

光機能性フッ素化クロリン誘導体とその金属錯体の研究

2014

岡山理科大学大学院

理学研究科

材質理学専攻

森脇 和弘

題目

光機能性フッ素化クロリン誘導体とその金属錯体の研究

【緒言】	1
第1章 糖鎖を連結したフッ素化クロリン誘導体の合成と性質	
はじめに	7
1.1 実験	
1.1.1 試薬	9
1.1.2 測定	10
1.1.3 合成	16
1.2 結果と考察	
1.2.1 合成	27
1.2.2 NMR スペクトル	33
1.2.3 X線結晶構造解析	38
1.2.4 紫外可視吸収スペクトル	40
1.2.5 蛍光スペクトル	43
1.2.6 水溶性試験	46
1.2.7 一重項酸素発生能	47
1.2.8 光毒性	53
1.2.9 細胞取り込み試験	54
1.2.10 まとめ	55
1.3 参考文献	56
第2章 フッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体の合成と性質	
はじめに	61
2.1 実験	
2.1.1 試薬	63
2.1.2 測定	64
2.1.3 合成	67
2.2 結果と考察	
2.2.1 合成	77
2.2.2 NMR スペクトル	82
2.2.3 X線結晶構造解析	87
2.2.4 紫外可視吸収スペクトル	101

2.2.5	蛍光スペクトル	107
2.2.6	一重項酸素発生能	109
2.2.7	触媒活性	111
2.2.8	まとめ	117
2.3	参考文献	118
第3章 水溶性またはフッ素化溶媒溶解性のフッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体の合成と性質		
	はじめに	123
3.1	実験	
3.1.1	試薬	125
3.1.2	測定	126
3.1.3	合成	128
3.2	結果と考察	
3.2.1	合成	148
3.2.2	NMR スペクトル	153
3.2.3	X線結晶構造解析	156
3.2.4	紫外可視吸収スペクトル	158
3.2.5	蛍光スペクトル	162
3.2.6	一重項酸素発生能	163
3.2.7	pH 依存溶解性	165
3.2.8	フッ素化溶媒溶解性	169
3.2.9	触媒活性	173
3.2.10	触媒の回収・再利用	175
3.2.11	まとめ	176
3.3	参考文献	177
【付録】		180
	X-ray Structure Reports	181
	化合物一覧	299
【論文および学会発表一覧】		319
【謝辞】		325

【緒言】

本論文は、新規フッ素化クロリン誘導体またはその金属錯体の合成と性質に関してまとめたものである。本研究で合成した化合物は、光線力学療法(Photodynamic therapy, PDT)に用いる新規光増感剤として利用することや、水系反応、フルオラス二相系反応に用いる新規触媒として利用することを目的としている。

本論文は、3つの章から構成される。

第1章の「糖鎖を連結したフッ素化クロリン誘導体の合成と性質」では、光線力学療法に用いる新規光増感剤の開発を目的として、可視光を吸収して効率よく一重項酸素($^1\text{O}_2$)を発生する性質をもつクロリン誘導体に糖鎖を連結した化合物を合成した。ポルフィリンやクロリンは、可視光を吸収して $^1\text{O}_2$ を発生する性質を有していることから、PDTに用いる光増感剤として利用されている。¹ しかしながら、その光増感剤の副作用が強いことや、腫瘍細胞への集積性が不十分であることなどの問題点があり、現在日本で早期肺癌に対してPDTに使用される光増感剤として厚生労働省から認可を受けているのはフォトプリンとレザフィリンの2つのみである。近年では、クロリンがポルフィリンよりも組織透過性の良い長波長領域の可視光を吸収して効率よく $^1\text{O}_2$ を発生する性質をもっているという観点から、最先端のがん治療法であるPDTに用いる光増感剤として利用する研究が活発にされている。^{2, 3, 4} この章では、可視光を吸収して効率よく $^1\text{O}_2$ を発生する性質をもつクロリン誘導体、5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H_2TFPC)のペンタフルオロフェニル基のパラ位にマンノースまたはマルトースを連結した化合物、5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin($\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$)と5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin($\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$)を合成した(Figure 1)。そしてその構造を明らかにするとともに、その化合物の、PDTに用いる光増感剤として利用するために必要な性質を明らかにした。マンノースは細菌由来の糖であるため、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ の腫瘍集積性には興味を持たれる。また、これまでにグルコースやガラクトースのような単糖をポルフィリンやクロリンに連結した例はあるが、マルトースのような二糖を連結した例はない。第1章の研究は H_2TFPC に連結する糖鎖の種類の違いによる性質の違いを明らかにした研究である。

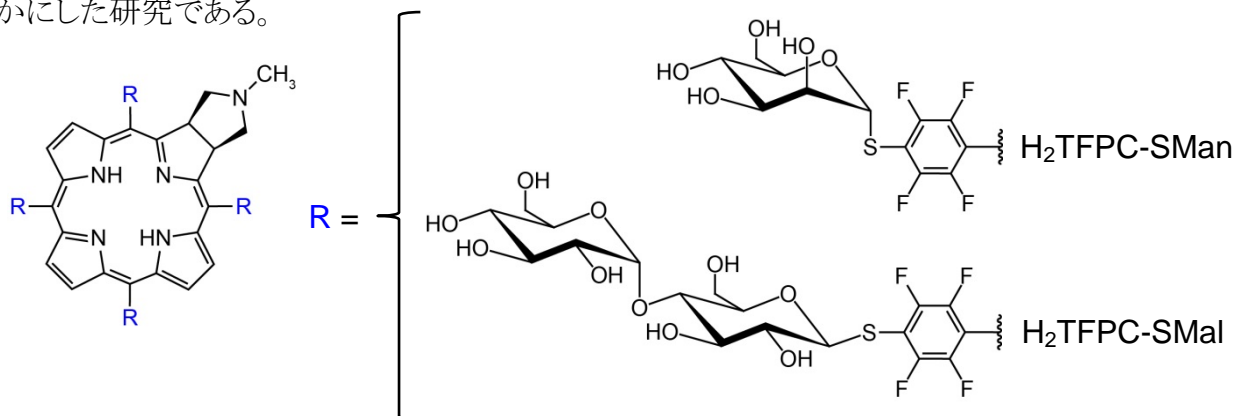


Figure 1. Structures of $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ and $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$.

第2章の「フッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体の合成と性質」はH₂TFPCを配位子とする金属錯体を合成し、その性質を明らかにすることを目的とした研究である。これまでにH₂TFPCを配位子とする金属錯体は、パラジウム錯体や白金錯体の他にマンガン錯体があるのみである。⁵ この章では、H₂TFPCが骨格の中心の配位サイトを利用して、さまざまな金属イオンと錯体を形成することで、性質が変化することに着目し、H₂TFPCを配位子とするコバルト錯体、ニッケル錯体、銅錯体、亜鉛錯体、銀錯体、インジウム錯体を合成した(Figure 2)。

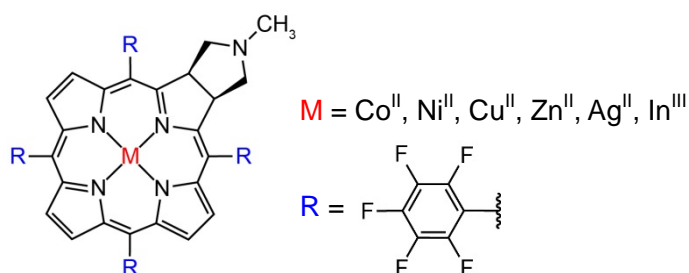
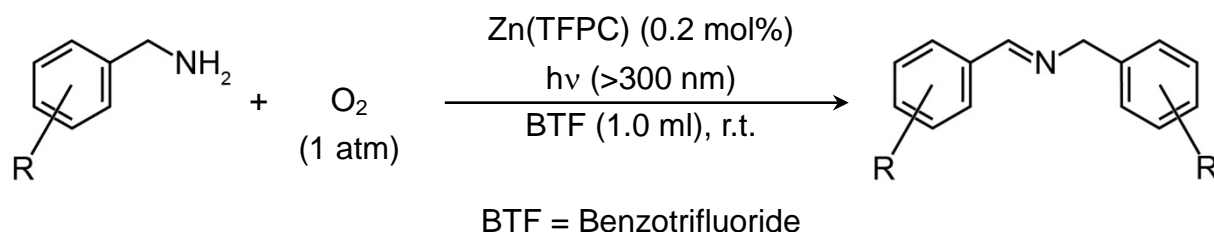


Figure 2. Metal complexes of H₂TFPC.

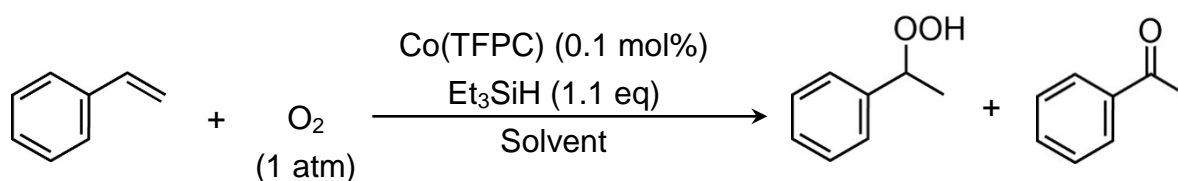
本研究で合成した錯体の中で、(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC))を触媒として、Benzotrifluoride (BTF)を溶媒に用いて酸素雰囲気下で光照射(> 300 nm)することで、ベンジルアミン誘導体を対応する*N*-ベンジリデンベンジルアミン誘導体に変換することに成功した(Scheme 1)。

Scheme 1



また、(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC))は、酸素とトリエチルシラン共存下で、スチレンを対応するヒドロペルオキシドまたはケトンに変換する触媒になることを明らかにした(Scheme 2)。

Scheme 2



第 3 章の「水溶性またはフッ素化溶媒溶解性のフッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体の合成と性質」は、 $Zn(TFPC)$ または $Co(TFPC)$ に糖鎖が連結した水溶性の錯体および、 $Zn(TFPC)$ または $Co(TFPC)$ にフルオロカーボン鎖が連結したフッ素化溶媒溶解性の錯体を合成することを目的とした研究である。近年、資源枯渇問題が現実化しつつある中で、グリーン・サステイナブルケミストリー(Green sustainable chemistry, GSC)*を実現するために必要な新しい技術の開発が求められている。⁶ GSCを実現する技術の一つに、水系反応が挙げられる。水系反応は、環境への影響や安全面において強く推奨される。本章では H_2TFPC に糖鎖を連結する手法と、その骨格内に金属イオンを挿入する技術を駆使し、水溶性の金属錯体触媒の開発を行った。また近年、GSCを実現するもう一つの技術としてフルオラスケミストリーが注目されている。フッ素化溶媒は難燃性であることや、気体をよく溶かすこと、対応する炭化水素と同程度の沸点であることなどから、反応に用いる溶媒に適している。フルオラス二相系での反応は触媒の回収が容易であることや、生成物の回収が容易に行えることなどの利点があり、これまでに、フルオラス溶媒中での触媒反応が報告されている。^{7,8} そこでフルオラス二相系で用いることができる、フッ素化溶媒に溶解する新規触媒の開発を目指して、フルオロカーボン鎖が連結した H_2TFPC を配位子とする金属錯体を合成した。

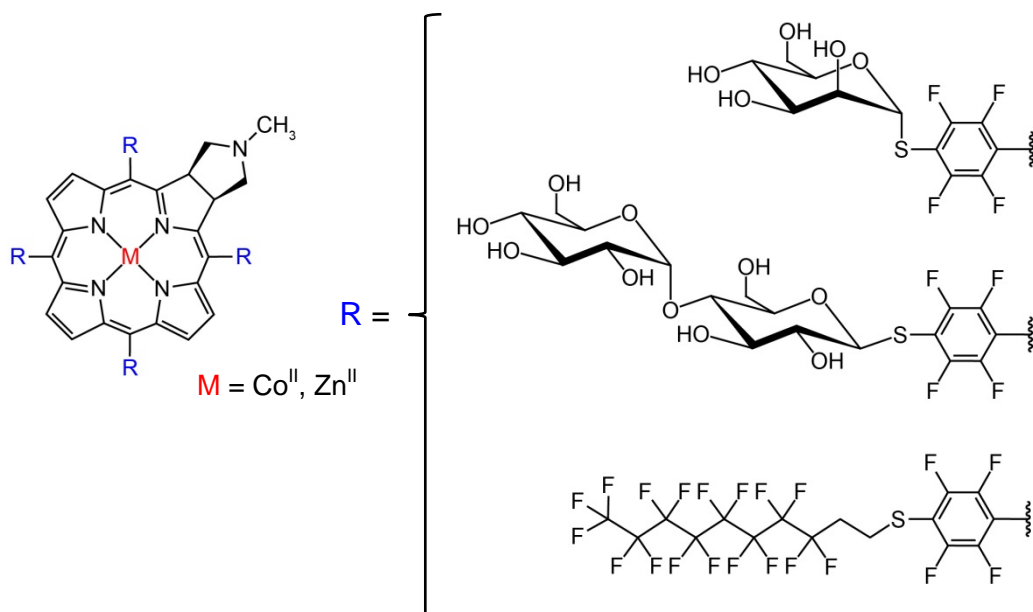


Figure 3. Structures of water-soluble metallochlorins and fluorinated metallochlorins.

*GSC の定義: 製品設計、原料選択、製造方法、使用方法、リサイクルなど製品の全ライフサイクルを見通した技術革新により、「人と環境の健康・安全」、「省資源・省エネルギー」などを実現する化学技術(平成 11 年 11 月、産学官の参加により開催された GC ワークショップにおいて合意された。

参考文献

1. J. Angeles, J. Pedro, S. R. Francisco, C. Jesus and G. Salvador, “Photodynamic therapy of cancer. Basic principles and applications”, *Clin. Transl. Oncol.*, **2008**, *10*, 148 – 154.
2. S. Hirohara, M. Obata, H. Alitomo, K. Sharyo, T. Ando, M. Tanihara and S. Yano, “Synthesis, photophysical properties and sugar-dependent in vitro photocytotoxicity of pyrrolidine-fused chlorins bearing *S*-glycosides”, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **2009**, *97* (1), 22 – 33.
3. I. Sylvain, R. Benhaddou, V. Carre, S. Cottaz, H. Driguez, R. Granet, M. Guilloton and P. Krausz, “Synthesis and Biological Evaluation of Thioglycosylated *meso*-Arylporphyrins”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 1 – 4.
4. D. Samaroo, M. Vinodu, X. Chen and C. M. Drain, “*meso*-Tetra(pentafluorophenyl) porphyrin as an Efficient Platform for Combinatorial Synthesis and the Selection of New Photodynamic Therapeutics using a Cancer Cell Line”, *J. Comb. Chem.*, **2007**, *9* (06), 998 – 1011.
5. **Pd, Pt:** (a) M. Obata, S. Hirohara, R. Tanaka, I. Kinoshita, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Tanihara and S. Yano, “In Vitro Heavy-Atom Effect of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Pyrrolidine-Fused Chlorin in Photodynamic Therapy”, *J. Med. Chem.*, **2009**, *52* (9), 2747 – 2753. **Mn:** (b) F. S. Vinhado, M. E. F. Gandini, Y. Iamamoto, A. M. G. Silva, M. M. Q. Simoes, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tome, S. L. H. Rebelo, A. M. V. M. Pereira and J. A. S. Cavaleiro, “Novel Mn(III)chlorins as versatile catalysts for oxyfunctionalisation of hydrocarbons under homogeneous conditions”, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **2005**, *239*(1-2), 138 – 143.
6. NEDO 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 基本計画.
7. T. I. Horváth and J. Rábai, “Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins”, *Science*, **1994**, *266*, 72 – 75.
8. M. Cavazzini, F. Montanari, G. Pozzi and S. Quici, “Perfluorocarbon-soluble catalysts and reagents and the application of FBS (fluorous biphasic system) to organic synthesis”, *J. Fluor. Chem.*, **1999**, *94*(2), 183 – 193.

第 1 章

糖鎖を連結したフッ素化クロリン誘導体の 合成と性質

はじめに

ポルフィリンやクロリンは、可視光を吸収して一重項酸素($^1\text{O}_2$)を発生する性質を有していることから、光線力学療法(Photodynamic therapy, PDT)に用いる光増感剤として利用されている。¹ PDTとは、光増感剤を体内へ投与した後、その光増感剤が腫瘍細胞に集積した頃を見計らって可視光を照射することで、腫瘍細胞のみを壊死させる治療法である(Figure 1-1)。² この治療法は、身体の一部を切除するような外科療法や、多量の抗がん剤を投薬して行われる化学療法に比べて、患者への負担が少なく、高いクオリティ・オブ・ライフ(Quality of life, QOL)を実現する治療法として注目されている。

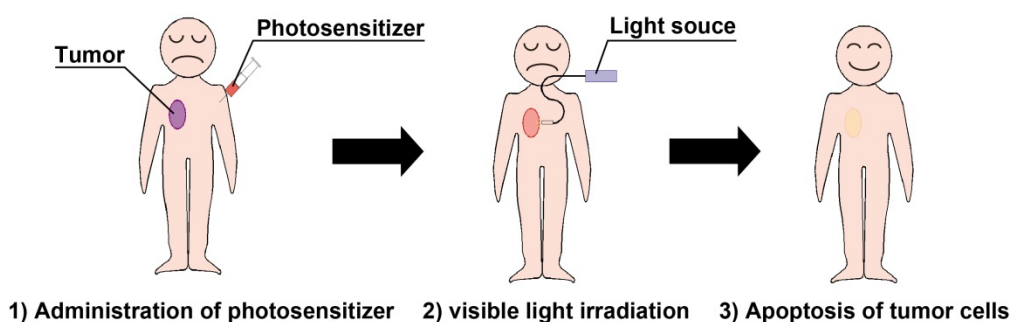
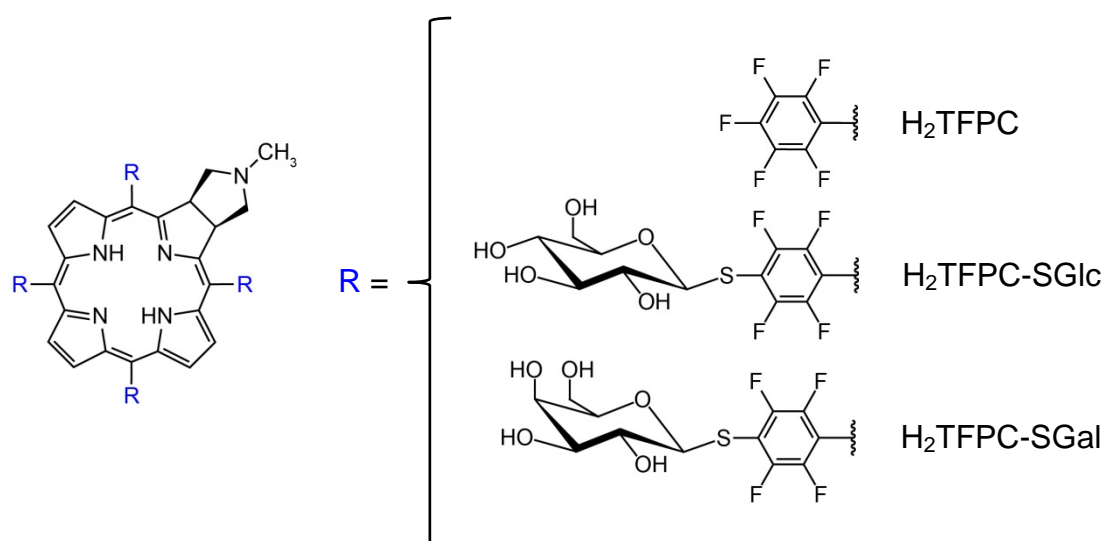


Figure 1-1. Photodynamic therapy (PDT).

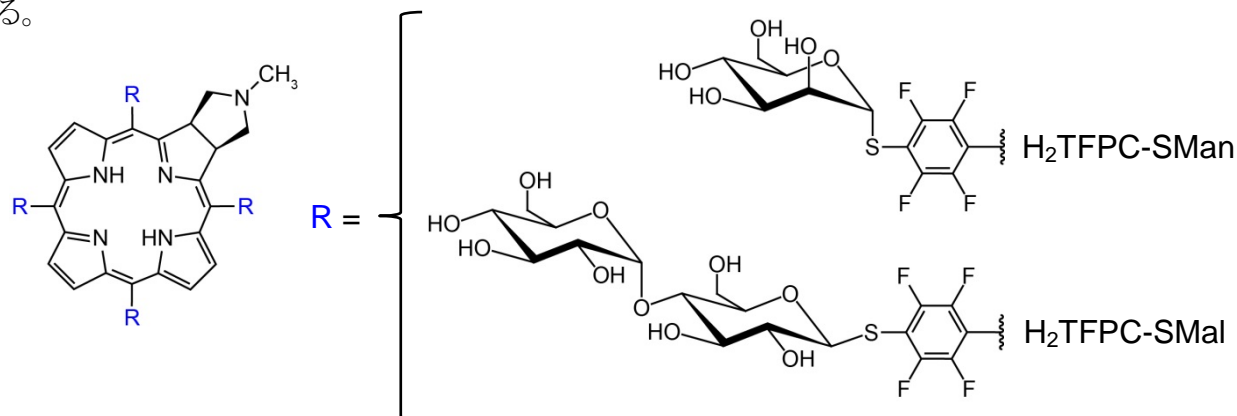
PDTに用いる光増感剤に必要な性質としては、以下の5つの条件を満足することが望ましい。
 ①化学構造が明らかになっており、化学的に純粋で、化学的に安定であること。
 ②正常細胞よりも腫瘍細胞に優先的に集積すること。
 ③暗所での毒性が最小限で、光照射によってのみ毒性を示すこと。
 ④ $^1\text{O}_2$ 発生量子収率が高いこと。
 ⑤赤色光(600 ~ 800 nm)を吸収し、そのモル吸光係数が高いこと。¹

1999年に、5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (H_2TFPP)から高収率で、5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H_2TFPC , Figure 1-2)が合成できるということが報告された。³ H_2TFPC は、650 nm付近に強い吸収帯を有するため、PDTに用いる光増感剤として期待できる化合物であることが報告されている。⁴ 2009年には、 H_2TFPC のペンタフルオロフェニル基のパラ位にグルコースまたはガラクトースが連結した化合物、5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin ($\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$), 5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-galactopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin ($\text{H}_2\text{TFPC-SGal}$) (Figure 1-2)が合成され、 $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ の方が $\text{H}_2\text{TFPC-SGal}$ よりも、腫瘍細胞に対して強い光毒性を示すことが報告されている。⁵ また $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ は、現在PDTに用いる光増感剤として実用化されているTalaporfinよりも、PDTに用いる光増感剤として有用であることが報告されている。⁶ これらの結果から、糖鎖を連結した H_2TFPC はPDTに用いる光増感剤として期待できる化合物であり、連結する糖の種類を変え、その性質を検討することは、新しい光増感剤を創り出す上で重要である。

Figure 1-2. Structures of H₂TFPC, H₂TFPC-SGlc and H₂TFPC-SGal.

マンノースは、グルコースやガラクトースと比べて、生体に吸収されにくい。⁷ そのため、マンノースを連結したH₂TFPCは特異な細胞選択性が発現する可能性がある。また、単糖をポルフィリンやクロリンに連結した研究はこれまでに報告されている。^{5, 8, 9} しかし、二糖をポルフィリンやクロリンに連結した研究はこれまでになく、本研究が初の試みである。

本章では、H₂TFPCにマンノースを連結した化合物、5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SMan)と、マルトースを連結した化合物、5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SMal)を新たに合成した (Figure 1-3)。そして、それらの構造を明らかにするとともに、その化合物の性質、特に一重項酸素発生能を明らかにした。H₂TFPC-SManに関しては、HeLa細胞を用いて、PDTに用いる新しい光増感剤として性能をH₂TFPC-SGlcと比較した。以下にこれらの化合物の合成法、構造、物性の詳細について述べる。

Figure 1-3. Structures of H₂TFPC-SMan and H₂TFPC-SMal.

第1章

1.1 実験

1.1.1 試薬

特に記述がない溶媒に関しては、試薬1級(ナカライテスク製)を用いた。

無水ジクロロメタン(CH_2Cl_2 , ジクロロメタン低水分溶剤 $\text{H}_2\text{O} < 50 \text{ ppm}$)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4 , 99%)、酢酸ナトリウム(CH_3COONa , 98.5%)、塩化亜鉛(ZnCl_2 , > 98%)、活性炭素、質量分析の校正に使用したポリエチレングリコール(polyethylene glycol; PEG)はナカライテスク製を用いた。

1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、D-マンノース($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、マルトース水合物($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%)、ペンタフルオロベンズアルデヒド($\text{C}_7\text{HF}_5\text{O}$)、ピロール($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)、三フッ化ホウ素エーテル錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)、*p*-クロラニル($\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, 98%)、*N*-メチルグリシン($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, > 98%)、パラホルムアルデヒド($(\text{CH}_2\text{O})_n$, 95%)および活性炭素除去の為に使用したセライトはWAKO製を用いた。

チオ酢酸(CH_3COSH , 96%)、ジエチルアミン(Et_2NH , $\geq 99.5\%$)、ナトリウムメトキシド(CH_3ONa , 95%)、ゲンチジン酸(2,5-dihydroxybenzoic acid; DHB, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, 98%)、トリフルオロ酢酸ナトリウム(CF_3COONa , 98%)、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(1,3-diphenylisobenzofuran; DPBF, 97%)、アジ化ナトリウム(NaN_3 , 99%)はAldrich製を用いた。

糖誘導体合成の際に使用した塩化ジルコニウム(ZrCl_4 , 99.95+%)はSTREM CHEMICALS製を用いた。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーの際に使用した Silica gel 60(Mesh: 0.040 – 0.063 mm)と Silica gel 60(Mesh: 0.063 – 0.200 mm)は MERCK 製を用いた。

透析用セルロースチューブ(UC24-32-100)はエーディア製を用いた。

NMR測定用の重溶媒(CDCl_3 , CD_3OD)はeuriso-top製を用いた。

^{19}F NMR測定の際に外部標準として使用したトリフルオロ酢酸(CF_3COOH , 99%)は関東化学製を用いた。

すでに合成されている化合物に関しては、文献を参考にして合成した。

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcGlcSAc)^{10, 11}

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- α -D-mannopyranose (AcManSAc)^{10, 11}

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (H_2TFPP)¹²

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H_2TFPC)^{3, 4}

5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin ($\text{H}_2\text{TFPC-SAcGlc}$)⁵

5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin ($\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$)⁵

1.1.2 測定

●NMR スペクトル

JNM-ECS400 (JEOL)を用いて ^1H および ^{19}F NMR測定を行った。 ^{19}F NMR測定のケミカルシフトは、少量のトリフルオロ酢酸が入ったキャピラリーをNMRチューブに入れ、そのピークを外部標準としてケミカルシフトのキャリブレーションを行った。(測定温度; 298 K, 周波数; ^1H NMR: 400 MHz, ^{19}F NMR: 376 MHz, 基準; ^1H NMR: CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm, CD_3OD $\delta = 3.31$ ppm, ^{19}F NMR: CF_3COOH $\delta = -76.55$ ppm)

●MALDI-TOF 質量分析

マスペクトルは autoflex speed (Bruker)を用いて得た。ターゲットプレートには、MTP 384 target plate ground steel BC を用いた。マトリックスにはゲンチジン酸(DHB)を用い、カチオン化剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた。キャリブレーションには各試料のキャリブレーションに適した平均分子量をもつポリエチレングリコールを用いた。

●単結晶 X 線結晶構造解析

結晶を溶液中から取り出した後、paraton-Nで保護して、Micro Mesh (25 ミクロン, 0.3 mm ϕ , HAMPTON RESEARCH)に固定した。結晶の測定は、イメージングプレート単結晶自動X線構造解析装置RAXIS-IV (Rigaku)およびCCD単結晶自動X線構造解析装置 Saturn 724 (Rigaku)を用いて行った。測定中は吹付低温装置を用いて、結晶を -180°C に保った。吸収補正はABSCOR¹³を用いて行った。構造解析は直接法 (SHELX97)¹⁴を用いて初期構造を決定した後、Full matrix最小二乗法とD合成を繰り返し、結晶溶媒の水素原子を除くすべての原子位置を決定した。水素原子は、幾何学的計算 (C-H 0.95 Å) によりその位置を決定した後、riding model (水素原子が結合している炭素原子に対して、 $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}$) を用いて原子位置の精密化を行った。最終的に行ったD合成の結果から、化学的に意味のあるピークは発見されなかった。すべての計算はProgram package Crystal Structure 4.0 を用いて行った。

●紫外可視吸収スペクトル

紫外可視吸収スペクトルは、U-2000 形ダブルビーム分光光度計 (HITACHI)を用いて測定した。試料セルには GL Sciences 製、S15-UV-10 二面透明石英セルを使用した。試料(約 3 μmol)を量りとり、濃度が 0.1 mmol/L になるように DMSO(約 30 mL)をピペットマン(5 mL 用)で数回に分けて加え、溶解した。この溶液(3 mL)をピペットマン(5 mL 用)で量りとり、20 mL 容メスフラスコに入れ、DMSO で希釈した 15 $\mu\text{mol/L}$ の溶液と、100 mL 容メスフラスコに入れ、DMSO で希釈し、3 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を調製した。この 3 $\mu\text{mol/L}$ と 15 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を、それぞれ試料セルに入れ、U-2000 形ダブルビーム分光光度計の最大測定範囲である、190 nm から 1100 nm の範囲で紫外可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。(実際には DMSO の吸収が 270 nm より短波長側に観測されるので、190 nm から 270 nm の範囲のスペクトルは意味をなさない。) 各波長に対する吸光度の平均値を、Lambert - Beer の法則($A = \epsilon \cdot c \cdot l$)に代入し、各波長のモル吸光係数を求めた。このとき、190 nm から 450 nm は 3 $\mu\text{mol/L}$ の溶液から算出したモル吸光係数の値を、450 nm から 1100 nm は 15 $\mu\text{mol/L}$ の溶液から算出したモル吸光係数の値を採用した。この操作を 2 回行い、それぞれのモル吸光係数の値の平均を試料の DMSO 中でのモル吸光係数とした。

●蛍光スペクトル

蛍光スペクトルは、F-2000 形分光蛍光光度計 (HITACHI)を用いて測定した。試料セルには GL Sciences 製、F15-UV-10 四面透明石英セルを使用した。試料(約 3 μmol)を量りとり、濃度が 0.1 mmol/L になるように DMSO(約 30 mL)をピペットマン(5 mL 用)で数回に分けて加え、溶解した。この溶液(3 mL)をピペットマン(5 mL 用)で量りとり、100 mL 容メスフラスコに入れ、DMSO で希釈し、3 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を調製した。この溶液を試料セルに入れ、励起波長を試料のソーレー帯(400 nm 付近の吸収帯)の吸収極大の波長に設定して、蛍光スペクトルを測定した。

●水溶性試験

H₂TFPC-SGlc(約 5 mg)、H₂TFPC-SMan(約 5 mg)にそれぞれ純水(40 ml)を入れ、超音波洗浄機で 10 分間処理した。その後、メンブレンフィルター(DISMIC[®]-25JP, 0.20 μm)で濾過し、その飽和水溶液の 407 nmにおける吸光度を 50 mmガラスセルを用いて測定した。測定には U-2000 形ダブルビーム分光光度計 (HITACHI)を用いた。H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManの飽和水溶液の濃度は、あらかじめH₂TFPC-SMalのH₂O中での 407 nmのモル吸光係数を求めておき、その値から、H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManの飽和水溶液の濃度を算出した。H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalのモル吸光係数はDMSO中ではほとんど違いが無いことから、H₂O中でもH₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalのモル吸光係数は違いがないと仮定している。

●一重項酸素発生能の評価

試料の一重項酸素発生能は 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(DPBF)の酸化反応から相対的に評価した。418 nmに吸収をもつ、DPBFは $^1\text{O}_2$ と反応し、418 nmに吸収をもたない*o*-ベンゾイルベンゼンになる(Scheme 1-1)。そのため、DPBFと $^1\text{O}_2$ の反応の進行に伴い、吸収スペクトルは減衰する(Figure 1-4)。このことを利用し、DPBFの吸光度の減衰率の自然対数から活性酸素種発生相対的な量子収率を求めた。また、光増感剤が確かに $^1\text{O}_2$ を発生しているかどうかを確かめるために、 $^1\text{O}_2$ の強力なクエンチャーである NaN_3 を加え、DPBFと $^1\text{O}_2$ が反応しないようにし、DPBFの吸光度が減衰しなくなることを確認する実験も行った。実験はすべて暗室で行い、室温は 25°Cに保った。この実験で用いた光増感剤(ポルフィリンまたはクロリン)は 418 nmに強い吸収帯をもっているが、U-2000 形ダブルビーム分光光度計 (HITACHI)でベースラインを引く際に、光増感剤のDMSO溶液(3 $\mu\text{mol/L}$, 1 ml)とDMSO(11 ml)を混合した溶液でベースラインを引くことで、DPBFのみの吸光度を測定した。

光源装置は LGPS 光源装置 (OLYMPUS)を用い、ランプには、ハロゲンランプ JC15V150WC (OLYMPUS)を用いた。光の照度はデジタル照度計 ANA-F11 (東京光電)を用いて 30000 lx の光が照射されるように調節した。

Scheme 1-1

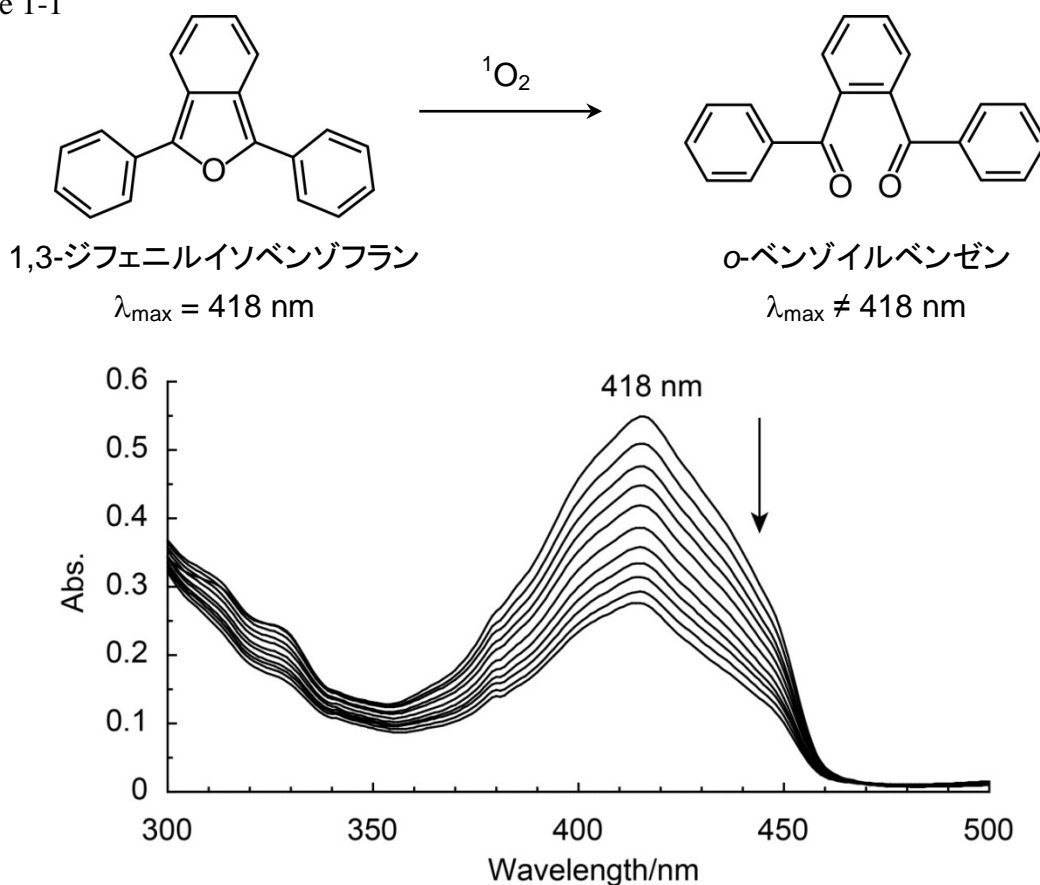


Figure 1-4. Photoirradiation time dependent UV-vis spectra of DPBF with photosensitizer under O_2 .

第1章

・測定サンプルの調整

試料(約 3 μmol)を量りとり、濃度が 0.1 mmol/L になるように DMSO(約 30 mL)をピペットマン(5 mL 用)で数回に分けて加え、溶解した。この溶液(3 mL)をピペットマン(5 mL 用)で量りとり、100 mL 容メスフラスコに入れ、DMSO で希釈し、3 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を調製した。

DPBF(約 24 mg, 約 90 μmol) を量りとり、濃度が 30 mmol/L になるように DMSO(約 30 ml)をピペットマン(5 mL 用)で数回に分けて加え、溶解した。この溶液(1 mL)をピペットマン(5 mL 用)で量りとり、100 mL 容メスフラスコに入れ、DMSO で希釈し、30 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を調製した。

NaN_3 (約 59 mg, 約 900 μmol) を量りとり、濃度が 30 mmol/LになるようにDMSO(約 30 ml)をピペットマン(5 mL用)で数回に分けて加え、溶解した。

・コントロール試験

DPBFのDMSO溶液(30 $\mu\text{mol/L}$, 10 ml)、DMSO(2 ml)を混合し、酸素の流量を 0.5 NL / min に調節し、1 分間バブリングした。その後、溶液を 10 mm 石英セルに入れ、418 nm における吸光度を測定した。その後、酸素の流量を 0.5 NL / min に調節し、バブリングしながら Y-48 ガラスフィルター($\lambda > 480 \text{ nm}$)で紫外光をカットした、30000 lx の光を 1 分間照射し、再び 418 nm の吸光度を測定した。この操作を計 4 分まで繰り返し、その後、418 nm における DPBF の吸光度の減少の自然対数を光の照射時間に対してプロットし、その近似線の傾きを求めた。この操作を 2 回行い、平均値と標準偏差を求めた。

・活性酸素種の発生実験

試料の DMSO 溶液(3 $\mu\text{mol/L}$, 1 ml)と DMSO(11 ml)を混合した溶液でベースラインを引いた後、暗所で DPBF の DMSO 溶液(30 $\mu\text{mol/L}$, 10 ml)、試料の DMSO 溶液(3 $\mu\text{mol/L}$, 1 ml)、DMSO(1 ml)を混合し、酸素の流量を 0.5 NL / min に調節し、1 分間バブリングした。その後、溶液を 10 mm 石英セルに入れ、418 nm における吸光度を測定した。その後、酸素の流量を 0.5 NL / min に調節し、バブリングしながら Y-48 ガラスフィルター($\lambda > 480 \text{ nm}$)で紫外光をカットした、30000 lx の光を 1 分間照射し、再び 418 nm の吸光度を測定した。この操作を計 4 分まで繰り返し、その後、418 nm における DPBF の吸光度の減少の自然対数を光の照射時間に対してプロットし、その近似線の傾きを求めた。この操作を 2 回行い、平均値と標準偏差を求めた。

・一重項酸素($^1\text{O}_2$)のクエンチ実験

暗所でDPBFのDMSO溶液(30 $\mu\text{mol/L}$, 10 ml)、試料のDMSO溶液(3 $\mu\text{mol/L}$, 1 ml)、 NaN_3 のDMSO溶液(30 mmol/L, 1 ml)を混合し、酸素の流量を 0.5 NL / min に調節し、1 分間バブリングした。その後、溶液を 10 mm 石英セルに入れ、418 nm における吸光度を測定した。その後、酸素の流量を 0.5 NL / min に調節し、バブリングしながら Y-48 ガラスフィルター($\lambda > 480 \text{ nm}$)で紫外光をカットした、30000 lx の光を 1 分間照射し、再び 418 nm の吸光度を測定した。この操作を計 4 分まで繰り返し、その後、418 nm における DPBF の吸光度の減少の自然対数を光の照射時間に対してプロットし、その近似線の傾きを求めた。

●光毒性と細胞取り込み試験

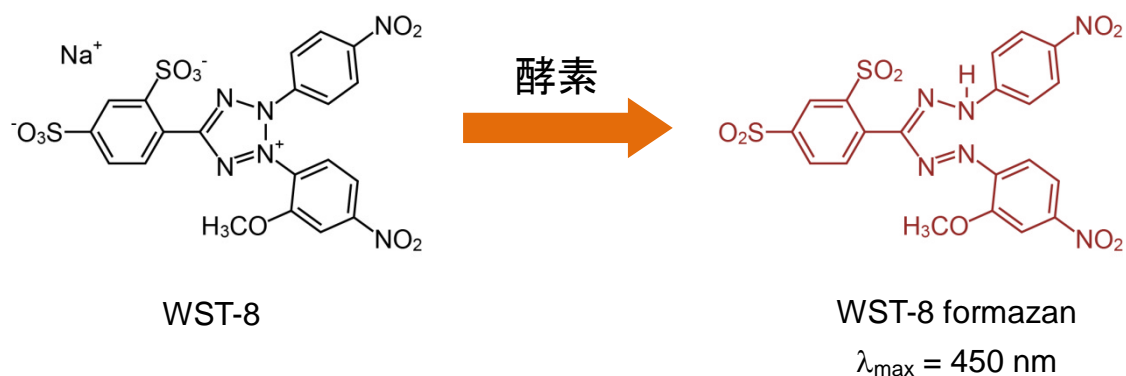
H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManについて、細胞毒性試験を行い、比較した。この実験は奈良先端科学技術大学院大学 池田篤志准教授と秋山元英博士に指導していただき、実験を行った。

・HeLa 細胞を用いた光線力学活性の評価

HeLa細胞に対する光細胞毒性試験はWST-8[®] assayにより評価した。WST-8 は細胞内の脱水素酵素により還元され、WST-8[®]ホルマザンになる(Scheme 1-2)。この時、生存するHeLa細胞の数と生成するホルマザンの量が比例関係になるため、光増感剤を入れていないコントロール実験と比較することで、HeLa細胞の生存率を算出した。

サンプル調製は、まず、HeLa細胞を 48 well plateに 1.7×10^4 cell / wellの濃度で 200 μ l加えた。その後、終夜培養(16 ~ 18 h)し、これに終濃度が 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00 μ mol/LになるようにH₂TFPC-SGlcまたはH₂TFPC-SManのジメチルスルホキシド溶液を 1 μ lずつ加えた。その後、24 時間処理し、PBSによる洗浄、細胞培養液の交換を行った。そして照射(510 ~ 740 nm, 16 J cm^{-2} ($12.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2} \times 1250 \text{ sec}$))を行い、24 時間培養した。WST-8[®] assayにより各試料の吸光度を測定し、その吸光度をコントロール試験と比較することで細胞生存率を算出した。この操作を 2 回繰り返し、平均化し、標準偏差も求めた。

Scheme 1-2



生存する細胞数と生成する WST-8 formazan の量が比例関係

•HeLa細胞によるH₂TFPC-SGlcまたはH₂TFPC-SManの取込み量の比較

この実験は、光増感剤を取り込んだ HeLa 細胞に、レーザーを照射し、HeLa 細胞に取り込まれた、光増感剤の蛍光強度を測定することで、HeLa 細胞に取り込まれた光増感剤の量を比較した(Figure 1-5)。

サンプル調製は、まず、HeLa細胞を 35 mm dishに 1.7×10^5 cell / wellの濃度で 2000 μ l加えた。その後、終夜培養(16 ~ 18 h)し、これに各濃度(0, 0.50, 1.00 μ l)のH₂TFPC-SGlcまたはH₂TFPC-SManのジメチルスルホキシド溶液を 10 μ lずつ加えた。その後、6 時間処理し、PBSによる洗浄、細胞の回収を行った。この細胞をBD製 FACS Calibur フローサイトメーターにより解析した。検出はFL3(653 ~ 669 nm)で行った。

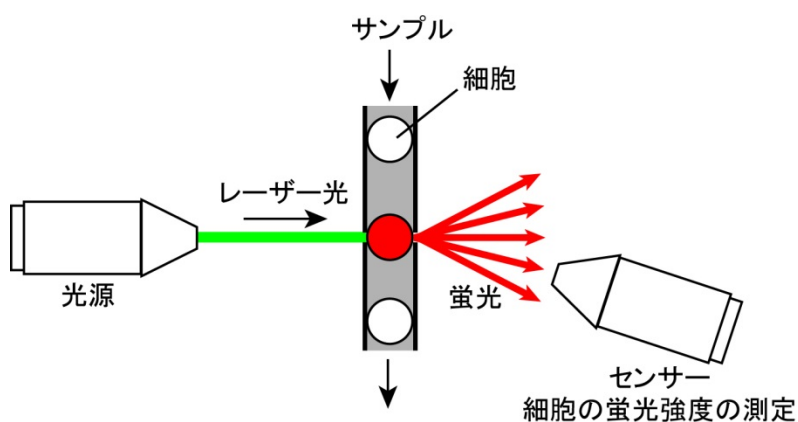


Figure 1-5. Conceptual diagram of flow cytometer.

1.1.3 合成

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcGlcSAc)

1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose(19.5 g, 50 mmol)をジクロロメタン(400 ml)に溶解し、その溶液に塩化ジルコニウム*(11.5 g, 49 mmol)、チオ酢酸(3.0 ml, 42 mmol)を加え、攪拌しながら 6 時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、塩化ジルコニウム(7.0 g, 30 mmol)、チオ酢酸(2.0 ml, 28 mmol)を反応溶液に加え、さらに攪拌しながら 14 時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、2 回水洗(200 ml \times 2)した。次に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回洗浄(200 ml \times 2)し、最後に 2 回水洗(200 ml \times 2)した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で濃縮し、エタノールから再結晶し、淡橙色の針状結晶を得た。Yield: 10.3 g (50.5%). MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for $C_{16}H_{22}NaO_{10}S^+$ [M+Na] $^+$ 429.083, Found 429.085. 1H NMR (400 MHz, 298K, $CDCl_3$ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 5.26 (1H, dd, J = 9.2 Hz, 9.2 Hz, 3-GlcH), 5.24 (1H, d, J = 10.1 Hz, 1-GlcH), 5.11 (1H, dd, J = 6.9 Hz, 9.2 Hz, 4-ManH), 5.09 (1H, dd, J = 6.4 Hz, 9.2 Hz, 2-ManH), 4.25 (1H, dd, J = 4.6 Hz, 12.4 Hz, 6-ManH), 4.09 (1H, dd, J = 1.8 Hz, 12.4 Hz, 6-ManH), 3.83 (1H, ddd, J = 2.3 Hz, 4.6 Hz, 6.4 Hz, 5-ManH), 2.37 (3H, s, $SCO(CH_3)$), 2.06 (3H, s, $OCO(CH_3)$), 2.02 (3H, s, $OCO(CH_3)$), 2.01 (3H, s, $OCO(CH_3)$), 1.99 (3H, s, $OCO(CH_3)$).

*塩化ジルコニウムは弱いルイス酸として働く

2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-S-acetyl- α -D-mannopyranose (AcManSAc)

無水酢酸(20 ml)に塩化亜鉛(2.4 g, 18 mmol)を加え、攪拌しながら氷浴で冷やした。その後、D-マンノース(3.6 g, 20 mmol)を少しずつ加えた。発熱しなくなったら常温に戻し、さらに攪拌した。固体がすべて溶けたらジクロロメタン(100 ml)を加え、5回水洗(200 ml \times 5)した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引ろ過し、硫酸ナトリウムを除去した。ろ液を減圧濃縮し、タール状のAcManを得た。さらにウォーターバスで加熱しながら真空乾燥し、完全に脱水した。これを無水ジクロロメタン(50 ml)に溶解し、塩化ジルコニウム(3.0 g, 13 mmol)、チオ酢酸(1.0 ml, 12 mmol)を加え、攪拌しながら還流した。4時間後、反応溶液を放冷し、塩化ジルコニウム(0.5 g, 2 mmol)、チオ酢酸(0.5 ml, 6 mmol)を加え、反応溶液に加え、さらに攪拌しながら還流した。14時間後、反応溶液を放冷し、2回水洗(200 ml \times 2)した。次に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄(200 ml \times 2)し、最後に2回水洗(200 ml \times 2)した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引ろ過し、硫酸ナトリウムを除去した。ろ液を減圧濃縮し、タール状の物質を得た。これをカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4 \times 40 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 1 / 1)で展開し、目的成分(R_f = 0.53, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 1 / 1)をフラクションで回収し、単離した部分をTLCで確認し、減圧濃縮した。その後、エタノールから再結晶し、無色の針状結晶を得た。Yield: 3.0 g (37.7%). Anal. Calcd for AcManSAc (C₁₆H₂₂O₁₀S): C, 47.29; H, 5.46; N, 0.00 Found: C, 47.48; H, 5.29; N, 0.06. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₆H₂₂NaO₁₀S⁺ [M+Na]⁺ 429.083, Found 429.073. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 5.89 (1H, d, J = 1.8 Hz, 1-ManH), 5.28 (1H, dd, J = 10.1 Hz, 10.1 Hz, 4-ManH), 5.26 (1H, dd, J = 1.8 Hz, 3.2 Hz, 2-ManH) 5.04 (1H, dd, J = 3.6 Hz, 10.1 Hz, 3-ManH), 4.22 (1H, dd, J = 5.0 Hz, 12.4 Hz, 6-ManH), 4.01 (1H, dd, J = 2.7 Hz, 12.4 Hz, 6-ManH), 3.85 (1H, ddd, J = 2.3 Hz, 4.6 Hz, 6.9 Hz, 5-ManH), 2.41 (3H, s, SCO(CH₃)), 2.17 (3H, s, OCO(CH₃)), 2.02 (3H, s, OCO(CH₃)), 1.99 (3H, s, OCO(CH₃)), 1.94 (3H, s, OCO(CH₃)).

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-1,2,3,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcMal)

マルトース一水和物(36 g, 0.1 mol)、酢酸ナトリウム(66 g, 0.8 mol)に無水酢酸(300 ml)を加え、攪拌しながら2時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、1Lのビーカーに移し替え、クロロホルム(100 ml)を加え、攪拌した。そこへ飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を少しずつ滴下し、中和した。有機相を回収し、飽和塩化ナトリウム水溶液で2回洗浄(200 ml \times 2)し、最後に2回水洗(200 ml \times 2)した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。ろ液を減圧下で濃縮し、タール状の物質を得た。これを温かいエタノール(250 ml)に溶解し、活性炭素(約10 g)を加え、加熱しながら攪拌した。10分後、溶液をセライト濾過し、活性炭素を除去した。濾液から再結晶し、白色の粉末を得た。Yield: 41 g (61.4%). ^1H NMR (400 MHz, 298K, $\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm): δ (ppm) = 5.73 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, β -1-GlcH), 5.39 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, α -1-GlcH), 5.34 (1H, dd, $J = 10.15$ Hz, 10.15 Hz), 5.28 (1H, dd, $J = 9.2$ Hz, 9.2 Hz), 5.04 (1H, dd, $J = 10.2$ Hz, 10.2 Hz), 4.96 (1H, dd, $J = 9.2$ Hz, 9.2 Hz), 4.85 (1H, dd, $J = 4.1$ Hz, 10.7 Hz), 4.43 (1H, dd, $J = 2.5$ Hz, 12.2 Hz), 4.23 (1H, dd, $J = 3.6$ Hz, 3.6 Hz), 4.20 (1H, dd, $J = 3.6$ Hz, 3.6 Hz), 4.04 – 4.00 (2H, m), 3.92 (1H, m), 3.82 (1H, m), 2.12 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.09 (6H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.03 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.01 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.00 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.00 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 1.99 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$).

2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl-1-*S*-acethyl- β -D-glucopyranose (AcMalSAc)

AcMal(20 g, 30 mmol)をジクロロメタン(200 ml)に溶解し、塩化ジルコニウム(8 g, 34 mmol)、チオ酢酸(5 ml, 70 mmol)を加え、攪拌しながら還流した。4時間後、反応溶液を放冷し、塩化ジルコニウム(3.5 g, 15 mmol)、チオ酢酸(2.0 ml, 28 mmol)を反応溶液に加え、さらに攪拌しながら還流した。14時間後、反応溶液を放冷し、2回水洗(200 ml \times 2)した。次に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄(200 ml \times 2)し、最後に2回水洗(200 ml \times 2)した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引ろ過し、硫酸ナトリウムを除去した。ろ液を減圧濃縮し、エタノールから再結晶し、白色の針状結晶を得た。Yield: 7.8 g (64.1%). Anal. Calcd for AcMalSAc ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{S}$): C, 48.41; H, 5.51; N, 0.00 Found: C, 48.35; H, 5.45; N, 0.17. MALDI TOF-MS (DHB) Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{NaO}_{18}\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 717.168, Found 717.147. ^1H NMR (400 MHz, 298K, $\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm): δ (ppm) = 5.38 (1H, d, $J = 4.0$ Hz), 5.34 (1H, dd, $J = 10.2$ Hz, 10.2 Hz), 5.31 (1H, dd, $J = 8.6$ Hz, 8.6 Hz), 5.27 (1H, d, $J = 10.7$), 5.04 (1H, dd, $J = 9.7$ Hz, 9.7 Hz), 4.96 (1H, dd, $J = 10.2$ Hz, 10.2 Hz), 4.43 (1H, dd, $J = 2.0$ Hz, 12.2 Hz), 4.23 (1H, dd, $J = 3.6$ Hz, 12.2 Hz), 4.19 (1H, dd, $J = 4.1$ Hz, 12.2 Hz), 4.03 – 3.96 (2H, m), 4.04 – 4.00 (2H, m), 3.92 (1H, m), 3.81 (1H, m), 2.36 (3H, s, $\text{SCO}(\text{CH}_3)$), 2.11 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.08 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.04 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 2.01 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 1.99 (3H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$), 1.98 (6H, s, $\text{OCO}(\text{CH}_3)$).

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (H₂TFPP)

窒素置換したジクロロメタン(500 ml)に、蒸留によって精製したペンタフルオロベンズアルデヒド(10 g, 51 mmol)と、蒸留によって精製したピロール(5 g, 75 mmol)を加え、さらに三フッ化ホウ素エーテル錯体(2 ml, 20 mmol)を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、*p*-クロラニル(13 g, 100 mmol)を少量のジクロロメタンと合わせて加え、開放系で攪拌しながら15時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、シリカゲルカラムで濾過(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 内径 4 cm × 長さ 10 cm)し、溶出液を回収した。この溶出液を減圧下で乾固し、この固体にメタノール(300 ml)を加え、10分間攪拌洗浄した。これをガラスフィルターで吸引濾過し、固体を得た。このガラスフィルター上の固体に少量のジクロロメタンを注いで目的物を溶解し、吸引濾過することで未反応の*p*-クロラニルを除去した。この濾液にメタノール(100 ml)を加え、減圧下で濃縮すると紫色の微結晶が析出した。この微結晶を吸引濾過により回収し、紫色の微結晶を得た。Yield: 7.2 g (58.3%). Anal. Calcd for H₂TFPP (C₄₄H₁₀F₂₀N₄): C, 54.23; H, 1.03; N, 5.75 Found: C, 53.89; H, 1.04; N, 6.29. MALDI-TOF MS (non matrix) Calcd for C₄₄H₁₀F₂₀N₄⁺ [M]⁺ 974.059, Found 974.042. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.93 (8H, s, β-pyrrole H), -2.92 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -135.34 (8F, d, ³J_{F-F} = 22.6 Hz, 2,6-Ph F), -150.02 (4H, t, ³J_{F-F} = 9.0 Hz, 4-Ph F), -160.13 (8H, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3,5-Ph F). UV-vis (190 ~ 450 nm; c = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; c = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 412 (299), 505 (21.6), 579 (7.20), 632 (1.07). FL (c = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 412 nm, 25°C, Air): λ/nm = 593, 636, 701 nm (middle).

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC)

H₂TFPP (2 g, 2 mmol)、*N*-メチルグリシン (500 mg)、パラホルムアルデヒド (500 mg) にトルエン (500 ml) を加えて、攪拌しながら 20 時間還流した。このとき 2 時間ごとに *N*-メチルグリシン (500 mg)、パラホルムアルデヒド (500 mg) を少量のトルエンと合わせて反応溶液に加えた。還流後、反応溶液を放冷し、反応溶液を 5 回水洗 (200 ml × 5) し、過剰量の *N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドを除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1) で展開した。褐色の成分 (未反応 H₂TFPP) を回収した後、展開溶媒をクロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 5 / 1 に変え、緑色の目的成分を回収し、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 1.4 g (68.5%). Anal. Calcd for H₂TFPC (C₄₇H₁₇F₂₀N₅): C, 54.72; H, 1.66; N, 6.79 Found: C, 54.46; H, 1.39; N, 7.09. MALDI TOF-MS (*m/z*, non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₆F₂₀N₅⁺ [M-H]⁺ 1030.109, Found 1030.097. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.72 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β-pyrrole *H*), 8.49 (2H, s, β-pyrrole *H*), 8.41 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β-pyrrole *H*), 5.26 (2H, dd, *J* = 5.5 Hz, 4.9 Hz, β-pyrroline *H*), 3.14 (2H, brdd, α-pyrrolidine *H*), 2.54 (2H, brdd, α-pyrrolidine *H*), 2.21 (3H, s, N-CH₃), -1.81 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -134.19 (2F, 2,6-Ph *F*), -135.79 (4F, 2,6-Ph *F*), -136.20 (2F, 2,6-Ph *F*), -150.29 (2F, 4-Ph *F*), -150.66 (2F, 4-Ph *F*), -159.01 (2H, 3,5-Ph *F*), -159.42 (2H, 3,5-Ph *F*), -160.43 (4H, 3,5-Ph *F*). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 407 (177), 503 (16.3), 597 (5.00), 652 (46.8). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 407 nm, 25°C, Air): λ/nm = 656 nm (strong).

5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SAcGlc)

H₂TFPC(515.4 mg, 0.50 mmol)、AcGlcSAc(815.2 mg, 2.0 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、3時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5回水洗し(200 ml × 5)し、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。目的成分($R_f = 0.32$, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 1005.6 mg (83.5 %). Anal. Calcd for H₂TFPC-SAcGlc (C₁₀₃H₉₃F₁₆N₅O₃₆S₄): C, 51.35; H, 3.89; N, 2.91 Found: C, 51.35; H, 3.86; N, 2.80. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₀₃H₉₃F₁₆N₅NaO₃₆S₄⁺ [M+Na]⁺ 2430.413, Found 2430.452. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.82 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, β -pyrrole H), 8.81 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, β -pyrrole H), 8.56 (2H, s, β -pyrrole H), 8.54 (1H, d, $J = 5.5$, β -pyrrole H), 8.47 (1H, d, $J = 4.9$, β -pyrrole H), 5.38 – 5.28 (6H), 5.25 – 5.18 (8H), 5.16 – 5.09 (4H), 4.35 – 4.23 (8H), 3.90 – 3.86 (4H), 3.14 (2H, dd, $J = 8.0$ Hz, 15.9 Hz, α -pyrrolidine H), 2.55 (2H, dd, $J = 7.3$ Hz, 14.0 Hz, α -pyrrolidine H), 2.21 – 2.20 (15H, OCO(CH₃) + N-CH₃), 2.10 – 2.06 (36H, OCO(CH₃)), -1.77 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -129.24 – -129.34 (1F), -129.39 – -129.49 (1F), -129.69 – -129.79 (1F), -129.87 – -129.97 (1F), -130.62 – -130.86 (4F), -133.56 – -133.76 (2F), -135.04 – -135.28 (4F), -135.63 – -135.84 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 412 (215), 505 (19.3), 599 (5.83), 653 (49.4). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 412$ nm, 25°C, Air): λ /nm = 657 nm (strong).

5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SGlc)

H₂TFPC-SAcGlc(241.0 mg, 0.1 mmol)、CH₃ONa(93.7 mg, 1.7 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(5 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 155.3 mg (85.0%). Anal. Calcd for H₂TFPC-SGlc·5H₂O (C₇₁H₆₁F₁₆N₅O₂₀S₄·5H₂O): C, 46.69; H, 3.92; N, 3.83 Found: C, 46.57; H, 3.80; N, 3.94. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₁H₆₁F₁₆N₅NaO₂₀S₄⁺ [M+Na]⁺ 1758.243, Found 1758.214. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.98 (2H, d, *J* = 5.0 Hz, β -pyrrole *H*), 8.66 (4H, s, β -pyrrole *H*), 5.40 (2H, brdd, β -pyrroline *H*), 5.15 – 5.10 (4H), 3.99 – 3.92 (4H), 3.76 – 3.72 (4H), 3.52 – 3.42 (16H), 3.18 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.78 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.21 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.23 – -131.32 (2F), -131.44 – -131.54 (1F), -131.80 – -131.89 (1F), -132.70 – -132.87 (4F), -136.22 – -136.47 (2F), -138.34 – -138.40 (4F), -138.66 – -138.88 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 412 (216), 505 (19.2), 598 (5.90), 652 (48.9). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 412 nm, 25°C, Air): λ /nm = 656 nm (strong).

5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SAcMan)

H₂TFPC(515.4 mg, 0.50 mmol)、AcManSAc(815.2 mg, 2.0 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、3 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5 回水洗し(200 ml × 5)し、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。目的成分($R_f = 0.32$, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 826.7 mg (63.5 %). Anal. Calcd for H₂TFPC-SAcMan (C₁₀₃H₉₃F₁₆N₅O₃₆S₄): C, 51.35; H, 3.89; N, 2.91 Found: C, 51.25; H, 3.77; N, 2.80. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₀₃H₉₃F₁₆N₅NaO₃₆S₄⁺ [M+Na]⁺ 2430.413, Found 2430.424. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.72 (2H, d, $J = 4.9$ Hz, β -pyrrole H), 8.48 (2H, s, β -pyrrole H), 8.41 (2H, dd, $J = 5.5$ Hz, 5.5 Hz, β -pyrrole H), 5.85 – 5.81 (4H), 5.73 – 5.71 (4H), 5.52 – 5.41 (8H), 5.25 (2H, brdd, β -pyrrolidine H), 4.76 – 4.68 (4H), 4.43 – 4.20 (8H), 3.09 (2H, brdd, α -pyrrolidine H), 2.54 (2H, brdd, α -pyrrolidine H), 2.27 – 2.25 (12H, OCO(CH₃)), 2.17 – 2.14 (12H, OCO(CH₃)), 2.09 – 1.98 (27H, OCO(CH₃) + N-CH₃), -1.80 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -129.68 – -129.81 (2F), -129.99 – -130.09 (1F), -130.25 – -130.35 (1F), -130.93 – -131.11 (4F), -133.09 – -133.22 (2F), -134.61 – -134.75 (4F), -135.12 – -135.33 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 412 (216), 505 (19.3), 598 (5.83), 653 (48.8). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 412$ nm, 25°C, Air): $\lambda/nm = 657$ nm (strong).

5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SMan)

H₂TFPC-SAcGlc(240.9 mg, 0.1 mmol)、CH₃ONa(91.8 mg, 1.7 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(5 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 152.6 mg (87.9%). Anal. Calcd for H₂TFPC-SMan·5H₂O (C₇₁H₆₁F₁₆N₅O₂₀S₄·5H₂O): C, 46.69; H, 3.92; N, 3.83 Found: C, 46.38; H, 3.44; N, 3.86. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₇₁H₆₁F₁₆N₅NaO₂₀S₄⁺ [M+Na]⁺ 1758.243, Found 1758.178. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 9.00 (2H, d, *J* = 4.0 Hz, β -pyrrole *H*), 8.70 – 8.67 (4H, β -pyrrole *H*), 5.97 – 5.94 (4H), 5.39 (2H, brdd, β -pyrroline *H*), 4.26 – 4.24 (4H), 4.18 – 4.10 (4H), 4.02 – 3.92 (8H), 3.88 – 3.76 (8H), 3.18 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.77 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.21 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.54 – -131.61 (1F), -131.80 – -131.85 (1F), -132.12 – -132.15 (2F), -133.20 – -133.22 (4F), -135.58 – -135.62 (2F), -137.72 – -137.74 (4F), -138.02 – -138.05 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 412 (214), 505 (19.2), 598 (6.10), 653 (47.6). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 412 nm, 25°C, Air): λ /nm = 657 nm (strong).

5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)-iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SAcMal)

H₂TFPC(515.8 mg, 0.50 mmol)、AcMalSAc(1389.3 mg, 2.0 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、3 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5 回水洗し(200 ml \times 5)し、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 4 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.70, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 4 / 1)を回収し、減圧下で乾固し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 1321.7 mg (72.9 %). Anal. Calcd for H₂TFPC-SAcMal (C₁₅₁H₁₅₇F₁₆N₅O₆₈S₄): C, 50.91; H, 4.44; N, 1.97 Found: C, 50.56; H, 4.36; N, 1.78. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₅₁H₁₅₇F₁₆N₅NaO₆₈S₄⁺ [M+Na]⁺ 3582.751, Found 3582.672. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.85 (1H, d, J = 4.9 Hz, β -pyrrole H), 8.82 (1H, d, J = 4.9 Hz, β -pyrrole H), 8.58 (2H, s, β -pyrrole H), 8.57 (1H, d, β -pyrrole H), 8.48 (1H, d, J = 4.9 Hz, β -pyrrole H), 5.49 – 5.48 (4H), 5.43 – 5.26 (10H), 5.17 – 4.98 (12H), 4.91 – 4.86 (4H), 4.73 – 4.61 (4H), 4.32 – 4.22 (8H), 4.17 – 4.06 (8H), 4.01 – 3.98 (4H), 3.87 – 3.81 (4H), 3.16 (2H, brdd, α -pyrrolidine H), 2.55 (2H, brdd, α -pyrrolidine H), 2.21 – 2.02 (87H, OCO(CH₃) + N-CH₃), -1.77 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -129.04 – -129.14 (1F), -129.23 – -129.32 (1F), -129.81 – -129.87 (2F), -130.50 – -130.67 (4F), -133.49 – -133.59 (1F), -133.68 – -133.78 (1F), -134.98 – -135.24 (4F), -135.58 – -135.78 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; c = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; c = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ \times 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 412 (211), 505 (19.2), 598 (5.87), 653 (49.1). FL (c = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 412 nm, 25°C, Air): λ /nm = 657 nm (strong).

5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SMal)

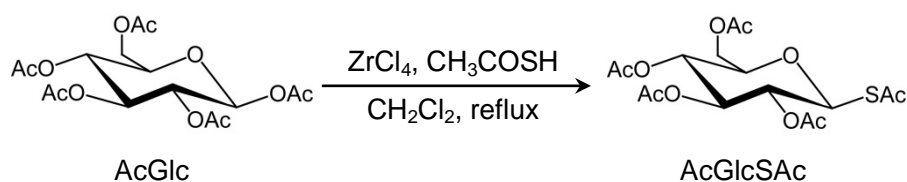
H₂TFPC-SAcMal(356.4 mg, 0.1 mmol)、CH₃ONa(186.1 mg, 1.7 mmol)にジクロロメタン(25 ml)、メタノール(5 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(50 ml)に溶解し、透析用セルロースチューブ(UC24-32-100)に入れ、純水 1L 中で 8 時間透析した。このとき 1 時間ごとに新しい純水に取り換えた。透析後、溶液を減圧下で乾固し、乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 250.1 mg (70.2%). Anal. Calcd for H₂TFPC-SMal·10H₂O (C₉₅H₁₀₁F₁₆N₅O₄₀S₄·10H₂O): C, 44.48; H, 4.75; N, 2.73 Found: C, 44.57; H, 4.63; N, 2.70. MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₉₅H₁₀₁F₁₆N₅NaO₄₀S₄⁺ [M+Na]⁺ 2406.455, Found 2406.407. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.98 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β -pyrrole *H*), 8.65 (4H, s, β -pyrrole *H*), 5.40 (2H, brdd, β -pyrroline *H*), 5.27 (4H), 5.15 – 5.12 (4H), 4.02 – 3.95 (4H), 3.89 – 3.87 (8H), 3.81 – 3.62 (24H), 3.58 – 3.47 (12H), 3.19 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.78 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.23 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -130.97 – -131.58 (4F), -132.62 – -132.65 (4F), -136.22 – -136.31 (2F), -138.30 (4F), -138.69 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 413 (216), 505 (19.4), 598 (5.93), 652 (47.2). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 412 nm, 25°C, Air): λ /nm = 657 nm (strong).

1.2 結果と考察

1.2.1 合成

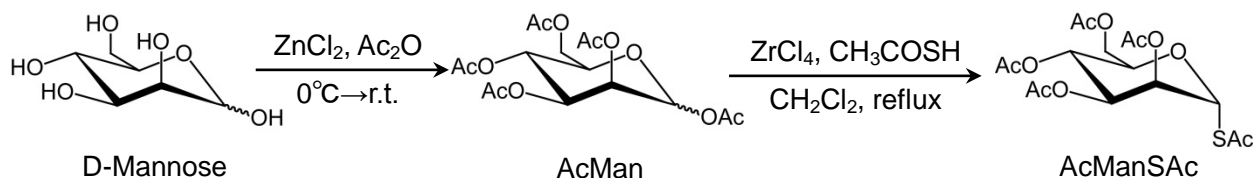
AcGlcSAcは1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcGlc)とチオ酢酸の反応から合成した(Scheme 1-3)。この反応の生成物は β 体のみであることを ^1H NMRスペクトルの結果から明らかにしている。AcGlcSAcは温度変化による溶解度変化が大きいため、エタノールから再結晶する際には溶媒蒸発法よりも、温度差を利用した再結晶法の方が効率よく結晶が得られる。本研究のスケールでは、60°C程度に温めたエタノール(約 300 ml)に反応生成物を完全に溶解した後に冷凍庫に入れると数分のうちに白色の結晶が得られた。

Scheme 1-3



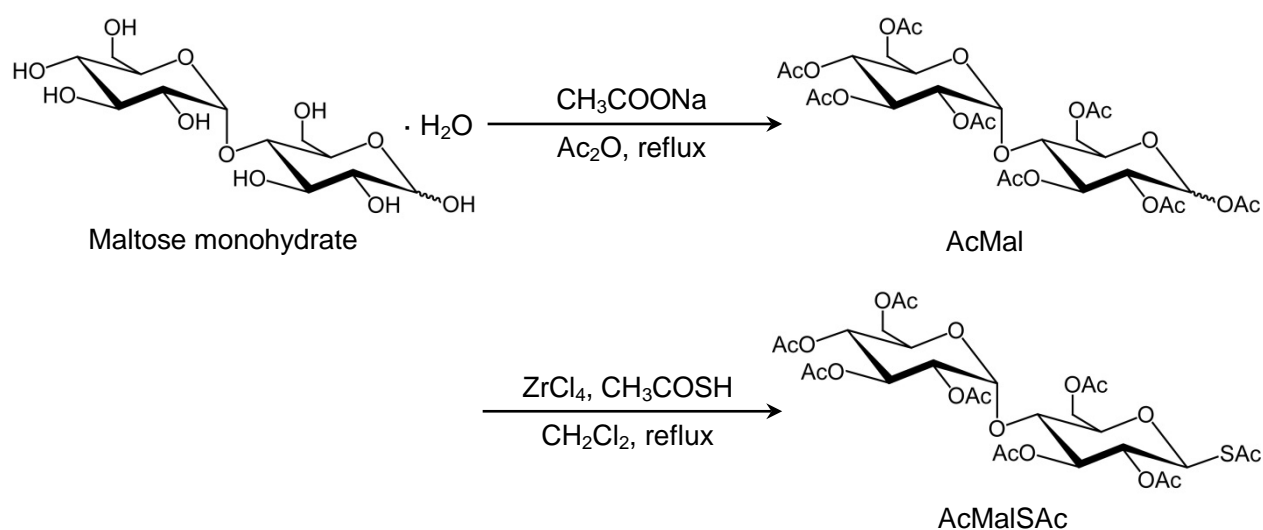
AcManSAcはD-マンノースを原料として、D-マンノースのヒドロキシ基をアセチル基で保護した後、チオ酢酸との反応によって合成した(Scheme 1-4)。AcManSAcは α 体の糖であることを ^1H NMRスペクトルとX線結晶構造解析によって明らかにしている。原料のD-マンノースは α 体と β 体の混合物である。このD-マンノースをアセチル化してできた化合物も α 体(α -AcMan)と β 体(β -AcMan)の混合物であることを ^1H NMRスペクトルより確認している。 α -AcManと β -AcManはシリカゲルクロマトグラフィーによって分けることができ、それぞれを分取した後、チオ酢酸と一緒に還流すると、 α -AcManは反応したが、 β -AcManは全く反応せず原料回収となった。そのため、 α -AcManと β -AcManの混合物とチオ酢酸と一緒に還流しても、 α -AcManとチオ酢酸が反応し、AcManSAcが生成する。 β -AcManとAcManSAcもシリカゲルクロマトグラフィーによって分けることができるので、本研究ではD-マンノースから一連の実験操作でAcManSAcの大量合成を行った。

Scheme 1-4



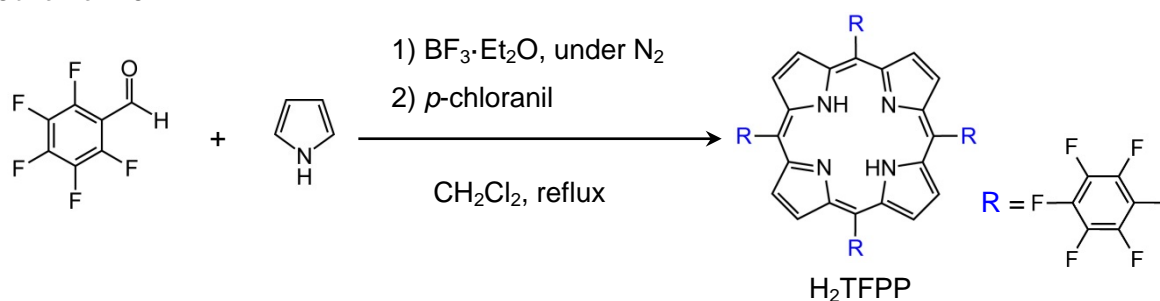
AcMalSACはマルトース一水和物を原料として、マルトースのヒドロキシ基をアセチル基で保護した後、チオ酢酸との反応によって合成した(Scheme 1-5)。AcMalSACはβ体のみであることを¹H NMRスペクトルとX線結晶構造解析の結果から明らかにしている。AcMalSACの結晶化の方法に関しては、AcMalSACがエタノール中で温度変化による溶解度変化が大きいいため、エタノールから再結晶する際には溶媒蒸発法よりも、温度差を利用した再結晶法の方が効率よく結晶が得られた。

Scheme 1-5



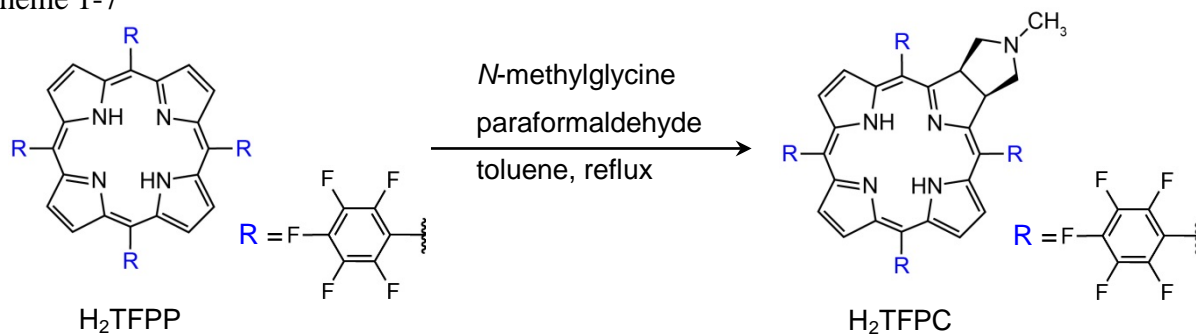
H₂TFPPの合成は、ペンタフルオロベンズアルデヒドとピロールの反応によって環を作り、その後クロラニルで酸化して合成した(Scheme 1-6)。原料のペンタフルオロベンズアルデヒドとピロールは薄い褐色になっている場合があるので減圧蒸留し、精製したものを用いた。色がついたままそのまま反応に用いると、収率が著しく低下した。

Scheme 1-6



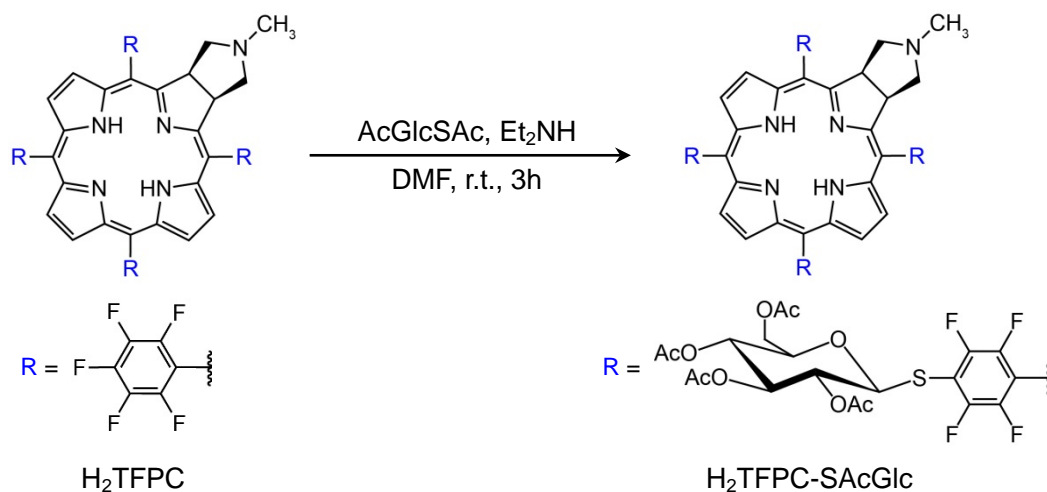
H_2TFPC は*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドの反応から生成するアゾメチンイリドと、 H_2TFPP との反応によって合成した(Scheme 1-7)。*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドの反応から生成するアゾメチンイリドと、 H_2TFPP との反応では、 H_2TFPC 以外にも、 H_2TFPP の4か所のピロール部位のうち2か所にアゾメチンイリドが反応した構造異性体であるバクテリオクロリンやイソバクテリオクロリンも生成する。^{3, 4} 本研究では、*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドの量と反応時間を調節することで H_2TFPC の大量合成に成功した。反応の進行はTLCで随時確認し、 H_2TFPC のスポットが最も濃くなるときの反応時間を検討した。2 gの H_2TFPP を原料とした場合には、トルエン中で還流が十分に行われる温度にして激しく攪拌しながら、*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドを500 mgずつ2時間ごとに加え、計20時間反応する条件で行うことで、 H_2TFPC を効率よく合成することに成功した。アリーン冷却器の上の口から、少量のトルエンと混合した*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドを入れて、反応溶液に供給することで、還流状態を保ったまま試薬の供給を行い、実験操作の効率化を図った。

Scheme 1-7

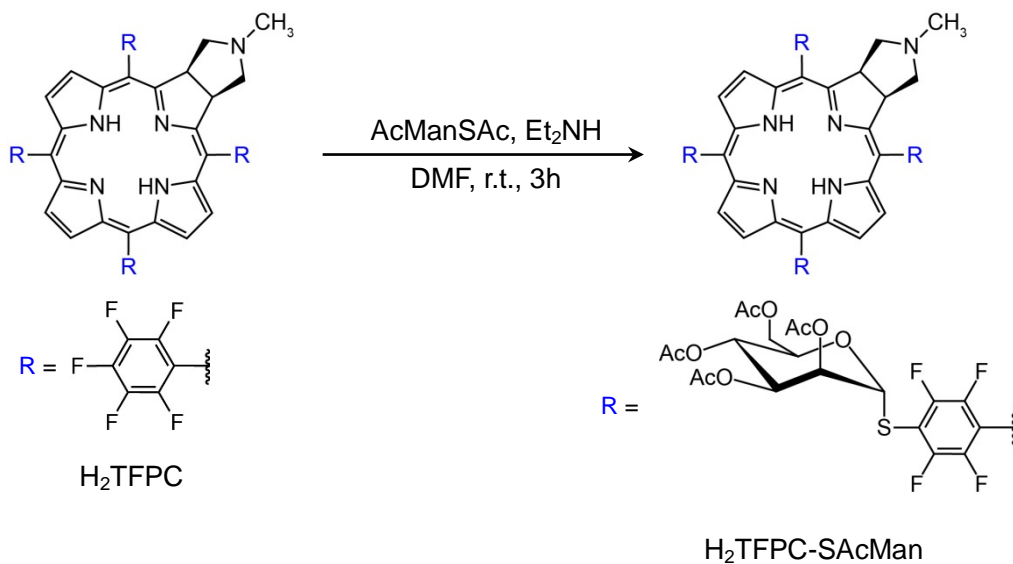


$H_2TFPC-SAcGlc$ 、 $H_2TFPC-SAcMan$ 、 $H_2TFPC-SAcMal$ はそれぞれ、 H_2TFPC に対して4倍量の糖との反応によって合成した(Scheme 1-8, 1-9, 1-10)。この反応では、 H_2TFPC に対して糖が連結した数が4つに満たないものや、5つ以上連結した化合物も得られた。それらはシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分取できる。 $H_2TFPC-SAcGlc$ 、 $H_2TFPC-SAcMan$ 、 $H_2TFPC-SAcMal$ は、 ^{19}F NMRによって、すべて H_2TFPC の4つあるペンタフルオロフェニル基のパラ位に糖が連結していることを確認している。

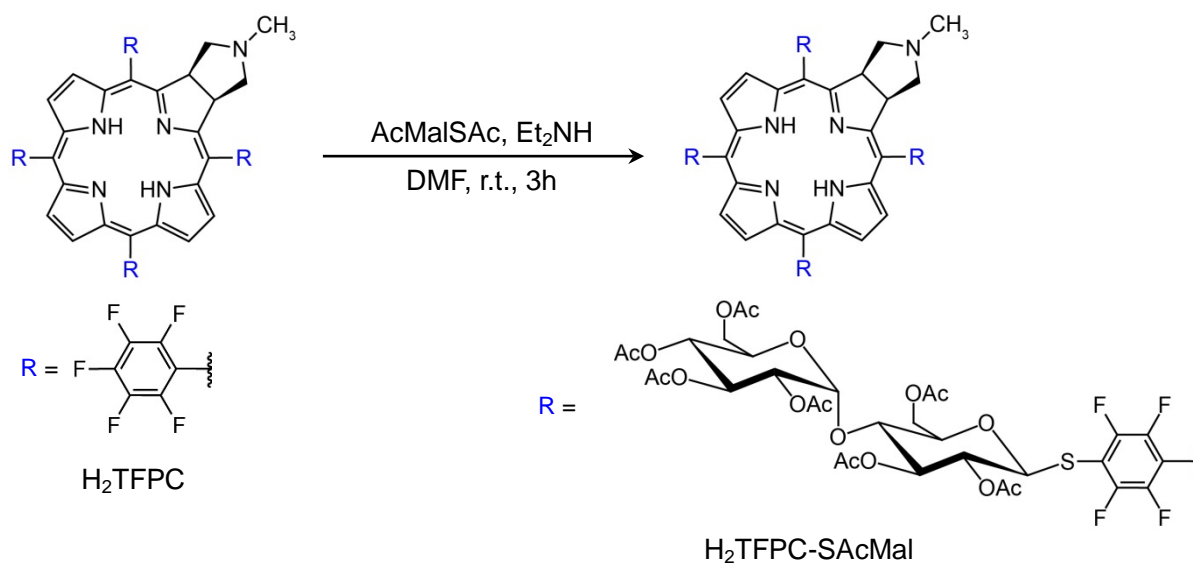
Scheme 1-8



Scheme 1-9

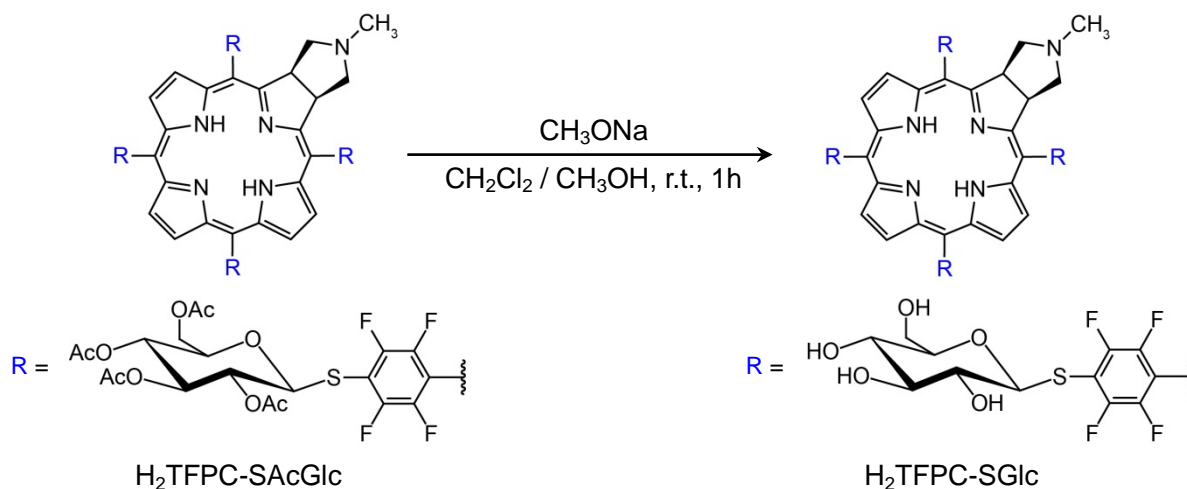


Scheme 1-10

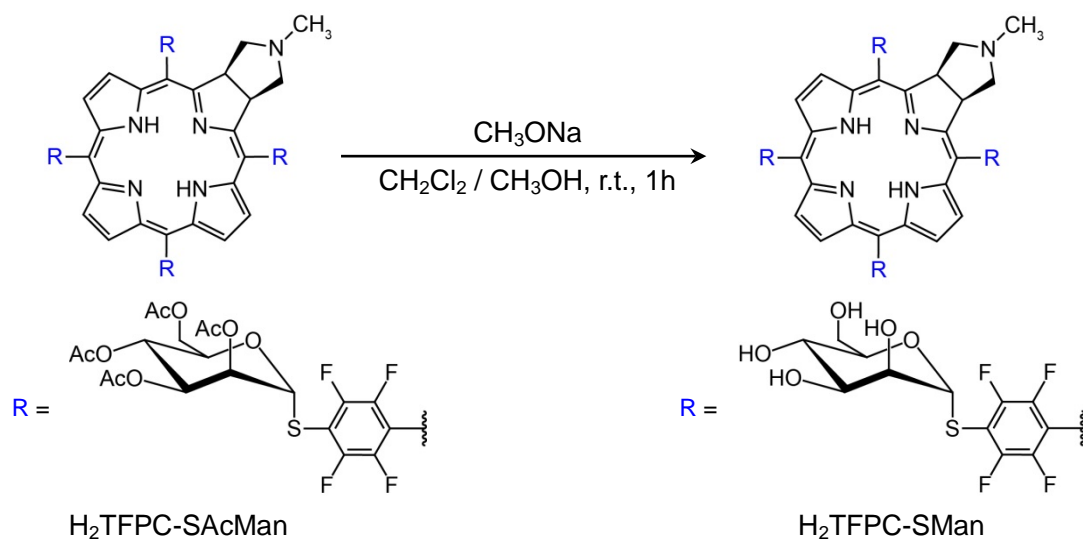


$\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ と、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ は、糖のアセチル基をナトリウムメトキシドで脱保護することによって合成した(Scheme 1-11, 1-12, 1-13)。反応後に残るナトリウムメトキシドは水洗することで除くことができるが、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ は水溶性が高いため、透析膜を使ってナトリウムメトキシドを除いた。また、CHN 元素分析の結果から、 $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ と、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ の粉末には H_2O が含まれることが明らかになった。この H_2O は、どんなに真空乾燥しても必ず含まれており、 H_2O の数も各バッチによって異なった。そこで、CHN 元素分析によって各サンプルに含まれる H_2O の数を明らかにした後、その化合物のモル吸光係数を決定し、そのモル吸光係数を基準にすることによって、その後合成した $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ に含まれる H_2O の数を決定した。

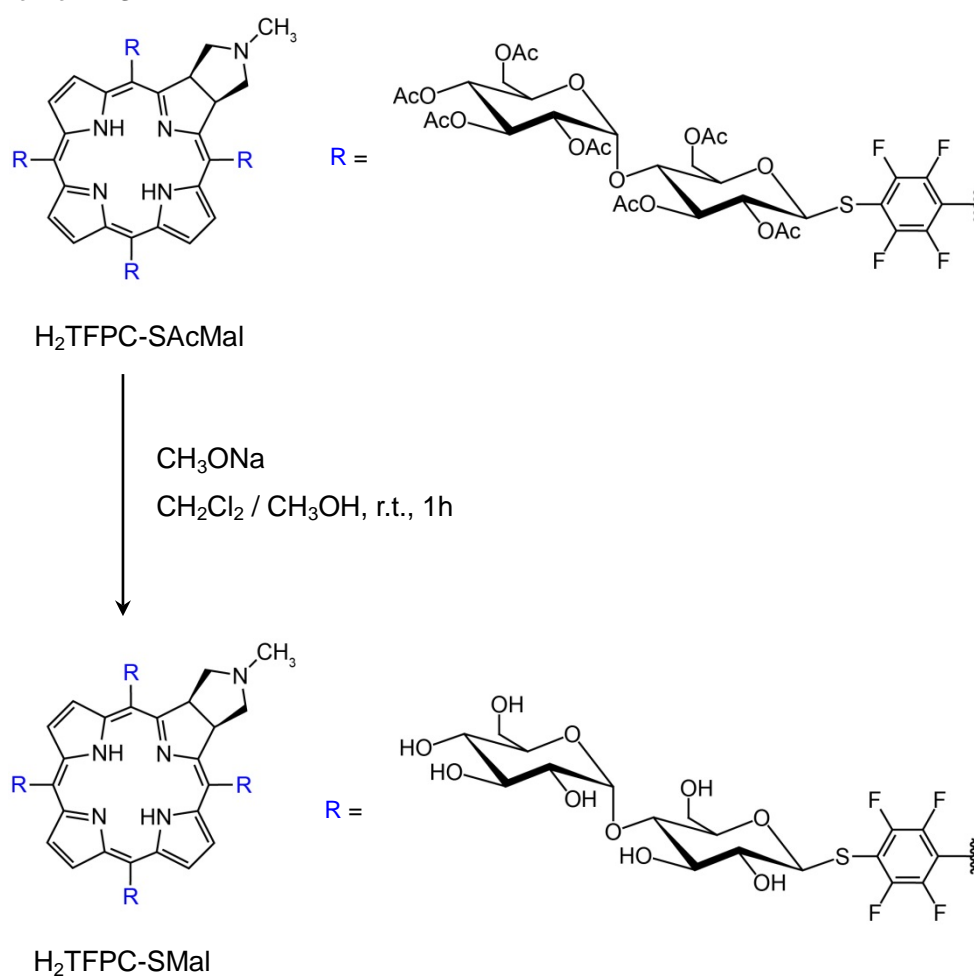
Scheme 1-11



Scheme 1-12



Scheme 1-13



1.2.2 NMR スペクトル

AcGlcSAc、AcManSAc、AcMalSAcの重クロロホルム中での ^1H NMRスペクトルをFigure 1-6に示した。比較として、AcGlc、AcMan、AcMalの重クロロホルム中での ^1H NMRスペクトルも示した。AcGlc、AcMan、AcMalのアセチル基(OAc)に対応するピークは1.9 – 2.1 ppmに観測された。アノマー位がチオアセチル化することで、チオアセチル基(SAc)に対応するピークがOAcに対応するピークよりも低磁場に観測された。

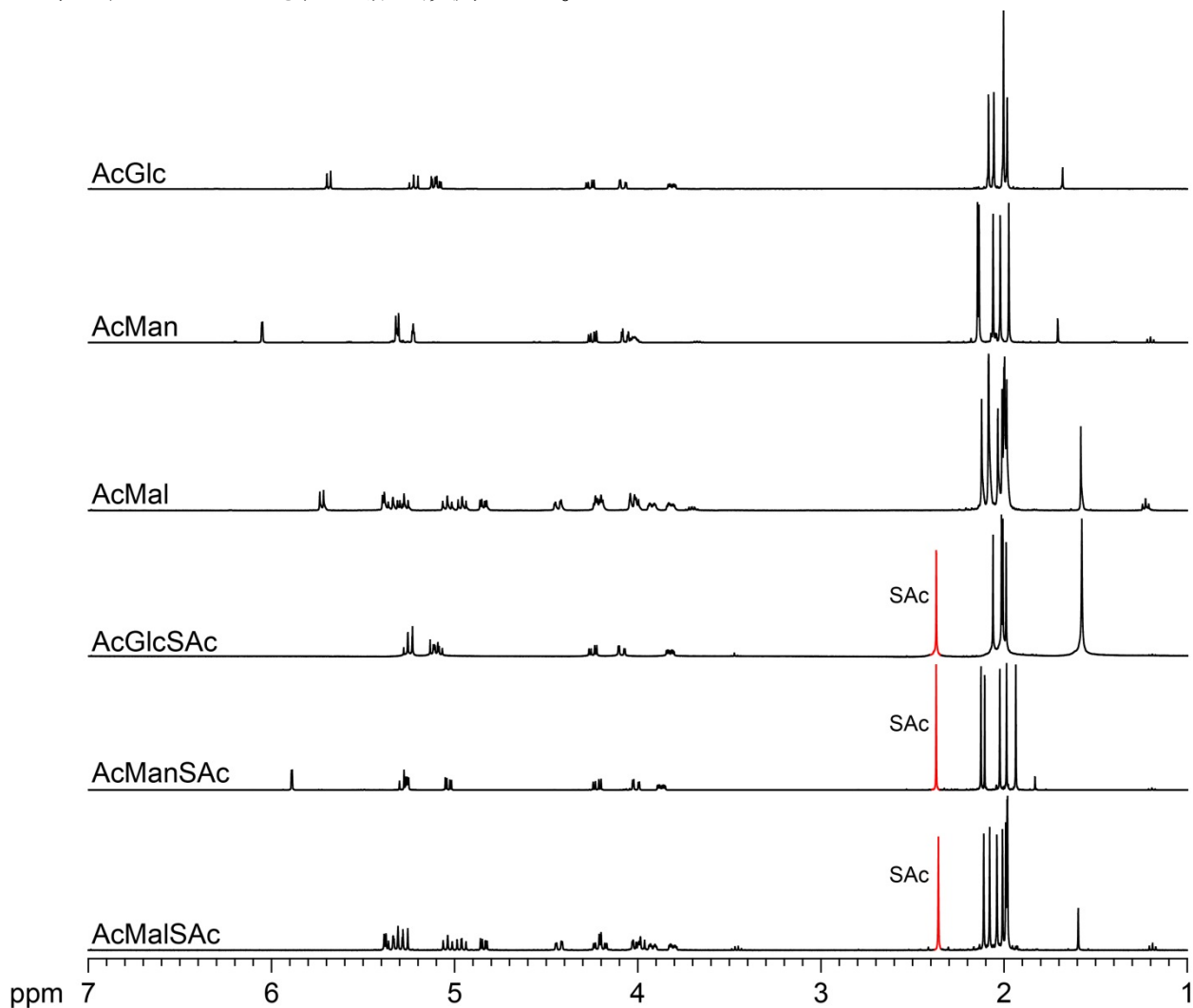


Figure 1-6. ^1H NMR spectra of AcGlc, AcMan, AcMal, AcGlcSAc, AcManSAc, and AcMalSAc in CDCl_3 . (400 MHz, 298 K, CHCl_3 $\delta = 7.26$ ppm)

H₂TFPP、H₂TFPC、H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMal、H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの¹H NMRスペクトルをFigure 1-7に示し、¹⁹F NMRスペクトルをFigure 1-8に示した。

H₂TFPP、H₂TFPC、H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの¹H NMRスペクトルではそれぞれの化合物のプロトンに対応するピークが観測された。H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの¹H NMRスペクトルでは骨格の中心のNHのピークがCD₃OD中では観測されなかった。H₂TFPCの¹H NMRスペクトルにも骨格の中心のNHのピークはCD₃OD中では観測されない(Figure 1-9)。H₂TFPC-SGlcのDMSO-d₆中での¹H NMRスペクトルには骨格の中心のNHのピークが観測される(Figure 1-10)。このことから、H₂TFPCの骨格の中心のNHのプロトンはCD₃OD中で重水素と置換していると考えられる。

¹⁹F NMRスペクトルではH₂TFPPの4つのペンタフルオロフェニル基に対応する8つのオルト位のフッ素と8つのメタ位のフッ素と4つのパラ位のフッ素が観測される。これらのピークはそれぞれ等価なため、ピークの分裂と積分強度比から、オルト位が-135.34 ppmに、パラ位が-150.02 ppm、メタ位が-160.13 ppmに観測される。H₂TFPCのペンタフルオロフェニル基のフッ素の帰属は、H₂TFPPのペンタフルオロフェニル基のフッ素のケミカルシフトから帰属した。H₂TFPCはH₂TFPPに比べて分子の対称性が落ちるため、オルト位、メタ位、パラ位のフッ素は分裂し、オルト位が-134.19 – -136.20 ppmに、パラ位が-150.29 – -150.66 ppm、メタ位が-159.01 – -160.43 ppmに観測された。H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの¹⁹F NMRスペクトルではペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素が観測されないことから、H₂TFPCのペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素が糖と置換している構造をしていることが明らかになった。また、-160 ppm付近に観測されていたメタ位のフッ素は、パラ位に硫黄が置換したことによって、-130 ppm付近にシフトしている。

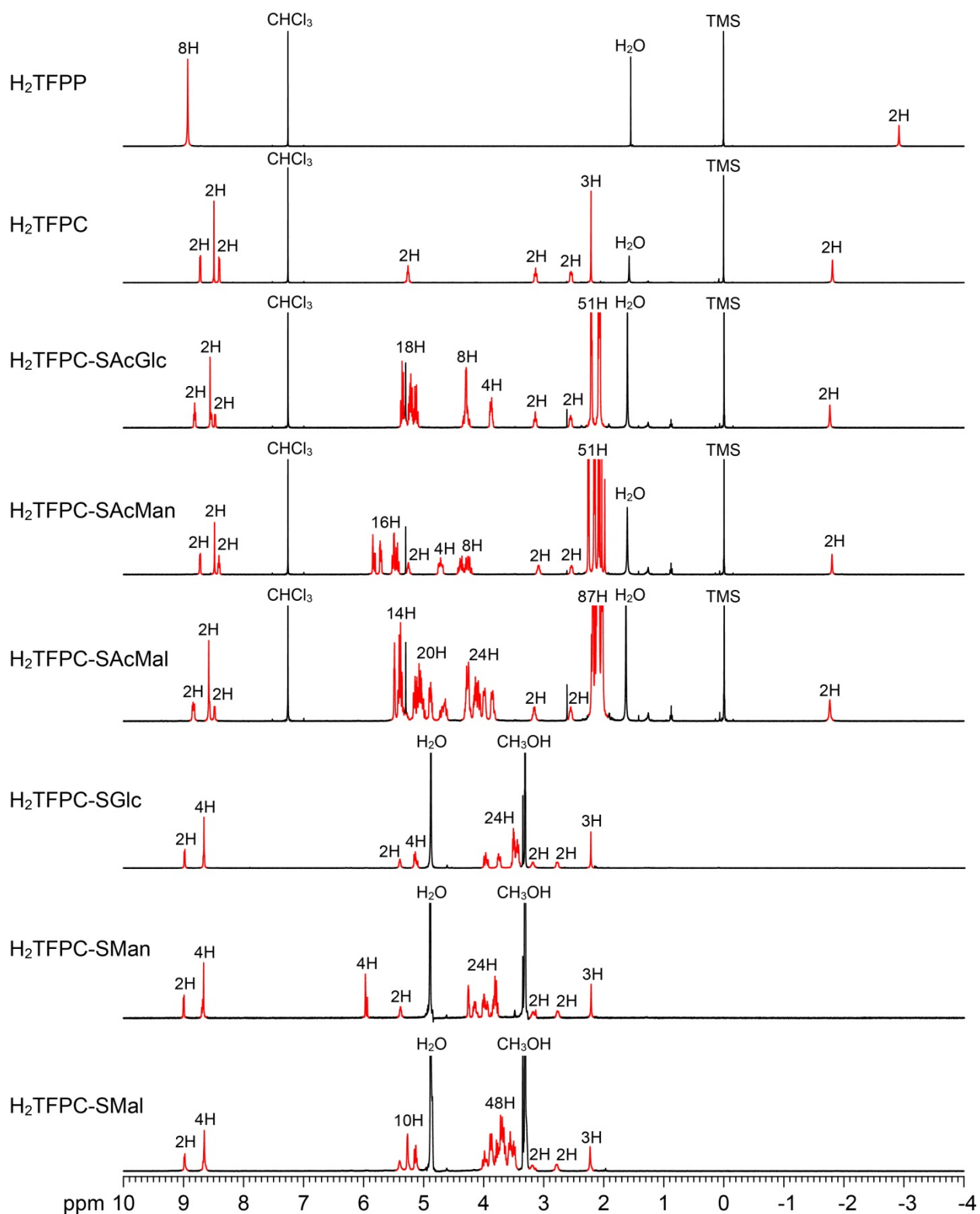


Figure 1-7. ^1H NMR spectra of H_2TFPP in CDCl_3 , H_2TFPC in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SAcGlc}$ in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SAcMan}$ in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SAcMal}$ in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ in CD_3OD , $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ in CD_3OD , $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ in CD_3OD . (400 MHz, 298 K, CD_2HOD $\delta = 3.31$ ppm, CHCl_3 $\delta = 7.26$ ppm)

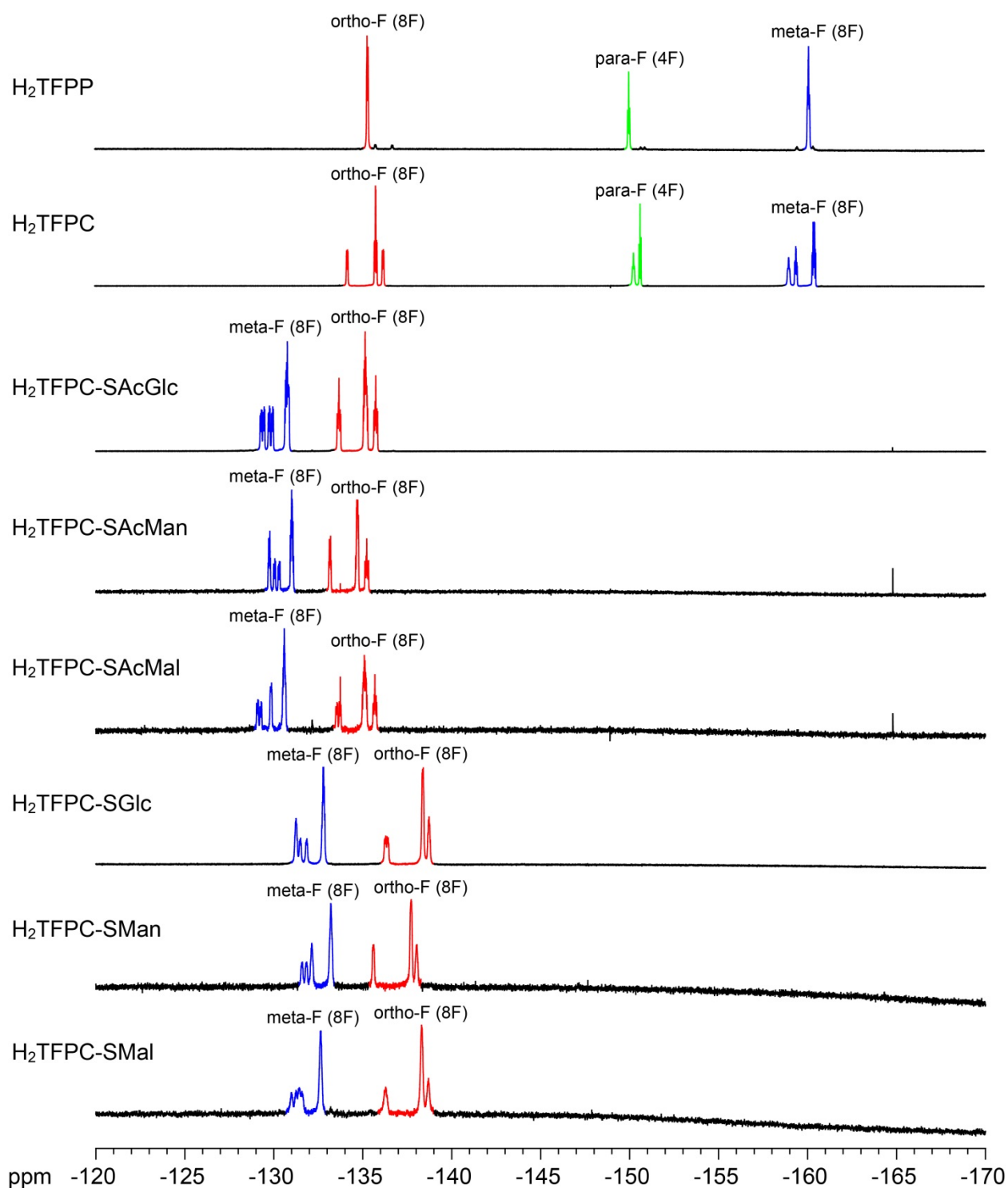


Figure 1-8. ^{19}F NMR spectra of H_2TFPP in CDCl_3 , H_2TFPC in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SAcGlc}$ in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SAcMan}$ in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SAcMal}$ in CDCl_3 , $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ in CD_3OD , $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ in CD_3OD , $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ in CD_3OD . (376 MHz, 298 K, CF_3COOH $\delta = 76.55$ ppm)

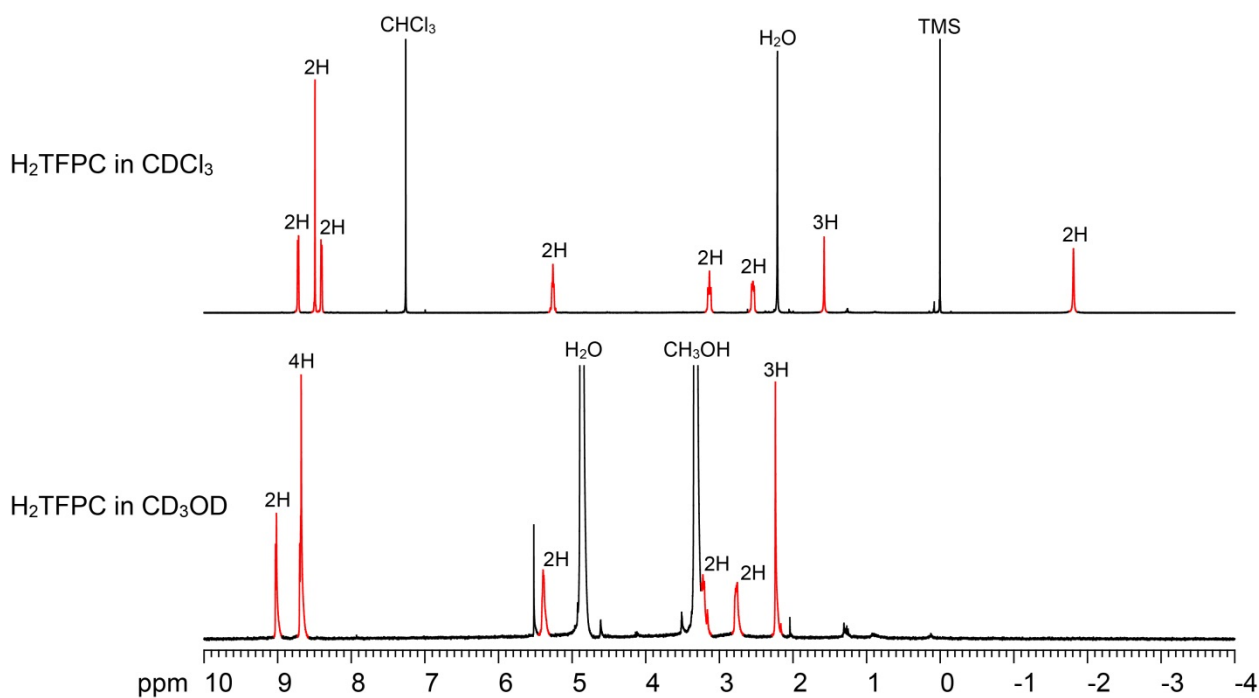


Figure 1-9. ^1H NMR spectra of H_2TFPC in CD_3OD (bottom) and H_2TFPC in CDCl_3 (top). (400 MHz, 298 K, CD_2HOD $\delta = 3.31$ ppm, CHCl_3 $\delta = 7.26$ ppm)

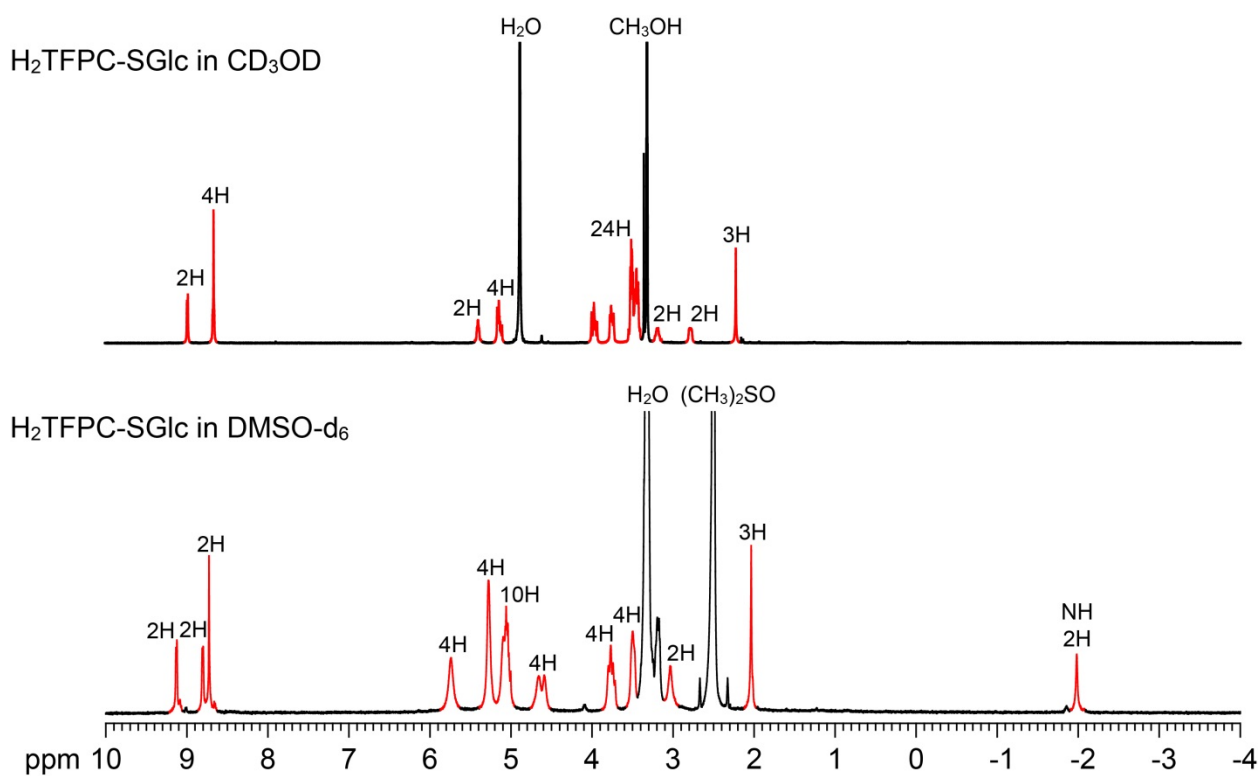


Figure 1-10. ^1H NMR spectra of $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ in DMSO-d_6 (bottom) and $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ in CD_3OD (top). (400 MHz, 298 K, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ $\delta = 2.50$ ppm, CD_2HOD $\delta = 3.31$ ppm)

1.2.3 X線結晶構造解析

AcManSAc の ORTEP 図を Figure 1-11 に示した。AcManSAc の結晶学的データおよび構造精密化のパラメータを Table 1-1 に示した。

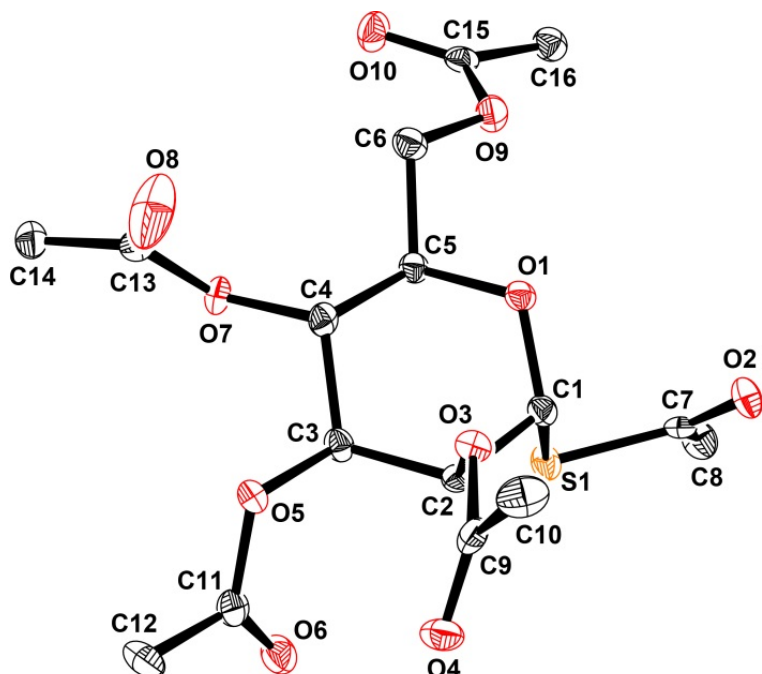


Figure 1-11. ORTEP drawing of AcManSAc. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 1-1. Crystal and experimental data.

