

東海大學
化學系研究所
碩士論文

原位水熱反應之鑷系
配位化合物的結構與性質

Structures and properties of lanthanide -based coordination
compounds via in situ hydrothermal synthesis

專 題 生：曹榮祐
指 導 教 授：楊 振 宜

中華民國一百零六年

東海大學
化學系研究所
碩士論文

原位水熱反應之鑷系
配位化合物的結構與性質

Structures and properties of lanthanide -based coordination
compounds via in situ hydrothermal synthesis

專 題 生：曹榮祐

指導教授：楊振宜

中華民國一百零六年

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 曹榮祐 君所提之論文

原位水熱反應之鑰系配位化合物的結構與性質

Structures and properties of lanthanide -based
coordination compounds via in situ
hydrothermal synthesis

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 楊振自 (簽章)

106 年 7 月 14 日

東 海 大 學 碩 士 班 研 究 生

論 文 口 試 委 員 審 定 書

化學系 碩士班 曹榮祐 君所提之論文

原位水熱反應之鑷系配位化合物的結構與性質

Structures and properties of lanthanide -based
coordination compounds via in situ
hydrothermal synthesis

論文口試委員會 召集人 蔡惠蓮 (簽章)

委 員 楊恩哲

楊非非

中 華 民 國 106 年 7 月 14 日

中文摘要

在 140 °C 水熱合成法透過不同比例 6-腈基 -2,2'-聯吡啶 (2,2'-bipyridyl-6-cyano, bpyCN)、對苯二甲酸鹽和鑰系硝酸鹽鎬(Dy)、鈦 (Ho)、鉕 (Er) 及鐳 (Yb) 溶於水形成一維 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3)) 與二維 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7)) 的化合物結構，bpyca 為 2,2'-bipyridyl-6-carboxylate 而 BDC 為對苯二甲酸根。

$\{[\text{Ln}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3)) 是對苯二甲酸根以架橋 $\mu_2\text{-}\eta^1$: η^1 模式聯結 2 個 $[\text{Ln}(\text{bpyca})_2]$ 單元形成一維鏈狀結構。鏈與鏈間藉由 π - π 錯開平行堆疊與氫鍵形成三維結構。 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7)) 是對苯二甲酸根以架橋 $\mu_2\text{-}\eta^1$: η^1 模式聯結 2 個 $[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{H}_2\text{O})]$ 單元形成一維鏈狀結構。鏈與鏈間再由對苯二甲酸根以 η^2 模式螯合一維鏈上的 2 個 $[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{H}_2\text{O})]$ 單元形成二維層狀結構，層內相鄰 bpyca 有 π - π 錯開平行堆疊，層與層間利用氫鍵形成三維結構。

磁性方面，化合物 1、2、3 直流磁化率整體呈現反鐵磁性。化合物 4、5 直流磁化率為反鐵磁、化合物 6 在低溫下有鐵磁現象。

Abstract

Treatment of 2,2'-bipyridyl-6-cyano with lanthanide-metal ions (Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) and 1,4-benzenedicarboxylate through *in situ* hydrolysis reaction under hydrothermal conditions led to the formation of compounds $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**1**), Ho (**2**), Er (**3**)) and $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**4**), Ho (**5**), Er (**6**), Yb (**7**)) (where $\text{bpyca} = 2,2'$ -bipyridyl-6-carboxylate and $\text{BDC} = 1,4$ -benzenedicarboxylate).

The compounds **1**, **2**, **3** are 1D chain-link structure comprising a $[\text{Ln}(\text{bpyca})_2]$ subunit and a BDC linker with $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ bridging mode. The adjacent chains are connected by H-bonding and $\pi\text{-}\pi$ stacking to form a 3D structure. The compounds **4**, **5**, **6** show a 2D layered structure, in which the $[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{H}_2\text{O})]$ subunit was linked by two BDC to form a 2D layer. The 2D layer are linked to a 3D structures by H-bond.

The magnetic measurements reveal that compounds **1-5** show antiferromagnetic interaction together with strong spin-orbital coupling. While Compounds **6** exhibits weak ferromagnetic interaction .

致謝

首先感謝恩師 楊振宜教授這兩年在實驗指導上所花費的精力與時間，謝謝您孜孜不倦的教導，也給予很多建議，使我在遇到瓶頸時有動力繼續往前邁進。同時感謝成功大學化學系 蔡惠蓮教授及輔仁大學化學系 楊恩哲副教授 特地撥冗於論文口試時給予指正與寶貴的建議，使本論文能夠更加完善，學生於此衷心感謝。

感謝台大貴儀中心 李錦祥博士及郭頂審助教在單晶 X-ray 測量上面的安排，感謝台大貴儀中心 曾上銘先生在磁性測量上的幫忙與協助，及感謝中興大學貴儀中心 陳宜絹小姐在元素分析量測上面的幫忙。也感謝化學系藍恩慈小姐和化材系韓怡絹助教的幫忙。

在 2 年的研究所生活中，特別感謝江峻鴻協助我處理實驗室的各種瑣事，感謝嘉東學長、秉諺學長、彥文學長、欣珊學姐、子翎學姐還有明翰在我還是新手時對實驗技巧與論文的指導及建議、聽我問許多問題。感謝成功大學 蔡惠蓮教授實驗室的同學們指導我處理實驗上的數據。

最後感謝我的父母及家人在這段期間給予我許多的鼓勵與支持，讓我可以碩士班專心學習。也非常感謝我的好友的陪伴，謹以此論文獻給他們表達我最誠摯的謝意。

目錄

中文摘要	I
英文摘要.....	II
目錄	III
圖目錄	VII
表目錄.....	XII
第一章 介紹	1
1-1 自組裝合成法.....	2
1-2-1 氫鍵 (Hydrogen bonding)	3
1-2-2 π - π 堆疊 (π - π stacking interaction)	4
1-3 磁性.....	5
1-4 金屬的選擇.....	9
1-5 有機配子的選擇	10
1-6 研究目標	12
第二章 實驗部分	14
2-1 儀器.....	14
2-2 藥品.....	15

2-3 有機配子 6-cyano-2,2'-bipyridyl (bpCN)之合成	16
2-4 {[Ln ^{III} (bpyca) ₂ (BDC) _{0.5}]·3H ₂ O} _n (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3)) 之合成	18
2-4-1 化合物 1	18
2-4-2 化合物 2	19
2-4-3 化合物 3.....	20
2-5 {[Ln ^{III} (bpyca)(BDC)]·H ₂ O} _n (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7))之合成	21
2-5-1 化合物 4	21
2-5-2 化合物 5	22
2-5-3 化合物 6	23
2-5-3 化合物 7	24
第三章 {[Ln ^{III} (bpyca) ₂ (BDC) _{0.5}]·3H ₂ O} _n (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3)) 結果與討論.....	25
3-1 實驗討論.....	25
3-2 單晶 X-ray 結構分析.....	26
3-2-1 化合物 1	26

3-2-2 化合物 2	28
3-2-3 化合物 3	30
3-3 結構描述.....	32
3-3-1 化合物 1 之結構描述	32
3-3-2 化合物 2 之結構描述	34
3-3-3 化合物 3 之結構描述	36
3-4 粉末繞射.....	43
3-5 熱重分析.....	44
3-5-1 化合物 1 熱重分析	44
3-5-2 化合物 2 熱重分析	45
3-5-3 化合物 3 熱重分析	46
3-6 化合物(1) ~ (3)磁性測量磁性測量.....	47
第四章 $\{[\text{LnIII}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7)) 結果與討論.....	60
4-1 單晶 X-ray 結構分析.....	60
4-1-1 化合物 4	60
4-1-2 化合物 5	62

4-1-3 化合物 6	64
4-1-4 化合物 7	66
4-2 結構描述.....	68
4-2-1 化合物 4 之結構描述	68
4-2-2 化合物 5 之結構描述	70
4-2-3 化合物 6 之結構描述	72
4-2-4 化合物 7 之結構描述	74
4-3 粉末繞射.....	82
4-4 熱重分析.....	83
4-4-1 化合物 4 熱重分析	83
4-4-2 化合物 5 熱重分析	84
4-4-3 化合物 6 熱重分析	85
4-4-4 化合物 7 熱重分析	86
4-5 化合物 4-6 磁性測量	87
第五章 結論.....	111
第六章 參考資料	112
附錄.....	117

圖目錄

圖 1-2-2-1 三種常見的 π - π 堆疊作用力	4
圖 1-3-1 磁性的種類	5
圖 1-4-2 $\chi_M T$ 對 T 做圖	7
圖 1-4-3 χ_M^{-1} 對 T 做圖	7
圖 1-5-1 羧酸基與金屬的配位模式	10
圖 1-5-2 含氮輔助配子	11
圖 1-6-1 (a) 本次實驗 bpyca 配位基與金屬的配位模式(b)bpyca 配 體與過渡金屬的合成結果	12
圖 3-3-1 (a) 化合物 1 結構; (b) 金屬的配位環境	32
圖 3-3-2 (a) 化合物 2 結構; (b) 金屬的配位環境	34
圖 3-3-3 (a) 化合物 3 結構; (b) 金屬的配位環境	36
圖 3-3-4 沿著 c 軸 $[Dy(bpyca)_2]$ 與 BDC 連結模式	39
圖 3-3-5 ab 平面一維鏈狀排列	40
圖 3-3-6 鏈與鏈藉由 bpyca 的 O3 與結晶水(O4)藉由氫鍵(以虛線表 示)形成 2 維平面結構	40
圖 3-3-7 化合物 1 π - π 作用力以虛線表示	41

圖 3-4 化合物 1-3 之粉末繞射圖.....	43
圖 3-5-1 化合物 1 之 TGA 圖.....	44
圖 3-5-2 化合物 2 之 TGA 圖.....	45
圖 3-5-3 化合物 3 之 TGA 圖.....	46
圖 3-6-1 化合物(1) ~ (3)直流磁化率 χ_{MT} 對溫度做圖.....	48
圖 3-6-2 化合物 1 直流磁化率 $\chi_{M^{-1}}$ 對溫度做圖(紅色實線為 Curie Weiss Law 作曲線擬合結果).....	49
圖 3-6-3 化合物 1 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖.....	51
圖 3-6-4 化合物 1 磁化率 M 對外加磁場做圖.....	52
圖 3-6-5 化合物 2 直流磁化率 $\chi_{M^{-1}}$ 對溫度做圖(紅色實線為 Curie Weiss Law 作曲線擬合結果).....	53
圖 3-6-6 化合物 2 磁化率 M 對外加磁場做圖.....	55
圖 3-6-7 化合物 3 直流磁化率 $\chi_{M^{-1}}$ 對溫度做圖(紅色實線為 Curie Weiss Law 作曲線擬合結果).....	56
圖 3-6-8 化合物 3 磁化率 M 對外加磁場做圖.....	58
圖 3-6-9 化合物 3 磁化率 M 對外加磁場做圖.....	59
圖 4-2-1 (a) 化合物 4 結構; (b) 金屬的配位環境.....	69

圖 4-2-2 (a) 化合物 5 結構; (b) 金屬的配位環境.....	70
圖 4-2-3 (a) 化合物 6 結構; (b) 金屬的配位環境.....	72
圖 4-2-4 (a) 化合物 6 結構; (b) 金屬的配位環境.....	74
圖 4-2-5 化合物 4 二維平面結構圖.....	78
圖 4-2-6 結晶水(O4)與相鄰鏈形成氫鍵以虛線表示.....	79
圖 4-2-7 化合物 4 π - π 作用力以虛線表示	81
圖 4-3 化合物 4-7 之粉末繞射圖.....	82
圖 4-4-1 化合物 4 之 TGA 圖	83
圖 4-4-2 化合物 5 之 TGA 圖	84
圖 4-4-3 化合物 6 之 TGA 圖	85
圖 4-4-4 化合物 7 之 TGA 圖	86
圖 4-5-1 化合物 4-7 直流磁化率 χ_{MT} 對溫度做圖	88
圖 4-5-2 化合物 4 直流磁化率 $\chi_{M^{-1}}$ 對溫度做圖(紅色實線為 Curie Weiss Law 作曲線擬合結果)	89
圖 4-5-3 化合物 4 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖.....	90
圖 4-5-4 化合物 4 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖.....	91

圖 4-5-5 化合物 4 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖	93
圖 4-5-6 化合物 4 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對頻率作圖	94
圖 4-5-7 化合物 4 在零直流磁場 $\ln(\tau)$ 對 T^{-1} 做圖, 紅線為 Arrhenius 公式擬合.....	95
圖 4-5-8 化合物 4 在 2000 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫 度作圖.....	96
圖 4-5-9 化合物 4 在 2000 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對頻 率作圖.....	97
圖 4-5-10 化合物 4 在 2000 Oe 直流磁場 $\ln(\tau)$ 對 T^{-1} 做圖, 紅線為 Arrhenius 公式擬合.....	98
圖 4-5-11 化合物 5 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie Weiss Law 作曲線擬合結果).....	100
圖 4-5-12 化合物 5 飽和磁化率 M 對外加磁場(H)做圖.....	101
圖 4-5-13 化合物 5 飽和磁化率 M 對外加磁場(H/T)做圖.....	102
圖 4-5-14 化合物 5 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖	103

圖 4-5-15 化合物 5 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖	104
圖 4-5-16 化合物 6 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie Weiss Law 作曲線擬合結果)	105
圖 4-5-17 化合物 6 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖	106
圖 4-5-18 化合物 6 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖	107
圖 4-5-19 化合物 6 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖	108
圖 4-5-20 化合物 6 在 1500 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對 溫度作圖.....	109
圖 4-5-21 化合物 6 在 1500 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對 頻率作圖.....	110

表目錄

表 1-2-1-1 氫鍵作用力的分類	3
表 3-2-1 化合物 1 之單晶繞射數據表	27
表 3-2-2 化合物 2 之單晶繞射數據表	29
表 3-2-3 化合物 3 之單晶繞射數據表	31
表 3-3-1 化合物 1 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)	33
表 3-3-2 化合物 2 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)	35
表 3-3-3 化合物 3 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)	37
表 3-3-4 化合物 1 - 3 Shape 計算結果	38
表 3-3-5 化合物 1 - 3 Ln-O 及 Ln-N(Å) 平均鍵長	39
表 3-3-6 化合物 1-3 之氫鍵距離(Å)與鍵角(°)	42
表 3-6-1 用-COO ⁻ 連接方式 Dy ₂ 的文獻資料	50
表 3-6-2 用-COO ⁻ 連接方式 Ho ₂ 的文獻資料	54
表 3-6-3 用-COO ⁻ 連接方式 Er ₂ 的文獻資料	50
表 4-1-1 化合物 4 之單晶繞射數據表	61
表 4-1-2 化合物 5 之單晶繞射數據表	63
表 4-1-3 化合物 6 之單晶繞射數據表	65

表 4-1-4 化合物 7 之單晶繞射數據表.....	67
表 4-2-1 化合物 4 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	69
表 4-2-2 化合物 5 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	71
表 4-2-3 化合物 6 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	73
表 4-2-4 化合物 7 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	75
表 4-2-5 化合物 4-7 Shape 計算結果.....	76
表 4-2-6 化合物 4-7 之氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	80
表 4-5-1 用-COO ⁻ 連接方式的文獻資料.....	99

第一章 介紹

近年來，結合無機-有機的方式在金屬-有機骨架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 材料由於使用不同的類型(羧酸根、吡啶基)有機配位子之影響、金屬-有機配位子的比例、金屬離子配位環境以及溶劑與溫度等其他因素，在特定結構、性質有磁性^{1,2}、孔洞³、放光⁴、吸附⁵和分離等潛在應用而不斷發展。目前為止，MOFs 材料的研究已經大量集中在摻入鹼金屬、過渡金屬和鑰系金屬離子或兩種或更多種類型的金屬離子作為配位中心。

本實驗摻入順磁性金屬離子和有機配位子合成，其中金屬離子多是以鑰系金屬(Lanthanide metal)為主如鐳 (Dy)、釷 (Ho)、鉕 (Er) 及鐳 (Yb)，由於此類金屬離子具有大磁矩，因為它們可以在金屬離子中提供多達 7 個不成對的電子和 spin-orbit coupling 引起的磁異相性(Magnetic anisotropy)還有鑰系收縮改變了金屬的配位環境對於產物有多樣性的變化，而這樣的變化在磁性材料上的探討是具有潛力的。

1-1 自組裝合成法 (Self-assembly method)^{6,7}

因為中心金屬具有多配位的特性與具有官能性的有機分子可經由分子間相互辨識達到合成的目的。分子自動朝熱力學較安定之狀態組合成特定結構，自組裝合成通常於溶劑中或界面處反應合成，透過比例、溫度、壓力及溶劑組成來調控，自組裝反應和化學反應相比，其結構有序性較高且擁有較弱的相互作用力(氫鍵、 π - π 推疊等)。常見的自組裝合成有室溫擴散法、水浴法及水熱法三種。本實驗皆使用水熱法自組裝合成。

1-2-1 氫鍵 (Hydrogen bonding)⁸

一般指氫原子連接到高電負度的原子之間的作用力 (圖 1-3-1)。

因為氫鍵擁有較高的鍵能及方向性，在超分子化學中，被視為相當重要的一個作用力。表 1-2-1-1 依據電子接受者及提供者之間電負度大小區分氫鍵作用力的強弱以及鍵結長度。

表 1-2-1-1 氫鍵作用力的分類

	Strong	Moderate	Weak
A-H...B interaction	Mainly covalent	Mainly electrostatic	Electrostatic
Bond energy (kJ mol ⁻¹)	60–120	16–60	<12
H...B (Å)	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
A...B (Å)	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
Bond angles (°)	175–180	130–180	90–150

1-2-2 π - π 堆疊 (π - π stacking interaction)⁹

π - π 堆疊作用力產生在兩芳香環距離約在 3.3–3.8 Å 之間，在超分子化學內，扮演著調控或預測晶體結構整體維度的重要角色，常見的 π - π 堆疊情形有下列三種：面對面堆疊 (face-to-face perfect alignment)、錯開平行堆疊 (slipped parallel displaced)、點對面堆疊 (point-to-face alignment)，如圖 1-2-2-1。

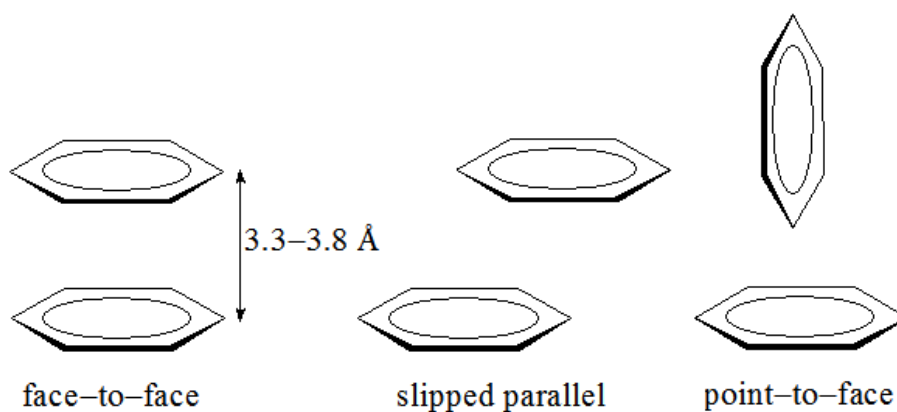


圖 1-2-2-1 三種常見的 π - π 堆疊作用力

1-3 磁性 (Magnetism)

當一個材料在外加磁場下可以被暫時性或永久性磁化，即可被稱為磁性物質。具有磁性的金屬-有機配位聚合物中，金屬之間的磁偶合作用依照磁性的種類可分為五類：鐵磁性、亞鐵磁性、順磁性、逆磁性及反鐵磁性 (圖 1-3-1)。

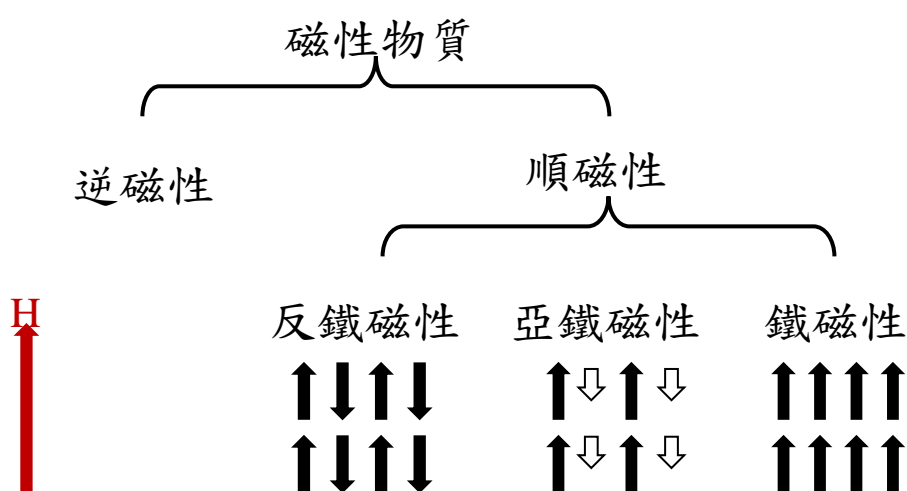


圖 1-3-1 磁性的種類

1-3-1 順磁性 (Paramagnetism)

不論是否有外加磁場的存在，原子之間的磁矩並沒有強的作用力，受到熱擾動的影響下，電子做無規則的排列，因磁矩相抵消而無合磁矩。物質經由外加磁場下作用後，產生與磁場方向相同的磁化強度。其磁化率數值為很小的正值。

1-3-2 反鐵磁性 (Antiferromagnetism)

物質中電子自旋反向平行排列，總磁矩為零。當溫度升高後，磁矩間因作用力減弱，這時外加磁場可增加反鐵磁性物質的磁化能力。

1-3-3 亞鐵磁性 (Ferrimagnetism)

相鄰原子間的電子交互作用使得電子排列中具有相反方向的磁矩，磁矩處於部分抵消的有序排列，使淨磁矩不為零。巨觀上與鐵磁性物質類似，但磁化強度較鐵磁性弱。他們之間最顯著的差別在於內部不同的磁結構。

1-3-4 鐵磁性 (Ferromagnetism)

鐵磁性物質中兩鄰近原子之間具有很強的交互作用，使彼此之間的磁矩會指向同一方向。在外加磁場下磁化後，即使外部磁場消失，依然能保時磁化狀態，具有自發性的磁化現象。鐵磁性物質只有在某一溫度下才會表現出鐵磁性來，高於這個溫度，物質內部的熱擾動即會破壞電子自旋的排列，使鐵磁性消失。鐵磁性的磁化率為一個大的正值。

1-3-5 逆磁性 (Diamagnetism)

逆磁性物質在未有外加磁場作用下內部電子的磁矩因成對而抵消；當外加磁場時，因電子軌道發生改變而產生與外加磁場相反方向的磁矩。逆磁性的磁化率大小與溫度、磁場均無關，為一個很小的負值。

1-3-6 居禮-威斯定律 (Curie-Weiss Law)

描述物質之間的磁化率作用力。公式為 $\chi = C / (T - \theta)$ ， χ 為磁化

率、 C 是常數，隨物質改變而改變、 T 是絕對溫度、 θ 為威斯常數。

由威斯常數 (θ) 可以判斷磁性， $\theta > 0$ 為鐵磁性，若 $\theta < 0$ 則為反鐵磁性。

物質的磁性以超導量子干涉磁量儀量測，再將得到的數值以 $\chi_M T$ 對溫度做圖 (圖 1-4-2) 或以 χ_M^{-1} 對溫度做圖 (圖 1-4-3)，即可得磁耦合的強度。(χ_M 為莫耳磁化率)

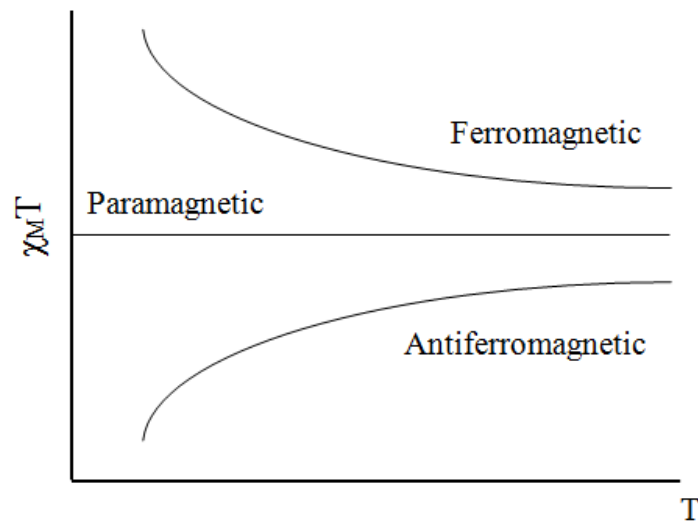


圖 1-4-2 $\chi_M T$ 對 T 做圖

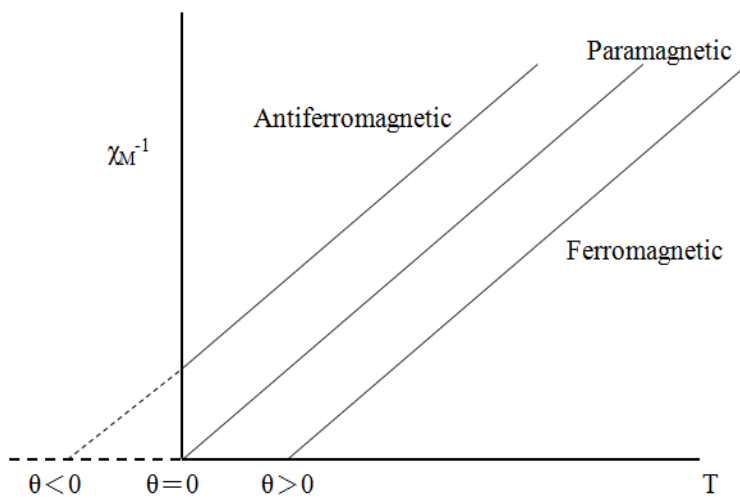


圖 1-4-3 χ_M^{-1} 對 T 做圖

1-3-7 單分子磁鐵 (single-molecule magnet)

單分子磁鐵是在一定溫度 (TB, 磁阻塞溫度) 下展現磁鐵行為的分子單元¹⁰。在磁滯曲線會出現磁異相性或量子穿隧現象; 或各溫度下飽和磁化率曲線不會重疊^{11,12}。單分子磁鐵具有(1)相對較高的電子自旋 (S); (2)必須存在一個負的單軸磁異向性 (D)。同時滿足這兩個條件, 將形成一個能抑制磁自旋翻轉並誘導磁緩行為的能量壁壘 (U_{eff})¹³。在低溫下, 上述磁緩過程還可能並行量子隧穿效應^{14,15}。單分子磁鐵大致可歸為兩類: 一類是多核金屬具有大自旋特徵的單分子磁鐵; 另一類又被稱為單離子磁鐵 (single-ion magnets)¹⁶, 主要為單核金屬化合物(主要為鑰系金屬和過渡金屬)。能量壁壘 (U_{eff}) 的強弱受磁異相性 (Magnetic anisotropy) 還有配場效應 (Ligand field theory) 影響。這兩種因素的成因也很多種, 例如多核金屬可以提高分子的電子自旋, 但會造成綜合磁異向性的降低的可能¹⁷; 配體結構或 O、N、Cl 等原子影響鑰系金屬的配位環境、抵銷或增強鑰系金屬磁異向方向等許多原因¹⁸⁻²⁷。

1-4 金屬的選擇²⁸:

鑰系金屬在工業技術上有其重要性和高實用性，再加上本身比過渡金屬有高配位數的配位環境，可展現多樣化的鑰系金屬架構，但也很難控制合成反應。鑰系配位架構異結合溶劑分子(例如:DMF、MeOH)、熱動穩定、高親和力和獨特架構的伸縮性等優點，使鑰系離子成為建構特殊性質和功能的選擇。另外鑰系離子半徑隨著原子序增加而收縮，此特殊性質會影響配位環境和導致多樣化晶體結構。因此鑰系收縮行為對於晶體結構形成仍然有很大的研究興趣。鑰系金屬有獨特光學和磁性性質可應用於生物醫學化驗和免疫來偵測癌症，基於上述鑰系離子的優點，選擇用鑰系作為此實驗金屬。

1-5 有機配子的選擇²⁹:

有機配子若選用具有較多配位形式的羧酸根分子，因羧酸根分子具有產生 M-O-C 金屬簇的能力。羧酸根與金屬有多種配位的模式，如圖 1-5-1。不僅因配位模式的不同，產生多樣的特殊結構，也導致金屬之間不同的磁性行為。

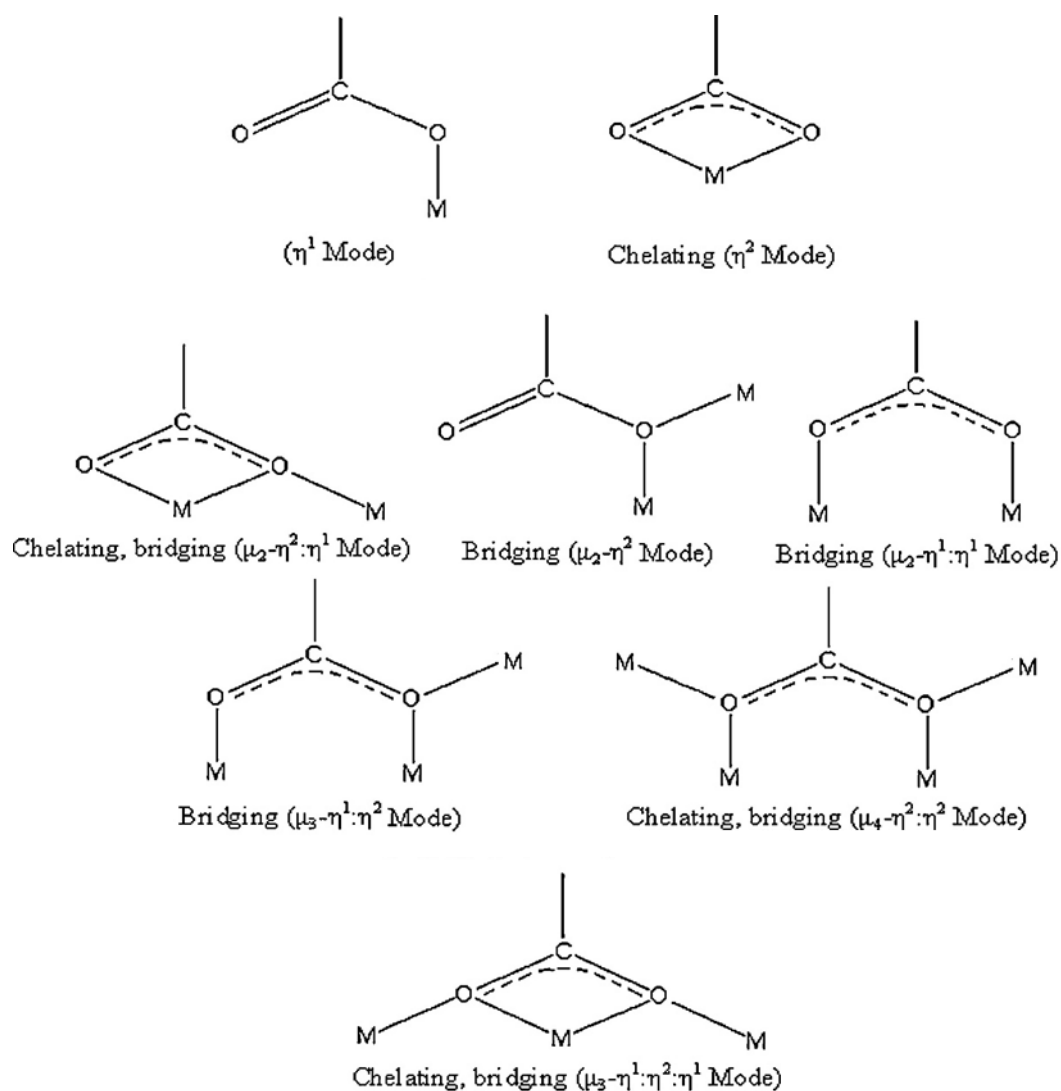


圖 1-5-1 羧酸基與金屬的配位模式

配位聚合物進行自組裝反應時也經常加入含氮雜環的輔助配子，利用氮上的孤對電子與金屬鍵結 (圖 1-5-2)，以及藉由改變含氮雜環間的碳鏈長度，可調控化合物的孔洞大小³⁰⁻³⁴。

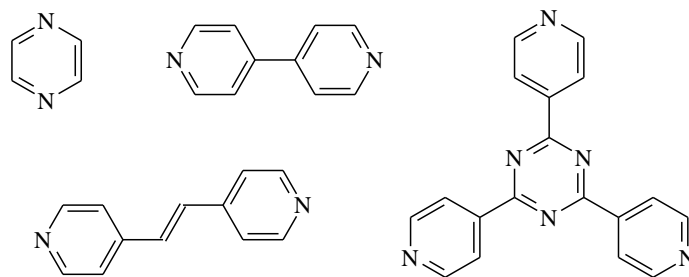


圖 1-5-2 含氮輔助配子

1-6 研究動機

過去實驗室利用 bpyCN 與一系列過渡金屬合成出零維與一維結構，如圖 1-5-3。利用 bpCN 於水熱合成法中經原位水解形成 2,2'-bipyridyl-6-carboxylate (bpyca) 為配體有很好的螯合能力，但 bpCN 配位都在同一個方向與 6 配位的過渡金屬要形成多維度結構較困難。因此將中心金屬換成更高配位數的鑰系金屬並搭配可以延伸結構的配子。本實驗使用對苯二甲酸二鈉，對苯二甲酸根對鑰系金屬具有良好的親和力。結構上有 2 個 180° 的羧基、具有苯環可以在金屬間形成穩定的架橋。利用對苯二甲酸二鈉、bpCN 與鑰系金屬溶入去離子水形成兩種化合物結構並探討結構及磁性。

第一部分:描述化合物 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3)) 的合成、X-ray 結構及磁性。

第二部分:描述化合物 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7)) 的合成、X-ray 結構及磁性。對照第一部分，顯示搭配不同比例的金屬及配體其結構、磁性有明顯的差異。各化合物詳細的 X-ray 結構及磁性在各章節逐一討論。

