

研究成果報告書

事業名（補助金名）： 基盤的開発研究育成事業（若手研究補助金）
研究開発テーマ名： 混合原子価ポリオキシメタレートを用いたナノ電子空間場の創製
研究代表者名： 野呂 真一郎 【 北海道大学電子科学研究所 / 助手 】

1. 背景・目的

分子性ユニット同士の自己集積反応によって得られる多孔性物質は、均一なナノサイズの細孔を自在に合成することが可能であり、また近接した細孔表面ポテンシャル場を介してゲスト分子の状態（配向、相関、運動、集積構造）を自在にコントロールできるため、基礎及び応用科学の領域において盛んに研究されている^[1]。我々はこれまで金属イオンと有機架橋配位子とを配位結合を用いて自己集積させることによって多様な構造・機能を有する多孔性物質を自在に合成してきた。例えば、 $\text{Cu}^{2+} \cdot 4,4'\text{-bipyridine} \cdot \text{SiF}_6^{2-}$ ユニットから構築される多孔性物質 $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bipyridine})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は、室温・低圧条件でゼオライトをはるかに超える大量のメタンガスを吸着した(図1)^[2]。しかしながら多孔性物質に表面ポテンシャル以外の他のポテンシャル場を融合させた研究例はほとんどない。異なるポテンシャル場の融合は、

- ① 単一ポテンシャル場では実現できない協同効果に基づくゲスト分子の精密状態制御
- ② 片方のポテンシャル場に揺らぎを与えることによるゲスト分子状態の変換

を可能とし、ゼオライトや炭素材料などの従来の多孔体では実現できないような機能の開拓・応用が期待できる。本研究では、表面ポテンシャル場に加え電子ポテンシャル場を摂動として付与することができる多孔性材料の開発を行い、得られたナノ電子空間場におけるゲスト分子状態及びホスト・ゲスト相互作用についてたんきゅうする。

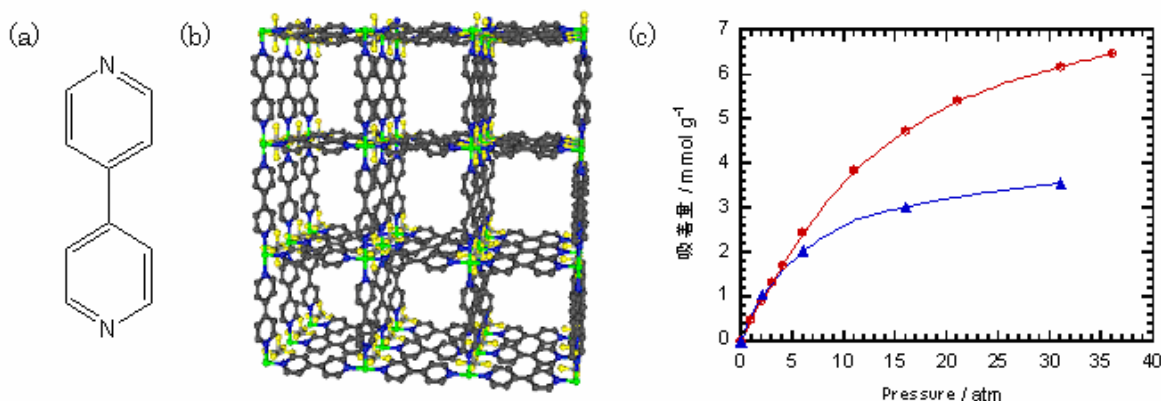


図1. (a) 4,4'-bipyridine の構造 (b) $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bipyridine})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の集積構造（水素原子、guest 分子は省略） (c) ゼオライト 5A(青)および $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bipyridine})_2]$ 多孔性物質(赤)の 25 度におけるメタンガス吸着等温線

2. 内容・方法

本研究では、細孔表面に電子ポテンシャル場を与える構築ユニットとして混合原子価ポリオキシメタレート（POM）を用いる。POMは巨大なアニオン性金属酸化物クラスターであるため、各種カチオンとの複合体形成時に空間の形成が起こりやすくなる。これまで日本の他のグループによってPOMを用いた多孔性物質の合成が行われてきた。例えば、カリックスアレーンL(図2)とKeggin型POM $\text{Na}_3[\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$ との反応で得られる $[\text{L-Na}]_3[\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$ は、 $4 \times 8 \text{ \AA}^2$ の1次元細孔を形成していた（空隙率：15%）^[3]。吸着測定の結果から、こ