Compound: AcManSAc

Chemical formula: $C_{16}H_{22}O_{10}S$

Formula weight: 406.40

$T = 93$ K

Crystal size = $0.10 \times 0.10 \times 0.10$ mm³

Crystal system: monoclinic

Space group: $P2_1$

$a = 9.2156(3)$ Å

$b = 9.0641(3)$ Å $\beta = 94.322(2)^\circ$

$c = 11.7386(4)$ Å

$V = 977.75(6)$ Å³ $Z = 2$

$R [I > 2\sigma(I)]: R1 = 0.0420$

R (all data): $R1 = 0.0436$, $wR2 = 0.1055$

Flack Parameter = $-0.02(10)$

X線構造解析の結果から、AcManSAcの立体配置が明らかになった。C1に結合しているS1がアキシャル位にあるため、AcManSAcは α 体の糖であることが明らかになった。

AcMalSac の ORTEP 図を Figure 1-12 に示した。AcMalSac の結晶学的データおよび構造精密化のパラメータを Table 1-2 に示した。

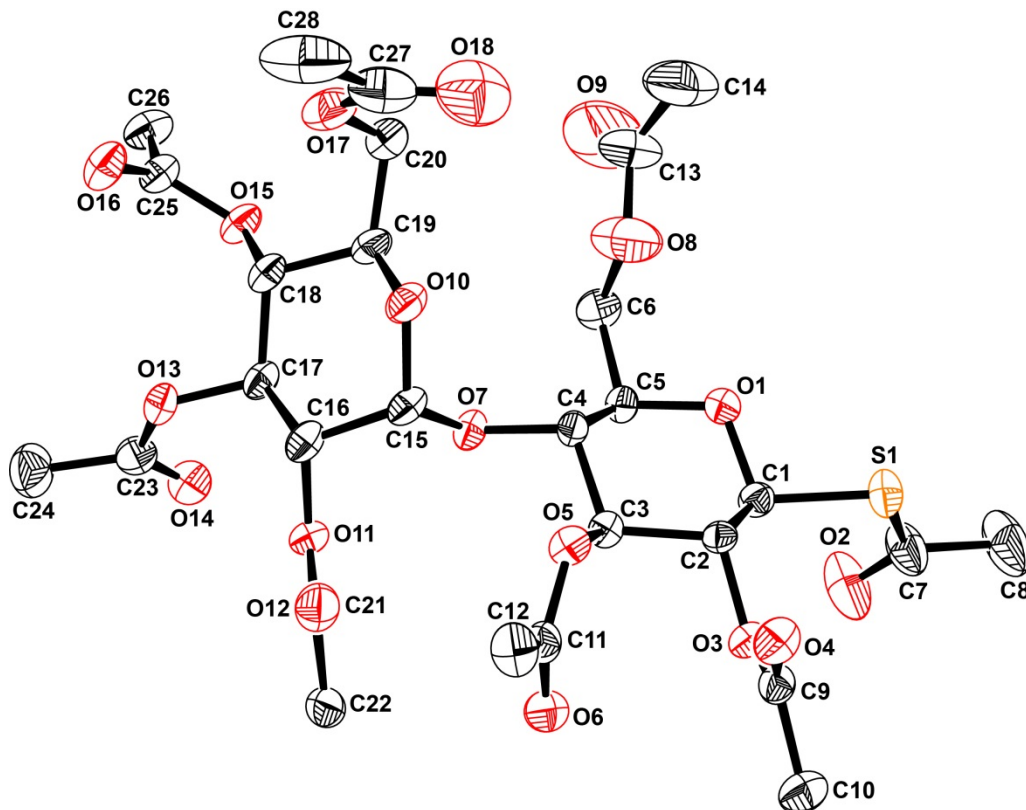


Figure 1-12. ORTEP drawing of AcMalSac. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 1-2. Crystal and experimental data.

Compound: AcMalSac

Chemical formula: $C_{28}H_{38}O_{18}S$

Formula weight: 694.66

$T = 93$ K

Crystal size = $0.20 \times 0.10 \times 0.10$ mm³

Crystal system: orthorhombic

Space group: $P2_12_12_1$

$a = 11.066(4)$ Å

$b = 13.836(5)$ Å

$c = 22.608(8)$ Å

$V = 4965(11)$ Å³ $Z = 4$

$R [I > 2\sigma(I)]: R1 = 0.0711$

R (all data): $R1 = 0.0932$, $wR2 = 0.2081$

Flack Parameter = $-0.01(13)$

X 線構造解析の結果から、AcMalSac の立体配置が明らかになった。C1 に結合している S1 がエカトリアル位にあるため、AcMalSac はβ体の糖であることが明らかになった。

1.2.4 紫外可視吸収スペクトル

H_2TFPP と H_2TFPC のジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルをFigure 1-13 に示した。450 nmより長波長側は5倍に拡大して示している。

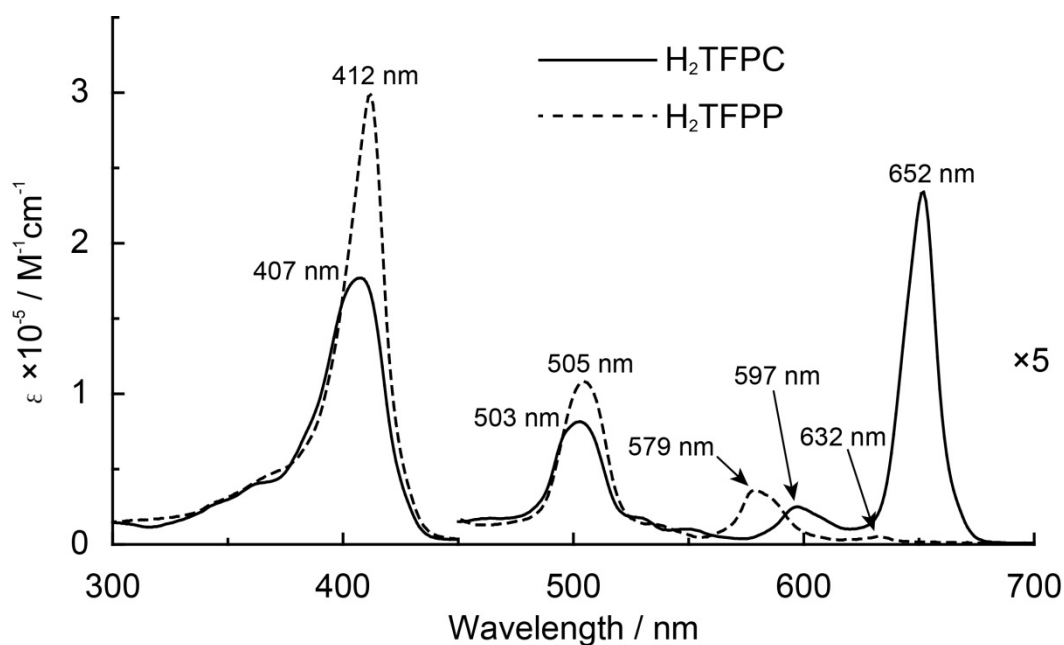


Figure 1-13. UV-vis spectra of H_2TFPP and H_2TFPC in DMSO.

H_2TFPP と H_2TFPC のジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルから、 H_2TFPP は長波長側の吸収帯のモル吸光係数が小さいが、 H_2TFPC では大きいことが確認された。 H_2TFPP の632 nmのモル吸光係数は $1060 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であるが、 H_2TFPC の652 nmのモル吸光係数は $46800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。500 nmから700 nmにかけてみられるピーク(Q帯)は、ポルフィリン骨格の対称性を崩すことによって、強められることが報告されている。¹⁵ H_2TFPC は H_2TFPP に比べて対称性の低い分子であることからQ帯のモル吸光係数が高いと考えられる。

光線力学療法に用いる光増感剤として必要な性質として、赤色光(600 ~ 800 nm)を吸収し、そのモル吸光係数が高くなければならない。¹ H_2TFPC は652 nmに強い吸収をもつため、光線力学療法に用いる光増感剤としての性質を有している。

H₂TFPCの紫外可視吸収スペクトルと、H₂TFPC-AcGlc、H₂TFPC-AcMan、H₂TFPC-AcMalの紫外可視吸収スペクトルを比較し、糖鎖を連結したことによって紫外可視吸収スペクトルに違いがあるかどうかを検討した。H₂TFPC-SAcGlcとH₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalのジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルをFigure 1-14 に示した。比較としてH₂TFPCの紫外可視吸収スペクトルも一緒に示した。

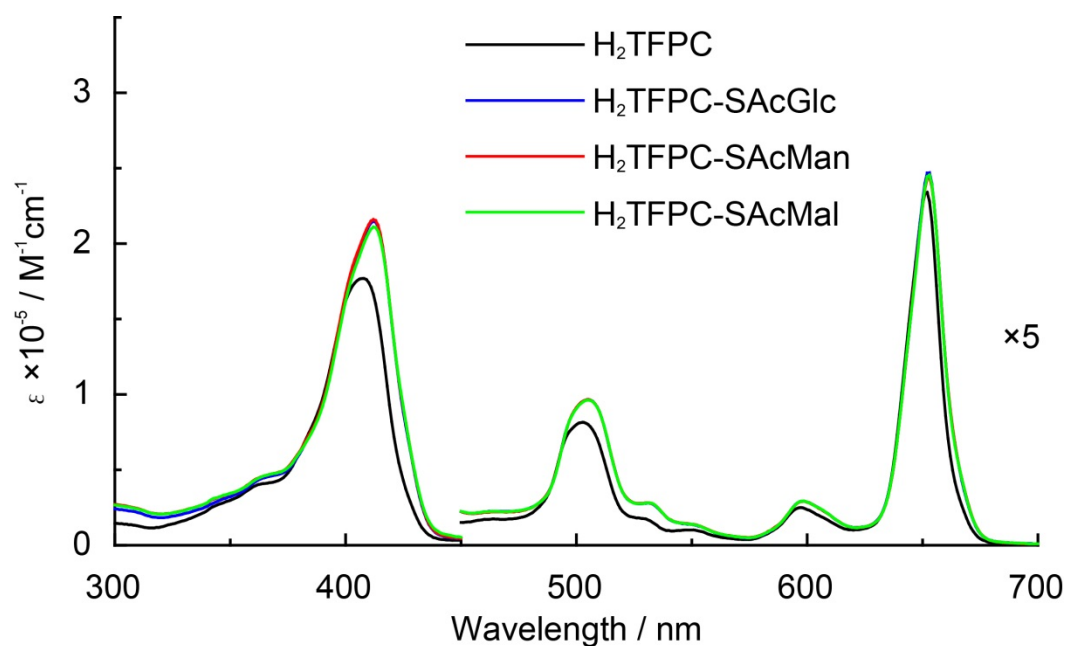


Figure 1-14. UV-vis spectra of H₂TFPC, H₂TFPC-SAcGlc, H₂TFPC-SAcMan and H₂TFPC-SAcMal in DMSO.

H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの紫外可視吸収スペクトルもH₂TFPCの紫外可視吸収スペクトルとよく似た波形を示した。このことから、H₂TFPCに糖鎖を連結することで、その紫外可視吸収スペクトルは大きく変化しないことが明らかになった。また、H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの紫外可視吸収スペクトルはほとんど違いがないことから、H₂TFPCに連結する糖鎖の種類の違いによる紫外可視吸収スペクトルの違いはないことが明らかになった。

H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalのジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルをFigure 1-15 に示した。

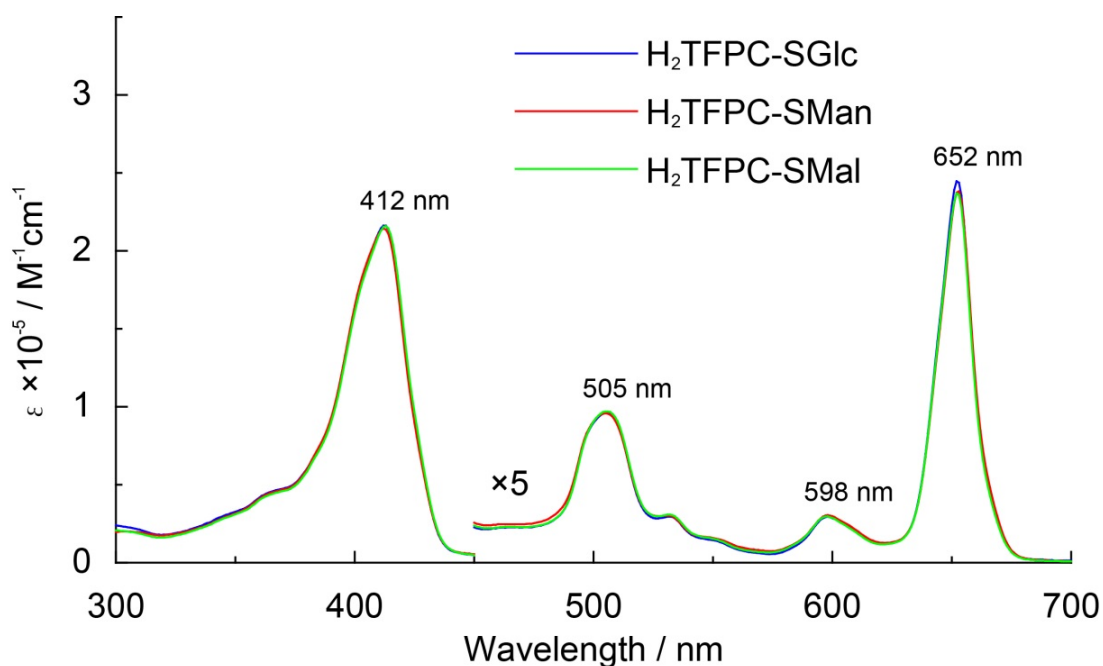


Figure 1-15. UV-vis spectra of H₂TFPC-SGlc, H₂TFPC-SMan and H₂TFPC-SMal in DMSO.

H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの紫外可視吸収スペクトルもH₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの紫外可視吸収スペクトルと非常によく似た波形を示した。このことから、H₂TFPCに連結した糖鎖のアセチル基を脱保護し、ヒドロキシ基に変換しても、その紫外可視吸収スペクトルは大きく変化しないことが明らかになった。また、H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの紫外可視吸収スペクトルはほとんど重なっていることから、H₂TFPCに連結する糖鎖の種類の違いによる紫外可視吸収スペクトルの違いはないことが明らかになった。

1.2.5 蛍光スペクトル

H₂TFPPとH₂TFPCのジメチルスルホキシド中での蛍光スペクトルをFigure 1-16 に示した。励起光は400 nm付近に観測されるソーレー帯の吸収極大波長の光を照射した。

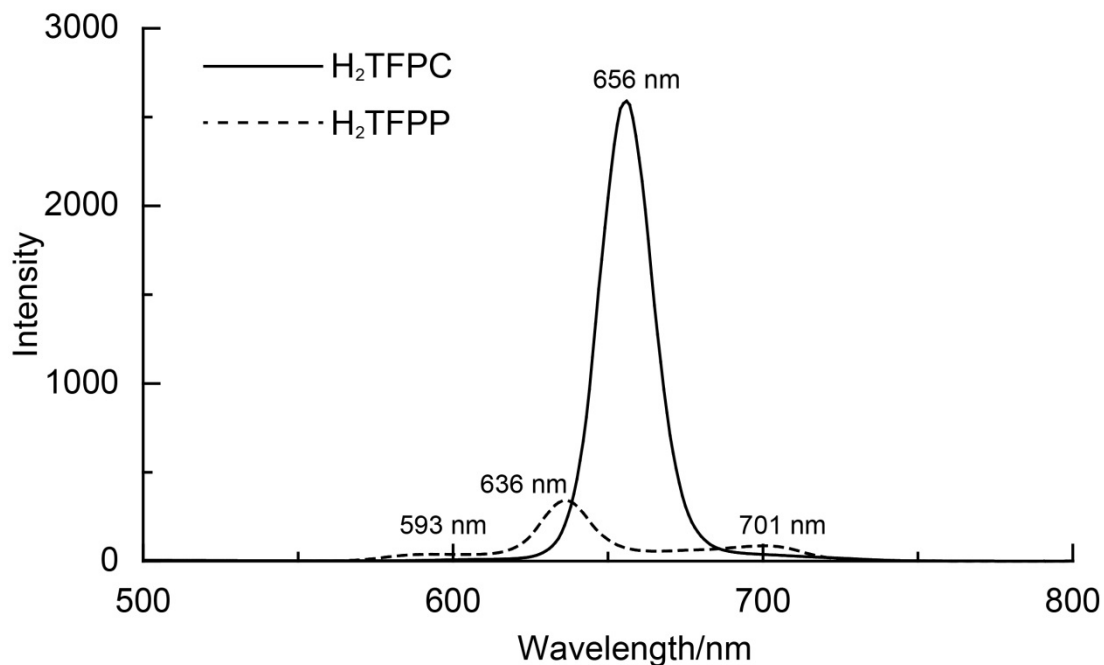


Figure 1-16. Fluorescence emission spectra of H₂TFPP (Ex = 412 nm) and H₂TFPC (Ex = 407 nm) in DMSO.

H₂TFPPは593 nm、636 nm、701 nmに蛍光を示し、H₂TFPCは656 nmに強い蛍光を示した。H₂TFPCの蛍光はH₂TFPPに比べて蛍光強度が非常に強く、赤色の蛍光を示した。

H₂TFPCの蛍光スペクトルと、H₂TFPC-AcGlc、H₂TFPC-AcMan、H₂TFPC-AcMalの蛍光スペクトルを比較し、糖鎖を連結したことによって蛍光スペクトルに違いがあるかどうかを検討した。H₂TFPC-SAcGlcとH₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalのジメチルスルホキシド中での蛍光スペクトルをFigure 1-17に示した。比較としてH₂TFPCの紫外可視吸収スペクトルも一緒に示した。励起光は400 nm付近に観測されるソーレー帯の吸収極大波長の光を照射した。

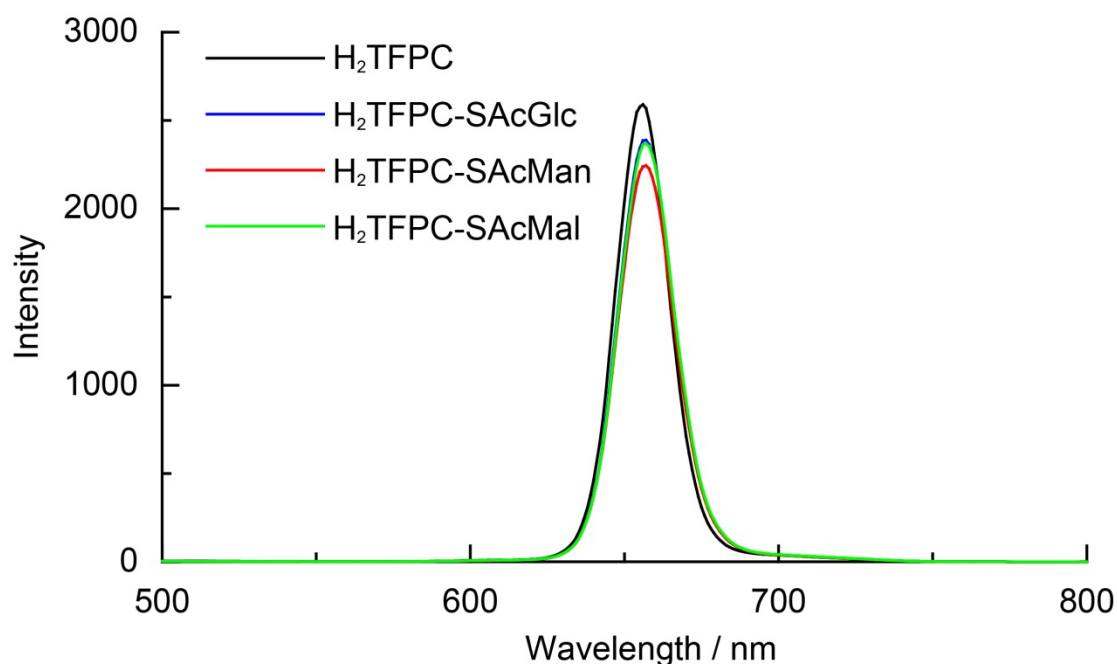


Figure 1-17. Fluorescence emission spectra of H₂TFPC (Ex = 407 nm), H₂TFPC-SAcGlc (Ex = 412 nm), H₂TFPC-SAcMan (Ex = 412 nm) and H₂TFPC-SAcMal (Ex = 412 nm) in DMSO.

H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalはいずれも 657 nmに蛍光を示した。また、H₂TFPCの蛍光スペクトルとよく似た波形を示しことから、H₂TFPCに糖鎖を連結することで、その蛍光スペクトルは大きく変化しないことが明らかになった。

H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalのジメチルスルホキシド中での蛍光スペクトルをFigure 1-18 に示した。

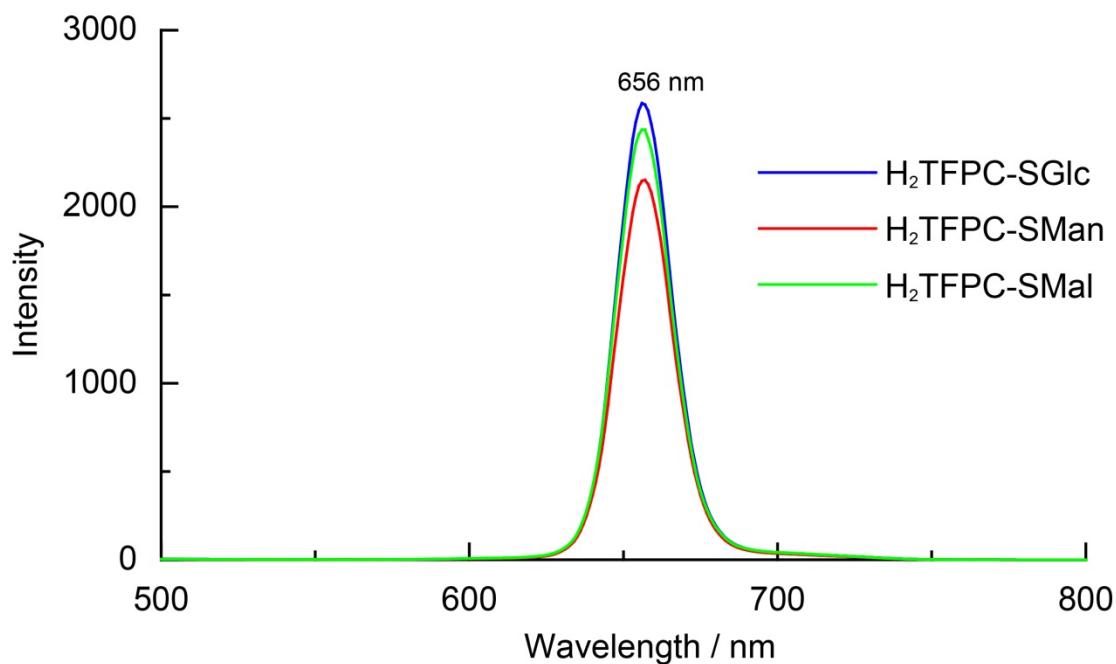


Figure 1-18. Fluorescence emission spectra of H₂TFPC-SGlc (Ex = 412 nm), H₂TFPC-SMan (Ex = 412 nm) and H₂TFPC-SMal (Ex = 413 nm) in DMSO.

H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalはいずれも 656 nmに強い蛍光を示し、その蛍光スペクトルはH₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの蛍光スペクトルと非常によく似た波形を示した。このことから、H₂TFPCに連結した糖鎖のアセチル基を脱保護し、ヒドロキシ基に変換しても、その蛍光スペクトルは大きく変化しないことが明らかになった。

1.2.6 水溶性試験

H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManの飽和水溶液の濃度を求めるにあたって、まず、H₂TFPC-SMalのモル吸光係数を求めた。H₂TFPC-SMalはH₂Oによく溶ける(> 1 mM)。連結する糖鎖の種類の違いによって、吸収スペクトルに違いがないので、H₂TFPC-SMalの407 nmのモル吸光係数の値を用いてH₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManの飽和水溶液の濃度を求めた (Figure 1-19)。

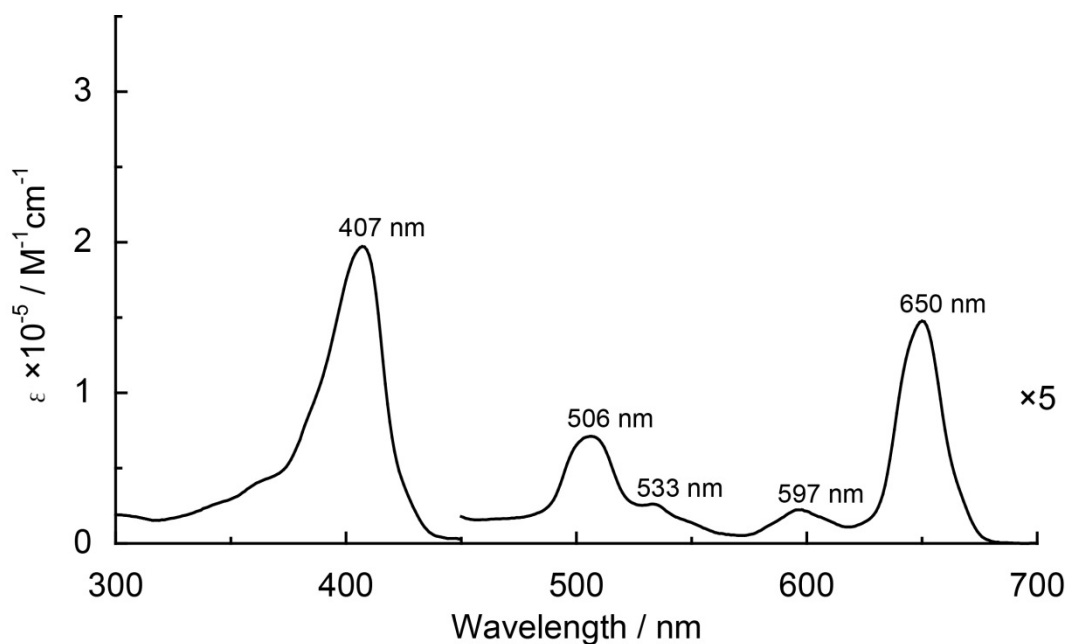


Figure 1-19. UV-vis spectrum of H₂TFPC-SMal in H₂O.

水中でのH₂TFPC-SMalの407 nmにおけるモル吸光係数は197000であった。このモル吸光係数を用いてH₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManの飽和水溶液の濃度を算出した。その結果をTable 1-3に示した。実験は2回行い、その平均をとった。その結果、H₂TFPC-SGlcは 2.7×10^{-8} mol/Lとなり、H₂TFPC-SManは 2.0×10^{-8} mol/Lとなった。このことから、H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManはどちらも水に僅かに溶解するが、どちらも 10^{-8} mol/L程度の水への溶解度であることが明らかになった。実験の精度については、H₂TFPC-SGlcもH₂TFPC-SManも水に溶けにくく、407 nmにおいて十分な吸光度が得られなかったため、ここでは、濃度の桁についてのみ議論している。

Table 1-3. Concentration of H₂TFPC-SGlc and H₂TFPC-SMan in H₂O.

	セル長	Abs. (407 nm)	濃度 (mol/L)	平均濃度 (mol/L)
H ₂ TFPC-SGlc	50 mm	0.034	3.5×10^{-8}	2.7×10^{-8}
		0.019	1.9×10^{-8}	
H ₂ TFPC-SMan		0.026	2.6×10^{-8}	2.0×10^{-8}
		0.013	1.3×10^{-8}	

1.2.7 一重項酸素発生能

DPBFの酸化による吸光度の減少率の自然対数から算出した H_2TFPP と H_2TFPC の一重項酸素発生能をFigure 1-20 に示した。比較としてmeso-tetraphenylporphyrin (H_2TPP)の一重項酸素発生能も一緒に載せた。

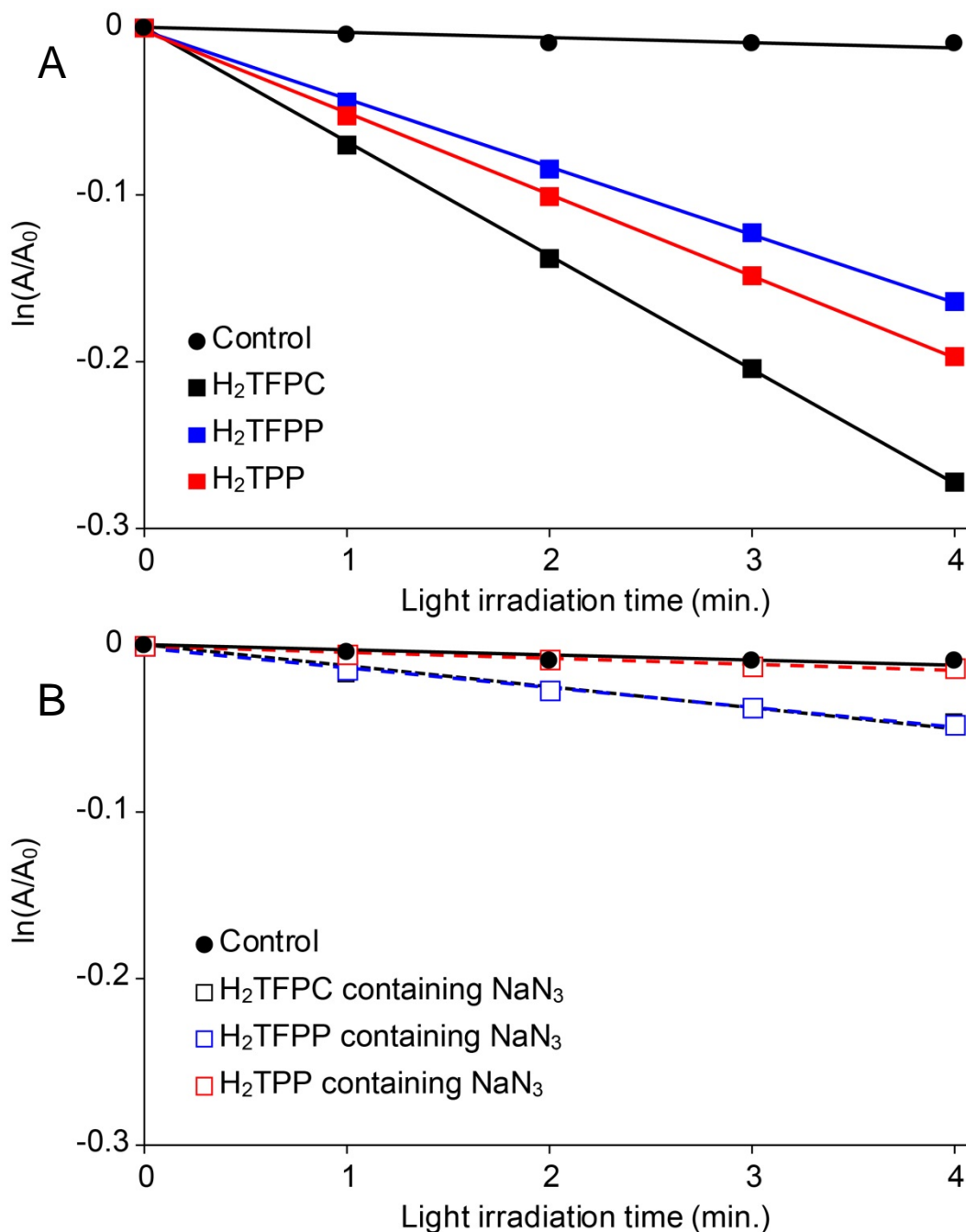


Figure 1-20. Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. light irradiation time. A: The magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers. B: Magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers except singlet oxygen generating ability.

H₂TFPCの一重項酸素発生能はH₂TFPPの一重項酸素発生能よりも高いことが明らかになった(Figure 1-20 A)。また、アジ化ナトリウムを加えた実験では、¹O₂がクエンチされ、コントロール試験の傾きに近くなったため、H₂TFPPとH₂TFPCは活性酸素種の中でも確かに¹O₂を発生していることが明らかになった(Figure 1-20 B)。それぞれの近似線の傾きの比から、H₂TFPCの一重項酸素発生能は、H₂TFPPやH₂TPPよりも高いことが明らかになった。

次にH₂TFPC、H₂TFPC-AcGlc、H₂TFPC-AcMan、H₂TFPC-AcMalの一重項酸素発生能を比較した。糖鎖を連結したことによる一重項酸素発生能の違いについて検討した。

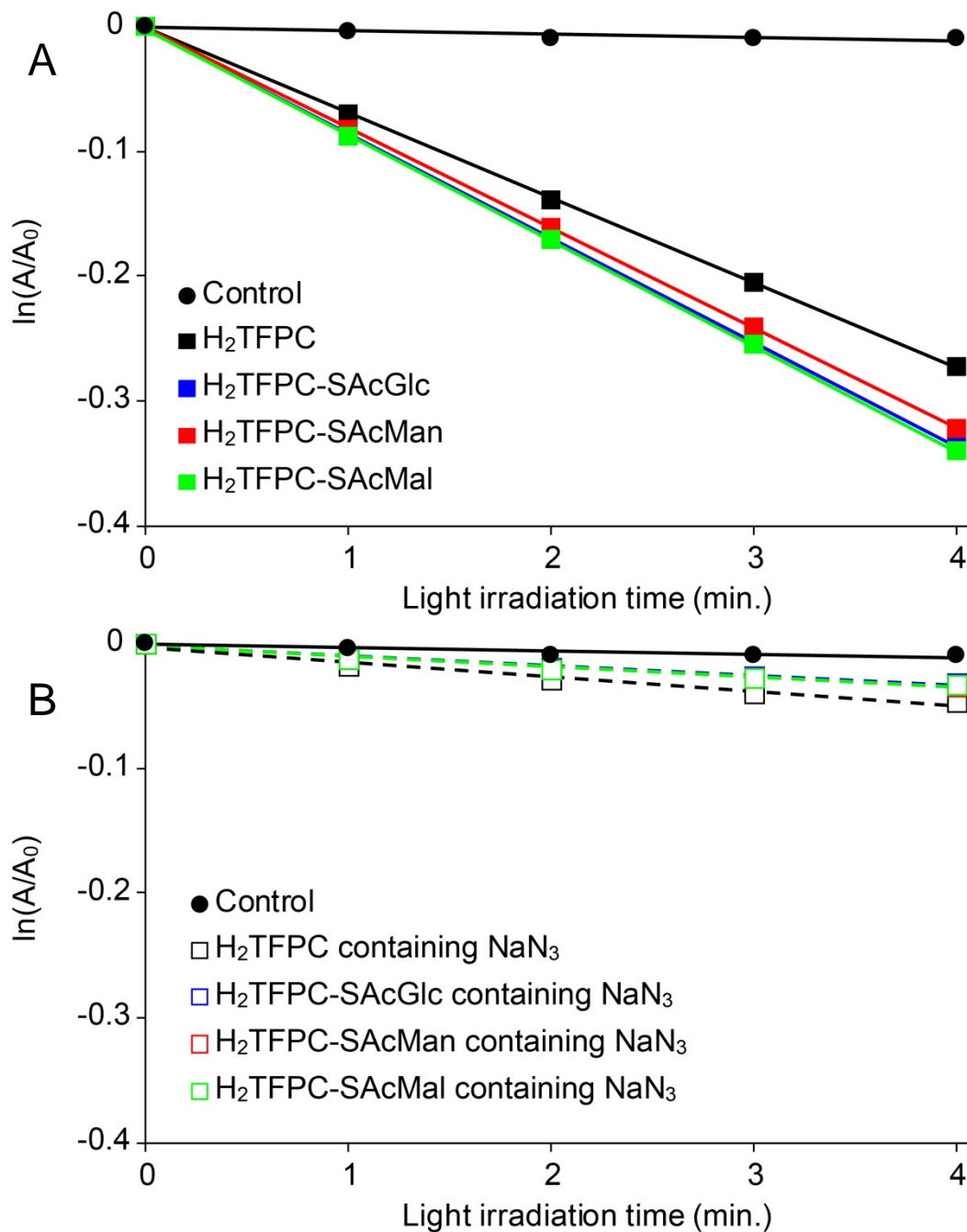


Figure 1-21. Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. light irradiation time. A: The magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers. B: Magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers except singlet oxygen generating ability.

H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの一重項酸素発生能はH₂TFPCの一重項酸素発生能よりも高いことが明らかになった(Figure 1-21 A)。また、アジ化ナトリウムを加えた実験では、¹O₂がクエンチされ、コントロール試験の傾きに近くなったため、H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalも確かに¹O₂を発生していることが明らかになった(Figure 1-21 B)。H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMalの一重項酸素発生能に違いが無かったことから、H₂TFPCに連結した糖鎖の種類の違いによって、一重項酸素発生能の強さに違いはないことが明らかになった。

次に $H_2TFPC-SGlc$ 、 $H_2TFPC-SMan$ 、 $H_2TFPC-SMal$ の一重項酸素発生能を確かめた。

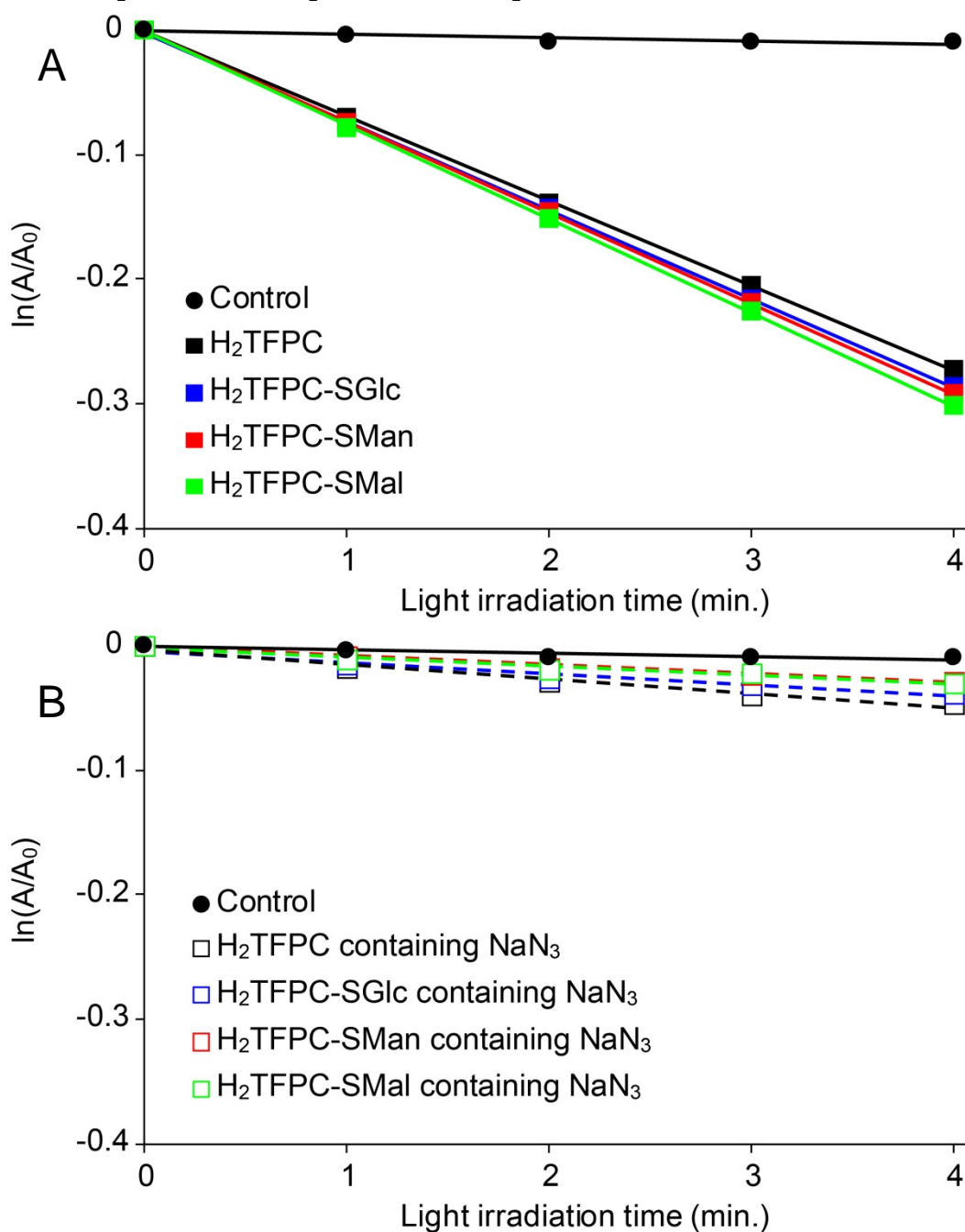


Figure 1-22. Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. light irradiation time. A: The magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers. B: Magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers except singlet oxygen generating ability.

H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの一重項酸素発生能はH₂TFPCの一重項酸素発生能と比べてほとんど違いがないことが明らかになった(Figure 1-22 A)。また、アジ化ナトリウムを加えた実験では、¹O₂がクエンチされ、コントロール試験の傾きに近くなったため、H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalも確かに¹O₂を発生していることが明らかになった(Figure 1-22 B)。また、H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの一重項酸素発生能に違いが無かったことから、H₂TFPCに連結した糖鎖の種類の違いによって、一重項酸素発生能の強さに違いはないことが明らかになった。

H₂TFPCの一重項酸素発生能を基準にした時のH₂TPP、H₂TFPP、H₂TFPC-SAcGlc、H₂TFPC-SAcMan、H₂TFPC-SAcMal、H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalの一重項酸素発生能をTable 1-4 にまとめた。

Table 1-4. The relative magnitudes of the singlet oxygen generating ability (k/k_{H_2TFPC})

	singlet oxygen generating ability
H ₂ TPP	0.73
H ₂ TFPP	0.60
H ₂ TFPC	1.00
H ₂ TFPC-SAcGlc	1.23
H ₂ TFPC-SAcMan	1.18
H ₂ TFPC-SAcMal	1.25
H ₂ TFPC-SGlc	1.05
H ₂ TFPC-SMan	1.07
H ₂ TFPC-SMal	1.10

H₂TFPC-SGlc、H₂TFPC-SMan、H₂TFPC-SMalは光照射することによって、確かに¹O₂を発生し、また、H₂TFPCに糖鎖を連結することによって一重項酸素発生能は向上した。H₂TFPCに連結した糖鎖の種類の違いによって、一重項酸素発生能はほとんど変わらないことも明らかになった。

1.2.8 光毒性

終濃度が 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00 $\mu\text{mol/L}$ になるように、HeLa細胞に対して $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ と $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ をそれぞれ添加した時のHeLa細胞に対する光毒性試験の結果をFigure 1-23 に示した。縦軸にHeLa細胞の細胞生存率を、横軸に加えた光増感剤の濃度をとっている。

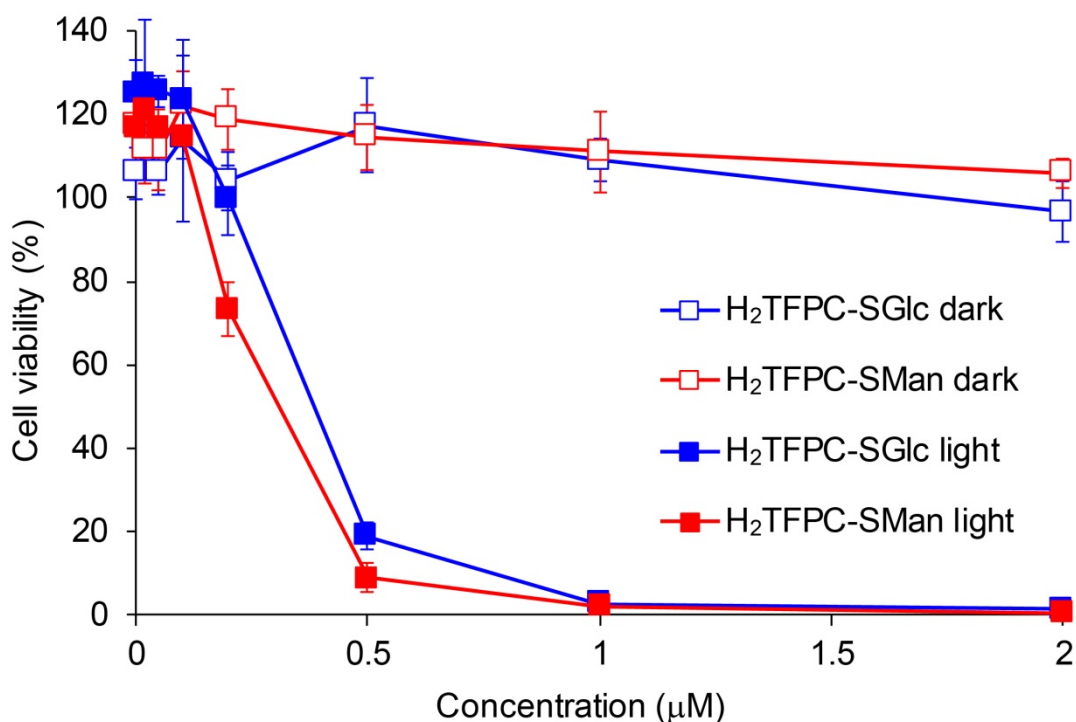


Figure 1-23. Photocytotoxicity and cytotoxicity in the dark of $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ and $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ in HeLa cells. Data are means of 2 independent experiments \pm SE.

光を照射しなかったサンプル($\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$: \square , $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$: \square)では、ほぼ 100%の細胞が生存していたことから、 $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ と $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ のどちらも暗所ではHeLa細胞に対する毒性がほとんどないことが明らかになった。また、光を照射したサンプル($\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$: \blacksquare , $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$: \blacksquare)では 0.2 μM より高濃度の領域で細胞生存率が低くなったことから、 $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ と $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ はHeLa細胞に対して光毒性を示すことが明らかになった。さらに、0.2 μM と 0.5 μM において、 $\text{H}_2\text{TFPC-SMan}$ の方が $\text{H}_2\text{TFPC-SGlc}$ よりも強い光毒性を示した。

1.2.9 細胞取り込み試験

H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManのHeLa細胞内への取り込み量の比較を行った。終濃度が0.50, 1.00 μmol/Lになるように、HeLa細胞に対してH₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SManをそれぞれ添加した時のFACS解析の結果をFigure 1-24に示した。縦軸は測定に用いたHeLa細胞のカウント数で、横軸は蛍光強度である。波形が右にシフトするほど蛍光強度が強くなり、1つのHeLa細胞に多くの光増感剤が取り込まれていることになる。Control試験の蛍光はHeLa細胞の自家発光である。

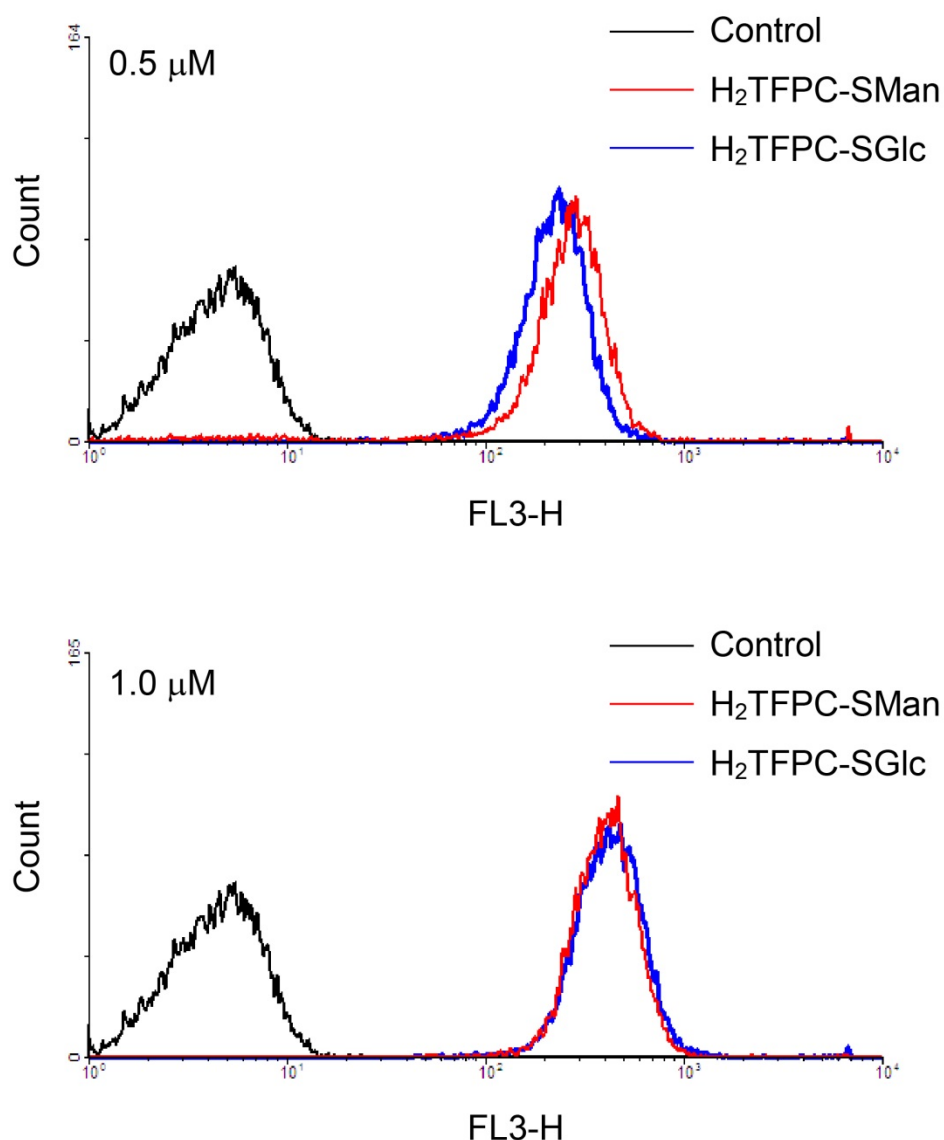


Figure 1-24. Cell uptake of H₂TFPC-SGlc and H₂TFPC-SMan.

0.5 μMでは、赤色で示したH₂TFPC-SManの方がH₂TFPC-SGlcよりも多く取り込まれていることが明らかになった。1 μMでは取り込み量に差がないことが明らかになった。

1.2.10 まとめ

第1章では、 H_2TFPC にマンノースが連結した化合物、 $H_2TFPC-SMan$ と、 H_2TFPC にマルトースが連結した化合物、 $H_2TFPC-SMal$ を合成し、その構造を明らかにした。連結した糖鎖の構造は、マンノースが α 体、マルトースが β 体であることを単結晶X線構造解析によって明らかにした。 $H_2TFPC-SMal$ は $H_2TFPC-SMan$ や $H_2TFPC-SGlc$ と比べて、高い水溶性を示した。また、 $H_2TFPC-SMan$ と $H_2TFPC-SMal$ は650 nm付近に強い吸収帯をもっていることを紫外可視吸収スペクトルから明らかにした。この吸収スペクトルは H_2TFPC に連結する糖鎖の種類の違いによってはほとんど違いがないが、 H_2TFPC に糖鎖を連結することによっては変化する。 $H_2TFPC-SMan$ と $H_2TFPC-SMal$ の一重項酸素発生能は、 $H_2TFPC-SGlc$ の一重項酸素発生能と等しいことを明らかにした。この一重項酸素発生能は連結する糖鎖の種類によってはほとんど変わらないが、糖鎖を連結することや連結した糖鎖の置換基の違いによっては変わる。これは、吸収スペクトルが変化することに依存し、モル吸光係数の変化によって光エネルギーを吸収する効率が変化するからであると考えている。

HeLa細胞を用いた、 $H_2TFPC-SMan$ と $H_2TFPC-SGlc$ の細胞毒性試験では、低濃度の領域では、 $H_2TFPC-SMan$ が $H_2TFPC-SGlc$ に比べて、高い細胞光毒性を示すことを明らかにした。暗所では、 $H_2TFPC-SMan$ はHeLa細胞に対して毒性を示さない。低濃度の領域において $H_2TFPC-SMan$ の方が $H_2TFPC-SGlc$ に比べて多くHeLa細胞に取り込まれることを、HeLa細胞内への取り込み量の比較を行った実験から明らかにした。

$H_2TFPC-SMan$ は可視光を照射することで一重項酸素を発生する水溶性の化合物であり、また、HeLa細胞に対して集積性が良く、光照射下では高い光毒性を示し、暗所では毒性を示さない。このことから、 $H_2TFPC-SMan$ は光線力学療法に用いる新しい光増感剤として期待できる化合物である。

1.3 参考文献

1. J. Angeles, J. Pedro, S. R. Francisco, C. Jesus and G. Salvador, “Photodynamic therapy of cancer. Basic principles and applications”, *Clin. Transl. Oncol.*, **2008**, *10*, 148 – 154.
2. B. W. Henderson and T. J. Dougherty, “How does photodynamic therapy work?”, *Photochem. Photobiol.*, **1992**, *55(1)*, 145 – 157.
3. A. M. G. Silva, A. C. Tome, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva and J. A. S. Cavaleiro, “*meso*-Tetraarylporphyrins as dipolarophiles in 1,3-dipolar cycloaddition reactions”, *Chem. Commun.*, **1999**, 1767 – 1768.
4. A. M. G. Silva, A. C. Tome, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva and J. A. S. Cavaleiro, “1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Porphyrins with Azomethine Ylides”, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2306 – 2314.
5. S. Hirohara, M. Obata, H. Alitomo, K. Sharyo, T. Ando, M. Tanihara and S. Yano, “Synthesis, photophysical properties and sugar-dependent in vitro photocytotoxicity of pyrrolidine-fused chlorins bearing *S*-glycosides”, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **2009**, *97(1)*, 22 – 33.
6. M. Tanaka, H. Kataoka, M. Mabuchi, S. Sakuma, S. Takahashi, R. Tujii, H. Akashi, H. Ohi, S. Yano, A. Morita and T. Joh, “Anticancer Effects of Novel Photodynamic Therapy with Glycoconjugated Chlorin for Gastric and Colon Cancer”, *Anticancer Res.*, **2011**, *31*, 763 – 770.
7. 都築 洋次郎, “第七章 糖類の生理活性”, *糖類(第五版)*, **1962**.
8. I. Sylvain, R. Benhaddou, V. Carre, S. Cottaz, H. Driguez, R. Granet, M. Guilloton and P. Krausz, “Synthesis and Biological Evaluation of Thioglycosylated *meso*-Arylporphyrins”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 1 – 4.
9. D. Samaroo, M. Vinodu, X. Chen and C. M. Drain, “*meso*-Tetra(pentafluorophenyl) porphyrin as an Efficient Platform for Combinatorial Synthesis and the Selection of New Photodynamic Therapeutics using a Cancer Cell Line”, *J. Comb. Chem.*, **2007**, *9(06)*, 998 – 1011.
10. C. S. Hudson and J. K. Dale, “THE ISOMERIC PENTACETATES OF MANNOSE”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1915**, *37(5)*, 1280 – 1282.
11. J. Defaye, H. Driguez, E. Ohleyer, C. Orgeret and C. Viet, “Stereoselective syntheses of 1,2-*trans*-related 1-thioglycoses”, *Carbohydr. Res.*, **1984**, *130(15)*, 317 – 321.
12. F. R. Longo, M. G. Finarelli and J. B. Kim, “The synthesis and some physical properties of *ms*-tetra(pentafluorophenyl)-porphin and *ms*-tetra(pentachlorophenyl)porphin”, *J. Heterocyclic Chem.*, **1969**, *6(6)*, 927 – 931.
13. T. Higashi, *ABSCOR*. RIGAKU Corporation, Tokyo, Japan.
14. G. M. Sheldrick, “A short history of SHELX”, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112.

15. T. Hashimoto, Y. K. Choe, H. Nakano and K. Hirao, “Theoretical Study of the Q and B Bands of Free-Base, Magnesium, and Zinc Porphyrins, and Their Derivatives”, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 1894 – 1904.

第 2 章

フッ素化クロリン誘導体を配位子とする 金属錯体の合成と性質

はじめに

ポルフィリン骨格をもつ化合物は、その骨格の中心に金属イオンを取り込む良い配位子として知られている。¹ 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H_2TFPC)もまた、骨格の中心に金属イオンを取り込む良い配位子として知られており、 H_2TFPC を配位子とするパラジウム錯体と白金錯体は H_2TFPC に比べて一重項酸素発生の量子収率が向上したことが報告されている。²

これまでに H_2TFPC を配位子とする金属錯体は、パラジウム錯体や白金錯体の他にマンガン錯体³があるのみで、多くはない。本研究では H_2TFPC を配位子とする様々な金属錯体を合成し、その性質を明らかにした。そしてそれらの金属錯体を、触媒や光増感剤として利用する研究を行った。

第2章では H_2TFPC を配位子とするコバルト錯体、ニッケル錯体、銅錯体、亜鉛錯体、銀錯体、インジウム錯体を新たに合成し、その構造を明らかにした(Figure 2-1)。また、これらの錯体の一重項酸素発生能についても調べ、 H_2TFPC を配位子とする亜鉛錯体の一重項酸素発生能は非常に高く、 H_2TFPC を配位子とするパラジウム錯体と同程度の非常に高い一重項酸素発生能を有していることを明らかにした。

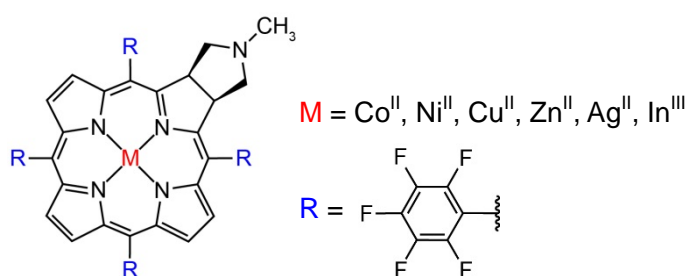
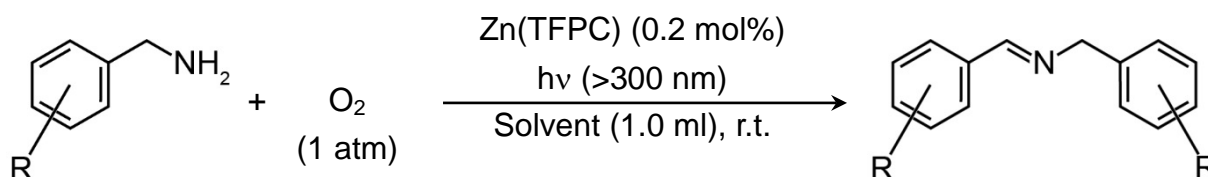


Figure 2-1. Metal complexes of H_2TFPC .

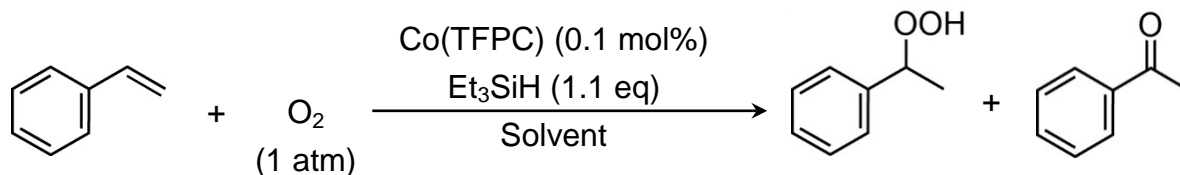
本研究で合成した錯体の中で、(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) ($Zn(TFPC)$)を触媒として、酸素雰囲気下で光照射することで、ベンジルアミン誘導体に対応する *N*-ベンジルデンベンジルアミン誘導体到高収率で変換することに成功した(Scheme 2-1)。

Scheme 2-1



また、(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC))は、酸素とトリエチルシラン共存下で、スチレンを対応するヒドロペルオキシドまたはケトンに効率よく生成する触媒になることを明らかにした(Scheme 2-2)。

Scheme 2-2



これまでに、(5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato)cobalt(II) (CoTDCPP)を触媒に用いて、スチレンを対応するヒドロペルオキシドまたはケトンに変換する、還元的酸素付加反応が報告されている。⁴ この反応では、アルコールの存在により反応が進行するが、触媒であるCoTDCPPの溶解性が乏しいために環境負荷の高い溶媒であるジクロロメタンを加えて、触媒の濃度を稼いでいる。本研究ではCo(TFPC)がCoTDCPPに比べて比較的多くの溶媒に溶解するため、ジクロロメタンを使用せずにスチレンの還元的酸素付加反応を行った。以下にその詳細について記す。

2.1 実験

2.1.1 試薬

特に記述がない溶媒に関しては、試薬 1 級(ナカライテスク製)を用いた。

硫酸ナトリウム(Na_2SO_4 , 99%)、酢酸ナトリウム(CH_3COONa , 98.5%)、塩化銅四水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)、塩化亜鉛(98%)、酢酸銀(CH_3COOAg)、テトラブチルアンモニウムクロリド(tetrabutylammonium chloride; TBACl)、テトラブチルアンモニウムブロミド(tetrabutylammonium bromide; TBABr)、質量分析の基準に使用したポリエチレングリコール(polyethylene glycol; PEG)はナカライテスク製を用いた。

酢酸コバルト四水和物($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)、*N*-メチルグリシン($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, > 98%)、パラホルムアルデヒド($(\text{CH}_2\text{O})_n$, 95%)はWAKO製を用いた。

酢酸ニッケル四水和物($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%)、塩化インジウム四水和物($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 97%)、ジエチルアミン(Et_2NH , $\geq 99.5\%$)、トリエチルアミン(Et_3N , $\geq 99.5\%$)、ナトリウムメトキシド(CH_3ONa , 95%)、ゲンチジン酸(2,5-dihydroxybenzoic acid; DHB, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, 98%)、トリフルオロ酢酸ナトリウム(CF_3COONa , 98%)、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(1,3-diphenylisobenzofuran; DPBF, 97%)、アジ化ナトリウム(NaN_3 , 99%)はAldrich製を用いた。

塩化パラジウム(PdCl_2)、塩化白金酸カリウム($\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$)は田中貴金属製を用いた。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーの際に使用した Silica gel 60(Mesh: 0.040 – 0.063 mm)と Silica gel 60(Mesh: 0.063 – 0.200 mm)は MERCK 製を用いた。

NMR測定用の重溶媒(CDCl_3 , CD_3OD , THF-d_8)はeuriso-top製を用いた。

^{19}F NMR測定の際に外部標準として使用したトリフルオロ酢酸(CF_3COOH , 99%)は関東化学製を用いた。

すでに合成されている化合物に関しては、文献を参考にして合成した。

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)palladium(II) ($\text{Pd}(\text{TFPP})$)⁵

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)-palladium(II) ($\text{Pd}(\text{TFPC})$)³

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)platinum(II) ($\text{Pt}(\text{TFPP})$)⁶

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)-platinum(II) ($\text{Pt}(\text{TFPC})$)³

2.1.2 測定

●NMR スペクトル

第1章 1.1.2 測定 NMRスペクトルを参照。(測定温度; 298 K, 周波数; ^1H NMR: 400 MHz, ^{19}F NMR: 376 MHz, 基準; ^1H NMR: CDCl_3 $\delta = 7.25$ ppm, CD_3OD $\delta = 3.31$ ppm, THF-d_8 ($\text{CH}_2(3,4)$) $\delta = 1.72$ ppm, ^{19}F NMR: CF_3COOH $\delta = -76.55$ ppm)

●MALDI-TOF 質量分析

第1章 1.1.2 測定 MALDI-TOF 質量分析を参照。

●単結晶 X 線結晶構造解析

第1章 1.1.2 測定 単結晶 X 線結晶構造解析を参照。

●紫外可視吸収スペクトル

第1章 1.1.2 測定 紫外可視吸収スペクトルを参照。

●蛍光スペクトル

第1章 1.1.2 測定 蛍光スペクトルを参照。

●一重項酸素発生能の評価

第1章 1.1.2 測定 一重項酸素発生能の評価を参照。

●触媒活性

①Zn(TFPC)の触媒活性 –ベンジルアミン誘導体の光酸化反応–

Zn(TFPC)の触媒反応は、大阪府立大学の小川昭弥教授と野元昭宏講師との共同研究で行った。筆者は試料を提供し、触媒反応は大阪府立大学で行われた。触媒反応の実験操作を以下に記す。

Zn(TFPC) (5.0 μmol)を溶媒(1 ml)に溶解し、5 mmol/Lの溶液を調製した。そこにZn(TFPC)に対して1000倍量のベンジルアミン誘導体(0.5 mmol)を加えた。その後、酸素雰囲気下にし、Xeランプを照射した。1時間照射後、反応溶液から溶媒を減圧除去した。その後 ^1H NMR測定による解析を行った。

②Co(TFPC)の触媒活性 –スチレンの還元的酸素付加反応–

Co(TFPC) (5.0 μmol)を溶媒(25 ml)に溶解し、0.2 mmol/Lの溶液を調製した。その溶液(5 ml)をサンプル管に入れ、そこにCo(TFPC)に対して1000倍量のスチレン(0.115 ml, 1 mmol)を加えた。このとき量り取ったスチレンの重量を精密天秤で量っておき、反応系内のスチレンの正確な物質量を求めておいた(注1)。その後、セプタムを使って密閉し、酸素でバブリングした。そこへマイクロシリンジを使ってトリエチルシラン(0.18 ml, 1.1 mmol)を加え、酸素雰囲気を保った状態で攪拌した。反応の進行に伴って酸素が消費されるため、十分な酸素量を稼ぐために酸素で膨らませた風船に注射針をつけたものをサンプル管のセプタムに突き刺し、酸素が常に供給されるようにした。反応の進行は、反応溶液を0.01 ml吸い取り、その吸い取った溶液を重クロロホルム(0.6 ml)に加え、 ^1H NMR測定によって随時確認した。スチレンから対応するヒドロペルオキシドまたはケトンへの変換率は、それぞれのピークの積分強度比から算出した。この操作を2回行い、再現性をとった。

定量実験

NMRチューブに重クロロホルム(0.6 ml)を入れた。そこへ1,4-ジオキサン(約0.01 ml)をマイクロシリンジで量り取って加えた。このとき量り取った1,4-ジオキサンの重量を精密天秤で量っておき、NMRチューブ内の1,4-ジオキサンの正確な物質量を求めておいた(注1)。触媒反応後の溶液(0.1 ml)をマイクロシリンジで量り取って加えて混合し、 ^1H NMRスペクトルを得た。得られたスペクトルのピークの強度比を1,4-ジオキサンのピークの強度比と比較することで、本反応で得られたstyrene、1-phenylethyl hydroperoxide、acetophenoneの定量を行い、収率を求めた(注2)。

(注1)

スチレン、1,4-ジオキサンは揮発するため、封入したサンプル瓶から溶液を量り取る必要がある。そこで、2 ml 容サンプル管にスチレンまたは1,4-ジオキサン(約1 ml)を入れてからセプタムで栓をし、そこからマイクロシリンジで吸い取り、その吸い取った重量を量ることで、スチレンまたは1,4-ジオキサンの物質量を正確に記録した。

(注2)

styrene、1-phenylethyl hydroperoxide、acetophenone、の定量はスペクトル内の1,4-dioxaneのピークの積分強度と比較することで行った。

1,4-dioxane(CH_2 $\delta = 3.71$ ppm, 8H, in $CDCl_3$), styrene(CH $\delta = 6.72$ ppm, 1H, in $CDCl_3$), 1-phenylethyl hydroperoxide(CH $\delta = 5.09$ ppm, 1H, in $CDCl_3$), acetophenone (CH_3 $\delta = 2.60$ ppm, 3H, in $CDCl_3$).

2.1.3 合成

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC))

H₂TFPC(206.0 mg, 0.2 mmol)、酢酸コバルト四水和物(498.4 mg, 2.0 mmol)をアセトニトリル(200 ml)に溶解し、攪拌しながら、15 時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、減圧下で乾固した。この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: トルエン(v) / テトラヒドロフラン(v) = 9 / 1)で展開した。緑色の目的成分(*R_f* = 0.50, 展開溶媒: トルエン(v) / テトラヒドロフラン(v) = 9 / 1)を回収し、減圧下で乾固し、青紫色の粉末を得た。Yield: 215.0 mg (98.8%). Anal. Calcd for Co(TFPC)·DMSO (C₄₇H₁₅CoF₂₀N₅·(CH₃)₂SO): C, 50.44; H, 1.81; N, 6.00 Found: C, 50.24; H, 1.78; N, 5.94. MALDI-TOF MS (*m/z*, non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₆CoF₂₀N₅⁺ [M+H]⁺ 1089.042, Found 1088.997. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 414 (123), 493 (7.43), 610 (29.2). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 414 nm, 25°C, Air): λ/nm = 655 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)nickel(II) (Ni(TFPC))

H₂TFPC(307.7 mg, 0.3 mmol)、酢酸ニッケル四水和物(837.6 mg, 3.4 mmol)、酢酸ナトリウム(240.9 mg, 2.9 mmol)を酢酸(30 ml)に溶解し、12時間還流した。還流後、反応溶液にクロロホルム(200 ml)を加え水洗した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。吸引濾過により硫酸ナトリウムを取り除き、濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Siliga gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1)で展開した。緑色の目的成分($R_f = 0.65$, 展開溶媒: クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1)を回収し、減圧下で乾固し、紫色の粉末を得た。Yield: 285.6 mg (87.5%). Anal. Calcd for Ni(TFPC)·3DMSO (C₄₇H₁₅F₂₀N₅Ni·3(CH₃)₂SO): C, 48.13; H, 2.51; N, 5.29 Found: C, 48.52; H, 2.26; N, 5.31. MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₆F₂₀N₅Ni⁺ [M+H]⁺ 1088.044, Found 1087.982. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.38 (2H, β -pyrrole *H*), 8.25 (2H, β -pyrrole *H*), 8.06 (2H, β -pyrrole *H*), 4.91 (2H, β -pyrroline *H*), 3.07 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.50 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.30 (3H, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -133.57 (1F, d, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -133.64 (1F, d, ³J_{F-F} = 11.3 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -136.03 (6F, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -150.19 (2F, t, ³J_{F-F} = 22.6 Hz, 4-Ph *F*), -150.57 (2F, t, ³J_{F-F} = 18.8 Hz, 4-Ph *F*), -158.75 (1F, dd, ³J_{F-F} = 15.0 Hz, 30.1 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -158.82 (1F, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.10 (1F, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.17 (1F, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.94 – -160.04 (4F, 3-Ph *F* and/or 5-Ph *F*). UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} cm^{-1}$) = 419 (210), 515 (5.40), 610 (39.6). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{ex} = 419$ nm, 25°C, Air): $\lambda/nm = 626$ nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)copper(II) (Cu(TFPC))

H₂TFPC(206.3 mg, 0.2 mmol)、塩化銅二水和物(69.6 mg, 0.4 mmol)をジメチルスルホキシド(20 ml)に溶解し、そこへトリエチルアミン(0.1 ml)を加え、3時間攪拌した。攪拌後、反応溶液にクロロホルム(200 ml)を加え水洗した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。吸引濾過により硫酸ナトリウムを取り除き、濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: トルエン(v) / テトラヒドロフラン(v) = 19 / 1)で展開した。青色の目的成分(*R_f* = 0.50, 展開溶媒: トルエン(v) / テトラヒドロフラン(v) = 19 / 1)を回収し、減圧下で乾固し、青色の粉末を得た。Yield: 181.2 mg (82.9%). Anal. Calcd for Cu(TFPC)·2DMSO (C₄₇H₁₅CuF₂₀N₅·2(CH₃)₂SO): C, 49.03; H, 2.18; N, 5.61 Found: C, 48.22; H, 2.12; N, 5.50. MALDI-TOF MS (*m/z*, non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₆CuF₂₀N₅⁺ [M+H]⁺ 1093.038, Found 1092.961. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 415 (221), 508 (6.73), 576 (9.30), 618 (48.0). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 415 nm, 25°C, Air): λ/nm = 627, 655 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC))

H₂TFPC(308.7mg, 0.3 mmol)、塩化亜鉛(423.2 mg, 3.1 mmol)をクロロホルム(20 ml)に溶解し、そこへトリエチルアミン(0.1 ml)を加え、2時間攪拌した。攪拌後、反応溶液に純水(20 ml)を加え攪拌した。その後、析出した沈殿を吸引濾過により回収し、減圧下で乾燥した。この粉末にテトラヒドロフランに溶解し、吸引濾過した。濾液を減圧下で乾固し、青色の粉末を得た。Yield: 321.0 mg (97.7%). Anal. Calcd for Zn(TFPC)·3DMSO (C₄₇H₁₅F₂₀N₅Zn·3(CH₃)₂SO): C, 47.88; H, 2.50; N, 5.27 Found: C, 48.26; H, 2.10; N, 5.53. MALDI-TOF MS (*m/z*, non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₄F₂₀N₅Zn⁺ [M-H]⁺ 1092.022, Found 1091.971. ¹H NMR (400 MHz, 298K, THF-d₈, THF(CH₂(3,4)) = 1.72 ppm): δ (ppm) = 8.61 (2H, d, *J* = 4.3 Hz, β-pyrrole *H*), 8.45 (2H, s, β-pyrrole *H*), 8.25 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β-pyrrole *H*), 5.15 (2H, brdd, β-pyrroline *H*), 3.11 (2H, brdd, α-pyrrolidine *H*), 2.43 (2H, brdd, α-pyrrolidine *H*), 2.06 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, THF-d₈, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -136.10 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -136.17 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -138.56 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 3.8 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -138.62 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -138.71 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -138.78 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -139.00 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -139.07 (1F, d, ³*J*_{F-F} = 11.3 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -154.70 (2F, t, ³*J*_{F-F} = 18.8 Hz, 4-Ph *F*), -155.21 (2F, t, ³*J*_{F-F} = 18.8 Hz, 4-Ph *F*), -162.54 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -162.60 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -162.76 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 11.3 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -162.82 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 11.3 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -163.72 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 3.8 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -163.78 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 3.8 Hz, 18.8 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -163.84 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 11.3 Hz, 30.1 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -163.91 (1F, dd, ³*J*_{F-F} = 3.8 Hz, 18.8 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 398 (79.8), 418 (338), 517 (7.10), 583 (9.63), 620 (54.1). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 418 nm, 25°C, Air): λ/nm = 627 nm (strong).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)palladium(II) (Pd(TFPP))

H₂TFPP(974.3 mg, 1 mmol)、塩化パラジウム(885.7 mg, 5 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(50 ml)を加えて、攪拌しながら1時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、吸引濾過した。濾液を回収し、そこにクロロホルム(100 ml)を加え、5回水洗(200 ml × 5)し、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。この溶液に塩化亜鉛(1428.8 mg, 10 mmol)、トリエチルアミン(0.5 ml)を加え、1晩攪拌した。攪拌後、反応溶液を5回水洗(200 ml × 5)し、過剰量の塩化亜鉛を除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: ジクロロメタン(v) / ヘキサン(v) = 1 / 2)で展開した。1層目の赤色の成分を回収し、減圧下で濃縮すると、赤色の微結晶が析出したので吸引濾過し、赤色の微結晶を得た。Yield: 756.2 mg (70.1%). Anal. Calcd for Pd(TFPP) (C₄₄H₈F₂₀N₄Pd): C, 48.98; H, 0.75; N, 5.19 Found: C, 48.99; H, 1.38; N, 4.81. MALDI-TOF MS (non matrix) Calcd for C₄₄H₈F₂₀N₄Pd⁺ [M]⁺ 1077.946, Found 1077.870. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.89 (8H, s, β-pyrrole H).

(5,10,15,20-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(dimethylamino)phenyl)porphyrinato)-palladium(II) (Pd(TFPP)-NMe₂)

H₂TFPP(97.1 mg, 0.1 mmol)、塩化パラジウム(89.9 mg, 0.5 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(10 ml)を加えて、攪拌しながら24時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、吸引濾過した。濾液を回収し、そこにクロロホルム(100 ml)を加え、5回水洗(200 ml × 5)し、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。この溶液に塩化亜鉛(142.8 mg, 1 mmol)、トリエチルアミン(0.1 ml)を加え、1晩攪拌した。攪拌後、反応溶液を5回水洗(200 ml × 5)し、過剰量の塩化亜鉛を除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: ジクロロメタン(v) / ヘキサン(v) = 1 / 2)で展開した。1層目の赤色の成分を回収し、減圧下で濃縮すると、赤色の微結晶が析出したので吸引濾過し、赤色の微結晶を得た。Anal. Calcd for Pd(TFPP)-NMe₂·CH₂Cl₂(C₅₂H₃₂F₁₆N₈Pd·CH₂Cl₂): C, 50.35; H, 2.71; N, 8.86 Found: C, 50.44; H, 2.65; N, 8.83. MALDI-TOF MS (non matrix) Calcd for C₅₂H₃₂F₁₆N₈Pd⁺ [M]⁺ 1178.153, Found 1178.092. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.92 (8H, s, β-pyrrole H), 3.28 (24H, s, NCH₃).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC))

Pd(TFPP)(584.0 mg, 0.5 mmol)、*N*-メチルグリシン(200 mg)、パラホルムアルデヒド(200 mg)にトルエン(250 ml)を加えて、攪拌しながら 40 時間還流した。このとき 2 時間ごとに *N*-メチルグリシン(200 mg)、パラホルムアルデヒド(200 mg)を少量のトルエンと合わせて反応溶液に加えた。還流後、反応溶液を放冷し、反応溶液を 5 回水洗(200 ml × 5)し、過剰量の *N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドを除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1)で展開した。赤色の成分(未反応Pd(TFPP), $R_f = 0.95$, クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1)を回収した後、展開溶媒をクロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 5 / 1 に変え、緑色の目的成分(Pd(TFPC), $R_f = 0.73$, クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1)を回収し、減圧下で乾固し、紫色の粉末を得た。Yield: 309.5 mg (53.1%). Anal. Calcd for Pd(TFPC)·2DMSO (C₄₇H₁₅F₂₀N₅Pd·2(CH₃)₂SO): C, 47.40; H, 2.11; N, 5.42 Found: C, 47.08; H, 1.98; N, 5.57. MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₄F₂₀N₅Pd⁺ [M-H]⁺ 1133.996, Found 1133.924. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.38 (2H, β-pyrrole *H*), 8.25 (2H, β-pyrrole *H*), 8.06 (2H, β-pyrrole *H*), 4.91 (2H, β-pyrroline *H*), 3.07 (2H, α-pyrrolidine *H*), 2.50 (2H, α-pyrrolidine *H*), 2.30 (3H, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -133.57 (1F, d, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -133.64 (1F, d, ³J_{F-F} = 11.3 Hz, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -136.03 (6F, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -150.19 (2F, t, ³J_{F-F} = 22.6 Hz, 4-Ph *F*), -150.57 (2F, t, ³J_{F-F} = 18.8 Hz, 4-Ph *F*), -158.75 (1F, dd, ³J_{F-F} = 15.0 Hz, 30.1 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -158.82 (1F, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.10 (1F, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.17 (1F, dd, ³J_{F-F} = 7.5 Hz, 22.6 Hz, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.94 – -160.04 (4F, 3-Ph *F* and/or 5-Ph *F*). UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 404 (153), 489 (8.13), 520 (3.30), 560 (10.5), 603 (62.8). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 404 nm, 25°C, Air): λ/nm = 611, 655 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)silver(II) (Ag(TFPC))

H₂TFPC(102.8 mg, 0.1 mmol)、酢酸銀(171.3 mg, 1.0 mmol)をクロロホルム(30 ml)に溶解し、そこにピリジン(0.1 ml)を加え、5 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム)で展開した。青色の目的成分($R_f = 0.50$, 展開溶媒: クロロホルム)を回収し、減圧下で乾固し、青色の粉末を得た。Yield: 96.8 mg (85.1%). Anal. Calcd for Ag(TFPC)·3DMSO (C₄₇H₁₅CoF₂₀N₅·3(CH₃)₂SO): C, 46.40; H, 2.42; N, 5.10 Found: C, 46.50; H, 2.16; N, 5.21. MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₆AgF₂₀N₅⁺ [M+H]⁺ 1137.014, Found 1136.922. UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} cm^{-1}$) = 418 (180), 505 (6.87), 572 (9.20), 612 (36.5). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{ex} = 418$ nm, 25°C, Air): $\lambda/nm = 655$ nm (weak).

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)indium(III) (InOAc(TFPP))

酢酸(50 ml)にH₂TFPP (488.5 mg, 0.5 mmol)、InCl₃·4H₂O (1539.2 mg, 5.3 mmol)、CH₃COONa (4874.4 mg, 59.4 mmol)を入れ、攪拌しながら 12 時間還流した。還流後、反応溶液を室温まで冷やし、反応溶液を純水(200 ml)に加えた。析出した沈殿を吸引濾過により回収し、真空乾燥した。この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム(v) / メタノール(v) = 19 / 1)で展開した。 $R_f = 0.90$ の赤色の成分を回収し、減圧下で乾固し、赤色の粉末を得た。Yield: 454.7 mg (79.3%). MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for C₄₄H₈F₂₀InN₄⁺ [M-OAc]⁺ 1086.95, Found 1087.28.

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(II) (InOAc(TFPC))

H₂TFPC(103.1 mg, 0.1 mmol)、塩化インジウム四水和物(300.1 mg, 1.0 mmol)、酢酸ナトリウム(974.8 mg, 11.7mmol)を酢酸(20 ml)に溶解し、2時間還流した。還流後、反応溶液にクロロホルム(50 ml)を加え、3回水洗(100 ml×3)した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.064 mm, カラム長: 3 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム(v) / メタノール(v) / 酢酸(v) = 18 / 1 / 1)で展開した。青色の成分 ($R_f = 0.75$, 展開溶媒: クロロホルム(v) / メタノール(v) / 酢酸(v) = 18 / 1 / 1)を回収し、減圧下で乾固し、青色の粉末を得た。Yield: 102.8 mg (85.4%). Anal. Calcd for InOAc(TFPC)·CHCl₃ (C₄₇H₁₅ClF₂₀InN₅·CHCl₃): C, 45.40; H, 1.45; N, 5.29 Found: C, 45.37; H, 1.58; N, 5.25. MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₄F₂₀InN₅⁺ [M-OAc]⁺ 1142.997, Found 1142.963. UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 418 (264), 521 (6.57), 589 (8.87), 623 (44.7). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{ex} = 418$ nm, 25°C, Air): $\lambda/nm = 630$ nm (middle).

chloro-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(II) (InCl(TFPC))

InOAc(TFPC)(361.3 mg, 0.3 mmol)、テトラブチルアンモニウムクロリド(414.9 mg, 1.5 mmol)をメタノール(20 ml)に溶解し、12時間攪拌した。攪拌後、反応溶液に純水(20 ml)を加え攪拌した。その後、析出した沈殿を吸引濾過により回収し、減圧下で乾燥した。この粉末をジクロロメタン(10 ml)に溶解し、メンブレンフィルター(10 μm)で注射器濾過した後、濾液にヘキサン(30 ml)をゆっくり注ぎ、蓋をして冷凍庫の中に放置した。3日後、青色の針状微結晶が析出したので、吸引濾過により青色の針状微結晶を回収した。この微結晶を真空乾燥し、青色の針状微結晶を得た。Yield: 164.6 mg (46.5%). Anal. Calcd for InCl(TFPC) (C₄₇H₁₅ClF₂₀InN₅): C, 47.84; H, 1.28; N, 5.94 Found: C, 47.33; H, 1.19; N, 5.91. MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₄ClF₂₀InN₅⁺ [M-H]⁺ 1177.966, Found 1177.902. UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 396 (73.3), 416 (308), 518 (6.77), 581 (8.63), 621 (48.6). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{ex} = 416$ nm, 25°C, Air): $\lambda/nm = 627$ nm (middle).

bromo-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(II) (InBr(TFPC))

InOAc(TFPC)(123.6 mg, 0.1 mmol)、テトラブチルアンモニウムブロミド(323.6 mg, 1.0 mmol)をメタノール(20 ml)に溶解し、12時間攪拌した。攪拌後、反応溶液に純水(20 ml)を加え攪拌した。その後、析出した沈殿を吸引濾過により回収し、減圧下で乾燥した。この粉末をジクロロメタン(10 ml)に溶解し、メンブレンフィルター(10 μm)で注射器濾過した後、濾液にヘキサン(30 ml)をゆっくり注ぎ、蓋をして冷凍庫の中に放置した。7日後、青色の針状微結晶が析出したので、吸引濾過により青色の針状微結晶を回収した。この微結晶を真空乾燥し、青色の針状微結晶を得た。Yield: 57.1 mg (46.6%). Anal. Calcd for InBr(TFPC) ($\text{C}_{47}\text{H}_{15}\text{BrF}_{20}\text{InN}_5$): C, 46.11; H, 1.23; N, 5.72 Found: C, 46.08; H, 0.90; N, 5.88. MALDI-TOF MS (m/z , non-matrix) Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{14}\text{BrF}_{20}\text{InN}_5^+ [\text{M}-\text{H}]^+$ 1221.915, Found 1221.856. UV-vis (190 ~ 450 nm; $c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, 450 ~ 1100 nm; $c = 15.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 396 (72.7), 416 (312), 517 (7.10), 581 (8.93), 621 (49.5). FL ($c = 3.0 \times 10^{-6}$ M, DMSO, path length = 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 416$ nm, 25°C, Air): $\lambda/\text{nm} = 627$ nm (middle).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)platinum(II) (Pt(TFPP))

五酸化二リンを用いて脱水し、蒸留したベンズニトリル(100 ml)に H_2TFPP (245.5 mg, 0.25 mmol)、塩化白金酸カリウム(1 g, 2.5 mmol)を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら16時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、吸引濾過した。濾液を減圧下で乾固し、得られた固体をクロロホルム(100 ml)に溶解した。この溶液に塩化亜鉛(1428.8 mg, 10 mmol)、トリエチルアミン(0.5 ml)を加え、1晩攪拌した。攪拌後、反応溶液を5回水洗(200 ml \times 5)し、過剰量の塩化亜鉛を除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: ジクロロメタン(v) / ヘキサン(v) = 1 / 2)で展開した。1層目の赤色の成分を回収し、減圧下で濃縮すると、赤色の微結晶が析出したので吸引濾過し、赤色の微結晶を得た。Yield: 279.0 mg (94.9%). Anal. Calcd for Pt(TFPP)· H_2O ($\text{C}_{44}\text{H}_8\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}$): C, 44.57; H, 0.85; N, 4.38 Found: C, 44.8; H, 0.96; N, 4.38. ^1H NMR (400 MHz, 298K, CDCl_3 , $\text{CHCl}_3 = 7.26$ ppm): δ (ppm) = 8.81 (8H, s, β -pyrrole H).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC))

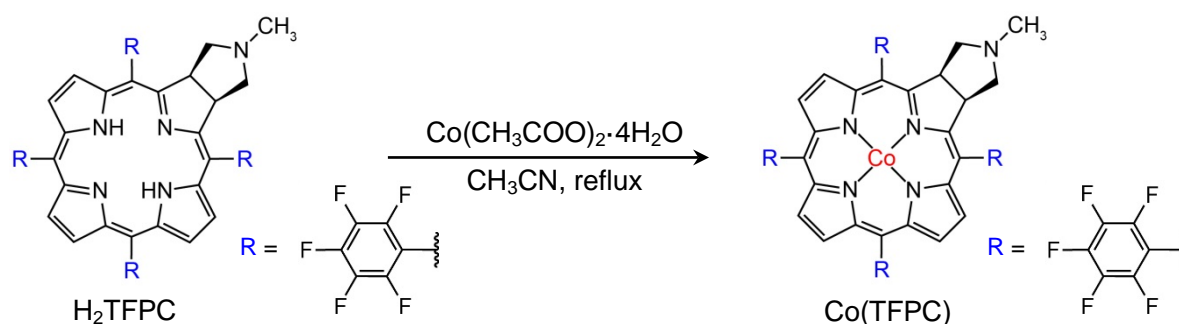
Pt(TFPP)(400.1 mg, 0.34 mmol)、*N*-メチルグリシン(200 mg)、パラホルムアルデヒド(200 mg)にトルエン(250 ml)を加えて、攪拌しながら40時間還流した。このとき2時間ごとに*N*-メチルグリシン(200 mg)、パラホルムアルデヒド(200 mg)を少量のトルエンと合わせて反応溶液に加えた。還流後、反応溶液を放冷し、反応溶液を5回水洗(200 ml × 5)し、過剰量の*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドを除去した。有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.063 – 0.200 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: クロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 9 / 1)で展開した。赤色の成分(未反応Pt(TFPP))を回収した後、展開溶媒をクロロホルム(v) / 酢酸エチル(v) = 5 / 1 に変え、赤色の目的成分を回収し、減圧下で乾固し、紫色の粉末を得た。Yield: 234.4 mg (55.9%). Anal. Calcd for Pd(TFPC)·H₂O (C₄₇H₁₅F₂₀N₅Pd·H₂O): C, 45.42; H, 1.38; N, 5.64 Found: C, 45.78; H, 1.08; N, 5.62. MALDI-TOF MS (*m/z*, non-matrix) Calcd for C₄₇H₁₄F₂₀N₅Pt⁺ [M-H]⁺ 1223.058, Found 1223.062. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.46 (4H, β-pyrrole *H*), 8.21 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β-pyrrole *H*), 5.34 (2H, β-pyrroline *H*), 3.17 (2H, α-pyrrolidine *H*), 2.54 (2H, α-pyrrolidine *H*), 2.23 (3H, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -134.35 (2F, d, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -135.19 (2F, d, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -135.52 (2F, d, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -136.04 (2F, d, 2-Ph *F* or 6-Ph *F*), -146.76 (2F, t, 4-Ph *F*), -149.54 (2F, t, 4-Ph *F*), -155.86 (2F, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -157.89 (2F, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.37 (2F, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*), -159.65 (2F, 3-Ph *F* or 5-Ph *F*). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^3 / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 393 (152), 476 (6.70), 510 (3.17), 558 (9.97), 596 (52.7). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 393 nm, 25°C, Air): λ/nm = 602, 654 nm (weak).

