

國立臺灣大學理學院化學所

博士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Doctoral Dissertation



微調二吡啶萘啶二胺配基及

其直線型多核金屬串分子之合成與研究

Syntheses and Studies of Fine Tuning of  
2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine Ligand and Their  
Linear Oligo-Nuclear Metal Strings

林耿民

Geng-Min Lin

指導教授：彭旭明 博士

Advisor: Shie-Ming Peng, Ph.D.

中華民國 105 年 2 月

February 2016

國立臺灣大學博士學位論文  
口試委員會審定書

微調二吡啶萘啶二胺配基及其直線型多核金屬串分子之  
合成與性質研究

Syntheses and Studies of Fine Tuning of 2,7-bis( $\alpha$ -  
pyridylamino)-1,8-naphthyridine Ligand and Their Linear  
Oligo-Nuclear Metal Strings

本論文係 林耿民 君 (學號 D99223105) 在國立臺灣大學化學系完成之博士學位論文，於民國 105 年 02 月 03 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員：

彭旭明

(簽名)

(指導教授)

葉鎮宇

呂光烈

陳俊頌

王志明

系主任、所長

(簽章)

# 目錄



|                               |      |
|-------------------------------|------|
| 中文摘要.....                     | VIII |
| Abstract.....                 | XI   |
| 第一章 緒論 .....                  | 1    |
| 1-1 分子導線.....                 | 2    |
| 1-2 一維直線型多核金屬錯化合物.....        | 3    |
| 1-2.1 無架橋配基之金屬錯化合物.....       | 3    |
| 1-2.2 經由架橋配基連結之金屬錯化合物.....    | 5    |
| 1-3 多氮配基及其錯化合物.....           | 7    |
| 1-3.1 多吡啶胺配基.....             | 8    |
| 1-3.2 多茶啞胺配基.....             | 10   |
| 1-3.3 多茶啞吡啶胺配基.....           | 12   |
| 1-4 微調金屬串系統.....              | 14   |
| 1-5 研究方向.....                 | 17   |
| 第二章 實驗部分 .....                | 21   |
| 2-1 試藥與儀器 .....               | 21   |
| 2-1.1 試藥.....                 | 21   |
| 2-1.2 儀器.....                 | 22   |
| 2-2 配基合成.....                 | 25   |
| 2-3 金屬錯化合物之合成.....            | 37   |
| 2-3.1 六核鎳金屬串的合成.....          | 38   |
| 2-3.2 多核鈷金屬串的合成.....          | 46   |
| 2-3.3 尚未成功純化或養晶的多核金屬串之合成..... | 52   |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 第三章  | 鎳金屬串之研究 .....                          | 64  |
| 3-1  | 研究概念 .....                             | 64  |
| 3-2  | 探討在六核鎳金屬串中，推拉電子基對於茶啞其穩定還原電子能力的影響 ..... | 66  |
| 3-2.1  | 合成與結構解析 .....                          | 66  |
| 3-2.2  | 磁性的探討 .....                            | 75  |
| 3-2.3  | 電化學的研究 .....                           | 89  |
| 第四章  | 鈷金屬串之研究 .....                          | 93  |
| 4-1  | 研究概念 .....                             | 93  |
| 4-2  | 探討在六核鈷金屬串中，推拉電子基對於茶啞其穩定還原電子能力的影響 ..... | 95  |
| 4-2.1  | 合成與結構解析 .....                          | 95  |
| 4-2.2  | 磁性的探討 .....                            | 106 |
| 4-2.3  | 電化學的研究 .....                           | 112 |
| 4-2.4  | 單分子導電度的研究 .....                        | 116 |
| 第五章  | 總結 .....                               | 128 |
| 參考文獻   | .....                                  | 131 |
| 附錄   | .....                                  | 138 |
| Appendix A. IR, NMR, Mass spectra about starting materials, ligands and the corresponding complexes..... |  | 139 |
| Appendix B. Crystal data .....   |  | 177 |



## 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| Figure 1-1. A macrowire (a) and a molecular wire (b) as defined in this work.....  | 3  |
| Figure 1-2. A schematic representation of a square planar $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ stack, to emphasize the overlapping $d_{z^2}$ orbitals.....  | 4  |
| Figure 1-3. The structure of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion is found in $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bond distances are in angstroms and angles in degrees. The symmetry is $D_{4h}$ within the uncertainties of the dimensions. There is a rigorous (crystallographic) center of symmetry. The fully refined structure has Re-Re 2.24 Å .....                                    | 5  |
| Figure 1-4. Molecular structure of the tetrapalladium cation, $[\text{Pd}_4(\text{DPOT})_2]^{2+}$ (DPOT = <i>all-trans</i> -1,8-diphenyl-1,3,5,7-octatetraene).....  | 6  |
| Figure 1-5. The helical structure of extended metal atom chains (EMACs).....   | 7  |
| Figure 1-6. Molecular structure of Hdpa.....   | 8  |
| Figure 1-7. Oligo- $\alpha$ -pyridylamine ligands and oligonuclear metal string complexes. The structures of these metal string complexes consist in a linear transition metal framework helically wrapped by four ligands.....  | 9  |
| Figure 1-8. The cation in $[\text{Co}_3(\text{mpepta})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , with displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level and hydrogen atoms omitted for clarity.....   | 10 |
| Figure 1-9. Crystal structure (left) and the molecular orbital diagram of $[\text{Ni}_2(\text{ny})_4\text{Br}_2]^+$ ion (right).....   | 11 |
| Figure 1-10. Oligo-naphthyridylamine ligands and oligonuclear metal string complexes. The structures of these metal string complexes consist in a linear transition metal framework helically wrapped by four ligands.....   | 12 |
| Figure 1-11. In the oligo-pyridyl-naphthyridyl amine system and symmetrical ligand: a. 2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{H}_2\text{bpyany}$ ); b. 2,6-bis(1,8-naphthyridylamido)pyridine ( $\text{H}_2\text{bnapy}$ ), and asymmetrical ligand: c. 2-( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{Hpyany}$ ); d. 2-(dipyridyldiamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{H}_2\text{dpdany}$ )..... | 13 |
| Figure 1-12. Fine tuning of oligo-pyridylamine ligands and oligonuclear metal string complexes.....  | 14 |
| Figure 1-13. Views illustrating the quadruple helix along the metal-chain axis: (a) $\text{D}[\text{Ni}_5((-)\text{camnpda})_4]$ ; and (b) $\text{L}[\text{Ni}_5((+)\text{camnpda})_4]$ . The hydrogen atoms and solvent molecules are omitted. In each case, one of the ligands is highlighted in orange to depict the helicity of the metal chain more clearly.....  | 15 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 1-14. Fine tuning ligand, bis( $\alpha$ -pyridyl)-2,6-diaminopyridine ( $H_2tpda$ ),<br>bis( $\alpha$ -pyridyl)-2,6-diaminopyrazine ( $H_2dppzda$ ), and<br>bis(2-pyrazinyl)-2,6-diaminopyridine ( $H_2dpzpd$ ).....   | 16 |
| Figure 1-15. 2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bpyany$ ) and its<br>derivatives.....   | 19 |
| Figure 3-1. The strategy for probing the electronic communication.....  | 65 |
| Figure 3-2. ORTEP views of two independent molecular structures in<br>crystallography of $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$ ( <b>1</b> ). Thermal ellipsoids are drawn<br>at 30% probability level. Hydrogen atoms and $PF_6^-$ are omitted for<br>clarity.....               | 70 |
| Figure 3-3. ORTEP view of the molecular structure of $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)$ ( <b>2</b> ).<br>Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and<br>$PF_6^-$ are omitted for clarity.....   | 71 |
| Figure 3-4. ORTEP views of two independent molecular structures in<br>crystallography of $[Ni_6(bphpyany)_4(NCS)_2]^{2+}$ ( <b>3</b> <sup>2+</sup> ). Thermal ellipsoids are<br>drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms and $PF_6^-$ are omitted for<br>clarity..... | 72 |
| Figure 3-5. ORTEP view of the molecular structure of $[Ni_6(bphpmany)_4Cl_2](PF_6)_2$<br>( <b>4</b> ). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and<br>$PF_6^-$ are omitted for clarity.....   | 73 |
| Figure 3-6. (a) paramagnetism (b) ferromagnetism (c) antiferromagnetism (d)<br>ferrimagnetism.....  | 75 |
| Figure 3-7. Magnetic behavior of paramagnetism, ferromagnetism and<br>antiferromagnetism from the plot of $\chi$ vs. T.....   | 78 |
| Figure 3-8. Magnetic behavior of paramagnetism, ferromagnetism and<br>antiferromagnetism from the plot of $\mu_{eff}$ vs. T.....  | 78 |
| Figure 3-9. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{eff}$ (■) versus T of complex <b>1</b> and the simulated line<br>of $\chi_M$ (—) for complex <b>1</b> .....  | 82 |
| Figure 3-10. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{eff}$ (■) versus T of complex <b>2</b> and the simulated line<br>of $\mu_{eff}$ (—) for complex <b>2</b> .....  | 83 |
| Figure 3-11. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{eff}$ (■) versus T of complex <b>4</b> and the simulated line<br>of $\chi_M$ (—) for complex <b>4</b> .....   | 85 |
| Figure 3-12. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{eff}$ (■) versus T of complex <b>5</b> .....  | 86 |
| Figure 3-13. Least-squares fit correlating the magnetic coupling coefficient ( $-J$ ) of<br>various linear chains of Ni(II) atoms with the inverse cube of the distance<br>between the magnetic centers ( $r^{-3}$ ).....   | 89 |
| Figure 3-14. The cyclic voltammogram for complex <b>1</b> in $CH_2Cl_2$ containing 0.1 M<br>TBAP with scan rate: 100 mV/s.....  | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 3-15. The cyclic voltammogram for complex <b>4</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate: 100 mV/s.....   | 91  |
| Figure 4-1. ORTEP view of the molecular structure of [Co <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> ). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> are omitted for clarity.....  | 100 |
| Figure 4-2. ORTEP view of the molecular structure of [Co <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> ). Hydrogen atoms are omitted for clarity.....  | 100 |
| Figure 4-3. ORTEP view of the molecular structure of [Co <sub>5</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.....  | 101 |
| Figure 4-4. ORTEP view of the molecular structure of [Co <sub>5</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (OTf) <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ). Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Terminal ligands, OTf <sup>-</sup> , are high disorderliness.....  | 101 |
| Figure 4-5. ORTEP view of the molecular structure of [Co <sub>6</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10</b> ). Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms and PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> are omitted for clarity.....   | 102 |
| Figure 4-6. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{\text{eff}}$ (■) versus T of complex <b>6</b> .....   | 106 |
| Figure 4-7. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{\text{eff}}$ (■) versus T of complex <b>7</b> .....   | 107 |
| Figure 4-8. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{\text{eff}}$ (■) versus T of complex <b>8</b> .....   | 108 |
| Figure 4-9. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{\text{eff}}$ (■) versus T of complex <b>9</b> .....   | 109 |
| Figure 4-10. Plot of $\chi_M$ (■) and $\mu_{\text{eff}}$ (■) versus T of complex <b>10</b> .....   | 110 |
| Figure 4-11. The cyclic voltammogram of <b>6</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate = 100 mV s <sup>-1</sup> .....  | 112 |
| Figure 4-12. The cyclic voltammogram of <b>8</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate = 100 mV s <sup>-1</sup> .....  | 113 |
| Figure 4-13. The cyclic voltammogram of <b>10</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate = 100 mV s <sup>-1</sup> .....   | 114 |
| Figure 4-14. (A) Conductance of a gold contact formed between a gold STM tip and a gold substrate decreases in quantum steps near multiples of $G_0 (= 2e^2/h)$ as the tip is pulled away from the substrate. (B) A corresponding conductance histogram constructed from 1000 conductance curves as shown in (A) shows well-defined peaks near 1 $G_0$ , 2 $G_0$ , and 3 $G_0$ due to conductance quantization. (C) When the contact shown in (A) is completely broken, corresponding to the collapse of the last quantum step, a new series of conductance steps appears if molecules such as 4,4'-bipyridine are present in the solution. These steps are due to the formation of the stable molecular junction between the tip and the substrate electrodes. (D) A conductance histogram obtained from 1000 |     |

measurements as shown in (C) shows peaks near  $1 \times$ ,  $2 \times$ , and  $3 \times 0.01 G_0$  that are ascribed to one, two, and three molecules, respectively. (E and F) In the absence of molecules, no such steps or peaks are observed within the same conductance range.....117

Figure 4-15. Conductance of a single molecule of **6** (top), **8** (middle), and **10** (bottom) measured by STM break-junction method. The curves are presented with arbitrary x axis offsets. The vertical axes represent conductance, calculated from the measured currents divided by the corresponding  $G_0$  and  $E_{\text{bias}}$ , which are 30 and 50 mV for these teaces, respectively, for **6**, **8**, and **10** (bottom). The conductance histograms have been obtained from more than 1000 measurements.....118

Figure 4-16. Isosurfaces of frontier orbitals for **8** (right) and **10** (left), their corresponding energy, and bond orders between cobalt atoms. Isovalues of all isosurfaces are 0.02. Each red circle on the isosurfaces of frontier orbitals indicates location of a cobalt atom. Numbers under each orbital are the bond orders between adjacent cobalt atoms. Extended Hückel method is used for all calculations.....122

Figure 4-17. Conductance of a single molecule of  $6^+$  (upper) and  $6^{2+}$  (under) in propylene carbonate with TBAP (potential: +100 and +500 mV vs. Ag/AgCl, respectively) measured by STM break-junction method.....123

Figure 4-18. Conductance of a single molecule of **8** in propylene carbonate with TBAP (potential: +200 mV vs. Ag/AgCl) measured by STM break-junction method.....124

Figure 4-19. Conductance of a single molecule of  $10^+$  (upper) and  $10^{2+}$  (under) in propylene carbonate with TBAP (potential: +400 and +700 mV vs. Ag/AgCl, respectively) measured by STM break-junction method.....124

Figure 4-20. The qualitative molecular orbital diagram of the linear six Cobalt(II),  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$  system for  $[\text{Co}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^{3+}$ .....126



## 表目錄

|  |     |
|--|-----|
| Table 3-1. X-ray crystallographic data for <b>1-4</b> .....  | 69  |
| Table 3-2. Average bond distances (Å) and torsion angles (°) for <b>1-4</b> .....  | 74  |
| Table 3-3. The conditions of magnetic measurements and data analyses.....  | 76  |
| Table 3-4. Pascal's constants.....   | 77  |
| Table 3-5. The magnetic coupling coefficient ( $-J$ ) and the distance between the magnetic centers ( $S = 1$ ) of linear multinuclear Ni(II) metal-string complexes.....  | 88  |
| Table 3-6. Redox potential of $[\text{Ni}_4(\text{N}_4\text{-ligand})_4\text{X}_2]^+$ and $[\text{Ni}_6(\text{N}_6\text{-ligand})_4\text{X}_2]^{2+}$ .....   | 92  |
| Table 4-1. X-ray crystallographic data for <b>6-10</b> .....   | 99  |
| Table 4-2. Average bond distances (Å) and torsion angles (°) for <b>6</b> , <b>7</b> , and <b>10</b> .....   | 103 |
| Table 4-3. Average bond distances (Å) and torsion angles (°) for <b>8</b> , and <b>9</b> .....   | 104 |
| Table 4-4. Redox potential of $[\text{Co}_5(\text{N}_6\text{-ligand})_4\text{X}_2]$ and $[\text{Co}_6(\text{N}_6\text{-ligand})_4\text{X}_2]^+$ .....  | 115 |
| Table 4-5. Conductance and resistance of $[\text{M}_5(\text{N}_5\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]^{n+}$ , $[\text{M}_5(\text{N}_6\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]$ and $[\text{M}_6(\text{N}_6\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]^+$ ..... | 120 |
| Table 4-6. Conductance and resistance of $[\text{M}_5(\text{N}_6\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]$ and $[\text{M}_6(\text{N}_6\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]^+$ in toluene (black) and propylene carbonate (red)...                   | 125 |

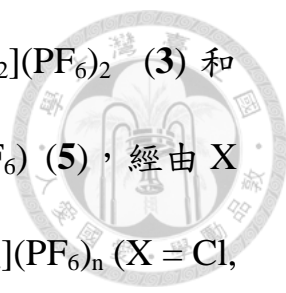
## 中文摘要



隨著人們對於電子產品精緻化與效能化的要求，將電子元件微小化甚至分子化是科學家們追求的目標，因此分子電子元件成為相當熱門的研究題材，在分子導線探討的領域中，金屬串分子是相當具有潛力的，我們實驗室致力於發展的金屬串分子中，包含兩個系列，一是以修飾配基上的官能基改變金屬串分子的特性，二是以改變金屬的組合合成不同的混金屬串分子。多吡啶胺與多萘啶胺皆已被廣泛地使用在金屬串的研究，而另外還有一個系列是將上述兩個部分做組合，形成一個新的系列，吡啶萘啶胺系列。在此系列中，最短且對稱的配基為 2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bpyany$ )，六核的鎳金屬串與鈷金屬串皆已發表，包含結構、電化學和磁性都有詳細的研究。

在我的研究部分，修飾已發表的  $H_2bpyany$  配基，在兩末端吡啶的 5 號位上修飾苯基，以及將兩端吡啶以嘧啶或吡嗪做取代，藉此達到修飾的效果。因此合成出三個配基， $H_2bphpyany$ 、 $H_2bphpmany$  和  $H_2bphpzany$ ，再以此三個配基合成出鎳金屬串與鈷金屬串。

在六核鎳金屬串的部分，利用  $H_2bphpyany$ 、 $H_2bphpmany$  這兩個配基，成功的合成出 5 個化合物， $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (**1**)、



$[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (2)、 $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (3) 和  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (4)、 $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (5)，經由 X 光單晶繞射鑑定，發現結構與已發表的  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{X}_2](\text{PF}_6)_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}; n = 2, 1$ ) 相同，且相關鍵長也幾乎一樣。在磁性方面，化合物 1、3、4 的兩末端五配位的  $\text{Ni}^{2+}$  為高自旋，因此是屬於反鐵磁性。而 2、5 中間的萘啶單元具有  $\text{Ni}_2^{3+}$  的磁性中心，所以由磁性表現來看是屬於順磁性物質。

在第二個部分為鈷金屬串的研究，利用修飾配基  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  和  $\text{H}_2\text{bphpzany}$ ，成功合成出  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (6)、 $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (7)、 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (8)、 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (9) 和  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (10) 五個化合物，從結構上可以分為兩個部分，化合物 8 和 9 為缺陷的五核鈷金屬串，左右兩端為燈籠型的雙核鈷單元，中間為一個罕見的八配位鈷離子，形成一個直線型的  $[\text{Co}_2 \cdots \text{Co} \cdots \text{Co}_2]$  金屬串。磁性方面雙核鈷單元為逆磁性單元，中間八配位的鈷離子是屬於高自旋的電子組態。化合物 6 和 10 具有  $\text{Co}_6^{11+}$  的結構，其磁性具有 spin-crossover 的現象。化合物 7 的結構與 6 相似，磁性是一個順磁性的表現。導電度方面，缺陷的五核鈷金屬串與全未定域化的六核鈷金屬串，其導電值並沒有

明顯的差異。利用理論計算其化合物 **8** 與 **10**，藉由分析分子軌域的組成與其鍵級分布，成功解釋其導電度的現象。





## Abstract



In the past several decades, molecular electronics have been widely discussed in many fields and extended metal atom chains (EMACs) are of considerable significance for their potential applications as molecular wires. In order to develop new generation of metal string complexes, two series of them, which contain fine tuning of ligands or a heterometallic framework, have been studied. Ligands such as oligo- $\alpha$ -pyridylamines and oligo-naphthyridylamine are usually used in the linear metal string complex, and another series of ligands made up of pyridyl and naphthyridyl moieties, are designed and used for the development of metal-string complexes. For the series, the shortest symmetrical ligand, 2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bpyany$ ), has been used for the syntheses of a series of hexa-nuclear metal string complexes,  $[M_6(\mu_6-bpyany)_4X_2](PF_6)_n$  ( $M = Ni, Co$ ;  $X = Cl, NCS$ ;  $n = 1, 2$ ), and their structural characterizations, electrochemistry, and magnetic properties have been published.

In the present work, we modified the published ligand,  $H_2bpyany$ , replacing the 5-position hydrogen atom of pyridyl groups with phenyl groups and the pyridyl groups with pyrimidyl and pyrazine groups. Three fine-tune ligands,  $H_2bphpyany$ ,  $H_2bphpmay$ , and  $H_2bphpzany$ , were synthesized and used to synthesize nickel and cobalt metal-string complexes.

In hexanickel metal-string complexes, four linear extended Ni chains complexes,  $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (1),  $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)$  (2),  $[Ni_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (3),  $[Ni_6(bphpmay)_4Cl_2](PF_6)_2$  (4), and  $[Ni_6(bphpmay)_4Cl_2](PF_6)$  (5), have been synthesized using the modified  $H_2bphpyany$  and  $H_2bphpmay$  ligands, and their structures have been determined by single-crystal

X-ray diffraction. The crystal structure of these complexes show that the Ni–N and Ni–Ni distances are similar with  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{X}_2](\text{PF}_6)_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}; n = 2, 1$ ) in the literature. The temperature dependent magnetic measurements performed on two independent high-spin nickel(II) ions of **1**, **3**, and **4**, demonstrating that metal strings are antiferromagnetic. Complexes **2** and **5** contain two independent high-spin nickel(II) ions like **1** and one mixed-valence  $\text{Ni}_2^{3+}$ , displaying that it is paramagnetic.

In the second part, five hexacobalt metal-string complexes,  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**),  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**),  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**),  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**),  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**), supported by four  $\text{bphpyany}^{2-}$  or  $\text{bphpzany}^{2-}$  ligands have been synthesized, and characterized. The structure of complexes **8** and **9** consist of two lantern-type dinuclear  $\text{Co}_2$  fragments at the terminal positions and one rare octacoordinated cobalt at the centre forming a linear  $[\text{Co}_2 \cdots \text{Co} \cdots \text{Co}_2]$  chain. The magnetic susceptibility measurements show a quartet ground state with a significant spin-orbital contribution of the centre  $\text{Co}(\text{II})$  ion. Complexes **6** and **10** consist of a linear  $\text{Co}_6^{11+}$  configuration wrapped by four ligands and their magnetic susceptibility measurement reveal a spin-crossover process ( $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ ). The structure of **7** is similar with **6**, and its magnetic behavior measurement reveals paramagnetism. In the study of single molecular conductance, defective pentacobalt and fully delocalized hexacobalt atom chains also do not show any difference. We use the theoretical calculation, Extended Hückel method, to analyze the consisting of molecular orbitals and the distributing of bond order about **8** and **10**, and successfully explain the interesting phenomenon.

# 第一章 緒論



奈米，這個名詞早已充斥在我們的日常生活中，不論在食、衣、日常生活用品等，亦或高科技產品，如手機、電腦等，也都早已將奈米科技應用於其中。現今電子元件，如電阻、電容、二極體等元件，目前已能廣泛的積體化，使得記憶體容量與計算核心運算速度都有相當大的提升，且體積也都大幅的縮小。然而，現今仍然繼續在追求更小的體積及更快的速度。因此，我們需要持續研發更小尺寸的材料、更新的製程。依照奈米材料的製程方法，通常可以分為兩種方式：一種是由上而下 (top-down) 的方式，將一巨觀的材料經由外力作用，將材料的尺寸由上而下降至奈米的尺度範圍；另一種方式則是由下而上 (bottom-up) 的方式，是一種由原子、分子所建構而產生的奈米材料。

諾貝爾物理獎得主 Richard Phillips Feynman，1959 年在一次的演講中，以 “There’s plenty of room at the bottom” 為題，首次提及了關於奈米化的概念。直到西元 2000 年，美國前總統柯林頓在一次的公開發表演說中，全力支持美國國家奈米計畫 (National Nanotechnology Initiative, NNI)，獲得了廣大的回響，除了美國之外，其他國家也紛紛投入奈米的世界，不論政府組織或私人企業也都紛紛投入大量資金，

成立專案計畫全力發展奈米科技。台灣大學也於 2001 年規劃成立奈米科技研究中心，於 2003 年正式營運，研究領域橫跨奈米材料、奈米元件、奈米機電、奈米生醫與奈米教學等五大項目，提供跨領域合作的良好環境。



本實驗室早期主要的研究，以 bottom-up 的方式，合成多核金屬錯化合物之金屬—金屬鍵結理論的研究為主，而近十年來，奈米科技盛行，且由奈米科技中心所提供的基礎設備及技術上大幅進步之下，我們也朝分子導線、分子開關、分子整流器等方向進行應用上的研究。

## 1-1 分子導線

導線是電子元件中，最基礎、最簡單也最重要的電子元件，用於連接各個電子元件。因此，分子電子元件中，分子導線也是相當重要的一環。分子導線主要是由一個分子或分子串組裝而成，且連接在兩個分子元件之間，用於能量及價電荷的傳遞。而電子傳遞過程中，尤其在分子間的電子傳遞與透過鍵結而傳遞的過程，都是相當重要且有趣的。最早是由 A. Aviram 與 M. Ratner 在 1974 年所發表關於分子導線的報導<sup>1</sup>，爾後分子導線的相關研究變得相當熱門，本實驗室也投入其相關研究，分子金屬串的研究。





## 1-2 一維直線型多核金屬錯化合物

在分子導線這個研究領域中，其中具有一維直線金屬離子排列的錯化合物具有相當大的潛力。在微觀的世界中，排成一列的金屬離子骨架，可以用以傳遞電子，做為電子的傳遞通道。此一概念，就像巨觀世界中的電線一般，藉由金屬線來傳遞電子，連接於多個電氣與元件之間。由於傳遞電子的骨架，僅以單原子排列而成，因此稱為分子導線 (Figure 1-1)<sup>2</sup>。這類直線型多核金屬錯化合物，以金屬離子間是否有配基做為架橋連接，可分為“無架橋配基之金屬錯化合物”與“經由架橋配基連結之金屬錯化合物”。

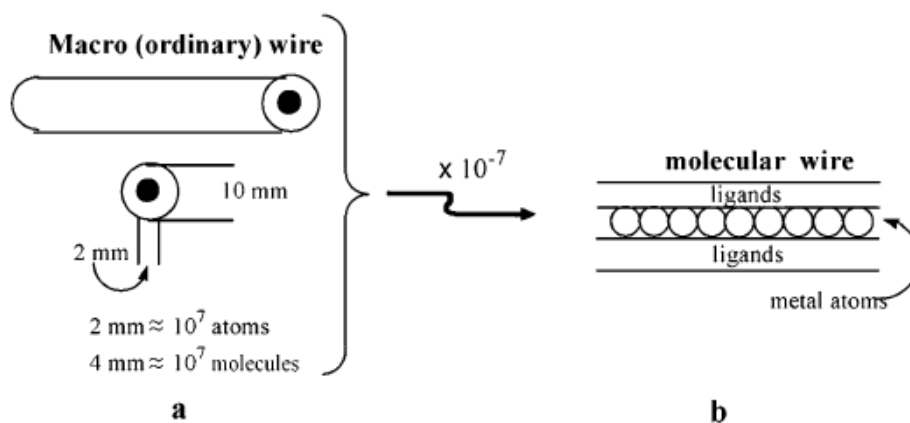


Figure 1-1. An electric wire and a miniature molecular metal wire.

### 1-2.1 無架橋配基之金屬錯化合物

1969 年，第一個經由合成的分子金屬導線， $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ ，稱為 Krogmann salts<sup>3</sup>。中心 Pt 為 square-planar 的配位構型，主要是由 CN

上的 C 與 Pt 配位。而每個 Pt 之間，是面對面的方式做堆疊，藉由  $d_{z^2}$  軌域的重疊，形成金屬—金屬鍵，藉此無限延伸 (Figure 1-2)。也因為金屬間金屬鍵的形成，使得具有高導電度的潛在能力。往後的 40 年間，開始大量的合成具有一維直線金屬串的錯化合物。

而除了上述的 Krogmann salts 之外，此類未經架橋配基連接的金屬鍊，還有 H. B. Gary 與 K. R. Mann 團隊於 1980 年發表的銻金屬錯化合物  $[\text{Rh}_4(1,3\text{-diisocyanopropane})_8\text{Cl}]^{5+}$ <sup>4a, 4b</sup>、S. J. Lippard 團隊於 1978 年發表的鉑混價錯化合物  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_8(\text{C}_5\text{H}_6\text{NO})_4]^{5+}$ <sup>4c</sup> 通稱 “Platinum Blue”、L. A. Oro 團隊發表一系列的 “Rhodium Blue” 和 “Iridium Blue”<sup>4d-f</sup>、K. R. Dunbar 團隊於 1999 年發表的一維無限延伸的銻金屬鍊

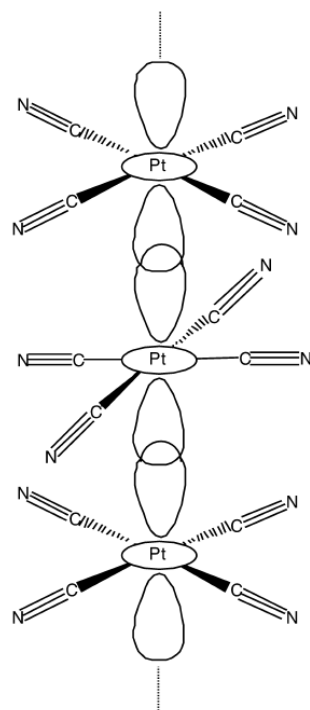


Figure 1-2. A schematic representation of a square planar  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{1-}$  stack, to emphasize the overlapping  $d_{z^2}$  orbitals.

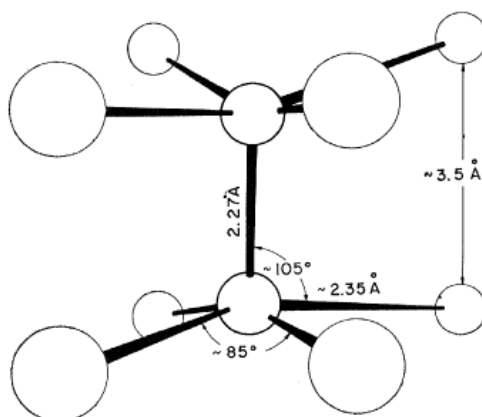


Figure 1-3. The structure of the  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  ion is found in  $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bond distances are in angstroms and angles in degrees. The symmetry is  $D_{4h}$  within the uncertainties of the dimensions. There is a rigorous (crystallographic) center of symmetry. The fully refined structure has Re-Re 2.24 Å.

$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]^{4g}$  等。還有一典型例子，由 F. A. Cotton 所發表的  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  (Figure 1-3)，3 價銻之間的 bond order 是 4。<sup>5</sup> 上述皆是未經架橋配基連接之金屬錯化合物，但在合成上，不易調控長度，因此另一方面的研究，就發展出經由架橋配基連接的金屬串分子。

## 1-2.2 經由架橋配基連結之金屬錯化合物

T. Murahashi 與 H. Kurosawa 團隊率先發表了一系列利用不飽和之碳氫化合物做為架橋配基，建構出一維的鈮金屬串，這類化合物因其結構上的特殊性，因此被稱為“Sandwich Chains” (Figure 1-4)<sup>6</sup>。以及 T. Tanase 與 K. Mashima 團隊分別以多磷及 P-N-O 配基做為架橋配基，合成出六核鈾及四核銻-鈾-鈾-銻等金屬錯化合物<sup>7</sup>。而我們實驗室與 F. A. Cotton 團隊則是以多吡啶胺配基 (oligo- $\alpha$ -pyridylamine) 做為架

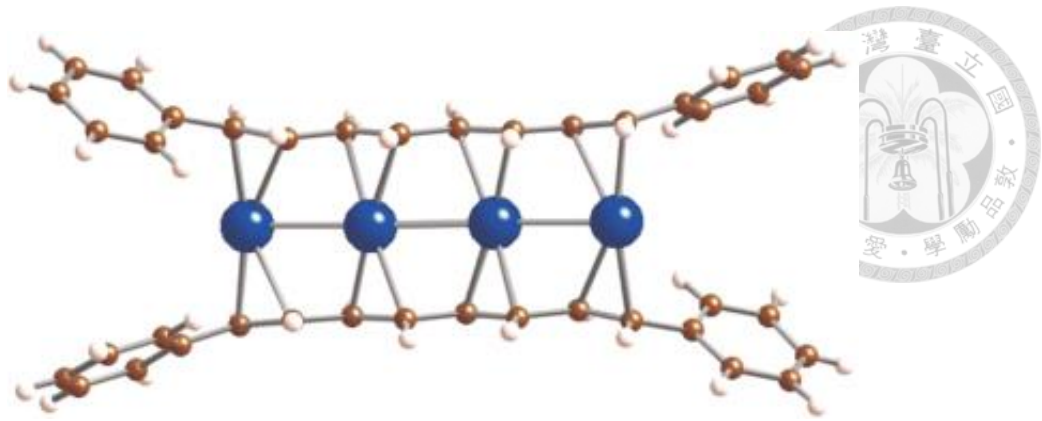


Figure 1-4. Molecular structure of the tetrapalladium cation,  $[\text{Pd}_4(\text{DPOT})_2]^{2+}$  (DPOT = *all-trans*-1,8-diphenyl-1,3,5,7-octatetraene).

橋配基，藉以合成直線型多核金屬串。這類的金屬錯化合物，金屬的個數與配基上的氮數息息相關，四個配基常以四螺旋環繞在金屬串的周圍 (Figure 1-5)<sup>8</sup>，每一個氮與一個金屬做配位，因此氮的個數就決定了金屬的個數。所以在配基的合成與設計就相當的重要，且金屬種類的不同，其配位化學也有所不同，因此，在金屬種類的選擇，與合成的方式，皆有相當大的研究空間。我們實驗室在經過近幾十年來的研究成果累積，已經漸漸找到其系統性的合成，不論是配基上的設計，亦或金屬上的選擇與設計，皆有不錯的成果。配基的部分，大致可以分成三種類型：一、多吡啶胺配基；二、多茶啞胺配基；三、多茶啞吡啶胺配基。

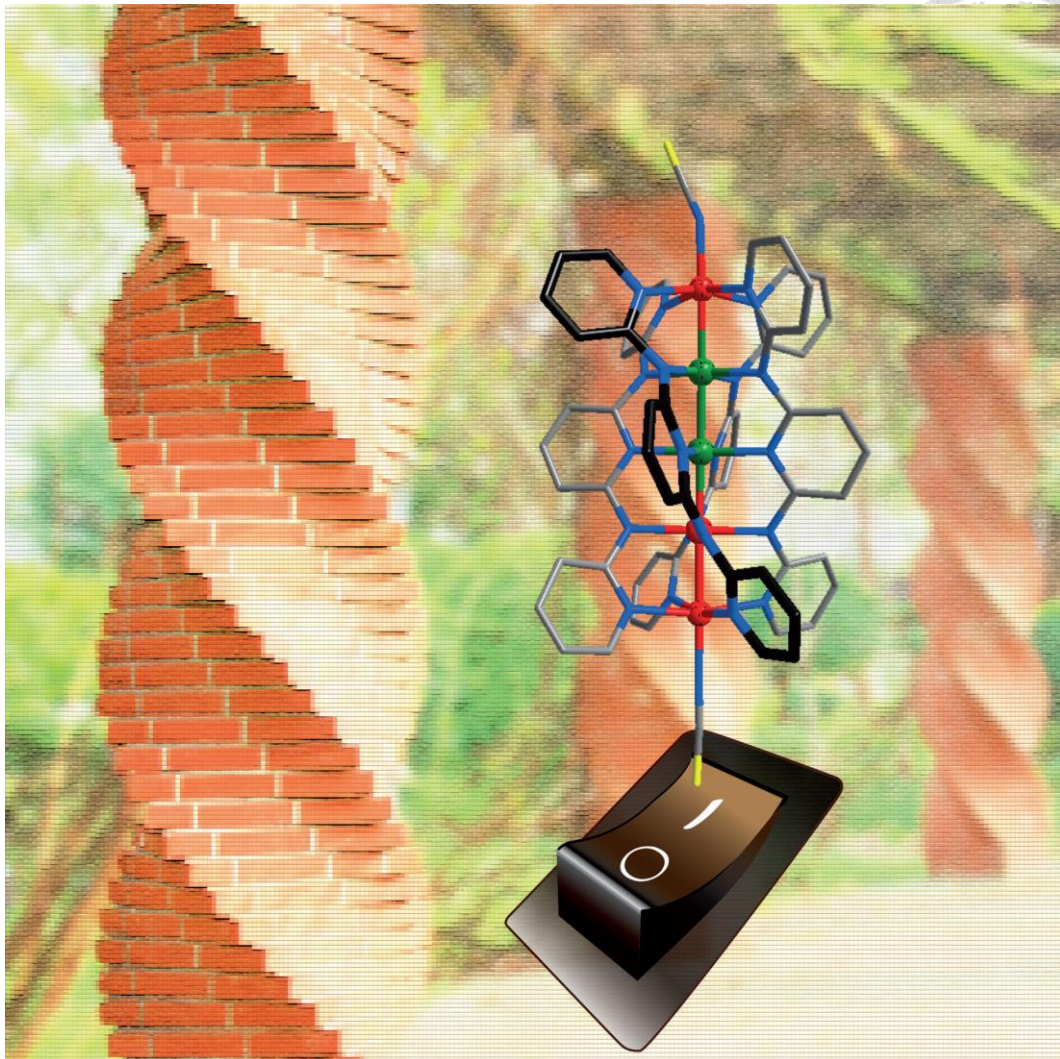


Figure 1-5. The helical structure of extend metal atom chains (EMACs).

### 1-3 多氮配基及其錯化合物

1923年J. P. Wibaut 團隊，首次成功合成  $\alpha, \alpha'$ -dipyridylamine (Hdpa) (Figure 1-6) 並發表後<sup>9</sup>，學界對於多吡啶胺配基開始了源源不絕的研究。而本實驗室從 1994 年起，利用多吡啶胺配基，合成出相當多的金屬串錯化合物，且對其金屬金屬鍵有著相當不錯的研究成果。後來也開始研究多茶啶胺配基的金屬串合成及研究，發現了與吡啶胺配基有著不同的特性，但礙於純茶啶胺配基不易合成金屬串，因此，我們

開始將茶啖胺系統與吡啖胺系統混合，發展出了多茶啖吡啖胺配基，因排列組合的多樣性，開發了許多對稱與不對稱的配基，順利的改善了純茶啖系統在合成金屬串上的困難。以下簡單介紹各個系統的研究成果。

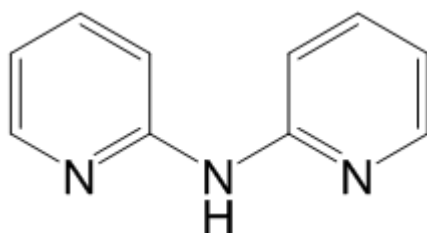
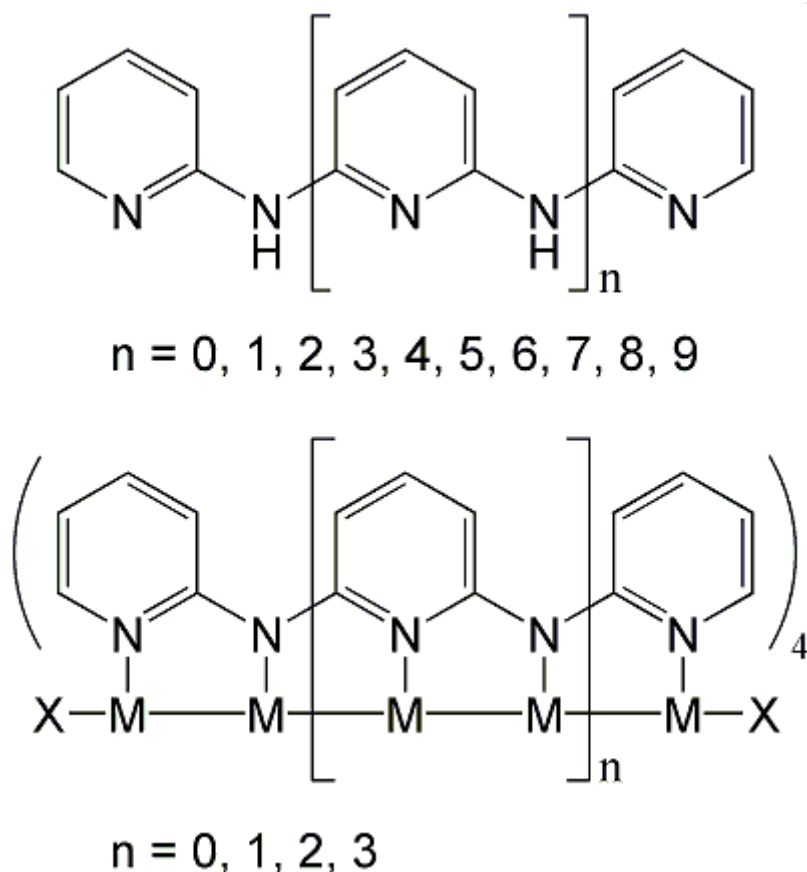


Figure 1-6. Molecular structure of Hdpa.

### 1-3.1 多吡啖胺配基

早期在配基的合成，只能合成出二吡啖胺與三吡啖二胺，在更長的配基部分，一直無法順利合成，直到 1996 年 S. Wagaw 與 S. L. Buchwald 團隊發表了一篇以鈰金屬進行催化的相關研究<sup>10</sup>，成功的解決了我們在長配基上的合成困難。因此，展開了一系列吡啖胺配基的合成 (Figure 1-7)，我們成功合成出十一吡啖十胺配基 (Figure 1-7,  $n = 9$ )，是我們合成出最長且具有單晶結構的配基。在同核金屬串 (homonuclear metal string complexes) 的合成部分 (Figure 1-7)，三核金屬串錯化合物，可合成不同金屬離子的錯化合物，包含 Cr、Co、Ni、Cu、Ru、Rh 等金屬離子<sup>11</sup>，且有完整的研究，包含電化學、磁性、導電度等研究；五核金屬串，成功合成出 Cr、Co、Ni、Ru 等同



| n | M                      |
|---|------------------------|
| 0 | Cr, Co, Ni, Cu, Ru, Rh |
| 1 | Cr, Co, Ni, Ru         |
| 2 | Cr, Co, Ni             |
| 3 | Cr, Ni                 |

Figure 1-7. Oligo- $\alpha$ -pyridylamine ligands and oligonuclear metal string complexes. The structures of these metal string complexes consist in a linear transition metal framework helically wrapped by four ligands.

核金屬串<sup>12</sup>；七核金屬串，有 Cr、Co、Ni 等金屬離子化合物<sup>13</sup>；九核金屬串，只有成功合成出 Cr 金屬串與 Ni 金屬串<sup>14</sup>。由上述可知，長配基不易合成之外，長金屬串也不易合成，且多個單鍵容易旋轉，



形成兩個配基夾數個金屬的形成發生 (Figure 1-8)<sup>15</sup>。往後引進萘啉系統，有較佳的鋼性，改善過於 flexible 的特性，降低形成夾子型金屬串的發生機率，且萘啉具有穩定低價金屬的能力，因此，萘啉系統也成了研究的主要方向之一。

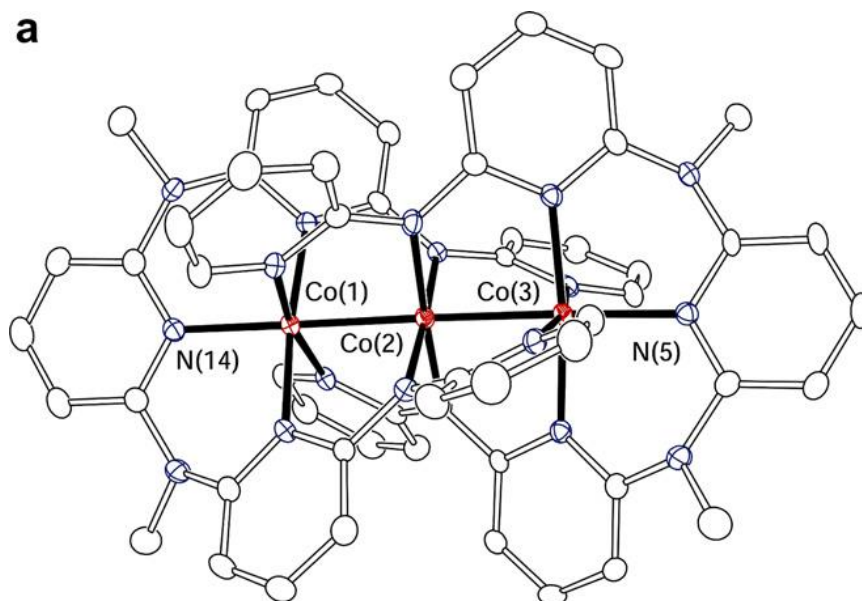


Figure 1-8. The cation in  $[\text{Co}_3(\text{mpepta})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , with displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level and hydrogen atoms omitted for clarity.

### 1-3.2 多萘啉胺配基

萘啉 (1,8-naphthyridine) 配基及其衍伸物，在 1970 年代即有大量的研究報導。1973 年，L. Sacconi 團隊，即利用萘啉與  $\text{NiBr}_2$  合成出鎳雙核錯化合物  $[\text{Ni}(\text{ny})_4\text{Br}_2]^+$  (Figure 1-9)<sup>16</sup>，其鎳鎳距離為 2.415(4) Å，萘啉配基之扭轉角 (torsion angle) 約為  $25^\circ$ 。由此結果可知，其萘啉配基可以穩定還原一個電子的產物，且此鎳雙核為一 fully



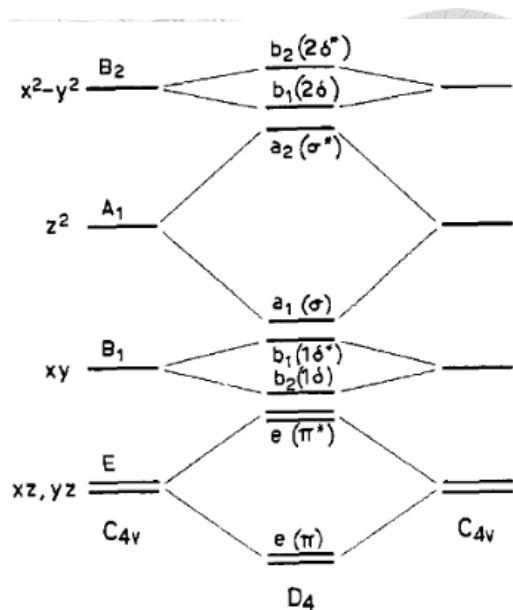
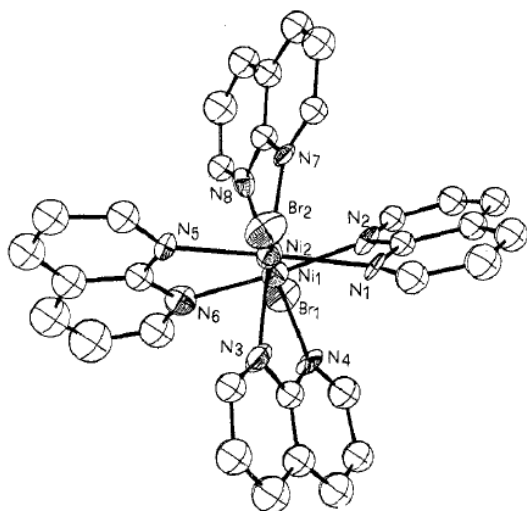


Figure 1-9. Crystal structure (left) and the molecular orbital diagram of  $[\text{Ni}_2(\text{ny})_4\text{Br}_2]^+$  ion (right).

delocalized, class III 的混價錯化合物，未成對電子透過  $\sigma^*$  的分子軌域，在兩個鎳金屬之間快速來回自由移動。

我們實驗室從 2003 年開始，投入萘啶胺的研究，從萘啶單元做延伸，有成功合成出五氮、八氮、十一氮及十四氮配基 (Figure 1-10)。金屬串方面，只合出五核、八核、十一核鎳金屬串<sup>17</sup>，但在鎳金屬串中，萘啶單元依然可以穩定低價鎳金屬離子，使得  $\text{Ni}_2^{4+}$  單元，還原一個電子為  $\text{Ni}_2^{3+}$ ，且具有鎳鎳間的金屬鍵，其 bond order 為 0.5。雖然有不錯的成果，但就目前的結果不難發現，在金屬串的合成上，只有鎳金屬串成功合成出來，相較於吡啶胺系統，其他金屬離子無法成功合成。因此，我們開始嘗試將吡啶與萘啶做結合，發展出多萘啶吡啶胺系統，也開啟了更多偶數核的金屬串研究。

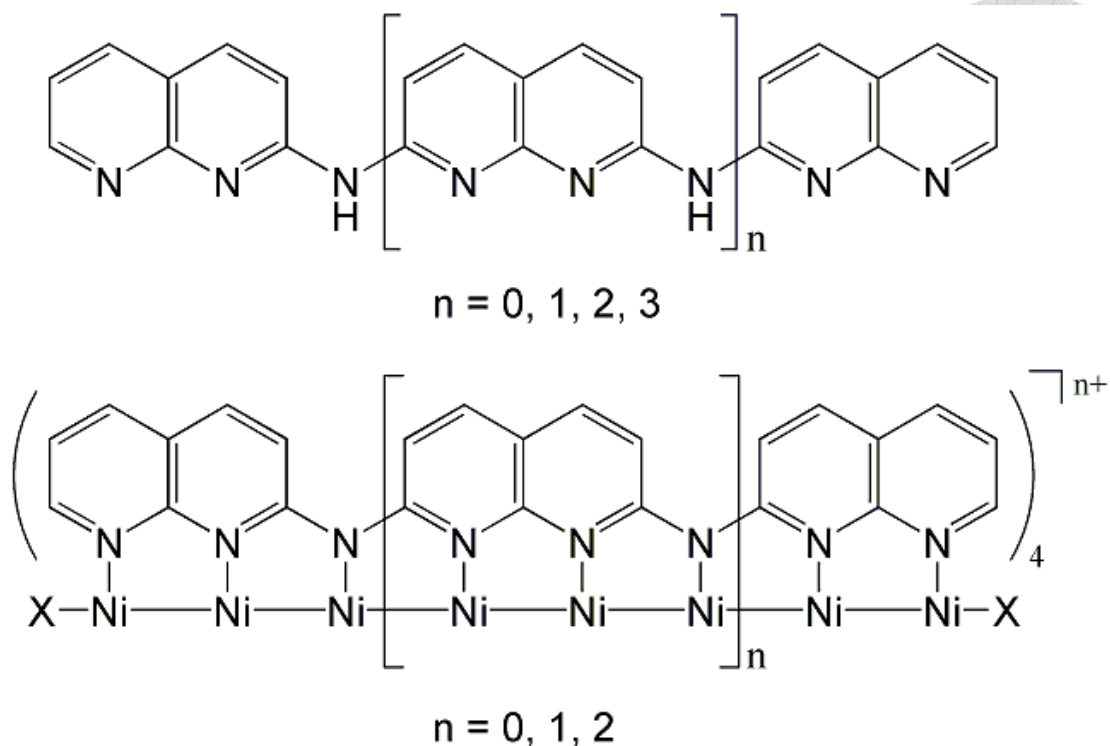


Figure 1-10. Oligo-naphthyridylamine ligands and oligonuclear metal string complexes. The structures of these metal string complexes consist in a linear transition metal framework helically wrapped by four ligands.

### 1-3.3 多萘啶吡啶胺配基

在多吡啶胺配基系統與多萘啶胺配基系統中，我們實驗室都有不錯的研究成果，而在努力研究及發展這兩個系統之外，我們也致力於多萘啶吡啶胺的混合系統，期望合成出其他偶數核之金屬串，並利用吡啶的取代，使萘啶存在配基的中間與末端的兩種情形，研究其結構與性質上的差異 (Figure 1-11)。<sup>18</sup>

以上述概念，2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bpyany) 為此系統中最短且對稱的配基<sup>18a-b</sup>，也順利的合成了六核鎳金屬串 [Ni<sub>6</sub>(bpyany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>，經由加入還原劑後，顏色明顯由深棕色轉變為深

綠色，進行還原反應得到 $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{Cl}_2]^+$ ，中間萘啶單元的鎳鎳距離由 2.281(2) Å 縮短為 2.201(3) Å。亦或萘啶在末端的最短對稱配基  $\text{H}_2\text{bnapy}^{18\text{c}}$ ，合成金屬串後，一樣保有萘啶可以穩定低價金屬離子的能力。

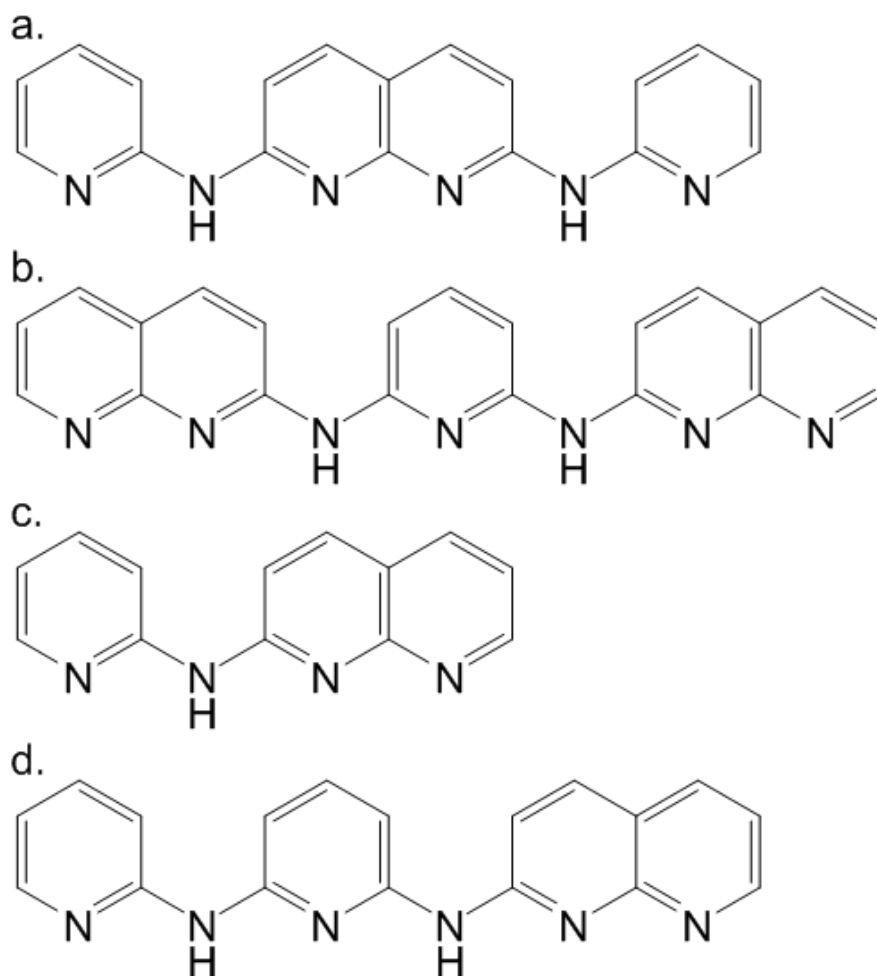


Figure 1-11. In the oilgo-pyridiynaphthyridyl amine system and symmetrical ligand: a. 2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{H}_2\text{bpyany}$ ); b. 2,6-bis(1,8-naphthyridylamido)pyridine ( $\text{H}_2\text{bnapy}$ ), and asymmetrical ligand: c. 2-( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{Hpyany}$ ); d. 2-(dipyridyldiamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{H}_2\text{dpdany}$ ).



## 1-4 微調金屬串系統

在吡啶胺系統，或者萘啶吡啶胺系統，在發展的過程中，我們也嘗試在吡啶上做修飾，藉此調整金屬串的系統，研究在不同取代上對金屬串性質的影響。在微調方面，大致上可以分為三個部分。第一類型，在吡啶上的 4 號位上修飾上甲基或乙基等 (Figure 1-12)<sup>19</sup>，或者其他位置上修飾其他推拉電子基，試圖改變其金屬串之溶解度、產率等，亦或電化學、磁性等。從已發表的文獻上來看，F. A. Cotton 於

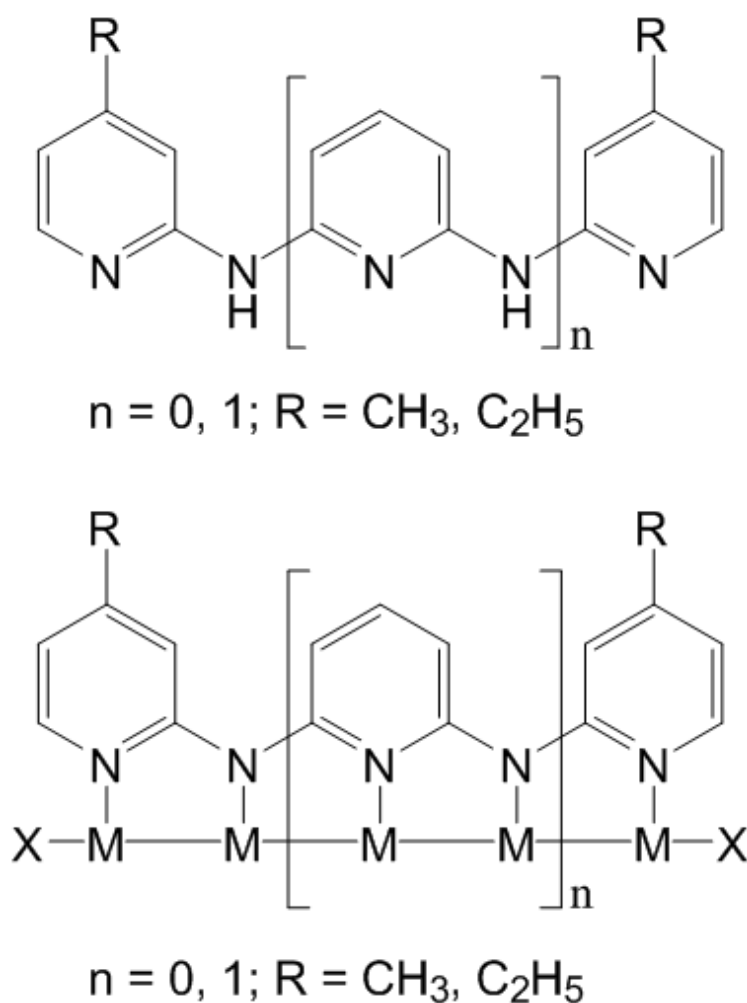


Figure 1-12. Fine tuning of oligo-pyridylamine ligands and oligonuclear metal string complexes.

2003 年所發表的 $[\text{Ni}_3(\text{depa})_4\text{Cl}_2]$  ( $\text{depa}^- = \text{the anion of 4,4'-diethyl-2,2'-dipyridylamine}$ )<sup>19a</sup>，成功的增加了配基與金屬串的溶解度，在未來長串的溶解度方面，是一個改善的方法。在電化學表現方面，修飾上乙基後，鎳金屬串的氧化電位從 0.908 V 降到 0.778 V，且其氧化態更為穩定。

第二類型是在末端將吡啶置換成推拉電子基，例如 phenyl、toluenesulfonyl、anisyl、camphorsulfonyl 等基團<sup>20</sup>。近期比較有驚艷的成果是在末端修飾 camphorsulfonyl 的配基 (Figure 1-13)<sup>20d</sup>，因為配基上具有 chiral，所以期望可以調控金屬串旁四螺旋配基的光學性質，很幸運的合成出金屬串，而且成功控制金屬串其配基螺旋方向，並於 2014 年發表。

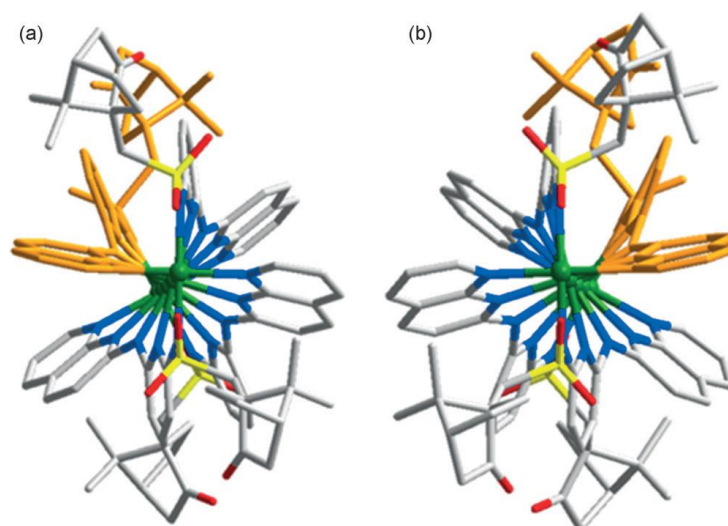


Figure 1-13. Views illustrating the quadruple helix along the metal-chain axis: (a)  $\text{D-}[\text{Ni}_5((-)\text{camnpda})_4]$ ; and (b)  $\text{L-}[\text{Ni}_5(+)\text{camnpda})_4]$ . The hydrogen atoms and solvent molecules are omitted. In each case, one of the ligands is highlighted in orange to depict the helicity of the metal chain more clearly.

第三類型，是將末端或中間的吡啶換成嘧啶或吡嗪，舉下列一個較有系統的例子。將傳統的二吡啶二胺，分別在中間以吡嗪或兩端以吡嗪取代，分別得到了鈷金屬串，且做了詳細的研究。分別合成出  $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$ 、 $[\text{Co}_5(\text{dppzda})_4(\text{NCS})_2]$ 、 $[\text{Co}_5(\text{dpzpd})_4(\text{NCS})_2]$  等三個金屬串分子，在電化學方面的研究，第一個還原電位分別是  $-0.53\text{V}$ 、 $-0.14\text{V}$ 、 $+0.02\text{V}$ ，從初步的結果來看，吡嗪具有可以幫助穩定還原電子的能力，且吡嗪愈多還原電位愈低，甚至在兩個吡嗪取代的鈷金屬串， $[\text{Co}_5(\text{dpzpd})_4(\text{NCS})_2]$  加入還原劑  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$ ，成功還原一個電子得到了  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Co}_5(\text{dpzpd})_4(\text{NCS})_2]$ 。<sup>21</sup>

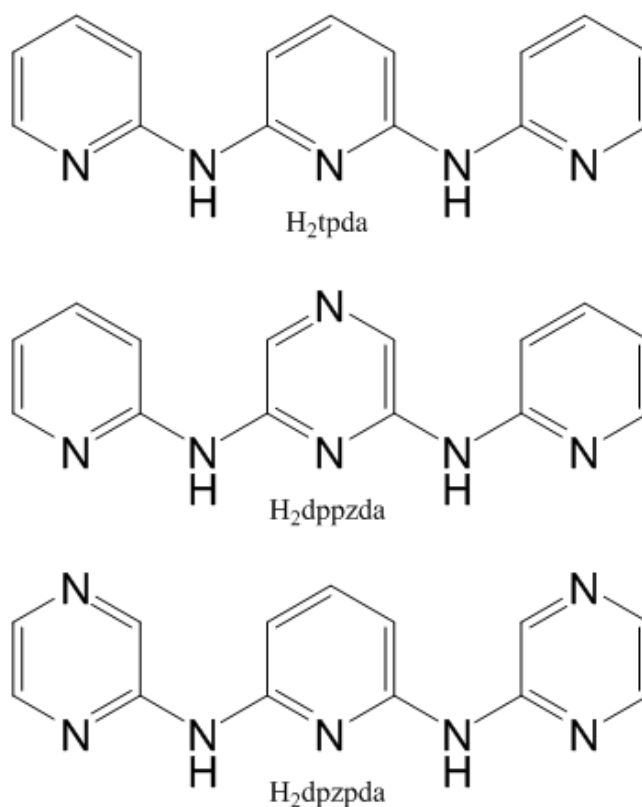



Figure 1-14. Fine tuning ligand, bis( $\alpha$ -pyridyl)-2,6-diaminopyridine ( $\text{H}_2\text{tpda}$ ), bis( $\alpha$ -pyridyl)-2,6-diaminopyrazine ( $\text{H}_2\text{dppzda}$ ), and bis(2-pyrazinyl)-2,6-diaminopyridine ( $\text{H}_2\text{dpzpd}$ ).



## 1-5 研究方向

在前言部分，介紹了金屬串的各個系統，且在同核金屬串的部分，配基上的突破也遇到了瓶頸，因此，介紹了後續微調的部分，想藉由配基上的微調，改變金屬串的性質，例如電化學、磁性、導電度等。比較明顯的例子，相同的五核鎳金屬串， $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]^{11\text{d}}$  與  $[\text{Ni}_5(\text{bna})_4(\text{NCS})_2]^{17\text{a}}$ ，藉由二萘啶胺在兩端奈啶配基的鎳金屬單元上，個還原一個電子，利用電子非定域化的表現，此種新型鎳金屬串的電阻值為 17.6 MΩ，比起三吡啶二胺系統的五核鎳金屬串的電阻值 24.4 MΩ，導電值足足提升 40%。因此，希望在微調上做努力，提升現有同核金屬串的導電值，藉由降低還原電位，得到還原更多電子的金屬串分子。

本篇的研究，我設計了一系列的配基，主要是微調簡智賢學長與曹廷賓學長所發表過的二吡啶奈啶胺配基， $\text{H}_2\text{bpyany}$  與  $\text{H}_2\text{bpmany}$  (Figure 1-15)<sup>18a-b,22</sup>，分別在他們所發表過的配基上，於末端的吡啶/嘧啶的 5 號位上修飾上一個苯基 ( $\text{H}_2\text{bphpyany}/\text{H}_2\text{bphpmany}$ )，試圖增加其溶解度，使在反應過程中可以得到較佳的產率。另外我還設計了將末端的吡啶置換為吡嗪 ( $\text{H}_2\text{bpzany}$ )<sup>21c</sup>，藉由 4 號位上 N 的拉電子效應，試圖改變其金屬串的電子組態。以及於末端吡嗪的 5 號位上修飾上一個苯基 ( $\text{H}_2\text{bphpzany}$ )。以及蔣青宏學長的論文，在  $\text{H}_2\text{bpyany}$



的末端吡啶上，於4號位上修飾甲基 ( $H_2bumpy$ )，也有完整的研究，因此我試圖將蔣青宏學長的配基末端吡啶置換成嘧啶，形成嘧啶上的4號位也有修飾甲基的配基 ( $H_2bumpy$ )。另外我還修飾了  $H_2bumpy$  末端吡啶5號位上，以強拉電子基  $NO_2$  基團取代氫原子。和末端吡啶改為 1,3,5-triazine，試圖分散 amine 上的 H 脫去後產生的負電荷。共 10 個配基 (Figure 1-15)，但於 2014 年，王文珍 博士發表了一篇關於  $[Co_5(bpzany)_4(NCS)_2]^{21c}$ ，因此在後續的相關研究討論中，我也會一併介紹與討論。主要分為兩個部分，同核鎳金屬串與同核鈷金屬串。在鎳金屬串的部分，由簡智賢與曹廷賓學長的研究可以發現<sup>18a-b,22</sup>，中間茶啖單元的鎳金屬單元，都具有穩定還原一個電子的能力，且末端將吡啶改為嘧啶後，其還原一個電子的還原電位由  $-0.21\text{ V}$  下降至  $+0.01\text{ V}$ ，以及第二個還原電位由  $-0.71\text{ V}$  下降至  $-0.40\text{ V}$ 。因此，藉由修飾苯基或吡嗪，期望可以降低第二個還原電位，藉此探討其結構，在還原第二個電子後，其鍵長的變化，與導電值的改變。第二部分，主要探討同核鈷金屬串的研究，在含有茶啖單元的配基中，此系統配基是少數目前可以合成出鈷金屬串的配基系統，因此希望可以有更深入的研究與對含有茶啖配基之鈷金屬串有更多的認識。在  $[Co_6(bpyany)_4(NCS)_2]^+$  與 曹廷賓 學長的博士論文中  $[Co_6(bpmany)_4(NCS)_2]^+$  做比較可以發現，吡啶換成嘧啶後，第一個氧



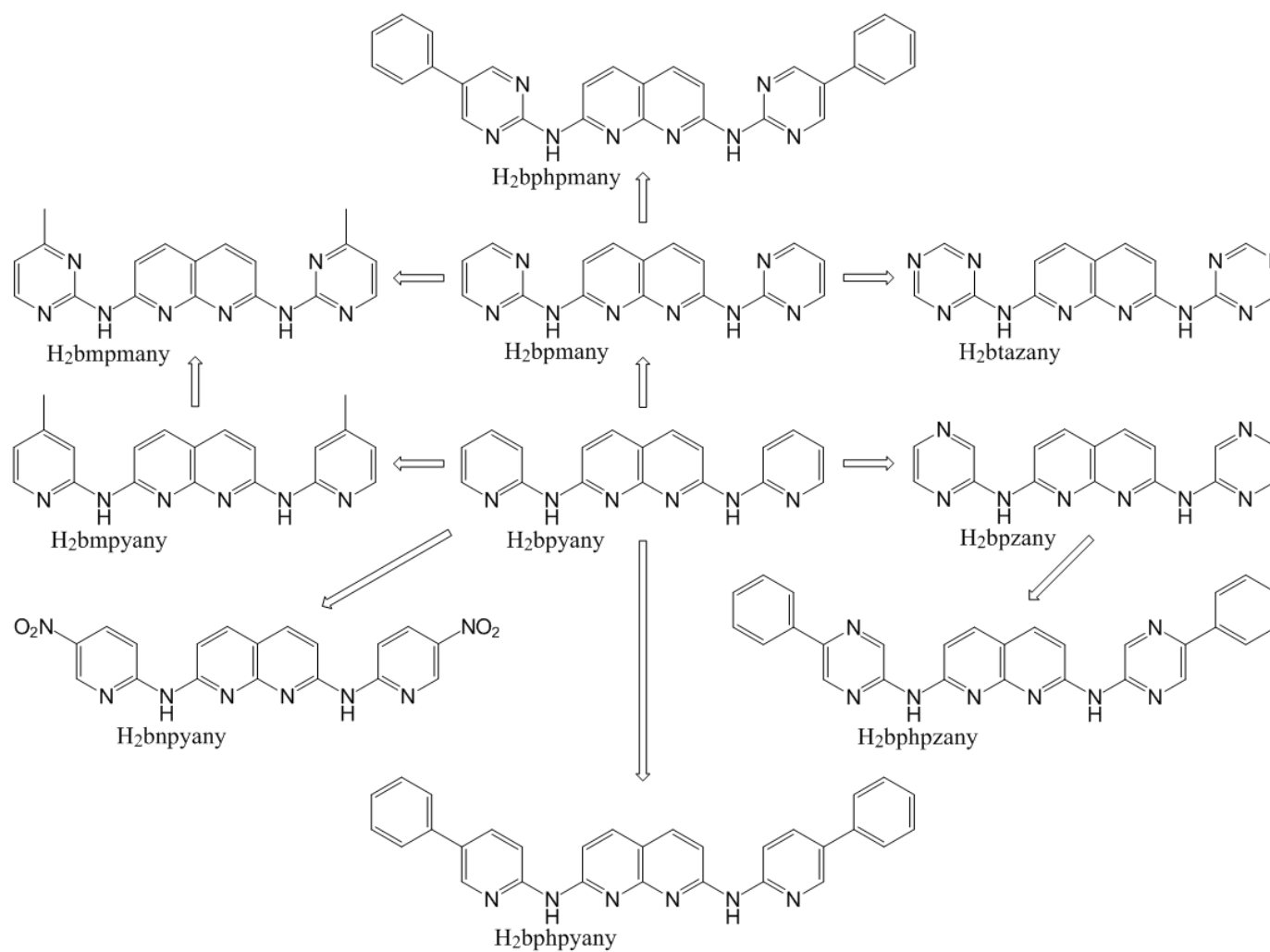


Figure 1-15. 2,7-bis( $\alpha$ -pyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bpyany$ ) and its derivatives.

化電位分別是  $+0.38\text{ V}$  與  $+0.57\text{ V}$ ，而第一個還原電位為  $-0.55\text{ V}$  與  $-0.35\text{ V}$ 。由上述可知，第一個氧化電位上升，而第一個還原電位下降，使得更容易還原的二個電子。因此，藉由修飾苯基或吡嗪，期望可以降低第一個還原電位，甚至得到其單晶結構，對於六核鈷金屬串有更深入的探討。

## 第二章 實驗部分



### 2-1 試藥與儀器

#### 2-1.1 試藥

| 試藥名稱                              | 藥品廠商       | 試藥名稱                                      | 藥品廠商       |
|-----------------------------------|------------|---|------------|
| Acetone                           | TEDIA      | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>           | Merck      |
| <i>n</i> -Hexane                  | Merck      | Methanol                                  | TEDIA      |
| Toluene                           | Fisher     | <i>tert</i> -BuOH                         | ACRÕ S     |
| Diethyl ether                     | TEDIA      | NH <sub>4</sub> OH                        | TEDIA      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | SHIMAKYU   | Ethyl acetate                             | TEDIA      |
| DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>       | Merck      | CDCl <sub>3</sub> - <i>d</i> <sub>1</sub> | Merck      |
| NiCl <sub>2</sub>                 | Strem      | Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O   | Alfa Aesar |
| CoCl <sub>2</sub>                 | Strem      | FcPF <sub>6</sub>                         | Aldrich    |
| KPF <sub>6</sub>                  | ACRÕ S     | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>        | Strem      |
| Naphthalene                       | Alfa Aesar | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>           | SHOWA      |
| <i>tert</i> -BuOK                 | ACRÕ S     | POCl <sub>3</sub>                         | Aldrich    |
| PCl <sub>5</sub>                  | Aldrich    | NaNO <sub>2</sub>                         | ACRÕ S     |
| NaSCN                             | ACRÕ S     | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>        | ACRÕ S     |
| 試藥名稱                              |            |   | 藥品廠商       |
| 2,6-Diaminopyridine               |            |   | ACRÕ S     |
| 2-Amino-5-bromopyridine           |            |   | ACRÕ S     |
| 2-Amino-5-bromopyrimidine         |            |   | Alfa Aesar |
| 2-Amino-5-bromopyrazine           |            |   | Maybridge  |
| Phenylboronic acid                |            |   | ACRÕ S     |
| 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane |            |   | Alfa Aesar |
| D,L-Malic acid                    |            |   | ACRÕ S     |
| Hydrazine (64% aq.)               |            |   | ACRÕ S     |



## 2-1.2 儀器

1. X 光單晶繞射儀(X-ray Single Crystal of Diffractometer，簡稱 X-ray)：荷蘭 *Nonius* CAD4 Kappa Axis CCD 繞射儀 (Diffractometer)，配備 X 光產生器 3.0 kW 與低溫繞射溫控系統 (Oxford Cryosystems)，委託科技部台大貴儀中心李錦祥先生代測。
2. 超導量子干涉磁量儀 (Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer，簡稱 SQUID)：*Quantum Design* MPMS7 型 (magnetic property measurement system)量測系統，Model 1802 Temperature controller，Model 1822 MPMS controller，每件樣品均以固態測量，自行將樣品封入保鮮膜中，溫度範圍 2 ~ 300 K，自行操作。
3. 循環伏安法 (cyclic voltammetry，簡稱 CV)：係使用三電極電位測定儀(CH Instruments，Model 750A)進行電位掃瞄實驗。三電極系統：工作電極 (working electrode) 為 BAS 面積  $0.02 \text{ cm}^2$  的白金電極或  $0.07 \text{ cm}^2$  玻璃質碳電極，輔助電極 (auxiliary electrode) 為直徑 0.25 mm 的白金絲，參考電極 (reference electrode) 則為自製 Ag/AgCl(sat'dKCl) 電極。參考電極則以飽和甘汞電極 (saturated calomel electrode，SCE) 校正，誤差在  $\pm 3 \text{ mV}$  內，電

解質溶液為 0.1M TBAP，並以 Ferrocene 在不同溶劑下的氧化還原電位校正。委託中興大學葉鎮宇教授實驗室代測。



4. 核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, 簡稱 NMR):  $^1\text{H}$  NMR 光譜使用 *Varian* 400 MHz NMR 測量。委託台大化學系蘇仁寬先生代測。
5. 紅外線光譜儀(Infrared Spectrometer, 簡稱 IR):*Nicolet* MAGNA-IR 550 型，樣品均以 KBr 打片，自行操作。
6. 快速原子撞擊質譜儀(Fast Atom Bombard Mass Spectrometer, 簡稱 FAB-MS): 委託中研院化學所質譜中心代測。
7. 基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀 (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer, 簡稱 MALDI-TOF-MS): *Voyager* DE-PRO 型。委託中研院化學所質譜中心代測。
8. 元素分析儀 (Elemental Analysis, 簡稱 EA):美國 PERKIN-ELMER CGB-2400 型，委託科技部台大貴儀中心代測。
9. 光譜電化學法 (Spectroelectrochemical Method): 係在一個光徑長 1.0 cm 的石英比色槽中，置入一片白金網當工作電極，輔助電極則為白金絲，參考電極為  $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{sat'd})$  電極，並使用 Bioanalytical system Mode SP-2 Potentiostat 提供固定電位進行電

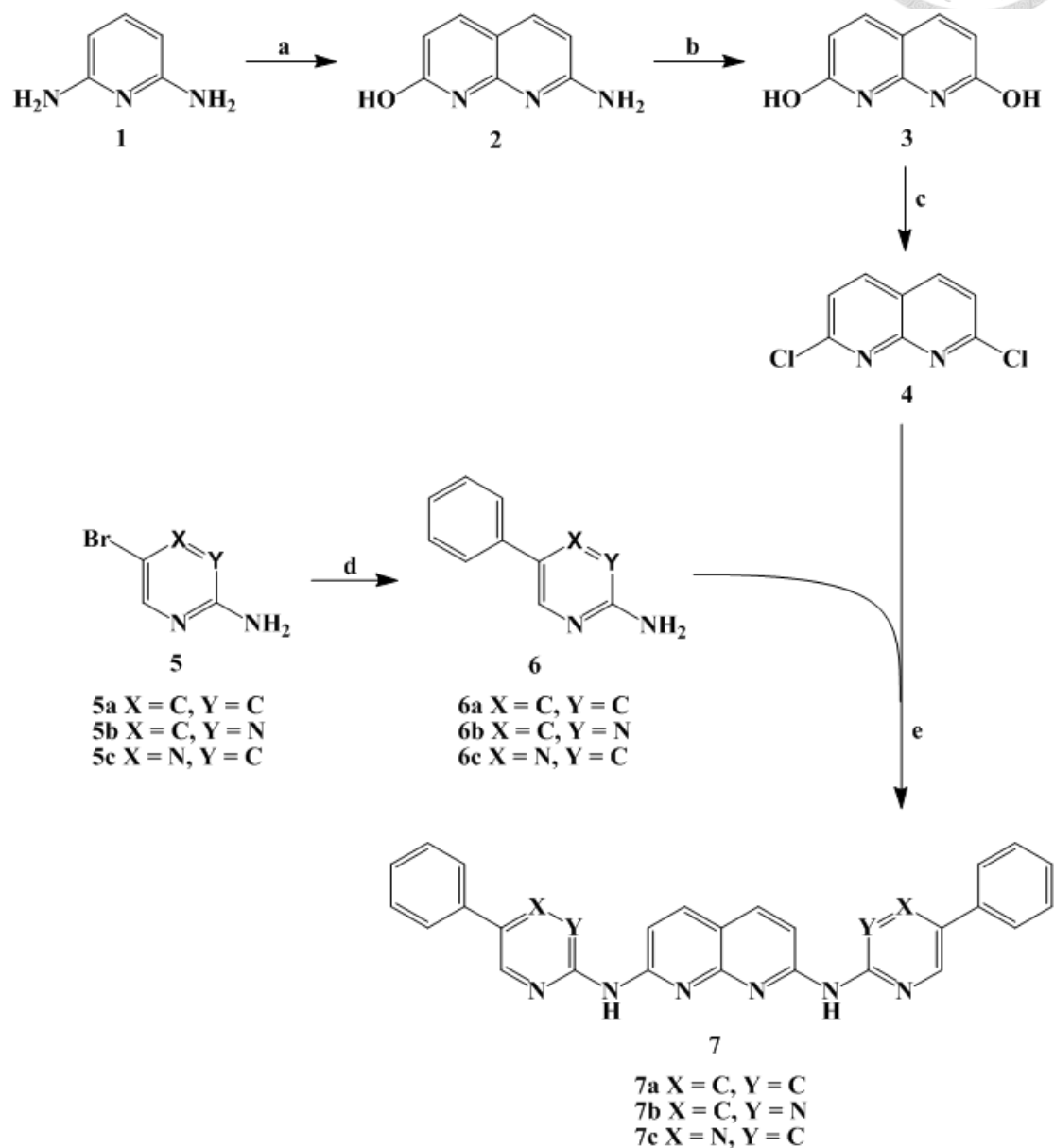
化學反應，以 Hewlett-Packard Model8453 或 Perkin Elmer Lambda 900 光譜光度計 (spectrophotometer) 偵測石英比色槽中樣品的 UV/Vis 光譜。



10. 導電度的量測：MultiMode SPM (NanoScopeIIIa、Veeco、Santa Barbara CA、USA)。STM 配合 low-current converter，穿隧電流可設定至 picoampere。委託台灣大學化學系陳俊顯教授實驗室洪爾謙同學代測。

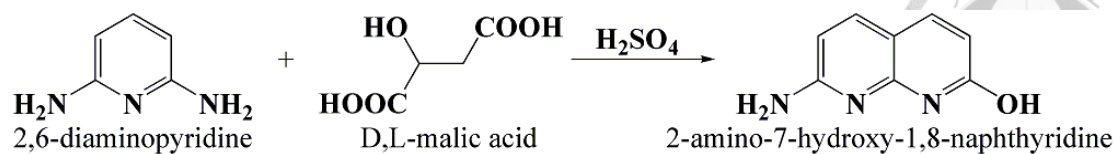
## 2-2 配基合成

### 配基合成流程圖



- D,L-Malic acid, 110 °C in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12 hr, neutralize with NH<sub>4</sub>OH.
- NaNO<sub>2</sub>, dissolved in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 hr, neutralize with NH<sub>4</sub>OH.
- PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, refluxed for 6 hr, neutralize with NH<sub>4</sub>OH.
- Phenylboronic acid, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, toluene, MeOH, H<sub>2</sub>O, refluxed for 12 hr.
- t*-BuOK, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, dppp, refluxed in toluene, 5 days.

(A) 2-Amino-7-hydroxy-1,8-naphthyridine



取 2,6-diaminopyridine 13.21 g (120 mmol) 和 D,L-malic acid 18.03 g (132 mmol) 磨碎混合放入 500 mL 的單頸圓底瓶中，在冰浴中慢慢加入 60 mL 濃硫酸。待反應物溶解後，加熱至 110 °C (不可超過 120 °C) 迴流，反應 12 小時。反應完成，待其冷卻，倒入裝有冰塊的燒杯 (5.0 L) 中，在冰浴下以濃氨水中和至 pH ~ 8，過程會產生大量的黃色沉澱。將水溶液過濾取沉澱，以水、丙酮和乙醚沖洗。晾乾後得黃棕色固體 18.20 g，固體產率約 94%。

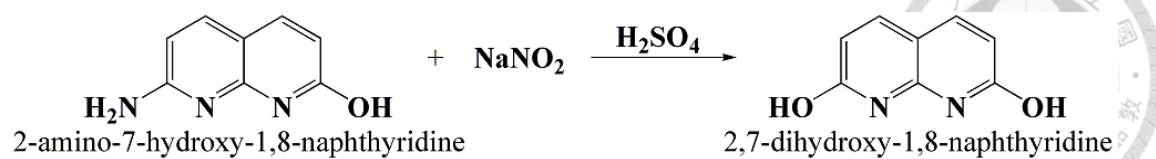
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-1) 3388 s, 3167 vs, 1635 vs, 1547 m, 1511 s, 1401 s, 1371 s, 1112 s, 874 m, 834 m, 617 s

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz): (Figure A-2)  $\delta$ 11.49 (1H, broad, OH), 7.59 (2H, m), 6.71 (2H, s, NH), 6.29 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.06 (2H, d,  $J = 10$  Hz)

FAB-MS ( $m/z$ ): (Figure A-3) 162.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$



(B) 2,7-Dihydroxy-1,8-naphthyridine



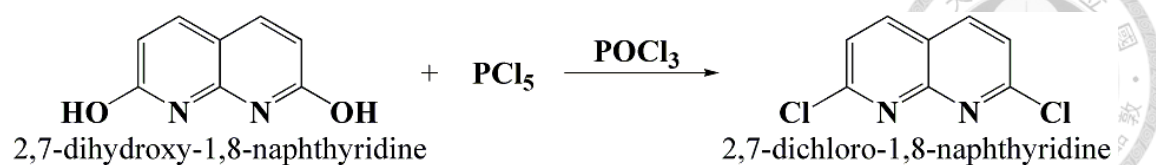
取 2-amino-7-hydroxy-1,8-naphthyridine 53.38 g (332 mmol) 放入 2.0 L 的燒杯中，在冰浴中慢慢加入 200 mL 濃硫酸。待反應物溶解後，取 50.33 g (729 mmol) 緩慢加入其中(會產生棕色氣體)，反應 8 小時。反應完成，待其冷卻，倒入裝有冰塊的燒杯 (5.0 L) 中，在冰浴下以濃氨水中和至 pH ~ 8，過程會產生大量的黃色沉澱。將水溶液過濾取沉澱，以水、丙酮和乙醚沖洗。晾乾後得黃棕色固體 33.33 g，固體產率約 62%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-4) 3035 s, 2804 s, 1638 vs, 1508 s, 1402 s, 1359 s, 1283 m, 1229 m, 1147 s, 1040 m, 1014 m, 931 m, 865 m, 836 s, 715 m, 673 m, 639 m, 618 m, 550 m

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz): (Figure A-5)  $\delta$ 7.67 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.14 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz)

FAB-MS (m/z): (Figure A-6) 163.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$

(C) 2,7-Dichloro-1,8-naphthyridine



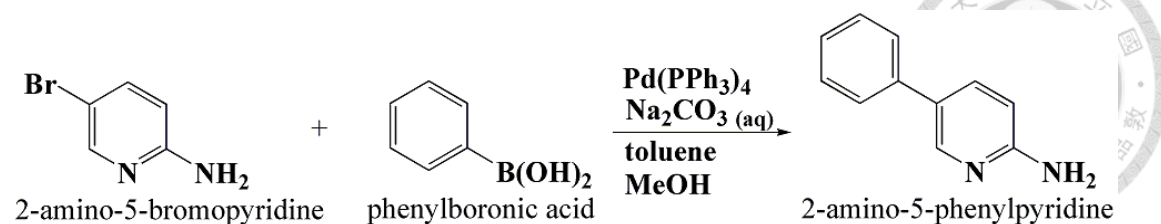
取 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine 24.87 g (154 mmol) 和 PCl<sub>5</sub> 62.07 g (298 mmol) 在冰浴中混合放入 500 mL 的雙頸圓底瓶中，快速加入 15 mL 的 POCl<sub>3</sub> (最少要可以完全溶解，此步驟劇烈放熱)，等待完全溶解後再開攪拌，加熱至 90 °C 迴流 12 小時。反應完成，待其冷卻，倒入裝有冰塊的燒杯 (5.0 L) 中，在冰浴下以濃氨水中性至 pH ~ 8，過程會產生大量的深棕色固體。將水溶液過濾取沉澱，以水、丙酮和乙醚沖洗。晾乾後得深棕色固體，藉由管柱層析法，可得到最終產物 17.10 g，產率約 56%。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-7) 3046 s, 2986 m, 1995 m, 1965 m, 1538 vs, 1473 s, 1423 s, 1392 m, 1367 m, 1268 m, 1141 vs, 1125 vs, 998 m, 943 m, 851 vs, 794 s, 782 s, 659 m, 615 m

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-8) δ8.60 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.78 (2H, d, *J* = 8.4 Hz)

FAB-MS (*m/z*): (Figure A-9) 199.0 [M]<sup>+</sup>

(D) 2-Amino-5-phenylpyridine



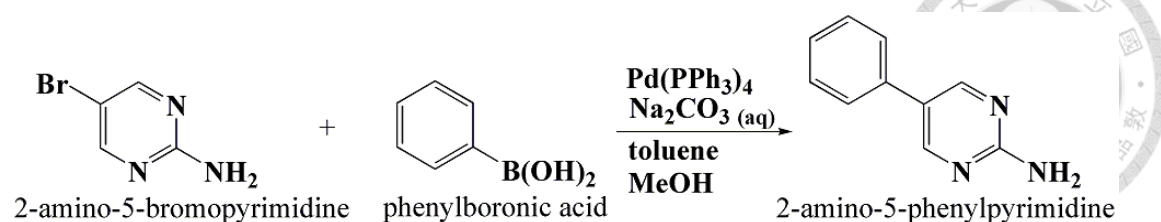
取 2-amino-5-bromopyridine 11.88 g (69 mmol)、phenylboronic acid 12.50 g (103 mmol)、50%  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  3.84 g (35 mmol) 溶於 120 mL 的水和 0.5%  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  0.4143 g (0.36 mmol)，混合放入 500 mL 的雙頸圓底瓶中，加入 150 mL 甲苯和 30 mL 甲醇，加熱至 120 °C 迴流，反應 12 小時。反應完成，用 EA 萃取至少三次(留有機層)，藉由管柱層析法純化產物，最後可得到亮白色鱗粉狀固體 7.27 g，產率約 62%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-10) 3354 s, 3159 s, 3058 m, 3030 m, 2741 m, 1657 s, 1609 s, 1577 m, 1515 s, 1483 vs, 1448 m, 1386 s, 1321 m, 1258 m, 1148 m, 831 s, 771 s, 747 m, 699 s

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz): (Figure A-11)  $\delta$ 8.21 (1H, dd,  $J = 1.6, 0.8$  Hz), 7.67 (1H, dd,  $J = 10.4, 1.6$  Hz), 7.53 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.37 (2H, m), 7.24 (1H, m), 6.50 (1H, dd,  $J = 9.6, 0.8$  Hz), 6.02 (2H, s, NH)

FAB-MS ( $m/z$ ): (Figure A-12) 171.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$

(E) 2-Amino-5-phenylpyrimidine



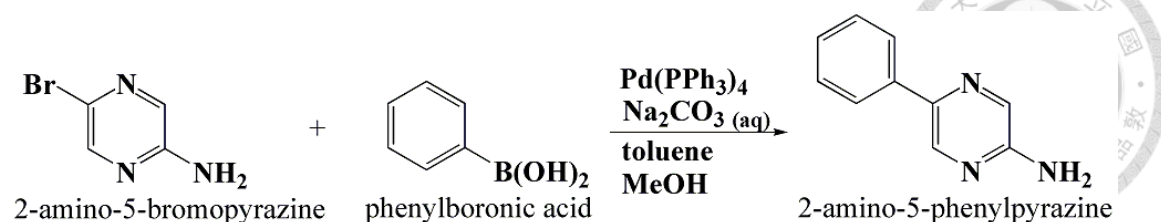
取 2-amino-5-bromopyrimidine 9.93 g (57 mmol)、phenylboronic acid 9.75 g (80 mmol)、50%  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  3.20 g (28 mmol) 溶於 120 mL 的水和 0.5%  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  0.3543 g (0.31 mmol)，混合放入 500 mL 的雙頸圓底瓶中，加入 150 mL 甲苯和 30 mL 甲醇，加熱至 120 °C 迴流，反應 12 小時。反應完成，用 EA 萃取至少三次(留有機層)，藉由管柱層析法純化產物，最後可得到淡黃色粉狀固體 7.42 g，產率約 78%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-13) 3310 s, 3152 s, 3008 s, 2731 m, 2146 m, 1684 vs, 1597 s, 1549 s, 1521 vs, 1489 s, 1448 s, 1383 s, 1331 m, 1301 m, 1227 s, 1205 s, 1062 m, 951 m, 799 s, 755 s, 697 s, 673 m, 664 m, 570 s, 536 s

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz): (Figure A-14)  $\delta$ 8.55 (2H, s), 7.59 (2H, m), 7.41 (2H, m), 7.30 (1H, m), 6.75 (2H, s, NH)

FAB-MS (m/z): (Figure A-15) 172.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$

(F) 2-Amino-5-phenylpyrazine



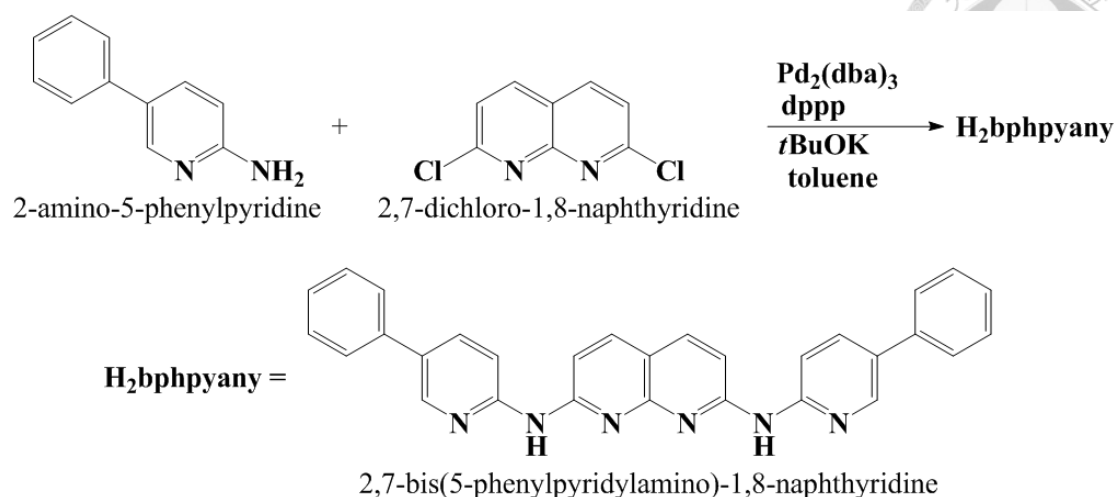
取 2-amino-5-bromopyrimidine 9.91 g (57 mmol)、phenylboronic acid 9.74 g (80 mmol)、50%  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  3.04 g (28 mmol) 溶於 120 mL 的水和 0.5%  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  0.3567 g (0.31 mmol)，混合放入 500 mL 的雙頸圓底瓶中，加入 150 mL 甲苯和 30 mL 甲醇，加熱至 120 °C 迴流，反應 12 小時。反應完成，用 EA 萃取至少三次(留有機層)，藉由管柱層析法純化產物，最後可得到橘黃色粉狀固體 6.02 g，產率約 62%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-16) 3334 s, 3169 vs, 3016 m, 2710 m, 1650 s, 1588 s, 1537 vs, 1479 s, 1447 m, 1388 s, 1340 m, 1216 m, 1198 m, 1026 m, 1010 m, 883 m, 752 m, 695 m, 513 m

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz): (Figure A-17)  $\delta$ 8.48 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 7.94 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz), 7.89 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz), 7.39 (2H, m), 7.28 (1H, m), 6.53 (2H, s, NH)

FAB-MS ( $m/z$ ): (Figure A-18) 172.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$

(G) 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bphpyany)



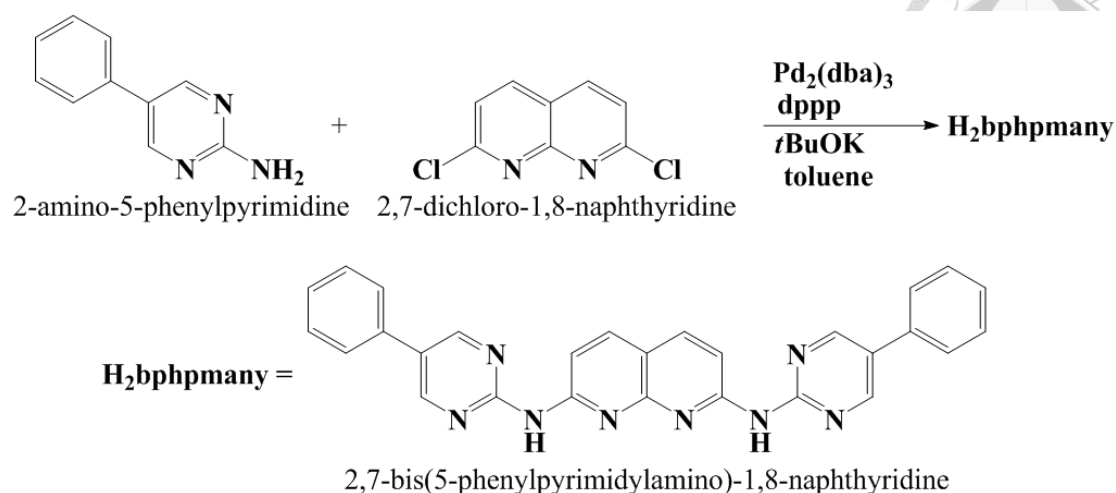
取 2-amino-5-phenylpyridine 2.4336 g (14.3 mmol)、2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 1.3029 g (6.5 mmol)、*t*-BuOK 2.0823 g (17.0 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.1808 g (0.2 mmol) 和 dppp 0.1629 g (0.4 mmol)，混合放入裝有冷凝管的 500 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空後，以雙針導入除水後的甲苯 300 mL，在氫氣下加熱至 120 °C 迴流，反應 120 小時。反應完成時溶液呈紅色有黃色沉澱。冷卻後直接過濾並以甲苯清洗至濾液呈現無色，曬乾後可得黃色粉狀固體 2.06 g，產率約 68%。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-19) 3275 m, 3059 m, 3028 m, 1600 vs, 1513 vs, 1477 vs, 1448 s, 1376 vs, 1337 vs, 1254 m, 1226 m, 1140 m, 836 m, 766 m, 695 m

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-20) δ10.32 (1H, s, NH), 8.61 (1H, d, *J* = 1.6 Hz), 8.40 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 8.10 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.8 Hz), 8.03 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.71 (2H, d, *J* = 7.2 Hz), 7.63 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.46 (2H, m), 7.34 (1H, m)

MALDI-MS (*m/z*): (Figure A-21) 467.2 [M+H]<sup>+</sup>

(H) 2,7-bis(5-phenylpyrimidylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bphpmany)

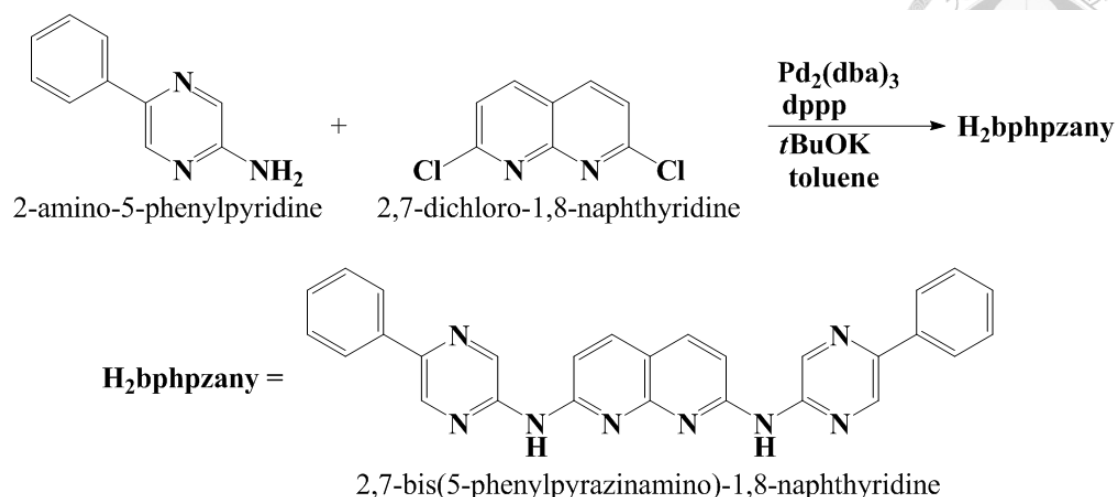


取 2-amino-5-phenylpyrimidine 3.2574 g (19.0 mmol)、2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 1.6350 g (8.2 mmol)、*t*-BuOK 2.8400 g (23.2 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.1653 g (0.2 mmol) 和 dppp 0.1431 g (0.4 mmol)，混合放入裝有冷凝管的 500 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空後，以雙針導入除水後的甲苯 300 mL，在氫氣下加熱至 120 °C 迴流，反應 120 小時。反應完成時溶液呈紅色有黃色沉澱。冷卻後直接過濾並以甲苯清洗至濾液呈現無色，曬乾後可得黃色粉狀固體 2.92 g，產率約 76%。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-22) 3403 m, 3231 m, 1592 s, 1436 s, 1498 s, 1454 s, 1427 vs, 1389 s, 1360 s, 1308 vs, 1175 m, 1136 m, 845 m, 799 m, 756 m, 692 m, 651 m

MALDI-MS (m/z): (Figure A-23) 469.1 [M+H]<sup>+</sup>

(I) 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bphpzany$ )



取 2-amino-5-phenylpyridine 7.6070 g (44.5 mmol)、2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 3.8591 g (19.4 mmol)、*t*-BuOK 5.5264 g (49.3 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  0.5359 g (0.6 mmol) 和 dppp 0.4922 g (1.2 mmol)，混合放入裝有冷凝管的 500 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空後，以雙針導入除水後的甲苯 300 mL，在氫氣下加熱至 120 °C 迴流，反應 120 小時。反應完成時溶液呈紅色有黃色沉澱。冷卻後直接過濾並以甲苯清洗至濾液呈現無色，曬乾後可得黃色粉狀固體 6.00 g，產率約 66%。

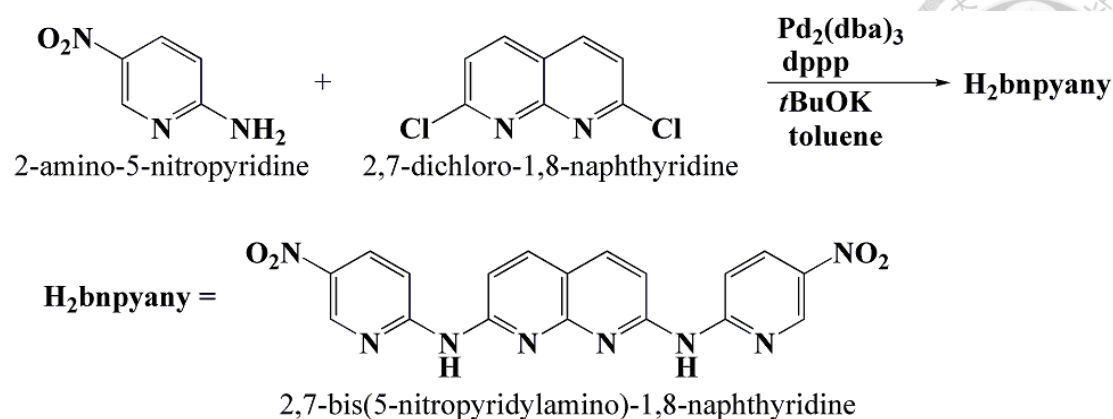
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-24) 3362 m, 3306 m, 1610 s, 1595 s, 1578 m, 1530 s, 1503 vs, 1472 s, 1443 m, 1389 vs, 1356 m, 1312 s, 1167 m, 1144 m, 745 m, 691 m

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz): (Figure A-25)  $\delta$ (ppm) 10.65 (1H, s, NH), 9.85 (1H, s), 8.94 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 8.14 (1H, s), 8.11 (2H, d,  $J = 10.0$  Hz), 7.54 (1H, s), 7.50 (2H, m), 7.42 (1H, m)

MALDI-MS ( $m/z$ ): (Figure A-26) 469.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$



(J) 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bnpyany)



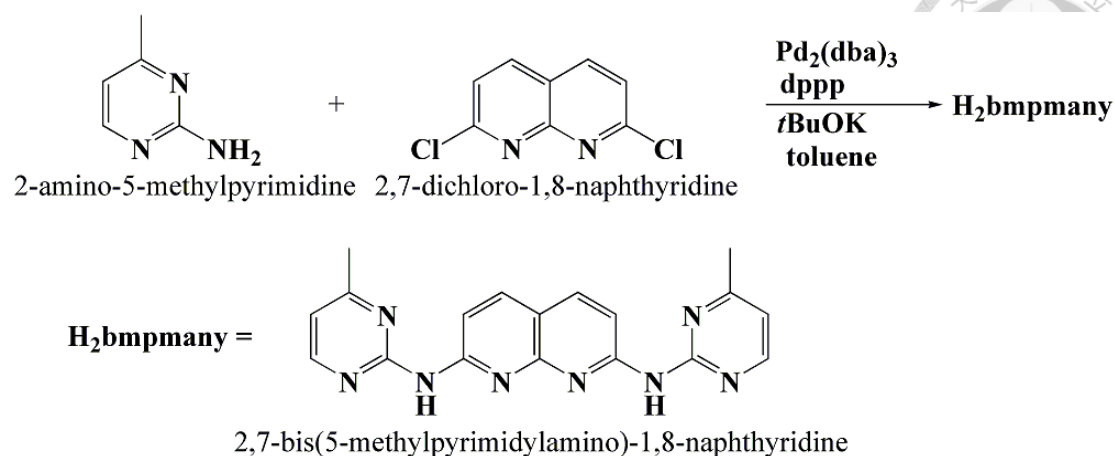
取 2-amino-5-nitropyridine 0.9280 g (6.7 mmol)、2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 0.5757 g (2.9 mmol)、*t*-BuOK 0.8047 g (7.2 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.0795 g (0.087 mmol) 和 dppp 0.0733 g (0.18 mmol)，混合放入裝有冷凝管的 250 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空後，以雙針導入除水後的甲苯 150 mL，在氫氣下加熱至 120 °C 迴流，反應 120 小時。反應完成時溶液呈紅色有黃色沉澱。冷卻後直接過濾並以甲苯清洗至濾液呈現無色，曬乾後可得黃色粉狀固體 0.71 g，產率約 61%。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-27) 3381 m, 3268 m, 3199 m, 3107 m, 3072 m, 1596 vs, 1579 s, 1543 s, 1499 s, 1468 m, 1433 s, 1399 m, 1326 vs, 1284 s, 1234 s, 1221 s, 1138 m, 1114 s, 1014 m, 846 m, 798 m, 765 m

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-28) δ(ppm) 11.73 (1H, broad, NH), 9.13 (1H, s), 8.59 (1H, d, *J* = 9.2 Hz), 8.51 (1H, d, *J* = 9.2 Hz), 8.20 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.67 (1H, d, *J* = 8.4 Hz)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-29) 405.1 [M+H]<sup>+</sup>

(K) 2,7-bis(4-methylpyrimidylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bmpmany)



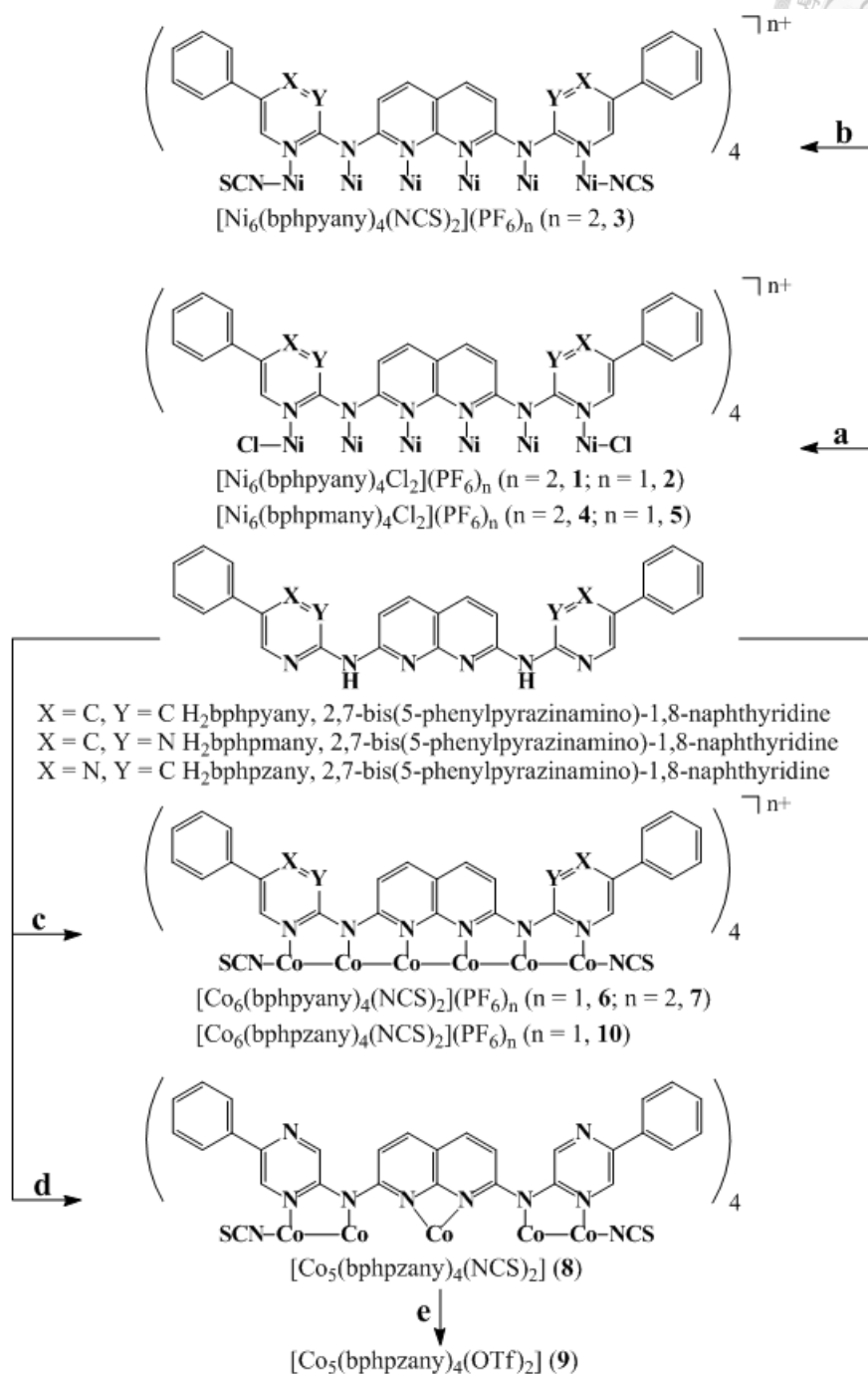
取 2-amino-5-methylpyrimidine 1.76 g (16.1 mmol)、2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 1.40 g (7.0 mmol)、*t*-BuOK 2.05 g (18.3 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.2035 g (0.22 mmol) 和 dppp 0.1796 g (0.44 mmol)，混合放入裝有冷凝管的 500 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空後，以雙針導入除水後的甲苯 250 mL，在氫氣下加熱至 120 °C 迴流，反應 120 小時。反應完成時溶液呈紅色有黃色沉澱。冷卻後直接過濾並以甲苯清洗至濾液呈現無色，曬乾後可得黃色粉狀固體 1.73 g，產率約 72%。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-30) 3402 s, 3231 s, 3039 s, 1612 vs, 1577 vs, 1504 vs, 1408 vs, 1374 vs, 1328 vs, 1309 vs, 1280 s, 1141 s, 847 m, 810 m, 799 s, 744 m, 702 m, 654 m, 620 m, 573 m, 547 m

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-31) δ(ppm) 10.06 (1H, s, NH), 8.45 (1H, d, *J* = 5.2 Hz), 8.43 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 8.20 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 6.91 (1H, d, *J* = 5.2 Hz), 2.42 (1H, s, CH<sub>3</sub>)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-32) 345.1 [M+H]<sup>+</sup>

## 2-3 金屬錯化合物之合成



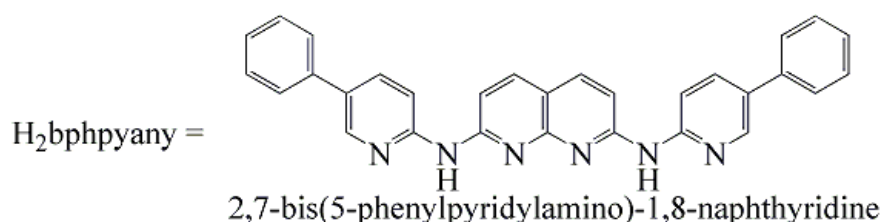
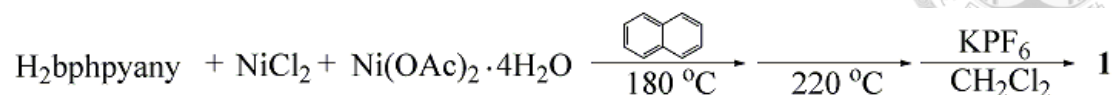
金屬錯化合物之合成流程圖

- $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in molten naphthalene.
- $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaSCN}$  in molten naphthalene.
- $\text{CoCl}_2$ ,  $t\text{-BuOK}$  and  $\text{NaSCN}$  in molten naphthalene.
- $\text{CoCl}_2$ ,  $t\text{-BuOK}$  and  $\text{NaSCN}$  in molten naphthalene.
- $\text{AgOTf}$  in dichloromethane.



