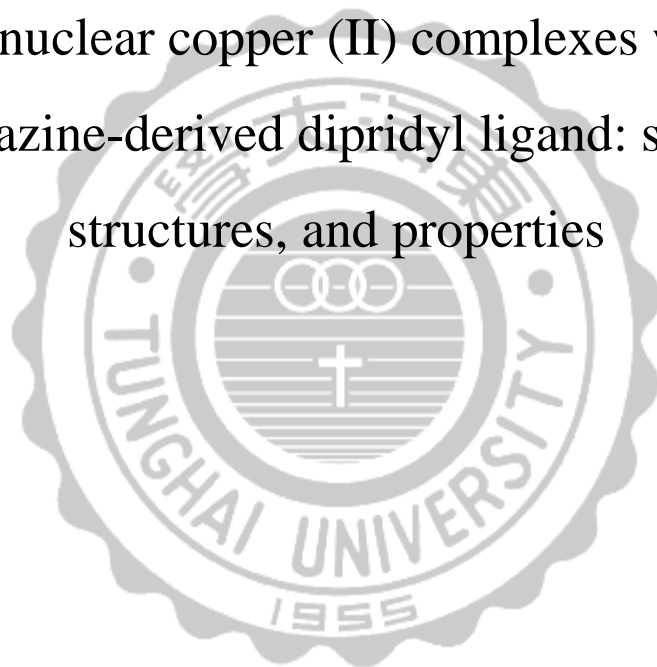


東海大學
化學研究所
碩士論文

利用氨基三唑雙吡啶之多核銅的配位錯合物之
合成結構與性質探討

Multi-nuclear copper (II) complexes with an
aminotriazine-derived dipridyl ligand: syntheses,
structures, and properties



研究生：林常瑞

指導教授：楊振宜 教授

摘要

本論文分成三部分，第一部分利用疊氮配位基和氨基三唑雙吡啶配位基 (N^2, N^2 -dibenzyl- N^4, N^6 -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, H_2L) 與二價銅離子在不同鹵素離子環境下得到一系列具有 $[Cu_3(N_3)_4]^{2+}$ 的線性三核銅單元錯合物， $\{[Cu_6(H_2L)_2Br_4(DMF)_2(N_3)_8]\}$ (1)、 $\{[Cu_6(H_2L)_2(DMF)_2(N_3)_{12}]\}$ (2)、 $\{[Cu_3(H_2L)(Cl)_2(N_3)_4(DMF)]\}$ (3); 其中化合物 1 和 2 中分別具有以溴離子以及疊氮離子為架橋連接雙三核銅結構所形成之六核銅結構。

第二部分利用疊氮配位基和氨基三唑雙吡啶配位基與二價銅離子在硝酸、醋酸以及硫酸根環境下得到化合物 $\{[Cu_4(HL)_2(NO_3)_2(N_3)_4(C_{0.64}H_{2.28}OH)_2] \cdot 2.72CH_3OH\}$ (4), $\{[Cu_6(HL)_2(OAc)_4(N_3)_6] \cdot 2Et_2O\}$ (5), 及 $\{[Cu_4O(H_2L)_2(SO_4)_2(N_3)_2] \cdot 2CH_3OH\}$ (6), 化合物 4 中銅與銅使用疊氮配位基互連接，形成直鏈四核銅單元 $[Cu_4(NO_3)_2(N_3)_4]^{2+}$ 並用兩個氨基三唑雙吡啶配位基連接另一個直鏈四核銅單元形成一維的鏈狀配位化合物；化合物 5 中銅與銅使用疊氮配位基和醋酸根相互連接，形成直鏈三核銅單元 $[Cu_3(OAc)_2(N_3)_3]^+$ ，其中以雙疊氮配位基和醋酸根連接銅的配位模式，在文獻上只有一個例子被報導過；化合物 6 中銅與銅使用疊氮配位基和硫酸根相互連接，並以 μ_4-O^{2-} 為中心連接外圍四個銅，形成四核銅單元 $[Cu_4O(SO_4)_2(N_3)_2]$ 。

第三部分使用氨基三唑雙吡啶配位基與硫酸根反應，得到錯合物 $\{[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{HL})_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}\}$ (7)，並以 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 以及 $\mu_2\text{-OH}^-$ 連接八個銅，形成八核銅單元 $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2]^{4+}$ ；而在化合物 7 中，氨基三唑雙吡啶配位基具有 $\mu_2\text{-HL-}\kappa^3\text{-N,N';N''\text{-mode}$ 以及 $\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N';N'',N'''\text{-mode}$ 兩種不同配位模式的錯合物。

所有錯合物以及化合物皆利用單晶 X-ray 繞射確認其結構，並且測量及分析其磁性。

ABSTRACT

This work contains three parts. In the first part, three complexes, $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}$ (**1**), $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}$ (**2**), and $\{[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})]\}$ (**3**) have been synthesized from the reactions of sodium azide, N^2, N^2 -dibenzyl- N^4, N^6 -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (H_2L) and $\text{Cu}(\text{II})$ ions with difference of anion environments. Complexes **1-3** contain a linear trinuclear copper(II) building unit $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$. Complexes **1** and **2** adopt a Cu_6 cluster structure forming from two Cu_3 units bridged by azido and bromo linker, respectively.

In the second part, three complexes, $\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**), $\{[\text{Cu}_6(\text{HL})_2(\text{OAc})_4(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}\}$ (**5**), and $\{[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**6**) have been synthesized from the reactions of sodium azide and H_2L with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectively. Complex **4** contains a linear tetranuclear copper(II) building unit, $[\text{Cu}_4(\text{N}_3)_4]^{4+}$, bridged by four EO-N_3 . The Cu_4 unit are further linked by HL into a 1-D structure. Complex **5** contains a linear trinuclear copper(II) building unit, $[\text{Cu}_3(\text{OAc})_2(\text{N}_3)_3]^+$, with mixed bridging ligand of μ - EO-N_3 and μ -acetate. In complex **6**, each copper(II) ions are linked by azide, sulfate and $\mu_4\text{-O}^{2-}$ to form a tetranuclear copper cluster, $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2]$.

In the third part, complex $\{[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{HL})_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**7**) have been synthesized from the reactions of H_2L with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Complex **7**, contains octanuclear Cu(II) cluster $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2]^{4+}$, core structure bridged by a $\mu_4\text{-O}^{2-}$, a $\mu_2\text{-OH}^-$. In complex **7**, two coordination modes of HL, $\mu_2\text{-HL-}\kappa^3\text{-N,N';N''}$ and $\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N';N'',N'''}$ are obtained.

All the complexes and polymers were used X-ray crystallography determination, and investigate the magnetic properties.

誌謝

首先要誠摯的感謝指導教授楊振宜博士，由於研究的題目和大學所學有差距，老師細心的教導使我得以窺探不同化學領域的奧妙，不時的督促及討論指點我正確的方向，使我在這兩年中獲益匪淺。老師對學問的負責及嚴謹態度更是我學習的典範。也要感謝百忙中抽空參加我口試的老師，中央研究院化學研究所的呂光烈老師、輔仁大學的劉彥祥老師及暨南大學的賴榮豐老師提供寶貴的建議，使本論文更加完善。另外感謝成大的小香及包爺幫忙測單晶 X-光繞射。也感謝台大貴儀的蘇元鏘先生在磁性測量的幫忙。並感謝台大貴儀中心李錦祥先生在結構上的幫忙。還有感謝系上的蘭姐，幫忙實驗室業務的運作及提供化學系的八卦。

很感謝姿蓉及蕙甄互相分擔職實驗室業務，使實驗室運作更加順利，也感謝當我在學業上有問題時蕙甄用 Garena (聊天用) 線上教學，以及學弟阿東、萌多、寇格魔的共同砥礪 (墮落?)，還有歡樂的酸酸、婕儀、子翎專題生，讓實驗室生活更加精采。還有歡樂的學弟妹翠敏、柏佑、泓泓及如如願意陪我這老人吃送舊，系羽的小鬼們，謝謝你們聽我發牢騷、嘴砲及提供八卦，讓我在實驗之餘可以放鬆，有你們的陪伴讓使這兩年的研究生活變得絢麗多彩，在東海的點點滴滴我都會放在心裡，希望畢業後也能繼續保持聯絡。

還有相處多年的好哥們，在你們當兵、工作、讀書時跑回來，一起在操場聊天屁話，謝謝你們，熊熊、承成、阿毛、達幹、阿進、阿峰、阿勳、楷鈞、東穎、藤宅、厚曾、魯夫，特別感謝蔡承成在我無法下載文獻時用中正及台大管道幫忙下載，趕快找個女朋友吧（小聲），不然真的要去相親了。

最後要感謝在背後默默支持我的爸爸、媽媽和姊姊，因為有你們才有今天的我，謝謝你們一路上的包容與陪伴。

林常瑞 謹誌於

進擊の CH402 休息室

目錄

摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VI
圖目錄	X
表目錄	XVI

第一章 緒論

1-1 前言	1
1-2 自組裝反應	2
1-3 作用力	5
1-4 維度	7
1-5 實驗設計與動機	9
1-6 儀器與藥品	15

第二章 化合物 1~3 的合成與磁性

2-1 實驗部分	18
2-1-1 合成	18

2-1-2	單晶 X-ray 繞射結構分析	21
2-1-3	實驗討論	30
2-2	實驗結果與討論	
2-2-1	晶體結構解析	32
2-2-1-1	化合物 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}$ (1)	32
2-2-1-2	化合物 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}$ (2)	40
2-2-1-3	化合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})]\}$ (3)	47
2-2-2	熱重分析法	55
2-2-3	粉末繞射分析	58
2-2-4	直流磁化率	61
2-2-5	磁化飽和曲線	72

第三章 化合物 4~6 的合成與磁性

3-1	實驗部分	74
3-1-1	合成	74
3-1-2	單晶 X-ray 繞射結構分析	77
3-1-3	實驗討論	86
3-2	實驗結果與討論	87
3-2-1	化合物	

	{[Cu ₄ (HL) ₂ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₄ (C _{0.64} H _{2.28} OH) ₂]·2.72CH ₃ OH} (4)	87
3-2-2	化合物 {[Cu ₆ (HL) ₂ (OAc) ₄ (N ₃) ₆]·2Et ₂ O} (5)	-----94
3-2-3	化合物 {[Cu ₄ O(H ₂ L) ₂ (SO ₄) ₂ (N ₃) ₂]·2CH ₃ OH} (6)	--102
3-3	熱重分析法	-----109
3-4	粉末繞射分析	-----112
3-5	直流磁化率	-----115
3-6	磁化飽和曲線	-----129
第四章 化合物 7 的合成與磁性		
4-1	實驗部分	-----130
4-2	實驗結果與討論	-----134
4-2-1	化合物 { [Cu ₈ O ₂ (L ₂) ₄ (SO ₄) ₃ (OH) ₂]·11(CH ₃ OH)} (7)	
4-3	熱重分析法	-----143
4-4	直流磁化率	-----144
第五章 結論		-----147
第六章 參考文獻		-----149
第七章 附錄		-----157

圖目錄

圖 1-1 不同的 MOF 合成方法	1
圖 1-2 不鏽鋼材質的高溫高壓反應器	2
圖 1-3 室溫自組裝的分層法	3
圖 1-4 室溫自組裝的蒸氣擴散法	4
圖 1-5 常見的 π - π 作用力堆疊情況	6
圖 1-6 由兩個銅形成雙核單元	7
圖 1-7 一維結構型態	7
圖 1-8 二維結構型態	8
圖 1-9 兩個三維結構形成互穿模式	8
圖 1-10 常見的疊氮根與金屬不同配位模式	9
圖 1-11 $\text{Cu-N}_3\text{-Cu}$ 的夾角 (θ) 及偏離 $\text{Cu-N}_3\text{-Cu}$ 平面的 τ	10
圖 1-12 因 J-T effect 影響使結構不同	10
圖 1-13 不同配位模式對磁性表現的影響	11
圖 1-14 H_2L 的配位模式及價數	12
圖 1-15 從結構來推測 H_2L 是否有脫氫	13
圖 2-2-1 化合物 1 之晶體結構圖	32
圖 2-2-2 化合物 1 三核銅單位與疊氮配位基的鍵結模式	32
圖 2-2-3 化合物 1 雙三核銅單位用 Br 鍵結模式	33

圖 2-2-4 化合物 1 銅金屬配位環境簡易圖	35
圖 2-2-5 化合物 1 中 Cu ₂ 、Cu ₃ 與 H ₂ L 連接模式	35
圖 2-2-6 化合物 1 中銅與疊氮配位基的 τ 值	36
圖 2-2-7 化合物 1 從 c 軸看 a-b 平面	37
圖 2-2-8 化合物 1 用氫鍵沿著 b 軸延伸相連	38
圖 2-2-9 化合物 1 用氫鍵沿著 a 軸延伸相連	39
圖 2-2-10 化合物 2 之晶體結構圖	40
圖 2-2-11 化合物 2 三核銅單位與疊氮配位基的鍵結模式	40
圖 2-2-12 化合物 2 用兩個 $\mu_{1,3}$ 模式的疊氮配位基相互連接	41
圖 2-2-13 化合物 2 銅金屬配位環境簡易圖	41
圖 2-2-14 化合物 2 中 Cu ₂ 、Cu ₃ 與 H ₂ L 連接模式	43
圖 2-2-15 化合物 2 中銅與疊氮配位基的 τ 值	44
圖 2-2-16 化合物 2 從 b 軸看 a-c 平面	45
圖 2-2-17 化合物 2 六核鏈與另一個六核鏈用氫鍵相連	46
圖 2-2-18 化合物 3 之晶體結構圖	47
圖 2-2-19 化合物 3 三核銅單位與疊氮配位基的鍵結模式	47
圖 2-2-20 化合物 3 銅用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接	48
圖 2-2-21 化合物 3 銅金配位環境簡易圖	48
圖 2-2-22 化合物 3 中 Cu ₂ 、Cu ₃ 與 H ₂ L 連接模式	50

圖 2-2-23 化合物 3 銅與疊氮配位基不同的 τ 值	51
圖 2-2-24 化合物 3 從 c 軸看 a-b 平面	52
圖 2-2-25 化合物 3 從 c 軸看 a-b 平面	53
圖 2-2-26 化合物 3 三核鏈之間沿著 a 軸有氫鍵相互連接	54
圖 2-2-27 化合物 1 的 TGA 圖	55
圖 2-2-28 化合物 2 的 TGA 圖	56
圖 2-2-29 化合物 2 的 TGA 圖	57
圖 2-2-30 化合物 1 的 PXRD 圖	58
圖 2-2-31 化合物 2 的 PXRD 圖	59
圖 2-2-32 化合物 3 的 PXRD 圖	60
圖 2-2-33 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度作圖	62
圖 2-2-34 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度作圖	63
圖 2-2-35 化合物 1 的 χ^{-1} 對 T 作圖	63
圖 2-2-36 化合物 2 的 χ^{-1} 對 T 作圖	63
圖 2-2-37 化合物 1 中不同的 J 值	65
圖 2-2-38 化合物 2 中不同的 J 值	65
圖 2-2-39 Cu-Br-Cu 的 ϕ/R 對 J 作圖	67
圖 2-2-40 化合物 1、2 中金屬間可能有的磁作用	68
圖 2-2-41 化合物 1 在 2 K 測得的磁滯曲線	72

圖 2-2-42 化合物 2 在 2 K 測得的磁滯曲線-----	73
圖 3-2-1 化合物 4 之晶體結構圖-----	87
圖 3-2-2 化合物 4 四核銅單位與疊氮配位基的鍵結模式-----	87
圖 3-2-3 化合物 4 四核銅單位用疊氮配位基相互連接-----	88
圖 3-2-4 化合物 4 銅金屬配位環境簡易圖-----	88
圖 3-2-5 化合物 4 中 Cu1、Cu2' 與 HL 連接模式-----	90
圖 3-2-6 化合物 4 銅與疊氮配位基有不同的 τ 值-----	91
圖 3-2-7 化合物 4 形成 1-D 鏈狀結構-----	92
圖 3-2-8 化合物 4 形成 2-D 平面結構-----	93
圖 3-2-9 化合物 5 之晶體結構圖-----	94
圖 3-2-10 化合物 5 三核銅單位與疊氮配位基的鍵結模式-----	95
圖 3-2-11 化合物 5 用疊氮配位基及醋酸根配位基的鍵結模式-----	95
圖 3-2-12 化合物 5 疊氮配位基連接兩直鏈三核銅單元-----	96
圖 3-2-13 化合物 5 銅金屬配位環境簡易圖-----	96
圖 3-2-14 化合物 5 中 Cu2、Cu3 與 HL 連接模式-----	98
圖 3-2-15 化合物 5 銅與疊氮配位基有不同的 τ 值-----	99
圖 3-2-16 化合物 5 每個六核銅鏈會用氫鍵相互連接-----	100
圖 3-2-17 化合物 5 鍵沿著 a 軸方向形成 1-D 的結構-----	101
圖 3-2-18 化合物 6 之晶體結構圖-----	102

圖 3-2-19	化合物 6 四核銅單位與疊氮配位基的鍵結模式	102
圖 3-2-20	化合物 6 形成四核銅單元	103
圖 3-2-21	化合物 6 銅金屬配位環境簡易圖	103
圖 3-2-22	化合物 6 中 Cu ₂ 、Cu ₃ 用 H ₂ L 連接模式	105
圖 3-2-23	化合物 6 銅與疊氮配位基有不同的 τ 值	106
圖 3-2-24	化合物 6 形成 1-D 的結構	107
圖 3-2-25	化合物 6 形成 2-D 的結構	108
圖 3-2-26	化合物 4 的 TGA 圖	109
圖 3-2-27	化合物 5 的 TGA 圖	110
圖 3-2-28	化合物 6 的 TGA 圖	111
圖 3-2-29	化合物 4 的 PXRD 圖	112
圖 3-2-30	化合物 5 的 PXRD 圖	113
圖 3-2-31	化合物 6 的 PXRD 圖	114
圖 3-2-32	化合物 4 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度作圖	115
圖 3-2-33	化合物 4 的 χ^{-1} 對 T 作圖	116
圖 3-2-34	化合物 4 中 Cu 和 Cu 間各有不同的 J 值	118
圖 3-2-35	化合物 4 中金屬間可能有的磁作用	120
圖 3-2-36	化合物 5 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度作圖	121
圖 3-2-37	化合物 5 的 χ^{-1} 對 T 作圖	122

圖 3-2-38 化合物 5 中 Cu 和 Cu 間各有不同的 J 值-----	123
圖 3-2-39 化合物 4 在 2 K 測得的磁滯曲線-----	129
圖 4-2-1 化合物 7 之晶體結構圖-----	135
圖 4-2-2 化合物 7 八核銅單位與氧的鍵結模式-----	135
圖 4-2-3 化合物 7 八個銅用 μ_2 -OH ⁻ 、 μ_4 -O ²⁻ 及硫酸根相互連-----	136
圖 4-2-4 化合物 7 中 Cu1、Cu2 及 Cu1、Cu5 與 HL 連接模式-----	136
圖 4-2-5 化合物 7 八核銅單位之間的連接模式-----	137
圖 4-2-6 化合物 7 銅金屬配位環境簡易圖-----	137
圖 4-2-7 化合物 7 金屬與 H ₂ L 連接模式-----	139
圖 4-2-8 化合物 7 中 O3 及 O4 的配位模式-----	141
圖 4-2-9 化合物 7 八核銅單元沿著 b 軸形成 1-D 鏈狀結構-----	142
圖 4-2-10 化合物 7 的 TGA 圖-----	143
圖 4-2-11 化合物 7 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度作圖-----	144
圖 4-2-12 化合物 7 的 χ^{-1} 對 T 作圖-----	145

表目錄

表 1-1 氫鍵的作用力大小、鍵能與鍵角關係-----	6
表 2-1 化合物 1 之單晶繞射數據表-----	22
表 2-2 化合物 1 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	23
表 2-3 化合物 2 之單晶繞射數據表-----	25
表 2-4 化合物 2 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	26
表 2-5 化合物 3 之單晶繞射數據表-----	28
表 2-6 化合物 3 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	29
表 2-7 化合物 1 之 Cu ₂ 、Cu ₃ 和 H ₂ L 連接 N 的夾角-----	35
表 2-8 化合物 1 之 N5、N6 和相鄰原子的距離-----	36
表 2-9 化合物 1 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	39
表 2-10 化合物 2 之 Cu ₂ 、Cu ₃ 和 H ₂ L 連接 N 的夾角-----	43
表 2-11 化合物 2 之 N5、N7 和相鄰原子的距離-----	44
表 2-12 化合物 2 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	46
表 2-13 化合物 3 之 Cu ₂ 、Cu ₃ 和 HL 連接 N 的夾角-----	50
表 2-14 化合物 3 之 N4、N6 和相鄰原子的距離-----	51
表 2-15 化合物 3 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	54
表 2-16 化合物 1 、 2 的τ值與作用力-----	66
表 2-17 利用雙溴連接銅的文獻資料-----	69

表 2-18 利用軸位對水平面的單疊氮配位基連接銅的文獻資料----	70
表 2-19 利用雙 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基連接銅的文獻資料-----	71
表 3-1 化合物 4 之單晶繞射數據表-----	78
表 3-2 化合物 4 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	79
表 3-3 化合物 5 之單晶繞射數據表-----	81
表 3-4 化合物 5 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	82
表 3-5 化合物 6 之單晶繞射數據表-----	84
表 3-6 化合物 6 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	85
表 3-7 化合物 4 之 Cu ₂ 、Cu ₃ 和 HL 連接 N 的夾角-----	90
表 3-8 化合物 4 之 N10、N12 和相鄰原子的距離-----	91
表 3-9 化合物 4 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	93
表 3-10 化合物 5 之 Cu ₂ 、Cu ₃ 和 HL 連接 N 的夾角-----	98
表 3-11 化合物 5 之 N13、N15 和相鄰原子的距離-----	99
表 3-12 化合物 5 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	101
表 3-13 化合物 6 之 Cu ₂ 、Cu ₃ 和 H ₂ L 連接 N 的夾角-----	105
表 3-14 化合物 6 之 N12 和相鄰原子的距離-----	106
表 3-15 化合物 6 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	108
表 3-16 化合物 4 中 Cu 與 Cu 的角度及作用力-----	119
表 3-17 利用軸位對水平面的單疊氮配位基連接銅的文獻資料---	125

表 3-18 利用軸位對水平面的雙疊氮配位基連接銅的文獻資料---	126
表 3-19 利用雙 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基連接銅的文獻-----	127
表 3-20 利用疊氮、醋酸根連接銅的文獻資料-----	128
表 3-21 利用雙疊氮、醋酸根連接銅的文獻資料-----	128
表 4-1 化合物 7 之單晶繞射數據表-----	132
表 4-2 化合物 7 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°) -----	133
表 4-3 化合物 7 之 Cu3、Cu5、Cu7 和 H ₂ L 連接 N 的夾角-----	140
表 4-4 化合物 7 之 N12、N14 及 N20 和相鄰原子的距離-----	140
表 4-5 化合物 7 之 O3、O4 的夾角及鍵長-----	141
表 4-6 化合物 7 之銅與銅用 μ_2 -OH ⁻ 來連接文獻-----	141
表 4-7 化合物 7 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°) -----	142

第一章 緒論

1-1 前言

近幾年利用有機配位子與金屬配位產生具有機金屬骨架配位聚合物 (Metal-organic frameworks, MOFs) 的研究逐漸熱門，主要是因為經過設計以及調控，可以合成出許多具有特殊性質且多功能的配位聚合物。如果想合成出預期的結構，必須考量金屬與有機配位子的選擇以及不同的反應環境調控，例如溫度、壓力、反應時間、溶劑及 pH 等反應條件，不同的條件都可能創造出新的結構，如圖 1-1。

經由設計的配位聚合物可以得到具有特殊功能的化合物，例如說具有孔洞性值的配位聚合物，可以應用於離子交換、分離、氣體儲存等方面；除此之外，MOFs 在其他方面也相當廣泛，如磁性、放光及鐵電性等的应用，因此未來的發展相當令人期待。

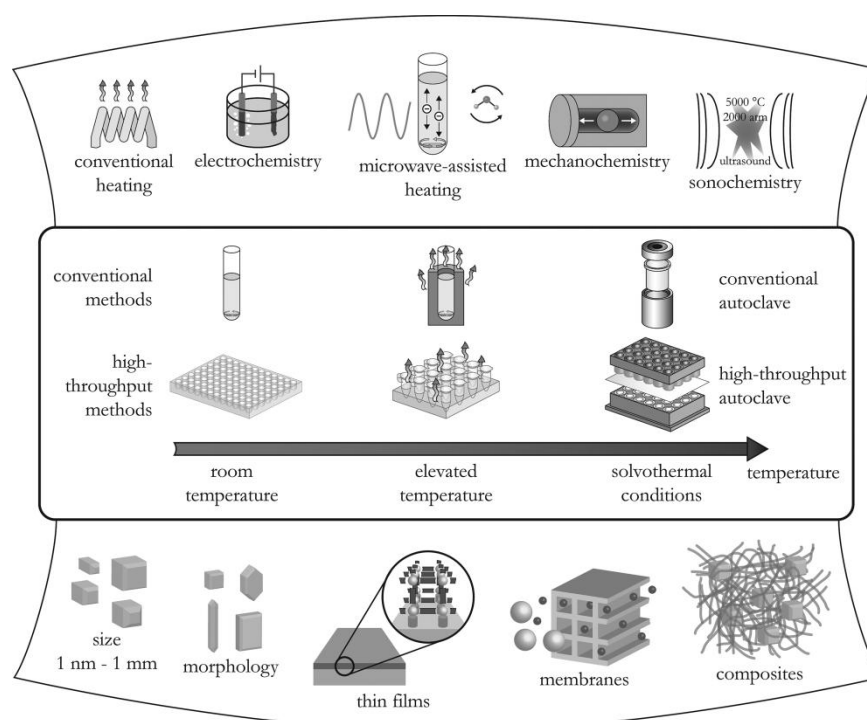


圖 1-1 不同的 MOF 合成方法¹

1-2 自組裝反應

合成實驗中，如果反應太快，晶體的品質就不會太好，可能是太小或著是呈現粉末狀，不能滿足單晶繞射實驗的要求；反應太慢，又會影響實驗的速度，所以必須選擇適合的方法來合成品質好、尺寸適合的晶體。合成配位聚合物的方法有很多，常見的有水熱反應及室溫自主裝合成兩種，本論文皆使用室溫自主裝合成，說明如下。

1-2-1 水熱反應

水熱反應就是把難溶的金屬鹽類、有機配子與溶劑一起置於鐵氟龍 (Teflon) 製的反應容器中，再置於不鏽鋼材質的高溫高壓反應器中，如圖 1-2，接著再將反應器放入控溫爐中反應。

水熱法的好處是可利用熱傳導的方式讓反應模擬礦物結晶高溫高壓環境進行反應，加速固體和溶劑之間反應，提供反應時所需的活化能，並克服有機無機化合物對不同溶劑溶解度的差異，且在慢慢降溫過程中結晶，提供一個良好的養晶環境。



圖 1-2 不鏽鋼材質的高溫高壓反應器

1-2-2 室溫自組反應

室溫自組裝反應最重要的是要將反應物完全溶於溶劑中，如反應物不溶，則可嘗試用水熱法來反應；或是可以加入酸鹼溶液及助溶劑來增加溶解度。

常見的室溫自組裝反應有室溫靜置、分層法、蒸氣擴散及揮發法，可以減緩反應速度及使溶液達到飽和，讓化合物結晶出來，本論文使用的是分層法及蒸氣擴散法。

分層法

為比較常用的結晶方法，可以減緩反應的速度，當金屬鹽類與有機配子反應速度很快時特別適用。把容易反應的金屬、有機配子分別溶在不同密度的溶劑中，將溶液 A 慢慢加到溶液 B 上，化學反應將發生在這兩種溶液的交界面，晶體也可能在交界面產生，如圖 1-3 所示。如果反應速度還是太快，可以在中間加上緩沖層 (buffer)，進一步減緩反應速度。

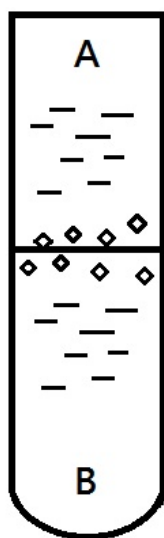


圖 1-3 室溫自組裝的分層法，溶液密度 $A < B$

蒸氣擴散法

此法也是比較常用的結晶方法，選擇兩種不同但互溶的溶劑 A 與 B，將要反應的金屬鹽類及有機配子溶在溶解度大的溶劑 A 中，並置於小容器內；將溶解度較小的溶劑 B 放到較大的容器內，將小容器放於大容器內。蓋上大容器蓋子，溶劑 B 的蒸氣就會擴散到小容器中，如圖 1-4 所示，當小容器的溶劑變為 A、B 的混合溶劑時，溶解度就會降低，迫使晶體析出。

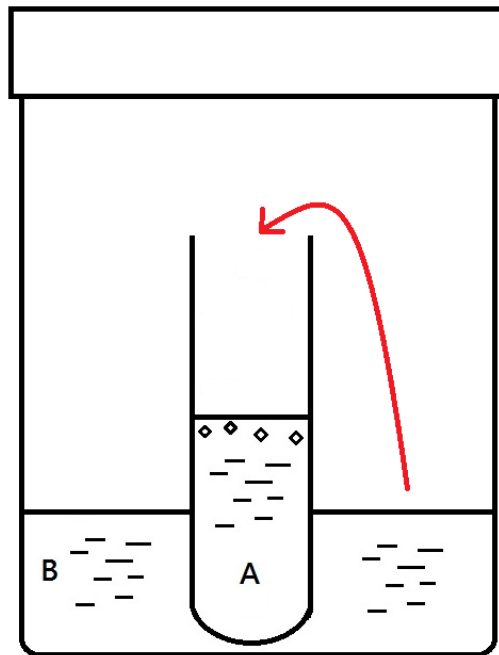


圖 1-4 室溫自組裝的蒸氣擴散法，溶液溶解度 $A > B$

1-3 作用力

配位聚合物會藉由非共價鍵的靜電引力形成特殊的結構關係，主要包含：氫鍵 (hydrogen bonding)、 π 與 π 作用力 (π - π interaction)

1-3-1 氫鍵² (hydrogen bonding)

氫鍵可被視為一種特殊的偶極與偶極作用力 (dipole-dipole interaction, $5\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$)，發生在以存共價鍵的氫原子與另一個原子之間 ($X-H\cdots Y$)，通常有氫鍵作用的氫原子兩邊的原子 (X, Y) 都是電負度較強的原子；氫鍵可能發生在分子間，也可以發生在分子內，其鍵能最高可到 120 kJ/mol ，雖然比不上金屬鍵與離子鍵，但比凡得瓦力強。由於氫鍵擁有較高的方向性及鍵能，在超分子化學 (Supramolecular Chemistry) 中被視為相當重要的一個作用力之一；普遍氫鍵 $O\cdots O$ 的距離約為 $2.50\sim 2.80 \text{ \AA}$ ，距離遠到 3.0 \AA 也是被視為有作用力存在，表 1-1 為氫鍵的作用力大小、鍵能與鍵角關係²。

在生物高分子中，氫鍵具有重要的意義，是使蛋白質間穩定形成二、三和四級結構的重要原因；DNA 中雙股螺旋的穩定也是靠腺嘌呤-胸腺嘧啶與胞嘧啶-鳥嘌呤間的氫鍵相互連接。

表 1-1 氫鍵的作用力大小、鍵能與鍵角關係

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

1-3-2 π 與 π 作用力² (π - π interaction)

作用力類似氫鍵，芳香環中，多電子與缺電子系統間會有電荷的轉移，相互吸引形成環與環間相互堆疊排列穩定結構， π - π 堆疊作用力在超分子化學內扮演著調控與預測晶體結構整體維度的重要角色。依堆疊的情況可以分成三種，如圖 1-5， π - π 作用力：面對面排列 (face to face)、點對面排列 (edge to face) 及錯開平行排列 (slipped)。當兩個平行苯環距離為 3.3~3.8 Å 時，即被認為有 π - π 堆疊作用力發生。

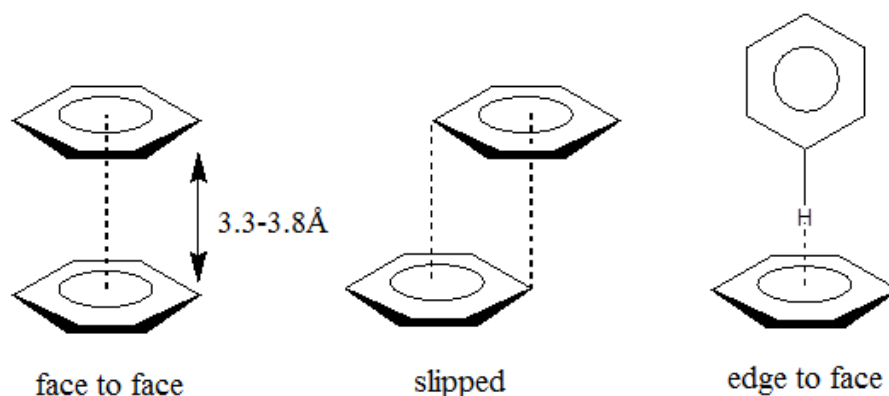


圖 1-5 常見的 π - π 作用力堆疊情況

1-4 維度 (dimensional)

以有機配子的能力來看，不同的有機配子和金屬有不同的配位能力，會產生不同的結構型態，主要分為：零維、一維、二維、三維結構 (zero-、one-、two-、three-dimensional structure) 型態。

1-4-1 零維結構 (zero-dimensional structure)

無法藉由有機配位子向外延伸形成維度，如圖 1-6，常見形成金屬團簇 (metal cluster)。

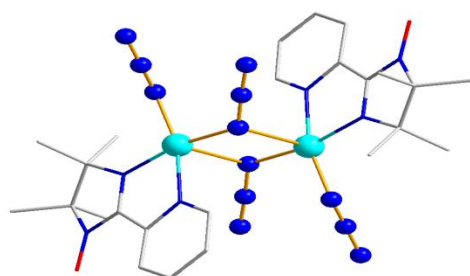


圖 1-6 由兩個銅形成雙核單元⁹

1-4-2 一維結構 (one-dimensional structure)

利用有機配子連接中心金屬或中心團簇金屬沿著一個方向延伸下去，如圖 1-7，形成鋸齒狀 (zigzag)、螺旋狀 (helical)、及鏈狀 (chain) 等構型。

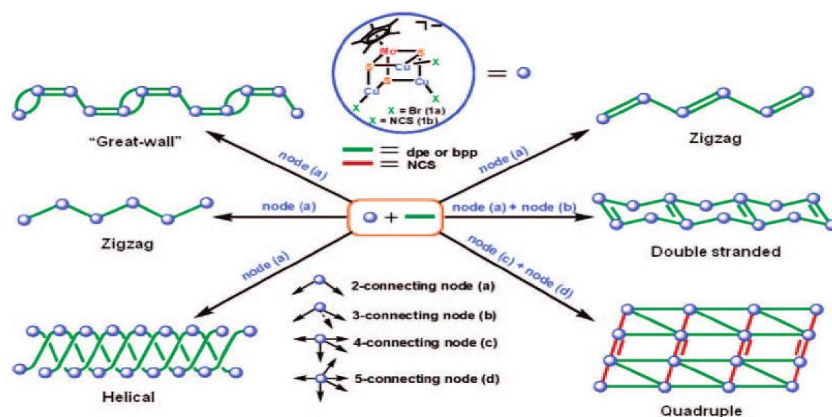


圖 1-7 一維的結構型態³

1-4-3 二維結構 (two-dimensional structure)

利用有機配子連接中心金屬或中心團簇金屬沿著兩個方向延伸下去，形成梯子狀、格子狀等面狀構型，如圖 1-8。

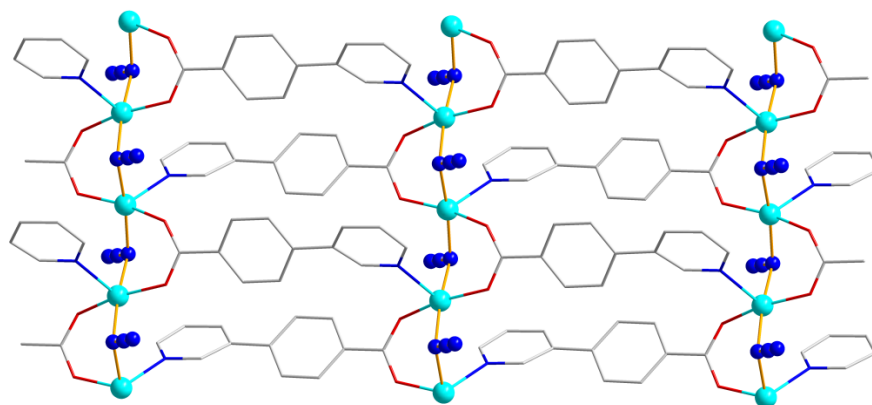


圖 1-8 梯子狀二維結構模式⁴

1-4-4 三維結構 (three-dimensional structure)

利用有機配子連接中心金屬或中心團簇金屬沿著三個方向延伸下去，除了用有機配子連接形成三維結構之外，最常見的就是利用零維、一維、二維結構藉由氫鍵以及 π - π 作用力相互吸引形成三維結構。而構型最常見的就是互穿 (interpenetration) 的立體結構，如圖 1-9。

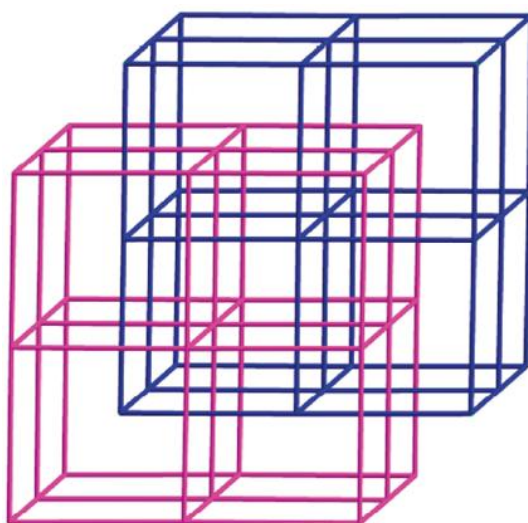


圖 1-9 兩個三維結構形成互穿模式⁴

1-5 實驗設計與動機

近幾年利用類鹵化物 (pseudo halide) 做架橋配位子的化合物被一系列的合成出來，主要是因為當把這些類鹵化物做架橋配位子時會因不同的配位模式來影響化合物的結構以及磁性表現，關於這部分的研究非常廣泛，常見的類鹵化物有疊氮配位基 (azid)、氰化根 (cyanate) 等，其中又以疊氮配位基最具變化。儘管疊氮配位基只有兩種連接模式，end-on (EN) 以及 end-to-end (EE)，但這兩種模式的疊氮配位基可以連接兩個以上的金屬，增加配位模式，以下是目前常見的配位模式，圖 1-10，而藉由不同配位模式的電子傳導路徑，往往會表現出不同的磁性行為。

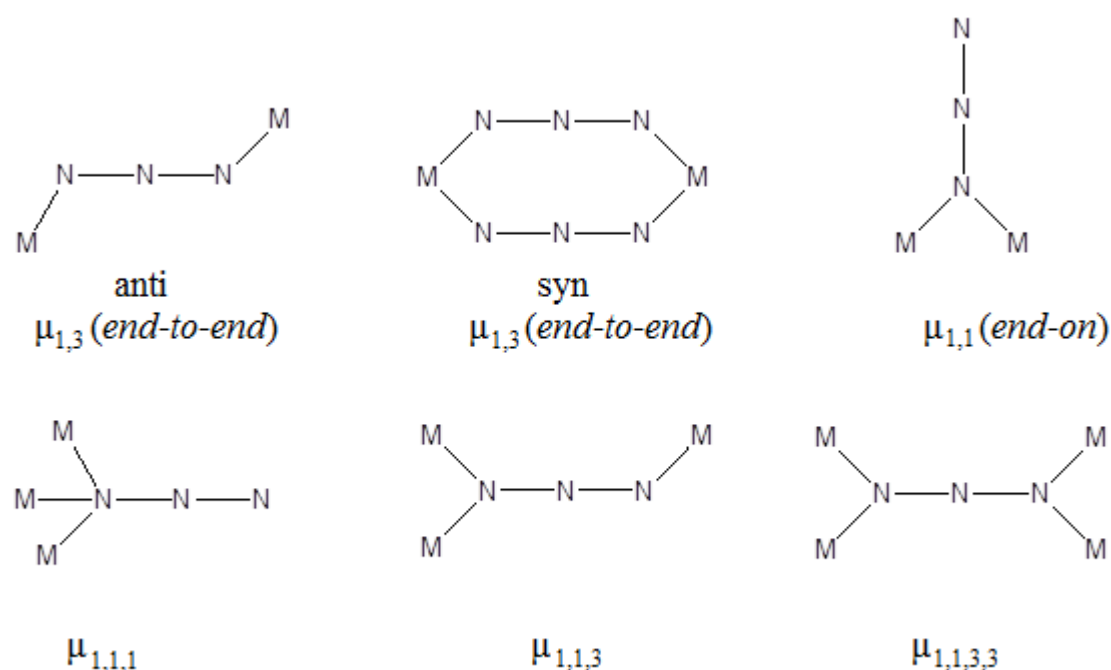


圖 1-10 常見的疊氮根與金屬不同配位模式

除了連接模式外，目前也找到一些疊氮配位基影響磁性的參數¹⁰，包含：(a) $\text{Cu-N}_3(\text{EN})-\text{Cu}$ 的夾角 (θ)，如圖 1-11，由之前統計以及理論計算 (density function theory, DFT) 中可以發現，水平面 (Equatorial) 對水平面以 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基連接時， Cu-N-Cu 的角度有很明顯的指標，當角度小於實驗統計的 108° 或理論計算的 104° 時，會呈現鐵磁性性質；反之如果大於實驗統計的 108° 或理論計算的 104° 時會呈現反鐵磁性性質^{5,6}。(b) 偏離 $\text{Cu-N}_3(\text{EN})-\text{Cu}$ 平面的 τ 值，如圖 1-11，當 τ 越接近 0 時會使金屬間作用力增加。(c) $\text{Cu-N}_3(\text{EN})$ 的距離，因 Jahn-Teller (J-T) distortion 的影響，使結構改變，Cu 與 Cu 距離增加，如圖 1-12，改變電子傳遞路徑，進而有不同的磁性表現，如圖 1-13。一般當 Cu-N 的距離大於 2.05 \AA 時會呈現反鐵磁性¹⁰。

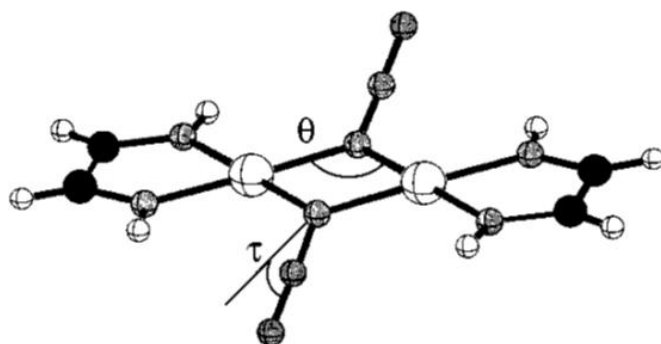


圖 1-11 $\text{Cu-N}_3(\text{EN})-\text{Cu}$ 的夾角 (θ) 及偏離 $\text{Cu-N}_3(\text{EN})-\text{Cu}$ 平面的 τ

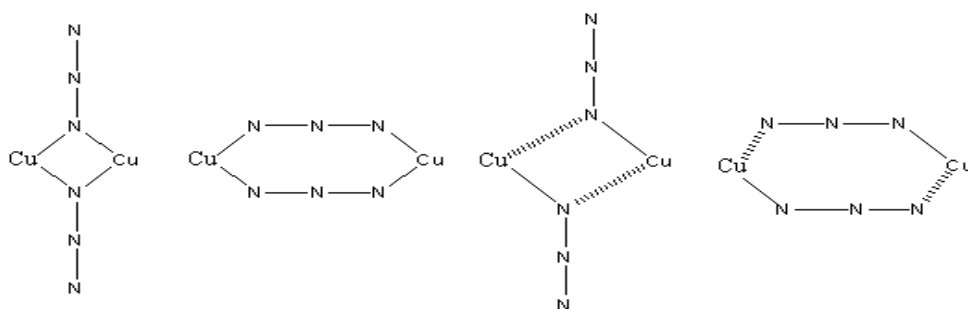


圖 1-12 因 J-T effect 影響使結構不同⁷

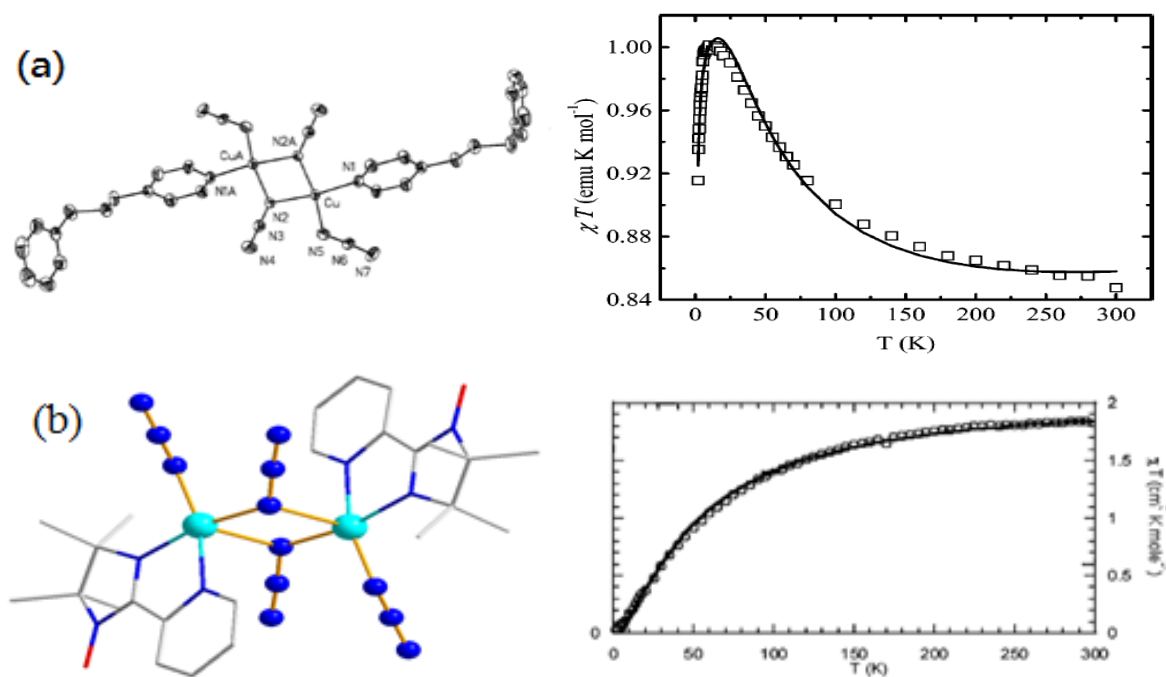


圖 1-13 不同配位模式對磁性表現的影響

(a) Cu 與 Cu 以水平面對水平面 end-on azide 相連⁸

(b) Cu 與 Cu 以水平面對軸位面 end-on azide 相連⁹

本篇除了使用疊氮配位基外，為了讓結構能有更多變化性，使用了另外一個具有半繞曲性的有機配子 N^2, N^2 -dibenzyl- N^4, N^6 -bis((pyridine-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (H_2L)， H_2L ligand 具多種配位形式，包含 $\mu_2-H_2L-\kappa^4-N, N': N'', N'''$ -mode、 $\mu_2-HL-\kappa^4-N, N': N'', N'''$ -mode、 $\mu_2-HL-\kappa^4-N, N': N'', N'''$ -mode、 $\mu_2-H_2L-\kappa^4-N, N': N'', N'''$ -mode 及 $\mu_2-HL-\kappa^3-N, N': N''$ -mode，如圖 1-14。

在進行配位時， H_2L 上 NH 有可能去質子化，但由於氫的位置不易由 XRD 判斷，所以只能從結構、角度及鍵長²¹ 來推測 H_2L 是否去質子化；如果為中性，N 是呈現 sp^3 的立體 (tetrahedral) 模式，並且與 N 連接原子的夾角總和會偏離 360° ，除此之外 N 與 C 的距離在會在 1.37 \AA 單鍵距離附近，如圖 1-15(a)；如果有去質子化，N 比較接近 sp^2 的水平 (plane) 模式，並且與 N 連接原子的夾角總和會接近 360° ，除此之外 N 與 C 的距離在會在 1.31 \AA 雙鍵範圍附近，如圖 1-15(b)，可以用這些方法來推斷 H_2L 是否有去質子化。

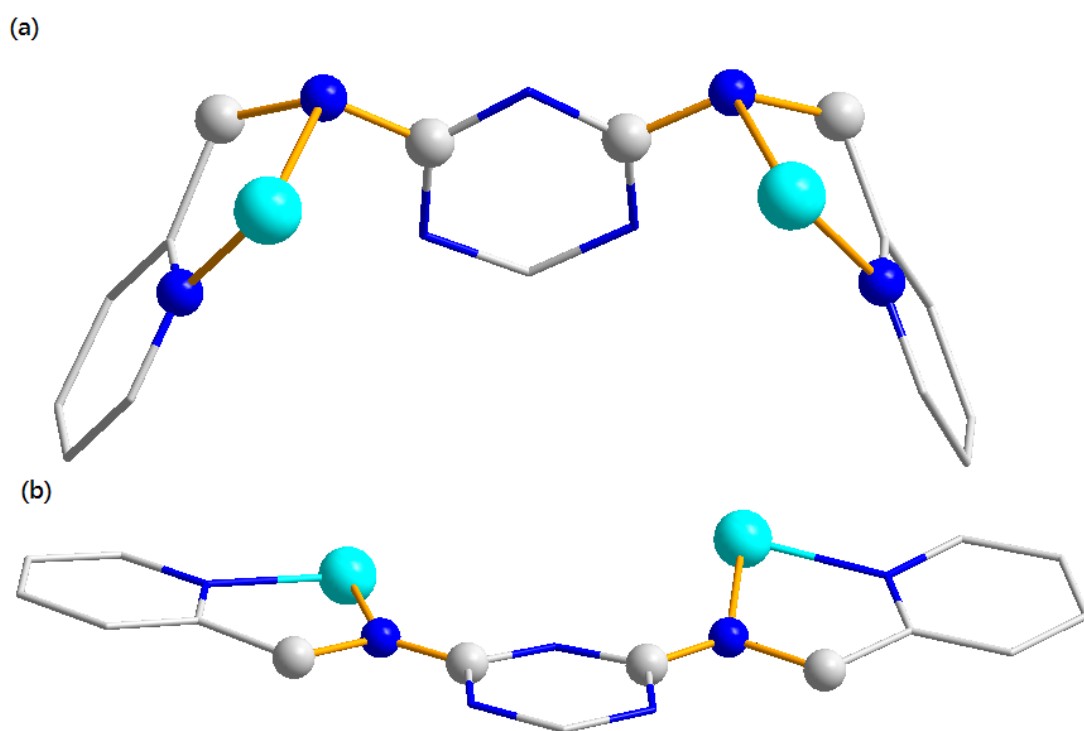


圖 1-15 從結構來推測 H_2L 是否有去質子化
(a) N 是呈現 sp^3 的立體 (tetrahedral) 模式，中性
(b) N 是呈現 sp^2 的水平 (plane) 模式，去質子化

過渡金屬的磁性是隨著中心金屬自旋數的不同而不同，就算結構類似，也會有不同的磁性表現；而就算是相同的過渡金屬，也會因陰離子的不同使結構產生變化，而不同結構有不同電子傳遞路徑，進而使磁性行為不同。

本論文為了觀察不同陰離子對結構的影響，所以使用不同陰離子的二價銅與疊氮配位基、 H_2L 合成出以下七種個配位聚合物

$\{[Cu_6(H_2L)_2Br_4(DMF)_2(N_3)_8]\}$ (1), $\{[Cu_6(H_2L)_2(DMF)_2(N_3)_{12}]\}$ (2),
 $\{[Cu_3(H_2L)(Cl)_2(N_3)_4(DMF)]\}$ (3),
 $\{[Cu_4(HL)_2(NO_3)_2(N_3)_4(C_{0.64}H_{2.28}OH)_2] \cdot 2.72CH_3OH\}$ (4),
 $\{[Cu_6(HL)_2(OAc)_4(N_3)_6] \cdot 2Et_2O\}$ (5), $\{[Cu_4O(H_2L)_2(SO_4)_2(N_3)_2] \cdot 2CH_3OH\}$
(6), 及 $\{[Cu_8O_2(OH)_2(HL)_4(SO_4)_3] \cdot 11CH_3OH\}$ (7)，並探討其結構、性質以及磁性。

1-6 儀器與藥品

1-6-1 儀器

紅外光譜儀

使用紅外光譜儀 (Perkin-Elmer spectrum 100) 測量，測量範圍從 450–4000 cm^{-1} 。

熱重分析儀

使用熱重分析儀 (EXSTAR 6200) 測量，並且是在通氮氣的環境下測量範圍從室溫至 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

元素分析儀

元素分析是委託中興貴儀中心代為測量使用儀器為 Heraeus CHN-O-S-Rapid Analyzer。

X-光繞射分析儀

使用 X-ray diffractometer-600 進行分析，以 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線 (波長 = 1.541) 為光源，以連續掃描的方式掃描 5~50 $^{\circ}$ ，操作電壓為 60 kVp，操作電流為 50 mA。

單晶 X-光繞射儀

委託成功大學儀設中心的 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀進行測量或委託台灣大學貴儀中心代為量測，使用儀器為 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer，送測樣品是以瓶子包含母液直接送測，確保晶體沒有損失。

磁性測量

磁性測量有直流磁化率以及磁滯迴路。樣品製備:先將樣品置於膠囊中,加入正己十二烷 (n-Eicosane),重量比為 1:1,接著加熱至 40 °C,使正己十二烷溶化包住樣品後,再冷卻使正己十二烷凝固,樣品因此固定以免在受外加磁場而扭動。測量方法如下。

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

委託成功大學貴儀中心代為測量,使用儀器 SQUID VSM,在外加直流磁場 1000 G 下,測 2 K 至 300 K 的磁化率。或委託台灣大學貴儀中心代為測量,使用儀器 SQUID MPMS7,在外加直流磁場 1000 G 下,測 2 K 至 300 K 的磁化率。

(二)磁化飽和曲線

委託台灣大學貴儀中心代為測量,使用儀器 SQUID MPMS7,在固定溫度 2 K 下,以 16.6 G/s 測量樣品在外加磁場 50000 G 到-50000 G 再回到 50000 G 的磁化率。

1-6-2 藥品

試藥	化學式
N^2,N^2 -dibenzyl- N^4,N^6 -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (H ₂ L)	C ₂₉ N ₈ H ₂₈ (由暨南大學賴榮豐教授實驗室提供)
Sodium azide	NaN ₃
Disodium propanedioate	C ₃ H ₂ O ₄ Na ₂
Sodium chloride	NaCl
Copper(II) bromide	CuBr ₂
Copper(II) chloride dehydrate	CuCl ₂ ·2H ₂ O
Copper(II) perchlorate hexahydrate	Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Copper(II) nitrate trihydrate	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O
Copper(II) acetate hydrate	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O
Copper(II) sulfate pentahydrate	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Methanol	CH ₃ OH
Distilled water	H ₂ O
Dimethylformamide	C ₃ H ₇ NO
N,N-diethylethanamine	C ₆ H ₁₅ N

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。

第二章

化合物 1~3 的合成與磁性

2-1 實驗部分

2-1-1 合成：

$\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}$ (1)

取 CuBr_2 (22.3 mg, 0.1 mmol) 放於燒杯中並加入 3 ml 的 DMF 以及 3 ml 的 MeOH 攪拌至全溶。再加入 H_2L (24.4 mg, 0.05 mmol) 攪拌至全溶；溶解後再加入 NaN_3 (6.5 mg, 0.1 mmol) 攪拌至完全溶解。以乙醚擴散，約 3 天後有黑色方形晶體析出，獲得化合物 $[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]$ (1)。產物秤重為 15.8 mg，產率為 29.3% (以 H_2L 為基準)。

分子式： $\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_{42}\text{Cu}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ ，元素分析實驗值 (理論值)：C：35.75 (35.58)；N：27.15 (27.23)；H：3.49 (3.27)。IR 光譜數據 (附圖 1) (KBr 壓片， cm^{-1})：3376 (w)，2927 (w)，2080 (vs)，1659 (s)，1598 (m)，1571 (w)，1537 (s)，1506 (s)，1451 (w)，1422 (m)，1358 (s)，1291 (s)，762 (w)，742 (w)。

$\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}$ (2)

取 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.1 mg, 0.1 mmol) 以及丙二酸鈉 (14.8 mg, 0.1mmol) 放於燒杯中並加入 3 ml 的 H_2O 攪拌至全溶，此為 A。另取 H_2L (24.4 mg, 0.05 mmol) 溶於 DMF 攪拌至全溶；溶解後再加入 NaN_3 (6.5 mg, 0.1mmol) 攪拌至完全溶解，並把此液平鋪於 A 液上。約 5 天後會有到黑色長方形晶體及綠色塊狀在介面析出，以 CH_2Cl_2 洗去綠色塊狀，獲得化合物 $[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]$ (2)。產物秤重為 16.1 mg，產率為 32.1% (以 H_2L 為基準)。

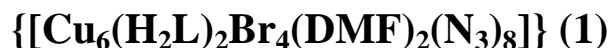
分子式： $\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_{54}\text{Cu}_6\text{O}_2$ ，元素分析實驗值 (理論值)：C：38.60 (38.26)；N：37.13 (37.65)；H：3.61 (3.51)。IR 光譜數據 (附圖 3) (KBr 壓片， cm^{-1})：3444 (s)，2925 (m)，2107 (m)，2080 (vs)，2042 (m)，1655 (m)，1609 (m)，1570 (w)，1537 (m)，1508 (m)，1406 (m)，1358 (m)，1283 (w)，757 (w)，734 (w)。

{[Cu₃(H₂L)(Cl)₂(N₃)₄(DMF)]} (3)

取 CuCl₂·2H₂O (68.2 mg, 0.4 mmol) 以及氯化鈉 (58.4 mg, 1 mmol) 放於燒杯中並加入 3 ml 的 H₂O 攪拌至全溶，為 A 液。另取 H₂L (24.4 mg, 0.05 mmol) 溶於 3 ml 的 DMF 攪拌至全溶；溶解後再加入 NaN₃ (6.5 mg, 0.1 mmol) 攪拌至完全溶解，並把此液平鋪於 A 液上。約 5 天後在介面上有兩種黑色長方形晶體及綠色塊狀在介面析出，以 CH₂Cl₂ 洗去綠色塊狀；黑色長方形晶體產率共為 17.1% (以 H₂L 為基準)，再以 DMF 溶解分離兩種黑色長方形晶體 (化合物 2)，獲得化合物 [Cu₃(H₂L)(Cl)₂(N₃)₄(DMF)] (3)。產物秤重為 4.6 mg，產率為 9.3% (以 H₂L 為基準)。

分子式：C₃₂H₃₅N₂₁Cu₃Cl₂O，元素分析實驗值 (理論值)：C：38.20 (38.77)；N：29.85 (29.67)；H：3.70 (3.56)。IR 光譜數據 (附圖 2) (KBr 壓片，cm⁻¹)：3458 (s)，2074 (s)，1717 (s)，1644 (s)，1601 (m)，1356 (m)，1340 (m)，760 (w)，701 (w)。

2-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：



結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **1** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-17 \leq h \leq 16$ ， $-12 \leq k \leq 15$ ， $-34 \leq l \leq 34$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0337$ ， $wR_2 = 0.0690$ ， $G.O.F. = 1.011$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.451 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為黑色方形晶體，其晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 13.1002(9) \text{ \AA}$ ， $b = 11.9283(8) \text{ \AA}$ ， $c = 26.5660(18) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 91.6590(10)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 4149.5(5) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.729 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 2-1。主要鍵長及鍵角列於表 2-2。

表 2-1 化合物 1 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{64}H_{70}Br_4Cu_6N_{42}O_2$	
Formula weight	2160.52	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
a (Å)	13.1002 (9)	
b (Å)	11.9283 (8)	$\beta = 91.6590 (10)^\circ$
c (Å)	26.5660 (18)	
V (Å ³)	4149.5 (5)	
Z	2	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.729	
μ (mm ⁻¹)	3.506	
$F(000)$	2156	
θ range for data collection	1.53 to 27.50°	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 15, -34 \leq l \leq 34$	
Reflections collected	30157	
Independent reflections	9523 [$R_{int} = 0.0438$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.011	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0690$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0557, wR_2 = 0.0739$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.451 and -0.405	

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

表 2-2 化合物 1 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–Cu(2)	3.047 (5)	Cu(3)–N(18)	2.019 (2)
Cu(1)–Cu(3)	3.082 (5)	Cu(3)–N(15)	2.050 (2)
Cu(1)–N(15)	1.990 (2)	Cu(3)–Br(2)	2.444 (4)
Cu(1)–N(12)	2.003 (2)	Cu(3)–N(5)	2.548 (2)
Cu(1)–N(9)	2.004 (2)	Cu(3)–Br(2) #1	2.922 (5)
Cu(1)–N(18)	2.014 (2)	N(9)–N(10)	1.212 (3)
Cu(1)–O(1)	2.170 (2)	N(10)–N(11)	1.146 (3)
Cu(2)–N(12)	1.973 (2)	N(12)–N(13)	1.205 (3)
Cu(2)–N(7)	1.976 (2)	N(13)–N(14)	1.145 (3)
Cu(2)–N(9)	2.017 (2)	N(15)–N(16)	1.166 (3)
Cu(2)–Br(1)	2.370 (5)	N(16)–N(17)	1.177 (3)
Cu(2)–N(6)	2.429 (2)	N(18)–N(19)	1.177 (3)
Cu(3)–N(8)	2.005 (2)	N(19)–N(20)	1.169 (3)
N(9)–Cu(1)–N(18)	169.9 (1)	Cu(1)–N(9)–Cu(2)	98.5 (1)
N(15)–Cu(1)–N(12)	164.4 (1)	Cu(1)–N(12)–Cu(2)	100.0 (1)
N(12)–Cu(2)–N(7)	166.1 (1)	Cu(1)–N(15)–Cu(3)	99.4 (1)
N(9)–Cu(2)–Br(1)	147.7 (7)	Cu(1)–N(18)–Cu(3)	99.7 (1)
N(15)–Cu(3)–Br(2)	175.9 (7)	Cu(3)–Br(2)–Cu(3) #1	94.7 (1)
N(8)–Cu(3)–N(18)	162.0 (9)	Br(2)–Cu(3)–Br(2) #1	85.3 (1)
N(12)–Cu(2)–N(9)	79.3 (1)	N(14)–N(13)–N(12)	178.2 (3)
N(12)–Cu(1)–N(9)	79.0 (1)	N(11)–N(10)–N(9)	178.0 (3)
N(18)–Cu(1)–N(15)	81.0 (9)	N(15)–N(16)–N(17)	178.2 (3)
N(18)–Cu(3)–N(15)	79.4 (9)	N(20)–N(19)–N(18)	177.0 (3)

#1=(1-x, 2-y, -z)

$\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}(\text{2})$

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **2** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0666$, $G.O.F. = 1.042$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.301 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為黑色方形晶體，其晶系為三斜 (Triclinic)，空間群為 $P\bar{1}$ ： $a = 12.4755(11) \text{ \AA}$ ， $b = 13.3790(12) \text{ \AA}$ ， $c = 14.1568(13) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 70.3090(10)^\circ$ ， $\beta = 73.0580(10)^\circ$ ， $\gamma = 78.3800(10)^\circ$ ， $V = 2114.2(3) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 1$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.578 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 2-3。主要鍵長及鍵角列於表 2-4。

表 2-3 化合物 2 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{64} H_{70} Cu_6 N_{54} O_2$	
Formula weight	2009.04	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
a (Å)	12.4755 (11)	$\alpha = 70.3090 (10)^\circ$
b (Å)	13.3790 (12)	$\beta = 73.0580 (10)^\circ$
c (Å)	14.1568 (13)	$\gamma = 78.3800 (10)^\circ$
V (Å ³)	2114.2 (3)	
Z	1	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.578	
μ (mm ⁻¹)	1.560	
F (000)	1022	
θ range for data collection	1.57 to 27.50°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	24605	
Independent reflections	9726 [$R_{int} = 0.0301$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.042	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0283, wR_2 = 0.0666$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0382, wR_2 = 0.0701$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.301 and -0.393	