2.2 結果と考察

2.2.1 合成

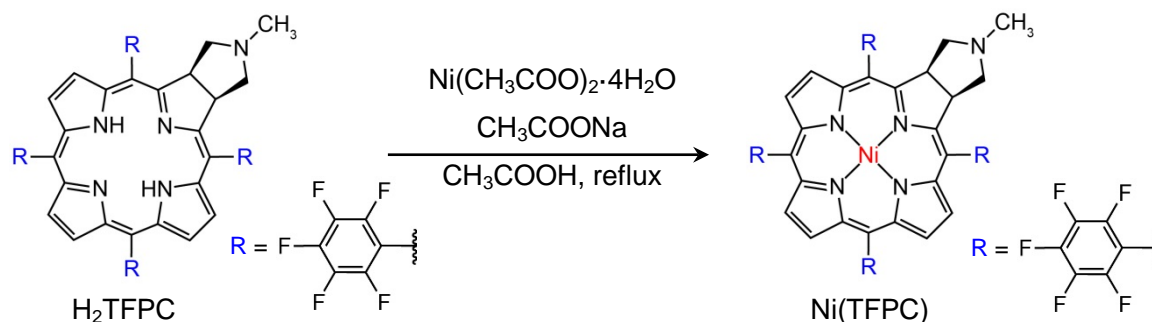
Co(TFPC)はH₂TFPCと酢酸コバルト四水和物をアセトニトリル中で還流することで合成した(Scheme 2-3)。反応後の生成物をジメチルスルホキシドとテトラヒドロフランの混合溶媒から再結晶すると結晶としてCo(TFPC)・3DMSOが得られるが、カラムクロマトグラフィーで精製した方が、単離収率が高い。しかしながら、Co(TFPC)は、展開溶媒であるトルエン(v) / テトラヒドロフラン(v) = 9 / 1の混合溶媒にあまり溶けないため、グラムオーダーで合成するときは数回に分けてカラムにかける必要がある。

Scheme 2-3



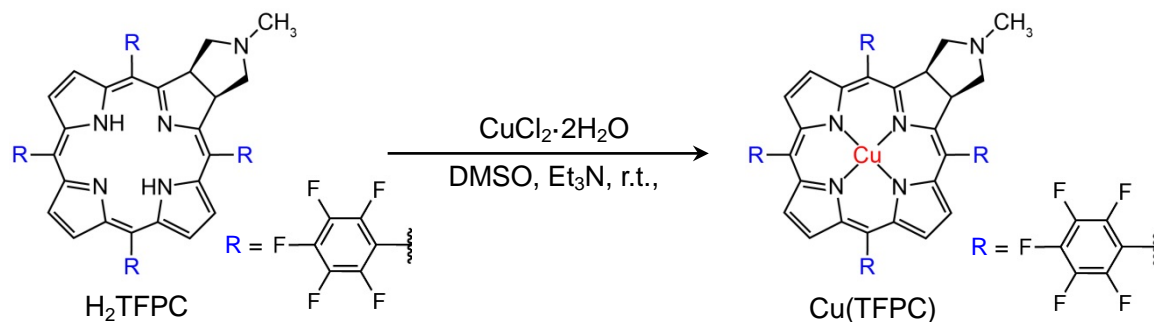
Ni(TFPC)はH₂TFPCと酢酸ニッケル四水和物を酢酸と酢酸ナトリウムの緩衝溶液中で還流することで合成した(Scheme 2-4)。

Scheme 2-4



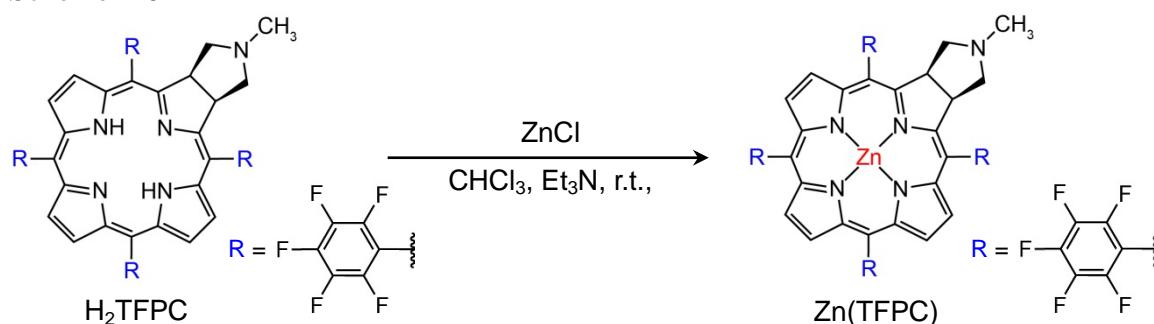
Cu(TFPC)はH₂TFPCと塩化銅二水和物をトリエチルアミン存在下のジメチルスルホキシド中で撹拌することで合成した(Scheme 2-5)。トリエチルアミンを塩基として加えており、トリエチルアミンがH₂TFPCの骨格内のNHのプロトンを引き抜き、そこへCu²⁺が挿入されると考えている。トリエチルアミンを加えないとこの反応は進行しにくい。

Scheme 2-5



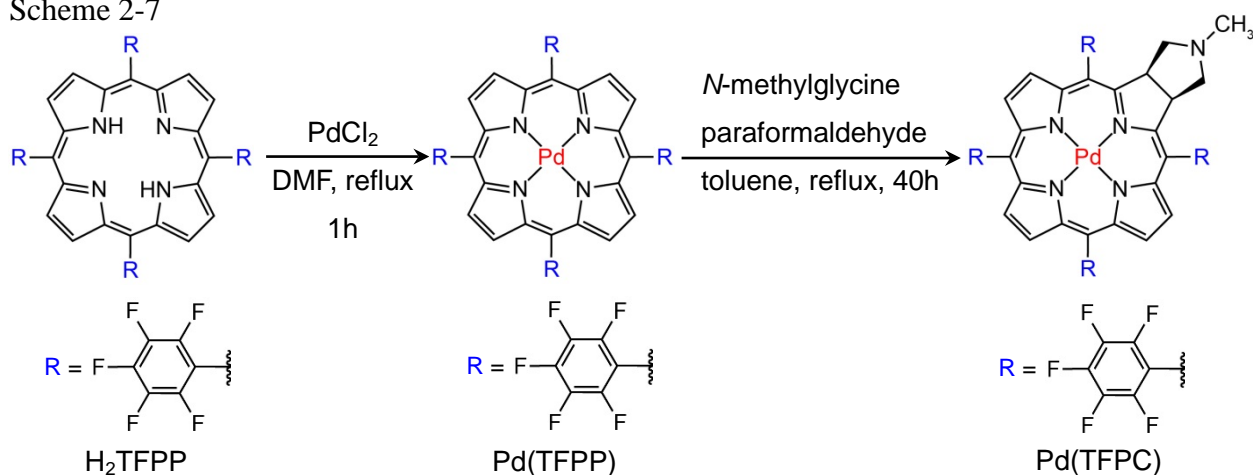
Zn(TFPC)はH₂TFPCと塩化亜鉛をトリエチルアミン存在下のクロロホルム中で撹拌することで合成した(Scheme 2-6)。トリエチルアミンは塩基として加えた。反応後に未反応のH₂TFPCが含まれている場合は、反応後の溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定することで確認できる。未反応のH₂TFPCは 652 nmに吸収極大をもつ吸収帯が確認できる。その場合は反応時間を延ばしたり、加温したりして、すべてのH₂TFPCをZn(TFPC)に変換するか、トルエン(v) / テトラヒドロフラン(v) = 9 / 1の混合溶媒を展開溶媒としてシリカゲルクロマトグラフィーで展開することで、Zn(TFPC)を単離することができる。

Scheme 2-6

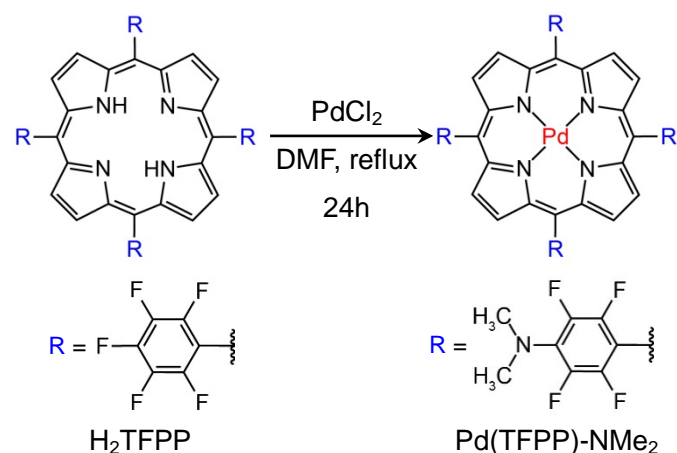


Pd(TFPC)は H_2 TFPPと塩化パラジウムの反応からPd(TFPP)を合成した後、Pd(TFPP)と*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドの1,3-双極子環化付加反応により合成した(Scheme 2-7)。 H_2 TFPPと塩化パラジウムを*N,N*-ジメチルホルムアミド中で還流すると、クロリン骨格が分解した。また、トリエチルアミンなどの塩基を加えて、クロホルム中やジメチルスルホキシド中で攪拌したが、骨格の中心にパラジウムは入らなかった。原料であるPd(TFPP)の合成は H_2 TFPPと塩化パラジウムをDMF中で1時間還流することによって行ったが、24時間還流すると、Pd(TFPP)のペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素が、*N,N*-ジメチルアミノ基に置換された化合物になることが明らかになった(Scheme 2-8)。これまでに、Kadishらによって、 H_2 TFPPのペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素が*N,N*-ジメチルアミノ基に置換された化合物を配位子とするコバルト錯体や銅錯体、ニッケル錯体が報告されている。⁷ Kadishらは H_2 TFPPと金属塩をDMF中で長時間還流することで、DMFが分解し、ジメチルアミンが生成し、求核置換反応によってこのような錯体が合成されるとしている(Scheme 2-9)。本研究で新たに合成したPd(TFPP)-NMe₂も、Kadishらと類似の反応で生成したと考えられる。また、Pd(TFPP)-NMe₂も1,3-双極子環化付加反応によりクロリンにすることができると予想できる。

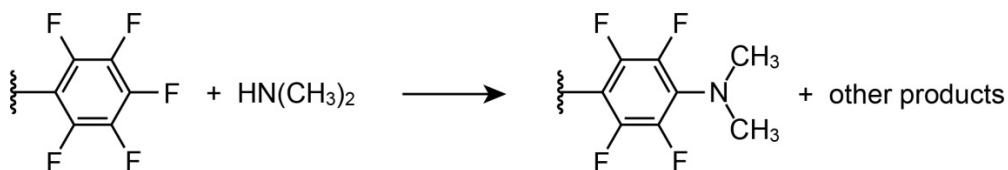
Scheme 2-7



Scheme 2-8

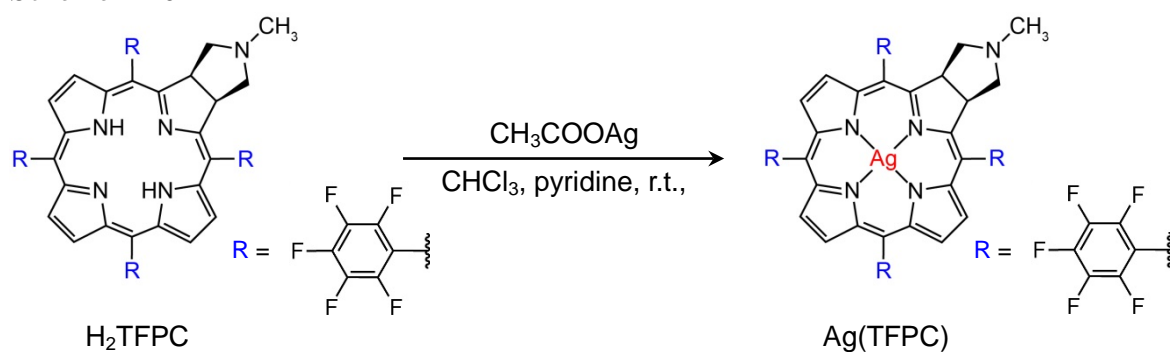


Scheme 2-9



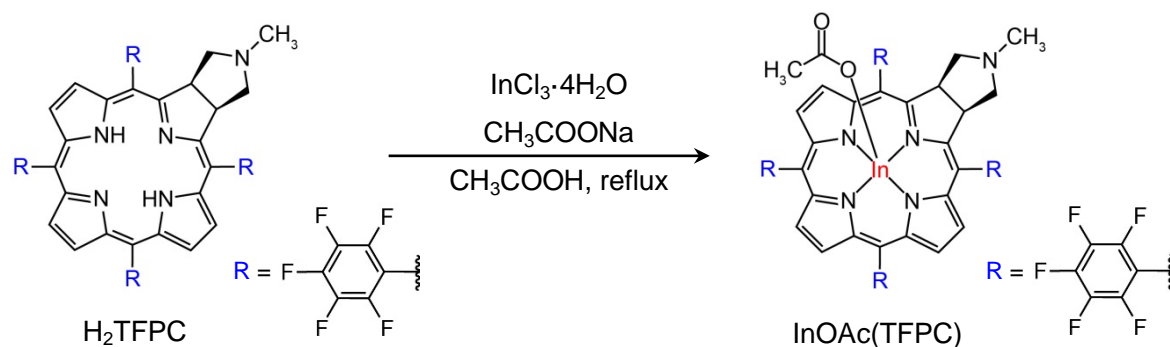
Ag(TFPC)は H_2TFPC と酢酸銀をピリジン存在下のクロロホルム中で撹拌することで合成した(Scheme 2-10)。ピリジンは塩基として加えており、トリエチルアミンではこの反応は進行しにくい。一般的にポルフィリン類の銀錯体の合成は溶媒中で還流することによって行われている。^{8, 9, 10} 本研究によって、ピリジンを加えて撹拌することで、室温で銀錯体が合成できることを明らかにした。現段階では、ピリジンが塩基として働き、 H_2TFPC の骨格内のNHのプロトンを引き抜く役割を果たしていると考えている。

Scheme 2-10

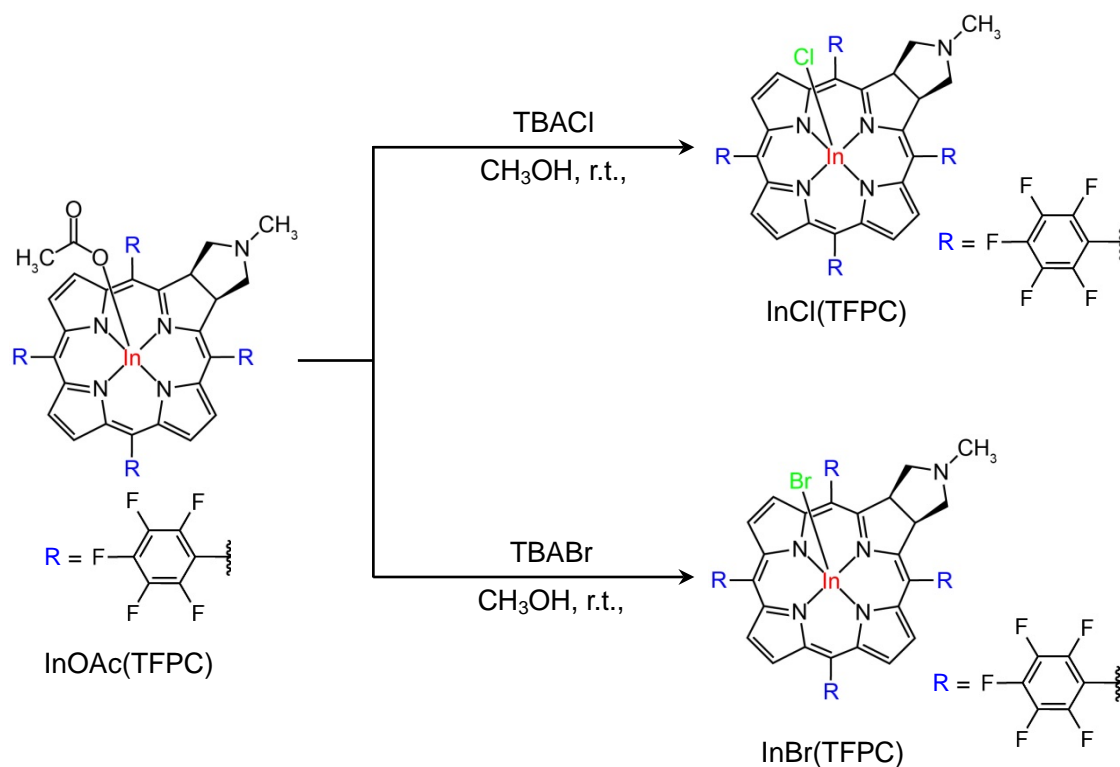


InOAc(TFPC)は H_2TFPC と塩化インジウム四水和物を酢酸と酢酸ナトリウムの緩衝溶液中で還流することで合成した(Scheme 2-11)。インジウムには酢酸イオンが結合している。原料にフッ化インジウムや臭化インジウムを用いても同様にInOAc(TFPC)が生成した。InOAc(TFPC)のインジウムに結合している酢酸イオンはテトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)またはテトラブチルアンモニウムブロミド(TBABr)で塩素や臭素に置き換えることができる(Scheme 2-12)。

Scheme 2-11

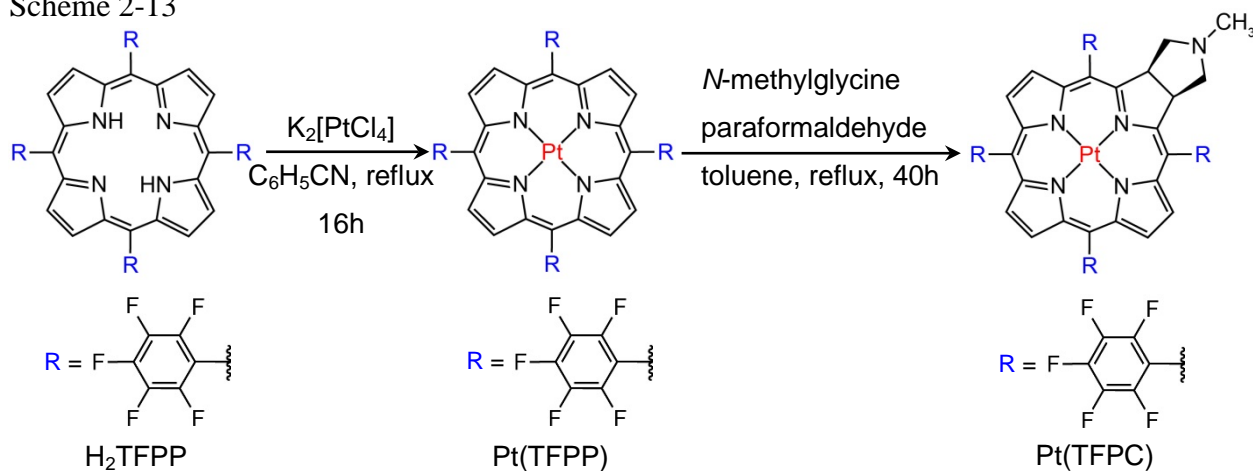


Scheme 2-12



Pt(TFPC)は H_2TFPP と塩化白金酸カリウムの反応からPt(TFPP)を合成した後、Pt(TFPP)と*N*-メチルグリシンとパラホルムアルデヒドの1,3-双極子環化付加反応により合成した(Scheme 2-13)。ポルフィリン骨格やクロリン骨格に白金を挿入するためには高温条件でなければならないが、 H_2TFPC をベンズニトリル中で還流すると分解する。そのため、 H_2TFPP に白金を挿入した後にクロリンにしている。

Scheme 2-13



2.2.2 NMR スペクトル

Ni(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Pt(TFPC)の重クロロホルム中での ^1H NMRスペクトルをFigure 2-2に、比較として H_2TFPC の ^1H NMRスペクトルも示した。

^1H NMRスペクトルでは、Ni(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Pt(TFPC)の15個のプロトンに対応するピークが観測された。 H_2TFPC の骨格内のNHのピークは-1.81 ppmに観測されるが、Ni(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Pt(TFPC)の ^1H NMRスペクトルでは観測されないことから、骨格内に金属イオンが挿入されたことが明らかである。Zn(TFPC)の2.43 ppmに観測されたピークはTHF中の H_2O のピーク(2.46 ppm)とほとんど重なっているが、H-H COSYスペクトル(Figure 2-3)では、5.15 ppmのピーク(β -pyrrolidine H)と3.11 ppmのピーク(α -pyrrolidine H)と2.43 ppmのピークには相関が見られたので、2.43 ppmのピークは確かにZn(TFPC)の α -pyrrolidine H に対応するピークであることを確認した。

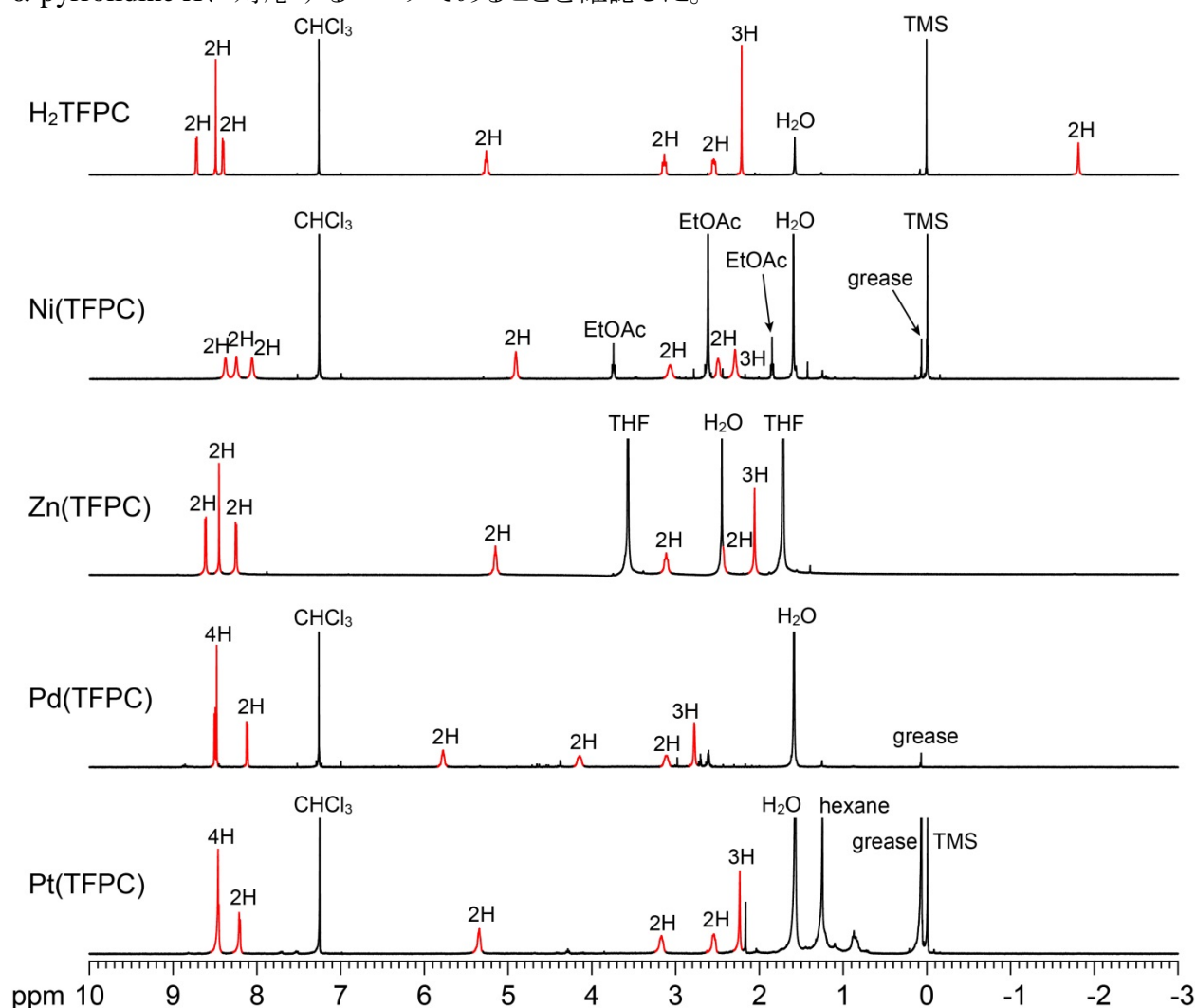


Figure 2-2. ^1H NMR spectra of H_2TFPC , Ni(TFPC), Zn(TFPC), Pd(TFPC) and Pt(TFPC). H_2TFPC , Ni(TFPC), Pd(TFPC) and Pt(TFPC) were dissolved in CDCl_3 . Zn(TFPC) was dissolved in THF-d_8 . (400 MHz, 298 K, CDCl_3 CHCl_3 $\delta = 7.26$ ppm, THF-d_8 (3,4- CH_2) $\delta = 1.72$ ppm)

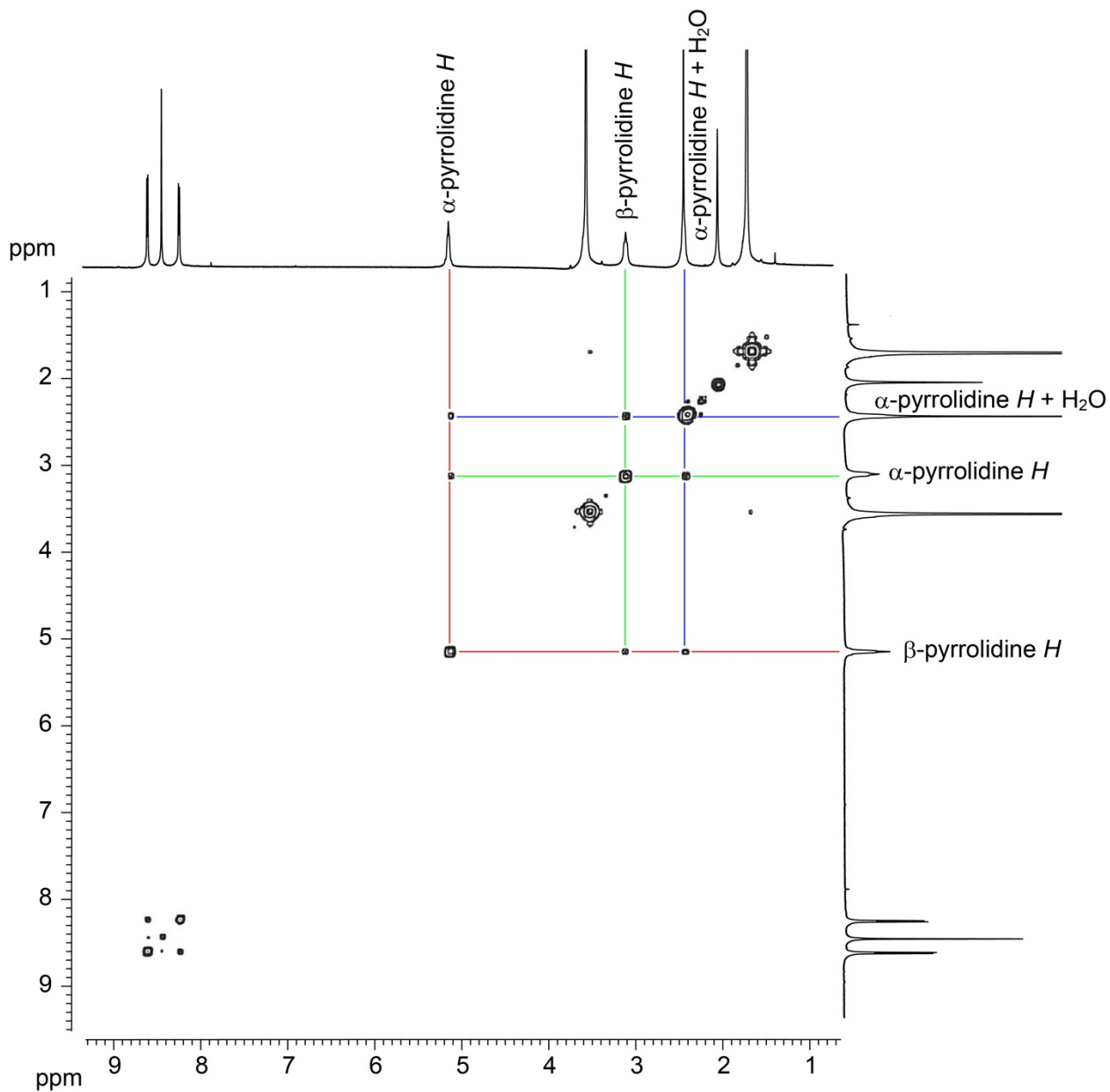


Figure 2-3. H-H COSY NMR spectrum of Zn(TFPC) in THF-d₈. (400 MHz, 298 K, THF-d₈ (3,4-CH₂) δ = 1.72 ppm)

また、Zn(TFPC)の ^1H NMRスペクトルは濃度に依存して変化することが明らかになった。Figure 2-4 にZn(TFPC) (約 3 mg)をTHF- d_8 (0.75 ml)に溶かした溶液の ^1H NMRスペクトルとZn(TFPC) (約 65 mg)をTHF- d_8 (0.75 ml)に溶かした溶液の ^1H NMRスペクトルを比較した。

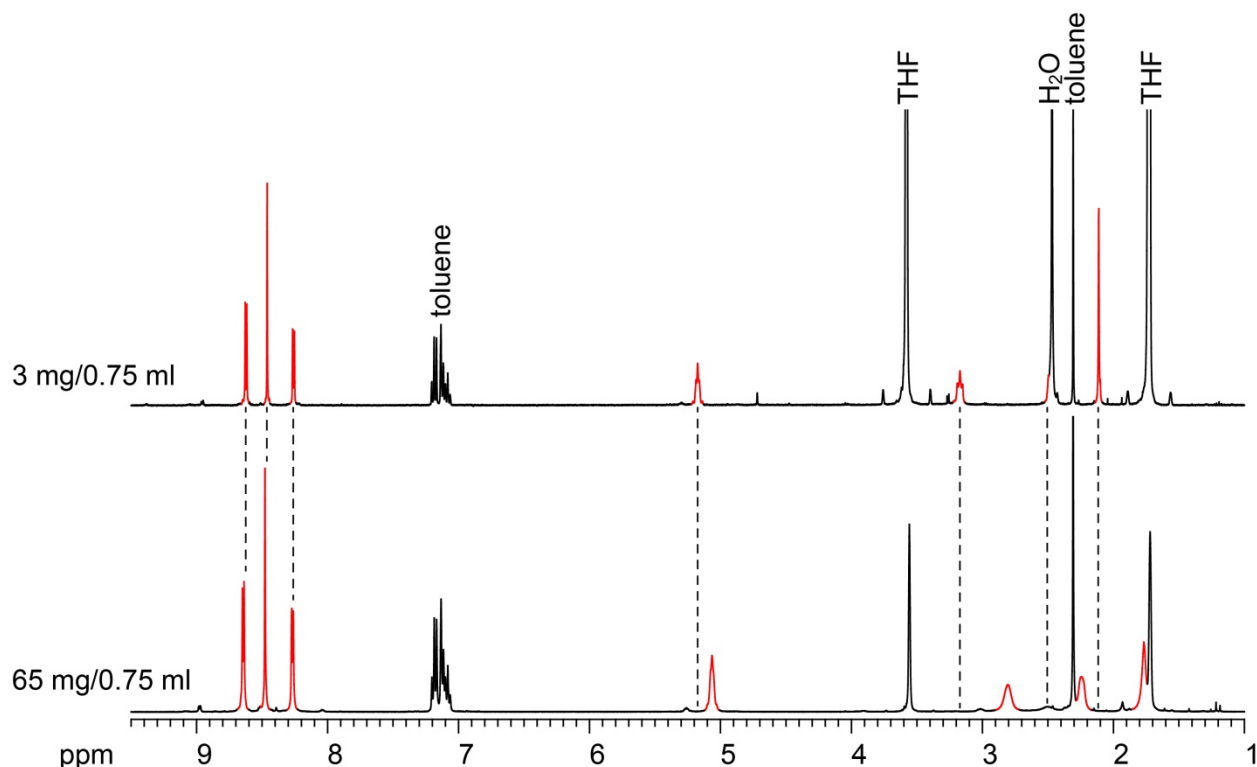


Figure 2-4. Concentration dependence ^1H NMR spectra of Zn(TFPC) in THF- d_8 . (400 MHz, 298 K, THF- d_8 (3,4- CH_2) $\delta = 1.72$ ppm)

3 mg/0.75 mlではピロリジン骨格のプロトンが 5.15 ppm (β -pyrroline H)、3.11 ppm (α -pyrrolidine H)、2.43 ppm (α -pyrrolidine H)、2.06 (N- CH_3)に観測される。65 mg/0.75 mlではピロリジン骨格のプロトンが 5.07 ppm (β -pyrroline H)、2.81 ppm (α -pyrrolidine H)、2.24 ppm (α -pyrrolidine H)、1.77 (N- CH_3)に観測された。濃度を高くすると、ピロリジン骨格のピークが高磁場シフトし、クロリン骨格のピーク(8.61 ppm, 8.45 ppm, 8.25 ppm)はほとんどシフトしなかった。この結果は、2.2.3 X線結晶構造解析のZn(TFPC)の結晶構造(Figure 2-11)でも確かめられるように、Zn(TFPC)のピロリジン環の窒素ともう一分子のZn(TFPC)の亜鉛との結合によって、シフトしたと考えられる。この結果から、Zn(TFPC)が低濃度で存在する溶液中ではZn(TFPC)は一つの分子として独立しているが、Zn(TFPC)が高濃度で存在する溶液中ではZn(TFPC)の亜鉛と、もう一分子のZn(TFPC)のピロリジン環の窒素で、Zn-Nの結合を作り、ポリマー構造をしていると推測できる。

Ni(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Pt(TFPC)の重クロロホルム中での ^{19}F NMRスペクトルをFigure 2-5に、比較として H_2TFPC の ^{19}F NMRスペクトルも示した。

^{19}F NMRスペクトルでは、Ni(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Pt(TFPC)のペンタフルオロフェニル基の20個のフッ素に対応するオルト位、メタ位、パラ位のピークが確かに観測された。

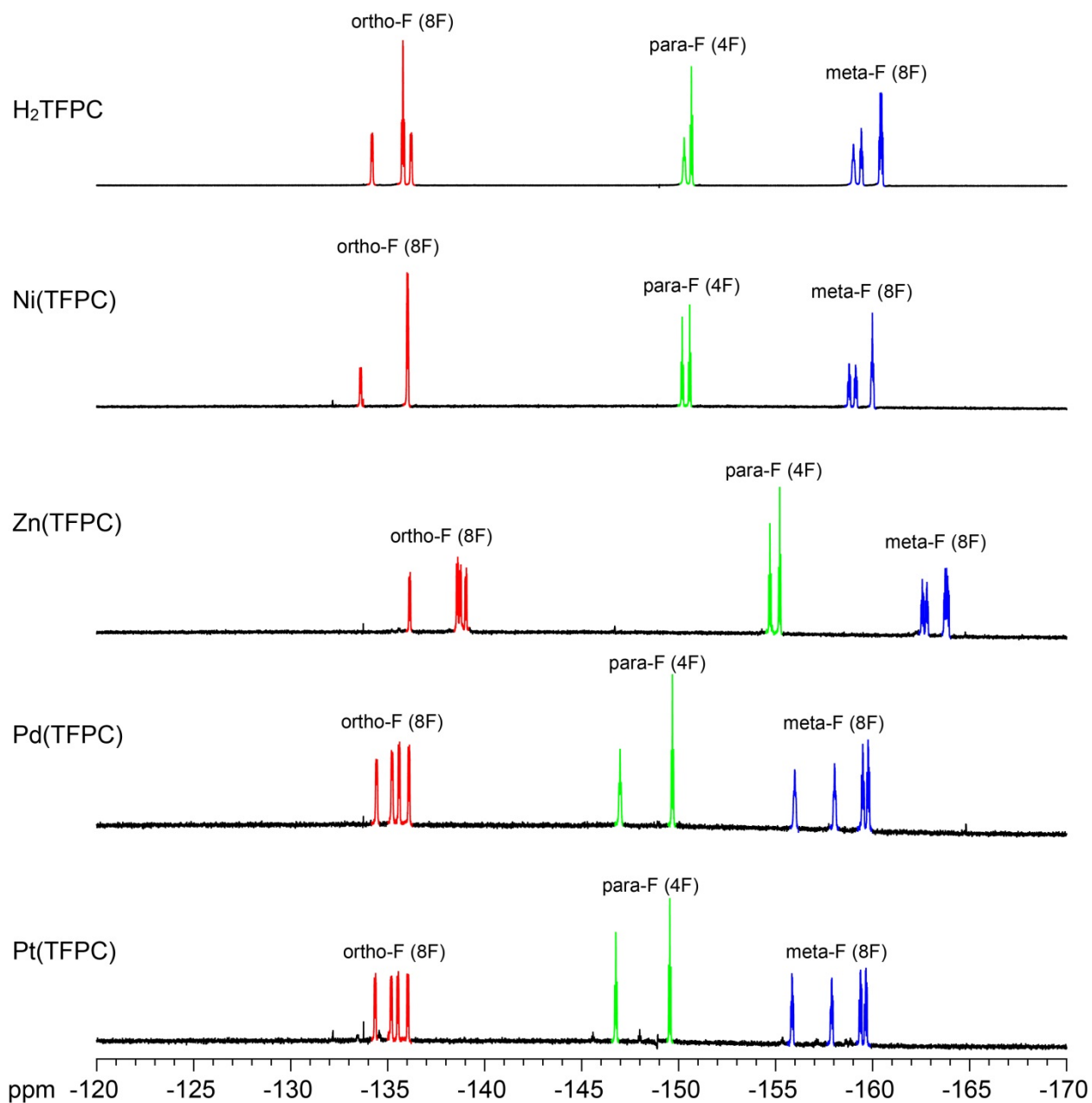


Figure 2-5. ^{19}F NMR spectra of H_2TFPC , Ni(TFPC), Zn(TFPC), Pd(TFPC) and Pt(TFPC). H_2TFPC , Ni(TFPC), Pd(TFPC) and Pt(TFPC) were dissolved in CDCl_3 . Zn(TFPC) was dissolved in THF-d_8 . (376 MHz, 298 K, CF_3COOH $\delta = 76.55$ ppm)

InOAc(TFPC)、InCl(TFPC)、InBr(TFPC)の重クロロホルム中での ^1H NMRスペクトルをFigure 2-6 に示した。

^1H NMRスペクトルでは、InCl(TFPC)は 15 個のプロトンに対応する 7 本のピークが観測された。InOAc(TFPC)とInBr(TFPC)はInCl(TFPC)の 2 倍の本数のピークが観測された。これらのピークは 2 対のピークになっており、溶液中でインジウムに結合しているOAcまたはBrが付いたり外れたりしているか、OAcまたはBrがインジウムに結合する方向で構造異性体ができているのではないかと考えられる。再結晶や、カラムクロマトグラフィーで何回精製しても、その ^1H NMR スペクトルの 2 対のピークの強度比は変わらないことから、構造異性体は溶液中で平衡状態であると考えられる(Scheme 2-14)。いずれのインジウム錯体も H_2TFPC の骨格内のNHのピーク (-1.81 ppm)が観測されないことから、骨格内に金属イオンが挿入されたことが明らかである。

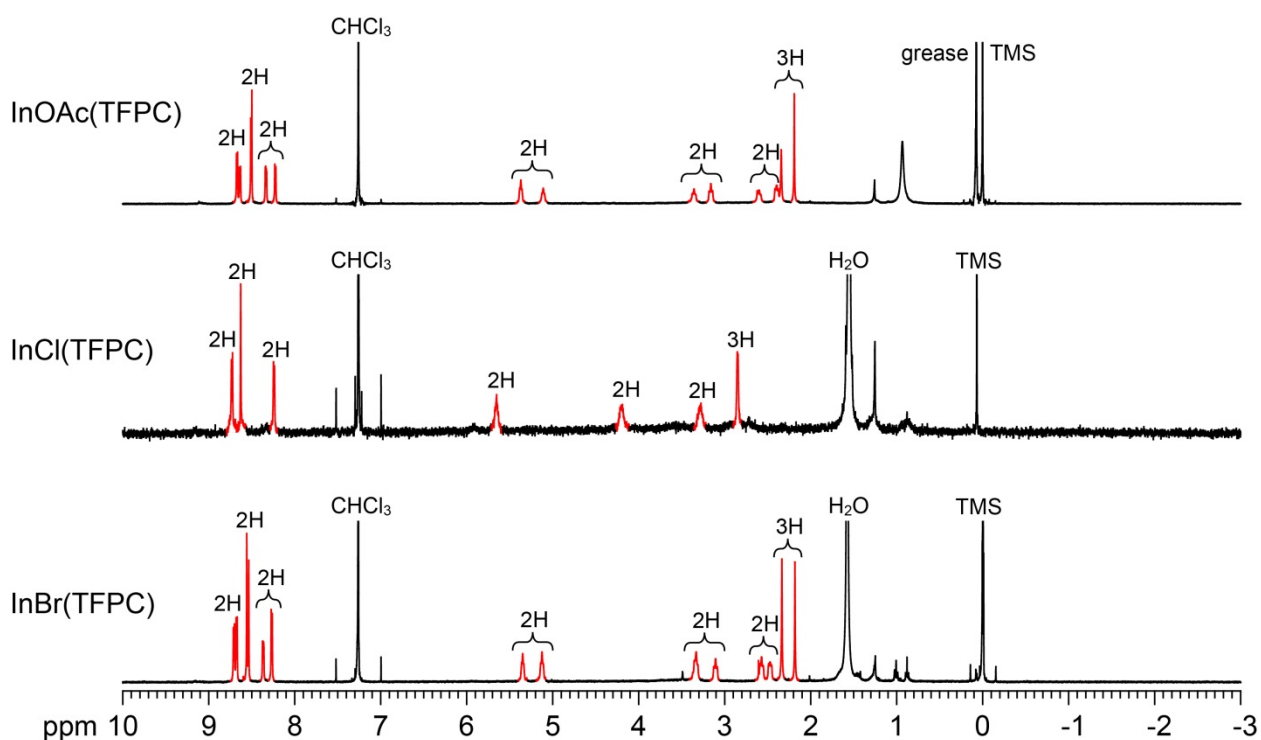
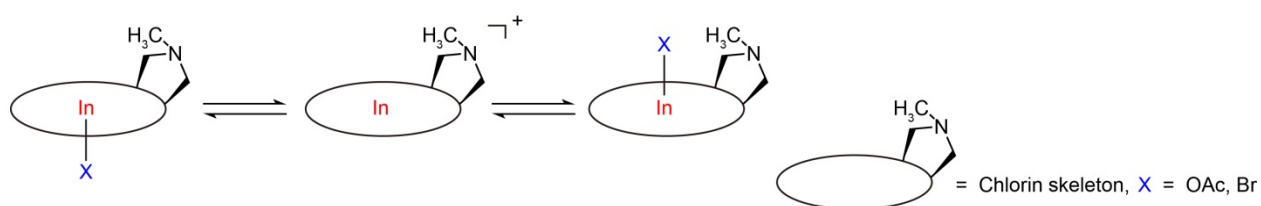


Figure 2-6. ^1H NMR spectra of InOAc(TFPC), InCl(TFPC), InBr(TFPC) in CDCl_3 . (400 MHz, 298 K, CDCl_3 CHCl_3 $\delta = 7.26$ ppm)

Scheme 2-14



2.2.3 X線結晶構造解析

Pd(TFPP)-NMe₂, Co(TFPC), Cu(TFPC), Zn(TFPC), Ag(TFPC), InOAc(TFPC)の結晶構造を明らかにした。以下にORTEP図と、その結晶学的データおよび構造精密化のパラメータを示した。

Pd(TFPP)-NMe₂(約 5 mg)を 3 ml容サンプル管に入れ、ジクロロメタン(1 ml)を加えてPd(TFPP)-NMe₂を溶解し、そこへメタノール(1 ml)を加えた。フタを乗せるだけにして、溶媒が少しずつ蒸発するようにし、暗所に放置したところ、赤色のブロック状結晶が析出した。

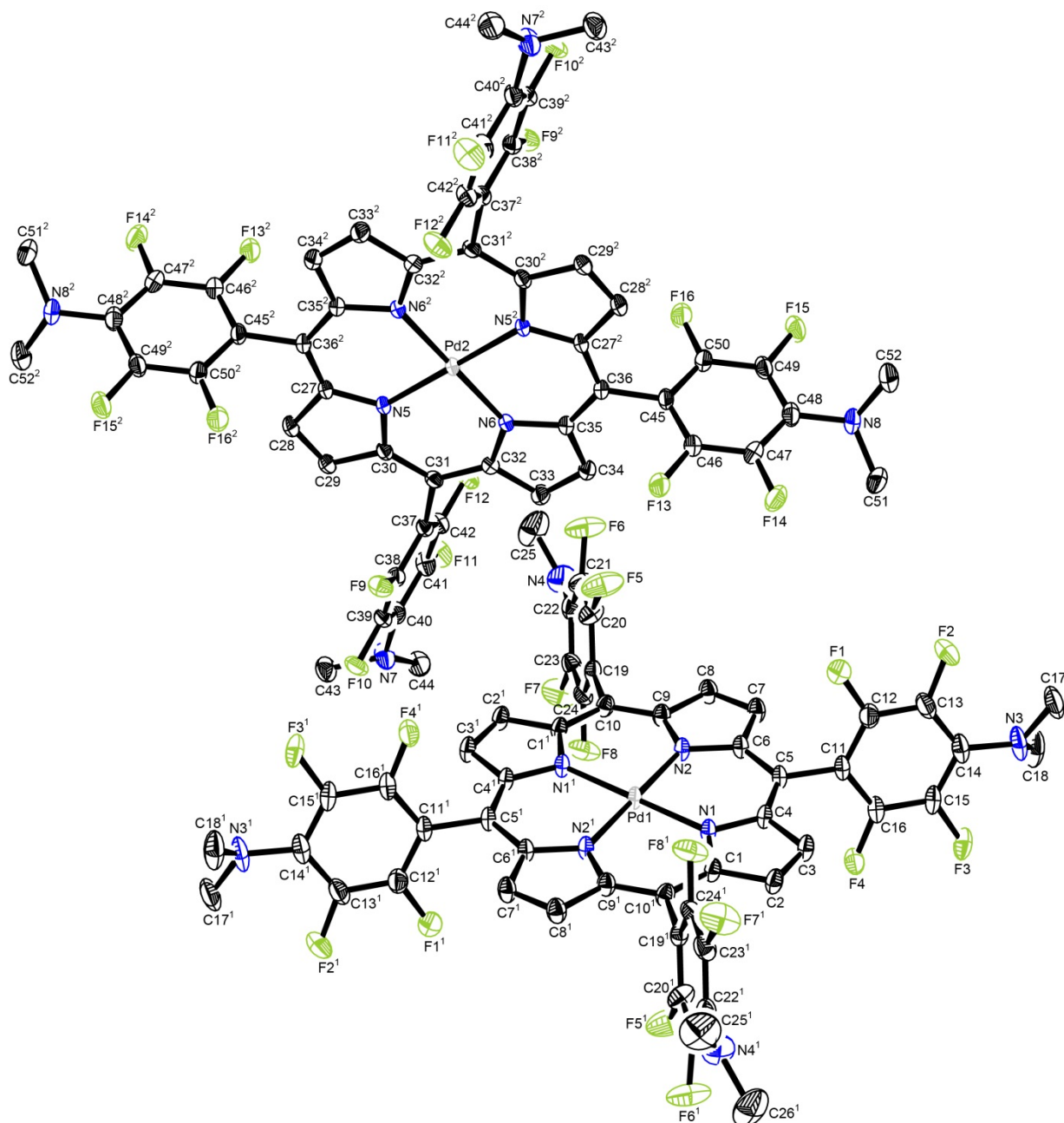


Figure 2-7. ORTEP drawing of Pd(TFPP)-NMe₂·CH₂Cl₂. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level. Symmetry cords: (1) $-x+1, -y+1, -z$ (2) $-x+1, -y, -z+1$.

Table 2-1. Crystal and experimental data.

Compound: Pd(TFPP)-NMe ₂ ·CH ₂ Cl ₂	
Chemical formula: C ₅₃ H ₃₄ Cl ₂ F ₁₆ N ₈ Pd	
Formula weight: 1264.19	
T = 123 K	
Crystal size = 0.20 × 0.20 × 0.10 mm ³	
Crystal system: triclinic	
Space group: <i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a</i> = 10.100(2) Å	α = 83.619(10) °
<i>b</i> = 14.544(3) Å	β = 85.295(10) °
<i>c</i> = 17.861(4) Å	γ = 73.839(8) °
<i>V</i> = 2500.7(9) Å ³	<i>Z</i> = 2
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>): <i>R</i> 1 = 0.0458	
<i>R</i> (all data): <i>R</i> 1 = 0.0494, <i>wR</i> 2 = 0.1243	

Pd(TFPP)-NMe₂·CH₂Cl₂の単結晶はジクロロメタンとメタノールの混合溶媒から得た。X線構造解析の結果から、Pd(TFPP)-NMe₂·CH₂Cl₂の単結晶は結晶学的に独立な2つの分子から構成されていることが明らかになった。2つのPd(TFPP)-NMe₂はテトラフルオロフェニル基とジメチルアミノ基のねじれ角が異なっている。また、パラジウム原子(Pd1 およびPd2)は、骨格の平面上(N1、N2、N1¹、N2¹およびN5、N6、N5²、N6²の平均座標上)に位置していることが明らかになった。テトラフルオロフェニル基とジメチルアミノ基のねじれ角およびパラジウム原子(Pd1 およびPd2)とその周りの窒素との結合距離、結合角をTable 2-2 にまとめた。

Table 2-2. Selected torsion angles (°), bond distances (Å) and bond angles (°).

Torsion angles			
C17 – N3 – C14 – C13	24.7(5)	C18 – N3 – C14 – C13	-119.0(4)
C25 – N4 – C22 – C21	-34.8(5)	C26 – N4 – C22 – C21	147.5(4)
C43 – N7 – C40 – C39	63.4(4)	C44 – N7 – C40 – C39	-151.5(3)
C51 – N8 – C48 – C47	28.1(5)	C52 – N8 – C48 – C47	-112.4(4)
Bond length			
Pd1 – N1	2.021(3)	Pd1 – N2	2.020(2)
Pd2 – N5	2.012(3)	Pd2 – N6	2.021(2)
Bond angles			
N1 – Pd1 – N1 ¹	180.00(13)	N2 – Pd1 – N2 ¹	180.00(14)
N5 – Pd2 – N5 ²	180.00(11)	N6 – Pd2 – N6 ²	180.00(12)
Symmetry cords: (1) $-x+1, -y+1, -z$ (2) $-x+1, -y, -z+1$.			

Co(TFPC)(約 5 mg)を 3 ml 容サンプル管に入れ、THF(1 ml)を加えて Co(TFPC)を溶解し、そこへ DMSO(1 ml)を加えた。フタを乗せるだけにして、溶媒が少しずつ蒸発するようにし、暗所に放置したところ、青紫色の板状結晶が析出した。

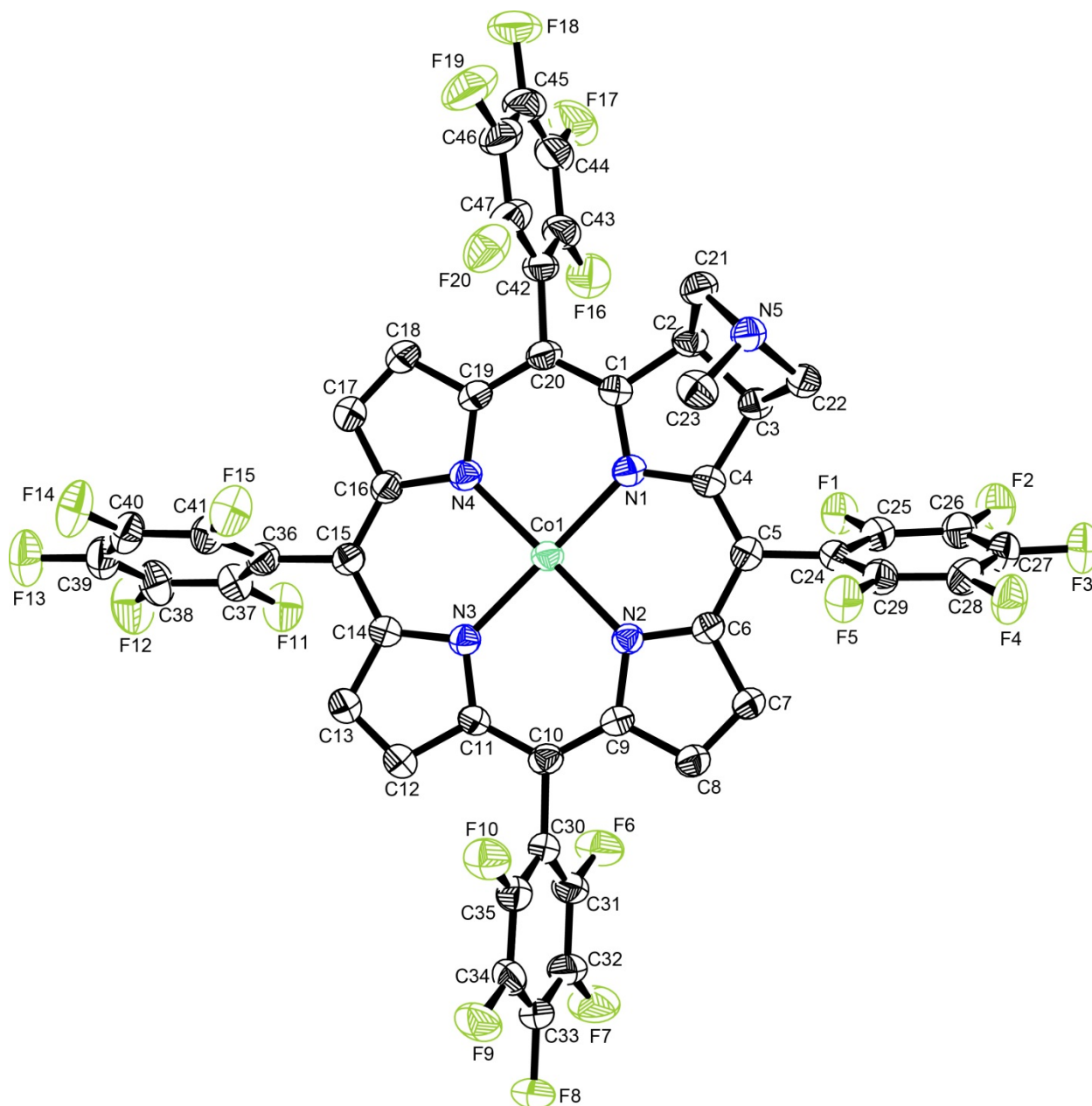


Figure 2-8. ORTEP drawing of Co(TFPC)·3DMSO. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 2-3. Crystal and experimental data.

Compound: Co(TFPC)·3DMSO	
Chemical formula: C ₅₃ H ₃₃ CoF ₂₀ N ₅ O ₃ S ₃	
Formula weight: 1322.96	
<i>T</i> = 93 K	
Crystal size = 0.30 × 0.20 × 0.10 mm ³	
Crystal system: monoclinic	
Space group: <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> = 15.240(3) Å	
<i>b</i> = 12.953(2) Å	<i>β</i> = 104.867(3) °
<i>c</i> = 27.231(5) Å	
<i>V</i> = 5196(2) Å ³	<i>Z</i> = 4
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>): <i>R</i> 1 = 0.1191	
<i>R</i> (all data): <i>R</i> 1 = 0.1215, <i>wR</i> 2 = 0.3983	

Co(TFPC)·3DMSO の単結晶はテトラヒドロフランとジメチルスルホキシドの混合溶媒から得た。X線構造解析の結果から、Co(TFPC)·3DMSOのコバルト原子(Co1)は、骨格の平面上(N1、N2、N3、N4 の平均座標上)に位置していることが明らかになった。コバルトとその周りの窒素との結合距離は、ピロリン環の窒素とコバルトの結合距離(Co1-N1)がピロール環の窒素とコバルトの結合距離(Co1-N2, Co1-N3, Co1-N4)よりも長くなっており、ピロール環の窒素とコバルトの結合距離の中では、Co1-N3 が Co1-N2 と Co1-N4 の結合距離よりも僅かに長くなっている(Table 2-4)。

コバルト原子(Co1)とその周りの窒素との結合距離および結合角を Table 2-4 にまとめた。

Table 2-4. Selected bond distances (Å) and bond angles (°).

Bond length			
Co1 – N1	2.022(4)	Co1 – N2	1.985(3)
Co1 – N3	2.001(4)	Co1 – N4	1.986(3)
Bond angles			
N1 – Co1 – N3	175.40(12)	N2 – Co1 – N4	178.26(14)

Cu(TFPC)(約 5 mg)を 3 ml 容サンプル管に入れ、THF(1 ml)を加えて Cu(TFPC)を溶解し、そこへ DMSO(1 ml)を加えた。フタを乗せるだけにして、溶媒が少しずつ蒸発するようにし、暗所に放置したところ、青紫色の板状結晶が析出した。

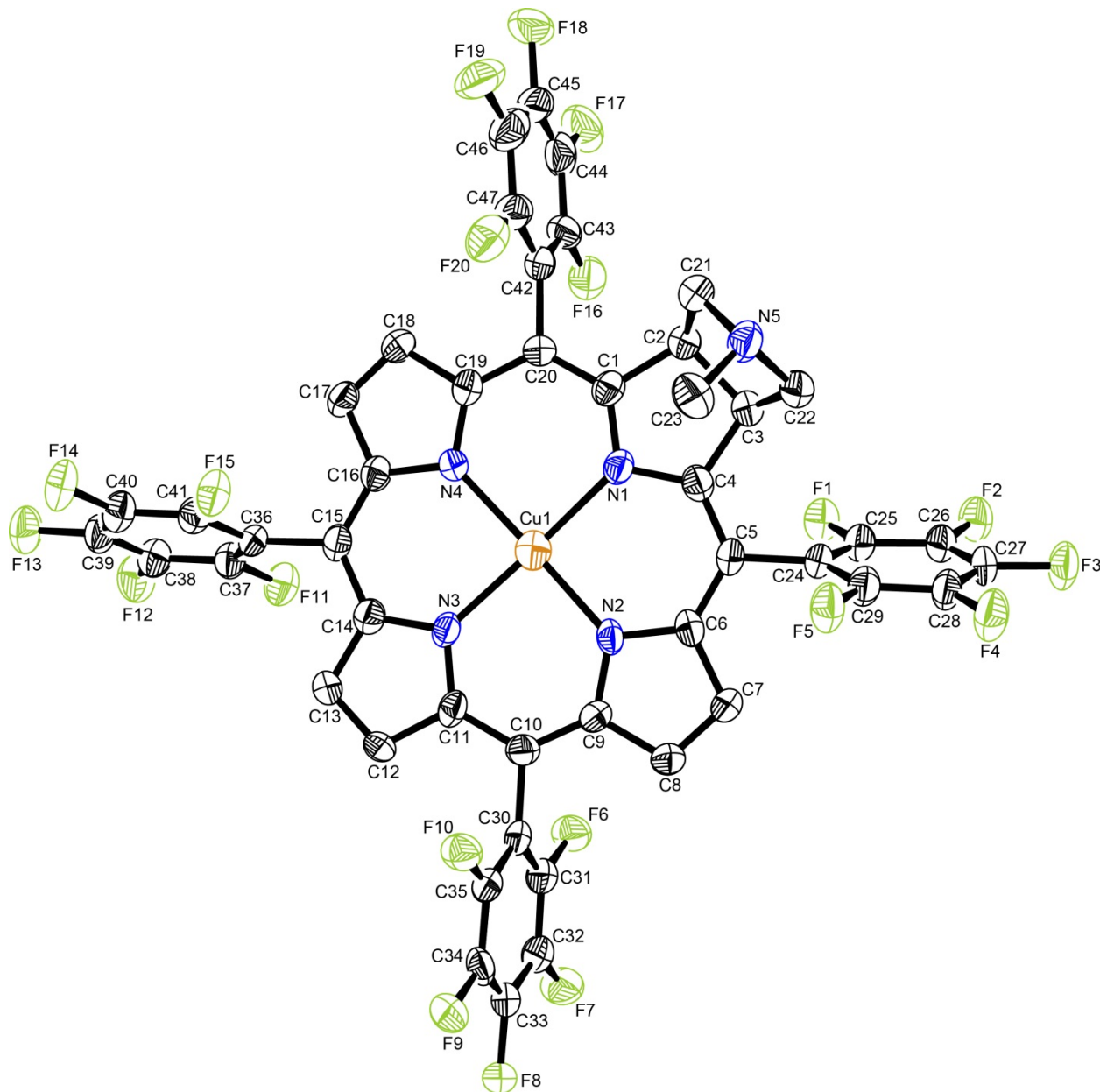


Figure 2-9. ORTEP drawing of Cu(TFPC)·3DMSO. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 2-5. Crystal and experimental data.

Compound: Cu(TFPC)·3DMSO	
Chemical formula: C ₅₃ H ₃₃ CuF ₂₀ N ₅ O ₃ S ₃	
Formula weight: 1327.57	
T = 93 K	
Crystal size = 0.10 × 0.10 × 0.10 mm ³	
Crystal system: monoclinic	
Space group: P2 ₁ /n	
a = 15.097(2) Å	
b = 13.104(2) Å	β = 106.274(3) °
c = 27.411(3) Å	
V = 5205(1) Å ³	Z = 4
R [I > 2σ(I)]: R1 = 0.1059	
R (all data): R1 = 0.1374, wR2 = 0.3243	

Cu(TFPC)·3DMSO の単結晶はテトラヒドロフランとジメチルスルホキシドの混合溶媒から得た。X 線構造解析の結果から、Cu(TFPC)·3DMSO の銅原子(Cu1)は、骨格の平面上(N1、N2、N3、N4 の平均座標上)に位置していることが明らかになった。銅とその周りの窒素との結合距離は、ピロリン環の窒素と銅の結合距離(Cu1-N1)がピロール環の窒素と銅の結合距離(Cu1-N2, Cu1-N3, Cu1-N4)よりも長くなっており、ピロール環の窒素と銅の結合距離の中では、Cu1-N3 が Cu1-N2 と Cu1-N4 の結合距離よりも僅かに長くなっている(Table 2-6)。

銅原子(Cu1)とその周りの窒素との結合距離および結合角を Table 2-6 にまとめた。

Table 2-6. Selected bond distances (Å) and bond angles (°).

Bond length			
Cu1 – N1	2.081(7)	Cu1 – N2	2.020(6)
Cu1 – N3	2.030(7)	Cu1 – N4	2.026(6)
Bond angles			
N1 – Cu1 – N3	172.3(3)	N2 – Cu1 – N4	174.5(3)

Zn(TFPC)(約 5 mg)を 3 ml 容サンプル管に入れ、THF(1 ml)を加えて Zn(TFPC)を溶解し、そこへ DMSO(1 ml)を加えた。フタを乗せるだけにして、溶媒が少しずつ蒸発するようにし、暗所に放置したところ、青紫色の板状結晶が析出した。

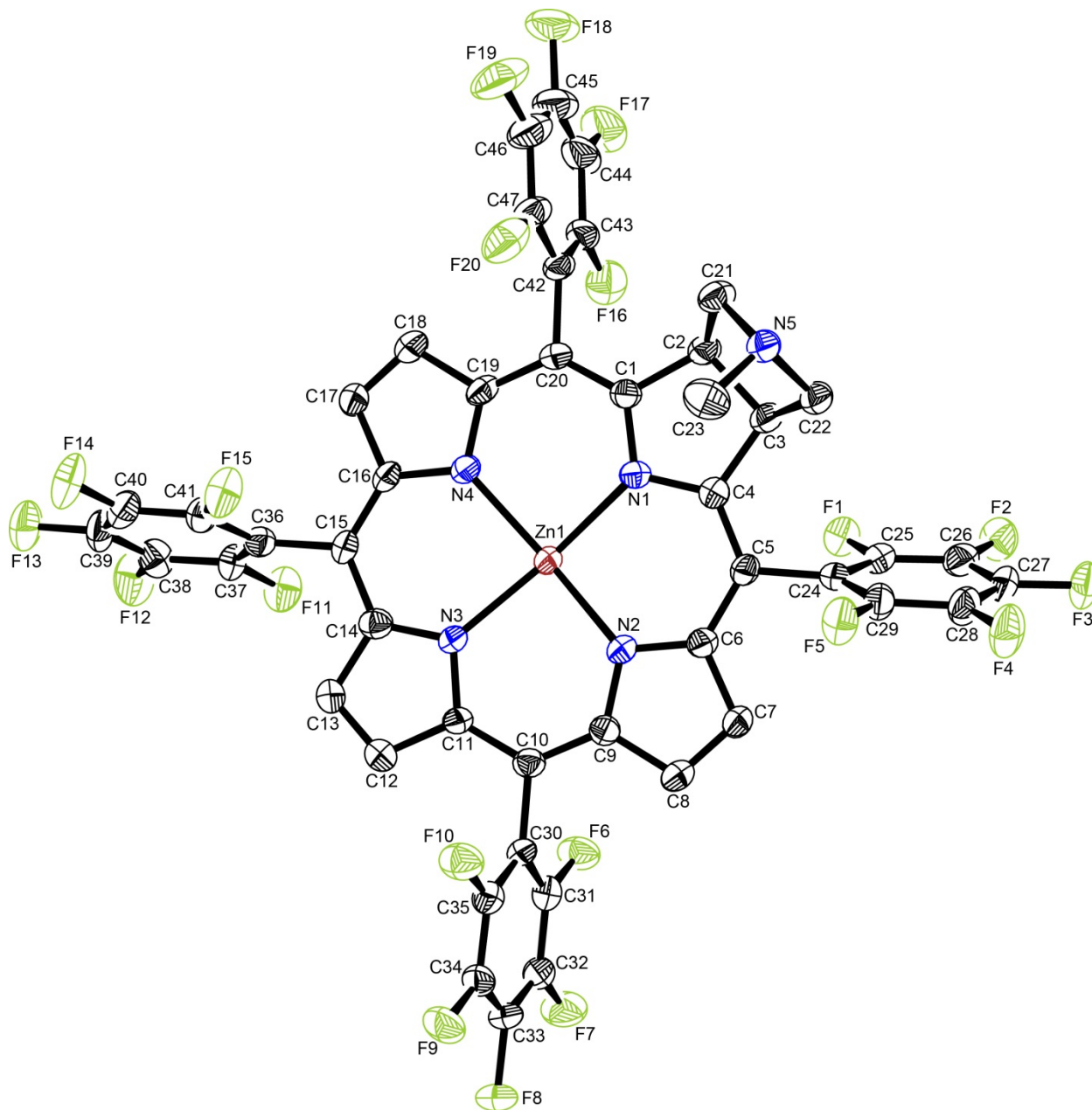


Figure 2-10. ORTEP drawing of Zn(TFPC)·3DMSO. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 2-7. Crystal and experimental data.

Compound: Zn(TFPC)·3DMSO

Chemical formula: C₅₃H₃₃F₂₀N₅O₃S₃Zn

Formula weight: 1329.40

T = 93 KCrystal size = 0.20 × 0.20 × 0.20 mm³

Crystal system: monoclinic

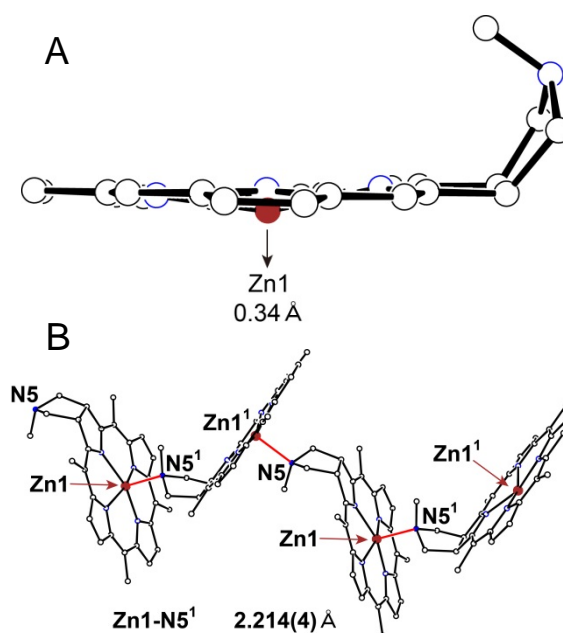
Space group: *P*2₁/*n**a* = 15.291(7) Å*b* = 13.059(5) Å β = 105.589(10)^o*c* = 27.488(12) Å*V* = 5287(4) Å³ *Z* = 4*R* [*I* > 2σ(*I*)]: *R*1 = 0.0917*R* (all data): *R*1 = 0.1153, *wR*2 = 0.2911

Figure 2-11. Crystal structure of Zn(TFPC).

A: Side view. B: Intermolecular bridging.

Symmetry cords: (1) $-x+1/2+1, y+1/2, -z+1/2+1$.

Zn(TFPC)·3DMSO の単結晶はテトラヒドロフランとジメチルスルホキシドの混合溶媒から得た。X 線構造解析の結果から、Zn(TFPC)·3DMSO の亜鉛原子(Zn1)は、骨格の平面の中心(N1、N2、N3、N4)の平均座標から 0.34 Å 浮いていることが明らかになった(Figure 2-11 A)。また、亜鉛原子がクロリン骨格から浮いている方向は、もう一分子のピロリジン骨格の窒素(N5')へ向いており、骨格の中心の亜鉛(Zn1)ともう一分子のピロリジン骨格の窒素(N5)の結合距離は 2.214 Å であった。そして、結晶中で一次元に伸びるジグザグ構造をとっていることが明らかになった(Figure 2-11 B)。

亜鉛とその周りの窒素との結合距離は、ピロリン環の窒素と亜鉛の結合距離(Zn1–N1)がピロール環の窒素と亜鉛の結合距離(Zn1–N2, Zn1–N3, Zn1–N4)よりも長くなっており、ピロール環の窒素と銅の結合距離の中では、Zn1–N3 が Zn1–N2 と Zn1–N4 の結合距離よりも僅かに長くなっている(Table 2-8)。

亜鉛原子(Zn1)とその周りの窒素との結合距離および結合角を Table 2-8 にまとめた。

Table 2-8. Selected bond distances (Å) and bond angles (°).

Bond length			
Zn1 – N1	2.150(6)	Zn1 – N2	2.069(6)
Zn1 – N3	2.095(7)	Zn1 – N4	2.085(6)
Bond angles			
N1 – Zn1 – N3	160.9(3)	N2 – Zn1 – N4	161.7(3)

Ag(TFPC)(約 5 mg)を 3 ml 容サンプル管に入れ、THF(1 ml)を加えて Ag(TFPC)を溶解し、そこへ DMSO(1 ml)を加えた。フタを乗せるだけにして、溶媒が少しずつ蒸発するようにし、暗所に放置したところ、青紫色の板状結晶が析出した。

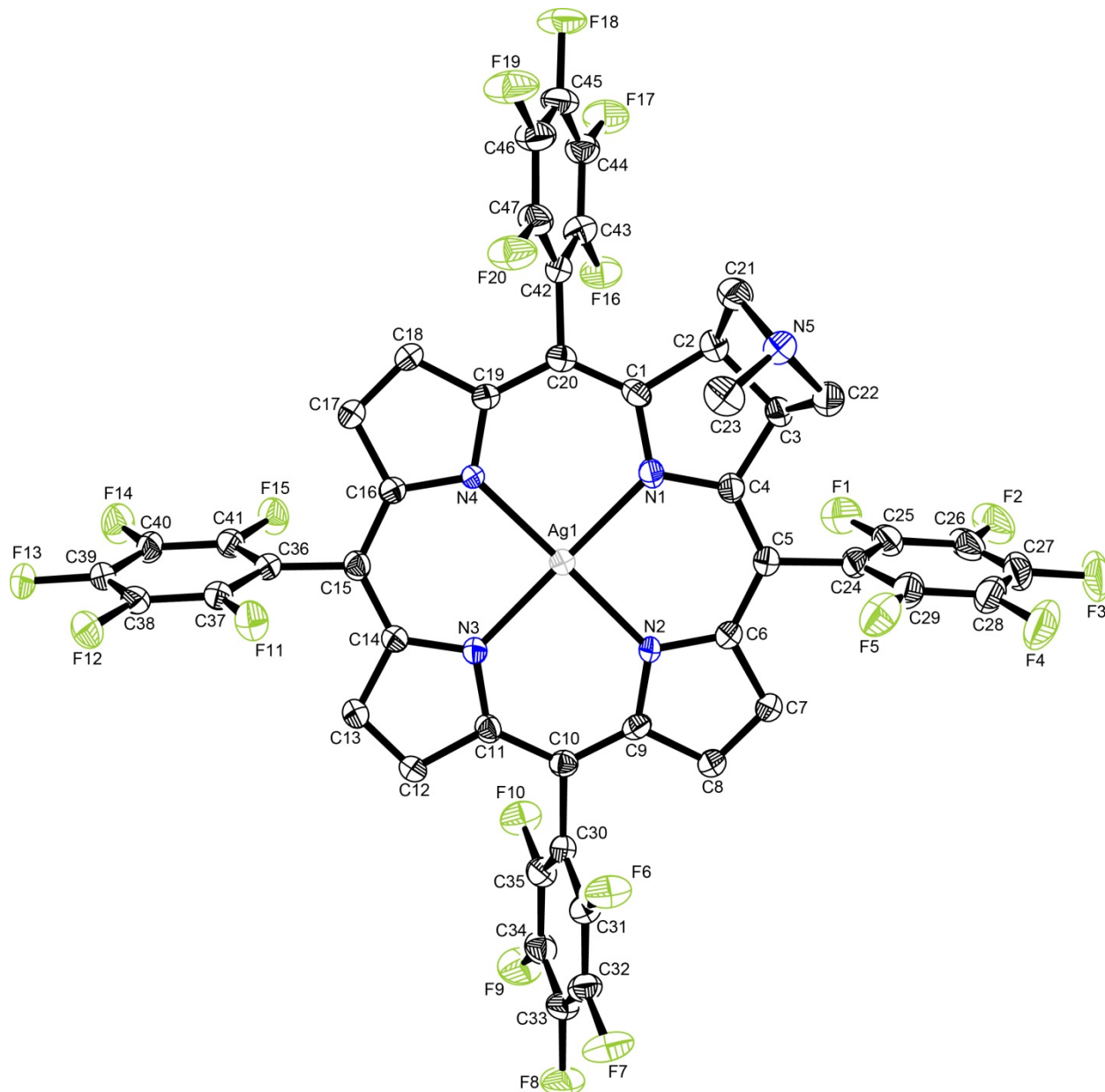


Figure 2-12. ORTEP drawing of Ag(TFPC)·3DMSO. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 2-9. Crystal and experimental data.

Compound: Ag(TFPC)·3DMSO	
Chemical formula: C ₅₃ H ₃₃ AgF ₂₀ N ₅ O ₃ S ₃	
Formula weight: 1371.89	
<i>T</i> = 93 K	
Crystal size = 0.20 × 0.15 × 0.15 mm ³	
Crystal system: monoclinic	
Space group: <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> = 15.108(2) Å	
<i>b</i> = 13.264(2) Å	<i>β</i> = 105.305(2) °
<i>c</i> = 27.218(4) Å	
<i>V</i> = 5261.0(12) Å ³	<i>Z</i> = 4
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>): <i>R</i> 1 = 0.0660	
<i>R</i> (all data): <i>R</i> 1 = 0.0819, <i>wR</i> 2 = 0.1693	

Ag(TFPC)·3DMSOの単結晶はテトラヒドロフランとジメチルスルホキシドの混合溶媒から得た。X線構造解析の結果から、Ag(TFPC)·3DMSOの銀原子(Ag1)は、骨格の平面上(N1、N2、N3、N4の平均座標上)に位置していることが明らかになった。銀とその周りの窒素との結合距離は、ピロリン環の窒素と銀の結合距離(Ag1-N1)がピロール環の窒素と銀の結合距離(Ag1-N2, Ag1-N3, Ag1-N4)よりも長くなっており、ピロール環の窒素と銀の結合距離の中では、Ag1-N3がAg1-N2とAg1-N4の結合距離よりも僅かに長くなっている(Table 2-10)。

銀原子(Ag1)とその周りの窒素との結合距離および結合角を Table 2-10 にまとめた。

Table 2-10. Selected bond distances (Å) and bond angles (°).

Bond length			
Ag1 – N1	2.125(4)	Ag1 – N2	2.101(3)
Ag1 – N3	2.110(4)	Ag1 – N4	2.097(3)
Bond angles			
N1 – Ag1 – N3	177.85(13)	N2 – Ag1 – N4	177.68(13)

InOAc(TFPC)(約 50 mg)を 50 ml 容サンプル管に入れ、ジクロロメタン(10 ml)を加えて、InOAc(TFPC)を溶解し、そこへヘキサン(30 ml)を加えた。これを冷凍庫(-20°C)に放置したところ、青紫色の板状結晶が析出した。

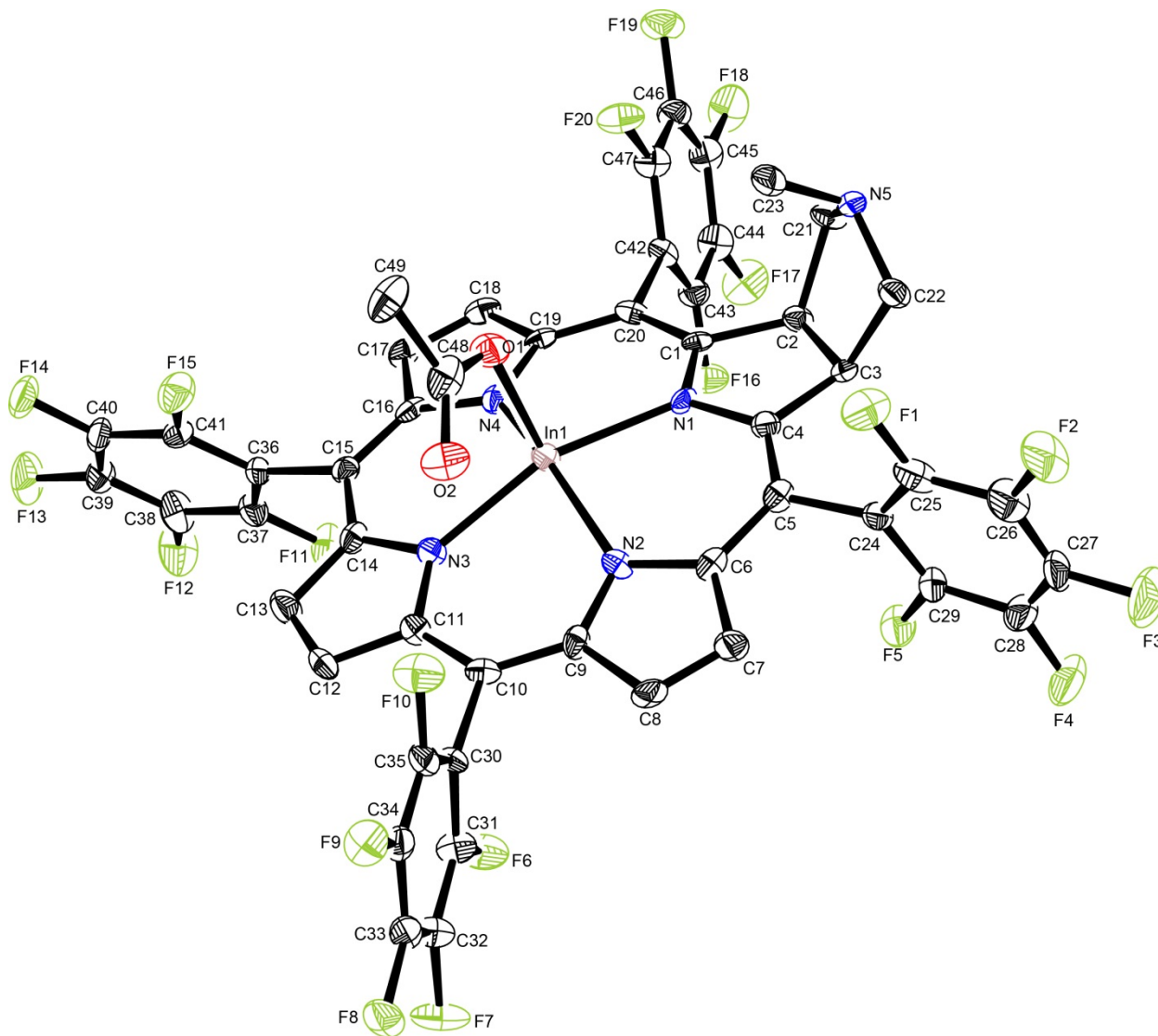


Figure 2-13. ORTEP drawing of InOAc(TFPC)·2CH₂Cl₂. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

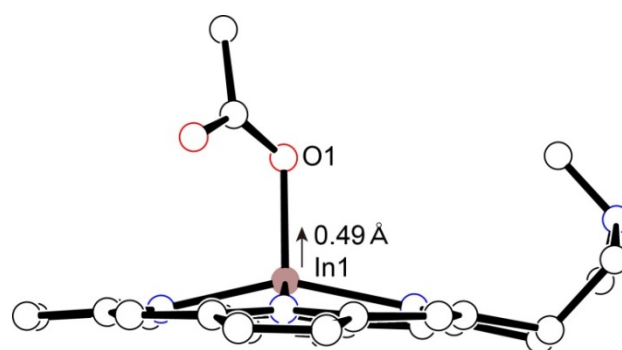
Table 2-11. Crystal and experimental data.

Compound: $\text{InOAc}(\text{TFPC}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Chemical formula: $\text{C}_{50}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{F}_{20}\text{InN}_5\text{O}_2$

Formula weight: 1388.43

 $T = 93 \text{ K}$ Crystal size = $0.30 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$

Crystal system: orthorhombic

Space group: $P2_12_12_1$ $a = 13.153(3) \text{ \AA}$ $b = 15.641(4) \text{ \AA}$ $c = 22.320(5) \text{ \AA}$ $V = 4592(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $R [I > 2\sigma(I)]: R1 = 0.0775$ $R (\text{all data}): R1 = 0.0802, wR2 = 0.1965$ Flack Parameter = $0.44(3)$ Figure 2-14. Crystal structure of $\text{InOAc}(\text{TFPC})$.

$\text{InOAc}(\text{TFPC}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の単結晶はジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒から得た。Flack Parameterが 0.44 であるが、Rファクターがより小さくなるようにInvert Structureの操作を行い、構造解析を行った。X線構造解析の結果から、 $\text{InOAc}(\text{TFPC}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ のインジウム原子(In1)は、骨格の平面上(N1、N2、N3、N4の平均座標上)から酢酸イオンの酸素原子に向かって 0.49 \AA 浮いていることが明らかになった(Figure 2-14)。インジウムとその周りの窒素との結合距離は、ピロリン環の窒素とインジウムの結合距離(In1-N1)がピロール環の窒素とインジウムの結合距離(In1-N2, In1-N3, In1-N4)よりも長くなっており、ピロール環の窒素とインジウムの結合距離の中では、In1-N3がIn1-N2とIn1-N4の結合距離よりも僅かに長くなっている(Table 2-12)。

インジウム原子(In1)とその周りの窒素との結合距離および結合角を Table 2-12 にまとめた。

Table 2-12. Selected bond distances (\AA) and bond angles ($^\circ$).

Bond length			
In1 – N1	2.218(6)	In1 – N2	2.128(6)
In1 – N3	2.146(6)	In1 – N4	2.128(6)
Bond angles			
N1 – In1 – N3	155.52(19)	N2 – In1 – N4	152.4(2)

InOAc(TFPC)のインジウムに結合している酢酸イオンは単座配位子としてふるまっており、そのIn1-O1の結合距離は2.119(5) Åであった。これまでに酢酸イオンを軸配位子にもつインジウムポルフィリン錯体では、軸配位子の酢酸イオンが単座配位子として振る舞う場合と二座配位子として振る舞う場合の2種類が報告されている。例えば、meso-tetraphenylporphyrinを配位子とする酢酸インジウム錯体、InOAc(TPP)の酢酸イオンは二座配位子として振る舞い、meso-tetra-(*p*-chlorophenyl)porphyrinまたはmeso-tetra-(*p*-bromophenyl)porphyrinを配位子とする酢酸インジウム錯体、InOAc(*p*-Cl)TPP, InOAc(*p*-Br)TPPの酢酸イオンは単座配位子として振る舞う。^{11, 12} また、本研究でH₂TFPPを配位子とする酢酸インジウム錯体、InOAc(TFPP)を合成し、アセトニトリルから再結晶してその構造を確認したところ、軸配位子の酢酸イオンは二座配位子として振る舞っていた。In-Oの結合距離とInOAc(TFPC)のIn-Oの結合距離をTable 2-13にまとめた。InOAc(TFPP)のORTEP図と、その結晶学的データおよび構造精密化のパラメータはFigure 2-15とTable 2-14に示した。

Table 2-13. X-ray data of acetate group on InOAc(TPP), InOAc(*p*-Cl)TPP) and InOAc(*p*-Br)TPP).

	In1-O1 (Å)	In1-O2 (Å) (In1...O2) (Å)	Δl^a (Å)	Solid carboxylate binding
InOAc(TFPC)	2.119	3.050	0.931	unidentate
InOAc(TFPP)	2.213	2.376	0.163	bidentate
InOAc(TPP)	2.215	2.322	0.107	bidentate
InOAc(<i>p</i> -Cl)TPP)	2.088	2.936	0.848	unidentate
InOAc(<i>p</i> -Br)TPP)	2.083	2.907	0.824	unidentate

^a Let In1-O1 = l_1 , M-O2 (or In1...O2) = l_2 , and $\Delta l = l_1 - l_2 > 0$.

InOAc(TFPC)の酢酸イオンは、InOAc(*p*-Cl)TPP)やInOAc(*p*-Br)TPP)と同様に単座配位子としてインジウムに配位することが明らかになった。

InOAc(TFPP)(約 20 mg)を 3 ml 容サンプル管に入れ、アセトニトリル(2 ml)を加えて InOAc(TFPP)を溶解し、冷凍庫に放置したところ、赤色のブロック状の結晶が析出した。

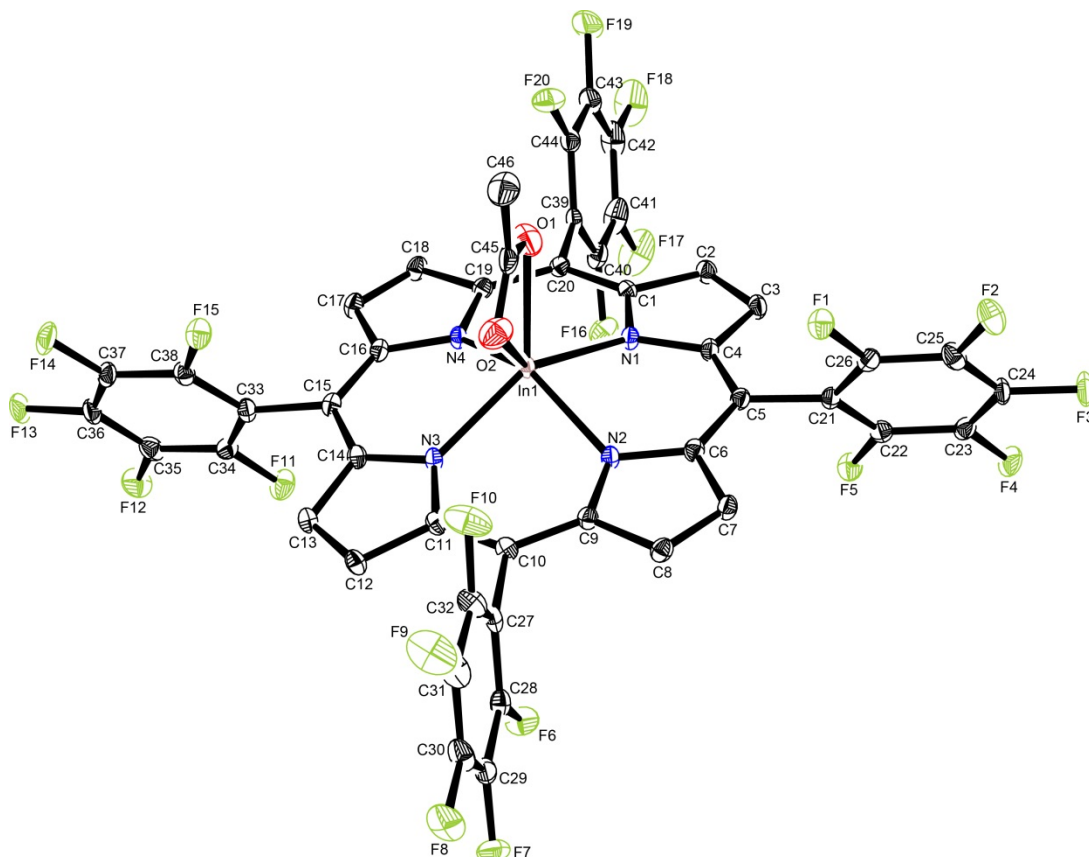


Figure 2-15. ORTEP drawing of InOAc(TFPP)·3CH₃CN. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table 2-14. Crystal and experimental data.

Compound: InOAc(TFPP)·3CH₃CN

Chemical formula: C₅₂H₂₀F₂₀InN₇O₂

Formula weight: 1269.56

$T = 93$ K

Crystal size = 0.30 × 0.30 × 0.20 mm³

Crystal system: monoclinic

Space group: $P2_1/n$

$a = 13.817(2)$ Å

$b = 25.695(4)$ Å

$c = 14.934(2)$ Å

$V = 4748.5(11)$ Å³ $Z = 4$

$R [I > 2\sigma(I)]: R1 = 0.0332$

R (all data): $R1 = 0.0402, wR2 = 0.0728$

2.2.4 紫外可視吸収スペクトル

H₂TFPCの骨格内に金属イオンが取り込まれることで、652 nmに観測されるH₂TFPCのQ帯は短波長シフトする傾向があることが明らかになった。Co(TFPC)、Ni(TFPC)、Cu(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Ag(TFPC)、InOAc(TFPC)、InCl(TFPC)、InBr(TFPC)、Pt(TFPC)のジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルをFigure 2-16 から 2-25 に示した。450 nmより長波長側は5倍に拡大して示している。

H₂TFPCには、652 nmにモル吸光係数が高い特徴的な強いQ帯が観測される。そのQ帯のモル吸光係数が高いことは、H₂TFPCの骨格内に金属イオンが取り込まれても保たれたままだった。

金属の種類の違いによってQ帯の吸収極大波長は変化し、同周期の金属(Co, Ni, Cu, Zn)では原子番号が大きくなるほど長波長シフトし、同族の金属(Ni, Pd, Pt)では、原子番号が大きくなるほど、短波長シフトした。

InCl(TFPC)とInBr(TFPC)のスペクトルには違いが無かった。

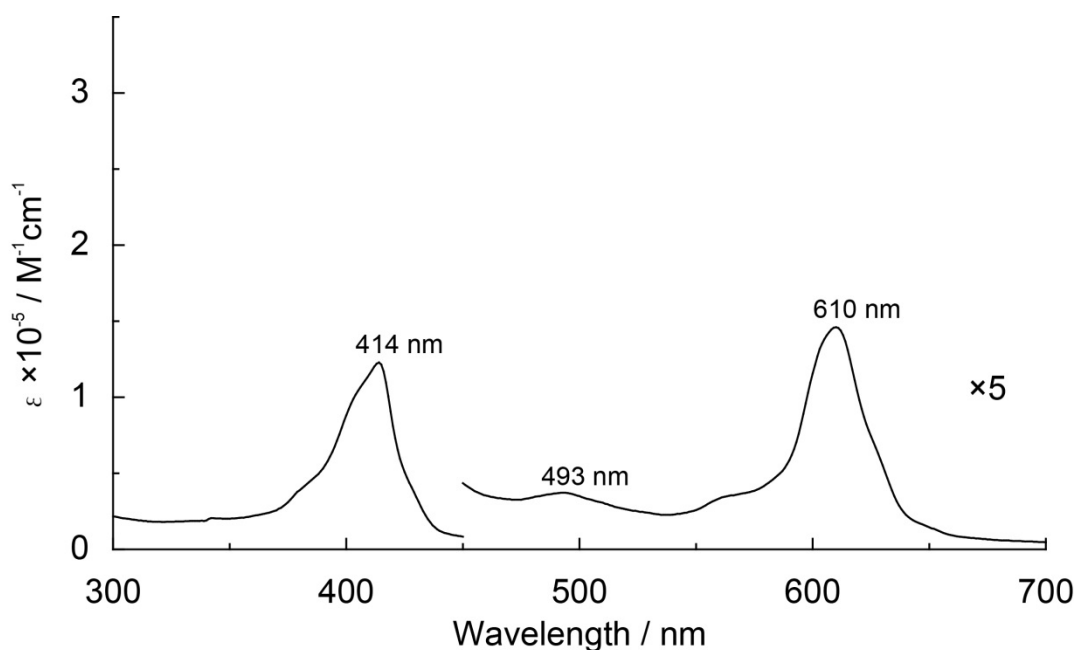


Figure 2-16. UV-vis spectrum of Co(TFPC) in DMSO.

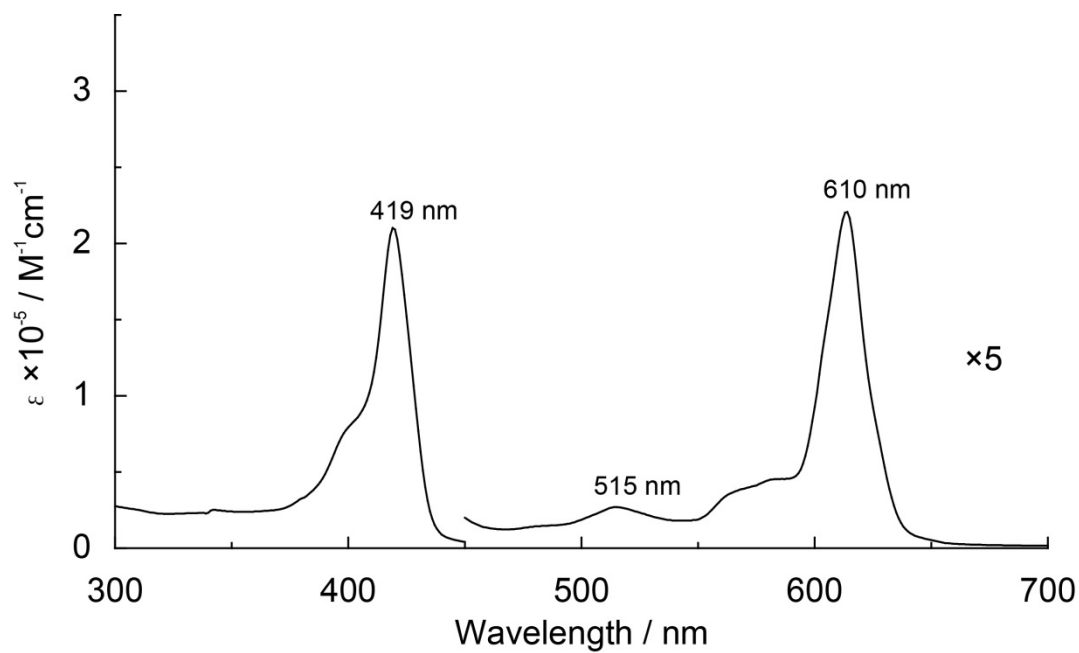


Figure 2-17. UV-vis spectrum of Ni(TFPC) in DMSO.

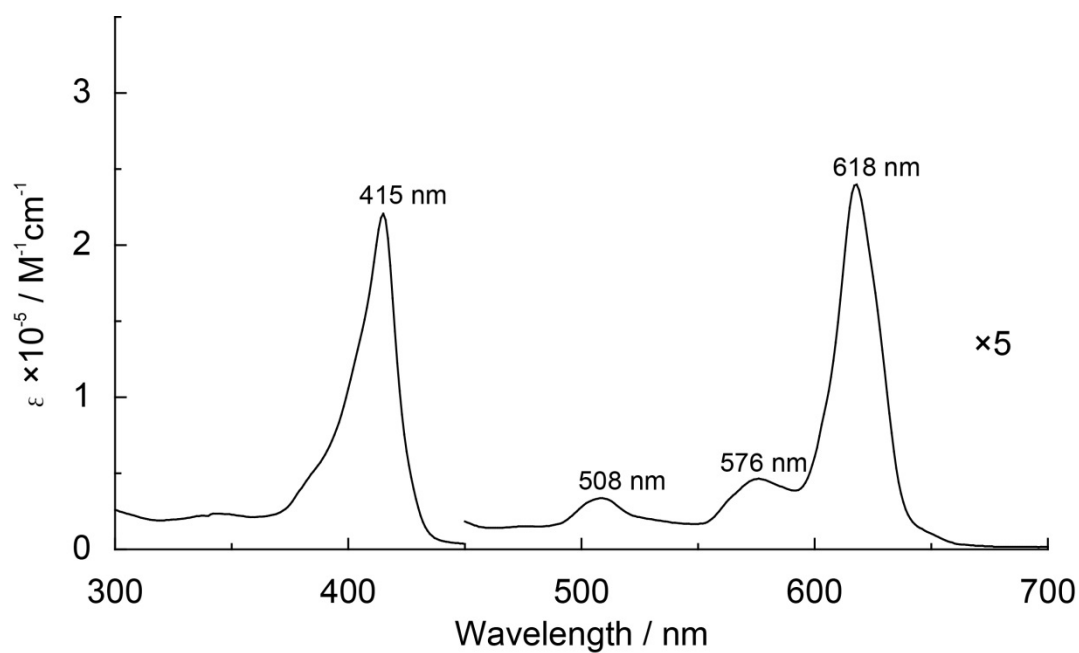


Figure 2-18. UV-vis spectrum of Cu(TFPC) in DMSO.

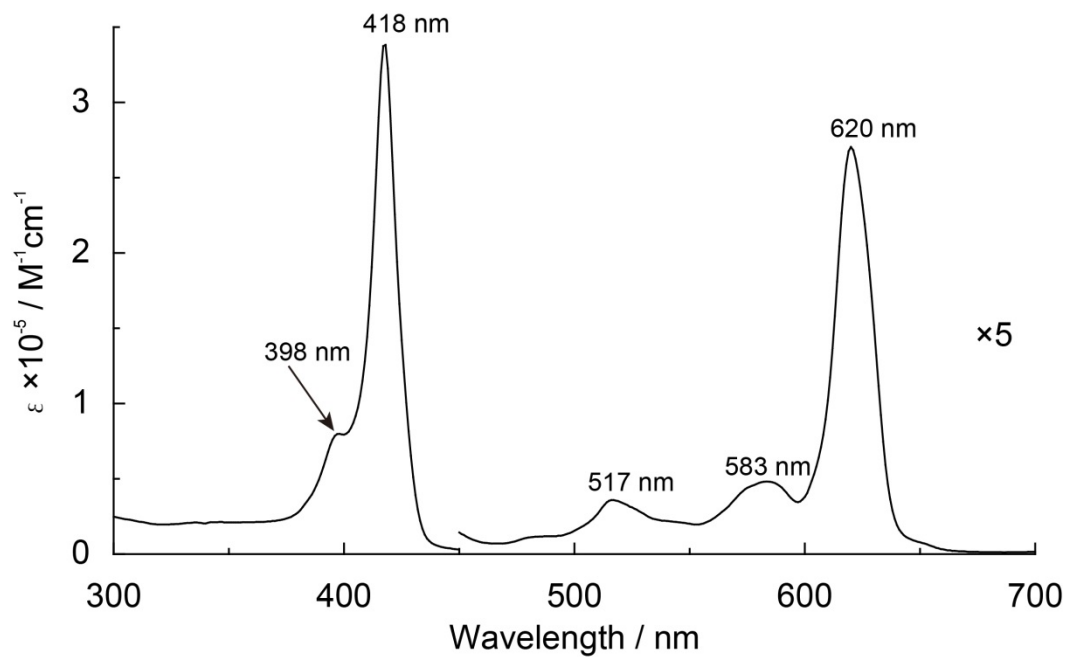


Figure 2-19. UV-vis spectrum of Zn(TFPC) in DMSO.

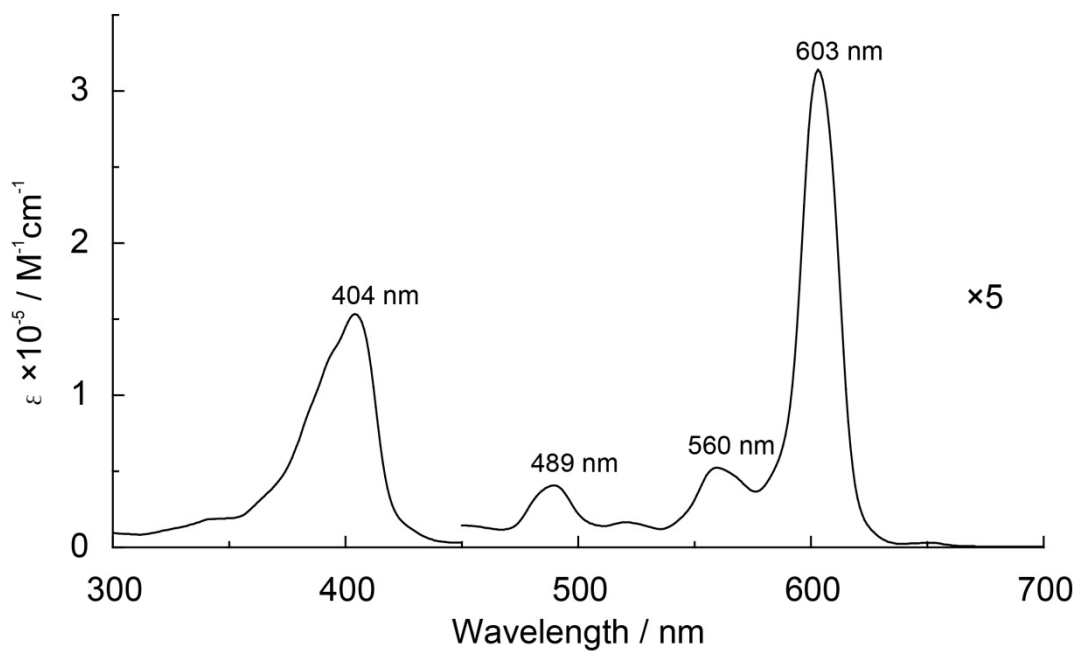


Figure 2-20. UV-vis spectrum of Pd(TFPC) in DMSO.

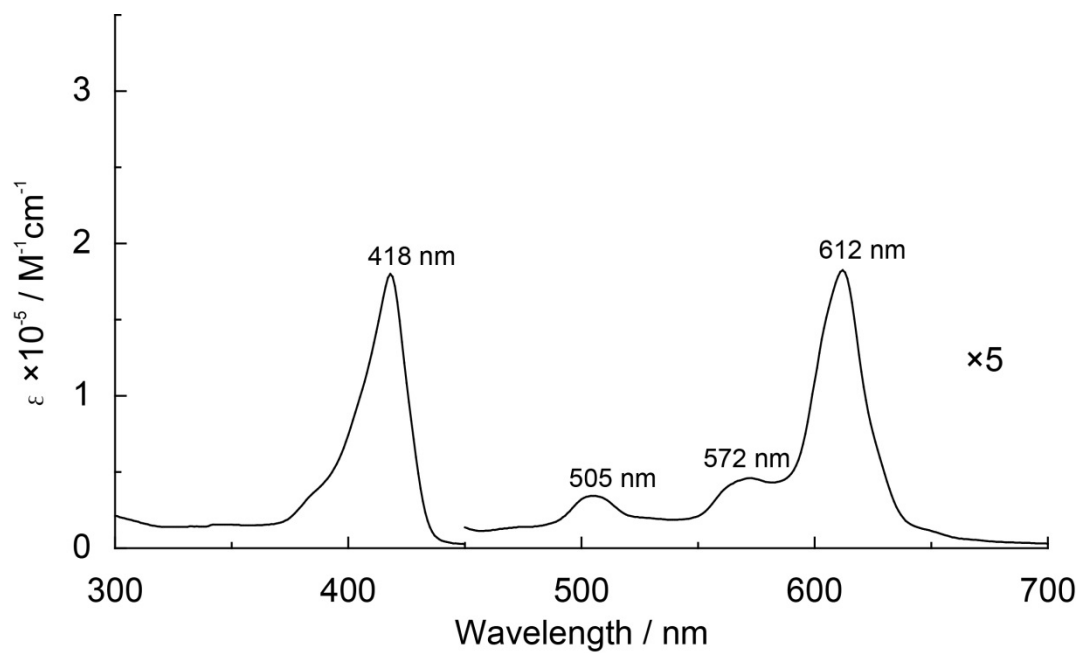


Figure 2-21. UV-vis spectrum of Ag(TFPC) in DMSO.

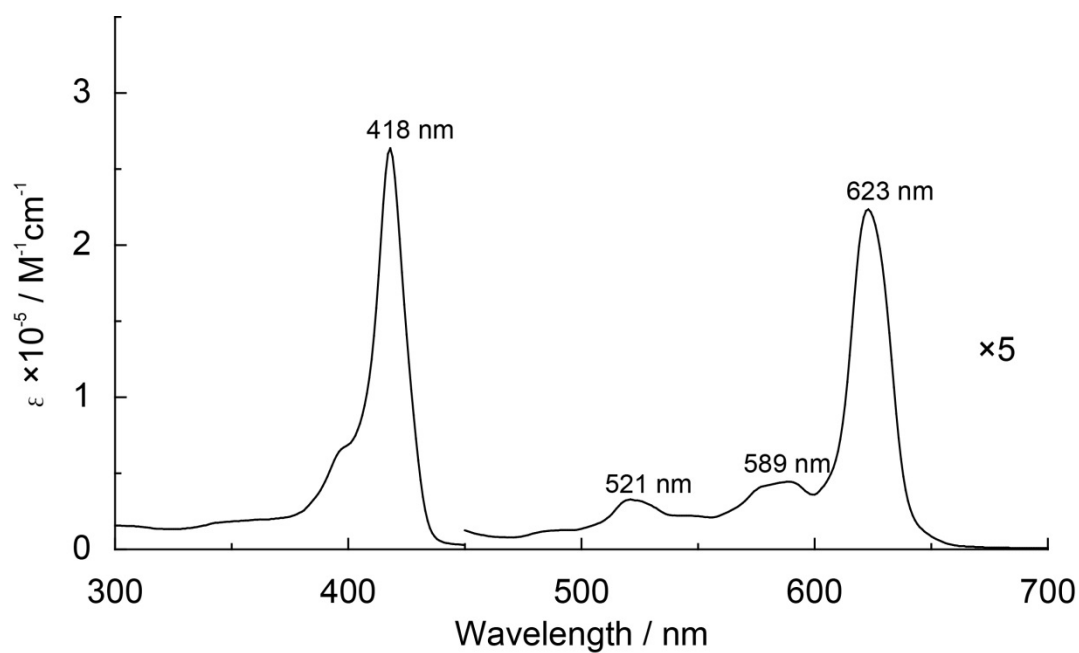


Figure 2-22. UV-vis spectrum of InOAc(TFPC) in DMSO.

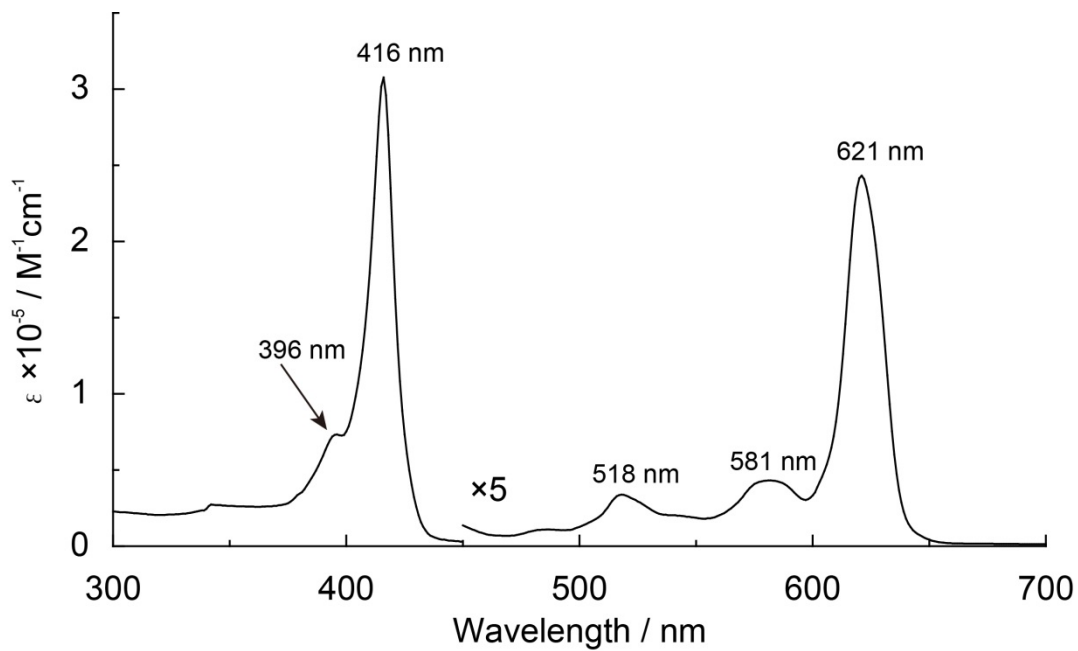


Figure 2-23. UV-vis spectrum of InCl(TFPC) in DMSO.

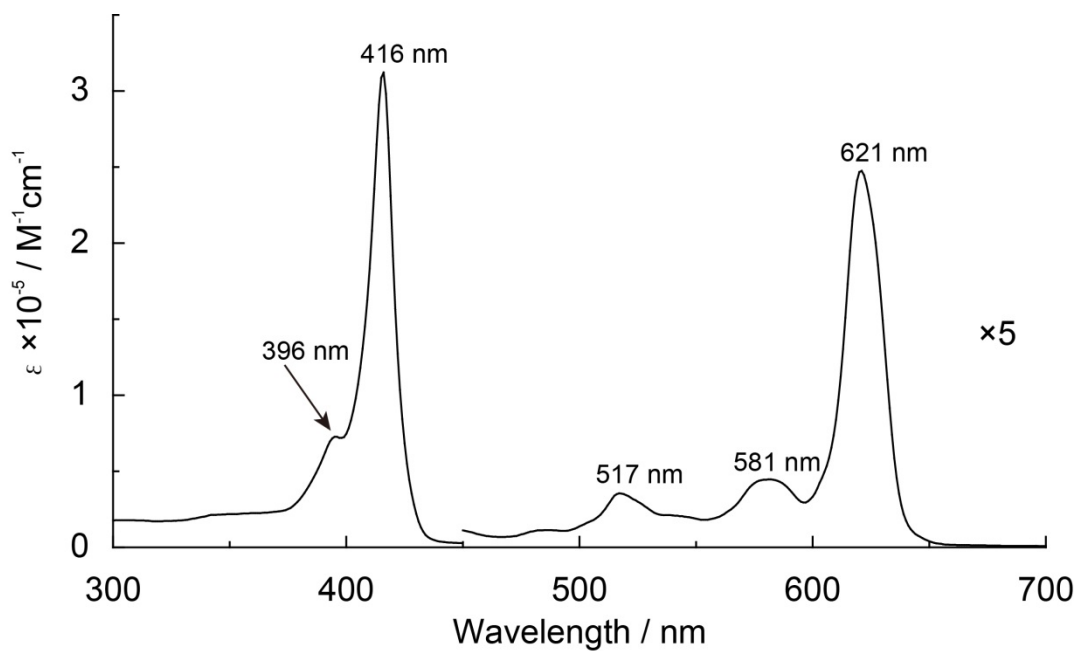


Figure 2-24. UV-vis spectrum of InBr(TFPC) in DMSO.

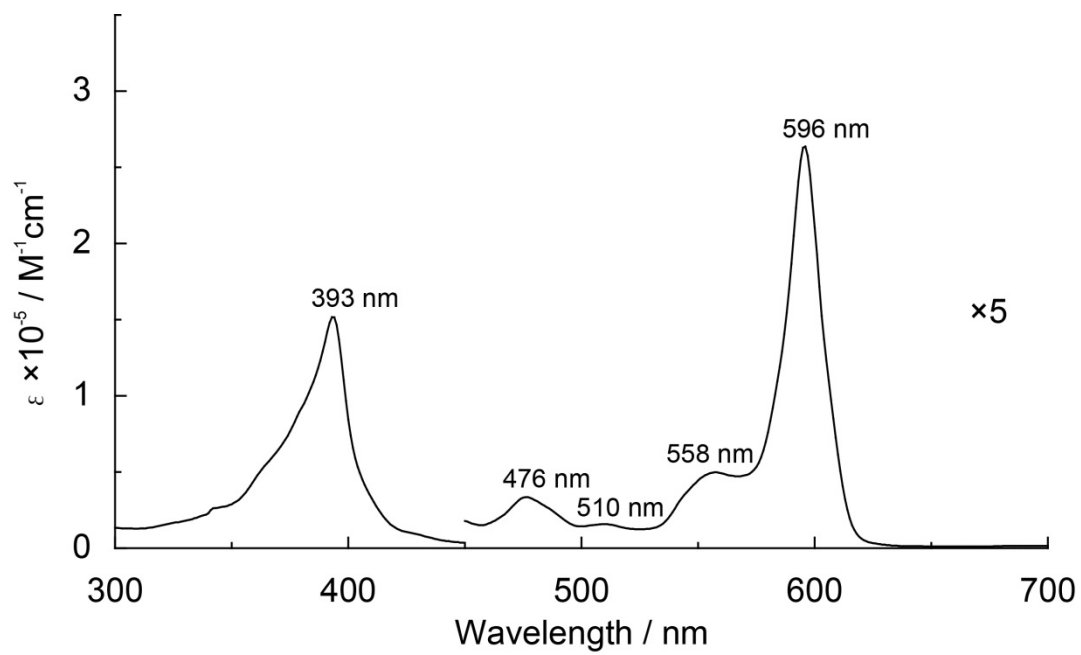


Figure 2-25. UV-vis spectrum of Pt(TFPC) in DMSO.

2.2.5 蛍光スペクトル

Co(TFPC)、Ni(TFPC)、Cu(TFPC)、Pd(TFPC)、Ag(TFPC)、Pt(TFPC)は強い蛍光を示さなかった。Zn(TFPC)はジメチルスルホキシド中で627 nmに強い蛍光を示した。H₂TFPCの骨格の中心に亜鉛が挿入することで、蛍光波長は短波長シフトすることが明らかになった(Figure 2-26)。

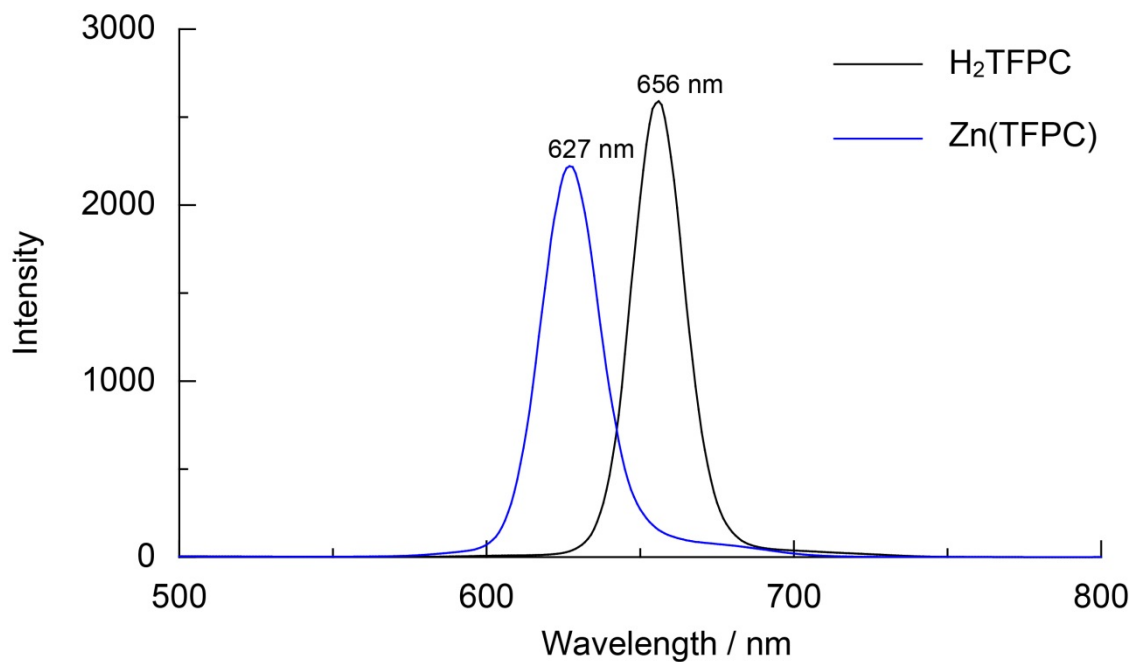


Figure 2-26. Fluorescence emission spectra of H₂TFPC and Zn(TFPC) in DMSO.

InOAc(TFPC)、InCl(TFPC)、InBr(TFPC)はジメチルスルホキシド中で H_2 TFPCと比べると弱い蛍光を示し、 H_2 TFPCの骨格の中心にインジウムが挿入することで、蛍光波長は短波長シフトすることが明らかになった。また、InOAc(TFPC)は、630 nmに蛍光を示し、InCl(TFPC)とInBr(TFPC)は、627 nmに蛍光を示した。InCl(TFPC)はInBr(TFPC)よりも強い蛍光を示した (Figure 2-27)。これは、ハロゲンの重原子効果によるものと考えられる。

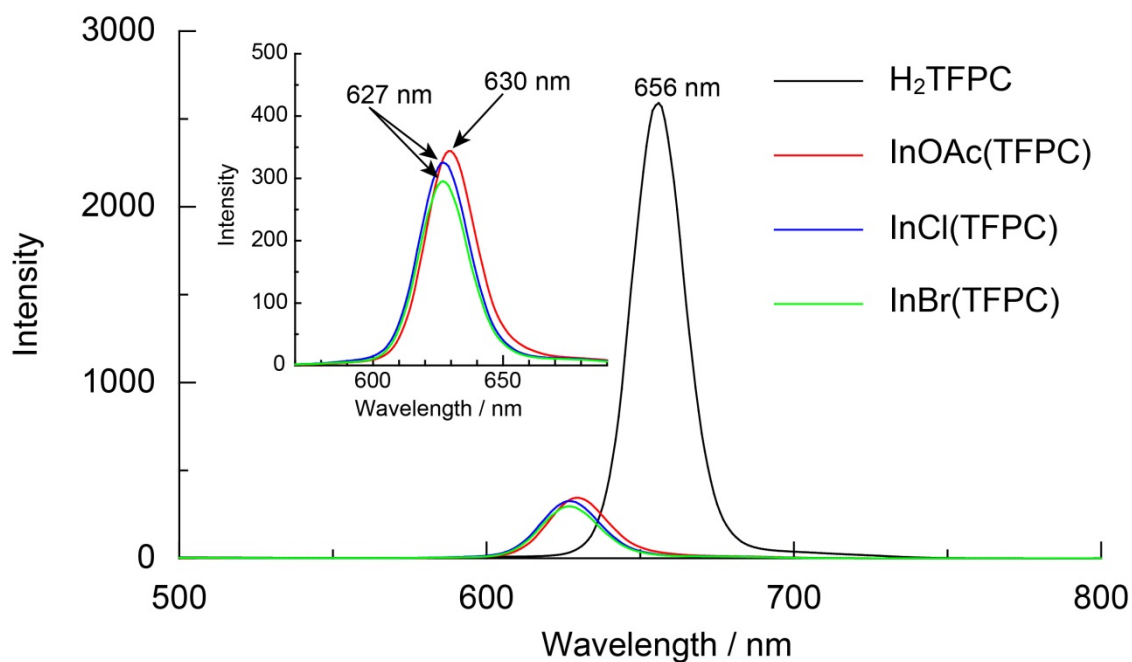


Figure 2-27. Fluorescence emission spectra of H_2 TFPC, InOAc(TFPC), InCl(TFPC) and InBr(TFPC) in DMSO.

