琉球大学学術リポジトリ

# 金属環状多核配置内に構築された巨大空孔の構造的ダイナミクスと機能性変換



| メタデータ | 言語: |
| --- | --- |
| | 出版者: 安里英治 |
| | 公開日: 2009-03-26 |
| | キーワード (Ja): 巨大環状錯体, シッフ塩基環化反応, ホスト-ゲスト化学, ESI-massスペクトル, 単結晶線構造解析 |
| | キーワード (En): |
| | 作成者: 安里, 英治, Asato, Eiji |
| | メールアドレス: |
| | 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/20.500.12000/9390 |

## 1. 序論

金属イオンをテンプレートに用いた Schiff 塩基環化反応は、金属イオンに対して強力な配位能を持つアゾメチン部位を持つ多核化配位子を与えるため、これまでに多くの多核金属錯体の合成に用いられてきた[1-2]。Figure 1-1 に示す大環状配位子型の二核錯体は最初 Robson 等によって報告されたが[3]、この手法は one-pot 反応で簡単に二核錯体を与えるだけでなく多種類の遷移金属イオンに対しても応用可能であった事から、ジアミンの種類を変える事で同様な Schiff 塩基環化反応により多種多様な二核金属錯体が合成されてきた。

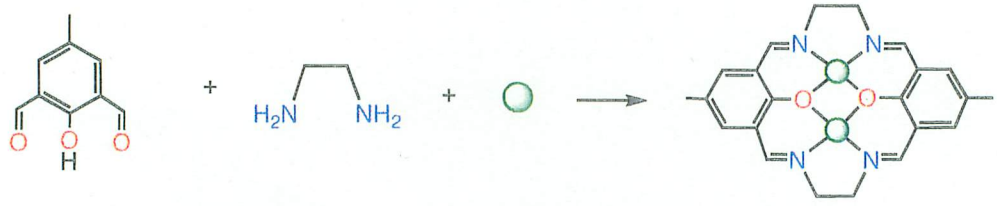



*Figure 1-1.* 金属イオンをテンプレートに用いた等モルSchiff塩基環化反応

上記のジアルデヒドから出発して大環状配位子錯体を得る場合、ジアミンスペーサーとメタルテンプレートコアとの組み合わせを変える事で多様な構造･機能の環状錯体を得ることが期待される。特にジアミンスペーサー部位は有機合成手法により様々な類縁体が合成可能であり、原理的には、配位原子の σ ドナー性や π ドナー・アクセプター性の制御を通して金属イオンの電子状態や酸化還元特性、触媒活性等を制御する事も可能になる[4-5]。

脱水縮合反応に分類されるシッフ塩基形成は完全な非可逆反応ではなく、水存在下では C=N 結合の加水分解と再結合（脱水縮合）を繰り返す。従って、等モルシッフ塩基環化反応による最終生成物は熱力学的支配を受け、一般的にはエントロピー的に有利な最小サイズの環状錯体を与える結果となる。従ってこの方法を用いて得られる錯体は単核または 2 核錯体がほとんどで、それ以上の核数のものは極端に少ない。一方、当研究室では 1) ジアミンスペーサーの伸長と、2) 架橋性補助配位子として酢酸イオンを導入することにより、安定な大環状亜鉛 4 核錯体を与える手法を確立している[6-7]。酢酸亜鉛 (II) をテンプレートコアに用いた場合 O3 タイプのジアミンスペーサーである

1,11-Diamino-3,6-trioxaundecane および NON タイプの 1,11-Diamino-3,9-diazo-6-oxa-undecane (daud)と 2,6-diformyl-4-methylphenol (dfmp) の等モルシッフ塩基環化反応では、酢酸配位により立体障害の影響で二核環状化が妨げられ、結果としてこの組み合わせによる最小環サイズとしての４核錯体が得られる（Figure 1-2)。

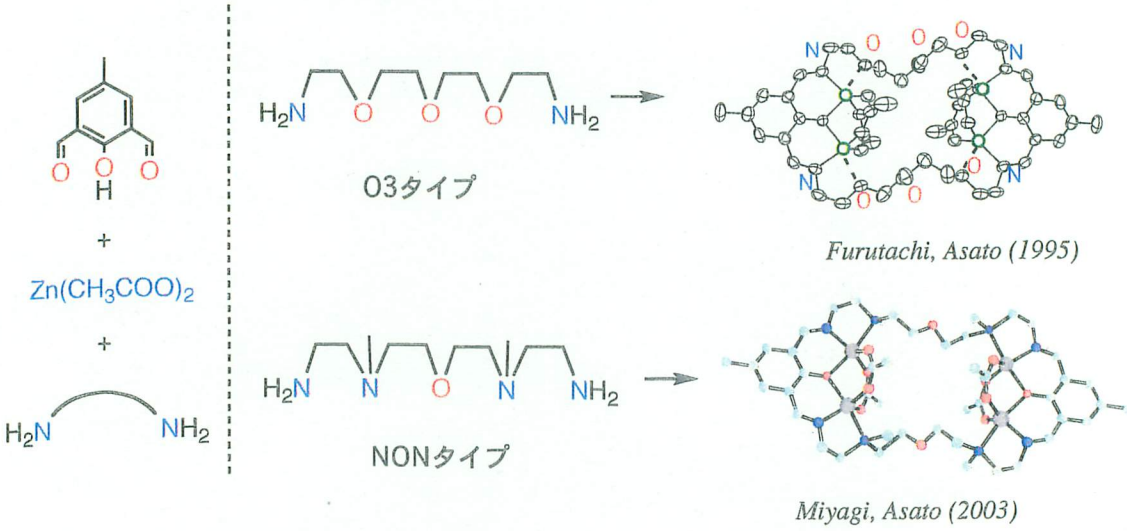



*Figure 1-2.* 等モルシッフ塩基環化反応による大環状4核錯体の合成

一方、daud との反応において、酢酸亜鉛 (II) の代わりに酢酸マンガン(II)をテンプレートコアに用いた場合では[6+6]型の Schiff 塩基環化反応が進行し、巨大環状マンガン(II) 12 核錯体が得られることが知られている (Figure 1-3)[7]。その Mn12 核錯体は中心に約 7Å の空孔を持ち、Mn (II)の電荷を反映してカチオン性のホールとして機能し、空孔にはアニオンである過塩素酸イオンがトラップされてホストーゲスト複合体を形成する。また、巨大環状錯体は一つのディスクリートな環状配位子からなる多核錯体の中では，最大級のサイズである。

この錯体を機能性分子の観点から見ると、遷移金属の酸化還元特性が重要な意味を持つ。もし、この錯体が環状骨格を維持したまま可逆的に酸化還元を受ければ、レドックス制御に基づいた動的なホスト-ゲスト化学の展開が期待できる。

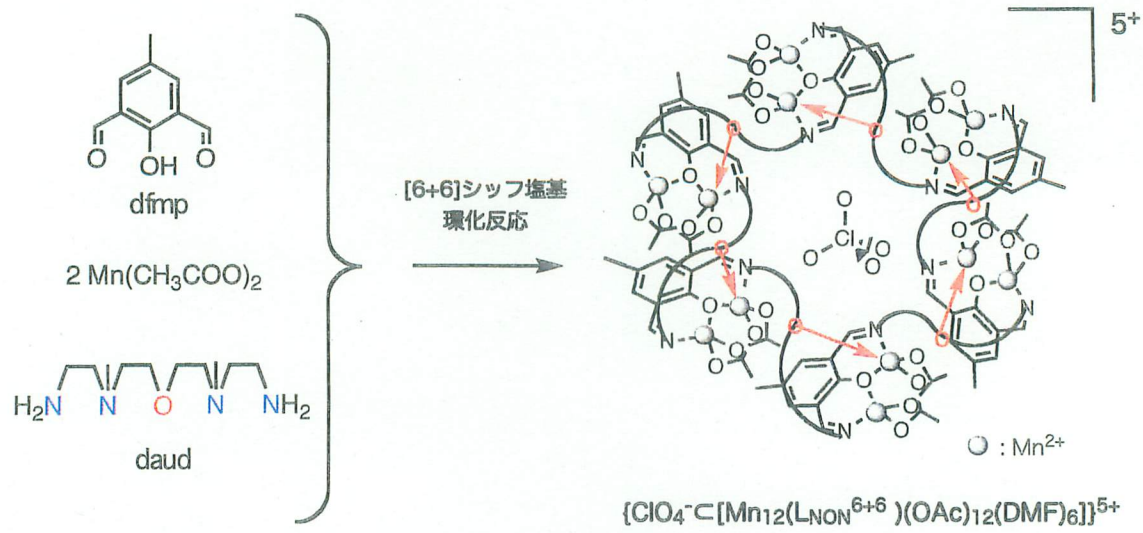



*Figure 1-3.* 巨大環状Mn12核錯体 $\{ClO_4^- \subset [Mn_{12}(L_{NON}^{6+6})(OAc)_{12}(DMF)_6]\}^{5+}$ の合成

