

私立東海大學

化學研究所

碩士論文

含 5,5'-聯嘧啶與疊氮基之錳、鈷、鎳與銅配位聚
合物的自組裝合成、結構與磁性

Self-assembly of Mn(II), Co(II), Ni(II) and
Cu(II)-based coordination polymers from
5,5'-bipyrimidine and azido ligands : structures
and magnetism.

研 究 生:張祖禎

指 導 教 授:楊振宜

中 華 民 國 一 百 零 四 年

謝誌

兩年的時間一下就去過了，在材料磁性實驗室，我的碩士的生涯就要結束，首先我要感謝楊振宜老師，在他的教導以及訓練下，使我們閱讀文獻的實力以及處理事情時的態度，都有顯著的提升，再來就是要感謝三個口委老師，指正我的缺失，並且讓我看清楚缺點在哪，使我的論文更加完整。除了實驗上的事情外，還要感謝化學系熱心的藍小姐，他在行政方面幫助我們很多。

感謝聖博跟佳盈兩年的陪伴，尤其是聖博，他很積極，總是可以必要的時間點提醒我們該做甚麼，跟碩一的昇龍跟欣珊，將一些工作交接給他們之後，我們才可以更全心全意的進行我們的實驗，同時他們還會時常的邀請我們去聚餐。

最後當然要感謝已經畢業的學長姐，在學業上，少了他們的指導，我可能需要花更多的時間才能走到這一步。當需要的時候，阿東學長也會來我宿舍指導我關於實驗上的問題，而秉諺以及彥文學長，還會在休閒時陪我打遊戲，有他們三個的幫助，使我碩一的生活並沒有碰到甚麼瓶頸。

摘要

本論文探討 5,5'-bipyrimidine (bpm) 搭配疊氮基與錳、鈷、鎳及銅離子自組裝之配位聚合物的晶體結構與磁性。一共有六個配位聚合物， $\{[\text{Co}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (1)、 $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (2)、 $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (3)、 $\{[\text{Ni}_3(\text{bpm})_3(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4)、 $[\text{Mn}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (5)、 $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4]_n$ (6) 分為兩個部分討論。

第一部分，以 bpm 及疊氮配位子與鈷離子自組裝合成三個化合物， $\{[\text{Co}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (1)、 $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (2) 及 $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (3)。化合物 1、2、3 皆為三維骨架結構。化合物 (1) 中鈷離子藉由 $\mu_{1,3}\text{-N}_3$ 以及 $\mu_4\text{-bpm}$ 連接，化合物 (2) 分別以 $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ 、 $\mu_{1,3}\text{-N}_3$ 以 $\mu_2\text{-bpm}$ 架橋形成且具二核鈷架構單元之三維結構，化合物 (3) 以 $\mu_4\text{-bpm}$ 與末端配位的 N_3 連接成三維骨架。

在磁性量測顯示，化合物 (1) 與 (2) 皆具有反鐵磁耦合而形成之自旋傾斜 (spin canting)，低溫下，化合物 (1) 與 (2) 具有矯頑現象，化合物 (2) 與 (3) 則表現出變磁性。

第二部分，以 bpm 及疊氮配位子分別與鎳、錳和銅自組裝合成三個配位聚合物， $\{[\text{Ni}_3(\text{bpm})_3(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4)、 $[\text{Mn}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (5)、 $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4]_n$ (6)，化合物 (4) 中鎳金

屬以雙 $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ 和雙 $\mu_{1,3}\text{-N}_3$ 以及 $\mu_2\text{-bpm}$ 連結形成二維層結構，化合物(5)中錳金屬以 $\mu_{1,3}\text{-N}_3$ 和 $\mu_2\text{-bpm}$ 連結形成三維骨架。化合物(6)中銅金屬之間則是以雙 $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ 和 $\mu_4\text{-bpm}$ 連結形成三維結構。

磁性分析，化合物(4)中鎳金屬間之雙 $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ 和雙 $\mu_{1,3}\text{-N}_3$ 兩種連結模式分別傳遞反鐵磁性與鐵磁性，同時低溫下具變磁性行為，化合物(5)整體表現出反鐵磁性行為，而化合物(6)整體表現出反鐵磁行為，銅離子間雙 $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ 與 $\mu_4\text{-bpm}$ 分別傳遞鐵磁與反鐵磁作用力。

Abstract

This work is report on the self-assemblies of six transition metal coordination polymers using the azido and 5,5'-bipyrimidine ligands. It contains two parts.

In the first part, three Co(II)-based 3D frameworks compounds $\{[\text{Co}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (**1**), $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (**2**), and $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (**3**) are prepared by self-assembly of N_3^- and bpm. In the compound **1**, $\mu_{1,3}$ -azido and μ_4 -bpm bridges construct Co(II) ions into 3D structure. The 3D framework compound **2** was connected by $\mu_{1,3}$ -azido, $\mu_{1,1}$ -azido, and μ_2 -bpm. Compound **3** is bridged by μ_4 -bpm and terminal N_3 ligand. The magnetic data of compounds **1-3** were collected and analysis, which reveal that compounds **1** and **2** exhibit spin-canting antiferromagnetism and magnetic coercivity. While compounds **2** and **3** exist metamagnetism in the low temperature.

In the second part, three coordination polymers of $\{[\text{Ni}_3(\text{bpm})_3(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**), $[\text{Mn}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (**5**), and $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4]_n$ (**6**) were reported compounds **4** is a Ni(II)-based 2D compound bridged by $\mu_{1,1}$ -azido, $\mu_{1,3}$ -azido and μ_2 -bpm ligands. Compounds **5** and **6** adapt the 3D frameworks, where compound **5**

contains $\mu_{1,3}$ -azido and μ_2 -bpm ligands and compound **6** contains $\mu_{1,1}$ -azido and μ_4 -bpm ligand. Magnetic analysis reveal there $\mu_{1,1}$ -azido dominates the ferromagnetic interaction in compounds **4** and **6**, while $\mu_{1,3}$ -azido ligands transmits the antiferromagnetic interaction in compounds **4** and **5**.

目錄

謝誌.....	I
中文摘要.....	II
Abstract.....	IV
目錄	VI
圖目錄	X
表目錄	XVII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 磁性	1
1-3 自組裝合成	5
1-4 實驗動機與設計	7
1-5 實驗儀器與藥品	11
1-5-1 實驗儀器	11
1-5-2 實驗藥品	13
1-5-3 有機配位子 5,5'-bipyrimidine 之合成	13
第二章 化合物(1)-(3)合成與討論	14

2-1 化合物 $\{[\text{Co}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (1).....	14
2-1-1 合成	14
2-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析	15
2-1-3 結構描述	18
2-1-4 熱重分析	23
2-1-5 粉末繞射	24
2-1-6 磁性測量	25
2-2 化合物 $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (2).....	33
2-2-1 合成	33
2-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析	34
2-2-3 結構描述	38
2-2-4 熱重分析	43
2-2-5 粉末繞射	44
2-2-6 磁性測量	45
2-3 化合物 $[\text{Co}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (3).....	53
2-3-1 合成	53
2-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析	54
2-3-3 結構描述	57
2-3-4 熱重分析	62

2-3-5	粉末繞射	63
2-3-6	磁性測量	64
第三章 化合物(4)-(6)合成與討論		71
3-1	化合物 $\{[\text{Ni}_3(\text{bpm})_3(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4)	71
3-1-1	合成	71
3-1-2	單晶 X-ray 繞射結構分析	72
3-1-3	結構描述	76
3-1-4	熱重分析	81
3-1-5	粉末繞射	82
3-1-6	磁性測量	83
3-2	化合物 $[\text{Mn}(\text{bpm})(\text{N}_3)_2]_n$ (5)	95
3-2-1	合成	95
3-2-2	單晶 X-ray 繞射結構分析	96
3-2-3	結構描述	100
3-2-4	熱重分析	104
3-2-5	粉末繞射	105
3-2-6	磁性測量	106
3-3	化合物 $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4]_n$ (6)	111

3-3-1 合成	111
3-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析	112
3-3-3 結構描述	115
3-3-4 熱重分析	120
3-3-5 粉末繞射	121
3-3-6 磁性測量	122
第四章 總結	129
參考文獻	131
附錄	140

圖目錄

圖 1-2-1 磁性隨溫度變化圖	3
圖 1-2-2 磁矩方向示意圖 (a)順磁體,(b)鐵磁體,(c)反鐵磁體, (d)亞鐵磁體,(e)弱鐵磁體	3
圖 1-2-3 變磁體磁滯曲線圖 ⁷	4
圖 1-2-4 變磁體自旋示意圖 ⁸	5
圖 1-3-1 水浴法以及分層法示意圖	6
圖 1-4-1 2,2'-bipyrimidine 的配位模式	8
圖 1-4-2 5,5'-bipyrimidine 的配位模式	8
圖 1-4-3 5,5'-bipyrimidine 立體構型示意圖	8
圖 1-4-4 5,5'-bipyrimidine 平面構型示意圖	8
圖 1-4-5 5,5'-bipyrimidine 實驗中的配位模式	9
圖 1-4-6 常見的疊氮配位基與金屬不同配位模式 ¹⁸	10
圖 2-1-1 化合物 1 中心金屬鈷的配位環境	18
圖 2-1-2 化合物 1 鈷與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的連接模式	19
圖 2-1-3 化合物 1 二維平面結構圖(省略 bpm)	19
圖 2-1-4 化合物 1 三維結構圖	20
圖 2-1-5 化合物 1 ac 平面二維結構拓撲圖	21
圖 2-1-6 化合物 1 bc 平面二維結構拓撲圖	21

圖 2-1-7 化合物 1 三維結構圖與拓樸圖	22
圖 2-1-8 化合物 1 π - π 堆疊做用力	22
圖 2-1-9 化合物 1 之 TGA 圖	23
圖 2-1-10 化合物 1 之粉末繞射圖 $5^\circ - 50^\circ$	24
圖 2-1-11 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖	25
圖 2-1-12 化合物 1 直流磁化率 χ_M 對溫度做圖	26
圖 2-1-13 化合物 1 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果).....	28
圖 2-1-14 化合物 1 在 50 Oe 下磁場冷卻與磁場冷卻作圖 .	29
圖 2-1-15 化合物 1 in-phase 與 out-phase 對溫度作圖	30
圖 2-1-16 2K 下磁化曲線.....	31
圖 2-1-17 化合物 1 再 2K 下磁滯迴路.....	32
圖 2-2-1 化合物 2 中心金屬鈷的配位環境	38
圖 2-2-2 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的连接模式.....	39
圖 2-2-3 化合物 2 二維波浪狀結構圖.....	40
圖 2-2-4 化合物 2 三維結構圖	40
圖 2-2-5 化合物 2 二維結構拓樸圖	41
圖 2-2-6 化合物 2 三維結構圖與拓樸圖	41
圖 2-2-7 化合物 2 π - π 堆疊做用力	42

圖 2-2-8 化合物 2 之 TGA 圖	43
圖 2-2-9 化合物 2 之粉末繞射圖 $5^{\circ}-50^{\circ}$	44
圖 2-2-10 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖	45
圖 2-2-11 化合物 2 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果)	46
圖 2-2-12 化合物 2 在 1000 Oe 下磁場冷卻與磁場冷卻作圖	47
圖 2-2-13 化合物 2 in-phase 與 out-phase 對溫度作圖	48
圖 2-2-14 2 K 下磁滯曲線，插圖(右)為低磁場範圍	49
圖 2-2-15 不同磁場下 2-45 K 的磁場冷卻	50
圖 2-2-16 化合物 2 磁相圖，數據來自於 dM/dH 對 H (紅色圈 形)以及 χ_M 對溫度作圖(黑色正方形)，黑色虛線為變磁 性的溫度與磁場	51
圖 2-2-17 化合物 2 在不同溫度下磁滯迴路	52
圖 2-3-1 化合物 3 中心金屬鈷的配位環境	57
圖 2-3-2 化合物 3 鈷與 N4-C4-N5 的連接模式	58
圖 2-3-3 連接模式延伸(a)ac 面(b)bc 面	58
圖 2-3-4 簡化化合物 3 並觀察連接模式	59
圖 2-3-5 化合物 3 三維結構圖	60
圖 2-2-6 化合物 3 二維結構拓撲圖	60

圖 2-3-7 化合物 3 三維結構拓樸圖	61
圖 2-3-8 化合物 3 之 TGA 圖	62
圖 2-3-9 化合物 3 之粉末繞射圖 $5^{\circ} - 50^{\circ}$	63
圖 2-3-10 化合物 3 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖	64
圖 2-3-11 化合物 3 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果).....	65
圖 2-3-12 化合物 3 在 50 Oe 下磁場冷卻與磁場冷卻作圖 .	66
圖 2-3-13 化合物 3 in-phase 與 out-phase 對溫度作圖	67
圖 2-3-14 2K 下磁滯曲線，插圖(右)為低磁場範圍	68
圖 2-3-15 不同磁場下 2-8 K 的磁場冷卻(field cooled)	69
圖 2-3-16 化合物 3 磁相圖，數據來自於 dM/dH 對 H (紅色圈 形)以及 χ_M 對溫度作圖(黑色正方形)，ac 的數據(藍色 三角型)，黑色虛線為變磁性的溫度與磁場	70
圖 2-3-17 化合物 3 在 2 K 下磁滯迴路	71
圖 3-1-1 化合物 4 中心金屬環境配置圖	77
圖 3-1-2 化合物 4 觀察連接模式(省略 bpm).....	79
圖 3-1-3 化合物 4 鏈狀排列(省略 bpm).....	79
圖 3-1-4 化合物 4 二維結構圖	79
圖 3-1-6 化合物 4 π - π 堆疊做用力與氫鍵.....	80

圖 3-1-7 化合物 4 層與層之間氫鍵	81
圖 3-1-8 化合物 4 之 TGA 圖	82
圖 3-1-9 化合物 4 之粉末繞射圖 $5^{\circ} - 50^{\circ}$	83
圖 3-1-10 化合物 4 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果).....	84
圖 3-1-11 化合物 4 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果).....	85
圖 3-1-12 鎳之間作用力表示	86
圖 3-1-13 二面角(Dihedral angle)示意圖	87
圖 3-1-14 2K 下磁曲線，插圖(右)為低磁場範圍	89
圖 3-1-15 化合物 4 磁矩方向示意圖，箭頭代表磁矩方向 .	89
圖 3-1-16 化合物 4 磁場冷卻跟零磁場冷卻對溫度做圖	90
圖 3-1-17 化合物 4 在 2 K 下磁滯迴路	91
圖 3-2-1 化合物 5 中心金屬錳的配位環境	100
圖 3-2-2 化合物 5 錳與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的連接模式	101
圖 3-2-3 化合物 5 二維波浪狀結構(省略 bpm)	101
圖 3-2-4 化合物 5 三維結構	102
圖 3-2-5 化合物 5 二維結構拓撲圖	103
圖 3-2-6 化合物 5 三維結構與拓撲圖.....	103

圖 3-2-7 化合物 5 之 TGA 圖	104
圖 3-2-8 化合物 5 之粉末繞射圖 $5^{\circ}-50^{\circ}$	105
圖 3-2-9 化合物 5 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果).....	106
圖 3-2-10 化合物 5 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬 合結果).....	107
圖 3-2-11 錳之間作用力表示	107
圖 3-2-12 化合物 5 扭轉角示意圖	109
圖 3-2-13 2K 下磁滯曲線，紅色實線代表布里淵方程式擬合 曲線	109
圖 3-3-1 化合物 6 中心金屬銅的配位環境	115
圖 3-3-2 化合物 6 銅與 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接模式.....	116
圖 3-3-3 化合物 6 銅與 N8-C4-N7 連接模式	116
圖 3-3-4 化合物 6 二維平面結構.....	117
圖 3-3-5 化合物 6 三為結構圖	118
圖 3-3-6 化合物 6 二維拓撲圖	118
圖 3-3-7 化合物 6 三維結構拓撲圖	119
圖 3-3-8 化合物 6 之 TGA 圖	120
圖 3-3-9 化合物 6 之粉末繞射圖 $5^{\circ}-50^{\circ}$	121

圖 3-3-10 化合物 6 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖(紅線代表擬合結果).....	122
圖 3-3-11 化合物 6 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果).....	123
圖 3-3-12 銅之間作用力表示	124
圖 3-3-13 2K 下磁滯曲線，紅色實線代表布里淵方程式擬合曲線	128

表目錄

表 2-1-1 化合物 1 之單晶繞射數據表.....	16
表 2-1-2 化合物 1 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°).....	17
表 2-2-1 化合物 2 之單晶繞射數據表.....	35
表 2-2-2 化合物 2 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°).....	36
表 2-3-1 化合物 3 之單晶繞射數據表.....	55
表 2-3-2 化合物 3 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°).....	56
表 3-1-1 化合物 4 之單晶繞射數據表.....	74
表 3-1-2 化合物 4 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°).....	75
表 3-1-3 鎳與鎳之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料	92
表 3-1-3 鎳與鎳之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料 (續).....	93
表 3-1-4 鎳與鎳之間利用雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的文獻資料	94
表 3-2-1 化合物 5 之單晶繞射數據表.....	97
表 3-2-2 化合物 5 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°).....	98
表 3-2-3 錳與錳之間利用 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的文獻資料	110
表 3-3-1 化合物 6 之單晶繞射數據表.....	113

表 3-3-2 化合物 6 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)	114
表 3-3-3 銅與銅之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料	126
表 3-3-3 銅與銅之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料 (續).....	127

第一章 緒論

1-1 前言

金屬-有機骨架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 材料代表著材料科學的顯著進步，由於有效的設計以及合成的策略，其應用範圍很廣包括氣體吸附¹、傳感²、磁性³等等，同時也會表現出許多有趣的拓撲結構⁴。在自組裝的過程中，藉由不同類型有機配位子的影響，金屬-有機配位子的比例，以及金屬離子幾何形狀的喜好，甚至是溶劑跟溫度其他因素，都是使其產生不同結構的關鍵。

其中含有磁性的 MOFs 材料是本篇的主要目標，通常含有磁性的 MOFs 材料，中心金屬都會以過渡金屬 (Transition metal) 為主鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳以及銅，因為他們存在不同的氧化態 (Oxidation State)，使自旋量子數 (spin quantum number) 和磁異相性 (Magnetic anisotropy) 使這兩個重要的參數不同，使得磁性的探討變得非常豐富³。

1-2 磁性

在高溫下，電子通常會呈現不規則排列，此時為順磁性 (paramagnetism)，而順磁性物質到了低溫後，自旋中心若趨

向於平行排列，稱為鐵磁作用 (ferromagnetic interaction)，自旋中心若趨向於反向平行排列，稱為反鐵磁作用 (antiferromagnetic interaction)，繼續降溫，當到達有序 (ordering) 的狀態時，就成為鐵磁體 (ferromagnet) 和反鐵磁體 (antiferromagnet)，此時這個溫度稱為居理溫度 (Curie temperature, T_C) 和奈爾溫度 (Néel temperature, T_N)，如圖 1-2-1，也就是順磁性轉變為鐵磁體或反鐵磁體時的溫度。當自旋中心呈反向平行排列時，若磁矩大小不一樣，無法抵銷的話，稱為亞鐵磁體 (ferrimagnetism)，若磁矩方向不完全反向平行時，並且互相傾斜具有一定夾角，會產生較小的淨磁矩，使系統產生弱的自發磁化 (spontaneous magnetization)，稱為弱鐵磁體 (weak ferromagnetic)，由於弱鐵磁體是由於自旋沒完全平行產生的夾角，所以稱為自旋傾斜 (spin canting)，如圖 1-2-2 所示。自旋傾斜可以使用公式 $\sin(\alpha) = M_R/M_S$ 計算出傾斜角度 (canting angle, α)， M_R 為殘存磁化率 (remanent magnetization, M_R)， M_S 則為理論飽和強度。通常要產生自旋傾斜有兩種可能性，第一種為反對稱相互作用 (antisymmetric interaction)，另一種則是單離子異向性 (single ion anisotropy)⁵，在晶體雖然有中心對稱，但兩個自旋之間並不對稱，就有可