## 2-3.1 六核鎳金屬串的合成

### (1) $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ (1)



取  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  0.2331 g (0.5 mmol)、 $\text{NiCl}_2$  0.0389 g (0.3 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.1493 g (0.6 mmol)，放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以 180 °C 攪拌 2 小時，再以 220 °C 攪拌 2 小時，最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中，且可以得到深棕色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化，得到產物後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，過濾留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，置入試管中，以 *n*-hexane 分層養晶，可得深棕色晶體 85 mg，產率 26%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-33) 3062 m, 3029 m, 1612 m, 1594 s, 1503 s, 1468 vs, 1419 s, 1363 vs, 1345 s, 1293 s, 1230 m, 1151 s, 837 s, 769 m,

694 m, 557m

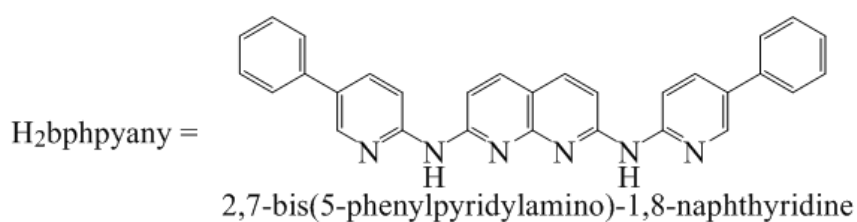
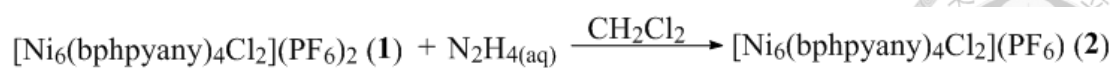
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): (Figure A-34)  $\delta(\text{ppm})$  99.67 (1H, s), 75.11 (1H, s), 11.18 (1H, s), 8.74 (1H, s), 7.99 (2H, s), 7.76 (2H, s), 6.98 (1H, s), 1.29 (1H, s)

MALDI-MS ( $m/z$ ): (Figure A-35) 2280.2  $[\text{M}]^+$ , 2148.4  $[\text{M}-\text{NiCl}_2]^+$

晶體數據：附錄 B-1



(2)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (2)

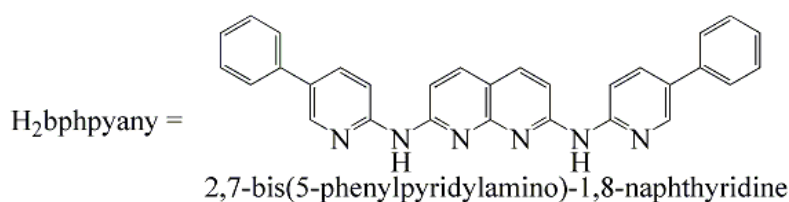
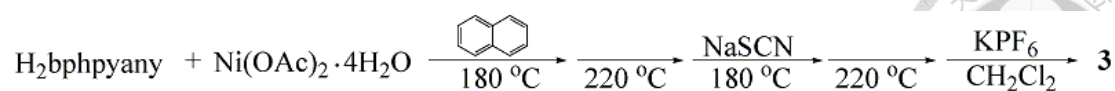


取 $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (1) 10.5 mg，放入 100 mL 圓底瓶中，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解後，加入  $\text{N}_2\text{H}_{4(\text{aq})}$  0.5 mL，攪拌 6 小時，最後顏色會由原始的深棕色轉變為深綠色溶液。真空濃縮將  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  抽乾後，把水抽出，再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其溶解，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，抽氣過濾後留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的 acetone 使其溶解，置入試管中，以 *n*-hexane 分層養晶，可得深棕色晶體 8.3 mg，產率 83%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-36) 3394 s, 3056 m, 3029 s, 1611 s, 1593 s, 1501 s, 1467 vs, 1418 s, 1362 vs, 1343 s, 1292 s, 1229 s, 1149 s, 1033 m, 986 m, 828 m, 762 m, 742 m, 693 m

晶體數據：附錄 B-2

(3)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (3)



取  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  0.2331 g (0.5 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.2240 g (0.9 mmol), 放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $180^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 再以  $220^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 降回  $180^\circ\text{C}$  加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時, 再次升溫到  $220^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到產物後, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 過濾留濾液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的 acetone 使其溶解, 置入試管中, 以 ethyl ether 分層養晶, 可得深棕色晶體 45 mg, 產率 14%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-37) 3056 m, 3029 m, 2053 s, 1612 m, 1594 s, 1503 s, 1467 vs, 1448 s, 1418 s, 1362 vs, 1343 s, 1292 s, 1229 s, 1150 s, 828 s, 761 m, 741 m, 691 m, 556 m

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): (Figure A-38)  $\delta(\text{ppm})$  101.07 (1H, s), 77.54 (1H, s), 11.16 (1H, s), 8.86 (1H, s), 8.06 (2H, s), 7.85 (2H, s), 7.01

(1H, s), 1.29 (1H, s)

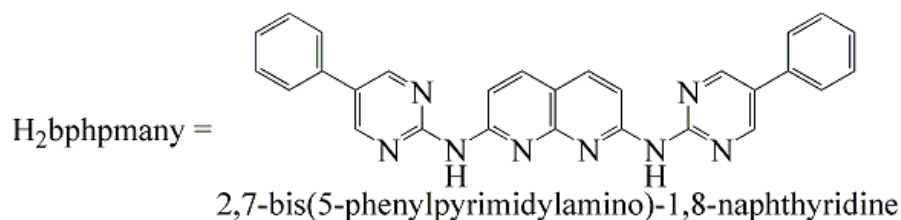
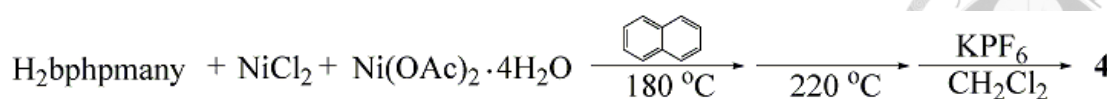
MALDI-MS (m/z): (Figure A-39) 2325.8 [M]<sup>+</sup>, 2150.0 [M-Ni(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

晶體數據：附錄 B-3





(4)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (4)



取  $\text{H}_2\text{bphpmany}$  0.2341 g (0.5 mmol)、 $\text{NiCl}_2$  0.0389 g (0.3 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.1493 g (0.6 mmol)，放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以  $180^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時，再以  $220^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時，最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中，且可以得到深棕色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化，得到產物後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，過濾留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，置入試管中，以 *n*-hexane 分層養晶，可得深棕色晶體 108 mg，產率 26%。

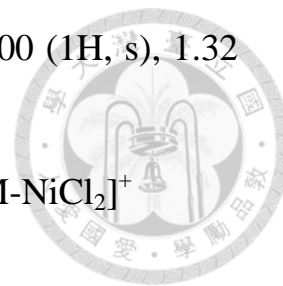
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-40) 3419 m, 3056 m, 3030 m, 1610 m, 1593 m, 1537 m, 1513 m, 1426 vs, 1363 vs, 1299 s, 1261 m, 1233 m, 1184 m, 1161 s, 840 s, 784 m, 757 m, 696 m, 557 m

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): (Figure A-41)  $\delta(\text{ppm})$  109.33 (1H, s),

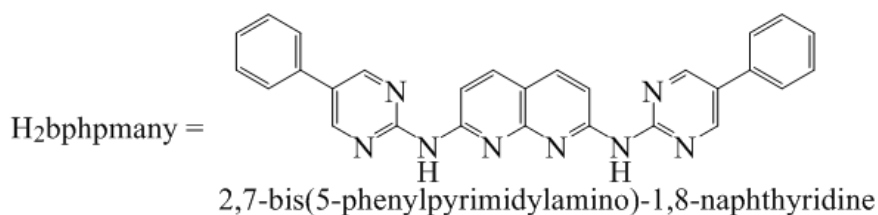
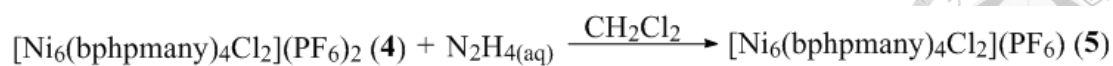
18.37 (1H, s), 9.22 (1H, s), 8.14 (2H, s), 7.51 (2H, s), 7.00 (1H, s), 1.32 (1H, s)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-42) 2288.3 [M]<sup>+</sup>, 2158.4 [M-NiCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

晶體數據：附錄 B-4



(5)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (5)



取  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (4) 20.2 mg, 放入 100 mL 圓底瓶中, 以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解後, 加入  $\text{N}_2\text{H}_{4(\text{aq})}$  0.5 mL, 攪拌 6 小時, 最後顏色會由原始的深棕色轉變為深綠色溶液。真空濃縮將  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  抽乾後, 把水抽出, 再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其溶解, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 抽氣過濾後留濾液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的 chloroform 使其溶解, 置入試管中, 以 *n*-hexane 分層養晶, 可得深綠色晶體 17.2 mg, 產率 90%。

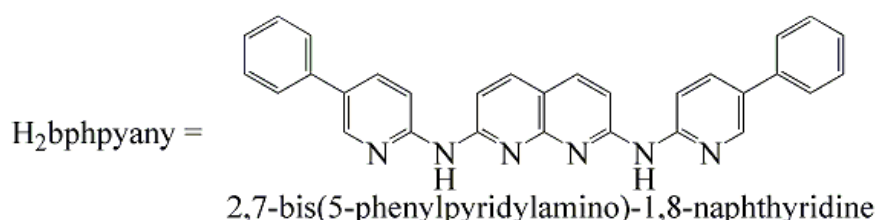
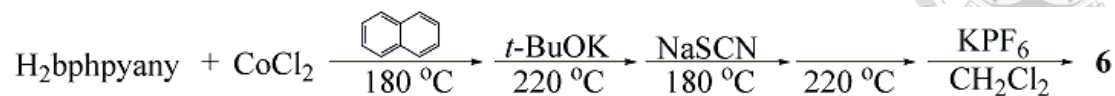
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-43) 3398 m, 3055 m, 3008 m, 1594 s, 1536 m, 1498 m, 1416 vs, 1363 s, 1298 s, 1255 m, 1181 m, 1151 m, 841 m, 787 m, 756 m, 695 m

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): (Figure A-44)  $\delta(\text{ppm})$  75.53 (1H, s), 22.17 (1H, s), 15.02 (1H, s), 13.15 (1H, s), 8.11 (2H, s), 7.50 (2H, s), 7.00 (1H, s)



## 2-3.2 多核鈷金屬串的合成

### (6) $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$ (6)



取  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  0.2341 g (0.5 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.1169 g (0.9 mmol)，放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以 180 °C 攪拌 8 小時，加熱至 220 °C 加入  $t\text{-BuOK}$  0.1347 g (1.2 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$ ，攪拌 2 小時，降回 180 °C 加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時，再次升溫到 220 °C 攪拌 1 小時，最後顏色為深綠色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在  $n\text{-hexane}$  中，且可以得到深綠色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化，得到產物後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，過濾留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，置入試管中，以  $n\text{-hexane}$  分層養晶，可得深棕色晶體 34 mg，產率 11%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-45) 3053 m, 3028 m, 2054 m, 1610 m, 1589 m,

1499 m, 1466 vs, 1419 s, 1398 m, 1360 vs, 1338 s, 1309 m, 1295 m,  
1226 m, 1146 m

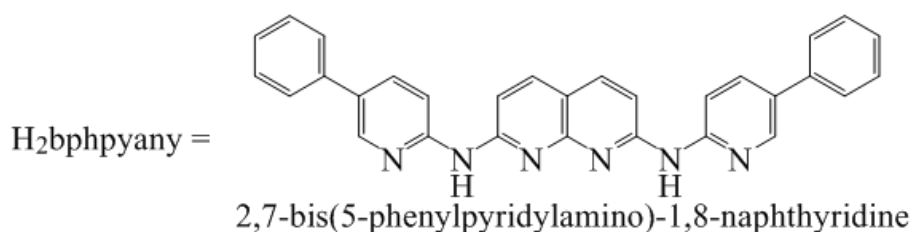
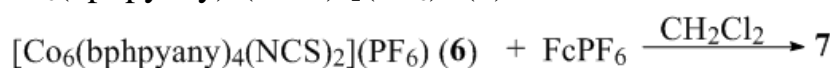
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): (Figure A-46) δ(ppm) 9.77 (1H, s), 9.14 (1H, broad), 7.77 (1H, broad), 7.60 (2H, m,  $J = 14.0$  Hz,  $J' = 7.2$  Hz), 7.39 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz), 6.94 (1H, m,  $J = 14.0$  Hz,  $J' = 7.2$  Hz), 5.68 (1H, s), 1.27 (1H, s)

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-47 and A-48) δ(ppm) 9.92 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 9.39 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.59 (2H, m,  $J = 14.4$  Hz,  $J' = 7.2$  Hz), 7.32 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.94 (1H, m,  $J = 14.4$  Hz,  $J' = 7.2$  Hz), 6.46 (1H, broad), 4.92 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 1.72 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-49) 2327.3 [M]<sup>+</sup>, 2269.3 [M-NCS]<sup>+</sup>,  
2152.4 [M-Co(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

晶體數據：附錄 B-5

(7)  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (7)



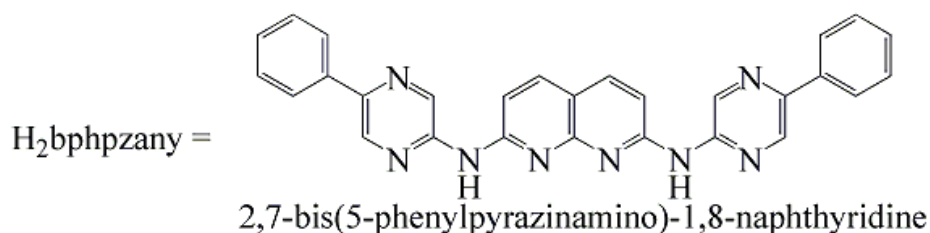
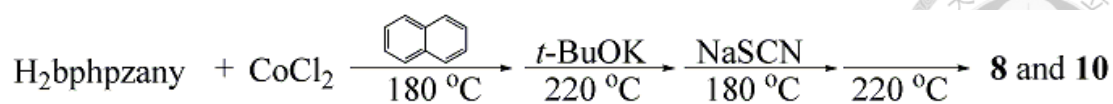
取 $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (6) 10.5 mg，放入 100 mL 圓底瓶中，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解後，加入 1.1 當量的  $\text{FcPF}_6$ ，攪拌 6 小時，最後顏色會由原始的深綠色轉變為深棕色溶液。真空濃縮將  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  抽乾後，把水抽出，再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其溶解，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，抽氣過濾後留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的 acetone 使其溶解，置入試管中，以 *n*-hexane 分層養晶，可得深棕色晶體 4.5 mg，產率 40%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-50) 3056 m, 3029 m, 2049 s, 1610 m, 1501 m, 1466 vs, 1421 s, 1400 m, 1363 s, 1343 s, 1295 m, 1231 m, 1147 s, 839 s, 823 s, 758 m, 739 m, 692 m, 556 m

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): (Figure A-51)  $\delta$ (ppm) 35.81 (1H, s), 12.61 (1H, s), 8.86 (1H, s), 8.27 (1H, s), 7.29 (1H, s), 6.29 (1H, s), 1.99 (1H, s), -3.09 (1H, s)

晶體數據：附錄 B-6

(8)  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**) and  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**)



取  $\text{H}_2\text{bphpzany}$  0.2359 g (0.5 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.1184 g (0.9 mmol), 放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $180\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 8 小時, 加熱至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  加入  $t\text{-BuOK}$  0.1393 g (1.2 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$ , 攪拌 2 小時, 降回  $180\text{ }^\circ\text{C}$  加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時, 再次升溫到  $220\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時, 最後顏色為深綠色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在  $n\text{-hexane}$  中, 且可以得到深綠色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 直接利用管柱層析法純化, 分別得到兩個產物後: 深棕色溶液先出來, 其為 **8**, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 置入試管中, 以  $n\text{-hexane}$  分層養晶, 可得深棕色晶體 90.7 mg, 產率 32%。深綠色溶液後出來, 其為 **10**, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 過濾留濾液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 置入試管中, 以  $n\text{-hexane}$  分層養晶, 可得深棕色晶體 16.7 mg, 產率 5%。

[Co<sub>5</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**8**)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-52) 3026 m, 2048 m, 1603 m, 1501 s, 1473 vs, 1445 s, 1429 s, 1373 s, 1356 s, 1335 s, 1278 m, 1257 m, 1181 m, 1145 s, 1037 m

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): (Figure A-53) δ(ppm) 63.45 (1H, s), 15.74 (1H, s), 8.74 (2H, s), 8.14 (2H, s), 7.49, 7.38 (3H)

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-54) δ(ppm) 64.25 (1H, s), 15.97 (1H, s), 8.51 (2H, s), 7.97 (2H, s), 7.67, 7.46 (3H)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-55) 2277.2 [M+H]<sup>+</sup>, 2160.3 [M-2NCS]<sup>+</sup>

晶體數據：附錄 B-7

[Co<sub>6</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (**10**)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (Figure A-59) 3454 m, 3059 m, 2045 s, 1608 m, 1501 s, 1466 vs, 1445 s, 1418 s, 1401 m, 1365 s, 1343 s, 1299 m, 1177 m, 1152 s, 1038 m, 836 m

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): (Figure A-60 and A-61) δ(ppm) 9.79 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 9.10 (1H, broad), 7.63 (2H, m, *J* = 15.2 Hz, *J*' = 7.6 Hz), 7.42 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.97 (1H, m, *J* = 13.6 Hz, *J*' = 6.8 Hz), 5.74 (1H, broad), 1.57 (1H, d, *J* = 12.0 Hz)

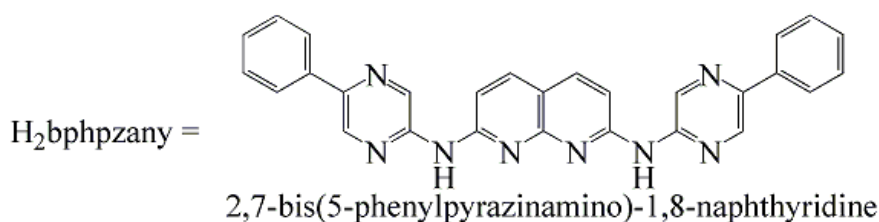
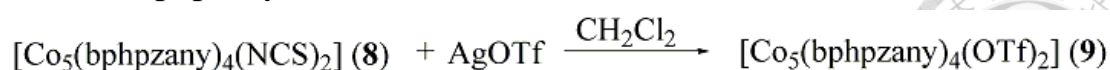
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): (Figure A-62) δ(ppm) 9.44 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.78 (2H, m), 7.52 (2H, d), 6.86 (1H, m), 6.53 (1H, broad), 5.45 (1H, s), 2.13 (1H, s)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-63) 2334.5 [M]<sup>+</sup>, 2277.3 [M-NCS]<sup>+</sup>, 2159.56 [M-Co(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

晶體數據：附錄 B-8



(9)  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (9)



取  $[\text{Co}_5(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]$  (8) 72.1 mg，放入 100 mL 圓底瓶中，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解後，加入 2.2 當量的 AgOTf (21.6 mg)，攪拌 6 小時，最後顏色沒有明顯變化，依然是深棕色溶液。利用重力過濾，將不溶物質濾掉後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，抽氣過濾後留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，置入試管中，以 *n*-hexane 分層養晶，可得深棕色晶體 56.8 mg，產率 73%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Figure A-56) 3446 m, 3059 m, 1604 s, 1502 s, 1473 vs, 1446 s, 1430 s, 1376 s, 1355 s, 1336 s, 1305 s, 1281 m, 1258 m, 1234 s, 1212 m, 1180 s, 1145 s, 1023 m, 962 m, 782 m, 745 m, 691 m, 656 m, 635m

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz): (Figure A-57)  $\delta(\text{ppm})$  63.89 (1H, s), 15.84 (1H, s), 8.96 (1H, s), 8.42 (1H, s), 8.12 (2H, s), 7.48, 7.35 (3H), 1.66 (0.75H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 1.28 (0.75H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 0.89 (0.75H, s,  $-\text{CH}_3$ )

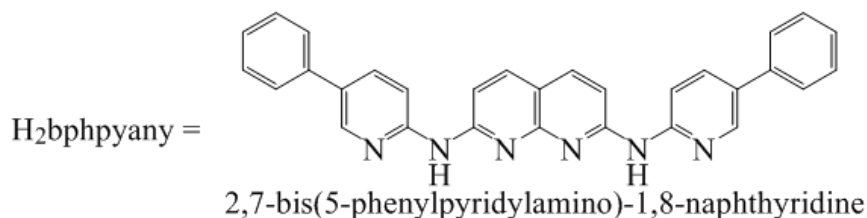
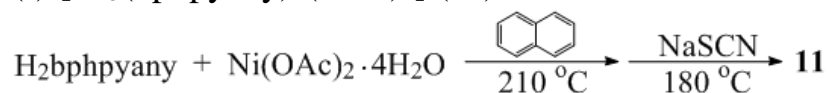
MALDI-MS ( $m/z$ ): (Figure A-58) 2160.3  $[\text{M}-2\text{OTf}]^+$

晶體數據：附錄 B-9

### 2-3.3 尚未成功純化或養晶的多核金屬串之合成



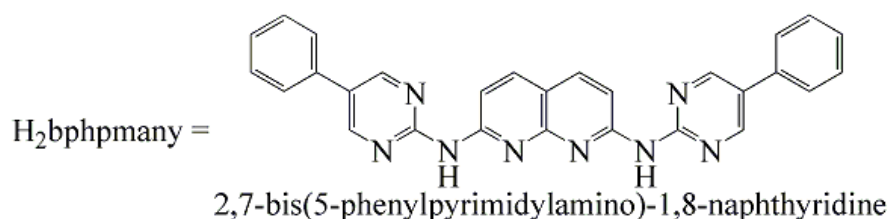
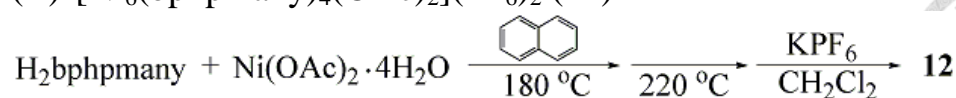
#### (I) $[\text{Ni}_5(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]$ (**11**)



取  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  0.2331 g (0.5 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.2240 g (0.9 mmol), 放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $210^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 降回  $180^\circ\text{C}$  加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到綠色溶液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

MALDI-MS (m/z): (Figure A-64) 2209.0  $[\text{M}-\text{NCS}]^+$ , 2151.1  $[\text{M}-2\text{NCS}]^+$

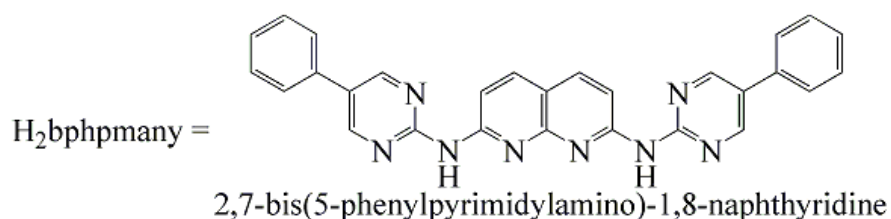
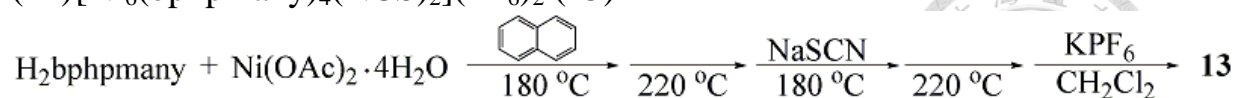
(II)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4(\text{OAc})_2](\text{PF}_6)_2$  (**12**)



取  $\text{H}_2\text{bphpmany}$  0.2341 g (0.5 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.2240 g (0.9 mmol), 放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $180\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 升溫至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到深棕色溶液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-65) 2336.3  $[\text{M}]^+$

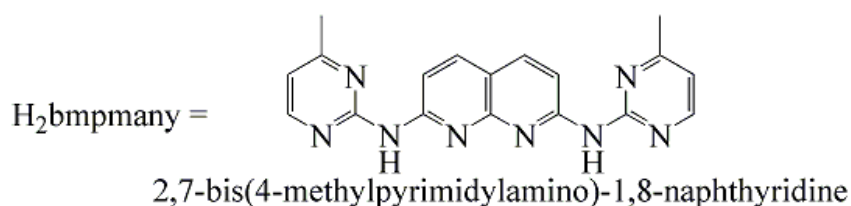
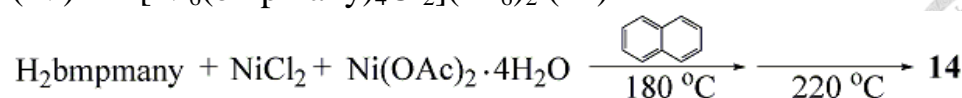
(III)[Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**13**)



取 H<sub>2</sub>bphpmany 0.2341 g (0.5 mmol) 和 Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0.2240 g (0.9 mmol), 放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以 180 °C 攪拌 2 小時, 再以 220 °C 攪拌 2 小時, 降回 180 °C 加入過量的 NaSCN 攪拌 1 小時, 再次升溫到 220 °C 攪拌 1 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入 KPF<sub>6</sub> 攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到產物後, 加入 KPF<sub>6</sub> 攪拌至少 30 分鐘, 過濾留濾液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-66) 2334.1 [M]<sup>+</sup>, 2158.2 [M-Ni(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

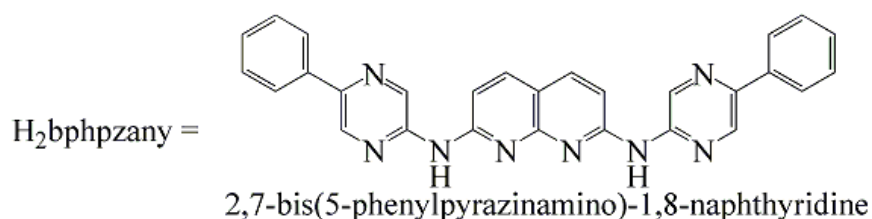
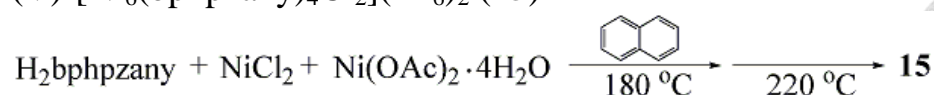
(IV)  $[\text{Ni}_6(\text{bmpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**14**)



取  $\text{H}_2\text{bmpmany}$  0.1720 g (0.5 mmol)、 $\text{NiCl}_2$  0.0389 g (0.3 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.1493 g (0.6 mmol)，放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以 180 °C 攪拌 2 小時，再以 220 °C 攪拌 4 小時，最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中，且可以得到深棕色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化，得到產物後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，過濾留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-67) 1791.9  $[\text{M}]^+$ , 1662.0  $[\text{M}-\text{NiCl}_2]^+$

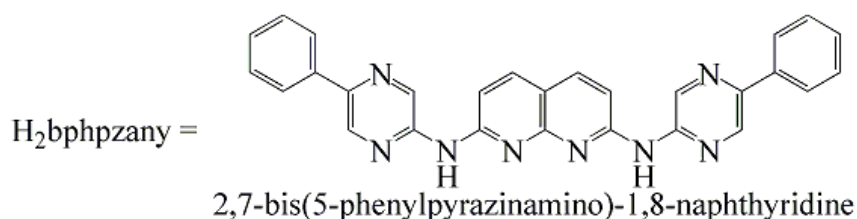
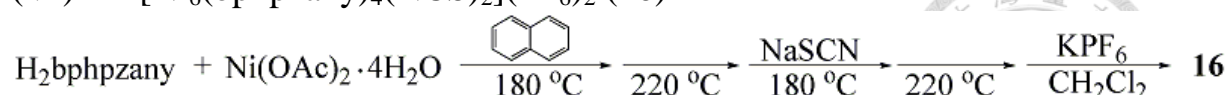
(V)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpzany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**15**)



取  $\text{H}_2\text{bphpzany}$  0.2341 g (0.5 mmol)、 $\text{NiCl}_2$  0.0389 g (0.3 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.1493 g (0.6 mmol)，放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以  $180\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時，再以  $220\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時，最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中，且可以得到深棕色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化，得到產物後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，過濾留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-68) 2287.1  $[\text{M}]^+$

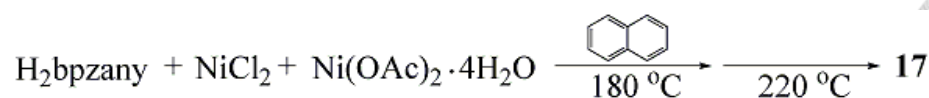
(VI)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**16**)



取  $\text{H}_2\text{bphpzany}$  0.2341 g (0.5 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.2240 g (0.9 mmol), 放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $180\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 再以  $220\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 2 小時, 降回  $180\text{ } ^\circ\text{C}$  加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時, 再次升溫到  $220\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到產物後, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 過濾留濾液, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

MALDI-MS (m/z): (Figure A-69) 2334.1  $[\text{M}]^+$ , 2275.1  $[\text{M}-\text{NCS}]^+$ , 2217.2  $[\text{M}-2\text{NCS}]^+$ , 2158.2  $[\text{M}-\text{Ni}(\text{NCS})_2]^+$

(VII)  $[\text{Ni}_6(\text{bpzany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**17**)

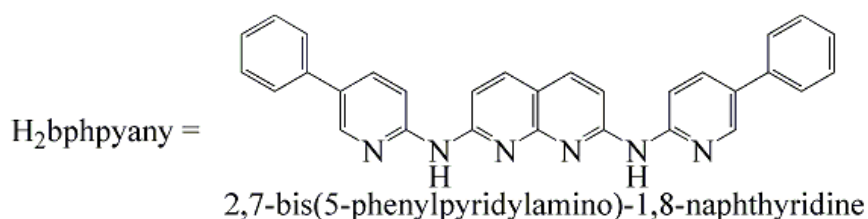
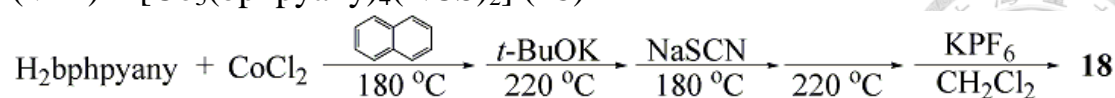


取  $\text{H}_2\text{bpzany}$  0.1580 g (0.5 mmol)、 $\text{NiCl}_2$  0.0389 g (0.3 mmol) 和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.1493 g (0.6 mmol)，放入裝有 50 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以  $180\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時，再以  $220\text{ } ^\circ\text{C}$  攪拌 3 小時，最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL *n*-hexane 的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在 *n*-hexane 中，且可以得到深棕色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化(嚴重拖尾)，得到產物後，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，過濾留濾液，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-70) 1681.8  $[\text{M}]^+$



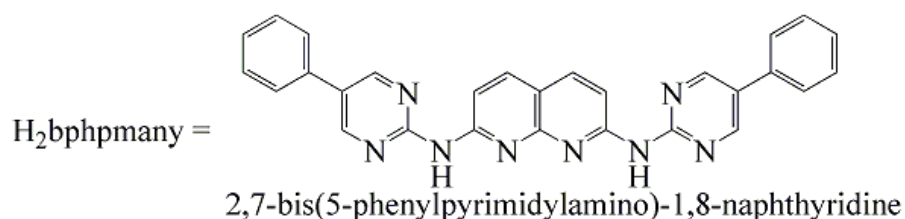
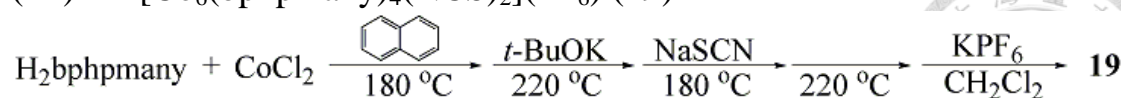
(VIII)  $[\text{Co}_5(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]$  (**18**)



取  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  0.4662 g (1.0 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.2337 g (1.8 mmol) , 放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $150\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 8 小時, 加熱至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  加入  $t\text{-BuOK}$  0.2693 g (2.4 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$ , 攪拌 2 小時, 降回  $180\text{ }^\circ\text{C}$  加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時, 再次升溫到  $220\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中,  $\text{naphthalene}$  可溶在  $n\text{-hexane}$  中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解, 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化(前端棕色溶液為化合物 **18**, 後段深綠色溶液為化合物 **6**), 得到產物後, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-71) 2210.3  $[\text{M-NCS}]^+$ , 2152.3  $[\text{M-2NCS}]^+$

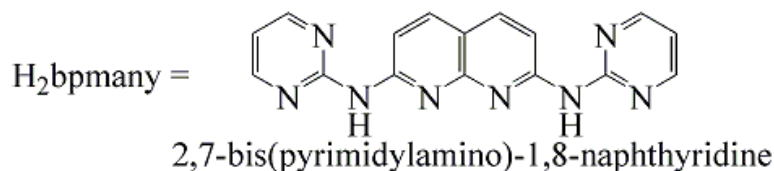
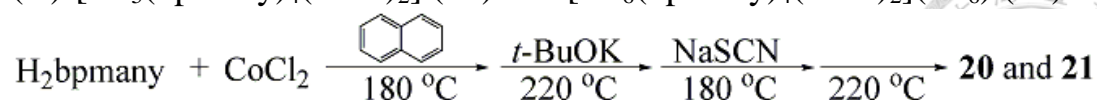
(IX)  $[\text{Co}_6(\text{bphpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**19**)



取  $\text{H}_2\text{bphpmany}$  0.2341 g (0.5 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.1169 g (0.9 mmol) ，放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以 150 °C 攪拌 8 小時，加熱至 220 °C 加入  $t\text{-BuOK}$  0.1347 g (1.2 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$  ，攪拌 2 小時，降回 180 °C 加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時，再次升溫到 220 °C 攪拌 1 小時，最後顏色為深綠色澄清溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在  $n\text{-hexane}$  中，且可以得到深綠色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘，再利用管柱層析法純化，得到產物後，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

MALDI-MS (m/z): (Figure A-72) 2335.4  $[\text{M}]^+$

(X)  $[\text{Co}_5(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2]$  (**20**) and  $[\text{Co}_6(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**21**)



取  $\text{H}_2\text{bpmany}$  0.1581 g (0.5 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.1169 g (0.9 mmol)，放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中，先以 150 °C 攪拌 8 小時，加熱至 220 °C 加入  $t\text{-BuOK}$  0.1347 g (1.2 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$ ，攪拌 2 小時，降回 180 °C 加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時，再次升溫到 220 °C 攪拌 1 小時，最後顏色為深棕色溶液。終止反應後，趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中，naphthalene 可溶在  $n\text{-hexane}$  中，且可以得到深棕色粉末，將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解，抽氣過濾後，取其濾液，無法利用管柱層析法純化，可粗略猜測依序出來的溶液分別為 **20** (前端綠色溶液)與 **21** (後端深綠色溶液)，真空濃縮抽乾後，加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解，以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

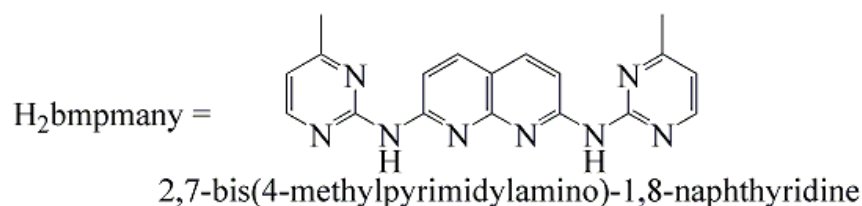
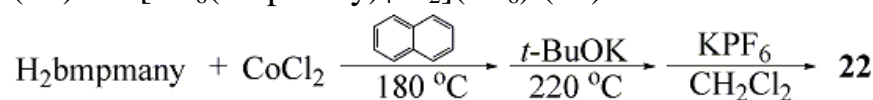
$[\text{Co}_5(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2]$  (**20**)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-73) 1551.1  $[\text{M}-2\text{NCS}]^+$

$[\text{Co}_6(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**21**)

MALDI-MS (m/z): (Figure A-74) 1726.0  $[\text{M}]^+$

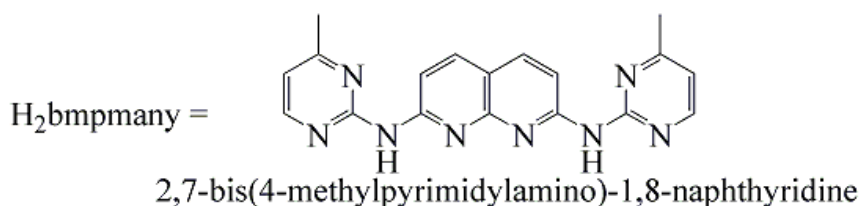
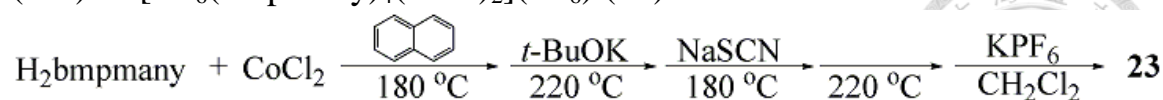
(XI)  $[\text{Co}_6(\text{bmpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (**22**)



取  $\text{H}_2\text{bmpmany}$  0.1720 g (0.5 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.1169 g (0.9 mmol) , 放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $150\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 8 小時, 加熱至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  加入  $t\text{-BuOK}$  0.1347 g (1.2 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$ , 攪拌 4 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在  $n\text{-hexane}$  中, 且可以得到深棕色混深綠色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解(深綠色溶液), 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到產物後, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-75) 1793.9  $[\text{M}]^+$ , 1663.0  $[\text{M-CoCl}_2]^+$

(XII)  $[\text{Co}_6(\text{bmpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (23)



取  $\text{H}_2\text{bmpmany}$  0.1720 g (0.5 mmol) 和  $\text{CoCl}_2$  0.1169 g (0.9 mmol) , 放入裝有 100 mL naphthalene 及磁石的 250 mL 奈燒瓶中, 先以  $150\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 8 小時, 加熱至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  加入  $t\text{-BuOK}$  0.1347 g (1.2 mmol) 溶於少量  $t\text{-BuOH}$ , 攪拌 2 小時, 降回  $180\text{ }^\circ\text{C}$  加入過量的  $\text{NaSCN}$  攪拌 1 小時, 再次升溫到  $220\text{ }^\circ\text{C}$  攪拌 1 小時, 最後顏色為深棕色澄清溶液。終止反應後, 趁熱倒入裝有 300 mL  $n\text{-hexane}$  的 500 mL 燒杯中, naphthalene 可溶在  $n\text{-hexane}$  中, 且可以得到深棕色粉末, 將其抽氣過濾留固體。固體用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  將其可溶解之固體溶解(深綠色溶液), 抽氣過濾後, 取其濾液, 加入  $\text{KPF}_6$  攪拌至少 30 分鐘, 再利用管柱層析法純化, 得到產物後, 真空濃縮抽乾後, 加入適當的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  使其溶解, 以基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀進行初步鑑定。

**MALDI-MS (m/z):** (Figure A-76) 1838.7  $[\text{M}]^+$ , 1662.9  $[\text{M-Co}(\text{NCS})_2]^+$

## 第三章 鎳金屬串之研究

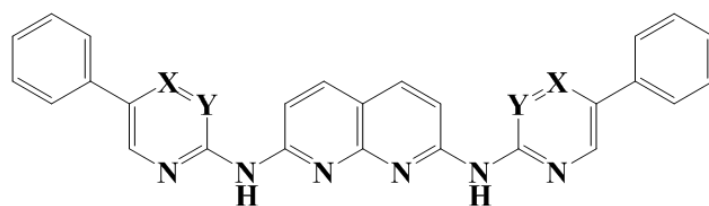


### 3-1 研究概念

由緒論中的介紹可知，茶啞與其衍生物會是往後金屬串研究的主要發展項目之一，主要原因在於茶啞可以穩定低價的混價單元  $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4]^{3+}$ 。配基在相同長度下，含有茶啞的配基會比吡啞胺配基所含的陰離子特性較少，與金屬陽離子配位後，比較容易形成還原一個電子的混價單元  $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4]^{3+}$ 。在往後 molecular electronics 的研究，茶啞會扮演一個重要的角色，因此對於茶啞的研究就必須有再更深入的探討。

文獻中最明顯的例子，同樣是五核鎳金屬串， $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$  和  $[\text{Ni}_5(\text{bna})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  的導電值比較<sup>17a</sup>，還原兩個電子的  $[\text{Ni}_5(\text{bna})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  導電值比  $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$  的導電值提高了 40%。由此結果我們可以做一個簡單的推論，相同核數的鎳金屬串中，還原電子數愈多，因為電子未定域化的影響，其導電度愈佳。

在本章節的研究中，我選用了簡智賢與曹廷賓學長已發表的配基  $\text{H}_2\text{bpyany}/\text{H}_2\text{bpmany}$  為主體<sup>18a-b, 22</sup>，改良設計了多個配基，主要是以  $\text{H}_2\text{bphpyany}$  與  $\text{H}_2\text{bphpmany}$  (Scheme 3-1) 為本章節主要研究。同樣以茶啞為中心主體，在 2 號及 7 號位上連接吡啞胺、嘧啞胺、吡嗪胺



X = C, Y = C H<sub>2</sub>bphpyany, 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine  
 X = C, Y = N H<sub>2</sub>bphpmany, 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine  
 X = N, Y = C H<sub>2</sub>bphpzany, 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine

Scheme 3-1. Derivatives of 1,8-naphthyridine.

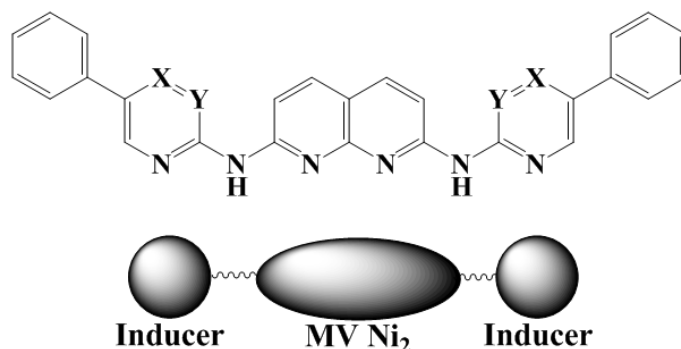


Figure 3-1. The strategy for probing the electronic communication.

三種不同的官能基，在 5 號位上皆修飾上推電子基苯基，以及末端吡嗪未修飾苯基等四個配基。兩端的推拉電子基 (inducer) 效應，對於中間茶啞單元 (MV Ni<sub>2</sub>, MV = mixed valence) 其穩定還原電子能力的影響(Figure 3-1)。試圖合成出的晶體如下：

- [Ni<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (n = 2, **(1)**; n = 1, **(2)**)
- [Ni<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(3)**
- [Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (n = 2, **(4)**; n = 1, **(5)**)
- [Ni<sub>5</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] **(11)**
- [Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(12)**
- [Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(13)**
- [Ni<sub>6</sub>(bmpmany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(14)**
- [Ni<sub>6</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(15)**
- [Ni<sub>6</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(16)**
- [Ni<sub>6</sub>(bpzany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **(17)**

合成的過程中，初步的鑑定，MALDI-MS 都可以看見我們的目標產

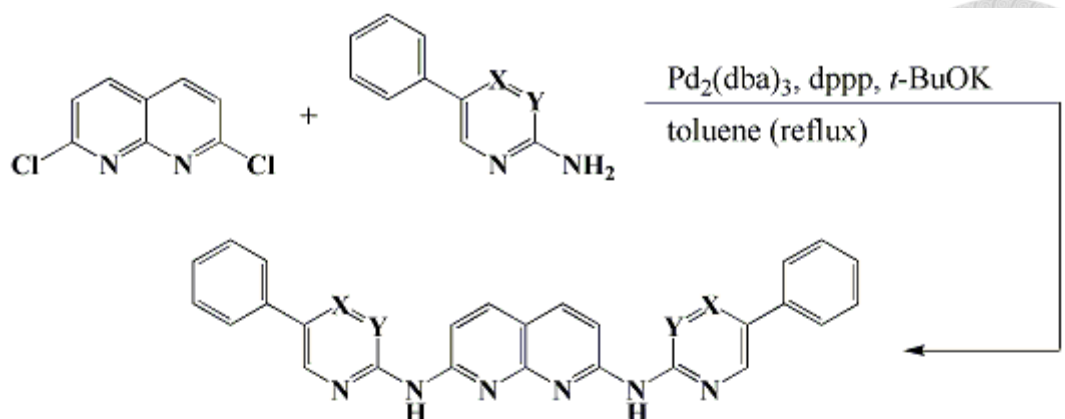
物，但可惜的在於部分化合物有純化上的困難，以及養晶上的困難，導致最後只有成功得到四顆單晶數據，五個純化的樣品。在本章節內文中，四個化合物包含結構、磁性、電化學等，做詳細的介紹與比較。

## 3-2 探討在六核鎳金屬串中，推拉電子基對於 羸啉其穩定還原電子能力的影響

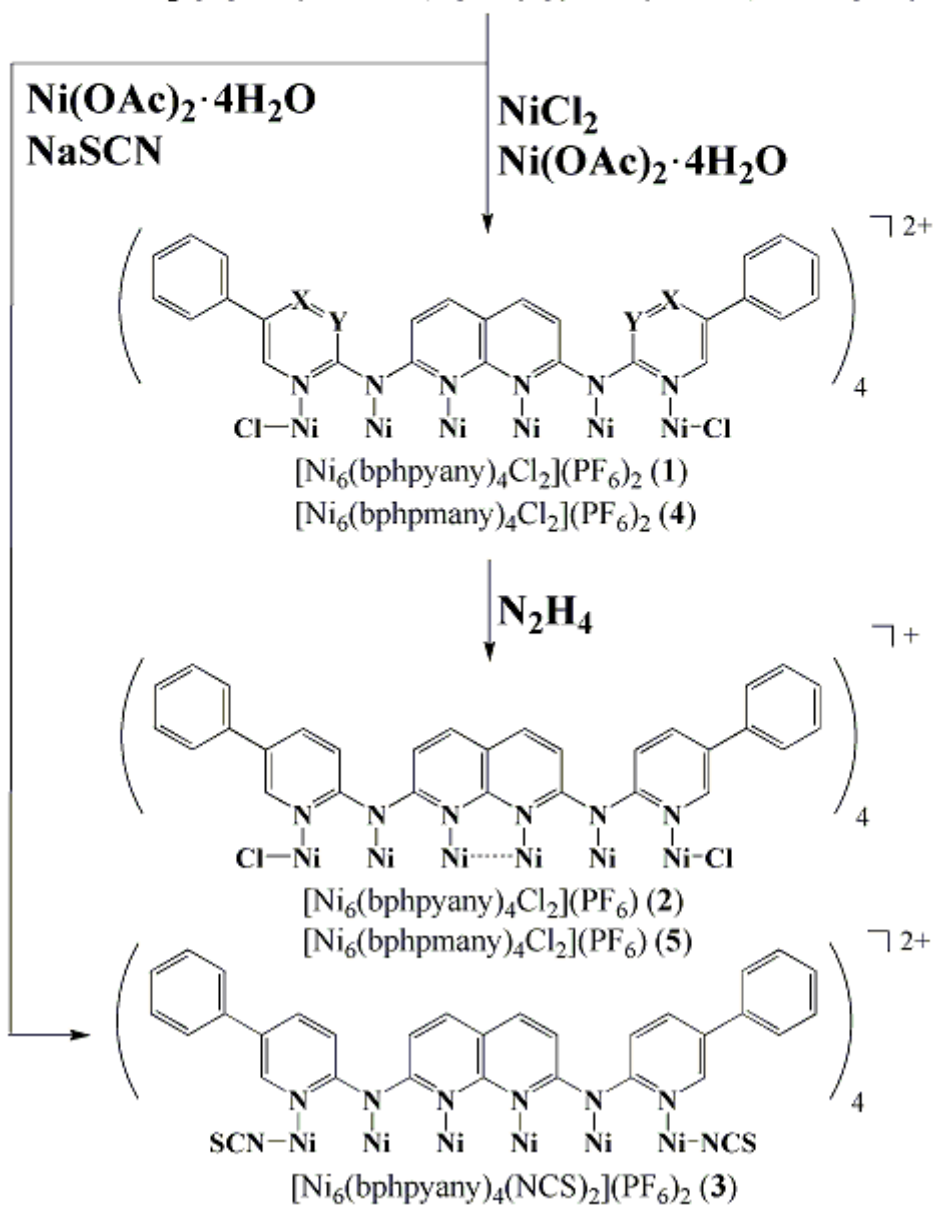
### 3-2.1 合成與結構解析

配基 ( $H_2bphpyany$ 、 $H_2bphpmany$ )與 complexes **1-5** 的合成均列於 Scheme 3-2。配基是由前驅物 2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 與 2-amino-5-phenylpyridine 或 2-amino-5-phenylpyrimidine 經由 palladium-catalyzed cross coupling reactions 反應可得。Complexes **2** 和 **5** 是由配基加上  $NiCl_2$  與  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ，在熔融態的羸中反應可得。其中  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  的  $OAc^-$  做為鹼的角色，脫去配基上 NH 的 H， $NiCl_2$  的 Cl 做為 axial ligand，配位在金屬串末端的 Ni 上。一個配基有兩個 H 需要被脫去，所以  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  的含量需要足後的量，因此配基與  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  的比例為 1:1.2，才可將 NH 上的 H 完全脫去。剩餘不足的 Ni 離子來源，由  $NiCl_2$  來提供，一部分是提供






X = C, Y = C H<sub>2</sub>bphpyany, 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine  
 X = C, Y = N H<sub>2</sub>bphpmany, 2,7-bis(5-phenylpyrimidylamino)-1,8-naphthyridine



Scheme 3-2. Syntheses of ligands, H<sub>2</sub>bphpyany and H<sub>2</sub>bphpmany, and complexes **1-5**.



Ni 離子來源，另一部分提供 axial ligand 的來源，因此可以簡化在反應時所添加的反應物，避免不必要的副產物產生。Complex 2 直接取 Complex 1 做為起始物，將其溶解在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中，加入適量的  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$ ，在 Ar 的環境中攪拌數個小時即可得到。Complex 3 則和 Complex 1 和 4 的合成方法稍微有點不同，因為 axial ligand 希望為  $\text{NCS}^-$ ，所以在一開始的反應中不添加  $\text{NiCl}_2$ ，在反應後段加入  $\text{NaSCN}$ ，主要是希望在金屬串有了初步的成形後，再配位上 axial ligand，避免多餘的副產物產生。

此四個化合物皆成功由溶劑的擴散養晶而得，其 X-ray 的數據列表於 Table 3-1，而 ORTEP 圖則列於 Figure 3-2、3-3、3-4、3-5，金屬周圍的相關鍵長、鍵角與扭轉角均列於 Table 3-2。這些化合物的主要結構都是屬於 extended metal-atom chains (EMACs) 常見的構形。以六個金屬排成一直線為中心骨架，與四個配基配位且以螺旋狀環繞於周圍，位於末端再以  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NCS}^-$  配位，所形成的直線型六核鎳金屬串，於穿過金屬串中心的軸上有一個近似於  $D_4$  的四轉軸中心。1、3、4 的金屬串陽離子與陰離子團 ( $\text{PF}_6^-$ ) 的比例為 1:2，因此金屬串為二價陽離子，由此可知，金屬串中的六個鎳離子皆為二價陽離子。2 與陰離子團的比例為 1:1，因此金屬串為一價陽離子，推測在中間茶啖單元的  $\text{Ni}_2$  單元，為一混價單元，此單元為  $\text{Ni}_2^{3+}$ 。

Table 3-1. X-ray crystallographic data for 1-4.

| Complex  | 1   | 2·9acetone  | 3  | 4<br>(after SQUEEZE)  |
|--|---|---|--|---|
| Formula  | C <sub>120</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | C <sub>147</sub> H <sub>134</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>9</sub> P | C <sub>122</sub> H <sub>80</sub> F <sub>12</sub> N <sub>26</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>112</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>32</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>2</sub> |
| Formula weight   | 2569.99   | 2948.91   | 2615.24  | 2579.12   |
| T/ K   | 150(2)  | 150(2)  | 150(2)   | 150(2)  |
| Crystal system   | Monoclinic  | Tetragonal  | Orthorhombic   | Tetragonal  |
| Space group  | <i>C2/c</i>   | <i>P4nc</i>   | <i>Pccn</i>  | <i>P4/nnc</i>   |
| <i>a</i> / Å   | 43.5000(12)   | 13.0932(6)  | 44.519(2)  | 13.9260(13)   |
| <i>b</i> / Å   | 26.0589(8)  | 13.0932(6)  | 15.1292(8)   | 13.9260(13)   |
| <i>c</i> / Å   | 25.4961(7)  | 40.570(2)   | 40.293(2)  | 39.111(4)   |
| $\alpha$ / °   | 90.00   | 90.00   | 90.00  | 90.00   |
| $\beta$ / °  | 108.3643(12)  | 90.00   | 90.00  | 90.00   |
| $\gamma$ / °   | 90.00   | 90.00   | 90.00  | 90.00   |
| <i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>   | 27429.5(14), 8  | 6955.0(6), 2  | 27139(2), 8  | 7584.9(13), 2   |
| <i>D<sub>c</sub></i> /Mg m <sup>-3</sup>   | 1.407   | 1.408   | 1.399  | 1.129   |
| Absorption coefficient/ mm <sup>-1</sup>   | 1.135   | 0.921   | 0.949  | 0.848   |
| Crystal size/ mm <sup>3</sup>  |   | 0.50 × 0.20 × 0.20  |  | 0.20 × 0.17 × 0.16  |
| $\theta$ range for data collection/ °  | 1.14 – 27.46  | 1.63 – 25.00  | 1.11 – 20.05   | 1.04 – 25.00  |
| Reflection collected   | 87419   | 26669   | 81416  | 22288   |
| Independent reflections  | 29381 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0531)   | 6148 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0576)  | 22745 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0779)  | 3353 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0683)  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | 0.1657, 0.4803  | 0.0663, 0.1837  | 0.1779, 0.4939   | 0.0989, 0.2850  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)                            | 0.2262, 0.5164  | 0.1129, 0.2204  | 0.3864, 0.6240   | 0.1554, 0.3069  |
| GOF  | 2.031   | 1.000   | 2.413  | 1.136   |

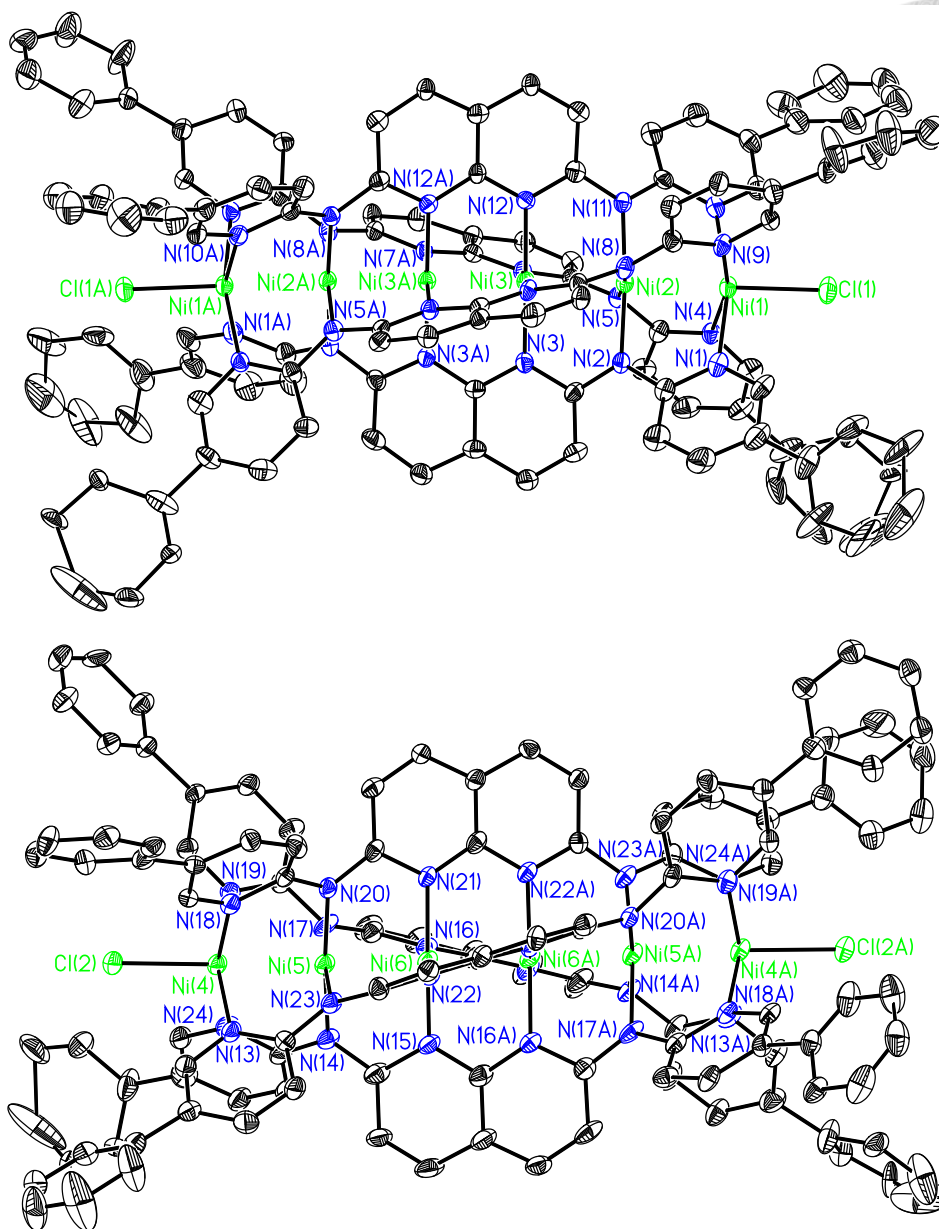


Figure 3-2. ORTEP views of two independent molecular structures in crystallography of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**1**). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and  $\text{PF}_6^-$  are omitted for clarity.

$[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**1**)為單斜晶系 (monoclinic)，空間群為  $C2/c$ ，主要解兩個一半的分子，且皆落在  $C_2$  軸上，因此 Z 值為 8，即單位晶格內共有 8 個  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  分子 (Table 3-1、Figure 3-2)。 $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (**2**)為四方晶系 (tetragonal)，空間群為

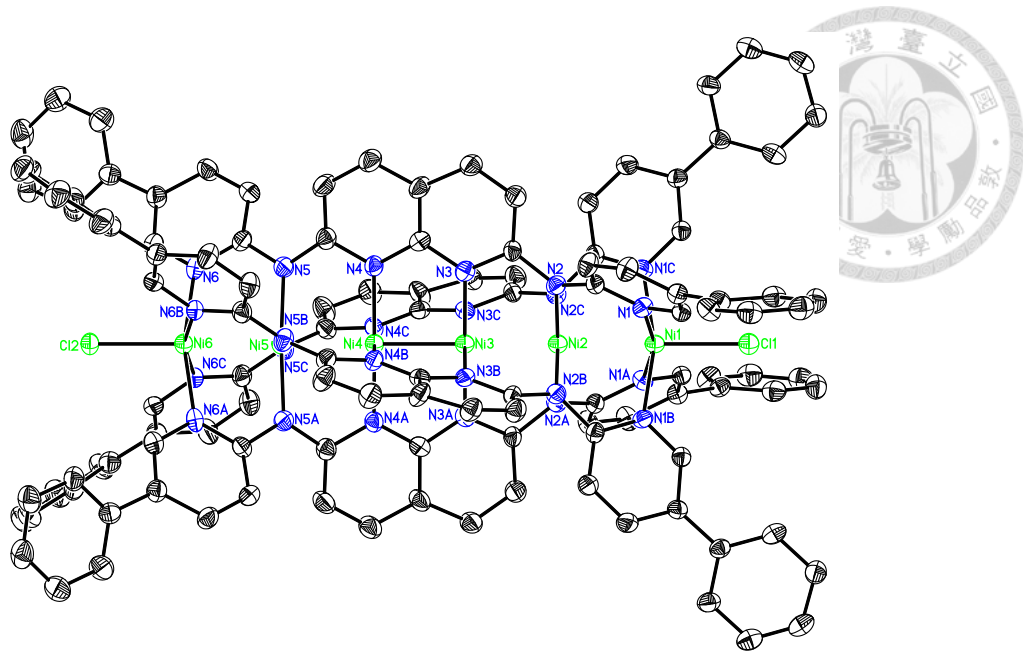


Figure 3-3. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (**2**). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and  $\text{PF}_6^-$  are omitted for clarity.

$P4nc$ ，主要解一個  $1/4$  個分子，且落在  $C_4$  軸上，因此  $Z$  值為 2，即單位晶格內共有 2 個  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  分子 (Table 3-1、Figure 3-3)。

$[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**) 為斜方晶系 (orthorhombic)，空間群為  $Pccn$ ，主要解兩個一半的分子，且皆落在  $C_2$  軸上，因此  $Z$  值為 8，即單位晶格內共有 8 個  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  分子 (Table 3-1、Figure 3-4)。 $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**) 為四方晶系 (tetragonal)，空間群為  $P4/nnc$ ，主要解一個  $1/8$  個分子，且落在  $D_4$  軸上，因此  $Z$  值為 2，即單位晶格內共有 2 個  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  分子 (Table 3-1、Figure 3-5)。其他相關之晶體數據資料詳列於附錄中。

仔細分析相關鍵長 (Table 3-2)， $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  距離，由外而內 complex **1**



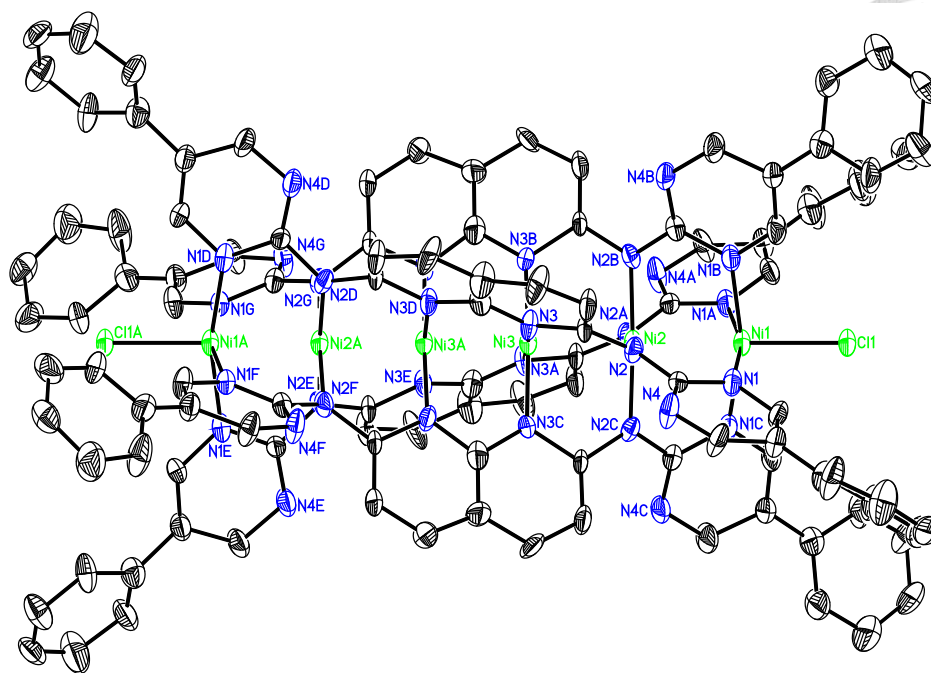


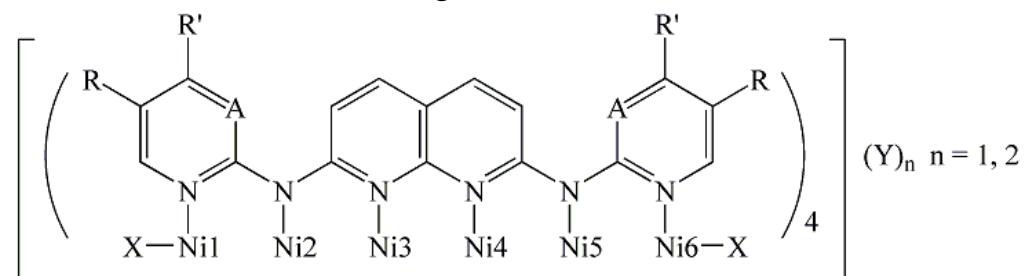
Figure 3-5. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and  $\text{PF}_6^-$  are omitted for clarity.

是 2.402(2)、2.300(2)、2.289(3) Å。雖然短於凡得瓦半徑的和，但因二價鎳離子比較傾向於 square planar 的配位構形，且經由以前文獻報導得知，其  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  是沒有鍵的存在，而導致  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  距離縮短的原因可歸咎於四配基的螺旋結構。Complex **2** 的  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  距離由左至右依序為 2.420(2)、2.316(2)、2.243(2)、2.310(2)、2.408(2) Å，較特別的地方在於中間的  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  縮短了約 0.05 Å，主要是還原一個電子後， $\text{Ni-Ni}$  形成鍵結，其 bond order 為 0.5。

在  $\text{Ni-N}$  鍵長的討論部分，分為末端五配位 square pyramidal 的  $\text{Ni}$  與中間四配位 square planar 的  $\text{Ni}$  兩個部分。末端  $\text{Ni}$  的  $\text{Ni-N}_{\text{py}}$  平均鍵長，在 complexes **1-4** 分別為 2.105(11) 和 2.087(12) Å、2.098(5)



Table 3-2. Average bond distances (Å) and torsion angles (°) for **1-4**.



| Compound  | bond distance (Å) <sup>a</sup> |            |            |            |                     |                     |                     |           | $\varphi$ (°) <sup>b</sup> | ref. |
|---|--------------------------------|------------|------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------|----------------------------|------|
|   | Ni1-X <sub>av</sub>            | Ni1-Ni2    | Ni2-Ni3    | Ni3-Ni4    | Ni1-N <sub>av</sub> | Ni2-N <sub>av</sub> | Ni3-N <sub>av</sub> | Ni1...Ni6 |                            |      |
| [Ni <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>1</b> )    | 2.330(3)                       | 2.410(2)   | 2.305(2)   | 2.293(3)   | 2.096(12)           | 1.905(11)           | 1.908(10)           | 11.72     | 15.36                      |      |
| [Ni <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                  | 2.318(3)                       | 2.410(2)   | 2.304(2)   | 2.281(2)   | 2.117(8)            | 1.902(8)            | 1.903(8)            | 11.71     | 15.34                      | 18b  |
| [Ni <sub>6</sub> (bmpany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](Cl) <sub>2</sub>                                 | 2.345(7)                       | 2.425(3)   | 2.313(3)   | 2.295(3)   | 2.108(7)            | 1.913(7)            | 1.899(7)            | 11.77     |                            | 23   |
| [Ni <sub>6</sub> (bphpmay) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4</b> )     | 2.316(4)                       | 2.402(2)   | 2.300(2)   | 2.289(3)   | 2.074(7)            | 1.907(7)            | 1.884(7)            | 11.69     | 16.40                      |      |
| [Ni <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) ( <b>2</b> )                 | 2.334(3)                       | 2.414(2)   | 2.313(2)   | 2.243(2)   | 2.093(6)            | 1.915(5)            | 1.986(5)            | 11.70     | 12.93                      |      |
| [Ni <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )                                | 2.336(5)                       | 2.411(3)   | 2.285(3)   | 2.201(3)   | 2.101(7)            | 1.920(6)            | 2.009(6)            | 11.59     | 14.66                      | 18b  |
| [Ni <sub>6</sub> (bmpany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](Cl)  | 2.307(3)                       | 2.409(2)   | 2.289(17)  | 2.2206(17) | 2.081(13)           | 1.923(10)           | 2.008(9)            | 11.62     | 13.79                      | 22   |
| [Ni <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3</b> ) | 2.04(3)                        | 2.399(5)   | 2.310(5)   | 2.291(6)   | 2.10(2)             | 1.893(19)           | 1.904(19)           | 11.71     | 14.67                      |      |
| [Ni <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>               | 2.020(6)                       | 2.4026(11) | 2.3140(10) | 2.2954(14) | 2.104(15)           | 1.900(10)           | 1.906(11)           | 11.73     | 13.61                      | 18b  |
| [Ni <sub>6</sub> (bmpany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                | 2.063                          | 2.4040(9)  | 2.3063(9)  | 2.2748(12) | 2.080(5)            | 1.885(8)            | 1.916(9)            | 11.69     | 15.15                      | 22   |
| [Ni <sub>6</sub> (bmpany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )                             | 2.009(8)                       | 2.407(1)   | 2.298(1)   | 2.221(2)   | 2.081(7)            | 1.917(7)            | 2.011(7)            | 11.63     |                            | 23   |

<sup>a</sup> D<sub>4</sub> symmetry is used to calculate averaged bond distances and torsion angles in this table without considering axial ligands (X) and counter anions (Y). i.e. Ni1 is equivalent to Ni6, Ni2 is equivalent to Ni5 and Ni3 is equivalent to Ni4, respectively.

<sup>b</sup> averaged torsion angle  $\varphi$  is calculated only for N-Ni3-Ni4-N.



和 2.088(6) Å、2.10(2) 和 2.09(2) Å、2.074(7) Å，從文獻來看，皆屬於 high-spin state 的電子組態( $S = 1$ )。而內部的 Ni-N<sub>amido</sub> 平均鍵長，除了 **2** 的 Ni-N<sub>ny</sub> 鍵長落在 1.981-1.990 Å，其餘鍵長落在 1.874-1.933 Å，1.9 Å 左右的鍵長，是屬於 low-spin state 的電子組態，與其 square planar 的構形皆為 low-spin 相符。而 **2** 的鍵長較長，主要原因是萘啶單元的 Ni<sub>2</sub> 還原一個電子為 Ni<sub>2</sub><sup>3+</sup>，且此電子落在 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 軌域，屬於反鍵結軌域，因此鍵長變長，而電子的未定域化，快速的移動在 Ni<sub>2</sub> 單元之間，所以 Ni-N<sub>ny</sub> 鍵長落在末端 Ni-N<sub>py</sub> 平均鍵長與 Ni-N<sub>amido</sub> 平均鍵長之間。

### 3-2.2 磁性的探討

一般而言，磁性的表現，依據電子組態的不同，可以分成五種

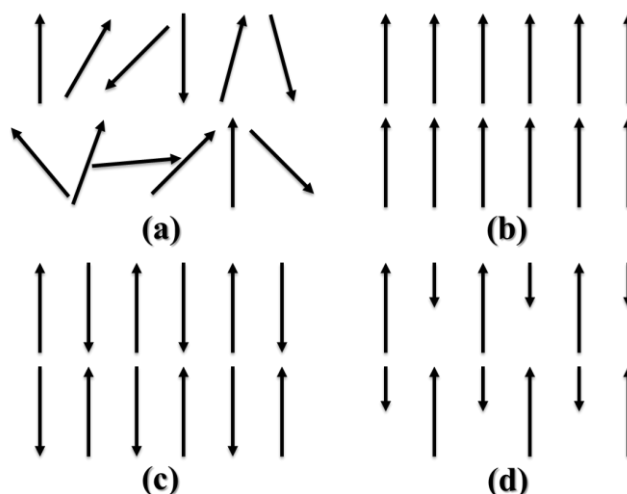


Figure 3-6. (a) paramagnetism (b) ferromagnetism (c) antiferromagnetism (d) ferrimagnetism.

Table 3-3. The conditions of magnetic measurements and data analyses.

量測儀器：超導量子干涉磁量儀 (SQUID)

測量條件：外加磁場(H)：2000 Gauss

溫度範圍(T)：2 ~ 300 K

數據處理： $\chi_m = (\chi_w \times M_w) / (H \times W_t)$

$\chi_m$ ：未經校正的莫耳磁化率， $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (or  $\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\chi_w$ ：磁化量， $\text{gauss} \cdot \text{cm}^3$

H：外加磁場強度，gauss

$M_w$ ：分子量，g/mol

$W_t$ ：樣品質量，g

$$\chi_M = \chi_m - \chi_{\text{dia}}$$

$\chi_M$ ：經逆磁校正的莫耳磁化率

$\chi_{\text{dia}}$ ：逆磁校正值，由 Table 3-4 Pascal constant 計算

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \times (\chi_M \times T)^{1/2}$$

$\mu_{\text{eff}}$ ：有效磁矩，B.M. or  $\mu_B$

T：溫度，K

$$\mu^2 = \Sigma n(n+2) \quad \leftarrow \text{僅考慮電子自旋時的有效磁矩}$$

類型 (Figure 3-6)：逆磁性 (diamagnetism)、順磁性 (paramagnetism)、鐵磁性 (ferromagnetism)、反鐵磁性 (antiferromagnetism)、亞鐵磁性 (ferrimagnetism)。逆磁性的物質，不具有未成對電子，因此不在此討

論範圍。

實驗測量範圍為 2~300 K，以升溫方式做測量，在 2~50 K 是以每 2 K 取一個點，50~300 K 是以每 5 K 取一個點，數據處理的方式如 Table 3-3 所示。一般原子或離子的內層軌域所含有的成對電子，亦會造成小量的逆磁距，因此磁性物質測得的磁性結果必須經過這部份所造成的現象做校正，也就是所謂的逆磁校正，而校正係數在 Table 3-3 稱之 Pascal's constants。

Table 3-4. Pascal's constants.

| Atoms, $\chi_A$              |  | Bonds, $\chi_B$  |  |      |  |
|------------------------------|--|------------------|--|------|--|
| Atom                         | $\chi_A (\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | Atom             | $\chi_A (\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | Bond | $\chi_B (\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
| H                            | -2.93  | F                | -6.3   | C=C  | +5.5   |
| C                            | -6.00  | Cl               | -20.1  | C=C  | +0.8   |
| C(aromatic)                  | -6.24  | Br               | -30.6  | C=N  | +8.2   |
| N                            | -5.57  | I                | -44.6  | C=N  | +0.8   |
| N(aromatic)                  | -4.61  | Mg <sup>2+</sup> | -5.0   | N=N  | +1.8   |
| N(monamide)                  | -1.54  | Zn <sup>2+</sup> | -15.0  | N=O  | +1.7   |
| N(diamide, imide)            | -2.11  | Pb <sup>2+</sup> | -32.0  | C=O  | +6.3   |
| O                            | -4.61  | Ca <sup>2+</sup> | -10.4  |      |  |
| O <sub>2</sub> (carboxylate) | -7.95  | Fe <sup>2+</sup> | -12.8  |      |  |
| S                            | -15.00   | Cu <sup>2+</sup> | -12.8  |      |  |
| P                            | -26.30   | Co <sup>2+</sup> | -12.8  |      |  |
|                              |  | Ni <sup>2+</sup> | -12.8  |      |  |

經由磁性量測與數據的處理，可以得到兩種關係圖：溫度對莫耳磁化率 (molar magnetic susceptibility,  $\chi_M$ ) 的關係圖和溫度對有效磁矩 (magnetic moments,  $\mu_{\text{eff}}$ ) 的關係圖。從溫度對莫耳磁化率的關

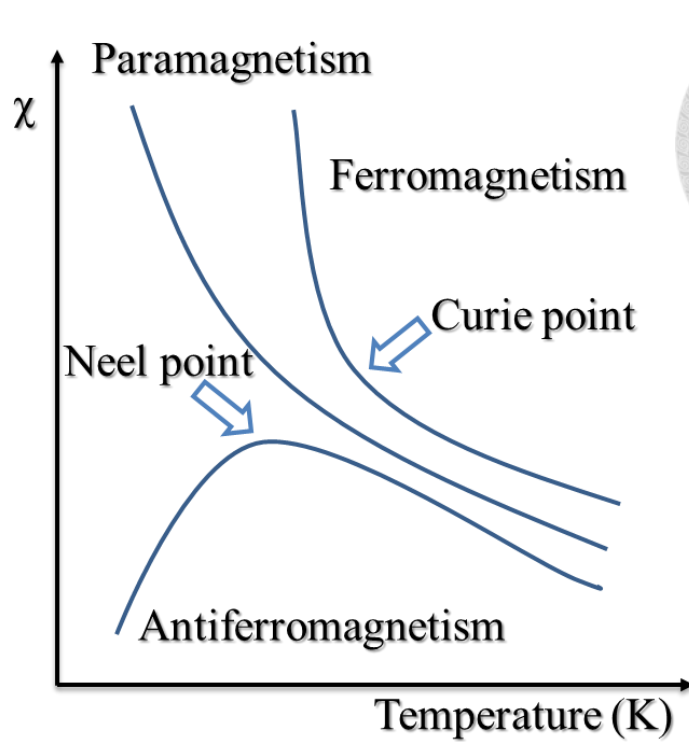


Figure 3-7. Magnetic behavior of paramagnetism, ferromagnetism and antiferromagnetism from the plot of  $\chi$  vs. T.

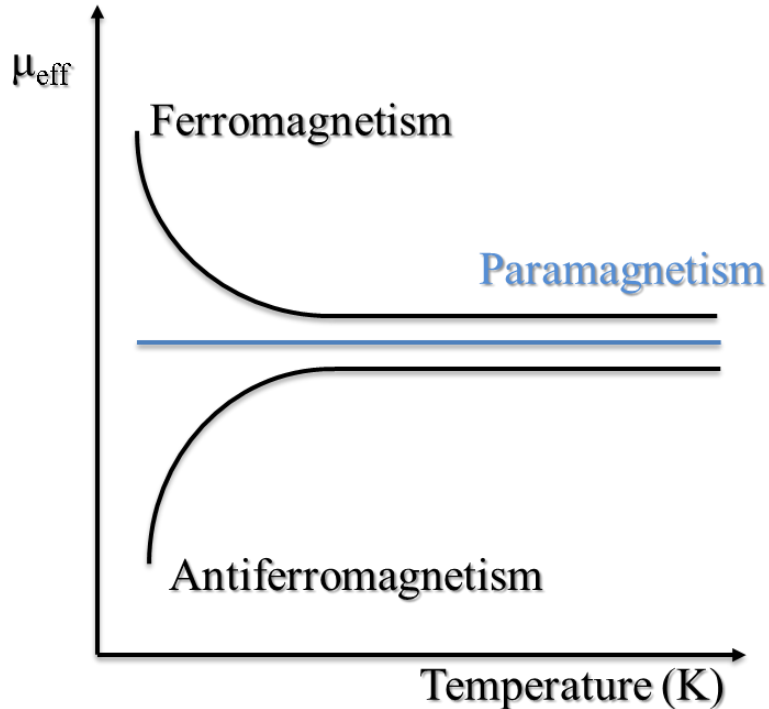
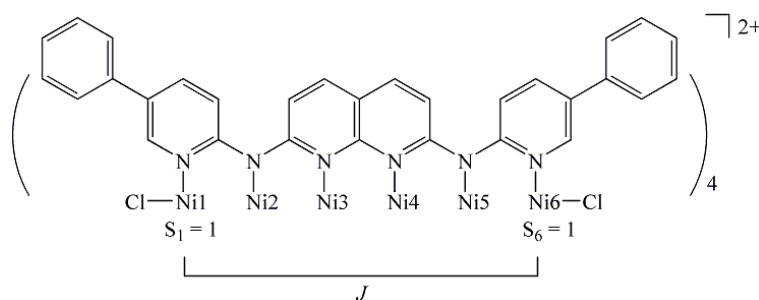


Figure 3-8. Magnetic behavior of paramagnetism, ferromagnetism and antiferromagnetism from the plot of  $\mu_{\text{eff}}$  vs. T.

係圖中 (Figure 3-7), 可以判斷溫度對化合物的磁化量是否會有影響, 進而判斷化合物是否具有順磁性、逆磁性、鐵磁性或反鐵磁性。從溫度對有效磁矩的關係圖中 (Figure 3-8), 可以得到常溫下化合物的有效磁矩, 假設沒有軌域角動量的貢獻, 只考慮純自旋 (spin-only) 之有效磁矩, 即可利用理論公式, 推算出化合物具有之未成對電子數, 並推論其結果與晶體結構或其電子組態是否相符。

根據 X-ray 單晶結構鑑定結果, 在直線六核鎳金屬串  $[\text{Ni}_6(\text{L})_4\text{Cl}_2]^{n+}$  ( $\text{L} = \text{bphpyany}^{2-}$  and  $\text{bphpmany}^{2-}$ ) 的系統中,  $n = 2$  的部分, 共有兩種自旋態。末端的  $\text{Ni}^{2+}$  是屬於高自旋  $S_1 = S_6 = 1$  的電子組態, 而中間的  $\text{Ni}^{2+}$  因為都是 4 配位 square-planar 的幾何構型, 因此是屬於  $S_2 = S_3 = S_4 = S_5 = 0$  的電子組態。



此時若僅考慮分子內的作用力, 則此二價陽離子的六核鎳金屬串的磁性表現, 可以簡單的以自旋態皆為  $S = 1$  的雙核自旋中心系統來擬合, 根據 Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) 的 Hamiltonian 模型<sup>24</sup>, 可將 Hamiltonian 函數表示為  $H = -J\hat{S}_1\hat{S}_6$ 。最後我們可以得到理論莫耳磁化率  $\chi_M$  方程式如下:



$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \times \frac{2e^{\frac{J}{kT}} + 10e^{\frac{3J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}}$$

$N$ : Avogadro's number

$g$ : g-factor

$\beta$ : the Bohr magneton of the electron

$k$ : Boltzmann constant

$T$ : the temperature in Kelvin

由於直線型六核鎳金屬串錯化合物在低溫時仍有磁感受性，並考慮不純物的因素，故修正莫耳磁化率的方程式為：

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{k(T-\theta)} \times \frac{e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}} \times (1-\rho) + \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \times \rho + \chi_{TIP}$$

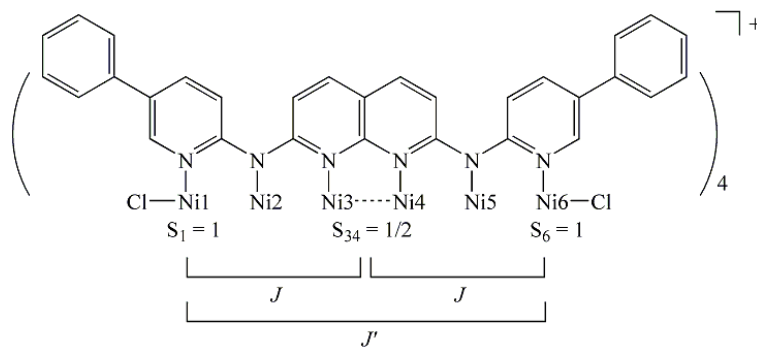
$\theta$ : the Weiss constant

$\rho$ : 具有  $S = 1$  的單獨順磁物質之相對含量

$\chi_{TIP}$ : Temperature Independent Paramagnetism

在  $[\text{Ni}_6(\text{L})_4\text{Cl}_2]^{n+}$  ( $\text{L} = \text{bphpyany}^{2-}$  and  $\text{bphpmany}^{2-}$ ) 的系統中， $n = 1$

的部分，共有三種自旋態。末端的  $\text{Ni}^{2+}$  是屬於高自旋  $S_1 = S_6 = 1$  的電子組態，而中間的萘啶單元  $\text{Ni}_2^{3+}$ ，是屬於一個混價的單元，因此我們可以定其自旋態為  $S_{34} = 1/2$ ，其餘兩個  $\text{Ni}^{2+}$  皆為 4 配位 square-planar 的幾何構型，因此是屬於  $S_2 = S_5 = 0$  的電子組態。





此時若僅考慮分子內作用力，則此一價陽離子的六核鎳金屬串的磁性表現，可以線型三核自旋中心系統來擬合，根據 Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) 的 Hamiltonian 模型，可將 Hamiltonian 函數表示為  $H = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_{34} + \hat{S}_6\hat{S}_{34}) - 2J'(\hat{S}_1\hat{S}_6)$ ，若忽略直線型金屬串兩端高自旋  $Ni^{2+}$  的自旋耦合作用，假定  $J' = 0$ ，則最後我們可以得到簡化後的理論莫耳磁化率  $\chi_M$  方程式如下：

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \times \frac{10 + e^{\frac{J}{kT}} + e^{\frac{3J}{kT}} + 10e^{\frac{4J}{kT}} + 35e^{\frac{5J}{kT}}}{2 + e^{\frac{J}{kT}} + e^{\frac{3J}{kT}} + 2e^{\frac{4J}{kT}} + 3e^{\frac{5J}{kT}}}$$

$N$ : Avogadro's number

$g$ : g-factor

$\beta$ : the Bohr magneton of the electron

$k$ : Boltzmann constant

$T$ : the temperature in Kelvin

由於直線型六核鎳金屬串錯化合物在低溫時仍有磁感受性，並考慮不純物的因素，故修正莫耳磁化率的方程式為：

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4k(T-\theta)} \times \frac{10 + e^{\frac{J}{kT}} + e^{\frac{3J}{kT}} + 10e^{\frac{4J}{kT}} + 35e^{\frac{5J}{kT}}}{2 + e^{\frac{J}{kT}} + e^{\frac{3J}{kT}} + 2e^{\frac{4J}{kT}} + 3e^{\frac{5J}{kT}}} \times (1-\rho) + \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \times \rho + \chi_{TIP}$$

$\theta$ : the Weiss constant

$\rho$ : 具有  $S = 1$  的單獨順磁物質之相對含量

$\chi_{TIP}$ : Temperature Independent Paramagnetism

### (1) $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$ (1)

$[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (1) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中

(Figure 3-9)，當溫度降低時， $\chi_M$  亦會隨之上升，到達 14 K 時為最大

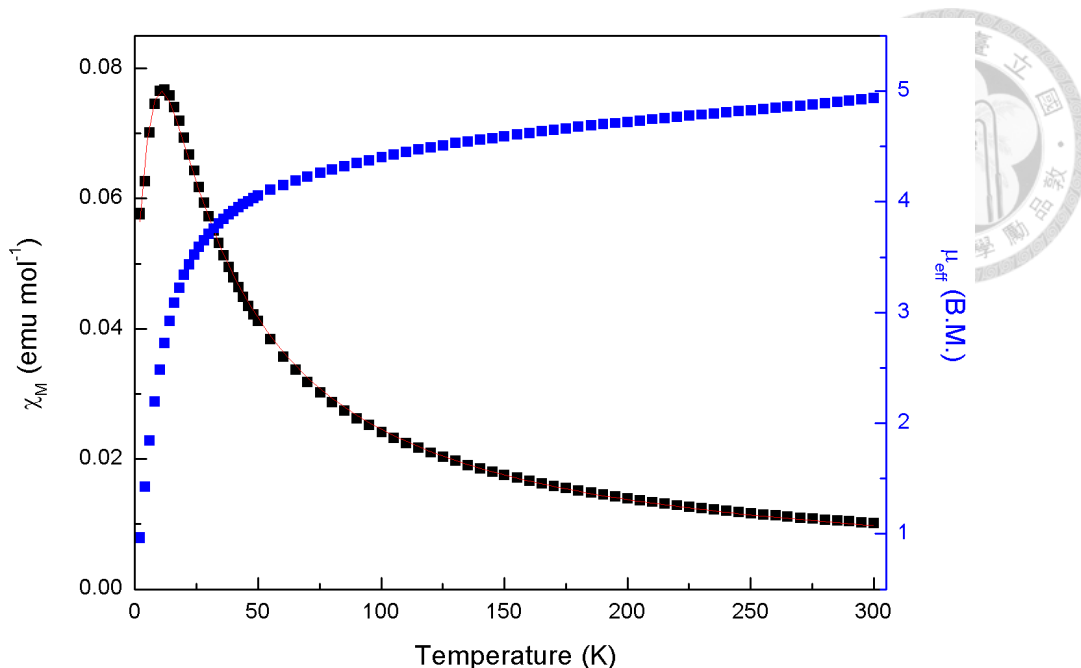


Figure 3-9. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **1** and the simulated line of  $\chi_M$  (—) for complex **1**.

值，過了 14 K 後， $\chi_M$  隨著溫度下降而下降，由此可知此化合物為反鐵磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $3.84 \mu_B$ ，之後隨著溫度下降，有效磁矩幾乎呈現水平狀態，到了 55 K 之後，有效磁矩會急速下降，在溫度達到 2 K 時其有效磁矩為  $0.78 \mu_B$ 。由結構鍵長分析可推測得知其電子組態為  $S_1 = S_6 = 1$ 、 $S_2 = S_3 = S_4 = S_5 = 0$ ，實驗值在 300 K 時，與其純自旋理論磁矩  $4.00 \mu_B$  相近，由此可知結構與磁性量測後的結果相符。隨著溫度降低，其反鐵磁性愈強，因此有效磁矩會下降至趨近於 0。

我們將量測結果的  $\chi_M$  值經由先前介紹的公式做擬合，最後可以得到  $J = -4.2(1)$ 、 $g = 1.608(3)$ 、 $\theta = -3.0(3)$ 、 $\rho = 0.1286(7)$ 、 $\chi_{\text{TIP}} = 0.00164(7)$ ，從擬合的結果，我們可以推測其  $\mu_{\text{eff}}$  值偏高，是因為順



磁不純物的含量佔 12%，導致其數值偏高。 $J$  值與已發表的  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  ( $J = -5.1 \text{ cm}^{-1}$ )、 $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  ( $J = -5 \text{ cm}^{-1}$ ) 相當。 $g$  值部分則偏小。因為順磁不純物的比例偏高，使得擬合的數據並不可靠。

## (2) $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$ (**2**)

$[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (**2**) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 3-10)，當溫度降低時， $\chi_M$  亦會隨之上升，隨著溫度降到 4 K 時，依然沒有出現反曲的現象，由此可以推測，此化合物可能為弱反鐵磁性物質或順磁性物質，由結構上的推測可預估為順磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $4.91 \mu_B$ ，之後隨著溫度下降，有效磁矩緩慢下降，到了約 50 K 之後，有效磁矩

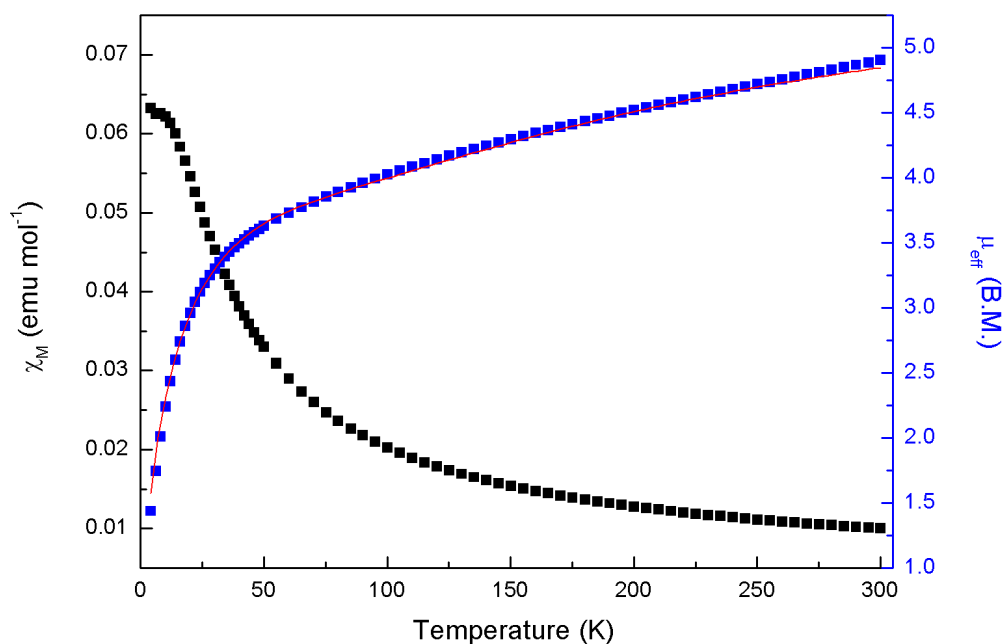


Figure 3-10. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **2** and the simulated line of  $\mu_{\text{eff}}$  (—) for complex **2**.

