の特徴を持つ  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$  を合成した。本錯体はその自己集合によって、外場応答性を示す分子性結晶(4-2 節)を形成したのみならず、ゲル化剤としても機能した(4-2 節)。また、もう 1 つのアプローチとして、金属イオンと配位子の自己集合を利用した配位高分子ゲル構築(4-3 節)も試み、2 種のオリゴピリジン配位子と  $\text{Co}^{\text{II}}$ 、 $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンの組み合わせの場合にゲルを形成する事を見出した。この結果は、剛直なビルディングブロックから成る超分子集合体も柔軟性を示す事を明らかにするものである。

以上のように、本研究では平面型金属錯体を用いた超分子集合体への新たな合成方針を提示するとともに、今まで剛直なものと捉えられがちであった金属錯体の新たな側面を照らしだす事に成功した。

## 5-2. 今後の展望

今後の展開としては、(1) 見出した超分子集合体の構造及び集積機構の解析、(2) 構築した超分子構造体の活用、(3) 新たな超分子合成の3つが考えられる。(1) 構造及び集積機構の解析は、本論文で示したバイポクロミック挙動、ゲル化挙動の完全解明である。これについては、単結晶試料の粘り強い作成、放射光による粉末からの構造解析等が期待できる手法である。また、(2) 構築した超分子集合体の活用とは、超分子集合体の柔軟性を利用した新たな物性発現の探索である。金属由来の磁性、酸化還元特性等を構造の柔軟性と組み合わせて用いる事が出来れば、ゲスト分子の脱吸着による磁性変化、酸化還元によるゾル、ゲル転移といった、外場応答性物質の開発が期待できる。最後に(3) 新たな超分子合成とは、分子単独でも機能性を持つ金属錯体を集積する試みである。例えばキラルな単核錯体の分子集合等が興味深い。今までそれ単独での構造、機能に着目を浴びてきた分子を、超分子集合体のビルディングブロックという観点から改めて捉えなおし、集積する事ができれば、その超分子集合体には新たな機能、物性発現が期待できる。

## Appendix (原子座標、等価温度因子)

Table A-1	<b>2-2a</b>	[Co(acac) <sub>2</sub> ]( <b>L1</b> )·CHCl <sub>3</sub>
Table A-2	<b>2-2b</b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>L1</b> ) <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH
Table A-3	<b>2-2c</b>	[Co(bzac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>L1</b> ) <sub>2</sub> ·2CHCl <sub>3</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH
Table A-4	<b>2-2d</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>L1</b> ) <sub>2</sub> ·x(Guest)
Table A-5	<b>2-3a</b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>L2</b> )·CH <sub>3</sub> OH·CHCl <sub>3</sub>
Table A-6	<b>2-3b-CHCl<sub>3</sub></b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>L3</b> )·4CHCl <sub>3</sub>
Table A-7	<b>2-3b-CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub></b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>L3</b> )·3CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>
Table A-8	<b>2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN</b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>L3</b> )·3C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
Table A-9	<b>2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>L3</b> )·3C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
Table A-10	<b>2-3c</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ]( <b>L3</b> )·4CH <sub>3</sub> OH
Table A-11	<b>2-3d</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>L4</b> )·2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br·x(Guest)
Table A-12	<b>2-4a</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ] <sub>3/2</sub> ( <b>L5</b> )·2CHCl <sub>3</sub> ·3C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
Table A-13	<b>2-4b</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ] <sub>3/2</sub> ( <b>L5</b> )·2CH <sub>3</sub> OH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ·x(Guest)
Table A-14	<b>2-4c</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ] <sub>3/2</sub> ( <b>L5</b> )·x(Guest)
Table A-15	<b>2-4d</b>	[Co(dbm) <sub>2</sub> ]( <b>L5</b> )
Table A-16	<b>2-4e</b>	[Co <sub>2</sub> (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]( <b>L5</b> ) <sub>2</sub>
Table A-17	<b>2-5a</b>	[Co(hfac) <sub>2</sub> ][Ni(pyterpy) <sub>2</sub> ][Co(hfac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>
Table A-18	<b>2-5b</b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ][Ni(pyterpy) <sub>2</sub> ](SO <sub>4</sub> )·x(guest)
Table A-19	<b>2-5c</b>	[Co(CNacac) <sub>2</sub> ][Co(pyterpy) <sub>2</sub> ](SO <sub>4</sub> )·x(guest)
Table A-20		[Mn(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
Table A-21		[Fe <sub>2</sub> (μ-OMe) <sub>2</sub> (CNacac) <sub>4</sub> ]
Table A-22		[Ni(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O
Table A-23		[Cu(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
Table A-24		[Zn(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
Table A-25	<b>Cd-1</b>	<i>cis</i> -[Cd(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub>
Table A-26	<b>Cd-2</b>	<i>trans</i> -[Cd(CNacac) <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub>
Table A-27		bppp·EtOH
Table A-28	<b>4a-1</b>	[CoCl <sub>2</sub> (bppp)]·2CH <sub>3</sub> OH·CH <sub>3</sub> CN
Table A-29	<b>4a-2</b>	[CoCl <sub>2</sub> (bppp)]·CH <sub>3</sub> OH·CH <sub>3</sub> CN
Table A-30	<b>4a-3</b>	[CoCl <sub>2</sub> (bppp)]·2DMF
Table A-31	<b>4b-4MeOH</b>	[Co(bppp) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH
Table A-32	<b>4c-1</b>	[Co(btp) <sub>2</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ]·3MeOH·2DME
Table A-33	<b>4d-2THF</b>	[CoBr <sub>2</sub> (bppp)]·2THF
Table A-34		[CoCl <sub>2</sub> (bpp)]

Table A-1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-2a**.

Atom	x	y	z	$^iU(\text{eq})$
C(1)	7964(5)	2037(3)	1787(2)	88(1)
C(2)	5986(4)	1891(2)	2152(1)	66(1)
C(3)	5219(5)	1206(2)	2577(2)	77(1)
C(4)	3477(5)	941(2)	2913(2)	74(1)
C(5)	2892(7)	124(3)	3312(2)	129(2)
O(1)	5165(3)	2408(1)	2033(1)	68(1)
O(2)	2263(3)	1336(1)	2930(1)	64(1)
Co(1)	2500	2500	2500	57(1)
N(1)	2447(3)	3255(2)	3214(1)	61(1)
C(6)	3060(12)	4076(3)	3103(3)	72(2)
C(7)	3114(12)	4576(3)	3522(3)	69(2)
C(8)	2023(12)	2887(7)	3727(4)	52(2)
C(9)	1997(9)	3350(5)	4176(4)	44(2)
C(10)	1791(15)	4143(6)	3356(4)	58(3)
C(11)	1707(16)	4625(5)	3801(4)	54(3)
C(12)	2690(20)	2952(12)	3614(9)	71(5)
C(13)	2731(16)	3375(11)	4040(7)	53(3)
C(14)	2433(4)	4231(2)	4107(1)	57(1)
C(15)	2462(4)	4736(2)	4571(1)	57(1)
C(16)	2446(3)	5639(2)	4571(1)	46(1)
C(17)	2500	6095(2)	5000	50(1)
C(18)	2500	7071(3)	5000	52(1)
C(19)	1931(5)	7549(2)	5526(1)	76(1)
C(20)	1954(7)	8463(3)	5496(2)	123(2)
N(2)	2500	8929(4)	5000	153(3)
N(3)	2500	4287(2)	5000	74(1)
C(21)	2500	943(4)	5000	90(2)
Cl(1)	2732(6)	1034(2)	4339(2)	175(2)
Cl(2)	4132(3)	1496(2)	4395(1)	124(1)
Cl(3)	4573(3)	1277(2)	4870(2)	147(1)

$^iU(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Table A-2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-2b**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(37)	1438(4)	6104(3)	933(2)	114(2)
C(38)	716(5)	6069(3)	-24(2)	117(2)
N(7)	-302(4)	6348(3)	-37(2)	174(2)
Co(1)	3122(1)	-2582(1)	-2156(1)	63(1)
Co(2)	5000	5000	0	71(1)
O(2)	1409(2)	-3164(1)	-1800(1)	65(1)
O(1)	2024(2)	-1617(1)	-2390(1)	62(1)
C(101)	3130(2)	-819(2)	318(1)	47(1)
C(102)	3130(2)	-819(2)	318(1)	47(1)
N(101)	3130(2)	-819(2)	318(1)	47(1)
O(4)	4207(2)	-3559(1)	-1932(1)	68(1)
C(6)	3223(3)	-360(2)	747(1)	50(1)
C(8)	3505(3)	949(2)	265(1)	51(1)
O(3)	4847(2)	-2946(1)	2462(1)	68(1)
C(10)	3232(3)	-384(2)	-134(1)	48(1)
C(421)	3426(2)	497(2)	-171(1)	49(1)
C(422)	3426(2)	497(2)	-171(1)	49(1)
N(421)	3426(2)	497(2)	-171(1)	49(1)
O(6)	3882(2)	5107(1)	-533(1)	74(1)
C(3)	3152(3)	-833(2)	1236(1)	53(1)
C(71)	3398(3)	531(2)	731(1)	52(1)
C(72)	3398(3)	531(2)	731(1)	52(1)
N(71)	3398(3)	531(2)	731(1)	52(1)
N(2)	3161(2)	-1861(2)	-1484(1)	62(1)
C(16)	3174(3)	-880(2)	-604(1)	51(1)
N(1)	3086(3)	-1728(2)	2151(1)	66(1)
C(23)	-91(3)	-2149(2)	-2011(1)	54(1)
N(3)	4355(3)	3675(2)	127(1)	71(1)
C(11)	3764(3)	1898(2)	223(1)	53(1)
O(5)	3436(3)	5457(2)	532(1)	83(1)
C(22)	807(3)	-1555(2)	-2305(1)	56(1)
C(4)	2946(3)	-414(2)	1704(1)	64(1)
C(19)	3639(3)	-553(2)	-1085(1)	67(1)
C(34)	2734(4)	5374(2)	-476(2)	79(1)
C(2)	3324(4)	-1727(2)	1244(1)	74(1)
N(5)	-2541(3)	-1781(2)	-1865(1)	74(1)
C(1)	3287(4)	-2132(2)	1706(1)	77(1)
C(5)	2906(3)	-878(2)	2147(1)	67(1)
C(28)	5348(4)	-3787(2)	-2147(1)	68(1)
C(26)	-1441(4)	-1953(2)	-1934(1)	62(1)
C(24)	255(3)	-2072(2)	3217(1)	58(1)
C(15)	4057(3)	2377(2)	621(1)	71(1)
C(17)	2676(4)	-1713(2)	-576(1)	85(1)
C(35)	1978(4)	5734(2)	-16(2)	80(1)
C(18)	2690(4)	-2163(2)	-1021(2)	92(1)
C(12)	3765(5)	2346(2)	-217(2)	112(2)
C(14)	4328(3)	3245(2)	556(1)	72(1)

C(29)	6162(4)	-3313(2)	-2534(1)	74(1)
C(33)	2139(4)	5268(2)	-946(2)	99(1)
C(30)	5895(4)	-2553(2)	2301(1)	72(1)
C(36)	2359(4)	5744(2)	465(2)	85(1)
C(20)	3618(3)	-1053(2)	-1509(1)	73(1)
C(21)	266(3)	-767(2)	-2532(1)	75(1)
C(13)	4074(5)	3217(2)	-250(2)	122(2)
C(25)	-823(3)	-1496(2)	3518(1)	83(1)
C(32)	7412(5)	-3675(3)	-2762(2)	111(2)
C(27)	5832(4)	-4636(2)	-1968(2)	87(1)
C(31)	6945(4)	-3012(3)	1906(2)	100(1)
N(6)	8414(5)	-3965(3)	-2950(2)	170(2)
O(7)	84(10)	6711(4)	5635(3)	305(3)
O(8)	292(7)	5418(8)	6195(3)	198(5)
C(41)	-29(7)	4430(10)	6001(5)	300(8)
C(40)	-897(10)	6508(9)	5519(6)	372(10)
O(9)	142(8)	4567(7)	5509(6)	201(7)

Table A-3. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-2c**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(7)	4857(3)	6979(3)	4411(3)	38(1)
C(8)	5602(4)	6884(3)	3932(4)	49(1)
C(9)	6154(3)	6085(3)	3893(3)	35(1)
C(10)	6975(4)	6129(4)	3384(4)	57(1)
O(1)	4617(2)	6388(2)	4941(2)	34(1)
O(2)	6001(2)	5311(2)	4235(2)	35(1)
Co(1)	5000	5000	5000	26(1)
N(1)	3663(2)	4554(2)	3636(2)	33(1)
C(11)	2669(3)	4644(3)	3621(3)	36(1)
C(12)	1769(3)	4375(3)	2764(3)	36(1)
C(13)	1904(3)	4016(3)	1880(3)	37(1)
C(14)	2937(3)	3942(4)	1895(3)	50(1)
C(15)	3786(3)	4210(4)	2791(3)	47(1)
C(16)	962(3)	3721(3)	957(3)	38(1)
C(17)	1023(3)	3968(3)	74(2)	34(1)
C(18)	142(3)	3690(3)	-779(2)	36(1)
C(19)	-784(2)	3171(3)	-780(2)	35(1)
C(20)	-841(3)	2930(3)	85(2)	37(1)
C(21)	17(3)	3194(3)	961(2)	37(1)
C(22)	-1854(3)	2339(3)	54(2)	37(1)
C(23)	-2589(3)	1826(3)	-835(3)	42(1)
C(24)	-3497(3)	1251(3)	-828(3)	43(1)
N(2)	-3722(2)	1147(2)	0(2)	37(1)
C(25)	-3031(3)	1669(3)	845(3)	41(1)
C(26)	-2106(3)	2267(3)	912(3)	42(1)
C(27)	184(3)	3940(3)	-1740(2)	34(1)
C(28)	-537(3)	3423(3)	-2639(3)	40(1)
C(29)	-492(3)	3702(3)	-3516(3)	41(1)
N(3)	193(2)	4460(3)	-3566(2)	36(1)
C(30)	901(3)	4940(3)	-2704(2)	39(1)
C(31)	924(3)	4713(3)	-1784(2)	37(1)
C(32)	-2354(4)	-401(4)	3758(3)	52(1)
C(33)	-1487(4)	-784(5)	4311(4)	62(1)
C(34)	-977(4)	-1377(5)	3873(4)	60(1)
C(35)	-1360(5)	-1629(5)	2855(4)	73(2)
C(36)	-2227(4)	-1241(4)	2282(3)	60(1)
C(37)	-2733(3)	-611(3)	2724(3)	37(1)
C(38)	-3664(3)	-199(3)	2073(2)	33(1)
C(39)	-4179(3)	464(3)	2502(3)	38(1)
C(40)	-5004(3)	950(3)	1982(3)	36(1)
C(41)	-5523(3)	1574(3)	2545(3)	44(1)
O(3)	-5376(2)	890(2)	1036(2)	36(1)
O(4)	-3914(2)	-471(2)	1148(2)	36(1)
Co(2)	-5000	0	0	30(1)
C(42)	-181(4)	1315(4)	-7061(4)	57(1)
C(43)	368(5)	699(5)	-7465(5)	74(2)

C(44)	1463(5)	936(5)	-7240(4)	68(2)
C(45)	2014(4)	1772(4)	-6568(4)	57(1)
C(46)	1468(3)	2396(4)	-6168(3)	46(1)
C(47)	353(3)	2191(3)	-6424(3)	39(1)
C(48)	-198(3)	2943(3)	-6037(2)	35(1)
C(49)	-1320(3)	2795(3)	-6292(3)	38(1)
C(50)	-1925(3)	3489(3)	-6088(2)	36(1)
C(51)	-3128(3)	3268(4)	-6580(4)	59(1)
O(5)	-1552(2)	4332(2)	-5558(2)	34(1)
O(6)	404(2)	3738(2)	-5531(2)	37(1)
Co(3)	0	5000	-5000	31(1)
C(52)	4482(6)	3128(7)	-359(5)	91(2)
Cl(1)	3343(2)	3721(3)	-725(2)	135(1)
Cl(2)	5262(2)	3585(2)	858(2)	106(1)
Cl(3)	5194(2)	3315(3)	-1168(2)	135(1)
O(7)	2839(6)	1801(6)	263(4)	123(3)
C(53)	1974(9)	1095(13)	205(9)	170(7)
C(54)	4237(6)	7819(4)	4282(4)	69(2)
C(55)	3302(4)	7771(4)	4460(4)	66(2)
C(56)	2690(7)	8525(6)	4367(5)	101(3)
C(57)	3008(16)	9332(10)	4083(9)	220(10)
C(58)	4587(18)	8664(9)	4015(16)	287(14)
C(59)	3890(20)	9384(12)	3851(19)	410(20)