能出現不對稱相互作用，而產生自旋傾斜。並且通常含有單離子異向性的系統中，其自旋傾斜強度較強，也有文獻中自旋傾斜的產生原因是同時擁有單離子異向性與反對稱相互作用，如 Sujittra Youngme 在 2011 年發表的化合物 $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{ampyz})]_n$ ⁶。

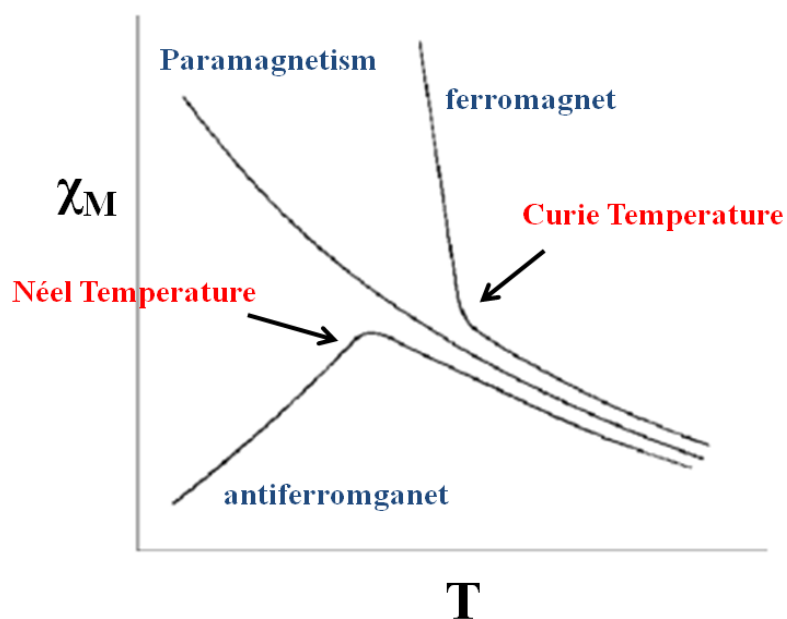


圖 1-2-1 磁性隨溫度變化圖

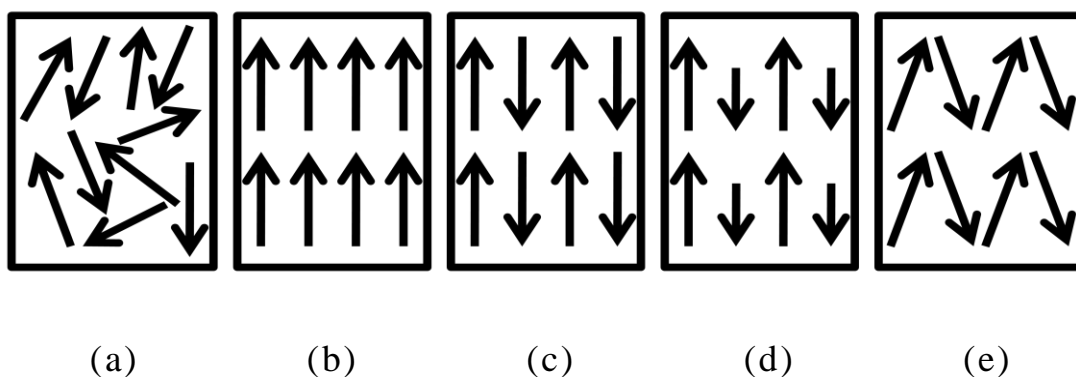


圖 1-2-2 磁矩方向示意圖 (a) 順磁體, (b) 鐵磁體, (c) 反鐵磁體, (d) 亞鐵磁體, (e) 弱鐵磁體

除了上述磁性的行為，本篇論文還出現一種特殊的磁性行為，變磁性(metamagnetism)。變磁性是隨著外加磁場改變而變化的一種磁作用，在外加磁場大於臨界磁場(critical magnetic field, H_C)時，會發生反鐵磁轉換成鐵磁或順磁性的磁相變化，它的磁滯曲線呈現 S 型⁷，如圖 1-2-3。由於自旋平行排列的鏈與鏈或層與層間受到微弱的反鐵磁交互作用，如較長距離的電子傳遞路徑或是非共價鍵作用力(π - π 交互作用、氫鍵等)，使兩個平行排列的自旋變成反向平行排列，形成反鐵磁狀態，當外加磁場大於臨界磁場時，會克服造成反鐵磁作用的微弱作用力，使反向平行排列的磁矩轉換平行排列，以及磁性從反鐵磁變成鐵磁或順磁⁸，化合物結構中有較大的異向性能較容易發生變磁性的現象，如圖 1-2-4。

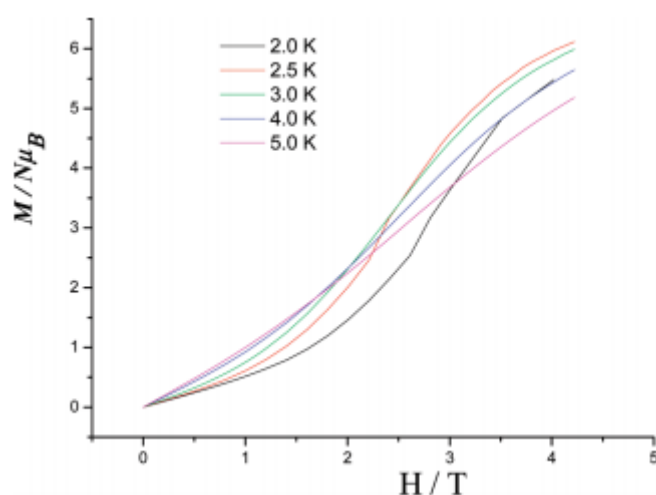


圖 1-2-3 變磁體磁滯曲線圖⁷

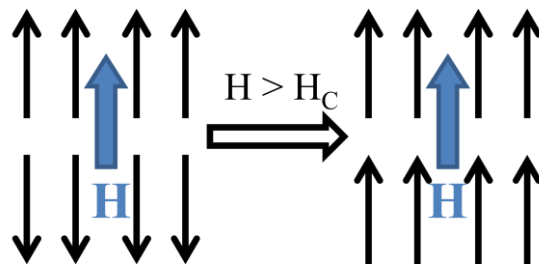


圖 1-2-4 變磁體自旋示意圖⁸

1-3 自組裝合成法(Self-assembly method)

自組裝合成是分子前驅物，自動朝熱力學較安定之狀態組合成特定結構，其成敗常取決於反應條件的調控，如：濃度、溫度、壓力、溶劑、酸鹼度等。在金屬-有機配位聚合物之合成方面，金屬陽離子長在結構中當作節點(node)，因具有特定的配位模式，能直接導引鍵結方向，常見的過渡金屬中，由於核外電子數目、離子半徑不同，可以形成不同的配位形式；有機配位子常作為結構的连接者(linker)，用來連接節點。理論上，可以任意組合出無線種結構，近幾年雖然文獻已經報導許多有趣的結果，但是這類物質的研究仍有極大的發展空間⁹。

1-3-1 室溫靜置法

室溫靜置法是一種製備配位化合物中最簡單的方法，將配置好的藥品及溶劑放入試管中，確定能完全溶解，蓋上蓋

子後，靜置於室溫當中，使反應物在室溫下自組裝形成晶體。

1-3-2 水浴法

水浴法是將配置好的藥品及溶劑放入試管中，在靜置到水浴鍋裡，控制溫度為 60 度或 80 度，使反應物進行自組裝形成晶體，通常會用到水浴，可能是在室溫下反應物無法完全溶解，或是反應速度太快，使其無法緩滿成長。

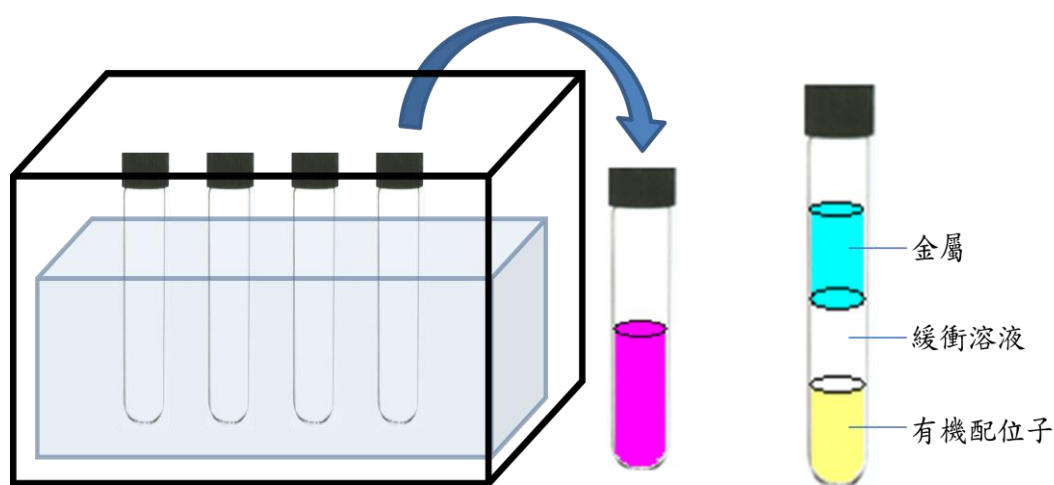


圖 1-3-1 水浴法以及分層法示意圖

1-3-3 分層法

為一種很常見的方法，試用於反應速度特別快的樣品，使用方法是將金屬與有機配位子分開溶到 A 液跟 B 液之中，

並且 A 溶液的密度大於 B 溶液，先將 A 液先放置於試管，再緩慢將 B 液慢慢加入，使其分層，一段時間後 A 液與 B 液之間的界面會開始長晶體，如果反應速度還是太快，可以在 A 液與 B 液之間加入緩衝液(buffer solution)，使其反應的速度更慢。

1-4 實驗動機與設計

含多氮剛性有機配位子在合成金屬-有機聚合物，使用非常廣泛，如 2,2'-bipyrimidine (2,2'- bpm) ¹⁰⁻¹²，它可以藉由二號位上的兩個氮原子進行配位，如圖 1-4-1，因為螯合效應的關係，2,2'- bpm 有利於合成一維結構，但由於其相對剛性，要合成出多維的結構，一般配合陰離子，如草酸、疊氮配位基以及氰基 ¹³⁻¹⁵。本論文透過修飾氮原子位置，合成 5,5'-bipyrimidine (bpm)，由於有機配位子不具螯合效應，再加上結構上具有可旋轉(rotation)性質，因此可形成較多維與多樣的配位結構。晶體結構中 bpm 受到環境以及金屬的影響，兩個嘧啶環會出現非共平面及共平面兩種連接情況，同時 bpm 具有多種的配位模式，可形成 μ_2 跟 μ_4 以及立體(tetrahedral, *T*)跟平面(plane, *P*)的連接模式，如圖 1-4-2 到圖 1-4-5。

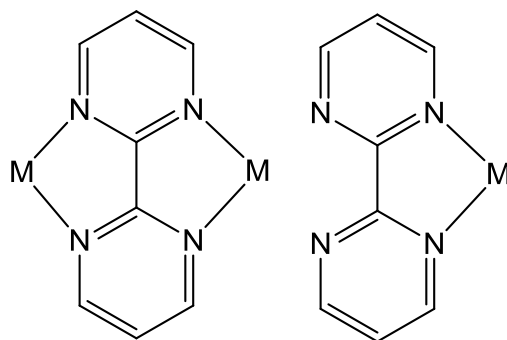


圖 1-4-1 2,2'-bipyrimidine 的配位模式

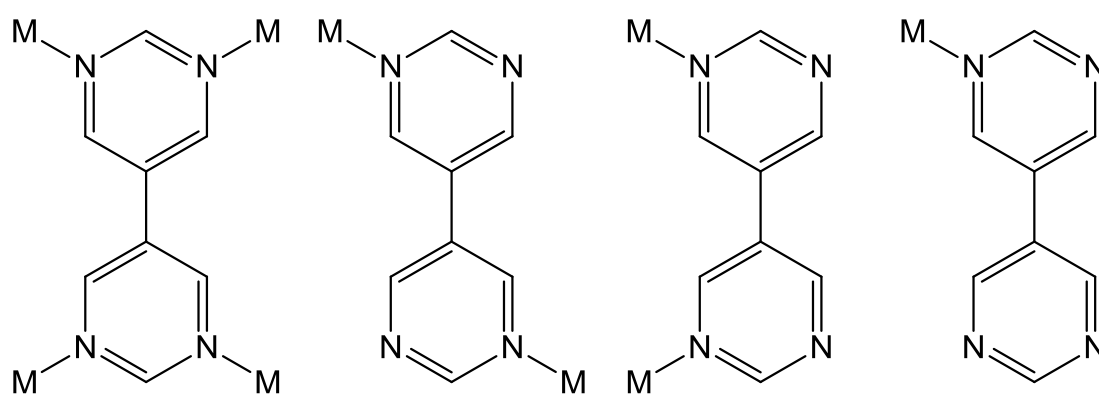


圖 1-4-2 5,5'-bipyrimidine 的配位模式

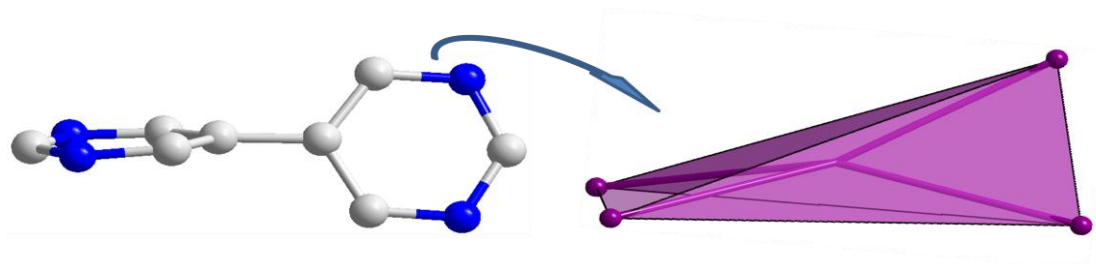


圖 1-4-3 5,5'-bipyrimidine 立體構型示意圖

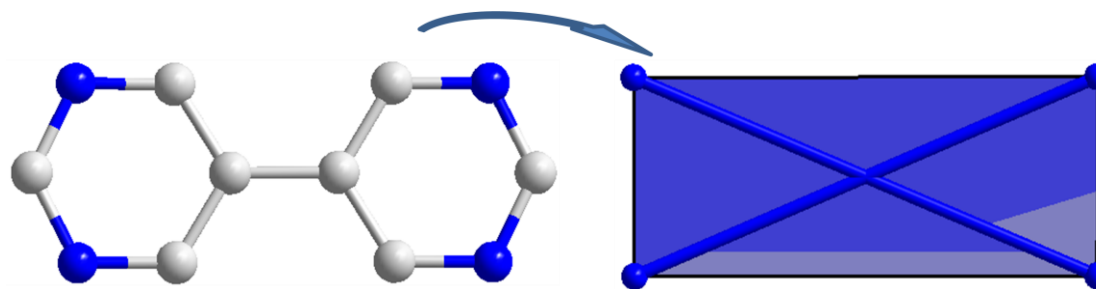


圖 1-4-4 5,5'-bipyrimidine 平面構型示意圖

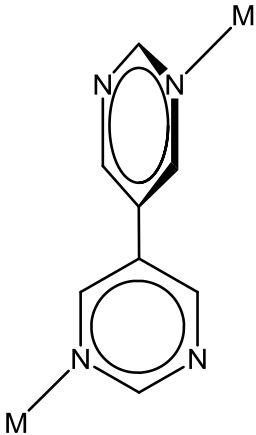
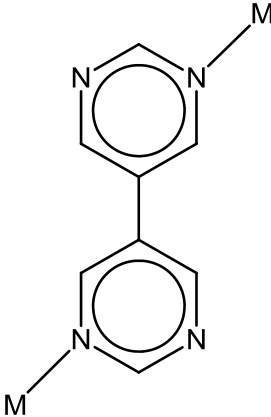
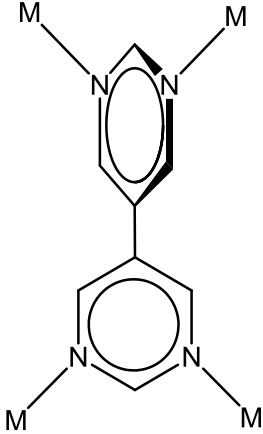
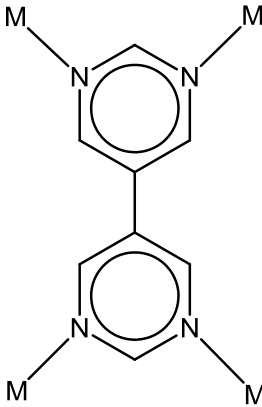
Complexes 2、4、5	Complex 4
	
trans- μ_2 -bpm- <i>T</i> -mode	trans- μ_2 -bpm- <i>P</i> -mode
Complexes 3、6	Complexes 1
	
μ_4 -bpm- <i>T</i> -mode	μ_4 -bpm- <i>P</i> -mode

圖 1-4-5 5,5'-bipyrimidine 實驗中的配位模式

為了使結構更具多樣性，本論文同時使用疊氮陰離子作為共配位基¹⁶，這類短距離架橋的配位子，不但具有多樣配位模式，同時加強金屬間磁作用，例如 $\mu_{1,1}$ 和 $\mu_{1,3}$ 的配位模式，通常會分別產生鐵磁性¹⁷以及反鐵磁性¹⁸。以下是目前常見的配位模式，從

較少配位數的單、雙 $\mu_{1,1}$ - N_3 (end-on, EO) 模式跟單、雙 $\mu_{1,3}$ - N_3 (end-to-end, EE) 模式到較多配位數的 $\mu_{1,1,1}$ - N_3 , $\mu_{1,1,3}$ - N_3 , $\mu_{1,1,1,1}$ - N_3 , $\mu_{1,1,3,3}$ - N_3 , $\mu_{1,1,1,3,3,3}$ - N_3 模式，圖 1-4-6¹⁸。

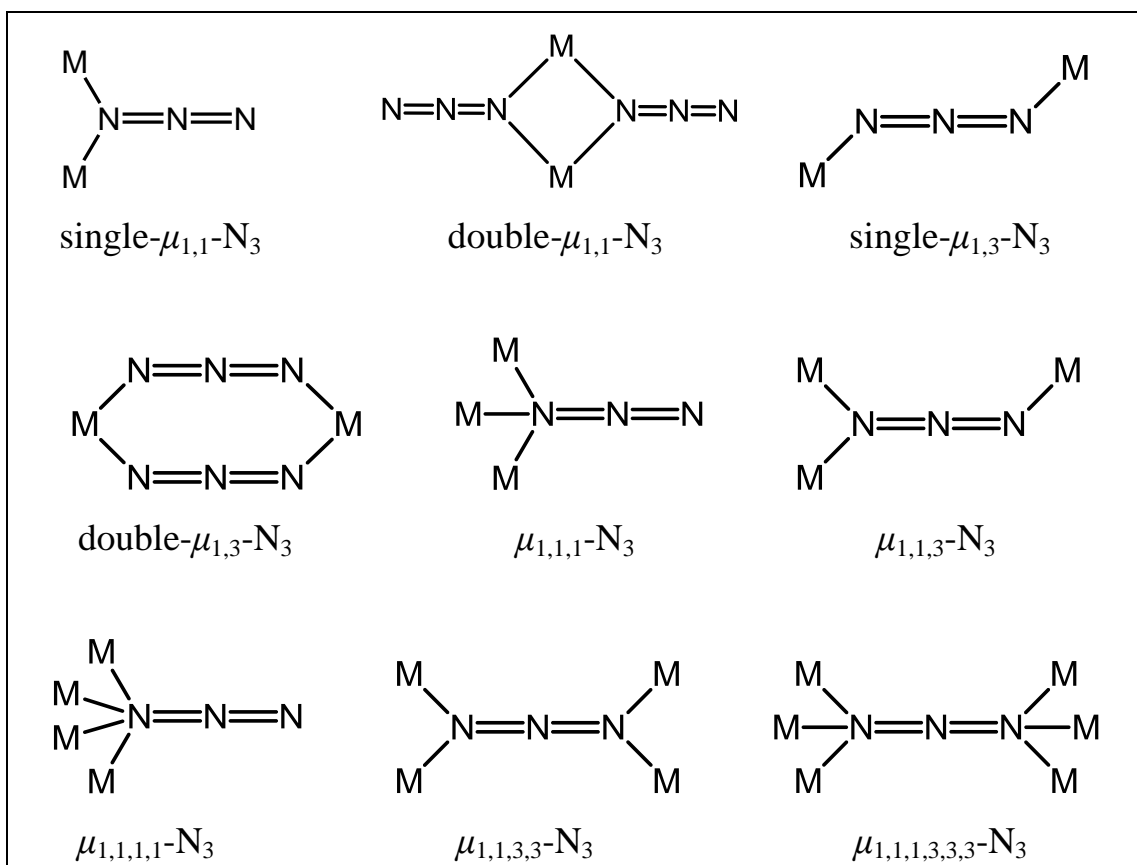


圖 1-4-6 常見的疊氮配位基與金屬不同配位模式¹⁸

本論文選擇使用過渡金屬錳、鈷、鎳和銅，由於疊氮配位基與 5,5'-bpm 的多種連接模式以及配位模式，有利於與金屬連接形成高維度的結構，故較易形產生多樣化的磁性行為。