の多孔性物質はMeOHおよびEtOHに対して高い吸着活性を示した。また、マクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ と Keggin型および α -Dawson型POMとの反応では多様な構造を有する多孔性物質が形成され、詳細な吸着測定が行われた^[4]。しかしながら、これらの多孔性物質中のPOM分子は混合原子価状態をとっておらず、単なるルイス酸表面として働いているのみである。一方、POMが混合原子価状態である場合、不対電子がPOMの金属イオン上を非局在化しているため、その表面には表面ポテンシャルに加え特異な電子ポテンシャル場が形成される。更に、温度によって電子状態が変化する（非局在→局在）ため、電子揺らぎをあたえることもできる。具体的なPOM多孔性物質の合成計画は、以下のとおりである。

- ① POMとして還元反応により容易に混合原子価状態を与える Keggin型POM ($[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{SiM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$))を用いる。
- ② 混合原子価POM $[\text{PM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{SiM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ の合成は、ドナー性ゲスト分子（フェロセン、ヒドロキノン、アミンなど）との電荷移動反応を用いることにより行う。

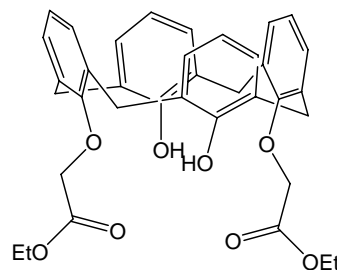


図2. カリックスアレーンLの分子構造

得られた多孔体は、従来の評価法（X線回折、熱分析、吸着測定）に加え、電子ポテンシャル摂動効果を温度可変ESR・磁化率・誘電率・プロトン伝導度、などから評価し、混合ポテンシャル場に特有なゲスト分子状態・ホスト・ゲスト相互作用を発現させる。

3. 結果・成果

本研究では、ドナー分子としてフェロセン(Fc)・ヒドロキノン・アミンなどを用いて合成を行った。その結果、現在までにFc(図3)を用いた場合にX線構造解析に最適な単結晶を得ることに成功している。Keggin型POMである $\text{H}_3[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ と Fc とをガラス管中でゆっくりと拡散させることで、新規多孔性物質 $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{guest}$ (guest = MeCN (1·2MeCN), MeOH (1·2MeOH)) の単結晶が形成した。また、Keggin型POMである $\text{H}_3[\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ と Fc とをビーカー中で混合・静置することで Mo と同形の多孔性物質 $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{guest}$ (guest = MeCN (2·2MeCN), MeOH (2·2MeOH)) を得ることができた。図4に $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{MeCN}$ (1·2MeCN) の構造を示す(結晶学データ: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.059(6) \text{ \AA}$, $b = 12.846(6) \text{ \AA}$, $c = 13.322(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 115.177(16)^\circ$, $\beta = 105.884(20)^\circ$, $\gamma = 95.15(2)^\circ$, $V = 1455.8(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $T = 93 \text{ K}$, $d = 2.810 \text{ g/cm}^3$)。Keggin型POMは、 $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ 体の5種類の構造異性体が存在する。1·2MeCNに含まれるすべてのPOMは α 体であった。POMは、a軸方向に均一な1次元鎖構造を形成しており(最近接P...P距離: 10Å)、Fc⁺カチオンが1次元鎖の周りを取り囲むように配置していた(図4)。その結果、a軸方向に1次元細孔が形成していた(図4右)。ファンデルワールス半径を考慮して計算した細孔の大きさおよび空隙率の値は、 $2.3 \times 1.6 \text{ \AA}^2$ および9.2%であった。細孔内にはゲスト分子としてMeCN分子が取り込まれており、ゲスト分子はPOMとFc⁺から構築されるホスト骨格と弱いファンデルワールス相互作用を形成していた。結晶中には、2種類の結晶学的に独立なFc⁺カチオンが存在していた。一方のFc⁺カチオンの片側のCp環(Cp = cyclopentadienyl)の温度因子は、他のCp環の温度因子よりも大きかった。よって、この温度因子の大きなCp環は93Kという低温状態においても結晶中で回転運動をしていることが予想される^[5]。結晶中には $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ アニオン1分子に対してFc⁺カチオンが3分子含まれていた。したがって結晶全体が中性であることを考えると、結晶中にはH⁺が含まれていると考えられる。H⁺はPOMの酸素原子の

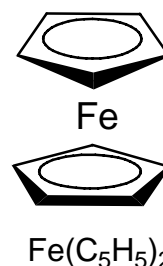


図3. フェロセンFcの分子構造

近くに位置していると予想されるが、その位置を決定することはできなかった。一方、 $1 \cdot 2\text{MeOH}$ はルイス塩基性サイト(OH 基)を有する MeOH ゲスト分子を含んでいるためホスト骨格の POM との水素結合相互作用が期待されたが、細孔中において水素結合の形成は確認できなかった。