巨大な環状構造を実現させた原因は何であろうか？ Zn4 核錯体と Mn12 核錯体の模式図と二核コア部分をそれぞれ下の Figure 1-3 に示した。亜鉛錯体においては daud のエーテル酸素は 2 核コアの亜鉛に配位していない一方で、Mn 錯体ではエーテル酸素が Mn に配位している。このためジアミンスペーサーにねじれを生じ、等モル環化反応の完結時に[2+2]環状構造が最小ユニットにならない。最終的には[6+6]巨大環状 12 核錯体がエントロピー的に有利な最小な環状構造として得られると解釈される。

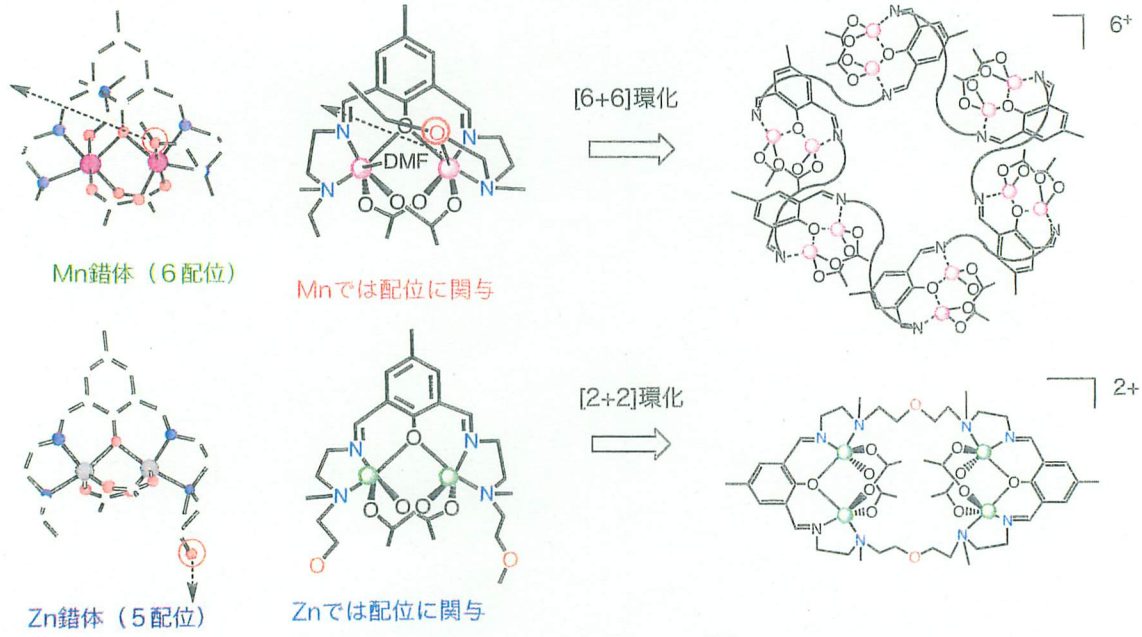



*Figure 1-4.* Zn4核とMn12核錯体のコアユニットの構造の比較

daudを用いた錯体合成の研究から、ジアミンスペーサーのヘテロ原子配位の関与が、最終生成物である大環状錯体の環サイズを支配する事が明らかになった。特に、酸化還元活性な金属から構成されるマンガン12核錯体は、金属イオンの電荷制御によるホスト機能のスイッチングを付与するモデルとして大変興味深い。残念ながらこのマンガン12核錯体では可逆的なレドックス過程は観測されず、ホスト機能のスイッチングを導入する試みは失敗に終わっている。さらに、マンガン以外の3d金属イオンでこのような巨大環状錯体を得る試みも今のところ成功していない。これは、ヘテロドナー原子であるエーテル酸素の配位能が弱い事が理由であると解釈されている。この結果を受けて本研究ではまず、daud よりも配位力を向上させた新規ジアミン型スペーサーの開発を目指して研究を開始した。

合成および構造化学的な興味から言えば、新規ジアミンスペーサーとジアルデヒドとの等モルシッフ塩基環化反応がどのような環状構造を導くか、関心がもたれるところである。二核錯体、もしくは四核錯体が得られれば、構造的に安定でレドックス活性な錯体が得られるであろう。そしてこれら錯体はその錯体構造に応じて、生体中で重要な働きをする金属酵素の新しいモデル化合物として重要な研究対象になるであろう。もし、酸化還元活性な巨大環状ホスト錯体が得られるのであれば、電荷制御によるホスト機能のスイッチングが研究対象となる。

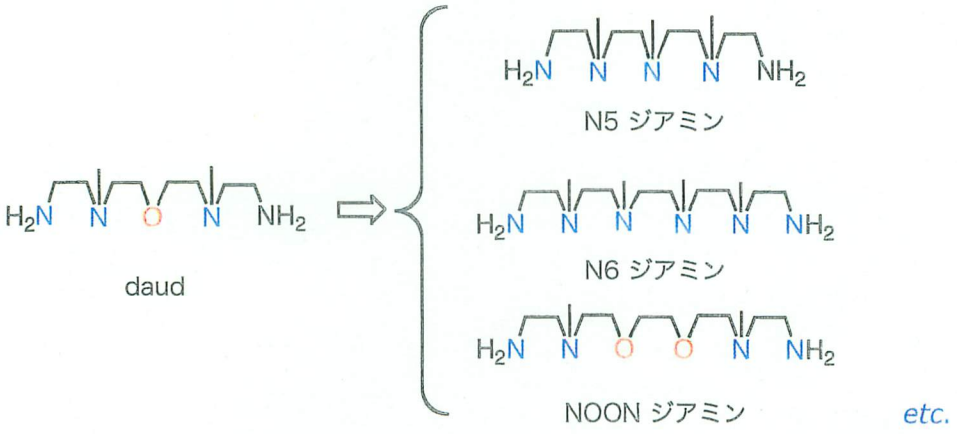



*Figure 1-5.* 合成ターゲットの新規ジアミン系配位子

このような観点から、3 種類の新規ジアミンスペーサーである 1,11-diamino-

3,6,9-trimethyl-3,6,9-triazaundecane (N5 ジアミン) と、スペーサー長を伸長した２種類の新規アミンスペーサー 1,14-diamino-3,6,9,12,-trimethyl-3,6,9,12-tetraaza-tetradecane (N6 ジアミン) と、1,14-diamino-3,12,-dimethyl-3,12-diaaza-6,9-dioxa-tetradecane (NOON) の合成を目指した (Figure 1-5)。

エーテル酸素はその σ 電子対に加えて $p_\pi$ 性の電子対を有しているが、この $p_\pi$ 電子対は遷移金属イオンの $d_\pi$ 電子対と反発を生じるため、$d^6$(低スピン)~$d^{10}$ 遷移金属イオンとの化学的相性は低いと考えられている。一方、アミン窒素は酸素と違って金属の d 軌道と相互作用する $p_\pi$ 電子対を持たず、代わりに強い σ ドナー性の孤立電子対をもっているため、多くの遷移金属に対して強い配位能をもつことが知られている。また、アミン窒素の金属に体する配位能は、1 級<2 級<3 級であることから、3 級アミンを導入した方がより安定な錯形成を導く。

3 級アミン窒素をヘテロ原子として導入するもう一つの理由は異常環化反応の進行を防ぐ事にある。Schiff 塩基環化反応において 2 級アミンのような脱プロトン性官能基がスペーサーに組み込まれている場合、しばしば Figure 1-6 に代表される異常環化反応が進行することが報告されている[2a, 3, 8, 9]。このような理由から上記３つのジアミンスペーサーを合成のターゲットとした。