Table A-4. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-2d**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(5)	8338(6)	5171(3)	4308(3)	84(2)
O(6)	10143(5)	4074(3)	4390(3)	77(2)
C(84)	2008(6)	9981(4)	3463(3)	53(2)
C(85)	1137(7)	10137(5)	2844(3)	62(2)
C(82)	2235(5)	9220(4)	4522(3)	52(2)
C(83)	1552(6)	9690(4)	4060(3)	53(2)
C(87)	7876(6)	9943(5)	664(3)	65(2)
C(88)	7222(7)	9304(6)	222(4)	82(3)
C(81)	1920(6)	8920(4)	5102(3)	52(2)
C(86)	12381(8)	11028(6)	316(4)	84(3)
Co(1)	0	10000	5000	51(1)
Co(2)	10000	10000	0	67(1)
Co(3)	10000	5000	5000	73(1)
O(3)	533(4)	9955(3)	4096(2)	58(1)
O(4)	932(4)	9062(3)	5281(2)	55(1)
O(1)	8921(4)	10273(4)	644(2)	71(2)
O(2)	11401(4)	10836(4)	491(2)	75(2)
N(2)	18300(4)	9323(3)	4483(3)	53(1)
C(8)	14670(5)	8135(4)	3442(3)	52(2)
C(7)	14057(5)	8360(4)	2817(3)	52(2)
C(11)	14090(5)	7586(4)	3742(4)	52(2)
C(17)	15936(5)	8504(4)	3793(3)	52(2)
N(1)	10901(6)	9185(4)	706(3)	72(2)
C(6)	12831(6)	8063(5)	2492(4)	62(2)
C(10)	12888(6)	7268(4)	3414(4)	57(2)
C(18)	16455(6)	9095(4)	3495(3)	57(2)
C(9)	12248(6)	7512(4)	2787(3)	54(2)
C(19)	17587(6)	9465(5)	3828(4)	62(2)
N(3)	11004(6)	5687(4)	4429(4)	73(2)
C(57)	7337(7)	10250(5)	1225(4)	70(2)
C(5)	12789(8)	8765(6)	1435(4)	83(3)
C(20)	17807(7)	8728(5)	4761(4)	70(2)
C(3)	12164(6)	8388(5)	1831(4)	62(2)
C(68)	2729(7)	8426(4)	5551(4)	59(2)
C(15)	10681(7)	5707(5)	3750(5)	70(2)
C(12)	12245(6)	6699(4)	3770(4)	55(2)
C(21)	16649(7)	8339(6)	4452(4)	81(3)
C(73)	2229(8)	7907(5)	5937(4)	70(2)
C(58)	8096(7)	10776(6)	1772(4)	83(3)
C(1)	10263(7)	8801(5)	1076(4)	73(2)
C(16)	11261(6)	6164(4)	3383(4)	66(2)
C(4)	12156(7)	9154(6)	886(4)	74(2)
C(13)	12613(8)	6700(4)	4486(4)	66(2)
C(2)	10875(7)	8387(5)	1633(4)	70(2)
C(69)	4022(7)	8441(5)	5600(4)	68(2)
C(63)	5097(10)	5363(7)	4254(9)	135(5)
C(14)	11957(9)	6174(5)	4810(5)	79(2)
C(60)	6523(12)	10864(8)	2315(7)	126(5)
C(54)	13272(12)	11720(7)	774(6)	118(4)
C(61)	6196(9)	10081(8)	1264(6)	121(5)
C(53)	12826(10)	12171(6)	1232(5)	99(3)
C(70)	4749(8)	7952(6)	6035(5)	86(3)
C(71)	4269(11)	7441(7)	6399(5)	97(3)
C(59)	7701(9)	11070(7)	2294(5)	98(3)
C(62)	6206(9)	5276(5)	4038(6)	91(3)
C(72)	2992(17)	7429(6)	6353(5)	130(5)
C(67)	6030(13)	4929(9)	3327(11)	166(7)
C(52)	13450(15)	12855(10)	1595(8)	163(7)
C(55)	14510(14)	11860(8)	859(9)	149(6)
C(56)	15380(14)	12411(9)	1326(7)	138(5)
C(64)	3910(11)	5070(8)	3749(10)	146(6)
C(65)	3816(17)	4752(11)	3037(10)	179(8)
C(51)	14690(16)	12954(10)	1643(8)	160(6)
C(66)	4829(15)	4689(12)	2868(9)	186(8)
C(89)	3281(6)	10068(5)	3529(4)	64(2)
C(90)	3691(8)	10350(5)	2969(4)	73(2)
C(91)	7624(8)	5953(5)	5122(6)	86(3)
C(92)	1558(8)	10383(5)	2288(4)	74(2)
C(93)	11175(8)	3840(5)	4391(5)	76(2)
C(94)	11115(8)	3295(5)	3746(5)	74(2)
C(95)	2831(9)	10511(6)	2364(4)	84(3)
C(96)	7469(8)	5470(5)	4498(5)	77(2)
C(97)	10161(11)	3315(7)	3161(7)	114(4)
C(99)	5796(10)	10350(9)	1826(7)	143(6)
C(98)	11862(13)	2772(8)	3717(8)	152(6)
C(100)	10861(12)	2325(8)	2548(7)	118(4)
C(101)	11773(11)	2317(8)	3133(8)	139(5)
C(102)	10029(13)	2881(9)	2503(8)	146(5)

Table A-5. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3a**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	231(1)	5023(1)	4126(1)	35(1)
Co(2)	-1747(1)	12454(1)	1968(1)	32(1)
O(5)	-3545(3)	11875(2)	1370(1)	35(1)
O(6)	-2806(3)	13520(2)	1866(1)	39(1)
O(1)	1228(3)	5061(2)	3978(1)	38(1)
O(7)	-801(3)	11317(2)	2056(1)	40(1)
N(10)	-1531(3)	9683(2)	5685(1)	32(1)
N(2)	-1813(3)	11841(2)	2404(1)	36(1)
O(8)	143(3)	12956(2)	2556(1)	45(1)
C(13)	-1882(4)	11002(2)	2976(1)	31(1)
O(2)	-685(3)	4984(2)	4304(1)	45(1)
C(14)	-2146(4)	11004(2)	3489(1)	31(1)
C(15)	-1517(4)	9240(2)	5417(1)	30(1)
C(16)	-1877(4)	10539(2)	3287(1)	29(1)
C(17)	-1793(4)	9645(2)	5058(2)	34(1)
N(9)	-1605(3)	9651(2)	3353(1)	32(1)
N(1)	-310(4)	6440(2)	3949(1)	39(1)
C(19)	-661(4)	7808(2)	4140(2)	37(1)
C(21)	-2058(4)	10642(2)	4386(1)	30(1)
C(22)	-2136(4)	10551(2)	3777(1)	30(1)
C(23)	-1814(4)	10571(2)	5600(1)	30(1)
C(24)	-1836(4)	9633(2)	3851(2)	31(1)
C(25)	-2080(4)	11024(2)	5251(1)	31(1)
C(42)	-5008(4)	12890(2)	1239(2)	35(1)
O(3)	2004(3)	5415(2)	4812(1)	42(1)
C(26)	-1142(4)	8245(2)	3742(2)	33(1)
C(27)	-1590(5)	12306(3)	2731(2)	44(1)
C(28)	-2085(4)	10557(2)	4964(1)	31(1)
C(43)	-4720(4)	12105(2)	1128(2)	33(1)
C(1)	2399(4)	5348(2)	4234(2)	36(1)
C(29)	-1136(4)	10661(3)	6348(2)	36(1)
C(2)	3029(5)	5742(2)	4962(2)	39(1)
C(30)	-2480(4)	11002(2)	3986(2)	32(1)
C(31)	-1558(4)	9212(2)	3643(2)	32(1)
O(4)	-1564(3)	4687(2)	3444(1)	54(1)
C(32)	-1630(5)	11921(3)	3012(2)	41(1)
C(33)	-1777(4)	11041(2)	5919(1)	31(1)
C(34)	-2124(4)	10524(2)	2638(2)	37(1)
C(35)	-1200(5)	7756(2)	3451(2)	39(1)
C(36)	-261(5)	6921(3)	4228(2)	41(1)
C(3)	3271(4)	5751(2)	4697(2)	39(1)
C(44)	-4041(5)	13550(3)	1594(2)	38(1)
C(40)	-2391(5)	11874(2)	5802(2)	40(1)

C(4)	2877(5)	5209(3)	4031(2)	46(1)
C(5)	4485(5)	6141(3)	4916(2)	48(1)
C(6)	-1886(6)	4768(3)	4043(2)	60(2)
C(45)	-6380(5)	13034(3)	957(2)	40(1)
C(46)	358(5)	11250(3)	2255(2)	50(1)
C(47)	1183(5)	12755(3)	2678(2)	50(1)
C(48)	-4538(5)	14354(3)	1642(2)	61(1)
C(49)	-5860(5)	11546(3)	700(2)	54(1)
C(7)	-2650(6)	4506(4)	3283(2)	67(2)
C(50)	758(5)	10353(4)	2226(2)	65(2)
C(8)	-4193(7)	4281(5)	3302(3)	98(3)
C(51)	1298(5)	11963(4)	2514(2)	52(1)
C(9)	-3845(7)	4300(6)	2751(3)	114(3)
C(10)	-2243(8)	4770(5)	4289(3)	107(3)
C(11)	-2873(5)	4520(4)	3551(2)	67(2)
C(52)	2481(6)	11842(5)	2640(2)	76(2)
C(53)	2375(6)	13400(4)	3031(2)	76(2)
N(3)	709(4)	3600(2)	4298(1)	36(1)
N(6)	-1712(3)	13097(2)	1522(1)	34(1)
C(62)	-1124(4)	13902(3)	1635(2)	40(1)
C(56)	1176(5)	3128(3)	4183(2)	47(1)
C(57)	1424(5)	2211(2)	4262(2)	46(1)
C(58)	1220(4)	1743(2)	4481(1)	30(1)
C(54)	-2100(5)	10966(3)	2359(2)	40(1)
N(5)	-7464(4)	13170(3)	736(2)	47(1)
C(63)	-2457(4)	11003(2)	4566(2)	35(1)
C(59)	726(5)	2234(2)	4603(2)	41(1)
C(60)	492(5)	3146(3)	4506(2)	42(1)
N(4)	5467(5)	6474(3)	5095(2)	67(1)
C(61)	4094(5)	6117(3)	5466(2)	51(1)
C(55)	-776(5)	6855(2)	3572(2)	43(1)
C(66)	-2333(5)	12272(3)	6110(2)	43(1)
C(64)	-3320(5)	11752(3)	4327(2)	52(1)
C(65)	-3718(6)	12129(3)	3940(2)	55(1)
Cl(1)	4424(5)	5037(3)	9231(3)	312(4)
Cl(2)	4218(5)	3378(4)	9444(2)	293(3)
O(9)	5011(6)	7069(6)	2432(2)	132(2)
N(7)	3393(5)	11766(5)	2719(2)	101(2)
Cl(3)	2597(10)	3861(6)	8570(3)	462(6)
C(68)	5546(8)	6876(7)	2875(3)	136(4)
N(8)	-5193(6)	4087(5)	3133(3)	143(3)
C(69)	-3306(5)	11765(3)	3767(2)	45(1)
C(70)	3410	4259	9089	372(14)

Table A-6. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3b-CHCl<sub>3</sub>**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(21)	4937(2)	8105(2)	4091(2)	20(1)
N(4)	4207(2)	9551(2)	3393(1)	21(1)
C(18)	2159(2)	9792(2)	4204(2)	20(1)
C(17)	2372(2)	10447(2)	3617(2)	21(1)
C(16)	3406(2)	10302(2)	3234(2)	21(1)
C(22)	4728(2)	7236(2)	4475(2)	23(1)
C(25)	6623(2)	6583(2)	4332(2)	26(1)
C(19)	3017(2)	9028(2)	4388(2)	21(1)
C(36)	636(3)	5902(2)	4451(3)	37(1)
C(20)	4010(2)	8922(2)	3957(2)	19(1)
N(5)	-404(3)	6112(3)	4310(3)	53(1)
C(23)	6051(2)	8180(2)	3799(2)	25(1)
C(24)	6894(2)	7404(2)	3917(2)	27(1)
C(26)	1057(2)	9903(2)	4614(2)	20(1)
C(27)	527(2)	9020(2)	4863(2)	22(1)
C(28)	504(2)	10888(2)	4755(2)	22(1)
Co(1)	5000	5000	5000	21(1)
Co(2)	5000	10000	0	21(1)
O(4)	6024(2)	4106(2)	4185(1)	26(1)
O(3)	3340(2)	4675(2)	3847(1)	27(1)
O(2)	6301(2)	11333(2)	204(1)	27(1)
O(1)	6366(2)	9489(2)	1001(1)	28(1)
N(2)	4374(2)	10942(2)	1181(2)	26(1)
N(3)	5549(2)	6477(2)	4596(2)	25(1)
C(14)	3656(2)	10951(2)	2581(2)	21(1)
C(4)	7376(2)	11666(2)	848(2)	26(1)
C(15)	4128(2)	10432(2)	1815(2)	24(1)
C(32)	2243(2)	4975(2)	3794(2)	27(1)
C(35)	7187(2)	3939(2)	4421(2)	28(1)
C(13)	3456(3)	12049(2)	2693(2)	29(1)
C(33)	1933(2)	5654(2)	4616(2)	28(1)
C(3)	7955(2)	11080(2)	1535(2)	27(1)
C(2)	7421(2)	10034(2)	1573(2)	26(1)
C(11)	4179(3)	12008(2)	1303(2)	31(1)
C(6)	9178(3)	11585(2)	2234(2)	33(1)
C(12)	3734(3)	12588(2)	2049(2)	35(1)
N(1)	10163(3)	12002(2)	2799(2)	43(1)
C(1)	8151(4)	9543(3)	2360(3)	46(1)
C(31)	1230(3)	4592(3)	2803(3)	43(1)
C(5)	8082(3)	12759(3)	906(3)	43(1)
C(34)	7644(4)	3253(3)	3617(3)	48(1)
Cl(1)	5192(2)	7017(1)	1166(1)	88(1)
Cl(2)	6096(3)	5056(2)	1653(2)	134(1)
Cl(3)	3331(4)	5113(3)	953(3)	106(2)
C(40)	4842(9)	5916(7)	1669(6)	59(2)
Cl(10)	3857(11)	5635(5)	1802(6)	191(5)
C(42)	5080(30)	5633(13)	1146(13)	138(10)

Cl(11)	9751	7054	2347	145(2)
Cl(12)	8853	7403	279	147(2)
Cl(13)	11704	7464	1633	207(3)
Cl(15)	9966	5619	381	154(3)
C(43)	9874	6912	1161	286(11)
Cl(16)	10815	7511	2026	169(3)
Cl(17)	8830	6404	1703	217(5)

Table A-7. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3b-CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	5000	-5000	5000	25(1)
Co(2)	5000	0	0	25(1)
Cl(1)	5436(2)	-3219(1)	741(1)	68(1)
Cl(2)	5319(2)	-5132(1)	1464(1)	88(1)
O(5)	3607(3)	464(2)	-1027(2)	31(1)
Cl(3)	8813(2)	-3791(2)	-56(1)	97(1)
Cl(4)	9078(2)	-3300(2)	2068(2)	101(1)
N(10)	4171(3)	-472(3)	3370(2)	25(1)
O(6)	6032(3)	-5903(2)	4204(2)	30(1)
Cl(5)	11722(2)	-2731(2)	1522(2)	106(1)
O(7)	6664(3)	-4641(2)	6191(2)	31(1)
N(8)	4325(3)	900(3)	1170(3)	30(1)
O(8)	3717(3)	-1385(2)	-244(2)	31(1)
C(14)	2996(4)	-992(3)	4359(3)	26(1)
C(15)	2156(3)	-215(3)	4201(3)	25(1)
C(16)	450(4)	-1014(3)	4784(3)	26(1)
N(9)	5550(3)	-3521(3)	4577(3)	29(1)
C(18)	3381(4)	287(3)	3222(3)	24(1)
C(19)	2019(4)	-1172(3)	-1593(3)	32(1)
C(20)	759(4)	-1710(4)	-2319(3)	36(1)
C(21)	-587(4)	-924(3)	5160(3)	27(1)
C(22)	7760(4)	-4952(3)	6270(3)	30(1)
C(23)	4886(3)	-1941(3)	4034(3)	25(1)
C(25)	4119(4)	1972(3)	1290(3)	33(1)
C(26)	8089(4)	-5625(3)	5450(3)	30(1)
C(27)	1057(4)	-103(3)	4620(3)	25(1)
C(28)	3423(4)	2032(3)	2686(3)	31(1)
C(29)	2361(4)	442(3)	3626(3)	27(1)
C(30)	7213(4)	-6057(3)	4469(3)	32(1)
C(31)	3629(4)	928(3)	2572(3)	27(1)
C(32)	3979(4)	-1112(3)	3931(3)	25(1)
C(33)	6757(4)	-2718(4)	3747(3)	36(1)
C(34)	4089(4)	403(3)	1804(3)	29(1)
C(35)	2627(4)	-1756(3)	-908(3)	30(1)
C(37)	4751(4)	-2744(3)	4488(3)	29(1)
C(38)	5914(4)	-1944(4)	3644(3)	32(1)
C(39)	9416(4)	-5851(4)	5657(4)	37(1)
C(40)	6548(4)	-3483(3)	4220(3)	31(1)
Cl(6)	10247(4)	-1202(2)	553(3)	168(2)
C(42)	3686(5)	2557(4)	2040(4)	39(1)
C(43)	2552(4)	-122(4)	-1627(3)	32(1)
C(44)	1849(5)	294(4)	-2475(4)	49(1)
C(45)	9091(8)	-2729(7)	1063(6)	94(3)
C(46)	1956(5)	-2888(4)	-1011(4)	43(1)
C(47)	7670(5)	-6760(5)	3674(4)	51(1)
C(48)	5497(7)	-4675(5)	484(5)	65(2)

C(49)	8731(5)	-4620(4)	7295(4)	47(1)
C(50)	10371(9)	-2036(7)	1446(7)	114(3)
N(11)	-248(4)	-2136(4)	-2891(3)	47(1)
N(12)	10457(4)	-6040(4)	5833(4)	51(1)

Table A-8. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	10000	10000	0	21(1)
Co(2)	10000	5000	5000	21(1)
O(1)	8926(1)	10891(1)	801(1)	26(1)
O(3)	8657(1)	3726(1)	4843(1)	26(1)
O(2)	11616(1)	10315(1)	1159(1)	27(1)
O(4)	8596(1)	5582(1)	4108(1)	28(1)
C(1)	11943(2)	5980(1)	600(1)	22(1)
C(2)	12795(2)	5219(1)	781(1)	22(1)
C(3)	12534(2)	4554(1)	1343(1)	22(1)
N(1)	9429(1)	8537(1)	393(1)	24(1)
C(4)	9997(2)	6906(2)	879(1)	22(1)
C(5)	10705(2)	4540(2)	3101(1)	23(1)
C(13)	7614(2)	3395(2)	4182(1)	25(1)
C(6)	11159(2)	4025(1)	2319(1)	22(1)
C(7)	10239(2)	7776(2)	515(1)	23(1)
C(8)	8866(2)	6844(2)	1158(1)	26(1)
C(9)	8334(2)	8436(2)	644(2)	28(1)
N(2)	4899(2)	3099(2)	2247(1)	39(1)
C(10)	11465(2)	4686(1)	1696(1)	21(1)
C(11)	8032(2)	7620(2)	1039(2)	29(1)
C(14)	5852(2)	3502(2)	2813(1)	30(1)
C(15)	7058(2)	3989(2)	3518(1)	26(1)
C(12)	10912(2)	6084(2)	1003(1)	21(1)
C(16)	7572(2)	5061(2)	3529(1)	27(1)
C(17)	6836(2)	5591(2)	2788(2)	43(1)
C(18)	6939(2)	2289(2)	4098(2)	36(1)
N(4)	10464(2)	4038(1)	3735(1)	25(1)
C(25)	14510(2)	4140(2)	272(1)	25(1)
C(26)	15550(2)	4030(2)	-112(1)	25(1)
C(27)	13928(2)	5110(1)	384(1)	22(1)
C(19)	13068(2)	9355(2)	399(2)	28(1)
C(20)	12715(2)	10031(2)	1208(2)	27(1)
C(21)	7769(2)	11062(2)	560(2)	27(1)
C(28)	11064(2)	2387(2)	2829(1)	30(1)
C(22)	14368(2)	9114(2)	562(2)	35(1)
C(29)	11337(2)	2924(2)	2182(1)	26(1)
C(30)	10638(2)	2970(2)	3592(1)	28(1)
N(3)	15419(2)	8929(2)	711(2)	54(1)
C(23)	13704(2)	10433(2)	2186(2)	47(1)
C(24)	7262(2)	11738(2)	1347(2)	46(1)
C(31)	9966(4)	8105(2)	3906(2)	60(1)
C(32)	10751(3)	8520(2)	3435(2)	56(1)
C(33)	10421(3)	9384(2)	3043(2)	64(1)
C(34)	9314(4)	9828(3)	3143(3)	72(1)
C(35)	8874(4)	8574(3)	3997(3)	72(1)
C(36)	8539(4)	9436(3)	3636(3)	78(1)
C(37)	11905(4)	8078(3)	3319(3)	82(1)