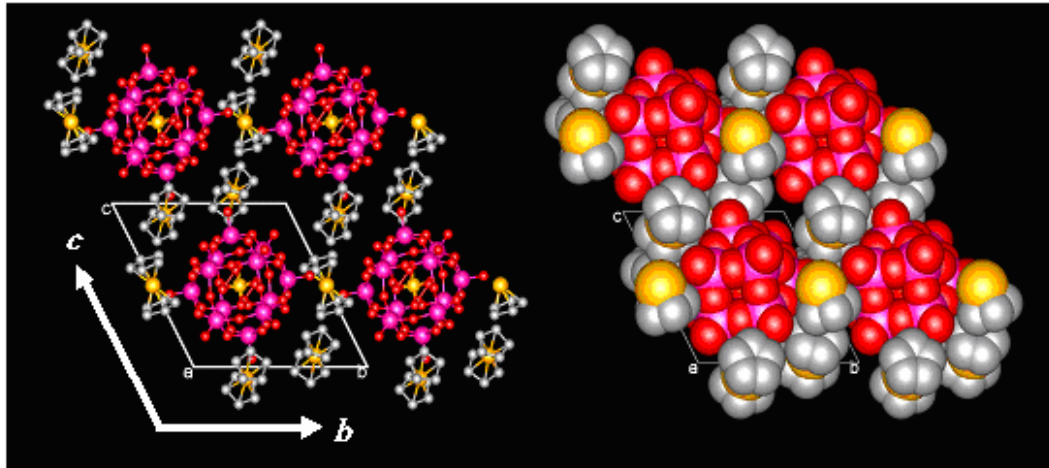


図 4. $(\text{H})(\text{Fc}^+)_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{MeCN}$ ($1 \cdot 2\text{MeCN}$) の a 軸方向から見た集積構造 (水素原子、guest 分子は省略)

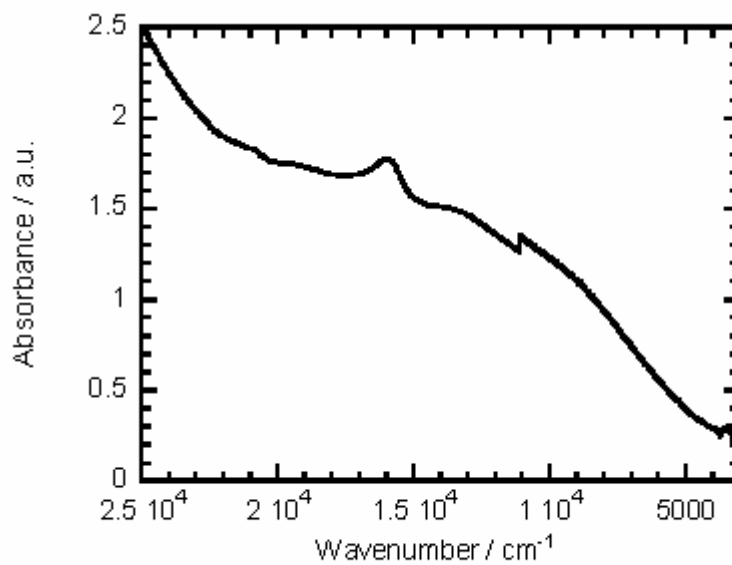


図 5. $(\text{H})(\text{Fc}^+)_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x\text{MeCN}$ ($1 \cdot x\text{MeCN}$) の紫外可視吸収スペクトル (KBr ペレット)

得られた結晶は黒色であったため、混合原子価 POM の形成が予想された。そこで、混合原子価 POM の存在を確かめるために、 $1 \cdot x\text{MeCN}$ の紫外可視吸収スペクトル・IR スペクトルおよび ESR スペクトルの測定を行った。紫外可視吸収スペクトル(図 5)は、 $13,000\text{cm}^{-1}$ および $8,000\text{cm}^{-1}$ 付近に特徴的な吸収を示した。これらのピークは、それぞれ分子内 $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ 電荷移動遷移および $\text{Mo}^{\text{V}} d-d$ 遷移として帰属された。IR スペクトル(図 6)においても、 4000cm^{-1} から 1200cm^{-1} の領域に分子内 $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ 電荷移動遷移に由来するブロードなピークの裾野が観測された。4K における ESR スペクトルにおいては、 Mo^{V} および Fc^+ のスピンの由来するシグナルが観測された。以上の結果より、化合物 $1 \cdot x\text{MeCN}$ に含まれる POM 分子は $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ の混合原子価状態であることが証明された。