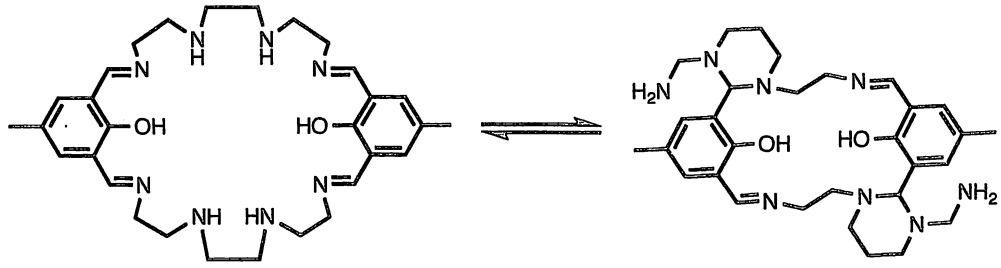
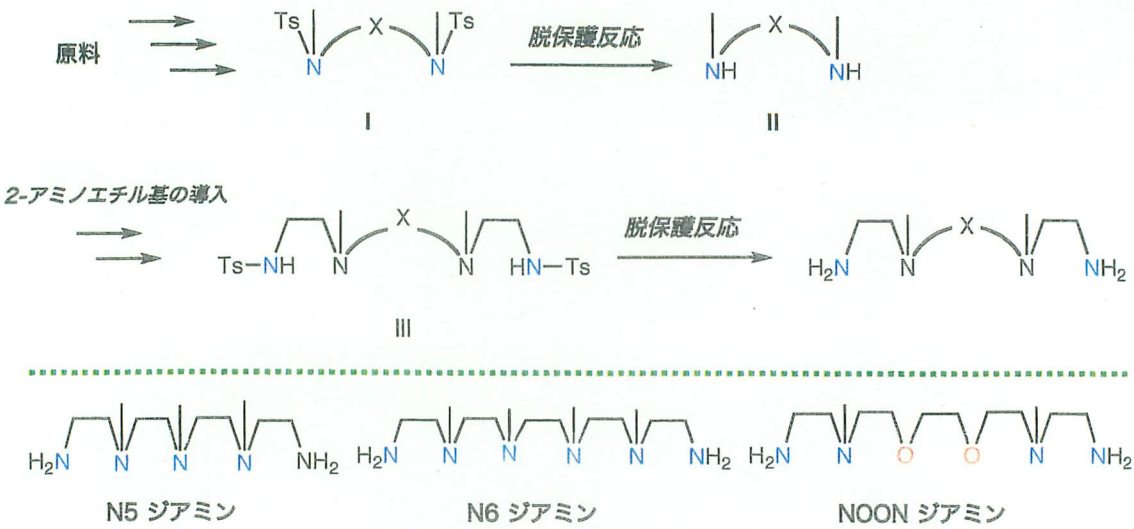



***Figure 1-6.*** **異常環化反応の例**

N5 ジアミンの合成は本研究室卒業の平良によって最初に報告されているが、その極めて低い収率のために錯体合成に至っておらず[10]、本研究ではその合成法の改良に努めた。N6 ならびに NOON ジアミンの合成法は、N5 ジアミンおよび daud の合成戦略を参考にして計画し合成を進めた。各種ジアミン合成の概要を Scheme 1-1 に示した。

*Scheme 1-1.* N5、N6, ならびにNOONジアミンの合成戦略



## 2. 実験

### 2-1 合成試薬

反応は特に断らない限り空気下で行った。合成に用いた反応溶媒は以下に述べる方法で精製した。THF はベンゾフェンケチルを用いて Ar 雰囲気下で蒸留した。DMF は BaO を加えて一晩室温で撹拌した後、減圧蒸留した。アセトニトリルは、Ar 雰囲気下で $CaH_2$ を加えて 1 時間還流した後、蒸留した。そのほかの溶媒は、関東化学社から購入したものをそのまま使用した。

1,2-ビス (2-クロロエトキシ) エタン（純度 99%）は和光純薬工業から、グリシンエチル塩酸塩 (特級) は東京化成工業から購入したものを使用した。2,4-diformyl-4-methyl phenol は当研究室の卒業生により合成されたものを使用した。そのほかの試薬は関東化学の特級品を使用した。

### 2-2 測定

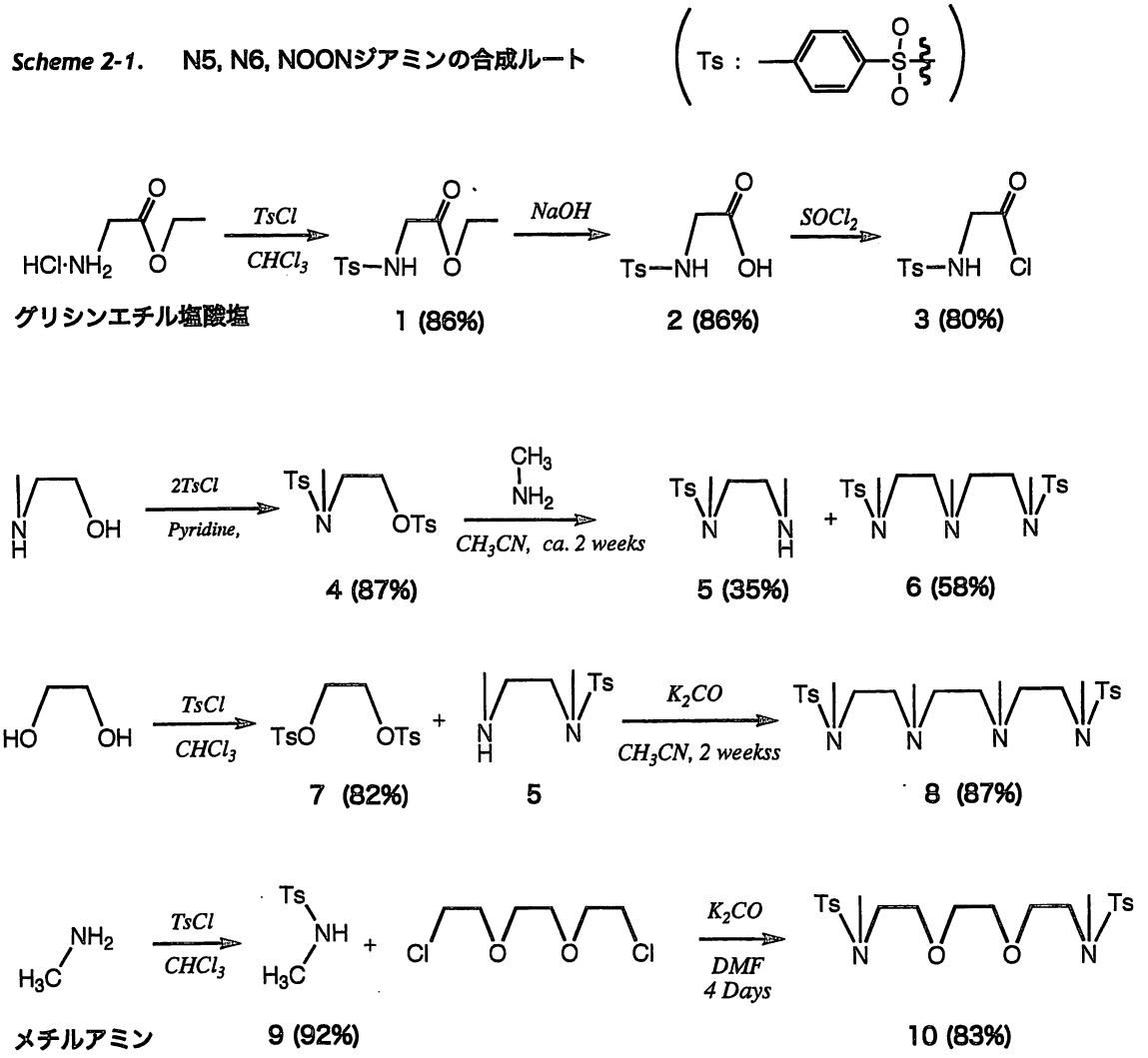
炭素、窒素、水素の定量分析は、琉球大学機器分析支援センターにて JM10 MICROCORDER により測定した。IR スペクトルは、KBr 錠剤法により JASCO FT/IR-800 spectrometer で測定した。波数は $cm^{-1}$ で表示した。$^{1}H$, $^{13}C$-NMR スペクトルの測定は、JEOL JNM-EX270 spectrometer ならびに JEOL JNM-Alpha 500 spectrometer を用いて行った。測定に使用した溶媒 $CDCl_3$ (標準物質 TMS)、$CD_3OD$ (標準物質 TMS)および $D_2O$ は、それぞれ関東化学社から購入した。化学シフト（δ）は ppm で表示し、略字は singlet (s)、doublet (d)、triplet (t)、quartet (q)、multiplet (m)、broad (br)でそれぞれ表示した。Uv-vis スペクトル及び反射スペクトルは U-Vest V-570 spectrophotometer で測定した。CV 測定は BAS CV-50W VOLTAMMETRIC ANALYZER を用いて行った。作用電極はグラッシーカーボン電極、対極は Pt wire、参照極は非水溶媒用電極 RE-5 ($Ag/Ag^+$、MeCN、TBAP)、支持電解質は Tetra(*n*-buthyl) ammonium perchlorate (TBA $ClO_4$)ならびに Tetra(*n*-buthyl) ammonium hexafluorophosphate (TBA $PF_6$)を用い、アセトニトリルは脱水蒸留したものを使用した。サンプルの濃度は 1-5 mM、支持電解質の濃度は約 0.1 M で測定を行った。磁化率測定は関西学院大学の御厨正博教授に依頼した。温度範囲は 4-300 K、SQUID 法