1-5 實驗儀器與藥品

1-5-1 實驗儀器：

紅外線光譜

使用紅外線光譜儀(Perkin-Elmer FT-IR spectrometer 100)量測，量測範圍從 $450-4000\text{cm}^{-1}$ 。

X-ray 繞射分析儀

使用 SHIMADZU XRD-6000 X-ray diffractometer 進行分析，以 Cu-K α 射線 (波長 = 1.5406) 為光源，已連續掃描 (continued scan) 的方式掃描，以一分鐘 2° 的速率，從 5 到 50; 或委託成大貴儀代為測量，使用 SHIADZU XRD-7000S X-ray diffractometer 進行分析，以 Cu-K α 射線 (波長 = 0.1541 nm) 為光源，已連續掃描的方式掃描。

單晶 X-ray 繞射儀

使用成大儀設中心的 Bruker SMART Apex II CCD 單晶 X-ray 繞射儀進行測量。

磁性測量

磁性測量有直流磁化率、交流磁化率、磁滯迴路。樣品製備：將樣品均勻磨成粉末，放置於膠囊中，加入正己二十

烷(n-Eicosane)，接著加熱至 40°C，等正己二十烷融化包住樣品後，在使正己二十烷凝固，樣品即可固定住。其量測方式如下：

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

使用成大儀設中心的 MPMS SQUID VSM 量測，在外加磁場 1000 Oe 下，量測 1.8 K 至 300 K 的磁化率；或委託台灣大學貴儀中心代為量測，使用的儀器為 SQUID MPMS-7，在外加直流磁場 1000 Oe 下，測量 2 K 至 300 K 的磁化率。

(三)磁滯迴路(hysteresis loop):

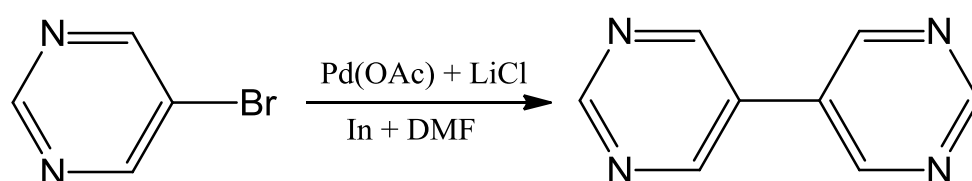
委託成大儀設中心代為量測，使用儀器為 SQUID VSM。在固定溫度下(blocking temperature)下，以 50 Oe/s 的磁場變化數率，測量樣品在外加磁場 7 T 到-7 T 再回到 7 T 的磁化率；或委託台灣大學貴儀中心代為量測，使用的儀器為 SQUID MPMS-7。在固定溫度下(blocking temperature)下，以 50 Oe/s 的磁場變化數率，測量樣品在外加磁場 5 T 到-5 T 再回到 5 T 的磁化率。

1-5-2 實驗藥品：

本論文實驗中用到的藥品及試劑，皆由市售購得，使用前沒有使用任何方法純化。

1-5-3 有機配位子 5,5'-bipyrimidine 之合成：

1. 合成方式參考 P. H. Lee 在 2008 年發表的文獻¹⁹。



2. 取 5-Bromopyrimidine (4.87g, 30.6 mmole) 與 Palladium acetate (0.354g, 1.45 mmole) 與 Lithium chloride (2.20g, 51.9 mmole) 與 Indium (1.72g, 15.0 mmole) 加入無水 DMF (15 mL)，於 120°C 氮氣下迴流 3 個小時，使其反應完全。
3. 冷卻後加入 NaHCO₃ 終止反應，在加入飽和食鹽水 (20 mL)，並且過濾，再使用 Chloroform (5×20 mL) 萃取，取有機層，無水硫酸鎂乾燥後，過濾並濃縮減少溶劑的量，在冰入冰箱會長出黃色粉末。
4. 將黃色粉末過濾，使用純 Ethyl acetate 進行管柱沉析，得到白色粉末產物 5,5'-bipyrimidine (bpm)，產率 59%。

第二章

2-1 化合物 $\{[\text{Co}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4] \cdot \text{MeCN}\}_n(1)$

2-1-1 合成：

將 bpm (10.5 mg, 0.066 mmole) 與 NaN_3 (66.9 mg, 1.019 mmole) 溶入水中(4 mL)，再將 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (73.8 mg, 0.254 mmole) 溶入乙腈(2 mL)中，將上述兩溶液混合至試管中，形成淡咖啡色溶液，於室溫下靜置，約 7 天後，會產生橘色片晶，抽氣過濾收集，重量 21.4 mg (0.044 mmole) 產率約為 67 %。(以 bpm 為基準計算)

分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Co}_2\text{N}_{17}$ ，元素分析實驗值(理論值)：C%：24.74 (24.75)；N%：49.07(49.07)；H%：2.04(1.87)。IR 光譜數據(附錄)(KBr 壓片， cm^{-1})：3422(w)，3085(w)，2286(w)，2254(w)，2094(vs)，2072(vs)，1739(w)，1579(s)，1411(s)，1356(s)，1201(w)，1146(w)，1058(w)，1028(w)，911(w)，716(s)，676(s)，657(w)，628(w)，599(w)

2-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **1** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-14 \leq h \leq 14$ ， $-15 \leq k \leq 15$ ， $-7 \leq l \leq 7$ 。以直接法(direct method)解初其相位，在依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0295$ ， $wR_2 = 0.0693$ ， $G.O.F. = 1.046$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.486 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為橘色片晶，其晶系為單斜(monoclinic)，空間群為 $C2/m$ ： $a = 11.1688(3) \text{ \AA}$ ， $b = 12.1405(3) \text{ \AA}$ ， $c = 6.0137(2) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 95.111(2)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 812.18(4) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ， D (calcd.) = $1.984 \text{ (Mg/m}^3)$ 。其晶體繞射數據列於表 2-1-1。主要鍵長及鍵角列於表 2-1-2。

表 2-1-1 化合物 1 之單晶繞射數據表

Empirical formula	C ₁₀ H ₉ Co ₂ N ₁₇	
Formula weight	485.20	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
<i>a</i> (Å)	11.1688(3)	$\alpha = 90^\circ$
<i>b</i> (Å)	12.1405(3)	$\beta = 90.427 (2)^\circ$
<i>c</i> (Å)	6.0137(2)	$\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	812.18 (4)	
<i>Z</i>	2	
<i>T</i> (K)	150 (2)	
<i>D</i> (Mg/m ³)	1.984	
μ (mm ⁻¹)	2.087	
<i>F</i> (000)	484	
θ range for data collection	2.48 to 27.50°	
Index ranges	-14<= <i>h</i> <=14, -15<= <i>k</i> <=15, -7<= <i>l</i> <=7	
Reflections collected	3299	
Independent reflections	985 [<i>R</i> _{int} = 0.0349]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0295, <i>wR</i> ₂ = 0.0693	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0428, <i>wR</i> ₂ = 0.0740	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.486 and -0.542	
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $ $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		

表 2-1-2 化合物 1 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Co-N(1)#1	2.1026(19)	N(1)#1-Co-N(1)	180.0
Co-N(1)	2.1027(19)	N(1)#1-Co-N(3)	89.08(8)
Co-N(3)	2.1347(19)	N(1)-Co-N(3)	90.92(8)
Co-N(3)#1	2.1347(19)	N(1)#1-Co-N(3)#1	90.92(8)
Co-N(5)	2.1785(18)	N(1)-Co-N(3)#1	89.08(8)
Co-N(5)#1	2.1785(18)	N(3)-Co-N(3)#1	180.0
N(1)-N(2)	1.179(2)	N(1)#1-Co-N(5)	90.39(7)
N(2)-N(1)#2	1.179(2)	N(1)-Co-N(5)	89.61(7)
N(3)-N(4)	1.172(2)	N(3)-Co-N(5)	90.17(7)
N(4)-N(3)#3	1.172(2)	N(3)#1-Co-N(5)	89.83(7)
N(5)-C(1)	1.333(2)	N(1)#1-Co-N(5)#1	89.61(7)
N(5)-C(3)	1.346(3)	N(1)-Co-N(5)#1	90.39(7)
C(1)-N(5)#4	1.333(2)	N(3)-Co-N(5)#1	89.83(7)
C(2)-C(3)	1.391(3)	N(3)#1-Co-N(5)#1	90.17(7)
C(2)-C(3)#4	1.391(3)	N(5)-Co-N(5)#1	180.0
C(2)-C(2)#5	1.473(6)	N(2)-N(1)-Co	128.03(16)
N(6)-C(4)	1.026(8)	N(1)#2-N(2)-N(1)	177.9(3)
C(4)-C(4)#6	1.469(10)	N(4)-N(3)-Co	128.45(14)
		N(3)#3-N(4)-N(3)	179.998(1)
		C(1)-N(5)-C(3)	117.0(2)
		C(1)-N(5)-Co	121.55(16)
		C(3)-N(5)-Co	120.20(15)
		N(5)#4-C(1)-N(5)	125.3(3)
		C(3)-C(2)-C(3)#4	115.5(3)
		C(3)-C(2)-C(2)#5	122.23(13)
		C(3)#4-C(2)-C(2)#5	122.23(13)
		N(5)-C(3)-C(2)	122.5(2)
		N(6)-C(4)-C(4)#6	176.3(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$ #2 $-x, y, -z+2$ #3 $-x+1/2, -y+1/2, -z+3$
 #4 $x, -y, z$ #5 $-x, -y, -z+1$ #6 $-x, -y+1, -z+1$

2-1-3 結構描述：

化合物 **1** 屬於單斜(monoclinic)晶系，單晶繞射數據為 2-1-1 所示。化合物 **1** 中心金屬為六配位的鈷，如圖 2-1-1，連結六個氮原子，軸位由 bpm 上的一個氮原子(Co1-N5)與另一個 bpm 上的氮原子(Co1-N5C)來配位，鍵長皆為 2.179 Å，水平面是由兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的氮原子(Co1-N1、Co1-N3)與另兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的氮原子(Co1-N1B、Co1-N3B)配位，鍵長分別為 2.103 Å、2.134 Å、2.103 Å 和 2.134 Å，形成一個扭曲的八面體幾何結構。

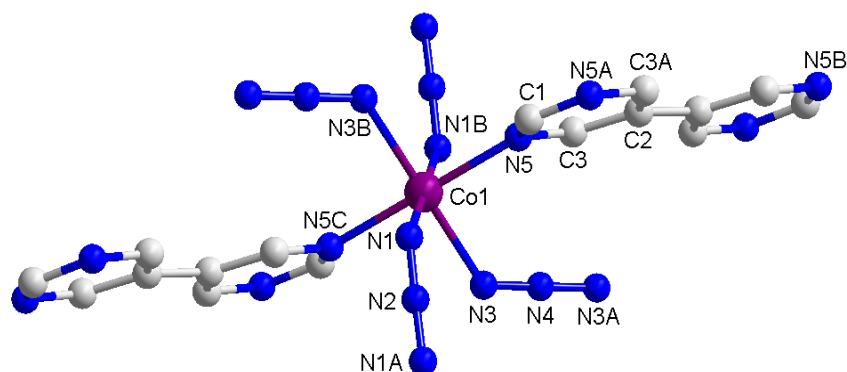


圖 2-1-1 化合物 **1** 中心金屬鈷的配位環境

簡化化合物 **1** 觀察連接模式圖 2-1-2，在 *ac* 平面上鈷會藉由 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接不同的鈷，一個中心金屬鈷靠著四個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接周圍四個鈷，以 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的鈷與鈷 (Co1-N1-N2-N1'-Co1'、Co1-N3-N4-N3'-Co1') 之間距離分別為 5.584 Å 和 6.014 Å。

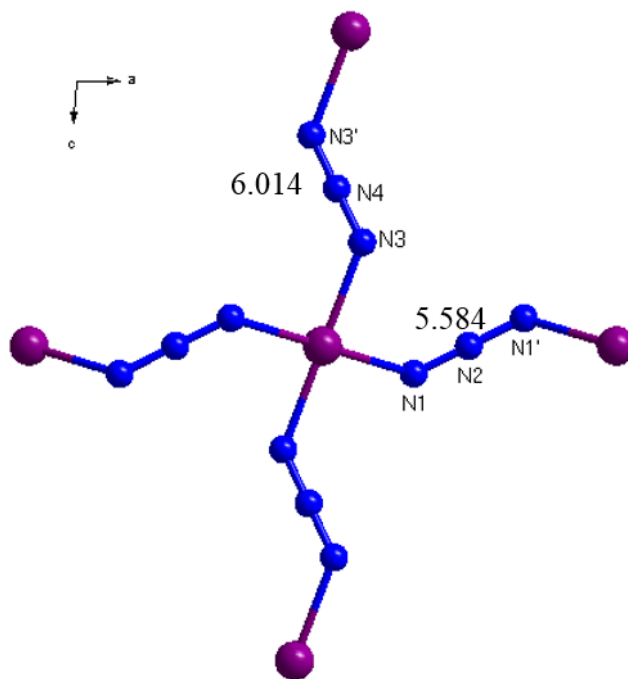


圖 2-1-2 化合物 1 鈷與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的连接模式

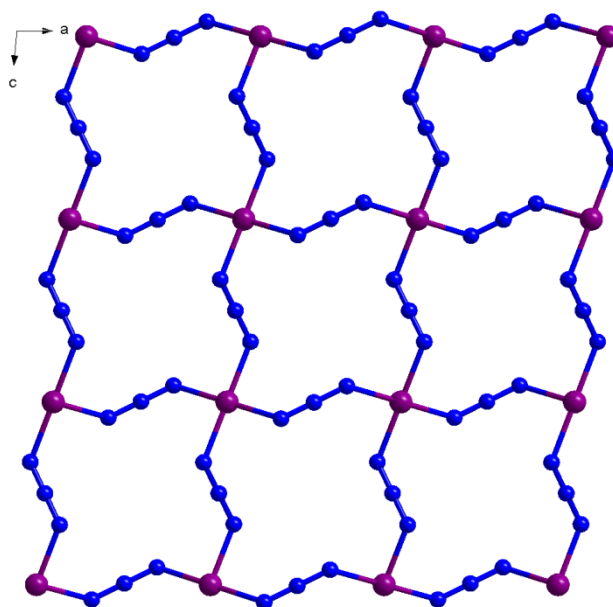


圖 2-1-3 化合物 1 二維平面結構圖(省略 bpm)

在化合物 1 鈷與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的连接模式繼續延伸，在 ac 平面上鈷與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基會連接成二維平面結構，再將其轉至 ab

平面可以發現平面呈現波浪狀(wavy)排列，平面與平面之間由 bpm 以 μ_4 -bpm-*P*-mode 連結，每個 bpm 會連結上層與下層各兩個鈷離子，在圖 2-1-4 裡，bpm 呈現橫著並且間隔排列，形成三維層柱結構，層之內鈷與鈷之間的距離為 5.584 Å 和 6.014 Å，層之間的鈷與鈷之間的距離為 6.070 Å。

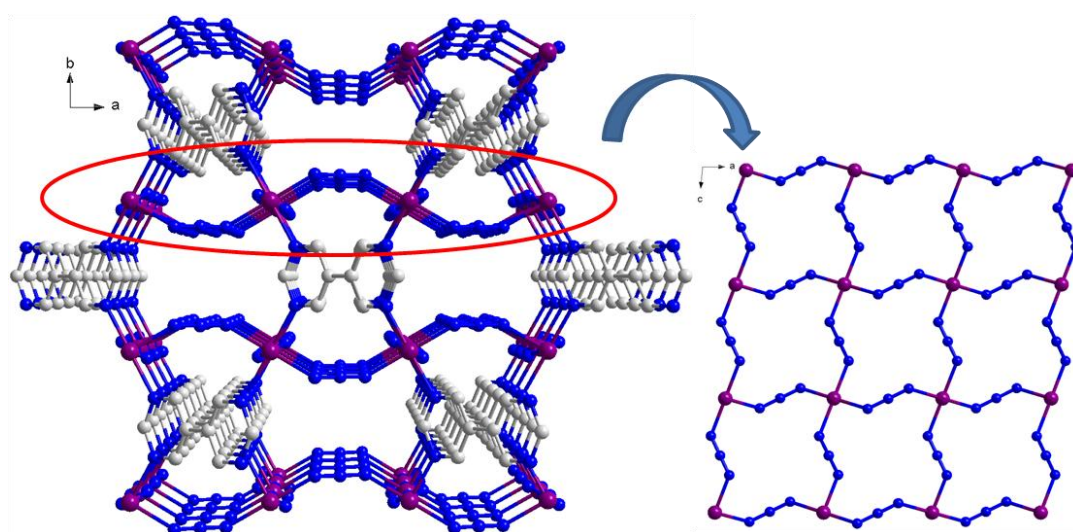


圖 2-1-4 化合物 1 三維結構圖

將鈷設為結點以及 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基形成棒狀，並將結點與棒狀連接起來形成四邊形，在進行延伸，如圖 2-1-5 形成一個 *ac* 平面的拓樸圖，再將 bpm 簡化成交叉狀並連接金屬，延伸形成一個 *bc* 平面的拓樸圖，如圖 2-1-6，在將兩種平面拓樸圖組合，形成一個三維骨架拓樸圖，如圖 2-1-7。