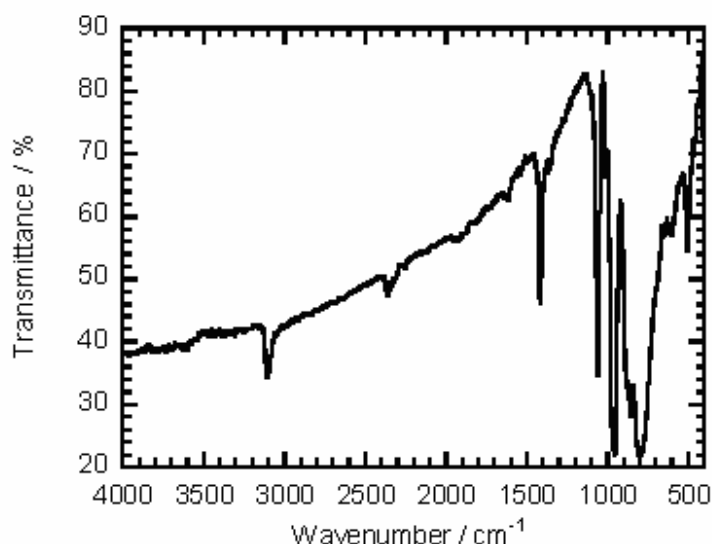


図 6. $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x\text{MeCN}$ ($1x\text{MeCN}$) の IR スペクトル (KBr ペレット)

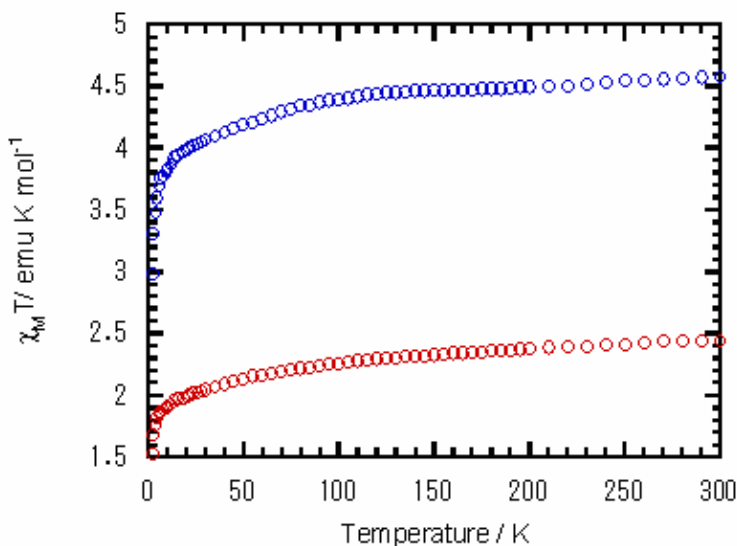


図 7. $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot x\text{MeCN}$ ($1x\text{MeCN}$) の $\chi_{\text{M}}T$ - T プロット (青: サンプルをラップに包んで測定、赤: エイコサンマトリックス中でサンプルを固定して測定)

ESR の結果より、POM および Fc^+ 上には不対電子が存在していることが明らかとなった。そこで、両分子ユニット間の磁気的な相互作用について調べるために、磁化率の測定を行った。図 7 に $\chi_{\text{M}}T$ - T プロットを示す。サンプルをラップに包んで測定した場合 (青のグラフ)、300K における $\chi_{\text{M}}T$ の値は $S=1/2 \times 4$ (混合原子価 POM ($S=1/2$) + Fc^+ ($S=1/2$) $\times 3$) から予想される値よりも大幅に大きかった。一方、サンプルをエイコサン ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) マトリックス中で固定して測定した場合 (赤のグラフ)、300K における $\chi_{\text{M}}T$ の値は $S=1/2 \times 4$ から予想される値に近かった。この結果から、 $1 \cdot x\text{MeCN}$ はラップに包んだ状態では磁場によって結晶が配向していることが明らかとなった。磁場による結晶配向の原因は、結晶中に含まれる Fc^+ カチオンの大きな磁気異方性に

よるものと考えられる。エイコサン ($C_{20}H_{42}$) マトリックス中で固定して測定したグラフにおいて、 χ_{MT} の値は 300K から温度が下がるにつれて徐々に減少している。これは、①混合原子価 POM と Fc^+ カチオンとの間、② Fc^+ カチオン同士の間の反強磁性的相互作用によるものである。キュリーワイスの式から求めたワイス温度は -11.9K であった。このワイス温度の絶対値は、過去に報告されている POM とデカメチルフェロセンとの電荷移動錯体のワイス温度 (-0.2~-4.5K) の絶対値よりも大きく^[6]、フェロセン周りの立体障害が小さくなったことが原因と考えられる。