2.2.6 一重項酸素発生能

Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、InOAc(TFPC)、InCl(TFPC)、InBr(TFPC)、Pt(TFPC)は光照射により一重項酸素発生能を発生することを明らかにした(Figure 2-28 A)。Co(TFPC)、Ni(TFPC)、Cu(TFPC)、Ag(TFPC)には一重項酸素発生能はなかった。

また、アジ化ナトリウムを加えて $^1\text{O}_2$ をクエンチした実験では、コントロール試験の傾きに近くなったため、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、InOAc(TFPC)、InCl(TFPC)、InBr(TFPC)、Pt(TFPC)は活性酸素種の中でも確かに $^1\text{O}_2$ を発生していることが明らかになった(Figure 2-28 B)。

H_2TFPC の一重項酸素発生能を基準にした時のCo(TFPC)、Ni(TFPC)、Cu(TFPC)、Zn(TFPC)、Pd(TFPC)、Ag(TFPC)、InOAc(TFPC)、InCl(TFPC)、InBr(TFPC)、Pt(TFPC)の一重項酸素発生能をTable 2-15 にまとめた。

Table 2-15. The relative magnitudes of the singlet oxygen generating ability ($k/k_{\text{H}_2\text{TFPC}}$)

singlet oxygen generating ability	
Co(TFPC)	0.03
Ni(TFPC)	0.03
Ag(TFPC)	0.04
Cu(TFPC)	0.07
H_2TFPC	1.00
InOAc(TFPC)	1.29
InCl(TFPC)	1.35
InBr(TFPC)	1.53
Pt(TFPC)	2.16
Pd(TFPC)	2.75
Zn(TFPC)	2.80

Zn(TFPC)は Pd(TFPC)よりも高い一重項酸素発生能を有していることが明らかになった。パラジウムや白金のようなレアメタルを用いた錯体ではなく、汎用金属である亜鉛を用いて高い一重項酸素発生能をもつ錯体を合成できたことは元素戦略的に考えても非常に良い結果である。

インジウム錯体の一重項酸素発生能の強さは、InBr(TFPC) > InCl(TFPC) > InOAc(TFPC)となった。インジウムに結合しているイオンの種類違いによって、紫外可視吸収スペクトルに違いがないにもかかわらず、一重項酸素発生能の強さに違いが現れた理由としては、インジウムに結合しているイオンが重原子になるにつれて重原子効果が強くなり、その錯体が三重項励起状態になりやすくなり、その結果一重項酸素発生能が向上したと考えられる。この結果は、蛍光強度の強さが InBr(TFPC) > InCl(TFPC) > InOAc(TFPC)となることから示唆される。

Co(TFPC)、Ni(TFPC)、Cu(TFPC)、Ag(TFPC)には一重項酸素発生能はなかった。これは、分子内消光によるものであると考えられる。

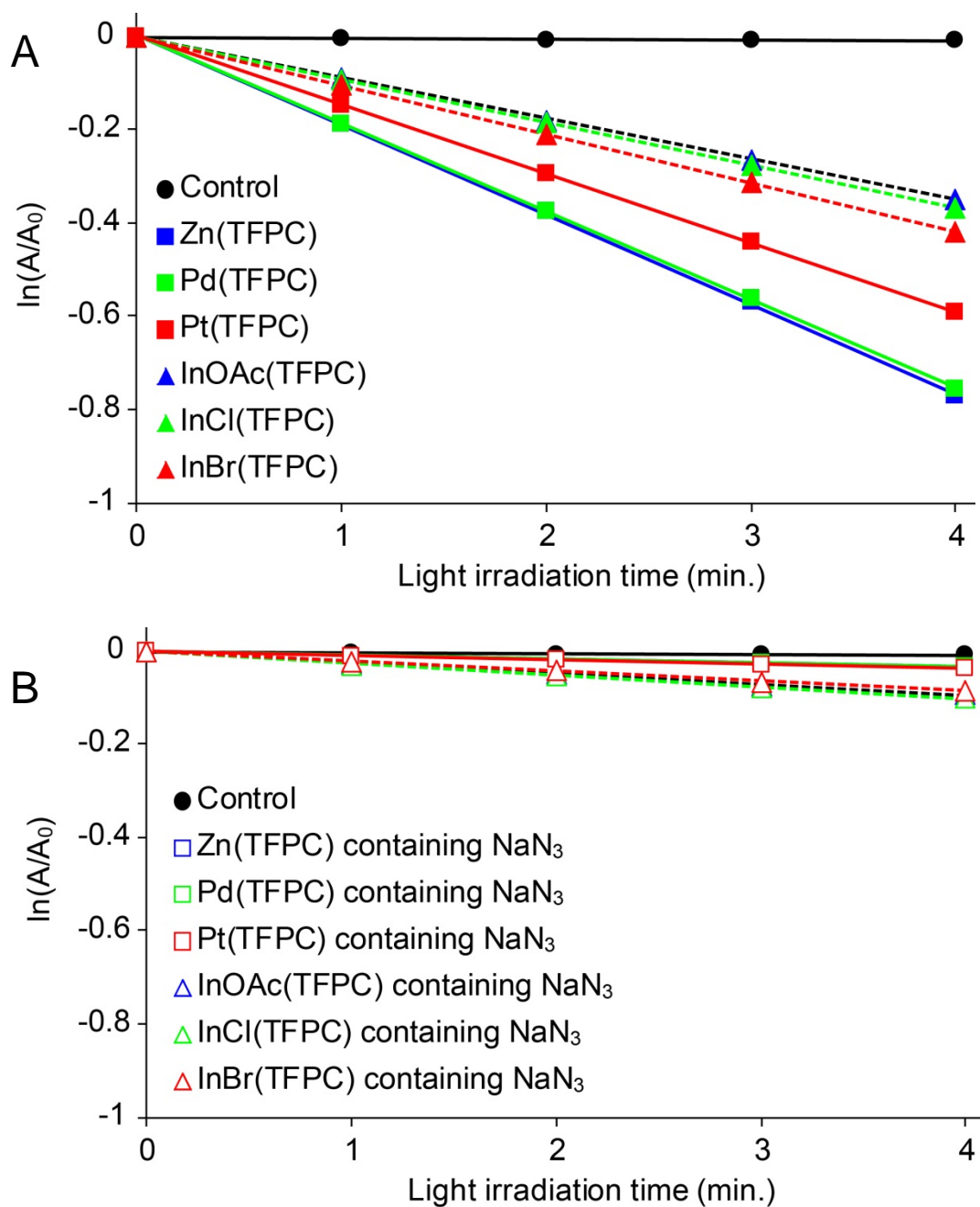


Figure 2-28. Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. light irradiation time. A: The magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers. B: Magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers except singlet oxygen generating ability.

2.2.7 触媒活性

① Zn(TFPC)の触媒活性 –ベンジルアミン誘導体の光酸化反応–

ベンジルアミンの光酸化反応を行うにあたって、まず条件検討を行った(Scheme 2-15)。Table 2-16 には溶媒を変えてベンジルアミンの光酸化反応を行った時の収率をまとめた。

Scheme 2-15

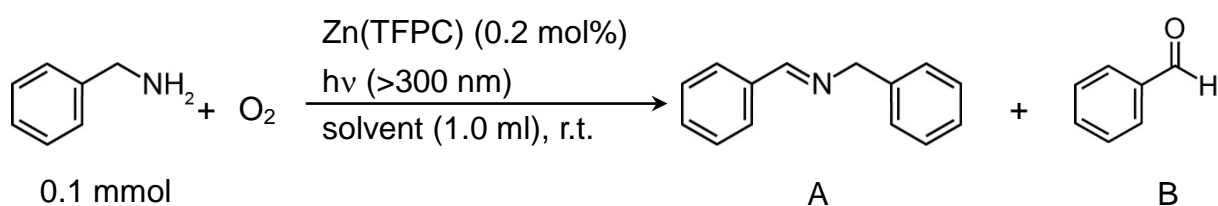


Table 2-16. Oxidation of benzilamine

Entry	solvent	time (h)	yield (%) ^a		
			A	B	recovery
1	BTF	0.5	81	N.D.	9
2	BTF	1	97	trace	N.D.
3	BTF	1.5	95	trace	N.D.
4	MeCN	1	93	1	N.D.
5	EtOH	1	55	N.D.	-----
6	toluene	1	95	Trace	N.D.
7	THF	1	81	1	-----
8 ^b	BTF	1	65	N.D.	20
9 ^c	BTF	1	13	N.D.	71
10 ^d	BTF	1	14	N.D.	80

^a Determined by ¹H NMR, ^b Under air, ^c Under N₂, ^d Under dark condition.

BTF = Benzotrifluoride

Benzotrifluoride (BTF)を溶媒に用い、反応時間は1時間で行うことで、効率よく*N*-ベンジリデンベンジルアミン (A)を合成できることが明らかになった。アセトニトリル、エタノール、トルエン、テトラヒドロフランを溶媒に用いた場合でも反応は進行した。Entry 5 では、基質のピークとH₂Oのピークが重なり、解析できなかった。Entry 7 では基質のピークとTHFのピークが重なり、解析できなかった。

次に、BTF を溶媒に用いて、ベンジルアミン誘導体の光酸化反応を行った(Scheme 2-16)。BTF はジクロロメタンの代替溶媒として知られており、本研究では、できる限り環境負荷の低い溶媒を用いて効率よく光酸化反応を行うことを目的として、BTF を溶媒に用いた。

Scheme 2-16

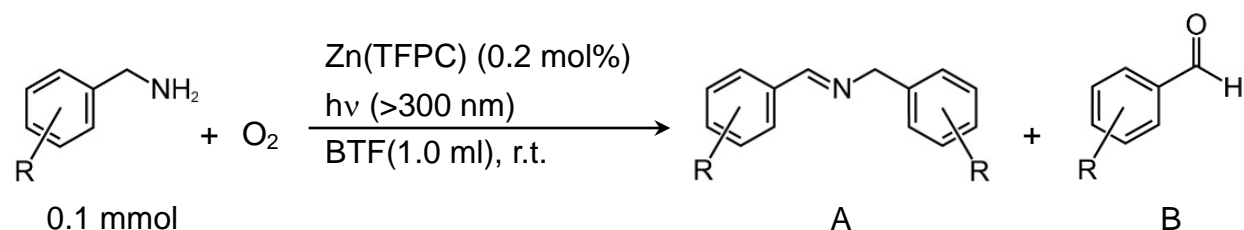


Table 2-17. Oxidation of benzilamine derivatives

Entry	substrate	time (h)	yield (%) ^a		
			A	B	recovery
1	R = H	1	97	trace	N.D.
2	R = <i>o</i> -OMe	1	58	N.D.	N.D.
3	R = <i>m</i> -OMe	1	95	trace	N.D.
4	R = <i>p</i> -OMe	1	96	2	N.D.
5	R = <i>p</i> -CF ₃	1	77	N.D.	17
6	R = <i>p</i> -Cl	1	92	N.D.	8
7	R = <i>p</i> -Me	1	95	1	N.D.
8	R = <i>p</i> - <i>t</i> Bu	1	97	trace	N.D.
9		1	90	1	N.D.

^a Determined by ¹H NMR, BTF = Benzotrifluoride

常圧の酸素雰囲気下、室温で、触媒量のZn(TFPC)を加え、光照射することで、ベンジルアミン誘導体に対応する*N*-ベンジリデンベンジルアミン誘導体(A)に高収率で変換できるということが明らかになった。窒素雰囲気下や、暗所で同様の操作を行うと、この反応はほとんど進行しない。このことから、Zn(TFPC)に光照射することで発生した¹O₂によって、酸化反応が進行していることが明らかである。

これまでに、光増感剤、B-1 を触媒としたベンジルアミン誘導体の光酸化反応の反応機構がZhaoらによって提案されている(Scheme 2-17)。¹³ Zhaoらは 1 mol%のB-1 (Figure 2-29)またはその誘導体を触媒に用いて光照射することで、アセトニトリル中でベンジルアミンから*N*-ベンジリデンベンジルアミンへ変換する光酸化反応にほぼ 100%の収率で成功しているが、本研究ではわずか 0.2 mol%のZn(TFPC)を触媒に用いることで、高収率でベンジルアミンから*N*-ベンジリデンベンジルアミンへの変換に成功した。本研究では反応機構についてはまだ追求していないが、その反応機構はZhaoらによって提案されている¹O₂が関与する反応機構であると考えており、Zn(TFPC)の触媒活性が高い理由は、Zn(TFPC)の一重項酸素発生能が高いためであると考えられる。

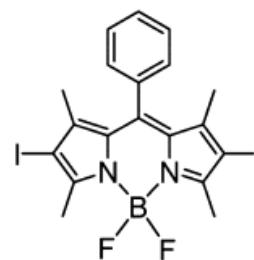
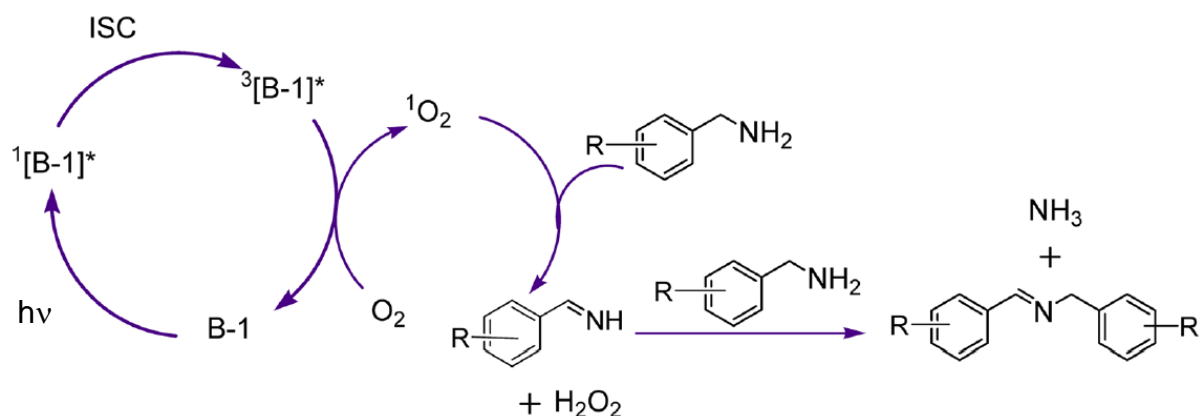


Figure 2-29. Structure of B-1.

Scheme 2-17



ベンジルアミンの光酸化反応はまず、光増感剤が光エネルギーを受け、一重項励起状態に励起され、そこから項間交差(Inter system crossing, ISC)を経て三重項励起状態になり、そこから基底状態に戻る際に、エネルギーを酸素へ受け渡し、その酸素は¹O₂になる。その¹O₂がベンジルアミン誘導体と反応し、ベンジルアミン誘導体は酸化されてイミンになる。このイミンと基質のアミンの反応から*N*-ベンジリデンベンジルアミンが生成する。

この光酸化反応では、酸素と光のみが消費されている。そのため、安全で環境負荷の低い酸化反応であるといえる。本反応では、Zn(TFPC)を触媒として光酸化反応を行うことができたという結果から、Zn(TFPC)を触媒活性点する様々な化合物が、光酸化反応を行うための触媒として期待できる化合物であることが明らかになった。

② Co(TFPC)の触媒活性 –スチレンの還元的酸素付加反応–

Scheme 2-18

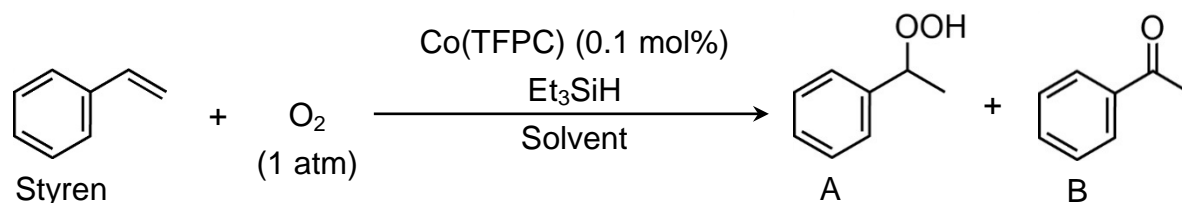


Table 2-18. Hydroperoxylation of styrene

entry	catalyst	solvent	temperature (°C)	time (h)	Conversion (%) ^a		
					A	B	A + B
1	Co(TFPC)	MeOH	25	24	20	22	42
2	Co(TFPC)	MeOH	0	24	34	30	64
3	Co(TFPC)	MeOH	-20	24	72	3	75
4	Co(TFPC)	MeCN	25	24	45	5	50
5	Co(TFPC)	MeCN	0	24	42	2	44
6	Co(TFPC)	MeCN	-20	24	12	trace	12

^a Determined by ¹H NMR

Entry 1 では 24 時間で 42% のスチレンを変換した。しかしこのとき、反応溶液は反応が進行するにつれて緑色から褐色に変化し、24 時間以降は反応が進行しなくなった。このことから、触媒が分解してしまったのではないかと考えられる。

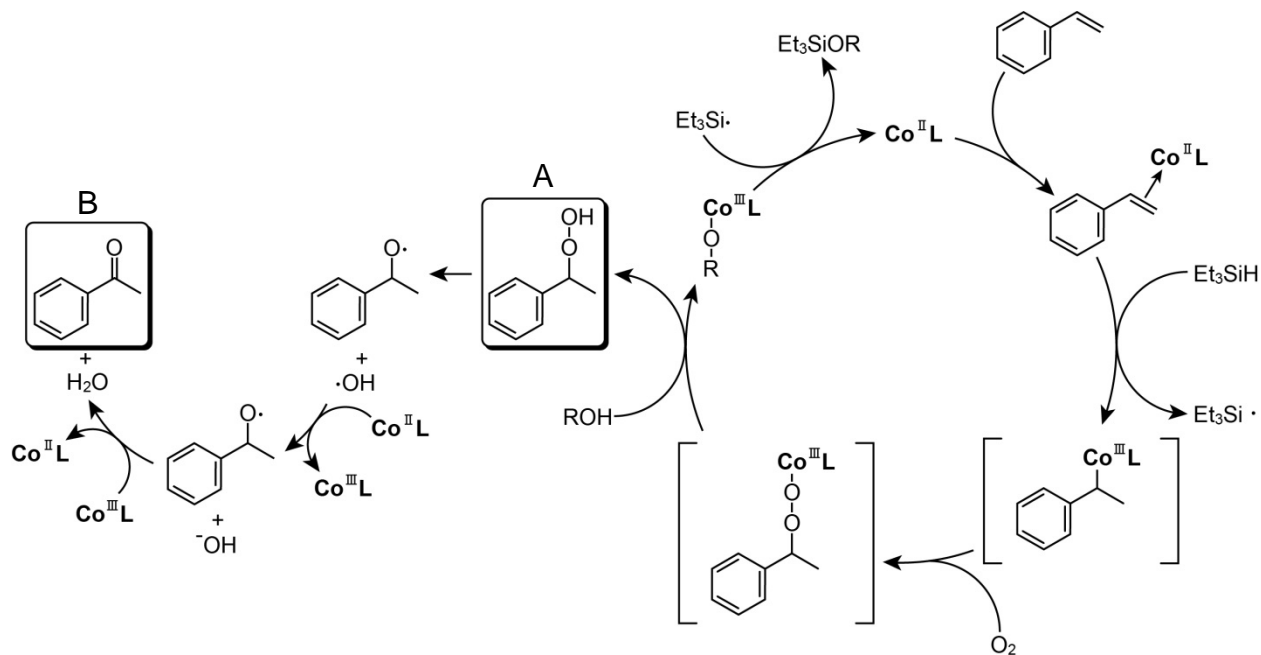
Entry 2 と Entry 3 では、常温での反応では触媒が分解してしまうことを踏まえて、反応温度を下げた。その結果、反応温度を下げることによって触媒が分解することを抑制でき、変換率が向上することが明らかになった。Entry 2 では反応温度が 0°C で 64% のスチレンを変換し、Entry 3 では反応温度が -20°C で 75% のスチレンを変換することに成功した。また、温度を下げるにつれて、1-phenylethyl hydroperoxide (A) の生成比が向上し、acetophenone (B) の生成比が低下していることが明らかになった。特に Entry 3 では、72% の変換率で A が生成した。

アセトニトリルを溶媒に用いた場合でも、スチレンの還元的酸素付加反応が進行し、Entry 4 では 24 時間で 50% のスチレンを変換した。このとき、A は 45% の変換率で生成した。この結果から、アセトニトリルを溶媒に用いると、メタノールを溶媒に用いた時よりも、A が高い選択性で生成することが明らかになった。アセトニトリルを溶媒に用いた場合では、反応温度が 25°C でも触媒がほとんど分解しない。

Entry 5 と Entry 6 では、反応温度を下げた。Entry 5 は Entry 4 に比べてより高い選択性で A を生成することに成功した。Entry 6 では Entry 5 よりさらに選択性が高くなったが、24 時間で 12% の変換率となり、反応速度が低下した。

Entry 1 とEntry 2 の時に触媒が分解し、それ以外では触媒がほとんど分解しなかった。Bが
 多く生成した時に触媒が分解していることから、AからBの反応が起こる際に触媒が分解している
 ことが示唆される。CoTDCPPを触媒にした時のスチレンの還元的酸素付加反応は菅本らに
 よって提案されている(Scheme 2-19)。¹⁴ Co(TFPC)を触媒とした時も、Scheme 2-6 と同様の反
 応経路で触媒反応が進行していると考えている。

Scheme 2-19



定量実験

1,4-ジオキサンを NMR チューブに入れて、反応生成物の定量を行った結果を Tabel 2-19 に示した。Entry 1 では酸素雰囲気下で反応を行い、Entry 2 では空気中で反応を行った。

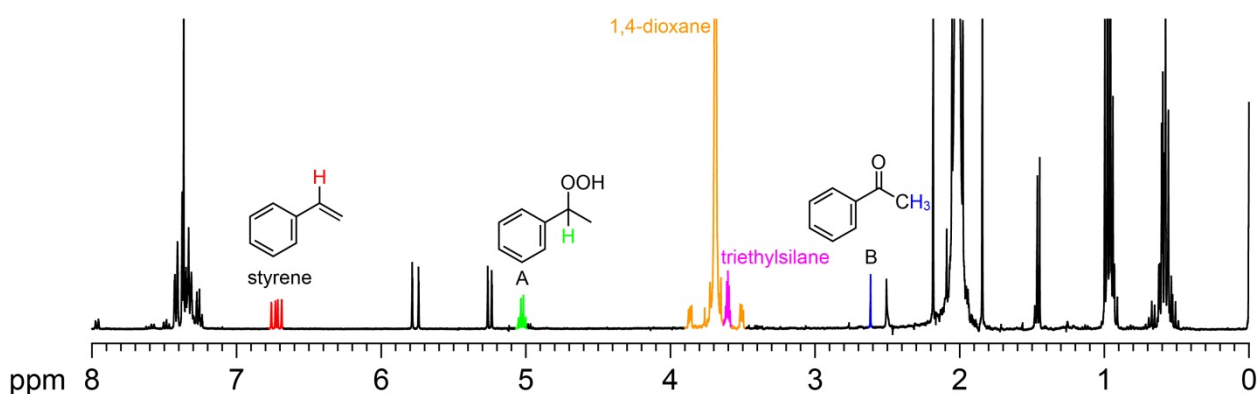
Entry 1 の NMR スペクトルを Figure 2-30 に示した。NMR スペクトルでは、1,4-ジオキサンとトリエチルシランのピークが非常に近いところに出るため、1,4-ジオキサンのサイドピークを含めて積分値をとった後、そこからトリエチルシランの積分値を除いた部分を積分値の基準とした。

メタノール中で触媒反応を行った場合は、H₂Oのピークと1,4-ジオキサンのピークが重なってしまい、定量できなかった。

Table 2-19. Quantum NMR.

entry	catalyst	solvent	Condition	temperature (°C)	time (h)	recovery	Yield (%) ^a		
							A	B	Total
1	Co(TFPC)	MeCN	O ₂	25	24	50	38	93	93
2	Co(TFPC)	MeCN	Air	25	24	90	6	99	99

^a Determined by ¹H NMR

Figure 2-30. ¹H NMR spectrum of reaction product (Entry 1) in CDCl₃.

Entry 1 と Entry 2 の結果では Total yield が 93% と 99% であった。このことから、Co(TFPC) を触媒としたスチレンの還元的酸素付加反応はほとんど定量的に反応が進行しているといえる。また、空気中で反応を行うと収率が落ちたことから、酸素が反応によって消費されていることが明らかである。

2.2.8 まとめ

H_2 TFPCを配位子とするコバルト錯体、ニッケル錯体、銅錯体、亜鉛錯体、銀錯体、インジウム錯体を合成し、その構造をNMR測定と単結晶X線構造解析により明らかにした。Zn(TFPC)の一重項酸素発生能はPt(TFPC)の一重項酸素発生能よりも高く、Pd(TFPC)の一重項酸素発生能と同程度であることが明らかになった。白金やパラジウムのようなレアメタルを用いた錯体ではなく、亜鉛のような汎用金属を用いた錯体で、高い一重項酸素発生能を実現できたことは元素戦略的に考えても非常に良い結果である。

Zn(TFPC)は、酸素共存下で光照射することでベンジルアミン誘導体を対応するベンジリデンベンジルアミン誘導体に変換する触媒になることを明らかにした。この光反応は触媒と酸素と光のみによって反応が進行するため、環境負荷の少ない酸化反応として期待できる。

また、Co(TFPC)は、酸素とトリエチルシラン共存下で、スチレンを対応するヒドロペルオキシドまたはケトンに効率よく変換する触媒になることを明らかにした。これまでに報告されているポルフィリン錯体、CoTDCPPを触媒としたスチレンの還元的酸素付加反応では、CoTDCPPの溶解性が乏しいために、環境負荷の高い溶媒であるジクロロメタンを溶媒として使用している。⁴ Co(TFPC)を触媒に用いることで、メタノール中やアセトニトリル中でスチレンの還元的酸素付加反応を行うことが可能になった。また、反応温度を低く保つことで、スチレンから対応するヒドロペルオキシドを選択的に合成することにも成功した。反応温度を制御することで、還元低酸素付加反応により生成する生成物の生成比を変えることに成功したことが、本研究の特徴である。

2.3 参考文献

1. A. D. Adler and F. R. Longo, "On the preparation of metalloporphyrins", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 2443 – 2445.
2. M. Obata, S. Hirohara, R. Tanaka, I. Kinoshita, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Tanihara and S. Yano, "In Vitro Heavy-Atom Effect of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Pyrrolidine-Fused Chlorin in Photodynamic Therapy", *J. Med. Chem.*, **2009**, 52 (9), 2747 – 2753.
3. F. S. Vinhado, M. E. F. Gandini, Y. Iamamoto, A. M. G. Silva, M. M. Q. Simoes, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tome, S. L. H. Rebelo, A. M. V. M. Pereira and J. A. S. Cavaleiro, "Novel Mn(III)chlorins as versatile catalysts for oxyfunctionalisation of hydrocarbons under homogeneous conditions", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 239(1-2), 138 – 143.
4. Y. Matsushita, T. Matsui and K. Sugamoto, "Cobalt(II) Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Olefins to Ketones with Molecular Oxygen and Triethylsilane in 2-Propanol", *Chem. Lett.*, **1992**, 1381 – 1384.
5. P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, "Porphyrins. 40. Electronic spectra and four-orbital energies of free-base, zinc, copper, and palladium tetrakis(perfluorophenyl)porphyrins", *Inorg. Chem.*, **1980**, 19 (2), 386 – 391.
6. C. M. Che, Y. J. Hou, M. C. W. Chan, J. Guo, Y. Liu and Y. Wang, "[*meso*-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato]platinum(II) as an efficient, oxidation-resistant red phosphor: spectroscopic properties and applications in organic light-emitting diodes", *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1362 – 1366.
7. A. K. M. Kadish, B. C. Han, M. M. Franzen, C. Araullo-McAdams, "Syntheses and spectroscopic characterization of (T(p-Me₂N)F₄PP)H₂ and (T(p-Me₂N)F₄PP)M where T(p-Me₂N)F₄PP = the dianion of *meso*-tetrakis(o,o,m,m-tetrafluoro-p-(dimethylamino)phenyl)porphyrin and M = cobalt(II), copper(II), or nickel(II). Structures of (T(p-Me₂N)F₄PP)Co and *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphinatocobalt(II), (TF₅PP)Co" *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (23), 8364 – 8368.
8. A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas and J. Kim, "On The Preparation of metalloporphyrins" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 2443 – 2445.
9. A. S. D. Gokakakar, A. V. Salker, "Thermal studies of metalloporphyrins with metals in different oxidation states", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2013**, 112, 11 – 15.
10. M. H. So, V. A. Roy, Z. X. Xu, S. S. Chui, M. Y. Yuen, C. M. Ho and C. M. Che, "Controlled self-assembly of functional metal octaethylporphyrin 1 D nanowires by solution-phase precipitative method", *Chem. Asian J.*, **2008**, 3 (11), 1968 – 1978.

11. S. J. Lin, T. N. Hong, J. Y. Tung and J. H. Chen, “Molecular Structures of $\text{Ge}(\text{tpp})(\text{OAc})_2$ and $\text{In}(\text{tpp})(\text{OAc})$ and Their Implications: Correlations between the ^{13}C NMR Chemical Shift of the Acetato Ligand and Different Types of Carboxylate Coordination in $\text{M}(\text{por})(\text{OAc})_n$ {por = tpp (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinate), tmpp (5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrinate), tpyp (5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrinate); M = Ga, In, Tl, Ge, Sn; $n = 1, 2$ }", *Inorg. Chem.*, **1997**, 36(18), 3886 – 3891.
12. Y. Y. Lee, J. H. Chen and H. Y. Hsieh, “Metal complexes of *meso*-tetra-(*p*-chlorophenyl)porphyrin and *meso*-tetra-(*p*-bromophenyl)porphyrin: $\text{Tl}[(p\text{-Cl})_4\text{tpp}](\text{OAc})$ and $\text{In}[(p\text{-X})_4\text{tpp}](\text{OAc})$ [X=Cl, Br, tpp=5,10,15,20-tetraphenylporphyrinate]", *Polyhedron*, **2003**, 22(13), 1633 – 1639.
13. L. Huang, J. Zhao, S. Guo, C. Zhang and J. Ma, “Bodipy Derivatives as Organic Triplet Photosensitizers for Aerobic Photoorganocatalytic Oxidative Coupling of Amines and Photooxidation of Dihydroxynaphthalenes”, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78 (11), 5627 – 5637.
14. K. Sugamoto, Y. Matsushita and T. Matsui, “Direct hydroperoxygenation of conjugated olefins catalyzed by cobalt(II) porphyrin”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 1, 3989 – 3998.

第 3 章

水溶性またはフッ素化溶媒溶解性の
フッ素化クロリン誘導体を配位子とする
金属錯体の合成と性質

はじめに

現在、酸化反応は工業的化学プロセスの約3割を占めている。それにもかかわらず、その工業的なプロセスの多くは、酸化剤に、きわめて環境負荷の高い重金属化合物や、硝酸などの窒素酸化物を大過剰投入して行われる古典的酸化プロセスである。これらの酸化反応では、多量の金属塩が副生すること、悪臭、爆発の危険があることなど、多くの問題を抱えており、これらの問題点を回避するために大変なエネルギーとコストがかけられている。近年、資源枯渇問題が現実化しつつある中で、グリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)*を実現するために必要な新しい技術の開発が求められている。¹ GSCを実現する技術のひとつに、水系反応が挙げられる。水系反応は、環境への影響や安全面において強く推奨される反応である。そこで、本研究では、糖鎖を連結した化合物が水溶性になるという観点から、糖鎖を連結したフッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体を合成し、水系での触媒反応に用いることのできる触媒として利用することを考えた(Figure 3-1)。

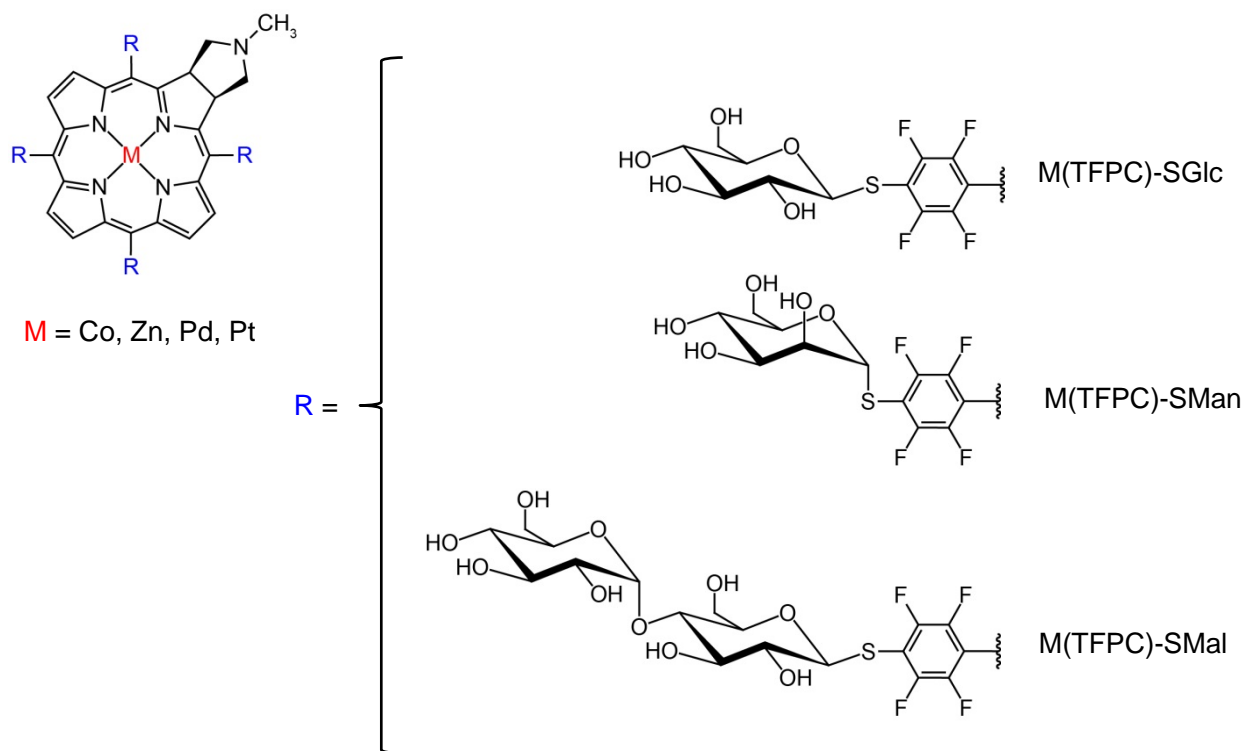


Figure 3-1. Structures of sugar conjugated metallochlorins.

また近年、GSCを実現するもうひとつの技術にフルオラスケミストリーが注目されている。フッ素化溶媒は難燃性であることや、気体をよく溶かすこと、対応する炭化水素と同程度の沸点であることなどから、反応に用いる溶媒に適している。また、フッ素化溶媒は一般的な有機溶媒とも水とも混ざらない性質をもっているが、perfluoro(methylcyclohexane)、トルエン、ヘキサンを混合すると、室温では二相に分かれるが体温程度(36.5°C)に温めると、一相になる。この性質を利用して、フルオラス溶媒中での触媒反応が報告されている。² フルオラス二相系での反応は触媒の回収が容易であることや、生成物の回収が容易に行えることなどの利点がある。^{3, 4} そこで我々は、フルオラス二相系で用いることができる、新規触媒の開発を目指して、フルオロカーボン鎖を導入したフッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体を合成し、その錯体のフッ素化溶媒溶解性を明らかにした(Figure 3-2)。

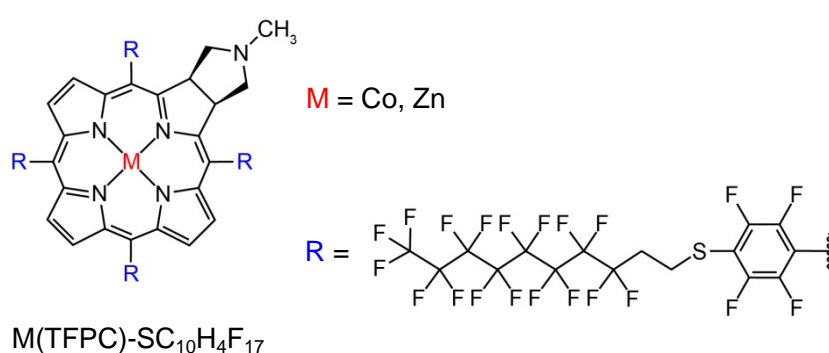


Figure 3-2. Structures of fluorocarbon conjugated metallochlorins.

*GSC の定義: 製品設計、原料選択、製造方法、使用方法、リサイクルなど製品の全ライフサイクルを見通した技術革新により、「人と環境の健康・安全」、「省資源・省エネルギー」などを実現する化学技術(平成11年11月、産学官の参加により開催されたGCワークショップにおいて合意された。

3.1 実験

3.1.1 試薬

特に記述がない溶媒に関しては、試薬 1 級(ナカライテスク製)を用いた。

酢酸ナトリウム(CH_3COONa , 98.5%)、塩化亜鉛(98%)、質量分析の基準に使用したポリエチレングリコール(polyethylene glycol; PEG)はナカライテスク製を用いた。

酢酸コバルト四水和物($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)はWAKO製を用いた。

ジエチルアミン(Et_2NH , $\geq 99.5\%$)、ゲンチジン酸(2,5-dihydroxybenzoic acid; DHB, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, 98%)、トリフルオロ酢酸ナトリウム(CF_3COONa , 98%)、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(1,3-diphenylisobenzofuran; DPBF, 97%)、アジ化ナトリウム(NaN_3 , 99%)、perfluoro(methylcyclohexane) ($\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$)、benzotrifluoride (BTF, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$)、tetradecafluorohexane (C_6F_{14})、methoxyperfluorobutane ($\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{R}$, $\text{R} = -\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ or $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$)、1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecane-1-thiol ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, 97%)はAldrich製を用いた。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーの際に使用した Silica gel 60(Mesh: 0.040 – 0.063 mm)はMERCK 製を用いた。

NMR測定用の重溶媒(CDCl_3 , THF-d_8)はeuriso-top製を用いた。

^{19}F NMR測定の際に外部標準として使用したトリフルオロ酢酸(CF_3COOH , 99%)は関東化学製を用いた。

以下の化合物は文献に従って合成した。

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin)zinc(II) ($\text{Zn}(\text{TFPP})$)⁵

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum ($\text{Pt}(\text{TFPC})\text{-SACGlc}$)⁶

(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum ($\text{Pt}(\text{TFPC})\text{-SGlc}$)⁶

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum ($\text{Pt}(\text{TFPC})\text{-SACMan}$)⁶

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum ($\text{Pt}(\text{TFPC})\text{-SMan}$)⁶

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum ($\text{Pt}(\text{TFPC})\text{-SACMal}$)⁶

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum ($\text{Pt}(\text{TFPC})\text{-SMal}$)⁶

3.1.2 測定

●NMR スペクトル

第1章 1.1.2 測定 NMRスペクトルを参照。(測定温度; 298 K, 周波数; ^1H NMR: 400 MHz, ^{19}F NMR: 376 MHz, 基準; ^1H NMR: CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm, CD_3OD $\delta = 3.31$ ppm, THF-d_8 ($\text{CH}_2(3,4)$) $\delta = 1.72$ ppm, ^{19}F NMR: CF_3COOH $\delta = -76.55$ ppm)

●MALDI-TOF 質量分析

第1章 1.1.2 測定 MALDI-TOF 質量分析を参照。

●紫外可視吸収スペクトル

第1章 1.1.2 測定 紫外可視吸収スペクトルを参照。

●蛍光スペクトル

第1章 1.1.2 測定 蛍光スペクトルを参照。

●一重項酸素発生能の評価

第1章 1.1.2 測定 一重項酸素発生能の評価を参照。

●pH 依存溶解性

$\text{Co}(\text{TFPC})\text{-SGlc}$ 、 $\text{Co}(\text{TFPC})\text{-SMal}$ 、 $\text{Zn}(\text{TFPC})\text{-SGlc}$ 、 $\text{Zn}(\text{TFPC})\text{-SMal}$ (約 1 μmol)をサンプル管に入れ、すべて溶解した時に 0.5 mmol/L になるように、塩酸または水酸化ナトリウムで pH = 1 から pH = 13 に調製した水溶液(約 2 ml)を加えた。その後、メンブレンフィルターでろ過し、1 mm 石英セルに溶液を入れ、可視部の吸収スペクトルを測定した。

●フッ素化溶媒溶解性

H_2TFPC 、 $\text{Co}(\text{TFPC})$ 、 $\text{Zn}(\text{TFPC})$ 、 $\text{H}_2\text{TFPC-SC}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}$ 、 $\text{Co}(\text{TFPC})\text{-SC}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}$ 、 $\text{Zn}(\text{TFPC})\text{-SC}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}$ (約 1 μmol)をそれぞれサンプル管に入れ、perfluoro(methylcyclohexane)、benzotrifluoride、tetradecafluorohexane、methoxyperfluorobutane (約 1 ml)をそれぞれ加えた。その後、メンブレンフィルターでろ過し、フッ素化溶媒に溶解したかどうかを確認した。

●触媒活性

–スチレンの還元的酸素付加反応–

第2章 2.1.2 測定 触媒活性を参照。

●触媒の回収・再利用

Co(TFPC)-SMal(5.0 μmol)をアセトニトリル / $\text{H}_2\text{O} = 1 / 1$ の混合溶媒(25 ml)に溶解し、0.2 mmol/Lの溶液を調製した。その溶液(5 ml)をサンプル管に入れ、そこにCo(TFPC)-SMalに対して1000倍量のスチレン(0.115 ml, 1 mmol)を加えた。その後、セプタムを使って密閉し、酸素でバブリングした。そこへマイクロシリンジを使ってトリエチルシラン(0.18 ml, 1.1 mmol)を加えた。反応の進行に伴って酸素が消費されるため、十分な酸素量を稼ぐために酸素で膨らませた風船に注射針をつけたものをサンプル管のセプタムに突き刺し、酸素が常に供給されるようにした。また、この反応では有機相と水相の2相に分かれているため激しく攪拌した。3時間攪拌した後、反応溶液は2相に分離していたので、水相(下相、触媒が溶解している相)をパスツールピペットで吸い取り、回収した。有機相(上相、反応生成物)は回収した後、0.01 ml吸い取り、その吸い取った溶液を重クロロホルム(0.6 ml)に加え、 ^1H NMR測定によってスチレンから対応するヒドロペルオキシドまたはケトンへの変換率を確認した。回収した水相(下相、触媒が溶解している相)は減圧下で乾固し、再びアセトニトリル / $\text{H}_2\text{O} = 1 / 1$ の混合溶媒(5 ml)に溶解し、そこにCo(TFPC)-SMalに対して1000倍量のスチレン(0.115 ml, 1 mmol)を加え、トリエチルシラン(0.18 ml, 1.1 mmol)を加え酸素雰囲気下で反応をかけた。この操作を繰り返し、触媒の回収・再利用を行った際のスチレンから対応するヒドロペルオキシドまたはケトンへの変換率を確認した。

3.1.3 合成

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SACGlc)

H₂TFPC-SACGlc(241.2 mg, 0.1 mmol)、酢酸コバルト四水和物(249.6 mg, 1.0 mmol)をアセトニトリル(200 ml)に溶解し、攪拌しながら、15 時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、減圧下で乾固した。この固体をクロロホルムに溶解し、この溶液を10回水洗した。この溶液を硫酸ナトリウムで脱水し、減圧下で乾固し、黒紫色の粉末を得た。Yield: 161.0 mg (65.3%). Anal. Calcd for Co(TFPC)-SACGlc·CHCl₃ (C₁₀₃H₉₁CoF₁₆N₅O₃₆S₄·CHCl₃): C, 48.31; H, 3.59; N, 2.71 Found: C, 48.32; H, 3.45; N, 2.70. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₁₀₃H₉₁CoF₁₆N₅NaO₃₆S₄⁺ [M+Na]⁺ 2487.330, Found 2487.356. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 417 (130), 495 (8.40), 612 (29.5).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SGlc)

Co(TFPC)-SACGlc(400.5 mg, 0.16 mmol)、CH₃ONa(262.2 mg, 4.9 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(5 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 251.1 mg (87.5%). Anal. Calcd for Co(TFPC)-SGlc·7H₂O (C₇₁H₅₉CoF₁₆N₅O₂₀S₄·7H₂O): C, 44.43; H, 3.83; N, 3.65 Found: C, 44.61; H, 3.70; N, 3.65. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉CoF₁₆N₅NaO₂₀S₄⁺ [M+Na]⁺ 1815.161, Found 1815.294. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 417 (133), 494 (8.90), 613 (29.1).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)-iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SACMal)

H₂TFPC-SACMal(470.0 mg, 0.13 mmol)、酢酸コバルト四水和物(329.9 mg, 1.3 mmol)をアセトニトリル(200 ml)に溶解し、攪拌しながら、15 時間還流した。還流後、反応溶液を放冷し、減圧下で乾固した。この固体をクロロホルムに溶解し、この溶液を 10 回水洗した。この溶液を硫酸ナトリウムで脱水し、減圧下で乾固し、黒紫色の粉末を得た。Yield: 450.1 mg (93.9%). Anal. Calcd for Co(TFPC)-SACMal·2CHCl₃ (C₁₅₁H₁₅₅CoF₁₆N₅O₆₈S₄·2CHCl₃): C, 47.63; H, 4.10; N, 1.82 Found: C, 47.84; H, 4.01; N, 1.83. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₁₅₁H₁₅₅CoF₁₆N₅NaO₆₈S₄⁺ [M+Na]⁺ 3639.668, Found 3639.533. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 417 (132), 495 (8.40), 612 (28.5).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SMal)

Co(TFPC)-SACMal(513.5 mg, 0.14 mmol)、CH₃ONa(233.8 mg, 4.33 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(5 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 309.4 mg (89.4%). Anal. Calcd for Co(TFPC)-SMal·15H₂O (C₉₅H₉₉CoF₁₆N₅O₄₀S₄·15H₂O): C, 42.07; H, 4.79; N, 2.58 Found: C, 42.06; H, 4.11; N, 2.75. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₉₅H₉₉CoF₁₆N₅NaO₄₀S₄⁺ [M+Na]⁺ 2463.372, Found 2463.311. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 417 (128), 494 (8.27), 612 (26.5).

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin)zinc(II) (Zn(TFPP))

H₂TFPP(487.5 mg, 0.5 mmol)、ZnCl₂(684.2 mg, 5 mmol)にアセトン(20 ml)を加え、攪拌した。そこへEt₃N(0.1 ml)を加えた。沈殿が析出したので、酢酸(0.5 ml)を加えて再溶解させ、そのまま攪拌した。1 晩攪拌後、反応溶液を減圧乾固し、カラムクロマトグラフィー(Silica gel 60N, 0.063 – 0.200 mm, 2 × 30 cm, ジクロロメタン(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。赤色層(2 層目)を回収し、溶液をエバポレーターで濃縮した。析出した微結晶を吸引ろ過し、回収した。Yield: 351.5 mg (67.7%). MALDI-TOF MS (non-matrix) Calcd for C₄₄H₈F₂₀N₄Zn⁺ [M]⁺ 1035.97, Found 1036.14.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acethyl-β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)porphyrin)zinc(II) (Zn(TFPP)-SAcGlc)

Zn(TFPP)(207.5 mg, 0.2 mmol)、AcGlcSAc(325.1 mg, 0.8 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、3 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5 回水洗し(200 ml × 5)し、DMFを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / クロロホルム(v) = 1 / 1)で展開した。目的成分(*R_f* = 0.68, 酢酸エチル(v) / クロロホルム(v) = 1 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、赤色粉末を得た。Yield: 368.7 mg (76.3 %). MALDI-TOF MS (DHB) Calcd for C₁₀₀H₈₄F₁₆N₄NaO₃₆S₄Zn⁺ [M+Na]⁺ 2435.27, Found 2435.28.

(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC)-SGlc)

H₂TFPC-SGlc (89.1 mg, 0.05 mmol)、塩化亜鉛(110.0 mg, 0.8 mmol)をメタノール(20 ml)に溶解し、そこへトリエチルアミン(30 μ l)を加え、3 時間攪拌した。攪拌後、吸収スペクトルを測定し、650 nm付近のピークが消失したことを確認した。反応溶液に純水(30 ml)を加え、析出した沈殿を吸引濾過により回収した。この固体を減圧下で乾燥し、メタノール(15 ml)に溶解した。そこへジクロロメタン(300 ml)を加え、再結晶した。このとき析出した沈殿を吸引濾過により回収し、減圧下で乾燥し、青色の粉末を得た。Yield: 73.2 mg (81.3%). Anal. Calcd for Zn(TFPC)-SGlc·4H₂O (C₇₁H₅₉F₁₆N₅O₂₀S₄Zn·4H₂O): C, 45.55; H, 3.61; N, 3.74 Found: C, 45.50; H, 3.65; N, 3.76. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉F₁₆N₅NaO₂₀S₄Zn⁺ [M+Na]⁺ 1820.157, Found 1820.198. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.67 (2H, d, *J* = 4.6 Hz, β -pyrrole *H*), 8.50 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.28 (2H, brdd, β -pyrrole *H*), 5.18 (2H, brdd, β -pyrroline *H*), 5.15 – 5.09 (4H), 4.00 – 3.93 (4H), 3.78 – 3.75 (4H), 3.55 – 3.44 (16H). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.86 (2F), -132.09 (1F), -132.37 (1F), -133.35 (4F), -135.87 – -136.09 (2F), -138.42 (4F), -138.81 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 400 (78.7), 420 (352), 519 (7.47), 587 (10.5), 622 (52.9). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 420 nm, 25°C, Air): λ /nm = 629 nm (strong).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC)-SMan)

H₂TFPC-SMan(166.4 mg, 0.1 mmol)、塩化亜鉛(138.8 mg, 1.0 mmol)をメタノール(20 ml)に溶解し、そこへトリエチルアミン(30 μ l)を加え、3 時間攪拌した。攪拌後、吸収スペクトルを測定し、650 nm付近のピークが消失したことを確認した。反応溶液に純水(30 ml)を加え、析出した沈殿を吸引濾過により回収した。この固体を減圧下で乾燥し、メタノール(15 ml)に溶解した。そこへジクロロメタン(300 ml)を加え、再結晶した。このとき析出した沈殿を吸引濾過により回収し、減圧下で乾燥し、青色の粉末を得た。Yield: 94.8 mg (55.0%). Anal. Calcd for Zn(TFPC)-SMan·11H₂O (C₇₁H₅₉F₁₆N₅O₂₀S₄Zn·11H₂O): C, 42.68; H, 4.09; N, 3.51 Found: C, 42.62; H, 3.70; N, 3.28. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉F₁₆N₅NaO₂₀S₄Zn⁺ [M+Na]⁺ 1820.157, Found 1820.240. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.69 (2H, d, *J* = 4.3 Hz, β -pyrrole *H*), 8.52 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.32 (2H, dd, β -pyrrole *H*), 5.93 (4H), 5.43 (2H, β -pyrroline *H*), 4.25 (4H), 4.17 – 4.11 (4H), 4.01 – 3.96 (4H), 3.93 – 3.90 (4H), 3.84 – 3.72 (8H). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -132.16 (2F), -132.56 (2F), -134.21 (4F), -135.87 (2F), -138.31 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 400 (72.3), 421 (342), 518 (7.20), 587 (9.40), 621 (49.3). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 420 nm, 25°C, Air): λ /nm = 630 nm (strong).

**(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)Zinc(II)
(Zn(TFPC)-SMal)**

H₂TFPC-SMal(106.6 mg, 0.04 mmol)、塩化亜鉛(122.9 mg, 0.9 mmol)をメタノール(20 ml)に溶解し、そこへトリエチルアミン(30 μ l)を加え、3 時間攪拌した。攪拌後、吸収スペクトルを測定し、650 nm付近のピークが消失したことを確認した。反応溶液に純水(30 ml)を加え、析出した沈殿を吸引濾過により回収した。この固体を減圧下で乾燥し、メタノール(15 ml)に溶解した。そこへジクロロメタン(300 ml)を加え、再結晶した。このとき析出した沈殿を吸引濾過により回収し、減圧下で乾燥し、青色の粉末を得た。Yield: 74.0 mg (67.6%). Anal. Calcd for Zn(TFPC)-SMal \cdot 12H₂O (C₉₅H₉₉F₁₆N₅O₄₀S₄Zn \cdot 12H₂O): C, 42.77; H, 4.47; N, 2.61 Found: C, 42.82; H, 4.65; N, 2.63. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₉₅H₉₉F₁₆N₅NaO₄₀S₄Zn⁺ [M+Na]⁺ 2468.368, Found 2468.372. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.66 (2H, d, *J* = 4.1 Hz, β -pyrrole *H*), 8.48 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.27 (2H, brdd, β -pyrrole *H*), 5.31 – 5.29 (4H), 5.15 – 5.10 (6H), 4.02 – 3.85 (12H), 3.84 – 3.66 (24H), 3.59 – 3.50 (12H). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.43 – -131.74 (4F), -133.13 (4F), -135.90 (2F), -138.35 (4F), -138.78 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^3$ /M⁻¹ cm⁻¹) = 400 (73.3), 421 (332), 519 (7.16), 587 (9.93), 622 (48.4). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 421 nm, 25°C, Air): λ /nm = 630 nm (strong).

**(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluoro-phenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II)
(Pd(TFPC)-SAcGlc)**

Pd(TFPC)(122.5 mg, 0.1 mmol)、AcGlcSAc(161.7 mg, 0.4 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、3 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5 回水洗し(200 ml \times 5)し、DMFを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.32, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 192.6 mg (76.6 %). Anal. Calcd for Pd(TFPC)-SAcGlc \cdot CH₂Cl₂ (C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PdS₄ \cdot CH₂Cl₂): C, 48.07; H, 3.61; N, 2.70 Found: C, 48.34; H, 3.35; N, 2.81. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PdS₄Na⁺ [M+Na]⁺ 2534.300, Found 2534.400. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.57 (4H, β -pyrrole *H*), 8.33 – 8.28 (2H, β -pyrrole *H*), 5.86 (2H, β -pyrrolidine *H*), 5.37 – 5.11 (16H), 4.28 (8H), 3.88 – 3.84 (4H), 3.24 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.58 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.21 – 2.19 (15H, OAc + N-CH₃), 2.10 – 2.06 (36H, OAc). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -127.33 – -130.43 (8F, 3-PhF or 5-PhF), -133.29 – -135.46 (8F, 2-PhF or 6-PhF). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 408 (153), 491 (8.27), 520 (3.63), 561 (10.0), 604 (55.4). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 408 nm, 25°C, Air): λ /nm = 611, 657 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SGlc)

Pd(TFPC)-(SACGlc)₄(66.7 mg, 0.026 mmol)、CH₃ONa(38.0 mg, 0.7 mmol)にジクロロメタン(15 ml)、メタノール(2 ml)を加えて、1時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、青紫色の粉末を得た。Yield: 36.2 mg (74.1%). Anal. Calcd for Pd(TFPC)-SGlc·9H₂O (C₇₁H₅₉F₁₆N₅O₂₀PdS₄·9H₂O): C, 42.57; H, 3.87; N, 3.50 Found: C, 42.52; H, 3.14; N, 3.58. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉F₁₆N₅NaO₂₀PdS₄⁺ [M+Na]⁺ 1862.131, Found 1862.299. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.68 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β -pyrrole *H*), 8.63 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.36 (2H, β -pyrrole *H*), 5.43 (2H, β -pyrrole *H*), 5.13 – 5.07 (4H), 3.97 – 3.90 (4H), 3.75 – 3.69 (4H), 3.49 – 3.45 (8H), 3.43 – 3.40 (8H), 3.19 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.80 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.25 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.66 – -131.74 (2F), -132.03 – -132.09 (1F), -132.32 – -132.42 (1F), -133.08 – -133.25 (4F), -134.41 – -136.64 (2F), -139.00 – -139.23 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 408 (154), 491 (8.13), 520 (4.07), 561 (10.0), 604 (54.3). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 408 nm, 25°C, Air): λ /nm = 611, 656 nm (weak).

**(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II)
(Pd(TFPC)-SAcMan)**

Pd(TFPC)(113.4 mg, 0.1 mmol)、AcManSAc(162.7 mg, 0.4 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5 回水洗し(200 ml \times 5)し、DMFを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.32, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 124.3 mg (49.5 %). Anal. Calcd for Pd(TFPC)-SAcMan \cdot CH₂Cl₂ (C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PdS₄ \cdot CH₂Cl₂): C, 48.07; H, 3.61; N, 2.70 Found: C, 48.06; H, 3.32; N, 2.69. MALDI-TOF MS (m/z , DHB, NaTFA) Calcd for C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PdS₄Na⁺ [M+Na]⁺ 2534.300, Found 2534.400. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.48 (2H, d, J = 4.9 Hz, β -pyrrole H), 8.44 (2H, s, β -pyrrole H), 8.16 (2H, β -pyrrole H), 5.82 – 5.79 (4H), 5.72 – 5.68 (4H), 5.51 – 5.40 (8H), 5.29 (2H), 4.73 – 4.64 (4H), 4.73 – 4.64 (4H), 4.39 – 4.31 (4H), 4.30 – 4.20 (4H), 3.14 (2H, α -pyrrolidine H), 2.55 (2H, α -pyrrolidine H), 2.25 – 2.24 (12H, OAc), 2.14 – 2.13 (18H, OAc + N-CH₃), 2.09 – 2.00 (21H, OAc). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -126.72 (1F, dd, ³ J_{F-F} = 22.6 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 3-PhF or 5-PhF), -127.04 (1F, dd, ³ J_{F-F} = 26.3 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 3-PhF or 5-PhF), -129.14 (1F, dd, ³ J_{F-F} = 26.3 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 3-PhF or 5-PhF), -129.46 (1F, dd, ³ J_{F-F} = 22.6 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 3-PhF or 5-PhF), -130.36 (2F, dd, ³ J_{F-F} = 26.3 Hz, ⁵ J_{F-F} = 15.0 Hz, 3-PhF or 5-PhF), -130.57 – -130.69 (2F, 3-PhF or 5-PhF), -133.82 (2F, dd, ³ J_{F-F} = 26.3 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 2-PhF or 6-PhF), -134.11 (1F, dd, ³ J_{F-F} = 26.3 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 2-PhF or 6-PhF), -134.38 (1F, dd, ³ J_{F-F} = 26.3 Hz, ⁵ J_{F-F} = 11.3 Hz, 2-PhF or 6-PhF), -134.61 – -134.74 (2F, 2-PhF or 6-PhF), -135.06 – -135.18 (2F, 2-PhF or 6-PhF). UV-vis (190 ~ 450 nm; c = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; c = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^3/M^{-1} cm^{-1}$) = 408 (158), 491 (8.53), 520 (3.60), 561 (10.4), 604 (57.7). FL (c = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 408 nm, 25°C, Air): λ/nm = 611, 657 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SMan)

Pd(TFPC)-SAcGlc(185.8 mg, 0.1 mmol)、CH₃ONa(70.8 mg, 1.3 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(5 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 115.3 mg (84.9%). Anal. Calcd for Pd(TFPC)-SMan·6H₂O (C₇₁H₅₉F₁₆N₅O₂₀PdS₄·6H₂O): C, 43.75; H, 3.67; N, 3.59 Found: C, 43.50; H, 3.18; N, 3.63. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉F₁₆N₅NaO₂₀PdS₄⁺ [M+Na]⁺ 1862.131, Found 1862.103. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.69 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β -pyrrole *H*), 8.64 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.38 (2H, β -pyrrole *H*), 5.95 – 5.91 (4H), 5.42 (2H, β -pyrrole *H*), 4.25 – 4.23 (4H), 4.15 – 4.07 (4H), 4.01 – 3.91 (8H), 3.8 – 3.76 (8H), 3.19 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.77 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.23 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.91 – -132.1 (1F), -132.17 – -132.27 (1F), -132.59 – -132.71 (2F), -133.48 – -133.65 (4F), -135.73 – -135.83 (2F), -138.35 – -138.50 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 408 (155), 491 (7.93), 521 (3.93), 561 (9.80), 604 (53.3). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 408 nm, 25°C, Air): λ /nm = 612, 656 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)-iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SACMal)

Pd(TFPC)(192.6 mg, 0.1 mmol)、AcMalSAC(474.0 mg, 0.4 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、2 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をトルエン(200 ml)に加え、5 回水洗し(200 ml \times 5)し、DMFを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを吸引濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 4 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.83, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 4 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末をジクロロメタン(50 ml)に溶解し、貧溶媒であるヘキサン(250 ml)に加えることで、再結晶し、グリースなどの不純物を除去した。析出した沈殿は吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 319.3 mg (51.4 %). Anal. Calcd for Pd(TFPC)-SACMal \cdot CH₂Cl₂ (C₁₅₁H₁₅₅F₁₆N₅O₆₈PdS₄ \cdot CH₂Cl₂): C, 48.66; H, 4.22; N, 1.87 Found: C, 48.60; H, 4.26; N, 1.85. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₁₅₁H₁₅₅F₁₆N₅NaO₆₈PdS₄⁺ [M+Na]⁺ 3686.638, Found 3686.608. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.60 – 8.52 (4H, β -pyrrole *H*), 8.27 – 8.21 (2H, β -pyrrole *H*), 5.49 – 5.35 (14H), 5.20 – 5.00 (12H), 4.90 – 4.86 (4H), 4.66 – 4.64 (4H), 4.28 – 4.24 (8H), 4.15 – 4.06 (8H), 4.00 – 3.97 (4H), 3.86 – 3.83 (4H), 3.11 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.55 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.19 – 2.00 (87H, OAc + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -127.13 (1F), -127.48 (1F), -128.35 (1F), -129.14 (1F), -129.84 – -130.43 (4F), -134.57 – -134.89 (4F), -135.22 (2F), -135.49 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^3$ /M⁻¹ cm⁻¹) = 408 (156), 491 (8.00), 520 (4.63), 560 (9.93), 604 (51.2). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 408 nm, 25°C, Air): λ /nm = 611, 657 nm (weak).

**(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II)
(Pd(TFPC)-SMal)**

H₂TFPC-SAcMal(215.5 mg, 0.06 mmol)、CH₃ONa(97.3 mg, 1.8 mmol)にジクロロメタン(20 ml)、メタノール(3 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(50 ml)に溶解し、透析用セルロースチューブ(UC24-32-100)に入れ、純水 1L 中で 8 時間透析した。このとき 1 時間ごとに新しい純水に取り換えた。透析後、溶液を減圧下で乾固し、乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 117.4 mg (80.2%). Anal. Calcd for Pd(TFPC)-SMal·15H₂O (C₉₅H₉₉F₁₆N₅O₄₀PdS₄·15H₂O): C, 41.35; H, 4.71; N, 2.54 Found: C, 41.47; H, 4.22; N, 2.50. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₉₅H₉₉F₁₆N₅NaO₄₀PdS₄⁺ [M+Na]⁺ 2510.343, Found 2510.678. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.68 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β -pyrrole *H*), 8.63 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.36 (2H, β -pyrrole *H*), 5.43 (2H, β -pyrrole *H*), 5.26 – 5.25 (4H), 5.13 – 5.01 (4H), 4.00 – 3.83 (12H), 3.80 – 3.61 (24H), 3.56 – 3.47 (12H), 3.20 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.80 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.25 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.13 – -131.39 (1F), -131.56 – -131.64 (1F), -131.87 – -131.96 (1F), -132.03 – -132.12 (1F), -132.85 – -133.03 (4F), -136.37 – -136.54 (2F), -138.92 – -138.99 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 408 (154), 491 (7.87), 520 (4.23), 560 (9.63), 604 (50.1). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 408 nm, 25°C, Air): λ /nm = 612, 657 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II)
(Pt(TFPC)-SAcGlc)

Pt(TFPC)(123.1 mg, 0.1 mmol)、AcGlcSAc(162.8 mg, 0.4 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、1時間攪拌した。攪拌後、反応溶液にクロロホルム(10 ml)を加え、さらに純水(10 ml)を加え、攪拌して*N,N*-ジメチルホルムアミドを水相へ抽出した。水洗を10回繰り返し(10 ml \times 10回)、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.35, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末を少量のジクロロメタンに溶解し、その溶液をヘキサン(250 ml)に滴下して再結晶した。析出した沈殿を吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、青紫色粉末を得た。Yield: 165.1 mg (85.6 %). Anal. Calcd for Pt(TFPC)-SAcGlc \cdot CH₂Cl₂ (C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PtS₄ \cdot CH₂Cl₂): C, 46.49; H, 3.49; N, 2.61 Found: C, 46.79; H, 3.15; N, 2.60. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PtS₄Na⁺ [M+Na]⁺ 2623.362, Found 2623.364. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.57 (4H, β -pyrrole *H*), 8.33 – 8.28 (2H, β -pyrrole *H*), 5.86 (2H, β -pyrrolidine *H*), 5.37 – 5.11 (16H), 4.28 (8H), 3.88 – 3.84 (4H), 3.24 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.58 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.21 – 2.19 (15H, OAc + N-CH₃), 2.10 – 2.06 (36H, OAc). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -127.33 – -130.43 (8F, 3-PhF or 5-PhF), -133.29 – -135.46 (8F, 2-PhF or 6-PhF). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ \times 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 395 (170), 478 (8.00), 511 (3.93), 558 (11.3), 596 (54.7). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 395 nm, 25°C, Air): λ /nm = 603, 655 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC)-SGlc)

Pt(TFPC)-SACGlc(77.9 mg, 0.03 mmol)、CH₃ONa(31.7 mg, 0.6 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(1 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 43.5 mg (75.3%). Anal. Calcd for Pt(TFPC)-SGlc·7H₂O (C₇₁H₅₉F₁₆N₅O₂₀PtS₄·7H₂O): C, 41.48; H, 3.58; N, 3.41 Found: C, 41.28; H, 3.15; N, 3.42. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉F₁₆N₅NaO₂₀PtS₄⁺ [M+Na]⁺ 1951.193, Found 1951.103. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.69 – 8.68 (4H, β -pyrrole *H*), 8.43 (2H, β -pyrrole *H*), 5.52 (2H, β -pyrrole *H*), 5.13 – 5.07 (4H), 3.97 – 3.90 (4H), 3.75 – 3.69 (4H), 3.50 – 3.45 (8H), 3.43 – 3.40 (8H), 3.26 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.85 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.29 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.45 – -131.61 (2F), -131.86 – -131.96 (1F), -132.18 – -132.26 (1F), -132.96 – -133.14 (4F), -136.45 – -136.67 (2F), -139.03 – -139.21 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 396 (164), 478 (7.53), 511 (3.73), 557 (10.6), 596 (51.5). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 396 nm, 25°C, Air): λ /nm = 602, 655 nm (weak).

**(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II)
(Pt(TFPC)-SAcMan)**

Pt(TFPC)(123.1 mg, 0.1 mmol)、AcGlcSAc(162.8 mg, 0.4 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、1時間攪拌した。攪拌後、反応溶液にクロロホルム(10 ml)を加え、さらに純水(10 ml)を加え、攪拌して*N,N*-ジメチルホルムアミドを水相へ抽出した。水洗を10回繰り返し(10 ml \times 10回)、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.43, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 2 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末を少量のジクロロメタンに溶解し、その溶液をヘキサン(250 ml)に滴下して再結晶した。析出した沈殿を吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、青紫色粉末を得た。Yield: 93.7 mg (48.6 %). Anal. Calcd for Pt(TFPC)-SAcMan (C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PtS₄): C, 46.49; H, 3.49; N, 2.61 Found: C, 46.68; H, 3.26; N, 2.62. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₁₀₃H₉₁F₁₆N₅O₃₆PtS₄Na⁺ [M+Na]⁺ 2623.362, Found 2623.187. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.50 (2H, β -pyrrole *H*), 8.23 (2H, s, β -pyrrole *H*), 8.16 (2H, β -pyrrole *H*), 5.83 – 5.80 (4H), 5.72 – 5.67 (4H), 5.51 – 5.40 (8H), 4.73 – 4.66 (4H), 4.39 – 4.31 (4H), 4.30 – 4.22 (4H), 3.15 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.56 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.24 (12H, OAc), 2.14 (18H, OAc + N-CH₃), 2.09 – 2.01 (21H, OAc). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -126.69 – -130.69 (8F, 3-PhF or 5-PhF), -132.84 – -134.81 (8F, 2-PhF or 6-PhF). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm ($\epsilon \times 10^3$ /M⁻¹ cm⁻¹) = 395 (172), 478 (7.97), 511 (3.90), 558 (11.3), 597 (54.6). FL (*c* = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 395 nm, 25°C, Air): λ /nm = 603, 655 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC)-SMan)

Pt(TFPC)-SMan(62.8 mg, 0.024 mmol)、CH₃ONa(32.7 mg, 0.6 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(1 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(30 ml)中で攪拌し、洗浄した。これを吸引濾過し、固体を減圧下で乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、緑色の粉末を得た。Yield: 32.1 mg (68.9%). Anal. Calcd for Pt(TFPC)-SMan·6H₂O (C₇₁H₅₉F₁₆N₅O₂₀PtS₄·6H₂O): C, 41.85; H, 3.51; N, 3.44 Found: C, 40.66; H, 3.02; N, 3.45. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₇₁H₅₉F₁₆N₅NaO₂₀PtS₄⁺ [M+Na]⁺ 1951.193, Found 1951.181. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.71 – 8.69 (4H, β -pyrrole *H*), 8.45 (2H, β -pyrrole *H*), 5.95 – 5.92 (4H), 5.52 (2H, β -pyrrole *H*), 4.25 – 4.23 (4H), 4.15 – 4.07 (4H), 4.02 – 3.95 (8H), 3.87 – 3.75 (8H), 2.85 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.30 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.76 (1F), -132.02 (1F), -132.45 (2F), -133.44 (4F), -135.81 (2F), -138.39 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 408 (155), 491 (7.93), 521 (3.93), 561 (9.80), 604 (53.3). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 396 nm, 25°C, Air): λ /nm = 602, 655 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)-iminomethano)chlorinat)platimum(II) (Pt(TFPC)-SACMal)

Pt(TFPC)(123.0 mg, 0.1 mmol)、AcMalSAC(277.7 mg, 0.4 mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド (20 ml)、ジエチルアミン(2 ml)を加えて、1時間攪拌した。攪拌後、反応溶液にクロロホルム(10 ml)を加え、さらに純水(10 ml)を加え、攪拌して*N,N*-ジメチルホルムアミドを水相へ抽出した。水洗を10回繰り返し(10 ml \times 10回)、*N,N*-ジメチルホルムアミドを除去した。その後、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで脱水した。これを濾過し、硫酸ナトリウムを除去した。濾液を減圧下で乾固した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm \times 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 4 / 1)で展開した。目的成分(R_f = 0.48, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 4 / 1)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末を少量のジクロロメタンに溶解し、その溶液をヘキサン(250 ml)に滴下して再結晶した。析出した沈殿を吸引濾過により回収し、少量のジクロロメタンに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、青紫色粉末を得た。Yield: 242.6 mg (64.6 %). Anal. Calcd for Pt(TFPC)-SACMal \cdot CH₂Cl₂ (C₁₅₁H₁₅₅F₁₆N₅O₆₈PtS₄ \cdot CH₂Cl₂): C, 47.54; H, 4.12; N, 1.82 Found: C, 47.58; H, 3.85; N, 1.80. MALDI-TOF MS (m/z , DHB, NaTFA) Calcd for C₁₅₁H₁₅₅F₁₆N₅NaO₆₈PtS₄⁺ [M+Na]⁺ 3775.700, Found 3775.520. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.58 (4H, β -pyrrole *H*), 8.35 – 8.28 (2H, β -pyrrole *H*), 5.88 (4H), 5.48 – 5.34 (14H), 5.16 – 5.00 (12H), 4.90 – 4.86 (4H), 4.67 – 4.64 (4H), 4.28 – 4.24 (8H), 4.15 – 4.06 (8H), 4.00 – 3.97 (4H), 3.86 – 3.83 (4H), 3.28 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.57 (2H, α -pyrrolidine *H*), 2.19 – 2.00 (87H, OAc + N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -126.96 – -130.34 (8F, 3-PhF or 5-PhF), -133.27 – -135.68 (8F, 2-PhF or 6-PhF). UV-vis (190 ~ 450 nm; c = 3.0 \times 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; c = 15.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} cm^{-1}$) = 395 (169), 477 (7.93), 511 (3.80), 558 (11.1), 596 (53.9). FL (c = 3.0 \times 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 395 nm, 25°C, Air): λ/nm = 603, 656 nm (weak).

**(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II)
(Pt(TFPC)-SMal)**

Pt(TFPC)-SACMal(112.6 mg, 0.03 mmol)、CH₃ONa(48.1 mg, 0.9 mmol)にジクロロメタン(30 ml)、メタノール(1 ml)を加えて、1 時間攪拌した。攪拌後、析出した沈殿を吸引濾過し、得られた固体を減圧下で乾燥した。その後、粉末を純水(50 ml)に溶解し、透析用セルロースチューブ(UC24-32-100)に入れ、純水 1L 中で 8 時間透析した。このとき 1 時間ごとに新しい純水に取り換えた。透析後、溶液を減圧下で乾固し、乾燥した。この固体をメタノールに溶解し、ガラスフィルターに通した後、減圧下で乾固し、青紫色の粉末を得た。Yield: 58.8 mg (76.1%). Anal. Calcd for Pt(TFPC)-SMal·14H₂O (C₉₅H₉₉F₁₆N₅O₄₀PtS₄·14H₂O): C, 40.31; H, 4.52; N, 2.47 Found: C, 40.32; H, 3.74; N, 2.44. MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB, NaTFA) Calcd for C₉₅H₉₉F₁₆N₅NaO₄₀PtS₄⁺ [M+Na]⁺ 2599.404, Found 2599.282. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CD₃OD, CHD₂OD = 3.31 ppm): δ (ppm) = 8.69 – 8.67 (4H, β -pyrrole *H*), 8.43 (2H, β -pyrrole *H*), 5.49 (2H, β -pyrrole *H*), 5.26 – 5.25 (4H), 5.13 – 5.09 (4H), 4.00 – 3.84 (12H), 3.80 – 3.61 (24H), 3.56 – 3.46 (12H), 3.18 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.78 (2H, brdd, α -pyrrolidine *H*), 2.24 (3H, s, N-CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CD₃OD, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -131.21 – -131.31 (1F), -131.49 – -131.59 (1F), -131.80 – -131.89 (1F), -131.95 – -132.05 (1F), -132.78 – -132.92 (4F), -136.35 – -136.54 (2F), -138.95 – -139.16 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, 25°C): λ /nm (ϵ × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 396 (163), 477 (7.97), 511 (4.03), 558 (10.2), 596 (48.8). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, DMSO, path length = 1 cm, λ_{ex} = 396 nm, 25°C, Air): λ /nm = 602, 655 nm (weak).

5,10,15,20-tetrakis(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SC₁₀H₄F₁₇)

H₂TFPC(517.3 mg, 0.50 mmol)、1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecane-1-thiol(962.3 mg, 2.0 mmol)を*N,N*-ジメチルホルムアミド(20 ml)に溶解し、そこにジエチルアミン(2 ml)を加えて、1時間攪拌した。攪拌後、反応溶液を減圧下で乾固した。得られた固体を酢酸エチルに溶解し、そこにSilica gel 60(約 10 g, Mesh: 0.040 – 0.063 mm)を入れ、濃縮し、反応生成物をシリカゲルに吸着した。これにヘキサン(約 20 ml)を加え、シリカゲルカラムの上層に積み、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤: Silica gel 60, Mesh: 0.040 – 0.063 mm, カラム長: 4.5 cm × 45 cm, 展開溶媒: 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 1 / 4)で展開した。目的成分(*R_f* = 0.83, 酢酸エチル(v) / ヘキサン(v) = 1 / 4)を回収し、減圧下で乾固した。この粉末を少量の酢酸エチルに溶解してガラスフィルターに通した。この溶液を乾固し、緑色粉末を得た。Yield: 996.8 mg (69.2 %). MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB) Calcd for C₈₇H₃₂F₈₄N₅S₄⁺ [M-H]⁺ 2870.020, Found 2869.954. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.73 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, β-pyrrole *H*), 8.51 (2H, s, β-pyrrole *H*), 8.41 (2H, d, 4.9 Hz, β-pyrrole *H*), 5.34 (2H, brdd, β-pyrrolidine *H*), 3.47 – 3.43 (8H), 3.14 (2H, brdd, α-pyrrolidine *H*), 2.74 – 2.61 (10H), 2.20 (3H, N-CH₃), -1.75 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -79.78 (12F, t, ³*J*_{F-F} = 11.3 Hz, CF₃), -112.70 – -112.87 (8F), -120.52 (8F), -120.81 (16F), -121.65 (8F), -122.06 (8F), -131.33 (2F), -131.83 – -131.93 (2F), -132.63 – -132.79 (4F), -133.87 (2F), -135.22 – -135.39 (4F), -135.77 (2F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, THF, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 410 (202), 506 (18.6), 532 (6.39), 600 (5.75), 654 (52.2). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, THF, path length = 1 cm, λ_{ex} = 410 nm, 25°C, Air): λ/nm = 659 nm (strong).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇)

H₂TFPC-SC₁₀H₄F₁₇(289.3 mg, 0.1 mmol)、Co(CH₃COO)₂·4H₂O(256.2 mg, 1.0 mmol)、CH₃COONa(815.8 mg, 9.8 mmol)を丸底フラスコに入れ、そこへ酢酸(20 ml)を入れて5時間還流した。このとき反応溶液は緑色から鮮やかな緑色へ変化した。その後、放冷し、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルを、THFを溶媒に用いて測定した。650 nm付近の吸収が消失したことを確認した後、反応溶液に純水を加え、沈殿を析出させた。この沈殿を吸引濾過により回収し、乾燥した。その後、この沈殿を温かいTHF(15 ml)に溶解し、ガラスフィルターに通した。この溶液を冷凍庫(-20°C)に入れて放置し、再結晶した。Yield: 247.1 mg (83.8%). MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB) Calcd for C₈₇H₃₂CoF₈₄N₅S₄⁺ [M+H]⁺ 2928.953, Found 2928.945. UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, THF, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 413 (169), 493 (8.25), 608 (34.8). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, THF, path length = 1 cm, λ_{ex} = 413 nm, 25°C, Air): λ/nm = 624 nm (weak), 657 nm (weak).

(5,10,15,20-tetrakis(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇)

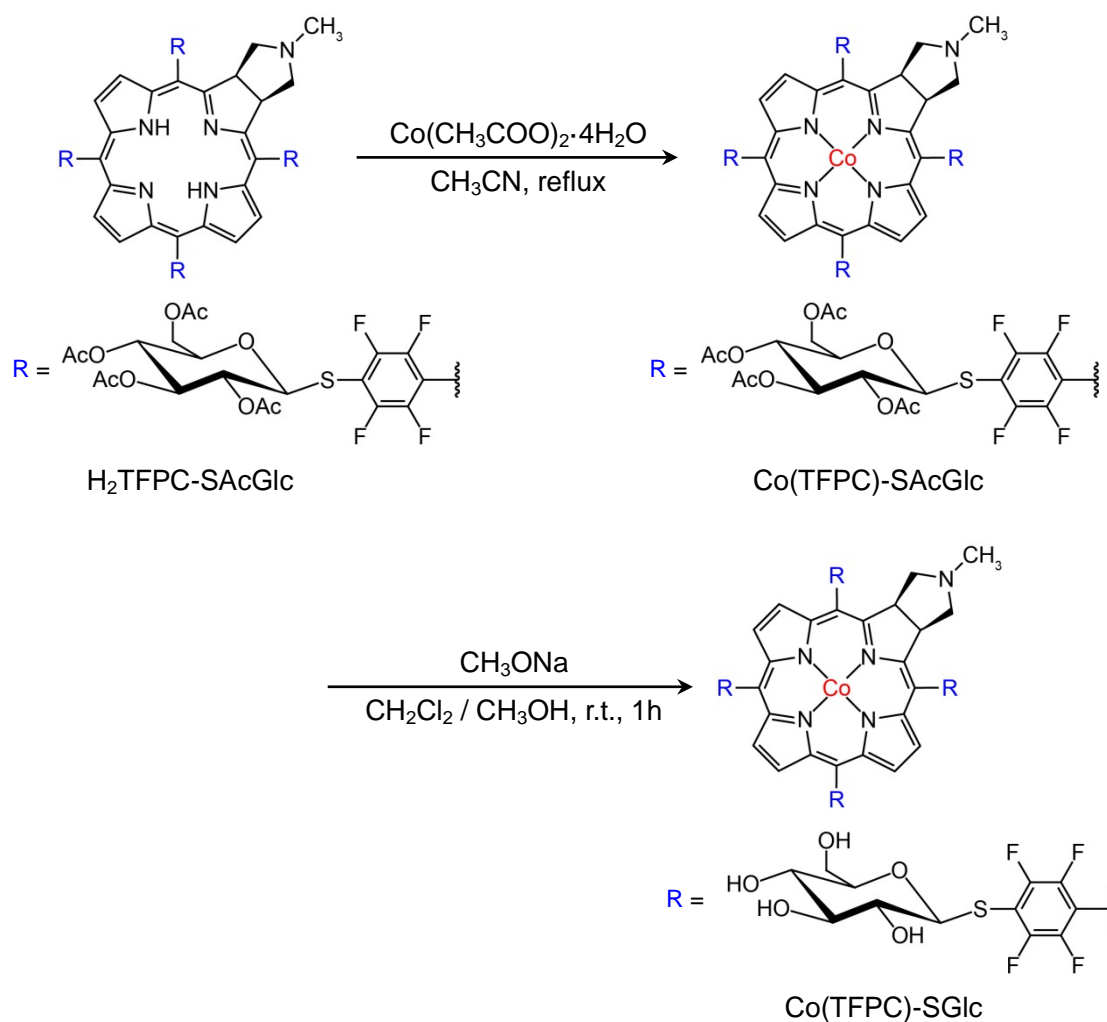
H₂TFPC-SC₁₀H₄F₁₇(288.3 mg, 0.1 mmol)、ZnCl₂(159.8 mg, 1.2 mmol)、CH₃COONa(851.8 mg, 10.3 mmol)を丸底フラスコに入れ、そこへ酢酸(20 ml)を入れて5時間還流した。このとき反応溶液は緑色から青色へ変化した。その後、放冷し、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルを、THFを溶媒に用いて測定した。650 nm付近の吸収が消失したことを確認した後、反応溶液に純水を加え、沈殿を析出させた。この沈殿を吸引濾過により回収し、乾燥した。その後、この沈殿を温かいTHF(15 ml)に溶解し、ガラスフィルターに通した。この溶液を冷凍庫(-20°C)に入れて放置し、再結晶した。Yield: 205.2 mg (69.6%). MALDI-TOF MS (*m/z*, DHB) Calcd for C₈₇H₃₂F₈₄N₅S₄Zn⁺ [M+H]⁺ 2933.949, Found 2933.974. ¹H NMR (400 MHz, 298K, CDCl₃, CHCl₃ = 7.26 ppm): δ (ppm) = 8.60 (2H, β-pyrrole *H*), 8.45 (2H, s, β-pyrrole *H*), 8.25 (2H, β-pyrrole *H*), 5.20 (2H, br, β-pyrrolidine *H*), 3.49 (8H), 3.05 (2H, br, α-pyrrolidine *H*), 2.87 – 2.72 (10H), 2.08 (3H, N-CH₃), -1.75 (2H, s, NH). ¹⁹F NMR (376 MHz, 298K, CDCl₃, CF₃COOH = -76.55 ppm): δ (ppm) = -80.29 (12F, t, ³J_{F-F} = 17.3 Hz, CF₃), -112.87 (8F), -120.69 (8F), -120.92 (16F), -121.78 (8F), -122.26 (8F), -125.30 (8F), -133.62 (2F), -134.09 (2F), -134.80 (4F), -135.56 (2F), -136.85 – -138.37 (6F). UV-vis (190 ~ 450 nm; *c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, 450 ~ 1100 nm; *c* = 15.0 × 10⁻⁶ M, THF, path length = 1 cm, 25°C): λ/nm (ε × 10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹) = 398 (80.5), 418 (344), 518 (7.41), 585 (10.5), 619 (58.3). FL (*c* = 3.0 × 10⁻⁶ M, THF, path length = 1 cm, λ_{ex} = 418 nm, 25°C, Air): λ/nm = 626 nm (strong).

3.2 結果と考察

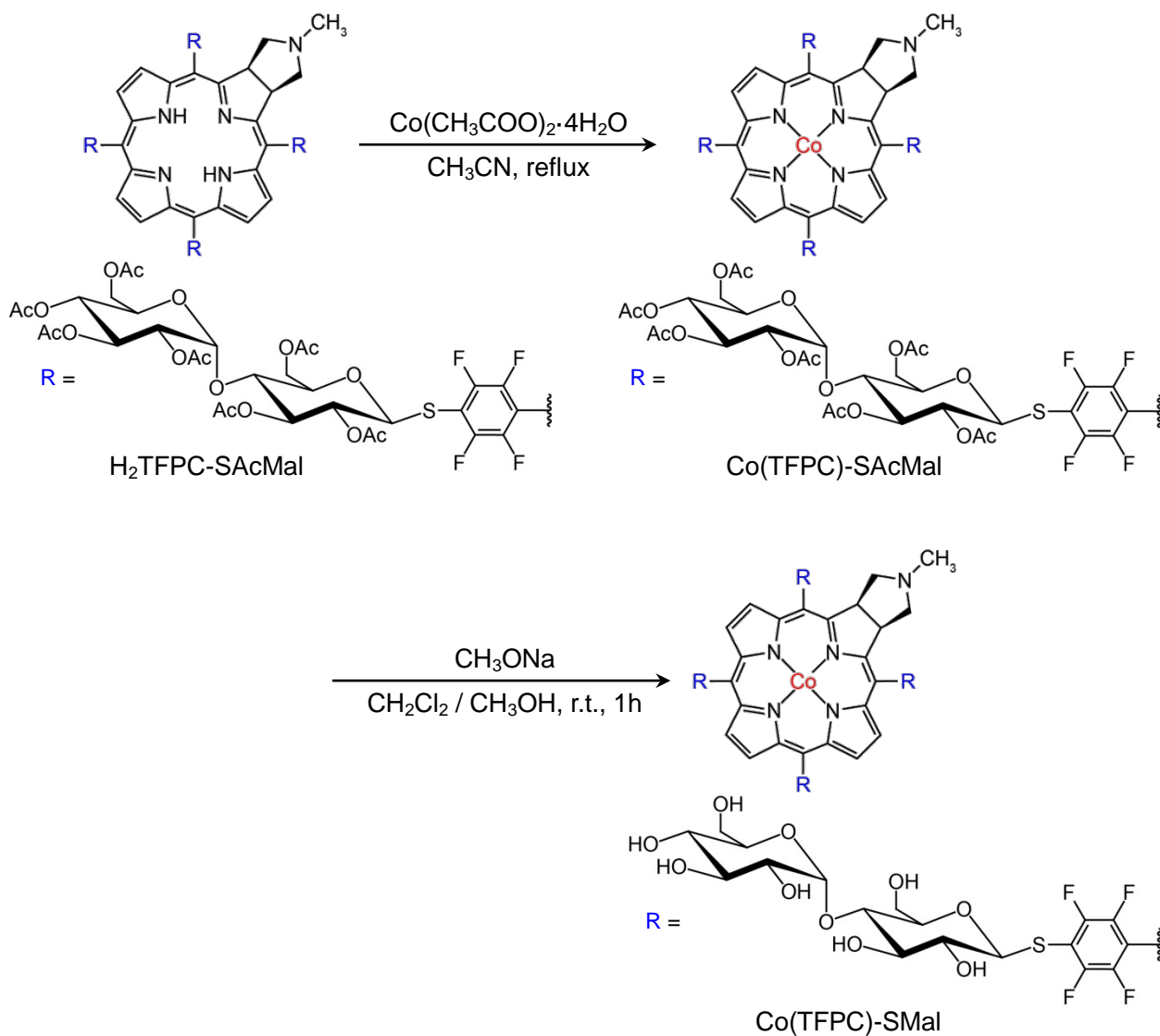
3.2.1 合成

Co(TFPC)-SGlcはH₂TFPC-SAcGlcと酢酸コバルト四水和物の反応によりH₂TFPC-SAcGlcの骨格内にコバルトを挿入した後、糖のアセチル基をナトリウムメキシドで脱保護することによって合成した(Scheme 3-1)。Co(TFPC)-SMalも類似の反応、H₂TFPC-SAcMalと酢酸コバルト四水和物の反応によりH₂TFPC-SAcMalの骨格内にコバルトを挿入した後、糖のアセチル基をナトリウムメキシドで脱保護することによって合成した(Scheme 3-2)。コバルト挿入反応は、アセトニトリルを溶媒に用いて還流することで行えるが、H₂TFPC-SGlcとH₂TFPC-SMalはアセトニトリルに溶解しない。そのため、H₂TFPC-SGlcまたはH₂TFPC-SMalの前駆体であるH₂TFPC-SAcGlcまたはH₂TFPC-SAcMalにコバルトを挿入した。H₂TFPC-SAcGlcとH₂TFPC-SAcMalはアセトニトリルに溶解する。

Scheme 3-1

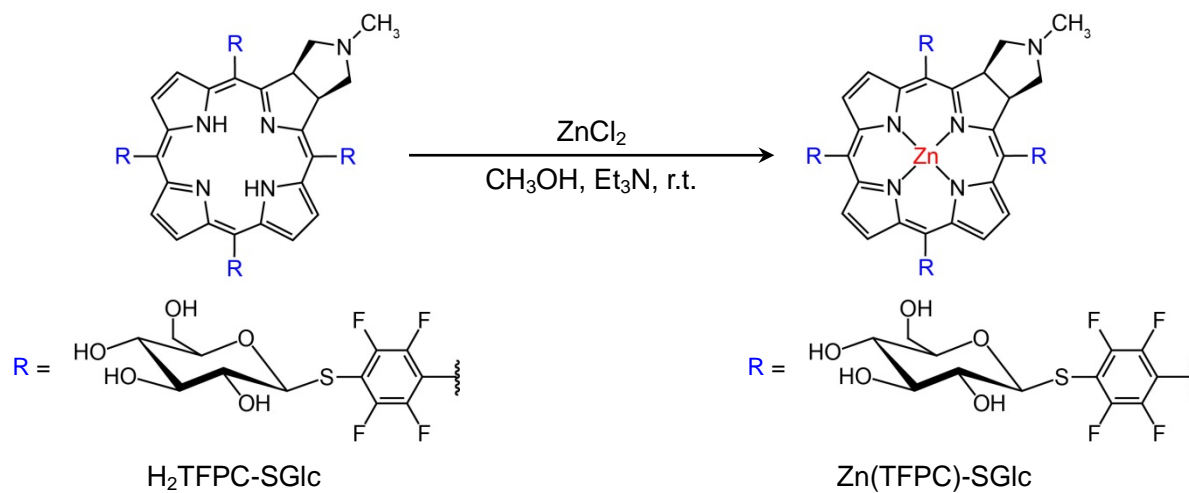


Scheme 3-2

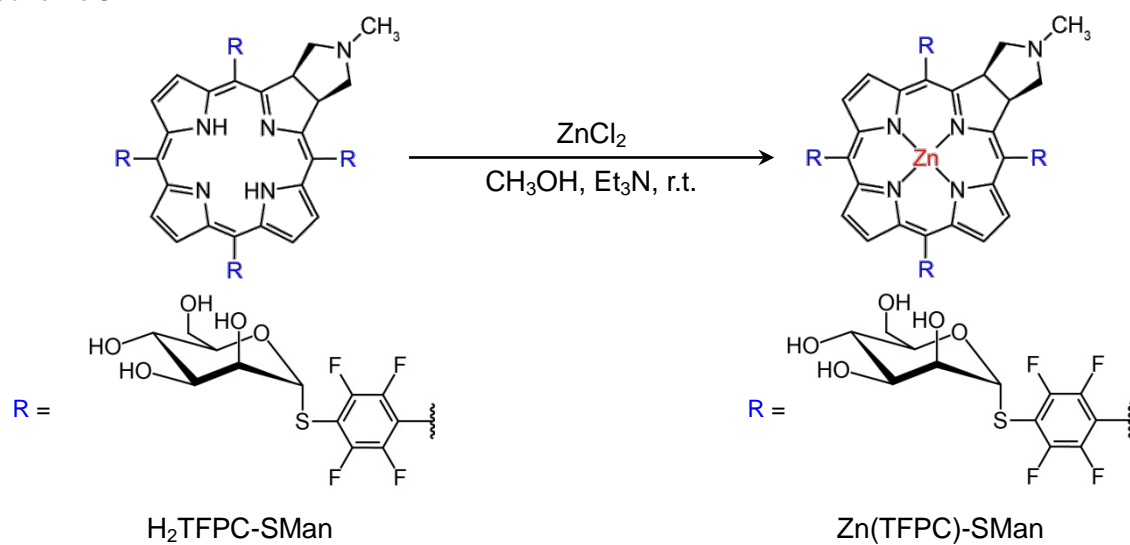


Zn(TFPC)-SGlcはH₂TFPC-SGlcと塩化亜鉛との反応により合成した(Scheme 3-3)。Zn(TFPC)-SManとZn(TFPC)-SMalも類似の反応、H₂TFPC-SAcManまたはH₂TFPC-SAcMalと塩化亜鉛の反応により合成した(Scheme 3-4, 3-5)。

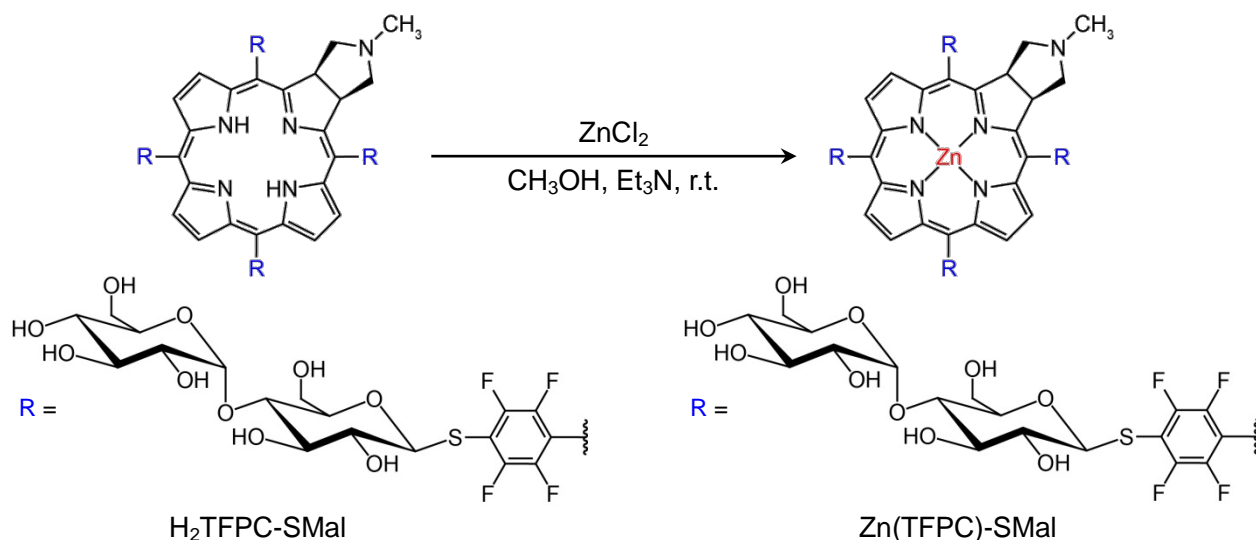
Scheme 3-3



Scheme 3-4

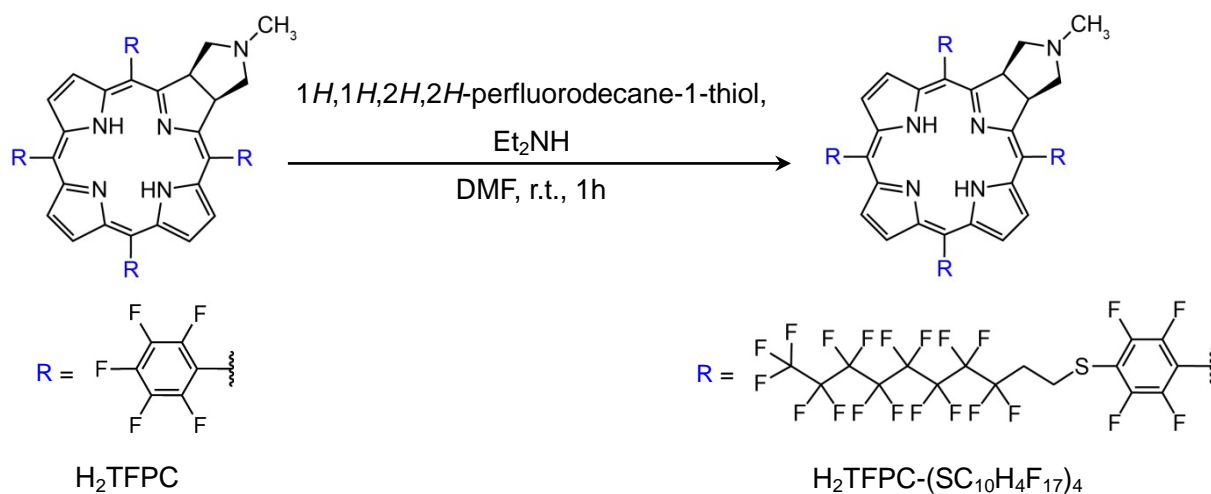


Scheme 3-5

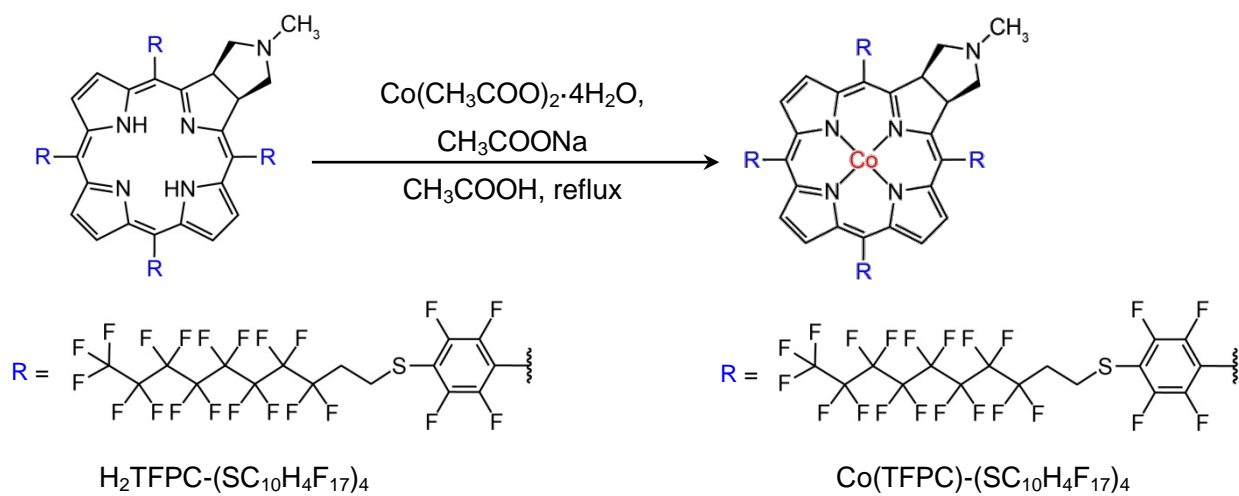


Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ と Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ の合成は、まず、H₂TFPC と 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecane-1-thiolとの反応により、H₂TFPC-SC₁₀H₄F₁₇を合成した後、それぞれ対応する金属塩との反応により合成した(Scheme 3-6, 3-7, 3-8)。これは、Co(TFPC)や Zn(TFPC) を 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecane-1-thiol と反応させると、1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecane-1-thiolの 3 置換した錯体や 5 置換した錯体が生成し、これらをシリカゲルクロマトグラフィーなどによって取り除くことが出来なかったためである。Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇とZn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇はTHFに比較的溶けやすかったが、メタノール、アセトン、トルエン、クロロホルムなどの溶媒には難溶性である。

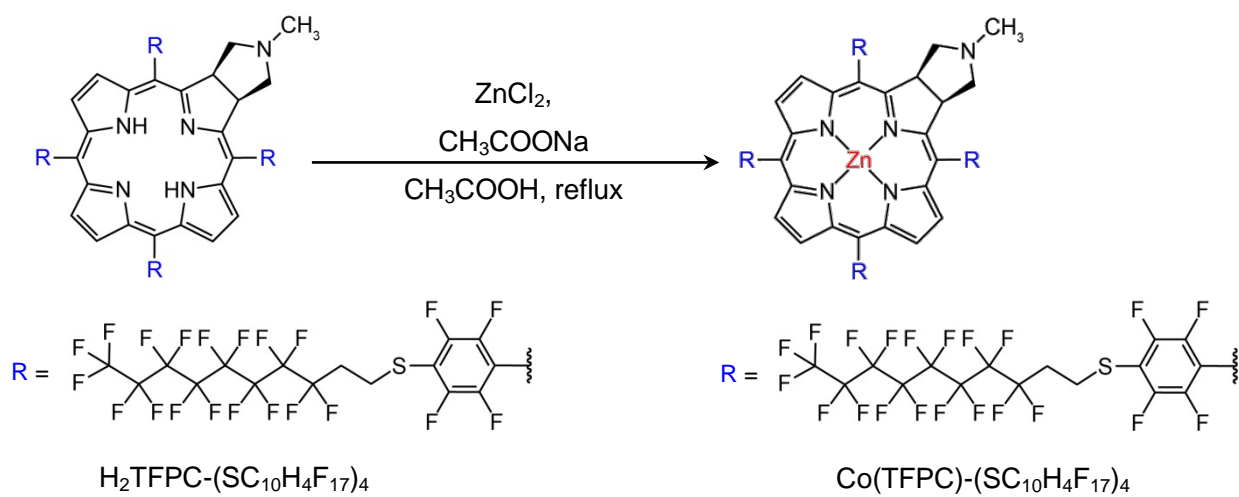
Scheme 3-6



Scheme 3-7



Scheme 3-8



3.2.2 NMR スペクトル

Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMalの重メタノール中での ^1H NMRスペクトルをFigure 3-3に示した。

Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMalの ^1H NMRスペクトルでは、クロリン骨格のピロール環に由来する6プロトン分のピークが8.7 – 8.2 ppmに観測される。糖のアノマー位以外のピークは4.5 – 3.2 ppm付近に観測される。これらの強度比から、Zn(TFPC)に対して糖が4つ連結した構造であることが明らかになった。

3 – 2 ppm付近に観測されるブロードのピークはブロードニングしたピロリジン環の α -pyrrolidine H と $N\text{-CH}_3$ のピークであると思われる。

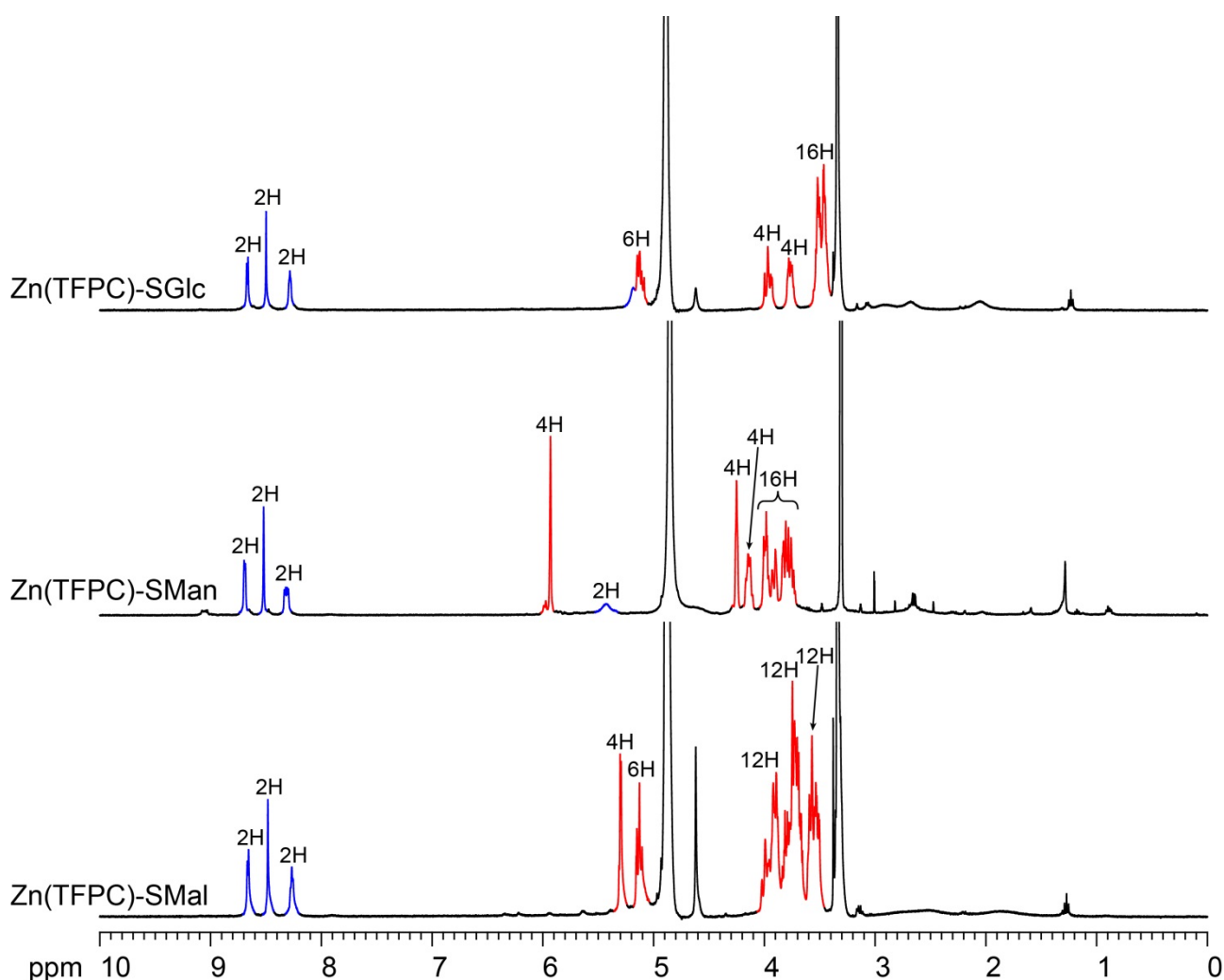


Figure 3-3. ^1H NMR spectra of Zn(TFPC)-SGlc, Zn(TFPC)-SMan and Zn(TFPC)-SMal in CD_3OD . (400 MHz, 298 K, CD_3OD CH_3OH $\delta = 3.34$ ppm)

Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMalの重メタノール中での ^{19}F NMRスペクトルをFigure 3-4に示した。比較としてZn(TFPC)のTHF- d_8 中の ^{19}F NMRスペクトルも重ねて示した。

^{19}F NMRスペクトルではZn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMalの16個のフッ素に対応するピークが観測された。また、Zn(TFPC)のペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素のピークが完全に消えていることから、糖鎖がパラ位に連結していることが明らかである。メタ位のフッ素は糖が連結したことによって、低磁場側にシフトしている。

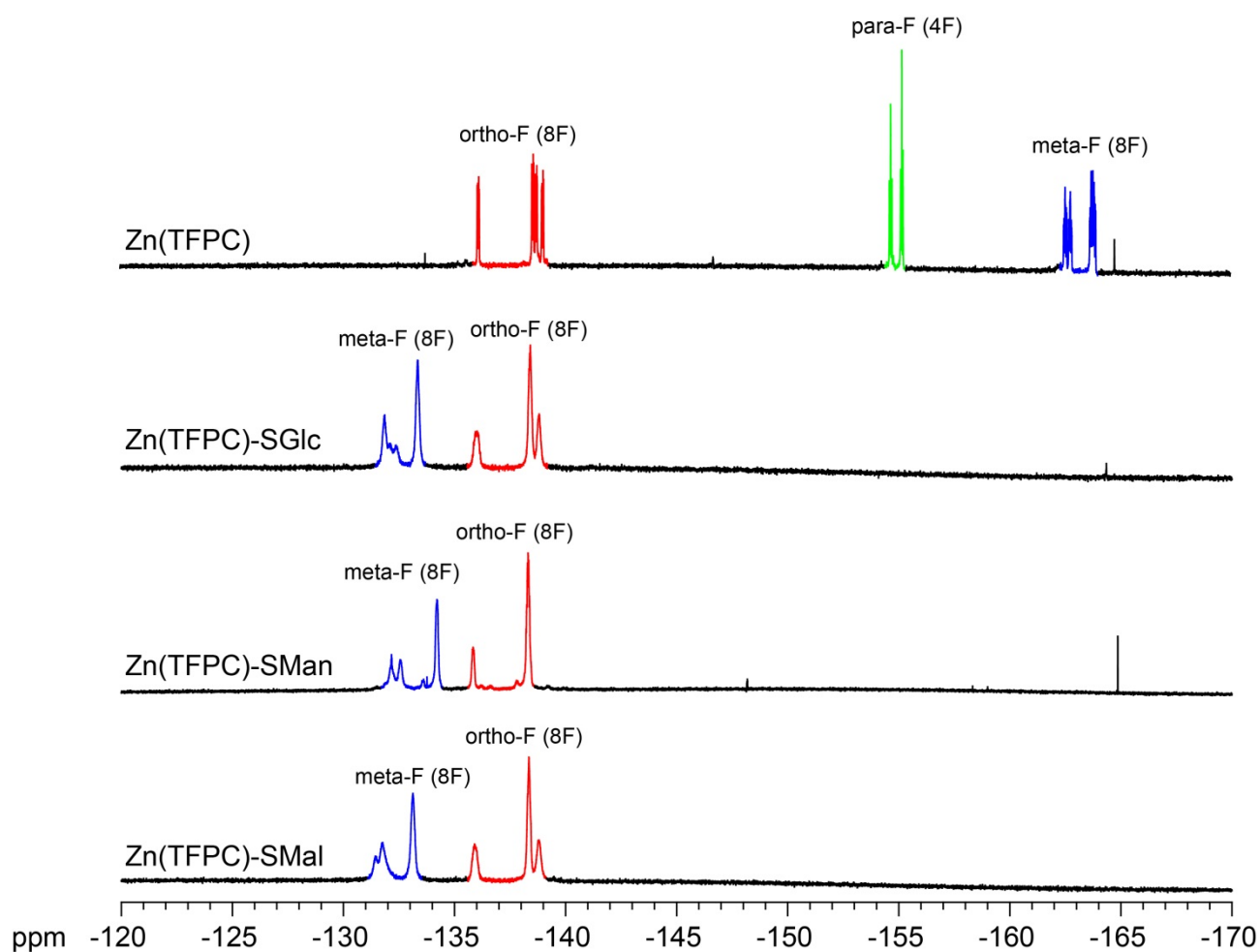


Figure 3-4. ^{19}F NMR spectra of Zn(TFPC) in THF- d_8 , Zn(TFPC)-SGlc in CD_3OD , Zn(TFPC)-SMan in CD_3OD and Zn(TFPC)-SMal in CD_3OD . (376 MHz, 298 K, CF_3COOH $\delta = 76.55$ ppm)

Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇のTHF-d₈中での¹⁹F NMRスペクトルをFigure 3-5に示した。¹⁹F NMRスペクトルでは4つのテトラフルオロフェニル基の16個のフッ素に対応するピークが-133 - -138 ppm付近に観測された。また、Zn(TFPC)のペンタフルオロフェニル基のパラ位のフッ素のピークが完全に消えていることから、フルオロカーボン鎖がパラ位に連結していることが明らかである。メタ位のフッ素はフルオロカーボン鎖が連結したことによって、低磁場側にシフトしている。フルオロカーボン鎖のフッ素のピークは末端のCF₃のピークが-80.29 ppmに観測され、それ以外のピークは-112.87 から-125.30 ppmに観測された。これらの強度比から、Zn(TFPC)に対してフルオロカーボン鎖が4つ連結した構造であることが明らかになった。

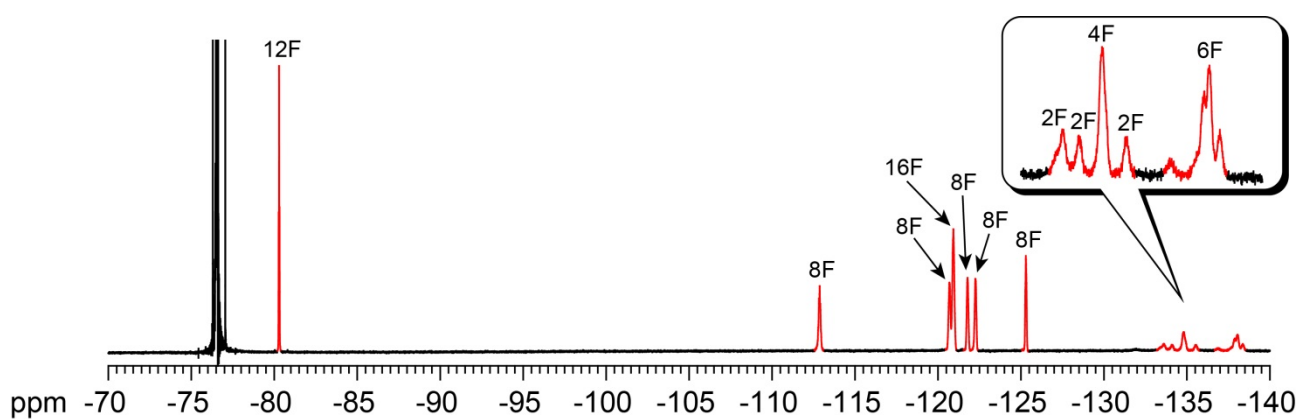


Figure 3-5. ¹⁹F NMR spectrum of Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ in THF-d₈. (376 MHz, 298 K, CF₃COOH δ = 76.55 ppm)

3.2.3. X線結晶構造解析

糖鎖を連結したフッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体の構造のモデルとして、グルコースを連結したフッ素化ポルフィリンを配位子とする亜鉛錯体、(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)porphyrinato)-zinc(II) (Zn(TFPP)-SACGlc) の X 線結晶構造解析に成功した。結晶はジクロロメタン/ヘキサンの混合溶媒から得た。

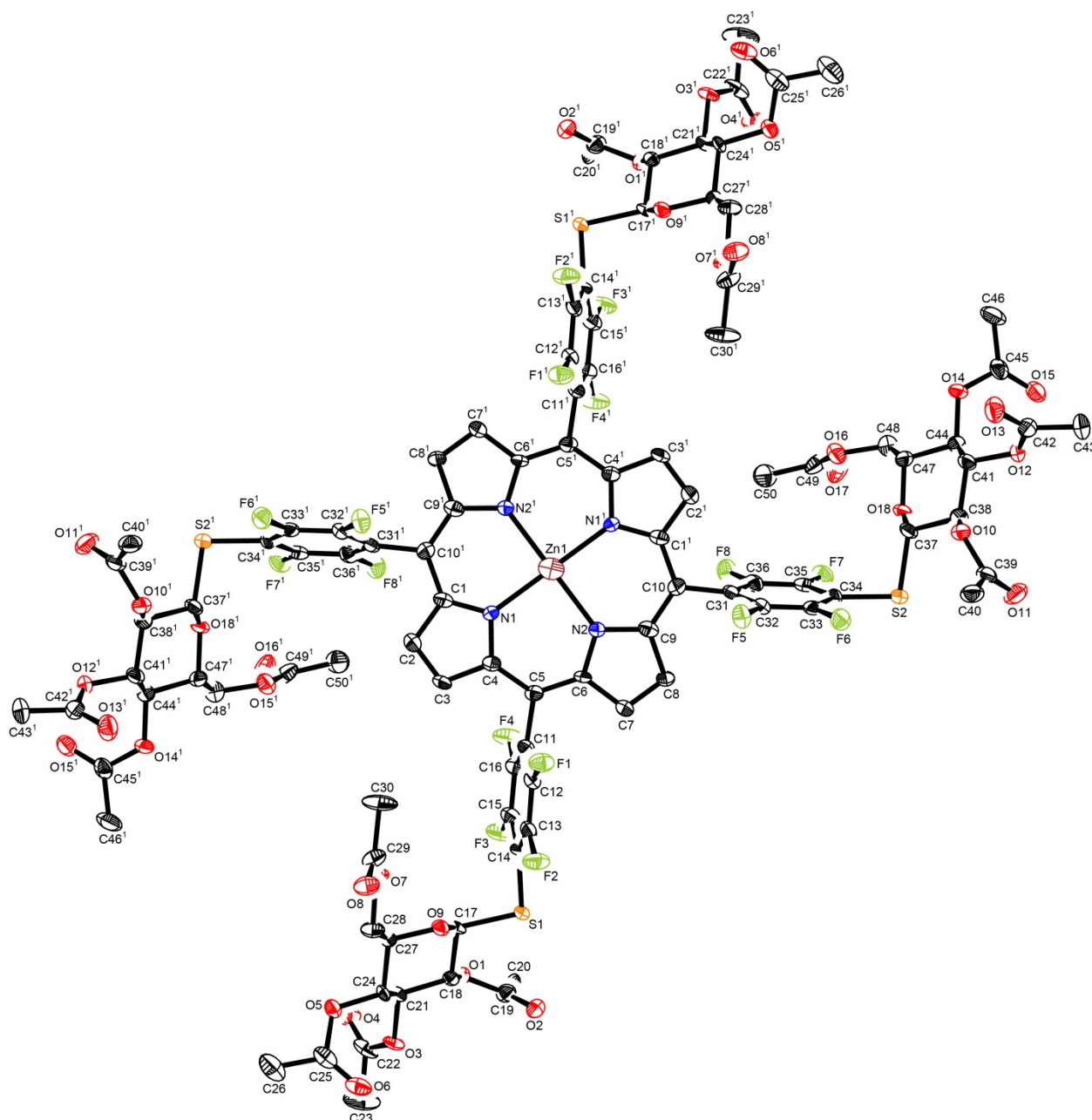


Figure 3-6. Crystal structure of Zn(TFPP)-SACGlc · hexane · 2CH₂Cl₂. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level. Symmetry code: (1), -x, y, -z+1.