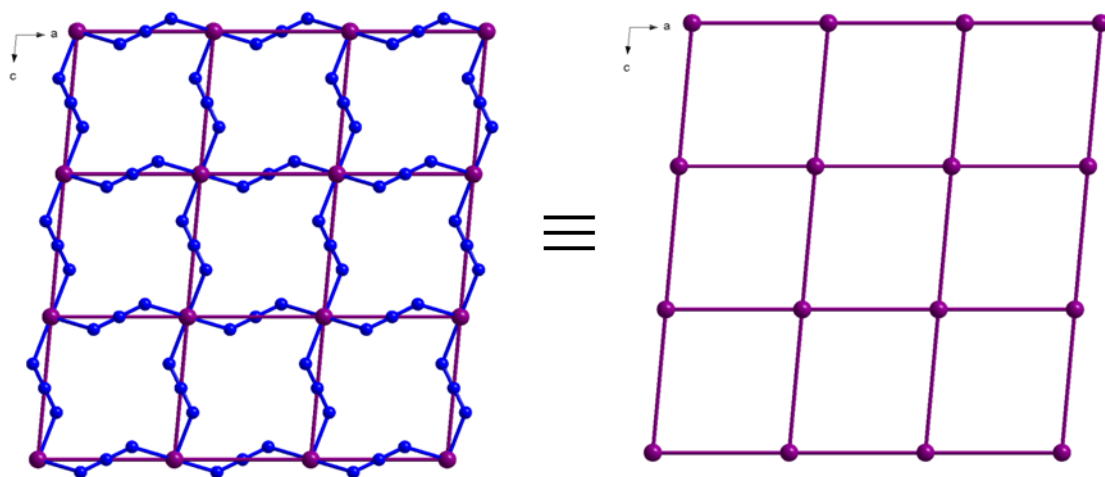


圖 2-1-5 化合物 1 ac 平面二維結構拓樸圖

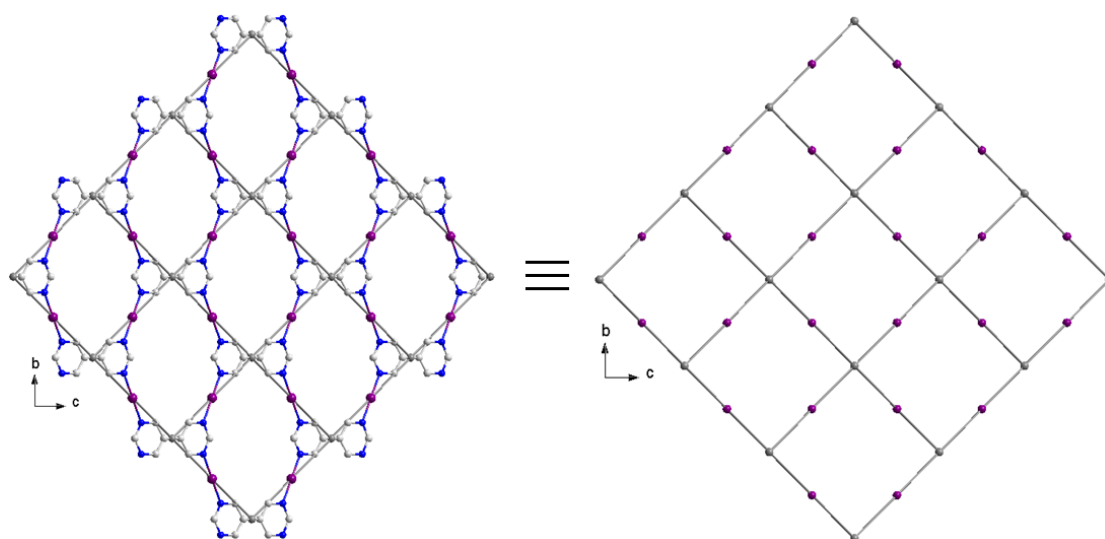


圖 2-1-6 化合物 1 bc 平面二維結構拓樸圖

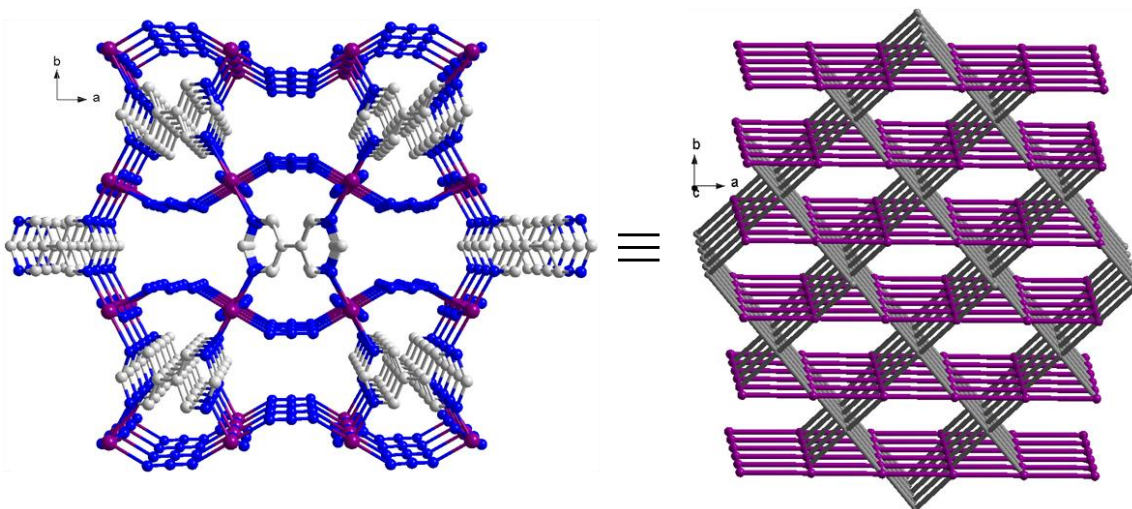


圖 2-1-7 化合物 1 三維結構拓模圖

化合物 1 層與層之間用來連接的 bpm 上，其嘧啶環與鄰近的嘧啶環，有 π - π 堆疊做用力，經錯開平型堆疊(slipped parallel displaced)，其環中心到環中心距離為 3.802 \AA ，如圖 2-1-8。

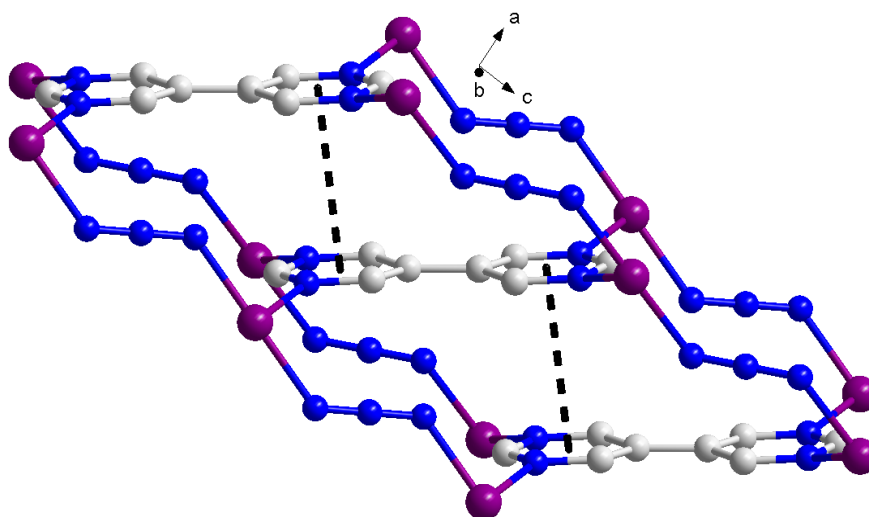


圖 2-1-8 化合物 1 π - π 堆疊做用力

2-1-4 熱重分析：

利用熱重損失分析儀(TGA)測量化合物 1 之熱穩定性，在氮氣下操作，家熱裂解升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從室溫升至 800°C 如圖 2-1-9 所示，升溫至 220°C 之後，化合物 1 結構開始大幅裂解。

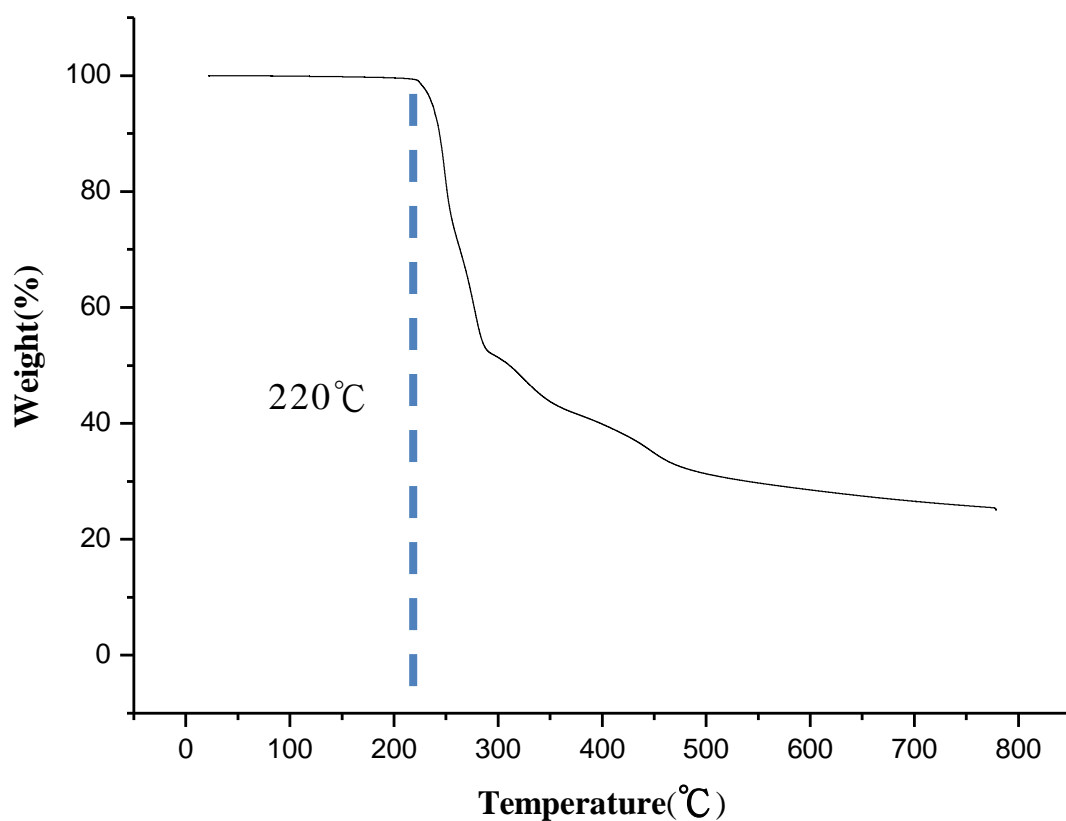


圖 2-1-9 化合物 1 之 TGA 圖

2-1-5 粉末繞射：

將所量產的化合物 **1** 晶體在室溫做粉末繞射分析(PXRD)後與單晶 X-ray 結構繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符，確認化合物 **1** 的純度，如圖 2-1-10 所示。

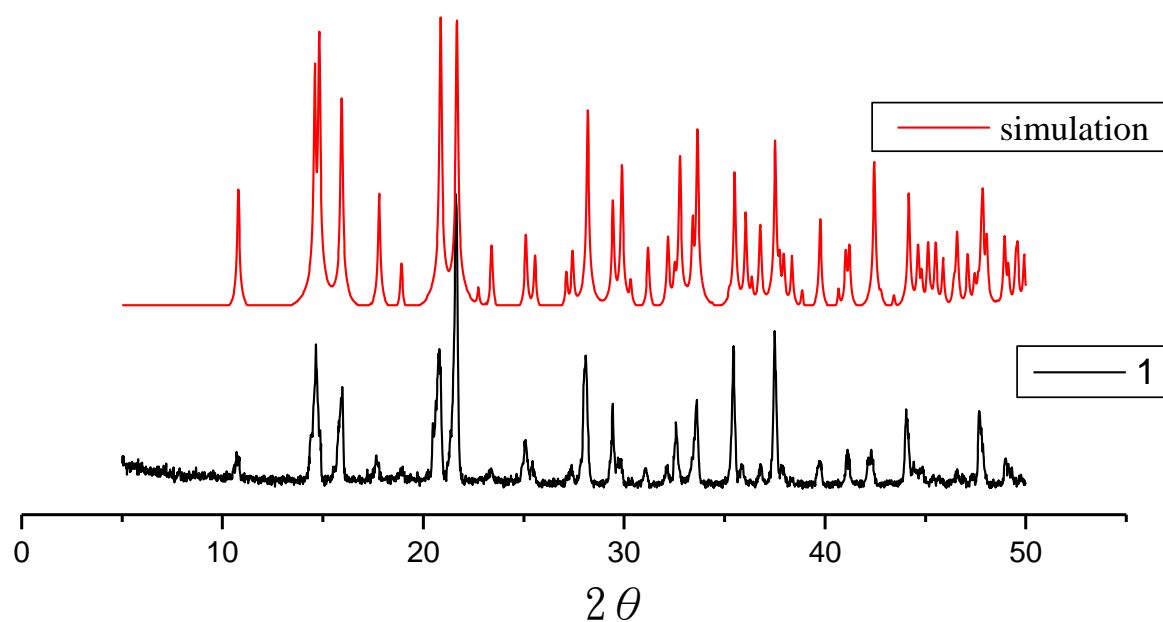


圖 2-1-10 化合物 **1** 之粉末繞射圖 $5^\circ-50^\circ$

2-1-6 磁性測量：

在外加磁場 1000 G 溫度範圍 2-300 K，測量化合物 **1** 的磁化率，如圖 2-1-11。化合物(**1**)在 300K 時 $\chi_M T$ 為 $5.44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，由公式(1)計算兩個二價鈷高自旋(high spin, $S = 3/2$)下的電子自旋(spin-only, $g = 2$)值 $3.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，與實驗值比較發現，實驗值高於理論計算值，可能是高溫下六配位二價鈷有自旋-軌道耦合(spin-orbit coupling)現象²⁰，來自鈷周圍未抵銷的軌域貢獻。

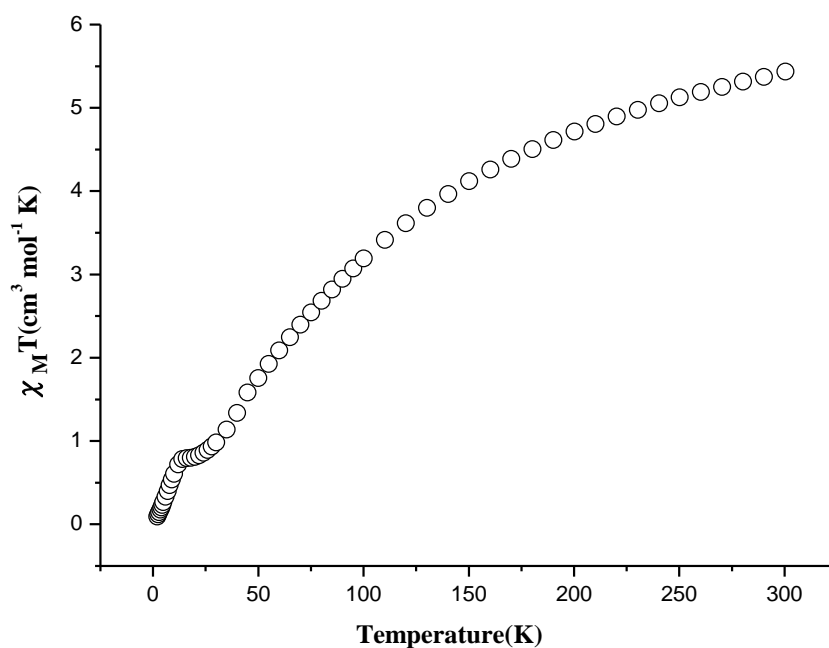


圖 2-1-11 化合物 **1** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖

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

g : Landé 常數 T : 溫度(K) S : 自旋值(spin)

χ_M : 莫耳磁化率 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

$\chi_M T$ 值隨溫度下降而迅速降低到 28 K, $\chi_M T$ 值為 0.934 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, 可能是自旋-軌道耦合現象或鈷離子之間反鐵磁作用造成曲線下降, 之後下降趨勢減緩到達 14 K, 又開始迅速降低到達 2 K 最低點 $\chi_M T$ 值為 0.093 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, 在低於 28 K 時, 由於 $\chi_M T$ 對溫度做圖無法觀察到較為明顯的作用力, 所以改為 χ_M 對溫度做圖, 如圖 2-1-12, χ_M 值隨著溫度下降而上升, 到達最高點 50 K 時 χ_M 值為 0.0349 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, 之後開始下降到最低點 35 K 時 χ_M 值為 0.0323 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, 又開始急遽上升, 到達最高點 10 K 時 χ_M 值為 0.0602 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, 此現象有可能是在反鐵磁系統中有弱的自發磁化(spontaneous magnetization), 原因是在反鐵磁系統中, 子晶格(sublattices)中的自旋由原先的反向平行排列, 而是相互傾斜並具有一定夾角, 並且產生較小的淨磁矩, 誘發出弱的自發磁化現象²¹。之後隨溫度下降至 2 K 其 χ_M 值也下降到最低值 0.0462 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, 可能是零磁場分裂(zero-field splitting)或層與層之間的微弱作用力造成反鐵磁的現象發生。

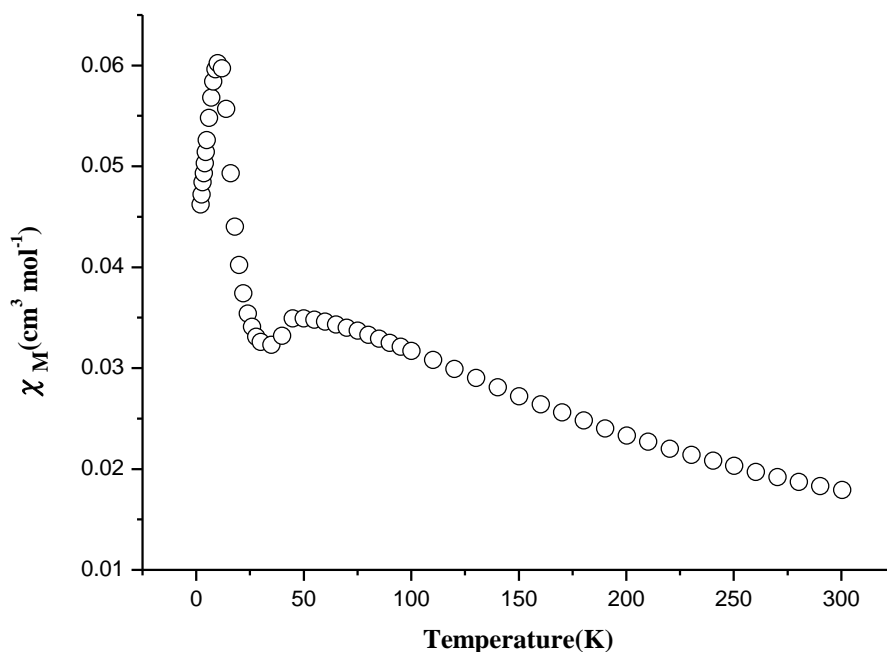


圖 2-1-12 化合物 1 直流磁化率 χ_M 對溫度做圖

由於自旋-軌道耦合的影響，無法藉由擬合來了解鈷之間的作用力，但可由 Curie-Weiss Law 擬合來了解高溫下磁性現象。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 於 125 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 2-1-13，擬合結果， $C = 8.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -151.91 \text{ K}$ ，Weiss 常數(θ)為負值表示高溫下呈現反鐵磁行為²²。

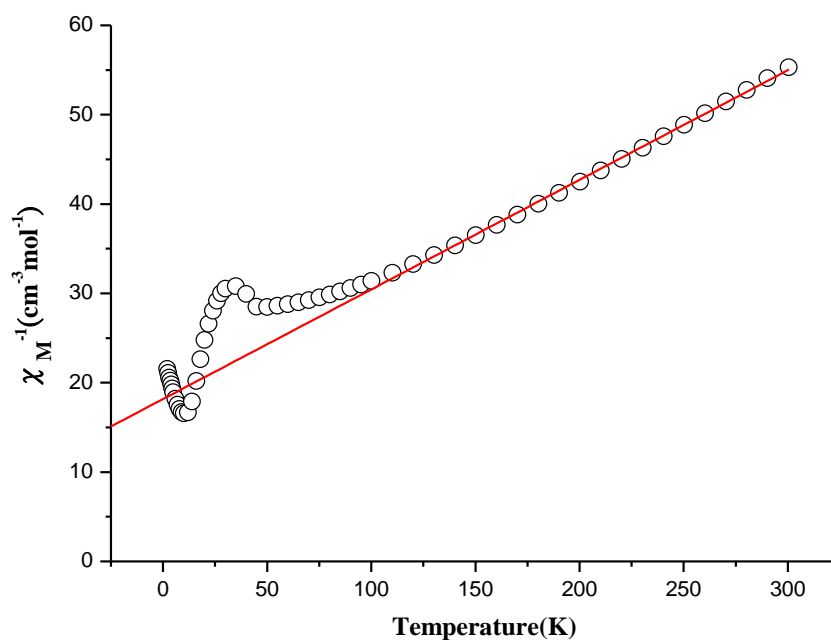


圖 2-1-13 化合物 **1** 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

為了探討低溫下磁性行為，在 50 Oe 的磁場下，量測化合物 **1** 的磁場冷卻(field-cooled)與零磁場冷卻(zero-field-cooled)，溫度 2–15 K，如圖 2-1-14，在 12 K 時，零磁場冷卻與磁場冷卻分歧，代表化合物 **1** 在低溫下存在自發性的鐵磁有序(spontaneous ferromagnetic ordering)現象，可能是來自於鈷離子間反鐵磁自旋傾斜所致²¹。

