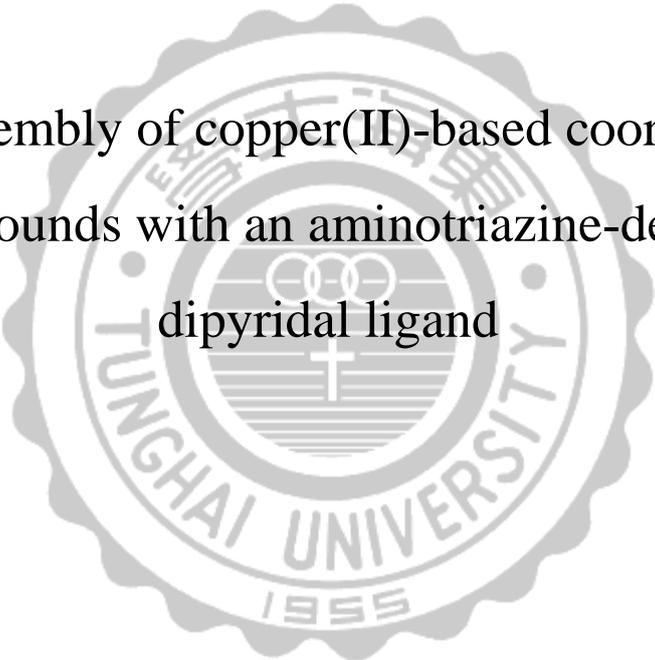


東海大學  
化學研究所  
碩士論文

利用氨基三唑雙吡啶配位基之自組裝合成銅配  
位錯合物

Self-assembly of copper(II)-based coordination  
compounds with an aminotriazine-derived  
dipyridal ligand



研究生：林聖博

指導教授：楊振宜 教授

中華民國一百零四年

## 誌謝

想起甄試進入東海大學到如今的兩年時光像是一眨眼般過去，在研究的旅程上首要感謝指導教授 楊振宜博士，受到老師的督促及討論指點給了我對於研究態度的正確方向，使得本論文研究能夠順利的完成。同時也要感謝成功大學 蔡惠蓮老師、暨南大學 賴榮豐老師及輔仁大學 劉彥祥老師提供寶貴的建議及文字的斧正，使本論文更加完善。另外感謝台大貴儀中心陳冠銘以及李錦祥先生在磁性與單晶 X-ray 量測上的幫忙，感謝系上藍小姐對實驗室業務上的幫助。

感謝成功大學 蔡惠蓮老師實驗室的忠佑同學，在單晶 X-ray 量測及結構解析上耐心的教學，感謝柏融與陳瑋同學在數據量測上的幫忙，使得研究成果更為完善。

感謝實驗室的學長們秉諺、嘉東及彥文在我剛進入實驗室的細心教導，也讓我在剛踏入東海這陌生環境中感受到溫暖，也感謝大學姐蕙甄在我有不懂的專業問題上熱心的幫忙，感謝祖禎和佳穎在課業上互相幫助，並在實驗室中分擔職務使得實驗室運作更為穩定。感謝小學妹欣珊的加入，分擔了我在實驗室的職務工作，使我能更專心於論文研究及撰寫上。

研究所兩年生活中認識了很多朋友，使得我在學習的過程中充滿了歡笑，在課業上的困難都能夠有朋友相助。而實驗室的生活如同

一個小家庭，從剛進入跟著學長們學習到教導學弟妹，在這小小的休息室中總是充斥著歡樂的氣份，在這樣的環境下使我的壓力可以得到釋放。

最後，感謝我的父母與家人，在這段期間給予我莫大的鼓勵與支持，謹以此論文表達我最誠摯的謝意。

林聖博 謹誌於

## 摘要

本論文探討利用多氮配位子與銅離子藉由自組裝合成六個配位化合物，內容包含兩大部分。

第一部分使用氨基三唑衍生配位基 ( $N^2, N^2$ -dibenzene- $N^4, N^6$ -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine,  $H_2L$ ) 與銅離子在不同陰離子環境下自組裝合成化合物  $[Cu_2(HL)Cl_3(CH_3OH)]_n$  (1)、 $[Cu_2(HL)Br_3(CH_3OH)]_n$  (2)、 $[Cu_2(HL)(NO_3)_3(CH_3OH)(H_2O)]$  (3)、 $[Cu_3(HL)(CH_3COO)_4(OH)] \cdot H_2O$  (4)。化合物 1 和 2 同等結構(isostructure)，分子間藉由鹵素離子及  $H_2L$  橋接形成具雙核銅構築單位之一維鏈狀結構。化合物 3 為雙核銅的零維結構。而化合物 4 結構中，銅離子之間以醋酸根離子及氫氧根離子橋接形成三核銅分子化合物。在磁行為上，化合物 1 和 2 中金屬間藉由鹵素離子橋接傳遞鐵磁作用力，而化合物 4 中心金屬間透過兩種不同連接模式分別傳遞鐵磁及反鐵磁作用力。

第二部分利用  $H_2L$  配位子與  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  在羧酸根環境下(醋酸根和丙酸根)，自組裝合成出五核銅簇化合物  $[Cu_5O(HL)_2(CH_3COO)_3(CH_3O)OH]ClO_4 \cdot 3H_2O$  (5)、 $[NaCu_5O(HL)_2(C_2H_5COO)_3(CH_3O)_2(CH_3OH)(ClO_4)_2(H_2O)]$  (6)，其結構有部分類似。其中，銅離子間藉由羧酸根及  $O^{2-}$  的架橋傳遞強烈的反

鐵磁作用。

# ABSTRACT

This research is report on self-assemblies of six new Cu(II)-based coordination compounds from an multi-dentate aminotriazine-derived ligand. ( $N^2, N^2$ -dibenzene- $N^4, N^6$ -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine,  $H_2L$ ) It's contains two parts.

In the first part, four complexes,  $[Cu_2(HL)Cl_3(CH_3OH)]_n$  (**1**),  $[Cu_2(HL)Br_3(CH_3OH)]_n$  (**2**),  $[Cu_2(HL)(NO_3)_3(CH_3OH)(H_2O)]$  (**3**), and  $[Cu_3(HL)(CH_3COO)_4(OH)] \cdot H_2O$  (**4**), have been synthesized in the presence of different anion conditions. ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , and  $OAc^-$ ) Compounds **1** and **2** are isotructure, in which Cu(II) ions are linked to a  $Cu_2$ -based 1D chain. Compound **3** is disorete molecular species with a  $Cu_2$  core structure, and compound **4** adopts a  $Cu_3$  core structure. The magnetic data of compounds **1**, **2** and **4** were collected and analyzed. In compounds **1** and **2**, the magnetic interactions trasimitted by single halides ( $Cl^-$  and  $Br^-$ ) bridge are ferromagnetic, while two types of carboxylate bridges in compound **4** dominate ferro- and antiferromagnetic interactions.

In the second part, two pentanuclear Cu(II) clusters  $[Cu_5O(HL)_2(CH_3COO)_3(CH_3O)OH]ClO_4 \cdot 3H_2O$  (**5**),

$[\text{NaCu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**6**), have been synthesized from the self-assembly of  $\text{H}_2\text{L}$  and  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in the presence of different carboxylate anions ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ ). Both compounds represent a structural similarity based on carboxylate and oxo anions bridges. The magnetic measurements reveal that the strong antiferromagnetic interactions are dominated between  $\text{Cu}(\text{II})$  ions by carboxylate and oxo bridges.

# 目錄

誌謝.....	I
摘要.....	III
ABSTRACT.....	V
圖目錄.....	XII
表目錄.....	XIX
第一章 緒論.....	1
1-1 前言 <sup>1-18</sup> .....	1
1-2 自組裝合成法 <sup>19</sup> .....	5
1-2-1 室溫自組裝.....	5
1-2-2 蒸氣擴散法.....	6
1-3 非供價作用力.....	6
1-3-1 氫鍵(hydrogen bonding) <sup>20</sup> .....	7
1-3-2 $\pi$ - $\pi$ 堆疊( $\pi$ - $\pi$ stacking interaction) <sup>21</sup> .....	8
1-4 磁性(Magnetism).....	9
1-4-1 鐵磁性(ferromagnetism).....	10
1-4-2 反鐵磁性(antiferromagnetism).....	10
1-4-3 亞鐵磁性(ferrimagnetism).....	11
1-4-4 布里淵方程式(Brillouin function).....	12

1-5	實驗動機與設計 .....	13
1-6	儀器與藥品 .....	18
1-6-1	儀器 .....	18
1-6-2	藥品 .....	20
第二章	化合物 1~4 合成與磁性 .....	21
2-1	實驗合成 .....	21
2-2	單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	25
2-3	結果與討論 .....	37
2-3-1	實驗討論 .....	37
2-3-2	晶體結構討論 .....	39
2-3-2-1	$[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (1) .....	39
2-3-2-1-(a)	化合物 1 分子內作用力 .....	44
2-3-2-1-(b)	化合物 1 分子間作用力 .....	45
2-3-2-2	$[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (2) .....	48
2-3-2-2-(a)	化合物 2 分子內作用力 .....	53
2-3-2-2-(b)	化合物 2 分子間作用力 .....	54
2-3-2-3	$[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (3) .....	56
2-3-2-3-(a)	化合物 3 分子內作用力 .....	60
2-3-2-3-(b)	化合物 3 分子間作用力 .....	61

2-3-2-4[Cu <sub>3</sub> (HL)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (OH)]·H <sub>2</sub> O (4)	63
2-3-2-4-(a)化合物 4 分子內作用力	68
2-3-2-4-(b)化合物 4 分子間作用力	69
2-3-3 熱重分析法	71
2-3-3-1[Cu <sub>2</sub> (HL)Cl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> (1)	71
2-3-3-2[Cu <sub>2</sub> (HL)Br <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> (2)	72
2-3-3-3[Cu <sub>2</sub> (HL)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(H <sub>2</sub> O)] (3)	73
2-3-3-4[Cu <sub>3</sub> (HL)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (OH)]·H <sub>2</sub> O (4)	74
2-3-4 粉末繞射分析	75
2-3-4-1[Cu <sub>2</sub> (HL)Cl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> (1)	75
2-3-4-2[Cu <sub>2</sub> (HL)Br <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> (2)	76
2-3-4-3[Cu <sub>2</sub> (HL)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(H <sub>2</sub> O)] (3)	77
2-3-4-4[Cu <sub>3</sub> (HL)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (OH)]·H <sub>2</sub> O (4)	78
2-3-5 磁性討論	79
<b>第三章 化合物 5~6 合成與磁性</b>	<b>100</b>
3-1 實驗合成	100
3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析	102
3-3 結果與討論	108
3-3-1 實驗討論	108

3-3-2 晶體結構討論 .....	109
3-3-2-1[Cu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O)OH]ClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
(5) .....	109
3-3-2-1-(a)化合物 5 分子內作用力 .....	117
3-3-2-1-(b)化合物 5 分子間作用力 .....	118
3-3-2-2[NaCu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(Cl	
O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (6) .....	120
3-3-2-2-(a)化合物 6 分子內作用力 .....	128
3-3-2-2-(b)化合物 6 分子間作用力 .....	130
3-3-3 熱重分析法 .....	132
3-3-3-1[Cu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O)OH]ClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
(5).....	132
3-3-3-2[NaCu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(Cl	
O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (6).....	133
3-3-4 粉末繞射分析 .....	134
3-3-4-1[Cu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O)OH]ClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
(5).....	134
3-3-4-2[[NaCu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(Cl	
O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (6).....	135

3-3-5 磁性討論.....	136
第四章 總結.....	147
第五章 參考文獻.....	149
附錄.....	157

## 圖目錄

圖 1-1-1 文獻中氨基三唑配位子以三對吡啶基團螯合模式 <sup>12</sup> .....	2
圖 1-1-2 文獻中氨基三唑配位子所合成出一維鏈狀結構 <sup>13</sup> .....	2
圖 1-1-3 氨基三唑配位子所包含的 15 種電子異構和幾何異構 <sup>18</sup> .....	4
圖 1-2-1 蒸氣擴散法示意圖.....	6
圖 1-3-1 常見的 $\pi$ - $\pi$ 作用力堆疊情況.....	8
圖 1-4-1 鐵磁性物質電子自旋排列方向與 $\chi_m$ 對溫度作圖.....	10
圖 1-4-2 反鐵磁性物質電子自旋排列方向與 $\chi_m$ 對溫度作圖.....	11
圖 1-4-3 亞鐵磁性物質電子自旋排列方向.....	11
圖 1-5-1 文獻中常見具有繞曲特性的有機配位子 <sup>22</sup> .....	13
圖 1-5-2 實驗室研究成果.....	14
圖 1-5-3 實驗室過往研究(左)與本論文(右)所選用的配位子.....	14
圖 1-5-4 $H_2L$ 配位子之配位模式.....	15
圖 1-5-5 $H_2L$ 配位子中氨基為 $sp^2$ 的水平模式.....	16
圖 1-5-6 $H_2L$ 配位子中氨基為 $sp^3$ 的立體模式.....	17
圖 2-3-1 第一部分化合物流程圖.....	38
圖 2-3-2 化合物 1 之二核銅分子結構.....	39
圖 2-3-3 化合物 1 於 $ac$ 平面上之一維鏈狀結構.....	40
圖 2-3-4 化合物 1 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為五配位形式;(b) Cu2	

為四配位形式.....	40
圖 2-3-5 化合物 1 中 Cu1、Cu2 用配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N''',N'''' 的 配位模式來連接 .....	42
圖 2-3-6 化合物 1 分子內氫鍵作用力 .....	44
圖 2-3-7 化合物 1 鏈狀結構中 $\pi$ - $\pi$ 堆疊的作用力 .....	45
圖 2-3-8 化合物 1 分子內氫鍵作用力 .....	46
圖 2-3-9 實驗室研究與本論文配位子差異圖 .....	47
圖 2-3-10 過往研究中所得產物分子間堆疊方式圖 .....	47
圖 2-3-11 化合物 2 之二核銅分子結構 .....	48
圖 2-3-12 化合物 2 於 <i>ac</i> 平面上之一維鏈狀結構 .....	49
圖 2-3-13 化合物 2 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為四配位形式；(b) Cu2 為五配位形式 .....	49
圖 2-3-14 化合物 2 中 Cu1、Cu2 用配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N''',N'''' 的 配位模式來連接 .....	51
圖 2-3-15 化合物 2 分子內氫鍵作用力 .....	53
圖 2-3-16 化合物 2 鏈狀結構中 $\pi$ - $\pi$ 堆疊的作用力 .....	54
圖 2-3-17 化合物 2 分子內氫鍵作用力 .....	55
圖 2-3-18 化合物 3 之二核銅分子結構 .....	56
圖 2-3-19 化合物 3 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為四配位形式；(b)	

Cu2 為五配位形式 .....	57
圖 2-3-20 化合物 3 中 Cu1、Cu2 用配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N''',N'''' 的 配位模式來連接.....	58
圖 2-3-21 化合物 3 分子內氫鍵作用力 .....	60
圖 2-3-22 化合物 3 分子間氫鍵作用力 .....	61
圖 2-3-23 化合物 3 分子間堆疊方式.....	62
圖 2-3-24 化合物 4 之三核銅分子結構.....	63
圖 2-3-25 化合物 4 除去結構中的配位子觀察，黑粗線為頂點長 ....	63
圖 2-3-26 化合物 4 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為五配位形式；(b) Cu2 為五配位形式；(c) Cu3 為四配位形式.....	65
圖 2-3-27 化合物 4 中 Cu1、Cu3 用配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N''',N'''' 的 配位模式來連接.....	66
圖 2-3-28 化合物 4 分子內氫鍵作用力 .....	68
圖 2-3-29 化合物 4 分子間氫鍵作用力 .....	69
圖 2-3-30 化合物 4 分子間堆疊方式.....	70
圖 2-3-31 化合物 1 之 TGA 圖 .....	71
圖 2-3-32 化合物 2 之 TGA 圖 .....	72
圖 2-3-33 化合物 3 之 TGA 圖 .....	73
圖 2-3-34 化合物 4 之 TGA 圖 .....	74

圖 2-3-35 化合物 1 粉末繞射理論值和實際值對照.....	75
圖 2-3-36 化合物 2 粉末繞射理論值和實際值對照.....	76
圖 2-3-37 化合物 3 粉末繞射理論值和實際值對照.....	77
圖 2-3-38 化合物 4 粉末繞射理論值和實際值對照.....	78
圖 2-3-39 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M T(\circ)$ 對溫度作圖，紅色實線代表曲 線擬合結果 .....	79
圖 2-3-40 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M T(\circ)$ 對溫度作圖，紅色實線代表曲 線擬合結果 .....	80
圖 2-3-41 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度作圖，紅線為擬合結果.....	81
圖 2-3-42 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度作圖，紅線為擬合結果.....	83
圖 2-3-43 化合物 1 和 2 結構中 Cu 和 Cu 間藉由鹵素(X = Cl·Br)橋接 的 $J$ 值 .....	84
圖 2-3-44 化合物 1 結構中 Cu1 和 Cu2 間連接模式，黑色線為長軸...	85
圖 2-3-45 文獻中化合物 $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{CuCl}_4)]_n$ 結構圖 .....	86
圖 2-3-46 化合物 1 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程 式( $g = 2.07$ , $S = 1$ )擬合結果.....	89
圖 2-3-47 化合物 2 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程 式( $g = 1.99$ , $S = 1$ )擬合結果.....	90
圖 2-3-48 化合物 4 直流磁化率 $\chi_M T(\circ)$ 對溫度作圖，紅色實線代表曲	

線擬合結果 .....	91
圖 2-3-49 化合物 4 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度作圖，紅線為擬合結.....	92
圖 2-3-50 化合物 4 三核銅分子中，銅金屬間藉由不同的電子傳遞路 徑與其相對應的 $J$ 值( $J_1$ 、 $J_2$ ).....	93
圖 2-3-51 化合物 4 中 Cu1 與 Cu2 連接模式 .....	95
圖 2-3-52 文獻中存在軌域反補償效應的結構.....	95
圖 2-3-53 化合物 4 結構中 Cu2 與 Cu3 間的二面角(左)與偏離角(右) .....	96
圖 2-3-54 化合物 4 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程 式( $g = 2.17$ ， $S = 1/2$ )擬合結果.....	99
圖 3-3-1 化合物 5 之五核銅分子結構.....	109
圖 3-3-2 化合物 5 除去結構中的配位子觀察，黑粗線為頂點長軸 ....	110
圖 3-3-3 化合物 5 金屬配位環境簡易圖(a)、(b)、(d) Cu1、Cu2、Cu4 為四配位形式；(c)、(e) Cu3、Cu5 為五配位形式 .....	111
圖 3-3-4 化合物 5 中 Cu4、Cu5 藉由配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N''',N'''' 的配位模式來連接.....	113
圖 3-3-5 化合物 5 中 Cu1、Cu2 藉由配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N'':N''',N'''' 的配位模式來連接.....	115
圖 3-3-6 化合物 5 分子內氫鍵作用力 .....	117

圖 3-3-7 化合物 <b>5</b> 分子間氫鍵作用力.....	118
圖 3-3-8 化合物 <b>5</b> 分子間堆疊方式.....	119
圖 3-3-9 化合物 <b>6</b> 之五核銅分子結構.....	120
圖 3-3-10 化合物 <b>6</b> 除去結構中的配位子觀察，黑粗線為頂點長軸..	121
圖 3-3-11 化合物 <b>6</b> 金屬配位環境簡易圖(a)、(b)、(d) Cu1、Cu2、Cu4 為四配位形式；(c)、(e) Cu3、Cu5 為五配位形式.....	122
圖 3-3-12 化合物 <b>6</b> 中 Cu4、Cu5 藉由配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N'''' 的配位模式來連接.....	124
圖 3-3-13 化合物 <b>6</b> 中 Cu1、Cu2 藉由配位子以 $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N'''' 的配位模式來連接.....	126
圖 3-3-14 化合物 <b>6</b> 分子內氫鍵作用力.....	128
圖 3-3-15 化合物 <b>6</b> 分子內氫鍵作用力.....	129
圖 3-3-16 化合物 <b>6</b> 分子間氫鍵作用力.....	130
圖 3-3-17 化合物 <b>6</b> 分子間堆疊方式.....	131
圖 3-3-18 化合物 <b>5</b> 之 TGA 圖.....	132
圖 3-3-19 化合物 <b>6</b> 之 TGA 圖.....	133
圖 3-3-20 化合物 <b>5</b> 粉末繞射理論值和實際值對照.....	134
圖 3-3-21 化合物 <b>6</b> 粉末繞射理論值和實際值對照.....	135
圖 3-3-22 化合物 <b>5</b> 直流磁化率 $\chi_M T(\circ)$ 對溫度作圖，紅色實線代表曲	

線擬合結果.....	136
圖 3-3-23 化合物 <b>6</b> 直流磁化率 $\chi_M T(\circ)$ 對溫度作圖，紅色實線代表曲 線擬合結果.....	137
圖 3-3-24 化合物 <b>5</b> 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度作圖，紅線為擬合結果...	138
圖 3-3-25 化合物 <b>6</b> 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度作圖，紅線為擬合結果...	139
圖 3-3-26 化合物 <b>5</b> 結構中所包含的连接模式.....	140
圖 3-3-27 化合物 <b>5</b> 和 <b>6</b> 五核銅分子中，銅金屬間藉由不同的電子傳 遞路徑與其相對應的 $J$ 值( $J_1$ 、 $J_2$ 、 $J_3$ 、 $J_4$ ) .....	141
圖 3-3-28 化合物 <b>5</b> 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程 式( $g = 2.22$ ， $S = 1/2$ )擬合結果.....	145
圖 3-3-29 化合物 <b>6</b> 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程 式( $g = 2.34$ ， $S = 1/2$ )擬合結果.....	146

## 表目錄

表 1-3-1 氫鍵的作用力大小、鍵能與鍵角關係.....	7
表 2-2-1 化合物 1 之單晶繞射數據表.....	26
表 2-2-2 化合物 1 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	27
表 2-2-3 化合物 2 之單晶繞射數據表.....	29
表 2-2-4 化合物 2 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	30
表 2-2-5 化合物 3 之單晶繞射數據表.....	32
表 2-2-6 化合物 3 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	33
表 2-2-7 化合物 4 之單晶繞射數據表.....	35
表 2-2-8 化合物 4 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	36
表 2-3-1 化合物 1 銅金屬價數 BVS 計算結果.....	41
表 2-3-2 化合物 1 氧原子價數 BVS 計算結果.....	41
表 2-3-3 化合物 1 中 Cu1、Cu2 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮 原子連接周圍原子的夾角 .....	43
表 2-3-4 化合物 1 中 N3、N4 和周圍連接的原子的距離.....	43
表 2-3-5 化合物 1 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	44
表 2-3-6 化合物 1 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	46
表 2-3-7 化合物 2 銅金屬價數 BVS 計算結果.....	50
表 2-3-8 化合物 2 氧原子價數 BVS 計算結果.....	50

表 2-3-9 化合物 2 中 Cu1、Cu2 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角.....	51
表 2-3-10 化合物 2 中 N3、N4 和周圍連接的原子的距離.....	52
表 2-3-11 化合物 2 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	53
表 2-3-12 化合物 2 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	55
表 2-3-13 化合物 3 銅金屬價數 BVS 計算結果.....	58
表 2-3-14 化合物 3 氧原子價數 BVS 計算結果.....	58
表 2-3-15 化合物 3 中 Cu1、Cu2 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角 .....	59
表 2-3-16 化合物 3 中 N3、N4 和周圍連接的原子的距離.....	59
表 2-3-17 化合物 3 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	60
表 2-3-18 化合物 3 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	61
表 2-3-19 化合物 4 銅金屬價數 BVS 計算結果.....	65
表 2-3-20 化合物 4 氧原子價數 BVS 計算結果.....	66
表 2-3-21 化合物 4 中 Cu1、Cu3 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角 .....	67
表 2-3-22 化合物 4 中 N5、N6 和周圍連接的原子的距離.....	67
表 2-3-23 化合物 4 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	68
表 2-3-24 化合物 4 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	69

表 2-3-25 利用軸位對水平面的單 $\mu_2$ -Cl 配位基模式連接銅的文獻資料 .....	87
表 2-3-26 利用軸位對水平面的單 $\mu_2$ -Br 配位基模式連接銅的文獻資料 .....	88
表 2-3-27 利用 <i>syn-syn</i> 模式的 $\mu_2$ -醋酸根以及兩個醋酸根中的氧原子 連接銅的文獻資料 .....	97
表 2-3-28 利用 <i>syn-syn</i> 模式的 $\mu_2$ -醋酸根以及一個 $\mu_2$ -O 來連接銅的文 獻資料 .....	98
表 3-2-1 化合物 <b>5</b> 之單晶繞射數據表 .....	103
表 3-2-2 化合物 <b>5</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	104
表 3-2-3 化合物 <b>6</b> 之單晶繞射數據表 .....	106
表 3-2-4 化合物 <b>6</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°).....	107
表 3-3-1 化合物 <b>5</b> 銅金屬價數 BVS 計算結果 .....	112
表 3-3-2 化合物 <b>5</b> 氧原子價數 BVS 計算結果 .....	112
表 3-3-3 化合物 <b>5</b> 中 Cu4、Cu5 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮 原子連接周圍原子的夾角 .....	114
表 3-3-4 化合物 <b>5</b> 中 N12、N13 和周圍連接的原子的距離 .....	114
表 3-3-5 化合物 <b>5</b> 中 Cu2 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連 接周圍原子的夾角 .....	115

表 3-3-6 化合物 <b>5</b> 中 N5、N6 和周圍連接的原子的距離.....	116
表 3-3-7 化合物 <b>5</b> 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	117
表 3-3-8 化合物 <b>5</b> 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	118
表 3-3-9 化合物 <b>6</b> 銅金屬價數 BVS 計算結果.....	123
表 3-3-10 化合物 <b>6</b> 氧原子價數 BVS 計算結果.....	123
表 3-3-11 化合物 <b>6</b> 中 Cu4、Cu5 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮 原子連接周圍原子的夾角 .....	125
表 3-3-12 化合物 <b>6</b> 中 N12、N13 和周圍連接的原子的距離.....	125
表 3-3-13 化合物 <b>6</b> 中 Cu2 和 H <sub>2</sub> L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子 連接周圍原子的夾角 .....	126
表 3-3-14 化合物 <b>6</b> 中 N4、N6 和周圍連接的原子的距離.....	127
表 3-3-15 化合物 <b>6</b> 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	129
表 3-3-16 化合物 <b>6</b> 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°).....	131
表 3-3-17 利用雙 $\mu_2$ -O 配位基模式連接銅的文獻資料.....	143
表 3-3-18 利用單 $\mu_4$ -O 配位基模式連接銅的文獻資料.....	144

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

近代科學研究從分子化學(molecular chemistry)進入到超分子化學(supramolecular chemistry)<sup>1</sup>的領域，由於超分子具有特殊的化學結構、物理及化學性質，常用於分子辨識、催化、磁性及光電性質等領域，超分子物質基本的單元約為奈米尺寸，透過合成組裝製備成具有功能性的材料。本論文中藉由金屬多配位特性，與官能性的有機配位子，透過分子本身的辨識自組裝合成，建構有機-金屬配位聚合物(Metal-Organic coordination polymer)<sup>2</sup>材料，其應用性廣泛包含有分子吸附(molecular adsorption)<sup>3</sup>、非線性光學材料(nonlinear optical)<sup>4</sup>、奈米材料(nano-materials)<sup>5</sup>、磁性材料(magnetic materials)<sup>6</sup>及發光材料<sup>7</sup>等。

近年來對於有機-金屬配位聚合物的研究中，主要將金屬與特定結構之配位子利用配位鍵和非共價鍵(如:氫鍵或  $\pi$ - $\pi$  作用力)以分子自主裝的方式來合成出聚合物或超分子化合物。在這些研究當中利用氨基三唑(Aminotriazine)<sup>8</sup>衍生物做為配位子所具有的潛在特性之能夠有效應用在超分子化學領域。在反應的過程中，金屬離子通過配位子中官能基團的捐贈來合成出具有低維度或多核的配位聚合物，形成較為特殊的結構外觀，也可透過結構中所含有的氫原子來產生氫鍵作

用來增強超分子化合物的架構，除此之外還可應用在光譜性質的研究或生物性功能的研究領域<sup>9-11</sup>。舉例來說，在文獻中氨基三唑的配位子 2,4,6-tris(dipyridin-2-ylamino)-1,3,5-triazine (dpyatriz) 由於結構的特性可以透過配位子中三對吡啶基團整合三個銅金屬以三角型的堆疊模式形成低維度或者一維的鏈狀結構，如圖 1-1-1 和 1-1-2。<sup>12-17</sup>

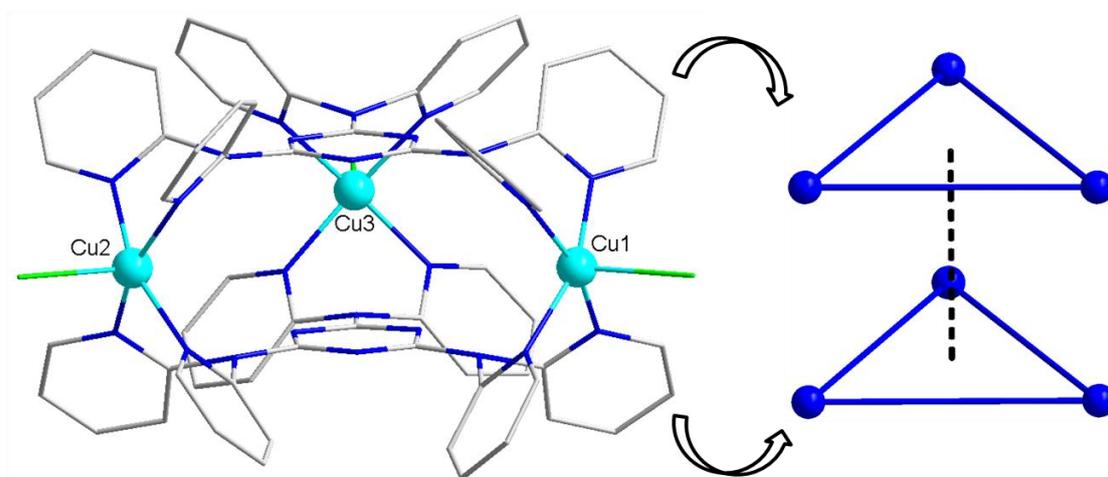


圖 1-1-1 文獻中氨基三唑配位子以三對吡啶基團整合模式<sup>12</sup>

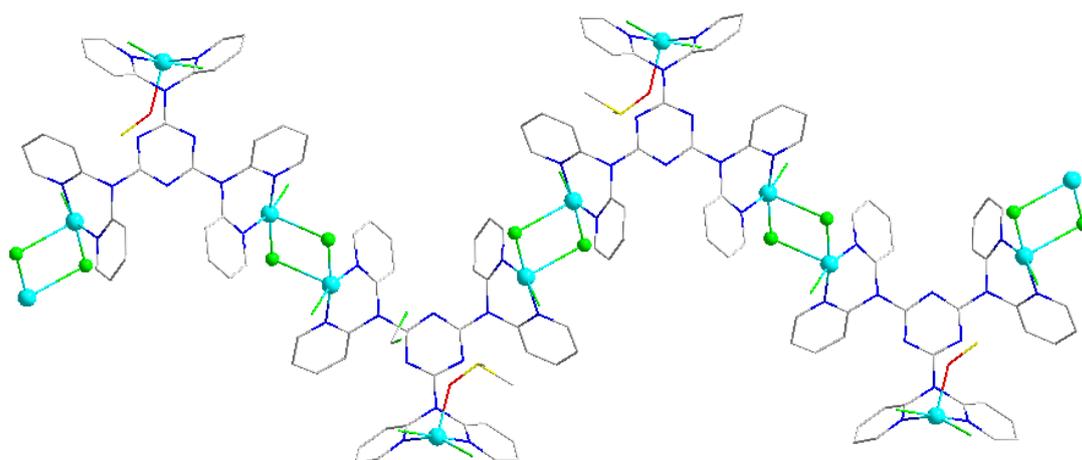
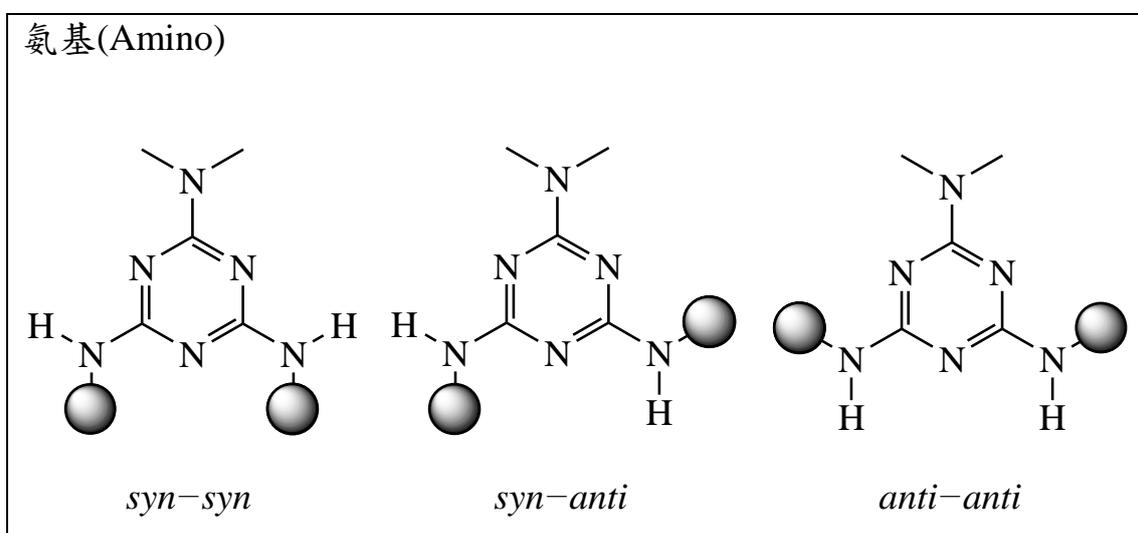
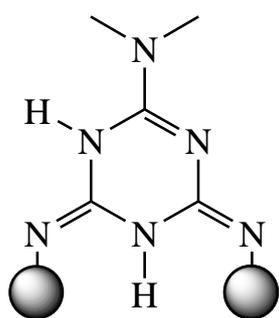


圖 1-1-2 文獻中氨基三唑配位子所合成出一維鏈狀結構<sup>13</sup>

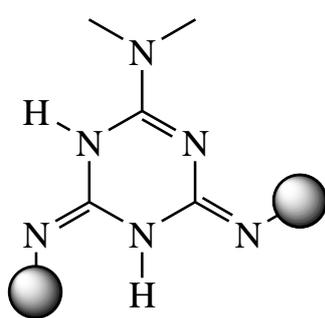
本論文所選用的氨基三唑配位子其中心結構的氨基三唑環為強的拉電子基團，能夠有效的增強非共價的作用力，例如 $\pi$ - $\pi$ 作用力。除此之外值得注意的是，氨基三唑配位子其結構中所含有的氮原子取代基，具有多種不同的結構特性，大致可利用電子異構和幾何異構兩種來區分，如圖1-1-1。首先電子異構包含了三種模型，分為全部皆是氨基(Amino)或亞氨基(Imino)及氨基與亞氨基共存的三種情況，區分此模式主要與雙鍵的共軛所產生的互變異構有關，使得造成氮原子的位置會有所轉移。而幾何異構中可以透過取代基的方向性區分為 *syn-syn*、*syn-anti*及*anti-anti*三種模式，產生此構像變化的原因主要有兩點，第一點：結構中氨基鍵受到配位的因素使得旋轉受到了限制；第二點：結構中的亞氨基會產生E-Z的互變異構。根據上述兩種異構的特性，可以推測出氮原子的所在位置，值得一提的是這些氮原子可以做為供體來協助形成超分子化合物。<sup>18</sup>



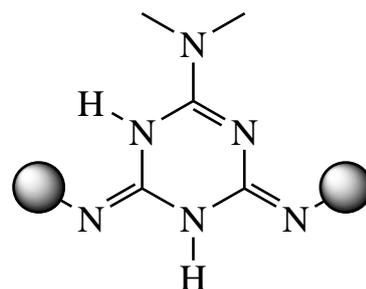
亞氨基(Imino)



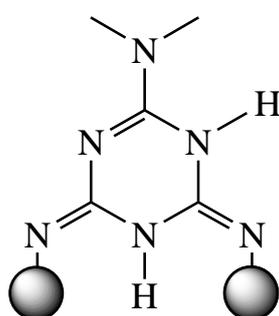
*syn-syn*



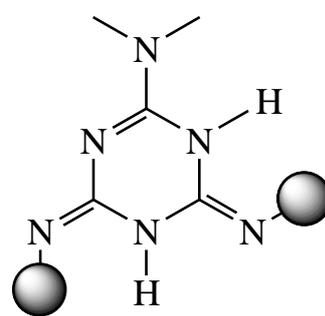
*syn-anti*



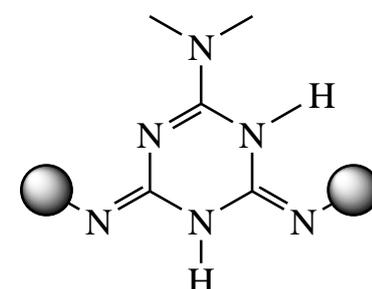
*anti-anti*



*syn-syn*

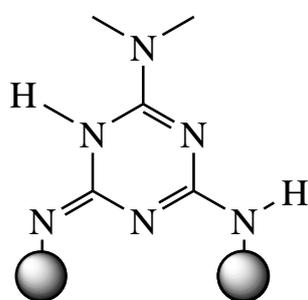


*syn-anti*

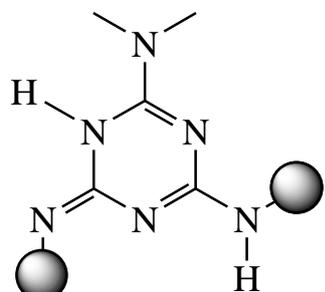


*anti-anti*

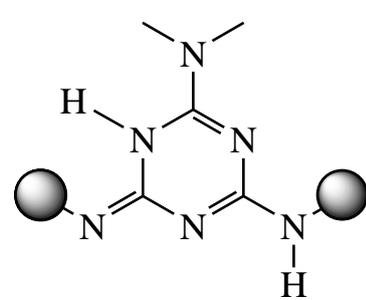
氨基-亞氨基(Amino-Imino)



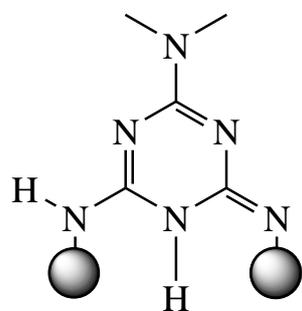
*syn-syn*



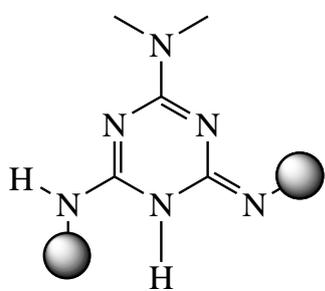
*syn-anti*



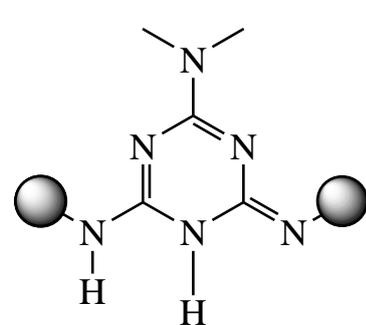
*anti-anti*



*syn-syn*



*syn-anti*



*anti-anti*

圖 1-1-3 氨基三唑配位子所包含的 15 種電子異構和幾何異構<sup>18</sup>

## 1-2 自組裝合成<sup>19</sup>

超分子自組裝是近年來備受重視的研究主題之一，合成技術常用於化學、材料科學、生物學等研究領域，在化學的定義上以一個過程、步驟及方法表示。在本研究中利用分子間通過自發反應合成出分子晶體，當分子間彼此透過吸引或排斥等相互作用來達到平衡產生自組裝反應，而這些相互作用力的來源通常有較弱的能量(如:熱能)及非共價鍵(如:氫鍵、 $\pi$ - $\pi$ 堆疊、凡得瓦力、庫倫相互作用等)，自組裝合成通常使用於溶液中或界面處反應合成，可以透過濃度、溫度、壓力及溶劑的改變來調控，常見的自組裝合成方法有水熱法、蒸氣擴散法、分層法等。

### 1-2-1 室溫自組反應

室溫自組裝反應主要是將反應物完全溶解於溶劑中，不透過加熱或加壓等方式，來讓反應速率降低以緩慢的方式來合成，因此反應起始物對於溶劑的選擇性相對重要，也可利用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、蒸氣擴散及揮發法等，可以減緩反應速度及使溶液達到飽和，來讓產物結晶析出，在本論文化合物合成中皆使用蒸氣擴散法。

## 1-2-2 蒸氣擴散法

本論文主要的合成方法，為室溫中常見晶體製備方法之一，首先要將反應物完全溶解在溶劑中，並將反應溶液裝於試管中，並且使用易揮發的溶劑(如:乙醚、正己烷、丙酮等)，在密閉環境下，乙醚的蒸氣壓低、揮發性很高、容易變成氣體，藉由對流接觸到反應溶液，使溶液溶解度降低，反應物在室溫下自組裝形成晶體。

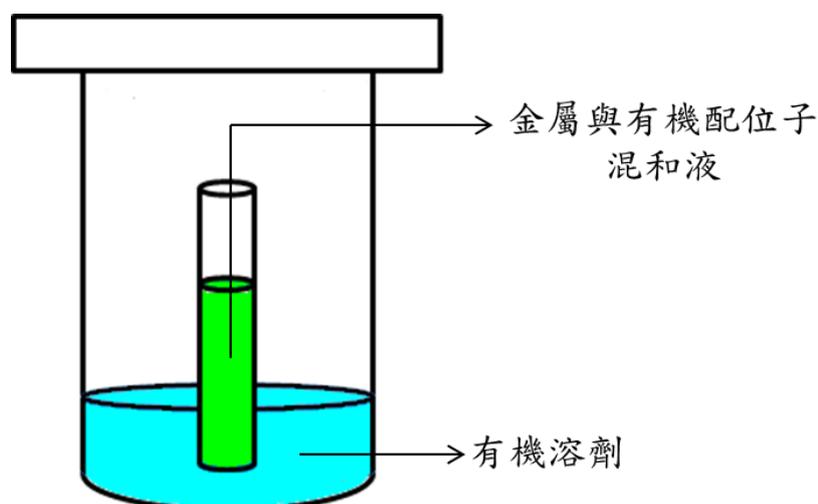


圖 1-2-1 蒸氣擴散法示意圖

## 1-3 非共價作用力

超分子化學藉由非共價的分子間作用力(non-covalent)連結兩個或兩個以上的化學物種。藉由這些作用力的能量及立體化學因素考量使受體分子具有高效能及選擇性，也造成分子不同的構形，其作用力包括:離子-離子作用力、離子-偶極作用力、偶極-偶極作用力、氫鍵、

$\pi$ - $\pi$  堆疊、凡得瓦力等。本論文化合物 1~6 介紹中，會以結構圖來表示出氫鍵和  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力。

### 1-3-1 氫鍵(hydrogen bonding, 4 ~ 120 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>20</sup>

氫鍵可以視為偶極與偶極的作用力(dipole-dipole interaction)的一種，當氫原子與陰電性高的原子形成共價鍵時，會使氫原子帶些微的正電，導致氫原子會與其他分子中帶負電的原子相互吸引，產生氫鍵作用，圖以水分子為例。氫鍵作用力可存在於分子間和分子內結構中，其目的可用來幫助穩定結構，使得結構能以最低位能方式產生。在分子化合物結構中常見的氫鍵作用大多與 N、O、F 等原子產生，其鍵能雖然不能與金屬鍵相比，但是卻高於一般的凡得瓦力，下表 1-3-1 為氫鍵的作用力大小、鍵能與鍵角關係。

表 1-3-1 氫鍵的作用力大小、鍵能與鍵角關係

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

### 1-3-2 $\pi$ 與 $\pi$ 作用力 ( $\pi$ - $\pi$ interaction, $0 \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>21</sup>

$\pi$ - $\pi$  堆疊的吸引力發生在芳香族共軛環之間，藉著電子在相對充足與相對匱乏的系統間產生電荷轉移的微弱作用力，芳香族環與環之間的相互吸引並堆疊排列成穩定結構， $\pi$ - $\pi$  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 1-3-1， $\pi$ - $\pi$  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  $3.3 \sim 3.8 \text{ \AA}$  時，即被認為有  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力發生。

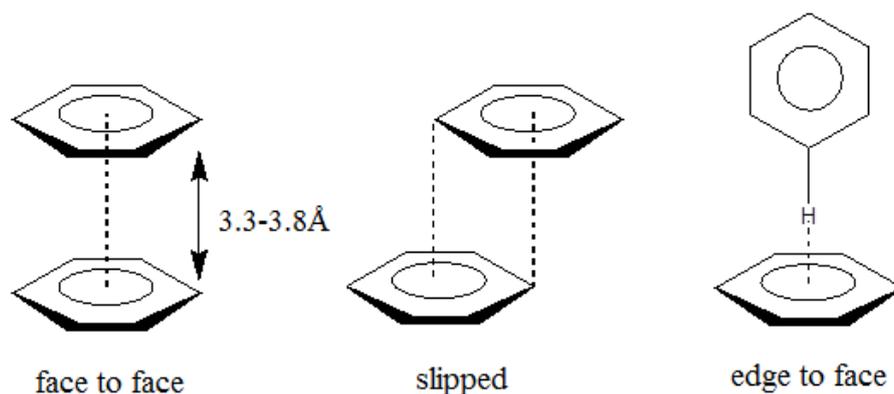


圖 1-3-1 常見的  $\pi$ - $\pi$  作用力堆疊情況

## 1-4 磁性 (Magnetism)

近年來有機金屬配位聚合物在磁性研究領域受到了廣泛的應用，常見的結構像是金屬有機框架(Metal–Organic Frameworks, MOFs)和金屬簇化合物(Metal Cluster)等，金屬間透過配位子螯合所產生的結構特異性，使得磁性耦合現象更為有趣。在高溫下，分子會因為軌域內的電子排列情形，分成逆磁性(diamagnetism)及順磁性(paramagnetism)兩種；而順磁性物質到了低溫下產展現出以下幾種磁特性:鐵磁性、反鐵磁性及亞鐵磁性。

磁特性是物質響應磁場作用的屬性(磁化率，magnetic susceptibility)，每一種物質或多或少地會被磁場影響：磁化率  $\chi = M / H$ ； $M$  是物質的磁化強度(磁耦極矩)， $H$  是磁場強度(Oe 或 G)。Curie–Weiss Law (居里–魏斯法則)：為描述物質相互之間的磁化率作用力，公式為  $\chi = C / T - \theta$ ， $\chi$  為磁化率、 $C$  是常數，隨物質改變而改變、 $T$  是絕對溫度、 $\theta$  是魏斯常數。判斷磁性可由魏斯常數，魏斯常數大於零為鐵磁性，反之為反鐵磁性。

在高溫下  $\chi_M T$  理論值可由有效磁矩(effective moment,  $\mu_{\text{eff}}$ )計算求出： $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)} \cong 2.828\sqrt{\chi_M T}$ ，對於二價銅金屬不會受到 spin–orbital coupling 效應影響，因此可將  $g = 2.0$  來計算中心金屬本身的 spin–only 值。當實驗的  $\chi_M T$  值與理論不符時，可能是受到物質本

身較強的磁作用所導致。

### 1-4-1 鐵磁性(ferromagnetism)

物質在未受到外加磁場情況下，所包含的磁矩取向為無序的排列，受到磁場的影響後，若是未成對電子能抵抗磁場及溫度等影響，持續維持自旋數大於零的狀態，即稱為鐵磁性。在  $\chi_m$  對溫度作圖中，當溫度低於  $T_c$  時，呈現鐵磁性；當溫度高於  $T_c$  時，磁矩受到熱擾動的影響，磁矩方向受到熱影響電子自旋不易與外加磁場同方向，呈現順磁性行為，如圖 1-4-1。

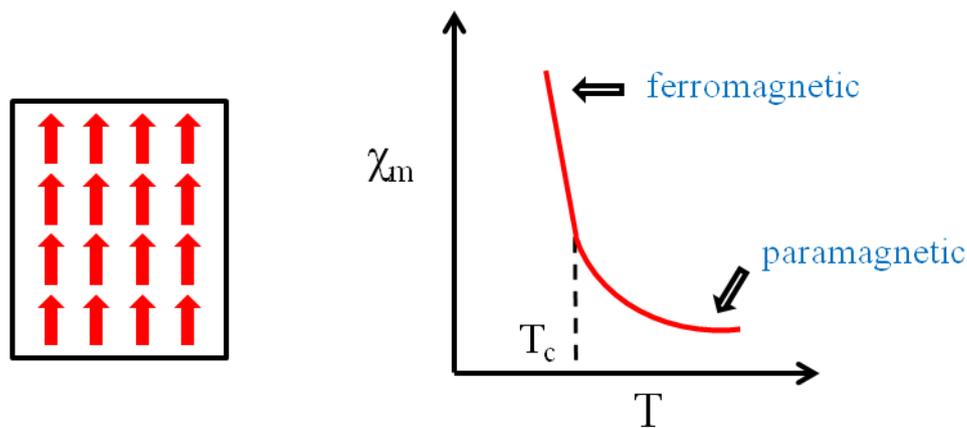


圖 1-4-1 鐵磁性物質電子自旋排列方向與  $\chi_m$  對溫度作圖

### 1-4-2 反鐵磁性(antiferromagnetism)

物質受到磁場的影響下，磁域中的磁矩成反方向排列整齊，則稱為反鐵磁性。在  $\chi_m$  對溫度作圖中，當溫度低於  $T_N$  時，磁矩呈相反方

向排列，磁化率隨溫度下降而下降；當溫度高於  $T_N$  時，磁矩受到熱擾動的影響，磁矩方向受到熱影響自旋之間的作用力降低，呈現混亂的排列，如圖 1-4-2。

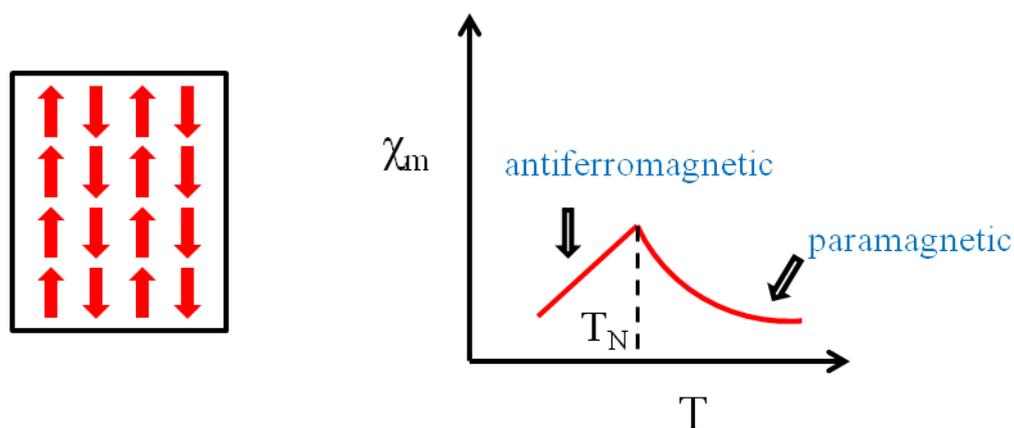


圖 1-4-2 反鐵磁性物質電子自旋排列方向與  $\chi_m$  對溫度作圖

### 1-4-3 亞鐵磁性(ferrimagnetism)

亞鐵磁性物質在巨觀上行為會相似於鐵磁性，但磁化強度較弱；而微觀下，磁域中包含了相反方向的磁矩，但總和不為零而產生淨磁矩，如圖 1-4-3。當溫度持續升高，因熱擾動而使磁矩排列漸漸失序，使得磁性降低，達到居禮溫度時，磁矩之排列完全錯亂，產生之磁化也隨之消失。

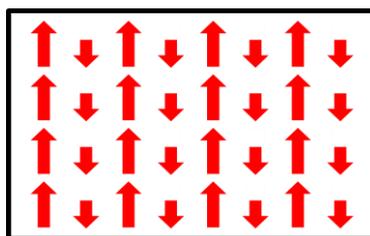


圖 1-4-3 亞鐵磁性物質電子自旋排列方向

#### 1-4-4 布里淵方程式(Brillouin function)

隨著外加磁場(H)改變強度與方向，會讓化合物內感應外加磁場的磁矩也隨著改變，到了高磁場下，往往呈現飽和狀態，可利用布里淵方程式(Brillouin function)計算：

$$B_s(\eta) = 1/S[(S+1/2)\coth(S+1/2)\eta - 1/2\coth(\eta/2)]$$

$$\eta = g\beta H / kT$$

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， $\beta$  為波耳磁子(Bohr's magneton)，k 為波茲曼常數(Boltzmann's constant)。

當  $\eta \gg 1$  時， $B_s(\eta) = 1/S[(S+1/2)\coth(S+1/2)\eta - 1/2\coth(\eta/2)] = 1/S[(S+1/2) - 1/2] = 1$ ，因此  $M = Ng\beta S B_s(\eta) = Ng\beta S$ 。

## 1-5 實驗動機與設計

近年來在超分子研究領域中大多數都是透過具有繞曲特性的有機配位子，且結構特性有助於在合成上形成低維度的結構外觀<sup>22</sup>，如圖 1-5-1，並藉由輔助性的配位子形成多核的結構特性。

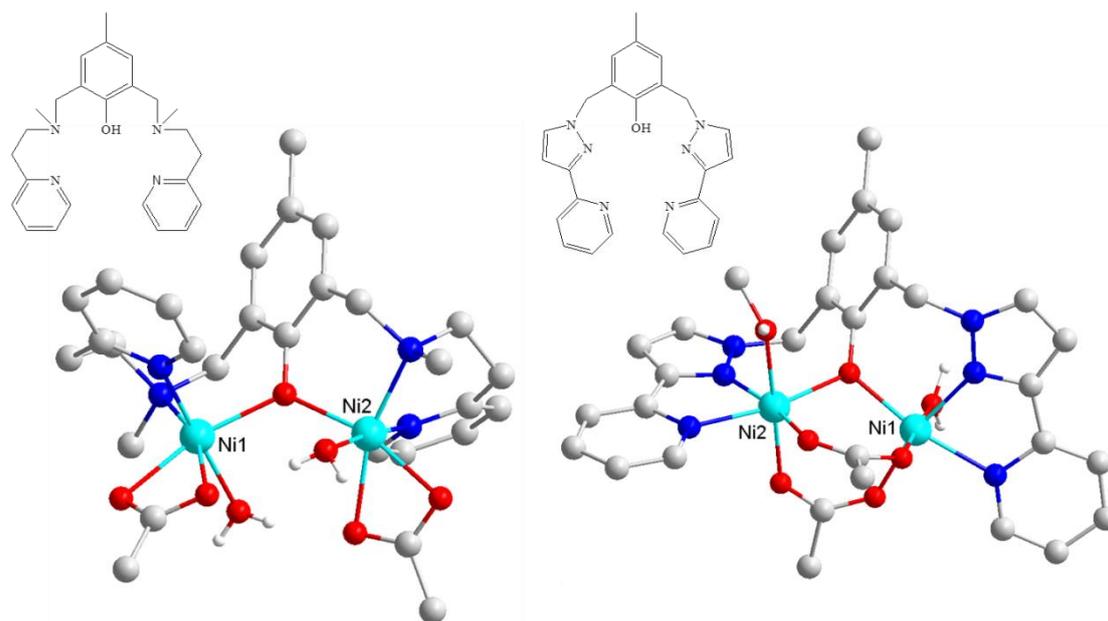


圖 1-5-1 文獻中常見具有繞曲特性的有機配位子<sup>22</sup>

實驗室研究中選用了附有半繞曲特性的有機配位子( $H_2L'$ )，近幾年的成果中可以發現其包含了龐大的結構外觀，並提供了多元的配位環境，可透過配位子所提供的氮原子配位端，使得金屬在配位上能夠產生更為多樣性的特色，圖 1-5-2 可以觀察出配位子能夠有效螯合金屬離子，也可透過疊氮配位基增加金屬配位的核數，使結構更為豐富。因此本論文選用了結構特性相似的有機配位子，有別於  $H_2L'$  配位子我們將 benzyl 改變為 benzene，可減少合成產物結構上熱擾動現象產生，

並用來設計合成不同的配位錯合物，如圖 1-5-3。

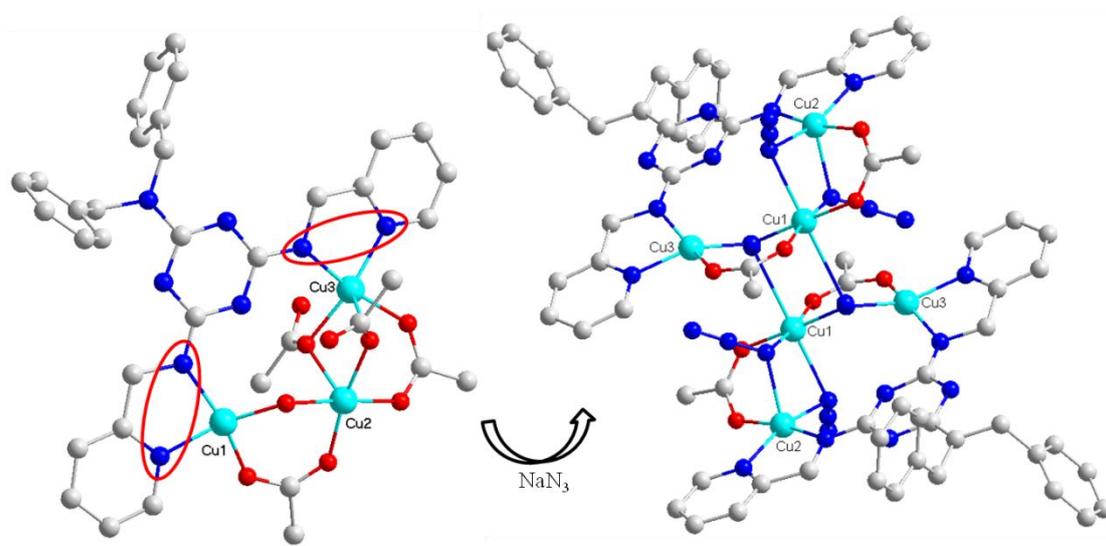


圖 1-5-2 實驗室研究成果

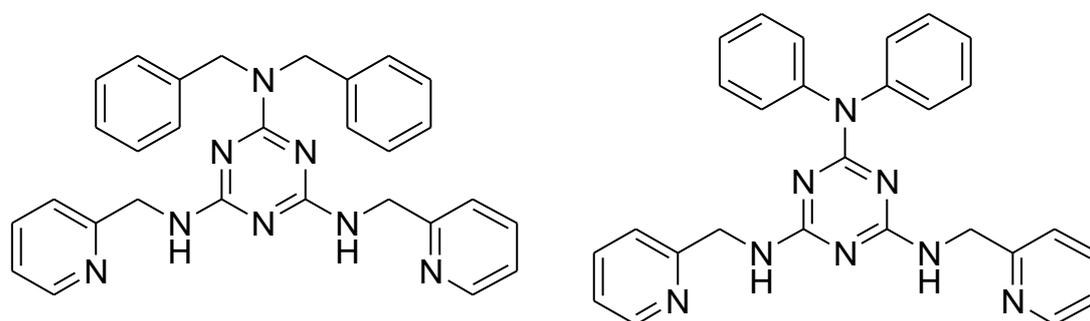


圖 1-5-3 實驗室過往研究(左)與本論文(右)所選用的配位子

研究中所發現  $H_2L$  配位子之特點包含了中心剛性的氨基三唑環與兩端具有半繞曲性質臂膀(2-picolylamino)，且兩端半繞曲配位子會藉由官能基團上的氮原子與中心氨基三唑環上的氮原子螯合 1~3 個金屬離子，截至目前為止觀察到 8 種不同的配位模式，且配位子的價數也會有所不同，如圖 1-5-4。