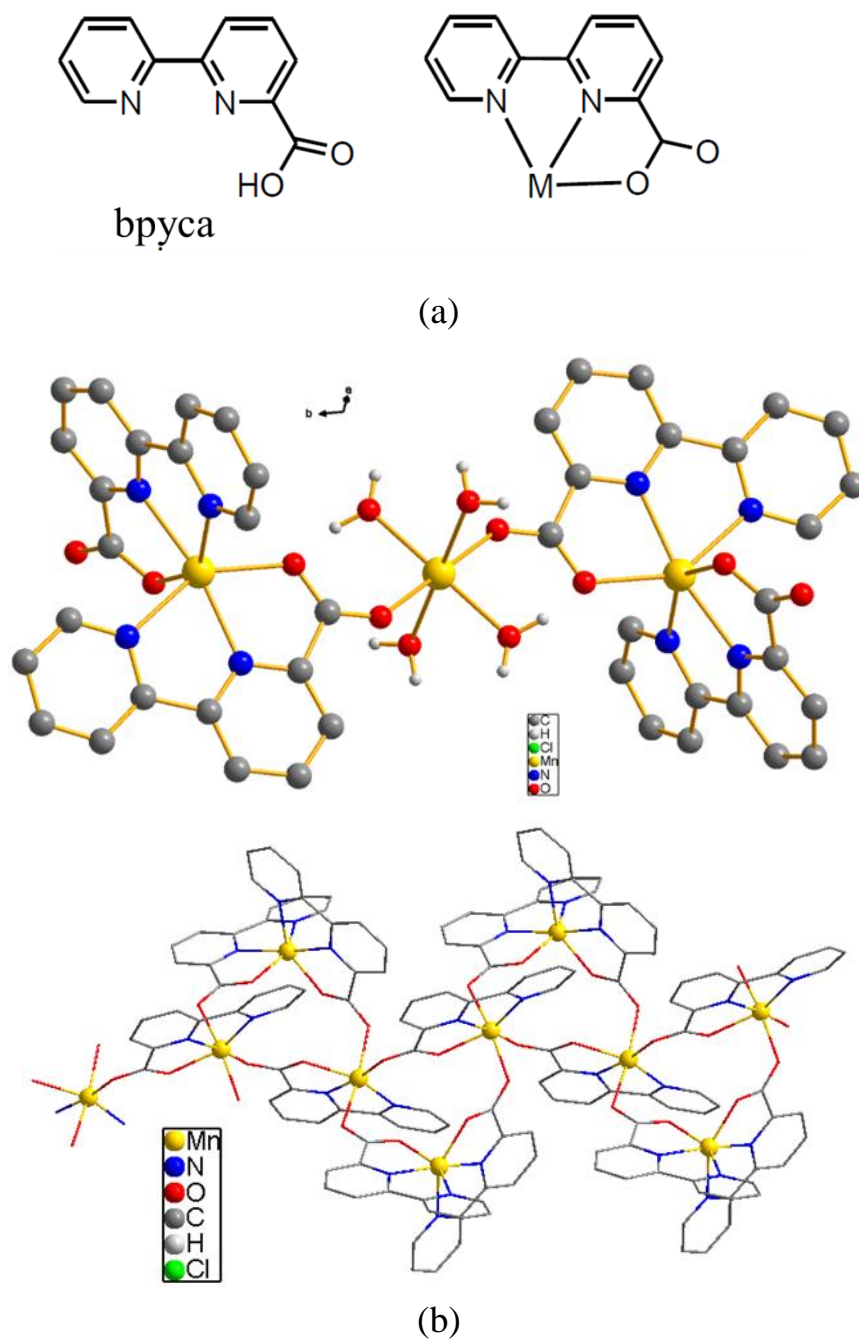


圖 1-6-1 (a) 本次實驗 bpyca 配位基與金屬的配位模式(b)bpyca

配體與過渡金屬的合成結果

第二章 實驗部分

2-1 儀器

紅外線光譜儀

使用紅外線光譜儀(Perkin-Elmer FT-IR spectrometer 100)測量，測量範圍從 450-4000 cm^{-1} 。

元素分析

元素分析是委託中興貴儀中心代為量測，使用的儀器為 Elementar vario EL III。

粉末 X-光繞射分析儀

使用 SHIMADZU XRD 6000 X-ray diffractometer 進行分析，以 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線 (波長 = 0.1541 nm) 為光源，以連續掃描的方式掃描，以一分鐘兩度的速率，從 5° 測量到 55° 。

熱重分析儀

使用 EXSTAR6000 TG/DTA 6200 進行量測，以一分鐘上升 5°C 的速率，測量範圍從室溫至 800°C 。

單晶 X-光繞射儀

委託台灣大學貴儀中心及台灣師範大學貴儀中心代為量測，送測樣品含母液直接送測，確保晶體溶劑量沒有損失；使用的儀器分別為 Siemens SMART Apex CCD 及 Bruker Enraf-Nonius Kappa CCD。

磁性測量

磁性測量有直流磁化率、交流磁化率及磁滯曲線。樣品的製備：先將樣品置於膠囊中，加入正二十烷，接著加熱至 40 °C，待正二十烷融化包住樣品後，再冷卻至室溫使正二十烷凝固，樣品因此固定後可避免受外加磁場而扭動。其量測方式如下：

直流磁化率 (Direct current magnetic susceptibility, DC) :

委託台灣大學貴儀中心代為量測，使用的儀器為 SQUID MPMS-7，在外加直流磁場 1000 Oe 下，測量 2 K 至 300 K 的磁化率。

交流磁化率 (Direct current magnetic susceptibility, AC) :

使用成大儀設中心的 MPMS SQUID VSM 量測，在外加直流磁場 0 到 2000 Oe 下，交流磁場 10 到 10000 Hz，測量 1.8 K 至 10 K 的交流磁化率

磁滯曲線 (hysteresis loop) :

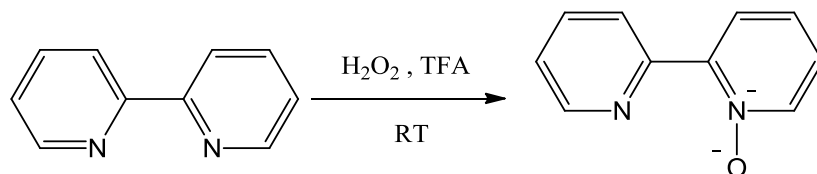
委託台灣大學貴儀中心代為量測，使用的儀器為 SQUID MPMS-7，在不同溫度下 (2.5 K, 3 K, 3.5 K, 4 K)，以不同的磁場變化速率，測量樣品在外加磁場 0 Oe 到 50000 Oe 的磁化率。

2-2 藥品

本論文實驗中用到的藥品及試劑，皆由市售購得，使用前無使用任何純化方法。

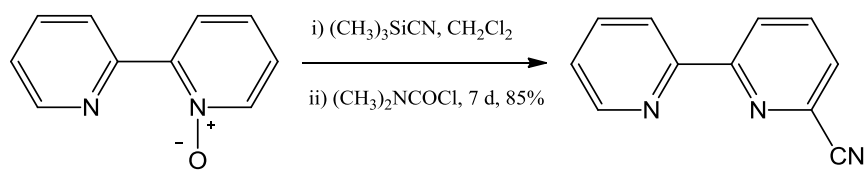
2-3 有機配子 6-cyano-2,2'-bipyridyl (bpCN)之合成

I.



1. 合成方式參考 F.W. Joachim Demnitz 在 1998 年發表的文獻³⁵。
2. 取 2,2'-bipyridine (0.62 g, 4 mmol)，加入三氟醋酸 (3 mL, 40 mmol) 內，於室溫下攪拌 10 分鐘，使之完全溶解。
3. 加入 35% H₂O₂ (0.6 mL, 6 mmol) 後於室溫下反應 2 小時。
4. 反應完後，加入 50 mL 氯仿於反應瓶內，利用 6N NaOH (5×10 mL) 萃取，取水層。將水層用氯仿(5×10 mL)萃取，取有機層。用無水硫酸鎂乾燥後，過濾並濃縮，得出白色固體產物 2,2'-bipyridyl-N-oxide (bpNO) 0.53 g，產率 79 %。

II.



1. 合成方式參考 Björn Å Kermarck 在 1998 年發表的文獻³⁶。
2. 取 2,2'-bipyridyl-N-oxide (0.53 g, 3 mmol) 和 trimethylsilyl cyanide (0.34 g, 3.3 mmol) 加入二氯甲烷 (10 mL)，在室溫下攪拌 5 分鐘。
3. 加入 dimethylcarbamoyl chloride (0.36 g, 3.3 mmol) 後於室溫下反應 7 天。
4. 反應後加入 80 mL 乙醚，利用萃取的方式使用 5 % NaHCO₃ 洗有機層，無水硫酸鎂乾燥有機層後，過濾並濃縮，得出白色固體產物 6-cyano-2,2'-bipyridyl (bpCN) 0.48 g，產率 85 %。

2-4 $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3))之合成

2-4-1 化合物 1

將 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.049 g)和 bpyCN (0.2 mmol, 0.038 g)和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.020 g)加入水(6 mL)中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為：在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後，維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到透明柱狀晶體 $\{[\text{Dy}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 41%。

化合物 1 的化學式為 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{DyN}_4\text{O}_9$ ，元素分析的理論值(%): C, 44.81; H, 3.18; N, 8.04。實驗值(%): C, 44.6; H, 2.95; N, 8.04。IR 光譜數據(附錄一)(KBr 壓片, cm^{-1}): 3454(s), 3098(w), 3076(s), 3044(w), 2009(w), 1941(w), 1865(w), 1818(w), 1627(m), 1595(m), 1573(m), 1498(m), 1450(s), 1395(w), 1369(m), 1315(w), 1303(w), 1268(m), 1244(s), 1196(s), 1158(s), 1116(m), 1091(s), 1060(m), 1013(s), 931(w), 881(s), 850(m), 821(s), 804(w), 769(s), 745(m), 725(s), 685(s), 652(m), 629(m), 557(m), 506(m), 476(w)。

2-4-2 化合物 2

將 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.045 g)和 bpyCN (0.2 mmol, 0.038 g)和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.025 g)加入水(6 mL)中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為：在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後，維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到粉橘柱狀晶體 $\{[\text{Ho}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 39%。

化合物 2 的化學式為 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{HoN}_4\text{O}_9$ ，元素分析的理論值(%)：C，44.65；H，3.17；N，8.01。實驗值(%)：C，44.63；H，3.27；N，7.85。IR 光譜數據(附錄二)(KBr 壓片， cm^{-1})：3445(s)，3099(w)，3077(w)，3045(w)，2346(w)，1865(w)，1626(w)，1596(m)，1574(m)，1498(m)，1450(s)，1425(w)，1396(w)，1372(m)，1315(w)，1303(w)，1296(s)，1245(m)，1196(m)，1159(m)，1117(w)，1092(m)，1060(w)，1014(s)，882(s)，850(m)，822(m)，804(w)，770(s)，745(m)，726(s)，685(s)，653(m)，629(m)，558(m)，506(m)，479(w)。

2-4-3 化合物 3

將 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.046 g)和 bpyCN (0.2 mmol, 0.038 g)和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.020 g)加入水(6 mL)中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為:在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後，維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到粉紅針狀晶體 $[\text{Er}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 33%。

化合物 3 的化學式為 $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ErN}_4\text{O}_7$ ，元素分析的理論值(%): C，46.91; H，2.73; N，8.42。若假設與化合物 1 同樣有 3 個晶格水則元素分析理論值(%): C，44.5; H，3.16; N，7.98。實驗值(%): C，44.32; H，2.95; N，7.99。IR 光譜數據(附錄三)(KBr 壓片， cm^{-1}): 3439(s)，3101(w)，181(w)，1719(w)，1627(w)，1597(m)，1574(m)，1547(w)，1518(w)，1505(m)，1451(s)，1397(m)，1378(w)，1316(w)，1300(w)，1269(m)，1245(m)，1197(m)，1181(m)，1156(s)，1117(w)，1092(m)，1061(w)，1014(s)，883(s)，851(m)，822(m)，768(s)，746(m)，686(s)，726(s)，653(m)，630(m)，559(m)，532(w)，507(m)。

2-5 $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{bpyca})(\text{BDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7))之合成

2-5-1 化合物 4

將 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.046 g)和 bpyCN (0.1 mmol, 0.018 g)和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.023 g)加入水(6 mL)中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為：在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到透明片狀晶體 $\{[\text{Dy}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 63%。

化合物 4 的化學式為 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{DyN}_2\text{O}_8$ ，元素分析的理論值(%): C, 40.62; H, 2.69; N, 4.99。實驗值(%): C, 40.30; H, 2.72; N, 4.90。IR 光譜數據(附錄四)(KBr 壓片, cm^{-1}): 3564(m), 3418(w), 3234(m), 2017(w), 1966(w), 1841(w), 1668(s), 1602(s), 1540(s), 1505(m), 1450(w), 1398(s), 1349(m), 1316(w), 1297(m), 1263(m), 1245(w), 1180(s), 1154(s), 1117(w), 1108(w), 1088(w), 1079(w), 1055(w), 1013(s), 987(w), 969(w), 922(w), 884(m), 850(s), 823(m), 799(w), 778(w), 766(m), 749(m), 724(m), 685(s), 651(m), 632(m), 530(w), 513(w), 474(w), 456(w)。

2-5-2 化合物 5

將 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.088 g) 和 bpyCN (0.1 mmol, 0.018 g) 和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.022 g) 加入水(6 mL)中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為：在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後，維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到粉橘片狀晶體 $\{[\text{Ho}_2(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 45%。

化合物 5 的化學式為 $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Ho}_2\text{N}_4\text{O}_{16}$ ，元素分析的理論值(%)：C，40.00；H，3.00；N，5.00。實驗值(%)：C，40.25；H，2.72；N，4.98。IR 光譜數據(附錄五) (KBr 壓片， cm^{-1}): 3550 (m)，3415 (m)，3238 (m)，1668 (m)，1603 (s)，1558 (w)，1544 (s)，1505 (m)，1450 (w)，1403 (s)，1350 (m)，1316 (w)，1297 (m)，1263 (m)，1246 (w)，1181 (m)，1155 (m)，1108 (w)，1088 (w)，1079 (wm)，1056 (w)，1013 (s)，970 (w)，922 (w)，884 (m)，851 (s)，823 (m)，778 (w)，766 (m)，749 (m)，724 (m)，686 (m)，652 (w)，632 (w)，531 (w)，514 (w)。

2-5-3 化合物 6

將 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.089 g) 和 bpyCN (0.1 mmol, 0.018 g) 和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.022 g) 加入水(6 mL) 中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為：在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後，維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到透明粉紅片狀晶體 $\{[\text{Er}_2(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 54%。

化合物 6 的化學式為 $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Er}_2\text{N}_4\text{O}_{16}$ ，元素分析的理論值(%)：C，40.28；H，2.67；N，4.94。實驗值(%)：C，40.54；H，2.86；N，5.14。IR 光譜數據(附錄六) (KBr 壓片， cm^{-1}): 3552(m)，3414(m)，3237(m)，1965(w)，1840(w)，1668(s)，1603(s)，1576(w)，1558(w)，1545(s)，1505(s)，1450(w)，1403(s)，1350(s)，1317(w)，1297(m)，1263(m)，1246(w)，1181(s)，1154(m)，1118(w)，1108(w)，1088(w)，1078(w)，1056(w)，1013(s)，987(w)，970(w)，922(w)，885()，852(s)，822(m)，800(w)，778(m)，767(m)，749(m)，724(m)，686(m)，652(w)，632(w)，532(w)，515(w)。

2-5-3 化合物 7

將 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.052 g)和 bpyCN (0.1 mmol, 0.018 g)和對苯二甲酸二鈉(0.1 mmol, 0.020 g)加入水(6 mL)中，之後放入鐵氟龍瓶中，置入高溫高壓反應瓶中。控制水熱條件為：在 6 小時內從 40°C 上升至 140°C 後，維持 72 小時，再使溫度在 48 小時內緩慢降至 40°C 。反應結束後得到透明片狀晶體 $\{[\text{Yb}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 。以 bpyCN 為基準計算其產率為 75%。

化合物 7 的化學式為 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{YbN}_2\text{O}_8$ ，元素分析的理論值(%):C，39.87; H，2.64; N，4.89。實驗值(%):C，39.55; H，2.63; N，4.79。IR 光譜數據(附錄七) (KBr 壓片， cm^{-1}):3551 (m)，3432 (w)，3240 (m)，1670 (m)，1604 (m)，1575 (w)，1547 (m)，1505 (m)，1451 (m)，1403 (s)，1352 (m)，1317 (w)，1298 (m)，1265 (m)，1246 (w)，1181 (s)，1155 (s)，1108 (w)，1089 (w)，1078 (w)，1056 (w)，1013 (s)，922 (w)，885 (s)，853 (s)，822 (m)，779 (m)，767 (m)，748 (m)，724 (m)，686 (m)，653 (s)，632 (m)，533 (w)，516 (m)。

第三章 $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (1), Ho (2),

Er (3)) 結果與討論

3-1 實驗討論

透過不同比例 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{bpyCN} : \text{BDC}$ 合成出合成出 2 種類型結構。將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{bpyCN} : \text{BDC}$ 為 1 : 1 : 1， Dy 與 Yb 為片狀晶體，分別是化合物 4 及合物 7。

將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{bpyCN} : \text{BDC}$ 為 1 : 2 : 1， Dy 、 Ho 與 Er 為柱狀晶體，分別是化合物 1、2 和 3。 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Gd 為針狀結晶經紅外線光譜比較大部分與一維結構相似，但無晶相。

將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{bpyCN} : \text{BDC}$ 為 1 : 3 : 1， Yb 為柱狀小碎晶，經紅外線光譜比較與一維結構相似。

將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{bpyCN} : \text{BDC}$ 為 2 : 1 : 1， Ho 與 Er 為片狀晶，分別是化合物 5 及合物 6。 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Gd 為澄清液及白色沉澱。

將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{bpyCN} : \text{BDC}$ 為 2 : 4 : 1， Eu 與 Tb 為柱狀晶，經紅外線光譜比較與一維結構相似。

3-2 單晶 X-ray 結構分析

3-2-1 化合物 1

結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物 1 繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 15935 繞射點，其中有 3259 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-19 \leq h \leq 21$ ， $-21 \leq k \leq 22$ ， $-10 \leq l \leq 13$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0275$ ， $wR_2 = 0.0630$ ， $GoF = 1.102$ ，剩餘的最大電子密度小於 0.924 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.394 \times 0.068 \times 0.068 \text{ mm}^3$ ，晶系為正交晶系 (Orthorhombic)，空間群為 Pbn ： $a = 16.4104(10) \text{ \AA}$ ， $b = 17.0519(10) \text{ \AA}$ ， $c = 10.1522(6) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。V = $2840.9(3) \text{ \AA}^3$ ，Z = 4，D (calcd.) = 1.630 Mg / m^3 。化合物 1 晶體繞射數據列在表 3-2-1。

表 3-2-1 化合物 1 之單晶繞射數據表

Identification code	ic18266
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ DyN ₄ O ₉
Formula weight	696.97
Temperature	150(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> ban
a (Å)	16.4104(10)
b (Å)	17.0519(10)
c (Å)	10.1522(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume	2840.9(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.630 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.687 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1376
Crystal size	0.394 x 0.068 x 0.068 mm ³
Theta range for data collection	3.120 to 27.489°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflections collected	15935
Independent reflections	3259 [R(int) = 0.0241]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.102
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0630
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0678
Largest diff. peak and hole	0.924 and -0.455 e.Å ⁻³

$$R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|.$$

$$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$$

3-2-2 化合物 2

結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物 2 繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 25445 繞射點，其中有 4137 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-23 \leq h \leq 23$ ， $-23 \leq k \leq 23$ ， $-10 \leq l \leq 14$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0266$ ， $wR_2 = 0.0639$ ， $GoF = 1.084$ ，剩餘的最大電子密度小於 1.174 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.359 \times 0.079 \times 0.076 \text{ mm}^3$ ，晶系為正交晶系 (Orthorhombic)，空間群為 Pbn ： $a = 16.4369(3) \text{ \AA}$ ， $b = 17.0182(4) \text{ \AA}$ ， $c = 10.1375(2) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。 $V = 2835.73(2) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.638 \text{ Mg/m}^3$ 。化合物 2 晶體繞射數據列在表 3-2-2。

表 3-2-2 化合物 2 之單晶繞射數據表

Identification code	Ic1896
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ HoN ₄ O ₉
Formula weight	699.4
Temperature	200(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> ban
a (Å)	16.4369(3)
b (Å)	17.0182(4)
c (Å)	10.1375(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume	2385.73(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.638 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.847 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1380
Crystal size	0.359 x 0.079 x 0.076 mm ³
Theta range for data collection	2.647 to 29.996°
	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23,
Index ranges	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	25445
Independent reflections	4137 [R(int) = 0.0239]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.084
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0639
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0747
Largest diff. peak and hole	1.174 and -0.803 e.Å ⁻³
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $.	$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

3-2-3 化合物 3

結構解析是委託師大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物 **3** 繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 18718 繞射點，其中有 2558 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-19 \leq h \leq 19$ ， $-20 \leq k \leq 20$ ， $-12 \leq l \leq 12$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0305$ ， $wR_2 = 0.0968$ ， $GoF = 1.025$ ，剩餘的最大電子密度小於 1.048 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.28 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$ ，晶系為正交晶系 (Orthorhombic)，空間群為 Pbn ： $a = 16.3960(5) \text{ \AA}$ ， $b = 16.9954(5) \text{ \AA}$ ， $c = 10.1334(3) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。V = $2823.68(15) \text{ \AA}^3$ ，Z = 4，D (calcd.) = 1.566 Mg / m^3 。化合物 **3** 晶體繞射數據列在表 3-2-3。

表 3-2-3 化合物 3 之單晶繞射數據表

Identification code	a18310
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ ErN ₄ O ₇
Formula weight	665.7
Temperature	296(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> _{ban}
a (Å)	16.3960(5)
b (Å)	17.9954(5)
c (Å)	10.1332(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume	2823.68(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.566 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.020 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1304
Crystal size	0.28 x 0.15 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.40 to 25.23°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	18718
Independent reflections	2558 [R(int) = 0.0516]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.025
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0968
R indices (all data)	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1129
Largest diff. peak and hole	1.048 and -0.386 e.Å ⁻³
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o \quad wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$	

表 3-3-1 化合物 1 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Dy(1)-O(1)#1	2.261(2)	Dy(1)-O(1)	2.261(2)
Dy(1)-O(2)#1	2.285(2)	Dy(1)-O(2)	2.285(2)
Dy(1)-N(2)#1	2.496(3)	Dy(1)-N(2)	2.496(3)
Dy(1)-N(1)#1	2.596(3)	Dy(1)-N(1)	2.596(3)
O(1)#1-Dy(1)-O(1)	90.98(12)	O(1)#1-Dy(1)-O(2)#1	151.07(8)
O(1)-Dy(1)-O(2)#1	91.74(9)	O(1)#1-Dy(1)-O(2)	91.74(9)
O(1)-Dy(1)-O(2)	151.07(8)	O(2)#1-Dy(1)-O(2)	99.54(13)
O(1)#1-Dy(1)-N(2)#1	142.33(9)	O(1)-Dy(1)-N(2)#1	78.29(8)
O(2)#1-Dy(1)-N(2)#1	66.15(9)	O(2)-Dy(1)-N(2)#1	82.07(9)
O(1)#1-Dy(1)-N(2)	78.29(8)	O(1)-Dy(1)-N(2)	142.33(8)
O(2)#1-Dy(1)-N(2)	82.07(9)	O(2)-Dy(1)-N(2)	66.15(9)
N(2)#1-Dy(1)-N(2)	130.35(11)	O(1)#1-Dy(1)-N(1)#1	79.24(8)
O(1)-Dy(1)-N(1)#1	80.72(8)	O(2)#1-Dy(1)-N(1)#1	129.60(8)
O(2)-Dy(1)-N(1)#1	71.54(8)	N(2)#1-Dy(1)-N(1)#1	63.51(9)
N(2)-Dy(1)-N(1)#1	130.88(9)	O(1)#1-Dy(1)-N(1)	80.72(8)
O(1)-Dy(1)-N(1)	79.23(8)	O(2)#1-Dy(1)-N(1)	71.54(8)
O(2)-Dy(1)-N(1)	129.60(8)	N(2)#1-Dy(1)-N(1)	130.88(9)
N(2)-Dy(1)-N(1)	63.51(9)	N(1)#1-Dy(1)-N(1)	151.25(12)

3-3-2 化合物 2 之結構描述

由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 2 晶體屬於正交晶系 (Orthorhombic)，空間群為 *Pban*。結構分析出化合物 2 最小不對稱單元為一個鈦金屬離子、一個 bpyca、1/4 個 BDC 及一個晶格水。一個八配位的鈦金屬離子藉由 2 個 bpyca 的 N1、N2 及 O1 螯合住金屬再與 2 個對苯二甲酸各提供一個 O 配位(圖 3-3-2 (a))。利用 shape 計算出鈦的配位結構為 Triangular dodecahedron (圖 3-3-2 (b))。Ho-O1 鍵長為 2.281 Å，Ho-N1 鍵長為 2.487 Å，Ho-N2 鍵長為 2.590 Å，Ho-O3 鍵長為 2.26 Å。化合物 2 之主要鍵長及鍵角列於表 3-3-2。

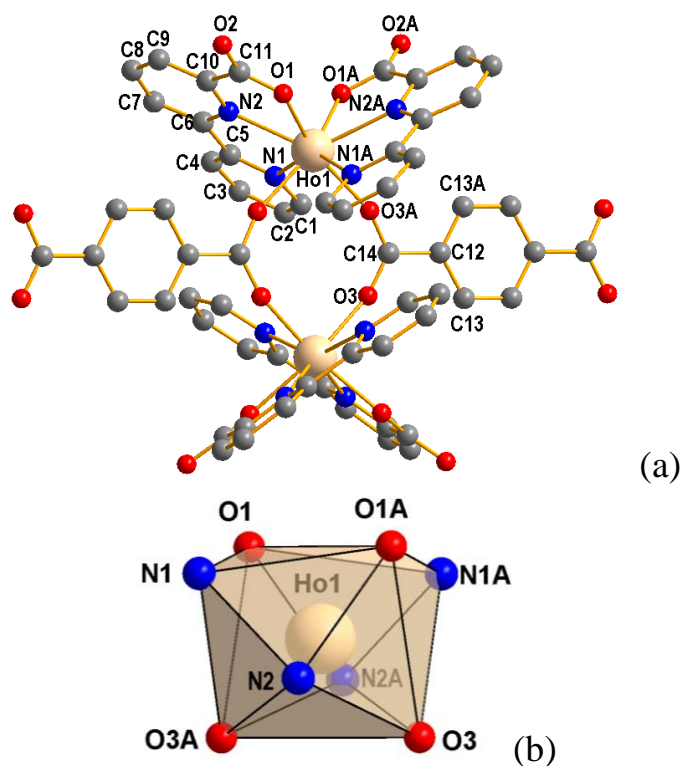


圖 3-3-2 (a)化合物 2 結構; (b)金屬的配位環境

表 3-3-2 化合物 2 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

N(1)-Ho(1)	2.486(4)	N(2)-Ho(1)	2.590(5)
O(1)-Ho(1)	2.281(3)	O(3)-Ho(1)	2.260(4)
Ho(1)-O(3)#3	2.260(4)	Ho(1)-O(1)#3	2.281(3)
Ho(1)-N(1)#3	2.486(4)	Ho(1)-N(2)#3	2.590(5)
O(3)-Ho(1)-O(3)#3	90.9(2)	O(3)-Ho(1)-O(1)	150.58(11)
O(3)#3-Ho(1)-O(1)	92.24(14)	O(3)-Ho(1)-O(1)#3	92.24(14)
O(3)#3-Ho(1)-O(1)#3	150.58(11)	O(1)-Ho(1)-O(1)#3	99.16(19)
O(3)-Ho(1)-N(1)#3	78.24(13)	O(3)#3-Ho(1)-N(1)#3	142.48(11)
O(1)-Ho(1)-N(1)#3	81.61(14)	O(1)#3-Ho(1)-N(1)#3	66.51(13)
O(3)-Ho(1)-N(1)	142.48(11)	O(3)#3-Ho(1)-N(1)	78.24(13)
O(1)-Ho(1)-N(1)	66.51(13)	O(1)#3-Ho(1)-N(1)	81.61(14)
N(1)#3-Ho(1)-N(1)	130.35(17)	O(3)-Ho(1)-N(2)	79.31(12)
O(3)#3-Ho(1)-N(2)	80.55(12)	O(1)-Ho(1)-N(2)	130.04(13)
O(1)#3-Ho(1)-N(2)	71.33(13)	N(1)#3-Ho(1)-N(2)	130.83(13)
N(1)-Ho(1)-N(2)	63.60(13)	O(3)-Ho(1)-N(2)#3	80.55(12)
O(3)#3-Ho(1)-N(2)#3	79.31(12)	O(1)-Ho(1)-N(2)#3	71.33(13)
O(1)#3-Ho(1)-N(2)#3	130.04(13)	N(1)#3-Ho(1)-N(2)#3	63.60(13)
N(1)-Ho(1)-N(2)#3	130.83(13)	N(2)-Ho(1)-N(2)#3	151.1(2)

表 3-3-3 化合物 **3** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

N(1)-Er(1)	2.581(5)	N(2)-Er(1)	2.479(4)
O(1)-Er(1)	2.272(4)	O(3)-Er(1)	2.249(4)
Er(1)-O(3)#3	2.249(4)	Er(1)-O(1)#3	2.272(4)
Er(1)-N(2)#3	2.479(4)	Er(1)-N(1)#3	2.581(5)
O(3)#3-Er(1)-O(3)	91.0(2)	O(3)#3-Er(1)-O(1)	150.58(15)
O(3)-Er(1)-O(1)	92.79(17)	O(3)#3-Er(1)-O(1)#3	92.79(17)
O(3)-Er(1)-O(1)#3	150.58(15)	O(1)-Er(1)-O(1)#3	98.0(3)
O(3)#3-Er(1)-N(2)	142.59(15)	O(3)-Er(1)-N(2)	78.14(15)
O(1)-Er(1)-N(2)	66.49(16)	O(1)#3-Er(1)-N(2)	81.22(16)
O(3)#3-Er(1)-N(2)#3	78.14(15)	O(3)-Er(1)-N(2)#3	142.59(15)
O(1)-Er(1)-N(2)#3	81.22(16)	O(1)#3-Er(1)-N(2)#3	66.49(16)
N(2)-Er(1)-N(2)#3	130.3(2)	O(3)#3-Er(1)-N(1)#3	80.57(15)
O(3)-Er(1)-N(1)#3	79.35(15)	O(1)-Er(1)-N(1)#3	71.54(16)
O(1)#3-Er(1)-N(1)#3	130.04(15)	N(2)-Er(1)-N(1)#3	130.74(15)
N(2)#3-Er(1)-N(1)#3	63.67(16)	O(3)#3-Er(1)-N(1)	79.35(15)
O(3)-Er(1)-N(1)	80.57(15)	O(1)-Er(1)-N(1)	130.04(15)
O(1)#3-Er(1)-N(1)	71.54(16)	N(2)-Er(1)-N(1)	63.67(16)
N(2)#3-Er(1)-N(1)	130.74(15)	N(1)#3-Er(1)-N(1)	151.2(3)

表 3-3-4 化合物 1 - 3 Shape 計算結果

	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8	JETBPY-8	JBTPR-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
化合物 1	29.239	23.516	14.697	12.371	4.203	2.040	10.874	24.314	2.886	3.065	1.923	13.189	23.251
化合物 2	29.342	23.597	14.781	12.403	4.073	1.956	10.967	24.440	2.881	3.061	1.902	13.222	23.299
化合物 3	29.561	23.797	14.771	12.301	3.927	1.912	10.951	24.547	2.954	3.163	1.855	13.121	23.389

OP-8 : Octagon (D_8h)

HPY-8 : Heptagonal pyramid (C_7v)

HBPY-8 : Hexagonal bipyramid (D_6h)

CU-8 : Cube (Oh)

SAPR-8 : Square antiprism (D_4d)

TDD-8 : Triangular dodecahedron (D_2d)

JGBF-8 : Johnson gyrobifastigium J26 (D_2d)

JETBPY-8 : Johnson elongated triangular bipyramid J14 (D_3h)

JBTPR-8 : Biaugmented trigonal prism J50 (C_2v)

BTPR-8 : Biaugmented trigonal prism (C_2v)

JSD-8 : Snub diphrenoid J84 (D_2d)

TT-8 : Triakis tetrahedron (Td)

ETBPY-8 : Elongated trigonal bipyramid (D_3h)

表 3-3-5 化合物 1-3 Ln-O 及 Ln-N(Å) 平均鍵長

	化合物 1(Dy)	化合物 2(Ho)	化合物 3(Er)
Ln-O(Å)	2.273	2.271	2.261
Ln-N(Å)	2.547	2.538	2.531

從 Dy 到 Er (表 3-3-5)，Ln-O 及 Ln-N 鍵長明顯受到鑷系收縮的現象，隨著原子序的增加而縮短。化合物 1 到化合物 3 結構相同，因此以 Dy 來做解釋。BDC 的 COO⁻ 以 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 模式沿著 c 軸連結 2 個 [Dy(bpca)₂] 形成一維鏈狀(圖 3-3-4)。雙核金屬中 Dy-Dy 的距離 5.380 Å (Ho : 5.371 Å，Er : 5.352 Å)，一維鏈中 Dy-Dy 透過對苯二甲酸根的距離 10.152 Å (Ho : 10.144 Å，Er : 10.133 Å)，圖 3-3-4 中鏈與鏈間 Dy-Dy 的距離 8.788 Å (Ho : 8.795 Å，Er : 8.781 Å)。