次にホスト骨格の安定性について検討を行うために、熱分析および XRD の測定を行った。 $1 \cdot 2MeCN$ は反応溶液中から取り出すとゲスト分子である MeCN が徐々に抜けていく。そこで、はじめに反応溶液中から取り出した直後のサンプルについて測定を行った。熱分析 (図 8) および元素分析の結果から、① MeCN 分子の一部 (~0.2 MeCN) が測定前に細孔中から抜けていること、② 細孔中に取り込まれている MeCN 分子は 60 度から 100 度の範囲で脱離すること、が明らかとなった。MeCN 分子は非常に弱い相互作用 (ファンデルワールス相互作用) によってホスト骨格に取り込まれているので、容易に細孔中から抜けてしまう。このサンプルの XRD パターン (図 9) を単結晶構造解析の結果から計算された XRD パターンと比較したところピーク位置がわずかにシフトしていることから、ゲスト分子の部分的な脱離により結晶構造に変化が生じていることが予想される。次に、化合物 $1 \cdot 2MeCN$ を反応溶液中から取り出した後 1 ヶ月ほど大気中に静置したサンプルについて測定を行った。熱分析および元素分析の結果から、MeCN は約 0.7 分子取り込まれていることが明らかとなった。このサンプルの XRD パターンは (図 10)、単結晶構造解析の結果から計算された XRD パターンおよび取り出した直後の XRD パターンと異なっていた。すなわち、ゲスト分子が半分以上脱離すると別の構造体へと変化することが明らかとなった。そこで真空中 60 度で熱処理をしたサンプル $(H^+)(Fc^+)_3[PMo^V Mo^VI_{11}O_{40}] \cdot (1)$ の XRD の測定を行ったところ、その XRD パターンは MeCN が約 0.7 分子取り込まれているサンプルの XRD パターンとほぼ同じであった。また、ゲスト取り込み能を検討するために、**1** を MeCN 溶液中に数日間浸した。得られたサンプルの TG を測定したところ MeCN の取り込みを確認することはできなかった。

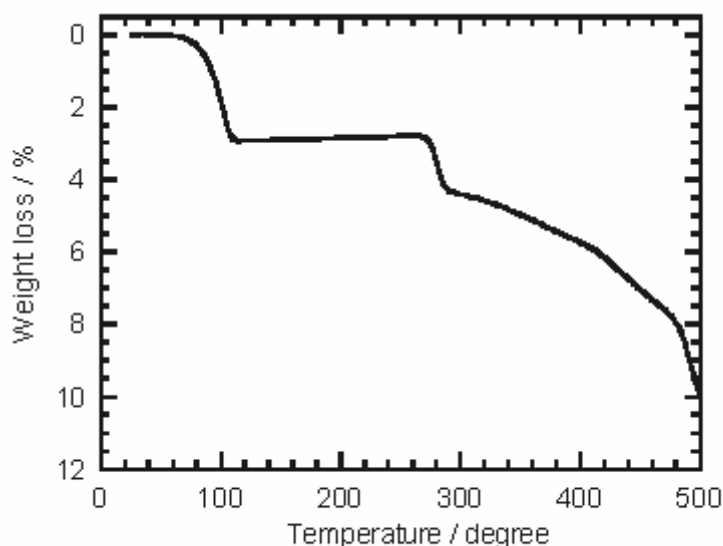


図 8. $(H^+)(Fc^+)[PMo^V Mo^VI_{11}O_{40}] \cdot 1.8MeCN$ (1:1.8MeCN) の熱分析結果

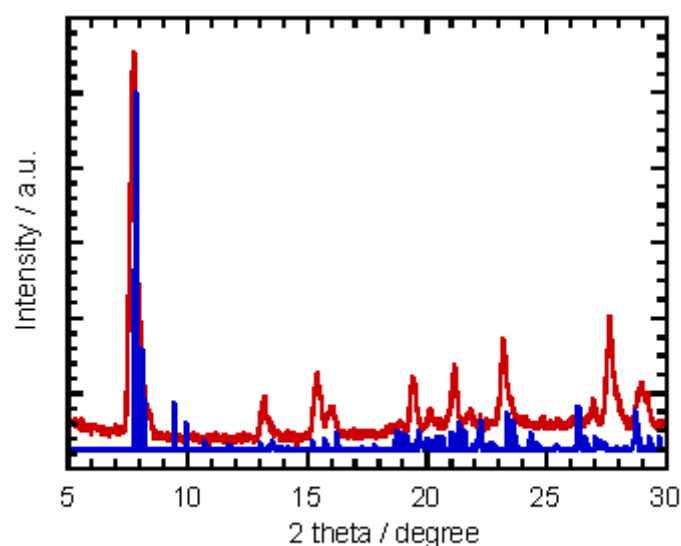


図 9. XRD パターン(赤:単結晶構造解析の結果から計算されたパターン、青: $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_5[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]\cdot 1.8\text{MeCN}$ (1:1.8MeCN) の実測パターン)