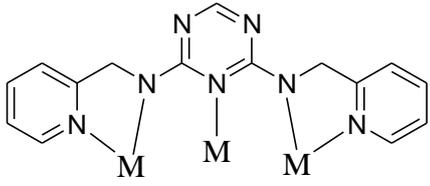
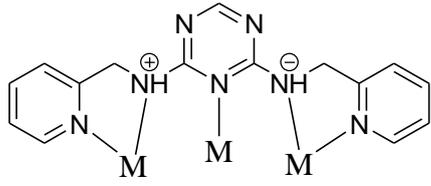
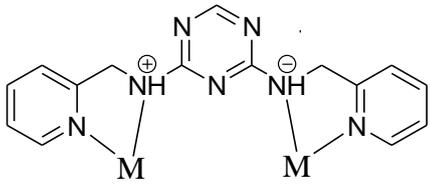
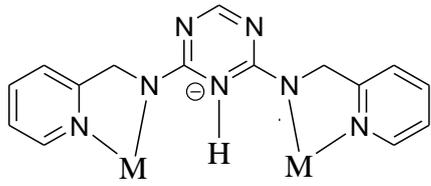
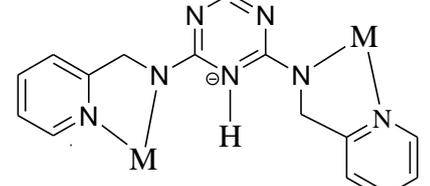
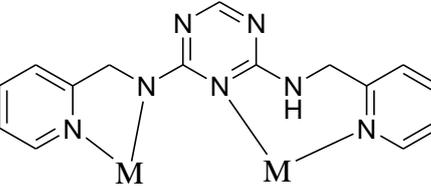
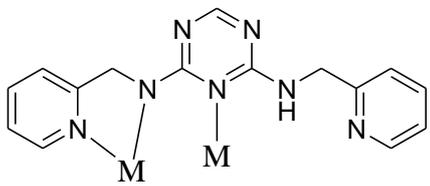
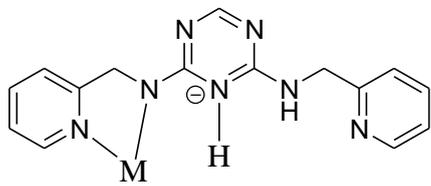
	
<p>價數 : -2</p> <p><math>\mu_3\text{-L-}\kappa^5\text{-N,N':N'',N''':N''''-mode}</math></p>	<p>價數 : 0</p> <p><math>\mu_3\text{-L-}\kappa^5\text{-N,N':N'',N''':N''''-mode}</math></p>
	
<p>價數 : 0</p> <p><math>\mu_2\text{-H}_2\text{L-}\kappa^4\text{-N,N':N''',N''''-mode}</math></p>	<p>價數 : -1</p> <p><math>\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N':N''',N''''-mode}</math></p>
	
<p>價數 : -1</p> <p><math>\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N':N''',N''''-mode}</math></p>	<p>價數 : -1</p> <p><math>\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N':N'',N''''-mode}</math></p>
	
<p>價數 : -1</p> <p><math>\mu_2\text{-HL-}\kappa^3\text{-N:N',N''-mode}</math></p>	<p>價數 : 0</p> <p><math>\mu\text{-H}_2\text{L-}\kappa^2\text{-N,N'-mode}</math></p>

圖 1-5-4 H<sub>2</sub>L 配位子之配位模式

除此之外  $H_2L$  配位子兩端的臂膀會藉由烷基來產生繞曲的特性，且利用  $N,N'$ -bridge 模式形成水平面(plane)或者是立體模式(tetrahedron)與金屬離子螯合，除了產生不同配位模式外，配位子所帶有的價數也會有所變化，因此判斷  $H_2L$  配位子上的  $N-H$  基是否產生去質子化現象，對於整體化合物的電荷平衡格外重要。通過使用單晶 X-ray 無法準確推斷出結構中配位子上氫原子的位置，因此必須依靠其他的方式來輔助判別，主要包含以下幾點，(1)利用整體的電荷平衡推斷，(2)觀察結構中  $N-C$  鍵長，若為單鍵則為氨基(amino)屬於  $sp^3$  的立體模式，雙鍵則為亞氨基(imino)屬於  $sp^2$  的水平模式，(3)結構中氨基或亞氨基其氮原子與周圍原子的夾角總和可用以判斷配位子是否去質子化，如夾角總合接近  $360^\circ$ ，可以推斷為去質子化的  $sp^2$  混成原子，反之夾角越遠離  $360^\circ$  則推斷為中性的  $sp^3$  混成原子，如圖 1-5-5 和 1-5-6。

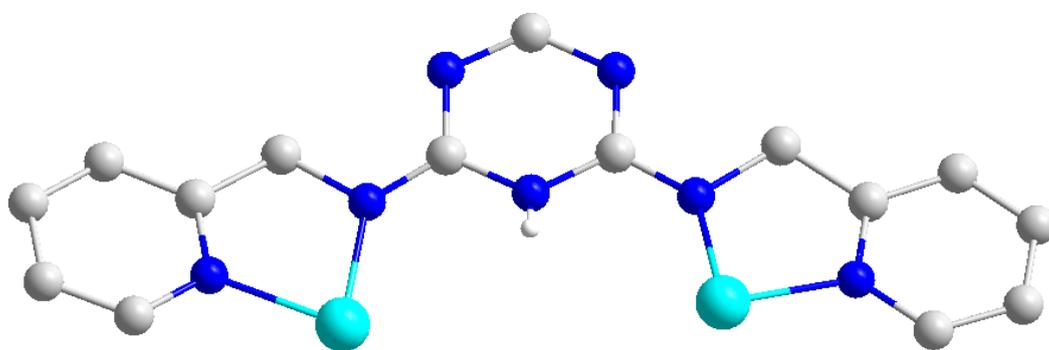


圖 1-5-5  $H_2L$  配位子中氨基為  $sp^2$  的水平模式

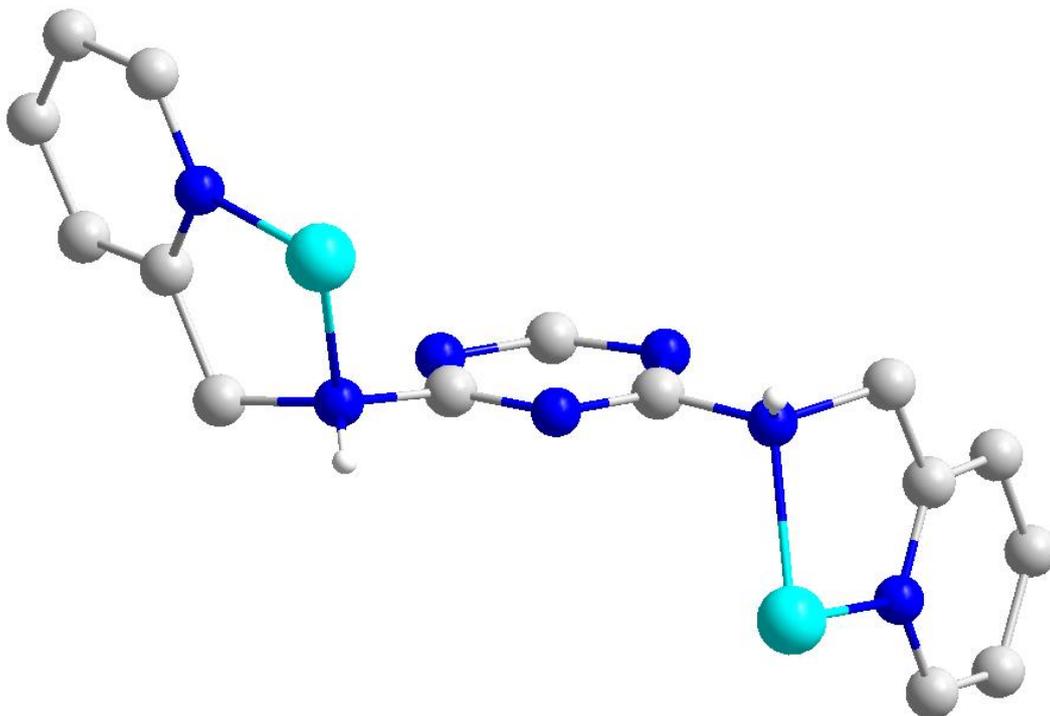


圖 1-5-5 H<sub>2</sub>L 配位子中氮基為 sp<sup>3</sup> 的立體模式

此外研究利用半繞曲配位子之特性與銅金屬螯合，在不同陰離子環境下與金屬離子自主裝，透過陰離子的變化來合成不同的配位錯合物，除此之外也可透過添加補助的配位子(例如:醋酸根、丙酸根等)來幫助結構形成更多核的金屬簇配位錯合物。

## 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  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 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或成大貴儀中心代為測量使用儀器為 Elemental 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

利用成功大學儀設中心的 Bruker SMART APEX II CCD 單晶 X-光繞射儀進行數據蒐集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

磁性量測包括直流磁化率及磁滯曲線。樣品的製備：先將樣品置於膠囊中，加入正己二十烷(n-Eicosane)，接著加熱至 40°C，使正二十烷融化並將樣品包覆住，輕敲膠囊使剩餘空氣從樣品中趕出，冷卻後使膠囊和樣品緊緊固定住，可避免受外加磁場而跳動。其量測方式如下：

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

委託台灣大學貴儀中心進行量測，使用儀器為 SQUID MPMS-7，化合物 1、2、4、5、6 外加直流磁場 10000 Oe，測量 2 K 到 300 K 的磁化率。

磁滯曲線(hysteresis loop)：

委託台灣大學貴儀中心進行量測，使用儀器為 SQUID MPMS-7，在固定溫度 2 K 下，以不同的磁場變化速率，測量樣品在外加磁場 50000 Oe 到-50000 Oe 再回到 50000 Oe 的磁化率。

## 1-6-2 藥品

藥品	化學式
$N^2,N^2$ -dibenzene- $N^4,N^6$ -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine ( $H_2L$ )	$C_{29}N_8H_{28}$ (由暨南大學賴榮豐教授實驗室提供)
Copper(II) chloride dehydrate	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
Copper(II) bromide	$CuBr_2$
Copper(II) nitrate trihydrate	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
Copper(II) acetate monohydrate	$Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$
Copper(II) perchlorate hexahydrate	$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Sodium acetate	醋酸鈉
Sodium propanoate	丙酸鈉
Methanol	甲醇
Ethanenitrile	乙腈
Dichloromethane	二氯甲烷
Ethoxyethane	乙醚

## 第二章

### 化合物 1~4 的合成與磁性

#### 2-1 實驗合成：

#### $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (1)

將  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17.4 mg, 0.102 mmol) 放入燒杯並加入 6 ml 的甲醇攪拌至完全溶解，再加入  $\text{H}_2\text{L}$  (22.7 mg, 0.049 mmol) 一同攪拌至完全溶解。將所得溶液以乙醚擴散，約 1 天後管壁會有綠色片狀晶體析出，獲得化合物  $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$  (1)。產物秤重為 17.2 mg，產率為 48 % ( $\text{H}_2\text{L}$  為基準)。

化合物 1 分子式:  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}$ ，元素分析的理論值(%)：N：15.47；C：46.40；H：3.62。實驗值(%)：N：15.24；C：46.22；H：3.63。IR 光譜數據(附圖 1)(KBr 壓片,  $\text{cm}^{-1}$ )：3451 (s)，3126 (w)，2925 (w)，1612 (s)，1586 (s)，1568 (s)，1510 (s)，1487 (s)，1452(m)，1222 (w)，1027 (w)，980(w)，765 (m)，725 (w)，699 (m)，669 (w)，650 (w)，545 (w)，516 (w)。

## **[Cu<sub>2</sub>(HL)Br<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> (2)**

將 CuBr<sub>2</sub> (22.7 mg, 0.102 mmol) 放入燒杯並加入 6 ml 的甲醇攪拌至完全溶解，再加入 H<sub>2</sub>L (22.1 mg, 0.048 mmol) 一同攪拌至完全溶解。將所得溶液以乙醚擴散，約 1 天後管壁會有咖啡色塊狀晶體析出，獲得化合物[Cu<sub>2</sub>(HL)Br<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> (2)。產物秤重為 35 mg，產率為 85 % (H<sub>2</sub>L 為基準)。

化合物 2 分子式: C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O，元素分析的理論值(%)：N：13.07；C：39.22；H：3.06。實驗值 (%)：N：13.04；C：39.16；H：3.18。IR 光譜數據(附圖 2)(KBr 壓片，cm<sup>-1</sup>)：3451 (s)，3198 (w)，3121 (w)，2926 (w)，1610 (s)，1582 (s)，1567 (s)，1510 (s)，1485 (s)，1450 (w)，1416 (s)，1383 (s)，1348 (s)，1220 (w)，1151 (w)，1072 (w)，1053 (w)，1027 (w)，765 (s)，724 (w)，698 (m)，648(w)，543(w)，511(w)。

### [Cu<sub>2</sub>(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)] (3)

將 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (24.5 mg, 0.101 mmol) 放入燒杯並加入 6 ml 的甲醇攪拌至完全溶解，再加入 H<sub>2</sub>L (22.5 mg, 0.049 mmol) 一同攪拌至完全溶解。將所得溶液以乙醚擴散，約 3 天後管壁會有綠色塊狀晶體析出，獲得化合物[Cu<sub>2</sub>(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)] (3)。產物秤重為 36.1 mg，以產率為 88 % (H<sub>2</sub>L 為基準)。

化合物 3 分子式: C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>11</sub>O<sub>11</sub>，元素分析的理論值(%)：N：18.73；C：40.87；H：3.55。實驗值 (%)：N：18.60；C：40.37；H：3.24。IR 光譜數據(附圖 3)(KBr 壓片，cm<sup>-1</sup>)：3459 (s)，1614 (s)，1571 (w)，1515 (m)，1487 (s)，1384 (s)，1297 (w)，1279 (m)，1219 (w)，1156 (w)，1056 (w)，1021 (w)，988 (w)，773 (m)，696 (w)，549 (w)，511 (w)。

## **[Cu<sub>3</sub>(HL)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O (4)**

將 Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (40.3 mg, 0.202 mmol) 放入燒杯並加入 6 ml 的乙腈攪拌至完全溶解，再加入 H<sub>2</sub>L (23.8 mg, 0.052 mmol) 以及 2ml 的二氯甲烷一同攪拌至完全溶解。將所得溶液以乙醚擴散，約 2 天後管壁會有藍色塊狀晶體析出，獲得化合物 [Cu<sub>3</sub>(HL)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O (4)。產物秤重為 42.3 mg，產率為 92 % (H<sub>2</sub>L 為基準)。

化合物 **4** 分子式: C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub>，元素分析的理論值(%)：N：12.16；C：45.62；H：4.16。實驗值 (%)：N：12.28；C：45.91；H：4.03。IR 光譜數據(附圖 1)(KBr 壓片，cm<sup>-1</sup>)：3444 (s)，3074 (w)，2925 (w)，1587 (s)，1524 (s)，1505 (s)，1487 (s)，1422 (s)，1380 (s)，1357 (s)，1315 (s)，1264 (w)，1227 (w)，1156 (w)，1049 (m)，1029 (w)，976 (w)，924 (w)，779 (w)，765 (m)，693 (m)，672(m)，650(w)，616(w)，。

## 2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

### $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (1)

結構解析是利用成大儀器中心 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  $-29 \leq h \leq 29$ ， $-67 \leq k \leq 55$ ， $-13 \leq l \leq 14$ 。以直接法 (direct method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子位置 (atomic position) 與熱擾動參數 (anisotropic displacement parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0591$ ， $wR_2 = 0.1460$ ， $G.O.F. = 1.028$ ，剩餘的最大電子密度小於  $0.902 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為綠色菱形片狀晶體，其晶系為斜方 (orthorhombic)，空間群為  $Fdd2$ ： $a = 22.073(3) \text{ \AA}$ ， $b = 50.800(7) \text{ \AA}$ ， $c = 10.6141(14) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 11902(3) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 16$ ， $D$  (calcd.) =  $1.618 \text{ (Mg/m}^3)$ 。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 2-2-1 化合物 1 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{28}H_{27}Cl_3Cu_2N_8O$	
Formula weight	725.03	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$Fdd2$	
$a$ (Å)	22.073(3)	$\alpha = 90^\circ$
$b$ (Å)	50.800(7)	$\beta = 90^\circ$
$c$ (Å)	10.6141(14)	$\gamma = 90^\circ$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	11902(3) Å <sup>3</sup>	
$Z$	16	
$T$ (K)	150 (2)	
$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.618	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.737	
$F(000)$	5888	
$\theta$ range for data collection	1.60 to 28.32°	
Index ranges	$-29 \leq h \leq 29, -67 \leq k \leq 55, -13 \leq l \leq 14$	
Reflections collected	22959	
Independent reflections	7370 [ $R_{int} = 0.0347$ ]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.028	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0591, wR2 = 0.1460$	
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0708, wR2 = 0.1554$	
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.902 and -0.535	

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

表 2-2-2 化合物 **1** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(2)	1.982(4)	N(3)-C(10)	1.303(6)
Cu(1)-N(2)	2.004(4)	N(4)-C(12)	1.469(7)
Cu(1)-N(3)	2.007(4)	C(6)-N(4)	1.311(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.2540(14)	N(5)-C(16)	1.350(10)
Cu(1)-Cl(3)	2.7492(16)	N(5)-C(13)	1.354(11)
Cu(2)-N(4)	1.957(6)	C(6)-N(6)	1.393(6)
Cu(2)-N(5)	1.982(6)	N(6)-C(10)#2	1.374(7)
Cu(2)-Cl(2)	2.217(2)	C(6)-N(7)	1.338(8)
Cu(2)-Cl(3)	2.2513(14)	N(7)-C(9)	1.322(9)
N(2)-C(4)	1.334(7)	N(10)-C(10)	1.364(7)
N(2)-C(1)	1.354(6)	N(10)-C(9)#1	1.346(8)
C(3)-N(3)	1.466(6)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	172.23(13)
Cu(2)-Cl(3)-Cu(1)	111.57(6)	O(2)-Cu(1)-N(2)	164.52(18)
C(6)-N(4)-C(12)	113.5(5)	N(4)-Cu(2)-N(5)	83.7(3)
C(6)-N(4)-Cu(2)	131.3(4)	N(4)-Cu(2)-Cl(2)	148.61(17)
C(12)-N(4)-Cu(2)	113.8(4)	N(5)-Cu(2)-Cl(2)	96.0(2)
C(10)-N(3)-C(3)	115.4(4)	N(4)-Cu(2)-Cl(3)	100.79(13)
C(10)-N(3)-Cu(1)	131.4(4)	N(5)-Cu(2)-Cl(3)	146.14(17)
C(3)-N(3)-Cu(1)	113.2(3)	Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	96.71(7)

## [Cu<sub>2</sub>(HL)Br<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> (2)

結構解析是利用成大儀設中心 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  $-11 \leq h \leq 12$ ,  $-30 \leq k \leq 27$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0247$ ,  $wR_2 = 0.0570$ ,  $G.O.F. = 1.019$ ，剩餘的最大電子密度小於  $0.414 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為咖啡色塊狀晶體，其晶系為單斜(monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ :  $a = 10.6714(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 25.951(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6952(10) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 111.4580(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3014.3(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D$  (calcd.) =  $1.891 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。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 2-2-3 化合物 2 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{28}H_{27}Br_3Cu_2N_8O$	
Formula weight	858.38	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
$a$ (Å)	10.6714(9)	$\alpha = 90^\circ$
$b$ (Å)	25.951(2)	$\beta = 111.4580(10)^\circ$
$c$ (Å)	11.6952(10)	$\gamma = 90^\circ$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3014.3(4) Å <sup>3</sup>	
$Z$	4	
$T$ (K)	150 (2)	
$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.891	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5.426	
$F$ (000)	1688	
$\theta$ range for data collection	1.57 to 25.00°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 12, -30 \leq k \leq 27, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	18097	
Independent reflections	5289 [ $R_{int} = 0.0347$ ]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.019	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0247, wR2 = 0.0570$	
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0331, wR2 = 0.0593$	
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.410 and -0.440	

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

表 2-2-4 化合物 2 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Br(1)-Cu(1)	2.3718(4)	N(2)-C(7)	1.474(3)
Cu(1)-N(2)	1.971(2)	N(3)-C(5)	1.317(4)
Cu(1)-N(1)	1.985(2)	N(3)-C(6)	1.462(4)
Cu(1)-Br(3)	2.3665(5)	N(4)-C(14)	1.336(4)
Cu(2)-O(1)	1.955(3)	N(4)-C(19)	1.348(4)
Cu(2)-N(4)	2.014(2)	N(7)-C(5)	1.382(4)
Cu(2)-N(3)	2.018(2)	N(7)-C(13)	1.385(3)
Cu(2)-Br(2)	2.3969(5)	N(6)-C(10)	1.345(3)
N(1)-C(8)	1.336(4)	N(6)-C(5)	1.350(4)
N(1)-C(15)	1.347(4)	N(8)-C(13)	1.332(4)
N(2)-C(13)	1.324(4)	N(8)-C(10)	1.333(4)
C(5)-N(3)-C(6)	115.9(2)	N(3)-Cu(2)-Br(2)	173.01(7)
C(5)-N(3)-Cu(2)	130.5(2)	O(1)-Cu(2)-N(4)	166.22(12)
C(6)-N(3)-Cu(2)	113.54(16)	N(2)-Cu(1)-N(1)	83.71(10)
C(13)-N(2)-C(7)	112.6(2)	N(2)-Cu(1)-Br(3)	147.94(7)
C(13)-N(2)-Cu(1)	133.13(19)	N(1)-Cu(1)-Br(3)	95.59(7)
C(7)-N(2)-Cu(1)	113.27(17)	N(2)-Cu(1)-Br(1)	102.78(7)
Br(3)-Cu(1)-Br(1)	95.269(17)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	146.69(7)

### [Cu<sub>2</sub>(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)] (3)

結構解析是利用成大儀器中心 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  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0330$ ， $wR_2 = 0.0855$ ， $G.O.F. = 1.043$ ，剩餘的最大電子密度小於  $0.902 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為深綠色塊狀晶體，其晶系為三斜(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ： $a = 9.6281(7) \text{ \AA}$ ， $b = 13.2044(10) \text{ \AA}$ ， $c = 13.4087(10) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 94.6510(10)^\circ$ ， $\beta = 104.3860(10)^\circ$ ， $\gamma = 92.8610(10)^\circ$ ， $V = 1641.5(2) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.664 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。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 2-2-5 化合物 3 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{28}H_{29}Cu_2N_{11}O_{11}$	
Formula weight	822.72	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
$a$ (Å)	9.6281(7)	$\alpha = 94.6510(10)^\circ$
$b$ (Å)	13.2044(10)	$\beta = 104.3860(10)^\circ$
$c$ (Å)	13.4087(10)	$\gamma = 92.8610(10)^\circ$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1641.5(2) Å <sup>3</sup>	
$Z$	2	
$T$ (K)	150 (2)	
$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.664	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.374	
$F$ (000)	840	
$\theta$ range for data collection	1.58 to 25.00°	
Index ranges	-11 ≤ $h$ ≤ 11, -15 ≤ $k$ ≤ 15, -15 ≤ $l$ ≤ 15	
Reflections collected	15124	
Independent reflections	5787 [ $R_{int} = 0.0287$ ]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.043	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0330$ , $wR2 = 0.0855$	
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0423$ , $wR2 = 0.0897$	
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.902 and -0.513	

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

表 2-2-6 化合物 **3** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-N(4)	1.949(2)	N(1)-C(6)	1.459(3)
Cu(1)-N(11)	1.964(2)	N(6)-C(15)	1.346(4)
Cu(1)-O(2)	1.9745(19)	N(6)-C(17)	1.355(4)
Cu(1)-O(8)	1.9854(19)	N(11)-C(16)	1.340(4)
Cu(2)-O(1)	1.965(2)	N(11)-C(20)	1.356(3)
Cu(2)-N(1)	1.983(2)	N(9)-C(7)	1.339(3)
Cu(2)-N(6)	1.986(2)	N(9)-C(5)	1.353(3)
Cu(2)-O(6)	2.0060(19)	N(8)-C(7)	1.331(3)
Cu(2)-O(14)	2.315(2)	N(8)-C(14)	1.335(3)
N(4)-C(14)	1.321(3)	N(7)-C(5)	1.374(3)
N(4)-C(13)	1.470(4)	N(7)-C(14)	1.385(4)
N(1)-C(5)	1.313(3)	O(1)-Cu(2)-N(6)	177.15(10)
C(5)-N(1)-C(6)	117.0(2)	N(4)-Cu(1)-N(11)	84.30(9)
C(5)-N(1)-Cu(2)	129.12(18)	N(4)-Cu(1)-O(2)	96.62(9)
C(6)-N(1)-Cu(2)	113.88(16)	N(11)-Cu(1)-O(2)	160.08(9)
C(14)-N(4)-C(13)	112.8(2)	N(4)-Cu(1)-O(8)	160.67(9)
C(14)-N(4)-Cu(1)	134.83(19)	N(11)-Cu(1)-O(8)	91.83(9)
C(13)-N(4)-Cu(1)	112.25(16)	O(2)-Cu(1)-O(8)	93.42(8)
N(1)-Cu(2)-O(6)	172.31(8)		

## [Cu<sub>3</sub>(HL)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O (4)

結構解析是利用成大儀器中心 Bruker SMART APEX II CCD 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  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0450$ ， $wR_2 = 0.1073$ ， $G.O.F. = 1.152$ ，剩餘的最大電子密度小於  $1.068 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為藍色塊狀晶體，其晶系為三斜(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ： $a = 12.6423(10) \text{ \AA}$ ， $b = 13.1802(11) \text{ \AA}$ ， $c = 13.3635(11) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 64.1610(10)^\circ$ ， $\beta = 76.7190(10)^\circ$ ， $\gamma = 66.5420(10)^\circ$ ， $V = 1834.2(3) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 1$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.668 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 2-7。主要鍵長及鍵角列於表 2-8。

表 2-2-7 化合物 4 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{35}H_{38}Cu_3N_8O_{10}$	
Formula weight	921.39	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
$a$ (Å)	12.6423(10)	$\alpha = 64.1610(10)^\circ$
$b$ (Å)	13.1802(11)	$\beta = 76.7190(10)^\circ$
$c$ (Å)	13.3635(11)	$\gamma = 66.5420(10)^\circ$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1834.2(3) Å <sup>3</sup>	
$Z$	1	
$T$ (K)	150 (2)	
$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.668	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.793	
$F(000)$	942	
$\theta$ range for data collection	1.70 to 28.33°	
Index ranges	-16 ≤ $h$ ≤ 16, -17 ≤ $k$ ≤ 17, -17 ≤ $l$ ≤ 17	
Reflections collected	22647	
Independent reflections	9111 [ $R_{int} = 0.0403$ ]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.152	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0450, wR2 = 0.1073$	
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0701, wR2 = 0.1206$	
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	1.068 and -0.365	

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

表 2-2-8 化合物 **4** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(5)	1.964(2)	N(5)-C(7)	1.314(4)
Cu(1)-N(5)	1.967(3)	N(5)-C(2)	1.462(4)
Cu(1)-O(7)	1.972(2)	N(6)-C(3)	1.339(4)
Cu(1)-N(6)	2.001(3)	N(6)-C(15)	1.348(4)
Cu(1)-O(6)	2.283(2)	N(7)-C(10)	1.326(4)
Cu(2)-O(3)	1.897(3)	N(7)-C(29)	1.467(4)
Cu(2)-O(8)	1.945(3)	N(8)-C(11)	1.339(5)
Cu(2)-O(2)	1.965(3)	N(8)-C(19)	1.354(4)
Cu(2)-O(6)	1.982(2)	N(3)-C(10)	1.339(4)
Cu(2)-O(5)	2.266(2)	N(3)-C(4)	1.339(4)
Cu(3)-O(3)	1.894(3)	N(2)-C(4)	1.328(4)
Cu(3)-N(7)	1.961(3)	N(2)-C(7)	1.353(4)
Cu(3)-O(1)	1.962(2)	N(4)-C(10)	1.360(4)
Cu(3)-N(8)	1.984(3)	N(4)-C(7)	1.367(4)
Cu(3)-O(3)-Cu(2)	128.18(15)	O(5)-Cu(1)-N(6)	166.04(10)
Cu(1)-O(5)-Cu(2)	95.83(9)	O(3)-Cu(2)-O(8)	177.32(12)
Cu(2)-O(6)-Cu(1)	94.81(9)	O(2)-Cu(2)-O(6)	174.21(11)
C(7)-N(5)-C(2)	114.2(3)	O(3)-Cu(3)-N(7)	96.90(11)
C(7)-N(5)-Cu(1)	132.1(2)	O(3)-Cu(3)-O(1)	93.92(11)
C(2)-N(5)-Cu(1)	113.8(2)	N(7)-Cu(3)-O(1)	160.01(12)
C(10)-N(7)-C(29)	113.4(3)	O(3)-Cu(3)-N(8)	163.97(12)
C(10)-N(7)-Cu(3)	131.7(2)	N(7)-Cu(3)-N(8)	82.90(12)
C(29)-N(7)-Cu(3)	114.1(2)	O(1)-Cu(3)-N(8)	91.26(11)
N(5)-Cu(1)-O(7)	171.93(11)		

## 2-3 結果與討論

### 2-3-1 實驗討論

#### **[Cu<sub>2</sub>(HL)Cl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> (1)**

化合物 1 使用 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 以及 H<sub>2</sub>L 以 2:1 (0.1 mmol:0.05 mmol) 溶於甲醇(6 ml)溶液中，再以乙醚擴散，大約 1 天後會有綠色菱形片狀晶體析出。擴散反應大約 1 週後將晶體過濾得到產物綠色片狀晶體，產率為 48 % (以 H<sub>2</sub>L 為基準)。

#### **[Cu<sub>2</sub>(HL)Br<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> (2)**

化合物 2 使用 CuBr<sub>2</sub> 以及 H<sub>2</sub>L 以 2:1 (0.1 mmol:0.05 mmol) 溶於甲醇(6 ml)溶液中，再以乙醚擴散，大約 3 天後會有咖啡色塊狀晶體析出。將產物過濾得到產物咖啡色塊狀晶體，產物結晶暴露於空氣中大約半天會使結晶瓦解，推測為配位溶劑逸失所造成。產率為 85 % (以 H<sub>2</sub>L 為基準)。

#### **[Cu<sub>2</sub>(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)] (3)**

化合物 3 使用 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 以及 H<sub>2</sub>L 以 2:1 (0.1 mmol:0.05 mmol) 溶於甲醇(6 ml)溶液中，再以乙醚擴散，大約 3 天後會有深綠色塊狀晶體析出。將產物過濾得到產物深綠色塊狀晶體，產物結晶暴露於空氣中大約 1 天會使結晶瓦解，推測為配位溶劑逸失所造成。產率為 88 % (以 H<sub>2</sub>L 為基準)。

## $[\text{Cu}_3(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)

化合物 4 使用  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{H}_2\text{L}$  以 4 : 1 (0.2 mmol : 0.05 mmol) 溶於乙腈混二氯甲烷 3 : 1 (6 ml : 2 ml) 溶液中，再以乙醚擴散，大約 3 天後會有藍色塊狀晶體析出，將反應溶劑更換至異丙醇混二氯甲烷 3 : 1 (6 ml : 2 ml)，同樣能得到藍色塊狀結晶，兩者結晶產物利用 IR 圖譜比對鑑定為相同產物。將產物過濾得到產物藍色塊狀晶體，產率為 92 % (以  $\text{H}_2\text{L}$  為基準)。

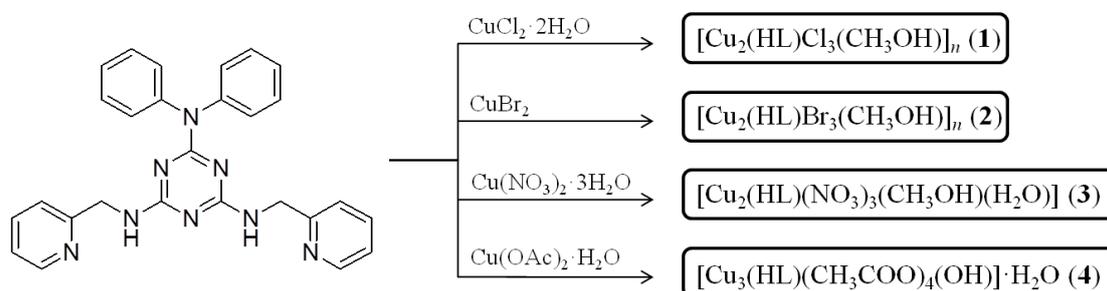


圖 2-3-1 第一部分化物流程圖

## 2-3-2 晶體結構討論：

### 2-3-2-1 $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (1)

經由單晶 X-ray 繞射分析得知，化合物 **1** 為正交晶系 (orthorhombic)，空間群為  $Fdd2$ ，二核銅分子，其結構如圖 2-3-2。化合物 **1** 的最小不對稱單元中具有兩個銅金屬、一個  $\text{H}_2\text{L}$  配位子、三個氯離子及一個配位甲醇分子。二核銅分子結構中，配位子會藉由兩端的亞氨基和吡啶基以 *syn-anti* 模式螯合兩個銅金屬並透過  $\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N':N'',N''''}$  的配位模式來連接，形成的二核銅化合物。

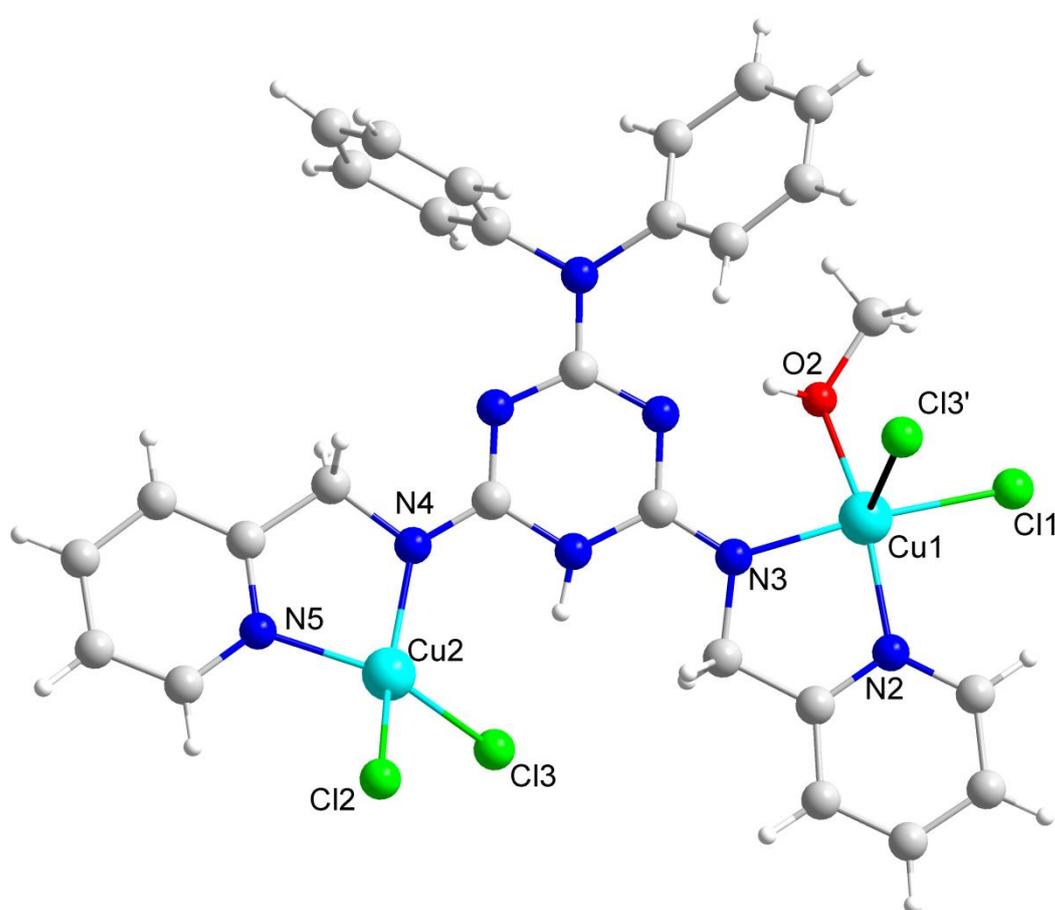


圖 2-3-2 化合物 **1** 之二核銅分子結構

在  $ac$  平面上，銅金屬會藉由單一個氯離子做橋樑連接形成一維的鏈狀結構，如圖 2-3-3 所示。

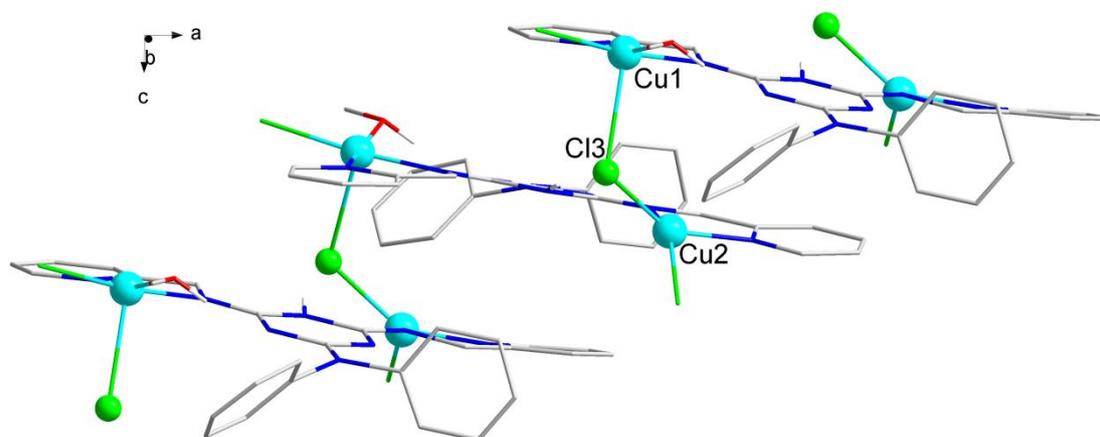


圖 2-3-3 化合物 **1** 於  $ac$  平面上之一維鏈狀結構

在化合物 **1** 中，兩個銅金屬分別為四配位和五配位的幾何結構。對於 Cu(II) 而言，常見的五配位和六配位幾何結構會發生結構上的形變導致鍵長有所不同，因此在結構中包含了較長的軸位(axial)與較短的水平位(equator)。對於化合物 **1** 而言，五配位的 Cu1 有此情況。如表 2-2-2 所示，Cu1-N2、Cu1-N3、Cu1-Cl1 和 Cu1-O2 之鍵長分別為 2.004 Å、2.007 Å、2.254 Å、1.982 Å；Cu1-Cl3 之鍵長為 2.749 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為長軸，如圖 2-3-1 粗線所示。

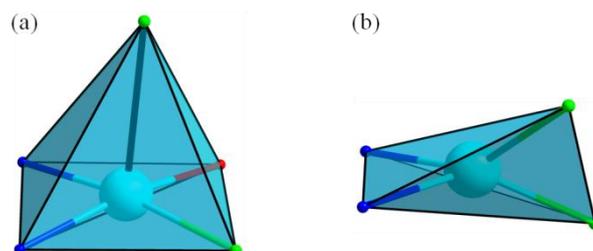


圖 2-3-4 化合物 **1** 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為五配位方錐體模式；  
(b) Cu2 為四配位扭曲平面四邊形模式

在幾何結構中五配位的銅金屬包含了雙三角錐以及金字塔型兩種可能性，為了進一步確認 Cu1 配位模式，將表 2-2-2 的角度帶入公式 1 計算，其計算結果判斷的方式為當 $\tau$ 值越接近 1 時，可以判斷為雙三角錐模式；而當 $\tau$ 值越接近 0，可以判斷為金字塔型模式。把化合物 1 中 Cu1 與周圍原子鍵角代入計算，計算結果為 $\tau = 0.129$ ，其值接近 0，故判斷 Cu1 為金字塔型連接模式，如圖 2-3-4(a)。

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60 \quad \text{公式 1}$$

$\beta$ ：最大夾角， $\alpha$ ：第二大夾角

化合物 1 中心金屬的氧化態以及結構中甲醇的氧原子，可使用 BVS (Bond Valence Sum) 來計算其價數<sup>76</sup>。計算結果如表 2-3-1、2-3-2 可以觀察到化合物 1 的銅金屬皆帶+2 價、氧原子(O2)為-1 價表示為氫氧根離子。

表 2-3-1 化合物 1 銅金屬價數 BVS 計算結果

化合物 1	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	結果
Cu1	1.56	2.05	Cu <sup>2+</sup>
Cu2	1.59	2.17	Cu <sup>2+</sup>

表 2-3-2 化合物 1 氧原子價數 BVS 計算結果

化合物 1	BVS 計算值	結果
O2	1.25	ROH

化合物 1 中兩個銅分別利用兩端  $H_2L$  配位子上四個氮原子以  $\mu_2-HL-\kappa^4-N,N':N'',N'''$  的配位模式來連接，其中 Cu1 由吡啶基和氨基上的氮原子(N2、N3)螯合；Cu2 由吡啶基和氨基上的氮原子(N5、N4)螯合，如圖 2-3-5。

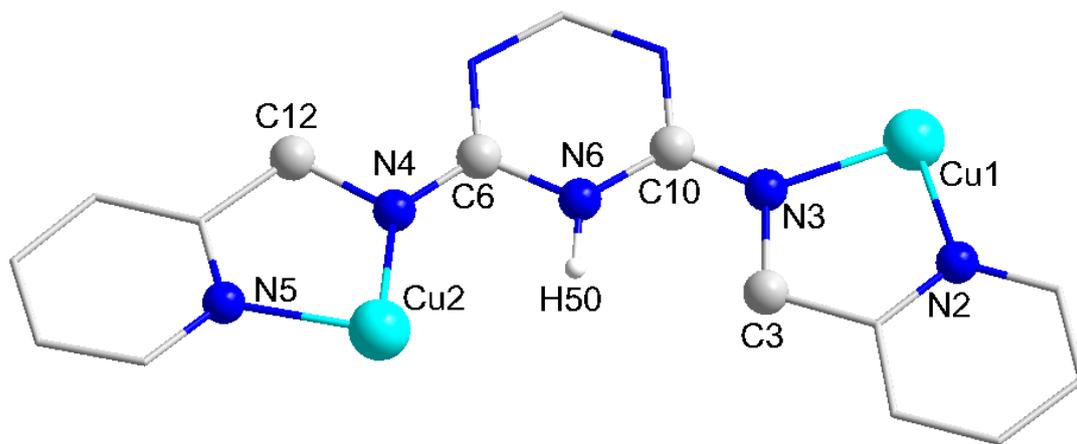


圖 2-3-5 化合物 1 中 Cu1、Cu2 用配位子以  $\mu_2-HL-\kappa^4-N,N':N'',N'''$  的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的  $H_2L$  結構角度及鍵長(表 2-3-3)，可以發現，N3 和 N4 連接其周圍原子的夾角總和分別為  $360^\circ$  和  $358.55^\circ$ ，總和值皆接近  $360^\circ$ ，推斷 N3 和 N4 屬於  $sp^2$  的混成原子，表示出  $H_2L$  配位子有去質子化現象。

表 2-3-3 化合物 **1** 中 Cu1、Cu2 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(10)–N(3)–C(3)	115.50
C(3)–N(3)–Cu(1)	113.16
Cu(1)–N(3)–C(10)	131.34
C(6)–N(4)–C(12)	113.49
C(12)–N(4)–Cu(2)	113.72
Cu(2)–N(4)–C(6)	131.34

觀察 N3 和 N4 與周圍原子間的鍵長，如表 2-3-4 所示 N3-C10 與 N4-C6 的鍵長分別為 1.302、1.310 Å，從鍵長距離判斷為雙鍵範圍，推測 N3、N4 呈現 sp<sup>2</sup> 的水平模式，再次推斷化合物 **1** 中的 H<sub>2</sub>L 配位子以去質子化。

表 2-3-4 化合物 **1** 中 N3、N4 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(3)–Cu(1)	2.007
N(3)–C(10)	1.302
N(3)–C(3)	1.466
N(4)–Cu(2)	1.953
N(4)–C(6)	1.310
N(4)–C(12)	1.470

經由上述 BVS 計算之結果以及配位子去質子化討論之結果表示，化合物 **1** 中兩個銅金屬皆為+2 價、3 個氯離子皆為-1 價，因此判斷 H<sub>2</sub>L 配位子為單去質子化帶-1 價，與上述配位子的說明符合，使得化合物 **1** 整體電荷達到平衡。

### 2-3-2-1-(a) 化合物 1 分子內作用力解析

在化合物 1 結構中金屬 Cu2 配位上的 Cl3 和 Cu1 配位上的 Cl1 會與 H<sub>2</sub>L 配位子上的 H50 和 H1 產生分子內的氫鍵，如圖 2-3-6 所示。其分子內作用力如表 2-3-5，藉由分子內氫鍵作用力來穩定單分子結構。

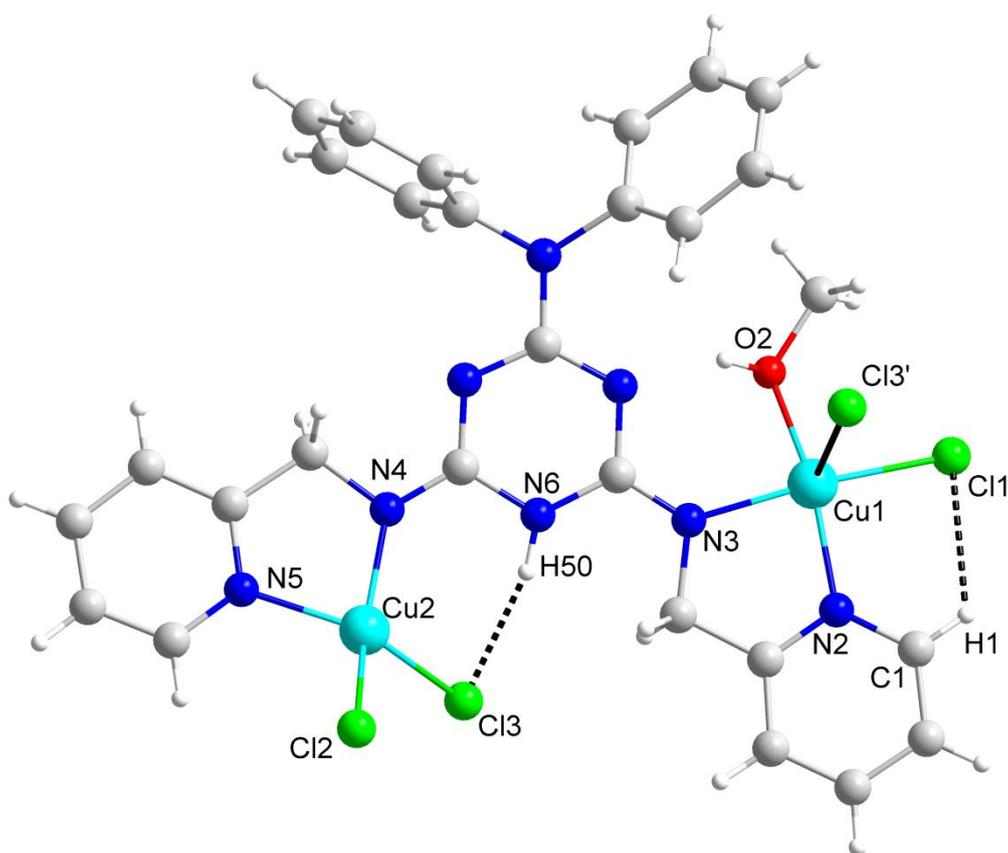


圖 2-3-6 化合物 1 分子內氫鍵作用力

表 2-3-5 化合物 1 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N6-H50...Cl3	2.219	3.099	165.58
C1-H1...Cl1	2.622	3.190	119.88

### 2-3-2-1-(b) 化合物 1 分子間作用力解析

化合物 1 銅金屬間會藉由氯離子橋接形成一維鏈狀結構，觀察結構中可發現配位子兩端的吡啶環會與中心的氨基三唑環形成  $\pi$ - $\pi$  堆疊的作用力，距離分別為 3.507 Å 和 3.663 Å 可用來幫助穩定分子結構，如圖 2-3-7。

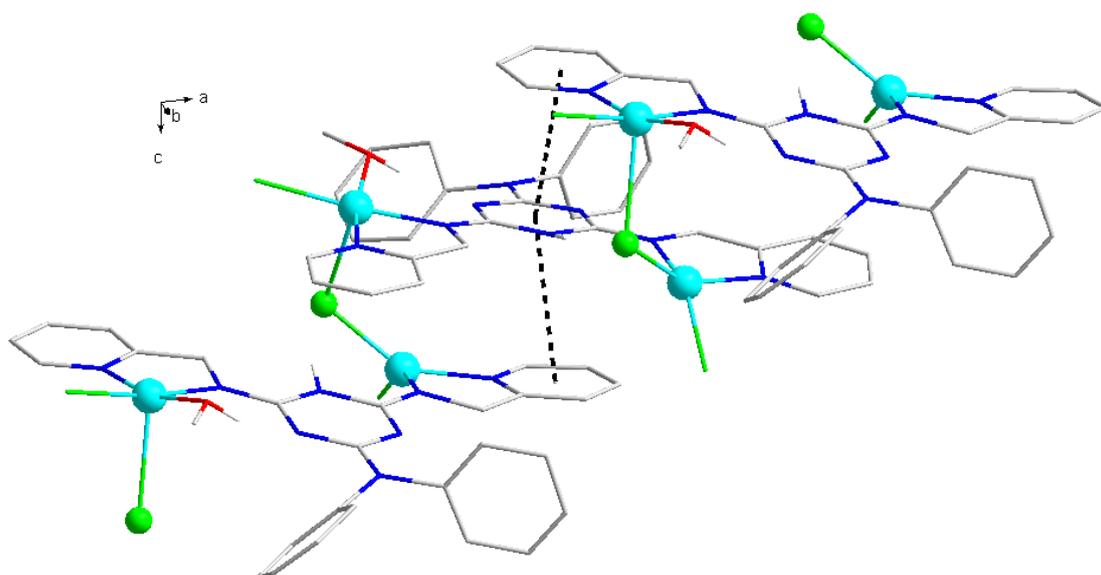


圖 2-3-7 化合物 1 鏈狀結構中  $\pi$ - $\pi$  堆疊的作用力

此外觀察化合物 1 鏈狀結構中除了  $\pi$ - $\pi$  作用力外可以發現鏈與鏈之間會產生微弱的分子間作用力，如圖 2-3-8，主要來自於配位子上的氫原子(H19、H30)會與鄰近結構中金屬配位上的氯離子(Cl11、Cl13)所產生分子間氫鍵作用力，使結構連接形成三維結構模式，其作用力如表 2-3-6。

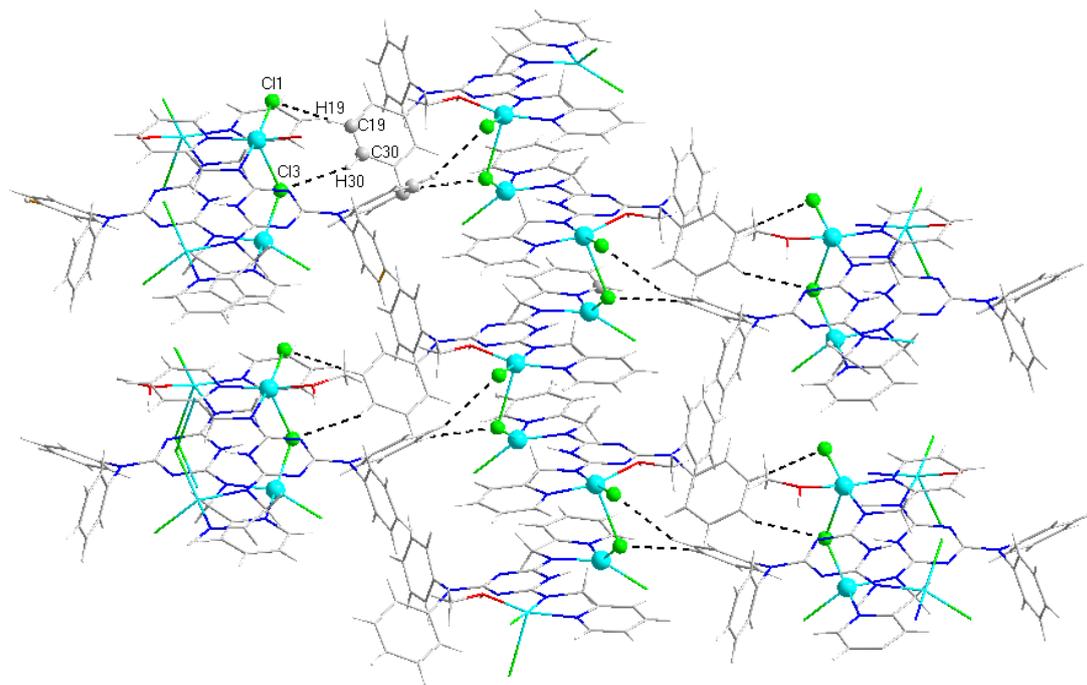


圖 2-3-8 化合物 1 分子內氫鍵作用力

表 2-3-6 化合物 1 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<b>C19-H19...Cl1</b>	2.906	3.783	157.43
<b>C30-H30...Cl3</b>	2.946	3.785	159.90

與實驗室  $H_2L'$  配位子相比，可以發現到在分子間相互作用力上，會受到配位子結構中的差異而有所不同， $H_2L'$  在分子間堆疊上會利用雙 benzyl 來產生  $\pi$ - $\pi$  堆疊的作用力，如圖 2-3-10。而  $H_2L$  配位子結構中為較短的雙苯環，在結構中苯環會彼此相互錯開產生立體障礙，導致無法展現相似的情況，從而轉變為藉由兩端的吡啶環與中心的氨基

三唑環來形成  $\pi$ - $\pi$  堆疊的作用力，造成配位子在螯合金屬上受到了限制，使得  $\text{Cu}_2$  金屬產生四配位幾何構型。

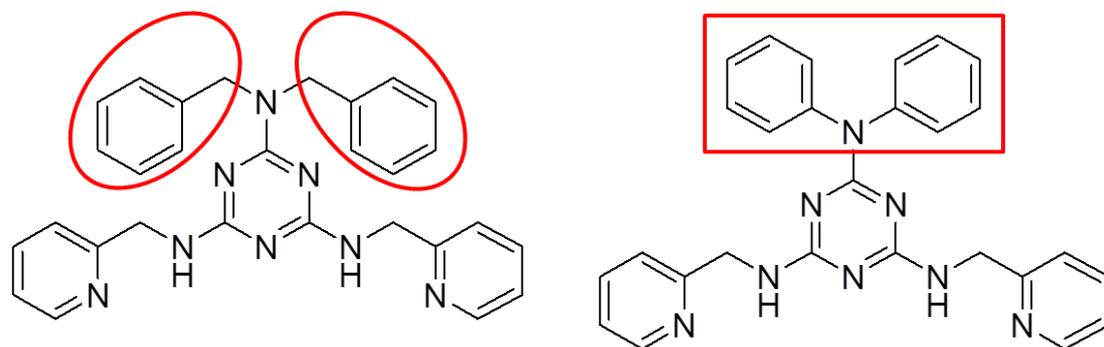


圖 2-3-9 實驗室研究與本論文配位子差異圖

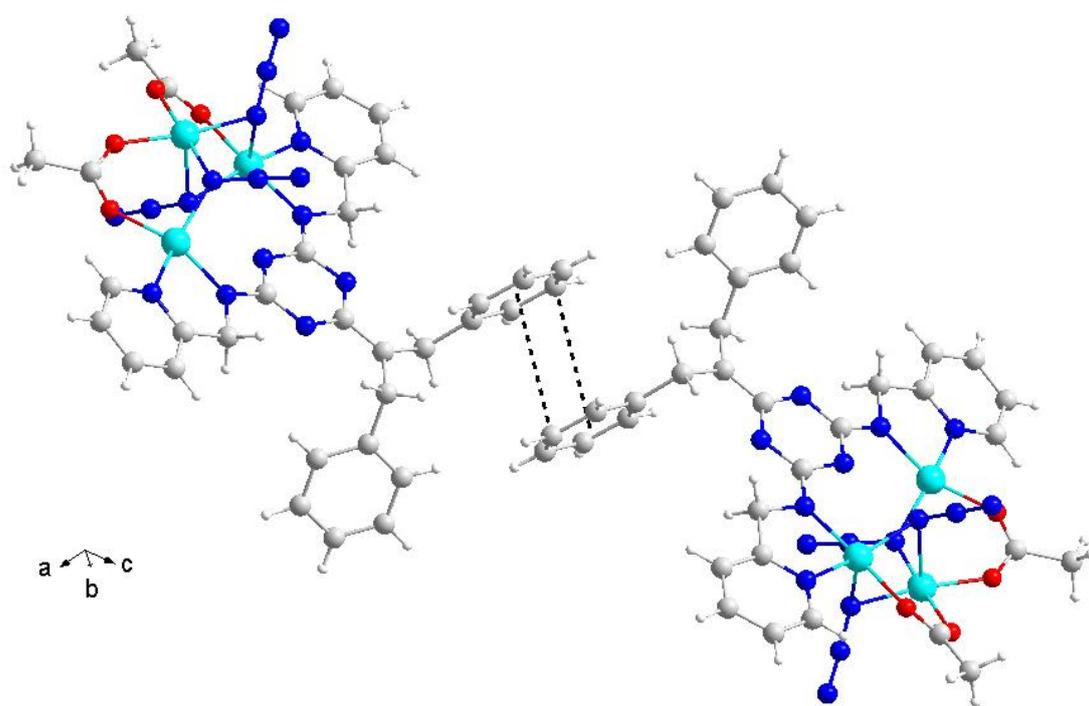


圖 2-3-10 過往研究所得產物分子間堆疊方式圖

### 2-3-2-2 [Cu<sub>2</sub>(HL)Br<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> (2)

經由單晶 X-ray 繞射分析得知，化合物 **2** 為單斜晶系(monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ ，二核銅分子，其結構如圖 2-3-11。化合物 **2** 的最小不對稱單元中具有兩個銅金屬、一個 H<sub>2</sub>L 配位子、三個溴離子及一個配位甲醇分子。二核銅分子結構中，配位子會藉由兩端的亞氨基和吡啶基以 *syn-anti* 模式螯合兩個銅金屬並透過  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N''',N'''' 的配位模式來連接，形成的二核銅化合物。