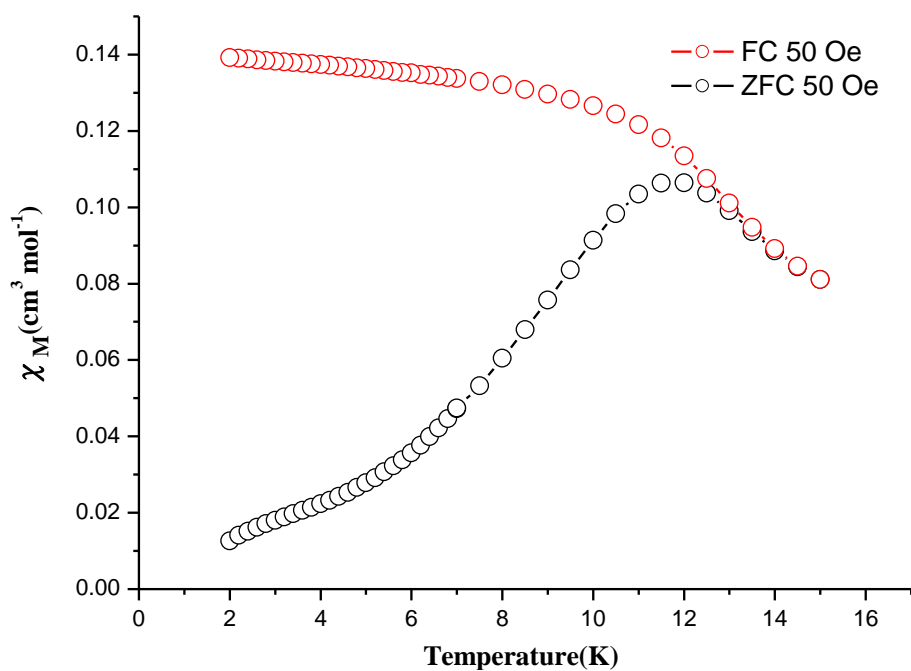


圖 2-1-14 化合物 **1** 在 50 Oe 下磁場冷卻與磁場冷卻作圖

圖 2-1-15，在 3.5 Oe 的交流磁場與 500、1000 跟 1500 Hz 的頻率下測量化合物 **1** 的零磁場交流磁化率(zero-field ac susceptibility)，所有頻率下，in-phase 與 out-of phase 在 11.5 K 時有最大值，再一次證明化合物 **1** 低溫下有自發性的鐵磁有序的(spontaneous ferromagnetic ordering)行為。

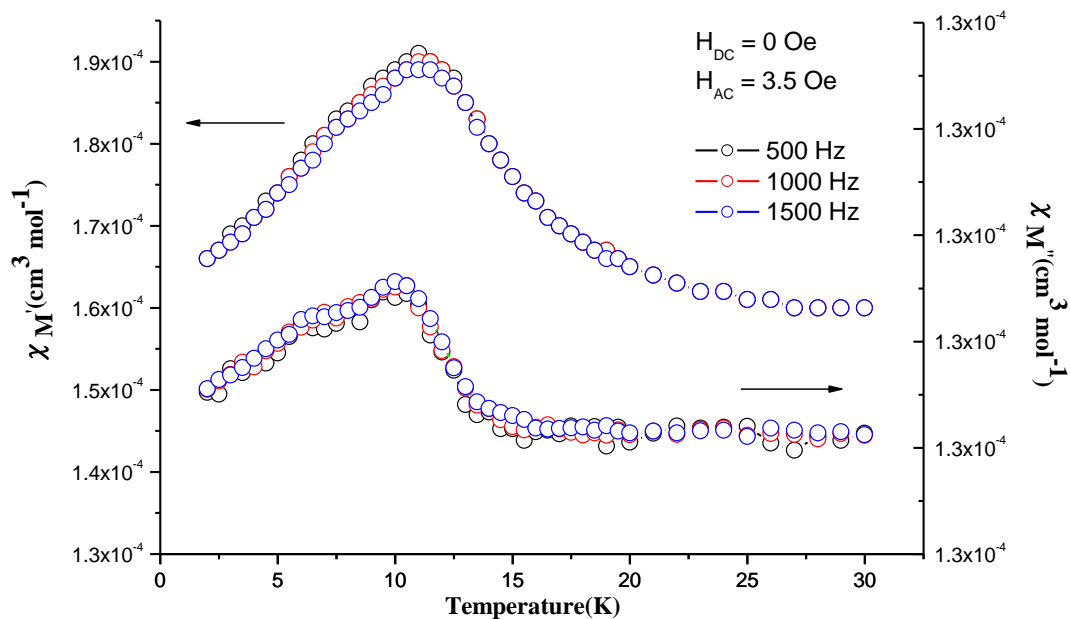


圖 2-1-15 化合物 1 in-phase 與 out-of phase 對溫度作圖

同時，在 2K 下，磁場由 0 Oe 至 50000 Oe 量測化合物 1 的磁化強度，如圖 2-1-16，其磁化強度隨外加磁場而增加，到 50000 Oe 下未達到飽和，其磁化強度 $0.19 N\beta$ ，遠低於在兩個二價鈷的理論飽和強度 ($M_s = 4.32 N\beta$)²¹，說明化合物 1 具反鐵磁自旋傾斜與 $\chi_M T$ 量測結果相符。

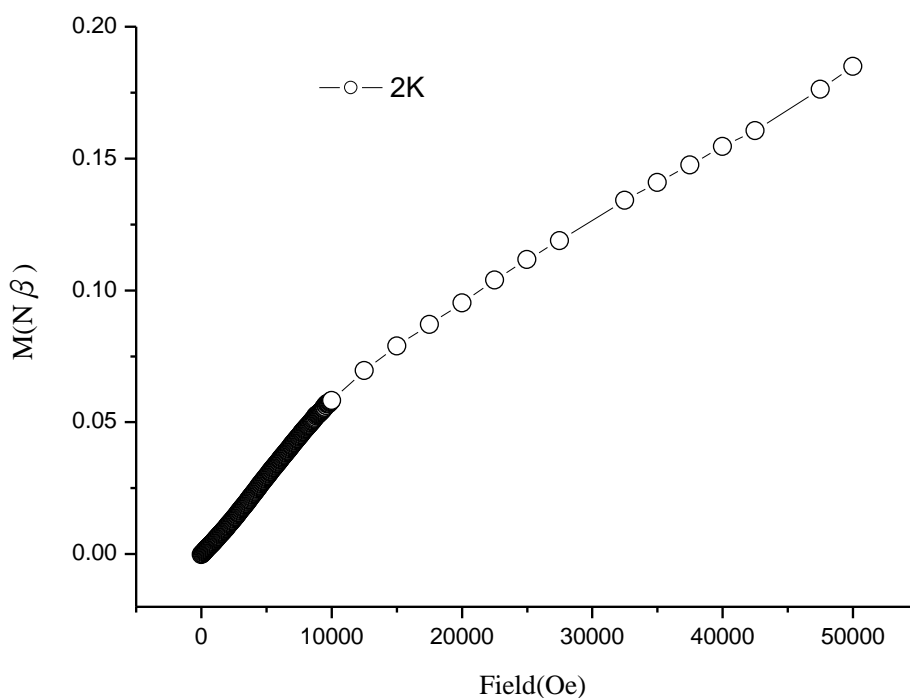


圖 2-1-16 2K 下磁化曲線

在 2K 下量測化合物 **1** 之的磁滯迴路(圖 2-1-17)發現磁滯迴路出現矯頑現象，其矯頑場(coercive field)約為 450 Oe，殘存磁化率(remanent magnetization)約為 $0.0025N\beta$ 。以 2K 下的殘存磁化率(M_R , $0.0025 N\beta$)及兩個鈷的理論飽和磁化率($M_S = 4.32 N\beta$)，利用公式 $\sin(\alpha) = M_R/M_S$ 可以計算傾斜角度(canting angle, α)，計算結果 $\alpha = 0.033^{\circ 23}$ ，造成自旋傾斜的原因有兩種，其一為反對稱相互作用(antisymmetric interaction)，另一種是單離子異相性(single ion anisotropy)，而化合物 **1** 空間群為中心對稱的 $C2/m$ ，並不會產生反對稱相互作用，所以自旋傾斜的原因為單離子異向性。

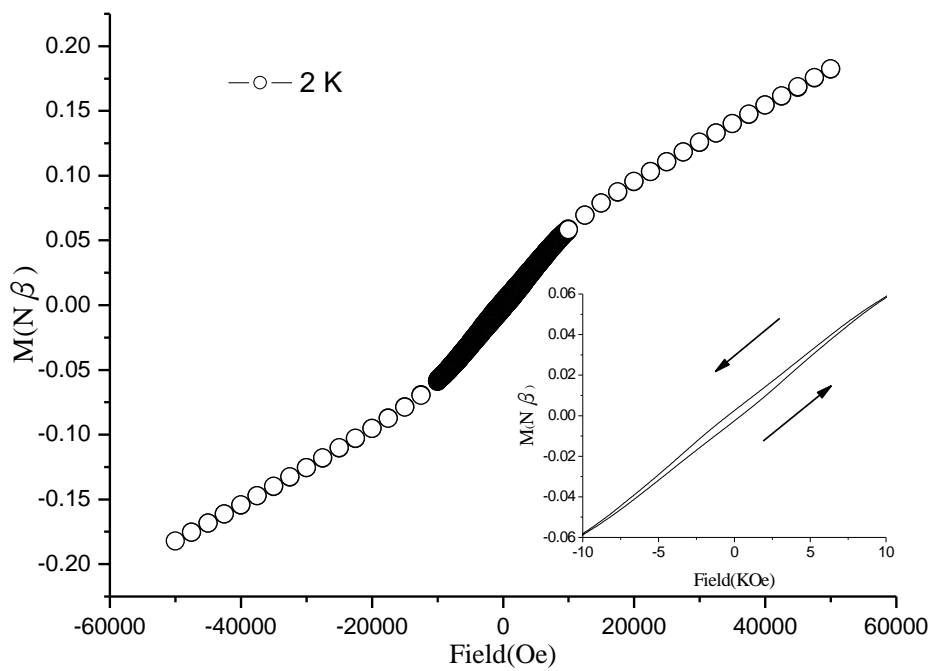


圖 2-1-17 化合物 1 再 2K 下磁滯迴路

2-2 化合物[Co(bpm)(N₃)₂]_n (2)

2-2-1 合成:

將 bpm (10.0 mg, 0.063 mmole) 與 NaN₃ (68.6 mg, 1.045 mmole) 放置於試管中, 加入水(8 mL)將其溶解, 再加入 Co(NO₃)₂·6H₂O (78.4 mg, 0.269 mmole) , 最後再使用水浴法於 60 度下靜置, 約 3 天會產生紫色柱狀晶, 抽氣過濾收集, 重量 8.7 mg (0.029 mmole) 產率為 46 % 。(以 bpm 為基準計算)

分子式 C₈H₆CoN₁₀, 元素分析實驗值(理論值): C% : 31.60 (31.91) N% : 46.32 (46.51) ; ; H% : 2.00 (2.01)°IR 光譜數據 (附錄) (KBr 壓片, cm⁻¹) : 3443(w), 3424(w), 3080(w), 2108(vs), 2083(vs), 2050(vs), 1585(s), 1563(s), 1455(w), 1410(vs), 1360(s), 1340(s), 1288(s), 1198(s), 1140(w), 1059(w), 1016(s), 908(s), 717(vs), 687(w), 655(vs), 604(w), 591(w)

2-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構解析是委託台大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **2** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-12 \leq h \leq 12$ ， $-10 \leq k \leq 10$ ， $-17 \leq l \leq 17$ 。以直接法(direct method)解初其相位，在依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0403$ ， $wR_2 = 0.0814$ ， $G.O.F. = 1.225$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.559 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為紫色柱狀晶體，其晶系為單斜(monoclinic)，空間群為 $P2_1/c$ ： $a = 9.9130(7) \text{ \AA}$ ， $b = 8.1550(6) \text{ \AA}$ ， $c = 13.1987(10) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90.119(14)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 1066.99(14) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.875 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 2-2-1。主要鍵長及鍵角列於表 2-2-2。

表 2-2-1 化合物 2 之單晶繞射數據表

Empirical formula	C ₈ H ₆ CoN ₁₀	
Formula weight	301.16	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> (Å)	9.9130(7)	$\alpha = 90^\circ$
<i>b</i> (Å)	8.1550(6)	$\beta = 90.119(14)^\circ$
<i>c</i> (Å)	13.1987(10)	$\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	1066.99(14)	
<i>Z</i>	4	
<i>T</i> (K)	150 (2)	
<i>D</i> (Mg/m ³)	1.875	
μ (mm ⁻¹)	1.613	
<i>F</i> (000)	604	
θ range for data collection	2.05 to 27.50°	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Reflections collected	9357	
Independent reflections	2454 [<i>R</i> _{int} = 0.0326]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.225	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0403, <i>wR</i> ₂ = 0.0814	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0445, <i>wR</i> ₂ = 0.0831	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.559 and -0.572	
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $ $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		

表 2-2-2 化合物 2 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Co-N(8)	2.113(2)	N(8)-Co-N(10)#1	97.50(9)
Co-N(10)#1	2.119(2)	N(8)-Co-N(5)	92.98(8)
Co-N(5)	2.147(2)	N(10)#1-Co-N(5)	169.21(8)
Co-N(5)#2	2.158(2)	N(8)-Co-N(5)#2	171.71(8)
Co-N(1)	2.161(2)	N(10)#1-Co-N(5)#2	90.79(8)
Co-N(3)#3	2.163(2)	N(5)-Co-N(5)#2	78.73(8)
N(1)-C(1')	1.259(15)	N(8)-Co-N(1)	87.91(9)
N(1)-C(2)	1.333(3)	N(10)#1-Co-N(1)	87.24(8)
N(1)-C(1)	1.435(14)	N(5)-Co-N(1)	90.58(8)
N(3)-C(8')	1.331(11)	N(5)#2-Co-N(1)	92.07(8)
N(3)-C(5)	1.342(3)	N(8)-Co-N(3)#3	87.73(9)
N(3)-C(8)	1.355(12)	N(10)#1-Co-N(3)#3	91.62(8)
N(3)-Co#4	2.163(2)	N(5)-Co-N(3)#3	91.37(8)
C(2)-C(3')	1.393(9)	N(5)#2-Co-N(3)#3	92.50(8)
C(2)-C(3)	1.405(9)	N(1)-Co-N(3)#3	175.31(8)
C(5)-C(6)	1.395(10)	C(1')-N(1)-C(2)	117.5(7)
C(5)-C(6')	1.398(9)	C(2)-N(1)-C(1)	115.9(7)
N(2)-C(1)	1.305(16)	C(1')-N(1)-Co	119.5(7)
N(2)-C(4)	1.335(7)	C(2)-N(1)-Co	121.70(17)
C(3)-C(4)	1.391(11)	C(1)-N(1)-Co	122.0(7)
C(3)-C(6)	1.478(13)	C(8')-N(3)-C(5)	118.6(5)
N(4)-C(8)	1.333(12)	C(5)-N(3)-C(8)	114.5(5)
N(4)-C(7)	1.334(7)	C(8')-N(3)-Co#4	118.1(5)
C(6)-C(7)	1.395(11)	C(5)-N(3)-Co#4	122.16(17)
N(2')-C(4')	1.346(7)	C(8)-N(3)-Co#4	122.3(5)
N(2')-C(1')	1.358(17)	N(1)-C(2)-C(3')	122.5(4)
C(3')-C(4')	1.372(10)	N(1)-C(2)-C(3)	121.9(4)
C(3')-C(6')	1.483(13)	N(3)-C(5)-C(6)	123.3(5)
N(4')-C(8')	1.316(12)	N(3)-C(5)-C(6')	120.1(4)
N(4')-C(7')	1.334(7)	C(1)-N(2)-C(4)	117.8(8)
C(6')-C(7')	1.384(10)	N(2)-C(1)-N(1)	124.4(12)
N(5)-N(6)	1.205(3)	C(4)-C(3)-C(2)	116.8(7)
N(5)-Co#2	2.158(2)	C(4)-C(3)-C(6)	122.9(8)
N(6)-N(7)	1.152(3)	C(2)-C(3)-C(6)	120.2(7)
N(8)-N(9)	1.169(3)	N(2)-C(4)-C(3)	123.1(6)
N(9)-N(10)	1.174(3)	C(8)-N(4)-C(7)	116.2(7)

N(10)-Co#5	2.119(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116.0(7)
		C(5)-C(6)-C(3)	122.3(8)
		C(7)-C(6)-C(3)	121.7(8)
		N(4)-C(7)-C(6)	122.5(6)
		N(4)-C(8)-N(3)	127.4(9)
		C(4')-N(2')-C(1')	114.8(8)
		N(1)-C(1')-N(2')	127.1(12)
		C(4')-C(3')-C(2)	115.0(6)
		C(4')-C(3')-C(6')	122.9(7)
		C(2)-C(3')-C(6')	122.2(7)
		N(2')-C(4')-C(3')	123.0(6)
		C(8')-N(4')-C(7')	116.6(6)
		C(7')-C(6')-C(5)	116.2(7)
		C(7')-C(6')-C(3')	121.8(7)
		C(5)-C(6')-C(3')	122.1(7)
		N(4')-C(7')-C(6')	123.1(6)
		N(4')-C(8')-N(3)	125.2(9)
		N(6)-N(5)-Co	125.83(17)
		N(6)-N(5)-Co#2	123.57(17)
		Co-N(5)-Co#2	101.27(8)
		N(7)-N(6)-N(5)	179.4(3)
		N(9)-N(8)-Co	139.27(19)
		N(8)-N(9)-N(10)	175.9(2)
		N(9)-N(10)-Co#5	139.28(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$

#2 $-x+1, -y, -z$

#3 $x-1, y, z$

#4 $x+1, y, z$

#5 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

2-2-3 結構描述:

化合物 2 屬單斜(monoclinic)晶系，單晶繞射數據於表 2-2-1 所示。化合物 2 中心金屬為六配位的鈷，如圖 2-2-1，連結六個氮原子，軸位由 bpm 上的一個氮原子(Co1-N1)與另一個 bpm 上的氮原子(Co1-N3')來配位，鍵長分別為 2.161 Å 和 2.163 Å，水平面是由 $\mu_{1,1}$ 與 $\mu_{1,3}$ 疊氮配位基上的氮原子(Co1-N5、Co1-N8)與另一個 $\mu_{1,1}$ 與 $\mu_{1,3}$ 疊氮配位基上的氮原子(Co1-N5'、Co1-N10')配位，鍵長分別為 2.147 Å、2.113 Å、2.159 Å 和 2.119 Å，形成一個扭曲的八面體幾何結構。