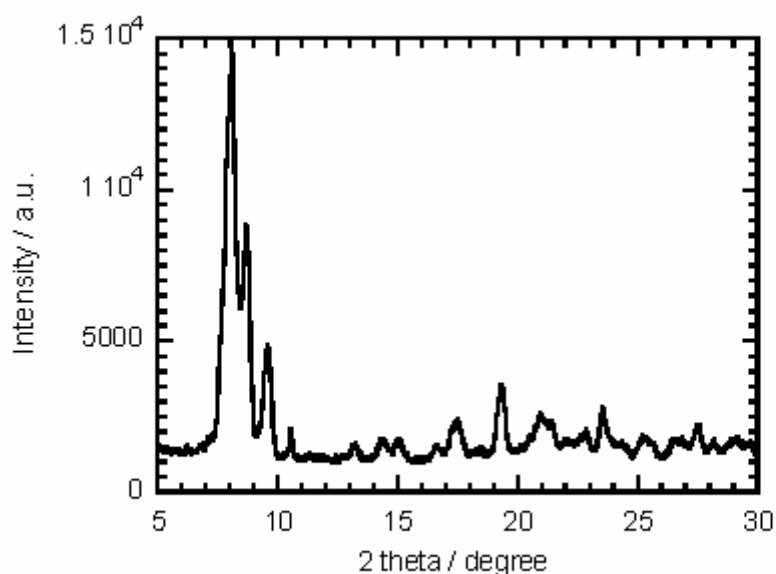


図 10. $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_5[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]\cdot 0.7\text{MeCN}$ (1:0.7MeCN) の XRD パターン

他の Keggin 型 POM である $\text{H}_4[\text{SiM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) と Fc とをガラス管中でゆっくりと拡散させることで、新規多孔性物質 $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_4[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{MeCN}$ (**3**·4MeCN) および $(\text{Fc}^+)_5[\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{MeOH}$ (**4**·2MeOH) の単結晶を得ることに成功した。図 11 に **3**·4MeCN の結晶構造を示す(結晶学的データ: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 12.328(5) \text{ \AA}$, $b = 12.909(6) \text{ \AA}$, $c = 13.245(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 116.786(17)^\circ$, $\beta = 101.355(15)^\circ$, $\gamma = 93.019(18)^\circ$, $V = 1820.5(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $T = 93 \text{ K}$, $d = 2.489 \text{ g/cm}^3$)。 **3**·4MeCN に含まれるすべての POM は α 体であった。POM 同士は、 Fc^+ カチオンが周りを取り囲むことにより孤立化していた(図 11a、最近接 $\text{P}\cdots\text{P}$ 距離: 12 \AA)。結晶中には、2 種類の結晶学的に独立な Fc^+ カチオンが存在していた。 Fc^+ カチオン A は π - π 相互作用を介して $b+c$ ベクトル方向に 1 次元鎖構造を形成していた(図 11b)。一方、 Fc^+ カチオン B は 1 次元鎖構造を形成せず、POM と Fc^+ 1 次元鎖の間に取り込まれていた。結晶中には 1 次元細孔は存在せず、代わりに 0 次元キャビティーが存在していた。キャビティー内にはゲスト分子として MeCN が取り込まれており、POM と Fc^+ から構築されるホスト骨格と弱いファンデルワールス相互作用を形成していた。ファンデルワールス半径を考慮して計算した空隙率の値は 18.4% であり、**1**·2MeCN のほぼ 2 倍であった。結晶中には 4 つの結晶学的に独立な Cp 環が存在するが、3 つの Cp 環の温度因子が他の Cp 環の温度因子よりも大きかった。よって、**1**·2MeCN と同様にこの温度因子の大きな Cp 環は 93K という低