會急速下降，在溫度達到 4 K 時其有效磁矩為  $1.44 \mu_B$ 。由結構與鍵長分析可知其電子組態為  $S_1 = S_6 = 1$ 、 $S_2 = S_5 = 0$ 、 $S_{34} = 1/2$ ，實驗值在 300 K 時，略高於純自旋理論磁矩  $4.36 \mu_B$ ，因此可知結構與磁性量測後的結果相符。隨著溫度降低，因反鐵磁的作用愈強，因此有效磁矩會隨著溫度而下降。

我們將量測結果的  $\mu_{\text{eff}}$  值經由先前介紹的公式做擬合，最後可以得到  $J = -54(2)$ 、 $g = 2.57(4)$ 、 $\theta = -37(2)$ 、 $\rho = 0.00(1)$ 、 $\chi_{\text{TIP}} = 0.0004(3)$ ，從擬合的結果來看， $J$  值與已發表的  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{Cl}_2]^+$  ( $J = -61 \text{ cm}^{-1}$ 、 $g = 2.32$ )、 $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4\text{Cl}_2]^+$  ( $J = -46.64 \text{ cm}^{-1}$ 、 $g = 2.37$ ) 相當。 $g$  值部分則略高。整個結果顯示，與我們預測的  $S_1 = S_6 = 1$ 、 $S_{34} = 1/2$  電子組態相符。

### (3) $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ (4)

$[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (4) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 3-11)，當溫度降低時， $\chi_M$  亦會隨之上升，到達 10 K 時為最大值，過了 10 K 後， $\chi_M$  隨著溫度下降而下降，由此可知此化合物為反鐵磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $5.09 \mu_B$ ，之後隨著溫度下降，有效磁矩緩慢下降，到了約 50 K 之後，有效磁矩會急速下降，在溫度達到 2 K 時其有效磁矩為  $0.97 \mu_B$ 。由結構與鍵長分析可知其電子組態為  $S_1 = S_6 = 1$ 、 $S_2 = S_3 = S_4 = S_5 =$

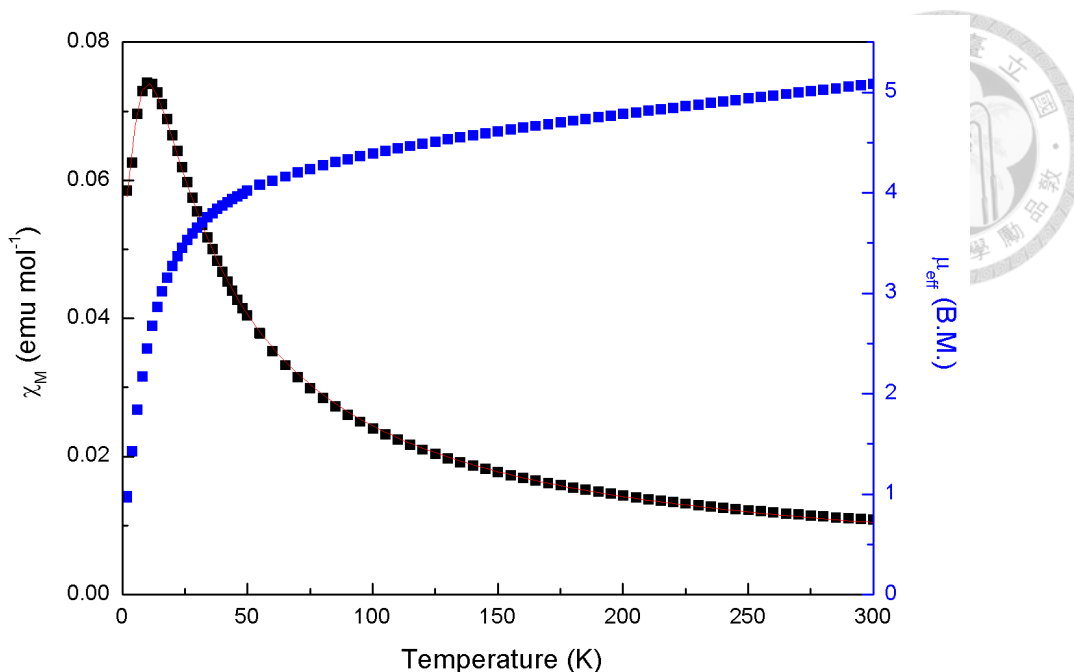


Figure 3-11. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **4** and the simulated line of  $\chi_M$  (—) for complex **4**.

0，實驗值在 300 K 時，大於純自旋理論磁矩  $4.00 \mu_B$ ，由結構看來，應該要與  $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  或  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**1**) 相似。因此之後要重新量測，或找尋使其有效磁矩變高的原因。

我們將量測結果的  $\chi_M$  值經由先前介紹的公式做擬合，最後可以得到  $J = -4.57(6)$ 、 $g = 1.572(2)$ 、 $\theta = -2.0(1)$ 、 $\rho = 0.1370(5)$ 、 $\chi_{\text{TIP}} = 0.00268(5)$ ，從擬合的結果，我們可以推測其  $\mu_{\text{eff}}$  值偏高，是因為順磁不純物的含量佔了 13%，導致其數值偏高。 $J$  值與已發表的  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  ( $J = -5.1 \text{ cm}^{-1}$ )、 $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  ( $J = -5 \text{ cm}^{-1}$ ) 相當。 $g$  值部分則偏小。因為順磁不純物的比例偏高，使得擬合的數據並不可靠。

(4)  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (5)

$[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (5) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 3-12)，當溫度降低時， $\chi_M$  亦會隨之上升，到達 4 K 時值為  $0.21 \text{ emu mol}^{-1}$ ，由上述經驗可知此化合物為弱反鐵磁性物質或順磁性物質，由結構上的推測可預估為順磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $5.51 \mu_B$ ，之後隨著溫度下降，有效磁矩緩慢下降，18~12 K 有一個小平台，過了 12 K 之後，有效磁矩會急速下降，在溫度達到 4 K 時其有效磁矩為  $2.57 \mu_B$ 。如果由以往的經驗推測其電子組態為  $S_1 = S_6 = 1$ 、 $S_2 = S_5 = 0$ 、 $S_{34} = 1/2$ ，實驗值在 300 K 時，遠高於純自旋理論磁矩  $4.36 \mu_B$ 。但我們從文獻上可以發現， $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Cl}_2]^+$  中<sup>25</sup>， $\text{Ni}_2^{3+}$  的單元為  $S = 3/2$ ，因此，如果我們用  $S_1 = S_6 = 1$ 、 $S_2 = S_5 = 0$ 、 $S_{34} = 3/2$  的電子組態來計算其純自旋理論

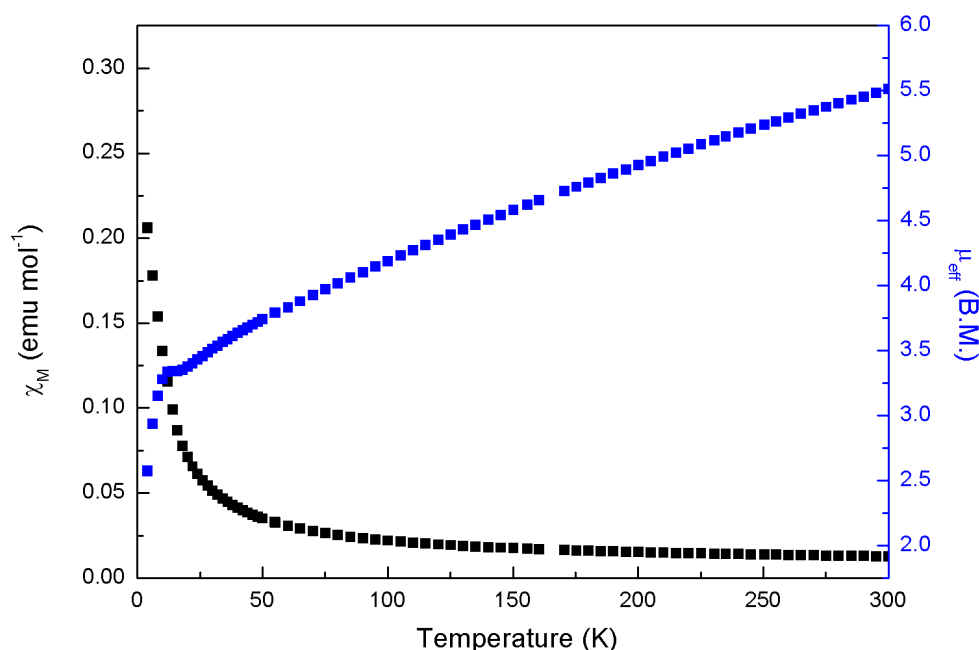


Figure 3-12. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex 5.

磁矩，值為  $5.57 \mu_B$ ，會與我們的實驗值較為相符，但這個部分還有待其他實驗來證明。



在化合物 **1** 和 **4** 這類直線型多核鎳金屬串錯合物，在結構上，所有的  $Ni^{2+}$  皆屬於  $d^8$  的電子組態，而位於金屬串末端的  $Ni^{2+}$  是屬於高自旋電子組態，因此具有兩個未成對電子 ( $S = 1$ )，另外中間的  $Ni^{2+}$  是屬於低自旋電子組態，所以不具有未成對電子 ( $S = 0$ )。兩端未成對電子的相互作用可以考慮為偶極矩之作用力 (dipole interaction)，可將 Hamiltonian 表示如下：

$$\mathbf{H} = g\beta H - (S_1 + S_2) + g^2\beta^2 \left[ \frac{(S_1 - S_2)}{r^3} - \frac{3(S_1 - r)(S_2 - r)}{r^5} \right]$$

因為金屬串錯合物為直線型結構，所以兩端未成對電子呈  $180^\circ$ ，所以  $(S_1 \cdot r) = 0$ ， $(S_2 \cdot r) = 0$  可得方程式如下：

$$\mathbf{H} = g\beta H - (S_1 + S_2) + g^2\beta^2 \left[ \frac{(S_1 - S_2)}{r^3} \right] = -2\sum J_{ij} S_i \cdot S_j$$

$-J \propto r^{-3}$

由理論公式的推導，可知直線型鎳金屬串錯合物兩端未成對電子間的自旋耦合常數 ( $-J$ ) 和其距離三次方的倒數 ( $r^{-3}$ ) 成正比，意即金屬串錯合物長度愈短，其反鐵磁作用力愈大，反之，距離愈長，其反鐵磁作用力愈小。所以，我們將已發表於文獻的鎳金屬串錯合物 (Table 3-5)，三核到十核的自旋耦合常數與其距離的三次方倒數作圖 (Figure 3-13)，由圖中的趨勢可以看出，結果與我們的推論大致相符，其回歸線的  $R^2$  值為 0.97019。如果我們將軸向配基的因素考慮進去，細分為含有相同軸向配基的化合物， $Cl^-$  與  $NCS^-$  兩類 ( $NCS^-$  部分除去

[Ni<sub>3</sub>(mpta)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]與[Ni<sub>3</sub>(dzp)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]，可以發現斜率雖有些許不同，但其回歸線的 R<sup>2</sup> 值 (0.99316、0.99423) 更趨近於 1。我們發現軸向配基會影響其 *J* 的大小，不單單因為兩磁性中心的距離變長而變小 (*J*)，所以當我們除去配基的影響時，就可以得到較佳的線性回歸線。

Table 3-5. The magnetic coupling coefficient (*-J*) and the distance between the magnetic centers (*S* = 1) of linear multinuclear Ni(II) metal-string complexes.

| Compound   | <i>-J</i> (cm <sup>-1</sup> ) | Ni···Ni (Å) | ref. | Compound  | <i>-J</i> (cm <sup>-1</sup> ) | Ni···Ni (Å) | ref. |
|--|-------------------------------|-------------|------|---|-------------------------------|-------------|------|
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                                       | 123                           | 4.86        | 26   | [Ni <sub>5</sub> (tpda) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                    | 8.27                          | 9.382       | 33   |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]  | 99                            | 4.86        | 14   | [Ni <sub>5</sub> (tpda) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                    | 16.77                         | 9.382       | 19c  |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]  | 108                           | 4.833       | 27   | [Ni <sub>5</sub> (tpda) <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ]                  | 6.4                           | 9.392       | 33   |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]  | 109.1                         | 4.847       | 19a  | [Ni <sub>5</sub> (tpda) <sub>4</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]     | 8.17                          | 9.354       | 33   |
| [Ni <sub>3</sub> (depa) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]   | 108.75                        | 4.865       | 19a  | [Ni <sub>5</sub> (tpda) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                 | 9.24                          | 9.33        | 33   |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>          | 133.8                         | 4.747       | 19a  | [Ni <sub>5</sub> (tpda) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]  | 9.7                           | 9.274       | 33   |
| [Ni <sub>3</sub> (depa) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>         | 118.3                         | 4.83        | 19a  | [Ni <sub>5</sub> (etpda) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                   | 17.2                          | 9.38        | 19c  |
| [Ni <sub>3</sub> (mpta) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                                      | 91                            | 4.942       | 28   | [Ni <sub>5</sub> (dmpzda) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]               | 13.55                         | 9.356       | 34   |
| [Ni <sub>3</sub> (mpta) <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ]                                       | 79                            | 5.04        | 28   | [Ni <sub>5</sub> (dmpdda) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]               | 15.4                          | 9.347       | 19e  |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ]  | 96.6                          | 4.904       | 29   | [Ni <sub>5</sub> (bna) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>       | 7.93                          | 9.418       | 17a  |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> (NCNCN) <sub>2</sub> ]                                     | 122.95                        | 4.812       | 29   | [Ni <sub>5</sub> (N6-bpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]            | 0.31                          | 11.451      | 35   |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> (CCPh) <sub>2</sub> ]                                      | 81.2                          | 4.939       | 29   | [Ni <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>    | 5                             | 11.707      | 18b  |
| [Ni <sub>3</sub> (dpa) <sub>4</sub> (SPh) <sub>2</sub> ]                                       | 121                           | 4.877       | 30   | [Ni <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> | 5.1                           | 11.729      | 18b  |
| [Ni <sub>3</sub> (dpza) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]   | 100.25                        | 4.885       | 31   | [Ni <sub>6</sub> (bpmany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> | 5                             | 11.695      | 22   |
| [Ni <sub>3</sub> (dpza) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                                      | 109.2                         | 4.881       | 31   | [Ni <sub>7</sub> (teptea) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                  | 3.8                           | 13.81       | 13c  |
| [Ni <sub>3</sub> (dzp) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                                       | 80                            | 4.953       | 11e  | [Ni <sub>7</sub> (pzpz) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                    | 2.12                          | 13.844      | 36   |
| [Ni <sub>4</sub> (tsdpda) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                                       | 40.304                        | 7.09        | 20a  | [Ni <sub>7</sub> (pzpz) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                 | 2.345                         | 13.782      | 36   |
| [Ni <sub>4</sub> (pyany) <sub>2</sub> (tsdpda) <sub>2</sub> Cl(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> | 35.35                         | 7.112       | 32   | [Ni <sub>7</sub> (bnapy) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>     | 0.995                         | 13.9        | 18c  |
| [Ni <sub>4</sub> (pyany) <sub>2</sub> (tsdpda) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]               | 34.4                          | 7.162       | 32   | [Ni <sub>8</sub> (N9-2pm) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>    | 1.66                          | 18.175      | 37   |
| [Ni <sub>10</sub> (bpdpany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>                    | 0.14                          | 22.71       | 39   | [Ni <sub>9</sub> (peptea) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]                  | 1.7                           | 18.24       | 14   |
|  |                               |             |      | [Ni <sub>9</sub> (bnapya) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>    | 0.56                          | 18.27       | 38   |

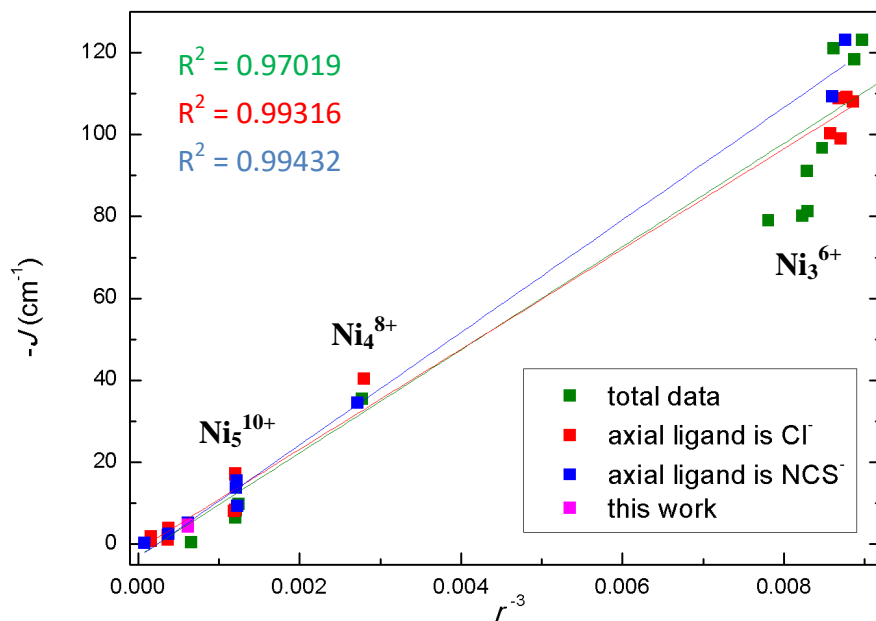


Figure 3-13. Least-squares fit correlating the magnetic coupling coefficient ( $-J$ ) of various linear chains of Ni(II) atoms with the inverse cube of the distance between the magnetic centers ( $r^{-3}$ ).

### 3-2.3 電化學的研究

在電化學研究的部分，我們使用循環伏安法，進行探討。將樣品溶於含有 TBAP 0.1 M 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中，掃描速率以 100 mV/s 的速率做掃描，得到下列圖譜。Figure 3-13 與 3-14，分別是 complexes **1** 與 **4** 的圖譜。接下來就兩個不同配基的鎳金屬串做其電化學的分析。

#### (1) $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**1**)

Figure 3-14 為 complex **1** 的循環伏安法的電化學光譜，由光譜可以得知，總共有 4 組可逆的氧化還原對，其電位分別於  $E_{1/2} = +1.40$ 、 $+1.10$ 、 $-0.26$ 、 $-0.72$  V (vs. Ag/AgCl)。其中兩組為還原電位，兩組為氧化電位。由此結果，我們可以推測其  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  之電化學

反應機制，如 Scheme 3-3。

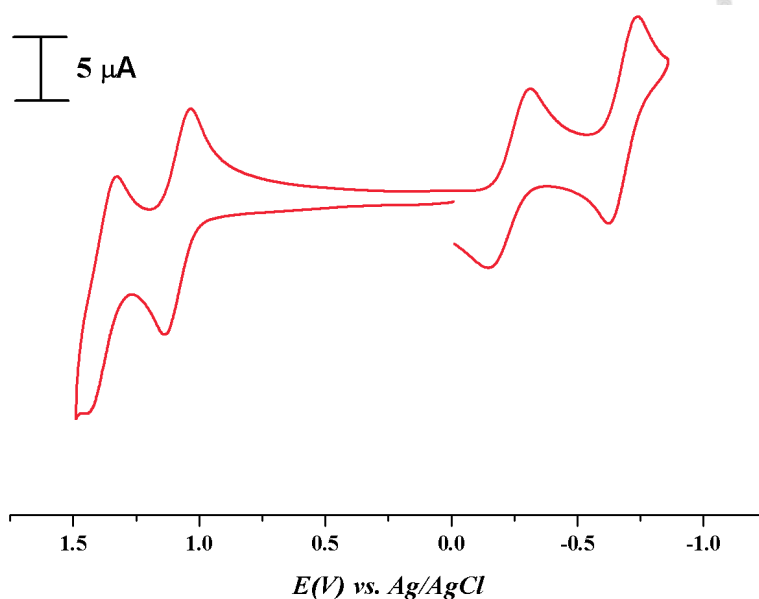
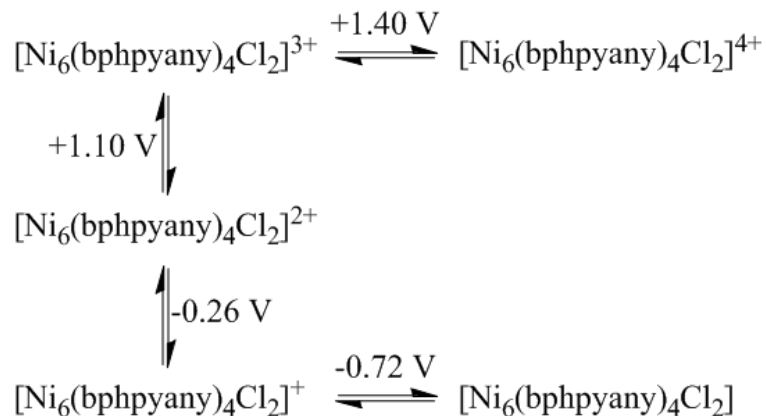


Figure 3-14. The cyclic voltammogram for complex **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate: 100 mV/s.

Scheme 3-3. Proposed redox mechanism of complex **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



(2) [Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**4**)

Figure 3-15 為 complex **4** 的循環伏安法的電化學光譜，由光譜可以得知，總共有 2 組明顯的可逆氧化還原對，其電位分別於 E<sub>1/2</sub> = +1.13、-0.40 V。其中還原電位與氧化電位各一。由此結果，我們可以推測其 [Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 之電化學反應機制，如 Scheme 3-4。



但其氧化還原電位的電流大小不一，推測可能為混合物，之後會重做此實驗進行確認。

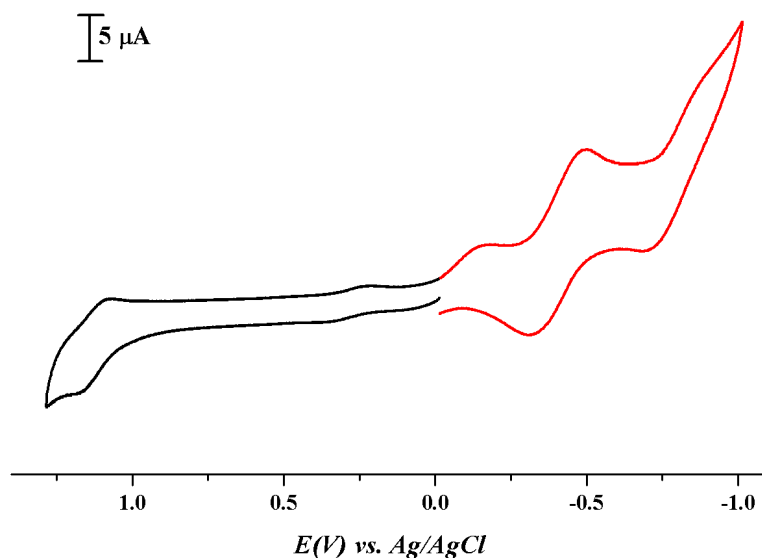
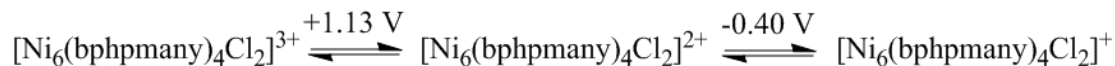


Figure 3-15. The cyclic voltammogram for complex **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate: 100 mV/s.

Scheme 3-4. Proposed redox mechanism of complex **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



由上述的結果與以前的研究成果做比較，整理於 Table 3-6。修飾苯基的  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 、未修飾的  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  與修飾甲基的  $[\text{Ni}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  做比較，修飾苯基後，氧化與還原電位分別位移了 -20、-30、10 mV，可以視為幾乎沒有改變，因此修飾上苯基後，在鎳金屬串的電化學表現上，是沒有明顯的位移。而修飾上甲基後，其位移為 -30、-20、20 mV，與修飾苯基的變化類似，在電化學上都不具微調作用。而在將 pyridyl groups 換作 pyrimidyl groups 後， $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  與  $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  比較可以發現，還原電

Table 3-6. Redox potential of  $[\text{Ni}_4(\text{N}_4\text{-ligand})_4\text{X}_2]^+$  and  $[\text{Ni}_6(\text{N}_6\text{-ligand})_4\text{X}_2]^{2+}$ 

| Complex   | Oxidation       |                 | Reduction       |                 |                 | ref. |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
|   | 2 <sup>nd</sup> | 1 <sup>st</sup> | 1 <sup>st</sup> | 2 <sup>nd</sup> | 3 <sup>rd</sup> |      |
| $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ ( <b>1</b> <sup>2+</sup> ) | +1.40           | +1.10           | -0.26           | -0.72           |                 |      |
| $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$                              |                 | +1.12           | -0.23           | -0.73           |                 | 18b  |
| $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$                           |                 | +1.08           | -0.22           | -0.70           |                 | 18b  |
| $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ ( <b>4</b> <sup>2+</sup> ) |                 | +1.13           | -0.40           |                 |                 |      |
| $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$                              |                 | +0.87           | -0.02           | -0.46           |                 | 22   |
| $[\text{Ni}_6(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$                           |                 | +0.96           | -0.01           | -0.41           |                 | 22   |
| $[\text{Ni}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$                          |                 | +1.09           | -0.25           | -0.71           |                 | 23   |
| (4,0)- $[\text{Ni}_4(\text{pyany})_4(\text{NCS})_2]^+$                        |                 | +0.16           | -0.72           |                 |                 | 40   |
| (4,0)- $[\text{Ni}_4(\text{pzany})_4\text{Cl}_2]^+$                           |                 | +0.28           | -0.42           |                 |                 | 40   |
| (4,0)- $[\text{Ni}_4(\text{mpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$                       |                 | +0.11           | -0.79           |                 |                 | 40   |
| (3,1)- $[\text{Ni}_4(\text{pyany})_4(\text{NCS})_2]^+$                        |                 | -0.02           | -0.59           |                 |                 | 40   |
| (3,1)- $[\text{Ni}_4(\text{pzany})_4\text{Cl}_2]^+$                           |                 | +0.18           | -0.32           |                 |                 | 40   |
| (3,1)- $[\text{Ni}_6(\text{dpdany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$                       |                 | +1.29           | -0.16           | -0.39           | -0.61           | 41   |
| (3,1)- $[\text{Ni}_6(\text{pmpdany})_4\text{Cl}_2]^{2+}$                      |                 | +1.12           | -0.07           | -0.24           | -0.46           | 42   |

位依序位移 210、270 mV，而氧化電位也位移-250 mV，還原與氧化電位皆有明顯的位移。此外，比較以四氮配基合成的鎳金屬串，茶啖吡啶胺(pyany<sup>-</sup>)，以及修飾甲基的 mpyany<sup>-</sup>，還有吡啶換成吡嗪的 pzany<sup>-</sup>三個配基，以(4,0)-form 來說，因為與我的結構較為相似，所以以此來做比較，修飾甲基後氧化電位位移-50 mV，還原電位位移-70 mV，而用吡嗪取代則氧化電位位移 120 mV，還原電位位移 300 mV。由此可推測，如果將我所使用的六氮配基，兩端都用吡嗪取代成 bpzany<sup>2-</sup>，則可以比 bpmany<sup>2-</sup>、bphpmany<sup>2-</sup>更有效率的使還原電位產生正位移。

## 第四章 鈷金屬串之研究

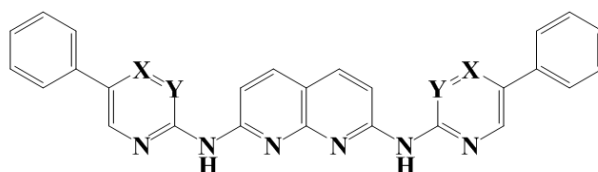


### 4-1 研究概念

由緒論及第三章節的文中可知，茶啞與其衍伸物在 molecular wires 這個領域，是一個很有發展性的一個領域。但從過去的文獻可以得知，純茶啞胺系統目前還沒有發表過任何鎳金屬串以外的化合物，且含有茶啞單元配基所合成的鈷金屬串，只有發表過  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_n$  ( $n = 1, 2$ )<sup>18a</sup>，這個系列。我們在鈷金屬串的研究還不夠多，而我們這次研究主題的配基是由  $\text{H}_2\text{bpyany}$  衍伸出來，因此，試圖合成出更多的鈷金屬串，來探討其鈷金屬串在含有茶啞的配基中，其結構、磁性與電化學的深入研究。

從發表的文獻中可以得知，鈷金屬串  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_n$  ( $n = 1, 2$ )，與鎳金屬串的差異，Ni 離子之間是沒有鍵結的，只有在還原一個電子時，茶啞單元的  $\text{Ni}_2^{4+}$ ，會還原一個電子為  $\text{Ni}_2^{3+}$ ，使得  $\text{Ni}_2$  之間具有 0.5 鍵。而鈷金屬串的部分，Co 離子之間具有單鍵，且具有茶啞單元的配基所形成的金屬串，易還原一個電子，但 Co-Co 距離並沒有明顯的變化，Co-N 也沒有明顯變化，其原因推測是因為 Co 離子之間具有鍵結，軌域的混成較複雜，六個 Co 離子皆有所貢獻，因此還原一個電子，其變化較不明顯。在磁性方面，鎳金屬串的磁性

中心，會落在末端的鎳離子與還原一個電子的  $\text{Ni}_2$  單元。鈷金屬串則與上述原因相同，具有複雜的軌域混成，因此我們視整個分子為一個磁性中心。導電度的性質，期望鈷金屬串在原還一個電子甚至多個電子後，因為其 fully delocalized 的性質，電子可以在  $\text{Co}_6$  core 上自由的移動，達到導電度的提升。



X = C, Y = C  $\text{H}_2\text{bphpyany}$ , 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine  
 X = C, Y = N  $\text{H}_2\text{bphpmany}$ , 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine  
 X = N, Y = C  $\text{H}_2\text{bphpzany}$ , 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine

Scheme 4-1. Derivatives of 1,8-naphthyridine.

在本章節的研究中，與上一章節所使用的配基相同，藉由吡啶胺、嘧啶胺、吡嗪胺上修飾苯基的萘啶衍伸物，研究其推拉電子對於萘啶其穩定低價鈷金屬串的影響。而我們試圖合成的晶體如下：

- $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_n$  ( $n = 1$ , **(6)**;  $n = 2$ , **(7)**)
- $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  **(8)**
- $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  **(9)**
- $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  **(10)**
- $[\text{Co}_5(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]$  **(18)**
- $[\text{Co}_6(\text{bphpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  **(19)**
- $[\text{Co}_5(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2]$  **(20)**
- $[\text{Co}_6(\text{bpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  **(21)**
- $[\text{Co}_6(\text{bmpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  **(22)**
- $[\text{Co}_6(\text{bmpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  **(23)**

在合成的初步鑑定結果上，MALDI-MS 光譜都可以看見我們的目標產物，但可惜在純化或者養晶的部分，遇到了目前無法克服的障礙，

導致最後只有成功得到五顆單晶數據。在本章節內文中，會就這五個化合物包含結構、磁性、電化學、導電度等，做詳細的介紹與比較。

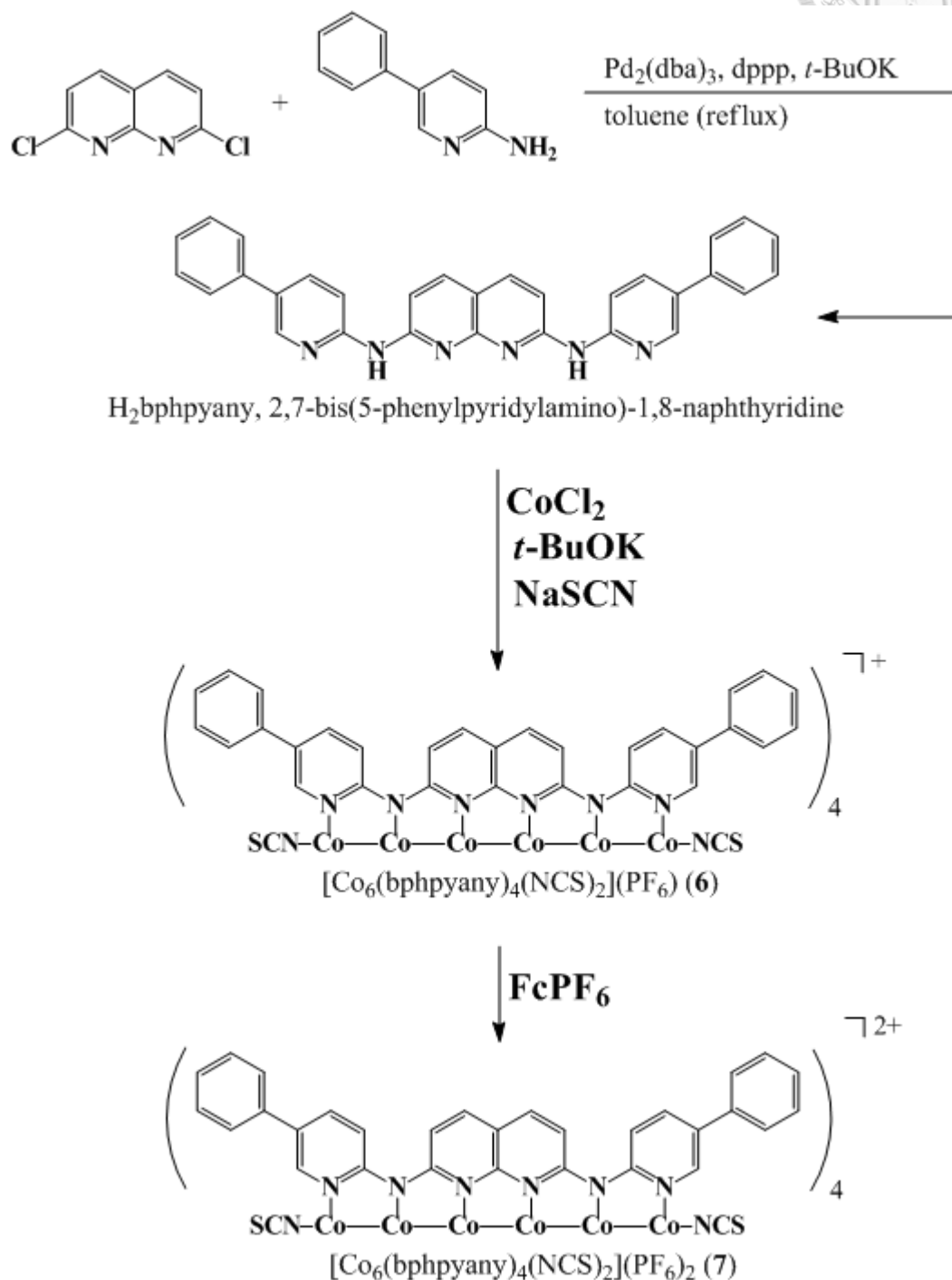


## 4-2 探討在六核鈷金屬串中，推拉電子基對於 茶啉其穩定還原電子能力的影響

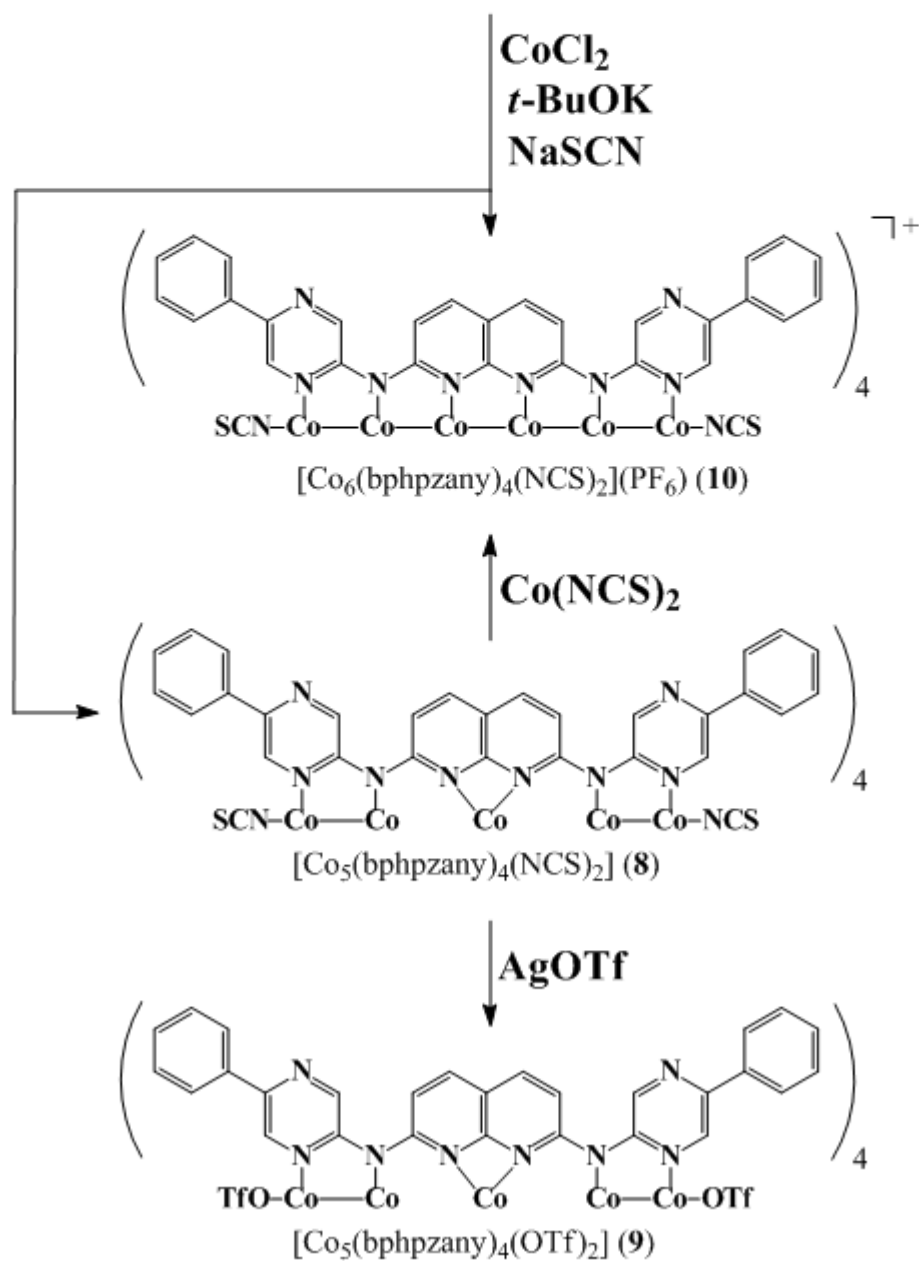
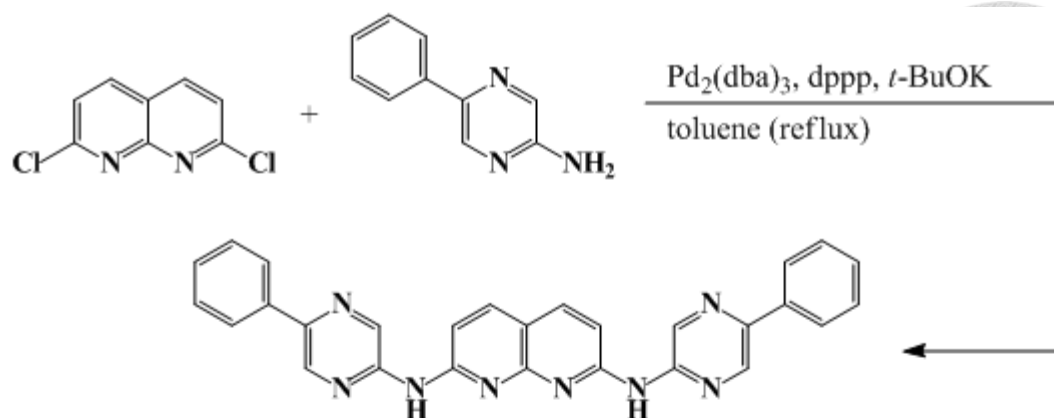
### 4-2.1 合成與結構解析

配基(H<sub>2</sub>bphpyany、H<sub>2</sub>bphpzany)與 complexes **6-10** 的合成列於 Scheme 4-2 and 4-3。配基是由前驅物 2,7-dichloro-1,8-naphthyridine 與 2-amino-5-phenylpyridine 或 2-amino-5-phenylpyrazine 經由 palladium-catalyzed cross coupling reactions 反應可得。Complexes **6、8** 和 **10** 是由配基與 CoCl<sub>2</sub> 在熔融態茶中，先於低溫 150 °C 攪拌混合均勻，再提高溫度於 220 °C 加入溶於 *t*-BuOH 的 *t*-BuOK，脫去配基上 NH 的 H，初步形成金屬串後，於 180 °C 下加入 NaSCN，提供 NCS<sup>-</sup> 做為 axial ligand，配位於金屬串末端的 Co 上，最後要再提高溫度到 220 °C 持續至少 2 個小時，最後這步可以大幅提高產率，從經驗上來看，是相當重要的一步。Complex **7** 是由 **6** 溶於 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中，加入 FcPF<sub>6</sub> 進行氧化還原，即可得到。Complex **9** 是由 **8** 溶於 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中，加入 AgOTf 進行置換反應，AgNCS 在反應得過程中會沉澱出來，以利於置換反應的產率提高。將軸向配的部分 NCS 換掉，使得改由吡嗪上

未配位的 N，與金夾擊連接，進而試圖量測導電值。



Scheme 4-2. Syntheses of H<sub>2</sub>bphpyany and complexes 6-7.



Scheme 4-3. Syntheses of  $\text{H}_2\text{bphpzany}$  and complexes **8-10**.

此五個化合物接成功以溶劑擴散養晶方式養晶，其 X-ray 數據列於 Table 4-1，ORTEP 圖列於 Figure 4-1、4-2、4-3、4-4、4-5，金屬周圍的相關鍵長、鍵角與扭轉角則列於 Table 4-2。結構都是以多個金屬排成一直線，四個配基以螺旋狀的結構環繞在四周，末端以 axial ligand 為終點，所形成的五核/六核鈷金屬串，而穿過金屬串的金屬鍊上有一個近似於  $D_4$  的四轉軸。Complexes **8**、**9** 為五核鈷金屬串，由四個配基( $bphpzany^{2-}$ )、兩個 axial ligand ( $NCS^-$  或  $OTf$ )與五個  $Co^{2+}$  組成，因此金屬串為一個中性分子。Complexes **6**、**10** 為六核鈷金屬串，且金屬串與陰離子團的比例為 1:1，因此  $Co_6$  core 有還原一個電子，為  $Co_6^{11+}$ 。不過鈷金屬串並沒有辦法與鎳金屬串那樣，藉由金屬離子間的距離與金屬與 N 的距離來判斷其還原的位置，主要是鈷金屬串中的鈷離子間具有 bonding，因此鍵長的改變並不明顯。Complex **7** 一樣為六核鈷金屬串，從顏色變化來看，**6** 為深綠色，**7** 為深棕色，依照以往的經驗判斷，**7** 為  $Co_6^{12+}$  的金屬串，但目前收到的晶體數據中，無法解出陰離子團，因此無法斷定其正確價數。不過從目前的經驗與測量到的磁性性質來看，是屬於  $Co_6^{12+}$  的性質。

$[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)$  (**6**)、 $[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (**7**)、 $[Co_5(bphpzany)_4(NCS)_2]$  (**8**)皆為單斜晶系(triclinic)，空間群皆為  $P-1$ ，主要解一個完整的分子，因此 Z 值為 2，即單位晶格內共有 2



Table 4-1. X-ray crystallographic data for **6-10**.

| Complex   | <b>6</b> ·4.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | <b>7</b>   | <b>8</b> ·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | <b>9</b>  | <b>10</b><br>(after SQUEEZE)  |
|---|---|--|---|---|---|
| Formula   | C <sub>126.5</sub> H <sub>89</sub> Cl <sub>9</sub> Co <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>26</sub> PS <sub>2</sub> | C <sub>122</sub> H <sub>80</sub> Co <sub>6</sub> F <sub>12</sub> N <sub>26</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>118</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>8</sub> Co <sub>5</sub> N <sub>34</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>114</sub> H <sub>72</sub> Co <sub>5</sub> F <sub>6</sub> N <sub>32</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>114</sub> H <sub>72</sub> Co <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>34</sub> PS <sub>2</sub> |
| Formula weight  | 2854.96   | 2616.58  | 2616.53   | 2449.68   | 2480.73   |
| T/ K  | 150(2)  | 150(2)   | 150(2)  | 150(2)  | 150(2)  |
| Crystal system  | Triclinic   | Triclinic  | Triclinic   | Tetragonal  | Tetragonal  |
| Space group   | <i>P</i> -1   | <i>P</i> -1  | <i>P</i> -1   | <i>P</i> 4/ <i>nnc</i>  | <i>P</i> 4/ <i>nnc</i>  |
| <i>a</i> / Å  | 14.2977(2)  | 13.7332(9)   | 12.7311(3)  | 17.760(3)   | 17.7611(3)  |
| <i>b</i> / Å  | 19.2767(2)  | 23.4829(16)  | 20.7236(4)  | 17.760(3)   | 17.7611(3)  |
| <i>c</i> / Å  | 23.8226(3)  | 24.2210(16)  | 21.8506(5)  | 25.692(5)   | 26.1054(5)  |
| <i>α</i> / °  | 111.5279(5)   | 117.322(3)   | 84.8022(12)   | 90.00   | 90.00   |
| <i>β</i> / °  | 95.0395(6)  | 96.118(3)  | 88.8925(11)   | 90.00   | 90.00   |
| <i>γ</i> / °  | 100.2093(6)   | 90.983(3)  | 78.7708(11)   | 90.00   | 90.00   |
| <i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>  | 5926.65(13), 2  | 6880.9(8), 2   | 5631.3(2), 2  | 8104(2), 2  | 8235.1(3), 2  |
| <i>D</i> <sub>c</sub> /Mg m <sup>-3</sup>                                   | 1.600   | 1.581  | 1.543   | 1.511   | 1.000   |
| Absorption coefficient/ mm <sup>-1</sup>                                    | 1.146   | 1.340  | 1.016   | 0.874   | 0.677   |
| Crystal size/ mm <sup>3</sup>   | 0.40 × 0.25 × 0.14  |  | 0.33 × 0.23 × 0.12  |   | 0.38 × 0.36 × 0.25  |
| θ range for data collection/ °  | 1.17 – 25.00  | 1.00 – 25.00   | 1.31 – 25.00  | 1.39 – 25.35  | 1.56 – 27.50  |
| Reflection collected  | 59546   | 65425  | 49857   | 33102   | 38152   |
| Independent reflections   | 20729<br>( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0559)  | 24060<br>( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1564)   | 19643<br>( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0517)  | 3722<br>( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0612)   | 4740<br>( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0530)   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0722, 0.2022  | 0.1437, 0.3613   | 0.0687, 0.1846  | 0.1516, 0.4386  | 0.0766, 0.2873  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)                   | 0.1075, 0.2241  | 0.2992, 0.4487   | 0.1079, 0.2118  | 0.2148, 0.4751  | 0.1215, 0.3145  |
| GOF   | 1.030   | 1.198  | 1.034   | 1.789   | 1.055   |

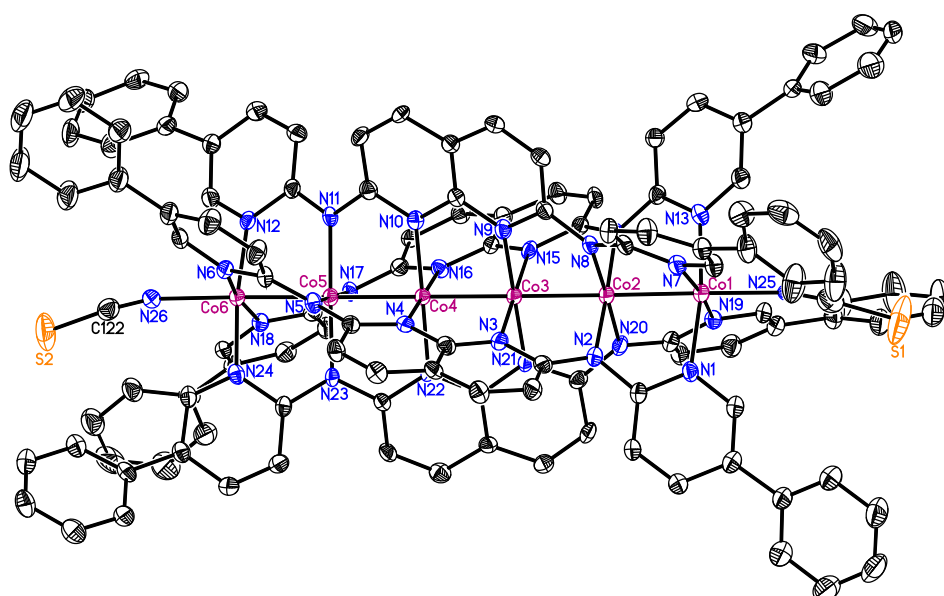


Figure 4-1. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms and  $\text{PF}_6^-$  are omitted for clarity.

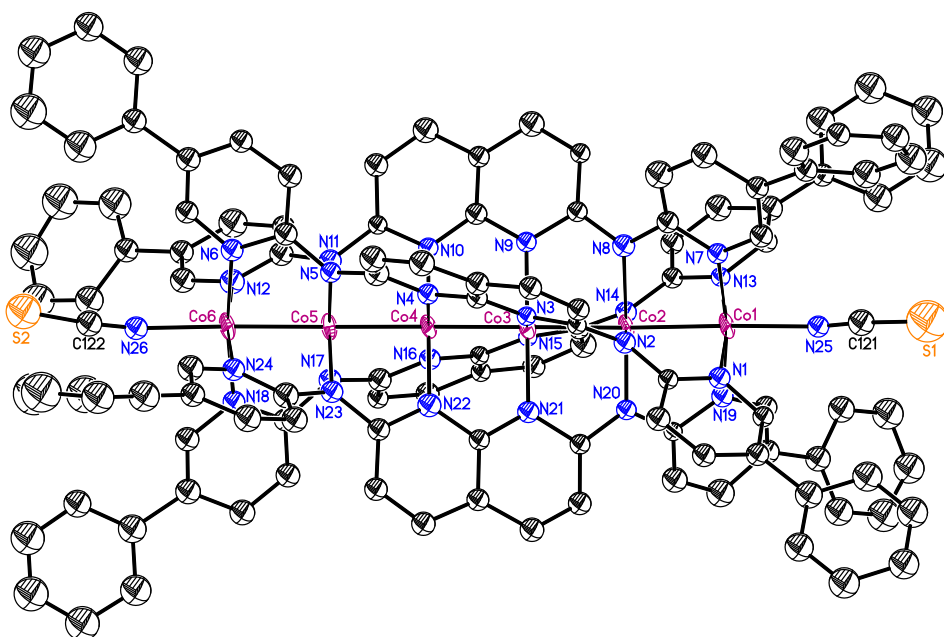


Figure 4-2. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

個完整的金屬串分子(Table 4-1、Figure 4-1、4-2、4-3)。

$[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**)、 $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**)皆為四方

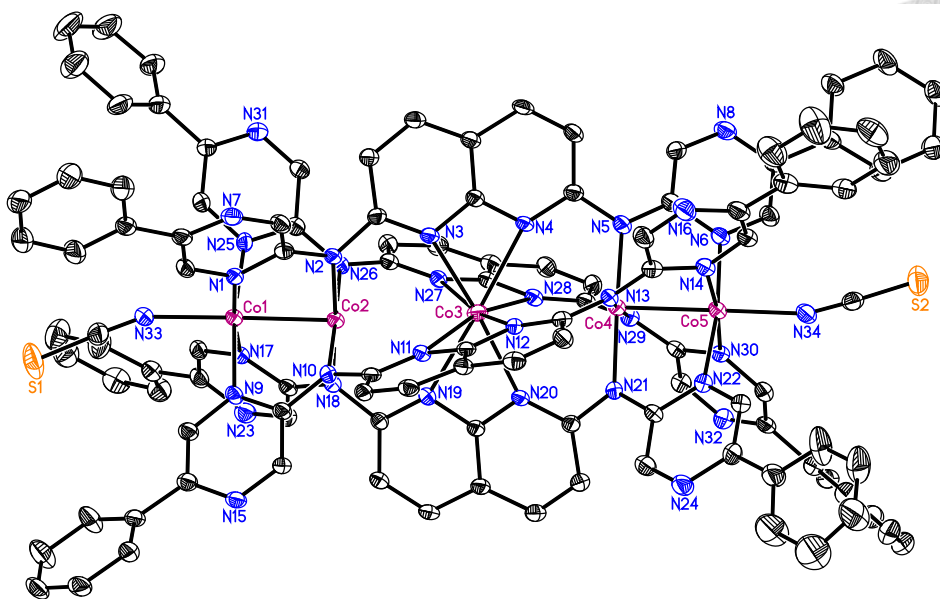


Figure 4-3. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

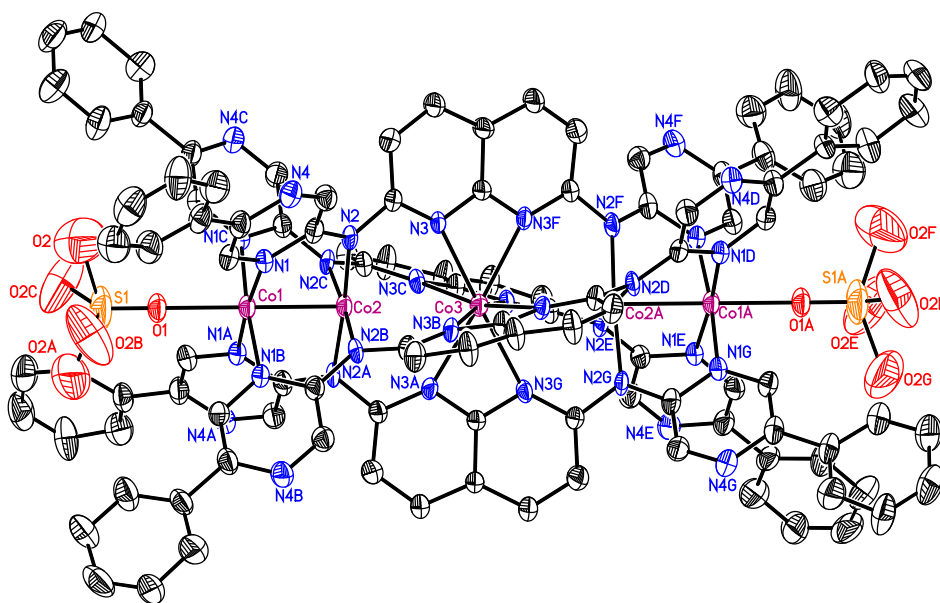


Figure 4-4. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**). Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Terminal ligands,  $\text{OTf}^-$ , are high disorderliness.

晶系(tetragonal)，空間群為  $P4/nnc$ ，主要解  $1/8$  個分子，座落於  $D_4$  軸上，因此  $Z$  值為 2，即單位晶格內共有 2 個完整的金屬串分子(Table

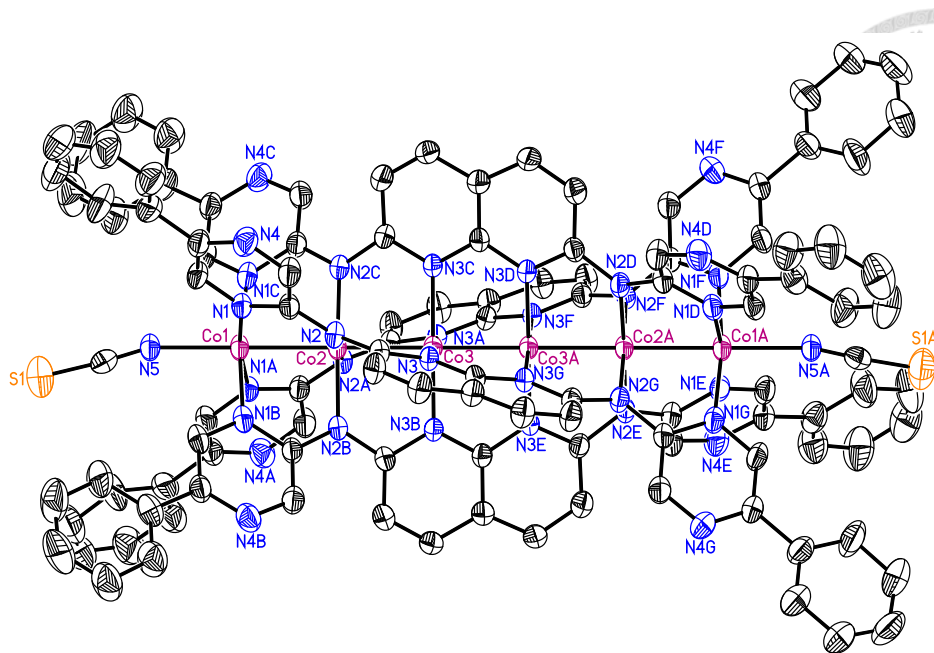
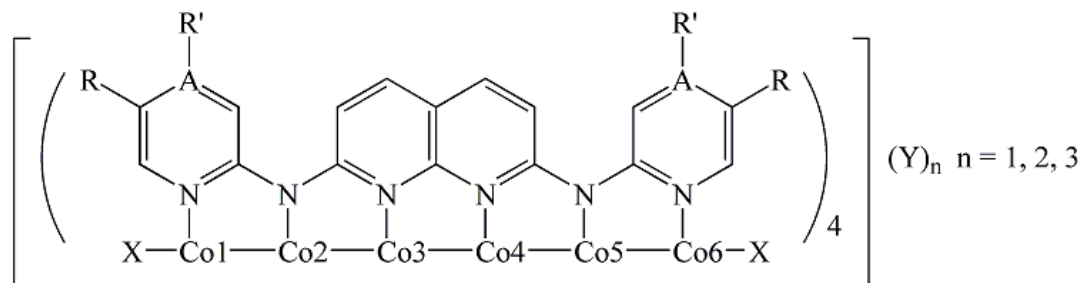


Figure 4-5. ORTEP view of the molecular structure of  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**). Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms and  $\text{PF}_6^-$  are omitted for clarity.

4-1、Figure 4-4、4-5)。其他相關之晶體數據資料詳列於附錄中。

仔細分析相關鍵長，在六核鈷金屬串的 Co–Co 距離中，從 Co1 到 Co6 於 complexes **6** 和 **7** 分別是 2.321(1)、2.275(1)、2.257(1)、2.270(1)、2.284(1) Å 和 2.291(3)、2.246(3)、2.243(3)、2.256(3)、2.314(3) Å，愈往內愈縮短。而 complex **10** 的 Co–Co 距離由外而內則是 2.313(1)、2.261(1)、2.256(2) Å，一樣也是愈往內距離鍵長愈短，主要是因為配基四螺旋的關係，導致愈往內的金屬離子間的距離會被壓縮，以至於距離變短。Complexes **6** 與 **10** 皆為還原一個電子的鈷金屬串，Co–Co 距離於相對應的位置皆是相當的，且與  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  做比較，距離也都相當接近，平均後的差距皆不超過 0.01 Å。Complex **7**

Table 4-2. Average bond distances (Å) and torsion angles (°) for **6**, **7**, and **10**.



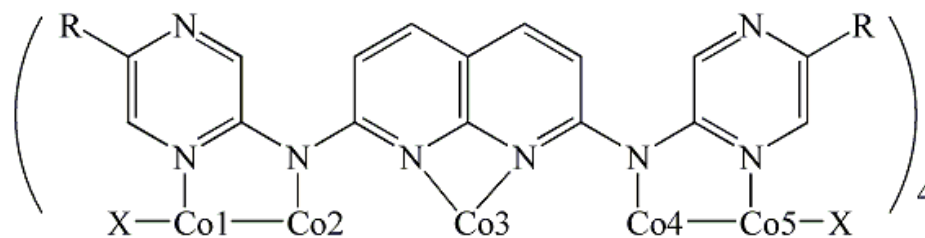
| Compound  | bond distance (Å) <sup>a</sup> |          |          |          |                     |                     |                     |           | φ (°) <sup>b</sup>  | ref.      |
|---|--------------------------------|----------|----------|----------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
|   | Co1-X <sub>av</sub>            | Co1-Co2  | Co2-Co3  | Co3-Co4  | Co1-N <sub>av</sub> | Co2-N <sub>av</sub> | Co3-N <sub>av</sub> | Co1...Co6 |                     |           |
|   | Co6-X <sub>av</sub>            | Co6-Co5  | Co5-Co4  |          |                     | Co6-N <sub>av</sub> | Co5-N <sub>av</sub> |           | Co4-N <sub>av</sub> |           |
| [Co <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) ( <b>6</b> )              | 2.118(6)                       | 2.321(1) | 2.275(1) | 2.257(1) | 1.981(5)            | 1.910(5)            | 1.935(5)            | 11.406(2) | 14.40               |           |
|   | 2.094(5)                       | 2.284(1) | 2.270(1) |          |                     | 1.952(5)            | 1.923(5)            |           |                     | 1.939(5)  |
| [Co <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) | 2.077(13)                      | 2.291(3) | 2.246(3) | 2.243(3) | 1.981(12)           | 1.902(12)           | 1.943(11)           | 11.343(4) | 15.52               |           |
|   | 2.069(13)                      | 2.314(3) | 2.256(3) |          |                     | 1.989(13)           | 1.918(12)           |           |                     | 1.939(12) |
| [Co <sub>6</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) ( <b>10</b> )             | 2.104(7)                       | 2.313(1) | 2.261(1) | 2.256(2) | 1.969(3)            | 1.925(3)            | 1.944(3)            | 11.403(2) | 15.24               |           |
| [Co <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )                             | 2.070(7)                       | 2.313(1) | 2.273(1) | 2.256(1) | 1.981(7)            | 1.917(6)            | 1.932(6)            | 11.429(1) | 14.20               | 18a       |
| [Co <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>                | 2.034(6)                       | 2.313(1) | 2.255(1) | 2.245(2) | 1.984(5)            | 1.910(5)            | 1.936(5)            | 11.381(2) | 15.86               | 18a       |
| [Co <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (OTf) <sub>2</sub> ](OTf)  | 2.244(5)                       | 2.284(1) | 2.249(1) | 2.251(1) | 1.972(7)            | 1.911(7)            | 1.935(6)            | 11.317(1) | 15.18               | 18a       |
| [Co <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (OTf) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub>                             | 2.223(3)                       | 2.283(1) | 2.243(1) | 2.267(1) | 1.970(3)            | 1.911(3)            | 1.934(3)            | 11.318(1) | 14.37               | 18a       |
| [Co <sub>6</sub> (bmpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )                            | 2.041(8)                       | 2.303(2) | 2.259(2) | 2.256(2) | 1.979(8)            | 1.902(7)            | 1.934(7)            | 11.37     |                     | 18a       |
| [Co <sub>6</sub> (bmpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>               | 2.038(5)                       | 2.299(1) | 2.256(1) | 2.250(1) | 1.978(5)            | 1.905(4)            | 1.938(4)            | 11.37     |                     | 23        |
|   | 2.052(5)                       | 2.307(1) | 2.259(1) |          |                     | 1.978(5)            | 1.905(7)            |           |                     |           |
| [Co <sub>6</sub> (bmpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>               | 2.035(2)                       | 2.305(2) | 2.259(2) | 2.258(3) | 1.971(1)            | 1.909(1)            | 1.939(1)            | 11.73     |                     | 23        |

<sup>a</sup> D<sub>4</sub> symmetry is used to calculate averaged bond distances and torsion angles in this table without considering axial ligands (X) and counter anions (Y) except **6**, **7** and [Co<sub>6</sub>(bmpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. i.e. Co1 is equivalent to Co6, Co2 is equivalent to Co5 and Co3 is equivalent to Co4, respectively.

<sup>b</sup> averaged torsion angle φ is calculated only for N–Co3–Co4–N.



Table 4-3. Average bond distances (Å) and torsion angles (°) for **8** and **9**.



| Compound   | bond distance (Å)   |            |           |                     |                     |                     |           | ref. |
|--|---------------------|------------|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------|------|
|  | Co1-X <sub>av</sub> | Co1-Co2    | Co2···Co3 | Co1-N <sub>av</sub> | Co2-N <sub>av</sub> | Co3-N <sub>av</sub> | Co1···Co5 |      |
|  | Co5-X <sub>av</sub> | Co5-Co4    | Co4···Co3 | Co5-N <sub>av</sub> | Co4-N <sub>av</sub> |                     |           |      |
| [Co <sub>5</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ) | 2.074(5)            | 2.3394(10) | 3.281(2)  | 1.964(5)            | 1.937(4)            | 2.306(4)            | 11.168(5) |      |
|  | 2.069(5)            | 2.3382(10) | 3.221(2)  | 1.964(5)            | 1.929(5)            |                     |           |      |
| [Co <sub>5</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (OTf) <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ) | 2.159(13)           | 2.329(3)   | 3.237(1)  | 1.948(6)            | 1.922(6)            | 2.305(7)            | 11.132(2) |      |
| [Co <sub>5</sub> (bpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]                | 2.112(7)            | 2.3293(12) | 3.274(13) | 1.949(6)            | 1.933(6)            | 2.308(6)            | 11.17     | 21c  |
|  | 2.100(6)            | 2.3365(13) | 3.238(13) | 1.957(6)            | 1.925(6)            |                     |           |      |

為皆為鈷二價的金屬串，一樣從 Co–Co 距離與 **6** 做比較，雖然鍵長變化不如鎳金屬串明顯，但仔細觀察也是可以發現，除了 Co<sub>5</sub>–Co<sub>6</sub> 變長外，其餘都有些許的變短，而且 Co<sub>1</sub>…Co<sub>6</sub> 的距離也會明顯縮短。

除了 Co–Co 距離的變化外，Co–NCS 的變化也具有診斷是否發生氧化還原的依據，在還原一個電子後，Co–NCS 的距離會明顯的增長。

在 Co–N 鍵長的分析中，末端的 Co 離子，其距離最長。而 Co<sub>2</sub>/Co<sub>5</sub> 的距離最短，主要是因為 amine 的 N 上負電荷較多，正負離子間的作用力較強，導致鍵長最短。而在未還原一個電子的 complex **7**，Co–N 鍵長未有明顯變化，稍微有一點端倪的在於 Co<sub>2</sub>–N/Co<sub>5</sub>–N 的距離，有稍稍的變短，其原因在於 Co<sub>6</sub> core 帶較多正電，因此與 amine 上的 N 的靜電吸引的能力會更強，所以距離變短。

在五核鈷金屬串的鍵長分析，在配位模式方面，主要可以分為兩個部分，末端 lantern-type 的 Co<sub>2</sub> 單元與中心八配位的 Co<sub>3</sub> 兩個部分。lantern-type 的 Co<sub>2</sub> 單元的 Co–Co 鍵長，在 **8** 和 **9** 中分別為 2.339(1)、2.338(1) Å 與 2.329(3) Å，是屬於單鍵的鍵長範圍。而中心 Co<sub>3</sub> 與 Co<sub>2</sub>、Co<sub>4</sub> 的距離分別為 3.28、3.22 Å 與 3.24 Å，可知其間並沒有鍵結的存在。中心八配位的 Co<sub>3</sub> 離子，在 complex **8** 中，Co–N 鍵長可以分為較長與較短的兩組，2.341–2.453 Å 與 2.218–2.275 Å，其平均鍵長為 2.306(4) Å，與 complex **9** 的 2.305(7) Å 和 [Co<sub>5</sub>(bpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] 的



2.308(6) Å 鍵長相當，由此可知，八配位的中心  $\text{Co}^{2+}$  離子為一個 high-spin 的電子組態，其  $S = 3/2$ 。



## 4-2.2 磁性的探討

$[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**)、 $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**)、 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**)、 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**) 與  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**) 磁性測量的溫度範圍為 2–300 K。以下 Figure 4-6、4-7、4-8、4-9 和 4-10 分別為錯化合物之  $\chi_M$  vs. T 與  $\mu_{\text{eff}}$  vs. T 的關係圖。

### (1) $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$ (**6**)

$[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中

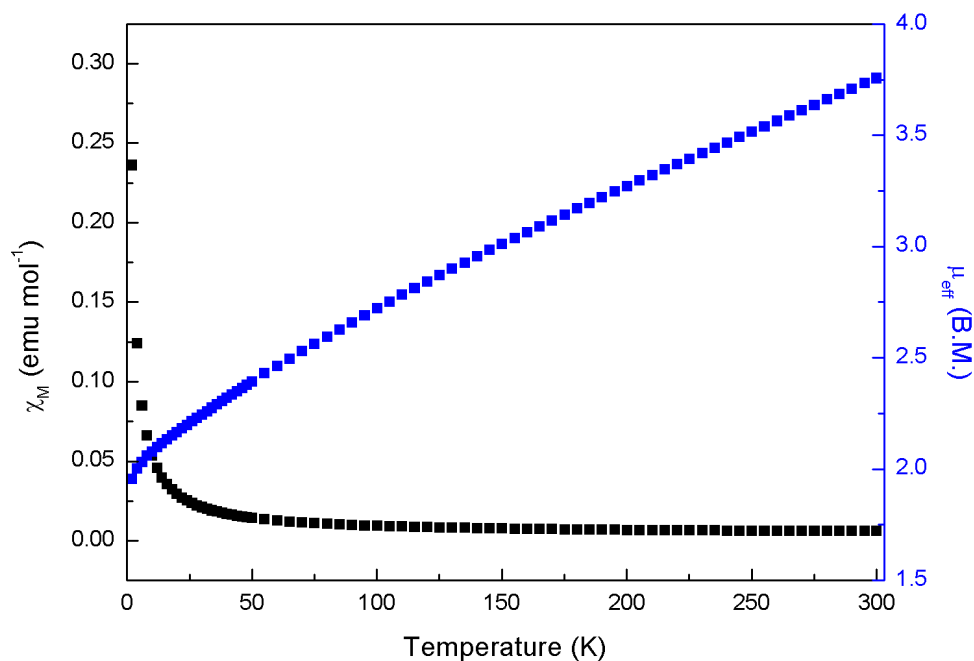


Figure 4-6. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **6**.



(Figure 4-6), 當溫度降低時,  $\chi_M$  亦會隨之上升, 可知此化合物為順磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中, 在 300 K 時的有效磁矩為  $3.76 \mu_B$ , 與  $S = 3/2$  電子組態的純自旋理論磁矩  $3.87 \mu_B$  相近, 推測此化合物在 300 K 時具有 3 個未成對電子。之後隨著溫度下降, 有效磁矩也跟著下降, 在溫度達到 2 K 時其有效磁矩為  $1.96 \mu_B$ , 與  $S = 1/2$  電子組態的純自旋理論磁矩  $1.73 \mu_B$  相近, 故推測其化合物在低溫達到 2 K 時具有 1 個未成對電子。此一特徵顯示, 此化合物具有 Spin-crossover process ( $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ ) 的特性。

(2)  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**)

$[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 4-7), 當溫度降低時,  $\chi_M$  亦會隨之上升, 可知此化合物為順磁性物質, 3.00  $\mu_B$ , 隨著溫度下降, 有效磁矩也跟著下降, 在溫度達到 2 K 時其

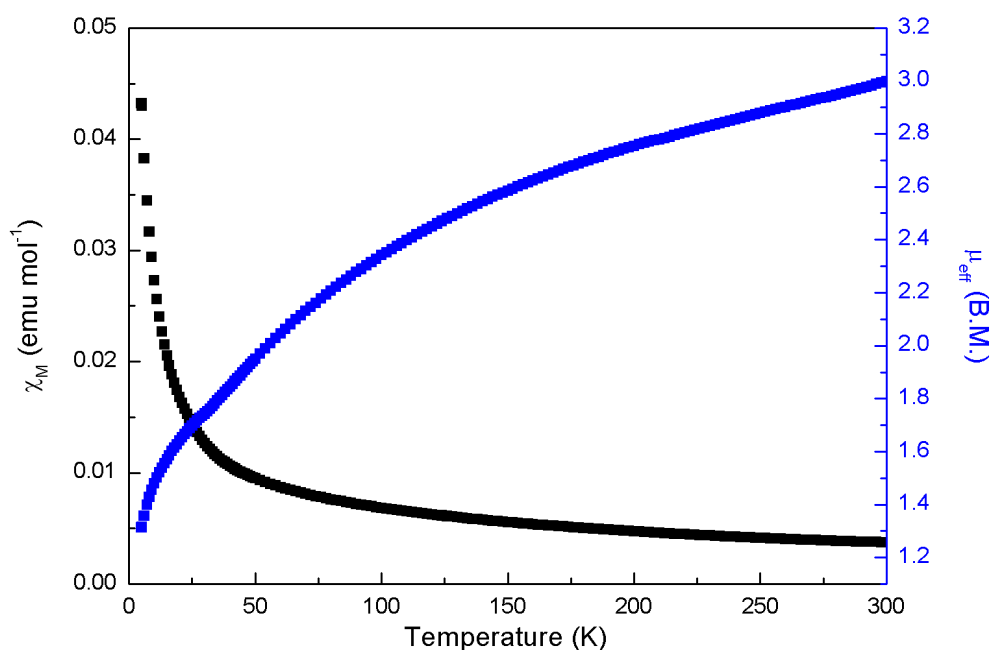


Figure 4-7. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **7**.

有效磁矩為  $1.31 \mu_B$ ，而 300 K 時之其有效磁矩與電子組態為  $S = 1$  之純自旋理論磁矩  $2.83 \mu_B$  相近，故推測此化合物具有 2 個未成對電子。

(3)  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**)

$[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 4-8)，當溫度降低時， $\chi_M$  亦會隨之上升，可知此化合物為順磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $5.08 \mu_B$ ，隨著溫度下降，有效磁矩也跟著下降，在溫度達到 2 K 時其有效磁矩為  $3.73 \mu_B$ 。從結構來看，可以分為兩個  $\text{Co}_2^{4+}$  單元與中心八配位  $\text{Co}^{2+}$  單元。從文獻來看可以知道， $[\text{Co}_2(\text{triaz})_4]$  (triaz = anion of di-p-tolytrizenate)<sup>43</sup> 是一個已知的逆磁化合物，其  $\text{Co}_2^{4+}$  的電子組態為  $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4}$  的電子組態。因此我們可以推測 complex **8** 兩端的  $\text{Co}_2^{4+}$

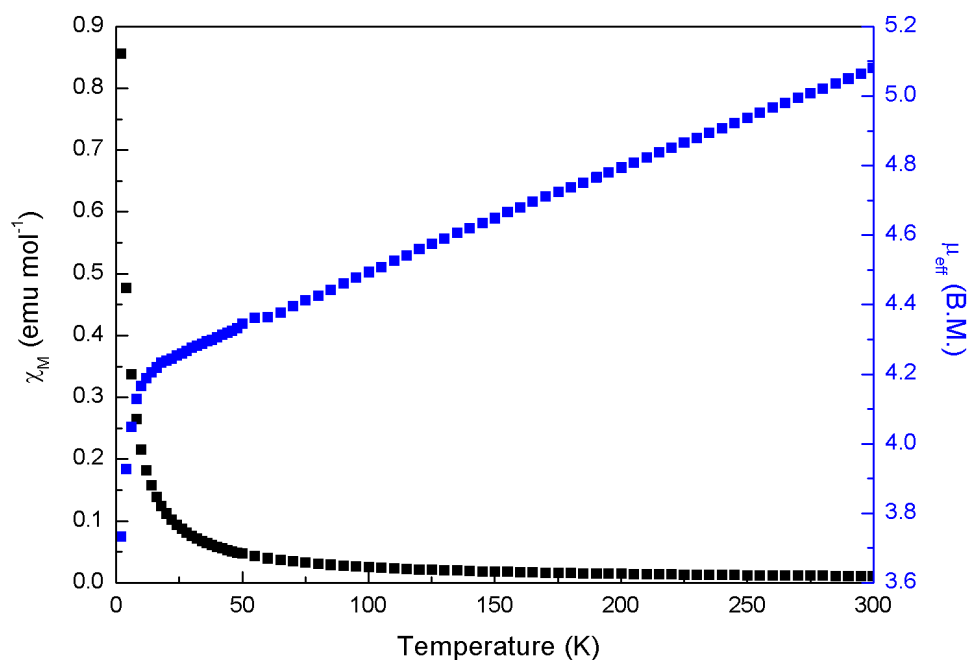


Figure 4-8. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **8**.

單元為逆磁單元。而中心八配位的  $\text{Co}^{2+}$  單元，從文獻上來看， $[\text{Co}(\text{napy})_4](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{napy} = 1,8\text{-naphthyridine}$ )<sup>44</sup> 也是一個八配位的  $\text{Co}^{2+}$ ，其有效磁矩為  $4.74 \mu_{\text{B}}$ ，顯示 complex **8** 主要是中心八配位的  $\text{Co}^{2+}$  單元的磁性表現，且其為 high-spin 的電子組態， $S = 3/2$ 。

(4)  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**)

$[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 4-9)，當溫度降低時， $\chi_{\text{M}}$  亦會隨之上升，可知此化合物為順磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $4.99 \mu_{\text{B}}$ ，隨著溫度下降，有效磁矩也跟著下降，在溫度達到 2 K 時其有效磁矩為  $3.85 \mu_{\text{B}}$ 。從結構來看，與 complex **8** 相似，可以分為兩個  $\text{Co}_2^{4+}$  單元與中心八配位  $\text{Co}^{2+}$  單元。磁性測量的結果也極為相似，因

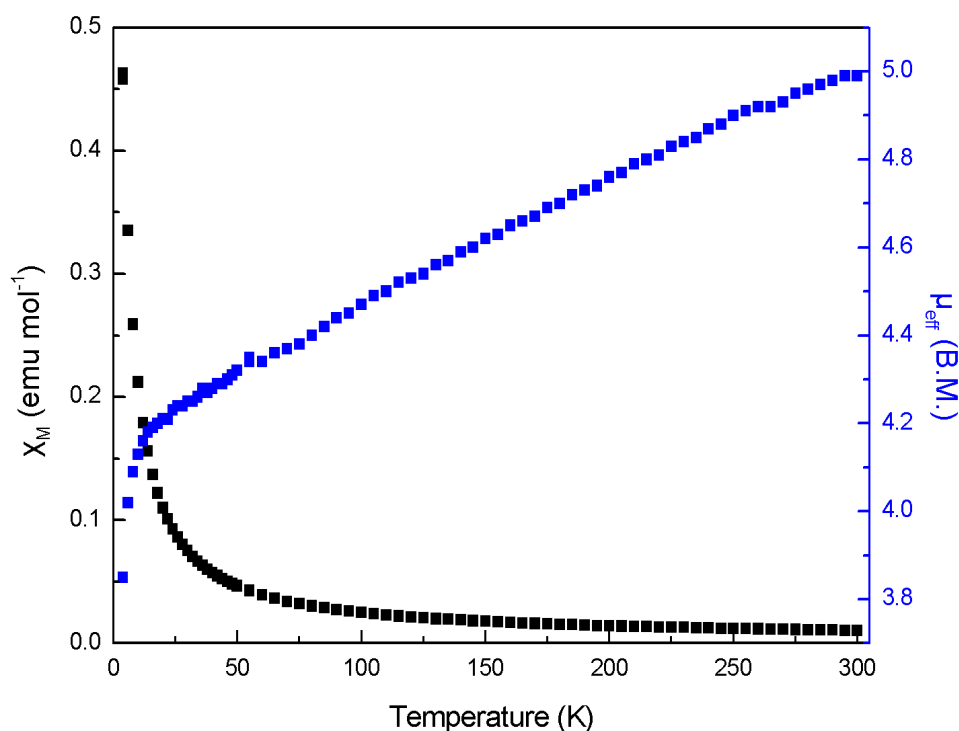


Figure 4-9. Plot of  $\chi_{\text{M}}$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **9**.

此可以直接認定這兩個化合物有相同的電子組態，為八配位  $\text{Co}^{2+}$  的 high-spin 的電子組態， $S = 3/2$ 。



(5)  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**)

$[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**) 的莫耳磁化率對溫度的關係圖中 (Figure 4-10)，當溫度降低時， $\chi_M$  亦會隨之上升，可知此化合物為順磁性物質。由有效磁矩對溫度的關係圖中，在 300 K 時的有效磁矩為  $4.49 \mu_B$ ，略高於  $S = 3/2$  電子組態的純自旋理論磁矩  $3.87 \mu_B$ ，依然推測此化合物在 300 K 時具有 3 個未成對電子。之後隨著溫度下降，有效磁矩也跟著下降，在溫度達到 2 K 時其有效磁矩為  $2.11 \mu_B$ ，也  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  ( $S = 1/2$ ) 有效磁矩相當 ( $2.06 \mu_B$ )，故推測其化合物在低溫達到 2 K 時具有 1 個未成對電子。此一特徵顯示，此化

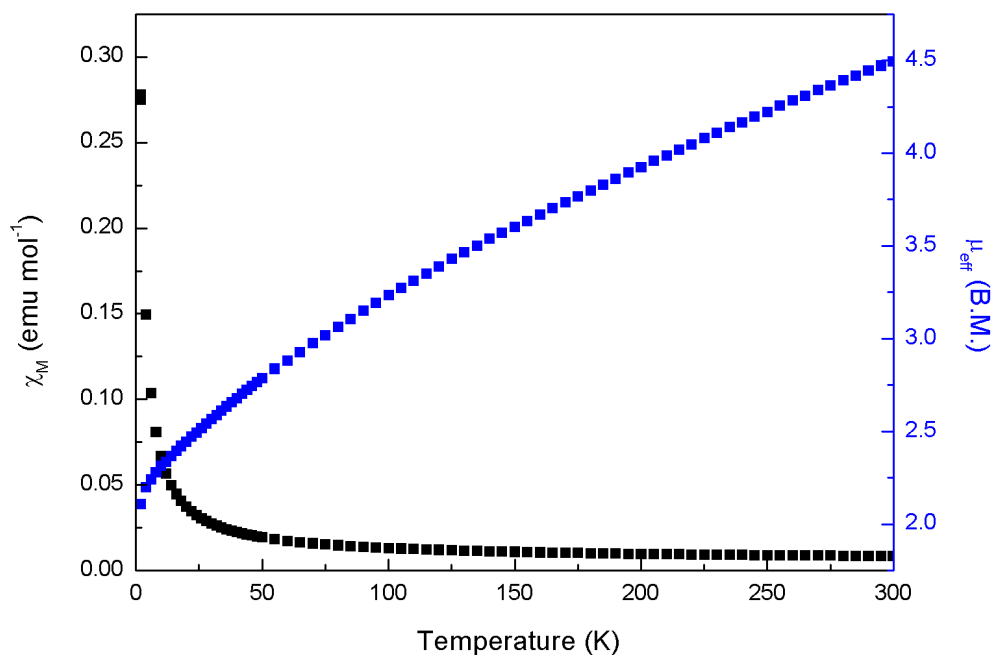


Figure 4-10. Plot of  $\chi_M$  (■) and  $\mu_{\text{eff}}$  (■) versus T of complex **10**.

略高於  $S = 1/2$  電子組態的純自旋理論磁矩  $1.73 \mu_B$ ，但與順磁物合物具有與  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (6) 相同的 Spin-crossover process ( $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ ) 特性。

由上述獲得的成果，我們可以歸納出幾點重點，在六核鈷金屬串中， $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  為  $S = 1/2$  的電子組態，當我在配基上修飾苯基後， $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  為  $S = 3/2$  的電子組態。由此可知，修飾上苯基後，前者的 LUMO 軌域能量會下降，使得原本填在 HOMO-1 的電子，填到原本的 LUMO，使得電子組態改變為 3 個未成對電子。而在氧化一個電子後的  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  與  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$ ，則沒有明顯的差異，皆為  $S = 1$  的電子組態。在五核鈷金屬串中，由於是具有缺陷的五核金屬串  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$ ，因此與已發表的  $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$  不同，後者為 fully-delocalized 的鈷金屬串，因此鈷金屬離子間具有較強的作用力。而前者則是分為三個部分，在  $\text{Co}_2^{4+}$  的部分，是屬於逆磁的磁性表現。中心八配位的  $\text{Co}^{2+}$  是屬於 high-spin 的電子組態，而  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  分子的磁性表現，主要貢獻也是來自於中心八配位的  $\text{Co}^{2+}$  離子。



### 4-2.3 電化學的研究

電化學研究的部分，使用循環伏安法，進行探討。將樣品溶於含有 TBAP 0.1 M 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中，掃描速率以 100 mV/s 的速率做掃描，得到下列圖譜(Figure 4-11、4-12、4-13)。Figure 4-11、4-12、4-13，分別是 complexes **6**、**8** 與 **10** 的圖譜。接下來就兩個不同配基的鎳金屬串做其電化學的分析。

#### (1) $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$ (**6**)

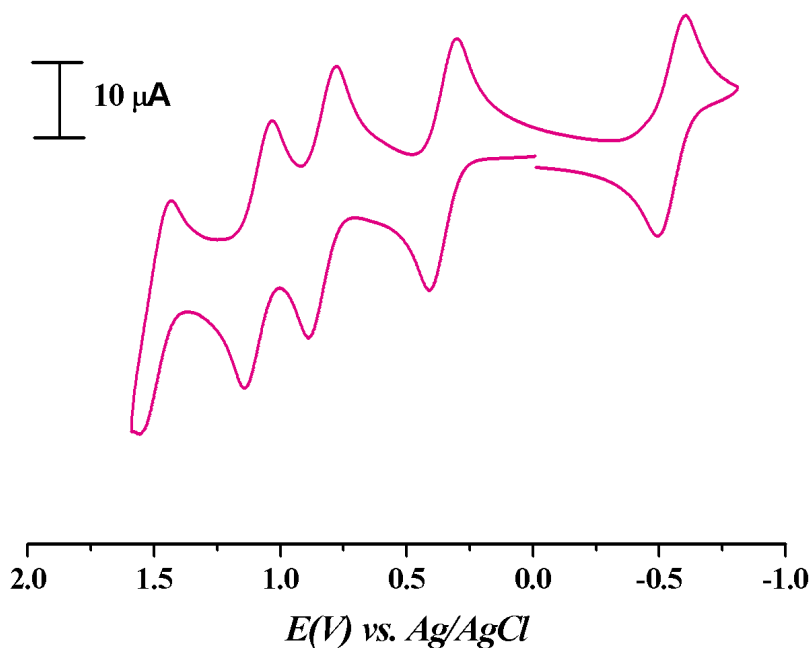


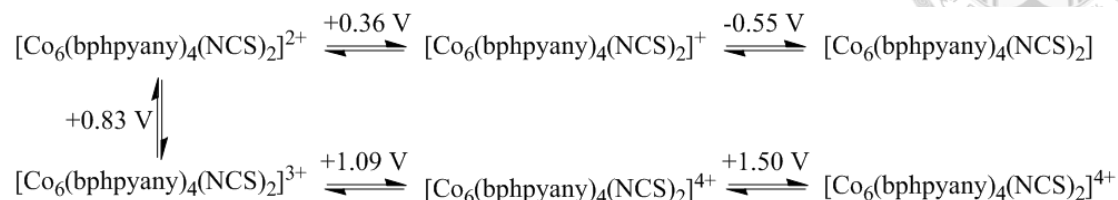
Figure 4-11. The cyclic voltammogram of **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing 0.1 M TBAP with scan rate = 100 mV s<sup>-1</sup>

Figure 4-11 為 complex **6** 的循環伏安法的電化學光譜，由光譜可以得知，總共有 5 組可逆的氧化還原對，其電位分別於  $E_{1/2} = +1.50$ 、 $+1.09$ 、 $+0.83$ 、 $+0.36$ 、 $-0.55$  V (vs. Ag/AgCl)。其中一組為還原電位，四組為氧化電位。由此結果，我們可以推測其  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$  之電

化學反應機制，如 Scheme 4-4。



Scheme 4-4. Proposed redox mechanism of complex **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



(2) [Co<sub>5</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**8**)

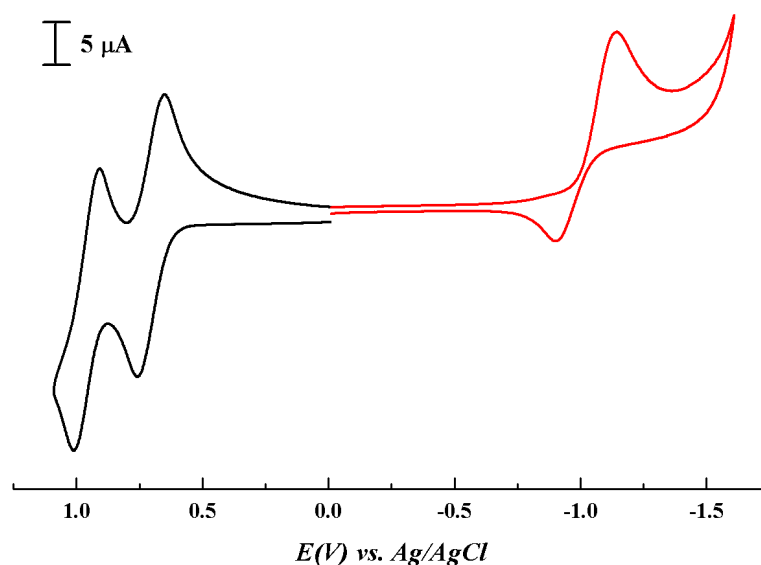
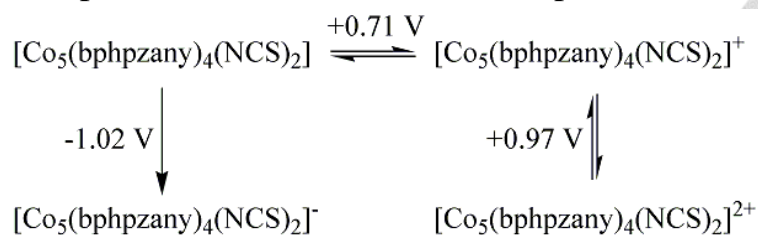


Figure 4-12. The cyclic voltammogram of **8** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate = 100 mV s<sup>-1</sup>

Figure 4-12 為 complex **8** 的循環伏安法的電化學光譜，由光譜可以得知，有 2 組可逆的氧化還原對，其電位於  $E_{1/2} = +0.97$ 、 $+0.71$  V (vs. Ag/AgCl)，與 1 個不可逆的還原峰，其電位於  $E = -1.02$  V (vs. Ag/AgCl)。由此結果，我們可以得知其化合物在電化學上是一個相當穩定的化合物，其還原後可能產生結構上的改變或瓦解，因此產生了一個不可逆的還原峰，推測其電化學反應機制如 Scheme 4-5。

Scheme 4-5. Proposed redox mechanism of complex **8** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



(3) [Co<sub>6</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (**10**)

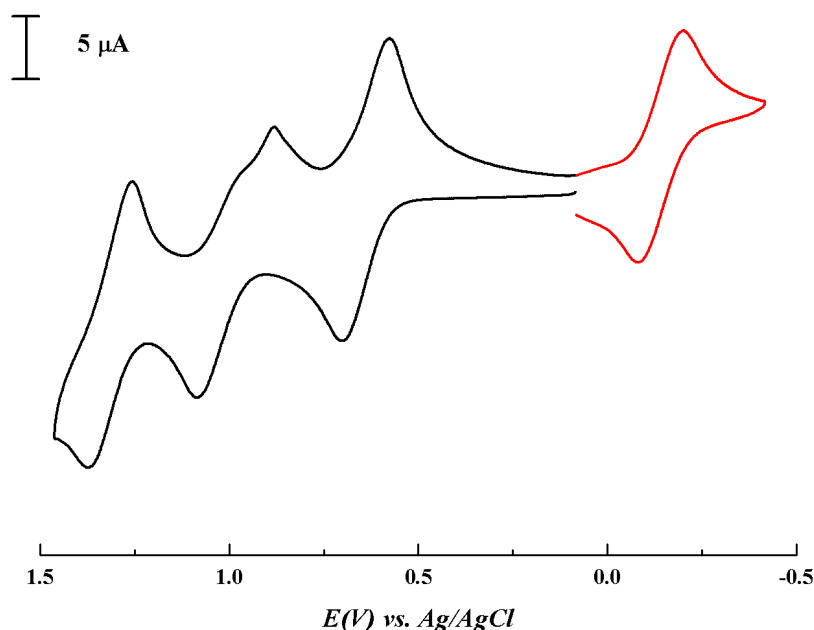


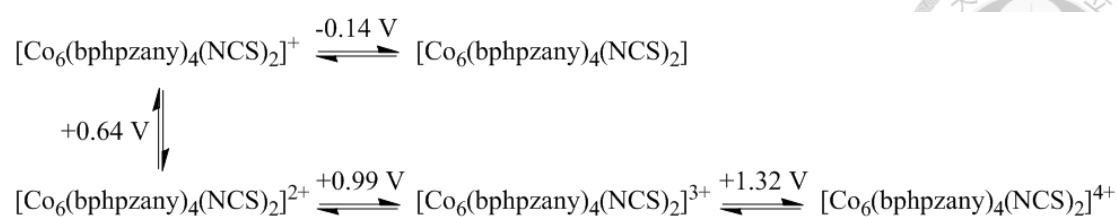
Figure 4-13. The cyclic voltammogram of **10** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.1 M TBAP with scan rate = 100 mV s<sup>-1</sup>

Figure 4-13 為 complex **10** 的循環伏安法的電化學光譜，由光譜可以得知，總共有 4 組可逆的氧化還原對，其電位分別於  $E_{1/2} = +1.32$ 、 $+0.99$ 、 $+0.64$ 、 $-0.14$  V (vs. Ag/AgCl)。其中一組為還原電位，三組為氧化電位。由此結果，我們可以推測其 [Co<sub>6</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 之電化學反應機制，如 Scheme 4-6。

從上述的實驗結果，與已發表和未發表類似結構的電化學研究做比較，從 Table 4-4 來看， [Co<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、




Scheme 4-6. Proposed redox mechanism of complex **10** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



[Co<sub>6</sub>(bpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、[Co<sub>6</sub>(bmpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的差別在於修飾苯基、未修飾與修飾甲基，[Co<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>與[Co<sub>6</sub>(bpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>比較，只有在第一、第二、第三氧化電位分別有-20、-80、-90 mV 的位移，得知修飾上苯基後，會在氧化電位方面有小幅度的負位移，而還原電位方面則是不變。[Co<sub>6</sub>(bpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>與[Co<sub>6</sub>(bmpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>比較，修飾甲基後，氧化還原電位皆有位移，氧化電位分別位移-110、-100、-100 mV，而還原電位則位移-110 mV，得知修飾甲基後，其氧化還原電位會產生負位移，使得其氧化電位較低。[Co<sub>6</sub>(bpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>與[Co<sub>6</sub>(bpmany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的差異，在於配基

Table 4-4. Redox potential of [Co<sub>5</sub>(N<sub>6</sub>-ligand)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] and [Co<sub>6</sub>(N<sub>6</sub>-ligand)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

| Complex   | Oxidation       |                 |                 |                 | Reduction       | ref. |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
|   | 4 <sup>th</sup> | 3 <sup>rd</sup> | 2 <sup>nd</sup> | 1 <sup>st</sup> | 1 <sup>st</sup> |      |
| [Co <sub>6</sub> (bphpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>6</b> <sup>+</sup> )  | +1.50           | +1.09           | +0.83           | +0.36           | -0.55           |      |
| [Co <sub>6</sub> (bpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                              |                 | +1.18           | +0.91           | +0.38           | -0.55           | 18a  |
| [Co <sub>6</sub> (bmpyany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                             |                 | +1.08           | +0.81           | +0.27           | -0.66           | 23   |
| [Co <sub>6</sub> (bpmany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                              |                 |                 | +0.91           | +0.59           | -0.35           | 45   |
| [Co <sub>6</sub> (bpmany) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                 |                 |                 | +0.87           | +0.59           | -0.35           | 45   |
| [Co <sub>6</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>10</b> <sup>+</sup> ) |                 | +1.32           | +0.99           | +0.64           | -0.14           |      |
| [Co <sub>5</sub> (bphpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> )                            |                 |                 | +0.97           | +0.71           | -1.02           |      |
| [Co <sub>5</sub> (bpzany) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]   |                 |                 | +0.98           | +0.76           | -1.00           | 21c  |



上的 pyridyl groups 用 pyrimidyl groups 取代，電化學上，在第一還原電位與第一氧化電位分別位移 200、-210 mV，使得還原電位與氧化電位皆能有效地降低。如果將 pyrazine group 取代 pyridyl groups，由  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$  與  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]^+$  比較可以發現，第一還原電位位移 410 mV，而第一到第三氧化電位分別位移 280、160、230 mV，雖然與上述的比較，在 pyrazine 的部分多了苯基的取代，但其差值還是具有代表性，因此使還原電位產生正位移的效果，pyrazine 的取代比 pyrimidine 有效。如果是想要使第一氧化電位產生負位移的話，甲基的取代比苯基有效。

#### 4-2.4 單分子導電度的研究

測量單分子導電值所使用的方法是 STM break-junction。<sup>32</sup> 在含有帶測分子的溶液中，以金探針向下撞擊金質基材，撞擊時，金探針和金質基材會產生融合，且金本身具有很強的延展性，因此當金探針離開金質基材時，有機會拉出一條金原子所組成的線，進而量測到單一金原子線的導電值(Figure 4-14A and B)，然後持續將金探針遠離金質基材表面，當金原子線斷裂的瞬間，待測分子就有機會跨接在探針與基材兩端(Figure 4-14C and D)，因為兩端會施加一個固定偏電壓(bias voltage,  $E_{\text{bias}}$ )，因此記錄分子跨接在兩電極間時所產生的電流訊

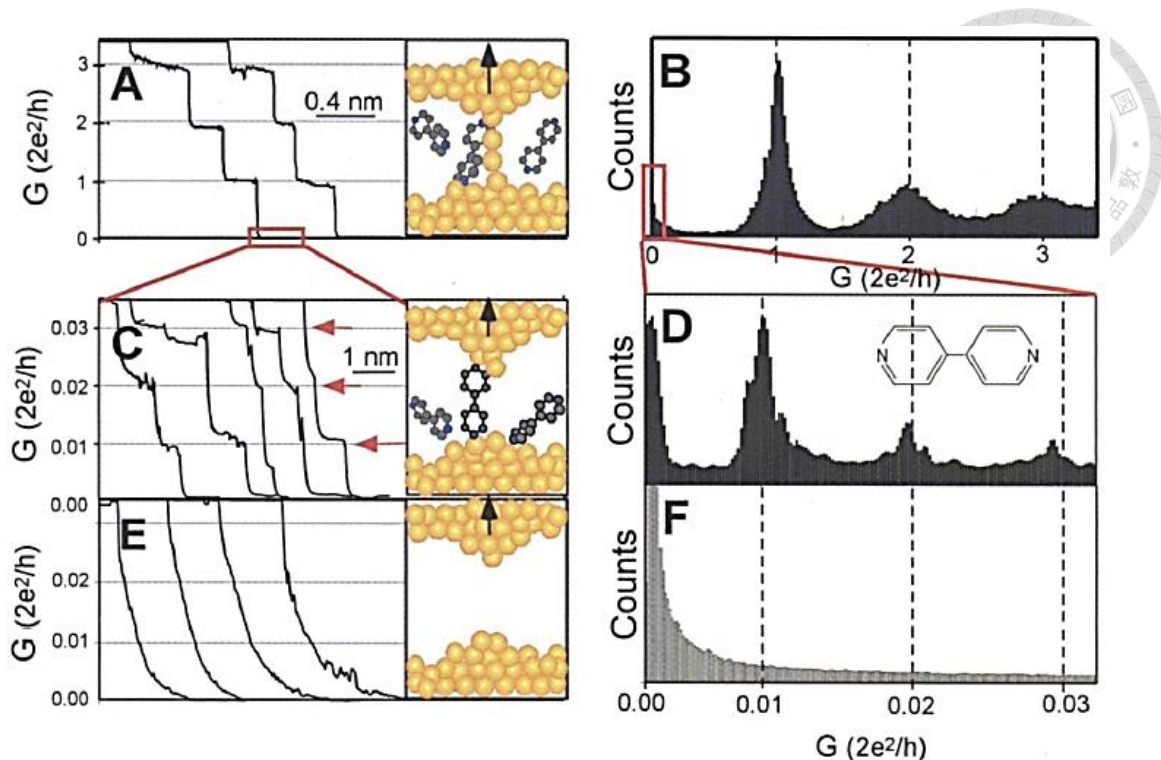


Figure 4-14. (A) Conductance of a gold contact formed between a gold STM tip and a gold substrate decreases in quantum steps near multiples of  $G_0 (= 2e^2/h)$  as the tip is pulled away from the substrate. (B) A corresponding conductance histogram constructed from 1000 conductance curves as shown in (A) shows well-defined peaks near  $1 G_0$ ,  $2 G_0$ , and  $3 G_0$  due to conductance quantization. (C) When the contact shown in (A) is completely broken, corresponding to the collapse of the last quantum step, a new series of conductance steps appears if molecules such as 4,4'-bipyridine are present in the solution. These steps are due to the formation of the stable molecular junction between the tip and the substrate electrodes. (D) A conductance histogram obtained from 1000 measurements as shown in (C) shows peaks near  $1 \times$ ,  $2 \times$ , and  $3 \times 0.01 G_0$  that are ascribed to one, two, and three molecules, respectively. (E and F) In the absence of molecules, no such steps or peaks are observed within the same conductance range.