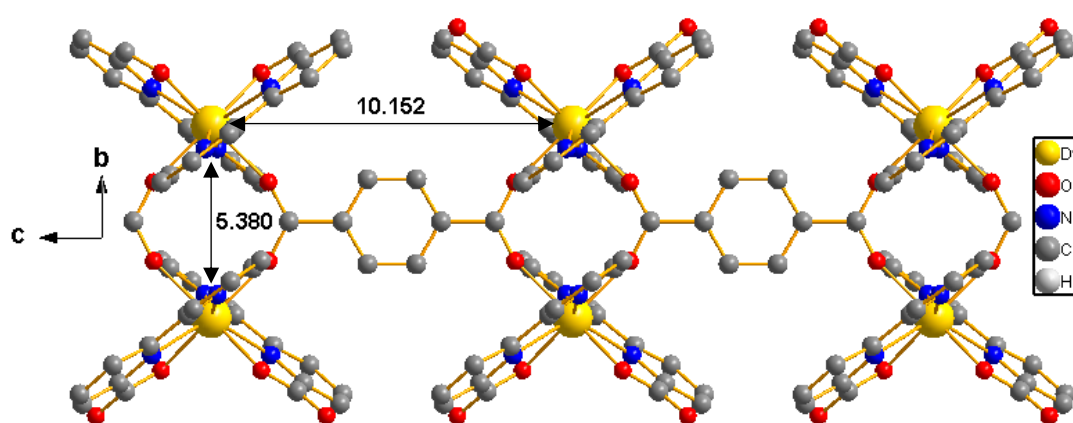


圖 3-3-4 沿著 c 軸 [Dy(bpca)₂] 與 BDC 連結模式

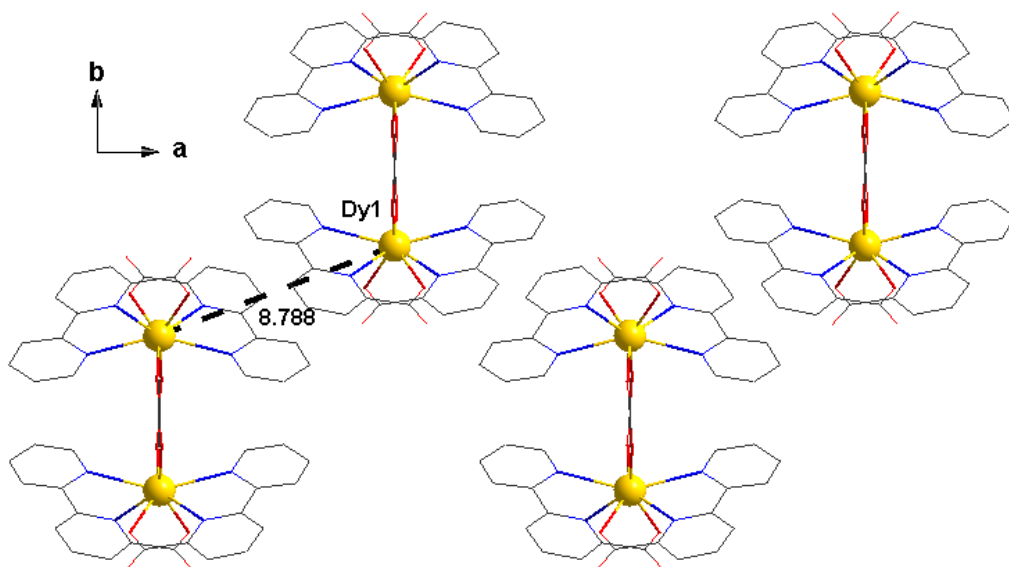


圖 3-3-5 ab 平面一維鏈狀排列

鏈與鏈的排列中存在氫鍵作用力及 $\pi-\pi$ 作用力。氫鍵作用力是由晶格水與 bpyca 的 COO^- 所形成，由圖 3-3-6 看到氫鍵作用力(O-O)是 O3-O4，距離為 2.727 \AA ，化合物 1-3 的氫鍵作用力列於表 3-3-6。

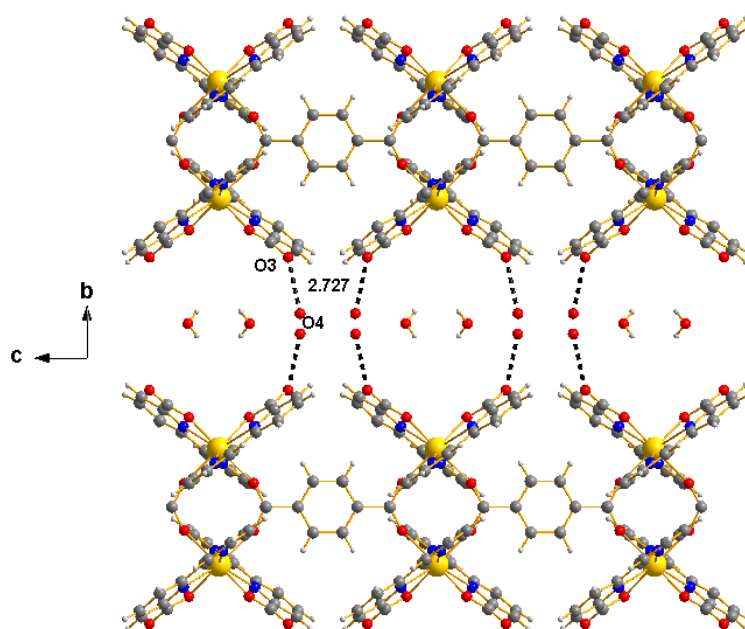


圖 3-3-6 鏈與鏈藉由 bpyca 的 O3 與結晶水(O4)藉由氫鍵(以虛線表示)形成 2 維平面結構

圖 3-3-7 中鏈與鏈間的 π - π 作用力存在於 bpyca 上的 2,2-聯吡啶環與鄰近 bpyca 上的 2,2-聯吡啶環⁹，經錯開平行堆疊(slipped parallel displaced)，吡啶環中心對中心其距離為 3.402 Å (Ho : 3.402 Å，Er : 3.423 Å)。藉著氫鍵作用力及 π - π 作用力形成三維結構。

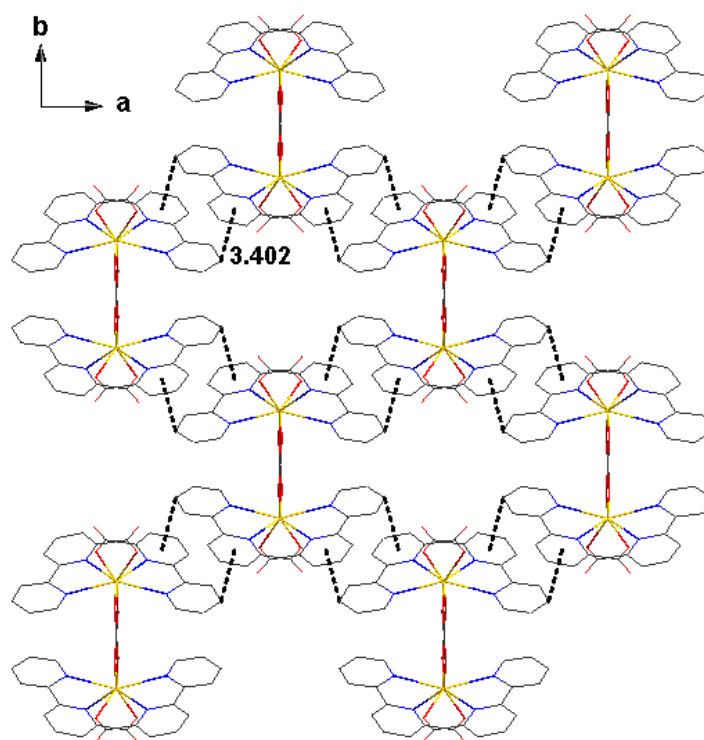


圖 3-3-7 化合物 **1** π - π 作用力以虛線表示

表 3-3-6 化合物 **1-3** 之氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

化合物 1 (Dy)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O4-H4A...O3	0.812	2.351	2.727	109.114
O4-H4B...O3	0.813	2.529	2.727	95.333
化合物 2 (Ho)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O4-H4B...O2	0.872	2.248	2.723	114.141
化合物 3 (Er)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O4-H4B...O2	0.958	1.953	2.775	142.468

3-4 粉末繞射

圖 3-4 是將所量產的化合物晶體做粉末繞射分析 (PXRD) 後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符。

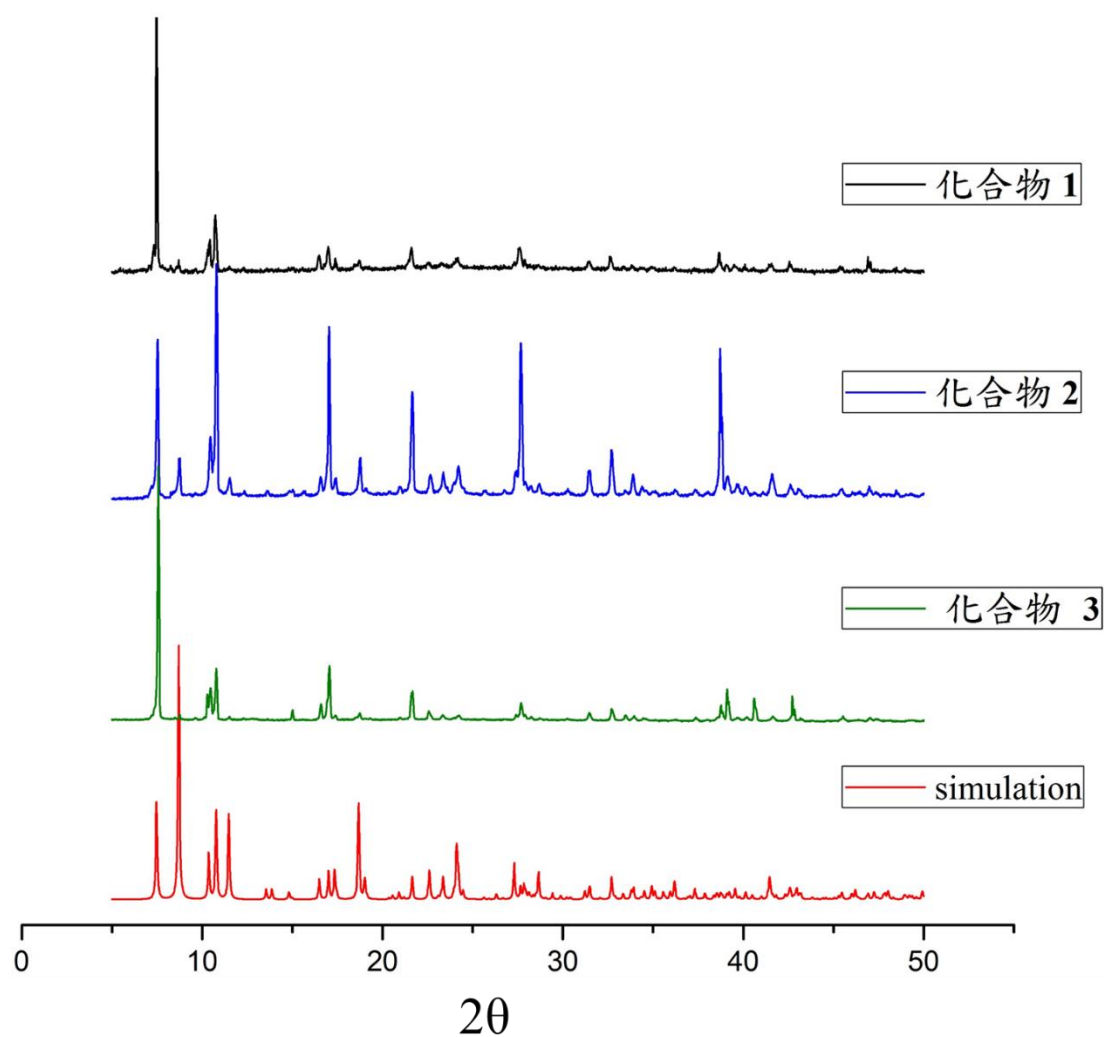


圖 3-4 化合物 1-3 之粉末繞射圖

3-5 熱重分析

3-5-1 化合物 1 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 1 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 3-5-1 所示，當化合物 1 開始升溫時，晶格水開始變得不穩定而受熱揮發，說明晶格水於結構中不穩定影響到與 bpyca 的氫鍵作用力使結構中的氫鍵作用力開始瓦解。升溫至約 150 °C–200 °C 的時候，重量損失 6.75 %，與理論計算晶格水分子佔有的 6.40 % 接近，自 400 °C 之後，化合物 1 結構開始大幅裂解。

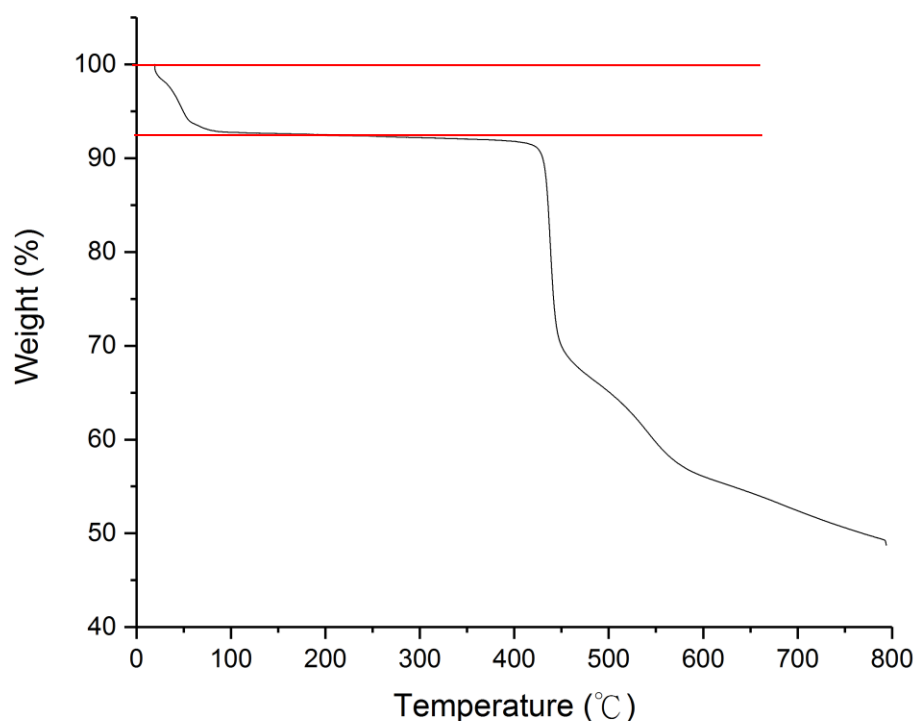


圖 3-5-1 化合物 1 之 TGA 圖

3-5-2 化合物 2 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 2 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 3-5-2 所示，當化合物 2 開始升溫時，晶格水開始變得不穩定而受熱揮發，說明晶格水於結構中不穩定影響到與 bpyca 的氫鍵作用力使結構中的氫鍵作用力開始瓦解。升溫至約 100 °C 的時候，重量損失 8.2%，與理論計算晶格水分子佔有 7.7% 相近，自 400 °C 之後，化合物 2 結構開始大幅裂解。

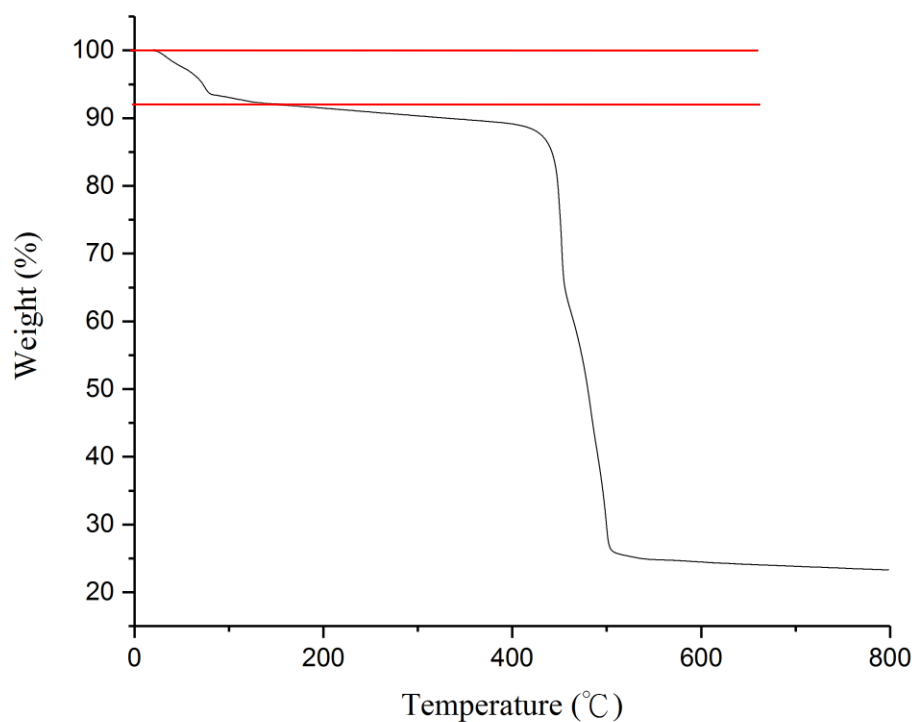


圖 3-5-2 化合物 2 之 TGA 圖

3-5-3 化合物 3 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 3 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 3-5-3 所示，當化合物 3 開始升溫時，晶格水開始變得不穩定而受熱揮發，說明晶格水於結構中不穩定影響到與 bpyca 的氫鍵作用力使結構中的氫鍵作用力開始瓦解。升溫至約 150 °C–200 °C 的時候，重量損失 5.5 %，與理論計算晶格水分子佔有的 2.7 % 接近相比多可能是由於鏈與鏈間的空隙吸收空氣中的水分子所造成，自 400 °C 之後，化合物 3 結構開始大幅裂解。

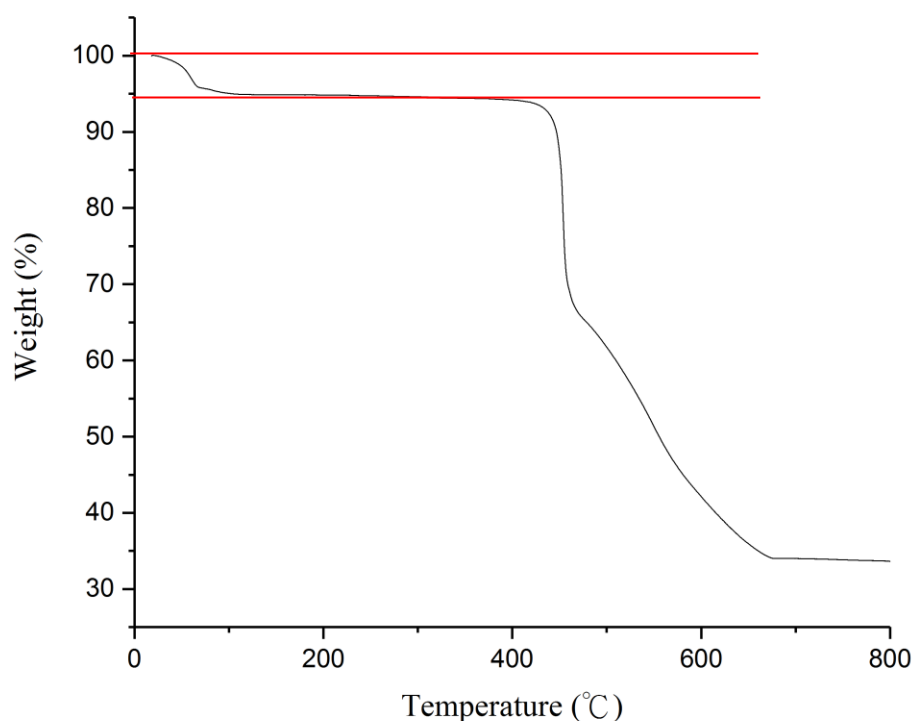


圖 3-5-3 化合物 3 之 TGA 圖

3-6 化合物(1) ~ (3)磁性測量

在外加磁場 1000 Oe，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量化合物(1) ~ (3)的磁化率；在室溫 300 K 時，化合物 1 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值為 $13.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 2 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值為 $13.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 3 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值為 $11.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\chi_{\text{M}}T$ 值隨著測量溫度下降而下降，到 2 K 時，化合物 1 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值最小值 $8.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 2 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值最小值 $1.72 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 3 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值最小值 $5.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，如圖 3-6-1 所示。

假設中心金屬 Dy ($S = 5/2, L = 5, J = 15/2, g = 4/3$)，Ho ($S = 4/2, L = 6, J = 8/2, g = 5/4$)，Er ($S = 3/2, L = 6, J = 15/2, g = 6/5$)，常溫下金屬間無磁交互作用力，只考慮電子自旋 (spin-only) 所呈現的磁性，經由下列公式計算³⁸：

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi_{\text{M}}T}$$

$$\mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2}$$

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

χ_{M} ：莫耳磁化率 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)；T：溫度 (K)

S：自旋值 (spin)；g：Landé 常數

J：總角動量量數

由公式推算出化合物 1 的 $\chi_{\text{M}}T$ 理論值在室溫 300 K 為 14.171 cm^3

$\text{mol}^{-1} \text{K}$ 與實驗值 $13.902 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ 相近，化合物 2 的 $\chi_M T$ 理論值在室溫 300 K 為 $14.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ 與實驗值 $13.902 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ 相近，化合物 3 的 $\chi_M T$ 理論值在室溫 300 K 為 $11.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ 與實驗值 $13.902 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ 相近。300 K 到 50 K 時， $\chi_M T$ 隨溫度降低而緩慢下降。低於 50 K 時， $\chi_M T$ 隨溫度降低而快速下降可能是由於金屬間反鐵磁的交互作用或 Ln^{III} 離子的 spin-orbit coupling 的影響。

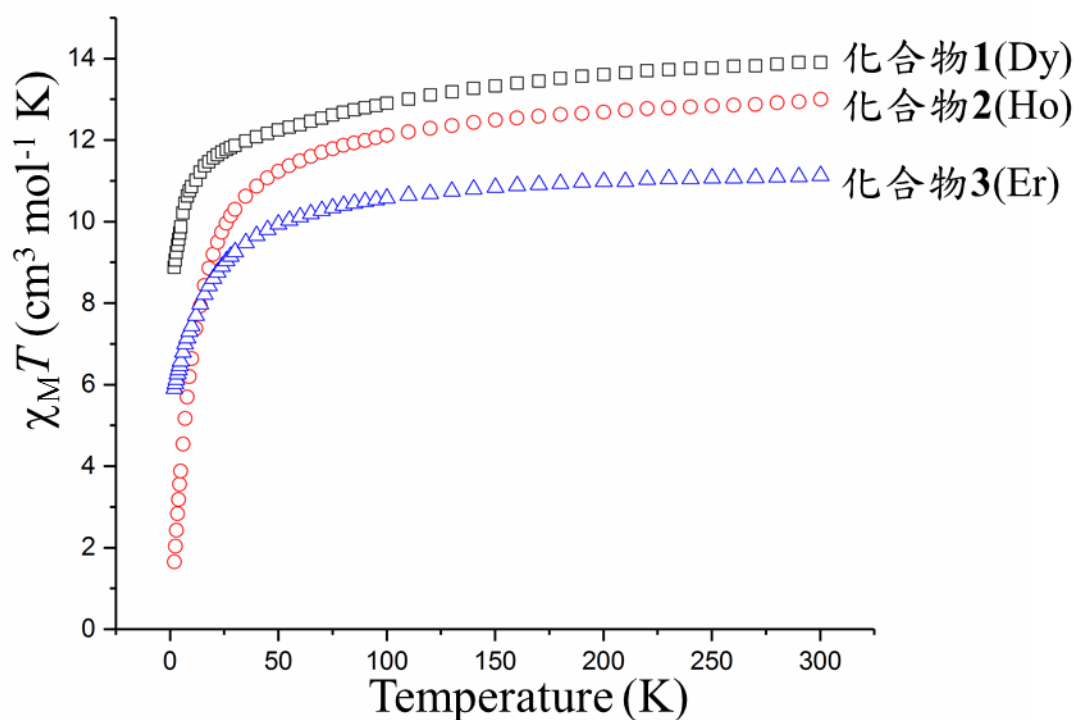


圖 3-6-1 化合物(1)~(3)直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖

由於 spin-orbit coupling 的影響，無法藉由擬合來瞭解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-6-2，擬合結果， $C = 14.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ， $\theta = -10.62 \text{ K}$ ，Weiss 常數 θ 為負值，其可能來自 spin-orbit coupling 現象或高溫下呈現反鐵磁行為。表 3-6-1 為參考其餘歷史文獻具有相同橋接模式之化合物。

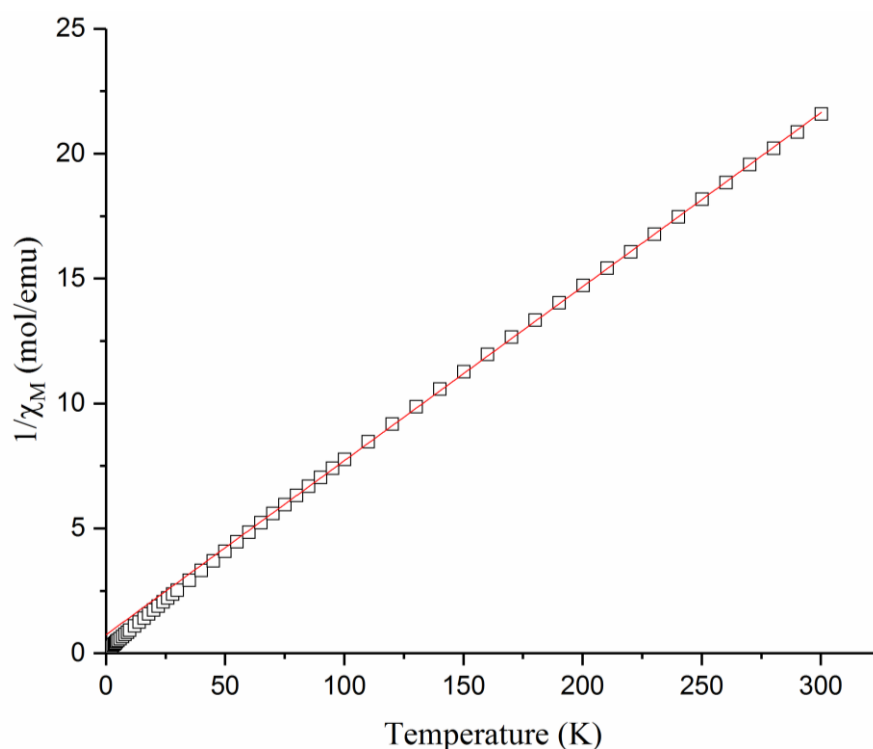


圖 3-6-2 化合物 1 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie-Weiss Law 作曲線擬合結果)

表 3-6-1 用-COO-連接方式Dy₂的文獻資料

Dy ₂ -complexes	配位數及配位環境	Dy-Dy (Å)	Dy-O-Dy (°)	Curie-Weiss Law	Ref
[Dy ₂ L ₂ (NO ₃) ₂ (OAc) ₄]·2CH ₃ CN	9 Capped square antiprism	3.85	105	C = 29.53 cm ³ K mol ⁻¹ 1 θ = -4.95 K	41
[Dy ₂ (piv) ₆ (phen) ₂]	8 Biaugmented trigonal prism	5.39	-	C = 28.24 emu mol ⁻¹ K θ = -3.68 K	42
[Dy ₂ (Acc) ₄ (H ₂ O) ₈]·Cl ₆ ·5.89H ₂ O	8 square antiprism	4.49	-	C = 26.50 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -4.78 K	43
{[Dy(bpyca) ₂ (BDC) _{0.5}]·3H ₂ O} _n	8 Triangular dodecahedron	5.38	-	C = 14.35 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -10.62 K	化合物 1
{[Dy(bpyca)(BDC)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n	8 Biaugmented trigonal prism	4.57	-	C = 14.68 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -4.93 K	化合物 4

HOAc = Acetic acid, pivH = pivalic acid, phen = 1,10-phenanthroline, L = 2-[(2-pyridinylmethylene)hydrazine]-ethanol, Acc = 1-amino cyclohexan-1-carboxylic acid。

圖 3-6-3 及圖 3-6-4 為飽和磁化率($1 \times g \times J$)的測量，測量方式分別為溫度 2.0 K、2.5 K、3.0 K、3.5 K 及 4.0 K 在 0-50 kOe 的磁場變化。在低溫中磁化率一開始在外加磁場增加下快速上升，最後逐漸平緩。化合物 **1** 在 2 K 和 50 kOe 的實際值為 $6.20 \mu_B$ ，低於理論值 $10 \mu_B$ 。在圖中曲線沒有疊加的現象可能有磁異向性的存在，與文獻類似³⁹⁻⁴⁰。

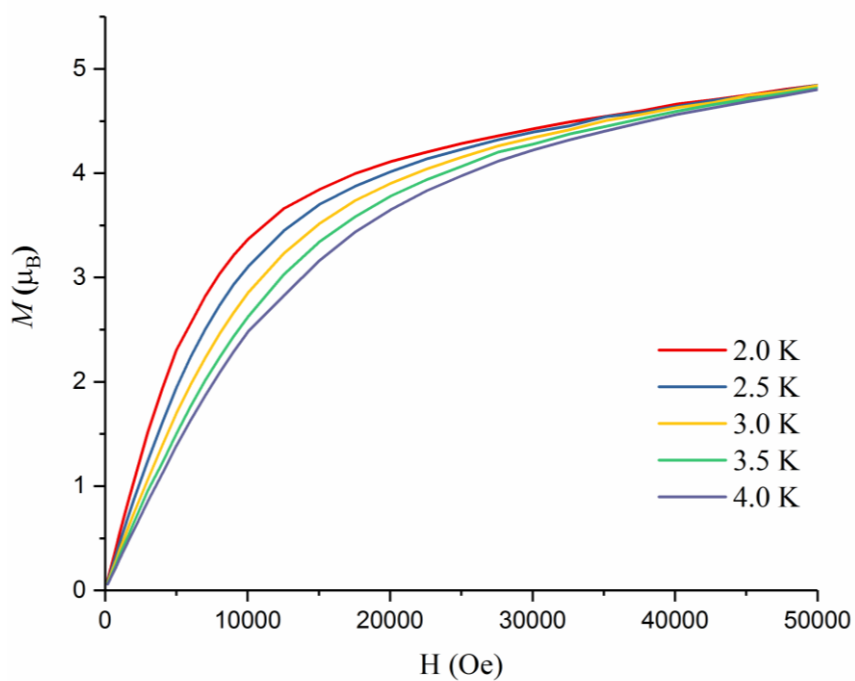


圖 3-6-3 化合物 **1** 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

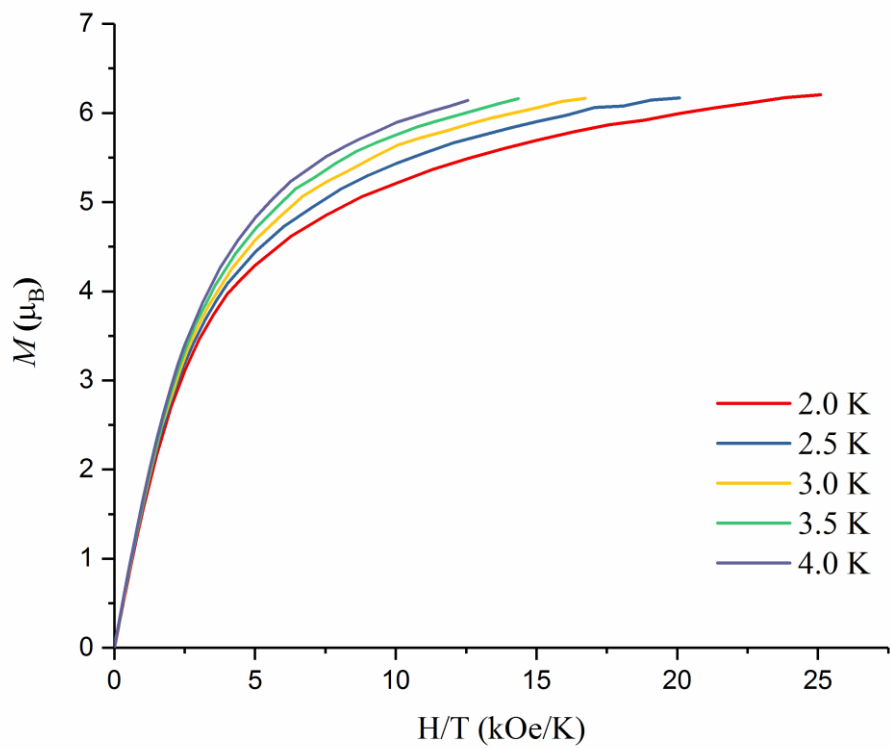


圖 3-6-4 化合物 1 磁化率 M 對外加磁場做圖

化合物 2 由於自旋-軌道耦合的影響，無法藉由擬合來瞭解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-6-5，擬合結果， $C = 13.62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ， $\theta = -10.04 \text{ K}$ ，Weiss 常數 θ 為負值，其可能來自 spin-orbit coupling 現象，表示高溫下呈現反鐵磁行為。表 3-6-2 為參考其餘歷史文獻具有相同橋接模式之化合物⁴⁴⁻⁴⁶。

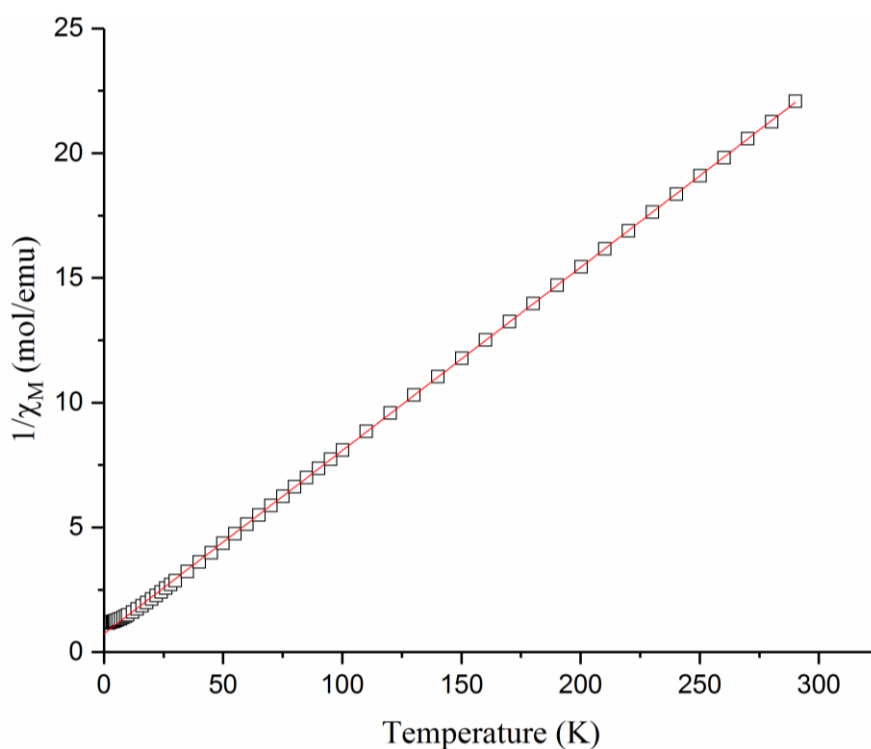


圖 3-6-5 化合物 2 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie-Weiss Law 作曲線擬合結果)

表 3-6-2 用-COO-連接方式Ho₂的文獻資料

Ho ₂ -complexes	配位數及配位 環境	Ho-Ho (Å)	Ho-O-Ho (°)	Curie-Weiss Law	Ref
[Ho ₂ L ₂ (NO ₃) ₂ (OAc) ₄]·2CH ₃ C N	9 Capped square antiprism	3.84	106	C = 28.63 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -12.60 K	41
[Ho ₂ (2-Br-5-MOBA) ₆ (phen) ₂]	9 mono-capped square antiprism	4.07	104	C = 28.59 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -8.16 K	45
[Ho ₂ (crot) ₆ (bipy) ₂]	9 Capped square antiprism	3.92	106	C = 28.09 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -11.64 K	46
{[Ho(bpyca) ₂ (BDC) _{0.5}]·3H ₂ O} _n	8 Triangular dodecahedron	5.37	-	C = 13.62 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -10.04 K	化合物 2
{[Ho(bpyca)(BDC)(H ₂ O)]·H ₂ O } _n	8 Biaugmented trigonal prism	4.59	-	C = 14.97 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -11.52 K	化合物 5

HOAc = Acetic acid, phen = 1,10-phenanthroline, 2-Br-5-MOBA = 2-bromine-5-methoxybenzoate, crot=crotonato,
bipy= 2,2'-Bipyridine