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

表 2-4 化合物 2 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–Cu(2)	3.0441 (4)	Cu(3)–N(21)	2.0381 (2)
Cu(1)–Cu(3)	3.0920 (4)	Cu(3)–N(18)	2.0391 (2)
Cu(1)–N(12)	1.9854 (2)	Cu(3)–N(5)	2.4960 (2)
Cu(1)–N(18)	1.9867 (2)	Cu(3)–N(26)	2.4365 (2)
Cu(1)–N(21)	2.0033 (2)	N(10)–N(9)	1.221 (2)
Cu(1)–N(9)	2.0087 (2)	N(10)–N(11)	1.133 (2)
Cu(1)–O(1)	2.2412 (1)	N(12)–N(13)	1.213 (2)
Cu(2)–N(15)	1.9653 (2)	N(13)–N(14)	1.134 (2)
Cu(2)–N(12)	1.9878 (2)	N(18)–N(19)	1.212 (2)
Cu(2)–N(8)	1.9893 (2)	N(19)–N(20)	1.135 (2)
Cu(2)–N(9)	2.0078 (2)	N(21)–N(22)	1.221 (2)
Cu(2)–N(7)	2.4050 (2)	N(22)–N(23)	1.137 (2)
Cu(3)–N(24)	1.9852 (2)	N(25)–N(26) #1	1.161 (2)
Cu(3)–N(6)	2.0126 (2)	N(25)–N(24)	1.183 (2)
N(21)–Cu(1)–N(9)	165.2 (6)	N(18)–Cu(3)–N(21)	78.5 (6)
N(12)–Cu(1)–N(18)	165.3 (7)	Cu(1)–N(9)–Cu(2)	98.6 (7)
N(15)–Cu(2)–N(9)	164.2 (7)	Cu(1)–N(12)–Cu(2)	100.0 (7)
N(12)–Cu(2)–N(8)	170.6 (6)	Cu(1)–N(18)–Cu(3)	100.4 (7)
N(6)–Cu(3)–N(21)	167.4 (6)	Cu(1)–N(21)–Cu(3)	99.8 (7)
N(24)–Cu(3)–N(18)	169.2 (7)	N(25)–N(24)–Cu(3)	125.6 (1)
N(9)–Cu(1)–N(12)	78.5 (6)	N(25) #1–N(26)–Cu(3)	132.6 (2)
N(9)–Cu(2)–N(12)	78.4 (6)	N(26) #1–N(25)–N(24)	176.7 (2)
N(18)–Cu(1)–N(21)	80.6 (6)		

#1=(−x, 2−y, 1−z)

{[Cu₃(H₂L)(Cl)₂(N₃)₄(DMF)]}(3)

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **3** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-15 \leq h \leq 14$, $-13 \leq k \leq 12$, $-29 \leq l \leq 22$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0718$ ， $wR_2 = 0.1791$ ， $G.O.F. = 1.036$ ，剩餘的最大電子密度小於 $2.150 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為黑色方形晶體，其晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 13.436(4) \text{ \AA}$ ， $b = 11.686(3) \text{ \AA}$ ， $c = 26.117(7) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 91.501(5)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 4099.3(19) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.606 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 2-5。主要鍵長及鍵角列於表 2-6。

表 2-5 化合物 3 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{32} H_{35} Cl_2 Cu_3 N_{21} O_1$	
Formula weight	991.36	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
a (Å)	13.436 (4)	
b (Å)	11.686 (3)	$\beta = 91.501 (5)^\circ$
c (Å)	26.117 (7)	
V (Å ³)	4099.3 (19)	
Z	2	
T (K)	100 (2)	
D (Mg/m ³)	1.606	
μ (mm ⁻¹)	1.730	
$F(000)$	2012	
θ range for data collection	1.56 to 23.42°	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	20371	
Independent reflections	5931 [$R_{int} = 0.0883$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.036	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0718, wR_2 = 0.1791$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1247, wR_2 = 0.2089$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	2.150 and -0.837	
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o \quad wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		

表 2-6 化合物 **3** 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–Cu(2)	3.045 (2)	Cu(3)–N(15)	2.018 (8)
Cu(2)–Cu(3)	3.062 (2)	Cu(3)–N(18)	2.036 (9)
Cu(1)–N(9)	1.978 (8)	Cu(3)–Cl(2)	2.391 (5)
Cu(1)–N(18)	1.981 (8)	Cu(3)–N(6)	2.510 (2)
Cu(1)–N(15)	2.005 (9)	N(10)–N(9)	1.220 (10)
Cu(1)–N(12)	2.015 (8)	N(11)–N(10)	1.152 (10)
Cu(1)–O(1)	2.169 (7)	N(13)–N(12)	1.233 (10)
Cu(2)–N(5)	1.963 (8)	N(13)–N(14)	1.123 (9)
Cu(2)–N(9)	1.983 (9)	N(15)–N(16)	1.208 (11)
Cu(2)–N(12)	2.001 (9)	N(16)–N(17)	1.144 (10)
Cu(2)–Cl(1)	2.253 (5)	N(18)–N(19)	1.209 (10)
Cu(2)–N(4)	2.445 (7)	N(19)–N(20)	1.151 (10)
Cu(3)–N(7)	1.986 (7)	N(9)–Cu(2)–N(12)	78.6 (3)
N(9)–Cu(1)–N(18)	163.1 (3)	Cu(2)–N(12)–Cu(1)	98.6 (3)
N(15)–Cu(1)–N(12)	166.7 (3)	Cu(1)–N(9)–Cu(2)	100.5 (3)
N(12)–Cu(2)–Cl(1)	154.1 (2)	Cu(1)–N(18)–Cu(3)	99.3 (3)
N(5)–Cu(2)–N(9)	167.5 (3)	Cu(1)–N(15)–Cu(3)	99.2 (3)
N(7)–Cu(3)–N(15)	164.8 (4)	N(11)–N(10)–N(9)	178.8 (8)
N(18)–Cu(3)–Cl(2)	177.0 (3)	N(14)–N(13)–N(12)	178.7 (1)
N(18)–Cu(1)–N(15)	81.5 (3)	N(17)–N(16)–N(15)	177.6 (9)
N(15)–Cu(3)–N(18)	79.9 (3)	N(20)–N(19)–N(18)	178.5 (1)
N(9)–Cu(1)–N(12)	78.4 (3)		

2-1-3 實驗討論

$\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}$ (1)

化合物 1 使用 $\text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{L}$ 及 NaN_3 以 2 : 1 : 2 (0.1 mmol : 0.05 mmol : 0.1 mmol) 溶在 DMF 混 MeOH 以 1 : 1 (3 ml : 3 ml) 中，並以乙醚擴散，約 3 天後有黑色方形晶體析出。吸出晶體後以 DMF、MeOH 及丙酮清洗晶體表面母液，再放於乾燥器 (desiccator) 中抽乾一個晚上去除丙酮，產率 29.3% (以 H_2L 為基準)。

$\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}$ (2)

化合物 2 使用 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、丙二酸鈉、 H_2L 及 NaN_3 以 2 : 2 : 1 : 2 (0.1 mmol : 0.1 mmol : 0.05 mmol : 0.1 mmol) 的比例，並把 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及丙二酸鈉溶在水 (3 ml) 中，再把溶在 DMF (3 ml) 中的 H_2L 及 NaN_3 平鋪於水溶液上，約 5 天後在介面有黑色長方形晶體以及綠色塊狀在介面析出。反應中如果不加丙二酸鈉化合物 2 的產率很低，可以推測丙二酸鈉在合成反應中扮演很重要的角色；而從晶體結構可發現丙二酸鈉並沒有配位上去，可以推測丙二酸鈉是間接影響反映。綠色塊狀從 IR 圖中可以判斷具有 H_2L 及疊氮配位基之吸收 (附圖 4)，但由於單晶品質不好所以無法鑑定；而綠色塊狀會溶於 CH_2Cl_2 ，以 CH_2Cl_2 洗去綠色塊狀取得化合物 2，再放於乾燥器中抽乾一個晚上去除 CH_2Cl_2 ，產率 32.1% (以 H_2L 為基準)。

{[Cu₃(H₂L)(Cl)₂(N₃)₄(DMF)]} (3)

化合物 **3** 使用 CuCl₂·2H₂O、NaCl、H₂L 及 NaN₃ 以 8 : 20 : 1 : 2 (0.4 mmol : 1 mmol : 0.05 mmol : 0.1 mmol) 的比例，並把 CuCl₂·2H₂O 及 NaCl 溶在水 (3 ml) 中，再把溶在 DMF (3 ml) 中的 H₂L 及 NaN₃ 平鋪於水溶液上，約 5 天後在介面有兩種黑色長方形晶體以及綠色塊狀在介面析出。加過量的 NaCl 是為了增加 Cl 離子的濃度以增加產率，而從單晶的結果可知 Na 離子並不會參與反應。綠色塊狀從 IR 圖中可以判斷 H₂L 及疊氮配位基有配位上去 (附圖 5)，但由於單晶品質不好所以無法鑑定；而綠色塊狀會溶於 CH₂Cl₂，以 CH₂Cl₂ 洗去綠色塊狀；另外兩種黑色晶體從 IR 判斷為不同的化合物，其中一種 IR 圖和化合物 **2** 的相同，推測此方法可以產出化合物 **2** 及化合物 **3** (合併產率 17.1%，以 H₂L 為基準)；由於化合物 **2** 對 DMF 的溶解度比化合物 **3** 好，使用 DMF 溶解化合物 **2** 以進行分離。而於化合物 **3** 也會微溶於 DMF 中，故化合物 **3** 的產率偏低，產率 9.3% (以 H₂L 為基準)。

2-2 實驗結果與討論

2-2-1 晶體結構解析：

2-2-1-1 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}(\text{1})$

化合物 **1** 的幾何結構如圖 2-2-1。每個三核銅單位的 Cu^{II} 與 Cu^{II} 之間則是用兩個疊氮 (azide) 配位基以 $\mu_{1,1}$ 模式 (end-on) 的模式互相連接，形成 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 的直鏈狀單元，如圖 2-2-2。以 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 直鏈作為基本單位，Cu2、Cu3 之間用一個 H_2L 相連，而兩個三核銅單位之間用兩個溴離子 (Br_2 、 Br_2') 形成的架橋 (bridge) 連接，另一邊連接一個終端 (terminal) 的 Br_1 ，形成配位錯合物。

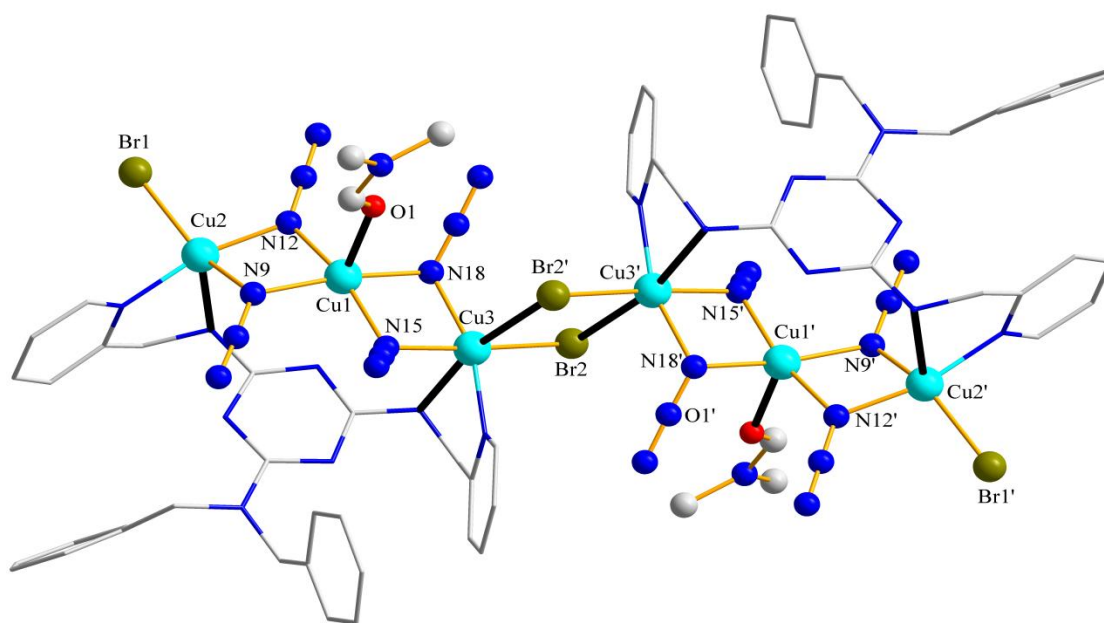


圖 2-2-1 化合物 **1** 之晶體結構圖、黑粗線為 Jahn-Teller 延長軸

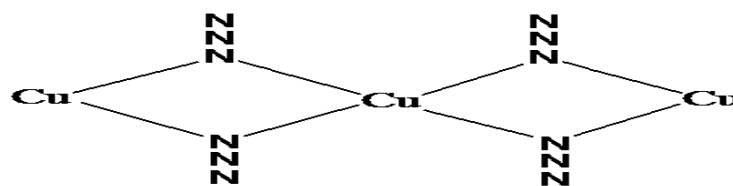


圖 2-2-2 三核銅單位用四個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的鍵結模式

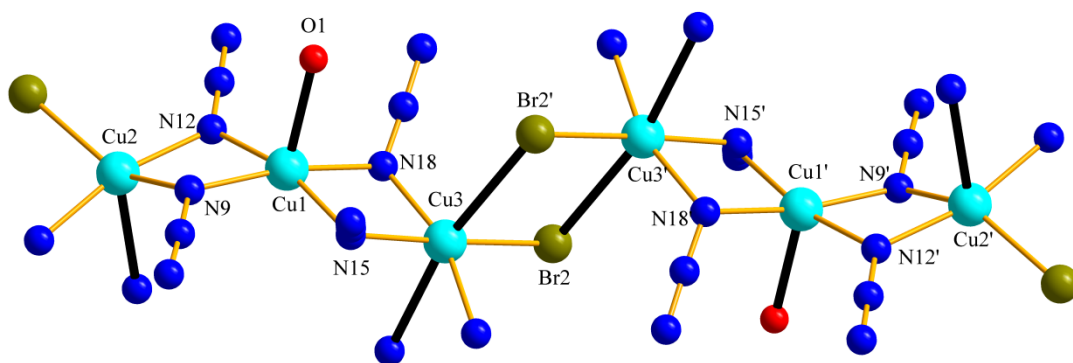


圖 2-2-3 去除 H₂L ligand 後的雙三核銅單位，可以清楚看見三雙核銅單位用 Br 相互連接

圖 2-2-3 簡化化合物 1 觀察連接模式，化合物 1 中銅金屬的配位環境分成兩種，一種是五配位 (Cu1、Cu2)，另一種為六配位 (Cu3)。圖 2-2-4 可以清楚看見化合物 1 中銅的配位環境，Cu1 配位四個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N 及一個 DMF 上的 O1 形成五配位；Cu2 是由兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N、兩個 H₂L 上的 N、以及一個終端的 Br 連接形成五配位；Cu3 是由兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N、兩個 H₂L 上的 N、以及兩個連接另一個三核銅單位的 Br 形成六配位。

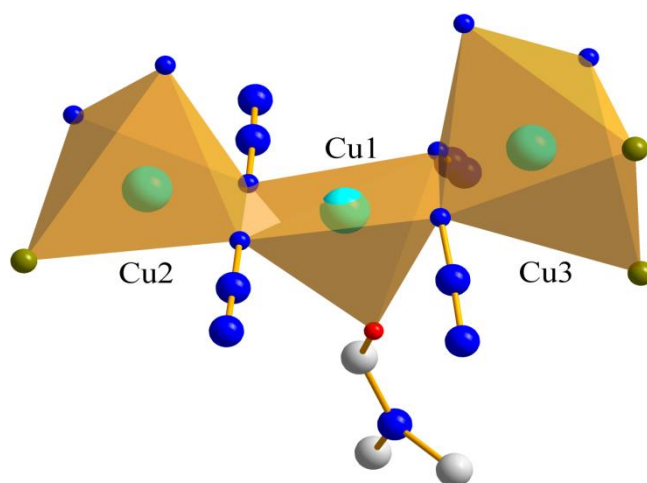


圖 2-2-4 銅金屬與氮、氧、溴原子配位環境簡易圖；Cu1、Cu2 皆採五配位形式；Cu3 採六配位形式 (藍色圓球代表氮原子、紅色圓球代表氧原子、褐色圓球代表溴原子)

化合物 1 的銅為五配位以及六配位的結構。對於 Cu^{II} 而言，為了趨向更穩定的能量狀態，會發生結構幾何上的變形，稱之 Jahn–Teller (J–T) distortion。大部分的例子為軸位 (axial) 伸長。對於化合物 1 而言， Cu^{II} 離子皆有此情況。如表 2-2 所示。以 $\text{Cu}2$ 為例， $\text{Cu}2\text{-N}7$ 、 $\text{Cu}2\text{-N}9$ 、 $\text{Cu}2\text{-N}12$ 和 $\text{Cu}2\text{-Br}1$ 之鍵長分別為 1.976 \AA 、 2.017 \AA 、 1.973 \AA 、 2.370 \AA ； $\text{Cu}2\text{-N}6$ 之鍵長為 2.429 \AA ，可以發現鍵長明顯伸長，即為 J–T 軸，如圖 2-2-3 粗線所示。

由於五配位有雙三角錐以及金字塔型兩種可能性，為了確認 $\text{Cu}1$ 以及 $\text{Cu}2$ 的配位模式，將表 2-2 的角度帶入公式 1 計算²⁹，當 τ 值越接近 1，可以判斷為雙三角錐模式；而當 τ 值越接近 0，可以判斷為金字塔型模式。把化合物 1 的 $\text{Cu}1$ 、 $\text{Cu}2$ 代入計算，算得 $\text{Cu}1$ 的 $\tau = 0.090$ 、 $\text{Cu}2$ 的 $\tau = 0.306$ ， τ 值接近 0，判斷 $\text{Cu}1$ 及 $\text{Cu}2$ 皆為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2) / 60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 : 最大夾角， φ_2 : 第二大夾角

2-2-1-1-(a) 化合物 1 分子內作用力解析

化合物中三個銅離子用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基形成三核銅單位，並用兩個 Br 相互連接形成六核銅單分子結構；三核銅中 Cu2 和 Cu3 之間靠著一個 H₂L 上四個氮以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接，如圖 2-2-5。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (表 2-7)，可以發現 N5、N6 並不是呈現 sp² 的水平 (plane) 模式，比較接近 sp³ 的立體 (tetrahedral) 模式，推斷 H₂L 為中性。

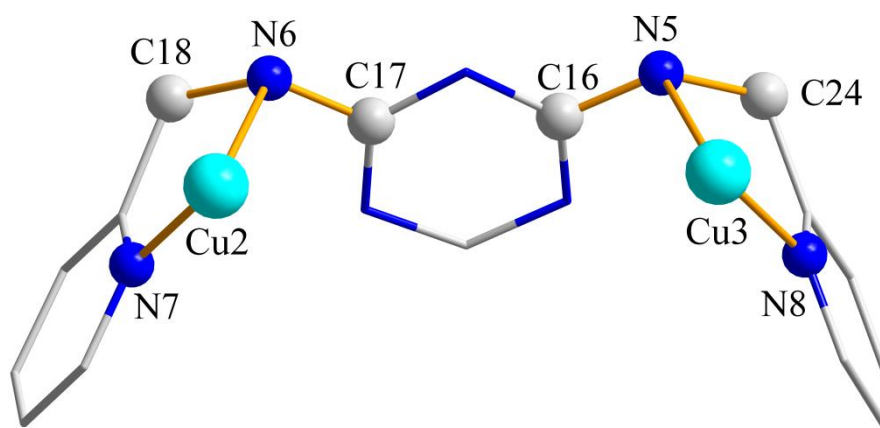


圖 2-2-5 化合物 1 中 Cu2 和 Cu3 用 H₂L 以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接

表 2-7 化合物 1 中 Cu2、Cu3 和 H₂L 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(17)–N(6)–C(18)	117.48 (22)
C(17)–N(6)–Cu(2)	106.71 (16)
Cu(2)–N(6)–C(18)	99.94 (15)
C(16)–N(5)–C(24)	119.55 (24)
C(16)–N(5)–Cu(3)	109.20 (17)
Cu(3)–N(5)–C(24)	97.58 (15)

由表 2-7 可以發現，與 N5、N6 連接原子夾角的總合分別為 326.33° 及 324.13° ，皆小於 360° ，推斷 N5、N6 為中性的 sp^3 的立體模式；而從表 2-8 可以看到 N5、N6 與連接原子的距離，N5–C16 及 N6–C17 的距離分別是 1.373、1.376 Å，距離在單鍵範圍中，推測 N5、N6 呈現 sp^3 的立體模式，再次推斷化合物 1 的 H₂L 為中性。

表 2-8 化合物 1 中 N5、N6 和相鄰原子的距離

	鍵長 (Å)
N(5)–Cu(3)	2.549 (3)
N(5)–C(16)	1.373 (4)
N(5)–C(24)	1.457 (4)
N(6)–Cu(2)	2.429 (2)
N(6)–C(17)	1.376 (4)
N(6)–C(18)	1.466 (4)

化合物中三個銅用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，如圖 2-2-6，其值分別為， $\tau_1 = 35.50$ ， $\tau_2 = 32.66$ ， $\tau_3 = 8.66$ ， $\tau_4 = 25.09$ ，不同的連接模式進而使銅之間的作用力有所不同。

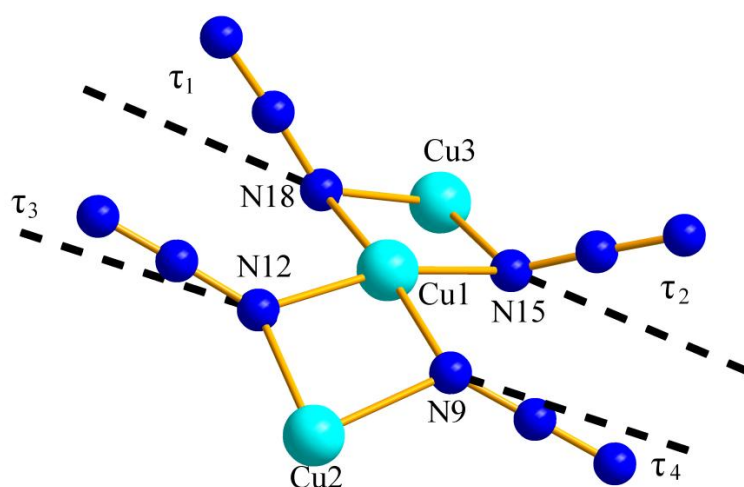


圖 2-2-6 化合物 1 中銅之間用 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮相互連接並有不同的 τ 值

2-2-1-1-(b) 化合物 1 分子間作用力

三核銅鏈只會用兩個 Br2 連接另一個三核銅鏈形成六核銅鏈，並不會用 Br1 來繼續連接下去，從圖 2-2-7 可以發現每個六核鏈與六核鏈是錯開的排列，且 Cu2 和 Br1 的距離太遠不會有作用力，所以六核鏈與六核鏈之間不會用 Br1 相連形成 1-D 的鏈狀結構。

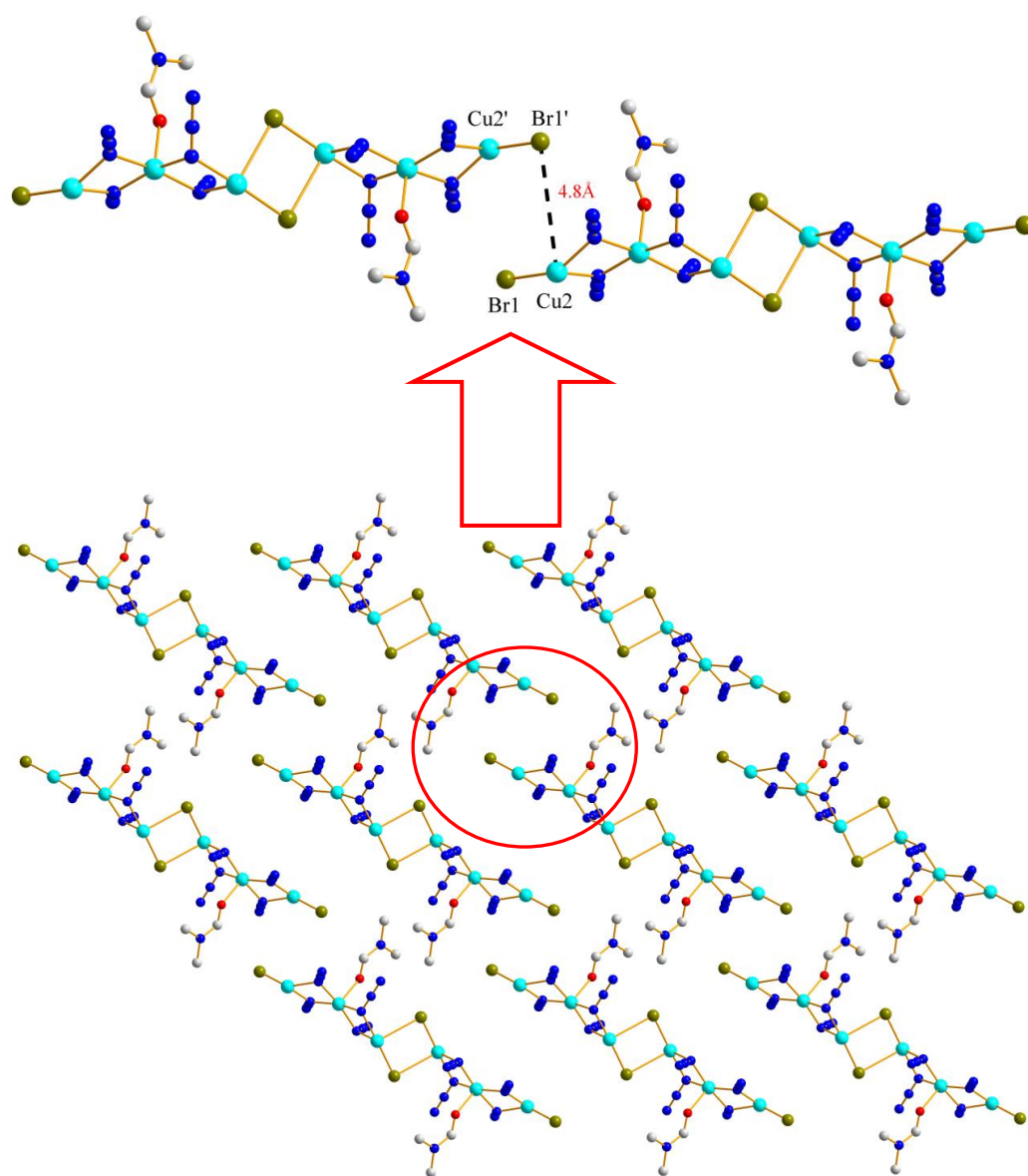


圖 2-2-7 化合物 1 從 c 軸看 a-b 平面每個六核鏈的相對位置 (去除 H₂L 以方便觀察)

而從圖 2-2-8 之可以發現沿著 b 軸方向每個六核銅鏈間有配位 DMF 上的氫以及另一條六核銅鏈上疊氮的 N 相互吸引形成微弱的氫鍵 (表 2-9)，如此鏈與鏈相互連接沿著 b 軸方向形成 1-D 的鏈狀結構。

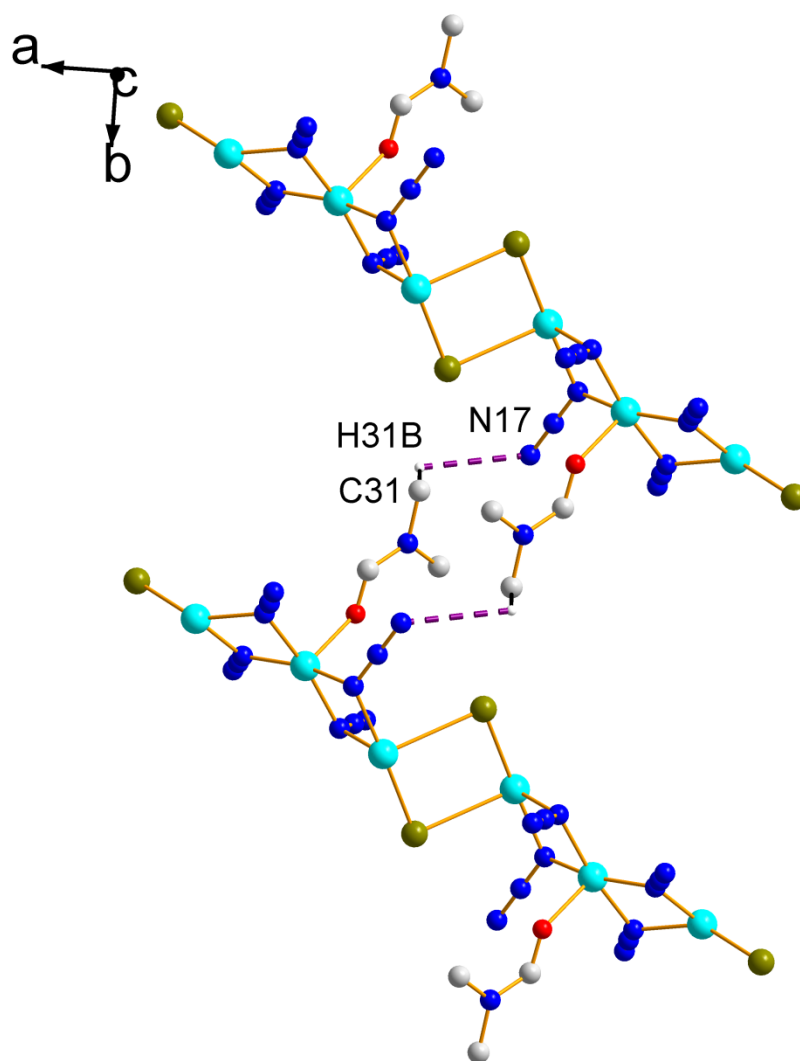


圖 2-2-8 化合物 1 中每個六核鏈與另一個六核鏈用氫鍵沿著 b 軸延伸相連 (除去 H₂L 以方便觀察)

圖 2-2-9 從 c 軸看 a-b 平面可以看到沿著 a 軸每個六核直鏈上 H₂L 上的氫以及另一條六核鏈上的終端溴有著微弱的氫鍵 (表 2-9)，沿著 a 軸方向沿生下去，最終形成 a-b 的 2-D 平面結構。

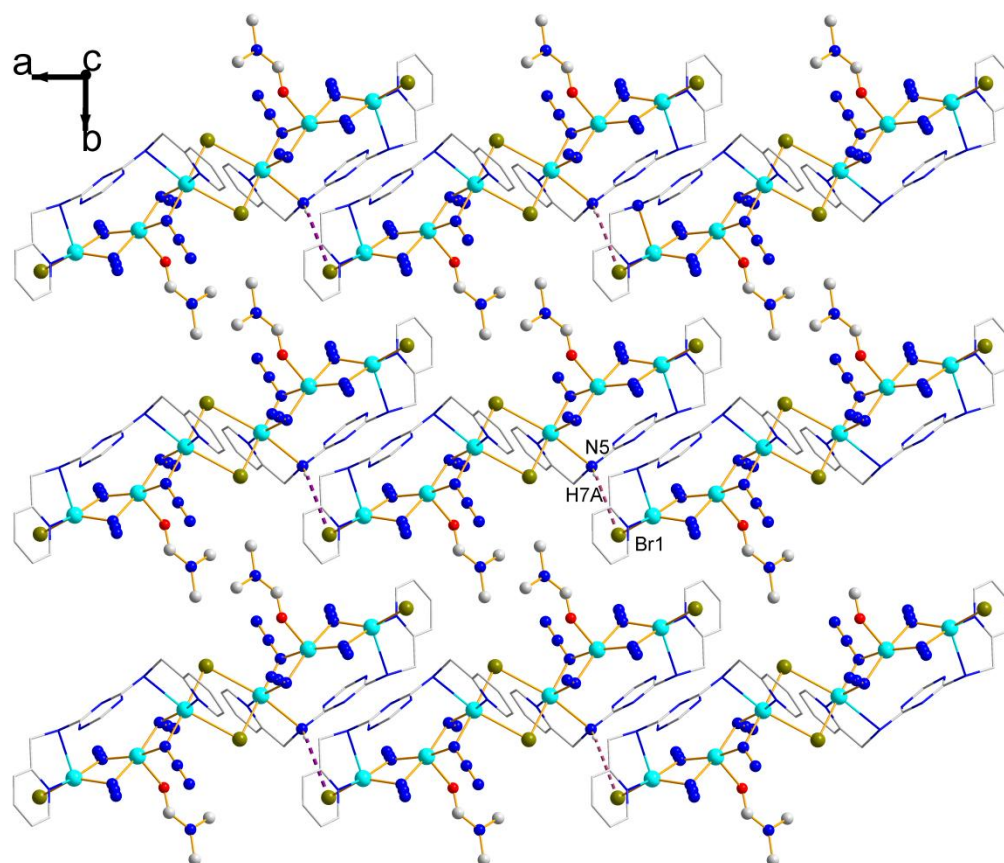


圖 2-2-9 化合物 1 從 c 軸看下去每個六核鏈與另一個六核鏈用氫鍵沿著 a 軸延伸相連 (簡化 H₂L 以方便觀察)

表 2-9 化合物 1 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C31-H31B...N17	0.96	2.96	3.38	107.44
N5-H7A...Br1	0.90	2.94	3.43	130.14

2-2-1-2 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}$ (2)

化合物 2 的幾何結構如圖 2-2-10。每個三核銅單位的 Cu^{II} 與 Cu^{II} 之間則是用兩個疊氮配位基以 $\mu_{1,1}$ 的模式互相連接，形成 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 的直鏈狀單元，圖 2-2-11。以 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 直鏈作為基本單位，Cu2、Cu3 之間用一個 H_2L 相連，而兩個三核銅單位用兩個 $\mu_{1,3}$ 模式 (end-to-end) 的疊氮配位基形成的架橋連接，另一邊連接一個終端的疊氮配位基，形成配位錯合物。

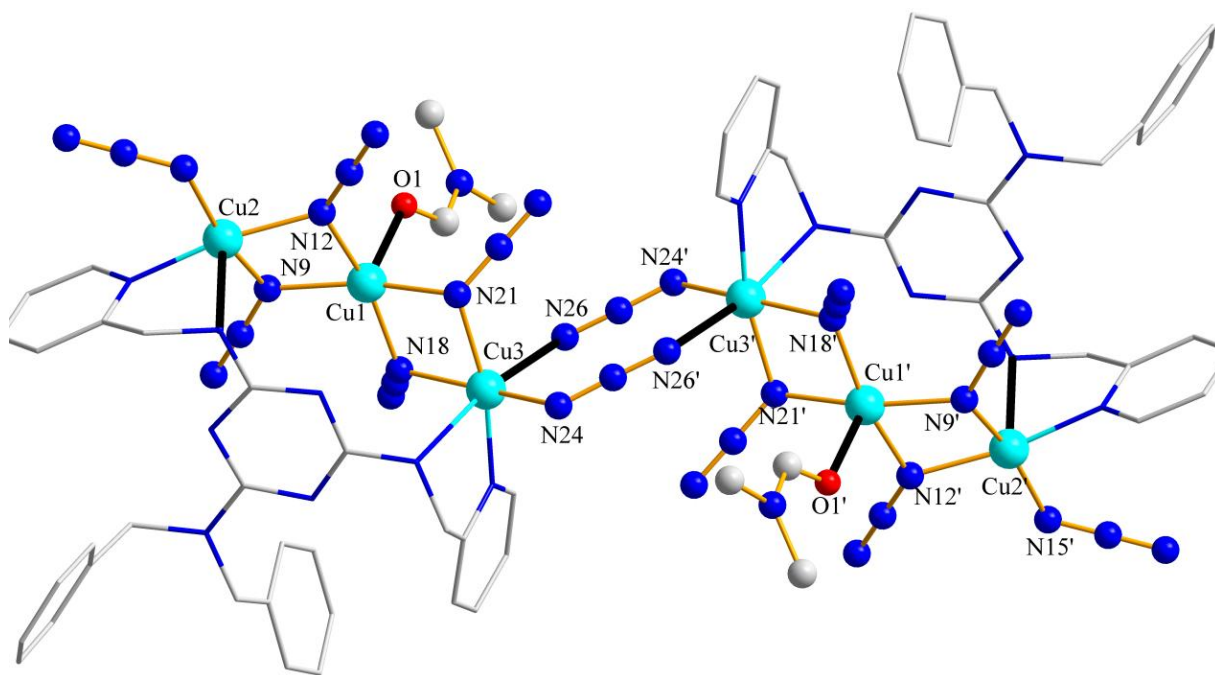


圖 2-2-10 化合物 2 之晶體結構圖、黑粗線為 Jahn-Teller 延長軸

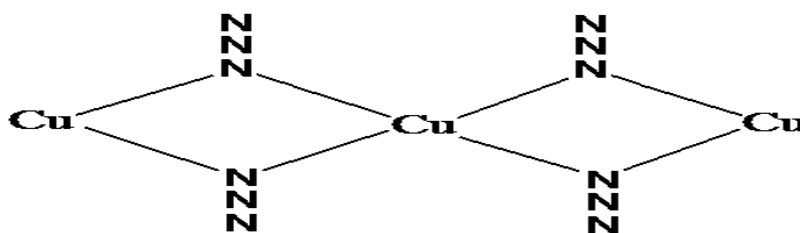


圖 2-2-11 三核銅單位用四個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的鍵結模式

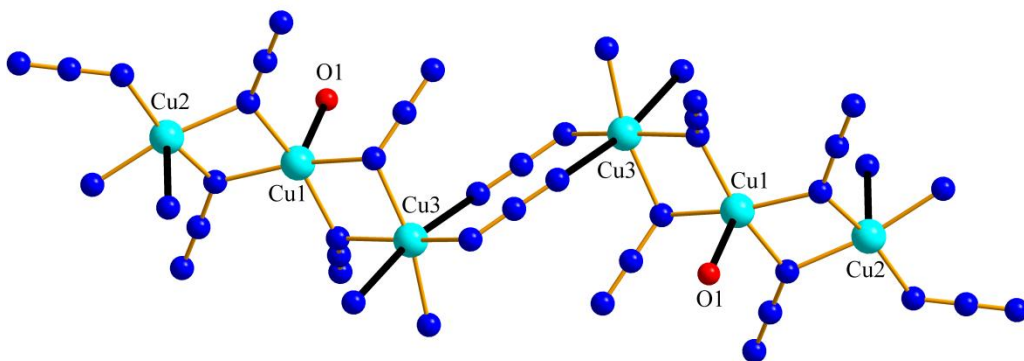


圖 2-2-12 去除 H₂L ligand 後的雙三核銅單位，可以清楚看見三雙核銅單位用兩個 $\mu_{1,3}$ 模式的疊氮配位基相互連接

化合物 2 和化合物 1 一樣，圖 2-2-12 簡化化合物 2 觀察連接模式，化合物 2 中銅金屬的配位環境分成兩種，一種是五配位 (Cu1、Cu2)，另一種為六配位 (Cu3)。圖 2-2-13 可以清楚看見化合物 2 銅的配位環境，Cu1 配位四個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N 及一個 DMF 上的 O1 形成五配位；Cu2 是由兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N、兩個 H₂L 上的 N、以及一個終端疊氮配位基上的 N 連接形成五配位；Cu3 是由兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N、兩個 H₂L 上的 N、以及兩個連接另一個三核銅單位 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基上的 N 形成六配位。

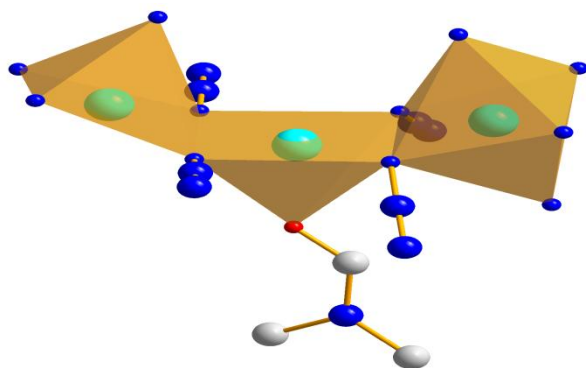


圖 2-2-13 銅金屬與氮、氧原子配位環境簡易圖 Cu1、Cu2 皆採五配位形式；Cu3 採六配位形式 (藍色圓球代表氮原子、紅色圓球代表氧原子)

化合物 2 的銅為五配位以及六配位的結構，由於 Jahn-Teller (J-T) distortion，會發生結構幾何上的變形，如表 2-4 所示。以 Cu2 為例，Cu2-N8、Cu2-N9、Cu2-N12 和 Cu2-N15 之鍵長分別為 2.008 Å、1.989 Å、1.988 Å、1.965 Å；Cu2-N7 之鍵長為 2.405 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為 J-T 軸，如圖 2-2-18 粗線所示。

化合物 2 中，Cu1 及 Cu2 皆為五配位，將表 2-4 的角度帶入公式 1 計算。算得 Cu1 的 $\tau = 0.002$ 、Cu2 的 $\tau = 0.106$ ， τ 值接近 0，判斷 Cu1 及 Cu2 皆為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2) / 60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 : 最大夾角， φ_2 : 第二大夾角

2-2-1-2-(a) 化合物 2 分子內作用力解析

化合物中三個銅離子用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基形成三核銅單位，並用兩個 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基相互連接形成六核銅單分子結構；三核銅中 Cu2 和 Cu3 之間靠著一個 H₂L 上四個氮以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接，如圖 2-2-14。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (表 2-10)，可以發現 N5、N7 並不是呈現 sp^2 的水平模式，比較接近 sp^3 的立體模式，推斷 H₂L 為中性。

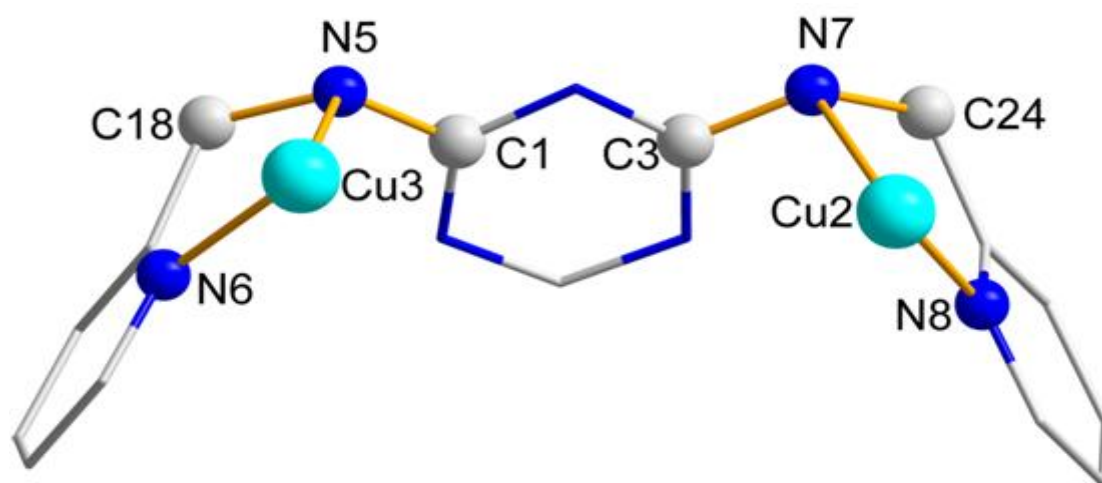


圖 2-2-14 化合物 2 中 Cu2、Cu3 用 H₂L 以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接

表 2-10 化合物 2 中 Cu2、Cu3 和 H₂L 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(18)-N(5)-C(1)	119.45 (17)
C(18)-N(5)-Cu(3)	99.12 (12)
Cu(3)-N(5)-C(1)	111.34 (12)
C(24)-N(7)-C(3)	117.68 (15)
C(24)-N(7)-Cu(2)	98.85 (11)
Cu(2)-N(7)-C(24)	106.72 (12)

由表 2-10 可以發現，與 N5、N7 連接原子夾角的總合分別為 329.91° 及 323.25° ，皆小於 360° ，推斷 N5、N7 為中性的 sp^3 的立體模式；而從表 2-11 可以看到 N5、N7 與連接原子的距離，N5–C1 及 N7–C3 的距離分別是 1.375、1.383 Å，距離在單鍵範圍中，推測 N5、N7 呈現 sp^3 的立體模式，再次推斷化合物 2 的 H₂L 為中性。

表 2-11 化合物 2 中 N5、N7 和相鄰原子的距離

	鍵長 (Å)
N(5)–Cu(3)	2.496 (2)
N(5)–C(1)	1.375 (3)
N(5)–C(18)	1.468 (3)
N(7)–Cu(2)	2.405 (2)
N(7)–C(3)	1.383 (3)
N(7)–C(24)	1.466 (3)

化合物中三個銅用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，如圖 2-2-15，其值分別為， $\tau_1 = 28.79$ ， $\tau_2 = 35.52$ ， $\tau_3 = 24.32$ ， $\tau_4 = 8.09$ ，不同的連接模式進而使銅之間的作用力有所不同。

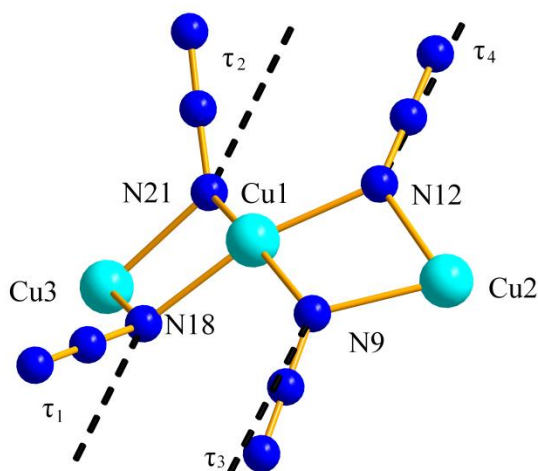


圖 2-2-15 化合物 2 中銅之間用 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮相互連接並有不同的 τ 值

2-2-1-1-(b) 化合物 2 分子間作用力

三核銅鏈只會用兩 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基連接另一個三核銅鏈形成六核銅鏈，並不會用 Cu2 上的終端疊氮配位基來連接，從圖 2-2-16 可以發現每個六核鏈與六核鏈是錯開的排列，且 Cu2 和 N17 的距離太遠不會有作用力，所以六核鏈和六核鏈之間不會用疊氮配位基沿著 a 軸相連來形成 1-D 的鏈狀結構。

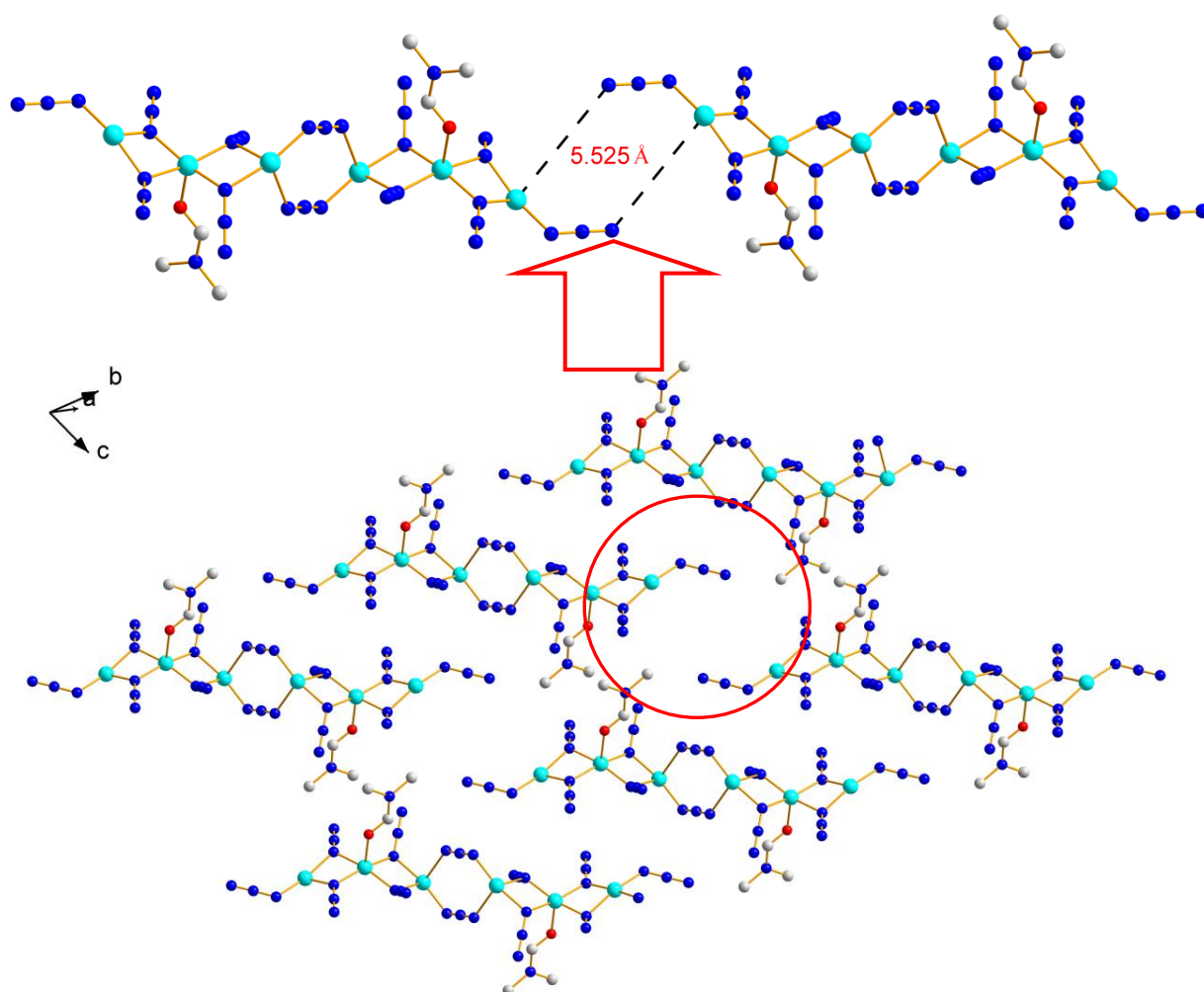


圖 2-2-16 化合物 2 從 b 軸看 a-c 平面每個六核鏈的相對位置 (去除 H₂L 以方便觀察)

而從圖 2-2-17 之可以發現沿著 b 軸方向每個六核銅鏈間有配位 H₂L 上的氫、配位 DMF 上 CH₃ 的氫以及另一條六核鏈上終端疊氮配位基的 N 相互吸引形成微弱的 C-H...N 氫鍵 (表 2-12)，如此鏈與鏈相互連接沿著 b 軸方向形成 1-D 的鏈狀結構，而圖中不同 1-D 鏈狀結構用不同顏色表示。

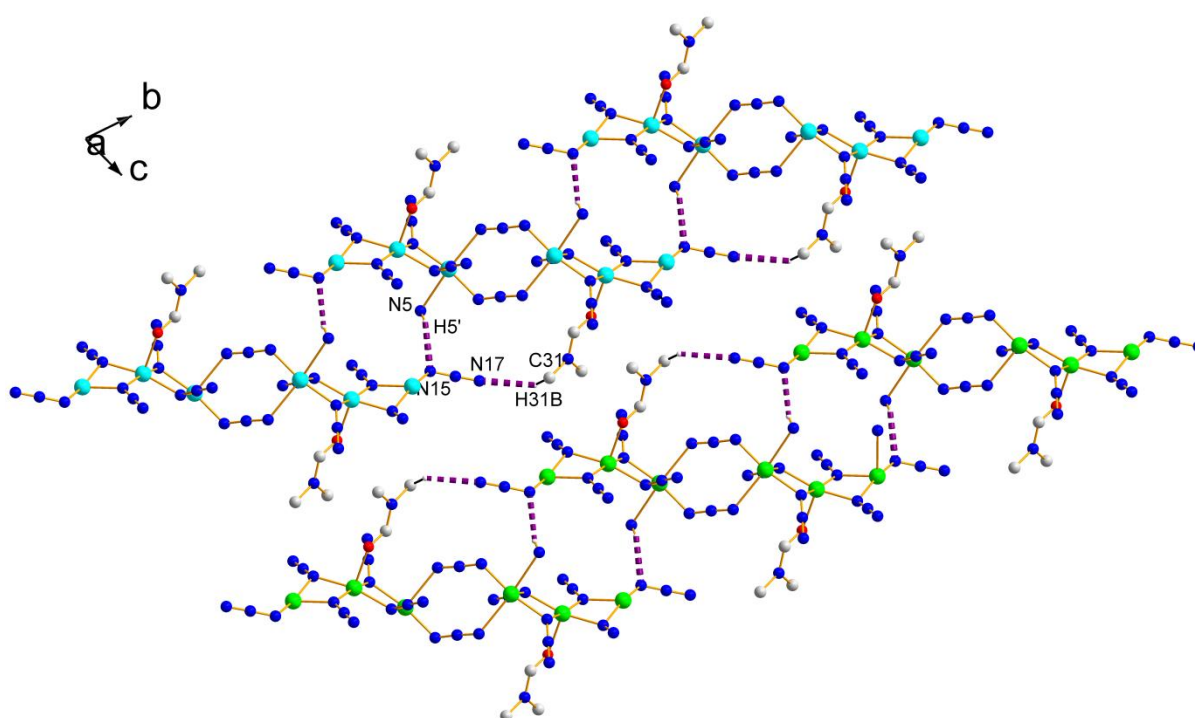


圖 2-2-17 化合物 2 中每個六核鏈與另一個六核鏈用 N-H...N 氫鍵相連 (H₂L 只留 NH 以方便觀察)

表 2-12 化合物 2 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N15-H5'...N5	0.79	2.31	2.98	143.47
C31-H31B...C17	0.96	2.58	3.29	131.22

2-2-1-3 $\{[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})]\}$ (3)

化合物 3 的幾何結構如圖 2-2-18。每個三核銅單位的 Cu^{II} 與 Cu^{II} 之間則是用兩個疊氮配位基以 $\mu_{1,1}$ 模式互相連接，形成 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 的直鏈狀三核銅單元，如圖 2-2-19。兩邊的銅都連接一個終端 (terminal) 的 Cl，而 $\text{Cu}2$ 、 $\text{Cu}3$ 之間用一個 H_2L 相連，形成配位錯合物。

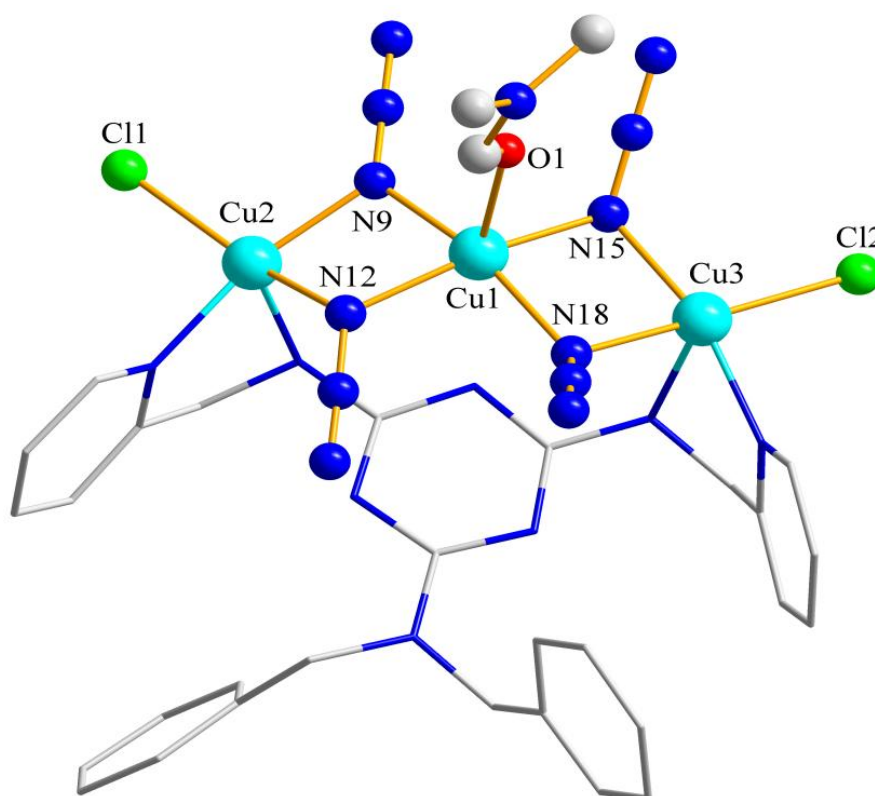


圖 2-2-18 化合物 3 之晶體結構圖、黑粗線為 Jahn-Teller 延長軸

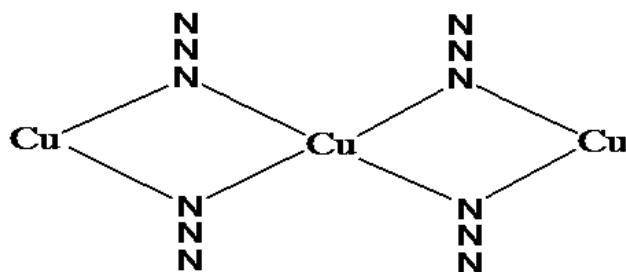


圖 2-2-19 三核銅單位用四個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的鍵結模式

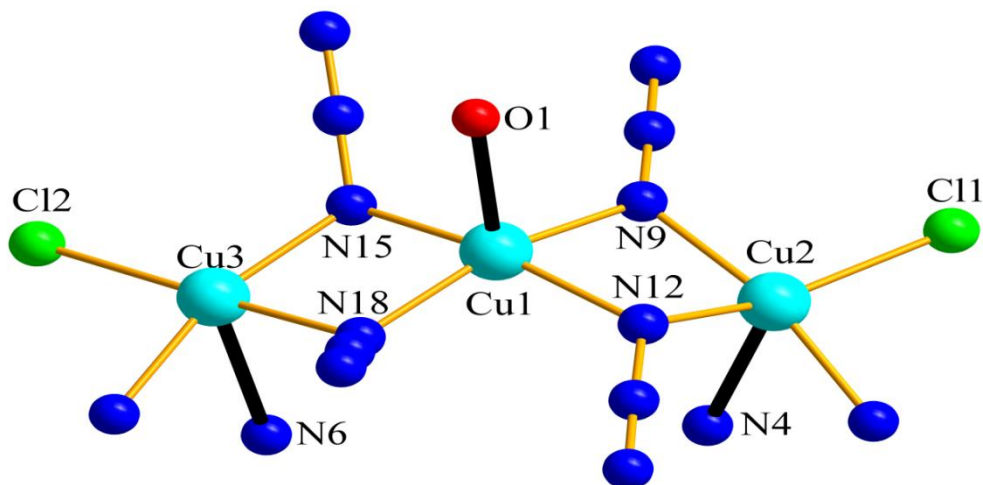


圖 2-2-20 去除 H₂L ligand 後的三核銅單位，可以清楚看見三個銅用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接

化合物 **3** 和化合物 **1**、**2** 類似，圖 2-2-20 簡化化合物 **3** 觀察連接模式，銅金屬的配位環境相同，皆為五配位。圖 2-2-21 可以清楚看見化合物 **3** 中銅的配位環境，Cu1 配位四個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基的 N 及一個 DMF 上的 O1 形成五配位；Cu2 和 Cu3 的配位環境相同，都是由兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基的 N、兩個 H₂L 上的 N、以及一個終端的 Cl 連接形成五配位。

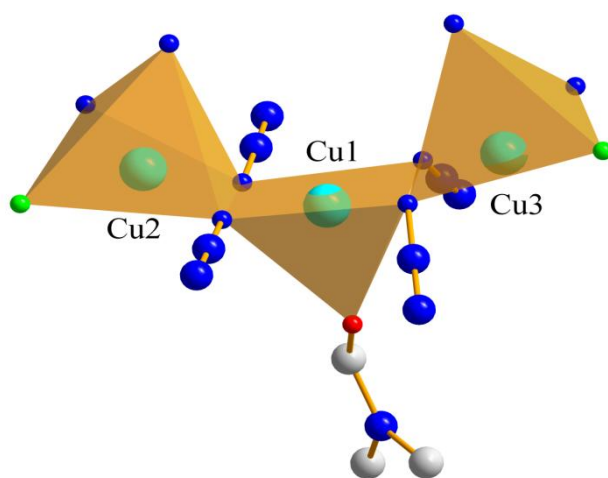


圖 2-2-21 銅金屬與氮、氯原子配位環境簡易圖；Cu1、Cu2 及 Cu3 皆採五配位形式（藍色圓球代表氮原子、綠色圓球代表氯原子）

化合物 **3** 的銅為五配位的結構，由於 Jahn–Teller (J–T) distortion，會發生結構幾何上的變形，如表 2-6 所示。以 Cu1 為例，Cu1–N9、Cu1–N12、Cu1–N15 和 Cu1–N18 之鍵長分別為 1.979 Å、2.015 Å、2.005 Å、1.981 Å；Cu1–O1 之鍵長為 2.170 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為 J–T 軸，如圖 2-2-19 粗線所示。

化合物 **3** 中，Cu1、Cu2 及 Cu3 皆為五配位，將表 2-6 的角度帶入公式 1 計算。算得 Cu1 的 $\tau = 0.059$ 、Cu2 的 $\tau = 0.224$ 、Cu3 的 $\tau = 0.203$ ， τ 值接近 0，判斷 Cu1、Cu2 及 Cu3 皆為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2) / 60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 : 最大夾角， φ_2 : 第二大夾角

2-2-1-3-(a) 化合物 3 分子內作用力解析

化合物中三個銅離子用 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基形成三核銅單位；三核銅中除了用疊氮配位基來連接，還有 Cu2 和 Cu3 之間靠著一個 H₂L 上四個氮以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接，如附圖 2-2-22。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (表 2-13)，可以發現 N5、N7 並不是呈現 sp^2 的水平模式，比較接近 sp^3 的立體模式，推斷 H₂L 為中性。

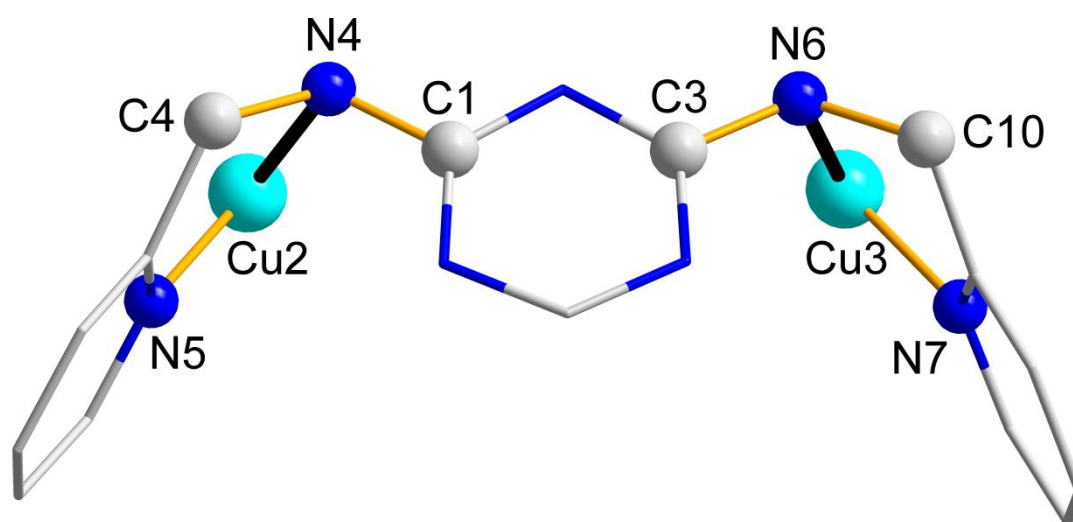


圖 2-2-22 化合物 3 中 Cu2、Cu3 用 H₂L 以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接

表 2-13 化合物 3 中 Cu2、Cu3 和 HL 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(1)–N(4)–C(4)	116.69 (73)
C(1)–N(4)–Cu(2)	107.65 (45)
Cu(2)–N(4)–C(4)	98.77 (42)
C(3)–N(6)–C(10)	118.98 (68)
C(3)–N(6)–Cu(3)	109.86 (52)
Cu(3)–N(6)–C(10)	98.75 (43)

由表 2-13 可以發現，與 N4、N6 連接原子夾角的總合分別為 326.33° 及 324.13° ，皆小於 360° ，推斷 N4、N6 為中性的 sp^3 的立體模式；而從表 2-14 可以看到 N4、N6 與連接原子的距離，N4–C1 及 N6–C3 的距離分別是 1.372、1.382 Å，距離在單鍵範圍，推測 N4、N6 呈現 sp^3 的立體模式，再次推斷化合物 **3** 的 H_2L 為中性。

表 2-14 化合物 **3** 中 N4、N6 和相鄰原子的距離

	鍵長 (Å)
N(4)–Cu(2)	2.445 (6)
N(4)–C(1)	1.372 (1)
N(4)–C(4)	1.456 (1)
N(6)–Cu(3)	2.510 (7)
N(6)–C(3)	1.382 (1)
N(6)–C(10)	1.451 (1)

化合物中三個銅用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，如圖 2-2-23，其值分別為， $\tau_1 = 38.35$ ， $\tau_2 = 34.04$ ， $\tau_3 = 10.45$ ， $\tau_4 = 15.46$ ，不同的連接模式進而使銅之間的作用力有所不同。

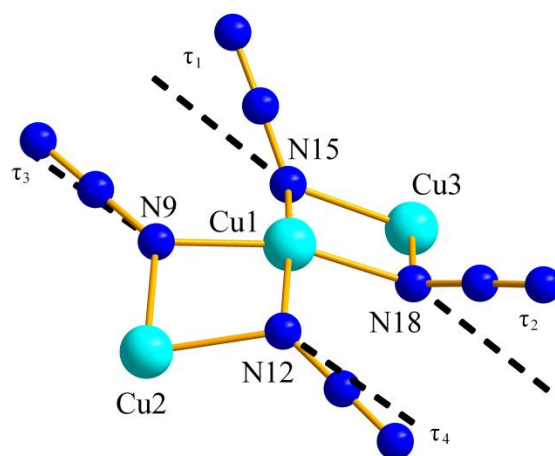


圖 2-2-23 化合物 **3** 中銅之間用疊氮相互連接並有不同的 τ 值

2-2-1-3-(b) 化合物 3 分子間作用力

三核銅鏈內只會用四個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基互相連接，並不會用兩旁的 Cl 來連接另外的三核銅，從圖 2-2-24 可以發現每個三核鏈與三核鏈是錯開的排列，且 Cu2、Cl1 和 Cu3、Cl2 的距離太遠不會有作用力。