號，即可量測到單分子的導電值。最後持續將探針遠離基材表面，當待測分子也與金原子線斷開後，則量測不到任何的訊號(Figure 4-14E and F)。

我們以上述的方法分別量測  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**)、  
 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**)、 $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**) 三個樣

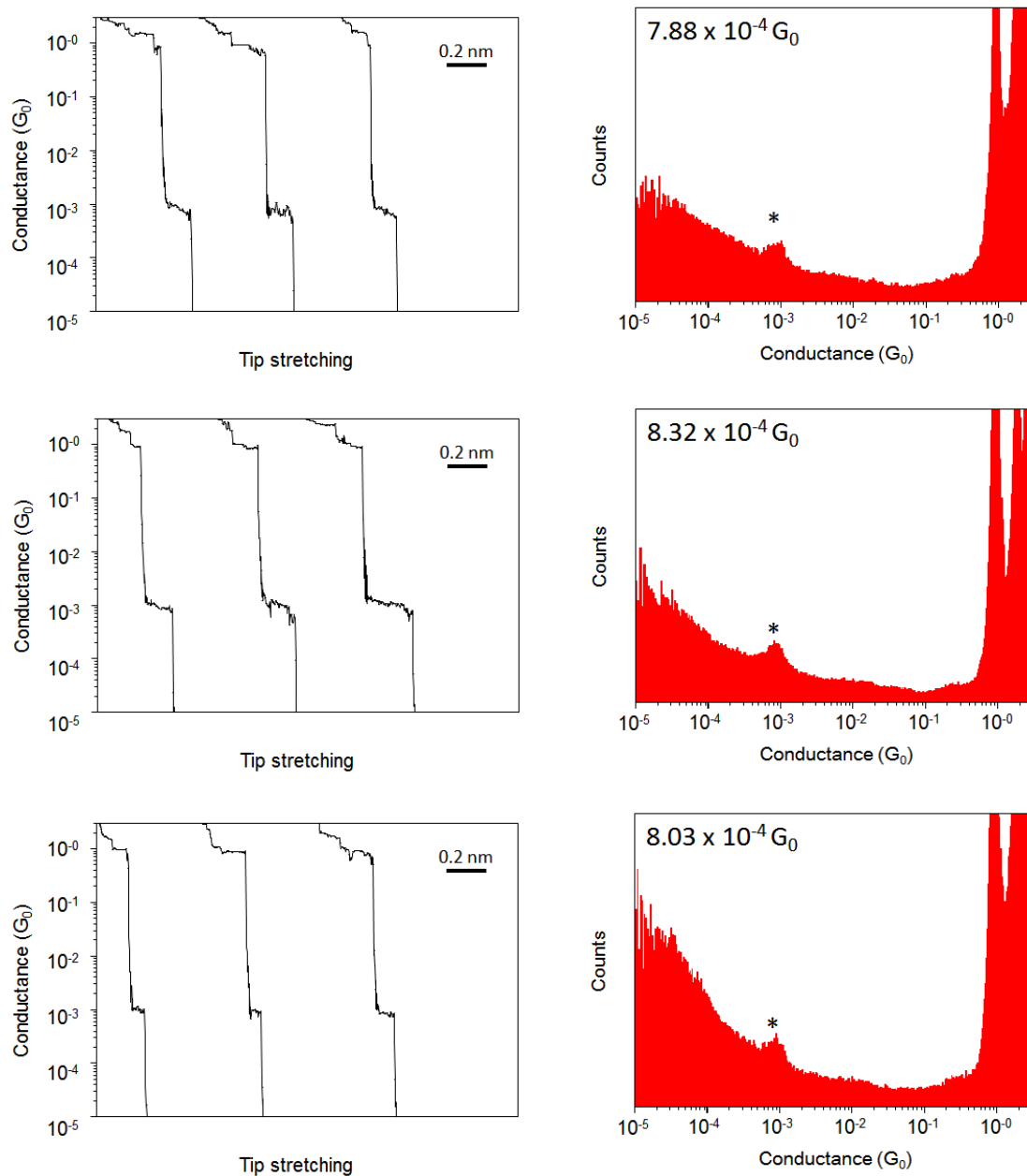



Figure 4-15. Conductance of a single molecule of **6** (top), **8** (middle), and **10** (bottom) measured by STM break-junction method. The curves are presented with arbitrary x axis offsets. The vertical axes represent conductance, calculated from the measured currents divided by the corresponding  $G_0$  and  $E_{\text{bias}}$ , which are 30 and 50 mV for these teaces, respectively, for **6**, **8**, and **10**. The conductance histograms have been obtained from more than 1000 measurements.



品，其測量結果於 Figure 4-15，左圖為探針遠離金電極表面的距離與所量測到的電流圖，右圖為實驗數百次、千次後統計的結果，可得到其單分子導電值。實驗結果顯示，化合物 **6**、**8**、**10** 的導電值(電阻值)分別為  $7.88 (\pm 4.38) \times 10^{-4} G_0$  ( $16.4 (\pm 9.11) M\Omega$ )、 $8.32 (\pm 2.60) \times 10^{-4} G_0$  ( $15.5 (\pm 4.84) M\Omega$ )、 $8.03 (\pm 5.20) \times 10^{-4} G_0$  ( $16.1 (\pm 10.4) M\Omega$ )，我們可以發現具有 fully delocalized 六核鈷金屬串(化合物 **6**、**10**)，其導電值相當，而較令我們意外的是，defective 五核鈷金屬串(化合物 **8**)也具有相似的導電值。此結果顯示，與我們先前的認知有所不同。依照文獻記載，在同核金屬串中，依照金屬離子間金屬鍵的多寡，可以簡易的預測其相對的導電值大小。在  $[M_n L_4(NCS)_2]$  的系統中，其導電值大小為  $M_n = Cr_3 > Co_3 > Ni_3$  ( $L = dpa^-$ )、 $M_n = Cr_5 > Co_5 > Ni_5$  ( $L = tpda^{2-}$ )，與 Cr、Co、Ni 金屬串的 bond order (依序為 1.5、0.5、0) 大小順序相符。在我們的 case 中，雖然都是鈷金屬串，但 defective 鈷金屬串的 metal-metal bond 並不是連續的，可以認為是原本的電子通道因為 defect 而產生了中斷，因此電阻會上升，換句話說就是導電值會下降，但結果顯示卻不然。此結果我們可以推測，化合物 **6**、**8**、**10** 具有相當的 HOMO/LUMO energy gap ( $E_{gap}$ )，與金屬電極的 Fermi level 相近，使得電子經由金屬串到電極之間的跳躍能力差不多，因此造成其導電值與電阻值相似。

將文獻中類似的金屬串導電值整理於 Table 4-5。以  $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$ 、 $[\text{NiRu}_2\text{Ni}_2(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$ 、 $[\text{Ru}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$  為例，在  $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$  中間的  $\text{Ni}_2$  單元以  $\text{Ru}_2$  單元取代，因為  $\text{Ru}_2$  單元中的釘釘金屬離子之間具有較強的金屬金屬鍵，因此有效的提高導電值，使其導電值的大小依序為  $[\text{Ru}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2] > [\text{NiRu}_2\text{Ni}_2(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2] > [\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$ 。而在同為鎳金屬串  $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$  與  $[\text{Ni}_5(\text{bna})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  的例子中，藉由改變配基，使兩個末端的  $\text{Ni}_2^{4+}$  單元還原成  $\text{Ni}_2^{3+}$  單元，具有 partially delocalized 性質，使得導電值大幅提升 39.6%。在六核鈷金屬串中，藉由配基上的微調，期望可以達到降低電阻值的可能，在修飾上甲基後，電阻值下降 41.9%。修飾苯基

Table 4-5. Conductance and resistance of  $[\text{M}_5(\text{N}_5\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]^{n+}$ ,  $[\text{M}_5(\text{N}_6\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{M}_6(\text{N}_6\text{-ligand})_4(\text{NCS})_2]^+$ .

|  | Resistance (M $\Omega$ ) | Conductance ( $\times 10^{-3}$ G $_0$ ) | ref. |
|--|--------------------------|---|------|
| $[\text{Cr}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$                       | $3.3 \pm 0.7$            | $3.9 \pm 0.8$                           | 11d  |
| $[\text{Ru}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$                       | $4.2 \pm 0.9$            | $3.1 \pm 0.7$                           | 46   |
| $[\text{Ru}_2\text{Co}_3(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$            | $5.8 \pm 1.3$            | $2.3 \pm 0.5$                           | 47   |
| $[\text{NiRu}_2\text{Ni}_2(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$          | $6.3 \pm 1.0$            | $2.0 \pm 0.3$                           | 8    |
| $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$                       | $10.0 \pm 1.8$           | $1.2 \pm 0.2$                           | 11d  |
| $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$                       | $23.3 \pm 4.1$           | $0.6 \pm 0.1$                           | 11d  |
| $[\text{Ni}_5(\text{bna})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$                   | $17.6 \pm 1.9$           | $0.74 \pm 0.07$                         | 17a  |
| $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$                   | $22.7 \pm 8.3$           | $0.568 \pm 0.208$                       | 18a  |
| $[\text{Co}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$                  | $13.2 \pm 4.5$           | $0.978 \pm 0.333$                       | 23   |
| $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]^+ (\mathbf{6}^+)$  | $16.9 \pm 9.1$           | $0.778 \pm 0.438$                       |      |
| $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]^+ (\mathbf{10}^+)$ | $16.1 \pm 10.4$          | $0.803 \pm 0.520$                       |      |
| $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2] (\mathbf{8})$      | $15.5 \pm 4.8$           | $0.832 \pm 0.260$                       |      |
| $[\text{Co}_5(\text{bpzany})_4(\text{NCS})_2]$                     | $15.4 \pm 3.1$           | $0.838 \pm 0.169$                       | 21c  |

後，電阻值下降 25.6%。而置換成吡嗪後，電阻值下降 4.7% (與  $6^+$  比較)。由目前的結論可知，在皆還原一個電子的六核鈷金屬串中，修飾上甲基後其電阻值有明顯的改善。在 defective 的五核鈷金屬串部分 (Table 4-5 middle part)，與六核 fully delocalized 鈷金屬串 (Table 4-5 last part) 比較，意外的電阻值竟然沒有明顯的上升，且還比部份 fully delocalized 鈷金屬串的電阻值還要低，這部分我們利用理論計算來試圖解釋其現象。

在理論計算的部分，是由台大金必耀教授的學生詹欣穆同學幫忙計算。我們利用 EHMO (extended Hückel molecular orbitals) Method，分析化合物 **8** 和 **10** 的 HOMO 與 LUMO 附近軌域組成與能量。我們所使用的計算 EHMO 之軟體是 C.A.C.A.O. (computer aided composition of atomic orbitals)<sup>33</sup>。Co、N、C、S、H 的基本函數 (basic function) 是使用該軟體的預設值 (default values)。原子的座標是從  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (ic16947) 與  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (ic16570\_sq) 之晶體數據所取得。其輸入檔 (input file) 只取其分子的座標，刪除其陰離子及其他溶劑分子之座標。下圖 Figure 4-16 為理論計算的部分結果，當我們未刻意調控分子導電的 Fermi level 的話，其 Fermi level 會落在 HOMO 與 LUMO 之間，因此，我們認為當電子通過分子導線時，LUMO 軌域扮演相當重要的角色。從計算



結果來看，化合物 **10** 的  $E_{\text{gap}} = 0.653 \text{ eV}$ ，再來看 LUMO 軌域的 bond order，從左而右分別是 0.4609、0.1264、0.0460、0.1272、0.4623，由此我們可以發現，最外側的 bond order 與中間的 bond order 相差了一個級數。化合物 **8** 的 LUMO 可以發現主要的軌域貢獻來自於配基，因此我們不認為 LUMO 會是其主要的貢獻的軌域，因此我們在往上找 LUMO+1 軌域，其主要軌域貢獻來自於中間的金屬離子，與化合物 **10** 的 LUMO 軌域貢獻相似，其  $E_{\text{gap}} = 0.517 \text{ eV}$ ，而 LUMO 軌域的 bond order，從左而右分別為 0.5454、0.0552、0.0424、0.3172，我們也可以發現相同的趨勢，外側的 bond order 與中間的 bond order 相差一個

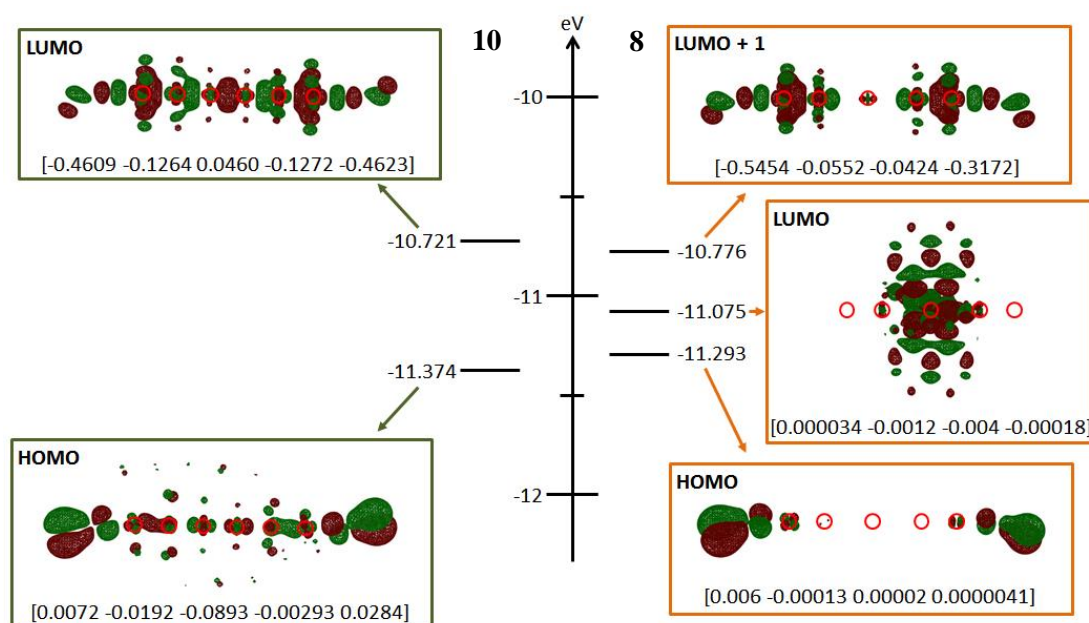


Figure 4-16. Isosurfaces of frontier orbitals for **8** (right) and **10** (left), their corresponding energy, and bond orders between cobalt atoms. Isovalues of all isosurfaces are 0.02. Each red circle on the isosurfaces of frontier orbitals indicates location of a cobalt atom. Numbers under each orbital are the bond orders between adjacent cobalt atoms. Extended Hückel method is used for all calculations.



級數。由以上的分析我們可以得到一個簡單的結論，化合物 **8** 與 **10** 的 HOMO/LUMO energy gap 相當，且其主要的軌域貢獻分析後，發現有相似的 bond order 的趨勢，因此導電值並不會因為 defect 的存在，而導致導電值下降。

在第二個部分，我們對於化合物 **6**、**10** 在氧化一個電子後的導電度感興趣，因此我們 in situ 的方法，將化合物 **6**<sup>+</sup>、**8**、**10**<sup>+</sup> 溶在 propylene carbonate 中，加入 TBAP 作為電解質，利用電化學的方法得到氧化一個電子的 **6**<sup>2+</sup>、**10**<sup>2+</sup>，利用 STM break-junction method 量測其導電值，

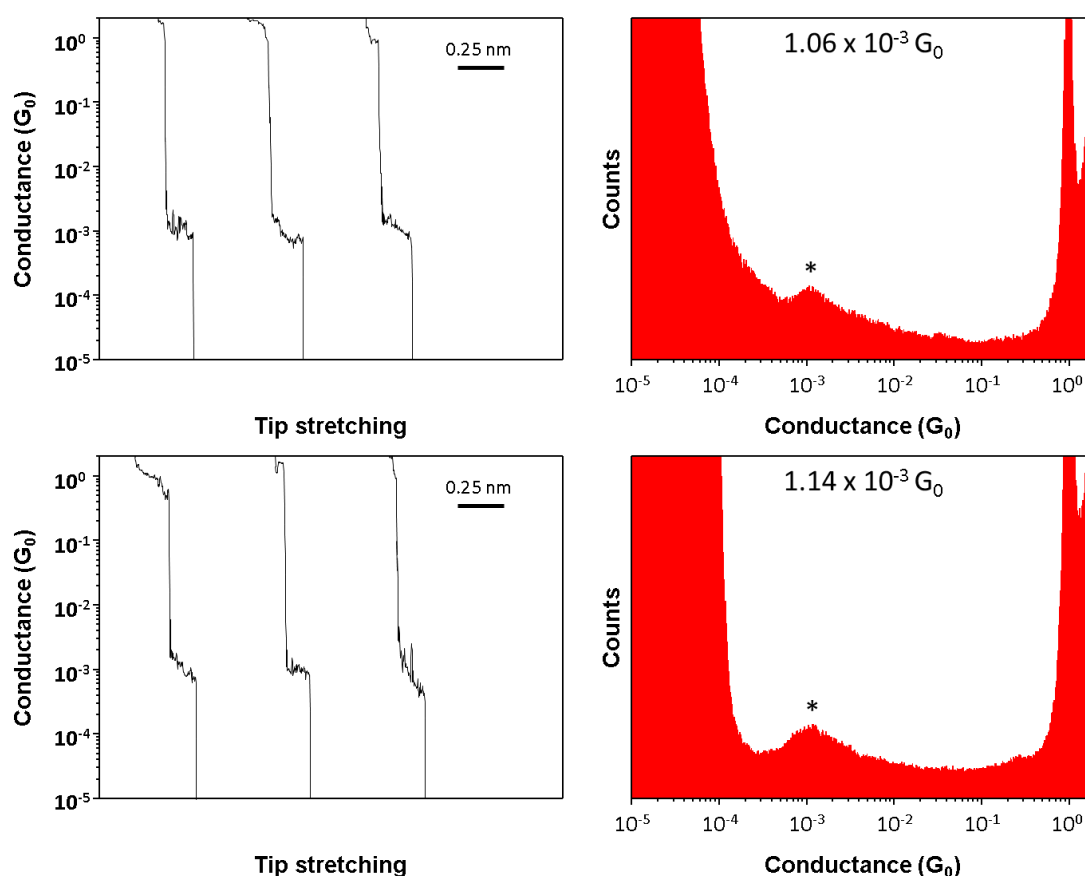


Figure 4-17. Conductance of a single molecule of **6**<sup>+</sup> (upper) and **6**<sup>2+</sup> (under) in propylene carbonate with TBAP (potential: +100 and +500 mV vs. Ag/AgCl, respectively) measured by STM break-junction method.

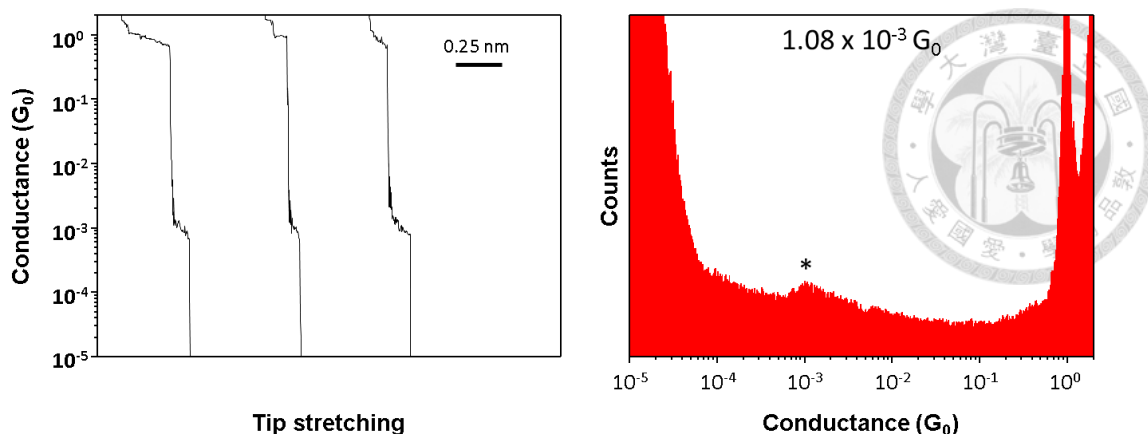


Figure 4-18. Conductance of a single molecule of **8** in propylene carbonate with TBAP (potential: +200 mV vs. Ag/AgCl) measured by STM break-junction method.

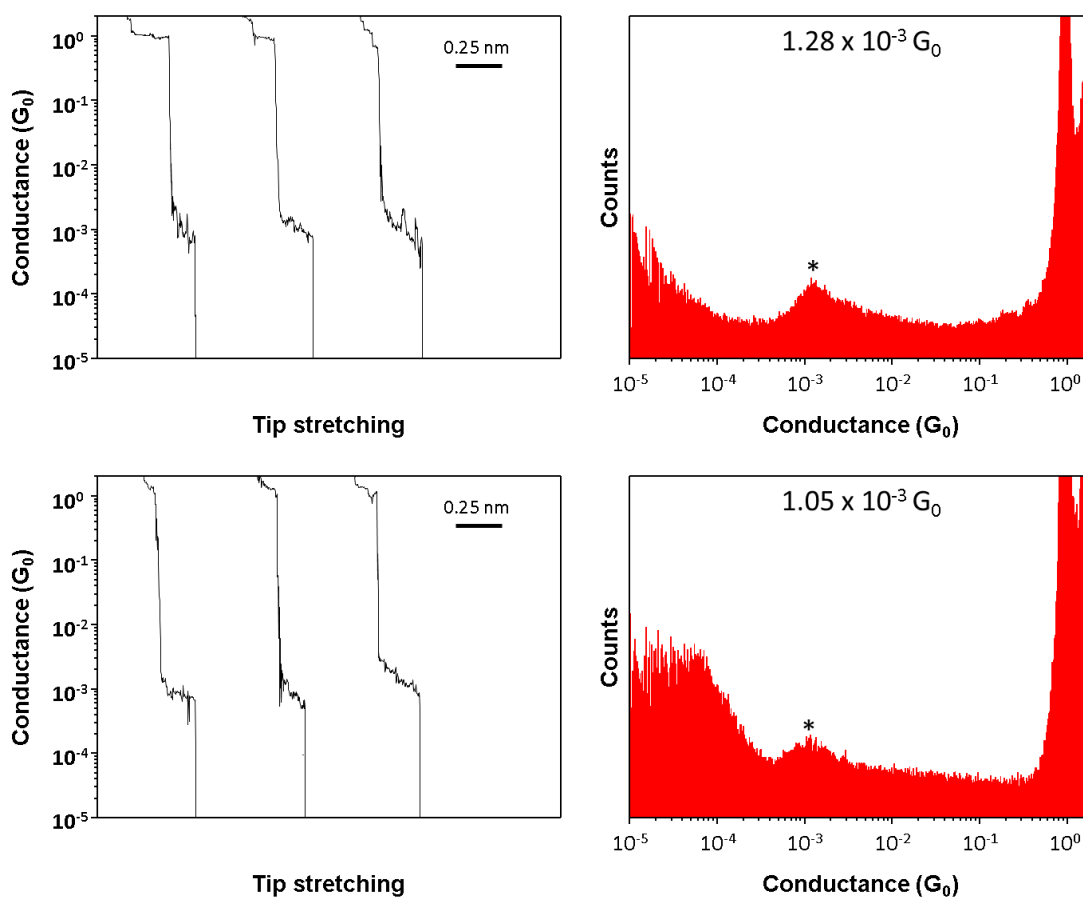


Figure 4-19. Conductance of a single molecule of **10<sup>+</sup>** (upper) and **10<sup>2+</sup>** (under) in propylene carbonate with TBAP (potential: +400 and +700 mV vs. Ag/AgCl, respectively) measured by STM break-junction method.

實驗結果列於 Figure 4-17、4-18、4-19。實驗結果顯示，化合物 **6<sup>+</sup>**、

$6^{2+}$ 、 $8$ 、 $10^+$ 、 $10^{2+}$  的導電值(電阻值)依序為  $1.06 (\pm 0.319) \times 10^{-3} G_0$  (12.2 ( $\pm 3.69$ ) M $\Omega$ )、 $1.14 (\pm 0.633) \times 10^{-3} G_0$  (11.3 ( $\pm 6.28$ ) M $\Omega$ )、 $1.08 (\pm 0.426) \times 10^{-3} G_0$  (12.0 ( $\pm 4.73$ ) M $\Omega$ )、 $1.28 (\pm 0.405) \times 10^{-3} G_0$  (10.1 ( $\pm 3.18$ ) M $\Omega$ )、 $1.05 (\pm 0.628) \times 10^{-3} G_0$  (12.3 ( $\pm 7.33$ ) M $\Omega$ )。在此系統中所測得的導電值比較，我們可以發現 fully delocalized 六核鈷金屬串與 defective 五核鈷金屬串的導電值相差甚小，且都在誤差範圍內，與在 toluene 中測量的導電值有相似的結果。另外我們看氧化一個電子後的  $6^{2+}$  與  $10^{2+}$ ，與氧化前的  $6^+$  與  $10^+$  做比較，我們發現氧化前後的導電值也都在誤差範圍內，可以視為氧化一個電子後的導電值並沒有改變。

從上述的結論，我們如果從 bond order 的方面去討論的話，推測可能的原因有兩種，一是其氧化脫去的電子為 non bonding 軌域的電

Table 4-6. Conductance and resistance of  $[M_5(N_6\text{-ligand})_4(NCS)_2]$  and  $[M_6(N_6\text{-ligand})_4(NCS)_2]^+$  in toluene (black) and propylene carbonate (red).

|  | Resistance (M $\Omega$ ) | Conductance ( $\times 10^{-3} G_0$ ) | ref. |
|--|--------------------------|--------------------------------------|------|
| $[Co_6(bpyany)_4(NCS)_2]^+$                | $22.7 \pm 8.3$           | $0.568 \pm 0.208$                    | 18a  |
| $[Co_6(bmpyany)_4(NCS)_2]^+$               | $13.2 \pm 4.5$           | $0.978 \pm 0.333$                    | 23   |
| $[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2]^+ (6^+)$        | $16.9 \pm 9.1$           | $0.778 \pm 0.438$                    |      |
| $[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2]^+ (6^+)$        | $12.2 \pm 3.69$          | $1.06 \pm 0.319$                     |      |
| $[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2]^{2+} (6^{2+})$  | $11.3 \pm 6.28$          | $1.14 \pm 0.633$                     |      |
| $[Co_6(bphpzany)_4(NCS)_2]^+ (10^+)$       | $16.1 \pm 10.4$          | $0.803 \pm 0.520$                    |      |
| $[Co_6(bphpzany)_4(NCS)_2]^+ (10^+)$       | $10.1 \pm 3.18$          | $1.28 \pm 0.405$                     |      |
| $[Co_6(bphpzany)_4(NCS)_2]^{2+} (10^{2+})$ | $12.3 \pm 7.33$          | $1.05 \pm 0.628$                     |      |
| $[Co_5(bphpzany)_4(NCS)_2] (8)$            | $15.5 \pm 4.8$           | $0.832 \pm 0.260$                    |      |
| $[Co_5(bphpzany)_4(NCS)_2] (8)$            | $12.0 \pm 4.73$          | $1.08 \pm 0.426$                     |      |
| $[Co_5(bpzany)_4(NCS)_2]$                  | $15.4 \pm 3.1$           | $0.838 \pm 0.169$                    | 21c  |

子，因此氧化一個電子後 bond order 不改變，所以導電值也不會有明顯的變化。其二是氧化後脫去的電子為 antibonding 軌域的電子，但因為多核金屬串的關係，不像雙核間的 bond order，差一個電子 bond

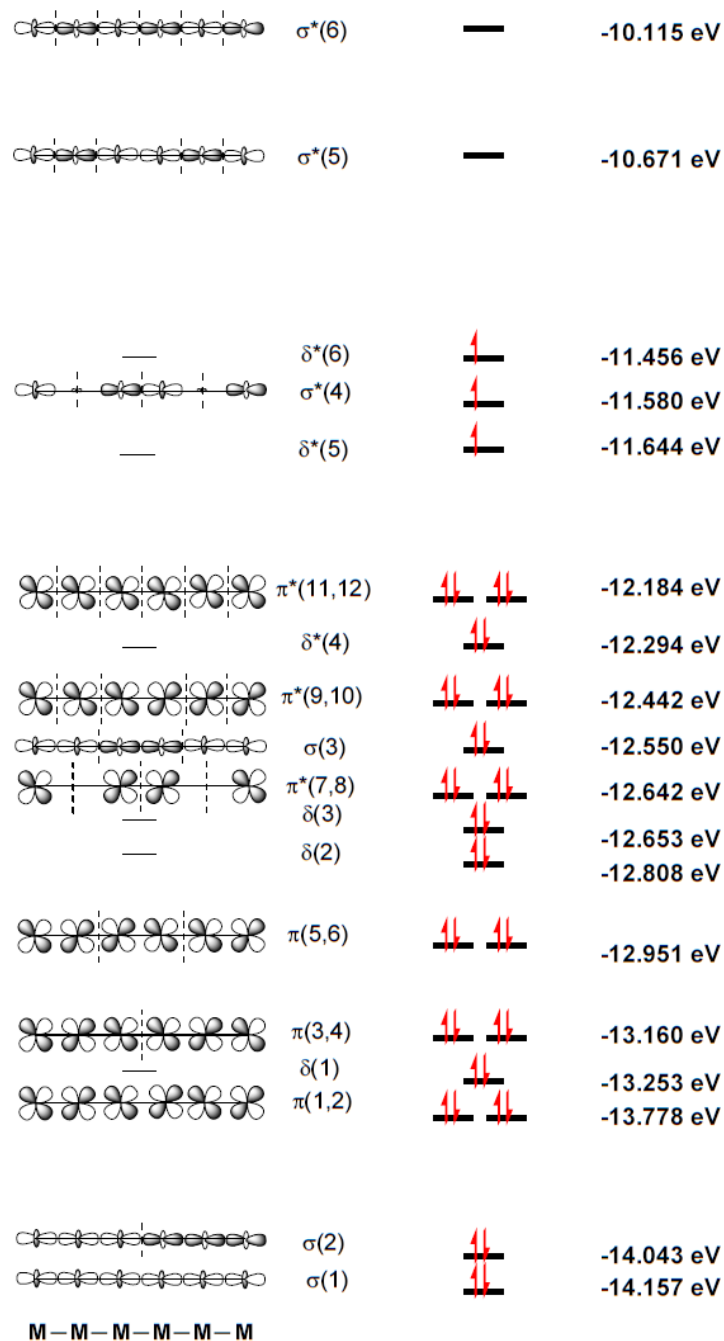


Figure 4-20. The qualitative molecular orbital diagram of the linear six Cobalt(II),  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$  system for  $[\text{Co}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^{3+}$ .

order 就差 0.5，只要核數愈多，少一電子其 bond order 的差異就愈小。

我們從軌域來看，Figure 4-20 為  $[\text{Co}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^{3+}$  的分子軌域圖<sup>23</sup>，同樣為六核的鈷金屬串分子，推測其分子軌域的能量可能會有所差異，但分布類似。藉此推測  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$  的分子軌域電子組態。從磁性的結果來看，在 300 K 時其  $S = 3/2$ ，因此其電子組態為  $\sigma_1^2 \sigma_2^2 \pi_1^4 \delta_{n1}^2 \pi_2^4 \pi_3^4 \delta_{n2}^2 \delta_{n3}^2 \pi_4^* 4 \sigma_3^2 \pi_5^* 4 \delta_{n4}^2 \pi_6^* 4 \delta_{n5}^2 \sigma_4^* 1 \delta_{n6}^1 \sigma_5^* 1$ ，而 bond order 為 0.4。氧化一個電子的  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ ，從磁性的結果可知其  $S = 1$ ，因此氧化一個電子時，脫去的電子為  $\sigma_5^* 1$  的電子，其 bond order 為 0.5。也就是說，脫去一個 antibonding 軌域的電子後，雖然 bond order 由 0.4 上升至 0.5，但並沒有明顯的改變，這也說明了導電值在氧化一個電子後沒有明顯改變的原因。

## 第五章 總結




經由不斷的嘗試，在  $H_2bpyany$  配基上做修飾，合成了許多不同修飾的配基，最後在  $H_2bphpyany$ 、 $H_2bphpmany$ 、 $H_2bphpzany$  這三個配基有良好的收穫，因此我的研究主要就是以這三個配基來合成鎳金屬串與鈷金屬串兩個部分。

在鎳金屬串的部分，我們成功合成  $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (1)、 $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)$  (2)、 $[Ni_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (3)、 $[Ni_6(bphpmany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (4)、 $[Ni_6(bphpmany)_4Cl_2](PF_6)$  (5) 等五個化合物並且在化合物 1-4 有得到其單晶結構。在結構方面，經過單晶繞射解析後，與  $[Ni_6(bpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$ 、 $[Ni_6(bpyany)_4Cl_2](PF_6)$  比較，可以發現相關鍵長並沒有明顯的變化。在磁性方面，與結構的預測相符，末端五配位的  $Ni^{2+}$  屬於高自旋 ( $S = 1$ )，其餘中間四配位的  $Ni^{2+}$  為低自旋 ( $S = 0$ )，化合物 2 還原 1 個電子在中間茶啖單元的  $Ni_2$  單元上，因此  $S_{34} = 1/2$ ，化合物 5 還原 1 個電子在中間茶啖單元的  $Ni_2$  單元上，從在 300 K 時的  $\mu_{eff}$  值來推測，中間茶啖單元的  $Ni_2^{3+}$  有可能為  $S_{34} = 3/2$ ，因此這部分還需要做更多的鑑定才有辦法確認。化合物 1、2、4 經由公式擬合後，得到的 coupling coefficient ( $J$ ) 分別為 -4.2、-54、-4.57  $cm^{-1}$ ，與已發表的六核鎳金屬串相似。且我們整理了已發表的多核鎳金屬串

的 coupling coefficient ( $J$ )與兩端 high spin 的 Ni 距離 ( $r$ )，從公式的推導可以得知，其  $-J$  與  $r^{-3}$  成正比關係，得到一良好的線性關係圖，且化合物 **1**、**4** 都在其線性上。在電化學的研究，**1** 與文獻中的  $[\text{Ni}_6(\text{bpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  電化學表現相似，而 **4** 則是有一點差異，且圖形並不是很好，需要重新做確認。

在鈷金屬串的部分，成功合成並且具有單晶結構的有  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**)、 $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**)、 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**)、 $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**)、 $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**)等五個化合物。六核鈷金屬串有 **6**、**7**、**10** 三個化合物，結構與已發表的  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$ 、 $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  比對，其鍵長也是相類似，沒有明顯的變化。磁性方面，**6**、**10** 為 Spin-crossover process ( $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ ) 的表現，不同於  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  是  $S = 1/2$  的順磁性，可以推測修飾上苯基後，降低原有的 LUMO 軌域，使其產生 SCO 的現象。而氧化 1 個電子的 **7**，則與  $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  相同，為  $S = 1$ 。電化學研究顯示，修飾上苯基後，不會有明顯的改變。而用 pyrazine 取代 pyridine 後，第一個還原電位可以降低 410 mV，是目前六核鈷金屬串的研究中，最能有效降低還原電位的配基修飾。在 defective 五核鈷金屬串的部分，**8**、**9** 的相關鍵長與文獻中的



$[\text{Co}_5(\text{bpzany})_4(\text{NCS})_2]$ 相似，磁性的表現與電化學的研究，都與文獻大致相同。最後導電度的研究，修飾苯基後的導電度介於未修飾的 $[\text{Co}_6(\text{bpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$ 和修飾甲基的 $[\text{Co}_6(\text{bmpyany})_4(\text{NCS})_2]^+$ 之間，而以 pyrazine 取代 pyridine 可以再微微改善其導電度。將 fully delocalized **10** 與 defective **8** 比較，發現導電值相差無幾。我們利用理論計算，分析其主要導電的分子軌域，可以發現化合物 **8** 與 **10** 的該軌域 bond order 分布相似，因此可以解釋巨觀時的缺陷，卻沒有導致電阻值上升的主要原因。第二個部分導電度的研究，顯示化合物 **6**<sup>+</sup>、**10**<sup>+</sup>與氧化後 **6**<sup>2+</sup>、**10**<sup>2+</sup>導電值相當，我們用 bond order 來解釋其現象，因為氧化一個電子後，bond order 從 0.4 僅僅上升至 0.5，因此導電值不會因為氧化一個電子後而有顯著的改變。

在第二章節有提到未養晶或純化成功的化合物有不少，未來可以試著將那些化合物純化，測量其磁性、電化學、導電度等等，來使六核鎳金屬串與鈷金屬串有更完整的研究。



## 參考文獻



1. A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277–283.
2. S.-A. Hua, M.-C. Cheng, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2510–2523.
3. K. Krogmann, *Angew. Chem. internat. Edit.*, **1969**, 8, 35–42.
4. (a) V. M. Miskowski, I. S. Sigal, K. R. Mann, H. B. Gary, S. J. Milder, G. S. Hammond and P. R. Ryason, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4383–4385. (b) I. S. Sigal, K. R. Mann and H. B. Gary, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7252–7256. (c) J. K. Barton, S. A. Best, S. J. Lippard and R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3785–3788. (d) C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz and L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1542–1545. (e) C. Tejel, M. Sommovigo, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz and L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2336–2339. (f) C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, R. Gelpi, J. A. López, F. J. Lahoz and L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4084–4086. (g) M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clerac, G. M. Finniss, C. Campana, D. Jerome, P. Auban-Senzier, E. Canadell and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8005–8016.
5. (a) F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson and J. S. Wood, *Science*, **1964**, 145, 1305–1307. (b) F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. G. Johnson and W. R. Robinson, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 326–330. (c) F. A. Cotton and C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 330–333.


6. (a) S. Ogoshi, K. Tsutsumi, M. Ooi and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10415–10416. (b) T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10660–10661. (c) T. Murahashi, Y. Higuchi, T. Katoh and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14288–14289. (d) T. Murahashi, T. Uemura and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8436–8437. (e) T. Murahashi, M. Fujimoto, Y. Kawabata, R. Inoue, S. Ogoshi and H. Kurosawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5440–5443.
7. (a) K. Mashima, H. Nakano and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11632–11633. (b) K. Mashima, H. Nakano and A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4007–4012. (c) K. Mashima, M. Tanaka, K. Tani, H. Nakano and A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5244–5248. (d) T. Ruffer, M. Ohashi, A. Shima, H. Mizomoto, Y. Kaneda and K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12244–12245. (e) M. Ohashi, A. Shima, T. Ruffer, H. Mizomoto, Y. Kaneda and K. Mashima, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6702–6714.
8. M.-J. Huang, S.-A. Hua, M.-D. Fu, G.-C. Huang, C.-X. Yin, C.-H. Ko, C.-K. Kuo, C.-H. Hsu, G.-H. Lee, K.-Y. Ho, C.-H. Wang, Y.-W. Yang, I.-C. Chen, S.-M. Peng and C.-h. Chen, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 4526–4531.
9. J. P. Wibaut and E. Dingemasse, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1923**, *42*, 240–250.
10. S. Wagan and S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7240–7241.
11. (a) R. Clerac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, K. Kirschbaum, C. A. Murillo, A. A. Pinkerton, A. J. Schultz and X. P.


- Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6226–6236. (b) J.-T. Sheu, C.-C. Lin, I Chao, C.-C. Wang and S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **1996**, *32*, 315–316. (c) J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo and X. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2418–2427. (d) I-W. P. Chen, M.-D. Fu, W.-H. Tseng, J.-Y. Yu, S.-H. Wu, C.-J. Ku, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5814–5818. (e) M.-C. Cheng, I. P.-C. Liu, C.-H. Hsu, G.-H. Lee, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 3166–3173.
12. (a) W.-Z. Wang, R. H. Ismayilov, R.-R. Wang, Y.-L. Huang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2008**, *37*, 6808–6816. (b) S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang and S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 56–59. (c) H.-C. Chang, J.-T. Li, C.-C. Wang, T.-W. Lin, H.-C. Lee, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1243–1251.
13. (a) W.-Z. Wang, R. H. Ismayilov, G.-H. Lee, I. P.-C. Liu, C.-Y. Yeh and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2007**, *36*, 830–839. (b) Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wang, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, F.-Y. Li, C.-Y. Mou and S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **1999**, *35*, 1667–1668. (c) S.-Y. Lai, T.-W. Lin, Y.-H. Chen, C.-C. Wang, G.-H. Lee, M.-H. Yang, M.-K. Leung and S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 250–251.
14. S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou and M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**, *209*, 80–83.
15. F. A. Cotton, C. A. Murillo and Q. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 4175–4180.
16. L. Sacconi, C. Mealli and D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*,

1985–1991.

17. (a) I. P.-C. Liu, M. Bénard, H. Hasanov, I-W. P. Chen, W.-H. Tseng, M.-D. Fu, M.-M. Rohmer, C.-h. Chen, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 8667–8677. (b) H. Hasan, U.-K. Tan, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 983–988. (c) R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-A. Hua, Y. Song, M.-M. Rohmer, M. Bénard and S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2045–2048.
18. (a) C.-H. Chien, J.-C. Chang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, J.-M. Fang and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2006**, *35*, 2106–2113. (b) C.-H. Chien, J.-C. Chang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, J.-M. Fang, Y. Song and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2006**, *35*, 3249–3256. (c) S.-A. Hua, I. P.-C. Liu, H. Hasanov, G.-C. Huang, R. H. Ismayilov, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3890–3896.
19. (a) J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo and X. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3595–3601. (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu and C. A. Murillo, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4425–4430. (c) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, T. Lu and C. A. Murillo, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3534–3539. (d) J. F. Berry, F. A. Cotton, C. S. Fewox, T. Lu, C. A. Murillo and X. Wang, *Dalton Trans.*, **2004**, *33*, 2297–2302. (e) C.-X. Yin, J. Su, F.-J. Huo, R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh and S.-M. Peng, *J. Coord. Chem.*, **2009**, *62*, 2974–2982.
20. (a) X. López, M.-Y. Huang, G.-C. Huang, S.-M. Peng, F.-Y. Li, M. Bénard and M.-M. Rohmer, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9075–9084. (b) I. P.-C. Liu, C.-F. Chen, S.-A. Hua, C.-H. Chen, H.-T. Wang, G.-H. Lee

- and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2009**, 38, 3571–3573. (c) C.-S. Tsai, I. P.-C. Liu, F.-W. Tien, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 38, 152–155. (d) C.-H. Yu, M.-S. Kuo, C.-Y. Chuang, G.-H. Lee, S.-A. Hua, B.-Y. Jin and S.-M. Peng, *Chem. Asian J.*, **2014**, 9, 3111–3115.
21. (a) C.-Y. Yeh, C.-H. Chou, K.-C. Pan, C.-C. Wang, G.-H. Lee, Y.-O. Su and S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 31, 2670–2677. (b) W.-Z. Wang, R. H. Ismayilov, R.-R. Wang, Y.-L. Huang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2008**, 37, 6808–6816. (c) W.-Z. Wang, Y. Wu, R. H. Ismayilov, J.-H. Kuo, C.-Y. Yeh, H.-W. Lee, M.-D. Fu, C.-h. Chen, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 6229–6235.
22. T.-B. Tsao, S.-S. Lo, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3833–3841.
23. 蔣青宏，2008年國立台灣大學化學系研究所博士論文
24. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
25. A. Bencini, E. Berti, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Giannasi and I. Invernizzi, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, No. 16, 3660–3670.
26. 林正城，1996年國立台灣大學化學系研究所博士論文
27. R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual and X. Wang, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2655–2657.
28. C.-C. Yang, I. P.-C. Liu, Y.-J. Hsu, G.-H. Lee, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 263–268.
29. J. F. Berry, F. A. Cotton and C. A. Murillo, *Dalton Trans.*, **2003**, 32, 3015–3021.

- 
30. F. A. Cotton, C. A. Murillo, Q. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 1088–1090.
31. R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, R.-R. Wang, I. P.-C. Liu, C.-Y. Yeh and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2007**, *36*, 2898–2907.
32. C.-W. Yeh, I. P.-C. Liu, R.-R. Wang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3153–3159.
33. C.-C. Wang, W.-C. Lo, C.-C. Chou, G.-H. Lee, J.-M. Chen and S.-M. Peng, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4059–4065.
34. C.-X. Yin, F.-J. Huo, W.-Z. Wang, R. H. Ismayilov, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-M. Peng and P. Yang, *Chin. J. Chem.*, **2009**, *27*, 1295–1299.
35. W.-Z. Wang, D. Zhao, T.-B. Tsao, R. Ismayilov, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 4329–4334.
36. R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-H. Chien, C.-H. Jiang, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2110–2120.
37. R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, R.-R. Wang, Y.-L. Huang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4290–4295.
38. S.-A. Hua, I. P.-C. Liu, H. Hasanov, G.-C. Huang, R. H. Ismayilov, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3890–3896.
39. J.-H. Kuo, T.-B. Tsao, G.-H. Lee, H.-W. Lee, C.-Y. Yeh and S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2025–2028.
40. 王瑞仁，2007年國立台灣大學化學系研究所博士論文
41. 謝長霖，2005年國立台灣大學化學系研究所碩士論文
42. 黃洵凱，2007年國立台灣大學化學系研究所碩士論文

- 
43. F. A. Cotton and R. Poli, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3652–3653.
44. R. L. Bodner and D. G. Hendricker, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 33–37.
45. 曹廷賓，2005年國立台灣大學化學系研究所博士論文
46. C. Yin, G.-C. uang, C.-K. Kuo, M.-D. Fu, H.-C. Lu, J.-H. Ke, K.-N. Shih, Y.-L. Huang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10090–10092.
47. 華紹安，2012年國立台灣大學化學系研究所博士論文
48. (a) X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2135–2141. (b) B. Xu, N. J. Tao, *Science*, **2003**, *301*, 1221–1223. (c) B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerick, X. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7521–7526. (d) A. S. Blum, T. Ren, D. A. Parish, S. A. Trammell, M. H. Moore, J. G. Kushmerick, G. Xu, J. R. Deschamps, S. K. Pollack, R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10010–10011. (e) A. K. Mahapatro, J. Ying, T. Ren, D. B. Janes, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 2131–2136. (f) R. Mas-Ballesté, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 4220–4233.
49. C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Edu.* **1990**, *67*, 399–402.

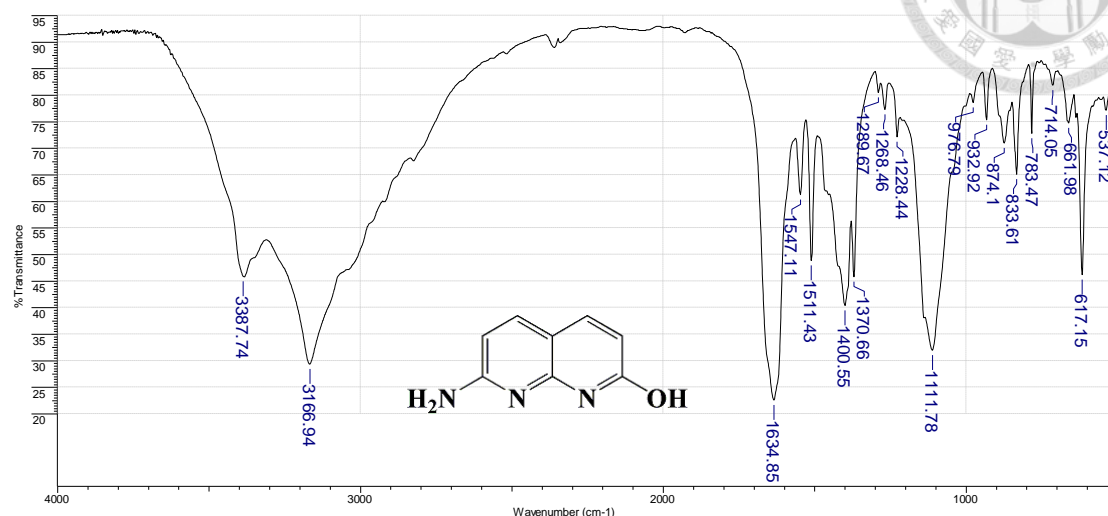


# 附錄

## 光譜與晶體數據



# Appendix A. IR, NMR, Mass spectra about starting materials, ligands and the corresponding complexes



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 537.12 | 77.200 | W         | 6  | 833.61  | 65.100 | M         | 11 | 1228.44 | 72.200 | W         | 16 | 1511.43 | 48.900 | S         |
| 2  | 617.15 | 46.200 | S         | 7  | 874.10  | 71.000 | M         | 12 | 1268.46 | 77.300 | W         | 17 | 1547.11 | 61.300 | M         |
| 3  | 661.98 | 74.800 | W         | 8  | 932.92  | 75.400 | W         | 13 | 1289.67 | 80.500 | W         | 18 | 1634.85 | 22.600 | VS        |
| 4  | 714.05 | 81.900 | W         | 9  | 976.79  | 78.600 | W         | 14 | 1370.66 | 45.800 | S         | 19 | 3166.94 | 29.400 | VS        |
| 5  | 783.47 | 72.800 | W         | 10 | 1111.78 | 32.000 | S         | 15 | 1400.55 | 40.400 | S         | 20 | 3387.74 | 45.900 | S         |

Figure A-1 IR spectrum of 2-amino-7-hydroxy-1,8-naphthyridine.

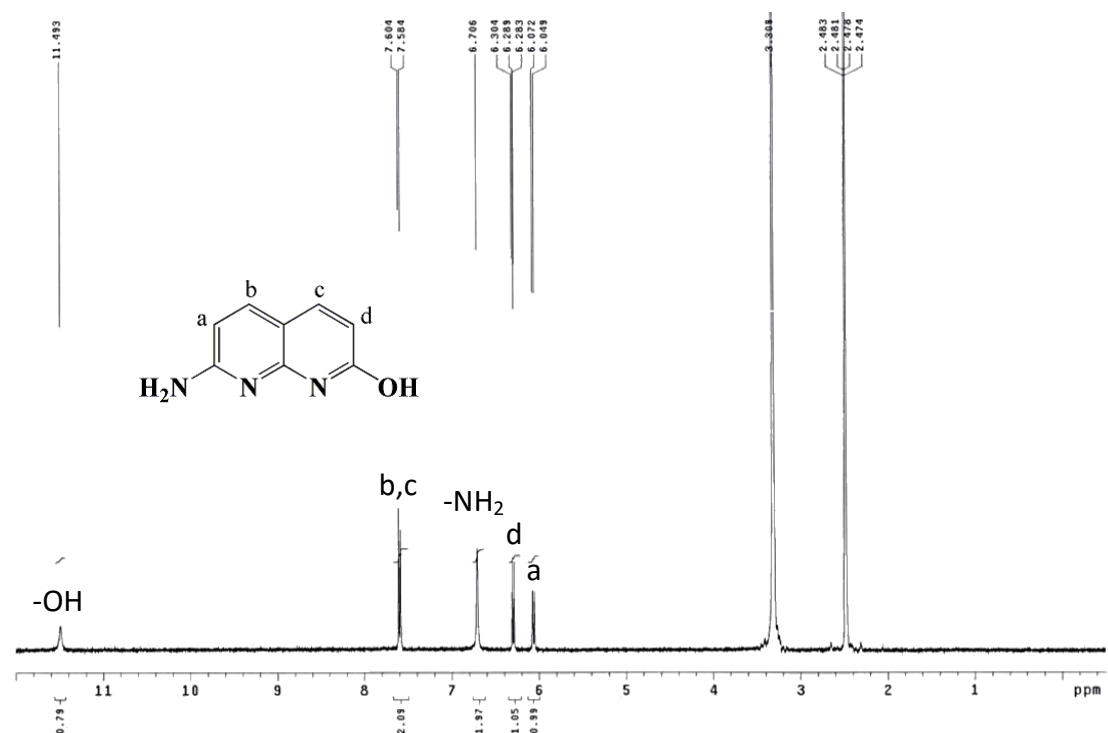


Figure A-2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-amino-7-hydroxy-1,8-naphthyridine was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO-}d_6$  at 298 K.

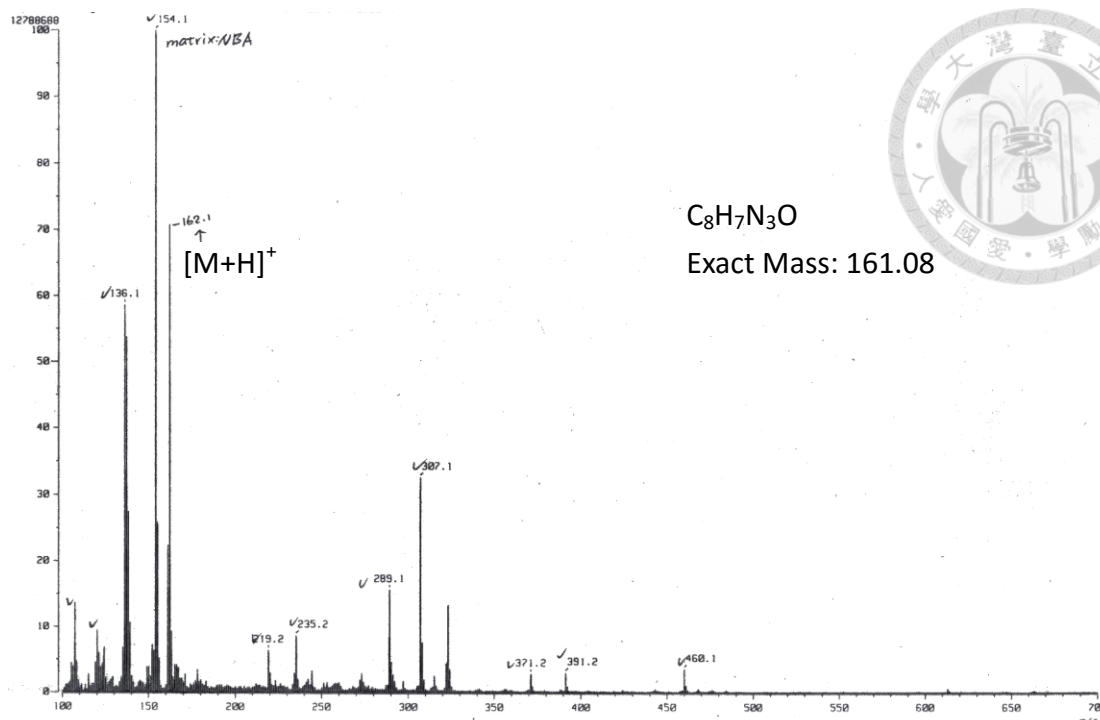
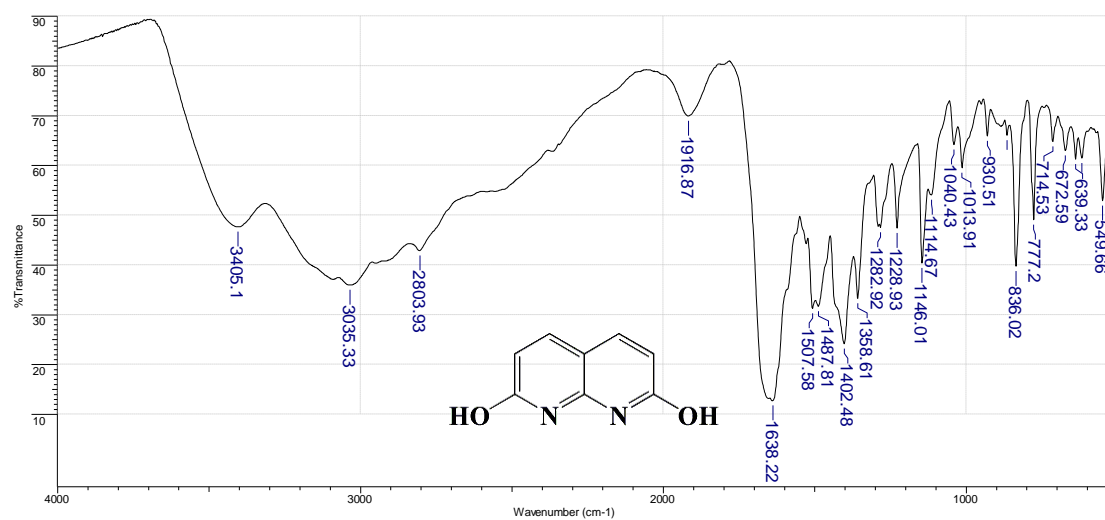


Figure A-3 FAB-MS spectrum of 2-amino-7-hydroxy-1,8-naphthyridine.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 549.66 | 52.900 | M         | 7  | 836.02  | 39.800 | S         | 13 | 1146.01 | 40.400 | S         | 19 | 1507.58 | 31.300 | S         |
| 2  | 618.11 | 61.500 | M         | 8  | 865.43  | 66.100 | M         | 14 | 1228.93 | 47.400 | M         | 20 | 1638.22 | 12.800 | VS        |
| 3  | 639.33 | 61.300 | M         | 9  | 930.51  | 65.900 | M         | 15 | 1282.92 | 47.600 | M         | 21 | 1916.87 | 70.000 | W         |
| 4  | 672.59 | 63.000 | M         | 10 | 1013.91 | 59.500 | M         | 16 | 1358.61 | 33.300 | S         | 22 | 2803.93 | 42.900 | S         |
| 5  | 714.53 | 64.800 | M         | 11 | 1040.43 | 64.200 | M         | 17 | 1402.48 | 24.200 | S         | 23 | 3035.33 | 36.000 | S         |
| 6  | 777.20 | 49.100 | M         | 12 | 1114.67 | 54.100 | M         | 18 | 1487.81 | 31.700 | S         | 24 | 3405.10 | 47.700 | M         |

Figure A-4 IR spectrum of 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine.

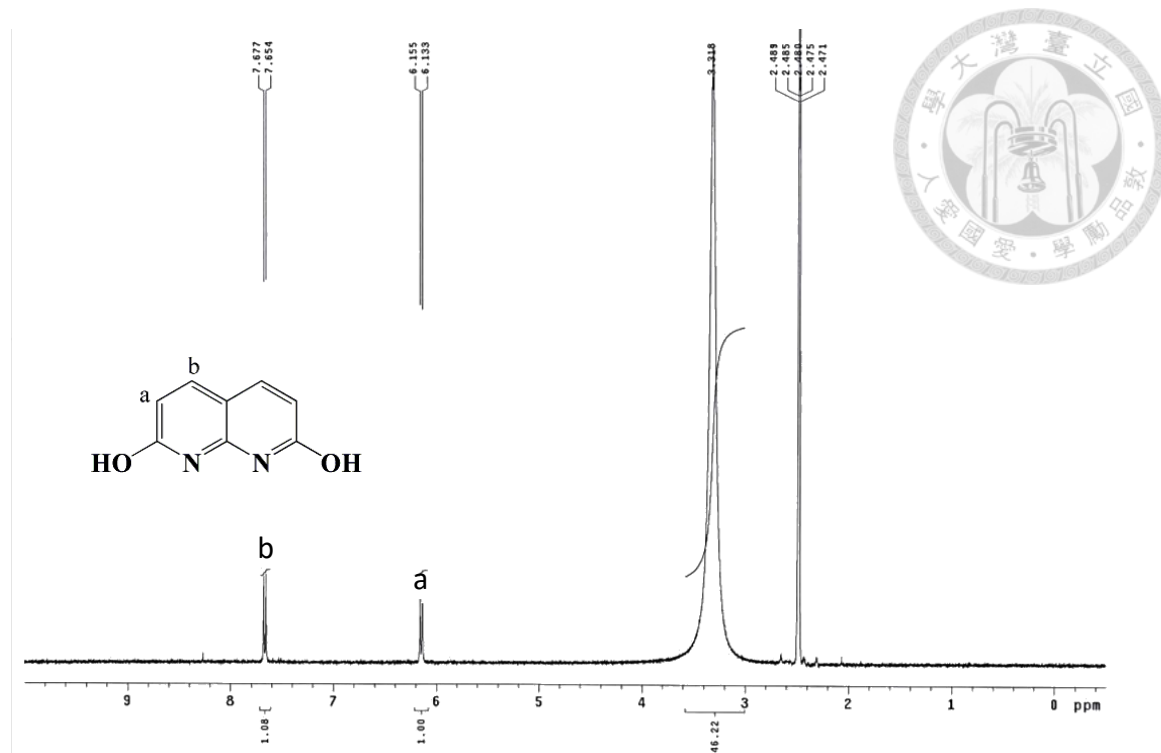


Figure A-5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO}-d_6$  at 298 K.

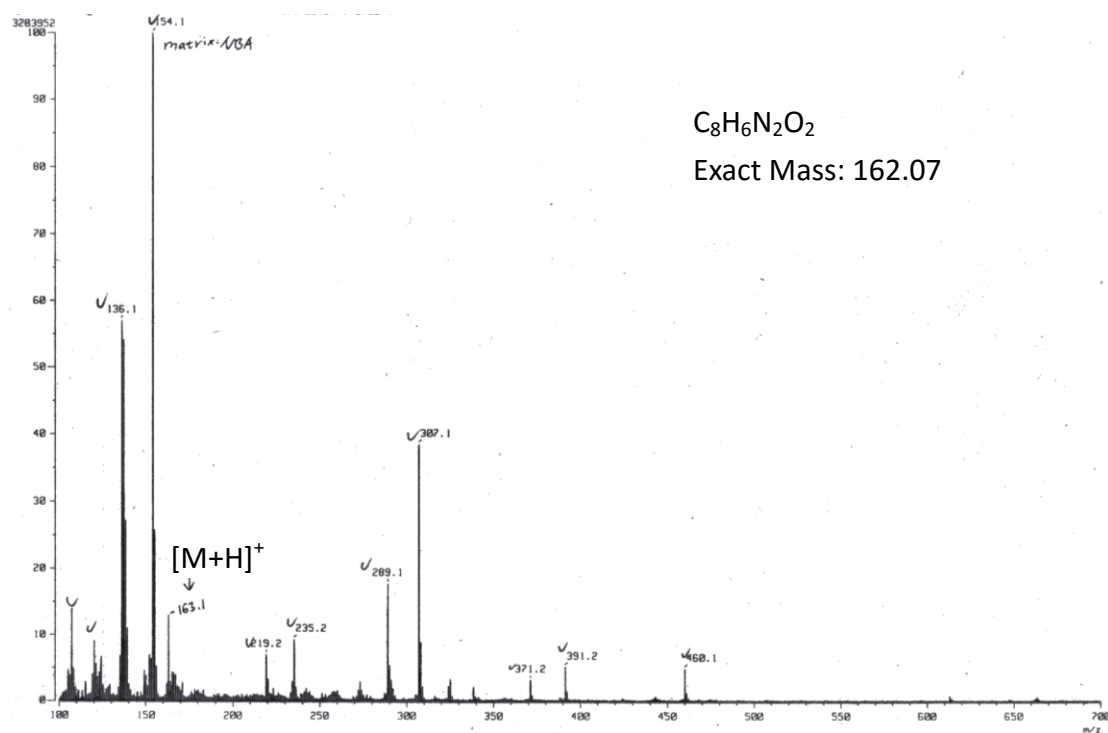
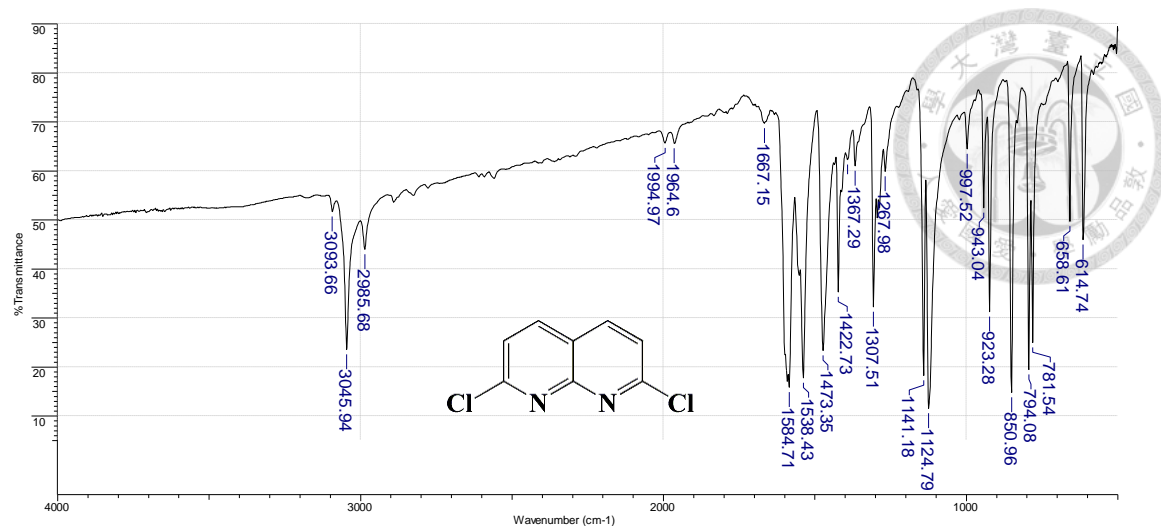


Figure A-6 FAB-MS spectrum of 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 614.74 | 46.000 | M         | 7  | 943.04  | 52.500 | M         | 13 | 1367.29 | 61.000 | M         | 19 | 1667.15 | 69.700 | W         |
| 2  | 658.61 | 49.700 | M         | 8  | 997.52  | 64.500 | M         | 14 | 1391.87 | 62.300 | M         | 20 | 1964.60 | 65.600 | M         |
| 3  | 781.54 | 25.000 | S         | 9  | 1124.79 | 11.600 | VS        | 15 | 1422.73 | 35.300 | S         | 21 | 1994.97 | 65.700 | M         |
| 4  | 794.08 | 19.500 | S         | 10 | 1141.18 | 18.300 | VS        | 16 | 1473.35 | 23.400 | S         | 22 | 2985.68 | 44.000 | M         |
| 5  | 850.96 | 14.800 | VS        | 11 | 1267.98 | 59.900 | M         | 17 | 1538.43 | 17.800 | VS        | 23 | 3045.94 | 23.600 | S         |
| 6  | 923.28 | 31.300 | S         | 12 | 1307.51 | 32.300 | S         | 18 | 1584.71 | 15.900 | VS        | 24 | 3093.66 | 51.700 | M         |

Figure A-7 IR spectrum of 2-7-dichloro-1,8-naphthyridine.

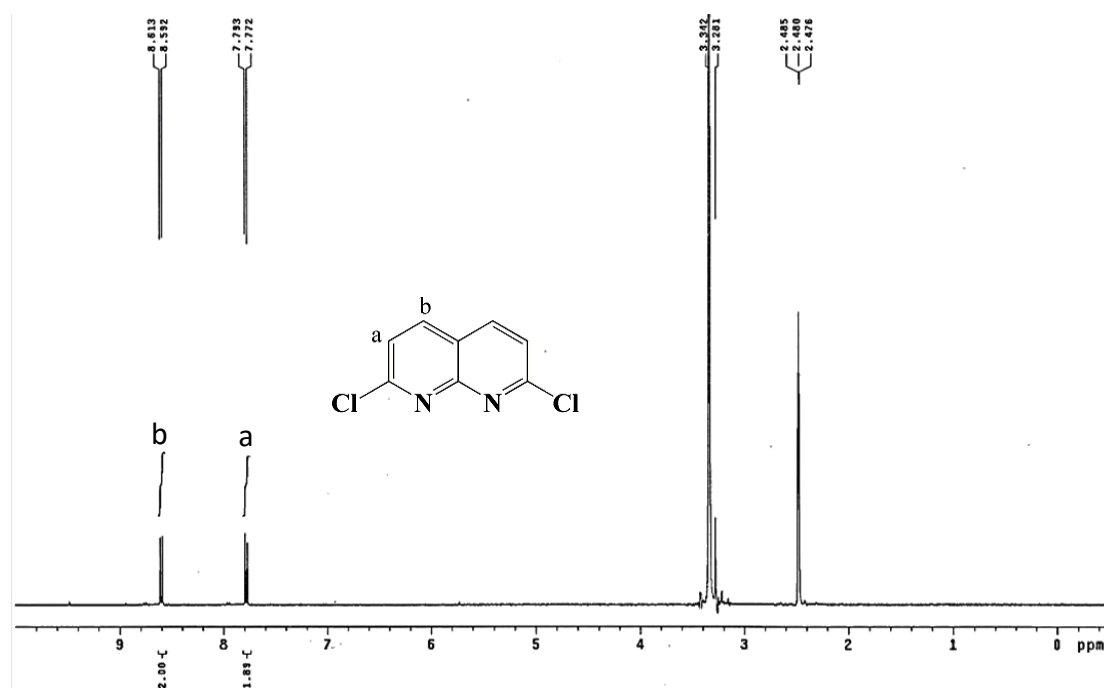


Figure A-8 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2-7-dichloro-1,8-naphthyridine was taken at 400 MHz in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 298 K.

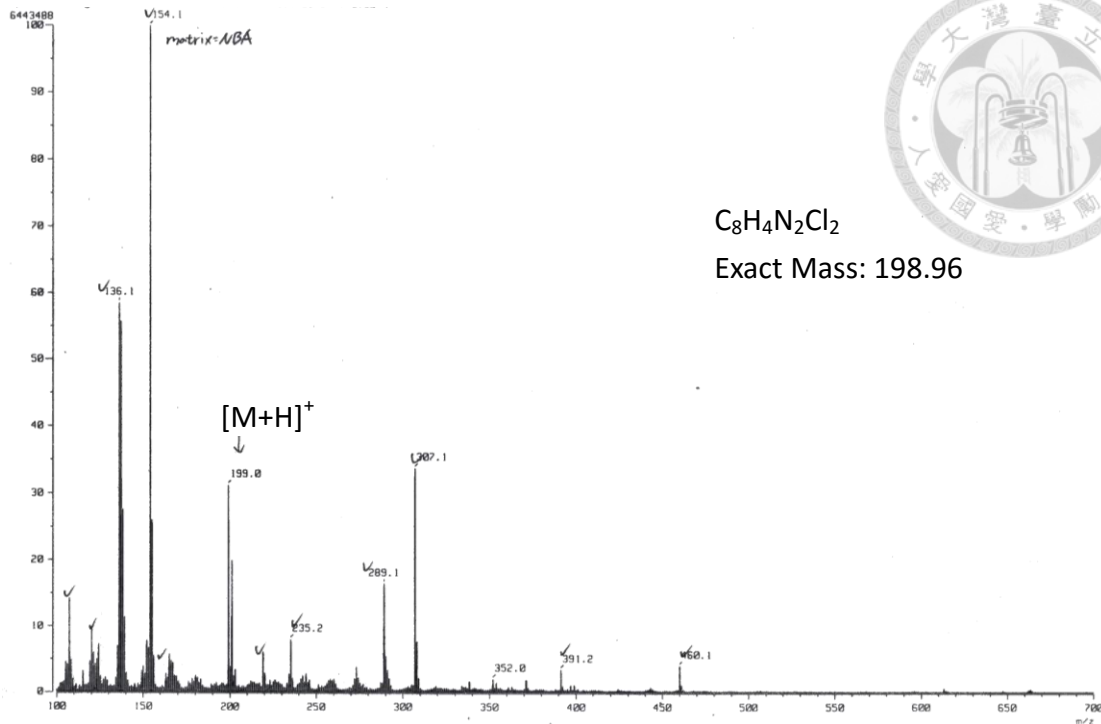
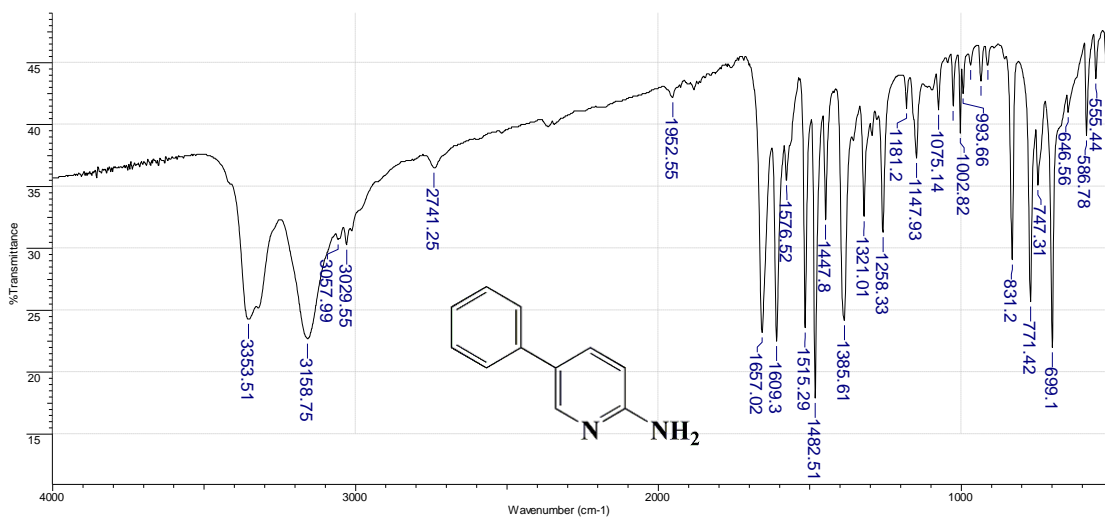


Figure A-9 FAB-MS spectrum of 2-7-dichloro-1,8-naphthyridine.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 518.80 | 40.100 | W         | 9  | 911.71  | 44.800 | W         | 17 | 1181.20 | 41.300 | W         | 25 | 1609.30 | 22.500 | S         |
| 2  | 555.44 | 43.700 | W         | 10 | 934.85  | 43.500 | W         | 18 | 1258.33 | 31.300 | M         | 26 | 1657.02 | 23.200 | S         |
| 3  | 586.78 | 39.100 | W         | 11 | 969.08  | 44.800 | W         | 19 | 1321.01 | 32.600 | M         | 27 | 1952.55 | 42.200 | W         |
| 4  | 646.56 | 41.000 | W         | 12 | 993.66  | 42.500 | W         | 20 | 1385.61 | 24.200 | S         | 28 | 2741.25 | 36.500 | M         |
| 5  | 699.10 | 22.000 | S         | 13 | 1002.82 | 39.300 | W         | 21 | 1447.80 | 32.300 | M         | 29 | 3029.55 | 30.300 | M         |
| 6  | 747.31 | 35.100 | M         | 14 | 1026.45 | 41.500 | W         | 22 | 1482.51 | 17.900 | VS        | 30 | 3057.99 | 30.700 | M         |
| 7  | 771.42 | 25.700 | S         | 15 | 1075.14 | 41.200 | W         | 23 | 1515.29 | 23.600 | S         | 31 | 3158.75 | 22.700 | S         |
| 8  | 831.20 | 29.100 | S         | 16 | 1147.93 | 37.300 | M         | 24 | 1576.52 | 35.500 | M         | 32 | 3353.51 | 24.300 | S         |

Figure A-10 IR spectrum of 2-amino-5-phenylpyridine.

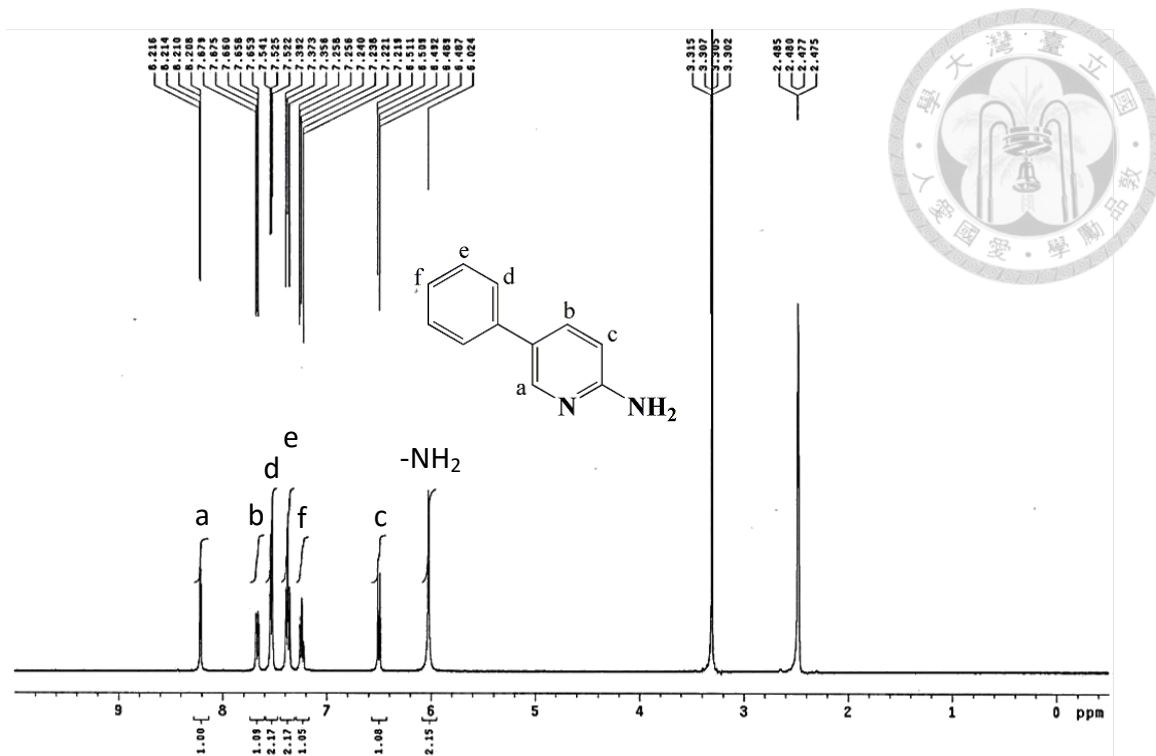


Figure A-11  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-amino-5-phenylpyridine was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO-}d_6$  at 298 K.

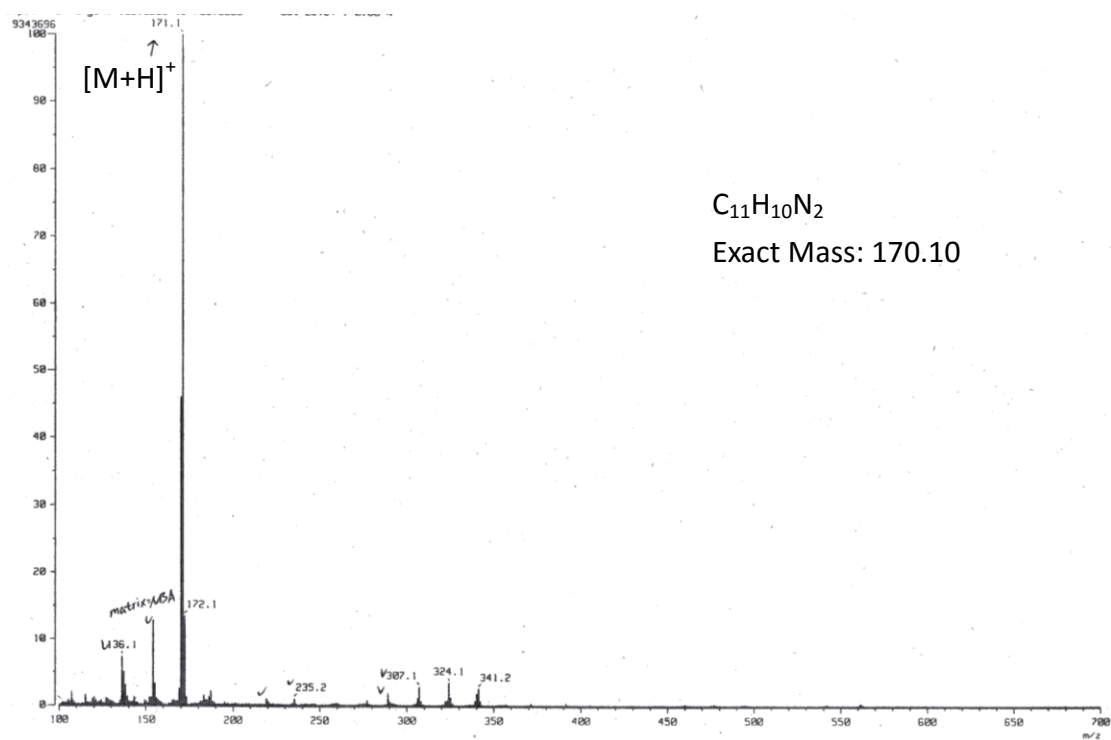
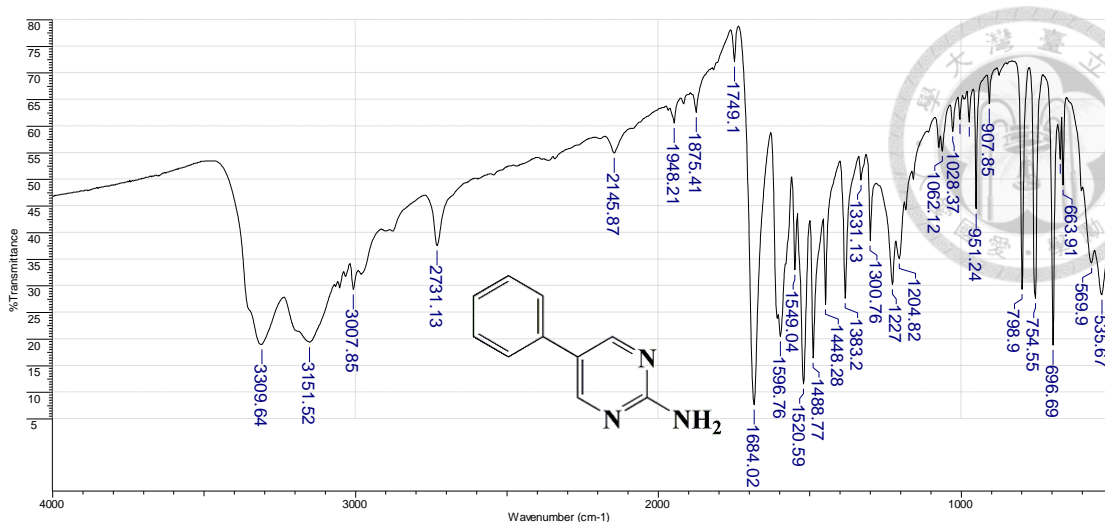


Figure A-12 FAB-MS spectrum of 2-amino-5-phenylpyridine.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 535.67 | 28.300 | S         | 9  | 951.24  | 44.500 | M         | 17 | 1331.13 | 49.900 | M         | 25 | 1749.10 | 72.100 | VW        |
| 2  | 569.90 | 34.300 | S         | 10 | 973.90  | 60.800 | W         | 18 | 1383.20 | 27.700 | S         | 26 | 1875.41 | 62.600 | W         |
| 3  | 663.91 | 49.000 | M         | 11 | 1004.27 | 61.300 | W         | 19 | 1448.28 | 26.500 | S         | 27 | 1948.21 | 60.600 | W         |
| 4  | 673.07 | 53.800 | M         | 12 | 1028.37 | 59.000 | W         | 20 | 1488.77 | 16.500 | S         | 28 | 2145.87 | 55.000 | M         |
| 5  | 696.69 | 18.900 | S         | 13 | 1062.12 | 55.300 | M         | 21 | 1520.59 | 11.600 | VS        | 29 | 2731.13 | 37.600 | M         |
| 6  | 754.55 | 27.700 | S         | 14 | 1204.82 | 35.100 | S         | 22 | 1549.04 | 33.000 | S         | 30 | 3007.85 | 29.300 | S         |
| 7  | 798.90 | 29.400 | S         | 15 | 1227.00 | 30.300 | S         | 23 | 1596.76 | 20.500 | S         | 31 | 3151.52 | 19.400 | S         |
| 8  | 907.85 | 64.200 | W         | 16 | 1300.76 | 38.500 | M         | 24 | 1684.02 | 7.690  | VS        | 32 | 3309.64 | 19.000 | S         |

Figure A-13 IR spectrum of 2-amino-5-phenylpyrimidine.

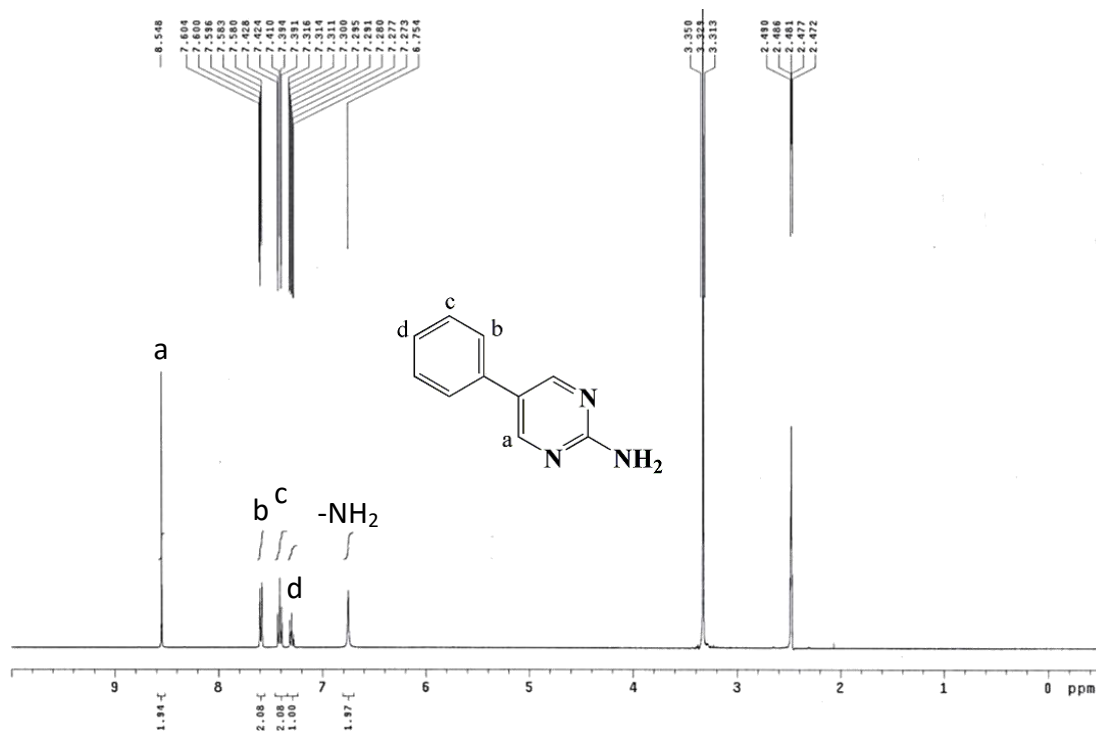


Figure A-14  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-amino-5-phenylpyrimidine was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO-}d_6$  at 298 K.

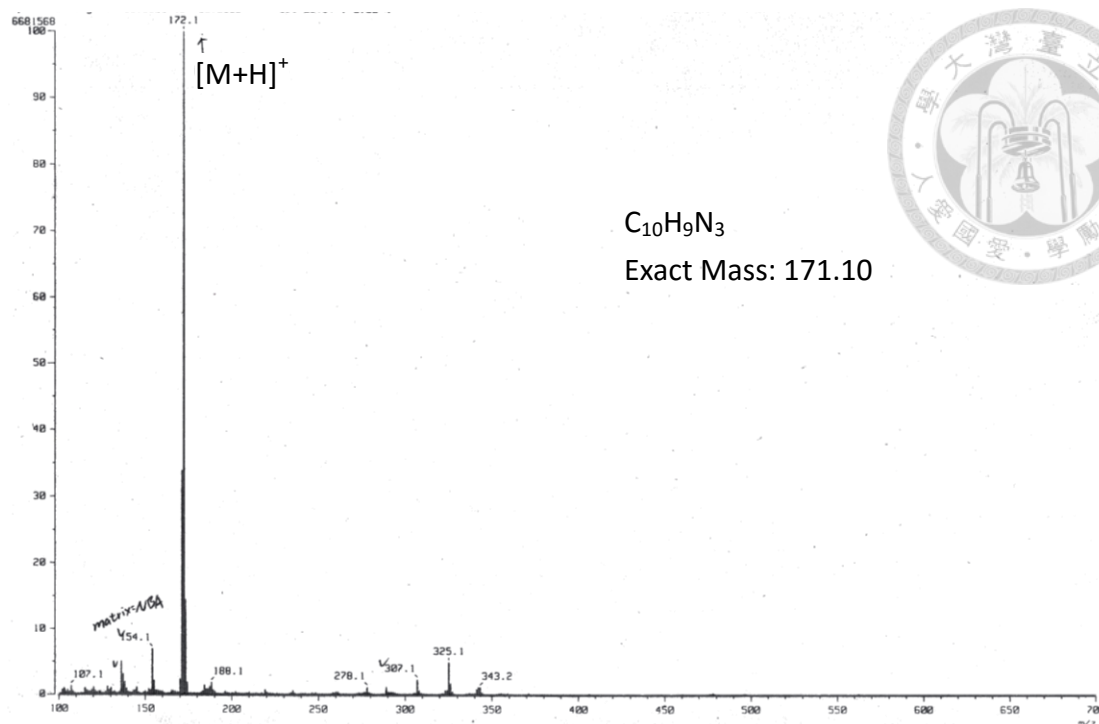
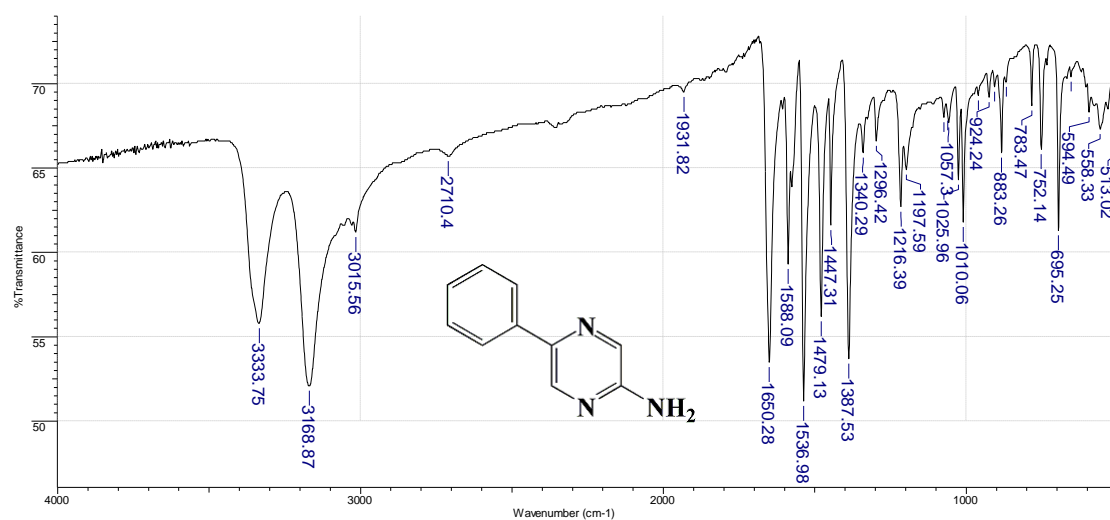


Figure A-15 FAB-MS spectrum of 2-amino-5-phenylpyrimidine.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 513.02 | 66.300 | M         | 9  | 883.26  | 65.900 | M         | 17 | 1074.17 | 68.000 | W         | 25 | 1536.98 | 51.200 | VS        |
| 2  | 558.33 | 67.300 | W         | 10 | 905.92  | 69.800 | W         | 18 | 1197.59 | 64.900 | M         | 26 | 1588.09 | 59.300 | S         |
| 3  | 594.49 | 68.300 | W         | 11 | 924.24  | 69.200 | W         | 19 | 1216.39 | 62.700 | M         | 27 | 1650.28 | 53.500 | S         |
| 4  | 653.31 | 70.400 | W         | 12 | 959.92  | 69.300 | W         | 20 | 1296.42 | 66.600 | W         | 28 | 1931.82 | 69.500 | W         |
| 5  | 695.25 | 61.300 | M         | 13 | 1010.06 | 61.800 | M         | 21 | 1340.29 | 65.900 | M         | 29 | 2710.40 | 65.700 | M         |
| 6  | 752.14 | 66.100 | M         | 14 | 1025.96 | 64.300 | M         | 22 | 1387.53 | 53.700 | S         | 30 | 3015.56 | 61.200 | M         |
| 7  | 783.47 | 68.700 | W         | 15 | 1057.30 | 67.700 | W         | 23 | 1447.31 | 61.600 | M         | 31 | 3168.87 | 52.100 | VS        |
| 8  | 867.36 | 70.100 | W         | 16 | 1060.67 | 68.100 | W         | 24 | 1479.13 | 56.200 | S         | 32 | 3333.75 | 55.800 | S         |

Figure A-16 IR spectrum of 2-amino-5-phenylpyrimidine.



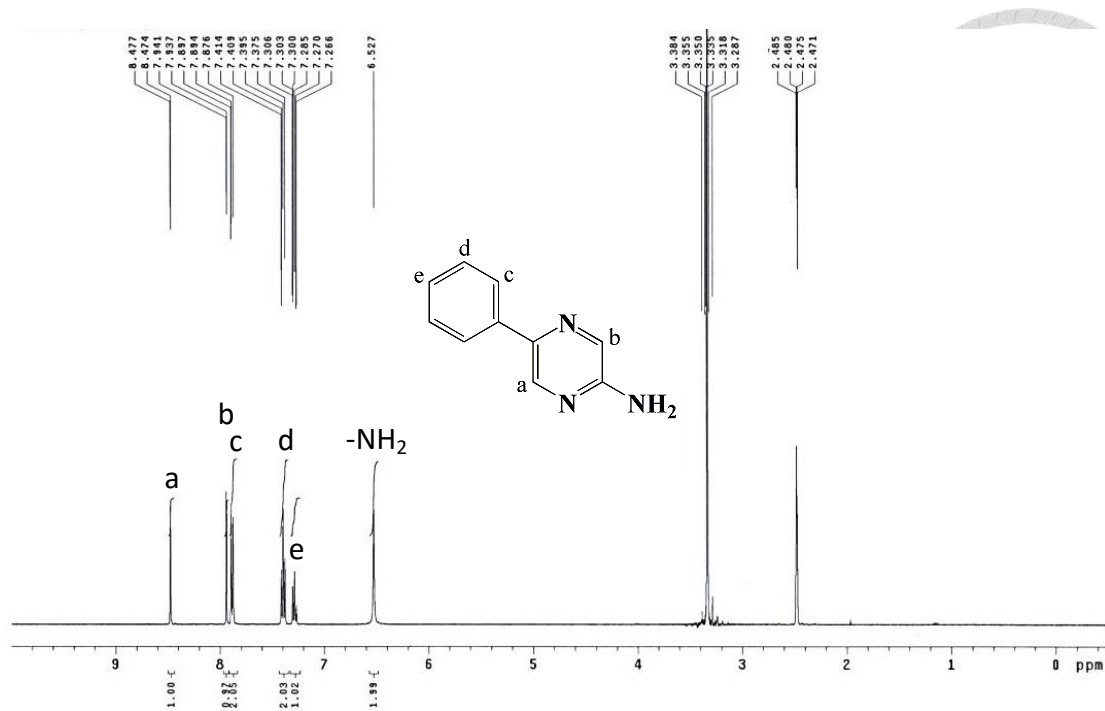


Figure A-17  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-amino-5-phenylpyrazine was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO-}d_6$  at 298 K.

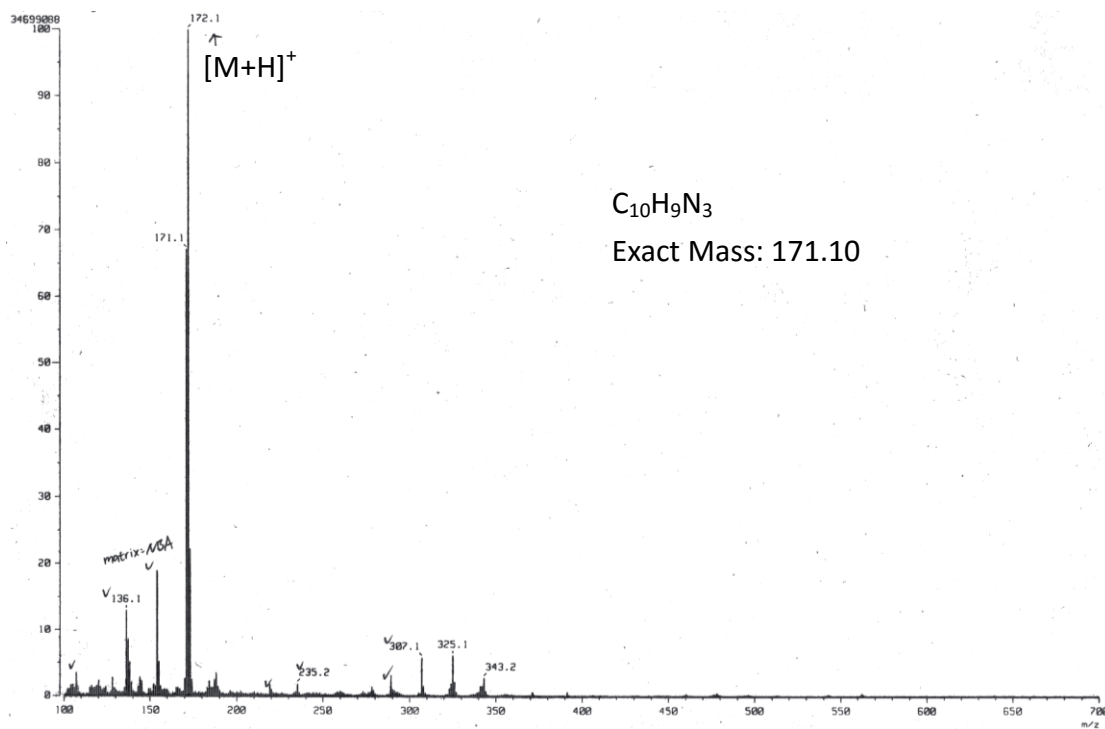


Figure A-18 FAB-MS spectrum of 2-amino-5-phenylpyrazine.



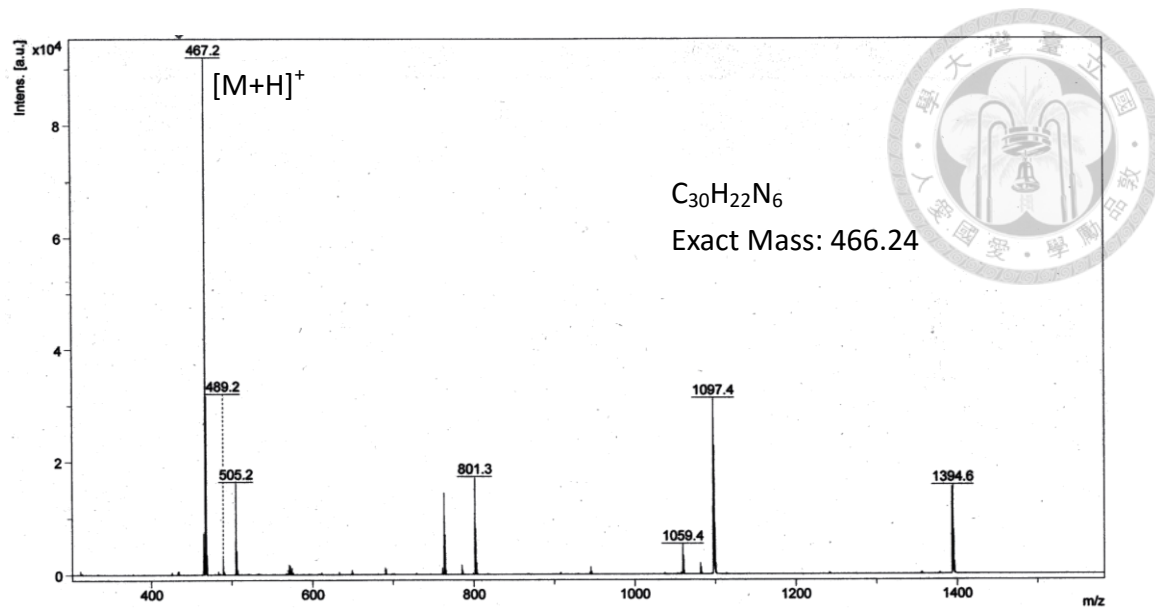
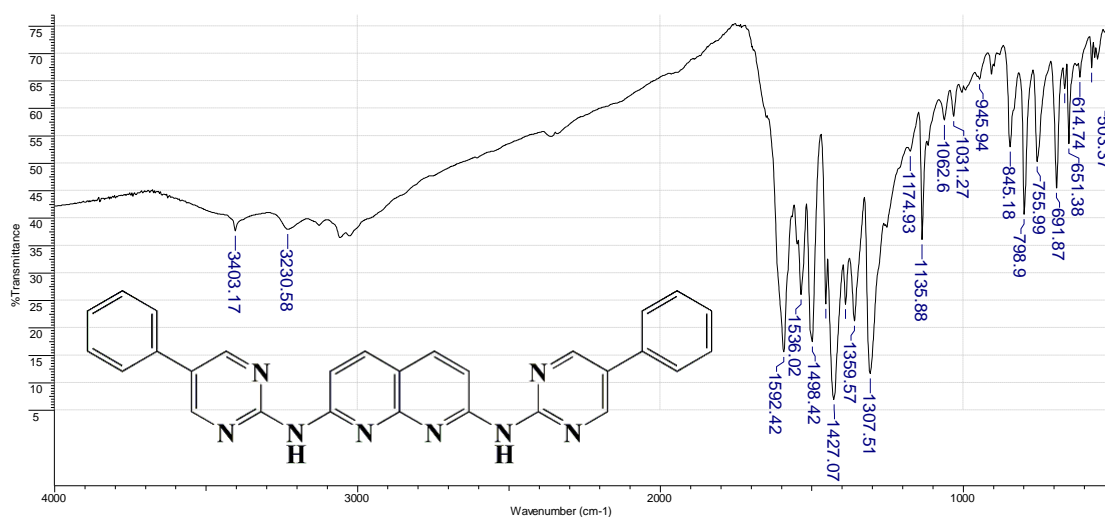


Figure A-21 MALDI-MS spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bphpyany$ ).