Table 3-1. Crystal and experimental data.

Compound: Zn(TFPP)-SAcGlc · hexane · 2CH ₂ Cl ₂	
Chemical formula: C ₁₀₈ H ₁₀₂ Cl ₄ F ₁₆ N ₄ O ₃₆ S ₄ Zn	
Formula weight: 2671.41	
<i>T</i> = 93 K	
Crystal size = 0.10 × 0.05 × 0.01 mm ³	
Crystal system: monoclinic	
Space group: <i>C</i> 2 (#5)	
<i>a</i> = 47.79(2) Å	
<i>b</i> = 7.187(3) Å	<i>β</i> = 105.799(6) °
<i>c</i> = 18.379(7) Å	
<i>V</i> = 6073(4) Å ³	<i>Z</i> = 2
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>): <i>R</i> 1 = 0.0886	
<i>R</i> (all data): <i>R</i> 1 = 0.1005, <i>wR</i> 2 = 0.2267	
Flack Parameter = 0.07(4)	

Table 3-2 に亜鉛とその周りの窒素原子との結合距離および、硫黄原子を中心とする結合距離を示し、Table 3-3 に亜鉛または硫黄原子を中心とする結合角を示した。ポルフィリン骨格の中心の亜鉛は骨格のほぼ中心に存在しており、骨格の平面上に位置していた。S1、S2 共に結合距離と結合角にほとんど違いはなく、テトラフルオロフェニル基との結合距離よりもグルコースとの結合距離の方が僅かに長いことが明らかになった。結合角はどちらも約 100° であった。糖鎖を連結したフッ素化クロリン誘導体を配位子とする金属錯体も Zn(TFPP)-SAcGlc と同様に、Figure 3-6 のような構造で糖が連結していると考えられる。

Table 3-2. Selected bond length (Å).

Zn1–N1	Zn1–N2	S1–C14	S1–C17	S2–C34	S2–C37
2.042(5)	2.073(6)	1.775(7)	1.814(6)	1.771(7)	1.817(7)

Table 3-3. Selected bond angles (°).

N1–Zn1–N1 ¹	N2–Zn1–N2 ¹	C14–S1–C17	C34–S2–C37	C14–S1–C17	C34–S2–C37
177.3(3)	179.2(3)	99.7(3)	98.3(4)	99.7(3)	98.3(4)

3.2.4 紫外可視吸収スペクトル

Co(TFPC)-SGlc、Co(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMal、Pd(TFPC)-SGlc、Pd(TFPC)-SMan、Pd(TFPC)-SMal、Pt(TFPC)-SGlc、Pt(TFPC)-SMan、Pt(TFPC)-SMal のジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルを Figure 3-7 から 3-10 に示した。糖鎖が連結することによってその吸収スペクトルはほとんど変化しないことが明らかになった。また、連結する糖鎖の種類の違いによって、その吸収スペクトルに変化はないことが明らかになった。

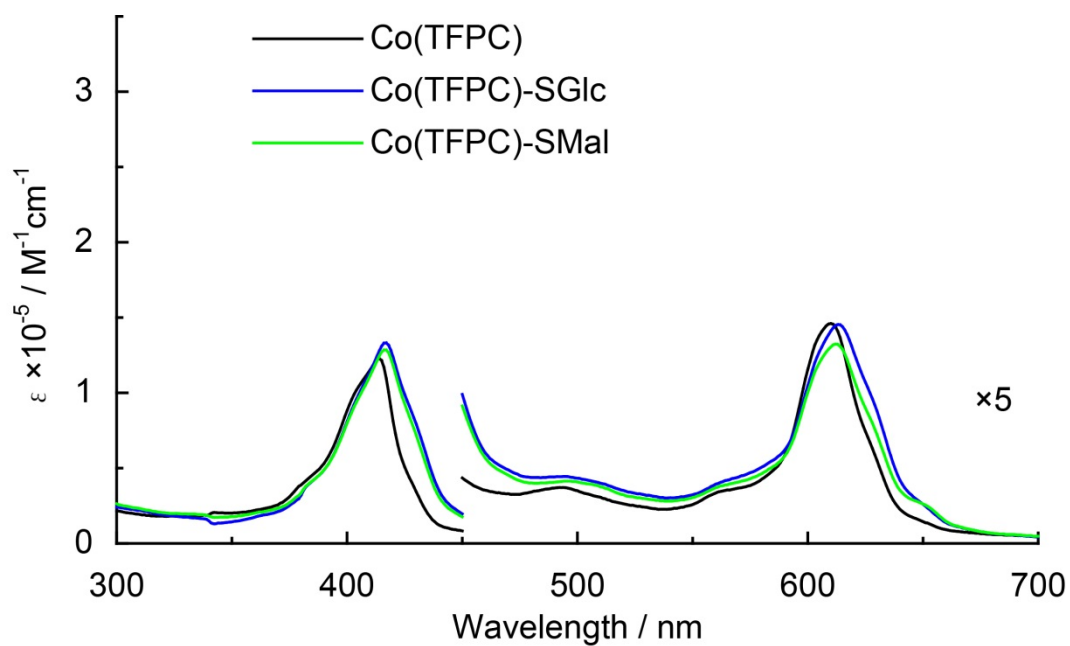


Figure 3-7. UV-vis spectra of Co(TFPC), Co(TFPC)-SGlc and Co(TFPC)-SMal in DMSO.

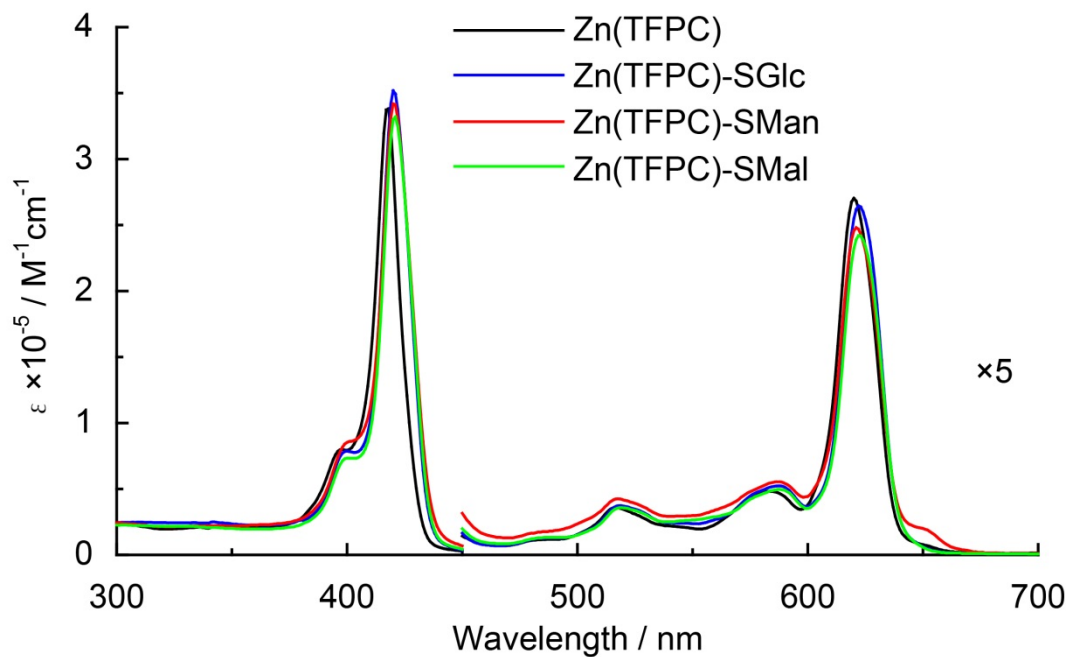


Figure 3-8. UV-vis spectra of Zn(TFPC), Zn(TFPC)-SGlc, Zn(TFPC)-SMan and Zn(TFPC)-SMal in DMSO.

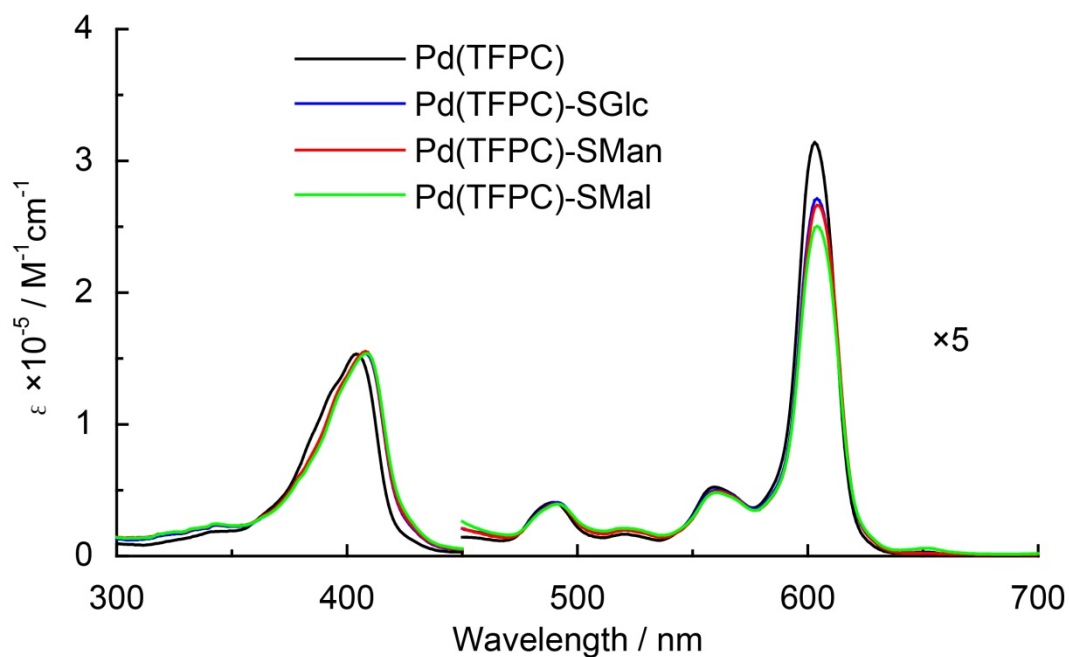


Figure 3-9. UV-vis spectra of Pd(TFPC), Pd(TFPC)-SGlc, Pd(TFPC)-SMan and Pd(TFPC)-SMal in DMSO.

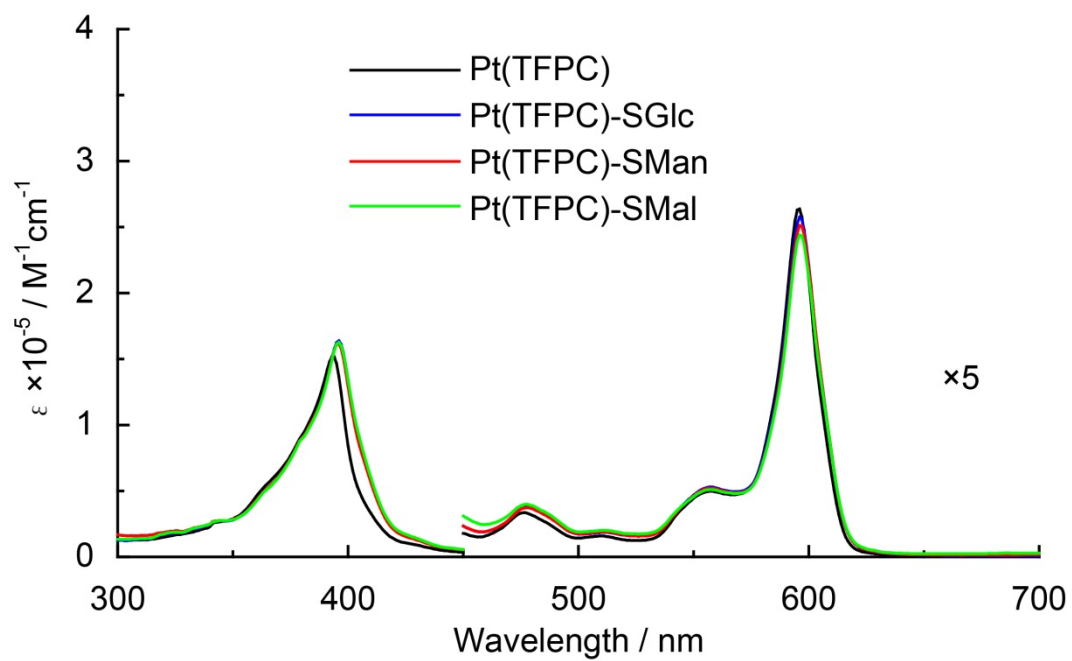


Figure 3-10. UV-vis spectra of Pt(TFPC), Pt(TFPC)-SGlc, Pt(TFPC)-SMan and Pt(TFPC)-SMal in DMSO.

Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇のテトラヒドロフラン中での紫外可視吸収スペクトルをFigure 3-11 に、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇のテトラヒドロフラン中での紫外可視吸収スペクトルをFigure 3-12 に示した。比較として、Co(TFPC)とZn(TFPC)のジメチルスルホキシド中での紫外可視吸収スペクトルを重ねて示した。フルオロカーボン鎖が連結することによって、その吸収スペクトルの波形は大きく変化しないことが明らかになった。

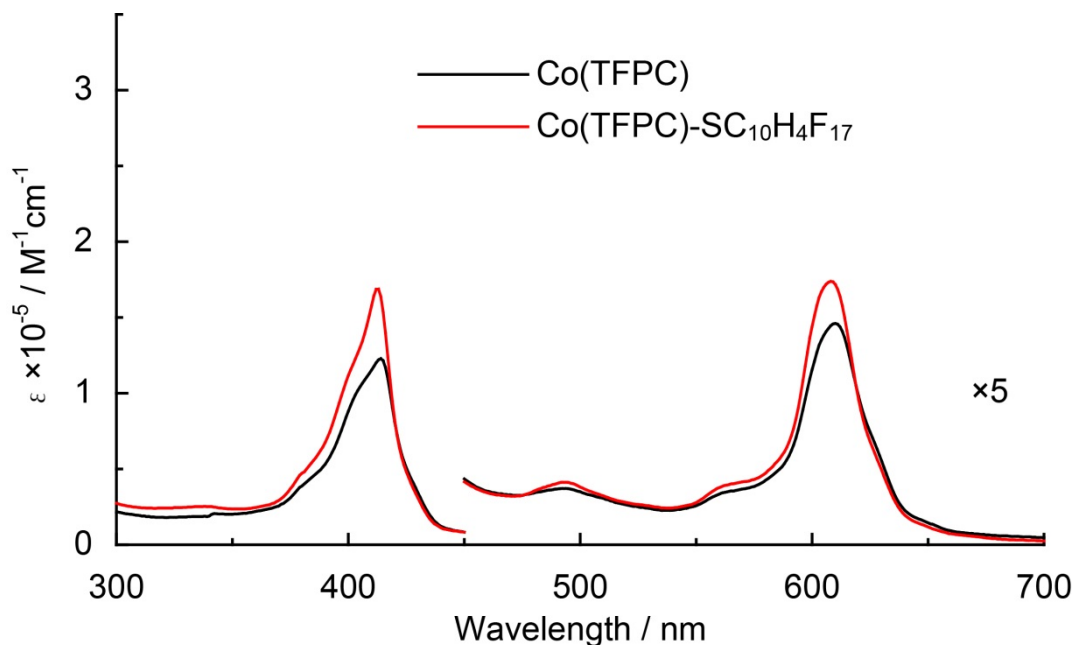


Figure 3-11. UV-vis spectra of Co(TFPC) in DMSO and Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ in THF.

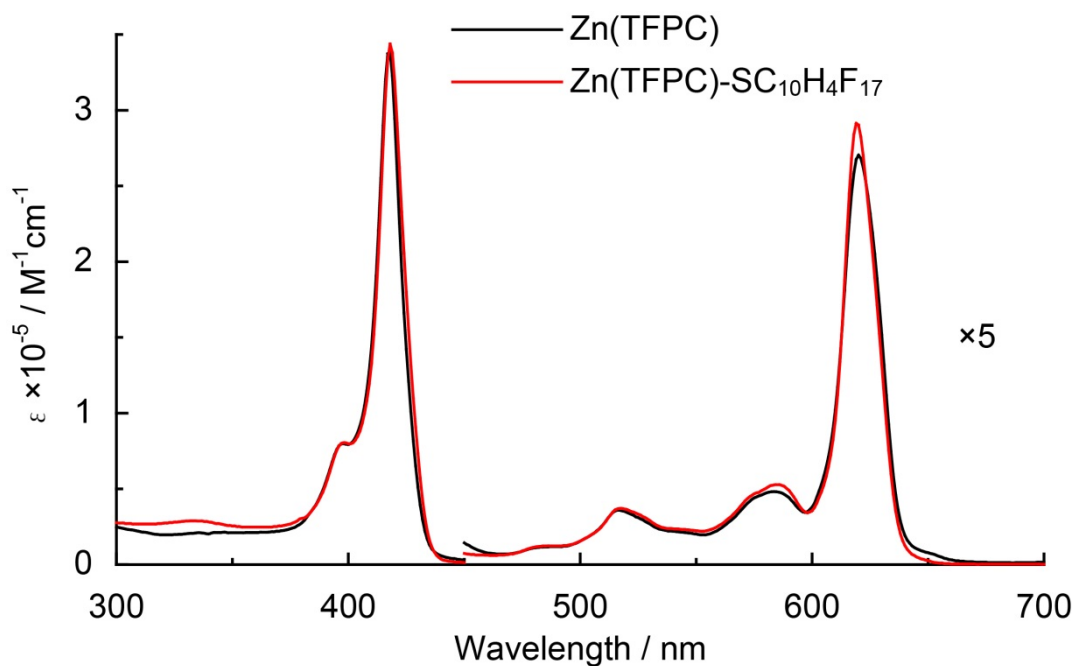


Figure 3-12. UV-vis spectra of Zn(TFPC) in DMSO and Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ in THF.

3.2.5 蛍光スペクトル

Zn(TFPC)、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇の蛍光スペクトルをFigure 3-13 に示した。

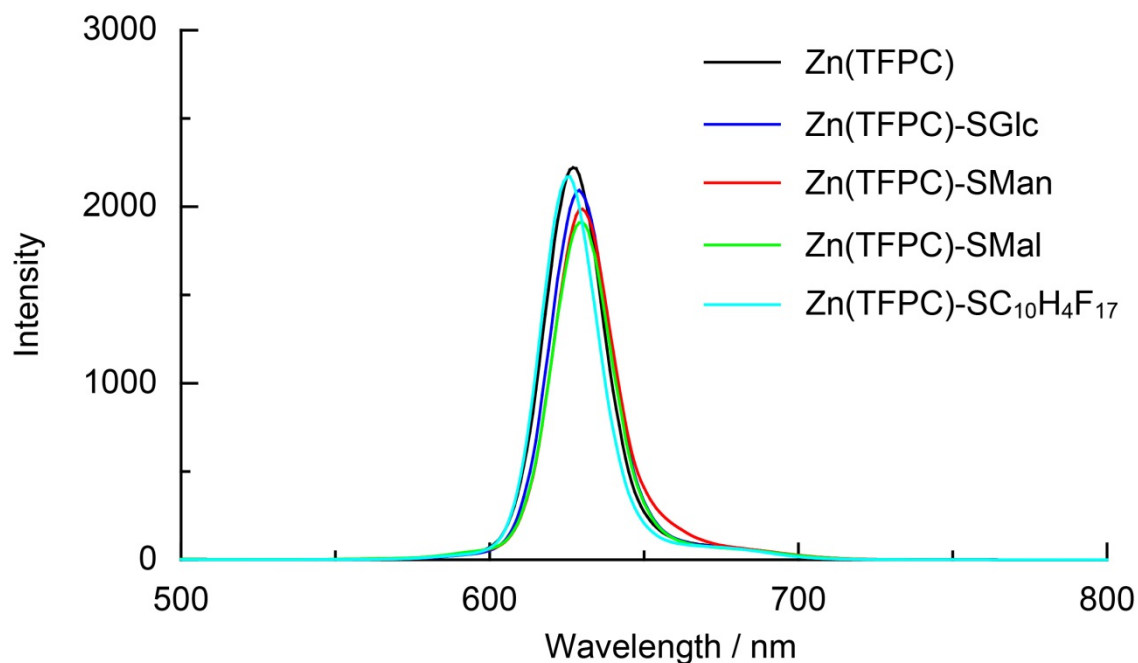


Figure 3-13. Fluorescence emission spectra of Zn(TFPC) (in DMSO), Zn(TFPC)-SGlc (in DMSO), Zn(TFPC)-SMan (in DMSO), Zn(TFPC)-SMal (in DMSO) and Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ (in THF).

糖鎖を連結したZn(TFPC)もフルオロカーボン鎖を連結したZn(TFPC)も、Zn(TFPC)の蛍光スペクトルとほとんど違いはなかった。そのため、Zn(TFPC)、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMan、Zn(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇の電子状態に大きな違いがないことが明らかになった。

3.2.6 一重項酸素発生能

Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMalは光照射により $^1\text{O}_2$ を発生することを明らかにした(Figure 3-14 A)。

また、アジ化ナトリウムを加えて $^1\text{O}_2$ をクエンチした実験では、コントロール試験の傾きに近くなったため、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMalは活性酸素種の中でも確かに $^1\text{O}_2$ を発生していることが明らかになった(Figure 3-14 B)。

H_2TFPC の一重項酸素発生能を基準にした時のZn(TFPC)、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMalの一重項酸素発生能をTable 3-4にまとめた。

Table 3-4. The relative magnitudes of the singlet oxygen generating ability ($k/k_{\text{H}_2\text{TFPC}}$)

singlet oxygen generating ability	
H_2TFPC	1.00
Zn(TFPC)	2.80
Zn(TFPC)-SGlc	2.82
Zn(TFPC)-SMal	2.70

Zn(TFPC)-SGlcとZn(TFPC)-SMalはZn(TFPC)と同程度の、高い一重項酸素発生能をもっていることが明らかになった。また、Zn(TFPC)に連結している糖鎖の種類の違いによる、一重項酸素発生能の違いはほとんどないことも明らかになった。

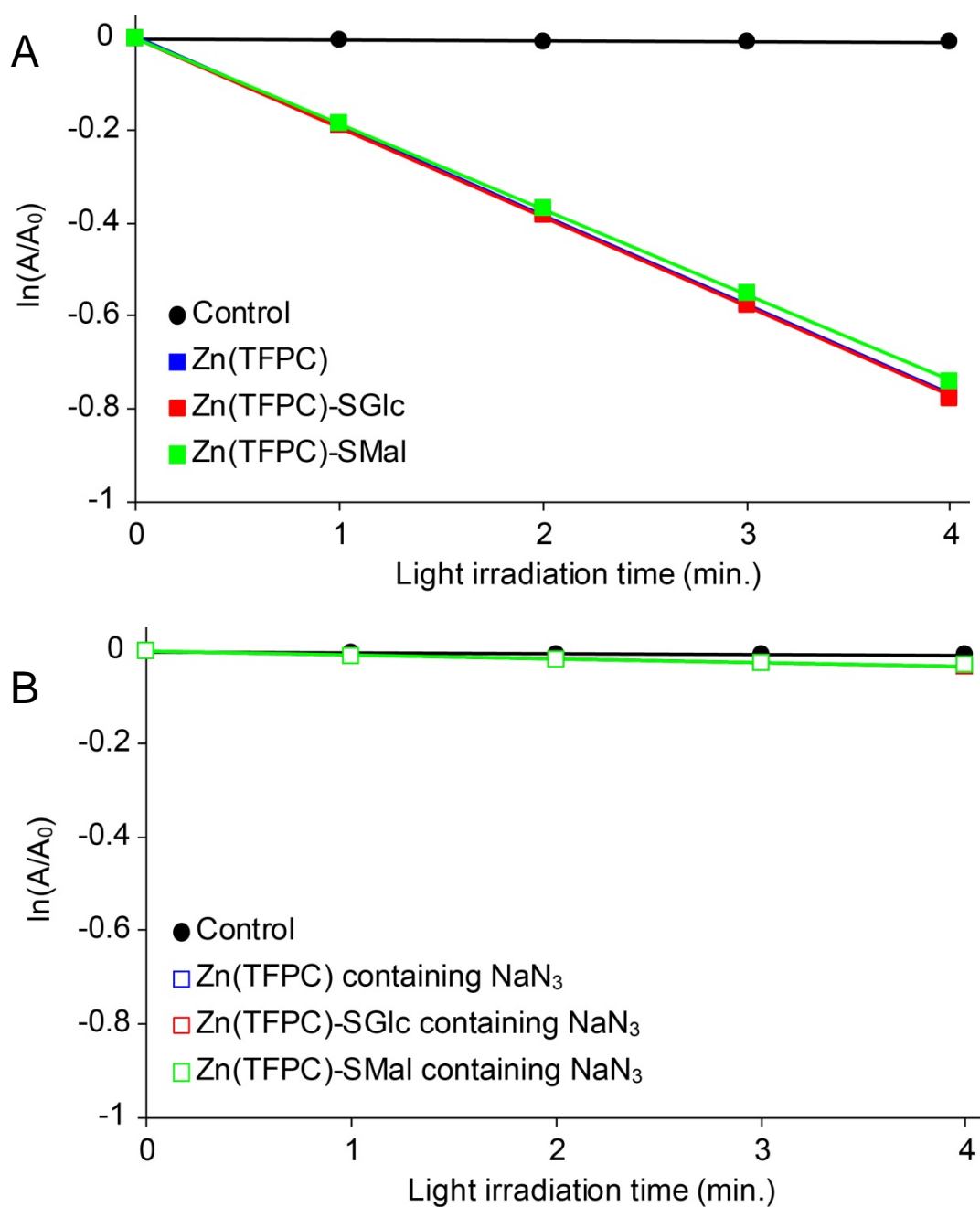


Figure 3-14. Plots of $\ln(A/A_0)$ vs. light irradiation time. A: The magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers. B: Magnitude of the reactive oxygen species generating ability of photosensitizers except singlet oxygen generating ability.

3.2.7 pH 依存溶解性

Co(TFPC)-SGlc、Co(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMal (約 1 μmol)をサンプル管に入れ、すべて溶解した時に 0.5 mmol/L になるように、塩酸または水酸化ナトリウムで pH = 1 から pH = 13 に調製した水溶液(約 2 ml)を加えた。その後、メンブレンフィルターでろ過し、1 mm 石英セルに溶液を入れ、可視部の吸収スペクトルを測定した。

Figure 3-15 に、水の pH を塩酸または水酸化ナトリウムで、pH = 1 から 13 まで変えた時の、Co(TFPC)-SGlc、Co(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMal の溶解性を示した図を示した。Co(TFPC)-SGlc、Co(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMal (約 1 μmol)をサンプル管に入れ、すべて溶解した時に 0.5 mmol/L になるように、塩酸または水酸化ナトリウムで pH = 1 から pH = 13 に調製した水溶液(約 2 ml)を加えている。Co(TFPC)-SGlc、Co(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMal は pH = 7 付近では、僅かに水に溶ける程度だった。酸性に傾けていき、pH が 4 付近になると、錯体が溶解し始め、pH = 1 では完全に溶解した。塩基性に傾けると、Co(TFPC)-SGlc と Zn(TFPC)-SGlc はあまり溶解しなかったが、Co(TFPC)-SMal と Zn(TFPC)-SMal は pH = 12 付近で完全に溶解した。

Co(TFPC)-SMal の吸収スペクトルは pH = 1 の塩酸中で経時変化を示した(Figure 3-16)。pH = 1 の塩酸に溶かしてから 1 時間後に、611 nm に吸収極大をもつ波形に変化し、そこから徐々に 611 nm の吸収極大の吸光度が減少していき、613 nm に吸収極大をもつ波形に変化した。また、Co(TFPC)-SMal の吸収スペクトルは pH = 13 の水酸化ナトリウム水溶液中でも経時変化を示した(Figure 3-17)。pH = 13 の水酸化ナトリウム水溶液中では、溶かした直後には 600 nm に吸収極大をもっていたが、12 時間後には 618 nm に変化していった。なぜ経時変化を示すのかは今のところ不明である。

Zn(TFPC)-SMal の吸収スペクトルは pH = 1 の塩酸中で経時変化を示した(Figure 3-18)。pH = 1 の塩酸に溶かしてから徐々に、649 nm に吸収帯が現れ、618 nm の吸収帯の吸光度が減少した。649 nm の吸収は $\text{H}_2\text{TFPC-SMal}$ の吸収帯なので、Zn(TFPC)-SMal は pH = 1 の塩酸中では、骨格の中心の亜鉛が外れていくことが明らかになった。一方、Zn(TFPC)-SMal の吸収スペクトルは pH = 13 の水酸化ナトリウム水溶液中では経時変化を示さなかった(Figure 3-19)。

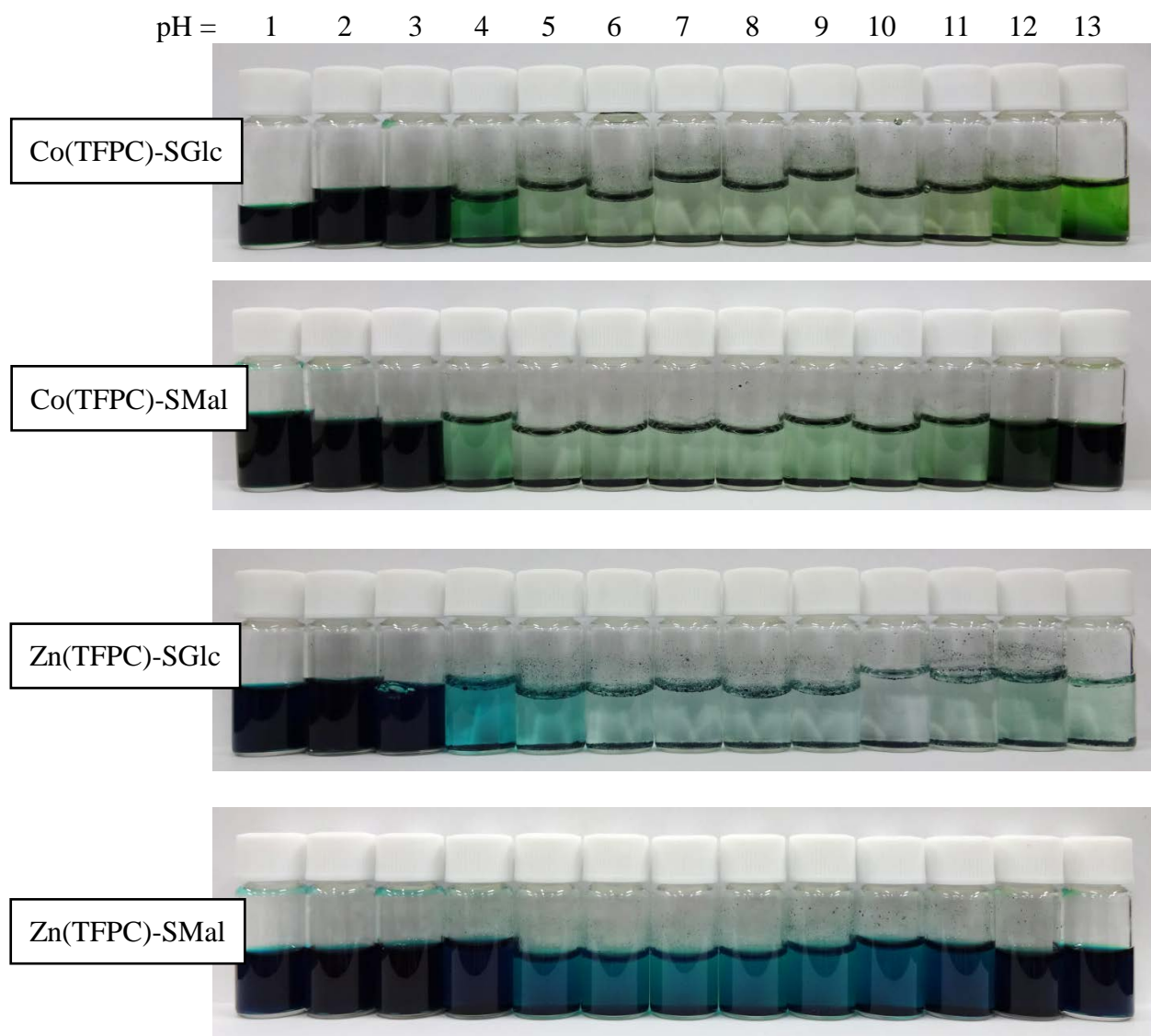


Figure 3-15. Solubility of Co(TFPC)-SGlc, Co(TFPC)-SMal, Zn(TFPC)-SGlc, Zn(TFPC)-SMal.

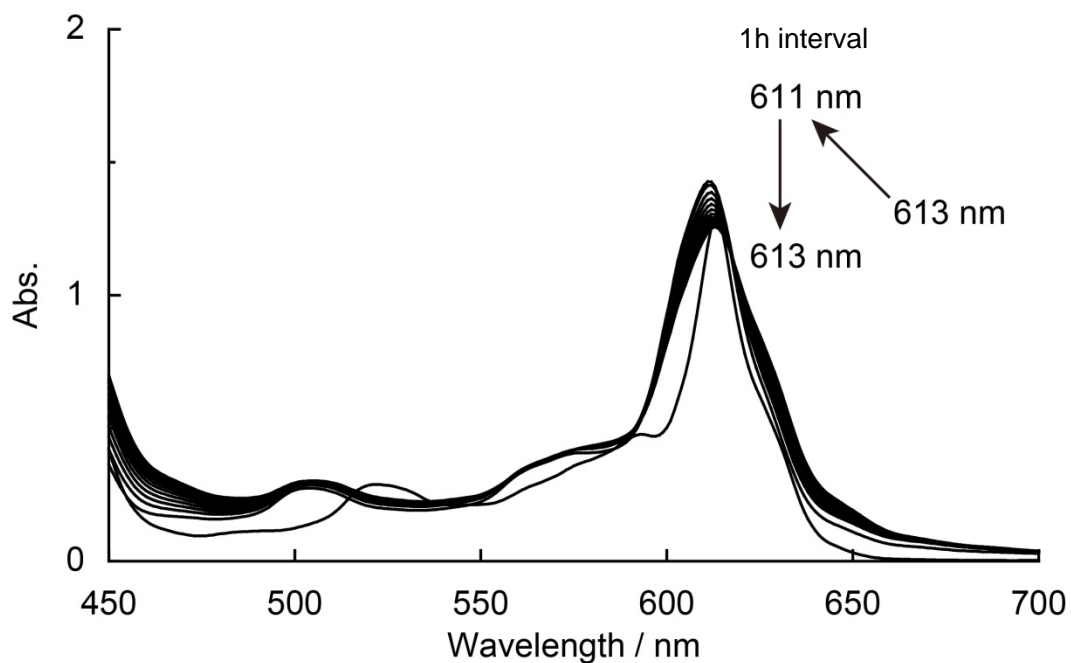


Figure 3-16. UV-vis spectral changes of Co(TFPC)-SMal in H₂O (pH = 1).

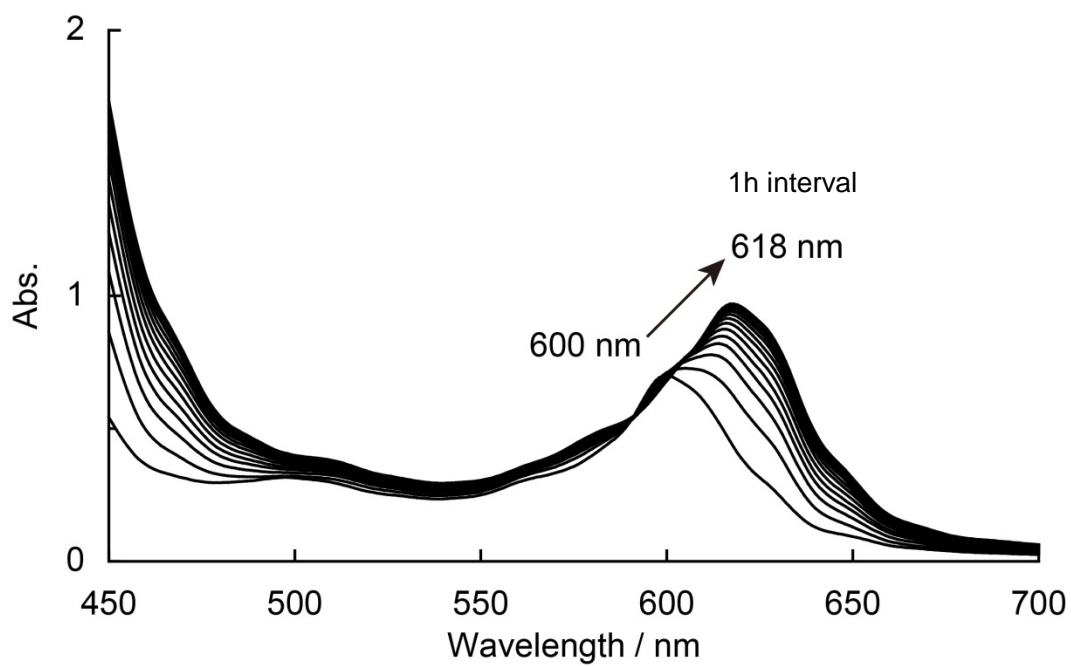


Figure 3-17. UV-vis spectral changes of Co(TFPC)-SMal in H₂O (pH = 13).

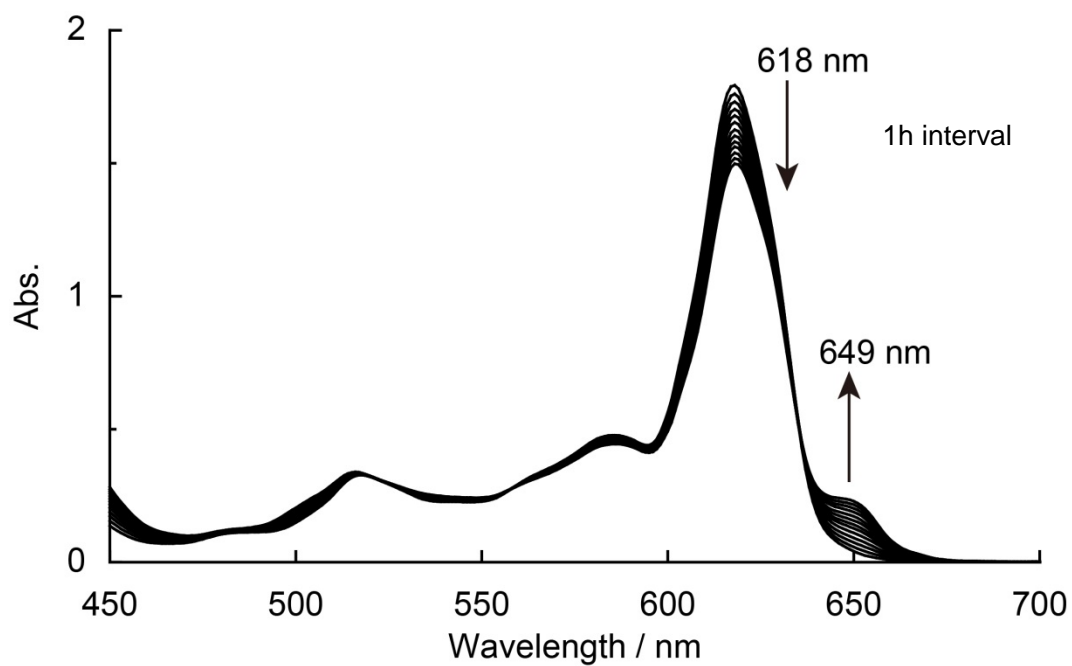


Figure 3-18. UV-vis spectral changes of Zn(TFPC)-SMal in H₂O (pH = 1).

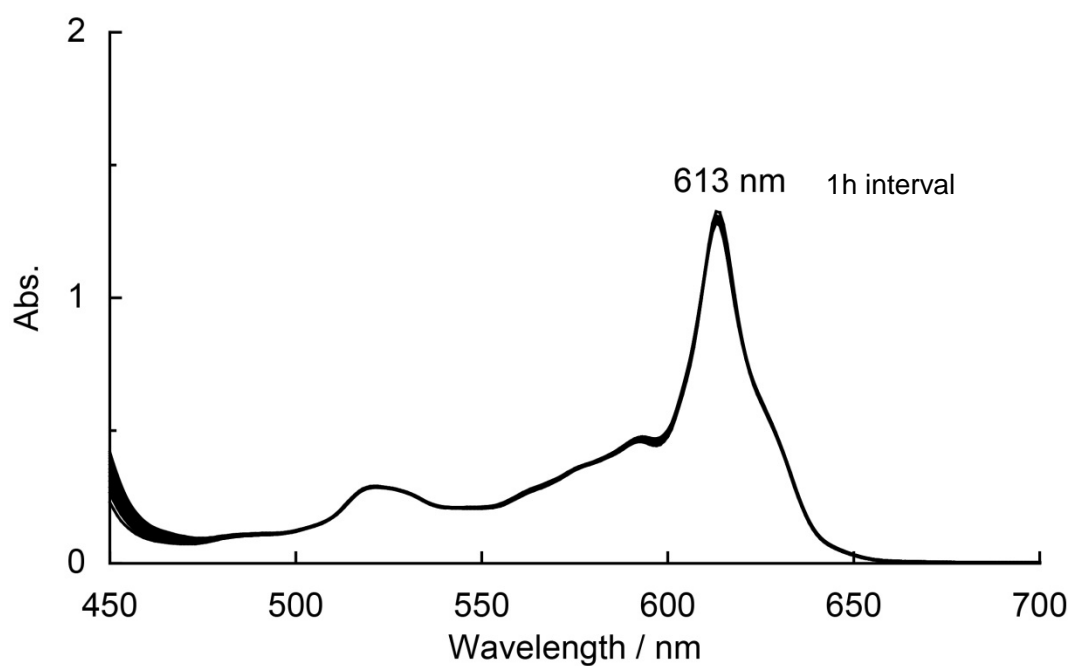


Figure 3-19. UV-vis spectral changes of Zn(TFPC)-SMal in H₂O (pH = 13).

3.2.8 フッ素化溶媒溶解性

H_2TFPC 、 $H_2TFPC-SC_{10}H_4F_{17}$ のフッ素化溶媒への溶解性をFigure 3-20 に、 $Co(TFPC)$ 、 $Co(TFPC)-SC_{10}H_4F_{17}$ のフッ素化溶媒への溶解性をFigure 3-21 に、 $Zn(TFPC)$ 、 $Zn(TFPC)-SC_{10}H_4F_{17}$ のフッ素化溶媒への溶解性をFigure 3-22 に示した。

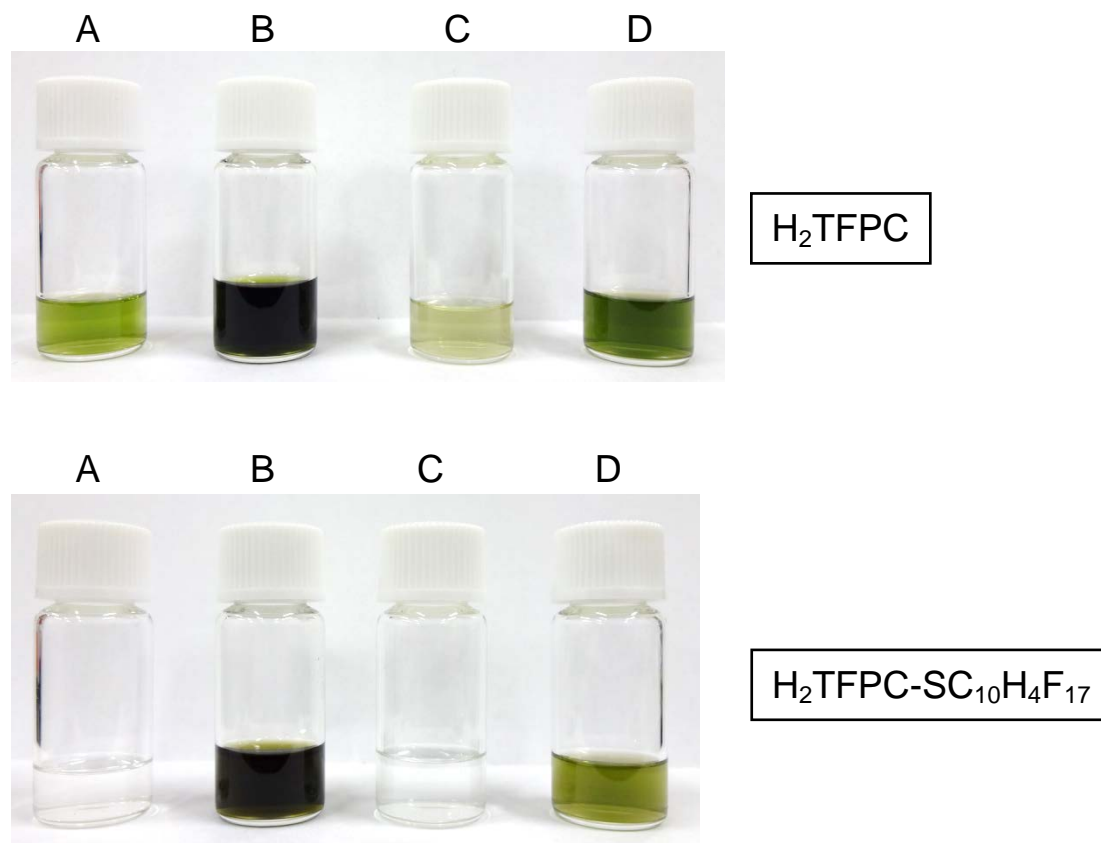


Figure 3-20. Solubility of H_2TFPC and $H_2TFPC-SC_{10}H_4F_{17}$. (A: perfluoro(methylcyclohexane), B: benzotrifluoride, C: tetradecafluorohexane, D: methoxyperfluorobutane)

H_2TFPC は perfluoro(methylcyclohexane) 、 benzotrifluoride 、 tetradecafluorohexane 、 methoxyperfluorobutane に溶解した。 $H_2TFPC-SC_{10}H_4F_{17}$ は α,α,α -trifluorotoluene 、 methoxyperfluorobutane に溶解し、 perfluoro(methylcyclohexane)、 tetradecafluorohexane には溶解しなかった。

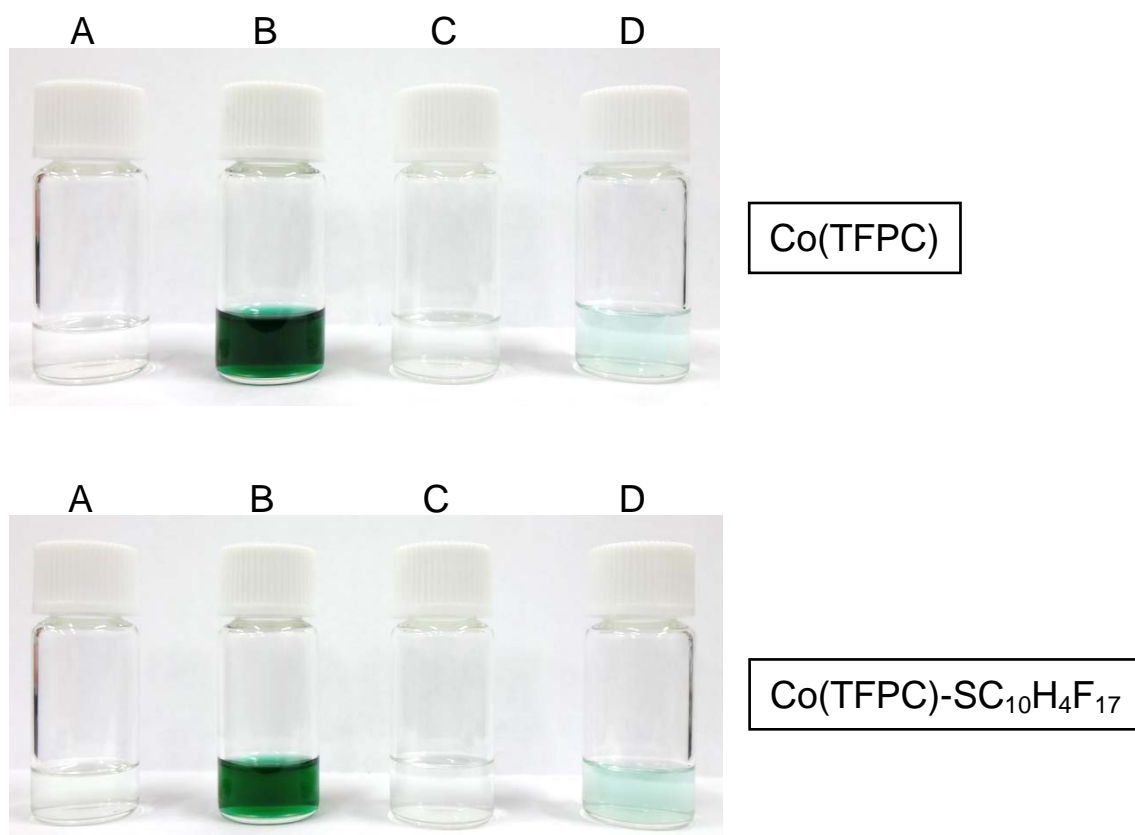


Figure 3-21. Solubility of Co(TFPC) and Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇. (A: perfluoro(methylcyclohexane), B: benzotrifluoride, C: tetradecafluorohexane, D: methoxyperfluorobutane)

Co(TFPC)はbenzotrifluorideによく溶け、methoxyperfluorobutaneには僅かに溶解した。Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇はbenzotrifluorideによく溶け、perfluoro(methylcyclohexane)とmethoxyperfluorobutaneには僅かに溶解した。tetradecafluorohexaneには溶解しなかった。

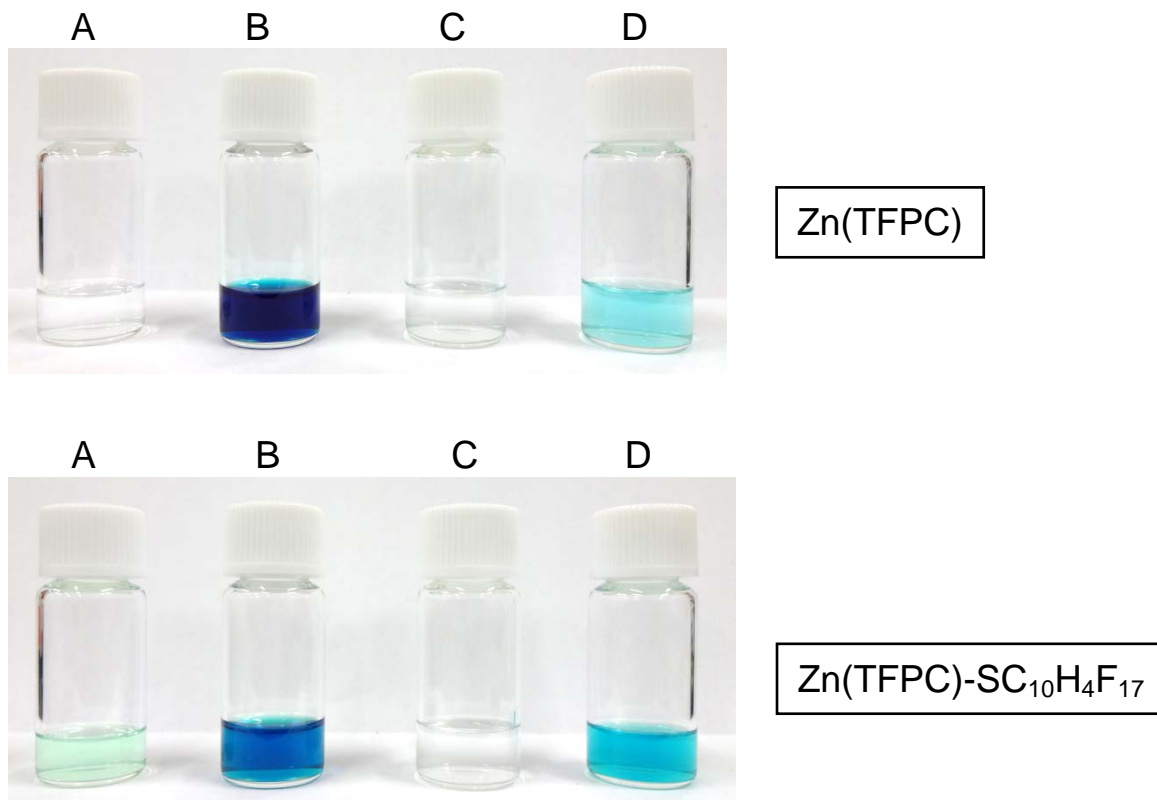


Figure 3-22. Solubility of Zn(TFPC) and Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇. (A: perfluoro(methylcyclohexane), B: benzotrifluoride, C: tetradecafluorohexane, D: methoxyperfluorobutane)

Zn(TFPC)はbenzotrifluorideによく溶け、methoxyperfluorobutaneには僅かに溶解した。Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇はbenzotrifluorideとmethoxyperfluorobutaneに溶け、perfluoro(methylcyclohexane)には僅かに溶解した。tetradecafluorohexaneには溶解しなかった。

Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇の飽和perfluoro(methylcyclohexane)溶液の415 nmにおける吸光度は0.124であった(Figure 3-23)。Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇はTHF中で418 nmに吸収極大をもち、そのモル吸光係数は344000であることを利用して、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇のperfluoro(methylcyclohexane)への溶解度を算出した(Table 3-5)。

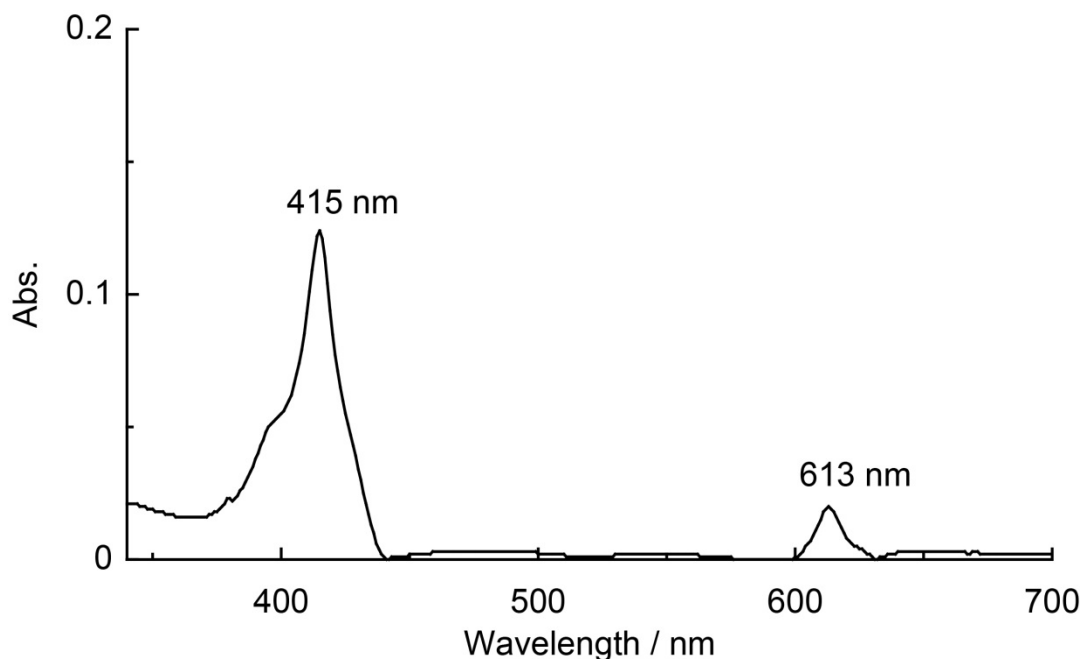


Figure 3-23. UV-vis spectrum of Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇ in perfluoro(methylcyclohexane).

Table 3-5. Concentration of Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇.

	Abs. (415 nm)	濃度 (mol/L)
Zn(TFPC)-SC ₁₀ H ₄ F ₁₇	0.124	3.6×10^{-7}

ランベルト・ベールの法則($A = \epsilon cl$)に代入し、おおよその溶解度を算出すると、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇のperfluoro(methylcyclohexane)に対する溶解度は 3.6×10^{-7} mol/Lとなった。

3.2.9 触媒活性

Co(TFPC)の触媒活性 –スチレンの還元的酸素付加反応–

これまでに、(5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinato)cobalt(II) (CoTDCPP)を触媒に用いて、スチレンを対応するヒドロペルオキシドまたはケトンに変換する、還元的酸素付加反応が報告されている。⁷ この反応では、アルコールの存在により反応が進行するが、触媒であるCoTDCPPの溶解性が乏しいために環境負荷の高い溶媒であるジクロロメタンを加えて、触媒の濃度を稼いでいる。本研究で合成したコバルト錯体を触媒として、ジクロロメタンを使用せずにスチレンの還元的酸素付加反応を行った結果をTable 3-6 に示した。

Scheme 3-9

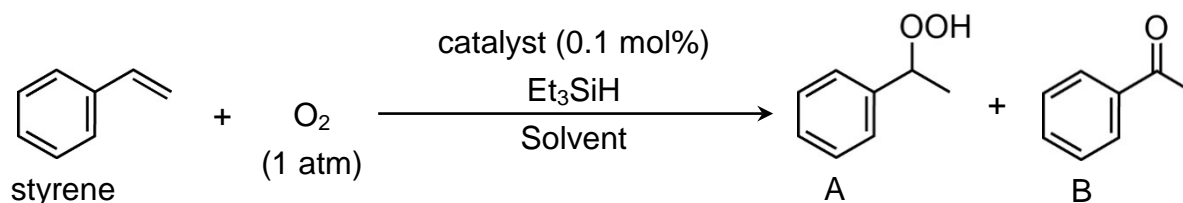


Table 3-6

entry	catalyst	solvent	temperature (°C)	time (h)	Conversion (%) ^a		
					A	B	A + B
1	Co(TFPC)-SAcGlc	MeOH	25	24	17	22	49
2	Co(TFPC)-SAcMal	MeOH	25	24	16	27	43
3	Co(TFPC)-SAcGlc	MeCN	25	24	54	6	60
4	Co(TFPC)-SAcMal	MeCN	25	24	59	6	65
5	Co(TFPC)-SGlc	MeOH/H ₂ O	25	24	22	71	93
6	Co(TFPC)-SMal	MeOH/H ₂ O	25	24	15	85	100
7	Co(TFPC)-SGlc	MeCN/H ₂ O	25	3	72	28	100
8	Co(TFPC)-SMal	MeCN/H ₂ O	25	3	71	29	100
9	Co(TFPC)-SMal	MeCN/H ₂ O	0	3	8	trace	8
10	Co(TFPC)-SMal	H ₂ O (pH = 2)	25	24	75	25	100
11	Co(TFPC)-SMal	H ₂ O (pH = 12)	25	24	19	57	76
12	Co(TFPC)-SGlc	DMSO	25	24	N. D.	N. D.	0
13	Co(TFPC)-SGlc	DMSO/H ₂ O	25	24	N. D.	N. D.	0

^a Determined by ¹H NMR.

Co(TFPC)-SAcGlc と Co(TFPC)-SAcMal はメタノールにもアセトニトリルにも溶解するため、連結する糖鎖の種類の違いによる触媒活性の違いを検討した。Entry 1 と Entry 2 で示したよう

に、メタノール中で触媒反応を行った場合では、Co(TFPC)-SACGlcとCo(TFPC)-SACMal の触媒活性に違いは見られなかった。メタノールを溶媒に用いた場合では、第2章のCo(TFPC)の触媒反応と同様に、反応が進行するにつれて緑色から褐色に変化し、24時間以降は反応が進行しなくなった。このことから、触媒が分解してしまったのではないかと考えられる。

また、Entry 3 と Entry 4 で示したように、アセトニトリル中で触媒反応を行った場合でも、Co(TFPC)-SACGlc と Co(TFPC)-SACMal の触媒活性に違いは見られなかった。

Co(TFPC)-SGlcとCo(TFPC)-SMalは水に溶解するが、溶解性が低いいため、メタノール/H₂O = 1/1 またはアセトニトリル/H₂O = 1/1 の混合溶液を溶媒に用いて触媒活性の違いを検討した。Entry 5 とEntry 6 で示したように、メタノール/H₂O = 1/1 の混合溶液中で触媒反応を行った場合では、Co(TFPC)-SGlcとCo(TFPC)-SMal のどちらも24時間でほとんどのスチレンを1-phenylethyl hydroperoxide (A)またはacetophenone (B)へ変換した。このとき、Bへの変換率が非常に高い結果となった。一方、Entry 7 とEntry 8 で示したように、アセトニトリル/H₂O = 1/1 の混合溶液中で触媒反応を行った場合では、Co(TFPC)-SGlcとCo(TFPC)-SMal のどちらも僅か3時間でほとんどのスチレンをAまたはBへ変換した。このとき、Aへの変換率が非常に高い結果となった。Co(TFPC)-SGlcとCo(TFPC)-SMal の触媒活性に違いは見られなかった。メタノール/H₂O = 1/1 の混合溶液中で触媒反応を行った場合ではBが選択的に生成し、アセトニトリル/H₂O = 1/1 の混合溶液中で触媒反応を行った場合ではAが選択的に生成することが明らかになった。原因は明らかではないが、有機溶媒の種類を変えることで、生成するAとBの選択性を変えることに成功した。Entry 9 では反応温度を0°Cにして反応を行ったが、反応速度が著しく低下する結果となった。

Co(TFPC)-SMal は pH = 7 付近の水には溶解しにくい、酸性条件下や塩基性条件下では溶解する。そのため、pH = 2 の塩酸中や、pH = 12 の水酸化ナトリウム水溶液中で溶媒の違いによる触媒活性の違いを検討した。Entry 10 とEntry 11 で示したように、pH = 2 の塩酸中ではAが選択的に、pH = 12 の水酸化ナトリウム水溶液中ではBが選択的に生成した。

Entry 12 とEntry 13 で示したように、DMSO中やDMSO/H₂O = 1/1 の混合溶液中では反応が進行しない。

3.2.10 触媒の回収・再利用

Co(TFPC)-SMalを触媒として、触媒を回収・再利用しながらスチレンの還元的酸素付加反応をおこなった際のスチレンから 1-phenylethyl hydroperoxide (A)またはacetophenone (B)への変換率をTable 3-7 にまとめた。溶媒はアセトニトリル / H₂O = 1 / 1 で、反応温度は 25°Cである。

Table 3-7

Number of times	Conversion (%) ^a		
	A	B	A + B
1	75	19	94
2	82	12	94
3	65	4	69
4	59	4	63
5	44	2	46

^a Determined by ¹H NMR.

3回目以降から徐々に、変換効率が落ちているが、これは反応後の二相に分かれたうちの、有機相にも若干ではあるが触媒であるCo(TFPC)-SMalが混ざっており、触媒を回収しきれず、徐々に触媒の量が少なくなっていくことが原因であると考えている。また、触媒を再利用する回数を重ねることで、1-phenylethyl hydroperoxide (A)がより選択的に生成している。これについては、スチレンに対して触媒の量を少なくするとAの選択性が上がるということがすでに報告されている。⁶ 本研究では、分液によって反応生成物と触媒を分ける際に触媒を回収しきれず、少しずつ触媒の量が減っていく結果、Aの選択性が高くなったと考えられる。

触媒の回収・再利用の方法についてまだまだ検討すべき点が多くあるが、本研究によって、Co(TFPC)-SMal を触媒に用いることで、スチレンの還元的酸素付加反応を繰り返し行えることが明らかになった。

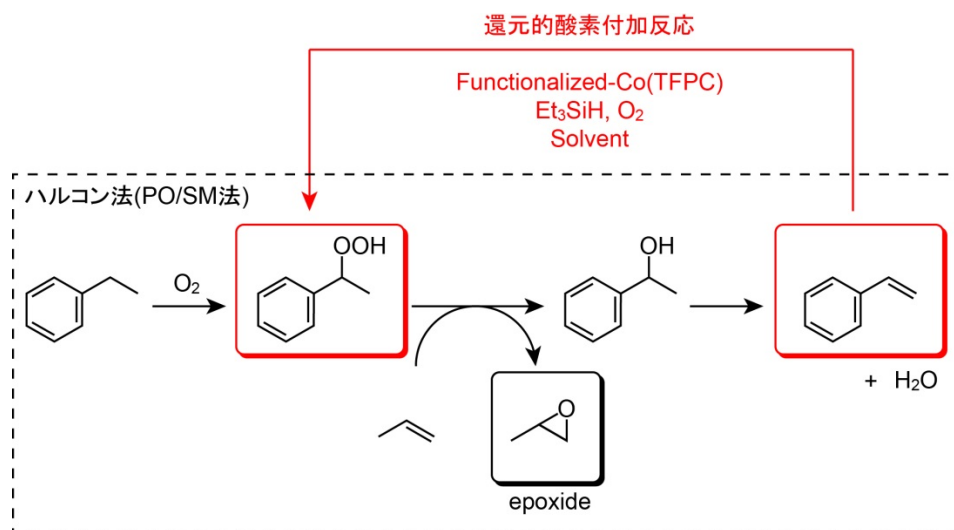
3.2.11 まとめ

本研究では、水中でやフッ素化溶媒中で用いることのできる触媒の開発を目的とした。この研究の中で、水溶性の錯体、Co(TFPC)-SGlc、Co(TFPC)-SMal、Zn(TFPC)-SGlc、Zn(TFPC)-SMal や、フッ素化溶媒に溶解する錯体、Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇の合成に成功した。吸収スペクトルまたは蛍光スペクトルから、糖鎖を連結することやフルオロカーボン鎖を連結することによって、その吸収スペクトルや蛍光スペクトルにほとんど違いがないことを明らかにした。

Zn(TFPC)-SGlcとZn(TFPC)-SMalは、Zn(TFPC)と同程度の、高い一重項酸素発生能をもっていることが明らかになり、これらの錯体は水中で光酸化反応を行うことができる新しい触媒として今後期待できる。Co(TFPC)-SGlcとCo(TFPC)-SMalは、水溶液中でスチレンを対応するヒドロペルオキシドまたはケトンに変換する触媒になることを明らかにした。また、Co(TFPC)-SMalを触媒として、触媒を回収・再利用しながらスチレンの還元的酸素付加反応を行うことにも成功した。これらの結果から、これらの錯体は有機溶媒中での反応から、水溶液中への反応に展開していくための新しい触媒として期待できる。また、フルオロカーボン鎖を連結したH₂TFPCを配位子とするコバルト錯体と亜鉛錯体を合成し、Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇はperfluoro(methylcyclohexane)に溶解するため、フルオラス二相系で光酸化反応を行うための触媒として期待できる。

現在、1-phenylethyl hydroperoxideはエポキシドを合成する酸化剤として大量に使用されている(Scheme 3-10)。現行の化学工業で用いられているハルコン法⁸では、1-phenylethyl hydroperoxideを1トン生成するのに、およそ2.5トンものスチレンが副生成物として生成してしまう点が最大の欠点であるとされている。本研究において開発する新しいフッ素クロリンコバルト錯体を応用することにより、副生成物として生成したスチレンを再度ペルオキシドに戻すことが可能であるため、より効率的なエポキシドの製造過程の構築が今後の展望のひとつである。

Scheme 3-10



3.3 参考文献

1. NEDO 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, *グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 基本計画*.
2. T. I. Horváth and J. Rábai, “Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins”, *Science*, **1994**, 266, 72 – 75.
3. M. Cavazzini, F. Montanari, G. Pozzi and S. Quici, “Perfluorocarbon-soluble catalysts and reagents and the application of FBS (fluorous biphasic system) to organic synthesis”, *J. Fluor. Chem.*, **1999**, 94(2), 183 – 193.
4. G. Pozzi, F. Montanari and S. Quici, “Cobalt tetraarylporphyrin-catalysed epoxidation of alkenes by dioxygen and 2-methylpropanal under fluorous biphasic conditions”, *Chem. Commun.*, **1997**, 69 – 70.
- 5.
6. 澤田拓也, “糖鎖連結フッ素クロリン誘導体を配位子とする 10 族金属錯体の合成と性質” *岡山理科大学大学院修士論文*, **2013**.
7. K. Sugamoto, Y. Matsushita and T. Matsui, “Direct hydroperoxygenation of conjugated olefins catalyzed by cobalt(II) porphyrin”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 1, 3989 – 3998.
8. 石油化学編 新石油化学プロセス, p225 (幸書房).

付録

【付録】

X-ray Structure Reports

以下のルールに従って X-ray Structure Reports をまとめた。

Figure SN*-1.....ORTEP drawing

Table SN*-1.....Atomic coordinations and B_{iso}/B_{eq} (and occupancy)

Table SN*-2.....Anisotropic displacement parameters

Table SN*-3.....Bond length (Å)

Table SN*-4.....Bond angles (deg.)

Table SN*-5.....Fragment Analysis (ある場合のみ。ない場合は省略した。)

*N = 章番号

第 1 章

Figure S1-1a, Table S1-1a, 2a, 3a, 4a

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- α -D-mannopyranose (AcManSAc)

Figure S1-1b, Table S1-1b, 2b, 3b, 4b

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcMalSAc)

第 2 章

Figure S2-1a, Table S2-1a, 2a, 3a, 4a, 5a

(5,10,15,20-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(dimethylamino)phenyl)porphyrinato)-palladium(II)·CH₂Cl₂ (Pd(TFPP)-NMe₂·CH₂Cl₂)

Figure S2-1b, Table S2-1b, 2b, 3b, 4b, 5b

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)-cobalt(II)·3DMSO (Co(TFPC)·3DMSO)

Figure S2-1c, Table S2-1c, 2c, 3c, 4c, 5c

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)-copper(II)·3DMSO (Cu(TFPC)·3DMSO)

Figure S2-1d, Table S2-1d, 2d, 3d, 4d, 5d

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)-zinc(II)·3DMSO (Zn(TFPC)·3DMSO)

Figure S2-1e, Table S2-1e, 2e, 3e, 4e, 5e

(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)-silver(II)·3DMSO (Ag(TFPC)·3DMSO)

Figure S2-1f, Table S2-1f, 2f, 3f, 4f, 5f

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(III)·CH₂Cl₂ (InOAc(TFPC)·CH₂Cl₂)

Figure S2-1g, Table S2-1g, 2g, 3g, 4g, 5g

acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)indium(III)·3CH₃CN
(InOAc(TFPP)·3CH₃CN)

第3章

Figure S3-1a, Table S3-1a, 2a, 3a, 4a, 5a

(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)porphyrinato)zinc(II) (Zn(TFPP)-SAcGlc·hexane·2CH₂Cl₂)

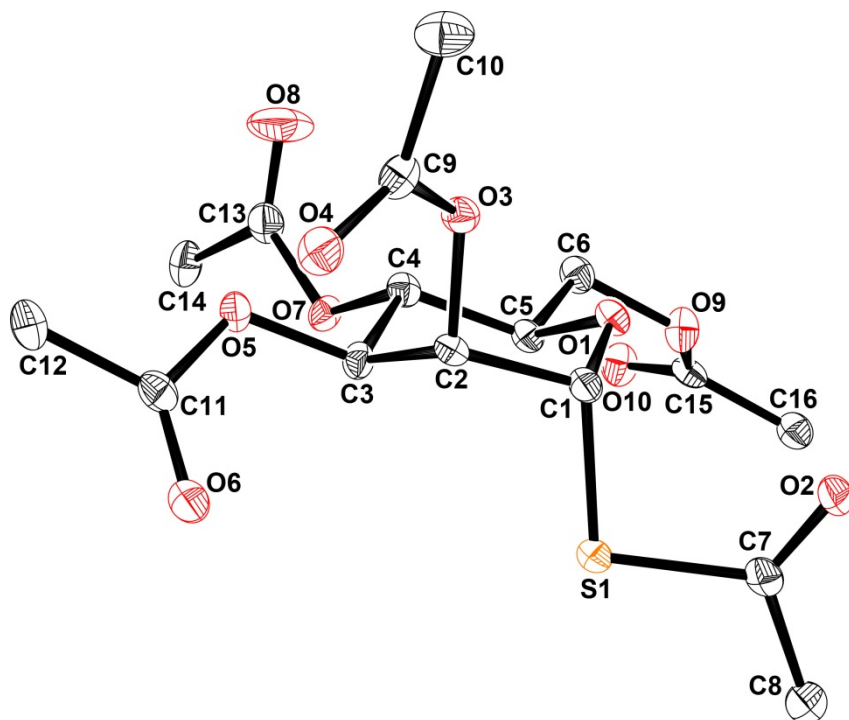


Figure S1-1a. ORTEP drawing of AcManSAc. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S1-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$

atom	x	y	z	B_{eq}
S(1)	0.07587(8)	0.85119(8)	0.50880(6)	1.36(2)
O(1)	0.3493(3)	0.9481(3)	0.5658(2)	1.18(4)
O(2)	0.2172(3)	0.7792(3)	0.3276(2)	1.56(4)
O(3)	0.4074(2)	0.7097(3)	0.7203(2)	1.23(4)
O(4)	0.3228(3)	0.5105(3)	0.8087(2)	1.66(4)
O(5)	0.2379(2)	0.8284(3)	0.8887(2)	1.28(4)
O(6)	0.0211(3)	0.7131(3)	0.8602(2)	1.80(4)
O(7)	0.2651(3)	1.1280(3)	0.8338(2)	1.26(4)
O(8)	0.4789(3)	1.1328(4)	0.9384(3)	3.99(8)
O(9)	0.3663(3)	1.2376(3)	0.4959(2)	1.60(4)
O(10)	0.3057(3)	1.4699(3)	0.5425(2)	1.86(5)
C(1)	0.2626(3)	0.8200(4)	0.5683(3)	1.19(5)
C(2)	0.2608(3)	0.7577(4)	0.6899(3)	1.00(5)
C(3)	0.2208(4)	0.8793(4)	0.7720(3)	1.17(5)
C(4)	0.3173(4)	1.0132(4)	0.7620(3)	1.15(5)
C(5)	0.3038(4)	1.0655(4)	0.6371(3)	1.13(5)
C(6)	0.3978(4)	1.1977(4)	0.6137(3)	1.44(6)
C(7)	0.1053(4)	0.8283(4)	0.3600(3)	1.26(5)
C(8)	-0.0235(4)	0.8744(4)	0.2832(3)	1.82(6)
C(9)	0.4230(4)	0.5766(4)	0.7729(3)	1.29(6)
C(10)	0.5762(4)	0.5227(4)	0.7738(3)	1.95(6)
C(11)	0.1287(4)	0.7401(4)	0.9211(3)	1.43(6)
C(12)	0.1637(4)	0.6852(4)	1.0408(3)	1.91(6)
C(13)	0.3564(4)	1.1745(4)	0.9235(3)	1.71(6)
C(14)	0.2806(4)	1.2791(4)	0.9975(3)	1.81(6)
C(15)	0.3186(3)	1.3763(4)	0.4711(3)	1.31(6)
C(16)	0.2812(4)	1.3947(4)	0.3463(3)	1.62(6)

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table S1-2a. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S(1)	0.0124(4)	0.0235(4)	0.0160(4)	0.0012(4)	0.0021(3)	-0.0020(3)
O(1)	0.014(1)	0.014(1)	0.018(2)	0.0009(9)	0.0047(9)	-0.0000(9)
O(2)	0.017(1)	0.027(2)	0.016(2)	0.005(1)	0.0040(9)	-0.000(1)
O(3)	0.014(1)	0.016(1)	0.016(1)	-0.0004(9)	0.0013(9)	0.0022(9)
O(4)	0.023(2)	0.019(2)	0.021(2)	-0.006(1)	0.001(1)	0.006(1)
O(5)	0.018(1)	0.018(2)	0.013(1)	-0.001(1)	0.0038(8)	0.0005(9)
O(6)	0.019(2)	0.030(2)	0.020(2)	-0.003(1)	0.005(1)	-0.002(1)
O(7)	0.019(2)	0.016(1)	0.013(2)	0.0038(9)	-0.0001(9)	-0.0042(9)
O(8)	0.019(2)	0.082(3)	0.049(2)	0.009(2)	-0.010(2)	-0.037(2)
O(9)	0.030(2)	0.014(1)	0.018(2)	0.003(1)	0.005(1)	0.0017(9)
O(10)	0.031(2)	0.018(2)	0.022(2)	0.004(1)	0.004(1)	-0.004(1)
C(1)	0.013(2)	0.017(2)	0.015(2)	-0.000(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C(2)	0.010(2)	0.012(2)	0.015(2)	-0.000(2)	0.002(2)	-0.001(2)
C(3)	0.017(2)	0.015(2)	0.012(2)	0.003(2)	0.002(2)	0.002(2)
C(4)	0.015(2)	0.013(2)	0.016(2)	0.004(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C(5)	0.014(2)	0.014(2)	0.016(2)	0.001(2)	0.003(2)	-0.000(2)
C(6)	0.019(2)	0.017(2)	0.019(2)	0.000(2)	0.004(2)	0.002(2)
C(7)	0.017(2)	0.012(2)	0.019(2)	-0.006(2)	0.004(2)	0.001(2)
C(8)	0.021(2)	0.029(2)	0.020(2)	0.001(2)	0.001(2)	0.001(2)
C(9)	0.022(2)	0.012(2)	0.014(2)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.003(2)
C(10)	0.022(2)	0.018(2)	0.034(2)	0.002(2)	-0.002(2)	0.004(2)
C(11)	0.017(2)	0.018(2)	0.020(2)	0.002(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C(12)	0.025(2)	0.028(2)	0.021(2)	-0.004(2)	0.008(2)	0.006(2)
C(13)	0.022(2)	0.024(2)	0.019(2)	-0.009(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C(14)	0.033(2)	0.021(2)	0.016(2)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C(15)	0.012(2)	0.016(2)	0.023(2)	-0.002(2)	0.005(2)	0.001(2)
C(16)	0.020(2)	0.020(2)	0.022(2)	0.002(2)	0.004(2)	0.001(2)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S1-3a. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.829(3)	S(1)	C(7)	1.799(3)
O(1)	C(1)	1.411(4)	O(1)	C(5)	1.435(4)
O(2)	C(7)	1.211(4)	O(3)	C(2)	1.439(4)
O(3)	C(9)	1.358(4)	O(4)	C(9)	1.202(4)
O(5)	C(3)	1.443(4)	O(5)	C(11)	1.362(4)
O(6)	C(11)	1.203(4)	O(7)	C(4)	1.444(4)
O(7)	C(13)	1.364(4)	O(8)	C(13)	1.190(5)
O(9)	C(6)	1.438(4)	O(9)	C(15)	1.356(4)
O(10)	C(15)	1.205(4)	C(1)	C(2)	1.536(5)
C(2)	C(3)	1.528(5)	C(3)	C(4)	1.514(5)
C(4)	C(5)	1.536(5)	C(5)	C(6)	1.516(5)
C(7)	C(8)	1.495(5)	C(9)	C(10)	1.493(5)
C(11)	C(12)	1.502(5)	C(13)	C(14)	1.495(5)
C(15)	C(16)	1.489(5)			

Table S1-4a. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(7)	98.42(14)	C(1)	O(1)	C(5)	114.0(3)
C(2)	O(3)	C(9)	116.5(3)	C(3)	O(5)	C(11)	115.0(3)
C(4)	O(7)	C(13)	117.4(3)	C(6)	O(9)	C(15)	118.6(3)
S(1)	C(1)	O(1)	112.5(2)	S(1)	C(1)	C(2)	109.6(2)
O(1)	C(1)	C(2)	111.5(3)	O(3)	C(2)	C(1)	105.4(3)
O(3)	C(2)	C(3)	109.1(3)	C(1)	C(2)	C(3)	109.9(3)
O(5)	C(3)	C(2)	110.7(3)	O(5)	C(3)	C(4)	107.9(3)
C(2)	C(3)	C(4)	111.0(3)	O(7)	C(4)	C(3)	108.0(3)
O(7)	C(4)	C(5)	109.2(3)	C(3)	C(4)	C(5)	108.4(3)
O(1)	C(5)	C(4)	108.8(3)	O(1)	C(5)	C(6)	106.5(3)
C(4)	C(5)	C(6)	114.2(3)	O(9)	C(6)	C(5)	107.3(3)
S(1)	C(7)	O(2)	122.8(3)	S(1)	C(7)	C(8)	112.5(3)
O(2)	C(7)	C(8)	124.7(3)	O(3)	C(9)	O(4)	123.0(3)
O(3)	C(9)	C(10)	111.2(3)	O(4)	C(9)	C(10)	125.8(3)
O(5)	C(11)	O(6)	123.1(3)	O(5)	C(11)	C(12)	110.1(3)
O(6)	C(11)	C(12)	126.7(3)	O(7)	C(13)	O(8)	122.6(4)
O(7)	C(13)	C(14)	110.9(3)	O(8)	C(13)	C(14)	126.5(4)
O(9)	C(15)	O(10)	123.5(3)	O(9)	C(15)	C(16)	111.2(3)
O(10)	C(15)	C(16)	125.3(3)				

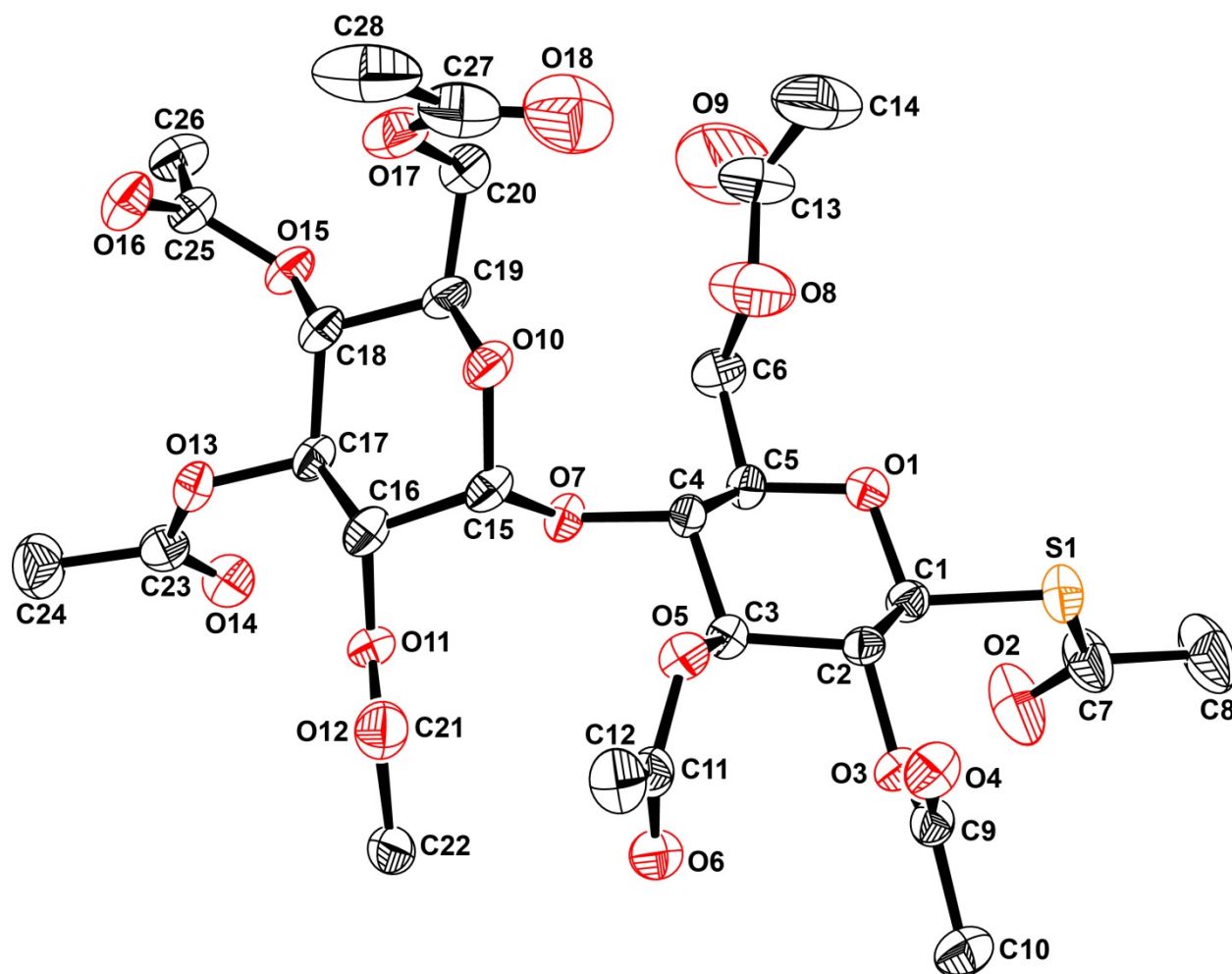


Figure S1-1b. ORTEP drawing of AcMalSac. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S1-1b. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$

atom	x	y	z	B_{eq}
S1	1.12125(9)	1.08120(8)	1.16747(5)	2.80(3)
O1	1.0638(3)	1.0662(2)	1.05624(12)	2.36(5)
O2	1.3375(3)	1.0110(3)	1.1454(2)	5.44(11)
O3	1.0315(3)	0.8697(2)	1.16135(12)	2.15(5)
O4	0.8508(3)	0.8615(3)	1.20670(12)	2.74(6)
O5	0.8351(3)	0.8349(2)	1.07116(12)	2.17(5)
O6	0.9249(3)	0.6959(3)	1.10006(13)	2.90(6)
O7	0.9278(3)	0.8931(2)	0.95365(11)	2.14(5)
O8	0.9363(5)	1.1455(4)	0.9654(3)	6.38(11)
O9	1.0091(12)	1.2471(5)	0.8927(4)	15.0(4)
O10	0.7426(3)	0.9446(3)	0.91407(12)	2.63(6)
O11	0.9044(3)	0.7123(2)	0.91103(12)	2.22(5)
O12	0.7700(3)	0.6499(3)	0.9747(2)	3.15(6)
O13	0.8369(3)	0.7408(2)	0.78999(12)	2.45(5)
O14	1.0350(3)	0.7038(3)	0.7850(2)	3.10(6)
O15	0.8423(3)	0.9437(3)	0.75950(12)	2.56(6)
O16	0.6830(3)	0.9010(3)	0.70343(13)	3.16(6)
O17	0.5920(3)	1.0478(3)	0.8368(2)	3.70(7)
O18	0.5411(5)	1.1187(4)	0.9231(3)	6.41(12)
C1	1.0919(4)	1.0043(3)	1.1047(2)	2.14(7)
C2	0.9864(4)	0.9373(3)	1.1178(2)	1.82(6)
C3	0.9514(4)	0.8808(3)	1.0608(2)	1.85(6)
C4	0.9358(4)	0.9489(3)	1.0082(2)	1.94(7)
C5	1.0494(4)	1.0130(3)	1.0020(2)	2.17(7)
C6	1.0411(4)	1.0866(4)	0.9531(2)	2.93(8)
C7	1.2787(5)	1.0681(4)	1.1740(3)	3.97(11)
C8	1.3313(6)	1.1351(5)	1.2193(4)	6.1(2)
C9	0.9557(4)	0.8386(3)	1.2041(2)	2.20(7)
C10	1.0177(5)	0.7699(4)	1.2441(2)	3.10(9)
C11	0.8332(4)	0.7424(3)	1.0921(2)	2.37(7)
C12	0.7071(4)	0.7116(4)	1.1053(2)	2.99(8)
C13	0.9308(10)	1.2301(6)	0.9329(5)	8.7(3)
C14	0.8188(9)	1.2894(6)	0.9619(5)	9.5(3)
C15	0.8084(4)	0.8659(4)	0.9378(2)	2.37(7)

C16	0.8170(4)	0.7839(4)	0.8929(2)	2.31(7)
C17	0.8584(4)	0.8176(3)	0.8323(2)	2.24(7)
C18	0.7848(4)	0.9055(4)	0.8123(2)	2.35(7)
C19	0.7902(4)	0.9836(4)	0.8596(2)	2.60(8)
C20	0.7175(4)	1.0735(4)	0.8451(2)	3.05(9)
C21	0.8700(4)	0.6487(3)	0.9532(2)	2.27(7)
C22	0.9714(5)	0.5835(4)	0.9703(2)	3.05(8)
C23	0.9333(4)	0.6903(4)	0.7698(2)	2.70(8)
C24	0.8922(6)	0.6157(5)	0.7255(3)	4.39(11)
C25	0.7821(4)	0.9369(4)	0.7073(2)	2.49(8)
C26	0.8523(4)	0.9820(4)	0.6587(2)	3.18(9)
C27	0.5139(6)	1.0740(5)	0.8810(4)	4.68(12)
C28	0.3900(5)	1.0391(5)	0.8645(4)	6.2(2)

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S1	0.0330(6)	0.0402(6)	0.0332(5)	-0.0012(5)	0.0008(5)	-0.0127(5)
O1	0.035(2)	0.026(2)	0.028(2)	0.0006(12)	-0.0013(12)	0.0001(13)
O2	0.034(2)	0.071(3)	0.102(4)	0.007(2)	-0.009(2)	-0.046(3)
O3	0.027(2)	0.032(2)	0.0226(13)	0.0015(12)	-0.0014(11)	0.0040(13)
O4	0.029(2)	0.045(2)	0.030(2)	0.0014(13)	0.0039(12)	0.002(2)
O5	0.0216(13)	0.033(2)	0.0282(13)	-0.0041(11)	0.0000(11)	0.0048(13)
O6	0.039(2)	0.034(2)	0.036(2)	0.000(2)	-0.003(2)	0.003(2)
O7	0.0236(13)	0.037(2)	0.0212(12)	0.0017(11)	-0.0012(11)	-0.0038(12)
O8	0.082(3)	0.055(3)	0.106(4)	0.013(3)	-0.010(3)	0.021(3)
O9	0.41(2)	0.075(5)	0.087(5)	0.011(8)	-0.000(7)	0.046(4)
O10	0.031(2)	0.043(2)	0.026(2)	0.0081(13)	-0.0046(12)	-0.000(2)
O11	0.030(2)	0.030(2)	0.0245(13)	0.0019(12)	-0.0016(11)	0.0052(13)
O12	0.047(2)	0.040(2)	0.032(2)	-0.010(2)	0.001(2)	0.003(2)
O13	0.030(2)	0.038(2)	0.0256(13)	-0.0036(13)	-0.0061(11)	-0.003(2)
O14	0.033(2)	0.044(2)	0.041(2)	-0.002(2)	0.002(2)	0.001(2)
O15	0.029(2)	0.044(2)	0.0242(13)	-0.0056(13)	-0.0040(12)	0.010(2)
O16	0.036(2)	0.055(2)	0.028(2)	-0.011(2)	-0.0044(13)	0.007(2)
O17	0.036(2)	0.052(2)	0.053(2)	0.007(2)	-0.012(2)	0.011(2)
O18	0.076(3)	0.084(4)	0.083(4)	0.022(3)	0.024(3)	-0.000(4)
C1	0.029(2)	0.028(2)	0.024(2)	0.001(2)	0.000(2)	0.002(2)
C2	0.021(2)	0.024(2)	0.024(2)	0.004(2)	-0.003(2)	0.000(2)
C3	0.020(2)	0.028(2)	0.022(2)	-0.000(2)	0.003(2)	-0.000(2)
C4	0.026(2)	0.026(2)	0.021(2)	0.001(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
C5	0.031(2)	0.029(2)	0.023(2)	0.001(2)	-0.000(2)	-0.002(2)
C6	0.035(3)	0.040(3)	0.037(3)	-0.001(2)	0.003(2)	0.006(2)
C7	0.037(3)	0.045(3)	0.069(4)	0.002(2)	-0.011(3)	-0.023(3)
C8	0.058(4)	0.063(4)	0.110(6)	0.002(3)	-0.031(4)	-0.044(4)
C9	0.032(3)	0.029(2)	0.023(2)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.001(2)
C10	0.042(3)	0.044(3)	0.031(2)	0.002(2)	0.001(2)	0.009(3)
C11	0.038(3)	0.029(2)	0.023(2)	-0.005(2)	0.001(2)	-0.002(2)
C12	0.034(3)	0.042(3)	0.037(3)	-0.010(2)	0.010(2)	-0.002(3)
C13	0.172(9)	0.047(4)	0.112(7)	0.039(6)	-0.060(7)	0.003(5)

Table S1-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

C14	0.138(8)	0.065(5)	0.157(9)	0.041(5)	-0.067(7)	0.001(6)
C15	0.026(2)	0.040(3)	0.025(2)	0.003(2)	-0.006(2)	0.003(2)
C16	0.023(2)	0.042(3)	0.024(2)	-0.000(2)	-0.002(2)	0.001(2)
C17	0.028(2)	0.038(3)	0.019(2)	0.003(2)	-0.001(2)	0.000(2)
C18	0.029(2)	0.039(3)	0.021(2)	-0.002(2)	-0.004(2)	0.005(2)
C19	0.040(3)	0.036(3)	0.023(2)	0.004(2)	-0.005(2)	0.007(2)
C20	0.041(3)	0.040(3)	0.035(3)	0.004(2)	-0.007(2)	0.000(2)
C21	0.040(3)	0.024(2)	0.023(2)	-0.010(2)	0.001(2)	-0.002(2)
C22	0.059(3)	0.030(3)	0.027(2)	0.001(3)	0.001(2)	-0.001(2)
C23	0.040(3)	0.035(3)	0.027(2)	-0.003(2)	0.004(2)	0.005(2)
C24	0.061(4)	0.057(4)	0.049(3)	0.008(3)	-0.004(3)	-0.018(3)
C25	0.027(2)	0.042(3)	0.026(2)	0.004(2)	-0.002(2)	0.002(2)
C26	0.034(3)	0.054(3)	0.033(3)	0.009(2)	0.003(2)	0.010(3)
C27	0.053(4)	0.053(4)	0.072(4)	0.017(3)	0.006(3)	0.014(4)
C28	0.048(4)	0.067(4)	0.119(7)	0.013(3)	0.009(4)	0.043(5)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S1-3b. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S1	C1	1.803(5)	S1	C7	1.758(5)
O1	C1	1.425(5)	O1	C5	1.439(5)
O2	C7	1.212(7)	O3	C2	1.448(5)
O3	C9	1.350(5)	O4	C9	1.205(5)
O5	C3	1.454(5)	O5	C11	1.365(5)
O6	C11	1.215(5)	O7	C4	1.458(5)
O7	C15	1.419(5)	O8	C6	1.444(7)
O8	C13	1.384(10)	O9	C13	1.279(15)
O10	C15	1.416(5)	O10	C19	1.444(5)
O11	C16	1.444(5)	O11	C21	1.352(5)
O12	C21	1.208(6)	O13	C17	1.450(5)
O13	C23	1.355(6)	O14	C23	1.191(6)
O15	C18	1.453(5)	O15	C25	1.358(5)
O16	C25	1.207(6)	O17	C20	1.446(6)
O17	C27	1.370(8)	O18	C27	1.174(9)
C1	C2	1.520(6)	C2	C3	1.556(6)
C3	C4	1.526(6)	C4	C5	1.545(6)
C5	C6	1.505(7)	C7	C8	1.499(9)
C9	C10	1.480(6)	C11	C12	1.489(6)
C13	C14	1.624(14)	C15	C16	1.527(6)
C16	C17	1.517(6)	C17	C18	1.532(6)
C18	C19	1.521(6)	C19	C20	1.517(7)
C21	C22	1.491(7)	C23	C24	1.507(8)
C25	C26	1.484(7)	C27	C28	1.500(9)

Table S1-4d. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C1	S1	C7	100.6(3)	C1	O1	C5	111.8(3)
C2	O3	C9	118.6(3)	C3	O5	C11	118.6(3)
C4	O7	C15	114.2(3)	C6	O8	C13	114.2(6)
C15	O10	C19	115.0(3)	C16	O11	C21	117.3(3)
C17	O13	C23	118.1(3)	C18	O15	C25	118.3(3)
C20	O17	C27	116.5(4)	S1	C1	O1	106.8(3)
S1	C1	C2	110.2(3)	O1	C1	C2	110.4(3)
O3	C2	C1	105.1(3)	O3	C2	C3	109.0(3)
C1	C2	C3	109.7(3)	O5	C3	C2	107.8(3)
O5	C3	C4	107.2(3)	C2	C3	C4	111.2(3)
O7	C4	C3	109.8(3)	O7	C4	C5	106.0(3)
C3	C4	C5	109.5(3)	O1	C5	C4	107.8(3)
O1	C5	C6	106.6(4)	C4	C5	C6	113.9(4)
O8	C6	C5	106.8(4)	S1	C7	O2	123.7(5)
S1	C7	C8	112.3(4)	O2	C7	C8	124.1(5)
O3	C9	O4	123.3(4)	O3	C9	C10	110.8(4)
O4	C9	C10	125.9(4)	O5	C11	O6	122.4(4)
O5	C11	C12	110.6(4)	O6	C11	C12	127.0(4)
O8	C13	O9	120.3(9)	O8	C13	C14	104.3(8)
O9	C13	C14	135.3(8)	O7	C15	O10	111.8(4)
O7	C15	C16	107.8(3)	O10	C15	C16	110.5(4)
O11	C16	C15	111.3(3)	O11	C16	C17	105.3(3)
C15	C16	C17	113.0(4)	O13	C17	C16	108.8(4)
O13	C17	C18	107.4(3)	C16	C17	C18	110.4(4)
O15	C18	C17	107.4(4)	O15	C18	C19	107.5(4)
C17	C18	C19	109.6(4)	O10	C19	C18	108.6(4)
O10	C19	C20	107.2(4)	C18	C19	C20	114.2(4)
O17	C20	C19	109.7(4)	O11	C21	O12	122.2(4)
O11	C21	C22	111.4(4)	O12	C21	C22	126.4(4)
O13	C23	O14	124.5(4)	O13	C23	C24	109.8(4)
O14	C23	C24	125.8(5)	O15	C25	O16	122.6(4)
O15	C25	C26	110.9(4)	O16	C25	C26	126.5(4)
O17	C27	O18	124.6(6)	O17	C27	C28	108.0(6)
O18	C27	C28	127.3(7)				

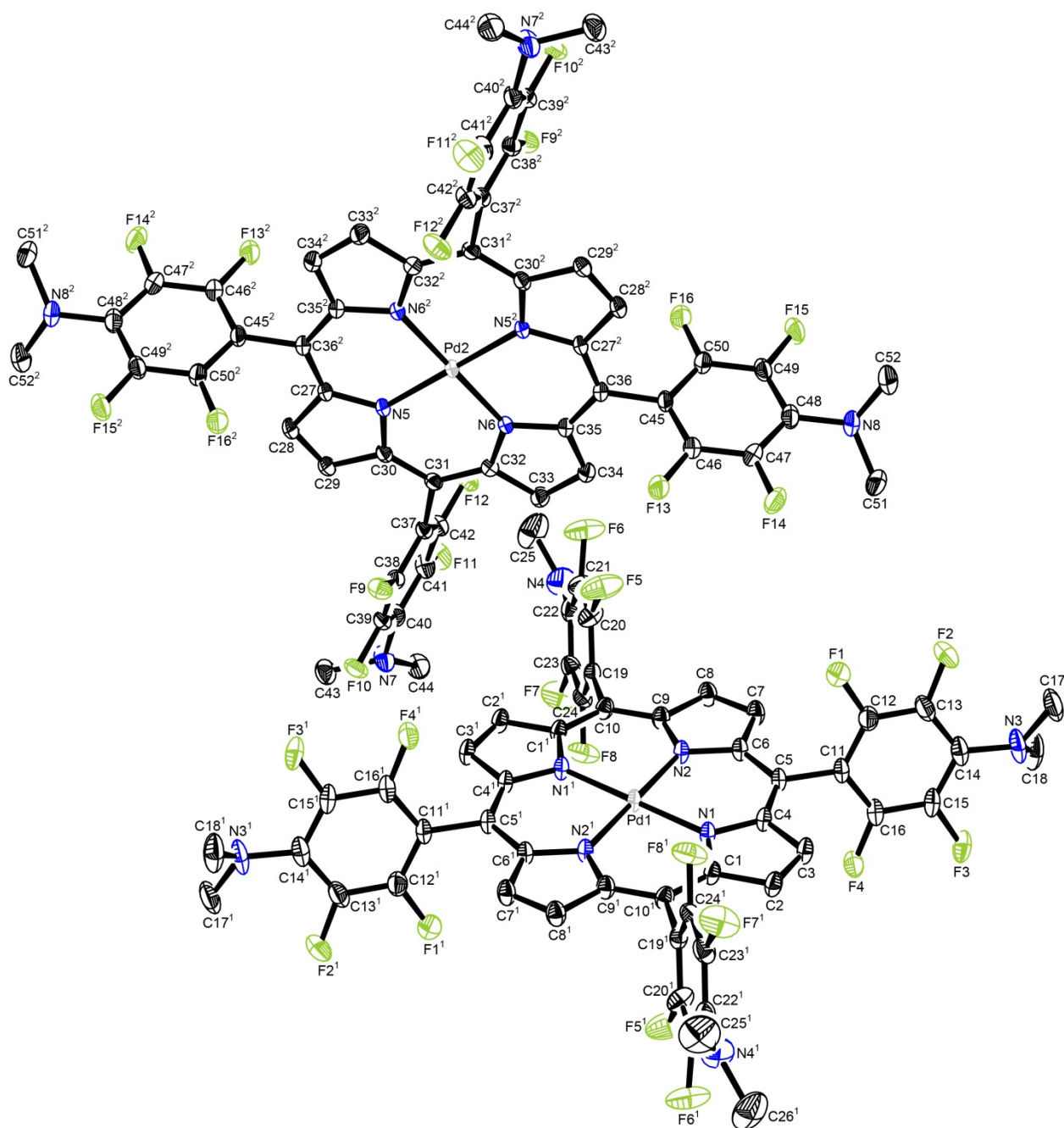


Figure S2-1a. ORTEP drawing of Pd(TFPP)-NMe₂·CH₂Cl₂. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level. Symmetry cords: (1) $-x+1, -y+1, -z$ (2) $-x+1, -y, -z+1$.