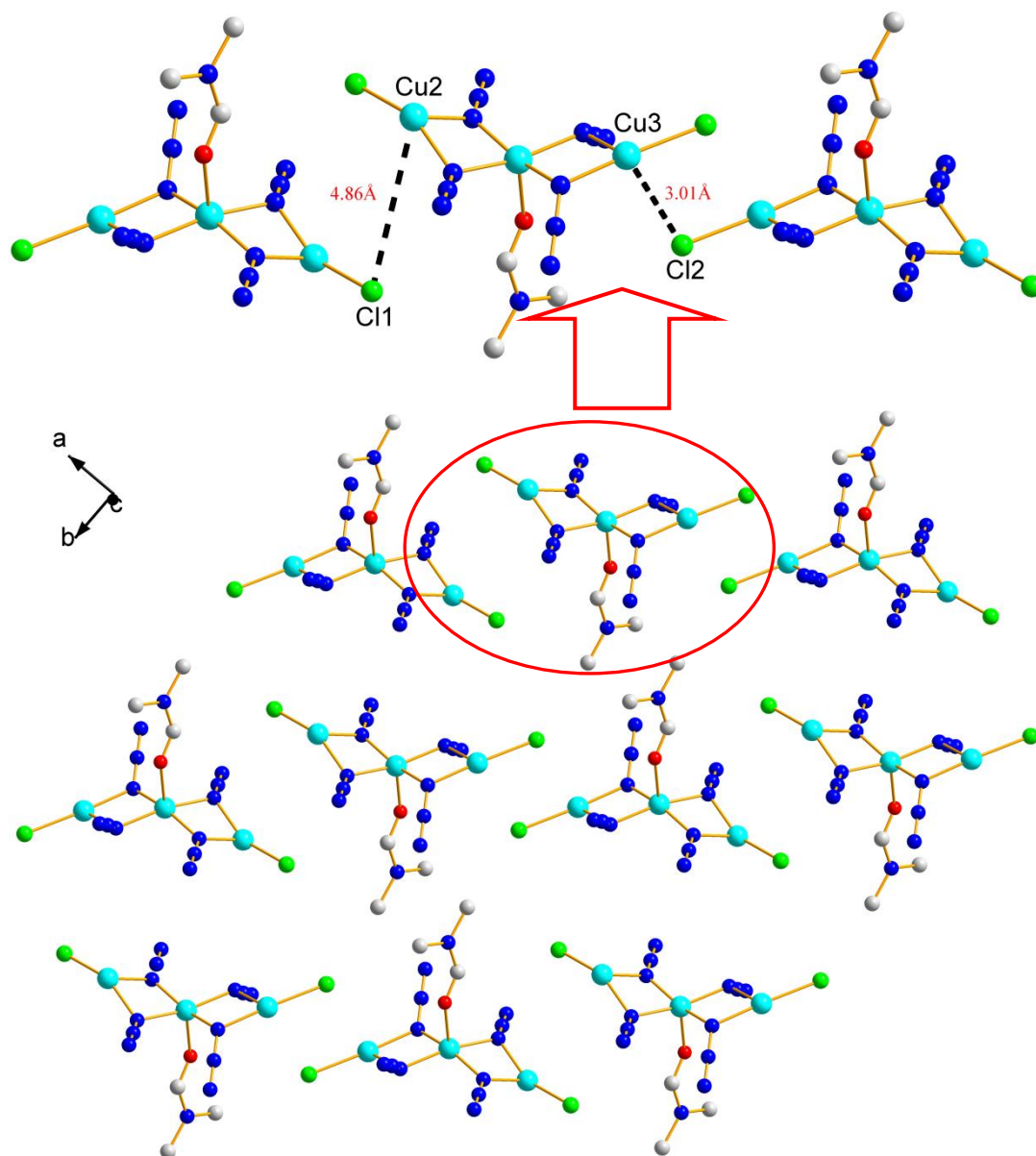


圖 2-2-24 化合物 3 從 c 軸看 a-b 平面每個三核鏈的相對位置 (去除 H₂L 以方便觀察)

而從圖 2-2-25 之可以發現沿著 b 軸方向每兩個三核鏈相互用 H₂L 上的氫以及另一個三核鏈上的氯互吸引形成微弱的氫鍵 (表 2-15)；而每兩個三核鏈之間有配位 DMF 上的氫以及另一個三核鏈上疊氮的氮相互吸引形成微弱的氫鍵，如此鏈與鏈相互連接沿著 b 軸方向形成 1-D 的鏈狀結構。

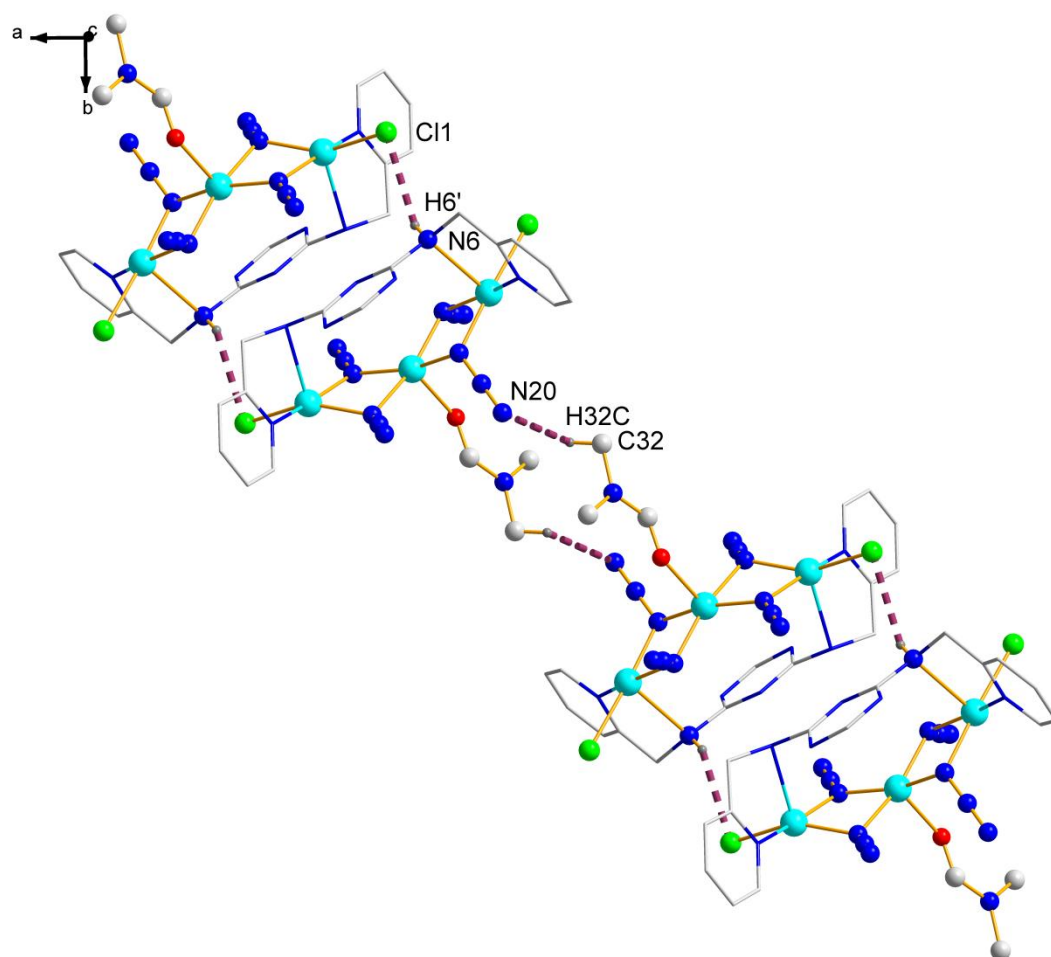


圖 2-2-25 化合物 3 從 c 軸看 a-b 平面，每個三核鏈沿著 b 軸有氫鍵相互連接 (簡化 H₂L 以方便觀察)

圖 2-2-26 從 c 軸看 a-b 平面可以看到沿著 a 軸每個直鏈三核間用 H₂L 苯環上的氫以及另一個三核鏈上的氯形成氫鍵 (表 2-15)，並沿著 a 軸方向沿生下去，最終形成 2-D 的 a-b 平面結構。

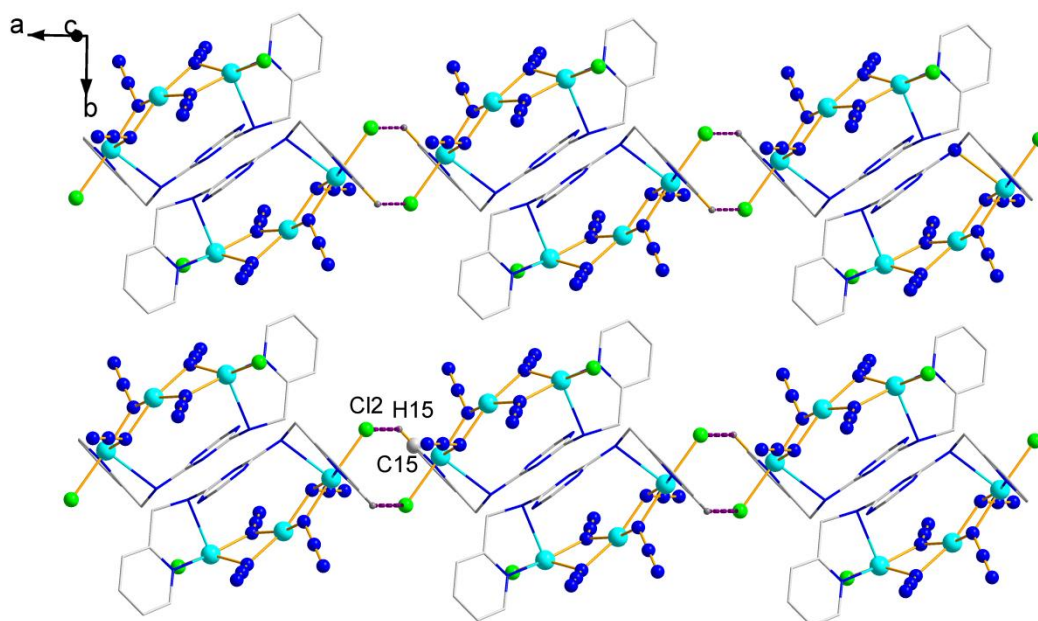


圖 2-2-26 化合物 3 從 c 軸看 a-b 平面，每個三核鏈之間沿著 a 軸有氫鍵相互連接 (去除 DMF 及簡化 H₂L 以方便觀察)

表 2-15 化合物 3 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C11-H6'...N6	0.80	2.70	3.26	128.79
N20-H32C...C32	0.96	2.98	3.42	109.61
Cl2-H15...N16	0.93	2.72	3.42	133.05

2-2-2 熱重分析法：

2-2-2-1 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}$ (1)

利用熱重分析儀測量化合物 1 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測量從室溫至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。如圖 2-2-27，大約升溫至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 之後化合物 1 結構開始大幅裂解。

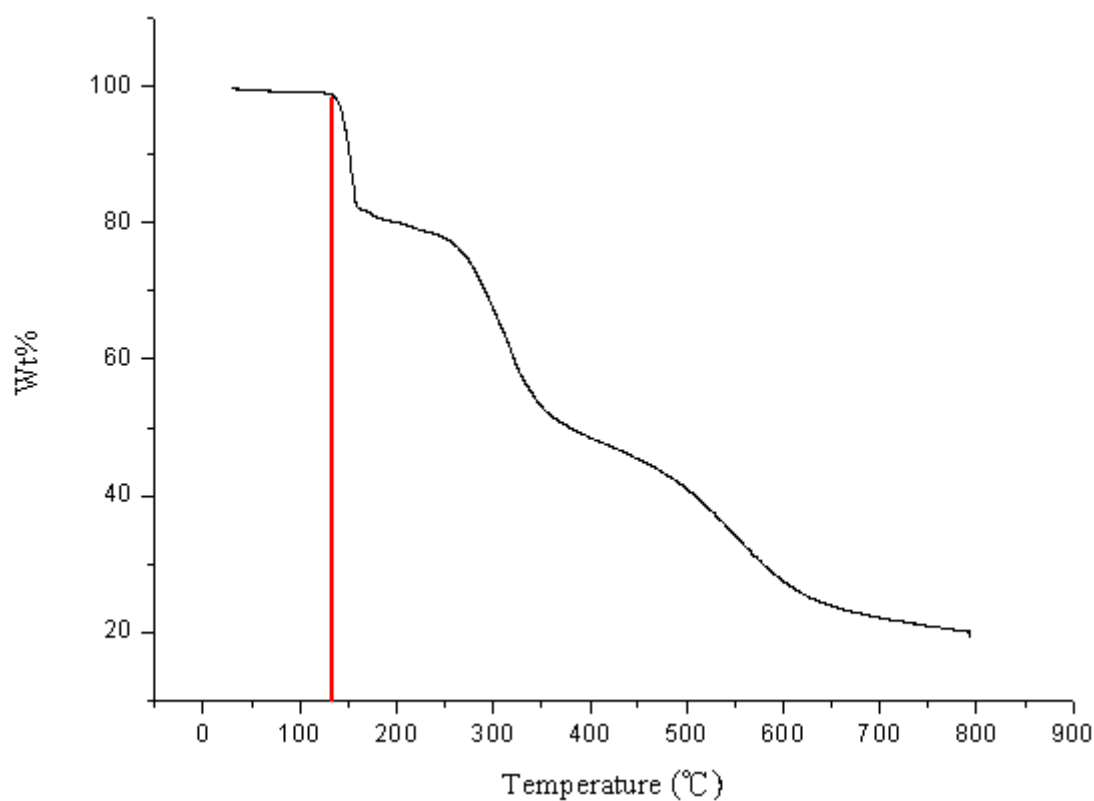


圖 2-2-27 化合物 1 在 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 圖

2-2-2-2 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}$ (2)

利用熱重分析儀測量化合物 **2** 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測量從室溫至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。如圖 2-2-28，大約升溫至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 之後化合物 **2** 結構開始大幅裂解。

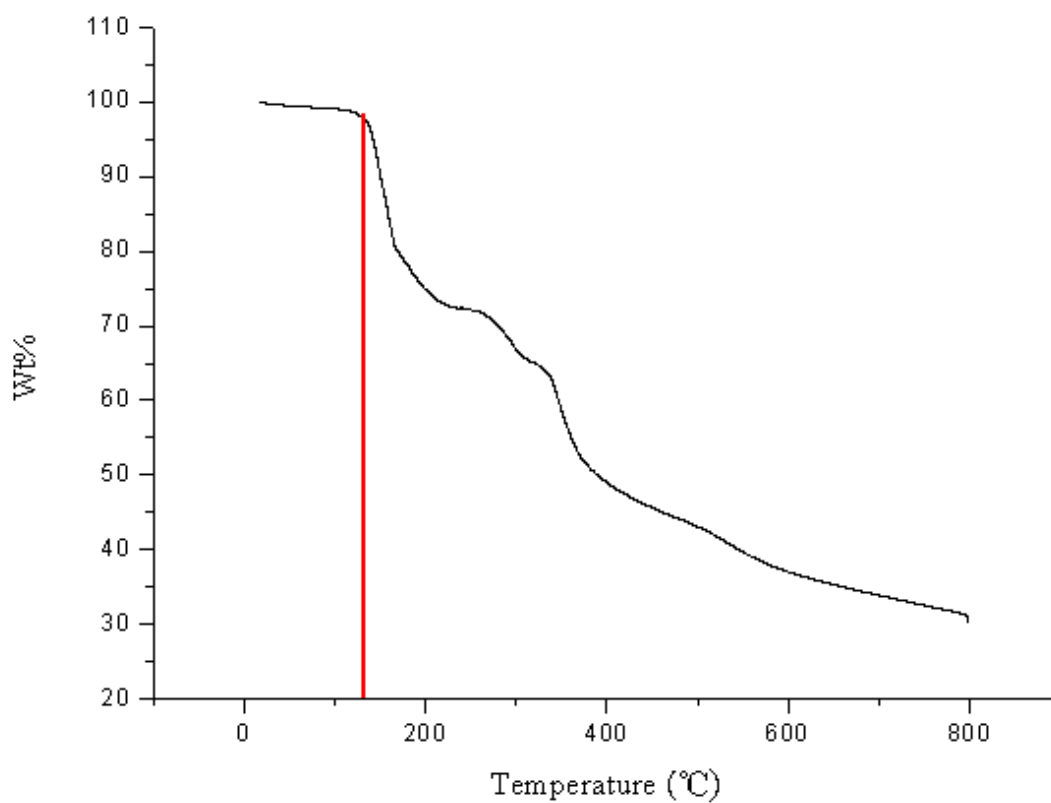


圖 2-2-28 化合物 **2** 在 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 圖

2-2-2-3 $\{[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})]\}$ (3)

利用熱重分析儀測量化合物 **3** 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測量從室溫至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。如圖 2-2-29，大約升溫至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 之後化合物 **3** 結構開始大幅裂解。

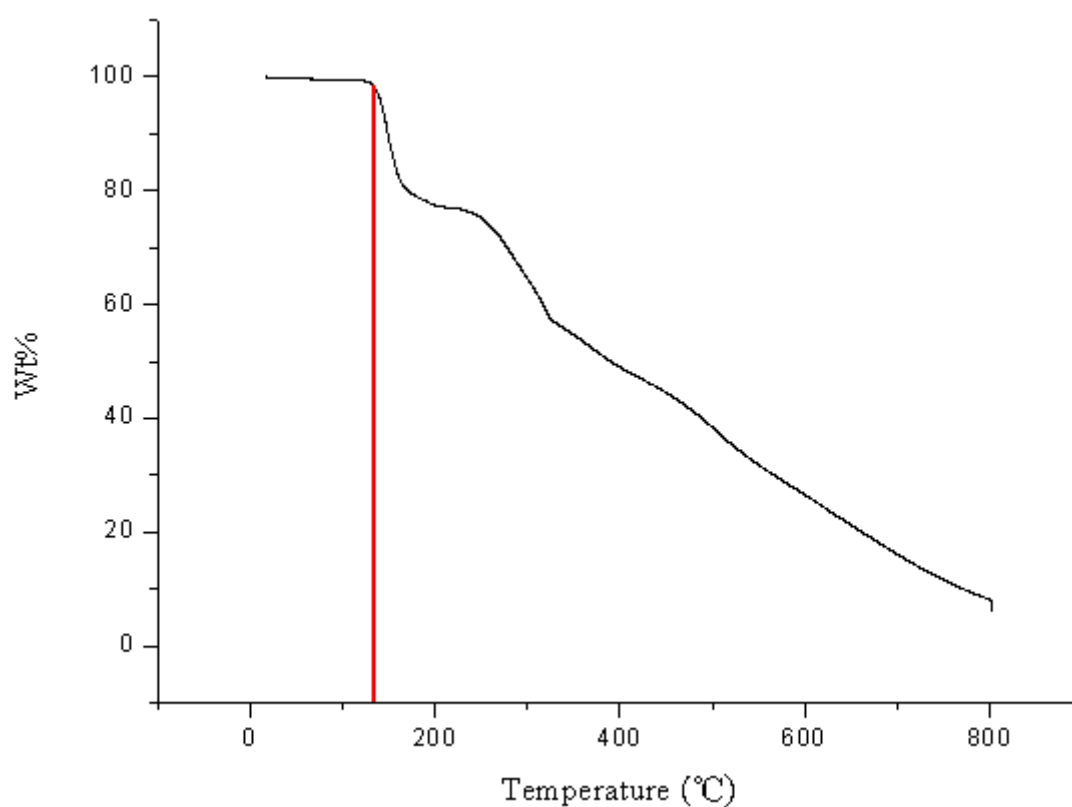


圖 2-2-29 化合物 **2** 在 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 圖

2-2-3 粉末繞射分析：

2-2-3-1 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}$ (1)

量產化合物 1 做粉末 X-ray 繞射後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-2-30 所示，把晶體磨成粉末再押平在 holder 上測量。可以清楚的看見粉末測得的信號峰與單晶的信號峰位置是相符的，確認化合物 1 的純度。

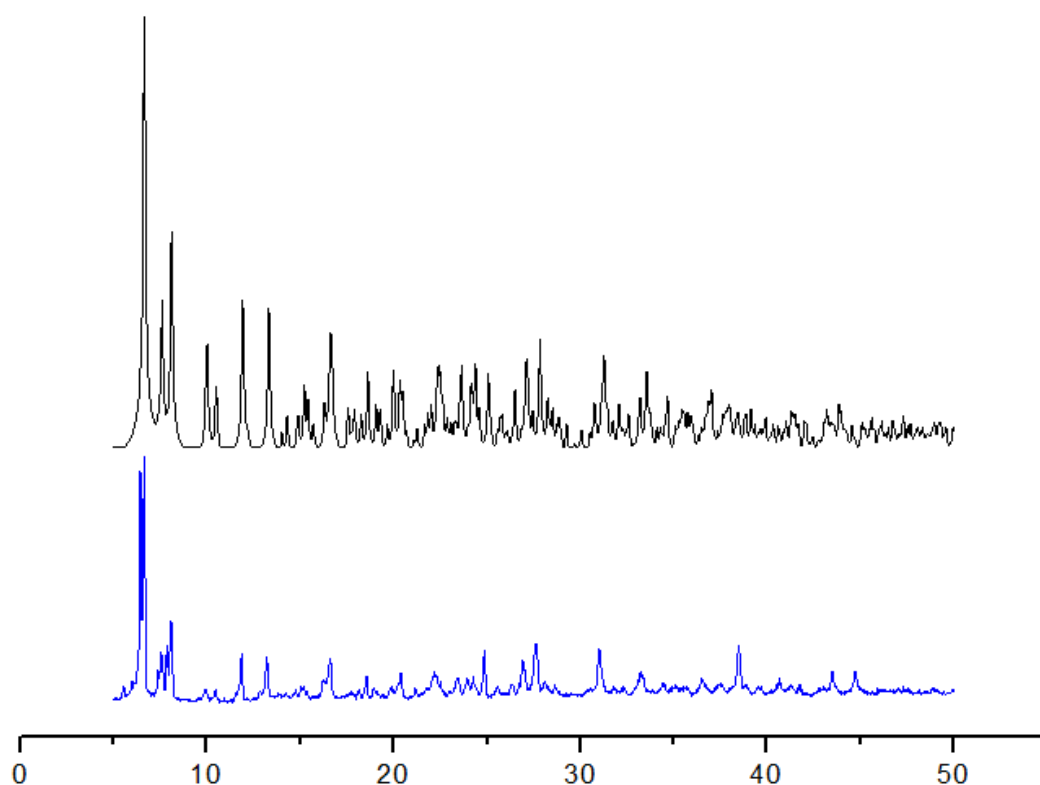


圖 2-2-30 化合物 1 的 PXRD，單晶測得為理論值（黑色，上方）；粉末繞射為實驗值（藍色，下方）

2-2-3-2 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}(\cdot)$

量產化合物 2 做粉末 X-ray 繞射後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-2-31 所示，把晶體磨成粉末再押平在 holder 上測量。可以清楚的看見粉末測得的信號峰與單晶的信號峰位置是相符的，確認化合物 2 的純度。

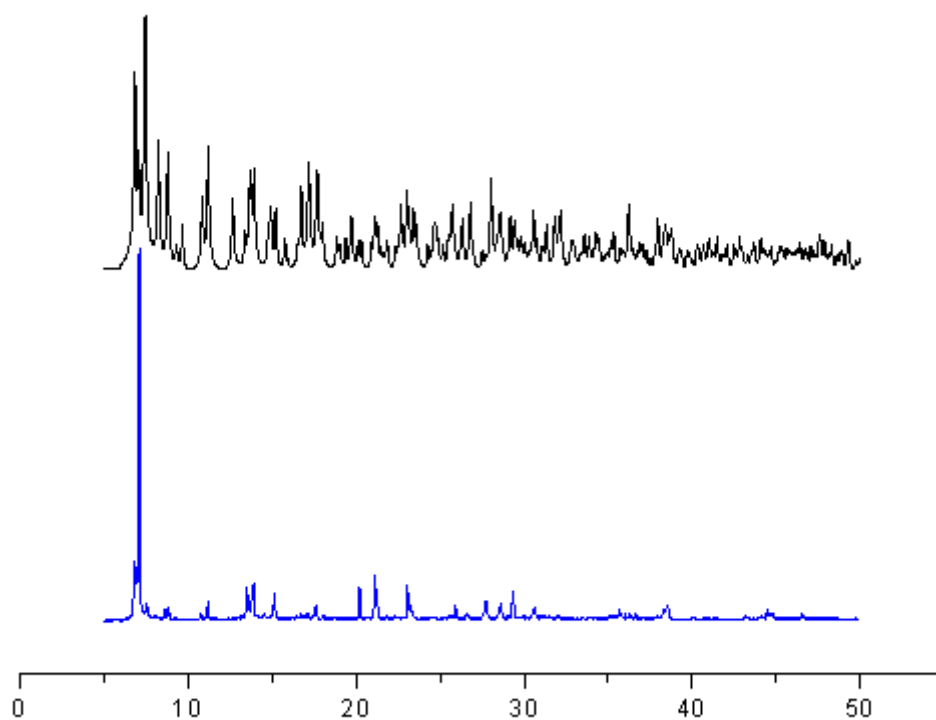


圖 2-2-31 化合物 2 的 PXRD，單晶測得為理論值 (黑色，上方)；粉末繞射為實驗值 (藍色，下方)

2-2-3-2 $\{[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})]\}(\text{3})$

量產化合物 **3** 做粉末 X-ray 繞射後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-2-32 所示，把晶體磨成粉末再押平在 holder 上測量。可以清楚的看見粉末測得的信號峰與單晶的信號峰位置是相符的，確認化合物 **3** 的純度。

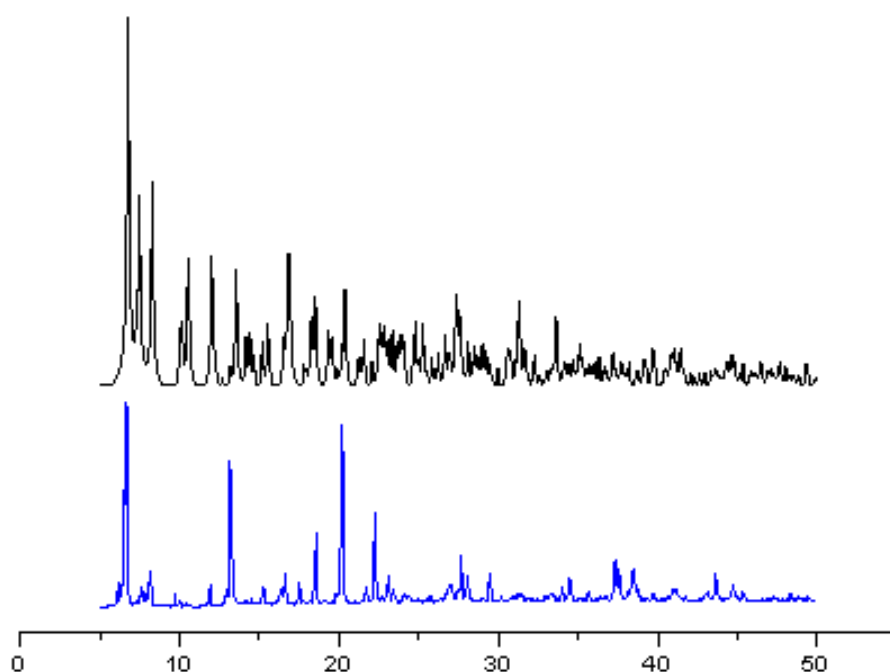


圖 2-2-32 化合物 **3** 的 PXRD，單晶測得為理論值（黑色，上方）；粉末繞射為實驗值（藍色，下方）

2-2-4 直流磁化率：

由於化合物 1、2 的結構模式相同，所以放在一起討論。在外加磁場 1000 G，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量化合物 1、2 的磁化率分別表示於圖 2-2-33 和圖 2-2-34；在室溫 300 K 時，化合物 1 的 $\chi_{\text{M}}T$ 為 2.79 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}$ ，隨著溫度降低至 2 K，其值逐漸增加到 5.20 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}$ 。在室溫 300 K 時，化合物 2 的 $\chi_{\text{M}}T$ 為 2.87 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}$ ，隨著溫度降低至 2 K，其值逐漸增加到 6.49 $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}$ 。 $\chi_{\text{M}}T$ 值隨著溫度下降而上升，顯示金屬之間作用力為鐵磁性作用力。由圖 2-2-33、2-2-34 可以發現較高溫時 $\chi_{\text{M}}T$ 值上升較緩慢，在較低溫時 $\chi_{\text{M}}T$ 值急速上升，可能來自兩個 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 藉由溴及 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基的鐵磁作用力，或著每個六核銅單元之間藉由氫鍵的作用力。但是錯合物之間 (intermolecular) 的距離太遠且電子藉由氫鍵的傳遞能力太弱⁶⁶，推測是來自兩個 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$ 藉由溴及 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基的鐵磁作用力。

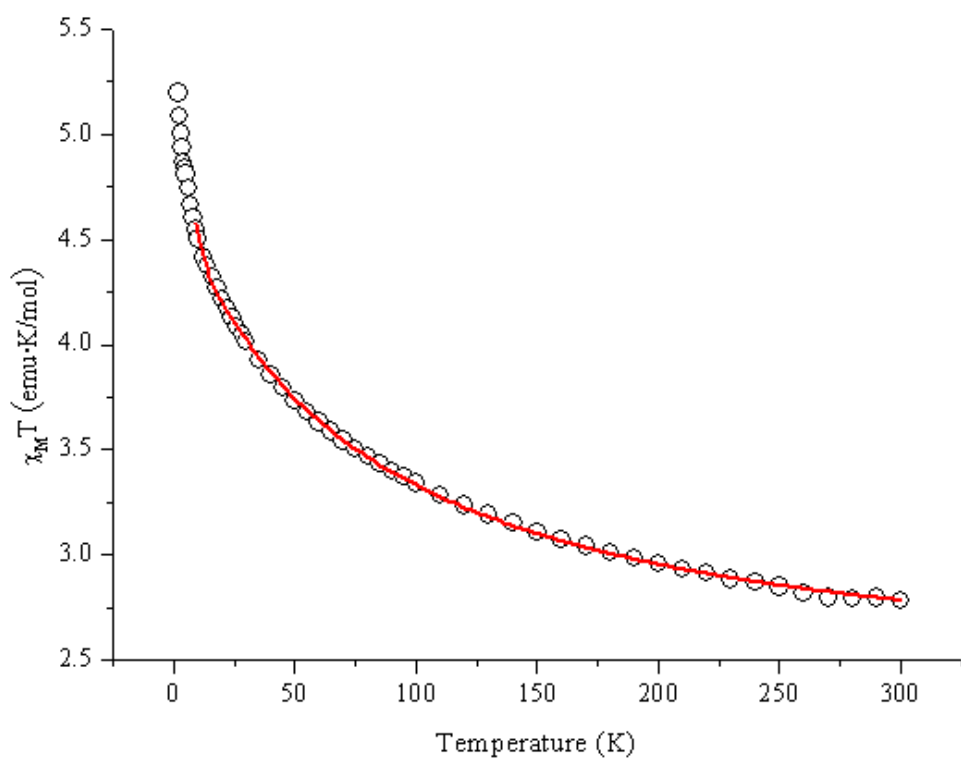


圖 2-2-33 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M T$ (○) 對溫度作圖，實現代表曲線擬合結果

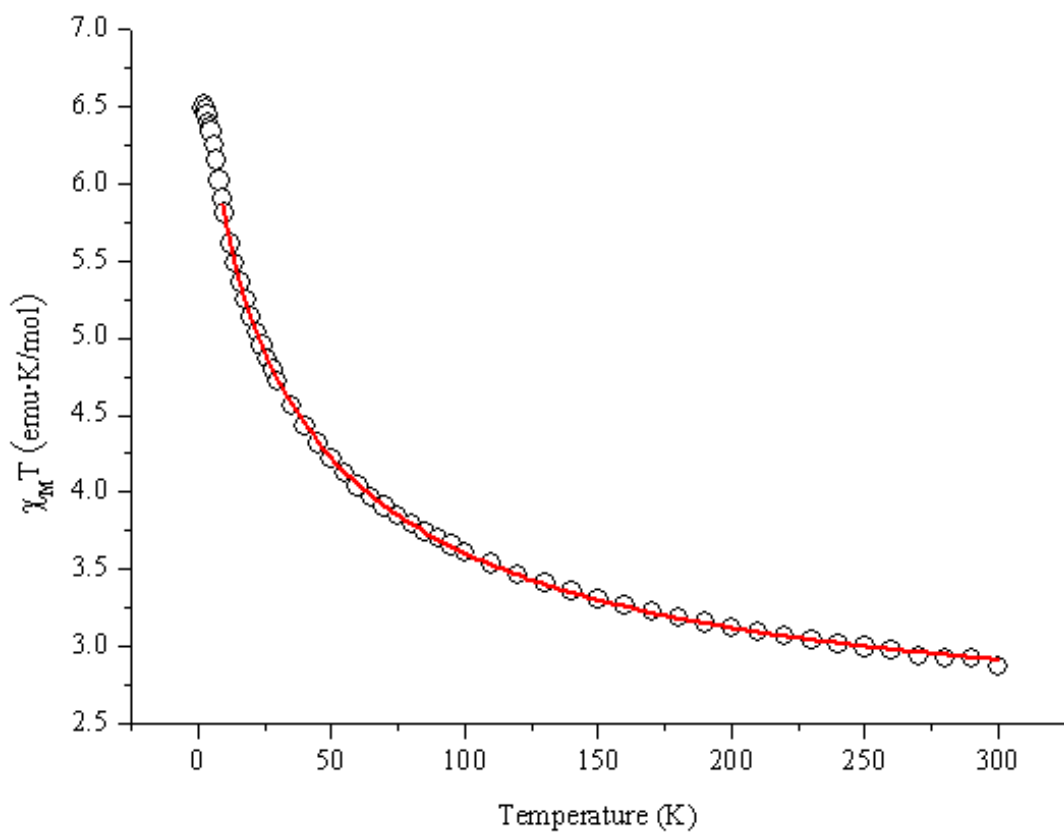


圖 2-2-34 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M T$ (○) 對溫度作圖，實現代表曲線擬合結果

圖 2-2-35 及圖 2-2-36，Curie Weiss Law 擬合 100 至 300K 做 χ_M^{-1} 對 T 做圖，可以發現化合物 1， $C = 2.531 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ ， $\theta = 27.557 \text{ K}$ ；化合物 2， $C = 2.606 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ ， $\theta = 31.744 \text{ K}$ 從 Weiss 常數 (θ) 為正值，說明化合物 1、2 主要呈現鐵磁性性質。

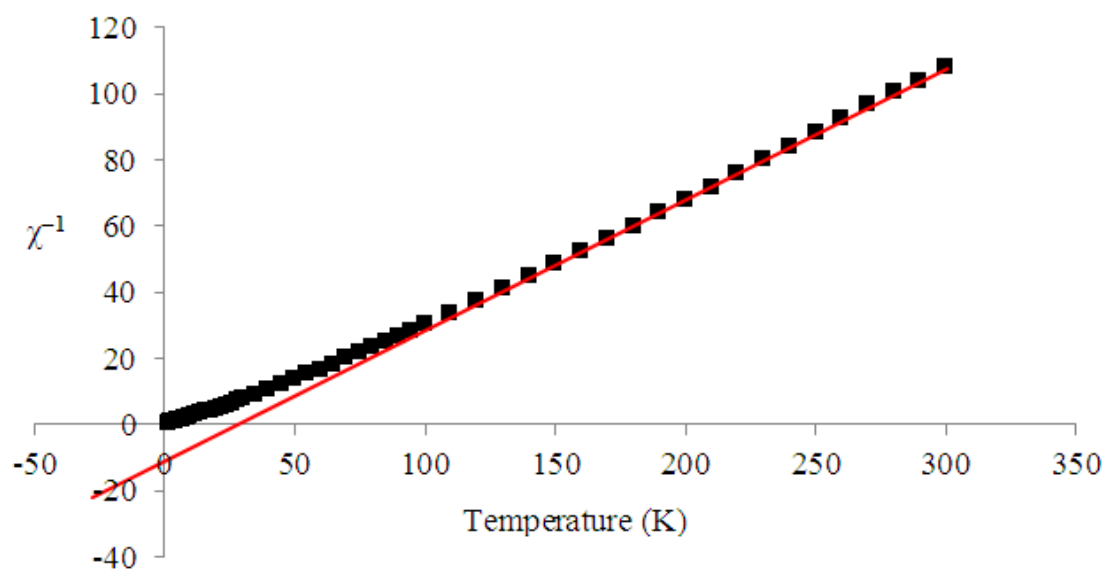


圖 2-2-35 化合物 1 的 χ^{-1} 對溫度作圖

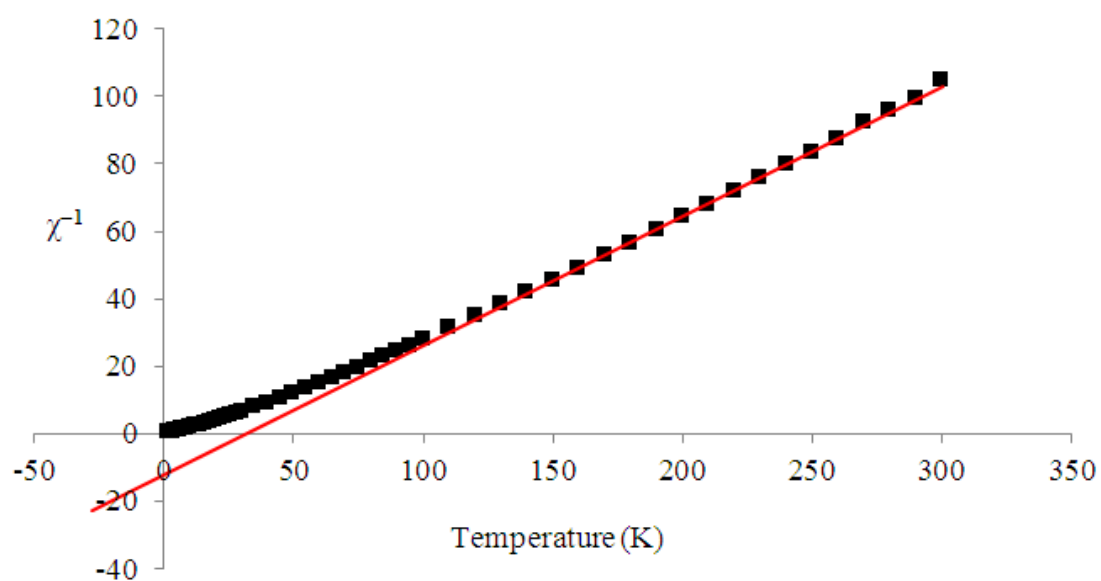


圖 2-2-36 化合物 2 的 χ^{-1} 對溫度作圖

假設中心金屬 Cu(II) 是高自旋 (high spin, $S = 1/2$)，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，經由公式 2 推算 $\chi_M T$ 理論值為 $2.48 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ (g 以 2.1 代入)，化合物 1 測得的值 $\chi_M T$ 為 $2.79 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ ，化合物 2 測得的值 $\chi_M T$ 為 $2.87 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ ，略大於理論值，推測是由於金屬間鐵磁性所造成。

$$g \times \sqrt{s \times (s + 1)} = 2.828 \times (\chi_M T)^{0.5} \quad \text{公式 2}$$

g : Landé 常數 ; T : 溫度(K)

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

化合物 1、2 中銅與銅之間的連接模式有兩種:一是藉由 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基相互連接，另一種是藉由 Br 及 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基相互連接相；鐵磁性質應是藉由 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基此種傳遞電子路徑所展現。

為了了解化合物 1、2 分子內金屬間作用力的影響，利用 spin Hamiltonian 描述， $H = -2J_1(S_1S_2) - 2J_2(S_1S_3) - J_3(S_3S_3)$ ， H 是 Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian， J 是等向性相互耦合常數 (isotropic exchange coupling constant)， S 是相鄰金屬個別的自旋量子數。Cu1、Cu2 和 Cu3 的自旋量子數分別為 S_1 、 S_2 和 S_3 ，而 Cu1–Cu2、Cu1–Cu3 和 Cu3–Cu3' 金屬間的相互耦合參數分別為 J_1 、 J_2 和 J_3 ，如圖 2-2-37、2-2-38。

對直流磁化率實驗值作曲線擬合，結果為圖 2-2-33、2-2-34 實線，避免低溫時會有零磁場開列等原因影響參數，從 9 K 到 300 K 做擬合；化合物 1 的最佳擬合參數 $J_1 = 76.7 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = 47.1 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_3 = 4.1 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.049$ ， $R^2 = 3.44 \times 10^{-3}$ ；化合物 2 的最佳擬合參數 $J_1 = 67.4 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = 55.8 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_3 = 19.8 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.082$ ， $R^2 = 4.15 \times 10^{-3}$ ，由化合物 1、2 的 J_1 、 J_2 和 J_3 為正值可以看出相鄰 Cu^{II} 之間的作用力是鐵磁性，且與文獻值中具有相同銅與 Br、 $\mu_{1,1}$ 、 $\mu_{1,3}$ 疊氮配位基橋接模式化合物接近 (表 2-17、2-18、2-19)。

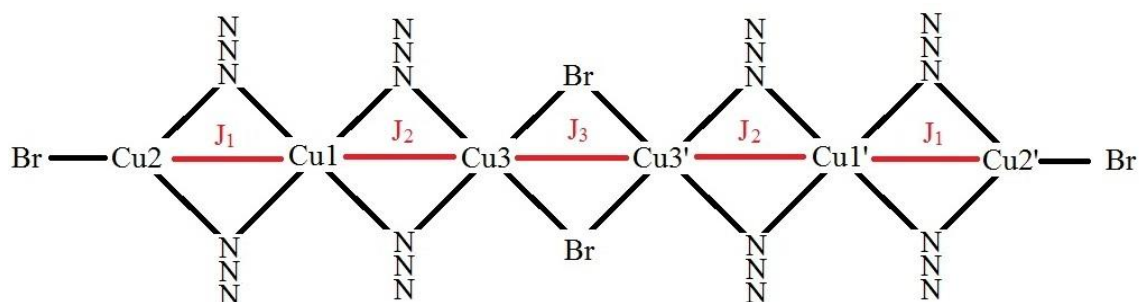


圖 2-2-37 $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_8\text{Br}_2]^{2+}$ 中 Cu 和 Cu 間各有不同的 J 值 (J_1 、 J_2 、 J_3)

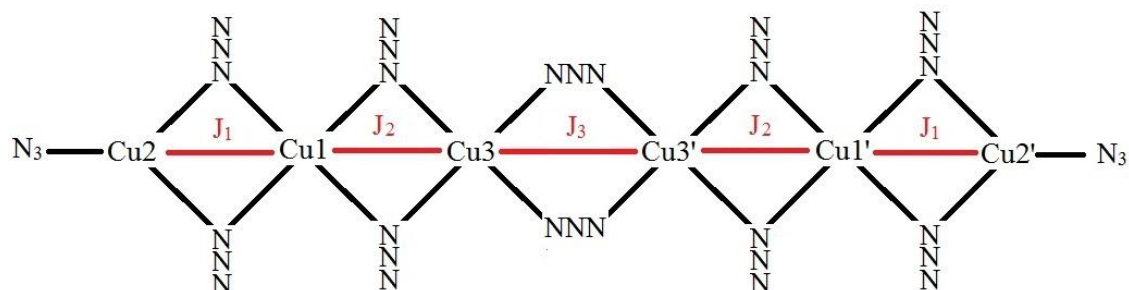


圖 2-2-38 $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_{10}]^{2+}$ 中 Cu 和 Cu 間各有不同的 J 值 (J_1 、 J_2 、 J_3)

化合物 1、2 結構相似，如圖 2-2-37、2-2-38，化合物 1、2 中 Cu1、Cu2 和 Cu1、Cu3 的連接模式相同，都是藉由兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基橋接，但 J_1 和 J_2 值相差快兩倍，化合物 1 中 $J_1 = 76.7 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = 47.1 \text{ cm}^{-1}$ ，化合物 2 中 $J_1 = 67.4 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = 55.8 \text{ cm}^{-1}$ ，造成這個原因可能是偏離 Cu-N-Cu 平面 τ 值的影響；化合物 1 中，Cu1、Cu2 間 τ 值平均為 16.88，Cu1、Cu3 間的 τ 值平均為 34.08；化合物 2 中，Cu1 及 Cu2 間 τ 值平均為 16.21，Cu1、Cu3 間 τ 值平均為 32.16。當 τ 值越接近 0 時，軌域重疊度加大，使金屬間作用力增加¹⁰，進而使 J 值上升；所以造成化合物 1、2 中 J_1 大於 J_2 原因主要是偏離 Cu-N-Cu 平面 τ 值的影響，如表 2-17。目前比較 τ 對 J 值影響的文獻並不多⁸¹，可以發現當 τ 值上升，軌域重疊度下降， J 值下降。

表 2-17 化合物 1、2 的 τ 值與作用力

	化合物 1		化合物 2	
	Cu1-Cu2	Cu1-Cu3	Cu1-Cu2	Cu1-Cu3
平均 τ 值	16.88	34.08	16.21	32.16
$J (\text{cm}^{-1})$	76.7	47.1	67.4	55.8

化合物 **1** 中， J_3 藉由兩個 Br 相互連接，如圖 2-2-37，和目前相同連接模式的文獻作圖比較 (表 2-17)，以 ϕ/R 對 J 作圖，如圖 2-2-39，其中 ϕ 為 Cu-Br-Cu 的夾角， R 為 Cu-Br 的距離 (較長的)，可以發現 ϕ/R 值在 31.13 到 32.41 時為鐵磁作用力，而化合物 **1** 的值也正好落在此範圍內。

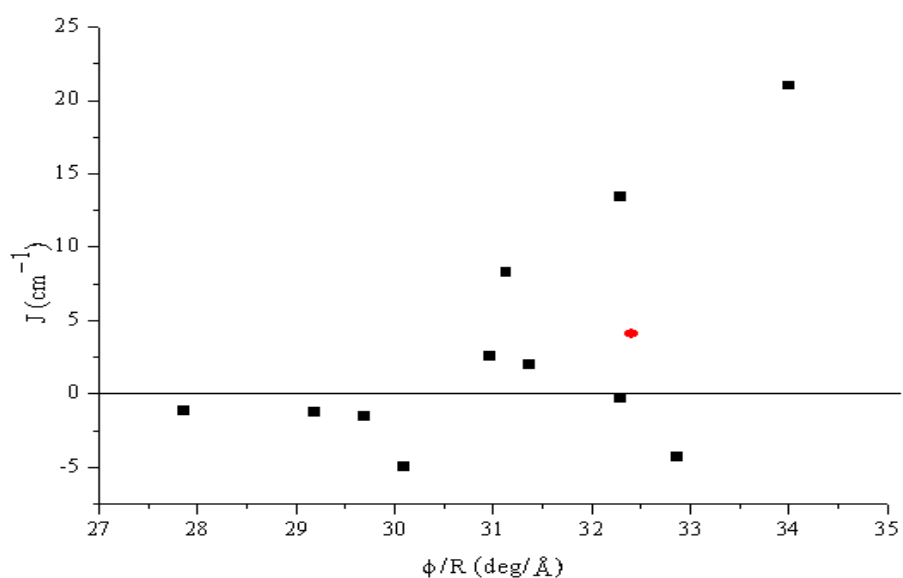


圖 2-2-39 Cu-Br-Cu 的 ϕ/R 對 J 作圖，紅色為化合物 **1** 的值

化合物 1、2 中 Cu 與 Cu 之間為皆為鐵磁作用，金屬間的磁作用如

圖 2-2-40，可以發現 ground state $S = 3$ 。

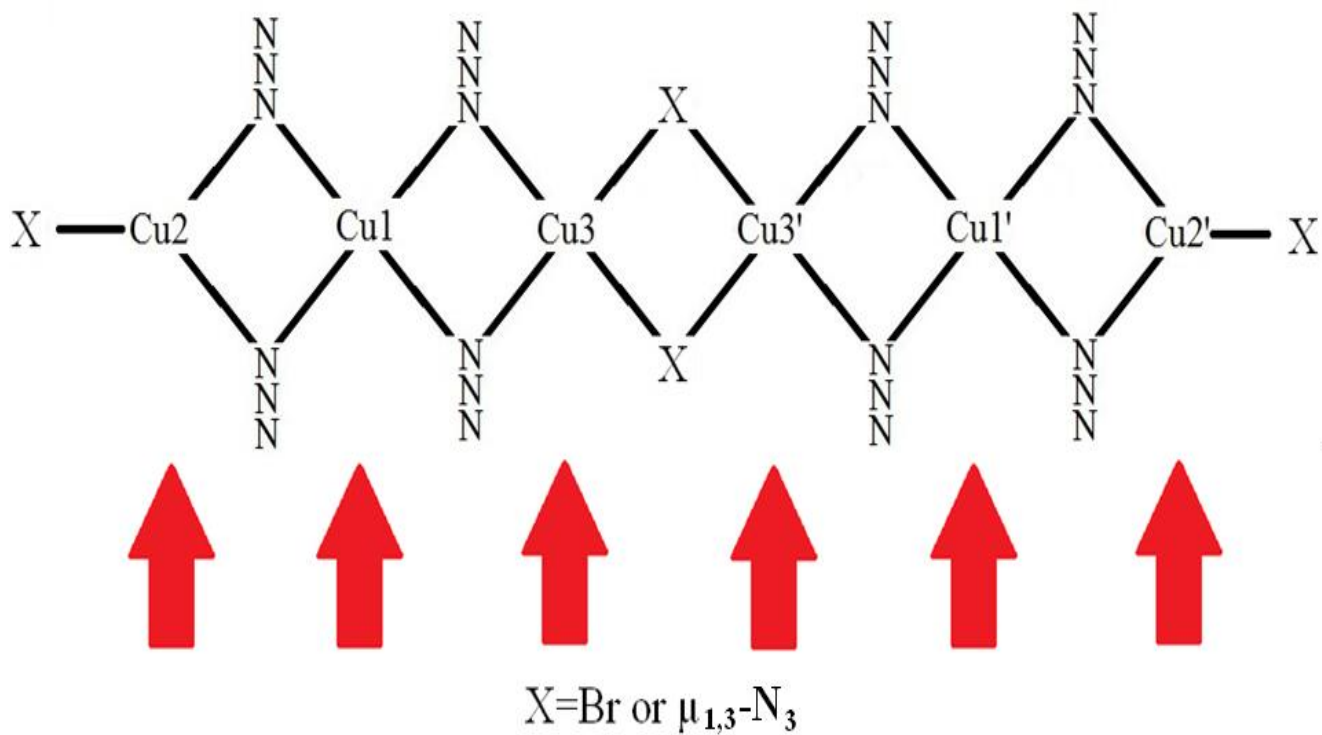


圖 2-2-40 化合物 1、2 中金屬間可能的磁作用

表 2-17 利用雙溴連接銅的文獻資料

Compounds	Cu–Br–Cu (deg)	Cu–Br (Å)	ϕ/R (deg/Å)	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu ₂ {(py) ₂ C(OH)O}Br ₃]	83.7	2.386, 2.461	34.01	21.0	11
[Cu(μ -Br)(imph-NO ₂) ₂] ₂	79.1	2.379, 2.450	32.29	13.4	12
[Cu(2-pic)Br]	88.7	2.390, 2.849	3 1.13	8.3	13
[Cu(DPM)Br ₂] ₂	89.4	2.424, 2.887	30.97	2.6	14
[(PAH) ₄ Cu ₆ Br ₁₀]	77.4	2.461, 2.467	31.37	2.0	15
[Cu(dmen)Br ₂] ₂	83.7	2.463, 2.868	29.18	-1.2	16
[Cu(μ -Br)(immepy)] ₂	68.1	2.442, 2.444	27.86	-1.12	17
[CuBr ₂ (dmgH)] ₂	85.6	2.387, 2.883	29.69	-1.5	18
[Cu(MAEP)Br ₂] ₂	92.1	2.400, 2.802	32.87	-4.3	19
[Cu(α -pic) ₂ Br ₂]	101.4	2.260, 3.370	30.09	-5.0	20
[Cu₆(H₂L)₂Br₄(DMF)₂(N₃)₈]	94.7	2.448, 2.922	32.41	4.1	化合物 1

Abbreviations : py = di-2-pyridyl ketone, imph-NO₂ = 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,6-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl), 2-pic = pyridine-2-carboxylate, DPM = 2-pyridylmethane, PAH = picolinamide hydrazine, dmen = 4-methylthiazole, immepy = 2-(4'-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,6-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl, dmGH = dimethylglyoxime, MAEP = 2-(2-methylaminoethyl)pyridine, α -pic = 2-methylpyridine

表 2-18 利用水平面對水平面雙 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-N-Cu (deg)	Cu-N (Å)	τ	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu ₅ (bzp) ₂ (N ₃) ₁₀] _n	107.0, 104.5	1.89, 1.90, 1.92, 1.93	18.7	112	22
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (3-ampy) ₄ (NO ₃) ₂]	97.5	2.00, 2.00	36.4	111.5	32
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (4-Etpy) ₄ (NO ₃) ₂]	98.2	2.00, 2.00	32.0	115	31
[Cu ₄ (L ₁)(N ₃) ₄](PF ₆) ₄	96.2, 98.0	2.01, 2.03, 2.01, 1.97	18.6	94	23
[Cu ₂ (4-pya) ₂ (N ₃) ₂ (DMF) ₂]	102.1	2.00, 2.01	3.5	72.5	33
[Cu(mptz)(N ₃) ₂] _n	103.3	2.01, 2.01	12.52	32.7	24
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂ (dpa) ₂]	101.2	2.00, 2.14	31.9	31.9	25
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (O ₂ CH) ₂ (dpa) ₂]	101.1	1.99, 2.14	30.0	31.6	25
[Cu ₂ (cea) ₂ (N ₃) ₄] _n	100.3	2.03, 2.03	2.0	28	34
[Cu(N ₃) ₂ (H ₂ O)] _n [Cu(L ₂)] _n	98.7, 99.9	1.99, 2.01, 2.01, 2.02	34.0	20.8	26
[Cu(4-bromopyridine)(N ₃) ₂] _n	101.0, 102.4	2.04, 2.01, 2.00, 2.01	16.6	18	27
[Cu ₄ (cmpy) ₄ (N ₃) ₅ Cl ₃]	101.4, 103.8	2.04, 2.00	16.3	17	34
[Cu(tbz)(N ₃) ₂] ₂	104.7	2.04, 2.06	4.8	11.5	28
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (tacn) ₂](ClO ₄) ₂]	99.9	2.01, 2.00	17.6	2.49	30
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (bdmpzm) ₂]	102.1	2.00, 2.01	25.6	8.1	29
[Cu ₆ (H ₂ L) ₂ Br ₄ (DMF) ₂ (N ₃) ₈]	100.0, 98.5, 99.7, 99.4	1.97, 2.02, 2.00, 2.00, 2.01, 1.99, 2.02, 2.05	16.9, 34.1	76.7, 47.1	化合物 1
[Cu ₆ (H ₂ L) ₂ (DMF) ₂ (N ₃) ₁₂]	100.0, 98.6, 99.8, 100.4	2.00, 1.99, 2.00, 2.01, 2.00, 2.04, 1.99, 2.04	16.2, 32.2	67.6, 55.8	化合物 3

Abbreviations: bzp = 2-Benzoylpyrid, 3-ampy = 3-aminopyridine, 4-Etpy = 4-ethylpyridine, L₁ = 1,2,4,5-tetrakis-(1,4,7-triazacyclonon-1-ylmethyl)benzene, 4-pya = (E)-3-(pyridin-4-yl)acrylate, mptz = N-methyl-4-pyridinium tetrazolate, dpa = di-2-pyridylamine, cea = 2-chloroethyl-amine, L₂ = 5-methylpyrazine-2-carboxylate, cmpy = 2-chloromethyl-pyridine, tbz = bis(2-benzimidazolyl) propane, tacn = 1,4,7-triazacyclononane, bdmpzm = bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane

表 2-19 利用雙 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基連接銅的文獻資料

Compounds	Cu–N–N (deg)	Cu–Cu (Å)	δ	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu(NITmPy)(N ₃) ₂ (CH ₃ OH)]	127.6, 135.5	5.81	38.5	75.7	35
[Cu ₂ (bben) ₂ (N ₃) ₄] _n	113.5, 142.6	5.28	37.4	16.8	36
[Cu(L ₁)(N ₃) ₂]	117.8, 131.8	5.11	47.4	16	37
[Cu ₂ (L ₂) ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂]	118.2, 129.6	5.10	46.0	13.6	38
[Cu ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂ (Et ₃ dien) ₂](ClO ₄) ₂	123.8, 137.8	5.41	35.8	9	3F9
[($\mu_{1,1,3}$ -N ₃) ₂ {Cu ₂ (ampy) ₂ (N ₃) ₂ }] _n	122.5, 134.2	5.37	8.4	-2.8	42
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (EtMe ₄ dien) ₂](ClO ₄) ₂	123.3, 137.9	5.29	31.0	-3.6	41
[Cu ₄ (μ_2 -PhCOO) ₂ (bdmap) ₂ (N ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	108.8, 124.9	4.86	66.7	-5.5	43
[Cu ₂ (Me ₅ dien) ₂ (N ₃) ₂](BPh ₄) ₂	123.8, 139.5	5.23	5.2	-6.5	44
[Cu ₄ (μ_2 -PhCOO) ₂ (bdmap) ₂ (N ₃) ₂ (PhCOO) ₂ (CH ₃ OH) ₂]	120.4, 124.5	5.23	72.5	-7	43
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (Me ₅ dien) ₂](ClO ₄) ₂	122.7, 138.4	5.29	30.3	-7.5	41
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (Et ₅ dien) ₂](ClO ₄) ₂	124.4, 132.1	5.46	27.6	-28	41
[Cu₆(H₂L)₂(DMF)₂(N₃)₁₂]	132.6, 125.6	5.30	27.6	19.8	化合物 1

Abbreviations : NITmPy = 2-(30-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazole-1-oxyl-3-oxide, ben = 1,2-bis(benzylamino)ethane, L₁ = 1,1,1-trifluoro-7-(dimethylamino)-4-methyl-5-aza-3-hepten-2-onato, L₂ = (E)-4-(2-(dimethylamino)ethylimino)-1,1,1-trifluoropentan-2-one), Et₃dien = triethyl-diethylenetriamine, ampy = 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine), EtMe₄dien = 4-ethyl-1,1,7,7-tetramethyldiethylenetriamine, Hbdmap = 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol, Me₅dien = 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamine, Et₅dien = 1,1,4,7,7-pentaethyldiethylenetriamine,

2-2-5 磁化飽和曲線：

2-2-5-1 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2\text{Br}_4(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_8]\}(\text{1})$

在 2 K 下測化合物 200 到 50000 G 磁場下的變化，如圖 2-2-41，磁化強度隨著外加磁場增加而上升，到 50000 G 飽和在 6.21 N β 。作曲線擬合結果 $g = 2.1$ ， $S = 3$ 代入布里淵方程式擬合，發現化合物 1 的磁化飽和曲線與理論值 (6.07) 相近，證明 Cu 與 Cu 之間為鐵磁性作用力。

$$\text{布里淵方程式: } B_S(\eta) = \frac{1}{S} \left[\left(S + \frac{1}{2}\right) \coth \left(S + \frac{1}{2}\right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right] \quad \text{公式 3}$$

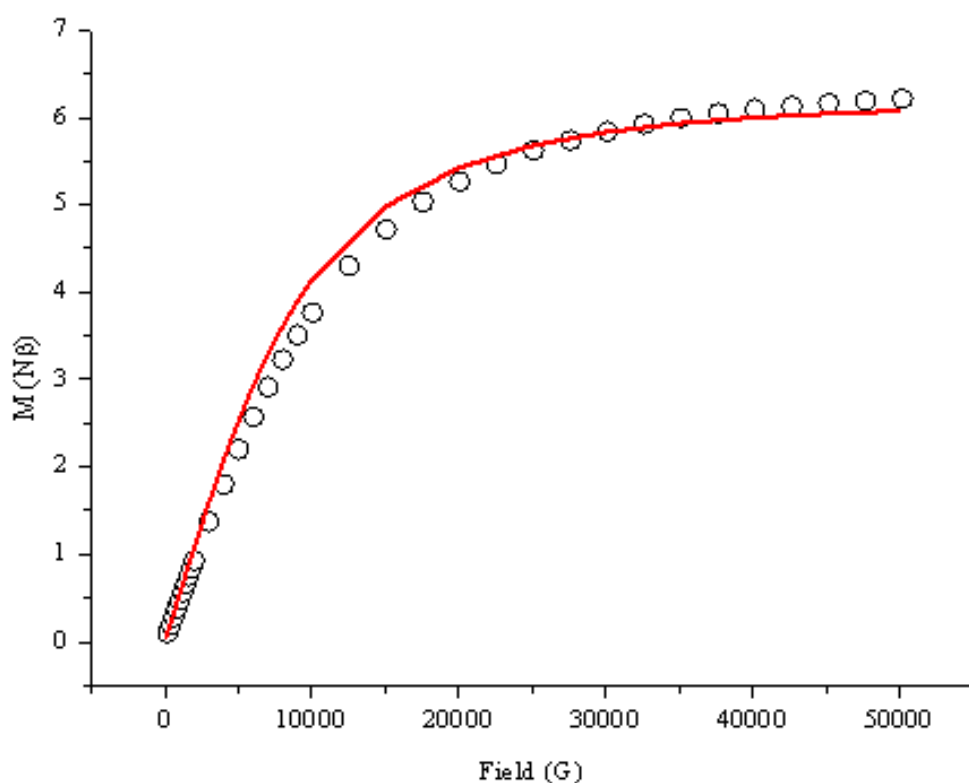


圖 2-2-41 在 2 K 測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式 ($g = 2.1$ ， $S = 3$) 擬合結果

2-2-5-2 $\{[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{L})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_{12}]\}(\text{2})$

在 2 K 下測化合物 200 到 50000 G 磁場下的變化，如圖 2-2-42，磁化強度隨著外加磁場增加而上升，到 50000 G 飽和在 6.36 $\text{N}\beta$ ，擬合結果 $g = 2.1$ ， $S = 3$ 代入布里淵方程式擬合，發現化合物 2 的磁化飽和曲線與理論值 (6.07) 相近，證明 Cu 與 Cu 之間為鐵磁性作用力。

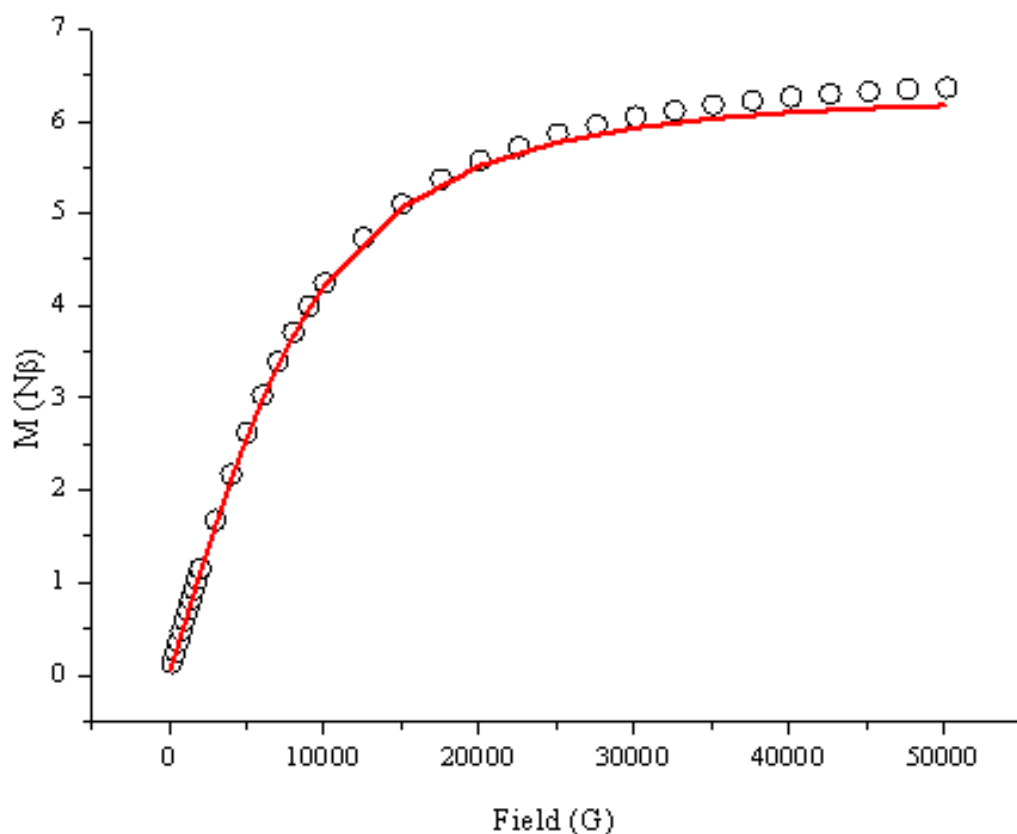


圖 2-2-42 在 2 K 測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式 ($g = 2.1$ ， $S = 3$) 擬合結果

第三章

化合物 4~6 的合成與磁性

3-1 實驗部分

3-1-1 合成：

$\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (24.16 mg, 0.1 mmol) 放於燒杯中並加入 6ml 的 MeOH 攪拌至全溶；再加入 H_2L (24.4 mg, 0.05 mmol) 攪拌至全溶；溶解後再加入 NaN_3 (6.5 mg, 0.1 mmol) 攪拌至完全溶解。以乙醚擴散，大約 4 天後可在管壁會有到綠色長方形晶體析出。獲得化合物 $[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}$ (4)。產物秤重為 20.3 mg，產率為 48.8 % (以 H_2L 為基準)。