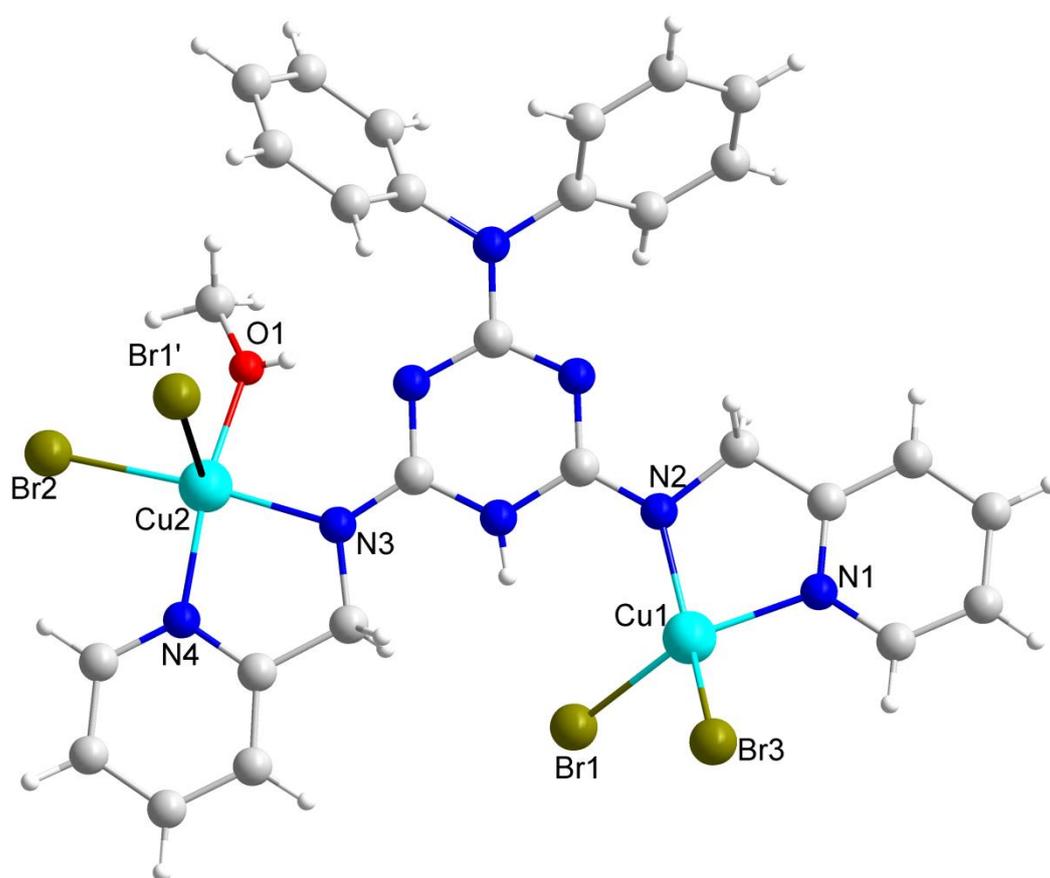


圖 2-3-11 化合物 **2** 之二核銅分子結構

在  $ac$  平面上，銅金屬會藉由單一個溴離子做橋樑連接形成一維的鏈狀結構，如圖 2-3-12 所示。

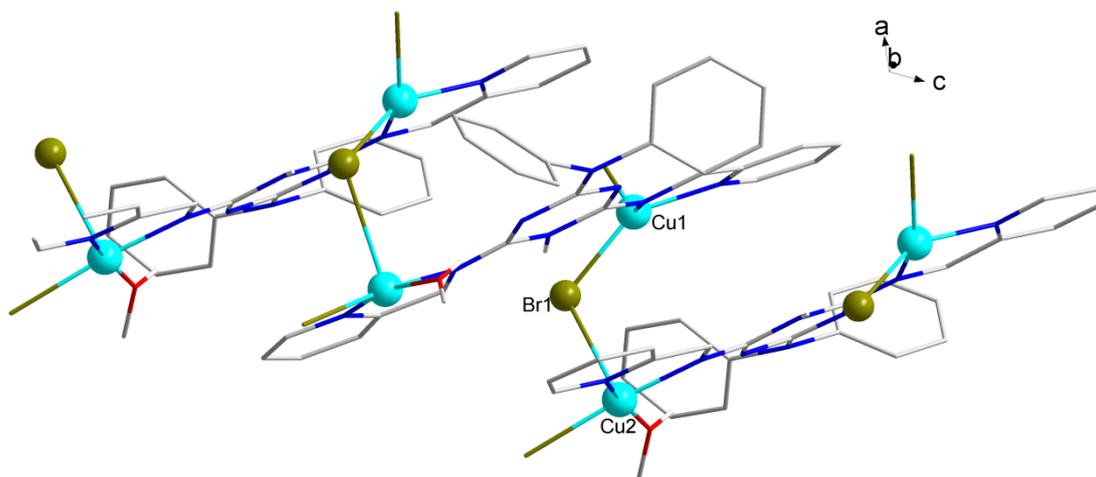


圖 2-3-12 化合物 2 於  $ac$  平面上之一維鏈狀結構

在化合物 2 中，兩個銅金屬分別為四配位和五配位的幾何結構。在五配位幾何結構上會發生結構上的形變導致鍵長有所不同。在化合物 2 中，五配位的 Cu2 有此情況。如表 2-2-4 所示，Cu2-N3、Cu2-N4、Cu2-Br2 和 Cu1-O1 之鍵長分別為 2.018 Å、2.014 Å、2.397 Å、1.955 Å；Cu2-Br1 之鍵長為 2.922 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為長軸，如圖 2-3-11 粗線所示。

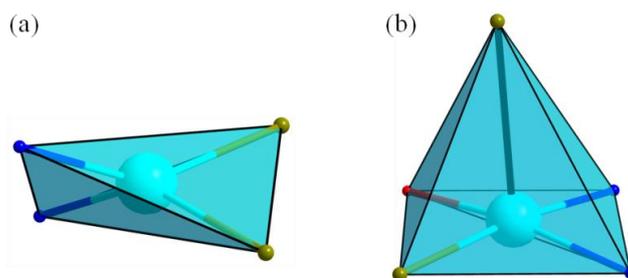


圖 2-3-13 化合物 2 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為四配位扭曲平面四邊形模式；(b) Cu2 為五配位方錐體模式

進一步確認五配位 Cu<sub>2</sub> 配位模式，將表 2-2-4 的角度帶入公式 1 計算，將化合物 2 中 Cu<sub>2</sub> 與周圍原子鍵角代入計算，計算結果為  $\tau = 0.129$ ，其值接近 0，故判斷 Cu<sub>2</sub> 為金字塔型連接模式，如圖 2-3-13 (b)。

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60 \quad \text{公式 1}$$

$\beta$ ：最大夾角， $\alpha$ ：第二大夾角

金屬的氧化態以及結構內的氧原子之價數，可使用 BVS (Bond Valence Sum) 來計算<sup>76</sup>。從表 2-3-7、2-3-8 可以發現化合物 2 中銅金屬皆為+2 價、氧原子(O<sub>2</sub>)為-1 價氫氧根離子。

表 2-3-7 化合物 2 銅金屬價數 BVS 計算結果

化合物 2	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	結果
Cu1	1.58	2.14	Cu <sup>2+</sup>
Cu2	1.55	2.02	Cu <sup>2+</sup>

表 2-3-8 化合物 2 氧原子價數 BVS 計算結果

化合物 2	BVS 計算值	結果
O1	1.36	ROH

化合物 2 中兩個銅利用 H<sub>2</sub>L 上四個氮原子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接，其中 Cu1 被吡啶基和氨基上的氮原子(N1、N2)螯合；Cu2 被吡啶基和氨基上的氮原子(N3、N4)螯合，如圖 2-3-14。

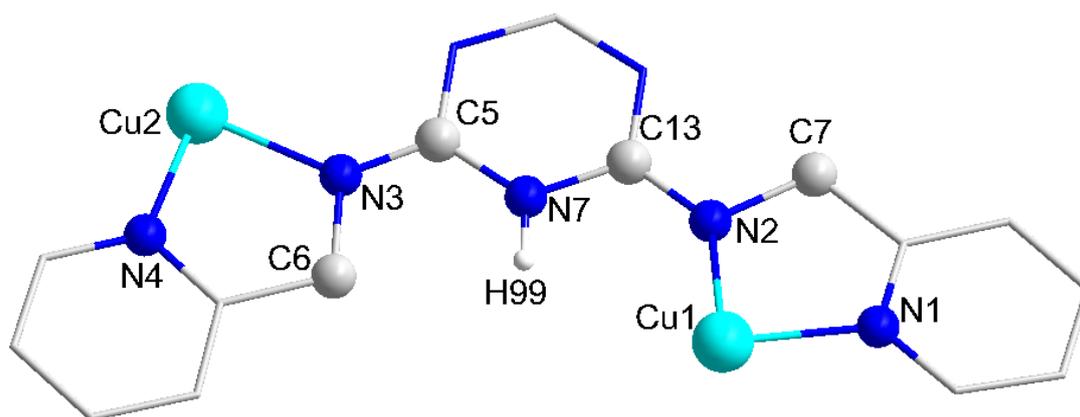


圖 2-3-14 化合物 2 中 Cu1、Cu2 用配位子以  $\mu_2$ -HL- $K^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 2-3-9), 可以發現, N2 和 N3 連接周圍原子的夾角總和分別是 358.99° 和 360°, 總和值皆接近 360°, 推斷 N3 和 N4 為 sp<sup>2</sup> 的混成原子, 表示出 H<sub>2</sub>L 配位子有去質子化現象。

表 2-3-9 化合物 2 中 Cu1、Cu2 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位, C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(13)-N(2)-C(7)	112.60
C(7)-N(2)-Cu(1)	113.25
Cu(1)-N(2)-C(13)	133.14
C(5)-N(3)-C(6)	115.94
C(6)-N(3)-Cu(2)	113.55
Cu(2)-N(3)-C(5)	130.51

觀察 N2 和 N3 與周圍原子間的鍵長，如表 2-3-10 所示 N2-C13 與 N3-C5 的鍵長分別為 1.324、1.317 Å，從距離來看為雙鍵範圍，推測 N2、N3 呈現  $sp^2$  的水平模式，再次推斷化合物 **1** 中的 H<sub>2</sub>L 配位子以去質子化。

表 2-3-10 化合物 **2** 中 N3、N4 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(2)-Cu(1)	1.971
N(2)-C(13)	1.324
N(2)-C(7)	1.475
N(3)-Cu(2)	2.018
N(3)-C(5)	1.317
N(3)-C(6)	1.462

由上述 BVS 計算以及對配位子的討論結果發現，化合物 **2** 中兩個銅金屬皆為+2 價、3 個溴離子皆為-1 價，所以 H<sub>2</sub>L 配位子去除了一個氫原子帶-1 價，與上述配位子的說明符合，使化合物 **2** 整體的電荷平衡。

### 2-3-2-2-(a) 化合物 2 分子內作用力解析

在化合物 2 結構中金屬 Cu2 配位上的 Cl3 和 Cu1 配位上的 Cl1 會與 H<sub>2</sub>L 配位子上的 H50 和 H1 產生分子內的氫鍵，如圖 2-3-15 所示。其分子內作用力如表 2-3-11，藉由分子內氫鍵作用力來穩定單分子結構。

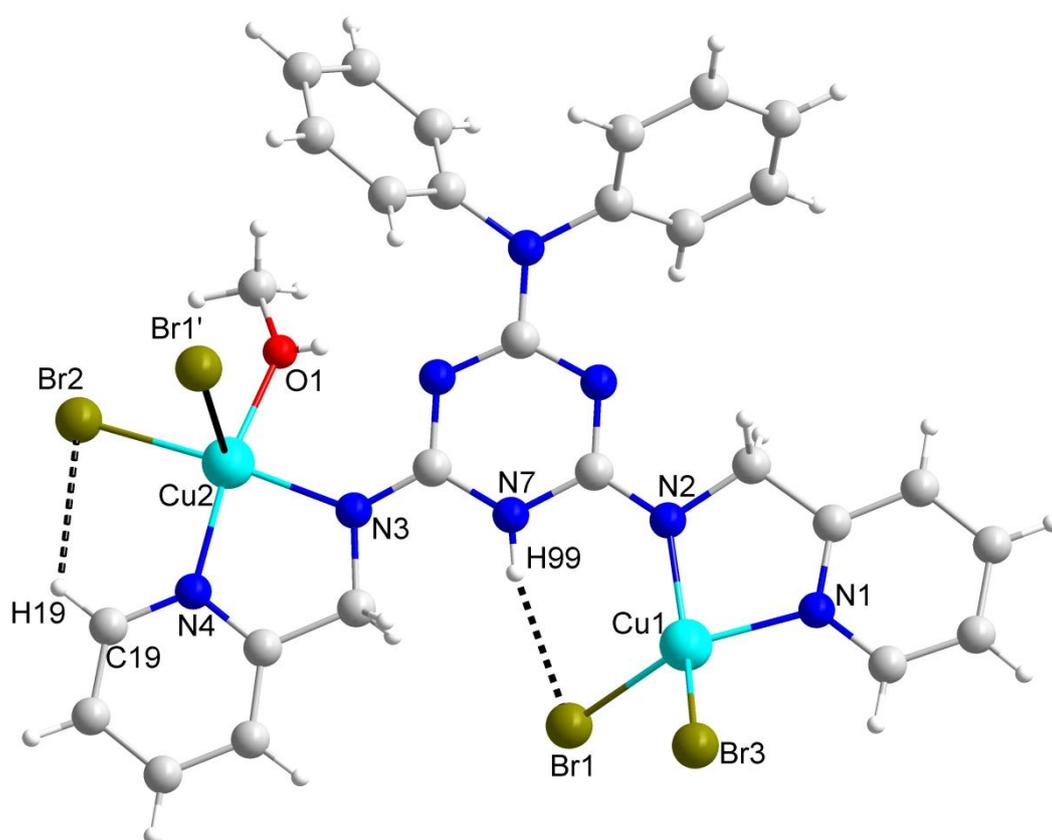


圖 2-3-15 化合物 2 分子內氫鍵作用力

表 2-3-11 化合物 2 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N7-H99...Br1	2.400	3.228	164.60
C19-H19...Br2	2.687	3.288	123.06

### 2-3-2-2-(b) 化合物 2 分子間作用力解析

化合物 2 銅金屬間會藉由溴離子橋接形成一維鏈狀結構，觀察結構中可發現配位子兩端的吡啶環會與中心的氨基三唑環形成  $\pi$ - $\pi$  堆疊的作用力，主要是受到配位子所產生的立體障礙所導致，與化合物 1 情況相同，距離分別為 3.635 Å 和 3.563 Å 可用來來穩定分子結構，如圖 2-3-16。

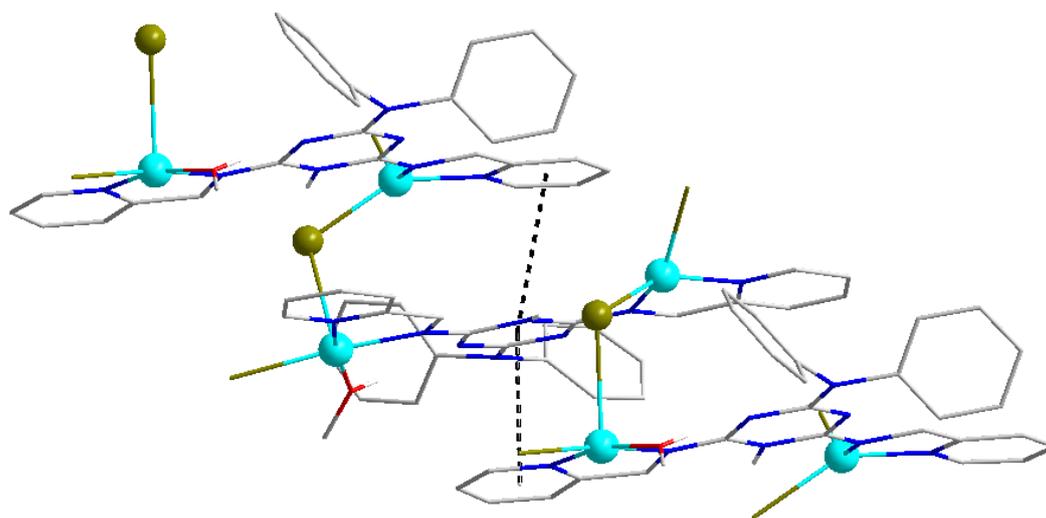


圖 2-3-16 化合物 2 鏈狀結構中  $\pi$ - $\pi$  堆疊的作用力

觀察化合物 2 鏈狀結構中除了  $\pi$ - $\pi$  作用力外可以發現鏈與鏈之間會產生微弱的分子間作用力，如圖 2-3-17，主要來自於配位子上的氫原子(H17、H24)會與鄰近結構中金屬配位上的氯離子(Br2、Br3)所產生分子間氫鍵作用力，使結構連接形成二維結構模式，其作用力如表 2-3-12。

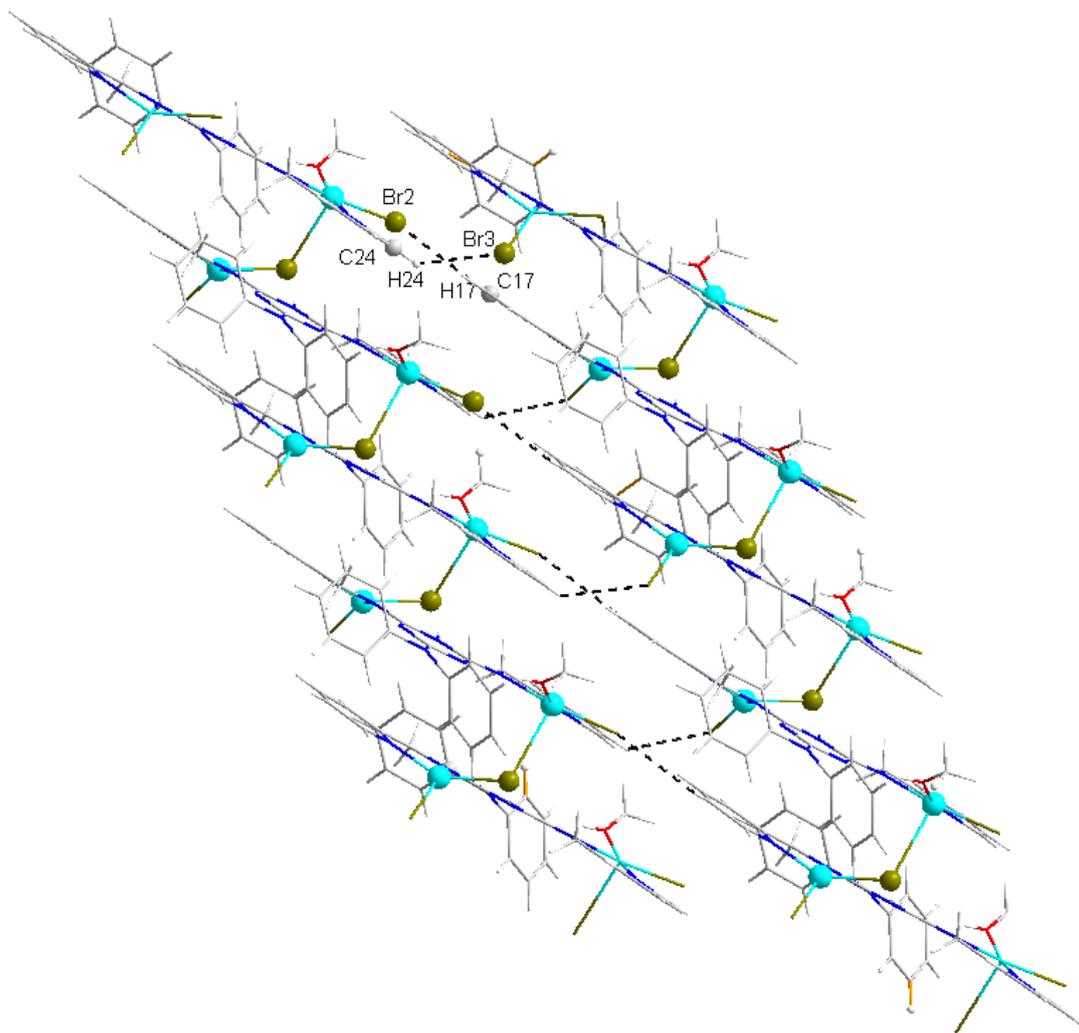


圖 2-3-17 化合物 2 分子內氫鍵作用力

表 2-3-12 化合物 2 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

<b>D–H···A (Å)</b>	<b>H···A (Å)</b>	<b>D···A (Å)</b>	<b>D–H···A (°)</b>
<b>C17–H17···Br2</b>	3.104	3.837	137.11
<b>C24–H24···Br3</b>	3.052	3.799	138.48

### 2-3-2-3 [Cu<sub>2</sub>(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)] (3)

經由單晶 X-ray 繞射分析得知，化合物 **3** 為三斜晶系(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ，二核銅分子，其結構如圖 2-3-18。化合物 **3** 的最小不對稱單元中具有兩個銅金屬、一個 H<sub>2</sub>L 配位子、三個硝酸根離子、一個配位甲醇分子及一個配位水分子。二核銅分子結構中，配位子會藉由兩端的亞氨基和吡啶基以 *syn-anti* 模式螯合兩個銅金屬並透過  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N'''' 的配位模式來連接，形成的二核銅化合物。

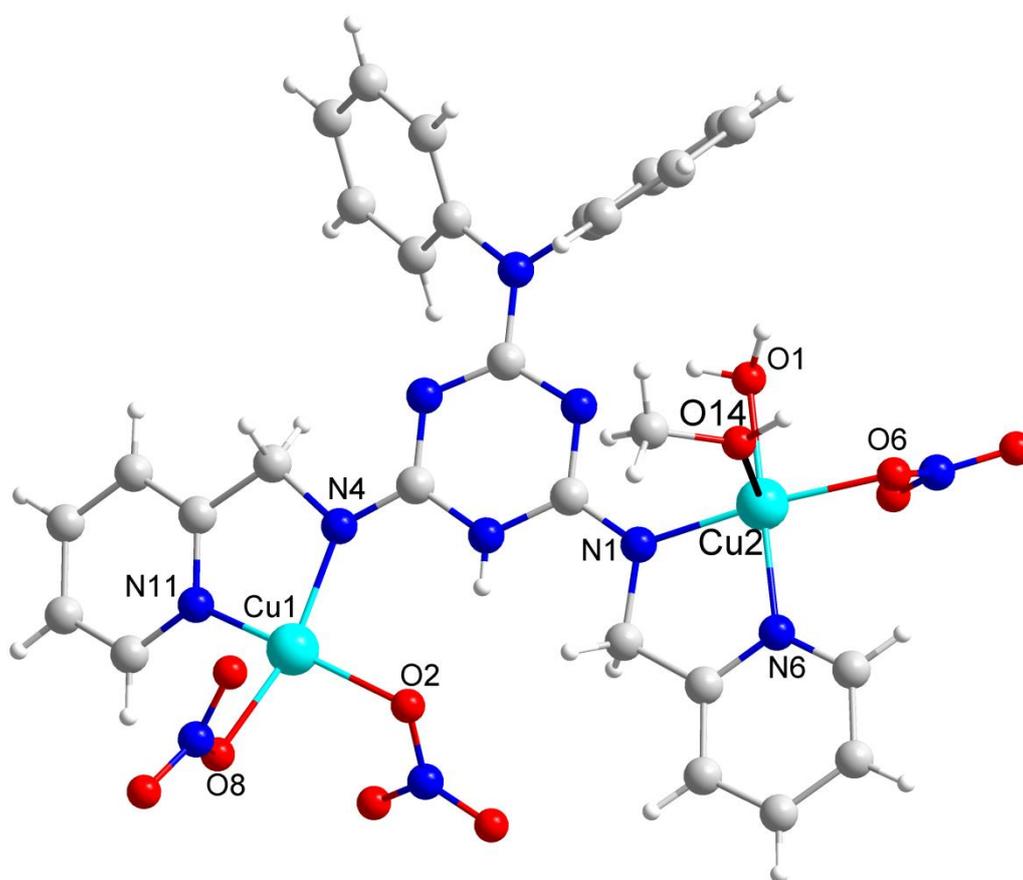


圖 2-3-18 化合物 **3** 之二核銅分子結構

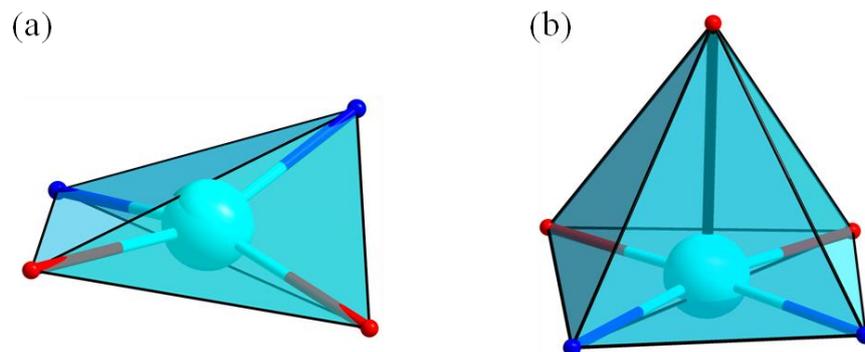


圖 2-3-19 化合物 **3** 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為四配位扭曲平面四邊形模式；(b) Cu2 為五配位方錐體模式

在化合物 **3** 中，兩個銅金屬中 Cu1 為四配位而 Cu2 為五配位。對於化合物 **3** 而言，五配位的 Cu2 會產生結構形變。如表 2-2-6 所示，Cu1–N2、Cu1–N3、Cu1–Cl1 和 Cu1–O2 之鍵長分別為 2.004 Å、2.007 Å、2.254 Å、1.982 Å；Cu1–Cl3 之鍵長為 2.749 Å，可以發現鍵長明顯伸長，即為長軸，如圖 2-3-18 粗線所示。

進一步確認五配位 Cu2 配位模式。把化合物 **3** 中 Cu2 與周圍原子鍵角代入計算，計算結果為  $\tau = 0.129$ ，其值接近 0，故判斷 Cu2 為金字塔型連接模式，如圖 2-3-19 (b)。

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60 \quad \text{公式 1}$$

$\beta$ ：最大夾角， $\alpha$ ：第二大夾角

化合物 **3** 中心金屬的氧化態以及結構中甲醇的氧原子，可使用 BVS (Bond Valence Sum) 來計算其價數<sup>76</sup>。從表 2-3-13、2-3-14 可以發現化合物 **3** 中銅金屬皆為 +2 價、氧原子(O14)為 -1 價氫氧根離子。

表 2-3-13 化合物 3 銅金屬價數 BVS 計算結果

化合物 3	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	結果
Cu1	1.57	1.97	Cu <sup>2+</sup>
Cu2	1.64	2.04	Cu <sup>2+</sup>

表 2-3-14 化合物 3 氧原子價數 BVS 計算結果

化合物 3	BVS 計算值	結果
O14	1.10	ROH

化合物 3 中兩個銅利用 H<sub>2</sub>L 上四個氮原子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接，其中 Cu1 被吡啶基和氨基上的氮原子(N4、N11)螯合；Cu2 被吡啶基和氨基上的氮原子(N1、N6)螯合，如圖 2-3-20。

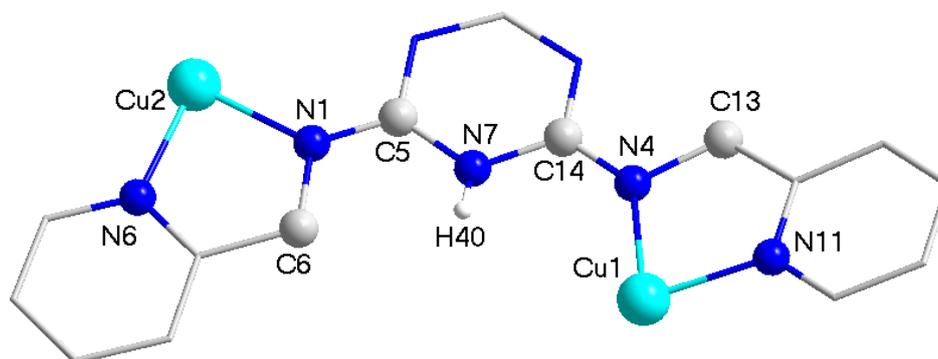


圖 2-3-20 化合物 3 中 Cu1、Cu2 用配位子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 2-3-15)，可以發現，N4 和 N1 連接周圍原子的夾角總和分別是 359.92° 和 359.97° 總和值皆接近 360°，推斷 N4 和 N1 屬於 sp<sup>2</sup> 的混成原子，表示出 H<sub>2</sub>L 配位子有去質子化現象。

表 2-3-15 化合物 3 中 Cu1、Cu2 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(14)–N(4)–C(13)	112.82
C(13)–N(4)–Cu(1)	112.26
Cu(1)–N(4)–C(14)	134.84
C(5)–N(1)–C(6)	116.98
C(6)–N(1)–Cu(2)	113.88
Cu(2)–N(1)–C(5)	129.11

觀察 N4 和 N1 與周圍原子間的鍵長，如表 2-3-16 可以看到 N4-C14 與 N1-C5 的鍵長分別為 1.321、1.314 Å，從距離來看為雙鍵範圍，推測 N4、N1 呈現 sp<sup>2</sup> 的水平模式，再次推斷化合物 3 中的 H<sub>2</sub>L 以去質子化。

表 2-3-16 化合物 3 中 N3、N4 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(4)–Cu(1)	1.948
N(4)–C(14)	1.321
N(4)–C(13)	1.470
N(1)–Cu(2)	1.983
N(1)–C(5)	1.314
N(1)–C(6)	1.459

由上述 BVS 計算以及對配位子的討論結果發現，化合物 3 中兩個銅金屬皆為+2 價、一個氧原子(O14)為-1 價的氫氧根離子、3 個硝酸根離子皆為-1 價，因此判斷 H<sub>2</sub>L 配位子為單去質子化帶-1 價，使得化合物 3 整體電荷達到平衡。

### 2-3-2-3-(a) 化合物 3 分子內作用力解析

在化合物 3 結構中金屬硝酸根上的 O2 會與 H<sub>2</sub>L 配位子上的 H40 產生分子內的氫鍵，如圖 2-3-21 所示。其分子內作用力如表 2-3-17，藉由分子內氫鍵作用力來穩定單分子結構。

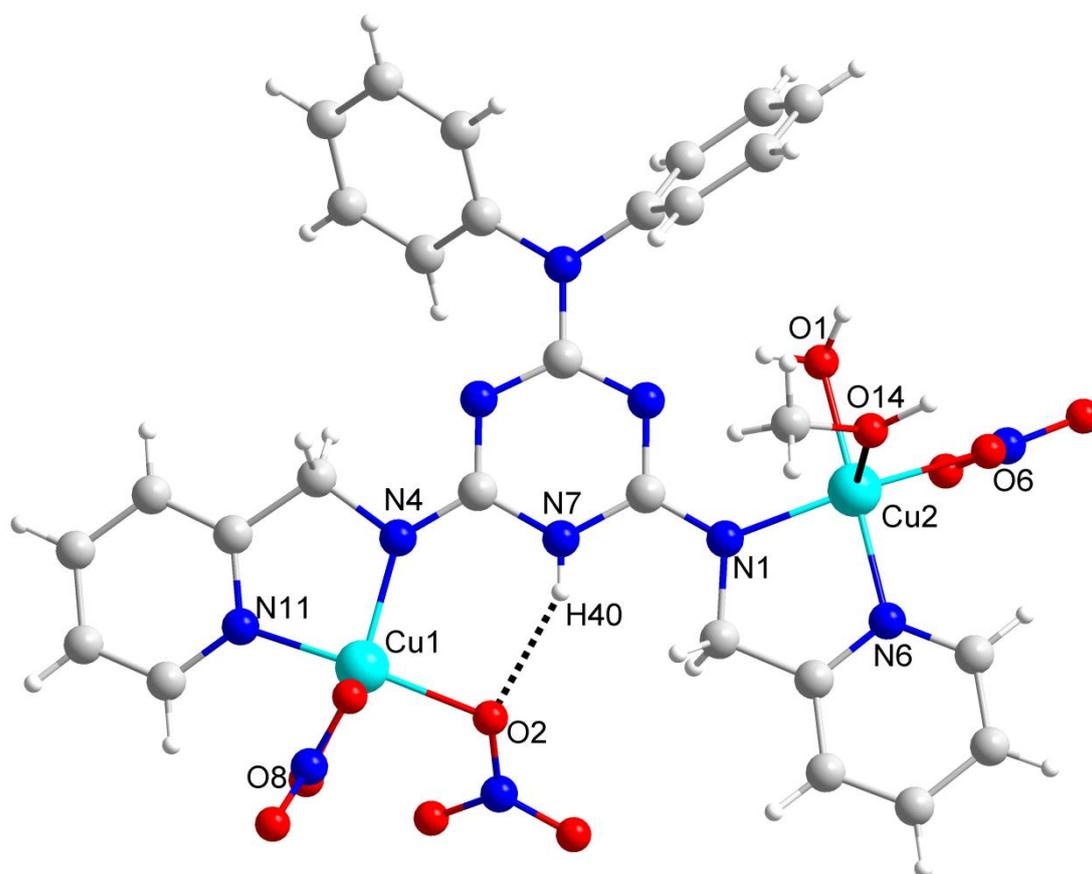


圖 2-3-21 化合物 3 分子內氫鍵作用力

表 2-3-17 化合物 3 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N7-H40...O2	2.078	2.774	151.24

### 2-3-2-3-(b) 化合物 3 分子間作用力解析

在化合物 3 單元中會藉由硝酸根上的氧原子(O6)與鄰近分子結構中甲醇上的 H51 產生分子間氫鍵作用力，如圖 2-3-20，能夠穩定分子間的結構，使結構連接形成二維結構模式，其分子間作用力如表 2-3-22。

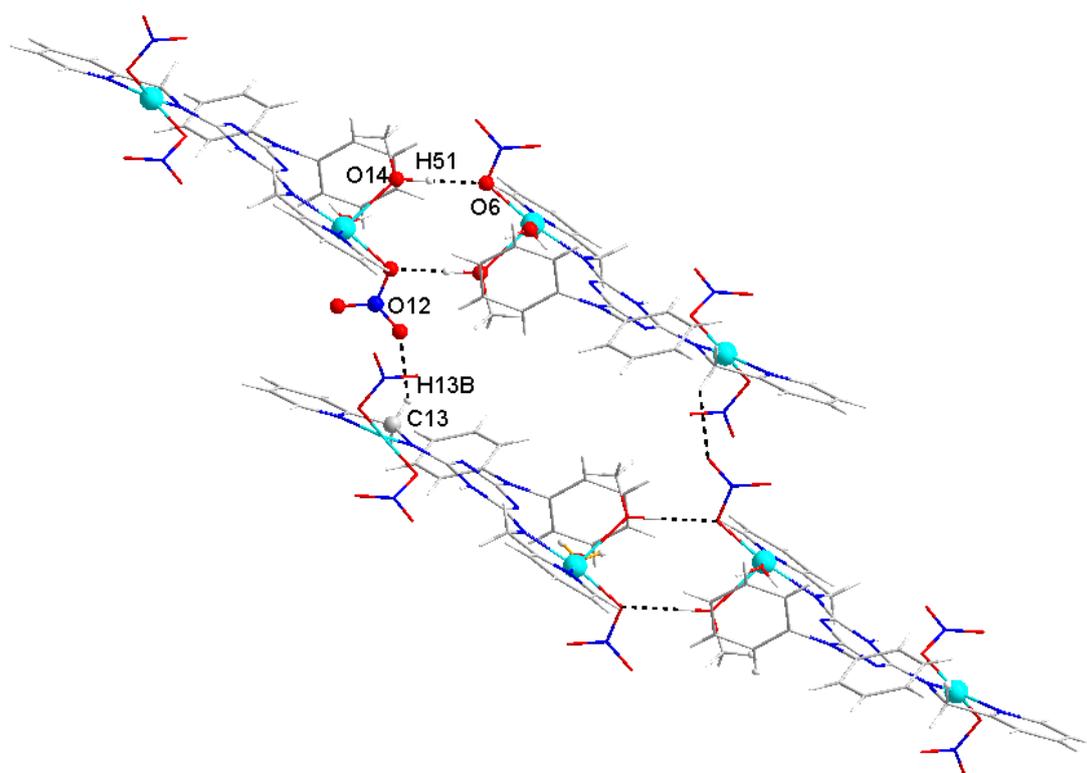


圖 2-3-22 化合物 3 分子間氫鍵作用力

表 2-3-18 化合物 3 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O14-H51...O6	1.799	2.875	179.53
C13-H13B...O12	2.760	3.314	116.87

除此之外受到 H<sub>2</sub>L 配位子結構中雙苯環的影響產生立體障礙，導致在分子間堆疊上轉變為利用兩端的吡啶環來產生  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力，距離分別為 3.441 Å 和 3.652 Å，如圖 2-3-23。

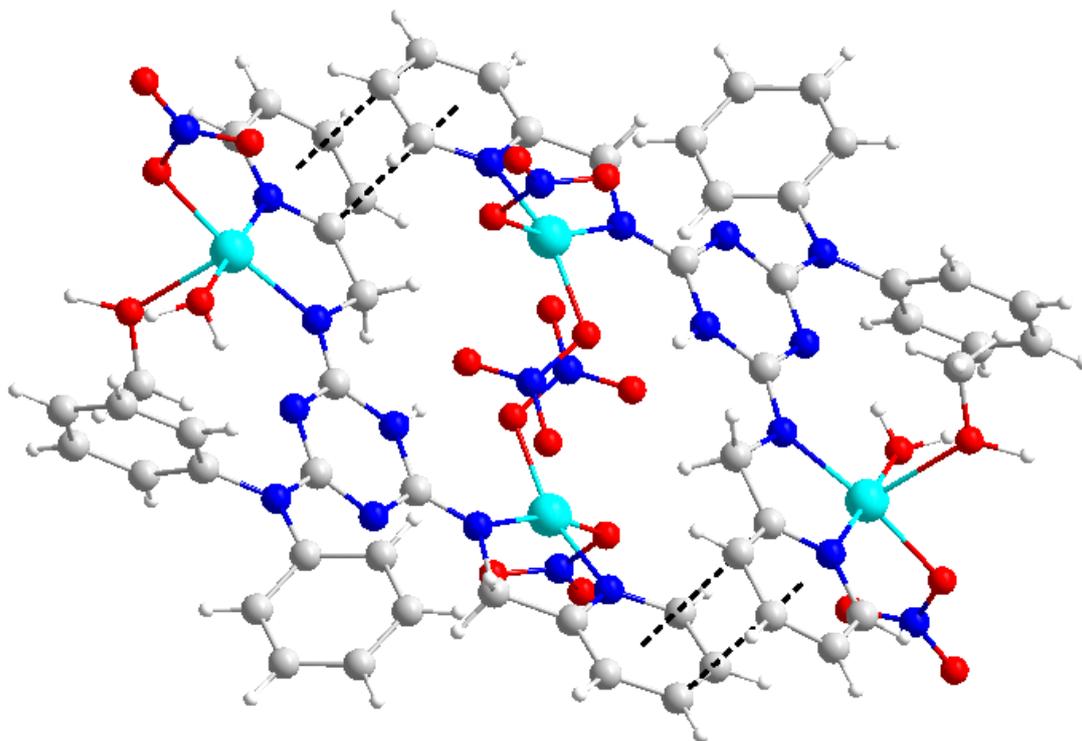


圖 2-3-23 化合物 3 分子間堆疊方式

### 2-3-2-4 [Cu<sub>3</sub>(HL)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O (4)

經由單晶 X-ray 繞射分析得知，化合物 **4** 為三斜晶系(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ，三核銅分子，其結構如圖 2-3-24。化合物 **4** 的最小不對稱單元中具有三個銅金屬、一個 H<sub>2</sub>L 配位子、四個醋酸根、一個氫氧根離子以及一個游離水分子。三核銅分子結構中，配位子會藉由兩端的亞氨基和吡啶基以 *syn-syn* 模式螯合兩個銅金屬並透過  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N'''' 的配位模式來連接，金屬間以四個醋酸根、一個氫氧根離子連接，形成的三核銅化合物。

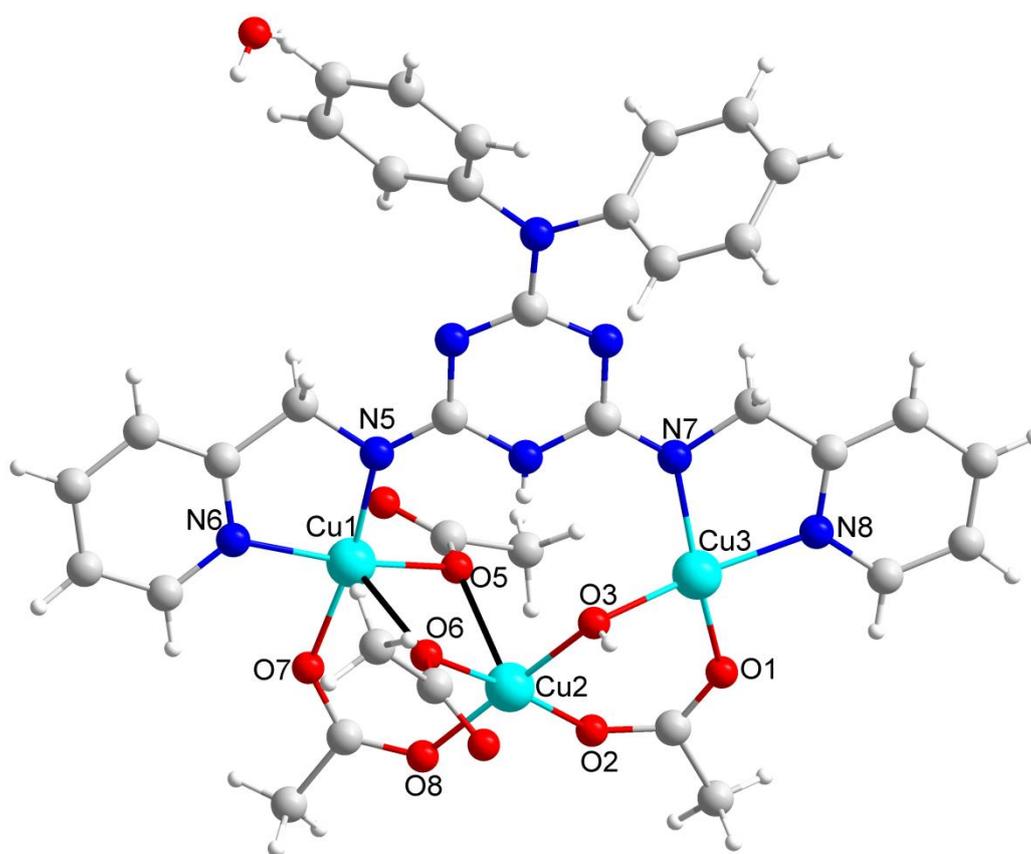


圖 2-3-24 化合物 **4** 之三核銅分子結構

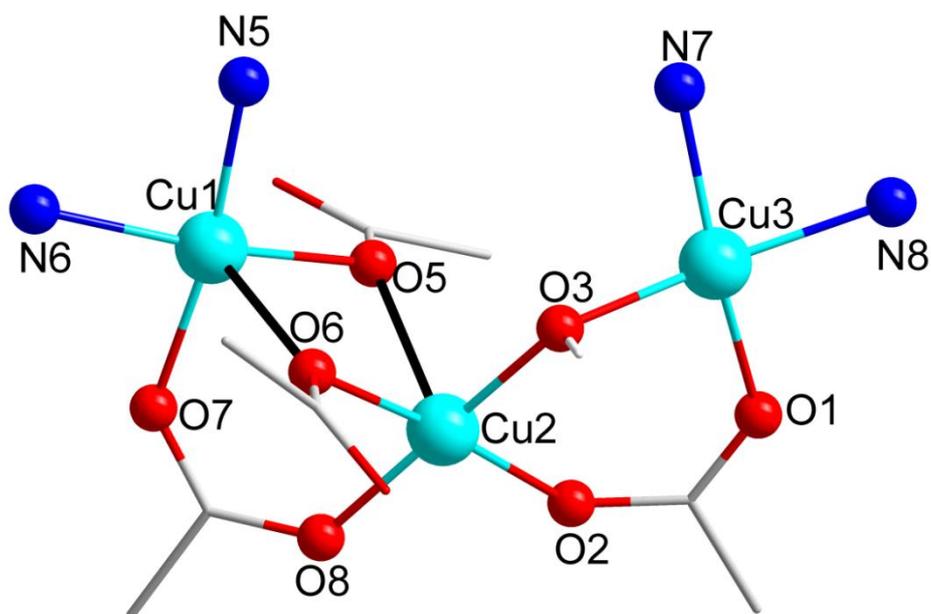


圖 2-3-25 化合物 4 除去結構中的配位子觀察，黑粗線為頂點長軸

將化合物 4 結構簡化觀察，如圖 2-3-25，中心金屬 Cu1 與 Cu2 間利用兩個醋酸根上的氧原子以  $\mu_2$ -O 方式連接、一個 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根，Cu2 與 Cu3 間利用一個 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根及一個  $\mu_2$ -OH 連接，Cu1 與 Cu3 間再以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位子連接。

由於中心金屬 Cu1 與 Cu2 為五配位幾何結構如圖 2-3-24，受到結構上的形變導致鍵長有所不同。Cu1 與氮原子(N5、N6)的鍵長分別為 1.968 Å 和 2.002 Å；Cu1 與氧原子(O5、O7)的鍵長分別為 1.964 Å 和 1.972 Å；位於頂點 Cu1 與 O6 鍵長為 2.283 Å。Cu2 與氧原子(O2、O3、O6、O8)鍵長範圍為 1.897 到 1.982 Å，位於頂點 Cu2 與 O5 的鍵長為 2.267 Å，與文獻上相關 Cu(II)-O、Cu(II)-N 化合物鍵長相符合。

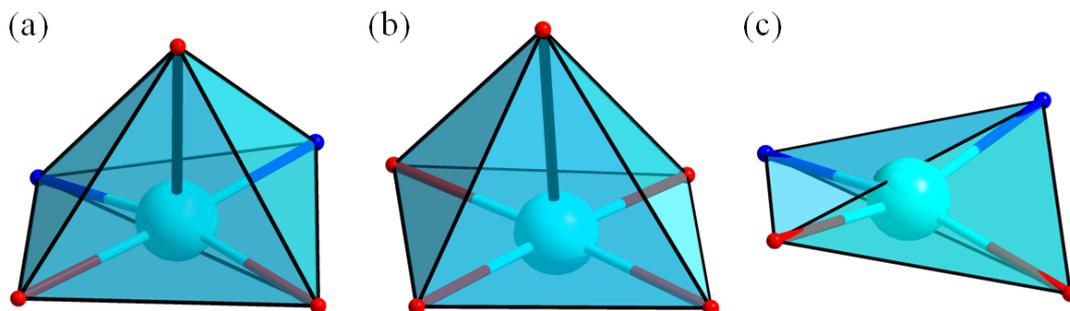


圖 2-3-26 化合物 4 金屬配位環境簡易圖(a) Cu1 為五配位方錐體模式；(b) Cu2 為五配位方錐體模式；(c) Cu3 為四配位扭曲平面四邊形模式

進一步確認化合物 4 中五配位 Cu1 與 Cu2 的配位，將表 2-2-8 的角度帶入公式 1 計算<sup>77</sup>。將化合物 4 中 Cu1 合 Cu2 與周圍原子鍵角代入計算，計算結果為 Cu2 的  $\tau = 0.098$ 、Cu3 的  $\tau = 0.052$ ，其值皆接近 0，判斷皆為金字塔型連接模式，如圖 2-3-26(a)、(b)。

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60 \quad \text{公式 1}$$

$\beta$ ：最大夾角， $\alpha$ ：第二大夾角

化合物 4 中心金屬的氧化態以及結構中的氧原子，可使用 BVS (Bond Valence Sum) 來計算其價數<sup>76</sup>。從表 2-3-19、2-3-20 可以發現化合物 4 中銅金屬皆為+2 價、氧原子(O3)為-1 價氫氧根離子。

表 2-3-19 化合物 4 銅金屬價數 BVS 計算結果

化合物 4	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	結果
Cu1	1.71	2.15	Cu <sup>2+</sup>
Cu2	1.78	1.98	Cu <sup>2+</sup>
Cu3	1.64	2.08	Cu <sup>2+</sup>

表 2-3-20 化合物 4 氧原子價數 BVS 計算結果

化合物 4	BVS 計算值	結果
O3	1.03	OH <sup>-</sup>

化合物 4 中三個銅間利用 H<sub>2</sub>L 上四個氮原子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接，其中 Cu1 被吡啶基和氨基上的氮原子(N5、N6)螯合；Cu3 被吡啶基和氨基上的氮原子(N7、N8)螯合，如圖 2-3-27。

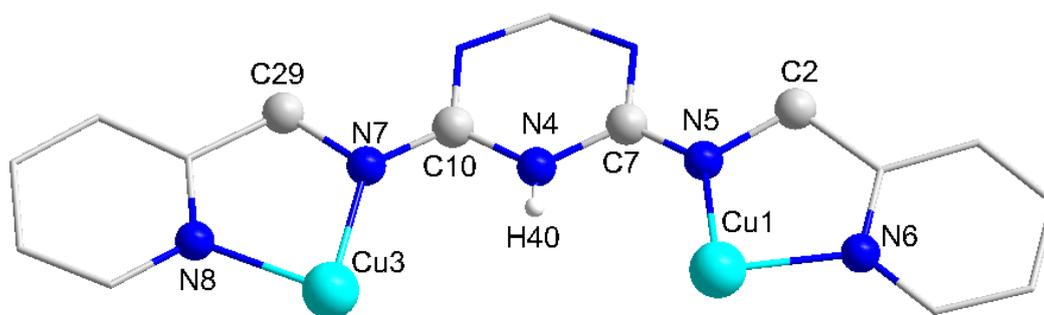


圖 2-3-27 化合物 4 中 Cu1、Cu3 用配位子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 2-3-21)，可以發現，N5 和 N7 連接周圍原子的夾角總和分別是 359.98° 和 359.25°，總和值皆接近 360°，推斷 N5 和 N7 為 sp<sup>2</sup> 的混成原子，表示出 H<sub>2</sub>L 配位子有去質子化現象。

表 2-3-21 化合物 4 中 Cu1、Cu3 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(7)–N(5)–C(2)	114.16
C(2)–N(5)–Cu(1)	113.75
Cu(1)–N(5)–C(7)	132.07
C(10)–N(7)–C(29)	113.40
C(29)–N(7)–Cu(3)	114.16
Cu(3)–N(7)–C(10)	131.69

觀察 N5 和 N7 與周圍原子間的鍵長，如表 2-3-22 所示 N5-C7 與 N7-C10 的鍵長分別為 1.312、1.326 Å，從距離來看為雙鍵範圍，推測 N5、N6 呈現 sp<sup>2</sup> 的水平模式，再次推斷化合物 4 中的 H<sub>2</sub>L 以去質子化。

表 2-3-22 化合物 4 中 N5、N6 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(5)–Cu(1)	1.968
N(5)–C(7)	1.312
N(5)–C(2)	1.462
N(7)–Cu(3)	1.961
N(7)–C(10)	1.326
N(7)–C(29)	1.467

由上述 BVS 計算以及對配位子的討論結果發現，化合物 4 中三個銅金屬皆為+2 價、一個氧原子(O3)為-1 價的氫氧根離子、4 個醋酸根皆為-1 價，因此判斷 H<sub>2</sub>L 配位子為單去質子化帶-1 價，使得化合物 4 整體電荷達到平衡。

### 2-3-2-4-(a) 化合物 4 分子內作用力解析

化合物 4 結構中氫鍵作用力如表 2-3-23，在結構中可以看到醋酸根上的氧原子(O5)與 H<sub>2</sub>L 配位子上的氫原子(H40)會產生分子內的氫鍵作用力，如圖 2-3-28，並利用此作用力來穩定單分子結構。

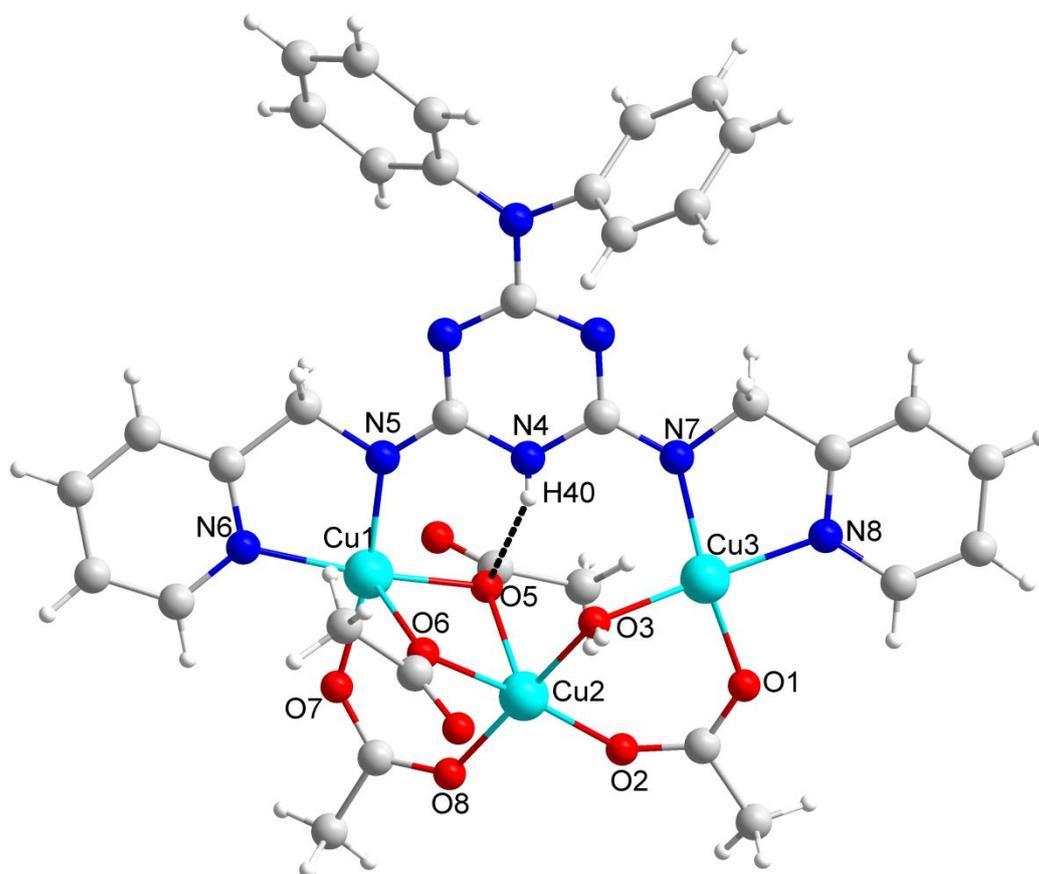


圖 2-3-28 化合物 4 分子內氫鍵作用力

表 2-3-23 化合物 4 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N4-H40...O5	2.384	2.859	134.08

### 2-3-2-4-(b) 化合物 4 分子間作用力解析

在化合物 4 單元中分子間氫鍵主要來自於水分子上(H44)與醋酸根上的 O8 產生氫鍵，另外醋酸根上的(O4、O9)也會與鄰近分子上的 (H2A、H41)產生分子間的氫鍵，如圖 2-3-29，能夠穩定分子間的結構，使結構連接形成二維結構模式，氫鍵作用力如表 2-3-24。

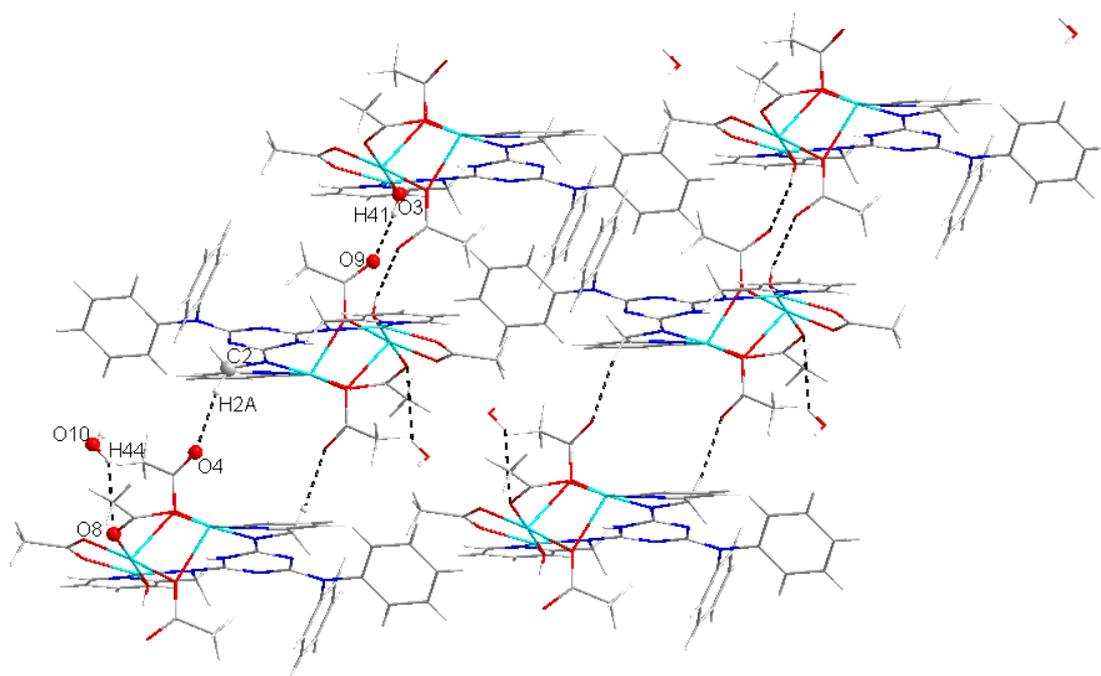


圖 2-3-29 化合物 4 分子間氫鍵作用力

表 2-3-24 化合物 4 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O10-H44...O8	2.576	3.237	131.71
C2-H2A...O4	2.399	3.364	173.01
O3-H41...O9	2.187	2.774	144.95