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 503.37 | 62.200 | W         | 7  | 755.99  | 50.300 | M         | 13 | 1135.88 | 36.100 | M         | 19 | 1453.58 | 24.400 | S         |
| 2  | 576.17 | 67.400 | W         | 8  | 798.90  | 40.700 | M         | 14 | 1174.93 | 52.200 | M         | 20 | 1498.42 | 17.500 | S         |
| 3  | 614.74 | 65.700 | W         | 9  | 845.18  | 53.000 | M         | 15 | 1307.51 | 11.700 | VS        | 21 | 1536.02 | 26.100 | S         |
| 4  | 651.38 | 53.600 | M         | 10 | 945.94  | 65.300 | W         | 16 | 1359.57 | 21.300 | S         | 22 | 1592.42 | 15.600 | S         |
| 5  | 665.36 | 63.600 | W         | 11 | 1031.27 | 58.600 | W         | 17 | 1388.50 | 24.300 | S         | 23 | 3230.58 | 38.000 | M         |
| 6  | 691.87 | 45.500 | M         | 12 | 1062.60 | 57.900 | W         | 18 | 1427.07 | 6.950  | VS        | 24 | 3403.17 | 37.700 | M         |

Figure A-22 IR spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyrimidylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bphpmny$ ).

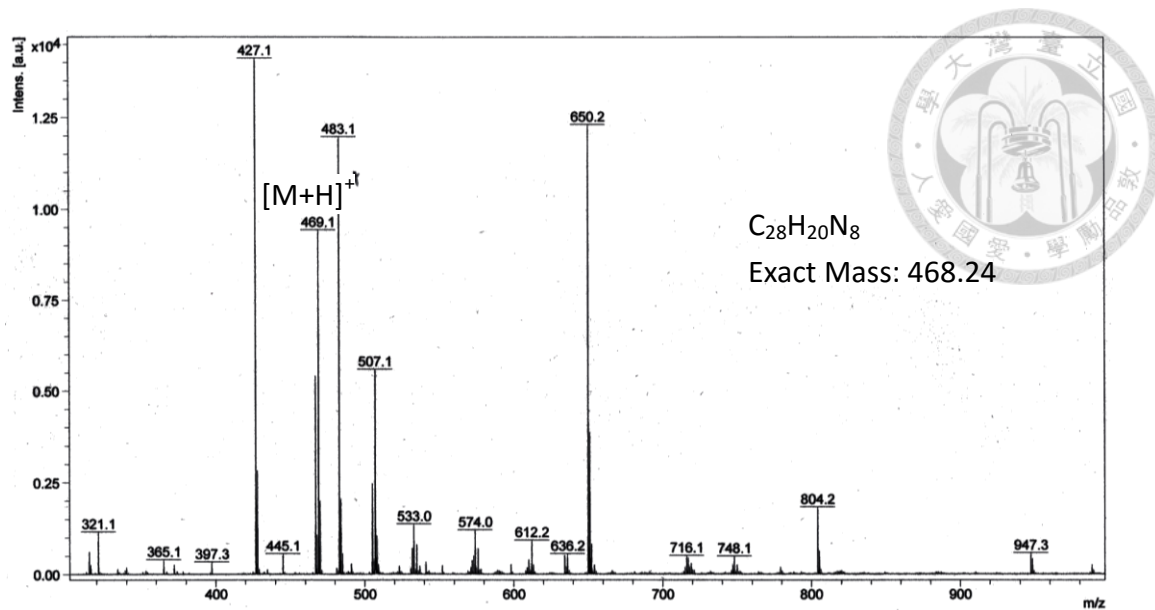
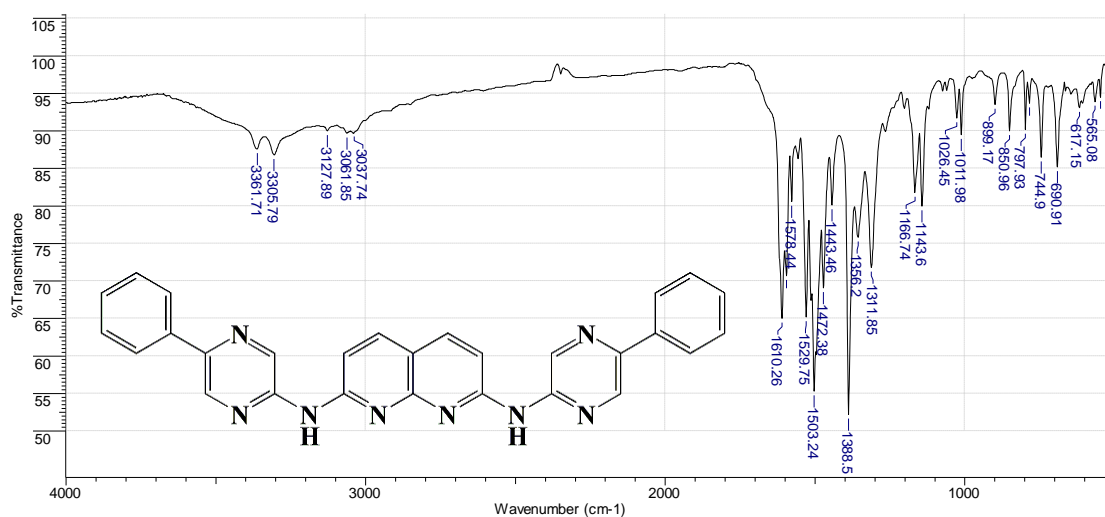


Figure A-23 MALDI-MS spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyrimidylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bphpmany$ ).



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 547.73 | 94.500 | W         | 8  | 850.96  | 90.000 | W         | 15 | 1356.20 | 75.800 | M         | 22 | 1595.32 | 70.700 | S         |
| 2  | 565.08 | 93.900 | W         | 9  | 899.17  | 93.500 | W         | 16 | 1388.50 | 52.200 | VS        | 23 | 1610.26 | 65.000 | S         |
| 3  | 617.15 | 93.100 | W         | 10 | 1011.98 | 89.500 | W         | 17 | 1443.46 | 80.100 | M         | 24 | 3037.74 | 89.800 | W         |
| 4  | 690.91 | 85.200 | M         | 11 | 1026.45 | 91.700 | W         | 18 | 1472.38 | 69.100 | S         | 25 | 3061.85 | 89.700 | W         |
| 5  | 744.90 | 86.500 | M         | 12 | 1143.60 | 80.000 | M         | 19 | 1503.24 | 55.300 | VS        | 26 | 3127.89 | 90.000 | W         |
| 6  | 784.44 | 93.700 | W         | 13 | 1166.74 | 81.800 | M         | 20 | 1529.75 | 65.200 | S         | 27 | 3305.79 | 86.800 | M         |
| 7  | 797.93 | 90.200 | W         | 14 | 1311.85 | 71.800 | S         | 21 | 1578.44 | 80.600 | M         | 28 | 3361.71 | 87.600 | M         |

Figure A-24 IR spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bphpzany$ ).

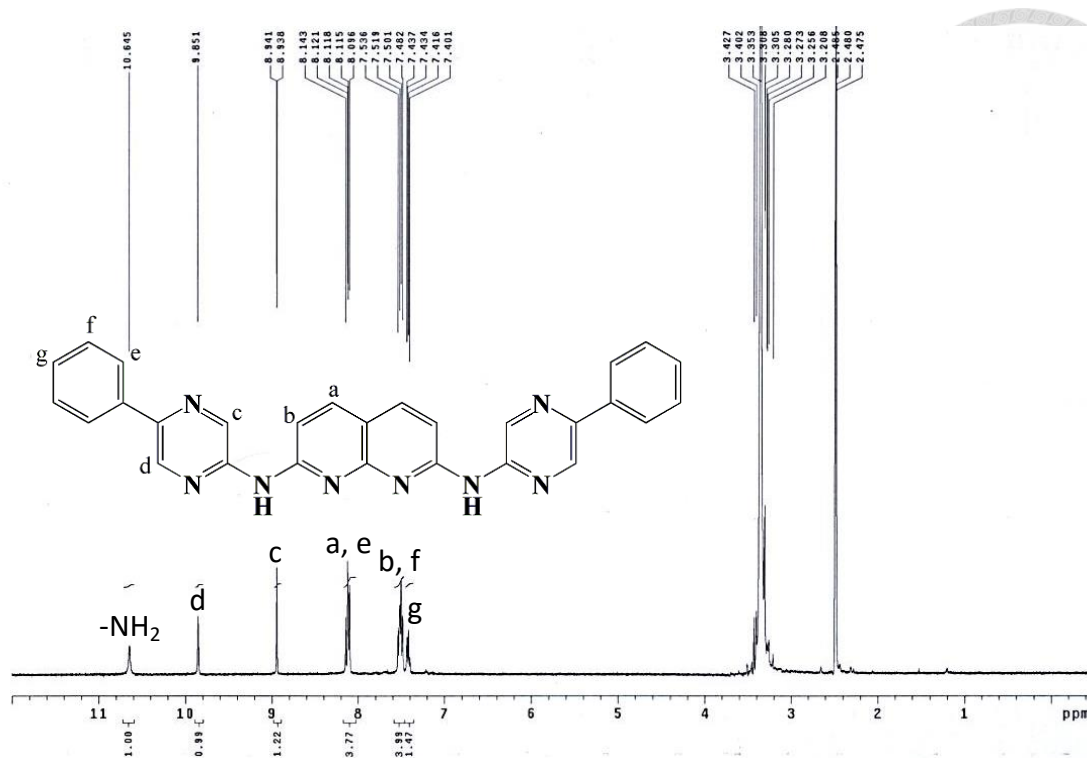


Figure A-25 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bphpzany) was taken at 400 MHz in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 298 K.

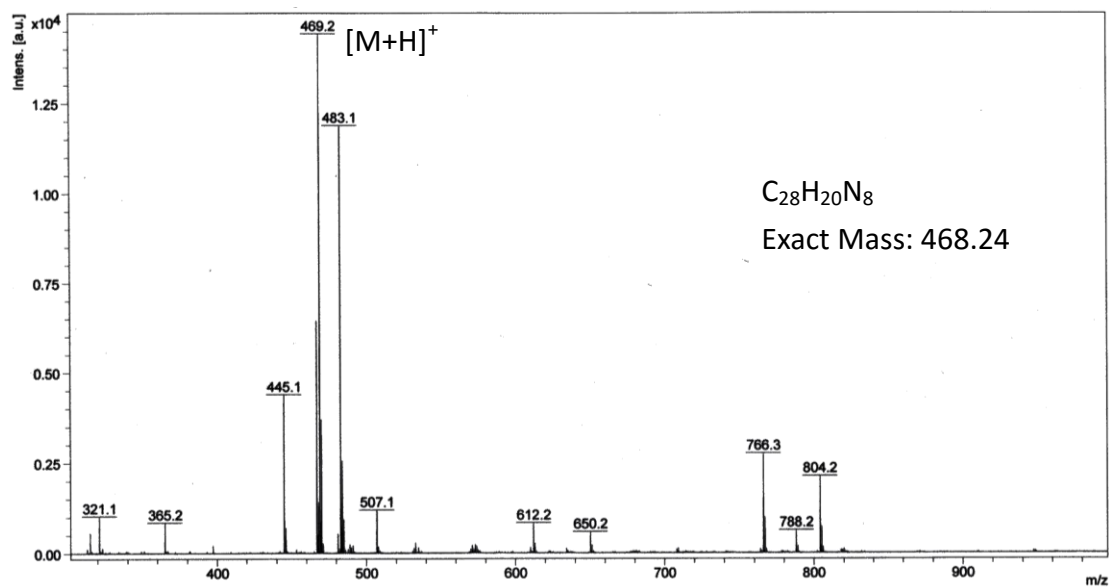


Figure A-26 MALDI-MS spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyrazinamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bphpzany).

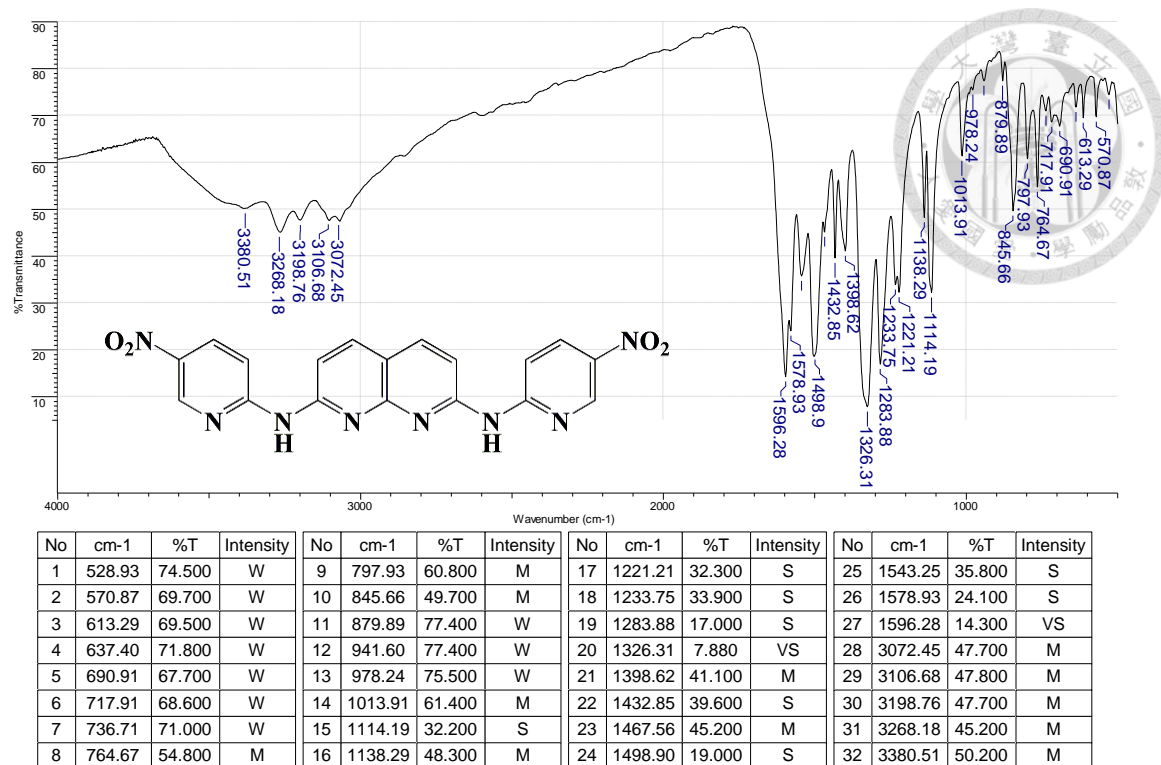


Figure A-27 IR spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bnpyany).

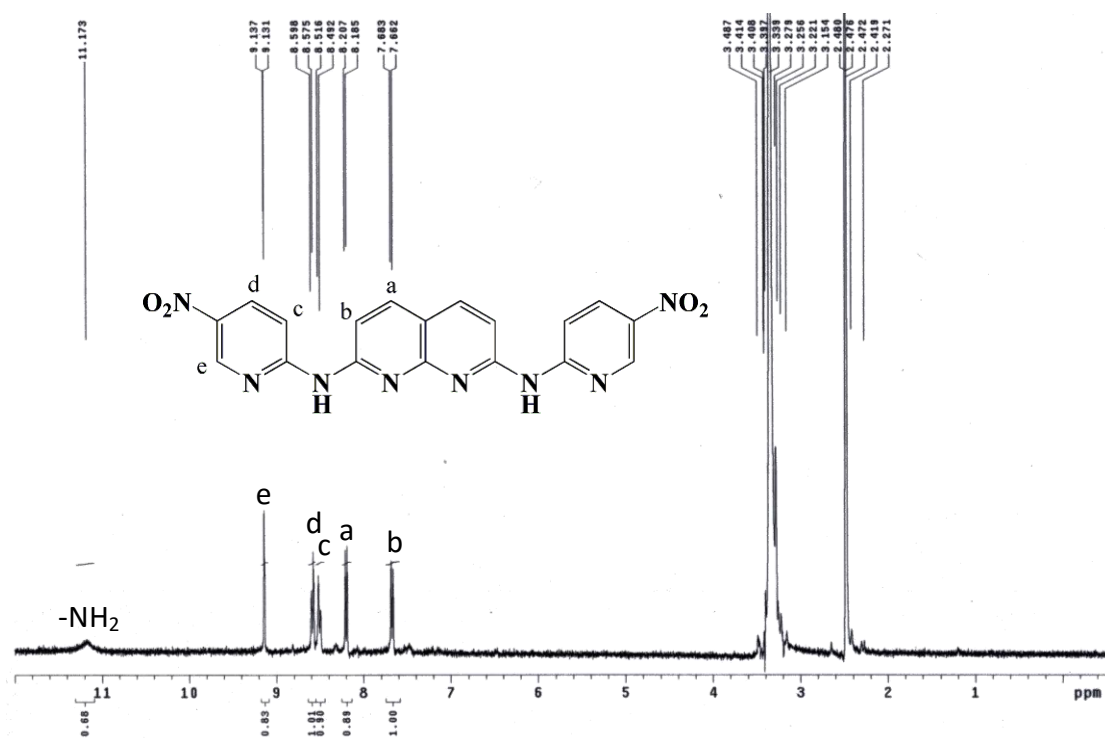


Figure A-28 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine (H<sub>2</sub>bnpyany) was taken at 400 MHz in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 298 K.

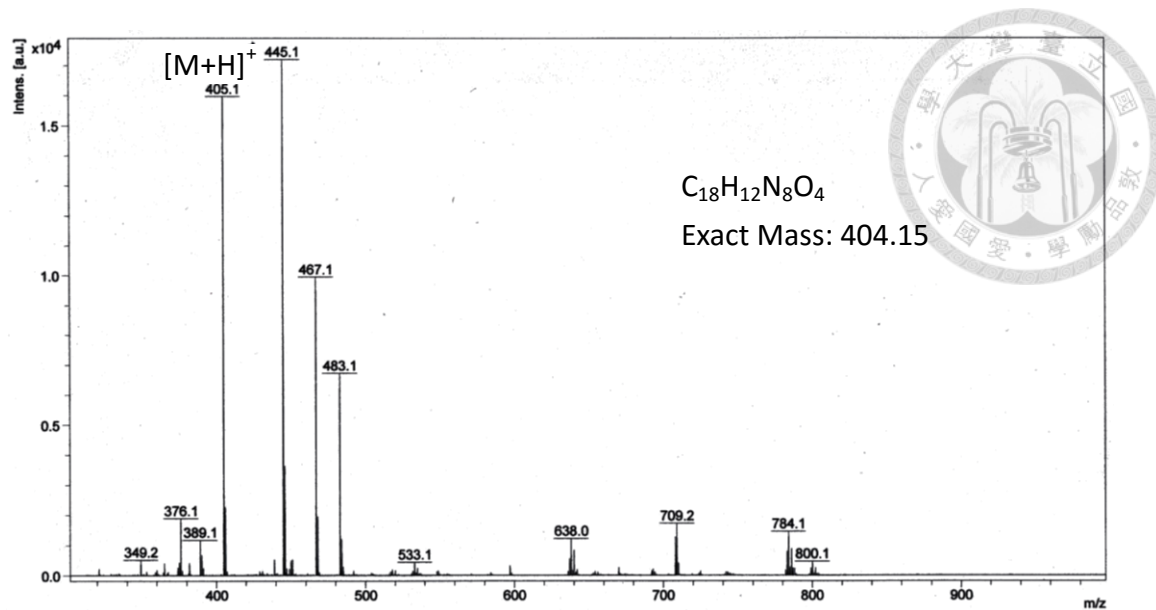


Figure A-29 MALDI-MS spectrum of 2,7-bis(5-phenylpyridylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bnpyany$ ).

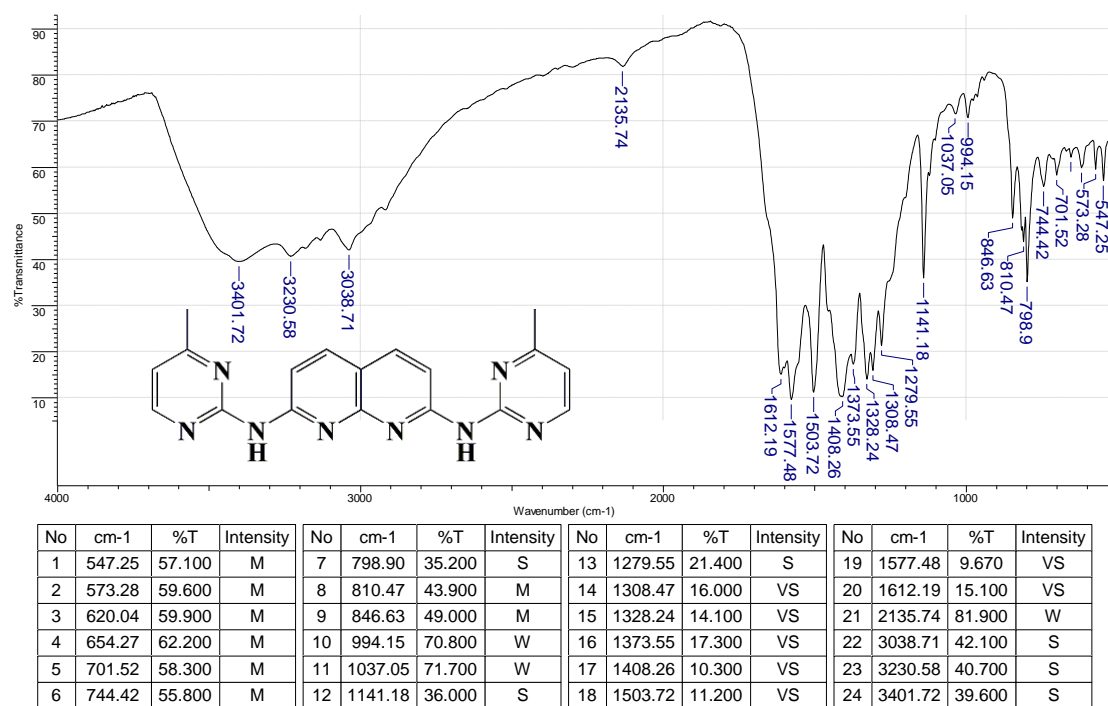


Figure A-30 IR spectrum of 2,7-bis(4-methylpyrimidylamino)-1,8-naphthyridine ( $H_2bmpmany$ ).

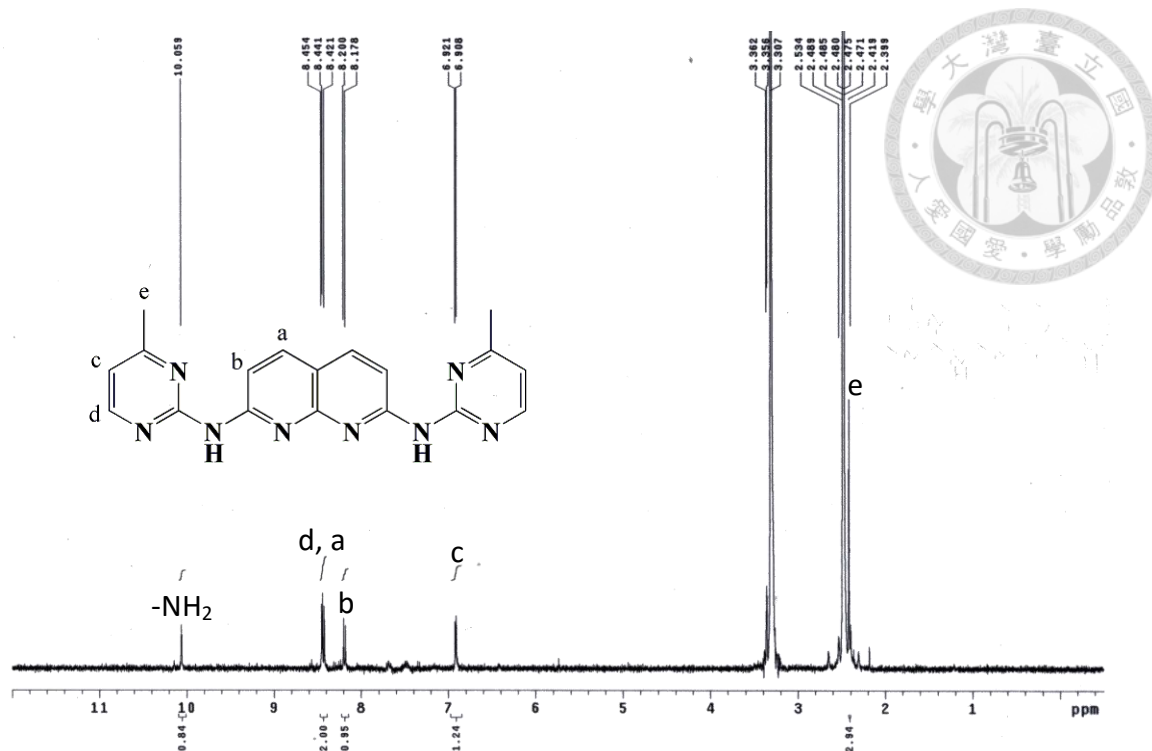


Figure A-31  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-bis(4-methylpyrimidinylamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{H}_2\text{bmpmany}$ ) was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO}-d_6$  at 298 K.

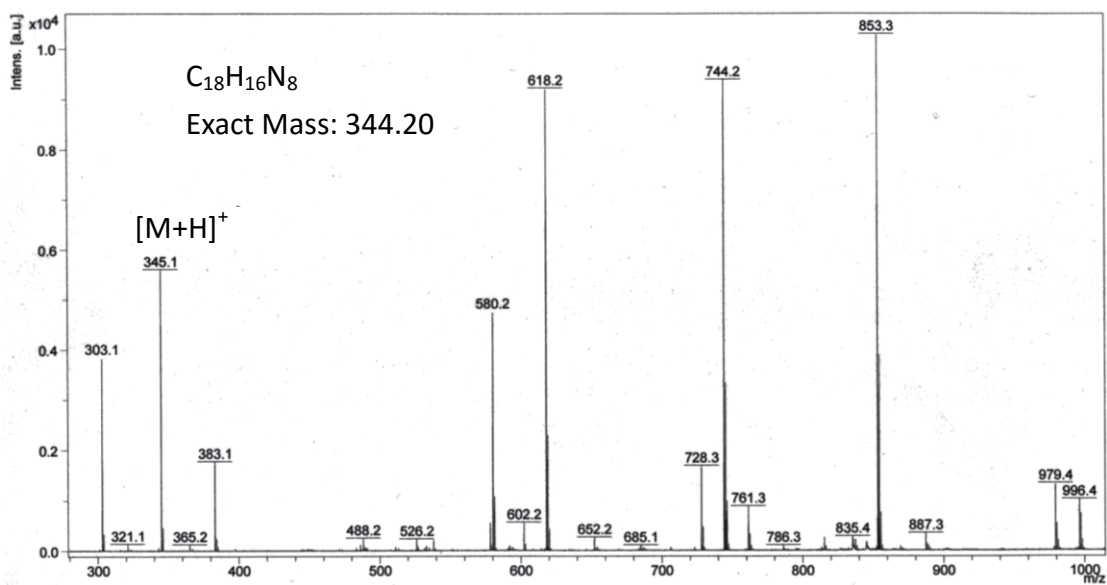
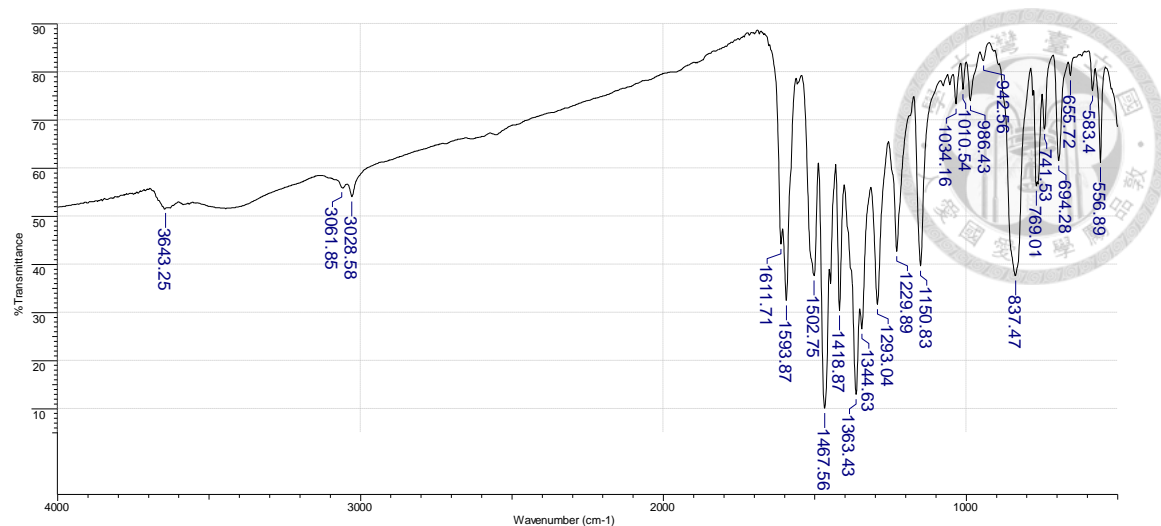


Figure A-32 MALDI-MS spectrum of 2,7-bis(4-methylpyrimidinylamino)-1,8-naphthyridine ( $\text{H}_2\text{bmpmany}$ ).





| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 556.89 | 61.200 | M         | 7  | 837.47  | 37.700 | S         | 13 | 1229.89 | 42.700 | M         | 19 | 1502.75 | 37.700 | S         |
| 2  | 583.40 | 76.100 | W         | 8  | 942.56  | 82.400 | VW        | 14 | 1293.04 | 31.700 | S         | 20 | 1593.87 | 32.500 | S         |
| 3  | 655.72 | 79.300 | W         | 9  | 986.43  | 74.000 | W         | 15 | 1344.63 | 26.600 | S         | 21 | 1611.71 | 44.200 | M         |
| 4  | 694.28 | 61.600 | M         | 10 | 1010.54 | 76.400 | W         | 16 | 1363.43 | 13.000 | VS        | 22 | 3028.58 | 54.100 | M         |
| 5  | 741.53 | 68.100 | W         | 11 | 1034.16 | 73.400 | W         | 17 | 1418.87 | 30.400 | S         | 23 | 3061.85 | 56.000 | M         |
| 6  | 769.01 | 56.300 | M         | 12 | 1150.83 | 39.700 | S         | 18 | 1467.56 | 10.100 | VS        | 24 | 3643.25 | 51.700 | M         |

Figure A-33 IR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**1**)

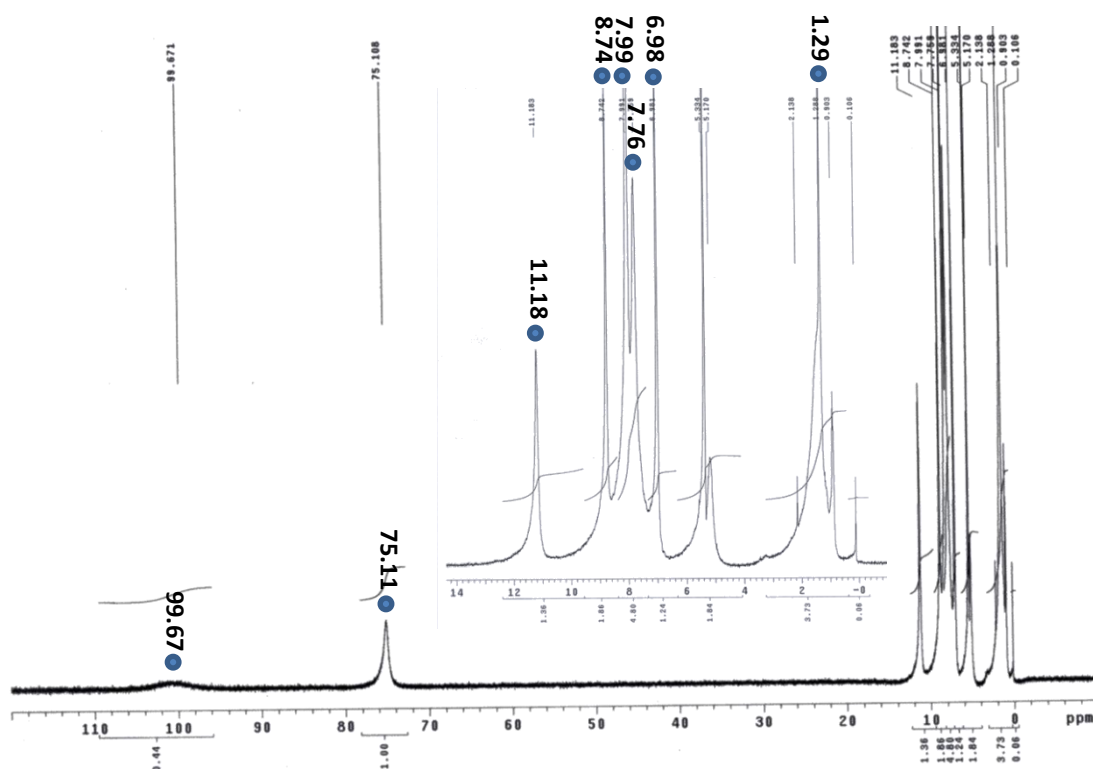


Figure A-34  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**1**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

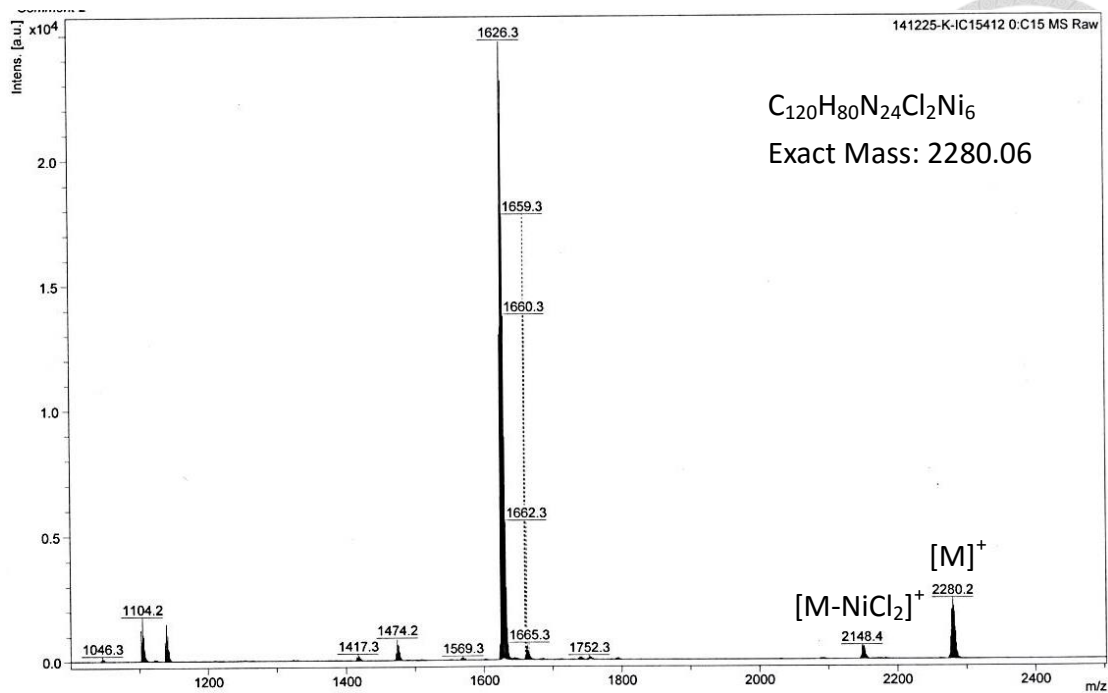
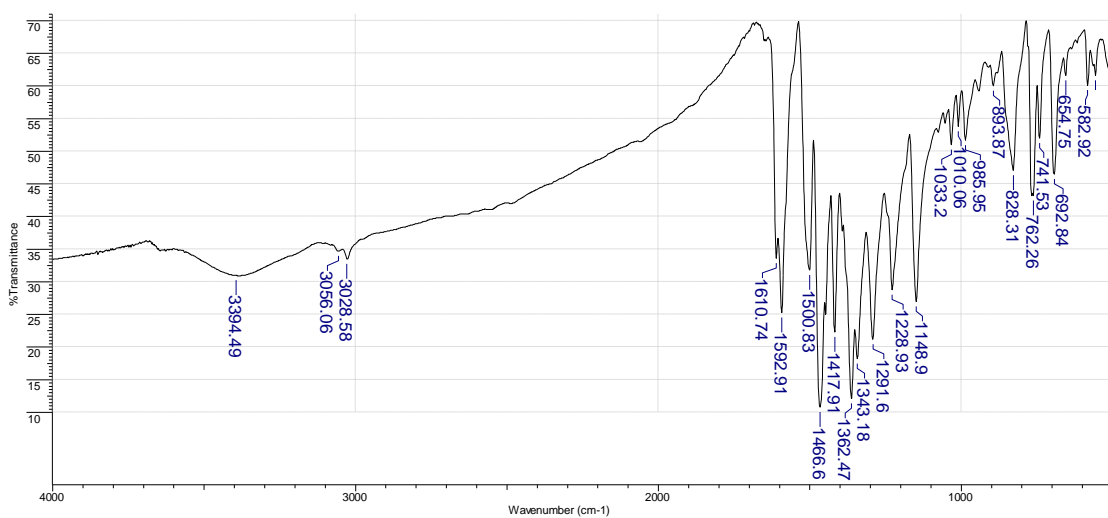


Figure A-35 MALDI-MS spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (1)



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 556.89 | 61.600 | W         | 7  | 828.31  | 47.100 | M         | 13 | 1228.93 | 28.800 | S         | 19 | 1500.83 | 31.800 | S         |
| 2  | 582.92 | 60.100 | W         | 8  | 893.87  | 60.000 | W         | 14 | 1291.60 | 21.200 | S         | 20 | 1592.91 | 25.300 | S         |
| 3  | 654.75 | 61.600 | W         | 9  | 985.95  | 51.700 | M         | 15 | 1343.18 | 18.200 | S         | 21 | 1610.74 | 33.600 | S         |
| 4  | 692.84 | 46.500 | M         | 10 | 1010.06 | 53.800 | W         | 16 | 1362.47 | 12.100 | VS        | 22 | 3028.58 | 33.500 | S         |
| 5  | 741.53 | 52.000 | M         | 11 | 1033.20 | 51.000 | M         | 17 | 1417.91 | 22.300 | S         | 23 | 3056.06 | 34.700 | M         |
| 6  | 762.26 | 43.200 | M         | 12 | 1148.90 | 27.000 | S         | 18 | 1466.60 | 10.800 | VS        | 24 | 3394.49 | 31.000 | S         |

Figure A-36 IR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (2)

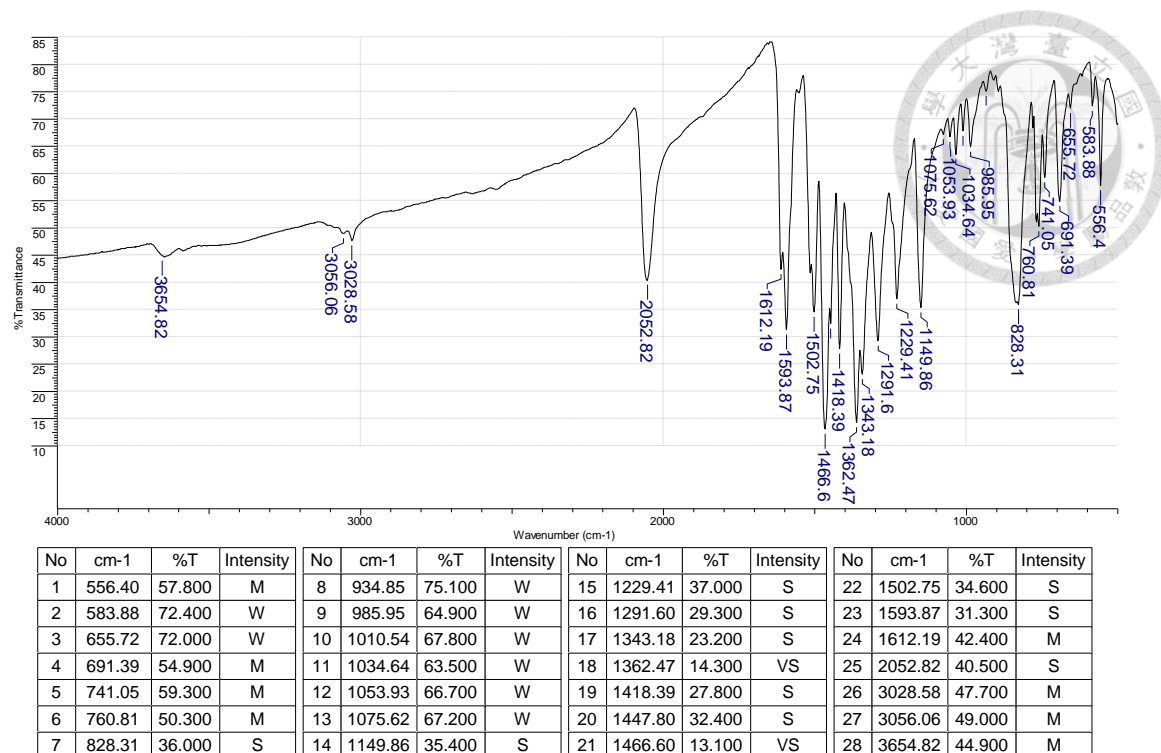


Figure A-37 IR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**)

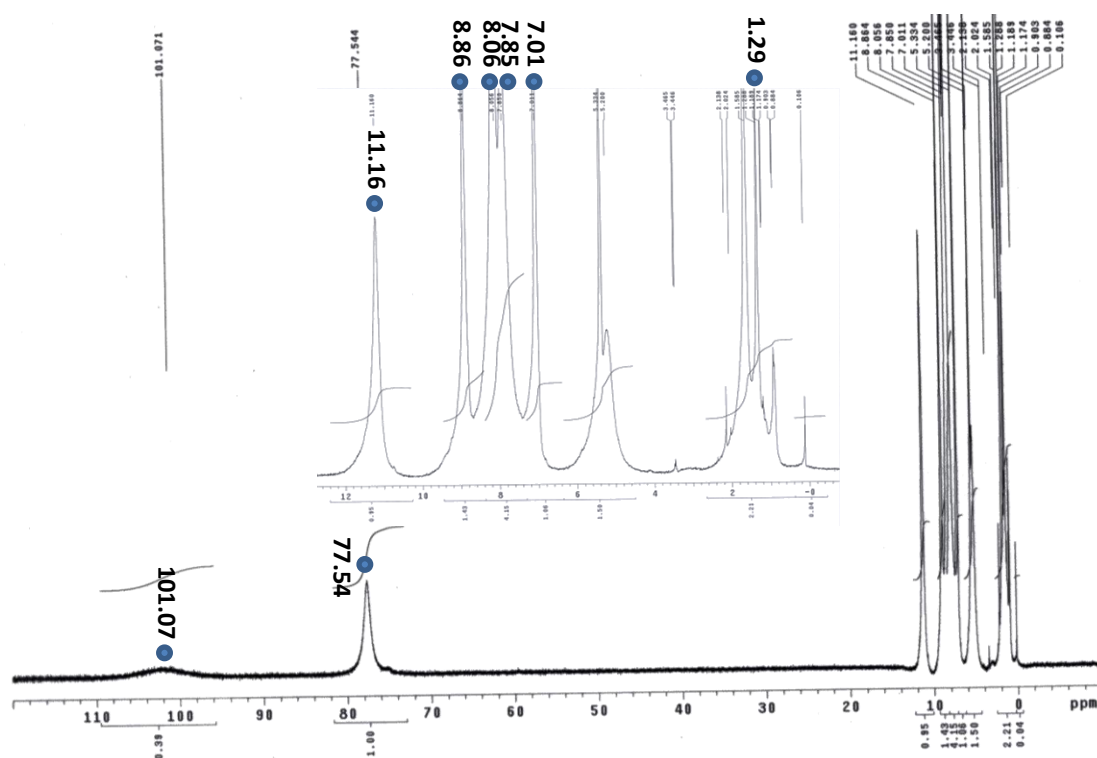


Figure A-38 <sup>1</sup>H NMR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**) was taken at 400 MHz in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K.

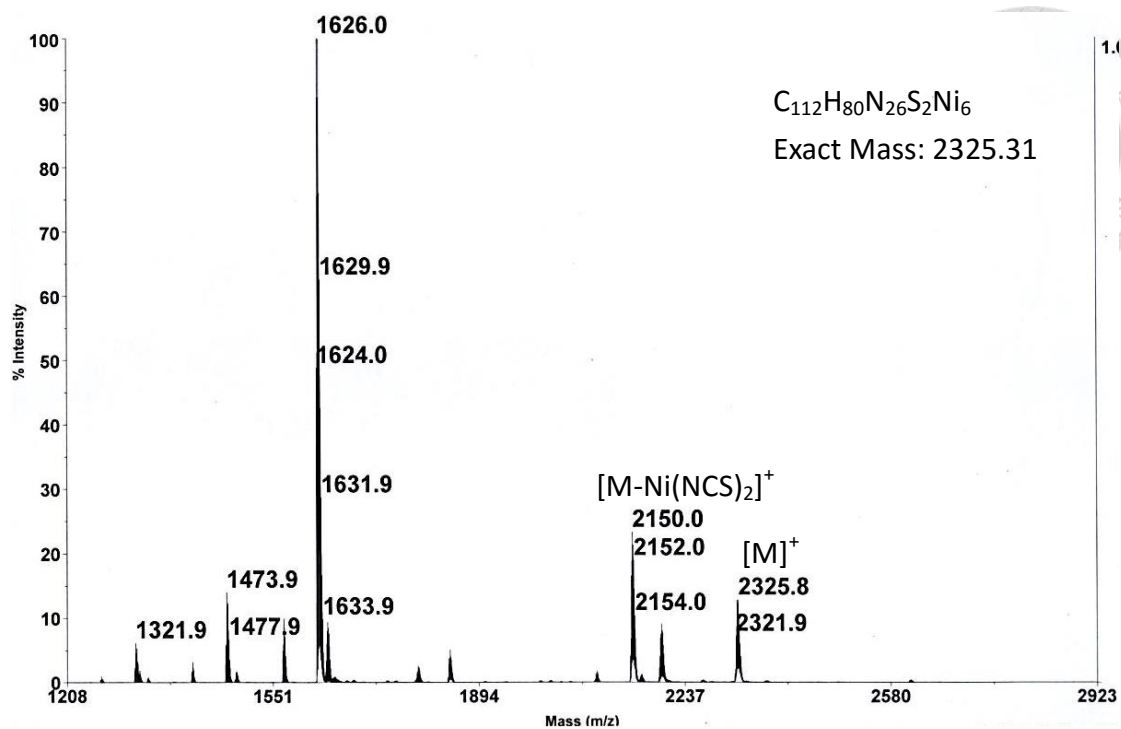
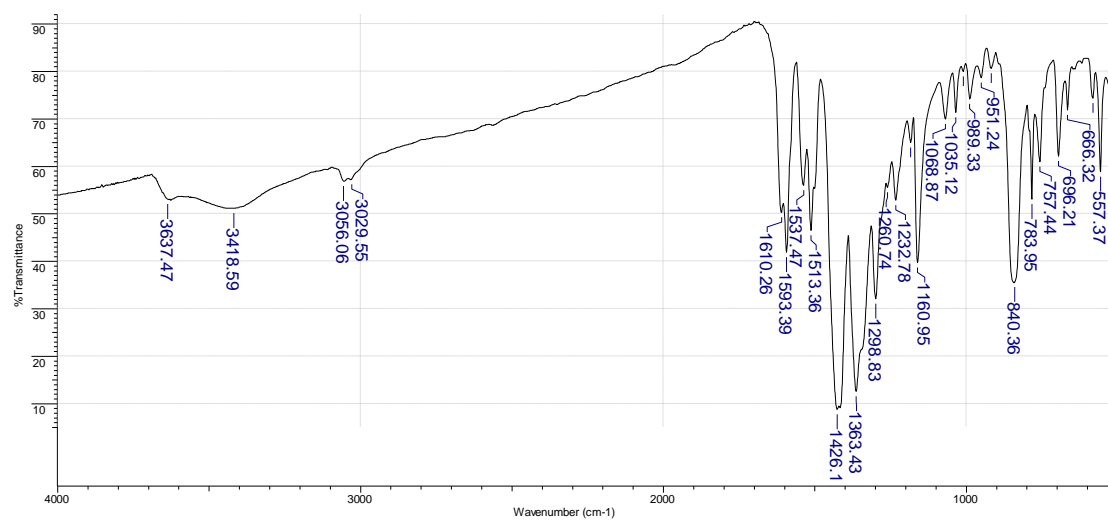


Figure A-39 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (**3**)



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 557.37 | 58.900 | M         | 8  | 917.98  | 80.700 | W         | 15 | 1184.09 | 65.000 | M         | 22 | 1537.47 | 56.000 | M         |
| 2  | 581.96 | 74.400 | W         | 9  | 951.24  | 78.700 | W         | 16 | 1232.78 | 52.900 | M         | 23 | 1593.39 | 41.900 | M         |
| 3  | 666.32 | 71.900 | W         | 10 | 989.33  | 74.200 | W         | 17 | 1260.74 | 55.600 | M         | 24 | 1610.26 | 50.300 | M         |
| 4  | 696.21 | 62.200 | M         | 11 | 1010.06 | 80.000 | W         | 18 | 1298.83 | 32.100 | S         | 25 | 3029.55 | 57.300 | M         |
| 5  | 757.44 | 61.000 | M         | 12 | 1035.12 | 71.400 | W         | 19 | 1363.43 | 12.600 | VS        | 26 | 3056.06 | 56.900 | M         |
| 6  | 783.95 | 53.100 | M         | 13 | 1068.87 | 70.000 | W         | 20 | 1426.10 | 8.810  | VS        | 27 | 3418.59 | 51.200 | M         |
| 7  | 840.36 | 35.600 | S         | 14 | 1160.95 | 39.700 | S         | 21 | 1513.36 | 46.500 | M         | 28 | 3637.47 | 53.100 | M         |

Figure A-40 IR spectrum of  $[Ni_6(bphpyany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (**4**)

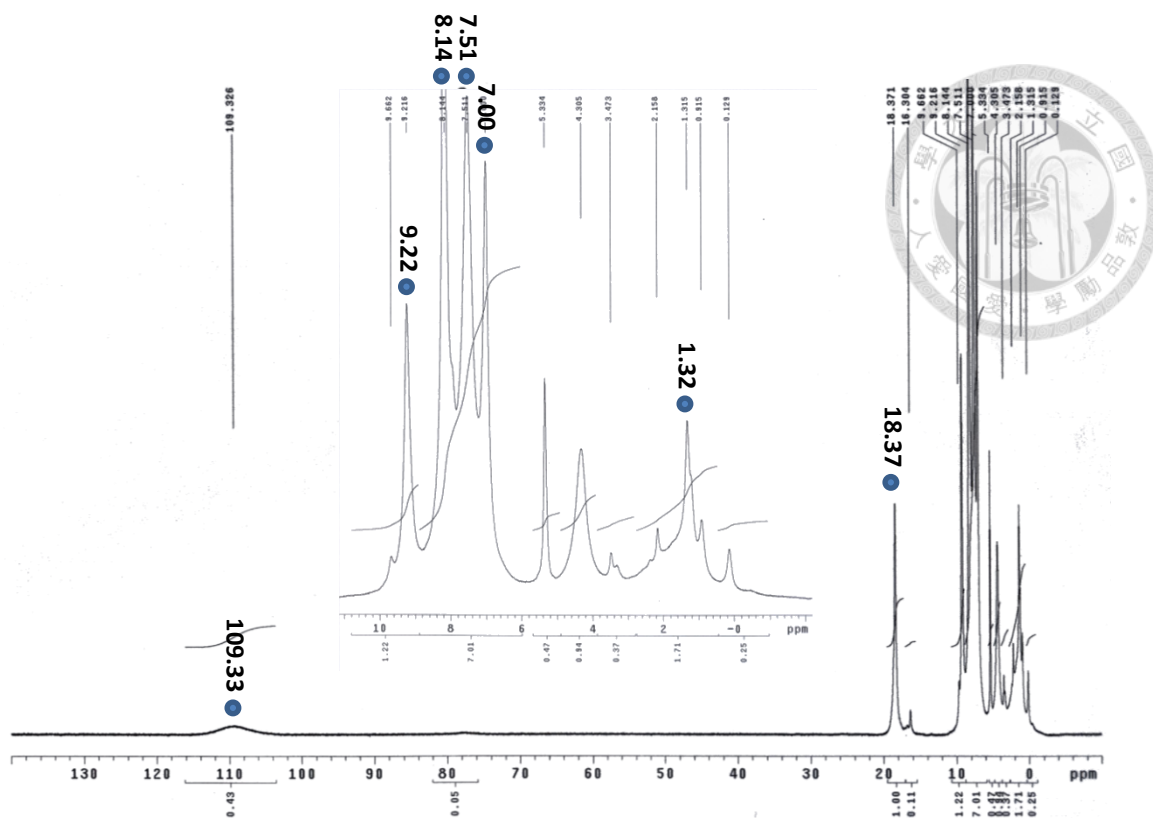


Figure A-41  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

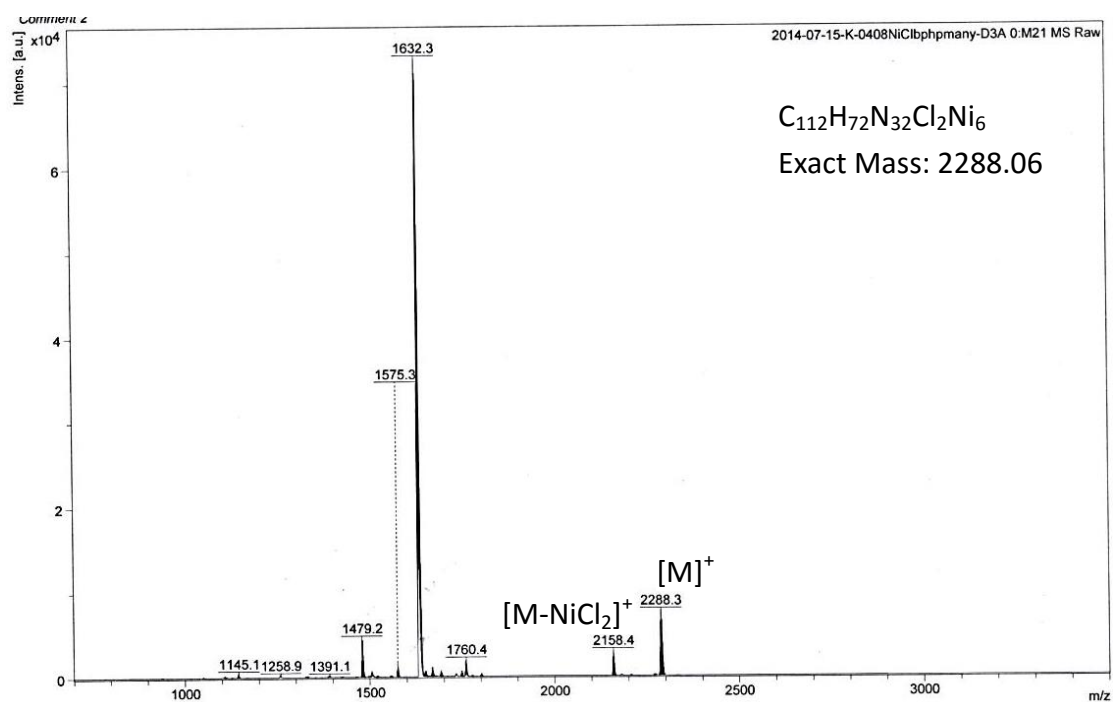
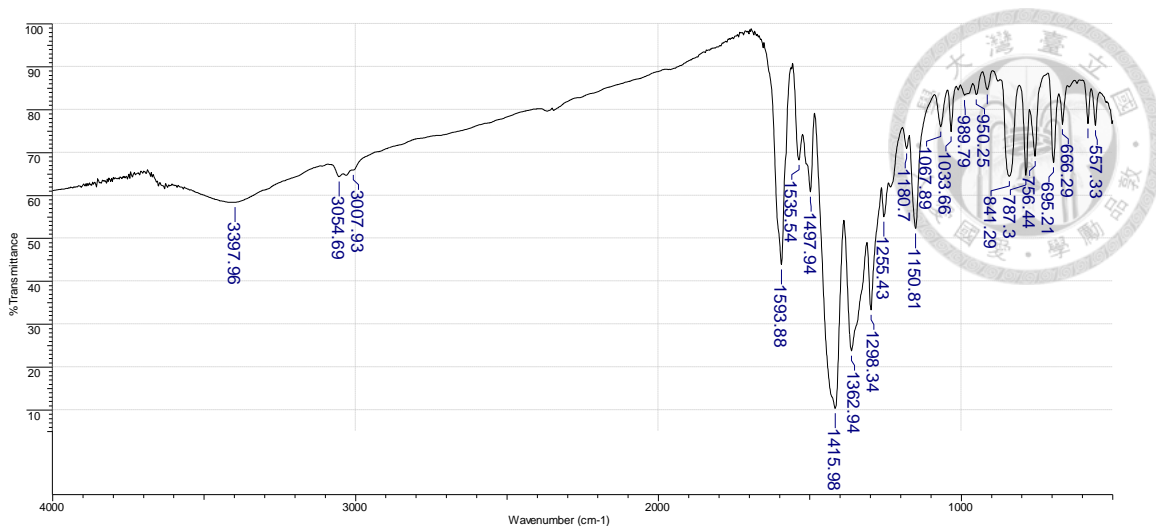


Figure A-42 MALDI-MS spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**)



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 557.33 | 76.377 | W         | 7  | 841.29  | 64.502 | M         | 13 | 1150.81 | 52.329 | M         | 19 | 1497.94 | 60.814 | M         |
| 2  | 581.43 | 76.767 | W         | 8  | 914.58  | 84.701 | W         | 14 | 1180.70 | 70.910 | M         | 20 | 1535.54 | 68.247 | M         |
| 3  | 666.29 | 76.575 | W         | 9  | 950.25  | 83.511 | W         | 15 | 1255.43 | 55.073 | M         | 21 | 1593.88 | 43.935 | S         |
| 4  | 695.21 | 67.713 | M         | 10 | 989.79  | 83.389 | W         | 16 | 1298.34 | 33.306 | S         | 22 | 3007.93 | 65.923 | M         |
| 5  | 756.44 | 69.171 | M         | 11 | 1033.66 | 74.924 | W         | 17 | 1362.94 | 23.832 | S         | 23 | 3054.69 | 64.415 | M         |
| 6  | 787.30 | 64.742 | M         | 12 | 1067.89 | 76.000 | W         | 18 | 1415.98 | 10.369 | VS        | 24 | 3397.96 | 58.446 | M         |

Figure A-43 IR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (**5**)

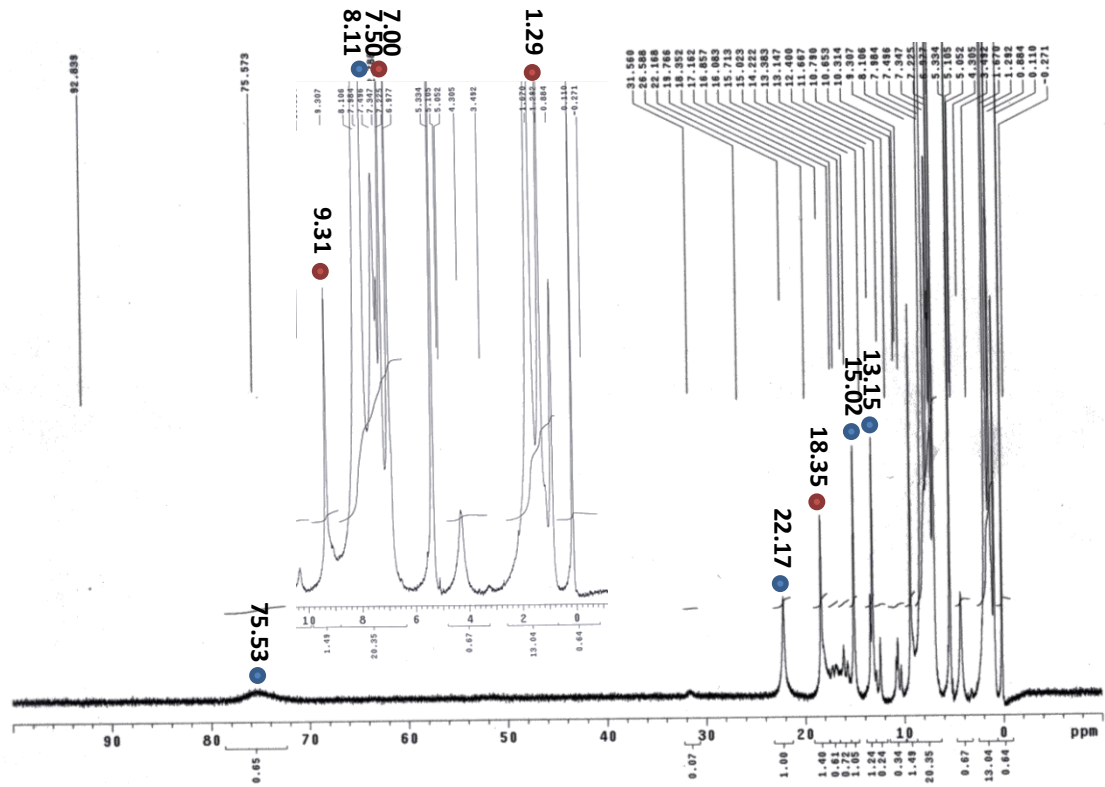
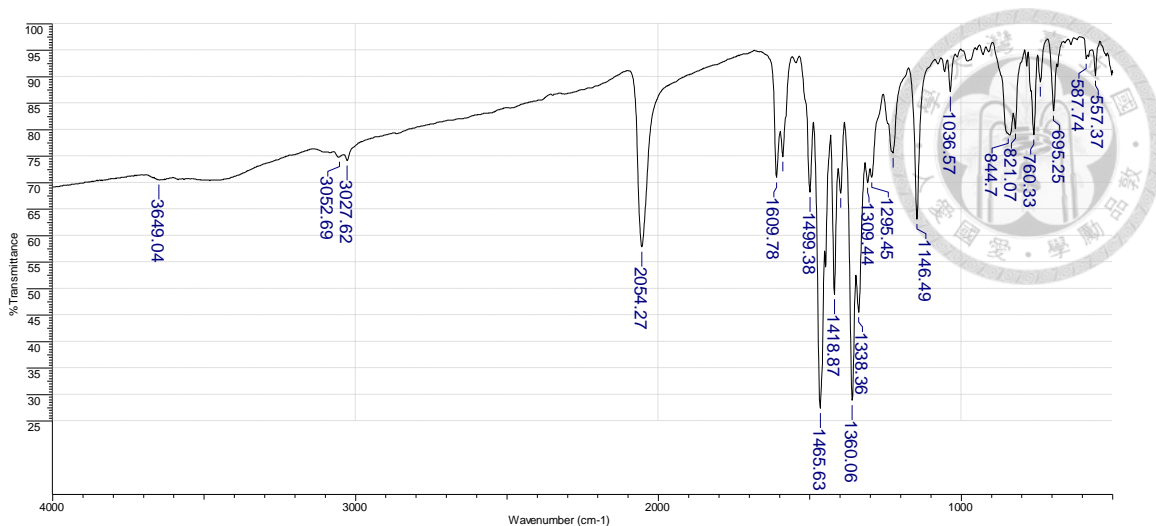


Figure A-44  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$  (**5**) (●) mixing with  $[\text{Ni}_6(\text{bphpmany})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**) (●) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 557.37 | 90.200 | W         | 7  | 844.70  | 79.300 | W         | 13 | 1338.36 | 45.500 | S         | 19 | 1589.05 | 74.900 | M         |
| 2  | 587.74 | 93.400 | VW        | 8  | 1036.57 | 87.200 | W         | 14 | 1360.06 | 28.900 | VS        | 20 | 1609.78 | 71.000 | M         |
| 3  | 695.25 | 83.600 | W         | 9  | 1146.49 | 63.100 | M         | 15 | 1398.14 | 68.000 | M         | 21 | 2054.27 | 57.900 | M         |
| 4  | 738.64 | 89.000 | W         | 10 | 1225.55 | 75.600 | M         | 16 | 1418.87 | 48.900 | S         | 22 | 3027.62 | 74.200 | M         |
| 5  | 760.33 | 79.100 | W         | 11 | 1295.45 | 71.000 | M         | 17 | 1465.63 | 27.400 | VS        | 23 | 3052.69 | 74.900 | M         |
| 6  | 821.07 | 80.200 | W         | 12 | 1309.44 | 70.000 | M         | 18 | 1499.38 | 68.200 | M         | 24 | 3649.04 | 70.600 | M         |

Figure A-45 IR spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**)

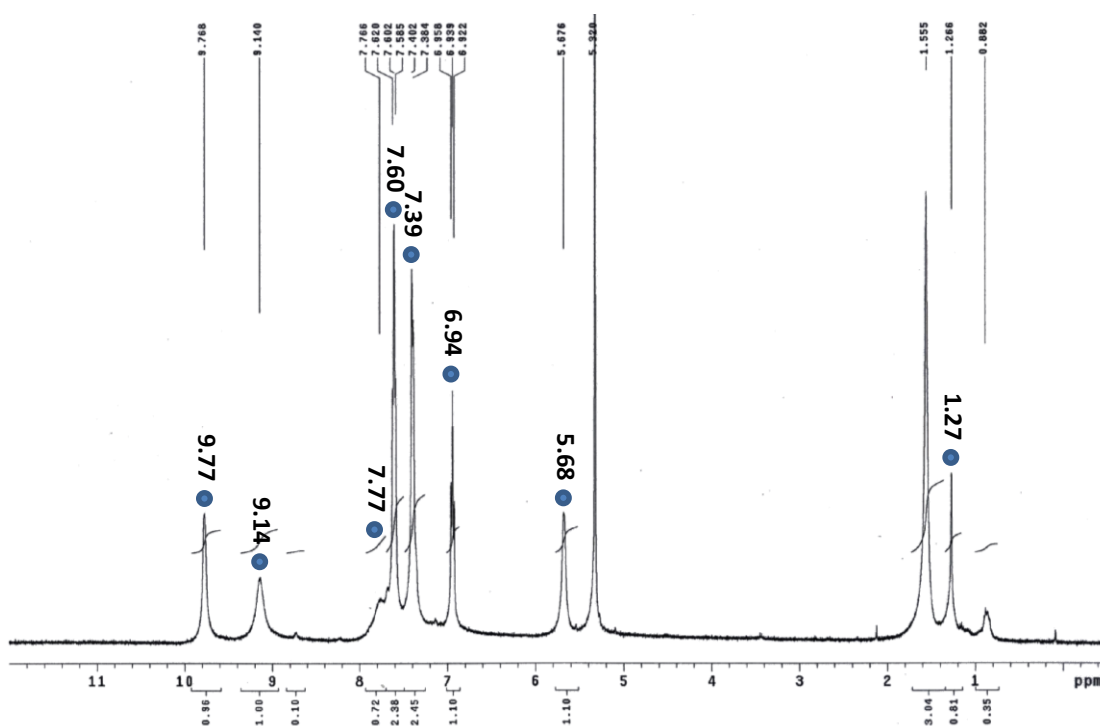


Figure A-46  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**6**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.





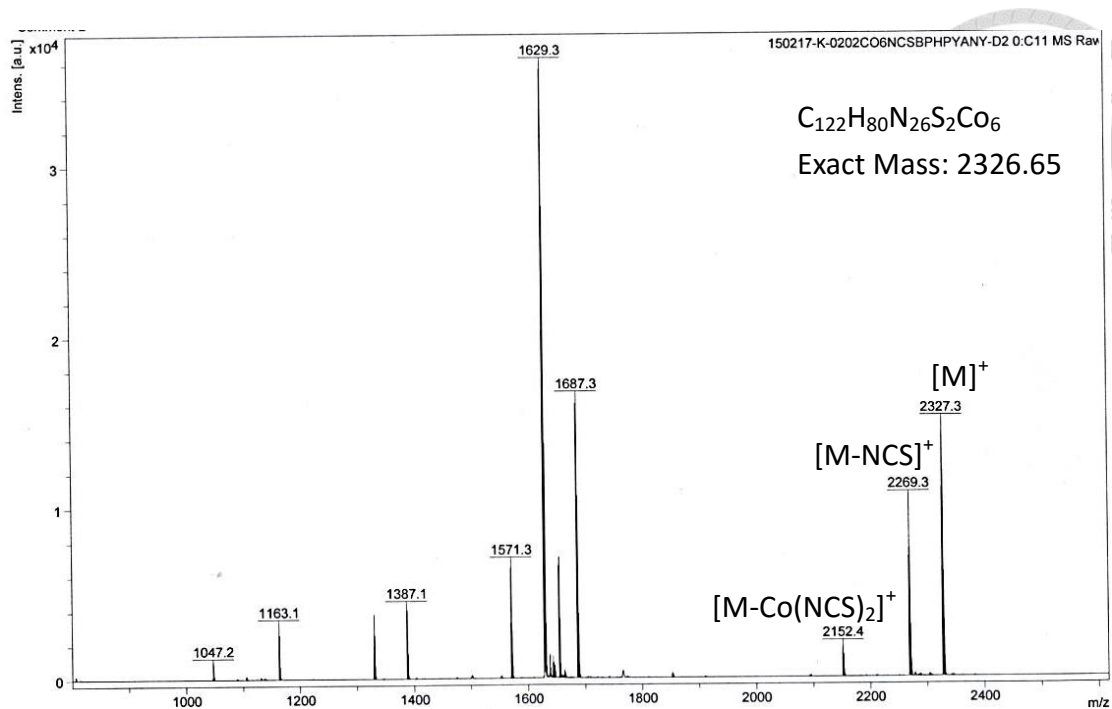
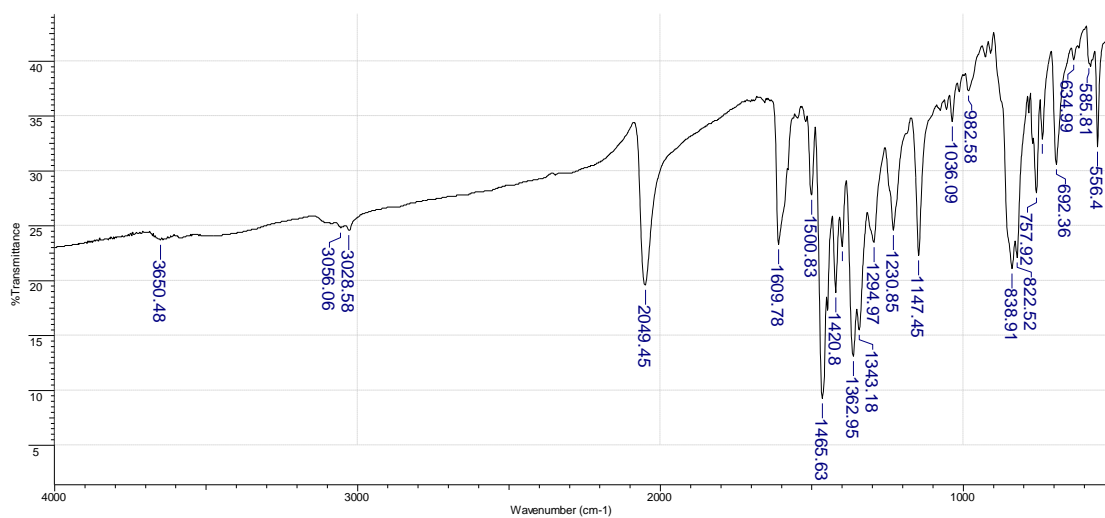


Figure A-49 MALDI-MS spectrum of  $[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)$  (**6**)



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 556.40 | 32.200 | M         | 7  | 822.52  | 22.100 | S         | 13 | 1294.97 | 23.500 | M         | 19 | 1500.83 | 27.800 | M         |
| 2  | 585.81 | 39.800 | W         | 8  | 838.91  | 21.100 | S         | 14 | 1343.18 | 15.500 | S         | 20 | 1609.78 | 23.300 | M         |
| 3  | 634.99 | 40.100 | VW        | 9  | 982.58  | 37.300 | W         | 15 | 1362.95 | 13.100 | S         | 21 | 2049.45 | 19.600 | S         |
| 4  | 692.36 | 30.600 | M         | 10 | 1036.09 | 34.500 | W         | 16 | 1399.59 | 23.100 | M         | 22 | 3028.58 | 24.600 | M         |
| 5  | 738.64 | 32.900 | M         | 11 | 1147.45 | 22.300 | S         | 17 | 1420.80 | 18.900 | S         | 23 | 3056.06 | 24.800 | M         |
| 6  | 757.92 | 28.000 | M         | 12 | 1230.85 | 24.600 | M         | 18 | 1465.63 | 9.260  | VS        | 24 | 3650.48 | 23.700 | M         |

Figure A-50 IR spectrum of  $[Co_6(bphpyany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (**7**)

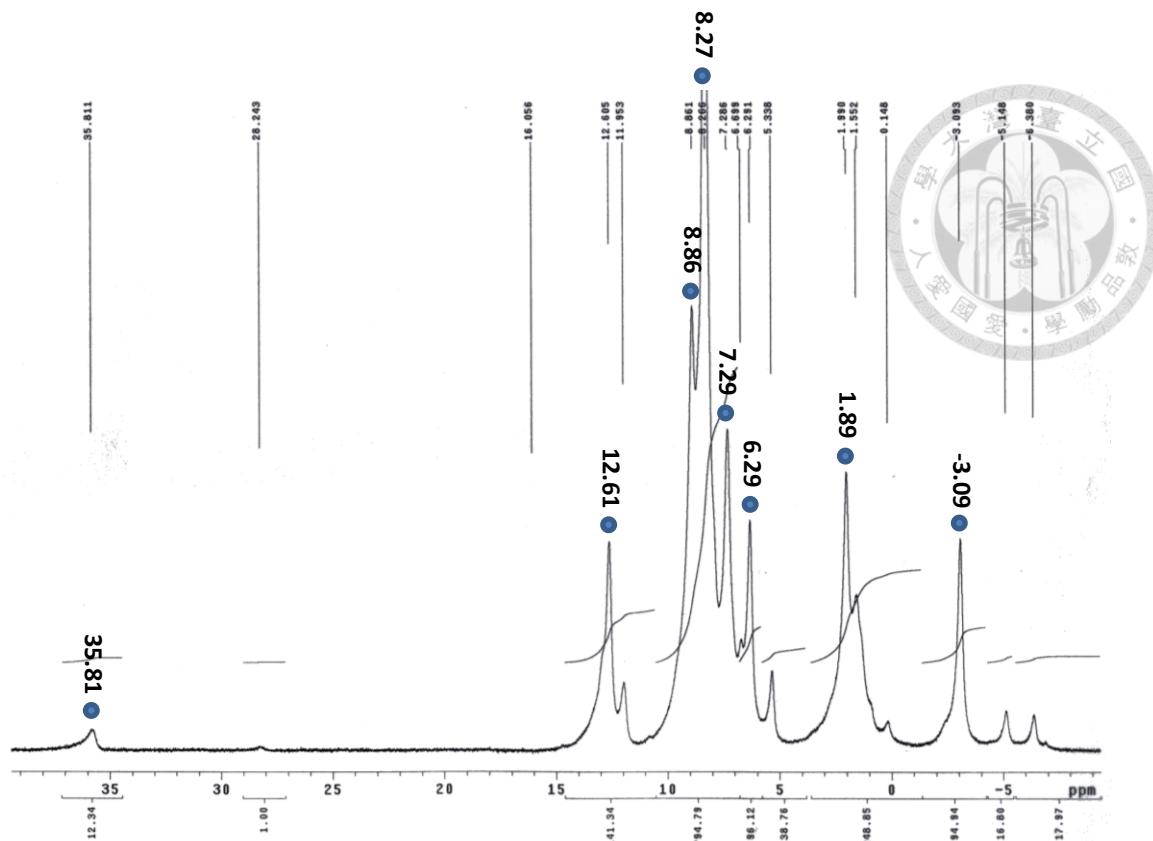
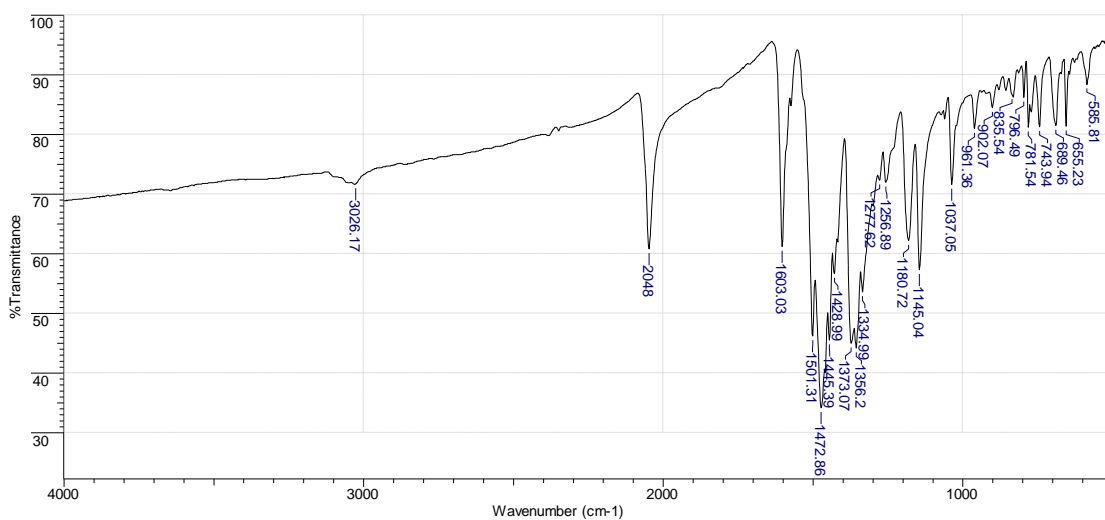


Figure A-51  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**) was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO}-d_6$  at 298 K.



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 585.81 | 88.400 | W         | 7  | 835.54  | 86.600 | W         | 13 | 1256.89 | 72.000 | M         | 19 | 1445.39 | 45.500 | S         |
| 2  | 655.23 | 81.400 | W         | 8  | 902.07  | 84.500 | W         | 14 | 1277.62 | 72.300 | M         | 20 | 1472.86 | 34.200 | VS        |
| 3  | 689.46 | 81.500 | W         | 9  | 961.36  | 81.000 | W         | 15 | 1334.99 | 53.600 | S         | 21 | 1501.31 | 46.200 | S         |
| 4  | 743.94 | 81.300 | W         | 10 | 1037.05 | 71.600 | M         | 16 | 1356.20 | 44.200 | S         | 22 | 1603.03 | 61.200 | M         |
| 5  | 781.54 | 81.200 | W         | 11 | 1145.04 | 57.300 | S         | 17 | 1373.07 | 45.000 | S         | 23 | 2048.00 | 60.800 | M         |
| 6  | 796.49 | 86.200 | W         | 12 | 1180.72 | 62.200 | M         | 18 | 1428.99 | 56.700 | S         | 24 | 3026.17 | 71.700 | M         |

Figure A-52 IR spectrum of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**)

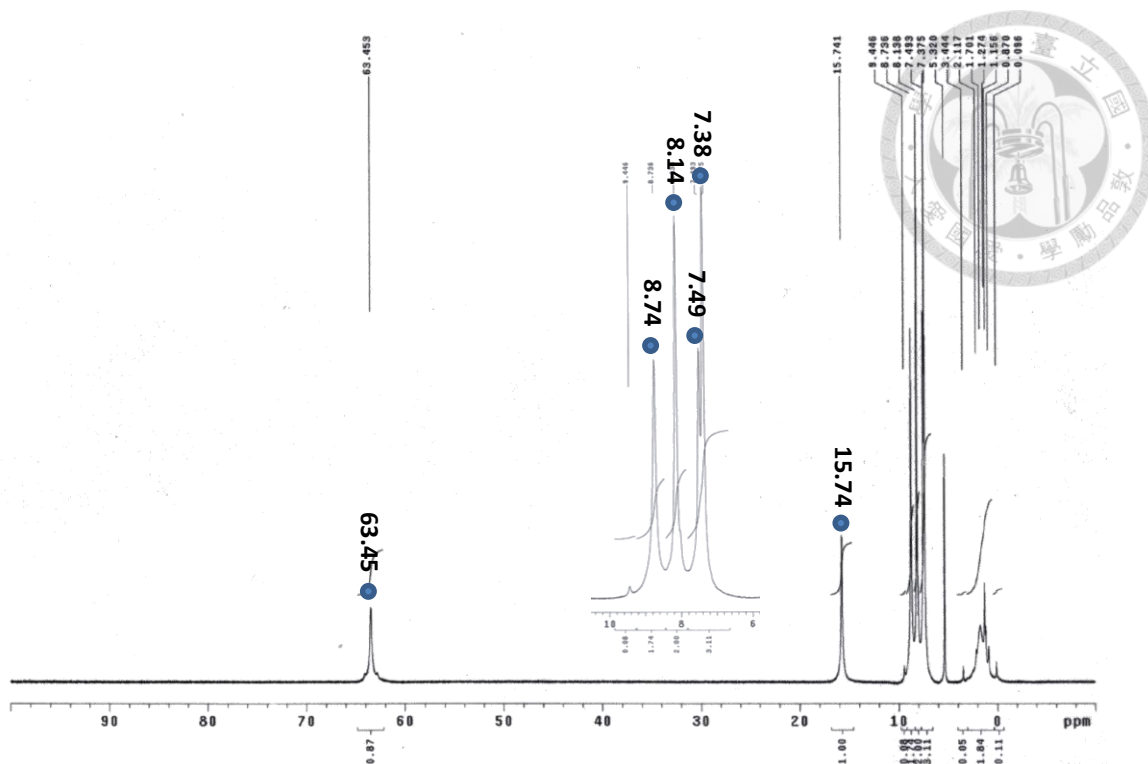


Figure A-53  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

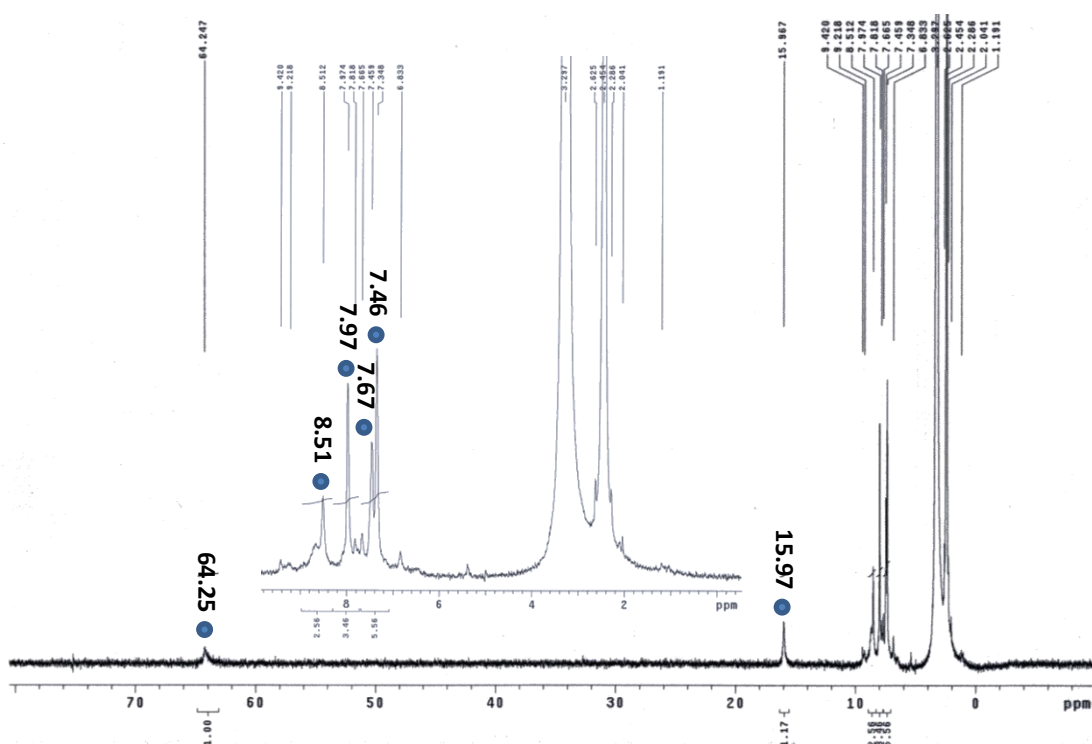


Figure A-54  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2]$  (**8**) was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO}-d_6$  at 298 K.

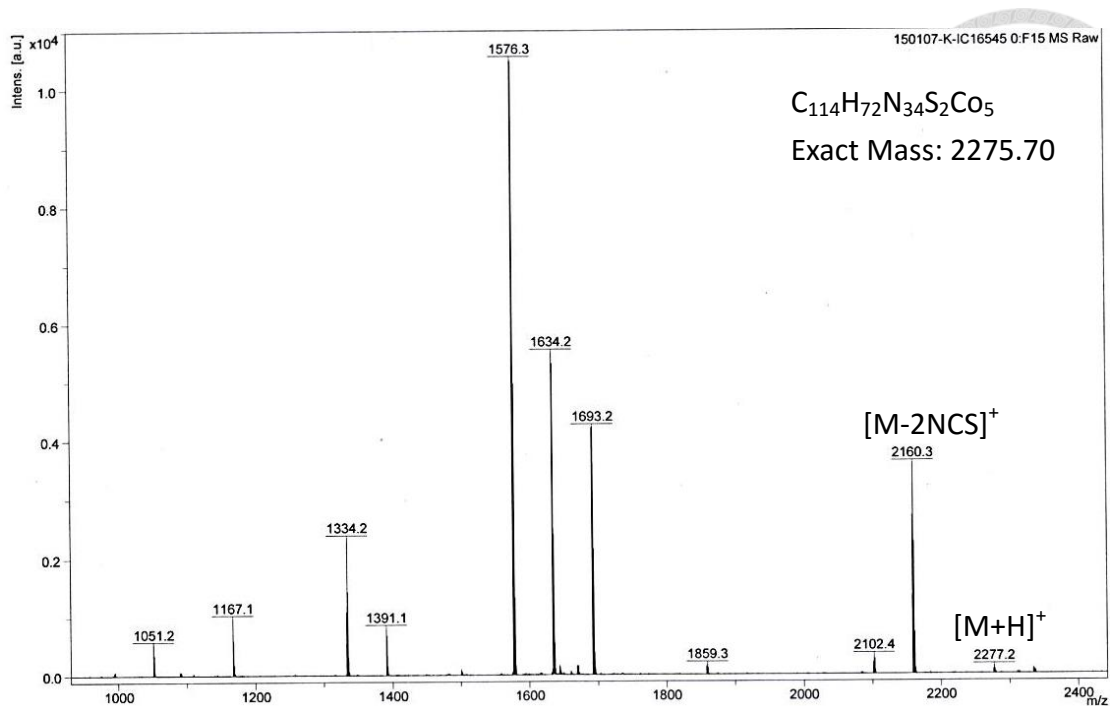
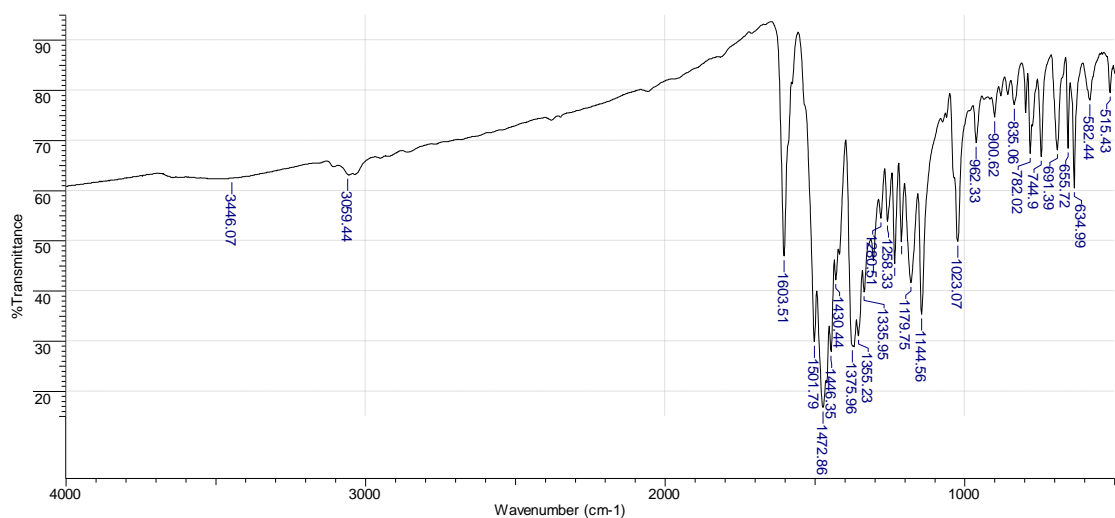


Figure A-55 MALDI-MS spectrum of  $[Co_5(bphpzany)_4(NCS)_2]$  (**8**)



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 515.43 | 79.500 | W         | 8  | 835.06  | 77.200 | W         | 15 | 1234.23 | 45.500 | S         | 22 | 1430.44 | 42.200 | S         |
| 2  | 582.44 | 78.100 | W         | 9  | 900.62  | 74.700 | W         | 16 | 1258.33 | 53.900 | M         | 23 | 1446.35 | 27.900 | S         |
| 3  | 634.99 | 60.500 | M         | 10 | 962.33  | 69.600 | M         | 17 | 1280.51 | 54.500 | M         | 24 | 1472.86 | 16.800 | VS        |
| 4  | 655.72 | 68.500 | M         | 11 | 1023.07 | 49.900 | M         | 18 | 1305.10 | 46.000 | S         | 25 | 1501.79 | 29.900 | S         |
| 5  | 691.39 | 68.100 | M         | 12 | 1144.56 | 35.400 | S         | 19 | 1335.95 | 39.800 | S         | 26 | 1603.51 | 47.000 | S         |
| 6  | 744.90 | 66.800 | M         | 13 | 1179.75 | 41.700 | S         | 20 | 1355.23 | 31.100 | S         | 27 | 3059.44 | 63.200 | M         |
| 7  | 782.02 | 67.400 | M         | 14 | 1211.57 | 49.800 | M         | 21 | 1375.96 | 29.000 | S         | 28 | 3446.07 | 62.500 | M         |

Figure A-56 IR spectrum of  $[Co_5(bphpzany)_4(OTf)_2]$  (**9**)

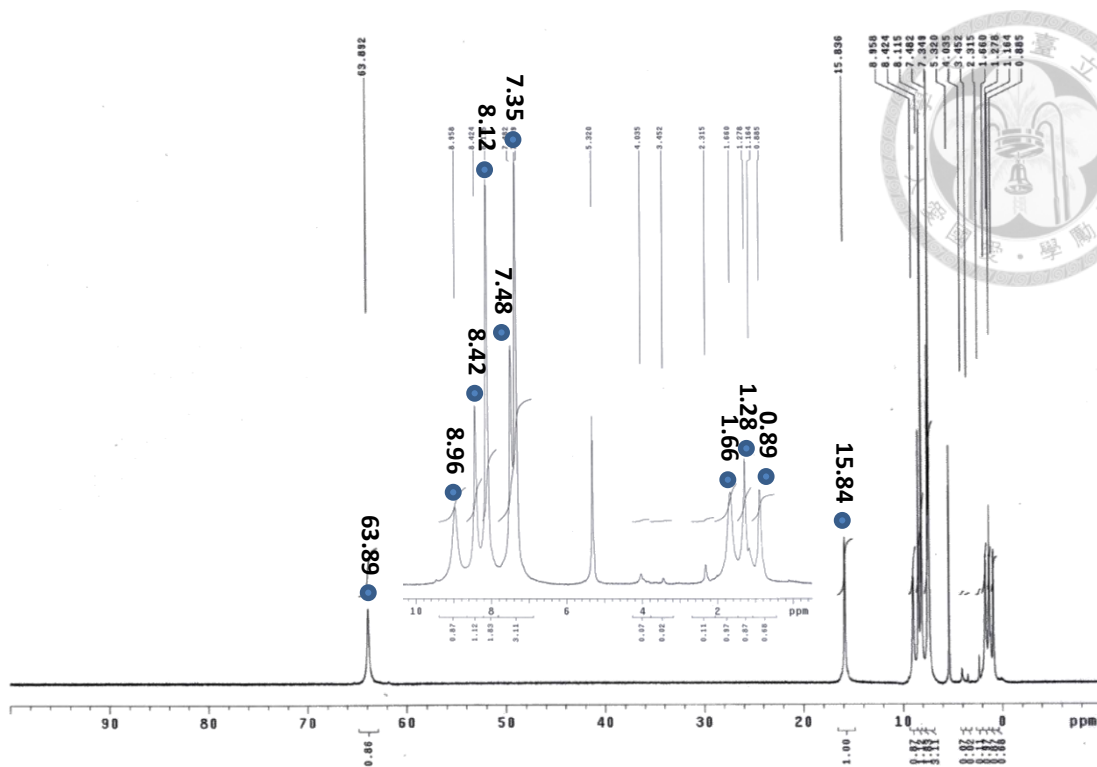


Figure A-57  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

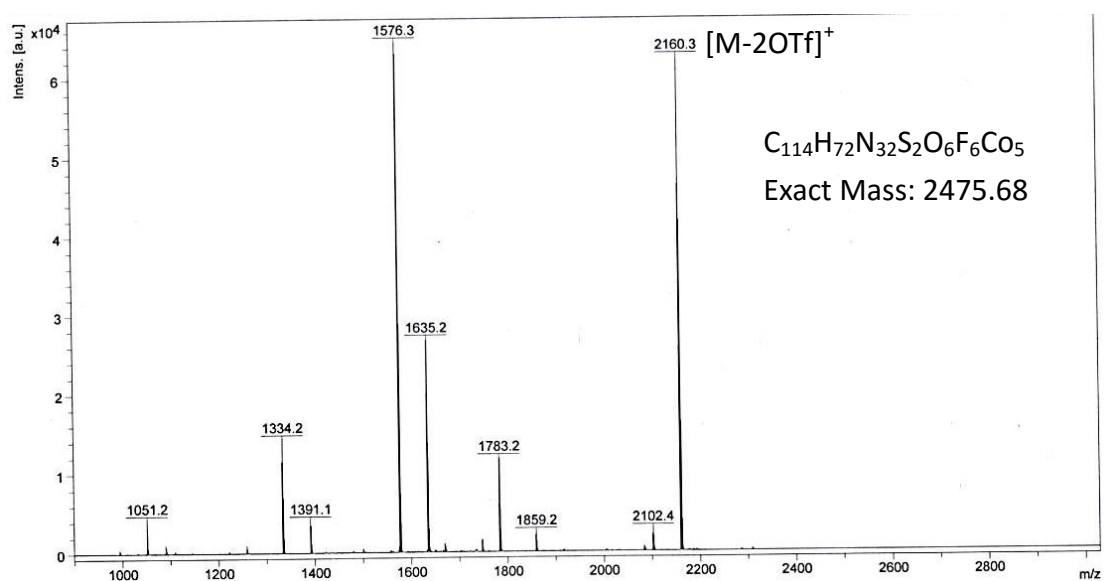
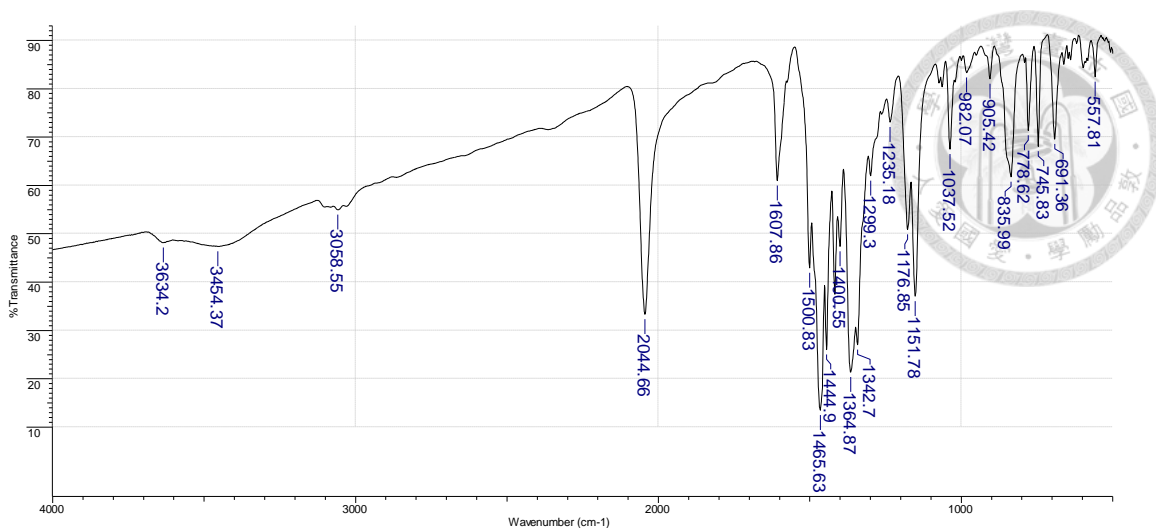


Figure A-58 MALDI-MS spectrum of  $[\text{Co}_5(\text{bphpzany})_4(\text{OTf})_2]$  (**9**)



| No | cm-1   | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity | No | cm-1    | %T     | Intensity |
|----|--------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|----|---------|--------|-----------|
| 1  | 557.81 | 82.497 | W         | 7  | 982.07  | 83.317 | W         | 13 | 1342.70 | 27.049 | S         | 19 | 1500.83 | 42.954 | S         |
| 2  | 691.36 | 69.550 | W         | 8  | 1037.52 | 67.509 | M         | 14 | 1364.87 | 21.367 | S         | 20 | 1607.86 | 60.955 | M         |
| 3  | 745.83 | 68.069 | W         | 9  | 1151.78 | 37.049 | S         | 15 | 1400.55 | 47.384 | M         | 21 | 2044.66 | 33.346 | S         |
| 4  | 778.62 | 71.341 | W         | 10 | 1176.85 | 50.907 | M         | 16 | 1417.91 | 37.511 | S         | 22 | 3058.55 | 54.945 | M         |
| 5  | 835.99 | 61.804 | M         | 11 | 1235.18 | 73.108 | W         | 17 | 1444.90 | 26.047 | S         | 23 | 3454.37 | 47.405 | M         |
| 6  | 905.42 | 82.044 | W         | 12 | 1299.30 | 62.003 | M         | 18 | 1465.63 | 13.482 | VS        | 24 | 3634.20 | 48.175 | M         |

Figure A-59 IR spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**)

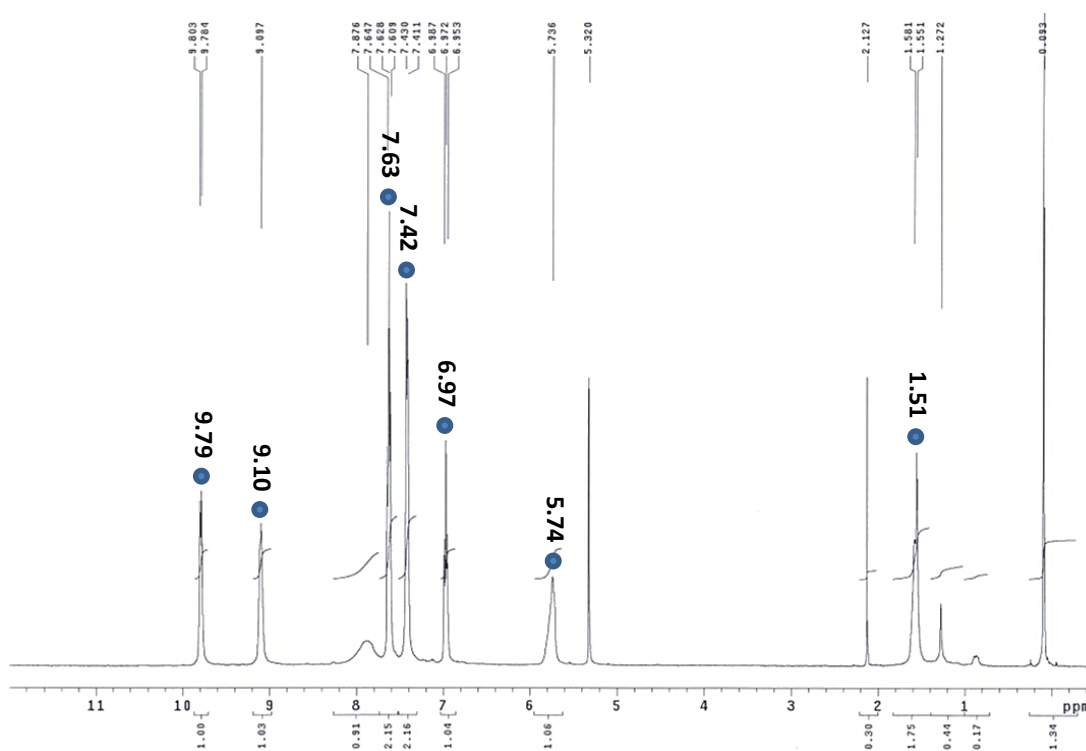


Figure A-60  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

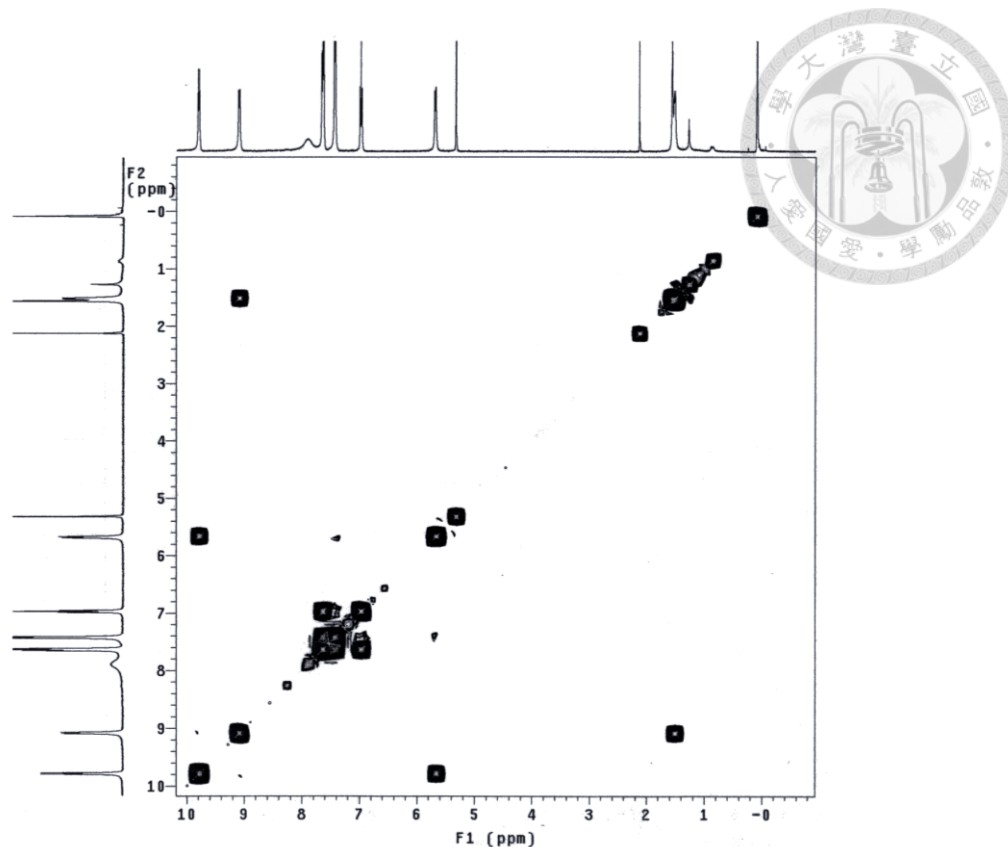


Figure A-61 HH-COSY spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**) was taken at 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

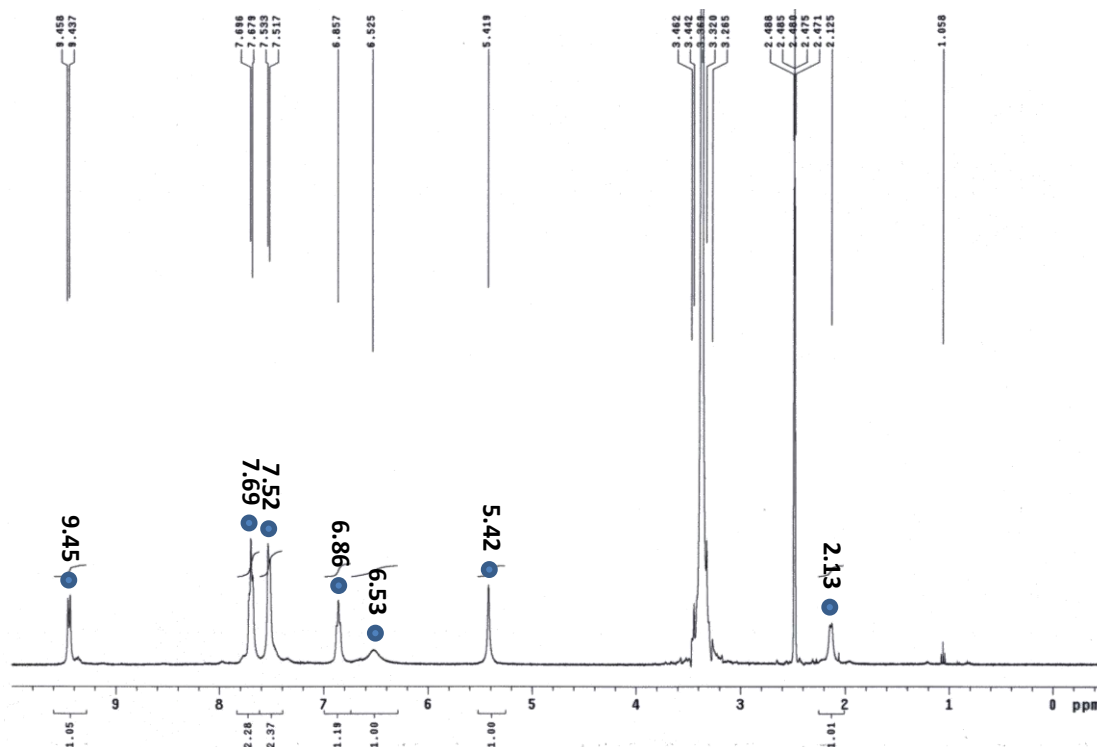


Figure A-62  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpzany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**10**) was taken at 400 MHz in  $\text{DMSO}-d_6$  at 298 K.