分子式： $\text{C}_{62}\text{H}_{69.44}\text{N}_{30}\text{Cu}_4\text{O}_{10.72}$ ，元素分析實驗值 (理論值)：C：44.39 (44.79)；N：25.13 (25.27)；H：4.47 (4.33)。IR 光譜數據 (附圖 6) (KBr 壓片， cm^{-1})：3409 (s)，3029 (s)，2916 (s)，2073 (vs)，2041 (vs)，1663 (m)，1611 (s)，1571 (s)，1581 (s)，1490 (s)，1451 (s)，1420 (s)，1362 (s)，1284 (s)，1218 (m)，1174 (m)，1159 (m)，1038 (m)，1027 (m)，939 (w)，766 (m)，744 (m)，701 (m)。

{[Cu₆(HL)₂(OAc)₄(N₃)₆]·2Et₂O} (5)

取 Cu(OAc)₂·H₂O (19.96 mg, 0.1 mmol) 放於燒杯中並加入 1 mL 的 DMF 以及 5 mL 的 MeOH 攪拌至全溶；再加入 H₂L (24.4 mg, 0.05 mmol) 攪拌至全溶；溶解後再加入 NaN₃(6.5 mg, 0.1 mmol)攪拌至完全溶解，以乙醚擴散，大約 3 天後可在管壁會有到黑色方形晶體析出。獲得化合物[Cu₆(HL₂)₂(OAc)₄(N₃)₆]·2Et₂O (7)。產物秤重為 14.8 mg，產率為 29.7 % (以 H₂L 為基準)。

分子式：C₆₆H₆₄N₃₄Cu₆O₈，元素分析實驗值 (理論值)：C：42.72 (43.02);N：26.13 (25.84);H：3.34 (3.50)。IR 光譜數據 (附圖 7) (KBr 壓片，cm⁻¹)：3443 (vs)，2075 (vs)，2046 (vs)，1622 (s)，1572 (m)，1531 (s)，1494 (m)，1420 (m)，1360 (m)，1219 (w)，762 (w)，696 (w)。

$\{[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6)

取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12.48 mg, 0.05 mmol) 放於燒杯中並加入 3 mL 的 DMF 以及 3 mL 的 MeOH 攪拌至全溶;再加入 H_2L (24.4 mg, 0.05 mmol) 攪拌至全溶; 溶解後再加入 NaN_3 (3.75 mg, 0.05 mmol) 攪拌至完全溶解, 以乙醚擴散, 大約 7 天後可在管壁上方會有綠色長條狀晶體而下方會有綠色叢狀晶體析出, 兩種晶體 IR 相同。獲得化合物 $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (6)。產物秤重為 8.3 mg, 產率為 20.9 % (以 H_2L 為基準)。

分子式 : $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_{22}\text{Cu}_4\text{S}_2\text{O}_{11}$, 元素分析實驗值 (理論值) : C : 42.72 (45.39); N : 26.13 (19.41); H : 3.34 (4.06); S : 4.85 (4.04)。IR 光譜數據 (附圖 8) (KBr 壓片, cm^{-1}) : 3354 (s), 3085 (m), 2058 (vs), 1608 (s), 1597 (s), 1539 (s), 1505 (s), 1452 (m), 1357 (m), 1191 (m), 1156 (s), 1111 (s), 1027 (m), 974 (w), 798 (w), 760 (w), 698 (w), 620 (m)。

3-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：



結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 單晶 X-光繞射儀收集化合物 4 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-19 \leq h \leq 22$ ， $-11 \leq k \leq 10$ ， $-29 \leq l \leq 29$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0683$ ， $wR_2 = 0.1431$ ， $G.O.F. = 1.062$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.879 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為綠色長方形晶體，其晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/n$ ： $a = 17.5580(10) \text{ \AA}$ ， $b = 8.8607(5) \text{ \AA}$ ， $c = 23.0758(14) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90.427(2)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 3589.9(4) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.536 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 3-1。主要鍵長及鍵角列於表 3-2。

表 3-1 化合物 4 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{31} H_{34.72} Cu_2 N_{15} O_{5.36}$	
Formula weight	830.30	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
a (Å)	17.5580 (10)	
b (Å)	8.8607 (5)	$\beta = 90.427 (2)^\circ$
c (Å)	23.0758 (14)	
V (Å ³)	3589.9 (4)	
Z	4	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.536	
μ (mm ⁻¹)	1.249	
F (000)	1706	
θ range for data collection	1.45 to 27.50°	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 22, -11 \leq k \leq 10, -29 \leq l \leq 29$	
Reflections collected	22846	
Independent reflections	8236 [$R_{int} = 0.1032$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.062	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0683, wR_2 = 0.1431$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1208, wR_2 = 0.1697$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.879 and -0.566	

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

表 3-2 化合物 **4** 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–Cu(2)	3.619 (9)	Cu(2)–O(1)	2.001 (4)
Cu(1)–Cu(2) #1	3.510 (8)	Cu(2)–O(4)	1.948 (4)
Cu(1)–N(1)	1.972 (4)	Cu(2)–N(1)	2.296 (4)
Cu(1)–N(4)	1.975 (4)	Cu(2)–O(2)	2.718 (4)
Cu(1)–N(11)	1.995 (4)	N(1)–N(2)	1.206 (6)
Cu(1)–N(10)	2.000 (4)	N(2)–N(3)	1.142 (6)
Cu(1)–N(1) #1	2.726 (4)	N(4)–N(5)	1.227 (5)
Cu(2)–N(12)	1.985 (4)	N(5)–N(6)	1.150 (6)
Cu(2)–N(13)	1.989 (4)	N(4)–Cu(1)–N(11)	165.8 (2)
N(1)–Cu(1)–N(10)	153.0 (2)	Cu(1)–N(1)–Cu(2)	115.8 (2)
N(12)–Cu(2)–O(1)	175.5 (2)	Cu(1)–N(4)–Cu(1) #1	95.3 (2)
O(4)–Cu(2)–N(13)	164.9 (2)	N(4)–Cu(1)–N(4) #1	84.7 (2)
N(1)–Cu(2)–O(2)	140.2 (2)	N(3)–N(2)–N(1)	177.8 (6)
O(1)–Cu(2)–O(2)	52.1 (1)	N(6)–N(5)–N(4)	175.6 (5)

#1 = (-x, -y+2, -z)

{[Cu₆(HL)₂(OAc)₄(N₃)₆]·2Et₂O} (5)

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **5** 繞射數據，使用鉬靶。h、k、l 的範圍是 $-13 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 17$, $-21 \leq l \leq 21$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0639$ ， $wR_2 = 0.1338$ ， $G.O.F. = 0.963$ ，剩餘的最大電子密度小於 $1.110 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為黑色方形晶體，其晶系為三斜 (Triclinic)，空間群為 $P\bar{1}$ ： $a = 10.319(3) \text{ \AA}$ ， $b = 13.445(3) \text{ \AA}$ ， $c = 16.279(4) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90.358(4)^\circ$ ， $\beta = 102.683(4)^\circ$ ， $\gamma = 108.611(4)^\circ$ ， $V = 2081.1(9) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 1$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.586 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 3-3。主要鍵長及鍵角列於表 3-4。

表 3-3 化合物 5 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{76} H_{84} Cu_6 N_{32} O_{10}$	
Formula weight	1987.05	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
a (Å)	10.319 (3)	$\alpha = 90.358 (4)^\circ$
b (Å)	13.445 (3)	$\beta = 102.683 (4)^\circ$
c (Å)	16.279 (4)	$\gamma = 108.611 (4)^\circ$
V (Å ³)	2081.1 (9)	
Z	1	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.586	
μ (mm ⁻¹)	1.586	
F (000)	1018	
θ range for data collection	1.60 to 28.28°	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	24622	
Independent reflections	10138 [$R_{int} = 0.0996$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	0.963	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0639, wR_2 = 0.1338$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1439, wR_2 = 0.1652$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	1.110 and -0.861	

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

表 3-4 化合物 5 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–Cu(2)	3.066 (1)	Cu(2)–N(7)	2.313 (5)
Cu(1)–Cu(3)	3.468 (1)	Cu(3)–O(4)	1.921 (4)
Cu(1)–O(2)	1.955 (4)	Cu(3)–N(1)	1.959 (4)
Cu(1)–O(3)	1.941 (4)	Cu(3)–N(15)	1.947 (4)
Cu(1)–N(1)	1.993 (4)	Cu(3)–N(16)	1.973 (4)
Cu(1)–N(7)	1.993 (4)	N(1)–N(2)	1.229 (6)
Cu(1)–N(4)	2.398 (5)	N(2)–N(3)	1.148 (6)
Cu(1) #1–N(3)	2.870 (5)	N(4)–N(5)	1.214 (6)
Cu(2)–O(1)	1.956 (4)	N(5)–N(6)	1.143 (6)
Cu(2)–N(4)	2.039 (4)	N(7)–N(8)	1.208 (6)
Cu(2)–N(13)	1.973 (4)	N(8)–N(9)	1.167 (6)
Cu(2)–N(14)	2.005 (4)	O(3)–Cu(1)–N(7)	172.5 (2)
O(2)–Cu(1)–N(1)	177.6 (2)	Cu(1)–N(4)–Cu(2)	87.0 (2)
N(13)–Cu(2)–O(1)	170.7 (2)	Cu(1)–N(7)–Cu(2)	90.5 (2)
N(14)–Cu(2)–N(4)	160.8 (2)	N(4)–Cu(1)–N(7)	88.1 (2)
N(1)–Cu(3)–N(16)	155.3 (2)	N(4)–Cu(2)–N(7)	89.3 (2)
O(4)–Cu(3)–N(15)	157.0 (2)	N(3)–N(2)–N(1)	178.2 (6)
O(3)–C(33)–O(4)	126.2 (5)	N(6)–N(5)–N(4)	178.5 (6)
O(1)–C(31)–O(2)	126.4 (5)	N(9)–N(8)–N(7)	176.7 (6)
Cu(1)–N(1)–Cu(3)	122.6 (2)		

#1=(1-x, 2-y, 2-z)

{[Cu₄O(H₂L)₂(SO₄)₂(N₃)₂]·2CH₃OH} (6)

結構解析是委託成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **6** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-16 \leq h \leq 15$, $-32 \leq k \leq 35$, $-26 \leq l \leq 27$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0522$ ， $wR_2 = 0.1146$ ， $G.O.F. = 1.015$ ，剩餘的最大電子密度小於 $1.730 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為綠色針狀晶體，其晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為 $P2_1/c$ ： $a = 12.3423(11) \text{ \AA}$ ， $b = 26.140(2) \text{ \AA}$ ， $c = 20.4169(18) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 94.180(2)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 2114.2(3) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.601 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 3-5。主要鍵長及鍵角列於表 3-6。

表 3-5 化合物 6 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{60} H_{60} Cu_4 N_{22} O_{11} S_2$	
Formula weight	1583.64	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
a (Å)	12.3423 (11)	
b (Å)	26.140 (2)	$\beta = 94.180 (2)^\circ$
c (Å)	20.4169 (18)	
V (Å ³)	6569.4 (10)	
Z	4	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.601	
μ (mm ⁻¹)	1.419	
F (000)	3240.0	
θ range for data collection	1.65 to 28.57°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 15, -32 \leq k \leq 35, -26 \leq l \leq 27$	
Reflections collected	51523	
Independent reflections	16729 [$R_{int} = 0.0781$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.015	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.1146$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1042, wR_2 = 0.1357$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	1.730 and -1.181	
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o \quad wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		

表 3-6 化合物 **6** 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–Cu(2)	2.961 (1)	Cu(2)–O(8)	2.249 (3)
Cu(1)–Cu(3)	3.383 (7)	Cu(3)–O(1)	1.968 (2)
Cu(1)–Cu(4)	3.264 (7)	Cu(3)–N(14)	2.005 (3)
Cu(2)–Cu(3)	3.262 (6)	Cu(3)–N(3)	2.018 (3)
Cu(2)–Cu(4)	3.371 (7)	Cu(3)–N(7)	2.067 (3)
Cu(3)–Cu(4)	2.963 (6)	Cu(3)–O(4)	2.256 (3)
Cu(1)–O(1)	1.965 (3)	Cu(4)–O(1)	1.957 (3)
Cu(1)–N(1)	2.005 (3)	Cu(4)–O(3)	2.016 (2)
Cu(1)–N(22)	2.009 (3)	Cu(4)–N(21)	2.024 (3)
Cu(1)–N(17)	2.125 (3)	Cu(4)–N(3)	2.046 (3)
Cu(1)–O(2)	2.301 (3)	Cu(4)–O(9)	2.236 (3)
Cu(2)–O(1)	1.963 (2)	N(1)–N(2)	1.214 (4)
Cu(2)–O(5)	1.991 (3)	N(2)–N(6)	1.143 (5)
Cu(2)–N(13)	2.011 (3)	N(3)–N(4)	1.213 (4)
Cu(2)–N(1)	2.047 (3)	N(4)–N(5)	1.145 (5)
N(1)–Cu(1)–N(17)	160.5 (1)	O(3)–Cu(4)–N(3)	171.8 (1)
O(1)–Cu(1)–N(22)	176.3 (1)	Cu(1)–N(1)–Cu(2)	93.9 (1)
O(1)–Cu(2)–N(13)	166.9 (1)	Cu(3)–N(3)–Cu(4)	93.6 (1)
O(5)–Cu(2)–N(1)	172.2 (1)	Cu(1)–O(1)–Cu(3)	118.7 (1)
O(1)–Cu(3)–N(14)	176.6 (1)	Cu(4)–O(1)–Cu(2)	118.7 (1)
N(3)–Cu(3)–N(7)	156.4 (1)	N(6)–N(2)–N(1)	178.2 (5)
O(1)–Cu(4)–N(21)	167.9 (1)	N(5)–N(4)–N(3)	178.5 (4)

3-1-3 實驗討論：

$\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

化合物 4 使用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2L 及 NaN_3 以 2 : 1 : 2 (0.1mmol : 0.05 mmol : 0.1 mmol) 溶在 MeOH (6ml) 中，並以乙醚擴散，約 4 天後有綠色長方形晶體析出。吸出晶體後以 MeOH 及丙酮清洗晶體表面母液，再放於乾燥器中抽乾一個晚上去除丙酮，產率 48.8% (以 H_2L 為基準)。

$\{[\text{Cu}_6(\text{HL})_2(\text{OAc})_4(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}\}$ (5)

化合物 5 使用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2L 及 NaN_3 以 2 : 1 : 2 (0.1mmol : 0.05 mmol : 0.1 mmol) 溶在 DMF 混 MeOH 以 1 : 5 (1ml : 5ml) 中，並以乙醚擴散，約 3 天後有黑色方形晶體析出。吸出晶體後以 DMF、MeOH 及丙酮清洗晶體表面母液，再放於乾燥器中抽乾一個晚上去除丙酮，產率 29.7% (以 H_2L 為基準)。

$\{[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6)

化合物 6 使用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2L 及 NaN_3 以 1 : 1 : 1 (0.05 mmol : 0.05 mmol : 0.05 mmol) 溶在 DMF 混 MeOH 以 3 : 3 (3 ml : 3 ml) 中，並以乙醚擴散，約 3 天後有下方會有綠色叢狀晶體、上方有綠色長條狀晶體析出；下方叢狀晶體由於無法取得單晶所以無法測單晶 X-ray，而分別打兩種晶體 IR 發現是相同的 (附圖 9)，但元素分析中可發現是不同的晶體。吸出上方晶體後以 DMF 及丙酮清洗晶體表面母液，再放於乾燥器中抽乾一個晚上去除丙酮，產率 20.9% (以 H_2L 為基準)。

3-2 實驗結果與討論

3-2-1 晶體結構解析：

3-2-1-1 $\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

化合物 4 的幾何結構如圖 3-2-1。Cu1 與 Cu1' 之間用兩個疊氮配位基以 $\mu_{1,1}$ 模式的模式互相連接，而 Cu1 和 Cu2 間則是用一個疊氮配位基以 $\mu_{1,1}$ 模式連接，形成 $[\text{Cu}_4(\text{N}_3)_4(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 的四核銅直鏈狀單元，如圖 3-2-2，而每個四核銅鏈用兩個 HL 來連接另一個四核銅鏈，並沿著 a 軸方向沿生下去形成一維的鏈狀結構。

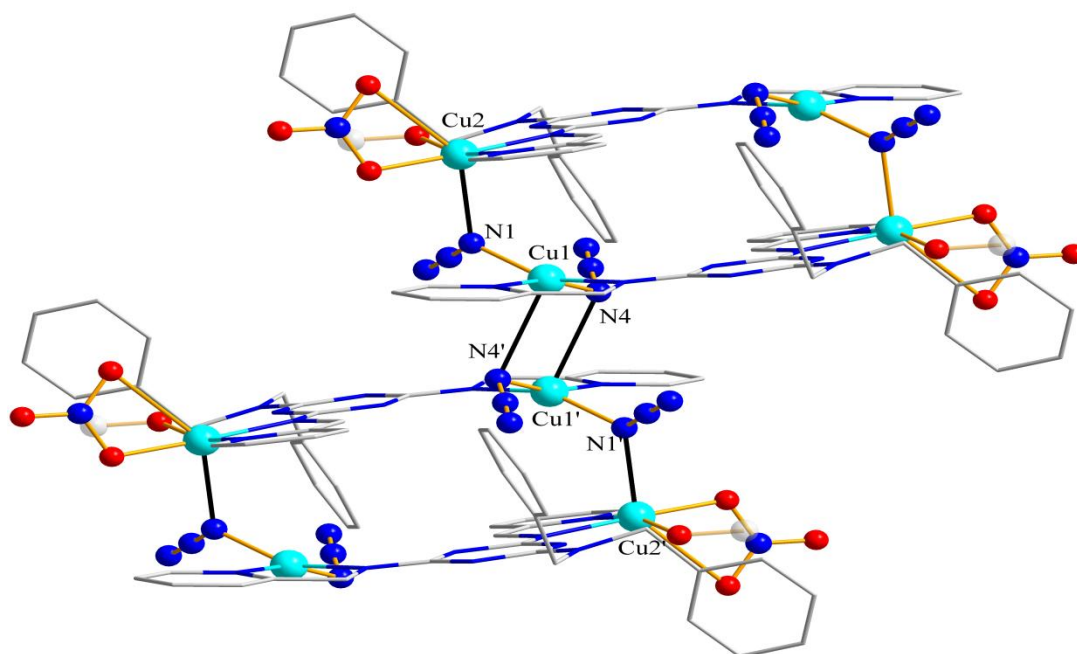


圖 3-2-1 化合物 4 之晶體結構圖、黑粗線為 Jahn-Teller 延長軸

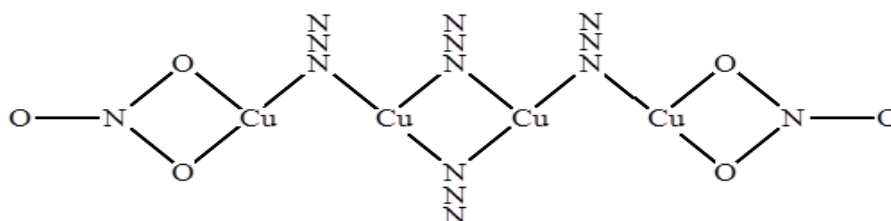


圖 3-2-2 四核銅單位用四個疊氮配位基的鍵結模式

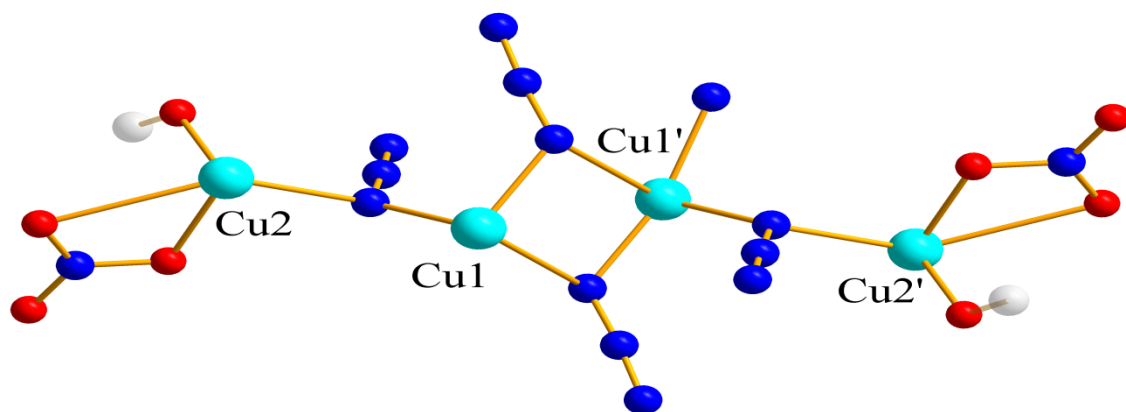


圖 3-2-3 去除 HL ligand 後的四核銅單位直鏈狀，可以清楚看見四核銅單位用疊氮配位基相互連接

圖 3-2-3 簡化化合物 **4** 觀察連接模式，化合物 **4** 銅金屬的配位環境分成兩種，一種是五配位 (Cu1)，另一種為六配位 (Cu2)。圖 3-2-4 可以清楚看見化合物 **4** 中銅的配位環境，Cu1 水平面 (equatorial) 由兩個 HL 上的 N 以及兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N，軸位 (axial) 由一個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N 配位形成五配位；Cu2 水平面由兩個 HL 上的 N、一個硝酸根的 O 及一個配位甲醇上的 O，軸位由一個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基上的 N 及硝酸根上的另一個 O 形成六配位。

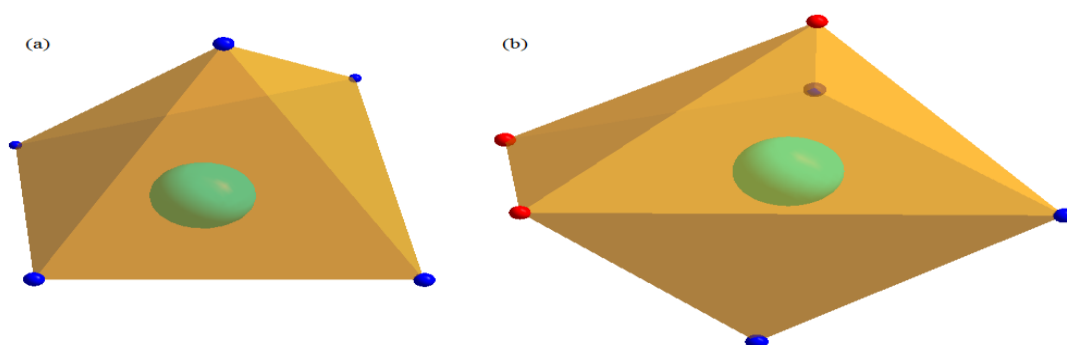


圖 3-2-4 銅金屬與氮、氧原子配位環境簡易圖(a) Cu1 金屬採五配位形式；(b) Cu2 採六配位形式 (藍色圓球代表氮原子、紅色圓球代表氧原子)

化合物 4 的銅為五配位以及六配位的結構，由於 Jahn-Teller (J-T) distortion，會發生結構幾何上的變形。如表 3-2 所示。以 Cu1 為例，Cu1-N1、Cu1-N4、Cu1-N10 和 Cu1-N11 之鍵長分別為 1.971 Å、1.975 Å、2.00 Å、1.94 Å；Cu1-N4' 之鍵長為 2.729 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為 J-T 軸，如圖 3-2-3 粗線所示。

化合物 4 中，Cu1 為五配位，將表 3-2 的角度帶入公式 1 計算。算得 Cu1 的 $\tau = 0.213$ ， τ 值接近 0，判斷 Cu1 為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2) / 60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 : 最大夾角， φ_2 : 第二大夾角

3-2-1-1-(a) 化合物 4 分子內作用力解析

化合物中四個銅離子用四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基形成四核銅單位，四核鏈與四核鏈之間是使用兩個 HL 來互相連接形成一維鏈狀化合物；兩個四核鏈的 Cu1 和 Cu2' 之間靠著一個 HL 上四個氮以 μ_2 -HL- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接，如圖 3-2-5。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (表 3-7)，可以發現 N10、N12 是呈現 sp^2 的水平 (plane) 模式，所以推斷 H₂L 有去質子化。

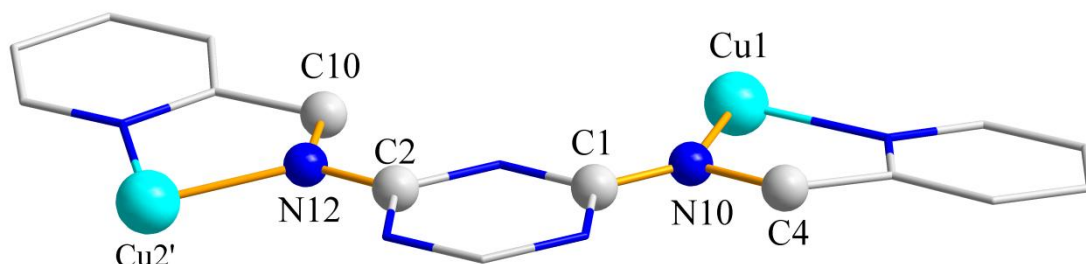


圖 3-2-5 化合物 4 中 Cu1、Cu2' 用 HL 以 μ_2 -HL- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接

表 3-7 化合物 4 中 Cu2、Cu3 和 HL 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(2)-N(12)-C(10)	116.11 (38)
C(2)-N(12)-Cu(2)	129.76 (31)
Cu(2)-N(12)-C(10)	113.70 (29)
C(1)-N(10)-C(4)	112.85 (38)
C(1)-N(10)-Cu(1) #1	133.60 (32)
Cu(1) #1-N(10)-C(4)	113.53 (28)

#1 = (-x, -y+2, -z)

由表 3-7 可以發現，與 N10、N12 連接原子夾角的總合分別為 359.57° 及 359.98° ，都接近 360° ，推斷 N10、N12 為去質子化 sp^2 的水平模式；而從表 3-8 可以看到 N10、N12 與連接原子的距離，N10–C1 及 N12–C2 的距離分別是 1.312、1.319 Å，距離在雙鍵範圍中，推測 N10、N12 呈現 sp^2 的水平模式，再次推斷化合物 4 的 H₂L 有去質子化。

表 3-8 化合物 4 中 N10、N12 和相鄰原子的距離

	距離 (Å)
N(10)–Cu(1) #1	2.000 (3)
N(10)–C(1)	1.312 (6)
N(10)–C(4)	1.471 (6)
N(12)–Cu(2)	1.985 (4)
N(12)–C(2)	1.319 (6)
N(12)–C(1)	1.458 (6)

#1 = (-x, -y+2, -z)

化合物中四銅用三個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，如圖 3-2-6，其值分別為， $\tau_1 = 54.43$ ， $\tau_2 = 54.42$ ，不同的連接模式進而使銅之間的作用力有所不同。

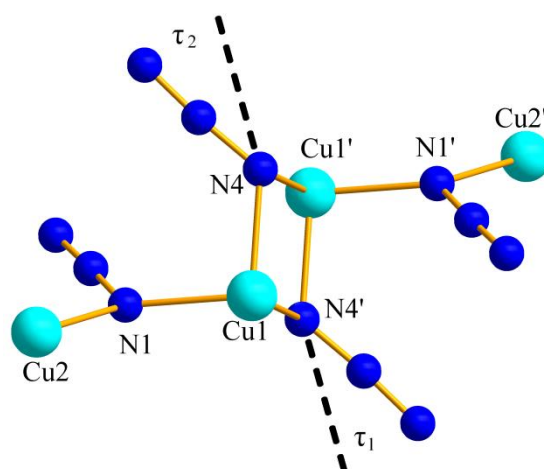


圖 3-2-6 化合物 4 中銅之間用疊氮相互連接並有不同的 τ 值

3-2-1-1-(b) 化合物 4 分子間作用力解析

化合物 4 的銅用 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基形成四核銅單元，並用兩個 HL 來連接另一個四核銅單元，如此沿著 b 軸連接下去形成 1-D 的鏈狀結構，如圖 3-2-7。

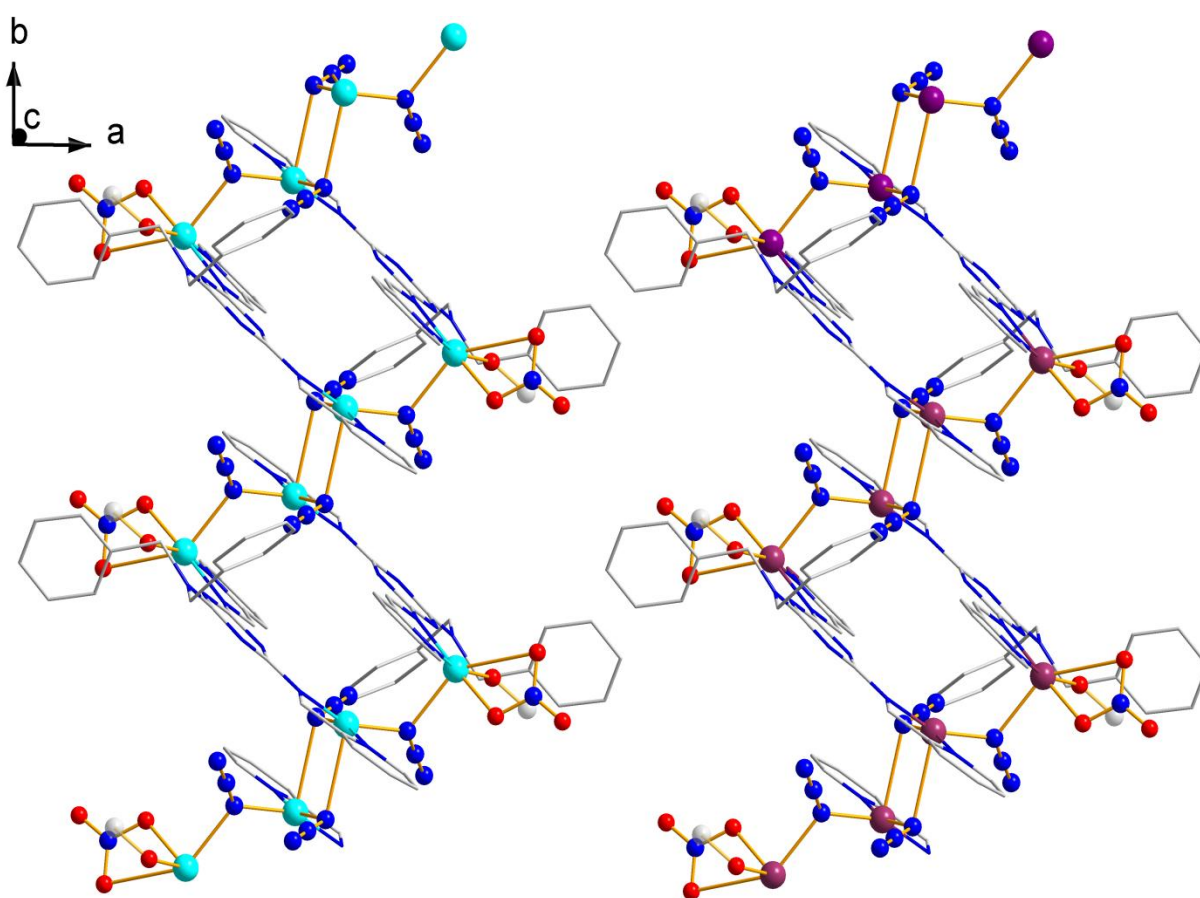


圖 3-2-7 化合物 4 中四核銅鏈用兩個 HL 相連形成的 1-D 鏈狀結構

圖 3-2-8，把圖 3-2-7 往下轉 90 度以 b 軸看下去，可以發現每條鏈與鏈之間會有硝酸根的氧以及另一條鏈上 HL 苯環上的氫產生氫鍵（表 3-9）來穩定結構，最終行成 2-D 的 a-b 平面。

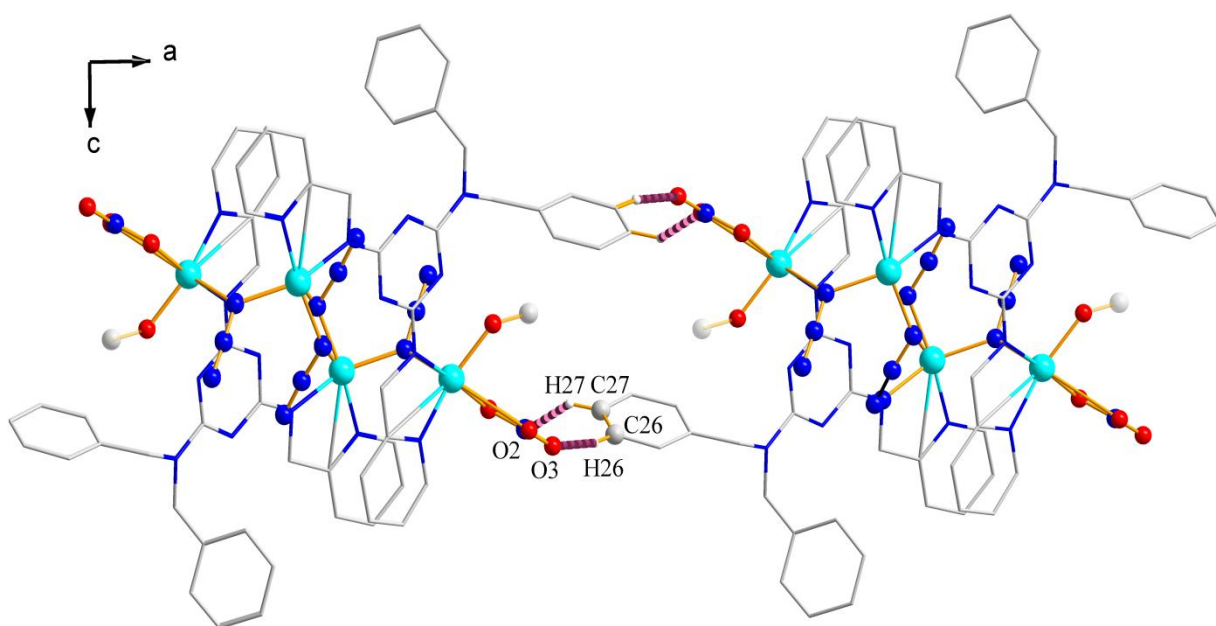


圖 3-2-8 化合物 4 中每條鏈與鏈之間有著氫鍵相互連接形成 2-D 平面結構

表 3-9 化合物 4 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C26-H26...O3	0.95	2.96	3.86	159.02
C27-H27...O2	0.95	2.70	3.28	119.12

3-2-1-2 $\{[\text{Cu}_6(\text{HL})_2(\text{OAc})_4(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}\}$ (5)

化合物 5 的幾何結構在圖 3-2-9。Cu1 與 Cu2 之間用兩個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基及一個醋酸根連接，Cu1 和 Cu3 則是用一個 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基以及一個醋酸根連接形成 $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_3(\text{OAc})_2]^+$ 的直鏈狀三核單元，Cu2、Cu3 之間用一個 HL 相連，如圖 3-2-10；兩個直鏈狀三核單元用兩個 $\mu_{1,1,3}$ 疊氮配位基相連形成六核銅配位錯合物，如圖 3-2-11。

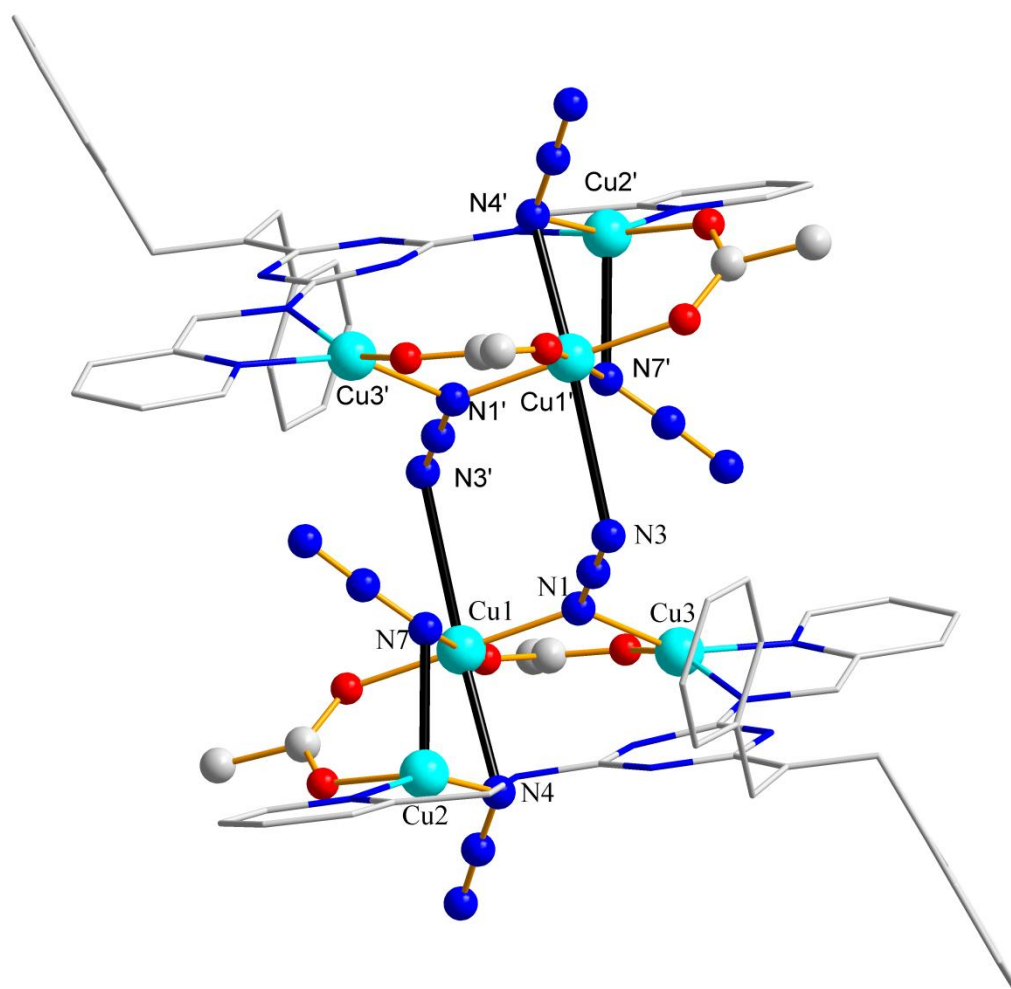


圖 3-2-9 化合物 5 之晶體結構圖、黑粗線為 Jahn–Teller 延長軸

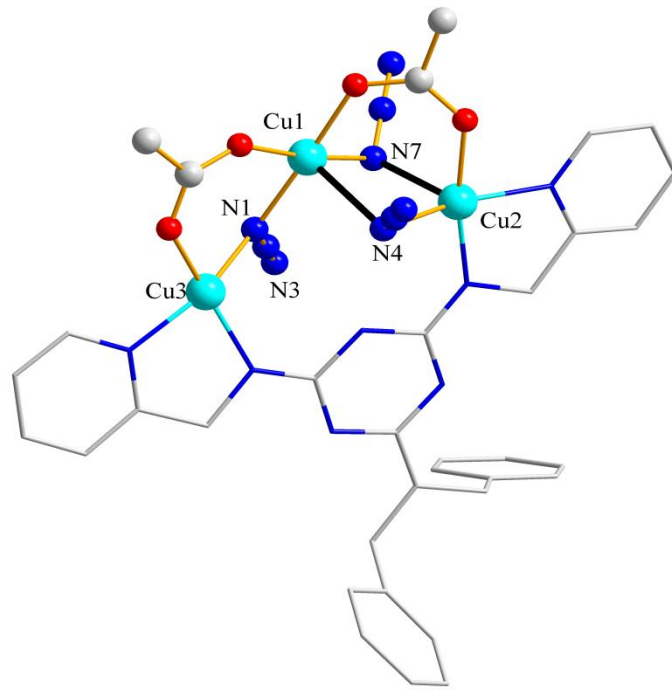


圖 3-2-10 直鏈狀三核單元晶體結構圖並使用 N3 連接另一個直鏈三核銅

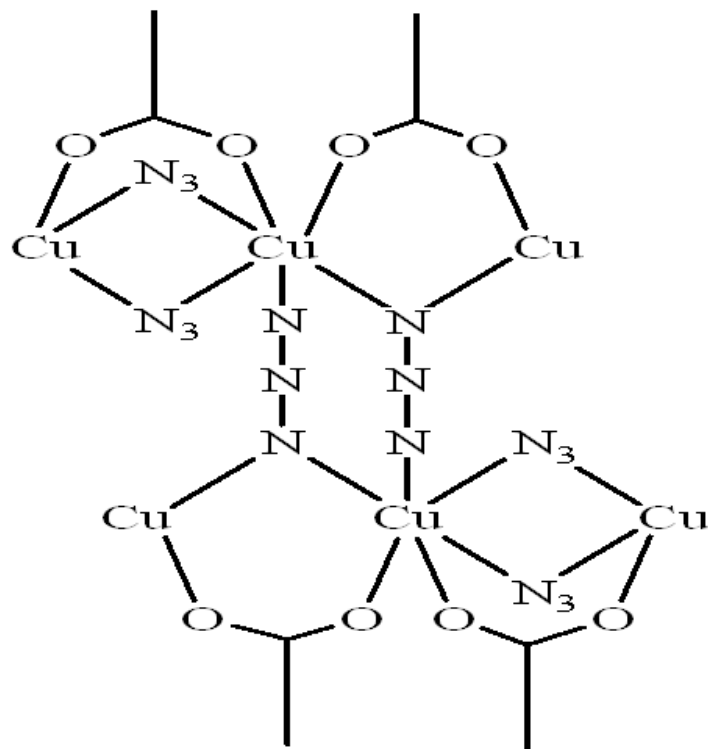


圖 3-2-11 三核銅單位用三個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基及兩個醋酸根配位基的鍵結模式

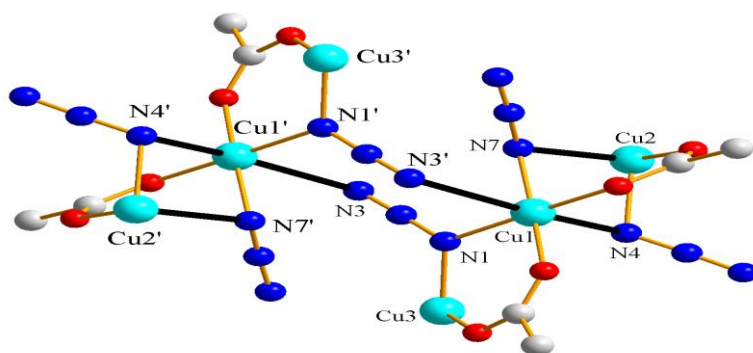


圖 3-2-12 去除 H₂L ligand 後可以清楚看到六核銅間用 $\mu_{1,1}$ 、 $\mu_{1,1,3}$ 疊氮配位基、醋酸根和銅的连接模式

圖 3-2-12 簡化化合物 **5** 觀察连接模式，化合物 **5** 中銅金屬的配位環境分成三種：四配位 (Cu3)、五配位 (Cu2) 及六配位 (Cu1)。圖 3-2-13 可以清楚看見化合物 **5** 中銅的配位環境，Cu1 水平面由兩個醋酸根上的 O 以及兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N 連接，軸位由一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基及 $\mu_{1,1,3}$ 疊氮配位基的 N 形成六配位；Cu2 水平面由兩個 H₂L 上的 N、一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N 及一個醋酸根上的 O，軸位由一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N 形成五配位；Cu3 由一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N、一個醋酸根上的 O 及兩個 HL 上的 N 形成四配位。

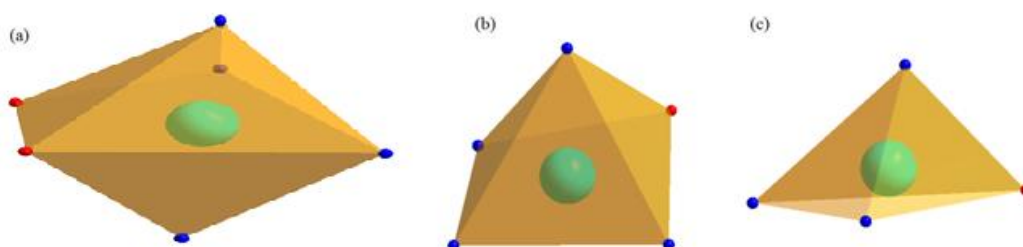


圖 3-2-13 銅金屬與氮、氧原子配位環境簡易圖(a) Cu1 金屬採六配位形式；(b) Cu2 金屬採五配位形式；(c) Cu3 金屬採四配位形式 (藍色圓球代表氮原子、紅色圓球代表氧原子)

化合物 **5** 的銅含有五配位及六配位的結構，由於 Jahn-Teller (J-T) distortion，會發生結構幾何上的變形。如表 3-4 所示。化合物 **5** 中，Cu1-N4、Cu2-N7 之鍵長明顯伸長，分別為 2.398 Å、2.313 Å，即為 J-T 軸，如圖 3-2-12 粗線所示。

化合物 **5** 中，Cu2 為五配位，將表 3-4 的角度帶入公式 1 計算。算得 Cu2 的 $\tau = 0.166$ ， τ 值接近 0，判斷 Cu2 為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2)/60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 : 最大夾角， φ_2 : 第二大夾角

四配位有平面正方形 (square planar) 及四面體 (tetrahedral) 兩種可能性，平面正方形會因孤對電子使四周原子與中心金屬夾角接近 90° ，而四面體四周原子與中心金屬夾角接近 109.5° 。為確認 Cu3 的配位模式，平均四周原子與中心金屬夾角，可以發現 Cu3 的平均角度為： 92.20° ，因此推測 Cu3 為平面正方形。

3-2-1-2-(a) 化合物 5 分子內作用力解析

化合物中三個銅離子用 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基及醋酸根相互連接形成直鏈三核銅單位；三核銅中 Cu2 和 Cu3 之間靠著一個 HL 上四個氮以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接，如圖 3-2-14。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (如表 3-10)，可以發現 N13、N15 是呈現 sp² 的水平 (plane) 模式，所以推斷 H₂L 有去質子化。

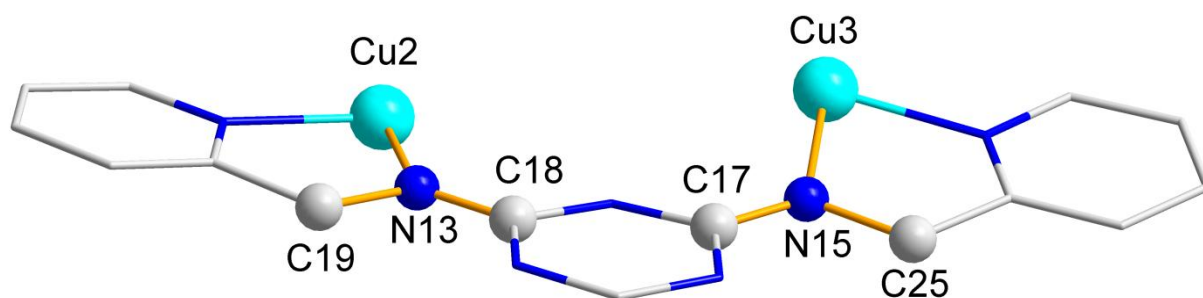


圖 3-2-14 化合物 5 中 Cu2、Cu3 用 HL 以 μ_2 -H₂L- κ^4 -N,N';N'',N'''-模式連接

表 3-10 化合物 5 中 Cu2、Cu3 和 HL 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(18)–N(13)–C(19)	113.12 (44)
C(18)–N(13)–Cu(2)	132.34 (37)
Cu(2)–N(13)–C(19)	114.51 (32)
C(1)–N(10)–C(4)	114.65 (47)
C(1)–N(10)–Cu(1)	129.88 (38)
Cu(1)–N(10)–C(4)	114.08 (34)

由表 3-10 可以發現，與 N13、N15 連接原子夾角的總合分別為 359.97°及 358.61°，都接近 360°，推斷 N13、N15 為去質子化 sp^2 的水平模式；而從表 3-11 可以看到 N13、N15 與連接原子的距離，N13–C18 及 N15–C17 的距離分別是 1.322、1.333 Å，距離在雙鍵範圍中，推測 N13、N15 呈現 sp^2 的水平模式，再次推斷化合物 4 的 H_2L 有去質子化。

表 3-11 化合物 5 中 N13、N15 和相鄰原子的距離

	鍵長 (Å)
N(13)–Cu(2)	1.974 (5)
N(13)–C(18)	1.322 (6)
N(13)–C(19)	1.453 (8)
N(15)–Cu(3)	1.947 (5)
N(15)–C(17)	1.333 (8)
N(15)–C(25)	1.467 (7)

化合物中 3 銅用三個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，如圖 3-2-15，其值分別為， $\tau_1 = 45.10$ ， $\tau_2 = 51.21$ ，不同的連接模式進而使銅之間的作用力有所不同。

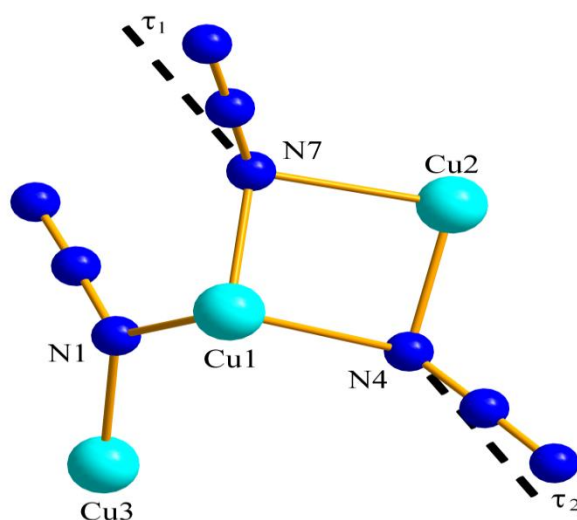


圖 3-2-15 化合物 5 中銅之間用疊氮相互連接並有不同的 τ 值

3-2-1-2-(b) 化合物 5 中分子間作用力

圖 3-2-16 從 a 軸看過去可以發現每個六核銅單元上的 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基沿著 b 軸方向會和另一個六核鏈上 HL 的苯環、游離的乙醚產生氫鍵穩定結構，如表 3-12，並沿著 b 軸方向沿生下去形成 1-D 的鏈狀結構。

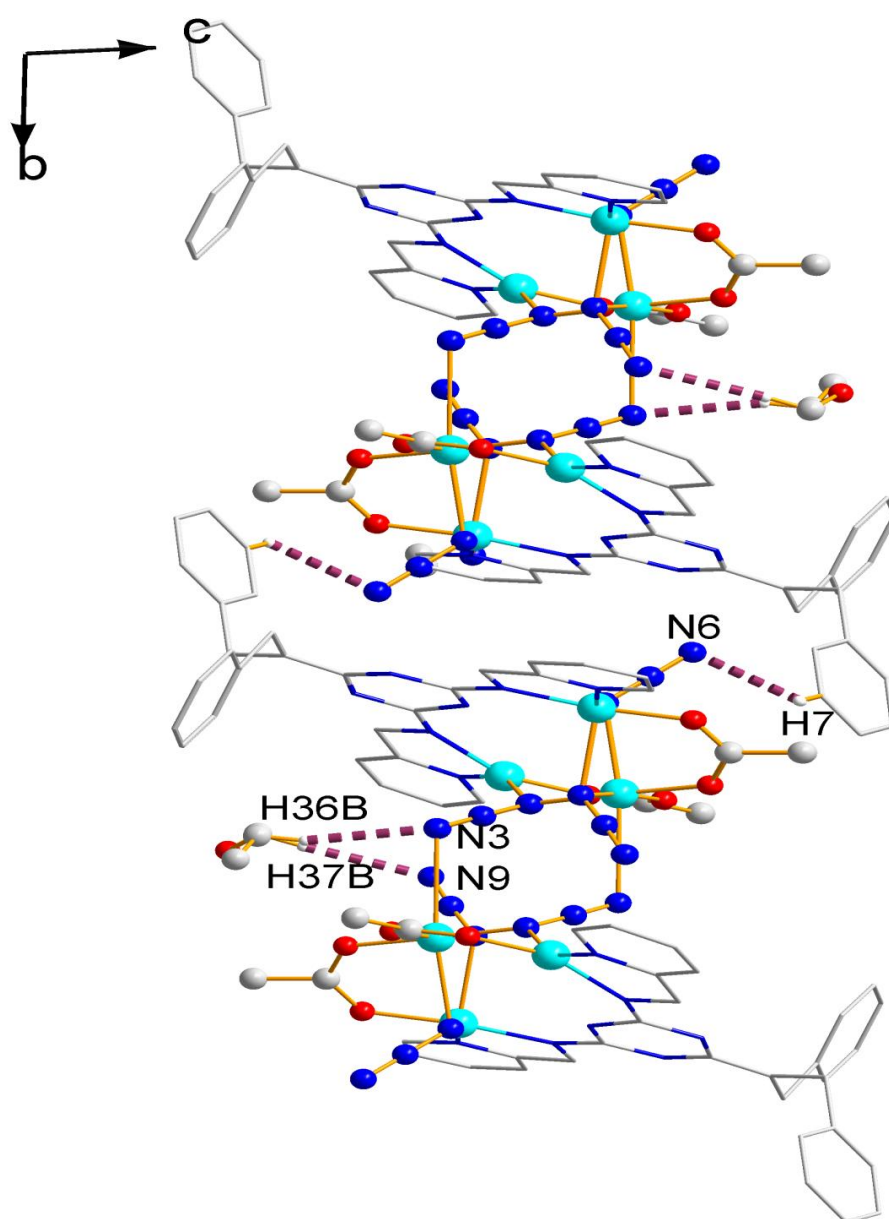


圖 3-2-16 化合物 5 中每個六核銅鏈會和另一個六核銅鏈會用氫鍵相互連接

圖 3-2-16 往左轉 90 度，圖 3-2-17 從 c 軸看過去可以發現六核銅鏈上 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N 會和旁邊的六核鏈上 HL 的苯環產生微弱的氫鍵 (表 3-12)，如此延伸形成 2-D 平面結構。

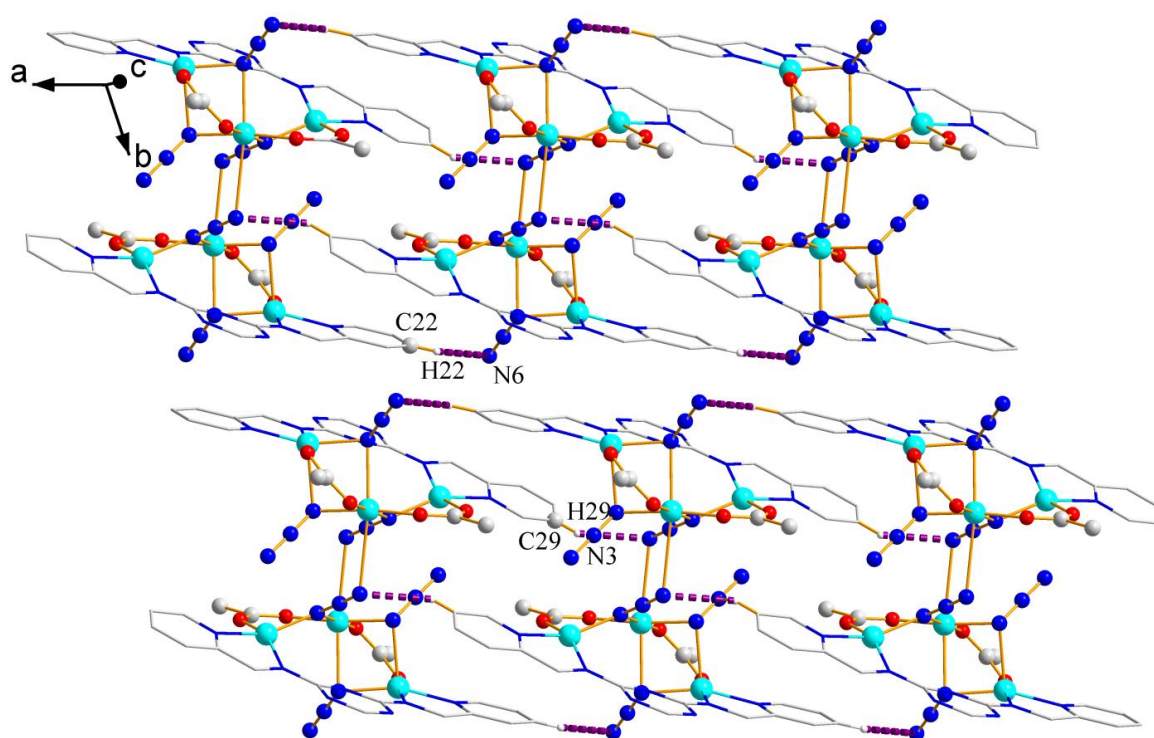


圖 3-2-17 化合物 5 中六核銅鏈間形成微弱的氫鍵沿著 a 軸方向延伸下去形成 1-D 的結構

表 3-12 化合物 5 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C7-H7...N6	0.93	2.71	3.36	127.66
C36-H36B...N3	0.97	2.68	3.62	162.78
C37-H37B...N9	0.97	2.68	3.65	177.19
C22-H22...N6	0.93	2.92	3.53	124.53
C29-H29...N3	0.93	2.52	3.28	139.43

3-2-1-3 $\{[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6)

化合物 6 的幾何結構在圖 3-2-18。化合物 6 是四核銅的單分子結構，外層有兩個游離甲醇；Cu1 與 Cu2 之間和 Cu3 與 Cu4 的連接方法是一樣的，用一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N、一個硫酸根的 O 及一個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 連接；Cu1 與 Cu4 之間和 Cu2 與 Cu3 一樣是用一個硫酸根以及一個 H_2L 來互相連接；四個 Cu 是用中心的 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 來連接四個銅形成 $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{N}_3)_2(\text{SO}_4)_2]$ 單元，如圖 3-2-19。

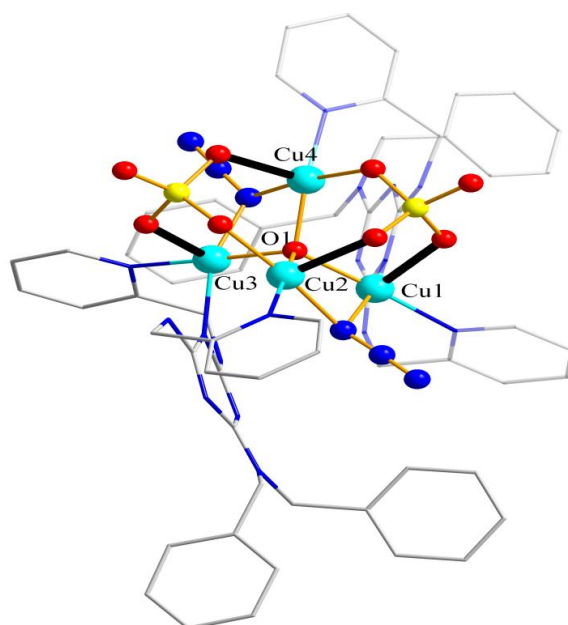


圖 3-2-18 化合物 6 之晶體結構圖、黑粗線為 Jahn-Teller 延長軸

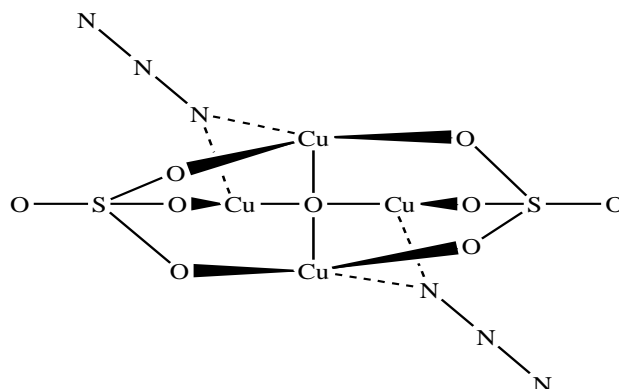


圖 3-2-19 四核銅單位用兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基、一個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 及兩個硫酸根配位的鍵結模式

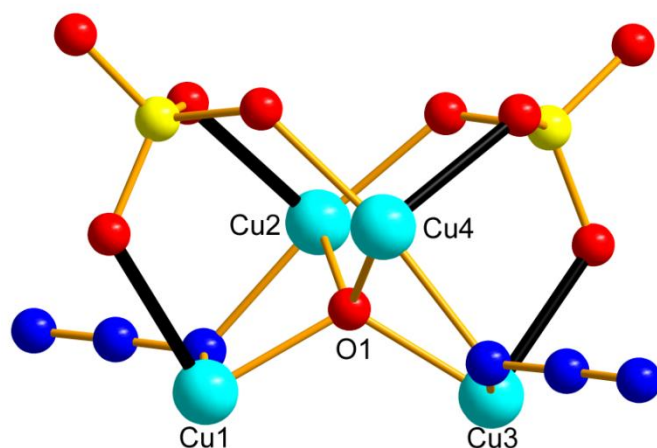


圖 3-2-20 去除 H₂L ligand 後可以清楚看到四個銅用硫酸根、 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基及 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 相互連接形成四核銅單元

圖 3-2-20 去除 H₂L 以簡化化合物 **6** 觀察連接模式，化合物 **6** 中銅金屬的配位環境皆為五配位。圖 3-2-21 可以清楚看見化合物 **6** 中銅的配位環境，Cu1 和 Cu3 的配位環境相同，水平面由中心的 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 、一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N 及兩個 H₂L 上的 N 配位連接，軸位則是硫酸根上的 O 配位形成五配位；Cu2 和 Cu4 的配位環境相同，水平面由中心的 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 、一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N、一個 H₂L 上的 N 及一個硫酸根上的 O 配位形成五配位；Cu2 和 Cu4 的配位環境相同，水平面由中心的 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 、一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N、一個 H₂L 上的 N 及一個硫酸根上的 O 配位形成五配位；Cu2 和 Cu4 的配位環境相同，水平面由中心的 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 、一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N、一個 H₂L 上的 N 及一個硫酸根上的 O 配位形成五配位；Cu2 和 Cu4 的配位環境相同，水平面由中心的 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 、一個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基的 N、一個 H₂L 上的 N 及一個硫酸根上的 O 配位形成五配位。

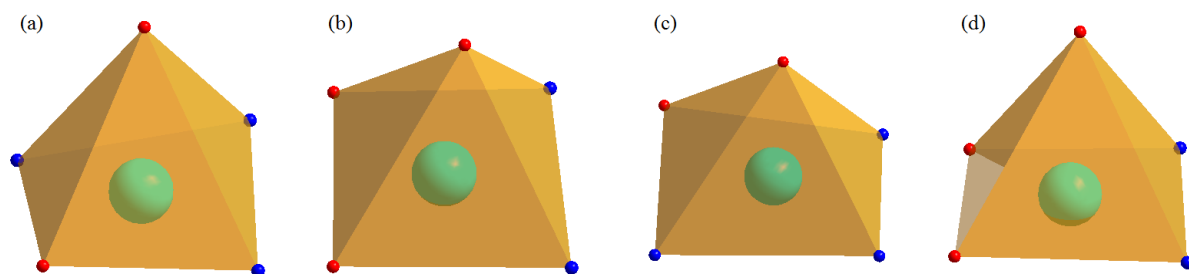


圖 3-2-21 銅金屬與氮、氧原子配位環境簡易圖(a) Cu1 金屬採五配位形式；(b) Cu2 金屬採五配位形式；(c) Cu3 金屬採五配位形式；(d) Cu4 金屬採五配位形式 (藍色圓球代表氮原子、紅色圓球代表氧原子)

化合物 **6** 的銅皆為五配位環境，由於 Jahn–Teller (J–T) distortion，會發生結構幾何上的變形。如表 3-6 所示。化合物 **6** 中，以 Cu1 為例，Cu1–N1、Cu1–N17、Cu1–N22、Cu1–O1 之鍵長分別為 2.005Å、2.124Å、2.009Å、1.965Å，而 Cu1–O2 的距離為 2.301Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為 J–T 軸，如圖 3-2-20 粗線所示。

化合物 **5** 中，Cu 皆為五配位，將表 3-6 的角度帶入公式 1 計算。算得 Cu1 的 $\tau = 0.263$ 、Cu2 的 $\tau = 0.089$ 、Cu3 的 $\tau = 0.337$ 、Cu4 的 $\tau = 0.065$ ， τ 值接近 0，判斷 Cu1~Cu4 皆為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2)/60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 :最大夾角， φ_2 :第二大夾角

3-2-1-3-(a) 化合物 6 分子內作用力解析

化合物中四個銅離子用兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮配位基、兩個硫酸根及一個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 相互連接形成四核銅單位 $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2]$ ；四核銅中 Cu1、Cu4 及 Cu2、Cu3 都靠著一個 H_2L 相互連接，由 H_2L 上四個氮以 $\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^4\text{-N,N';N'',N''''}$ -模式連接，如圖 3-2-22。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (表 3-13)，可以發現 N12 是呈現 sp^3 的立體 (tetrahedral) 模式，所以推斷 H_2L 為中性。

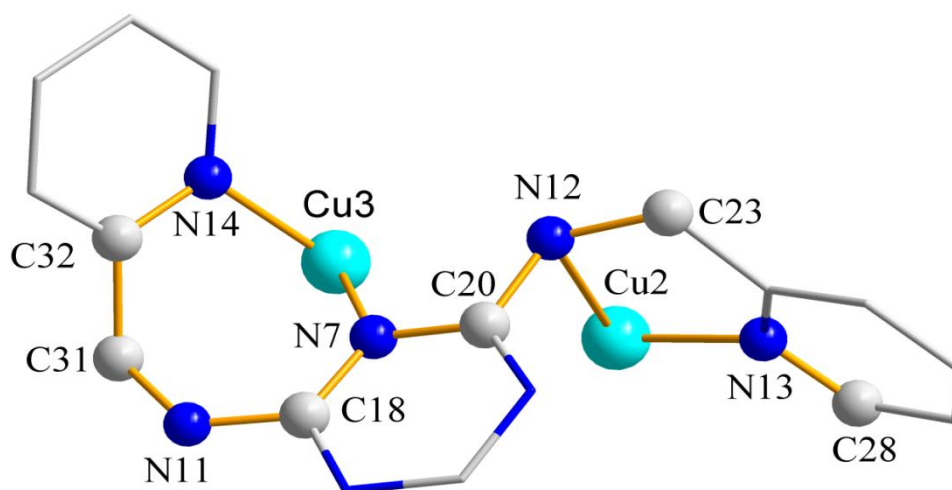


圖 3-2-22 化合物 6 中 Cu2、Cu3 用 H_2L 以 $\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^4\text{-N,N';N'',N''''}$ -連接模式