圖 3-6-6 及圖 3-6-7 為飽和磁化率($1 \times g \times J$)的測量，測量方式分別為溫度 2.0 K、2.5 K、3.0 K、3.5 K 及 4.0 K 在 0 – 50 kOe 的磁場變化。在低溫中磁化率一開始在外加磁場增加下快速上升，最後逐漸平緩。化合物(3)在 2 K 和 50 kOe 的實際值為 $4.85 \mu_B$ ，與理論值 $5 \mu_B$ 接近。無磁異向性的存在。

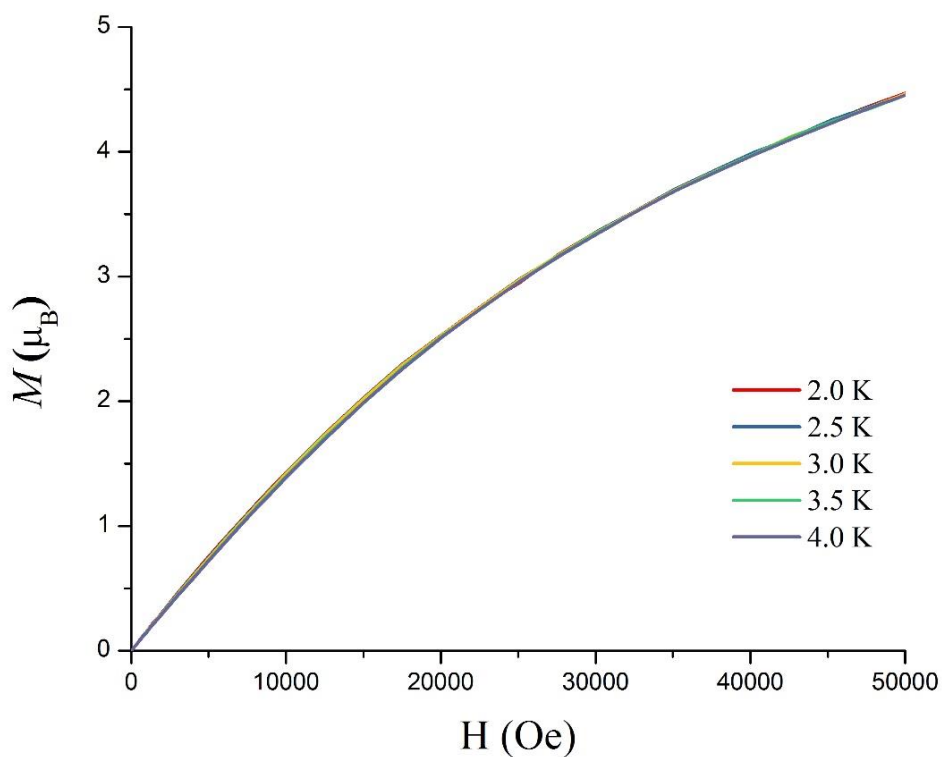


圖 3-6-6 化合物 2 磁化率 M 對外加磁場做圖

化合物 **3** 由於自旋-軌道耦合的影響，無法藉由擬合來瞭解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-6-7，擬合結果， $C = 11.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ， $\theta = -7.74 \text{ K}$ ，Weiss 常數 θ 為負值，其可能來自 spin-orbit coupling 現象，表示高溫下呈現反鐵磁行為。表 3-6-3 為參考其餘歷史文獻具有相同橋接模式之化合物。

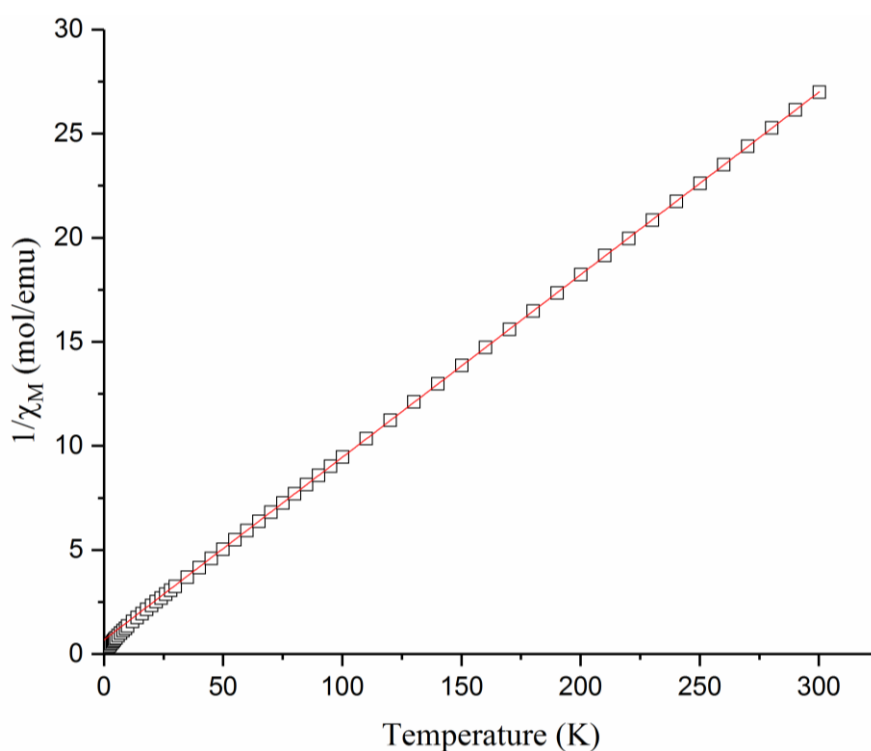


圖 3-6-7 化合物 **3** 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie-Weiss Law 作曲線擬合結果)

表 3-6-3 用-COO-連接方式Er₂的文獻資料

Er ₂ -complexes	配位數及配位環境	Er-Er (Å)	Er-O-Er (°)	Curie-Weiss Law	Ref
[Er ₂ L ₂ (NO ₃) ₂ (OAc) ₄]·2CH ₃ CN	9 Capped square antiprism	3.85	105	C = 20.50 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -8.43 K	41
[Er ₂ (2-Br-5-MOBA) ₆ (phen) ₂]	9 mono-capped square antiprism	4.07	103	C = 25.89 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -9.58 K	45
{[Er(H ₂ ASA)(HASA)(H ₂ O) ₄] ₂ ·6H ₂ O}	8 Biaugmented trigonal prism	4.93	-	C = 22.73 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -8.02 K	47
{[Er(bpyca) ₂ (BDC) _{0.5}] _n ·3H ₂ O}	8 Triangular dodecahedron	5.35	-	C = 11.4 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -7.74 K	化合物 3
{[Er(bpyca)(BDC)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O}	8 Biaugmented trigonal prism	4.60	-	C = 11.74 cm ³ mol ⁻¹ K θ = -12.60K	化合物 6

L = 2-[(2-pyridinylmethylene)hydrazine]-ethanol, HOAc = Acetic acid, 2-Br-5-MOBA = 2-bromine-5-methoxybenzoate, 5-azotetrazolyl salicylic acid (H3ASA)

圖 3-6-8 及圖 3-6-9 為飽和磁化率($1 \times g \times J$)的測量，測量方式分別為溫度 2.0 K、2.5 K、3.0 K、3.5 K 及 4.0 K 在 0 – 50 kOe 的磁場變化。在低溫中磁化率一開始在外加磁場增加下快速上升，最後逐漸平緩。化合物 **3** 在 2 K 和 50 kOe 的實際值為 $4.84 \mu_B$ ，低於理論值 $9.00 \mu_B$ 。有磁異向性的存在，與文獻類似⁴⁸⁻⁵⁰。

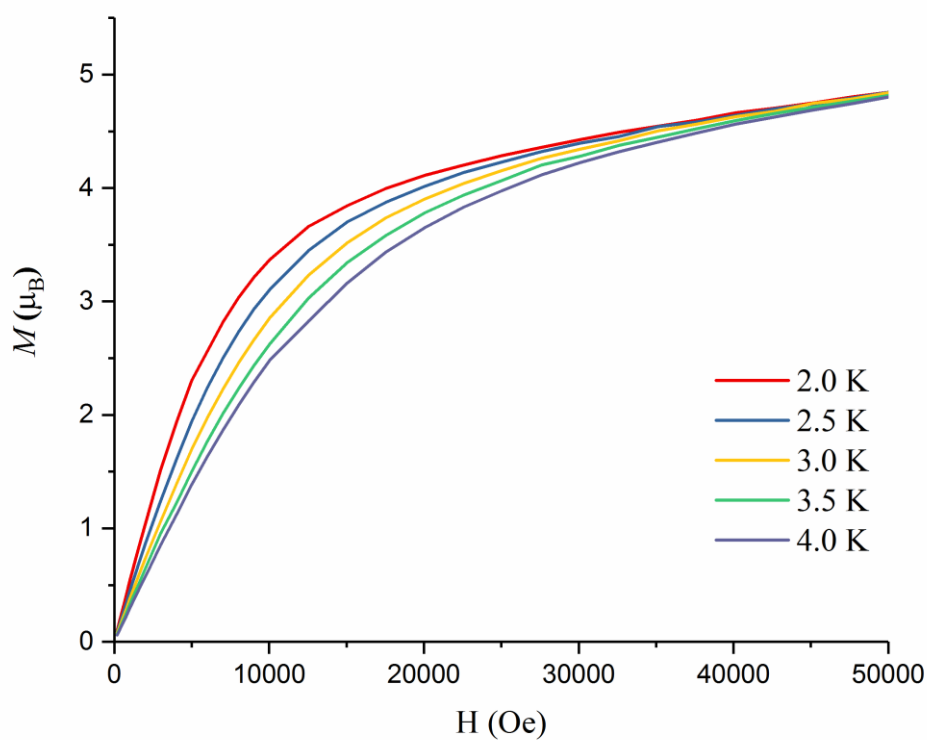


圖 3-6-8 化合物 **3** 磁化率 M 對外加磁場做圖

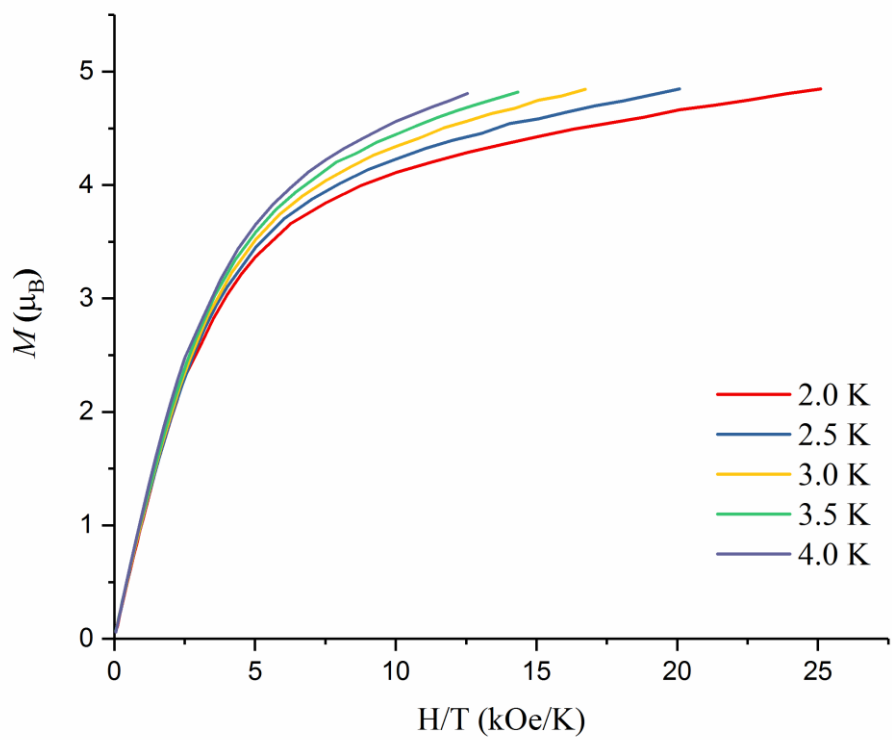


圖 3-6-9 化合物 3 化率 M 對外加磁場做圖

第四章 $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7)) 結果與討論

4-1 單晶 X-ray 結構分析

4-1-1 化合物 4

結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物 4 繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 15928 繞射點，其中有 4523 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-13 \leq h \leq 13$ ， $-18 \leq k \leq 18$ ， $-17 \leq l \leq 17$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0145$ ， $wR_2 = 0.0319$ ， $GoF = 1.074$ ，剩餘的最大電子密度小於 0.388 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.229 \times 0.044 \times 0.023 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 10.6507(3) \text{ \AA}$ ， $b = 14.2741(4) \text{ \AA}$ ， $c = 13.3111(4) \text{ \AA}$ ， $\beta = 103.1780^\circ$ 。 $V = 1970.38(10) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， D (calcd.) = 1.894 Mg / m^3 。化合物 4 晶體繞射數據列在表 4-1-1。

表 4-1-1 化合物 4 之單晶繞射數據表

Identification code	ic18399
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₅ DyN ₂ O ₈
Formula weight	561.83
Temperature	150(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a (Å)	10.6507(3)
b (Å)	14.2741(4)
c (Å)	13.3111(4)
α (°)	90
β (°)	103.1780(9)
γ (°)	90
Volume	1970.38(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.894 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.842 mm ⁻¹
F(000)	1092
Crystal size	0.229 x 0.044 x 0.023 mm ³
Theta range for data collection	2.637 to 27.493°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18
Reflections collected	15928
Independent reflections	4523 [R(int) = 0.0193]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0145, wR2 = 0.0319
R indices (all data)	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0345
Largest diff. peak and hole	0.388 and -0.475 e.Å ⁻³

$$R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|.$$

$$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$$

4-1-2 化合物 5

結構解析是委託師大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物 5 繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 10466 繞射點，其中有 3465 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-11 \leq h \leq 12$ ， $-17 \leq k \leq 16$ ， $-14 \leq l \leq 15$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0254$ ， $wR_2 = 0.0642$ ， $GoF = 1.126$ ，剩餘的最大電子密度小於 0.952 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.28 \times 0.23 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 10.6504 (8) \text{ \AA}$ ， $b = 14.3323 (10) \text{ \AA}$ ， $c = 13.3324 (10) \text{ \AA}$ ， $\beta = 103.1780^\circ$ 。 $V = 103.323 (2) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， D (calcd.) = 1.893 Mg / m^3 。化合物 5 晶體繞射數據列在表 4-1-2。

表 4-1-2 化合物 5 之單晶繞射數據表

Identification code	a18239
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ Ho ₂ N ₄ O ₁₆
Formula weight	1128.52
Temperature	200(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a (Å)	10.6504(8)
b (Å)	14.3323(10)
c (Å)	13.3324(10)
α (°)	90
β (°)	103.323(2)
γ (°)	90
Volume	1980.3(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.553 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.045 mm ⁻¹
F(000)	1096
Crystal size	0.28 x 0.23 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	2.12 to 25.02°
	-11 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 16,
Index ranges	-14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	10466
Independent reflections	3465 [R(int) = 0.0373]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.126
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0642
R indices (all data)	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0813
Largest diff. peak and hole	0.952 and -1.297 e.Å ⁻³
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

4-1-3 化合物 6

結構解析是委託師大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物 6 繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 13378 繞射點，其中有 3493 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-12 \leq h \leq 12$ ， $-17 \leq k \leq 16$ ， $-15 \leq l \leq 15$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0218$ ， $wR_2 = 0.0668$ ， $G_oF = 1.301$ ，剩餘的最大電子密度小於 0.733 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.23 \times 0.19 \times 0.05 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 10.6152(5) \text{ \AA}$ ， $b = 14.4099(7) \text{ \AA}$ ， $c = 13.3474(6) \text{ \AA}$ ， $\beta = 103.4230(10)^\circ$ 。 $V = 1985.90(16) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， D (calcd.) = 1.895 Mg / m^3 。化合物 6 晶體繞射數據列在表 4-1-3。

表 4-1-3 化合物 6 之單晶繞射數據表

Identification code	ch18313
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ Er ₂ N ₄ O ₁₆
Formula weight	1133.18
Temperature	296(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a (Å)	10.6152(5)
b (Å)	14.4099(7)
c (Å)	13.3474(6)
α (°)	90
β (°)	103.4230(10)
γ (°)	90
Volume	1985.90(16) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.895 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.276 mm ⁻¹
F(000)	1100
Crystal size	0.23 x 0.19 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.11 to 25.02°
	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 16
Index ranges	-15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	13378
Independent reflections	3493 [R(int) = 0.0307]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.301
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0668
R indices (all data)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0933
Largest diff. peak and hole	0.733 and -1.524 e.Å ⁻³

$$R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|. \quad wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$$

4-1-4 化合物 7

結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用單晶繞射儀收集化合物(7)繞射數據，使用鉬靶 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。共收集到 16128 繞射點，其中有 4487 為獨立繞射點。 $h \cdot k \cdot l$ 的範圍是 $-13 \leq h \leq 13$ ， $-18 \leq k \leq 18$ ， $-17 \leq l \leq 17$ 。解出其相位後，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameter)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0171$ ， $wR_2 = 0.0347$ ， $GoF = 1.106$ ，剩餘的最大電子密度小於 0.722 e\AA^{-3} 。晶體大小為 $0.171 \times 0.059 \times 0.054 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 10.5928 (3) \text{ \AA}$ ， $b = 14.3240 (4) \text{ \AA}$ ， $c = 13.2609 (4) \text{ \AA}$ ， $\beta = 103.4867 (9)^\circ$ 。 $V = 1956.61 (10) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D (\text{calcd.}) = 1.943 \text{ Mg / m}^3$ 。化合物(7)晶體繞射數據列在表 4-1-4。

表 4-1-4 化合物 7 之單晶繞射數據表

Identification code	ic18532
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₅ YbN ₂ O ₈
Formula weight	572.37
Temperature	200(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a (Å)	10.5928(3)
b (Å)	14.3240(4)
c (Å)	13.2609(4)
α (°)	90
β (°)	103.4867(9)
γ (°)	90
Volume	1956.61(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.943 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.830 mm ⁻¹
F(000)	1108
Crystal size	0.171 x 0.059 x 0.054 mm ³
Theta range for data collection	2.640 to 27.494°
	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18
Index ranges	
	-17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	16128
Independent reflections	4487 [R(int) = 0.0241]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.106
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0171, wR2 = 0.0347
R indices (all data)	R1 = 0.0233, wR2 = 0.0377
Largest diff. peak and hole	0.722 and -0.425 e.Å ⁻³
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

4-2 結構描述

4-2-1 化合物 4 之結構描述

由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 4 晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ 。結構分析出化合物 4 最小不對稱單元為一個鎘金屬離子、一個 bpyca、2 個一半 BDC、1 個配位水及一個晶格水。一個八配位的鎘金屬離子藉由 1 個 bpyca 的 N1、N2 及 O5 螯合住金屬，與 1 個對苯二甲酸以配位模式 η^2 提供 O1、O2 配位再和 2 個對苯二甲酸以配位模式 $\mu_2:\eta^1, \eta^1$ 的 O3、O4 配位及 1 個配位水 (圖 4-2-1 (a))。利用 Shape 程式計算出鎘的配位結構為 Biaugmented trigonal prism，如圖 4-2-1 (b)。Dy-O5 鍵長為 2.304 Å，Dy-N1 鍵長為 2.521 Å，Dy-N2 鍵長為 2.488 Å，Dy-O1 鍵長為 2.468 Å，Dy-O2 鍵長為 2.393 Å，Dy-O3 鍵長為 2.299 Å，Dy-O4 鍵長為 2.267 Å，Dy-O7 鍵長為 2.384 Å。主要鍵長及鍵角列於表 4-2-1。Shape 程式計算結果列於表 4-2-1。

表 4-2-1 化合物 4 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Dy(1)-O(4)#1	2.2665(15)	Dy(1)-O(3)	2.2989(13)
Dy(1)-O(5)	2.3036(14)	Dy(1)-O(7)	2.3841(15)
Dy(1)-O(2)	2.3925(13)	Dy(1)-O(1)	2.4678(13)
Dy(1)-N(2)	2.4879(16)	Dy(1)-N(1)	2.5207(17)
O(4)#1-Dy(1)-O(3)	115.19(6)	O(4)#1-Dy(1)-O(5)	78.64(5)
O(3)-Dy(1)-O(5)	82.80(5)	O(4)#1-Dy(1)-O(7)	77.24(6)
O(3)-Dy(1)-O(7)	74.76(5)	O(5)-Dy(1)-O(7)	135.67(5)
O(4)#1-Dy(1)-O(2)	88.66(6)	O(3)-Dy(1)-O(2)	149.63(5)
O(5)-Dy(1)-O(2)	84.00(5)	O(7)-Dy(1)-O(2)	131.61(5)
O(4)#1-Dy(1)-O(1)	79.05(5)	O(3)-Dy(1)-O(1)	145.04(5)
O(5)-Dy(1)-O(1)	132.15(5)	O(7)-Dy(1)-O(1)	78.08(5)
O(2)-Dy(1)-O(1)	53.71(5)	O(4)#1-Dy(1)-N(2)	143.28(6)
O(3)-Dy(1)-N(2)	73.14(5)	O(5)-Dy(1)-N(2)	66.66(5)
O(7)-Dy(1)-N(2)	136.91(5)	O(2)-Dy(1)-N(2)	76.52(5)
O(1)-Dy(1)-N(2)	115.52(5)	O(4)#1-Dy(1)-N(1)	149.51(6)
O(3)-Dy(1)-N(1)	82.02(6)	O(5)-Dy(1)-N(1)	130.35(5)
O(7)-Dy(1)-N(1)	84.08(6)	O(2)-Dy(1)-N(1)	85.96(5)
O(1)-Dy(1)-N(1)	73.61(5)	N(2)-Dy(1)-N(1)	63.71(6)

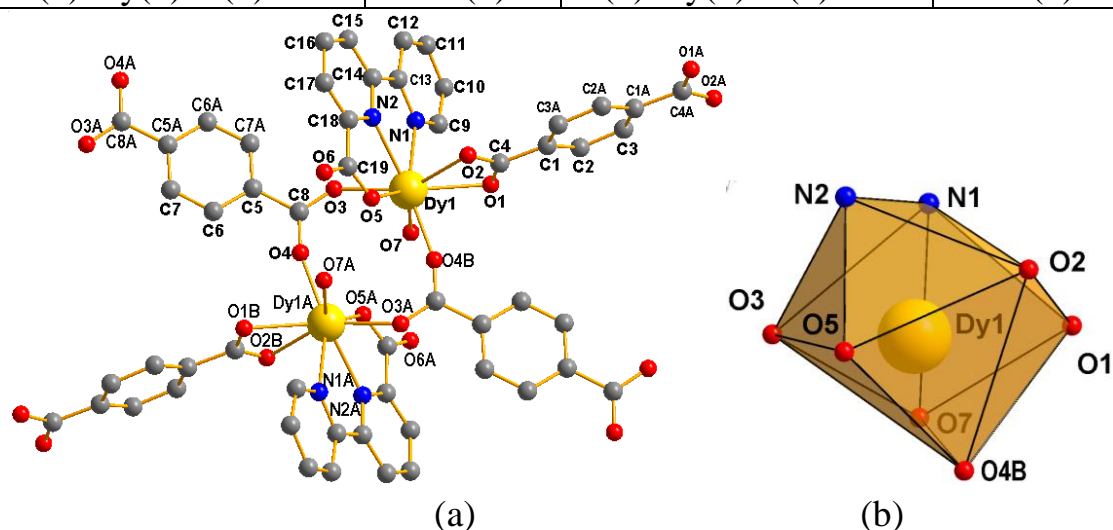


圖 4-2-1 (a)化合物 4 結構; (b)金屬的配位環境

4-2-2 化合物 5 之結構描述

由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 5 晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ 。結構分析出化合物 5 最小不對稱單元為一個鈦金屬離子、一個 bpyca、2 個一半 BDC、1 個配位水及一個晶格水。一個八配位的鈦金屬離子藉由 1 個 bpyca 的 N1、N2 及 O1 螯合住金屬，與 1 個對苯二甲酸以配位模式 η^2 提供 O3、O4 配位再和 2 個對苯二甲酸以配位模式 $\mu_2:\eta^1, \eta^1$ 的 O5、O6 配位及 1 個配位水 (圖 4-2-2 (a))。利用 Shape 程式計算出鈦的配位結構為 Biaugmented trigonal prism，如圖 4-2-2 (b)。Ho-O5 鍵長為 2.284 Å，Ho-N1 鍵長為 2.48 Å，Ho-N2 鍵長為 2.512 Å，Ho-O1 鍵長為 2.304 Å，Ho-O2 鍵長為 2.393 Å，Ho-O3 鍵長為 2.299 Å，Ho-O4 鍵長為 2.463 Å，Ho-O7 鍵長為 2.384 Å，主要鍵長及鍵角列於表 4-2-2。shape 程式計算結果列於表 4-2-2。

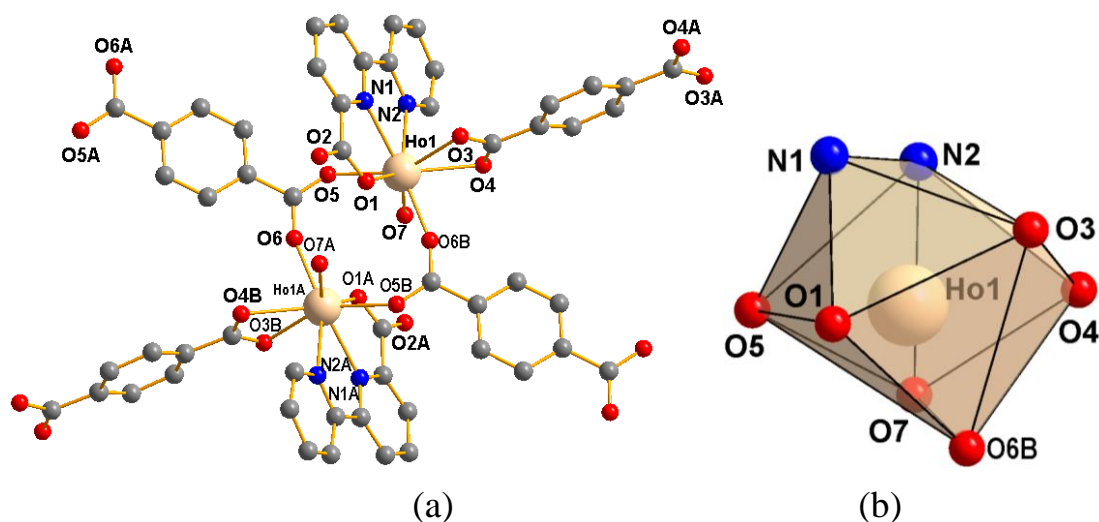


圖 4-2-2 (a)化合物 5 結構; (b)金屬的配位環境

表 4-2-2 化合物 5 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

N(1)-Ho(1)	2.480(4)	N(2)-Ho(1)	2.512(4)
O(1)-Ho(1)	2.304(3)	O(3)-Ho(1)	2.377(3)
O(4)-Ho(1)	2.463(3)	O(5)-Ho(1)	2.284(3)
O(6)-Ho(1)#3	2.248(4)	O(7)-Ho(1)	2.373(3)
O(6)#3-Ho(1)-O(5)	114.52(14)	O(6)#3-Ho(1)-O(1)	78.64(12)
O(5)-Ho(1)-O(1)	82.26(13)	O(6)#3-Ho(1)-O(7)	76.88(13)
O(5)-Ho(1)-O(7)	74.84(12)	O(1)-Ho(1)-O(7)	135.29(12)
O(6)#3-Ho(1)-O(3)	88.19(14)	O(5)-Ho(1)-O(3)	150.23(12)
O(1)-Ho(1)-O(3)	83.88(12)	O(7)-Ho(1)-O(3)	131.61(11)
O(6)#3-Ho(1)-O(4)	78.55(13)	O(5)-Ho(1)-O(4)	145.61(13)
O(1)-Ho(1)-O(4)	132.13(11)	O(7)-Ho(1)-O(4)	77.91(11)
O(3)-Ho(1)-O(4)	53.93(11)	O(6)#3-Ho(1)-N(1)	143.37(13)
O(5)-Ho(1)-N(1)	73.77(13)	O(1)-Ho(1)-N(1)	66.88(12)
O(7)-Ho(1)-N(1)	137.28(12)	O(3)-Ho(1)-N(1)	76.57(12)
O(4)-Ho(1)-N(1)	115.67(12)	O(6)#3-Ho(1)-N(2)	149.04(14)
O(5)-Ho(1)-N(2)	83.02(13)	O(1)-Ho(1)-N(2)	130.82(12)
O(7)-Ho(1)-N(2)	84.15(13)	O(3)-Ho(1)-N(2)	86.37(13)
O(4)-Ho(1)-N(2)	73.64(12)	N(1)-Ho(1)-N(2)	63.97(14)
O(6)#3-Ho(1)-C(12)	82.73(15)	O(5)-Ho(1)-C(12)	161.57(14)
O(1)-Ho(1)-C(12)	108.70(13)	O(7)-Ho(1)-C(12)	104.61(13)
O(3)-Ho(1)-C(12)	27.15(13)	O(4)-Ho(1)-C(12)	26.78(12)
N(1)-Ho(1)-C(12)	96.49(14)	N(2)-Ho(1)-C(12)	78.62(14)

4-2-3 化合物 6 之結構描述

由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 6 晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ 。結構分析出化合物 6 最小不對稱單元為一個鉕金屬離子、一個 bpyca、2 個一半 BDC、1 個配位水及一個晶格水。一個八配位的鉕金屬離子藉由 1 個 bpyca 的 N1、N2 及 O1 螯合住金屬，與 1 個對苯二甲酸以配位模式 η^2 提供 O3、O4 配位再和 2 個對苯二甲酸以配位模式 $\mu_2:\eta^1, \eta^1$ 的 O5、O6 配位及 1 個配位水 (圖 4-2-3 (a))。利用 Shape 程式計算出鉕的配位結構為 Biaugmented trigonal prism，如圖 4-2-3 (b)。Er-O1 鍵長為 2.291 Å，Er-N1 鍵長為 2.468 Å，Er-N2 鍵長為 2.509 Å，Er-O3 鍵長為 2.368 Å，Er-O4 鍵長為 2.454 Å，Er-O5 鍵長為 2.244 Å，Er-O6 鍵長為 2.270 Å，Er-O7 鍵長為 2.365 Å，主要鍵長及鍵角列於表 4-2-3。Shape 程式計算結果列於表 4-2-3。

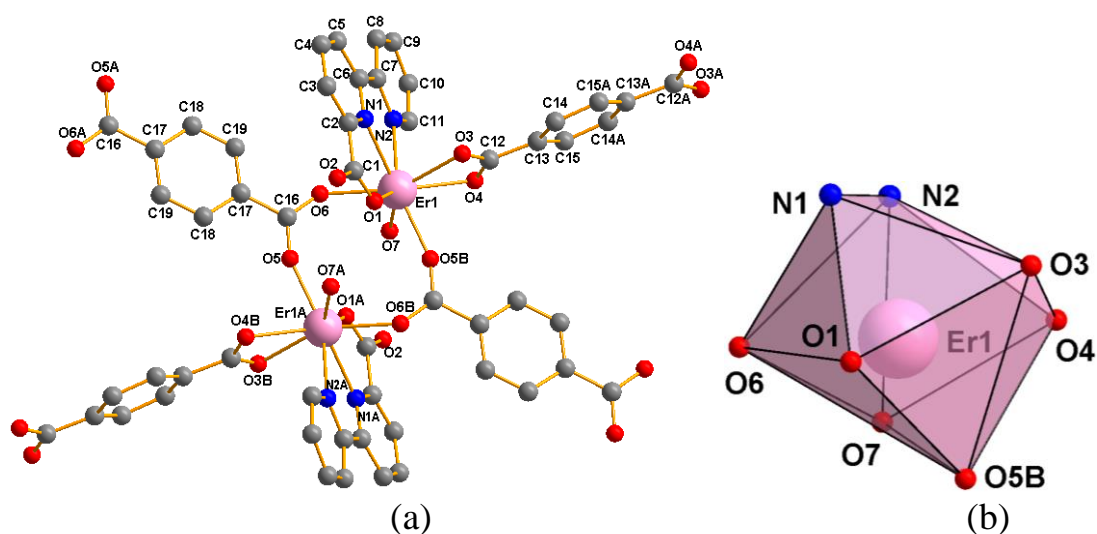


圖 4-2-3 (a)化合物 6 結構; (b)金屬的配位環境

表 4-2-3 化合物 **6** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

N(1)-Er(1)	2.468(4)	N(2)-Er(1)	2.509(4)
O(1)-Er(1)	2.291(3)	O(3)-Er(1)	2.368(3)
O(4)-Er(1)	2.454(3)	O(5)-Er(1)	2.244(4)
O(7)-Er(1)	2.365(3)	O(6)-Er(1)#3	2.270(3)
O(5)-Er(1)-O(6)#3	113.84(15)	O(5)-Er(1)-O(1)	78.47(13)
O(6)#3-Er(1)-O(1)	82.10(13)	O(5)-Er(1)-O(7)	77.29(14)
O(6)#3-Er(1)-O(7)	74.81(12)	O(1)-Er(1)-O(7)	135.78(11)
O(5)-Er(1)-O(3)	87.86(15)	O(6)#3-Er(1)-O(3)	150.59(12)
O(1)-Er(1)-O(3)	83.28(11)	O(7)-Er(1)-O(3)	131.69(11)
O(5)-Er(1)-O(4)	78.34(14)	O(6)#3-Er(1)-O(4)	146.21(13)
O(1)-Er(1)-O(4)	131.68(11)	O(7)-Er(1)-O(4)	77.81(10)
O(3)-Er(1)-O(4)	54.10(11)	O(5)-Er(1)-N(1)	143.49(13)
O(6)#3-Er(1)-N(1)	74.41(13)	O(1)-Er(1)-N(1)	67.22(12)
O(7)-Er(1)-N(1)	136.98(12)	O(3)-Er(1)-N(1)	76.42(12)
O(4)-Er(1)-N(1)	115.45(11)	O(5)-Er(1)-N(2)	148.50(15)
O(6)#3-Er(1)-N(2)	84.04(14)	O(1)-Er(1)-N(2)	131.47(12)
O(7)-Er(1)-N(2)	83.33(12)	O(3)-Er(1)-N(2)	86.76(13)
O(4)-Er(1)-N(2)	73.40(12)	N(1)-Er(1)-N(2)	64.26(14)
O(5)-Er(1)-C(12)	82.60(16)	O(6)#3-Er(1)-C(12)	162.49(15)
O(1)-Er(1)-C(12)	108.20(12)	O(7)-Er(1)-C(12)	104.65(12)
O(3)-Er(1)-C(12)	27.20(12)	O(4)-Er(1)-C(12)	26.91(12)
N(1)-Er(1)-C(12)	96.15(14)	N(2)-Er(1)-C(12)	78.54(14)