で測定した。反磁性補正は Pascal 定数を用いて行った。

## 2-3 配位子合成

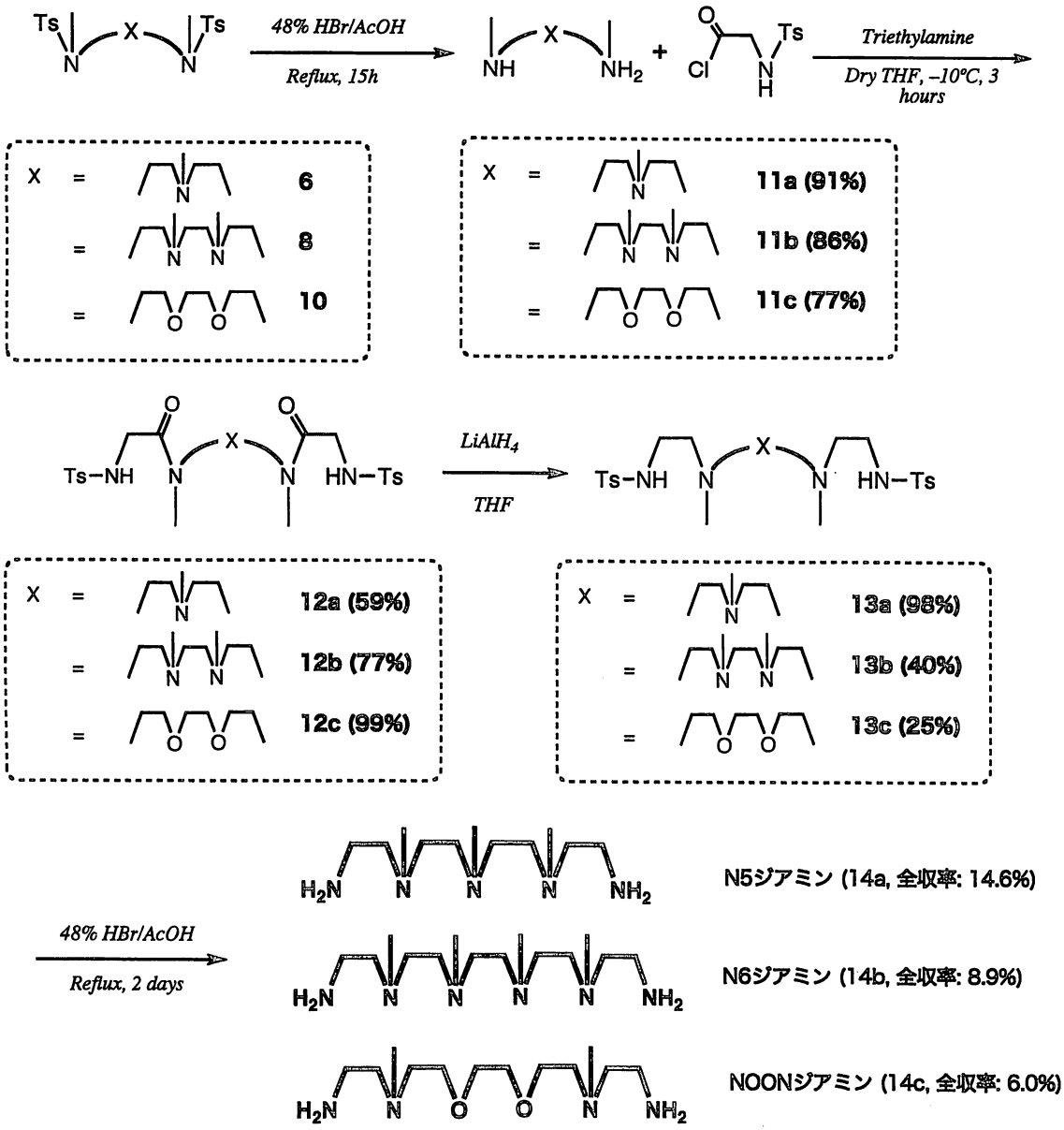
N5、N6 並びに NOON ジアミンの合成ルートを下の Scheme 2-1 に示した。

***Scheme 2-1.*** **N5, N6, NOONジアミンの合成ルート**




(次のページに続く)

*Scheme 2-1.* N5, N6, NOONジアミンの合成ルート (続き)



### 2.3.1 N5 ジアミンの合成

**N5 ジアミン**の合成法は平良の報告例を一部改良して行った[10]。

***N*-(*p*-tolylsulfonyl)-glycine ethyl ester (1)**

300 mL のクロロホルムにトリエチルアミン (72.3 g、0.714 mol) とグリシンエチル塩酸塩 (50.1 g、0.356 mol) を加え、メカニカルスターラーで激しく撹拌した。塩化*p*-トルエンスルホニル (67.5 g、0.354 mol) を 300 mL のクロロホルムに溶かし、白色の懸濁溶液に滴下した。滴下後も引き続き一晩撹拌し、反応の終了を確認したら、反応溶液を水でよく洗浄した。クロロホルム層を乾燥しエバポレーターで濃縮して完全にクロロホルムを除去した後、大量の水を加えて白色結晶を析出させた。吸引ろ過で白色結晶を単離し、水でよく洗浄した。

収量 : 78.39 g (85.7%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.75 (d, $J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 7.32 (d, $J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 5.43 (br, 1H, N*H*), 4.09 (q, $J_{HH}$ = 7.3 Hz, 2H, O-C$H_2$), 3.77 (d, $J_{HH}$ = 5.7 Hz, 2H, N-C$H_2$-), 2.43 (s, 3H, Ts's C$H_3$), 1.18 (t, $J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, -C$H_3$).

***N*- (*p*-tolylsulfonyl)-glycine (2)**

1 (50.2 g、0.195 mol) を過剰の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 19.13 g、0.486 mol / 200 mL) に溶かして一晩撹拌した。反応の終了を確認したら、クロロホルムを加えて水槽を洗浄した。pH4以上になるまで塩酸を加えてしばらくの間氷冷した。析出した白色固体を吸引ろ過で濾別し、ろ液が中性を示すまで水で洗浄し、真空デシケーターで十分に乾燥させた。

収量: 38.7 g (86.3%)

$^1$H-NMR ($D_2O$, 270 MHz, $\delta_{H2O} = 4.7$): $\delta$ = 7.56 (d, $J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 7.21 (d, $J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 3.30 (s, 2H, N-C$H_2$-), $\delta$ 2.23 (s, 3H, Ts's C$H_3$).

**N- (*p*-tolylsulfonyl)-glycylchloride (3)**

塩化チオニル (200 mL、2.753 mol) に **2** (57.8 g、0.252 mol) を加えて 40 °C で一晩加熱撹拌した。反応の終了を確認した後、塩化チオニルを減圧留去した。白色固体が析出し始めたらヘキサンを大量に加えてさらに析出させ、デカンテーションした。白色固体をヘキサンで 3 回洗浄し上澄みを捨てた後、ヘキサンを減圧留去し，Ar 雰囲気下で保存した。この化合物は水に対して不安定で，空気中の水分と徐々に反応して加水分解し、**2** に戻ってしまう。合成したらすぐに使用し，保存は三日以内までとした。

収量: 50.4 g (80.7%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta = 7.74$ (d, $J_{HH} =$ 8.1 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 7.33 (d, $J_{HH} =$ 8.4 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 4.27 (d, $J_{HH} =$ 5.4 Hz, 2H, N- C$H_2$-), 2.44 (s, 3H, Ts's C$H_3$).