N(5)	12844(4)	7675(4)	3237(3)	123(2)
C(39)	4557(3)	3958(3)	4997(2)	62(1)
C(40)	5634(3)	4533(3)	5715(2)	63(1)
C(41)	3934(3)	4414(3)	4281(2)	66(1)
C(38)	4040(6)	2876(7)	4936(5)	70(2)
N(6)	3672(10)	1987(8)	4908(8)	125(3)
N(7)	10672(2)	5441(1)	1543(1)	22(1)

Table A-9. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3b-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	10000	10000	5000	22(1)
Co(2)	10000	15000	0	23(1)
O(1)	11345(1)	16286(1)	188(1)	28(1)
O(2)	11349(1)	14415(1)	921(1)	29(1)
N(2)	9457(1)	15951(1)	1229(1)	26(1)
C(7)	8757(2)	15961(1)	2639(1)	23(1)
C(8)	9231(2)	15451(1)	1868(1)	26(1)
C(1)	12401(2)	16581(2)	817(1)	29(1)
C(2)	12395(2)	14926(2)	1488(1)	29(1)
C(3)	12936(2)	15960(2)	1467(1)	30(1)
C(4)	14150(2)	16433(2)	2152(2)	35(1)
C(9)	8538(2)	17060(1)	2755(1)	32(1)
N(1)	15116(2)	16828(2)	2708(2)	44(1)
C(10)	9253(2)	17011(2)	1358(2)	38(1)
C(11)	8807(3)	17590(2)	2112(2)	46(1)
C(5)	13086(2)	14395(2)	2231(2)	45(1)
C(6)	13120(2)	17666(2)	890(2)	53(1)
O(3)	10990(1)	9078(1)	4152(1)	31(1)
O(4)	8329(1)	9677(1)	3909(1)	32(1)
N(3)	10556(1)	11469(1)	4599(1)	27(1)
N(4)	9293(1)	14562(1)	3435(1)	22(1)
C(12)	7190(1)	14791(1)	4216(1)	22(1)
C(13)	7428(2)	15443(1)	3642(1)	23(1)
C(14)	6064(1)	14894(1)	4613(1)	22(1)
C(15)	12132(2)	8868(2)	4354(2)	35(1)
C(16)	5470(2)	15863(1)	4715(1)	25(1)
C(17)	9075(1)	13934(1)	3989(1)	21(1)
C(18)	5575(2)	14041(1)	4903(1)	25(1)
C(19)	9992(1)	13107(1)	4124(1)	22(1)
C(20)	8488(2)	15310(1)	3275(1)	23(1)
C(21)	9748(2)	12232(1)	4475(1)	25(1)
C(22)	11655(2)	11575(2)	4358(1)	29(1)
C(23)	7247(2)	9981(2)	3908(2)	36(1)
C(24)	8053(2)	14033(1)	4403(1)	24(1)
C(25)	11128(2)	13187(1)	3855(1)	27(1)
C(26)	11962(2)	12405(2)	3979(2)	30(1)
C(27)	13024(2)	9295(2)	5274(2)	38(1)
C(28)	14309(2)	9029(2)	5395(2)	55(1)
N(5)	15332(2)	8793(2)	5491(3)	82(1)
C(29)	6195(2)	9525(2)	2975(2)	65(1)
C(30)	12547(3)	8129(3)	3541(2)	68(1)

Table A-10. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3c**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	10609(3)	1858(3)	2242(3)	39(1)
C(2)	10279(3)	2596(3)	2973(3)	39(1)
C(3)	9022(3)	3066(3)	3419(3)	31(1)
C(4)	8079(3)	2780(3)	3170(3)	24(1)
C(5)	8423(3)	2020(3)	2452(3)	30(1)
C(6)	9687(3)	1577(3)	1981(3)	38(1)
C(7)	6743(3)	3295(3)	3688(3)	24(1)
C(8)	5806(3)	2587(3)	4014(3)	25(1)
C(9)	4512(3)	2950(3)	4504(3)	24(1)
C(10)	3611(3)	2131(3)	4724(3)	25(1)
C(11)	2449(3)	2215(3)	5577(3)	31(1)
C(12)	1584(3)	1474(3)	5805(3)	37(1)
C(13)	1861(3)	659(3)	5166(3)	37(1)
C(14)	3004(4)	575(3)	4310(3)	38(1)
C(15)	3872(3)	1303(3)	4092(3)	34(1)
O(1)	6563(2)	4382(2)	3793(2)	23(1)
O(2)	4024(2)	3931(2)	4811(2)	25(1)
Co(1)	5000	5000	5000	21(1)
N(1)	5655(2)	3406(2)	6341(2)	22(1)
C(16)	6830(3)	3242(3)	6381(3)	26(1)
C(17)	7387(3)	2154(3)	7077(3)	29(1)
C(18)	6701(3)	1197(3)	7770(3)	27(1)
C(19)	5463(3)	1356(3)	7763(3)	23(1)
C(20)	4990(3)	2474(3)	7030(3)	24(1)
C(21)	4708(3)	333(3)	8466(3)	23(1)
N(2)	5365(2)	-822(2)	8771(2)	25(1)
C(22)	4707(3)	-1774(3)	9404(3)	25(1)
C(23)	3401(3)	-1607(3)	9716(3)	26(1)
C(24)	2721(3)	-410(3)	9392(3)	23(1)
C(25)	3396(3)	581(3)	8771(3)	25(1)
C(26)	5451(3)	-3037(3)	9746(3)	26(1)
C(27)	6574(3)	-3385(3)	8967(3)	31(1)
N(3)	7298(3)	-4517(3)	9219(3)	39(1)
C(28)	6898(4)	-5315(3)	10295(4)	40(1)
C(29)	5801(4)	-5073(3)	11125(3)	37(1)
C(30)	5034(3)	-3914(3)	10849(3)	32(1)
C(31)	1324(3)	-197(3)	9704(3)	25(1)
C(32)	629(3)	-1084(3)	10633(3)	26(1)
C(33)	-672(3)	-883(3)	10919(3)	26(1)
O(3)	1916(3)	3714(2)	7754(3)	46(1)
C(34)	1185(5)	3958(4)	8821(4)	58(1)
C(35)	-759(4)	4527(4)	6561(4)	55(1)
O(4)	-1545(3)	4010(3)	7694(3)	54(1)

Table A-11. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-3d**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	10672(9)	14826(6)	10493(5)	95(4)
C(2)	10410(13)	15296(7)	10901(7)	116(5)
C(3)	10009(12)	15122(9)	11268(7)	126(6)
C(4)	9760(11)	14397(9)	11283(6)	124(5)
C(5)	9956(9)	13906(7)	10848(5)	93(4)
C(6)	10408(9)	14129(6)	10468(5)	83(4)
C(7)	10634(10)	13598(6)	10015(4)	73(3)
C(8)	11491(8)	13782(5)	9858(4)	64(3)
C(9)	11757(7)	13338(5)	9467(4)	59(3)
C(10)	12691(8)	13582(6)	9348(4)	69(3)
C(11)	13231(11)	14287(7)	9510(5)	99(4)
C(12)	14134(11)	14489(8)	9363(6)	108(4)
C(13)	14463(10)	13994(10)	9093(7)	122(5)
C(14)	13963(12)	13291(9)	8922(9)	158(8)
C(15)	13089(10)	13111(8)	9083(8)	131(6)
O(1)	9976(5)	12990(4)	9832(3)	64(2)
O(2)	11291(4)	12696(3)	9197(3)	61(2)
Co(1)	10142(1)	12102(1)	9347(1)	52(1)
O(3)	8983(5)	11561(4)	9507(3)	71(2)
O(4)	10276(4)	11173(3)	8917(2)	49(2)
C(16)	7582(9)	11273(9)	9998(6)	111(5)
C(17)	6798(11)	11150(12)	10250(6)	137(6)
C(18)	6411(12)	10398(18)	10152(11)	195(12)
C(19)	6730(20)	9739(18)	9843(9)	250(16)
C(20)	7555(11)	9978(11)	9646(7)	158(8)
C(21)	7924(10)	10705(9)	9703(6)	106(4)
C(22)	8779(8)	10931(8)	9489(4)	79(3)
C(23)	9252(8)	10465(6)	9289(5)	72(3)
C(24)	9994(7)	10611(5)	9018(4)	58(3)
C(25)	10472(7)	10097(4)	8808(5)	68(3)
C(26)	10791(8)	10076(5)	8339(5)	71(3)
C(27)	11322(8)	9629(6)	8155(5)	93(4)
C(28)	11503(11)	9210(6)	8517(9)	117(6)
C(29)	11208(11)	9246(7)	8968(8)	107(5)
C(30)	10658(8)	9679(5)	9139(5)	87(4)
C(31)	11483(6)	8088(5)	6601(4)	57(2)
C(32)	11312(7)	8722(5)	6596(4)	68(3)
C(33)	12041(8)	9254(6)	6576(5)	78(3)
C(34)	12920(8)	9169(6)	6524(5)	89(3)
C(35)	13097(8)	8565(6)	6552(5)	91(3)
C(36)	12356(6)	8019(5)	6600(4)	54(2)
C(37)	12516(7)	7364(5)	6641(4)	50(2)
C(38)	13417(7)	7371(5)	6843(4)	61(3)
C(39)	13637(6)	6797(5)	6922(4)	56(2)
C(40)	14667(6)	6900(5)	7158(4)	61(3)
C(41)	15408(8)	7313(6)	7019(5)	78(3)
C(42)	16334(8)	7353(6)	7245(5)	91(4)
C(43)	16519(8)	7016(6)	7570(5)	84(3)
C(44)	15820(8)	6613(6)	7722(5)	80(3)
C(45)	14853(7)	6543(5)	7502(4)	70(3)
O(5)	11769(4)	6843(3)	6499(2)	46(1)
O(6)	13077(4)	6203(3)	6840(2)	51(2)
Co(2)	11665(1)	5951(1)	6670(1)	41(1)
C(46)	7924(7)	4669(5)	6418(4)	65(3)
C(47)	7001(8)	4680(6)	6287(5)	83(3)
C(48)	6817(8)	5308(6)	6377(5)	85(3)
C(49)	7588(7)	5944(5)	6579(4)	68(3)
C(50)	8515(6)	5925(4)	6691(4)	48(2)
C(51)	8688(6)	5303(4)	6608(4)	47(2)
C(52)	9688(6)	5293(4)	6697(4)	43(2)
C(53)	9936(6)	4848(4)	6956(4)	51(2)
C(54)	10839(7)	4789(4)	7042(3)	47(2)
C(55)	11016(6)	4316(4)	7359(4)	48(2)
C(56)	10302(6)	3761(5)	7355(4)	62(3)
C(57)	10488(8)	3338(6)	7658(5)	81(3)
C(58)	11375(7)	3513(6)	7979(5)	77(3)
C(59)	12116(7)	4084(6)	7999(5)	75(3)
C(60)	11928(6)	4496(5)	7671(4)	60(2)
O(7)	10227(4)	5712(3)	6527(2)	43(1)
O(8)	11546(4)	5101(3)	6897(2)	45(1)
C(61)	4633(13)	7519(6)	5030(6)	107(5)
C(62)	4247(19)	7265(9)	5417(8)	148(7)
C(63)	3350(20)	6988(12)	5353(11)	163(9)
C(64)	2706(15)	6928(9)	4890(12)	151(8)
C(65)	3046(10)	7152(6)	4470(7)	114(5)
C(66)	4034(10)	7443(5)	4570(6)	87(4)
C(67)	4437(7)	7715(5)	4125(5)	60(3)
C(68)	4025(7)	7334(5)	3571(5)	69(3)
C(69)	4256(7)	7526(5)	3133(4)	60(3)
C(70)	3797(8)	7051(5)	2541(5)	77(3)
C(71)	3065(10)	6435(6)	2415(6)	120(6)
C(72)	2651(14)	5989(7)	1851(8)	141(8)
C(73)	2996(15)	6195(10)	1458(9)	153(9)
C(74)	3744(11)	6822(9)	1568(6)	126(6)
C(75)	4112(9)	7239(7)	2132(5)	96(4)
O(9)	5143(4)	8262(3)	4329(2)	54(2)
O(10)	4877(5)	8085(3)	3190(2)	55(2)
Co(3)	5960(1)	8644(1)	3864(1)	43(1)
C(76)	9343(7)	9113(5)	5078(5)	72(3)
C(77)	9942(7)	9290(5)	5616(5)	73(3)
C(78)	9785(8)	9720(6)	6069(5)	80(3)
C(79)	9039(7)	9992(5)	6037(4)	68(3)
C(80)	8437(6)	9811(5)	5507(4)	55(2)
C(81)	8601(6)	9392(4)	5044(4)	46(2)
C(82)	7916(7)	9205(4)	4503(4)	48(2)
C(83)	8262(7)	9095(5)	4033(4)	56(2)
C(84)	7722(7)	8957(4)	3510(4)	57(3)

C(85)	8140(8)	8783(5)	3023(4)	66(3)	C(126)	9014(7)	12625(4)	8573(4)	53(2)
C(86)	8964(8)	8609(6)	3039(5)	80(3)	C(127)	8367(7)	12563(5)	8120(4)	64(3)
C(87)	9312(10)	8425(6)	2584(6)	88(4)	C(128)	7945(7)	11936(5)	7677(4)	57(3)
C(88)	8830(11)	8397(7)	2093(6)	100(4)	C(129)	1836(6)	8647(4)	2257(3)	46(2)
C(89)	8081(13)	8561(8)	2062(6)	122(5)	C(130)	8799(6)	11442(4)	8215(3)	43(2)
C(90)	7673(10)	8757(7)	2541(5)	99(4)	C(131)	2275(6)	9339(4)	2701(3)	44(2)
O(11)	7072(4)	9163(3)	4528(2)	45(1)	C(132)	1874(6)	9876(4)	2733(3)	42(2)
O(12)	6863(5)	8946(3)	3406(2)	55(2)	C(133)	2345(5)	10521(4)	3154(3)	39(2)
N(1)	6443(5)	7730(3)	3711(3)	47(2)	C(134)	3154(6)	10598(4)	3521(4)	51(2)
C(91)	6570(6)	7390(4)	3215(4)	51(2)	C(135)	3463(6)	10025(5)	3468(4)	53(2)
C(92)	7094(6)	6943(4)	3145(4)	56(2)	N(8)	3041(5)	9409(4)	3064(3)	54(2)
C(93)	7546(6)	6836(4)	3618(4)	52(2)	C(136)	4710(6)	9536(4)	3718(3)	46(2)
C(94)	7401(6)	7186(4)	4127(3)	42(2)	C(137)	4349(7)	10076(5)	3864(4)	66(3)
C(95)	6845(5)	7617(4)	4154(3)	43(2)	C(138)	4690(9)	10595(6)	4375(5)	97(4)
N(2)	8011(5)	6484(3)	4560(3)	44(2)	C(139)	5507(9)	10617(6)	4712(5)	107(5)
C(96)	8329(5)	6335(4)	4999(3)	41(2)	C(140)	5881(8)	10060(6)	4542(5)	85(4)
C(97)	8438(6)	6780(4)	5536(4)	45(2)	N(9)	5485(5)	9539(4)	4054(3)	52(2)
C(98)	8249(5)	7400(4)	5623(3)	44(2)	Br(1)	7796(2)	11425(1)	6147(1)	160(1)
C(99)	7929(5)	7557(4)	5151(3)	42(2)	C(141)	8568(11)	11877(8)	5754(6)	101(4)
C(100)	7806(6)	7070(4)	4628(3)	43(2)	C(142)	9402(14)	12365(13)	6011(7)	152(7)
C(101)	8497(6)	5656(4)	4873(3)	44(2)	C(143)	9880(14)	12711(12)	5692(11)	184(10)
C(102)	8816(7)	5417(5)	5293(4)	61(3)	C(144)	9551(11)	12529(10)	5152(9)	139(6)
C(103)	11071(7)	5241(5)	4880(4)	63(3)	C(145)	8728(11)	11999(9)	4872(6)	115(5)
C(104)	11236(6)	5618(4)	5418(4)	48(2)	C(146)	8261(9)	11658(7)	5189(6)	108(4)
N(3)	11509(5)	5377(3)	5824(3)	43(2)	Br(2)	5192(2)	5547(1)	2274(1)	212(1)
C(105)	11629(5)	4756(4)	5667(3)	42(2)	C(147)	3969(10)	4892(6)	1937(6)	87(4)
C(200)	8336(5)	7893(4)	6185(3)	44(2)	C(148)	3422(16)	4822(10)	2272(8)	121(5)
C(201)	7970(5)	8440(4)	6260(3)	39(2)	C(149)	2570(20)	4403(12)	2121(11)	144(7)
C(202)	8035(6)	8884(4)	6781(3)	43(2)	C(150)	2213(12)	3991(11)	1585(14)	143(8)
C(203)	8460(5)	8780(4)	7250(3)	40(2)	C(151)	2800(20)	4000(10)	1163(8)	154(9)
C(204)	8810(5)	8232(4)	7182(3)	44(2)	C(152)	3699(15)	4515(10)	1375(8)	125(5)
C(111)	9138(6)	7934(4)	8545(3)	46(2)	C(205)	8763(5)	7789(4)	6652(3)	38(2)
C(112)	8802(5)	8158(4)	8125(3)	43(2)					
C(113)	9189(6)	8054(4)	7663(3)	39(2)					
C(114)	9920(6)	7766(4)	7648(3)	42(2)					
C(115)	10214(6)	7566(4)	8082(3)	41(2)					
N(4)	9811(5)	7625(3)	8515(3)	44(2)					
C(116)	12281(6)	6559(5)	7988(4)	57(3)					
C(117)	12176(7)	6895(5)	8510(4)	75(3)					
C(118)	11492(6)	7235(5)	8570(4)	61(3)					
C(119)	10956(6)	7224(4)	8080(4)	48(2)					
C(120)	11106(6)	6884(4)	7569(3)	41(2)					
N(5)	11754(5)	6547(3)	7521(3)	48(2)					
C(121)	8739(6)	7981(4)	9036(3)	49(2)					
N(6)	11051(6)	12048(4)	10048(3)	60(2)					
C(122)	11901(7)	11971(6)	10020(4)	71(3)					
C(123)	12414(8)	11834(7)	10454(4)	87(4)					
C(124)	9265(6)	7912(4)	9491(3)	49(2)					
C(125)	7895(6)	8103(5)	9056(4)	64(3)					
N(7)	9208(5)	12054(4)	8618(3)	50(2)					