除此之外受到 H<sub>2</sub>L 配位子結構中雙苯環的影響產生立體障礙，導致在分子間堆疊上轉變為利用兩端的吡啶環來產生  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力，距離分別為 3.494 Å 和 3.409 Å，如圖 2-3-30。

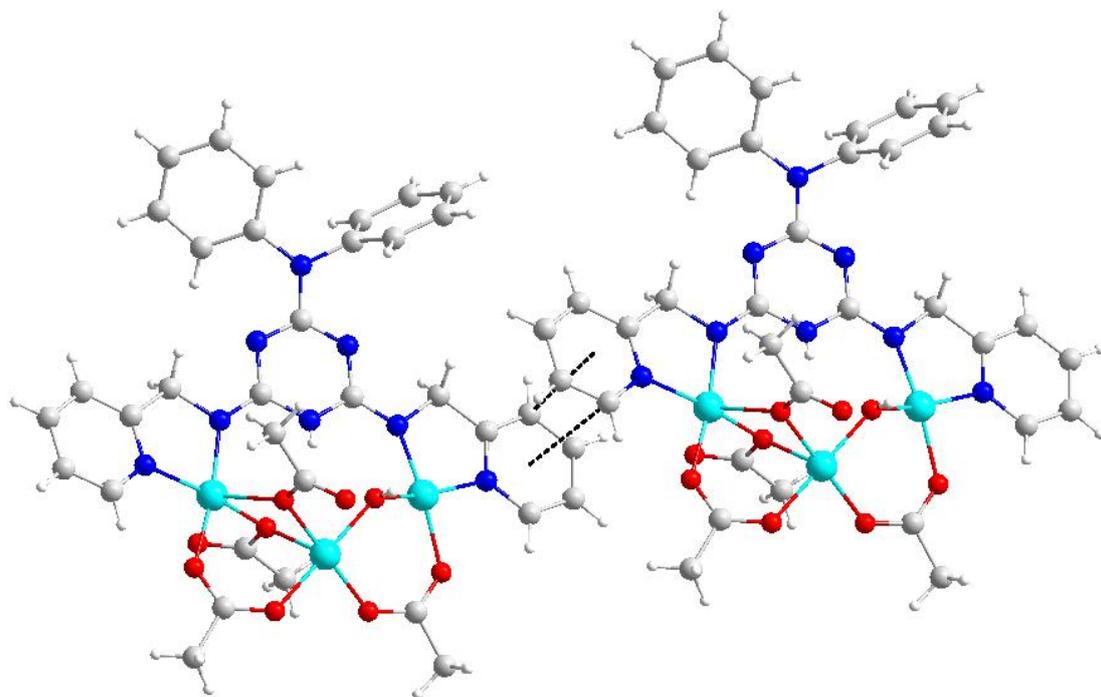


圖 2-3-30 化合物 4 分子間堆疊方式

### 2-3-3 熱重分析法：

#### 2-3-3-1 $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (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 2-3-31。當化合物 **1** 開始加熱時，配位的甲醇開始因為溫度上升而被移除，重量損失的部分可推測為甲醇由於溫度的上升而從化合物 **1** 上裂解，在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  時重量損失百分比約為  $4.22\%$  左右（一個甲醇理論損失百分比為  $4.42\%$ ），之後繼續升溫化合物 **1** 結構開始大幅裂解。

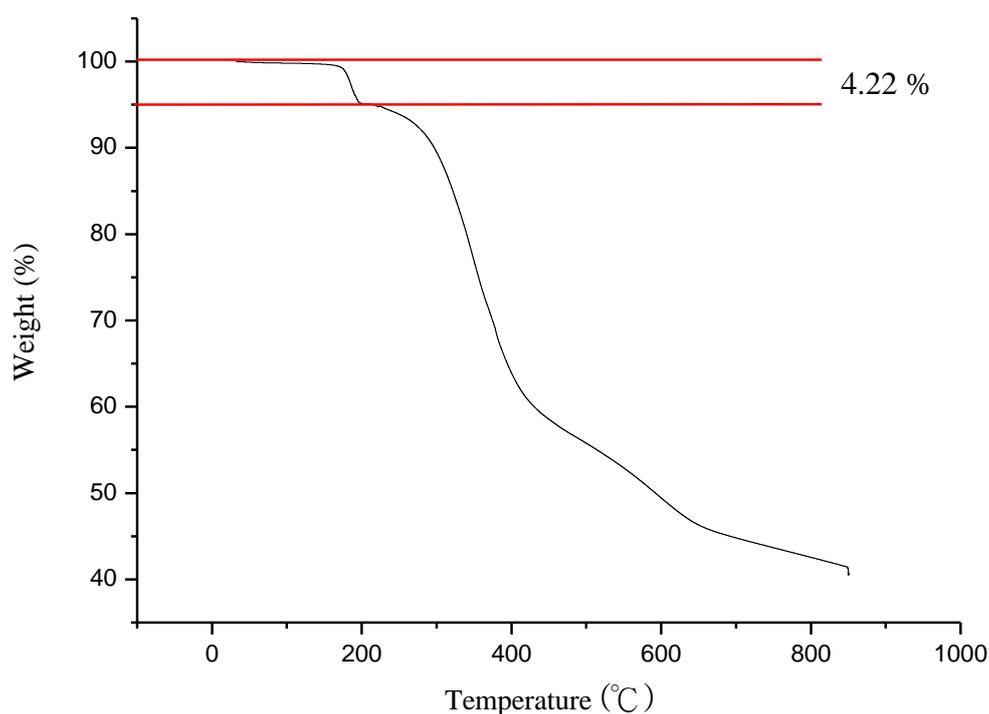


圖 2-3-31 化合物 **1** 之 TGA 圖

### 2-3-3-2 $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (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 2-3-32。當化合物 **2** 開始加熱時，配位的甲醇開始因為溫度上升而被移除，重量損失的部分可推測為甲醇由於溫度的上升而從化合物 **2** 上裂解，在  $240\text{ }^\circ\text{C}$  時重量損失百分比約為  $3.44\%$  左右（一個甲醇理論損失百分比為  $3.73\%$ ），之後繼續升溫化合物 **2** 結構開始大幅裂解。

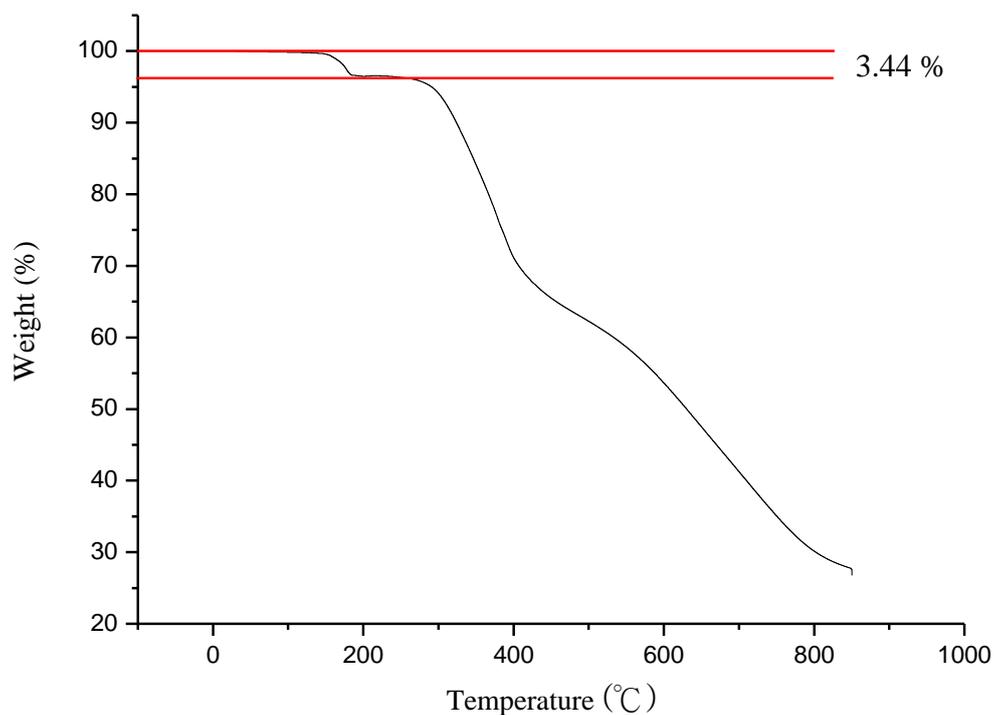


圖 2-3-32 化合物 **2** 之 TGA 圖

### 2-3-3-3 [Cu<sub>2</sub>(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)] (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 °C/min，測量從室溫至 800 °C，如圖 2-3-33。當化合物 **3** 開始加熱時，配位的甲醇與水分子開始因為溫度上升而被移除，重量損失的部分可推測為甲醇由於溫度的上升而從化合物 **3** 上裂解，在 150°C 時重量損失百分比約為 5.72% 左右（一個甲醇理論損失百分比為 6.08 %），之後繼續升溫化合物 **3** 結構開始大幅裂解。

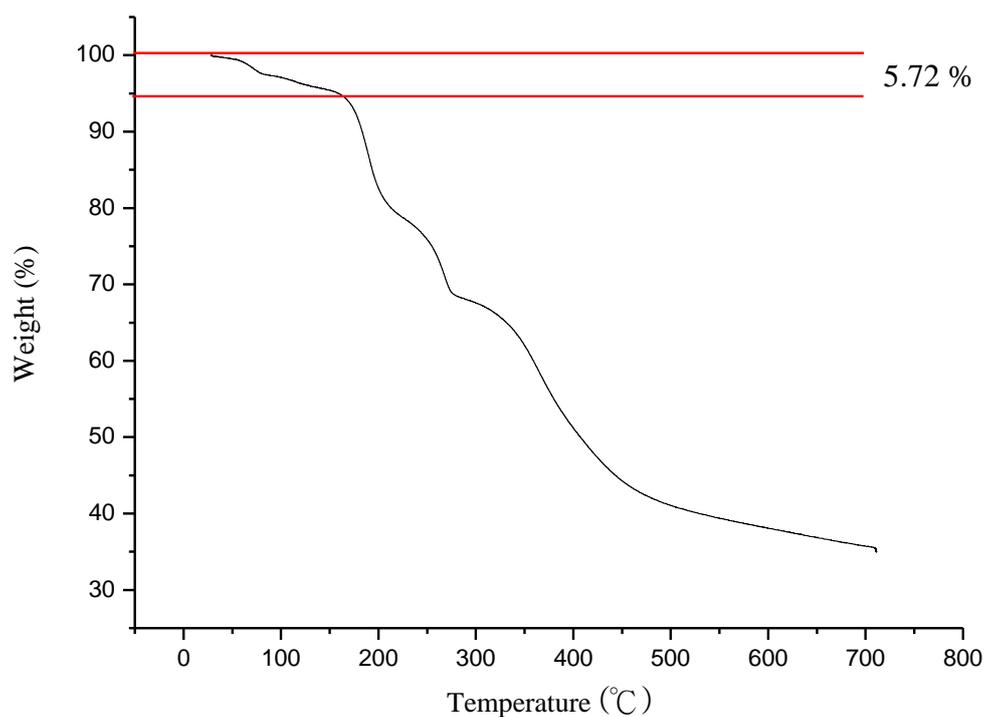


圖 2-3-33 化合物 **3** 之 TGA 圖

### 2-3-3-4 $[\text{Cu}_3(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (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 2-3-34。當化合物 4 開始加熱時，大約在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  時結構開始大幅裂解。

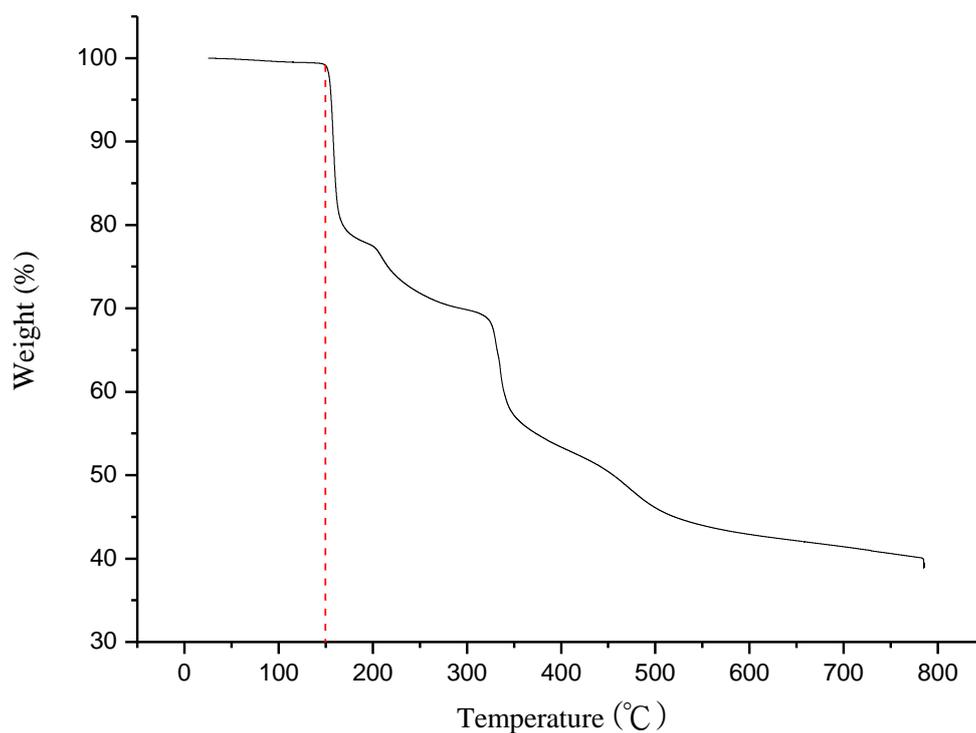


圖 2-3-34 化合物 4 之 TGA 圖

## 2-3-4 粉末繞射分析：

### 2-3-4-1 $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (1)

量產化合物 1 量測 X-ray 粉末繞射與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-3-35 所示，將晶體磨成粉末壓平於 holder 上測量。實驗結果得知，實際值訊號與理論值訊號相符合，確認化合物 1 的純度。

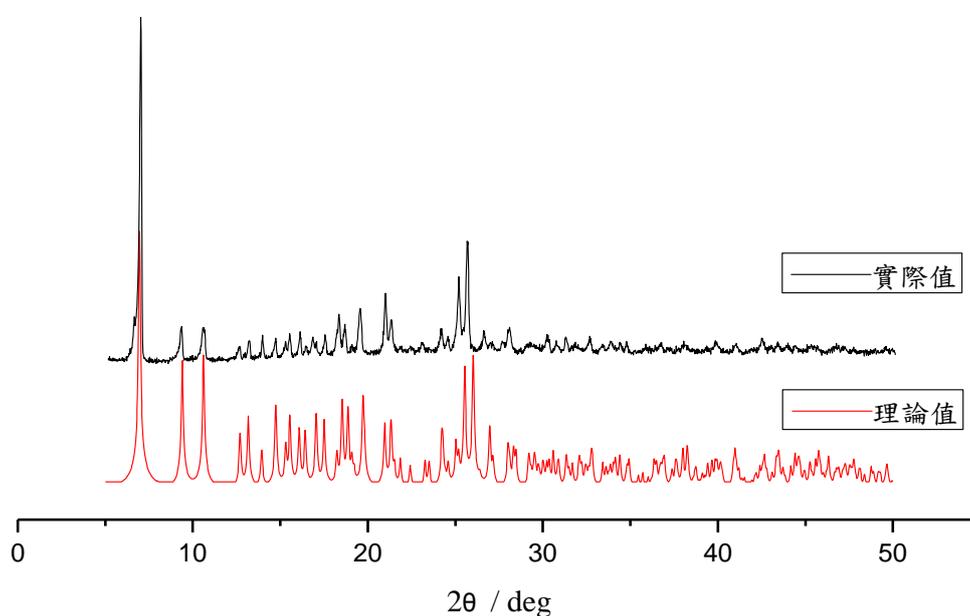


圖 2-3-35 化合物 1 粉末繞射理論值和實際值對照

### 2-3-4-2 $[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (2)

量產化合物 2 量測 X-ray 粉末繞射與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-3-36 所示，將晶體磨成粉末壓平於 holder 上測量。實驗結果得知，部分實際值訊號與理論值訊號相差異，推測為樣品配位溶劑逸失所導致。

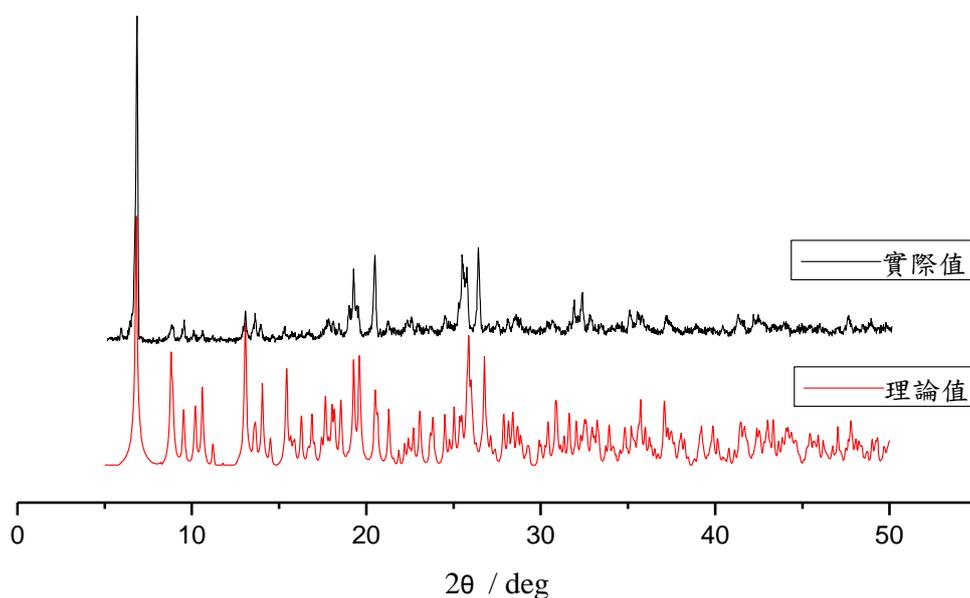


圖 2-3-36 化合物 2 粉末繞射理論值和實際值對照

### 2-3-4-3 $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (3)

量產化合物 3 量測 X-ray 粉末繞射與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-3-37 所示，將晶體磨成粉末壓平於 holder 上測量。實驗結果得知，部分實際值訊號與理論值訊號相差異，推測為樣品配位溶劑逸失所導致。

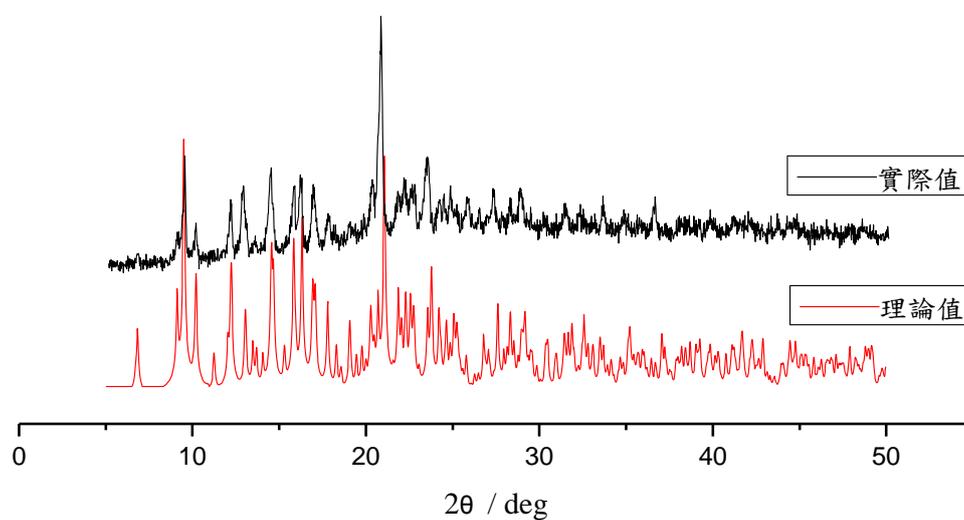


圖 2-3-37 化合物 3 粉末繞射理論值和實際值對照

#### 2-3-4-4 $[\text{Cu}_3(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)

量產化合物 4 量測 X-ray 粉末繞射與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 2-3-38 所示，將晶體磨成粉末壓平於 holder 上測量。實驗結果得知，實際值訊號與理論值訊號相符合，確認化合物 4 的純度。

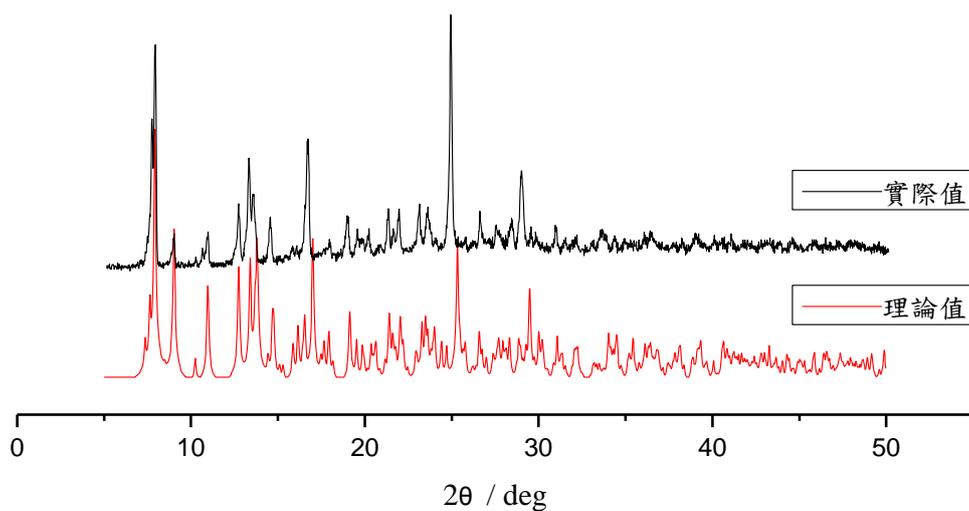


圖 2-3-38 化合物 4 粉末繞射理論值和實際值對照

### 2-3-5 磁性討論：

化合物 **1** 與 **2** 結構模式相同，因此將磁性量測數據一起討論並說明。在外加磁場 10000 Oe，溫度範圍 2 K 到 300 K，量測化合物 **1** 與 **2** 磁化率，分別表示於圖 2-3-39 和圖 2-3-40。在 300 K 時，化合物 **1** 的  $\chi_M T$  值為  $0.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，隨著溫度下降至 10K，其  $\chi_M T$  值上升至  $0.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而後溫度降至 2 K， $\chi_M T$  值降至  $0.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。在高溫下值隨著溫度下降而上升，表示出金屬間呈現鐵磁作用力，之後溫度低於 10 K 時快速下降，可能來自於零磁場開裂或分子間反鐵磁作用力影響。

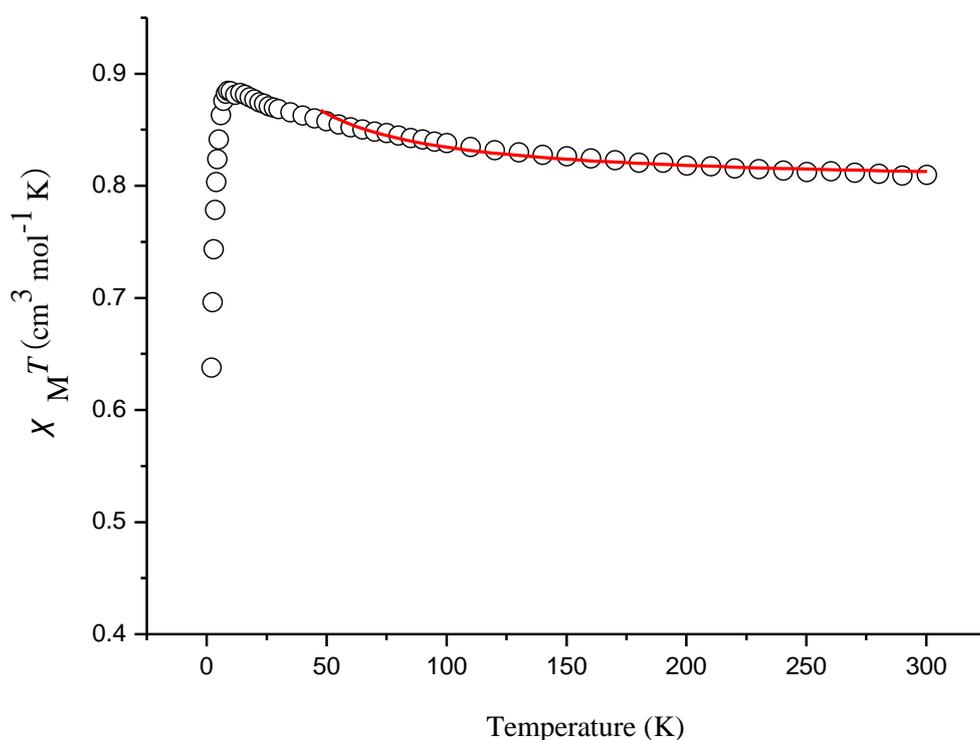


圖 2-3-39 化合物 **1** 直流磁化率  $\chi_M T$ ( $\circ$ )對溫度作圖，紅色實線代表曲線擬合結果

在 300 K 時，化合物 2 的  $\chi_M T$  值為  $0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，隨著溫度下降至 20K，其  $\chi_M T$  值上升至  $0.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而後溫度降至 2 K， $\chi_M T$  值降至  $0.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。在高溫下值隨著溫度下降而上升，表示出金屬間呈現鐵磁作用力，之後溫度低於 20 K 時快速下降，可能來自於零磁場開裂或分子間反鐵磁作用力影響。

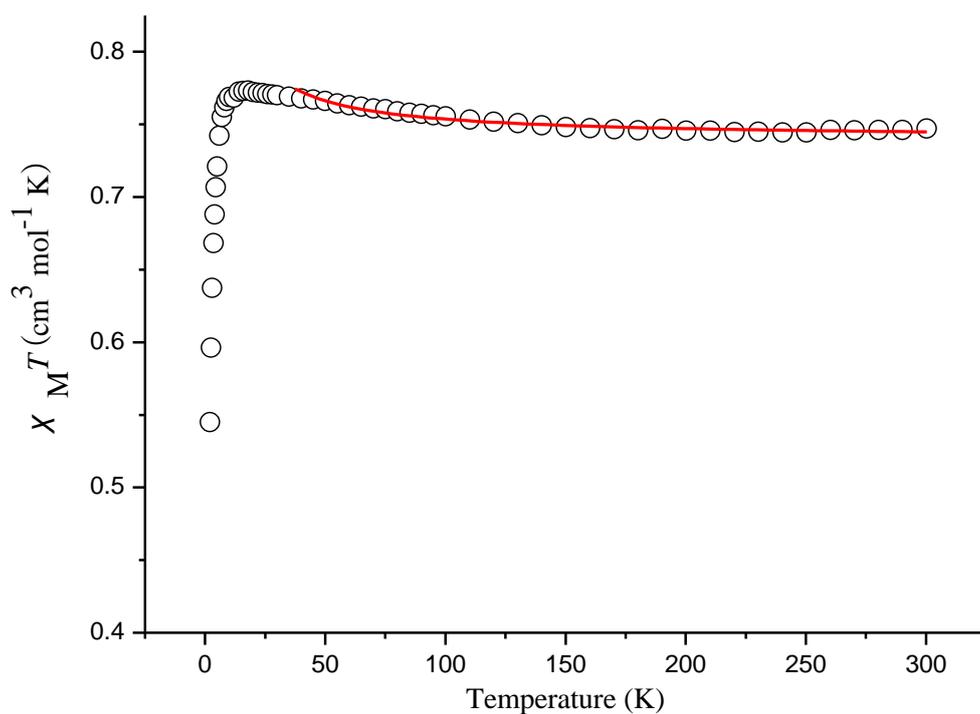


圖 2-3-40 化合物 2 直流磁化率  $\chi_M T$ ( $\circ$ )對溫度作圖，紅色實線代表曲線合結果

假設中心金屬 Cu(II)是高自旋(high spin,  $S = 1/2$ )，常溫下金屬間離子無磁交互作用力，只考慮電子自旋(spin only)所呈現的磁性，並經由下列公式計算：

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

$g$ ：Landé 常數； $T$ ：溫度(K)

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

推算出在 300 K 時理論的  $\chi_M T$  值為  $0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  ( $g$  值為 2)，化合物 1 實驗測得的  $\chi_M T$  值為  $0.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  高於理論值，推測是由於金屬之間的鐵磁性作用力所造成，而化合物 2 於實驗測得的  $\chi_M T$  值為  $0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  與理論值相符合。

由 Curie Weiss Law 對化合物 **1** 與 **2** 擬合溫度 100 至 300 K，以  $\chi_M^{-1}$  對 T 作圖，如圖 2-3-41 與圖 2-3-42 中紅色實線，化合物 **1** 擬合結果為  $C = 0.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = 4.07 \text{ K}$ ，從 Weiss 常數( $\theta$ )為正值，說明化合物 **1** 在高溫下呈現鐵磁性性質。

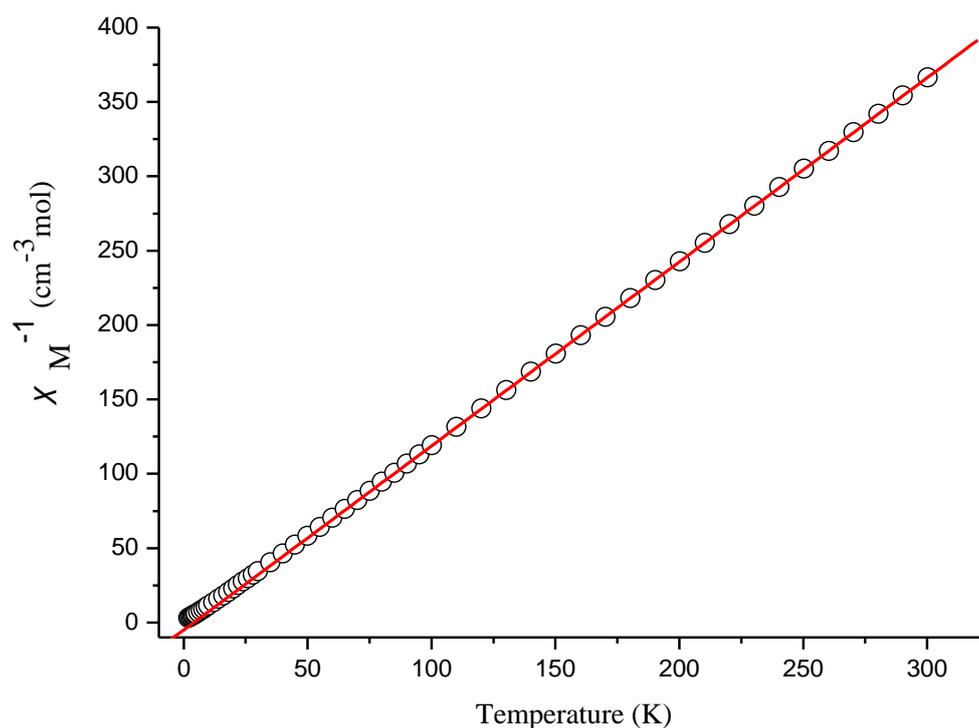


圖 2-3-41 化合物 **1** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度作圖，紅線為擬合結果

化合物 **2** 擬合結果為  $C = 0.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = 1.16 \text{ K}$ ，從 Weiss 常數( $\theta$ )為正值，說明化合物 **2** 在高溫下呈現鐵磁性性質。

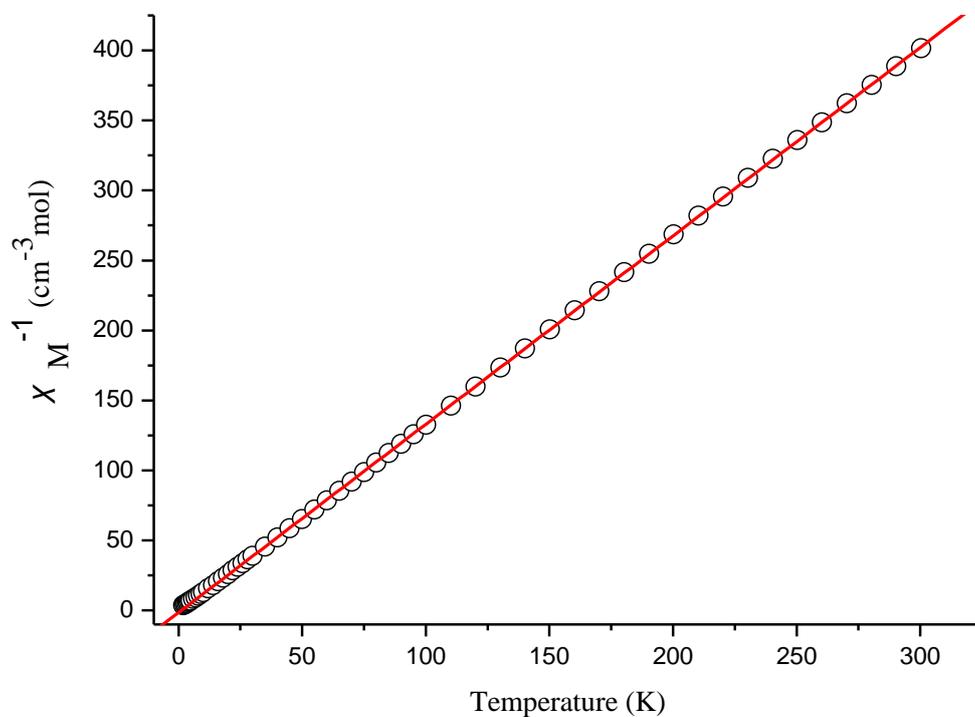


圖 2-3-42 化合物 **2** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度作圖，紅線為擬合結果

在化合物 **1** 與 **2** 結構中銅與銅之間的連接模式皆是藉由單一個鹵素原子來相互連接，兩者在高溫下皆呈現鐵磁性質，主要因是金屬間藉由軸對水平位配位模式所展現。

分析化合物 **1** 與 **2** 分子內金屬間作用力的影響，假設 Cu1–Cu2 間藉由鹵素橋接所產生的作用力為  $J$ ，利用 spin Hamiltonian 描述， $H = -2J(S_1S_2)$ ， $H$  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 和 Cu2 自旋量子數分別為  $S_1$  和  $S_2$ ，如圖 2-2-43。

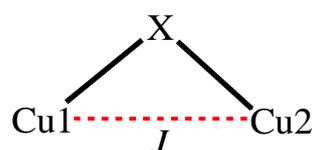


圖 2-3-43 化合物 **1** 和 **2** 結構中 Cu 和 Cu 間藉由鹵素( $X = \text{Cl}、\text{Br}$ )橋接的  $J$  值

將量測所得之磁化率實驗值作曲線擬合，其結果為如圖 2-3-39、2-3-40 實線所示，避免低溫下產生的零磁場開列等原因影響參數，化合物 **1** 擬合溫度從 40 K 到 300 K，所得之最佳擬合參數為  $J = +12.02 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.07$ ；化合物 **2** 擬合溫度從 30 K 到 300 K，所得之的最佳擬合參數  $J = +5.03 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 1.99$ ，由化合物 **1** 和 **2** 的  $J$  值可以看出在高溫下金屬間的作用力為鐵磁性，在文獻值中藉由單一個鹵素橋接所產生的磁作用為弱反鐵磁和鐵磁行為(表 2-3-25、2-3-26)。

化合物 **1** 和 **2** 結構相似，Cu1 和 Cu2 間皆是藉由單一個鹵素離子橋接，其擬合所得作用力值皆呈現鐵磁性值，兩者展現相似行為。造成此行為的主要原因包含了，(1) Cu1 和 Cu2 間藉由鹵素以軸對水平位的模式連接，(2) 結構中五配位的銅金屬之 O2-Cu1-N2 鍵角接近 180 度，其  $\tau$  值接近 0 屬於四方角椎的幾何結構，此配位模式其金屬所含有的電子密度會分布於水平位上，因此藉由軸對水平位來連接的所產生的電子傳遞作用較差<sup>27</sup>，如圖 2-3-44。文獻中金屬間藉由單一鹵素離子以軸對水平位模式連接所產生的作用力範圍為 +13 至 -57  $\text{cm}^{-1}$ ，而化合物 **1** 和 **2** 的值落於此範圍內，如表 2-3-25、2-3-26。

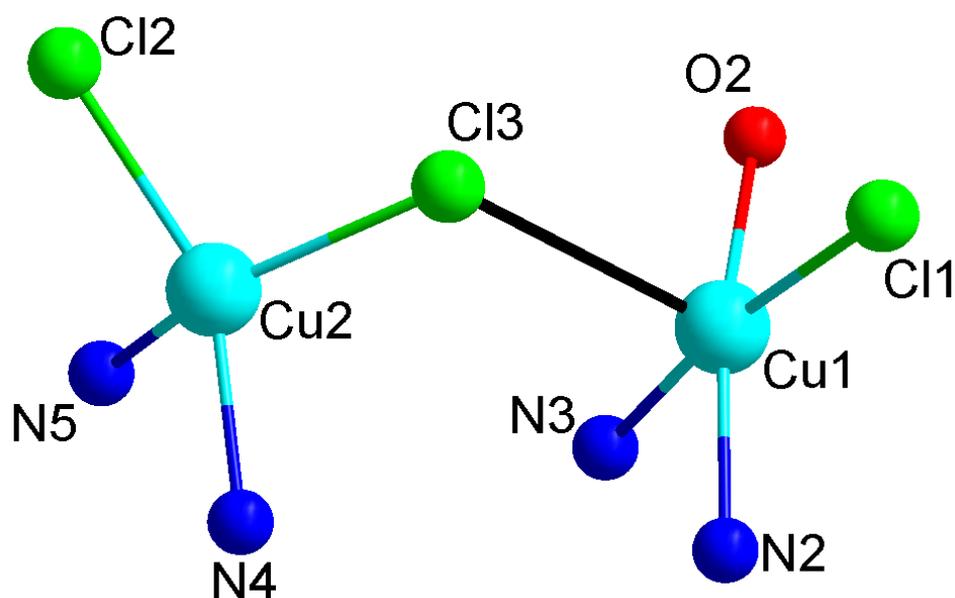


圖 2-3-44 化合物 **1** 結構中 Cu1 和 Cu2 間連接模式，黑色線為長軸

此外有兩篇文獻提出另一解釋方式，主要是因為其結構中所包含的銅金屬為四配位 Tetrahedron 模式，以文獻<sup>28</sup>中化合物  $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{CuCl}_4)]_n$  為例，如圖 2-3-45，從結構中可以觀察到陰離子的  $\text{CuCl}_4$  呈現 Tetrahedron 的幾何結構，Cu1 和 Cu2 間藉由單一個氯離子連接，其直流磁化率展現出鐵磁性質，擬合所得之作用力  $J = +1.3 \text{ cm}^{-1}$ ，作者表示出弱的鐵磁性作用主要來自於金屬間以軸對水平位的模式連接，除此之外作者還提出兩個二面角(dihedral angle)分別是  $\text{N1-Cu2-Cl2-Cu1}$  和  $\text{O1-Cu2-Cl2-Cu1}$  其值分別表示為  $\tau = 29.15$  和  $\tau' = 59.54$ ，將兩個值相減所得數值越小其作用力越趨向鐵磁性，主要是因為五配位的 Cu2 其電子軌域分布在水平位的短軸上，而二面角的值相差越小可以看作  $\text{Cu1-Cl2-Cu2}$  的面剛好平分於  $\text{O1-Cu2-N1}$  夾角，此時金屬間軌域的重疊度幾乎為 0，因此呈現鐵磁作用力。

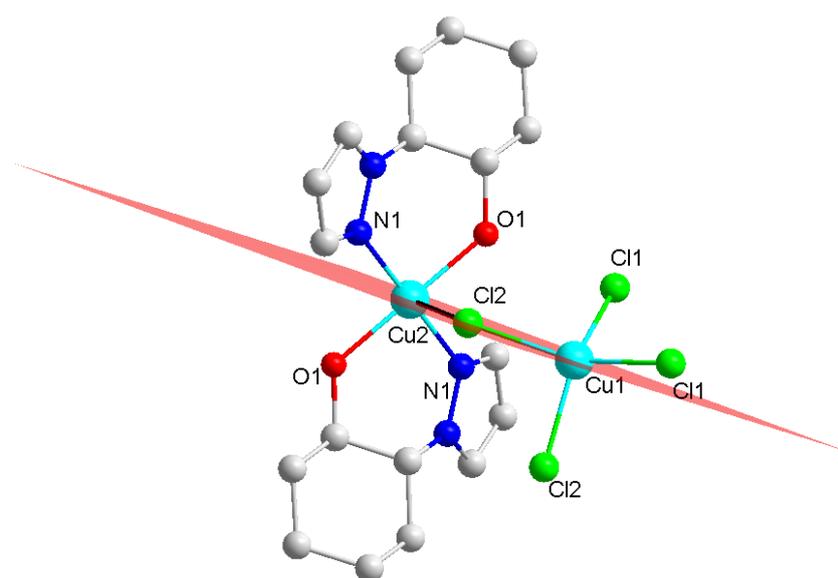


圖 2-3-45 文獻中化合物  $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{CuCl}_4)]_n$  結構圖<sup>28</sup>

表 2-3-25 利用軸位對水平面的單  $\mu_2$ -Cl 配位基模式連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-Cl (Å)	Cu-Cu (Å)	Cu-O-Cu (deg)	$\tau$ (°)	$\tau'$ (°)	$\delta$ (°)	J (cm <sup>-1</sup> )	Ref
{[CuCl(L <sub>1</sub> )]Cl] <sub>n</sub> }	2.772, 2.261	4.793	144.29	11.43	75.38	173.11	+13.2	23
[Cu(L <sub>2</sub> )Cl]ClO <sub>4</sub>	2.958, 2.253	5.118	158.11	1.47	81.25	173.86	+11.9	24
Cu(TIM)CuCl <sub>4</sub>	2.676, 2.309	4.226	115.79	32.77	48.68	167.22	+9.37	25
[Cu <sub>2</sub> (dpp)Cl <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	2.560, 2.305	3.688	98.46	64.56	58.02	154.58	+6.8	26
[Cu(qsal)Cl](DMF)	2.906, 2.268	4.876	140.63	19.80	70.87	176.06	+6.58	27
[Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CuCl <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	2.871, 2.228	4.285	115.77	29.15	59.54	180	+1.30	28
(Cu(TMSO) <sub>4</sub> )[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	2.894, 2.214	4.258	112.28	17.59	73.18	180	+1.13	29
[Cu(paphy)Cl](PF <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	2.605, 2.216	3.919	101.98	34.24	65.29	167.53	+0.63	30
[Cu(lys)Cl <sub>2</sub> ]	2.879, 2.302	3.541	85.47	0.23	88.79	171.29	-0.16	31
[Cu(L <sub>4</sub> )Cl] <sub>n</sub>	2.836, 2.264	4.429	120.13	40.01	53.43	174.10	-0.5	32
(CuL <sub>RR</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2.708, 2.292	4.264	116.76	27.43	48.49	150.38	-2.276	33
[Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ]	2.674, 2.291	4.010	107.5	2.88	76.75	158.5	-2.3	34
[ $\mu$ -Cl-CuCl(dipm)] <sub>n</sub>	2.652, 2.290	4.709	144.6	1.62	89.34	151.28	-3.2	35
[Cu(L <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O)( $\mu$ -Cl)Cu(L <sub>5</sub> )Cl]	2.570, 2.498	4.134	109.43	25.91	60.85	165.05	-5.7	36
[CuCl <sub>2</sub> (TzHy)]	2.994, 2.287	3.996	97.43	45.69	50.76	162.06	-8.74	37
Cu(2-qic)Cl	2.836, 2.264	4.429	120.13	40.01	53.43	174.10	-57	38
[Cu <sub>2</sub> (HL)Cl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)] (I)	2.749, 2.251	4.145	111.57	9.64	73.97	172.24	+12.02	本實驗

Abbreviations: L<sub>1</sub> = 2,5-bis(4-hydroxy-2-thiabutyl)thiophene, L<sub>2</sub> = (R)-2-(bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)butan-1-ol, TIM = 2,3,9,10-tetramethyl-1,3,8,10-tetraenecyclo-1,4,8,11-tetraazatetradecane, dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine, qsal = 8-(salicylideneamino)quinolone, HL<sub>3</sub> = trans-2-(1-pyrazolyl)cyclohexanol, TMSO = tetramethylene sulfide, paphy = pyridine-2-carboxaldehyde 2-pyridylhydrazine, lys = L-lysine, L<sub>4</sub> = 3-(2-(Methylthio)phenylazo)-2,4-pentanedione, LRR = (-)-4,5 pinene bipyridine, bipy = 2,2'-bipyridine, dipm = bis(pyrimidin-2-yl)amine, L5 = 3-[N-(2-pyridylmethyl)aminobenzyl]-2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, TzHy = (4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-yl)hydrazine, 2-qic = quinoline-2-carboxylate

表 2-3-26 利用軸位對水平面的單  $\mu_2$ -Br 配位基模式連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-Cl (Å)	Cu-Cu (Å)	Cu-O-Cu (deg)	$\tau$ (°)	$\tau'$ (°)	$\delta$ (°)	J (cm <sup>-1</sup> )	Ref
{Cu(TMSO) <sub>4</sub> } [Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ]	3.063, 2.341	4.509	112.41	18.83	71.33	180	+8.45	29
[Cu(htz) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	3.095, 2.439	5.175	138.16	14.32	76.18	180	+6.42	39
[Cu(ettz) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	3.084, 2.430	5.163	138.56	17.19	73.56	180	+6.18	39
[Cu(pepci) <sub>2</sub> Br](PF <sub>6</sub> )	2.866, 2.434	4.882	134.01	10.8	84.22	154.67	+0.7	40
[Cu(Pmpep)Br]	3.027, 2.453	4.338	104.19	46.0	47.58	145.42	ferro	41
[Cu <sub>2</sub> (HL)Br <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)]	2.922, 2.372	4.305	108.36	5.93	62.34	173.02	+5.02	本實驗

Abbreviations: TMSO = tetramethylene sulfide, htz = 1-hexyltetrazole, ettz = 1-ethyltetrazole, pepci = N-(2-pyridylethyl)pyridine-2-carbaldimine, Pmpep = N-(2-(4-imidazolylethyl)-2-methyl-5-bromopyrimidine-4-carboxami

在 2 K 下量測化合物 **1** 磁化強度，磁場由 0 至 50000 Oe，如圖 2-3-46。磁化強度隨著外加磁場增強而上升，到 50000 Oe 到達  $2.00 N\beta$ 。以布里淵方程式(Brillouin function equation)進行曲線擬合( $g = 2.07$ ， $S = 1/2$ )，發現實驗值與理論值( $2.00 N\beta$ )結果相似，顯示化合物 **1** 具有  $S = 1$  之基態。

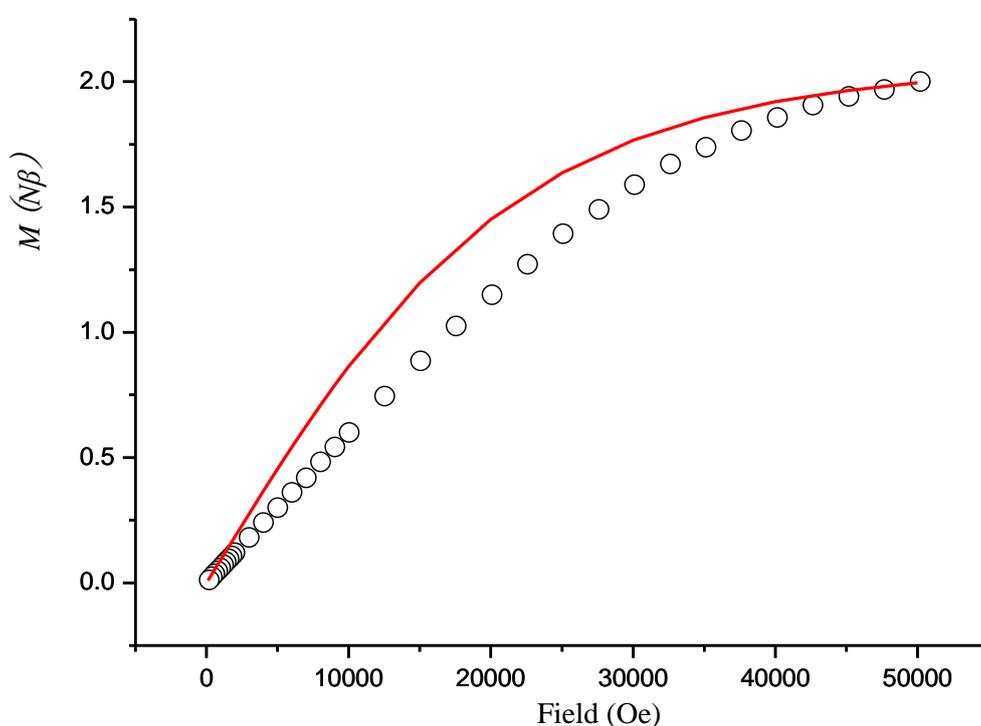


圖 2-3-46 化合物 **1** 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式( $g = 2.07$ ， $S = 1$ )擬合結果

在 2 K 下量測化合物 **2** 磁化強度，磁場由 0 至 50000 Oe，如圖 2-3-47。磁化強度隨著外加磁場增強而上升，到 50000 Oe 到達  $1.79 N\beta$ 。以布里淵方程式(Brillouin function equation)進行曲線擬合( $g = 1.99$ ， $S = 1$ )，發現實驗值與理論值( $1.91 N\beta$ )結果相接近，顯示化合物 **2** 具有  $S = 1$  之基態。

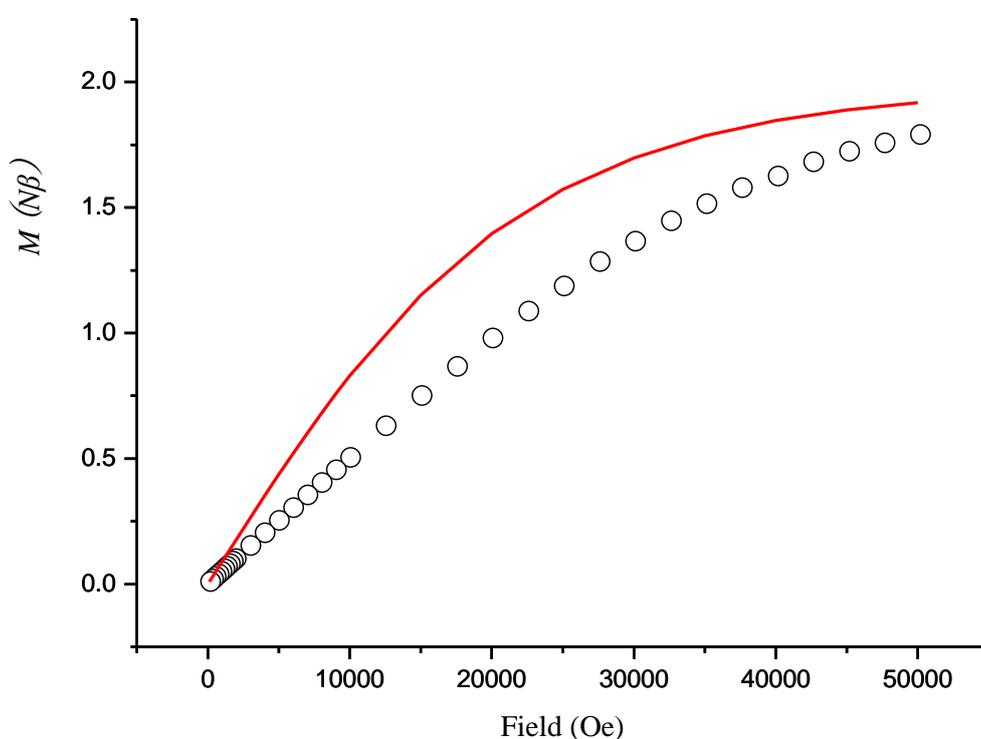


圖 2-3-47 化合物 **2** 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式( $g = 1.99$ ， $S = 1$ )擬合結果

## [Cu<sub>3</sub>(HL)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O (4)

化合物 4 在外加磁場 10000 Oe，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量磁化率，圖 2-3-48。在 300 K 時，化合物 4 的  $\chi_M T$  值為  $1.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，隨著溫度下降而下降，當溫度降至 2 K 時  $\chi_M T$  值降至  $0.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。 $\chi_M T$  值隨著溫度下降至 20 K 曲線下降，表示出金屬間呈現反鐵磁作用力，而後曲線於 10 K 時再下降，可能來自於零磁場開裂和分子間反鐵磁作用影響。

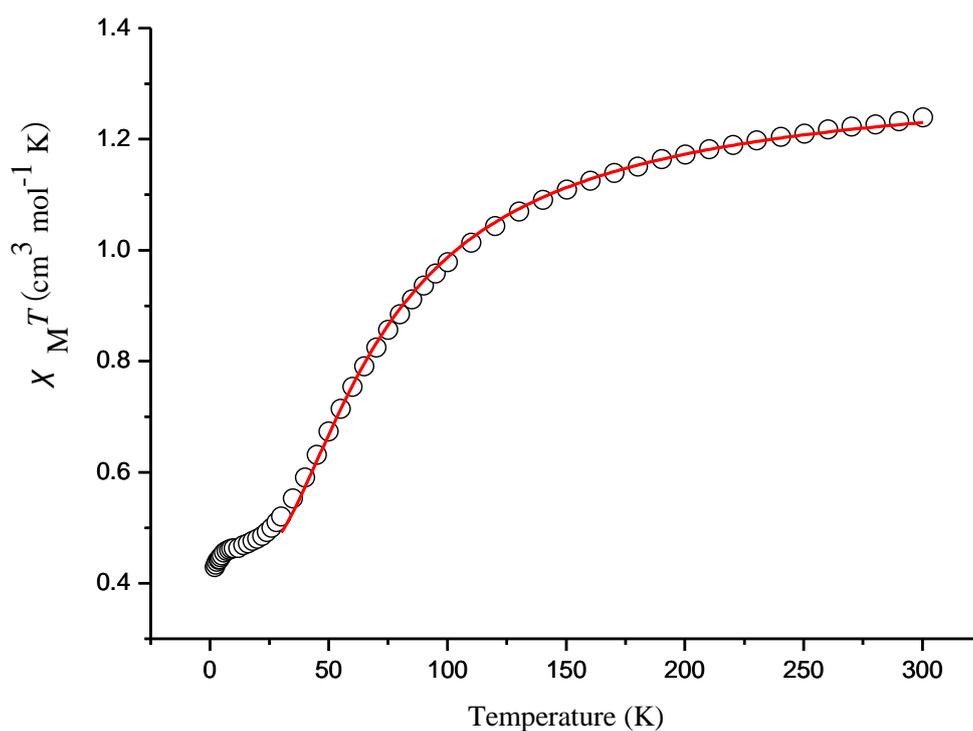


圖 2-3-48 化合物 4 直流磁化率  $\chi_M T$ ( $\circ$ )對溫度作圖，紅色實線代表曲線擬合結果

假設中心金屬 Cu(II)是高自旋(high spin,  $S = 1/2$ )，常溫下金屬間離子無磁相互作用力，只考慮電子自旋(spin only)所呈現的磁性，並利用公式 2 計算出 300 K 時理論的  $\chi_M T$  值為  $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  ( $g$  值為 2)，實驗測得的  $\chi_M T$  值為  $1.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  與理論值相接近。

以  $\chi_M^{-1}$  對  $T$  作圖並利用 Curie Weiss Law 擬合 100 至 300 K，如圖 2-3-49 紅色實線，擬合結果為  $C = 1.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $\theta = -42.47 \text{ K}$ ，從 Weiss 常數( $\theta$ )為負值，說明化合物 **4** 在高溫下呈現反鐵磁性性質。

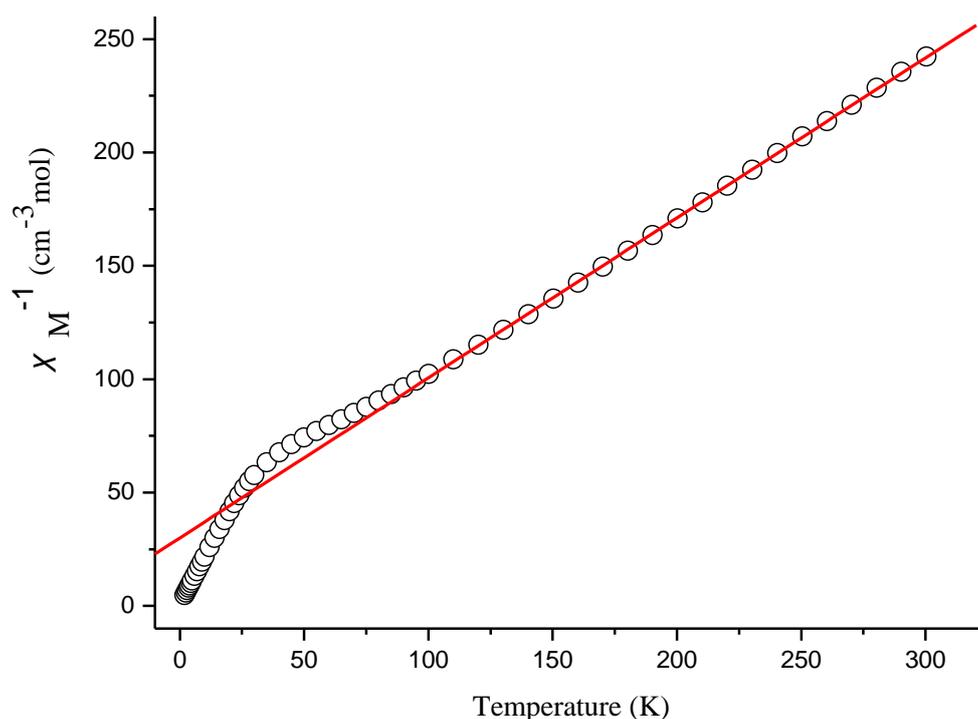


圖 2-3-49 化合物 **4** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度作圖，紅線為擬合結果

化合物 4 結構中，金屬之間包含了兩種連接模式：第一種為 Cu1 與 Cu2 間藉由一個以 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及兩個藉由醋酸根中一個氧原子以  $\mu_2$ -O 方式相互連接，第二種為 Cu2 與 Cu3 間藉由一個以 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及一個  $\mu_2$ -OH 相互連接。