Table S2-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Pd1	0.5000	0.5000	0.0000	1.548(7)	1/2
Pd2	0.5000	0.0000	0.5000	1.322(7)	1/2
Cl1	0.6725(2)	0.14982(13)	0.07895(8)	6.72(4)	1
Cl2	0.9007(2)	-0.02442(11)	0.09560(8)	6.49(3)	1
F1	0.7057(3)	0.15756(13)	-0.13308(11)	3.17(4)	1
F2	0.8373(3)	0.0483(2)	-0.23850(13)	4.11(5)	1
F3	0.8552(2)	0.3278(2)	-0.39919(10)	3.07(4)	1
F4	0.7337(2)	0.43537(13)	-0.28989(10)	2.61(3)	1
F5	0.8826(3)	0.2293(2)	0.1891(2)	4.70(6)	1
F6	1.1219(3)	0.1691(2)	0.2534(2)	4.93(6)	1
F7	1.2216(3)	0.4620(2)	0.1605(2)	4.34(5)	1
F8	0.9922(2)	0.51309(13)	0.08885(13)	3.48(4)	1
F9	0.4716(2)	0.38432(11)	0.42782(10)	2.17(3)	1
F10	0.5713(2)	0.53528(11)	0.40237(10)	2.44(3)	1
F11	1.0261(2)	0.3277(2)	0.40274(12)	3.01(4)	1
F12	0.9238(2)	0.17832(12)	0.42244(11)	2.63(3)	1
F13	0.4477(2)	0.00970(13)	0.19367(10)	2.99(4)	1
F14	0.4979(2)	-0.0591(2)	0.06065(10)	3.11(4)	1
F15	0.8648(2)	-0.31199(13)	0.15878(10)	2.63(3)	1
F16	0.8101(2)	-0.24404(13)	0.29248(10)	2.71(3)	1
N1	0.4420(3)	0.4840(2)	-0.10231(12)	1.66(4)	1
N2	0.6825(3)	0.4020(2)	-0.01840(12)	1.65(4)	1
N3	0.9108(3)	0.1320(3)	-0.3861(2)	3.34(6)	1
N4	1.3083(3)	0.2825(3)	0.2452(2)	3.72(6)	1
N5	0.5161(2)	0.1131(2)	0.55053(11)	1.37(3)	1
N6	0.5979(2)	0.0453(2)	0.40583(11)	1.35(3)	1
N7	0.8486(3)	0.5221(2)	0.3851(2)	2.76(5)	1
N8	0.7276(3)	-0.2233(2)	0.03225(13)	2.43(5)	1
C1	0.3163(3)	0.5274(2)	-0.1324(2)	1.76(4)	1
C2	0.3135(3)	0.4938(2)	-0.2051(2)	2.07(5)	1
C3	0.4364(3)	0.4296(2)	-0.2181(2)	2.06(5)	1
C4	0.5169(3)	0.4229(2)	-0.1538(2)	1.74(4)	1
C5	0.6486(3)	0.3616(2)	-0.1444(2)	1.74(4)	1
C6	0.7254(3)	0.3531(2)	-0.0814(2)	1.71(4)	1

Table S2-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C7	0.8647(3)	0.2941(2)	-0.0743(2)	2.07(5)	1
C8	0.9063(3)	0.3081(2)	-0.0074(2)	2.10(5)	1
C9	0.7919(3)	0.3754(2)	0.0280(2)	1.81(4)	1
C10	0.7940(3)	0.4082(2)	0.0977(2)	1.80(4)	1
C11	0.7151(3)	0.3009(2)	-0.2069(2)	1.84(4)	1
C12	0.7422(3)	0.2017(3)	-0.1985(2)	2.35(5)	1
C13	0.8108(4)	0.1446(3)	-0.2544(2)	2.72(6)	1
C14	0.8529(3)	0.1837(3)	-0.3249(2)	2.48(5)	1
C15	0.8246(3)	0.2830(3)	-0.3324(2)	2.26(5)	1
C16	0.7586(3)	0.3398(2)	-0.2758(2)	2.05(5)	1
C17	0.8819(5)	0.0400(3)	-0.3921(3)	4.15(8)	1
C18	1.0486(4)	0.1347(4)	-0.4133(2)	4.17(9)	1
C19	0.9258(3)	0.3749(2)	0.1373(2)	1.85(4)	1
C20	0.9650(4)	0.2884(3)	0.1818(2)	2.62(5)	1
C21	1.0893(4)	0.2576(3)	0.2169(2)	2.80(6)	1
C22	1.1836(3)	0.3125(3)	0.2113(2)	2.45(5)	1
C23	1.1431(3)	0.4000(2)	0.1670(2)	2.36(5)	1
C24	1.0206(3)	0.4286(2)	0.1308(2)	1.95(5)	1
C25	1.3246(5)	0.2266(4)	0.3164(3)	5.25(11)	1
C26	1.4301(4)	0.3098(4)	0.2105(3)	4.96(10)	1
C27	0.4739(3)	0.1330(2)	0.6236(2)	1.50(4)	1
C28	0.5092(3)	0.2181(2)	0.6393(2)	1.82(4)	1
C29	0.5711(3)	0.2498(2)	0.5757(2)	1.68(4)	1
C30	0.5759(3)	0.1841(2)	0.5204(2)	1.42(4)	1
C31	0.6370(3)	0.1906(2)	0.4479(2)	1.42(4)	1
C32	0.6486(3)	0.1245(2)	0.3952(2)	1.47(4)	1
C33	0.7115(3)	0.1317(2)	0.3204(2)	1.90(4)	1
C34	0.6979(3)	0.0564(2)	0.2860(2)	1.87(4)	1
C35	0.6263(3)	0.0031(2)	0.3388(2)	1.52(4)	1
C36	0.5921(3)	-0.0788(2)	0.3243(2)	1.61(4)	1
C37	0.6938(3)	0.2748(2)	0.4268(2)	1.55(4)	1
C38	0.6096(3)	0.3687(2)	0.4214(2)	1.63(4)	1
C39	0.6613(3)	0.4473(2)	0.4090(2)	1.78(4)	1
C40	0.8032(3)	0.4391(2)	0.4007(2)	1.95(5)	1

Table S2-1a. Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B _{eq}	occ
C41	0.8872(3)	0.3448(2)	0.4057(2)	2.09(5)	1
C42	0.8342(3)	0.2663(2)	0.4171(2)	1.84(4)	1
C43	0.8153(4)	0.5908(3)	0.4422(2)	2.70(6)	1
C44	0.9797(4)	0.5171(3)	0.3433(2)	2.77(6)	1
C45	0.6271(3)	-0.1140(2)	0.2481(2)	1.76(4)	1
C46	0.5531(3)	-0.0693(2)	0.1860(2)	2.05(5)	1
C47	0.5804(3)	-0.1053(2)	0.1160(2)	2.17(5)	1
C48	0.6872(3)	-0.1867(2)	0.1030(2)	2.05(5)	1
C49	0.7599(3)	-0.2324(2)	0.1654(2)	2.00(5)	1
C50	0.7321(3)	-0.1967(2)	0.2355(2)	1.93(4)	1
C51	0.7039(4)	-0.1563(3)	-0.0360(2)	3.14(6)	1
C52	0.7031(4)	-0.3147(3)	0.0240(2)	3.20(6)	1
C53	0.8258(10)	0.0837(5)	0.0447(5)	10.8(3)	1

$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table S2-2a. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pd1	0.01630(13)	0.0273(2)	0.01576(13)	-0.00461(10)	0.00073(9)	-0.00905(10)
Pd2	0.02050(13)	0.01498(13)	0.01492(13)	-0.00411(9)	-0.00025(9)	-0.00448(9)
C11	0.0678(8)	0.1135(12)	0.0671(8)	-0.0199(8)	-0.0076(6)	0.0118(8)
C12	0.0772(9)	0.0908(10)	0.0718(8)	-0.0194(8)	0.0209(7)	-0.0054(7)
F1	0.0547(12)	0.0336(10)	0.0317(10)	-0.0119(9)	0.0002(9)	-0.0034(8)
F2	0.074(2)	0.0256(10)	0.0513(13)	0.0008(10)	-0.0074(11)	-0.0139(9)
F3	0.0416(11)	0.0560(12)	0.0244(9)	-0.0213(9)	0.0130(8)	-0.0171(8)
F4	0.0415(10)	0.0314(9)	0.0300(9)	-0.0157(8)	0.0087(8)	-0.0114(7)
F5	0.0519(13)	0.067(2)	0.066(2)	-0.0368(12)	-0.0178(11)	0.0316(13)
F6	0.062(2)	0.053(2)	0.068(2)	-0.0164(12)	-0.0283(13)	0.0320(12)
F7	0.0452(12)	0.0452(12)	0.085(2)	-0.0227(10)	-0.0311(12)	-0.0017(12)
F8	0.0466(12)	0.0242(9)	0.064(2)	-0.0109(8)	-0.0258(10)	0.0058(9)
F9	0.0205(8)	0.0237(8)	0.0365(9)	-0.0042(6)	0.0003(7)	-0.0008(7)
F10	0.0362(9)	0.0151(7)	0.0379(10)	-0.0028(7)	0.0034(8)	-0.0019(7)
F11	0.0214(8)	0.0383(10)	0.0578(12)	-0.0124(8)	0.0039(8)	-0.0117(9)
F12	0.0234(8)	0.0229(8)	0.0505(11)	-0.0001(7)	-0.0010(8)	-0.0075(8)
F13	0.0465(11)	0.0328(10)	0.0237(9)	0.0077(8)	-0.0020(8)	-0.0053(7)
F14	0.0469(11)	0.0445(11)	0.0187(8)	0.0016(9)	-0.0037(8)	-0.0028(7)
F15	0.0326(9)	0.0308(9)	0.0321(9)	0.0007(7)	0.0042(7)	-0.0128(7)
F16	0.0375(10)	0.0333(9)	0.0259(9)	0.0025(8)	-0.0041(7)	-0.0067(7)
N1	0.0172(10)	0.0290(11)	0.0174(10)	-0.0041(9)	0.0004(8)	-0.0102(9)
N2	0.0175(10)	0.0277(11)	0.0179(10)	-0.0040(9)	-0.0003(8)	-0.0099(9)
N3	0.035(2)	0.049(2)	0.042(2)	-0.0009(13)	0.0033(12)	-0.033(2)
N4	0.030(2)	0.057(2)	0.047(2)	0.0030(13)	-0.0193(13)	-0.001(2)
N5	0.0226(10)	0.0149(9)	0.0153(10)	-0.0052(8)	-0.0002(8)	-0.0053(8)
N6	0.0221(10)	0.0140(9)	0.0152(10)	-0.0041(8)	-0.0005(8)	-0.0040(8)
N7	0.044(2)	0.0296(13)	0.039(2)	-0.0242(12)	0.0164(12)	-0.0130(11)
N8	0.040(2)	0.0328(13)	0.0193(11)	-0.0078(11)	0.0052(10)	-0.0108(10)
C1	0.0202(12)	0.031(2)	0.0166(12)	-0.0055(10)	-0.0024(9)	-0.0073(10)
C2	0.0252(13)	0.036(2)	0.0179(12)	-0.0055(11)	-0.0037(10)	-0.0087(11)
C3	0.0247(13)	0.037(2)	0.0187(12)	-0.0076(11)	-0.0010(10)	-0.0121(11)
C4	0.0218(12)	0.0293(13)	0.0164(12)	-0.0069(10)	0.0010(10)	-0.0095(10)
C5	0.0224(12)	0.0270(13)	0.0182(12)	-0.0071(10)	0.0025(10)	-0.0110(10)
C6	0.0198(12)	0.0266(13)	0.0191(12)	-0.0052(10)	0.0015(10)	-0.0094(10)

Table S2-2a. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C7	0.0200(12)	0.033(2)	0.0247(13)	-0.0035(11)	0.0034(10)	-0.0116(11)
C8	0.0207(12)	0.031(2)	0.027(2)	-0.0032(11)	-0.0012(10)	-0.0102(11)
C9	0.0186(12)	0.0286(13)	0.0214(13)	-0.0046(10)	0.0006(10)	-0.0075(10)
C10	0.0189(12)	0.031(2)	0.0187(12)	-0.0050(10)	-0.0026(10)	-0.0049(10)
C11	0.0200(12)	0.030(2)	0.0210(12)	-0.0046(10)	0.0004(10)	-0.0129(11)
C12	0.033(2)	0.031(2)	0.025(2)	-0.0077(12)	-0.0014(11)	-0.0083(11)
C13	0.038(2)	0.027(2)	0.038(2)	-0.0009(12)	-0.0073(13)	-0.0153(13)
C14	0.0216(13)	0.040(2)	0.033(2)	-0.0012(12)	-0.0021(11)	-0.0212(13)
C15	0.0248(13)	0.043(2)	0.0220(13)	-0.0115(12)	0.0050(11)	-0.0163(12)
C16	0.0228(13)	0.034(2)	0.0248(13)	-0.0100(11)	0.0035(10)	-0.0150(11)
C17	0.060(3)	0.042(2)	0.049(3)	0.008(2)	-0.011(2)	-0.030(2)
C18	0.030(2)	0.081(3)	0.039(2)	0.008(2)	-0.003(2)	-0.033(2)
C19	0.0189(12)	0.030(2)	0.0194(12)	-0.0010(10)	-0.0016(10)	-0.0079(10)
C20	0.035(2)	0.041(2)	0.026(2)	-0.0158(13)	-0.0029(12)	0.0047(12)
C21	0.038(2)	0.035(2)	0.028(2)	-0.0016(13)	-0.0090(13)	0.0062(12)
C22	0.027(2)	0.036(2)	0.026(2)	0.0039(12)	-0.0076(11)	-0.0121(12)
C23	0.028(2)	0.028(2)	0.035(2)	-0.0045(11)	-0.0078(12)	-0.0116(12)
C24	0.0249(13)	0.0205(12)	0.0276(13)	-0.0008(10)	-0.0068(11)	-0.0065(10)
C25	0.039(2)	0.102(4)	0.042(3)	0.011(3)	-0.016(2)	-0.003(3)
C26	0.031(2)	0.079(3)	0.073(3)	-0.004(2)	-0.015(2)	0.000(3)
C27	0.0257(12)	0.0160(11)	0.0160(11)	-0.0053(10)	-0.0006(9)	-0.0061(9)
C28	0.031(2)	0.0194(12)	0.0209(12)	-0.0083(10)	-0.0006(10)	-0.0083(10)
C29	0.0276(13)	0.0168(11)	0.0216(12)	-0.0082(10)	-0.0015(10)	-0.0053(9)
C30	0.0201(11)	0.0149(11)	0.0193(12)	-0.0041(9)	-0.0012(9)	-0.0049(9)
C31	0.0204(11)	0.0143(11)	0.0199(12)	-0.0051(9)	-0.0014(9)	-0.0024(9)
C32	0.0211(12)	0.0169(11)	0.0177(11)	-0.0047(9)	-0.0007(9)	-0.0017(9)
C33	0.031(2)	0.0225(13)	0.0203(12)	-0.0112(11)	0.0031(10)	-0.0030(10)
C34	0.031(2)	0.0218(12)	0.0182(12)	-0.0079(11)	0.0040(10)	-0.0038(10)
C35	0.0238(12)	0.0182(11)	0.0151(11)	-0.0045(10)	0.0013(9)	-0.0039(9)
C36	0.0270(13)	0.0187(12)	0.0150(11)	-0.0047(10)	0.0007(10)	-0.0053(9)
C37	0.0232(12)	0.0177(11)	0.0190(12)	-0.0073(10)	0.0008(9)	-0.0038(9)
C38	0.0215(12)	0.0204(12)	0.0199(12)	-0.0058(10)	0.0009(9)	-0.0031(9)
C39	0.0286(13)	0.0162(12)	0.0222(12)	-0.0056(10)	0.0029(10)	-0.0036(9)
C40	0.033(2)	0.0235(13)	0.0218(13)	-0.0136(11)	0.0058(11)	-0.0079(10)

Table S2-2a. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C41	0.0214(13)	0.030(2)	0.030(2)	-0.0104(11)	0.0044(11)	-0.0100(11)
C42	0.0226(12)	0.0202(12)	0.0267(13)	-0.0045(10)	0.0014(10)	-0.0060(10)
C43	0.043(2)	0.029(2)	0.035(2)	-0.0174(13)	0.0041(13)	-0.0112(12)
C44	0.037(2)	0.033(2)	0.038(2)	-0.0169(13)	0.0096(13)	-0.0060(13)
C45	0.032(2)	0.0204(12)	0.0166(12)	-0.0100(11)	0.0036(10)	-0.0072(9)
C46	0.033(2)	0.0233(13)	0.0194(13)	-0.0041(11)	0.0029(11)	-0.0053(10)
C47	0.035(2)	0.031(2)	0.0165(12)	-0.0081(12)	0.0000(11)	-0.0020(10)
C48	0.032(2)	0.028(2)	0.0214(13)	-0.0126(11)	0.0059(11)	-0.0091(11)
C49	0.028(2)	0.0227(13)	0.0249(13)	-0.0064(11)	0.0075(11)	-0.0091(10)
C50	0.031(2)	0.0252(13)	0.0179(12)	-0.0084(11)	0.0010(10)	-0.0058(10)
C51	0.051(2)	0.041(2)	0.020(2)	-0.003(2)	0.0051(13)	-0.0051(12)
C52	0.055(2)	0.038(2)	0.032(2)	-0.013(2)	0.001(2)	-0.017(2)
C53	0.170(8)	0.062(4)	0.140(7)	-0.000(5)	0.080(6)	0.011(4)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3a. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Pd1	N1	2.021(3)	Pd1	N1 ¹	2.021(3)
Pd1	N2	2.020(2)	Pd1	N2 ¹	2.020(2)
Pd2	N5	2.012(3)	Pd2	N5 ²	2.012(3)
Pd2	N6	2.021(2)	Pd2	N6 ²	2.021(2)
Cl1	C53	1.686(9)	Cl2	C53	1.734(7)
F1	C12	1.344(4)	F2	C13	1.352(4)
F3	C15	1.350(4)	F4	C16	1.341(4)
F5	C20	1.344(5)	F6	C21	1.343(4)
F7	C23	1.346(5)	F8	C24	1.337(4)
F9	C38	1.346(3)	F10	C39	1.347(3)
F11	C41	1.352(4)	F12	C42	1.344(3)
F13	C46	1.342(3)	F14	C47	1.342(4)
F15	C49	1.343(3)	F16	C50	1.343(4)
N1	C1	1.374(4)	N1	C4	1.380(4)
N2	C6	1.373(4)	N2	C9	1.378(4)
N3	C14	1.391(5)	N3	C17	1.464(6)
N3	C18	1.445(5)	N4	C22	1.380(5)
N4	C25	1.427(6)	N4	C26	1.465(6)
N5	C27	1.375(4)	N5	C30	1.375(4)
N6	C32	1.375(4)	N6	C35	1.378(4)
N7	C40	1.399(5)	N7	C43	1.461(5)
N7	C44	1.453(5)	N8	C48	1.411(4)
N8	C51	1.465(4)	N8	C52	1.445(5)
C1	C2	1.443(4)	C1	C10 ¹	1.393(4)
C2	C3	1.350(4)	C3	C4	1.439(4)
C4	C5	1.392(4)	C5	C6	1.394(4)
C5	C11	1.498(4)	C6	C7	1.437(4)
C7	C8	1.352(5)	C8	C9	1.443(4)
C9	C10	1.385(4)	C10	C19	1.493(4)
C11	C12	1.384(5)	C11	C16	1.387(4)
C12	C13	1.385(5)	C13	C14	1.407(5)
C14	C15	1.386(5)	C15	C16	1.383(4)
C19	C20	1.387(4)	C19	C24	1.384(5)
C20	C21	1.386(5)	C21	C22	1.394(6)

Table S2-3a. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C22	C23	1.398(4)	C23	C24	1.382(5)
C27	C28	1.441(4)	C27	C36 ²	1.400(4)
C28	C29	1.350(4)	C29	C30	1.437(4)
C30	C31	1.392(4)	C31	C32	1.394(4)
C31	C37	1.493(4)	C32	C33	1.436(4)
C33	C34	1.357(5)	C34	C35	1.432(4)
C35	C36	1.385(4)	C36	C45	1.488(4)
C37	C38	1.391(4)	C37	C42	1.387(4)
C38	C39	1.373(5)	C39	C40	1.401(4)
C40	C41	1.395(4)	C41	C42	1.380(5)
C45	C46	1.385(4)	C45	C50	1.391(4)
C46	C47	1.386(4)	C47	C48	1.388(4)
C48	C49	1.386(4)	C49	C50	1.387(4)

Symmetry Operators:

(1) $-X+1,-Y+1,-Z$

(2) $-X+1,-Y,-Z+1$

Table S2-4a. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N1	Pd1	N1 ¹	180.00(13)	N1	Pd1	N2	89.96(9)
N1	Pd1	N2 ¹	90.04(9)	N1 ¹	Pd1	N2	90.04(9)
N1 ¹	Pd1	N2 ¹	89.96(9)	N2	Pd1	N2 ¹	180.00(14)
N5	Pd2	N5 ²	180.00(11)	N5	Pd2	N6	89.74(9)
N5	Pd2	N6 ²	90.26(9)	N5 ²	Pd2	N6	90.26(9)
N5 ²	Pd2	N6 ²	89.74(9)	N6	Pd2	N6 ²	180.00(12)
Pd1	N1	C1	126.73(17)	Pd1	N1	C4	126.95(17)
C1	N1	C4	106.2(3)	Pd1	N2	C6	127.01(18)
Pd1	N2	C9	126.55(18)	C6	N2	C9	106.3(2)
C14	N3	C17	119.0(3)	C14	N3	C18	117.2(4)
C17	N3	C18	113.9(3)	C22	N4	C25	122.2(4)
C22	N4	C26	121.2(3)	C25	N4	C26	116.6(4)
Pd2	N5	C27	126.77(18)	Pd2	N5	C30	127.31(17)
C27	N5	C30	105.9(3)	Pd2	N6	C32	127.25(17)
Pd2	N6	C35	126.75(19)	C32	N6	C35	106.0(2)
C40	N7	C43	117.2(3)	C40	N7	C44	119.7(3)
C43	N7	C44	114.0(3)	C48	N8	C51	118.6(3)
C48	N8	C52	116.0(3)	C51	N8	C52	113.5(3)
N1	C1	C2	109.7(3)	N1	C1	C10 ¹	125.7(3)
C2	C1	C10 ¹	124.5(3)	C1	C2	C3	107.2(3)
C2	C3	C4	107.2(3)	N1	C4	C3	109.7(3)
N1	C4	C5	125.4(3)	C3	C4	C5	124.9(3)
C4	C5	C6	125.0(3)	C4	C5	C11	118.0(3)
C6	C5	C11	116.9(3)	N2	C6	C5	125.6(3)
N2	C6	C7	109.8(3)	C5	C6	C7	124.5(3)
C6	C7	C8	107.3(3)	C7	C8	C9	107.0(3)
N2	C9	C8	109.5(3)	N2	C9	C10	125.9(3)
C8	C9	C10	124.6(3)	C1 ¹	C10	C9	124.9(3)
C1 ¹	C10	C19	117.4(3)	C9	C10	C19	117.6(3)
C5	C11	C12	122.0(3)	C5	C11	C16	122.3(3)
C12	C11	C16	115.6(3)	F1	C12	C11	119.8(3)
F1	C12	C13	117.7(3)	C11	C12	C13	122.5(3)
F2	C13	C12	117.3(3)	F2	C13	C14	120.5(3)
C12	C13	C14	122.2(3)	N3	C14	C13	125.6(3)

Table S2-4a. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N3	C14	C15	119.8(3)	C13	C14	C15	114.5(3)
F3	C15	C14	119.0(3)	F3	C15	C16	117.7(3)
C14	C15	C16	123.1(3)	F4	C16	C11	119.9(3)
F4	C16	C15	118.1(3)	C11	C16	C15	122.1(3)
C10	C19	C20	123.7(3)	C10	C19	C24	121.7(3)
C20	C19	C24	114.6(3)	F5	C20	C19	119.1(3)
F5	C20	C21	117.9(3)	C19	C20	C21	122.9(4)
F6	C21	C20	117.9(4)	F6	C21	C22	119.6(3)
C20	C21	C22	122.4(3)	N4	C22	C21	123.1(3)
N4	C22	C23	122.3(4)	C21	C22	C23	114.6(3)
F7	C23	C22	120.4(3)	F7	C23	C24	117.2(3)
C22	C23	C24	122.4(3)	F8	C24	C19	119.1(3)
F8	C24	C23	117.8(3)	C19	C24	C23	123.1(3)
N5	C27	C28	109.9(3)	N5	C27	C36 ²	125.6(3)
C28	C27	C36 ²	124.5(3)	C27	C28	C29	107.1(3)
C28	C29	C30	107.0(3)	N5	C30	C29	110.1(3)
N5	C30	C31	125.6(3)	C29	C30	C31	124.3(3)
C30	C31	C32	124.8(3)	C30	C31	C37	116.4(3)
C32	C31	C37	118.8(3)	N6	C32	C31	125.3(3)
N6	C32	C33	110.1(3)	C31	C32	C33	124.6(3)
C32	C33	C34	106.7(3)	C33	C34	C35	107.4(3)
N6	C35	C34	109.8(3)	N6	C35	C36	125.5(3)
C34	C35	C36	124.7(3)	C27 ²	C36	C35	125.0(3)
C27 ²	C36	C45	116.0(3)	C35	C36	C45	119.0(3)
C31	C37	C38	122.0(3)	C31	C37	C42	122.8(2)
C38	C37	C42	115.0(3)	F9	C38	C37	119.4(3)
F9	C38	C39	117.9(2)	C37	C38	C39	122.7(3)
F10	C39	C38	118.3(3)	F10	C39	C40	119.2(3)
C38	C39	C40	122.5(3)	N7	C40	C39	119.5(3)
N7	C40	C41	125.8(3)	C39	C40	C41	114.6(3)
F11	C41	C40	120.1(3)	F11	C41	C42	117.4(3)
C40	C41	C42	122.4(3)	F12	C42	C37	119.3(3)
F12	C42	C41	117.9(3)	C37	C42	C41	122.7(3)
C36	C45	C46	122.3(3)	C36	C45	C50	122.0(3)

Table S2-4a. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C46	C45	C50	115.7(3)	F13	C46	C45	119.5(3)
F13	C46	C47	118.2(3)	C45	C46	C47	122.3(3)
F14	C47	C46	117.3(3)	F14	C47	C48	120.6(3)
C46	C47	C48	122.1(3)	N8	C48	C47	125.2(3)
N8	C48	C49	119.1(3)	C47	C48	C49	115.7(3)
F15	C49	C48	120.2(3)	F15	C49	C50	117.5(3)
C48	C49	C50	122.2(3)	F16	C50	C45	119.6(3)
F16	C50	C49	118.3(3)	C45	C50	C49	122.0(3)
Cl1	C53	Cl2	117.1(6)				

Symmetry Operators:

(1) $-X+1,-Y+1,-Z$

(2) $-X+1,-Y,-Z+1$

Table S2-5a. Fragment Analysis

fragment: 1

Pd(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	N(1)
N(2)	N(3)	N(4)	C(1)	C(2)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)
C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)
C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	C(22)
C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	

fragment: 2

Pd(2)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)
F(13)	F(14)	F(15)	F(16)	N(5)
N(6)	N(7)	N(8)	C(27)	C(28)
C(29)	C(30)	C(31)	C(32)	C(33)
C(34)	C(35)	C(36)	C(37)	C(38)
C(39)	C(40)	C(41)	C(42)	C(43)
C(44)	C(45)	C(46)	C(47)	C(48)
C(49)	C(50)	C(51)	C(52)	

fragment: 3

Cl(1)	Cl(2)	C(53)
-------	-------	-------

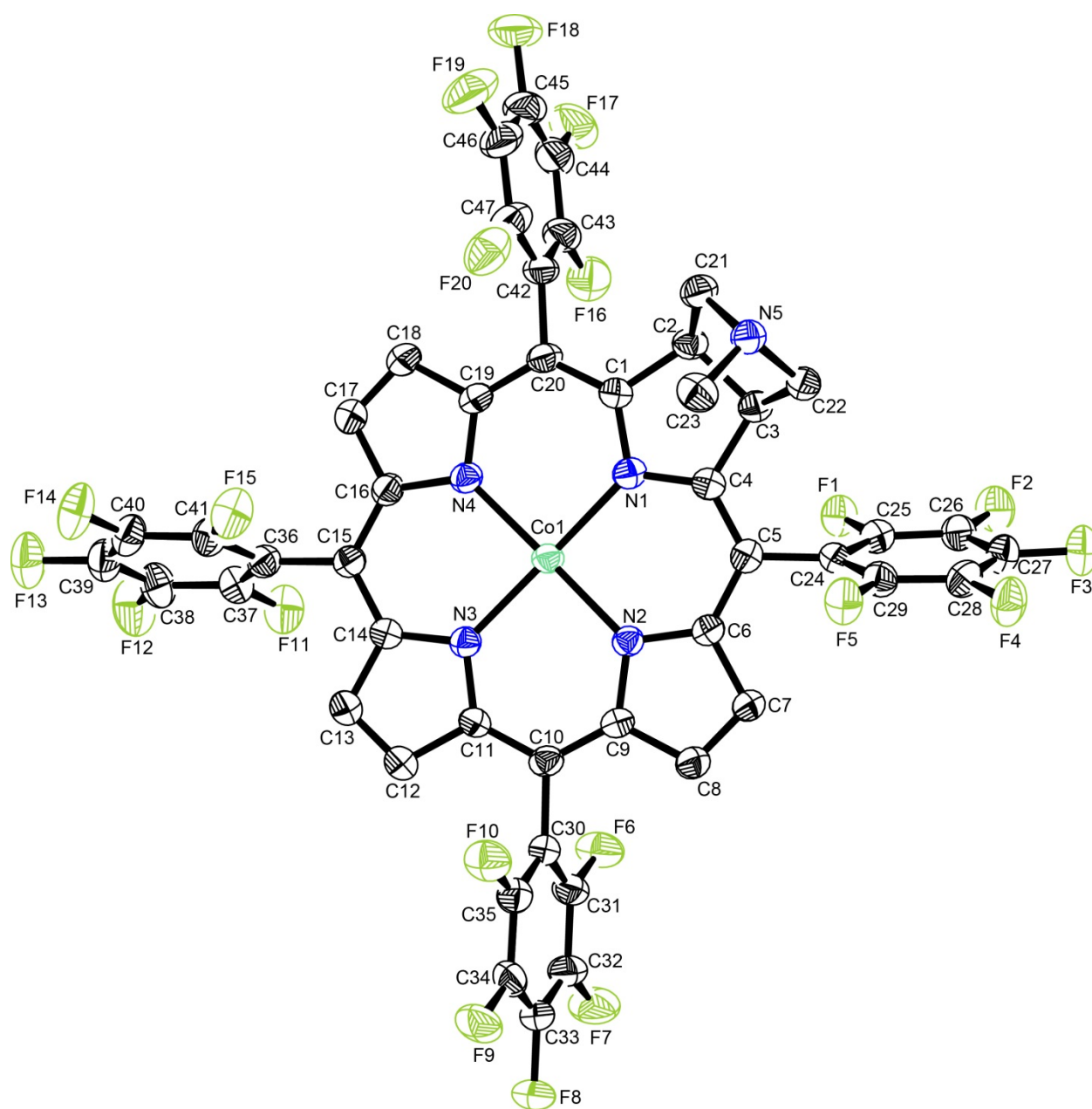


Figure S2-1b. ORTEP drawing of Co(TFPC)·3DMSO. Molecule solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S2-1b. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Co1	0.59810(3)	1.06701(3)	0.26072(2)	2.40(2)	1
S1	0.4482(4)	0.8778(3)	0.3141(2)	13.4(2)	1
S2	0.3415(3)	0.8488(3)	0.1225(2)	7.74(10)	0.570
S3	0.3318(4)	0.7763(3)	0.1052(3)	7.9(2)	0.430
S4	0.389(2)	0.586(2)	0.2365(10)	14.6(7)	1/4
S5	0.4112(5)	0.4838(4)	0.2228(2)	15.4(3)	3/4
F1	0.8378(2)	1.1031(2)	0.15045(9)	3.32(4)	1
F2	0.9247(2)	1.0616(2)	0.07858(11)	4.02(5)	1
F3	0.8651(2)	0.9058(3)	0.01101(10)	4.17(5)	1
F4	0.7184(2)	0.7938(3)	0.01532(10)	4.10(5)	1
F5	0.6352(2)	0.8272(2)	0.09053(9)	3.72(5)	1
F6	0.4054(2)	1.3360(3)	0.11979(11)	4.26(6)	1
F7	0.2577(3)	1.4155(3)	0.05430(13)	5.34(7)	1
F8	0.0960(2)	1.3141(3)	0.03592(10)	4.39(6)	1
F9	0.0849(2)	1.1322(3)	0.08264(11)	4.50(6)	1
F10	0.2333(2)	1.0499(2)	0.14655(11)	4.11(5)	1
F11	0.4868(2)	1.3605(2)	0.38470(11)	4.28(6)	1
F12	0.4159(3)	1.4162(3)	0.4614(2)	5.70(8)	1
F13	0.3542(3)	1.2697(3)	0.51628(12)	5.29(7)	1
F14	0.3683(3)	1.0686(3)	0.49447(11)	4.96(7)	1
F15	0.4381(3)	1.0108(2)	0.41774(11)	4.26(6)	1
F16	0.9438(2)	1.0837(3)	0.37854(12)	4.72(6)	1
F17	1.0862(2)	1.0277(4)	0.4552(2)	6.49(9)	1
F18	1.0786(3)	0.8506(4)	0.50715(12)	6.88(11)	1
F19	0.9284(4)	0.7300(3)	0.48237(12)	6.86(11)	1
F20	0.7857(3)	0.7846(3)	0.40471(11)	4.94(6)	1
O1	0.3587(8)	0.8193(11)	0.3196(5)	16.0(5)	1
O2	0.2740(4)	0.7874(6)	0.1362(4)	10.3(3)	1
O3	0.4775(8)	0.5732(11)	0.2219(5)	15.0(5)	1
N1	0.7105(2)	0.9875(2)	0.25710(11)	2.43(5)	1
N2	0.5549(2)	1.0644(2)	0.18546(11)	2.28(5)	1
N3	0.4820(2)	1.1348(3)	0.26440(10)	2.42(5)	1

Table S2-1b. Atomic coordinates and $B_{\text{ISO}}/B_{\text{Eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{Eq}	occ
N4	0.6379(3)	1.0675(2)	0.33612(11)	2.48(5)	1
N5	0.8239(2)	0.7290(3)	0.24468(11)	2.71(5)	1
C1	0.7773(3)	0.9544(3)	0.29809(13)	2.50(6)	1
C2	0.8554(3)	0.9014(3)	0.28316(13)	2.66(6)	1
C3	0.8300(3)	0.9126(3)	0.22531(13)	2.59(6)	1
C4	0.7368(3)	0.9636(3)	0.21439(13)	2.37(5)	1
C5	0.6896(3)	0.9868(3)	0.16547(13)	2.46(5)	1
C6	0.6036(3)	1.0340(3)	0.15208(12)	2.40(5)	1
C7	0.5547(3)	1.0583(3)	0.10060(13)	2.74(6)	1
C8	0.4753(3)	1.1018(3)	0.10250(13)	2.85(6)	1
C9	0.4749(3)	1.1056(3)	0.15533(12)	2.39(5)	1
C10	0.4063(3)	1.1489(3)	0.17305(13)	2.60(6)	1
C11	0.4094(3)	1.1602(3)	0.22445(13)	2.58(6)	1
C12	0.3366(3)	1.2051(4)	0.2424(2)	3.36(7)	1
C13	0.3636(3)	1.2058(4)	0.2936(2)	3.27(7)	1
C14	0.4539(3)	1.1634(3)	0.30691(13)	2.60(6)	1
C15	0.5063(3)	1.1516(3)	0.35705(13)	2.59(6)	1
C16	0.5931(3)	1.1095(3)	0.37014(13)	2.74(6)	1
C17	0.6469(3)	1.0976(4)	0.4209(2)	3.20(7)	1
C18	0.7233(3)	1.0475(4)	0.4193(2)	3.38(7)	1
C19	0.7161(3)	1.0278(3)	0.36588(13)	2.81(6)	1
C20	0.7802(3)	0.9714(3)	0.34863(13)	2.73(6)	1
C21	0.8682(3)	0.7835(3)	0.29266(13)	3.01(6)	1
C22	0.8371(3)	0.8018(3)	0.20525(13)	2.75(6)	1
C23	0.7271(3)	0.7135(3)	0.2402(2)	3.34(7)	1
C24	0.7328(3)	0.9667(3)	0.12325(13)	2.59(6)	1
C25	0.8059(3)	1.0252(3)	0.11795(13)	2.78(6)	1
C26	0.8522(3)	1.0066(3)	0.0811(2)	3.03(6)	1
C27	0.8219(3)	0.9274(3)	0.0465(2)	3.14(7)	1
C28	0.7477(3)	0.8691(3)	0.04940(13)	3.04(6)	1
C29	0.7049(3)	0.8883(3)	0.0881(2)	2.90(6)	1
C30	0.3237(3)	1.1905(3)	0.13564(13)	2.81(6)	1

Table S2-1b. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C31	0.3271(3)	1.2833(4)	0.1114(2)	3.17(7)	1
C32	0.2516(3)	1.3266(4)	0.0779(2)	3.57(7)	1
C33	0.1701(3)	1.2751(4)	0.0683(2)	3.42(7)	1
C34	0.1643(3)	1.1814(4)	0.0919(2)	3.31(7)	1
C35	0.2414(3)	1.1400(4)	0.1249(2)	3.14(7)	1
C36	0.4663(3)	1.1836(3)	0.39903(13)	2.73(6)	1
C37	0.4592(3)	1.2863(3)	0.4111(2)	3.11(6)	1
C38	0.4214(4)	1.3172(4)	0.4503(2)	3.85(8)	1
C39	0.3913(3)	1.2422(4)	0.4784(2)	3.74(8)	1
C40	0.3980(3)	1.1390(4)	0.4677(2)	3.41(7)	1
C41	0.4346(3)	1.1116(3)	0.4279(2)	3.04(6)	1
C42	0.8609(3)	0.9341(3)	0.3887(2)	3.23(7)	1
C43	0.9388(3)	0.9944(4)	0.4028(2)	3.68(8)	1
C44	1.0126(3)	0.9675(5)	0.4418(2)	4.64(11)	1
C45	1.0086(4)	0.8781(5)	0.4682(2)	5.00(12)	1
C46	0.9308(5)	0.8146(4)	0.4557(2)	4.88(12)	1
C47	0.8578(4)	0.8437(4)	0.4154(2)	4.26(9)	1
C48	0.5263(5)	0.9067(5)	0.2685(3)	5.29(11)	1
C49	0.5349(8)	0.8268(10)	0.3640(5)	10.1(3)	1
C50	0.3184(7)	0.8939(7)	0.0645(5)	8.6(3)	1
C51	0.4443(8)	0.7806(10)	0.1309(8)	14.1(7)	1
C52	0.3079(8)	0.5254(9)	0.1765(5)	9.5(3)	1
C53	0.347(2)	0.488(2)	0.2679(8)	23(2)	1

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table S2-2b. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co1	0.0291(4)	0.0325(4)	0.0276(4)	0.0028(2)	0.0033(3)	-0.0023(2)
S1	0.227(5)	0.096(2)	0.135(3)	0.015(3)	-0.048(3)	-0.016(2)
S2	0.064(2)	0.082(3)	0.155(4)	0.003(2)	0.042(2)	-0.014(3)
S3	0.097(3)	0.051(2)	0.185(6)	-0.032(2)	0.093(4)	-0.035(3)
S4	0.16(2)	0.18(2)	0.24(3)	-0.037(13)	0.09(2)	-0.05(2)
S5	0.299(7)	0.176(4)	0.175(4)	0.182(5)	0.182(5)	0.113(4)
F1	0.0472(13)	0.0365(12)	0.0437(12)	-0.0069(10)	0.0144(10)	-0.0073(9)
F2	0.050(2)	0.050(2)	0.058(2)	-0.0123(11)	0.0241(12)	0.0010(11)
F3	0.060(2)	0.059(2)	0.049(2)	-0.0078(13)	0.0314(12)	-0.0083(12)
F4	0.056(2)	0.061(2)	0.0420(12)	-0.0132(12)	0.0188(11)	-0.0187(11)
F5	0.0443(13)	0.053(2)	0.0468(13)	-0.0167(11)	0.0163(10)	-0.0137(11)
F6	0.0376(12)	0.053(2)	0.068(2)	-0.0033(11)	0.0061(11)	0.0217(13)
F7	0.057(2)	0.069(2)	0.073(2)	0.013(2)	0.009(2)	0.038(2)
F8	0.0378(13)	0.076(2)	0.046(2)	0.0184(12)	-0.0018(10)	0.0039(12)
F9	0.0286(12)	0.074(2)	0.063(2)	-0.0053(11)	0.0019(11)	-0.008(2)
F10	0.0405(13)	0.051(2)	0.062(2)	-0.0100(11)	0.0087(12)	0.0068(12)
F11	0.073(2)	0.0349(12)	0.062(2)	-0.0061(11)	0.031(2)	-0.0005(11)
F12	0.102(3)	0.040(2)	0.090(3)	0.002(2)	0.050(2)	-0.014(2)
F13	0.077(2)	0.077(2)	0.059(2)	-0.010(2)	0.039(2)	-0.022(2)
F14	0.086(3)	0.065(2)	0.049(2)	-0.022(2)	0.036(2)	-0.0033(12)
F15	0.081(2)	0.0345(12)	0.052(2)	-0.0071(12)	0.0255(13)	-0.0036(10)
F16	0.052(2)	0.070(2)	0.055(2)	-0.0111(13)	0.0076(13)	-0.009(2)
F17	0.041(2)	0.125(3)	0.069(2)	0.010(2)	-0.006(2)	-0.034(3)
F18	0.084(3)	0.111(3)	0.048(2)	0.055(3)	-0.016(2)	-0.014(2)
F19	0.144(4)	0.067(2)	0.042(2)	0.043(3)	0.010(2)	0.013(2)
F20	0.091(3)	0.049(2)	0.048(2)	0.002(2)	0.018(2)	0.0069(12)
O1	0.163(9)	0.219(12)	0.192(11)	-0.091(9)	-0.015(7)	0.065(9)
O2	0.074(4)	0.116(5)	0.226(9)	-0.000(3)	0.087(5)	0.044(5)
O3	0.161(9)	0.266(13)	0.172(9)	0.113(9)	0.096(8)	0.102(9)
N1	0.034(2)	0.0265(13)	0.0290(13)	0.0006(11)	0.0041(11)	-0.0027(10)
N2	0.0273(13)	0.031(2)	0.0275(13)	-0.0021(10)	0.0055(11)	0.0005(10)
N3	0.032(2)	0.031(2)	0.0289(13)	0.0030(11)	0.0070(11)	0.0004(11)

Table S2-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N4	0.035(2)	0.030(2)	0.029(2)	0.0040(10)	0.0070(12)	0.0025(10)
N5	0.037(2)	0.032(2)	0.033(2)	0.0018(12)	0.0066(11)	-0.0019(11)
C1	0.030(2)	0.031(2)	0.032(2)	0.0017(13)	0.0053(13)	0.0008(13)
C2	0.033(2)	0.032(2)	0.033(2)	0.0017(13)	0.0030(13)	-0.0025(13)
C3	0.034(2)	0.031(2)	0.032(2)	0.0013(13)	0.0062(13)	0.0025(13)
C4	0.030(2)	0.025(2)	0.034(2)	-0.0006(12)	0.0070(12)	-0.0001(12)
C5	0.035(2)	0.028(2)	0.031(2)	-0.0024(12)	0.0088(12)	-0.0014(12)
C6	0.031(2)	0.031(2)	0.028(2)	-0.0012(13)	0.0058(12)	0.0015(12)
C7	0.032(2)	0.044(2)	0.027(2)	0.0010(13)	0.0053(13)	0.0015(13)
C8	0.033(2)	0.043(2)	0.031(2)	-0.000(2)	0.0048(13)	0.001(2)
C9	0.031(2)	0.030(2)	0.027(2)	-0.0004(12)	0.0034(12)	0.0014(12)
C10	0.028(2)	0.038(2)	0.031(2)	-0.0047(13)	0.0034(12)	0.0032(13)
C11	0.027(2)	0.038(2)	0.033(2)	0.0049(13)	0.0077(12)	0.0039(13)
C12	0.034(2)	0.056(3)	0.040(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.005(2)
C13	0.036(2)	0.052(3)	0.039(2)	0.007(2)	0.014(2)	0.006(2)
C14	0.029(2)	0.036(2)	0.033(2)	0.0029(13)	0.0066(13)	0.0014(13)
C15	0.034(2)	0.034(2)	0.030(2)	0.0010(13)	0.0074(13)	0.0013(12)
C16	0.041(2)	0.034(2)	0.029(2)	0.006(2)	0.0089(13)	0.0007(12)
C17	0.038(2)	0.053(3)	0.032(2)	0.003(2)	0.010(2)	0.001(2)
C18	0.043(2)	0.056(3)	0.027(2)	0.010(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C19	0.038(2)	0.040(2)	0.026(2)	0.004(2)	0.0042(13)	0.0039(13)
C20	0.036(2)	0.036(2)	0.028(2)	0.004(2)	0.0008(13)	0.0002(13)
C21	0.045(2)	0.036(2)	0.031(2)	0.007(2)	0.005(2)	0.0005(13)
C22	0.037(2)	0.034(2)	0.035(2)	0.0040(13)	0.0091(13)	0.0015(13)
C23	0.041(2)	0.034(2)	0.052(3)	0.001(2)	0.013(2)	0.004(2)
C24	0.031(2)	0.035(2)	0.032(2)	0.0068(13)	0.0074(12)	0.0009(13)
C25	0.038(2)	0.031(2)	0.035(2)	-0.0003(13)	0.007(2)	-0.0008(13)
C26	0.036(2)	0.043(2)	0.039(2)	-0.002(2)	0.012(2)	0.005(2)
C27	0.043(2)	0.044(2)	0.036(2)	-0.003(2)	0.016(2)	-0.000(2)
C28	0.043(2)	0.040(2)	0.031(2)	-0.003(2)	0.007(2)	-0.005(2)
C29	0.029(2)	0.043(2)	0.037(2)	-0.004(2)	0.0081(13)	-0.004(2)
C30	0.030(2)	0.047(2)	0.030(2)	0.005(2)	0.0075(13)	0.0025(13)

Table S2-2b. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C31	0.028(2)	0.050(3)	0.040(2)	0.002(2)	0.006(2)	0.007(2)
C32	0.037(2)	0.055(3)	0.040(2)	0.009(2)	0.004(2)	0.013(2)
C33	0.036(2)	0.061(3)	0.031(2)	0.014(2)	0.004(2)	0.003(2)
C34	0.028(2)	0.058(3)	0.040(2)	0.001(2)	0.010(2)	-0.007(2)
C35	0.035(2)	0.048(2)	0.036(2)	-0.001(2)	0.008(2)	0.001(2)
C36	0.036(2)	0.035(2)	0.032(2)	0.001(2)	0.0073(13)	-0.0001(13)
C37	0.038(2)	0.038(2)	0.044(2)	-0.001(2)	0.014(2)	-0.002(2)
C38	0.052(3)	0.043(2)	0.057(3)	-0.001(2)	0.024(2)	-0.014(2)
C39	0.048(3)	0.056(3)	0.042(2)	-0.003(2)	0.018(2)	-0.007(2)
C40	0.049(2)	0.050(3)	0.032(2)	-0.009(2)	0.014(2)	-0.005(2)
C41	0.045(2)	0.035(2)	0.037(2)	-0.002(2)	0.014(2)	-0.003(2)
C42	0.040(2)	0.050(3)	0.028(2)	0.018(2)	0.000(2)	-0.004(2)
C43	0.040(2)	0.057(3)	0.038(2)	0.011(2)	0.001(2)	-0.012(2)
C44	0.039(2)	0.090(4)	0.041(3)	0.014(3)	-0.001(2)	-0.023(3)
C45	0.068(3)	0.074(4)	0.039(2)	0.037(3)	-0.001(2)	-0.011(2)
C46	0.090(4)	0.058(3)	0.034(2)	0.038(3)	0.010(3)	0.005(2)
C47	0.078(4)	0.047(3)	0.032(2)	0.018(3)	0.005(2)	-0.001(2)
C48	0.077(4)	0.063(3)	0.057(3)	-0.006(3)	0.009(3)	0.006(3)
C49	0.116(8)	0.110(8)	0.148(10)	0.017(6)	0.016(8)	-0.010(7)
C50	0.108(7)	0.071(5)	0.165(9)	-0.016(5)	0.066(7)	-0.005(6)
C51	0.090(7)	0.109(8)	0.37(3)	0.022(6)	0.128(12)	0.038(11)
C52	0.116(8)	0.101(7)	0.137(9)	0.003(6)	0.019(7)	-0.010(7)
C53	0.53(4)	0.23(2)	0.25(2)	0.25(3)	0.30(3)	0.16(2)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3b. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Co1	N1	2.022(4)	Co1	N2	1.985(3)
Co1	N3	2.001(4)	Co1	N4	1.986(3)
S1	O1	1.600(14)	S1	C48	1.965(9)
S1	C49	1.762(12)	S2	O2	1.423(9)
S2	C50	1.636(14)	S2	C51	1.761(13)
S3	O2	1.376(11)	S3	C50	1.864(12)
S3	C51	1.678(12)	S4	S5	1.43(3)
S4	O3	1.51(3)	S4	C52	1.94(3)
S4	C53	1.74(4)	S5	O3	1.541(15)
S5	C52	1.827(13)	S5	C53	1.75(3)
F1	C25	1.348(5)	F2	C26	1.332(5)
F3	C27	1.332(6)	F4	C28	1.341(5)
F5	C29	1.340(5)	F6	C31	1.343(5)
F7	C32	1.333(6)	F8	C33	1.341(5)
F9	C34	1.332(5)	F10	C35	1.328(5)
F11	C37	1.332(6)	F12	C38	1.325(6)
F13	C39	1.347(7)	F14	C40	1.319(6)
F15	C41	1.337(5)	F16	C43	1.344(6)
F17	C44	1.338(7)	F18	C45	1.345(6)
F19	C46	1.319(7)	F20	C47	1.310(7)
N1	C1	1.372(4)	N1	C4	1.360(5)
N2	C6	1.370(5)	N2	C9	1.390(4)
N3	C11	1.377(4)	N3	C14	1.383(5)
N4	C16	1.394(6)	N4	C19	1.359(5)
N5	C21	1.486(5)	N5	C22	1.480(5)
N5	C23	1.463(6)	C1	C2	1.518(6)
C1	C20	1.383(6)	C2	C3	1.530(5)
C2	C21	1.553(6)	C3	C4	1.524(5)
C3	C22	1.550(5)	C4	C5	1.375(5)
C5	C6	1.408(5)	C5	C24	1.487(6)
C6	C7	1.443(5)	C7	C8	1.348(6)
C8	C9	1.441(5)	C9	C10	1.378(6)

Table S2-3b. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C10	C11	1.396(6)	C10	C30	1.501(5)
C11	C12	1.444(6)	C12	C13	1.348(6)
C13	C14	1.438(5)	C14	C15	1.402(5)
C15	C16	1.389(5)	C15	C36	1.486(6)
C16	C17	1.424(5)	C17	C18	1.343(7)
C18	C19	1.453(6)	C19	C20	1.395(6)
C20	C42	1.500(5)	C24	C25	1.385(6)
C24	C29	1.386(5)	C25	C26	1.387(6)
C26	C27	1.389(6)	C27	C28	1.379(6)
C28	C29	1.396(6)	C30	C31	1.378(6)
C30	C35	1.379(6)	C31	C32	1.390(6)
C32	C33	1.375(6)	C33	C34	1.387(7)
C34	C35	1.390(5)	C36	C37	1.382(6)
C36	C41	1.383(6)	C37	C38	1.394(7)
C38	C39	1.385(7)	C39	C40	1.378(7)
C40	C41	1.387(7)	C42	C43	1.390(6)
C42	C47	1.384(7)	C43	C44	1.379(6)
C44	C45	1.372(9)	C45	C46	1.411(9)
C46	C47	1.400(7)			

Table S2-4b. Bond angles ($^{\circ}$)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N1	Co1	N2	90.09(13)	N1	Co1	N3	175.40(12)
N1	Co1	N4	90.83(13)	N2	Co1	N3	89.78(12)
N2	Co1	N4	178.26(14)	N3	Co1	N4	89.19(13)
O1	S1	C48	144.9(6)	O1	S1	C49	103.9(7)
C48	S1	C49	95.9(6)	O2	S2	C50	117.4(6)
O2	S2	C51	111.4(6)	C50	S2	C51	105.5(9)
O2	S3	C50	106.8(6)	O2	S3	C51	119.2(9)
C50	S3	C51	99.5(7)	S5	S4	O3	63.1(12)
S5	S4	C52	63.4(10)	S5	S4	C53	66.4(13)
O3	S4	C52	98.9(15)	O3	S4	C53	121.2(18)
C52	S4	C53	83.5(12)	S4	S5	O3	60.8(11)
S4	S5	C52	72.0(10)	S4	S5	C53	65.1(13)
O3	S5	C52	102.7(7)	O3	S5	C53	118.1(10)
C52	S5	C53	86.5(10)	S2	O2	S3	43.8(4)
S4	O3	S5	56.1(10)	Co1	N1	C1	125.5(3)
Co1	N1	C4	126.7(2)	C1	N1	C4	107.7(3)
Co1	N2	C6	126.7(3)	Co1	N2	C9	127.7(3)
C6	N2	C9	105.1(3)	Co1	N3	C11	127.3(3)
Co1	N3	C14	128.8(2)	C11	N3	C14	103.8(3)
Co1	N4	C16	128.1(3)	Co1	N4	C19	127.1(3)
C16	N4	C19	104.8(3)	C21	N5	C22	102.7(3)
C21	N5	C23	111.1(4)	C22	N5	C23	110.4(3)
N1	C1	C2	113.1(3)	N1	C1	C20	126.0(4)
C2	C1	C20	120.7(3)	C1	C2	C3	102.9(3)
C1	C2	C21	118.2(4)	C3	C2	C21	104.6(3)
C2	C3	C4	102.7(3)	C2	C3	C22	104.6(3)
C4	C3	C22	118.6(3)	N1	C4	C3	113.4(3)
N1	C4	C5	125.6(4)	C3	C4	C5	120.9(4)
C4	C5	C6	124.5(4)	C4	C5	C24	119.1(4)
C6	C5	C24	116.3(3)	N2	C6	C5	125.4(3)
N2	C6	C7	110.5(3)	C5	C6	C7	124.1(4)
C6	C7	C8	107.4(4)	C7	C8	C9	106.6(3)

Table S2-4b. Bond angles (°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N2	C9	C8	110.4(4)	N2	C9	C10	125.4(3)
C8	C9	C10	124.1(3)	C9	C10	C11	124.1(3)
C9	C10	C30	119.2(4)	C11	C10	C30	116.7(4)
N3	C11	C10	125.5(4)	N3	C11	C12	111.0(4)
C10	C11	C12	123.4(3)	C11	C12	C13	107.2(4)
C12	C13	C14	106.1(4)	N3	C14	C13	111.8(3)
N3	C14	C15	124.4(4)	C13	C14	C15	123.8(4)
C14	C15	C16	124.0(4)	C14	C15	C36	118.4(4)
C16	C15	C36	117.6(3)	N4	C16	C15	125.3(3)
N4	C16	C17	110.2(4)	C15	C16	C17	124.4(4)
C16	C17	C18	107.9(4)	C17	C18	C19	106.0(4)
N4	C19	C18	111.1(4)	N4	C19	C20	125.5(4)
C18	C19	C20	123.4(4)	C1	C20	C19	124.9(3)
C1	C20	C42	118.9(4)	C19	C20	C42	116.0(4)
N5	C21	C2	108.1(3)	N5	C22	C3	107.4(3)
C5	C24	C25	120.8(3)	C5	C24	C29	122.9(4)
C25	C24	C29	116.2(4)	F1	C25	C24	120.4(4)
F1	C25	C26	116.1(4)	C24	C25	C26	123.5(4)
F2	C26	C25	121.8(4)	F2	C26	C27	119.7(4)
C25	C26	C27	118.5(4)	F3	C27	C26	120.5(4)
F3	C27	C28	119.4(4)	C26	C27	C28	120.0(5)
F4	C28	C27	119.4(4)	F4	C28	C29	121.0(4)
C27	C28	C29	119.6(4)	F5	C29	C24	120.4(4)
F5	C29	C28	117.5(4)	C24	C29	C28	122.1(4)
C10	C30	C31	120.6(4)	C10	C30	C35	122.2(4)
C31	C30	C35	117.1(4)	F6	C31	C30	120.2(3)
F6	C31	C32	117.2(4)	C30	C31	C32	122.6(4)
F7	C32	C31	121.1(4)	F7	C32	C33	119.9(4)
C31	C32	C33	119.0(5)	F8	C33	C32	120.7(4)
F8	C33	C34	119.4(4)	C32	C33	C34	119.9(4)
F9	C34	C33	119.6(4)	F9	C34	C35	120.9(4)
C33	C34	C35	119.5(4)	F10	C35	C30	120.3(4)

Table S2-4b. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
F10	C35	C34	117.9(4)	C30	C35	C34	121.8(4)
C15	C36	C37	121.7(4)	C15	C36	C41	121.4(4)
C37	C36	C41	117.0(4)	F11	C37	C36	120.7(4)
F11	C37	C38	117.1(4)	C36	C37	C38	122.2(4)
F12	C38	C37	121.0(5)	F12	C38	C39	120.2(5)
C37	C38	C39	118.8(5)	F13	C39	C38	120.1(5)
F13	C39	C40	119.2(5)	C38	C39	C40	120.7(5)
F14	C40	C39	119.9(5)	F14	C40	C41	121.3(4)
C39	C40	C41	118.8(4)	F15	C41	C36	120.2(4)
F15	C41	C40	117.1(4)	C36	C41	C40	122.7(4)
C20	C42	C43	120.2(4)	C20	C42	C47	121.5(4)
C43	C42	C47	118.2(4)	F16	C43	C42	120.0(4)
F16	C43	C44	117.3(5)	C42	C43	C44	122.7(5)
F17	C44	C43	121.5(6)	F17	C44	C45	119.8(5)
C43	C44	C45	118.7(5)	F18	C45	C44	120.2(5)
F18	C45	C46	118.9(5)	C44	C45	C46	120.9(5)
F19	C46	C45	119.5(5)	F19	C46	C47	121.8(6)
C45	C46	C47	118.8(5)	F20	C47	C42	121.2(4)
F20	C47	C46	118.0(5)	C42	C47	C46	120.8(5)
S2	C50	S3	33.9(3)	S2	C51	S3	35.2(3)
S4	C52	S5	44.6(8)	S4	C53	S5	48.6(12)

Table S2-5b. Fragment Analysis

fragment: 1

Co(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)
F(10)	F(11)	F(12)	F(13)	F(14)
F(15)	F(16)	F(17)	F(18)	F(19)
F(20)	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
N(5)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)
C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)
C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	C(29)
C(30)	C(31)	C(32)	C(33)	C(34)
C(35)	C(36)	C(37)	C(38)	C(39)
C(40)	C(41)	C(42)	C(43)	C(44)
C(45)	C(46)	C(47)		

fragment: 2

S(1)	O(1)	C(48)	C(49)	
------	------	-------	-------	--

fragment: 3

S(2)	S(3)	O(2)	C(50)	C(51)
------	------	------	-------	-------

fragment: 4

S(4)	S(5)	O(3)	C(52)	C(53)
------	------	------	-------	-------

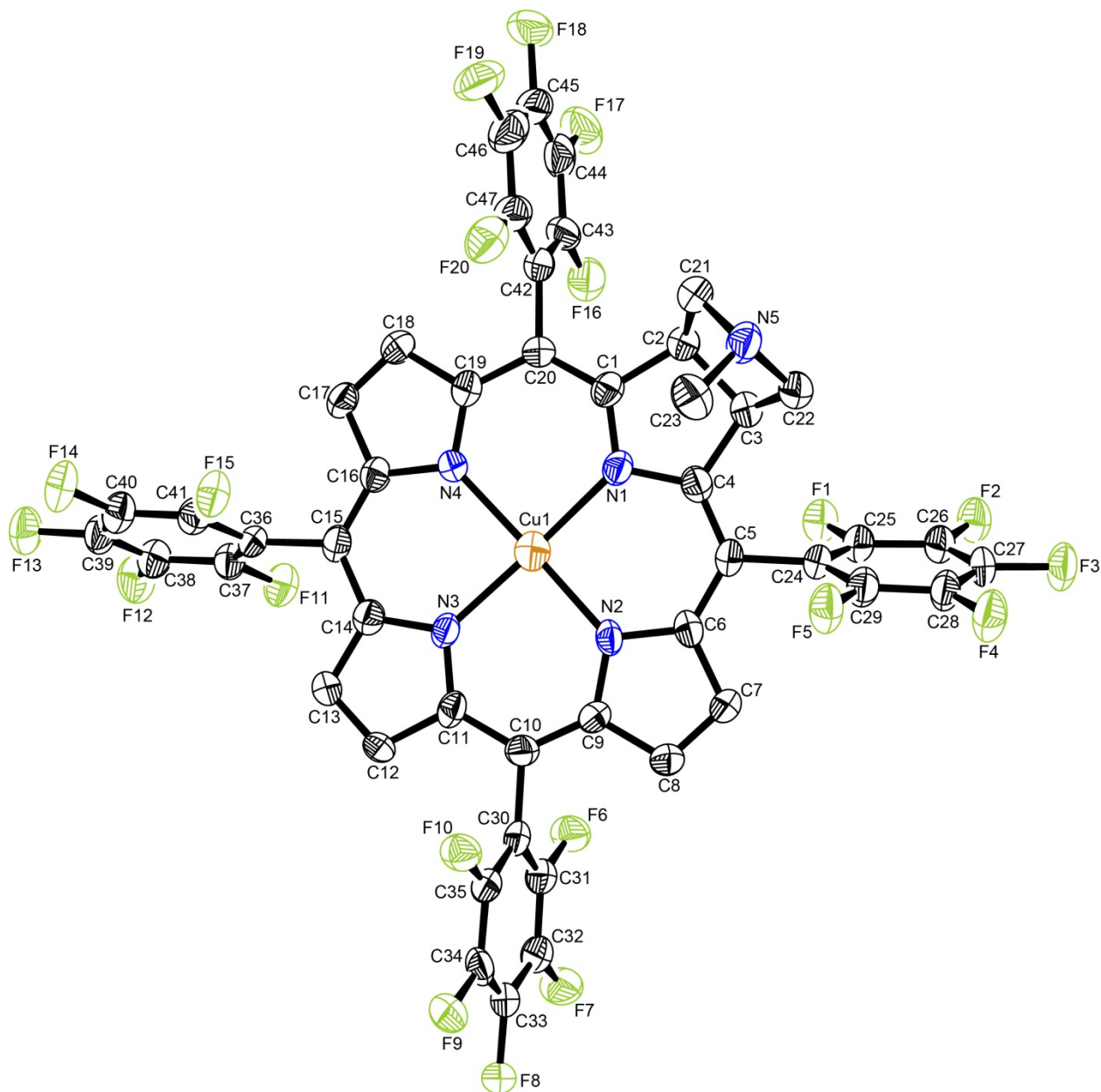


Figure S2-1c. ORTEP drawing of Cu(TFPC)·3DMSO. Molecule solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S2-1c. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Cu(1)	0.09190(7)	0.06798(9)	0.75942(4)	3.88(3)	1
S(1)	-0.0544(2)	-0.1266(3)	0.8211(1)	5.83(7)	1
S(2A)	-0.1480(4)	-0.1535(5)	0.6331(2)	5.7(1)	0.600
S(2B)	-0.1586(6)	-0.2316(6)	0.6108(3)	6.1(2)	0.400
S(3A)	-0.4046(3)	-0.0194(4)	0.7779(2)	7.5(1)	0.900
S(3B)	-0.393(3)	0.080(3)	0.762(2)	7.5(9)	0.100
F(1)	0.3363(4)	0.1036(4)	0.6544(2)	3.74(9)	1
F(2)	0.4273(4)	0.0641(4)	0.5851(2)	4.0(1)	1
F(3)	0.3677(4)	-0.0871(4)	0.5155(2)	4.3(1)	1
F(4)	0.2175(4)	-0.1988(5)	0.5165(2)	4.6(1)	1
F(5)	0.1319(4)	-0.1671(4)	0.5894(2)	4.2(1)	1
F(6)	-0.0966(3)	0.3392(4)	0.6200(2)	3.79(9)	1
F(7)	-0.2437(4)	0.4214(4)	0.5513(2)	4.4(1)	1
F(8)	-0.4105(3)	0.3242(4)	0.5279(2)	3.67(9)	1
F(9)	-0.4264(3)	0.1421(4)	0.5710(2)	3.82(9)	1
F(10)	-0.2793(3)	0.0563(4)	0.6378(2)	3.63(9)	1
F(11)	-0.0123(4)	0.3574(4)	0.8794(2)	3.84(9)	1
F(12)	-0.0840(4)	0.4248(4)	0.9538(2)	4.6(1)	1
F(13)	-0.1497(4)	0.2884(4)	1.0104(2)	4.5(1)	1
F(14)	-0.1445(4)	0.0861(4)	0.9918(2)	4.4(1)	1
F(15)	-0.0760(4)	0.0182(4)	0.9164(2)	3.84(9)	1
F(16)	0.4399(4)	0.0784(5)	0.8803(2)	4.4(1)	1
F(17)	0.5864(4)	0.0258(6)	0.9569(3)	5.9(2)	1
F(18)	0.5841(4)	-0.1505(6)	1.0093(2)	6.2(2)	1
F(19)	0.4311(5)	-0.2727(5)	0.9845(2)	6.0(2)	1
F(20)	0.2843(4)	-0.2206(4)	0.9060(2)	4.7(1)	1
O(1)	-0.1403(6)	-0.1682(7)	0.8266(3)	6.7(2)	1
O(2)	-0.2212(6)	-0.2165(8)	0.6409(4)	7.7(3)	1
O(3)	-0.4781(7)	0.062(1)	0.7719(4)	8.9(3)	1
N(1)	0.2071(5)	-0.0177(5)	0.7579(3)	2.8(1)	1
N(2)	0.0474(4)	0.0641(5)	0.6827(3)	2.6(1)	1
N(3)	-0.0287(5)	0.1335(5)	0.7617(2)	2.6(1)	1

Table S2-1c. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
N(4)	0.1289(4)	0.0599(5)	0.8363(3)	2.4(1)	1
N(5)	0.3209(5)	-0.2686(6)	0.7444(3)	3.5(2)	1
C(1)	0.2731(6)	-0.0513(6)	0.7990(3)	2.7(2)	1
C(2)	0.3545(6)	-0.1007(6)	0.7858(3)	3.0(2)	1
C(3)	0.3291(6)	-0.0878(7)	0.7270(3)	3.2(2)	1
C(4)	0.2342(5)	-0.0374(6)	0.7146(3)	2.9(2)	1
C(5)	0.1855(6)	-0.0121(6)	0.6660(3)	2.9(2)	1
C(6)	0.0989(5)	0.0350(6)	0.6512(3)	3.0(2)	1
C(7)	0.0495(6)	0.0610(7)	0.5990(3)	3.1(2)	1
C(8)	-0.0316(6)	0.1043(7)	0.6001(3)	3.1(2)	1
C(9)	-0.0326(5)	0.1072(6)	0.6524(3)	2.9(2)	1
C(10)	-0.1019(5)	0.1497(6)	0.6696(3)	2.8(2)	1
C(11)	-0.1000(6)	0.1621(6)	0.7213(3)	2.9(2)	1
C(12)	-0.1729(5)	0.2110(6)	0.7371(3)	2.9(2)	1
C(13)	-0.1448(5)	0.2097(7)	0.7894(3)	3.2(2)	1
C(14)	-0.0559(6)	0.1613(6)	0.8037(3)	2.8(2)	1
C(15)	-0.0016(5)	0.1483(6)	0.8544(3)	2.8(2)	1
C(16)	0.0832(6)	0.1018(6)	0.8690(3)	2.7(2)	1
C(17)	0.1378(6)	0.0874(6)	0.9204(3)	3.0(2)	1
C(18)	0.2147(6)	0.0376(7)	0.9192(3)	3.3(2)	1
C(19)	0.2078(6)	0.0189(6)	0.8663(3)	3.0(2)	1
C(20)	0.2753(5)	-0.0355(6)	0.8490(3)	3.0(2)	1
C(21)	0.3646(6)	-0.2168(7)	0.7936(3)	3.5(2)	1
C(22)	0.3354(6)	-0.1971(7)	0.7063(3)	3.4(2)	1
C(23)	0.2201(6)	-0.2873(8)	0.7368(4)	4.2(2)	1
C(24)	0.2322(6)	-0.0314(7)	0.6251(3)	3.0(2)	1
C(25)	0.3044(6)	0.0265(7)	0.6209(3)	3.3(2)	1
C(26)	0.3518(6)	0.0091(7)	0.5845(3)	3.3(2)	1
C(27)	0.3221(6)	-0.0686(7)	0.5504(3)	3.5(2)	1
C(28)	0.2471(6)	-0.1247(7)	0.5512(3)	3.3(2)	1
C(29)	0.2034(6)	-0.1073(7)	0.5886(3)	3.4(2)	1
C(30)	-0.1840(5)	0.1954(7)	0.6311(3)	2.9(2)	1

Table S2-1c. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C(31)	-0.1795(6)	0.2882(7)	0.6078(3)	3.2(2)	1
C(32)	-0.2523(6)	0.3323(7)	0.5732(3)	3.3(2)	1
C(33)	-0.3366(5)	0.2819(7)	0.5614(3)	3.1(2)	1
C(34)	-0.3447(5)	0.1906(7)	0.5832(3)	3.0(2)	1
C(35)	-0.2694(5)	0.1463(7)	0.6172(3)	3.0(2)	1
C(36)	-0.0423(5)	0.1868(7)	0.8954(3)	3.0(2)	1
C(37)	-0.0449(6)	0.2890(7)	0.9066(3)	3.1(2)	1
C(38)	-0.0814(6)	0.3248(7)	0.9448(3)	3.7(2)	1
C(39)	-0.1147(6)	0.2552(7)	0.9725(3)	3.6(2)	1
C(40)	-0.1128(6)	0.1513(7)	0.9628(3)	3.5(2)	1
C(41)	-0.0773(6)	0.1180(6)	0.9251(3)	3.1(2)	1
C(42)	0.3580(6)	-0.0701(7)	0.8903(3)	3.4(2)	1
C(43)	0.4373(6)	-0.0099(8)	0.9042(3)	3.7(2)	1
C(44)	0.5118(7)	-0.0362(9)	0.9439(4)	4.6(2)	1
C(45)	0.5106(8)	-0.1225(9)	0.9696(4)	4.6(2)	1
C(46)	0.4348(8)	-0.1861(8)	0.9581(4)	4.7(2)	1
C(47)	0.3579(7)	-0.1596(7)	0.9169(3)	4.0(2)	1
C(48)	-0.020(2)	-0.176(2)	0.7724(9)	16(1)	1
C(49)	0.0359(8)	-0.173(1)	0.8721(6)	6.5(3)	1
C(50)	-0.168(2)	-0.112(2)	0.5718(6)	8.2(4)	1
C(51)	-0.052(1)	-0.233(2)	0.6362(7)	8.7(4)	1
C(52)	-0.309(1)	0.024(1)	0.8276(6)	7.3(3)	1
C(53)	-0.349(2)	-0.005(2)	0.7283(7)	10.2(6)	1

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table S2-2c. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu(1)	0.0476(7)	0.0584(7)	0.0434(6)	0.0030(5)	0.0161(5)	-0.0012(5)
S(1)	0.069(2)	0.095(3)	0.064(2)	-0.015(2)	0.027(2)	0.003(2)
S(2A)	0.062(3)	0.083(4)	0.078(3)	-0.000(3)	0.026(3)	0.001(3)
S(2B)	0.089(6)	0.069(5)	0.087(5)	-0.027(4)	0.046(5)	-0.021(4)
S(3A)	0.114(3)	0.100(3)	0.092(3)	-0.056(3)	0.065(3)	-0.029(3)
S(3B)	0.09(3)	0.09(3)	0.13(4)	-0.01(2)	0.07(3)	-0.00(2)
F(1)	0.052(3)	0.047(3)	0.048(3)	-0.007(2)	0.022(3)	-0.006(2)
F(2)	0.050(3)	0.059(3)	0.052(3)	-0.007(3)	0.029(3)	0.001(3)
F(3)	0.055(3)	0.073(4)	0.045(3)	-0.006(3)	0.032(3)	-0.007(3)
F(4)	0.057(3)	0.079(4)	0.046(3)	-0.017(3)	0.025(3)	-0.024(3)
F(5)	0.050(3)	0.067(4)	0.049(3)	-0.015(3)	0.027(3)	-0.013(3)
F(6)	0.037(3)	0.055(3)	0.051(3)	-0.005(2)	0.011(3)	0.011(3)
F(7)	0.049(3)	0.059(4)	0.057(3)	0.002(3)	0.014(3)	0.023(3)
F(8)	0.035(3)	0.069(4)	0.034(3)	0.011(2)	0.008(2)	0.007(2)
F(9)	0.033(3)	0.062(3)	0.051(3)	-0.001(2)	0.013(3)	-0.001(3)
F(10)	0.036(3)	0.050(3)	0.050(3)	-0.004(2)	0.010(2)	0.008(2)
F(11)	0.062(3)	0.044(3)	0.046(3)	-0.006(3)	0.025(3)	0.001(2)
F(12)	0.074(4)	0.046(3)	0.062(4)	0.004(3)	0.032(3)	-0.011(3)
F(13)	0.066(4)	0.065(4)	0.048(3)	0.001(3)	0.031(3)	-0.014(3)
F(14)	0.072(4)	0.062(4)	0.045(3)	-0.013(3)	0.035(3)	-0.005(3)
F(15)	0.064(3)	0.045(3)	0.045(3)	-0.003(3)	0.030(3)	-0.000(2)
F(16)	0.045(3)	0.076(4)	0.046(3)	-0.011(3)	0.013(3)	-0.011(3)
F(17)	0.041(3)	0.114(5)	0.065(4)	0.003(3)	0.008(3)	-0.029(4)
F(18)	0.061(4)	0.118(6)	0.046(3)	0.040(4)	-0.004(3)	-0.013(3)
F(19)	0.111(5)	0.069(4)	0.041(3)	0.036(4)	0.013(3)	0.013(3)
F(20)	0.078(4)	0.053(3)	0.049(3)	-0.001(3)	0.022(3)	0.004(3)
O(1)	0.066(5)	0.111(7)	0.072(5)	-0.035(5)	0.009(4)	0.013(5)
O(2)	0.072(5)	0.126(8)	0.116(7)	-0.001(5)	0.063(6)	0.026(6)
O(3)	0.073(6)	0.17(1)	0.100(7)	-0.035(7)	0.031(6)	-0.029(7)
N(1)	0.036(4)	0.043(4)	0.029(3)	-0.002(3)	0.013(3)	0.002(3)
N(2)	0.034(4)	0.034(4)	0.035(4)	0.002(3)	0.020(3)	0.003(3)
N(3)	0.039(4)	0.039(4)	0.027(3)	0.000(3)	0.015(3)	0.002(3)

Table S2-2c. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N(4)	0.030(4)	0.033(4)	0.031(3)	0.003(3)	0.011(3)	0.000(3)
N(5)	0.049(4)	0.052(5)	0.038(4)	-0.002(3)	0.019(4)	0.003(3)
C(1)	0.042(5)	0.032(4)	0.032(4)	-0.002(3)	0.013(4)	0.003(3)
C(2)	0.038(5)	0.047(5)	0.032(4)	0.005(4)	0.010(4)	-0.002(4)
C(3)	0.036(5)	0.051(5)	0.037(4)	0.005(4)	0.014(4)	0.001(4)
C(4)	0.032(4)	0.041(5)	0.038(4)	-0.001(3)	0.013(4)	-0.005(4)
C(5)	0.041(5)	0.044(5)	0.031(4)	0.003(4)	0.018(4)	-0.002(4)
C(6)	0.034(4)	0.044(5)	0.039(4)	0.003(4)	0.018(4)	-0.002(4)
C(7)	0.039(5)	0.054(5)	0.027(4)	0.004(4)	0.011(4)	0.004(4)
C(8)	0.031(4)	0.054(5)	0.031(4)	0.001(4)	0.005(4)	0.000(4)
C(9)	0.035(4)	0.047(5)	0.026(4)	0.001(4)	0.007(3)	0.003(3)
C(10)	0.031(4)	0.041(5)	0.034(4)	0.002(3)	0.008(4)	0.007(3)
C(11)	0.041(5)	0.042(5)	0.029(4)	-0.005(4)	0.017(4)	0.003(3)
C(12)	0.020(4)	0.052(5)	0.035(4)	-0.001(3)	0.006(3)	0.002(4)
C(13)	0.033(4)	0.055(5)	0.035(4)	0.007(4)	0.014(4)	0.001(4)
C(14)	0.037(4)	0.038(4)	0.033(4)	-0.003(3)	0.012(4)	-0.003(3)
C(15)	0.037(4)	0.043(5)	0.030(4)	-0.005(4)	0.015(4)	-0.004(3)
C(16)	0.040(5)	0.034(4)	0.030(4)	0.000(3)	0.013(4)	-0.004(3)
C(17)	0.044(5)	0.044(5)	0.026(4)	-0.001(4)	0.011(4)	-0.003(3)
C(18)	0.040(5)	0.057(5)	0.026(4)	0.003(4)	0.005(4)	-0.004(4)
C(19)	0.041(5)	0.045(5)	0.034(4)	0.001(4)	0.017(4)	0.004(4)
C(20)	0.032(4)	0.049(5)	0.031(4)	0.006(4)	0.007(4)	0.003(4)
C(21)	0.044(5)	0.053(5)	0.035(4)	0.006(4)	0.012(4)	0.002(4)
C(22)	0.044(5)	0.050(5)	0.041(5)	0.008(4)	0.018(4)	0.007(4)
C(23)	0.043(5)	0.056(6)	0.064(6)	-0.001(4)	0.020(5)	-0.004(5)
C(24)	0.039(5)	0.052(5)	0.028(4)	0.008(4)	0.015(4)	0.003(4)
C(25)	0.046(5)	0.047(5)	0.035(4)	0.006(4)	0.016(4)	-0.003(4)
C(26)	0.042(5)	0.049(5)	0.038(4)	0.003(4)	0.020(4)	0.004(4)
C(27)	0.042(5)	0.063(6)	0.037(5)	0.009(4)	0.024(4)	0.000(4)
C(28)	0.044(5)	0.053(5)	0.033(4)	-0.001(4)	0.018(4)	-0.008(4)
C(29)	0.040(5)	0.056(5)	0.036(4)	-0.003(4)	0.016(4)	-0.004(4)
C(30)	0.036(4)	0.052(5)	0.027(4)	0.001(4)	0.016(4)	0.002(4)

Table S2-2c. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(31)	0.037(5)	0.054(5)	0.035(4)	0.000(4)	0.015(4)	0.006(4)
C(32)	0.044(5)	0.047(5)	0.036(4)	0.000(4)	0.017(4)	0.006(4)
C(33)	0.034(4)	0.056(5)	0.032(4)	0.006(4)	0.014(4)	0.002(4)
C(34)	0.027(4)	0.053(5)	0.040(4)	-0.004(4)	0.017(4)	-0.008(4)
C(35)	0.035(4)	0.053(5)	0.026(4)	-0.000(4)	0.010(4)	-0.001(4)
C(36)	0.033(4)	0.056(5)	0.024(4)	0.003(4)	0.009(3)	0.002(4)
C(37)	0.040(5)	0.046(5)	0.036(4)	0.001(4)	0.015(4)	-0.003(4)
C(38)	0.049(5)	0.054(6)	0.039(5)	0.002(4)	0.016(4)	-0.004(4)
C(39)	0.042(5)	0.065(6)	0.033(4)	-0.001(4)	0.015(4)	-0.011(4)
C(40)	0.049(5)	0.048(5)	0.040(5)	-0.008(4)	0.020(4)	0.000(4)
C(41)	0.040(5)	0.045(5)	0.035(4)	-0.006(4)	0.013(4)	0.000(4)
C(42)	0.043(5)	0.059(6)	0.028(4)	0.015(4)	0.011(4)	-0.003(4)
C(43)	0.034(5)	0.067(6)	0.036(5)	0.012(4)	0.005(4)	-0.008(4)
C(44)	0.049(6)	0.090(8)	0.039(5)	0.006(5)	0.017(5)	-0.021(5)
C(45)	0.067(7)	0.076(7)	0.032(5)	0.030(6)	0.011(5)	-0.003(5)
C(46)	0.087(8)	0.056(6)	0.039(5)	0.018(6)	0.020(5)	-0.001(5)
C(47)	0.061(6)	0.054(6)	0.036(5)	0.019(5)	0.011(4)	-0.001(4)
C(48)	0.35(4)	0.15(2)	0.19(2)	-0.04(2)	0.22(3)	-0.05(2)
C(49)	0.054(7)	0.083(9)	0.11(1)	0.002(6)	0.033(7)	0.017(7)
C(50)	0.12(2)	0.11(2)	0.10(1)	-0.015(9)	0.052(9)	0.008(9)
C(51)	0.080(9)	0.12(2)	0.15(2)	0.015(8)	0.07(1)	0.02(1)
C(52)	0.077(9)	0.09(1)	0.11(1)	-0.019(7)	0.025(8)	-0.003(8)
C(53)	0.18(2)	0.13(2)	0.11(2)	-0.08(2)	0.10(2)	-0.05(1)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3c. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Cu(1)	N(1)	2.081(7)	Cu(1)	N(2)	2.020(6)
Cu(1)	N(3)	2.030(7)	Cu(1)	N(4)	2.026(6)
S(1)	O(1)	1.453(10)	S(1)	C(48)	1.69(3)
S(1)	C(49)	1.767(12)	S(2A)	S(2B)	1.181(10)
S(2A)	O(2)	1.440(12)	S(2A)	C(50)	1.709(17)
S(2A)	C(51)	1.769(17)	S(2B)	O(2)	1.431(15)
S(2B)	C(50)	1.877(18)	S(2B)	C(51)	1.567(16)
S(3A)	S(3B)	1.40(4)	S(3A)	O(3)	1.516(13)
S(3A)	C(52)	1.775(14)	S(3A)	C(53)	1.79(3)
S(3B)	O(3)	1.41(5)	S(3B)	C(52)	2.02(4)
S(3B)	C(53)	1.70(5)	F(1)	C(25)	1.359(9)
F(2)	C(26)	1.344(10)	F(3)	C(27)	1.346(11)
F(4)	C(28)	1.345(10)	F(5)	C(29)	1.340(11)
F(6)	C(31)	1.374(9)	F(7)	C(32)	1.335(10)
F(8)	C(33)	1.349(8)	F(9)	C(34)	1.344(9)
F(10)	C(35)	1.334(10)	F(11)	C(37)	1.343(10)
F(12)	C(38)	1.335(11)	F(13)	C(39)	1.363(11)
F(14)	C(40)	1.342(11)	F(15)	C(41)	1.330(10)
F(16)	C(43)	1.335(11)	F(17)	C(44)	1.353(12)
F(18)	C(45)	1.368(10)	F(19)	C(46)	1.357(12)
F(20)	C(47)	1.334(12)	N(1)	C(1)	1.352(9)
N(1)	C(4)	1.384(11)	N(2)	C(6)	1.369(11)
N(2)	C(9)	1.381(9)	N(3)	C(11)	1.363(9)
N(3)	C(14)	1.376(11)	N(4)	C(16)	1.389(11)
N(4)	C(19)	1.354(9)	N(5)	C(21)	1.490(10)
N(5)	C(22)	1.464(12)	N(5)	C(23)	1.496(12)
C(1)	C(2)	1.519(12)	C(1)	C(20)	1.377(11)
C(2)	C(3)	1.558(11)	C(2)	C(21)	1.538(12)
C(3)	C(4)	1.527(11)	C(3)	C(22)	1.552(12)
C(4)	C(5)	1.370(10)	C(5)	C(6)	1.398(11)
C(5)	C(24)	1.504(13)	C(6)	C(7)	1.457(10)
C(7)	C(8)	1.357(12)	C(8)	C(9)	1.439(11)

Table S2-3c. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(9)	C(10)	1.378(12)	C(10)	C(11)	1.421(11)
C(10)	C(30)	1.508(10)	C(11)	C(12)	1.440(12)
C(12)	C(13)	1.375(11)	C(13)	C(14)	1.436(11)
C(14)	C(15)	1.410(10)	C(15)	C(16)	1.373(11)
C(15)	C(36)	1.511(12)	C(16)	C(17)	1.429(10)
C(17)	C(18)	1.340(12)	C(18)	C(19)	1.446(12)
C(19)	C(20)	1.429(12)	C(20)	C(42)	1.502(10)
C(24)	C(25)	1.360(12)	C(24)	C(29)	1.390(11)
C(25)	C(26)	1.399(13)	C(26)	C(27)	1.370(12)
C(27)	C(28)	1.356(13)	C(28)	C(29)	1.385(13)
C(30)	C(31)	1.384(12)	C(30)	C(35)	1.395(11)
C(31)	C(32)	1.364(11)	C(32)	C(33)	1.390(12)
C(33)	C(34)	1.360(12)	C(34)	C(35)	1.379(10)
C(36)	C(37)	1.377(12)	C(36)	C(41)	1.413(12)
C(37)	C(38)	1.397(13)	C(38)	C(39)	1.368(14)
C(39)	C(40)	1.389(13)	C(40)	C(41)	1.363(13)
C(42)	C(43)	1.395(12)	C(42)	C(47)	1.380(13)
C(43)	C(44)	1.371(11)	C(44)	C(45)	1.336(16)
C(45)	C(46)	1.379(16)	C(46)	C(47)	1.417(13)

Table S2-4c. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	Cu(1)	N(2)	90.1(3)	N(1)	Cu(1)	N(3)	172.3(3)
N(1)	Cu(1)	N(4)	90.3(3)	N(2)	Cu(1)	N(3)	90.2(3)
N(2)	Cu(1)	N(4)	174.5(3)	N(3)	Cu(1)	N(4)	88.7(3)
O(1)	S(1)	C(48)	114.7(10)	O(1)	S(1)	C(49)	107.5(6)
C(48)	S(1)	C(49)	98.8(10)	S(2B)	S(2A)	O(2)	65.3(7)
S(2B)	S(2A)	C(50)	78.7(8)	S(2B)	S(2A)	C(51)	60.4(7)
O(2)	S(2A)	C(50)	113.1(8)	O(2)	S(2A)	C(51)	108.1(8)
C(50)	S(2A)	C(51)	98.7(9)	S(2A)	S(2B)	O(2)	66.1(7)
S(2A)	S(2B)	C(50)	63.2(7)	S(2A)	S(2B)	C(51)	78.7(8)
O(2)	S(2B)	C(50)	104.6(9)	O(2)	S(2B)	C(51)	120.5(10)
C(50)	S(2B)	C(51)	99.7(10)	S(3B)	S(3A)	O(3)	57.4(18)
S(3B)	S(3A)	C(52)	78.0(16)	S(3B)	S(3A)	C(53)	63(2)
O(3)	S(3A)	C(52)	105.6(7)	O(3)	S(3A)	C(53)	109.1(8)
C(52)	S(3A)	C(53)	95.7(8)	S(3A)	S(3B)	O(3)	65(2)
S(3A)	S(3B)	C(52)	59.2(15)	S(3A)	S(3B)	C(53)	69.7(18)
O(3)	S(3B)	C(52)	98(3)	O(3)	S(3B)	C(53)	120(3)
C(52)	S(3B)	C(53)	90.1(18)	S(2A)	O(2)	S(2B)	48.6(6)
S(3A)	O(3)	S(3B)	57.3(16)	Cu(1)	N(1)	C(1)	125.7(6)
Cu(1)	N(1)	C(4)	124.6(5)	C(1)	N(1)	C(4)	109.2(7)
Cu(1)	N(2)	C(6)	125.5(5)	Cu(1)	N(2)	C(9)	126.6(6)
C(6)	N(2)	C(9)	106.9(6)	Cu(1)	N(3)	C(11)	127.0(6)
Cu(1)	N(3)	C(14)	128.2(5)	C(11)	N(3)	C(14)	104.7(7)
Cu(1)	N(4)	C(16)	127.5(5)	Cu(1)	N(4)	C(19)	126.2(6)
C(16)	N(4)	C(19)	106.1(6)	C(21)	N(5)	C(22)	103.7(7)
C(21)	N(5)	C(23)	112.1(8)	C(22)	N(5)	C(23)	110.7(7)
N(1)	C(1)	C(2)	113.3(7)	N(1)	C(1)	C(20)	126.0(8)
C(2)	C(1)	C(20)	120.4(6)	C(1)	C(2)	C(3)	102.7(6)
C(1)	C(2)	C(21)	116.3(8)	C(3)	C(2)	C(21)	103.7(7)
C(2)	C(3)	C(4)	102.8(7)	C(2)	C(3)	C(22)	104.8(7)
C(4)	C(3)	C(22)	117.9(7)	N(1)	C(4)	C(3)	111.9(6)
N(1)	C(4)	C(5)	125.5(7)	C(3)	C(4)	C(5)	122.5(8)
C(4)	C(5)	C(6)	126.3(8)	C(4)	C(5)	C(24)	116.6(7)

Table S2-4c. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(6)	C(5)	C(24)	117.0(7)	N(2)	C(6)	C(5)	126.3(7)
N(2)	C(6)	C(7)	109.2(7)	C(5)	C(6)	C(7)	124.5(8)
C(6)	C(7)	C(8)	107.0(8)	C(7)	C(8)	C(9)	107.2(7)
N(2)	C(9)	C(8)	109.7(7)	N(2)	C(9)	C(10)	125.3(7)
C(8)	C(9)	C(10)	124.9(7)	C(9)	C(10)	C(11)	125.6(7)
C(9)	C(10)	C(30)	118.3(7)	C(11)	C(10)	C(30)	115.8(7)
N(3)	C(11)	C(10)	124.7(8)	N(3)	C(11)	C(12)	112.0(7)
C(10)	C(11)	C(12)	123.2(7)	C(11)	C(12)	C(13)	105.6(6)
C(12)	C(13)	C(14)	106.4(8)	N(3)	C(14)	C(13)	111.2(6)
N(3)	C(14)	C(15)	124.3(7)	C(13)	C(14)	C(15)	124.4(8)
C(14)	C(15)	C(16)	125.4(8)	C(14)	C(15)	C(36)	116.5(7)
C(16)	C(15)	C(36)	118.1(6)	N(4)	C(16)	C(15)	125.3(7)
N(4)	C(16)	C(17)	109.2(7)	C(15)	C(16)	C(17)	125.5(8)
C(16)	C(17)	C(18)	107.8(8)	C(17)	C(18)	C(19)	106.7(7)
N(4)	C(19)	C(18)	110.2(8)	N(4)	C(19)	C(20)	125.8(7)
C(18)	C(19)	C(20)	124.0(7)	C(1)	C(20)	C(19)	125.7(7)
C(1)	C(20)	C(42)	119.2(8)	C(19)	C(20)	C(42)	114.9(7)
N(5)	C(21)	C(2)	108.8(6)	N(5)	C(22)	C(3)	107.1(7)
C(5)	C(24)	C(25)	121.5(7)	C(5)	C(24)	C(29)	122.6(8)
C(25)	C(24)	C(29)	115.8(8)	F(1)	C(25)	C(24)	119.9(8)
F(1)	C(25)	C(26)	116.6(8)	C(24)	C(25)	C(26)	123.4(8)
F(2)	C(26)	C(25)	120.3(7)	F(2)	C(26)	C(27)	121.4(8)
C(25)	C(26)	C(27)	118.3(8)	F(3)	C(27)	C(26)	119.0(8)
F(3)	C(27)	C(28)	120.6(8)	C(26)	C(27)	C(28)	120.4(9)
F(4)	C(28)	C(27)	119.5(8)	F(4)	C(28)	C(29)	120.7(8)
C(27)	C(28)	C(29)	119.8(8)	F(5)	C(29)	C(24)	119.8(8)
F(5)	C(29)	C(28)	118.0(8)	C(24)	C(29)	C(28)	122.2(8)
C(10)	C(30)	C(31)	122.3(7)	C(10)	C(30)	C(35)	121.6(7)
C(31)	C(30)	C(35)	116.1(7)	F(6)	C(31)	C(30)	118.3(6)
F(6)	C(31)	C(32)	117.6(8)	C(30)	C(31)	C(32)	124.0(8)
F(7)	C(32)	C(31)	121.6(8)	F(7)	C(32)	C(33)	120.6(7)

Table S2-4c. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(31)	C(32)	C(33)	117.9(8)	F(8)	C(33)	C(32)	119.5(8)
F(8)	C(33)	C(34)	120.1(7)	C(32)	C(33)	C(34)	120.4(7)
F(9)	C(34)	C(33)	119.7(6)	F(9)	C(34)	C(35)	119.7(8)
C(33)	C(34)	C(35)	120.6(7)	F(10)	C(35)	C(30)	119.7(6)
F(10)	C(35)	C(34)	119.3(7)	C(30)	C(35)	C(34)	121.0(8)
C(15)	C(36)	C(37)	122.2(8)	C(15)	C(36)	C(41)	120.8(8)
C(37)	C(36)	C(41)	117.0(8)	F(11)	C(37)	C(36)	119.2(8)
F(11)	C(37)	C(38)	118.4(8)	C(36)	C(37)	C(38)	122.4(8)
F(12)	C(38)	C(37)	120.4(9)	F(12)	C(38)	C(39)	121.2(9)
C(37)	C(38)	C(39)	118.4(9)	F(13)	C(39)	C(38)	119.4(8)
F(13)	C(39)	C(40)	119.4(8)	C(38)	C(39)	C(40)	121.2(9)
F(14)	C(40)	C(39)	118.8(8)	F(14)	C(40)	C(41)	121.8(8)
C(39)	C(40)	C(41)	119.4(9)	F(15)	C(41)	C(36)	119.8(8)
F(15)	C(41)	C(40)	118.6(8)	C(36)	C(41)	C(40)	121.6(8)
C(20)	C(42)	C(43)	120.2(8)	C(20)	C(42)	C(47)	122.1(8)
C(43)	C(42)	C(47)	117.7(7)	F(16)	C(43)	C(42)	119.8(7)
F(16)	C(43)	C(44)	118.5(8)	C(42)	C(43)	C(44)	121.6(9)
F(17)	C(44)	C(43)	119.7(10)	F(17)	C(44)	C(45)	120.1(8)
C(43)	C(44)	C(45)	120.2(10)	F(18)	C(45)	C(44)	121.3(9)
F(18)	C(45)	C(46)	117.2(9)	C(44)	C(45)	C(46)	121.5(9)
F(19)	C(46)	C(45)	122.6(9)	F(19)	C(46)	C(47)	118.9(10)
C(45)	C(46)	C(47)	118.5(9)	F(20)	C(47)	C(42)	121.0(7)
F(20)	C(47)	C(46)	118.4(9)	C(42)	C(47)	C(46)	120.5(9)
S(2A)	C(50)	S(2B)	38.1(5)	S(2A)	C(51)	S(2B)	40.9(5)
S(3A)	C(52)	S(3B)	42.8(11)	S(3A)	C(53)	S(3B)	47.3(16)

Table 2S-5c. Fragment Analysis

fragment: 1

Cu1	F1	F2	F3	F4
F5	F6	F7	F8	F9
F10	F11	F12	F13	F14
F15	F16	F17	F18	F19
F20	N1	N2	N3	N4
N5	C1	C2	C3	C4
C5	C6	C7	C8	C9
C10	C11	C12	C13	C14
C15	C16	C17	C18	C19
C20	C21	C22	C23	C24
C25	C26	C27	C28	C29
C30	C31	C32	C33	C34
C35	C36	C37	C38	C39
C40	C41	C42	C43	C44
C45	C46	C47		

fragment: 2

S1	O1	C48	C49	
----	----	-----	-----	--

fragment: 3

S2A	S2B	O2	C50	C51
-----	-----	----	-----	-----

fragment: 4

S3A	S3B	O3	C52	C53
-----	-----	----	-----	-----

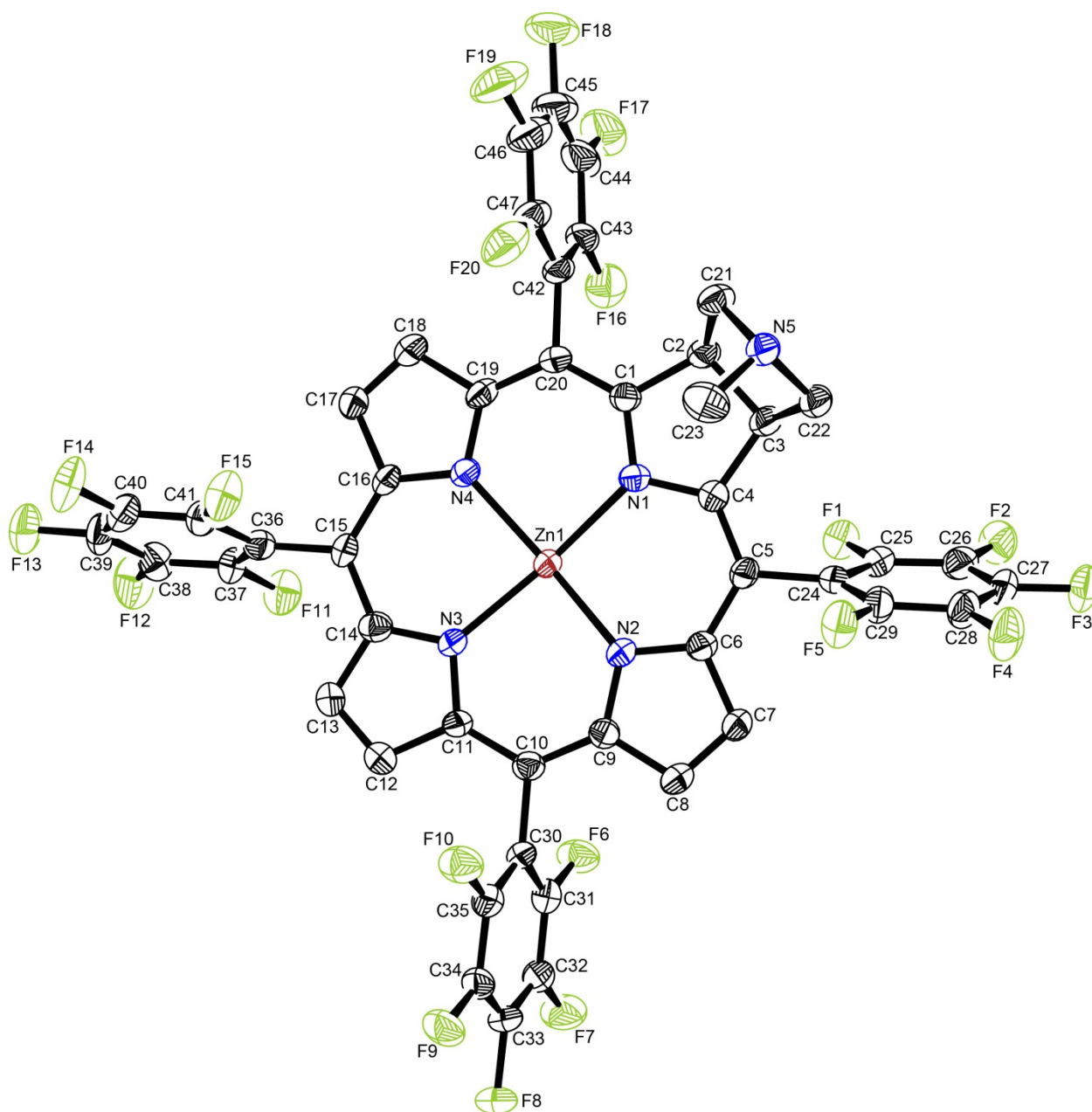


Figure S2-1d. ORTEP drawing of Zn(TFPC)·3DMSO. Molecule solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S2-1d. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Zn1	0.6019(3)	0.5848(3)	0.7592(2)	2.02(4)	3/4
Zn2	0.5887(8)	0.5560(7)	0.7620(5)	2.4(2)	1/4
S1	0.4462(3)	0.3735(3)	0.81792(13)	9.18(9)	1
S2	0.0874(5)	0.4849(4)	0.7760(2)	14.0(2)	1
S3	0.1562(3)	0.8471(4)	0.8723(2)	7.14(11)	0.600
S4	0.1684(6)	0.7756(6)	0.8951(4)	8.2(2)	0.400
F1	0.8341(3)	0.6030(3)	0.65129(13)	3.09(7)	1
F2	0.9225(3)	0.5631(3)	0.5813(2)	3.77(8)	1
F3	0.8648(3)	0.4085(3)	0.5133(2)	4.00(8)	1
F4	0.7181(3)	0.2950(4)	0.5162(2)	4.36(9)	1
F5	0.6333(3)	0.3290(3)	0.58989(13)	3.72(8)	1
F6	0.4038(3)	0.8368(3)	0.6197(2)	3.53(7)	1
F7	0.2574(3)	0.9185(3)	0.5532(2)	4.38(9)	1
F8	0.0938(3)	0.8201(3)	0.53214(13)	3.70(8)	1
F9	0.0801(2)	0.6390(3)	0.5773(2)	3.74(8)	1
F10	0.2266(3)	0.5539(3)	0.6427(2)	3.76(8)	1
F11	0.4894(3)	0.8587(3)	0.8827(2)	3.82(8)	1
F12	0.4191(4)	0.9198(3)	0.9580(2)	5.07(10)	1
F13	0.3551(3)	0.7787(4)	1.0133(2)	4.70(9)	1
F14	0.3629(3)	0.5776(3)	0.9927(2)	4.63(9)	1
F15	0.4312(3)	0.5138(3)	0.9169(2)	3.96(8)	1
F16	0.9403(3)	0.5829(4)	0.8786(2)	4.35(9)	1
F17	1.0850(3)	0.5287(5)	0.9547(2)	6.06(12)	1
F18	1.0822(4)	0.3528(5)	1.0069(2)	6.9(2)	1
F19	0.9326(4)	0.2305(4)	0.9830(2)	6.9(2)	1
F20	0.7882(4)	0.2822(3)	0.9048(2)	4.73(9)	1
O1	0.3602(8)	0.3249(11)	0.8214(4)	14.4(5)	1
O2	0.0174(9)	0.5756(10)	0.7752(6)	14.8(5)	1
O3	0.2251(5)	0.7852(8)	0.8642(4)	10.3(3)	1
N1	0.7115(3)	0.4833(4)	0.7571(2)	2.12(8)	1
N2	0.5496(3)	0.5625(4)	0.6824(2)	2.13(8)	1
N3	0.4745(3)	0.6371(4)	0.7632(2)	2.12(8)	1

Table S2-1d. Atomic coordinates and $B_{\text{ISO}}/B_{\text{Eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{Eq}	occ
N4	0.6341(3)	0.5627(4)	0.8372(2)	2.24(8)	1
N5	0.8261(3)	0.2302(4)	0.7447(2)	2.62(9)	1
C1	0.7778(4)	0.4516(5)	0.7986(2)	2.26(9)	1
C2	0.8564(4)	0.4012(5)	0.7837(2)	2.56(10)	1
C3	0.8307(4)	0.4124(5)	0.7256(2)	2.56(10)	1
C4	0.7368(4)	0.4625(4)	0.7140(2)	2.20(9)	1
C5	0.6860(4)	0.4863(4)	0.6653(2)	2.19(9)	1
C6	0.5990(4)	0.5323(4)	0.6503(2)	2.18(9)	1
C7	0.5497(4)	0.5579(5)	0.5990(2)	2.63(10)	1
C8	0.4703(4)	0.6022(5)	0.6004(2)	2.72(11)	1
C9	0.4699(4)	0.6052(5)	0.6528(2)	2.21(9)	1
C10	0.4019(4)	0.6500(5)	0.6713(2)	2.34(10)	1
C11	0.4030(4)	0.6637(5)	0.7228(2)	2.22(9)	1
C12	0.3311(4)	0.7083(5)	0.7410(3)	3.18(12)	1
C13	0.3585(4)	0.7076(5)	0.7913(2)	2.96(11)	1
C14	0.4489(4)	0.6636(5)	0.8054(2)	2.49(10)	1
C15	0.5030(4)	0.6492(5)	0.8558(2)	2.29(10)	1
C16	0.5889(4)	0.6041(5)	0.8699(2)	2.28(10)	1
C17	0.6424(4)	0.5889(5)	0.9216(2)	2.67(11)	1
C18	0.7175(4)	0.5374(5)	0.9196(2)	3.02(11)	1
C19	0.7131(4)	0.5216(5)	0.8662(2)	2.51(10)	1
C20	0.7776(4)	0.4679(5)	0.8480(2)	2.38(10)	1
C21	0.8706(4)	0.2849(5)	0.7933(2)	2.81(11)	1
C22	0.8384(4)	0.3030(5)	0.7053(2)	2.69(10)	1
C23	0.7271(5)	0.2143(6)	0.7396(3)	3.95(13)	1
C24	0.7314(4)	0.4669(5)	0.6237(2)	2.46(10)	1
C25	0.8042(4)	0.5261(5)	0.6190(2)	2.44(10)	1
C26	0.8505(4)	0.5066(5)	0.5829(3)	3.10(11)	1
C27	0.8208(4)	0.4282(5)	0.5482(2)	2.87(11)	1
C28	0.7472(4)	0.3706(5)	0.5499(3)	3.14(12)	1
C29	0.7032(4)	0.3901(5)	0.5880(2)	2.77(11)	1
C30	0.3198(4)	0.6927(5)	0.6333(2)	2.40(10)	1