Table A-12. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-4a**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	1298(1)	2678(1)	-5985(1)	30(1)
Co(2)	0	-10000	-10000	37(1)
O(1)	1725(2)	2899(2)	-5205(1)	35(1)
O(2)	921(2)	2512(2)	-6787(1)	37(1)
O(3)	-297(2)	2858(2)	-5581(1)	43(1)
O(4)	2884(2)	2576(2)	-6397(1)	37(1)
O(5)	-1235(2)	-10761(2)	-9823(1)	42(1)
O(6)	-1081(2)	-8791(2)	-9690(1)	42(1)
N(5)	1113(3)	-5764(2)	-6224(1)	35(1)
C(14)	1414(3)	-4395(2)	-6925(2)	37(1)
N(7)	807(3)	-2355(2)	-7185(1)	37(1)
C(16)	902(3)	-2680(2)	-6622(2)	35(1)
C(17)	2531(3)	3255(2)	-5180(2)	35(1)
C(18)	-2209(3)	-10394(3)	-9785(2)	41(1)
C(19)	3522(3)	3038(3)	-6246(2)	37(1)
N(1)	1389(3)	1137(2)	-5711(1)	41(1)
C(22)	1494(3)	-5391(2)	-6784(2)	37(1)
C(24)	-4067(4)	-10875(4)	-9581(2)	60(1)
C(25)	-1071(3)	2933(3)	-5845(2)	45(1)
C(26)	1031(5)	-1102(3)	-6358(2)	56(1)
C(27)	-2075(3)	-8659(3)	-9695(2)	41(1)
C(28)	2540(3)	3583(3)	-4578(2)	40(1)
C(29)	873(4)	2874(4)	-8598(2)	58(1)
C(30)	-2952(4)	-11120(3)	-9748(2)	47(1)
C(31)	951(3)	-3750(2)	-6479(2)	34(1)
C(32)	-2384(5)	-4247(5)	-6553(2)	72(2)
C(34)	652(3)	-5138(2)	-5806(2)	40(1)
C(35)	3397(3)	3363(3)	-5668(2)	41(1)
C(36)	-2488(4)	-12075(4)	-9858(3)	61(1)
C(37)	-2064(4)	-6877(3)	-9713(2)	53(1)
C(38)	-951(4)	2567(4)	-7744(2)	58(1)
C(39)	1862(4)	3226(4)	-4068(2)	52(1)
C(41)	1212(3)	524(2)	-6074(2)	40(1)
C(42)	238(4)	-1362(3)	-8880(2)	45(1)
C(43)	-963(4)	2910(3)	-6478(2)	48(1)
C(44)	1547(8)	779(4)	-5171(3)	111(3)
C(46)	-2640(4)	-9389(3)	-9760(2)	46(1)
C(47)	-2666(4)	-7624(3)	-9615(2)	46(1)
C(48)	-52(3)	2725(3)	-7553(2)	43(1)
C(49)	4482(3)	3216(3)	-6725(2)	45(1)
C(50)	654(4)	-1069(3)	-7958(2)	43(1)
C(51)	394(4)	-1686(3)	-8308(2)	46(1)
C(52)	560(4)	-4140(2)	-5903(2)	41(1)
C(54)	781(5)	-134(3)	-8217(2)	65(2)
C(55)	852(4)	2883(3)	-7989(2)	50(1)
C(57)	912(5)	-758(3)	-6938(2)	67(2)
C(58)	-17(3)	2712(2)	-6899(2)	41(1)
C(59)	1184(6)	-456(3)	-5924(2)	76(2)
N(3)	2944(5)	-5434(6)	-8620(3)	92(2)
C(61)	-2555(8)	-11011(8)	-8185(3)	111(3)
C(63)	803(4)	-1398(3)	-7336(2)	45(1)
C(64)	-2574(5)	-5909(3)	-9635(2)	63(1)
C(81)	991(4)	-2082(2)	-6196(2)	41(1)
C(67)	604(5)	129(3)	-8792(2)	59(1)
C(68)	3148(4)	4256(3)	-4503(2)	49(1)
C(69)	-2163(4)	3058(4)	-5440(2)	62(1)
C(70)	-21(5)	2703(4)	-8781(2)	59(1)
C(71)	3055(4)	4581(4)	-3937(2)	63(1)
C(72)	1778(4)	3571(5)	-3503(2)	67(1)
C(73)	-922(5)	2554(4)	-8356(2)	64(1)
C(74)	-2342(4)	3532(5)	-4912(2)	73(2)
C(75)	4771(5)	2679(5)	-7226(3)	81(2)
C(76)	5056(5)	3938(6)	-6705(2)	78(2)
C(82)	-3777(5)	-7372(4)	-9450(3)	79(2)
C(83)	-3666(5)	-5686(4)	-9461(3)	77(2)
C(84)	-3132(5)	-12789(4)	-9815(3)	76(2)
C(85)	-4700(5)	-11586(4)	-9545(3)	74(2)
C(77)	-3007(4)	2673(5)	-5562(3)	82(2)
C(78)	6194(5)	3575(6)	-7662(3)	85(2)
C(86)	-4219(6)	-12529(4)	-9663(3)	81(2)
C(79)	5896(5)	4123(7)	-7173(3)	93(2)
C(80)	-3310(5)	3608(6)	-4507(3)	99(3)
O(8)	3133(5)	-6187(5)	-8301(4)	128(2)
C(92)	3225(5)	-4571(6)	-8485(3)	83(2)
O(9)	2560(7)	-5464(7)	-9048(3)	146(3)
C(94)	2855(6)	-3694(7)	-8777(3)	89(2)
C(96)	-2225(7)	-11280(7)	-7218(3)	96(2)
C(87)	1538(13)	-180(5)	-4983(4)	211(8)
C(95)	3839(5)	-4624(7)	-8057(3)	94(2)
C(88)	5626(6)	2850(7)	-7696(3)	101(2)
C(97)	-2340(9)	-10110(8)	-8214(3)	121(3)
C(89)	-4113(7)	3254(8)	-4597(4)	126(4)
C(90)	1348(12)	-814(5)	-5364(4)	197(7)
C(98)	-2461(7)	-11612(7)	-7708(3)	97(2)
Cl(1)	-162(2)	-4362(1)	-8013(1)	88(1)
Cl(2)	-2178(2)	-4312(2)	-8363(1)	108(1)
Cl(3)	-248(2)	-4361(3)	-9270(1)	140(1)
C(103)	-771(5)	-4734(4)	-8537(2)	68(1)
C(99)	5640(5)	8494(6)	3852(4)	86(2)
O(10)	5057(8)	7398(8)	3111(4)	153(3)
N(2)	-1839(9)	-10048(7)	-6679(3)	143(4)
C(104)	-2141(8)	-10354(7)	-7223(3)	111(3)
C(106)	3689(8)	-2862(9)	-8220(5)	119(3)
N(4)	4540(8)	8251(10)	3193(5)	145(4)
C(107)	3092(7)	-2840(7)	-8628(5)	109(3)
C(102)	4831(7)	8862(6)	3573(4)	101(2)
O(7)	-1851(15)	-9224(8)	-6659(4)	285(9)
C(105)	-2135(10)	-9775(7)	-7723(4)	131(4)
C(108)	4067(7)	-3780(10)	-7926(4)	124(3)
Cl(4)	2783(2)	1113(1)	2434(1)	90(1)
Cl(5)	3398(2)	739(3)	1177(1)	180(2)
Cl(6)	4979(2)	292(4)	1913(2)	185(2)
C(114)	-4267(6)	-6424(5)	-9374(4)	103(3)
C(110)	5913(8)	9079(6)	4196(5)	116(3)
C(111)	4590(13)	10387(9)	3961(7)	161(5)
C(112)	5399(11)	10016(8)	4258(6)	150(5)
C(109)	3609(9)	463(15)	1910(4)	191(8)
C(113)	4270(10)	9806(11)	3631(7)	157(5)
O(11)	3743(10)	8566(11)	2984(6)	252(6)
N(6)	323(3)	-468(2)	-9120(1)	39(1)
O(12)	-1660(7)	-10653(7)	-6295(3)	152(3)
C(115)	-4007(5)	2769(8)	-5130(5)	127(4)

Table A-13. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-4b**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1768(4)	16149(2)	3493(2)	53(1)
C(2)	-2917(4)	16382(3)	3967(3)	67(1)
C(3)	-3911(5)	16782(4)	3758(4)	80(2)
C(4)	-3752(5)	16959(3)	3089(4)	77(2)
C(5)	-2687(7)	16746(4)	2605(4)	91(2)
C(6)	-1641(5)	16326(3)	2819(3)	74(1)
C(7)	-759(3)	15726(2)	3787(2)	41(1)
C(8)	414(3)	15749(2)	3426(2)	42(1)
C(9)	1445(3)	15360(2)	3626(2)	34(1)
C(10)	2635(3)	15384(2)	3152(2)	39(1)
C(11)	2830(4)	15415(3)	2435(2)	53(1)
C(12)	3954(5)	15448(3)	2017(2)	71(1)
C(13)	4873(4)	15441(3)	2305(3)	67(1)
C(14)	4692(4)	15408(2)	3014(2)	55(1)
C(15)	3579(3)	15375(2)	3442(2)	41(1)
O(1)	-1055(2)	15384(2)	4357(1)	42(1)
O(2)	1461(2)	14992(1)	4186(1)	34(1)
Co(1)	0	15000	5000	30(1)
C(16)	-5292(3)	11626(2)	3292(2)	49(1)
C(17)	-5622(3)	12417(2)	3635(3)	67(1)
C(18)	-5648(5)	13132(3)	3264(5)	87(2)
C(19)	-5356(6)	13078(3)	2583(6)	109(3)
C(20)	-4992(5)	12297(4)	2206(4)	92(2)
C(21)	-4975(4)	11566(3)	2582(3)	64(1)
C(22)	-5277(3)	10866(2)	3721(2)	39(1)
C(23)	-5751(3)	10239(2)	3530(2)	41(1)
C(24)	-5778(3)	9463(2)	3850(2)	35(1)
C(25)	-6242(3)	8839(2)	3541(2)	36(1)
C(26)	-6160(3)	8798(2)	2836(2)	42(1)
C(27)	-6545(3)	8180(2)	2565(2)	46(1)
C(28)	-7025(3)	7607(2)	2995(2)	45(1)
C(29)	-7124(3)	7646(2)	3697(2)	45(1)
C(30)	-6726(3)	8254(2)	3971(2)	40(1)
O(3)	-4828(2)	10855(1)	4232(1)	39(1)
O(4)	-5441(2)	9240(1)	4388(1)	37(1)
Co(2)	-5000	10000	5000	34(1)
C(31)	5793(3)	7316(2)	314(2)	48(1)
C(32)	5249(5)	7095(3)	-146(3)	71(1)
C(33)	5361(6)	6248(3)	-303(4)	90(2)
C(34)	6042(5)	5636(3)	8(4)	79(2)
C(35)	6573(5)	5843(3)	469(3)	74(1)
C(36)	6466(5)	6680(3)	633(3)	64(1)
C(37)	5709(3)	8242(2)	424(2)	38(1)
C(38)	6161(3)	8500(2)	937(2)	46(1)
C(39)	6379(3)	9291(2)	984(2)	37(1)
C(40)	6954(3)	9470(2)	1528(2)	45(1)

C(41)	6866(4)	9029(3)	2143(2)	55(1)
C(42)	7374(5)	9243(4)	2636(2)	73(1)
C(43)	7980(6)	9859(5)	2521(3)	91(2)
C(44)	8094(6)	10280(5)	1918(4)	94(2)
C(45)	7568(4)	10094(3)	1424(3)	65(1)
O(5)	6172(2)	9895(1)	588(1)	37(1)
O(6)	5235(2)	8723(1)	20(1)	38(1)
Co(3)	5000	10000	0	29(1)
N(1)	3625(2)	10160(2)	940(1)	34(1)
C(46)	2827(3)	9694(2)	1108(2)	38(1)
C(47)	1993(3)	9763(2)	1746(2)	36(1)
C(48)	1979(3)	10343(2)	2244(1)	30(1)
C(49)	2781(3)	10849(2)	2059(2)	32(1)
C(50)	3585(3)	10736(2)	1415(2)	35(1)
C(51)	1160(2)	10431(2)	2951(1)	28(1)
C(52)	508(2)	9847(2)	3227(1)	28(1)
C(53)	-288(2)	10003(2)	3880(1)	27(1)
C(54)	-376(2)	10737(2)	4247(1)	29(1)
C(55)	329(2)	11278(2)	3939(1)	28(1)
N(2)	1080(2)	11136(2)	3305(1)	29(1)
C(56)	254(2)	12098(2)	4266(1)	30(1)
C(57)	-820(3)	12595(2)	4650(2)	34(1)
C(58)	-850(3)	13391(2)	4878(2)	37(1)
N(3)	116(2)	13698(2)	4761(1)	35(1)
C(59)	1160(3)	13201(2)	4409(2)	39(1)
C(60)	1267(3)	12408(2)	4150(2)	38(1)
C(61)	-1094(2)	9440(2)	4143(1)	28(1)
C(62)	-735(3)	8573(2)	4021(2)	32(1)
C(63)	-1578(3)	8103(2)	4219(2)	39(1)
C(64)	-2757(3)	8511(2)	4512(2)	38(1)
N(4)	-3114(2)	9346(2)	4638(1)	35(1)
C(65)	-2292(3)	9795(2)	4457(2)	32(1)
O(7)	6277(6)	3484(4)	4865(4)	132(2)
C(66)	6203(11)	4171(6)	4444(6)	156(4)
O(8)	6779(3)	1913(2)	4224(2)	61(1)
C(67)	7381(4)	1994(3)	3519(3)	69(1)
C(68)	9905(7)	4260(4)	1755(4)	136(4)
C(69)	11121(7)	4006(5)	1445(3)	174(5)
C(70)	11890(5)	3612(5)	1830(4)	141(4)
C(71)	11443(6)	3472(4)	2525(3)	132(3)
C(72)	10228(6)	3725(4)	2835(3)	154(5)
C(73)	9459(5)	4119(4)	2450(4)	171(6)
N(5)	9071	4655	1414	860(50)
O(9)	8096	4949	1643	159
O(10)	9467	4784	799	175

Table A-14. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalentisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-4c**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	6140(1)	259(2)	12060(4)	79(2)
C(2)	6006(1)	-21(1)	12299(4)	76(2)
C(3)	5747(1)	-143(1)	12793(4)	70(1)
C(4)	5622(1)	18(1)	13019(3)	56(1)
C(5)	5754(1)	301(1)	12748(4)	74(2)
C(6)	6013(1)	425(2)	12258(5)	83(2)
O(1)	5313(1)	82(1)	14035(2)	57(1)
C(7)	5352(1)	-100(1)	13590(3)	55(1)
C(8)	5164(1)	-391(1)	13600(5)	81(2)
C(9)	4926(1)	-542(1)	14213(4)	78(2)
O(2)	4849(1)	-428(1)	14847(2)	64(1)
Co(1)	5000	0	15000	51(1)
N(1)	4703(1)	-51(1)	13890(3)	59(1)
C(10)	4420(1)	-236(1)	13992(4)	69(2)
C(11)	4228(1)	-285(1)	13274(4)	71(2)
C(12)	4325(1)	-148(1)	12418(4)	63(1)
C(13)	4613(1)	38(1)	12290(3)	57(1)
C(14)	4797(1)	83(1)	13054(3)	55(1)
C(15)	4732(1)	192(1)	11377(3)	54(1)
C(16)	4583(1)	298(1)	10861(3)	56(1)
C(17)	4700(1)	443(1)	10018(3)	54(1)
N(2)	4954(1)	495(1)	9693(3)	59(1)
C(18)	5102(1)	401(1)	10210(3)	60(1)
C(19)	4996(1)	247(1)	11042(3)	58(1)
C(20)	4563(1)	575(1)	9457(3)	55(1)
C(21)	4294(1)	536(1)	9671(3)	59(1)
C(22)	4191(1)	683(1)	9163(3)	58(1)
N(3)	4337(1)	862(1)	8444(3)	58(1)
C(23)	4589(1)	893(1)	8222(3)	63(1)
C(24)	4711(1)	758(1)	8702(3)	61(1)
C(25)	5574(1)	407(1)	10261(4)	63(1)
C(26)	5390(1)	487(1)	9824(4)	64(1)
C(27)	5496(1)	664(2)	9046(5)	96(2)
C(28)	5774(1)	759(2)	8753(5)	95(2)
C(29)	4430(2)	1294(2)	10857(3)	174(6)
C(30)	4210(1)	1287(2)	11399(4)	142(4)
C(31)	4174(2)	1196(2)	12339(4)	143(4)
C(32)	4356(2)	1111(2)	12737(4)	174(5)
C(33)	4575(2)	1118(2)	12195(5)	179(5)
C(34)	4612(1)	1210(2)	11255(5)	145(4)
O(3)	4225(1)	1268(1)	9316(3)	71(1)
C(35)	4458(2)	1398(2)	9761(5)	102(2)
C(36)	4724(2)	1553(2)	9374(7)	139(4)
C(37)	4788(2)	1605(2)	8380(7)	117(3)
O(4)	4609(1)	1482(1)	7736(3)	86(1)
C(38)	4632(2)	882(2)	4382(7)	329(16)

C(39)	4486(2)	929(1)	5111(6)	251(10)
C(40)	4233(1)	702(1)	5465(3)	85(2)
C(41)	4126(1)	428(1)	5088(4)	119(3)
C(42)	4273(2)	382(2)	4358(4)	130(3)
C(43)	4526(2)	609(2)	4005(5)	190(6)
C(44)	4094(1)	766(1)	6280(3)	68(1)
C(45)	3845(1)	551(1)	6670(4)	66(1)
C(46)	3689(1)	578(1)	7448(3)	59(1)
C(47)	3404(1)	334(1)	7719(4)	63(1)
C(48)	3265(2)	77(2)	7235(6)	103(2)
C(49)	2996(2)	-134(2)	7520(6)	117(3)
C(50)	2864(2)	-111(2)	8308(6)	100(2)
C(51)	3005(2)	149(2)	8785(5)	85(2)
C(52)	3264(1)	366(1)	8516(4)	70(1)
O(5)	3780(1)	804(1)	7939(2)	60(1)
O(6)	4223(1)	1024(1)	6562(2)	70(1)
Co(2)	4195(1)	1145(1)	7914(1)	61(1)
N(4)	4024(1)	1406(1)	7486(3)	70(1)
C(53)	3849(1)	1335(1)	6744(4)	64(1)
C(54)	4766(2)	-1014(2)	13454(7)	84(4)
C(55)	4692(2)	-833(2)	13925(6)	72(3)
C(56)	4409(2)	-932(2)	14183(8)	94(4)
C(57)	4199(2)	-1212(2)	13969(10)	136(7)
C(58)	4273(2)	-1392(2)	13498(10)	149(8)
C(59)	4556(2)	-1294(2)	13240(8)	108(5)
C(64)	5427(3)	2053(3)	6857(10)	339(17)
C(65)	5158(2)	1836(2)	7150(8)	167(5)
C(66)	5075(2)	1822(3)	8092(8)	198(7)
C(67)	5259(3)	2025(4)	8743(8)	750(60)
C(68)	5528(3)	2241(5)	8450(12)	600(40)
C(69)	5611(3)	2255(4)	7508(13)	850(90)
C(77)	4944(2)	-1020(3)	14225(11)	140(7)
C(78)	4789(2)	-878(2)	14286(8)	69(3)
C(79)	4495(2)	-1032(3)	14435(12)	144(8)
C(80)	4355(3)	-1328(3)	14523(14)	255(18)
C(81)	4510(4)	-1471(2)	14461(14)	152(8)
C(82)	4804(4)	-1317(3)	14313(14)	239(16)