温状態においても結晶中で回転運動をしていることが予想される。結晶中には $1\cdot 2\text{MeCN}$ と同様に H^+ が含まれていると考えられるが、その位置を決定することはできなかった。図 12 に $4\cdot 2\text{MeOH}$ の結晶構造を示す（結晶学的データ：triclinic, $P\bar{1}$, $a = 12.523(4) \text{ \AA}$, $b = 13.069(6) \text{ \AA}$, $c = 13.290(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 117.251(14)^\circ$, $\beta = 95.647(16)^\circ$, $\gamma = 101.933(16)^\circ$, $V = 1844.8(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $T = 93 \text{ K}$, $d = 3.482 \text{ g/cm}^3$ ）。 $4\cdot 2\text{MeOH}$ に含まれるすべての POM は α 体であった。POM 同士は、 Fc^+ カチオンが周りを取り囲むことにより孤立化していた（図 12a、最近接 $\text{P}\cdots\text{P}$ 距離： 13 \AA ）。結晶中には、3 種類の結晶学的に独立な Fc^+ カチオンが存在していた。 Fc^+ カチオン A は π - π 相互作用を介して $b+c$ ベクトル方向に 1 次元鎖構造を形成していた（図 12b）。 Fc^+ カチオン B・C は 1 次元鎖構造を形成せず、POM と Fc^+ 1 次元鎖の間に挟まれていた。結晶中には 1 次元細孔は存在せず、代わりに 0 次元キャビティーが存在していた。キャビティー内にはゲスト分子として MeOH が取り込まれており、POM と Fc^+ から構築されるホスト骨格と弱いファンデルワールス相互作用を形成していた。ファンデルワールス半径を考慮して計算した空隙率の値は 6.3% であり、 $1\cdot 2\text{MeCN}$ よりも小さかった。結晶中には 5 つの結晶学的に独立な Cp 環が存在するが、3 つの Cp 環の温度因子が他の Cp 環の温度因子よりも大きかった。よって、 $1\cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\cdot 4\text{MeCN}$ と同様にこの温度因子の大きな Cp 環は 93K という低温状態においても結晶中で回転運動をしていることが予想される。 $1\cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\cdot 4\text{MeCN}$ と異なり、 $4\cdot 2\text{MeOH}$ の結晶中には H^+ が含まれていなかった。 $4\cdot 2\text{MeOH}$ は $2\cdot 2\text{MeOH}$ と同様にルイス塩基性サイト (OH 基) を有する MeOH ゲスト分子を含んでいるためホスト骨格の POM との水素結合相互作用が期待されたが、細孔において水素結合の形成は確認できなかった。

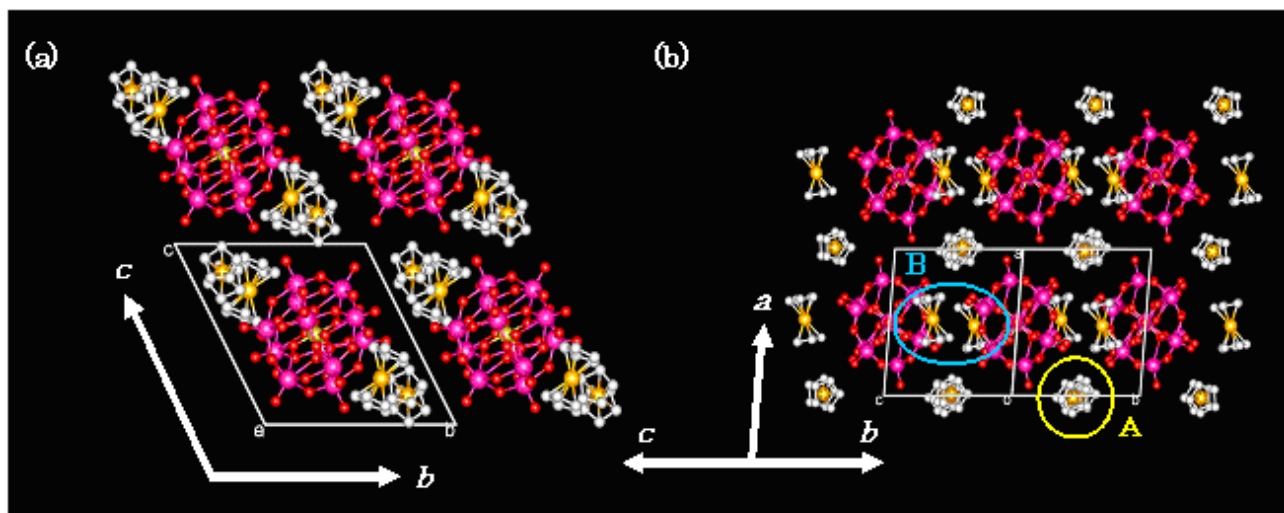


図 11. $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}]\cdot 4\text{MeCN}$ ($3\cdot 4\text{MeCN}$) の(a)a軸および(b)b+cベクトル方向から見た集積構造（水素原子、guest 分子は省略）