**N-Metyl-N-(*p*-toluenesulfonyl)-aminoethane-sulfonate (4)**

Hope らの方法を参考にした[11]。

無水ピリジン (260 mL)に塩化-*p*-トルエンスルホニル (401.2 g、2.00 mol) を加えて 0 ℃以下まで氷冷する。それに 2-メチルアミノエタノール (69.7 g、0.928 mol) を無水ピリジン (120 mL) に溶かし、0 ℃以上にならないようにゆっくり滴下した。滴下終了後３０分攪拌し続けて冷蔵庫で一晩放置した。

反応液を氷 3000 mL に加え、さらに酢酸を 250mL 加えて 3 時間放置すると黄色の固体が析出した。析出した固体をガラス棒で砕き水で 2 回洗浄して濾過した。単離した固体をメタノールで再結晶すると白色針状結晶として **4** が得られた。

収量: 308.4 g (87%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta = 7.77$ (d, $J_{HH} = 9$ Hz, 2H, TsO's Ar-*H*), 7.63 (d, $J_{HH} = 8$ Hz, 2H, NTs's Ar-*H*), 7.36 (d, $J_{HH} = 9$ Hz, 2H, TsO's Ar-*H*), 7.31 (d, $J_{HH} = 8$ Hz, 2H, NTs's Ar-*H*), 4.16 (t, $J_{HH} = 5$ Hz, 2H, O-C$H_2$-), 3.29 (t, $J_{HH} = 5$ Hz, 2H, N-C$H_2$-), 2.76 (s, 3H, N-C$H_3$), 2.46 (s, 3H, Ar-C$H_3$), 2.43 (s, 3H, Ar-C$H_3$).

**1,4-Dimethyl-1-*p*-tolylsulfonyl-1,4-diazapropane (5)**

**1,4,7-Trimethyl-1,7-bis(*p*-tolylsulfonyl)-1,4,7-triazaheptane (6)**

**4** (304 g、0.792 mol) とメチルアミン (23 g、0.732 mol) のメタノール溶液をアセトニトリル 0.9 L に溶かして、室温で激しく撹拌した。反応物の消失を確認した後（およそ 10 日前後)、母液を濃縮し得られたオイルに水酸化ナトリウム水溶液を pH14 になるまで加え、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を乾燥した後エバポレータで濃縮すると黄色オイルが得られた。そのオイルにエーテル 500 mL を加え一晩冷蔵庫で放置すると白色針状結晶として **6** が得られた。エーテルろ液を濃縮すると黄色オイルとして **5** が得られた。**6** は熱メタノールにて再結晶することで精製可能で、**5** は、オイルに塩酸とアセトンを加えて HCl 塩として結晶化することで精製できた。

**5**: 収量　77.9 g (35.2%)

**6**: 収量 104.5 g (58.2%)

**5**: $^1$H-NMR ($CDCl_3$ 500 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.68 (d, $J_{HH}$ = 8.5 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 7.32 (d, $J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 3.09 (t, $J_{HH}$ = 6.5 Hz, 2H, -C$H_2$-), 2.76 (t, $J_{HH}$ = 6.0 Hz, 2H, -C$H_2$-), 2.75 (s, 3H, Ts-N-C$H_3$), 2.45 (s, 3H, Ar-C$H_3$), 2.43 (s, 3H, N-C$H_3$),

**6**: $^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.68 (d, $J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H, Ts's Ar-*H*), 7.31 (d, $J_{HH}$ = 8.6 Hz, 4H, Ts's Ar-*H*), 3.08 (t, $J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4H, -C$H_2$-), 2.77 (s, 6H, Ts-N-C$H_3$), 2.60 (t, $J_{HH}$ = 6.8 Hz, $J_{HH}$ = 7.0 Hz, 4H, -C$H_2$-), 2.42 (s, 6H, Ar-C$H_3$), 2.28 (s, 3H, N-C$H_3$).

**1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazaheptane (11a)**

**6** (104.5 g、0.3097 mol) を酢酸 810 mL と 47%臭化水素酸 390 mL の混合溶液に加えて 36 時間還流した。反応終了後反応母液を濃縮し、得られた褐色オイルにクロロホルムと水を加え、クロロホルムで水層を洗浄した。水層を約 50 mL まで濃縮し、これに水酸化ナトリウム溶液を pH14 になるまで加え、そしてクロロホルムを加えて抽出した。クロロホルム層を乾燥、濃縮し、黄色透明オイルを得た。

収量: 41.0 g (91.0%).

$^{1}$H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$, $\delta_{TMS}=0$) $\delta$ = 2.64 (t, $J_{HH}$ = 5.9 Hz, 4H, NH-C$H_2$-), 2.49 (t, $J_{HH}$ = 6.2 Hz, 4H, -C$H_2$-), 2.43 (s, 6H, N-C$H_3$), 2.20(s, 3H, N-C$H_3$);

$^{13}$C-NMR (67.80 MHz, $CDCl_3$, $\delta_{TMS}=0$) $\delta$ = 57.23, 49.23, 44.10, 42.39, 36.42.

**1,13-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-3,11-dioxo-4,7,10-trimethyl-1,4,7,10,13-pentaazatridecane-3,11-dione (12a)**

この反応はアルゴン雰囲気下で行った。

蒸留 THF150 mL に **11a** (7.8 g、54 mmol) とトリエチルアミン ( 11.2g、109.5 mmol) を溶かし，撹拌しながら–15℃に冷却した。蒸留 THF 200 mL に **3** (30.0 g、130.0 mmol) を溶かし、温度が上がらないように母液にゆっくり滴下した。滴下が終了したら室温に戻し，そのまま一晩撹拌し、反応終了を確認したら、析出固体をろ別した。ろ別した固体にクロロホルムと飽和 $NaHCO_3$ 水溶液を加えて約 5 分撹拌し、水層が pH8 程度であることを確認したのち、不溶物を吸引ろ過した。2 層に分かれたろ液のクロロホルム層を分液し、水層を再度クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を乾燥· 濃縮乾固すると黒褐色オイルが得られた。このオイルは特に精製せず，先にろ過した THF ろ液に加えてそのまま次の反応に使用した。

黒色オイルの単離収量: 18 g (59%).

**1,13-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-3,11-dioxo-4,7,10-trimethyl-1,4,7,10,13-pentaazatridecane (13a)**

**12a** (約 18 g、32 mmol)の THF 溶液を氷冷し、吹きこぼれないように注意しながら水素化リチウムアルミニウム (2.9 g、77 mmol)を加えた。発泡がやんだら反応母液を室温に戻し，一晩撹拌した。反応の終了を確認した後，2.9 mL の水、約 150 mL の THF、2.9 mL の 15%水酸化ナトリウム水溶液、8.7 mL の水を順次ゆっくり加えて約 30 分撹拌した。懸濁液を吸引濾過し、固体を THF で徹底的に洗浄したのちろ液を濾過·濃縮乾固して THF を完全に除去すると黒色オイルが得られた。黒色オイルをカラムクロマトグラフィー (活性アルミナ 200、$\phi$3 cm × 15 cm、クロロホルム 100%) で精製すると、目的物

である褐色オイルが得られた。

収量: 17.2 g (98%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.75 (d, $J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H, Ts's Ar*H*), 7.29 (d, $J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4H, Ts's Ar*H*), 2.95 (t, $J_{HH}$ = 5.1 Hz, 4H, TsN-C$H_2$-), 2.41-2.47 (m, 10H, N-C$H_2$), 2.43 (s, 6H, Ar-C$H_3$), 2.28 (s, 3H, N-$CH_3$), 2.09 (s, 6H, N-C$H_3$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 67.80 MHz , $\delta_{TMS} = 0$) : $\delta$ = 143.00, 137.07, 129.58, 127.17, 55.15, 54.88, 54.16, 42.17, 41.94, 40.65, 21.51.