Table A-15. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-4d**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	5168(1)	3264(1)	6614(1)	21(1)
O(2)	3940(1)	4043(1)	6513(1)	24(1)
O(3)	6462(1)	4651(1)	6846(1)	24(1)
O(6)	6378(1)	2473(1)	6765(1)	25(1)
O(5)	3975(1)	1827(1)	6374(1)	25(1)
N(41)	5928(2)	1238(1)	1578(1)	25(1)
N(39)	4782(2)	2644(1)	4850(1)	23(1)
N(40)	5689(2)	3896(1)	-1586(1)	25(1)
C(9)	7462(2)	2982(2)	7340(2)	24(1)
C(10)	6039(2)	3520(2)	34(2)	26(1)
C(64)	5215(2)	1498(2)	3340(2)	28(1)
C(12)	2894(2)	1660(2)	6181(2)	24(1)
C(13)	5979(2)	2699(2)	538(2)	25(1)
C(14)	5544(2)	2113(2)	1893(2)	24(1)
C(65)	5023(2)	1720(2)	4323(2)	28(1)
C(16)	2174(2)	501(2)	5967(2)	26(1)
C(17)	7543(2)	4883(2)	7385(2)	24(1)
C(18)	2870(2)	3575(2)	6330(2)	23(1)
C(77)	5657(2)	3171(2)	-1112(2)	24(1)
C(70)	7517(2)	-1204(2)	-581(2)	35(1)
C(66)	4824(2)	3165(2)	3356(2)	25(1)
C(61)	2118(2)	4305(2)	6316(2)	25(1)
C(71)	6786(2)	108(2)	500(2)	26(1)
C(72)	6375(2)	1785(2)	210(2)	27(1)
C(78)	8346(2)	6031(2)	7665(2)	26(1)
C(73)	5562(2)	2859(2)	1402(2)	26(1)
C(67)	5163(2)	2254(2)	2854(2)	24(1)
C(74)	6347(2)	1080(2)	752(2)	24(1)
C(68)	4660(2)	3329(2)	4347(2)	24(1)
C(79)	8851(2)	7539(2)	7108(2)	35(1)
C(80)	8099(2)	6507(2)	6920(2)	29(1)
C(81)	8136(2)	2257(2)	7620(2)	27(1)
C(62)	1163(2)	4163(2)	6648(2)	33(1)
N(42)	7568(2)	-1769(2)	56(2)	38(1)
C(63)	2412(2)	5189(2)	6016(2)	30(1)
C(82)	8043(2)	4144(2)	7690(2)	28(1)
kC(60)	543(2)	-767(2)	6030(2)	36(1)
C(83)	7533(2)	1120(2)	7278(2)	33(1)
C(39)	2346(2)	2460(2)	6153(2)	28(1)
C(40)	6531(2)	5431(2)	232(2)	35(1)
C(41)	2532(2)	-411(2)	5523(2)	32(1)
C(42)	7136(2)	-284(2)	-404(2)	30(1)
C(43)	6130(2)	5011(2)	-916(2)	29(1)
C(44)	6868(2)	-457(2)	1177(2)	31(1)
C(45)	9359(2)	6624(2)	8630(2)	33(1)
C(46)	6470(2)	4681(2)	712(2)	33(1)

C(47)	9344(2)	2668(2)	8204(2)	37(1)
C(48)	1166(2)	314(2)	6214(2)	31(1)
C(49)	536(2)	4897(2)	6690(2)	42(1)
C(50)	9865(2)	8115(2)	8059(2)	37(1)
C(51)	849(2)	5781(2)	6409(2)	43(1)
C(52)	9307(2)	831(2)	8091(2)	44(1)
C(53)	1890(2)	-1493(2)	5320(2)	39(1)
C(54)	8104(2)	402(2)	7503(2)	40(1)
C(55)	9918(2)	1957(2)	8440(2)	44(1)
C(56)	7249(2)	-1373(2)	926(2)	37(1)
C(57)	10102(2)	7661(2)	8823(2)	39(1)
C(58)	1781(2)	5923(2)	6063(2)	39(1)
C(59)	899(2)	-1669(2)	5586(2)	39(1)

Table A-16. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-4e**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	5504(3)	-1255(2)	3552(1)	27(1)
C(2)	6159(3)	-941(2)	3168(1)	27(1)
C(3)	5576(3)	-429(1)	2913(1)	21(1)
C(4)	4325(3)	-231(1)	3034(1)	16(1)
C(5)	3667(3)	-546(2)	3420(1)	21(1)
C(6)	4250(3)	-1057(2)	3679(2)	26(1)
C(7)	3694(3)	323(1)	2752(1)	17(1)
O(1)	4423(2)	649(1)	2475(1)	20(1)
O(2)	2475(2)	419(1)	2801(1)	19(1)
C(8)	-1312(3)	380(2)	4179(1)	21(1)
C(9)	-1918(7)	811(3)	4541(3)	26(2)
C(10)	-2753(7)	576(3)	4916(3)	30(2)
C(11)	-3057(3)	-74(2)	4903(2)	33(1)
C(12)	-2590(6)	-463(3)	4552(3)	26(2)
C(13)	-1704(6)	-235(3)	4191(3)	24(2)
C(14)	-776(6)	148(3)	4673(3)	29(2)
C(15)	-1679(7)	-63(4)	5039(3)	40(2)
C(16)	-3477(6)	112(3)	4383(3)	34(2)
C(17)	-2611(6)	351(3)	4030(3)	25(2)
C(18)	-386(3)	615(2)	3789(1)	19(1)
O(3)	653(2)	311(1)	3704(1)	31(1)
O(4)	-665(2)	1108(1)	3531(1)	26(1)
Co(1)	967(1)	946(1)	3042(1)	16(1)
C(19)	604(3)	2546(1)	1991(1)	18(1)
C(20)	-652(3)	2756(2)	2093(1)	23(1)
C(21)	-1219(3)	3255(2)	1812(2)	29(1)
C(22)	-544(3)	3540(2)	1420(2)	29(1)
C(23)	698(3)	3325(2)	1307(2)	29(1)
C(24)	1288(3)	2836(2)	1597(1)	21(1)
C(25)	1211(3)	2005(1)	2293(1)	16(1)
O(5)	2433(2)	1905(1)	2266(1)	19(1)
O(6)	460(2)	1688(1)	2571(1)	21(1)
C(26)	6116(3)	2063(1)	893(1)	19(1)
C(27)	5633(3)	2525(2)	540(1)	23(1)
C(28)	6490(3)	2828(2)	218(1)	29(1)
C(29)	7812(4)	2685(2)	248(2)	39(1)
C(30)	8304(4)	2231(2)	599(2)	47(1)
C(31)	7455(3)	1915(2)	916(2)	32(1)
C(32)	5225(3)	1757(1)	1259(1)	17(1)
O(7)	5601(2)	1273(1)	1513(1)	21(1)
O(8)	4100(2)	1998(1)	1326(1)	19(1)
Co(2)	3915(1)	1382(1)	2005(1)	15(1)
N(1)	2400(2)	1482(1)	3525(1)	18(1)
C(33)	3399(3)	1161(2)	3784(1)	20(1)
C(34)	4518(3)	1446(2)	4006(2)	27(1)
C(35)	4630(3)	2089(2)	3975(1)	24(1)

C(36)	3587(3)	2437(2)	3744(1)	19(1)
C(37)	2504(3)	2107(1)	3517(1)	18(1)
C(38)	3639(3)	3133(1)	3737(1)	16(1)
C(39)	4536(3)	3452(1)	4082(1)	19(1)
C(40)	4612(3)	4108(1)	4052(1)	18(1)
C(41)	3816(2)	4435(1)	3724(1)	5(1)
C(42)	2910(3)	4144(1)	3405(1)	18(1)
N(2)	2802(3)	3485(1)	3383(1)	38(1)
N(3)	7468(3)	5173(1)	5034(1)	25(1)
C(43)	6561(3)	5442(2)	4692(1)	23(1)
C(44)	5630(3)	5115(1)	4374(1)	20(1)
C(45)	5609(3)	4464(1)	4400(1)	18(1)
C(46)	6538(3)	4181(2)	4755(1)	26(1)
C(47)	7421(3)	4547(2)	5055(2)	31(1)
N(4)	-312(2)	361(1)	2544(1)	19(1)
C(48)	-144(3)	-262(1)	2551(1)	21(1)
C(49)	951(3)	4327(1)	2742(1)	20(1)
C(50)	2009(3)	4553(1)	3066(1)	17(1)
C(51)	2192(3)	5201(1)	3074(1)	19(1)
C(52)	1345(3)	5579(1)	2769(1)	19(1)
N(5)	5225(2)	1970(1)	2490(1)	17(1)
C(53)	6270(3)	1751(1)	2792(1)	19(1)
C(54)	7135(3)	2118(1)	3091(1)	18(1)
C(55)	6955(3)	2768(1)	3090(1)	16(1)
C(56)	5876(3)	3003(1)	2774(1)	19(1)
C(57)	5042(3)	2596(1)	2488(1)	20(1)
N(6)	8725(2)	2874(1)	3765(1)	17(1)
C(58)	7873(3)	3179(1)	3420(1)	16(1)
C(59)	7857(3)	3825(1)	3380(1)	16(1)
C(60)	8702(3)	4181(1)	3716(1)	16(1)
C(61)	9578(3)	3863(1)	4069(1)	17(1)
C(62)	9578(3)	3219(1)	4080(1)	17(1)
N(7)	12236(3)	2143(1)	5139(1)	25(1)
C(63)	11397(3)	1880(2)	4771(1)	24(1)
C(64)	10527(3)	2204(1)	4423(1)	20(1)
C(65)	10498(3)	2856(1)	4451(1)	16(1)
C(66)	11363(3)	3135(2)	4829(1)	22(1)
C(67)	12190(3)	2767(2)	5158(2)	25(1)
N(8)	2467(2)	837(1)	1537(1)	16(1)
C(68)	1515(3)	1157(1)	1256(1)	19(1)
C(69)	9566(3)	5868(2)	4004(1)	24(1)
C(70)	9673(3)	5228(2)	3984(1)	21(1)
C(71)	8678(3)	4881(1)	3713(1)	16(1)
C(72)	2371(3)	215(1)	1540(1)	17(1)

Table A-17. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-5a**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2650(1)	2510(1)	1682(1)	34(1)
N(1)	2458(2)	1738(2)	1118(2)	40(1)
C(1)	2848(2)	1363(3)	808(3)	48(1)
C(2)	2665(3)	855(3)	467(4)	58(2)
C(3)	2057(3)	727(3)	419(3)	52(1)
C(4)	1648(2)	1107(2)	729(3)	44(1)
C(5)	1853(2)	1607(2)	1067(3)	37(1)
N(2)	1755(2)	2508(2)	1702(2)	35(1)
C(6)	1457(2)	2044(2)	1429(3)	36(1)
C(7)	836(2)	1993(2)	1491(3)	40(1)
C(8)	520(2)	2449(2)	1831(3)	39(1)
C(9)	837(2)	2927(2)	2110(3)	41(1)
C(10)	1463(2)	2944(2)	2043(3)	37(1)
N(3)	2465(2)	3296(2)	2268(2)	38(1)
C(11)	1869(2)	3405(2)	2353(3)	40(1)
C(12)	1654(2)	3903(3)	2693(3)	50(1)
C(13)	2073(3)	4310(3)	2953(4)	58(2)
C(14)	2678(3)	4202(3)	2872(3)	51(1)
C(15)	2856(2)	3692(2)	2527(3)	43(1)
C(18)	-152(2)	2438(2)	1883(3)	40(1)
C(19)	-469(2)	1898(2)	1930(4)	49(1)
C(17)	-470(2)	2974(2)	1873(3)	46(1)
C(16)	8906(2)	2961(2)	1896(4)	49(1)
C(20)	8903(2)	1925(2)	1967(4)	51(1)
N(7)	8595(2)	2443(2)	1945(3)	48(1)
N(4)	2790(2)	1973(2)	2553(2)	39(1)
N(5)	3544(2)	2481(2)	1745(2)	32(1)
N(6)	2894(2)	3052(2)	858(2)	39(1)
C(21)	2364(2)	1758(3)	2974(3)	51(1)
C(22)	2513(3)	1404(3)	3516(4)	66(2)
C(23)	3119(3)	1248(3)	3633(4)	66(2)
C(24)	3551(2)	1480(3)	3199(3)	52(1)
C(25)	3377(2)	1843(2)	2677(3)	39(1)
C(26)	3806(2)	2142(2)	2212(2)	32(1)
C(27)	4436(2)	2117(2)	2272(3)	35(1)
C(28)	4784(2)	2483(2)	1847(2)	32(1)
C(29)	4493(2)	2840(2)	1368(2)	35(1)
C(30)	3869(2)	2817(2)	1314(2)	33(1)
C(31)	3501(2)	3143(2)	812(3)	37(1)
C(32)	3749(2)	3512(3)	326(3)	50(1)
C(33)	3361(3)	3793(3)	-133(4)	65(2)
C(34)	2749(3)	3694(3)	-76(4)	63(2)
C(35)	2535(2)	3322(3)	426(3)	51(1)
C(38)	5447(2)	2484(2)	1909(3)	35(1)
C(39)	5764(2)	1947(2)	2013(3)	41(1)
C(40)	6388(2)	1968(2)	2052(3)	45(1)
C(36)	6397(2)	2998(2)	1907(3)	40(1)
C(37)	5771(2)	3021(2)	1855(3)	39(1)
Co(1)	7648(1)	2464(1)	1961(1)	40(1)
O(1)	7670(2)	1927(2)	2816(2)	47(1)
O(2)	7669(2)	3220(2)	2584(2)	50(1)
C(41)	7822(3)	1607(3)	3915(4)	65(2)
C(42)	7764(2)	2109(3)	3392(3)	50(1)
C(43)	7795(4)	2711(3)	3618(4)	68(2)
C(44)	7746(3)	3201(3)	3202(4)	61(2)
C(45)	7780(6)	3835(4)	3510(6)	96(3)
F(1)	7367(3)	1260(4)	3934(4)	143(3)
F(2)	7896(4)	1797(3)	4526(3)	142(3)
F(3)	8273(4)	1272(4)	3790(5)	184(5)
F(4)	7850(5)	3829(3)	4169(4)	150(3)
F(5)	7310(4)	4167(3)	3367(5)	146(3)
F(6)	8243(4)	4147(3)	3265(4)	134(3)
O(3)	7622(2)	3015(2)	1130(2)	49(1)
O(4)	7623(2)	1721(2)	1339(2)	50(1)
C(46)	7482(3)	3347(4)	37(4)	66(2)
C(47)	7538(2)	2837(3)	538(3)	52(1)
C(48)	7500(4)	2251(3)	301(4)	72(2)
C(49)	7560(3)	1742(3)	723(4)	62(2)
C(50)	7572(7)	1122(4)	382(5)	104(4)
F(7)	8013(2)	3634(2)	-40(3)	91(2)
F(8)	7076(2)	3759(2)	233(3)	86(1)
F(9)	7315(2)	3161(2)	-580(2)	88(1)
F(10)	7115(5)	797(3)	583(5)	177(4)
F(11)	8065(5)	814(3)	541(5)	175(4)
F(12)	7547(6)	1134(3)	-265(4)	197(5)
Co(10)	5000	5000	4873(1)	58(1)
O(101)	4064(2)	4873(2)	4893(3)	61(1)
O(102)	5068(2)	4338(2)	4157(3)	68(1)
O(103)	5073(2)	4351(2)	5619(3)	65(1)
C(101)	3120(4)	4433(3)	4737(3)	65(2)
C(102)	3788(3)	4465(3)	4574(3)	55(1)
C(103)	4020(3)	4063(3)	4107(3)	64(2)
C(104)	4629(4)	4039(3)	3935(3)	65(2)
C(105)	4823(5)	3595(5)	3389(5)	90(3)
F(101)	2814(2)	4009(3)	4396(3)	93(2)
F(102)	2846(2)	4958(2)	4645(4)	105(2)
F(103)	3039(2)	4298(2)	5373(2)	89(1)
F(104)	4462(6)	3496(7)	2952(6)	168(6)
F(105)	4598(15)	3043(8)	3542(12)	336(16)
F(106)	5255(4)	3268(4)	3514(4)	116(4)
F(107)	5092(10)	3912(6)	2906(6)	220(8)
C(106)	5045(4)	3877(4)	6642(5)	78(2)
C(107)	5041(3)	4442(3)	6222(4)	56(2)
C(108)	5000	5000	6559(6)	69(3)
F(108)	4533(3)	3616(3)	6655(6)	187(5)
F(109)	5423(3)	3468(3)	6436(4)	122(2)

F(110)	5186(6)	3960(3)	7270(4)	186(5)	F(407)	4612(4)	-1504(3)	622(3)	137(3)
Co(30)	0	5000	1923(1)	45(1)	F(408)	5032(5)	-1039(2)	-148(3)	144(3)
O(301)	35(2)	4345(2)	2674(2)	56(1)	F(409)	5529(4)	-1456(3)	654(5)	154(3)
O(302)	56(2)	4332(2)	1216(2)	52(1)	C(402)	3718(2)	-186(2)	2631(3)	46(1)
O(303)	932(2)	5038(2)	1840(2)	55(1)	C(401)	3043(3)	-80(3)	2466(4)	56(1)
C(301)	-134(5)	3847(5)	205(5)	86(3)	F(401)	2692(2)	-80(2)	2999(3)	89(1)
C(302)	-338(4)	4241(3)	797(4)	63(2)	F(402)	2851(2)	-518(2)	2070(3)	103(2)
F(301)	340(4)	3524(4)	342(4)	143(3)	F(403)	2948(2)	440(2)	2157(3)	78(1)
F(302)	-541(4)	3433(4)	88(5)	162(4)	C(405)	5486(3)	1258(3)	3840(3)	57(2)
F(303)	-42(6)	4147(4)	-317(4)	188(5)	C(404)	5571(2)	798(3)	3287(3)	45(1)
C(305)	1865(4)	5026(5)	1255(5)	85(3)	C(403)	6142(3)	588(3)	3150(3)	52(1)
C(304)	1185(3)	5210(3)	1300(4)	62(2)	F(404)	5035(3)	1108(3)	4244(3)	119(2)
C(303)	930(3)	5551(3)	786(4)	66(2)	F(405)	5962(2)	1350(2)	4215(3)	91(2)
F(304)	2163(2)	5261(3)	1774(4)	120(2)	F(406)	5317(3)	1781(2)	3600(3)	115(2)
F(305)	2101(3)	5192(3)	681(4)	125(2)	N(8)	6703(2)	2481(2)	1997(3)	40(1)
F(306)	1923(3)	4432(3)	1300(3)	114(2)					
C(306)	-11(6)	3883(4)	3713(5)	92(3)					
C(307)	5(3)	4450(3)	3278(3)	57(2)					
C(308)	0	5000	3591(5)	81(4)					
F(307)	419(5)	3540(4)	3633(5)	177(5)					
F(308)	-422(7)	3482(4)	3469(5)	215(6)					
F(309)	-175(5)	3935(3)	4300(3)	172(4)					
Co(20)	0	0	427(1)	41(1)					
O(201)	-673(2)	-39(2)	-280(2)	52(1)					
O(202)	-34(2)	940(2)	375(2)	48(1)					
O(203)	642(2)	67(2)	1182(2)	49(1)					
C(201)	-1240(3)	201(4)	-1229(3)	64(2)					
C(202)	-799(3)	387(3)	-668(3)	49(1)					
C(203)	-596(3)	978(3)	-643(3)	55(1)					
C(204)	-244(3)	1207(3)	-124(3)	50(1)					
C(205)	-118(4)	1888(3)	-127(4)	68(2)					
F(201)	-1749(2)	2(3)	-995(2)	98(2)					
F(202)	-1009(3)	-215(4)	-1608(3)	128(3)					
F(203)	-1371(3)	645(3)	-1647(3)	132(3)					
F(204)	450(3)	2010(2)	61(3)	108(2)					
F(205)	-468(5)	2157(2)	306(4)	161(4)					
F(206)	-195(2)	2150(2)	-704(2)	79(1)					
C(206)	1128(3)	87(3)	2215(4)	59(2)					
C(207)	549(2)	45(2)	1792(3)	42(1)					
C(208)	0	0	2133(4)	52(2)					
F(209)	1054(2)	-62(3)	2842(3)	106(2)					
F(207)	1557(2)	-252(3)	1965(4)	127(3)					
F(208)	1336(2)	640(2)	2219(3)	95(2)					
Co(40)	5000	0	2257(1)	47(1)					
O(402)	5082(2)	665(2)	2990(2)	53(1)					
O(403)	4985(2)	-656(2)	1526(2)	55(1)					
O(401)	4074(2)	80(2)	2248(2)	53(1)					
C(406)	5042(5)	-1134(3)	488(4)	78(2)					
C(407)	5009(3)	-556(3)	927(3)	59(2)					
C(408)	5000	0	595(5)	80(4)					