假設 Cu1–Cu2 間作用力為  $J_1$ ，Cu2–Cu3 間作用力為  $J_2$ ，利用 spin Hamiltonian 描述， $H = -J_1(S_1S_2) - J_2(S_2S_3)$  代入 Van Vleck Equation 可得知金屬間相互耦合的關係式。Cu1、Cu2、Cu3 的自旋量子數分別為  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ ，而金屬間的相互耦合參數 Cu1–Cu2、Cu2–Cu3 分別為  $J_1$ 、 $J_2$ ，如圖 2-2-50。

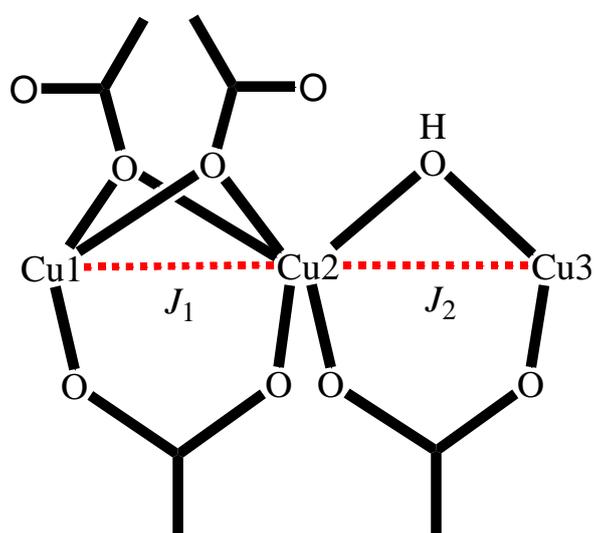


圖 2-3-50 化合物 4 三核銅分子中，銅金屬間藉由不同的電子傳遞路徑與其相對應的  $J$  值( $J_1$ 、 $J_2$ )

將量測所得之磁化率作曲線擬合，擬合結果如圖 2-2-48 實線所示，避免低溫下產生的零磁場開列等原因影響參數，化合物 **4** 擬合溫度從 30 K 到 300 K，所得之最佳擬合參數： $J_1 = -45.87 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = +3.52 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.17$ 。由擬合所得數值說明 Cu1-Cu2 間所產生的作用力為反鐵磁性，而 Cu2-Cu3 間所產生的作用力為相對較弱的鐵磁性，使得化合物 **4** 整體展現反鐵磁作用行為。

針對化合物 **4** 磁結構相關性討論，結構中 Cu1 與 Cu2 間藉由一個 *syn-syn* 模式的 $\mu_2$ -醋酸根以及兩個醋酸根中的氧原子以 $\mu_2$ -O 方式相互連接，可以觀察到 *syn-syn* 模式的 $\mu_2$ -醋酸根屬於水平位的連接模式，而藉由兩個醋酸根中的氧原子所連接形成的  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  結構是利用軸對水平位的連接模式，如圖 2-3-51。文獻中以此連接模式所產生的作用力皆為反鐵磁性，主要是因為  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  連接模式是屬於軸對水平位的弱作用力，而作用力會以 Cu-O-Cu 角度來區分，大於  $97.5^\circ$  為反鐵磁性反之小於  $97.5^\circ$  則為鐵磁性<sup>61</sup>，化合物 **4** 結構與文獻中所得到的 Cu-O-Cu 角度皆小於  $97.5^\circ$ ，表示為弱的鐵磁行為，而藉由 *syn-syn* 模式的 $\mu_2$ -醋酸根於水平位的連接模式在文獻中大多為強反鐵磁作用<sup>74</sup>，因此磁作用主要為 *syn-syn* 模式的 $\mu_2$ -醋酸根所展現，擬合所得數值與文獻值相接近，如表 2-3-27。

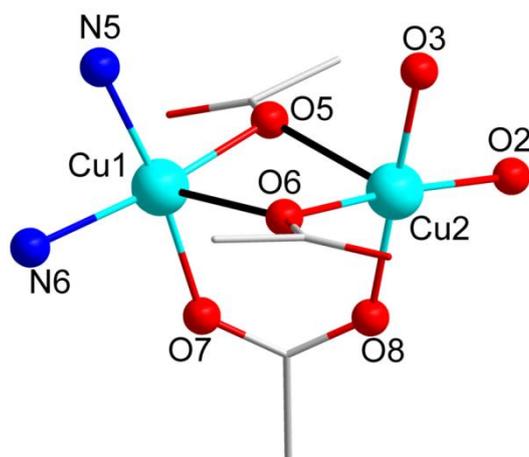


圖 2-3-51 化合物 4 中 Cu1 與 Cu2 連接模式

Cu2 與 Cu3 間藉由一個以 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及一個  $\mu_2$ -OH 相互連接，擬合所得之  $J_2$  值為弱的鐵磁作用，此連接模式之作用力較為特別，主要是受到軌域反補償效應的影響 (Orbital Countercomplementarity)<sup>56</sup>，使其所產生的作用力不為強的反鐵磁作用，反而為弱的反鐵磁或鐵磁作用，在過往研究中提出兩種連接模式存在此效應<sup>52,75</sup>，如圖 2-3-52，當 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根所展現的強反鐵磁作用，碰上了同樣為反鐵磁作用的  $\mu_2$ -O 或疊氮配位基，使得分子能階相互靠近導致能階差距降低，導致反鐵磁作用減弱。

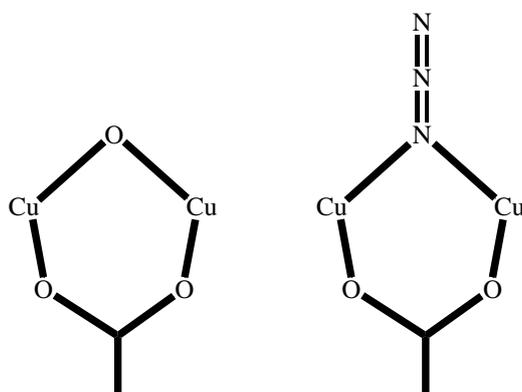


圖 2-3-52 文獻中存在軌域反補償效應的結構<sup>52,75</sup>

從文獻中可以發現 $\mu_2$ -O 包含三種不同的取代基模式，分別為 OH、OMe、L (ligand)，大部分取代基為 L 文獻皆呈現強的反鐵磁作用力，只有少部分較為扭曲的結構以及取代基為 OH 和 OMe 會產生較弱的反鐵磁或鐵磁作用，推測主要是因為結構中 Cu-O-Cu ( $\varphi^\circ$ ) 鍵角較小，金屬間的二面角( $\delta^\circ$ )較小，使得作用力減弱，另外偏離 Cu-O-Cu 平面的角度( $\tau^\circ$ )可以較明顯的區分鐵磁與反鐵磁作用，偏離角度越大越容易展現鐵磁行為<sup>52</sup>，如表 2-3-28。除此之外文獻中也有少數額外的例子展現強的鐵磁作用，主要是因為其結構為線性三核結構，推測所受到的反補償效應較強所導致<sup>49</sup>。

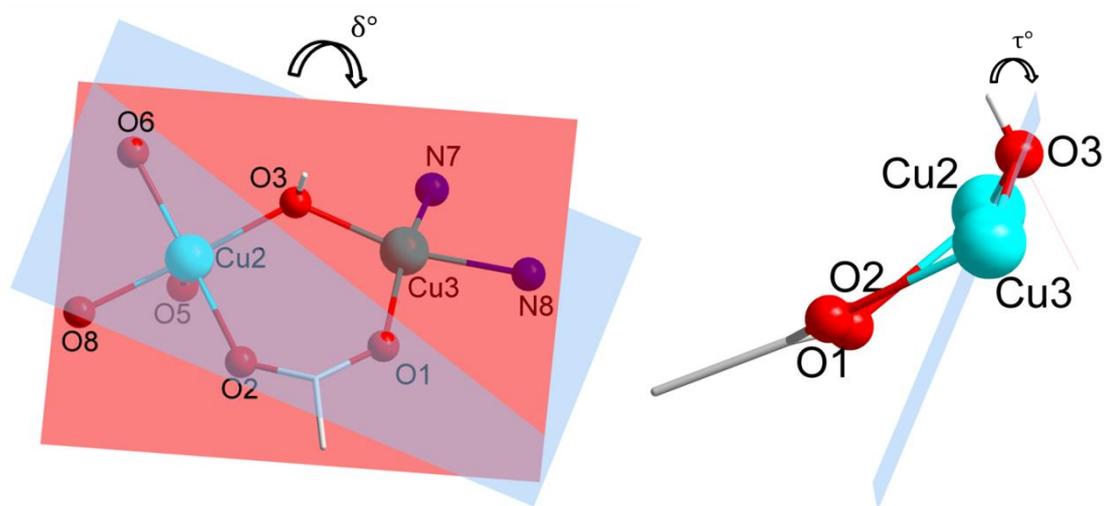


圖 2-3-53 化合物 4 結構中 Cu2 與 Cu3 間的二面角(左)與偏離角(右)

表 2-3-27 利用 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及兩個醋酸根中的氧原子連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-O-Cu (deg)	Cu-Cu (Å)	Cu-O (Å)	J (cm <sup>-1</sup> )	Ref
[Cu <sub>2</sub> ( <i>rs</i> lys) <sub>2</sub> (μ-OAc)]·(OH)·6H <sub>2</sub> O	87.48, 87.48	3.063	1.910, 2.481, 2.481, 1.910 1.958, 1.958	-7.54	42
Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	88.96, 94.51	3.122	2.487, 1.933, 1.943, 2.296 1.940, 1.955	-11	43
{[Cu <sub>4</sub> ( <sub>ATR</sub> ) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (SIP) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O} <sub>N</sub>	88.87, 100.23	3.189	2.127, 2.419, 2.214, 1.937 1.955, 1.946	-15.1	44
[Cu <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (μ-atrz) <sub>2</sub> (μ-piv) <sub>4</sub> (piv) <sub>2</sub> ]·2 MeOH·H <sub>2</sub> O	92.70, 92.27	3.131	2.362, 1.946, 1.932, 2.388 1.914, 1.979	-15.7	45
[Cu <sub>4</sub> (amtrz) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (nb) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	94.40, 91.04	3.154	1.937, 2.345, 2.433, 1.962 1.939, 1.963	-21.4	46
[Cu <sub>4</sub> (Htrz) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (btc) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	94.22, 92.49	3.097	2.286, 1.926, 1.982, 2.296 1.955, 1.956	-24	47
[Cu <sub>4</sub> (amtrz) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (btc) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	94.45, 92.55	3.100	2.286, 1.924, 1.968, 2.309 1.954, 1.970	-27.4	48
[Cu <sub>5</sub> (amtrz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (btec) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	94.12, 95.13	3.214	2.436, 1.929, 1.970, 2.370 1.972, 1.974	-42.6	48
{[Cu <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (trz) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (btc) <sub>2</sub> ]·0.6H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	94.41, 94.92	3.187	2.400, 1.920, 1.947, 2.361 1.960, 1.952	-43.2	46
[Cu <sub>3</sub> (HL)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (OH)]·H <sub>2</sub> O (4)	95.83, 94.81	3.146	2.267, 1.964, 1.982, 2.283 1.945, 1.972	-45.87	本實驗

Abbreviations: *rslys*=6-amino-2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]hexanoate], L<sub>1</sub> = pyrazol-3-yl-substituted nitronyl nitroxide, *atr* = 4-amino-1,2,4-triazole, *sip3-* = 5-sulfoisophthalate, *atrz* = 4-amino-1,2,4-triazole, *piv* = pivalate, *amtrz* = 4-amino-1,2,4-triazole, *Hnb* = 4-nitrobenzoic acid, *Htrz* = 1,2,4-triazole, *btc* = 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, *amtrz* = 3-amino-1,2,4-triazole, *btc*<sup>3-</sup> = 1,3,5-benzenetricarboxylate, *btec*<sup>4-</sup> = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate, H<sub>3</sub>btc = 1,2,3-benzenetricarboxylic acid

表 2-3-28 利用 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及一個  $\mu_2$ -O 來連接銅的文獻資料

Compounds	OR	Cu-Cu (Å)	Cu-O (Å)	$\varphi$ (°)	$\delta$ (°)	$\tau$ (°)	J (cm <sup>-1</sup> )	Ref
[Cu <sub>3</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ]	OH	3.159	1.899	112.58	121.8	0.11	+94	49
[Cu <sub>2</sub> ( $\mu_5$ -btb)( $\mu$ -OH)(H <sub>2</sub> O)]	OH	3.083	1.913	107.14	120.55	55.34	+83	50
[Cu <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> )(Fa)]·2DMF	L	3.113	1.956	105.48	121.69	52.82	+50.48	51
[Cu <sub>2</sub> (tmen) <sub>2</sub> (OH)(O <sub>2</sub> CFc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	OH	3.363	1.906	123.9	154.2	53.63	+29	52
[Cu <sub>3</sub> (MDIP)( $\mu_2$ -OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·6.5H <sub>2</sub> O	OH	3.128	1.936	107.80	109.73	30.77	+20.94	53
[Cu <sub>2</sub> (L <sub>3</sub> )( $\mu$ -OAc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	L	3.397	1.918	124.72	125.95	22.4	-4.3	54
[Cu <sub>2</sub> (dmen) <sub>2</sub> (OMe)(O <sub>2</sub> CFc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	OMe	3.237	1.915	115.3	122.8	15.79	-11	52
([CuL <sub>4</sub> ]( $\mu$ -ac)Cu( $\mu$ -ac)CuL <sub>4</sub> )	L	3.195	1.922	112.46	117.16	19.13	-24	55
[Cu <sub>3</sub> (L <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> tea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	L	3.353	1.914	122.30	162.46	21.85	-28	56
([CuL <sub>5</sub> ]( $\mu$ -ac)Cu( $\mu$ -ac)CuL <sub>5</sub> )	L	3.226	1.928	113.55	110.86	13.25	-32	55
[Cue(bpm)(suc) <sub>0.5</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	OH	3.232	1.905	122.03	162.92	31.42	-132	57
{[Cu <sub>3</sub> (HL)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (OH)]·H <sub>2</sub> O} (4)	OH	3.410	1.896	128.18	148.95	48.51	+3.52	本實驗
[Cu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O)OH]ClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (5)	OH	3.159	1.941	108.90	121.06	38.64	+14.08	本實驗
[NaCu <sub>5</sub> O(HL) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (6)	OMe	3.089	1.944	105.31	106.94	40.16	+10.56	本實驗

Abbreviations: HL<sub>1</sub> = *N*-(pyrid-2-ylmethyl)benzenesulfonylamide, H3btb = hemimellitic acid, MedapOH = *N*-methyl-1,3-diamino-2-propanol, H<sub>3</sub>L<sub>2</sub> = *N,N'*-bis(3,5-*tert*-butylsalicylidene-2-hydroxy)-1,3-propanediamine, tmen = *N,N,N'*-tetramethylethylenediamine, H<sub>4</sub>MDIP = Methylene-diisophthalic acid, L<sub>3</sub> = *N,N'*-tris(2-pyridylmethyl)-*N*-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-1,3-propanediamin-2-ol, dmen = *N,N*-dimethylethylenediamine, H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> = [6-*N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl-*R*-*D*-glucopyranoside], L<sub>5</sub> = 2-thiophene carboxylate, H<sub>2</sub>L<sub>5</sub> = [6-*N*-(salicylidene)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl-*R*-*D*-glucopyranoside], 5-nbdcH<sub>2</sub> = 5-nitro-1,3-benzenedicarboxylic acid, imH = imidazole, bpm = 2,2'-bipyrimidine,

在 2 K 下量測化合物 **4** 磁化強度，磁場由 0 至 50000 Oe，如圖 2-3-54。磁化強度隨著外加磁場增強而上升，到 50000 Oe 到達  $1.06 N\beta$ 。以布里淵方程式(Brillouin function equation)進行曲線擬合( $g = 2.17$ ， $S = 1/2$ )，發現實驗值與理論值( $1.09 N\beta$ )結果相接近，顯示化合物 **4** 具有  $S = 1/2$  之基態。

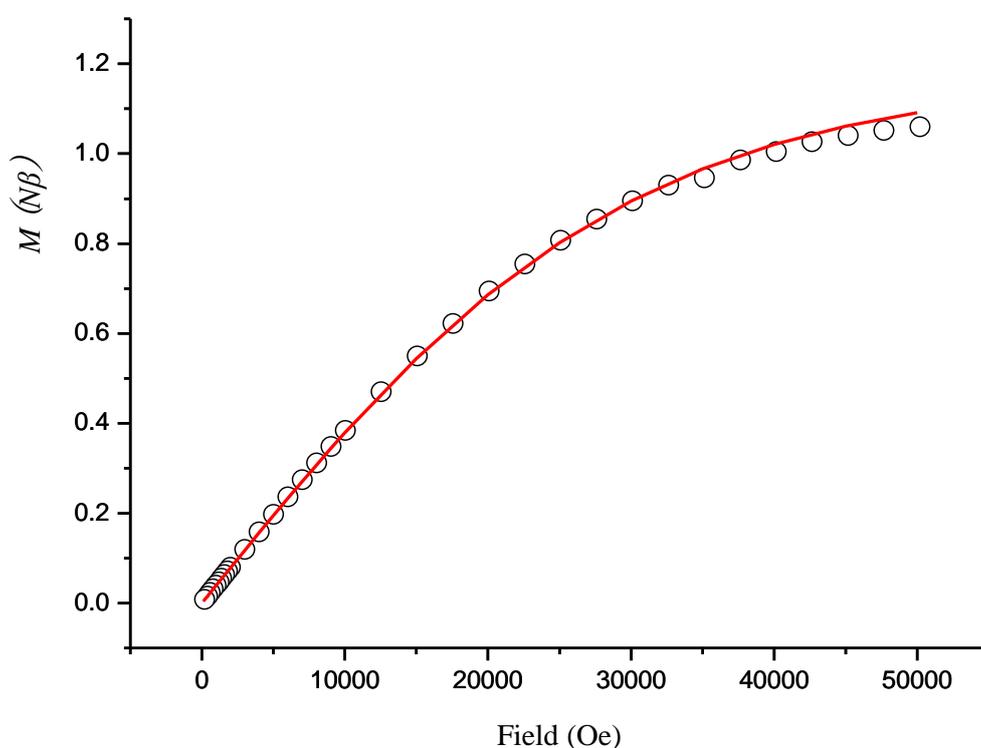


圖 2-3-54 化合物 **4** 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式( $g = 2.17$ ， $S = 1/2$ )擬合結果

## 第三章

### 化合物 5~6 的合成與磁性

#### 3-1 合成：

#### [Cu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)OH]ClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (5)

將 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (36.8 mg, 0.099 mmol) 放入燒杯並加入 6 ml 的甲醇攪拌至完全溶解，再加入 H<sub>2</sub>L (23.1 mg, 0.050 mmol) 攪拌至完全溶解，然後再加入醋酸鈉(27.8 mg, 0.200 mmol)一同攪拌至完全溶解。將所得溶液以乙醚擴散，約 6 天後管壁會析出綠色塊狀晶體，獲得化合物[Cu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)OH]ClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (5)。產物秤重 9.7 mg，產率為 23 % (H<sub>2</sub>L 為基準)。

化合物 5 分子式: C<sub>61</sub>H<sub>65</sub>ClCu<sub>5</sub>N<sub>16</sub>O<sub>16</sub>，元素分析的理論值(%)：N：13.74；C：44.90；H：4.02。實驗值 (%)：N：13.80；C：45.09；H：3.93。IR 光譜數據(附圖 1)(KBr 壓片，cm<sup>-1</sup>)：3419 (s)，3062 (w)，2879 (w)，2808 (w)，1611 (s)，1580 (s)，1567 (s)，1485 (s)，1383 (s)，1348 (s)，1235 (w)，1216 (w)，1159 (w)，1088 (s)，1052 (w)，1027 (w)，766 (m)，695 (m)，676 (w)，622 (w)，544 (w)。



(6)

將  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (38.3 mg, 0.103 mmol) 放入燒杯並加入 6 ml 的甲醇攪拌至完全溶解，再加入  $\text{H}_2\text{L}$  (23.1 mg, 0.050 mmol) 攪拌至完全溶解，然後再加入丙酸鈉(19.2 mg, 0.200 mmol)一同攪拌至完全溶解。將所得溶液以乙醚擴散，約 6 天後管壁會析出綠色塊狀晶體，獲得化合物  $[\text{Cu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}]$

(6)。產物秤重為 32 mg，產率為 71 % ( $\text{H}_2\text{L}$  為基準)。

化合物 6 分子式:  $\text{C}_{66}\text{H}_{73}\text{Cl}_2\text{Cu}_5\text{N}_{16}\text{NaO}_{19}$ ，元素分析的理論值(%)：N : 15.47 ; C : 46.40 ; H : 3.62。實驗值 (%)：N : 15.24 ; C : 46.22 ; H : 3.63。IR 光譜數據(附圖 1)(KBr 壓片,  $\text{cm}^{-1}$ )：3444 (s), 2976 (w), 2812 (w), 1609 (s), 1584 (s), 1567 (s), 1486 (s), 1385 (s), 1348 (s), 1304(w), 1285(w), 1264(w), 1237(w), 1207(w), 1121 (s), 1076 (s), 793 (w), 760 (m), 699 (m), 624 (w), 544 (w), 519 (w)。

### 3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

#### [Cu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)OH]ClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (5)

結構解析是利用成大儀器中心 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  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-20 \leq k \leq 19$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算  $I > 2\sigma$  ( $I$ ) 的  $R_1 = 0.0512$ ， $wR_2 = 0.1319$ ， $G.O.F. = 1.015$ ，剩餘的最大電子密度小於  $1.708 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為深綠色塊狀晶體，其晶系為三斜(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ： $a = 15.4376(15) \text{ \AA}$ ， $b = 15.7206(16) \text{ \AA}$ ， $c = 16.7570(17) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 111.5470(10)^\circ$ ， $\beta = 110.3770(10)^\circ$ ， $\gamma = 100.7370(10)^\circ$ ， $V = 3307.6(6) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， $D$  (calcd.) =  $1.638 \text{ (Mg/m}^3)$ 。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 3-2-1 化合物 5 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{61}H_{65}ClCu_5N_{16}O_{16}$	
Formula weight	1631.49	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
$a$ (Å)	15.4376(15)	$\alpha = 111.5470(10)^\circ$
$b$ (Å)	15.7206(16)	$\beta = 110.3770(10)^\circ$
$c$ (Å)	16.7570(17)	$\gamma = 100.7370(10)^\circ$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3307.6(6) Å <sup>3</sup>	
$Z$	2	
$T$ (K)	150 (2)	
$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.638	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.702	
$F$ (000)	1666	
$\theta$ range for data collection	1.47 to 28.32°	
Index ranges	-20 ≤ $h$ ≤ 20, -20 ≤ $k$ ≤ 19, -22 ≤ $l$ ≤ 22	
Reflections collected	40438	
Independent reflections	16436 [ $R_{int} = 0.0379$ ]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.050	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0512, wR2 = 0.1319$	
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0790, wR2 = 0.1474$	
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	1.708 and -1.577	

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

表 3-2-2 化合物 5 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(3)	1.917(2)	N(15)-C(36)	1.331(5)
Cu(1)-N(6)	1.963(3)	N(15)-C(41)	1.354(5)
Cu(1)-N(8)	1.991(3)	C(28)-N(13)	1.321(5)
Cu(1)-O(1)	2.010(3)	N(13)-C(37)	1.476(5)
Cu(2)-O(5)	1.939(3)	N(14)-C(31)	1.336(5)
Cu(2)-O(8)	1.947(3)	N(14)-C(35)	1.347(5)
Cu(2)-N(12)	1.968(3)	N(12)-C(29)	1.321(5)
Cu(2)-N(14)	2.013(3)	N(12)-C(30)	1.460(5)
Cu(3)-O(4)	1.914(3)	N(5)-C(15)	1.343(5)
Cu(3)-O(3)	1.934(2)	N(5)-C(16)	1.451(5)
Cu(3)-N(7)	1.989(3)	N(6)-C(14)	1.327(5)
Cu(3)-N(4)	2.005(3)	N(6)-C(21)	1.469(5)
Cu(4)-O(3)	1.918(2)	N(7)-C(19)	1.339(6)
Cu(4)-O(6)	1.933(3)	N(7)-C(17)	1.343(6)
Cu(4)-N(13)	1.966(3)	N(8)-C(22)	1.343(5)
Cu(4)-N(15)	2.008(3)	N(8)-C(25)	1.344(5)
Cu(5)-O(4)	1.926(3)	O(8)-C(42)	1.261(5)
Cu(5)-O(5)	1.943(3)	O(7)-C(42)	1.247(5)
Cu(5)-O(7)	1.946(3)	O(6)-C(44)	1.279(5)
Cu(5)-O(3)	1.959(2)	O(9)-C(44)	1.241(5)
Cu(5)-O(9)	2.402(3)	O(11)-C(60)	1.245(5)
Cu(1)-O(3)-Cu(4)	122.52(13)	O(1)-C(60)	1.287(5)
Cu(1)-O(3)-Cu(3)	93.30(10)	O(3)-Cu(1)-N(8)	167.27(12)
Cu(4)-O(3)-Cu(3)	107.40(11)	N(6)-Cu(1)-O(1)	164.87(12)
Cu(1)-O(3)-Cu(5)	114.84(12)	O(8)-Cu(2)-N(12)	169.05(12)
Cu(4)-O(3)-Cu(5)	114.93(12)	O(5)-Cu(2)-N(14)	168.15(12)
Cu(3)-O(3)-Cu(5)	96.87(11)	O(3)-Cu(3)-N(7)	170.76(13)
Cu(2)-O(5)-Cu(5)	108.89(12)	O(4)-Cu(3)-N(4)	156.63(13)
O(7)-Cu(5)-O(3)	168.41(12)	O(6)-Cu(4)-N(13)	166.95(13)
O(4)-Cu(5)-O(5)	172.98(11)	O(3)-Cu(4)-N(15)	160.06(12)



(6)

結構解析是委託台大貴儀設中心代測單晶 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 **6** 繞射數據，使用鉬靶。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-21 \leq k \leq 21$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0580$ ,  $wR_2 = 0.1484$ ,  $G.O.F. = 1.159$ ，剩餘的最大電子密度小於  $1.708 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為深綠色塊狀晶體，其晶系為三斜(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ： $a = 15.5341(6) \text{ \AA}$ ， $b = 16.6055(6) \text{ \AA}$ ， $c = 16.8031(6) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 77.5876(9)^\circ$ ， $\beta = 62.7211(9)^\circ$ ， $\gamma = 76.6873(9)^\circ$ ， $V = 3718.7(2) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.613 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。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 3-2-3 化合物 **6** 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{66}H_{73}Cl_2Cu_5N_{16}NaO_{19}$	
Formula weight	1631.49	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
$a$ (Å)	15.5341(6)	$\alpha = 77.5876(9)^\circ$
$b$ (Å)	16.6055(6)	$\beta = 62.7211(9)^\circ$
$c$ (Å)	16.8031(6)	$\gamma = 76.6873(9)^\circ$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3718.7(2) Å <sup>3</sup>	
$Z$	2	
$T$ (K)	150 (2)	
$D$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.613	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.565	
$F$ (000)	1846	
$\theta$ range for data collection	1.27 to 27.50°	
Index ranges	-20 ≤ $h$ ≤ 20, -21 ≤ $k$ ≤ 21, -21 ≤ $l$ ≤ 21	
Reflections collected	48566	
Independent reflections	17031 [ $R_{int} = 0.0461$ ]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.159	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0580, wR2 = 0.1484$	
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0826, wR2 = 0.1640$	
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	1.896 and -1.810	

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

表 3-2-4 化合物 **6** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(8)	1.931(3)	N(4)-C(1)	1.349(6)
Cu(1)-O(1)	1.936(3)	N(4)-C(9)	1.456(6)
Cu(1)-N(5)	1.990(4)	N(5)-C(4)	1.343(6)
Cu(1)-N(1)	2.023(4)	N(5)-C(8)	1.353(6)
Cu(1)-O(7)	2.796(4)	N(6)-C(2)	1.327(6)
Cu(2)-O(1)	1.927(3)	N(6)-C(15)	1.459(5)
Cu(2)-N(6)	1.932(4)	N(7)-C(14)	1.328(6)
Cu(2)-N(7)	1.983(4)	N(7)-C(10)	1.359(6)
Cu(2)-O(6)	2.003(3)	N(12)-C(28)	1.322(6)
Cu(2)-O(7)	2.466(3)	N(12)-C(36)	1.469(5)
Cu(3)-O(8)	1.919(3)	N(13)-C(35)	1.331(6)
Cu(3)-O(9)	1.936(3)	N(13)-C(31)	1.353(6)
Cu(3)-O(1)	1.965(3)	N(14)-C(29)	1.316(6)
Cu(3)-O(2)	1.995(3)	N(14)-C(42)	1.467(6)
Cu(3)-O(4)	2.269(4)	N(15)-C(37)	1.337(6)
Cu(3)-O(6)	2.726(3)	N(15)-C(41)	1.348(7)
Cu(4)-O(1)	1.925(3)	O(2)-C(55)	1.264(6)
Cu(4)-O(5)	1.940(3)	O(3)-C(55)	1.270(6)
Cu(4)-N(12)	1.960(4)	O(4)-C(58)	1.255(7)
Cu(4)-N(13)	2.016(4)	O(5)-C(58)	1.268(6)
Cu(5)-O(9)	1.942(3)	O(6)-C(61)	1.297(5)
Cu(5)-O(3)	1.951(3)	O(7)-C(61)	1.232(6)
Cu(5)-N(14)	1.961(4)	O(8)-C(64)	1.414(7)
Cu(5)-N(15)	2.006(4)	O(19)-C(66)	1.390(13)
Cu(5)-O(6)	2.458(3)	O(1)-Cu(2)-N(7)	163.02(14)
Cu(4)-O(1)-Cu(2)	122.56(15)	N(6)-Cu(2)-O(6)	164.10(14)
Cu(4)-O(1)-Cu(1)	105.31(14)	O(8)-Cu(3)-O(9)	166.20(14)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	93.97(12)	O(1)-Cu(3)-O(2)	171.86(13)
Cu(4)-O(1)-Cu(3)	116.44(14)	O(5)-Cu(4)-N(12)	159.69(15)
Cu(2)-O(1)-Cu(3)	113.24(14)	O(1)-Cu(4)-N(13)	155.76(14)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	98.38(13)	O(3)-Cu(5)-N(14)	163.65(16)
O(1)-Cu(1)-N(5)	173.49(14)	O(9)-Cu(5)-N(15)	177.60(15)
O(8)-Cu(1)-N(1)	165.28(14)		

### 3-3 結果與討論

#### 3-3-1 實驗討論

#### **[Cu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)OH]ClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (5)**

化合物 5 使用 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>L 以及醋酸鈉以 2 : 1 : 4 (0.10 mmol : 0.025 mmol : 0.10 mmol) 溶於甲醇(6 ml)溶液中，再以乙醚擴散，大約一週後會有深綠色穢狀與塊狀晶體析出。深綠色穢狀結晶析出於試管上半部，而塊狀結晶則沉積在試管下半部。由於深綠色穢狀晶體過於細小，故無法藉由 XRD 做結構解析。將沉積於底部的塊狀結晶濾出，在以乙醚清洗分離殘餘之穢狀結晶，產率為 23 % (以 H<sub>2</sub>L 為基準)。

#### **[NaCu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**

#### **(6)**

化合物 6 使用 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>L 以及丙酸鈉以 2 : 1 : 4 (0.10 mmol : 0.025 mmol : 0.10 mmol) 溶於甲醇(6 ml)溶液中，再以乙醚擴散，大約一週後會有深綠色塊狀晶體析出。將產物過濾得到深綠色塊狀晶體，產物結晶暴露於空氣中大約 1 天會使結晶瓦解，推測為配位溶劑逸失所造成。產率為 71 % (以 H<sub>2</sub>L 為基準)。

### 3-3-2 晶體結構討論：

#### 3-3-2-1[ $\text{Cu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})\text{OH}]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5)

經由單晶 X-ray 繞射分析得知，化合物 **5** 為三斜晶系(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ，五核銅分子，其結構如圖 3-3-1。化合物 **5** 的最小不對稱單元中具有五個銅金屬、兩個  $\text{H}_2\text{L}$  配位子、一個氧原子、一個氫氧根離子、三個醋酸根及一個配位甲醇分子，外圍則游離一個過氯酸根與三個水分子。在五核銅分子結構中，金屬間以三個醋酸根、一個  $\mu_4\text{-O}$ 、一個甲醇、一個氫氧根離子以及配位子透過  $\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N':N''',N''''}$  和  $\mu_2\text{-HL-}\kappa^4\text{-N,N':N''',N''''}$  的配位模式來連接，形成的五核銅化合物。

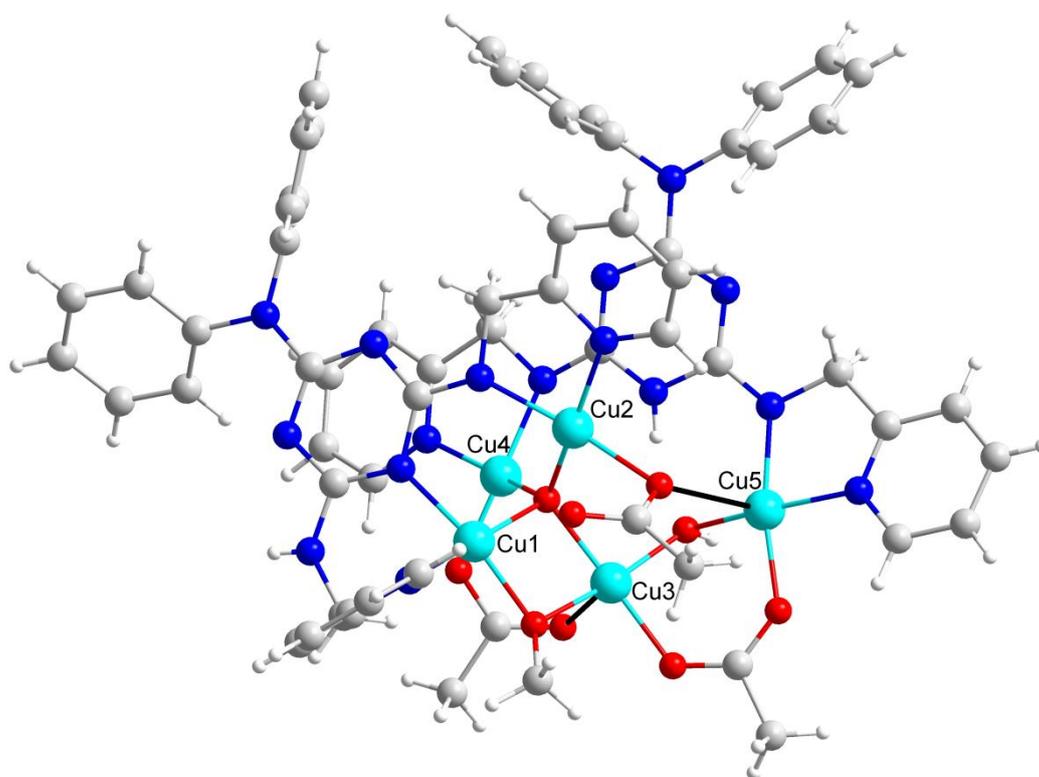


圖 3-3-1 化合物 **5** 之五核銅分子結構

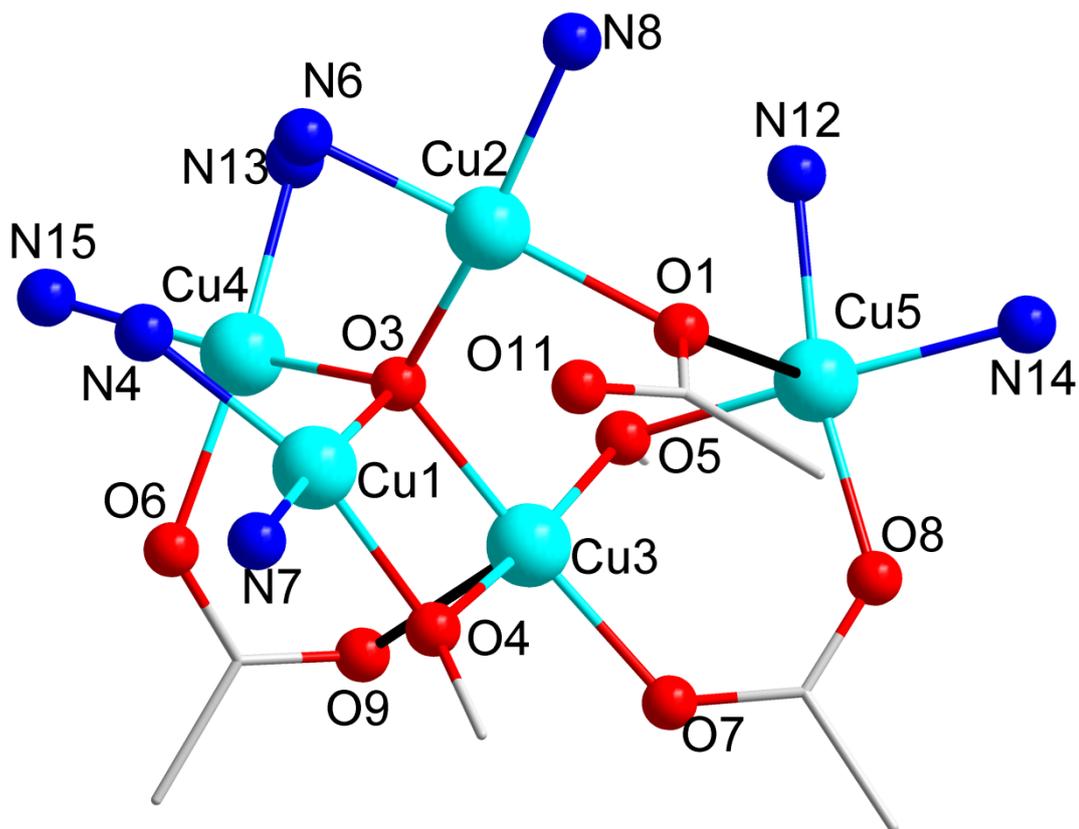


圖 3-3-2 化合物 5 除去結構中的配位子觀察，黑粗線為頂點長軸

將化合物 5 結構簡化觀察，如圖 3-3-2，中心金屬 Cu5 與 Cu3 間利用一個 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根與一個  $\mu_2$ -OH 連接，Cu1 與 Cu3 間利用一個  $\mu_4$ -O (O3) 與一個甲醇上的氧原子(O4)連接，Cu3 與 Cu4 間利用一個  $\mu_4$ -O (O3) 與一個 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根連接，Cu2 與 Cu5 間利用一個醋酸根上的氧原子(O1)以  $\mu_2$ -O 方式連接，此外 Cu1 至 Cu4 間皆利用  $\mu_4$ -O (O3) 來連接彼此。

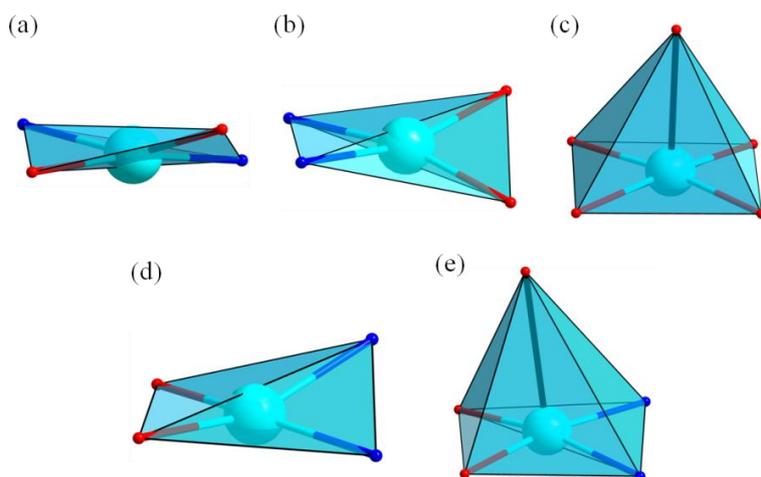


圖 3-3-3 化合物 **5** 金屬配位環境簡易圖(a)、(b)、(d) Cu1、Cu2、Cu4 為四配位扭曲平面四邊形模式；(c)、(e) Cu3、Cu5 為五配位方錐體模式

由於中心金屬 Cu3 與 Cu5 為五配位幾何結構如圖 3-3-2，受到結構上的形變導致鍵長有所不同。Cu3 與氧原子(O3、O4、O5、O7)鍵長範圍為 1.925 到 1.959 Å，位於頂點 Cu3 與 O9 的鍵長為 2.403 Å，Cu5 與氮原子(N12、N14)的鍵長分別為 1.969 Å 和 2.013 Å；Cu5 與氧原子(O5、O8)的鍵長分別為 1.939 Å 和 1.947 Å；位於頂點 Cu5 與 O1 鍵長為 2.578 Å。與文獻上相關 Cu(II)-O、Cu(II)-N 化合物鍵長相符合。

進一步確認化合物 **5** 中五配位 Cu3 與 Cu5 的配位，將表 3-2-2 的角度帶入公式 1 計算<sup>77</sup>。將化合物 **5** 中 Cu3 合 Cu5 與周圍原子鍵角代入計算，計算結果為 Cu3 的  $\tau = 0.015$ 、Cu5 的  $\tau = 0.076$ ，其值皆接近 0，判斷皆為金字塔型連接模式，如圖 3-3-3 (c)(e)。

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60 \text{ 公式 1}$$

$\beta$  : 最大夾角,  $\alpha$  : 第二大夾角

化合物 5 中心金屬的氧化態以及結構中的氧原子, 可使用 BVS (Bond Valence Sum) 來計算其價數<sup>76</sup>。從表 3-3-1、3-3-2 可以發現化合物 5 中銅金屬皆為+2 價、氧原子則包含了-1 價的氫氧根離子與-2 價的氧原子。

表 3-3-1 化合物 5 銅金屬價數 BVS 計算結果

化合物 5	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	結果
Cu1	1.60	2.01	Cu <sup>2+</sup>
Cu2	1.56	1.98	Cu <sup>2+</sup>
Cu3	1.78	1.98	Cu <sup>2+</sup>
Cu4	1.61	2.04	Cu <sup>2+</sup>
Cu5	1.65	2.07	Cu <sup>2+</sup>

表 3-3-2 化合物 5 氧原子價數 BVS 計算結果

化合物 5	BVS 計算值	結果
O3	1.86	O <sup>2-</sup>
O4	2.14	RO <sup>-</sup>
O5	0.9	OH <sup>-</sup>

化合物 **5** 中配位子包含了兩種不同的配位模式，第一種是藉由配位子上的雙氨基與雙吡啶基來橋接，其中 Cu4 被吡啶基和氨基上的氮原子(N13、N15)螯合；Cu5 被吡啶基和氨基上的氮原子(N12、N14)螯合，如圖 3-3-4。

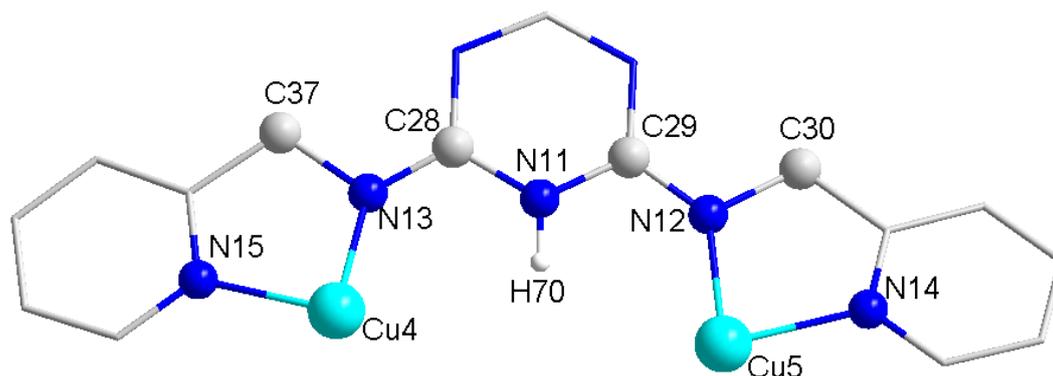


圖 3-3-4 化合物 **5** 中 Cu4、Cu5 藉由配位子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N'''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 3-2-3)，可以發現，第一配位模式中的 N12 和 N13 連接周圍原子的夾角總和分別是 359.12°和 357.69°，總和值皆接近 360°，推斷 N12 和 N13 為 sp<sup>2</sup> 的混成原子，表示出第一種配位模式的配位子有去質子化現象。

表 3-3-3 化合物 **5** 中 Cu4、Cu5 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(30)–N(12)–C(29)	115.48
C(29)–N(12)–Cu(2)	128.45
Cu(2)–N(12)–C(30)	115.19
C(37)–N(13)–C(28)	113.74
C(28)–N(13)–Cu(4)	130.84
Cu(4)–N(13)–C(37)	113.11

觀察 N12 和 N13 與周圍原子間的鍵長，如表 3-3-4 所示 N12-C29 與 N13-C28 的鍵長皆為 1.321 Å，從距離來看為雙鍵範圍，推測 N12、N13 呈現 sp<sup>2</sup> 的水平模式，再次推斷化合物 **5** 中第一種配位模式的 H<sub>2</sub>L 以去質子化。

表 3-3-4 化合物 **5** 中 N12、N13 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(12)–Cu(5)	1.969
N(12)–C(29)	1.321
N(12)–C(30)	1.459
N(13)–Cu(4)	1.967
N(13)–C(28)	1.321
N(13)–C(37)	1.475

第二種配位模式為 Cu2 藉由吡啶基和氨基上的氮原子(N6、N8)螯合，Cu1 則藉由配位子中心環上的氮原子(N4)與吡啶基上的氮原子(N7)螯合，如圖 3-3-5。

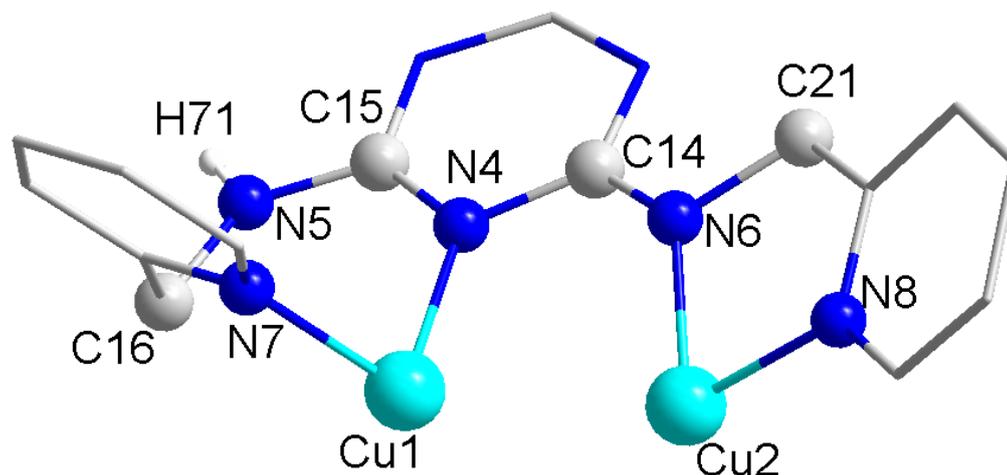


圖 3-3-5 化合物 **5** 中 Cu1、Cu2 藉由配位子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N''':N''',N'''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 3-3-5)，可以發現，第二種配位模式中的 N6 連接周圍原子的夾角總和為 356.89°，總和值皆接近 360°，同樣推斷 N6 為 sp<sup>2</sup> 的混成原子。

表 3-3-5 化合物 **5** 中 Cu1、Cu2 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(14)–N(6)–C(21)	114.61
C(21)–N(6)–Cu(2)	111.66
Cu(2)–N(6)–C(14)	130.62

觀察 N5 和 N6 與周圍原子間的鍵長，如表 3-3-6 所示 N5-C15 鍵長為 1.344 Å 距離為單鍵範圍，而 N6-C14 的鍵長為 1.327 Å 距離為雙鍵範圍，推測 N6 呈現  $sp^2$  的水平模式，因此判斷氫原子位在 N5 上，使得化合物 5 中第二種配位模式的  $H_2L$  以去質子化。

表 3-3-6 化合物 5 中 N5、N6 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(5)-C(16)	1.450
N(5)-C(15)	1.344
N(5)-H(71)	0.717
N(6)-Cu(2)	1.962
N(6)-C(14)	1.327
N(6)-C(21)	1.470

由上述 BVS 計算以及對配位子的討論結果發現，化合物 5 中五個銅金屬皆為+2 價、一個 $\mu_4$ -O (O3) 為-2 價、一個氫氧根離子為-1 價，一個甲醇為-1 價，三個醋酸根皆為-1 價，因此判斷  $H_2L$  配位子為單去質子化帶-1 價，最後再藉由外圍游離的過氧酸根使得化合物 5 整體電荷達到平衡。

### 3-3-2-1-(a) 化合物 5 分子內作用力解析

在化合物 5 結構中金屬間橋接的氫氧根離子(O5)與 H<sub>2</sub>L 配位子上的 H70 產生分子內的氫鍵，如圖 3-3-6 所示。其分子內作用力如表 3-3-7，藉由分子內氫鍵作用力來穩定單分子結構。

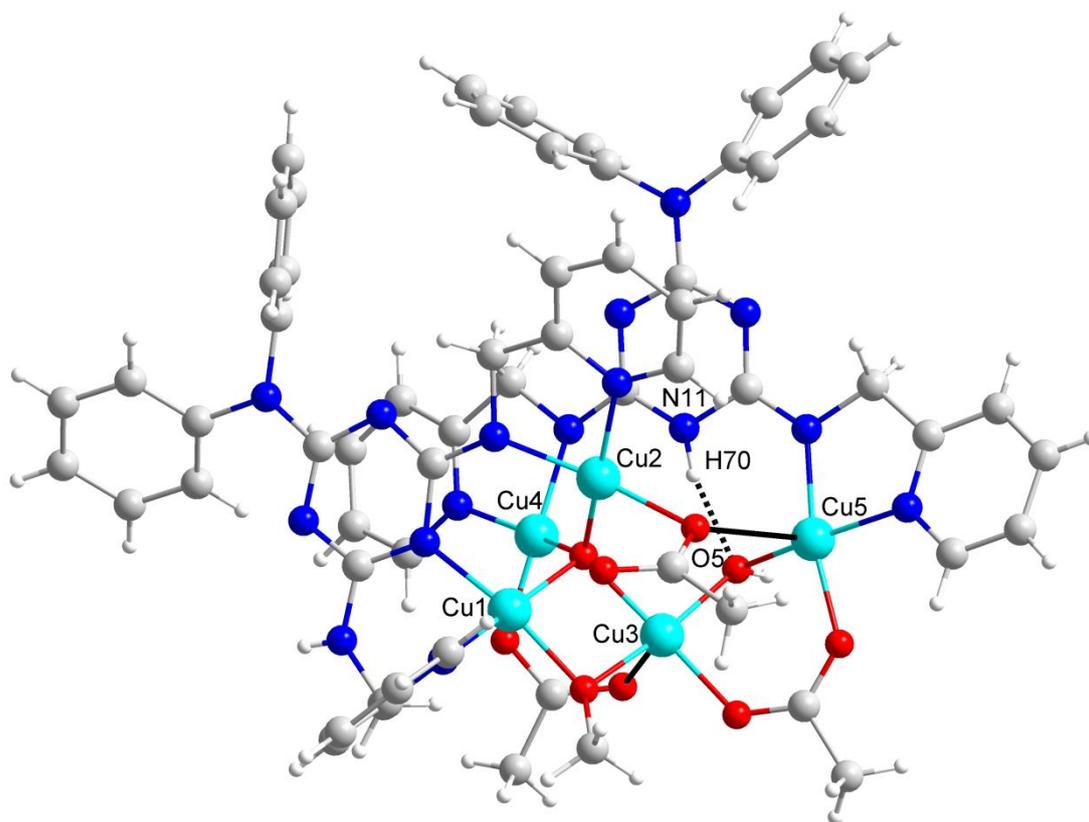


圖 3-3-6 化合物 5 分子內氫鍵作用力

表 3-3-7 化合物 5 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N11-H70...O5	1.824	2.647	158.46

### 3-3-2-1-(b) 化合物 5 分子間作用力解析

在化合物 5 單元中會藉由醋酸跟上的氧原子(O9)與鄰近單元中配位子上的 H58 產生分子間氫鍵作用力，如圖 3-3-7，能夠穩定分子間的結構，使結構連接形成二維結構模式，其分子間作用力如表 3-3-8。

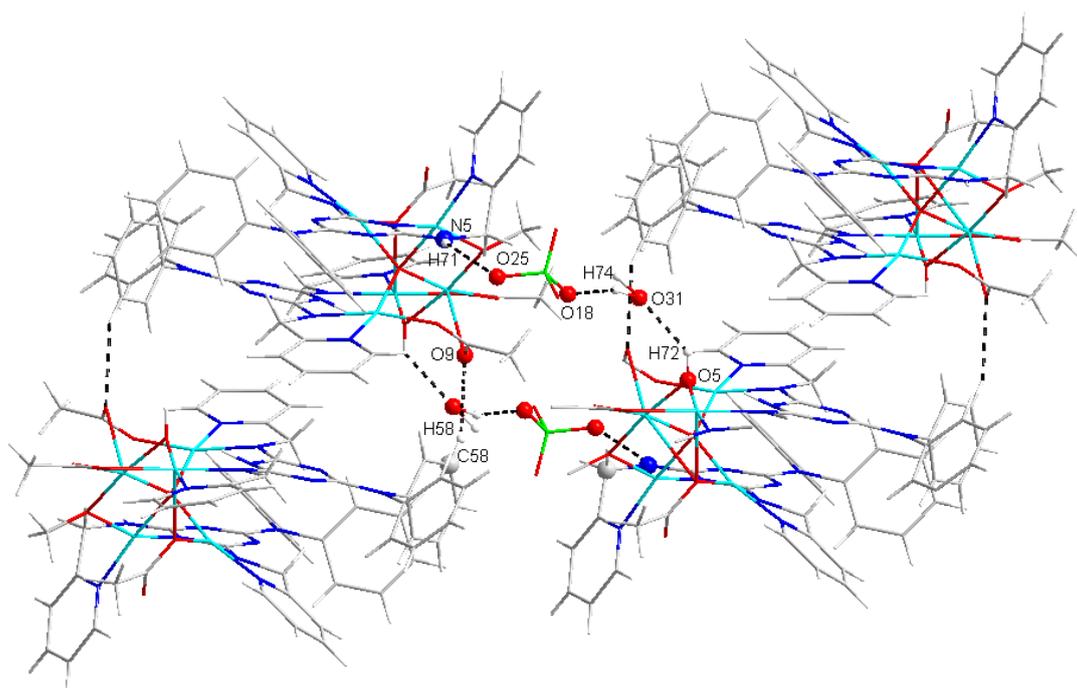


圖 3-3-7 化合物 5 分子間氫鍵作用力

表 3-3-8 化合物 5 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C58-H58...O9	2.577	3.453	157.13
N5-H71...O25	2.428	3.005	138.84
O31-H74...O18	1.873	2.914	161.94
O5-H72...O31	2.176	2.829	130.09

除此之外受到 H<sub>2</sub>L 配位子結構中雙苯環的影響產生立體障礙，導致在分子間堆疊上轉變為利用兩端的吡啶環與中心的氨基三唑環來產生  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力，距離分別為 3.102 Å 和 3.552 Å，如圖 3-3-8。

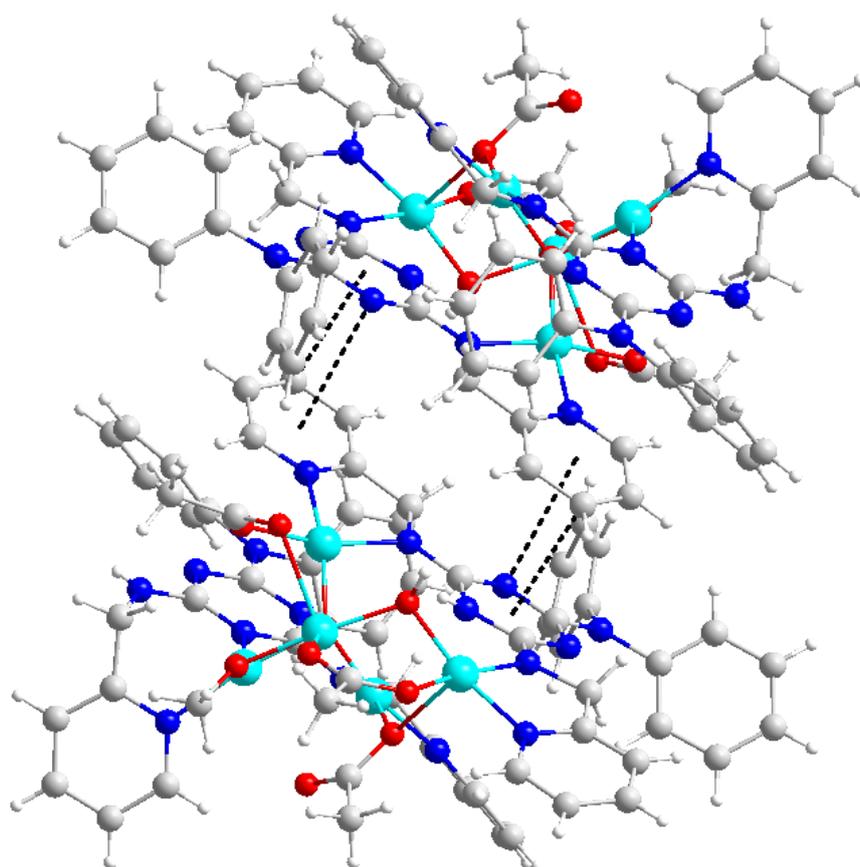


圖 3-3-8 化合物 5 分子間堆疊方式

### 3-3-2-2[NaCu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (6)

經由單晶 X-ray 繞射分析得知，化合物 **6** 為三斜晶系(triclinic)，空間群為  $P\bar{1}$ ，五核銅分子，其結構如圖 3-3-9。化合物 **6** 的最小不對稱單元中具有五個銅金屬、兩個 H<sub>2</sub>L 配位子、一個氧原子、三個丙酸根、兩個配位甲醇分子、兩個配位過氯酸根、兩個配位水分子及一個配位鈉離子。在五核銅分子結構中，金屬間以三個丙酸根、一個  $\mu_4$ -O、兩個配位甲醇以及配位子透過  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 和  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N'''' 的配位模式來連接，形成的五核銅化合物。