表 3-13 化合物 6 中 Cu2、Cu3 和 H_2L 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(20)–N(12)–C(23)	121.70 (30)
C(20)–N(12)–Cu(2)	93.97 (21)
Cu(2)–N(12)–C(24)	99.92 (21)
C(24)–N(13)–Cu(2)	123.62 (25)
C(32)–N(14)–Cu(3)	118.74 (34)
N(7)–Cu(3)–N(14)	88.66 (12)
C(18)–N(11)–C(32)	106.74 (25)

由表 3-13 可以發現，與 N12 連接原子夾角的總合分別為 315.59° ，小於 360° ，推斷 N12 為中性的 sp^3 的立體模式；而從表 3-14 可以看到 N12 與連接原子的距離，N12–C20 的距離為是 1.373 \AA ，距離在單鍵範圍中，推測 N12 呈現 sp^3 的立體模式；而由表 3-13 可發現與 N11 連接原子的夾角為 127.5° ，接近 120° ，推斷 N11 為中性的 sp^3 的立體模式，再次推斷化合物 **6** 的 H_2L 為中性。

表 3-14 化合物 **6** 中 N12 和相鄰原子的距離

	鍵長 (\AA)
N(12)–Cu(2)	2.549 (3)
N(12)–C(20)	1.373 (4)
N(12)–C(23)	1.457 (4)

化合物中四個銅用兩個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，如圖 2-2-23，其值分別為， $\tau_1 = 38.705$ ， $\tau_2 = 29.532$ ，不同的連接模式進而使銅之間的作用力有所不同。

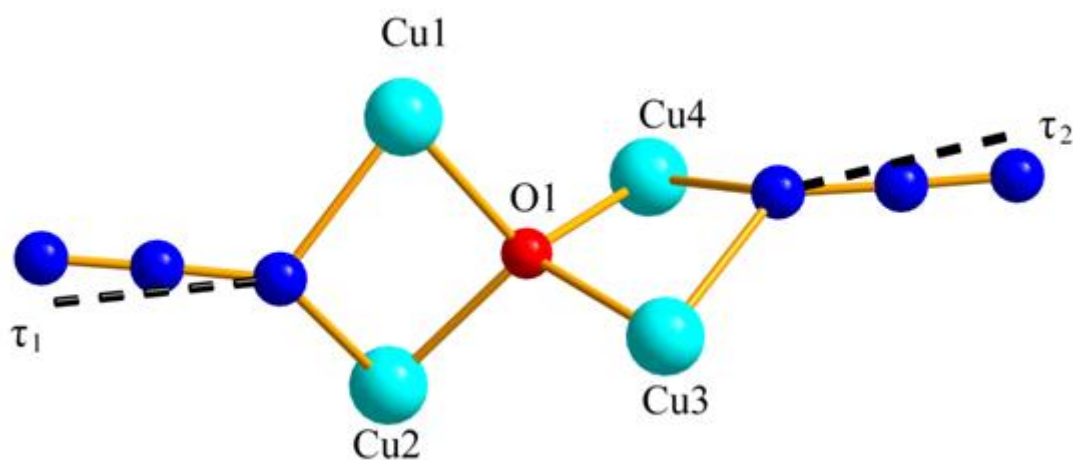


圖 3-2-23 化合物 **6** 中銅之間用疊氮連接並有不同的 τ 值

3-2-1-3-(b) 化合物 6 分子間作用力

每個四核銅單元間也會有氫鍵作用力來穩定結構，圖 3-2-24 從 a 軸看 b-c 平面，可以發現每個四核銅單元會用硫酸根的 O 與另一個四核銅單元 H₂L 苯環上的氫產生微弱的氫鍵 (表 3-15) 沿著 c 軸形成 1-D 的鏈狀結構。

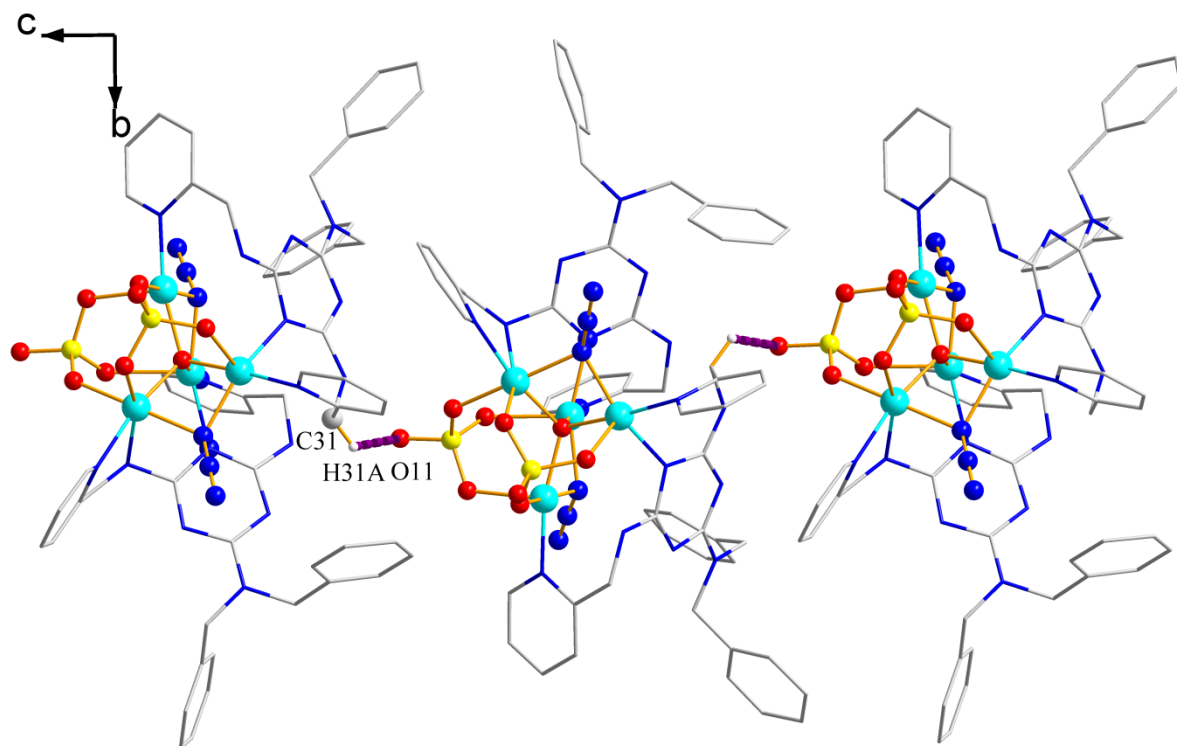


圖 3-2-24 化合物 6 中四核銅間形成微弱的氫鍵沿著 c 軸方向延伸下去形成 1-D 的結構

圖 3-2-25 轉個角度從 c 軸看 a-b 平面，可以發現每個四核銅單元間會有硫酸根與 H₂L 上苯環的氫產生微弱的氫鍵 (表 3-15) 沿著 a 軸方向延伸下去，最終形成 2-D 的 a-c 平面結構。

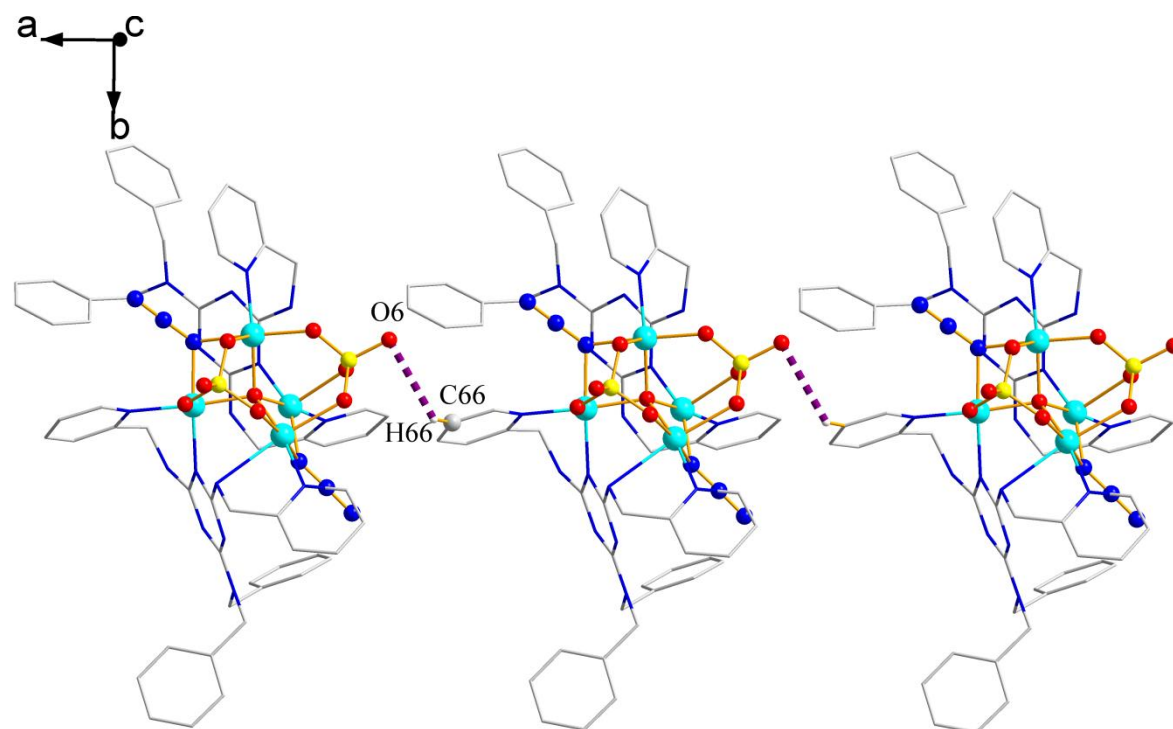


圖 3-2-25 化合物 6 中四核銅間形成微弱的氫鍵沿著 a 軸方向沿生下去形成 1-D 的結構

表 3-15 化合物 6 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C31-H31A...N11	0.96	2.96	3.38	107.44
C66-H66...O6	0.93	2.86	3.40	117.58

3-2-2 熱重分析法：

3-2-2-1 $\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

利用熱重分析儀測量化合物 4 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測量從室溫至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。如圖 3-2-26，大約升溫至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 之後化合物 4 結構開始大幅裂解。

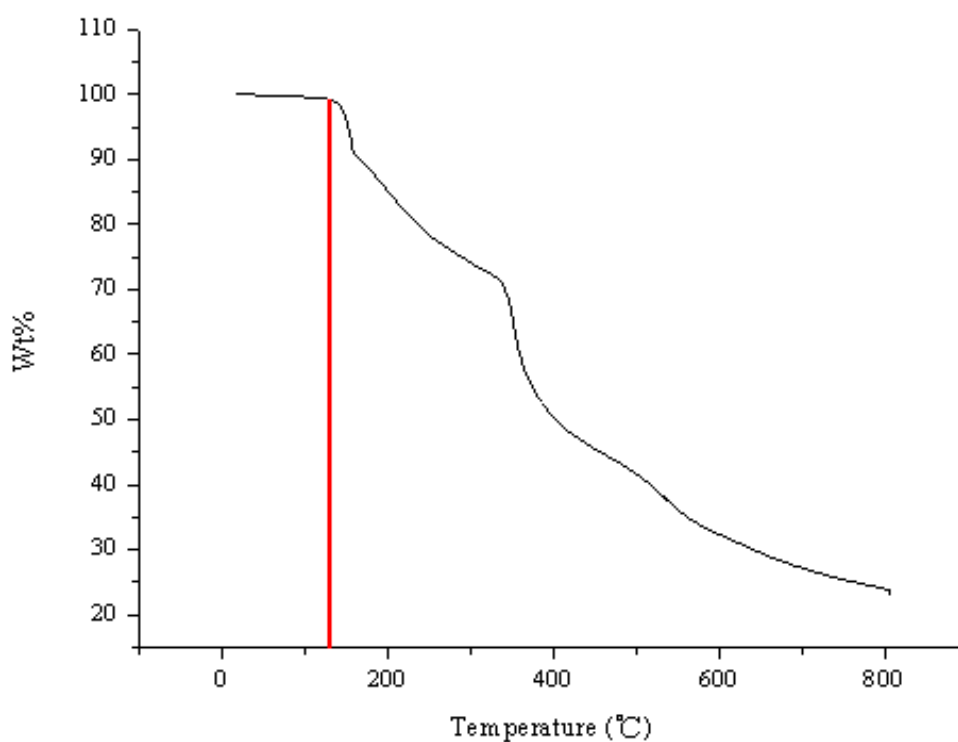


圖 3-2-26 化合物 4 在 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 圖

3-2-2-2 {[Cu₆(HL)₂(OAc)₄(N₃)₆]·2Et₂O} (5)

利用熱重分析儀測量化合物 **5** 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 5 °C/min，測量從室溫至 800 °C。如圖 3-2-27，大約升溫至 140 °C 之後化合物 **5** 結構開始大幅裂解。

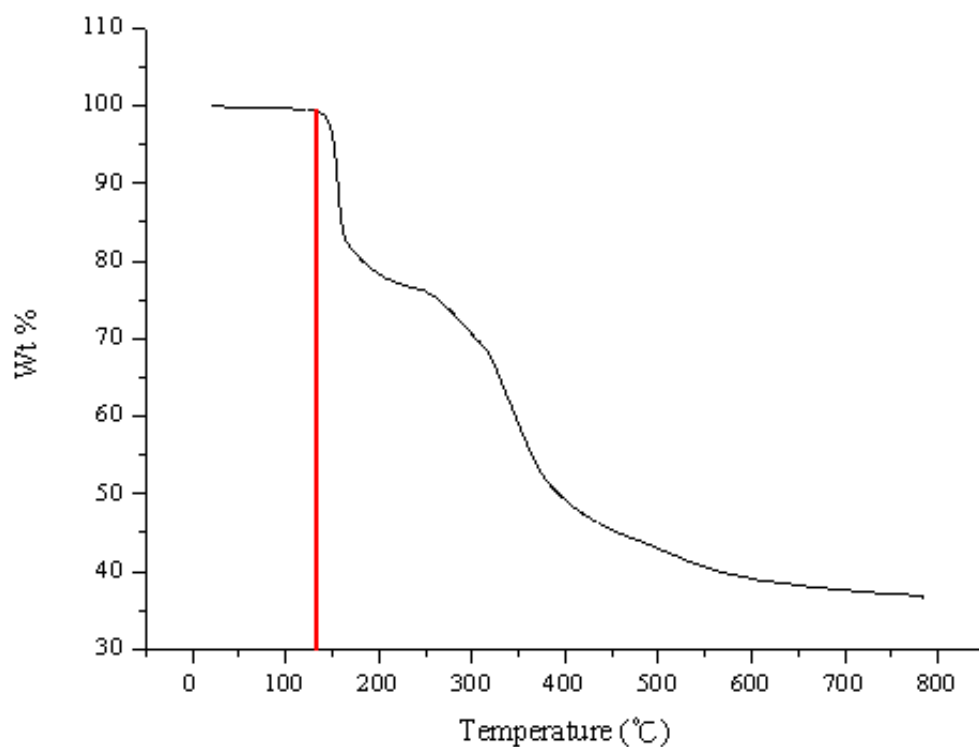


圖 3-2-27 化合物 5 在 25~800 °C 的 TGA 圖

3-2-2-3 $\{[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6)

利用熱重分析儀測量化合物 **6** 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測量從室溫至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。如圖 2-2-28，大約升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 時，重量損失 5.8% ，與理論計算游離甲醇 6.2% 接近，繼續升溫至 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 之後化合物 **6** 結構開始大幅裂解。

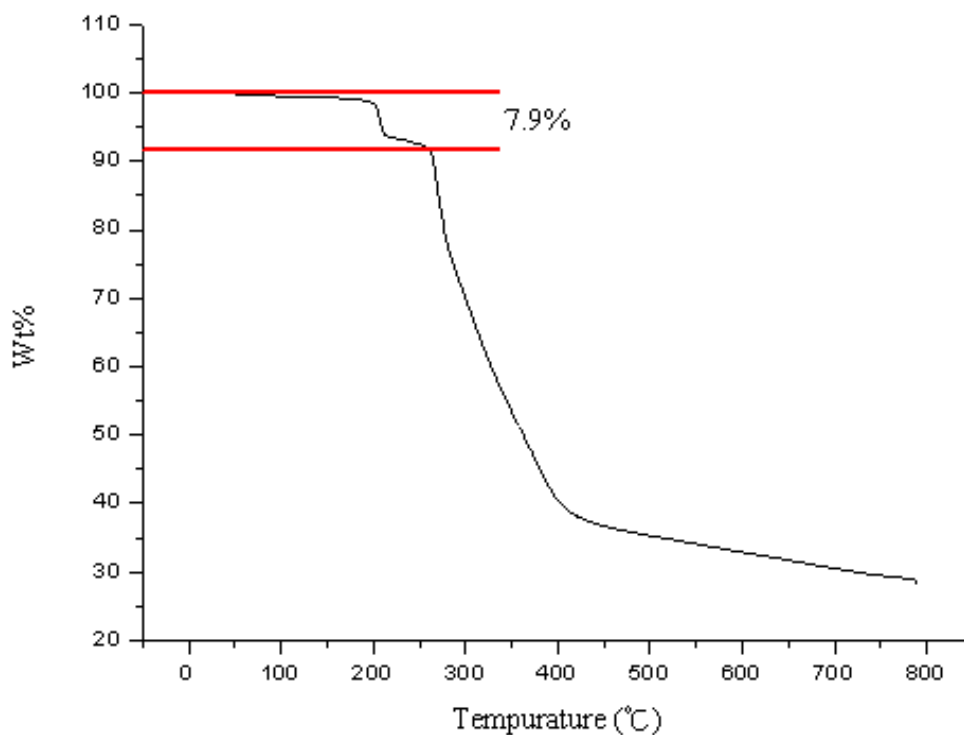


圖 3-2-28 化合物 **6** 在 $25\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 圖

3-2-3 粉末繞射分析：

3-2-3-1 $\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

量產化合物 4 做粉末 X-ray 繞射後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-2-29 所示，把晶體磨成粉末再押平在 holder 上測量。可以清楚的看見粉末測得的信號峰與單晶的信號峰位置是相符的，確認化合物 4 的純度。

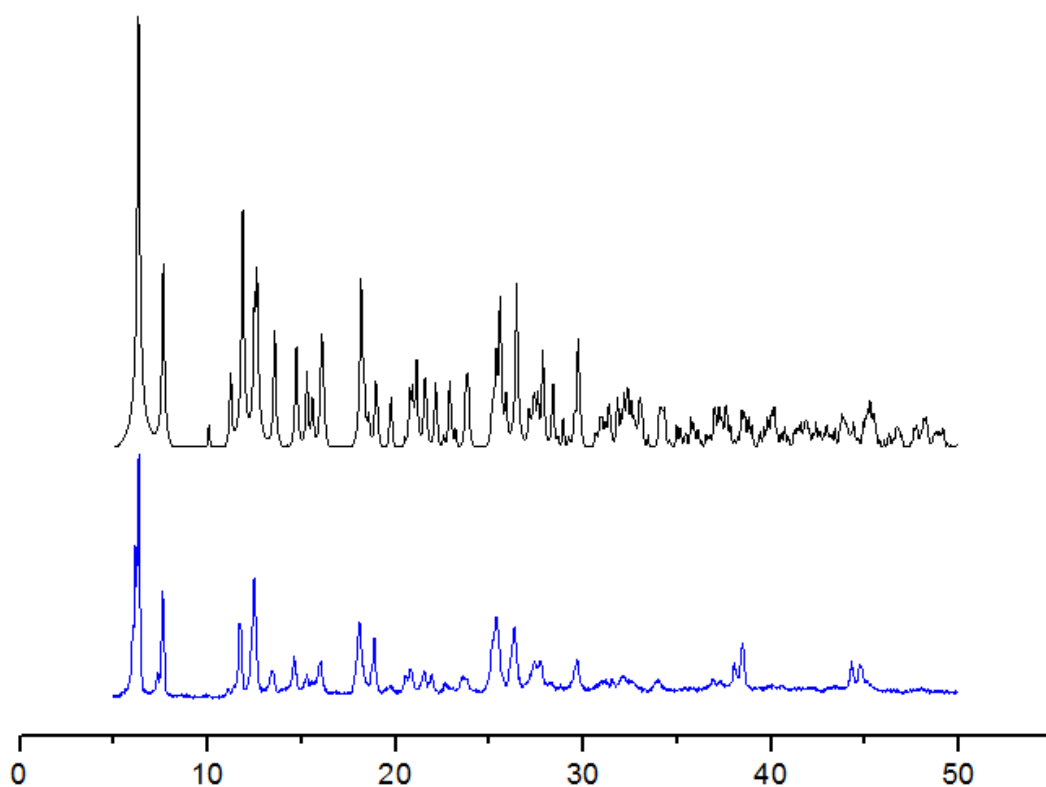


圖 3-2-29 化合物 4 的 PXRD，單晶測得為理論值（黑色，上方）；粉末繞射為實驗值（藍色，下方）

3-2-3-2 {[Cu₆(HL)₂(OAc)₄(N₃)₆]·2Et₂O} (5)

量產化合物 **5** 做粉末 X-ray 繞射後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 3-2-30 所示，把晶體磨成粉末再押平在 holder 上測量。可以看見粉末測得的信號峰與單晶的信號峰位置沒有對倒，可能是由於游離乙醚揮發，使晶體結構瓦解，所以信號峰沒對上。

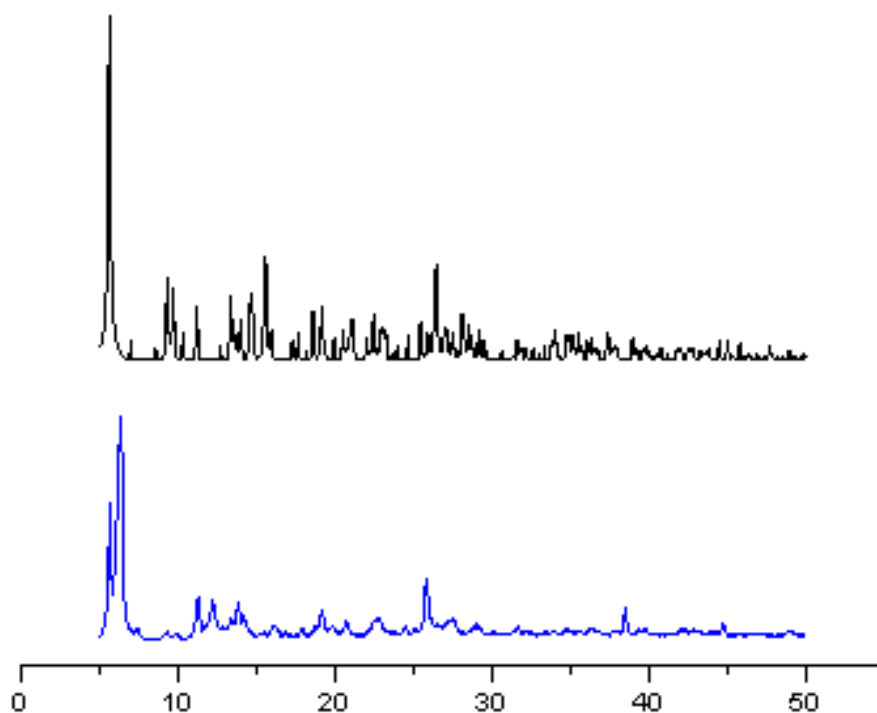


圖 3-2-30 化合物 **5** 的 PXRD，單晶測得為理論值（黑色，上方）；粉末繞射為實驗值（藍色，下方）

3-2-3-3 $\{[\text{Cu}_4\text{O}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6)

量產化合物 6 做粉末 X-ray 繞射後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 3-2-31 所示，把晶體磨成粉末再押平在 holder 上測量。可以清楚的看見粉末測得的信號峰與單晶的信號峰位置是相符的，確認化合物 6 的純度。

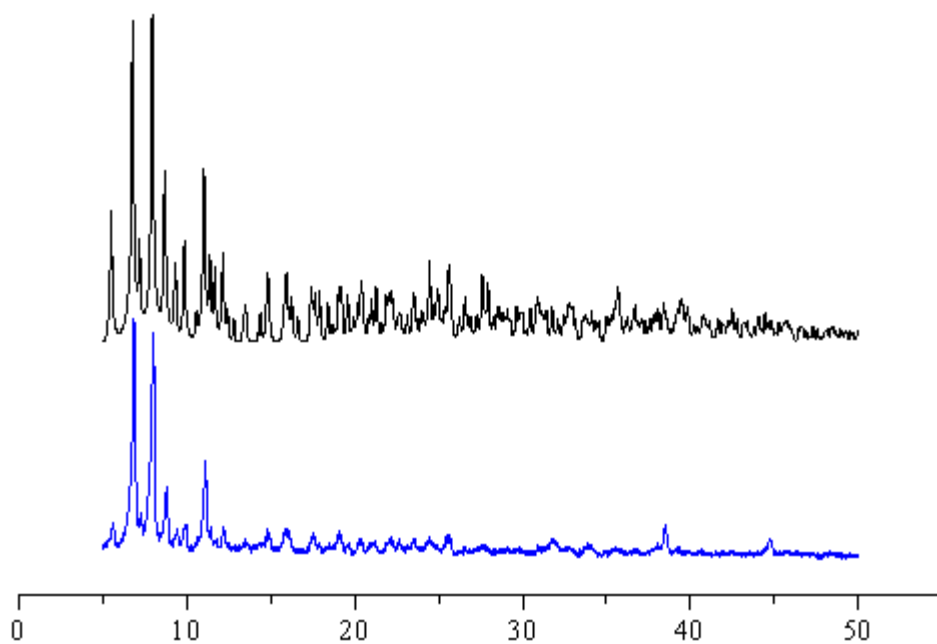


圖 3-2-31 化合物 6 的 PXR D，單晶測得為理論值 (黑色，上方)；粉末繞射為實驗值 (藍色，下方)

3-2-4 直流磁化率：

3-2-4-1 $\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

在外加磁場 1000 G，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量化合物 4 的磁化率分別表示於圖 3-2-32；在室溫 300 K 時， $\chi_{\text{M}}T$ 為 $1.58 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}$ ，隨著溫度降低至 75 K，其值微微增加到最高值 $1.61 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}$ ，在隨著溫度降至 2 K， $\chi_{\text{M}}T$ 降為 $0.831 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}$ 。前半段 $\chi_{\text{M}}T$ 值隨著溫度下降而上升，顯示金屬之間作用力為鐵磁性作用力。後半段 $\chi_{\text{M}}T$ 值隨著溫度下降而下降，顯示有反鐵磁性作用力 (antiferromagnetic) 產生。而前半段微微上升可能是四核銅練 $[\text{Cu}_4(\text{N}_3)_4(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 間的鐵磁性作用力，低溫時 $\chi_{\text{M}}T$ 值迅速下降可能是零磁場開裂等原因。

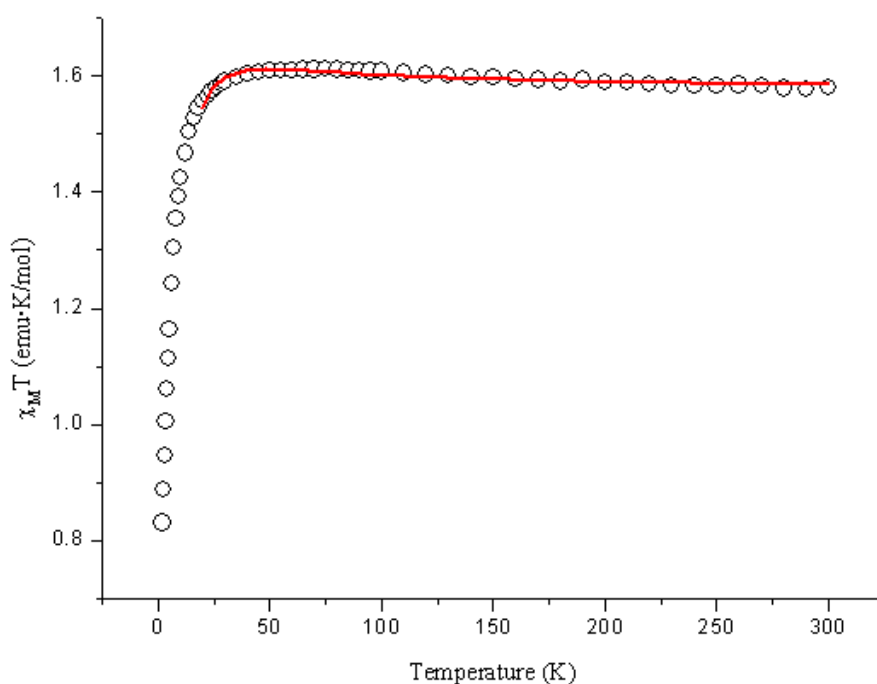


圖 3-2-32 化合物 4 直流磁化率 $\chi_{\text{M}}T$ (○) 對溫度作圖，實現代表曲線擬合結果

而圖 3-2-33, Curie Weiss Law 擬合 100 至 300 K 做 χ_M^{-1} 對 T 做圖, 可以發現 $C = 1.564 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\theta = 3.011 \text{ K}$, 從 Weiss 常數 (θ) 為正值, 說明化合物 4 主要呈現鐵磁性性質。

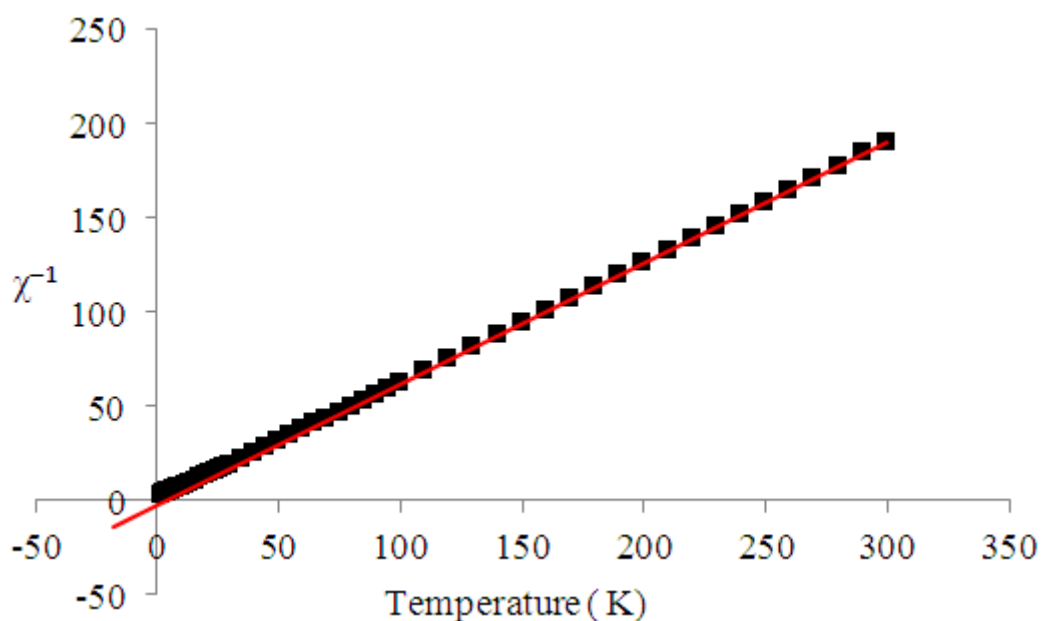


圖 3-2-33 化合物 4 的 χ^{-1} 對 T 作圖

假設中心金屬 Cu(II) 是高自旋 (high spin, $S = 1/2$), 常溫下金屬間無磁相互作用力, 只考慮電子自旋 (spin-only) 所呈現的磁性, 經由公式 2 推算 $\chi_M T$ 理論值為 $1.50 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ (g 以 2.1 代入), 化合物 4 測得的值 $\chi_M T$ 為 $1.58 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$, 略大於理論值, 推測是由於金屬間鐵磁性所造成。

$$g \times \sqrt{s \times (s + 1)} = 2.828 \times (\chi_M T)^{0.5} \quad \text{公式 2}$$

g : Landé 常數; T : 溫度(K)

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

化合物 4 中銅與銅之間的連接模式有兩種:一是藉由單 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基相互連接,另一種是藉由雙 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基相互連接;鐵磁性作用力應是藉由 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基傳遞電子路徑所展現。

為了解化合物 4 四核銅鏈狀結構,磁化率數據可由四核銅公式來進行曲線擬合⁷⁻⁹, Cu1、Cu2、Cu1'、Cu2'的自旋量子數分別為 S_1 、 S_2 、 S_1' 、 S_2' , 利用 Spin Hamiltonian $H = -J_1(S_1S_2+S_1'S_2')-J_2(S_1S_1')$ 來描述:

$$\chi_M = (\chi_M') / [1 - \chi_M'(2zJ' / Ng^2\beta^2)]$$

$$\chi_M' = [Ng^2\beta^2S(S+1) / 3kT] [A / B]$$

$$A = 30\exp(E_1/kT) + 6\exp(E_2/kT) + 6\exp(E_3/kT) + 6\exp(E_4/kT)$$

$$B = 5\exp(E_1/kT) + 3\exp(E_2/kT) + 3\exp(E_3/kT) + 3\exp(E_4/kT) + \exp(E_5/kT) + \exp(E_6/kT)$$

$$E_1 = (J_1/2) + (J_2/4)$$

$$E_2 = -(J_1/2) + (J_2/4)$$

$$E_3 = -(J_2/4) - (J_1^2 + J_2^2)^{1/2}/2$$

$$E_4 = -(J_2)/4 + (J_1^2 + J_2^2)^{1/2}/2$$

$$E_5 = -(J_1/2) - (J_2/4) - (4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2)^{1/2}/2$$

$$E_6 = -(J_1/2) - (J_2/4) + (4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2)^{1/2}/2$$

其中 χ_M 為莫耳磁化率 ($\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$)，T 為絕對溫度 (K)，g 為 Landé 常數 (Landé factor)，N 為亞弗加厥常數 (Avogadro's number)，S 為自旋值， β 為波耳磁子 (Bohr's magneton)，k 為波茲曼常數 (Boltzmann's constant)，J 為相鄰 Cu(II) 之間的磁作用力 (magnetic coupling)。金屬間的相互耦合參數分別為 J_1 和 J_2 ，如圖 2-2-34。

對直流磁化率實驗值作曲線擬合，結果為圖 3-2-32 實線，避免低溫時會有零磁場開列等原因影響參數，從 20 K 到 300 K 做擬合；化合物 **4** 的最佳擬合參數： $J_1 = -13.4 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.066$ ， $R^2 = 2 \times 10^{-5}$ ，由 J 值可看出 Cu1、Cu2 之間 J_1 為負值說明作用力是反鐵磁性，而 Cu1、Cu1' 之間 J_2 為正值說明作用力是鐵磁性作用力，且其值與文獻值接近 (表 3-16、3-17)。

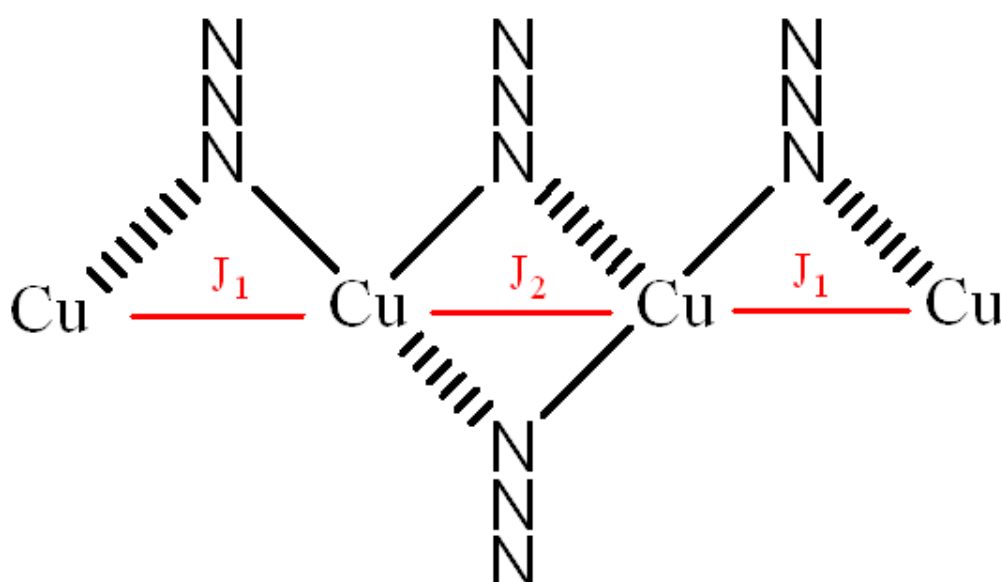


圖 3-2-34 $[\text{Cu}_4(\text{N}_3)_4(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 中 Cu 和 Cu 間各有不同的 J 值 (J_1 、 J_2)，虛線為用軸位連接

水平面對水平面連接模式的 Cu-N-Cu 角度在磁性判斷鐵磁與反鐵磁中是很重要的指標，當夾角越小，軌域重疊度低，較易呈現鐵磁性質。一般當角度小於實驗統計的 108° 或理論計算的 104° 時，會呈現鐵磁性質^{5,6}；反之如果大於實驗統計的 108° 或理論計算的 104° 時會呈現反鐵磁性性質。但此指標不適用於 Cu-N-Cu 以水平面對軸位連接模式。由於銅有 J-T effect 的影響，會有軸位拉長的情況，Cu 的電子主要分布在水平面上 ($d_{x^2-y^2}$)，化合物 4 中，與 $\mu_{1,1}$ 疊氮連接時，一邊用水平面連接、另一邊用軸位連接，當用軸位連接時，軌域重疊較小，所以使作用力較低⁸¹；目前並沒有關於這種模式對磁性影響的理論計算，而從文獻 (表 3-17) 歸納出當用單 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基以 Cu-N-Cu 角度在 $107-126^\circ$ 範圍內會有微弱的反鐵磁性產生⁸²。

由圖 3-2-34 可發現四核銅中，中心兩個銅藉由兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮夾角為 95.27° ；兩邊的兩個銅藉由個 $\mu_{1,1}$ 疊氮夾角為 115.8° ，如表 3-16，可以發現兩邊兩個 Cu-N-Cu 夾角較大，軌域重疊較大，呈現反鐵磁性，與擬合 $J_1 = -13.4 \text{ cm}^{-1}$ 相輔；中間兩個 Cu-N-Cu 夾角較小，軌域重疊較小，呈現鐵磁性與擬合 $J_2 = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ 相輔。四核鏈與四核鏈之間用 HL 相連，但由於距離太遠 (9.39 \AA) 所以不考慮之間的作用力。

表 3-16 化合物 4 中 Cu 與 Cu 的角度及作用力

	Cu1-Cu2	Cu1-Cu1'
Cu-N-Cu ($^\circ$)	115.8	95.27
J (cm^{-1})	-13.4	13.5

化合物 4 中 Cu1 與 Cu2 之間為反鐵磁作用，而 Cu1 與 Cu1' 之間為鐵磁作用，金屬間的磁作用如圖 3-2-35，可以發現 ground state $S = 0$ 。

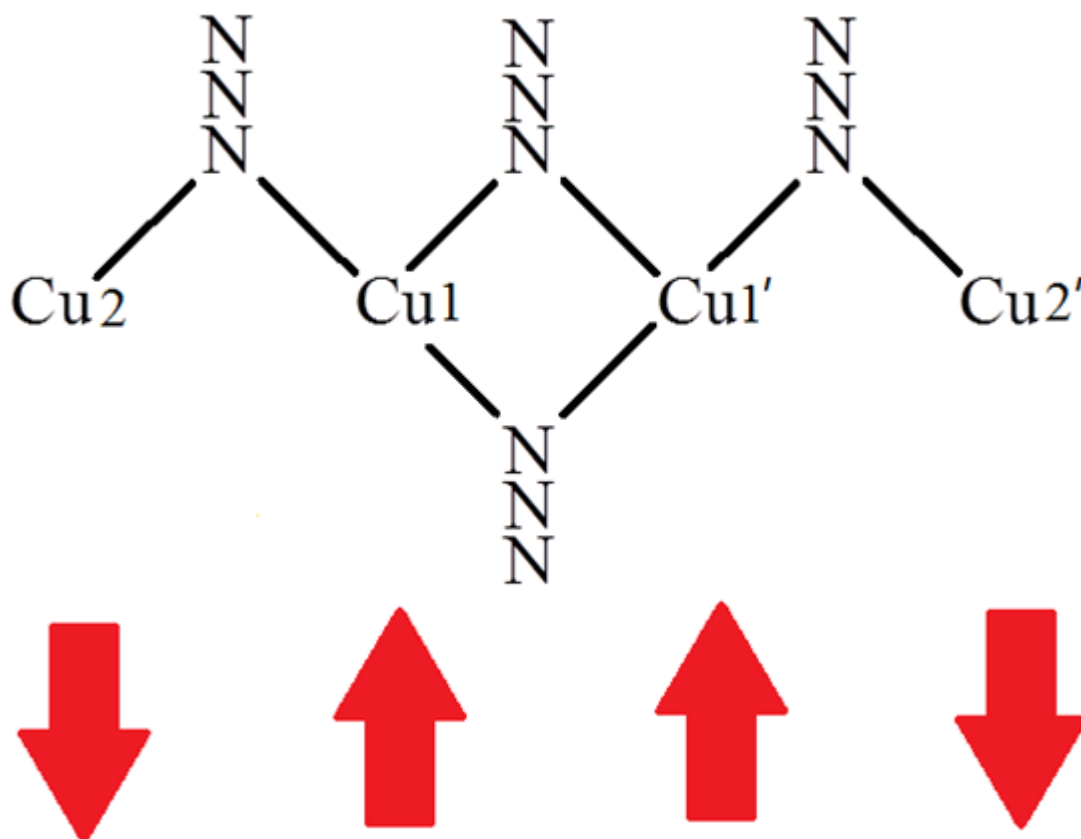


圖 3-2-35 化合物 4 中金屬間可能有的磁作用

3-2-4-2 $\{[\text{Cu}_6(\text{HL})_2(\text{OAc})_4(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}\}$ (5)

在外加磁場 1000 G，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量化合物 **5** 的磁化率分別表示於圖 3-2-36；在室溫 300K 時， $\chi_{\text{M}}T$ 為 $2.633 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}$ ，隨著溫度降低至 2 K，其值逐漸降至 $0.629 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}$ 。 $\chi_{\text{M}}T$ 值隨著溫度下降而下降升，顯示金屬之間作用力為反鐵磁性作用力。而由圖 3-2-36 可以發現較高溫時 $\chi_{\text{M}}T$ 值變動並不大，但低於 50K 後 $\chi_{\text{M}}T$ 值迅速下降，這種微弱反鐵磁性作用力可能是在低溫時發生零磁場開裂等原因。

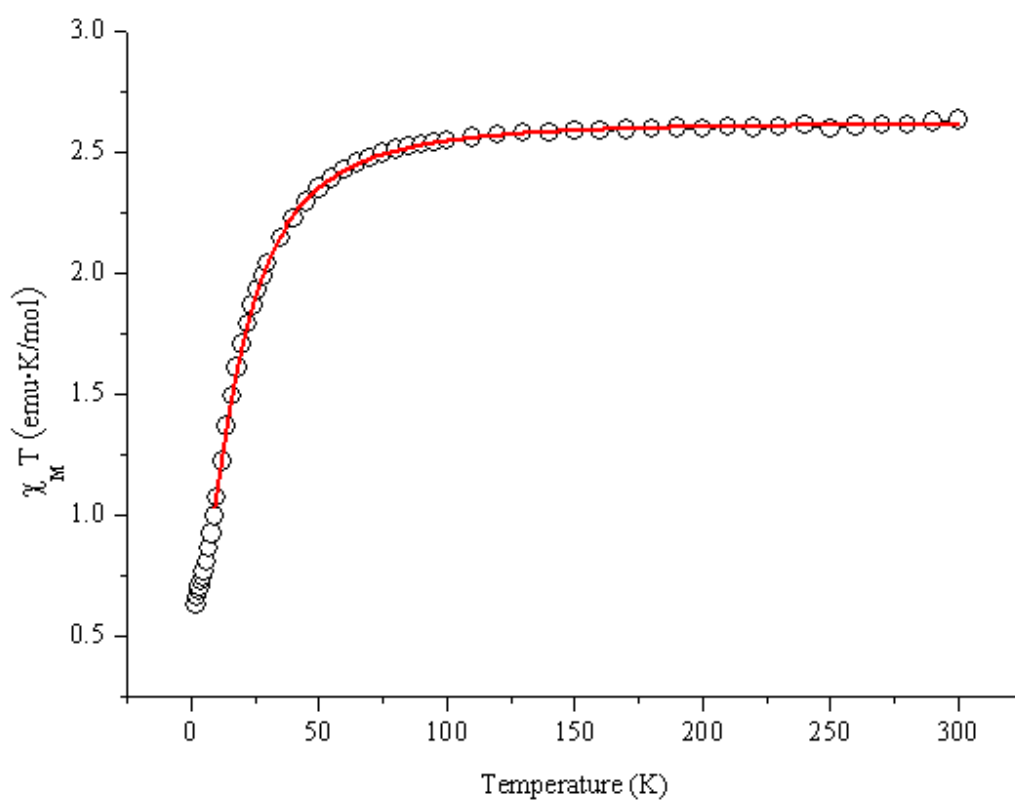


圖 3-2-36 化合物 **5** 直流磁化率 $\chi_{\text{M}}T$ (○) 對溫度作圖，實現代表曲線擬合結果

圖 3-2-37，Curie Weiss Law 擬合 100 至 300K 做 χ_M^{-1} 對 T 做圖，可以發現 $C = 2.655 \text{ emu} \cdot \text{K mol}^{-1}$ ， $\theta = -2.041 \text{ K}$ ，從 Weiss 常數 (θ) 為負值，說明化合物 **5** 主要呈現反磁性性質。

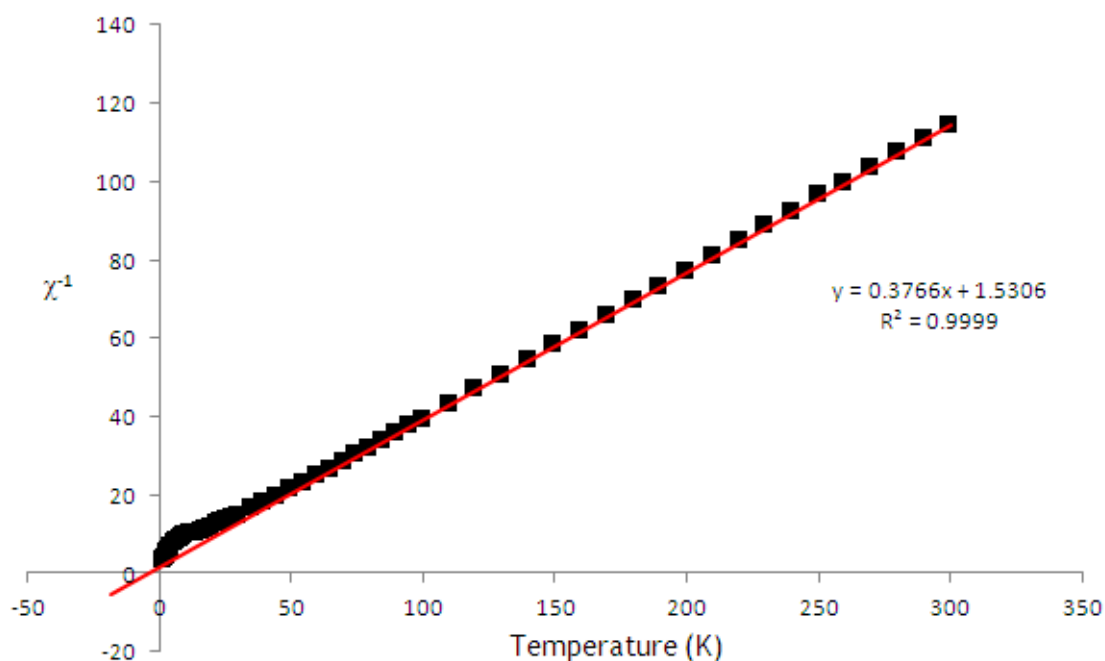


圖 3-2-37 化合物 **5** 的 χ^{-1} 對 T 作圖

假設中心金屬 Cu(II) 是高自旋 (high spin, $S = 1/2$)，常溫下金屬間無磁相互作用力，只考慮電子自旋 (spin-only) 所呈現的磁性，經由公式 2 推算 $\chi_M T$ 理論值為 $2.48 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ (g 以 2.1 入)，化合物 **5** 測得的值 $\chi_M T$ 為 $2.633 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ ，略大於理論值，推測是由於金屬間鐵磁性所造成。

$$g \times \sqrt{s \times (s + 1)} = 2.828 \times (\chi_M T)^{0.5} \quad \text{公式 2}$$

g : Landé 常數 ; T : 溫度(K)

S : 自旋值 (spin) ; χ_M : 莫耳磁化率 (emu mol^{-1})

化合物 5 中銅與銅之間的連接模式有三種：一是藉由醋酸根及 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基、一種是藉由醋酸根及雙 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基、另一種是藉由雙 $\mu_{1,1,3}$ 模式疊氮配位基連接另一個三核鏈，如圖 3-2-38。

為了了解化合物 5 分子內金屬間作用力的影響，利用 spin Hamiltonian 描述，H 是 Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian，J 是等向性相互耦合常數 (isotropic exchange coupling constant)，S 是相鄰金屬個別的自學量子數。Cu1、Cu2、Cu3 的自旋量子數分別為 S_1 、 S_2 和 S_3 ，而金屬間的相互耦合參數分別為 J_1 、 J_2 和 J_3 ，如圖 3-2-38。

對直流磁化率實驗值作曲線擬合，結果為圖 3-2-36 實線，避免低溫時會有零磁場開列等原因影響參數，從 20 K 到 300 K 做擬合；化合物 5 的最佳擬合參數 $J_1 = 23.26 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = -12.67 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_3 = -9.59 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.16$ ， $R^2 = 2.1 \times 10^{-3}$ ，由 J_1 為正值可得知銅與銅用雙 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基連接為鐵磁性作用力； J_2 為負值說明銅與銅用單 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基連接為反鐵磁性作用力；而用雙 $\mu_{1,3}$ 疊氮配位基連接的 J_3 為負值說明是反鐵磁性作用力，且與文獻值接近 (表 3-18、3-19、3-20)。

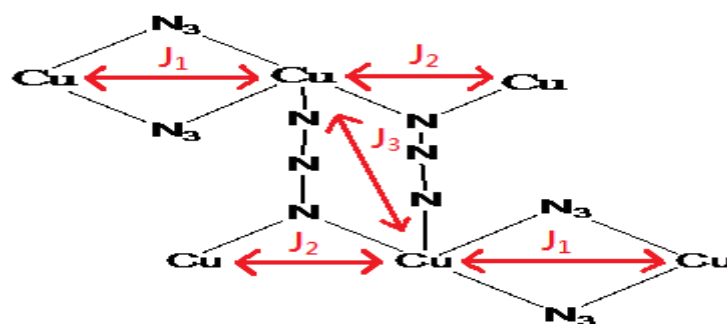


圖 3-2-38 $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_6]^{6+}$ 中 Cu 和 Cu 間各有不同的 J 值 (J_1 、 J_2 、 J_3)

從之前文獻中並沒有發現羧酸根對 J 值大小的影響，當只有羧酸根以水平面對水平面用 syn-syn 模式連接銅時都是呈現反鐵磁性性質¹⁵；而水平面對水平面連接模式的 Cu-N-Cu 角度在磁性判斷鐵磁與反鐵磁中是很重要的指標，當夾角越小，軌域重疊度低，較易呈現鐵磁性質。一般當角度小於實驗統計的 108°或理論計算的 104°時，會呈現鐵磁性性質^{5, 6}；反之呈現反鐵磁性，但此指標不適用於 Cu-N-Cu 以水平面對軸位連接模式；由於銅有 J-T effect 的影響，會有軸位拉長的情況，Cu 的電子主要分布在水平面上 ($d_{x^2-y^2}$)。化合物 **5** 中，Cu1 與 Cu2 藉由 syn-syn 模式羧酸根及兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮相連， $\mu_{1,1}$ 疊氮一邊用水平面連接、另一邊用軸位連接，當用軸位連接時，軌域重疊較小，所以使作用力較低⁸²。由圖 3-2-37 可發現 Cu1、Cu2 藉由兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮夾角為 90.51°，Cu-N-Cu 的夾角較小，軌域重疊較低，呈現鐵磁性，與擬合 $J_1 = 23.3 \text{ cm}^{-1}$ 相輔，目前使用 syn-syn 模式羧酸根及兩個 $\mu_{1,1}$ 疊氮連接的文獻只有一個，是呈現鐵磁性作用力，與擬合相輔。

化合物 **5** 中 Cu1 和 Cu3 藉由 syn-syn 模式連接且 Cu-N-Cu 的角度為 122.6°，大於理論的 108°以及實驗統計的 104°，應呈現反鐵磁性作用力，與擬合 $J_2 = -12.67 \text{ cm}^{-1}$ 相輔。

表 3-17 利用軸位對水平面的單 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基連接銅的文獻資料

Compounds	Cu–N–Cu (deg)	Cu–Cu (Å)	Cu–N (Å)	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu(L ₁)(N ₃) ₂]	116.60	3.69	2.01, 2.34	14.1	45
[Cu ₂ (dmterpy) ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃)(N ₃) ₂] · NO ₃ · (H ₂ O) ₂	117.4	3.67	1.99, 2.31	2.89	46
{[Cu ₉ (N ₃) ₁₈ (1,2-pn) ₄] · H ₂ O} _n	106.4	3.63	1.96, 2.56	2	47
[{Cu(acac)(phen)(ClO ₄) ₂ } ₂ {Cu(phen)(N ₃) ₂ } ₂]	115.57	3.90	1.96, 2.63	0.36	48
[Cu(N ₃) ₂ (L ₂) _n]	126.33	3.90	1.99, 2.39	-0.21	49
[Cu(L ₃)($\mu_{1,1}$ -N ₃)(N ₃) _n]	110.7	3.60	1.96, 2.44	-1.6	50
[Cu(L ₂)(N ₂) ₂]	116.28	3.87	1.95, 2.53	-1.97	49
[Cu(L ₄)(N ₃)($\mu_{1,1}$ -N ₃)]	113.6	3.67	1.96, 2.42	-2.2	51
[Cu(L ₅)(N ₃)($\mu_{1,1}$ -N ₃)]	107.1	3.68	1.95, 2.60	-3.7	51
[Cu(RaaiR')(N ₃) ₂] ₄	106.6	3.59	1.96, 2.60	-4.7	52
[Cu(L ₆)($\mu_{1,1}$ -N ₃)($\mu_{1,3}$ -N ₃)]	123.0	3.88	2.01, 2.28	-11.5	53
[Cu ₄ (HL) ₂ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₄ (C _{0.64} H _{2.28} OH) ₂] · 2.72CH ₃ OH	115.8	3.62	1.97, 2.30	-13.4	化合物4

Abbreviations: L₁ = 2-(pyrazol-1-ylmethyl)pyridine, dmterpy = 5,5''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine, 1,2-pn = 1,2-diaminopropane, acac = acetylacetonate, phen = 1,10-phenanthroline, L₂ = (1R)-6,6-dimethyl-5,7-methano-2-(2-pyridinyl)-4,5,6,7-tetrahydroquinoline, L₃ = N-(2-pyridylmethylene)-3-pyridylamine, L₄ = 2-pyridylaldehyde + aniline, L₅ = 2-pyridylaldehyde + *p*-chloroaniline, RaaiR' = 1-alkyl-2-(aryloxy)imidazole, L₆ = homopiperazine

表 3-18 利用軸位對水平面的雙 μ_1 模式疊氮配位基連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-N-Cu (deg)	Cu-N _{azido} (Å)	τ	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (L ₁) ₂]	86.9	2.02, 2.55	50.7	24	54
[Cu ₂ (L ₂) ₂ (N ₃) ₂]·2[Cu(L ₂)(N ₃)(H ₂ O)]·6H ₂ O	92.44	1.94, 2.55	38.6	15	55
[Cu(μ -N ₃) ₂ (phen)](μ -ta)	94.98	1.98, 2.46	54.2	12.4	56
[{Cu(acac)(phen)(ClO ₄)} ₂ {Cu(phen)(N ₃) ₂ } ₂]	96.45	1.97, 2.44	2.0	7.2	57
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (N ₃) ₂ (O ₂ CCH ₂ CH ₃) ₂]	96.2	2.01 2.35	42.1	5.1	58
[Cu(L ₃) ₂ (N ₃)(NO ₃) ₂]	94.7	1.93, 2.55	50.1	2.5	59
[Cu ₂ (L ₄) ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂]	89.9	1.97, 2.53	53.4	0.8	60
[Cu ₂ (L ₅) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	98.31	1.97 2.56	11.4	-3.2	61
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (terpy) ₂ (H ₂ O)]·(PF ₆) ₂	95.7	1.93, 2.85	18.5	-5.8	62
[Cu ₂ (L ₆) ₂ (N ₃) ₂]	89.1	2.00, 2.51	47.3	-8.5	63
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (Medien) ₂]·(ClO ₄) ₂	92.5	2.10, 2.51	3.7	-16.8	64
[Cu ₄ (HL) ₂ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₄ (C _{0.64} H _{2.28} OH) ₂]·2.72C H ₃ OH	95.27	1.98, 2.73	54.4	13.5	化合物 4

Abbreviations: L₁ = 7-amino-4-methyl-5-aza-3-hepten-2-onato, L₂ = 4-terpyridone, phen = 1,10-phenanthroline, ta = terephthalato dianion, acac = acetylacetonate, dpyam = di-2-pyridylamine, L₃ = 1-(N-pyridylimino)-3-aminopropane, L₄ = C₆H₅C(O)NHN=C(CH₃)C₅H₄N, L₅ = *N,N*-bis(2-methylpyridyl)(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)amine, terpy = 2,2':6',2''-terpyridine, L₆ = 1-(*N*-salicylideneamino)-2-aminoethane, Medien = methylidipropylenetriamine

表 3-19 利用雙 $\mu_{1,3}$ 模式疊氮配位基連接銅的文獻

Compounds	Cu-N-N (deg)	Cu-Cu (Å)	struct	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu(NITmPy)(N ₃) ₂ (CH ₃ OH)]	127.6, 135.5	5.81	A-E	75.7	35
[Cu ₂ (bben) ₂ (N ₃) ₄] _n	113.5, 142.6	5.28	A-E	16.8	36
[Cu(L ₁)(N ₃) ₂]	117.8, 131.8	5.11	A-E	16	37
[Cu ₂ (L ₂) ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂]	118.2, 129.6	5.10	A-E	13.6	38
[Cu ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂ (Et ₃ dien) ₂](ClO ₄) ₂	121.3, 128.4	5.41	A-E	9	39
[$\mu_{1,1,3}$ -N ₃) ₂ {Cu ₂ (ampy) ₂ (N ₃) ₂ }] _n	122.5, 134.2	5.37	A-E	-2.8	42
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (EtMe ₄ dien) ₂](ClO ₄) ₂	123.3, 137.9	5.29	A-E	-3.6	41
[Cu ₄ (μ_2 -PhCOO) ₂ (bdmap) ₂ (N ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	108.8, 124.9	5.86	A-E	-5.5	43
[Cu ₂ (Me ₅ dien) ₂ (N ₃) ₂](BPh ₄) ₂	123.8, 139.5	5.23	A-E	-6.5	44
[Cu ₄ (μ_2 -PhCOO) ₂ (bdmap) ₂ (N ₃) ₂ (PhCOO) ₂ (CH ₃ OH) ₂]	120.4, 124.5	5.23	A-E	-7	43
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (Me ₅ dien) ₂](ClO ₄) ₂	122.7, 138.4	5.29	A-E	-7.5	41
[Cu ₂ (μ -N ₃) ₂ (Et ₅ dien) ₂](ClO ₄) ₂	124.4, 132.1	5.46	A-E	-28	41
[Cu ₆ (H ₂ L) ₂ (DMF) ₂ (N ₃) ₁₂]	132.6, 125.6	5.30	A-E	19.8	化合物 3
[Cu ₆ (HL) ₂ (OAc) ₄ (N ₃) ₆]·2Et ₂ O	109.9, 120.3	5.32	A-E	-9.59	化合物 5

Abbreviations : NITmPy = 2-(30-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazole-1-oxyl-3-oxide, ben = 1,2-bis(benzylamino)ethane, L₁ = 1,1,1-trifluoro-7-(dimethylamino)-4-methyl-5-aza-3-hepten-2-onato, L₂ = (E)-4-(2-(dimethylamino)ethylimino)-1,1,1-trifluoropentan-2-one), Et₃dien = triethyldiethylenetriamine, ampy = 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine, EtMe₄dien = 4-ethyl-1,1,7,7-tetramethyldiethylenetriamine, Hbdmap = 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol, Me₅dien = 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamine Et₅dien = 1,1,4,7,7-pentaethyldiethylenetriamine,

表 3-20 利用 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基、醋酸根連接銅的文獻資料

Compounds	Cu–N–Cu (deg)	Cu–Cu (Å)	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu ₃ (N ₃) ₄ (L ₁) ₂ (DMSO) ₂] _n	107.6	3.22	126	65
[Cu ₂ (4,4-pybz) ₃ (N ₃) _n ·3nH ₂ O	101.1	3.08	96.1	66
[Cu _{1.5} (hnta)(N ₃) ₂ (H ₂ O)] _n	103.2	3.12	89	67
[Cu(2-Clinic)($\mu_{1,1}$ -N ₃)(CH ₃ OH)] _n	110.3	3.327	81.2	68
[Cu(INO)(N ₃)(H ₂ O) _{0.5}] _n	106.6	3.22	80	69
[Cu ₃ (hnta) ₄ (N ₃) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	116.2	3.39	69.7	70
[Cu(N ₃)(tp)(CH ₃ OH)] _n	105.5	3.19	63	71
[Cu(NNO)(N ₃)(H ₂ O) _{0.5}] _n	124.3	3.52	48	72
[Cu(N ₃)(nic)]	113.61	3.349	39.1	73
[Cu(benzoate)(N ₃)] _n	126.8	3.54	33.9	74
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (L ₂) ₂] _n	119.5	3.44	26	75
[Cu ₆ (HL) ₂ (OAc) ₄ (N ₃) ₆]·2Et ₂ O	122.6	3.47	-12.7	化合物 5

Abbreviations : L₁ = $\mu_{1,3}$ -(C₄H₃SCH₂COO), 4,4-pybz = 4-(4-pyridyl)benzoic acid, hnta = 6-hydroxynicotinate, 2-Clinic = 2-chloronicotinate, INO = isonicotinate N-oxide, tp = terephthalate, NNO = nicotinate N-oxide, nic = nicotinate, L₂ = Me₃NCH₂CO₂

表 3-21 利用雙 $\mu_{1,1}$ 模式疊氮配位基、醋酸根連接銅的文獻資料

Compounds	Cu–N–Cu (deg)	Cu–Cu (Å)	J (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu(2-methyl-benzoate)(N ₃)] _n	108.16	3.230	93.10	76
[Cu ₆ (HL) ₂ (OAc) ₄ (N ₃) ₆]·2Et ₂ O	90.51	3.066	23.26	化合物 5

3-2-5 磁化飽和曲線：

3-2-5-1 $\{[\text{Cu}_4(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{C}_{0.64}\text{H}_{2.28}\text{OH})_2] \cdot 2.72\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)

在 2 K 下測化合物 200 到 50000 G 磁場下的變化，如圖 3-2-39，磁化強度隨著外加磁場增加而上升，到 50000 G 時達到 $2.53 \text{ N}\beta$ ；化合物 4 的 ground state $S = 0$ ，磁化強度應趨於零，但卻隨著加磁場增加而上升，可能是低窪激發態 (low lying excited state) 的影響，由於 ground state 和其他能階太近，當能階分裂時可能低於 ground state 所以有微弱的鐵磁性發生。