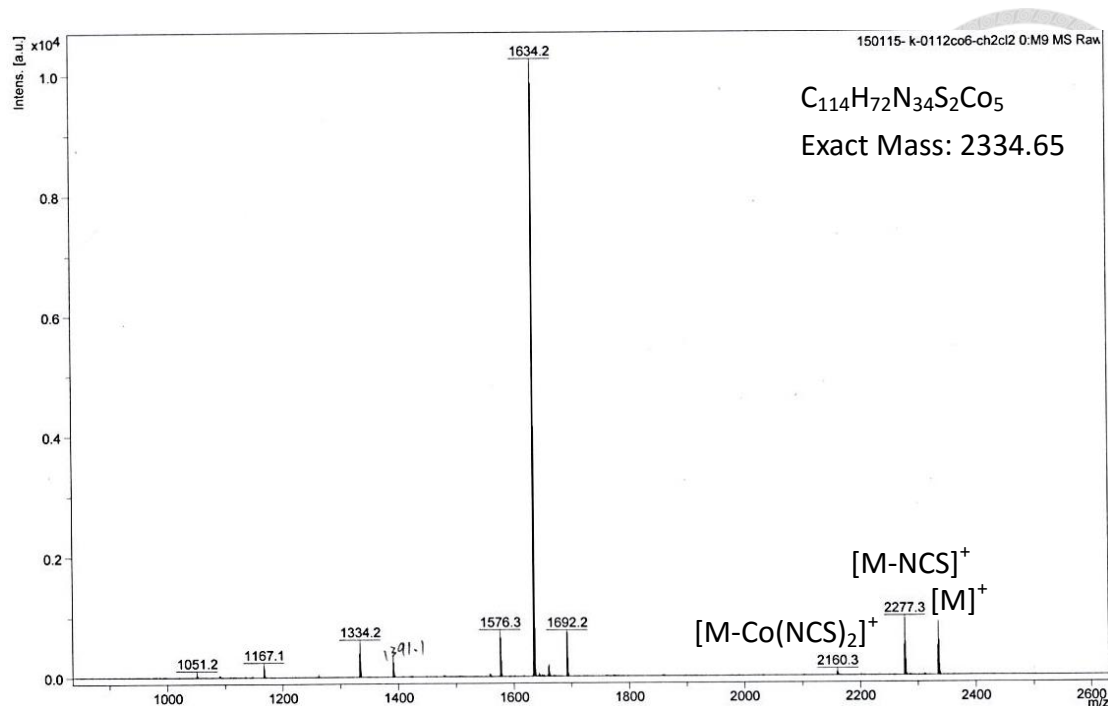


Figure A-63 MALDI-MS spectrum of  $[Co_6(bphpzany)_4(NCS)_2](PF_6)$  (**10**)

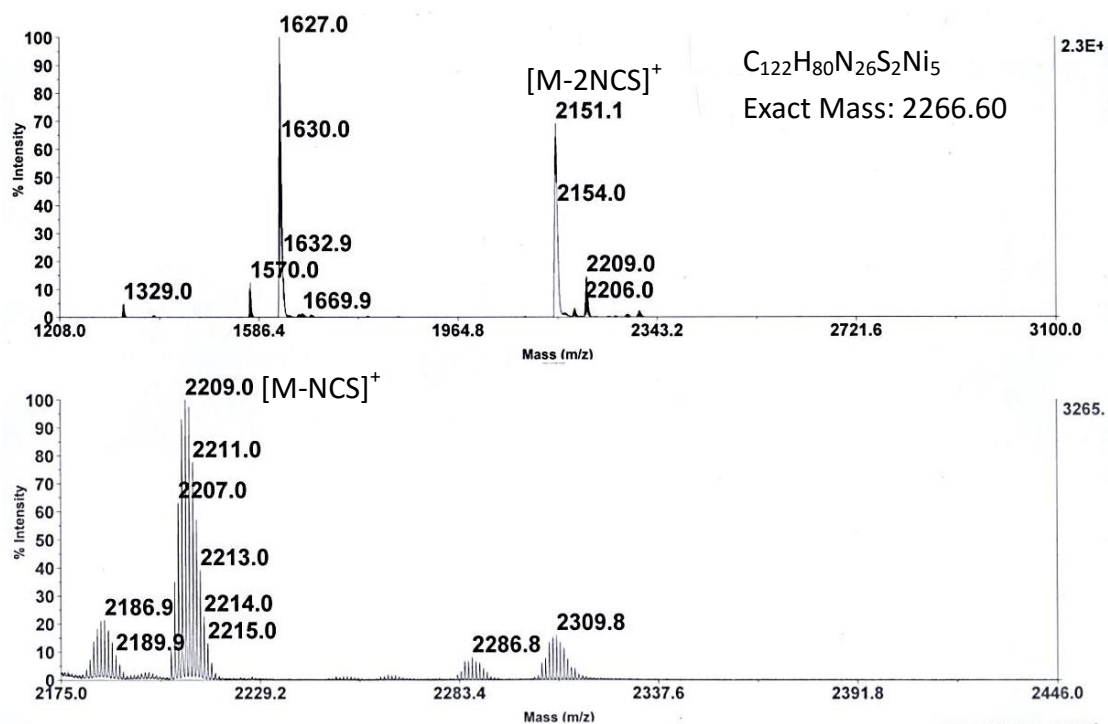


Figure A-64 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_5(bphpyany)_4(NCS)_2]$  (**11**)



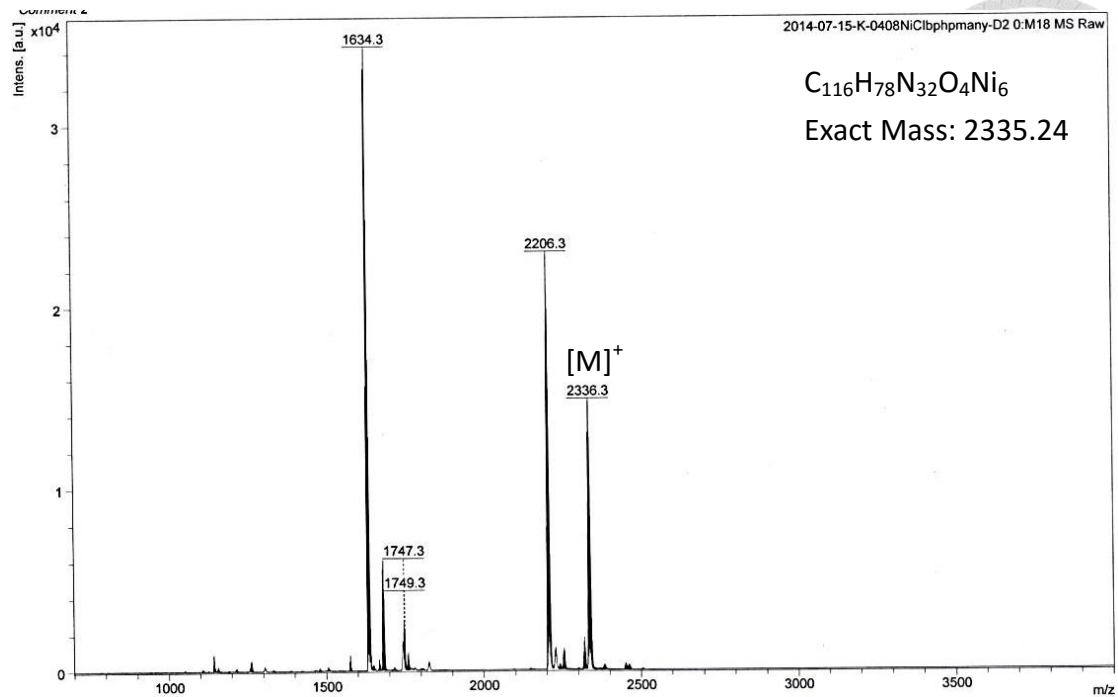


Figure A-65 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bphpmany)_4(OAc)_2](PF_6)_2$  (12)

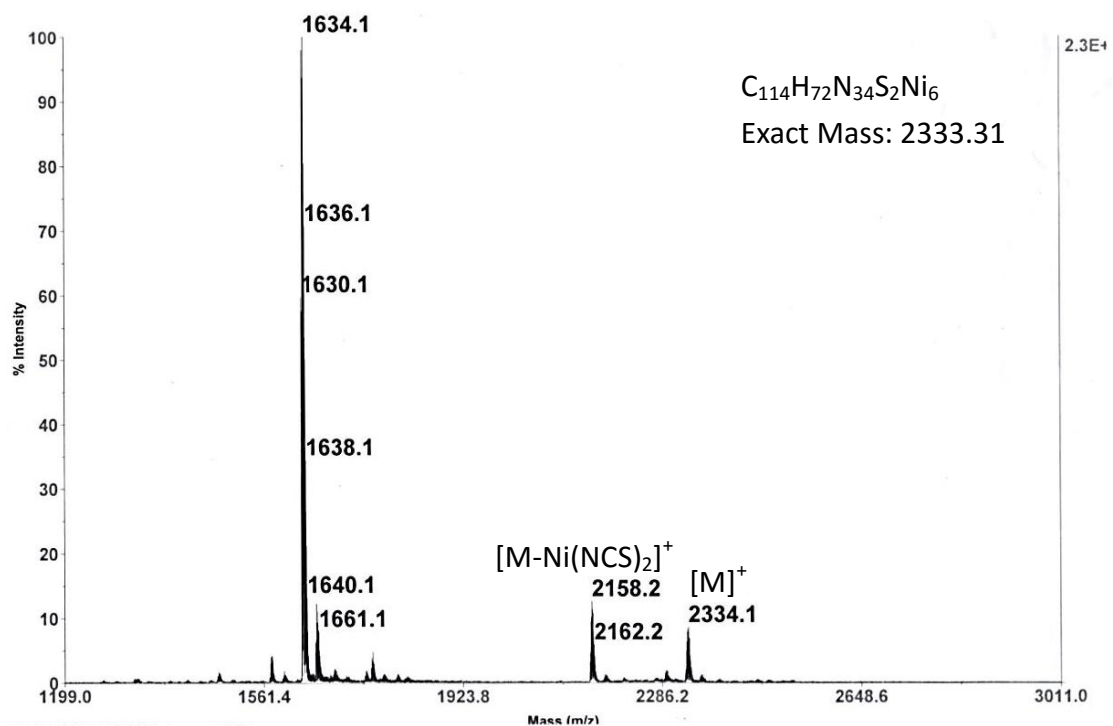


Figure A-66 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bphpmany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (13)

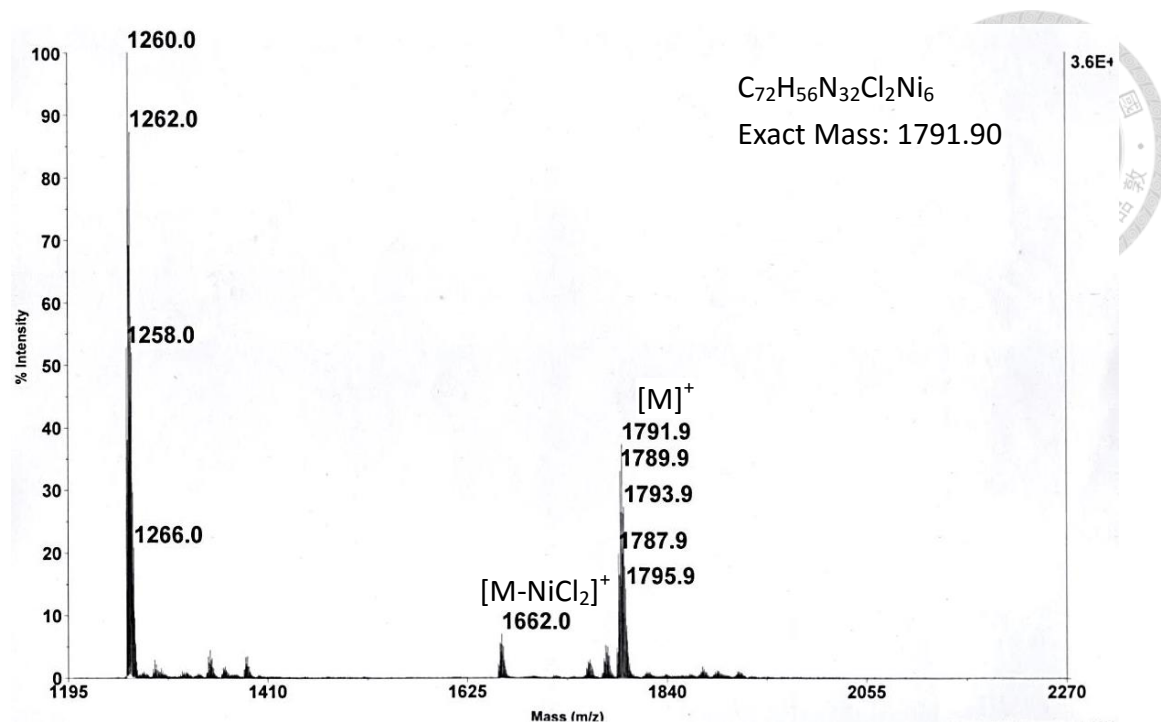


Figure A-67 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bmpmany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (**14**)

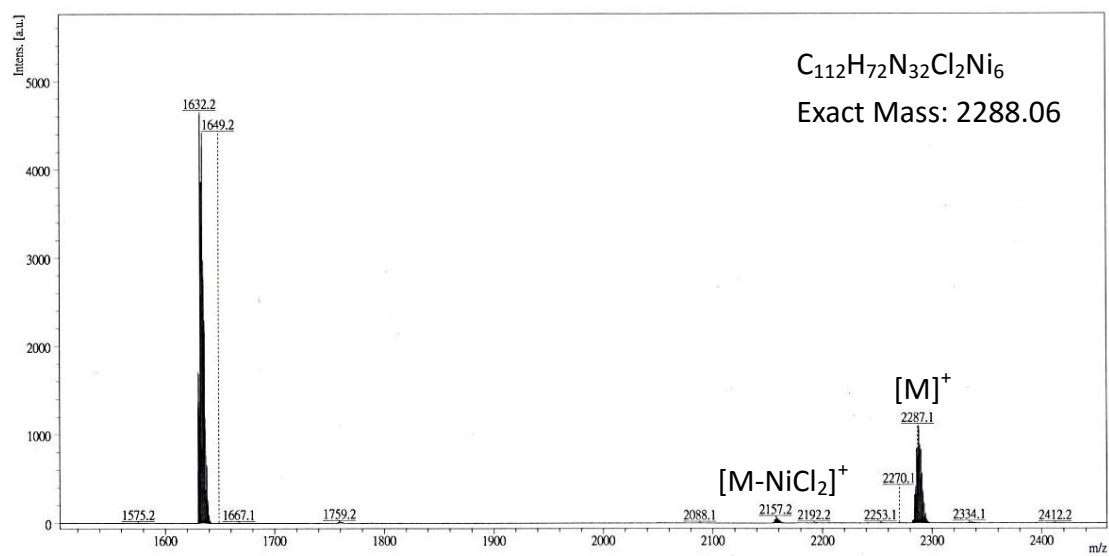


Figure A-68 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bphpzany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (**15**)

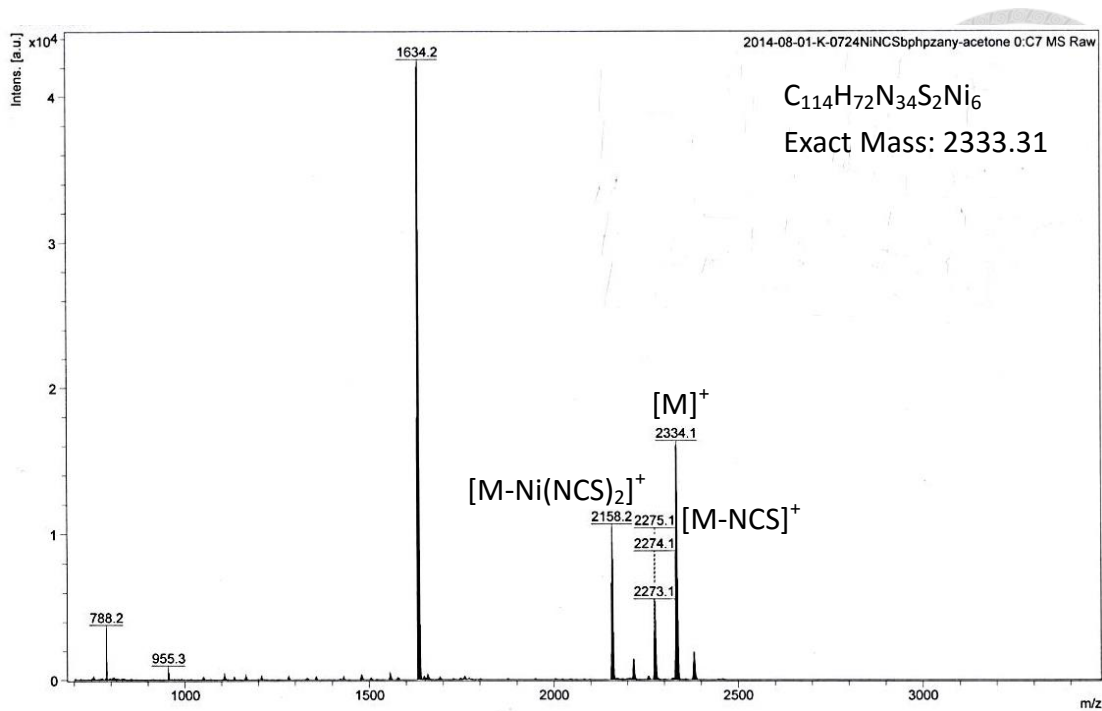


Figure A-69 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bphpzany)_4(NCS)_2](PF_6)_2$  (**16**)

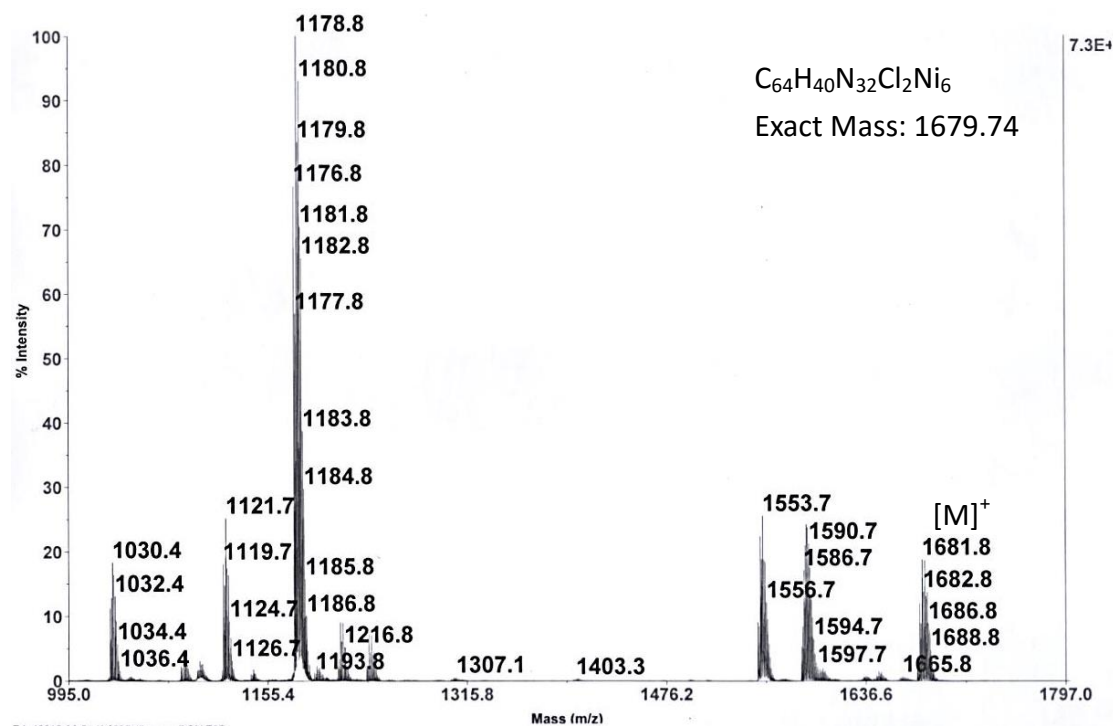


Figure A-70 MALDI-MS spectrum of  $[Ni_6(bpzany)_4Cl_2](PF_6)_2$  (**17**)

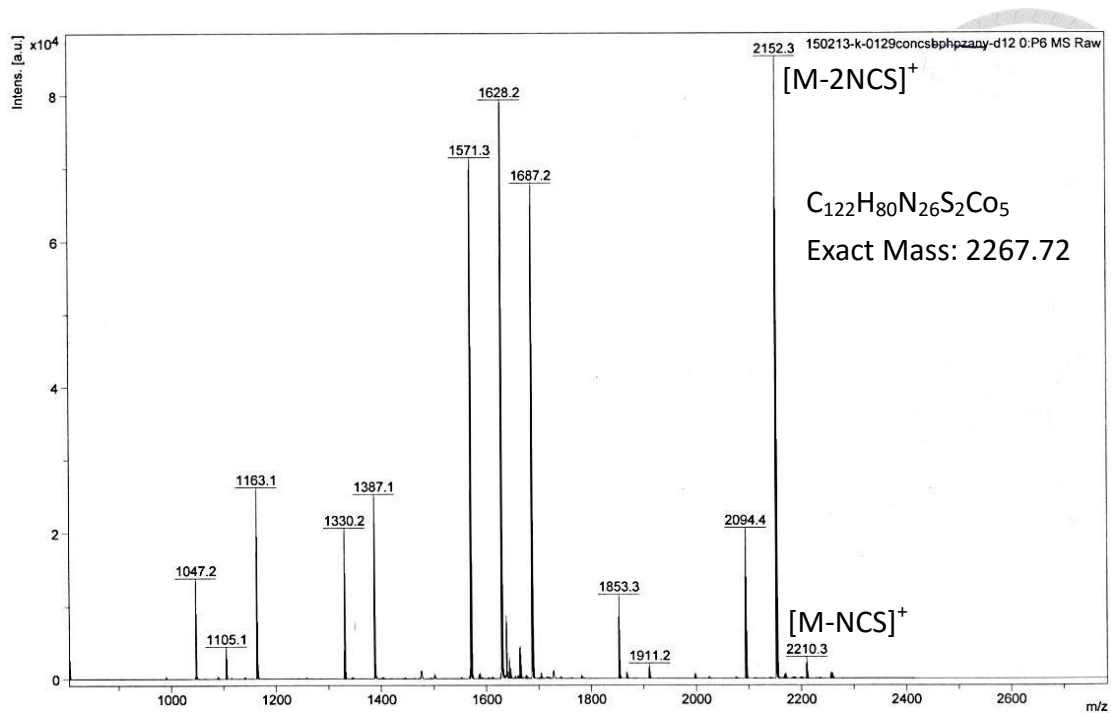


Figure A-71 MALDI-MS spectrum of  $[\text{Co}_5(\text{bphpyany})_4(\text{NCS})_2]$  (**18**)

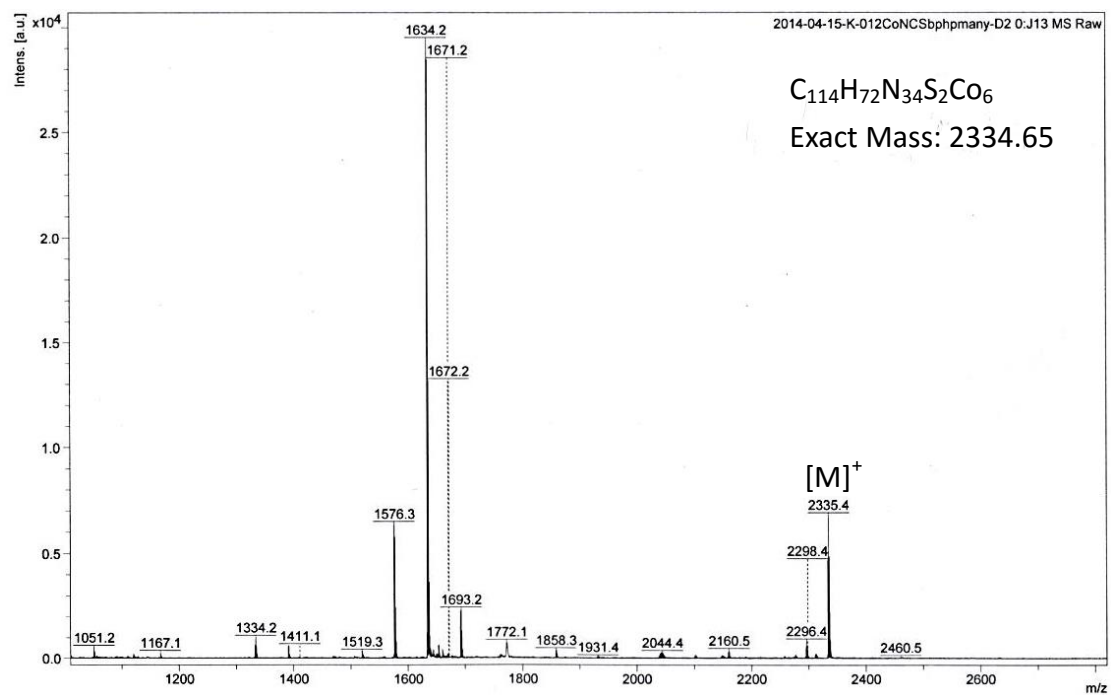


Figure A-72 MALDI-MS spectrum of  $[\text{Co}_6(\text{bphpmany})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)$  (**19**)

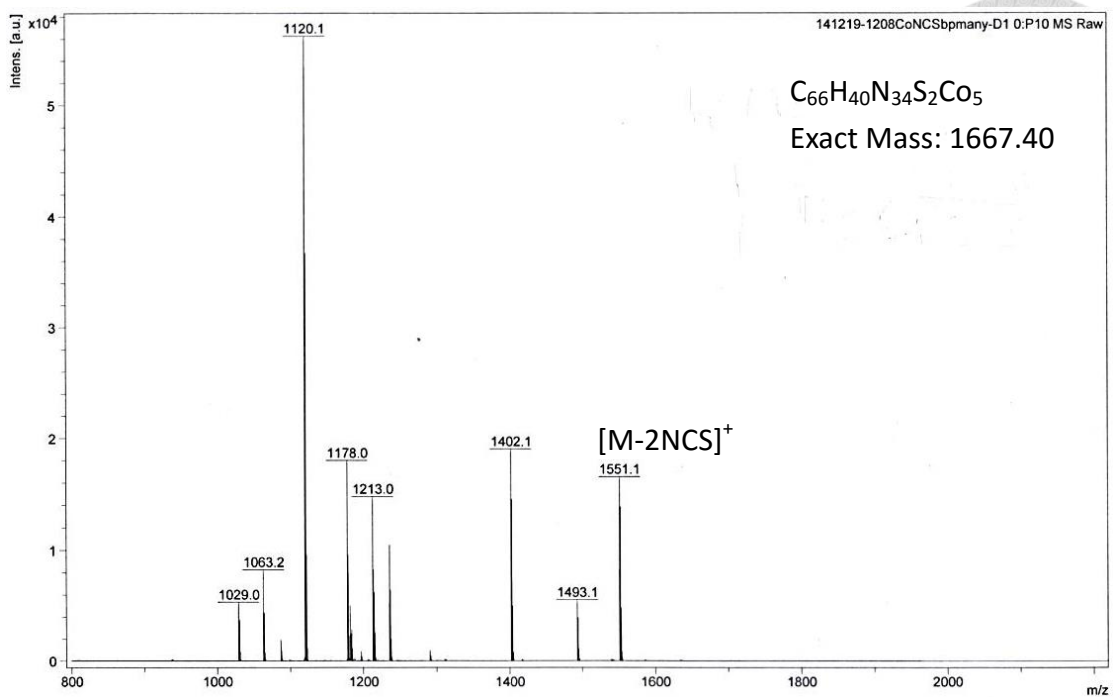


Figure A-73 MALDI-MS spectrum of  $[Co_5(bpmany)_4(NCS)_2]$  (**20**)

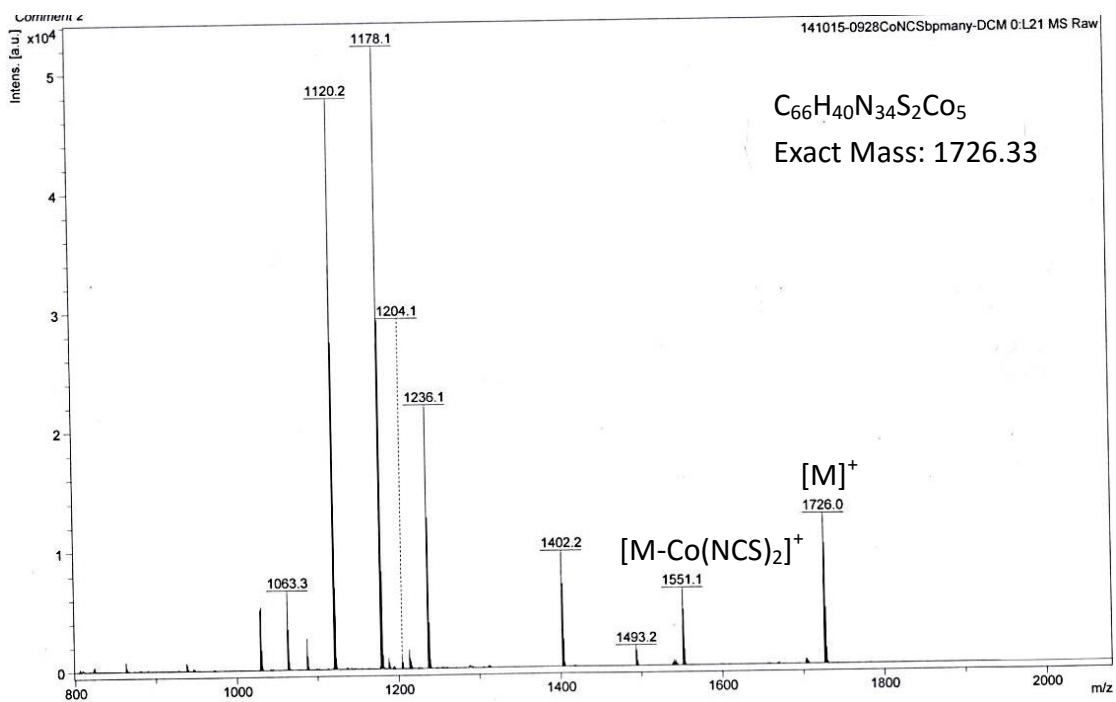


Figure A-74 MALDI-MS spectrum of  $[Co_6(bpmany)_4(NCS)_2](PF_6)$  (**21**)

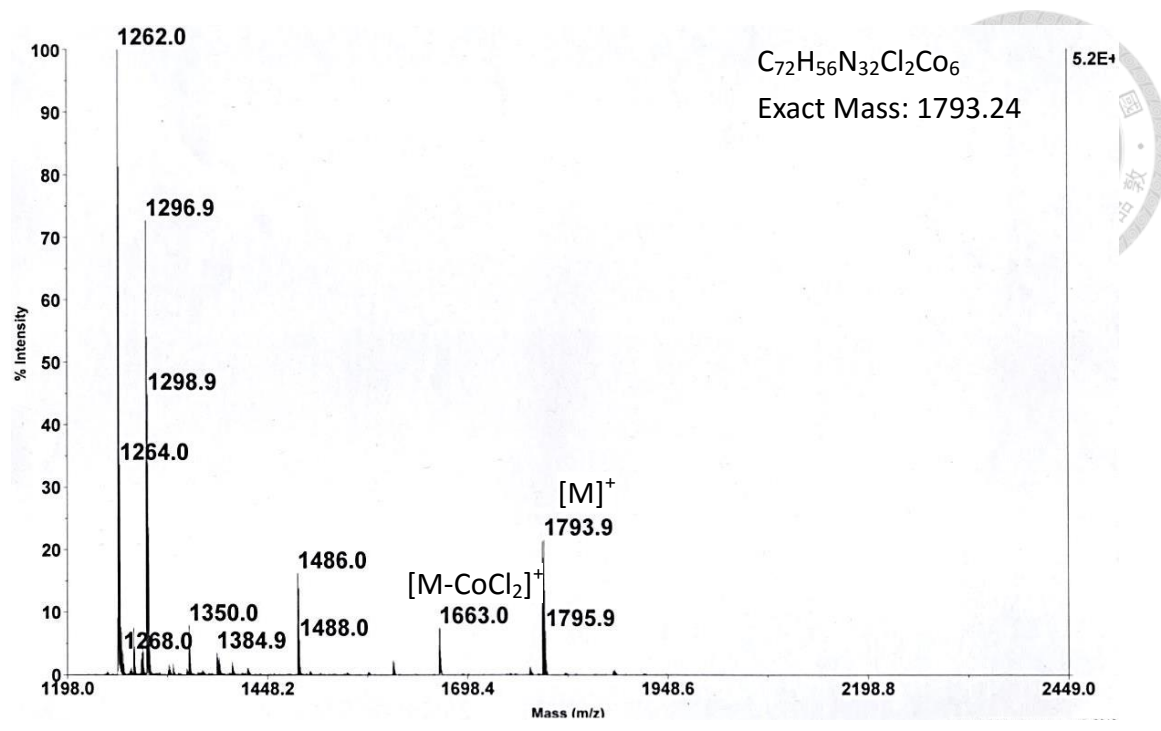


Figure A-75 MALDI-MS spectrum of  $[Co_6(bmpmany)_4Cl_2](PF_6)$  (**22**)

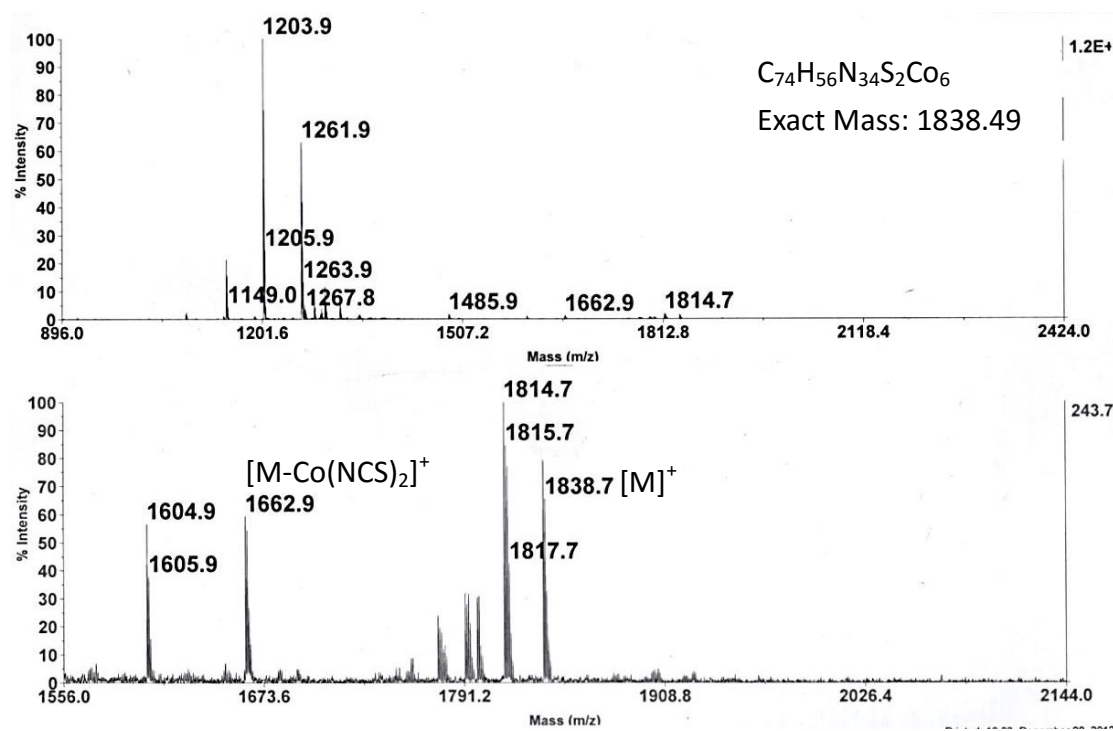


Figure A-76 MALDI-MS spectrum of  $[Co_6(bmpmany)_4(NCS)_2](PF_6)$  (**23**)

## Appendix B. Crystal data



### B-1 [Ni<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic15412.

|                                   |   |  |
|-----------------------------------|---|--|
| Identification code               | ic15412   |  |
| Empirical formula                 | C <sub>120</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>2</sub> |  |
| Formula weight                    | 2569.99   |  |
| Temperature                       | 150(2) K  |  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |  |
| Crystal system                    | Monoclinic  |  |
| Space group                       | C2/c  |  |
| Unit cell dimensions              | $a = 43.5000(12) \text{ \AA}$<br>$b = 26.0589(8) \text{ \AA}$<br>$c = 25.4961(7) \text{ \AA}$                   | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 108.3643(12)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                            | 27429.5(14) Å <sup>3</sup>  |  |
| Z                                 | 4   |  |
| Density (calculated)              | 1.407 Mg/m <sup>3</sup>   |  |
| Absorption coefficient            | 1.135 mm <sup>-1</sup>  |  |
| F(000)                            | 11424   |  |
| Crystal size                      |   |  |
| Theta range for data collection   | 1.14 to 27.46°  |  |
| Index ranges                      | -55 ≤ h ≤ 54, -32 ≤ k ≤ 33, -30 ≤ l ≤ 33  |  |
| Reflections collected             | 87419   |  |
| Independent reflections           | 29381 [R(int) = 0.0531]   |  |
| Completeness to theta = 27.46°    | 93.6 %  |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |  |
| Data / restraints / parameters    | 29381 / 0 / 1521  |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 2.031   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.1657, wR <sub>2</sub> = 0.4803   |  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.2262, wR <sub>2</sub> = 0.5164   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 7.274 and -2.174 e.Å <sup>-3</sup>  |  |

Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic15412.

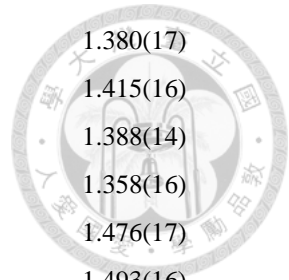
|               |            |                |           |
|---------------|------------|----------------|-----------|
| Ni(1)-N(10)   | 2.101(10)  | N(3)-C(12)     | 1.351(14) |
| Ni(1)-N(4)    | 2.102(10)  | N(3)-C(16)     | 1.349(12) |
| Ni(1)-N(7)    | 2.110(10)  | N(4)-C(17)     | 1.302(15) |
| Ni(1)-N(1)    | 2.107(11)  | N(4)-C(21)     | 1.351(15) |
| Ni(1)-Cl(1)   | 2.335(3)   | N(5)-C(21)     | 1.364(14) |
| Ni(1)-Ni(2)   | 2.4136(19) | N(5)-C(28)     | 1.373(14) |
| Ni(2)-N(8)    | 1.878(9)   | N(6)-C(28)     | 1.332(14) |
| Ni(2)-N(11)   | 1.883(9)   | N(6)-C(32)     | 1.373(14) |
| Ni(2)-N(2)    | 1.901(9)   | N(7)-C(37)     | 1.397(14) |
| Ni(2)-N(5)    | 1.914(9)   | N(7)-C(33)     | 1.389(15) |
| Ni(2)-Ni(3)   | 2.3132(18) | N(8)-C(37)     | 1.380(14) |
| Ni(3)-N(6)    | 1.896(9)   | N(8)-C(44)     | 1.392(15) |
| Ni(3)-N(3)    | 1.900(9)   | N(9)-C(44)     | 1.341(14) |
| Ni(3)-N(12)   | 1.908(8)   | N(9)-C(48)     | 1.352(12) |
| Ni(3)-N(9)    | 1.921(9)   | N(10)-C(53)    | 1.331(15) |
| Ni(3)-Ni(3)#1 | 2.298(3)   | N(10)-C(49)    | 1.351(15) |
| Ni(4)-N(13)   | 2.054(12)  | N(11)-C(60)    | 1.360(14) |
| Ni(4)-N(19)   | 2.079(10)  | N(11)-C(53)    | 1.404(15) |
| Ni(4)-N(16)   | 2.105(10)  | N(12)-C(60)    | 1.346(14) |
| Ni(4)-N(22)   | 2.109(9)   | N(12)-C(32)#1  | 1.366(13) |
| Ni(4)-Cl(2)   | 2.325(3)   | N(13)-C(63)    | 1.369(15) |
| Ni(4)-Ni(5)   | 2.406(2)   | N(13)-C(67)    | 1.410(16) |
| Ni(5)-N(14)   | 1.897(9)   | N(14)-C(74)    | 1.362(16) |
| Ni(5)-N(17)   | 1.914(10)  | N(14)-C(67)    | 1.371(15) |
| Ni(5)-N(20)   | 1.926(9)   | N(15)-C(122)#2 | 1.379(16) |
| Ni(5)-N(23)   | 1.927(11)  | N(15)-C(74)    | 1.397(17) |
| Ni(5)-Ni(6)   | 2.296(2)   | N(16)-C(81)    | 1.378(15) |
| Ni(6)-N(15)   | 1.885(10)  | N(16)-C(77)    | 1.386(18) |
| Ni(6)-N(18)   | 1.898(9)   | N(17)-C(88)    | 1.349(14) |
| Ni(6)-N(24)   | 1.920(9)   | N(17)-C(81)    | 1.367(15) |
| Ni(6)-N(21)   | 1.933(9)   | N(18)-C(106)#2 | 1.388(14) |
| Ni(6)-Ni(6)#2 | 2.287(3)   | N(18)-C(88)    | 1.395(14) |
| N(1)-C(1)     | 1.361(16)  | N(19)-C(95)    | 1.347(15) |
| N(1)-C(5)     | 1.371(16)  | N(19)-C(91)    | 1.390(15) |
| N(2)-C(12)    | 1.337(15)  | N(20)-C(95)    | 1.353(15) |
| N(2)-C(5)     | 1.412(15)  | N(20)-C(102)   | 1.362(15) |



|               |           |               |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| N(21)-C(106)  | 1.325(14) | C(31)-C(62)#1 | 1.380(16) |
| N(21)-C(102)  | 1.343(14) | C(31)-C(32)   | 1.420(14) |
| N(22)-C(107)  | 1.362(14) | C(32)-N(12)#1 | 1.366(13) |
| N(22)-C(111)  | 1.387(16) | C(33)-C(34)   | 1.382(19) |
| N(23)-C(118)  | 1.322(17) | C(34)-C(35)   | 1.39(2)   |
| N(23)-C(111)  | 1.392(14) | C(34)-C(38)   | 1.496(18) |
| N(24)-C(122)  | 1.337(16) | C(35)-C(36)   | 1.380(19) |
| N(24)-C(118)  | 1.376(15) | C(36)-C(37)   | 1.398(17) |
| C(1)-C(2)     | 1.33(2)   | C(38)-C(43)   | 1.31(2)   |
| C(2)-C(3)     | 1.49(3)   | C(38)-C(39)   | 1.43(2)   |
| C(2)-C(6)     | 1.57(3)   | C(39)-C(40)   | 1.43(2)   |
| C(3)-C(4)     | 1.31(2)   | C(40)-C(41)   | 1.41(3)   |
| C(4)-C(5)     | 1.378(19) | C(41)-C(42)   | 1.51(4)   |
| C(6)-C(11)    | 1.30(4)   | C(42)-C(43)   | 1.45(3)   |
| C(6)-C(7)     | 1.62(3)   | C(44)-C(45)   | 1.418(16) |
| C(7)-C(8)     | 1.18(5)   | C(45)-C(46)   | 1.378(16) |
| C(9)-C(10)    | 1.21(5)   | C(46)-C(47)   | 1.367(13) |
| C(10)-C(11)   | 1.61(6)   | C(47)-C(46)#1 | 1.367(13) |
| C(12)-C(13)   | 1.441(17) | C(47)-C(48)   | 1.42(2)   |
| C(13)-C(14)   | 1.393(18) | C(48)-N(9)#1  | 1.352(12) |
| C(14)-C(15)   | 1.380(15) | C(49)-C(50)   | 1.406(17) |
| C(15)-C(14)#1 | 1.380(15) | C(50)-C(51)   | 1.457(18) |
| C(15)-C(16)   | 1.48(2)   | C(50)-C(54)   | 1.485(18) |
| C(16)-N(3)#1  | 1.349(12) | C(51)-C(52)   | 1.314(18) |
| C(17)-C(18)   | 1.393(18) | C(52)-C(53)   | 1.419(17) |
| C(18)-C(19)   | 1.43(2)   | C(54)-C(59)   | 1.30(2)   |
| C(18)-C(22)   | 1.50(2)   | C(54)-C(55)   | 1.55(3)   |
| C(19)-C(20)   | 1.354(19) | C(55)-C(56)   | 1.36(3)   |
| C(20)-C(21)   | 1.431(15) | C(56)-C(57)   | 1.49(3)   |
| C(22)-C(23)   | 1.38(4)   | C(57)-C(58)   | 1.31(3)   |
| C(22)-C(27)   | 1.53(4)   | C(58)-C(59)   | 1.41(2)   |
| C(23)-C(24)   | 1.49(4)   | C(60)-C(61)   | 1.462(15) |
| C(24)-C(25)   | 1.60(4)   | C(61)-C(62)   | 1.327(17) |
| C(25)-C(26)   | 1.26(4)   | C(62)-C(31)#1 | 1.380(16) |
| C(26)-C(27)   | 1.54(4)   | C(63)-C(64)   | 1.360(19) |
| C(28)-C(29)   | 1.441(15) | C(64)-C(65)   | 1.39(2)   |
| C(29)-C(30)   | 1.356(17) | C(64)-C(68)   | 1.47(2)   |
| C(30)-C(31)   | 1.453(16) | C(65)-C(66)   | 1.390(18) |



|                |           |                |           |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| C(66)-C(67)    | 1.377(18) | C(105)-C(90)#2 | 1.380(17) |
| C(68)-C(69)    | 1.34(3)   | C(105)-C(106)  | 1.415(16) |
| C(68)-C(73)    | 1.54(3)   | C(106)-N(18)#2 | 1.388(14) |
| C(69)-C(70)    | 1.31(3)   | C(107)-C(108)  | 1.358(16) |
| C(70)-C(71)    | 1.40(3)   | C(108)-C(109)  | 1.476(17) |
| C(71)-C(72)    | 1.34(3)   | C(108)-C(112)  | 1.493(16) |
| C(72)-C(73)    | 1.32(3)   | C(109)-C(110)  | 1.349(17) |
| C(74)-C(75)    | 1.405(18) | C(110)-C(111)  | 1.403(18) |
| C(75)-C(76)    | 1.30(2)   | C(112)-C(113)  | 1.31(2)   |
| C(76)-C(121)#2 | 1.36(2)   | C(112)-C(117)  | 1.38(2)   |
| C(77)-C(78)    | 1.381(19) | C(113)-C(114)  | 1.47(2)   |
| C(78)-C(79)    | 1.464(19) | C(114)-C(115)  | 1.35(3)   |
| C(78)-C(82)    | 1.484(19) | C(115)-C(116)  | 1.34(3)   |
| C(79)-C(80)    | 1.332(19) | C(116)-C(117)  | 1.452(19) |
| C(80)-C(81)    | 1.391(17) | C(118)-C(119)  | 1.409(17) |
| C(82)-C(83)    | 1.39(2)   | C(119)-C(120)  | 1.34(2)   |
| C(82)-C(87)    | 1.41(3)   | C(120)-C(121)  | 1.433(18) |
| C(83)-C(84)    | 1.41(2)   | C(121)-C(76)#2 | 1.36(2)   |
| C(84)-C(85)    | 1.28(2)   | C(121)-C(122)  | 1.425(17) |
| C(85)-C(86)    | 1.26(5)   | C(122)-N(15)#2 | 1.379(16) |
| C(86)-C(87)    | 1.48(5)   | C(123)-Cl(4)   | 1.67(4)   |
| C(88)-C(89)    | 1.441(15) | C(123)-Cl(3)   | 1.84(5)   |
| C(89)-C(90)    | 1.363(17) | C(124)-Cl(5)   | 1.61(3)   |
| C(90)-C(105)#2 | 1.380(17) | C(124)-Cl(6)   | 1.83(2)   |
| C(91)-C(92)    | 1.387(17) | C(125)-Cl(8)   | 1.73(3)   |
| C(92)-C(93)    | 1.399(16) | C(125)-Cl(7)   | 1.74(2)   |
| C(92)-C(96)    | 1.462(16) | C(126)-Cl(9)   | 1.763(19) |
| C(93)-C(94)    | 1.415(17) | C(126)-Cl(10)  | 1.776(16) |
| C(94)-C(95)    | 1.431(17) | C(127)-Cl(12)  | 1.60(4)   |
| C(96)-C(101)   | 1.381(18) | C(127)-Cl(13)  | 1.69(5)   |
| C(96)-C(97)    | 1.433(18) | C(127)-Cl(11)  | 1.99(5)   |
| C(97)-C(98)    | 1.41(2)   | P(1)-F(6)      | 1.595(8)  |
| C(98)-C(99)    | 1.43(2)   | P(1)-F(3)      | 1.593(8)  |
| C(99)-C(100)   | 1.31(2)   | P(1)-F(2)      | 1.593(8)  |
| C(100)-C(101)  | 1.391(18) | P(1)-F(5)      | 1.601(8)  |
| C(102)-C(103)  | 1.439(15) | P(1)-F(4)      | 1.600(9)  |
| C(103)-C(104)  | 1.377(16) | P(1)-F(1)      | 1.625(10) |
| C(104)-C(105)  | 1.432(15) | P(2)-F(7)      | 1.455(18) |



|                   |            |                     |            |
|-------------------|------------|---------------------|------------|
| P(2)-F(10)        | 1.542(17)  | P(2)-F(9)           | 1.564(17)  |
| P(2)-F(12)        | 1.527(18)  | P(2)-F(8)           | 1.65(2)    |
| P(2)-F(11)        | 1.54(2)    |                     |            |
| N(10)-Ni(1)-N(4)  | 164.4(4)   | N(3)-Ni(3)-N(9)     | 179.0(4)   |
| N(10)-Ni(1)-N(7)  | 89.8(4)    | N(12)-Ni(3)-N(9)    | 89.1(4)    |
| N(4)-Ni(1)-N(7)   | 91.8(4)    | N(6)-Ni(3)-Ni(3)#1  | 88.5(3)    |
| N(10)-Ni(1)-N(1)  | 86.8(4)    | N(3)-Ni(3)-Ni(3)#1  | 89.6(3)    |
| N(4)-Ni(1)-N(1)   | 87.7(4)    | N(12)-Ni(3)-Ni(3)#1 | 91.2(3)    |
| N(7)-Ni(1)-N(1)   | 165.2(4)   | N(9)-Ni(3)-Ni(3)#1  | 89.4(3)    |
| N(10)-Ni(1)-Cl(1) | 98.6(3)    | N(6)-Ni(3)-Ni(2)    | 91.2(3)    |
| N(4)-Ni(1)-Cl(1)  | 96.5(3)    | N(3)-Ni(3)-Ni(2)    | 90.0(3)    |
| N(7)-Ni(1)-Cl(1)  | 97.9(3)    | N(12)-Ni(3)-Ni(2)   | 89.1(3)    |
| N(1)-Ni(1)-Cl(1)  | 96.9(3)    | N(9)-Ni(3)-Ni(2)    | 90.9(3)    |
| N(10)-Ni(1)-Ni(2) | 81.4(3)    | Ni(3)#1-Ni(3)-Ni(2) | 179.58(8)  |
| N(4)-Ni(1)-Ni(2)  | 83.6(3)    | N(13)-Ni(4)-N(19)   | 164.4(4)   |
| N(7)-Ni(1)-Ni(2)  | 81.1(2)    | N(13)-Ni(4)-N(16)   | 90.5(4)    |
| N(1)-Ni(1)-Ni(2)  | 84.1(3)    | N(19)-Ni(4)-N(16)   | 85.4(3)    |
| Cl(1)-Ni(1)-Ni(2) | 179.03(12) | N(13)-Ni(4)-N(22)   | 92.8(4)    |
| N(8)-Ni(2)-N(11)  | 90.0(4)    | N(19)-Ni(4)-N(22)   | 87.1(4)    |
| N(8)-Ni(2)-N(2)   | 174.7(4)   | N(16)-Ni(4)-N(22)   | 163.4(4)   |
| N(11)-Ni(2)-N(2)  | 90.2(4)    | N(13)-Ni(4)-Cl(2)   | 97.2(3)    |
| N(8)-Ni(2)-N(5)   | 89.8(4)    | N(19)-Ni(4)-Cl(2)   | 98.2(3)    |
| N(11)-Ni(2)-N(5)  | 175.2(4)   | N(16)-Ni(4)-Cl(2)   | 98.7(3)    |
| N(2)-Ni(2)-N(5)   | 89.6(4)    | N(22)-Ni(4)-Cl(2)   | 97.0(3)    |
| N(8)-Ni(2)-Ni(3)  | 87.1(3)    | N(13)-Ni(4)-Ni(5)   | 82.6(3)    |
| N(11)-Ni(2)-Ni(3) | 88.8(3)    | N(19)-Ni(4)-Ni(5)   | 82.0(3)    |
| N(2)-Ni(2)-Ni(3)  | 87.6(3)    | N(16)-Ni(4)-Ni(5)   | 83.1(3)    |
| N(5)-Ni(2)-Ni(3)  | 86.4(3)    | N(22)-Ni(4)-Ni(5)   | 81.2(2)    |
| N(8)-Ni(2)-Ni(1)  | 94.3(3)    | Cl(2)-Ni(4)-Ni(5)   | 178.18(10) |
| N(11)-Ni(2)-Ni(1) | 93.9(3)    | N(14)-Ni(5)-N(17)   | 89.8(4)    |
| N(2)-Ni(2)-Ni(1)  | 91.0(3)    | N(14)-Ni(5)-N(20)   | 176.0(4)   |
| N(5)-Ni(2)-Ni(1)  | 90.9(3)    | N(17)-Ni(5)-N(20)   | 89.2(4)    |
| Ni(3)-Ni(2)-Ni(1) | 176.95(8)  | N(14)-Ni(5)-N(23)   | 90.1(5)    |
| N(6)-Ni(3)-N(3)   | 90.9(4)    | N(17)-Ni(5)-N(23)   | 174.6(4)   |
| N(6)-Ni(3)-N(12)  | 177.8(4)   | N(20)-Ni(5)-N(23)   | 90.5(4)    |
| N(3)-Ni(3)-N(12)  | 91.3(4)    | N(14)-Ni(5)-Ni(6)   | 88.8(3)    |
| N(6)-Ni(3)-N(9)   | 88.7(4)    | N(17)-Ni(5)-Ni(6)   | 88.8(3)    |



|                     |           |                      |           |
|---------------------|-----------|----------------------|-----------|
| N(20)-Ni(5)-Ni(6)   | 87.3(3)   | C(28)-N(6)-Ni(3)     | 118.6(7)  |
| N(23)-Ni(5)-Ni(6)   | 85.8(3)   | C(32)-N(6)-Ni(3)     | 121.3(7)  |
| N(14)-Ni(5)-Ni(4)   | 92.6(3)   | C(37)-N(7)-C(33)     | 116.1(10) |
| N(17)-Ni(5)-Ni(4)   | 91.8(3)   | C(37)-N(7)-Ni(1)     | 123.7(7)  |
| N(20)-Ni(5)-Ni(4)   | 91.3(3)   | C(33)-N(7)-Ni(1)     | 119.3(8)  |
| N(23)-Ni(5)-Ni(4)   | 93.6(3)   | C(37)-N(8)-C(44)     | 121.1(9)  |
| Ni(6)-Ni(5)-Ni(4)   | 178.50(8) | C(37)-N(8)-Ni(2)     | 118.8(7)  |
| N(15)-Ni(6)-N(18)   | 90.2(4)   | C(44)-N(8)-Ni(2)     | 119.9(7)  |
| N(15)-Ni(6)-N(24)   | 90.4(4)   | C(44)-N(9)-C(48)     | 121.2(11) |
| N(18)-Ni(6)-N(24)   | 177.8(4)  | C(44)-N(9)-Ni(3)     | 118.3(8)  |
| N(15)-Ni(6)-N(21)   | 178.8(4)  | C(48)-N(9)-Ni(3)     | 120.0(8)  |
| N(18)-Ni(6)-N(21)   | 89.3(4)   | C(53)-N(10)-C(49)    | 120.2(10) |
| N(24)-Ni(6)-N(21)   | 90.1(4)   | C(53)-N(10)-Ni(1)    | 124.3(8)  |
| N(15)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 90.3(3)   | C(49)-N(10)-Ni(1)    | 115.5(8)  |
| N(18)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 89.8(3)   | C(60)-N(11)-C(53)    | 122.9(9)  |
| N(24)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 88.1(3)   | C(60)-N(11)-Ni(2)    | 119.1(7)  |
| N(21)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 88.6(3)   | C(53)-N(11)-Ni(2)    | 118.0(7)  |
| N(15)-Ni(6)-Ni(5)   | 89.7(3)   | C(60)-N(12)-C(32)#1  | 121.3(9)  |
| N(18)-Ni(6)-Ni(5)   | 90.1(3)   | C(60)-N(12)-Ni(3)    | 120.1(7)  |
| N(24)-Ni(6)-Ni(5)   | 92.1(3)   | C(32)#1-N(12)-Ni(3)  | 118.2(7)  |
| N(21)-Ni(6)-Ni(5)   | 91.3(3)   | C(63)-N(13)-C(67)    | 114.1(11) |
| Ni(6)#2-Ni(6)-Ni(5) | 179.81(9) | C(63)-N(13)-Ni(4)    | 121.8(9)  |
| C(1)-N(1)-C(5)      | 116.3(11) | C(67)-N(13)-Ni(4)    | 123.3(8)  |
| C(1)-N(1)-Ni(1)     | 122.4(9)  | C(74)-N(14)-C(67)    | 122.9(10) |
| C(5)-N(1)-Ni(1)     | 121.1(8)  | C(74)-N(14)-Ni(5)    | 119.0(8)  |
| C(12)-N(2)-C(5)     | 120.8(10) | C(67)-N(14)-Ni(5)    | 117.9(8)  |
| C(12)-N(2)-Ni(2)    | 119.3(7)  | C(122)#2-N(15)-C(74) | 119.5(10) |
| C(5)-N(2)-Ni(2)     | 119.8(8)  | C(122)#2-N(15)-Ni(6) | 120.0(9)  |
| C(12)-N(3)-C(16)    | 121.9(10) | C(74)-N(15)-Ni(6)    | 120.3(8)  |
| C(12)-N(3)-Ni(3)    | 118.7(7)  | C(81)-N(16)-C(77)    | 118.5(10) |
| C(16)-N(3)-Ni(3)    | 119.3(8)  | C(81)-N(16)-Ni(4)    | 122.7(8)  |
| C(17)-N(4)-C(21)    | 119.8(10) | C(77)-N(16)-Ni(4)    | 118.8(7)  |
| C(17)-N(4)-Ni(1)    | 119.9(8)  | C(88)-N(17)-C(81)    | 122.3(10) |
| C(21)-N(4)-Ni(1)    | 119.3(7)  | C(88)-N(17)-Ni(5)    | 116.5(8)  |
| C(21)-N(5)-C(28)    | 123.6(9)  | C(81)-N(17)-Ni(5)    | 121.0(8)  |
| C(21)-N(5)-Ni(2)    | 116.9(7)  | C(106)#2-N(18)-C(88) | 120.9(9)  |
| C(28)-N(5)-Ni(2)    | 119.0(7)  | C(106)#2-N(18)-Ni(6) | 119.7(7)  |
| C(28)-N(6)-C(32)    | 120.1(9)  | C(88)-N(18)-Ni(6)    | 118.4(7)  |



|                     |           |                     |           |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| C(95)-N(19)-C(91)   | 116.5(10) | C(14)-C(15)-C(14)#1 | 125.4(16) |
| C(95)-N(19)-Ni(4)   | 123.1(8)  | C(14)-C(15)-C(16)   | 117.3(8)  |
| C(91)-N(19)-Ni(4)   | 119.7(7)  | C(14)#1-C(15)-C(16) | 117.3(8)  |
| C(95)-N(20)-C(102)  | 124.4(10) | N(3)-C(16)-N(3)#1   | 118.8(14) |
| C(95)-N(20)-Ni(5)   | 117.2(8)  | N(3)-C(16)-C(15)    | 120.6(7)  |
| C(102)-N(20)-Ni(5)  | 118.1(7)  | N(3)#1-C(16)-C(15)  | 120.6(7)  |
| C(106)-N(21)-C(102) | 121.9(10) | N(4)-C(17)-C(18)    | 127.0(12) |
| C(106)-N(21)-Ni(6)  | 121.5(7)  | C(17)-C(18)-C(19)   | 112.7(11) |
| C(102)-N(21)-Ni(6)  | 116.6(8)  | C(17)-C(18)-C(22)   | 122.4(14) |
| C(107)-N(22)-C(111) | 118.7(9)  | C(19)-C(18)-C(22)   | 124.9(13) |
| C(107)-N(22)-Ni(4)  | 117.6(8)  | C(20)-C(19)-C(18)   | 122.3(12) |
| C(111)-N(22)-Ni(4)  | 122.6(7)  | C(19)-C(20)-C(21)   | 119.2(12) |
| C(118)-N(23)-C(111) | 122.9(11) | N(4)-C(21)-N(5)     | 118.8(10) |
| C(118)-N(23)-Ni(5)  | 121.2(8)  | N(4)-C(21)-C(20)    | 118.8(10) |
| C(111)-N(23)-Ni(5)  | 115.3(9)  | N(5)-C(21)-C(20)    | 122.4(10) |
| C(122)-N(24)-C(118) | 121.9(10) | C(23)-C(22)-C(18)   | 119(2)    |
| C(122)-N(24)-Ni(6)  | 121.4(8)  | C(23)-C(22)-C(27)   | 123(2)    |
| C(118)-N(24)-Ni(6)  | 116.4(8)  | C(18)-C(22)-C(27)   | 115.7(18) |
| C(2)-C(1)-N(1)      | 124.9(15) | C(22)-C(23)-C(24)   | 120(3)    |
| C(1)-C(2)-C(3)      | 117.3(14) | C(23)-C(24)-C(25)   | 112(2)    |
| C(1)-C(2)-C(6)      | 123.8(18) | C(26)-C(25)-C(24)   | 123(3)    |
| C(3)-C(2)-C(6)      | 118.9(16) | C(25)-C(26)-C(27)   | 126(3)    |
| C(4)-C(3)-C(2)      | 117.3(14) | C(22)-C(27)-C(26)   | 109(3)    |
| C(3)-C(4)-C(5)      | 122.2(15) | N(6)-C(28)-N(5)     | 117.5(9)  |
| N(1)-C(5)-C(4)      | 121.7(11) | N(6)-C(28)-C(29)    | 122.3(10) |
| N(1)-C(5)-N(2)      | 114.8(10) | N(5)-C(28)-C(29)    | 120.1(10) |
| C(4)-C(5)-N(2)      | 123.3(11) | C(30)-C(29)-C(28)   | 117.8(11) |
| C(11)-C(6)-C(2)     | 119(2)    | C(29)-C(30)-C(31)   | 121.8(10) |
| C(11)-C(6)-C(7)     | 126(2)    | C(62)#1-C(31)-C(32) | 117.2(10) |
| C(2)-C(6)-C(7)      | 111.4(18) | C(62)#1-C(31)-C(30) | 126.7(10) |
| C(8)-C(7)-C(6)      | 117(3)    | C(32)-C(31)-C(30)   | 116.0(10) |
| C(9)-C(10)-C(11)    | 103(5)    | N(12)#1-C(32)-N(6)  | 117.3(9)  |
| C(6)-C(11)-C(10)    | 126(4)    | N(12)#1-C(32)-C(31) | 120.9(10) |
| N(2)-C(12)-N(3)     | 118.0(10) | N(6)-C(32)-C(31)    | 121.8(10) |
| N(2)-C(12)-C(13)    | 122.6(10) | C(34)-C(33)-N(7)    | 124.9(11) |
| N(3)-C(12)-C(13)    | 119.2(10) | C(33)-C(34)-C(35)   | 116.5(11) |
| C(14)-C(13)-C(12)   | 120.1(11) | C(33)-C(34)-C(38)   | 123.3(13) |
| C(15)-C(14)-C(13)   | 120.5(11) | C(35)-C(34)-C(38)   | 120.1(13) |



|                     |           |                      |           |
|---------------------|-----------|----------------------|-----------|
| C(36)-C(35)-C(34)   | 121.7(13) | C(58)-C(57)-C(56)    | 119.2(16) |
| C(35)-C(36)-C(37)   | 119.3(12) | C(57)-C(58)-C(59)    | 117.9(19) |
| N(8)-C(37)-N(7)     | 113.8(9)  | C(54)-C(59)-C(58)    | 126.9(19) |
| N(8)-C(37)-C(36)    | 124.7(10) | N(12)-C(60)-N(11)    | 116.8(9)  |
| N(7)-C(37)-C(36)    | 121.3(10) | N(12)-C(60)-C(61)    | 118.3(9)  |
| C(43)-C(38)-C(39)   | 122.9(14) | N(11)-C(60)-C(61)    | 124.8(10) |
| C(43)-C(38)-C(34)   | 121.2(16) | C(62)-C(61)-C(60)    | 119.4(10) |
| C(39)-C(38)-C(34)   | 115.7(15) | C(61)-C(62)-C(31)#1  | 122.8(10) |
| C(40)-C(39)-C(38)   | 117.9(18) | C(64)-C(63)-N(13)    | 127.1(13) |
| C(41)-C(40)-C(39)   | 119.9(19) | C(63)-C(64)-C(65)    | 118.0(13) |
| C(40)-C(41)-C(42)   | 121.5(17) | C(63)-C(64)-C(68)    | 118.4(14) |
| C(43)-C(42)-C(41)   | 113(2)    | C(65)-C(64)-C(68)    | 123.6(13) |
| C(38)-C(43)-C(42)   | 125(2)    | C(66)-C(65)-C(64)    | 117.6(13) |
| N(9)-C(44)-N(8)     | 116.1(10) | C(65)-C(66)-C(67)    | 122.4(13) |
| N(9)-C(44)-C(45)    | 120.5(10) | N(14)-C(67)-C(66)    | 125.4(11) |
| N(8)-C(44)-C(45)    | 123.4(10) | N(14)-C(67)-N(13)    | 113.8(11) |
| C(46)-C(45)-C(44)   | 116.9(10) | C(66)-C(67)-N(13)    | 120.9(11) |
| C(47)-C(46)-C(45)   | 123.9(12) | C(69)-C(68)-C(64)    | 129.4(18) |
| C(46)-C(47)-C(46)#1 | 127.8(15) | C(69)-C(68)-C(73)    | 109.4(18) |
| C(46)-C(47)-C(48)   | 116.1(8)  | C(64)-C(68)-C(73)    | 117.9(15) |
| C(46)#1-C(47)-C(48) | 116.1(8)  | C(68)-C(69)-C(70)    | 126(3)    |
| N(9)-C(48)-N(9)#1   | 117.4(14) | C(69)-C(70)-C(71)    | 120(3)    |
| N(9)-C(48)-C(47)    | 121.3(7)  | C(72)-C(71)-C(70)    | 115(2)    |
| N(9)#1-C(48)-C(47)  | 121.3(7)  | C(73)-C(72)-C(71)    | 122(2)    |
| N(10)-C(49)-C(50)   | 121.9(11) | C(72)-C(73)-C(68)    | 120(2)    |
| C(49)-C(50)-C(51)   | 116.2(11) | N(14)-C(74)-N(15)    | 114.8(11) |
| C(49)-C(50)-C(54)   | 121.8(11) | N(14)-C(74)-C(75)    | 128.3(12) |
| C(51)-C(50)-C(54)   | 121.9(12) | N(15)-C(74)-C(75)    | 116.9(12) |
| C(52)-C(51)-C(50)   | 119.5(13) | C(76)-C(75)-C(74)    | 122.0(14) |
| C(51)-C(52)-C(53)   | 121.0(12) | C(75)-C(76)-C(121)#2 | 124.4(13) |
| N(10)-C(53)-N(11)   | 115.7(10) | C(78)-C(77)-N(16)    | 122.4(12) |
| N(10)-C(53)-C(52)   | 120.1(11) | C(77)-C(78)-C(79)    | 117.4(12) |
| N(11)-C(53)-C(52)   | 123.9(10) | C(77)-C(78)-C(82)    | 119.7(13) |
| C(59)-C(54)-C(50)   | 124.9(15) | C(79)-C(78)-C(82)    | 122.9(12) |
| C(59)-C(54)-C(55)   | 118.0(15) | C(80)-C(79)-C(78)    | 118.9(12) |
| C(50)-C(54)-C(55)   | 116.9(13) | C(79)-C(80)-C(81)    | 122.2(11) |
| C(56)-C(55)-C(54)   | 113(2)    | N(16)-C(81)-N(17)    | 114.3(10) |
| C(55)-C(56)-C(57)   | 124.1(19) | N(16)-C(81)-C(80)    | 120.3(10) |



|                       |           |                       |           |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| N(17)-C(81)-C(80)     | 125.2(11) | C(106)-C(105)-C(104)  | 115.4(10) |
| C(83)-C(82)-C(87)     | 117.7(16) | N(21)-C(106)-N(18)#2  | 115.7(9)  |
| C(83)-C(82)-C(78)     | 122.2(13) | N(21)-C(106)-C(105)   | 123.6(10) |
| C(87)-C(82)-C(78)     | 120.2(15) | N(18)#2-C(106)-C(105) | 120.6(10) |
| C(82)-C(83)-C(84)     | 120.2(13) | C(108)-C(107)-N(22)   | 123.3(11) |
| C(85)-C(84)-C(83)     | 121.4(16) | C(107)-C(108)-C(109)  | 118.3(10) |
| C(84)-C(85)-C(86)     | 122(3)    | C(107)-C(108)-C(112)  | 120.6(12) |
| C(85)-C(86)-C(87)     | 123(4)    | C(109)-C(108)-C(112)  | 121.1(11) |
| C(82)-C(87)-C(86)     | 115(3)    | C(110)-C(109)-C(108)  | 117.5(11) |
| N(17)-C(88)-N(18)     | 117.0(9)  | C(109)-C(110)-C(111)  | 121.8(13) |
| N(17)-C(88)-C(89)     | 124.5(10) | N(22)-C(111)-N(23)    | 115.9(10) |
| N(18)-C(88)-C(89)     | 118.5(9)  | N(22)-C(111)-C(110)   | 120.2(10) |
| C(90)-C(89)-C(88)     | 118.5(10) | N(23)-C(111)-C(110)   | 123.2(12) |
| C(89)-C(90)-C(105)#2  | 123.9(11) | C(113)-C(112)-C(117)  | 119.4(13) |
| N(19)-C(91)-C(92)     | 127.6(10) | C(113)-C(112)-C(108)  | 120.8(14) |
| C(91)-C(92)-C(93)     | 113.6(10) | C(117)-C(112)-C(108)  | 119.7(14) |
| C(91)-C(92)-C(96)     | 121.6(10) | C(112)-C(113)-C(114)  | 122.9(15) |
| C(93)-C(92)-C(96)     | 124.7(11) | C(115)-C(114)-C(113)  | 117.0(16) |
| C(92)-C(93)-C(94)     | 122.3(11) | C(116)-C(115)-C(114)  | 121.2(15) |
| C(93)-C(94)-C(95)     | 118.2(11) | C(115)-C(116)-C(117)  | 120.6(15) |
| N(19)-C(95)-N(20)     | 115.6(11) | C(112)-C(117)-C(116)  | 118.2(15) |
| N(19)-C(95)-C(94)     | 121.4(11) | N(23)-C(118)-N(24)    | 117.2(10) |
| N(20)-C(95)-C(94)     | 122.5(11) | N(23)-C(118)-C(119)   | 124.7(11) |
| C(101)-C(96)-C(97)    | 119.1(11) | N(24)-C(118)-C(119)   | 118.0(11) |
| C(101)-C(96)-C(92)    | 121.5(11) | C(120)-C(119)-C(118)  | 120.2(11) |
| C(97)-C(96)-C(92)     | 119.3(11) | C(119)-C(120)-C(121)  | 123.5(12) |
| C(98)-C(97)-C(96)     | 120.3(13) | C(76)#2-C(121)-C(122) | 115.3(11) |
| C(97)-C(98)-C(99)     | 116.5(14) | C(76)#2-C(121)-C(120) | 131.0(12) |
| C(100)-C(99)-C(98)    | 122.4(12) | C(122)-C(121)-C(120)  | 113.4(12) |
| C(99)-C(100)-C(101)   | 121.9(13) | N(24)-C(122)-N(15)#2  | 115.7(11) |
| C(100)-C(101)-C(96)   | 119.7(13) | N(24)-C(122)-C(121)   | 122.9(11) |
| N(21)-C(102)-N(20)    | 119.4(10) | N(15)#2-C(122)-C(121) | 121.4(12) |
| N(21)-C(102)-C(103)   | 118.6(10) | Cl(4)-C(123)-Cl(3)    | 110(2)    |
| N(20)-C(102)-C(103)   | 122.0(10) | Cl(5)-C(124)-Cl(6)    | 112.1(12) |
| C(104)-C(103)-C(102)  | 119.9(10) | Cl(8)-C(125)-Cl(7)    | 113.7(12) |
| C(103)-C(104)-C(105)  | 120.3(10) | Cl(9)-C(126)-Cl(10)   | 112.8(9)  |
| C(90)#2-C(105)-C(106) | 117.3(10) | Cl(12)-C(127)-Cl(13)  | 58.5(18)  |
| C(90)#2-C(105)-C(104) | 127.1(11) | Cl(12)-C(127)-Cl(11)  | 106(3)    |



|                      |          |                  |           |
|----------------------|----------|------------------|-----------|
| Cl(13)-C(127)-Cl(11) | 103(2)   | F(7)-P(2)-F(10)  | 92.6(11)  |
| F(6)-P(1)-F(3)       | 177.3(5) | F(7)-P(2)-F(12)  | 174.1(10) |
| F(6)-P(1)-F(2)       | 87.4(4)  | F(10)-P(2)-F(12) | 85.9(9)   |
| F(3)-P(1)-F(2)       | 90.2(4)  | F(7)-P(2)-F(11)  | 85.0(9)   |
| F(6)-P(1)-F(5)       | 92.6(5)  | F(10)-P(2)-F(11) | 172.2(15) |
| F(3)-P(1)-F(5)       | 89.8(5)  | F(12)-P(2)-F(11) | 97.2(11)  |
| F(2)-P(1)-F(5)       | 179.9(7) | F(7)-P(2)-F(9)   | 86.7(9)   |
| F(6)-P(1)-F(4)       | 90.3(5)  | F(10)-P(2)-F(9)  | 90.1(9)   |
| F(3)-P(1)-F(4)       | 88.5(5)  | F(12)-P(2)-F(9)  | 87.5(11)  |
| F(2)-P(1)-F(4)       | 91.7(5)  | F(11)-P(2)-F(9)  | 97.1(15)  |
| F(5)-P(1)-F(4)       | 88.3(5)  | F(7)-P(2)-F(8)   | 91.7(11)  |
| F(6)-P(1)-F(1)       | 92.6(5)  | F(10)-P(2)-F(8)  | 78.0(11)  |
| F(3)-P(1)-F(1)       | 88.6(5)  | F(12)-P(2)-F(8)  | 93.7(9)   |
| F(2)-P(1)-F(1)       | 88.5(5)  | F(11)-P(2)-F(8)  | 94.6(14)  |
| F(5)-P(1)-F(1)       | 91.5(5)  | F(9)-P(2)-F(8)   | 168.0(12) |
| F(4)-P(1)-F(1)       | 177.1(5) |                  |           |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z+1/2    #2 -x+2,y,-z+1/2



## B-2 [Ni<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (2·9acetone)



Table 1. Crystal data and structure refinement for ic16003.

|  |   |                     |
|--|---|---------------------|
| Identification code                          | ic16003   |                     |
| Empirical formula                            | C <sub>147</sub> H <sub>134</sub> C <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>9</sub> P |                     |
| Formula weight                               | 2948.91   |                     |
| Temperature                                  | 150(2) K  |                     |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å   |                     |
| Crystal system                               | Tetragonal  |                     |
| Space group                                  | <i>P4nc</i>   |                     |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 13.0932(6) Å   | $\alpha = 90^\circ$ |
|  | <i>b</i> = 13.0932(6) Å   | $\beta = 90^\circ$  |
|  | <i>c</i> = 40.570(2) Å  | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                                       | 6955.0(6) Å <sup>3</sup>  |                     |
| Z  | 2   |                     |
| Density (calculated)                         | 1.408 Mg/m <sup>3</sup>   |                     |
| Absorption coefficient                       | 0.921 mm <sup>-1</sup>  |                     |
| F(000)                                       | 3054  |                     |
| Crystal size                                 | 0.50 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>  |                     |
| Theta range for data collection              | 1.63 to 25.33°  |                     |
| Index ranges                                 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -47 ≤ <i>l</i> ≤ 48   |                     |
| Reflections collected                        | 26669   |                     |
| Independent reflections                      | 6148 [R(int) = 0.0576]  |                     |
| Completeness to theta = 25.33°               | 98.8 %  |                     |
| Absorption correction                        | Semi-empirical from equivalents   |                     |
| Max. and min. transmission                   | 0.839 and 0.664   |                     |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                     |
| Data / restraints / parameters               | 6148 / 10 / 416   |                     |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.000   |                     |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0663, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1837   |                     |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1129, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2204   |                     |
| Absolute structure parameter                 | -0.03(3)  |                     |
| Extinction coefficient                       | 0.0077(7)   |                     |
| Largest diff. peak and hole                  | 1.726 and -0.887 e.Å <sup>-3</sup>  |                     |

Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic16003.

|              |            |             |           |
|--------------|------------|-------------|-----------|
| Ni(1)-N(1)#1 | 2.098(5)   | N(3)-C(12)  | 1.357(8)  |
| Ni(1)-N(1)   | 2.098(5)   | N(4)-C(19)  | 1.367(8)  |
| Ni(1)-N(1)#2 | 2.098(5)   | N(4)-C(16)  | 1.369(8)  |
| Ni(1)-N(1)#3 | 2.098(5)   | N(5)-C(19)  | 1.355(8)  |
| Ni(1)-Cl(1)  | 2.339(3)   | N(5)-C(20)  | 1.410(8)  |
| Ni(1)-Ni(2)  | 2.408(2)   | N(6)-C(20)  | 1.348(8)  |
| Ni(2)-N(2)#2 | 1.915(5)   | N(6)-C(24)  | 1.370(8)  |
| Ni(2)-N(2)#3 | 1.915(5)   | C(1)-C(2)   | 1.388(9)  |
| Ni(2)-N(2)   | 1.915(5)   | C(2)-C(3)   | 1.428(9)  |
| Ni(2)-N(2)#1 | 1.915(5)   | C(2)-C(6)   | 1.445(8)  |
| Ni(2)-Ni(3)  | 2.310(2)   | C(3)-C(4)   | 1.353(9)  |
| Ni(3)-N(3)#1 | 1.990(5)   | C(4)-C(5)   | 1.396(8)  |
| Ni(3)-N(3)   | 1.990(5)   | C(6)-C(11)  | 1.385(9)  |
| Ni(3)-N(3)#3 | 1.990(5)   | C(6)-C(7)   | 1.396(9)  |
| Ni(3)-N(3)#2 | 1.990(5)   | C(7)-C(8)   | 1.415(9)  |
| Ni(3)-Ni(4)  | 2.2432(19) | C(8)-C(9)   | 1.375(10) |
| Ni(4)-N(4)#2 | 1.981(5)   | C(9)-C(10)  | 1.339(10) |
| Ni(4)-N(4)#3 | 1.981(5)   | C(10)-C(11) | 1.374(9)  |
| Ni(4)-N(4)   | 1.981(5)   | C(12)-C(13) | 1.407(9)  |
| Ni(4)-N(4)#1 | 1.981(5)   | C(13)-C(14) | 1.350(9)  |
| Ni(4)-Ni(5)  | 2.316(2)   | C(14)-C(15) | 1.443(9)  |
| Ni(5)-N(5)#3 | 1.914(5)   | C(15)-C(16) | 1.397(8)  |
| Ni(5)-N(5)   | 1.914(5)   | C(15)-C(17) | 1.400(9)  |
| Ni(5)-N(5)#2 | 1.914(5)   | C(17)-C(18) | 1.372(9)  |
| Ni(5)-N(5)#1 | 1.914(5)   | C(18)-C(19) | 1.407(9)  |
| Ni(5)-Ni(6)  | 2.420(2)   | C(20)-C(21) | 1.389(9)  |
| Ni(6)-N(6)#1 | 2.088(6)   | C(21)-C(22) | 1.378(9)  |
| Ni(6)-N(6)#3 | 2.088(6)   | C(22)-C(23) | 1.440(9)  |
| Ni(6)-N(6)   | 2.088(6)   | C(23)-C(24) | 1.374(9)  |
| Ni(6)-N(6)#2 | 2.088(6)   | C(23)-C(25) | 1.475(9)  |
| Ni(6)-Cl(2)  | 2.328(3)   | C(25)-C(26) | 1.376(9)  |
| N(1)-C(1)    | 1.351(7)   | C(25)-C(30) | 1.388(9)  |
| N(1)-C(5)    | 1.362(8)   | C(26)-C(27) | 1.383(10) |
| N(2)-C(5)    | 1.369(7)   | C(27)-C(28) | 1.387(11) |
| N(2)-C(12)   | 1.381(8)   | C(28)-C(29) | 1.376(11) |
| N(3)-C(16)   | 1.349(8)   | C(29)-C(30) | 1.407(9)  |

|               |           |               |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| P(1)-F(1)     | 1.503(14) | O(2)-C(33)    | 1.275(17) |
| P(1)-F(2)#4   | 1.583(5)  | C(33)-C(34)   | 1.443(11) |
| P(1)-F(2)     | 1.583(5)  | C(33)-C(34)#8 | 1.443(11) |
| P(1)-F(2)#5   | 1.583(5)  | O(3)-C(35)    | 1.209(9)  |
| P(1)-F(2)#6   | 1.583(5)  | C(35)-C(37)   | 1.455(9)  |
| P(1)-F(3)     | 1.614(13) | C(35)-C(36)   | 1.480(9)  |
| O(1)-C(31)    | 1.262(14) | O(4)-C(38)    | 1.213(10) |
| C(31)-C(32)   | 1.414(10) | C(38)-C(40)   | 1.498(10) |
| C(31)-C(32)#7 | 1.414(10) | C(38)-C(39)   | 1.503(10) |

|                     |            |                     |            |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| N(1)#1-Ni(1)-N(1)   | 163.8(3)   | N(2)#1-Ni(2)-Ni(1)  | 91.21(17)  |
| N(1)#1-Ni(1)-N(1)#2 | 88.86(4)   | Ni(3)-Ni(2)-Ni(1)   | 180.000(1) |
| N(1)-Ni(1)-N(1)#2   | 88.86(4)   | N(3)#1-Ni(3)-N(3)   | 179.5(4)   |
| N(1)#1-Ni(1)-N(1)#3 | 88.86(4)   | N(3)#1-Ni(3)-N(3)#3 | 89.998(4)  |
| N(1)-Ni(1)-N(1)#3   | 88.86(4)   | N(3)-Ni(3)-N(3)#3   | 90.000(3)  |
| N(1)#2-Ni(1)-N(1)#3 | 163.8(3)   | N(3)#1-Ni(3)-N(3)#2 | 89.998(3)  |
| N(1)#1-Ni(1)-Cl(1)  | 98.12(15)  | N(3)-Ni(3)-N(3)#2   | 90.000(4)  |
| N(1)-Ni(1)-Cl(1)    | 98.12(15)  | N(3)#3-Ni(3)-N(3)#2 | 179.5(4)   |
| N(1)#2-Ni(1)-Cl(1)  | 98.12(15)  | N(3)#1-Ni(3)-Ni(4)  | 90.25(19)  |
| N(1)#3-Ni(1)-Cl(1)  | 98.12(15)  | N(3)-Ni(3)-Ni(4)    | 90.24(19)  |
| N(1)#1-Ni(1)-Ni(2)  | 81.88(15)  | N(3)#3-Ni(3)-Ni(4)  | 90.25(19)  |
| N(1)-Ni(1)-Ni(2)    | 81.88(15)  | N(3)#2-Ni(3)-Ni(4)  | 90.25(19)  |
| N(1)#2-Ni(1)-Ni(2)  | 81.88(15)  | N(3)#1-Ni(3)-Ni(2)  | 89.75(19)  |
| N(1)#3-Ni(1)-Ni(2)  | 81.88(15)  | N(3)-Ni(3)-Ni(2)    | 89.76(19)  |
| Cl(1)-Ni(1)-Ni(2)   | 180.000(1) | N(3)#3-Ni(3)-Ni(2)  | 89.75(19)  |
| N(2)#2-Ni(2)-N(2)#3 | 177.6(3)   | N(3)#2-Ni(3)-Ni(2)  | 89.75(19)  |
| N(2)#2-Ni(2)-N(2)   | 89.975(9)  | Ni(4)-Ni(3)-Ni(2)   | 180.0      |
| N(2)#3-Ni(2)-N(2)   | 89.976(8)  | N(4)#2-Ni(4)-N(4)#3 | 179.3(4)   |
| N(2)#2-Ni(2)-N(2)#1 | 89.974(8)  | N(4)#2-Ni(4)-N(4)   | 89.998(4)  |
| N(2)#3-Ni(2)-N(2)#1 | 89.973(9)  | N(4)#3-Ni(4)-N(4)   | 89.997(3)  |
| N(2)-Ni(2)-N(2)#1   | 177.6(3)   | N(4)#2-Ni(4)-N(4)#1 | 90.000(3)  |
| N(2)#2-Ni(2)-Ni(3)  | 88.79(17)  | N(4)#3-Ni(4)-N(4)#1 | 89.997(4)  |
| N(2)#3-Ni(2)-Ni(3)  | 88.79(17)  | N(4)-Ni(4)-N(4)#1   | 179.3(4)   |
| N(2)-Ni(2)-Ni(3)    | 88.78(17)  | N(4)#2-Ni(4)-Ni(3)  | 90.33(18)  |
| N(2)#1-Ni(2)-Ni(3)  | 88.79(17)  | N(4)#3-Ni(4)-Ni(3)  | 90.33(18)  |
| N(2)#2-Ni(2)-Ni(1)  | 91.21(17)  | N(4)-Ni(4)-Ni(3)    | 90.33(18)  |
| N(2)#3-Ni(2)-Ni(1)  | 91.21(17)  | N(4)#1-Ni(4)-Ni(3)  | 90.33(18)  |
| N(2)-Ni(2)-Ni(1)    | 91.22(17)  | N(4)#2-Ni(4)-Ni(5)  | 89.67(18)  |

|                     |            |                   |          |
|---------------------|------------|-------------------|----------|
| N(4)#3-Ni(4)-Ni(5)  | 89.67(18)  | C(5)-N(2)-Ni(2)   | 117.3(4) |
| N(4)-Ni(4)-Ni(5)    | 89.67(18)  | C(12)-N(2)-Ni(2)  | 120.5(4) |
| N(4)#1-Ni(4)-Ni(5)  | 89.67(18)  | C(16)-N(3)-C(12)  | 120.8(5) |
| Ni(3)-Ni(4)-Ni(5)   | 180.000(1) | C(16)-N(3)-Ni(3)  | 120.2(4) |
| N(5)#3-Ni(5)-N(5)   | 89.933(14) | C(12)-N(3)-Ni(3)  | 118.7(4) |
| N(5)#3-Ni(5)-N(5)#2 | 176.1(4)   | C(19)-N(4)-C(16)  | 120.4(5) |
| N(5)-Ni(5)-N(5)#2   | 89.934(14) | C(19)-N(4)-Ni(4)  | 119.2(4) |
| N(5)#3-Ni(5)-N(5)#1 | 89.932(15) | C(16)-N(4)-Ni(4)  | 120.1(4) |
| N(5)-Ni(5)-N(5)#1   | 176.1(4)   | C(19)-N(5)-C(20)  | 120.1(5) |
| N(5)#2-Ni(5)-N(5)#1 | 89.931(14) | C(19)-N(5)-Ni(5)  | 122.0(4) |
| N(5)#3-Ni(5)-Ni(4)  | 88.03(18)  | C(20)-N(5)-Ni(5)  | 117.6(4) |
| N(5)-Ni(5)-Ni(4)    | 88.03(18)  | C(20)-N(6)-C(24)  | 117.1(5) |
| N(5)#2-Ni(5)-Ni(4)  | 88.03(18)  | C(20)-N(6)-Ni(6)  | 123.7(4) |
| N(5)#1-Ni(5)-Ni(4)  | 88.03(18)  | C(24)-N(6)-Ni(6)  | 119.0(4) |
| N(5)#3-Ni(5)-Ni(6)  | 91.97(18)  | N(1)-C(1)-C(2)    | 125.2(6) |
| N(5)-Ni(5)-Ni(6)    | 91.97(18)  | C(1)-C(2)-C(3)    | 114.9(6) |
| N(5)#2-Ni(5)-Ni(6)  | 91.97(18)  | C(1)-C(2)-C(6)    | 122.7(5) |
| N(5)#1-Ni(5)-Ni(6)  | 91.97(18)  | C(3)-C(2)-C(6)    | 122.3(5) |
| Ni(4)-Ni(5)-Ni(6)   | 180.0      | C(4)-C(3)-C(2)    | 120.1(6) |
| N(6)#1-Ni(6)-N(6)#3 | 88.96(4)   | C(3)-C(4)-C(5)    | 121.9(6) |
| N(6)#1-Ni(6)-N(6)   | 164.5(3)   | N(1)-C(5)-N(2)    | 115.4(5) |
| N(6)#3-Ni(6)-N(6)   | 88.97(4)   | N(1)-C(5)-C(4)    | 119.1(5) |
| N(6)#1-Ni(6)-N(6)#2 | 88.97(4)   | N(2)-C(5)-C(4)    | 125.3(6) |
| N(6)#3-Ni(6)-N(6)#2 | 164.5(3)   | C(11)-C(6)-C(7)   | 117.3(5) |
| N(6)-Ni(6)-N(6)#2   | 88.96(4)   | C(11)-C(6)-C(2)   | 121.4(6) |
| N(6)#1-Ni(6)-Cl(2)  | 97.73(15)  | C(7)-C(6)-C(2)    | 121.3(5) |
| N(6)#3-Ni(6)-Cl(2)  | 97.73(15)  | C(6)-C(7)-C(8)    | 121.4(6) |
| N(6)-Ni(6)-Cl(2)    | 97.73(15)  | C(9)-C(8)-C(7)    | 117.7(7) |
| N(6)#2-Ni(6)-Cl(2)  | 97.73(15)  | C(10)-C(9)-C(8)   | 121.3(7) |
| N(6)#1-Ni(6)-Ni(5)  | 82.27(15)  | C(9)-C(10)-C(11)  | 121.3(7) |
| N(6)#3-Ni(6)-Ni(5)  | 82.27(15)  | C(10)-C(11)-C(6)  | 120.9(6) |
| N(6)-Ni(6)-Ni(5)    | 82.27(15)  | N(3)-C(12)-N(2)   | 116.1(5) |
| N(6)#2-Ni(6)-Ni(5)  | 82.27(15)  | N(3)-C(12)-C(13)  | 119.6(6) |
| Cl(2)-Ni(6)-Ni(5)   | 180.000(1) | N(2)-C(12)-C(13)  | 124.1(6) |
| C(1)-N(1)-C(5)      | 118.8(5)   | C(14)-C(13)-C(12) | 120.4(7) |
| C(1)-N(1)-Ni(1)     | 118.9(4)   | C(13)-C(14)-C(15) | 120.5(6) |
| C(5)-N(1)-Ni(1)     | 121.9(4)   | C(16)-C(15)-C(17) | 117.8(6) |
| C(5)-N(2)-C(12)     | 121.5(5)   | C(16)-C(15)-C(14) | 116.1(6) |



|                   |          |                     |            |
|-------------------|----------|---------------------|------------|
| C(17)-C(15)-C(14) | 126.1(6) | F(1)-P(1)-F(2)      | 91.0(3)    |
| N(3)-C(16)-N(4)   | 116.1(5) | F(2)#4-P(1)-F(2)    | 178.0(6)   |
| N(3)-C(16)-C(15)  | 122.4(6) | F(1)-P(1)-F(2)#5    | 91.0(3)    |
| N(4)-C(16)-C(15)  | 121.5(6) | F(2)#4-P(1)-F(2)#5  | 89.986(13) |
| C(18)-C(17)-C(15) | 120.7(6) | F(2)-P(1)-F(2)#5    | 89.981(12) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 120.0(6) | F(1)-P(1)-F(2)#6    | 91.0(3)    |
| N(5)-C(19)-N(4)   | 115.0(5) | F(2)#4-P(1)-F(2)#6  | 89.981(12) |
| N(5)-C(19)-C(18)  | 125.5(6) | F(2)-P(1)-F(2)#6    | 89.983(13) |
| N(4)-C(19)-C(18)  | 119.5(5) | F(2)#5-P(1)-F(2)#6  | 178.0(6)   |
| N(6)-C(20)-C(21)  | 122.2(6) | F(1)-P(1)-F(3)      | 180.000(4) |
| N(6)-C(20)-N(5)   | 114.9(5) | F(2)#4-P(1)-F(3)    | 89.0(3)    |
| C(21)-C(20)-N(5)  | 122.7(6) | F(2)-P(1)-F(3)      | 89.0(3)    |
| C(22)-C(21)-C(20) | 120.2(6) | F(2)#5-P(1)-F(3)    | 89.0(3)    |
| C(21)-C(22)-C(23) | 119.2(6) | F(2)#6-P(1)-F(3)    | 89.0(3)    |
| C(24)-C(23)-C(22) | 115.9(6) | O(1)-C(31)-C(32)    | 119.4(5)   |
| C(24)-C(23)-C(25) | 121.8(6) | O(1)-C(31)-C(32)#7  | 119.4(5)   |
| C(22)-C(23)-C(25) | 122.3(6) | C(32)-C(31)-C(32)#7 | 121.3(11)  |
| N(6)-C(24)-C(23)  | 125.3(6) | O(2)-C(33)-C(34)    | 118.0(7)   |
| C(26)-C(25)-C(30) | 118.6(6) | O(2)-C(33)-C(34)#8  | 118.0(7)   |
| C(26)-C(25)-C(23) | 121.8(6) | C(34)-C(33)-C(34)#8 | 123.9(13)  |
| C(30)-C(25)-C(23) | 119.5(6) | O(3)-C(35)-C(37)    | 120.8(13)  |
| C(25)-C(26)-C(27) | 121.8(7) | O(3)-C(35)-C(36)    | 118.1(13)  |
| C(26)-C(27)-C(28) | 119.2(7) | C(37)-C(35)-C(36)   | 119.7(13)  |
| C(29)-C(28)-C(27) | 120.4(7) | O(4)-C(38)-C(40)    | 119.5(14)  |
| C(28)-C(29)-C(30) | 119.4(7) | O(4)-C(38)-C(39)    | 119.0(13)  |
| C(25)-C(30)-C(29) | 120.5(7) | C(40)-C(38)-C(39)   | 122(2)     |
| F(1)-P(1)-F(2)#4  | 91.0(3)  |                     |            |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+2, -y+2, z$     #2  $y, -x+2, z$     #3  $-y+2, x, z$     #4  $-x+1, -y+1, z$   
 #5  $-y+1, x, z$     #6  $y, -x+1, z$     #7  $-x+2, -y+1, z$     #8  $-x, -y+1, z$

### B-3 [Ni<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (3)

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic16866.