Table A-18. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-5b**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	7500	0	3712(2)	36(1)
C(1)	7687(3)	-656(3)	3399(2)	43(1)
C(2)	7695(3)	-681(3)	2783(2)	47(1)
C(3)	7500	0	2449(3)	37(2)
C(4)	7500	0	1784(3)	38(2)
C(5)	7767(3)	-664(3)	1464(2)	39(1)
N(2)	7500	5000	4450(2)	27(1)
C(6)	7763(3)	5646(3)	4152(2)	33(1)
C(7)	8004(3)	6319(3)	4550(2)	32(1)
C(8)	8269(3)	7046(3)	4347(2)	35(1)
C(9)	8478(3)	7637(3)	4764(3)	48(1)
C(10)	8402(3)	7476(3)	5367(3)	52(2)
C(11)	8142(3)	6715(3)	5536(2)	45(1)
N(3)	7940(2)	6147(2)	5148(2)	35(1)
N(4)	7500	5000	6223(2)	33(1)
N(5)	8593(2)	4497(2)	5531(2)	34(1)
C(12)	9129(3)	4242(3)	5146(2)	43(1)
C(13)	9785(3)	3852(3)	5331(2)	49(1)
C(14)	9890(3)	3719(4)	5940(3)	58(2)
C(15)	9354(3)	3987(3)	6344(2)	49(1)
C(16)	8715(3)	4368(3)	6125(2)	34(1)
C(17)	8100(3)	4694(3)	6522(2)	35(1)
C(18)	8129(3)	4684(3)	7147(2)	39(1)
C(19)	7500	0	7546(3)	35(1)
C(20)	7500	0	6886(3)	33(1)
C(21)	8108(3)	-323(3)	6569(2)	44(1)
C(22)	8082(3)	-310(3)	5945(2)	40(1)
N(6)	7500	0	5637(2)	34(1)
Co(1)	7500	0	4679(1)	32(1)
Ni(1)	7500	5000	5332(1)	30(1)
O(1)	8607(2)	-406(2)	4641(1)	34(1)
O(2)	7950(2)	1145(2)	4683(1)	36(1)
C(23)	9824(3)	-546(3)	4222(2)	48(1)
C(24)	9159(3)	-50(3)	4399(2)	35(1)
C(25)	9169(3)	803(3)	4289(2)	35(1)
C(26)	8578(3)	1356(3)	4483(2)	37(1)
C(27)	8720(3)	2244(3)	4430(3)	63(2)
C(28)	9818(3)	1157(3)	4013(2)	41(1)
N(7)	10336(3)	1436(3)	3792(2)	55(1)
S(1)	933(2)	2500	7500	75(1)
O(3)	1419(10)	2761(7)	7105(3)	325(10)
O(4)	555(5)	1895(6)	7240(8)	334(10)
O(5)	-893(5)	3507(6)	8020(4)	174(4)
C(29)	-1311(8)	3106(8)	8512(10)	233(10)
O(6)	659(3)	4752(3)	7175(2)	76(1)
C(30)	425(5)	5138(5)	7709(3)	85(2)

O(7)	716(5)	5892(5)	6303(3)	136(3)
C(31)	-53(6)	6265(7)	6354(5)	142(4)
O(8)	1382(15)	2500	2500	670(40)
C(32)	1890(20)	3137(15)	2828(11)	223(17)

Table A-19. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **2-5c**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	2500	0	-5650(2)	36(1)
C(1)	1924(3)	-299(3)	-5962(2)	45(1)
C(2)	1898(3)	-317(3)	-6587(2)	48(1)
C(3)	2500	0	-6907(3)	36(2)
C(4)	2500	0	-7574(3)	39(2)
Co(1)	2500	0	-4682(1)	35(1)
C(5)	3123(3)	-311(3)	2114(2)	41(1)
C(6)	3099(3)	-292(3)	1490(2)	35(1)
N(2)	2500	0	1181(2)	33(1)
C(7)	3731(3)	-618(3)	1105(2)	37(1)
C(8)	4367(3)	-994(4)	1336(3)	52(2)
C(9)	4923(4)	-1258(4)	938(3)	65(2)
C(10)	4814(3)	-1135(4)	320(3)	57(2)
C(11)	4154(3)	-755(3)	122(2)	48(1)
N(3)	3619(2)	-502(2)	503(2)	39(1)
Co(2)	2500	0	311(1)	30(1)
N(4)	2907(2)	1112(2)	181(2)	34(1)
C(12)	3096(3)	1660(3)	594(2)	48(1)
C(13)	3368(4)	2432(3)	452(3)	58(2)
C(14)	3452(3)	2619(3)	-156(3)	51(1)
C(15)	3256(3)	2060(3)	-592(2)	39(1)
C(16)	2993(3)	1314(3)	-414(2)	34(1)
C(17)	2760(3)	663(3)	-827(2)	35(1)
N(5)	2500	0	-526(2)	31(1)
C(18)	2758(3)	665(3)	-1451(2)	42(1)
C(19)	2500	0	-1765(3)	40(2)
C(20)	2500	0	-2444(3)	43(2)
C(21)	2273(3)	-676(3)	-2775(2)	49(2)
C(22)	2286(3)	-653(3)	-3395(2)	49(2)
O(1)	2045(2)	1137(2)	-4689(2)	43(1)
O(2)	1399(2)	-415(2)	-4643(1)	39(1)
C(23)	1254(4)	2239(3)	-4438(4)	74(2)
C(24)	1408(3)	1350(3)	-4488(2)	42(1)
C(25)	833(3)	790(3)	-4302(2)	40(1)
C(26)	849(3)	-59(3)	-4400(2)	39(1)
C(27)	189(3)	-572(3)	-4213(3)	54(2)
C(28)	171(4)	1148(3)	-4024(3)	54(2)
N(7)	-352(3)	1426(3)	-3802(3)	72(2)
S(1)	942(2)	7500	7500	76(1)
O(3)	543(5)	8194(5)	7399(6)	217(5)
O(4)	1407(7)	7260(5)	7044(3)	222(5)
O(7)	4289(8)	9069(6)	8653(4)	220(5)
C(29)	5137(9)	8559(11)	8562(7)	241(8)
O(8)	4378(4)	248(5)	7808(3)	132(2)
C(30)	4692(8)	-62(9)	7295(4)	217(9)
O(9)	9102(8)	8499(10)	7024(5)	275(8)

C(31)	8699(8)	8084(8)	6550(8)	204(8)
N(6)	2500	0	-3711(2)	40(1)

Table A-20. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Mn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	0	3116(1)	2500	45(1)
O(2)	1466(1)	4214(1)	1992(1)	61(1)
O(1)	1389(2)	1988(1)	1938(1)	62(1)
C(3)	3159(2)	3095(2)	1379(1)	53(1)
C(4)	2575(2)	4102(2)	1584(1)	59(1)
O(3)	-1331(2)	3103(2)	1070(1)	74(1)
C(6)	4466(2)	3077(2)	942(2)	71(1)
C(2)	2529(2)	2089(2)	1558(1)	53(1)
C(5)	3291(3)	5107(2)	1290(2)	103(1)
C(1)	3234(3)	1080(2)	1266(2)	90(1)
N(1)	5511(2)	3054(2)	593(2)	101(1)

Table A-21. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{CNacac})_4]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5172(1)	446(1)	8522(1)	23(1)
O(2)	5117(1)	2323(1)	7599(1)	28(1)
O(3)	5371(1)	-643(1)	6948(1)	28(1)
O(4)	7865(1)	-74(1)	8020(1)	29(1)
O(5)	5003(1)	1179(1)	10253(1)	26(1)
O(1)	2488(1)	1110(1)	8612(1)	28(1)
N(1)	-328(2)	6088(2)	8384(2)	49(1)
C(3)	2020(2)	3582(1)	8187(1)	26(1)
C(11)	10938(2)	-988(2)	7037(2)	38(1)
C(13)	5069(2)	2511(1)	10600(1)	31(1)
C(8)	6728(2)	-1404(1)	6165(1)	25(1)
C(1)	-551(2)	2549(2)	8983(2)	37(1)
C(9)	8513(2)	-1498(1)	6175(1)	28(1)
C(10)	8996(2)	-822(1)	7111(1)	26(1)
C(6)	708(2)	4966(2)	8275(1)	34(1)
C(7)	6354(2)	-2222(2)	5187(2)	39(1)
C(12)	9933(2)	-2423(2)	5258(2)	44(1)
C(4)	3837(2)	3486(1)	7653(1)	26(1)
C(2)	1426(2)	2365(1)	8598(1)	26(1)
C(5)	4331(2)	4799(2)	7089(2)	40(1)
N(2)	11063(2)	-3166(3)	4526(2)	74(1)

Table A-22. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for

[Ni(CNacac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O.				
Atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5000	0	0	28(1)
O(1)	6205(2)	654(1)	2468(3)	37(1)
O(2)	7177(3)	0	-1961(4)	42(1)
N(1)	5000	2749(2)	0	76(1)
C(1)	7288(3)	1625(1)	4240(6)	56(1)
C(3)	5000	1546(1)	0	41(1)
C(4)	5000	2216(2)	0	55(1)
C(2)	6119(3)	1237(1)	2157(4)	36(1)
O(3)	5000	4151(2)	0	98(1)

Table A-23. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Cu}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1610(1)	9345(1)	3092(1)	33(1)
O(2)	2677(1)	8146(2)	4528(1)	40(1)
O(1)	-652(1)	9003(1)	3623(1)	37(1)
O(4)	3685(1)	10048(2)	2674(1)	42(1)
O(3)	384(1)	10866(2)	1764(1)	43(1)
C(4)	2035(2)	7290(2)	5354(1)	34(1)
C(9)	2817(2)	11717(2)	852(1)	35(1)
C(2)	-976(2)	8081(2)	4542(1)	33(1)
C(10)	4015(2)	10949(2)	1747(1)	36(1)
C(8)	1055(2)	11658(2)	916(1)	36(1)
N(2)	3880(3)	13500(3)	-919(2)	71(1)
C(3)	277(2)	7207(2)	5408(1)	33(1)
N(1)	-761(2)	5391(2)	7174(1)	58(1)
C(5)	3228(2)	6323(3)	6329(1)	50(1)
C(7)	-141(2)	12566(2)	-68(1)	52(1)
C(6)	-285(2)	6193(2)	6397(1)	40(1)
C(1)	-2814(2)	7941(2)	4720(1)	46(1)
C(12)	3395(2)	12707(2)	-140(1)	46(1)
C(11)	5800(2)	11213(3)	1605(2)	57(1)
O(5)	2815(2)	6880(2)	2309(2)	66(1)

Table A-24. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Zn}(\text{CNacac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2500	2500	1375(1)	31(1)
O(2)	2760(2)	1766(1)	1267(3)	39(1)
O(1)	1267(2)	2371(1)	2794(3)	45(1)
C(2)	1022(2)	1981(1)	3500(3)	39(1)
C(6)	1010(3)	1099(1)	3896(4)	52(1)
C(3)	1455(2)	1514(1)	3111(3)	38(1)
C(4)	2290(2)	1432(1)	2002(3)	34(1)
C(5)	2652(3)	916(1)	1659(4)	50(1)
N(1)	655(4)	767(1)	4531(5)	79(1)
C(1)	223(4)	2025(2)	4825(6)	65(1)
O(3)	2500	2500	-986(4)	56(1)

Table A-25. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *cis*-[Cd(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	2779(1)	6023(1)	6662(1)	52(1)
O(2)	1823(1)	6672(1)	4928(1)	57(1)
C(1)	4309(2)	6474(2)	6868(2)	65(1)
C(2)	3417(1)	6481(1)	6303(2)	42(1)
C(3)	3352(1)	6996(1)	5391(2)	38(1)
C(4)	2564(1)	7060(1)	4756(2)	45(1)
C(5)	2618(2)	7642(2)	3835(2)	73(1)
C(6)	-863(1)	2517(2)	5083(2)	43(1)
N(1)	-225(1)	2118(1)	4836(2)	53(1)
O(3)	1230(1)	4723(1)	5384(1)	43(1)
O(4)	-224(1)	5944(1)	5883(1)	50(1)
C(7)	1148(2)	3963(2)	3838(2)	55(1)
C(8)	757(1)	4591(1)	4623(2)	34(1)
C(9)	-120(1)	4999(1)	4454(1)	33(1)
C(10)	-566(1)	5634(2)	5107(2)	39(1)
C(11)	-1528(2)	5933(2)	4845(3)	74(1)
C(12)	-586(1)	4750(1)	3576(1)	38(1)
N(2)	970(1)	5443(2)	7861(2)	54(1)
O(5)	1843(1)	2264(1)	5499(1)	53(1)
O(6)	2408(1)	475(1)	5024(1)	51(1)
C(13)	2350(3)	2903(2)	7007(2)	81(1)
C(14)	2320(1)	2141(1)	6252(2)	45(1)
C(15)	2838(1)	1332(1)	6443(2)	40(1)
C(16)	2839(1)	534(2)	5821(2)	41(1)
C(17)	3373(2)	-299(2)	6143(2)	61(1)
C(18)	3330(1)	1304(2)	7356(2)	43(1)
N(3)	1282(1)	1295(2)	3097(2)	56(1)
O(7)	723(1)	665(1)	6367(1)	39(1)
O(8)	302(1)	-174(1)	4513(1)	50(1)
C(19)	1136(2)	-287(2)	7719(2)	49(1)
C(20)	816(1)	-138(1)	6659(1)	35(1)
C(21)	632(2)	-920(1)	6042(2)	41(1)
C(22)	330(2)	-889(1)	5027(2)	45(1)
C(23)	-7(2)	-1754(2)	4540(2)	69(1)
C(24)	756(2)	-1798(2)	6468(2)	50(1)
N(4)	862(2)	-2512(2)	6794(2)	68(1)
Cd(1)	1270(1)	6001(1)	6333(1)	32(1)
Cd(2)	1012(1)	1164(1)	4762(1)	33(1)

Table A-26. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *trans*-[Cd(CNacac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	2500	7500	2500	90(1)
O(1)	2467(3)	8314(4)	3580(9)	76(3)
C(1)	2069(6)	9073(6)	4769(12)	70(4)
C(2)	2004(5)	8651(5)	3829(11)	60(3)
C(3)	1434(5)	8653(5)	3260(13)	69(4)
C(4)	1315(5)	8338(5)	2253(14)	76(5)
C(5)	717(6)	8443(6)	1698(18)	103(7)
O(2)	3301(4)	7003(4)	3231(11)	94(4)
C(6)	960(6)	9035(6)	3684(15)	80(5)
N(1)	1822(5)	6930(5)	3505(12)	84(4)
Cd(2)	0	10000	0	26(1)
O(3)	831(3)	10037(3)	1089(5)	41(2)
C(7)	2097(6)	9078(6)	-233(10)	59(3)
C(8)	1151(4)	10491(4)	1320(7)	36(2)
C(9)	1453(4)	8643(4)	-1755(7)	37(2)
C(10)	4155(4)	8821(4)	4738(7)	37(2)
C(11)	4066(5)	8207(5)	4222(8)	53(3)
O(4)	4507(3)	9198(3)	4278(5)	45(2)
C(12)	969(4)	9010(4)	-1336(7)	41(2)
N(2)	571(4)	9315(5)	-1023(7)	58(3)

Table A-27. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for bppp-EtOH.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	3795(3)	343(1)	6370(3)	53(1)
N(1)	2814(4)	-233(1)	9076(3)	49(1)
N(2)	2826(4)	654(1)	9126(3)	52(1)
N(3)	2674(4)	1090(1)	9275(3)	55(1)
C(1)	2472(5)	432(1)	10293(4)	50(1)
N(4)	3854(4)	-594(1)	6662(3)	52(1)
C(2)	2484(4)	-42(1)	10304(4)	49(1)
N(5)	4056(4)	-807(1)	5451(3)	51(1)
C(3)	3147(5)	-850(1)	7653(4)	50(1)
C(4)	2467(5)	-930(1)	10165(4)	55(1)
C(5)	2809(4)	-669(1)	9022(4)	46(1)
C(6)	2145(5)	-282(1)	11481(4)	55(1)
C(7)	4476(5)	-1514(1)	3432(4)	57(1)
C(8)	2139(5)	-731(1)	11404(4)	57(1)
C(9)	3477(5)	-1217(1)	5696(4)	51(1)
C(10)	1828(5)	1575(1)	11172(4)	54(1)
C(11)	3391(5)	-1546(1)	4578(4)	52(1)
C(12)	2189(5)	1143(1)	10601(4)	53(1)
C(13)	4296(5)	-1816(1)	2358(4)	60(1)
C(14)	2057(5)	739(1)	11272(4)	54(1)
C(15)	2148(5)	-1890(1)	4663(5)	67(1)
C(16)	2894(5)	-1253(1)	7056(4)	54(1)
C(17)	2263(5)	1666(1)	12561(4)	61(1)
C(18)	986(5)	1903(1)	10354(5)	64(1)
C(19)	3013(6)	-2153(1)	2436(5)	68(1)
C(20)	1032(6)	2381(1)	12310(6)	73(1)
C(21)	590(6)	2304(1)	10939(6)	74(1)
C(22)	1884(6)	2065(1)	13133(5)	69(1)
C(23)	1973(6)	-2192(1)	3609(5)	74(1)
C(24)	1096(5)	769(1)	5495(5)	73(1)
C(25)	1986(5)	330(1)	5675(4)	65(1)