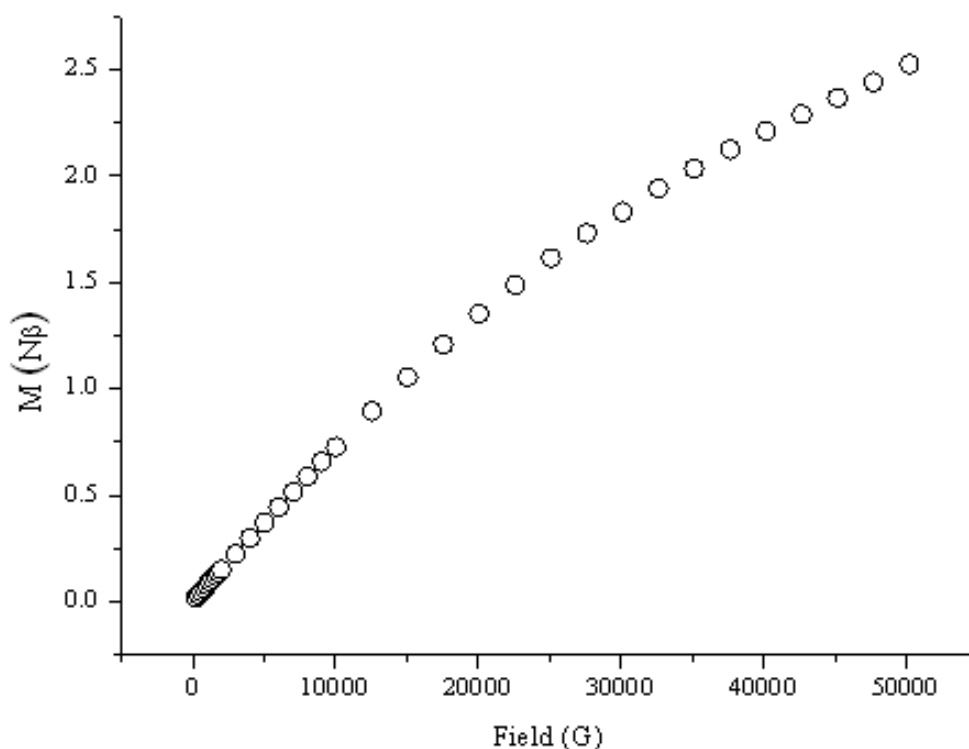


圖 3-2-39 化合物 4 在 2 K 測的磁滯曲線

第四章

化合物 7 的合成與磁性

4-1 實驗部分

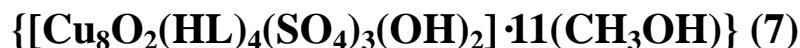
4-1-1 合成：

$\{[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{HL})_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}\}$ (7)

取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (24.96 mg, 0.1 mmol) 放於燒杯中並加入 6 mL 的 MeOH 攪拌至全溶; 再加入 H_2L (24.4 mg, 0.05 mmol) 攪拌至完全溶解; 再加入 3 滴 NEt_3 均勻攪拌混合, 以乙醚擴散, 大約 4 天後可在管壁上方會有到綠色方形晶體析出。獲得化合物 $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{L}_2)_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] \cdot 11(\text{CH}_3\text{OH})$ (7)。產物秤重 31.2 為 mg, 產率為 81.5 % (以 H_2L 為基準)。

分子式： $\text{C}_{124}\text{H}_{136}\text{N}_{32}\text{Cu}_8\text{O}_{24}$, 元素分析實驗值 (理論值): C : 48.85 (48.63); N : 15.02 (14.64); H : 4.50 (4.44); S : 3.11 (3.14)。IR 光譜數據 (附圖 10) (KBr 壓片, cm^{-1}): 3386 (s), 3028 (m), 2911 (m), 1610 (m), 1561 (s), 1515 (vs), 1452 (s), 1416 (s), 1364 (s), 1347 (s), 1217 (s), 1119 (s), 1025 (m), 952 (m), 760 (m), 700 (m)。

4-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：



結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **4** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-21 \leq h \leq 21$ ， $-22 \leq k \leq 22$ ， $-28 \leq l \leq 28$ 。以直接法 (direct method) 解初其相位，在依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0687$ ， $wR_2 = 0.1714$ ， $G.O.F. = 1.083$ ，剩餘的最大電子密度小於 $2.043 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為綠色方形晶體，其晶系為三斜 (Triclinic)，空間群為 $P\bar{1}$ ： $a = 18.2717(7) \text{ \AA}$ ， $b = 18.5295(7) \text{ \AA}$ ， $c = 23.5732(9) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 99.2677(10)^\circ$ ， $\beta = 105.6516(11)^\circ$ ， $\gamma = 112.4393(9)^\circ$ ， $V = 6783.5(4) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.500 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 4-1。主要鍵長及鍵角列於表 4-2。

表 4-1 化合物 7 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{124} H_{136} Cu_8 N_{32} O_{24} S_3$	
Formula weight	3063.15	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
a (Å)	18.2717 (7)	$\alpha = 99.2677$ (10)°
b (Å)	18.5295 (7)	$\beta = 105.6516$ (11)°
c (Å)	23.5732 (9)	$\gamma = 112.4393$ (9)°
V (Å ³)	6783.5 (4)	
Z	2	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.500	
μ (mm ⁻¹)	1.355	
F (000)	3152	
θ range for data collection	0.94 to 25.00°	
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21, -22 \leq k \leq 22, -28 \leq l \leq 28$	
Reflections collected	68287	
Independent reflections	23889 [$R_{int} = 0.0679$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.083	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0687, wR_2 = 0.1714$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0981, wR_2 = 0.1877$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	2.043 and -0.783	

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

表 4-2 化合物 7 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)–O(1)	1.932 (4)	O(1)–Cu(1)–N(17)	168.1 (2)
Cu(1)–O(2)	1.934 (4)	O(2)–Cu(1)–N(1)	168.8 (2)
Cu(1)–N(1)	1.984 (5)	O(5)–Cu(2)–N(4)	159.3 (2)
Cu(1)–N(17)	1.980 (5)	O(1)–Cu(2)–N(5)	167.7 (2)
Cu(2)–O(1)	1.902 (4)	O(9)–Cu(3)–N(12)	166.4 (2)
Cu(2)–O(5)	2.026 (4)	O(1)–Cu(3)–N(13)	157.6 (2)
Cu(2)–N(4)	1.966 (5)	O(6)–Cu(4)–N(28)	168.3 (2)
Cu(2)–N(5)	1.963 (5)	O(2)–Cu(4)–N(29)	156.7 (2)
Cu(3)–O(1)	1.931 (4)	O(2)–Cu(5)–N(21)	165.1 (2)
Cu(3)–O(9)	2.004 (4)	N(20)–Cu(5)–O(10)	159.9 (2)
Cu(3)–N(12)	1.945 (5)	O(4)–Cu(6)–O(1)	174.1 (2)
Cu(3)–N(13)	1.989 (5)	O(2)–Cu(6)–O(3)	173.0 (2)
Cu(4)–O(2)	1.924 (4)	O(4)–Cu(6)–Cu(1)	132.4 (1)
Cu(4)–O(6)	1.999 (4)	O(3)–Cu(6)–Cu(1)	131.4 (1)
Cu(4)–N(28)	1.943 (5)	O(3)–Cu(7)–N(15)	175.3 (2)
Cu(4)–N(29)	1.983 (5)	N(14)–Cu(7)–O(13)	161.4 (2)
Cu(5)–O(2)	1.905 (4)	O(4)–Cu(8)–N(31)	174.5 (2)
Cu(5)–O(10)	2.018 (4)	N(30)–Cu(8)–O(14)	161.1 (2)
Cu(5)–N(20)	1.971 (5)	Cu(6)–O(1)–Cu(1)	95.9 (2)
Cu(5)–N(21)	1.965 (5)	Cu(6)–O(1)–Cu(2)	108.3 (2)
Cu(6)–O(1)	1.945 (4)	Cu(6)–O(1)–Cu(3)	120.3 (2)
Cu(6)–O(2)	1.961 (4)	Cu(6)–O(2)–Cu(1)	95.3 (2)
Cu(6)–O(3)	1.966 (4)	Cu(6)–O(2)–Cu(4)	122.0 (2)
Cu(6)–O(4)	1.944 (4)	Cu(6)–O(2)–Cu(5)	111.3 (2)
Cu(7)–O(3)	1.921 (4)	Cu(6)–O(3)–Cu(7)	113.3 (2)
Cu(7)–N(15)	1.968 (6)	Cu(6)–O(4)–Cu(8)	114.0 (2)
Cu(7)–N(14)	1.972 (5)		
Cu(7)–O(13)	1.995 (4)		
Cu(8)–O(4)	1.919 (4)		
Cu(8)–N(30)	1.955 (5)		
Cu(8)–N(31)	1.976 (5)		
Cu(8)–O(14)	2.005 (4)		

4-1-3 實驗討論

$\{[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{HL})_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] \cdot 11(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (7)

化合物 7 使用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 H_2L 以 2 : 1 (0.1 mmol : 0.05 mmol) 溶在 MeOH (6ml) 中，並以乙醚擴散，約 4 天後有綠色方形晶體析出。吸出晶體後以乙醚清洗晶體表面母液，再放於乾燥器中抽乾一個晚上去除乙醚，產率為 81.5 % (以 H_2L 為基準)。

4-2 實驗結果與討論

4-2-1 晶體結構解析：

4-2-1 $\{[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{HL})_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2] \cdot 11(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (7)

化合物 7 的幾何結構如圖 4-2-1。化合物 7 是由八個同組合成的八核銅的單分子錯合物，Cu1 用兩個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 連接 Cu2~Cu6，Cu6 和 Cu7、Cu8 則是用 $\mu_2\text{-OH}^-$ 連接 Cu6，八個 Cu 用 $\mu_2\text{-OH}^-$ 、 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 及硫酸根相互連接形成 $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2]^{4+}$ 單元，如圖 4-2-2；Cu3、Cu5、Cu6、Cu8 之間用一個硫酸根相互連接，而 Cu2、Cu4、Cu6、Cu7 之間也用一個硫酸根相互連接，Cu7、Cu8 之間也用另一個硫酸根相互連接，如圖 4-2-3。而銅與銅之間用兩種不同配位模式的 H_2L 連接，如圖 4-2-4。

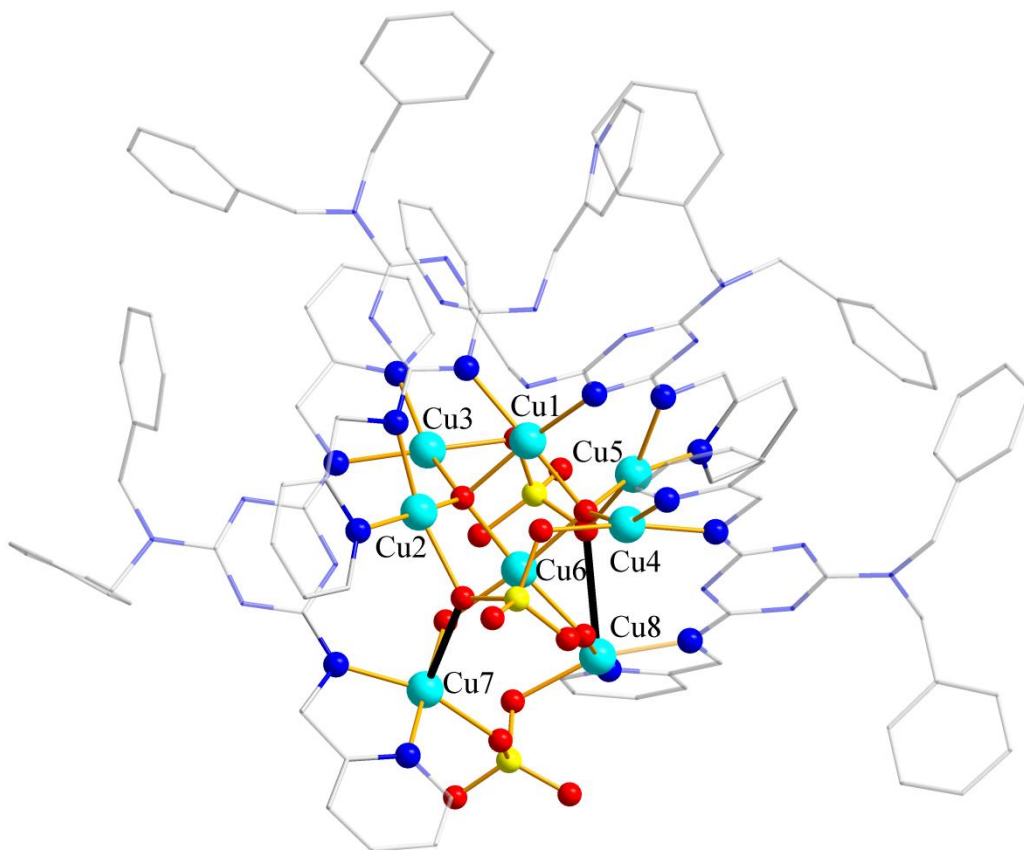


圖 4-2-1 化合物 7 之晶體結構圖，黑粗線為 Jahn-Teller 延長軸

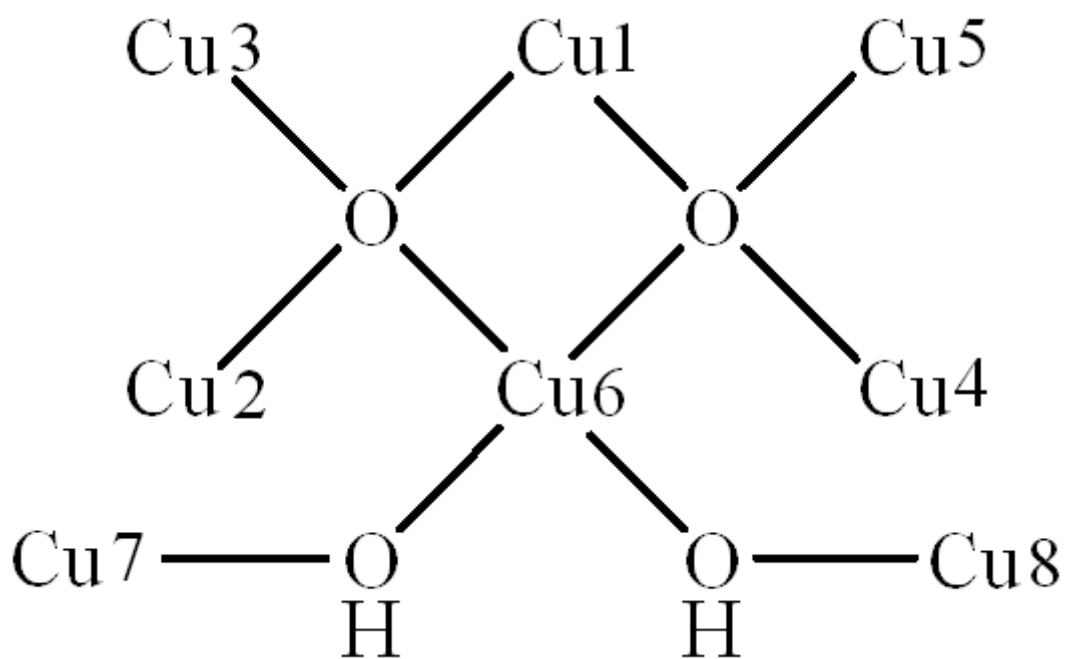


圖 4-2-2 八核銅單位用兩個 $\mu_2\text{-O}^-$ 以及兩個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 配位基的鍵結模式

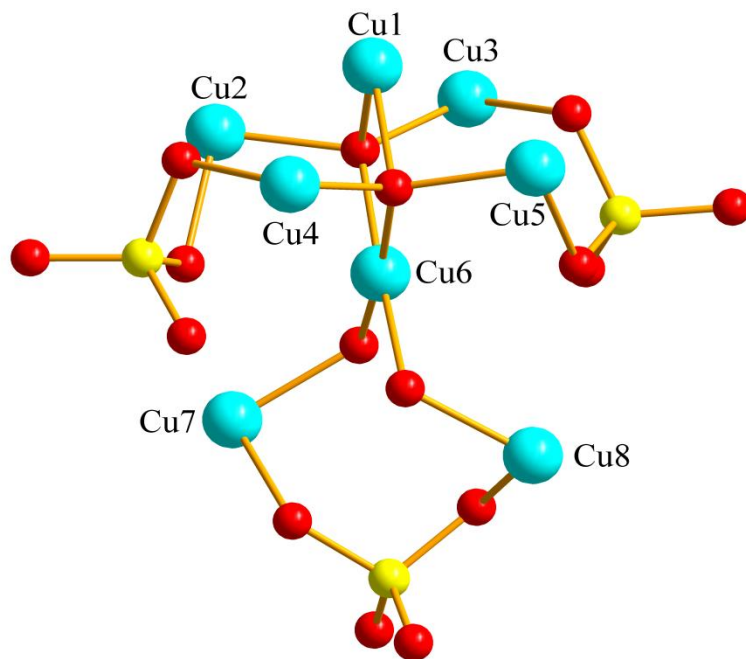


圖 4-2-3 八個銅用 $\mu_2\text{-OH}^-$ 、 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 及硫酸跟相互連接

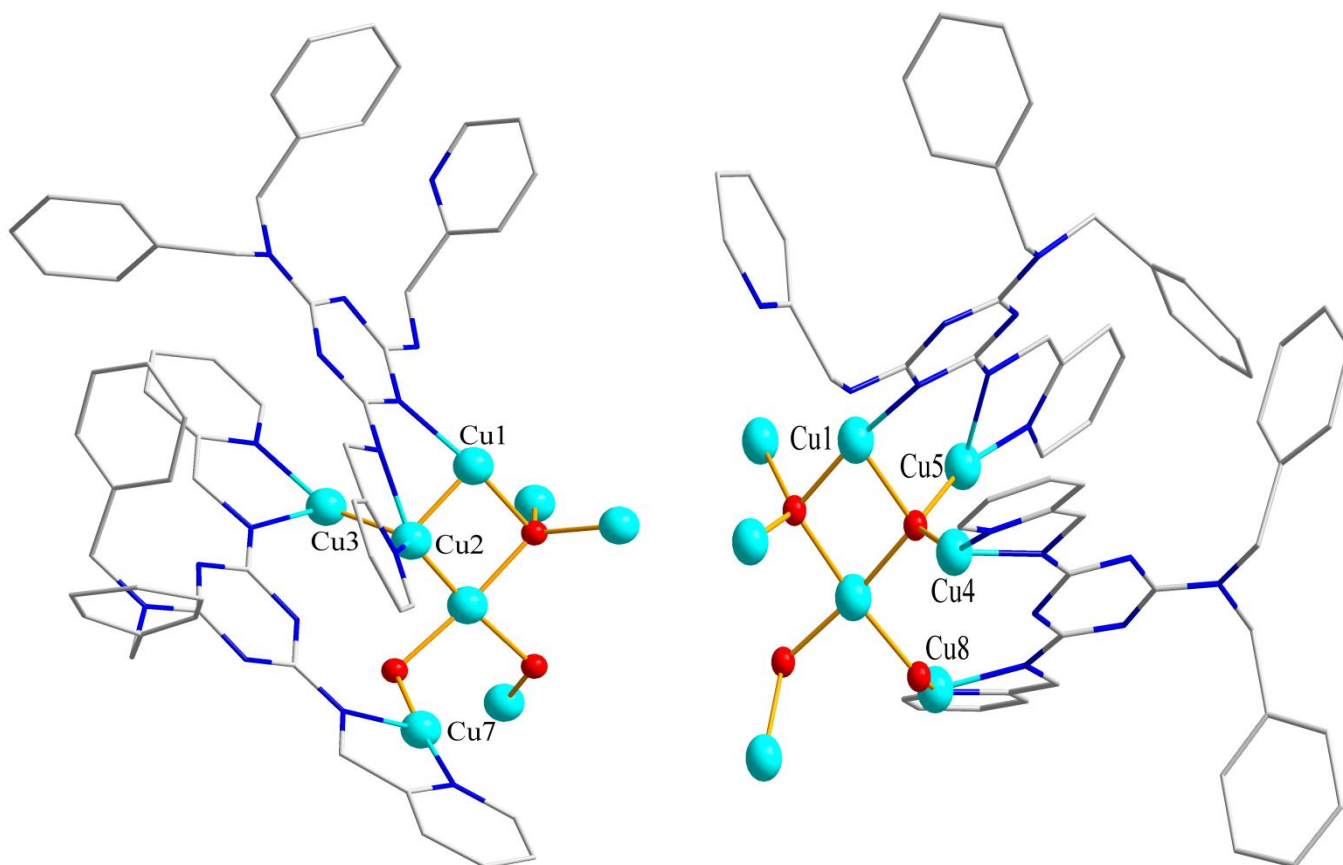


圖 4-2-4 Cu1、Cu2 及 Cu1、Cu5 間 HL 以 $\mu_2\text{-HL-}\kappa^3\text{-N,N}';\text{N}''$ -模式連接
Cu3、Cu7 及 Cu4、Cu8 間 HL 以 $\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N}';\text{N}'',\text{N}'''$ -模式連接

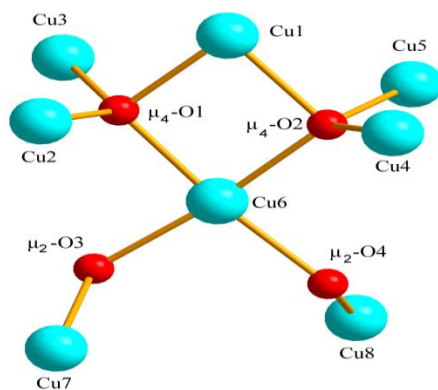


圖 4-2-5 八核銅單位之間的連接模式

圖 4-2-5 簡化化合物 7 觀察銅之間連接模式，化合物 7 銅金屬的配位環境分成兩種，一種是四配位 (Cu1~Cu6)，另一種是五配位 (Cu7、Cu8)。圖 4-2-6 可以清楚看見化合物 7 銅的配位環境，Cu1 為四配位，用兩個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 以及兩個不同 HL 上的 N；Cu2~Cu5 的配位模式相同，都是四配位，用一個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 、一個硫酸根的 O 以及兩個 HL₂ 上的 N；Cu6 為四配位，用兩個 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 以及兩個 $\mu_2\text{-OH}^-$ ；Cu7、Cu8 皆為五配位且配位形式相同，都是水平面都是一個 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 、一個硫酸根的 O 以及兩個 HL 上的 N，軸位則是硫酸根的 O 來形成五配位。

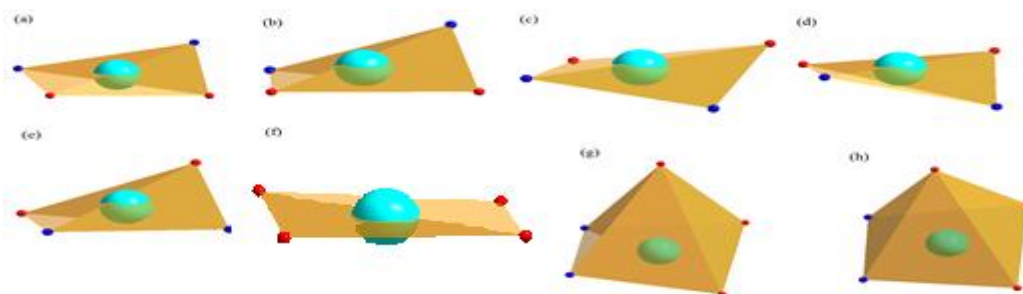


圖 4-2-6 銅金屬與氮、氧原子配位環境簡易圖(a)~(f) Cu1~Cu6 金屬皆採四配位形式；(g)~(h) Cu7、Cu8 金屬採五配位形式(藍色圓球代表氮原子、紅色圓球代表氧原子)

化合物 7 的銅含有五配位以及六配位的結構，由於 Jahn-Teller (J-T) distortion，會發生結構幾何上的變形。如表 4-2 所示。化合物 7 中，以 Cu7 為例，Cu7-N14、Cu1-N15、Cu1-O3、Cu1-O13 之鍵長分別為 1.972 Å、1.968 Å、1.922 Å、1.995 Å，而 Cu7-O5 的距離為 2.575 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為 J-T 軸，如圖 4-2-1 粗線所示。

化合物 7 中，Cu7 及 Cu8 為五配位，將表 4-2 的角度帶入公式 1 計算。算得 Cu7 的 $\tau = 0.232$ 、Cu8 的 $\tau = 0.223$ ， τ 值接近 0，判斷 Cu7、Cu8 皆為金字塔型連接模式。

$$\tau = (\varphi_1 - \varphi_2) / 60^\circ \quad \text{公式 1}$$

φ_1 : 最大夾角， φ_2 : 第二大夾角

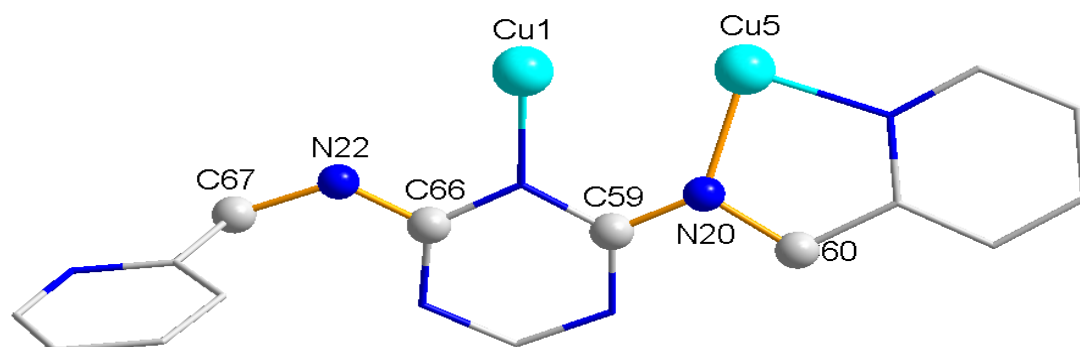
四配位有平面正方形及四面體兩種可能性，平面正方形會因孤對電子使四周原子與中心金屬夾角接近 90° ，而四面體四周原子與中心金屬夾角接近 109.5° 。為確認 Cu1~Cu6 的配位模式，平均四周原子與中心金屬夾角，可以發現 Cu1~Cu6 的平均角度為： 90.45° 、 91.07° 、 91.02° 、 90.86° 、 91.25° 、 90.01° ，因此推測 Cu1~Cu6 皆為平面正方形。

4-2-1-1-(a) 化合物 7 分子內作用力解析

化合物中八個銅離子用 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 以及 $\mu_2\text{-OH}^-$ 來相互連接形成八核銅單位 $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2]^{4+}$ ；八核銅中 Cu1、Cu2 和 Cu1、Cu5 用相同的 $\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^3\text{-N,N';N''}$ -模式連接，如圖 4-2-7 (a)；而 Cu3、Cu7 和 Cu4、Cu8 則以另一種模式的 $\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^4\text{-N,N';N'',N'''}$ -模式 HL 來互相連接，如圖 4-2-7 (b)。

由 X-ray 單晶結構所測得的結構角度 (表 4-3)，可以發現 N12、N14 及 N20 皆呈現 sp^2 的水平 (plane) 模式，所以推斷 H_2L 有去質子化。

(a)



(b)

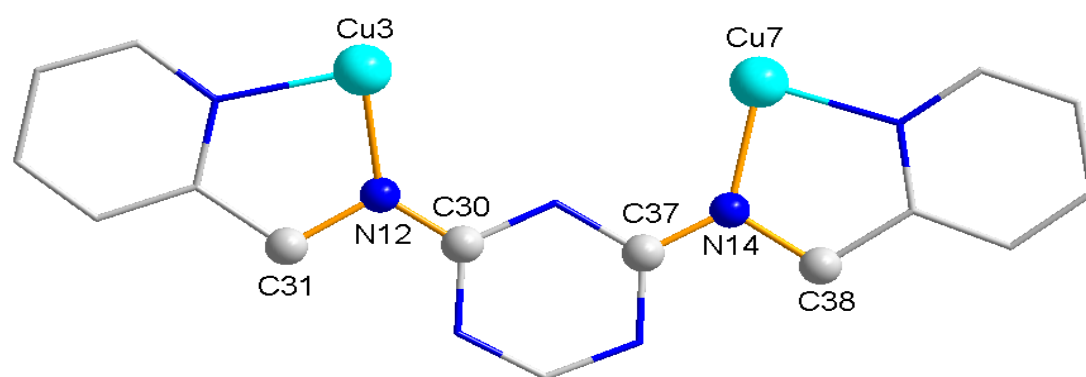


圖 4-2-7 (a)Cu1 和 Cu5 用 HL 以 $\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^3\text{-N,N';N''}$ -模式連接
(b)Cu3 和 Cu7 用 HL 以 $\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^4\text{-N,N';N'',N'''}$ -模式連接

表 4-3 化合物 7 中 Cu3、Cu5、Cu7 和 H₂L 連接 N 的夾角

	鍵角 (°)
C(16)–N(12)–C(24)	113.36 (52)
C(16)–N(12)–Cu(3)	131.55 (49)
Cu(3)–N(12)–C(24)	113.34 (43)
C(17)–N(14)–C(18)	115.10 (52)
C(17)–N(14)–Cu(2)	131.01 (49)
C(17)–N(14)–Cu(2)	113.82 (45)
C(59)–N(20)–C(60)	113.69 (62)
C(59)–N(20)–Cu(5)	130.59 (45)
Cu(5)–N(20)–C(60)	111.09 (46)

由表 4-3 可以發現，與 N12、N14 及 N20 連接原子夾角的總合分別為 358.25°、359.93°及 355.37°，接近 360°，推斷 N12、N14 及 N20 為去質子化的 sp² 水平模式；而從表 4-4 可以看到 N12、N14 及 N20 與連接原子的距離，N12–C30、N14–C37 及 N20–C59 的距離分別是 1.319、1.316 及 1.347 Å，距離在單鍵範圍中，推測 N12、N14 及 N20 皆呈現 sp² 的水平模式，再次推斷化合物 7 的 H₂L 有去質子化。

表 4-4 化合物 7 中 N12、N14 及 N20 和相鄰原子的距離

	鍵長 (Å)
N(12)–Cu(3)	1.944 (6)
N(12)–C(30)	1.319 (9)
N(12)–C(31)	1.462 (6)
N(14)–Cu(7)	1.972 (6)
N(14)–C(37)	1.316 (6)
N(14)–C(38)	1.456 (9)
N(20)–Cu(5)	1.972 (5)
N(20)–C(59)	1.347 (9)
N(20)–C(60)	1.473 (3)

化合物 7 中八個銅離子用 μ_4 -O 以及 μ_2 -O 來相互連接，由於氫的位置不易由 XRD 判斷，為了判斷 μ_2 -O 是屬於 μ_2 -O²⁻、 μ_2 -OH⁻ 或 μ_2 -OH₂，只能從鍵長來判斷，如圖 4-2-8，表 4-5 為 O3、O4 的夾角及鍵長，其值與 μ_2 -OH⁻ 的鍵長接近 (表 4-6)，再加上 μ_2 -O 帶負一價可以達到價數平衡，所以認定 μ_2 -O 為 μ_2 -OH⁻。

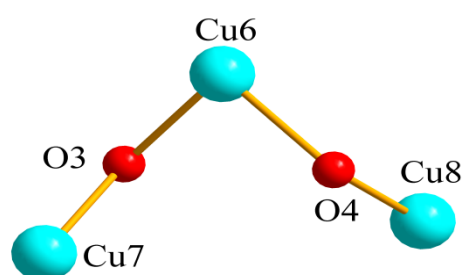


圖 4-2-8 O3 及 O4 的配位模式

表 4-5 化合物 7 中 O3、O4 的夾角及鍵長

	鍵長 (Å)		鍵角 (°)
O(3)–Cu(6)	1.966 (4)	Cu(6)–O(20)–Cu(7)	113.3 (2)
O(3)–Cu(7)	1.921 (4)	Cu(6)–O(20)–Cu(8)	114.0 (2)
O(4)–Cu(6)	1.943 (3)		
O(4)–Cu(8)	1.919 (5)		

表 4-6 化合物 7 中銅與銅用 μ_2 -OH⁻ 來連接文獻

	Cu–O (Å)	ref
[Cu ₅ (μ - ₃ OH) ₂ (O ₃ P-t-Bu) ₃ (Pz) ₂ (t-BuPO ₃ H) ₂] ₂ [Et ₃ NH] ₄	1.917、1.934	40
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (OH) ₂ (ONO ₂) ₂]	1.939、1.946	77
[Cu(ampym) ₂ (OH)(CF ₃ SO ₃) ₂](ampym) ₂	1.919、1.934	78
[Cu ₂ (μ -O ₂ CH)(OH) ₂ (dpyam) ₂](ClO ₄)	1.950、1.955	79
[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (TMGdmae) ₂] ₂ I ₂	1.932、1.948	84
[Cu(phen)(OH)(H ₂ O)] ₂ (C ₈ H ₄ O ₄)·8H ₂ O	1.935、1.938	85
{[Cu(μ -OH)(μ -BrPhtrz)(H ₂ O)](NO ₃) ₂] _n	1.930、1.934	86
[Cu(DBED)(OH)(MeCN)]·ClO ₄	1.913、1.914	87

Abbreviations : O₃P-t-Bu = tert-butylphosphonic acid, dpyam = di-2-pyridylamine, ampym = 2-aminopyrimidine, dpyam = di-2-pyridylamine, TMGdmae = 2-(2-(diethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-guanidine, phen = phenanthroline, C₈H₄O₄ = terephthalic acid, BrPhtrz = N-[(E)-(4-bromophenyl)methylidene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine, DBED = N,N'-di-tert-butyl-ethylenediamine

4-2-1-1-(b) 化合物 7 分子間作用力

圖 4-2-9 從 a 軸看過去，可以發現每個八核銅單元之間會有硫酸根上的 O 以及另一個八核銅單元上 HL 的苯環產生氫鍵 (表 4-7)，並沿著 b 軸方向延伸下去形成 1-D 的鏈狀化合物；除此之外還有游離甲醇之間也會產生氫鍵穩定結構。

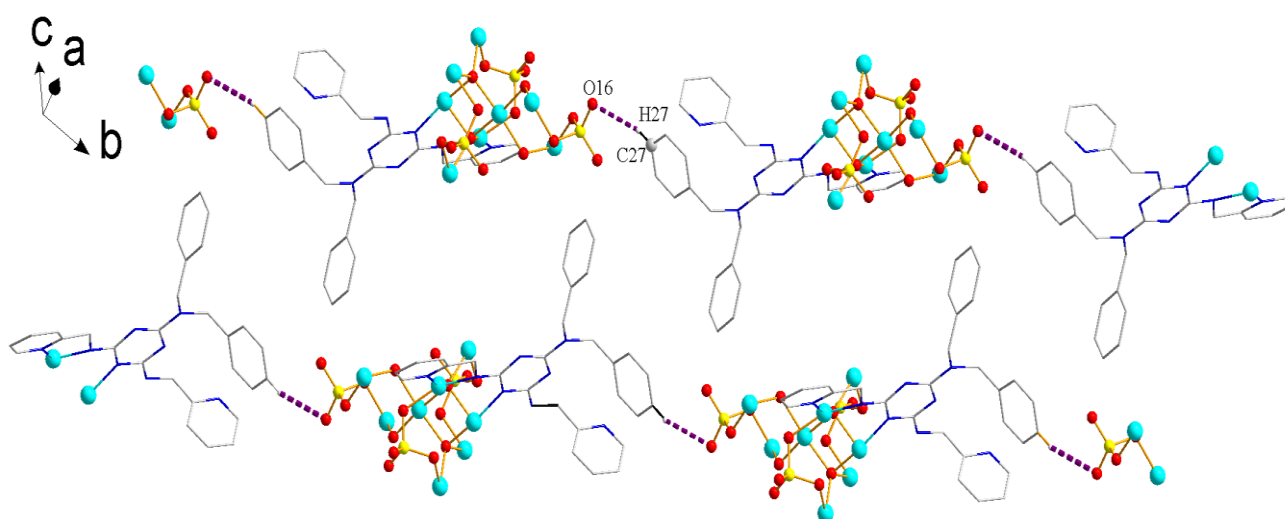


圖 4-2-9 八核銅單元之間會有氫鍵產生並沿著 b 軸形成 1-D 鏈狀結構

表 4-7 化合物 7 之氫鍵距離 (Å) 與鍵角 (°)

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C27-H27...O16	0.95	2.71	3.64	164.30

4-2-2 熱重分析法：

利用熱重分析儀測量化合物 7 的熱穩定性，在氮氣系統操作下，加熱升溫速率為 5 °C/min，測量從室溫至 800 °C。如圖 4-2-10，大約升至 250°C 損失 7.9%，與理論計算游離甲醇 8.4% 接近，繼續升溫至 250 °C 之後化合物 7 結構開始大幅裂解。

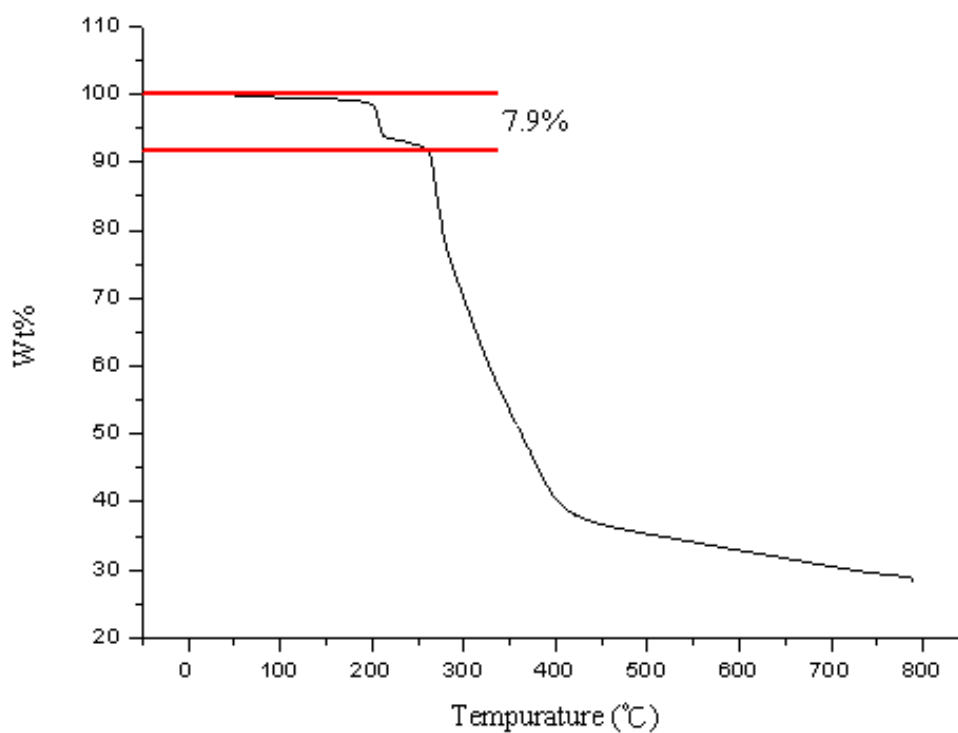


圖 4-2-10 化合物 7 在 25~300 °C 的 TGA 圖

4-2-3 直流磁化率：

在外加磁場 1000 G，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量化合物 7 的磁化率分別表示於圖 4-2-11；在室溫 300K 時， $\chi_M T$ 為 2.714 emu·mol⁻¹K，隨著溫度降低至 2 K，其值逐漸降低至 0.044 emu mol⁻¹K。 $\chi_M T$ 值隨著溫度下降而下降，顯示金屬之間作用力為反鐵磁性作用力。

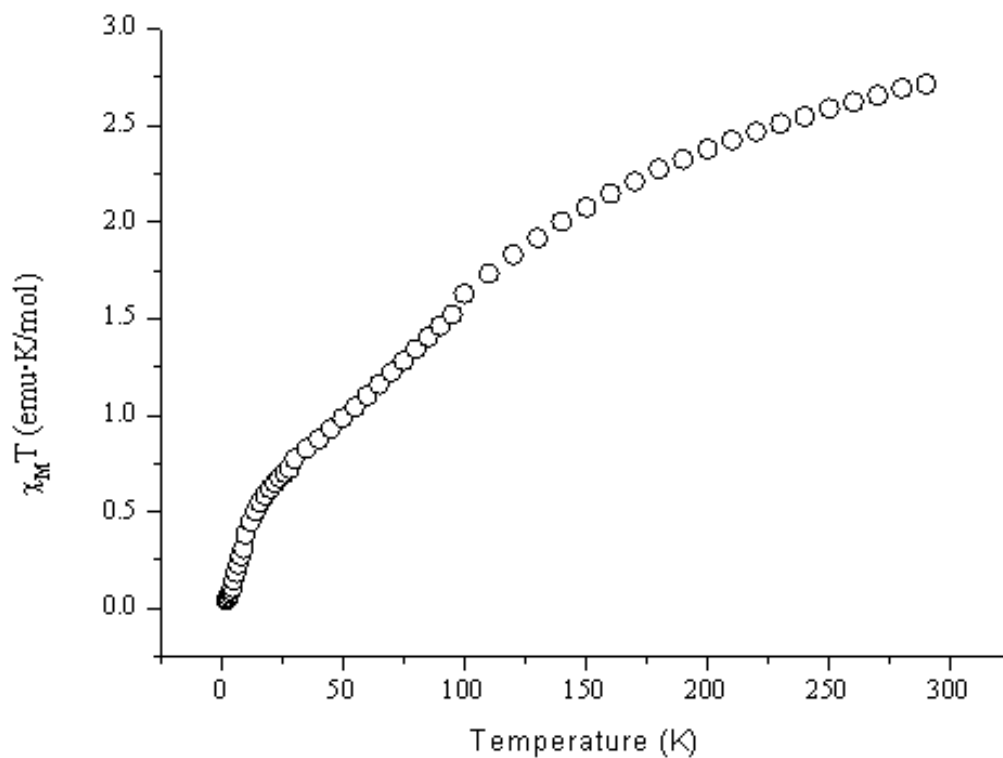


圖 4-2-11 化合物 7 直流磁化率 $\chi_M T$ (○) 對溫度作圖

而圖 4-2-12, Curie Weiss Law 擬合 100 至 300K 做 χ_M^{-1} 對 T 做圖, 可以發現 $C = 4.446 \text{ emu} \cdot \text{K mol}^{-1}$, $\theta = -175.625 \text{ K}$, 從 Weiss 常數 (θ) 為負值, 說明化合物 7 主要呈現反鐵磁性性質。

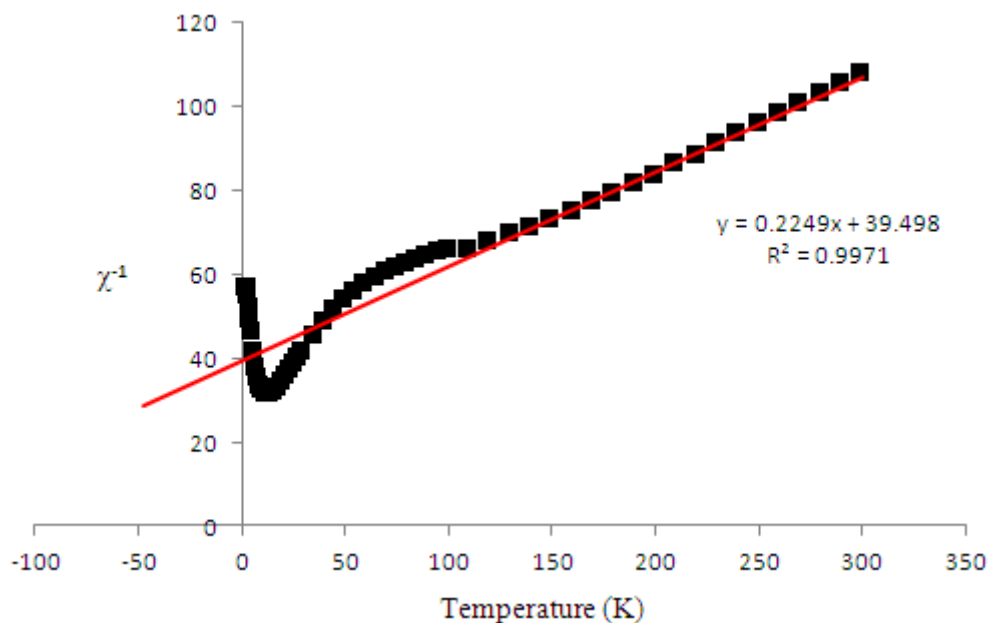


圖 4-2-12 化合物 7 的 χ^{-1} 對 T 作圖

假設中心金屬 Cu(II) 是高自旋 (high spin, $S = 1/2$), 常溫下金屬間無磁相互作用力, 只考慮電子自旋 (spin-only) 所呈現的磁性, 經由公式 2 推算 $\chi_M T$ 理論值為 $3.00 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ (g 以 2 代入), 化合物 7 測得的值 $\chi_M T$ 為 $2.714 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$, 略低於理論值, 推測是由於金屬間反鐵磁性所造成。

$$g \times \sqrt{s \times (s + 1)} = 2.828 \times (\chi_M T)^{0.5} \quad \text{公式 2}$$

g : Landé 常數 T : 溫度 (K)
 S : 自旋值 (spin) χ_M : 莫耳磁化率 (emu mol^{-1})

八核銅中，二價銅藉由 $\mu_2\text{-OH}^-$ 及 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 連接有著強烈的反鐵磁性，但是除了藉由氧之外銅之間還有可能存在許多作用路徑，使八核銅之間的作用路徑更為複雜，迫使我们無法進一步描述磁性性質，而這種多路徑傳遞在多核銅的類似物中是很常見的⁸⁴。

第五章 結論

本文利用 H_2L (N^2, N^2 -dibenzyl- N^4, N^6 -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) 成功合成出一系列 $Cu-N_3$ 錯合物，
 $\{[Cu_6(H_2L)_2Br_4(DMF)_2(N_3)_8]\}$ (1), $\{[Cu_6(H_2L)_2(DMF)_2(N_3)_{12}]\}$ (2),
 $\{[Cu_3(H_2L)(Cl)_2(N_3)_4(DMF)]\}$ (3),
 $\{[Cu_4(HL)_2(NO_3)_2(N_3)_4(C_{0.64}H_{2.28}OH)_2] \cdot 2.72CH_3OH\}$ (4),
 $\{[Cu_6(HL)_2(OAc)_4(N_3)_6] \cdot 2Et_2O\}$ (5), $\{[Cu_4O(H_2L)_2(SO_4)_2(N_3)_2] \cdot 2CH_3OH\}$
(6), 及 $\{[Cu_8O_2(OH)_2(HL)_4(SO_4)_3] \cdot 11CH_3OH\}$ (7)。化合物 1~3 為結構相同的配位錯合物，皆形成 $[Cu_3(N_3)_4]^{2+}$ 的線性三核銅單元錯合物，其中化合物 1 和 2 中分別具有以溴離子以及疊氮離子為架橋連接雙三核銅結構所形成之六核銅結構。線性三核銅單元中靠著四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，透過相同電子傳遞路徑產生類似的磁性表現。化合物 1、2 的 $Cu-N-Cu$ 的夾角介於 $98.52 \sim 100.36^\circ$ 之間；由之前文獻可知當夾角越小，與周圍軌域重疊度的機會越小，因此會越傾向鐵磁性性質，這和化合物 1、2 相輔。而造成金屬間耦合參數不同主要因素為偏離 $Cu-N_3(EN)-Cu$ 平面的 τ 值，當 τ 值越接近 0 時會增加鐵磁性作用力 (J)，化合物 1、2 中的平均 τ 值也不相同，從 $8.09 \sim 35.52$ ，因此造成連接模式相同但作用力卻不同。

化合物 4~6 使用硝酸、醋酸以及硫酸銅和有機配子及疊氮配位機獲得，不像化合物 1~3 有相同的配位模式。化合物 4 中銅與銅使用疊氮配位基相互連接，形成直鏈四核銅單元 $[\text{Cu}_4(\text{N}_3)_4]^{4+}$ ，線性四核銅單元靠著四個 $\mu_{1,1}$ 模式的疊氮配位基相互連接，而每個四核鏈之間靠著兩個 HL 相連，形成 1-D 的鏈狀結構。由於銅有 J-T effect 的影響，會有軸位拉長，Cu 的電子主要分布在水平面上 ($d_{x^2-y^2}$)，化合物 4 中，銅與 $\mu_{1,1}$ 疊氮連接時，用水平面及軸位連接，當用軸位連接時，軌域重疊較小，所以使作用力較低，透過不同電子傳導路徑，產生不同的磁性表現。

化合物 5 中藉由疊氮配位基和醋酸根相互連接形成直鏈三核銅單元 $[\text{Cu}_3(\text{OAc})_2(\text{N}_3)_3]^+$ ，每個直鏈三核銅用兩個 $\mu_{1,1,3}$ 疊氮配位機相連，形成六核銅配位錯合物；藉由軌域重疊及 Cu-N-Cu 的夾角，而有不同的電子傳導路徑，進而產生不同的磁性表現。

化合物 7 由八個銅組合成八核銅單元 $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2]^{4+}$ ；銅與銅藉由 $\mu_4\text{-O}^{2-}$ 及 $\mu_2\text{-OH}$ 連接，有著強烈的反鐵磁性，除了藉由氧之外銅之間還有可能存在許多作用路徑，使八核銅之間的作用路徑更為複雜，迫使我们無法進一步描述磁性性質。

第六章 參考文獻

- [1] Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- [2] Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; WILEY. **2000**.
- [3] Leong, W. L.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688.
- [4] Mukherjee, S.; Gole, B.; Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11325.
- [5] Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Manuel, M. E.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 55550.
- [6] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- [7] Triki, S.; Gomez-Garcia, C. J.; Ruiz, Z.; Sala-Pala, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5501.
- [8] Woodward, J. D.; Backov, R. V.; Abboud, K. A.; Dai, D.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 638.
- [9] Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Mouesca, J. M.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7665.
- [10] Zeng, Y. F.; Hu, X.; Liu, F. C.; Bu, X. H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 469.
- [11] Sartzi, H.; Papaefstathiou, G. S.; Psycharis, V.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; Stoumpos, C. C. *Polyhedron* **2010**, *29*, 100.

- [12] Oshi, H.; Watanabe, T.; Ohto, A.; Ito, T.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 472.
- [13] Żurowska, B.; Ślepokura, K. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1213.
- [14] Garland, M. T.; Saillard, J. Y.; Spodine, E. *J. Chem. Crystallogr.* **1992**, *22*, 467.
- [15] Xu, Z.; Thompson, L. K.; Miller, D. O.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1107.
- [16] Marsh, W.; Bowman, T. L.; Harris, C. S.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3864.
- [17] Oshi, H.; Watanabe, T.; Ohto, A.; Ito, T.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 472.
- [18] Belombe, M. M.; Novotny, M. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2470.
- [19] Wilson, R. B.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1713.
- [20] Sing, B. P.; Jeter, D. Y.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1657.
- [21] Tsai, M. J.; Wu, J. Y.; Chiang, M. H.; Huang, C. H.; Kuo, M. Y.; Lai, L. L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12360.
- [22] Zhang, Y. Z.; Wei, H. Y.; Pan, F.; Wang, Z. M.; Chen, Z. D.; Gao, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5841.
- [23] Graham, B.; Hearn, M. T. W.; Junk, P. C.; Kepert, C. M.; Mabbs, F. E.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*,

1536.

- [24] Li, X. B.; Ma, Y.; Zhang, X. M.; Zhang, J. Y.; Gao, E. Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *30*, 4738.
- [25] Youngme, S.; Chotkhun, T.; Leelasubcharoen, S.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Albada, G. A. V.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 725.
- [26] Zeng, M. H.; Zhou, Y. L.; Zhang, W. X.; Du, M.; Sun, H. L. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 20.
- [27] Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Ohrstrom, L. *Dalton Trans.* **2008**, *27*, 3553.
- [28] Albada, G. A. V.; Lakin, M. T.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4910.
- [29] Machura, B.; Switlicka, A.; Nawrot, I.; Mrozinski, J.; Michalik, K. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2815.
- [30] Wang, Q. L.; Jia, X. Q.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Cheng, P.; Yang, G. M.; Ren, H. X.; Jiang, Z. H. *Transition Met. Chem.* **2006**, *31*, 434.
- [31] Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
- [32] Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
- [33] Sun, W. W.; Qian, X. B.; Tian, C. Y.; Gao, E. Q. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2744.

- [34] Shi, W. B.; Cui, A. L.; Kou, H. Z. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3436.
- [35] Li, L.; Liu, Z.; Turner, S. S.; Liao, D.; Jiang, Z.; Yan, S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 752.
- [36] Xie, Y.; Liu, Q.; Jiang, H.; Du, C.; Xu, X., Y, M.; Zh, Y. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1769.
- [37] Aronica, C.; Jeanneau, E.; Moll, H. E.; Luneau, D.; Gillon, B.; Goujon, A.; Cousson, A.; Carvajal, M. A.; Robert, V. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3666.
- [38] Shit, S.; Talukder, P.; Chakraborty, J.; Pilet, G.; Fallah, M. S. E.; Ribas, J.; Mitra, S. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1357.
- [39] Escuer, A; Bardia, M. F.; Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Penalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 681.
- [40] Chandrasekhar, V.; Nagarajan, L.; Hossain, S.; Gopal, K.; Ghosh, S.; Verma, S. *Inorg Chem.* **2012**, *51*, 5605.
- [41] Escuer, A.; Bardia, M. F.; Penalba, E.; Solans, X. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 195.
- [42] Maji, T. K.; Mukherjee, P. S.; Koner, S.; Mostafa, G.; Tuchagues, J. P.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 111.
- [43] Fallah, M. S. E.; Vicente, R.; Escuer, A.; Badyine, F., Solans, X.; Bardia, M. F. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 4065.
- [44] Felthouse, T. R.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 444.
- [45] Gao, E. Q.; Bai, S. Q.; Wang, C. F.; Yue, Y. F.; Yan, C. H. *Inorg.*

- Chem.* **2003**, *42*, 8456.
- [46] Lin, X. J.; Shen, Z.; Song, Y.; Xu, H. J.; Li, Y. Z.; You, X. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1963.
- [47] Gu, Z. G.; Zuo, J. L.; You, X. Z., *Dalton Trans.* **2007**, *36*, 4067.
- [48] Shi, W. B.; Cui, A. L.; Kou, H. Z. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3436.
- [49] Wen, H. R.; Zuo, J. L.; Liu, W.; Song, Y.; You, X. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2565.
- [50] Bai, S. Q.; Fang, C. J.; He, Z.; Gao, E. Q.; Yan, C. H.; Hor, T. S. A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13379.
- [51] Gao, E. Q.; Yue, Y. F.; Bai, S. Q.; He, Z.; Yan, C. H. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1119.
- [52] Ray, U.; Sarker, K. K.; Mostafa, G.; Lu, T.H.; Fallah, M. S. E.; Sinha, C. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2764.
- [53] Mukherjee, P. S.; Maji, T. K.; Mostafa, G.; Mallah, T.; Chaudhuri, N. *R. Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5147.
- [54] Costes, J. P.; Ruiz, J.; Dahan, F.; Laurent, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 53.
- [55] Liao, C. Y.; Nayak, M.; Wei, H. H.; Mohanta. S. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2693.
- [56] Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Yan, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 681.
- [57] Shi, W. B.; Cui, A. L.; Kou, H. Z., *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3436.
- [58] Youngme, S.; Chotkhun, T.; Leelasubcharoen, S.; Chaichit, N.;

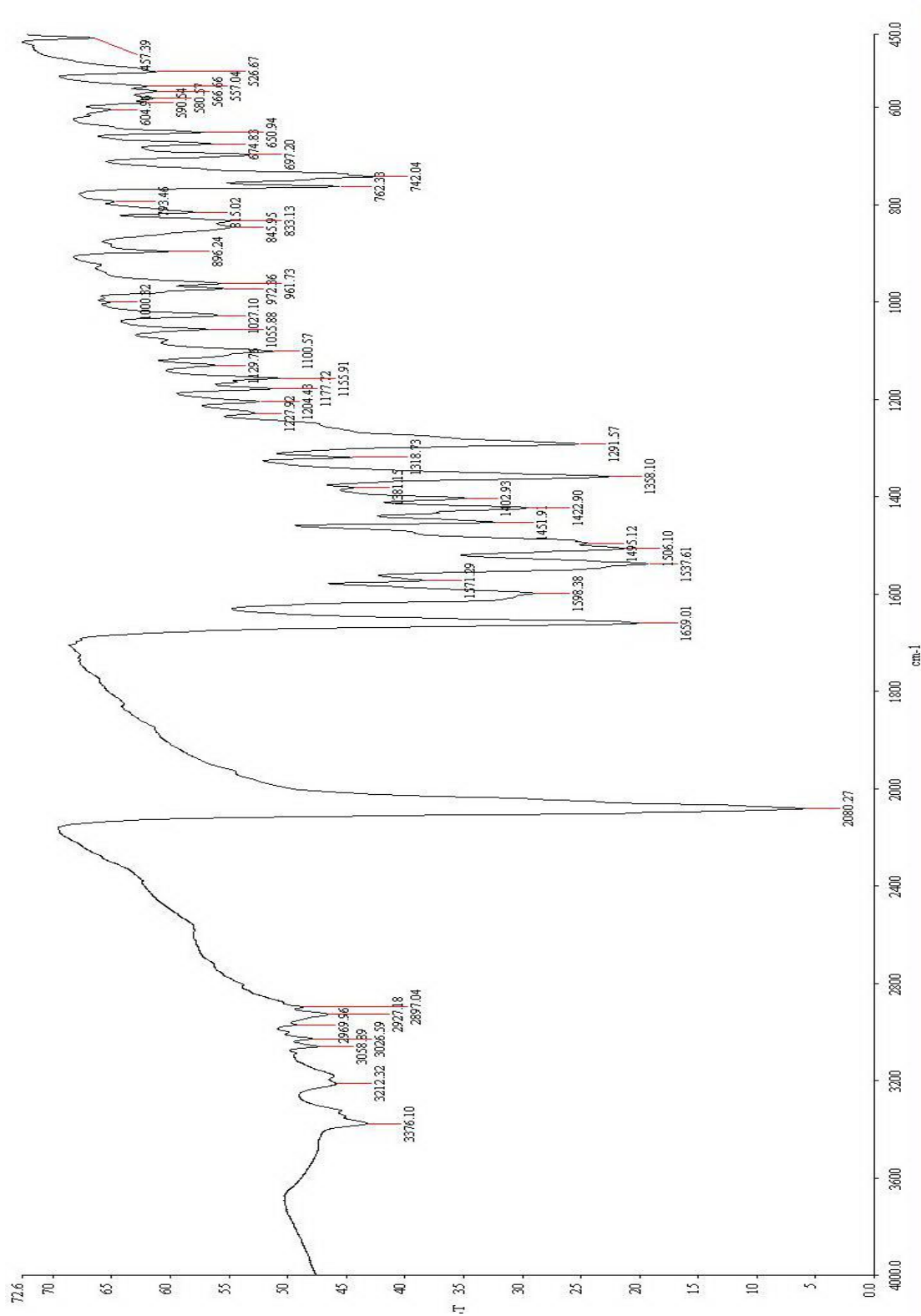
- Pakawatchai, C.; Albada, G. A. V.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 725.
- [59] Adhikary, C.; Mal, D.; Sen, R.; Bhattacharjee, A.; Gütlich, P.; Chaudhuri, S.; Koner, S. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1658.
- [60] Sen, S.; Mitra, S.; Hughes, D. L.; Rosair, G.; Desplanches, C. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1740.
- [61] Sarkar, S.; Mondal, A.; Ribas, J.; Drew, M. G. B.; Pramanik, K.; Rajak, K. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *23*, 4633.
- [62] Cortes, R.; Urtiaga, M. K.; Lezama, L.; Larramendi, J. I. R.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Dalton Trans.* **1993**, *24*, 3685.
- [63] Koner, S.; Saha, S.; Mallah, T.; Okamoto, K. I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 840.
- [64] Escue, A.; Bardia, M. F.; Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Penalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 681.
- [65] Tangoulis, V.; Panagoulis, D.; Raptopoulou, C. P.; Dendrinou-Samara, C. *Dalton Trans.* **2008**, *13*, 1752.
- [66] Zhang, X. M.; Wang, Y. Q.; Song, Y.; Gao, E. Q. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7284.
- [67] Zeng, Y. F.; Zhao, J. P.; Hu, B. W.; Hu, X.; Liu, F. C.; Ribas, J.; Ribas-Ari, J.; Bu, X.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9924.
- [68] Su, Q. J.; Li, S. H.; Wang, L.; Xie, C. Z.; Ouyang, Y.; Xu, J. Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1210.

- [69] He, Z.; Wang, Z. M.; Gao, S.; Yan, C. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6694.
- [70] Zeng, Y. F.; Zhao, J. P.; Hu, B. W.; Hu, X.; Liu, F. C.; Ribas, J.; Ribas Arino, J.; Bu, X. H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9924.
- [71] Han, Y. F.; Wang, T. W.; Song, Y.; Shen, Z.; You, X. Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 207.
- [72] He, Z.; Wang, Z. M.; Gao, S.; Yan, C. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6694.
- [73] Liu, F. C.; Zeng, Y. F.; Zhao, J. P.; Hu, B. W.; Sañudo, E. C.; Ribas, J.; Bu, X. H. *Inorg Chem.* **2007**, *4*, 7698.
- [74] Zhao, J. P.; Hu, B. W.; Sanudo, E. C.; Yang, Q.; Zeng, Y. F.; Bu, X. H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2482.
- [75] Thompson, L. K.; Tandon, S. S.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3301.
- [76] Zhao, J. P.; Hu, B. W.; Sanudo, E. C.; Yang, Q.; Zeng, Y. F.; Bu, X. H., *Inorg Chem.* **2009**, *48*, 2482.
- [77] Youngme, S.; Somjitsripunya, W.; Chinnakali, K.; Chantrapromma, S.; Fun, H.-K. *Polyhedron* **1999**, *18*, 857.
- [78] Albada, G. A. V.; Mutikainen, I.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 134.
- [79] Youngme, S.; Phatchimkun, J.; Wannarit, N.; Chaichit, N.; Meejoo, S.; Albada, G. A. V.; Reedijk, J. *Polyhedron.* **2008**, *27*, 304.
- [80] Biani, F. F. D.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J. ; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.

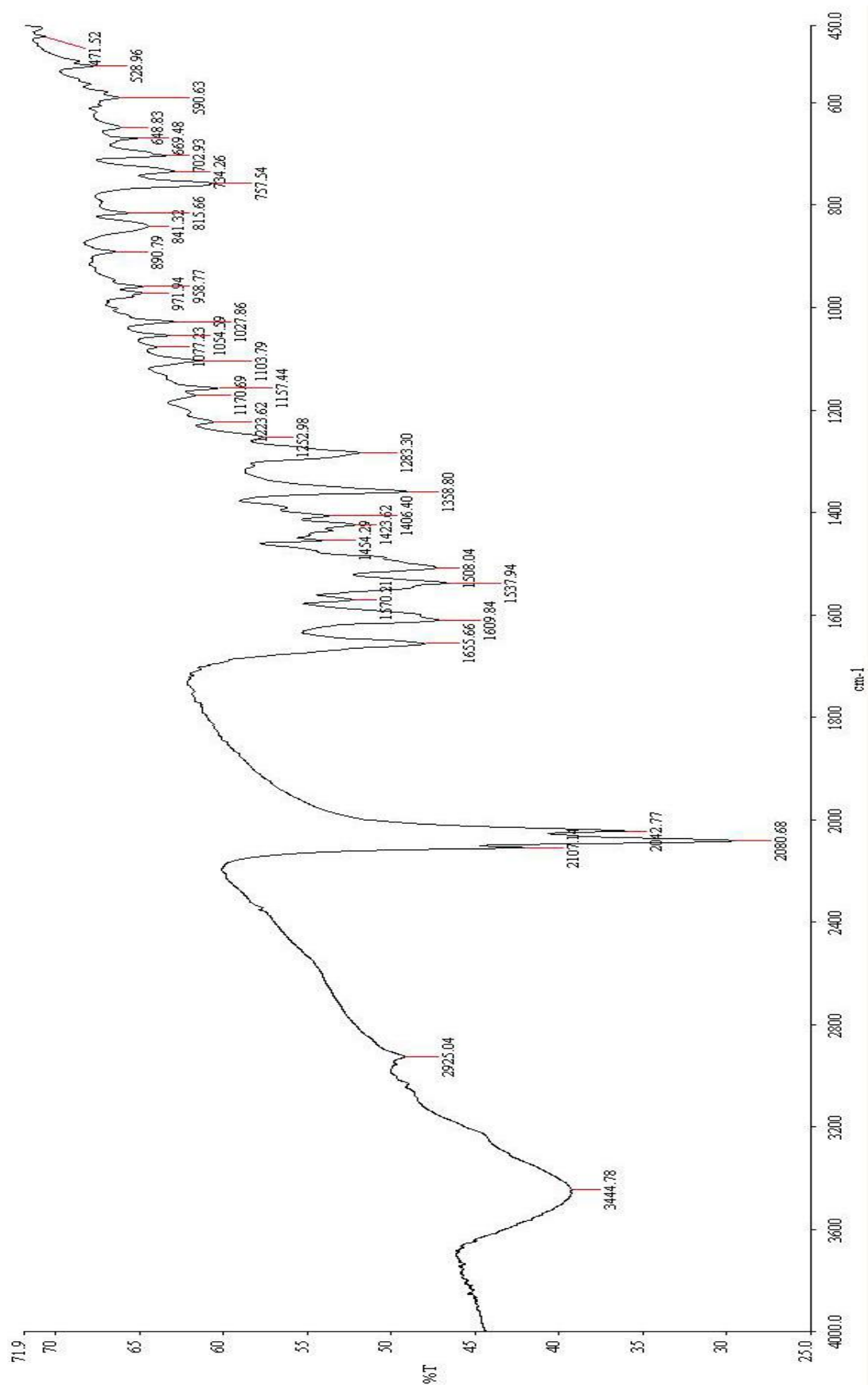
- [81] Gao, E. Q.; Yue, Y. F.; Bai, S. Q.; He, Z.; Yan, C. H. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1119.
- [82] Bai, S. Q.; Fang, C. J.; He, Z.; Gao, E. Q.; Yan, C. H.; Hor, T. S. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13379.
- [83] Xu, Y.; Xia, P.; Wang, X.; Wei, W.; Zhang, F.; Hu, C. *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 2820.
- [84] Haase, R.; Beschnitt, T.; Florke, U.; Herres-Pawlis, S. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 546.
- [85] Li, X.; Cheng, D.; Lin, J.; Li, Z.; Zheng, Y. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2853.
- [86] Drabent, K.; Ciunik, Z.; Ozarowski, A., *Inorg. Chem.* **2008**, *4*, 3358.
- [87] Mirica, L. M.; Stack, T. D. P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2131.