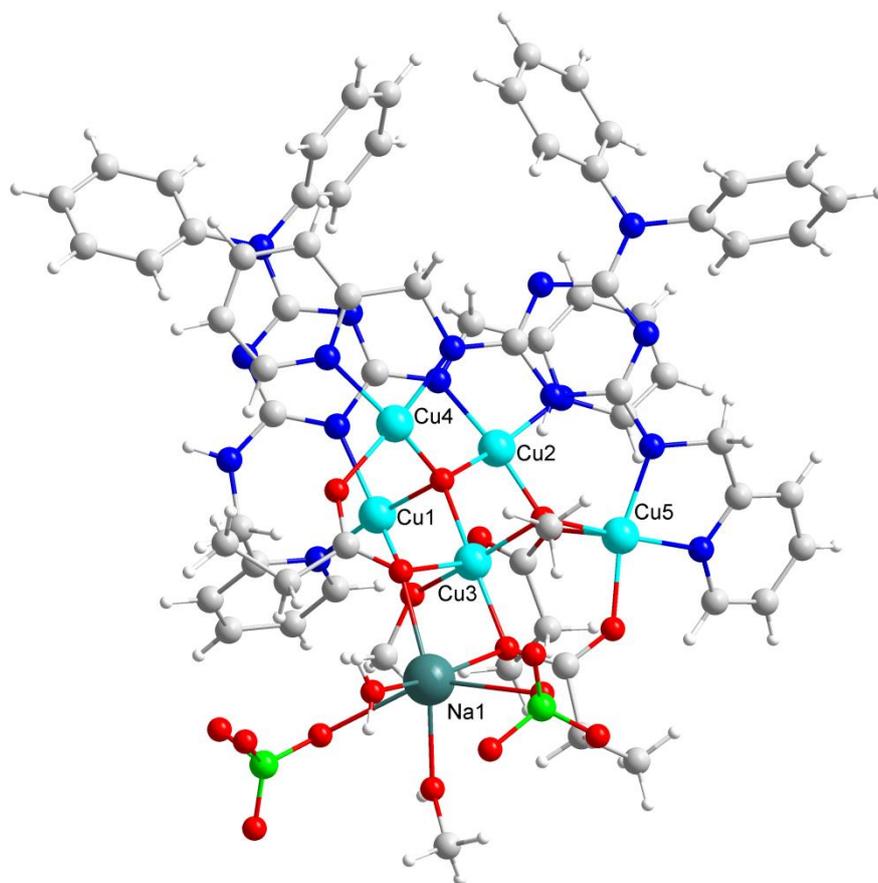


圖 3-3-9 化合物 **6** 之五核銅分子結構

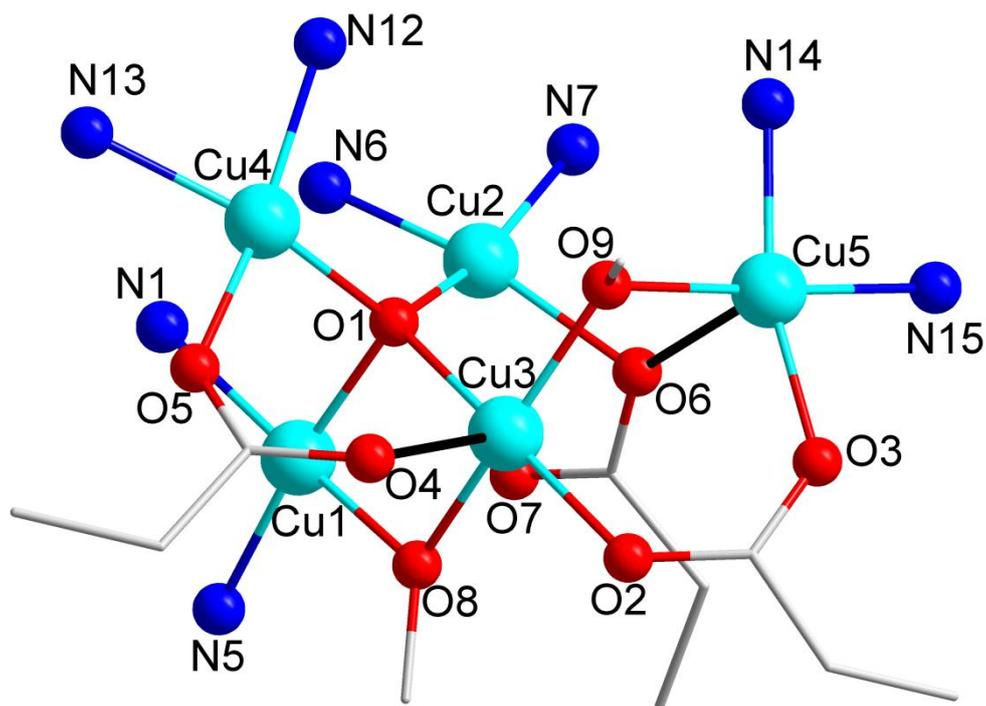


圖 3-3-10 化合物 6 除去結構中的配位子觀察，黑粗線為頂點長軸

將化合物 6 結構簡化觀察，如圖 3-3-10，中心金屬 Cu5 與 Cu3 間利用一個 *syn-syn* 模式的 $\mu_2$ -醋酸根與一個甲醇的氧原子(O9)連接，Cu1 與 Cu3 間利用一個 $\mu_4$ -O (O1) 與一個甲醇上的氧原子(O8)連接，Cu3 與 Cu4 間利用一個 $\mu_4$ -O (O1) 與一個 *syn-syn* 模式的 $\mu_2$ -醋酸根連接，Cu2 與 Cu5 間利用一個醋酸根上的氧原子(O6)以 $\mu_2$ -O 方式連接，此外 Cu1 至 Cu4 間皆利用 $\mu_4$ -O (O3) 來連接彼此。

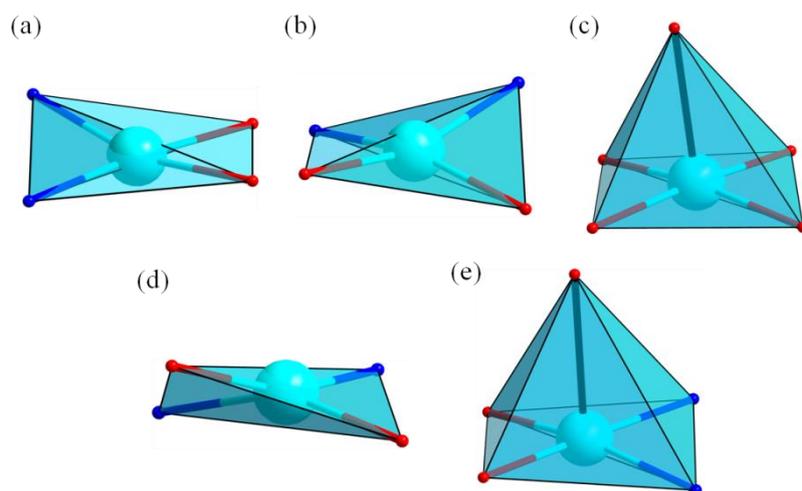


圖 3-3-11 化合物 **6** 金屬配位環境簡易圖(a)、(b)、(d) Cu1、Cu2、Cu4 為四配位扭曲平面四邊形模式；(c)、(e) Cu3、Cu5 為五配位方錐體模式

由於中心金屬 Cu3 與 Cu5 為五配位幾何結構如圖 3-3-10，受到結構上的形變導致鍵長有所不同。Cu3 與氧原子(O1、O2、O8、O9) 鍵長範圍為 1.918 到 1.996 Å，位於頂點 Cu3 與 O4 的鍵長為 2.270 Å，Cu5 與氮原子(N14、N15)的鍵長分別為 1.961 Å 和 2.006 Å；Cu5 與氧原子(O3、O9)的鍵長分別為 1.951 Å 和 1.942 Å；位於頂點 Cu5 與 O6 鍵長為 2.457 Å。與文獻上相關 Cu(II)-O、Cu(II)-N 化合物鍵長相符合。

進一步確認化合物 **6** 中五配位 Cu3 與 Cu5 的配位，將表 3-2-2 的角度帶入公式 1 計算<sup>77</sup>。將化合物 **6** 中 Cu3 合 Cu5 與周圍原子鍵角代入計算，計算結果為 Cu3 的  $\tau = 0.095$ 、Cu5 的  $\tau = 0.232$ ，其值皆接近 0，判斷皆為金字塔型連接模式，如圖 3-3-11 (c)(e)。

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60 \quad \text{公式 1}$$

$\beta$  : 最大夾角,  $\alpha$  : 第二大夾角

化合物 **6** 中心金屬的氧化態以及結構中的氧原子，可使用 BVS (Bond Valence Sum) 來計算其價數<sup>76</sup>。從表 3-3-9、3-3-10 可以發現化合物 **6** 中銅金屬皆為+2 價、氧原子則包含了-1 價的氫氧根離子與-2 價的氧原子。

表 3-3-9 化合物 **6** 銅金屬價數 BVS 計算結果

化合物 <b>6</b>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	結果
Cu1	1.56	1.96	Cu <sup>2+</sup>
Cu2	1.60	2.04	Cu <sup>2+</sup>
Cu3	1.78	1.98	Cu <sup>2+</sup>
Cu4	1.96	2.02	Cu <sup>2+</sup>
Cu5	1.66	2.08	Cu <sup>2+</sup>

表 3-3-10 化合物 **6** 氧原子價數 BVS 計算結果

化合物 <b>6</b>	BVS 計算值	結果
O1	1.83	O <sup>2-</sup>
O8	1.83	RO <sup>-</sup>
O9	1.77	RO <sup>-</sup>

化合物 **6** 中配位子包含了兩種不同的配位模式，第一種是藉由配位子上的雙氨基與雙吡啶基來橋接，其中 Cu4 被吡啶基和氨基上的氮原子(N12、N13)螯合；Cu5 被吡啶基和氨基上的氮原子(N14、N15)螯合，如圖 3-3-12。

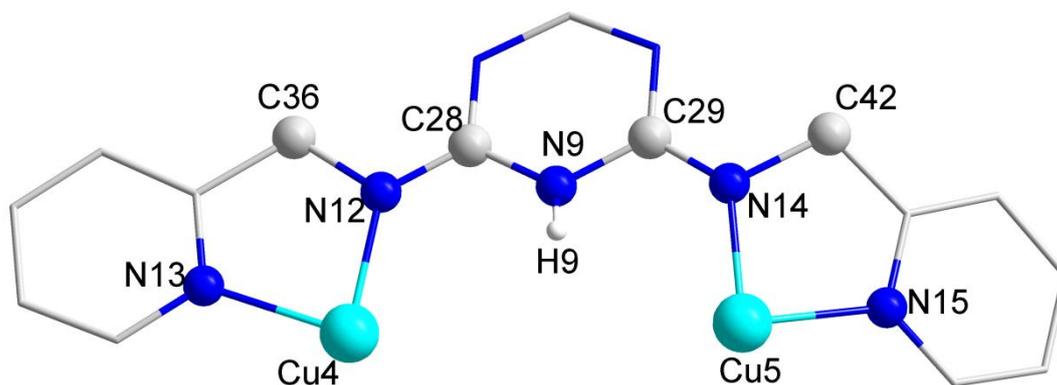


圖 3-3-12 化合物 **6** 中 Cu4、Cu5 藉由配位子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 3-3-11)，可以發現，第一配位模式中的 N12 和 N14 連接周圍原子的夾角總和分別是 357.93°和 358.22°，總和值皆接近 360°，推斷 N12 和 N14 為 sp<sup>2</sup> 的混成原子，表示出第一種配位模式的配位子有去質子化現象。

表 3-3-11 化合物 **6** 中 Cu4、Cu5 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(28)–N(12)–C(36)	113.04
C(36)–N(12)–Cu(4)	113.89
Cu(4)–N(12)–C(28)	131.00
C(28)–N(14)–C(42)	115.87
C(42)–N(14)–Cu(5)	112.72
Cu(5)–N(14)–C(28)	129.63

觀察 N12 和 N14 與周圍原子間的鍵長，如表 3-3-12 所示 N12-C28 與 N14-C29 的鍵長皆為 1.322 Å 和 1.317 Å，從距離來看為雙鍵範圍，推測 N12、N13 呈現 sp<sup>2</sup> 的水平模式，再次推斷化合物 **6** 中第一種配位模式的 H<sub>2</sub>L 以去質子化。

表 3-3-12 化合物 **6** 中 N12、N13 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(12)–Cu(4)	1.960
N(12)–C(28)	1.322
N(12)–C(36)	1.468
N(13)–Cu(5)	1.961
N(13)–C(29)	1.317
N(13)–C(42)	1.467

第二種配位模式為 Cu2 藉由吡啶基和氨基上的氮原子(N6、N7)螯合，Cu1 則藉由配位子中心環上的氮原子(N1)與吡啶基上的氮原子(N5)螯合，如圖 3-3-13。

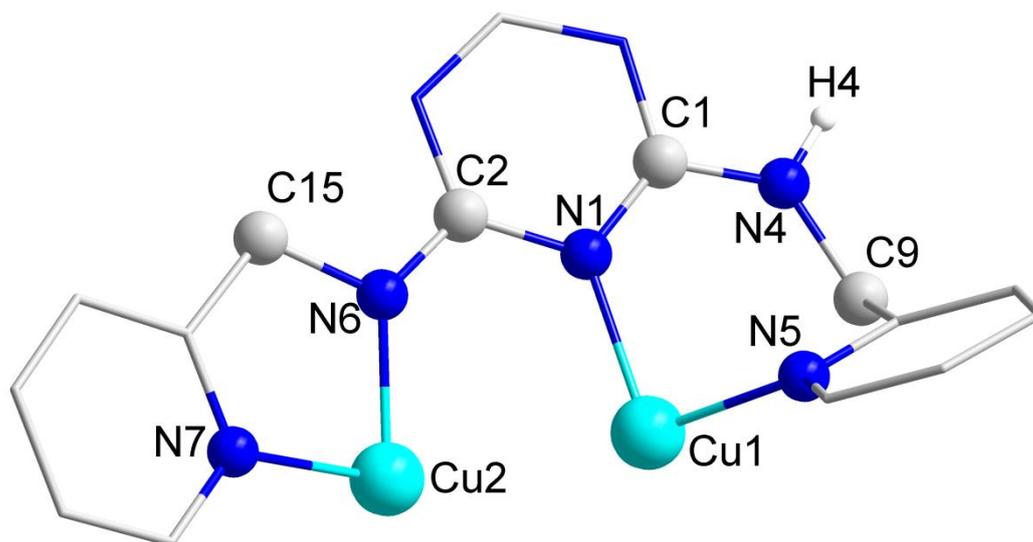


圖 3-3-13 化合物 **6** 中 Cu1、Cu2 藉由配位子以  $\mu_2$ -HL- $\kappa^4$ -N,N':N'',N''' 的配位模式來連接

由 X-ray 單晶結構所測得的 H<sub>2</sub>L 結構角度及鍵長(表 3-3-13)，可以發現，第二種配位模式中的 N6 連接周圍原子的夾角總和為 358.96°，總和值皆接近 360°，同樣推斷 N6 為 sp<sup>2</sup> 的混成原子

表 3-3-13 化合物 **6** 中 Cu2 和 H<sub>2</sub>L 上的氮原子配位，C-N 基上氮原子連接周圍原子的夾角

	鍵角 (°)
C(1)–N(4)–H(4)	115.41
H(4)–N(4)–C(9)	115.54
C(9)–N(4)–C(1)	129.05

觀察 N4 和 N6 與周圍原子間的鍵長，如表 3-3-14 所示 N4-C1 鍵長為 1.350 Å 距離為單鍵範圍，而 N6-C2 的鍵長皆為 1.326 Å 距離為雙鍵範圍，推測 N6 呈現  $sp^2$  的水平模式，因此判斷氫原子位在 N4 上，使得化合物 **6** 中第二種配位模式的 H<sub>2</sub>L 以去質子化。

表 3-3-14 化合物 **6** 中 N4、N6 和周圍連接的原子的距離

	鍵長 (Å)
N(4)-C(1)	1.350
N(4)-H(4)	0.881
N(4)-C(9)	1.456
N(6)-Cu(2)	1.932
N(6)-C(2)	1.326
N(6)-C(15)	1.459

由上述 BVS 計算以及對配位子的討論結果發現，化合物 **6** 中五個銅金屬皆為+2 價、一個  $\mu_4$ -O (O1) 為-2 價、兩個甲醇為-1 價、三個丙酸根皆為-1 價、兩個過氯酸根為-2 價、一個鈉離子為+1 價，因此判斷 H<sub>2</sub>L 配位子為單去質子化帶-1 價，使得化合物 **6** 整體電荷達到平衡。

### 3-3-2-2-(a) 化合物 6 分子內作用力解析

在化合物 6 結構中金屬間橋接的氫氧根離子(O9)與 H<sub>2</sub>L 配位子上的 H9 產生分子內的氫鍵，如圖 2-3-14 所示。其分子內作用力如表 3-3-15。

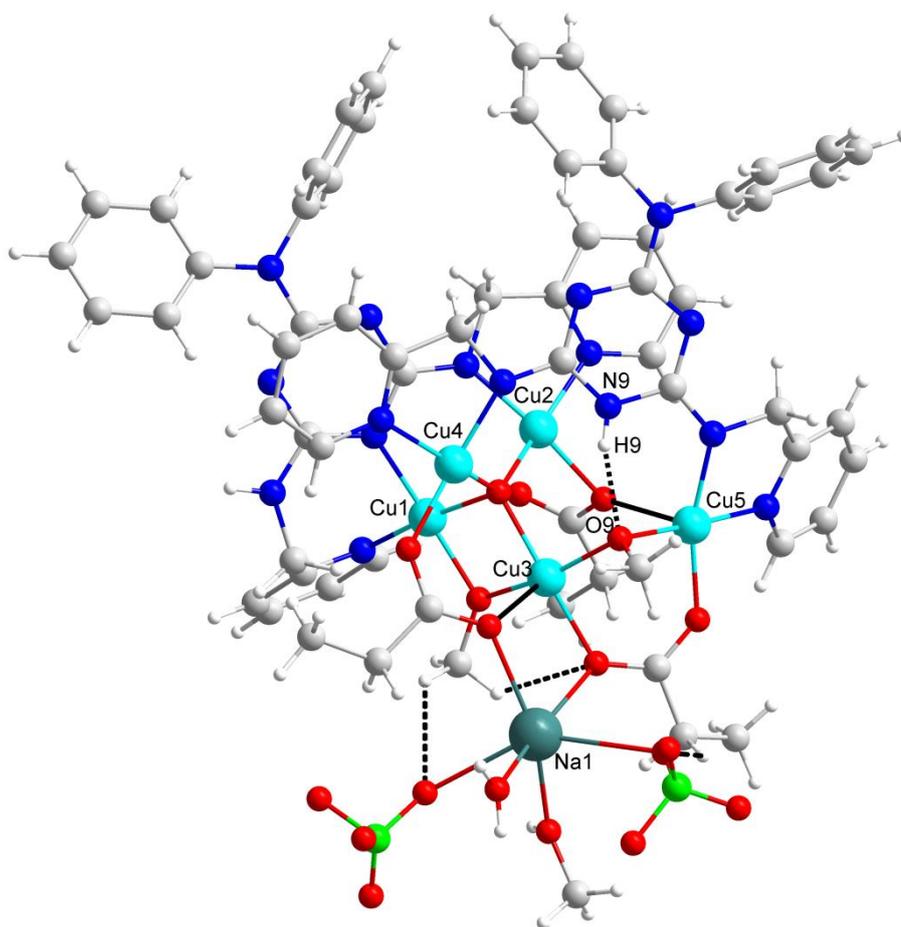


圖 3-3-14 化合物 6 分子內氫鍵作用力

此外結構中丙酸根上的氧原子(O2)會與甲醇上的 H64A 產生氫鍵，丙酸根上的 H56A 會與過氯酸根上的氧原子(O14)產生氫鍵，甲醇上的 H64C 會與過氯酸根上的氧原子(O10)產生氫鍵，藉由分子內氫鍵作用力來穩定單分子結構，如圖 2-3-15 所示。

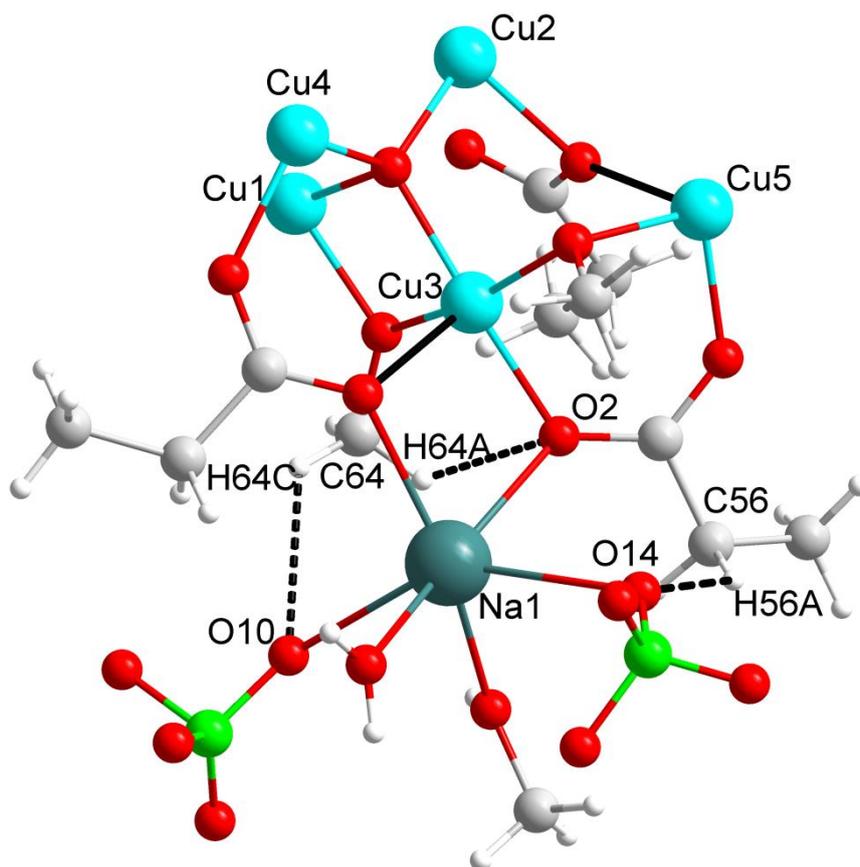


圖 3-3-15 化合物 **6** 分子內氫鍵作用力

表 3-3-15 化合物 **6** 分子內氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

<b>D–H···A (Å)</b>	<b>H···A (Å)</b>	<b>D···A (Å)</b>	<b>D–H···A (°)</b>
<b>N9–H9···O9</b>	1.899	2.667	162.62
<b>C64–H64A···O2</b>	2.567	3.130	116.52
<b>C56–H56A···O14</b>	2.620	3.363	131.88
<b>N64–H64C···O10</b>	2.672	3.395	130.88

### 3-3-2-2-(b) 化合物 6 分子間作用力解析

化合物 6 單元分子間氫鍵主要來自於丙酸跟上的氧原子(O4)與鄰近單元中配位子上的 H45 產生分子間氫鍵，過氯酸根上的氧原子(O11、O15)也會與鄰近單元中的(H4、H24)產生分子間氫鍵作用力如圖 3-3-16，能夠穩定分子間的結構，使結構連接形成二維結構模式，其分子間作用力如如表 3-3-16 。

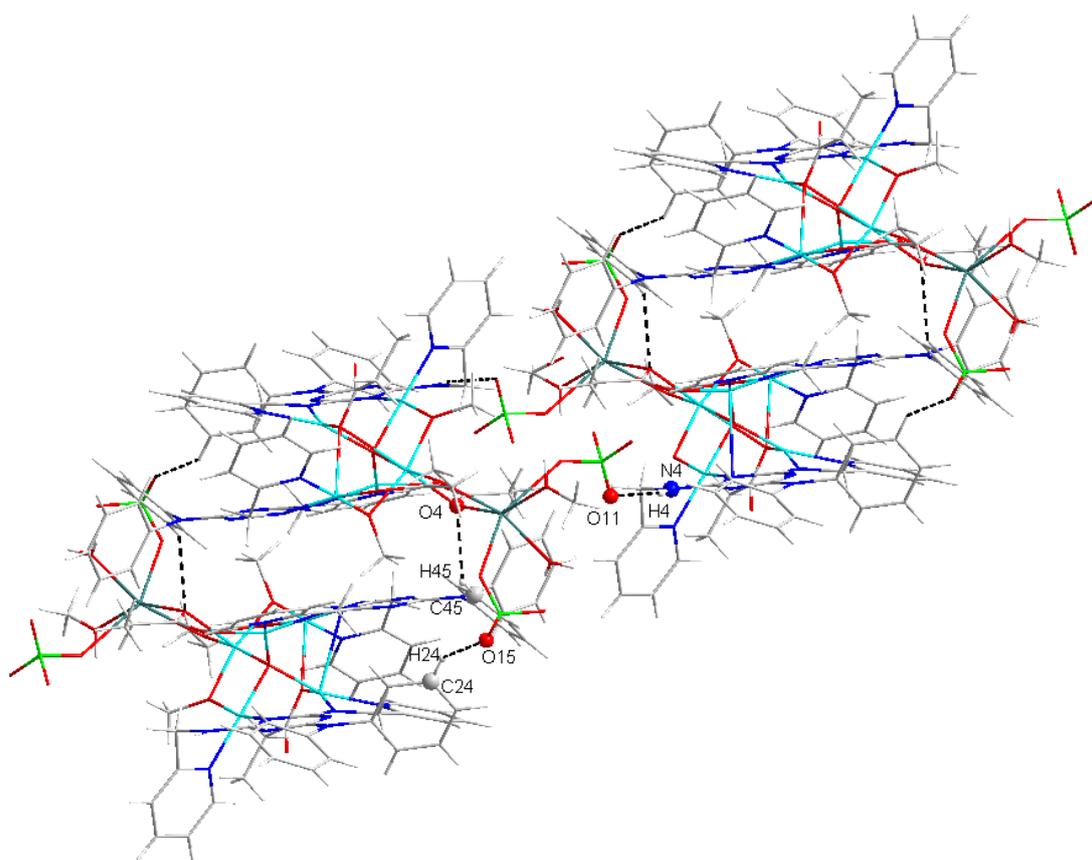


圖 3-3-16 化合物 6 分子間氫鍵作用力

表 3-3-16 化合物 6 分子間氫鍵距離(Å)與鍵角(°)

D-H...A (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C45-H45...O4	2.818	3.623	155.49
C24-H24...O15	2.776	3.538	137.81
N4-H4...O11	2.222	3.046	143.89

除此之外受到 H<sub>2</sub>L 配位子結構中雙苯環的影響產生立體障礙，導致在分子間堆疊上轉變為利用兩端的吡啶環與中心的氨基三唑環來產生  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力，距離分別為 3.703 Å 和 3.504 Å，如圖 3-3-17。

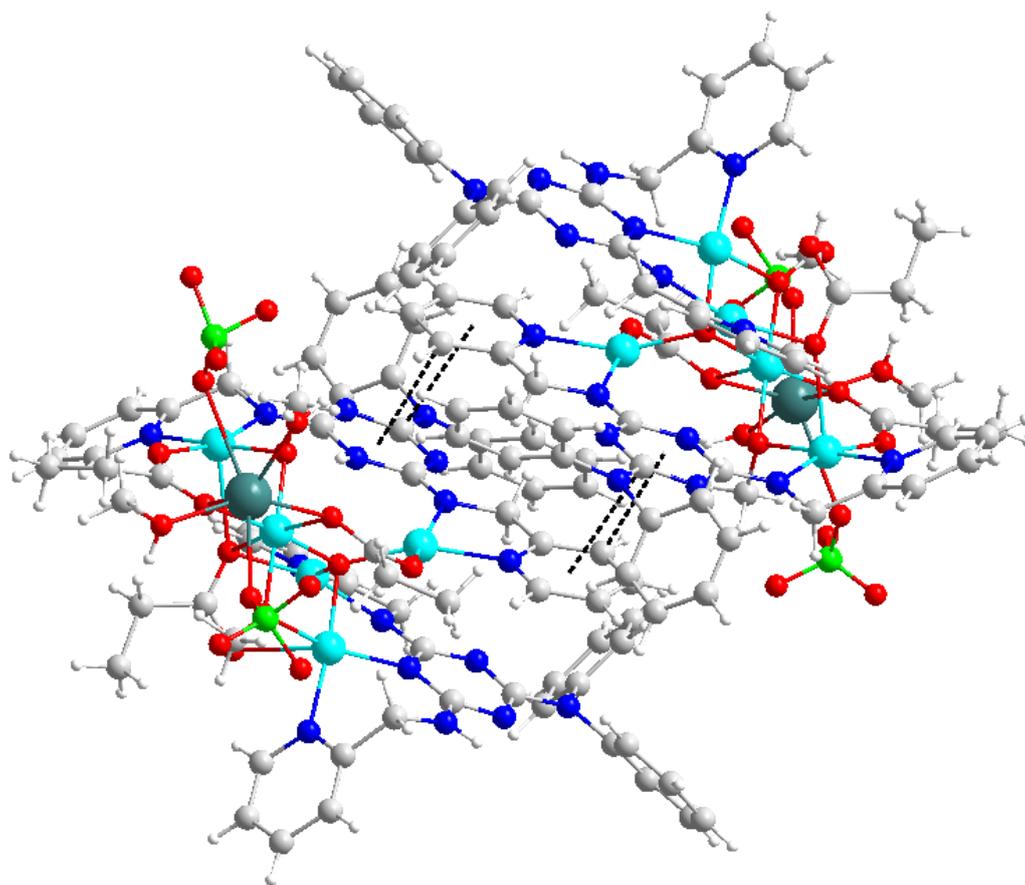


圖 3-3-17 化合物 6 分子間堆疊方式

### 3-3-3 熱重分析法：

#### 3-3-3-1 $[\text{Cu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})\text{OH}]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (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  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測量從室溫至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，如圖 3-3-18。當化合物 5 開始加熱時，大約在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  時結構開始大幅裂解。

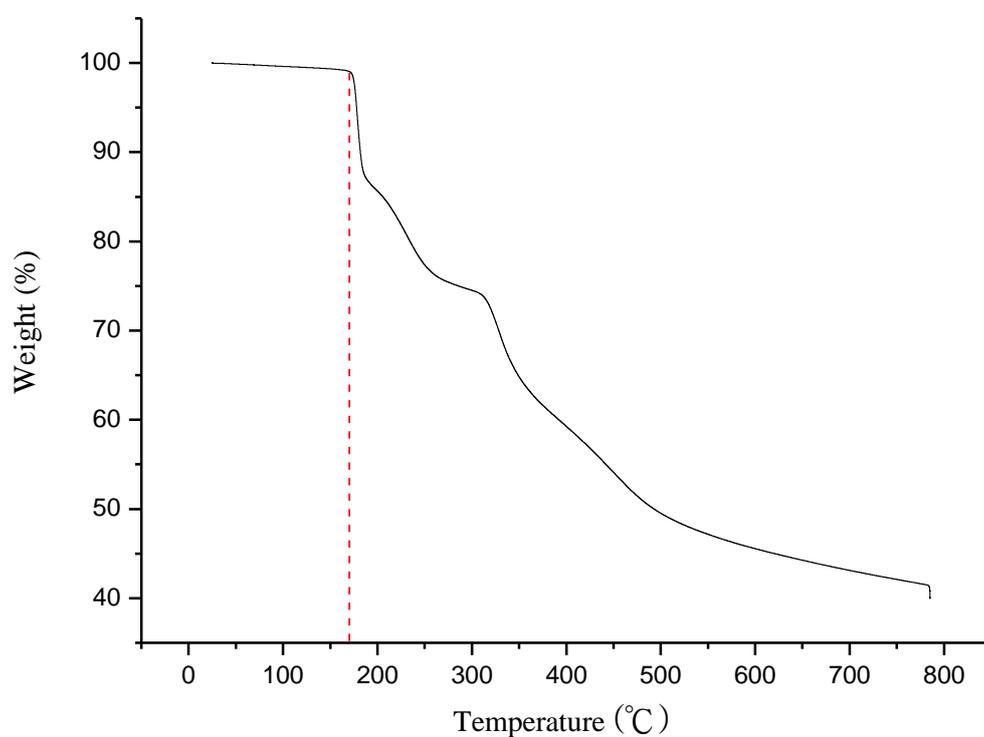


圖 3-3-18 化合物 5 之 TGA 圖

### 3-3-3-2[NaCu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (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 °C/min，測量從室溫至 800 °C，如圖 3-3-19。當化合物 **6** 開始加熱時，大約在 180°C 時結構開始大幅裂解。

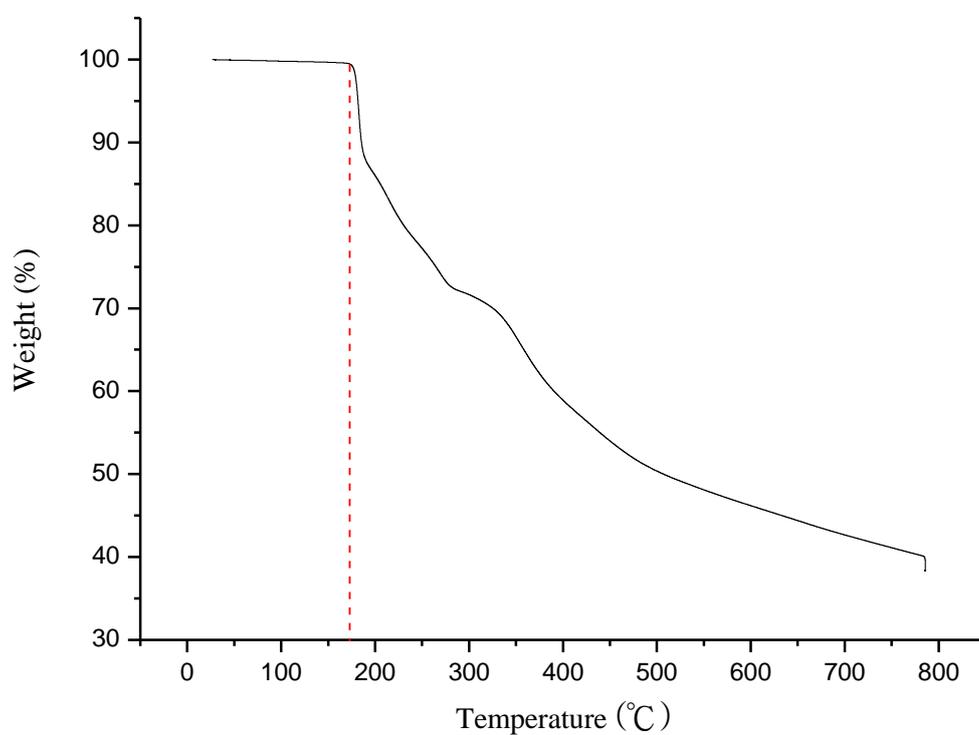


圖 3-3-19 化合物 **6** 之 TGA 圖

### 3-3-4 粉末繞射分析：

#### 3-3-4-1 $[\text{Cu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})\text{OH}]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5)

量產化合物 5 量測 X-ray 粉末繞射與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 3-3-20 所示，將晶體磨成粉末壓平於 holder 上測量。實驗結果得知，部分實際值訊號與理論值訊號相差異，推測為樣品游離溶劑逸失所導致。

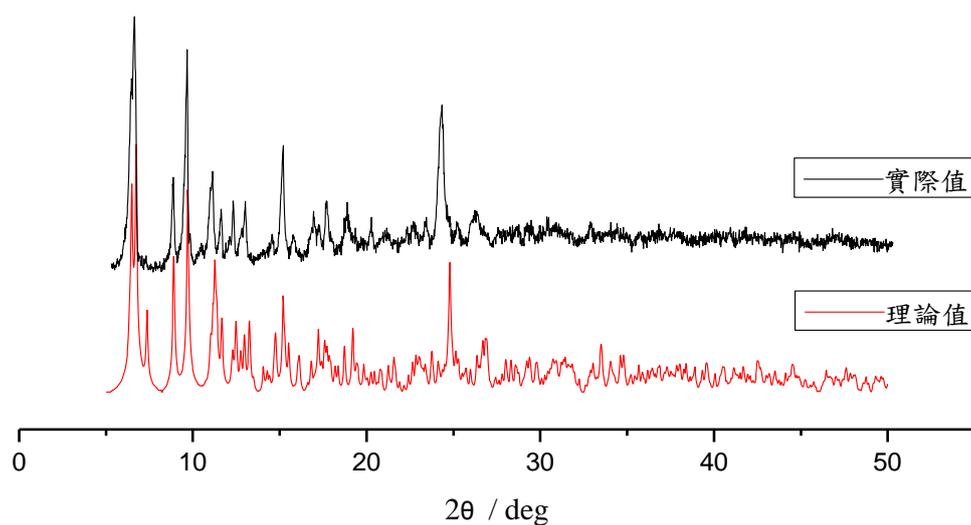


圖 3-3-20 化合物 5 粉末繞射理論值和實際值對照

### 3-3-4-2[NaCu<sub>5</sub>O(HL)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (6)

量產化合物 6 量測 X-ray 粉末繞射與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，如圖 3-3-21 所示，將晶體磨成粉末壓平於 holder 上測量。實驗結果得知，部分實際值訊號與理論值訊號相差異，推測為樣品配位溶劑逸失所導致。

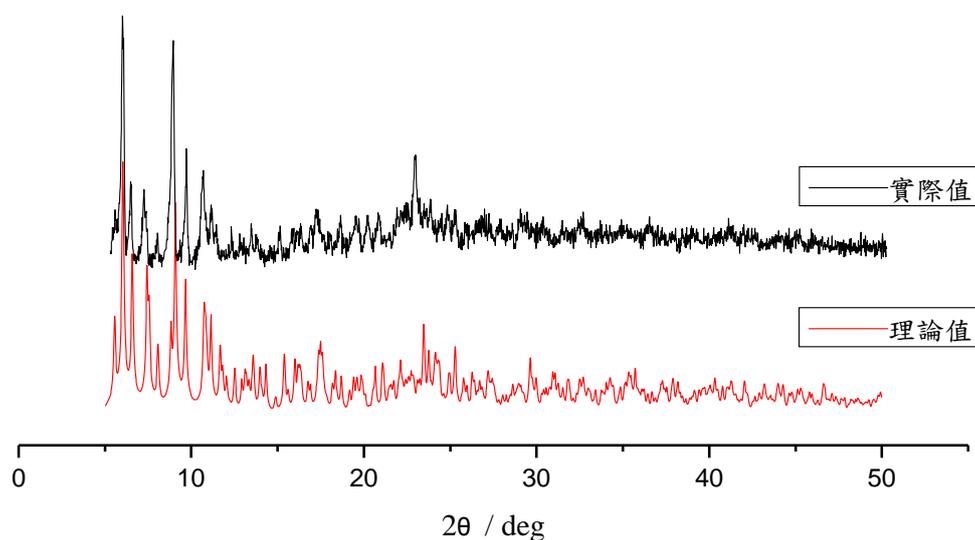


圖 3-3-21 化合物 6 粉末繞射理論值和實際值對照

### 3-3-5 磁性討論：

化合物 5 與 6 中心金屬結構模式相同，因此將磁性量測數據一起討論並說明。在外加磁場 10000 Oe，溫度範圍 2 K 到 300 K，量測化合物 5 與 6 磁化率，分別表示於圖 3-3-22 和圖 3-3-23。在 300 K 時，化合物 5 的  $\chi_M T$  值為  $1.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，隨著溫度下降而下降，當溫度降至 2 K 時  $\chi_M T$  值降至  $0.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。 $\chi_M T$  值隨著溫度下降至 20 K 曲線下降，表示出金屬間呈現反鐵磁作用力，而後曲線於 10 K 時再下降，可能來自於零磁場開裂和分子間反鐵磁作用影響。

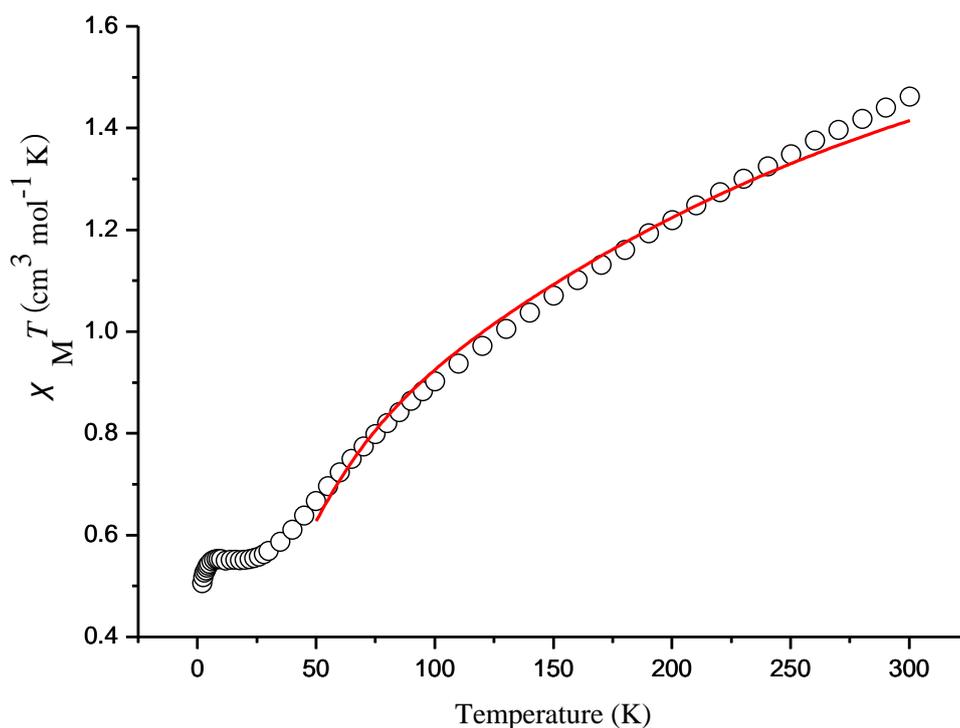


圖 3-3-22 化合物 5 直流磁化率  $\chi_M T$ ( $\circ$ )對溫度作圖，紅色實線代表曲線擬合結果

化合物 **6** 在外加磁場 10000 Oe，溫度範圍 2 K 到 300 K，測量磁化率，圖 3-3-21。在 300 K 時，化合物 **6** 的  $\chi_M T$  值為  $1.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，隨著溫度下降而下降，當溫度降至 2 K 時  $\chi_M T$  值降至  $0.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。 $\chi_M T$  值隨著溫度下降至 40 K 曲線下降，表示出金屬間呈現反鐵磁作用力，而後曲線於 10 K 時再下降，可能來自於零磁場開裂和分子間反鐵磁作用影響。

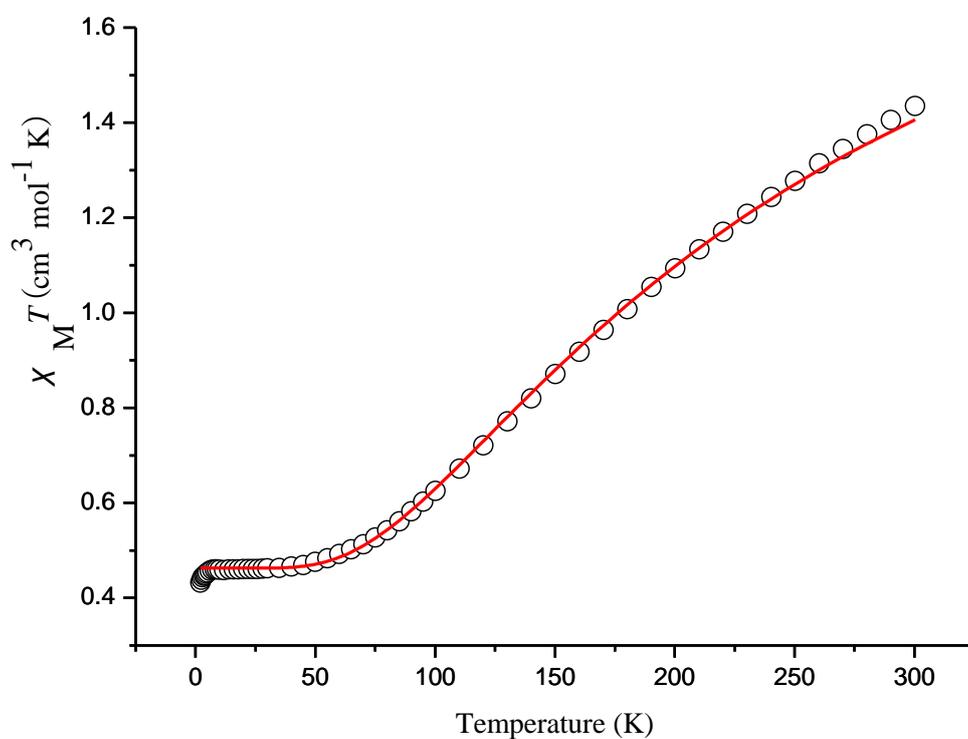


圖 3-3-23 化合物 **6** 直流磁化率  $\chi_M T$ ( $\circ$ )對溫度作圖，紅色實線代表曲線擬合結果

假設中心金屬 Cu(II)是高自旋(high spin,  $S = 1/2$ )，常溫下金屬間離子無磁相互作用力，只考慮電子自旋 (spin only) 所呈現的磁性，並利用公式 2 計算出 300 K 時理論的  $\chi_M T$  值為  $1.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  ( $g$  值為 2)，實驗測得的  $\chi_M T$  值分別為 1.46 和  $1.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  低於理論值，推測是因為受到反鐵磁作用的影響。

由 Curie Weiss Law 對化合物 **5** 與 **6** 擬合溫度 100 至 300 K，以  $\chi_M^{-1}$  對 T 作圖，如圖 3-3-24 和圖 3-3-25 中紅色實線，化合物 **5** 擬合結果為  $C = 2.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -157.52 \text{ K}$ ，從 Weiss 常數( $\theta$ )為負值，說明化合物 **5** 在高溫下呈現強烈反鐵磁性性質。

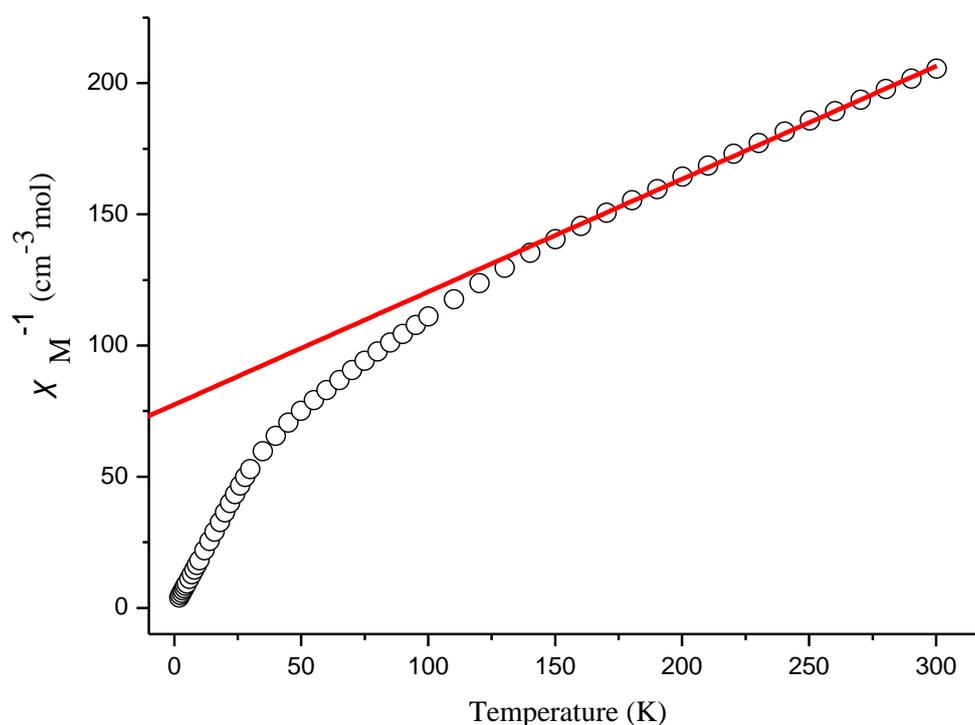


圖 3-3-24 化合物 **5** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度作圖，紅線為擬合結果

化合物 **6** 擬合結果為  $C = 4.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -546.60 \text{ K}$ ，從 Weiss 常數( $\theta$ )為負值，說明化合物 **6** 在高溫下呈現強烈反鐵磁性性質。

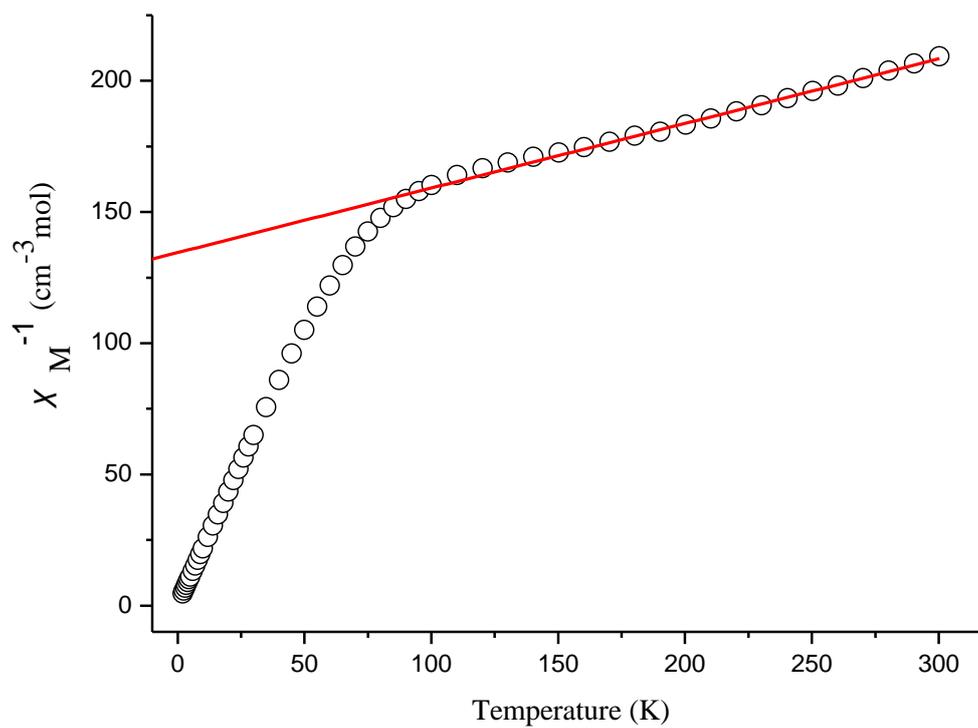


圖 3-3-25 化合物 **6** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度作圖，紅線為擬合結果

化合物 **5** 和 **6** 結構中，金屬之間包含了五種連接模式(圖 3-3-26)：

第一種為 Cu5 與 Cu3 間藉由一個以 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及一個  $\mu_2$ -O 相互連接，第二種為 Cu1 與 Cu3 間藉由一個配位甲醇上的氧原子及一個中心  $\mu_4$ -O 相互連接，第三種為 Cu3 與 Cu4 間藉由一個以 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根及一個中心  $\mu_4$ -O 相互連接，第四種 Cu2 與 Cu5 間藉由醋酸根中一個氧原子以  $\mu_2$ -O 方式相互連接，第五種為藉由單一個中心  $\mu_4$ -O 相互連接，由於金屬間的連接模式種類較多，在磁作用擬合上著重於水平位連接模式所產生的作用力。

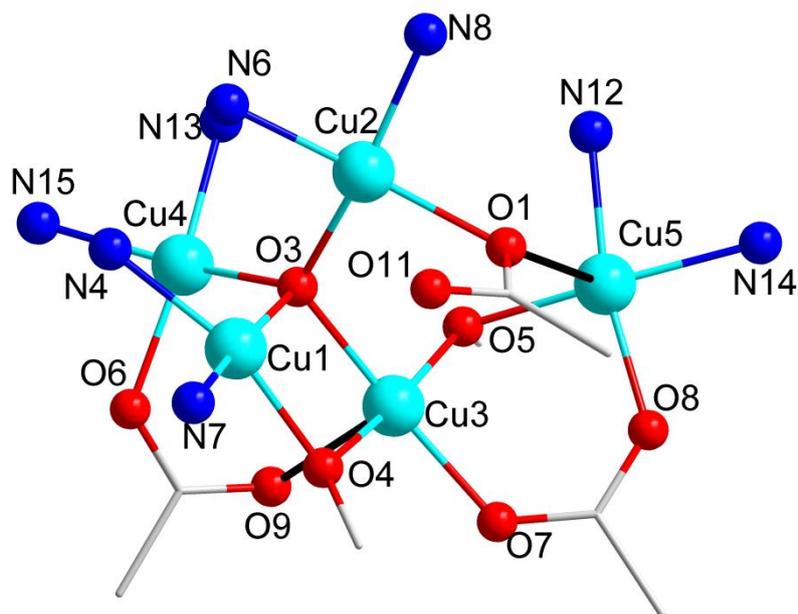


圖 3-3-26 化合物 **5** 結構中所包含的連接模式

假設 Cu3-Cu5 間作用力為  $J_1$ ，Cu1-Cu3 間作用力為  $J_2$ ，Cu1-Cu4、Cu2-Cu3、Cu3-Cu4 和 Cu2-Cu4 間作用力為  $J_3$ ，Cu3-Cu4 間作用力為  $J_4$ ，利用 spin Hamiltonian 描述， $H = -J_1(S_3S_5) - J_2(S_1S_3) - J_3(S_1S_4 +$

$S_2S_3 + S_3S_4 + S_2S_4) - J_4(S_3S_4)$  代入 Van Vleck Equation 可得知金屬間相互耦合的關係式。Cu1、Cu2、Cu3、Cu4、Cu5 的自旋量子數分別為  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_5$ ，如圖 3-3-27。

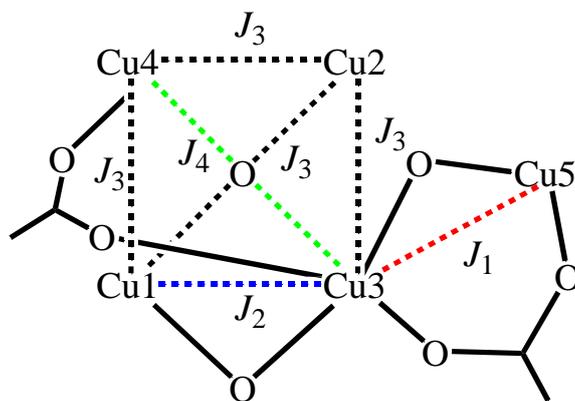


圖 3-3-27 化合物 **5** 和 **6** 五核銅分子中，銅金屬間藉由不同的電子傳遞路徑與其相對應的  $J$  值( $J_1$ 、 $J_2$ 、 $J_3$ 、 $J_4$ )

將量測所得之磁化率實驗值作曲線擬合，其結果為如圖 3-3-20 和圖 3-3-21 實線所示，避免低溫下產生的零磁場開列等原因影響參數，化合物 **5** 擬合溫度從 50 K 到 300 K，所得之最佳擬合參數： $J_1 = +14.08 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = -150.32 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_3 = -41.74 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_4 = -35.21 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.05$ ；化合物 **6** 擬合溫度從 8 K 到 300 K，所得之最佳擬合參數： $J_1 = +10.56 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = -167.47 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_3 = -44.21 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_4 = -49.29 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.22$ 。由擬合所得作用力可以觀察出  $J_1$  為弱的鐵磁性，而  $J_2$ - $J_4$  為相對較強的反鐵磁性，使得整體化合物 **5**、**6** 展現強的反鐵磁行為。

針對磁結構相關性討論，化合物 **5** 和 **6** 結構中 Cu5 與 Cu3 間藉由一個以 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根以及一個  $\mu_2$ -O 相互連接，擬合所得

$J_1$  為正值說明為鐵磁性作用力，主要因受到軌域反補償效應<sup>52</sup>的影響所導致，其作用力值落於文獻範圍中，如表 2-3-28。

Cu1 與 Cu3 間藉由一個配位甲醇上的氧原子及一個中心  $\mu_4$ -O 相互連接形成的  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  結構是利用水平對水平位的連接模式。此連接模式所產生的磁作用在文獻中被廣泛研究，如表 3-3-17，其產生的作用力主要會以 Cu-O-Cu 角度來區分，大於  $97.5^\circ$  為反鐵磁反之小於  $97.5^\circ$  則為鐵磁<sup>61</sup>，但由於氧原子上的取代基不同所用來區分作用力的角度也會有些微變化，根據文獻表示如果為烷氧(alkyl oxygen)則角度約降低為  $92^\circ$ ，而化合物 **5** 和 **6** 結構中的氧原子為烷氧，所得到的 Cu-O-Cu 角度分別為  $98.70^\circ$ 、 $96.87^\circ$  和  $100.16^\circ$ 、 $98.38^\circ$ ，擬合所得之作用力直落於文獻範圍中，如表 3-3-17。

$J_3$  和  $J_4$  所擬合得到的作用力值相接近，從結構中觀察其連接模式一種是藉由單一個中心  $\mu_4$ -O 連接，而另一種是藉由 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根及一個中心  $\mu_4$ -O 連接，其中可以發現 *syn-syn* 模式的  $\mu_2$ -醋酸根是以軸對水平位的模式連接，推測其所展現的作用力較弱，因此主要還是以中心的  $\mu_4$ -O 作為主要的電子傳遞路徑。在過往的文獻中中心金屬間藉由  $\mu_4$ -O 連接所展現的行為皆為較強的反鐵磁作用<sup>68</sup>，如表 3-3-18，而  $J_3$  和  $J_4$  值與文獻相符合。

表 3-3-17 利用雙  $\mu_2$ -O 配位基模式連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-O-Cu (deg)	Cu-Cu (Å)	Cu-O (Å)	J ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref
$[\text{Cu}(\mu\text{-L}_1)(\text{CH}_3\text{COO})]_2$	99.29	3.185	19.53, 2.221	-54.2	58
$[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{NCS})]_2$	101.92	2.978	1.891, 1.943	-98	59
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	99.98	2.934	1.897, 1.934	-100	60
$\{[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{N}(\text{CN})_2)(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)\}_n$	98.06, 97.24	2.908	1.918-1.957	-117	61
$[\text{Cu}(\text{L}_4)(\text{Cl})]_2$	98.06, 97.24	3.013	1.902, 1.915	-120	62
$[\text{L}^{\text{CH}_3}]_2\text{Cu}_2$	104.23	2.967	1.935-2.014	-135.6	63
$[\text{Cu}(\text{L}_5)(\text{NCS})]_2$	99.47, 97.02	2.993	1.919, 1.928	-136	62
$[\text{Cu}(\text{L}_6)(\text{CH}_3\text{CO}_2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	102.17	3.018	1.928, 1.883	-175	62
$[\text{Cu}_2(\text{L}_7)_2(\text{NCNCN})_2]$	104.7399.15	3.103	2.128, 1.945	-184.3	64
$[\text{Cu}(\text{L}_8)(\text{NCO})]_2$	105.79	3.083	1.947, 1.918	-211	62
$[\text{Cu}_2(\text{psmp})(\text{OH})]$	100.59, 96.08	2.945	1.903-2.010	-234	65
$[\text{Cu}(\text{L}_9)(\text{NCS})]_2$	101.01	2.987	1.949, 1.921	-276	62
$[\text{Cu}_3\text{L}_{10}\text{Br}_2]$	94.25, 93.93	2.855	1.935-1.961	-302	66
$[\text{CuCl}(\text{L}_{11})]_2$	101.15, 100.03	2.982	1.911-1.981	-310	67
$[\text{Cu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})\text{OH}][\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (5)	98.70, 96.87	2.913	1.914-1.959	-150.32	本實驗
$[\text{NaCu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (6)	98.34, 100.4	2.959	1.918-1.964	-167.47	本實驗