**1,11-diamino-3,6,9,-trimethyl-3,6,9-triazaundecane (14a, N5 ジアミン)**

**13a** (17.2 g, 31.9 mmol)を 47% 臭化水素酸 60 mL と酢酸 120 mL の混酸に溶かし, 約 40 時間還流した。反応の終了を確認したのち母液を濃縮乾固した。これにエタノール 200 mL を加えて約 1 時間還流すると, 白色のペースト状固体が得られ、これをろ別してエタノールで洗浄したのち水 50 mL に溶かしてクロロホルムで再度洗浄した。水層を約 10mL まで濃縮したら, クロロホルムと水酸化ナトリウム水溶液を加えて、水層を pH14 にしてクロロホルムに抽出した。このクロロホルム層を乾燥·濃縮することで, オレンジ色オイルが得られた。

収量 6.8 g (92%)

**N5 ジアミン**の全収率 : 14.6%

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 2.83 (t, $J_{HH}$ = 5.1 Hz, 4H, $H_2N$-C$H_2$-), 2.51-2.47 (m, 14H, N-C$H_2$), 2.29 (s, 6H, N-C$H_3$), 2.27 (s, 3H, N-C$H_3$),

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 67.80 MHz , $\delta_{TMS} = 0$) : $\delta$ 60.77, 55.97, 55.70, 42.82, 42.64, 39.46.

## 2.3. N-6 ジアミンの合成

### 1,2-Bis(*p*-tolylsulfonylate)-ethane (7)

エチレングリコール (24.9 g、0.398 mol) とトリエチルアミン (91.1 g、0.891 mol) をクロロホルム (100 mL) に溶解させる。塩氷バス冷却下で攪拌しながら、TsCl (170.3 g、1.12 mol) を溶かしたクロロホルム溶液を 2 時間かけて滴下した。引き続き室温で一晩攪拌した後、10%HCl (100 mL) 、$NaHCO_3$飽和水 (100 mL) 、および水 (100 mL) の順に反応溶液を洗浄し、濃縮乾固させ、白色粉末を得た。多量のエタノール (2L) で再結晶、4 日後ろ過し、エタノール及びエーテルで洗浄、風乾し白色結晶を得た。

収量：121.5 g (収率：82.4%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$ 270 MHz , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.74 (d, $J_{HH}$ = 8.1 Hz, 4H, Ts's Ar-*H*), 7.34 (d, $J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 4.19 (s, 4H, TsO-C$H_2$), 2.46 (s, 6H, TsC$H_3$).

### 1,4,7,10-Tetramethyl-1,10-bis(*p*-tolylsulfonyl)-1,4,7,10-tetraazadecane (8)

**5** (35.2 g, 94.9 mmol)と **7** (191 g、685 mmol)をアセトニトリル 500 mL に溶かして、室温で撹拌した。**5** の消失を確認した後（およそ 10 日前後)、母液を濃縮した。得られたオイルに水酸化ナトリウム水溶液を pH14 になるまで加え、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を乾燥した後エバポレータで濃縮すると黄色オイルが得られた。そのオイルに塩酸を加え pH4 以下にしたのち大量の水を加えると、白色固体が析出した。固体を吸引ろ過でろ別し、熱水で再結晶すると，白色板状結晶として目的物 **8** の塩酸塩が得られた。なお、ろ液から未反応の **5** の塩酸塩が回収できる。

収量: 46.2 g (72.4%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.66 (d, $J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 7.32 (d, $J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 3.10 (t, $J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2H, TsN-C$H_2$-), 2.77 (s, 6H, Ts-N-C$H_3$), 2.58 (t, $J_{HH}$ = 6.7 Hz, 2H, -C$H_2$-N), 2.56 (s, 4H, N-C$H_2$C$H_2$-N), 2.43 (s, 6H, TsC$H_3$), 2.30 (s, 6H, N-C$H_3$).

**1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazadecane (11b)**

**11a** と同じように合成した。

**8** (46.2 g, 68.7 mmol)を酢酸 250mL と 47%臭化水素酸 500mL の混合溶液に加えて 40 時間還流した。反応終了後、母液を濃縮乾固し，これにエタノールを 200 mL を加えて約 1 時間還流すると，白色のペースト状固体が現れた。白色固体をろ別し，エタノールで洗浄したら、水 50 mL に溶かしてクロロホルムで洗浄した。水層を約 30mL まで濃縮したら，クロロホルムと水酸化ナトリウム水溶液を加えて、水層を pH14 にしてクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を乾燥·濃縮すると、黄色オイルとして **11b** を得た。

収量 11.94 g (85.9%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 2.65 (t, $J_{HH}$ = 6.0 Hz, 4H, HN-C$H_2$-), 2.50 (t, $J_{HH}$ = 6.0 Hz, 4H, C$H_2$-N), 2.48 (s, 4H, N-C$H_2$C$H_2$-N), 2.44 (s, 6H, N-C$H_3$), 2.26 (s, 6H, N-C$H_3$),

**1,16-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-4,13-dimethyl-1,4,7,10,13,16-hexaazahexadecane-3,14-dione (12b)**

この反応は **12a** と同様に行い，11.6 g (57.3 mmol)の **11b** から、黒色オイルとして目的物を得た。このオイルは特に精製せずに次の反応に用いた。

単離収量: 28 g (77 %)

**1,16-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-4,7,10,13-tetramethyl-1,4,7,10,13,16-hexaazahexadecane (13b)**

この反応は **13a** と同様に行い，28 g の 12b (44 mmol)から黒色オイルを得た。

この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (活性アルミナ 200、$\phi$3 cm × 15 cm、クロロホルム 100%)で精製することで、褐色オイルとして目的物を得た。

収量: 10.7 g (40%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.76 (d, $J_{HH}$ = 8.1 Hz, 4H, Ts's Ar*H*), 7.28 (d, $J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4H, Ts's Ar*H*), 2.58 (s , 4H, N-C$H_2$C$H_2$-N), 2.41-2.44 (m, N-C$H_2$, 12H), 2.41 (s (overray), 6H, Ar-C$H_3$), 2.23 (s, 6H, N-C$H_3$), 2.08 (s, 6H, N-$CH_3$), 2.09 (s, 6H,

N-C$H_3$).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 67.80 MHz , $\delta_{TMS}$ = 0) : $\delta$ = 142.73, 137.37, 129.48, 127.17, 55.52, 54.77, 54.05, 42.30, 42.05, 40.90, 21.50.

**1,14-diamino-3,6,9,12,-trimethyl-3,6,9,12-tetraazatetradecane (14b, N6 ジアミン)**

この反応は **14a** と同様に行い，10.7 g (39.6 mmol)の 13b からオレンジ色オイルとして目的物 **14b** を得た。

収量 4.8 g, (92.3%)

N6 ジアミン合成の全収率: 8.9%

$^{1}$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz , $\delta_{TMS}$ = 0): $\delta$ = 2.70 (t, $J_{HH}$ = 6.2 Hz, 4H, $H_2N$-C$H_2$-), 2.43 (s, 8H, N-C$H_2$), 2.37 (t, $J_{HH}$ = 6.2 Hz, 4H, -C$H_2$ N), 2.19 (s, 6H, N-C$H_3$), 2.17 (s, 6H, N-C$H_3$),

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, 67.80 MHz , $\delta_{TMS}$ = 0) : $\delta$ 60.57, 56.05, 55.78, 55.61, 42.66 42.59, 39.48.

### 2.3.3 ジオキサテトラミン (NOON)の合成

**N- (*p*-tolylsulfonyl)methylamine (9)**

水酸化ナトリウム (61.1 g, 1.55 mol)の 200 mL 水溶液に、40%メチルアミン水溶液 (141.2 g, 1.81 mol)を加えて氷冷しながら撹拌した。それに、クロロホルムに溶解させた塩化 *p*-トルエンスルホニル (292.0 g, 1.53 mol)を滴下し、滴下終了後引き続き一晩撹拌した。クロロホルム層を抽出したあと乾燥し、濃縮乾固すると白色結晶が得られた。

収量: 261 g (収率 92.2%)

$^1$H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$ , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta = 7.75$ (d, $J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H, Ts's Ar-*H*), 7.32 (d, 2H, Ts's Ar-H), 4.53 (br, 1H, N-*H*), 2.64 (d, $J_{HH} = 5.4$ Hz, 3H, C*H*$_3$), 2.64 (s, 3H, Ts's C*H*$_3$).