第七章 附錄

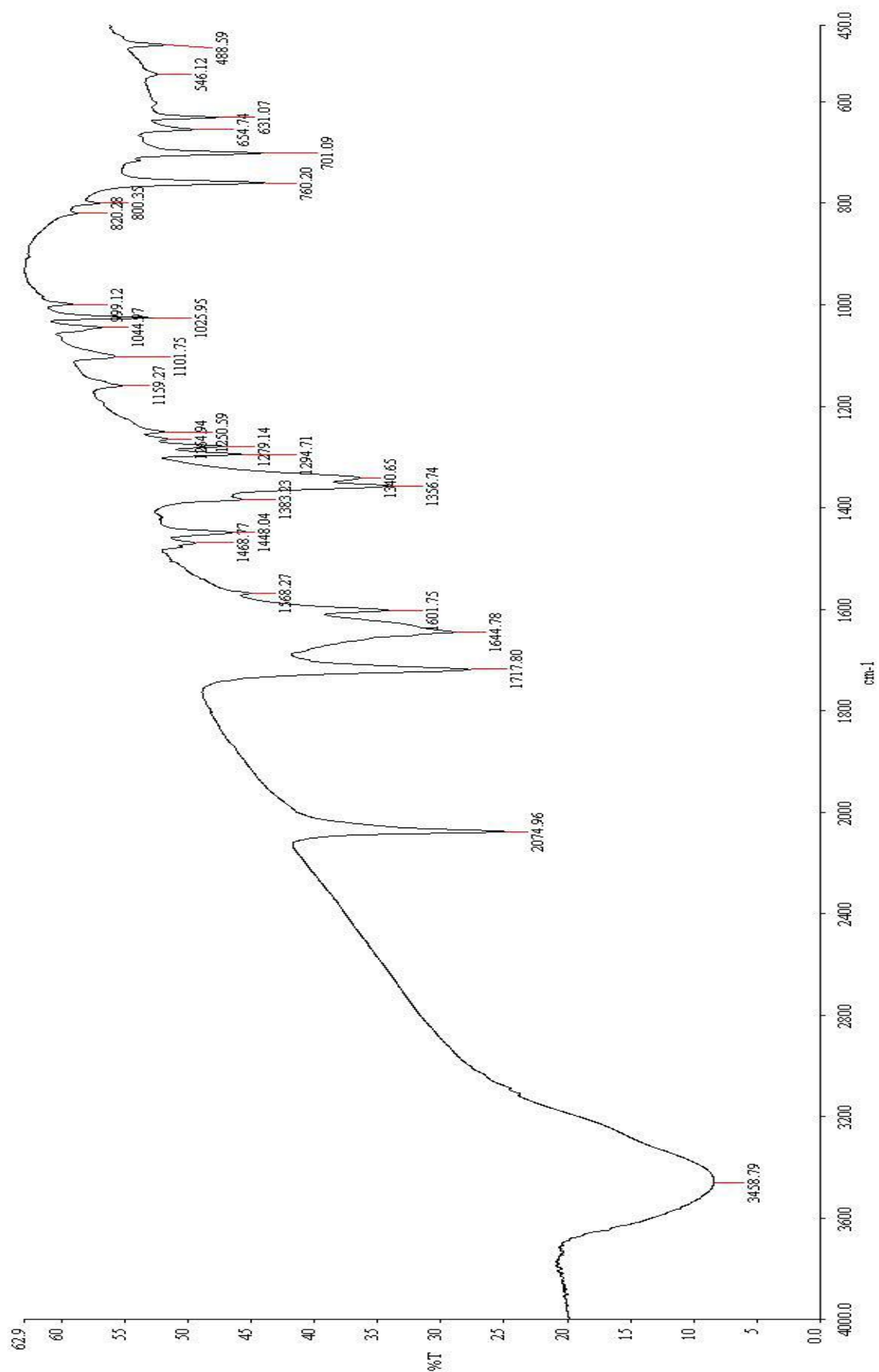
附錄 1 化合物 1 之紅外線光譜



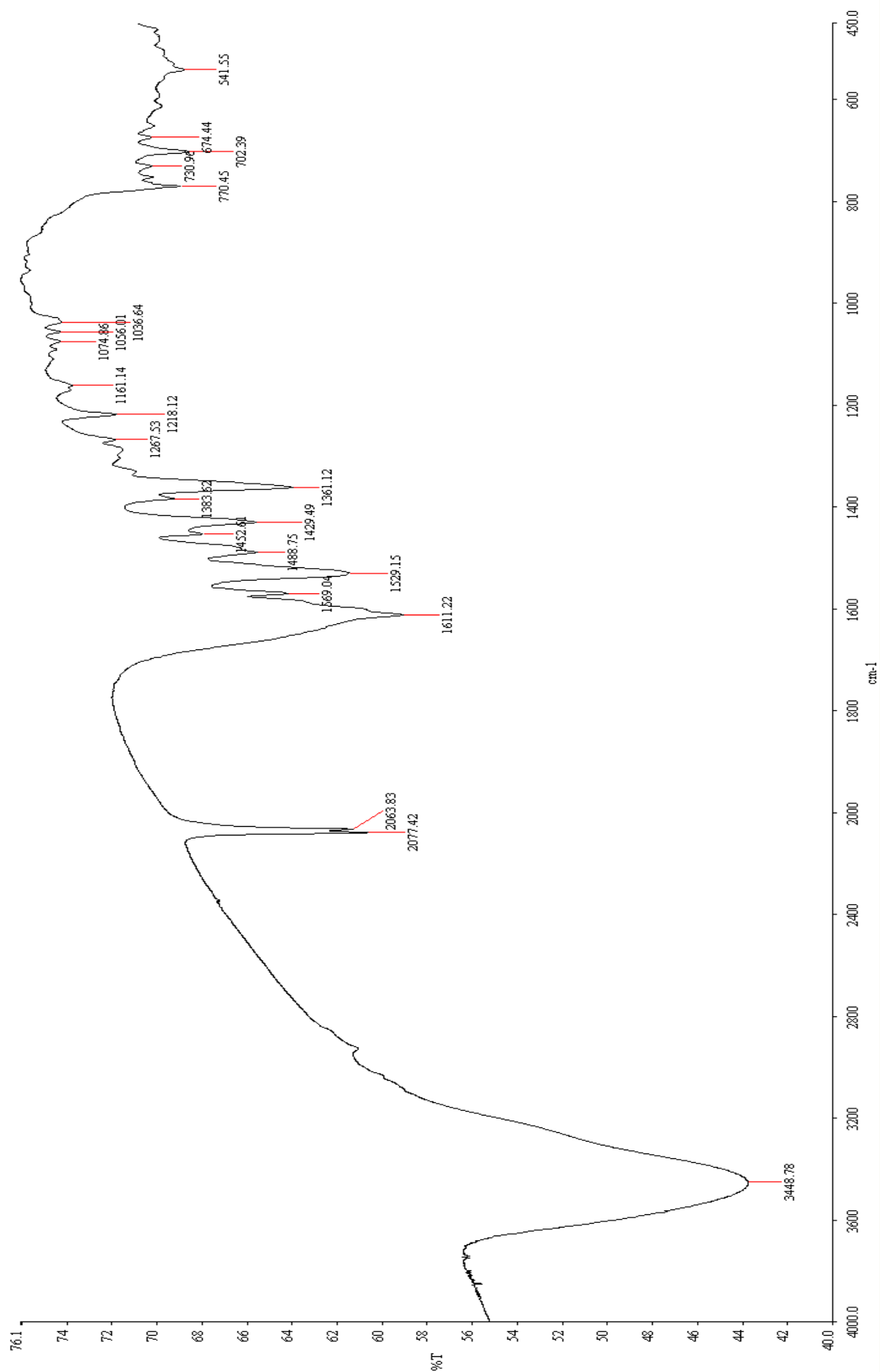
附錄 2 化合物 2 之紅外線光譜



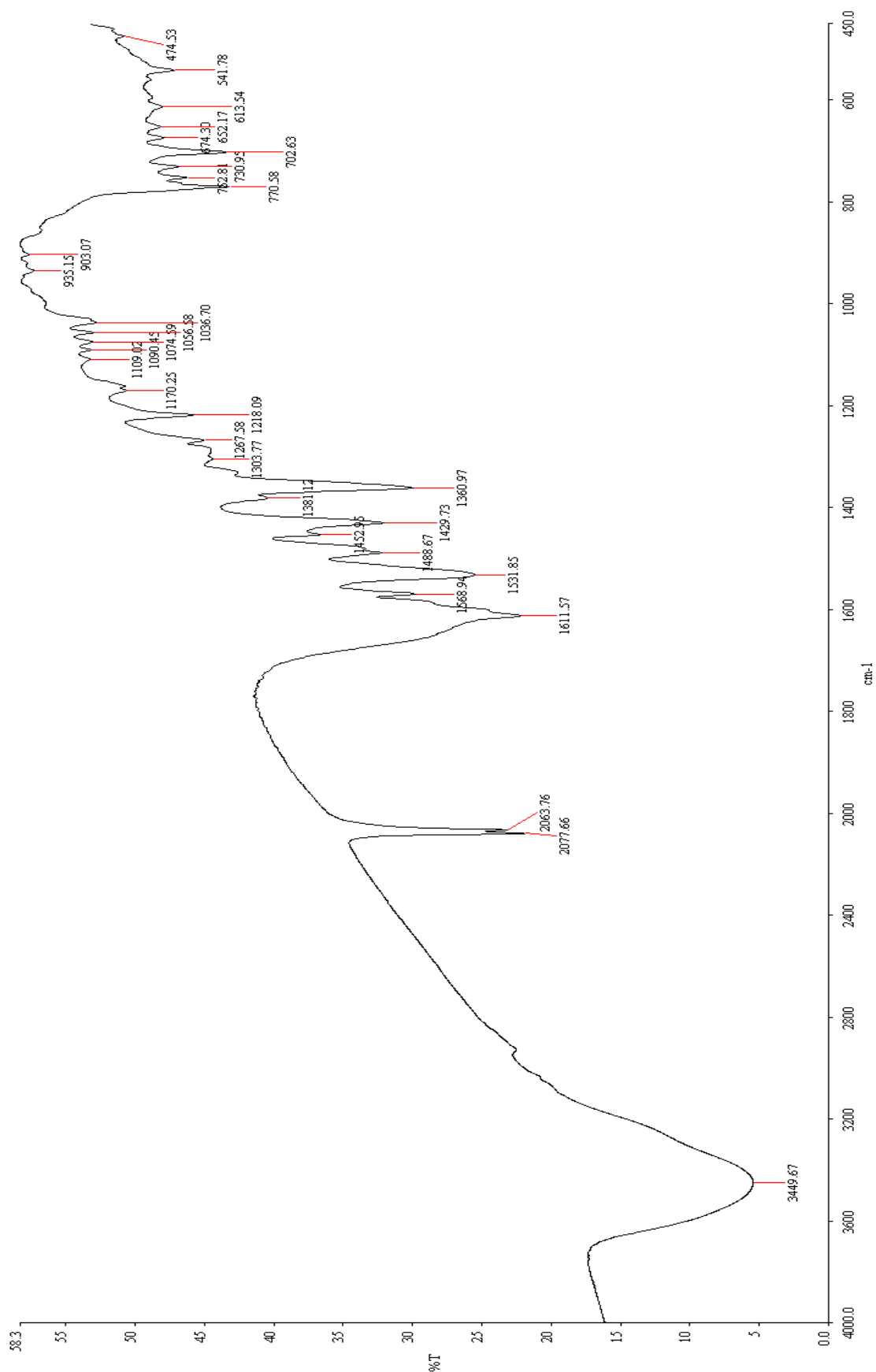
附錄 3 化合物 3 之紅外線光譜



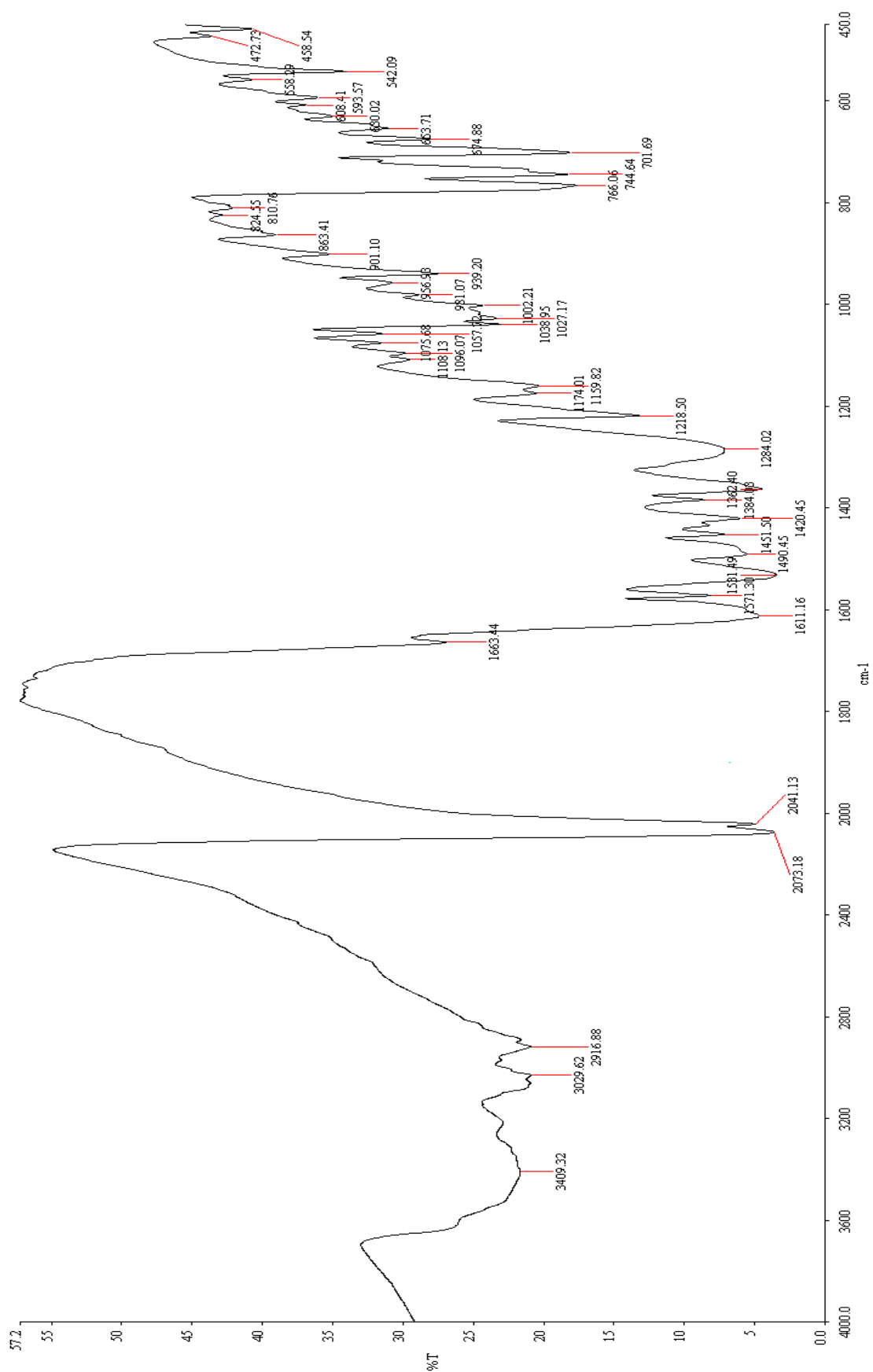
附錄 4 化合物 2 綠色塊狀之紅外線光譜



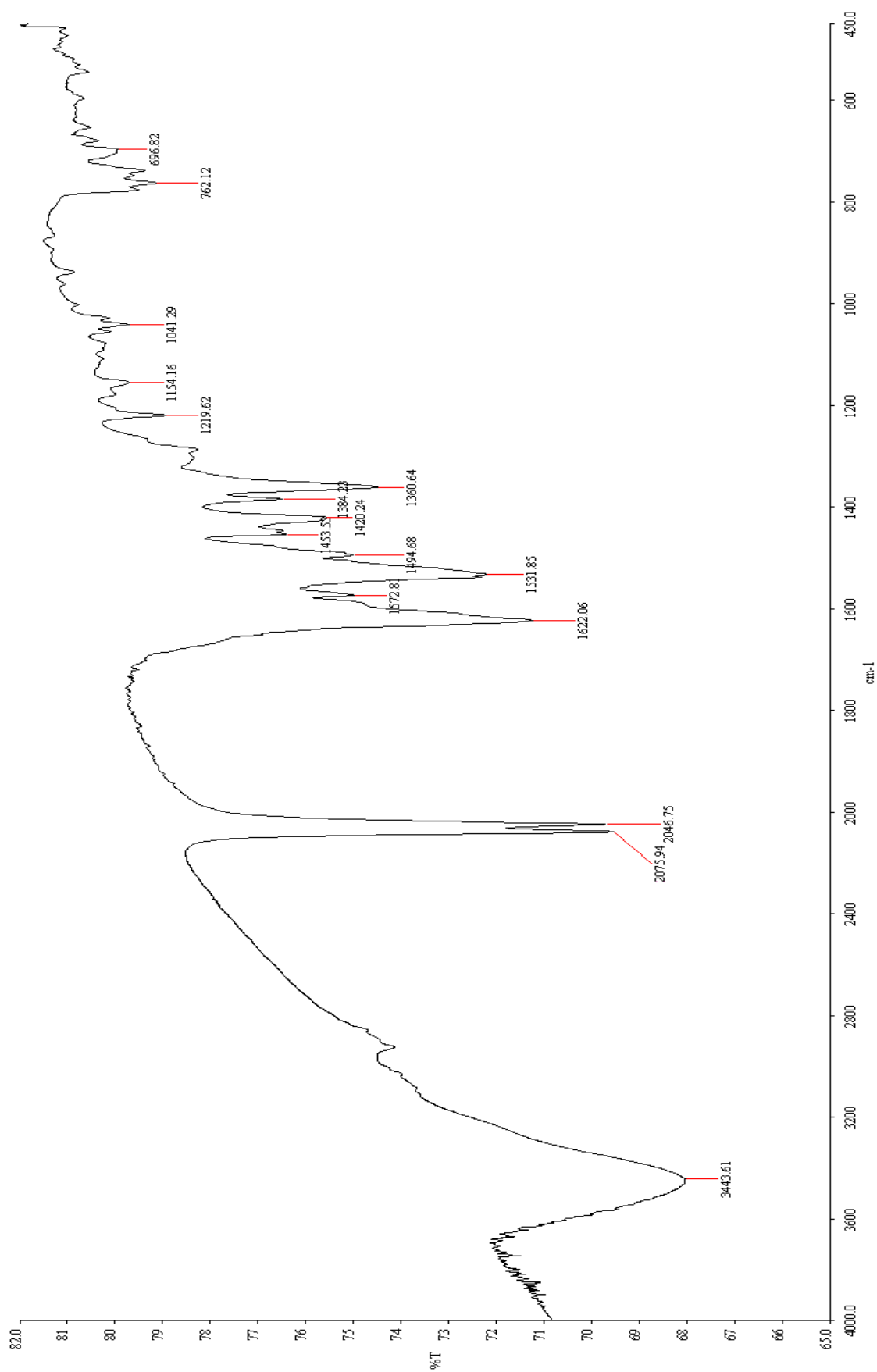
附錄 5 化合物 3 綠色塊狀之紅外線光譜



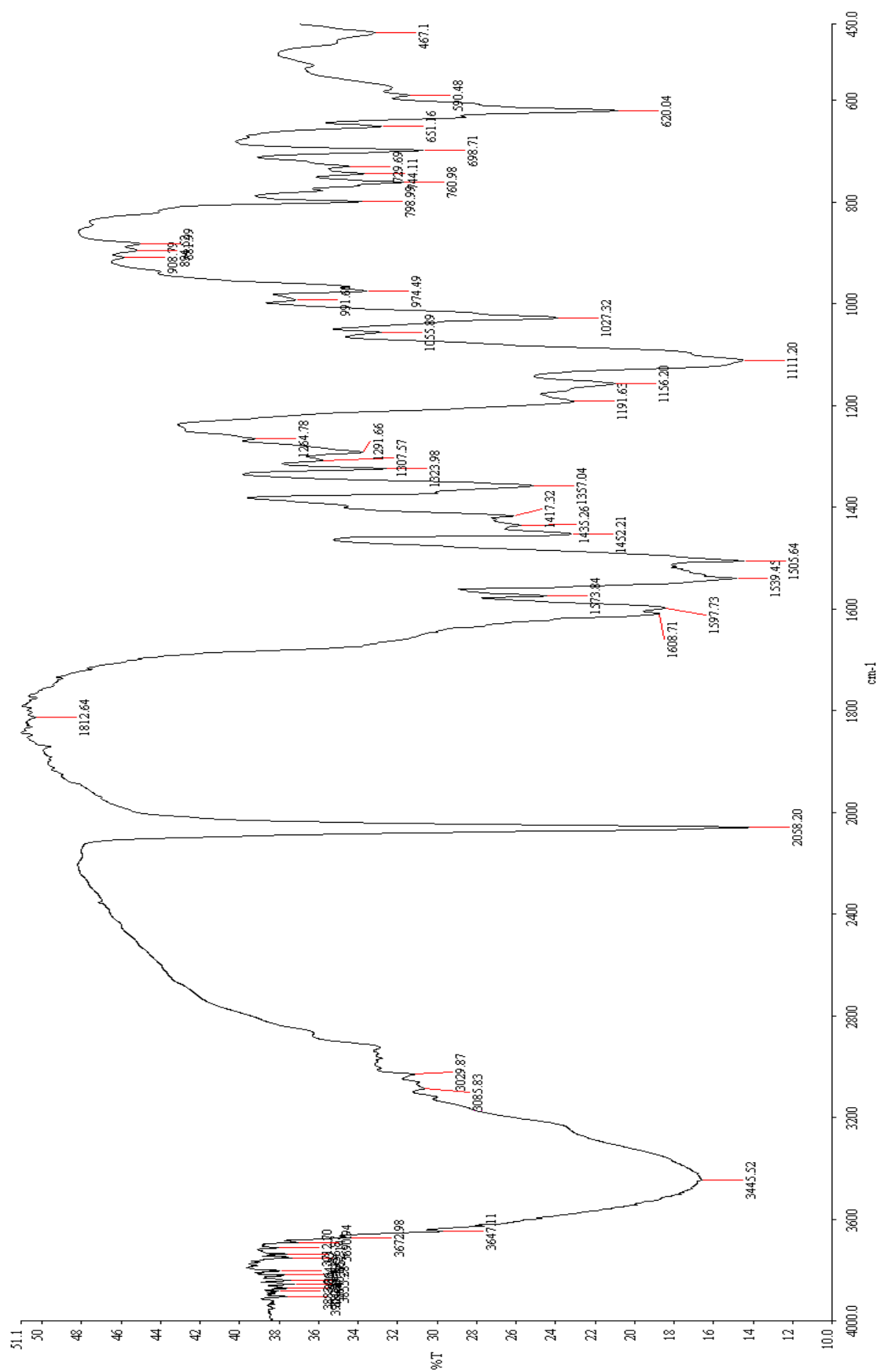
附錄 6 化合物 4 之紅外線光譜



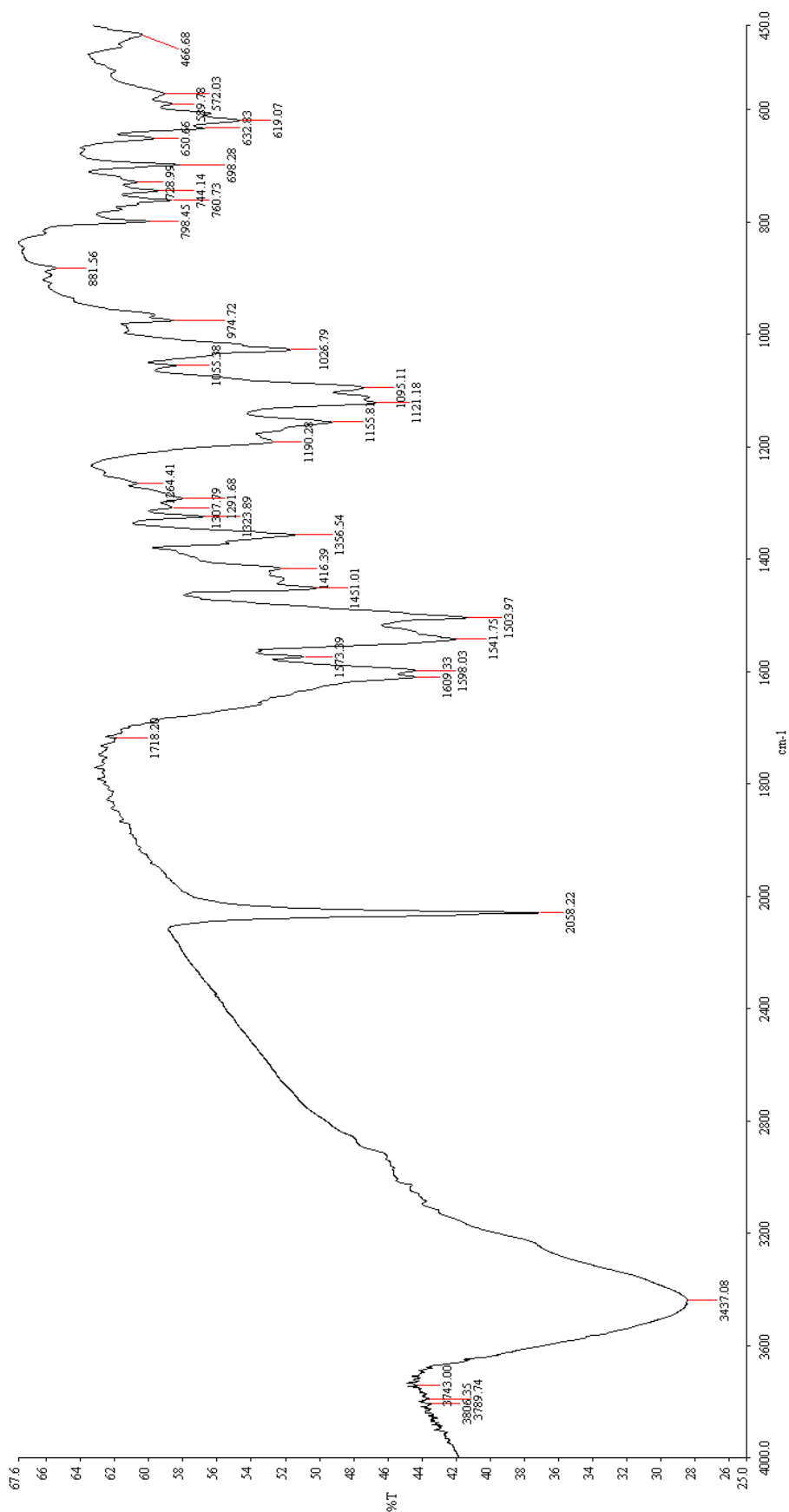
附錄 7 化合物 5 之紅外線光譜



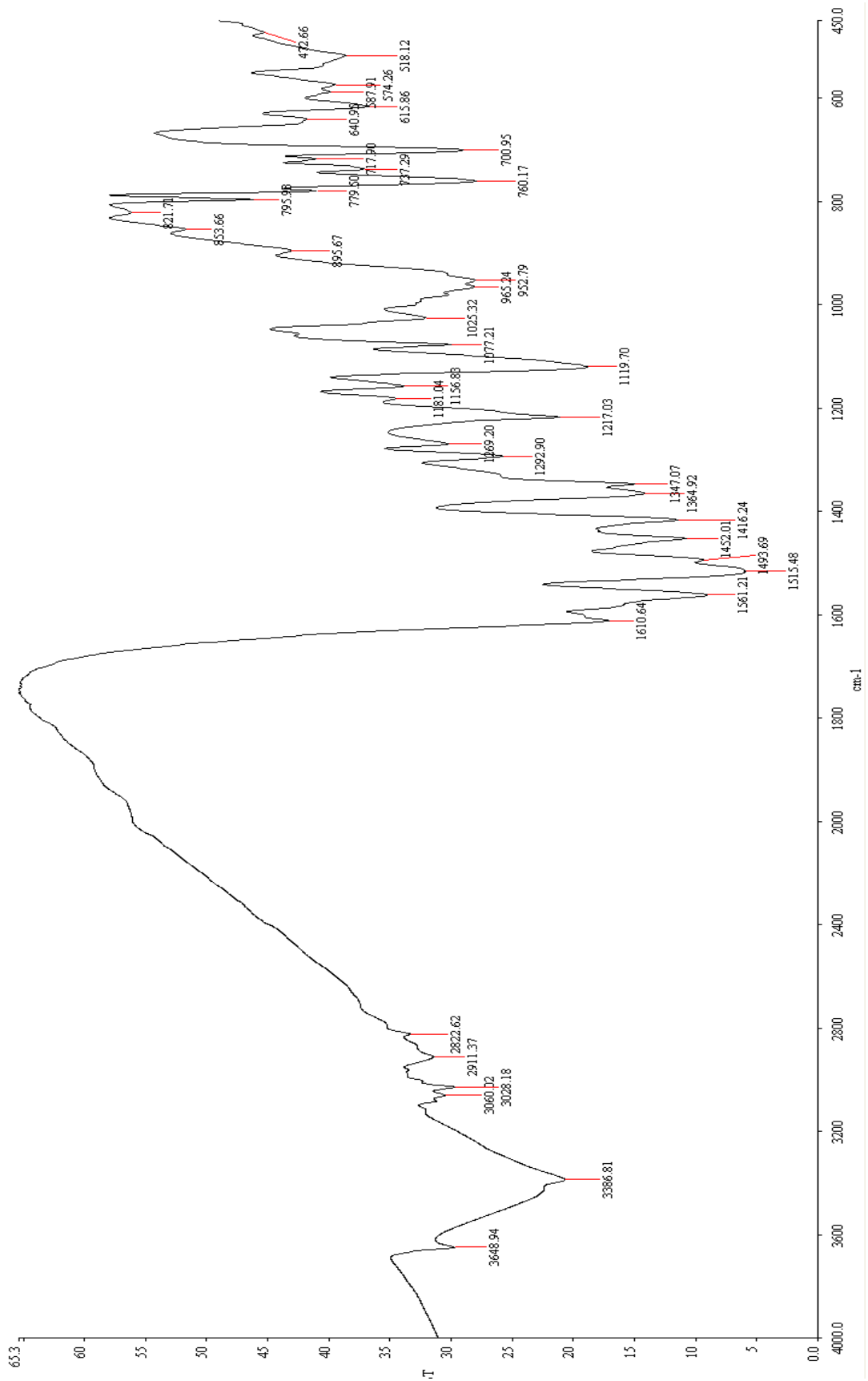
附錄 8 化合物 6 之紅外線光譜



附錄 9 化合物 6 之綠色叢狀晶體紅外線光譜



附錄 10 化合物 7 之紅外線光譜



附錄 11 化合物 1 元素分析，樣品編號:LCj129-2

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: 陳宜絹。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊 :

Web NO	SEA0001002012060140	DATE	
Department :	東海化研所	收件日 :	2012.06.25
Supervisor :	楊振直	分析日 :	2012.06.29
User name :	余蕙甄		

分析結果 :

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
LCj54-6	2.920	25.30	43.26	4.68			1	\$ 1,000
	2.650	25.37	43.39	4.90				
推測值		26.57	45.57	3.70				
LCj111-6	2.185	7.67	43.81	4.49			1	\$ 1,000
	2.166	7.75	43.93	4.22				
推測值		8.71	48.53	3.13				
LCj129-2	2.805	27.20	35.98	3.54			1	\$ 1,000
	2.844	27.15	35.75	3.49				
推測值		27.23	35.58	3.27				

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	71.13	6.68		

特殊建議: 無

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

附錄 12 化合物 2 元素分析，樣品編號:Lcj219-2

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：鄭政峇 教授 檢測技術員：陳宜絹。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002012110147	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2012.11.29
Supervisor	楊振宜	分析日	2012.11.29
User name	蔡嘉東		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
Wby0058-B	2.408	35.17	34.23	4.19			1	\$ 1,000
	2.416	35.50	34.50	4.26				
推測值		35.80	36.83	4.13				
Yhc0228-08	3.097	4.76	50.85	6.06			1	\$ 1,000
	3.091	4.73	50.80	6.09				
推測值		4.96	50.97	6.02				
Lcj219-2	2.744	37.13	38.60	3.61			1	\$ 1,000
	2.750	37.05	38.66	3.64				
推測值		37.65	38.26	3.51				

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	10.42	71.14	6.67		

特殊建議：無

★本服務報告書共 2 頁，本次實驗共計 6 件，總計金額新台幣：6,000 元

附錄 13 化合物 3 元素分析，樣品編號:Lcj225-1

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：陳宜絹。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002012110147	DATE	
Department :	東海化研所	收件日 :	2012.11.29
Supervisor :	楊振宜	分析日 :	2012.12.03
User name :	蔡嘉東		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
Lcj225-1	2.290	29.85	38.20	3.70			1	\$ 1,000
	2.215	29.94	38.12	3.81				
推測值		29.67	38.77	3.56				
C21039	2.205	6.87	45.11	5.26			1	\$ 1,000
	2.714	6.82	45.29	5.30				
推測值		7.84	33.62	6.21				
C21035	3.446	7.57	46.11	6.66			1	\$ 1,000
	3.188	7.68	46.09	6.47				
推測值		7.84	47.09	6.21				

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	10.39	71.17	6.74		

特殊建議：無

★本服務報告書共 2 頁，本次實驗共計 6 件，總計金額新台幣：6,000 元

附錄 14 化合物 4 元素分析，樣品編號:Lcj204-4

國科會台南貴重儀器使用中心
元素分析儀 elementar vario EL III 服務報告書

使用者姓名:	余蕙甄		中心編號:	101-11-004		
服務單位:	東海化學		樣品名稱:	Lcj204-4		
收件日期:	101	年	11	月	02 日	
			完成日期:	101	年	
				11	月	
				08	日	
分析結果:						
樣品重量:	1.	3.384 mg	2.	3.505 mg	3.	----- mg
實驗值:		N%		C%		H%
						S%
	1.	25.13	44.39	4.47	-----	-----
	2.	25.14	44.27	4.44	-----	-----
	3.	-----	-----	-----	-----	-----
推測值:		25.30	44.84	4.21	-----	-----
本日使用之標準樣品: B						
	(A) Acetanilide	(B) Nicotin Amide	(C) Sulfanilic Acid			
	N%	C%	H%		S%	
理論值:	22.93	58.95	4.95	-----	-----	
測出值:	22.92	59.02	4.99	-----	-----	
建議:						
費用核算 : NCH: 1500						
S: -----						
報告日期: 101 年 11 月 09 日			預約序號: 100126			

委託人非經本中心同意，不得將檢測結果用商業廣告之標示、法律訴訟之證據等其他用途，違者本中心將依法追訴。

技術員簽章



附錄 15 化合物 5 元素分析，樣品編號:Lcj104-6，去除乙醚後準

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: 陳宜絹。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊 :

Web NO	SEA0001002012060177	DATE	
Department :	東海化研所	收件日 :	2012.05.30
Supervisor :	楊振宜	分析日 :	2012.05.30
User name :	余蕙甄		

分析結果 :

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
Lcj104-6	2.976	26.13	42.72	3.34			1	\$ 1,000
	2.993	26.18	42.79	3.45				
推測值		17.94	48.69	4.48				

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	10.30	71.12	6.73		

特殊建議: 無

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

附錄 16 化合物 6 元素分析，樣品編號:Lcj250-2

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：陳宜絹。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊：

Web NO	SEA000100201213030139	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2013.03.21
Supervisor	楊振直	分析日	2013.03.21 (NCH)
User name	蔡嘉東		2013.03.22 (S)

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
yhc292	2.271	3.44	39.93	5.98			1	\$ 1,000
	2.221	3.39	39.69	5.95				
推測值		3.86	39.74	5.66				
yhc 0096	3.198	4.83	37.80	4.09		11.25	1	\$ 2,000
	3.142	4.88	37.76	4.21		11.17		
推測值		5.34	43.50	5.34		12.21		
Lcj238-2	2.890	30.04	38.13	3.93			1	\$ 1,000
	2.866	30.03	38.30	3.80				
推測值		29.67	38.77	3.56				
Lcj250-2	2.876	18.65	40.73	3.83		4.94	1	\$ 2,000
	2.891	18.64	40.94	3.90		4.85		
推測值		19.41	45.39	4.06		4.04		
C21084	2.790	0.00	44.61	5.78			1	\$ 1,000
	2.779	0.00	44.58	5.73				
推測值		0.00	44.29	5.48				

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	10.39	71.17	6.76		
	Daily standard	8.05	41.65	4.13		18.42

特殊建議：無

★本服務報告書共 1 頁，本次實驗共計 7 件，總計金額新台幣：7,000 元

附錄 17 化合物 7 元素分析，樣品編號:Lcj50-11

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：陳宜絹。
(Instrument Director : Prof. Jen-Fon Jen Operator : I-Chuan Chen)

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002012090104	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2012.09.11
Supervisor	楊振宜	分析日	2012.09.14
User name	余蕙甄		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
Yhc0197-11	2.643	11.43	45.75	5.51			1	\$ 1,000
	2.615	11.26	45.60	5.50				
推測值		12.05	49.04	5.59				
Lcj50-11	2.166	15.02	48.85	4.50		3.11	1	\$ 2,000
	2.108	15.08	48.90	4.43		3.04		
推測值		14.64	48.63	4.44		3.14		
Lcj126-5	2.892	16.85	42.81	2.38		19.30	1	\$ 2,000
	2.905	16.90	42.75	2.31		19.22		
推測值		16.69	42.92	2.38		19.08		

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	8.14	41.52	4.13		18.55

特殊建議：無

★本服務報告書共 1 頁，本次實驗共計 5 件，總計金額新台幣：5,000 元

附錄 18 化合物 **1** 之鍵長 (Å)

Br(1)-Cu(2)	2.3704(5)	C(23)-C(22)	1.377(4)
Br(2)-Cu(3)	2.4446(4)	C(24)-N(5)	1.457(4)
C(2)-N(1)	1.456(4)	C(24)-C(25)	1.502(4)
C(2)-C(3)	1.517(4)	C(25)-N(8)	1.344(3)
C(3)-C(8)	1.387(4)	C(25)-C(26)	1.388(4)
C(3)-C(4)	1.388(4)	C(26)-C(27)	1.386(4)
C(4)-C(5)	1.390(5)	C(27)-C(28)	1.377(4)
C(5)-C(6)	1.374(5)	C(28)-C(29)	1.376(4)
C(6)-C(7)	1.376(5)	C(29)-N(8)	1.344(4)
C(7)-C(8)	1.391(4)	C(30)-O(1)	1.208(4)
C(9)-N(1)	1.464(3)	C(30)-N(21)	1.336(4)
C(9)-C(10)	1.515(4)	C(31)-N(21)	1.444(4)
C(10)-C(15)	1.386(4)	C(32)-N(21)	1.445(4)
C(10)-C(11)	1.387(4)	Cu(1)-N(15)	1.990(2)
C(11)-C(12)	1.384(4)	Cu(1)-N(12)	2.003(2)
C(12)-C(13)	1.379(5)	Cu(1)-N(9)	2.004(2)
C(13)-C(14)	1.381(4)	Cu(1)-N(18)	2.014(2)
C(14)-C(15)	1.386(4)	Cu(1)-O(1)	2.170(2)
C(1)-N(1)	1.345(3)	Cu(1)-Cu(2)	3.0465(5)
C(1)-N(2)	1.345(3)	Cu(2)-N(12)	1.973(2)
C(1)-N(3)	1.351(4)	Cu(2)-N(7)	1.976(2)
C(16)-N(2)	1.332(3)	Cu(2)-N(9)	2.017(2)
C(16)-N(4)	1.338(3)	Cu(2)-N(6)	2.429(2)
C(16)-N(5)	1.373(3)	Cu(3)-N(8)	2.005(2)
C(17)-N(3)	1.332(3)	Cu(3)-N(18)	2.019(2)
C(17)-N(4)	1.346(3)	Cu(3)-N(15)	2.050(2)
C(17)-N(6)	1.375(4)	N(9)-N(10)	1.212(3)
C(18)-N(6)	1.466(3)	N(10)-N(11)	1.146(3)
C(18)-C(19)	1.510(4)	N(12)-N(13)	1.205(3)
C(19)-N(7)	1.337(4)	N(13)-N(14)	1.145(3)
C(19)-C(20)	1.386(4)	N(15)-N(16)	1.166(3)
C(20)-C(21)	1.383(4)	N(16)-N(17)	1.177(3)
C(21)-C(22)	1.378(5)	N(18)-N(19)	1.177(3)
C(23)-N(7)	1.348(4)	N(19)-N(20)	1.169(3)

#1=(1-x,2-y,-z)

附錄 19 化合物 1 之鍵角 (°)

N(1)-C(2)-C(3)	115.0(2)	N(8)-C(25)-C(26)	121.3(3)
C(8)-C(3)-C(4)	118.7(3)	N(8)-C(25)-C(24)	118.3(2)
C(8)-C(3)-C(2)	121.8(3)	C(26)-C(25)-C(24)	120.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(3)	C(28)-C(27)-C(26)	118.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(3)	C(29)-C(28)-C(27)	119.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	119.9(3)	N(8)-C(29)-C(28)	122.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)	120.3(3)	O(1)-C(30)-N(21)	124.4(3)
C(3)-C(8)-C(7)	120.3(3)	N(15)-Cu(1)-N(12)	164.43(10)
N(1)-C(9)-C(10)	115.8(2)	N(15)-Cu(1)-N(9)	96.04(10)
C(15)-C(10)-C(11)	118.8(3)	N(12)-Cu(1)-N(9)	78.97(10)
C(15)-C(10)-C(9)	122.6(2)	N(15)-Cu(1)-N(18)	80.97(10)
C(11)-C(10)-C(9)	118.4(3)	N(12)-Cu(1)-N(18)	101.35(10)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(3)	N(9)-Cu(1)-N(18)	169.86(10)
C(13)-C(12)-C(11)	119.5(3)	N(15)-Cu(1)-O(1)	100.23(10)
C(12)-C(13)-C(14)	120.1(3)	N(12)-Cu(1)-O(1)	95.18(10)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(3)	N(9)-Cu(1)-O(1)	99.82(9)
C(10)-C(15)-C(14)	120.3(3)	N(18)-Cu(1)-O(1)	90.26(9)
N(1)-C(1)-N(2)	117.6(3)	N(15)-Cu(1)-Cu(2)	130.81(7)
N(1)-C(1)-N(3)	116.9(2)	N(12)-Cu(1)-Cu(2)	39.63(6)
N(2)-C(1)-N(3)	125.5(2)	N(9)-Cu(1)-Cu(2)	40.91(7)
N(2)-C(16)-N(4)	127.8(2)	N(18)-Cu(1)-Cu(2)	136.31(7)
N(2)-C(16)-N(5)	115.7(3)	O(1)-Cu(3)-Cu(2)	108.30(7)
N(4)-C(16)-N(5)	116.5(2)	N(12)-Cu(2)-N(7)	166.07(10)
N(3)-C(17)-N(4)	126.9(3)	N(12)-Cu(2)-N(9)	79.34(10)
N(3)-C(17)-N(6)	115.6(2)	N(7)-Cu(2)-N(9)	93.99(10)
N(4)-C(17)-N(6)	117.4(2)	N(12)-Cu(2)-Br(1)	99.71(7)
N(6)-C(18)-C(19)	112.5(2)	N(7)-Cu(2)-Br(1)	92.46(7)
N(7)-C(19)-C(20)	120.9(3)	N(9)-Cu(2)-Br(1)	147.70(7)
N(7)-C(19)-C(18)	118.1(2)	N(12)-Cu(2)-N(6)	91.31(9)
C(20)-C(19)-C(18)	120.9(3)	N(7)-Cu(2)-N(6)	77.87(9)
C(21)-C(20)-C(19)	119.2(3)	N(9)-Cu(2)-N(6)	101.11(9)
C(22)-C(21)-C(20)	119.6(3)	Br(1)-Cu(2)-N(6)	111.19(6)
N(7)-C(23)-C(22)	121.9(3)	N(12)-Cu(2)-Cu(4)	40.34(7)
N(5)-C(24)-C(25)	112.1(2)	N(7)-Cu(2)-Cu(4)	129.58(7)
N(9)-Cu(2)-Cu(4)	40.57(7)	C(16)-N(5)-C(24)	119.6(2)

Br(1)-Cu(2)-Cu(1)	136.949(16)	C(17)-N(6)-C(18)	117.5(2)
N(6)-Cu(2)-Cu(1)	89.42(6)	C(17)-N(6)-Cu(2)	106.74(17)
N(8)-Cu(3)-N(18)	162.01(9)	C(18)-N(6)-Cu(2)	99.96(16)
N(8)-Cu(3)-N(15)	88.41(9)	N(10)-N(9)-Cu(1)	126.8(2)
N(18)-Cu(3)-N(15)	79.43(9)	N(10)-N(9)-Cu(2)	125.7(2)
N(8)-Cu(3)-Br(2)	95.45(6)	Cu(1)-N(9)-Cu(2)	98.52(10)
N(18)-Cu(3)-Br(2)	96.47(7)	N(11)-N(10)-N(9)	178.0(3)
N(15)-Cu(3)-Br(2)	175.85(7)	N(13)-N(12)-Cu(2)	129.3(2)
C(1)-N(1)-C(2)	121.4(2)	N(13)-N(12)-Cu(1)	129.6(2)
C(1)-N(1)-C(9)	120.9(2)	Cu(2)-N(12)-Cu(1)	100.03(10)
C(2)-N(1)-C(9)	117.6(2)	N(14)-N(13)-N(12)	178.2(3)
C(16)-N(2)-C(1)	113.4(2)	N(16)-N(15)-Cu(1)	120.6(2)
C(17)-N(3)-C(1)	113.8(2)	N(16)-N(15)-Cu(3)	125.4(2)
C(16)-N(4)-C(17)	112.3(2)	Cu(1)-N(15)-Cu(3)	99.42(11)
N(15)-N(16)-N(17)	178.2(3)	C(23)-C(22)-C(21)	118.5(3)
N(19)-N(18)-Cu(1)	117.41(19)	C(19)-N(7)-C(23)	119.8(2)
N(19)-N(18)-Cu(3)	126.1(2)	C(19)-N(7)-Cu(2)	119.45(19)
Cu(1)-N(18)-Cu(3)	99.68(10)	C(23)-N(7)-Cu(2)	120.7(2)
N(20)-N(19)-N(18)	177.0(3)	C(25)-N(8)-C(29)	119.0(2)
C(30)-N(21)-C(31)	121.0(3)	C(25)-N(8)-Cu(3)	119.90(19)
C(30)-N(21)-C(32)	119.8(3)	C(29)-N(8)-Cu(3)	120.16(19)
C(31)-N(21)-C(32)	119.2(3)	C(30)-O(1)-Cu(1)	125.5(2)

#1=(1-x,2-y,-z)

附錄 20 化合物 2 之鍵長 (Å)

Cu(1)-N(12)	1.9854(16)	N(4)-C(11)	1.468(2)
Cu(1)-N(18)	1.9867(16)	N(19)-N(20)	1.135(2)
Cu(1)-N(21)	2.0033(16)	N(3)-C(3)	1.325(2)
Cu(1)-N(9)	2.0087(16)	N(3)-C(2)	1.351(2)
Cu(1)-O(1)	2.2412(14)	N(21)-N(22)	1.221(2)
Cu(1)-Cu(2)	3.0441(4)	N(25)-N(26)#1	1.161(2)
Cu(2)-N(15)	1.9653(16)	N(25)-N(24)	1.183(2)
Cu(2)-N(12)	1.9878(16)	N(22)-N(23)	1.137(2)
Cu(2)-N(8)	1.9893(15)	N(6)-C(19)	1.345(2)
Cu(2)-N(9)	2.0078(16)	N(6)-C(23)	1.347(3)
Cu(2)-N(7)	2.4050(16)	C(19)-C(20)	1.389(3)
Cu(3)-N(24)	1.9852(17)	C(19)-C(18)	1.500(3)
Cu(3)-N(6)	2.0126(16)	C(5)-C(10)	1.390(3)
Cu(3)-N(21)	2.0381(15)	C(5)-C(6)	1.391(3)
Cu(3)-N(18)	2.0391(16)	C(5)-C(4)	1.515(3)
Cu(3)-N(26)	2.4365(18)	C(23)-C(22)	1.374(3)
N(10)-N(11)	1.133(2)	C(11)-C(12)	1.518(3)
N(10)-N(9)	1.221(2)	N(16)-N(17)	1.149(3)
N(1)-C(3)	1.344(2)	C(24)-C(25)	1.500(3)
N(1)-C(1)	1.348(2)	C(29)-C(28)	1.375(3)
N(7)-C(3)	1.383(2)	N(26)-N(25)#1	1.161(2)
N(7)-C(24)	1.466(2)	C(6)-C(7)	1.385(3)
N(12)-N(13)	1.213(2)	C(25)-C(26)	1.388(3)
N(2)-C(1)	1.328(2)	C(12)-C(13)	1.388(3)
N(2)-C(2)	1.348(2)	C(12)-C(17)	1.390(3)
N(5)-C(1)	1.375(2)	C(30)-O(1)	1.227(2)
N(5)-C(18)	1.464(2)	C(30)-N(27)	1.326(3)
N(15)-N(16)	1.205(2)	C(20)-C(21)	1.369(3)
N(13)-N(14)	1.134(2)	C(10)-C(9)	1.390(3)
N(8)-C(25)	1.339(2)	C(17)-C(16)	1.384(3)
N(8)-C(29)	1.346(3)	C(9)-C(8)	1.378(3)
N(18)-N(19)	1.212(2)	C(8)-C(7)	1.385(3)
N(4)-C(2)	1.349(2)	C(26)-C(27)	1.377(3)
N(4)-C(4)	1.460(2)	C(13)-C(14)	1.391(3)
C(15)-C(14)	1.375(4)	C(15)-C(16)	1.382(3)
C(22)-C(21)	1.386(3)	N(27)-C(31)	1.445(3)

C(28)-C(27)	1.379(4)	N(27)-C(32)	1.447(3)
-------------	----------	-------------	----------

#1=(-x,2-y,1-z)

附錄 21 化合物 2 之鍵角 (°)

N(12)-Cu(1)-N(18)	165.34(7)	N(6)-Cu(3)-N(18)	89.71(6)
N(12)-Cu(1)-N(21)	100.08(7)	N(21)-Cu(3)-N(18)	78.53(6)
N(18)-Cu(1)-N(21)	80.59(6)	N(24)-Cu(3)-N(26)	94.90(6)
N(12)-Cu(1)-N(9)	78.46(6)	N(6)-Cu(3)-N(26)	94.11(7)
N(18)-Cu(1)-N(9)	97.11(6)	N(21)-Cu(3)-N(26)	91.32(6)
N(21)-Cu(1)-N(9)	165.20(6)	N(18)-Cu(3)-N(26)	94.12(6)
N(12)-Cu(1)-O(1)	94.63(6)	N(11)-N(10)-N(9)	177.8(2)
N(18)-Cu(1)-O(1)	99.85(6)	C(3)-N(1)-C(1)	112.06(15)
N(21)-Cu(1)-O(1)	96.87(6)	C(3)-N(7)-C(24)	117.68(15)
N(9)-Cu(1)-O(1)	97.92(6)	C(3)-N(7)-Cu(2)	106.73(11)
N(12)-Cu(1)-Cu(2)	40.02(4)	C(24)-N(7)-Cu(2)	98.86(11)
N(18)-Cu(1)-Cu(2)	130.78(5)	N(13)-N(12)-Cu(1)	127.99(13)
N(21)-Cu(1)-Cu(2)	132.47(5)	N(13)-N(12)-Cu(2)	131.07(13)
N(9)-Cu(1)-Cu(2)	40.71(4)	Cu(1)-N(12)-Cu(2)	100.02(7)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	108.46(4)	C(1)-N(2)-C(2)	113.89(15)
N(15)-Cu(2)-N(12)	96.60(7)	C(1)-N(5)-C(18)	119.46(16)
N(15)-Cu(2)-N(8)	92.42(7)	N(16)-N(15)-Cu(2)	117.43(14)
N(12)-Cu(2)-N(8)	170.56(6)	N(14)-N(13)-N(12)	179.3(2)
N(15)-Cu(2)-N(9)	164.21(7)	C(25)-N(8)-C(29)	119.83(17)
N(12)-Cu(2)-N(9)	78.42(6)	C(25)-N(8)-Cu(2)	117.58(13)
N(8)-Cu(2)-N(9)	93.58(6)	C(29)-N(8)-Cu(2)	122.56(14)
N(15)-Cu(2)-N(7)	94.21(6)	N(19)-N(18)-Cu(1)	124.67(13)
N(12)-Cu(2)-N(7)	97.86(6)	N(19)-N(18)-Cu(3)	123.64(13)
N(8)-Cu(2)-N(7)	78.63(6)	Cu(1)-N(18)-Cu(3)	100.36(7)
N(9)-Cu(2)-N(7)	101.29(6)	C(2)-N(4)-C(4)	120.25(16)
N(15)-Cu(2)-Cu(1)	136.55(5)	C(2)-N(4)-C(11)	121.29(15)
N(12)-Cu(2)-Cu(1)	39.96(5)	C(4)-N(4)-C(11)	117.62(15)
N(8)-Cu(2)-Cu(1)	130.92(4)	N(20)-N(19)-N(18)	179.3(2)
N(9)-Cu(2)-Cu(1)	40.73(4)	C(3)-N(3)-C(2)	114.14(15)
N(7)-Cu(2)-Cu(1)	92.01(4)	N(22)-N(21)-Cu(1)	121.70(13)
N(24)-Cu(3)-N(6)	95.59(7)	N(22)-N(21)-Cu(3)	121.51(13)
N(24)-Cu(3)-N(21)	95.29(7)	Cu(1)-N(21)-Cu(3)	99.84(7)
N(6)-Cu(3)-N(21)	167.38(6)	N(26)#1-N(25)-N(24)	176.7(2)
N(24)-Cu(3)-N(18)	169.18(7)	N(25)-N(24)-Cu(3)	125.61(14)
N(23)-N(22)-N(21)	177.5(2)	C(19)-N(6)-C(23)	118.97(17)
C(19)-N(6)-Cu(3)	119.00(13)	N(2)-C(1)-N(5)	116.74(16)

C(23)-N(6)-Cu(3)	121.00(14)	N(1)-C(1)-N(5)	115.79(16)
N(6)-C(19)-C(20)	120.82(19)	N(4)-C(4)-C(5)	115.81(16)
N(6)-C(19)-C(18)	117.86(17)	N(5)-C(18)-C(19)	112.86(16)
C(20)-C(19)-C(18)	121.21(18)	N(8)-C(29)-C(28)	121.9(2)
N(3)-C(3)-N(1)	127.40(16)	N(25)#1-N(26)-Cu(3)	132.56(15)
N(3)-C(3)-N(7)	116.05(16)	C(7)-C(6)-C(5)	121.01(19)
N(1)-C(3)-N(7)	116.53(16)	N(8)-C(25)-C(26)	120.54(19)
N(10)-N(9)-Cu(2)	124.93(13)	N(8)-C(25)-C(24)	118.27(16)
N(10)-N(9)-Cu(1)	128.05(13)	C(26)-C(25)-C(24)	121.14(18)
Cu(2)-N(9)-Cu(1)	98.56(7)	C(13)-C(12)-C(17)	118.26(19)
C(10)-C(5)-C(6)	118.77(18)	C(13)-C(12)-C(11)	120.84(19)
C(10)-C(5)-C(4)	123.30(17)	C(17)-C(12)-C(11)	120.81(17)
C(6)-C(5)-C(4)	117.89(17)	O(1)-C(30)-N(27)	124.8(2)
N(6)-C(23)-C(22)	122.6(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.9(2)
N(4)-C(11)-C(12)	112.05(16)	C(5)-C(10)-C(9)	119.96(19)
N(2)-C(2)-N(4)	116.72(16)	C(16)-C(17)-C(12)	121.2(2)
N(2)-C(2)-N(3)	124.98(16)	C(8)-C(9)-C(10)	120.9(2)
N(4)-C(2)-N(3)	118.29(16)	C(9)-C(8)-C(7)	119.5(2)
N(17)-N(16)-N(15)	178.8(2)	C(27)-C(26)-C(25)	119.6(2)
N(7)-C(24)-C(25)	113.44(15)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6(2)
N(2)-C(1)-N(1)	127.46(17)	C(14)-C(15)-C(16)	119.7(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.84(19)	C(15)-C(14)-C(13)	120.3(2)
C(23)-C(22)-C(21)	118.4(2)	C(30)-O(1)-Cu(1)	121.59(13)
C(20)-C(21)-C(22)	119.3(2)	C(30)-N(27)-C(31)	122.4(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.9(2)	C(30)-N(27)-C(32)	120.7(2)
C(29)-C(28)-C(27)	118.7(2)	C(31)-N(27)-C(32)	116.8(2)
C(26)-C(27)-C(28)	119.3(2)		

#1=(-x,2-y,1-z)

附錄 22 化合物 **3** 之鍵長 (Å)

Cu(1)-N(9)	1.978(8)	N(11)-N(10)	1.152(10)
Cu(1)-N(18)	1.981(8)	C(11)-N(7)	1.365(10)
Cu(1)-N(15)	2.005(9)	C(11)-C(12)	1.387(11)
Cu(1)-N(12)	2.015(8)	C(11)-C(10)	1.485(12)
Cu(1)-O(1)	2.169(7)	N(5)-C(5)	1.348(12)
Cu(1)-Cu(2)	3.045(2)	N(5)-C(9)	1.350(11)
Cu(2)-N(5)	1.963(8)	N(2)-C(2)	1.365(11)
Cu(2)-N(9)	1.983(9)	N(10)-N(9)	1.220(10)
Cu(2)-N(12)	2.001(9)	N(19)-N(20)	1.151(10)
Cu(2)-Cl(1)	2.253(5)	N(15)-N(16)	1.208(11)
Cu(2)-N(4)	2.445(7)	N(7)-C(15)	1.358(12)
Cu(3)-N(7)	1.986(7)	C(4)-C(5)	1.513(11)
Cu(3)-N(15)	2.018(8)	C(12)-C(13)	1.384(12)
Cu(3)-N(18)	2.036(9)	N(16)-N(17)	1.144(10)
Cu(3)-Cl(2)	2.391(5)	C(14)-C(15)	1.366(13)
N(8)-C(2)	1.342(10)	C(14)-C(13)	1.370(12)
N(8)-C(23)	1.460(10)	C(24)-C(25)	1.407(11)
N(8)-C(16)	1.462(11)	C(24)-C(23)	1.516(12)
N(6)-C(3)	1.381(11)	C(27)-C(28)	1.380(12)
N(6)-C(10)	1.452(10)	C(27)-C(26)	1.395(13)
N(4)-C(1)	1.372(10)	C(22)-C(21)	1.383(13)
N(4)-C(4)	1.457(11)	C(25)-C(26)	1.357(13)
N(3)-C(2)	1.319(11)	C(6)-C(7)	1.365(12)
N(3)-C(3)	1.332(10)	C(6)-C(5)	1.389(13)
C(17)-C(18)	1.379(12)	C(20)-C(21)	1.374(12)
C(17)-C(22)	1.411(11)	C(20)-C(19)	1.418(12)
C(17)-C(16)	1.483(13)	C(8)-C(9)	1.384(14)
N(13)-N(14)	1.123(9)	C(8)-C(7)	1.384(14)
N(13)-N(12)	1.233(10)	C(19)-C(18)	1.381(13)
N(1)-C(1)	1.336(11)	O(1)-C(30)	1.208(13)
N(1)-C(3)	1.352(11)	C(30)-N(21)	1.322(15)
C(1)-N(2)	1.321(10)	N(21)-C(31)	1.410(18)
C(29)-C(24)	1.377(11)	N(21)-C(32)	1.451(18)
C(29)-C(28)	1.394(12)	N(18)-N(19)	1.209(10)

附錄 23 化合物 3 之鍵角 (°)

N(9)-Cu(1)-N(18)	163.1(3)	N(18)-Cu(3)-Cl(2)	177.0(3)
N(9)-Cu(1)-N(15)	100.0(3)	C(2)-N(8)-C(23)	119.8(7)
N(18)-Cu(1)-N(15)	81.5(3)	C(2)-N(8)-C(16)	122.1(7)
N(9)-Cu(1)-N(12)	78.4(3)	C(23)-N(8)-C(16)	118.1(6)
N(18)-Cu(1)-N(12)	96.2(3)	C(3)-N(6)-C(10)	118.9(7)
N(15)-Cu(1)-N(12)	166.7(3)	C(1)-N(4)-C(4)	116.6(7)
N(9)-Cu(1)-O(1)	96.9(3)	C(1)-N(4)-Cu(2)	107.7(5)
N(18)-Cu(1)-O(1)	99.9(3)	C(4)-N(4)-Cu(2)	98.8(4)
N(15)-Cu(1)-O(1)	90.9(3)	C(2)-N(3)-C(3)	115.0(7)
N(12)-Cu(1)-O(1)	102.4(3)	C(18)-C(17)-C(22)	117.4(9)
N(9)-Cu(1)-Cu(2)	39.8(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.0(7)
N(18)-Cu(1)-Cu(2)	129.4(3)	C(22)-C(17)-C(16)	123.4(8)
N(15)-Cu(1)-Cu(2)	133.3(3)	N(14)-N(13)-N(12)	178.7(10)
N(12)-Cu(1)-Cu(2)	40.5(2)	C(1)-N(1)-C(3)	113.4(7)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	112.2(2)	N(2)-C(1)-N(1)	126.5(8)
N(5)-Cu(2)-N(9)	167.5(3)	N(2)-C(1)-N(4)	116.8(8)
N(5)-Cu(2)-N(12)	93.2(3)	N(1)-C(1)-N(4)	116.7(7)
N(9)-Cu(2)-N(12)	78.6(3)	C(24)-C(29)-C(28)	120.1(8)
N(5)-Cu(2)-Cl(1)	89.9(3)	N(19)-N(18)-Cu(1)	122.2(6)
N(9)-Cu(2)-Cl(1)	101.6(3)	N(19)-N(18)-Cu(3)	124.2(8)
N(12)-Cu(2)-Cl(1)	154.1(2)	Cu(1)-N(18)-Cu(3)	99.3(3)
N(5)-Cu(2)-N(4)	78.2(3)	N(7)-C(11)-C(12)	120.7(8)
N(9)-Cu(2)-N(4)	94.0(3)	N(7)-C(11)-C(10)	118.2(7)
N(12)-Cu(2)-N(4)	101.1(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.0(8)
Cl(1)-Cu(2)-N(4)	104.76(19)	C(5)-N(5)-C(9)	117.7(8)
N(5)-Cu(2)-Cu(1)	129.6(2)	C(5)-N(5)-Cu(2)	119.9(6)
N(9)-Cu(2)-Cu(1)	39.7(2)	C(9)-N(5)-Cu(2)	122.4(7)
N(12)-Cu(2)-Cu(1)	40.9(2)	C(1)-N(2)-C(2)	114.0(7)
Cl(1)-Cu(2)-Cu(1)	140.28(12)	N(11)-N(10)-N(9)	178.8(8)
N(4)-Cu(2)-Cu(1)	89.93(19)	N(20)-N(19)-N(18)	178.5(10)
N(7)-Cu(3)-N(15)	164.8(4)	N(16)-N(15)-Cu(1)	118.6(6)
N(7)-Cu(3)-N(18)	89.3(3)	N(16)-N(15)-Cu(3)	124.3(8)
N(15)-Cu(3)-N(18)	79.9(3)	Cu(1)-N(15)-Cu(3)	99.2(3)
N(7)-Cu(3)-Cl(2)	90.9(2)	C(15)-N(7)-C(11)	118.1(7)
N(15)-Cu(3)-Cl(2)	100.5(3)	C(15)-N(7)-Cu(3)	121.9(6)
C(11)-N(7)-Cu(3)	119.3(6)	Cu(2)-N(12)-Cu(1)	98.6(3)

N(8)-C(16)-C(17)	116.6(7)	N(3)-C(2)-N(8)	119.1(8)
N(4)-C(4)-C(5)	114.1(7)	N(3)-C(2)-N(2)	125.0(7)
C(13)-C(12)-C(11)	119.5(8)	N(8)-C(2)-N(2)	115.9(8)
N(17)-N(16)-N(15)	177.6(9)	C(7)-C(6)-C(5)	119.5(9)
C(15)-C(14)-C(13)	118.9(9)	N(8)-C(23)-C(24)	115.0(6)
C(29)-C(24)-C(25)	118.7(8)	C(14)-C(13)-C(12)	119.7(8)
C(29)-C(24)-C(23)	122.1(7)	N(6)-C(10)-C(11)	112.5(7)
C(25)-C(24)-C(23)	119.0(8)	C(21)-C(20)-C(19)	118.9(9)
N(10)-N(9)-Cu(1)	130.5(8)	C(9)-C(8)-C(7)	118.4(9)
N(10)-N(9)-Cu(2)	129.0(8)	C(18)-C(19)-C(20)	119.1(9)
Cu(1)-N(9)-Cu(2)	100.5(3)	C(17)-C(18)-C(19)	122.6(8)
C(28)-C(27)-C(26)	118.5(9)	N(7)-C(15)-C(14)	123.0(9)
N(3)-C(3)-N(1)	125.7(8)	C(6)-C(7)-C(8)	119.4(10)
N(3)-C(3)-N(6)	117.2(8)	C(25)-C(26)-C(27)	121.0(9)
N(1)-C(3)-N(6)	117.0(7)	C(20)-C(21)-C(22)	121.0(8)
C(21)-C(22)-C(17)	120.8(8)	N(5)-C(9)-C(8)	122.9(9)
C(26)-C(25)-C(24)	120.7(9)	N(5)-C(5)-C(6)	122.0(8)
C(27)-C(28)-C(29)	120.9(8)	N(5)-C(5)-C(4)	116.9(8)
N(13)-N(12)-Cu(2)	125.7(7)	C(6)-C(5)-C(4)	121.0(8)
N(13)-N(12)-Cu(1)	125.3(7)	C(30)-O(1)-Cu(1)	128.2(9)
C(30)-N(21)-C(31)	119.4(14)	O(1)-C(30)-N(21)	126.2(15)
C(30)-N(21)-C(32)	120.7(16)	C(31)-N(21)-C(32)	119.9(12)