4-2-4 化合物 7 之結構描述

由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 7 晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ 。結構分析出化合物 7 最小不對稱單元為一個鎳金屬離子、一個 bpyca、2 個一半 BDC、1 個配位水及一個晶格水。一個八配位的鎳金屬離子藉由 1 個 bpyca 的 N1、N2 及 O5 螯合住金屬，與 1 個對苯二甲酸以配位模式 η^2 提供 O1、O2 配位再各和 2 個對苯二甲酸以配位模式 $\mu_2:\eta^1, \eta^1$ 的 O3、O4 配位及 1 個配位水(圖 4-2-4 (a))。利用 Shape 程式計算出鎳的配位結構為 Biaugmented trigonal prism，如圖 4-2-4 (b)。Yb-O5 鍵長為 2.267 Å，Yb -N1 鍵長為 2.486 Å，Yb -N2 鍵長為 2.439 Å，Yb -O1 鍵長為 2.430 Å，Yb -O2 鍵長為 2.346 Å，Yb -O3 鍵長為 2.223 Å，Yb -O4 鍵長為 2.245 Å，Yb -O7 鍵長為 2.335 Å，主要鍵長及鍵角列於表 4-2-4。Shape 程式計算結果列於表 4-2-4。

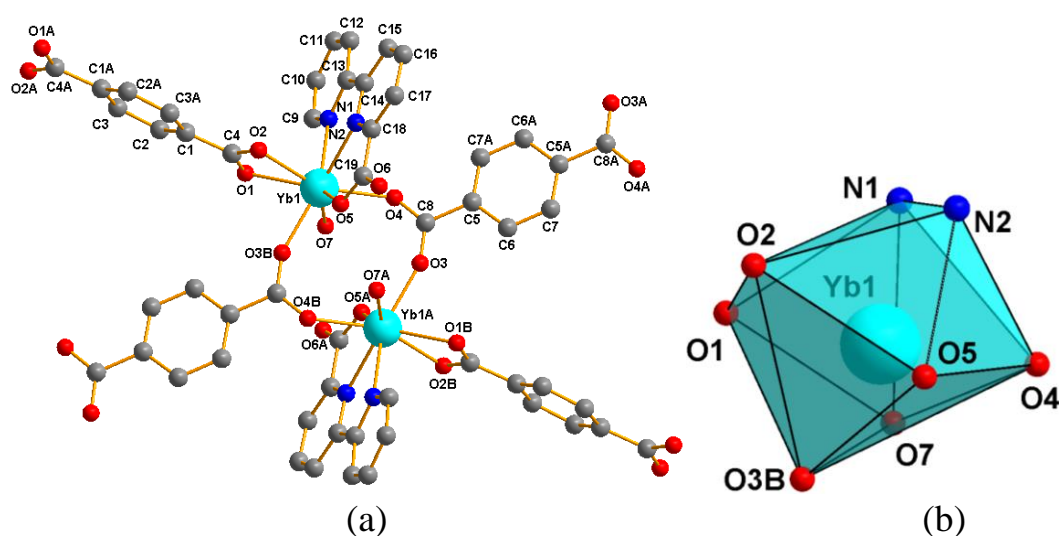


圖 4-2-4 (a)化合物 7 結構; (b)金屬的配位環境

表 4-2-4 化合物 **7** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Yb(1)-O(3)	2.2231(18)	Yb(1)-O(4)#1	2.2453(17)
Yb(1)-O(5)	2.2665(17)	Yb(1)-O(7)	2.335(2)
Yb(1)-O(2)	2.3456(17)	Yb(1)-O(1)	2.4304(16)
Yb(1)-N(2)	2.439(2)	Yb(1)-N(1)	2.486(2)
O(3)-Yb(1)-O(4)#1	113.80(7)	O(3)-Yb(1)-O(5)	78.52(7)
O(4)#1-Yb(1)-O(5)	81.69(7)	O(3)-Yb(1)-O(7)	77.50(7)
O(4)#1-Yb(1)-O(7)	74.22(7)	O(5)-Yb(1)-O(7)	135.10(7)
O(3)-Yb(1)-O(2)	87.15(7)	O(4)#1-Yb(1)-O(2)	150.93(7)
O(5)-Yb(1)-O(2)	83.24(6)	O(7)-Yb(1)-O(2)	132.34(7)
O(3)-Yb(1)-O(1)	77.46(7)	O(4)#1-Yb(1)-O(1)	146.38(7)
O(5)-Yb(1)-O(1)	131.87(6)	O(7)-Yb(1)-O(1)	77.98(7)
O(2)-Yb(1)-O(1)	54.58(6)	O(3)-Yb(1)-N(2)	143.91(7)
O(4)#1-Yb(1)-N(2)	74.81(7)	O(5)-Yb(1)-N(2)	67.87(7)
O(7)-Yb(1)-N(2)	136.48(7)	O(2)-Yb(1)-N(2)	76.51(6)
O(1)-Yb(1)-N(2)	115.67(6)	O(3)-Yb(1)-N(1)	147.51(7)
O(4)#1-Yb(1)-N(1)	84.61(7)	O(5)-Yb(1)-N(1)	132.45(7)
O(7)-Yb(1)-N(1)	82.70(7)	O(2)-Yb(1)-N(1)	87.46(7)
O(1)-Yb(1)-N(1)	73.37(7)	N(2)-Yb(1)-N(1)	64.61(7)

表 4-2-5 化合物 4 - 7 Shape計算結果

	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8	JETBPY-8	JBTTPR-8	BTTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
化合物 4	32.237	22.845	15.696	11.310	2.451	1.827	12.221	28.556	2.322	1.539	3.594	12.037	22.833
化合物 5	32.256	22.899	15.677	11.321	2.399	1.752	12.247	28.647	2.298	1.554	3.489	12.027	22.983
化合物 6	32.224	23.093	15.737	11.480	2.358	1.629	12.394	28.874	2.330	1.582	3.434	12.194	23.048
化合物 7	32.108	23.088	15.829	11.590	2.231	1.527	12.675	28.864	2.285	1.547	3.411	12.299	23.048

OP-8 : Octagon (D_8h)

HBPY-8 : Hexagonal bipyramid (D_6h)

SAPR-8 : Square antiprism (D_4d)

JGBF-8 : Johnson gyrobifastigium J26 (D_2d)

JBTTPR-8 : Biaugmented trigonal prism J50 (C_2v)

JSD-8: Snub diphenoid J84 (D_2d)

HPY-8 : Heptagonal pyramid (C_7v)

CU-8 : Cube (Oh)

TDD-8: Triangular dodecahedron (D_2d)

JETBPY-8 : Johnson elongated triangular bipyramid J14 (D_3h)

BTTPR-8: Biaugmented trigonal prism (C_2v)

TT-8 : Triakis tetrahedron (Td)

ETBPY-8 : Elongated trigonal bipyramid (D_3h)

表 4-2-6 化合物 4-7 Ln-O 及 Ln-N(Å) 平均鍵長

	化合物 4(Dy)	化合物 5(Ho)	化合物 6(Er)	化合物 7(Yb)
Ln-O(Å)	2.353	2.342	2.332	2.308
Ln-N(Å)	2.505	2.501	2.489	2.463

從 Dy 到 Yb(表 4-2-6)，Ln-O 及 Ln-N 鍵長明顯受到鑷系收縮的現象隨著原子序的增加而縮短。化合物 4 到化合物 7 結構相同因此以 Dy 來做解釋。BDC 的 COO⁻以 $\mu_2:\eta^1, \eta^1$ 模式沿著 a 軸連結 2 個 [Dy(bpyca)(H₂O)] 形成一維鏈狀結構，鏈與鏈之間再由 η^2 模式的 BDC 螯合住金屬形成二維平面結構圖(圖 4-2-5)。雙核金屬中 Dy-Dy 的距離 4.566 Å (Ho : 4.585 Å, Er : 4.592 Å, Yb : 4.574 Å)，二維平面結構圖中沿著 a 軸 Dy-Dy 的距離 10.651 (Ho : 10.650 Å, Er : 10.615 Å, Yb : 10.593 Å)。沿著 η^2 模式的 BDC, Dy-Dy 的距離 11.348 (Ho : 11.335 Å, Er : 11.306 Å, Yb : 11.260 Å)。因為層內有 $\pi-\pi$ 作用力(綠色虛線)，相鄰 Dy-Dy 的距離 8.995 Å (Ho : 8.998 Å, Er : 9.009 Å, Yb : 8.936 Å)，層與層中 Dy-Dy 的距離 8.302 Å (Ho : 8.325 Å, Er : 8.350 Å, Yb : 8.314 Å)。

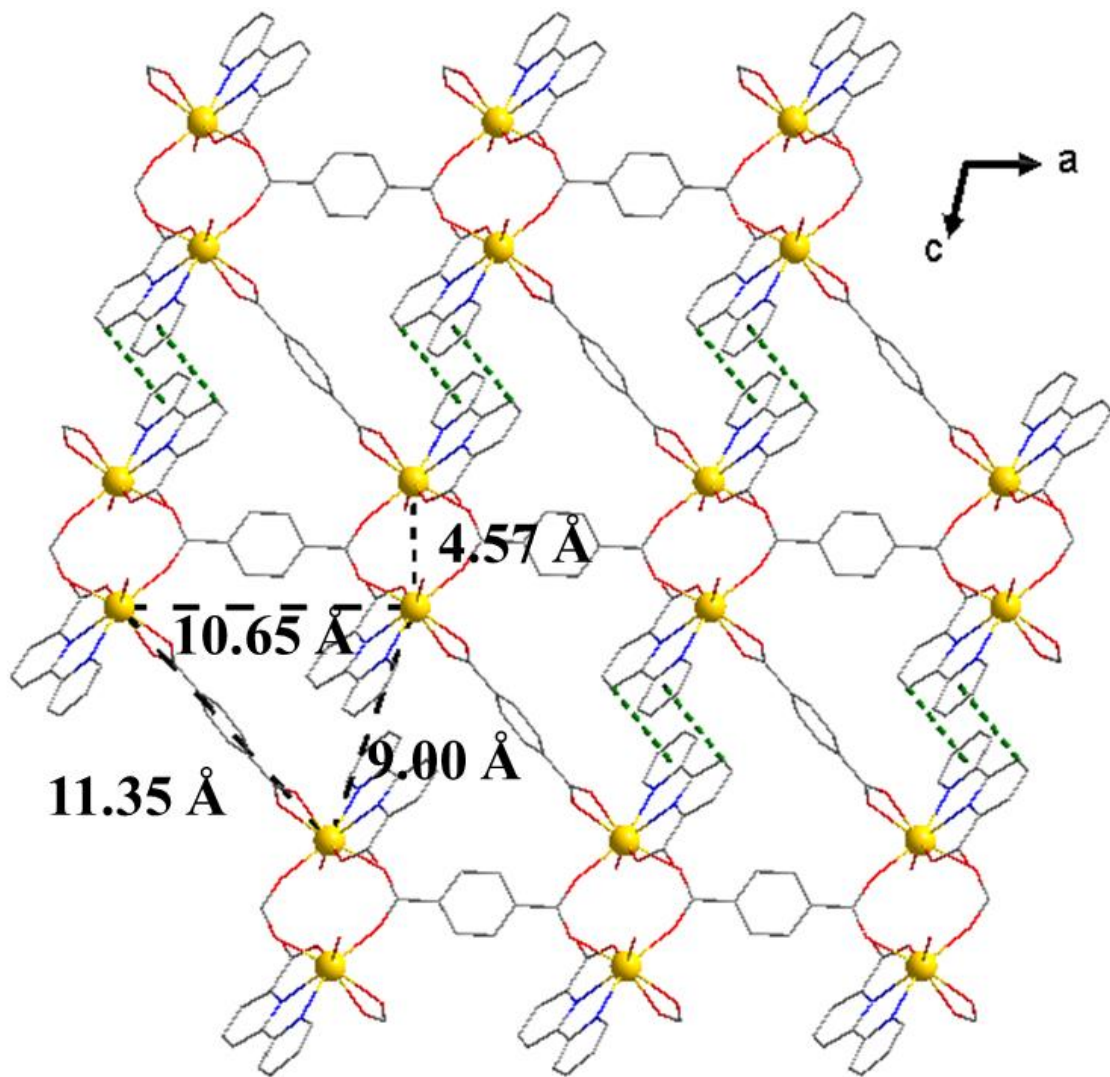


圖 4-2-5 化合物 4 二維平面結構圖

層與層排列中存在氫鍵作用力及 π - π 作用力。氫鍵作用力是由晶格水與對苯二甲酸的 COO^- 和及配位水與 bpyca 的 COO^- 與晶格水所形成，由圖 4-2-6 看到氫鍵作用力(O-O)分別是 O1-O8 距離為 2.778 Å，O2-O8 距離為 2.794 Å，O7-O8 距離為 2.73 Å，O7-O5 距離為 2.825 Å，化合物 4-7 的氫鍵作用力列於表 4-2-8。

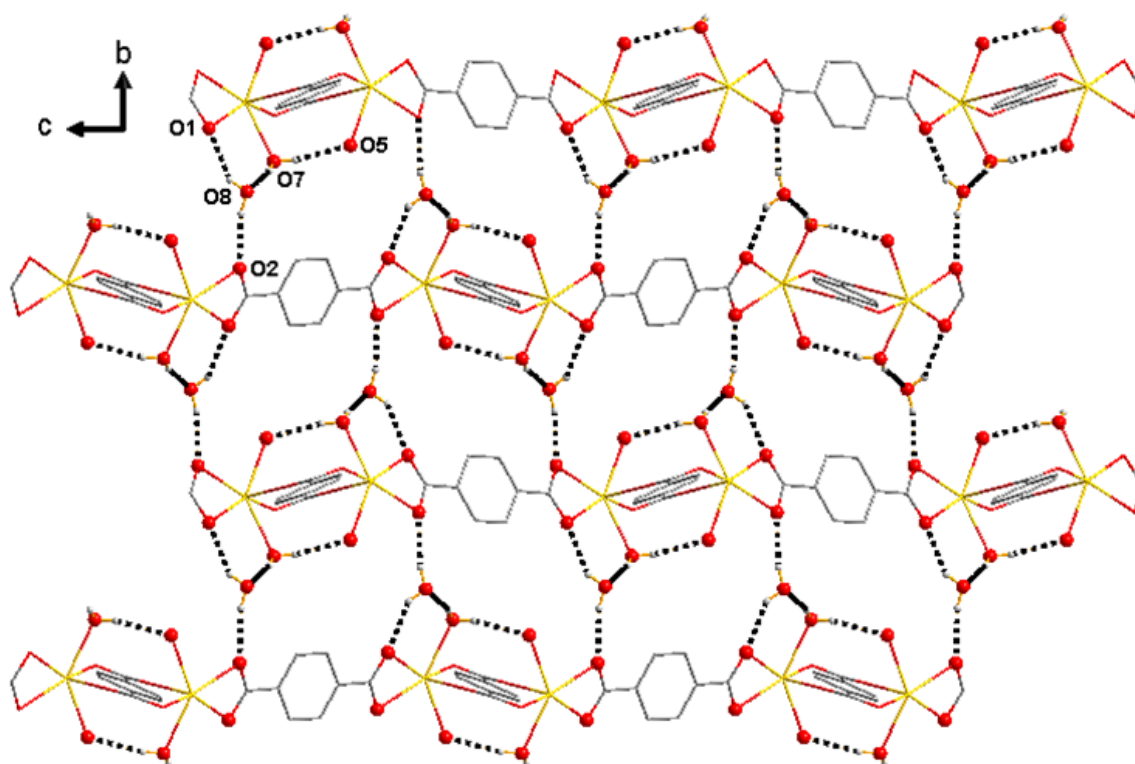


圖 4-2-6 結晶水(O4)與相鄰鏈形成氫鍵以虛線表示

表 4-2-6 化合物 4-7 之氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

化合物 4(Dy)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O8-H8B...O1	0.764	2.152	2.778	139.6
O8-H8A...O2	0.822	1.989	2.794	166.313
O7-H7B...O8	0.816	1.932	2.730	166.851
O7-H7A...O5	0.770	2.068	2.825	167.905
化合物 5(Ho)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O8-H8A...O3	0.853	1.984	2.818	165.51
O7-H8B...O1	0.880	2.064	2.831	146.14
化合物 6(Er)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O8-H8B...O4	0.864	2.447	2.816	149.716
O8-H8A...O3	0.857	2.027	2.800	106.405
O7-H8B...O1	0.858	2.097	2.864	148.373
化合物 7(Yb)				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O8-H8B...O1	0.773	2.145	2.785	140.597
O8-H8A...O2	0.847	1.984	2.807	163.688
O7-H7B...O8	0.773	1.992	2.748	165.592
O7-H7A...O5	0.756	2.104	2.845	166.781

圖 4-2-7 看到層內的 π - π 作用力存在於 bpyca 上的 2,2-聯吡啶環與鄰近 bpyca 上的 2,2-聯吡啶環，經錯開平行堆疊(slipped parallel displaced)其環中心與中心距離為 3.98 Å (Ho : 4.02 Å, Er : 4.06 Å, Yb : 4.04 Å)。藉著氫鍵作用力及 π - π 作用力形成三維結構。

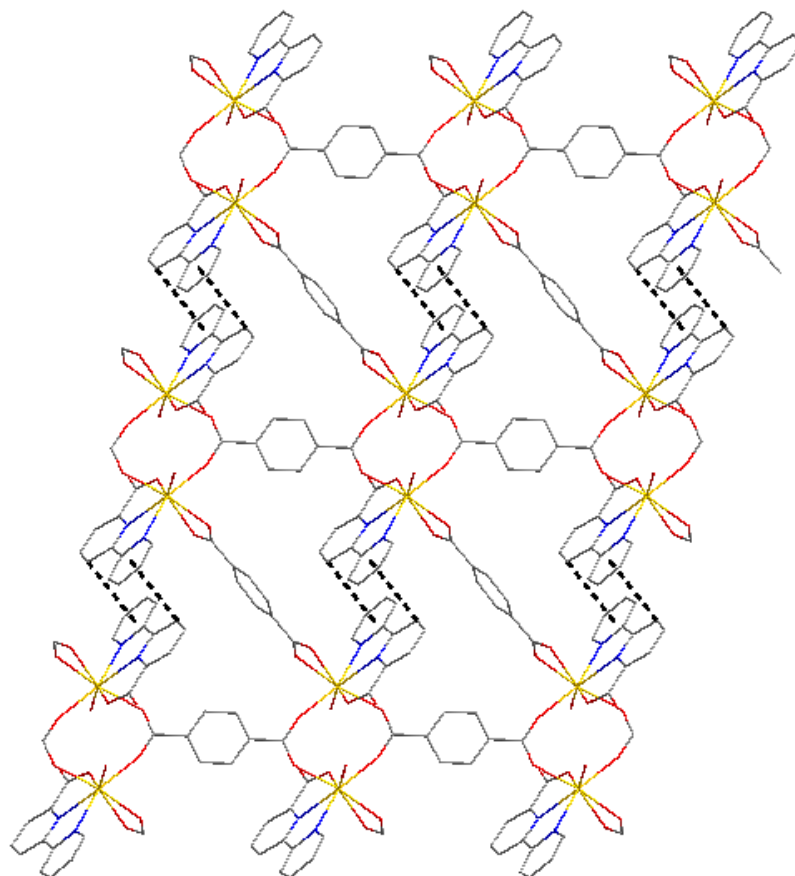


圖 4-2-7 化合物 4 π - π 作用力以虛線表示

4-3 粉末繞射

圖 4-3 是將所量產的化合物晶體做粉末繞射分析 (PXRD) 後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符合。

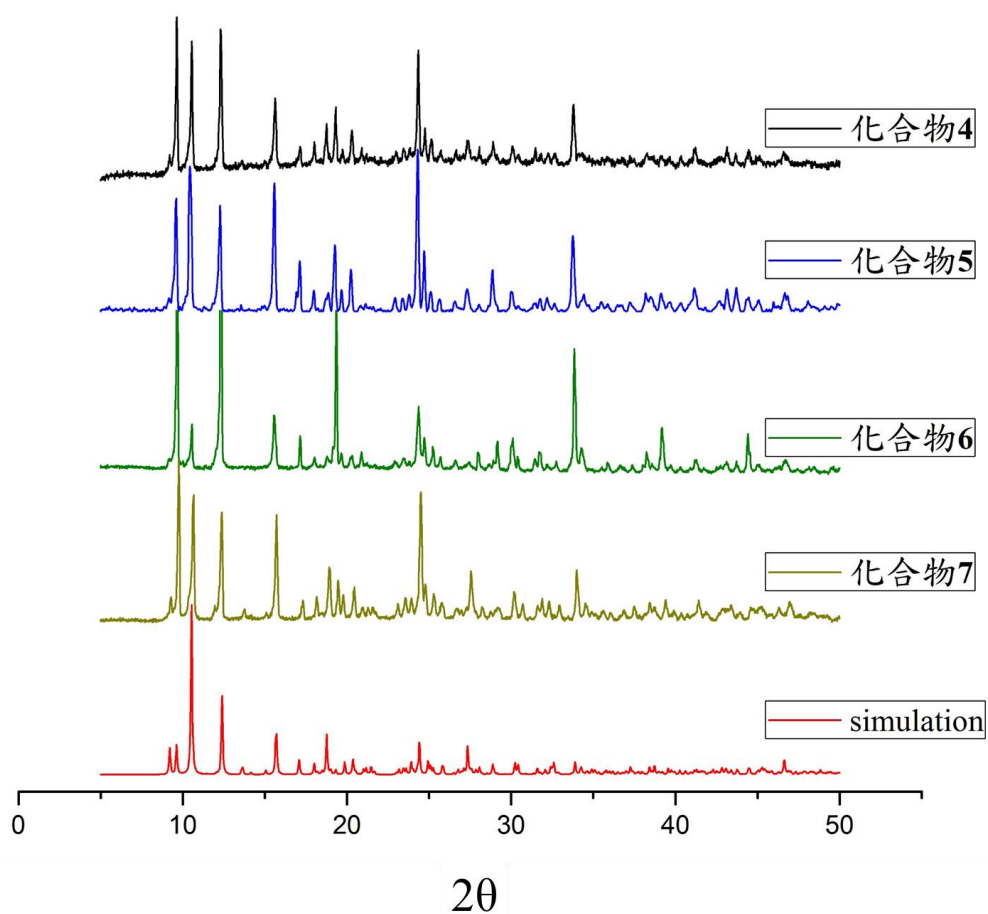


圖 4-3 化合物 4-7 之粉末繞射圖

4-4 熱重分析

4-4-1 化合物 4 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 4 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 4-4-1 所示，升溫至約 150 °C–200 °C 的時候，重量損失 6.60%，與理論計算配位水分子佔有的 6.40% 接近，自 380 °C 之後，化合物 4 結構開始大幅裂解。

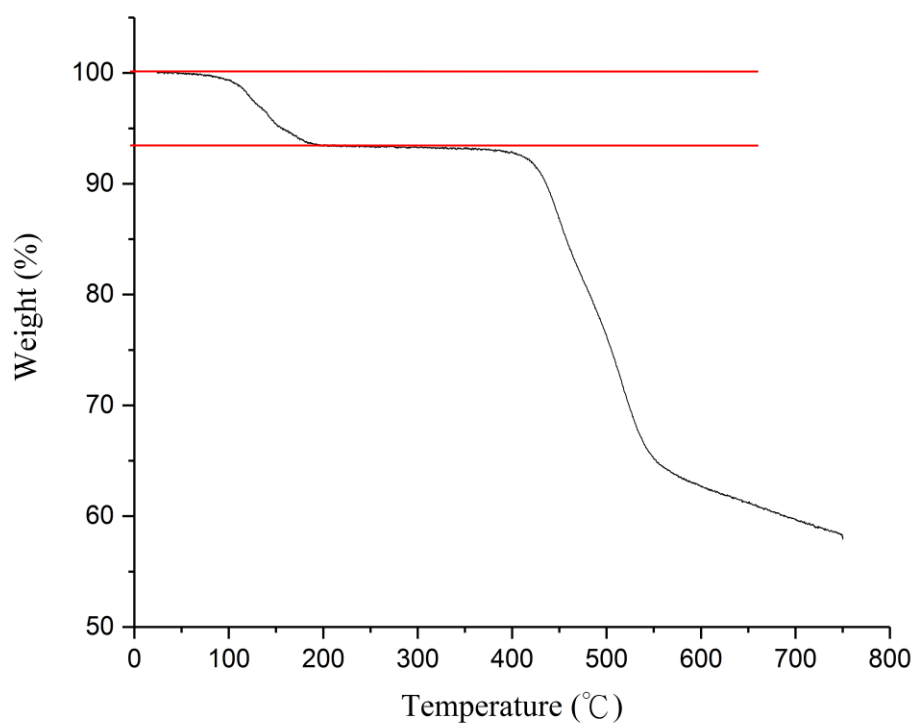


圖 4-4-1 化合物 4 之 TGA 圖

4-4-2 化合物 5 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 5 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 4-4-2 所示，升溫至約 150 °C–200 °C 的時候，重量損失 6.98 %，與理論計算配位水分子佔有的 6.40 % 接近，自 380 °C 之後，化合物 5 結構開始大幅裂解。

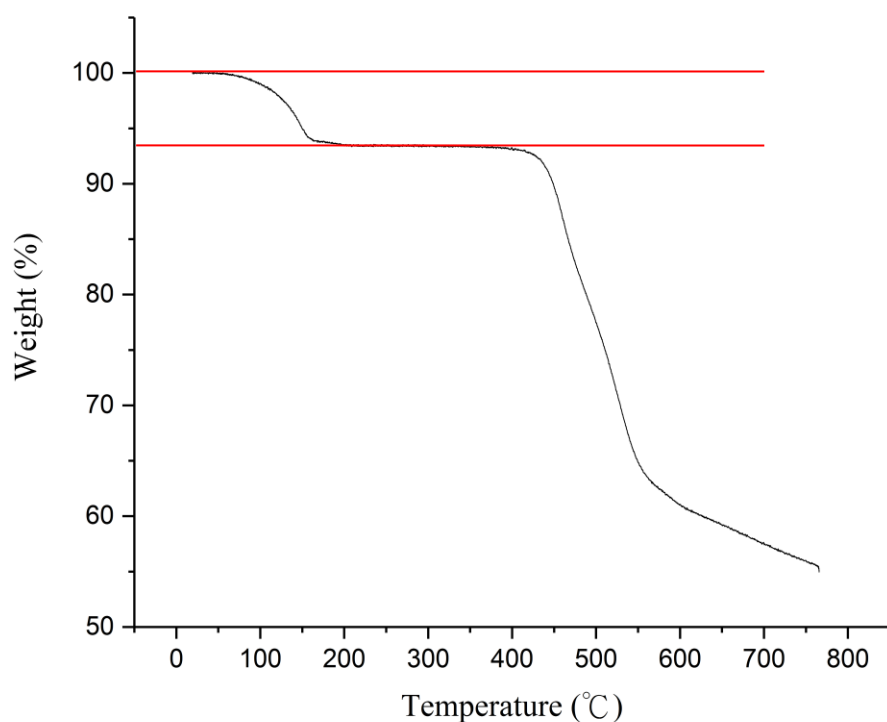


圖 4-4-2 化合物 5 之 TGA 圖

4-4-3 化合物 6 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 6 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 4-4-3 所示，升溫至約 150 °C–200 °C 的時候，重量損失 5.75 %，與理論計算配位水分子佔有的 6.35 % 接近，自 383 °C 之後，化合物 6 結構開始大幅裂解。

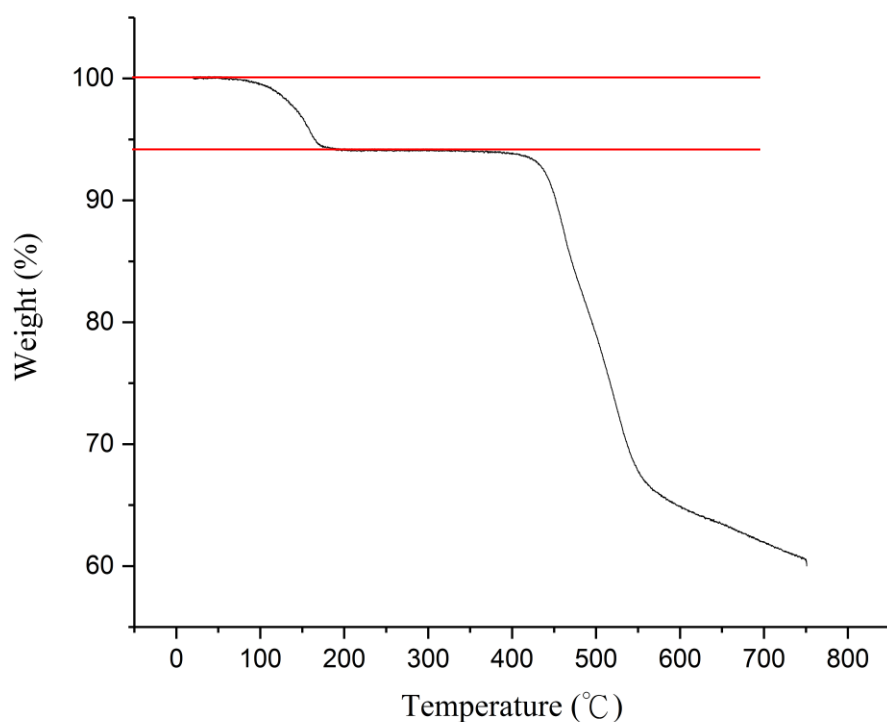


圖 4-4-3 化合物 6 TGA 圖

4-4-4 化合物 7 熱重分析:

利用熱重損失分析儀 (TGA) 測量化合物 7 之熱穩定性，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速率為 5 °C/min，從室溫升至 800 °C。如圖 4-4-4. 所示，升溫至約 150 °C–200 °C 的時候，重量損失 6.75 %，與理論計算配位水分子佔有的 6.40 % 接近，自 400 °C 之後，化合物 7 結構開始大幅裂解。

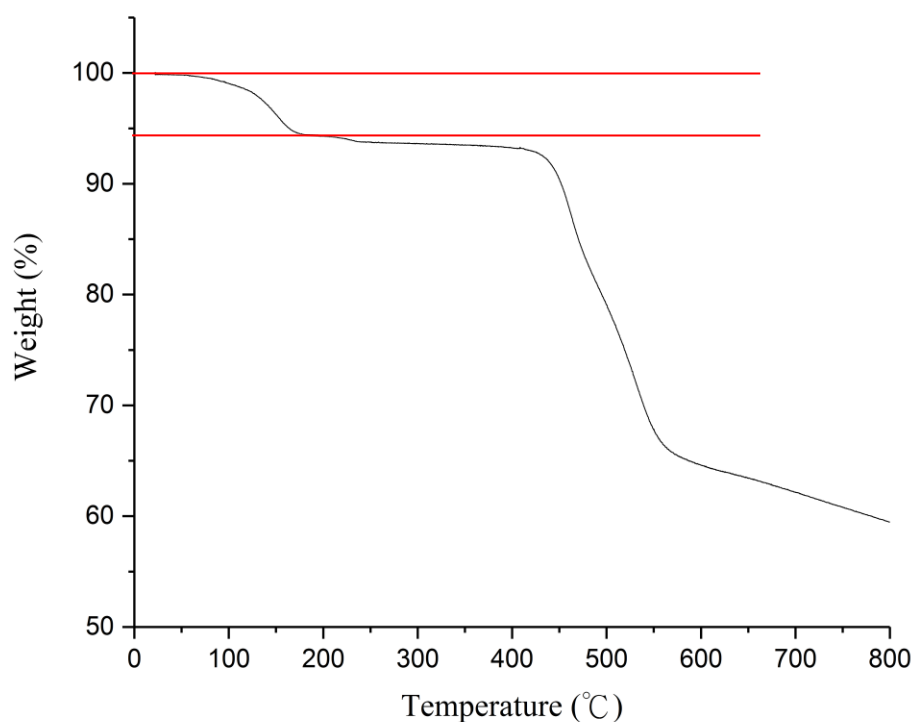


圖 4-4-4. 化合物 7 之 TGA 圖

4-5 化合物 4-6 磁性測量

在外加磁場 1000 Oe，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量化合物(4)的磁化率；在室溫 300 K 時，化合物 4 的 $\chi_M T$ 值為 $14.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 2 的 $\chi_M T$ 值為 $14.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 3 的 $\chi_M T$ 值為 $11.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 1 及化合物 2 的 $\chi_M T$ 值隨著測量溫度下降而下降，到 2 K 時，化合物 1 的 $\chi_M T$ 值最小值 $8.54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 2 的 $\chi_M T$ 值最小值 $6.03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，化合物 3 在 10 K 時 $\chi_M T$ 值最小值 $7.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。降至 2 K 時，化合物 3 的 $\chi_M T$ 值隨著測量溫度下降而升高， $\chi_M T$ 值在 $8.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，如圖 3-6-1 所示。

假設中心金屬 Dy ($S = 5/2, L = 5, J = 15/2, g = 4/3$)，Ho ($S = 4/2, L = 6, J = 8/2, g = 5/4$)，Er ($S = 3/2, L = 6, J = 15/2, g = 6/5$)，常溫下金屬間無磁交互作用力，只考慮電子自旋 (spin-only) 所呈現的磁性，經由下列公式計算：

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi_M T}$$

$$\mu_{\text{eff}} = g[J(J + 1)]^{1/2}$$

$$g = 1 + \frac{S(S + 1) - L(L + 1) + J(J + 1)}{2J(J + 1)}$$

g ：Landé 常數； T ：溫度 (K)

S ：自旋值 (spin)； χ_M ：莫耳磁化率 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

J ：總角動量量子數

由公式推算出化合物 **4** 的 $\chi_M T$ 理論值在室溫 300 K 為 $14.171 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 與實驗值 $14.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 相近，化合物 **5** 的 $\chi_M T$ 理論值在室溫 300 K 為 $14.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 與實驗值 $14.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 相近，化合物 **6** 的 $\chi_M T$ 理論值在室溫 300 K 為 $11.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 與實驗值 $11.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 相近。從圖來看，300 K ~ 50 K 時 $\chi_M T$ 隨溫度下降而緩慢下降，低於 50 K 時 $\chi_M T$ 隨溫度下降而快速下降可能是受金屬間反鐵磁的交互作用或 Ln^{III} 離子的 spin-orbit coupling 的影響。但化合物 **6** 低於 10 K 時， $\chi_M T$ 隨溫度下降而上升，說明 Er 間有鐵磁行為。化合物 **6** 高溫時磁性行為由 spin-orbit coupling 主導，低於 10 K 時磁性行為由鐵磁行為主導。