**1,10- Bis(*p*-tolylsulfonyl)-1,10-diaza-1,10-dimethyl-4,7-dioxadecane (10)**

無水 DMF 800 mL に **9** (83.2 g, 0.449 mol)と過剰の炭酸カリウム (74.1 g, 0.536 mol), 1,2-ビス(2-クロロエトキシ)エタン (40.0 g, 0.216 mol) を加え, 100 度前後で 48 時間還流した. $^1$H-NMR スペクトルにより反応終了を確認した後, 白色沈殿を吸引ろ過し, ろ液を濃縮した。濃縮液に大量のジエチルエーテルを加えてよくなじませた後、冷却した。析出した白色結晶を吸引ろ過し、エーテル/アセトンで洗浄した後、一晩真空デシケーター中で減圧乾燥させた。

収量 86.7 g (83.0%)

$^1$H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$ , $\delta_{TMS} = 0$): $\delta = 7.67$ (d, $J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, Ts's Ar-*H*), 7.31 (d, $J_{HH} = 7.8$ Hz, 4H, Ts's Ar-*H*), 3.63 (t, $J_{HH} = 6.2$ Hz, 4H, N- $CH_2$-C*H*$_2$-O), 3.57 (s, 4H, O-C*H*$_2$C*H*$_2$-O), 3.21 (t, $J_{HH} = 7.8$ Hz, 4H, N-C*H*$_2$-),2.82 (s, 6H, N-C*H*$_3$), 2.43 (s, 6H, Ts's -C*H*$_3$).

**1,10-Diaza-1,10-dimethyl-4,7-dioxadecane (11c)**

この反応は **11a** の合成法を参考に行った。

**10** (15.0 g (30.9 mmol)) を酢酸 150 mL と 47%臭化水素酸 50 mL の混合溶液に加えて 18 時間還流した。反応の終了を確認したらただちに反応母液を濃縮し、得られた褐色オイルにクロロホルムと水を加え、クロロホルムで水層を洗浄した。水層を約 50 mL まで濃縮し、これに水酸化ナトリウム溶液を pH14 になるまで加え，そしてクロロホルムを加えて抽出した。クロロホルム層を乾燥、濃縮し、黄色透明オイルを得た。この合成は、脱保護反応が終了すると同時に骨格の分解が起きてしまうので，反応に時間をかけすぎないよう十分注意する。

収量: 3.2 g (収率: 59 %)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 3.62 (s, 4H, O-C$H_2$C$H_2$-O), 3.59 (t, $J_{HH}$ = 5.4 Hz, 4H, C$H_2$-O), 2.75 (t, $J_{HH}$ = 5.4 Hz, 4H, NH-C$H_2$-), 2.45 (s, 6H, N-C$H_3$).

**1,16-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-4,13-dimethyl-7,10-dioxa-1,4,13,16-tetraazahexadecane-3,14-dione (12c)**

この反応は **12a** と同様に行い，2.5 g (18.1 mmol)の **11c** から、黒色オイルとして目的物 **12c** を得た。

単離収量: 11 g (収率: 99%)

**1,16-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-4,13-dimethyl-7,10-dioxa-1,4,13,16-tetraazahexadecane (13c)**

この反応は **13a** と同様に行い，11 g (18 mmol)の **12c** から、黒色オイル得た。

この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (活性アルミナ 200、$\phi$3 cm × 15 cm、クロロホルム 100%)で精製すると、褐色オイルが得られた。これにクロロホルム (少量) - エーテル - ヘキサンを加えて冷却することにより，白色固体として精製した。

収量: 2.8 g (25%)

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 7.79 (d, $J_{HH}$ = 6.5 Hz, 4H, Ts's Ar*H*), 7.28 (d, $J_{HH}$ = 6.5 Hz, 4H, Ts's Ar*H*), 3.66 (s , 4H, O-C$H_2$C$H_2$-O), 3.52 (t, $J_{HH}$ = 5.4 Hz, C$H_2$-O, 4H), 2.98 (t, $J_{HH}$ = 5.4 Hz, TsN-C$H_2$, 4H), ), 2.50 (t, $J_{HH}$ = 5.4 Hz, N-C$H_2$, 4H), ), 2.44 (t, $J_{HH}$ = 5.1 Hz, N-C$H_2$, 4H), 2.41 (s, 6H, Ar-C$H_3$), 2.11 (s, 6H, N-C$H_3$).

**1,14-diamino-3,12,-dimethyl-3,12-diaaza-6,9-dioxotetradecane (14c, NOON)**

この反応は **14a** と同様に行った。

**13c** (2.8 g,　mmol) 47% 臭化水素酸 45 mL と酢酸 135 mL の混酸に溶かし，7 日間還流した。反応の終了を確認したら，母液を濃縮乾固した。クロロホルムと水酸化ナトリウム水溶液を加えて、水層を pH14 にしてクロロホルムに抽出し、クロロホルム層を乾燥・濃縮すると，オレンジ色オイルが得られた。

収量 0.8 g (54%)

全収率: 6.0%

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz, $\delta_{TMS} = 0$): $\delta$ = 3.61 (s , 4H, O-C$H_2$C$H_2$-O), 3.57 (t, $J_{HH}$ = 5.7 Hz, C$H_2$-O, 4H), 2.77 (t, $J_{HH}$ = 5.7 Hz, $H_2$N-C$H_2$, 4H), ), 2.59 (t, $J_{HH}$ = 5.9 Hz, N-C$H_2$, 4H), ), 2.47 (t, $J_{HH}$ = 5.7 Hz, N-C$H_2$, 4H), 2.27 (s, 6H, N-C$H_3$).

2-4 錯体合成

**2.4.1 $[Cu_2L_{N6}{}^{1+1}(\mu\text{-OH})](ClO_4)_2$ (錯体 1)†**

2,4-diformyl-4-methyl phenol (dfmp, 87 mg, 1.7 mmol) を熱アセトニトリル 40 mL に溶かした後 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_4O_2$（1331 mg、3.4 mmol）を加え加熱撹拌して溶した。その溶液に N6 ジアミン（502 mg、1.7 mmol）のアセトニトリルをゆっくり滴下し、その後トリエチルアミン (355 mg、3.4 mmol) を加え、そして過剰の過塩素酸ナトリウム (712 mg, 5.8 mmol) を加えて溶かし、20 分間加熱還流した。母液をろ過し、ろ液を濃縮乾固すると，濃緑色オイルが得られ，そのオイルに水を加えて固体を析出させた。析出固体を吸引ろ過し、洗液が無色になるまで EtOH で洗浄することで緑色結晶性粉末を得た。緑色結晶性粉末はアセトニトリル-エーテル拡散による再結晶で濃緑色針状結晶として精製した。

収量: 510 mg (38.4%)

---

† L の下付き添字は用いたアミンスペーサーの種類を意味し、上付き添字は等モル環化反応が何対何型で起きたかをそれぞれ示している。

Anal. Cacld. for $C_{23}H_{42}N_6O_{11}Cl_2Cu_2$: C 35.57 ; H 5.19 ; N 10.82 ; Found for Single Crystal: C 35.50 ; H 5.10 ; N, 10.83.

Selected IR data ( $\nu$ /$cm^{-1}$) using KBr Disk: 3480, 2914, 1644, 1556, 1459, 1330, 1084, 624.

### 2.4.2 $[Co_2L_{N6}^{1+1}(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}CH_3COO)](ClO_4)_2$ (錯体 2)

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$（872 mg, 3.5 mmol）を水 2ml とメタノール 20 mL に加熱撹拌して溶かした後、合成した dfmp（286 mg、1.74 mmol）を加えた。その溶液に N6 ジアミン（502 mg、1.76 mmol）のアセトニトリルをゆっくり滴下し、その後トリエチルアミン（355 mg、3.5 mmol）をくわえ、そして過剰の過塩素酸ナトリウム (906 mg, 7.40 mmol) を加え、30 分加熱還流した。母液をろ過し、ろ液を濃縮乾固すると黒褐色オイルが得られたのでこれに水を加えて固体を析出させた。析出固体を吸引ろ過し、洗液が無色になるまで EtOH で洗浄することで、茶色粉末が得られた。茶色粉末はアセトニトリル-エーテル拡散にて再結晶することで黒褐色針状結晶として精製した。

収量: 626 mg (44.4%)

Anal. Cacld. for $C_{25}H_{43}N_6O_{12}Cl_2Co_2$: C 36.68 ; H 5.42 ; N 10.27 ; Found for Single Crystal: C 36.11 ; H 5.16 ; N, 10.38.