附錄 24 化合物 4 之鍵長 (Å)

Cu(1)-N(1)	1.972(4)	N(13)-C(15)	1.351(6)
Cu(1)-N(4)	1.975(4)	N(14)-C(3)	1.349(6)
Cu(1)-N(11)	1.995(4)	N(14)-C(23)	1.462(6)
Cu(1)-N(10)	2.000(4)	N(14)-C(16)	1.462(6)
Cu(2)-O(4)	1.948(4)	C(1)-N(10)#1	1.312(6)
Cu(2)-N(12)	1.985(4)	C(4)-C(5)	1.485(7)
Cu(2)-N(13)	1.989(4)	C(5)-C(6)	1.392(7)
Cu(2)-O(1)	2.001(4)	C(6)-C(7)	1.372(7)
Cu(2)-N(1)	2.296(4)	C(7)-C(8)	1.403(7)
Cu(2)-O(2)	2.718(4)	C(8)-C(9)	1.369(7)
O(1)-N(15)	1.305(6)	C(10)-C(11)	1.510(7)
O(2)-N(15)	1.233(6)	C(11)-C(12)	1.391(7)
O(3)-N(15)	1.212(6)	C(12)-C(13)	1.371(7)
O(4)-C(30)	1.375(10)	C(13)-C(14)	1.388(8)
N(1)-N(2)	1.206(6)	C(14)-C(15)	1.362(7)
N(2)-N(3)	1.142(6)	C(16)-C(17)	1.516(7)
N(4)-N(5)	1.227(5)	C(17)-C(18)	1.397(7)
N(5)-N(6)	1.150(6)	C(17)-C(22)	1.401(7)
N(7)-C(2)	1.385(6)	C(18)-C(19)	1.379(7)
N(7)-C(1)	1.395(6)	C(19)-C(20)	1.390(8)
N(8)-C(3)	1.334(6)	C(20)-C(21)	1.374(8)
N(8)-C(1)	1.344(6)	C(21)-C(22)	1.393(8)
N(9)-C(2)	1.357(6)	C(23)-C(24)	1.505(7)
N(9)-C(3)	1.358(6)	C(24)-C(25)	1.380(7)
N(10)-C(1)#1	1.312(6)	C(24)-C(29)	1.384(8)
N(10)-C(4)	1.472(6)	C(25)-C(26)	1.379(8)
N(11)-C(5)	1.338(6)	C(26)-C(27)	1.341(9)
N(11)-C(9)	1.348(6)	C(27)-C(28)	1.394(9)
N(12)-C(2)	1.318(6)	C(28)-C(29)	1.382(8)
N(12)-C(10)	1.458(6)	O(5)-C(31)	1.45(2)
N(13)-C(11)	1.340(6)	O(6)-C(32)	1.433(10)

#1 = (-x, -y+2, -z)

附錄 25 化合物 4 之鍵角 (°)

N(1)-Cu(1)-N(4)	95.32(17)	C(4)-N(10)-Cu(1)	113.5(3)
N(1)-Cu(1)-N(11)	91.11(17)	C(5)-N(11)-C(9)	119.3(4)
N(4)-Cu(1)-N(11)	165.78(17)	C(5)-N(11)-Cu(1)	115.4(3)
N(1)-Cu(1)-N(10)	152.98(17)	C(9)-N(11)-Cu(1)	125.3(3)
N(4)-Cu(1)-N(10)	97.17(16)	C(2)-N(12)-C(10)	116.1(4)
N(11)-Cu(1)-N(10)	82.43(16)	C(2)-N(12)-Cu(2)	129.7(3)
O(4)-Cu(2)-N(12)	94.88(16)	C(10)-N(12)-Cu(2)	113.7(3)
O(4)-Cu(2)-N(13)	164.93(18)	C(11)-N(13)-C(15)	118.3(4)
N(12)-Cu(2)-N(13)	83.23(16)	C(11)-N(13)-Cu(2)	114.9(3)
O(4)-Cu(2)-O(1)	88.24(15)	C(15)-N(13)-Cu(2)	126.8(4)
N(12)-Cu(2)-O(1)	175.50(16)	C(3)-N(14)-C(23)	123.7(4)
N(13)-Cu(2)-O(1)	92.92(16)	C(3)-N(14)-C(16)	121.1(4)
O(4)-Cu(2)-N(1)	95.63(17)	C(23)-N(14)-C(16)	114.8(4)
N(12)-Cu(2)-N(1)	94.69(16)	O(3)-N(15)-O(2)	123.6(6)
N(13)-Cu(2)-N(1)	99.42(15)	O(3)-N(15)-O(1)	119.0(6)
O(1)-Cu(2)-N(1)	88.23(15)	O(2)-N(15)-O(1)	117.4(5)
O(4)-Cu(2)-O(2)	82.41(16)	N(10)#1-C(1)-N(8)	122.6(4)
N(12)-Cu(2)-O(2)	125.09(15)	N(10)#1-C(1)-N(7)	117.1(4)
N(13)-Cu(2)-O(2)	86.46(15)	N(8)-C(1)-N(7)	120.2(4)
O(1)-Cu(2)-O(2)	52.07(14)	N(12)-C(2)-N(9)	120.0(4)
N(1)-Cu(2)-O(2)	140.22(15)	N(12)-C(2)-N(7)	120.4(4)
N(15)-O(1)-Cu(2)	111.4(3)	N(9)-C(2)-N(7)	119.6(4)
N(15)-O(2)-Cu(2)	78.8(3)	N(8)-C(3)-N(14)	116.4(4)
C(30)-O(4)-Cu(2)	131.1(5)	N(8)-C(3)-N(9)	126.9(4)
N(2)-N(1)-Cu(1)	123.0(4)	N(14)-C(3)-N(9)	116.7(4)
N(2)-N(1)-Cu(2)	115.7(3)	N(10)-C(4)-C(5)	110.8(4)
Cu(1)-N(1)-Cu(2)	115.78(19)	N(11)-C(5)-C(6)	121.0(5)
N(3)-N(2)-N(1)	177.8(6)	N(11)-C(5)-C(4)	117.4(4)
N(5)-N(4)-Cu(1)	125.8(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.6(4)
N(6)-N(5)-N(4)	175.6(5)	C(7)-C(6)-C(5)	120.0(5)
C(2)-N(7)-C(1)	120.1(4)	C(6)-C(7)-C(8)	118.4(5)
C(3)-N(8)-C(1)	116.6(4)	C(9)-C(8)-C(7)	118.8(5)
C(2)-N(9)-C(3)	116.4(4)	N(11)-C(9)-C(8)	122.4(5)
C(1)#1-N(10)-C(4)	112.9(4)	N(12)-C(10)-C(11)	110.8(4)
C(1)#1-N(10)-Cu(1)	133.6(3)	N(13)-C(11)-C(12)	121.8(5)
N(13)-C(11)-C(10)	116.9(4)	C(21)-C(20)-C(19)	118.5(6)

C(12)-C(11)-C(10)	121.3(5)	C(20)-C(21)-C(22)	121.8(5)
C(13)-C(12)-C(11)	119.1(5)	C(21)-C(22)-C(17)	119.3(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119.0(5)	N(14)-C(23)-C(24)	114.5(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(5)	C(25)-C(24)-C(29)	118.7(6)
N(13)-C(15)-C(14)	122.7(5)	C(25)-C(24)-C(23)	119.6(5)
N(14)-C(16)-C(17)	113.5(4)	C(29)-C(24)-C(23)	121.6(5)
C(18)-C(17)-C(22)	118.8(5)	C(26)-C(25)-C(24)	121.1(6)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(4)	C(27)-C(26)-C(25)	119.7(6)
C(22)-C(17)-C(16)	120.7(4)	C(26)-C(27)-C(28)	120.9(6)
C(19)-C(18)-C(17)	120.4(5)	C(29)-C(28)-C(27)	119.1(7)
C(18)-C(19)-C(20)	121.1(5)	C(28)-C(29)-C(24)	120.3(6)

#1 = (-x, -y+2, -z)

附錄 26 化合物 5 之鍵長 (Å)

C(1)-C(16)	1.342(7)	C(26)-N(16)	1.329(6)
C(1)-C(9)	1.452(7)	C(26)-C(27)	1.391(7)
C(1)-C(2)	1.455(7)	C(27)-C(28)	1.376(8)
C(2)-C(3)	1.517(8)	C(28)-C(29)	1.374(8)
C(3)-C(4)	1.383(8)	C(29)-C(30)	1.372(8)
C(3)-C(8)	1.399(8)	C(30)-N(16)	1.346(6)
C(4)-C(5)	1.385(10)	C(31)-O(1)	1.262(7)
C(5)-C(6)	1.369(10)	C(31)-O(2)	1.263(7)
C(6)-C(7)	1.388(10)	C(31)-C(32)	1.499(8)
C(7)-C(8)	1.385(9)	C(33)-O(3)	1.243(6)
C(9)-C(10)	1.519(8)	C(33)-O(4)	1.263(7)
C(10)-C(11)	1.387(8)	C(33)-C(34)	1.512(8)
C(10)-C(15)	1.392(8)	Cu(1)-O(3)	1.941(4)
C(11)-C(12)	1.387(9)	Cu(1)-O(2)	1.955(4)
C(12)-C(13)	1.373(9)	Cu(1)-N(7)	1.993(4)
C(13)-C(14)	1.378(9)	Cu(1)-N(1)	1.993(4)
C(14)-C(15)	1.377(8)	Cu(1)-N(4)	2.398(5)
C(16)-N(12)	1.348(7)	Cu(2)-O(1)	1.956(4)
C(16)-N(11)	1.357(7)	Cu(2)-N(13)	1.973(4)
C(17)-N(15)	1.334(7)	Cu(2)-N(14)	2.005(4)
C(17)-N(11)	1.338(6)	Cu(2)-N(4)	2.039(4)
C(17)-N(10)	1.377(7)	Cu(2)-N(7)	2.313(5)
C(18)-N(13)	1.323(7)	Cu(3)-O(4)	1.921(4)
C(18)-N(12)	1.333(6)	Cu(3)-N(15)	1.947(4)
C(18)-N(10)	1.378(7)	Cu(3)-N(1)	1.959(4)
C(19)-N(13)	1.453(6)	Cu(3)-N(16)	1.973(4)
C(19)-C(20)	1.510(7)	N(1)-N(2)	1.229(6)
C(20)-N(14)	1.332(6)	N(2)-N(3)	1.148(6)
C(20)-C(21)	1.373(7)	N(4)-N(5)	1.214(6)
C(21)-C(22)	1.388(8)	N(5)-N(6)	1.143(6)
C(22)-C(23)	1.379(8)	N(7)-N(8)	1.208(6)
C(23)-C(24)	1.362(8)	N(8)-N(9)	1.167(6)
C(24)-N(14)	1.356(7)	O(5)-C(37)	1.29(4)
C(25)-N(15)	1.468(7)	O(5)-C(36)	1.67(3)
C(25)-C(26)	1.500(7)	C(35)-C(36)	1.29(5)
C(37)-C(38)	1.77(5)		

附錄 27 化合物 5 之鍵角 (°)

C(16)-C(1)-C(9)	120.3(5)	C(23)-C(22)-C(21)	118.8(5)
C(16)-C(1)-C(2)	122.8(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119.1(5)
C(9)-C(1)-C(2)	116.9(4)	N(14)-C(24)-C(23)	122.2(5)
C(1)-C(2)-C(3)	113.9(5)	N(15)-C(25)-C(26)	109.6(4)
C(4)-C(3)-C(8)	118.5(6)	N(16)-C(26)-C(27)	121.2(5)
C(4)-C(3)-C(2)	121.3(5)	N(16)-C(26)-C(25)	117.0(4)
C(8)-C(3)-C(2)	120.2(5)	C(27)-C(26)-C(25)	121.8(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(6)	C(28)-C(27)-C(26)	119.2(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(7)	C(29)-C(28)-C(27)	119.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)	119.1(7)	C(30)-C(29)-C(28)	119.0(5)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(7)	N(16)-C(30)-C(29)	122.0(5)
C(7)-C(8)-C(3)	120.2(6)	O(1)-C(31)-O(2)	126.4(5)
C(1)-C(9)-C(10)	114.9(5)	O(1)-C(31)-C(32)	116.9(5)
C(11)-C(10)-C(15)	118.6(6)	O(2)-C(31)-C(32)	116.8(5)
C(11)-C(10)-C(9)	123.2(5)	O(3)-C(33)-O(4)	126.2(5)
C(15)-C(10)-C(9)	118.2(5)	O(3)-C(33)-C(34)	116.7(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(6)	O(4)-C(33)-C(34)	117.0(5)
C(13)-C(12)-C(11)	120.4(6)	O(3)-Cu(1)-O(2)	85.19(16)
C(12)-C(13)-C(14)	119.0(6)	O(3)-Cu(1)-N(7)	172.52(19)
C(15)-C(14)-C(13)	121.3(6)	O(2)-Cu(1)-N(7)	91.25(18)
C(14)-C(15)-C(10)	120.0(6)	O(3)-Cu(1)-N(1)	92.59(17)
C(1)-C(16)-N(12)	116.5(5)	O(2)-Cu(1)-N(1)	177.58(18)
C(1)-C(16)-N(11)	117.2(5)	N(7)-Cu(1)-N(1)	90.84(18)
N(12)-C(16)-N(11)	126.3(5)	O(3)-Cu(1)-N(4)	98.46(17)
N(15)-C(17)-N(11)	122.3(5)	O(2)-Cu(1)-N(4)	90.02(16)
N(15)-C(17)-N(10)	116.9(5)	N(7)-Cu(1)-N(4)	88.10(17)
N(11)-C(17)-N(10)	120.7(5)	N(1)-Cu(1)-N(4)	91.27(17)
N(13)-C(18)-N(12)	121.8(5)	O(1)-Cu(2)-N(13)	170.70(17)
N(13)-C(18)-N(10)	118.0(4)	O(1)-Cu(2)-N(14)	88.80(17)
N(12)-C(18)-N(10)	120.2(5)	N(13)-Cu(2)-N(14)	82.85(18)
N(13)-C(19)-C(20)	110.9(4)	O(1)-Cu(2)-N(4)	89.41(17)
N(14)-C(20)-C(21)	122.1(5)	N(13)-Cu(2)-N(4)	97.12(18)
N(14)-C(20)-C(19)	116.6(5)	N(14)-Cu(2)-N(4)	160.80(19)
C(21)-C(20)-C(19)	121.3(5)	O(1)-Cu(2)-N(7)	88.91(16)
C(20)-C(21)-C(22)	119.1(5)	N(13)-Cu(2)-N(7)	97.74(17)
N(14)-Cu(2)-N(7)	109.69(17)	N(8)-N(7)-Cu(2)	121.7(4)

N(4)-Cu(2)-N(7)	89.38(17)	Cu(1)-N(7)-Cu(2)	90.51(17)
O(4)-Cu(3)-N(15)	156.95(18)	N(9)-N(8)-N(7)	176.7(6)
O(4)-Cu(3)-N(1)	93.42(17)	C(17)-N(10)-C(18)	119.9(4)
N(15)-Cu(3)-N(1)	101.25(18)	C(17)-N(11)-C(16)	115.6(4)
O(4)-Cu(3)-N(16)	90.92(17)	C(18)-N(12)-C(16)	116.6(4)
N(15)-Cu(3)-N(16)	83.19(18)	C(18)-N(13)-C(19)	113.1(4)
N(1)-Cu(3)-N(16)	155.25(19)	C(18)-N(13)-Cu(2)	132.3(4)
N(2)-N(1)-Cu(3)	114.6(3)	C(19)-N(13)-Cu(2)	114.5(3)
N(2)-N(1)-Cu(1)	120.3(4)	C(20)-N(14)-C(24)	118.6(5)
Cu(3)-N(1)-Cu(1)	122.6(2)	C(20)-N(14)-Cu(2)	114.9(3)
N(3)-N(2)-N(1)	178.2(6)	C(24)-N(14)-Cu(2)	126.5(4)
N(5)-N(4)-Cu(2)	117.0(4)	C(17)-N(15)-C(25)	114.6(4)
N(5)-N(4)-Cu(1)	117.2(4)	C(17)-N(15)-Cu(3)	129.9(4)
Cu(2)-N(4)-Cu(1)	87.02(17)	C(25)-N(15)-Cu(3)	114.1(3)
N(6)-N(5)-N(4)	178.5(6)	C(26)-N(16)-C(30)	119.4(5)
N(8)-N(7)-Cu(1)	117.8(4)	C(26)-N(16)-Cu(3)	114.5(3)
C(30)-N(16)-Cu(3)	125.4(4)	C(33)-O(4)-Cu(3)	133.8(4)
C(31)-O(1)-Cu(2)	130.2(4)	C(37)-O(5)-C(36)	120(2)
C(31)-O(2)-Cu(1)	127.3(4)	C(35)-C(36)-O(5)	121.2(19)
C(33)-O(3)-Cu(1)	136.7(4)	O(5)-C(37)-C(38)	99.5(18)

附錄 28 化合物 **6** 之鍵長 (Å)

Cu(1)-O(1)	1.965(3)	N(7)-C(20)	1.383(5)
Cu(1)-N(1)	2.005(3)	N(15)-C(58)	1.354(5)
Cu(1)-N(22)	2.009(3)	N(15)-C(62)	1.444(5)
Cu(1)-N(17)	2.125(3)	N(8)-C(16)	1.340(5)
Cu(1)-O(2)	2.301(3)	N(8)-C(18)	1.343(5)
Cu(1)-Cu(2)	2.9616(7)	N(12)-C(20)	1.351(5)
Cu(2)-O(1)	1.963(2)	N(12)-C(23)	1.453(5)
Cu(2)-O(5)	1.991(3)	N(18)-C(43)	1.334(5)
Cu(2)-N(13)	2.011(3)	N(18)-C(45)	1.345(5)
Cu(2)-N(1)	2.047(3)	N(17)-C(45)	1.348(5)
Cu(2)-O(8)	2.249(3)	N(17)-C(58)	1.365(5)
Cu(3)-O(1)	1.968(2)	N(13)-C(24)	1.353(5)
Cu(3)-N(14)	2.005(3)	N(13)-C(28)	1.356(5)
Cu(3)-N(3)	2.018(3)	N(11)-C(18)	1.343(5)
Cu(3)-N(7)	2.067(3)	N(11)-C(31)	1.460(5)
Cu(3)-O(4)	2.256(3)	N(21)-C(1)	1.349(5)
Cu(3)-Cu(4)	2.9637(7)	N(21)-C(5)	1.350(5)
Cu(4)-O(1)	1.957(3)	C(16)-N(10)	1.348(5)
Cu(4)-O(3)	2.016(2)	C(5)-C(4)	1.387(6)
Cu(4)-N(21)	2.024(3)	C(5)-C(62)	1.506(6)
Cu(4)-N(3)	2.046(3)	C(32)-C(33)	1.374(5)
Cu(4)-O(9)	2.236(3)	C(32)-C(31)	1.486(6)
S(5)-O(6)	1.451(3)	N(20)-C(43)	1.347(5)
S(5)-O(9)	1.475(3)	N(20)-C(54)	1.450(5)
S(5)-O(5)	1.491(3)	N(20)-C(48)	1.456(5)
S(5)-O(4)	1.499(3)	C(23)-C(24)	1.512(5)
S(6)-O(8)	1.458(3)	C(43)-N(19)	1.360(5)
S(6)-O(11)	1.465(3)	C(48)-C(49)	1.509(6)
S(6)-O(2)	1.493(3)	N(10)-C(9)	1.455(5)
S(6)-O(3)	1.498(3)	N(10)-C(8)	1.464(5)
N(14)-C(36)	1.342(5)	N(19)-C(58)	1.328(5)
N(14)-C(32)	1.354(5)	C(33)-C(34)	1.379(7)
N(9)-C(20)	1.322(5)	C(9)-C(10)	1.508(5)
N(9)-C(16)	1.352(5)	C(11)-C(10)	1.378(6)
N(7)-C(18)	1.357(5)	C(11)-C(12)	1.386(6)
C(45)-N(16)	1.351(5)	C(27)-C(28)	1.369(6)

C(49)-C(53)	1.368(7)	C(27)-C(26)	1.373(6)
C(49)-C(50)	1.379(6)	C(1)-C(2)	1.384(6)
C(24)-C(25)	1.384(5)	C(25)-C(26)	1.375(6)
C(36)-C(35)	1.386(6)	C(3)-C(2)	1.385(6)
C(10)-C(79)	1.390(6)	C(14)-C(79)	1.382(6)
C(4)-C(3)	1.376(7)	C(34)-C(35)	1.370(7)
C(54)-C(56)	1.507(6)	C(56)-C(71)	1.385(7)
C(8)-C(38)	1.493(7)	C(56)-C(55)	1.396(7)
C(13)-C(12)	1.372(7)	C(55)-C(70)	1.382(8)
C(13)-C(14)	1.374(7)	C(52)-C(51)	1.341(9)
C(38)-C(40)	1.372(9)	N(2)-N(6)	1.143(5)
C(38)-C(39)	1.399(8)	C(59)-C(66)	1.388(6)
C(39)-C(75)	1.381(10)	C(60)-C(61)	1.505(6)
C(53)-C(69)	1.391(7)	C(61)-C(64)	1.388(6)
C(40)-C(78)	1.411(10)	O(12)-C(72)	1.414(7)
N(1)-N(2)	1.214(4)	C(64)-C(65)	1.393(6)
N(22)-C(61)	1.336(5)	C(65)-C(66)	1.363(7)
N(22)-C(59)	1.343(5)	C(67)-O(13)	1.389(10)
N(3)-N(4)	1.213(4)	C(70)-C(74)	1.391(11)
N(16)-C(60)	1.466(5)	C(71)-C(77)	1.393(10)
N(4)-N(5)	1.145(5)	C(73)-C(75)	1.363(14)
C(74)-C(77)	1.348(12)		

附錄 29 化合物 6 之鍵角 (°)

O(1)-Cu(1)-N(1)	80.99(12)	O(1)-Cu(2)-Cu(1)	41.09(7)
O(1)-Cu(1)-N(22)	176.28(11)	O(5)-Cu(2)-Cu(1)	135.78(8)
N(1)-Cu(1)-N(22)	95.32(13)	N(13)-Cu(2)-Cu(1)	133.42(9)
O(1)-Cu(1)-N(17)	97.21(11)	N(1)-Cu(2)-Cu(1)	42.49(9)
N(1)-Cu(1)-N(17)	160.53(12)	O(8)-Cu(2)-Cu(1)	84.35(7)
N(22)-Cu(1)-N(17)	86.11(12)	O(1)-Cu(3)-N(14)	176.57(12)
O(1)-Cu(1)-O(2)	92.14(10)	O(1)-Cu(3)-N(3)	79.78(11)
N(1)-Cu(1)-O(2)	95.58(11)	N(14)-Cu(3)-N(3)	97.29(13)
N(22)-Cu(1)-O(2)	88.69(11)	O(1)-Cu(3)-N(7)	95.34(11)
N(17)-Cu(1)-O(2)	103.87(10)	N(14)-Cu(3)-N(7)	86.66(12)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	41.03(7)	N(3)-Cu(3)-N(7)	156.35(13)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	43.61(10)	O(1)-Cu(3)-O(4)	93.62(10)
N(22)-Cu(1)-Cu(2)	135.66(9)	N(14)-Cu(3)-O(4)	88.56(12)
N(17)-Cu(1)-Cu(2)	138.22(9)	N(3)-Cu(3)-O(4)	98.71(12)
O(2)-Cu(1)-Cu(2)	81.52(7)	N(7)-Cu(3)-O(4)	104.71(11)
O(1)-Cu(2)-O(5)	96.21(11)	O(1)-Cu(3)-Cu(4)	40.82(7)
O(1)-Cu(2)-N(13)	166.90(12)	N(14)-Cu(3)-Cu(4)	137.11(9)
O(5)-Cu(2)-N(13)	90.77(12)	N(3)-Cu(3)-Cu(4)	43.55(9)
O(1)-Cu(2)-N(1)	80.00(11)	N(7)-Cu(3)-Cu(4)	136.16(8)
O(5)-Cu(2)-N(1)	172.21(11)	O(4)-Cu(3)-Cu(4)	82.93(7)
N(13)-Cu(2)-N(1)	91.70(13)	O(1)-Cu(4)-O(3)	96.69(10)
O(1)-Cu(2)-O(8)	98.67(9)	O(1)-Cu(4)-N(21)	167.85(12)
O(5)-Cu(2)-O(8)	94.44(11)	O(3)-Cu(4)-N(21)	88.88(11)
O(1)-Cu(1)-N(1)	80.99(12)	O(1)-Cu(4)-N(3)	79.37(11)
O(1)-Cu(1)-N(22)	176.28(11)	O(3)-Cu(4)-N(3)	171.75(12)
N(1)-Cu(1)-N(22)	95.32(13)	N(21)-Cu(4)-N(3)	93.68(13)
O(1)-Cu(1)-N(17)	97.21(11)	O(1)-Cu(4)-O(9)	97.89(10)
N(1)-Cu(1)-N(17)	160.53(12)	O(3)-Cu(4)-O(9)	94.14(10)
N(22)-Cu(1)-N(17)	86.11(12)	N(21)-Cu(4)-O(9)	92.45(12)
O(1)-Cu(1)-O(2)	92.14(10)	N(3)-Cu(4)-O(9)	93.59(11)
N(1)-Cu(1)-O(2)	95.58(11)	O(1)-Cu(4)-Cu(3)	41.12(7)
N(22)-Cu(1)-O(2)	88.69(11)	O(3)-Cu(4)-Cu(3)	135.76(7)
N(17)-Cu(1)-O(2)	103.87(10)	N(21)-Cu(4)-Cu(3)	135.22(9)
N(13)-Cu(2)-O(8)	91.80(11)	N(3)-Cu(4)-Cu(3)	42.82(9)
N(1)-Cu(2)-O(8)	92.87(11)	O(9)-Cu(4)-Cu(3)	82.59(7)
O(6)-S(5)-O(9)	111.07(17)	N(10)-C(16)-N(9)	117.3(3)

O(6)-S(5)-O(5)	109.25(16)	N(21)-C(5)-C(4)	121.1(4)
O(9)-S(5)-O(5)	110.12(16)	N(21)-C(5)-C(62)	119.6(3)
O(6)-S(5)-O(4)	110.04(16)	C(4)-C(5)-C(62)	119.2(4)
O(9)-S(5)-O(4)	108.52(16)	N(14)-C(32)-C(33)	121.4(4)
O(5)-S(5)-O(4)	107.77(16)	N(14)-C(32)-C(31)	115.8(3)
O(8)-S(6)-O(11)	111.83(16)	C(33)-C(32)-C(31)	122.8(4)
O(8)-S(6)-O(2)	109.95(16)	C(43)-N(20)-C(54)	122.4(3)
O(11)-S(6)-O(2)	108.93(15)	C(43)-N(20)-C(48)	119.3(3)
O(8)-S(6)-O(3)	110.20(16)	C(54)-N(20)-C(48)	117.2(3)
O(11)-S(6)-O(3)	107.91(16)	N(12)-C(23)-C(24)	115.7(3)
O(2)-S(6)-O(3)	107.92(15)	N(18)-C(43)-N(20)	117.7(4)
C(36)-N(14)-C(32)	118.7(3)	N(18)-C(43)-N(19)	125.0(4)
C(36)-N(14)-Cu(3)	124.4(3)	N(20)-C(43)-N(19)	117.3(4)
C(32)-N(14)-Cu(3)	116.2(3)	N(20)-C(48)-C(49)	114.4(4)
C(20)-N(9)-C(16)	114.2(3)	N(11)-C(31)-C(32)	113.1(3)
C(18)-N(7)-C(20)	112.9(3)	C(16)-N(10)-C(9)	121.8(3)
C(18)-N(7)-Cu(3)	125.3(2)	C(16)-N(10)-C(8)	121.2(4)
C(20)-N(7)-Cu(3)	120.9(2)	C(9)-N(10)-C(8)	116.3(3)
C(58)-N(15)-C(62)	121.6(3)	C(58)-N(19)-C(43)	114.1(3)
C(16)-N(8)-C(18)	115.7(3)	N(11)-C(18)-N(8)	115.1(3)
C(20)-N(12)-C(23)	121.7(3)	N(11)-C(18)-N(7)	120.6(3)
C(43)-N(18)-C(45)	115.4(3)	N(8)-C(18)-N(7)	124.3(3)
C(45)-N(17)-C(58)	113.2(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6(4)
C(45)-N(17)-Cu(1)	126.8(3)	N(9)-C(20)-N(12)	118.7(3)
C(58)-N(17)-Cu(1)	119.2(2)	N(9)-C(20)-N(7)	126.1(4)
C(24)-N(13)-C(28)	117.5(3)	N(12)-C(20)-N(7)	115.2(3)
C(24)-N(13)-Cu(2)	123.6(2)	N(10)-C(9)-C(10)	113.5(3)
C(28)-N(13)-Cu(2)	118.4(3)	C(10)-C(11)-C(12)	121.1(4)
C(18)-N(11)-C(31)	127.5(3)	N(18)-C(45)-N(17)	125.2(4)
C(1)-N(21)-C(5)	118.6(4)	N(18)-C(45)-N(16)	113.8(3)
C(1)-N(21)-Cu(4)	119.0(3)	N(17)-C(45)-N(16)	121.0(3)
C(5)-N(21)-Cu(4)	122.5(3)	C(53)-C(49)-C(50)	118.7(5)
N(8)-C(16)-N(10)	117.9(4)	C(53)-C(49)-C(48)	122.7(4)
N(8)-C(16)-N(9)	124.7(4)	C(50)-C(49)-C(48)	118.6(4)
N(13)-C(24)-C(25)	121.6(4)	C(25)-C(24)-C(23)	119.5(3)
N(13)-C(24)-C(23)	118.9(3)	N(14)-C(36)-C(35)	122.1(4)
C(11)-C(10)-C(79)	118.3(4)	Cu(1)-O(1)-Cu(3)	118.67(13)
C(11)-C(10)-C(9)	121.5(4)	S(5)-O(5)-Cu(2)	127.33(16)

C(79)-C(10)-C(9)	120.2(4)	S(5)-O(4)-Cu(3)	120.03(14)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(4)	S(6)-O(2)-Cu(1)	120.51(14)
N(20)-C(54)-C(56)	112.5(4)	S(6)-O(3)-Cu(4)	125.71(16)
N(10)-C(8)-C(38)	112.5(4)	S(6)-O(8)-Cu(2)	116.05(14)
C(12)-C(13)-C(14)	120.4(4)	S(5)-O(9)-Cu(4)	117.22(15)
C(28)-C(27)-C(26)	119.1(4)	N(2)-N(1)-Cu(1)	121.6(3)
N(21)-C(1)-C(2)	122.6(4)	N(2)-N(1)-Cu(2)	122.7(3)
C(26)-C(25)-C(24)	119.8(4)	Cu(1)-N(1)-Cu(2)	93.90(13)
N(13)-C(28)-C(27)	123.0(4)	C(61)-N(22)-C(59)	118.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.7(4)	C(61)-N(22)-Cu(1)	116.0(3)
C(13)-C(14)-C(79)	119.7(4)	C(59)-N(22)-Cu(1)	124.6(3)
C(35)-C(34)-C(33)	119.3(4)	N(4)-N(3)-Cu(3)	127.3(3)
C(71)-C(56)-C(55)	119.3(5)	N(4)-N(3)-Cu(4)	125.8(3)
C(71)-C(56)-C(54)	118.9(5)	Cu(3)-N(3)-Cu(4)	93.64(13)
C(55)-C(56)-C(54)	121.8(4)	C(45)-N(16)-C(60)	123.9(3)
C(70)-C(55)-C(56)	120.6(6)	N(5)-N(4)-N(3)	178.5(4)
C(51)-C(52)-C(69)	120.5(5)	N(6)-N(2)-N(1)	178.2(5)
C(13)-C(12)-C(11)	119.6(5)	N(19)-C(58)-N(15)	117.6(4)
C(49)-C(50)-C(51)	120.5(6)	N(19)-C(58)-N(17)	126.5(3)
C(40)-C(38)-C(39)	120.9(6)	N(15)-C(58)-N(17)	115.9(3)
C(40)-C(38)-C(8)	120.4(5)	N(22)-C(59)-C(66)	121.6(4)
C(39)-C(38)-C(8)	118.8(6)	N(16)-C(60)-C(61)	113.4(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.0(4)	N(22)-C(61)-C(64)	122.7(4)
C(75)-C(39)-C(38)	119.2(8)	N(22)-C(61)-C(60)	115.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)	118.7(4)	C(64)-C(61)-C(60)	121.8(4)
C(34)-C(35)-C(36)	118.9(4)	N(15)-C(62)-C(5)	116.0(3)
C(49)-C(53)-C(69)	121.1(5)	C(61)-C(64)-C(65)	118.2(4)
C(52)-C(51)-C(50)	120.4(6)	C(66)-C(65)-C(64)	119.0(4)
C(38)-C(40)-C(78)	118.6(8)	C(65)-C(66)-C(59)	119.8(4)
Cu(4)-O(1)-Cu(2)	118.67(13)	C(52)-C(69)-C(53)	118.9(6)
Cu(4)-O(1)-Cu(1)	112.69(12)	C(55)-C(70)-C(74)	119.5(7)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	97.88(11)	C(56)-C(71)-C(77)	118.8(7)
Cu(4)-O(1)-Cu(3)	98.06(11)	C(75)-C(73)-C(78)	120.7(8)
Cu(2)-O(1)-Cu(3)	112.17(12)	C(77)-C(74)-C(70)	119.6(7)
C(73)-C(75)-C(39)	120.5(9)	C(73)-C(78)-C(40)	120.1(9)
C(74)-C(77)-C(71)	122.1(7)	C(14)-C(79)-C(10)	120.9(4)

附錄 30 化合物 7 之鍵長 (Å)

Cu(1)-O(1)	1.932(4)	Cu(8)-N(31)	1.976(5)
Cu(1)-O(2)	1.934(4)	Cu(8)-O(14)	2.005(4)
Cu(1)-N(17)	1.980(5)	S(1)-O(7)	1.442(5)
Cu(1)-N(1)	1.984(5)	S(1)-O(8)	1.445(5)
Cu(1)-Cu(6)	2.8786(10)	S(1)-O(6)	1.512(5)
Cu(1)-Cu(2)	2.8828(10)	S(1)-O(5)	1.512(4)
Cu(1)-Cu(5)	2.8973(10)	S(2)-O(12)	1.443(5)
Cu(1)-Cu(3)	3.0110(10)	S(2)-O(11)	1.450(5)
Cu(1)-Cu(4)	3.0391(10)	S(2)-O(10)	1.510(4)
Cu(2)-O(1)	1.902(4)	S(2)-O(9)	1.516(4)
Cu(2)-N(5)	1.963(5)	S(3)-O(15)	1.425(6)
Cu(2)-N(4)	1.966(5)	S(3)-O(16)	1.454(5)
Cu(2)-O(5)	2.026(4)	S(3)-O(14)	1.492(5)
Cu(3)-O(1)	1.931(4)	S(3)-O(13)	1.512(5)
Cu(3)-N(12)	1.945(5)	N(1)-C(8)	1.351(8)
Cu(3)-N(13)	1.989(5)	N(1)-C(1)	1.386(8)
Cu(3)-O(9)	2.004(4)	N(2)-C(15)	1.333(8)
Cu(4)-O(2)	1.924(4)	N(2)-C(1)	1.347(8)
Cu(4)-N(28)	1.943(5)	N(3)-C(8)	1.330(8)
Cu(4)-N(29)	1.983(5)	N(3)-C(15)	1.356(8)
Cu(4)-O(6)	1.999(4)	N(4)-C(1)	1.321(8)
Cu(5)-O(2)	1.905(4)	N(4)-C(2)	1.474(7)
Cu(5)-N(21)	1.965(5)	N(5)-C(7)	1.338(8)
Cu(5)-N(20)	1.971(5)	N(5)-C(3)	1.342(8)
Cu(5)-O(10)	2.018(4)	N(6)-C(8)	1.348(8)
Cu(6)-O(4)	1.944(4)	N(6)-C(9)	1.452(9)
Cu(6)-O(1)	1.945(4)	N(7)-C(14)	1.332(14)
Cu(6)-O(2)	1.961(4)	N(7)-C(10)	1.350(10)
Cu(6)-O(3)	1.966(4)	N(8)-C(15)	1.349(8)
Cu(7)-O(3)	1.921(4)	N(8)-C(23)	1.464(9)
Cu(7)-N(15)	1.968(6)	N(8)-C(16)	1.467(8)
Cu(7)-N(14)	1.972(5)	N(9)-C(37)	1.383(8)
Cu(7)-O(13)	1.995(4)	N(9)-C(30)	1.386(8)
Cu(8)-O(4)	1.919(4)	N(10)-C(30)	1.337(7)
Cu(8)-N(30)	1.955(5)	N(10)-C(44)	1.340(8)
N(11)-C(44)	1.343(8)	N(27)-C(102)	1.337(8)

N(11)-C(37)	1.348(7)	N(28)-C(88)	1.318(8)
N(12)-C(30)	1.318(8)	N(28)-C(89)	1.464(8)
N(12)-C(31)	1.463(8)	N(29)-C(90)	1.348(8)
N(13)-C(32)	1.340(8)	N(29)-C(94)	1.352(8)
N(13)-C(36)	1.342(9)	N(30)-C(95)	1.321(8)
N(14)-C(37)	1.317(8)	N(30)-C(96)	1.479(7)
N(14)-C(38)	1.457(8)	N(31)-C(97)	1.331(7)
N(15)-C(39)	1.335(8)	N(31)-C(101)	1.343(8)
N(15)-C(43)	1.350(9)	N(32)-C(102)	1.357(8)
N(16)-C(44)	1.358(7)	N(32)-C(103)	1.451(9)
N(16)-C(45)	1.464(8)	N(32)-C(110)	1.482(8)
N(16)-C(52)	1.468(9)	C(2)-C(3)	1.493(9)
N(17)-C(66)	1.369(8)	C(3)-C(4)	1.383(9)
N(17)-C(59)	1.373(8)	C(4)-C(5)	1.371(10)
N(18)-C(73)	1.344(8)	C(5)-C(6)	1.387(10)
N(18)-C(59)	1.346(8)	C(6)-C(7)	1.379(9)
N(19)-C(66)	1.338(8)	C(9)-C(10)	1.487(12)
N(19)-C(73)	1.349(9)	C(10)-C(11)	1.363(12)
N(20)-C(59)	1.348(8)	C(11)-C(12)	1.373(12)
N(20)-C(60)	1.471(8)	C(12)-C(13)	1.338(15)
N(21)-C(61)	1.341(9)	C(13)-C(14)	1.440(17)
N(21)-C(65)	1.351(8)	C(16)-C(17)	1.504(9)
N(22)-C(66)	1.343(8)	C(17)-C(22)	1.369(10)
N(22)-C(67)	1.463(8)	C(17)-C(18)	1.390(9)
N(23)-C(68)	1.336(9)	C(18)-C(19)	1.382(10)
N(23)-C(72)	1.342(11)	C(19)-C(20)	1.360(11)
N(24)-C(73)	1.352(8)	C(20)-C(21)	1.375(11)
N(24)-C(81)	1.470(9)	C(21)-C(22)	1.382(11)
N(24)-C(74)	1.471(9)	C(23)-C(24)	1.512(10)
N(25)-C(95)	1.386(7)	C(24)-C(25)	1.379(11)
N(25)-C(88)	1.387(8)	C(24)-C(29)	1.380(10)
N(26)-C(88)	1.336(8)	C(25)-C(26)	1.398(13)
N(26)-C(102)	1.339(8)	C(26)-C(27)	1.383(14)
N(27)-C(95)	1.329(8)	C(27)-C(28)	1.360(13)
C(28)-C(29)	1.365(12)	C(32)-C(33)	1.388(9)
C(31)-C(32)	1.491(9)	C(33)-C(34)	1.365(10)
C(34)-C(35)	1.398(10)	C(75)-C(80)	1.353(16)
C(35)-C(36)	1.376(10)	C(75)-C(76)	1.370(12)

C(38)-C(39)	1.484(10)	C(75)-C(80')	1.49(2)
C(39)-C(40)	1.402(10)	C(76)-C(77)	1.306(18)
C(40)-C(41)	1.352(12)	C(76)-C(77')	1.69(3)
C(41)-C(42)	1.382(13)	C(77)-C(78)	1.41(2)
C(42)-C(43)	1.360(11)	C(78)-C(79)	1.32(2)
C(45)-C(46)	1.509(9)	C(79)-C(80)	1.43(2)
C(46)-C(51)	1.370(10)	C(77')-C(78')	1.44(4)
C(46)-C(47)	1.403(9)	C(78')-C(79')	1.38(4)
C(47)-C(48)	1.392(10)	C(79')-C(80')	1.44(3)
C(48)-C(49)	1.354(11)	C(81)-C(82)	1.507(11)
C(49)-C(50)	1.377(10)	C(82)-C(83)	1.373(12)
C(50)-C(51)	1.388(10)	C(82)-C(87)	1.388(12)
C(52)-C(53)	1.491(10)	C(83)-C(84)	1.402(14)
C(53)-C(54')	1.29(3)	C(84)-C(85)	1.358(16)
C(53)-C(58)	1.370(12)	C(85)-C(86)	1.373(15)
C(53)-C(54)	1.475(18)	C(86)-C(87)	1.379(13)
C(54)-C(55)	1.40(2)	C(89)-C(90)	1.499(9)
C(55)-C(56)	1.39(2)	C(90)-C(91)	1.378(9)
C(56)-C(57)	1.35(2)	C(91)-C(92)	1.376(10)
C(57)-C(58)	1.481(18)	C(92)-C(93)	1.364(10)
C(54')-C(55')	1.43(4)	C(93)-C(94)	1.381(10)
C(55')-C(56')	1.39(4)	C(96)-C(97)	1.494(9)
C(56')-C(57')	1.41(4)	C(97)-C(98)	1.379(9)
C(57')-C(58)	1.38(2)	C(98)-C(99)	1.381(9)
C(60)-C(61)	1.495(9)	C(99)-C(100)	1.381(10)
C(61)-C(62)	1.382(10)	C(100)-C(101)	1.374(9)
C(62)-C(63)	1.375(11)	C(103)-C(104)	1.480(12)
C(63)-C(64)	1.378(11)	C(104)-C(105)	1.357(14)
C(64)-C(65)	1.383(9)	C(104)-C(109)	1.406(11)
C(67)-C(68)	1.514(10)	C(105)-C(106)	1.382(16)
C(68)-C(69)	1.364(11)	C(106)-C(107)	1.322(17)
C(69)-C(70)	1.386(11)	C(107)-C(108)	1.329(19)
C(70)-C(71)	1.374(13)	C(108)-C(109)	1.403(18)
C(71)-C(72)	1.348(14)	C(110)-C(111)	1.497(11)
C(74)-C(75)	1.485(10)	C(111)-C(112)	1.382(10)
C(111)-C(116)	1.387(11)	O(4S)-C(4S)	1.390(16)
C(112)-C(113)	1.369(14)	O(5S)-C(5S)	1.406(14)
C(113)-C(114)	1.367(15)	O(6S)-C(6S)	1.364(15)

C(114)-C(115)	1.380(13)	O(7S)-C(7S)	1.351(16)
C(115)-C(116)	1.367(12)	O(8S)-C(8S)	1.396(14)
O(1S)-C(1S)	1.375(12)	O(9S)-C(9S)	1.329(15)
O(2S)-C(2S)	1.412(11)	O(10S)-C(10S)	1.509(15)
O(3S)-C(3S)	1.393(8)	O(11S)-C(11S)	1.351(16)

附錄 31 化合物 7 之鍵角 (°)

O(1)-Cu(1)-O(2)	84.93(17)	Cu(3)-Cu(1)-Cu(4)	139.55(3)
O(1)-Cu(1)-N(17)	168.1(2)	O(1)-Cu(2)-N(5)	167.67(19)
O(2)-Cu(1)-N(17)	91.29(19)	O(1)-Cu(2)-N(4)	97.09(19)
O(1)-Cu(1)-N(1)	90.39(18)	N(5)-Cu(2)-N(4)	84.2(2)
O(2)-Cu(1)-N(1)	168.75(19)	O(1)-Cu(2)-O(5)	90.88(17)
N(17)-Cu(1)-N(1)	95.2(2)	N(5)-Cu(2)-O(5)	92.1(2)
O(1)-Cu(1)-Cu(6)	42.23(11)	N(4)-Cu(2)-O(5)	159.31(19)
O(2)-Cu(1)-Cu(6)	42.70(12)	O(1)-Cu(2)-Cu(1)	41.65(12)
N(17)-Cu(1)-Cu(6)	132.90(15)	N(5)-Cu(2)-Cu(1)	149.16(16)
N(1)-Cu(1)-Cu(6)	131.84(15)	N(4)-Cu(2)-Cu(1)	76.17(15)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	40.84(11)	O(5)-Cu(2)-Cu(1)	97.94(12)
O(2)-Cu(1)-Cu(2)	98.78(13)	O(1)-Cu(3)-N(12)	100.45(19)
N(17)-Cu(1)-Cu(2)	129.36(15)	O(1)-Cu(3)-N(13)	157.55(19)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	84.12(15)	N(12)-Cu(3)-N(13)	82.9(2)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(2)	65.53(3)	O(1)-Cu(3)-O(9)	90.23(17)
O(1)-Cu(1)-Cu(5)	100.22(11)	N(12)-Cu(3)-O(9)	166.4(2)
O(2)-Cu(1)-Cu(5)	40.62(12)	N(13)-Cu(3)-O(9)	90.5(2)
N(17)-Cu(1)-Cu(5)	83.92(14)	O(1)-Cu(3)-Cu(1)	38.81(12)
N(1)-Cu(1)-Cu(5)	131.07(15)	N(12)-Cu(3)-Cu(1)	125.56(15)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(5)	67.10(3)	N(13)-Cu(3)-Cu(1)	122.26(16)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(5)	132.61(3)	O(9)-Cu(3)-Cu(1)	68.01(13)
O(1)-Cu(1)-Cu(3)	38.79(12)	O(2)-Cu(4)-N(28)	100.00(19)
O(2)-Cu(1)-Cu(3)	105.45(12)	O(2)-Cu(4)-N(29)	156.7(2)
N(17)-Cu(1)-Cu(3)	152.58(16)	N(28)-Cu(4)-N(29)	82.9(2)
N(1)-Cu(1)-Cu(3)	65.17(14)	O(2)-Cu(4)-O(6)	89.55(17)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(3)	69.57(3)	N(28)-Cu(4)-O(6)	168.3(2)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	70.21(3)	N(29)-Cu(4)-O(6)	91.0(2)
Cu(5)-Cu(1)-Cu(3)	94.68(3)	O(2)-Cu(4)-Cu(1)	38.13(12)
O(1)-Cu(1)-Cu(4)	106.44(12)	N(28)-Cu(4)-Cu(1)	123.84(16)
O(2)-Cu(1)-Cu(4)	37.92(11)	N(29)-Cu(4)-Cu(1)	122.10(16)
N(17)-Cu(1)-Cu(4)	64.68(16)	O(6)-Cu(4)-Cu(1)	67.87(14)
N(1)-Cu(1)-Cu(4)	153.06(15)	O(2)-Cu(5)-N(21)	165.1(2)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(4)	70.03(3)	O(2)-Cu(5)-N(20)	98.0(2)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(4)	94.88(3)	N(21)-Cu(5)-N(20)	84.5(2)
Cu(5)-Cu(1)-Cu(4)	67.48(3)	O(2)-Cu(5)-O(10)	89.91(17)
N(21)-Cu(5)-O(10)	92.6(2)	O(12)-S(2)-O(10)	109.1(3)

N(20)-Cu(5)-O(10)	159.9(2)	O(11)-S(2)-O(10)	109.6(3)
O(2)-Cu(5)-Cu(1)	41.37(12)	O(12)-S(2)-O(9)	108.8(3)
N(21)-Cu(5)-Cu(1)	151.72(17)	O(11)-S(2)-O(9)	110.0(3)
N(20)-Cu(5)-Cu(1)	75.68(15)	O(10)-S(2)-O(9)	105.1(2)
O(10)-Cu(5)-Cu(1)	99.18(12)	O(15)-S(3)-O(16)	113.3(4)
O(4)-Cu(6)-O(1)	174.13(17)	O(15)-S(3)-O(14)	108.9(3)
O(4)-Cu(6)-O(2)	90.39(17)	O(16)-S(3)-O(14)	108.3(3)
O(1)-Cu(6)-O(2)	83.86(16)	O(15)-S(3)-O(13)	109.8(3)
O(4)-Cu(6)-O(3)	96.27(17)	O(16)-S(3)-O(13)	108.0(3)
O(1)-Cu(6)-O(3)	89.52(16)	O(14)-S(3)-O(13)	108.4(3)
O(2)-Cu(6)-O(3)	173.01(16)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	124.4(2)
O(4)-Cu(6)-Cu(1)	132.35(12)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	97.51(17)
O(1)-Cu(6)-Cu(1)	41.89(12)	Cu(3)-O(1)-Cu(1)	102.39(19)
O(2)-Cu(6)-Cu(1)	41.97(11)	Cu(2)-O(1)-Cu(6)	108.30(19)
O(3)-Cu(6)-Cu(1)	131.36(12)	Cu(3)-O(1)-Cu(6)	120.29(19)
O(3)-Cu(7)-N(15)	175.3(2)	Cu(1)-O(1)-Cu(6)	95.88(17)
O(3)-Cu(7)-N(14)	98.49(19)	Cu(5)-O(2)-Cu(4)	119.0(2)
N(15)-Cu(7)-N(14)	82.4(2)	Cu(5)-O(2)-Cu(1)	98.01(19)
O(3)-Cu(7)-O(13)	91.29(17)	Cu(4)-O(2)-Cu(1)	103.95(18)
N(15)-Cu(7)-O(13)	89.1(2)	Cu(5)-O(2)-Cu(6)	111.34(19)
N(14)-Cu(7)-O(13)	161.4(2)	Cu(4)-O(2)-Cu(6)	122.0(2)
O(4)-Cu(8)-N(30)	97.84(19)	Cu(1)-O(2)-Cu(6)	95.33(17)
O(4)-Cu(8)-N(31)	174.5(2)	Cu(7)-O(3)-Cu(6)	113.3(2)
N(30)-Cu(8)-N(31)	83.0(2)	Cu(8)-O(4)-Cu(6)	114.0(2)
O(4)-Cu(8)-O(14)	91.63(17)	S(1)-O(5)-Cu(2)	114.7(3)
N(30)-Cu(8)-O(14)	161.1(2)	S(1)-O(6)-Cu(4)	109.7(2)
N(31)-Cu(8)-O(14)	89.10(19)	S(2)-O(9)-Cu(3)	112.0(3)
O(7)-S(1)-O(8)	114.2(3)	S(2)-O(10)-Cu(5)	113.1(2)
O(7)-S(1)-O(6)	108.7(3)	S(3)-O(13)-Cu(7)	122.3(3)
O(8)-S(1)-O(6)	110.0(3)	S(3)-O(14)-Cu(8)	113.7(3)
O(7)-S(1)-O(5)	109.0(3)	C(8)-N(1)-C(1)	115.6(5)
O(8)-S(1)-O(5)	109.6(3)	C(8)-N(1)-Cu(1)	122.5(4)
O(6)-S(1)-O(5)	105.1(3)	C(1)-N(1)-Cu(1)	121.3(4)
O(12)-S(2)-O(11)	113.9(3)	C(15)-N(2)-C(1)	116.6(5)
C(8)-N(3)-C(15)	114.4(6)	C(1)-N(4)-Cu(2)	131.1(4)
C(1)-N(4)-C(2)	114.0(5)	C(2)-N(4)-Cu(2)	111.5(4)
C(7)-N(5)-C(3)	119.3(6)	C(66)-N(22)-C(67)	122.9(6)
C(7)-N(5)-Cu(2)	126.4(4)	C(68)-N(23)-C(72)	115.9(8)

C(3)-N(5)-Cu(2)	114.3(4)	C(73)-N(24)-C(81)	120.8(6)
C(8)-N(6)-C(9)	121.5(6)	C(73)-N(24)-C(74)	121.2(6)
C(14)-N(7)-C(10)	118.0(10)	C(81)-N(24)-C(74)	117.9(6)
C(15)-N(8)-C(23)	121.0(5)	C(95)-N(25)-C(88)	119.2(5)
C(15)-N(8)-C(16)	122.0(6)	C(88)-N(26)-C(102)	116.2(5)
C(23)-N(8)-C(16)	117.0(5)	C(95)-N(27)-C(102)	116.3(5)
C(37)-N(9)-C(30)	120.0(5)	C(88)-N(28)-C(89)	114.3(5)
C(30)-N(10)-C(44)	116.6(5)	C(88)-N(28)-Cu(4)	131.9(4)
C(44)-N(11)-C(37)	115.3(5)	C(89)-N(28)-Cu(4)	113.2(4)
C(30)-N(12)-C(31)	113.4(5)	C(90)-N(29)-C(94)	118.3(6)
C(30)-N(12)-Cu(3)	131.5(4)	C(90)-N(29)-Cu(4)	114.0(4)
C(31)-N(12)-Cu(3)	113.3(4)	C(94)-N(29)-Cu(4)	127.2(5)
C(32)-N(13)-C(36)	118.6(6)	C(95)-N(30)-C(96)	114.3(5)
C(32)-N(13)-Cu(3)	114.5(4)	C(95)-N(30)-Cu(8)	132.4(4)
C(36)-N(13)-Cu(3)	126.7(4)	C(96)-N(30)-Cu(8)	113.4(4)
C(37)-N(14)-C(38)	115.1(5)	C(97)-N(31)-C(101)	119.7(5)
C(37)-N(14)-Cu(7)	131.0(4)	C(97)-N(31)-Cu(8)	114.3(4)
C(38)-N(14)-Cu(7)	113.8(4)	C(101)-N(31)-Cu(8)	125.8(4)
C(39)-N(15)-C(43)	119.1(6)	C(102)-N(32)-C(103)	122.1(5)
C(39)-N(15)-Cu(7)	115.3(5)	C(102)-N(32)-C(110)	120.6(5)
C(43)-N(15)-Cu(7)	125.5(5)	C(103)-N(32)-C(110)	116.5(5)
C(44)-N(16)-C(45)	119.8(6)	N(4)-C(1)-N(2)	120.4(6)
C(44)-N(16)-C(52)	122.3(6)	N(4)-C(1)-N(1)	117.6(5)
C(45)-N(16)-C(52)	117.2(5)	N(2)-C(1)-N(1)	122.0(6)
C(66)-N(17)-C(59)	115.1(5)	N(4)-C(2)-C(3)	110.2(5)
C(66)-N(17)-Cu(1)	122.3(4)	N(5)-C(3)-C(4)	120.9(6)
C(59)-N(17)-Cu(1)	122.3(4)	N(5)-C(3)-C(2)	116.6(5)
C(73)-N(18)-C(59)	115.6(5)	C(4)-C(3)-C(2)	122.5(6)
C(66)-N(19)-C(73)	114.4(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.2(6)
C(59)-N(20)-C(60)	113.7(5)	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(6)
C(59)-N(20)-Cu(5)	130.6(4)	C(7)-C(6)-C(5)	116.8(7)
C(60)-N(20)-Cu(5)	111.1(4)	N(5)-C(7)-C(6)	123.3(6)
C(61)-N(21)-C(65)	119.2(6)	N(3)-C(8)-N(6)	117.4(6)
C(61)-N(21)-Cu(5)	114.4(4)	N(3)-C(8)-N(1)	125.6(6)
C(65)-N(21)-Cu(5)	126.4(5)	N(6)-C(8)-N(1)	117.0(5)
N(6)-C(9)-C(10)	114.3(7)	C(33)-C(34)-C(35)	118.7(7)
N(7)-C(10)-C(11)	121.7(9)	C(36)-C(35)-C(34)	118.6(7)
N(7)-C(10)-C(9)	113.4(8)	N(13)-C(36)-C(35)	122.6(7)

C(11)-C(10)-C(9)	124.8(7)	N(14)-C(37)-N(11)	122.0(6)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(9)	N(14)-C(37)-N(9)	117.3(5)
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(12)	N(11)-C(37)-N(9)	120.6(6)
C(12)-C(13)-C(14)	118.6(11)	N(14)-C(38)-C(39)	109.9(5)
N(7)-C(14)-C(13)	121.7(10)	N(15)-C(39)-C(40)	120.2(7)
N(2)-C(15)-N(8)	117.3(5)	N(15)-C(39)-C(38)	117.0(6)
N(2)-C(15)-N(3)	125.6(5)	C(40)-C(39)-C(38)	122.8(6)
N(8)-C(15)-N(3)	117.0(6)	C(41)-C(40)-C(39)	119.9(8)
N(8)-C(16)-C(17)	112.4(6)	C(40)-C(41)-C(42)	119.7(8)
C(22)-C(17)-C(18)	118.0(7)	C(43)-C(42)-C(41)	118.2(8)
C(22)-C(17)-C(16)	121.5(6)	N(15)-C(43)-C(42)	122.8(8)
C(18)-C(17)-C(16)	120.5(6)	N(10)-C(44)-N(11)	127.5(5)
C(19)-C(18)-C(17)	121.1(7)	N(10)-C(44)-N(16)	114.6(6)
C(20)-C(19)-C(18)	119.9(7)	N(11)-C(44)-N(16)	117.9(6)
C(19)-C(20)-C(21)	119.9(7)	N(16)-C(45)-C(46)	114.3(5)
C(20)-C(21)-C(22)	120.1(8)	C(51)-C(46)-C(47)	119.6(6)
C(17)-C(22)-C(21)	121.0(7)	C(51)-C(46)-C(45)	118.9(6)
N(8)-C(23)-C(24)	114.5(6)	C(47)-C(46)-C(45)	121.3(6)
C(25)-C(24)-C(29)	119.0(7)	C(48)-C(47)-C(46)	118.5(7)
C(25)-C(24)-C(23)	119.9(7)	C(49)-C(48)-C(47)	121.7(7)
C(29)-C(24)-C(23)	121.1(7)	C(48)-C(49)-C(50)	119.6(7)
C(24)-C(25)-C(26)	120.0(9)	C(49)-C(50)-C(51)	120.1(7)
C(27)-C(26)-C(25)	119.6(9)	C(46)-C(51)-C(50)	120.5(7)
C(28)-C(27)-C(26)	119.7(9)	N(16)-C(52)-C(53)	114.6(6)
C(27)-C(28)-C(29)	121.0(9)	C(54')-C(53)-C(58)	105.3(13)
C(28)-C(29)-C(24)	120.8(8)	C(54')-C(53)-C(54)	27.9(12)
N(12)-C(30)-N(10)	121.5(6)	C(58)-C(53)-C(54)	126.5(10)
N(12)-C(30)-N(9)	118.6(5)	C(54')-C(53)-C(52)	132.9(13)
N(10)-C(30)-N(9)	119.9(6)	C(58)-C(53)-C(52)	120.6(8)
N(12)-C(31)-C(32)	110.4(5)	C(54)-C(53)-C(52)	112.3(9)
N(13)-C(32)-C(33)	121.7(6)	C(55)-C(54)-C(53)	116.4(14)
N(13)-C(32)-C(31)	116.0(5)	C(56)-C(55)-C(54)	117.7(16)
C(33)-C(32)-C(31)	122.3(6)	C(57)-C(56)-C(55)	125.0(17)
C(34)-C(33)-C(32)	119.8(7)	C(56)-C(57)-C(58)	121.4(14)
C(53)-C(54')-C(55')	131(2)	C(80)-C(75)-C(80')	31.3(9)
C(56')-C(55')-C(54')	113(2)	C(76)-C(75)-C(80')	126.4(11)
C(55')-C(56')-C(57')	124(3)	C(74)-C(75)-C(80')	111.5(11)
C(58)-C(57')-C(56')	108(2)	C(77)-C(76)-C(75)	129.5(13)

C(53)-C(58)-C(57')	137.0(14)	C(77)-C(76)-C(77')	22.9(11)
C(53)-C(58)-C(57)	112.3(10)	C(75)-C(76)-C(77')	109.2(14)
C(57')-C(58)-C(57)	24.8(10)	C(76)-C(77)-C(78)	112.4(15)
N(18)-C(59)-N(20)	119.8(6)	C(79)-C(78)-C(77)	123.6(16)
N(18)-C(59)-N(17)	123.5(6)	C(78)-C(79)-C(80)	117.2(17)
N(20)-C(59)-N(17)	116.7(5)	C(75)-C(80)-C(79)	121.9(14)
N(20)-C(60)-C(61)	111.1(6)	C(78')-C(77')-C(76)	116.8(19)
N(21)-C(61)-C(62)	121.5(7)	C(79')-C(78')-C(77')	124(2)
N(21)-C(61)-C(60)	116.3(6)	C(78')-C(79')-C(80')	122(2)
C(62)-C(61)-C(60)	122.2(7)	C(79')-C(80')-C(75)	115(2)
C(63)-C(62)-C(61)	119.8(8)	N(24)-C(81)-C(82)	112.0(6)
C(62)-C(63)-C(64)	118.5(7)	C(83)-C(82)-C(87)	117.1(8)
C(63)-C(64)-C(65)	119.8(7)	C(83)-C(82)-C(81)	121.6(8)
N(21)-C(65)-C(64)	121.2(7)	C(87)-C(82)-C(81)	121.2(7)
N(19)-C(66)-N(22)	118.2(6)	C(82)-C(83)-C(84)	121.6(10)
N(19)-C(66)-N(17)	125.2(6)	C(85)-C(84)-C(83)	119.1(11)
N(22)-C(66)-N(17)	116.6(6)	C(84)-C(85)-C(86)	121.1(10)
N(22)-C(67)-C(68)	114.5(6)	C(85)-C(86)-C(87)	118.8(10)
N(23)-C(68)-C(69)	122.9(7)	C(86)-C(87)-C(82)	122.1(10)
N(23)-C(68)-C(67)	113.2(7)	N(28)-C(88)-N(26)	121.4(6)
C(69)-C(68)-C(67)	123.9(6)	N(28)-C(88)-N(25)	118.5(6)
C(68)-C(69)-C(70)	119.2(8)	N(26)-C(88)-N(25)	120.1(5)
C(71)-C(70)-C(69)	118.9(9)	N(28)-C(89)-C(90)	110.0(5)
C(72)-C(71)-C(70)	117.4(8)	N(29)-C(90)-C(91)	122.1(6)
N(23)-C(72)-C(71)	125.7(8)	N(29)-C(90)-C(89)	115.9(5)
N(18)-C(73)-N(19)	126.2(6)	C(91)-C(90)-C(89)	122.0(6)
N(18)-C(73)-N(24)	117.9(6)	C(92)-C(91)-C(90)	118.6(7)
N(19)-C(73)-N(24)	115.9(6)	C(93)-C(92)-C(91)	120.2(7)
N(24)-C(74)-C(75)	113.3(7)	C(92)-C(93)-C(94)	118.8(6)
C(80)-C(75)-C(76)	113.6(10)	N(29)-C(94)-C(93)	122.0(7)
C(80)-C(75)-C(74)	127.3(9)	N(30)-C(95)-N(27)	122.8(5)
C(76)-C(75)-C(74)	118.3(8)	N(30)-C(95)-N(25)	116.7(5)
N(27)-C(95)-N(25)	120.5(5)	N(30)-C(96)-C(97)	108.9(5)
N(31)-C(97)-C(98)	121.4(6)	N(27)-C(102)-N(26)	126.9(6)
N(31)-C(97)-C(96)	117.6(5)	N(27)-C(102)-N(32)	116.7(5)
C(98)-C(97)-C(96)	121.0(6)	N(26)-C(102)-N(32)	116.4(6)
C(97)-C(98)-C(99)	119.3(6)	N(32)-C(103)-C(104)	113.4(7)
C(98)-C(99)-C(100)	119.0(6)	C(105)-C(104)-C(109)	117.0(10)

C(101)-C(100)-C(99)	118.9(6)	C(105)-C(104)-C(103)	123.2(8)
N(31)-C(101)-C(100)	121.7(6)	C(109)-C(104)-C(103)	119.8(9)
N(27)-C(102)-N(26)	126.9(6)	C(104)-C(105)-C(106)	120.7(10)
N(27)-C(102)-N(32)	116.7(5)	C(107)-C(106)-C(105)	122.4(15)
N(26)-C(102)-N(32)	116.4(6)	C(106)-C(107)-C(108)	119.1(15)
N(32)-C(103)-C(104)	113.4(7)	C(107)-C(108)-C(109)	121.4(12)
C(105)-C(104)-C(109)	117.0(10)	C(108)-C(109)-C(104)	119.3(12)
N(31)-C(97)-C(98)	121.4(6)	N(32)-C(110)-C(111)	110.3(6)
N(31)-C(97)-C(96)	117.6(5)	C(112)-C(111)-C(116)	118.7(8)
C(98)-C(97)-C(96)	121.0(6)	C(112)-C(111)-C(110)	120.3(8)
C(97)-C(98)-C(99)	119.3(6)	C(116)-C(111)-C(110)	121.0(7)
C(98)-C(99)-C(100)	119.0(6)	C(113)-C(112)-C(111)	121.4(9)
C(101)-C(100)-C(99)	118.9(6)	C(114)-C(113)-C(112)	119.0(9)
N(31)-C(101)-C(100)	121.7(6)	C(113)-C(114)-C(115)	120.8(10)
C(116)-C(115)-C(114)	119.9(10)	C(115)-C(116)-C(111)	120.1(8)