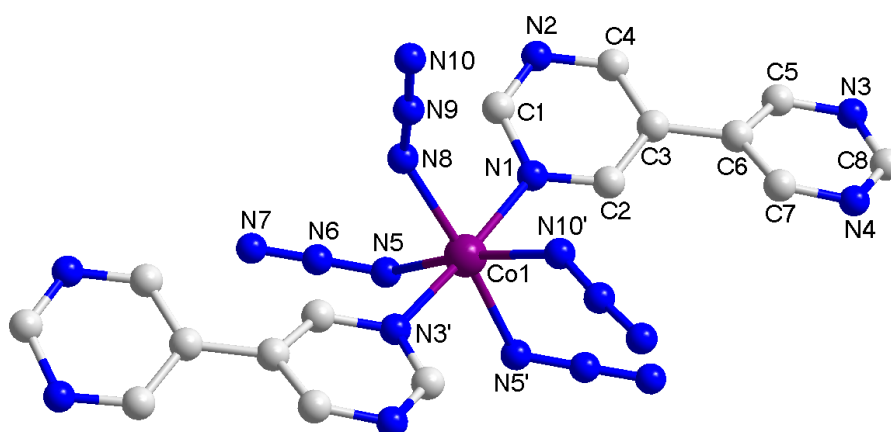


圖 2-2-1 化合物 2 中心金屬鈷的配位環境

鈷與鈷之間有兩種模式連接，第一，藉由兩個 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基做架橋連接，Co1-N5 跟 Co1'-N5 鍵長分別為 2.159 Å 和 2.147 Å 兩種不同長度，鍵角 Co1-N5-Co1' 為 101.26°，鈷與鈷之間的距離為 3.329 Å。第二，藉由一個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基做架橋連接

Co1-N8跟 Co1'-N10 鍵長分別為 2.113 Å 和 2.119 Å，扭轉角 (torsion angle) 為 5.38°，鈷與鈷之間的距離為 5.647 Å，如圖 2-2-2，每個 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基形成的二聚體(dimer)會藉由 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接到另外四個以 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基形成的二聚體(dimer)。

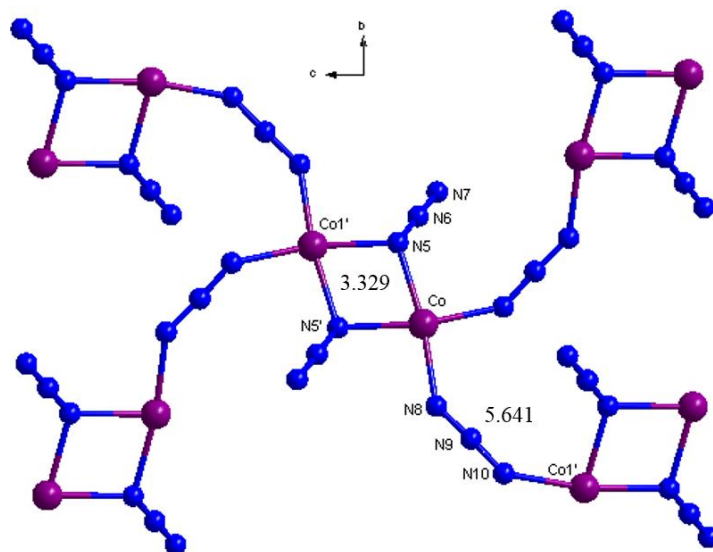


圖 2-2-2 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的连接模式

圖 2-2-3 為一個二維的波浪型結構，每個平面與平面之間由 bpm 以 trans- μ_2 -bpm-*T*-mode 連結，如圖 2-2-4，可以發現 bpm 旋轉 20.7°，並平行排列向上層與下層各連接一個鈷離子，鈷與 $\mu_{1,1}$ 和 $\mu_{1,3}$ -疊氮基為層，bpm 則是柱子，形成三維層柱結構，層之內鈷與鈷之間的距離為 3.329 Å 和 5.647 Å，層之間鈷與鈷之間的距離為 9.913 Å。

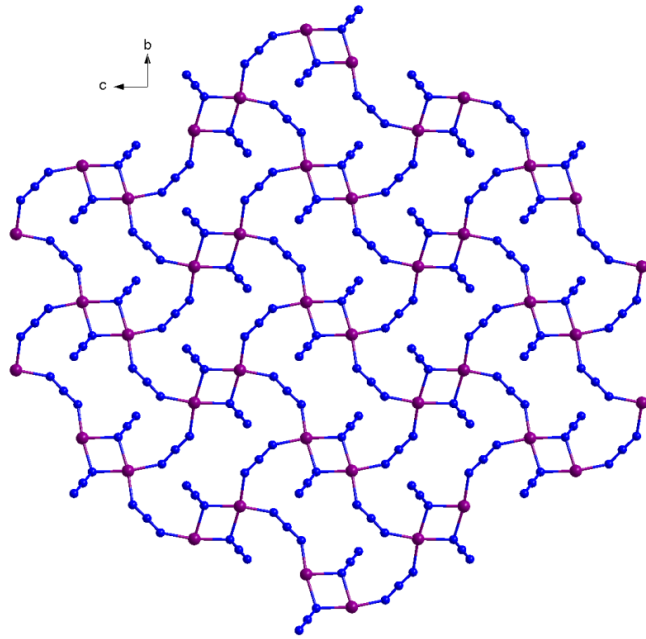


圖 2-2-3 化合物 2 二維波浪狀結構圖

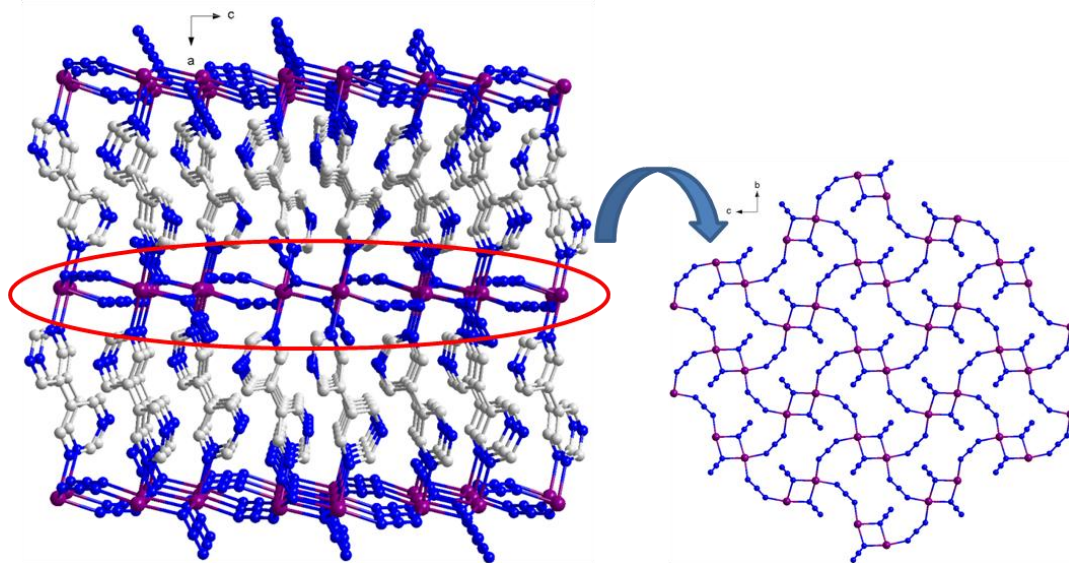


圖 2-2-4 化合物 2 三維結構圖

將金屬之間連接起來簡化形成六邊形，在進行延伸，如圖 2-2-5 形成一個 bc 平面的拓樸圖，在將 bpm 簡化成為一個棒狀，如圖 2-2-6 形成一個三維層柱結構的拓樸圖。

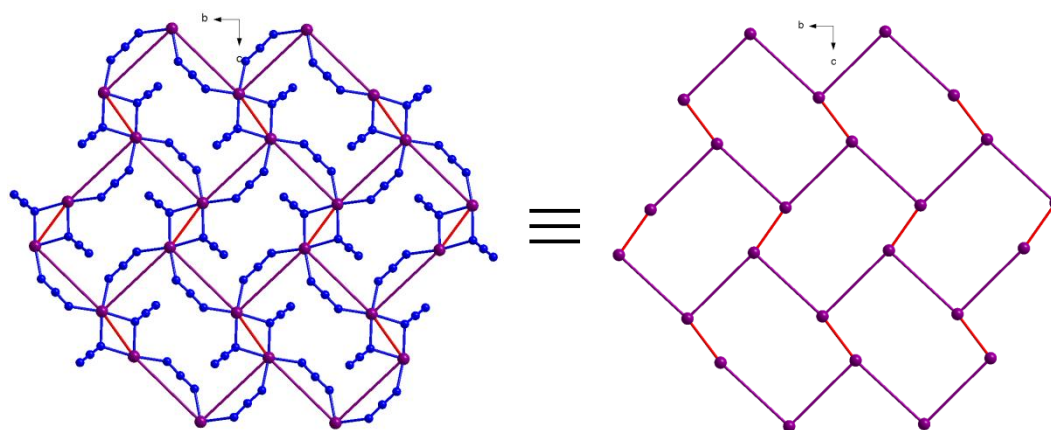


圖 2-2-5 化合物 2 二維結構拓樸圖

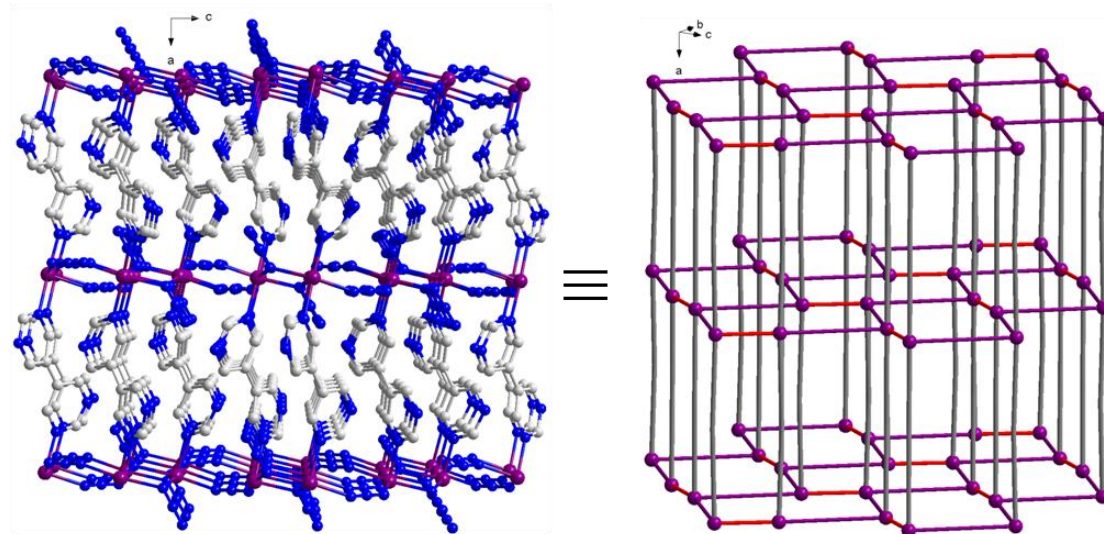


圖 2-2-6 化合物 2 三維結構圖與拓樸圖

化合物 2 層與層之間用來連接的 bpm 上，其嘧啶環與鄰近的嘧啶環，有 π - π 堆疊做作用力，經平型堆疊，其環中心到環中心距離為 3.532 \AA 和 3.469 \AA ，如圖 2-2-9。

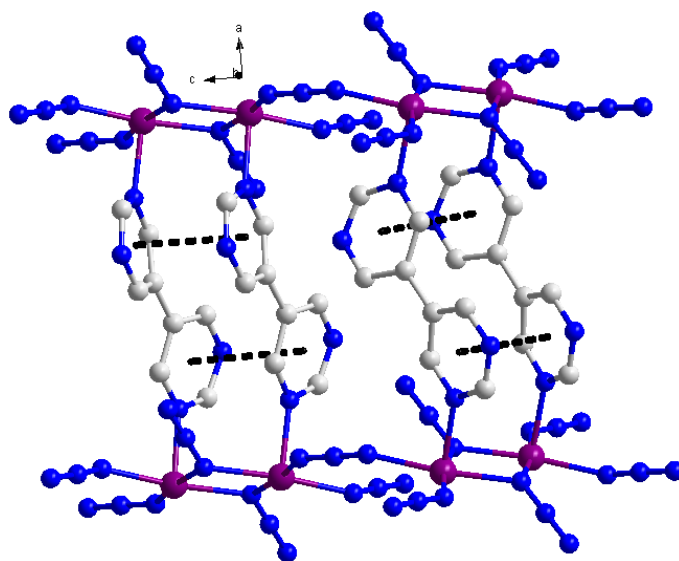


圖 2-2-7 化合物 2 π - π 堆疊做用力

2-2-4 熱重分析：

利用熱重損失分析儀(TGA)測量化合物 2 之熱穩定性，在氮氣下操作，家熱裂解升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從室溫升至 800°C 如圖 2-2-8 所示，升溫至 210°C 之後，化合物 2 產生爆炸，因此殘存重量接近 0%。

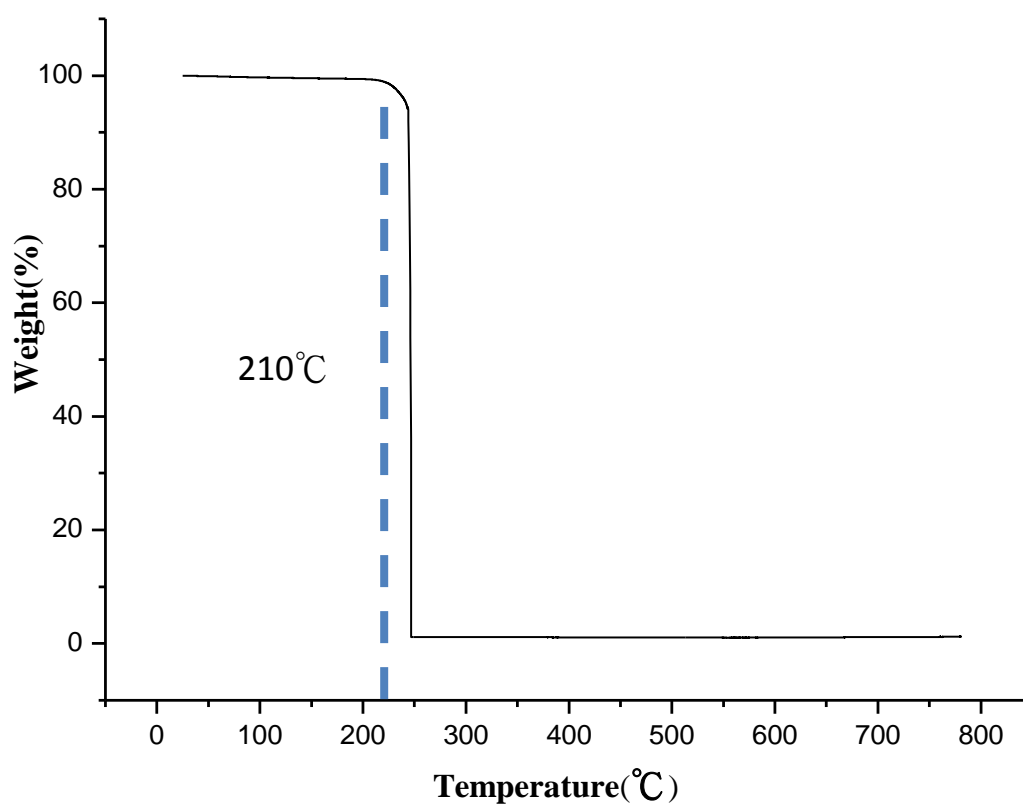


圖 2-2-8 化合物 2 之 TGA 圖

2-2-5 粉末繞射：

將所量產的化合物 **2** 晶體在室溫做粉末繞射分析(PXRD)後與單晶 X-ray 結構繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符，確認化合物 **2** 的純度，如圖 2-2-9 所示。

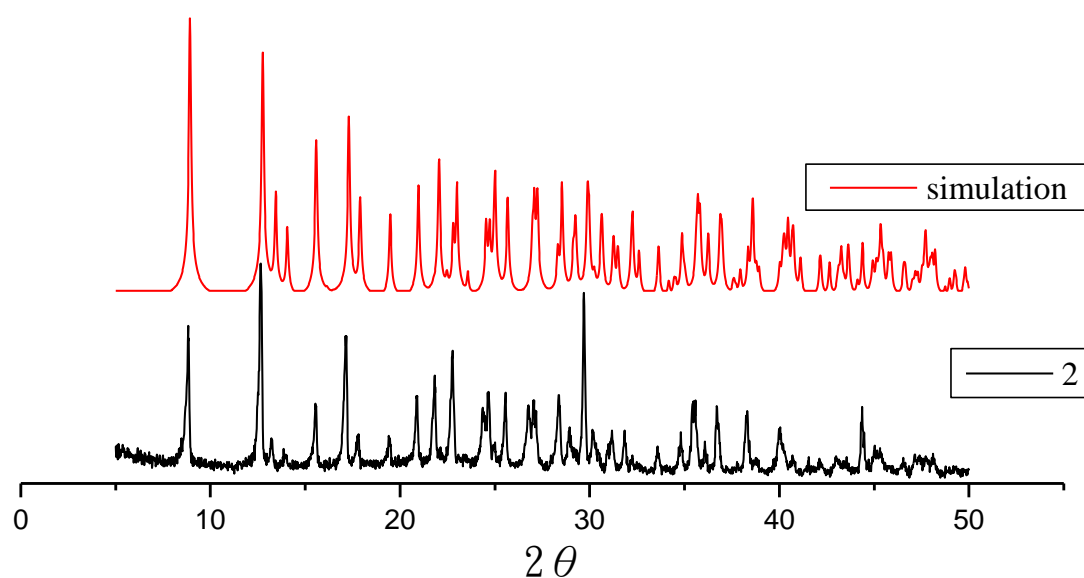


圖 2-2-9 化合物 **2** 之粉末繞射圖 5°–50°

2-2-6 磁性測量：

在外加磁場 1000 G 溫度範圍 2.5-300 K，測量化合物 **2** 的磁化率，如圖 2-2-10。化合物 **2** 在 300 K 時 $\chi_M T$ 為 $3.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，由公式(1)計算一個二價鈷高自旋 (high spin, $S = 3/2$) 下的電子自旋 (spin-only, $g = 2$) 值 $1.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，與實驗值比較發現，實驗值高於理論計算值，可能是高溫下六配位二價鈷有自旋-軌道耦合 (spin-orbit coupling) 現象，來自鈷周圍未抵銷的軌域貢獻。

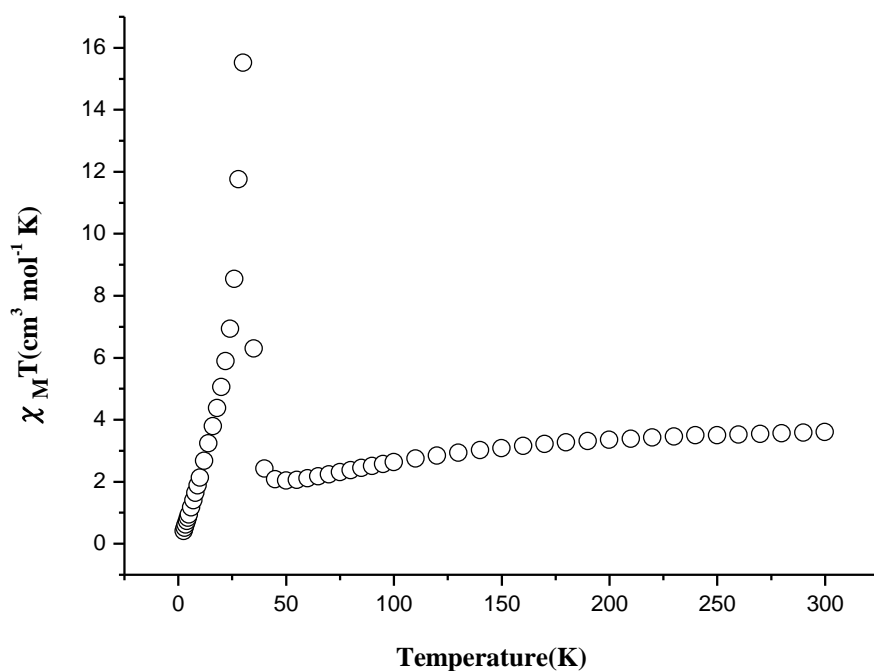


圖 2-2-10 化合物 **2** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖

$\chi_M T$ 值隨溫度下降而逐漸下降到 50 K 最低值 $2.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌道耦合現象或鈷離子間反鐵磁作