Table S2-1d. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C31	0.3245(4)	0.7864(5)	0.6095(2)	2.80(11)	1
C32	0.2501(4)	0.8284(5)	0.5760(2)	2.79(11)	1
C33	0.1699(4)	0.7792(5)	0.5656(2)	3.08(12)	1
C34	0.1604(4)	0.6872(5)	0.5880(2)	2.83(11)	1
C35	0.2364(4)	0.6449(5)	0.6213(2)	2.64(10)	1
C36	0.4635(4)	0.6836(5)	0.8973(2)	2.50(10)	1
C37	0.4590(4)	0.7868(5)	0.9098(2)	2.67(10)	1
C38	0.4225(5)	0.8203(5)	0.9476(3)	3.17(12)	1
C39	0.3897(4)	0.7480(6)	0.9760(3)	3.24(12)	1
C40	0.3931(4)	0.6455(5)	0.9646(2)	3.08(11)	1
C41	0.4294(4)	0.6156(5)	0.9266(2)	2.62(10)	1
C42	0.8608(4)	0.4328(5)	0.8888(2)	2.85(11)	1
C43	0.9380(4)	0.4940(6)	0.9031(3)	3.29(12)	1
C44	1.0127(5)	0.4679(7)	0.9423(3)	4.7(2)	1
C45	1.0100(6)	0.3796(7)	0.9677(3)	5.0(2)	1
C46	0.9355(7)	0.3166(6)	0.9558(3)	4.8(2)	1
C47	0.8607(5)	0.3432(5)	0.9159(3)	3.51(13)	1
C48	0.491(3)	0.345(3)	0.7699(8)	31(3)	1
C49	0.5358(9)	0.3228(10)	0.8647(6)	10.0(4)	1
C50	0.138(2)	0.492(2)	0.7276(7)	19.3(12)	1
C51	0.1880(9)	0.5263(8)	0.8241(5)	8.7(3)	1
C52	0.0557(9)	0.7732(11)	0.8690(8)	11.8(6)	1
C53	0.1791(9)	0.8923(10)	0.9314(6)	9.2(4)	1

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table S2-2d. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zn1	0.0259(10)	0.030(2)	0.0209(7)	0.0001(9)	0.0055(6)	-0.0003(9)
Zn2	0.032(4)	0.037(5)	0.019(2)	0.009(3)	0.003(2)	0.002(3)
S1	0.128(3)	0.111(3)	0.098(3)	-0.023(2)	0.010(2)	-0.005(2)
S2	0.254(6)	0.150(4)	0.172(5)	-0.118(5)	0.134(5)	-0.055(4)
S3	0.066(3)	0.090(4)	0.118(4)	-0.009(3)	0.029(3)	0.004(3)
S4	0.106(6)	0.073(5)	0.157(8)	0.040(4)	0.074(6)	0.037(5)
F1	0.045(2)	0.034(2)	0.039(2)	-0.007(2)	0.013(2)	-0.004(2)
F2	0.044(2)	0.053(3)	0.051(3)	-0.013(2)	0.021(2)	0.004(2)
F3	0.057(3)	0.065(3)	0.039(2)	-0.005(2)	0.030(2)	-0.004(2)
F4	0.059(3)	0.068(3)	0.045(3)	-0.020(2)	0.024(2)	-0.027(2)
F5	0.042(2)	0.060(3)	0.043(2)	-0.021(2)	0.017(2)	-0.016(2)
F6	0.031(2)	0.049(3)	0.051(3)	-0.005(2)	0.004(2)	0.014(2)
F7	0.052(3)	0.056(3)	0.056(3)	0.007(2)	0.009(2)	0.028(2)
F8	0.036(2)	0.062(3)	0.035(2)	0.012(2)	-0.004(2)	0.006(2)
F9	0.026(2)	0.059(3)	0.054(3)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.003(2)
F10	0.037(2)	0.050(3)	0.053(3)	-0.004(2)	0.007(2)	0.012(2)
F11	0.067(3)	0.031(2)	0.054(3)	-0.004(2)	0.028(2)	0.003(2)
F12	0.093(4)	0.040(3)	0.071(3)	0.002(2)	0.041(3)	-0.018(2)
F13	0.073(3)	0.070(3)	0.045(3)	-0.000(3)	0.033(2)	-0.015(2)
F14	0.086(3)	0.060(3)	0.043(3)	-0.020(3)	0.039(3)	-0.005(2)
F15	0.078(3)	0.034(2)	0.046(3)	-0.008(2)	0.031(2)	-0.004(2)
F16	0.049(3)	0.067(3)	0.047(3)	-0.012(2)	0.009(2)	-0.013(2)
F17	0.038(3)	0.121(5)	0.061(3)	0.002(3)	-0.004(2)	-0.032(3)
F18	0.077(3)	0.119(5)	0.045(3)	0.054(3)	-0.019(3)	-0.019(3)
F19	0.151(5)	0.064(3)	0.037(3)	0.050(4)	0.009(3)	0.011(2)
F20	0.095(4)	0.044(3)	0.040(3)	0.005(3)	0.016(2)	0.006(2)
O1	0.136(8)	0.27(2)	0.125(8)	-0.113(10)	0.010(7)	0.027(9)
O2	0.180(12)	0.170(11)	0.23(2)	-0.032(9)	0.085(11)	-0.092(10)
O3	0.077(5)	0.162(9)	0.172(9)	0.002(5)	0.066(6)	-0.049(7)
N1	0.026(3)	0.027(3)	0.025(3)	0.001(2)	0.003(2)	0.001(2)
N2	0.029(3)	0.029(3)	0.021(3)	-0.000(2)	0.005(2)	-0.000(2)
N3	0.029(3)	0.030(3)	0.021(3)	0.003(2)	0.006(2)	0.004(2)

Table S2-2d. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N4	0.032(3)	0.031(3)	0.022(3)	0.004(2)	0.006(2)	0.002(2)
N5	0.036(3)	0.034(3)	0.029(3)	0.005(3)	0.008(2)	0.002(2)
C1	0.028(3)	0.029(3)	0.027(3)	0.003(3)	0.005(2)	-0.000(3)
C2	0.033(3)	0.037(4)	0.024(3)	0.004(3)	0.002(3)	-0.003(3)
C3	0.038(4)	0.033(3)	0.025(3)	0.005(3)	0.007(3)	0.005(3)
C4	0.029(3)	0.027(3)	0.028(3)	-0.001(3)	0.008(3)	0.000(3)
C5	0.031(3)	0.029(3)	0.022(3)	-0.001(3)	0.006(2)	-0.005(2)
C6	0.030(3)	0.027(3)	0.025(3)	0.001(3)	0.006(2)	0.001(3)
C7	0.032(3)	0.044(4)	0.023(3)	-0.000(3)	0.007(3)	-0.002(3)
C8	0.036(3)	0.043(4)	0.023(3)	0.001(3)	0.005(3)	0.002(3)
C9	0.023(3)	0.033(3)	0.027(3)	-0.005(3)	0.005(2)	-0.002(3)
C10	0.025(3)	0.034(3)	0.028(3)	-0.002(3)	0.004(2)	0.002(3)
C11	0.026(3)	0.033(3)	0.024(3)	0.003(3)	0.005(2)	0.006(3)
C12	0.030(3)	0.057(4)	0.034(4)	0.008(3)	0.009(3)	0.002(3)
C13	0.032(3)	0.052(4)	0.031(3)	0.006(3)	0.013(3)	0.001(3)
C14	0.031(3)	0.030(3)	0.032(3)	-0.000(3)	0.006(3)	0.004(3)
C15	0.034(3)	0.032(3)	0.023(3)	-0.002(3)	0.012(3)	-0.002(3)
C16	0.034(3)	0.034(3)	0.018(3)	-0.001(3)	0.007(2)	-0.001(3)
C17	0.031(3)	0.046(4)	0.026(3)	0.001(3)	0.009(3)	-0.001(3)
C18	0.042(4)	0.049(4)	0.023(3)	0.006(3)	0.006(3)	-0.000(3)
C19	0.040(3)	0.034(3)	0.019(3)	0.001(3)	0.004(3)	-0.000(3)
C20	0.029(3)	0.035(3)	0.024(3)	0.004(3)	0.002(3)	0.003(3)
C21	0.043(4)	0.033(4)	0.026(3)	0.004(3)	0.002(3)	-0.002(3)
C22	0.041(4)	0.034(3)	0.029(3)	0.008(3)	0.011(3)	0.004(3)
C23	0.047(4)	0.039(4)	0.061(5)	0.004(4)	0.010(4)	0.002(4)
C24	0.029(3)	0.037(4)	0.026(3)	0.009(3)	0.005(3)	0.002(3)
C25	0.035(3)	0.030(3)	0.026(3)	0.000(3)	0.005(3)	0.001(3)
C26	0.037(4)	0.047(4)	0.033(3)	0.001(3)	0.008(3)	0.008(3)
C27	0.038(4)	0.048(4)	0.026(3)	0.001(3)	0.014(3)	0.002(3)
C28	0.038(4)	0.052(4)	0.029(3)	-0.005(3)	0.009(3)	-0.011(3)
C29	0.033(3)	0.044(4)	0.031(3)	-0.003(3)	0.012(3)	-0.004(3)
C30	0.030(3)	0.039(4)	0.020(3)	0.007(3)	0.004(2)	0.000(3)

Table S2-2d. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C31	0.036(4)	0.043(4)	0.031(3)	0.002(3)	0.014(3)	0.002(3)
C32	0.036(4)	0.040(4)	0.032(3)	0.006(3)	0.012(3)	0.010(3)
C33	0.034(4)	0.056(4)	0.024(3)	0.014(3)	0.001(3)	0.005(3)
C34	0.023(3)	0.053(4)	0.030(3)	-0.001(3)	0.003(3)	-0.008(3)
C35	0.032(3)	0.039(4)	0.030(3)	0.000(3)	0.010(3)	0.005(3)
C36	0.028(3)	0.036(4)	0.029(3)	-0.001(3)	0.005(3)	0.001(3)
C37	0.038(3)	0.037(4)	0.030(3)	-0.003(3)	0.016(3)	0.000(3)
C38	0.040(4)	0.038(4)	0.043(4)	-0.002(3)	0.012(3)	-0.012(3)
C39	0.040(4)	0.055(4)	0.032(3)	-0.008(3)	0.018(3)	-0.014(3)
C40	0.043(4)	0.048(4)	0.028(3)	-0.009(3)	0.011(3)	-0.001(3)
C41	0.037(3)	0.034(4)	0.030(3)	-0.002(3)	0.011(3)	-0.004(3)
C42	0.043(4)	0.042(4)	0.019(3)	0.018(3)	0.003(3)	-0.003(3)
C43	0.035(4)	0.058(5)	0.028(3)	0.016(3)	0.002(3)	-0.008(3)
C44	0.034(4)	0.094(7)	0.043(4)	0.016(4)	-0.003(3)	-0.024(5)
C45	0.067(6)	0.075(6)	0.035(4)	0.037(5)	-0.007(4)	-0.012(4)
C46	0.092(6)	0.055(5)	0.029(4)	0.036(5)	0.006(4)	0.000(4)
C47	0.061(5)	0.044(4)	0.024(3)	0.015(4)	0.004(3)	-0.003(3)
C48	0.50(5)	0.60(6)	0.11(2)	0.33(5)	0.11(3)	-0.08(3)
C49	0.101(9)	0.088(9)	0.17(2)	0.014(7)	0.006(9)	0.014(9)
C50	0.45(4)	0.18(2)	0.18(2)	-0.19(3)	0.22(3)	-0.12(2)
C51	0.142(11)	0.064(7)	0.121(10)	-0.015(7)	0.029(8)	0.016(7)
C52	0.078(8)	0.123(11)	0.28(2)	-0.022(8)	0.101(11)	-0.005(12)
C53	0.112(10)	0.100(9)	0.138(12)	0.034(8)	0.033(9)	0.006(8)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3d. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Zn1	N1	2.150(6)	Zn1	N2	2.069(6)
Zn1	N3	2.095(7)	Zn1	N4	2.085(6)
Zn1	N5 ¹	2.213(6)	Zn2	N1	2.140(13)
Zn2	N2	2.110(13)	Zn2	N3	2.051(13)
Zn2	N4	1.997(13)	S1	O1	1.486(13)
S1	C48	1.68(3)	S1	C49	1.739(13)
S2	O2	1.593(15)	S2	C50	1.72(3)
S2	C51	1.820(13)	S3	S4	1.112(10)
S3	O3	1.394(11)	S3	C52	1.796(15)
S3	C53	1.674(16)	S4	O3	1.372(15)
S4	C52	1.680(15)	S4	C53	1.805(17)
F1	C25	1.337(7)	F2	C26	1.336(8)
F3	C27	1.335(8)	F4	C28	1.344(8)
F5	C29	1.346(8)	F6	C31	1.341(7)
F7	C32	1.351(8)	F8	C33	1.381(6)
F9	C34	1.340(7)	F10	C35	1.352(8)
F11	C37	1.356(8)	F12	C38	1.333(8)
F13	C39	1.335(9)	F14	C40	1.339(8)
F15	C41	1.358(7)	F16	C43	1.346(8)
F17	C44	1.329(9)	F18	C45	1.365(9)
F19	C46	1.358(9)	F20	C47	1.332(9)
N1	C1	1.370(6)	N1	C4	1.371(8)
N2	C6	1.364(8)	N2	C9	1.387(7)
N3	C11	1.377(6)	N3	C14	1.366(8)
N4	C16	1.384(8)	N4	C19	1.366(7)
N5	C21	1.507(7)	N5	C22	1.491(8)
N5	C23	1.497(9)	C1	C2	1.520(9)
C1	C20	1.375(8)	C2	C3	1.546(8)
C2	C21	1.547(8)	C3	C4	1.532(8)
C3	C22	1.549(8)	C4	C5	1.390(7)
C5	C6	1.416(8)	C5	C24	1.509(9)
C6	C7	1.449(7)	C7	C8	1.355(9)

Table S2-3d. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C8	C9	1.443(8)	C9	C10	1.402(9)
C10	C11	1.422(8)	C10	C30	1.507(7)
C11	C12	1.447(9)	C12	C13	1.334(8)
C13	C14	1.450(8)	C14	C15	1.421(7)
C15	C16	1.396(8)	C15	C36	1.497(9)
C16	C17	1.451(7)	C17	C18	1.343(9)
C18	C19	1.466(8)	C19	C20	1.408(9)
C20	C42	1.524(7)	C24	C25	1.389(9)
C24	C29	1.387(8)	C25	C26	1.389(10)
C26	C27	1.391(9)	C27	C28	1.366(9)
C28	C29	1.412(10)	C30	C31	1.399(9)
C30	C35	1.378(8)	C31	C32	1.372(8)
C32	C33	1.345(9)	C33	C34	1.376(9)
C34	C35	1.385(8)	C36	C37	1.397(9)
C36	C41	1.390(9)	C37	C38	1.377(10)
C38	C39	1.401(10)	C39	C40	1.379(10)
C40	C41	1.365(10)	C42	C43	1.391(9)
C42	C47	1.388(9)	C43	C44	1.386(9)
C44	C45	1.355(13)	C45	C46	1.371(13)
C46	C47	1.400(10)			

Symmetry Operators:

(1) $-X+1/2+1, Y+1/2, -Z+1/2+1$

Table S2-4d. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N1	Zn1	N2	88.7(3)	N1	Zn1	N3	160.9(3)
N1	Zn1	N4	88.4(3)	N1	Zn1	N5 ¹	97.2(3)
N2	Zn1	N3	89.4(3)	N2	Zn1	N4	161.7(3)
N2	Zn1	N5 ¹	97.6(3)	N3	Zn1	N4	87.6(3)
N3	Zn1	N5 ¹	101.8(3)	N4	Zn1	N5 ¹	100.7(3)
N1	Zn2	N2	87.8(6)	N1	Zn2	N3	174.7(7)
N1	Zn2	N4	91.0(5)	N2	Zn2	N3	89.4(5)
N2	Zn2	N4	173.9(6)	N3	Zn2	N4	91.2(6)
O1	S1	C48	120.7(13)	O1	S1	C49	109.0(7)
C48	S1	C49	95.3(12)	O2	S2	C50	113.0(10)
O2	S2	C51	102.9(7)	C50	S2	C51	94.4(9)
S4	S3	O3	65.3(8)	S4	S3	C52	65.8(7)
S4	S3	C53	77.9(8)	O3	S3	C52	110.7(7)
O3	S3	C53	112.9(7)	C52	S3	C53	101.1(9)
S3	S4	O3	67.3(8)	S3	S4	C52	77.1(8)
S3	S4	C53	65.1(7)	O3	S4	C52	119.0(10)
O3	S4	C53	106.6(8)	C52	S4	C53	100.5(9)
S3	O3	S4	47.4(6)	Zn1	N1	Zn2	11.8(3)
Zn1	N1	C1	124.9(4)	Zn1	N1	C4	123.3(4)
Zn2	N1	C1	123.2(5)	Zn2	N1	C4	126.7(5)
C1	N1	C4	110.0(5)	Zn1	N2	Zn2	12.1(3)
Zn1	N2	C6	124.8(4)	Zn1	N2	C9	125.4(4)
Zn2	N2	C6	127.3(5)	Zn2	N2	C9	125.7(5)
C6	N2	C9	106.9(5)	Zn1	N3	Zn2	12.2(3)
Zn1	N3	C11	126.0(4)	Zn1	N3	C14	127.6(4)
Zn2	N3	C11	127.7(5)	Zn2	N3	C14	125.7(5)
C11	N3	C14	106.0(5)	Zn1	N4	Zn2	12.2(3)
Zn1	N4	C16	126.4(4)	Zn1	N4	C19	125.7(5)
Zn2	N4	C16	126.5(5)	Zn2	N4	C19	126.5(6)
C16	N4	C19	106.9(5)	Zn1 ²	N5	C21	109.8(4)
Zn1 ²	N5	C22	110.5(4)	Zn1 ²	N5	C23	112.3(4)
C21	N5	C22	103.1(5)	C21	N5	C23	110.7(5)

Table S2-4d. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C22	N5	C23	110.1(5)	N1	C1	C2	111.6(5)
N1	C1	C20	125.2(6)	C2	C1	C20	123.1(5)
C1	C2	C3	103.8(5)	C1	C2	C21	117.6(6)
C3	C2	C21	104.7(5)	C2	C3	C4	102.6(5)
C2	C3	C22	105.2(5)	C4	C3	C22	118.4(5)
N1	C4	C3	111.8(5)	N1	C4	C5	125.1(5)
C3	C4	C5	123.1(6)	C4	C5	C6	127.8(6)
C4	C5	C24	116.1(5)	C6	C5	C24	116.0(5)
N2	C6	C5	125.2(5)	N2	C6	C7	109.2(5)
C5	C6	C7	125.6(6)	C6	C7	C8	107.8(6)
C7	C8	C9	106.5(5)	N2	C9	C8	109.6(5)
N2	C9	C10	125.1(5)	C8	C9	C10	125.2(5)
C9	C10	C11	127.0(5)	C9	C10	C30	117.7(5)
C11	C10	C30	115.3(5)	N3	C11	C10	124.4(5)
N3	C11	C12	109.5(5)	C10	C11	C12	126.0(5)
C11	C12	C13	107.5(5)	C12	C13	C14	106.9(6)
N3	C14	C13	110.1(5)	N3	C14	C15	124.7(5)
C13	C14	C15	125.2(6)	C14	C15	C16	125.8(6)
C14	C15	C36	117.1(5)	C16	C15	C36	117.2(5)
N4	C16	C15	125.5(5)	N4	C16	C17	109.5(5)
C15	C16	C17	124.9(6)	C16	C17	C18	107.0(6)
C17	C18	C19	107.5(5)	N4	C19	C18	109.0(6)
N4	C19	C20	125.5(5)	C18	C19	C20	125.4(5)
C1	C20	C19	128.1(5)	C1	C20	C42	117.2(5)
C19	C20	C42	114.4(5)	N5	C21	C2	107.7(4)
N5	C22	C3	106.8(5)	C5	C24	C25	121.3(5)
C5	C24	C29	122.6(6)	C25	C24	C29	116.2(6)
F1	C25	C24	119.8(6)	F1	C25	C26	117.5(6)
C24	C25	C26	122.7(6)	F2	C26	C25	120.4(6)
F2	C26	C27	120.2(6)	C25	C26	C27	119.4(6)
F3	C27	C26	120.0(6)	F3	C27	C28	119.8(6)
C26	C27	C28	120.1(7)	F4	C28	C27	120.3(6)

Table S2-4d. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
F4	C28	C29	120.5(6)	C27	C28	C29	119.2(6)
F5	C29	C24	120.0(6)	F5	C29	C28	117.5(6)
C24	C29	C28	122.4(6)	C10	C30	C31	120.6(5)
C10	C30	C35	123.0(5)	C31	C30	C35	116.4(5)
F6	C31	C30	119.3(5)	F6	C31	C32	118.9(6)
C30	C31	C32	121.8(6)	F7	C32	C31	120.2(6)
F7	C32	C33	120.1(5)	C31	C32	C33	119.7(6)
F8	C33	C32	120.8(6)	F8	C33	C34	117.7(5)
C32	C33	C34	121.5(5)	F9	C34	C33	120.8(5)
F9	C34	C35	120.9(6)	C33	C34	C35	118.2(6)
F10	C35	C30	119.7(5)	F10	C35	C34	117.8(5)
C30	C35	C34	122.4(6)	C15	C36	C37	122.2(6)
C15	C36	C41	122.7(6)	C37	C36	C41	115.1(6)
F11	C37	C36	119.1(6)	F11	C37	C38	117.6(6)
C36	C37	C38	123.2(6)	F12	C38	C37	121.2(6)
F12	C38	C39	119.8(7)	C37	C38	C39	119.0(6)
F13	C39	C38	120.0(6)	F13	C39	C40	120.9(6)
C38	C39	C40	119.1(7)	F14	C40	C39	118.1(6)
F14	C40	C41	121.8(6)	C39	C40	C41	120.0(6)
F15	C41	C36	118.8(6)	F15	C41	C40	117.7(6)
C36	C41	C40	123.5(6)	C20	C42	C43	120.8(6)
C20	C42	C47	121.8(6)	C43	C42	C47	117.2(6)
F16	C43	C42	119.3(5)	F16	C43	C44	118.2(6)
C42	C43	C44	122.5(7)	F17	C44	C43	120.5(8)
F17	C44	C45	121.0(6)	C43	C44	C45	118.5(7)
F18	C45	C44	119.6(8)	F18	C45	C46	118.6(8)
C44	C45	C46	121.8(7)	F19	C46	C45	120.9(7)
F19	C46	C47	119.7(8)	C45	C46	C47	119.3(7)
F20	C47	C42	120.2(6)	F20	C47	C46	119.1(7)
C42	C47	C46	120.7(7)	S3	C52	S4	37.1(5)
S3	C53	S4	37.0(5)				

Symmetry Operators:

(1) $-X+1/2+1, Y+1/2, -Z+1/2+1$

(2) $-X+1/2+1, Y+1/2-1, -Z+1/2+1$

Table S2-5d. Fragment Analysis

fragment: 1

Zn(1)	Zn(2)	F(1)	F(2)	F(3)
F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)
F(9)	F(10)	F(11)	F(12)	F(13)
F(14)	F(15)	F(16)	F(17)	F(18)
F(19)	F(20)	N(1)	N(2)	N(3)
N(4)	N(5)	C(1)	C(2)	C(3)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)
C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)
C(19)	C(20)	C(21)	C(22)	C(23)
C(24)	C(25)	C(26)	C(27)	C(28)
C(29)	C(30)	C(31)	C(32)	C(33)
C(34)	C(35)	C(36)	C(37)	C(38)
C(39)	C(40)	C(41)	C(42)	C(43)
C(44)	C(45)	C(46)	C(47)	

fragment: 2

S(1)	O(1)	C(48)	C(49)
------	------	-------	-------

fragment: 3

S(2)	O(2)	C(50)	C(51)
------	------	-------	-------

fragment: 4

S(3)	S(4)	O(3)	C(52)	C(53)
------	------	------	-------	-------

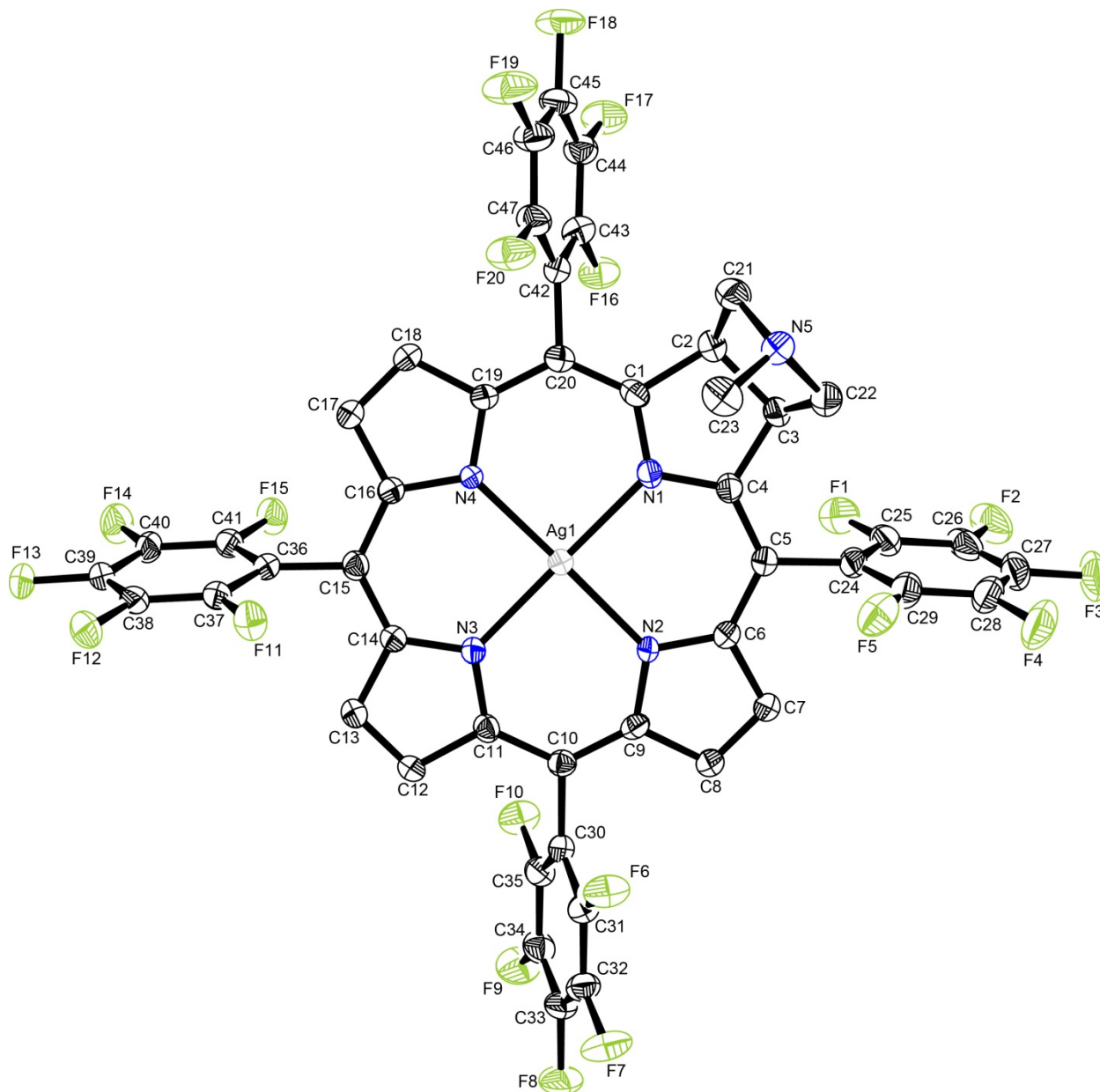


Figure S2-1e. ORTEP drawing of Ag(TFPC)·3DMSO. Molecule solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S2-1e. Atomic coordinates and $B_{\text{ISO}}/B_{\text{Eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{Eq}	occ
Ag1	0.67277(2)	0.05821(2)	0.259029(10)	1.708(8)	1
S1	0.87545(10)	-0.13581(13)	0.32172(6)	4.38(3)	1
S2	1.17706(13)	-0.0304(2)	0.27954(8)	5.92(5)	1
S3	0.7801(3)	-0.1559(3)	0.1401(2)	5.50(8)	1/2
S4	0.7681(3)	-0.2335(3)	0.1148(2)	5.23(8)	1/2
F1	0.4416(2)	0.0735(3)	0.38077(11)	3.47(6)	1
F2	0.3698(3)	0.0208(3)	0.45732(13)	4.94(8)	1
F3	0.4254(3)	-0.1515(3)	0.51013(12)	5.75(10)	1
F4	0.5546(3)	-0.2701(3)	0.48589(11)	5.20(9)	1
F5	0.6250(3)	-0.2188(3)	0.40811(11)	3.88(6)	1
F6	0.8885(2)	0.3508(2)	0.37703(10)	3.17(5)	1
F7	1.0327(3)	0.4232(2)	0.44983(12)	3.94(6)	1
F8	1.1593(2)	0.2946(3)	0.50633(11)	3.84(6)	1
F9	1.1416(2)	0.0939(3)	0.48937(11)	3.88(6)	1
F10	0.9997(2)	0.0203(2)	0.41610(10)	3.18(5)	1
F11	0.7170(2)	0.3360(2)	0.11755(10)	2.76(5)	1
F12	0.7970(2)	0.4184(2)	0.04941(11)	3.34(6)	1
F13	0.9396(2)	0.3232(3)	0.02568(9)	2.99(5)	1
F14	0.9979(2)	0.1428(2)	0.06806(10)	2.90(5)	1
F15	0.9174(2)	0.0577(2)	0.13540(10)	2.70(5)	1
F16	0.3211(2)	0.1034(2)	0.15593(10)	3.01(5)	1
F17	0.1615(2)	0.0662(2)	0.08711(11)	3.52(6)	1
F18	0.1493(2)	-0.0826(3)	0.01727(11)	3.94(6)	1
F19	0.2982(2)	-0.1953(3)	0.01721(12)	4.40(7)	1
F20	0.4573(2)	-0.1648(3)	0.08865(11)	3.70(6)	1
O1	1.2436(4)	0.0458(5)	0.2698(3)	7.3(2)	1
O2	0.9726(3)	-0.1627(4)	0.3307(2)	5.04(10)	1
O3	0.8589(3)	-0.2181(5)	0.1477(3)	7.7(2)	1
N1	0.5503(3)	-0.0217(3)	0.25784(13)	1.88(6)	1
N2	0.7133(3)	0.0534(3)	0.33902(11)	1.58(5)	1
N3	0.7970(2)	0.1323(3)	0.26040(12)	1.75(6)	1
N4	0.6370(2)	0.0595(3)	0.17915(11)	1.60(5)	1

Table S2-1e. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
N5	0.4284(3)	-0.2664(3)	0.24531(13)	2.54(7)	1
C1	0.4812(3)	-0.0399(3)	0.2149(2)	2.02(7)	1
C2	0.3995(3)	-0.0883(4)	0.2285(2)	2.34(7)	1
C3	0.4338(3)	-0.1023(4)	0.2867(2)	2.21(7)	1
C4	0.5265(3)	-0.0522(3)	0.3004(2)	1.88(7)	1
C5	0.5770(3)	-0.0368(3)	0.3504(2)	2.01(7)	1
C6	0.6620(3)	0.0139(3)	0.3681(2)	1.87(7)	1
C7	0.7084(3)	0.0328(4)	0.4213(2)	2.35(7)	1
C8	0.7873(3)	0.0828(4)	0.4218(2)	2.32(7)	1
C9	0.7904(3)	0.0955(3)	0.3697(2)	1.83(6)	1
C10	0.8598(3)	0.1428(3)	0.3536(2)	1.81(6)	1
C11	0.8637(3)	0.1583(3)	0.3025(2)	1.85(6)	1
C12	0.9378(3)	0.2067(3)	0.2870(2)	2.02(7)	1
C13	0.9131(3)	0.2084(4)	0.2353(2)	2.11(7)	1
C14	0.8242(3)	0.1609(3)	0.2185(2)	1.85(7)	1
C15	0.7729(3)	0.1504(3)	0.1680(2)	1.90(7)	1
C16	0.6854(3)	0.1070(3)	0.1498(2)	1.83(6)	1
C17	0.6296(3)	0.1082(4)	0.0977(2)	2.22(7)	1
C18	0.5486(3)	0.0638(4)	0.0976(2)	2.40(8)	1
C19	0.5535(3)	0.0334(4)	0.1495(2)	2.05(7)	1
C20	0.4821(3)	-0.0132(4)	0.1658(2)	2.09(7)	1
C21	0.3731(4)	-0.1956(4)	0.2079(2)	2.76(8)	1
C22	0.4324(4)	-0.2173(4)	0.2943(2)	2.83(8)	1
C23	0.5193(4)	-0.2853(4)	0.2372(2)	3.18(9)	1
C24	0.5348(3)	-0.0715(4)	0.3916(2)	2.28(7)	1
C25	0.4696(3)	-0.0128(4)	0.4055(2)	2.82(8)	1
C26	0.4324(4)	-0.0393(5)	0.4450(2)	3.60(11)	1
C27	0.4608(4)	-0.1266(5)	0.4711(2)	3.79(11)	1
C28	0.5248(4)	-0.1856(4)	0.4591(2)	3.66(11)	1
C29	0.5622(4)	-0.1593(4)	0.4193(2)	2.93(9)	1
C30	0.9399(3)	0.1831(3)	0.3941(2)	1.93(7)	1
C31	0.9511(3)	0.2856(4)	0.4043(2)	2.27(7)	1

Table S2-1e. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C32	1.0234(3)	0.3246(4)	0.4412(2)	2.67(8)	1
C33	1.0877(3)	0.2589(4)	0.4697(2)	2.66(8)	1
C34	1.0791(3)	0.1567(4)	0.4609(2)	2.49(8)	1
C35	1.0056(3)	0.1198(4)	0.4235(2)	2.21(7)	1
C36	0.8147(3)	0.1944(3)	0.1286(2)	1.91(7)	1
C37	0.7864(3)	0.2866(4)	0.1059(2)	2.20(7)	1
C38	0.8271(3)	0.3301(4)	0.0712(2)	2.26(7)	1
C39	0.8985(3)	0.2814(4)	0.0592(2)	2.32(7)	1
C40	0.9283(3)	0.1890(4)	0.0802(2)	2.20(7)	1
C41	0.8869(3)	0.1467(4)	0.1148(2)	2.16(7)	1
C42	0.3950(3)	-0.0303(4)	0.1253(2)	2.17(7)	1
C43	0.3179(3)	0.0278(4)	0.1226(2)	2.36(7)	1
C44	0.2350(3)	0.0104(4)	0.0870(2)	2.53(8)	1
C45	0.2290(3)	-0.0648(4)	0.0516(2)	2.93(9)	1
C46	0.3044(3)	-0.1219(4)	0.0523(2)	3.02(9)	1
C47	0.3860(3)	-0.1050(4)	0.0889(2)	2.60(8)	1
C48	0.8403(5)	-0.1716(5)	0.3761(3)	4.68(13)	1
C49	0.8125(9)	-0.219(2)	0.2790(5)	17.7(8)	1
C50	1.1379(5)	0.0193(6)	0.3298(3)	5.3(2)	1
C51	1.0715(6)	-0.0154(7)	0.2313(3)	8.1(3)	1
C52	0.6857(5)	-0.2362(7)	0.1452(4)	7.9(3)	1
C53	0.7380(6)	-0.1134(6)	0.0801(4)	7.0(2)	1

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table S2-2e. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ag1	0.0203(2)	0.0245(2)	0.0202(2)	-0.00166(11)	0.00550(11)	0.00023(11)
S1	0.0455(8)	0.0666(10)	0.0550(9)	0.0166(7)	0.0147(7)	0.0077(7)
S2	0.0623(11)	0.0752(12)	0.0771(12)	0.0321(10)	0.0005(9)	-0.0131(10)
S3	0.051(2)	0.063(2)	0.093(3)	0.003(2)	0.015(2)	0.001(2)
S4	0.057(2)	0.056(2)	0.077(3)	0.018(2)	0.003(2)	-0.017(2)
F1	0.038(2)	0.053(2)	0.042(2)	0.0059(13)	0.0126(13)	-0.010(2)
F2	0.043(2)	0.100(3)	0.054(2)	-0.018(2)	0.030(2)	-0.028(2)
F3	0.094(3)	0.098(3)	0.039(2)	-0.053(3)	0.039(2)	-0.012(2)
F4	0.105(3)	0.055(2)	0.034(2)	-0.028(2)	0.012(2)	0.010(2)
F5	0.064(2)	0.044(2)	0.038(2)	0.005(2)	0.009(2)	0.0056(13)
F6	0.044(2)	0.0296(13)	0.041(2)	0.0050(12)	0.0014(13)	0.0000(12)
F7	0.057(2)	0.033(2)	0.053(2)	-0.012(2)	0.003(2)	-0.0107(13)
F8	0.039(2)	0.059(2)	0.039(2)	-0.014(2)	-0.0050(13)	-0.014(2)
F9	0.044(2)	0.051(2)	0.039(2)	0.013(2)	-0.0124(13)	-0.006(2)
F10	0.040(2)	0.030(2)	0.042(2)	0.0053(12)	-0.0040(12)	-0.0050(12)
F11	0.0301(13)	0.041(2)	0.038(2)	0.0106(11)	0.0160(11)	0.0073(12)
F12	0.041(2)	0.043(2)	0.045(2)	0.0081(13)	0.0153(13)	0.0177(13)
F13	0.035(2)	0.054(2)	0.0268(13)	-0.0044(13)	0.0128(11)	0.0112(12)
F14	0.0281(13)	0.047(2)	0.039(2)	0.0039(12)	0.0165(11)	0.0001(12)
F15	0.034(2)	0.0305(13)	0.042(2)	0.0088(11)	0.0165(12)	0.0076(11)
F16	0.038(2)	0.031(2)	0.039(2)	0.0022(12)	0.0009(12)	-0.0062(12)
F17	0.032(2)	0.044(2)	0.051(2)	0.0119(12)	-0.0015(13)	-0.0024(13)
F18	0.027(2)	0.067(2)	0.044(2)	0.001(2)	-0.0107(12)	-0.011(2)
F19	0.041(2)	0.072(3)	0.047(2)	0.005(2)	-0.001(2)	-0.032(2)
F20	0.031(2)	0.062(2)	0.045(2)	0.0110(13)	0.0030(12)	-0.018(2)
O1	0.062(4)	0.124(5)	0.103(5)	0.027(4)	0.037(3)	-0.001(4)
O2	0.054(3)	0.088(4)	0.053(3)	0.024(3)	0.019(2)	-0.001(3)
O3	0.038(3)	0.105(5)	0.133(5)	0.016(3)	-0.004(3)	0.011(4)
N1	0.024(2)	0.026(2)	0.023(2)	-0.004(2)	0.0093(13)	0.000(2)
N2	0.020(2)	0.025(2)	0.016(2)	-0.0029(13)	0.0072(12)	0.0005(12)
N3	0.020(2)	0.026(2)	0.021(2)	-0.0008(13)	0.0060(13)	0.0043(13)
N4	0.015(2)	0.030(2)	0.016(2)	-0.0015(13)	0.0043(12)	0.0011(13)

Table S2-2e. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N5	0.033(2)	0.035(2)	0.027(2)	-0.001(2)	0.007(2)	0.001(2)
C1	0.020(2)	0.027(2)	0.030(2)	-0.004(2)	0.007(2)	-0.003(2)
C2	0.028(2)	0.033(3)	0.029(2)	-0.005(2)	0.010(2)	0.001(2)
C3	0.025(2)	0.036(3)	0.025(2)	-0.006(2)	0.010(2)	-0.002(2)
C4	0.025(2)	0.024(2)	0.024(2)	-0.002(2)	0.009(2)	0.001(2)
C5	0.026(2)	0.029(2)	0.022(2)	-0.003(2)	0.008(2)	0.001(2)
C6	0.025(2)	0.026(2)	0.020(2)	-0.001(2)	0.006(2)	0.000(2)
C7	0.026(2)	0.044(3)	0.020(2)	-0.006(2)	0.006(2)	0.000(2)
C8	0.028(2)	0.038(3)	0.021(2)	-0.008(2)	0.005(2)	-0.000(2)
C9	0.023(2)	0.027(2)	0.018(2)	0.003(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C10	0.022(2)	0.023(2)	0.023(2)	-0.000(2)	0.005(2)	-0.002(2)
C11	0.022(2)	0.026(2)	0.025(2)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.001(2)
C12	0.019(2)	0.032(2)	0.025(2)	-0.005(2)	0.005(2)	0.002(2)
C13	0.022(2)	0.033(3)	0.026(2)	-0.003(2)	0.008(2)	0.004(2)
C14	0.020(2)	0.027(2)	0.023(2)	-0.001(2)	0.005(2)	0.002(2)
C15	0.022(2)	0.027(2)	0.024(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.002(2)
C16	0.021(2)	0.028(2)	0.020(2)	0.000(2)	0.005(2)	0.000(2)
C17	0.026(2)	0.039(3)	0.020(2)	-0.003(2)	0.006(2)	0.002(2)
C18	0.026(2)	0.044(3)	0.019(2)	-0.004(2)	0.003(2)	0.003(2)
C19	0.021(2)	0.036(3)	0.020(2)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.001(2)
C20	0.023(2)	0.031(2)	0.025(2)	-0.003(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C21	0.034(3)	0.033(3)	0.036(3)	-0.007(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C22	0.040(3)	0.038(3)	0.029(3)	-0.010(2)	0.010(2)	-0.001(2)
C23	0.037(3)	0.035(3)	0.049(3)	0.002(2)	0.012(3)	-0.001(3)
C24	0.033(3)	0.034(3)	0.021(2)	-0.010(2)	0.009(2)	-0.005(2)
C25	0.029(3)	0.048(3)	0.032(3)	-0.010(2)	0.012(2)	-0.006(2)
C26	0.032(3)	0.075(4)	0.035(3)	-0.020(3)	0.017(2)	-0.022(3)
C27	0.058(4)	0.057(4)	0.032(3)	-0.033(3)	0.018(3)	-0.008(3)
C28	0.062(4)	0.047(3)	0.026(3)	-0.023(3)	0.005(3)	0.004(2)
C29	0.045(3)	0.037(3)	0.030(3)	-0.008(3)	0.010(2)	0.002(2)
C30	0.023(2)	0.030(2)	0.021(2)	-0.001(2)	0.007(2)	0.000(2)
C31	0.026(2)	0.028(2)	0.031(3)	-0.001(2)	0.007(2)	0.001(2)

Table S2-2e. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C32	0.035(3)	0.032(3)	0.034(3)	-0.011(2)	0.010(2)	-0.006(2)
C33	0.027(2)	0.044(3)	0.028(3)	-0.009(2)	0.004(2)	-0.006(2)
C34	0.025(2)	0.042(3)	0.026(2)	0.005(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C35	0.029(2)	0.029(2)	0.025(2)	-0.000(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C36	0.021(2)	0.031(2)	0.020(2)	-0.001(2)	0.004(2)	0.002(2)
C37	0.021(2)	0.038(3)	0.025(2)	0.004(2)	0.007(2)	0.003(2)
C38	0.028(2)	0.034(3)	0.024(2)	0.002(2)	0.008(2)	0.009(2)
C39	0.023(2)	0.044(3)	0.022(2)	-0.006(2)	0.007(2)	0.003(2)
C40	0.019(2)	0.040(3)	0.025(2)	0.000(2)	0.006(2)	-0.001(2)
C41	0.021(2)	0.035(3)	0.025(2)	0.000(2)	0.005(2)	0.004(2)
C42	0.025(2)	0.037(3)	0.021(2)	-0.006(2)	0.006(2)	0.001(2)
C43	0.031(3)	0.030(3)	0.027(2)	0.002(2)	0.004(2)	-0.000(2)
C44	0.026(2)	0.036(3)	0.032(3)	0.002(2)	0.004(2)	0.000(2)
C45	0.024(2)	0.049(3)	0.034(3)	-0.006(2)	0.001(2)	-0.006(2)
C46	0.030(3)	0.049(3)	0.033(3)	-0.000(2)	0.004(2)	-0.013(2)
C47	0.024(2)	0.042(3)	0.033(3)	0.001(2)	0.009(2)	-0.007(2)
C48	0.055(4)	0.051(4)	0.080(5)	0.007(3)	0.033(4)	0.005(3)
C49	0.133(10)	0.42(3)	0.120(10)	-0.15(2)	0.034(8)	-0.15(2)
C50	0.058(4)	0.065(4)	0.075(5)	0.006(4)	0.013(4)	0.001(4)
C51	0.096(7)	0.098(7)	0.085(6)	0.044(6)	-0.029(5)	-0.036(5)
C52	0.044(4)	0.093(6)	0.157(9)	-0.011(4)	0.017(5)	0.001(6)
C53	0.079(6)	0.064(5)	0.111(7)	0.020(4)	0.008(5)	-0.001(5)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3e. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Ag1	N1	2.125(4)	Ag1	N2	2.101(3)
Ag1	N3	2.110(4)	Ag1	N4	2.097(3)
S1	O2	1.467(5)	S1	C48	1.765(8)
S1	C49	1.697(16)	S2	O1	1.498(7)
S2	C50	1.757(9)	S2	C51	1.789(8)
S3	S4	1.225(6)	S3	O3	1.418(7)
S3	C52	1.815(10)	S3	C53	1.684(10)
S4	O3	1.442(6)	S4	C52	1.669(11)
S4	C53	1.845(9)	F1	C25	1.338(6)
F2	C26	1.345(7)	F3	C27	1.350(8)
F4	C28	1.348(7)	F5	C29	1.330(7)
F6	C31	1.350(5)	F7	C32	1.330(6)
F8	C33	1.350(5)	F9	C34	1.341(5)
F10	C35	1.334(5)	F11	C37	1.343(6)
F12	C38	1.337(5)	F13	C39	1.351(6)
F14	C40	1.332(6)	F15	C41	1.336(5)
F16	C43	1.346(6)	F17	C44	1.337(6)
F18	C45	1.335(5)	F19	C46	1.349(6)
F20	C47	1.340(6)	N1	C1	1.368(5)
N1	C4	1.361(6)	N2	C6	1.351(6)
N2	C9	1.362(5)	N3	C11	1.356(5)
N3	C14	1.363(6)	N4	C16	1.370(6)
N4	C19	1.352(5)	N5	C21	1.471(6)
N5	C22	1.471(6)	N5	C23	1.470(7)
C1	C2	1.521(7)	C1	C20	1.385(7)
C2	C3	1.542(6)	C2	C21	1.543(7)
C3	C4	1.506(6)	C3	C22	1.541(7)
C4	C5	1.390(6)	C5	C6	1.416(6)
C5	C24	1.502(7)	C6	C7	1.453(6)
C7	C8	1.360(7)	C8	C9	1.441(6)
C9	C10	1.389(6)	C10	C11	1.422(6)
C10	C30	1.503(5)	C11	C12	1.448(6)

Table S2-3e. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C12	C13	1.357(6)	C13	C14	1.443(6)
C14	C15	1.397(6)	C15	C16	1.407(6)
C15	C36	1.498(7)	C16	C17	1.446(5)
C17	C18	1.358(7)	C18	C19	1.450(6)
C19	C20	1.413(7)	C20	C42	1.496(5)
C24	C25	1.383(7)	C24	C29	1.389(7)
C25	C26	1.384(8)	C26	C27	1.368(8)
C27	C28	1.350(9)	C28	C29	1.391(8)
C30	C31	1.390(6)	C30	C35	1.383(6)
C31	C32	1.375(6)	C32	C33	1.381(6)
C33	C34	1.377(7)	C34	C35	1.383(6)
C36	C37	1.386(6)	C36	C41	1.398(7)
C37	C38	1.384(7)	C38	C39	1.368(7)
C39	C40	1.377(7)	C40	C41	1.377(7)
C42	C43	1.382(7)	C42	C47	1.381(7)
C43	C44	1.386(6)	C44	C45	1.372(7)
C45	C46	1.364(7)	C46	C47	1.383(6)

Table S2-4e. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N1	Ag1	N2	90.84(13)	N1	Ag1	N3	177.85(13)
N1	Ag1	N4	90.19(13)	N2	Ag1	N3	88.95(13)
N2	Ag1	N4	177.68(13)	N3	Ag1	N4	89.94(13)
O2	S1	C48	107.8(3)	O2	S1	C49	108.2(6)
C48	S1	C49	99.3(6)	O1	S2	C50	105.4(4)
O1	S2	C51	107.7(4)	C50	S2	C51	96.4(4)
S4	S3	O3	65.6(4)	S4	S3	C52	63.1(5)
S4	S3	C53	76.9(4)	O3	S3	C52	107.1(5)
O3	S3	C53	115.1(6)	C52	S3	C53	99.6(5)
S3	S4	O3	63.7(4)	S3	S4	C52	76.0(5)
S3	S4	C53	62.8(4)	O3	S4	C52	114.0(5)
O3	S4	C53	105.2(4)	C52	S4	C53	99.0(5)
S3	O3	S4	50.7(3)	Ag1	N1	C1	124.5(3)
Ag1	N1	C4	124.0(3)	C1	N1	C4	111.2(4)
Ag1	N2	C6	124.3(3)	Ag1	N2	C9	126.2(3)
C6	N2	C9	109.2(3)	Ag1	N3	C11	126.3(3)
Ag1	N3	C14	125.3(3)	C11	N3	C14	108.3(4)
Ag1	N4	C16	125.2(3)	Ag1	N4	C19	124.2(3)
C16	N4	C19	109.1(3)	C21	N5	C22	103.0(4)
C21	N5	C23	112.8(4)	C22	N5	C23	113.3(4)
N1	C1	C2	110.6(4)	N1	C1	C20	125.4(4)
C2	C1	C20	123.9(4)	C1	C2	C3	103.1(4)
C1	C2	C21	116.8(4)	C3	C2	C21	104.2(4)
C2	C3	C4	103.9(4)	C2	C3	C22	104.2(4)
C4	C3	C22	116.6(4)	N1	C4	C3	111.0(4)
N1	C4	C5	126.2(4)	C3	C4	C5	122.8(4)
C4	C5	C6	128.1(5)	C4	C5	C24	117.1(4)
C6	C5	C24	114.7(4)	N2	C6	C5	126.4(4)
N2	C6	C7	108.4(4)	C5	C6	C7	125.2(4)
C6	C7	C8	106.6(4)	C7	C8	C9	107.6(4)
N2	C9	C8	108.1(4)	N2	C9	C10	125.9(4)
C8	C9	C10	126.0(4)	C9	C10	C11	127.1(4)

Table S2-4e. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C9	C10	C30	117.2(4)	C11	C10	C30	115.7(4)
N3	C11	C10	125.2(4)	N3	C11	C12	109.1(4)
C10	C11	C12	125.7(4)	C11	C12	C13	106.6(4)
C12	C13	C14	107.5(4)	N3	C14	C13	108.5(4)
N3	C14	C15	125.8(4)	C13	C14	C15	125.6(4)
C14	C15	C16	127.8(4)	C14	C15	C36	115.9(4)
C16	C15	C36	116.3(4)	N4	C16	C15	125.5(4)
N4	C16	C17	108.3(4)	C15	C16	C17	126.2(4)
C16	C17	C18	106.8(4)	C17	C18	C19	107.7(4)
N4	C19	C18	108.1(4)	N4	C19	C20	126.4(4)
C18	C19	C20	125.5(4)	C1	C20	C19	128.2(4)
C1	C20	C42	116.2(4)	C19	C20	C42	115.5(4)
N5	C21	C2	107.0(4)	N5	C22	C3	108.3(4)
C5	C24	C25	120.3(4)	C5	C24	C29	122.5(5)
C25	C24	C29	117.2(5)	F1	C25	C24	119.8(5)
F1	C25	C26	118.0(5)	C24	C25	C26	122.2(5)
F2	C26	C25	120.0(5)	F2	C26	C27	121.1(6)
C25	C26	C27	118.9(6)	F3	C27	C26	118.7(6)
F3	C27	C28	120.5(5)	C26	C27	C28	120.7(6)
F4	C28	C27	120.5(6)	F4	C28	C29	118.9(6)
C27	C28	C29	120.5(5)	F5	C29	C24	120.1(5)
F5	C29	C28	119.3(5)	C24	C29	C28	120.5(5)
C10	C30	C31	121.8(4)	C10	C30	C35	121.6(4)
C31	C30	C35	116.6(4)	F6	C31	C30	119.1(4)
F6	C31	C32	117.9(4)	C30	C31	C32	123.1(4)
F7	C32	C31	121.7(4)	F7	C32	C33	119.7(4)
C31	C32	C33	118.6(4)	F8	C33	C32	120.1(5)
F8	C33	C34	119.6(4)	C32	C33	C34	120.3(4)
F9	C34	C33	119.4(4)	F9	C34	C35	120.8(4)
C33	C34	C35	119.8(4)	F10	C35	C30	120.3(4)
F10	C35	C34	118.0(4)	C30	C35	C34	121.7(4)
C15	C36	C37	121.6(4)	C15	C36	C41	121.5(4)

Table S2-4e. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C37	C36	C41	116.8(4)	F11	C37	C36	119.5(4)
F11	C37	C38	118.3(4)	C36	C37	C38	122.1(5)
F12	C38	C37	120.5(4)	F12	C38	C39	120.4(5)
C37	C38	C39	119.1(4)	F13	C39	C38	119.9(4)
F13	C39	C40	119.2(4)	C38	C39	C40	120.9(5)
F14	C40	C39	119.9(4)	F14	C40	C41	120.8(4)
C39	C40	C41	119.3(4)	F15	C41	C36	119.6(4)
F15	C41	C40	118.6(4)	C36	C41	C40	121.8(4)
C20	C42	C43	121.3(4)	C20	C42	C47	122.6(4)
C43	C42	C47	116.1(4)	F16	C43	C42	120.0(4)
F16	C43	C44	117.5(4)	C42	C43	C44	122.5(4)
F17	C44	C43	120.3(4)	F17	C44	C45	120.3(4)
C43	C44	C45	119.5(5)	F18	C45	C44	120.0(5)
F18	C45	C46	120.5(5)	C44	C45	C46	119.5(4)
F19	C46	C45	119.3(4)	F19	C46	C47	120.6(5)
C45	C46	C47	120.2(5)	F20	C47	C42	120.1(4)
F20	C47	C46	117.8(5)	C42	C47	C46	122.2(5)
S3	C52	S4	40.9(3)	S3	C53	S4	40.3(3)

Table S2-5e. Fragment Analysis

fragment: 1

Ag(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)
F(10)	F(11)	F(12)	F(13)	F(14)
F(15)	F(16)	F(17)	F(18)	F(19)
F(20)	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
N(5)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)
C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)
C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	C(29)
C(30)	C(31)	C(32)	C(33)	C(34)
C(35)	C(36)	C(37)	C(38)	C(39)
C(40)	C(41)	C(42)	C(43)	C(44)
C(45)	C(46)	C(47)		

fragment: 2

S(1)	O(2)	C(48)	C(49)
------	------	-------	-------

fragment: 3

S(2)	O(1)	C(50)	C(51)
------	------	-------	-------

fragment: 4

S(3)	S(4)	O(3)	C(52)	C(53)
------	------	------	-------	-------

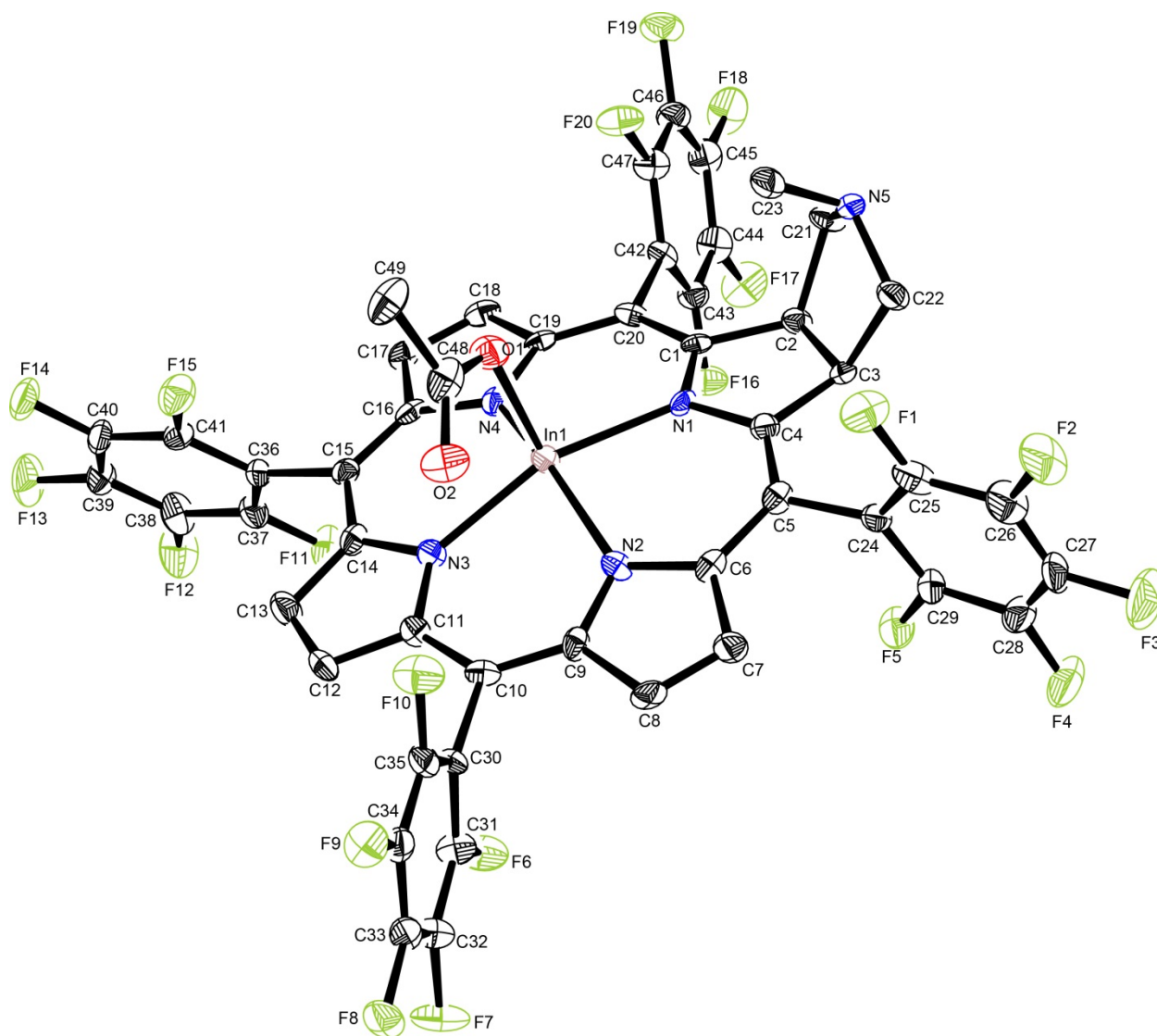


Figure S2-1f. ORTEP drawing of InOAc(TFPC)·CH₂Cl₂. Molecule solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S2-1f. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$

atom	x	y	z	B_{eq}
In1	0.53975(3)	0.25914(3)	0.86628(2)	1.44(2)
C11	0.3383(2)	0.6852(3)	0.92247(12)	5.07(7)
C12	0.5440(2)	0.7534(2)	0.92955(11)	4.02(5)
F1	0.6079(4)	0.0162(4)	1.0481(2)	2.54(8)
F2	0.5705(5)	-0.1312(4)	1.1057(3)	4.17(12)
F3	0.3889(6)	-0.2130(4)	1.0891(3)	4.83(13)
F4	0.2481(4)	-0.1467(4)	1.0123(3)	4.00(12)
F5	0.2893(4)	-0.0031(3)	0.9519(3)	3.01(9)
F6	0.8931(4)	0.0686(4)	0.7961(2)	2.73(9)
F7	0.9849(4)	-0.0539(4)	0.7284(3)	3.57(11)
F8	0.8821(4)	-0.1328(3)	0.6402(2)	2.65(8)
F9	0.6870(4)	-0.0879(3)	0.6164(2)	2.62(9)
F10	0.5912(4)	0.0294(4)	0.6857(2)	2.91(9)
F11	0.8540(4)	0.5060(4)	0.8427(2)	2.65(9)
F12	0.9507(4)	0.6346(4)	0.7860(3)	3.67(11)
F13	0.8775(5)	0.6961(4)	0.6806(3)	3.76(11)
F14	0.7033(4)	0.6289(3)	0.6335(2)	2.88(9)
F15	0.6084(4)	0.4995(3)	0.6897(2)	2.67(9)
F16	0.6073(3)	0.4288(3)	1.0808(2)	2.36(8)
F17	0.5799(4)	0.5512(4)	1.1625(2)	3.36(10)
F18	0.4083(5)	0.6493(4)	1.1611(2)	3.65(11)
F19	0.2700(4)	0.6279(3)	1.0717(3)	2.83(9)
F20	0.2981(4)	0.5053(4)	0.9892(2)	2.65(9)
O1	0.4100(4)	0.2845(4)	0.8129(3)	2.20(9)
O2	0.4629(5)	0.1861(4)	0.7480(3)	2.75(10)
N1	0.4735(4)	0.2471(4)	0.9573(3)	1.26(8)
N2	0.5688(5)	0.3898(4)	0.8865(3)	1.54(10)
N3	0.6602(4)	0.2695(4)	0.8018(3)	1.41(9)
N4	0.5751(4)	0.1265(4)	0.8711(3)	1.37(9)
N5	0.2307(4)	0.2446(4)	1.0458(3)	1.53(9)
C1	0.4537(5)	0.3139(5)	0.9945(3)	1.29(10)
C2	0.4106(5)	0.2833(5)	1.0540(3)	1.49(11)

Table S2-1f. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}
C3	0.4026(5)	0.1852(5)	1.0448(3)	1.34(11)
C4	0.4513(6)	0.1704(5)	0.9843(3)	1.47(11)
C5	0.4761(6)	0.0902(5)	0.9625(3)	1.54(11)
C6	0.5369(6)	0.0689(4)	0.9117(3)	1.51(11)
C7	0.5716(6)	-0.0140(5)	0.8963(3)	1.85(12)
C8	0.6276(6)	-0.0070(5)	0.8467(3)	1.83(12)
C9	0.6314(5)	0.0817(5)	0.8300(3)	1.53(12)
C10	0.6875(6)	0.1164(5)	0.7831(3)	1.63(12)
C11	0.7016(5)	0.2032(5)	0.7694(3)	1.50(11)
C12	0.7638(6)	0.2364(5)	0.7226(3)	2.01(12)
C13	0.7616(6)	0.3229(5)	0.7274(4)	2.25(13)
C14	0.6968(6)	0.3444(5)	0.7776(3)	1.60(11)
C15	0.6768(5)	0.4273(5)	0.8006(3)	1.43(11)
C16	0.6207(5)	0.4469(5)	0.8504(3)	1.41(11)
C17	0.6134(5)	0.5305(5)	0.8773(3)	1.61(11)
C18	0.5596(6)	0.5230(5)	0.9288(3)	1.83(12)
C19	0.5323(6)	0.4353(4)	0.9347(3)	1.41(10)
C20	0.4765(5)	0.3981(5)	0.9829(3)	1.32(10)
C21	0.2982(5)	0.3097(5)	1.0701(3)	1.77(12)
C22	0.2864(6)	0.1634(5)	1.0522(4)	1.92(12)
C23	0.2043(5)	0.2626(6)	0.9831(3)	2.11(12)
C24	0.4485(5)	0.0133(5)	0.9995(3)	1.64(11)
C25	0.5176(6)	-0.0236(5)	1.0393(3)	2.06(13)
C26	0.4989(7)	-0.0993(6)	1.0690(4)	2.9(2)
C27	0.4084(7)	-0.1398(6)	1.0592(4)	2.8(2)
C28	0.3367(7)	-0.1066(6)	1.0222(4)	2.8(2)
C29	0.3582(6)	-0.0319(6)	0.9905(4)	2.4(2)
C30	0.7390(5)	0.0520(5)	0.7428(3)	1.46(11)
C31	0.8396(6)	0.0305(5)	0.7519(4)	1.98(12)
C32	0.8866(6)	-0.0319(5)	0.7171(4)	2.22(13)
C33	0.8362(6)	-0.0718(5)	0.6733(4)	2.05(13)
C34	0.7348(6)	-0.0505(5)	0.6616(3)	1.81(12)

Table S2-1f. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}
C35	0.6892(6)	0.0105(5)	0.6970(3)	1.91(12)
C36	0.7291(5)	0.4993(5)	0.7682(3)	1.49(11)
C37	0.8164(6)	0.5357(5)	0.7904(4)	2.01(12)
C38	0.8664(6)	0.6020(6)	0.7620(4)	2.4(2)
C39	0.8288(6)	0.6323(5)	0.7086(4)	2.15(13)
C40	0.7410(6)	0.5985(5)	0.6845(3)	2.09(13)
C41	0.6918(6)	0.5310(5)	0.7135(3)	1.68(12)
C42	0.4527(5)	0.4632(4)	1.0321(3)	1.32(10)
C43	0.5254(6)	0.4779(5)	1.0767(3)	1.86(12)
C44	0.5095(6)	0.5403(5)	1.1196(4)	2.20(13)
C45	0.4244(7)	0.5903(5)	1.1186(4)	2.4(2)
C46	0.3547(6)	0.5779(5)	1.0742(4)	2.12(13)
C47	0.3688(6)	0.5152(5)	1.0312(4)	1.84(12)
C48	0.4054(6)	0.2438(5)	0.7628(4)	2.4(2)
C49	0.3210(7)	0.2740(6)	0.7198(4)	2.9(2)
C50	0.4383(9)	0.7326(7)	0.8818(5)	4.0(2)

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table Table S2-2f. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
In1	0.0191(3)	0.0126(3)	0.0228(3)	-0.0013(2)	0.0047(2)	-0.0005(2)
Cl1	0.052(2)	0.090(3)	0.051(2)	0.005(2)	0.0072(12)	0.018(2)
Cl2	0.069(2)	0.0243(10)	0.0597(13)	-0.0027(13)	-0.0116(11)	0.0009(9)
F1	0.026(3)	0.042(3)	0.028(2)	-0.006(3)	-0.006(2)	0.007(2)
F2	0.072(4)	0.047(4)	0.039(3)	0.012(3)	-0.000(3)	0.022(3)
F3	0.088(5)	0.031(3)	0.065(4)	-0.005(4)	0.014(4)	0.023(3)
F4	0.042(3)	0.028(3)	0.081(4)	-0.018(3)	0.022(3)	0.003(3)
F5	0.027(3)	0.028(3)	0.059(3)	-0.006(3)	-0.008(3)	0.002(3)
F6	0.022(2)	0.044(3)	0.038(3)	0.004(2)	-0.011(2)	-0.014(3)
F7	0.023(3)	0.045(4)	0.068(4)	0.016(3)	-0.000(3)	-0.013(3)
F8	0.044(3)	0.019(2)	0.037(3)	0.002(2)	0.016(3)	-0.007(2)
F9	0.045(3)	0.029(3)	0.026(2)	-0.001(3)	-0.007(2)	-0.009(2)
F10	0.031(3)	0.045(3)	0.034(3)	0.006(3)	-0.010(2)	-0.013(3)
F11	0.031(3)	0.040(3)	0.029(2)	-0.014(3)	-0.008(2)	0.008(2)
F12	0.045(3)	0.045(3)	0.050(3)	-0.030(3)	-0.001(3)	0.008(3)
F13	0.064(4)	0.034(3)	0.045(3)	-0.015(3)	0.012(3)	0.016(3)
F14	0.056(3)	0.027(3)	0.027(2)	0.008(3)	0.002(3)	0.012(2)
F15	0.033(3)	0.037(3)	0.031(3)	-0.003(3)	-0.009(2)	0.006(2)
F16	0.020(2)	0.034(3)	0.035(3)	0.004(2)	-0.007(2)	-0.007(2)
F17	0.053(3)	0.039(3)	0.036(3)	-0.003(3)	-0.016(3)	-0.012(3)
F18	0.080(4)	0.028(3)	0.030(2)	0.009(3)	0.004(3)	-0.009(2)
F19	0.034(3)	0.021(3)	0.053(3)	0.008(2)	0.009(3)	-0.005(2)
F20	0.023(3)	0.034(3)	0.043(3)	0.007(2)	-0.010(2)	-0.008(3)
O1	0.019(3)	0.032(3)	0.032(3)	-0.000(3)	-0.004(2)	-0.000(3)
O2	0.032(3)	0.031(3)	0.042(3)	0.003(3)	-0.007(3)	-0.007(3)
N1	0.017(3)	0.009(3)	0.022(3)	-0.000(3)	-0.001(2)	0.004(2)
N2	0.016(3)	0.022(3)	0.020(3)	-0.001(3)	-0.004(3)	0.003(3)
N3	0.018(3)	0.015(3)	0.021(3)	-0.001(3)	0.002(2)	-0.001(3)
N4	0.013(3)	0.018(3)	0.021(3)	-0.005(2)	0.001(3)	-0.004(3)
N5	0.018(3)	0.016(3)	0.024(3)	0.004(3)	0.003(2)	0.004(3)
C1	0.007(3)	0.020(4)	0.022(3)	0.003(3)	-0.005(3)	0.000(3)
C2	0.015(3)	0.016(4)	0.025(3)	-0.001(3)	0.002(3)	-0.001(3)

Table S2-2f. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C3	0.014(3)	0.016(4)	0.020(3)	0.004(3)	0.000(3)	0.004(3)
C4	0.017(3)	0.017(4)	0.022(3)	0.000(3)	0.001(3)	0.001(3)
C5	0.021(4)	0.015(4)	0.023(3)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.000(3)
C6	0.020(3)	0.015(3)	0.022(3)	-0.003(3)	-0.007(3)	0.002(3)
C7	0.026(4)	0.017(4)	0.027(4)	0.002(3)	0.004(3)	-0.002(3)
C8	0.033(4)	0.013(4)	0.024(4)	0.009(3)	0.001(3)	-0.005(3)
C9	0.019(4)	0.017(4)	0.022(4)	-0.006(3)	-0.001(3)	0.005(3)
C10	0.017(3)	0.019(4)	0.025(4)	0.003(3)	-0.000(3)	-0.005(3)
C11	0.020(3)	0.018(4)	0.019(3)	-0.002(3)	0.001(3)	-0.003(3)
C12	0.026(4)	0.028(4)	0.023(3)	0.004(4)	0.012(3)	0.002(3)
C13	0.029(4)	0.024(4)	0.032(4)	-0.002(4)	0.014(4)	0.003(3)
C14	0.023(4)	0.015(4)	0.022(3)	-0.002(3)	-0.001(3)	0.004(3)
C15	0.014(3)	0.019(4)	0.021(3)	-0.000(3)	-0.002(3)	0.004(3)
C16	0.016(3)	0.011(4)	0.026(4)	0.001(3)	-0.006(3)	0.004(3)
C17	0.020(3)	0.011(3)	0.030(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.003(3)
C18	0.024(4)	0.017(4)	0.028(4)	0.006(3)	-0.005(3)	-0.004(3)
C19	0.018(3)	0.010(3)	0.025(3)	0.005(3)	-0.004(3)	-0.002(3)
C20	0.009(3)	0.021(4)	0.020(3)	-0.001(3)	-0.003(3)	-0.009(3)
C21	0.018(4)	0.018(4)	0.031(4)	0.003(3)	0.007(3)	-0.007(3)
C22	0.021(4)	0.018(4)	0.033(4)	0.000(3)	0.010(3)	0.001(3)
C23	0.017(3)	0.035(5)	0.028(4)	0.001(4)	0.002(3)	0.003(4)
C24	0.018(4)	0.015(4)	0.029(4)	-0.000(3)	0.006(3)	0.002(3)
C25	0.030(4)	0.025(4)	0.024(4)	0.002(4)	0.007(3)	0.007(3)
C26	0.048(5)	0.039(5)	0.024(4)	0.018(5)	0.007(4)	0.010(4)
C27	0.044(5)	0.023(4)	0.040(4)	0.001(4)	0.022(4)	0.012(4)
C28	0.034(5)	0.021(4)	0.052(5)	-0.011(4)	0.010(4)	-0.003(4)
C29	0.022(4)	0.026(4)	0.042(5)	-0.003(4)	0.008(4)	-0.011(4)
C30	0.018(3)	0.019(4)	0.018(3)	0.004(3)	0.006(3)	-0.001(3)
C31	0.022(4)	0.024(4)	0.029(4)	0.001(4)	-0.006(3)	-0.005(3)
C32	0.023(4)	0.026(4)	0.035(4)	0.005(4)	0.002(4)	-0.005(4)
C33	0.037(4)	0.012(4)	0.029(4)	0.003(4)	0.011(4)	0.001(3)
C34	0.034(4)	0.016(4)	0.019(3)	0.002(3)	0.004(3)	0.000(3)

Table S2-2f. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C35	0.017(3)	0.031(4)	0.024(4)	0.000(4)	0.005(3)	0.005(3)
C36	0.019(4)	0.017(4)	0.020(3)	-0.000(3)	0.004(3)	0.004(3)
C37	0.023(4)	0.026(4)	0.028(4)	-0.003(4)	0.007(3)	0.004(3)
C38	0.030(4)	0.028(5)	0.033(4)	-0.017(4)	0.004(4)	-0.001(4)
C39	0.035(4)	0.012(4)	0.034(4)	-0.002(4)	0.009(4)	0.007(3)
C40	0.040(5)	0.022(4)	0.017(3)	0.007(4)	0.004(3)	0.006(3)
C41	0.025(4)	0.015(4)	0.024(4)	0.003(3)	0.001(3)	0.001(3)
C42	0.014(3)	0.014(3)	0.022(3)	-0.007(3)	0.001(3)	-0.005(3)
C43	0.022(4)	0.020(4)	0.028(4)	0.002(3)	0.002(3)	0.001(3)
C44	0.033(4)	0.023(4)	0.028(4)	-0.005(4)	-0.003(3)	-0.006(3)
C45	0.043(5)	0.015(4)	0.032(4)	0.001(4)	0.008(4)	-0.004(3)
C46	0.026(4)	0.017(4)	0.037(4)	0.002(3)	0.005(4)	0.001(3)
C47	0.023(4)	0.015(4)	0.033(4)	-0.004(3)	-0.002(3)	-0.006(3)
C48	0.035(4)	0.020(4)	0.036(4)	-0.012(4)	-0.006(4)	0.005(4)
C49	0.046(5)	0.023(4)	0.039(4)	-0.003(4)	-0.012(4)	0.008(4)
C50	0.068(7)	0.042(6)	0.043(5)	0.001(5)	0.004(5)	0.008(4)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3f. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
In1	O1	2.119(5)	In1	N1	2.218(6)
In1	N2	2.128(6)	In1	N3	2.146(6)
In1	N4	2.128(6)	Cl1	C50	1.762(11)
Cl2	C50	1.782(11)	F1	C25	1.355(9)
F2	C26	1.345(11)	F3	C27	1.349(11)
F4	C28	1.342(11)	F5	C29	1.329(10)
F6	C31	1.351(9)	F7	C32	1.362(9)
F8	C33	1.349(9)	F9	C34	1.325(9)
F10	C35	1.346(9)	F11	C37	1.350(9)
F12	C38	1.334(10)	F13	C39	1.340(9)
F14	C40	1.329(9)	F15	C41	1.315(9)
F16	C43	1.325(9)	F17	C44	1.342(9)
F18	C45	1.340(9)	F19	C46	1.362(9)
F20	C47	1.330(9)	O1	C48	1.288(10)
O2	C48	1.224(10)	N1	C1	1.360(9)
N1	C4	1.375(9)	N2	C16	1.382(9)
N2	C19	1.376(9)	N3	C11	1.376(9)
N3	C14	1.379(9)	N4	C6	1.373(9)
N4	C9	1.373(9)	N5	C21	1.455(9)
N5	C22	1.473(9)	N5	C23	1.470(9)
C1	C2	1.522(9)	C1	C20	1.375(10)
C2	C3	1.551(10)	C2	C21	1.576(10)
C3	C4	1.512(9)	C3	C22	1.574(10)
C4	C5	1.384(10)	C5	C6	1.427(10)
C5	C24	1.503(10)	C6	C7	1.418(10)
C7	C8	1.333(10)	C8	C9	1.438(10)
C9	C10	1.391(10)	C10	C11	1.403(10)
C10	C30	1.512(10)	C11	C12	1.425(10)
C12	C13	1.358(11)	C13	C14	1.447(10)
C14	C15	1.418(10)	C15	C16	1.370(9)
C15	C36	1.505(10)	C16	C17	1.442(10)
C17	C18	1.355(10)	C18	C19	1.423(10)

Table S2-3f. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C19	C20	1.427(9)	C20	C42	1.531(9)
C24	C25	1.397(10)	C24	C29	1.396(11)
C25	C26	1.378(12)	C26	C27	1.366(13)
C27	C28	1.356(13)	C28	C29	1.395(12)
C30	C31	1.380(10)	C30	C35	1.376(10)
C31	C32	1.392(11)	C32	C33	1.336(11)
C33	C34	1.399(11)	C34	C35	1.377(11)
C36	C37	1.374(10)	C36	C41	1.407(10)
C37	C38	1.382(12)	C38	C39	1.374(11)
C39	C40	1.379(11)	C40	C41	1.397(11)
C42	C43	1.400(10)	C42	C47	1.371(10)
C43	C44	1.381(11)	C44	C45	1.367(12)
C45	C46	1.363(11)	C46	C47	1.385(11)
C48	C49	1.541(12)			

Table S2-4f. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O1	In1	N1	102.39(19)	O1	In1	N2	94.8(3)
O1	In1	N3	101.7(2)	O1	In1	N4	112.8(2)
N1	In1	N2	87.6(2)	N1	In1	N3	155.52(19)
N1	In1	N4	87.5(2)	N2	In1	N3	86.4(3)
N2	In1	N4	152.4(2)	N3	In1	N4	86.9(2)
In1	O1	C48	115.7(5)	In1	N1	C1	124.7(5)
In1	N1	C4	124.0(5)	C1	N1	C4	111.3(6)
In1	N2	C16	125.8(5)	In1	N2	C19	126.9(5)
C16	N2	C19	107.1(6)	In1	N3	C11	126.0(5)
In1	N3	C14	125.8(5)	C11	N3	C14	107.2(6)
In1	N4	C6	126.4(5)	In1	N4	C9	125.6(5)
C6	N4	C9	107.7(6)	C21	N5	C22	105.3(5)
C21	N5	C23	111.5(6)	C22	N5	C23	112.0(6)
N1	C1	C2	111.2(6)	N1	C1	C20	125.4(6)
C2	C1	C20	123.2(6)	C1	C2	C3	102.7(6)
C1	C2	C21	117.8(6)	C3	C2	C21	103.0(6)
C2	C3	C4	104.0(6)	C2	C3	C22	105.4(6)
C4	C3	C22	118.2(6)	N1	C4	C3	110.3(6)
N1	C4	C5	125.9(6)	C3	C4	C5	123.5(6)
C4	C5	C6	128.5(7)	C4	C5	C24	118.4(6)
C6	C5	C24	112.7(6)	N4	C6	C5	125.2(6)
N4	C6	C7	108.8(6)	C5	C6	C7	125.9(6)
C6	C7	C8	107.7(7)	C7	C8	C9	108.3(7)
N4	C9	C8	107.5(6)	N4	C9	C10	126.2(7)
C8	C9	C10	126.2(7)	C9	C10	C11	127.7(7)
C9	C10	C30	115.2(6)	C11	C10	C30	117.2(6)
N3	C11	C10	124.2(6)	N3	C11	C12	109.7(6)
C10	C11	C12	126.0(7)	C11	C12	C13	107.1(7)
C12	C13	C14	107.7(7)	N3	C14	C13	108.2(6)
N3	C14	C15	124.7(6)	C13	C14	C15	127.0(7)
C14	C15	C16	126.8(7)	C14	C15	C36	115.2(6)
C16	C15	C36	118.0(6)	N2	C16	C15	126.5(7)

Table S2-4f. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N2	C16	C17	108.1(6)	C15	C16	C17	125.2(7)
C16	C17	C18	108.0(6)	C17	C18	C19	107.0(6)
N2	C19	C18	109.8(6)	N2	C19	C20	123.9(6)
C18	C19	C20	126.3(6)	C1	C20	C19	130.2(6)
C1	C20	C42	117.2(6)	C19	C20	C42	112.0(6)
N5	C21	C2	107.7(6)	N5	C22	C3	106.6(6)
C5	C24	C25	121.5(7)	C5	C24	C29	122.1(7)
C25	C24	C29	115.9(7)	F1	C25	C24	118.2(7)
F1	C25	C26	118.8(7)	C24	C25	C26	122.9(8)
F2	C26	C25	119.0(8)	F2	C26	C27	122.4(8)
C25	C26	C27	118.5(8)	F3	C27	C26	118.7(8)
F3	C27	C28	119.6(8)	C26	C27	C28	121.7(8)
F4	C28	C27	121.6(8)	F4	C28	C29	118.9(8)
C27	C28	C29	119.3(8)	F5	C29	C24	120.1(7)
F5	C29	C28	118.3(7)	C24	C29	C28	121.6(8)
C10	C30	C31	120.2(6)	C10	C30	C35	122.9(6)
C31	C30	C35	116.8(7)	F6	C31	C30	120.0(7)
F6	C31	C32	119.0(7)	C30	C31	C32	120.9(7)
F7	C32	C31	119.7(7)	F7	C32	C33	119.3(7)
C31	C32	C33	121.0(7)	F8	C33	C32	120.6(7)
F8	C33	C34	119.5(7)	C32	C33	C34	119.9(7)
F9	C34	C33	119.3(7)	F9	C34	C35	122.4(7)
C33	C34	C35	118.3(7)	F10	C35	C30	119.4(7)
F10	C35	C34	117.5(7)	C30	C35	C34	123.1(7)
C15	C36	C37	121.2(6)	C15	C36	C41	121.4(6)
C37	C36	C41	117.3(7)	F11	C37	C36	118.4(7)
F11	C37	C38	118.8(7)	C36	C37	C38	122.8(7)
F12	C38	C37	119.8(7)	F12	C38	C39	121.1(7)
C37	C38	C39	119.1(8)	F13	C39	C38	119.3(7)
F13	C39	C40	120.2(7)	C38	C39	C40	120.5(7)
F14	C40	C39	120.6(7)	F14	C40	C41	119.6(7)
C39	C40	C41	119.8(7)	F15	C41	C36	120.6(6)

Table S2-4f. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
F15	C41	C40	118.9(6)	C36	C41	C40	120.5(7)
C20	C42	C43	118.7(6)	C20	C42	C47	123.2(6)
C43	C42	C47	117.6(6)	F16	C43	C42	120.5(6)
F16	C43	C44	119.0(7)	C42	C43	C44	120.3(7)
F17	C44	C43	118.6(7)	F17	C44	C45	120.2(7)
C43	C44	C45	121.2(7)	F18	C45	C44	120.8(7)
F18	C45	C46	120.4(8)	C44	C45	C46	118.7(7)
F19	C46	C45	119.9(7)	F19	C46	C47	119.2(7)
C45	C46	C47	120.9(7)	F20	C47	C42	120.3(7)
F20	C47	C46	118.5(7)	C42	C47	C46	121.2(7)
O1	C48	O2	124.8(7)	O1	C48	C49	115.0(7)
O2	C48	C49	120.1(7)	C11	C50	C12	110.5(6)

Table S2-5f. Fragment Analysis

fragment: 1

In(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)
F(10)	F(11)	F(12)	F(13)	F(14)
F(15)	F(16)	F(17)	F(18)	F(19)
F(20)	O(1)	O(2)	N(1)	N(2)
N(3)	N(4)	N(5)	C(1)	C(2)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)
C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)
C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	C(22)
C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	C(27)
C(28)	C(29)	C(30)	C(31)	C(32)
C(33)	C(34)	C(35)	C(36)	C(37)
C(38)	C(39)	C(40)	C(41)	C(42)
C(43)	C(44)	C(45)	C(46)	C(47)
C(48)	C(49)			

fragment: 2

Cl(1)	Cl(2)	C(50)
-------	-------	-------

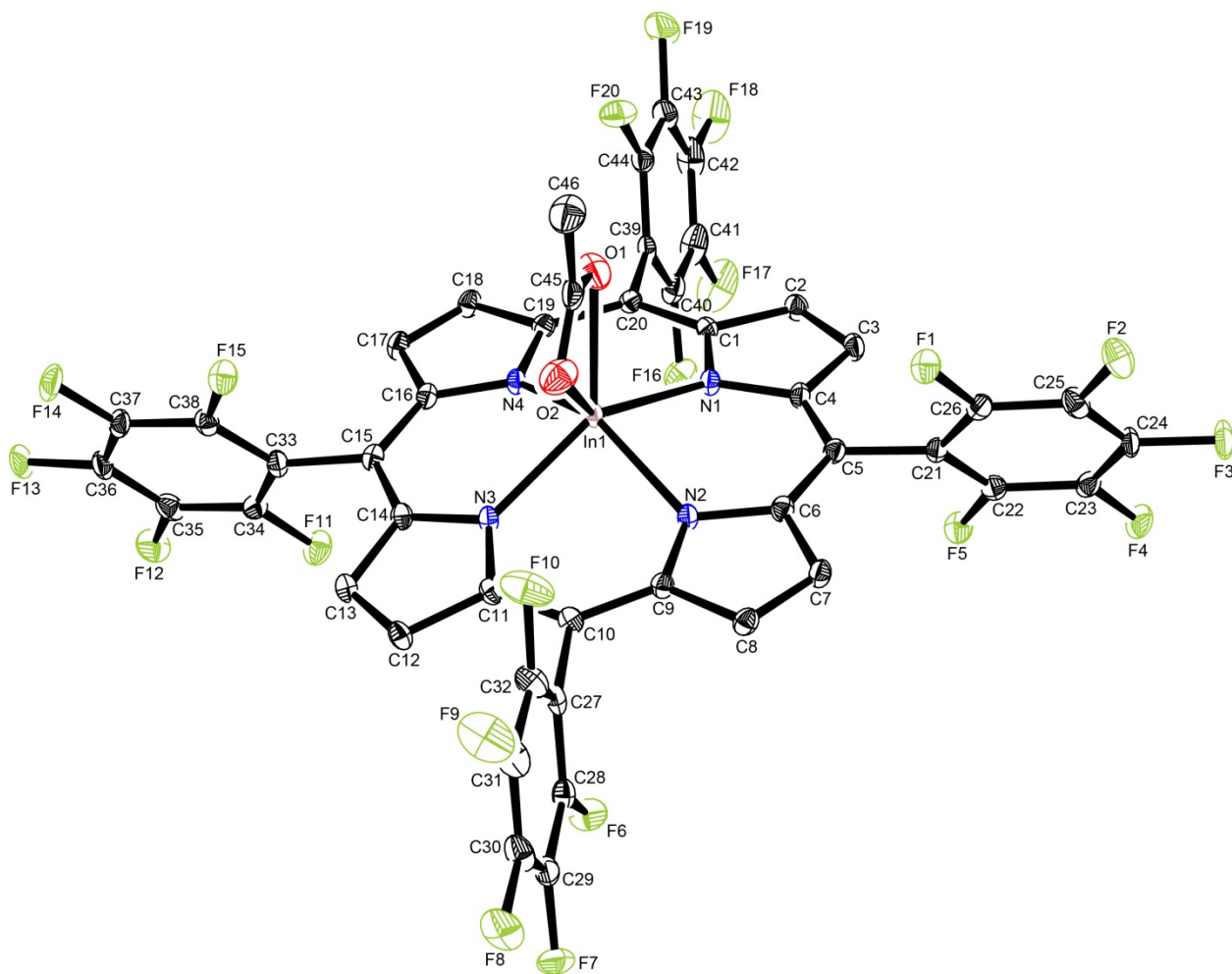


Figure S2-1g. ORTEP drawing of $\text{InOAc}(\text{TFPP}) \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$. Molecule solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Table S2-1g. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$

atom	x	y	z	B_{eq}
In1	0.706482(11)	0.108885(5)	0.958419(10)	0.879(4)
F1	0.45837(10)	0.15709(5)	0.52712(9)	1.57(3)
F2	0.29946(11)	0.13034(5)	0.34758(9)	1.87(3)
F3	0.16710(10)	0.04920(5)	0.33139(9)	2.11(3)
F4	0.19580(11)	-0.00612(5)	0.49705(10)	2.08(3)
F5	0.35511(10)	0.02097(5)	0.67788(9)	1.57(3)
F6	0.45928(11)	0.29318(5)	0.97137(9)	1.88(3)
F7	0.32581(11)	0.33764(5)	1.03583(10)	2.27(3)
F8	0.24787(11)	0.28105(6)	1.14371(11)	2.48(3)
F9	0.30309(13)	0.17948(6)	1.18345(12)	3.04(3)
F10	0.43261(13)	0.13384(5)	1.11410(12)	2.69(3)
F11	1.05226(10)	0.25743(5)	1.17646(9)	1.82(3)
F12	1.22991(10)	0.28464(5)	1.34407(10)	2.10(3)
F13	1.28767(10)	0.22870(5)	1.51509(9)	2.15(3)
F14	1.16130(11)	0.14909(5)	1.51998(9)	2.00(3)
F15	0.98848(10)	0.11964(5)	1.35228(9)	1.65(3)
F16	0.94857(11)	0.15469(5)	0.74516(10)	2.04(3)
F17	1.07689(13)	0.12975(7)	0.65840(12)	3.60(4)
F18	1.15920(12)	0.03180(8)	0.67957(12)	3.90(4)
F19	1.11844(12)	-0.03937(6)	0.79251(11)	3.02(3)
F20	0.99430(11)	-0.01310(5)	0.88340(10)	2.10(3)
O1	0.7272(2)	0.02390(6)	0.98397(12)	2.13(3)
O2	0.62768(13)	0.06083(6)	1.04525(13)	2.23(3)
N1	0.69815(13)	0.09806(7)	0.80989(12)	1.00(3)
N2	0.54501(13)	0.14084(7)	0.87387(12)	0.98(3)
N3	0.72466(13)	0.16900(7)	1.06757(12)	1.00(3)
N4	0.87771(13)	0.12350(7)	1.00484(12)	0.97(3)
N5	0.1607(2)	0.20075(12)	0.8963(2)	4.19(6)
N6	0.5087(2)	0.04330(10)	0.3977(2)	3.43(5)
N7	0.5833(3)	0.16546(13)	0.3261(3)	5.23(7)
C1	0.7832(2)	0.08468(8)	0.7909(2)	1.00(3)
C2	0.7423(2)	0.06974(8)	0.6868(2)	1.20(4)

Table S2-1g. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}
C3	0.6333(2)	0.07380(8)	0.6447(2)	1.23(4)
C4	0.6055(2)	0.09203(8)	0.7220(2)	1.03(3)
C5	0.5010(2)	0.10352(8)	0.7084(2)	1.03(3)
C6	0.4729(2)	0.12650(8)	0.7787(2)	1.05(4)
C7	0.3656(2)	0.14124(8)	0.7616(2)	1.14(4)
C8	0.3734(2)	0.16436(8)	0.8464(2)	1.14(4)
C9	0.4867(2)	0.16444(8)	0.9167(2)	0.99(3)
C10	0.5309(2)	0.18771(8)	1.0116(2)	1.05(3)
C11	0.6409(2)	0.19140(8)	1.0797(2)	1.00(3)
C12	0.6844(2)	0.22069(8)	1.1720(2)	1.17(4)
C13	0.7932(2)	0.21502(8)	1.2140(2)	1.18(4)
C14	0.8185(2)	0.18251(8)	1.1489(2)	1.02(3)
C15	0.9230(2)	0.16920(8)	1.1638(2)	1.02(3)
C16	0.9502(2)	0.14221(8)	1.0962(2)	1.09(4)
C17	1.0584(2)	0.13339(8)	1.1088(2)	1.24(4)
C18	1.0502(2)	0.11075(8)	1.0238(2)	1.21(4)
C19	0.9365(2)	0.10488(8)	0.9583(2)	1.04(3)
C20	0.8928(2)	0.08656(8)	0.8597(2)	0.99(3)
C21	0.4112(2)	0.09003(8)	0.6084(2)	1.03(3)
C22	0.3950(2)	0.11691(8)	0.5222(2)	1.15(4)
C23	0.3137(2)	0.10321(8)	0.4293(2)	1.33(4)
C24	0.2469(2)	0.06206(9)	0.4213(2)	1.46(4)
C25	0.2608(2)	0.03453(9)	0.5056(2)	1.46(4)
C26	0.3421(2)	0.04862(8)	0.5972(2)	1.15(4)
C27	0.4532(2)	0.21245(8)	1.0438(2)	1.12(4)
C28	0.4221(2)	0.26424(8)	1.0245(2)	1.21(4)
C29	0.3538(2)	0.28784(9)	1.0569(2)	1.39(4)
C30	0.3148(2)	0.25907(9)	1.1117(2)	1.69(4)
C31	0.3429(2)	0.20749(9)	1.1317(2)	1.83(4)
C32	0.4098(2)	0.18469(8)	1.0968(2)	1.55(4)
C33	1.0156(2)	0.18719(8)	1.2582(2)	1.10(4)
C34	1.0783(2)	0.22974(8)	1.2601(2)	1.26(4)

Table S2-1g. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}
C35	1.1690(2)	0.24438(8)	1.3456(2)	1.50(4)
C36	1.1974(2)	0.21665(9)	1.4327(2)	1.56(4)
C37	1.1349(2)	0.17529(9)	1.4345(2)	1.34(4)
C38	1.0461(2)	0.16081(8)	1.3481(2)	1.19(4)
C39	0.9700(2)	0.07186(8)	0.8183(2)	1.05(4)
C40	0.9922(2)	0.10701(9)	0.7598(2)	1.43(4)
C41	1.0563(2)	0.09428(11)	0.7138(2)	2.16(5)
C42	1.0980(2)	0.04481(11)	0.7248(2)	2.37(5)
C43	1.0778(2)	0.00888(10)	0.7826(2)	1.91(4)
C44	1.0145(2)	0.02262(8)	0.8292(2)	1.38(4)
C45	0.6692(2)	0.02060(9)	1.0293(2)	1.78(4)
C46	0.6477(2)	-0.03200(9)	1.0624(2)	2.24(5)
C47	0.0918(2)	0.21876(12)	0.9072(2)	2.75(5)
C48	0.0033(3)	0.24164(11)	0.9214(2)	2.77(5)
C49	0.4411(3)	0.04382(10)	0.3186(2)	2.52(5)
C50	0.3519(3)	0.04433(11)	0.2175(2)	3.69(7)
C51	0.6408(3)	0.13626(12)	0.3164(2)	3.19(6)
C52	0.7113(3)	0.10001(10)	0.3019(3)	3.10(6)

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table S2-2g. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
In1	0.00965(7)	0.01493(7)	0.00854(7)	-0.00026(6)	0.00381(5)	-0.00175(5)
F1	0.0211(7)	0.0206(7)	0.0176(7)	-0.0030(6)	0.0081(6)	0.0021(5)
F2	0.0278(7)	0.0305(8)	0.0102(6)	0.0053(6)	0.0062(6)	0.0042(6)
F3	0.0209(7)	0.0356(8)	0.0132(7)	-0.0017(6)	-0.0020(6)	-0.0091(6)
F4	0.0235(7)	0.0268(8)	0.0269(8)	-0.0115(6)	0.0097(6)	-0.0077(6)
F5	0.0217(7)	0.0230(7)	0.0161(6)	-0.0023(6)	0.0096(6)	0.0024(5)
F6	0.0310(8)	0.0245(7)	0.0240(7)	0.0054(6)	0.0195(6)	0.0078(6)
F7	0.0327(8)	0.0262(8)	0.0264(8)	0.0162(7)	0.0125(7)	0.0021(6)
F8	0.0241(8)	0.0439(9)	0.0364(8)	0.0005(7)	0.0228(7)	-0.0114(7)
F9	0.0508(10)	0.0370(9)	0.0523(10)	-0.0125(8)	0.0451(9)	-0.0026(8)
F10	0.0513(10)	0.0179(7)	0.0514(10)	-0.0036(7)	0.0393(9)	-0.0003(7)
F11	0.0242(7)	0.0236(7)	0.0185(7)	-0.0043(6)	0.0068(6)	0.0052(6)
F12	0.0190(7)	0.0223(7)	0.0343(8)	-0.0082(6)	0.0079(6)	-0.0068(6)
F13	0.0149(7)	0.0340(8)	0.0198(7)	0.0013(6)	-0.0039(6)	-0.0132(6)
F14	0.0250(7)	0.0384(8)	0.0096(6)	0.0076(6)	0.0050(6)	0.0043(6)
F15	0.0217(7)	0.0246(7)	0.0172(7)	-0.0043(6)	0.0092(6)	0.0029(5)
F16	0.0281(8)	0.0250(7)	0.0236(7)	0.0025(6)	0.0109(6)	0.0089(6)
F17	0.0371(9)	0.0780(13)	0.0332(9)	-0.0013(9)	0.0257(8)	0.0196(9)
F18	0.0288(9)	0.096(2)	0.0339(9)	0.0141(9)	0.0235(8)	-0.0101(9)
F19	0.0279(8)	0.0399(9)	0.0395(9)	0.0149(7)	0.0084(7)	-0.0164(7)
F20	0.0293(8)	0.0171(7)	0.0338(8)	0.0027(6)	0.0143(7)	0.0047(6)
O1	0.0380(10)	0.0215(9)	0.0222(9)	-0.0075(8)	0.0142(8)	-0.0004(7)
O2	0.0246(9)	0.0241(9)	0.0324(10)	-0.0014(8)	0.0094(8)	0.0060(8)
N1	0.0097(8)	0.0177(9)	0.0100(8)	-0.0003(7)	0.0039(7)	-0.0019(7)
N2	0.0105(8)	0.0167(9)	0.0094(8)	-0.0005(7)	0.0039(7)	-0.0015(7)
N3	0.0105(8)	0.0175(9)	0.0092(8)	-0.0017(7)	0.0036(7)	-0.0023(7)
N4	0.0108(8)	0.0169(9)	0.0084(8)	0.0005(7)	0.0037(7)	-0.0010(7)
N5	0.0230(12)	0.087(3)	0.048(2)	-0.0027(13)	0.0138(12)	-0.029(2)
N6	0.043(2)	0.047(2)	0.038(2)	0.0036(12)	0.0159(12)	-0.0111(12)
N7	0.079(3)	0.069(3)	0.071(3)	0.015(2)	0.051(2)	0.006(2)
C1	0.0143(10)	0.0137(10)	0.0106(10)	0.0006(8)	0.0058(8)	-0.0016(8)
C2	0.0150(10)	0.0191(11)	0.0126(10)	0.0009(9)	0.0072(9)	-0.0023(8)

Table S2-2g. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C3	0.0159(10)	0.0194(11)	0.0100(10)	0.0003(9)	0.0045(8)	-0.0022(8)
C4	0.0133(10)	0.0146(10)	0.0094(10)	-0.0008(8)	0.0033(8)	-0.0002(8)
C5	0.0133(10)	0.0147(10)	0.0102(10)	0.0012(8)	0.0045(8)	0.0012(8)
C6	0.0134(10)	0.0135(10)	0.0118(10)	-0.0011(8)	0.0045(8)	0.0010(8)
C7	0.0106(10)	0.0192(11)	0.0115(10)	0.0006(8)	0.0031(8)	-0.0005(8)
C8	0.0116(10)	0.0180(11)	0.0137(10)	0.0015(8)	0.0056(8)	0.0014(8)
C9	0.0121(10)	0.0146(10)	0.0112(10)	-0.0001(8)	0.0057(8)	0.0000(8)
C10	0.0141(10)	0.0146(10)	0.0133(10)	-0.0012(8)	0.0079(8)	-0.0006(8)
C11	0.0157(10)	0.0141(10)	0.0107(10)	-0.0017(8)	0.0079(8)	-0.0011(8)
C12	0.0157(10)	0.0177(11)	0.0129(10)	-0.0023(9)	0.0081(9)	-0.0043(8)
C13	0.0160(10)	0.0172(11)	0.0111(10)	-0.0019(9)	0.0055(8)	-0.0024(8)
C14	0.0137(10)	0.0154(10)	0.0103(10)	-0.0015(8)	0.0059(8)	-0.0001(8)
C15	0.0113(10)	0.0152(10)	0.0110(10)	-0.0018(8)	0.0037(8)	0.0015(8)
C16	0.0135(10)	0.0157(10)	0.0102(10)	-0.0002(8)	0.0035(8)	0.0011(8)
C17	0.0113(10)	0.0216(11)	0.0124(10)	0.0003(9)	0.0038(8)	0.0006(8)
C18	0.0103(10)	0.0213(11)	0.0138(10)	0.0013(9)	0.0048(8)	0.0009(9)
C19	0.0119(10)	0.0144(10)	0.0129(10)	0.0002(8)	0.0053(8)	0.0007(8)
C20	0.0133(10)	0.0140(10)	0.0115(10)	0.0016(8)	0.0066(8)	0.0012(8)
C21	0.0102(10)	0.0180(10)	0.0105(10)	0.0032(8)	0.0042(8)	-0.0019(8)
C22	0.0131(10)	0.0157(10)	0.0155(10)	0.0009(8)	0.0070(8)	-0.0010(8)
C23	0.0182(11)	0.0209(11)	0.0107(10)	0.0070(9)	0.0058(9)	0.0013(8)
C24	0.0148(10)	0.0243(12)	0.0103(10)	0.0023(9)	0.0002(8)	-0.0067(9)
C25	0.0147(11)	0.0209(11)	0.0207(11)	-0.0036(9)	0.0086(9)	-0.0064(9)
C26	0.0145(10)	0.0182(11)	0.0125(10)	0.0036(9)	0.0073(8)	0.0008(8)
C27	0.0112(10)	0.0210(11)	0.0100(10)	-0.0028(9)	0.0043(8)	-0.0054(8)
C28	0.0138(10)	0.0215(11)	0.0107(10)	-0.0022(9)	0.0054(8)	-0.0007(8)
C29	0.0145(10)	0.0221(11)	0.0140(10)	0.0015(9)	0.0045(9)	-0.0043(9)
C30	0.0153(11)	0.0316(13)	0.0207(11)	-0.0028(10)	0.0112(9)	-0.0100(10)
C31	0.0236(12)	0.0298(13)	0.0251(12)	-0.0090(10)	0.0190(10)	-0.0059(10)
C32	0.0219(12)	0.0180(11)	0.0228(12)	-0.0049(9)	0.0133(10)	-0.0041(9)
C33	0.0112(10)	0.0192(11)	0.0109(10)	-0.0001(8)	0.0045(8)	-0.0027(8)
C34	0.0162(11)	0.0165(11)	0.0146(10)	0.0030(9)	0.0062(9)	0.0006(8)

Table S2-2g. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C35	0.0149(11)	0.0178(11)	0.0234(12)	-0.0029(9)	0.0078(9)	-0.0068(9)
C36	0.0121(10)	0.0262(12)	0.0147(11)	0.0032(9)	0.0004(9)	-0.0095(9)
C37	0.0165(11)	0.0250(12)	0.0090(10)	0.0059(9)	0.0054(9)	-0.0006(8)
C38	0.0149(10)	0.0186(11)	0.0135(10)	0.0001(9)	0.0078(9)	-0.0024(8)
C39	0.0095(9)	0.0195(11)	0.0097(10)	-0.0014(8)	0.0032(8)	-0.0039(8)
C40	0.0159(10)	0.0254(12)	0.0124(10)	0.0020(9)	0.0057(9)	0.0021(9)
C41	0.0193(12)	0.049(2)	0.0165(12)	-0.0025(11)	0.0102(10)	0.0044(11)
C42	0.0161(12)	0.058(2)	0.0197(12)	0.0032(12)	0.0116(10)	-0.0111(12)
C43	0.0140(11)	0.0315(13)	0.0223(12)	0.0070(10)	0.0036(9)	-0.0109(10)
C44	0.0137(10)	0.0202(11)	0.0152(11)	-0.0001(9)	0.0035(9)	-0.0036(9)
C45	0.0187(12)	0.0236(12)	0.0143(11)	-0.0068(10)	-0.0026(9)	-0.0004(9)
C46	0.0297(13)	0.0247(13)	0.0272(13)	-0.0052(11)	0.0097(11)	0.0051(10)
C47	0.0247(13)	0.049(2)	0.029(2)	-0.0060(13)	0.0107(12)	-0.0153(12)
C48	0.035(2)	0.039(2)	0.039(2)	0.0042(13)	0.0241(13)	-0.0019(13)
C49	0.045(2)	0.0260(13)	0.034(2)	-0.0032(12)	0.025(2)	-0.0065(11)
C50	0.075(3)	0.031(2)	0.031(2)	-0.006(2)	0.020(2)	-0.0013(12)
C51	0.043(2)	0.046(2)	0.033(2)	-0.005(2)	0.018(2)	0.0026(13)
C52	0.047(2)	0.029(2)	0.042(2)	0.0001(13)	0.020(2)	0.0060(12)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S2-3g. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
In1	O1	2.2133(16)	In1	O2	2.376(2)
In1	N1	2.187(2)	In1	N2	2.1771(16)
In1	N3	2.1776(19)	In1	N4	2.1817(18)
In1	C45	2.649(3)	F1	C22	1.335(3)
F2	C23	1.341(3)	F3	C24	1.345(2)
F4	C25	1.346(3)	F5	C26	1.340(3)
F6	C28	1.344(3)	F7	C29	1.333(3)
F8	C30	1.341(4)	F9	C31	1.340(4)
F10	C32	1.342(3)	F11	C34	1.340(3)
F12	C35	1.340(3)	F13	C36	1.342(2)
F14	C37	1.343(3)	F15	C38	1.342(3)
F16	C40	1.340(3)	F17	C41	1.344(4)
F18	C42	1.339(4)	F19	C43	1.342(3)
F20	C44	1.333(3)	O1	C45	1.261(4)
O2	C45	1.255(3)	N1	C1	1.370(4)
N1	C4	1.375(2)	N2	C6	1.374(3)
N2	C9	1.373(4)	N3	C11	1.374(4)
N3	C14	1.369(3)	N4	C16	1.371(3)
N4	C19	1.369(4)	N5	C47	1.133(5)
N6	C49	1.134(4)	N7	C51	1.148(6)
C1	C2	1.450(3)	C1	C20	1.402(3)
C2	C3	1.353(3)	C3	C4	1.447(4)
C4	C5	1.397(4)	C5	C6	1.402(4)
C5	C21	1.497(3)	C6	C7	1.438(4)
C7	C8	1.358(4)	C8	C9	1.446(3)
C9	C10	1.403(3)	C10	C11	1.407(3)
C10	C27	1.498(4)	C11	C12	1.446(3)
C12	C13	1.354(3)	C13	C14	1.439(4)
C14	C15	1.402(4)	C15	C16	1.406(4)
C15	C33	1.495(3)	C16	C17	1.440(4)
C17	C18	1.354(4)	C18	C19	1.442(3)
C19	C20	1.401(3)	C20	C39	1.500(4)

Table S2-3g. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C21	C22	1.388(3)	C21	C26	1.390(3)
C22	C23	1.388(3)	C23	C24	1.374(4)
C24	C25	1.380(4)	C25	C26	1.377(3)
C27	C28	1.389(3)	C27	C32	1.385(4)
C28	C29	1.378(4)	C29	C30	1.378(4)
C30	C31	1.376(4)	C31	C32	1.378(4)
C33	C34	1.388(4)	C33	C38	1.391(3)
C34	C35	1.384(3)	C35	C36	1.378(4)
C36	C37	1.378(4)	C37	C38	1.378(3)
C39	C40	1.383(4)	C39	C44	1.385(3)
C40	C41	1.380(5)	C41	C42	1.375(4)
C42	C43	1.374(4)	C43	C44	1.384(4)
C45	C46	1.513(4)	C47	C48	1.455(5)
C49	C50	1.464(4)	C51	C52	1.431(5)

Table S2-4g. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O1	In1	O2	56.54(8)	O1	In1	N1	89.65(7)
O1	In1	N2	119.51(7)	O1	In1	N3	127.43(7)
O1	In1	N4	94.38(7)	O1	In1	C45	28.28(9)
O2	In1	N1	131.08(7)	O2	In1	N2	84.97(7)
O2	In1	N3	83.59(7)	O2	In1	N4	127.69(6)
O2	In1	C45	28.27(8)	N1	In1	N2	83.21(7)
N1	In1	N3	141.80(7)	N1	In1	N4	84.52(7)
N1	In1	C45	111.37(8)	N2	In1	N3	85.06(7)
N2	In1	N4	143.71(7)	N2	In1	C45	102.90(7)
N3	In1	N4	83.82(7)	N3	In1	C45	106.65(8)
N4	In1	C45	113.37(7)	In1	O1	C45	95.43(15)
In1	O2	C45	88.02(17)	In1	N1	C1	125.38(11)
In1	N1	C4	126.09(17)	C1	N1	C4	107.11(19)
In1	N2	C6	125.70(16)	In1	N2	C9	123.96(12)
C6	N2	C9	107.11(17)	In1	N3	C11	124.90(12)
In1	N3	C14	126.31(16)	C11	N3	C14	107.30(18)
In1	N4	C16	125.83(17)	In1	N4	C19	125.67(12)
C16	N4	C19	106.98(17)	N1	C1	C2	109.12(16)
N1	C1	C20	125.8(2)	C2	C1	C20	125.0(3)
C1	C2	C3	107.4(3)	C2	C3	C4	106.91(18)
N1	C4	C3	109.4(2)	N1	C4	C5	125.3(2)
C3	C4	C5	125.25(16)	C4	C5	C6	126.38(16)
C4	C5	C21	116.1(2)	C6	C5	C21	117.54(19)
N2	C6	C5	124.9(2)	N2	C6	C7	109.2(2)
C5	C6	C7	125.78(17)	C6	C7	C8	107.50(17)
C7	C8	C9	106.8(2)	N2	C9	C8	109.31(17)
N2	C9	C10	125.25(18)	C8	C9	C10	125.3(3)
C9	C10	C11	127.1(3)	C9	C10	C27	116.94(17)
C11	C10	C27	115.93(19)	N3	C11	C10	125.37(19)
N3	C11	C12	109.06(16)	C10	C11	C12	125.5(3)
C11	C12	C13	106.9(2)	C12	C13	C14	107.60(17)
N3	C14	C13	109.13(19)	N3	C14	C15	125.5(2)

Table S2-4g. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C13	C14	C15	125.28(17)	C14	C15	C16	126.26(16)
C14	C15	C33	117.6(2)	C16	C15	C33	116.1(2)
N4	C16	C15	125.2(2)	N4	C16	C17	109.3(2)
C15	C16	C17	125.27(17)	C16	C17	C18	107.22(16)
C17	C18	C19	107.0(3)	N4	C19	C18	109.39(18)
N4	C19	C20	125.08(18)	C18	C19	C20	125.4(3)
C1	C20	C19	127.0(3)	C1	C20	C39	115.02(18)
C19	C20	C39	117.67(17)	C5	C21	C22	122.03(19)
C5	C21	C26	121.16(19)	C22	C21	C26	116.78(16)
F1	C22	C21	120.19(16)	F1	C22	C23	118.0(2)
C21	C22	C23	121.8(2)	F2	C23	C22	120.3(2)
F2	C23	C24	120.01(16)	C22	C23	C24	119.7(2)
F3	C24	C23	119.8(2)	F3	C24	C25	120.3(2)
C23	C24	C25	119.95(18)	F4	C25	C24	119.65(17)
F4	C25	C26	120.8(2)	C24	C25	C26	119.5(3)
F5	C26	C21	119.18(16)	F5	C26	C25	118.6(2)
C21	C26	C25	122.3(2)	C10	C27	C28	122.7(3)
C10	C27	C32	121.26(19)	C28	C27	C32	116.0(3)
F6	C28	C27	119.2(3)	F6	C28	C29	117.70(19)
C27	C28	C29	123.1(3)	F7	C29	C28	120.8(3)
F7	C29	C30	120.4(3)	C28	C29	C30	118.8(3)
F8	C30	C29	120.0(2)	F8	C30	C31	120.1(3)
C29	C30	C31	119.9(3)	F9	C31	C30	119.6(3)
F9	C31	C32	120.4(2)	C30	C31	C32	120.0(3)
F10	C32	C27	119.2(3)	F10	C32	C31	118.7(3)
C27	C32	C31	122.1(2)	C15	C33	C34	121.82(19)
C15	C33	C38	121.7(2)	C34	C33	C38	116.48(16)
F11	C34	C33	119.53(16)	F11	C34	C35	118.2(2)
C33	C34	C35	122.2(2)	F12	C35	C34	120.8(2)
F12	C35	C36	119.82(17)	C34	C35	C36	119.4(2)
F13	C36	C35	120.3(2)	F13	C36	C37	119.7(2)
C35	C36	C37	119.96(18)	F14	C37	C36	119.87(17)

Table S2-4g. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
F14	C37	C38	120.5(2)	C36	C37	C38	119.6(2)
F15	C38	C33	119.85(16)	F15	C38	C37	117.9(2)
C33	C38	C37	122.2(2)	C20	C39	C40	119.65(19)
C20	C39	C44	122.9(2)	C40	C39	C44	117.3(3)
F16	C40	C39	119.4(3)	F16	C40	C41	118.5(3)
C39	C40	C41	122.1(3)	F17	C41	C40	120.3(3)
F17	C41	C42	120.6(3)	C40	C41	C42	119.2(3)
F18	C42	C41	119.7(3)	F18	C42	C43	119.9(3)
C41	C42	C43	120.3(3)	F19	C43	C42	119.9(3)
F19	C43	C44	120.5(3)	C42	C43	C44	119.6(3)
F20	C44	C39	119.9(3)	F20	C44	C43	118.7(2)
C39	C44	C43	121.4(3)	In1	C45	O1	56.28(12)
In1	C45	O2	63.72(14)	In1	C45	C46	175.38(19)
O1	C45	O2	120.0(3)	O1	C45	C46	120.0(3)
O2	C45	C46	120.1(3)	N5	C47	C48	179.7(4)
N6	C49	C50	178.7(5)	N7	C51	C52	178.7(4)

Table S2-5g. Fragment Analysis

fragment: 1

In(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)
F(10)	F(11)	F(12)	F(13)	F(14)
F(15)	F(16)	F(17)	F(18)	F(19)
F(20)	O(1)	O(2)	N(1)	N(2)
N(3)	N(4)	C(1)	C(2)	C(3)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)
C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)
C(19)	C(20)	C(21)	C(22)	C(23)
C(24)	C(25)	C(26)	C(27)	C(28)
C(29)	C(30)	C(31)	C(32)	C(33)
C(34)	C(35)	C(36)	C(37)	C(38)
C(39)	C(40)	C(41)	C(42)	C(43)
C(44)	C(45)	C(46)		

fragment: 2

N(5)	C(47)	C(48)
------	-------	-------

fragment: 3

N(6)	C(49)	C(50)
------	-------	-------

fragment: 4

N(7)	C(51)	C(52)
------	-------	-------

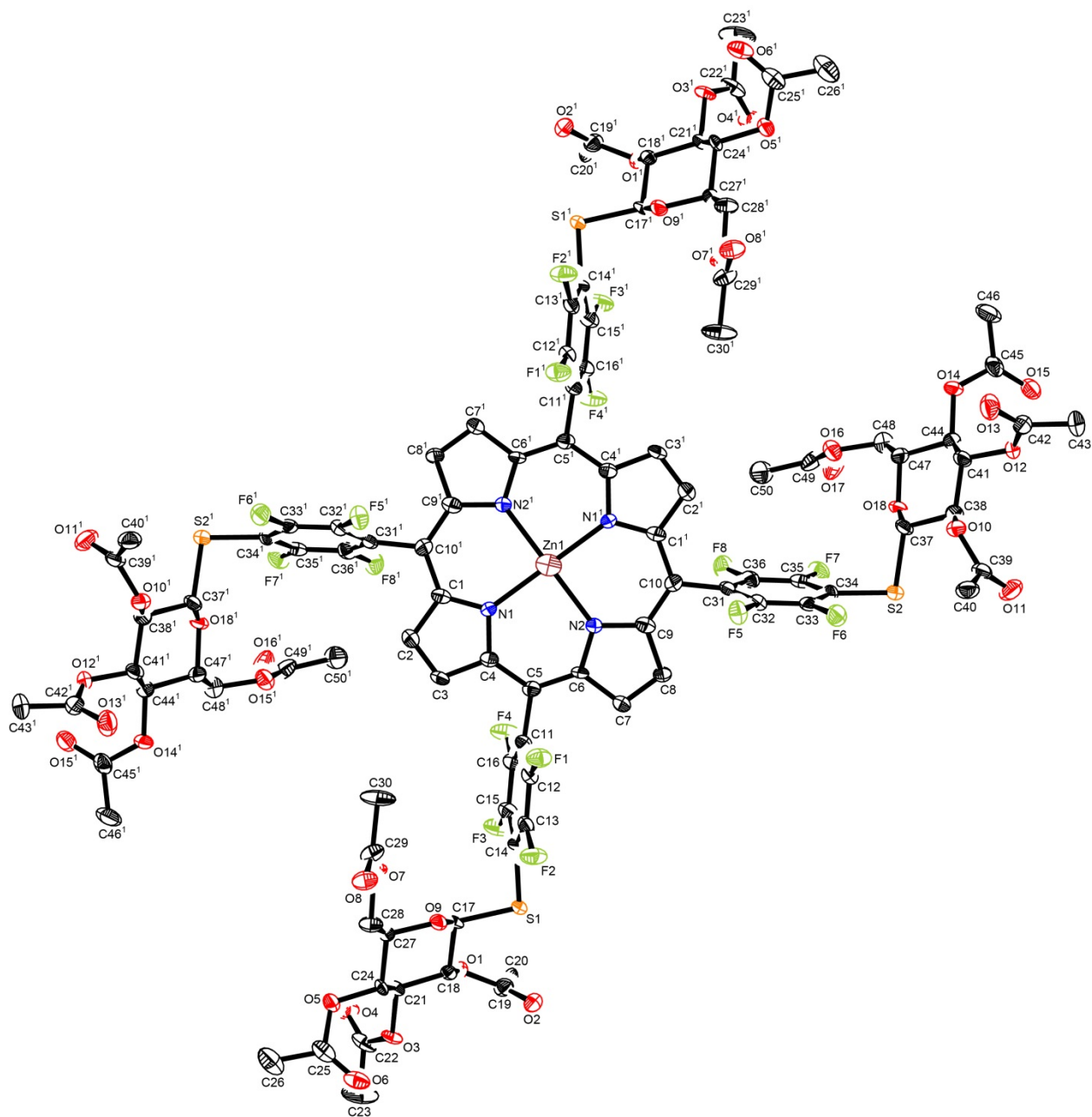


Figure S3-1a. ORTEP drawing of Zn(TFPP)-SAcGlc·hexane·2CH₂Cl₂.