Table A-28. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2202(1)	5632(1)	604(1)	22(1)
Cl(1)	1310(1)	6568(1)	677(1)	27(1)
Cl(2)	3569(1)	5514(1)	1452(1)	29(1)
N(3)	2258(3)	4876(2)	55(1)	22(1)
C(16)	4702(3)	5597(2)	-730(2)	23(1)
N(5)	4218(3)	6328(2)	-130(2)	23(1)
N(2)	753(3)	5064(2)	844(1)	22(1)
N(4)	3494(3)	5862(2)	-15(2)	23(1)
C(10)	1538(3)	4394(2)	135(2)	22(1)
C(9)	690(3)	4513(2)	592(2)	21(1)
C(6)	-1694(3)	4422(2)	1625(2)	22(1)
C(19)	6664(3)	6416(2)	-1157(2)	26(1)
N(1)	-108(3)	5066(2)	1234(2)	23(1)
C(7)	-708(3)	4534(2)	1235(2)	21(1)
C(21)	7802(3)	7332(2)	-1029(2)	27(1)
C(22)	7011(3)	7534(2)	-618(2)	27(1)
C(8)	-206(3)	4166(2)	823(2)	23(1)
C(20)	7612(3)	6778(2)	-1301(2)	26(1)
C(11)	1638(3)	3865(2)	-189(2)	24(1)
C(13)	3242(3)	4330(2)	-683(2)	25(1)
C(17)	4972(3)	6182(2)	-553(2)	22(1)
C(14)	3096(3)	4850(2)	-350(2)	22(1)
C(15)	3778(3)	5415(2)	-380(2)	20(1)
C(18)	5892(3)	6602(2)	-735(2)	22(1)
C(5)	-2175(3)	4889(2)	1944(2)	29(1)
C(4)	-3141(4)	4779(2)	2278(2)	30(1)
C(1)	-2178(3)	3847(2)	1653(2)	26(1)
C(12)	2510(3)	3840(2)	-600(2)	26(1)
C(23)	6066(3)	7170(2)	-473(2)	25(1)
C(2)	-3162(3)	3736(2)	1987(2)	29(1)
C(3)	-3636(4)	4208(2)	2295(2)	31(1)
Co(2)	7483(1)	5663(1)	4352(1)	26(1)
Cl(4)	6422(1)	6532(1)	4478(1)	33(1)
Cl(3)	8344(1)	5665(1)	3460(1)	34(1)
C(56)	3247(3)	4364(2)	3341(2)	25(1)
N(14)	9108(3)	5884(2)	4947(2)	27(1)
C(54)	1997(4)	4449(2)	2391(2)	33(1)
N(12)	5956(3)	5079(2)	4092(2)	27(1)
C(66)	10362(3)	5702(2)	5788(2)	25(1)
N(13)	7564(3)	5011(2)	5024(1)	24(1)
C(59)	5801(3)	4634(2)	4487(2)	26(1)
N(15)	9999(3)	6302(2)	5015(2)	29(1)
C(58)	4776(3)	4279(2)	4292(2)	26(1)
C(60)	6697(3)	4586(2)	5014(2)	24(1)
C(65)	9328(3)	5518(2)	5422(2)	24(1)

N(11)	5047(3)	5008(2)	3646(2)	26(1)
C(68)	11819(3)	6600(2)	5684(2)	26(1)
C(52)	1381(3)	3796(2)	3163(2)	28(1)
C(67)	10776(3)	6207(2)	5514(2)	25(1)
C(57)	4314(3)	4537(2)	3751(2)	25(1)
C(51)	2413(3)	3956(2)	3533(2)	28(1)
C(69)	12614(3)	6458(2)	6183(2)	31(1)
C(62)	7605(4)	4167(2)	5931(2)	33(1)
C(63)	8511(3)	4602(2)	5933(2)	30(1)
C(64)	8457(3)	5027(2)	5477(2)	23(1)
C(55)	3040(4)	4602(2)	2763(2)	29(1)
C(61)	6684(3)	4159(2)	5466(2)	28(1)
C(70)	13633(4)	6808(2)	6348(2)	36(1)
C(71)	13864(4)	7311(2)	6011(2)	34(1)
C(72)	13058(4)	7470(2)	5517(2)	45(1)
C(53)	1166(3)	4047(2)	2594(2)	30(1)
C(73)	12048(4)	7117(2)	5361(2)	41(1)
O(104)	9807(5)	6885(3)	3921(2)	117(2)
C(104)	9023(8)	7361(4)	3774(4)	114(3)
O(102)	3799(3)	7272(2)	652(1)	42(1)
O(101)	9972(3)	6156(2)	1827(2)	51(1)
N(102)	148(3)	2638(2)	2137(2)	41(1)
C(107)	-646(4)	2506(2)	2394(2)	30(1)
C(108)	-1650(4)	2322(3)	2732(2)	48(1)
C(102)	4476(5)	7198(3)	1210(2)	60(2)
C(101)	10721(5)	6136(4)	2390(3)	104(3)
O(103)	4674(4)	5911(2)	2761(2)	74(1)
C(103)	5061(18)	6423(4)	2833(5)	277(11)
C(109)	7058	7225	2231	385(14)
N(103)	6894	7696	2258	508(16)
C(110)	7275	6626	2182	214(6)

Table A-29. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for[CoCl<sub>2</sub>(bppp)]·CH<sub>3</sub>OH·CH<sub>3</sub>CN.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	6313(2)	-1024(2)	235(1)	34(1)
C(2)	7185(2)	-198(2)	-460(2)	40(1)
C(3)	8227(2)	171(2)	28(2)	44(1)
C(4)	8411(2)	-306(2)	1211(2)	43(1)
C(5)	7540(1)	-1121(2)	1907(1)	33(1)
C(6)	6471(1)	-1479(1)	1426(1)	26(1)
C(7)	5536(1)	-2300(1)	2187(1)	24(1)
C(8)	5230(1)	-2482(1)	3327(1)	24(1)
C(9)	4269(1)	-3378(1)	3590(1)	22(1)
C(10)	3550(1)	-4005(1)	4640(1)	21(1)
C(11)	3683(1)	-3801(1)	5690(1)	25(1)
C(12)	2904(1)	-4459(1)	6593(1)	27(1)
C(13)	2019(1)	-5300(1)	6450(1)	25(1)
C(14)	1968(1)	-5485(1)	5382(1)	21(1)
C(15)	1138(1)	-6376(1)	5090(1)	21(1)
C(16)	215(1)	-7207(1)	5716(1)	22(1)
C(17)	-238(1)	-7792(1)	4959(1)	22(1)
C(18)	-1241(1)	-8715(1)	5092(1)	23(1)
C(19)	-1672(1)	-9402(1)	6189(1)	30(1)
C(20)	-2655(2)	-10243(2)	6326(1)	36(1)
C(21)	-3237(2)	-10395(2)	5380(1)	34(1)
C(22)	-2820(2)	-9712(2)	4287(1)	35(1)
C(23)	-1816(1)	-8890(1)	4140(1)	29(1)
N(1)	4775(1)	-3064(1)	1831(1)	25(1)
N(2)	4000(1)	-3724(1)	2673(1)	24(1)
N(3)	2718(1)	-4845(1)	4509(1)	21(1)
N(4)	1254(1)	-6441(1)	4022(1)	23(1)
N(5)	412(1)	-7303(1)	3964(1)	23(1)
Co(1)	2548(1)	-5105(1)	2924(1)	21(1)
Cl(1)	3867(1)	-6628(1)	2367(1)	29(1)
Cl(2)	995(1)	-3707(1)	1731(1)	31(1)
O(1)	4429(1)	-3530(2)	-210(1)	48(1)
C(24)	3331(2)	-2822(3)	-823(2)	58(1)
N(6)	-243(2)	-2518(2)	-1644(1)	54(1)
C(25)	-846(2)	-3103(2)	-904(1)	41(1)
C(26)	-1628(2)	-3881(2)	27(2)	47(1)

Table A-30. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]\cdot 2\text{DMF}$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	1074(2)	3654(2)	5200(2)	100(1)
N(4)	1092(2)	4995(3)	6397(3)	122(1)
C(20)	975(2)	4052(3)	6132(3)	86(1)
C(21)	976(4)	5361(5)	7603(5)	185(3)
C(22)	1457(6)	5622(5)	5630(5)	276(6)
Co(1)	0	1596(1)	7500	50(1)
Cl(2)	755(1)	2469(1)	8668(1)	74(1)
N(3)	1019(1)	1625(2)	5332(2)	54(1)
N(2)	637(1)	1197(2)	6111(2)	54(1)
N(1)	0	62(2)	7500	50(1)
C(6)	1304(1)	932(2)	4663(2)	54(1)
C(5)	1098(1)	13(2)	5032(2)	55(1)
C(4)	686(1)	217(2)	5933(2)	52(1)
C(7)	1754(1)	1195(2)	3758(2)	59(1)
C(1)	-331(1)	-442(2)	8293(2)	51(1)
C(2)	-336(1)	-1475(2)	8324(2)	62(1)
C(8)	1922(1)	474(3)	2950(2)	70(1)
C(9)	2338(1)	712(3)	2073(3)	85(1)
C(10)	2602(2)	1640(3)	2010(3)	89(1)
C(12)	2018(2)	2144(3)	3676(3)	76(1)
C(11)	2451(2)	2353(3)	2816(3)	93(1)
C(3)	0	-1983(3)	7500	67(1)

Table A-31. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Co}(\text{bppp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	10000	2500	6250	35(1)
N(1)	10000	2500	6832(2)	39(1)
N(2)	9508(2)	4079(2)	6395(1)	39(1)
N(3)	9205(2)	4990(2)	6221(1)	40(1)
C(1)	10000	2500	7625(2)	54(2)
C(2)	9729(3)	3423(4)	7422(1)	52(1)
C(3)	9732(3)	3393(3)	7023(1)	44(1)
C(4)	9455(3)	4268(3)	6771(1)	43(1)
C(5)	9120(3)	5324(3)	6833(1)	50(1)
C(6)	8966(3)	5759(3)	6476(1)	44(1)
C(7)	8632(3)	6831(3)	6363(2)	52(1)
C(8)	8636(5)	7673(4)	6616(2)	80(2)
C(9)	8348(6)	8679(5)	6514(3)	96(2)
C(10)	8103(6)	8888(4)	6158(3)	103(3)
C(11)	8092(9)	8078(6)	5879(2)	143(4)
C(12)	8373(8)	7060(4)	5995(2)	106(3)
C(14)	-16(15)	1856(15)	722(7)	231(8)
O(4)	170(20)	1780(20)	326(11)	470(19)
O(1)	7535(6)	11847(6)	7073(2)	61(2)
O(2)	7718(6)	11463(6)	7657(2)	66(2)
O(3)	7623(7)	10513(8)	7229(2)	86(2)
N(4)	7619(7)	11338(8)	7271(3)	70(2)

Table A-32. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Co}(\text{btpp})_2][\text{CoCl}_4] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DME}$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	5733(1)	2739(1)	863(1)	71(1)
C(1)	7136(5)	2560(2)	911(3)	69(1)
C(2)	7621(4)	2295(2)	1454(3)	61(1)
C(3)	6845(3)	2229(2)	1864(2)	51(1)
C(4)	5788(3)	2457(2)	1607(2)	44(1)
N(1)	3089(2)	2779(1)	2008(1)	38(1)
N(2)	3891(2)	2838(1)	1670(1)	38(1)
C(5)	4798(3)	2479(2)	1888(2)	38(1)
C(6)	4564(3)	2173(2)	2391(2)	42(1)
C(7)	3502(3)	2377(2)	2449(2)	37(1)
Co(1)	1412(1)	3090(1)	1985(1)	33(1)
N(3)	1725(2)	2503(1)	2720(1)	37(1)
C(8)	2740(3)	2224(2)	2870(2)	41(1)
C(9)	2996(4)	1833(2)	3366(2)	57(1)
C(10)	2167(4)	1737(2)	3711(3)	71(2)
C(11)	1113(4)	2025(2)	3553(2)	57(1)
C(12)	928(3)	2412(2)	3049(2)	40(1)
N(4)	-94(2)	3132(1)	2351(1)	34(1)
N(5)	-1059(2)	3452(1)	2277(1)	36(1)
C(13)	-1679(3)	3308(2)	2698(2)	38(1)
C(14)	-1085(3)	2869(2)	3068(2)	41(1)
C(15)	-105(3)	2777(2)	2837(2)	37(1)
S(2)	-2962(1)	4323(1)	2494(1)	65(1)
C(16)	-4245(4)	4349(2)	2708(3)	66(1)
C(17)	-4492(4)	3843(2)	2955(2)	58(1)
C(18)	-3616(3)	3414(2)	2974(2)	48(1)
C(19)	-2737(3)	3611(2)	2731(2)	43(1)
S(31)	3718(5)	4874(2)	4183(1)	160(2)
C(220)	3504(3)	5784(1)	3344(1)	107(1)
S(30)	3504(3)	5784(1)	3344(1)	107(1)
C(221)	3718(5)	4874(2)	4183(1)	160(2)
C(20)	3999(7)	5522(3)	4461(3)	101(2)
C(21)	3940(5)	5941(3)	4054(3)	78(2)
C(23)	3302(3)	5090(2)	3457(2)	46(1)
N(6)	2070(3)	3907(1)	2409(1)	37(1)
N(7)	2568(3)	4148(1)	2976(2)	40(1)
C(24)	2802(3)	4716(2)	2920(2)	41(1)
C(25)	2460(4)	4849(2)	2282(2)	45(1)
C(26)	2014(3)	4335(2)	1984(2)	39(1)
N(8)	1119(2)	3654(1)	1231(1)	36(1)
C(27)	1492(3)	4200(2)	1318(2)	39(1)
C(28)	1375(4)	4584(2)	819(2)	50(1)
C(29)	844(4)	4391(2)	219(2)	55(1)
C(30)	429(4)	3828(2)	125(2)	47(1)
C(31)	595(3)	3467(2)	647(2)	39(1)
N(9)	621(3)	2551(1)	1166(1)	38(1)
N(10)	209(3)	2013(1)	1023(2)	41(1)
C(32)	-416(3)	1969(2)	416(2)	40(1)
C(33)	-403(3)	2515(2)	150(2)	42(1)
C(34)	250(3)	2858(2)	633(2)	37(1)
C(370)	-592(3)	799(1)	409(2)	99(1)
S(41)	-2041(2)	1440(1)	-506(1)	53(1)
C(371)	-2041(2)	1440(1)	-506(1)	53(1)
S(40)	-592(3)	799(1)	409(2)	99(1)
C(35)	-2157(5)	761(3)	-565(3)	73(1)
C(36)	-1416(6)	450(2)	-112(3)	82(2)
C(38)	-969(4)	1435(2)	145(2)	49(1)
Cl(1)	6493(2)	2832(1)	-890(1)	108(1)
Cl(2)	5469(1)	4201(1)	-1783(1)	49(1)
Cl(3)	7189(1)	4239(1)	-120(1)	64(1)
Cl(4)	8527(1)	3772(1)	-1441(1)	70(1)
Co(2)	6916(1)	3755(1)	-1065(1)	41(1)
C(39)	1176(5)	9799(2)	3565(3)	70(1)
O(1)	1368(3)	9210(1)	3707(1)	64(1)
C(40)	4319(6)	4209(3)	1121(3)	86(2)
O(2)	3692(3)	3722(1)	820(2)	56(1)
C(41)	3951(5)	586(3)	4457(3)	78(2)
O(3)	4345(4)	1147(2)	4709(2)	83(1)
C(42)	3233(10)	796(5)	1009(6)	162(5)
O(4)	2241(4)	733(3)	1248(3)	108(2)
C(43)	2561(7)	881(3)	1910(3)	92(2)
C(44)	1506(7)	749(3)	2155(4)	101(2)
O(5)	631(4)	1158(2)	1953(2)	94(2)
C(45)	-306(10)	992(4)	2207(5)	153(5)
C(46)	4386(8)	3129(4)	4244(5)	145(4)
O(6)	3210(6)	3359(3)	4075(3)	163(3)
C(47)	2701(9)	3287(4)	4532(4)	117(3)
C(48)	1580(8)	3543(4)	4388(4)	112(3)
O(7)	1468(5)	4050(4)	4045(4)	188(4)
C(49)	466(7)	4289(5)	3748(4)	122(3)

Table A-33. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{CoBr}_2(\text{bppp})]\cdot 2\text{THF}$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1902(2)	7199(3)	-1928(3)	50(1)
C(2)	-2318(2)	7368(3)	-2908(4)	62(1)
C(3)	-2500(2)	6560(4)	-3640(3)	63(1)
C(4)	-2270(2)	5560(4)	-3421(3)	62(1)
C(5)	-1858(1)	5378(3)	-2452(3)	49(1)
C(6)	-1676(1)	6202(3)	-1692(2)	37(1)
C(7)	-1250(1)	5972(2)	-658(2)	34(1)
C(8)	-1037(1)	5004(2)	-238(2)	34(1)
C(9)	-656(1)	5243(2)	771(2)	31(1)
N(1)	-631(1)	6283(2)	966(2)	33(1)
N(2)	-996(1)	6712(2)	86(2)	35(1)
N(3)	0	5090(2)	2500	29(1)
C(10)	-320(1)	4565(2)	1636(2)	31(1)
C(11)	-326(1)	3472(2)	1599(3)	39(1)
C(12)	0	2933(3)	2500	43(1)
Co(1)	0	6722(1)	2500	32(1)
Br(1)	739(1)	7722(1)	1436(1)	42(1)
O(1)	-3743(1)	3845(2)	-5106(2)	49(1)
C(13)	-3353(2)	4139(4)	-6039(3)	65(1)
C(14)	-3605(3)	5191(4)	-6481(5)	94(2)
C(15)	-4258(2)	5136(3)	-6248(4)	78(1)
C(16)	-4276(2)	4518(3)	-5145(4)	63(1)

Table A-34. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{CoCl}_2(\text{bpp})]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Co(1)	5000	3735(1)	2500	34(1)
Cl(2)	6814(1)	4403(1)	1994(1)	46(1)
N(3)	5000	2524(1)	2500	31(1)
N(1)	3639(2)	3772(1)	-1671(2)	41(1)
C(3)	3994(2)	2658(1)	-460(2)	33(1)
N(2)	4115(1)	3423(1)	-142(2)	36(1)
C(5)	4467(2)	1325(1)	975(3)	44(1)
C(4)	4487(2)	2141(1)	1013(2)	32(1)
C(2)	3426(2)	2524(1)	-2228(2)	40(1)
C(1)	3223(2)	3254(1)	-2941(2)	45(1)
C(6)	5000	929(2)	2500	50(1)