用所造成曲線下降，然後再 30 K 突然增加到最大值 15.52 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ，此現象有可能是在反鐵磁系統中有弱的自發磁化 (spontaneous magnetization)，為自旋傾斜。之後隨溫度下降至 2.5 K 其 $\chi_M T$ 值也下降到最低值 0.4125 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ，可能是零磁場分裂 (zero-field splitting) 或層與層之間微弱的反鐵磁作用所造成。由於自旋-軌道耦合的影響，無法藉由擬合來了解金屬間作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 對 100 K 以上作數值曲線擬合，如圖 2-2-11，擬合結果， $C = 4.40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ， $\theta = -64.37 \text{ K}$ ，Weiss 常數 (θ) 為負值表示高溫下呈現反鐵磁行為²²。

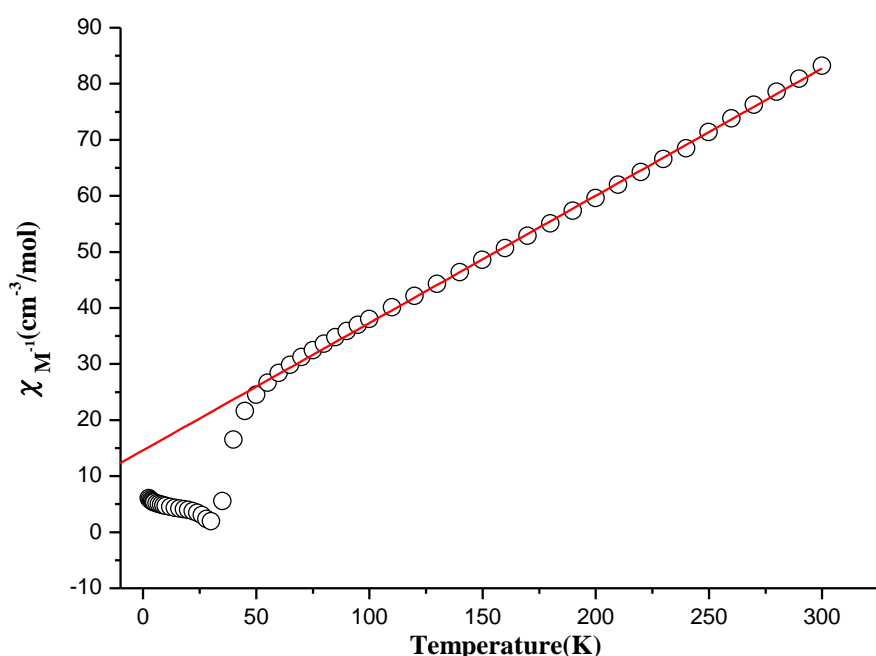


圖 2-2-11 化合物 2 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

為了探討低溫下磁性行為，進行化合物 **2** 的磁場冷卻(field-cooled) 與零磁場冷卻(zero-field-cooled)，在 1000 Oe 的磁場下，量測 2–45 K，如圖 2-2-12，在 32 K 時，零磁場冷卻與磁場冷卻分歧，代表化合物 **2** 在低溫下存在自發性的鐵磁有序(spontaneous ferromagnetic ordering) 現象，可能是來自於鈷離子間反鐵磁自旋傾斜所致。

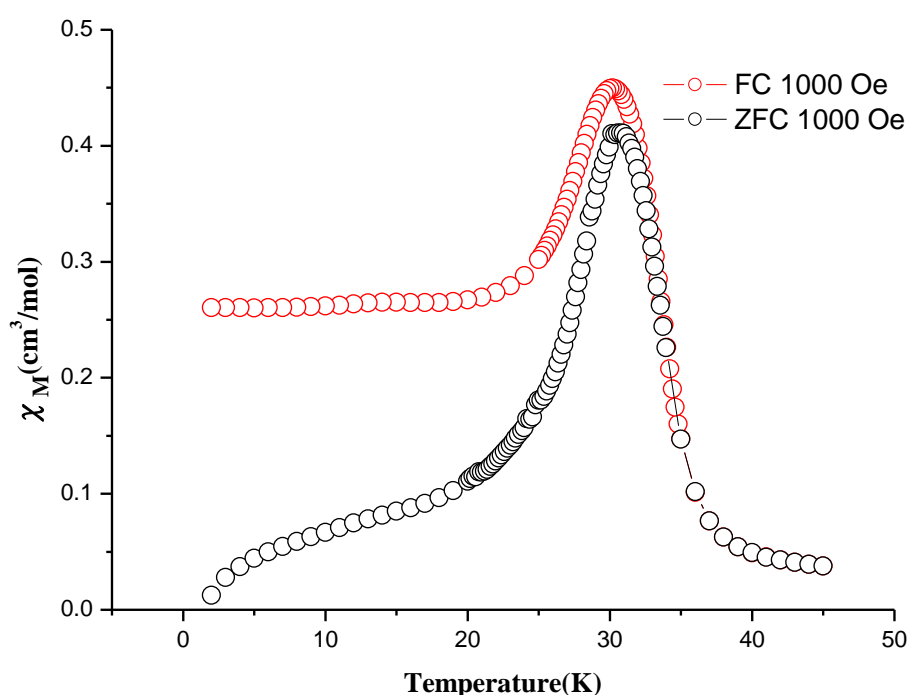


圖 2-2-12 化合物 **2** 在 1000 Oe 下磁場冷卻與零磁場冷卻作圖

圖 2-2-13，在 3.5 Oe 的交流磁場與 500、1000 跟 1500 Hz 的頻率下測量化合物 **2** 的零磁場交流磁化率(zero-field ac susceptibility)，所有頻率下，in-phase 與 out-of phase 在 32.5 K，皆有最大值，證明化合物 **2** 低溫下有反鐵磁有序(antiferromagnetic ordering)的行為。

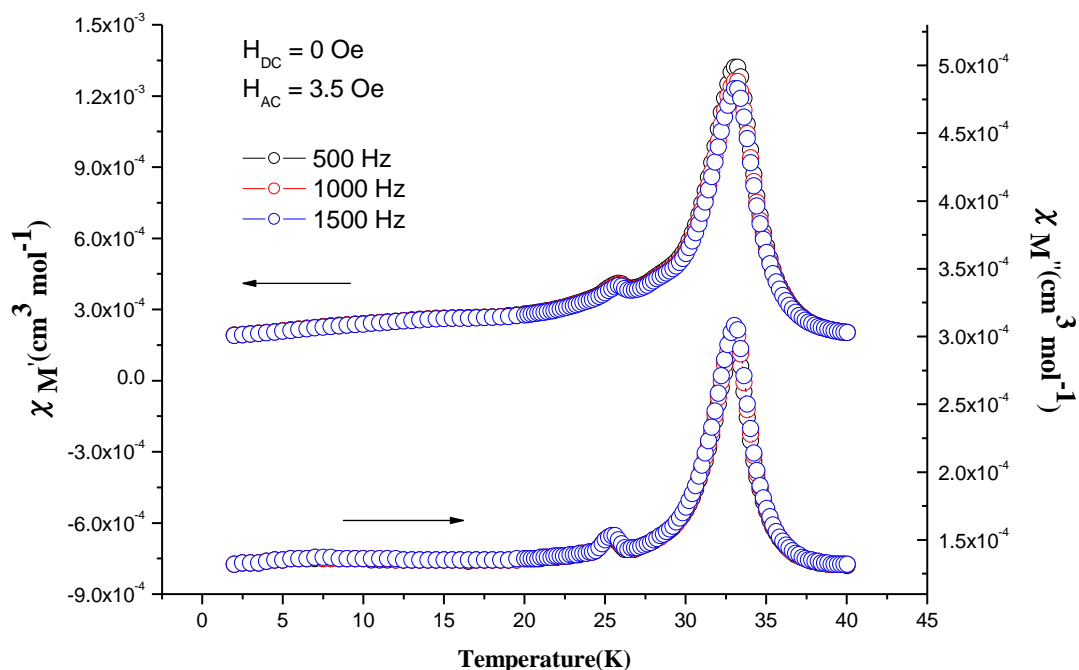


圖 2-2-13 化合物 2 in-phase 與 out-phase 對溫度作圖

並且在 2 K 下，磁場由 0 Oe 至 50000 Oe 量測化合物 2 的磁化強度，如圖 2-2-14，結果表示，插圖中有明顯的 S 型磁化曲線，磁場在 2900 Oe 下，磁化強度幾乎為 $0 N\beta$ ，表示化合物 2 的磁矩呈現反向平行排列，為反鐵磁行為，推測化合物 2 在低溫下因層與層之間的微弱反鐵磁被展現出來，導致自旋傾斜 (spin canting) 產生的淨磁矩呈反向平行排列，使平均淨磁矩為 0，其磁化強度也趨近於 $0 N\beta$ 。當外加磁場從 2900 Oe 到 10000 Oe，曲線開始急遽上升，磁化強度從 $0.034 N\beta$ 上升到 $0.20 N\beta$ ，推測外加磁場增加到 2900 Oe 時，層與層之間的微弱反鐵磁被克服，使原先在 2900 Oe 以下的反鐵磁行為轉變成順磁行為，這種因為磁場誘導從反鐵磁到順磁的磁相變化，可見化合物 2 有

變磁性行為，並且臨界磁場(critical field, H_C)於 2900 Oe。磁化強度隨外加磁場增加而上升，在 50000 Oe 下未達到飽和，其磁化強度 $0.45 N\beta$ ，遠低於在一個二價鈷的理論飽和強度($M_s = 2.16 N\beta$)，說明 化合物 2 有中自旋傾斜的行為。這些特殊的磁性行為，可能是來自於鈷金屬有強的異相性導致有強的自旋傾斜行為，導致化合物 2 有變磁性行為。

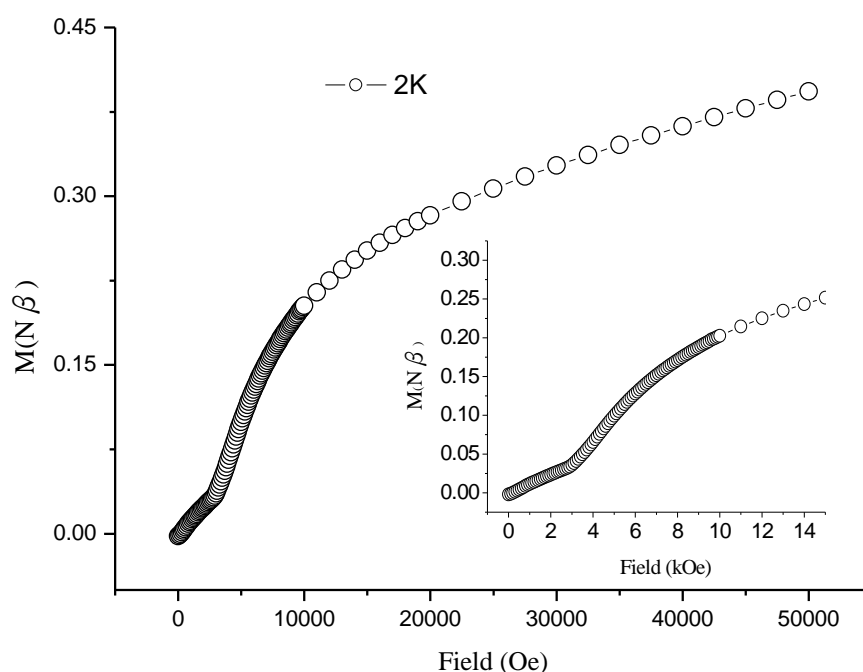


圖 2-2-14 2 K 下磁滯曲線，插圖(右)為低磁場範圍

由磁滯曲線了解，化合物 2 在外加磁場 2900 Oe 下可能有磁相變化，為了探討此現象，在不同外加磁場下量測磁場冷卻(field cooled)，溫度 2–45 K，如圖 2-2-15，磁場在低於 2500 Oe 時，在 30 K 時有最大值，表示有反鐵磁有序

(antiferromagnetic order)現象，隨著外加磁場增加，大於 3000 Oe 時 χ_M 最大值消失，而磁化率開始飽和，這表示反鐵磁在磁場的誘導下形成順磁的行為，為典型的變磁性行為。

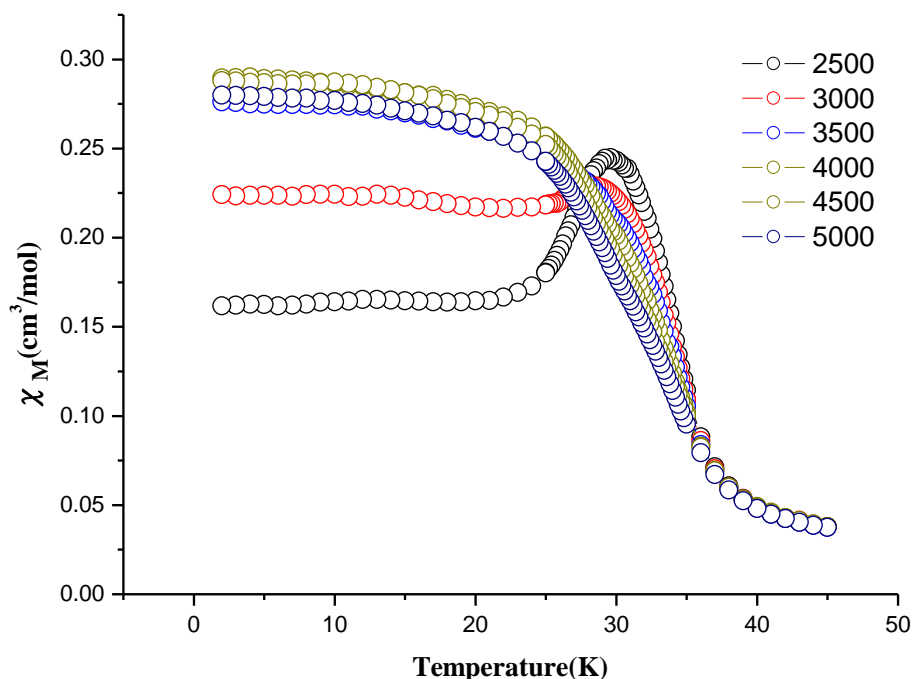


圖 2-2-15 不同磁場下 2-45 K 的磁場冷卻

由於化合物 2 有變磁性的行為，為了深入探討他的臨界磁場與溫度的關係，將不同溫度的磁滯曲線 (M vs. H) 以及不同磁場的磁場冷卻 (M vs. T) 組合，製作成化合物 2 的磁相 (T , H) 圖。如圖 2-2-16，化合物 2 臨界磁場在 2 K 時為 4600 Oe，並隨著溫度增加而下降，最後到達 30.4 K 時，臨界磁場為零，圖中的黑色虛線則為反鐵磁性轉變為順磁性的磁場與溫度。

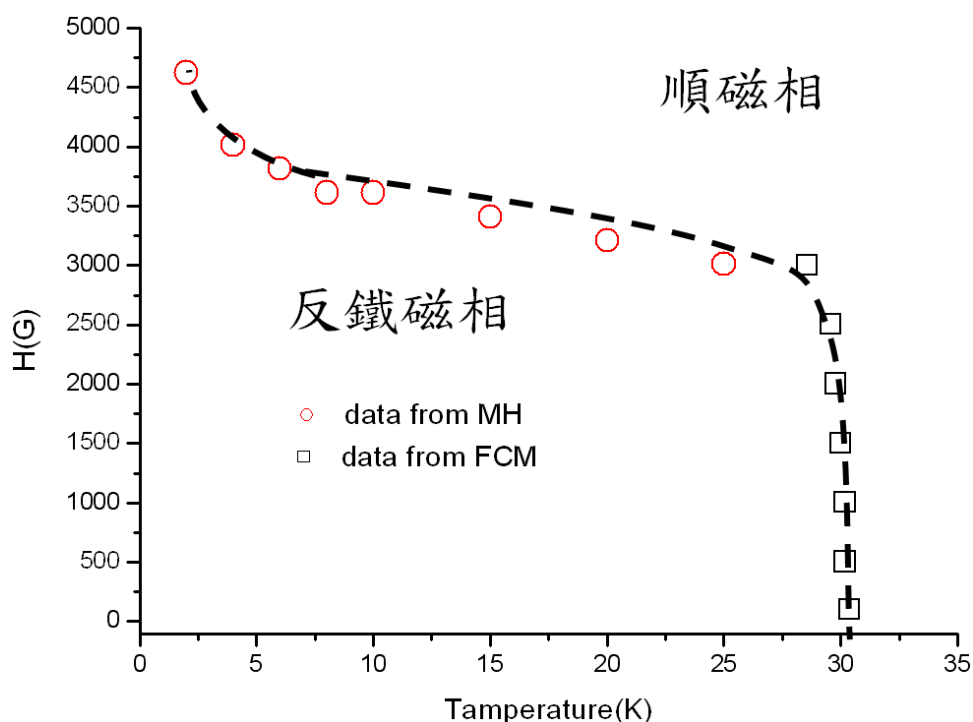


圖 2-2-16 化合物 **2** 磁相圖，數據來自於 dM/dH 對 H (紅色圈形) 以及 χ_M 對溫度作圖 (黑色正方形)，黑色虛線為變磁性的溫度與磁場

此外在 30K、20K、10K、2K 測量化合物 **2** 的磁滯迴路，如圖 2-2-17。發現磁滯迴路出現矯頑現象²⁴，其矯頑場分別約為 100 Oe (30K)、600 Oe (20K)、1300 Oe (10K)、3600 Oe (2K)，殘存磁化率分別約為 $0.034 N\beta$ (30K)、 $0.018 N\beta$ (20K)、 $0.032 N\beta$ (10K)、 $0.074 N\beta$ (2K)，可以發現溫度於 30K 時，並沒有出現變磁性的行為。2K 下的殘存磁化率 (M_R , $0.074 N\beta$) 及理論飽和磁化率 (M_S , $2.16 N\beta$)，利用公式 $\sin(\alpha) = M_R/M_S$ 可以計算傾斜角度 (canting angle, α)，計算結果 $\alpha =$

1.96°, 代表化合物同時出現自旋傾斜、變磁性及矯頑現象²⁵，由於化合物 2 的空間群為中心對稱的 $P2_1/c$ ，並不會有反對稱相互作用，所以其自旋傾斜判斷來自 Co(II) 之單離子異向性。

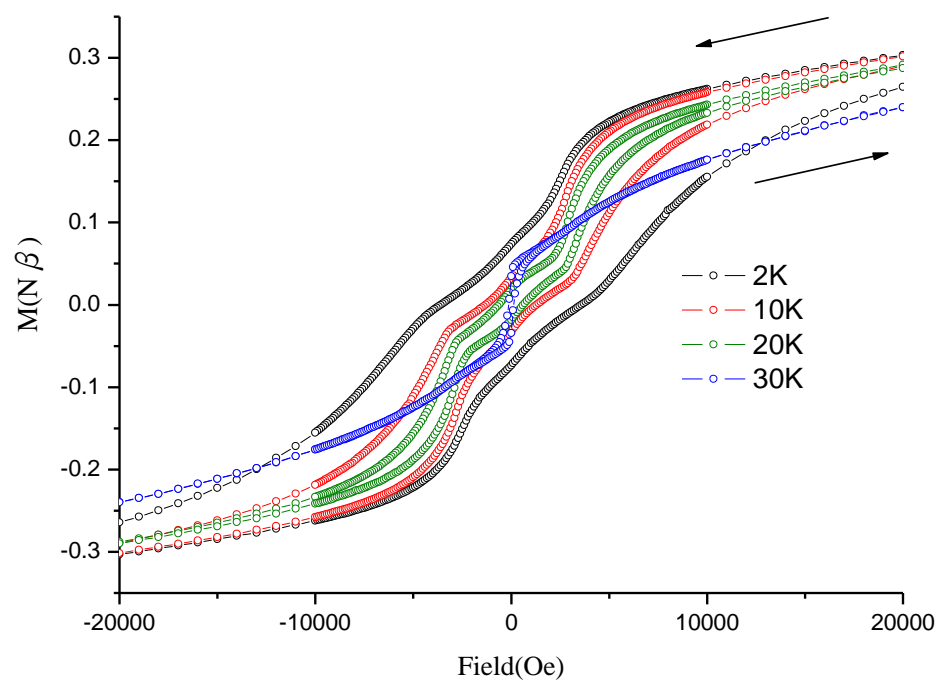


圖 2-2-17 化合物 2 在不同溫度下磁滯迴路

2-3 化合物[Co(bpm)(N₃)₂]_n(3)