|  |  |                     |
|--|--|---------------------|
| Identification code                          | ic16866  |                     |
| Empirical formula                            | C <sub>122</sub> H <sub>80</sub> F <sub>12</sub> N <sub>26</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |                     |
| Formula weight                               | 2615.24  |                     |
| Temperature                                  | 150(2) K   |                     |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å  |                     |
| Crystal system                               | Orthorhombic   |                     |
| Space group                                  | <i>Pccn</i>  |                     |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 44.519(2) Å   | $\alpha = 90^\circ$ |
|  | <i>b</i> = 15.1292(8) Å  | $\beta = 90^\circ$  |
|  | <i>c</i> = 40.293(2) Å   | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                                       | 27139(2) Å <sup>3</sup>  |                     |
| Z  | 8  |                     |
| Density (calculated)                         | 1.399 Mg/m <sup>3</sup>  |                     |
| Absorption coefficient                       | 0.949 mm <sup>-1</sup>   |                     |
| F(000)                                       | 11664  |                     |
| Crystal size                                 |  |                     |
| Theta range for data collection              | 1.11 to 25.05°   |                     |
| Index ranges                                 | -52 ≤ <i>h</i> ≤ 52, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -47 ≤ <i>l</i> ≤ 47  |                     |
| Reflections collected                        | 81416  |                     |
| Independent reflections                      | 22745 [R(int) = 0.0779]  |                     |
| Completeness to theta = 25.05°               | 94.7 %   |                     |
| Absorption correction                        | None   |                     |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |                     |
| Data / restraints / parameters               | 22745 / 0 / 1699   |                     |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 2.413  |                     |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1779, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.4939  |                     |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.3864, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.6240  |                     |
| Largest diff. peak and hole                  | 9.044 and -8.623 e.Å <sup>-3</sup>   |                     |



Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic16866.

|               |           |               |         |
|---------------|-----------|---------------|---------|
| Ni(1)-N(13)   | 1.98(3)   | N(2)-C(6)     | 1.33(3) |
| Ni(1)-N(7)    | 2.074(19) | N(2)-C(5)     | 1.39(3) |
| Ni(1)-N(6)    | 2.09(2)   | N(3)-C(10)    | 1.37(3) |
| Ni(1)-N(1)    | 2.10(2)   | N(3)-C(6)     | 1.40(3) |
| Ni(1)-N(12)   | 2.12(2)   | N(4)-C(13)    | 1.34(3) |
| Ni(1)-Ni(2)   | 2.405(5)  | N(4)-C(10)#1  | 1.34(3) |
| Ni(2)-N(2)    | 1.878(19) | N(5)-C(13)    | 1.39(3) |
| Ni(2)-N(5)    | 1.874(18) | N(5)-C(14)    | 1.41(3) |
| Ni(2)-N(8)    | 1.897(16) | N(6)-C(14)    | 1.34(3) |
| Ni(2)-N(11)   | 1.904(18) | N(6)-C(18)    | 1.39(3) |
| Ni(2)-Ni(3)   | 2.312(5)  | N(7)-C(31)    | 1.32(3) |
| Ni(3)-N(10)   | 1.901(16) | N(7)-C(35)    | 1.36(3) |
| Ni(3)-N(3)    | 1.910(19) | N(8)-C(36)    | 1.30(2) |
| Ni(3)-N(9)    | 1.918(16) | N(8)-C(35)    | 1.41(3) |
| Ni(3)-N(4)    | 1.933(19) | N(9)-C(36)    | 1.36(3) |
| Ni(3)-Ni(3)#1 | 2.292(6)  | N(9)-C(40)    | 1.36(3) |
| Ni(4)-N(20)   | 2.062(17) | N(10)-C(40)#1 | 1.34(3) |
| Ni(4)-N(25)   | 2.080(18) | N(10)-C(43)   | 1.40(3) |
| Ni(4)-N(26)   | 2.089(18) | N(11)-C(43)   | 1.36(3) |
| Ni(4)-N(19)   | 2.102(18) | N(11)-C(44)   | 1.40(3) |
| Ni(4)-N(14)   | 2.108(18) | N(12)-C(44)   | 1.33(3) |
| Ni(4)-Ni(5)   | 2.393(3)  | N(12)-C(48)   | 1.41(3) |
| Ni(5)-N(24)   | 1.881(17) | N(13)-C(61)   | 1.09(4) |
| Ni(5)-N(15)   | 1.892(17) | N(14)-C(62)   | 1.35(3) |
| Ni(5)-N(18)   | 1.889(16) | N(14)-C(66)   | 1.37(3) |
| Ni(5)-N(21)   | 1.929(16) | N(15)-C(67)   | 1.35(2) |
| Ni(5)-Ni(6)   | 2.308(3)  | N(15)-C(66)   | 1.39(3) |
| Ni(6)-N(23)   | 1.881(16) | N(16)-C(67)   | 1.39(2) |
| Ni(6)-N(17)   | 1.895(16) | N(16)-C(71)   | 1.38(2) |
| Ni(6)-N(22)   | 1.893(16) | N(17)-C(74)   | 1.35(2) |
| Ni(6)-N(16)   | 1.894(15) | N(17)-C(71)#2 | 1.39(2) |
| Ni(6)-Ni(6)#2 | 2.289(4)  | N(18)-C(74)   | 1.37(2) |
| S(1)-C(61)    | 1.69(4)   | N(18)-C(75)   | 1.37(2) |
| S(2)-C(122)   | 1.62(4)   | N(19)-C(79)   | 1.37(2) |
| N(1)-C(5)     | 1.33(3)   | N(19)-C(75)   | 1.37(2) |
| N(1)-C(1)     | 1.39(3)   | N(20)-C(96)   | 1.38(2) |



|                |          |               |          |
|----------------|----------|---------------|----------|
| N(20)-C(92)    | 1.43(2)  | C(25)-C(26)   | 1.35(14) |
| N(21)-C(96)    | 1.35(2)  | C(26)-C(30)   | 1.66(17) |
| N(21)-C(97)    | 1.39(2)  | C(26)-C(27)   | 1.83(11) |
| N(22)-C(97)    | 1.36(2)  | C(27)-C(28)   | 0.76(11) |
| N(22)-C(101)   | 1.36(2)  | C(28)-C(29)   | 1.88(17) |
| N(23)-C(101)#2 | 1.37(2)  | C(31)-C(32)   | 1.41(3)  |
| N(23)-C(104)   | 1.37(3)  | C(32)-C(33)   | 1.44(3)  |
| N(24)-C(104)   | 1.40(3)  | C(32)-C(49)   | 1.46(3)  |
| N(24)-C(105)   | 1.40(2)  | C(33)-C(34)   | 1.39(3)  |
| N(25)-C(105)   | 1.32(2)  | C(34)-C(35)   | 1.40(3)  |
| N(25)-C(109)   | 1.38(2)  | C(36)-C(37)   | 1.51(3)  |
| N(26)-C(122)   | 1.08(3)  | C(37)-C(38)   | 1.32(3)  |
| C(1)-C(2)      | 1.43(3)  | C(38)-C(39)   | 1.44(3)  |
| C(2)-C(3)      | 1.43(4)  | C(39)-C(41)#1 | 1.41(3)  |
| C(2)-C(19)     | 1.45(4)  | C(39)-C(40)   | 1.46(3)  |
| C(3)-C(4)      | 1.36(3)  | C(40)-N(10)#1 | 1.34(3)  |
| C(4)-C(5)      | 1.43(3)  | C(41)-C(42)   | 1.37(3)  |
| C(6)-C(7)      | 1.45(3)  | C(41)-C(39)#1 | 1.41(3)  |
| C(7)-C(8)      | 1.35(4)  | C(42)-C(43)   | 1.41(3)  |
| C(8)-C(9)      | 1.57(4)  | C(44)-C(45)   | 1.40(3)  |
| C(9)-C(11)#1   | 1.32(4)  | C(45)-C(46)   | 1.38(3)  |
| C(9)-C(10)     | 1.43(3)  | C(46)-C(47)   | 1.45(4)  |
| C(10)-N(4)#1   | 1.34(3)  | C(47)-C(48)   | 1.36(4)  |
| C(11)-C(9)#1   | 1.32(4)  | C(47)-C(55)   | 1.43(4)  |
| C(11)-C(12)    | 1.43(4)  | C(49)-C(54)   | 1.41(4)  |
| C(12)-C(13)    | 1.46(3)  | C(49)-C(50)   | 1.53(5)  |
| C(14)-C(15)    | 1.37(3)  | C(50)-C(51)   | 1.53(6)  |
| C(15)-C(16)    | 1.45(4)  | C(51)-C(52)   | 1.41(6)  |
| C(16)-C(17)    | 1.38(5)  | C(52)-C(53)   | 1.27(5)  |
| C(17)-C(18)    | 1.33(5)  | C(53)-C(54)   | 1.41(4)  |
| C(17)-C(25)    | 1.82(10) | C(55)-C(60)   | 1.44(4)  |
| C(19)-C(20)    | 1.41(4)  | C(55)-C(56)   | 1.41(4)  |
| C(19)-C(24)    | 1.46(4)  | C(56)-C(57)   | 1.46(5)  |
| C(20)-C(21)    | 1.37(5)  | C(57)-C(58)   | 1.31(5)  |
| C(21)-C(22)    | 1.25(6)  | C(58)-C(59)   | 1.31(5)  |
| C(22)-C(23)    | 1.47(6)  | C(59)-C(60)   | 1.39(4)  |
| C(23)-C(24)    | 1.41(4)  | C(62)-C(63)   | 1.42(3)  |
| C(25)-C(30)    | 0.93(14) | C(63)-C(64)   | 1.40(3)  |





|                 |         |                 |           |
|-----------------|---------|-----------------|-----------|
| C(63)-C(80)     | 1.53(3) | C(100)-C(101)   | 1.44(3)   |
| C(64)-C(65)     | 1.41(3) | C(101)-N(23)#2  | 1.37(2)   |
| C(65)-C(66)     | 1.42(3) | C(102)-C(100)#2 | 1.39(3)   |
| C(67)-C(68)     | 1.48(3) | C(102)-C(103)   | 1.44(3)   |
| C(68)-C(69)     | 1.33(3) | C(103)-C(104)   | 1.39(3)   |
| C(69)-C(70)     | 1.41(3) | C(105)-C(106)   | 1.41(3)   |
| C(70)-C(71)     | 1.36(3) | C(106)-C(107)   | 1.42(3)   |
| C(70)-C(72)#2   | 1.44(3) | C(107)-C(108)   | 1.46(3)   |
| C(71)-N(17)#2   | 1.39(2) | C(108)-C(109)   | 1.41(3)   |
| C(72)-C(73)     | 1.34(3) | C(108)-C(116)   | 1.44(3)   |
| C(72)-C(70)#2   | 1.44(3) | C(110)-C(111)   | 1.29(3)   |
| C(73)-C(74)     | 1.43(3) | C(110)-C(115)   | 1.38(4)   |
| C(75)-C(76)     | 1.42(3) | C(111)-C(112)   | 1.39(4)   |
| C(76)-C(77)     | 1.38(3) | C(112)-C(113)   | 1.44(4)   |
| C(77)-C(78)     | 1.41(3) | C(113)-C(114)   | 1.42(5)   |
| C(78)-C(79)     | 1.34(3) | C(114)-C(115)   | 1.39(4)   |
| C(78)-C(86)     | 1.50(3) | C(116)-C(117)   | 1.39(4)   |
| C(80)-C(81)     | 1.40(4) | C(116)-C(121)   | 1.43(4)   |
| C(80)-C(85)     | 1.39(5) | C(117)-C(118)   | 1.48(4)   |
| C(81)-C(82)     | 1.47(5) | C(118)-C(119)   | 1.44(5)   |
| C(82)-C(83)     | 1.32(9) | C(119)-C(120)   | 1.31(5)   |
| C(83)-C(84)     | 1.45(8) | C(120)-C(121)   | 1.40(4)   |
| C(84)-C(85)     | 1.55(5) | P(1)-F(3)       | 1.50(2)   |
| C(86)-C(87)     | 1.28(4) | P(1)-F(3)#3     | 1.50(2)   |
| C(86)-C(91)     | 1.32(4) | P(1)-F(2)       | 1.53(3)   |
| C(87)-C(88)     | 1.46(5) | P(1)-F(4)       | 1.53(3)   |
| C(88)-C(89)     | 1.22(5) | P(1)-F(4)#3     | 1.53(3)   |
| C(89)-C(90)     | 1.33(6) | P(1)-F(1)       | 1.56(2)   |
| C(90)-C(91)     | 1.37(5) | P(2)-F(6)       | 1.52(3)   |
| C(92)-C(93)     | 1.31(3) | P(2)-F(5)       | 1.59(2)   |
| C(93)-C(94)     | 1.45(3) | P(2)-F(8)#3     | 1.594(13) |
| C(93)-C(110)    | 1.55(3) | P(2)-F(8)       | 1.594(13) |
| C(94)-C(95)     | 1.36(3) | P(2)-F(7)       | 1.597(16) |
| C(95)-C(96)     | 1.40(3) | P(2)-F(7)#3     | 1.597(16) |
| C(97)-C(98)     | 1.40(3) | P(3)-F(10)      | 1.32(6)   |
| C(98)-C(99)     | 1.36(3) | P(3)-F(12)#4    | 1.45(3)   |
| C(99)-C(100)    | 1.41(3) | P(3)-F(12)      | 1.45(3)   |
| C(100)-C(102)#2 | 1.39(3) | P(3)-F(9)       | 1.45(5)   |



|                   |           |                     |            |
|-------------------|-----------|---------------------|------------|
| P(3)-F(11)#4      | 1.65(6)   | C(125)-C(126)       | 1.67(6)    |
| P(3)-F(11)        | 1.65(6)   | O(2)-C(129)         | 1.57(5)    |
| P(4)-F(14)        | 1.51(2)   | C(127)-C(128)       | 0.76(4)    |
| P(4)-F(15)#4      | 1.557(18) | C(129)-C(130)       | 1.44(7)    |
| P(4)-F(15)        | 1.557(18) | O(3)-C(132)         | 1.71(8)    |
| P(4)-F(13)        | 1.58(2)   | O(3)-C(131)         | 1.99(10)   |
| P(4)-F(16)        | 1.579(17) | C(131)-C(133)       | 0.81(6)    |
| P(4)-F(16)#4      | 1.579(17) | C(131)-C(132)       | 1.85(11)   |
| O(1)-C(125)       | 1.60(5)   | O(4)-C(134)         | 1.19(5)    |
| O(1)-C(123)       | 1.69(7)   | C(134)-C(136)       | 1.36(4)    |
| C(123)-C(124)     | 1.49(8)   | C(134)-C(135)       | 1.34(4)    |
|                   |           |                     |            |
| N(13)-Ni(1)-N(7)  | 97.6(9)   | N(5)-Ni(2)-Ni(1)    | 93.0(7)    |
| N(13)-Ni(1)-N(6)  | 96.2(9)   | N(8)-Ni(2)-Ni(1)    | 91.4(6)    |
| N(7)-Ni(1)-N(6)   | 165.9(9)  | N(11)-Ni(2)-Ni(1)   | 93.1(6)    |
| N(13)-Ni(1)-N(1)  | 97.0(10)  | Ni(3)-Ni(2)-Ni(1)   | 177.83(17) |
| N(7)-Ni(1)-N(1)   | 88.0(7)   | N(10)-Ni(3)-N(3)    | 179.0(9)   |
| N(6)-Ni(1)-N(1)   | 92.8(8)   | N(10)-Ni(3)-N(9)    | 90.5(7)    |
| N(13)-Ni(1)-N(12) | 99.2(10)  | N(3)-Ni(3)-N(9)     | 89.1(7)    |
| N(7)-Ni(1)-N(12)  | 86.1(7)   | N(10)-Ni(3)-N(4)    | 90.4(7)    |
| N(6)-Ni(1)-N(12)  | 89.2(8)   | N(3)-Ni(3)-N(4)     | 90.0(8)    |
| N(1)-Ni(1)-N(12)  | 163.4(9)  | N(9)-Ni(3)-N(4)     | 179.1(8)   |
| N(13)-Ni(1)-Ni(2) | 178.5(7)  | N(10)-Ni(3)-Ni(3)#1 | 90.4(6)    |
| N(7)-Ni(1)-Ni(2)  | 83.2(6)   | N(3)-Ni(3)-Ni(3)#1  | 88.7(8)    |
| N(6)-Ni(1)-Ni(2)  | 83.0(7)   | N(9)-Ni(3)-Ni(3)#1  | 89.5(6)    |
| N(1)-Ni(1)-Ni(2)  | 81.7(7)   | N(4)-Ni(3)-Ni(3)#1  | 90.3(8)    |
| N(12)-Ni(1)-Ni(2) | 82.2(7)   | N(10)-Ni(3)-Ni(2)   | 89.8(6)    |
| N(2)-Ni(2)-N(5)   | 89.0(8)   | N(3)-Ni(3)-Ni(2)    | 91.1(8)    |
| N(2)-Ni(2)-N(8)   | 88.9(8)   | N(9)-Ni(3)-Ni(2)    | 90.3(6)    |
| N(5)-Ni(2)-N(8)   | 175.1(9)  | N(4)-Ni(3)-Ni(2)    | 90.0(8)    |
| N(2)-Ni(2)-N(11)  | 176.1(9)  | Ni(3)#1-Ni(3)-Ni(2) | 179.7(2)   |
| N(5)-Ni(2)-N(11)  | 91.0(8)   | N(20)-Ni(4)-N(25)   | 87.5(6)    |
| N(8)-Ni(2)-N(11)  | 90.9(8)   | N(20)-Ni(4)-N(26)   | 97.5(6)    |
| N(2)-Ni(2)-Ni(3)  | 87.6(7)   | N(25)-Ni(4)-N(26)   | 98.5(7)    |
| N(5)-Ni(2)-Ni(3)  | 88.5(7)   | N(20)-Ni(4)-N(19)   | 164.1(6)   |
| N(8)-Ni(2)-Ni(3)  | 87.0(6)   | N(25)-Ni(4)-N(19)   | 90.6(6)    |
| N(11)-Ni(2)-Ni(3) | 88.4(6)   | N(26)-Ni(4)-N(19)   | 98.4(6)    |
| N(2)-Ni(2)-Ni(1)  | 90.8(7)   | N(20)-Ni(4)-N(14)   | 87.8(6)    |



|                     |            |                     |           |
|---------------------|------------|---------------------|-----------|
| N(25)-Ni(4)-N(14)   | 164.4(7)   | C(5)-N(1)-C(1)      | 117(2)    |
| N(26)-Ni(4)-N(14)   | 96.9(8)    | C(5)-N(1)-Ni(1)     | 124.2(19) |
| N(19)-Ni(4)-N(14)   | 89.9(7)    | C(1)-N(1)-Ni(1)     | 117.5(19) |
| N(20)-Ni(4)-Ni(5)   | 83.1(5)    | C(6)-N(2)-C(5)      | 119(2)    |
| N(25)-Ni(4)-Ni(5)   | 82.2(5)    | C(6)-N(2)-Ni(2)     | 120.7(17) |
| N(26)-Ni(4)-Ni(5)   | 179.2(5)   | C(5)-N(2)-Ni(2)     | 119.0(18) |
| N(19)-Ni(4)-Ni(5)   | 81.0(4)    | C(10)-N(3)-C(6)     | 123(2)    |
| N(14)-Ni(4)-Ni(5)   | 82.5(5)    | C(10)-N(3)-Ni(3)    | 120.4(18) |
| N(24)-Ni(5)-N(15)   | 175.5(7)   | C(6)-N(3)-Ni(3)     | 116.3(19) |
| N(24)-Ni(5)-N(18)   | 89.8(7)    | C(13)-N(4)-C(10)#1  | 123(2)    |
| N(15)-Ni(5)-N(18)   | 90.4(7)    | C(13)-N(4)-Ni(3)    | 118(2)    |
| N(24)-Ni(5)-N(21)   | 90.3(7)    | C(10)#1-N(4)-Ni(3)  | 119.0(19) |
| N(15)-Ni(5)-N(21)   | 89.2(7)    | C(13)-N(5)-C(14)    | 122(2)    |
| N(18)-Ni(5)-N(21)   | 176.1(7)   | C(13)-N(5)-Ni(2)    | 119.1(17) |
| N(24)-Ni(5)-Ni(6)   | 88.4(5)    | C(14)-N(5)-Ni(2)    | 118.3(18) |
| N(15)-Ni(5)-Ni(6)   | 87.1(5)    | C(14)-N(6)-C(18)    | 119(3)    |
| N(18)-Ni(5)-Ni(6)   | 88.5(4)    | C(14)-N(6)-Ni(1)    | 123.1(17) |
| N(21)-Ni(5)-Ni(6)   | 87.5(5)    | C(18)-N(6)-Ni(1)    | 117(2)    |
| N(24)-Ni(5)-Ni(4)   | 92.8(5)    | C(31)-N(7)-C(35)    | 118(2)    |
| N(15)-Ni(5)-Ni(4)   | 91.7(5)    | C(31)-N(7)-Ni(1)    | 118.0(17) |
| N(18)-Ni(5)-Ni(4)   | 93.1(4)    | C(35)-N(7)-Ni(1)    | 123.0(17) |
| N(21)-Ni(5)-Ni(4)   | 90.9(5)    | C(36)-N(8)-C(35)    | 121.1(18) |
| Ni(6)-Ni(5)-Ni(4)   | 178.01(15) | C(36)-N(8)-Ni(2)    | 120.5(15) |
| N(23)-Ni(6)-N(17)   | 91.0(7)    | C(35)-N(8)-Ni(2)    | 118.2(14) |
| N(23)-Ni(6)-N(22)   | 91.1(7)    | C(36)-N(9)-C(40)    | 124.4(18) |
| N(17)-Ni(6)-N(22)   | 177.9(7)   | C(36)-N(9)-Ni(3)    | 116.9(15) |
| N(23)-Ni(6)-N(16)   | 178.6(7)   | C(40)-N(9)-Ni(3)    | 118.3(15) |
| N(17)-Ni(6)-N(16)   | 88.5(7)    | C(40)#1-N(10)-C(43) | 120.5(19) |
| N(22)-Ni(6)-N(16)   | 89.5(6)    | C(40)#1-N(10)-Ni(3) | 119.1(16) |
| N(23)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 90.1(5)    | C(43)-N(10)-Ni(3)   | 120.3(15) |
| N(17)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 90.7(5)    | C(43)-N(11)-C(44)   | 119.9(19) |
| N(22)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 89.6(4)    | C(43)-N(11)-Ni(2)   | 119.7(15) |
| N(16)-Ni(6)-Ni(6)#2 | 88.6(4)    | C(44)-N(11)-Ni(2)   | 120.1(15) |
| N(23)-Ni(6)-Ni(5)   | 90.0(5)    | C(44)-N(12)-C(48)   | 119(2)    |
| N(17)-Ni(6)-Ni(5)   | 89.4(5)    | C(44)-N(12)-Ni(1)   | 124.0(18) |
| N(22)-Ni(6)-Ni(5)   | 90.2(4)    | C(48)-N(12)-Ni(1)   | 116.5(18) |
| N(16)-Ni(6)-Ni(5)   | 91.3(4)    | C(61)-N(13)-Ni(1)   | 163(4)    |
| Ni(6)#2-Ni(6)-Ni(5) | 179.80(18) | C(62)-N(14)-C(66)   | 120(2)    |



|                       |           |                    |        |
|-----------------------|-----------|--------------------|--------|
| C(62)-N(14)-Ni(4)     | 117.2(15) | C(3)-C(2)-C(19)    | 125(3) |
| C(66)-N(14)-Ni(4)     | 122.2(15) | C(1)-C(2)-C(19)    | 120(3) |
| C(67)-N(15)-C(66)     | 119.2(18) | C(4)-C(3)-C(2)     | 122(3) |
| C(67)-N(15)-Ni(5)     | 120.8(14) | C(3)-C(4)-C(5)     | 117(3) |
| C(66)-N(15)-Ni(5)     | 118.8(14) | N(1)-C(5)-N(2)     | 112(2) |
| C(67)-N(16)-C(71)     | 120.2(17) | N(1)-C(5)-C(4)     | 125(3) |
| C(67)-N(16)-Ni(6)     | 117.2(13) | N(2)-C(5)-C(4)     | 123(3) |
| C(71)-N(16)-Ni(6)     | 122.6(13) | N(2)-C(6)-N(3)     | 118(2) |
| C(74)-N(17)-C(71)#2   | 118.4(17) | N(2)-C(6)-C(7)     | 126(3) |
| C(74)-N(17)-Ni(6)     | 121.2(13) | N(3)-C(6)-C(7)     | 116(3) |
| C(71)#2-N(17)-Ni(6)   | 119.8(13) | C(8)-C(7)-C(6)     | 123(3) |
| C(74)-N(18)-C(75)     | 121.1(17) | C(7)-C(8)-C(9)     | 121(2) |
| C(74)-N(18)-Ni(5)     | 119.8(12) | C(11)#1-C(9)-C(10) | 124(3) |
| C(75)-N(18)-Ni(5)     | 118.3(13) | C(11)#1-C(9)-C(8)  | 126(3) |
| C(79)-N(19)-C(75)     | 116.4(18) | C(10)-C(9)-C(8)    | 111(3) |
| C(79)-N(19)-Ni(4)     | 119.2(14) | N(4)#1-C(10)-N(3)  | 118(2) |
| C(75)-N(19)-Ni(4)     | 123.8(13) | N(4)#1-C(10)-C(9)  | 117(3) |
| C(96)-N(20)-C(92)     | 116.6(18) | N(3)-C(10)-C(9)    | 126(3) |
| C(96)-N(20)-Ni(4)     | 122.6(13) | C(9)#1-C(11)-C(12) | 120(3) |
| C(92)-N(20)-Ni(4)     | 120.6(14) | C(11)-C(12)-C(13)  | 115(3) |
| C(96)-N(21)-C(97)     | 122.3(17) | N(4)-C(13)-N(5)    | 118(3) |
| C(96)-N(21)-Ni(5)     | 119.4(14) | N(4)-C(13)-C(12)   | 122(3) |
| C(97)-N(21)-Ni(5)     | 118.3(12) | N(5)-C(13)-C(12)   | 120(3) |
| C(97)-N(22)-C(101)    | 118.8(18) | N(6)-C(14)-C(15)   | 123(3) |
| C(97)-N(22)-Ni(6)     | 121.2(13) | N(6)-C(14)-N(5)    | 115(2) |
| C(101)-N(22)-Ni(6)    | 119.6(13) | C(15)-C(14)-N(5)   | 123(3) |
| C(101)#2-N(23)-C(104) | 118.9(17) | C(14)-C(15)-C(16)  | 120(3) |
| C(101)#2-N(23)-Ni(6)  | 119.8(13) | C(17)-C(16)-C(15)  | 111(3) |
| C(104)-N(23)-Ni(6)    | 121.3(13) | C(18)-C(17)-C(16)  | 128(4) |
| C(104)-N(24)-C(105)   | 121.8(18) | C(18)-C(17)-C(25)  | 108(5) |
| C(104)-N(24)-Ni(5)    | 120.3(14) | C(16)-C(17)-C(25)  | 119(5) |
| C(105)-N(24)-Ni(5)    | 117.8(15) | C(17)-C(18)-N(6)   | 117(4) |
| C(105)-N(25)-C(109)   | 121(2)    | C(20)-C(19)-C(24)  | 118(3) |
| C(105)-N(25)-Ni(4)    | 123.7(14) | C(20)-C(19)-C(2)   | 124(3) |
| C(109)-N(25)-Ni(4)    | 115.2(15) | C(24)-C(19)-C(2)   | 118(3) |
| C(122)-N(26)-Ni(4)    | 151(2)    | C(21)-C(20)-C(19)  | 119(4) |
| N(1)-C(1)-C(2)        | 123(3)    | C(22)-C(21)-C(20)  | 125(5) |
| C(3)-C(2)-C(1)        | 116(3)    | C(21)-C(22)-C(23)  | 123(4) |



|                     |           |                   |           |
|---------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(24)-C(23)-C(22)   | 115(4)    | C(45)-C(44)-N(11) | 125(2)    |
| C(23)-C(24)-C(19)   | 120(4)    | C(46)-C(45)-C(44) | 122(3)    |
| C(30)-C(25)-C(26)   | 91(10)    | C(45)-C(46)-C(47) | 120(3)    |
| C(30)-C(25)-C(17)   | 93(9)     | C(48)-C(47)-C(55) | 124(3)    |
| C(26)-C(25)-C(17)   | 105(5)    | C(48)-C(47)-C(46) | 115(3)    |
| C(25)-C(26)-C(30)   | 34(9)     | C(55)-C(47)-C(46) | 121(3)    |
| C(25)-C(26)-C(27)   | 85(8)     | C(47)-C(48)-N(12) | 124(3)    |
| C(30)-C(26)-C(27)   | 87(7)     | C(54)-C(49)-C(32) | 121(3)    |
| C(28)-C(27)-C(26)   | 124(10)   | C(54)-C(49)-C(50) | 121(3)    |
| C(27)-C(28)-C(29)   | 114(10)   | C(32)-C(49)-C(50) | 117(4)    |
| C(25)-C(30)-C(26)   | 54(10)    | C(51)-C(50)-C(49) | 108(4)    |
| N(7)-C(31)-C(32)    | 126(2)    | C(52)-C(51)-C(50) | 127(4)    |
| C(31)-C(32)-C(33)   | 114(2)    | C(53)-C(52)-C(51) | 116(4)    |
| C(31)-C(32)-C(49)   | 123(3)    | C(52)-C(53)-C(54) | 128(4)    |
| C(33)-C(32)-C(49)   | 123(3)    | C(49)-C(54)-C(53) | 118(3)    |
| C(34)-C(33)-C(32)   | 121(2)    | C(60)-C(55)-C(56) | 120(3)    |
| C(33)-C(34)-C(35)   | 118(2)    | C(60)-C(55)-C(47) | 123(3)    |
| N(7)-C(35)-C(34)    | 122(2)    | C(56)-C(55)-C(47) | 117(3)    |
| N(7)-C(35)-N(8)     | 114(2)    | C(55)-C(56)-C(57) | 113(4)    |
| C(34)-C(35)-N(8)    | 123(2)    | C(58)-C(57)-C(56) | 125(5)    |
| N(8)-C(36)-N(9)     | 118.5(19) | C(57)-C(58)-C(59) | 122(5)    |
| N(8)-C(36)-C(37)    | 125(2)    | C(58)-C(59)-C(60) | 121(4)    |
| N(9)-C(36)-C(37)    | 115.7(19) | C(59)-C(60)-C(55) | 120(4)    |
| C(38)-C(37)-C(36)   | 123(2)    | N(13)-C(61)-S(1)  | 156(5)    |
| C(37)-C(38)-C(39)   | 119(2)    | N(14)-C(62)-C(63) | 121(2)    |
| C(41)#1-C(39)-C(38) | 125(2)    | C(64)-C(63)-C(62) | 119(2)    |
| C(41)#1-C(39)-C(40) | 115(2)    | C(64)-C(63)-C(80) | 123(2)    |
| C(38)-C(39)-C(40)   | 120(2)    | C(62)-C(63)-C(80) | 118(2)    |
| N(10)#1-C(40)-N(9)  | 119.5(19) | C(63)-C(64)-C(65) | 119(2)    |
| N(10)#1-C(40)-C(39) | 122(2)    | C(66)-C(65)-C(64) | 119(2)    |
| N(9)-C(40)-C(39)    | 118(2)    | N(14)-C(66)-N(15) | 113(2)    |
| C(42)-C(41)-C(39)#1 | 123(2)    | N(14)-C(66)-C(65) | 121(2)    |
| C(41)-C(42)-C(43)   | 119(2)    | N(15)-C(66)-C(65) | 124(2)    |
| N(11)-C(43)-C(42)   | 125(2)    | N(15)-C(67)-N(16) | 117.3(18) |
| N(11)-C(43)-N(10)   | 115(2)    | N(15)-C(67)-C(68) | 123.9(19) |
| C(42)-C(43)-N(10)   | 120(2)    | N(16)-C(67)-C(68) | 118.4(18) |
| N(12)-C(44)-C(45)   | 119(3)    | C(69)-C(68)-C(67) | 117(2)    |
| N(12)-C(44)-N(11)   | 115(2)    | C(68)-C(69)-C(70) | 125(2)    |



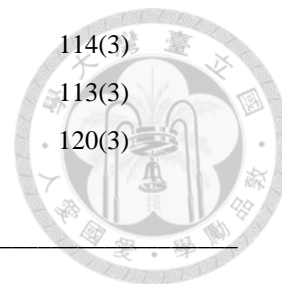
|                     |           |                        |           |
|---------------------|-----------|------------------------|-----------|
| C(71)-C(70)-C(69)   | 117.0(19) | C(92)-C(93)-C(110)     | 121(2)    |
| C(71)-C(70)-C(72)#2 | 117.4(18) | C(94)-C(93)-C(110)     | 120(2)    |
| C(69)-C(70)-C(72)#2 | 125.5(19) | C(95)-C(94)-C(93)      | 119.3(19) |
| C(70)-C(71)-N(17)#2 | 123.5(19) | C(94)-C(95)-C(96)      | 120.9(18) |
| C(70)-C(71)-N(16)   | 122.4(19) | N(21)-C(96)-N(20)      | 114.4(19) |
| N(17)#2-C(71)-N(16) | 114.1(18) | N(21)-C(96)-C(95)      | 124.3(19) |
| C(73)-C(72)-C(70)#2 | 119.8(19) | N(20)-C(96)-C(95)      | 120.9(18) |
| C(72)-C(73)-C(74)   | 120.8(19) | N(22)-C(97)-N(21)      | 114.7(17) |
| N(17)-C(74)-N(18)   | 115.1(17) | N(22)-C(97)-C(98)      | 123.0(19) |
| N(17)-C(74)-C(73)   | 119.9(18) | N(21)-C(97)-C(98)      | 121.8(17) |
| N(18)-C(74)-C(73)   | 124.9(17) | C(99)-C(98)-C(97)      | 117.5(19) |
| N(19)-C(75)-N(18)   | 113.6(18) | C(98)-C(99)-C(100)     | 122.6(19) |
| N(19)-C(75)-C(76)   | 120.9(19) | C(102)#2-C(100)-C(99)  | 124.1(18) |
| N(18)-C(75)-C(76)   | 125(2)    | C(102)#2-C(100)-C(101) | 120.2(18) |
| C(77)-C(76)-C(75)   | 119(2)    | C(99)-C(100)-C(101)    | 115.7(17) |
| C(76)-C(77)-C(78)   | 121(2)    | N(22)-C(101)-N(23)#2   | 117.4(18) |
| C(79)-C(78)-C(77)   | 116(2)    | N(22)-C(101)-C(100)    | 121.6(18) |
| C(79)-C(78)-C(86)   | 121(2)    | N(23)#2-C(101)-C(100)  | 120.9(17) |
| C(77)-C(78)-C(86)   | 123(2)    | C(100)#2-C(102)-C(103) | 117.1(18) |
| C(78)-C(79)-N(19)   | 126(2)    | C(104)-C(103)-C(102)   | 120.2(19) |
| C(81)-C(80)-C(85)   | 128(3)    | N(23)-C(104)-C(103)    | 122.5(19) |
| C(81)-C(80)-C(63)   | 117(3)    | N(23)-C(104)-N(24)     | 114.1(18) |
| C(85)-C(80)-C(63)   | 115(3)    | C(103)-C(104)-N(24)    | 123(2)    |
| C(80)-C(81)-C(82)   | 116(4)    | N(25)-C(105)-N(24)     | 115(2)    |
| C(83)-C(82)-C(81)   | 123(7)    | N(25)-C(105)-C(106)    | 122.1(18) |
| C(82)-C(83)-C(84)   | 120(6)    | N(24)-C(105)-C(106)    | 122.5(18) |
| C(83)-C(84)-C(85)   | 121(4)    | C(107)-C(106)-C(105)   | 120(2)    |
| C(80)-C(85)-C(84)   | 112(4)    | C(106)-C(107)-C(108)   | 118(2)    |
| C(87)-C(86)-C(91)   | 112(3)    | C(109)-C(108)-C(116)   | 125(2)    |
| C(87)-C(86)-C(78)   | 121(3)    | C(109)-C(108)-C(107)   | 118(2)    |
| C(91)-C(86)-C(78)   | 126(3)    | C(116)-C(108)-C(107)   | 117(3)    |
| C(86)-C(87)-C(88)   | 123(3)    | N(25)-C(109)-C(108)    | 121(2)    |
| C(89)-C(88)-C(87)   | 121(3)    | C(111)-C(110)-C(115)   | 119(3)    |
| C(88)-C(89)-C(90)   | 117(4)    | C(111)-C(110)-C(93)    | 122(3)    |
| C(89)-C(90)-C(91)   | 119(5)    | C(115)-C(110)-C(93)    | 119(3)    |
| C(86)-C(91)-C(90)   | 126(4)    | C(110)-C(111)-C(112)   | 123(3)    |
| C(93)-C(92)-N(20)   | 124(2)    | C(111)-C(112)-C(113)   | 120(3)    |
| C(92)-C(93)-C(94)   | 119(2)    | C(112)-C(113)-C(114)   | 114(3)    |



|                      |            |                      |             |
|----------------------|------------|----------------------|-------------|
| C(115)-C(114)-C(113) | 121(4)     | F(8)#3-P(2)-F(7)#3   | 90.2(7)     |
| C(114)-C(115)-C(110) | 121(4)     | F(8)-P(2)-F(7)#3     | 89.8(7)     |
| C(117)-C(116)-C(121) | 118(2)     | F(7)-P(2)-F(7)#3     | 177.7(15)   |
| C(117)-C(116)-C(108) | 122(3)     | F(10)-P(3)-F(12)#4   | 93.0(12)    |
| C(121)-C(116)-C(108) | 118(3)     | F(10)-P(3)-F(12)     | 93.0(12)    |
| C(116)-C(117)-C(118) | 120(3)     | F(12)#4-P(3)-F(12)   | 174(2)      |
| C(119)-C(118)-C(117) | 118(3)     | F(10)-P(3)-F(9)      | 180.000(16) |
| C(120)-C(119)-C(118) | 119(3)     | F(12)#4-P(3)-F(9)    | 87.0(12)    |
| C(119)-C(120)-C(121) | 124(4)     | F(12)-P(3)-F(9)      | 87.0(12)    |
| C(120)-C(121)-C(116) | 120(3)     | F(10)-P(3)-F(11)#4   | 82(4)       |
| N(26)-C(122)-S(2)    | 176(3)     | F(12)#4-P(3)-F(11)#4 | 91.6(19)    |
| F(3)-P(1)-F(3)#3     | 177.5(17)  | F(12)-P(3)-F(11)#4   | 89(2)       |
| F(3)-P(1)-F(2)       | 91.2(8)    | F(9)-P(3)-F(11)#4    | 98(4)       |
| F(3)#3-P(1)-F(2)     | 91.2(8)    | F(10)-P(3)-F(11)     | 82(4)       |
| F(3)-P(1)-F(4)       | 89.6(11)   | F(12)#4-P(3)-F(11)   | 89(2)       |
| F(3)#3-P(1)-F(4)     | 90.6(12)   | F(12)-P(3)-F(11)     | 91.6(19)    |
| F(2)-P(1)-F(4)       | 85.5(16)   | F(9)-P(3)-F(11)      | 98(4)       |
| F(3)-P(1)-F(4)#3     | 90.6(11)   | F(11)#4-P(3)-F(11)   | 163(8)      |
| F(3)#3-P(1)-F(4)#3   | 89.6(11)   | F(14)-P(4)-F(15)#4   | 89.4(8)     |
| F(2)-P(1)-F(4)#3     | 85.5(16)   | F(14)-P(4)-F(15)     | 89.4(8)     |
| F(4)-P(1)-F(4)#3     | 171(3)     | F(15)#4-P(4)-F(15)   | 178.7(16)   |
| F(3)-P(1)-F(1)       | 88.8(8)    | F(14)-P(4)-F(13)     | 180.000(4)  |
| F(3)#3-P(1)-F(1)     | 88.8(8)    | F(15)#4-P(4)-F(13)   | 90.6(8)     |
| F(2)-P(1)-F(1)       | 180.000(5) | F(15)-P(4)-F(13)     | 90.6(8)     |
| F(4)-P(1)-F(1)       | 94.5(16)   | F(14)-P(4)-F(16)     | 91.2(8)     |
| F(4)#3-P(1)-F(1)     | 94.5(16)   | F(15)#4-P(4)-F(16)   | 88.0(8)     |
| F(6)-P(2)-F(5)       | 180.000(4) | F(15)-P(4)-F(16)     | 92.0(8)     |
| F(6)-P(2)-F(8)#3     | 88.8(7)    | F(13)-P(4)-F(16)     | 88.8(8)     |
| F(5)-P(2)-F(8)#3     | 91.2(7)    | F(14)-P(4)-F(16)#4   | 91.2(8)     |
| F(6)-P(2)-F(8)       | 88.8(7)    | F(15)#4-P(4)-F(16)#4 | 92.0(8)     |
| F(5)-P(2)-F(8)       | 91.2(7)    | F(15)-P(4)-F(16)#4   | 88.0(8)     |
| F(8)#3-P(2)-F(8)     | 177.6(14)  | F(13)-P(4)-F(16)#4   | 88.8(8)     |
| F(6)-P(2)-F(7)       | 88.9(7)    | F(16)-P(4)-F(16)#4   | 177.5(16)   |
| F(5)-P(2)-F(7)       | 91.1(7)    | C(125)-O(1)-C(123)   | 127(4)      |
| F(8)#3-P(2)-F(7)     | 89.8(7)    | C(124)-C(123)-O(1)   | 98(3)       |
| F(8)-P(2)-F(7)       | 90.2(7)    | O(1)-C(125)-C(126)   | 97(4)       |
| F(6)-P(2)-F(7)#3     | 88.9(7)    | C(130)-C(129)-O(2)   | 119(5)      |
| F(5)-P(2)-F(7)#3     | 91.1(7)    | C(132)-O(3)-C(131)   | 59(4)       |



|                      |         |                      |        |
|----------------------|---------|----------------------|--------|
| C(133)-C(131)-C(132) | 139(10) | O(4)-C(134)-C(136)   | 114(3) |
| C(133)-C(131)-O(3)   | 89(10)  | O(4)-C(134)-C(135)   | 113(3) |
| C(132)-C(131)-O(3)   | 53(4)   | C(136)-C(134)-C(135) | 120(3) |
| O(3)-C(132)-C(131)   | 68(4)   |                      |        |




---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+3/2, -y+1/2, z$     #2  $-x+1/2, -y+1/2, z$     #3  $-x+3/2, -y+3/2, z$   
 #4  $-x+1/2, -y+3/2, z$



## B-4 [Ni<sub>6</sub>(bphpmany)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (4)

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic16841\_sq.

|  |   |                     |
|--|---|---------------------|
| Identification code                          | ic16841_sq  |                     |
| Empirical formula                            | C <sub>112</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>32</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>2</sub> |                     |
| Formula weight                               | 2579.12   |                     |
| Temperature                                  | 150(2) K  |                     |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å   |                     |
| Crystal system                               | Tetragonal  |                     |
| Space group                                  | <i>P4/nnc</i>   |                     |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 13.9260(13) Å  | $\alpha = 90^\circ$ |
|  | <i>b</i> = 13.9260(13) Å  | $\beta = 90^\circ$  |
|  | <i>c</i> = 39.111(4) Å  | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                                       | 7584.9(13) Å <sup>3</sup>   |                     |
| <i>Z</i>                                     | 2   |                     |
| Density (calculated)                         | 1.129 Mg/m <sup>3</sup>   |                     |
| Absorption coefficient                       | 0.848 mm <sup>-1</sup>  |                     |
| F(000)                                       | 2616  |                     |
| Crystal size                                 | 0.20 x 0.17 x 0.16 mm <sup>3</sup>  |                     |
| Theta range for data collection              | 1.04 to 25.00°  |                     |
| Index ranges                                 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -45 ≤ <i>l</i> ≤ 46   |                     |
| Reflections collected                        | 22288   |                     |
| Independent reflections                      | 3353 [R(int) = 0.0683]  |                     |
| Completeness to theta = 25.00°               | 99.6 %  |                     |
| Absorption correction                        | Semi-empirical from equivalents   |                     |
| Max. and min. transmission                   | 0.8762 and 0.8487   |                     |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                     |
| Data / restraints / parameters               | 3353 / 35 / 195   |                     |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.136   |                     |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0989, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2850   |                     |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1554, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3069   |                     |
| Extinction coefficient                       | 0.0011(3)   |                     |
| Largest diff. peak and hole                  | 1.358 and -1.041 e.Å <sup>-3</sup>  |                     |



Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic16841\_sq.

|                     |           |                     |           |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| Ni(1)-N(1)          | 2.074(7)  | N(4)-C(3)           | 1.379(10) |
| Ni(1)-N(1)#1        | 2.074(7)  | C(1)-C(2)           | 1.341(12) |
| Ni(1)-N(1)#2        | 2.074(7)  | C(2)-C(3)           | 1.427(11) |
| Ni(1)-N(1)#3        | 2.074(7)  | C(2)-C(10)          | 1.459(12) |
| Ni(1)-Cl(1)         | 2.316(4)  | C(5)-C(6)           | 1.380(12) |
| Ni(1)-Ni(2)         | 2.402(2)  | C(6)-C(7)           | 1.341(11) |
| Ni(2)-N(2)          | 1.907(7)  | C(7)-C(8)           | 1.382(9)  |
| Ni(2)-N(2)#1        | 1.907(7)  | C(8)-C(9)           | 1.369(17) |
| Ni(2)-N(2)#2        | 1.907(7)  | C(8)-C(7)#4         | 1.382(9)  |
| Ni(2)-N(2)#3        | 1.907(7)  | C(9)-N(3)#4         | 1.374(9)  |
| Ni(2)-Ni(3)         | 2.300(2)  | C(10)-C(11)         | 1.385(8)  |
| Ni(3)-N(3)          | 1.884(7)  | C(10)-C(15)         | 1.386(8)  |
| Ni(3)-N(3)#1        | 1.884(7)  | C(11)-C(12)         | 1.354(8)  |
| Ni(3)-N(3)#2        | 1.884(7)  | C(12)-C(13)         | 1.366(8)  |
| Ni(3)-N(3)#3        | 1.884(7)  | C(13)-C(14)         | 1.393(9)  |
| Ni(3)-Ni(3)#4       | 2.289(3)  | C(14)-C(15)         | 1.387(8)  |
| N(1)-C(1)           | 1.364(10) | P(1)-F(3)           | 1.562(10) |
| N(1)-C(4)           | 1.385(9)  | P(1)-F(2)           | 1.562(10) |
| N(2)-C(4)           | 1.338(9)  | P(1)-F(1)           | 1.617(9)  |
| N(2)-C(5)           | 1.400(9)  | P(1)-F(1)#5         | 1.617(9)  |
| N(3)-C(9)           | 1.374(9)  | P(1)-F(1)#6         | 1.617(9)  |
| N(3)-C(5)           | 1.418(9)  | P(1)-F(1)#7         | 1.617(9)  |
| N(4)-C(4)           | 1.330(10) |                     |           |
| N(1)-Ni(1)-N(1)#1   | 164.6(3)  | N(1)#2-Ni(1)-Ni(2)  | 82.30(16) |
| N(1)-Ni(1)-N(1)#2   | 88.97(4)  | N(1)#3-Ni(1)-Ni(2)  | 82.30(16) |
| N(1)#1-Ni(1)-N(1)#2 | 88.97(4)  | Cl(1)-Ni(1)-Ni(2)   | 180.0     |
| N(1)-Ni(1)-N(1)#3   | 88.97(4)  | N(2)-Ni(2)-N(2)#1   | 177.2(4)  |
| N(1)#1-Ni(1)-N(1)#3 | 88.97(4)  | N(2)-Ni(2)-N(2)#2   | 89.965(9) |
| N(1)#2-Ni(1)-N(1)#3 | 164.6(3)  | N(2)#1-Ni(2)-N(2)#2 | 89.966(9) |
| N(1)-Ni(1)-Cl(1)    | 97.70(16) | N(2)-Ni(2)-N(2)#3   | 89.967(9) |
| N(1)#1-Ni(1)-Cl(1)  | 97.70(16) | N(2)#1-Ni(2)-N(2)#3 | 89.966(9) |
| N(1)#2-Ni(1)-Cl(1)  | 97.70(16) | N(2)#2-Ni(2)-N(2)#3 | 177.2(4)  |
| N(1)#3-Ni(1)-Cl(1)  | 97.70(16) | N(2)-Ni(2)-Ni(3)    | 88.60(18) |
| N(1)-Ni(1)-Ni(2)    | 82.30(16) | N(2)#1-Ni(2)-Ni(3)  | 88.60(18) |
| N(1)#1-Ni(1)-Ni(2)  | 82.30(16) | N(2)#2-Ni(2)-Ni(3)  | 88.60(18) |

|                      |           |                    |            |
|----------------------|-----------|--------------------|------------|
| N(2)#3-Ni(2)-Ni(3)   | 88.60(18) | N(4)-C(4)-N(1)     | 124.4(7)   |
| N(2)-Ni(2)-Ni(1)     | 91.40(18) | N(2)-C(4)-N(1)     | 114.1(7)   |
| N(2)#1-Ni(2)-Ni(1)   | 91.40(18) | C(6)-C(5)-N(2)     | 125.6(7)   |
| N(2)#2-Ni(2)-Ni(1)   | 91.40(18) | C(6)-C(5)-N(3)     | 119.9(7)   |
| N(2)#3-Ni(2)-Ni(1)   | 91.40(18) | N(2)-C(5)-N(3)     | 113.8(7)   |
| Ni(3)-Ni(2)-Ni(1)    | 180.0     | C(7)-C(6)-C(5)     | 120.1(8)   |
| N(3)-Ni(3)-N(3)#1    | 177.5(3)  | C(6)-C(7)-C(8)     | 122.1(9)   |
| N(3)-Ni(3)-N(3)#2    | 89.971(8) | C(9)-C(8)-C(7)#4   | 116.7(6)   |
| N(3)#1-Ni(3)-N(3)#2  | 89.972(8) | C(9)-C(8)-C(7)     | 116.7(6)   |
| N(3)-Ni(3)-N(3)#3    | 89.973(8) | C(7)#4-C(8)-C(7)   | 126.5(12)  |
| N(3)#1-Ni(3)-N(3)#3  | 89.972(8) | C(8)-C(9)-N(3)     | 124.3(5)   |
| N(3)#2-Ni(3)-N(3)#3  | 177.5(3)  | C(8)-C(9)-N(3)#4   | 124.3(5)   |
| N(3)-Ni(3)-Ni(3)#4   | 88.73(17) | N(3)-C(9)-N(3)#4   | 111.4(11)  |
| N(3)#1-Ni(3)-Ni(3)#4 | 88.73(17) | C(11)-C(10)-C(15)  | 114.2(9)   |
| N(3)#2-Ni(3)-Ni(3)#4 | 88.73(17) | C(11)-C(10)-C(2)   | 122.4(8)   |
| N(3)#3-Ni(3)-Ni(3)#4 | 88.73(17) | C(15)-C(10)-C(2)   | 122.9(8)   |
| N(3)-Ni(3)-Ni(2)     | 91.27(17) | C(12)-C(11)-C(10)  | 125.7(11)  |
| N(3)#1-Ni(3)-Ni(2)   | 91.27(17) | C(11)-C(12)-C(13)  | 117.7(10)  |
| N(3)#2-Ni(3)-Ni(2)   | 91.27(17) | C(12)-C(13)-C(14)  | 120.9(9)   |
| N(3)#3-Ni(3)-Ni(2)   | 91.27(17) | C(15)-C(14)-C(13)  | 118.1(11)  |
| Ni(3)#4-Ni(3)-Ni(2)  | 180.0     | C(10)-C(15)-C(14)  | 123.1(10)  |
| C(1)-N(1)-C(4)       | 114.6(7)  | F(3)-P(1)-F(2)     | 180.000(3) |
| C(1)-N(1)-Ni(1)      | 122.4(5)  | F(3)-P(1)-F(1)     | 89.4(10)   |
| C(4)-N(1)-Ni(1)      | 122.9(5)  | F(2)-P(1)-F(1)     | 90.6(10)   |
| C(4)-N(2)-C(5)       | 120.0(7)  | F(3)-P(1)-F(1)#5   | 89.4(10)   |
| C(4)-N(2)-Ni(2)      | 119.2(6)  | F(2)-P(1)-F(1)#5   | 90.6(10)   |
| C(5)-N(2)-Ni(2)      | 120.2(5)  | F(1)-P(1)-F(1)#5   | 179(2)     |
| C(9)-N(3)-C(5)       | 116.2(8)  | F(3)-P(1)-F(1)#6   | 89.4(10)   |
| C(9)-N(3)-Ni(3)      | 123.2(6)  | F(2)-P(1)-F(1)#6   | 90.6(10)   |
| C(5)-N(3)-Ni(3)      | 120.2(5)  | F(1)-P(1)-F(1)#6   | 89.99(3)   |
| C(4)-N(4)-C(3)       | 118.5(7)  | F(1)#5-P(1)-F(1)#6 | 89.99(3)   |
| C(2)-C(1)-N(1)       | 126.2(8)  | F(3)-P(1)-F(1)#7   | 89.4(10)   |
| C(1)-C(2)-C(3)       | 115.7(8)  | F(2)-P(1)-F(1)#7   | 90.6(10)   |
| C(1)-C(2)-C(10)      | 126.4(8)  | F(1)-P(1)-F(1)#7   | 89.99(3)   |
| C(3)-C(2)-C(10)      | 117.8(8)  | F(1)#5-P(1)-F(1)#7 | 89.99(3)   |
| N(4)-C(3)-C(2)       | 120.5(9)  | F(1)#6-P(1)-F(1)#7 | 179(2)     |
| N(4)-C(4)-N(2)       | 121.5(7)  |                    |            |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+1/2, -y+1/2, z$     #2  $y, -x+1/2, z$     #3  $-y+1/2, x, z$   
#4  $-x+1/2, y, -z+1/2$     #5  $-x+3/2, -y+3/2, z$     #6  $y, -x+3/2, z$   
#7  $-y+3/2, x, z$



B-5 [Co<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>·4.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**6**·4.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

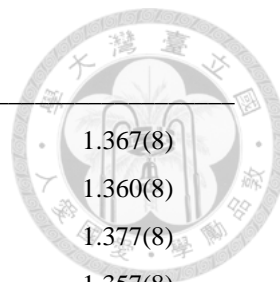
Table 1. Crystal data and structure refinement for ic15463.

|  |   |                         |
|--|---|-------------------------|
| Identification code                          | ic15463   |                         |
| Empirical formula                            | C <sub>126.5</sub> H <sub>89</sub> Cl <sub>9</sub> Co <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>26</sub> PS <sub>2</sub> |                         |
| Formula weight                               | 2854.96   |                         |
| Temperature                                  | 150(2) K  |                         |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å   |                         |
| Crystal system                               | Triclinic   |                         |
| Space group                                  | <i>P</i> -1   |                         |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 14.2977(2) Å   | <i>α</i> = 111.5279(5)° |
|  | <i>b</i> = 19.2767(2) Å   | <i>β</i> = 95.0395(6)°  |
|  | <i>c</i> = 23.8226(3) Å   | <i>γ</i> = 100.2093(6)° |
| Volume                                       | 5926.65(13) Å <sup>3</sup>  |                         |
| <i>Z</i>                                     | 2   |                         |
| Density (calculated)                         | 1.600 Mg/m <sup>3</sup>   |                         |
| Absorption coefficient                       | 1.146 mm <sup>-1</sup>  |                         |
| F(000)                                       | 2892  |                         |
| Crystal size                                 | 0.40 x 0.25 x 0.14 mm <sup>3</sup>  |                         |
| Theta range for data collection              | 1.17 to 25.00°  |                         |
| Index ranges                                 | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 28   |                         |
| Reflections collected                        | 59546   |                         |
| Independent reflections                      | 20729 [R(int) = 0.0559]   |                         |
| Completeness to theta = 25.00°               | 99.4 %  |                         |
| Absorption correction                        | Semi-empirical from equivalents   |                         |
| Max. and min. transmission                   | 0.867 and 0.697   |                         |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                         |
| Data / restraints / parameters               | 20729 / 8 / 1590  |                         |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.030   |                         |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0722, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2022   |                         |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1075, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2241   |                         |
| Largest diff. peak and hole                  | 2.650 and -1.218 e.Å <sup>-3</sup>  |                         |



Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic15463.

|              |            |             |          |
|--------------|------------|-------------|----------|
| Co(1)-N(13)  | 1.978(5)   | N(1)-C(1)   | 1.367(8) |
| Co(1)-N(19)  | 1.981(5)   | N(2)-C(12)  | 1.360(8) |
| Co(1)-N(7)   | 1.981(5)   | N(2)-C(5)   | 1.377(8) |
| Co(1)-N(1)   | 1.985(5)   | N(3)-C(16)  | 1.357(8) |
| Co(1)-N(25)  | 2.118(6)   | N(3)-C(12)  | 1.367(7) |
| Co(1)-Co(2)  | 2.3210(11) | N(4)-C(19)  | 1.362(8) |
| Co(2)-N(2)   | 1.904(5)   | N(4)-C(16)  | 1.370(8) |
| Co(2)-N(8)   | 1.907(5)   | N(5)-C(19)  | 1.354(8) |
| Co(2)-N(20)  | 1.912(5)   | N(5)-C(20)  | 1.380(8) |
| Co(2)-N(14)  | 1.917(5)   | N(6)-C(24)  | 1.344(8) |
| Co(2)-Co(3)  | 2.2751(11) | N(6)-C(20)  | 1.372(8) |
| Co(3)-N(21)  | 1.932(5)   | N(7)-C(31)  | 1.360(8) |
| Co(3)-N(15)  | 1.932(5)   | N(7)-C(35)  | 1.366(8) |
| Co(3)-N(9)   | 1.937(5)   | N(8)-C(35)  | 1.372(8) |
| Co(3)-N(3)   | 1.937(5)   | N(8)-C(42)  | 1.374(7) |
| Co(3)-Co(4)  | 2.2573(10) | N(9)-C(42)  | 1.363(7) |
| Co(4)-N(4)   | 1.934(5)   | N(9)-C(46)  | 1.367(7) |
| Co(4)-N(10)  | 1.936(5)   | N(10)-C(49) | 1.366(7) |
| Co(4)-N(16)  | 1.942(5)   | N(10)-C(46) | 1.367(7) |
| Co(4)-N(22)  | 1.944(5)   | N(11)-C(49) | 1.365(7) |
| Co(4)-Co(5)  | 2.2700(11) | N(11)-C(50) | 1.372(7) |
| Co(5)-N(17)  | 1.919(5)   | N(12)-C(54) | 1.351(8) |
| Co(5)-N(23)  | 1.921(5)   | N(12)-C(50) | 1.367(7) |
| Co(5)-N(5)   | 1.925(5)   | N(13)-C(61) | 1.362(8) |
| Co(5)-N(11)  | 1.928(5)   | N(13)-C(65) | 1.364(7) |
| Co(5)-Co(6)  | 2.2842(11) | N(14)-C(72) | 1.356(8) |
| Co(6)-N(12)  | 1.941(5)   | N(14)-C(65) | 1.376(7) |
| Co(6)-N(6)   | 1.948(5)   | N(15)-C(72) | 1.355(7) |
| Co(6)-N(24)  | 1.951(5)   | N(15)-C(76) | 1.361(7) |
| Co(6)-N(18)  | 1.967(5)   | N(16)-C(76) | 1.366(7) |
| Co(6)-N(26)  | 2.094(5)   | N(16)-C(79) | 1.370(7) |
| S(1)-C(121)  | 1.71(2)    | N(17)-C(79) | 1.357(8) |
| S(2)-C(122)  | 1.66(3)    | N(17)-C(80) | 1.377(7) |
| S(1')-C(121) | 1.64(3)    | N(18)-C(84) | 1.356(7) |
| S(2')-C(123) | 1.64(3)    | N(18)-C(80) | 1.360(8) |
| N(1)-C(5)    | 1.363(8)   | N(19)-C(91) | 1.354(8) |



|              |           |             |           |
|--------------|-----------|-------------|-----------|
| N(19)-C(95)  | 1.372(8)  | C(25)-C(30) | 1.399(10) |
| N(20)-C(102) | 1.360(8)  | C(26)-C(27) | 1.386(10) |
| N(20)-C(95)  | 1.375(8)  | C(27)-C(28) | 1.369(11) |
| N(21)-C(102) | 1.356(7)  | C(28)-C(29) | 1.401(12) |
| N(21)-C(106) | 1.372(7)  | C(29)-C(30) | 1.377(10) |
| N(22)-C(109) | 1.359(7)  | C(31)-C(32) | 1.358(9)  |
| N(22)-C(106) | 1.374(7)  | C(32)-C(33) | 1.401(9)  |
| N(23)-C(109) | 1.372(7)  | C(32)-C(36) | 1.508(9)  |
| N(23)-C(110) | 1.377(7)  | C(33)-C(34) | 1.380(9)  |
| N(24)-C(114) | 1.345(8)  | C(34)-C(35) | 1.397(9)  |
| N(24)-C(110) | 1.365(7)  | C(36)-C(41) | 1.380(10) |
| N(25)-C(121) | 1.052(9)  | C(36)-C(37) | 1.402(11) |
| N(26)-C(123) | 1.14(3)   | C(37)-C(38) | 1.381(11) |
| N(26)-C(122) | 1.13(3)   | C(38)-C(39) | 1.387(12) |
| C(1)-C(2)    | 1.372(9)  | C(39)-C(40) | 1.365(11) |
| C(2)-C(3)    | 1.402(9)  | C(40)-C(41) | 1.383(10) |
| C(2)-C(6)    | 1.493(9)  | C(42)-C(43) | 1.413(8)  |
| C(3)-C(4)    | 1.363(9)  | C(43)-C(44) | 1.367(8)  |
| C(4)-C(5)    | 1.399(9)  | C(44)-C(45) | 1.410(8)  |
| C(6)-C(11)   | 1.379(11) | C(45)-C(47) | 1.412(8)  |
| C(6)-C(7)    | 1.389(11) | C(45)-C(46) | 1.415(8)  |
| C(7)-C(8)    | 1.397(10) | C(47)-C(48) | 1.364(8)  |
| C(8)-C(9)    | 1.378(12) | C(48)-C(49) | 1.428(8)  |
| C(9)-C(10)   | 1.377(12) | C(50)-C(51) | 1.411(8)  |
| C(10)-C(11)  | 1.387(10) | C(51)-C(52) | 1.389(9)  |
| C(12)-C(13)  | 1.429(9)  | C(52)-C(53) | 1.397(9)  |
| C(13)-C(14)  | 1.365(9)  | C(53)-C(54) | 1.377(9)  |
| C(14)-C(15)  | 1.418(8)  | C(53)-C(55) | 1.485(8)  |
| C(15)-C(16)  | 1.409(9)  | C(55)-C(56) | 1.392(9)  |
| C(15)-C(17)  | 1.419(9)  | C(55)-C(60) | 1.403(9)  |
| C(17)-C(18)  | 1.361(9)  | C(56)-C(57) | 1.387(9)  |
| C(18)-C(19)  | 1.426(9)  | C(57)-C(58) | 1.381(10) |
| C(20)-C(21)  | 1.404(9)  | C(58)-C(59) | 1.381(10) |
| C(21)-C(22)  | 1.362(9)  | C(59)-C(60) | 1.376(9)  |
| C(22)-C(23)  | 1.403(9)  | C(61)-C(62) | 1.380(9)  |
| C(23)-C(24)  | 1.383(9)  | C(62)-C(63) | 1.394(9)  |
| C(23)-C(25)  | 1.472(9)  | C(62)-C(66) | 1.477(9)  |
| C(25)-C(26)  | 1.388(10) | C(63)-C(64) | 1.370(9)  |



|               |           |                 |           |
|---------------|-----------|-----------------|-----------|
| C(64)-C(65)   | 1.397(8)  | C(104)-C(105)   | 1.419(8)  |
| C(66)-C(71)   | 1.384(10) | C(105)-C(107)   | 1.402(8)  |
| C(66)-C(67)   | 1.405(10) | C(105)-C(106)   | 1.404(8)  |
| C(67)-C(68)   | 1.378(11) | C(107)-C(108)   | 1.371(9)  |
| C(68)-C(69)   | 1.373(14) | C(108)-C(109)   | 1.420(8)  |
| C(69)-C(70)   | 1.374(13) | C(110)-C(111)   | 1.409(8)  |
| C(70)-C(71)   | 1.402(11) | C(111)-C(112)   | 1.369(9)  |
| C(72)-C(73)   | 1.418(9)  | C(112)-C(113)   | 1.403(9)  |
| C(73)-C(74)   | 1.364(8)  | C(113)-C(114)   | 1.377(9)  |
| C(74)-C(75)   | 1.420(8)  | C(113)-C(115)   | 1.481(8)  |
| C(75)-C(77)   | 1.412(8)  | C(115)-C(116)   | 1.402(9)  |
| C(75)-C(76)   | 1.414(9)  | C(115)-C(120)   | 1.403(9)  |
| C(77)-C(78)   | 1.357(8)  | C(116)-C(117)   | 1.386(9)  |
| C(78)-C(79)   | 1.421(9)  | C(117)-C(118)   | 1.374(10) |
| C(80)-C(81)   | 1.408(9)  | C(118)-C(119)   | 1.376(10) |
| C(81)-C(82)   | 1.374(8)  | C(119)-C(120)   | 1.382(9)  |
| C(82)-C(83)   | 1.404(9)  | P(1)-F(6)       | 1.587(4)  |
| C(83)-C(84)   | 1.376(9)  | P(1)-F(1)       | 1.590(5)  |
| C(83)-C(85)   | 1.481(8)  | P(1)-F(4)       | 1.590(4)  |
| C(85)-C(86)   | 1.396(9)  | P(1)-F(3)       | 1.599(4)  |
| C(85)-C(90)   | 1.396(9)  | P(1)-F(2)       | 1.606(5)  |
| C(86)-C(87)   | 1.380(10) | P(1)-F(5)       | 1.609(5)  |
| C(87)-C(88)   | 1.363(12) | C(124)-Cl(2)    | 1.745(10) |
| C(88)-C(89)   | 1.389(12) | C(124)-Cl(1)    | 1.769(9)  |
| C(89)-C(90)   | 1.390(9)  | Cl(3)-C(125)    | 1.613(14) |
| C(91)-C(92)   | 1.381(9)  | Cl(3)-C(126)    | 1.845(17) |
| C(92)-C(93)   | 1.401(9)  | C(125)-Cl(4)    | 1.561(13) |
| C(92)-C(96)   | 1.489(9)  | C(126)-Cl(4')   | 1.781(17) |
| C(93)-C(94)   | 1.368(9)  | C(127)-Cl(6)    | 1.741(10) |
| C(94)-C(95)   | 1.402(9)  | C(127)-Cl(5)    | 1.753(10) |
| C(96)-C(101)  | 1.381(10) | C(128)-Cl(8)    | 1.643(14) |
| C(96)-C(97)   | 1.388(10) | C(128)-Cl(7)    | 1.707(14) |
| C(97)-C(98)   | 1.394(10) | C(129)-Cl(8')   | 1.775(17) |
| C(98)-C(99)   | 1.362(12) | C(129)-Cl(7')   | 1.877(18) |
| C(99)-C(100)  | 1.381(12) | C(130)-Cl(9)    | 1.60(2)   |
| C(100)-C(101) | 1.389(10) | C(130)-C(130)#1 | 1.60(5)   |
| C(102)-C(103) | 1.443(8)  | C(130)-Cl(9)#1  | 1.63(3)   |
| C(103)-C(104) | 1.352(9)  | Cl(9)-C(130)#1  | 1.63(3)   |





|                   |            |                   |           |
|-------------------|------------|-------------------|-----------|
| N(13)-Co(1)-N(19) | 90.3(2)    | N(15)-Co(3)-Co(4) | 89.46(14) |
| N(13)-Co(1)-N(7)  | 87.8(2)    | N(9)-Co(3)-Co(4)  | 90.39(14) |
| N(19)-Co(1)-N(7)  | 171.6(2)   | N(3)-Co(3)-Co(4)  | 91.04(14) |
| N(13)-Co(1)-N(1)  | 171.6(2)   | N(21)-Co(3)-Co(2) | 90.59(14) |
| N(19)-Co(1)-N(1)  | 89.7(2)    | N(15)-Co(3)-Co(2) | 90.56(14) |
| N(7)-Co(1)-N(1)   | 91.0(2)    | N(9)-Co(3)-Co(2)  | 89.30(14) |
| N(13)-Co(1)-N(25) | 94.43(19)  | N(3)-Co(3)-Co(2)  | 88.93(14) |
| N(19)-Co(1)-N(25) | 93.8(2)    | Co(4)-Co(3)-Co(2) | 179.69(5) |
| N(7)-Co(1)-N(25)  | 94.6(2)    | N(4)-Co(4)-N(10)  | 90.5(2)   |
| N(1)-Co(1)-N(25)  | 93.96(19)  | N(4)-Co(4)-N(16)  | 179.8(2)  |
| N(13)-Co(1)-Co(2) | 86.16(14)  | N(10)-Co(4)-N(16) | 89.3(2)   |
| N(19)-Co(1)-Co(2) | 85.67(14)  | N(4)-Co(4)-N(22)  | 90.7(2)   |
| N(7)-Co(1)-Co(2)  | 86.01(15)  | N(10)-Co(4)-N(22) | 178.4(2)  |
| N(1)-Co(1)-Co(2)  | 85.45(14)  | N(16)-Co(4)-N(22) | 89.5(2)   |
| N(25)-Co(1)-Co(2) | 179.20(14) | N(4)-Co(4)-Co(3)  | 89.20(15) |
| N(2)-Co(2)-N(8)   | 89.4(2)    | N(10)-Co(4)-Co(3) | 90.00(14) |
| N(2)-Co(2)-N(20)  | 90.3(2)    | N(16)-Co(4)-Co(3) | 90.77(14) |
| N(8)-Co(2)-N(20)  | 178.0(2)   | N(22)-Co(4)-Co(3) | 90.97(14) |
| N(2)-Co(2)-N(14)  | 178.1(2)   | N(4)-Co(4)-Co(5)  | 91.22(15) |
| N(8)-Co(2)-N(14)  | 89.9(2)    | N(10)-Co(4)-Co(5) | 90.11(14) |
| N(20)-Co(2)-N(14) | 90.3(2)    | N(16)-Co(4)-Co(5) | 88.81(14) |
| N(2)-Co(2)-Co(3)  | 90.04(15)  | N(22)-Co(4)-Co(5) | 88.92(14) |
| N(8)-Co(2)-Co(3)  | 89.68(14)  | Co(3)-Co(4)-Co(5) | 179.57(5) |
| N(20)-Co(2)-Co(3) | 88.29(15)  | N(17)-Co(5)-N(23) | 89.5(2)   |
| N(14)-Co(2)-Co(3) | 88.19(15)  | N(17)-Co(5)-N(5)  | 178.1(2)  |
| N(2)-Co(2)-Co(1)  | 91.18(15)  | N(23)-Co(5)-N(5)  | 90.4(2)   |
| N(8)-Co(2)-Co(1)  | 90.88(14)  | N(17)-Co(5)-N(11) | 89.3(2)   |
| N(20)-Co(2)-Co(1) | 91.15(15)  | N(23)-Co(5)-N(11) | 178.5(2)  |
| N(14)-Co(2)-Co(1) | 90.59(15)  | N(5)-Co(5)-N(11)  | 90.7(2)   |
| Co(3)-Co(2)-Co(1) | 178.66(5)  | N(17)-Co(5)-Co(4) | 90.34(14) |
| N(21)-Co(3)-N(15) | 90.1(2)    | N(23)-Co(5)-Co(4) | 90.17(14) |
| N(21)-Co(3)-N(9)  | 179.8(2)   | N(5)-Co(5)-Co(4)  | 87.71(15) |
| N(15)-Co(3)-N(9)  | 89.7(2)    | N(11)-Co(5)-Co(4) | 89.02(14) |
| N(21)-Co(3)-N(3)  | 90.8(2)    | N(17)-Co(5)-Co(6) | 91.62(14) |
| N(15)-Co(3)-N(3)  | 178.9(2)   | N(23)-Co(5)-Co(6) | 90.32(14) |
| N(9)-Co(3)-N(3)   | 89.3(2)    | N(5)-Co(5)-Co(6)  | 90.32(15) |
| N(21)-Co(3)-Co(4) | 89.71(14)  | N(11)-Co(5)-Co(6) | 90.53(14) |



|                   |            |                    |          |
|-------------------|------------|--------------------|----------|
| Co(4)-Co(5)-Co(6) | 177.98(5)  | C(35)-N(8)-Co(2)   | 118.7(4) |
| N(12)-Co(6)-N(6)  | 88.8(2)    | C(42)-N(8)-Co(2)   | 118.7(4) |
| N(12)-Co(6)-N(24) | 172.8(2)   | C(42)-N(9)-C(46)   | 120.0(5) |
| N(6)-Co(6)-N(24)  | 90.8(2)    | C(42)-N(9)-Co(3)   | 120.4(4) |
| N(12)-Co(6)-N(18) | 88.8(2)    | C(46)-N(9)-Co(3)   | 119.2(4) |
| N(6)-Co(6)-N(18)  | 171.8(2)   | C(49)-N(10)-C(46)  | 119.8(5) |
| N(24)-Co(6)-N(18) | 90.6(2)    | C(49)-N(10)-Co(4)  | 120.2(4) |
| N(12)-Co(6)-N(26) | 94.75(19)  | C(46)-N(10)-Co(4)  | 119.9(4) |
| N(6)-Co(6)-N(26)  | 93.6(2)    | C(49)-N(11)-C(50)  | 123.0(5) |
| N(24)-Co(6)-N(26) | 92.5(2)    | C(49)-N(11)-Co(5)  | 119.8(4) |
| N(18)-Co(6)-N(26) | 94.3(2)    | C(50)-N(11)-Co(5)  | 117.1(4) |
| N(12)-Co(6)-Co(5) | 86.40(14)  | C(54)-N(12)-C(50)  | 118.9(5) |
| N(6)-Co(6)-Co(5)  | 86.65(14)  | C(54)-N(12)-Co(6)  | 118.7(4) |
| N(24)-Co(6)-Co(5) | 86.39(14)  | C(50)-N(12)-Co(6)  | 122.4(4) |
| N(18)-Co(6)-Co(5) | 85.41(14)  | C(61)-N(13)-C(65)  | 118.0(5) |
| N(26)-Co(6)-Co(5) | 178.82(14) | C(61)-N(13)-Co(1)  | 120.3(4) |
| C(5)-N(1)-C(1)    | 117.6(5)   | C(65)-N(13)-Co(1)  | 121.6(4) |
| C(5)-N(1)-Co(1)   | 122.0(4)   | C(72)-N(14)-C(65)  | 122.4(5) |
| C(1)-N(1)-Co(1)   | 120.3(4)   | C(72)-N(14)-Co(2)  | 120.0(4) |
| C(12)-N(2)-C(5)   | 123.4(5)   | C(65)-N(14)-Co(2)  | 117.5(4) |
| C(12)-N(2)-Co(2)  | 118.8(4)   | C(72)-N(15)-C(76)  | 120.0(5) |
| C(5)-N(2)-Co(2)   | 117.6(4)   | C(72)-N(15)-Co(3)  | 119.0(4) |
| C(16)-N(3)-C(12)  | 120.3(5)   | C(76)-N(15)-Co(3)  | 120.9(4) |
| C(16)-N(3)-Co(3)  | 119.3(4)   | C(76)-N(16)-C(79)  | 120.1(5) |
| C(12)-N(3)-Co(3)  | 120.2(4)   | C(76)-N(16)-Co(4)  | 118.9(4) |
| C(19)-N(4)-C(16)  | 120.0(5)   | C(79)-N(16)-Co(4)  | 120.6(4) |
| C(19)-N(4)-Co(4)  | 118.9(4)   | C(79)-N(17)-C(80)  | 124.3(5) |
| C(16)-N(4)-Co(4)  | 121.1(4)   | C(79)-N(17)-Co(5)  | 118.2(4) |
| C(19)-N(5)-C(20)  | 122.3(5)   | C(80)-N(17)-Co(5)  | 117.4(4) |
| C(19)-N(5)-Co(5)  | 121.2(4)   | C(84)-N(18)-C(80)  | 118.1(5) |
| C(20)-N(5)-Co(5)  | 115.9(4)   | C(84)-N(18)-Co(6)  | 119.4(4) |
| C(24)-N(6)-C(20)  | 118.4(5)   | C(80)-N(18)-Co(6)  | 122.5(4) |
| C(24)-N(6)-Co(6)  | 120.2(4)   | C(91)-N(19)-C(95)  | 117.4(5) |
| C(20)-N(6)-Co(6)  | 121.1(4)   | C(91)-N(19)-Co(1)  | 120.3(4) |
| C(31)-N(7)-C(35)  | 117.7(5)   | C(95)-N(19)-Co(1)  | 122.1(4) |
| C(31)-N(7)-Co(1)  | 120.0(4)   | C(102)-N(20)-C(95) | 122.4(5) |
| C(35)-N(7)-Co(1)  | 122.3(4)   | C(102)-N(20)-Co(2) | 120.1(4) |
| C(35)-N(8)-C(42)  | 122.6(5)   | C(95)-N(20)-Co(2)  | 117.2(4) |



|                     |           |                   |          |
|---------------------|-----------|-------------------|----------|
| C(102)-N(21)-C(106) | 119.9(5)  | C(16)-C(15)-C(14) | 117.5(6) |
| C(102)-N(21)-Co(3)  | 119.0(4)  | C(16)-C(15)-C(17) | 117.6(6) |
| C(106)-N(21)-Co(3)  | 121.1(4)  | C(14)-C(15)-C(17) | 124.9(6) |
| C(109)-N(22)-C(106) | 119.6(5)  | N(3)-C(16)-N(4)   | 116.0(5) |
| C(109)-N(22)-Co(4)  | 120.9(4)  | N(3)-C(16)-C(15)  | 122.1(5) |
| C(106)-N(22)-Co(4)  | 118.9(4)  | N(4)-C(16)-C(15)  | 121.9(5) |
| C(109)-N(23)-C(110) | 124.0(5)  | C(18)-C(17)-C(15) | 120.2(6) |
| C(109)-N(23)-Co(5)  | 117.9(4)  | C(17)-C(18)-C(19) | 120.3(6) |
| C(110)-N(23)-Co(5)  | 118.1(4)  | N(5)-C(19)-N(4)   | 115.5(5) |
| C(114)-N(24)-C(110) | 119.0(5)  | N(5)-C(19)-C(18)  | 124.5(5) |
| C(114)-N(24)-Co(6)  | 119.9(4)  | N(4)-C(19)-C(18)  | 119.9(5) |
| C(110)-N(24)-Co(6)  | 121.0(4)  | N(6)-C(20)-N(5)   | 115.2(5) |
| C(121)-N(25)-Co(1)  | 168.3(6)  | N(6)-C(20)-C(21)  | 119.3(5) |
| C(123)-N(26)-C(122) | 30.3(11)  | N(5)-C(20)-C(21)  | 125.2(5) |
| C(123)-N(26)-Co(6)  | 159.3(12) | C(22)-C(21)-C(20) | 120.9(6) |
| C(122)-N(26)-Co(6)  | 165.8(11) | C(21)-C(22)-C(23) | 120.5(6) |
| N(1)-C(1)-C(2)      | 124.8(6)  | C(24)-C(23)-C(22) | 115.9(6) |
| C(1)-C(2)-C(3)      | 116.6(6)  | C(24)-C(23)-C(25) | 120.4(6) |
| C(1)-C(2)-C(6)      | 122.7(6)  | C(22)-C(23)-C(25) | 123.7(6) |
| C(3)-C(2)-C(6)      | 120.6(6)  | N(6)-C(24)-C(23)  | 125.1(6) |
| C(4)-C(3)-C(2)      | 119.9(6)  | C(26)-C(25)-C(30) | 118.5(6) |
| C(3)-C(4)-C(5)      | 121.0(6)  | C(26)-C(25)-C(23) | 121.0(6) |
| N(1)-C(5)-N(2)      | 115.1(5)  | C(30)-C(25)-C(23) | 120.4(6) |
| N(1)-C(5)-C(4)      | 120.1(5)  | C(27)-C(26)-C(25) | 120.3(7) |
| N(2)-C(5)-C(4)      | 124.6(6)  | C(28)-C(27)-C(26) | 120.4(7) |
| C(11)-C(6)-C(7)     | 118.3(7)  | C(27)-C(28)-C(29) | 120.5(7) |
| C(11)-C(6)-C(2)     | 120.5(7)  | C(30)-C(29)-C(28) | 118.6(8) |
| C(7)-C(6)-C(2)      | 121.1(7)  | C(29)-C(30)-C(25) | 121.5(8) |
| C(6)-C(7)-C(8)      | 121.2(8)  | C(32)-C(31)-N(7)  | 125.5(6) |
| C(9)-C(8)-C(7)      | 119.3(8)  | C(31)-C(32)-C(33) | 116.6(6) |
| C(10)-C(9)-C(8)     | 120.0(7)  | C(31)-C(32)-C(36) | 121.0(6) |
| C(9)-C(10)-C(11)    | 120.2(8)  | C(33)-C(32)-C(36) | 122.4(6) |
| C(6)-C(11)-C(10)    | 121.0(8)  | C(34)-C(33)-C(32) | 119.5(6) |
| N(2)-C(12)-N(3)     | 115.7(5)  | C(33)-C(34)-C(35) | 120.7(6) |
| N(2)-C(12)-C(13)    | 124.5(5)  | N(7)-C(35)-N(8)   | 114.6(5) |
| N(3)-C(12)-C(13)    | 119.5(6)  | N(7)-C(35)-C(34)  | 119.6(5) |
| C(14)-C(13)-C(12)   | 120.1(6)  | N(8)-C(35)-C(34)  | 125.5(6) |
| C(13)-C(14)-C(15)   | 120.4(6)  | C(41)-C(36)-C(37) | 118.9(7) |



|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(41)-C(36)-C(32) | 120.2(6) | C(60)-C(59)-C(58) | 120.1(7) |
| C(37)-C(36)-C(32) | 120.9(7) | C(59)-C(60)-C(55) | 121.0(7) |
| C(38)-C(37)-C(36) | 120.0(8) | N(13)-C(61)-C(62) | 124.1(6) |
| C(37)-C(38)-C(39) | 120.3(8) | C(61)-C(62)-C(63) | 117.1(6) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 119.5(7) | C(61)-C(62)-C(66) | 120.1(6) |
| C(39)-C(40)-C(41) | 121.0(8) | C(63)-C(62)-C(66) | 122.6(6) |
| C(36)-C(41)-C(40) | 120.3(7) | C(64)-C(63)-C(62) | 119.6(6) |
| N(9)-C(42)-N(8)   | 115.1(5) | C(63)-C(64)-C(65) | 120.9(6) |
| N(9)-C(42)-C(43)  | 120.5(5) | N(13)-C(65)-N(14) | 115.5(5) |
| N(8)-C(42)-C(43)  | 124.2(5) | N(13)-C(65)-C(64) | 119.9(5) |
| C(44)-C(43)-C(42) | 119.9(6) | N(14)-C(65)-C(64) | 124.2(5) |
| C(43)-C(44)-C(45) | 120.3(6) | C(71)-C(66)-C(67) | 118.4(7) |
| C(44)-C(45)-C(47) | 124.8(6) | C(71)-C(66)-C(62) | 120.0(7) |
| C(44)-C(45)-C(46) | 118.0(5) | C(67)-C(66)-C(62) | 121.5(7) |
| C(47)-C(45)-C(46) | 117.3(5) | C(68)-C(67)-C(66) | 120.2(8) |
| N(9)-C(46)-N(10)  | 116.6(5) | C(69)-C(68)-C(67) | 120.6(9) |
| N(9)-C(46)-C(45)  | 121.3(5) | C(68)-C(69)-C(70) | 120.6(8) |
| N(10)-C(46)-C(45) | 122.1(5) | C(69)-C(70)-C(71) | 119.1(9) |
| C(48)-C(47)-C(45) | 121.0(5) | C(66)-C(71)-C(70) | 121.0(8) |
| C(47)-C(48)-C(49) | 119.7(5) | N(15)-C(72)-N(14) | 116.1(5) |
| N(11)-C(49)-N(10) | 115.1(5) | N(15)-C(72)-C(73) | 120.2(5) |
| N(11)-C(49)-C(48) | 124.7(5) | N(14)-C(72)-C(73) | 123.6(5) |
| N(10)-C(49)-C(48) | 120.1(5) | C(74)-C(73)-C(72) | 120.3(6) |
| N(12)-C(50)-N(11) | 114.4(5) | C(73)-C(74)-C(75) | 120.1(6) |
| N(12)-C(50)-C(51) | 119.0(5) | C(77)-C(75)-C(76) | 118.3(6) |
| N(11)-C(50)-C(51) | 126.4(5) | C(77)-C(75)-C(74) | 124.6(6) |
| C(52)-C(51)-C(50) | 120.4(6) | C(76)-C(75)-C(74) | 117.1(5) |
| C(51)-C(52)-C(53) | 120.3(6) | N(15)-C(76)-N(16) | 116.4(5) |
| C(54)-C(53)-C(52) | 116.1(6) | N(15)-C(76)-C(75) | 122.2(5) |
| C(54)-C(53)-C(55) | 118.3(5) | N(16)-C(76)-C(75) | 121.4(5) |
| C(52)-C(53)-C(55) | 125.6(6) | C(78)-C(77)-C(75) | 119.6(6) |
| N(12)-C(54)-C(53) | 125.2(6) | C(77)-C(78)-C(79) | 121.3(6) |
| C(56)-C(55)-C(60) | 118.0(6) | N(17)-C(79)-N(16) | 115.5(5) |
| C(56)-C(55)-C(53) | 121.4(6) | N(17)-C(79)-C(78) | 125.2(5) |
| C(60)-C(55)-C(53) | 120.5(6) | N(16)-C(79)-C(78) | 119.3(5) |
| C(57)-C(56)-C(55) | 120.9(6) | N(18)-C(80)-N(17) | 114.5(5) |
| C(58)-C(57)-C(56) | 119.9(6) | N(18)-C(80)-C(81) | 120.3(5) |
| C(59)-C(58)-C(57) | 120.0(6) | N(17)-C(80)-C(81) | 125.0(6) |



|                      |          |                      |           |
|----------------------|----------|----------------------|-----------|
| C(82)-C(81)-C(80)    | 119.5(6) | C(106)-C(105)-C(104) | 117.8(5)  |
| C(81)-C(82)-C(83)    | 120.8(6) | N(21)-C(106)-N(22)   | 116.0(5)  |
| C(84)-C(83)-C(82)    | 115.9(5) | N(21)-C(106)-C(105)  | 121.9(5)  |
| C(84)-C(83)-C(85)    | 120.5(6) | N(22)-C(106)-C(105)  | 122.1(5)  |
| C(82)-C(83)-C(85)    | 123.5(6) | C(108)-C(107)-C(105) | 120.4(6)  |
| N(18)-C(84)-C(83)    | 125.0(6) | C(107)-C(108)-C(109) | 120.1(5)  |
| C(86)-C(85)-C(90)    | 118.4(6) | N(22)-C(109)-N(23)   | 115.0(5)  |
| C(86)-C(85)-C(83)    | 119.9(6) | N(22)-C(109)-C(108)  | 120.0(5)  |
| C(90)-C(85)-C(83)    | 121.6(6) | N(23)-C(109)-C(108)  | 124.9(5)  |
| C(87)-C(86)-C(85)    | 120.8(7) | N(24)-C(110)-N(23)   | 114.7(5)  |
| C(88)-C(87)-C(86)    | 120.2(8) | N(24)-C(110)-C(111)  | 118.3(5)  |
| C(87)-C(88)-C(89)    | 120.8(7) | N(23)-C(110)-C(111)  | 126.8(5)  |
| C(88)-C(89)-C(90)    | 119.2(7) | C(112)-C(111)-C(110) | 121.1(6)  |
| C(89)-C(90)-C(85)    | 120.6(7) | C(111)-C(112)-C(113) | 120.4(6)  |
| N(19)-C(91)-C(92)    | 125.3(6) | C(114)-C(113)-C(112) | 115.6(6)  |
| C(91)-C(92)-C(93)    | 116.3(6) | C(114)-C(113)-C(115) | 120.3(5)  |
| C(91)-C(92)-C(96)    | 120.4(6) | C(112)-C(113)-C(115) | 124.1(6)  |
| C(93)-C(92)-C(96)    | 123.2(6) | N(24)-C(114)-C(113)  | 125.2(6)  |
| C(94)-C(93)-C(92)    | 119.9(6) | C(116)-C(115)-C(120) | 117.4(6)  |
| C(93)-C(94)-C(95)    | 120.8(6) | C(116)-C(115)-C(113) | 120.6(6)  |
| N(19)-C(95)-N(20)    | 115.0(5) | C(120)-C(115)-C(113) | 121.9(6)  |
| N(19)-C(95)-C(94)    | 120.1(6) | C(117)-C(116)-C(115) | 121.3(6)  |
| N(20)-C(95)-C(94)    | 124.7(5) | C(118)-C(117)-C(116) | 119.9(7)  |
| C(101)-C(96)-C(97)   | 119.1(6) | C(117)-C(118)-C(119) | 120.0(6)  |
| C(101)-C(96)-C(92)   | 120.1(6) | C(118)-C(119)-C(120) | 120.7(6)  |
| C(97)-C(96)-C(92)    | 120.7(6) | C(119)-C(120)-C(115) | 120.6(6)  |
| C(96)-C(97)-C(98)    | 119.9(7) | N(25)-C(121)-S(1')   | 173.2(10) |
| C(99)-C(98)-C(97)    | 120.7(7) | N(25)-C(121)-S(1)    | 169.9(10) |
| C(98)-C(99)-C(100)   | 119.5(8) | S(1')-C(121)-S(1)    | 16.7(11)  |
| C(99)-C(100)-C(101)  | 120.4(8) | N(26)-C(122)-S(2)    | 173(2)    |
| C(96)-C(101)-C(100)  | 120.2(7) | N(26)-C(123)-S(2')   | 177(3)    |
| N(21)-C(102)-N(20)   | 116.0(5) | F(6)-P(1)-F(1)       | 90.7(3)   |
| N(21)-C(102)-C(103)  | 120.1(5) | F(6)-P(1)-F(4)       | 90.0(2)   |
| N(20)-C(102)-C(103)  | 123.9(5) | F(1)-P(1)-F(4)       | 179.3(3)  |
| C(104)-C(103)-C(102) | 119.6(6) | F(6)-P(1)-F(3)       | 179.1(3)  |
| C(103)-C(104)-C(105) | 120.7(6) | F(1)-P(1)-F(3)       | 90.1(3)   |
| C(107)-C(105)-C(106) | 117.7(5) | F(4)-P(1)-F(3)       | 89.3(2)   |
| C(107)-C(105)-C(104) | 124.6(6) | F(6)-P(1)-F(2)       | 89.6(2)   |



|                     |          |                         |           |
|---------------------|----------|-------------------------|-----------|
| F(1)-P(1)-F(2)      | 90.3(3)  | Cl(4)-C(125)-Cl(3)      | 123.2(11) |
| F(4)-P(1)-F(2)      | 89.7(3)  | Cl(4')-C(126)-Cl(3)     | 115.9(12) |
| F(3)-P(1)-F(2)      | 89.8(2)  | Cl(6)-C(127)-Cl(5)      | 113.6(5)  |
| F(6)-P(1)-F(5)      | 90.6(2)  | Cl(8)-C(128)-Cl(7)      | 117.9(10) |
| F(1)-P(1)-F(5)      | 90.2(3)  | Cl(8')-C(129)-Cl(7')    | 116.6(13) |
| F(4)-P(1)-F(5)      | 89.8(3)  | Cl(9)-C(130)-C(130)#1   | 61.1(15)  |
| F(3)-P(1)-F(5)      | 90.0(2)  | Cl(9)-C(130)-Cl(9)#1    | 120.4(15) |
| F(2)-P(1)-F(5)      | 179.5(3) | C(130)#1-C(130)-Cl(9)#1 | 59.3(15)  |
| Cl(2)-C(124)-Cl(1)  | 112.9(5) | C(130)-Cl(9)-C(130)#1   | 59.6(15)  |
| C(125)-Cl(3)-C(126) | 32.8(9)  |                         |           |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+2,-z+2

## B-6 [Co<sub>6</sub>(bphpyany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (7)

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic15970.

|  |  |                        |
|--|--|------------------------|
| Identification code                          | ic15970  |                        |
| Empirical formula                            | C <sub>122</sub> H <sub>80</sub> Co <sub>6</sub> F <sub>12</sub> N <sub>26</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |                        |
| Formula weight                               | 2616.58  |                        |
| Temperature                                  | 150(2) K   |                        |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å  |                        |
| Crystal system                               | Triclinic  |                        |
| Space group                                  | <i>P</i> -1  |                        |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 13.7332(9) Å  | <i>α</i> = 117.322(3)° |
|  | <i>b</i> = 23.4829(16) Å   | <i>β</i> = 96.118(3)°  |
|  | <i>c</i> = 24.2210(16) Å   | <i>γ</i> = 90.983(3)°  |
| Volume                                       | 6880.9(8) Å <sup>3</sup>   |                        |
| <i>Z</i>                                     | 2  |                        |
| Density (calculated)                         | 1.581 Mg/m <sup>3</sup>  |                        |
| Absorption coefficient                       | 1.340 mm <sup>-1</sup>   |                        |
| F(000)                                       | 3286   |                        |
| Crystal size                                 |  |                        |
| Theta range for data collection              | 1.00 to 25.00°   |                        |
| Index ranges                                 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28  |                        |
| Reflections collected                        | 65425  |                        |
| Independent reflections                      | 24060 [R(int) = 0.1564]  |                        |
| Completeness to theta = 25.00°               | 99.3 %   |                        |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |                        |
| Data / restraints / parameters               | 24060 / 0 / 816  |                        |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.198  |                        |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1437, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3613  |                        |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.2992, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.4487  |                        |
| Largest diff. peak and hole                  | 3.317 and -2.202 e.Å <sup>-3</sup>   |                        |



Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic15970.