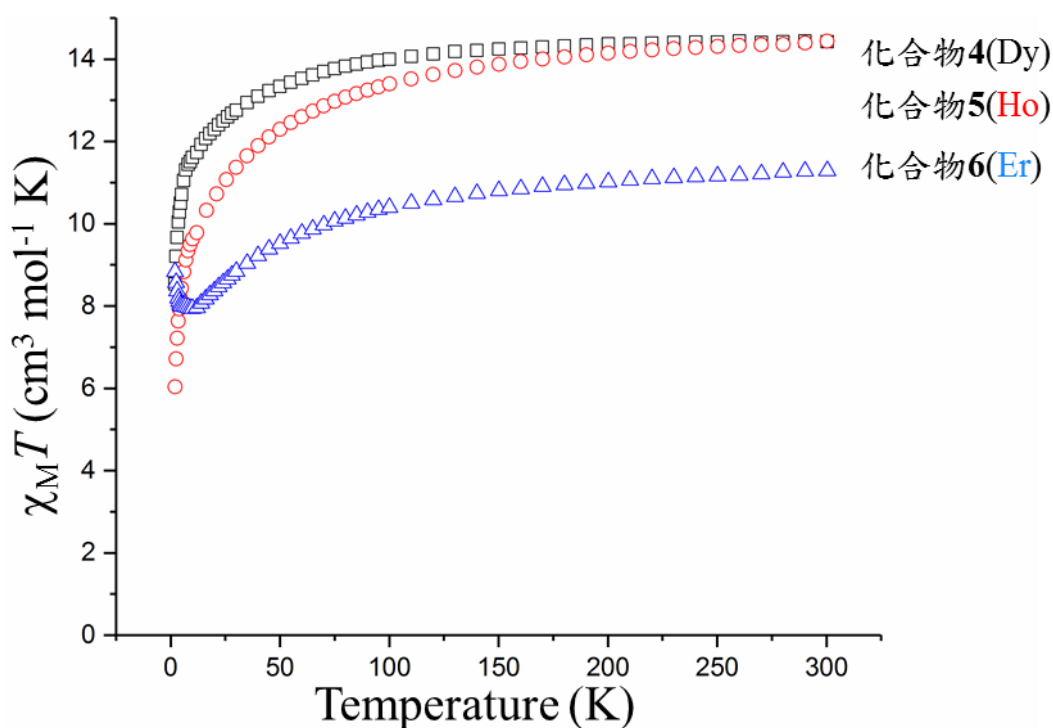


圖 4-5-1 化合物 **4-7** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖

由於 spin-orbit coupling 的影響，無法藉由擬合來瞭解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 4-5-2，擬合結果， $C = 14.684 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ， $\theta = -4.925 \text{ K}$ ，Weiss 常數 θ 為負值，其可能來自 spin-orbit coupling 現象，表示高溫下呈現反鐵磁行為。

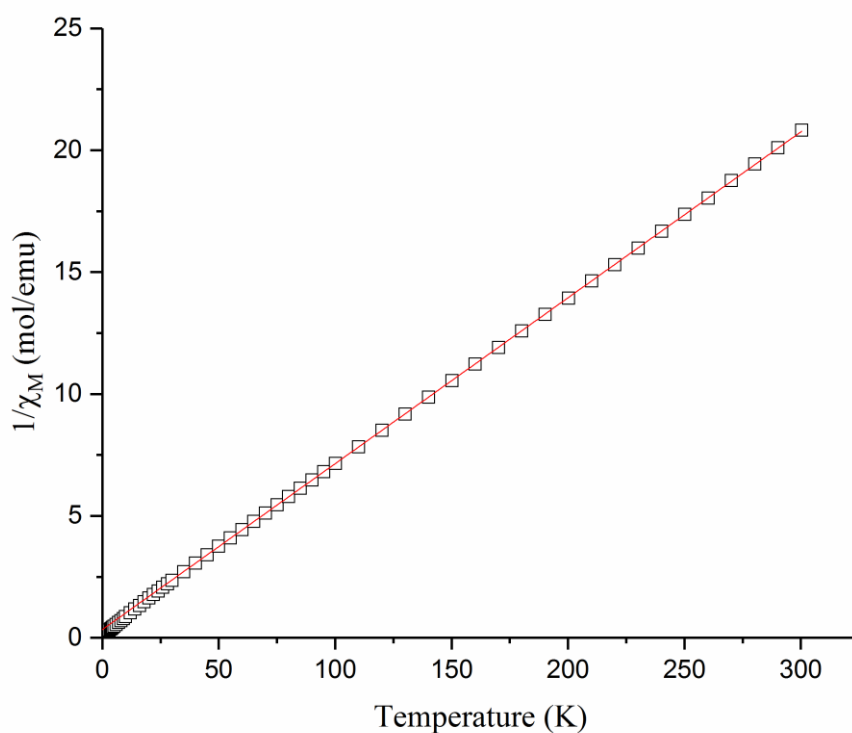


圖 4-5-2 化合物(4)直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie-Weiss Law作曲線擬合結果)

圖 4-5-3 及圖 4-5-4 為飽和磁化率($1 \times g \times J$)的測量，測量方式分別為溫度 2.0 K、2.5 K、3.0 K、3.5 K 及 4.0 K 在 0-50 kOe 的磁場變化。在低溫中磁化率一開始在外加磁場增加下快速上升，最後逐漸平緩。化合物 4 在 2 K 和 50 kOe 的實際值為 $5.28 \mu_B$ ，低於理論值 $10 \mu_B$ 。可能有磁異向性的存在⁵¹⁻⁵²。

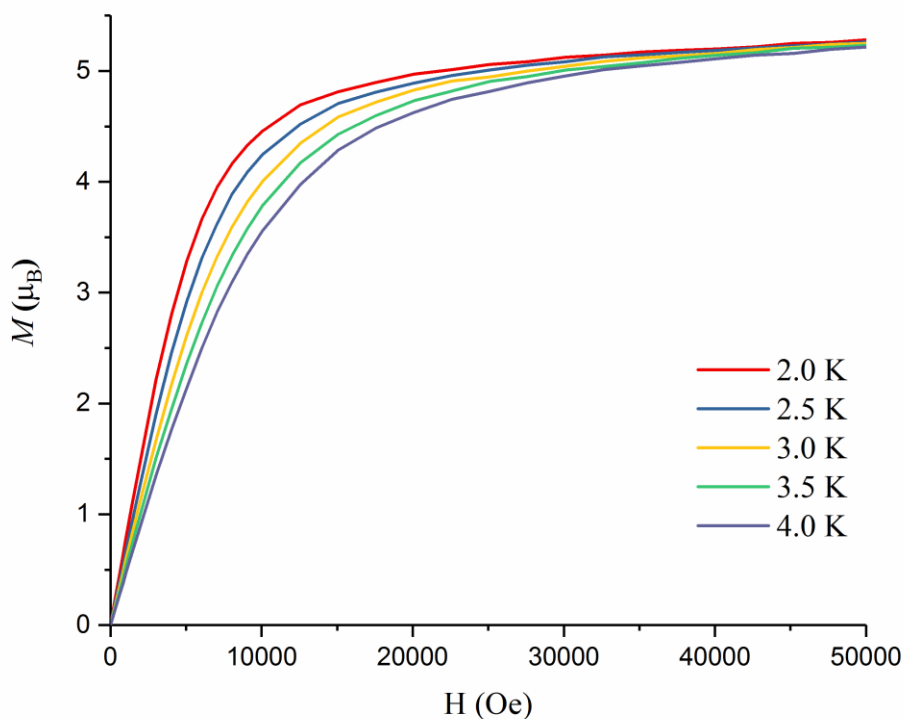


圖 4-5-3 化合物 4 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

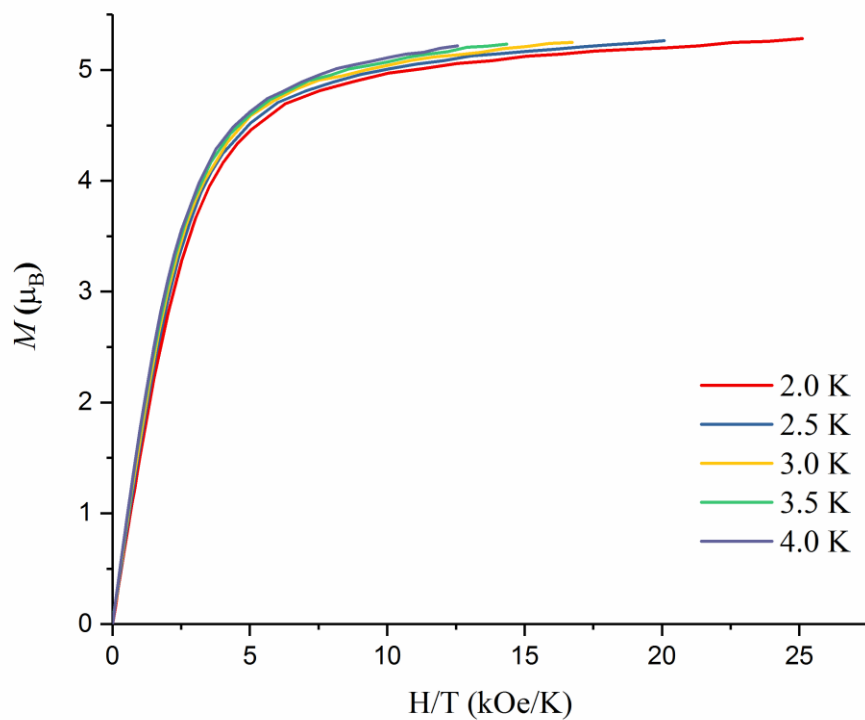


圖 4-5-4 化合物 4 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

為了瞭解化合物 **4** 在低溫實是否具有特殊磁性，量測化合物 **4** 的低溫交流磁化率，如圖 4-5-5，在 3.5 Oe 的交流磁場與 100 到 10000 Hz 的頻率下測量化合物 **4** 的零直流磁場及 2000 Oe 直流磁場的交流磁化率。零直流磁場 4.0~5.0 K 在 χ_M' 與 χ_M'' 有明顯特殊訊號說明化合物 **4** 有磁緩行為。

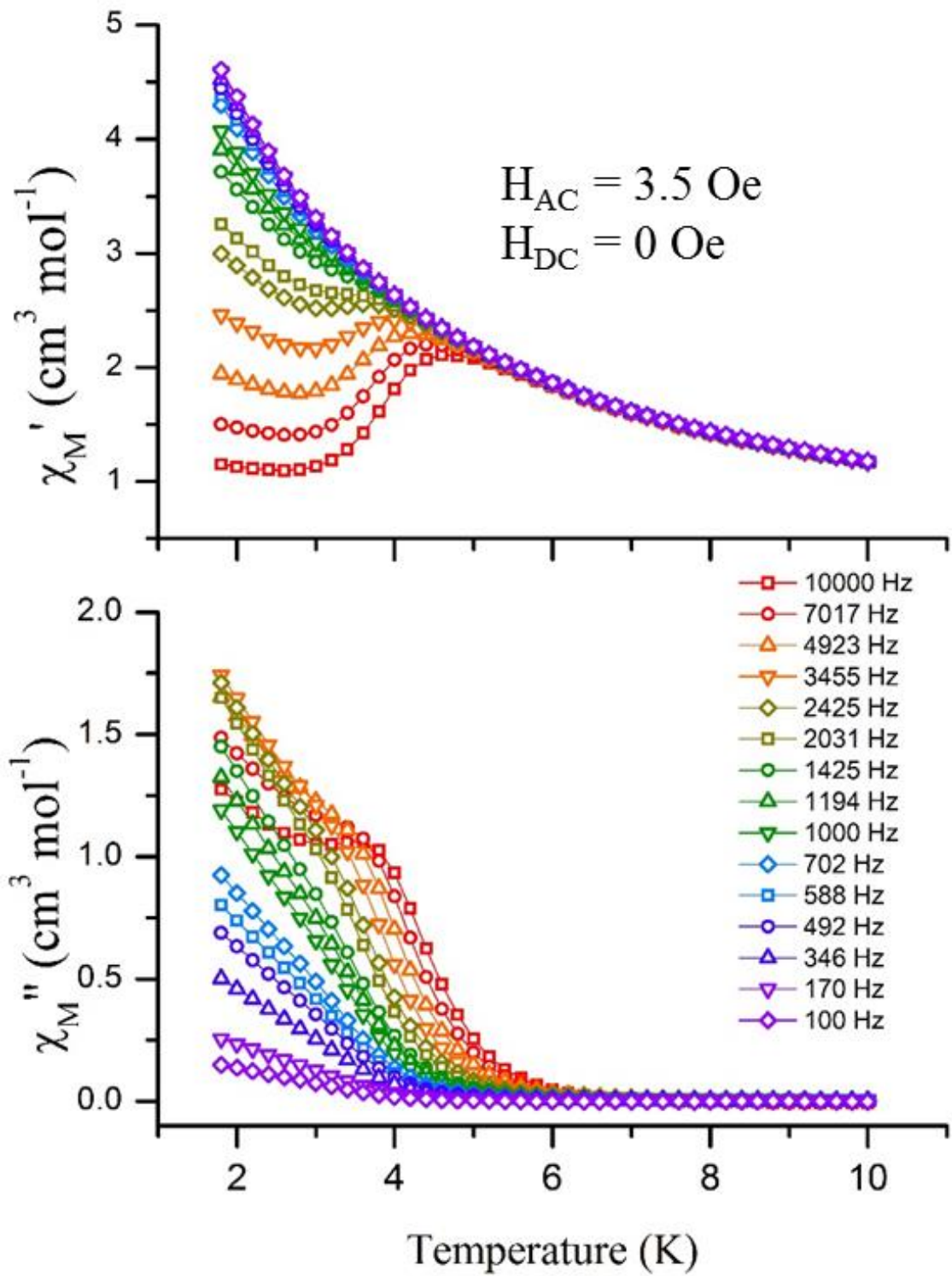


圖 4-5-5 化合物 4 在零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖

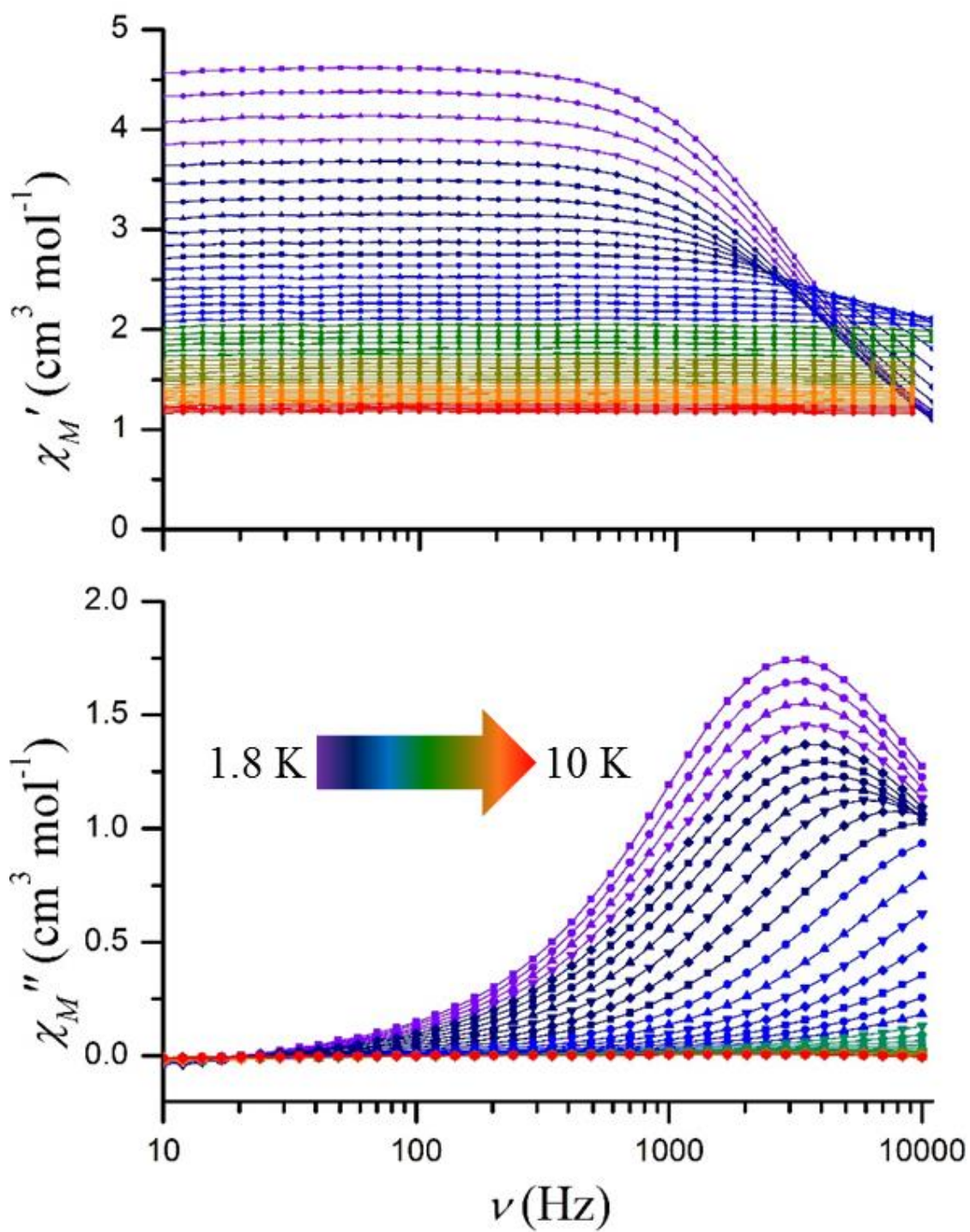


圖 4-5-6 化合物 4 在零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對頻率作

圖

擬合圖 4-5-6 的 χ_M'' 對頻率的對數作圖將有磁緩現象的溫度及頻

率，再利用下列 Arrhenius 公式做擬合來了解低溫下磁緩現象：

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{k_B T} + \ln(\tau_0)$$

E_a : anisotropy barrier (U_{eff})

τ_0 : 磁緩時間

如圖 4-5-7，擬合結果，Arrhenius 公式於 3.2 – 3.8 K 做擬合，

$U_{\text{eff}} = 17.05 \text{ K}$ ， $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$ 。

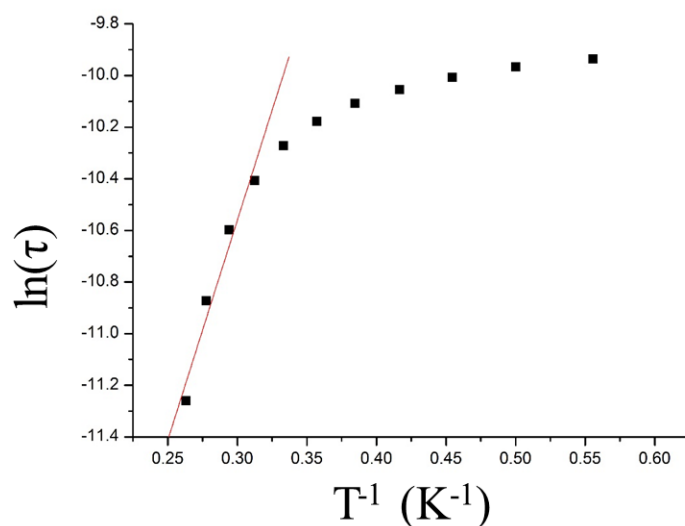


圖 4-5-7 化合物 4 在零直流磁場 $\ln(\tau)$ 對 T^{-1} 做圖，紅線為 Arrhenius

公式擬合

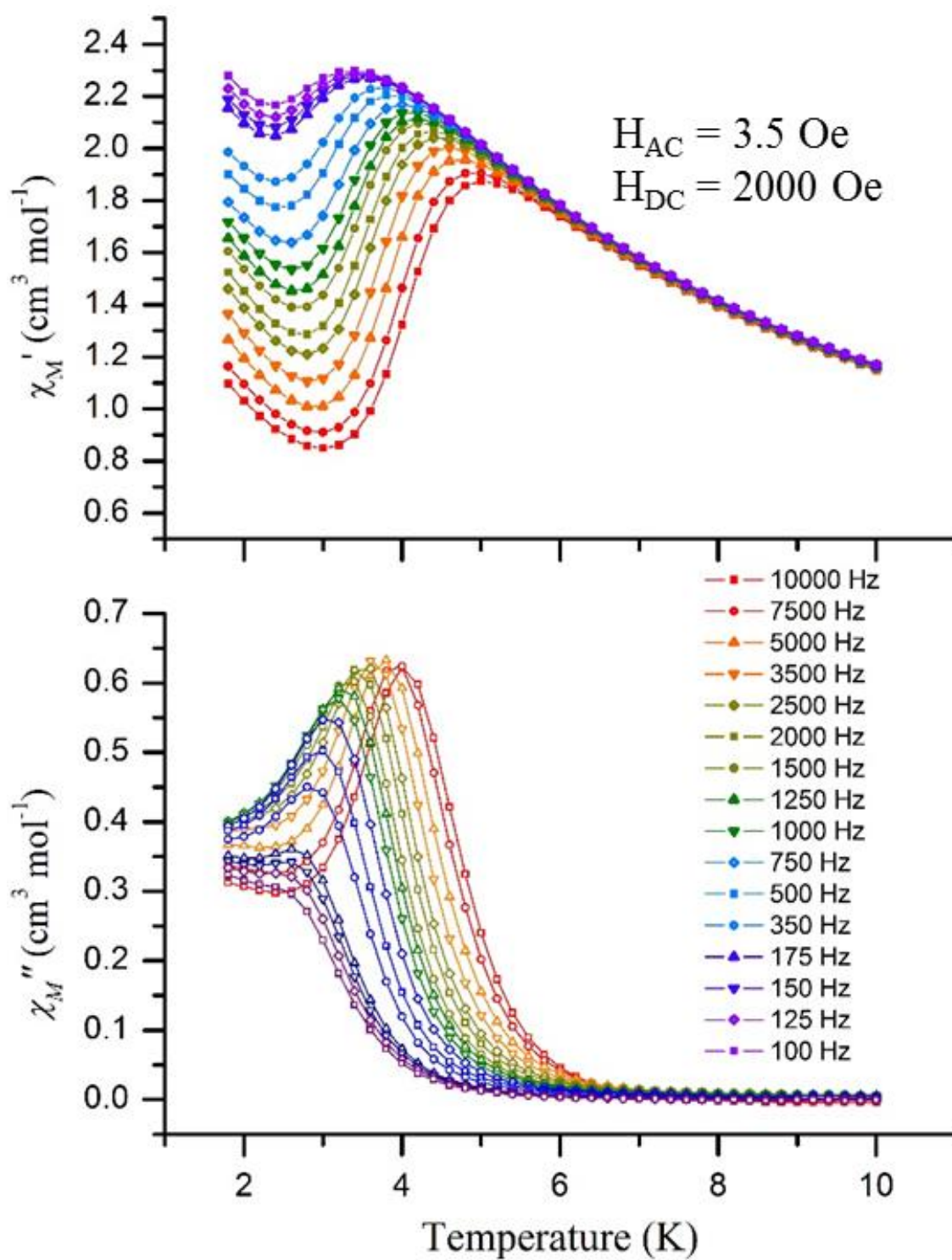


圖 4-5-8 化合物 4 在 2000 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度

作圖

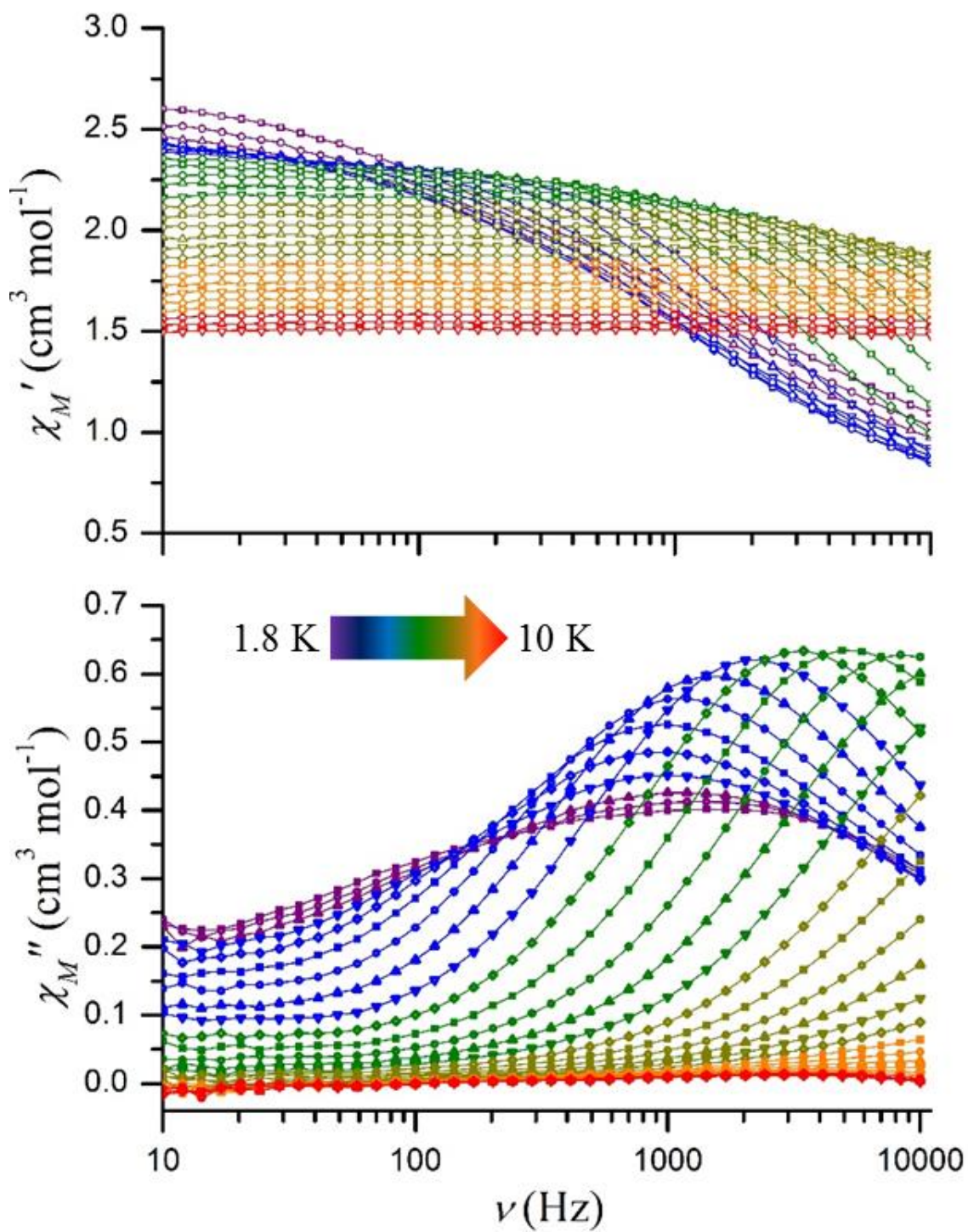


圖 4-5-9 化合物 4 在 2000 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對頻率

作圖

擬合圖 4-5-9 的 χ_M'' 對頻率的對數作圖將有磁緩現象的溫度及頻率，再利用下列 Arrhenius 公式做擬合來了解低溫下磁緩現象：

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{k_B T} + \ln(\tau_0)$$

E_a : anisotropy barrier (U_{eff})

τ_0 : 磁緩時間

如圖 4-5-10，擬合結果，Arrhenius 公式於 3.4 – 4.2 K 做擬合， $U_{\text{eff}} = 37.41$ K， $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-9}$ s。表 4-5-1 為參考其餘歷史文獻具有相同橋接模式之化合物。

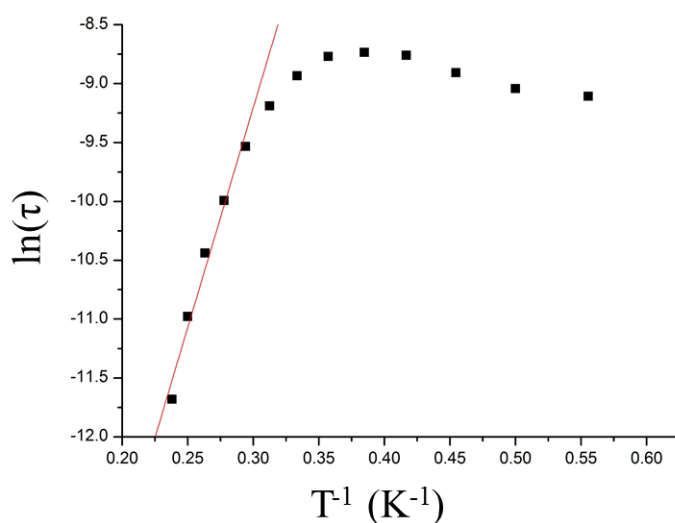


圖 4-5-10 化合物 4 在 2000 Oe 直流磁場 $\ln(\tau)$ 對 T^{-1} 做圖，紅線為

Arrhenius 公式擬合

表 4-5-1 用-COO-連接方式的文獻資料

Dy ₂ -complexes	配位數及配位環境	架橋分子及架橋模式	Dy-Dy (Å)	Dy-O-Dy (°)	磁緩	Ref
[Dy ₂ (phen) ₂ (L ₁) ₆]	8 square antiprism	-COO ⁻ μ ₂ :η ¹ , η ¹	4.152	-	0 Oe: Δ = 5.9 K, τ ₀ = 8.9 × 10 ⁻⁷ s	53
[Dy ₂ (3-Htzba) ₂ (3-tzba) ₂ (H ₂ O) ₈]·4H ₂ O	8 bicapped trigonal prism	-COO ⁻ μ ₂ :η ¹ , η ¹	5.118	-	0 Oe: Δ = 53.7 K, τ ₀ = 1.3 × 10 ⁻⁹ s	54
[Dy ₂ (L ₂) ₆ (MeOH) ₂ (H ₂ O) ₂]	9 monocapped	-COO ⁻ μ ₂ :η ¹ , η ²	4.074	106.41	有磁緩行為	55
[Dy ₂ (L ₃) ₂ (OAc) ₄ (MeOH) ₂]·2MeOH	9 monocapped	-COO ⁻ μ ₂ :η ¹ , η ²	4.124	111.87	0 Oe: Δ = 39.1 K, τ ₀ = 6.4 × 10 ⁻⁷ s	56
{[Dy(bpyca)(BDC)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n	8, Biaugmented trigonal prism	-COO ⁻ : μ ₂ :η ¹ , η ¹	4.57	-	0 Oe: Δ = 17.1 K, τ ₀ = 1.6 × 10 ⁻⁷ s	This work

phen = 1,10-phenanthroline, 3-H₂tzba = 3-(1*H*-tetrazol-5-yl)benzoic acid, L₂ = *n*-butyric acid, HL₃ = (*E*)-*N'*-(2-hydroxybenzylidene)-2-mercaptopicotinohydraside.