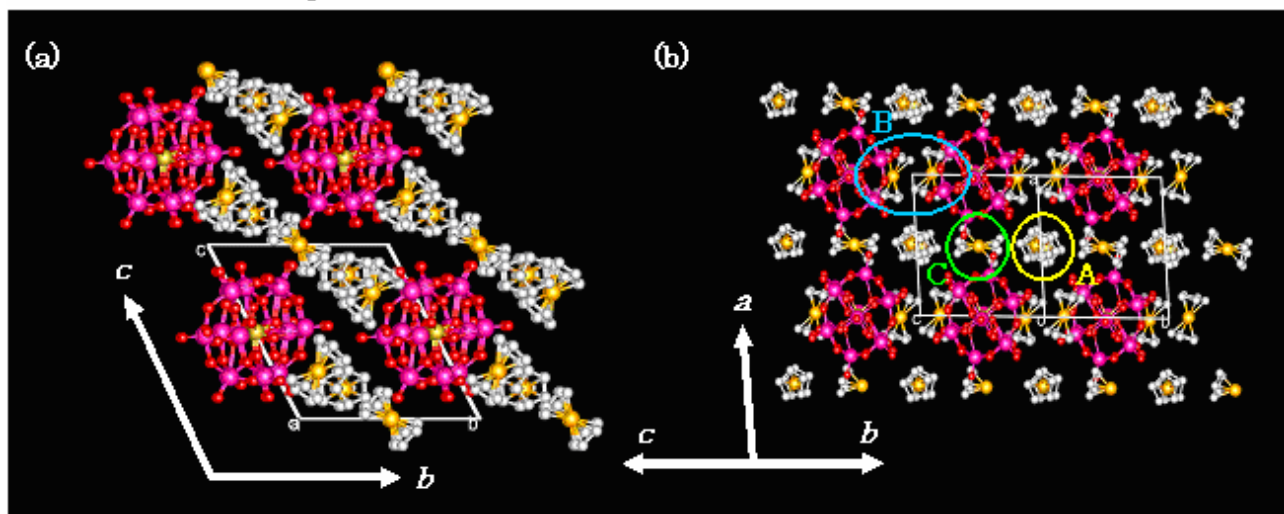


図 12. $(\text{Fc}^+)_6[\text{SiW}_9\text{W}_3\text{O}_{40}]\cdot 2\text{MeOH}$ ($4\cdot 2\text{MeOH}$) の(a)a軸および(b)b+cベクトル方向から見た集積構造（水素原子、guest 分子は省略）

4. 今後の展望

本研究では、Keggin 型 POM とフェロセンとの電荷移動反応を行うことによって新規多孔性物質 $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3 [\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{guest}$ (guest = MeCN (**1**·2MeCN), MeOH (**1**·2MeOH)), $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3 [\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{guest}$ (guest = MeCN (**2**·2MeCN), MeOH (**2**·2MeOH)), $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_4 [\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{MeCN}$ (**3**·4MeCN), および $(\text{Fc}^+)_5 [\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{MeOH}$ (**4**·2MeOH) を合成することに成功した。これらの多孔性物質は動的な対電子を POM 上に有する混合原子価状態を形成し、またゲスト分子を 1 次元細孔中または 0 次元キャビティー内に取り込んでいた。しかしながら、ゲスト分子を取り除くと結晶構造が不可逆的に変化してしまい、多孔性機能の探索を行うことができなかった。今後は、POM とドナー分子を水素結合や π - π 相互作用などによって連結することで骨格構造の安定性向上を目指す。

5. 参考文献

- [1] (a) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375. (b) Kitagawa, S.; Noro, S.; Nakamura, T. *Chem. Commun.* **2006**, 701-707. (c) Kitagawa, S.; Uemura, K. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109-119. (d) Uemura, T.; Horike, S.; Kitagawa, S. *Chem. Asian. J.* **2006**, *1*-2, 36-44.
- [2] (a) Noro, S.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Seki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2082-2084. (b) Noro, S.; Kitaura, R.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568-2583.
- [3] Ishii, Y.; Takenaka, Y.; Konishi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2702-2705.
- [4] Mizuno, N.; Uchida, S. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 688-693.
- [5] (a) Sorai, M.; Shiomi, Y. *Thermochim. Acta* **1986**, *109*, 29-44. (b) Clement, R.; Gourdji, M.; Guibe, L. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 166-168.
- [6] Maguerés, P. L.; Ouahab, L.; Golhen, S.; Grandjean, D.; Peña, O.; Jegaden, J.-C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhaès, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5180-5187.