|             |           |              |           |
|-------------|-----------|--------------|-----------|
| Co(1)-N(1)  | 1.973(12) | N(2)-C(5)    | 1.390(17) |
| Co(1)-N(7)  | 1.986(11) | N(3)-C(12)   | 1.340(17) |
| Co(1)-N(19) | 1.973(12) | N(3)-C(16)   | 1.354(17) |
| Co(1)-N(13) | 1.990(11) | N(4)-C(19)   | 1.356(18) |
| Co(1)-N(25) | 2.077(13) | N(4)-C(16)   | 1.362(17) |
| Co(1)-Co(2) | 2.291(3)  | N(5)-C(20)   | 1.356(17) |
| Co(2)-N(20) | 1.894(11) | N(5)-C(19)   | 1.353(18) |
| Co(2)-N(14) | 1.902(12) | N(6)-C(24)   | 1.347(17) |
| Co(2)-N(2)  | 1.912(12) | N(6)-C(20)   | 1.418(18) |
| Co(2)-N(8)  | 1.901(12) | N(7)-C(31)   | 1.353(17) |
| Co(2)-Co(3) | 2.246(3)  | N(7)-C(35)   | 1.339(17) |
| Co(3)-N(3)  | 1.935(11) | N(8)-C(35)   | 1.401(18) |
| Co(3)-N(21) | 1.941(11) | N(8)-C(42)   | 1.382(17) |
| Co(3)-N(15) | 1.947(11) | N(9)-C(42)   | 1.354(17) |
| Co(3)-N(9)  | 1.948(11) | N(9)-C(46)   | 1.395(17) |
| Co(3)-Co(4) | 2.243(3)  | N(10)-C(46)  | 1.333(17) |
| Co(4)-N(22) | 1.919(12) | N(10)-C(49)  | 1.371(17) |
| Co(4)-N(16) | 1.944(12) | N(11)-C(49)  | 1.348(17) |
| Co(4)-N(10) | 1.946(11) | N(11)-C(50)  | 1.395(18) |
| Co(4)-N(4)  | 1.945(12) | N(12)-C(50)  | 1.347(18) |
| Co(4)-Co(5) | 2.256(3)  | N(12)-C(54)  | 1.407(19) |
| Co(5)-N(17) | 1.903(12) | N(13)-C(61)  | 1.354(17) |
| Co(5)-N(23) | 1.903(12) | N(13)-C(65)  | 1.372(17) |
| Co(5)-N(11) | 1.925(12) | N(14)-C(72)  | 1.372(17) |
| Co(5)-N(5)  | 1.939(11) | N(14)-C(65)  | 1.395(17) |
| Co(5)-Co(6) | 2.314(3)  | N(15)-C(76)  | 1.349(17) |
| Co(6)-N(24) | 1.981(12) | N(15)-C(72)  | 1.371(17) |
| Co(6)-N(6)  | 1.987(12) | N(16)-C(79)  | 1.353(18) |
| Co(6)-N(12) | 1.990(13) | N(16)-C(76)  | 1.368(17) |
| Co(6)-N(18) | 1.997(12) | N(17)-C(80)  | 1.369(17) |
| Co(6)-N(26) | 2.069(13) | N(17)-C(79)  | 1.414(18) |
| S(1)-C(121) | 1.691(18) | N(18)-C(84)  | 1.358(18) |
| S(2)-C(122) | 1.648(17) | N(18)-C(80)  | 1.385(17) |
| N(1)-C(5)   | 1.359(17) | N(19)-C(91)  | 1.342(17) |
| N(1)-C(1)   | 1.374(17) | N(19)-C(95)  | 1.376(17) |
| N(2)-C(12)  | 1.356(16) | N(20)-C(102) | 1.360(17) |



|              |           |             |           |
|--------------|-----------|-------------|-----------|
| N(20)-C(95)  | 1.380(17) | C(17)-H(17) | 0.9300    |
| N(21)-C(106) | 1.342(17) | C(18)-C(19) | 1.44(2)   |
| N(21)-C(102) | 1.396(17) | C(18)-H(18) | 0.9300    |
| N(22)-C(109) | 1.354(18) | C(20)-C(21) | 1.408(19) |
| N(22)-C(106) | 1.380(17) | C(21)-C(22) | 1.361(19) |
| N(23)-C(109) | 1.366(17) | C(21)-H(21) | 0.9300    |
| N(23)-C(110) | 1.398(18) | C(22)-C(23) | 1.35(2)   |
| N(24)-C(114) | 1.337(18) | C(22)-H(22) | 0.9300    |
| N(24)-C(110) | 1.364(18) | C(23)-C(24) | 1.350(19) |
| N(25)-C(121) | 1.021(18) | C(23)-C(25) | 1.51(2)   |
| N(26)-C(122) | 1.111(18) | C(24)-H(24) | 0.9300    |
| C(1)-C(2)    | 1.372(19) | C(25)-C(26) | 1.37(2)   |
| C(1)-H(1)    | 0.9300    | C(25)-C(30) | 1.39(2)   |
| C(2)-C(3)    | 1.393(19) | C(26)-C(27) | 1.37(2)   |
| C(2)-C(6)    | 1.53(2)   | C(26)-H(26) | 0.9300    |
| C(3)-C(4)    | 1.379(19) | C(27)-C(28) | 1.38(2)   |
| C(3)-H(3)    | 0.9300    | C(27)-H(27) | 0.9300    |
| C(4)-C(5)    | 1.379(19) | C(28)-C(29) | 1.37(2)   |
| C(4)-H(4)    | 0.9300    | C(28)-H(28) | 0.9300    |
| C(6)-C(11)   | 1.37(2)   | C(29)-C(30) | 1.41(2)   |
| C(6)-C(7)    | 1.41(2)   | C(29)-H(29) | 0.9300    |
| C(7)-C(8)    | 1.38(2)   | C(30)-H(30) | 0.9300    |
| C(7)-H(7)    | 0.9300    | C(31)-C(32) | 1.386(19) |
| C(8)-C(9)    | 1.34(2)   | C(31)-H(31) | 0.9300    |
| C(8)-H(8)    | 0.9300    | C(32)-C(33) | 1.42(2)   |
| C(9)-C(10)   | 1.43(2)   | C(32)-C(36) | 1.51(2)   |
| C(9)-H(9)    | 0.9300    | C(33)-C(34) | 1.42(2)   |
| C(10)-C(11)  | 1.37(2)   | C(33)-H(33) | 0.9300    |
| C(10)-H(10)  | 0.9300    | C(34)-C(35) | 1.37(2)   |
| C(11)-H(11)  | 0.9300    | C(34)-H(34) | 0.9300    |
| C(12)-C(13)  | 1.433(19) | C(36)-C(41) | 1.36(2)   |
| C(13)-C(14)  | 1.354(19) | C(36)-C(37) | 1.44(2)   |
| C(13)-H(13)  | 0.9300    | C(37)-C(38) | 1.38(2)   |
| C(14)-C(15)  | 1.41(2)   | C(37)-H(37) | 0.9300    |
| C(14)-H(14)  | 0.9300    | C(38)-C(39) | 1.40(2)   |
| C(15)-C(16)  | 1.37(2)   | C(38)-H(38) | 0.9300    |
| C(15)-C(17)  | 1.46(2)   | C(39)-C(40) | 1.37(2)   |
| C(17)-C(18)  | 1.35(2)   | C(39)-H(39) | 0.9300    |



|             |           |             |           |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| C(40)-C(41) | 1.40(2)   | C(63)-H(63) | 0.9300    |
| C(40)-H(40) | 0.9300    | C(64)-C(65) | 1.345(19) |
| C(41)-H(41) | 0.9300    | C(64)-H(64) | 0.9300    |
| C(42)-C(43) | 1.385(18) | C(66)-C(71) | 1.36(2)   |
| C(43)-C(44) | 1.382(19) | C(66)-C(67) | 1.40(2)   |
| C(43)-H(43) | 0.9300    | C(67)-C(68) | 1.44(2)   |
| C(44)-C(45) | 1.42(2)   | C(67)-H(67) | 0.9300    |
| C(44)-H(44) | 0.9300    | C(68)-C(69) | 1.36(2)   |
| C(45)-C(46) | 1.344(19) | C(68)-H(68) | 0.9300    |
| C(45)-C(47) | 1.45(2)   | C(69)-C(70) | 1.43(2)   |
| C(47)-C(48) | 1.38(2)   | C(69)-H(69) | 0.9300    |
| C(47)-H(47) | 0.9300    | C(70)-C(71) | 1.39(2)   |
| C(48)-C(49) | 1.416(18) | C(70)-H(70) | 0.9300    |
| C(48)-H(48) | 0.9300    | C(71)-H(71) | 0.9300    |
| C(50)-C(51) | 1.39(2)   | C(72)-C(73) | 1.41(2)   |
| C(51)-C(52) | 1.39(2)   | C(73)-C(74) | 1.37(2)   |
| C(51)-H(51) | 0.9300    | C(73)-H(73) | 0.9300    |
| C(52)-C(53) | 1.40(2)   | C(74)-C(75) | 1.386(19) |
| C(52)-H(52) | 0.9300    | C(74)-H(74) | 0.9300    |
| C(53)-C(54) | 1.34(2)   | C(75)-C(76) | 1.390(18) |
| C(53)-C(55) | 1.50(2)   | C(75)-C(77) | 1.433(19) |
| C(54)-H(54) | 0.9300    | C(77)-C(78) | 1.380(19) |
| C(55)-C(56) | 1.33(2)   | C(77)-H(77) | 0.9300    |
| C(55)-C(60) | 1.41(2)   | C(78)-C(79) | 1.399(19) |
| C(56)-C(57) | 1.51(3)   | C(78)-H(78) | 0.9300    |
| C(56)-H(56) | 0.9300    | C(80)-C(81) | 1.377(19) |
| C(57)-C(58) | 1.35(3)   | C(81)-C(82) | 1.34(2)   |
| C(57)-H(57) | 0.9300    | C(81)-H(81) | 0.9300    |
| C(58)-C(59) | 1.40(3)   | C(82)-C(83) | 1.45(2)   |
| C(58)-H(58) | 0.9300    | C(82)-H(82) | 0.9300    |
| C(59)-C(60) | 1.41(2)   | C(83)-C(84) | 1.327(19) |
| C(59)-H(59) | 0.9300    | C(83)-C(85) | 1.53(2)   |
| C(60)-H(60) | 0.9300    | C(84)-H(84) | 0.9300    |
| C(61)-C(62) | 1.35(2)   | C(85)-C(90) | 1.38(2)   |
| C(61)-H(61) | 0.9300    | C(85)-C(86) | 1.40(2)   |
| C(62)-C(63) | 1.44(2)   | C(86)-C(87) | 1.43(2)   |
| C(62)-C(66) | 1.44(2)   | C(86)-H(86) | 0.9300    |
| C(63)-C(64) | 1.36(2)   | C(87)-C(88) | 1.35(2)   |



|               |           |               |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| C(87)-H(87)   | 0.9300    | C(111)-H(111) | 0.9300    |
| C(88)-C(89)   | 1.27(2)   | C(112)-C(113) | 1.40(2)   |
| C(88)-H(88)   | 0.9300    | C(112)-H(112) | 0.9300    |
| C(89)-C(90)   | 1.37(2)   | C(113)-C(114) | 1.41(2)   |
| C(89)-H(89)   | 0.9300    | C(113)-C(115) | 1.44(2)   |
| C(90)-H(90)   | 0.9300    | C(114)-H(114) | 0.9300    |
| C(91)-C(92)   | 1.339(19) | C(115)-C(116) | 1.34(2)   |
| C(91)-H(91)   | 0.9300    | C(115)-C(120) | 1.40(2)   |
| C(92)-C(93)   | 1.42(2)   | C(116)-C(117) | 1.36(2)   |
| C(92)-C(96)   | 1.53(2)   | C(116)-H(116) | 0.9300    |
| C(93)-C(94)   | 1.39(2)   | C(117)-C(118) | 1.41(3)   |
| C(93)-H(93)   | 0.9300    | C(117)-H(117) | 0.9300    |
| C(94)-C(95)   | 1.367(19) | C(118)-C(119) | 1.29(3)   |
| C(94)-H(94)   | 0.9300    | C(118)-H(118) | 0.9300    |
| C(96)-C(101)  | 1.33(2)   | C(119)-C(120) | 1.45(3)   |
| C(96)-C(97)   | 1.36(2)   | C(119)-H(119) | 0.9300    |
| C(97)-C(98)   | 1.39(2)   | C(120)-H(120) | 0.9300    |
| C(97)-H(97)   | 0.9300    | Co(7)-Cl(3)   | 2.169(6)  |
| C(98)-C(99)   | 1.37(2)   | Co(7)-Cl(2)   | 2.179(7)  |
| C(98)-H(98)   | 0.9300    | Co(7)-Cl(4)   | 2.193(7)  |
| C(99)-C(100)  | 1.33(2)   | Co(7)-Cl(1)   | 2.188(6)  |
| C(99)-H(99)   | 0.9300    | C(123)-Cl(6)  | 1.73(2)   |
| C(100)-C(101) | 1.38(2)   | C(123)-Cl(5)  | 1.76(2)   |
| C(100)-H(100) | 0.9300    | C(124)-Cl(8)  | 1.80(2)   |
| C(101)-H(101) | 0.9300    | C(124)-Cl(7)  | 1.82(2)   |
| C(102)-C(103) | 1.386(19) | C(125)-Cl(10) | 1.72(2)   |
| C(103)-C(104) | 1.334(19) | C(125)-Cl(9)  | 1.85(2)   |
| C(103)-H(103) | 0.9300    | C(126)-Cl(11) | 1.69(3)   |
| C(104)-C(105) | 1.407(19) | C(126)-Cl(12) | 1.82(3)   |
| C(104)-H(104) | 0.9300    | C(127)-Cl(14) | 1.81(4)   |
| C(105)-C(106) | 1.401(19) | C(127)-Cl(13) | 1.73(4)   |
| C(105)-C(107) | 1.43(2)   | C(128)-Cl(15) | 1.77(2)   |
| C(107)-C(108) | 1.337(19) | C(128)-Cl(16) | 1.81(2)   |
| C(107)-H(107) | 0.9300    | C(129)-Cl(18) | 1.76(2)   |
| C(108)-C(109) | 1.410(19) | C(129)-Cl(17) | 1.81(2)   |
| C(108)-H(108) | 0.9300    | C(130)-Cl(21) | 1.329(19) |
| C(110)-C(111) | 1.46(2)   | C(130)-Cl(22) | 1.339(19) |
| C(111)-C(112) | 1.38(2)   | C(130)-Cl(20) | 1.39(2)   |



|                   |            |                   |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(130)-Cl(19)     | 1.45(2)    | Cl(19)-Cl(20)     | 2.27(2)    |
| C(131)-Cl(24)     | 1.58(8)    | Cl(20)-Cl(21)     | 2.226(18)  |
| Cl(19)-Cl(22)     | 2.19(2)    | Cl(20)-Cl(22)     | 2.25(2)    |
| Cl(19)-Cl(21)     | 2.245(19)  | Cl(21)-Cl(22)     | 2.276(18)  |
| N(1)-Co(1)-N(7)   | 92.6(5)    | N(3)-Co(3)-N(9)   | 89.7(5)    |
| N(1)-Co(1)-N(19)  | 88.4(5)    | N(21)-Co(3)-N(9)  | 179.2(5)   |
| N(7)-Co(1)-N(19)  | 170.7(5)   | N(15)-Co(3)-N(9)  | 89.6(5)    |
| N(1)-Co(1)-N(13)  | 170.5(5)   | N(3)-Co(3)-Co(4)  | 90.1(3)    |
| N(7)-Co(1)-N(13)  | 89.3(5)    | N(21)-Co(3)-Co(4) | 91.0(4)    |
| N(19)-Co(1)-N(13) | 88.3(5)    | N(15)-Co(3)-Co(4) | 89.7(3)    |
| N(1)-Co(1)-N(25)  | 92.9(5)    | N(9)-Co(3)-Co(4)  | 89.1(4)    |
| N(7)-Co(1)-N(25)  | 95.4(5)    | N(3)-Co(3)-Co(2)  | 90.6(3)    |
| N(19)-Co(1)-N(25) | 93.8(5)    | N(21)-Co(3)-Co(2) | 88.9(4)    |
| N(13)-Co(1)-N(25) | 96.2(5)    | N(15)-Co(3)-Co(2) | 89.6(3)    |
| N(1)-Co(1)-Co(2)  | 86.9(4)    | N(9)-Co(3)-Co(2)  | 91.0(4)    |
| N(7)-Co(1)-Co(2)  | 86.4(3)    | Co(4)-Co(3)-Co(2) | 179.26(13) |
| N(19)-Co(1)-Co(2) | 84.4(4)    | N(22)-Co(4)-N(16) | 89.2(5)    |
| N(13)-Co(1)-Co(2) | 83.9(3)    | N(22)-Co(4)-N(10) | 178.7(5)   |
| N(25)-Co(1)-Co(2) | 178.2(3)   | N(16)-Co(4)-N(10) | 89.6(5)    |
| N(20)-Co(2)-N(14) | 90.8(5)    | N(22)-Co(4)-N(4)  | 90.8(5)    |
| N(20)-Co(2)-N(2)  | 90.0(5)    | N(16)-Co(4)-N(4)  | 179.5(5)   |
| N(14)-Co(2)-N(2)  | 178.6(5)   | N(10)-Co(4)-N(4)  | 90.4(5)    |
| N(20)-Co(2)-N(8)  | 177.9(5)   | N(22)-Co(4)-Co(3) | 88.9(4)    |
| N(14)-Co(2)-N(8)  | 90.7(5)    | N(16)-Co(4)-Co(3) | 89.6(4)    |
| N(2)-Co(2)-N(8)   | 88.5(5)    | N(10)-Co(4)-Co(3) | 90.6(4)    |
| N(20)-Co(2)-Co(3) | 90.5(4)    | N(4)-Co(4)-Co(3)  | 89.9(4)    |
| N(14)-Co(2)-Co(3) | 89.9(4)    | N(22)-Co(4)-Co(5) | 91.0(4)    |
| N(2)-Co(2)-Co(3)  | 89.0(4)    | N(16)-Co(4)-Co(5) | 89.7(4)    |
| N(8)-Co(2)-Co(3)  | 87.9(4)    | N(10)-Co(4)-Co(5) | 89.5(3)    |
| N(20)-Co(2)-Co(1) | 91.5(4)    | N(4)-Co(4)-Co(5)  | 90.8(4)    |
| N(14)-Co(2)-Co(1) | 92.9(4)    | Co(3)-Co(4)-Co(5) | 179.32(13) |
| N(2)-Co(2)-Co(1)  | 88.2(4)    | N(17)-Co(5)-N(23) | 89.7(5)    |
| N(8)-Co(2)-Co(1)  | 90.0(4)    | N(17)-Co(5)-N(11) | 90.9(5)    |
| Co(3)-Co(2)-Co(1) | 176.56(12) | N(23)-Co(5)-N(11) | 177.2(5)   |
| N(3)-Co(3)-N(21)  | 91.1(5)    | N(17)-Co(5)-N(5)  | 178.3(5)   |
| N(3)-Co(3)-N(15)  | 179.3(5)   | N(23)-Co(5)-N(5)  | 90.4(5)    |
| N(21)-Co(3)-N(15) | 89.6(5)    | N(11)-Co(5)-N(5)  | 89.0(5)    |



|                   |            |                   |           |
|-------------------|------------|-------------------|-----------|
| N(17)-Co(5)-Co(4) | 90.4(4)    | C(19)-N(5)-Co(5)  | 119.7(10) |
| N(23)-Co(5)-Co(4) | 87.3(4)    | C(24)-N(6)-C(20)  | 116.9(12) |
| N(11)-Co(5)-Co(4) | 89.9(4)    | C(24)-N(6)-Co(6)  | 123.8(10) |
| N(5)-Co(5)-Co(4)  | 87.9(4)    | C(20)-N(6)-Co(6)  | 119.2(9)  |
| N(17)-Co(5)-Co(6) | 92.4(4)    | C(31)-N(7)-C(35)  | 118.1(12) |
| N(23)-Co(5)-Co(6) | 90.8(4)    | C(31)-N(7)-Co(1)  | 120.3(10) |
| N(11)-Co(5)-Co(6) | 92.0(4)    | C(35)-N(7)-Co(1)  | 121.6(10) |
| N(5)-Co(5)-Co(6)  | 89.3(4)    | C(35)-N(8)-C(42)  | 121.2(12) |
| Co(4)-Co(5)-Co(6) | 176.65(13) | C(35)-N(8)-Co(2)  | 118.1(10) |
| N(24)-Co(6)-N(6)  | 90.4(5)    | C(42)-N(8)-Co(2)  | 120.6(10) |
| N(24)-Co(6)-N(12) | 172.5(5)   | C(42)-N(9)-C(46)  | 120.4(12) |
| N(6)-Co(6)-N(12)  | 88.0(5)    | C(42)-N(9)-Co(3)  | 118.7(9)  |
| N(24)-Co(6)-N(18) | 90.6(5)    | C(46)-N(9)-Co(3)  | 120.4(9)  |
| N(6)-Co(6)-N(18)  | 172.3(5)   | C(46)-N(10)-C(49) | 118.8(12) |
| N(12)-Co(6)-N(18) | 90.0(5)    | C(46)-N(10)-Co(4) | 121.1(10) |
| N(24)-Co(6)-N(26) | 93.0(5)    | C(49)-N(10)-Co(4) | 120.1(9)  |
| N(6)-Co(6)-N(26)  | 93.7(5)    | C(49)-N(11)-C(50) | 123.4(12) |
| N(12)-Co(6)-N(26) | 94.4(5)    | C(49)-N(11)-Co(5) | 120.0(10) |
| N(18)-Co(6)-N(26) | 93.8(5)    | C(50)-N(11)-Co(5) | 116.5(10) |
| N(24)-Co(6)-Co(5) | 87.5(4)    | C(50)-N(12)-C(54) | 117.9(13) |
| N(6)-Co(6)-Co(5)  | 88.0(4)    | C(50)-N(12)-Co(6) | 123.2(11) |
| N(12)-Co(6)-Co(5) | 85.1(4)    | C(54)-N(12)-Co(6) | 118.9(10) |
| N(18)-Co(6)-Co(5) | 84.4(4)    | C(61)-N(13)-C(65) | 118.6(12) |
| N(26)-Co(6)-Co(5) | 178.2(3)   | C(61)-N(13)-Co(1) | 118.2(9)  |
| C(5)-N(1)-C(1)    | 118.0(12)  | C(65)-N(13)-Co(1) | 123.2(9)  |
| C(5)-N(1)-Co(1)   | 119.8(10)  | C(72)-N(14)-C(65) | 123.5(12) |
| C(1)-N(1)-Co(1)   | 122.0(9)   | C(72)-N(14)-Co(2) | 119.9(10) |
| C(12)-N(2)-C(5)   | 123.6(12)  | C(65)-N(14)-Co(2) | 116.3(9)  |
| C(12)-N(2)-Co(2)  | 118.6(10)  | C(76)-N(15)-C(72) | 118.5(12) |
| C(5)-N(2)-Co(2)   | 116.8(9)   | C(76)-N(15)-Co(3) | 121.3(9)  |
| C(12)-N(3)-C(16)  | 121.4(12)  | C(72)-N(15)-Co(3) | 120.0(9)  |
| C(12)-N(3)-Co(3)  | 118.1(9)   | C(79)-N(16)-C(76) | 118.3(13) |
| C(16)-N(3)-Co(3)  | 120.5(10)  | C(79)-N(16)-Co(4) | 120.4(10) |
| C(19)-N(4)-C(16)  | 120.8(13)  | C(76)-N(16)-Co(4) | 120.9(10) |
| C(19)-N(4)-Co(4)  | 119.0(10)  | C(80)-N(17)-C(79) | 123.8(12) |
| C(16)-N(4)-Co(4)  | 119.8(10)  | C(80)-N(17)-Co(5) | 118.1(10) |
| C(20)-N(5)-C(19)  | 120.4(13)  | C(79)-N(17)-Co(5) | 117.9(10) |
| C(20)-N(5)-Co(5)  | 120.0(10)  | C(84)-N(18)-C(80) | 117.1(13) |



|                     |           |                   |           |
|---------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(84)-N(18)-Co(6)   | 119.3(10) | C(11)-C(6)-C(2)   | 120.6(16) |
| C(80)-N(18)-Co(6)   | 123.5(10) | C(7)-C(6)-C(2)    | 120.4(14) |
| C(91)-N(19)-C(95)   | 118.6(12) | C(8)-C(7)-C(6)    | 117.9(17) |
| C(91)-N(19)-Co(1)   | 119.1(10) | C(8)-C(7)-H(7)    | 121.0     |
| C(95)-N(19)-Co(1)   | 122.0(9)  | C(6)-C(7)-H(7)    | 121.1     |
| C(102)-N(20)-C(95)  | 122.0(12) | C(9)-C(8)-C(7)    | 124.0(19) |
| C(102)-N(20)-Co(2)  | 121.2(9)  | C(9)-C(8)-H(8)    | 118.0     |
| C(95)-N(20)-Co(2)   | 116.5(9)  | C(7)-C(8)-H(8)    | 118.0     |
| C(106)-N(21)-C(102) | 119.4(12) | C(8)-C(9)-C(10)   | 117.7(18) |
| C(106)-N(21)-Co(3)  | 119.3(10) | C(8)-C(9)-H(9)    | 121.1     |
| C(102)-N(21)-Co(3)  | 121.1(10) | C(10)-C(9)-H(9)   | 121.2     |
| C(109)-N(22)-C(106) | 118.7(12) | C(11)-C(10)-C(9)  | 118.9(17) |
| C(109)-N(22)-Co(4)  | 119.6(10) | C(11)-C(10)-H(10) | 120.6     |
| C(106)-N(22)-Co(4)  | 121.4(10) | C(9)-C(10)-H(10)  | 120.6     |
| C(109)-N(23)-C(110) | 122.6(12) | C(10)-C(11)-C(6)  | 122.5(18) |
| C(109)-N(23)-Co(5)  | 121.2(10) | C(10)-C(11)-H(11) | 118.8     |
| C(110)-N(23)-Co(5)  | 116.0(10) | C(6)-C(11)-H(11)  | 118.8     |
| C(114)-N(24)-C(110) | 118.9(13) | N(3)-C(12)-N(2)   | 117.6(12) |
| C(114)-N(24)-Co(6)  | 121.7(10) | N(3)-C(12)-C(13)  | 118.0(13) |
| C(110)-N(24)-Co(6)  | 119.0(10) | N(2)-C(12)-C(13)  | 124.1(13) |
| C(121)-N(25)-Co(1)  | 165.0(14) | C(14)-C(13)-C(12) | 121.7(15) |
| C(122)-N(26)-Co(6)  | 164.2(13) | C(14)-C(13)-H(13) | 119.1     |
| N(1)-C(1)-C(2)      | 122.4(14) | C(12)-C(13)-H(13) | 119.2     |
| N(1)-C(1)-H(1)      | 118.8     | C(13)-C(14)-C(15) | 117.8(15) |
| C(2)-C(1)-H(1)      | 118.8     | C(13)-C(14)-H(14) | 121.1     |
| C(3)-C(2)-C(1)      | 117.9(14) | C(15)-C(14)-H(14) | 121.1     |
| C(3)-C(2)-C(6)      | 123.0(14) | C(16)-C(15)-C(14) | 119.6(14) |
| C(1)-C(2)-C(6)      | 119.2(14) | C(16)-C(15)-C(17) | 116.3(14) |
| C(4)-C(3)-C(2)      | 121.0(15) | C(14)-C(15)-C(17) | 124.1(15) |
| C(4)-C(3)-H(3)      | 119.5     | N(4)-C(16)-N(3)   | 115.8(13) |
| C(2)-C(3)-H(3)      | 119.5     | N(4)-C(16)-C(15)  | 123.0(14) |
| C(3)-C(4)-C(5)      | 118.2(15) | N(3)-C(16)-C(15)  | 121.2(14) |
| C(3)-C(4)-H(4)      | 120.9     | C(18)-C(17)-C(15) | 121.5(16) |
| C(5)-C(4)-H(4)      | 120.9     | C(18)-C(17)-H(17) | 119.3     |
| N(1)-C(5)-N(2)      | 114.0(12) | C(15)-C(17)-H(17) | 119.2     |
| N(1)-C(5)-C(4)      | 122.4(13) | C(17)-C(18)-C(19) | 118.6(16) |
| N(2)-C(5)-C(4)      | 123.2(13) | C(17)-C(18)-H(18) | 120.7     |
| C(11)-C(6)-C(7)     | 118.9(17) | C(19)-C(18)-H(18) | 120.7     |



|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| N(4)-C(19)-N(5)   | 115.2(14) | C(32)-C(31)-H(31) | 117.9     |
| N(4)-C(19)-C(18)  | 119.7(15) | C(33)-C(32)-C(31) | 117.7(14) |
| N(5)-C(19)-C(18)  | 124.9(14) | C(33)-C(32)-C(36) | 119.0(13) |
| N(5)-C(20)-C(21)  | 126.8(14) | C(31)-C(32)-C(36) | 123.3(14) |
| N(5)-C(20)-N(6)   | 114.9(12) | C(32)-C(33)-C(34) | 117.0(15) |
| C(21)-C(20)-N(6)  | 117.0(13) | C(32)-C(33)-H(33) | 121.5     |
| C(22)-C(21)-C(20) | 120.6(15) | C(34)-C(33)-H(33) | 121.5     |
| C(22)-C(21)-H(21) | 119.7     | C(35)-C(34)-C(33) | 120.7(16) |
| C(20)-C(21)-H(21) | 119.7     | C(35)-C(34)-H(34) | 119.7     |
| C(23)-C(22)-C(21) | 121.5(15) | C(33)-C(34)-H(34) | 119.7     |
| C(23)-C(22)-H(22) | 119.2     | N(7)-C(35)-N(8)   | 114.1(12) |
| C(21)-C(22)-H(22) | 119.2     | N(7)-C(35)-C(34)  | 122.3(14) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 116.9(15) | N(8)-C(35)-C(34)  | 123.3(14) |
| C(22)-C(23)-C(25) | 122.1(14) | C(41)-C(36)-C(37) | 118.9(15) |
| C(24)-C(23)-C(25) | 120.8(14) | C(41)-C(36)-C(32) | 121.6(15) |
| C(23)-C(24)-N(6)  | 125.9(15) | C(37)-C(36)-C(32) | 119.4(14) |
| C(23)-C(24)-H(24) | 117.0     | C(38)-C(37)-C(36) | 119.6(16) |
| N(6)-C(24)-H(24)  | 117.0     | C(38)-C(37)-H(37) | 120.2     |
| C(26)-C(25)-C(30) | 119.8(16) | C(36)-C(37)-H(37) | 120.2     |
| C(26)-C(25)-C(23) | 121.0(15) | C(39)-C(38)-C(37) | 118.1(18) |
| C(30)-C(25)-C(23) | 119.0(15) | C(39)-C(38)-H(38) | 121.0     |
| C(25)-C(26)-C(27) | 120.0(17) | C(37)-C(38)-H(38) | 121.0     |
| C(25)-C(26)-H(26) | 120.0     | C(40)-C(39)-C(38) | 124.2(17) |
| C(27)-C(26)-H(26) | 120.0     | C(40)-C(39)-H(39) | 117.9     |
| C(28)-C(27)-C(26) | 120.6(18) | C(38)-C(39)-H(39) | 117.9     |
| C(28)-C(27)-H(27) | 119.7     | C(41)-C(40)-C(39) | 116.1(16) |
| C(26)-C(27)-H(27) | 119.7     | C(41)-C(40)-H(40) | 122.0     |
| C(27)-C(28)-C(29) | 121(2)    | C(39)-C(40)-H(40) | 121.9     |
| C(27)-C(28)-H(28) | 119.4     | C(40)-C(41)-C(36) | 123.1(17) |
| C(29)-C(28)-H(28) | 119.4     | C(40)-C(41)-H(41) | 118.4     |
| C(28)-C(29)-C(30) | 118(2)    | C(36)-C(41)-H(41) | 118.5     |
| C(28)-C(29)-H(29) | 120.9     | N(9)-C(42)-N(8)   | 114.0(12) |
| C(30)-C(29)-H(29) | 120.9     | N(9)-C(42)-C(43)  | 119.7(13) |
| C(25)-C(30)-C(29) | 119.9(18) | N(8)-C(42)-C(43)  | 126.0(13) |
| C(25)-C(30)-H(30) | 120.0     | C(44)-C(43)-C(42) | 121.5(14) |
| C(29)-C(30)-H(30) | 120.1     | C(44)-C(43)-H(43) | 119.3     |
| N(7)-C(31)-C(32)  | 124.1(14) | C(42)-C(43)-H(43) | 119.3     |
| N(7)-C(31)-H(31)  | 117.9     | C(43)-C(44)-C(45) | 117.0(14) |



|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(43)-C(44)-H(44) | 121.5     | C(58)-C(57)-C(56) | 112(2)    |
| C(45)-C(44)-H(44) | 121.5     | C(58)-C(57)-H(57) | 124.1     |
| C(46)-C(45)-C(44) | 121.4(15) | C(56)-C(57)-H(57) | 124.1     |
| C(46)-C(45)-C(47) | 117.3(14) | C(57)-C(58)-C(59) | 129(2)    |
| C(44)-C(45)-C(47) | 121.3(14) | C(57)-C(58)-H(58) | 115.4     |
| N(10)-C(46)-C(45) | 125.6(14) | C(59)-C(58)-H(58) | 115.4     |
| N(10)-C(46)-N(9)  | 114.5(12) | C(60)-C(59)-C(58) | 116(2)    |
| C(45)-C(46)-N(9)  | 119.8(14) | C(60)-C(59)-H(59) | 122.1     |
| C(48)-C(47)-C(45) | 118.1(15) | C(58)-C(59)-H(59) | 122.1     |
| C(48)-C(47)-H(47) | 121.0     | C(59)-C(60)-C(55) | 118.7(17) |
| C(45)-C(47)-H(47) | 121.0     | C(59)-C(60)-H(60) | 120.6     |
| C(47)-C(48)-C(49) | 120.6(15) | C(55)-C(60)-H(60) | 120.6     |
| C(47)-C(48)-H(48) | 119.7     | C(62)-C(61)-N(13) | 125.5(15) |
| C(49)-C(48)-H(48) | 119.7     | C(62)-C(61)-H(61) | 117.2     |
| N(11)-C(49)-N(10) | 115.5(12) | N(13)-C(61)-H(61) | 117.2     |
| N(11)-C(49)-C(48) | 124.7(13) | C(61)-C(62)-C(63) | 114.5(15) |
| N(10)-C(49)-C(48) | 119.4(13) | C(61)-C(62)-C(66) | 122.5(15) |
| N(12)-C(50)-C(51) | 120.7(15) | C(63)-C(62)-C(66) | 123.0(14) |
| N(12)-C(50)-N(11) | 115.3(13) | C(64)-C(63)-C(62) | 119.5(15) |
| C(51)-C(50)-N(11) | 123.6(14) | C(64)-C(63)-H(63) | 120.3     |
| C(50)-C(51)-C(52) | 120.3(15) | C(62)-C(63)-H(63) | 120.2     |
| C(50)-C(51)-H(51) | 119.9     | C(65)-C(64)-C(63) | 122.7(15) |
| C(52)-C(51)-H(51) | 119.8     | C(65)-C(64)-H(64) | 118.6     |
| C(53)-C(52)-C(51) | 119.2(16) | C(63)-C(64)-H(64) | 118.6     |
| C(53)-C(52)-H(52) | 120.4     | C(64)-C(65)-N(13) | 118.9(14) |
| C(51)-C(52)-H(52) | 120.4     | C(64)-C(65)-N(14) | 127.1(14) |
| C(54)-C(53)-C(52) | 118.0(16) | N(13)-C(65)-N(14) | 113.7(12) |
| C(54)-C(53)-C(55) | 120.7(15) | C(71)-C(66)-C(67) | 118.1(16) |
| C(52)-C(53)-C(55) | 121.3(14) | C(71)-C(66)-C(62) | 122.8(15) |
| C(53)-C(54)-N(12) | 123.7(15) | C(67)-C(66)-C(62) | 119.1(14) |
| C(53)-C(54)-H(54) | 118.2     | C(66)-C(67)-C(68) | 119.1(17) |
| N(12)-C(54)-H(54) | 118.2     | C(66)-C(67)-H(67) | 120.5     |
| C(56)-C(55)-C(60) | 122.8(16) | C(68)-C(67)-H(67) | 120.4     |
| C(56)-C(55)-C(53) | 120.4(15) | C(69)-C(68)-C(67) | 122(2)    |
| C(60)-C(55)-C(53) | 116.8(14) | C(69)-C(68)-H(68) | 119.0     |
| C(55)-C(56)-C(57) | 121.2(18) | C(67)-C(68)-H(68) | 119.0     |
| C(55)-C(56)-H(56) | 119.4     | C(70)-C(69)-C(68) | 118.2(19) |
| C(57)-C(56)-H(56) | 119.4     | C(70)-C(69)-H(69) | 120.9     |





|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(68)-C(69)-H(69) | 120.9     | C(81)-C(82)-H(82) | 121.8     |
| C(69)-C(70)-C(71) | 118.9(18) | C(83)-C(82)-H(82) | 121.8     |
| C(69)-C(70)-H(70) | 120.5     | C(84)-C(83)-C(82) | 119.3(16) |
| C(71)-C(70)-H(70) | 120.6     | C(84)-C(83)-C(85) | 120.8(15) |
| C(66)-C(71)-C(70) | 123.7(17) | C(82)-C(83)-C(85) | 119.9(14) |
| C(66)-C(71)-H(71) | 118.1     | C(83)-C(84)-N(18) | 124.0(15) |
| C(70)-C(71)-H(71) | 118.1     | C(83)-C(84)-H(84) | 118.0     |
| N(15)-C(72)-N(14) | 114.2(12) | N(18)-C(84)-H(84) | 118.0     |
| N(15)-C(72)-C(73) | 121.5(13) | C(90)-C(85)-C(86) | 118.0(17) |
| N(14)-C(72)-C(73) | 123.8(14) | C(90)-C(85)-C(83) | 121.7(15) |
| C(74)-C(73)-C(72) | 117.9(15) | C(86)-C(85)-C(83) | 120.3(16) |
| C(74)-C(73)-H(73) | 121.0     | C(85)-C(86)-C(87) | 118.3(18) |
| C(72)-C(73)-H(73) | 121.1     | C(85)-C(86)-H(86) | 120.8     |
| C(73)-C(74)-C(75) | 121.3(15) | C(87)-C(86)-H(86) | 120.8     |
| C(73)-C(74)-H(74) | 119.3     | C(88)-C(87)-C(86) | 118(2)    |
| C(75)-C(74)-H(74) | 119.3     | C(88)-C(87)-H(87) | 120.9     |
| C(76)-C(75)-C(74) | 117.9(13) | C(86)-C(87)-H(87) | 120.9     |
| C(76)-C(75)-C(77) | 117.8(13) | C(89)-C(88)-C(87) | 124(2)    |
| C(74)-C(75)-C(77) | 124.2(14) | C(89)-C(88)-H(88) | 118.2     |
| N(15)-C(76)-N(16) | 114.2(12) | C(87)-C(88)-H(88) | 118.2     |
| N(15)-C(76)-C(75) | 122.6(13) | C(88)-C(89)-C(90) | 121(2)    |
| N(16)-C(76)-C(75) | 123.1(13) | C(88)-C(89)-H(89) | 119.5     |
| C(78)-C(77)-C(75) | 118.6(14) | C(90)-C(89)-H(89) | 119.5     |
| C(78)-C(77)-H(77) | 120.7     | C(85)-C(90)-C(89) | 120.7(17) |
| C(75)-C(77)-H(77) | 120.7     | C(85)-C(90)-H(90) | 119.6     |
| C(77)-C(78)-C(79) | 120.2(14) | C(89)-C(90)-H(90) | 119.6     |
| C(77)-C(78)-H(78) | 119.9     | N(19)-C(91)-C(92) | 125.4(15) |
| C(79)-C(78)-H(78) | 119.9     | N(19)-C(91)-H(91) | 117.3     |
| N(16)-C(79)-C(78) | 121.9(14) | C(92)-C(91)-H(91) | 117.3     |
| N(16)-C(79)-N(17) | 115.0(13) | C(91)-C(92)-C(93) | 118.2(15) |
| C(78)-C(79)-N(17) | 123.1(14) | C(91)-C(92)-C(96) | 121.8(14) |
| N(17)-C(80)-N(18) | 113.2(13) | C(93)-C(92)-C(96) | 120.0(14) |
| N(17)-C(80)-C(81) | 126.6(14) | C(94)-C(93)-C(92) | 115.1(15) |
| N(18)-C(80)-C(81) | 119.9(14) | C(94)-C(93)-H(93) | 122.4     |
| C(82)-C(81)-C(80) | 123.1(16) | C(92)-C(93)-H(93) | 122.4     |
| C(82)-C(81)-H(81) | 118.4     | C(95)-C(94)-C(93) | 124.7(16) |
| C(80)-C(81)-H(81) | 118.5     | C(95)-C(94)-H(94) | 117.6     |
| C(81)-C(82)-C(83) | 116.3(15) | C(93)-C(94)-H(94) | 117.7     |



|                      |           |                      |           |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| N(20)-C(95)-N(19)    | 113.8(12) | C(105)-C(107)-H(107) | 120.1     |
| N(20)-C(95)-C(94)    | 128.6(14) | C(107)-C(108)-C(109) | 120.4(15) |
| N(19)-C(95)-C(94)    | 117.4(13) | C(107)-C(108)-H(108) | 119.8     |
| C(101)-C(96)-C(97)   | 120.7(16) | C(109)-C(108)-H(108) | 119.8     |
| C(101)-C(96)-C(92)   | 121.2(15) | N(23)-C(109)-N(22)   | 113.7(13) |
| C(97)-C(96)-C(92)    | 118.1(14) | N(23)-C(109)-C(108)  | 124.9(14) |
| C(96)-C(97)-C(98)    | 120.0(16) | N(22)-C(109)-C(108)  | 121.4(14) |
| C(96)-C(97)-H(97)    | 120.0     | N(24)-C(110)-N(23)   | 117.7(14) |
| C(98)-C(97)-H(97)    | 120.0     | N(24)-C(110)-C(111)  | 119.9(14) |
| C(99)-C(98)-C(97)    | 119.1(18) | N(23)-C(110)-C(111)  | 122.0(14) |
| C(99)-C(98)-H(98)    | 120.4     | C(112)-C(111)-C(110) | 118.1(15) |
| C(97)-C(98)-H(98)    | 120.5     | C(112)-C(111)-H(111) | 121.0     |
| C(98)-C(99)-C(100)   | 118.8(19) | C(110)-C(111)-H(111) | 121.0     |
| C(98)-C(99)-H(99)    | 120.6     | C(111)-C(112)-C(113) | 122.1(16) |
| C(100)-C(99)-H(99)   | 120.6     | C(111)-C(112)-H(112) | 118.9     |
| C(101)-C(100)-C(99)  | 122.8(19) | C(113)-C(112)-H(112) | 118.9     |
| C(101)-C(100)-H(100) | 118.6     | C(114)-C(113)-C(112) | 115.2(15) |
| C(99)-C(100)-H(100)  | 118.6     | C(114)-C(113)-C(115) | 121.7(15) |
| C(96)-C(101)-C(100)  | 118.6(17) | C(112)-C(113)-C(115) | 123.1(15) |
| C(96)-C(101)-H(101)  | 120.7     | N(24)-C(114)-C(113)  | 125.5(15) |
| C(100)-C(101)-H(101) | 120.7     | N(24)-C(114)-H(114)  | 117.2     |
| N(20)-C(102)-N(21)   | 112.6(12) | C(113)-C(114)-H(114) | 117.2     |
| N(20)-C(102)-C(103)  | 128.7(14) | C(116)-C(115)-C(120) | 113.9(18) |
| N(21)-C(102)-C(103)  | 118.2(13) | C(116)-C(115)-C(113) | 125.2(17) |
| C(104)-C(103)-C(102) | 121.9(15) | C(120)-C(115)-C(113) | 120.9(18) |
| C(104)-C(103)-H(103) | 119.1     | C(115)-C(116)-C(117) | 127.4(19) |
| C(102)-C(103)-H(103) | 119.1     | C(115)-C(116)-H(116) | 116.3     |
| C(103)-C(104)-C(105) | 121.0(15) | C(117)-C(116)-H(116) | 116.3     |
| C(103)-C(104)-H(104) | 119.5     | C(116)-C(117)-C(118) | 116(2)    |
| C(105)-C(104)-H(104) | 119.5     | C(116)-C(117)-H(117) | 121.8     |
| C(106)-C(105)-C(107) | 117.8(14) | C(118)-C(117)-H(117) | 121.8     |
| C(106)-C(105)-C(104) | 115.9(14) | C(119)-C(118)-C(117) | 121(3)    |
| C(107)-C(105)-C(104) | 126.1(14) | C(119)-C(118)-H(118) | 119.5     |
| N(21)-C(106)-N(22)   | 115.3(12) | C(117)-C(118)-H(118) | 119.5     |
| N(21)-C(106)-C(105)  | 123.1(13) | C(118)-C(119)-C(120) | 120(3)    |
| N(22)-C(106)-C(105)  | 121.6(13) | C(118)-C(119)-H(119) | 120.0     |
| C(108)-C(107)-C(105) | 119.9(15) | C(120)-C(119)-H(119) | 120.0     |
| C(108)-C(107)-H(107) | 120.0     | C(115)-C(120)-C(119) | 121(2)    |



|                      |           |                      |         |
|----------------------|-----------|----------------------|---------|
| C(115)-C(120)-H(120) | 119.6     | C(130)-Cl(19)-Cl(21) | 34.3(8) |
| C(119)-C(120)-H(120) | 119.6     | Cl(22)-Cl(19)-Cl(21) | 61.7(6) |
| N(25)-C(121)-S(1)    | 167.8(18) | C(130)-Cl(19)-Cl(20) | 35.9(9) |
| N(26)-C(122)-S(2)    | 171.0(16) | Cl(22)-Cl(19)-Cl(20) | 60.5(6) |
| Cl(3)-Co(7)-Cl(2)    | 109.0(3)  | Cl(21)-Cl(19)-Cl(20) | 59.1(6) |
| Cl(3)-Co(7)-Cl(4)    | 110.4(3)  | C(130)-Cl(20)-Cl(21) | 34.1(8) |
| Cl(2)-Co(7)-Cl(4)    | 109.8(3)  | C(130)-Cl(20)-Cl(22) | 33.8(8) |
| Cl(3)-Co(7)-Cl(1)    | 110.3(3)  | Cl(21)-Cl(20)-Cl(22) | 61.2(6) |
| Cl(2)-Co(7)-Cl(1)    | 108.4(2)  | C(130)-Cl(20)-Cl(19) | 37.8(9) |
| Cl(4)-Co(7)-Cl(1)    | 108.9(3)  | Cl(21)-Cl(20)-Cl(19) | 59.9(6) |
| Cl(6)-C(123)-Cl(5)   | 112.5(12) | Cl(22)-Cl(20)-Cl(19) | 58.0(6) |
| Cl(8)-C(124)-Cl(7)   | 107.6(11) | C(130)-Cl(21)-Cl(20) | 35.8(9) |
| Cl(10)-C(125)-Cl(9)  | 109.4(11) | C(130)-Cl(21)-Cl(19) | 37.9(9) |
| Cl(11)-C(126)-Cl(12) | 112.0(14) | Cl(20)-Cl(21)-Cl(19) | 60.9(6) |
| Cl(14)-C(127)-Cl(13) | 110.1(19) | C(130)-Cl(21)-Cl(22) | 31.6(9) |
| Cl(15)-C(128)-Cl(16) | 108.9(11) | Cl(20)-Cl(21)-Cl(22) | 59.9(6) |
| Cl(18)-C(129)-Cl(17) | 111.8(11) | Cl(19)-Cl(21)-Cl(22) | 58.0(6) |
| Cl(21)-C(130)-Cl(22) | 117.1(16) | C(130)-Cl(22)-Cl(19) | 40.0(9) |
| Cl(21)-C(130)-Cl(20) | 110.2(15) | C(130)-Cl(22)-Cl(20) | 35.1(9) |
| Cl(22)-C(130)-Cl(20) | 111.1(15) | Cl(19)-Cl(22)-Cl(20) | 61.4(6) |
| Cl(21)-C(130)-Cl(19) | 107.8(14) | C(130)-Cl(22)-Cl(21) | 31.3(9) |
| Cl(22)-C(130)-Cl(19) | 103.6(15) | Cl(19)-Cl(22)-Cl(21) | 60.3(6) |
| Cl(20)-C(130)-Cl(19) | 106.3(15) | Cl(20)-Cl(22)-Cl(21) | 59.0(6) |
| C(130)-Cl(19)-Cl(22) | 36.5(8)   |                      |         |



B-7 [Co<sub>5</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**8** · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)



Table 1. Crystal data and structure refinement for ic16947.

|  |   |                         |
|--|---|-------------------------|
| Identification code                          | ic16947   |                         |
| Empirical formula                            | C <sub>118</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>8</sub> Co <sub>5</sub> N <sub>34</sub> S <sub>2</sub> |                         |
| Formula weight                               | 2616.53   |                         |
| Temperature                                  | 150(2) K  |                         |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å   |                         |
| Crystal system                               | Triclinic   |                         |
| Space group                                  | <i>P</i> -1   |                         |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 12.7311(3) Å   | <i>α</i> = 84.8022(12)° |
|  | <i>b</i> = 20.7236(4) Å   | <i>β</i> = 88.8925(11)° |
|  | <i>c</i> = 21.8506(5) Å   | <i>γ</i> = 78.7708(11)° |
| Volume                                       | 5631.3(2) Å <sup>3</sup>  |                         |
| <i>Z</i>                                     | 2   |                         |
| Density (calculated)                         | 1.543 Mg/m <sup>3</sup>   |                         |
| Absorption coefficient                       | 1.016 mm <sup>-1</sup>  |                         |
| F(000)                                       | 2658  |                         |
| Crystal size                                 | 0.33 x 0.23 x 0.12 mm <sup>3</sup>  |                         |
| Theta range for data collection              | 1.31 to 25.00°  |                         |
| Index ranges                                 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25                                   |                         |
| Reflections collected                        | 49857   |                         |
| Independent reflections                      | 19643 [R(int) = 0.0517]   |                         |
| Completeness to theta = 25.00°               | 99.1 %  |                         |
| Absorption correction                        | Semi-empirical from equivalents   |                         |
| Max. and min. transmission                   | 0.8878 and 0.7303   |                         |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                         |
| Data / restraints / parameters               | 19643 / 4 / 1499  |                         |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.034   |                         |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0687, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1846                                 |                         |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1079, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2118                                 |                         |
| Largest diff. peak and hole                  | 1.401 and -1.040 e.Å <sup>-3</sup>  |                         |

Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic16947.

|             |            |             |          |
|-------------|------------|-------------|----------|
| Co(1)-N(17) | 1.939(5)   | N(4)-C(15)  | 1.344(7) |
| Co(1)-N(25) | 1.949(4)   | N(5)-C(19)  | 1.346(7) |
| Co(1)-N(1)  | 1.959(5)   | N(5)-C(18)  | 1.377(7) |
| Co(1)-N(9)  | 2.007(4)   | N(6)-C(22)  | 1.344(7) |
| Co(1)-N(33) | 2.074(5)   | N(6)-C(19)  | 1.376(7) |
| Co(1)-Co(2) | 2.3394(10) | N(7)-C(3)   | 1.318(7) |
| Co(2)-N(10) | 1.916(4)   | N(7)-C(2)   | 1.364(7) |
| Co(2)-N(26) | 1.935(4)   | N(8)-C(20)  | 1.321(7) |
| Co(2)-N(18) | 1.943(4)   | N(8)-C(21)  | 1.357(8) |
| Co(2)-N(2)  | 1.955(4)   | N(9)-C(29)  | 1.349(7) |
| Co(3)-N(20) | 2.218(4)   | N(9)-C(32)  | 1.359(7) |
| Co(3)-N(3)  | 2.219(4)   | N(10)-C(32) | 1.360(7) |
| Co(3)-N(12) | 2.220(4)   | N(10)-C(39) | 1.380(7) |
| Co(3)-N(27) | 2.275(4)   | N(11)-C(39) | 1.330(7) |
| Co(3)-N(11) | 2.341(4)   | N(11)-C(43) | 1.353(7) |
| Co(3)-N(4)  | 2.351(4)   | N(12)-C(46) | 1.339(7) |
| Co(3)-N(28) | 2.368(4)   | N(12)-C(43) | 1.359(6) |
| Co(4)-N(5)  | 1.920(5)   | N(13)-C(47) | 1.365(7) |
| Co(4)-N(21) | 1.930(4)   | N(13)-C(46) | 1.374(7) |
| Co(4)-N(13) | 1.930(5)   | N(14)-C(50) | 1.348(7) |
| Co(4)-N(29) | 1.937(5)   | N(14)-C(47) | 1.354(7) |
| Co(4)-Co(5) | 2.3382(10) | N(15)-C(31) | 1.321(7) |
| Co(5)-N(22) | 1.958(5)   | N(15)-C(30) | 1.354(7) |
| Co(5)-N(30) | 1.958(5)   | N(16)-C(48) | 1.310(8) |
| Co(5)-N(6)  | 1.962(5)   | N(16)-C(49) | 1.356(8) |
| Co(5)-N(14) | 1.976(5)   | N(17)-C(57) | 1.341(7) |
| Co(5)-N(34) | 2.069(5)   | N(17)-C(60) | 1.356(7) |
| S(1)-C(113) | 1.624(7)   | N(18)-C(60) | 1.359(7) |
| S(2)-C(114) | 1.627(7)   | N(18)-C(67) | 1.382(7) |
| N(1)-C(1)   | 1.340(7)   | N(19)-C(67) | 1.337(7) |
| N(1)-C(4)   | 1.364(7)   | N(19)-C(71) | 1.345(7) |
| N(2)-C(4)   | 1.365(7)   | N(20)-C(74) | 1.324(7) |
| N(2)-C(11)  | 1.372(7)   | N(20)-C(71) | 1.362(7) |
| N(3)-C(11)  | 1.345(7)   | N(21)-C(75) | 1.343(7) |
| N(3)-C(15)  | 1.354(7)   | N(21)-C(74) | 1.380(7) |
| N(4)-C(18)  | 1.333(7)   | N(22)-C(78) | 1.337(8) |



|              |           |             |           |
|--------------|-----------|-------------|-----------|
| N(22)-C(75)  | 1.354(7)  | C(17)-C(18) | 1.427(8)  |
| N(23)-C(59)  | 1.309(7)  | C(19)-C(20) | 1.415(8)  |
| N(23)-C(58)  | 1.366(7)  | C(21)-C(22) | 1.378(8)  |
| N(24)-C(76)  | 1.303(8)  | C(21)-C(23) | 1.476(8)  |
| N(24)-C(77)  | 1.371(8)  | C(23)-C(24) | 1.384(8)  |
| N(25)-C(85)  | 1.357(7)  | C(23)-C(28) | 1.401(10) |
| N(25)-C(88)  | 1.358(7)  | C(24)-C(25) | 1.376(9)  |
| N(26)-C(88)  | 1.362(7)  | C(25)-C(26) | 1.375(10) |
| N(26)-C(95)  | 1.380(7)  | C(26)-C(27) | 1.354(10) |
| N(27)-C(95)  | 1.328(7)  | C(27)-C(28) | 1.382(9)  |
| N(27)-C(99)  | 1.344(7)  | C(29)-C(30) | 1.390(8)  |
| N(28)-C(102) | 1.333(7)  | C(30)-C(33) | 1.476(8)  |
| N(28)-C(99)  | 1.345(7)  | C(31)-C(32) | 1.413(7)  |
| N(29)-C(103) | 1.350(7)  | C(33)-C(34) | 1.379(9)  |
| N(29)-C(102) | 1.366(7)  | C(33)-C(38) | 1.395(8)  |
| N(30)-C(106) | 1.361(7)  | C(34)-C(35) | 1.383(9)  |
| N(30)-C(103) | 1.364(7)  | C(35)-C(36) | 1.390(11) |
| N(31)-C(87)  | 1.301(7)  | C(36)-C(37) | 1.351(10) |
| N(31)-C(86)  | 1.364(7)  | C(37)-C(38) | 1.393(8)  |
| N(32)-C(104) | 1.307(7)  | C(39)-C(40) | 1.429(8)  |
| N(32)-C(105) | 1.359(8)  | C(40)-C(41) | 1.352(8)  |
| N(33)-C(113) | 1.139(7)  | C(41)-C(42) | 1.420(7)  |
| N(34)-C(114) | 1.154(7)  | C(42)-C(43) | 1.397(8)  |
| C(1)-C(2)    | 1.367(8)  | C(42)-C(44) | 1.405(8)  |
| C(2)-C(5)    | 1.480(8)  | C(44)-C(45) | 1.358(8)  |
| C(3)-C(4)    | 1.413(8)  | C(45)-C(46) | 1.422(8)  |
| C(5)-C(10)   | 1.365(9)  | C(47)-C(48) | 1.404(8)  |
| C(5)-C(6)    | 1.397(9)  | C(49)-C(50) | 1.386(9)  |
| C(6)-C(7)    | 1.366(9)  | C(49)-C(51) | 1.482(9)  |
| C(7)-C(8)    | 1.372(10) | C(51)-C(56) | 1.383(10) |
| C(8)-C(9)    | 1.376(10) | C(51)-C(52) | 1.387(9)  |
| C(9)-C(10)   | 1.390(9)  | C(52)-C(53) | 1.382(9)  |
| C(11)-C(12)  | 1.416(8)  | C(53)-C(54) | 1.347(11) |
| C(12)-C(13)  | 1.367(8)  | C(54)-C(55) | 1.370(12) |
| C(13)-C(14)  | 1.406(8)  | C(55)-C(56) | 1.374(11) |
| C(14)-C(15)  | 1.400(8)  | C(57)-C(58) | 1.359(8)  |
| C(14)-C(16)  | 1.422(8)  | C(58)-C(61) | 1.485(8)  |
| C(16)-C(17)  | 1.360(8)  | C(59)-C(60) | 1.416(8)  |



|                   |            |                   |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(61)-C(66)       | 1.378(9)   | C(92)-C(93)       | 1.370(11)  |
| C(61)-C(62)       | 1.391(9)   | C(93)-C(94)       | 1.363(10)  |
| C(62)-C(63)       | 1.371(10)  | C(95)-C(96)       | 1.425(8)   |
| C(63)-C(64)       | 1.372(11)  | C(96)-C(97)       | 1.368(8)   |
| C(64)-C(65)       | 1.359(10)  | C(97)-C(98)       | 1.422(8)   |
| C(65)-C(66)       | 1.384(9)   | C(98)-C(100)      | 1.400(8)   |
| C(67)-C(68)       | 1.420(8)   | C(98)-C(99)       | 1.419(8)   |
| C(68)-C(69)       | 1.365(8)   | C(100)-C(101)     | 1.354(8)   |
| C(69)-C(70)       | 1.412(8)   | C(101)-C(102)     | 1.432(8)   |
| C(70)-C(71)       | 1.401(7)   | C(103)-C(104)     | 1.419(8)   |
| C(70)-C(72)       | 1.414(8)   | C(105)-C(106)     | 1.379(8)   |
| C(72)-C(73)       | 1.360(8)   | C(105)-C(107)     | 1.479(8)   |
| C(73)-C(74)       | 1.434(8)   | C(107)-C(108)     | 1.393(9)   |
| C(75)-C(76)       | 1.430(8)   | C(107)-C(112)     | 1.398(9)   |
| C(77)-C(78)       | 1.375(8)   | C(108)-C(109)     | 1.380(9)   |
| C(77)-C(79)       | 1.452(9)   | C(109)-C(110)     | 1.362(10)  |
| C(79)-C(84)       | 1.319(11)  | C(110)-C(111)     | 1.387(11)  |
| C(79)-C(80)       | 1.338(10)  | C(111)-C(112)     | 1.365(9)   |
| C(80)-C(81)       | 1.362(11)  | C(115)-Cl(2)      | 1.745(8)   |
| C(81)-C(82)       | 1.252(13)  | C(115)-Cl(1)      | 1.767(8)   |
| C(82)-C(83)       | 1.383(14)  | C(116)-Cl(3)      | 1.710(10)  |
| C(83)-C(84)       | 1.414(13)  | C(116)-Cl(4)      | 1.739(10)  |
| C(85)-C(86)       | 1.373(8)   | C(117)-Cl(6)      | 1.732(11)  |
| C(86)-C(89)       | 1.476(8)   | C(117)-Cl(5)      | 1.828(12)  |
| C(87)-C(88)       | 1.426(7)   | C(118)-Cl(7)      | 1.668(9)   |
| C(89)-C(90)       | 1.376(9)   | C(118)-Cl(8)      | 1.758(9)   |
| C(89)-C(94)       | 1.396(9)   | C(119)-Cl(10)     | 1.698(10)  |
| C(90)-C(91)       | 1.391(10)  | C(119)-Cl(9)      | 1.713(10)  |
| C(91)-C(92)       | 1.389(11)  | Cl(9)-Cl(9)#1     | 1.32(2)    |
| N(17)-Co(1)-N(25) | 89.77(19)  | N(1)-Co(1)-N(33)  | 93.21(18)  |
| N(17)-Co(1)-N(1)  | 174.75(18) | N(9)-Co(1)-N(33)  | 92.30(18)  |
| N(25)-Co(1)-N(1)  | 87.40(18)  | N(17)-Co(1)-Co(2) | 88.05(13)  |
| N(17)-Co(1)-N(9)  | 90.57(18)  | N(25)-Co(1)-Co(2) | 85.77(13)  |
| N(25)-Co(1)-N(9)  | 172.76(18) | N(1)-Co(1)-Co(2)  | 87.32(13)  |
| N(1)-Co(1)-N(9)   | 91.68(18)  | N(9)-Co(1)-Co(2)  | 87.02(13)  |
| N(17)-Co(1)-N(33) | 91.44(18)  | N(33)-Co(1)-Co(2) | 179.14(13) |
| N(25)-Co(1)-N(33) | 94.92(18)  | N(10)-Co(2)-N(26) | 178.01(19) |



|                   |            |                   |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| N(10)-Co(2)-N(18) | 90.24(19)  | N(13)-Co(4)-Co(5) | 87.49(13)  |
| N(26)-Co(2)-N(18) | 90.51(19)  | N(29)-Co(4)-Co(5) | 88.70(14)  |
| N(10)-Co(2)-N(2)  | 89.17(18)  | N(22)-Co(5)-N(30) | 89.09(19)  |
| N(26)-Co(2)-N(2)  | 89.96(19)  | N(22)-Co(5)-N(6)  | 172.37(19) |
| N(18)-Co(2)-N(2)  | 176.23(18) | N(30)-Co(5)-N(6)  | 91.09(19)  |
| N(10)-Co(2)-Co(1) | 88.48(13)  | N(22)-Co(5)-N(14) | 89.46(19)  |
| N(26)-Co(2)-Co(1) | 89.73(13)  | N(30)-Co(5)-N(14) | 173.82(19) |
| N(18)-Co(2)-Co(1) | 86.83(13)  | N(6)-Co(5)-N(14)  | 89.56(19)  |
| N(2)-Co(2)-Co(1)  | 89.43(13)  | N(22)-Co(5)-N(34) | 93.73(19)  |
| N(20)-Co(3)-N(3)  | 167.76(16) | N(30)-Co(5)-N(34) | 93.72(19)  |
| N(20)-Co(3)-N(12) | 80.56(16)  | N(6)-Co(5)-N(34)  | 93.87(19)  |
| N(3)-Co(3)-N(12)  | 89.89(16)  | N(14)-Co(5)-N(34) | 92.37(19)  |
| N(20)-Co(3)-N(27) | 110.90(16) | N(22)-Co(5)-Co(4) | 85.85(14)  |
| N(3)-Co(3)-N(27)  | 79.28(16)  | N(30)-Co(5)-Co(4) | 86.10(14)  |
| N(12)-Co(3)-N(27) | 167.83(16) | N(6)-Co(5)-Co(4)  | 86.56(14)  |
| N(20)-Co(3)-N(11) | 89.88(15)  | N(14)-Co(5)-Co(4) | 87.81(14)  |
| N(3)-Co(3)-N(11)  | 78.57(15)  | N(34)-Co(5)-Co(4) | 179.54(14) |
| N(12)-Co(3)-N(11) | 58.79(15)  | C(1)-N(1)-C(4)    | 117.7(5)   |
| N(27)-Co(3)-N(11) | 123.30(15) | C(1)-N(1)-Co(1)   | 120.8(4)   |
| N(20)-Co(3)-N(4)  | 125.93(16) | C(4)-N(1)-Co(1)   | 121.2(4)   |
| N(3)-Co(3)-N(4)   | 58.58(15)  | C(4)-N(2)-C(11)   | 120.6(5)   |
| N(12)-Co(3)-N(4)  | 78.68(15)  | C(4)-N(2)-Co(2)   | 117.5(3)   |
| N(27)-Co(3)-N(4)  | 90.83(15)  | C(11)-N(2)-Co(2)  | 121.8(3)   |
| N(11)-Co(3)-N(4)  | 119.13(15) | C(11)-N(3)-C(15)  | 119.0(5)   |
| N(20)-Co(3)-N(28) | 76.66(15)  | C(11)-N(3)-Co(3)  | 143.6(4)   |
| N(3)-Co(3)-N(28)  | 115.28(16) | C(15)-N(3)-Co(3)  | 97.5(3)    |
| N(12)-Co(3)-N(28) | 124.12(16) | C(18)-N(4)-C(15)  | 119.6(5)   |
| N(27)-Co(3)-N(28) | 57.58(15)  | C(18)-N(4)-Co(3)  | 148.5(4)   |
| N(11)-Co(3)-N(28) | 164.89(15) | C(15)-N(4)-Co(3)  | 91.8(3)    |
| N(4)-Co(3)-N(28)  | 75.08(15)  | C(19)-N(5)-C(18)  | 124.9(5)   |
| N(5)-Co(4)-N(21)  | 178.22(19) | C(19)-N(5)-Co(4)  | 118.3(4)   |
| N(5)-Co(4)-N(13)  | 90.5(2)    | C(18)-N(5)-Co(4)  | 116.7(3)   |
| N(21)-Co(4)-N(13) | 89.77(19)  | C(22)-N(6)-C(19)  | 117.5(5)   |
| N(5)-Co(4)-N(29)  | 89.66(19)  | C(22)-N(6)-Co(5)  | 122.5(4)   |
| N(21)-Co(4)-N(29) | 89.92(19)  | C(19)-N(6)-Co(5)  | 120.0(4)   |
| N(13)-Co(4)-N(29) | 176.19(19) | C(3)-N(7)-C(2)    | 117.1(5)   |
| N(5)-Co(4)-Co(5)  | 89.03(14)  | C(20)-N(8)-C(21)  | 117.7(5)   |
| N(21)-Co(4)-Co(5) | 89.23(13)  | C(29)-N(9)-C(32)  | 117.2(5)   |





|                   |          |                     |          |
|-------------------|----------|---------------------|----------|
| C(29)-N(9)-Co(1)  | 124.0(4) | C(85)-N(25)-Co(1)   | 120.2(3) |
| C(32)-N(9)-Co(1)  | 118.7(3) | C(88)-N(25)-Co(1)   | 122.2(4) |
| C(32)-N(10)-C(39) | 122.5(4) | C(88)-N(26)-C(95)   | 122.2(4) |
| C(32)-N(10)-Co(2) | 119.5(4) | C(88)-N(26)-Co(2)   | 116.8(3) |
| C(39)-N(10)-Co(2) | 117.9(3) | C(95)-N(26)-Co(2)   | 120.8(4) |
| C(39)-N(11)-C(43) | 118.7(5) | C(95)-N(27)-C(99)   | 119.5(5) |
| C(39)-N(11)-Co(3) | 149.0(4) | C(95)-N(27)-Co(3)   | 143.5(4) |
| C(43)-N(11)-Co(3) | 92.2(3)  | C(99)-N(27)-Co(3)   | 97.0(3)  |
| C(46)-N(12)-C(43) | 118.0(5) | C(102)-N(28)-C(99)  | 120.1(5) |
| C(46)-N(12)-Co(3) | 144.5(4) | C(102)-N(28)-Co(3)  | 147.1(4) |
| C(43)-N(12)-Co(3) | 97.5(3)  | C(99)-N(28)-Co(3)   | 92.8(3)  |
| C(47)-N(13)-C(46) | 121.0(5) | C(103)-N(29)-C(102) | 124.6(5) |
| C(47)-N(13)-Co(4) | 118.8(4) | C(103)-N(29)-Co(4)  | 117.1(4) |
| C(46)-N(13)-Co(4) | 120.2(4) | C(102)-N(29)-Co(4)  | 117.1(4) |
| C(50)-N(14)-C(47) | 117.2(5) | C(106)-N(30)-C(103) | 117.5(5) |
| C(50)-N(14)-Co(5) | 124.1(4) | C(106)-N(30)-Co(5)  | 121.9(4) |
| C(47)-N(14)-Co(5) | 118.6(4) | C(103)-N(30)-Co(5)  | 120.5(4) |
| C(31)-N(15)-C(30) | 117.4(5) | C(87)-N(31)-C(86)   | 118.0(5) |
| C(48)-N(16)-C(49) | 117.5(5) | C(104)-N(32)-C(105) | 117.7(5) |
| C(57)-N(17)-C(60) | 118.7(5) | C(113)-N(33)-Co(1)  | 157.3(5) |
| C(57)-N(17)-Co(1) | 121.3(4) | C(114)-N(34)-Co(5)  | 161.3(5) |
| C(60)-N(17)-Co(1) | 120.0(4) | N(1)-C(1)-C(2)      | 124.0(5) |
| C(60)-N(18)-C(67) | 124.7(5) | N(7)-C(2)-C(1)      | 119.1(5) |
| C(60)-N(18)-Co(2) | 120.2(4) | N(7)-C(2)-C(5)      | 119.0(5) |
| C(67)-N(18)-Co(2) | 115.0(4) | C(1)-C(2)-C(5)      | 121.9(5) |
| C(67)-N(19)-C(71) | 118.8(5) | N(7)-C(3)-C(4)      | 124.6(5) |
| C(74)-N(20)-C(71) | 119.3(5) | N(1)-C(4)-N(2)      | 117.0(5) |
| C(74)-N(20)-Co(3) | 140.4(4) | N(1)-C(4)-C(3)      | 116.8(5) |
| C(71)-N(20)-Co(3) | 100.3(3) | N(2)-C(4)-C(3)      | 126.1(5) |
| C(75)-N(21)-C(74) | 121.6(4) | C(10)-C(5)-C(6)     | 117.7(6) |
| C(75)-N(21)-Co(4) | 116.1(4) | C(10)-C(5)-C(2)     | 120.7(6) |
| C(74)-N(21)-Co(4) | 122.1(4) | C(6)-C(5)-C(2)      | 121.5(6) |
| C(78)-N(22)-C(75) | 118.1(5) | C(7)-C(6)-C(5)      | 121.5(7) |
| C(78)-N(22)-Co(5) | 121.6(4) | C(6)-C(7)-C(8)      | 120.3(7) |
| C(75)-N(22)-Co(5) | 120.2(4) | C(7)-C(8)-C(9)      | 119.3(6) |
| C(59)-N(23)-C(58) | 117.5(5) | C(8)-C(9)-C(10)     | 120.1(7) |
| C(76)-N(24)-C(77) | 117.9(5) | C(5)-C(10)-C(9)     | 121.1(7) |
| C(85)-N(25)-C(88) | 117.5(5) | N(3)-C(11)-N(2)     | 115.1(5) |



|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| N(3)-C(11)-C(12)  | 120.1(5) | N(10)-C(32)-C(31) | 124.8(5) |
| N(2)-C(11)-C(12)  | 124.6(5) | C(34)-C(33)-C(38) | 118.1(6) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 120.7(5) | C(34)-C(33)-C(30) | 122.4(5) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 119.6(5) | C(38)-C(33)-C(30) | 119.4(6) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 116.6(5) | C(33)-C(34)-C(35) | 120.3(7) |
| C(15)-C(14)-C(16) | 116.1(5) | C(34)-C(35)-C(36) | 121.0(8) |
| C(13)-C(14)-C(16) | 127.3(5) | C(37)-C(36)-C(35) | 119.2(6) |
| N(4)-C(15)-N(3)   | 112.2(5) | C(36)-C(37)-C(38) | 120.5(6) |
| N(4)-C(15)-C(14)  | 123.9(5) | C(37)-C(38)-C(33) | 120.9(6) |
| N(3)-C(15)-C(14)  | 123.9(5) | N(11)-C(39)-N(10) | 114.0(5) |
| C(17)-C(16)-C(14) | 120.1(5) | N(11)-C(39)-C(40) | 120.8(5) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 120.0(5) | N(10)-C(39)-C(40) | 125.1(5) |
| N(4)-C(18)-N(5)   | 114.1(5) | C(41)-C(40)-C(39) | 119.6(5) |
| N(4)-C(18)-C(17)  | 120.3(5) | C(40)-C(41)-C(42) | 120.9(5) |
| N(5)-C(18)-C(17)  | 125.4(5) | C(43)-C(42)-C(44) | 117.2(5) |
| N(5)-C(19)-N(6)   | 116.5(5) | C(43)-C(42)-C(41) | 115.2(5) |
| N(5)-C(19)-C(20)  | 126.6(5) | C(44)-C(42)-C(41) | 127.6(5) |
| N(6)-C(19)-C(20)  | 116.6(5) | N(11)-C(43)-N(12) | 111.5(5) |
| N(8)-C(20)-C(19)  | 124.8(5) | N(11)-C(43)-C(42) | 124.7(5) |
| N(8)-C(21)-C(22)  | 118.6(5) | N(12)-C(43)-C(42) | 123.8(5) |
| N(8)-C(21)-C(23)  | 118.1(5) | C(45)-C(44)-C(42) | 119.6(5) |
| C(22)-C(21)-C(23) | 123.2(6) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.1(5) |
| N(6)-C(22)-C(21)  | 124.5(6) | N(12)-C(46)-N(13) | 114.9(5) |
| C(24)-C(23)-C(28) | 117.4(6) | N(12)-C(46)-C(45) | 121.2(5) |
| C(24)-C(23)-C(21) | 121.3(6) | N(13)-C(46)-C(45) | 123.7(5) |
| C(28)-C(23)-C(21) | 121.2(6) | N(14)-C(47)-N(13) | 117.0(5) |
| C(25)-C(24)-C(23) | 120.4(7) | N(14)-C(47)-C(48) | 118.5(5) |
| C(26)-C(25)-C(24) | 121.6(6) | N(13)-C(47)-C(48) | 124.3(5) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 118.8(6) | N(16)-C(48)-C(47) | 124.0(6) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 120.9(7) | N(16)-C(49)-C(50) | 119.4(6) |
| C(27)-C(28)-C(23) | 120.9(7) | N(16)-C(49)-C(51) | 117.3(6) |
| N(9)-C(29)-C(30)  | 123.0(5) | C(50)-C(49)-C(51) | 123.4(6) |
| N(15)-C(30)-C(29) | 119.6(5) | N(14)-C(50)-C(49) | 122.9(5) |
| N(15)-C(30)-C(33) | 116.8(5) | C(56)-C(51)-C(52) | 117.7(7) |
| C(29)-C(30)-C(33) | 123.6(5) | C(56)-C(51)-C(49) | 119.1(7) |
| N(15)-C(31)-C(32) | 123.7(5) | C(52)-C(51)-C(49) | 123.2(6) |
| N(9)-C(32)-N(10)  | 116.7(5) | C(53)-C(52)-C(51) | 120.9(7) |
| N(9)-C(32)-C(31)  | 118.4(5) | C(54)-C(53)-C(52) | 120.7(8) |



|                   |          |                    |           |
|-------------------|----------|--------------------|-----------|
| C(53)-C(54)-C(55) | 119.2(8) | N(24)-C(76)-C(75)  | 123.9(6)  |
| C(54)-C(55)-C(56) | 121.2(9) | N(24)-C(77)-C(78)  | 118.8(6)  |
| C(55)-C(56)-C(51) | 120.2(8) | N(24)-C(77)-C(79)  | 118.2(6)  |
| N(17)-C(57)-C(58) | 123.7(5) | C(78)-C(77)-C(79)  | 123.0(6)  |
| C(57)-C(58)-N(23) | 119.0(5) | N(22)-C(78)-C(77)  | 123.9(6)  |
| C(57)-C(58)-C(61) | 122.0(5) | C(84)-C(79)-C(80)  | 114.9(8)  |
| N(23)-C(58)-C(61) | 119.1(5) | C(84)-C(79)-C(77)  | 120.4(7)  |
| N(23)-C(59)-C(60) | 124.8(5) | C(80)-C(79)-C(77)  | 123.8(7)  |
| N(17)-C(60)-N(18) | 115.6(5) | C(79)-C(80)-C(81)  | 124.0(9)  |
| N(17)-C(60)-C(59) | 116.2(5) | C(82)-C(81)-C(80)  | 121.0(10) |
| N(18)-C(60)-C(59) | 128.0(5) | C(81)-C(82)-C(83)  | 118.6(9)  |
| C(66)-C(61)-C(62) | 116.9(6) | C(82)-C(83)-C(84)  | 118.7(10) |
| C(66)-C(61)-C(58) | 120.4(6) | C(79)-C(84)-C(83)  | 121.0(10) |
| C(62)-C(61)-C(58) | 122.6(6) | N(25)-C(85)-C(86)  | 123.2(5)  |
| C(63)-C(62)-C(61) | 122.0(7) | N(31)-C(86)-C(85)  | 119.5(5)  |
| C(62)-C(63)-C(64) | 120.2(7) | N(31)-C(86)-C(89)  | 118.2(5)  |
| C(65)-C(64)-C(63) | 118.6(7) | C(85)-C(86)-C(89)  | 122.2(5)  |
| C(64)-C(65)-C(66) | 121.7(7) | N(31)-C(87)-C(88)  | 123.9(5)  |
| C(61)-C(66)-C(65) | 120.6(6) | N(25)-C(88)-N(26)  | 116.2(5)  |
| N(19)-C(67)-N(18) | 113.0(5) | N(25)-C(88)-C(87)  | 117.8(5)  |
| N(19)-C(67)-C(68) | 121.2(5) | N(26)-C(88)-C(87)  | 125.6(5)  |
| N(18)-C(67)-C(68) | 125.8(5) | C(90)-C(89)-C(94)  | 119.1(6)  |
| C(69)-C(68)-C(67) | 119.2(5) | C(90)-C(89)-C(86)  | 121.2(6)  |
| C(68)-C(69)-C(70) | 120.7(5) | C(94)-C(89)-C(86)  | 119.6(6)  |
| C(71)-C(70)-C(69) | 115.8(5) | C(89)-C(90)-C(91)  | 120.3(7)  |
| C(71)-C(70)-C(72) | 116.6(5) | C(92)-C(91)-C(90)  | 119.4(8)  |
| C(69)-C(70)-C(72) | 127.5(5) | C(93)-C(92)-C(91)  | 120.1(7)  |
| N(19)-C(71)-N(20) | 112.1(5) | C(94)-C(93)-C(92)  | 120.5(7)  |
| N(19)-C(71)-C(70) | 124.3(5) | C(93)-C(94)-C(89)  | 120.5(7)  |
| N(20)-C(71)-C(70) | 123.5(5) | N(27)-C(95)-N(26)  | 115.8(5)  |
| C(73)-C(72)-C(70) | 119.8(5) | N(27)-C(95)-C(96)  | 120.7(5)  |
| C(72)-C(73)-C(74) | 120.1(5) | N(26)-C(95)-C(96)  | 123.4(5)  |
| N(20)-C(74)-N(21) | 116.2(5) | C(97)-C(96)-C(95)  | 120.0(5)  |
| N(20)-C(74)-C(73) | 120.5(5) | C(96)-C(97)-C(98)  | 120.3(5)  |
| N(21)-C(74)-C(73) | 123.2(5) | C(100)-C(98)-C(99) | 116.4(5)  |
| N(21)-C(75)-N(22) | 118.0(5) | C(100)-C(98)-C(97) | 128.4(5)  |
| N(21)-C(75)-C(76) | 124.5(5) | C(99)-C(98)-C(97)  | 115.2(5)  |
| N(22)-C(75)-C(76) | 117.4(5) | N(27)-C(99)-N(28)  | 112.6(5)  |



|                      |          |                      |           |
|----------------------|----------|----------------------|-----------|
| N(27)-C(99)-C(98)    | 124.3(5) | C(108)-C(107)-C(105) | 122.5(6)  |
| N(28)-C(99)-C(98)    | 123.1(5) | C(112)-C(107)-C(105) | 119.6(6)  |
| C(101)-C(100)-C(98)  | 120.4(5) | C(109)-C(108)-C(107) | 120.6(7)  |
| C(100)-C(101)-C(102) | 120.4(5) | C(110)-C(109)-C(108) | 120.7(7)  |
| N(28)-C(102)-N(29)   | 114.7(5) | C(109)-C(110)-C(111) | 119.5(7)  |
| N(28)-C(102)-C(101)  | 119.7(5) | C(112)-C(111)-C(110) | 120.5(7)  |
| N(29)-C(102)-C(101)  | 125.5(5) | C(111)-C(112)-C(107) | 120.8(7)  |
| N(29)-C(103)-N(30)   | 116.6(5) | N(33)-C(113)-S(1)    | 177.4(6)  |
| N(29)-C(103)-C(104)  | 125.8(5) | N(34)-C(114)-S(2)    | 177.5(6)  |
| N(30)-C(103)-C(104)  | 117.3(5) | Cl(2)-C(115)-Cl(1)   | 111.8(4)  |
| N(32)-C(104)-C(103)  | 124.7(6) | Cl(3)-C(116)-Cl(4)   | 113.3(6)  |
| N(32)-C(105)-C(106)  | 119.3(5) | Cl(6)-C(117)-Cl(5)   | 109.5(6)  |
| N(32)-C(105)-C(107)  | 117.7(5) | Cl(7)-C(118)-Cl(8)   | 106.5(8)  |
| C(106)-C(105)-C(107) | 123.0(6) | Cl(10)-C(119)-Cl(9)  | 105.4(12) |
| N(30)-C(106)-C(105)  | 123.3(6) | Cl(9)#1-Cl(9)-C(119) | 158.7(19) |
| C(108)-C(107)-C(112) | 117.9(6) |                      |           |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+2,-z+2

## B-8 [Co<sub>5</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(OTf)<sub>2</sub>] (9)

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic17184.

|  |   |                     |
|--|---|---------------------|
| Identification code                          | ic17184   |                     |
| Empirical formula                            | C <sub>114</sub> H <sub>72</sub> Co <sub>5</sub> F <sub>6</sub> N <sub>32</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> |                     |
| Formula weight                               | 2449.68   |                     |
| Temperature                                  | 150(2) K  |                     |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å   |                     |
| Crystal system                               | Tetragonal  |                     |
| Space group                                  | <i>P4/nnc</i>   |                     |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 17.760(3) Å  | $\alpha = 90^\circ$ |
|  | <i>b</i> = 17.760(3) Å  | $\beta = 90^\circ$  |
|  | <i>c</i> = 25.692(5) Å  | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                                       | 8104(2) Å <sup>3</sup>  |                     |
| <i>Z</i>                                     | 2   |                     |
| Density (calculated)                         | 1.511 Mg/m <sup>3</sup>   |                     |
| Absorption coefficient                       | 0.874 mm <sup>-1</sup>  |                     |
| F(000)                                       | 3747  |                     |
| Crystal size                                 |   |                     |
| Theta range for data collection              | 1.39 to 25.35°  |                     |
| Index ranges                                 | -19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30   |                     |
| Reflections collected                        | 33102   |                     |
| Independent reflections                      | 3722 [R(int) = 0.0612]  |                     |
| Completeness to theta = 25.35°               | 99.8 %  |                     |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                     |
| Data / restraints / parameters               | 3722 / 0 / 187  |                     |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.789   |                     |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1516, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.4386   |                     |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.2148, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.4751   |                     |
| Largest diff. peak and hole                  | 2.234 and -1.013 e.Å <sup>-3</sup>  |                     |



Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic17184.

|                     |           |                     |           |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| Co(3)-N(3)#1        | 2.305(7)  | S(1)-O(1)           | 1.346(16) |
| Co(3)-N(3)#2        | 2.305(7)  | S(1)-O(2)#5         | 1.817(16) |
| Co(3)-N(3)#3        | 2.305(7)  | S(1)-O(2)           | 1.817(16) |
| Co(3)-N(3)#4        | 2.305(7)  | S(1)-O(2)#7         | 1.817(16) |
| Co(3)-N(3)#5        | 2.305(7)  | S(1)-O(2)#6         | 1.817(16) |
| Co(3)-N(3)          | 2.305(7)  | C(17)-N(2)          | 1.356(9)  |
| Co(3)-N(3)#6        | 2.305(7)  | C(16)-C(15)         | 1.306(17) |
| Co(3)-N(3)#7        | 2.305(7)  | C(16)-C(10)         | 1.479(19) |
| Co(2)-N(2)#6        | 1.922(6)  | C(15)-C(7)          | 1.436(15) |
| Co(2)-N(2)          | 1.922(6)  | C(19)-C(11)         | 1.358(12) |
| Co(2)-N(2)#5        | 1.922(6)  | C(18)-C(10)         | 1.354(14) |
| Co(2)-N(2)#7        | 1.922(6)  | C(18)-C(5)          | 1.374(14) |
| Co(2)-Co(1)         | 2.329(3)  | C(11)-C(5)          | 1.493(12) |
| Co(1)-N(1)#6        | 1.948(6)  | C(7)-C(5)           | 1.343(15) |
| Co(1)-N(1)#5        | 1.948(6)  | N(3)-C(25)          | 1.327(8)  |
| Co(1)-N(1)          | 1.948(6)  | N(3)-C(23)          | 1.341(9)  |
| Co(1)-N(1)#7        | 1.948(6)  | N(2)-C(23)          | 1.374(9)  |
| Co(1)-O(1)          | 2.159(13) | C(23)-C(29)         | 1.431(11) |
| N(1)-C(19)          | 1.355(9)  | C(25)-N(3)#1        | 1.327(8)  |
| N(1)-C(17)          | 1.378(10) | C(25)-C(26)         | 1.475(16) |
| C(1)-N(4)           | 1.304(10) | C(26)-C(30)#1       | 1.406(10) |
| C(1)-C(17)          | 1.424(13) | C(26)-C(30)         | 1.406(10) |
| N(4)-C(11)          | 1.390(10) | C(29)-C(30)         | 1.389(12) |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)#2 | 77.23(12) | N(3)#3-Co(3)-N(3)   | 114.4(3)  |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)#3 | 77.23(12) | N(3)#4-Co(3)-N(3)   | 167.4(3)  |
| N(3)#2-Co(3)-N(3)#3 | 123.9(3)  | N(3)#5-Co(3)-N(3)   | 123.9(3)  |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)#4 | 123.9(3)  | N(3)#1-Co(3)-N(3)#6 | 91.6(3)   |
| N(3)#2-Co(3)-N(3)#4 | 77.23(12) | N(3)#2-Co(3)-N(3)#6 | 167.4(3)  |
| N(3)#3-Co(3)-N(3)#4 | 77.23(12) | N(3)#3-Co(3)-N(3)#6 | 57.7(3)   |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)#5 | 167.4(3)  | N(3)#4-Co(3)-N(3)#6 | 114.4(3)  |
| N(3)#2-Co(3)-N(3)#5 | 114.4(3)  | N(3)#5-Co(3)-N(3)#6 | 77.23(12) |
| N(3)#3-Co(3)-N(3)#5 | 91.6(3)   | N(3)-Co(3)-N(3)#6   | 77.23(12) |
| N(3)#4-Co(3)-N(3)#5 | 57.7(3)   | N(3)#1-Co(3)-N(3)#7 | 114.4(3)  |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)   | 57.7(3)   | N(3)#2-Co(3)-N(3)#7 | 57.7(3)   |
| N(3)#2-Co(3)-N(3)   | 91.6(3)   | N(3)#3-Co(3)-N(3)#7 | 167.4(3)  |



|                     |            |                     |            |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| N(3)#4-Co(3)-N(3)#7 | 91.6(3)    | O(2)#5-S(1)-O(2)#7  | 83.5(4)    |
| N(3)#5-Co(3)-N(3)#7 | 77.23(12)  | O(2)-S(1)-O(2)#7    | 83.5(4)    |
| N(3)-Co(3)-N(3)#7   | 77.23(12)  | O(1)-S(1)-O(2)#6    | 109.6(6)   |
| N(3)#6-Co(3)-N(3)#7 | 123.9(3)   | O(2)#5-S(1)-O(2)#6  | 83.5(4)    |
| N(2)#6-Co(2)-N(2)   | 89.934(13) | O(2)-S(1)-O(2)#6    | 83.5(4)    |
| N(2)#6-Co(2)-N(2)#5 | 89.934(12) | O(2)#7-S(1)-O(2)#6  | 140.8(12)  |
| N(2)-Co(2)-N(2)#5   | 176.1(3)   | S(1)-O(1)-Co(1)     | 180.000(1) |
| N(2)#6-Co(2)-N(2)#7 | 176.1(3)   | N(2)-C(17)-N(1)     | 115.4(7)   |
| N(2)-Co(2)-N(2)#7   | 89.934(12) | N(2)-C(17)-C(1)     | 126.3(7)   |
| N(2)#5-Co(2)-N(2)#7 | 89.934(13) | N(1)-C(17)-C(1)     | 118.2(7)   |
| N(2)#6-Co(2)-Co(1)  | 88.05(17)  | C(15)-C(16)-C(10)   | 120.6(11)  |
| N(2)-Co(2)-Co(1)    | 88.05(17)  | C(16)-C(15)-C(7)    | 117.7(13)  |
| N(2)#5-Co(2)-Co(1)  | 88.05(17)  | N(1)-C(19)-C(11)    | 123.8(8)   |
| N(2)#7-Co(2)-Co(1)  | 88.05(17)  | C(10)-C(18)-C(5)    | 122.5(12)  |
| N(1)#6-Co(1)-N(1)#5 | 89.880(17) | C(19)-C(11)-N(4)    | 119.7(8)   |
| N(1)#6-Co(1)-N(1)   | 89.880(17) | C(19)-C(11)-C(5)    | 123.9(8)   |
| N(1)#5-Co(1)-N(1)   | 174.8(4)   | N(4)-C(11)-C(5)     | 116.4(8)   |
| N(1)#6-Co(1)-N(1)#7 | 174.8(4)   | C(18)-C(10)-C(16)   | 117.7(12)  |
| N(1)#5-Co(1)-N(1)#7 | 89.880(18) | C(5)-C(7)-C(15)     | 123.4(11)  |
| N(1)-Co(1)-N(1)#7   | 89.880(17) | C(7)-C(5)-C(18)     | 117.7(9)   |
| N(1)#6-Co(1)-O(1)   | 92.62(18)  | C(7)-C(5)-C(11)     | 120.6(9)   |
| N(1)#5-Co(1)-O(1)   | 92.62(18)  | C(18)-C(5)-C(11)    | 121.6(10)  |
| N(1)-Co(1)-O(1)     | 92.62(18)  | C(25)-N(3)-C(23)    | 120.7(7)   |
| N(1)#7-Co(1)-O(1)   | 92.62(18)  | C(25)-N(3)-Co(3)    | 94.1(5)    |
| N(1)#6-Co(1)-Co(2)  | 87.38(18)  | C(23)-N(3)-Co(3)    | 145.1(5)   |
| N(1)#5-Co(1)-Co(2)  | 87.38(18)  | C(17)-N(2)-C(23)    | 121.8(7)   |
| N(1)-Co(1)-Co(2)    | 87.38(18)  | C(17)-N(2)-Co(2)    | 118.8(5)   |
| N(1)#7-Co(1)-Co(2)  | 87.38(18)  | C(23)-N(2)-Co(2)    | 119.0(5)   |
| O(1)-Co(1)-Co(2)    | 180.000(1) | N(3)-C(23)-N(2)     | 115.2(7)   |
| C(19)-N(1)-C(17)    | 117.0(7)   | N(3)-C(23)-C(29)    | 120.2(7)   |
| C(19)-N(1)-Co(1)    | 123.0(5)   | N(2)-C(23)-C(29)    | 124.2(7)   |
| C(17)-N(1)-Co(1)    | 120.0(5)   | N(3)#1-C(25)-N(3)   | 114.1(10)  |
| N(4)-C(1)-C(17)     | 123.7(8)   | N(3)#1-C(25)-C(26)  | 123.0(5)   |
| C(1)-N(4)-C(11)     | 117.6(8)   | N(3)-C(25)-C(26)    | 123.0(5)   |
| O(1)-S(1)-O(2)#5    | 109.6(6)   | C(30)#1-C(26)-C(30) | 129.1(12)  |
| O(1)-S(1)-O(2)      | 109.6(6)   | C(30)#1-C(26)-C(25) | 115.5(6)   |
| O(2)#5-S(1)-O(2)    | 140.8(12)  | C(30)-C(26)-C(25)   | 115.5(6)   |
| O(1)-S(1)-O(2)#7    | 109.6(6)   | C(30)-C(29)-C(23)   | 120.2(8)   |





---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $y, x, -z+3/2$     #2  $-x+3/2, y, -z+3/2$     #3  $x, -y+3/2, -z+3/2$

#4  $-y+3/2, -x+3/2, -z+3/2$     #5  $-x+3/2, -y+3/2, z$     #6  $y, -x+3/2, z$

#7  $-y+3/2, x, z$



## B-9 [Co<sub>6</sub>(bphpzany)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (10)

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic16570\_sq.

|  |   |                |
|--|---|----------------|
| Identification code                          | ic16570_sq  |                |
| Empirical formula                            | C <sub>114</sub> H <sub>72</sub> Co <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>34</sub> PS <sub>2</sub> |                |
| Formula weight                               | 2480.73   |                |
| Temperature                                  | 150(2) K  |                |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å   |                |
| Crystal system                               | Tetragonal  |                |
| Space group                                  | <i>P4/nnc</i>   |                |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 17.7611(3) Å   | <i>α</i> = 90° |
|  | <i>b</i> = 17.7611(3) Å   | <i>β</i> = 90° |
|  | <i>c</i> = 26.1054(5) Å   | <i>γ</i> = 90° |
| Volume                                       | 8235.1(3) Å <sup>3</sup>  |                |
| <i>Z</i>                                     | 2   |                |
| Density (calculated)                         | 1.000 Mg/m <sup>3</sup>   |                |
| Absorption coefficient                       | 0.677 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                                       | 2514  |                |
| Crystal size                                 | 0.38 x 0.36 x 0.25 mm <sup>3</sup>  |                |
| Theta range for data collection              | 1.56 to 27.50°  |                |
| Index ranges                                 | -21 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 32                                   |                |
| Reflections collected                        | 38152   |                |
| Independent reflections                      | 4740 [R(int) = 0.0530]  |                |
| Completeness to theta = 27.50°               | 99.9 %  |                |
| Refinement method                            | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |                |
| Data / restraints / parameters               | 4740 / 79 / 204   |                |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.055   |                |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0766, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2873                                 |                |
| R indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1215, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3145                                 |                |
| Largest diff. peak and hole                  | 0.989 and -0.536 e.Å <sup>-3</sup>  |                |



Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ic16570\_sq.

|                     |            |                     |            |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| Co(1)-N(1)#1        | 1.969(3)   | N(5)-C(16)#2        | 1.127(9)   |
| Co(1)-N(1)          | 1.969(3)   | N(5)-C(16)#3        | 1.127(9)   |
| Co(1)-N(1)#2        | 1.969(3)   | N(5)-C(16)#1        | 1.127(9)   |
| Co(1)-N(1)#3        | 1.969(3)   | N(5)-C(16)          | 1.127(9)   |
| Co(1)-N(5)          | 2.104(7)   | C(1)-C(2)           | 1.374(6)   |
| Co(1)-Co(2)         | 2.3131(11) | C(2)-C(10)          | 1.513(5)   |
| Co(2)-N(2)#1        | 1.925(3)   | C(3)-C(4)           | 1.400(6)   |
| Co(2)-N(2)          | 1.925(3)   | C(5)-C(6)           | 1.430(5)   |
| Co(2)-N(2)#3        | 1.925(3)   | C(6)-C(7)           | 1.338(5)   |
| Co(2)-N(2)#2        | 1.925(3)   | C(7)-C(8)           | 1.413(4)   |
| Co(2)-Co(3)         | 2.2605(11) | C(8)-C(9)           | 1.399(7)   |
| Co(3)-N(3)#1        | 1.944(3)   | C(8)-C(7)#5         | 1.413(4)   |
| Co(3)-N(3)#3        | 1.944(3)   | C(9)-N(3)#5         | 1.360(4)   |
| Co(3)-N(3)          | 1.944(3)   | C(10)-C(15)         | 1.344(7)   |
| Co(3)-N(3)#2        | 1.944(3)   | C(10)-C(11)         | 1.366(6)   |
| Co(3)-Co(3)#4       | 2.2557(15) | C(11)-C(12)         | 1.378(7)   |
| S(1)-S(1)#3         | 1.021(11)  | C(12)-C(13)         | 1.354(9)   |
| S(1)-S(1)#1         | 1.021(11)  | C(13)-C(14)         | 1.333(8)   |
| S(1)-S(1)#2         | 1.444(15)  | C(14)-C(15)         | 1.376(6)   |
| S(1)-C(16)#1        | 1.559(12)  | C(16)-C(16)#3       | 0.46(3)    |
| S(1)-C(16)          | 1.704(10)  | C(16)-C(16)#1       | 0.46(3)    |
| S(1)-C(16)#2        | 1.70(3)    | C(16)-C(16)#2       | 0.65(5)    |
| S(1)-C(16)#3        | 1.834(18)  | C(16)-S(1)#3        | 1.559(12)  |
| N(1)-C(1)           | 1.345(4)   | C(16)-S(1)#2        | 1.70(3)    |
| N(1)-C(4)           | 1.374(4)   | C(16)-S(1)#1        | 1.834(18)  |
| N(2)-C(4)           | 1.354(4)   | P(1)-F(3)           | 1.547(8)   |
| N(2)-C(5)           | 1.367(4)   | P(1)-F(2)#6         | 1.559(7)   |
| N(3)-C(5)           | 1.355(4)   | P(1)-F(2)           | 1.559(7)   |
| N(3)-C(9)           | 1.360(4)   | P(1)-F(1)#6         | 1.561(7)   |
| N(4)-C(3)           | 1.311(5)   | P(1)-F(1)           | 1.561(7)   |
| N(4)-C(2)           | 1.363(5)   | P(1)-F(5)           | 1.566(8)   |
| N(1)#1-Co(1)-N(1)   | 89.699(12) | N(1)-Co(1)-N(1)#3   | 89.699(12) |
| N(1)#1-Co(1)-N(1)#2 | 89.699(12) | N(1)#2-Co(1)-N(1)#3 | 89.699(12) |
| N(1)-Co(1)-N(1)#2   | 171.69(16) | N(1)#1-Co(1)-N(5)   | 94.16(8)   |
| N(1)#1-Co(1)-N(1)#3 | 171.69(16) | N(1)-Co(1)-N(5)     | 94.16(8)   |

|                      |            |                      |           |
|----------------------|------------|----------------------|-----------|
| N(1)#2-Co(1)-N(5)    | 94.16(8)   | S(1)#3-S(1)-S(1)#2   | 45.000(3) |
| N(1)#3-Co(1)-N(5)    | 94.16(8)   | S(1)#1-S(1)-S(1)#2   | 45.000(3) |
| N(1)#1-Co(1)-Co(2)   | 85.84(8)   | S(1)#3-S(1)-C(16)#1  | 79.4(14)  |
| N(1)-Co(1)-Co(2)     | 85.84(8)   | S(1)#1-S(1)-C(16)#1  | 79.7(9)   |
| N(1)#2-Co(1)-Co(2)   | 85.84(8)   | S(1)#2-S(1)-C(16)#1  | 75.2(9)   |
| N(1)#3-Co(1)-Co(2)   | 85.84(8)   | S(1)#3-S(1)-C(16)    | 64.2(8)   |
| N(5)-Co(1)-Co(2)     | 180.000(1) | S(1)#1-S(1)-C(16)    | 80.3(12)  |
| N(2)#1-Co(2)-N(2)    | 89.988(2)  | S(1)#2-S(1)-C(16)    | 64.7(13)  |
| N(2)#1-Co(2)-N(2)#3  | 178.33(15) | C(16)#1-S(1)-C(16)   | 15.3(12)  |
| N(2)-Co(2)-N(2)#3    | 89.988(3)  | S(1)#3-S(1)-C(16)#2  | 80.6(8)   |
| N(2)#1-Co(2)-N(2)#2  | 89.988(3)  | S(1)#1-S(1)-C(16)#2  | 64.4(10)  |
| N(2)-Co(2)-N(2)#2    | 178.33(15) | S(1)#2-S(1)-C(16)#2  | 65.1(10)  |
| N(2)#3-Co(2)-N(2)#2  | 89.988(2)  | C(16)#1-S(1)-C(16)#2 | 15.4(11)  |
| N(2)#1-Co(2)-Co(3)   | 89.16(7)   | C(16)-S(1)-C(16)#2   | 21.9(15)  |
| N(2)-Co(2)-Co(3)     | 89.16(7)   | S(1)#3-S(1)-C(16)#3  | 66.4(10)  |
| N(2)#3-Co(2)-Co(3)   | 89.17(7)   | S(1)#1-S(1)-C(16)#3  | 66.1(9)   |
| N(2)#2-Co(2)-Co(3)   | 89.16(7)   | S(1)#2-S(1)-C(16)#3  | 55.3(6)   |
| N(2)#1-Co(2)-Co(1)   | 90.84(7)   | C(16)#1-S(1)-C(16)#3 | 19.9(14)  |
| N(2)-Co(2)-Co(1)     | 90.84(7)   | C(16)-S(1)-C(16)#3   | 14.2(9)   |
| N(2)#3-Co(2)-Co(1)   | 90.83(7)   | C(16)#2-S(1)-C(16)#3 | 14.2(10)  |
| N(2)#2-Co(2)-Co(1)   | 90.84(7)   | C(1)-N(1)-C(4)       | 117.2(3)  |
| Co(3)-Co(2)-Co(1)    | 180.0      | C(1)-N(1)-Co(1)      | 121.2(3)  |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)#3  | 179.82(14) | C(4)-N(1)-Co(1)      | 121.6(2)  |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)    | 90.000(1)  | C(4)-N(2)-C(5)       | 123.1(3)  |
| N(3)#3-Co(3)-N(3)    | 90.000(1)  | C(4)-N(2)-Co(2)      | 117.5(2)  |
| N(3)#1-Co(3)-N(3)#2  | 90.000(1)  | C(5)-N(2)-Co(2)      | 119.3(2)  |
| N(3)#3-Co(3)-N(3)#2  | 90.000(1)  | C(5)-N(3)-C(9)       | 120.0(3)  |
| N(3)-Co(3)-N(3)#2    | 179.82(14) | C(5)-N(3)-Co(3)      | 119.7(2)  |
| N(3)#1-Co(3)-Co(3)#4 | 89.91(7)   | C(9)-N(3)-Co(3)      | 120.1(2)  |
| N(3)#3-Co(3)-Co(3)#4 | 89.91(7)   | C(3)-N(4)-C(2)       | 117.1(4)  |
| N(3)-Co(3)-Co(3)#4   | 89.91(7)   | C(16)#2-N(5)-C(16)#3 | 23.4(17)  |
| N(3)#2-Co(3)-Co(3)#4 | 89.91(7)   | C(16)#2-N(5)-C(16)#1 | 23.4(17)  |
| N(3)#1-Co(3)-Co(2)   | 90.09(7)   | C(16)#3-N(5)-C(16)#1 | 33(2)     |
| N(3)#3-Co(3)-Co(2)   | 90.09(7)   | C(16)#2-N(5)-C(16)   | 33(2)     |
| N(3)-Co(3)-Co(2)     | 90.09(7)   | C(16)#3-N(5)-C(16)   | 23.4(17)  |
| N(3)#2-Co(3)-Co(2)   | 90.09(7)   | C(16)#1-N(5)-C(16)   | 23.4(17)  |
| Co(3)#4-Co(3)-Co(2)  | 180.0      | C(16)#2-N(5)-Co(1)   | 163.3(12) |
| S(1)#3-S(1)-S(1)#1   | 90.000(3)  | C(16)#3-N(5)-Co(1)   | 163.3(12) |



|                       |            |                      |            |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| C(16)#1-N(5)-Co(1)    | 163.3(12)  | C(16)#1-C(16)-S(1)#3 | 100(2)     |
| C(16)-N(5)-Co(1)      | 163.3(12)  | C(16)#2-C(16)-S(1)#3 | 104.8(9)   |
| N(1)-C(1)-C(2)        | 123.1(3)   | N(5)-C(16)-S(1)#3    | 178(2)     |
| N(4)-C(2)-C(1)        | 120.1(3)   | C(16)#3-C(16)-S(1)   | 99.2(19)   |
| N(4)-C(2)-C(10)       | 117.1(4)   | C(16)#1-C(16)-S(1)   | 64.0(18)   |
| C(1)-C(2)-C(10)       | 122.8(4)   | C(16)#2-C(16)-S(1)   | 79(3)      |
| N(4)-C(3)-C(4)        | 124.4(4)   | N(5)-C(16)-S(1)      | 142(2)     |
| N(2)-C(4)-N(1)        | 115.8(3)   | S(1)#3-C(16)-S(1)    | 36.1(4)    |
| N(2)-C(4)-C(3)        | 125.5(3)   | C(16)#3-C(16)-S(1)#2 | 65(2)      |
| N(1)-C(4)-C(3)        | 118.0(3)   | C(16)#1-C(16)-S(1)#2 | 100(2)     |
| N(3)-C(5)-N(2)        | 115.6(3)   | C(16)#2-C(16)-S(1)#2 | 79(3)      |
| N(3)-C(5)-C(6)        | 119.4(3)   | N(5)-C(16)-S(1)#2    | 143(3)     |
| N(2)-C(5)-C(6)        | 124.7(3)   | S(1)#3-C(16)-S(1)#2  | 36.2(6)    |
| C(7)-C(6)-C(5)        | 120.6(3)   | S(1)-C(16)-S(1)#2    | 50.2(6)    |
| C(6)-C(7)-C(8)        | 120.4(4)   | C(16)#3-C(16)-S(1)#1 | 65.9(19)   |
| C(9)-C(8)-C(7)        | 117.6(3)   | C(16)#1-C(16)-S(1)#1 | 67(2)      |
| C(9)-C(8)-C(7)#5      | 117.6(3)   | C(16)#2-C(16)-S(1)#1 | 55.3(6)    |
| C(7)-C(8)-C(7)#5      | 124.8(5)   | N(5)-C(16)-S(1)#1    | 128.6(18)  |
| N(3)-C(9)-N(3)#5      | 116.0(4)   | S(1)#3-C(16)-S(1)#1  | 49.6(7)    |
| N(3)-C(9)-C(8)        | 122.0(2)   | S(1)-C(16)-S(1)#1    | 33.3(4)    |
| N(3)#5-C(9)-C(8)      | 122.0(2)   | S(1)#2-C(16)-S(1)#1  | 33.3(5)    |
| C(15)-C(10)-C(11)     | 117.6(4)   | F(3)-P(1)-F(2)#6     | 90.7(5)    |
| C(15)-C(10)-C(2)      | 121.1(4)   | F(3)-P(1)-F(2)       | 90.7(5)    |
| C(11)-C(10)-C(2)      | 121.2(5)   | F(2)#6-P(1)-F(2)     | 178.6(10)  |
| C(10)-C(11)-C(12)     | 120.2(6)   | F(3)-P(1)-F(1)#6     | 90.3(4)    |
| C(13)-C(12)-C(11)     | 120.2(6)   | F(2)#6-P(1)-F(1)#6   | 90.4(4)    |
| C(14)-C(13)-C(12)     | 120.2(5)   | F(2)-P(1)-F(1)#6     | 89.6(4)    |
| C(13)-C(14)-C(15)     | 119.0(6)   | F(3)-P(1)-F(1)       | 90.3(4)    |
| C(10)-C(15)-C(14)     | 122.6(6)   | F(2)#6-P(1)-F(1)     | 89.6(4)    |
| C(16)#3-C(16)-C(16)#1 | 90.00(6)   | F(2)-P(1)-F(1)       | 90.4(4)    |
| C(16)#3-C(16)-C(16)#2 | 45.000(11) | F(1)#6-P(1)-F(1)     | 179.3(8)   |
| C(16)#1-C(16)-C(16)#2 | 45.00(5)   | F(3)-P(1)-F(5)       | 180.000(7) |
| C(16)#3-C(16)-N(5)    | 78.3(8)    | F(2)#6-P(1)-F(5)     | 89.3(5)    |
| C(16)#1-C(16)-N(5)    | 78.3(8)    | F(2)-P(1)-F(5)       | 89.3(5)    |
| C(16)#2-C(16)-N(5)    | 73.3(12)   | F(1)#6-P(1)-F(5)     | 89.7(4)    |
| C(16)#3-C(16)-S(1)#3  | 101(2)     | F(1)-P(1)-F(5)       | 89.7(4)    |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-y+1/2, x, z$     #2  $-x+1/2, -y+1/2, z$     #3  $y, -x+1/2, z$   
#4  $-x+1/2, y, -z+3/2$     #5  $-y+1/2, -x+1/2, -z+3/2$     #6  $x, -y+1/2, -z+3/2$