化合物 5 由於 spin-orbit coupling 的影響，無法藉由擬合來瞭解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law [$C = (\chi_M/T) - \theta$] 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 4-5-11，擬合結果， $C = 14.97 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ， $\theta = -11.52 \text{ K}$ ，Weiss 常數 θ 為負值，其可能來自 spin-orbit coupling 現象或 Ho 離子間反鐵磁作用力，表示高溫下呈現反鐵磁行為。

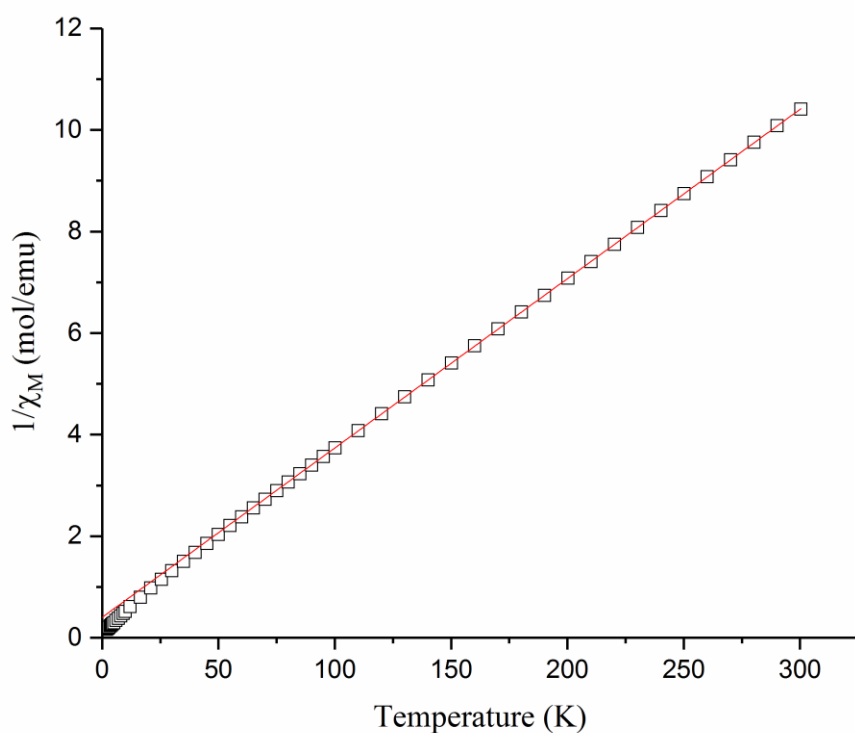


圖 4-5-11 化合物 5 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie-Weiss Law 作曲線擬合結果)

圖 4-5-12 及圖 4-5-13 為飽和磁化率($1 \times g \times J$)的測量，測量方式分別為溫度 2.0 K、2.5 K、3.0 K、3.5 K 及 4.0 K 在 0 – 50 kOe 的磁場變化。在低溫中磁化率一開始在外加磁場增加下快速上升，最後逐漸平緩。化合物 **5** 在 2 K 和 50 kOe 的實際值為 $5.15 \mu_B$ ，與理論值 $5.00 \mu_B$ ，說明有磁異向性的行為⁵⁷⁻⁵⁸。

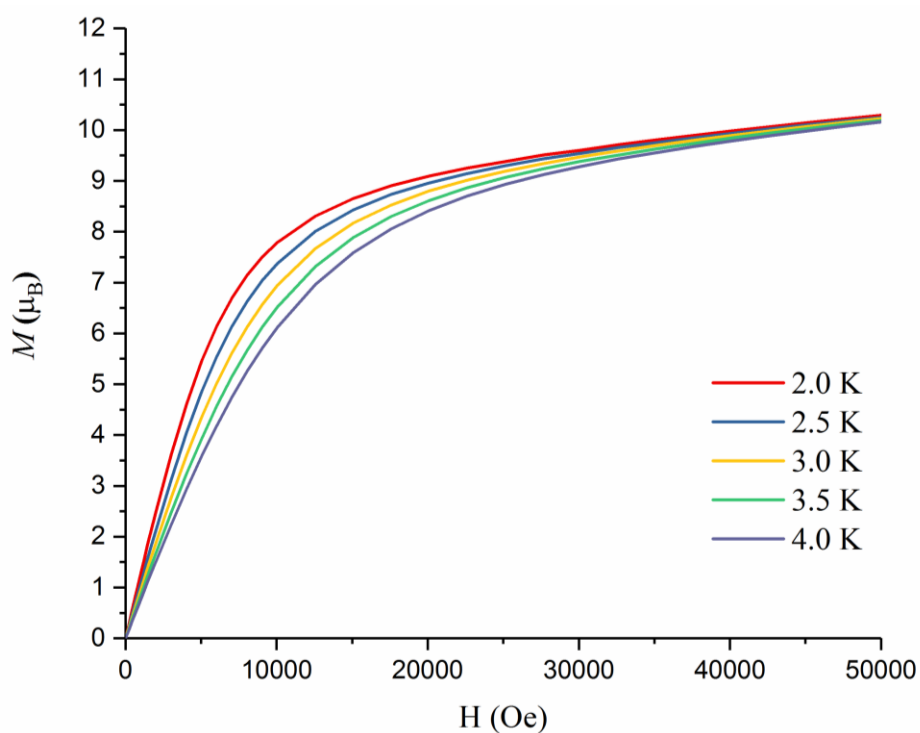


圖 4-5-12 化合物 **5** 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

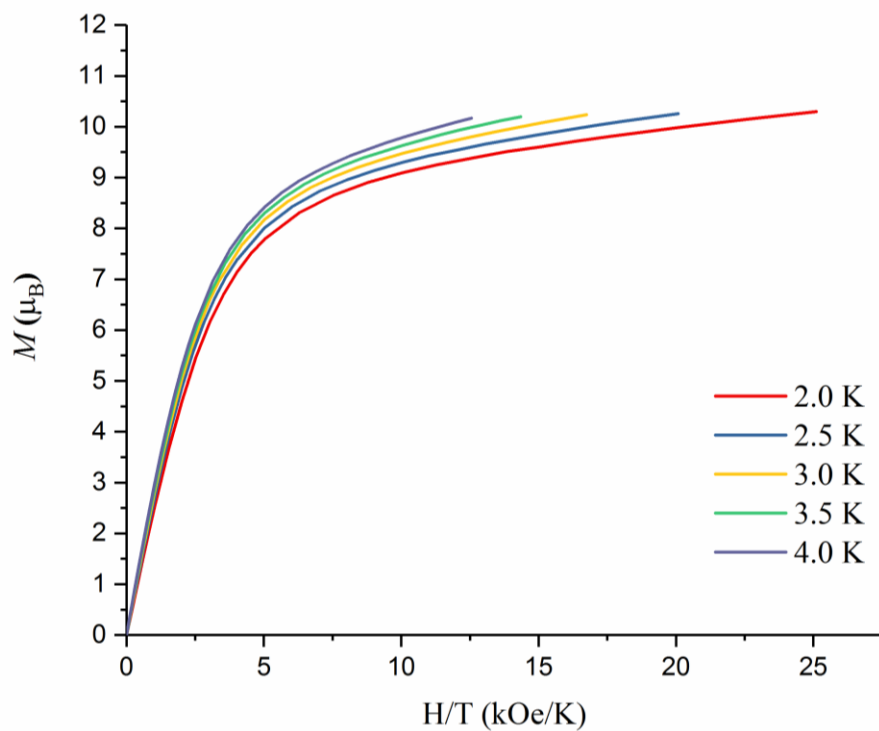


圖 4-5-13 化合物 5 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

為了瞭解化合物 **5** 在低溫實是否具有特殊磁性，量測化合物 **5** 的低溫交流磁化率，如圖 4-5-14，在 3.5 Oe 的交流磁場與 100 到 10000 Hz 的頻率下測量化合物 **5** 的零直流磁場及 3000 Oe 直流磁場的交流磁化率，所有頻率下， χ_M' 隨溫度下降而上升，伴隨著 χ_M'' 都沒有特殊訊號，表明化合物 **5** 在低溫下無磁緩行為。

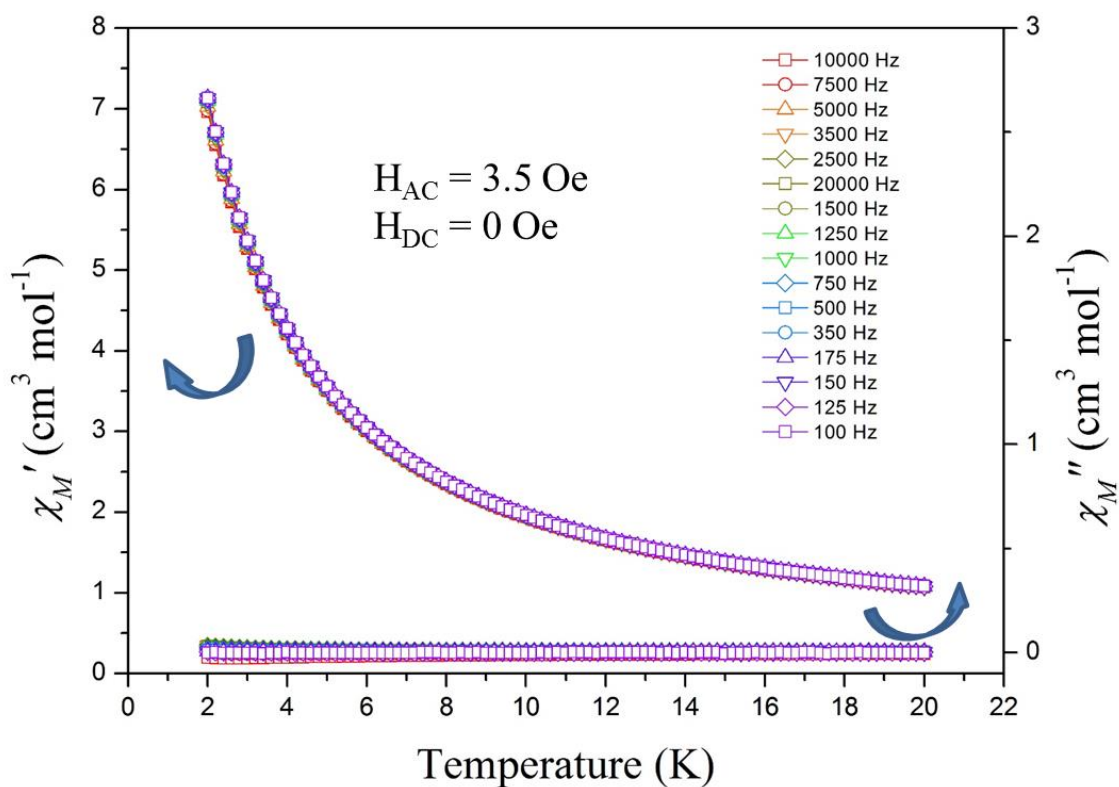


圖 4-5-14 化合物 **5** 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖

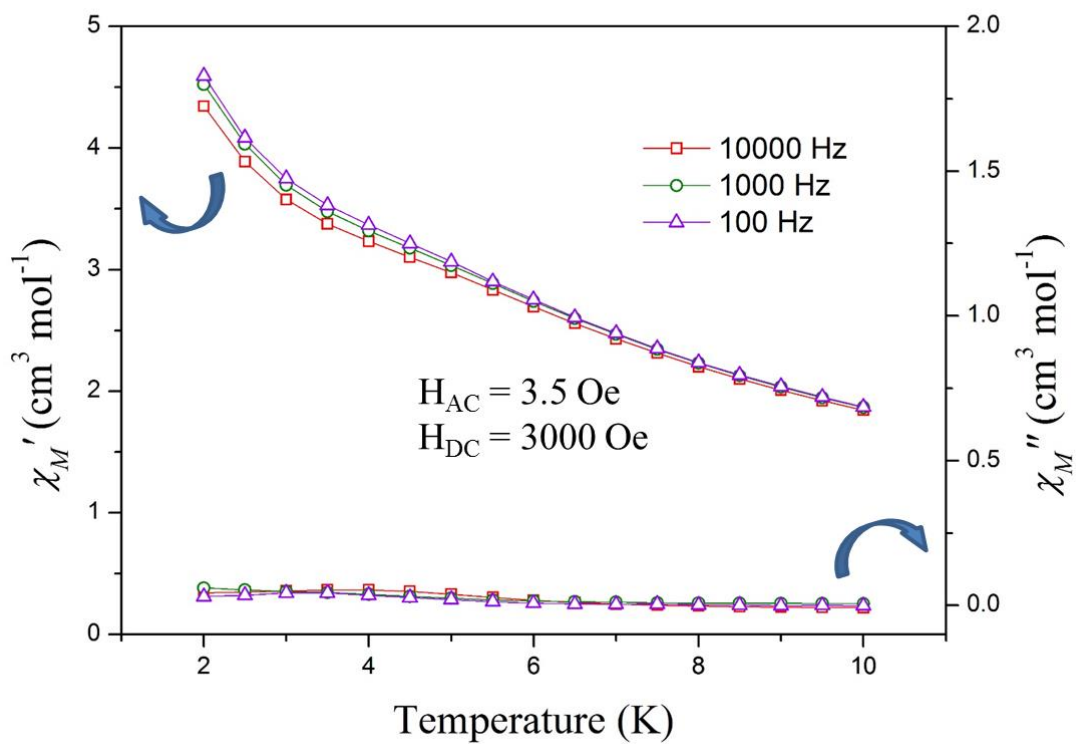


圖 4-5-15 化合物 5 在 3000 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖

化合物 **6** 由於 spin-orbit coupling 的影響，無法藉由擬合來瞭解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law [$C = (\chi_M/T) - \theta$] 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 4-5-16，擬合結果， $C = 11.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ， $\theta = -12.60 \text{ K}$ ，Weiss 常數 θ 為負值，其可能來自 spin-orbit coupling 現象或 Ho 離子間反鐵磁作用力，表示高溫下呈現反鐵磁行為^{39,59-61}。

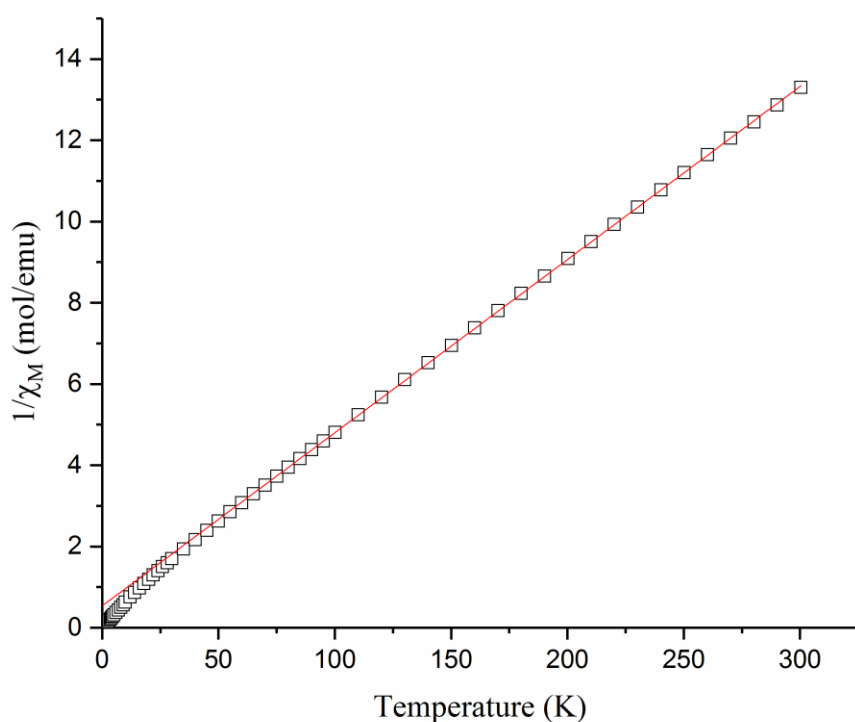


圖 4-5-16 化合物**6**直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅色實線為 Curie-Weiss Law作曲線擬合結果)

圖 4-5-17 及圖 4-5-18 為飽和磁化率($1 \times g \times J$)的測量，測量方式分別為溫度 2.0 K、2.5 K、3.0 K、3.5 K 及 4.0 K 在 0 – 50 kOe 的磁場變化。在低溫中磁化率一開始在外加磁場增加下快速上升，最後逐漸平緩。化合物 **6** 在 2 K 和 50 kOe 的實際值為 $4.34 \mu_B$ ，低於理論值 $9.00 \mu_B$ 。可能有磁異向性的存在⁶²⁻⁶⁴。

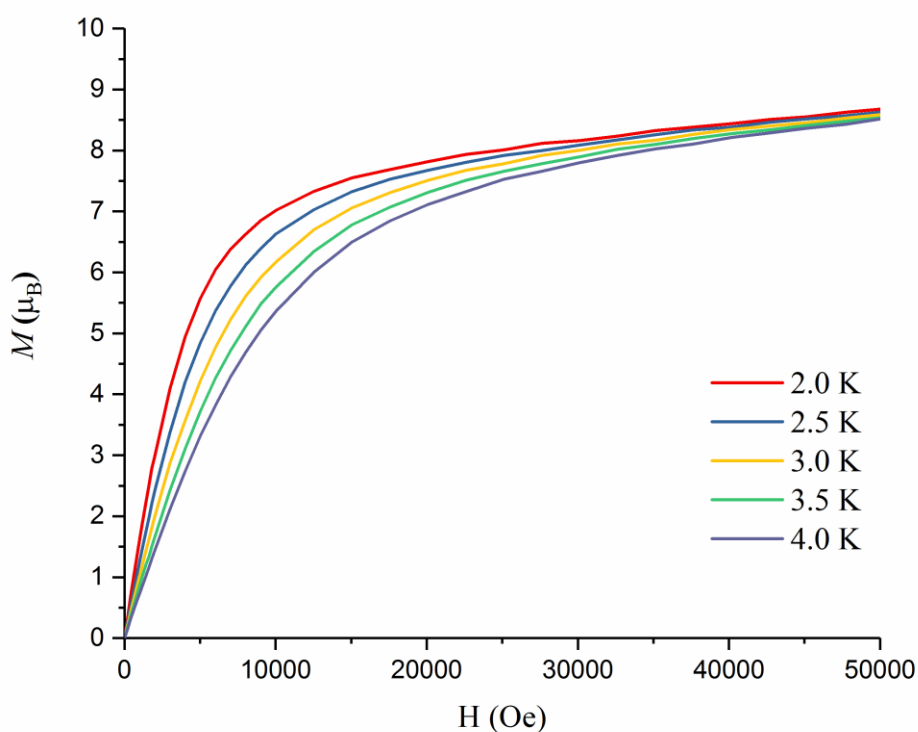


圖 4-5-17 化合物 **6** 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

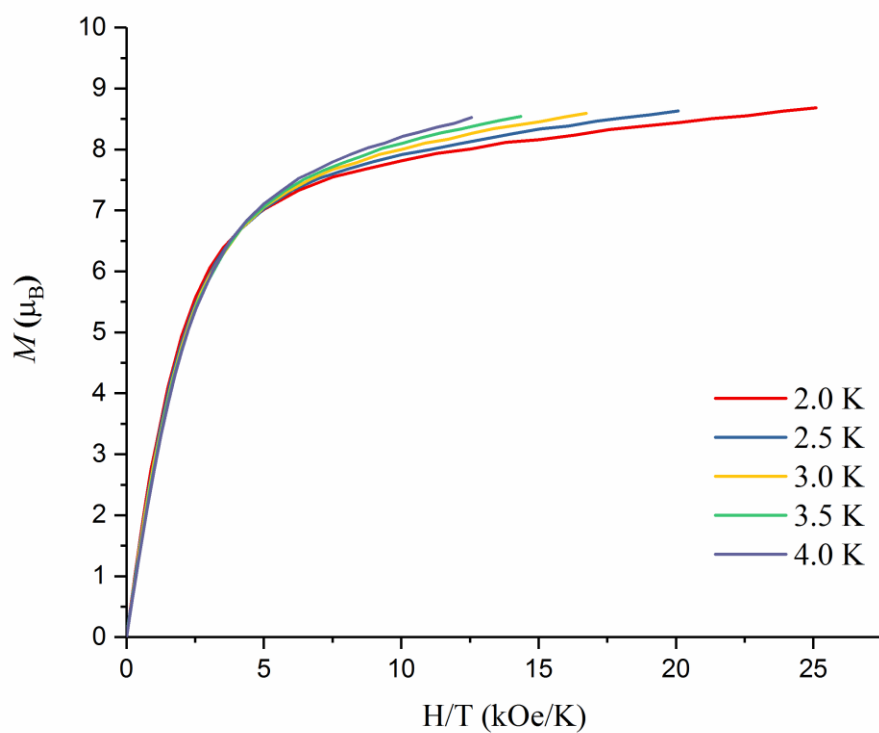


圖 4-5-18 化合物 6 飽和磁化率 M 對外加磁場做圖

為了瞭解化合物 **6** 在低溫實是否具有特殊磁性，量測化合物 **6** 的低溫交流磁化率，如圖 4-5-19，在 3.5 Oe 的交流磁場與 100 到 10000 Hz 的頻率下測量化合物 **5** 的零直流磁場及 3000 Oe 直流磁場的交流磁化率。所有頻率下，零直流磁場 χ_M' 隨溫度下降而上升，伴隨著 χ_M'' 都沒有明顯特殊訊號，沒有磁緩現象。但在 1500 Oe 直流磁場的交流磁化率， χ_M' 與 χ_M'' 出現磁緩現象，如圖 4-5-20。

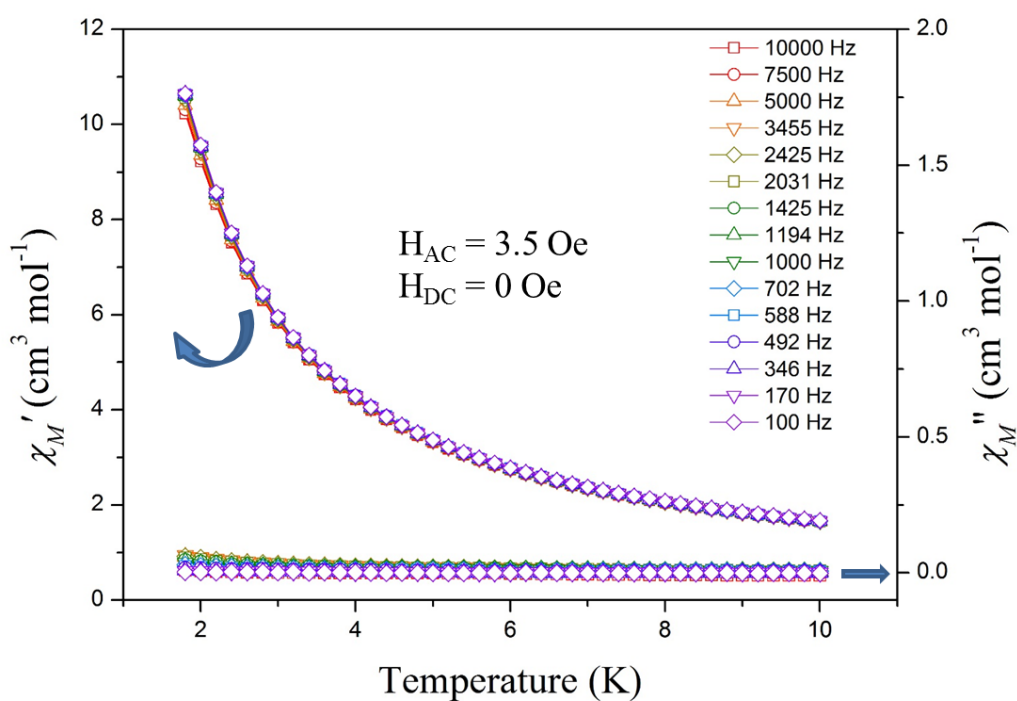


圖 4-5-19 化合物 **6** 零直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖

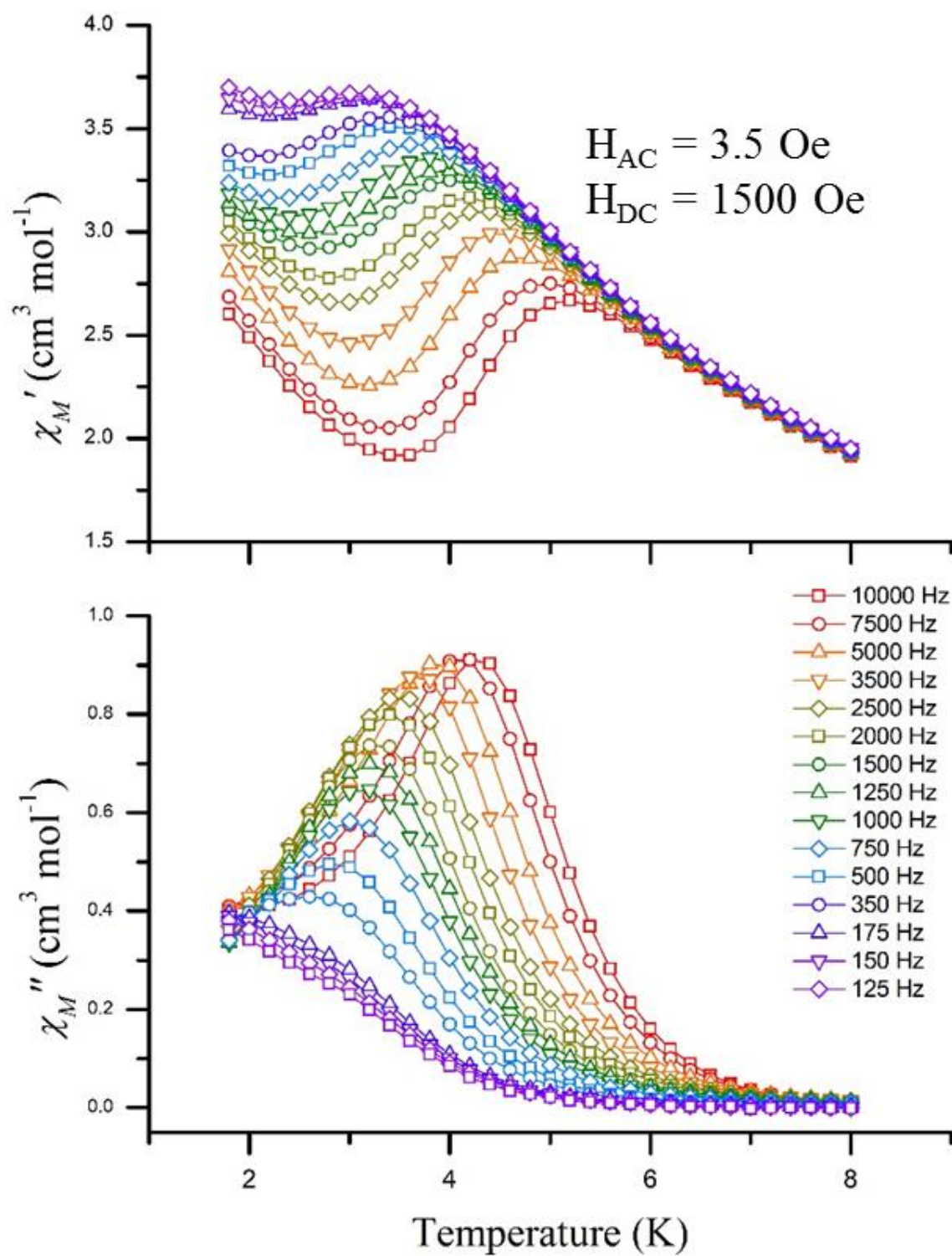


圖 4-5-20 化合物 6 在 1500 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖

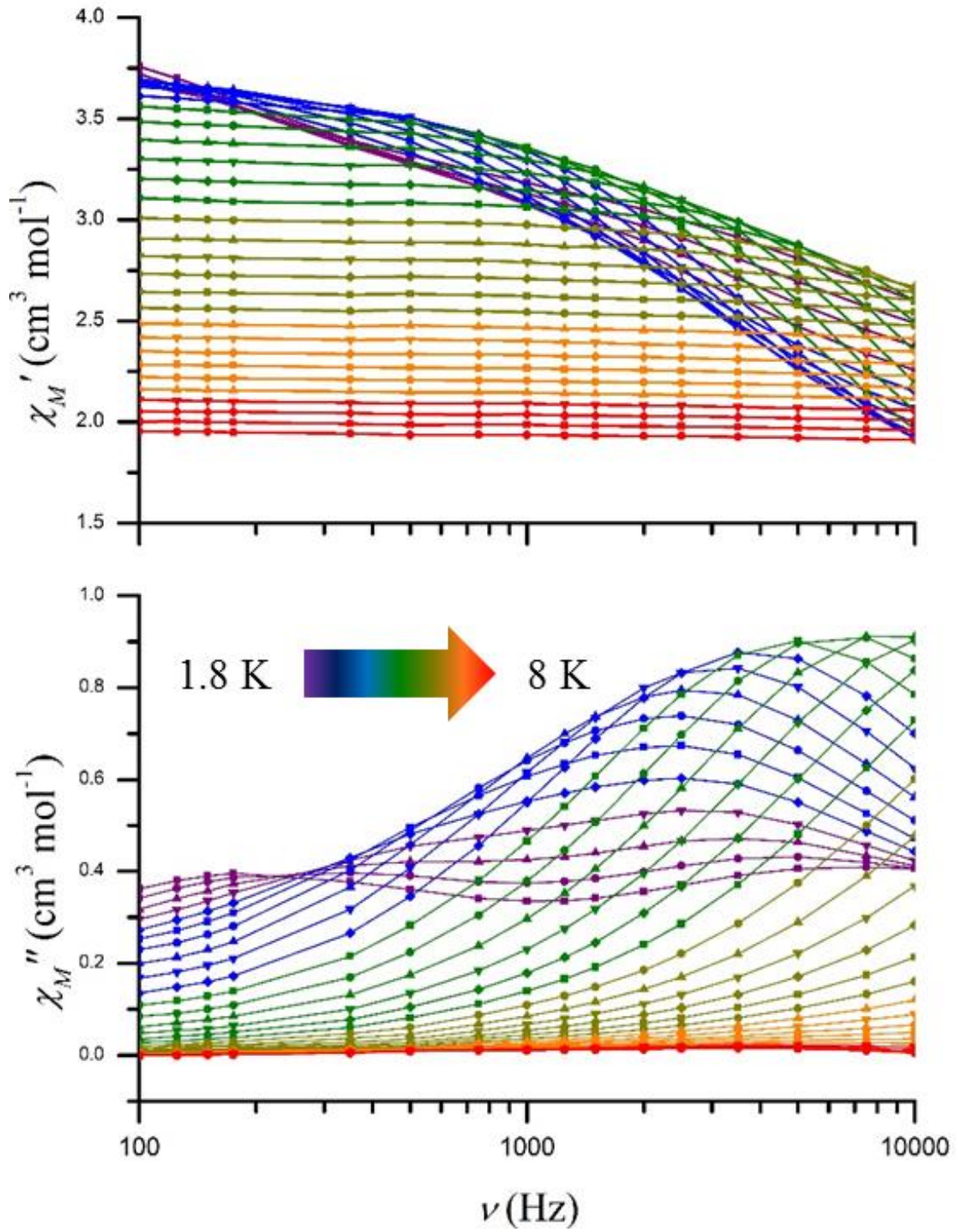


圖 4-5-21 化合物 **6** 在 1500 Oe 直流磁場 in-phase 與 out-of phase 對頻率作圖

結論

透過不同比例 6-腈基-2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridyl-6-cyano, bpCN)、對苯二甲酸鹽和鑰系硝酸鹽金屬離子鐿 (Dy)、釹 (Ho)、鉺 (Er) 及鐿 (Yb) 溶於水形成一維 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})_2(\text{BDC})_{0.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3)) 與二維 $\{[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Dy (4), Ho (5), Er (6), Yb (7)) 的化合物結構。

化合物 (1), (2), (3) 是對苯二甲酸鹽以架橋 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 模式聯結 2 個 $[\text{Ln}(\text{bpyca})_2]$ 單元形成一維鏈狀結構。化合物 (4), (5), (6), (7) 是對苯二甲酸鹽以架橋 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 模式聯結 2 個 $[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{H}_2\text{O})]$ 單元形成一維鏈狀結構。鏈與鏈間再由對苯二甲酸鹽以 η^2 模式螯合一維鏈上的 2 個 $[\text{Ln}(\text{bpyca})(\text{H}_2\text{O})]$ 單元形成二維層狀結構。

磁性方面，化合物(1)、(2)、(3) 直流磁化率整體呈現反鐵磁性。化合物(4)、(5) 直流磁化率為反鐵磁、化合物(6) 在高溫為反鐵磁但低溫下有鐵磁現象。磁滯迴路方面，除了化合物(2) 外曲線沒有疊加，說明有磁異向性行為。交流磁化率，化合物(4) 在無外加磁場下有磁緩行為出現，化合物(6) 則在外加磁場 1500 Oe 後有磁緩行為出現。

參考資料

1. R.-Y. Li, B.-W. Wang, X.-Y. Wang, X.-T. Wang, Z.-M. Wang and S. Gao, *Inorg Chem*, 2009, **48**, 7174-7180.
2. N. R. Champness, *Dalton T*, 2011, **40**, 10311-10315.
3. D. K. Smith, *J. Chem. Educ*, 2005, **82**, 393.
4. S. Nastase, F. Tuna, C. Maxim, C. A. Muryn, N. Avarvari, R. E. Winpenny and M. Andruh, *Cryst Growth Des*, 2007, **7**, 1825-1831.
5. A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J Am Chem Soc*, 2005, **127**, 17998-17999.
6. J. D. Fox and S. J. Rowan, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6823-6835.
7. R. P. Andres, J. D. Bielfeld, J. I. Henderson and D. B. Janes, *Science*, 1996, **273**, 1690.
8. J. W. Steed, D. R. Turner and K. Wallace, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, John Wiley & Sons, 2007.
9. C. Janiak, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000, 3885-3896.
10. J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem Sci*, 2011, **2**, 2078-2085.
11. J. W. Steed, D. R. Turner and K. Wallace, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, John Wiley & Sons, 2007.
12. R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J Am Chem Soc*, 1993, **115**, 1804-1816.
13. G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli, *Mrs Bulletin*, 2000, **25**, 66-71.

14. N. Madhu, J.-K. Tang, I. J. Hewitt, R. Clérac, W. Wernsdorfer, J. van Slageren, C. E. Anson and A. K. Powell, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2864-2869.
15. L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka and R. Clérac, *J Am Chem Soc*, 2005, **127**, 11311-11317.
16. C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and T. Torres, *Chem-Eur J*, 2013, **19**, 1457-1465.
17. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 268-297.
18. S. G. McAdams, A.-M. Ariciu, A. K. Kostopoulos, J. P. Walsh and F. Tuna, *Coordin Chem Rev*, 2017.
19. X Feng, Y Li, Z Zhang, and E Wang, *Acta Chim. Sinica*, **2013**, 71, 1575—1588
20. 王天维, 林小驹, 韦吉宗, 黄辉 and 游效曾, *无机化学学报*, 2002, **18**.
21. M Ren, L-M Zheng, *Acta Chim. Sinica*, **2015**, 73, 1091—1113.
22. G. Aromí, D. Aguila, P. Gamez, F. Luis and O. Roubeau, *Chem Soc Rev*, 2012, **41**, 537-546.
23. K. L. Harriman and M. Murugesu, *Accounts Chem Res*, 2016, **49**, 1158-1167.
24. W. Yu, F. Schramm, E. M. Pineda, Y. Lan, O. Fuhr, J. Chen, H. Isshiki, W. Wernsdorfer, W. Wulfhekel and M. Ruben, *Beilstein J Nanotech*, 2016, **7**, 126.
25. L. Ungur, J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu and L. F. Chibotaru, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 4413-4417.
26. A. J. Brown, D. Pinkowicz, M. R. Saber and K. R. Dunbar, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 5864-5868.

27. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara and Y. Kaizu, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 11265-11271.
28. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *New J Chem*, 2011, **35**, 1165-1176.
29. L. Aboutorabi, A. Morsali, E. Tahmasebi and O. Buyukgungor, *Inorg Chem*, 2016, **55**, 5507-5513.
30. D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, C. Serre, G. Férey and V. P. Fedin, *Inorg Chem*, 2007, **46**, 6843-6845.
31. T. Hubin, J. McCormick, S. Collinson, D. Busch and N. Alcock, *Chem Commun*, 1998, 1675-1676.
32. Y.-l. Teng, B.-x. Dong, J. Peng, S.-y. Zhang, L. Chen, L. Song and J. Ge, *Crystengcomm*, 2013, **15**, 2783-2785.
33. F.-H. Zhao, Y.-X. Che and J.-M. Zheng, *Inorg Chem Commun*, 2012, **16**, 55-60.
34. Y.-Q. Zheng, J.-L. Lin and Z.-P. Kong, *Inorg Chem*, 2004, **43**, 2590-2596.
35. F. Joachim Demnitz and M. B. D'heni, *Organic preparations and procedures international*, 1998, **30**, 467-469.
36. T. Norrby, A. Borje, L. Zhang and B. Åkermark, *Acta Chemica Scandinavica*, 1998, **52**, 77-85.
37. M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *Universitat de Barcelona*, 2013.
38. C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem Rev*, 2002, **102**, 2369-2388.
39. Y. Wang, X.-L. Li, T.-W. Wang, Y. Song and X.-Z. You, *Inorg Chem*, 2009, **49**, 969-976.
40. J.-B. Peng, Y.-P. Ren, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Crystengcomm*, 2011, **13**, 2084-2090.
41. S. Yang, B. Li, Y. Qin, L. Liu and Z. Chen, *Z Anorg Allg Chem*, 2016,

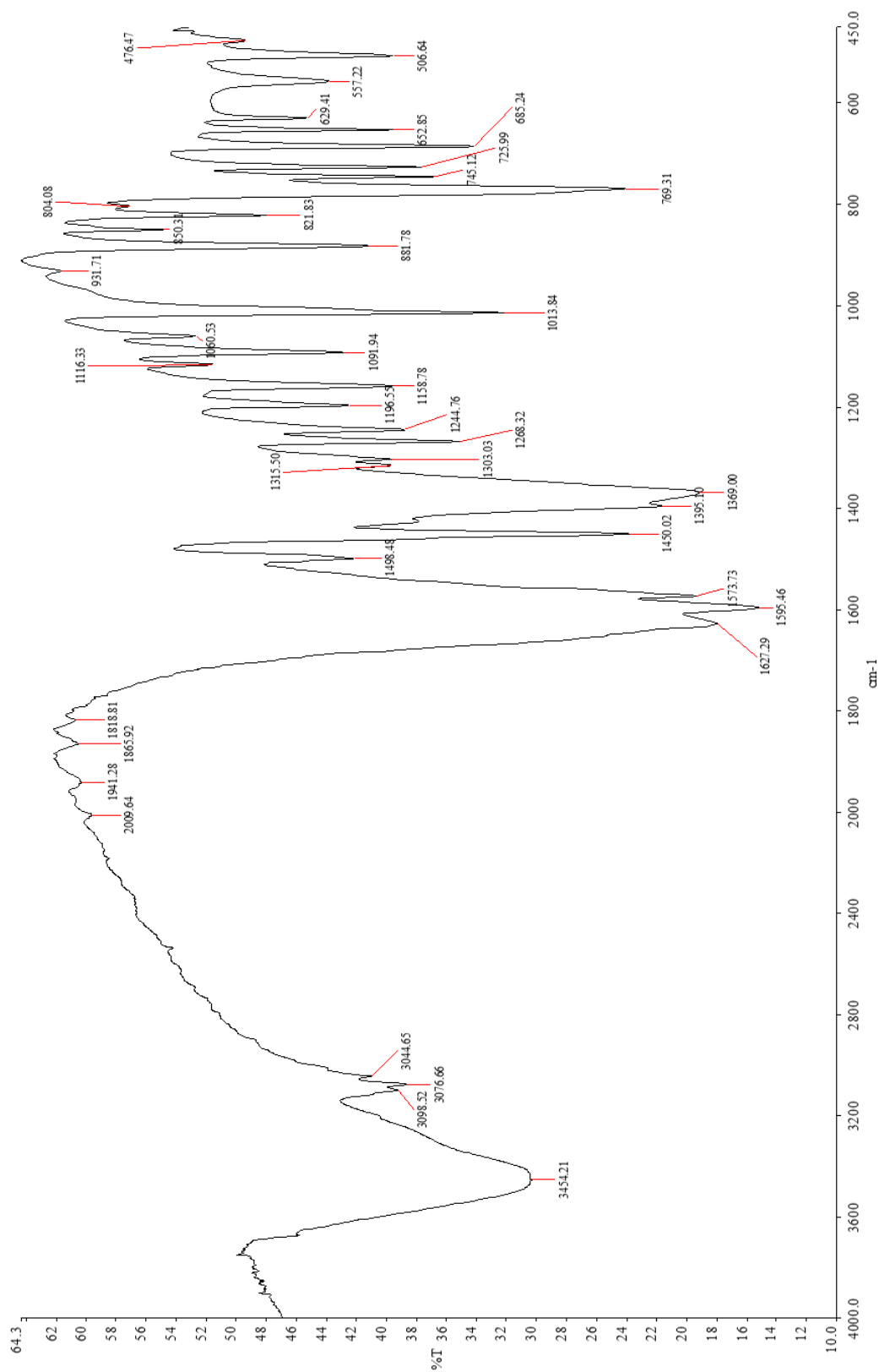
642, 521-526.