Selected IR data ( $\nu$ /$cm^{-1}$) using KBr Disk: 3557, 2920, 1645, 1565, 1464, 1397, 1336, 1326, 1240, 1100, 793, 622.

### 2.4.3. $[Zn_4(L_{N5}^{2+2}H_2)(\mu\text{-}CH_3COO)_4](ClO_4)_4 \cdot 1.5CH_3CN$ (錯体 3)

$Zn(CH_3COO)_2$（640 mg, 3.49 mmol）と合成した dfmp（284 mg、1.73 mmol）を熱メタノールに加熱撹拌して溶かした。その溶液に N5 ジアミン (400 mg、1.73 mmol) とトリエチルアミン（178 mg、1.76 mmol)、そして過剰の過塩素酸ナトリウム (1202 mg, 9.817 mmol) を順次加え、30 分加熱還流した。母液を濃縮して不要物を除去した後、ろ液を濃縮して得られたオイルをアセトニトリルに溶かして自然濾過したろ液をゆっくり濃縮させることにより、結晶性の黄色固体を得た。得られた固体の組成は元素分析により決定できたものの、単結晶化には至らなかったので、構造決定はされていない。

Anal. Cacld. for $C_{51}H_{86.5}N_{11.5}O_{10}Cl_4Zn_4$: C 36.54 ; H 4.96 ; N 9.61 ; Found for Crystalline Product: C 36.54 ; H 4.96 ; N, 9.61.

Selected IR data ( $\nu$ /$cm^{-1}$) using KBr Disk: 2920, 1652, 1642, ,1594, 1543, 1469, 1415, 1345, 1300, 1147, 1120, 1088.

## 2.5 これまでにトライした錯体合成の例（失敗例を含む）

この節では、これまでトライして失敗した錯体合成のいくつかの例を紹介する。

### 2.5.1 二リン酸亜鉛をテンプレートコアに用いた N5 ジアミン系環状多核錯体の合成

二リン酸ナトリウム十水和物 197 mg (0.432 mg) を水に溶かし、過塩素酸亜鉛 (0.853 mol)を加えると、直ちに難溶性の白色固体が析出した (亜鉛(II)の二リン酸錯体と考えられる)。これに Na· dfmp 水溶液を加えて激しく撹拌すると、白色固体は再び溶解してし、黄色溶液が得られた。N5 ジアミン 100 mg (0.43 mg) のメタノール溶液をゆっくり滴下した後、$NMe_4OH$ 80 mg (mmol)を加えて、30 分間加熱撹拌した。その後室温に戻して一晩撹拌を続けると、黄色固体の析出が認められた。黄色固体を吸引濾過で単離し、エタノールで洗浄した。IR スペクトル測定から二リン酸イオンとシッフ塩基マクロサイクルに帰属される吸収ピークが認められたものの、この固体を熱メタノールで再結晶しようと試みたが、純粋な錯体を得ることができなかった。

## 2.6 X線結晶構造解析の詳細

錯体 1、2 の X 線回折測定は、佐賀大学理工学部の鯉川雅之准教授に依頼した。測定は理学電気製の AFC5S diffractometer を用いた。X 線源にはグラファイトで単色光化した Mo-K$\alpha$ ($\lambda$=0.71069 Å)線を用いた。全反射データはローレンツ因子と偏光因子、二次減衰因子による補正を行った[12]。錯体 1、2 の構造解析は理学電気製の Windows NT 用構造解析ソフト "Crystal Structure, ver.3" を使用し，SIR92 による直接法[13]と差フーリエ合成[14]を併用して決定した。中性原子の散乱因子は Cromer と Waber から引用した[15]。異常分散効果は $F_{calc}$ に含み、$\Delta f'$ と $\Delta f''$ の値は Creagh と McAuley から引用した[16]。質量減衰係数の値は Creagh と Hubble より引用した[17]。

結晶構造の各パラメーターは Table 2-1 に記載した。

**Table 2-1.** 結晶学的データと構造精密化のパラメーター

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Formula | $C_{23}H_{40}Cl_2Cu_2N_6O_{10}$ | $C_{25}H_{43}Cl_2Co_2N_6O_{12}$ |
| Formula weight | 757.60 | 808.42 |
| Crystal system | Monoclinic | Triclinic |
| Space group (No.) | $P2_1/a$ (#14) | $P\bar{1}$ (#2) |
| $a$/ Å | 14.598(5) | 11.884(2) |
| $b$/ Å | 22.48(1) | 16.865(4) |
| $c$/ Å | 19.276(5) | 8.165(2) |
| $\alpha$/° | — | 94.74(2) |
| $\beta$/° | 90.50(2) | 90.25(2) |
| $\gamma$/° | — | 89.58(2) |
| $V$/ Å$^3$ | 6324.7(4) | 1630.9(6) |
| $Z$ | 8 | 2 |
| $D_{calcd}$, gcm$^{-3}$ | 1.593 | 0.823 |
| Temperature/℃ | 15 | 28 |
| F(000) | 1600.00 | 419.00 |
| $\mu$(Mo-K$_\alpha$)/cm$^{-1}$ | 15.7 | 12.51 |
| Cryst. color and shape | Green, plate | Brown Prismic |
| Cryst. size (mm$^3$) | 0.70 × 0.60 × 0.10 | 0.20 × 0.10 × 0.50 |
| Refl.collected | 13956 | 3112 |
| Indep.refl. [$R$(int)] | 13040 [0.000] | 7514 [0.000] |
| No. Observations ($I$>3.00s($I$)) | 4062 | 3112 |
| Final no. of variables | 787 | 468 |
| Reflection/Parameter Ratio | 5.16 | 6.65 |
| $R$/$R$w [$I$/ó($I$) > 3] | 0.067/0.151 | 0.045/0.091 |
| $\Delta\rho_{max}$/ $\Delta\rho_{min}$ (e$^-$/Å$^3$) | 1.38/–1.02 | 0.39 / –0.39 |
| GOF | 1.00 | 0.53 |

$$R = \sum \left| |F_0| - |F_c| \right| / \sum |F_0|,\ wR = \left[ \sum w\left(F_0^2 - F_c^2\right)^2 / \sum w\left(F_0^2\right)^2 \right]^{1/2}$$

### 2.6.1 $[Cu_2L^1(\mu\text{-}OH)](ClO_4)_2$ (錯体 1)

錯体 **1** の単結晶は、錯体のアセトニトリル溶液にゆっくりとエーテル蒸気を拡散させて得た。

13956 個 (内 13040 個は独立) の反射データを収集した。構造解析は SIR-92 による直接法と d 合成を使用した。過塩素酸イオンの一部の原子 Cl(1)、Cl(2)、O(5)~O(12)の計 10 個のみを等方性温度因子、そして残り全ての非水素原子は非等方性温度因子、水素原子にはライジングモデルを適用した。

4062 個の反射と 787 個の変数パラメーターに基づき$|F^2|$を用いた最終サイクルの完全マトリックス最小二乗精密化を行い、Sheldrick の重みの式を用いた $(1 / [\ 0.001Fo^2 + 3.000s^2(Fo) + 0.400] / (4Fo^2))$。その結果、$R$ 値 ($R$) と重みのついた $R$ 値 ($Rw$)は、$R = \Sigma\ ||Fo| - |Fc||\ /\ \Sigma\ |Fo| = 0.067$、$Rw = [\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2\ ]/\ \Sigma w(Fo^2)^2]^{1/2} = 0.151$ を得た。Goodness of Fit Indicator (GOF) は 1.00 であった。

### 2.6.2 $[Co_2L^1(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}CH_3COO)_2](ClO_4)_2$ (錯体 2)

錯体 **2** の単結晶は、錯体のアセトニトリル溶液にゆっくりとエーテル蒸気を拡散させて得た。

7771 個 (内 7514 個は独立) の反射データを収集した。構造解析は SIR-92 による直接法とフーリエ合成を使用した。全ての非水素原子には非等方性温度因子、水素原子にはライジングモデルを適用した。

3112 個の反射と 468 個の変数パラメーターに基づき$|F^2|$を用いた最終サイクルの完全マトリックス最小二乗精密化の結果、$R$ 値 ($R$) と重みのついた $R$ 値 ($Rw$)は、$R = \Sigma||Fo| - |Fc||\ /\ \Sigma\ |Fo| = 0.045$、$Rw = [\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2\ ]/\ \Sigma w(Fo^2)^2]^{1/2} = 0.092$ を得た。Goodness of Fit Indicator (GOF) は 0.53 であった。