Abbreviations: HL<sub>2</sub> = 1-dimethylamino-2-methyl-1-propanol, H<sub>2</sub>mdea = N-methyldiethanolamine, H<sub>2</sub>nda = 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, L<sub>3</sub> = trans-2-(1-pyrazolyl)cyclohexanol, HL<sub>4</sub> = 1-dimethylamino-2-methyl-1-propanol, L<sup>CH<sub>3</sub></sup> = (methylamino)-N,N-bis(2-methylene-4,6-dimethylphenol), HL<sub>5</sub> = 2-(hydroxymethyl)-pyridine, HL<sub>6</sub> = 6-methyl-2-pyridine-methanol, HL<sub>7</sub> = 2-[1-(2-dimethylamino-ethylamino)ethyl]-phenol, HL<sub>8</sub> = 2-(2-hydroxyethyl)-pyridine, psmph<sub>3</sub> = 2,6-bis(N-2-pyridyl)methylsulfonamido)-4-methylphenol, HL<sub>9</sub> = 1-dimethylamino-2-propanol, L<sub>11</sub> = 2-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)ethanol,

表 3-3-18 利用單  $\mu_4$ -O 配位基模式連接銅的文獻資料

Compounds	Cu-O-Cu (deg)	Cu-O (Å)	J ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref
$[\text{Cu}_4\text{O}\{(\text{py})\text{C}(\text{CN})\text{NO}\}_4(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	108.23, 111.15, 111.8, 113.12, 109.5, 102.85	1.944-1.994	-81	68
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{quin})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_{0.6}$	102.41, 118.70, 107.06, 118.50, 106.68, 104.17	1.948-1.970	-97	69
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{quin})_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{0.8}$	104.6, 120.84, 104.19, 118.63, 100.68, 108.61	1.948-1.967	-102	69
$[\text{Cu}_4\text{O}(\text{OBz})_4(\text{bmmk})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	100.76, 113.09, 103.23, 116.85, 111.1, 112.24	1.918-1.947	-174	70
$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-bip})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	101.8, 118.45, 102.83, 111.71, 112.04, 110.27	1.913-1.933	-203.5	71
$[\text{Cu}_4(\text{O})(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	102.39, 110.87, 102.33, 109.93, 116.08, 115.79	1.910-1.925	-210.1	72
$[\text{Cu}_4(\text{O})(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	10141, 108.21, 101.84, 111.89, 114.28, 119.73	1.910-1.937	-219.9	72
$[\text{Cu}_4(\text{O})(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	102.74, 111.22, 103.45, 108.63, 119.58, 111.32	1.909-1.925	-227.2	72
$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-cip})_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CPh})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	112.64, 102.8, 112.64, 103.39, 112.86, 112.86	1.915, 1.918	-239.4	73
$[\text{Cu}_4(\text{O})(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	103.62, 112.84, 103.62, 112.84, 112.48, 112.48	1.919, 1.919	-271.3	72
$[\text{Cu}_4\text{OBr}_4(\text{bmmk})_2] \cdot 2\text{MeOH}$	102.97, 114.57, 102.99, 113.36, 113.15, 110.13	1.913-1.927	-296	70
$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-cip})_2\text{Cl}_4]$	103.37, 112.61, 103.37, 112.61, 112.61, 112.61	1.908, 1.908	-361.3	73
$[\text{Cu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})\text{OH}][\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (5)	107.04, 122.52, 114.84, 96.87, 93.29, 114.93	1.917-1.959	-41.74	本實驗
$[\text{NaCu}_5\text{O}(\text{HL})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (6)	113.24, 112.55, 105.30, 98.38, 116.47, 93.95	1.925-1.964	-44.21	本實驗

Abbreviations: py = 2-pyridylcyanoxime, quin = quinolone, Hbmmk = 2,6-bis(morpholinomethyl)-4-methylphenol, Hbip = 2,6-bis(benzyliminomethyl)-4-methylphenol, HL<sub>1</sub> = 4-methyl-2,6-bis((4-tri-fluoromethyl)phenyl)methyliminomethylphenol, HL<sub>2</sub> = 4-methyl-2,6-bis(phenylmethyliminomethyl)phenol, HL<sub>3</sub> = 4-methyl-2,6-bis(((3-tri-fluoromethyl)phenyl)methyliminomethyl)phenol, HL<sub>4</sub> = 4-methyl-2,6-bis(cyclohexylmethyliminomethyl)phenol, Hcip = 2,6-bis(cyclohexyliminomethyl)ene)-4-methylphenol,

在 2 K 下量測化合物 **5** 磁化強度，磁場由 0 至 50000 Oe，如圖 3-3-28。磁化強度隨著外加磁場增強而上升，到 50000 Oe 到達  $1.04 N\beta$ 。以布里淵方程式(Brillouin function equation)進行曲線擬合( $g = 2.22$ ， $S = 1/2$ )，發現實驗值與理論值( $1.04 N\beta$ )結果相接近，顯示化合物 **5** 具有  $S = 1/2$  之基態。

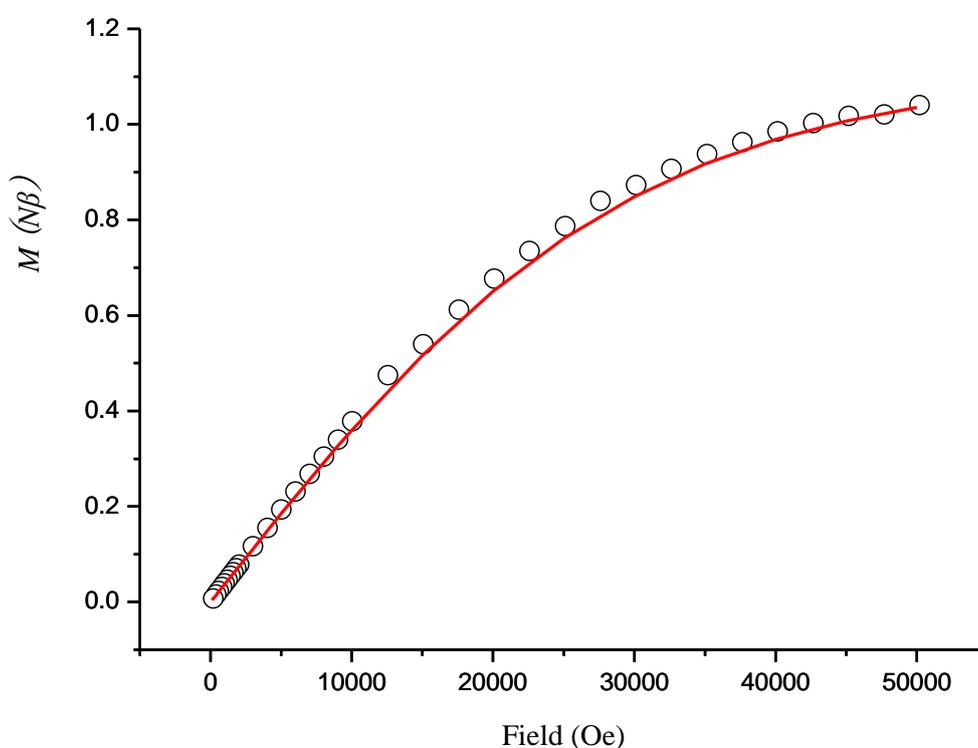


圖 3-3-28 化合物 **5** 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式( $g = 2.22$ ， $S = 1/2$ )擬合結果

在 2 K 下量測化合物 **6** 磁化強度，磁場由 0 至 50000 Oe，如圖 3-3-29。磁化強度隨著外加磁場增強而上升，到 50000 Oe 到達  $1.11 N\beta$ 。以布里淵方程式(Brillouin function equation)進行曲線擬合( $g = 2.34$ ， $S = 1/2$ )，發現實驗值與理論值( $1.09 N\beta$ )結果相接近，顯示化合物 **6** 具有  $S = 1/2$  之基態。

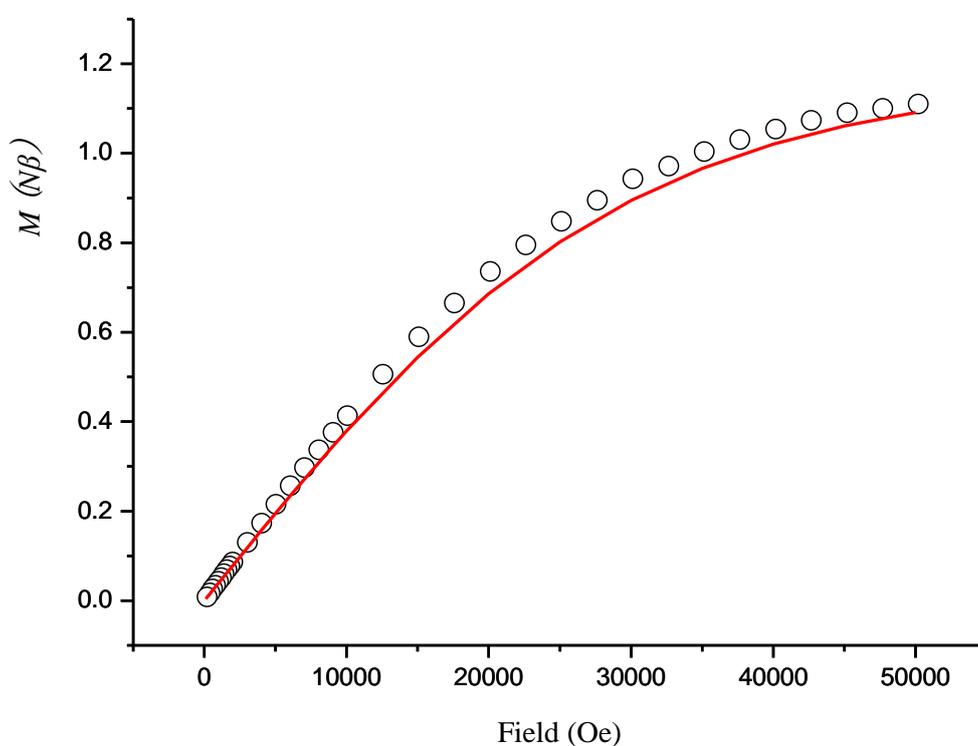


圖 3-3-29 化合物 **6** 在 2 K 下測得的磁滯曲線，紅線代表布里淵方程式( $g = 2.34$ ， $S = 1/2$ )擬合結果

## 第四章 總結

本研究利用  $H_2L$  ( $N^2, N^2$ -dibenzene- $N^4, N^6$ -bis((pyridin-2-yl)methyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) 與銅金屬製備出 6 個錯合物， $[Cu_2(HL)Cl_3(CH_3OH)]_n$  (1)、 $[Cu_2(HL)Br_3(CH_3OH)]_n$  (2)、 $[Cu_2(HL)(NO_3)_3(CH_3OH)(H_2O)]$  (3)、 $[Cu_3(HL)(CH_3COO)_4(OH)] \cdot H_2O$  (4)、 $[Cu_5O(HL)_2(CH_3COO)_3(CH_3O)OH]ClO_4 \cdot 3H_2O$  (5)、 $[NaCu_5O(HL)_2(C_2H_5COO)_3(CH_3O)_2(CH_3OH)(ClO_4)_2(H_2O)]$  (6)。

化合物 1-4 透過不同的陰離子展現出不同的結構外觀，其中化合物 1 和 2 為結構相同的配位錯合物，分子間藉由鹵素離子橋接形成一維鏈狀結構，化合物 3 零維為二核結構，包含了四個終端的硝酸根陰離子，化合物 4 為三核銅結構，中心金屬間藉由醋酸根與氫氧根離子連接。磁結構探討中，化合物 1 和 2 金屬間藉由單一鹵素離子以軸對水平位模式連接展現出弱的鐵磁作用力，化合物 4 金屬間包含兩種連接模式，擬合作用力參數得到， $J_1$  為反鐵磁作用來自於 *syn-syn* 模式的醋酸根， $J_2$  為鐵磁作用推測為金屬間藉由 *syn-syn* 模式醋酸根與氧原子連接所受到軌域反補償效應影響所導致。

化合物 5 和 6 藉由輔助性的配位子醋酸根與丙酸根製備出結構相似的五核銅金屬簇錯合物，由單晶 X-ray 得知中心金屬結構間連接模式較為複雜，主要利用  $\mu_4$  氧原子、*syn-syn* 模式縮酸根及甲醇分子來

連接。磁結構探討中，化合物 **5** 和 **6** 皆展現出強的反鐵磁作用，擬合作用力參數得到， $J_1$  為鐵磁作用主要受到軌域反補償效應影響所導致， $J_2$  為反鐵磁作用金屬間藉由雙氧原子橋接且 Cu-O-Cu 鍵角大於 97.5 度所展現， $J_3$ - $J_4$  所擬合作用力值相接近主要來自於  $\mu_4$  氧原子所貢獻。

## 第五章 參考文獻

1. De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687.
2. Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
3. Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
4. Hou, Z. J.; Liu, L. Y.; Xu, L.; Xu, Z. L.; Wang, W. C.; Li, F. M.; Ye, M. X. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3177.
5. Jung, Y. J.; Kar, S.; Talapatra, S.; Soldano, C.; Viswanathan, G.; Li, X.; Yao, Z.; Ou, F. S.; Avadhanula, A.; Vajtai, R.; Curran, S.; Nalamasu, O.; Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 413.
6. Yan, X.; Liu, G.; Haeussler, M.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6053.
7. Nastase, S.; Tuna, F.; Maxim, C.; Muryrn, C. A.; Avarvari, N.; Winpenny, R. E. P.; Andruh, M. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1825.
8. Gamez, P.; de Hoog, P.; Lutz, M.; Driessen, W. L.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2003**, *22*, 205.
9. Casellas, H.; Gamez, P.; Reedijk, J.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7918.
10. Zhang, L.; Zhang, J.; Li, Z.-J.; Cheng, J.-K.; Yin, P.-X.; Yao, Y.-G.

- Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5838.
11. Mooibroek, T. J.; Aromi, G.; Quesada, M.; Roubeau, O.; Gamez, P.; DeBeer George, S.; van Slageren, J.; Yasin, S.; Ruiz, E.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10643.
12. Demeshko, S.; Dechert, S.; Meyer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4508.
13. Demeshko, S.; Leibelng, G.; Dechert, S.; Meyer, F. *Dalton Trans.* **2004**, 3782.
14. Gamez, P.; Hoog, P. d.; Roubeau, O.; Lutz, M.; Driessen, W. L.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Chem. Commun.* **2002**, 1488.
15. Chen, J.; Wang, X.; Shao, Y.; Zhu, J.; Zhu, Y.; Li, Y.; Xu, Q.; Guo, Z. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3306.
16. Barrios, L. A.; Aromí, G.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Deyà, P. M.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Shotton, E. J.; Teat, S. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5873.
17. Yuste, C.; Canadillas-Delgado, L.; Labrador, A.; Delgado, F. S.; Ruiz-Perez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6630.
18. Tsai, M. J.; Wu, J. Y.; Chiang, M. H.; Huang, C. H.; Kuo, M. Y.; Lai, L. L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12360.

19. Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
20. Johnston, G. W.; Park, J.; Satyapal, S.; Shafer, N.; Tsukiyama, K.; Bersohn, R.; Katz, B. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 232.
21. Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
22. Mandal, S.; Balamurugan, V.; Lloret, F.; Mukherjee, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7544.
23. Lucas, C. R.; Liu, S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4336.
24. Kim, M.; Mora, C.; Lee, Y. H.; Clegg, J. K.; Lindoy, L. F.; Min, K. S.; Thuéry, P.; Kim, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1148.
25. Vasilevesky, I.; Rose, N. R.; Stenkamp, R.; Willett, R. D. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4082.
26. Grove, H.; Sletten, J.; Julve, M.; Lloret, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2487.
27. Liu, H.; Gao, F.; Niu, D.; Tian, J. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4179.
28. Shi, W.-B.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8027.
29. Landee, C. P.; Djili, A.; Place, H.; Scott, B.; Willett, R. D.; Mudgett, D. F.; Newhall, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 620.
30. Rojo, T.; Mesa, J. L.; Arriortua, M. I.; Savariault, J. M.; Galy, J.; Villeneuve, G.; Beltran, D. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3904.

31. Santana, R. C.; Ferreira, B. N.; Sabino, J. R.; Carvalho, J. F.; Peña, O.; Calvo, R. *Polyhedron* **2012**, *47*, 53.
32. Paira, M. K.; Mondal, T. K.; López-Torres, E.; Ribas, J.; Sinha, C. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3147.
33. Li, X.-L.; Liu, B.-L.; Song, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1100.
34. Hernández-Molina, M. a.; González-Platas, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 258.
35. van Albada, G. A.; Roubeau, O.; Gamez, P.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4522.
36. Neves, A. P.; Maia, K. C. B.; Vargas, M. D.; Visentin, L. C.; Casellato, A.; Novak, M. A.; Mangrich, A. S. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2884.
37. Barros-García, F. J.; Bernalte-García, A.; Higes-Rolando, F. J.; Luna-Giles, F.; Pizarro-Galán, A. M.; Viñuelas-Zahínos, E. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1898.
38. Żurowska, B.; Mroziński, J.; Ciunik, Z. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3085.
39. Shvedenkov, Y.; Bushuev, M.; Romanenko, G.; Lavrenova, L.; Ikorskii, V.; Gaponik, P.; Larionov, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**,

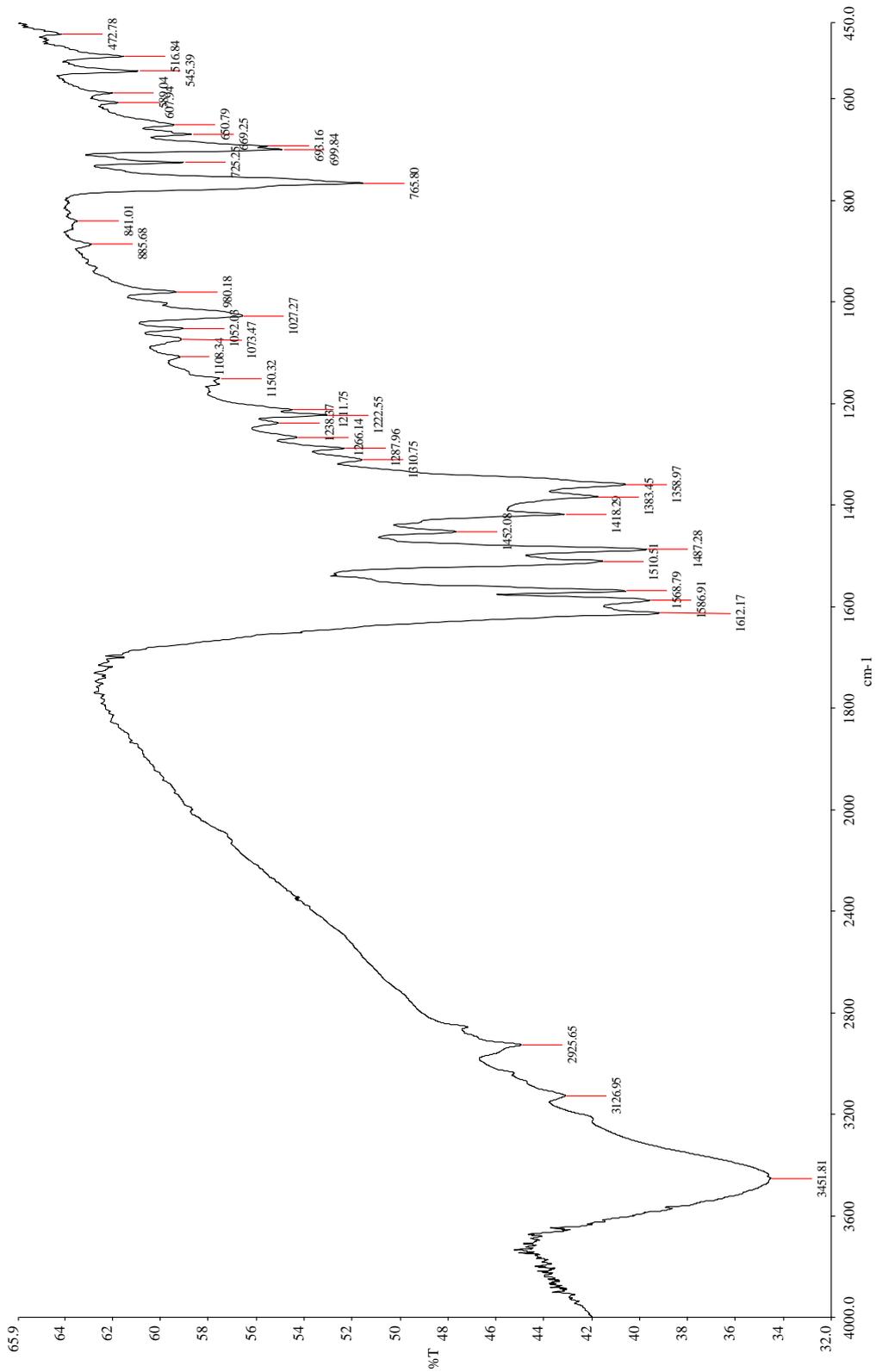
- 1678.
40. Cortes, R.; Lezama, L.; Ruiz de Larramendi, J. I.; Madariaga, G.; Mesa, J. L.; Zuniga, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 778.
41. Brown, S. J.; Tao, X.; Wark, T. A.; Stephan, D. W.; Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1581.
42. Khatua, S.; Kang, J.; Huh, J. O.; Hong, C. S.; Churchill, D. G. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 327.
43. Tretyakov, E. V.; Tolstikov, S. E.; Gorelik, E. V.; Fedin, M. V.; Romanenko, G. V.; Bogomyakov, A. S.; Ovcharenko, V. I. *Polyhedron* **2008**, *27*, 739.
44. Yang, E. C.; Liu, Z. Y.; Zhang, C. H.; Yang, Y. L.; Zhao, X. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1581.
45. Zhou, J.-H.; Cheng, R.-M.; Song, Y.; Li, Y.-Z.; Yu, Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L.; You, X.-Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8011.
46. Yang, E.-C.; Ding, B.; Liu, Z.-Y.; Yang, Y.-L.; Zhao, X.-J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1185.
47. Yang, E. C.; Liu, Z. Y.; Shi, X. J.; Liang, Q. Q.; Zhao, X. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7969.
48. Yang, E.-C.; Yang, Y.-L.; Liu, Z.-Y.; Liu, K.-S.; Wu, X.-Y.; Zhao,

- X.-J. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2667.
49. Gutierrez, L.; Alzuet, G.; Real, Jose A.; Cano, J.; Borrás, J.; Castiñeiras, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2094.
50. Habib, H. A.; Sanchiz, J.; Janiak, C. *Dalton Trans.* **2008**, 4877.
51. Kou, Y.; Tian, J.; Li, D.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.; Liao, D.; Cheng, P. *Dalton Trans.* **2009**, 2374.
52. Lopez, C.; Costa, R.; Illas, F.; de Graaf, C.; Turnbull, M. M.; Landee, C. P.; Espinosa, E.; Mata, I.; Molins, E. *Dalton Trans.* **2005**, 2322.
53. Su, S.; Guo, Z.; Li, G.; Deng, R.; Song, S.; Qin, C.; Pan, C.; Guo, H.; Cao, F.; Wang, S.; Zhang, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9123.
54. Osorio, R. E.; Peralta, R. A.; Bortoluzzi, A. J.; de Almeida, V. R.; Szpoganicz, B.; Fischer, F. L.; Terenzi, H.; Mangrich, A. S.; Mantovani, K. M.; Ferreira, D. E.; Rocha, W. R.; Haase, W.; Tomkowicz, Z.; dos Anjos, A.; Neves, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1569.
55. Roth, A.; Becher, J.; Herrmann, C.; Görls, H.; Vaughan, G.; Reiher, M.; Klemm, D.; Plass, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10066.
56. Boulsourani, Z.; Tangoulis, V.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Dendrinou-Samara, C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7946.

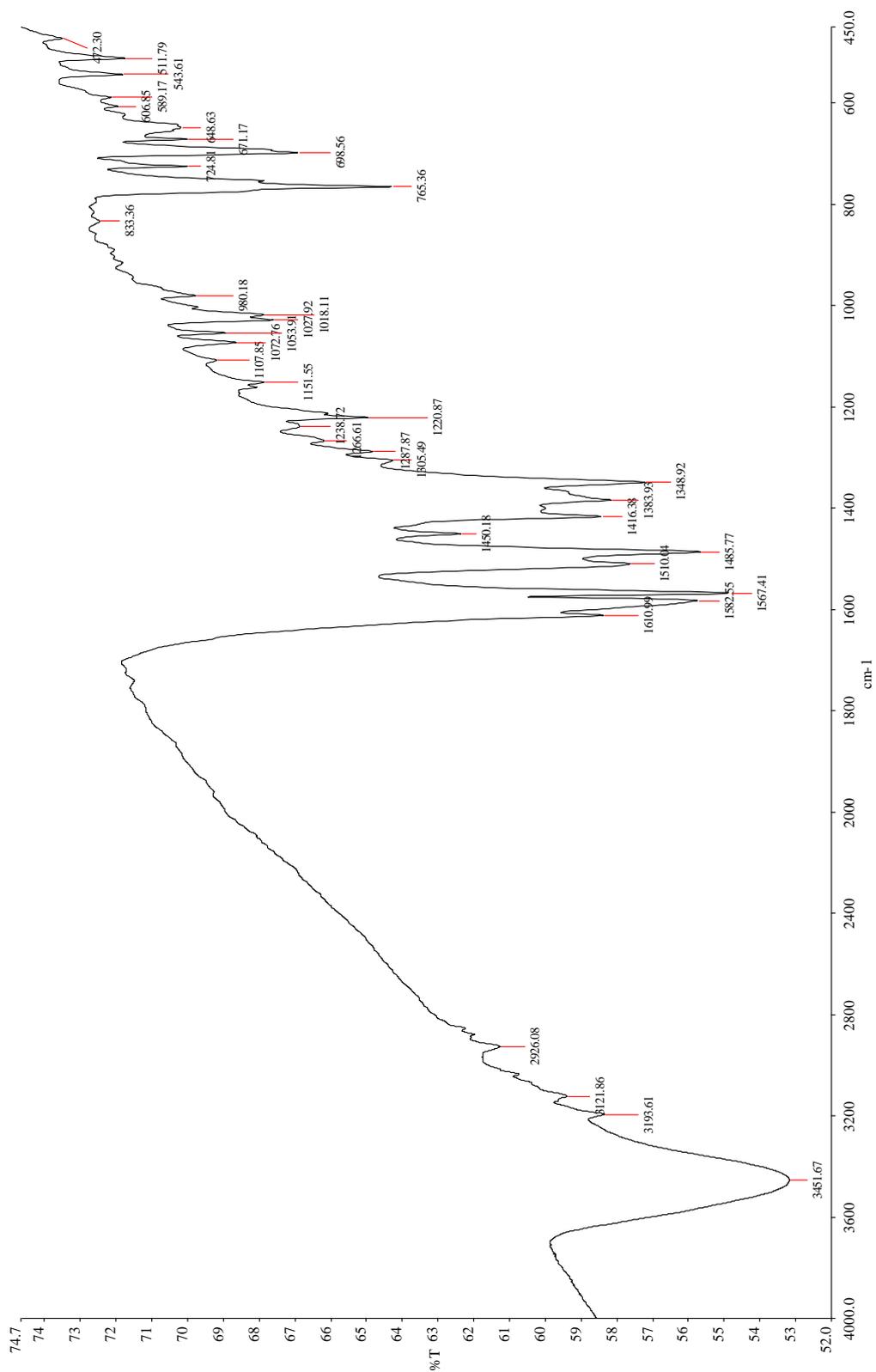
57. Kawata, S.; Kitagawa, S.; Enomoto, M.; Kumagai, H.; Katada, M.  
*Inorg. Chim. Acta* **1998**, 283, 80.
58. Bhardwaj, V. K.; Aliaga-Alcalde, N.; Corbella, M.; Hundal, G. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 97.
59. Cheng, S.-C.; Wei, H.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 105.
60. Dias, S. S. P.; André, V.; Kłak, J.; Duarte, M. T.; Kirillov, A. M.  
*Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 3398.
61. Shi, W.-B.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *CrystEngComm* **2014**, 16, 8027.
62. Cheng, S.-C.; Wei, H.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 105.
63. Chaudhuri, P.; Wagner, R.; Weyhermüller, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5134.
64. Biswas, A.; Drew, M. G. B.; Ribas, J.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 379, 28.
65. Sundberg, J.; Witt, H.; Cameron, L.; Hakansson, M.; Bendix, J.; McKenzie, C. J. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2873.
66. Saha, S.; Sasmal, A.; Roy Choudhury, C.; Gómez-García, C. J.; Garribba, E.; Mitra, S. *Polyhedron* **2014**, 69, 262.
67. Muñoz, S.; Pons, J.; Ros, J.; Font-Bardia, M.; Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 373, 211.

68. Escuer, A.; Vlahopoulou, G.; Perlepes, S. P.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2468.
69. Ozarowski, A.; Szymańska, I. B.; Muzioł, T.; Jezierska, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10279.
70. Teipel, S.; Griesar, K.; Haase, W.; Krebs, B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 456.
71. Sarkar, M.; Clerac, R.; Mathoniere, C.; Hearn, N. G.; Bertolasi, V.; Ray, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6575.
72. Roy, P.; Nandi, M.; Manassero, M.; Ricco, M.; Mazzani, M.; Bhaumik, A.; Banerjee, P. *Dalton Trans.* **2009**, 9543.
73. Sarkar, M.; Clerac, R.; Mathoniere, C.; Hearn, N. G.; Bertolasi, V.; Ray, D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3922.
74. Shen, B.; Shi, P. F.; Hou, Y. L.; Wan, F. F.; Gao, D. L.; Zhao, B. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3455.
75. Liu, X.; Cen, P.; Li, H.; Ke, H.; Zhang, S.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8088.
76. Brown, I. D.; Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1973**, *A29*, 266.
77. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

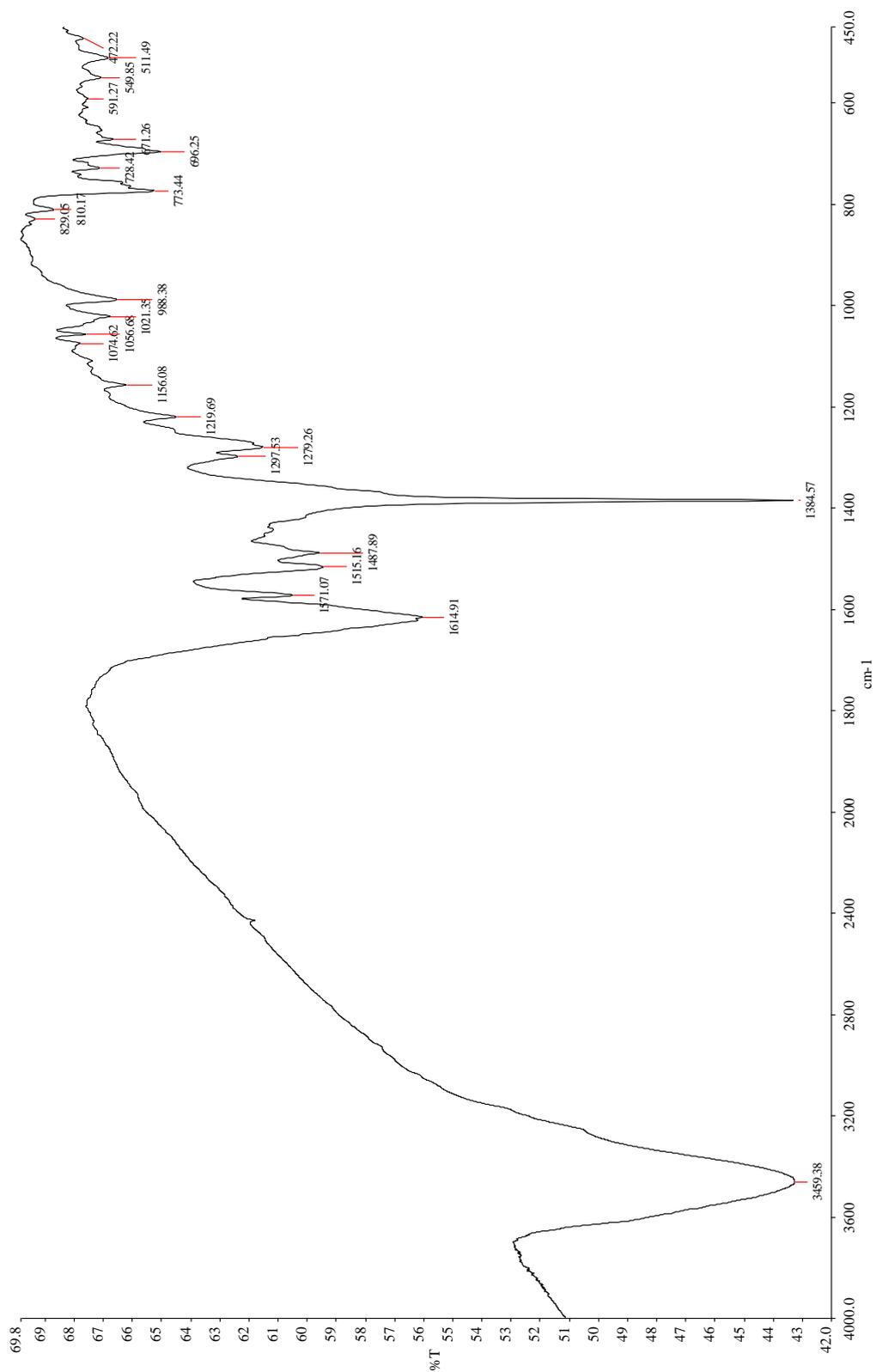
# 附錄



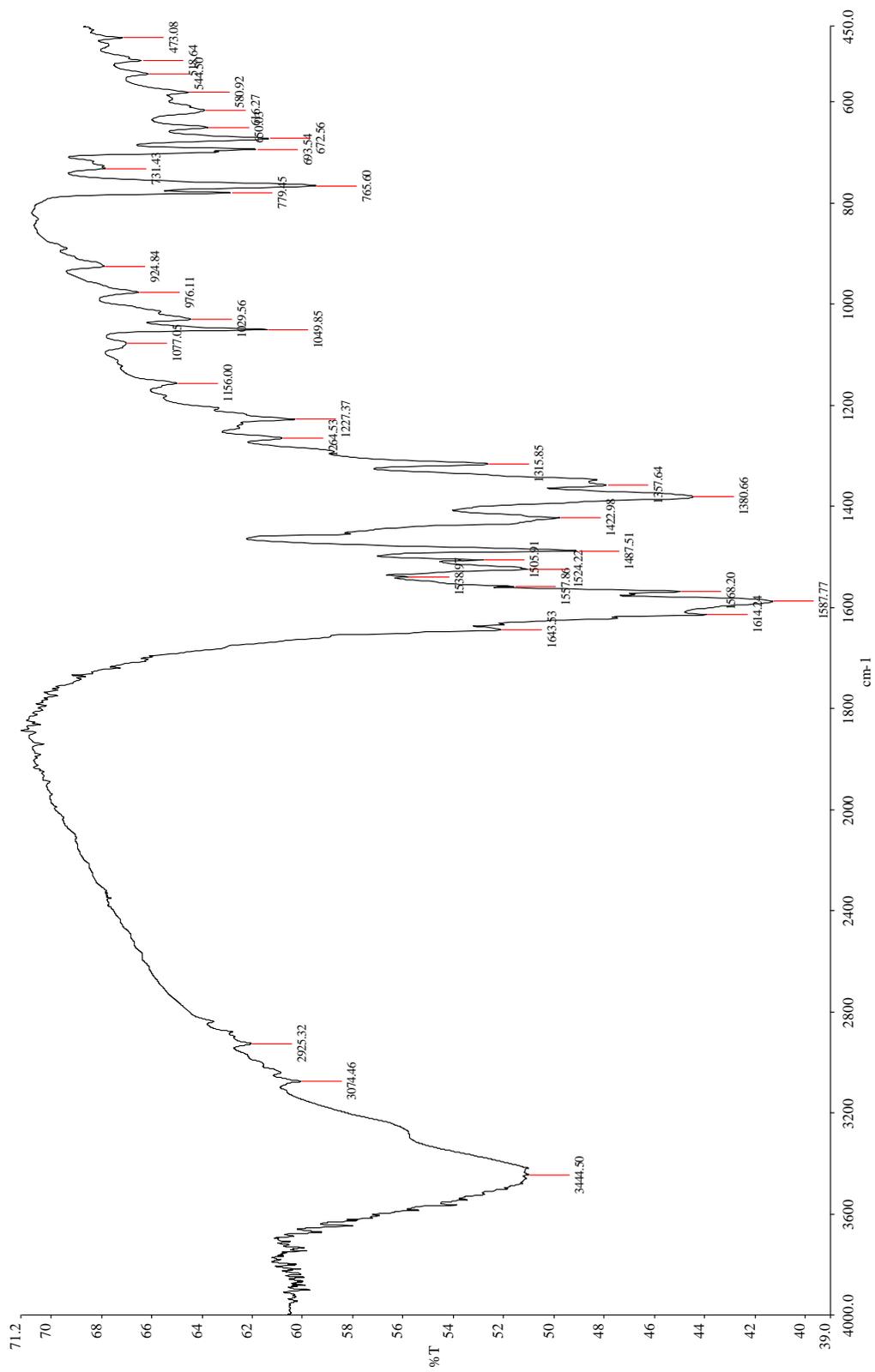
附錄一、化合物 1 紅外光譜圖



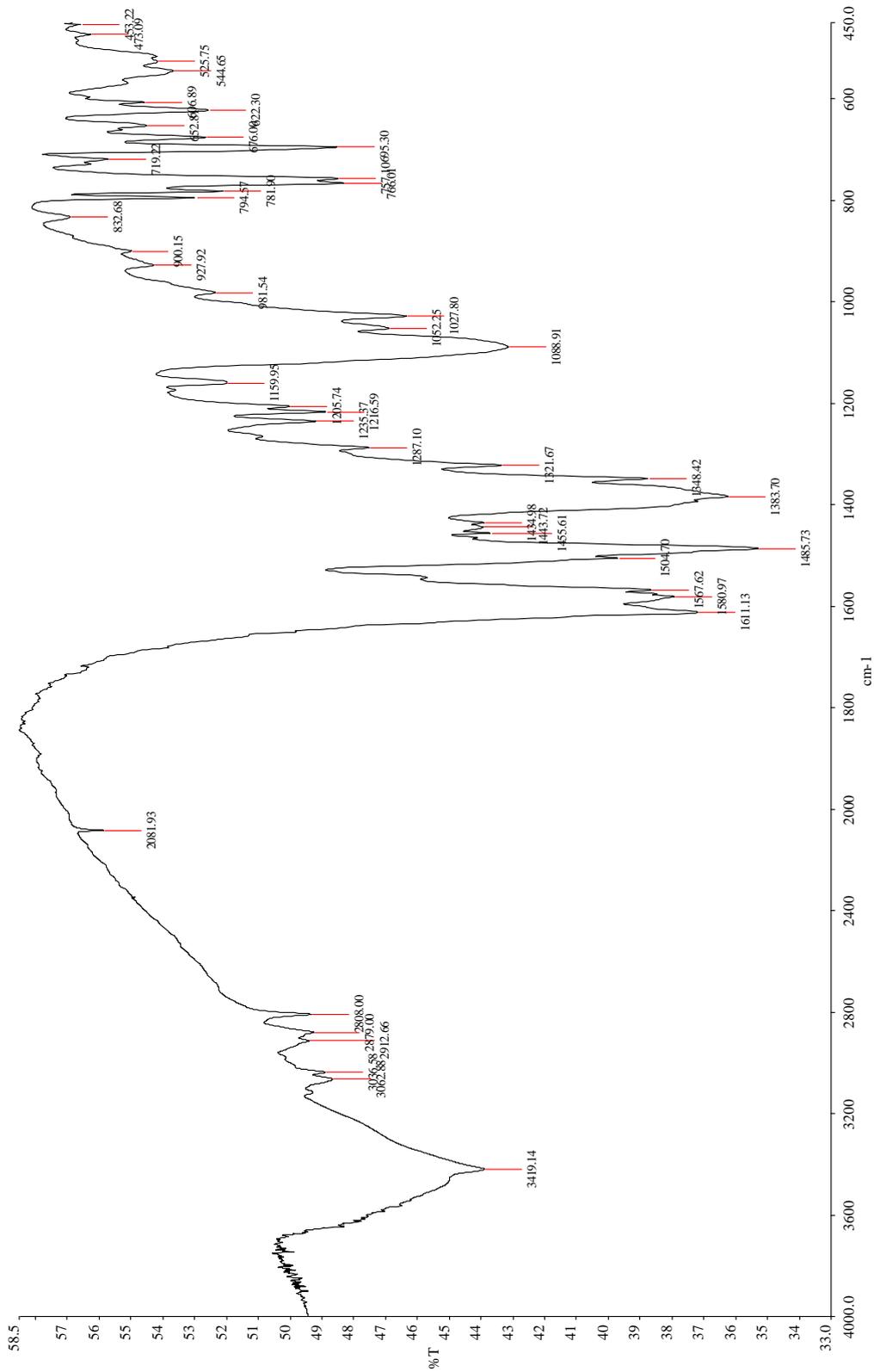
附錄二、化合物 2 紅外光譜圖



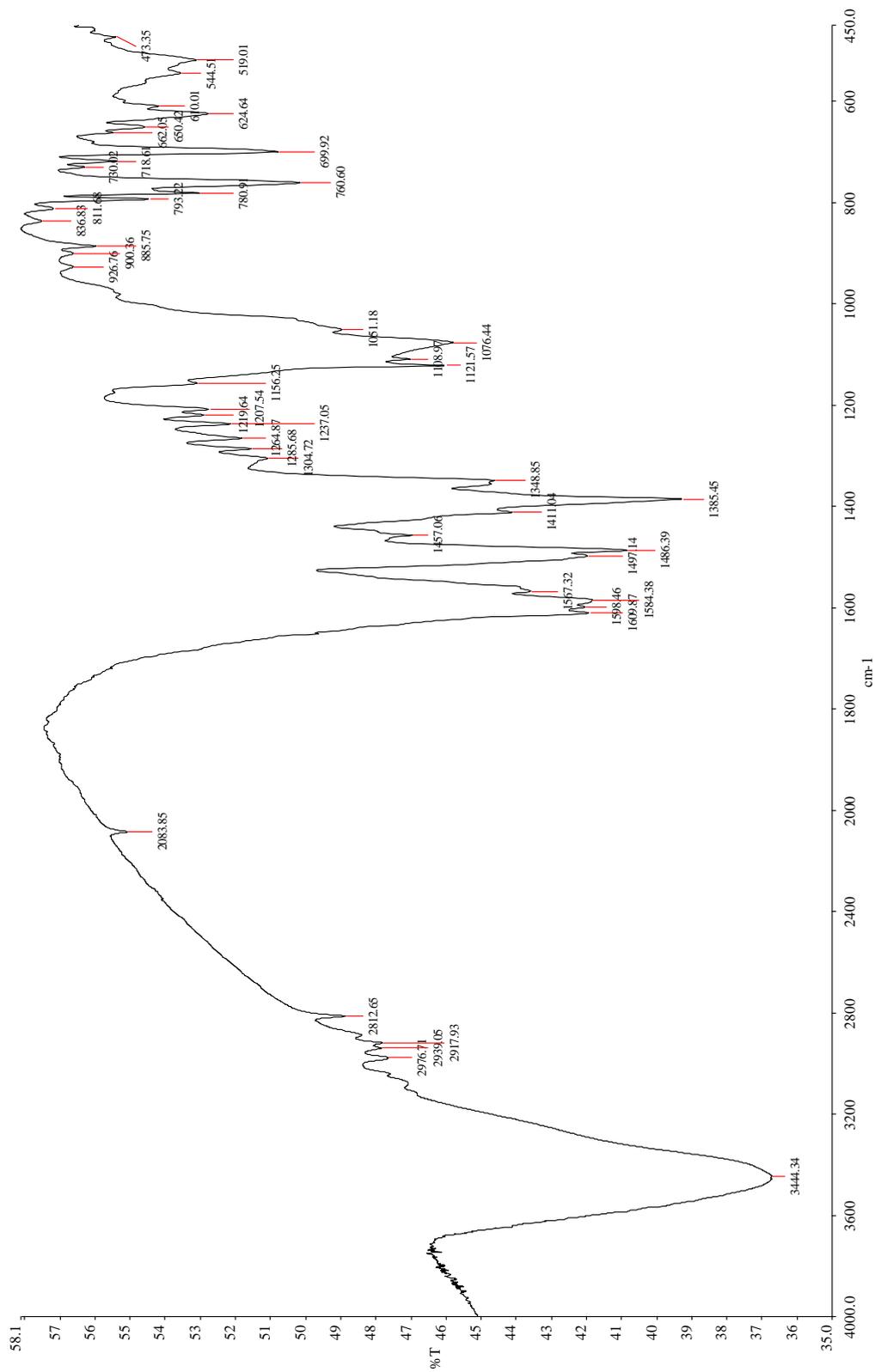
附錄三、化合物 3 紅外光譜圖



附錄四、化合物 4 紅外光譜圖



附錄五、化合物 5 紅外光譜圖



附錄六、化合物 6 紅外光譜圖

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明:

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

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002014060135	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2014.07.02
Supervisor	楊振宜	分析日	2014.07.02
User name	李佳穎		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LSB199-2	2.375	13.61	45.77	4.05			1	\$ 1,500
	2.303	13.67	45.59	4.02				
推測值		13.74	44.90	4.02				
LSB201-1	3.878	12.84	45.14	4.21			1	\$ 1,500
	3.905	13.88	45.07	4.15				
推測值		12.67	44.13	4.05				
LSB211-2	2.824	15.30	46.12	3.63			1	\$ 1,500
	2.837	15.24	46.22	3.63				
推測值		15.47	46.40	3.62				

備註:

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
★ Acetamid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.46	71.05	6.63		

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: 4,500 元

附錄七、化合物 1 元素分析(樣品編號:LSB211-2)

**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: <u>李佳穎</u>	中心編號: <u>103-05-117</u>			
服務單位: <u>東海化學</u>	樣品名稱: <u>LSB180</u>			
收件日期: <u>103</u> 年 <u>05</u> 月 <u>22</u> 日	完成日期: <u>103</u> 年 <u>05</u> 月 <u>26</u> 日			
分析結果:				
樣品重量: 1. <u>3.693</u> mg	2. <u>3.576</u> mg	3. <u>-----</u> mg		
實驗值:	N%	C%	H%	S%
1.	<u>13.04</u>	<u>39.16</u>	<u>3.18</u>	<u>-----</u>
2.	<u>13.00</u>	<u>39.05</u>	<u>3.15</u>	<u>-----</u>
3.	<u>-----</u>	<u>-----</u>	<u>-----</u>	<u>-----</u>
推測值:	<u>13.07</u>	<u>39.22</u>	<u>3.06</u>	<u>-----</u>
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:	<u>22.93</u>	<u>58.95</u>	<u>4.95</u>	<u>-----</u>
測出值:	<u>23.00</u>	<u>59.02</u>	<u>4.93</u>	<u>-----</u>
建議:				
費用核算: NCH: <u>1500</u>				
S: <u>-----</u>				
報告日期: <u>103</u> 年 <u>05</u> 月 <u>27</u> 日			預約序號: <u>050118</u>	

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: 

附錄八、化合物 2 元素分析(樣品編號:LSB180)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明:

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

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002014080146	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2014.09.01
Supervisor	楊振宜	分析日	2014.09.01
User name	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LSB182	3.803	18.60	40.37	3.24			1	\$ 1,500
	3.616	18.53	40.18	3.19				
推測值		18.73	40.87	3.55				
LSB243-2	2.683	11.83	33.62	3.13			1	\$ 1,500
	2.666	11.75	33.90	3.26				
推測值		12.31	37.53	3.05				

備註:

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
★ Acetamid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.43	71.13	6.75		

特殊建議: 無

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

附錄九、化合物 3 元素分析(樣品編號:LSB182)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明:

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

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002014090176	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2014.10.03
Supervisor	楊振宜	分析日	2014.10.03
User name	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LSB239-1	2.532	12.28	45.91	4.03			1	\$ 1,500
	2.555	12.26	45.96	4.09				
推測值		12.16	45.62	4.16				
LSB-245	2.573	13.80	45.09	3.93			1	\$ 1,500
	2.290	14.00	45.11	3.94				
推測值		13.74	44.90	4.02				
JZJ-210-7	3.924	17.72	20.95	2.57			1	\$ 1,500
	3.775	17.82	20.82	2.49				
推測值		17.83	25.48	2.57				
JZJ-213-1	3.403	21.73	30.24	2.85			1	\$ 1,500
	3.448	21.90	30.04	2.89				
推測值		22.25	34.34	2.88				

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	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.33	71.02	6.69		

特殊建議: 無

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

附錄十、化合物 4 元素分析(樣品編號:LSB239-1)

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明:

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

樣品資訊:

Web NO	SEA0001002014090176	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2014.10.03
Supervisor	楊振宜	分析日	2014.10.03
User name	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LSB239-1	2.532	12.28	45.91	4.03			1	\$ 1,500
	2.555	12.26	45.96	4.09				
推測值		12.16	45.62	4.16				
LSB-245	2.573	13.80	45.09	3.93			1	\$ 1,500
	2.290	14.00	45.11	3.94				
推測值		13.74	44.90	4.02				
JZJ-210-7	3.924	17.72	20.95	2.57			1	\$ 1,500
	3.775	17.82	20.82	2.49				
推測值		17.83	25.48	2.57				
JZJ-213-1	3.403	21.73	30.24	2.85			1	\$ 1,500
	3.448	21.90	30.04	2.89				
推測值		22.25	34.34	2.88				

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	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.33	71.02	6.69		

特殊建議: 無

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

附錄十一、化合物 5 元素分析(樣品編號:LSB245)

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

使用者姓名: <u>王培倫</u>	中心編號: <u>103-12-078</u>			
服務單位: <u>東海化學</u>	樣品名稱: <u>LSB254-1</u>			
收件日期: <u>103</u> 年 <u>12</u> 月 <u>19</u> 日	完成日期: <u>103</u> 年 <u>12</u> 月 <u>23</u> 日			
分析結果:				
樣品重量: 1. <u>3.631</u> mg	2. <u>3.792</u> mg	3. <u>-----</u> mg		
實驗值:	N%	C%	H%	S%
1.	<u>12.49</u>	<u>43.98</u>	<u>4.07</u>	<u>-----</u>
2.	<u>12.46</u>	<u>43.82</u>	<u>4.06</u>	<u>-----</u>
3.	<u>-----</u>	<u>-----</u>	<u>-----</u>	<u>-----</u>
推測值:	<u>12.41</u>	<u>43.88</u>	<u>4.07</u>	<u>-----</u>
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:	<u>22.93</u>	<u>58.95</u>	<u>4.95</u>	<u>-----</u>
測出值:	<u>22.94</u>	<u>58.97</u>	<u>4.94</u>	<u>-----</u>
建議:				
費用核算: NCH: <u>1500</u>				
S: <u>-----</u>				
報告日期: <u>103</u> 年 <u>12</u> 月 <u>24</u> 日			預約序號: <u>120113</u>	

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:



附錄十二、化合物 6 元素分析(樣品編號:LSB254-1)



附錄十四 化合物 **1** 之鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(2)	1.982(4)	N(5)-C(13)	1.354(11)
Cu(1)-N(2)	2.004(4)	C(7)-C(11)	1.357(10)
Cu(1)-N(3)	2.007(4)	C(9)-N(10)#2	1.346(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.2540(14)	C(9)-N(8)	1.370(8)
Cu(1)-Cl(3)	2.7492(16)	N(8)-C(18)	1.451(10)
Cu(2)-N(4)	1.957(6)	N(8)-C(17)	1.496(9)
Cu(2)-N(5)	1.982(6)	C(10)-N(6)#1	1.374(7)
Cu(2)-Cl(2)	2.217(2)	C(11)-C(15)	1.383(8)
Cu(2)-Cl(3)	2.2513(14)	C(13)-C(14)	1.398(8)
N(2)-C(4)	1.334(7)	C(13)-C(12)	1.481(10)
N(2)-C(1)	1.354(6)	C(14)-C(21)	1.404(15)
O(2)-C(8)	1.428(8)	C(16)-C(23)	1.384(13)
C(1)-C(7)	1.394(9)	C(17)-C(20)	1.344(13)
C(3)-N(3)	1.466(6)	C(17)-C(24)	1.424(9)
C(3)-C(4)	1.494(7)	C(18)-C(28)	1.286(11)
N(3)-C(10)	1.303(6)	C(18)-C(25)	1.313(16)
C(6)-N(4)	1.311(8)	C(19)-C(30)	1.26(4)
C(6)-N(7)	1.338(8)	C(19)-C(24)	1.45(3)
C(6)-N(6)	1.393(6)	C(20)-C(26)	1.379(16)
C(4)-C(15)	1.384(8)	C(21)-C(23)	1.356(18)
N(10)-C(9)#1	1.346(8)	C(22)-C(27)	1.26(2)
N(10)-C(10)	1.364(7)	C(22)-C(29)	1.328(12)
N(7)-C(9)	1.322(9)	C(25)-C(27)	1.373(14)
N(6)-C(10)#2	1.374(7)	C(26)-C(30)	1.39(2)
N(4)-C(12)	1.469(7)	C(28)-C(29)	1.4308
N(5)-C(16)	1.350(10)	C(16)-N(5)-C(13)	120.5(7)
O(2)-Cu(1)-N(2)	164.52(18)	C(16)-N(5)-Cu(2)	125.4(7)
O(2)-Cu(1)-N(3)	90.09(17)	C(13)-N(5)-Cu(2)	113.9(4)
N(2)-Cu(1)-N(3)	82.24(17)	C(11)-C(7)-C(1)	118.0(5)
O(2)-Cu(1)-Cl(1)	92.23(12)	N(7)-C(9)-N(10)#2	127.7(6)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	93.72(13)	N(7)-C(9)-N(8)	115.0(6)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	172.23(13)	N(10)#2-C(9)-N(8)	117.4(6)
O(2)-Cu(1)-Cl(3)	91.72(13)	C(9)-N(8)-C(18)	118.5(7)
N(2)-Cu(1)-Cl(3)	102.53(14)	C(9)-N(8)-C(17)	122.4(6)
N(3)-Cu(1)-Cl(3)	97.21(13)	C(18)-N(8)-C(17)	117.3(6)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	90.13(5)	N(3)-C(10)-N(10)	120.2(5)

N(4)-Cu(2)-N(5)	83.7(3)	N(3)-C(10)-N(6)#1	121.1(5)
N(4)-Cu(2)-Cl(2)	148.61(17)	N(10)-C(10)-N(6)#1	118.7(5)
N(5)-Cu(2)-Cl(2)	96.0(2)	C(7)-C(11)-C(15)	120.3(6)
N(4)-Cu(2)-Cl(3)	100.79(13)	N(5)-C(13)-C(14)	121.2(8)
N(5)-Cu(2)-Cl(3)	146.14(17)	N(5)-C(13)-C(12)	117.2(5)
Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	96.71(7)	C(14)-C(13)-C(12)	121.6(8)
Cu(2)-Cl(3)-Cu(1)	111.57(6)	N(4)-C(12)-C(13)	110.4(6)
C(4)-N(2)-C(1)	118.1(5)	C(11)-C(15)-C(4)	118.8(6)
C(4)-N(2)-Cu(1)	115.3(3)	C(13)-C(14)-C(21)	117.6(10)
C(1)-N(2)-Cu(1)	126.6(4)	N(5)-C(16)-C(23)	120.1(11)
C(8)-O(2)-Cu(1)	127.1(4)	C(20)-C(17)-C(24)	123.0(8)
N(2)-C(1)-C(7)	122.6(5)	C(20)-C(17)-N(8)	123.1(4)
N(3)-C(3)-C(4)	111.0(4)	C(24)-C(17)-N(8)	113.7(7)
C(10)-N(3)-C(3)	115.4(4)	C(28)-C(18)-C(25)	118.5(9)
C(10)-N(3)-Cu(1)	131.4(4)	C(28)-C(18)-N(8)	121.5(8)
C(3)-N(3)-Cu(1)	113.2(3)	C(25)-C(18)-N(8)	119.9(12)
N(4)-C(6)-N(7)	122.6(5)	C(30)-C(19)-C(24)	121.9(14)
N(4)-C(6)-N(6)	118.2(5)	C(17)-C(20)-C(26)	117.9(10)
N(7)-C(6)-N(6)	119.1(5)	C(23)-C(21)-C(14)	120.0(8)
N(2)-C(4)-C(15)	122.2(5)	C(27)-C(22)-C(29)	120.5(9)
N(2)-C(4)-C(3)	117.2(5)	C(21)-C(23)-C(16)	120.6(9)
C(15)-C(4)-C(3)	120.6(5)	C(17)-C(24)-C(19)	114.4(14)
C(9)#1-N(10)-C(10)	116.1(5)	C(18)-C(25)-C(27)	121.6(16)
C(9)-N(7)-C(6)	117.0(5)	C(20)-C(26)-C(30)	120.3(19)
C(10)#2-N(6)-C(6)	121.4(5)	C(22)-C(27)-C(25)	120.5(15)
C(6)-N(4)-C(12)	113.5(5)	C(19)-C(30)-C(26)	122.3(19)
C(6)-N(4)-Cu(2)	131.3(4)	C(18)-C(28)-C(29)	120.5(3)
C(12)-N(4)-Cu(2)	113.8(4)	C(22)-C(29)-C(28)	117.7(6)

附錄十五 化合物 2 之鍵長(Å)及鍵角(°)