Table S3-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
Zn1	0.0000	0.4471(3)	0.5000	4.91(4)	1/2
C11	0.31324(6)	0.1595(7)	1.0522(2)	7.43(10)	1
C12	0.35938(10)	-0.0571(6)	1.1480(2)	8.56(11)	1
S1	-0.03535(3)	0.5535(3)	-0.03218(9)	2.38(4)	1
S2	0.20468(4)	0.5062(3)	0.55885(9)	2.20(4)	1
F1	-0.01559(9)	0.1587(7)	0.2076(3)	2.85(8)	1
F2	-0.02378(10)	0.1997(7)	0.0578(3)	3.22(9)	1
F3	-0.04416(11)	0.8401(7)	0.0789(3)	3.53(10)	1
F4	-0.03454(11)	0.7990(7)	0.2286(3)	3.67(10)	1
F5	0.10844(8)	0.1524(6)	0.4830(3)	2.63(8)	1
F6	0.16610(8)	0.1763(6)	0.5066(3)	2.68(8)	1
F7	0.16265(9)	0.8125(6)	0.5694(3)	2.75(8)	1
F8	0.10521(9)	0.7867(6)	0.5485(3)	2.69(8)	1
O1	-0.07503(9)	0.8161(7)	-0.1538(3)	1.95(8)	1
O2	-0.03239(10)	0.7585(8)	-0.1803(3)	2.43(9)	1
O3	-0.11861(10)	0.6477(7)	-0.2709(3)	1.94(8)	1
O4	-0.14668(13)	0.8877(8)	-0.2513(3)	3.40(12)	1
O5	-0.15097(9)	0.3543(7)	-0.2260(3)	2.14(9)	1
O6	-0.13946(12)	0.2742(8)	-0.3328(3)	2.96(11)	1
O7	-0.11765(11)	0.1294(7)	-0.0080(3)	2.47(10)	1
O8	-0.12170(12)	-0.1844(8)	-0.0174(3)	2.77(10)	1
O9	-0.08360(9)	0.3576(7)	-0.0730(3)	1.89(8)	1
O10	0.24115(10)	0.2131(7)	0.6721(3)	2.10(9)	1
O11	0.27060(12)	0.2652(9)	0.5955(3)	3.45(12)	1
O12	0.28007(9)	0.3504(7)	0.8090(3)	2.01(9)	1
O13	0.26571(11)	0.0961(8)	0.8626(4)	3.37(11)	1
O14	0.25143(10)	0.6088(7)	0.8893(3)	2.21(9)	1
O15	0.29874(10)	0.6927(8)	0.9127(3)	2.74(10)	1
O16	0.17795(10)	0.8856(8)	0.7620(3)	2.61(10)	1
O17	0.1816(2)	1.1930(10)	0.7520(6)	6.0(2)	1
O18	0.21262(9)	0.6741(7)	0.6906(3)	1.97(8)	1
N1	-0.03791(11)	0.4538(9)	0.4154(3)	1.92(10)	1

Table S3-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
N2	0.02383(11)	0.4451(9)	0.4211(3)	1.77(10)	1
C1	-0.0654(2)	0.4565(11)	0.4215(4)	1.99(12)	1
C2	-0.0858(2)	0.4684(12)	0.3479(4)	2.54(13)	1
C3	-0.0704(2)	0.4703(11)	0.2964(4)	2.07(12)	1
C4	-0.0401(2)	0.4598(11)	0.3394(4)	2.09(12)	1
C5	-0.0165(2)	0.4595(10)	0.3066(4)	1.76(11)	1
C6	0.01306(13)	0.4515(10)	0.3454(3)	1.67(11)	1
C7	0.0362(2)	0.4542(11)	0.3100(4)	2.14(12)	1
C8	0.0618(2)	0.4539(11)	0.3666(4)	2.10(12)	1
C9	0.0543(2)	0.4492(10)	0.4366(4)	2.03(12)	1
C10	0.0733(2)	0.4563(11)	0.5091(4)	2.10(12)	1
C11	-0.02414(13)	0.4778(11)	0.2217(4)	1.88(12)	1
C12	-0.0220(2)	0.3272(11)	0.1761(4)	2.15(12)	1
C13	-0.0268(2)	0.3488(11)	0.0988(4)	2.14(13)	1
C14	-0.03390(13)	0.5212(11)	0.0645(4)	1.95(12)	1
C15	-0.0371(2)	0.6696(11)	0.1096(4)	2.32(13)	1
C16	-0.0319(2)	0.6481(11)	0.1871(4)	2.36(13)	1
C17	-0.07444(13)	0.5511(10)	-0.0730(4)	1.74(11)	1
C18	-0.08102(13)	0.6151(9)	-0.1544(4)	1.48(11)	1
C19	-0.0495(2)	0.8678(11)	-0.1686(4)	2.33(13)	1
C20	-0.0471(2)	1.0738(13)	-0.1677(7)	4.2(2)	1
C21	-0.1129(2)	0.5925(10)	-0.1928(4)	1.78(12)	1
C22	-0.1365(2)	0.7987(11)	-0.2931(4)	2.8(2)	1
C23	-0.1419(3)	0.829(2)	-0.3754(5)	4.8(3)	1
C24	-0.12077(13)	0.3863(9)	-0.1892(4)	1.43(11)	1
C25	-0.1576(2)	0.2932(11)	-0.2995(5)	2.8(2)	1
C26	-0.1888(2)	0.249(2)	-0.3280(6)	4.3(2)	1
C27	-0.11455(13)	0.3381(10)	-0.1055(4)	1.73(11)	1
C28	-0.1223(2)	0.1403(11)	-0.0896(4)	2.38(13)	1
C29	-0.1169(2)	-0.0432(13)	0.0213(4)	2.8(2)	1
C30	-0.1108(3)	-0.037(2)	0.1054(4)	4.4(2)	1
C31	0.10543(13)	0.4690(11)	0.5163(4)	1.84(11)	1

Table S3-1a. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ and occupancy (continued)

atom	x	y	z	B_{eq}	occ
C32	0.1218(2)	0.3205(11)	0.5040(4)	1.96(12)	1
C33	0.1514(2)	0.3319(11)	0.5163(4)	1.94(12)	1
C34	0.16630(13)	0.4971(10)	0.5393(4)	1.76(12)	1
C35	0.1503(2)	0.6493(10)	0.5492(4)	2.05(12)	1
C36	0.1199(2)	0.6346(11)	0.5370(4)	2.14(12)	1
C37	0.2135(2)	0.4901(11)	0.6612(4)	2.00(12)	1
C38	0.2431(2)	0.4043(11)	0.6946(4)	2.36(13)	1
C39	0.2533(2)	0.1655(13)	0.6148(4)	2.7(2)	1
C40	0.2419(2)	-0.0195(12)	0.5819(4)	2.8(2)	1
C41	0.2507(2)	0.4114(11)	0.7814(4)	2.08(12)	1
C42	0.2850(2)	0.1858(13)	0.8467(4)	3.0(2)	1
C43	0.3158(2)	0.132(2)	0.8629(5)	3.6(2)	1
C44	0.2477(2)	0.6109(11)	0.8083(4)	2.12(13)	1
C45	0.2775(2)	0.6541(11)	0.9358(4)	2.50(13)	1
C46	0.2768(2)	0.659(2)	1.0158(4)	3.7(2)	1
C47	0.2165(2)	0.6732(11)	0.7711(4)	2.14(13)	1
C48	0.2093(2)	0.8724(11)	0.7892(5)	2.5(2)	1
C49	0.1667(2)	1.0543(12)	0.7426(5)	3.0(2)	1
C50	0.1348(2)	1.0491(13)	0.7084(5)	3.6(2)	1
C51	0.0038(4)	-0.047(2)	0.4600(9)	7.4(4)	1
C52	0.0348(3)	-0.052(2)	0.4631(9)	7.6(4)	1
C53	0.0390(3)	-0.053(2)	0.3822(7)	6.1(3)	1
C54	0.3424(2)	0.006(2)	1.0560(6)	4.8(2)	1

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}(\text{aa}^*\text{bb}^*)\cos \gamma + 2U_{13}(\text{aa}^*\text{cc}^*)\cos \beta + 2U_{23}(\text{bb}^*\text{cc}^*)\cos \alpha)$$

Table S3-2a. Anisotropic displacement parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zn1	0.0521(9)	0.096(2)	0.0368(8)	0.0000	0.0094(7)	0.0000
Cl1	0.064(2)	0.154(4)	0.063(2)	0.034(2)	0.016(2)	-0.016(2)
Cl2	0.163(4)	0.097(3)	0.053(2)	0.024(3)	0.008(2)	0.020(2)
S1	0.0182(8)	0.0568(13)	0.0141(8)	-0.0010(8)	0.0019(6)	0.0020(8)
S2	0.0236(8)	0.0425(12)	0.0168(8)	-0.0021(8)	0.0046(6)	0.0011(8)
F1	0.049(3)	0.032(3)	0.027(3)	0.011(2)	0.011(2)	0.007(2)
F2	0.057(3)	0.043(3)	0.023(2)	0.008(3)	0.012(2)	-0.006(2)
F3	0.071(4)	0.038(3)	0.022(2)	0.003(3)	0.007(2)	0.007(2)
F4	0.078(4)	0.038(3)	0.021(2)	0.001(3)	0.009(3)	0.003(2)
F5	0.026(2)	0.030(3)	0.042(3)	-0.000(2)	0.005(2)	-0.004(2)
F6	0.031(3)	0.035(3)	0.035(3)	0.007(2)	0.007(2)	-0.005(2)
F7	0.035(3)	0.034(3)	0.032(3)	-0.009(2)	0.003(2)	-0.003(2)
F8	0.030(2)	0.029(3)	0.042(3)	0.004(2)	0.008(2)	-0.004(2)
O1	0.021(3)	0.029(3)	0.026(3)	-0.005(2)	0.009(2)	-0.004(3)
O2	0.028(3)	0.036(3)	0.030(3)	-0.001(3)	0.012(3)	-0.002(3)
O3	0.034(3)	0.024(3)	0.012(2)	0.004(2)	-0.001(2)	0.004(2)
O4	0.060(4)	0.042(4)	0.026(3)	0.022(3)	0.011(3)	0.000(3)
O5	0.021(3)	0.033(3)	0.024(3)	-0.005(2)	0.001(2)	-0.001(3)
O6	0.052(4)	0.034(4)	0.022(3)	-0.009(3)	0.003(3)	-0.006(3)
O7	0.053(4)	0.026(3)	0.020(3)	-0.001(3)	0.017(3)	0.003(3)
O8	0.049(4)	0.031(3)	0.028(3)	0.000(3)	0.015(3)	0.008(3)
O9	0.023(3)	0.030(3)	0.017(3)	-0.003(2)	0.003(2)	0.005(2)
O10	0.029(3)	0.030(3)	0.021(3)	0.001(2)	0.008(2)	-0.001(2)
O11	0.042(3)	0.058(4)	0.038(3)	-0.012(3)	0.023(3)	-0.007(3)
O12	0.017(3)	0.033(3)	0.025(3)	0.002(2)	0.004(2)	0.002(3)
O13	0.030(3)	0.046(4)	0.051(4)	0.006(3)	0.009(3)	0.014(3)
O14	0.028(3)	0.040(3)	0.015(3)	-0.005(3)	0.003(2)	-0.003(2)
O15	0.029(3)	0.040(4)	0.030(3)	-0.003(3)	0.000(3)	0.002(3)
O16	0.028(3)	0.035(3)	0.032(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.004(3)
O17	0.056(5)	0.041(4)	0.146(8)	0.011(4)	0.055(5)	0.016(5)
O18	0.027(3)	0.032(3)	0.013(2)	0.002(3)	0.001(2)	-0.002(2)
N1	0.020(3)	0.037(4)	0.017(3)	0.003(3)	0.007(2)	-0.002(3)

Table S3-2a. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N2	0.021(3)	0.029(4)	0.017(3)	-0.001(3)	0.005(2)	0.002(3)
C1	0.030(4)	0.028(4)	0.016(3)	0.000(3)	0.003(3)	-0.002(3)
C2	0.023(4)	0.046(5)	0.025(4)	-0.000(4)	0.002(3)	-0.005(4)
C3	0.027(4)	0.035(4)	0.013(3)	-0.000(3)	-0.000(3)	-0.003(3)
C4	0.026(4)	0.035(4)	0.018(3)	0.002(3)	0.005(3)	0.007(4)
C5	0.027(4)	0.020(4)	0.019(3)	-0.008(3)	0.007(3)	0.001(3)
C6	0.024(4)	0.029(4)	0.010(3)	0.001(3)	0.003(3)	-0.000(3)
C7	0.024(4)	0.037(5)	0.019(3)	-0.002(4)	0.002(3)	-0.005(4)
C8	0.026(4)	0.037(5)	0.018(3)	-0.001(4)	0.007(3)	0.009(4)
C9	0.031(4)	0.025(4)	0.019(3)	0.001(3)	0.003(3)	-0.002(3)
C10	0.025(4)	0.033(4)	0.024(4)	0.000(3)	0.009(3)	0.003(4)
C11	0.021(3)	0.032(4)	0.017(3)	-0.005(3)	0.002(3)	-0.005(3)
C12	0.021(4)	0.036(5)	0.022(4)	0.000(3)	0.002(3)	0.002(4)
C13	0.019(4)	0.033(4)	0.025(4)	0.000(3)	-0.000(3)	-0.006(4)
C14	0.022(4)	0.040(5)	0.011(3)	-0.003(3)	0.004(3)	0.003(3)
C15	0.030(4)	0.033(5)	0.022(4)	-0.006(4)	0.001(3)	0.000(4)
C16	0.029(4)	0.037(5)	0.022(4)	-0.002(4)	0.004(3)	-0.007(4)
C17	0.022(4)	0.030(4)	0.010(3)	0.002(3)	-0.003(3)	0.004(3)
C18	0.021(4)	0.018(4)	0.017(3)	-0.004(3)	0.004(3)	-0.006(3)
C19	0.032(4)	0.030(4)	0.028(4)	-0.007(4)	0.011(3)	-0.007(4)
C20	0.037(5)	0.045(6)	0.089(8)	-0.023(4)	0.036(5)	-0.019(6)
C21	0.019(4)	0.030(4)	0.015(3)	0.002(3)	-0.001(3)	0.002(3)
C22	0.045(5)	0.028(5)	0.021(4)	-0.009(4)	-0.009(4)	0.006(4)
C23	0.107(9)	0.048(6)	0.024(4)	0.029(6)	0.008(5)	0.014(4)
C24	0.013(3)	0.021(4)	0.017(3)	-0.004(3)	-0.002(3)	-0.002(3)
C25	0.039(5)	0.028(5)	0.030(4)	0.002(4)	-0.005(4)	-0.001(4)
C26	0.047(5)	0.055(6)	0.049(6)	0.002(5)	-0.010(5)	-0.011(5)
C27	0.019(3)	0.030(4)	0.017(3)	0.004(3)	0.005(3)	-0.005(3)
C28	0.043(5)	0.029(4)	0.018(4)	0.001(4)	0.008(3)	0.007(3)
C29	0.043(5)	0.041(5)	0.029(4)	-0.002(4)	0.020(4)	0.004(4)
C30	0.094(7)	0.055(6)	0.016(4)	0.000(6)	0.011(4)	0.014(4)
C31	0.023(4)	0.030(4)	0.014(3)	-0.006(3)	0.000(3)	0.002(3)

Table S3-2a. Anisotropic displacement parameters (continued)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C32	0.021(4)	0.034(4)	0.018(3)	-0.001(3)	0.001(3)	0.001(3)
C33	0.027(4)	0.031(4)	0.015(3)	0.008(3)	0.005(3)	0.007(3)
C34	0.016(3)	0.030(4)	0.019(3)	-0.007(3)	0.003(3)	0.001(3)
C35	0.038(4)	0.023(4)	0.014(3)	-0.005(4)	0.004(3)	0.002(3)
C36	0.029(4)	0.029(4)	0.022(4)	0.008(3)	0.004(3)	0.007(3)
C37	0.023(4)	0.033(4)	0.016(3)	-0.002(3)	-0.001(3)	0.005(3)
C38	0.025(4)	0.037(5)	0.026(4)	-0.001(3)	0.005(3)	0.004(4)
C39	0.032(4)	0.050(5)	0.018(4)	0.011(4)	0.002(3)	-0.004(4)
C40	0.041(4)	0.044(5)	0.024(4)	-0.008(4)	0.011(3)	-0.009(4)
C41	0.025(4)	0.034(4)	0.018(4)	0.004(3)	0.001(3)	-0.006(3)
C42	0.027(4)	0.059(6)	0.027(4)	-0.006(4)	0.007(3)	-0.009(4)
C43	0.022(4)	0.065(7)	0.047(5)	0.009(4)	0.004(4)	0.005(5)
C44	0.024(4)	0.034(5)	0.022(4)	-0.003(3)	0.007(3)	0.004(3)
C45	0.027(4)	0.031(4)	0.033(4)	0.006(4)	0.002(3)	0.011(4)
C46	0.048(5)	0.065(7)	0.022(4)	-0.005(5)	-0.004(4)	0.003(4)
C47	0.025(4)	0.038(5)	0.020(4)	-0.005(4)	0.008(3)	-0.005(4)
C48	0.031(4)	0.029(5)	0.035(4)	-0.000(4)	0.008(4)	0.000(4)
C49	0.050(5)	0.033(5)	0.044(5)	0.011(4)	0.032(4)	0.012(4)
C50	0.047(5)	0.048(6)	0.041(5)	0.025(5)	0.011(4)	0.008(4)
C51	0.121(12)	0.046(7)	0.135(13)	0.008(8)	0.070(10)	0.012(8)
C52	0.084(9)	0.059(8)	0.130(13)	0.013(7)	0.003(8)	0.005(9)
C53	0.106(10)	0.038(6)	0.089(9)	-0.000(6)	0.029(8)	0.006(6)
C54	0.058(6)	0.066(7)	0.061(6)	-0.005(6)	0.021(5)	-0.004(6)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table S3-3a. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Zn1	N1	2.042(5)	Zn1	N1 ¹	2.042(5)
Zn1	N2	2.073(6)	Zn1	N2 ¹	2.073(6)
C11	C54	1.766(12)	Cl2	C54	1.724(11)
S1	C14	1.775(7)	S1	C17	1.814(6)
S2	C34	1.771(7)	S2	C37	1.817(7)
F1	C12	1.341(9)	F2	C13	1.340(9)
F3	C15	1.353(9)	F4	C16	1.352(9)
F5	C32	1.372(9)	F6	C33	1.357(9)
F7	C35	1.321(9)	F8	C36	1.348(9)
O1	C18	1.472(8)	O1	C19	1.370(10)
O2	C19	1.196(10)	O3	C21	1.443(8)
O3	C22	1.373(9)	O4	C22	1.201(11)
O5	C24	1.436(7)	O5	C25	1.373(9)
O6	C25	1.196(11)	O7	C28	1.458(9)
O7	C29	1.349(10)	O8	C29	1.224(10)
O9	C17	1.458(9)	O9	C27	1.443(7)
O10	C38	1.430(9)	O10	C39	1.378(10)
O11	C39	1.216(11)	O12	C41	1.425(8)
O12	C42	1.359(10)	O13	C42	1.223(11)
O14	C44	1.450(9)	O14	C45	1.346(8)
O15	C45	1.232(10)	O16	C48	1.449(9)
O16	C49	1.335(10)	O17	C49	1.209(11)
O18	C37	1.433(9)	O18	C47	1.440(8)
N1	C1	1.350(9)	N1	C4	1.372(9)
N2	C6	1.348(8)	N2	C9	1.405(9)
C1	C2	1.438(9)	C1	C10 ¹	1.422(10)
C2	C3	1.347(11)	C3	C4	1.450(9)
C4	C5	1.417(11)	C5	C6	1.400(9)
C5	C11	1.507(9)	C6	C7	1.426(10)
C7	C8	1.375(8)	C8	C9	1.429(10)
C9	C10	1.394(9)	C10	C31	1.510(10)
C11	C12	1.391(11)	C11	C16	1.382(11)

Table S3-3a. Bond lengths (Å) (continued)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C12	C13	1.384(10)	C13	C14	1.390(11)
C14	C15	1.384(11)	C15	C16	1.386(10)
C17	C18	1.514(9)	C18	C21	1.505(9)
C19	C20	1.485(12)	C21	C24	1.534(10)
C22	C23	1.479(11)	C24	C27	1.525(9)
C25	C26	1.477(12)	C27	C28	1.517(11)
C29	C30	1.494(11)	C31	C32	1.377(11)
C31	C36	1.378(10)	C32	C33	1.375(10)
C33	C34	1.390(10)	C34	C35	1.375(11)
C35	C36	1.410(10)	C37	C38	1.510(10)
C38	C41	1.537(10)	C39	C40	1.501(12)
C41	C44	1.536(11)	C42	C43	1.472(11)
C44	C47	1.529(10)	C45	C46	1.480(12)
C47	C48	1.530(11)	C49	C50	1.484(12)
C51	C51 ¹	1.61(3)	C51	C52	1.46(3)
C52	C53	1.55(3)			

Symmetry Operators:

(1) -X,Y,-Z+1

Table S3-4a. Bond angles ($^{\circ}$)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N1	Zn1	N1 ¹	177.3(3)	N1	Zn1	N2	90.6(2)
N1	Zn1	N2 ¹	89.4(2)	N1 ¹	Zn1	N2	89.4(2)
N1 ¹	Zn1	N2 ¹	90.6(2)	N2	Zn1	N2 ¹	179.2(3)
C14	S1	C17	99.7(3)	C34	S2	C37	98.3(4)
C18	O1	C19	116.5(6)	C21	O3	C22	116.5(6)
C24	O5	C25	116.5(6)	C28	O7	C29	116.1(6)
C17	O9	C27	111.5(5)	C38	O10	C39	116.9(6)
C41	O12	C42	117.7(6)	C44	O14	C45	118.9(6)
C48	O16	C49	117.0(6)	C37	O18	C47	111.9(5)
Zn1	N1	C1	128.3(5)	Zn1	N1	C4	125.6(5)
C1	N1	C4	106.1(5)	Zn1	N2	C6	126.5(5)
Zn1	N2	C9	126.5(4)	C6	N2	C9	107.0(6)
N1	C1	C2	110.3(6)	N1	C1	C10 ¹	125.1(6)
C2	C1	C10 ¹	124.5(7)	C1	C2	C3	107.6(6)
C2	C3	C4	105.7(6)	N1	C4	C3	110.2(6)
N1	C4	C5	125.7(6)	C3	C4	C5	124.1(6)
C4	C5	C6	126.4(6)	C4	C5	C11	116.4(6)
C6	C5	C11	117.2(6)	N2	C6	C5	125.2(7)
N2	C6	C7	110.2(5)	C5	C6	C7	124.6(6)
C6	C7	C8	107.3(6)	C7	C8	C9	106.8(6)
N2	C9	C8	108.7(5)	N2	C9	C10	124.2(7)
C8	C9	C10	127.0(7)	C1 ¹	C10	C9	126.5(7)
C1 ¹	C10	C31	115.6(5)	C9	C10	C31	117.8(7)
C5	C11	C12	121.3(7)	C5	C11	C16	120.8(7)
C12	C11	C16	117.8(6)	F1	C12	C11	119.2(6)
F1	C12	C13	120.0(7)	C11	C12	C13	120.9(7)
F2	C13	C12	118.2(7)	F2	C13	C14	120.6(7)
C12	C13	C14	121.1(7)	S1	C14	C13	120.5(6)
S1	C14	C15	121.2(6)	C13	C14	C15	118.0(7)
F3	C15	C14	120.2(6)	F3	C15	C16	119.0(7)
C14	C15	C16	120.7(7)	F4	C16	C11	120.3(6)
F4	C16	C15	118.2(7)	C11	C16	C15	121.5(7)

Table S3-4a. Bond angles (°) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
S1	C17	O9	106.5(4)	S1	C17	C18	108.6(5)
O9	C17	C18	107.9(5)	O1	C18	C17	107.7(5)
O1	C18	C21	106.2(5)	C17	C18	C21	110.0(6)
O1	C19	O2	123.2(7)	O1	C19	C20	109.8(7)
O2	C19	C20	127.0(8)	O3	C21	C18	109.2(6)
O3	C21	C24	109.0(5)	C18	C21	C24	108.2(5)
O3	C22	O4	124.0(7)	O3	C22	C23	109.9(8)
O4	C22	C23	126.2(8)	O5	C24	C21	111.1(5)
O5	C24	C27	109.4(6)	C21	C24	C27	106.2(5)
O5	C25	O6	122.4(7)	O5	C25	C26	110.9(8)
O6	C25	C26	126.6(8)	O9	C27	C24	106.9(6)
O9	C27	C28	106.8(6)	C24	C27	C28	114.6(6)
O7	C28	C27	105.7(6)	O7	C29	O8	123.3(7)
O7	C29	C30	111.3(8)	O8	C29	C30	125.3(8)
C10	C31	C32	123.3(7)	C10	C31	C36	120.0(7)
C32	C31	C36	116.7(7)	F5	C32	C31	119.2(6)
F5	C32	C33	118.5(7)	C31	C32	C33	122.2(7)
F6	C33	C32	118.4(7)	F6	C33	C34	120.3(6)
C32	C33	C34	121.3(7)	S2	C34	C33	120.6(6)
S2	C34	C35	121.8(6)	C33	C34	C35	117.6(6)
F7	C35	C34	121.4(7)	F7	C35	C36	118.3(7)
C34	C35	C36	120.3(7)	F8	C36	C31	120.0(7)
F8	C36	C35	118.2(7)	C31	C36	C35	121.8(7)
S2	C37	O18	108.0(5)	S2	C37	C38	112.0(6)
O18	C37	C38	110.2(5)	O10	C38	C37	107.2(6)
O10	C38	C41	108.1(6)	C37	C38	C41	109.9(7)
O10	C39	O11	122.6(8)	O10	C39	C40	110.1(7)
O11	C39	C40	127.3(8)	O12	C41	C38	106.9(6)
O12	C41	C44	110.0(5)	C38	C41	C44	110.4(6)
O12	C42	O13	123.0(7)	O12	C42	C43	110.7(8)
O13	C42	C43	126.3(9)	O14	C44	C41	108.9(6)
O14	C44	C47	107.2(6)	C41	C44	C47	107.2(6)

Table S3-4a. Bond angles ($^{\circ}$) (continued)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O14	C45	O15	122.9(7)	O14	C45	C46	111.6(7)
O15	C45	C46	125.5(7)	O18	C47	C44	107.3(6)
O18	C47	C48	104.2(6)	C44	C47	C48	115.1(6)
O16	C48	C47	104.9(6)	O16	C49	O17	122.2(8)
O16	C49	C50	112.5(7)	O17	C49	C50	125.3(8)
C51 ¹	C51	C52	116.3(12)	C51	C52	C53	110.8(12)
C11	C54	C12	111.0(7)				

Symmetry Operators:

(1) $-X, Y, -Z+1$

Table S3-5a. Fragment Analysis

fragment: 1

Zn(1)	S(1)	S(2)	F(1)	F(2)
F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)
F(8)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)
O(10)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)
O(15)	O(16)	O(17)	O(18)	N(1)
N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)
C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)
C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	C(29)
C(30)	C(31)	C(32)	C(33)	C(34)
C(35)	C(36)	C(37)	C(38)	C(39)
C(40)	C(41)	C(42)	C(43)	C(44)
C(45)	C(46)	C(47)	C(48)	C(49)
C(50)				

fragment: 2

Cl(1)	Cl(2)	C(54)
-------	-------	-------

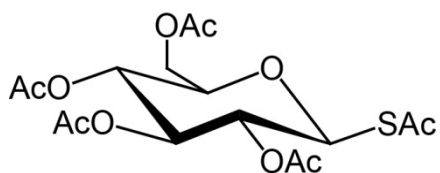
fragment: 3

C(51)	C(52)	C(53)
-------	-------	-------

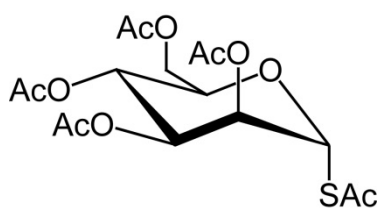
化合物一覧

第1章

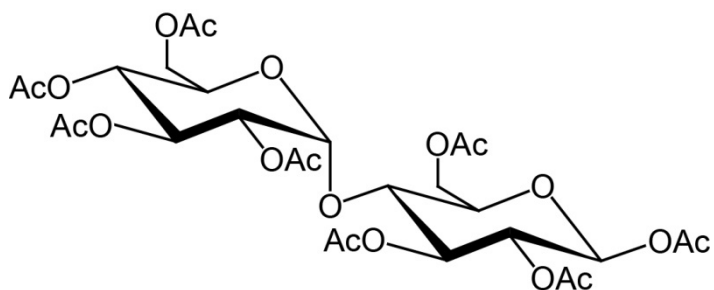
2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcGlcSAc)



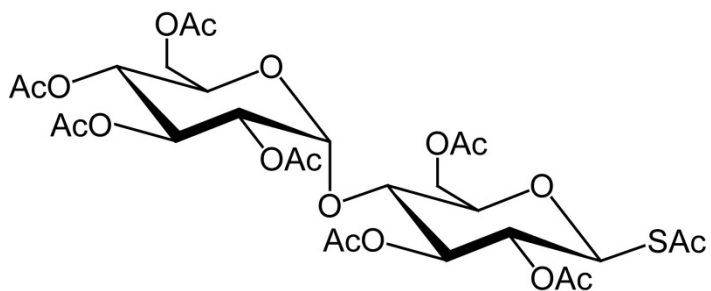
2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- α -D-mannopyranose (AcManSAc)



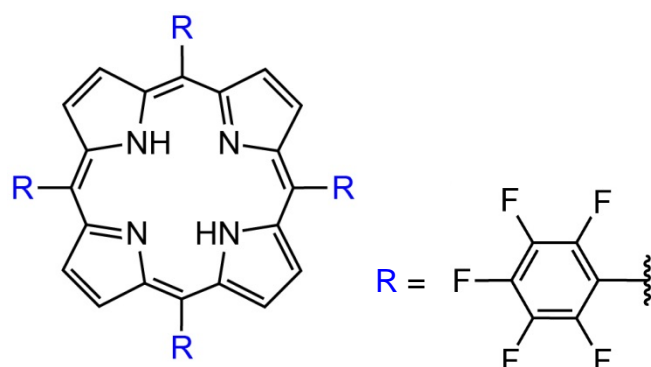
2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-1,2,3,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcMal)



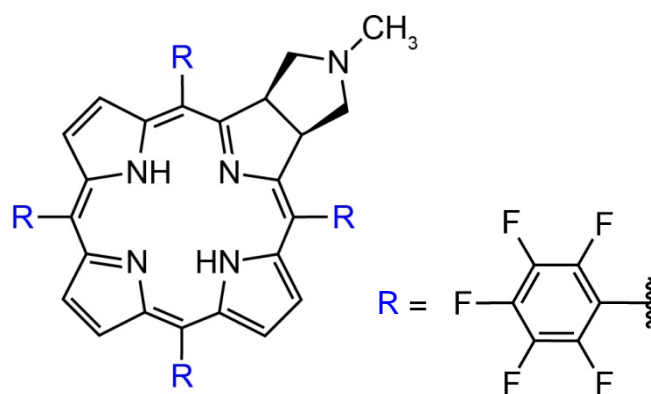
2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl- β -D-glucopyranose (AcMalSAc)



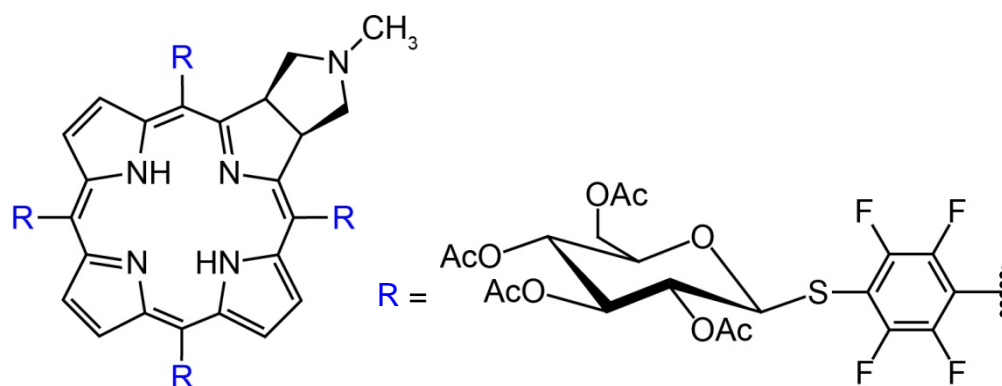
5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (H₂TFPP)



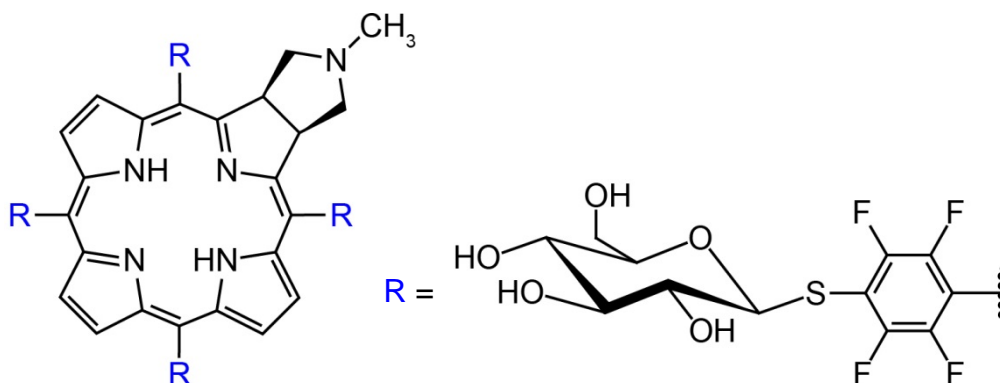
5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC)



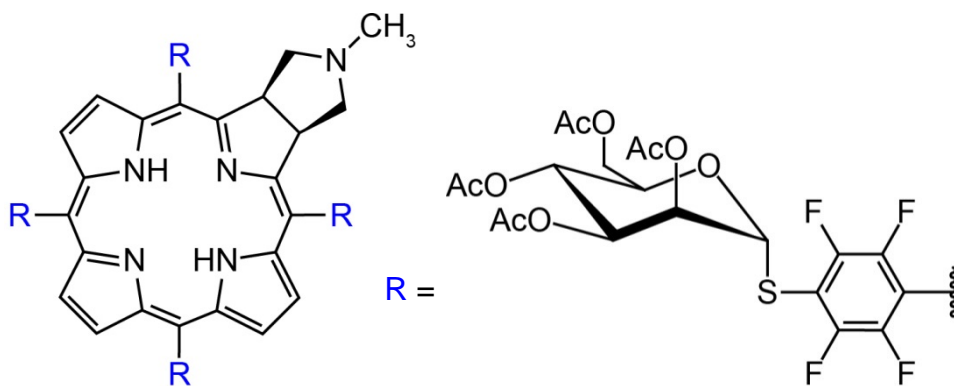
5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SAcGlc)



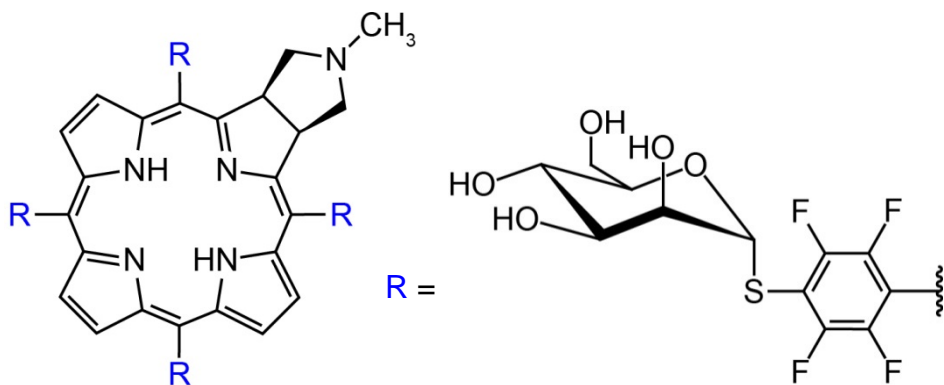
5,10,15,20-tetrakis(4-(β-D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(N-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SGlc)



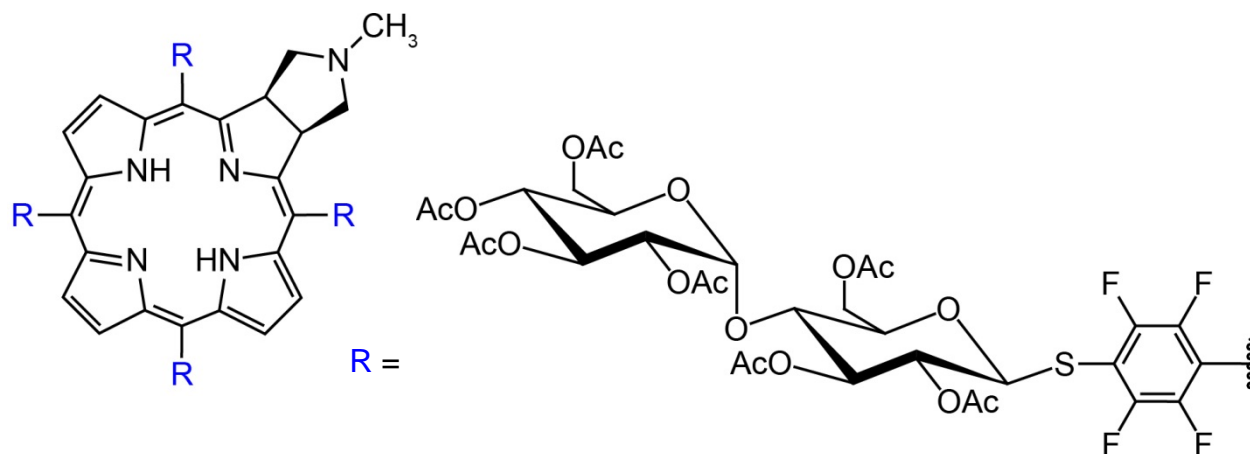
5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SAcMan)



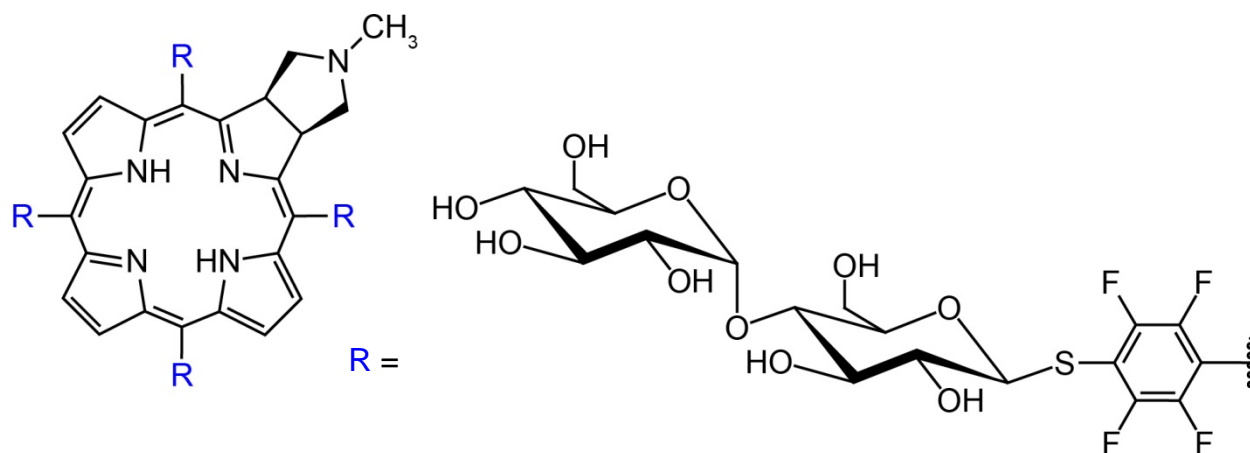
5,10,15,20-tetrakis(4-(α-D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(N-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SMan)



5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acethyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acethyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H_2 TFPC-SAcMal)

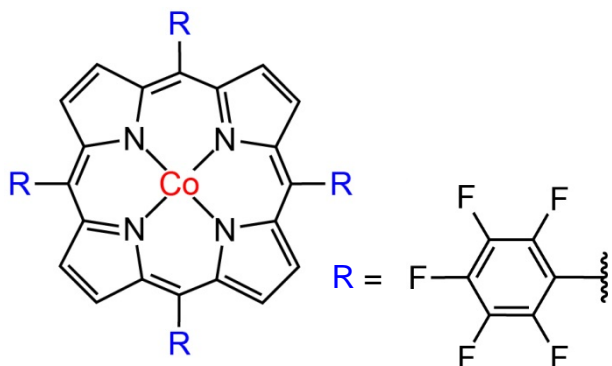


5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H_2 TFPC-SMal)

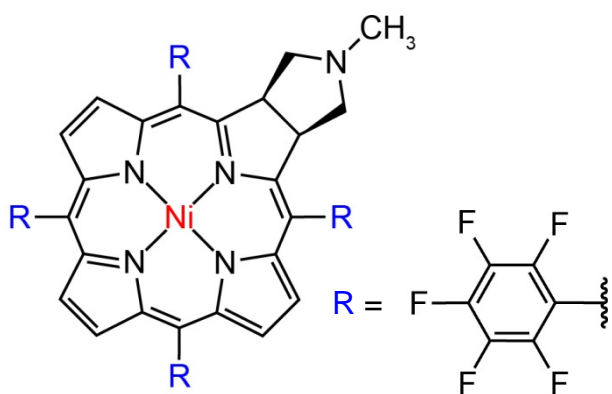


第2章

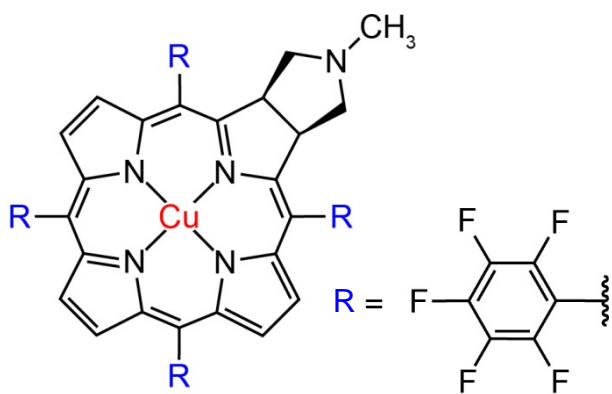
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC))



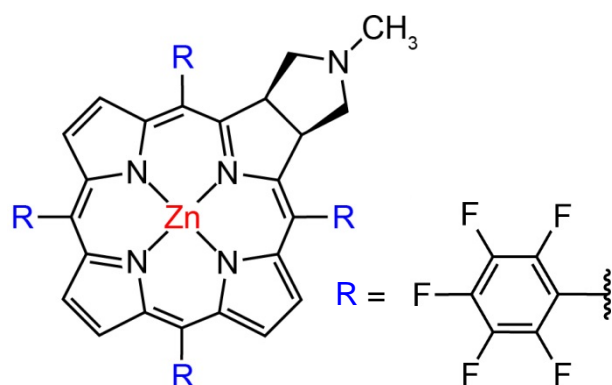
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)nickel(II) (Ni(TFPC))



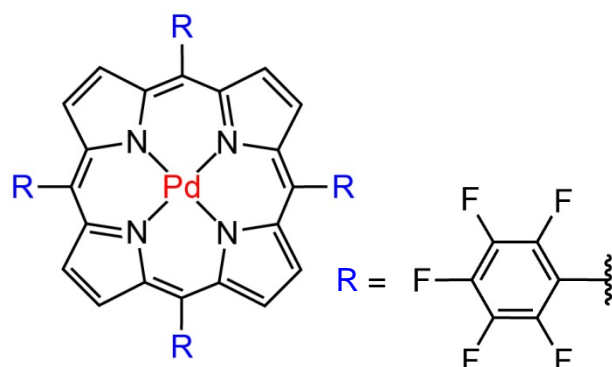
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)copper(II) (Cu(TFPC))



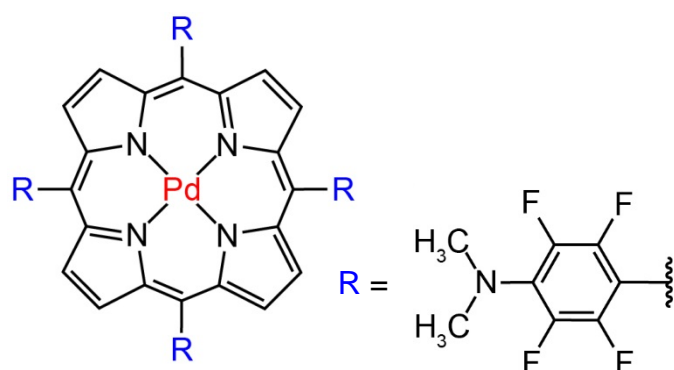
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC))



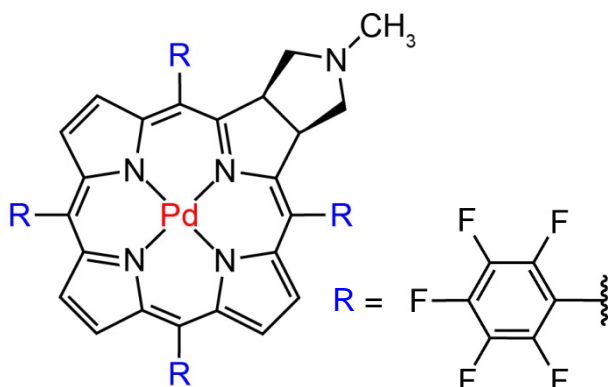
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)palladium(II) (Pd(TFPP))



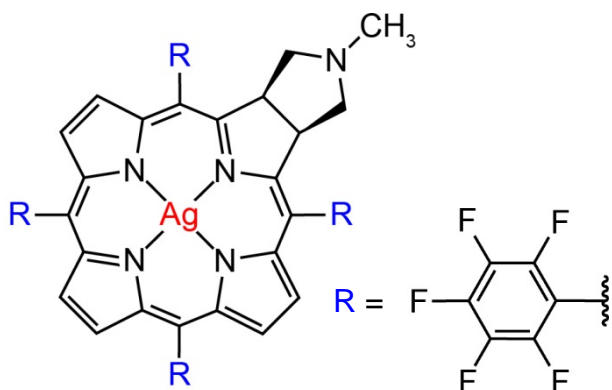
(5,10,15,20-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(dimethylamino)phenyl)porphyrinato)-palladium(II) (Pd(TFPP)-NMe₂)



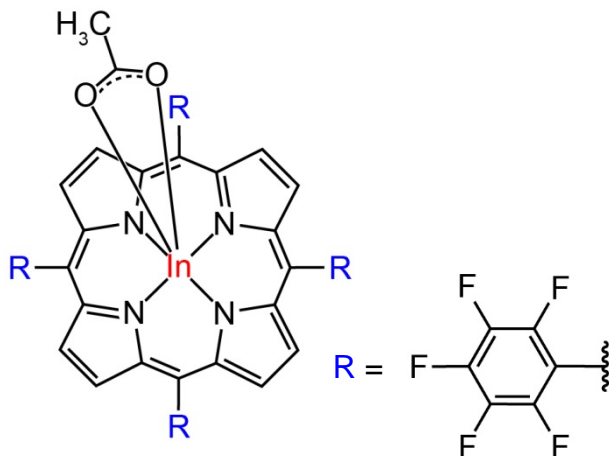
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC))



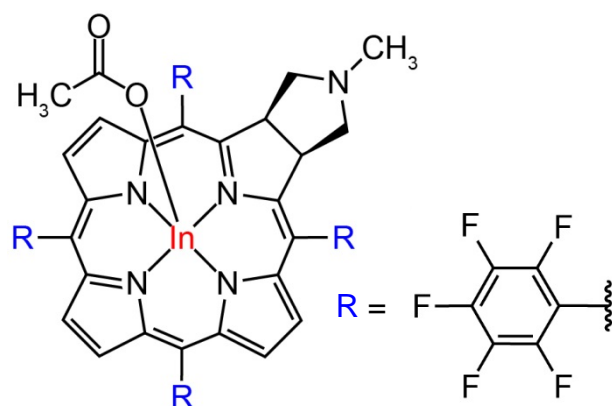
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)silver(II) (Ag(TFPC))



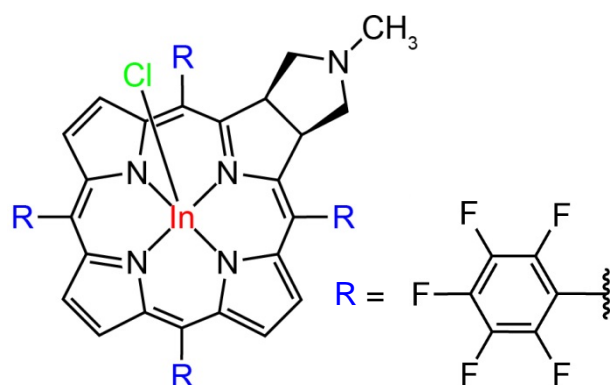
acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)indium(III) (InOAc(TFPP))



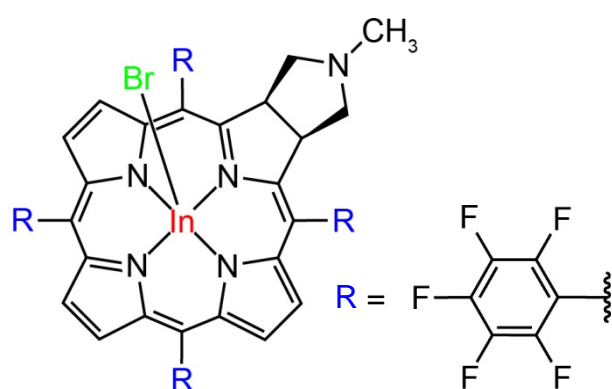
acetato-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(II) (InOAc(TFPC))



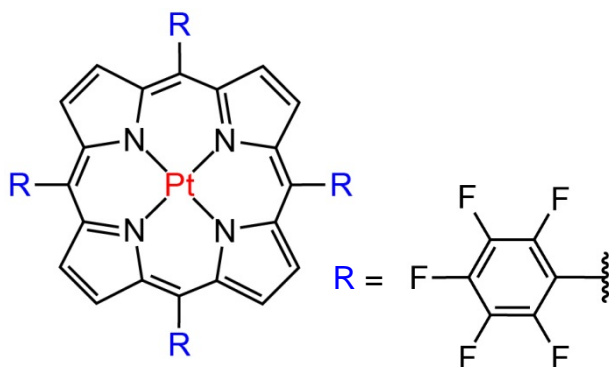
chloro-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(II) (InCl(TFPC))



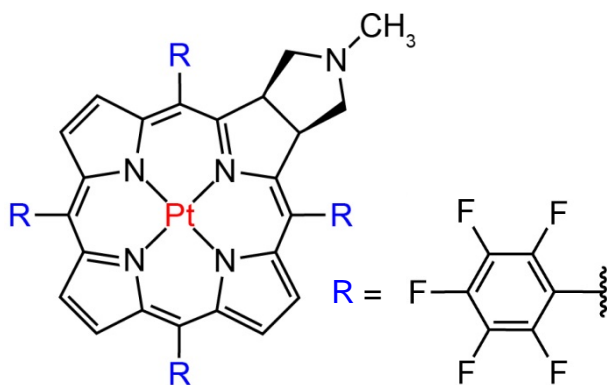
bromo-(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)indium(II) (InBr(TFPC))



(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)platimum(II) (Pt(TFPP))

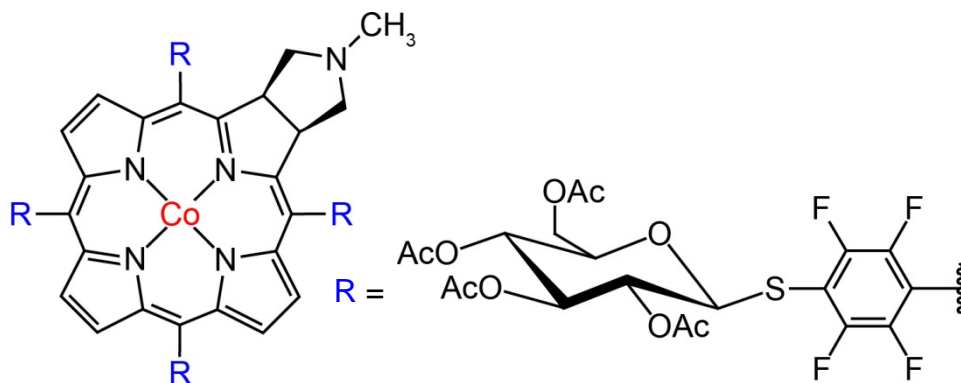


(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)-chlorinato)platimum(II) (Pt(TFPC))

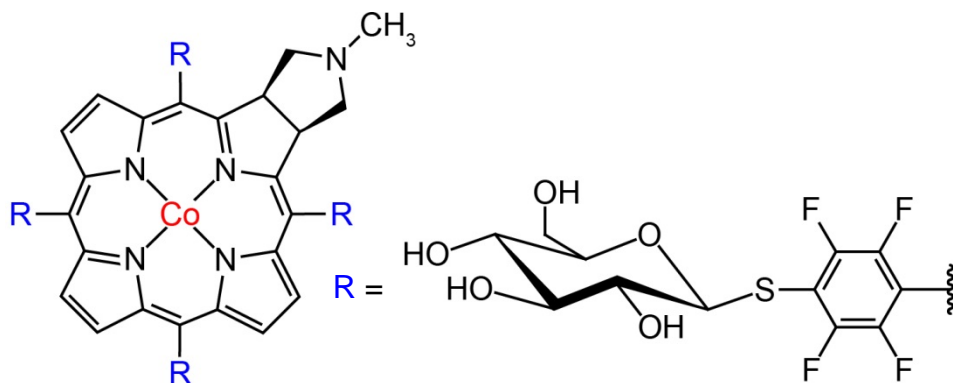


第3章

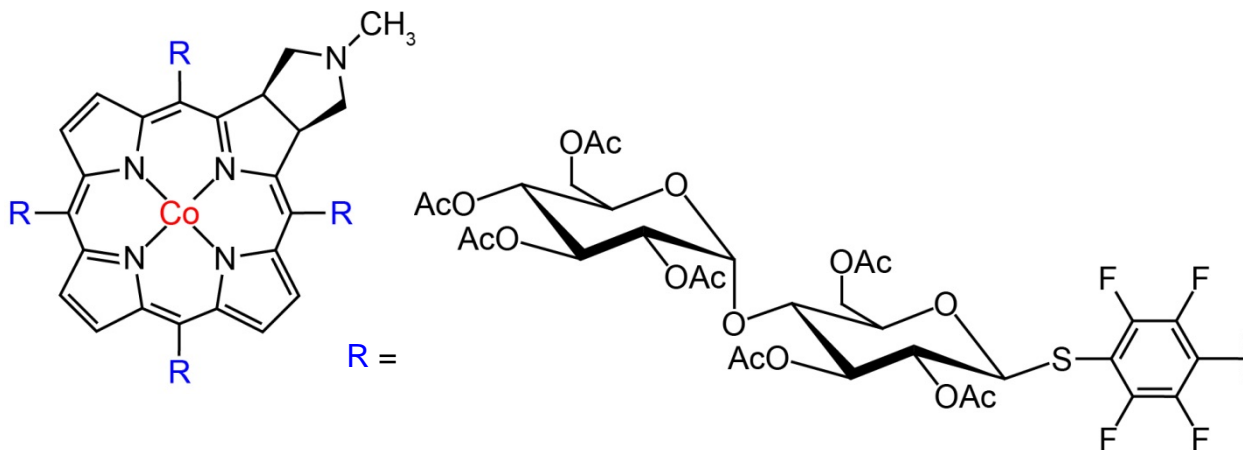
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyliminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SACGlc)



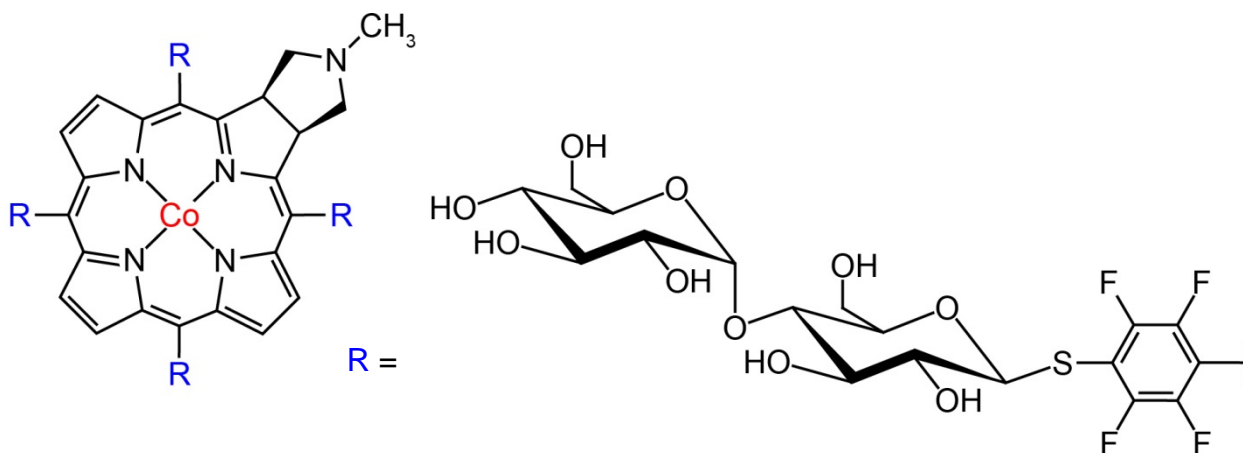
(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyliminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SGlc)



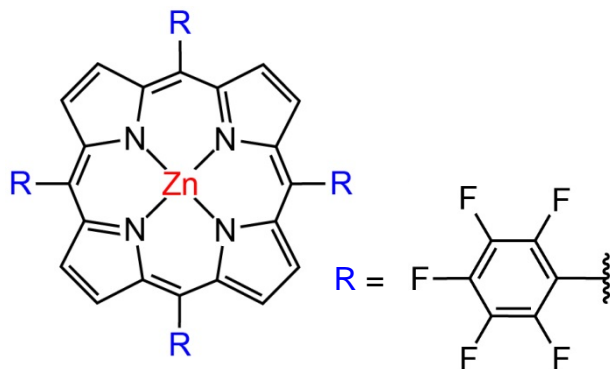
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SACMal)



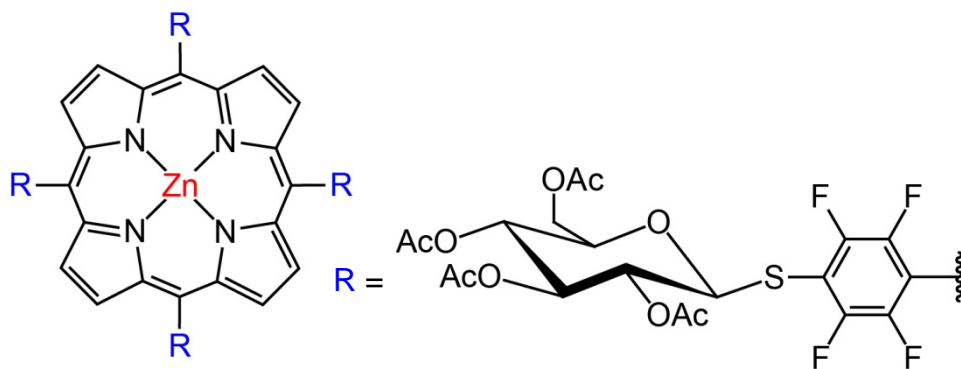
(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SMal)



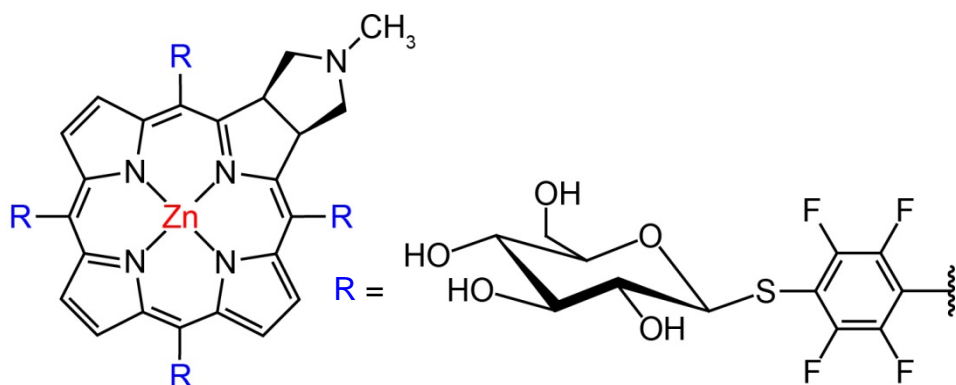
(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin)zinc(II) (Zn(TFPP))



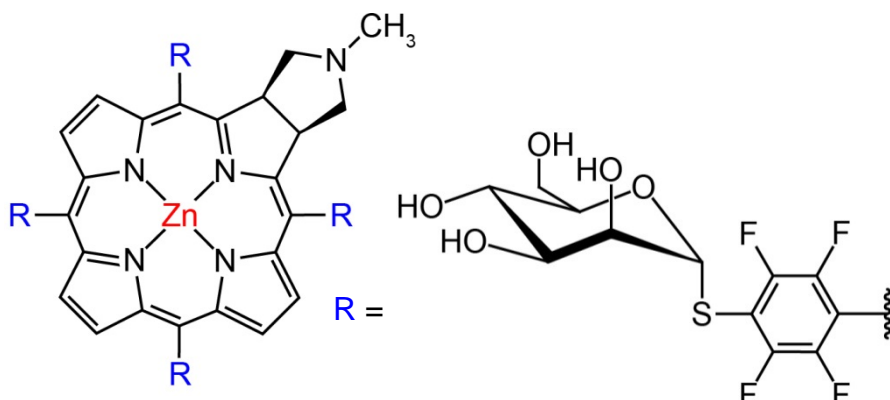
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)porphyrin)zinc(II) (Zn(TFPP)-SAcGlc)



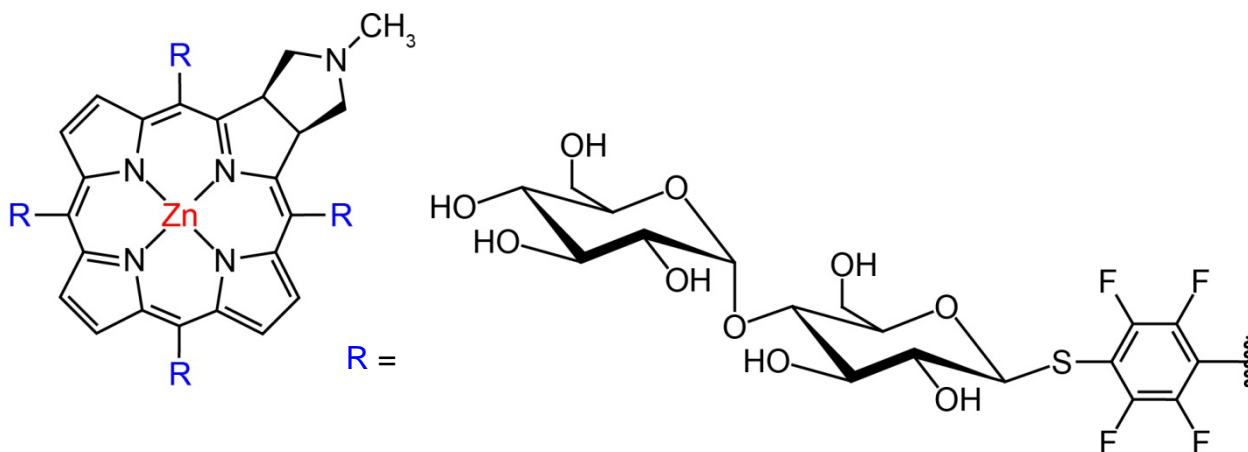
(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyliminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC)-SGlc)



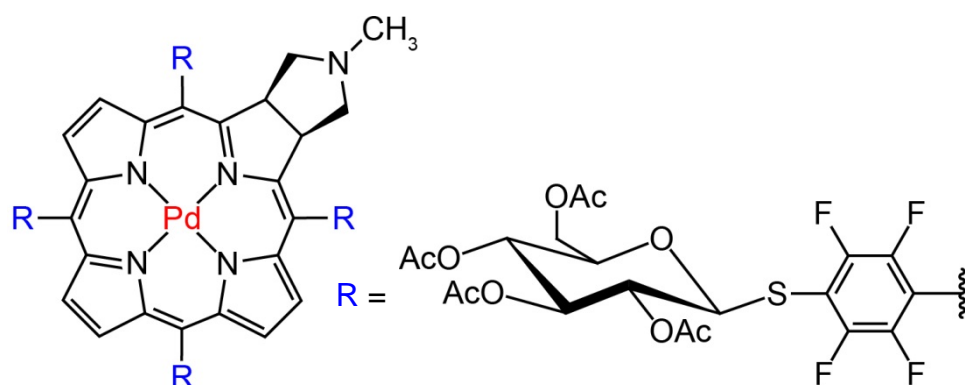
(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC)-SMan)



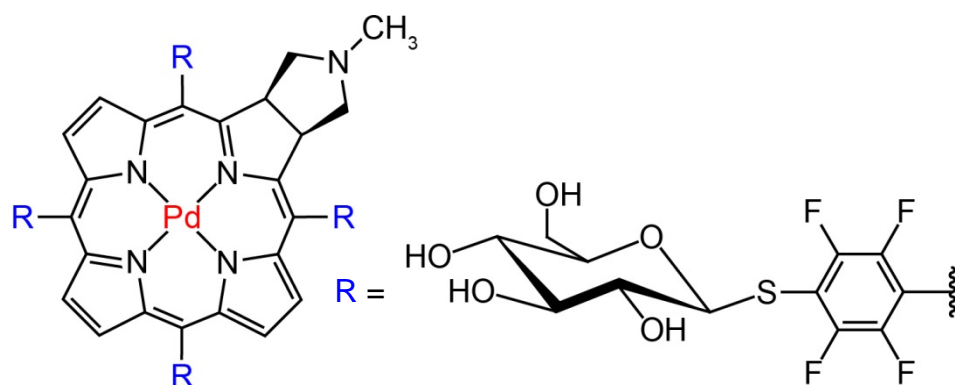
(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)Zinc(II) (Zn(TFPC)-SMal)



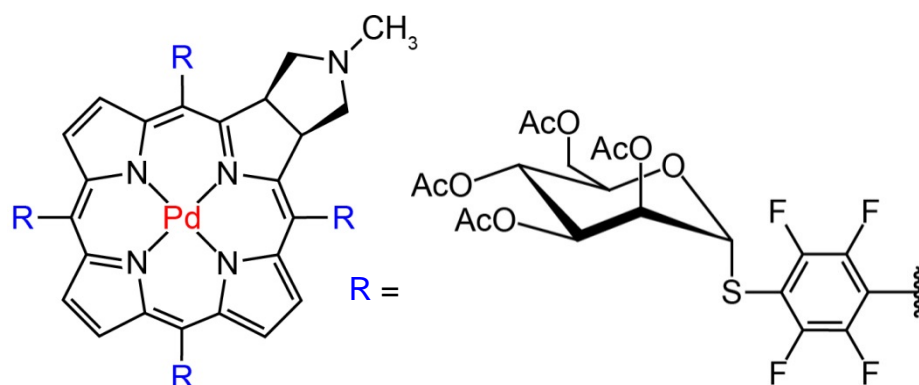
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluoro-phenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SAcGlc)



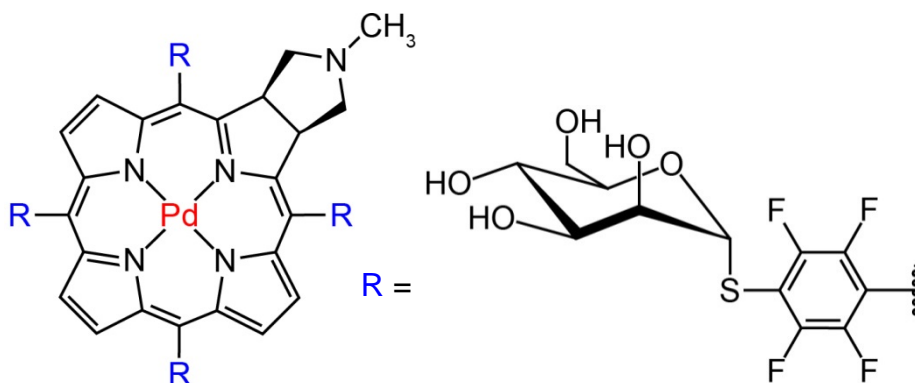
(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SGlc)



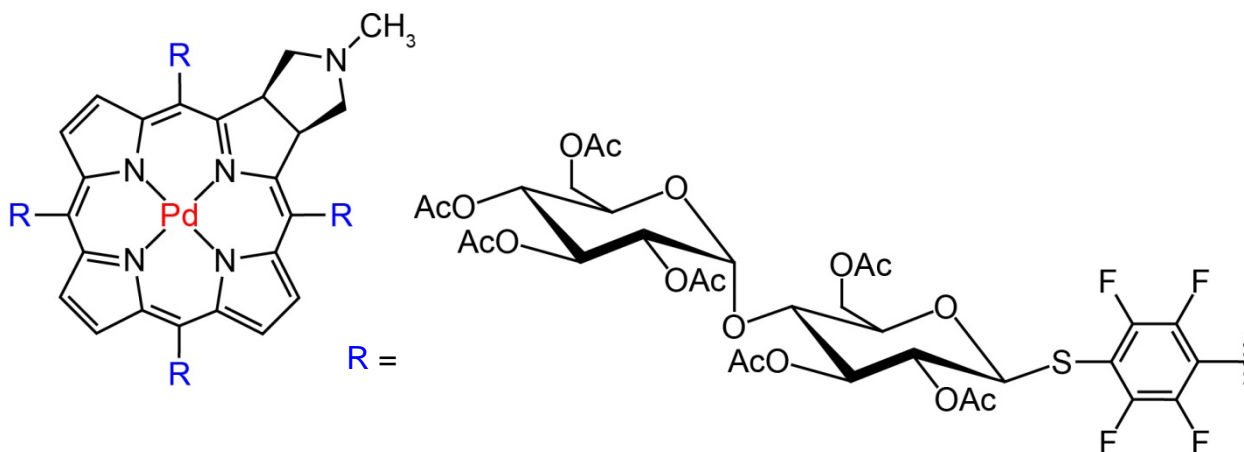
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SAcMan)



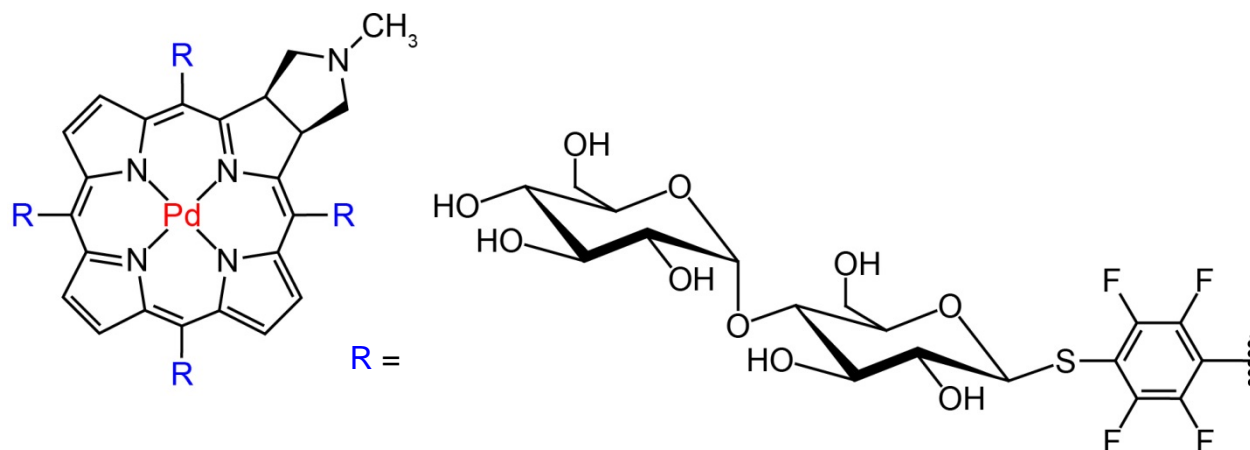
(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SMan)



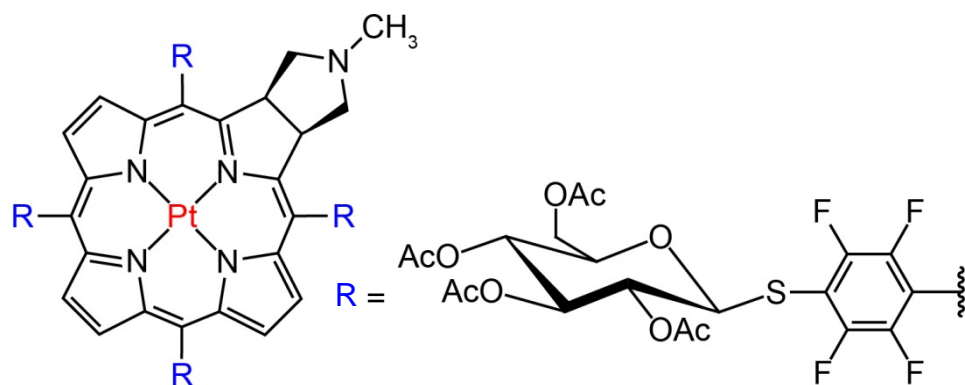
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II) (Pd(TFPC)-SAcMal)



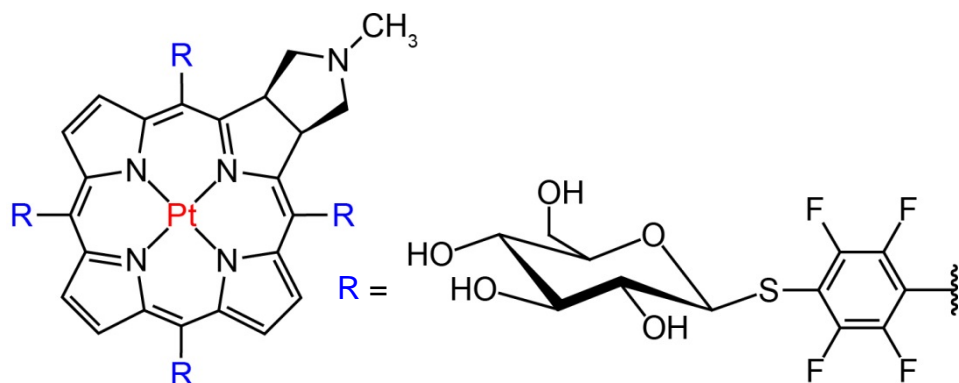
**(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)palladium(II)
(Pd(TFPC)-SMal)**



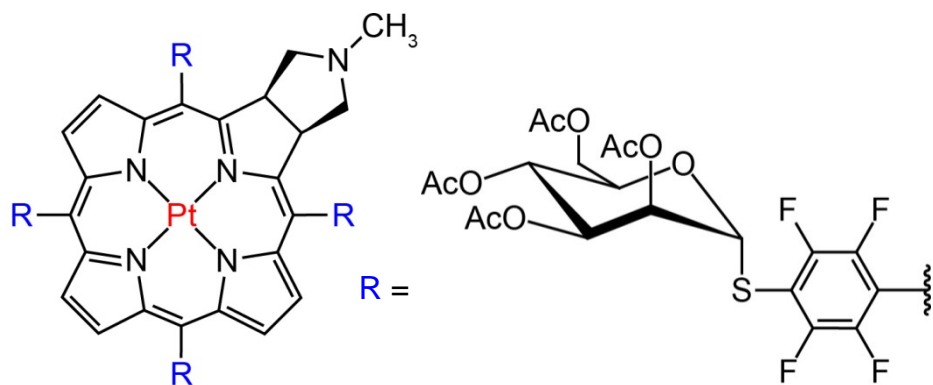
**(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II)
(Pt(TFPC)-SAcGlc)**



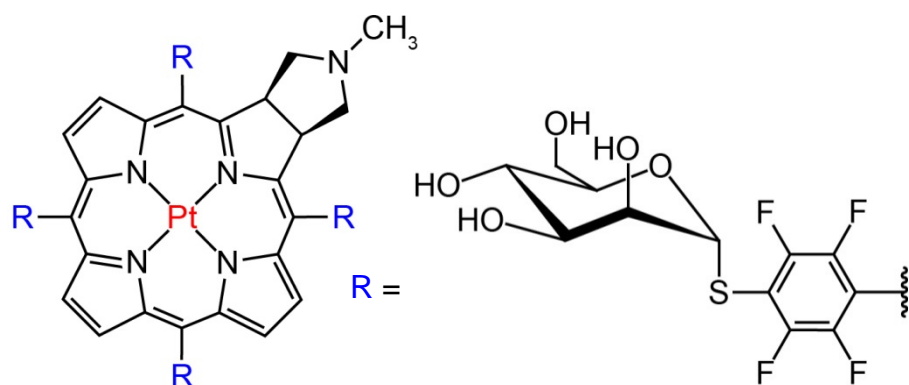
(5,10,15,20-tetrakis(4-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC)-SGlc)



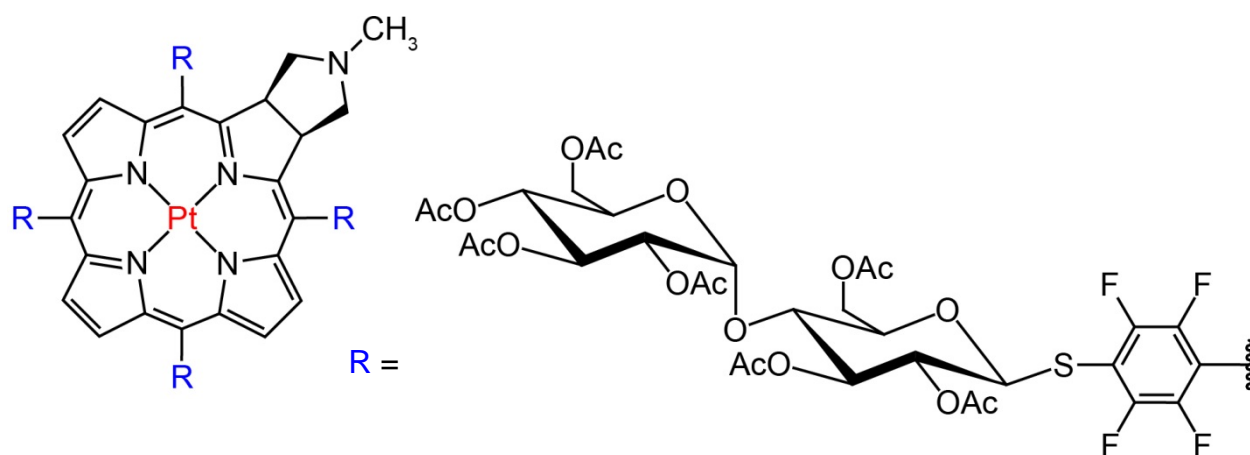
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC)-SAcMan)



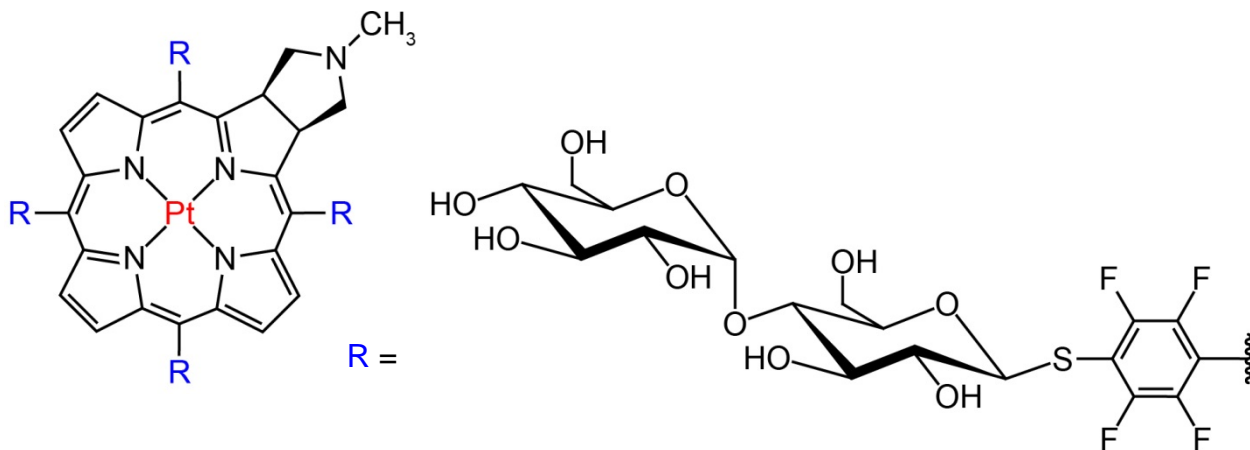
(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano-(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC)-SMan)



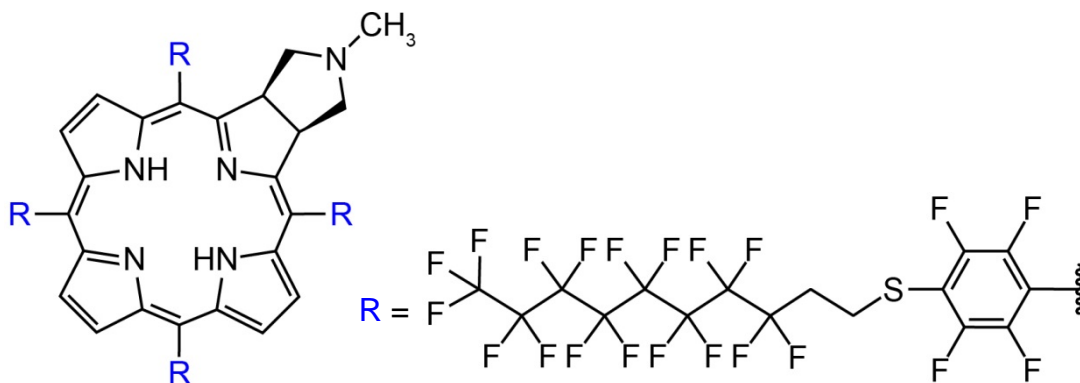
(5,10,15,20-tetrakis(4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II) (Pt(TFPC)-SACMal)



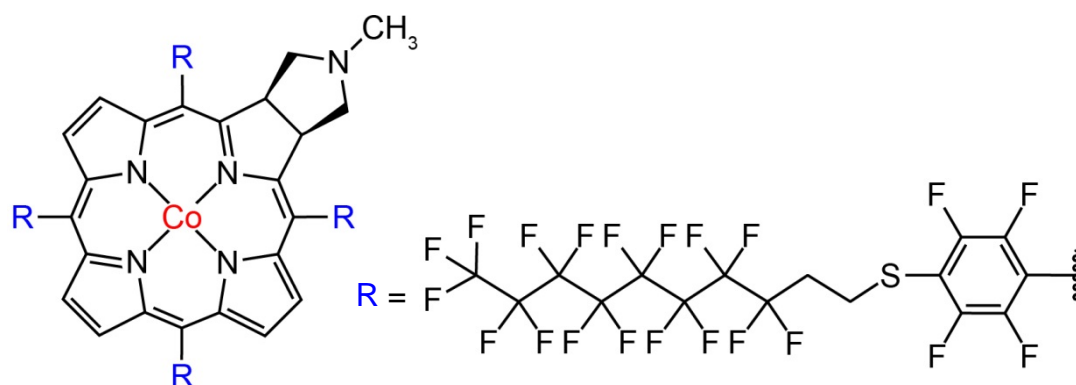
**(5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-glucopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)platinum(II)
(Pt(TFPC)-SMal)**



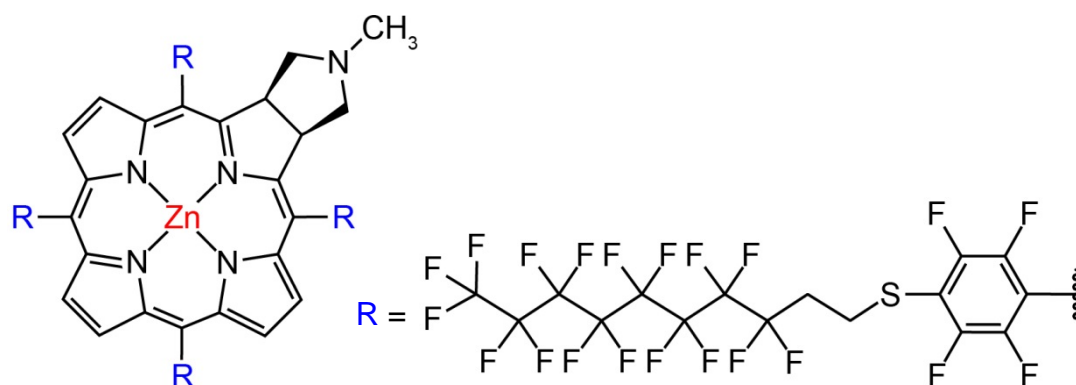
5,10,15,20-tetrakis(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin (H₂TFPC-SC₁₀H₄F₁₇)



(5,10,15,20-tetrakis(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)cobalt(II) (Co(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇)



(5,10,15,20-tetrakis(4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)zinc(II) (Zn(TFPC)-SC₁₀H₄F₁₇)



【論文および学会発表一覧】

学術論文 (博士論文に関連するもの)

- ① K. Moriwaki and H. Akashi, “Synthesis and Crystal Structure of 5,10,15,20-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(dimethylamino)phenyl)porphyrinato)palladium(II)-dichloromethane (1/1)”, *X-ray Structure Analysis Online*, **2014**, 掲載確定. (査読あり)
- ② N. Hayashi, H. Kataoka, S. Yano, M. Tanaka, K. Moriwaki, H. Akashi, S. Suzuki, Y. Mori, E. Kubota, S. Tanida, S. Takahashi, and T. Joh, “A novel photodynamic therapy targeting cancer cells and tumor-associated macrophages”, *Molecular Cancer Therapeutics*, **2014**, 掲載確定. (査読あり)
- ③ M. Tanaka, H. Kataoka, S. Yano, H. Ohi, K. Moriwaki, H. Akashi, T. Taguchi, N. Hayashi, S. Hamano, Y. Mori, E. Kubota, S. Tanida, and T. Joh, “Antitumor Effects in Gastrointestinal Stromal Tumors Using Photodynamic Therapy with a Novel Glucose-Conjugated Chlorin”, *Molecular Cancer Therapeutics*, **2014**, 13(4), 767 – 775. (査読あり)
- ④ K. Moriwaki, H. Akashi, “*N*-メチルマレイミド骨格を有する臭素化ポルフィリンを配位子とする亜鉛錯体の構造解析; X-ray structure determination of zinc complex of *N*-methylmaleimide fused bromoporphyrin”, *The Bulletin of Research Institute of Natural Sciences Okayama University of Science*, **2013**, 39, 3 – 8.

学術論文 (その他)

- ① H. Akashi, R. Yoshida, K. Moriwaki, and T. Shibahara “Synthesis and Characterization of Oxygen/Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Clusters, $[\text{Mo}_3\text{O}_n\text{S}_{4-n}(\text{Tm})_3]^+$ ($n = 0\sim 3$)”, *Journal of Cluster Science*, **2014**. 掲載決定. (査読あり) DOI 10.1007/s10876-014-0748-7.
- ② K. Moriwaki, R. Yoshida, and H. Akashi “Synthesis and Crystal Structure of a Sulfur-bridged Incomplete Cubane-type Molybdenum Cluster with a Tris(pyrazolyl)methanesulfonate Ligand” *X-ray Structure Analysis Online*, **2014**, 30, 11 – 12. (査読あり)
- ③ K. Moriwaki, R. Yoshida, R. Hamazaki, H. Akashi, “酸素/硫黄架橋 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ 骨格をもつジピコリルアミン錯体の構造解析; X-ray structure determination of $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}(\text{DPA})_2]\text{ClPF}_6\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ”, *The Bulletin of Research Institute of Natural Sciences Okayama University of Science*, **2012**, 38, 15 – 19.

国際学会発表 口頭(英語)

- ① 口頭発表(英語) H. Akashi, K. Moriwaki and S. Yano, “Synthesis and photophysical properties of *S*-mannosylated chlorins and its effect on photocytotoxicity in hela cells”, *XIXth International Winter School on Coordination Chemistry*, C1, Karpacz (Poland), December 1 – 5th, 2014.
- ② 口頭発表(英語) H. Akashi, T. Sawada, K. Moriwaki and S. Yano, “Synthesis and Photofunction of Magnesium (II) Complexes of Sugar-conjugated Fluorochlorin Derivatives”, *21th International SPACC Symposium*, Tokyo (Japan), L10, October 31 – November 3th 2014.
- ③ 口頭発表(学生招待講演, 英語) 森脇和弘・赤司治夫, “Crystal Structure and Photo-oxidation Reaction of Zinc(II) Complex of Fluorochlorin Derivative”, 「新規分子磁性化合物の探索」2013年国際シンポジウム, 関西学院大学 (兵庫), Lecture 17, 2013年10月25日.
- ④ 口頭発表(英語) H. Akashi, T. Sawada, K. Moriwaki, “Synthesis and Photofunction of Magnesium(II) Complexes of Sugar-conjugated Fluorochlorin Derivatives”, 「新規分子磁性化合物の探索」2014年国際シンポジウム, 関西学院大学 (兵庫), Lecture 11, 2014年10月11日.
- ⑤ 口頭発表(英語) H. Akashi, R. Yoshida, K. Moriwaki, T. Shibahara, “Synthesis and characterization of cubane-type molybdenum-palladium complexes with scorpionate ligands”, *15th International SPACC Symposium*, Osaka (Japan), L8, November 20, 2008.

国際学会発表 ポスター(英語)

- ① ポスター発表(英語) T. Sawada, K. Moriwaki, S. Yano and H. Akashi, “SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM COMPLEXES WITH SUGAR-CONJUGATED FLUOROCHLORIN DERIVATIVES”, *XIXth International Winter School on Coordination Chemistry*, Karpacz (Poland), P15, December 1 – 5th, 2014.
- ② ポスター発表(ポスター賞受賞, 英語) K. Moriwaki, A. Nomoto, A. Ogawa, S. Yano and H. Akashi, “Synthesis and Properties of Zinc(II) Complexes of Sugar-conjugated Chlorin Derivatives”, *20th International SPACC Symposium*, Changchun (China), PP03, September 11 – 13th 2013.
- ③ ポスター発表(英語) K. Moriwaki, A. Nomoto, A. Ogawa, S. Yano and H. Akashi, SYNTHESIS, “CRYSTAL STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF A ZINC(II) COMPLEX FUNCTIONING AS A GREEN OXIDATION CATALYST”, *XXV. INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION AND BIOINORGANIC CHEMISTRY*, Smolenice (Slovakia), 26, June 2 – 7th 2013.
- ④ ポスター発表(英語) K. Moriwaki, A. Nomoto, A. Ogawa, S. Yano and H. Akashi, “Synthesis of Zinc(II) Complex of Pyrrolidine-fused Chlorin for Catalytic Photosensitized Oxidation”, *19th International SPACC-CSJ Symposium*, Sapporo (Japan), P07, August 2 – 4th, 2012.
- ⑤ ポスター発表(英語) K. Moriwaki, A. Nomoto, A. Ogawa, S. Yano, H. Akashi, “Zinc(II) Complex of Pyrrolidine-fused Chlorin Functioning as a Green Oxidation Catalyst”, *40th International Conference on Coordination Chemistry*, Valencia (Spain), MS. C2-P-339, September 9 – 13th, 2012.
- ⑥ ポスター発表(英語) K. Moriwaki, M. Akiyama, A. Ikeda, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, K. Morimoto, S. Yano and H. Akashi, “Synthesis and characterization of 5,10,15,20-tetrakis(4-(α -D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin and its effect on photocytotoxicity in Hela cells”, *15th ICBIC*, University of British Columbia (Canada), August 7-12th, 2011.

- ⑦ ポスター発表(3分間のショートトークを含む,英語) K. Moriwaki, M. Akiyama, A. Ikeda, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, K. Morimoto, S. Yano and H. Akashi, “Synthesis and characterization of *S*- α -D-mannopyranosylated 2,3,5,6-tetrafluorophenyl-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorin and its effect on photocytotoxicity in Hela cells”, *18th International SPACC Symposium*, Whistler (Canada), P4, August 3 – 6th, 2011.

国内学会発表 口頭(日本語)

- ① 口頭発表(日本語) 森脇和弘・佐藤徹男・松尾順一・矢野重信・赤司治夫, “フッ素クロリン誘導体を配位子とするコバルト錯体の合成と触媒活性”, *錯体化学会第64回討論会*, 中央大学 (東京), 2Ab-03, 2014年9月18 – 20日.
- ② 口頭発表(日本語) 澤田拓也・森脇和弘・矢野重信・赤司治夫, “フッ素クロリン誘導体を配位子とするマグネシウム錯体の合成と性質”, *錯体化学会第64回討論会*, 中央大学 (東京), 2Ab-02, 2014年9月18 – 20日.
- ③ 口頭発表(特別招待講演, 日本語) 森脇和弘・野元昭宏・小川昭弥・矢野重信・赤司治夫, “糖鎖連結フッ素クロリン誘導体およびそれを配位子とする金属錯体の合成と光増感作用”, *日本化学会中国四国支部大会*, 広島大学 (広島), stk2013025, 2013年11月16 – 17日.
- ④ 口頭発表(日本語) 森脇和弘・野元昭宏・小川昭弥・矢野重信・赤司治夫, “糖連結フッ素クロリン誘導体を配位子とする亜鉛錯体の構造と性質”, *錯体化学会第63回討論会*, 琉球大学 (沖縄), 1Ab-18, 2013年11月2 – 4日.
- ⑤ 口頭発表(日本語) 澤田拓也・森脇和弘・矢野重信・赤司治夫, “糖鎖連結フッ素クロリン誘導体を配位子とする10族金属錯体の合成と性質”, *錯体化学会第63回討論会*, 琉球大学 (沖縄), 1Ab-17, 2013年11月2 – 4日.
- ⑥ 口頭発表(日本語) 森脇和弘・野元昭宏・小川昭弥・矢野重信・赤司治夫, “フッ素クロリン誘導体を配位子とする亜鉛錯体の合成と光酸化反応”, *錯体化学会第62回討論会*, 富山大学 (富山), 1Ab-02, 2012年9月21 – 23日.

国内学会発表 ポスター(日本語)

- ① ポスター発表(日本語) 澤田拓也・森脇和弘・井上正宏・矢野重信・赤司治夫, “糖鎖連結フッ素クロリン誘導体を配位子とする白金錯体の合成と光増感作用”, *錯体化学会第62回討論会*, 富山大学 (富山), 2PA-118, 2012年9月21-23日.

受賞歴

2015年3月18日 仁科賞受賞

2014年3月20日 岡山理科大学大学院研究科奨励賞

2013年11月17日 特別招待講演(日本語口頭)

森脇和弘・野元昭宏・小川昭弥・矢野重信・赤司治夫, “糖鎖連結フッ素クロリン誘導体およびそれを配位子とする金属錯体の合成と光増感作用”, *日本化学会中国四国支部大会*, 広島大学 (広島), stk2013025

2013年10月25日 学生招待講演(英語口頭)

森脇和弘・赤司治夫, “Crystal Structure and Photo-oxidation Reaction of Zinc(II) Complex of Fluorochlorin Derivative”, 「新規分子磁性化合物の探索」2013年国際シンポジウム, 関西学院大学 (兵庫), Lecture 17

2013年9月13日 ポスター賞受賞(英語)

K. Moriwaki, A. Nomoto, A. Ogawa, S. Yano and H. Akashi, “Synthesis and Properties of Zinc(II) Complexes of Sugar-conjugated Chlorin Derivatives”, *20th International SPACC Symposium*, Changchun (China), PP03.

2013年9月10日 岡山理科大学大学院研究科奨励賞

【謝辞】

本研究において、終始懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました岡山理科大学自然科学研究所 赤司治夫 教授に深く感謝致します。

また、本論文の作成にあたり、貴重なご助言と有意義な議論をして頂きました、岡山理科大学理学部化学科 豊田真司 教授、岡山理科大学理学部化学科 山田真路 准教授、岡山理科大学工学部バイオ・応用化学科 折田明浩 教授、岡山大学理学部化学科 鈴木孝義 准教授に心より感謝いたします。鈴木孝義 准教授には CHN 元素分析の利用にも便宜を図って戴きました。

本研究を進めるにあたり、有益な議論をして頂いた、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 矢野重信 客員教授に深く感謝致します。

光細胞毒性試験において実施指導を行って頂きました、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 池田篤志 准教授(現 広島大学 教授)、秋山元英 博士(現 中央大学 助教)に深く感謝致します。

アミンの光酸化反応の評価を行って頂きました、大阪府立大学工学研究科 小川昭弥 教授、野元昭宏 講師に深く感謝致します。

最後に、岡山理科大学理学部化学科 錯体構造機能研究室ならびに錯体化学研究室の皆様、そして岡山理科大学 柴原隆志 名誉教授に、多大な御援助と励ましを戴きましたことを心より感謝致します。