42. S.-J. Liu, J.-P. Zhao, W.-C. Song, S.-D. Han, Z.-Y. Liu and X.-H. Bu, *Inorg Chem*, 2013, **52**, 2103-2109.
43. J.-B. Peng, Y.-P. Ren, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Crystengcomm*, 2011, **13**, 2084-2090.
44. X. Feng, B. Liu, L.-Y. Wang, J.-S. Zhao, J. G. Wang, N. S. Weng and X.-G. Shi, *Dalton T*, 2010, **39**, 8038-8049.
45. G.-C. Zong, J.-X. Huo, N. Ren, J.-J. Zhang, X.-X. Qi, J. Gao, L.-N. Geng, S.-P. Wang and S.-K. Shi, *Dalton T*, 2015, **44**, 14877-14886.
46. A. M. a. Atria, R. Baggio, M. a. Teresa Garland, J. Carlos Muñoz and O. Peña, *Inorg Chim Acta*, 2004, **357**, 1997-2006.
47. W.-B. Chen, Z.-X. Li, Z.-J. Ouyang, W.-N. Lin, L. Yang and W. Dong, *Rsc Adv*, 2014, **4**, 61104-61113.
48. H.-C. Liu, I.-H. Chen, A. Huang, S.-C. Huang and K.-F. Hsu, *Dalton T*, 2009, 3447-3456.
49. M. Li, B. Liu, B. Wang, Z. Wang, S. Gao and M. Kurmoo, *Dalton T*, 2011, **40**, 6038-6046.
50. L. Sun, Y. Li, Z. Liang, J. Yu and R. Xu, *Dalton T*, 2012, **41**, 12790-12796.
51. J.-B. Peng, Y.-P. Ren, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Crystengcomm*, 2011, **13**, 2084-2090.
52. X.-Q. Zhao, X.-H. Liu, J.-J. Li and B. Zhao, *Crystengcomm*, 2013, **15**, 3308-3317.
53. Y.-m. Song, F. Luo, M.-b. Luo, Z.-w. Liao, G.-m. Sun, X.-z. Tian, Y. Zhu, Z.-J. Yuan, S.-j. Liu, W.-y. Xu and X.-f. Feng, *Chem Commun*, 2012, **48**, 1006-1008.
54. L. Liang, G. Peng, G. Li, Y. Lan, A. K. Powell and H. Deng, *Dalton T*, 2012, **41**, 5816-5823.

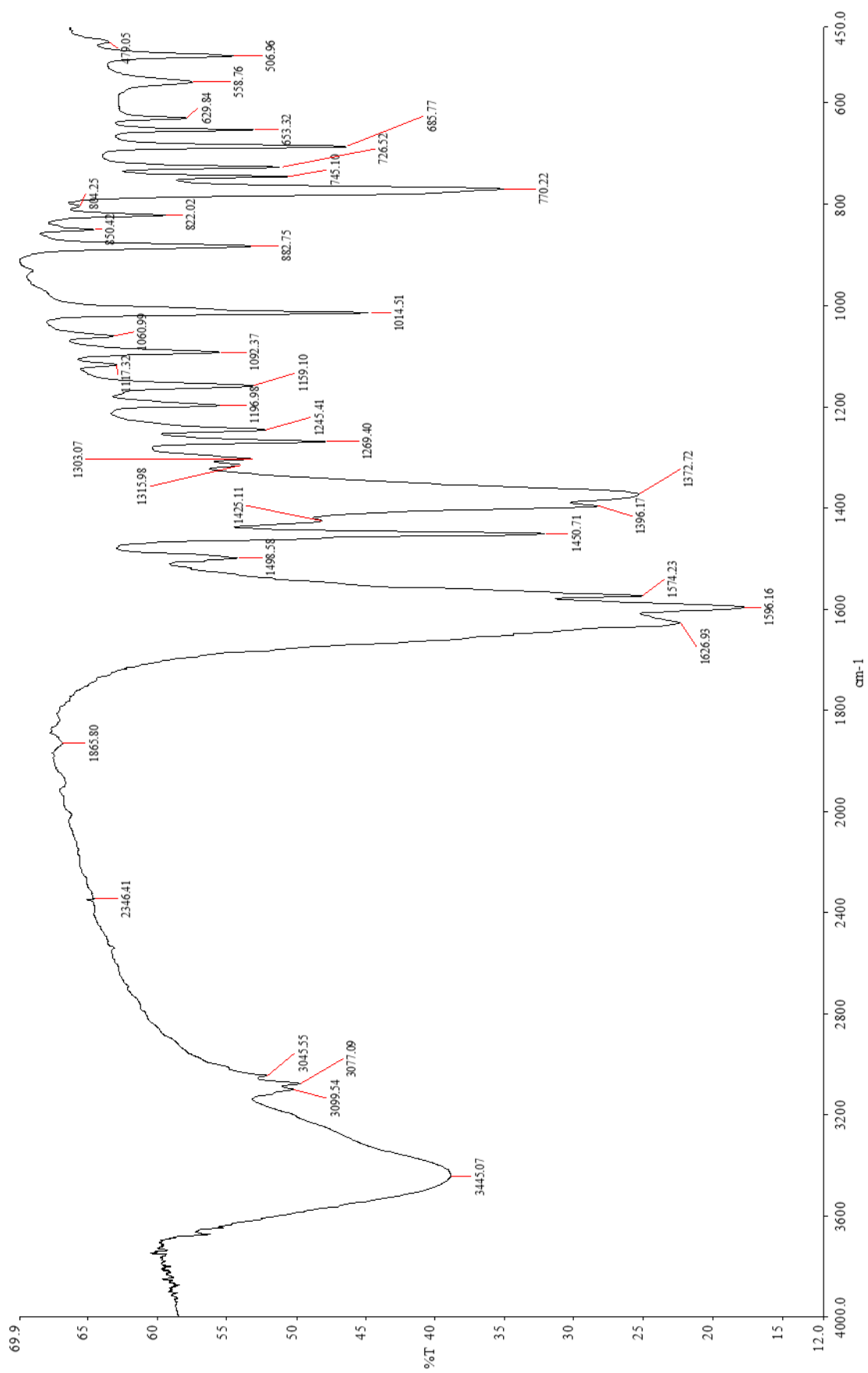
55. B. Joarder, A. K. Chaudhari, G. Rogez and S. K. Ghosh, *Dalton T*, 2012, **41**, 7695-7699.
56. H. Zhang, S.-Y. Lin, S. Xue, C. Wang and J. Tang, *Dalton T*, 2014, **43**, 6262-6268.
57. X. Feng, B. Liu, L.-Y. Wang, J.-S. Zhao, J. G. Wang, N. S. Weng and X.-G. Shi, *Dalton T*, 2010, **39**, 8038-8049.
58. X.-Q. Zhao, X.-H. Liu, J.-J. Li and B. Zhao, *Crystengcomm*, 2013, **15**, 3308-3317.
59. J. P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Nicodème and M. Verelst, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, **41**, 323-325.
60. V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal and R. Clérac, *Inorg Chem*, 2007, **46**, 5140-5142.
61. P. H. Lin, T. J. Burchell, R. Clérac and M. Murugesu, *Angewandte Chemie*, 2008, **120**, 8980-8983.
62. M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J. C. Trombe and P. Porcher, *Inorg Chem*, 1993, **32**, 1616-1622.
63. J.-B. Peng, Y.-P. Ren, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Crystengcomm*, 2011, **13**, 2084-2090.
64. E. Bartolomé, J. Bartolomé, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzón, F. Luis and C. Turta, *Dalton T*, 2013, **42**, 10153-10171.

附錄

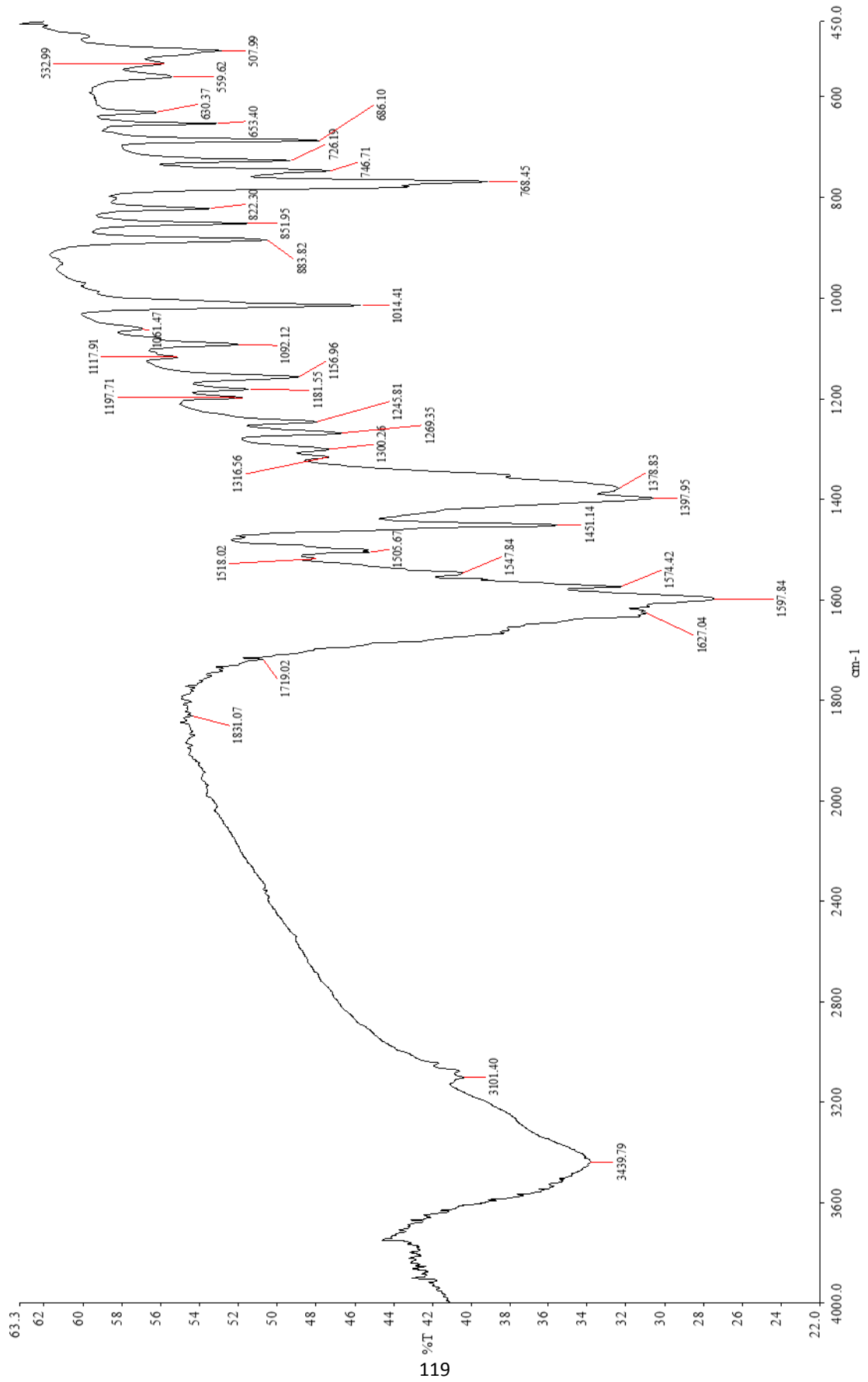
附錄一 化合物 1 之紅外線光譜



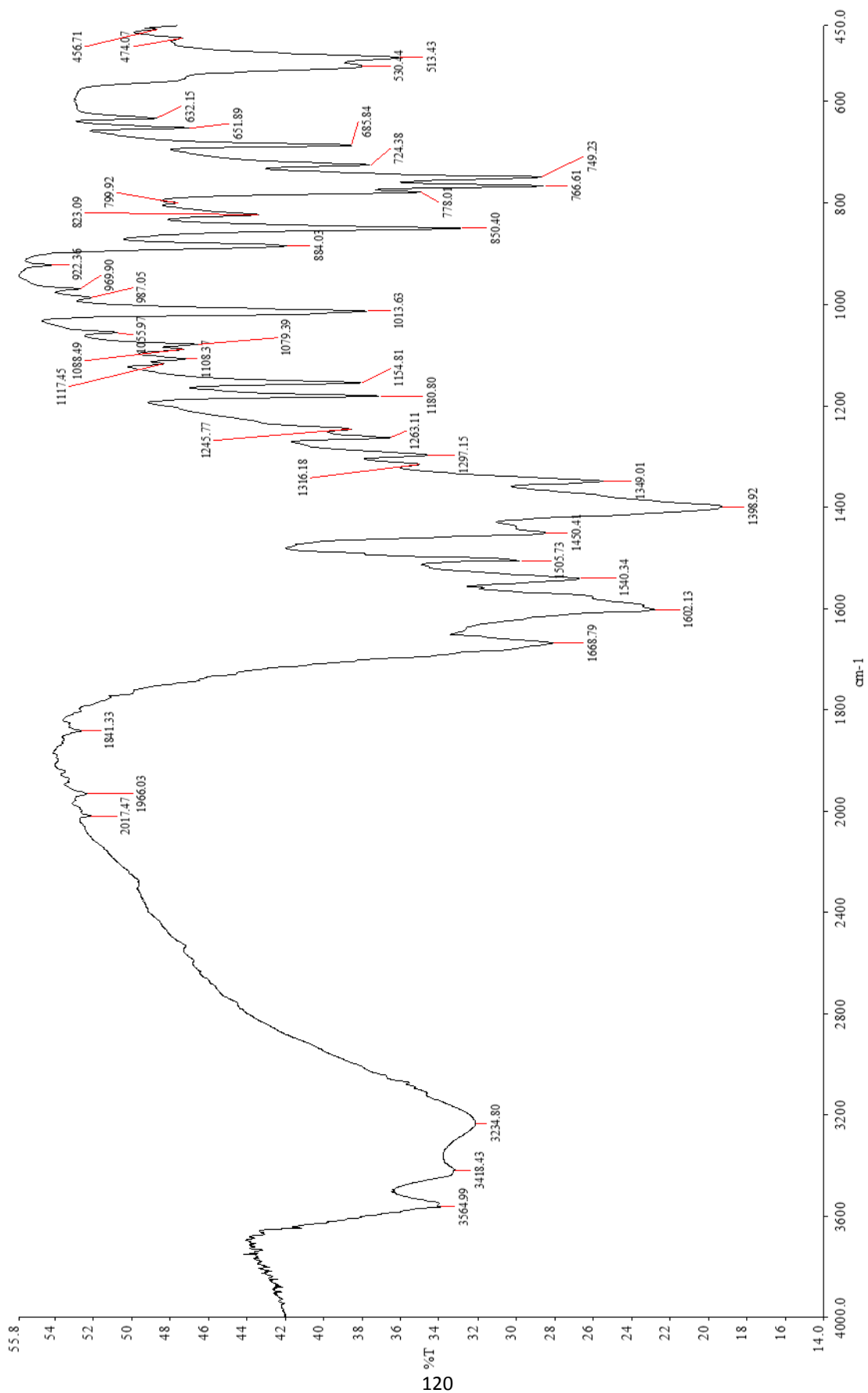
附錄二 化合物 2 之紅外線光譜



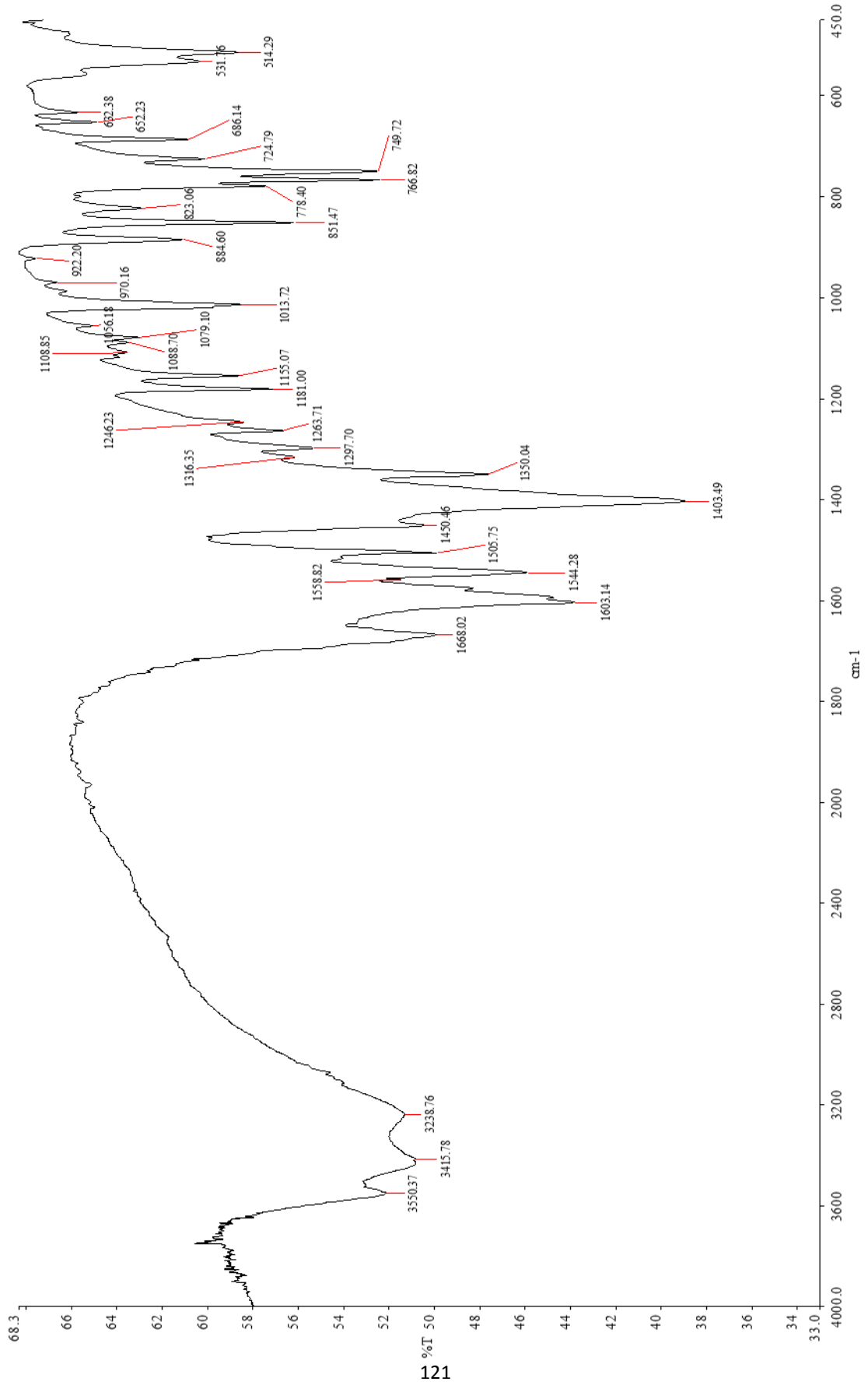
附錄三 化合物 3 之紅外線光譜



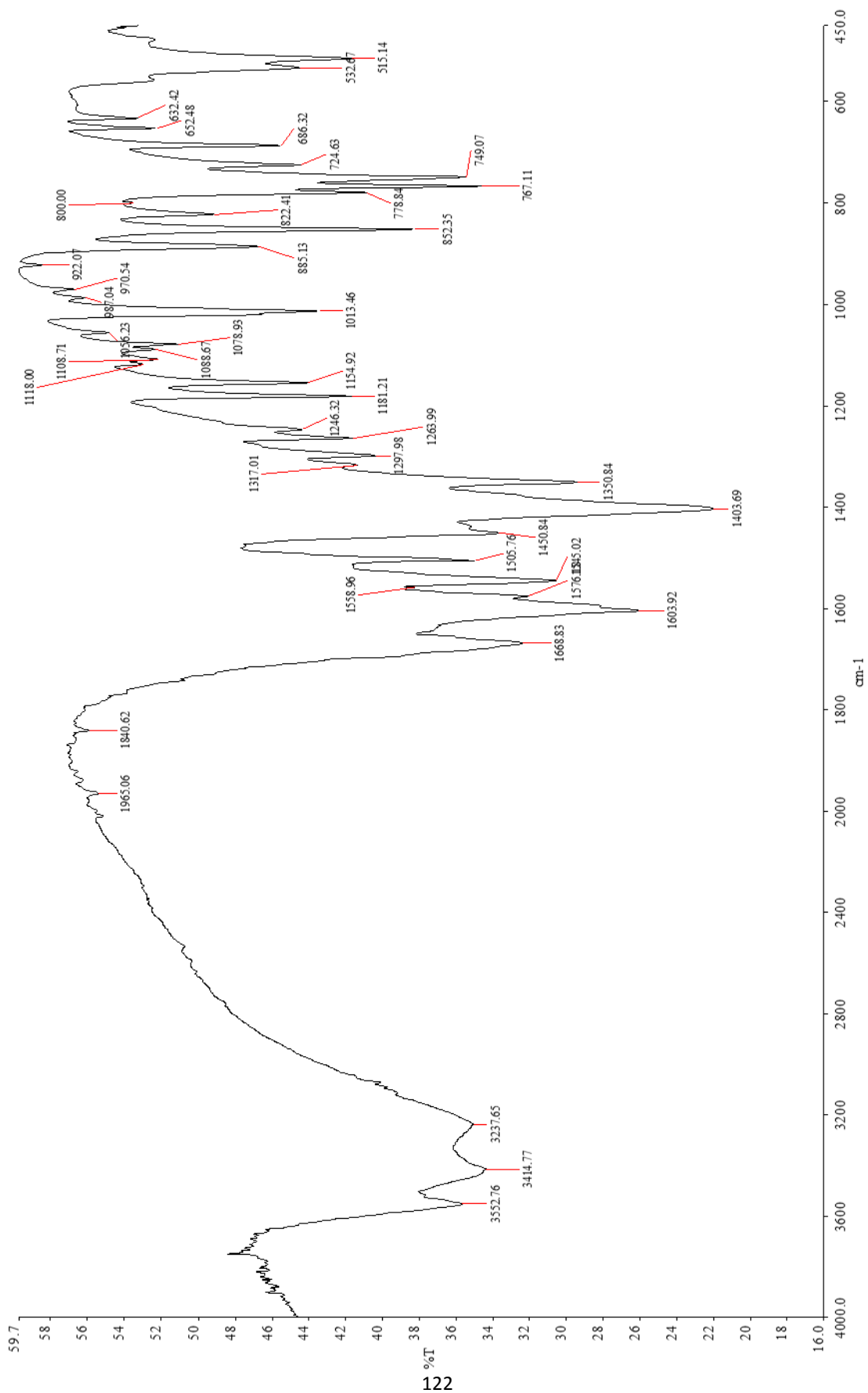
附錄四 化合物 4 之紅外線光譜



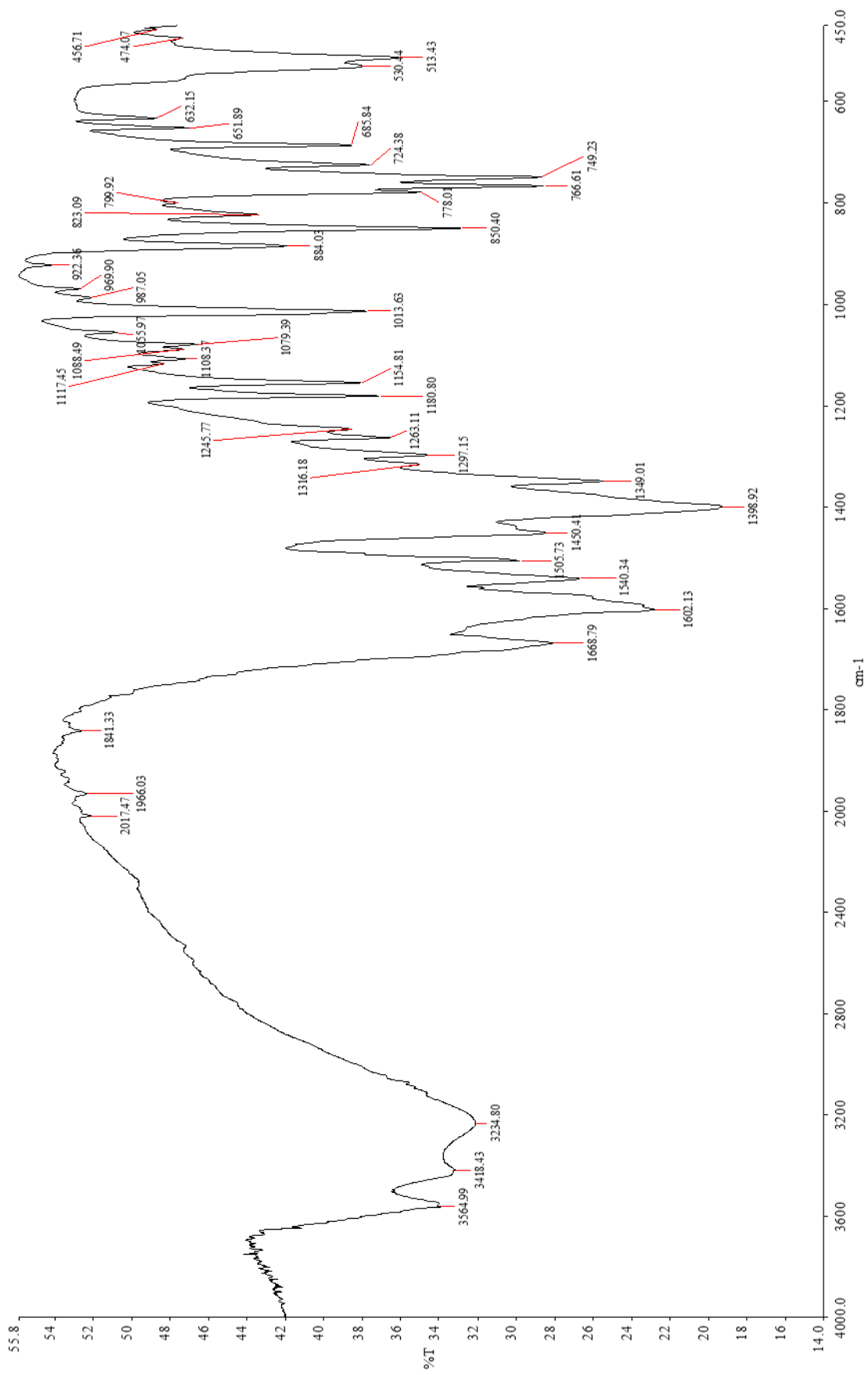
附錄五 化合物 5 之紅外線光譜



附錄六 化合物 6 之紅外線光譜



附錄七 化合物 7 之紅外線光譜



附錄八 化合物 1 之元素分析(TJY-48-1)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

1. 本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律證據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
2. 儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA00010020160100141	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2016.11.02
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2016.11.02
User name:	江峻鴻		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
TJY-45-3	3.273	7.94	44.93	3.27				\$ 1,500
	3.225	7.91	44.92	3.32				
推測值		8.64	48.13	2.80				
TJY-48-1	3.672	8.00	44.55	3.21				\$ 1,500
	3.658	8.04	44.60	3.18				
推測值		8.48	47.25	2.75				
TJY-63-1	3.226	7.96	44.10	2.93				\$ 1,500
	3.207	7.99	44.32	2.95				
推測值		8.42	46.91	2.73				
推測值		7.96	45.06	3.30				
		3.705	7.88	45.19	3.27			
TJY-63-6		8.61	48.01	2.79				\$ 1,500

備註:

使用儀器: Elementar vario EL III(CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

	標準品	N %	C %	H %	O %	S %
*	Acetamid	10.36	71.09	6.71		
	Benzoic acid				26.20	
	Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
	Daily standard	10.37	71.15	6.63		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 4 件, 總計金額新台幣: 6,000 元

附錄九 化和物 2 之元素分析(TJY-44-1)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

- 1.本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律証據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
- 2.儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002016080112	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2016.08.29
Supervisor	楊振宜	分析日	2016.08.29
User name	林昇龍		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
TYJ-44-1	3.784	7.23	40.30	3.24				\$ 1,500
	3.773	7.25	40.37	3.29				
推測值		8.00	47.00	3.00				
TYJ-44-3	3.175	4.98	40.25	2.72				\$ 1,500
	3.114	4.93	40.31	2.76				
推測值		5.00	40.00	3.00				

備註:

使用儀器: Elementar vario EL III(CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

標準品	N %	C %	H %	O %	S %
★ Acetamidid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.33	71.12	6.66		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 2 件, 總計金額新台幣: 3,000 元

附錄十 化合物 3 之元素分析(TJY-63-1)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

1. 本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律証據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
2. 儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA00010020160100141	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2016.11.02
Supervisor	楊振直	分析日	2016.11.02
User name	江峻鴻		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
TJY-45-3	3.273	7.94	44.93	3.27				\$ 1,500
	3.225	7.91	44.92	3.32				
推測值		8.64	48.13	2.80				
TJY-48-1	3.672	8.00	44.55	3.21				\$ 1,500
	3.658	8.04	44.60	3.18				
推測值		8.48	47.25	2.75				
TJY-63-1	3.226	7.96	44.10	2.93				\$ 1,500
	3.207	7.99	44.32	2.95				
推測值		8.42	46.91	2.73				
推測值	3.756	7.96	45.06	3.30				
	3.705	7.88	45.19	3.27				
TJY-63-6		8.61	48.01	2.79				\$ 1,500

備註:

使用儀器: Elementar vario EL III(CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

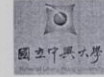
	標準品	N %	C %	H %	O %	S %
*	Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
	Benzoic acid				26.20	
	Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
	Daily standard	10.37	71.15	6.63		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 4 件, 總計金額新台幣: 6,000 元

附錄十一 化合物 4 之元素分析(TJY-93-4)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

1. 本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律證據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
2. 儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002017010134	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2017.03.20
Supervisor	楊振宜	分析日	2017.03.20
User name	江峻鴻		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
CJH260	2.840	16.09	45.43	4.10				\$ 1,500
	2.806	16.03	45.43	4.10				
推測值		16.08	45.95	4.11				
TJY-93-4	3.454	4.98	40.20	2.70				\$ 1,500
	3.405	4.90	40.30	2.72				
推測值		4.99	40.62	2.69				

備註:

使用儀器: Elementar vario EL CUBE (CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

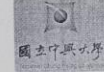
標準品	N %	C %	H %	O %	S %
★ Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.37	71.05	6.68		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 2 件, 總計金額新台幣: 3,000 元

附錄十二 化合物 5 之元素分析(TJY-44-3)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

- 1.本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律証據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
- 2.儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002016080112	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2016.08.29
Supervisor	楊振宜	分析日	2016.08.29
User name	林昇龍		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
TYJ-44-1	3.784	7.23	40.30	3.24				\$ 1,500
	3.773	7.25	40.37	3.29				
推測值		8.00	47.00	3.00				
TYJ-44-3	3.175	4.98	40.25	2.72				\$ 1,500
	3.114	4.93	40.31	2.76				
推測值		5.00	40.00	3.00				

備註:

使用儀器: Elementar vario EL III(CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

標準品	N %	C %	H %	O %	S %
★ Acetamidid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.33	71.12	6.66		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 2 件, 總計金額新台幣: 3,000 元

附錄十三 化和物 6 之元素分析(TJY-91-2)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

1. 本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律証據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
2. 儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002017010139	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2017.03.09
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2017.03.09
User name:	江峻鴻		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
TJy-91-3	2.460	7.97	44.33	3.46				\$ 1,500
	2.448	7.88	44.22	3.47				
推測值		8.06	44.90	3.19				
TJy-91-2	2.719	5.18	40.69	2.83				\$ 1,500
	2.705	5.14	40.54	2.86				
推測值		4.94	40.28	2.67				

備註:

使用儀器: Elementar vario EL III(CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

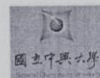
標準品	N %	C %	H %	O %	S %
★ Acetamidid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.38	71.14	6.75		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 2 件, 總計金額新台幣: 3,000 元

附錄十四 化和物 7 之元素分析(TJY-105-5)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心 元素分析儀服務報告書



說明:

- 1.本實驗數據為檢測結果，不得用於商業廣告、認證及法律証據使用。(This result is for academic use only, not to be used for any judicial or commercial advertising purpose.)
- 2.儀器負責人: 鄭政峯 教授 檢測技術員: 陳宜綱。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002017040154	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2017.05.15
Supervisor	楊振宜	分析日	2017.05.16
User name	江峻鴻		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
TJY-112-6	3.262	4.86	39.53	2.70				\$ 1,500
	3.215	4.79	39.55	2.63				
推測值		4.89	39.87	2.64				
TJY-105-5	4.305	8.04	45.04	3.30				\$ 1,500
	4.313	8.06	45.12	3.26				
推測值		8.08	45.03	3.20				

備註:

使用儀器: Elementar vario EL III(CHN-OS Rapid, German), Accuracy: 0.1%, Precision: 0.2%

	標準品	N %	C %	H %	O %	S %
*	Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
	Benzoic acid				26.20	
	Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
	Daily standard	10.34	71.14	6.78		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 2 件, 總計金額新台幣: 3,000 元