Br(1)-Cu(1)	2.3718(4)	N(4)-C(19)	1.348(4)
Cu(1)-N(2)	1.971(2)	O(1)-C(28)	1.397(4)
Cu(1)-N(1)	1.985(2)	C(7)-C(8)	1.498(4)
Cu(1)-Br(3)	2.3665(5)	C(6)-C(14)	1.495(4)
Cu(2)-O(1)	1.955(3)	C(8)-C(9)	1.389(4)
Cu(2)-N(4)	2.014(2)	C(9)-C(22)	1.381(4)
Cu(2)-N(3)	2.018(2)	C(11)-C(18)	1.380(4)
Cu(2)-Br(2)	2.3969(5)	C(11)-C(26)	1.381(4)
N(6)-C(10)	1.345(3)	C(14)-C(23)	1.382(4)
N(6)-C(5)	1.350(4)	C(12)-C(16)	1.379(4)
N(2)-C(13)	1.324(4)	C(12)-C(26)	1.385(4)
N(2)-C(7)	1.474(3)	C(15)-C(17)	1.376(4)
N(8)-C(13)	1.332(4)	C(16)-C(21)	1.376(4)
N(8)-C(10)	1.333(4)	C(17)-C(22)	1.379(5)
N(1)-C(8)	1.336(4)	C(18)-C(21)	1.382(4)
N(1)-C(15)	1.347(4)	C(19)-C(24)	1.370(5)
N(9)-C(10)	1.369(4)	C(20)-C(30)	1.369(5)
N(9)-C(11)	1.445(4)	C(20)-C(25)	1.370(4)
N(9)-C(20)	1.452(4)	C(23)-C(27)	1.383(4)
N(3)-C(5)	1.317(4)	C(24)-C(27)	1.379(5)
N(3)-C(6)	1.462(4)	C(25)-C(29)	1.381(4)
N(7)-C(5)	1.382(4)	C(29)-C(31)	1.370(5)
N(7)-C(13)	1.385(3)	C(30)-C(32)	1.387(5)
N(4)-C(14)	1.336(4)	C(31)-C(32)	1.363(5)
N(2)-Cu(1)-N(1)	83.71(10)	N(8)-C(10)-N(6)	127.1(3)
N(2)-Cu(1)-Br(3)	147.94(7)	N(8)-C(10)-N(9)	115.7(2)
N(1)-Cu(1)-Br(3)	95.59(7)	N(6)-C(10)-N(9)	117.2(2)
N(2)-Cu(1)-Br(1)	102.78(7)	N(1)-C(8)-C(9)	121.4(3)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	146.69(7)	N(1)-C(8)-C(7)	117.7(2)
Br(3)-Cu(1)-Br(1)	95.269(17)	C(9)-C(8)-C(7)	120.9(3)
O(1)-Cu(2)-N(4)	166.22(12)	C(22)-C(9)-C(8)	118.8(3)
O(1)-Cu(2)-N(3)	91.21(10)	N(2)-C(13)-N(8)	121.6(2)
N(4)-Cu(2)-N(3)	81.90(10)	N(2)-C(13)-N(7)	118.9(2)
O(1)-Cu(2)-Br(2)	91.03(8)	N(8)-C(13)-N(7)	119.5(2)
N(4)-Cu(2)-Br(2)	94.50(7)	C(18)-C(11)-C(26)	120.0(3)
N(3)-Cu(2)-Br(2)	173.01(7)	C(18)-C(11)-N(9)	120.4(3)

C(10)-N(6)-C(5)	116.7(2)	C(26)-C(11)-N(9)	119.5(3)
C(13)-N(2)-C(7)	112.6(2)	N(4)-C(14)-C(23)	122.4(3)
C(13)-N(2)-Cu(1)	133.13(19)	N(4)-C(14)-C(6)	117.1(3)
C(7)-N(2)-Cu(1)	113.27(17)	C(23)-C(14)-C(6)	120.4(3)
C(13)-N(8)-C(10)	116.8(2)	C(16)-C(12)-C(26)	120.3(3)
C(8)-N(1)-C(15)	119.4(2)	N(1)-C(15)-C(17)	122.2(3)
C(8)-N(1)-Cu(1)	114.33(18)	C(21)-C(16)-C(12)	119.8(3)
C(15)-N(1)-Cu(1)	126.3(2)	C(15)-C(17)-C(22)	118.5(3)
C(10)-N(9)-C(11)	122.0(2)	C(11)-C(18)-C(21)	120.0(3)
C(10)-N(9)-C(20)	120.3(2)	N(4)-C(19)-C(24)	123.1(3)
C(11)-N(9)-C(20)	116.4(2)	C(30)-C(20)-C(25)	119.4(3)
C(5)-N(3)-C(6)	115.9(2)	C(30)-C(20)-N(9)	119.6(3)
C(5)-N(3)-Cu(2)	130.5(2)	C(25)-C(20)-N(9)	121.0(3)
C(6)-N(3)-Cu(2)	113.54(16)	C(16)-C(21)-C(18)	120.2(3)
C(5)-N(7)-C(13)	121.3(2)	C(17)-C(22)-C(9)	119.8(3)
C(14)-N(4)-C(19)	117.7(3)	C(14)-C(23)-C(27)	119.4(3)
C(14)-N(4)-Cu(2)	115.45(19)	C(19)-C(24)-C(27)	119.2(3)
C(19)-N(4)-Cu(2)	126.7(2)	C(20)-C(25)-C(29)	120.7(3)
N(3)-C(5)-N(6)	120.9(3)	C(11)-C(26)-C(12)	119.7(3)
N(3)-C(5)-N(7)	120.5(3)	C(24)-C(27)-C(23)	118.3(3)
N(6)-C(5)-N(7)	118.6(2)	C(31)-C(29)-C(25)	120.1(3)
C(28)-O(1)-Cu(2)	137.8(2)	C(20)-C(30)-C(32)	119.5(3)
N(2)-C(7)-C(8)	110.2(2)	C(32)-C(31)-C(29)	119.0(3)
N(3)-C(6)-C(14)	111.3(2)	C(31)-C(32)-C(30)	121.2(4)
N(8)-C(10)-N(6)	127.1(3)		

附錄十六 化合物 **3** 之鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-N(4)	1.949(2)	N(11)-C(16)	1.340(4)
Cu(1)-N(11)	1.964(2)	N(11)-C(20)	1.356(3)
Cu(1)-O(2)	1.9745(19)	O(2)-N(12)	1.313(3)
Cu(1)-O(8)	1.9854(19)	N(6)-C(15)	1.346(4)
Cu(2)-O(1)	1.965(2)	N(6)-C(17)	1.355(4)
Cu(2)-N(1)	1.983(2)	N(10)-C(7)	1.376(3)
Cu(2)-N(6)	1.986(2)	N(10)-C(9)	1.440(3)
Cu(2)-O(6)	2.0060(19)	O(13)-N(5)	1.227(3)
Cu(2)-O(14)	2.315(2)	C(13)-C(16)	1.493(4)
O(6)-N(5)	1.312(3)	O(12)-N(5)	1.217(3)
N(4)-C(14)	1.321(3)	C(9)-C(23)	1.379(4)
N(4)-C(13)	1.470(4)	C(9)-C(19)	1.386(4)
N(8)-C(7)	1.331(3)	N(12)-O(15)	1.217(3)
N(8)-C(14)	1.335(3)	N(12)-O(16)	1.223(3)
N(7)-C(5)	1.374(3)	C(16)-C(29)	1.382(4)
N(7)-C(14)	1.385(4)	C(17)-C(31)	1.374(4)
N(1)-C(5)	1.313(3)	C(15)-C(24)	1.386(4)
N(1)-C(6)	1.459(3)	O(14)-C(40)	1.393(5)
C(6)-C(15)	1.495(4)	C(18)-C(25)	1.388(4)
N(3)-O(9)	1.224(3)	C(19)-C(30)	1.379(4)
N(3)-O(10)	1.234(3)	C(22)-C(26)	1.382(4)
N(3)-O(8)	1.297(3)	C(23)-C(1)	1.395(4)
C(3)-C(18)	1.386(4)	C(24)-C(28)	1.382(4)
C(3)-C(22)	1.391(4)	C(21)-C(29)	1.380(4)
C(3)-N(10)	1.434(3)	C(25)-C(27)	1.384(4)
C(12)-C(20)	1.375(4)	C(26)-C(27)	1.384(4)
C(12)-C(21)	1.375(4)	C(28)-C(31)	1.384(4)
N(9)-C(7)	1.339(3)	C(2)-C(30)	1.375(5)
N(9)-C(5)	1.353(3)	C(2)-C(1)	1.378(4)
N(4)-Cu(1)-N(11)	84.30(9)	C(3)-N(10)-C(9)	117.6(2)
N(4)-Cu(1)-O(2)	96.62(9)	N(1)-C(5)-N(9)	119.7(2)
N(11)-Cu(1)-O(2)	160.08(9)	N(1)-C(5)-N(7)	121.5(2)
N(4)-Cu(1)-O(8)	160.67(9)	N(9)-C(5)-N(7)	118.8(2)
N(11)-Cu(1)-O(8)	91.83(9)	N(8)-C(7)-N(9)	127.2(2)
O(2)-Cu(1)-O(8)	93.42(8)	N(8)-C(7)-N(10)	115.9(2)
O(1)-Cu(2)-N(1)	96.26(9)	N(9)-C(7)-N(10)	116.9(2)

O(1)-Cu(2)-N(6)	177.15(10)	N(4)-C(13)-C(16)	110.5(2)
N(1)-Cu(2)-N(6)	83.03(9)	N(4)-C(14)-N(8)	120.9(2)
O(1)-Cu(2)-O(6)	86.79(8)	N(4)-C(14)-N(7)	119.8(2)
N(1)-Cu(2)-O(6)	172.31(8)	N(8)-C(14)-N(7)	119.4(2)
N(6)-Cu(2)-O(6)	93.57(9)	O(12)-N(5)-O(13)	124.8(3)
O(1)-Cu(2)-O(14)	84.70(11)	O(12)-N(5)-O(6)	118.3(2)
N(1)-Cu(2)-O(14)	102.60(9)	O(13)-N(5)-O(6)	117.0(2)
N(6)-Cu(2)-O(14)	98.14(10)	C(23)-C(9)-C(19)	120.0(2)
O(6)-Cu(2)-O(14)	84.67(8)	C(23)-C(9)-N(10)	120.7(2)
N(5)-O(6)-Cu(2)	108.70(16)	C(19)-C(9)-N(10)	119.3(2)
C(14)-N(4)-C(13)	112.8(2)	O(15)-N(12)-O(16)	125.0(3)
C(14)-N(4)-Cu(1)	134.83(19)	O(15)-N(12)-O(2)	117.8(2)
C(13)-N(4)-Cu(1)	112.25(16)	O(16)-N(12)-O(2)	117.2(3)
C(7)-N(8)-C(14)	116.6(2)	N(11)-C(16)-C(29)	121.4(2)
C(5)-N(7)-C(14)	121.1(2)	N(11)-C(16)-C(13)	116.7(2)
C(5)-N(1)-C(6)	117.0(2)	C(29)-C(16)-C(13)	121.9(3)
C(5)-N(1)-Cu(2)	129.12(18)	N(6)-C(17)-C(31)	121.9(3)
C(6)-N(1)-Cu(2)	113.88(16)	N(6)-C(15)-C(24)	121.6(3)
N(1)-C(6)-C(15)	110.9(2)	N(6)-C(15)-C(6)	116.8(2)
O(9)-N(3)-O(10)	124.0(3)	C(24)-C(15)-C(6)	121.6(2)
O(9)-N(3)-O(8)	118.7(3)	C(40)-O(14)-Cu(2)	117.9(2)
O(10)-N(3)-O(8)	117.3(2)	C(3)-C(18)-C(25)	119.7(3)
N(3)-O(8)-Cu(1)	105.88(16)	C(30)-C(19)-C(9)	119.8(3)
C(18)-C(3)-C(22)	120.0(3)	N(11)-C(20)-C(12)	121.8(3)
C(18)-C(3)-N(10)	119.0(2)	C(26)-C(22)-C(3)	119.8(3)
C(22)-C(3)-N(10)	120.9(2)	C(9)-C(23)-C(1)	119.8(3)
C(20)-C(12)-C(21)	119.4(3)	C(28)-C(24)-C(15)	119.3(3)
C(7)-N(9)-C(5)	116.6(2)	C(12)-C(21)-C(29)	118.8(3)
C(16)-N(11)-C(20)	118.9(2)	C(27)-C(25)-C(18)	120.4(3)
C(16)-N(11)-Cu(1)	114.07(17)	C(21)-C(29)-C(16)	119.7(3)
C(20)-N(11)-Cu(1)	127.03(19)	C(22)-C(26)-C(27)	120.4(3)
N(12)-O(2)-Cu(1)	112.69(16)	C(24)-C(28)-C(31)	119.1(3)
C(15)-N(6)-C(17)	118.8(2)	C(30)-C(2)-C(1)	120.0(3)
C(15)-N(6)-Cu(2)	115.03(18)	C(26)-C(27)-C(25)	119.6(3)
C(17)-N(6)-Cu(2)	126.15(19)	C(17)-C(31)-C(28)	119.3(3)
C(7)-N(10)-C(3)	121.6(2)	C(2)-C(1)-C(23)	119.9(3)
C(7)-N(10)-C(9)	120.8(2)	C(2)-C(30)-C(19)	120.6(3)

附錄十七 化合物 4 之鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(5)	1.964(2)	O(9)-C(9)	1.225(4)
Cu(1)-N(5)	1.967(3)	N(7)-C(10)	1.326(4)
Cu(1)-O(7)	1.972(2)	N(7)-C(29)	1.467(4)
Cu(1)-N(6)	2.001(3)	N(8)-C(11)	1.339(5)
Cu(1)-O(6)	2.283(2)	N(8)-C(19)	1.354(4)
Cu(2)-O(3)	1.897(3)	C(1)-C(21)	1.377(5)
Cu(2)-O(8)	1.945(3)	C(1)-C(13)	1.382(5)
Cu(2)-O(2)	1.965(3)	C(2)-C(3)	1.499(4)
Cu(2)-O(6)	1.982(2)	C(3)-C(18)	1.396(5)
Cu(2)-O(5)	2.266(2)	C(5)-C(13)	1.384(5)
Cu(3)-O(3)	1.894(3)	C(5)-C(23)	1.393(5)
Cu(3)-N(7)	1.961(3)	C(6)-C(18)	1.362(5)
Cu(3)-O(1)	1.962(2)	C(6)-C(31)	1.391(5)
Cu(3)-N(8)	1.984(3)	C(8)-C(12)	1.388(5)
O(5)-C(24)	1.283(4)	C(8)-C(20)	1.397(5)
O(8)-C(25)	1.260(4)	C(9)-C(34)	1.510(5)
O(7)-C(25)	1.262(4)	C(11)-C(33)	1.387(5)
O(2)-C(17)	1.263(4)	C(11)-C(29)	1.499(5)
N(5)-C(7)	1.314(4)	C(12)-C(27)	1.398(5)
N(5)-C(2)	1.462(4)	C(14)-C(23)	1.382(5)
O(6)-C(9)	1.278(4)	C(14)-C(21)	1.387(5)
O(1)-C(17)	1.252(4)	C(15)-C(31)	1.367(5)
N(6)-C(3)	1.339(4)	C(16)-C(28)	1.389(6)
N(6)-C(15)	1.348(4)	C(16)-C(20)	1.391(5)
N(3)-C(10)	1.339(4)	C(17)-C(32)	1.502(5)
N(3)-C(4)	1.339(4)	C(19)-C(22)	1.364(5)
N(1)-C(4)	1.384(4)	C(22)-C(26)	1.385(6)
N(1)-C(8)	1.436(4)	C(24)-O(4)	1.212(5)
N(1)-C(1)	1.435(4)	C(24)-C(35)	1.513(5)
N(4)-C(10)	1.360(4)	C(25)-C(30)	1.513(5)
N(4)-C(7)	1.367(4)	C(26)-C(33)	1.379(5)
N(2)-C(4)	1.328(4)	C(27)-C(28)	1.364(6)
N(2)-C(7)	1.353(4)	C(19)-N(8)-Cu(3)	126.6(3)
O(5)-Cu(1)-N(5)	96.58(10)	C(21)-C(1)-C(13)	120.2(3)
O(5)-Cu(1)-O(7)	90.75(10)	C(21)-C(1)-N(1)	119.9(3)
N(5)-Cu(1)-O(7)	171.93(11)	C(13)-C(1)-N(1)	119.9(3)

O(5)-Cu(1)-N(6)	166.04(10)	N(5)-C(2)-C(3)	109.7(3)
N(5)-Cu(1)-N(6)	82.40(11)	N(6)-C(3)-C(18)	121.0(3)
O(7)-Cu(1)-N(6)	89.67(11)	N(6)-C(3)-C(2)	117.2(3)
O(5)-Cu(1)-O(6)	82.01(9)	C(18)-C(3)-C(2)	121.8(3)
N(5)-Cu(1)-O(6)	100.65(11)	N(2)-C(4)-N(3)	127.8(3)
O(7)-Cu(1)-O(6)	83.67(10)	N(2)-C(4)-N(1)	118.4(3)
N(6)-Cu(1)-O(6)	111.89(10)	N(3)-C(4)-N(1)	113.7(3)
O(3)-Cu(2)-O(8)	177.32(12)	C(13)-C(5)-C(23)	119.7(3)
O(3)-Cu(2)-O(2)	94.00(11)	C(18)-C(6)-C(31)	119.1(3)
O(8)-Cu(2)-O(2)	87.29(11)	N(5)-C(7)-N(2)	121.8(3)
O(3)-Cu(2)-O(6)	88.01(11)	N(5)-C(7)-N(4)	119.1(3)
O(8)-Cu(2)-O(6)	90.49(11)	N(2)-C(7)-N(4)	119.1(3)
O(2)-Cu(2)-O(6)	174.21(11)	C(12)-C(8)-C(20)	119.9(3)
O(3)-Cu(2)-O(5)	91.34(10)	C(12)-C(8)-N(1)	118.0(3)
O(8)-Cu(2)-O(5)	90.64(10)	C(20)-C(8)-N(1)	122.0(3)
O(2)-Cu(2)-O(5)	103.32(10)	O(9)-C(9)-O(6)	123.3(3)
O(6)-Cu(2)-O(5)	82.05(9)	O(9)-C(9)-C(34)	121.2(3)
O(3)-Cu(3)-N(7)	96.90(11)	O(6)-C(9)-C(34)	115.5(3)
O(3)-Cu(3)-O(1)	93.92(11)	N(7)-C(10)-N(3)	120.9(3)
N(7)-Cu(3)-O(1)	160.01(12)	N(7)-C(10)-N(4)	119.8(3)
O(3)-Cu(3)-N(8)	163.97(12)	N(3)-C(10)-N(4)	119.3(3)
N(7)-Cu(3)-N(8)	82.90(12)	N(8)-C(11)-C(33)	122.0(3)
O(1)-Cu(3)-N(8)	91.26(11)	N(8)-C(11)-C(29)	116.8(3)
Cu(3)-O(3)-Cu(2)	128.18(15)	C(33)-C(11)-C(29)	121.2(3)
C(24)-O(5)-Cu(1)	114.2(2)	C(8)-C(12)-C(27)	119.9(4)
C(24)-O(5)-Cu(2)	136.8(2)	C(1)-C(13)-C(5)	120.2(3)
Cu(1)-O(5)-Cu(2)	95.83(9)	C(23)-C(14)-C(21)	120.3(3)
C(25)-O(8)-Cu(2)	127.0(2)	N(6)-C(15)-C(31)	122.4(3)
C(25)-O(7)-Cu(1)	132.3(2)	C(28)-C(16)-C(20)	120.5(4)
C(17)-O(2)-Cu(2)	132.3(2)	O(1)-C(17)-O(2)	127.3(3)
C(7)-N(5)-C(2)	114.2(3)	O(1)-C(17)-C(32)	116.5(3)
C(7)-N(5)-Cu(1)	132.1(2)	O(2)-C(17)-C(32)	116.2(3)
C(2)-N(5)-Cu(1)	113.8(2)	C(6)-C(18)-C(3)	119.7(3)
C(9)-O(6)-Cu(2)	120.0(2)	N(8)-C(19)-C(22)	122.4(4)
C(9)-O(6)-Cu(1)	145.1(2)	C(16)-C(20)-C(8)	119.2(4)
Cu(2)-O(6)-Cu(1)	94.81(9)	C(1)-C(21)-C(14)	119.8(3)
C(17)-O(1)-Cu(3)	130.9(2)	C(19)-C(22)-C(26)	119.5(4)
C(3)-N(6)-C(15)	119.0(3)	C(14)-C(23)-C(5)	119.7(3)

C(3)-N(6)-Cu(1)	113.9(2)	O(4)-C(24)-O(5)	122.8(3)
C(15)-N(6)-Cu(1)	126.8(2)	O(4)-C(24)-C(35)	121.5(4)
C(10)-N(3)-C(4)	115.9(3)	O(5)-C(24)-C(35)	115.7(3)
C(4)-N(1)-C(8)	124.6(3)	O(8)-C(25)-O(7)	127.0(3)
C(4)-N(1)-C(1)	117.3(3)	O(8)-C(25)-C(30)	116.4(3)
C(8)-N(1)-C(1)	117.7(3)	O(7)-C(25)-C(30)	116.7(3)
C(10)-N(4)-C(7)	121.8(3)	C(33)-C(26)-C(22)	118.6(3)
C(4)-N(2)-C(7)	115.5(3)	C(28)-C(27)-C(12)	120.2(4)
C(10)-N(7)-C(29)	113.4(3)	C(27)-C(28)-C(16)	120.3(4)
C(10)-N(7)-Cu(3)	131.7(2)	N(7)-C(29)-C(11)	109.9(3)
C(29)-N(7)-Cu(3)	114.1(2)	C(15)-C(31)-C(6)	118.8(3)
C(11)-N(8)-C(19)	118.3(3)	C(26)-C(33)-C(11)	119.2(4)
C(11)-N(8)-Cu(3)	114.9(2)		

附錄十八 化合物 5 之鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(3)	1.917(2)	N(1)-C(8)	1.427(5)
Cu(1)-N(6)	1.963(3)	N(1)-C(2)	1.443(5)
Cu(1)-N(8)	1.991(3)	N(3)-C(15)	1.336(5)
Cu(1)-O(1)	2.010(3)	N(3)-C(13)	1.337(5)
Cu(2)-O(5)	1.939(3)	C(21)-C(22)	1.498(5)
Cu(2)-O(8)	1.947(3)	C(8)-C(10)	1.391(5)
Cu(2)-N(12)	1.968(3)	C(1)-C(2)	1.392(5)
Cu(2)-N(14)	2.013(3)	C(1)-C(5)	1.396(6)
Cu(3)-O(4)	1.914(3)	C(9)-C(12)	1.377(6)
Cu(3)-O(3)	1.934(2)	C(9)-C(10)	1.382(5)
Cu(3)-N(7)	1.989(3)	C(22)-C(23)	1.392(5)
Cu(3)-N(4)	2.005(3)	C(36)-C(38)	1.402(5)
Cu(4)-O(3)	1.918(2)	C(36)-C(37)	1.484(5)
Cu(4)-O(6)	1.933(3)	N(5)-C(15)	1.343(5)
Cu(4)-N(13)	1.966(3)	N(5)-C(16)	1.451(5)
Cu(4)-N(15)	2.008(3)	C(25)-C(24)	1.377(6)
Cu(5)-O(4)	1.926(3)	C(31)-C(32)	1.387(6)
Cu(5)-O(5)	1.943(3)	C(31)-C(30)	1.503(5)
Cu(5)-O(7)	1.946(3)	C(2)-C(3)	1.388(6)
Cu(5)-O(3)	1.959(2)	C(38)-C(39)	1.379(6)
Cu(5)-O(9)	2.402(3)	C(35)-C(34)	1.372(6)
O(1)-C(60)	1.287(5)	C(16)-C(17)	1.500(7)
O(4)-C(62)	1.340(9)	C(40)-C(39)	1.369(7)
N(6)-C(14)	1.327(5)	C(40)-C(41)	1.386(6)
N(6)-C(21)	1.469(5)	C(3)-C(6)	1.375(6)
N(2)-C(13)	1.339(5)	C(23)-C(26)	1.362(6)
N(2)-C(14)	1.352(5)	C(11)-C(12)	1.382(6)
O(8)-C(42)	1.261(5)	C(42)-C(43)	1.505(6)
N(4)-C(15)	1.349(5)	C(4)-C(5)	1.379(7)
N(4)-C(14)	1.391(5)	C(4)-C(6)	1.388(7)
N(8)-C(22)	1.343(5)	C(32)-C(33)	1.374(6)
N(8)-C(25)	1.344(5)	C(17)-C(18)	1.389(7)
O(7)-C(42)	1.247(5)	C(26)-C(24)	1.380(6)
N(10)-C(27)	1.339(5)	C(34)-C(33)	1.396(7)
N(10)-C(28)	1.346(5)	C(19)-C(20)	1.386(7)
C(28)-N(13)	1.321(5)	C(44)-C(45)	1.496(6)

C(28)-N(11)	1.375(5)	C(20)-C(57)	1.368(9)
N(13)-C(37)	1.476(5)	C(18)-C(57)	1.382(9)
N(14)-C(31)	1.336(5)	Cl(1)-O(24)	1.300(7)
N(14)-C(35)	1.347(5)	Cl(1)-O(18)	1.381(5)
O(6)-C(44)	1.279(5)	Cl(1)-O(25)	1.423(4)
N(9)-C(27)	1.339(5)	Cl(1)-O(17)	1.436(5)
N(9)-C(29)	1.342(5)	O(11)-C(60)	1.245(5)
N(12)-C(29)	1.321(5)	C(60)-C(61)	1.494(5)
N(12)-C(30)	1.460(5)	C(46)-C(55)	1.342(7)
O(9)-C(44)	1.241(5)	C(46)-C(48)	1.360(6)
N(7)-C(19)	1.339(6)	C(47)-C(56)	1.336(7)
N(7)-C(17)	1.343(6)	C(47)-C(50)	1.363(7)
N(15)-C(36)	1.331(5)	C(48)-C(49)	1.395(6)
N(15)-C(41)	1.354(5)	C(49)-C(51)	1.346(7)
N(11)-C(29)	1.375(5)	C(50)-C(52)	1.374(7)
C(7)-C(11)	1.383(5)	C(51)-C(54)	1.373(7)
C(7)-C(8)	1.392(5)	C(52)-C(53)	1.323(7)
N(16)-C(27)	1.371(5)	C(53)-C(58)	1.367(8)
N(16)-C(46)	1.433(5)	C(55)-C(54)	1.402(8)
N(16)-C(47)	1.442(5)	C(56)-C(58)	1.392(8)
N(1)-C(13)	1.379(5)	C(10)-C(8)-N(1)	119.2(3)
O(3)-Cu(1)-N(6)	94.92(11)	C(7)-C(8)-N(1)	122.1(3)
O(3)-Cu(1)-N(8)	167.27(12)	N(3)-C(13)-N(2)	126.4(3)
N(6)-Cu(1)-N(8)	83.06(12)	N(3)-C(13)-N(1)	117.5(3)
O(3)-Cu(1)-O(1)	91.25(10)	N(2)-C(13)-N(1)	116.1(3)
N(6)-Cu(1)-O(1)	164.87(12)	C(2)-C(1)-C(5)	118.9(4)
N(8)-Cu(1)-O(1)	93.84(11)	C(12)-C(9)-C(10)	120.2(4)
O(5)-Cu(2)-O(8)	93.19(11)	N(6)-C(14)-N(2)	119.7(3)
O(5)-Cu(2)-N(12)	96.45(12)	N(6)-C(14)-N(4)	117.7(3)
O(8)-Cu(2)-N(12)	169.05(12)	N(2)-C(14)-N(4)	122.6(3)
O(5)-Cu(2)-N(14)	168.15(12)	N(8)-C(22)-C(23)	120.8(3)
O(8)-Cu(2)-N(14)	87.40(12)	N(8)-C(22)-C(21)	115.8(3)
N(12)-Cu(2)-N(14)	82.10(13)	C(23)-C(22)-C(21)	123.4(3)
O(4)-Cu(3)-O(3)	82.58(11)	N(15)-C(36)-C(38)	121.2(4)
O(4)-Cu(3)-N(7)	96.93(13)	N(15)-C(36)-C(37)	117.4(3)
O(3)-Cu(3)-N(7)	170.76(13)	C(38)-C(36)-C(37)	121.4(4)
O(4)-Cu(3)-N(4)	156.63(13)	C(15)-N(5)-C(16)	129.1(4)
O(3)-Cu(3)-N(4)	91.43(12)	N(12)-C(29)-N(9)	122.3(3)

N(7)-Cu(3)-N(4)	92.49(13)	N(12)-C(29)-N(11)	117.3(3)
O(3)-Cu(4)-O(6)	92.58(11)	N(9)-C(29)-N(11)	120.4(3)
O(3)-Cu(4)-N(13)	99.00(12)	N(8)-C(25)-C(24)	122.2(4)
O(6)-Cu(4)-N(13)	166.95(13)	N(14)-C(31)-C(32)	121.2(4)
O(3)-Cu(4)-N(15)	160.06(12)	N(14)-C(31)-C(30)	116.9(3)
O(6)-Cu(4)-N(15)	88.96(13)	C(32)-C(31)-C(30)	121.9(4)
N(13)-Cu(4)-N(15)	82.21(13)	C(9)-C(10)-C(8)	120.6(4)
O(4)-Cu(5)-O(5)	172.98(11)	N(3)-C(15)-N(5)	114.1(3)
O(4)-Cu(5)-O(7)	91.20(12)	N(3)-C(15)-N(4)	125.5(4)
O(5)-Cu(5)-O(7)	93.86(11)	N(5)-C(15)-N(4)	120.4(3)
O(4)-Cu(5)-O(3)	81.64(11)	C(3)-C(2)-C(1)	120.3(4)
O(5)-Cu(5)-O(3)	92.57(10)	C(3)-C(2)-N(1)	118.9(3)
O(7)-Cu(5)-O(3)	168.41(12)	C(1)-C(2)-N(1)	120.7(4)
O(4)-Cu(5)-O(9)	93.07(12)	C(39)-C(38)-C(36)	118.5(4)
O(5)-Cu(5)-O(9)	91.31(11)	N(10)-C(27)-N(9)	128.2(4)
O(7)-Cu(5)-O(9)	95.15(12)	N(10)-C(27)-N(16)	114.7(3)
O(3)-Cu(5)-O(9)	94.33(10)	N(9)-C(27)-N(16)	117.0(3)
Cu(1)-O(3)-Cu(4)	122.52(13)	N(13)-C(37)-C(36)	109.6(3)
Cu(1)-O(3)-Cu(3)	93.30(10)	N(14)-C(35)-C(34)	122.3(4)
Cu(4)-O(3)-Cu(3)	107.40(11)	N(5)-C(16)-C(17)	112.2(4)
Cu(1)-O(3)-Cu(5)	114.84(12)	C(39)-C(40)-C(41)	119.5(4)
Cu(4)-O(3)-Cu(5)	114.93(12)	C(6)-C(3)-C(2)	120.1(4)
Cu(3)-O(3)-Cu(5)	96.87(11)	N(12)-C(30)-C(31)	110.0(3)
Cu(2)-O(5)-Cu(5)	108.89(12)	C(26)-C(23)-C(22)	119.5(4)
C(60)-O(1)-Cu(1)	103.0(2)	C(40)-C(39)-C(38)	119.9(4)
C(62)-O(4)-Cu(3)	126.7(4)	N(15)-C(41)-C(40)	120.7(4)
C(62)-O(4)-Cu(5)	128.3(4)	C(12)-C(11)-C(7)	120.1(4)
Cu(3)-O(4)-Cu(5)	98.67(13)	O(7)-C(42)-O(8)	126.5(4)
C(14)-N(6)-C(21)	114.7(3)	O(7)-C(42)-C(43)	117.2(4)
C(14)-N(6)-Cu(1)	130.6(2)	O(8)-C(42)-C(43)	116.3(4)
C(21)-N(6)-Cu(1)	111.7(2)	C(5)-C(4)-C(6)	119.9(4)
C(13)-N(2)-C(14)	115.5(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.5(4)
C(42)-O(8)-Cu(2)	133.2(3)	N(7)-C(17)-C(18)	120.6(5)
C(15)-N(4)-C(14)	115.0(3)	N(7)-C(17)-C(16)	116.3(4)
C(15)-N(4)-Cu(3)	125.2(3)	C(18)-C(17)-C(16)	123.1(5)
C(14)-N(4)-Cu(3)	119.8(2)	C(23)-C(26)-C(24)	119.8(4)
C(22)-N(8)-C(25)	119.2(3)	C(35)-C(34)-C(33)	118.3(4)
C(22)-N(8)-Cu(1)	113.9(2)	C(9)-C(12)-C(11)	119.9(4)

C(25)-N(8)-Cu(1)	126.4(3)	C(25)-C(24)-C(26)	118.4(4)
C(42)-O(7)-Cu(5)	126.9(3)	C(4)-C(5)-C(1)	120.6(4)
C(27)-N(10)-C(28)	115.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.1(4)
N(13)-C(28)-N(10)	121.6(3)	C(3)-C(6)-C(4)	120.2(4)
N(13)-C(28)-N(11)	118.7(3)	N(7)-C(19)-C(20)	122.0(5)
N(10)-C(28)-N(11)	119.7(3)	O(9)-C(44)-O(6)	123.3(4)
C(28)-N(13)-C(37)	113.7(3)	O(9)-C(44)-C(45)	121.7(4)
C(28)-N(13)-Cu(4)	130.8(3)	O(6)-C(44)-C(45)	115.0(4)
C(37)-N(13)-Cu(4)	113.2(2)	C(57)-C(20)-C(19)	118.4(6)
C(31)-N(14)-C(35)	119.4(3)	C(57)-C(18)-C(17)	119.2(6)
C(31)-N(14)-Cu(2)	114.5(3)	O(24)-Cl(1)-O(18)	109.8(7)
C(35)-N(14)-Cu(2)	125.9(3)	O(24)-Cl(1)-O(25)	109.7(3)
C(44)-O(6)-Cu(4)	123.2(3)	O(18)-Cl(1)-O(25)	110.9(3)
C(27)-N(9)-C(29)	115.1(3)	O(24)-Cl(1)-O(17)	114.9(6)
C(29)-N(12)-C(30)	115.4(3)	O(18)-Cl(1)-O(17)	103.8(4)
C(29)-N(12)-Cu(2)	128.5(3)	O(25)-Cl(1)-O(17)	107.6(3)
C(30)-N(12)-Cu(2)	115.2(2)	O(11)-C(60)-O(1)	121.6(4)
C(44)-O(9)-Cu(5)	109.9(3)	O(11)-C(60)-C(61)	120.8(4)
C(19)-N(7)-C(17)	119.9(4)	O(1)-C(60)-C(61)	117.6(3)
C(19)-N(7)-Cu(3)	126.8(3)	C(55)-C(46)-C(48)	119.9(4)
C(17)-N(7)-Cu(3)	113.3(3)	C(55)-C(46)-N(16)	118.4(4)
C(36)-N(15)-C(41)	120.2(3)	C(48)-C(46)-N(16)	121.7(4)
C(36)-N(15)-Cu(4)	114.3(2)	C(56)-C(47)-C(50)	118.6(4)
C(41)-N(15)-Cu(4)	125.5(3)	C(56)-C(47)-N(16)	121.4(4)
C(29)-N(11)-C(28)	120.3(3)	C(50)-C(47)-N(16)	119.9(4)
C(11)-C(7)-C(8)	120.5(4)	C(46)-C(48)-C(49)	120.4(5)
C(27)-N(16)-C(46)	122.2(3)	C(51)-C(49)-C(48)	120.5(4)
C(27)-N(16)-C(47)	119.7(3)	C(47)-C(50)-C(52)	120.4(5)
C(46)-N(16)-C(47)	118.0(3)	C(49)-C(51)-C(54)	118.8(5)
C(13)-N(1)-C(8)	123.4(3)	C(53)-C(52)-C(50)	121.9(5)
C(13)-N(1)-C(2)	119.6(3)	C(52)-C(53)-C(58)	118.0(5)
C(8)-N(1)-C(2)	116.9(3)	C(46)-C(55)-C(54)	119.7(5)
C(15)-N(3)-C(13)	114.7(3)	C(51)-C(54)-C(55)	120.7(5)
N(6)-C(21)-C(22)	108.7(3)	C(47)-C(56)-C(58)	120.2(5)
C(10)-C(8)-C(7)	118.7(3)		

附錄十九 化合物 **6** 之鍵長(Å)及鍵角(°)

Cu(1)-O(8)	1.931(3)	N(14)-C(29)	1.316(6)
Cu(1)-O(1)	1.936(3)	N(14)-C(42)	1.467(6)
Cu(1)-N(5)	1.990(4)	N(15)-C(37)	1.337(6)
Cu(1)-N(1)	2.023(4)	N(15)-C(41)	1.348(7)
Cu(1)-O(7)	2.796(4)	N(16)-C(30)	1.369(6)
Cu(1)-Cu(2)	2.8250(8)	N(16)-C(43)	1.432(6)
Cu(1)-Cu(3)	2.9527(8)	N(16)-C(49)	1.450(6)
Cu(2)-O(1)	1.927(3)	C(4)-C(5)	1.365(7)
Cu(2)-N(6)	1.932(4)	C(5)-C(6)	1.382(8)
Cu(2)-N(7)	1.983(4)	C(6)-C(7)	1.374(8)
Cu(2)-O(6)	2.003(3)	C(7)-C(8)	1.386(7)
Cu(2)-O(7)	2.466(3)	C(8)-C(9)	1.496(7)
Cu(3)-O(8)	1.919(3)	C(10)-C(11)	1.367(7)
Cu(3)-O(9)	1.936(3)	C(11)-C(12)	1.376(8)
Cu(3)-O(1)	1.965(3)	C(12)-C(13)	1.385(7)
Cu(3)-O(2)	1.995(3)	C(13)-C(14)	1.384(7)
Cu(3)-O(4)	2.269(4)	C(14)-C(15)	1.514(6)
Cu(3)-O(6)	2.726(3)	C(16)-C(17)	1.387(7)
Cu(3)-Na(1)	3.440(2)	C(16)-C(21)	1.392(7)
Cu(4)-O(1)	1.925(3)	C(17)-C(18)	1.398(7)
Cu(4)-O(5)	1.940(3)	C(18)-C(19)	1.374(8)
Cu(4)-N(12)	1.960(4)	C(19)-C(20)	1.377(8)
Cu(4)-N(13)	2.016(4)	C(20)-C(21)	1.376(7)
Cu(5)-O(9)	1.942(3)	C(22)-C(27)	1.384(7)
Cu(5)-O(3)	1.951(3)	C(22)-C(23)	1.386(7)
Cu(5)-N(14)	1.961(4)	C(23)-C(24)	1.374(8)
Cu(5)-N(15)	2.006(4)	C(24)-C(25)	1.363(9)
Cu(5)-O(6)	2.458(3)	C(25)-C(26)	1.385(9)
Na(1)-O(18')	2.287(14)	C(26)-C(27)	1.377(7)
Na(1)-O(19)	2.318(11)	C(31)-C(32)	1.362(7)
Na(1)-O(4)	2.382(4)	C(32)-C(33)	1.381(8)
Na(1)-O(19')	2.383(14)	C(33)-C(34)	1.380(7)
Na(1)-O(18)	2.398(11)	C(34)-C(35)	1.388(6)
Na(1)-O(2)	2.448(4)	C(35)-C(36)	1.495(6)
Na(1)-O(10)	2.674(7)	C(37)-C(38)	1.378(8)
Na(1)-O(14)	2.783(9)	C(38)-C(39)	1.377(9)

O(2)-C(55)	1.264(6)	C(39)-C(40)	1.377(8)
O(3)-C(55)	1.270(6)	C(40)-C(41)	1.387(8)
O(4)-C(58)	1.255(7)	C(41)-C(42)	1.482(7)
O(5)-C(58)	1.268(6)	C(43)-C(44)	1.388(7)
O(6)-C(61)	1.297(5)	C(43)-C(48)	1.390(7)
O(7)-C(61)	1.232(6)	C(44)-C(45)	1.382(7)
O(8)-C(64)	1.414(7)	C(45)-C(46)	1.386(8)
O(9)-C(65)	1.423(6)	C(46)-C(47)	1.368(8)
N(1)-C(1)	1.349(6)	C(47)-C(48)	1.376(8)
N(1)-C(2)	1.393(5)	C(49)-C(54)	1.359(7)
N(2)-C(3)	1.324(6)	C(49)-C(50)	1.379(8)
N(2)-C(2)	1.347(6)	C(50)-C(51)	1.390(9)
N(3)-C(3)	1.325(6)	C(51)-C(52)	1.353(11)
N(3)-C(1)	1.336(6)	C(52)-C(53)	1.366(11)
N(4)-C(1)	1.349(6)	C(53)-C(54)	1.374(8)
N(4)-C(9)	1.456(6)	C(55)-C(56)	1.502(7)
N(5)-C(4)	1.343(6)	C(56)-C(57)	1.496(10)
N(5)-C(8)	1.353(6)	C(58)-C(59)	1.500(8)
N(6)-C(2)	1.327(6)	C(59)-C(60)	1.523(9)
N(6)-C(15)	1.459(5)	C(61)-C(62)	1.508(7)
N(7)-C(14)	1.328(6)	C(62)-C(63)	1.512(7)
N(7)-C(10)	1.359(6)	Cl(1)-O(11)	1.359(5)
N(8)-C(3)	1.374(6)	Cl(1)-O(12')	1.378(16)
N(8)-C(16)	1.437(6)	Cl(1)-O(12)	1.382(15)
N(8)-C(22)	1.441(6)	Cl(1)-O(13')	1.392(18)
N(9)-C(28)	1.365(6)	Cl(1)-O(10)	1.397(5)
N(9)-C(29)	1.376(6)	Cl(1)-O(13)	1.447(9)
N(10)-C(30)	1.339(6)	Cl(2)-O(17)	1.312(8)
N(10)-C(28)	1.343(5)	Cl(2)-O(15)	1.327(6)
N(11)-C(30)	1.330(6)	Cl(2)-O(14)	1.394(6)
N(11)-C(29)	1.351(6)	Cl(2)-O(16')	1.422(13)
N(12)-C(28)	1.322(6)	Cl(2)-O(16)	1.431(11)
N(12)-C(36)	1.469(5)	Cl(2)-O(17')	1.503(9)
N(13)-C(35)	1.331(6)	O(19)-C(66)	1.390(13)
N(13)-C(31)	1.353(6)	O(19')-C(66)	1.239(14)
O(8)-Cu(1)-O(1)	80.83(13)	C(2)-N(6)-Cu(2)	130.5(3)
O(8)-Cu(1)-N(5)	93.55(15)	C(15)-N(6)-Cu(2)	113.6(3)
O(1)-Cu(1)-N(5)	173.49(14)	C(14)-N(7)-C(10)	119.1(4)

O(8)-Cu(1)-N(1)	165.28(14)	C(14)-N(7)-Cu(2)	114.3(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	90.67(13)	C(10)-N(7)-Cu(2)	126.5(3)
N(5)-Cu(1)-N(1)	95.51(15)	C(3)-N(8)-C(16)	124.4(4)
O(8)-Cu(1)-O(7)	78.32(13)	C(3)-N(8)-C(22)	118.2(4)
O(1)-Cu(1)-O(7)	86.90(11)	C(16)-N(8)-C(22)	117.0(4)
N(5)-Cu(1)-O(7)	88.77(14)	C(28)-N(9)-C(29)	121.3(4)
N(1)-Cu(1)-O(7)	113.41(13)	C(30)-N(10)-C(28)	115.8(4)
O(8)-Cu(1)-Cu(2)	96.98(10)	C(30)-N(11)-C(29)	115.5(4)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	42.88(9)	C(28)-N(12)-C(36)	113.1(4)
N(5)-Cu(1)-Cu(2)	135.66(12)	C(28)-N(12)-Cu(4)	131.0(3)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	84.58(10)	C(36)-N(12)-Cu(4)	113.8(3)
O(7)-Cu(1)-Cu(2)	52.04(7)	C(35)-N(13)-C(31)	118.6(4)
O(8)-Cu(1)-Cu(3)	39.76(10)	C(35)-N(13)-Cu(4)	114.1(3)
O(1)-Cu(1)-Cu(3)	41.17(8)	C(31)-N(13)-Cu(4)	127.1(3)
N(5)-Cu(1)-Cu(3)	133.31(12)	C(29)-N(14)-C(42)	115.8(4)
N(1)-Cu(1)-Cu(3)	130.02(10)	C(29)-N(14)-Cu(5)	129.7(3)
O(7)-Cu(1)-Cu(3)	82.46(7)	C(42)-N(14)-Cu(5)	112.7(3)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	68.413(19)	C(37)-N(15)-C(41)	119.5(5)
O(1)-Cu(2)-N(6)	95.33(14)	C(37)-N(15)-Cu(5)	126.2(4)
O(1)-Cu(2)-N(7)	163.02(14)	C(41)-N(15)-Cu(5)	113.6(3)
N(6)-Cu(2)-N(7)	83.55(15)	C(30)-N(16)-C(43)	123.5(4)
O(1)-Cu(2)-O(6)	90.29(13)	C(30)-N(16)-C(49)	120.3(4)
N(6)-Cu(2)-O(6)	164.10(14)	C(43)-N(16)-C(49)	116.2(4)
N(7)-Cu(2)-O(6)	95.32(14)	N(3)-C(1)-N(1)	125.9(4)
O(1)-Cu(2)-O(7)	97.18(12)	N(3)-C(1)-N(4)	112.3(4)
N(6)-Cu(2)-O(7)	106.34(13)	N(1)-C(1)-N(4)	121.7(4)
N(7)-Cu(2)-O(7)	99.40(14)	N(6)-C(2)-N(2)	117.9(4)
O(6)-Cu(2)-O(7)	58.10(12)	N(6)-C(2)-N(1)	119.4(4)
O(1)-Cu(2)-Cu(1)	43.14(9)	N(2)-C(2)-N(1)	122.7(4)
N(6)-Cu(2)-Cu(1)	80.43(11)	N(2)-C(3)-N(3)	126.0(4)
N(7)-Cu(2)-Cu(1)	151.55(11)	N(2)-C(3)-N(8)	115.8(4)
O(6)-Cu(2)-Cu(1)	93.77(9)	N(3)-C(3)-N(8)	118.2(4)
O(7)-Cu(2)-Cu(1)	63.37(9)	N(5)-C(4)-C(5)	121.8(5)
O(8)-Cu(3)-O(9)	166.20(14)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(5)
O(8)-Cu(3)-O(1)	80.42(13)	C(7)-C(6)-C(5)	118.5(5)
O(9)-Cu(3)-O(1)	91.65(12)	C(6)-C(7)-C(8)	119.5(5)
O(8)-Cu(3)-O(2)	94.78(14)	N(5)-C(8)-C(7)	121.2(5)
O(9)-Cu(3)-O(2)	91.70(14)	N(5)-C(8)-C(9)	114.7(4)

O(1)-Cu(3)-O(2)	171.86(13)	C(7)-C(8)-C(9)	124.0(5)
O(8)-Cu(3)-O(4)	93.00(15)	N(4)-C(9)-C(8)	112.2(4)
O(9)-Cu(3)-O(4)	99.45(14)	N(7)-C(10)-C(11)	121.3(5)
O(1)-Cu(3)-O(4)	99.21(13)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(5)
O(2)-Cu(3)-O(4)	87.55(14)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(5)
O(8)-Cu(3)-O(6)	87.01(12)	C(14)-C(13)-C(12)	118.7(5)
O(9)-Cu(3)-O(6)	79.68(11)	N(7)-C(14)-C(13)	122.1(4)
O(1)-Cu(3)-O(6)	70.78(11)	N(7)-C(14)-C(15)	116.2(4)
O(2)-Cu(3)-O(6)	102.56(12)	C(13)-C(14)-C(15)	121.7(4)
O(4)-Cu(3)-O(6)	169.86(11)	N(6)-C(15)-C(14)	109.8(4)
O(8)-Cu(3)-Cu(1)	40.07(10)	C(17)-C(16)-C(21)	119.4(4)
O(9)-Cu(3)-Cu(1)	131.63(9)	C(17)-C(16)-N(8)	122.1(4)
O(1)-Cu(3)-Cu(1)	40.45(8)	C(21)-C(16)-N(8)	118.5(4)
O(2)-Cu(3)-Cu(1)	134.77(10)	C(16)-C(17)-C(18)	119.1(5)
O(4)-Cu(3)-Cu(1)	95.75(11)	C(19)-C(18)-C(17)	120.9(5)
O(6)-Cu(3)-Cu(1)	77.76(7)	C(18)-C(19)-C(20)	119.8(5)
O(8)-Cu(3)-Na(1)	91.01(12)	C(21)-C(20)-C(19)	120.1(5)
O(9)-Cu(3)-Na(1)	102.11(10)	C(20)-C(21)-C(16)	120.7(5)
O(1)-Cu(3)-Na(1)	141.64(10)	C(27)-C(22)-C(23)	120.9(5)
O(2)-Cu(3)-Na(1)	44.32(11)	C(27)-C(22)-N(8)	120.6(4)
O(4)-Cu(3)-Na(1)	43.58(10)	C(23)-C(22)-N(8)	118.5(4)
O(6)-Cu(3)-Na(1)	146.55(8)	C(24)-C(23)-C(22)	119.4(5)
Cu(1)-Cu(3)-Na(1)	119.91(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(6)
O(1)-Cu(4)-O(5)	94.50(13)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(6)
O(1)-Cu(4)-N(12)	100.93(14)	C(27)-C(26)-C(25)	120.7(6)
O(5)-Cu(4)-N(12)	159.69(15)	C(26)-C(27)-C(22)	118.5(5)
O(1)-Cu(4)-N(13)	155.76(14)	N(12)-C(28)-N(10)	121.6(4)
O(5)-Cu(4)-N(13)	88.84(15)	N(12)-C(28)-N(9)	118.8(4)
N(12)-Cu(4)-N(13)	82.52(15)	N(10)-C(28)-N(9)	119.6(4)
O(9)-Cu(5)-O(3)	93.24(14)	N(14)-C(29)-N(11)	123.3(4)
O(9)-Cu(5)-N(14)	95.14(15)	N(14)-C(29)-N(9)	117.2(4)
O(3)-Cu(5)-N(14)	163.65(16)	N(11)-C(29)-N(9)	119.5(4)
O(9)-Cu(5)-N(15)	177.60(15)	N(11)-C(30)-N(10)	128.1(4)
O(3)-Cu(5)-N(15)	89.13(16)	N(11)-C(30)-N(16)	115.9(4)
N(14)-Cu(5)-N(15)	82.47(17)	N(10)-C(30)-N(16)	116.0(4)
O(9)-Cu(5)-O(6)	86.86(11)	N(13)-C(31)-C(32)	122.8(5)
O(3)-Cu(5)-O(6)	95.63(13)	C(31)-C(32)-C(33)	118.6(5)
N(14)-Cu(5)-O(6)	98.81(14)	C(34)-C(33)-C(32)	119.3(5)

N(15)-Cu(5)-O(6)	93.27(14)	C(33)-C(34)-C(35)	118.9(5)
O(18')-Na(1)-O(19)	110.8(5)	N(13)-C(35)-C(34)	121.7(4)
O(18')-Na(1)-O(4)	94.2(4)	N(13)-C(35)-C(36)	117.3(4)
O(19)-Na(1)-O(4)	151.5(4)	C(34)-C(35)-C(36)	121.0(4)
O(18')-Na(1)-O(19')	90.2(6)	N(12)-C(36)-C(35)	110.0(4)
O(19)-Na(1)-O(19')	25.9(4)	N(15)-C(37)-C(38)	122.1(5)
O(4)-Na(1)-O(19')	175.1(4)	C(39)-C(38)-C(37)	118.9(5)
O(18')-Na(1)-O(18)	29.5(4)	C(38)-C(39)-C(40)	119.0(6)
O(19)-Na(1)-O(18)	95.6(4)	C(39)-C(40)-C(41)	119.8(6)
O(4)-Na(1)-O(18)	100.2(3)	N(15)-C(41)-C(40)	120.5(5)
O(19')-Na(1)-O(18)	84.6(5)	N(15)-C(41)-C(42)	116.3(5)
O(18')-Na(1)-O(2)	134.4(4)	C(40)-C(41)-C(42)	123.2(5)
O(19)-Na(1)-O(2)	95.0(3)	N(14)-C(42)-C(41)	108.9(4)
O(4)-Na(1)-O(2)	75.49(14)	C(44)-C(43)-C(48)	119.2(5)
O(19')-Na(1)-O(2)	99.9(4)	C(44)-C(43)-N(16)	122.7(4)
O(18)-Na(1)-O(2)	163.7(3)	C(48)-C(43)-N(16)	118.1(4)
O(18')-Na(1)-O(10)	110.0(4)	C(45)-C(44)-C(43)	120.4(5)
O(19)-Na(1)-O(10)	62.1(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(5)
O(4)-Na(1)-O(10)	97.3(2)	C(47)-C(46)-C(45)	119.6(5)
O(19')-Na(1)-O(10)	83.2(4)	C(46)-C(47)-C(48)	121.3(5)
O(18)-Na(1)-O(10)	80.6(3)	C(47)-C(48)-C(43)	119.6(5)
O(2)-Na(1)-O(10)	115.29(18)	C(54)-C(49)-C(50)	120.4(5)
O(18')-Na(1)-O(14)	62.1(4)	C(54)-C(49)-N(16)	118.8(5)
O(19)-Na(1)-O(14)	89.4(3)	C(50)-C(49)-N(16)	120.8(5)
O(4)-Na(1)-O(14)	115.1(2)	C(49)-C(50)-C(51)	118.5(6)
O(19')-Na(1)-O(14)	65.3(4)	C(52)-C(51)-C(50)	120.7(7)
O(18)-Na(1)-O(14)	85.7(3)	C(51)-C(52)-C(53)	120.2(6)
O(2)-Na(1)-O(14)	82.10(17)	C(52)-C(53)-C(54)	119.8(7)
O(10)-Na(1)-O(14)	146.7(2)	C(49)-C(54)-C(53)	120.4(6)
O(18')-Na(1)-Cu(3)	123.9(4)	O(2)-C(55)-O(3)	125.4(4)
O(19)-Na(1)-Cu(3)	123.0(3)	O(2)-C(55)-C(56)	118.0(5)
O(4)-Na(1)-Cu(3)	41.06(10)	O(3)-C(55)-C(56)	116.6(5)
O(19')-Na(1)-Cu(3)	134.2(4)	C(57)-C(56)-C(55)	115.0(6)
O(18)-Na(1)-Cu(3)	140.3(3)	O(4)-C(58)-O(5)	124.4(5)
O(2)-Na(1)-Cu(3)	34.71(8)	O(4)-C(58)-C(59)	118.2(5)
O(10)-Na(1)-Cu(3)	107.88(16)	O(5)-C(58)-C(59)	117.3(5)
O(14)-Na(1)-Cu(3)	102.04(15)	C(58)-C(59)-C(60)	115.8(5)
Cu(4)-O(1)-Cu(2)	122.56(15)	O(7)-C(61)-O(6)	121.6(4)

Cu(4)-O(1)-Cu(1)	105.31(14)	O(7)-C(61)-C(62)	121.9(4)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	93.97(12)	O(6)-C(61)-C(62)	116.5(4)
Cu(4)-O(1)-Cu(3)	116.44(14)	C(61)-C(62)-C(63)	113.7(5)
Cu(2)-O(1)-Cu(3)	113.24(14)	O(11)-Cl(1)-O(12')	115.2(9)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	98.38(13)	O(11)-Cl(1)-O(12)	122.1(7)
C(55)-O(2)-Cu(3)	124.6(3)	O(12')-Cl(1)-O(12)	27.7(8)
C(55)-O(2)-Na(1)	128.2(3)	O(11)-Cl(1)-O(13')	104.9(8)
Cu(3)-O(2)-Na(1)	100.97(15)	O(12')-Cl(1)-O(13')	104.2(11)
C(55)-O(3)-Cu(5)	133.0(3)	O(12)-Cl(1)-O(13')	76.6(10)
C(58)-O(4)-Cu(3)	117.9(3)	O(11)-Cl(1)-O(10)	113.1(4)
C(58)-O(4)-Na(1)	130.3(4)	O(12')-Cl(1)-O(10)	101.2(8)
Cu(3)-O(4)-Na(1)	95.36(15)	O(12)-Cl(1)-O(10)	116.2(7)
C(58)-O(5)-Cu(4)	133.0(4)	O(13')-Cl(1)-O(10)	118.3(8)
C(61)-O(6)-Cu(2)	99.9(3)	O(11)-Cl(1)-O(13)	99.7(6)
C(61)-O(6)-Cu(5)	144.9(3)	O(12')-Cl(1)-O(13)	130.4(10)
Cu(2)-O(6)-Cu(5)	113.67(13)	O(12)-Cl(1)-O(13)	103.8(8)
C(61)-O(6)-Cu(3)	101.0(3)	O(13')-Cl(1)-O(13)	29.6(7)
Cu(2)-O(6)-Cu(3)	85.37(11)	O(10)-Cl(1)-O(13)	95.6(6)
Cu(5)-O(6)-Cu(3)	72.85(9)	Cl(1)-O(10)-Na(1)	140.1(4)
C(61)-O(7)-Cu(2)	80.4(3)	O(17)-Cl(2)-O(15)	114.4(7)
C(61)-O(7)-Cu(1)	105.0(3)	O(17)-Cl(2)-O(14)	102.3(7)
Cu(2)-O(7)-Cu(1)	64.59(8)	O(15)-Cl(2)-O(14)	112.2(5)
C(64)-O(8)-Cu(3)	127.1(4)	O(17)-Cl(2)-O(16')	68.2(8)
C(64)-O(8)-Cu(1)	128.4(4)	O(15)-Cl(2)-O(16')	133.5(7)
Cu(3)-O(8)-Cu(1)	100.17(14)	O(14)-Cl(2)-O(16')	112.2(7)
C(65)-O(9)-Cu(3)	119.1(3)	O(17)-Cl(2)-O(16)	109.5(8)
C(65)-O(9)-Cu(5)	116.1(3)	O(15)-Cl(2)-O(16)	105.0(6)
Cu(3)-O(9)-Cu(5)	105.41(14)	O(14)-Cl(2)-O(16)	113.7(6)
C(1)-N(1)-C(2)	113.9(4)	O(16')-Cl(2)-O(16)	42.9(6)
C(1)-N(1)-Cu(1)	124.8(3)	O(17)-Cl(2)-O(17')	33.1(7)
C(2)-N(1)-Cu(1)	121.2(3)	O(15)-Cl(2)-O(17')	81.7(7)
C(3)-N(2)-C(2)	116.4(4)	O(14)-Cl(2)-O(17')	112.5(7)
C(3)-N(3)-C(1)	114.9(4)	O(16')-Cl(2)-O(17')	93.8(9)
C(1)-N(4)-C(9)	129.0(4)	O(16)-Cl(2)-O(17')	125.9(8)
C(4)-N(5)-C(8)	118.9(4)	Cl(2)-O(14)-Na(1)	122.8(5)
C(4)-N(5)-Cu(1)	125.5(4)	C(66)-O(19)-Na(1)	136.8(9)
C(8)-N(5)-Cu(1)	115.3(3)	C(66)-O(19')-Na(1)	144.3(11)