## 参考文献

- [1-1] a) J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89-112. b) J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319.
- [1-2] a) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393-401. b) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483-3537. c) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 898-952. d) T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38-68. e) K. Ariga, J. P. Hill, M. V Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 014109 (96pp).
- [1-3] a) T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 24, 61-132. b) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1739-1753. c) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460-1494. d) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276-288.
- [1-4] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645-5647.
- [1-5] a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471-1482. b) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417-425. c) M. Yoshizawa, M. Fujita, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1107-1112. d) M. Tominaga, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 1473-1482.
- [1-6] a) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2127-2129. b) J. Jiang, X. Li, X. Zhang, B. Kang, C. Su, *CrystEngComm*, **2005**, 7, 603-607. c) K. Biradha, M. Sarkar, L. Raiput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169-4179.
- [1-7] a) M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 399-438. b) M. Ogawa, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 2593-2618.
- [1-8] a) M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 3-20. b) J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8239-8247. c) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705-714. d) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 176-182.
- [1-9] a) A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Cote, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7110-7118. b) D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5136-5147.
- [1-10] a) M. Mikuriya, R. Nakada, H. Morishita, M. Handa, *Chem. Lett.* **1995**, 617-618. b) N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6004-6008. c) A. Yuan, X. Shen, Q. Wu, Z. Huang, Z. Xu, *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 411-420. d) S. George, I. Goldberg, *Acta Cryst.* **2005**, E61, m1441-m1443. e) A. M. Madalan, V. C. Kravtsov, Y. A. Simonov, V. Voronkova, L. Korobchenko, N. Avarvari, M. Andruh, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 45-47. f) S. Imatomi, R. Kitashima, T. Hamamatsu, M. Okeda, Y. Ogawa, N. Matsumoto, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 502-503.
- [1-11] R. Hayoun, D. K. Zhong, A. L. Rheingold, L. H. Doerr, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6120-6122.
- [1-12] H. Sato, Y. Furuno, Y. Fukuda, K. Okamoto, A. Yamagishi, *Dalton, Trans.* **2008**, 1283-1285.
- [1-13] D. Gut, A. Rudi, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5449-5456.
- [1-14] a) 日本化学会編、季刊化学総説、液晶の化学、No22, 1994, a) D. W. Bruce in *Inorganic Materials, Metal-containing Liquid Crystals*, 2nd ed. (Eds.: D. W. Bruce, D. O'Hare), John Wiley & Sons Ltd, **1996**, pp. 429-522. c) N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 174, 77-108.
- [1-15] a) J. Yoshida, H. Sato, A. Yamagishi, N. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8453-8456. b) T. Mitsuoka, H. Sato, J. Yoshida, A. Yamagishi, Y. Einaga, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3442-3447. c) Y. Furuno, H. Sato, J. Yoshida, N. Hoshino, Y. Fukuda, A. Yamagishi, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 521-526. d) J. Yoshida, H. Sato, N. Hoshino, A. Yamagishi, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9677-9683.
- [1-16] a) M. D. Ward, M. J. Horner, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 401-407. b) C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1930-1970.
- [2-1] a) F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1145-1151. b) D. V. Soldatov, A. T. Henegouwen, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1626-1636. c) H. Zhang, B. Li, J. Sun, R. Clerac, E. V. Dikarev, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10046-10052.
- [2-2] a) D. P. Graddon, E. C. Watton, *Nature*, **1960**, 187, 1021-1022. b) D. P. Graddon, E. C. Watton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 21, 49-57.
- [2-3] a) D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2979-2994. b) D. V. Soldatov, P. Tinnemans, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, P. R. Diamante, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3826-3840. c) D. V. Soldatov, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, 36, 747-768.
- [2-4] a) B. Aakeröy, J. Desper, J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 413-418. b) B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4983-4991.
- [2-5] a) B.-Q. Ma, S. Gao, T. Yi, G.-X. Xu, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1255-1261. b) D. V. Soldatov, P. Tinnemans, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, P. R. Diamante, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3826-3840. d) Y. Cui, H. L. Ngo, W. Lin, *Chem. Commun.* **2003**, 1388-1389. e) D. V. Soldatov, *J. Incl. Phenom.* **2004**, 48, 3-9.
- [2-6] a) D. V. Soldatov, A. S. Zanina, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 1005-1013. b) G. Aromi, C. Boldron, P. Gamez, O. Roubeau, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Stoeckli-Evans, J. Ribas, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2004**, 3586-3592. c) D. V. Soldatov, I. E. Sokolov, K. Suwin'ska, *J. Struct. Chem.* **2005**, 46, s158-s164. d) J. K. Clegg, L. F.

- Lindoy, J. C. McMurtrie, D. Schilter, *Dalton Trans.* **2005**, 857-864. e) J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, D. Schilter, *Dalton Trans.* **2006**, 3114-3121. f) J. K. Clegg, K. Gloe, M. J. Hayter, O. Kataeva, L. F. Lindoy, B. Moubaraki, J. C. McMurtrie, K. S. Murray, D. Schilter, *Dalton Trans.* **2006**, 3977-3984. g) J. K. Clegg, D. J. Bray, K. Gloe, K. Gloe, M. J. Hayter, K. A. Jolliffe, G. A. Lawrance, G. V. Meehan, J. C. McMurtrie, L. F. Lindoy, M. Wenzel, *Dalton Trans.* **2007**, 1719-1730.
- [2-7] a) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385-5386. b) S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **2000**, 1095-1096. c) C. S. A. Fraser, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **2001**, 1310-1311. d) K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392-3395 e) B.-Q. Ma, P. Coppens, *Chem. Commun.* **2003**, 2290-2291.
- [2-8] a) D. E. Hagrman, J. Zubietta, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 141-151. b) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 499-501. c) R. S. Rarig Jr, J. Zubietta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3446-3452. d) J. P. H. Charmant, A. H. M. Monowar Jahan, N. C. Norman, A. Guy Orpen, T. J. Podesta, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 29-33.
- [2-9] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, **1984**, Chap. 3.
- [2-10] a) Y. Fukuda, M. Yasuhira, K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3518-3523. b) U. E.-Ayaan F. Murata, Y. Fukuda, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 1279-1294.
- [2-11] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122. b) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- [2-12] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [2-13] a) P. v.d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect A* **1990**, *46*, 194-201. b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect A* **1990**, *46*, C34.
- [2-14] a) D. E. Palin, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1947**, 208-221. b) H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61-73. c) S. Aitipamula, A. Nangia, *Chem. Commun.* **2005**, 3159-3161.
- [2-15] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026-1040.
- [2-16] a) F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1145-1151. b) K. C. Joshi, V. N. Pathak, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *22*, 37-122. c) X. Li, G. Musie, D. R. Powell, *Acta Crystallogr., Sect E.* **2003**, *59*, m717-m718.
- [2-17] a) G. Albertin, E. Bordignon, A. Orto, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2862-2868. b) F. A. Villamena, M. H. Dickman, D. R. Crist, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1446-1453. c) C. Sporer, K. Wurst, D. Ruiz-Molina, H. Kopacka, J. Veciana, P. Jaitner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 44-49.
- [2-18] J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett*, **2005**, 1251-1254.
- [2-19] C. M. Silvernali, G. Yap, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, V. W. Day, J. A. Belot, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 3113-3117.
- [2-20] a) F. A. Cotton, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2979-2983. b) F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 423-429. c) O. Angelova, J. Macicek, M. Atanasov, G. Petrov, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1943-1949.
- [2-21] a) E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *178*, 47-54. b) K. Chichak, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **1999**, 523-524. c) S. Sun, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1344-1345. d) S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3154-3160. e) R. Indumathy, S. Radhika, M. Kanthimathi, T. Weyhermuller, B. U. Nair, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 434-443. e) J. E. Beves, D. J. Bray, J. K. Clegg, E. C. Constable, C. E. Housecroft, K. A. Jolliffe, C. J. Kepert, L. F. Lindoy, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 2582-2590.
- [3-1] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025-1074.
- [3-2] a) P. J. Nichols, C. L. Raston, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2001**, 1062-1063. b) G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, *Chem. Commun.* **2001**, 2159-2169. c) R. Kuroda, Y. Imai, N. Tajima, *Chem. Commun.* **2002**, 2848-2849. d) A. Orita, L. Jiang, T. Nakano, N. Ma, J. Otera, *Chem. Commun.* **2002**, 1362-1363. e) D. Braga, L. Maini, M. Polito, L. Mirolo, F. Grepioni, *Chem. Commun.* **2002**, 2960-2961. f) D. Braga, L. Maini, M. Polito, L. Mirolo, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4362-4370. g) E. Y. Cheung, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, Y. Imai, N. Tajima, R. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14658-14659. h) A. Nakamura, T. Sato, R. Kuroda, *Chem. Commun.* **2004**, 2858-2859. i) D. Braga, F. Grepioni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4002-4011.
- [3-3] a) D. Braga, S. L. Gialfreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito, *Dalton Trans.* **2006**, 1249-1263. b) A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 846-855.
- [3-4] P. J. Nichols, C. L. Raston, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2001**, 1062-1063.
- [3-5] a) D. Braga, S. L. Gialfreda, F. Grepioni, M. Polito, *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 458-462. b) D. Braga, M. Curzi, F. Grepioni, M. Polito, *Chem. Commun.* **2005**, 2915-2917. c) ) D. Braga, M. Curzi, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 142-146.
- [3-6] A. Pichon, A. L. Garay, S. L. James, *CrystEngComm*, **2006**, *8*, 211-214.
- [3-7] a) N. Tanaka, M. Nanjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 330-333. b) R. Tsuchiya, S. Joba, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1454-1456. c) R. Tsuchiya, K. Murai, A. Uehara, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1383-1387. d) C. Kutal, J. C. Bailar Jr, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 119-127.
- [3-8] C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3415-3417

- [3-9] a) R. Tsuchiya, A. Uehara, E. Kyuno, *Chem. Lett.* **1974**, 21-24. b) R. Tsuchiya, A. Uehara, M. Sakui, E. Kyuno, *Chem. Lett.* **1974**, 1511-1514.
- [3-10] a) C. J. Adams, P. C. Crawford, A. G. Orpen, T. J. Podesta, B. Salt, *Chem. Commun.* **2005**, 2457-2458. b) G. M. Espallargas, L. Brammer, J. v. d. Streek, K. Shankland, A. J. Florence, H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9584-9585.
- [3-11] a) D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2979-2994. b) D. V. Soldatov, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Dutrisac, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4810-4818.
- [3-12] C. J. Adams, H. M. Colquhoun, P. C. Crawford, M. Lusi, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1124-1128.
- [3-13] O. Angelova, J. Macicek, M. Atanasov, G. Petrov, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1943-1949.
- [3-14] O. Angelova, G. Petrov, J. Macicek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1989**, 45, 710-713.
- [3-15] G. Voutsas, L. C. Tzavellas, C. Tsiamis, *Struct. Chem.* **1999**, 10, 53-57.
- [3-16] a) J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 609-612. b) B. Brehler, *Zeitschrift fuer Krist., Kristallgeometrie*, **1961**, 115, 373-402. c) A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 529-533. d) R. Kleinberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 4690-4696. e) R. Kleinberg, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 2660-2662. f) T. C. Downie, W. Harrison, E. S. Raper, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 706-712. g) G. M. Brown, R. Chidambaram, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2393-2403. h) E. F. Bertaut, T. Q. Duc, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2234-2236. i) S. Brownstein, N. F. Han, E. J. Gabe, Y. le Page, *Zeitschrift fuer Krist.* **1989**, 189, 13-15. j) T. Ishioka, A. Murata, Y. Kitagawa, K. T. Nakamura, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1029-1031. k) A. N. Sobolev, E. B. Miminoshvili, K. E. Miminoshvili, T. N. Sakvarelidze, *Acta Cryst.* **2003**, E59, m836-m837.
- [3-17] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, C34.
- [4-1] a) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629-1658. b) L. Perez-Garcia, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 342-356. c) D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, *CrystEngComm*, **2005**, 7, 1-19.
- [4-2] a) S. Swaminathan, B. M. Craven, R. K. McMullan, *Acta Cryst.* **1984**, B40, 300-306. b) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **2007**, 446, 778-781. c) M. Horie, T. Sassa, D. Hashizume, Y. Suzuki, K. Osakada, T. Wada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4983-4986. d) M. Nagarathinam, A. M. P. Peedikakkal, J. J. Vittal, *Chem. Commun.* **2008**, 5277-5288.
- [4-3] a) M. D. Ward, M. J. Homer, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 401-407. b) M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2005**, 5825-5829. c) M. J. Horner, K. T. Holman, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14640-14660.
- [4-4] a) C. L. Exstrom, J. R. Sowa, Jr. C. A. Daws, D. Janzen, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 15-17. b) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *Nature*, **2000**, 406, 970-974. c) C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1031-1039. d) M. Kato, A. Omura, A. Toshikawa, S. Kishi, Y. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3183-3185. e) T. J. Wadas, Q.-M. Wang, Y.-j. Kim, C. Flaschenreim, T. N. Blanton, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16841-16849. f) C.-K. Koo, B. Lam, S.-K. Leung, M. H.-W. Lam, W.-Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16434-16435. g) R. Pattacini, C. Giansante, P. Ceroni, M. Maestri, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 10117-10128.
- [4-5] a) E. Cariati, X. Bu, P. C. Ford, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3385-3391. b) J. Lefebvre, R. J. Batchelor, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16117-16125. c) A. Cingolani, S. Galli, N. Masciocchi, L. Pandolfo, C. Pettinari, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6144-6146. d) N. Baho, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 299-308.
- [4-6] a) Y. Osada, J. P. Gong, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 187-226. b) Y. Osada, J. P. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 827-837. c) K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1869-1879. d) Y. Qiu, K. Park, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, 53, 321-339. e) B. Jeong, S. W. Kim, Y. H. Bae, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, 54, 37-51. f) M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1799-1819.
- [4-7] a) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133-3159. b) J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2263-2266. c) M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 348-354. d) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1201-1217. e) N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 821-836. f) M. George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 489-497. g) R. G. Weiss and P. Terech, Eds., *Molecular Gels: Materials with Self-assembled Fibrillar Networks*, Springer, Dordrecht, Netherland, 2006.
- [4-8] a) K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 390-392. b) K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1382-1384. c) K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1949-1951. d) M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 348-354. e) S. Okabe, K. Hanabusa, M. Shibayama, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 3567-3574.
- [4-9] a) K. Hanabusa, Y. Maesaka, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **2000**, 1168-1169. b) S. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8592-8593. c) A. R. Hirst, D. K. Smith, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5496-5508. d) A. Kishimura, T. Yamashita, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 179-183. e) T. Naota, H. Koori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9324-9325. f) F. Fages, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1680-1682. g) M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, M. Ojima, A. Fujii, M. Ozaki, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4155-4162. h) T. Tu, W. Assenmacher, H. Peterlik, R. Weisbarth, M. Nieger, K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6368-6371. i) A. Y. Y. Tam, K. M. C. Wong, G. Wang, V. W. W. Yam, *Chem. Commun.* **2007**, 2028-2030. j) J. K. -H. Hui, Z. Yu M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7980-7983.
- [4-10] a) G. Wang, A. D. Hamilton, *Chem. Commun.* **2003**, 310-311. b) D. K. Kumar, D. A. Jose, A. Das, P. Dastidar, *Chem. Commun.* **2005**, 4059-4061. c) A. K. Das, S. Manna, M. G. B. Drew, S. Malik, A. K. Nandi, A. Banerjee, *Supramol. Chem.* **2006**, 18, 645-655. d) J. Wu, L. Tang, K. Chen, L. Yan, F. Li, Y. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 307, 280-287.

- [4-11] a) B. Xing, M. Choi, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5028-5032. b) J. B. Beck, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13922-13923. c) K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2016-2021. d) T. Vermonden, M. J. van Steenbergen, N. A. M. Besseling, A. T. M. Marcelis, W. E. Hennink, E. J. R. Sudholter, M. A. C. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15802-15808. e) H. Kim, J. H. Lee, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5810-5814. f) W. Weng, J. B. Beck, A. M. Jamieson, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11663-11672. g) S. Yoon, W. J. Kwon, L. Piao, S. Kim, *J. Langmuir*, **2007**, *23*, 8295-8298. h) W. L. Leong, A. Y. Tam, S. K. Batabyal, L. W. Koh, S. Kasapis, V. W. Yam, J. J. Vittal, *Chem. Commun.* **2008**, 3628-3630. i) S. Wang, C. C. Chen, E. E. Dormidontova, *Soft Matter*, **2008**, *4*, 2039-2053.
- [4-12] G. Dong, J. P. Matthews, D. C. Craig, A. T. Baker, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *284*, 266-272.
- [4-13] a) G. Aromi, P. Gamez, P. C. Berzal, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 11-18. b) J. K. Clegg, L. F. Lindoy, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. C. McMurtrie, *Dalton Trans.* **2004**, 2417-2423. c) Y. Zhou, W. Chen, *Dalton Trans.* **2007**, 5123-5125.
- [4-14] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 7565-7566.
- [4-15] a) B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, New York, 1966. b) F. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 6<sup>th</sup> edn., 1999.
- [4-16] a) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225-255. b) U. E.-Ayaan F. Murata, Y. Fukuda, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 1279-1294.
- [4-17] a) N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682-1701. b) G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
- [4-18] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 322-324.
- [4-19] S. Okabe, K. Ando, K. Hanabusa, M. Shibayama, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 1841-1848.
- [4-20] T. Tanaka, L. Hocker, G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5151-5159.

## 謝辞

3年間、温かくそして熱心にご指導いただいた錦織紳一先生に感謝いたします。初めてお会いした時、博士過程では自分のテーマを見つけなさいと仰ったのが印象的です。その言葉を拡大解釈して、まとまりなく勝手気ままにやってきましたが、壁にぶつかるたびに様々なアドバイスを頂きました。本当にありがとうございました。

ゲルの研究では東京大学物性研究所柴山充弘先生、松永拓郎氏に大変お世話になりました。怪しげなサンプルを持ち込んだ私を温かく迎えて下さったお二人がいなければ、本論文は完成しなかったと思います。固相反応では東京大学総合文化研究科黒田玲子先生に大変お世話になりました。先生とのディスカッションでは多くのアイデアを頂きました。単結晶X線構造解析では東京大学総合文化研究科松下信之先生に大変お世話になりました。また、XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構、フotonファクトリーの共同利用実験として行いました(課題番号 2008G088)。実際の測定、解析においては日本原子力研究開発機構岡本芳浩先生に大変お世話になりました。また、ソルバトクロミズムの機構に関してはお茶の水女子大学福田豊先生に熱心に相談にのっていただきました。

修士卒業後もずっと気にかけて下さった山岸皓彦先生に感謝いたします。卒業後もご迷惑をかけ続けましたが、嫌な顔一つせず、実験装置を下さったり、実験を行わせていただいたり、本当にありがとうございました。また猿渡和子博士、亀田純博士をはじめとする山岸研究室の諸先輩方には、公私に渡ってお世話になりました。

また、故宮島直美先生には生前大変お世話になりました。先生に錯体化学討論会で、液晶から固体やゲルに研究対象を移した事をぜひご報告したいと思っておりましたが、その機会に恵まれなかった事が残念です。謹んでご冥福をお祈りいたします。

細谷和正さん、長原愛子さん、淵脇純太君、段裕貴君の錦織研メンバーをはじめ、松下研、下井研、松尾研の皆様には大変お世話になりました。良き学生生活をともに過ごせたことに感謝いたします。

最後に、長い学生生活を支えてくれた両親、弟、妻加奈に心から感謝いたします。