2-3-1 合成：

將 bpm (10.3 mg, 0.065 mmole) 與 NaN₃ (16.7 mg, 0.255 mmole) 溶入水(3 mL)中，再將 Co(NO₃)₂·6H₂O (37.4 mg, 0.129 mmole) 溶入水(3 mL)中，完全溶解之後，將上述兩溶液混合至試管中，形成淡黃色溶液，於室溫下靜置，約 14 天後，產生黃色稜晶，抽氣過濾收集，重量 8.1 mg (0.027 mmole) 產率約為 42%。

(以 bpm 為基準計算)

分子式 C₈H₆CoN₁₀，元素分析實驗值(理論值)：C%：31.55 (31.91)；N%：46.15 (46.51)；H%：2.13 (2.01)。IR 光譜數據(附錄)(KBr 壓片，cm⁻¹)：3452(w)，3099(w)，3061(w)，2924(w)，2042(vs)，1640(w)，1585(s)，1577(s)，1490(w)，1429(w)，1403(vs)，1340(s)，1273(w)，1195(w)，1176(S)，1143(w)，1027(s)，996(w)，974(w)，921(w)，719(vs)，711(vs)，689(w)，665(vs)，643(s)，610(w)

2-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 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 $-20 \leq h \leq 19$ ， $-5 \leq k \leq 8$ ， $-13 \leq l \leq 13$ 。以直接法(direct method)解初其相位，在依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0200$ ， $wR_2 = 0.0554$ ， $G.O.F. = 1.064$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.404 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為黃色菱形晶體，其晶系為單斜(monoclinic)，空間群為 $C2/m$ ： $a = 15.7824(17) \text{ \AA}$ ， $b = 6.3744(6) \text{ \AA}$ ， $c = 10.4133(10) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 96.150(2)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 1041.58(18) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.921 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 2-3-1。主要鍵長及鍵角列於表 2-3-2。

表 2-3-1 化合物 3 之單晶繞射數據表

Empirical formula	C ₈ H ₆ CoN ₁₀	
Formula weight	301.16	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
<i>a</i> (Å)	15.7824(17)	$\alpha = 90^\circ$
<i>b</i> (Å)	6.3744(6)	$\beta = 96.150(2)^\circ$
<i>c</i> (Å)	10.4133(10)	$\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	1041.58(18)	
<i>Z</i>	4	
<i>T</i> (K)	150 (2)	
<i>D</i> (Mg/m ³)	1.921	
μ (mm ⁻¹)	1.652	
<i>F</i> (000)	604	
θ range for data collection	2.60 to 30.70°	
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	
Reflections collected	3659	
Independent reflections	1199 [<i>R</i> _{int} = 0.0172]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.064	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0200, <i>wR</i> ₂ = 0.0554	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0219, <i>wR</i> ₂ = 0.0568	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.404 and -0.283	

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

表 2-3-2 化合物 **3** 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Co(1)-N(1)	2.0668(12)	N(1)-Co(1)-N(1)#1	180.00(7)
Co(1)-N(1)#1	2.0668(12)	N(1)-Co(1)-N(4)	92.31(5)
Co(1)-N(4)	2.2077(11)	N(1)#1-Co(1)-N(4)	87.69(5)
Co(1)-N(4)#1	2.2077(11)	N(1)-Co(1)-N(4)#1	87.69(5)
Co(1)-N(5)#1	2.2289(11)	N(1)#1-Co(1)-N(4)#1	92.31(5)
Co(1)-N(5)	2.2289(11)	N(4)-Co(1)-N(4)#1	180.00(4)
N(5)-C(4)#2	1.3368(18)	N(1)-Co(1)-N(5)#1	90.98(4)
N(5)-C(1)	1.3432(17)	N(1)#1-Co(1)-N(5)#1	89.02(4)
N(4)-C(4)	1.3409(17)	N(4)-Co(1)-N(5)#1	84.17(4)
N(4)-C(3)	1.3408(17)	N(4)#1-Co(1)-N(5)#1	95.83(4)
N(2)-N(3)	1.1659(18)	N(1)-Co(1)-N(5)	89.02(4)
N(2)-N(1)	1.1831(17)	N(1)#1-Co(1)-N(5)	90.98(4)
C(1)-C(2)	1.3813(18)	N(4)-Co(1)-N(5)	95.83(4)
C(2)-C(3)#2	1.3868(18)	N(4)#1-Co(1)-N(5)	84.17(4)
C(2)-C(2)#3	1.480(2)	C(4)#2-N(5)-C(1)	116.65(11)
C(3)-C(2)#4	1.3868(18)	C(3)-C(2)-C(2)	119.48(12)
C(4)-N(5)#4	1.3368(17)	N(4)-C(3)-C(2)	122.18(12)
		N(5)-C(4)-N(4)	125.78(12)
		C(4)#2-N(5)-Co(1)	118.03(8)
		C(1)-N(5)-Co(1)	124.78(9)
		C(4)-N(4)-C(3)	116.39(12)
		C(4)-N(4)-Co(1)	122.86(9)
		C(3)-N(4)-Co(1)	120.45(9)
		N(3)-N(2)-N(1)	177.78(15)
		N(2)-N(1)-Co(1)	131.33(10)
		N(5)-C(1)-C(2)	122.01(12)
		C(1)-C(2)-C(3)#2	116.83(12)
		C(1)-C(2)-C(2)#3	123.34(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$ #2 $x, -y, z-1/2$ #3 $-x+1, y, -z+3/2$

#4 $x, -y, z+1/2$

2-3-3 結構描述：

化合物 **3** 屬單斜(monoclinic)晶系，單晶繞射數據於表 2-3-1 所示。化合物 **3** 中心金屬為六配位的鈷，如圖 2-3-1，連結六個氮原子，軸位由做為終端(terminal)的疊氮配位基上的氮原子(Co1-N1)與另一個做為終端(terminal)的疊氮配位基上的氮原子(Co1-N1A) 配位，鍵長皆為 2.067 Å，水平面是由 bpm 上的氮原子(Co1-N5)與另外三個 bpm 上的三個氮原子(Co1-N5A、Co1-N4A、Co1-N5B)，鍵長分別為 2.229 Å、2.229 Å、2.208 Å 和 2.208 Å。形成一個扭曲的八面體幾何結構。

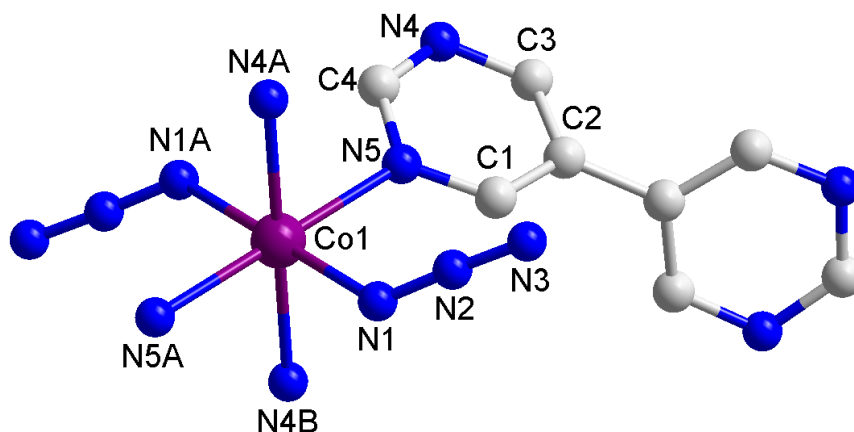


圖 2-3-1 化合物 **3** 中心金屬鈷的配位環境

鈷與鈷之間只與 bpm 連接，藉由 μ -N₁,N₃-bpm (N4-C4-N5) 來連接兩個鈷，如圖 2-3-2，鈷上會連接做為終端(terminal)的疊氮配位基並不會向外進行延伸，鈷與鈷之間的距離為 6.105 Å。繼續向外延伸每四個鈷會形成一個環，如圖 2-3-3，簡化

化合物 **3**，保留鈷與鈷之間的 $\mu\text{-N}_1, \text{N}_3\text{-bpm}$ (N4–C4–N5)，並延伸觀察連接模式，在 bc 平面可以發現鈷會與 $\mu\text{-N}_1, \text{N}_3\text{-bpm}$ (N4–C4–N5) 連接並形成二維平面，如圖 2-3-4。

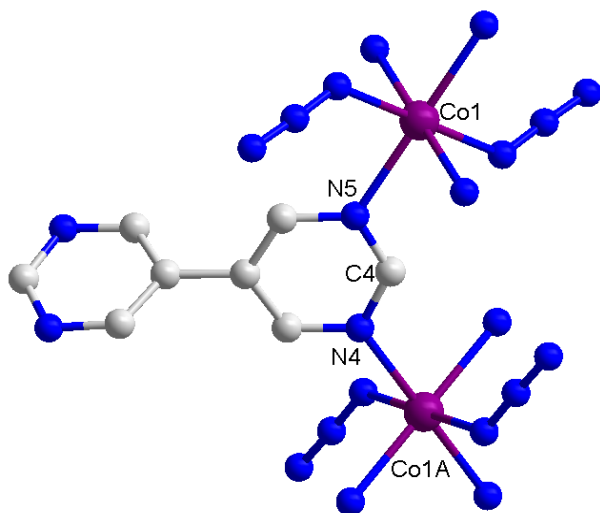


圖 2-3-2 化合物 **3** 鈷與 N4–C4–N5 的連接模式

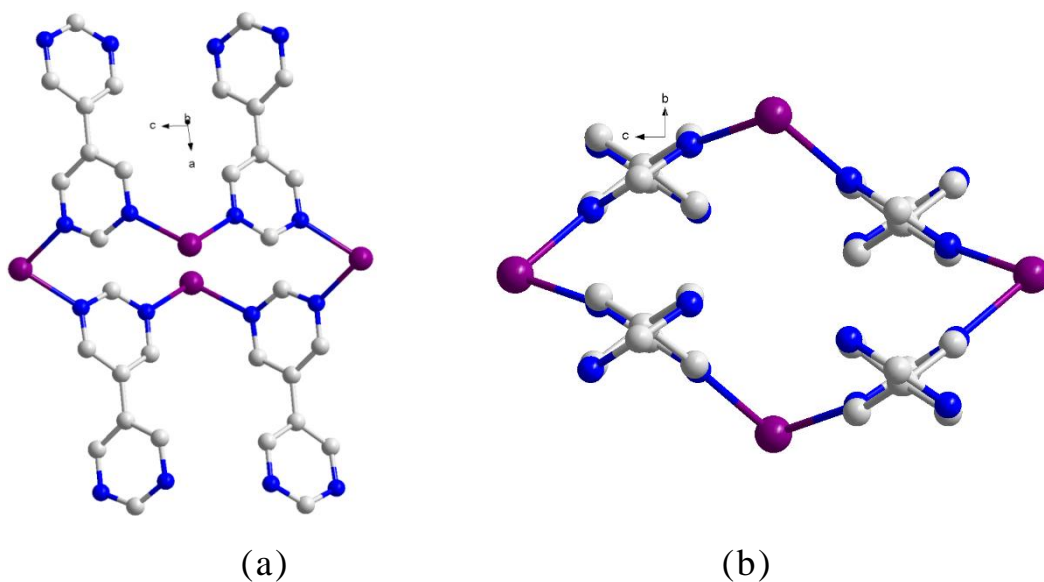


圖 2-3-3 連接模式延伸(a) ac 面(b) bc 面

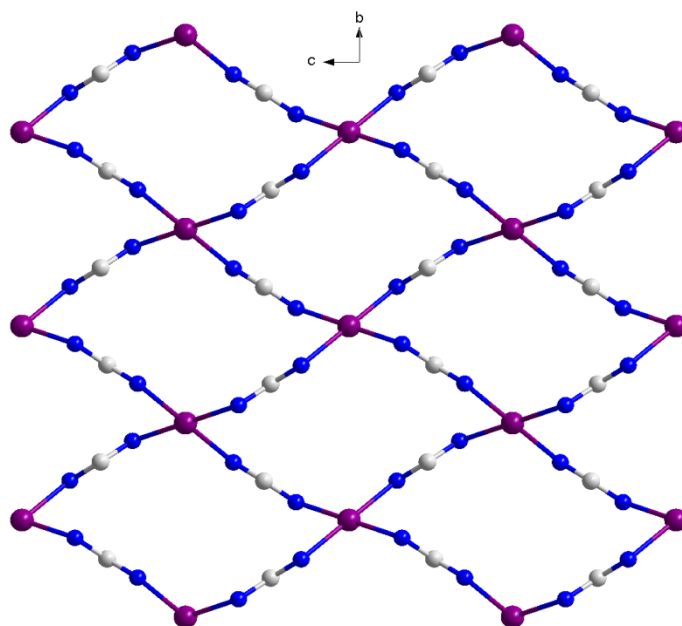


圖 2-3-4 簡化化合物 3 並觀察連接模式

在鈷與 $\mu\text{-N}_1, \text{N}_3\text{-bpm}$ (N4–C4–N5) 所連結起的二維平面，可以發現平面呈現直線排列，平面與平面之間由 bpm 以 $\mu_4\text{-bpm-}T\text{-mode}$ 連結連結，在圖 2-3-5 裡，可以發現 bpm 旋轉 69° ，並且平型排列連接上層與下層各兩個鈷離子，鈷與 $\mu\text{-N}_1, \text{N}_3\text{-bpm}$ (N4–C4–N5) 所連結起的面為層，bpm 則是柱子連接層與層，層之間鈷與鈷之間的距離為 6.105 \AA 。

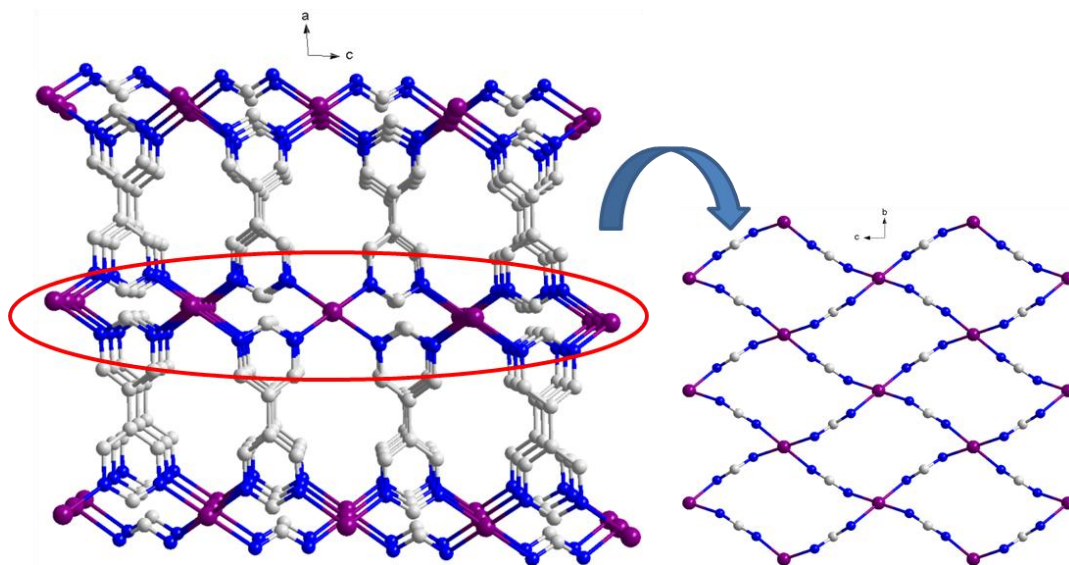


圖 2-3-5 化合物 3 三維結構圖

將金屬之間連接起來簡化形成四邊形，在進行延伸，如圖 2-3-6 形成一個 bc 平面的拓樸圖，在將 bpm 簡化成一個交叉狀，如圖 2-3-7 形成一個三維層柱結構的拓樸圖。

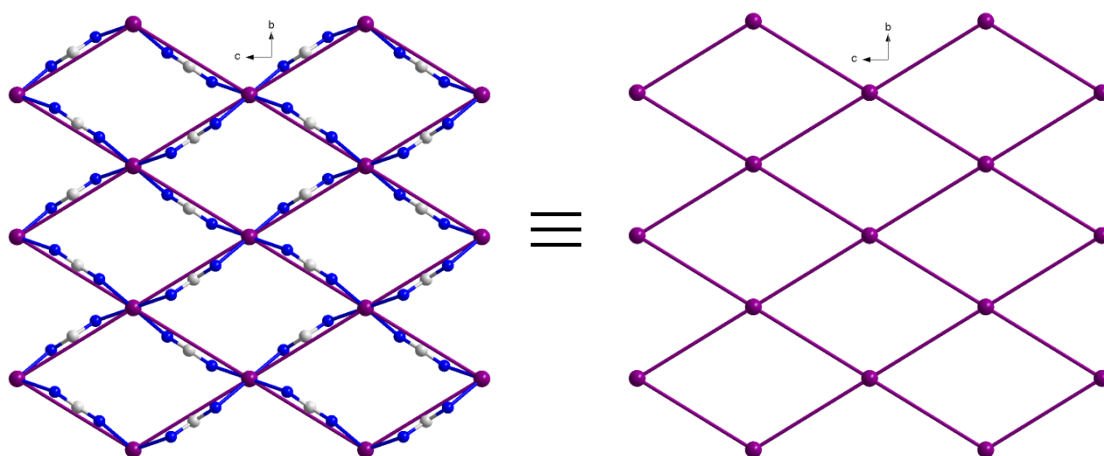


圖 2-2-6 化合物 3 二維結構拓樸圖

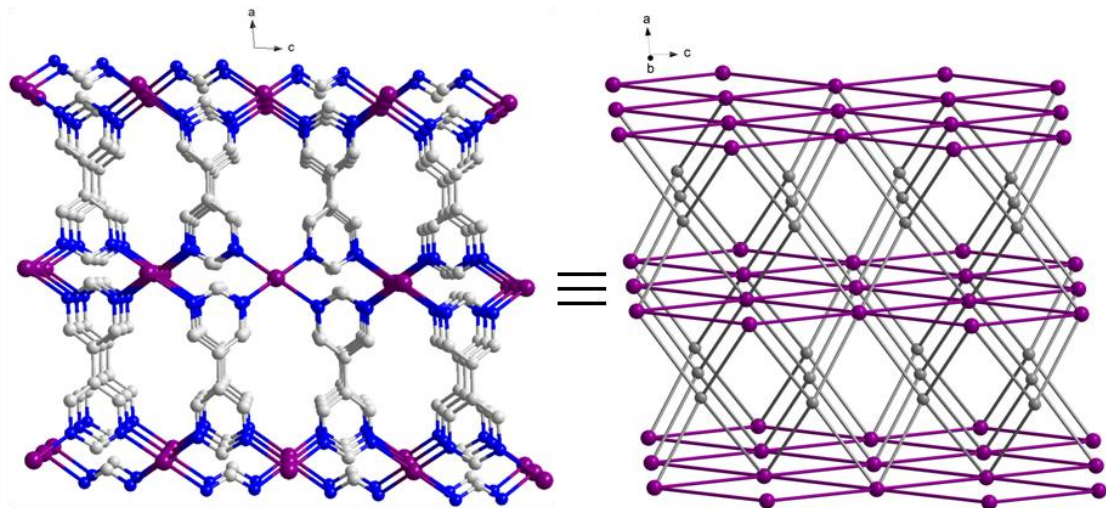


圖 2-3-7 化合物 3 三維結構與拓樸圖

2-3-4 熱重分析：

利用熱重損失分析儀(TGA)測量化合物 **3** 之熱穩定性，在氮氣下操作，加熱裂解升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從室溫升至 800°C 如圖 2-3-8 所示，升溫至 220°C 之後，化合物 **3** 結構開始大幅裂解。

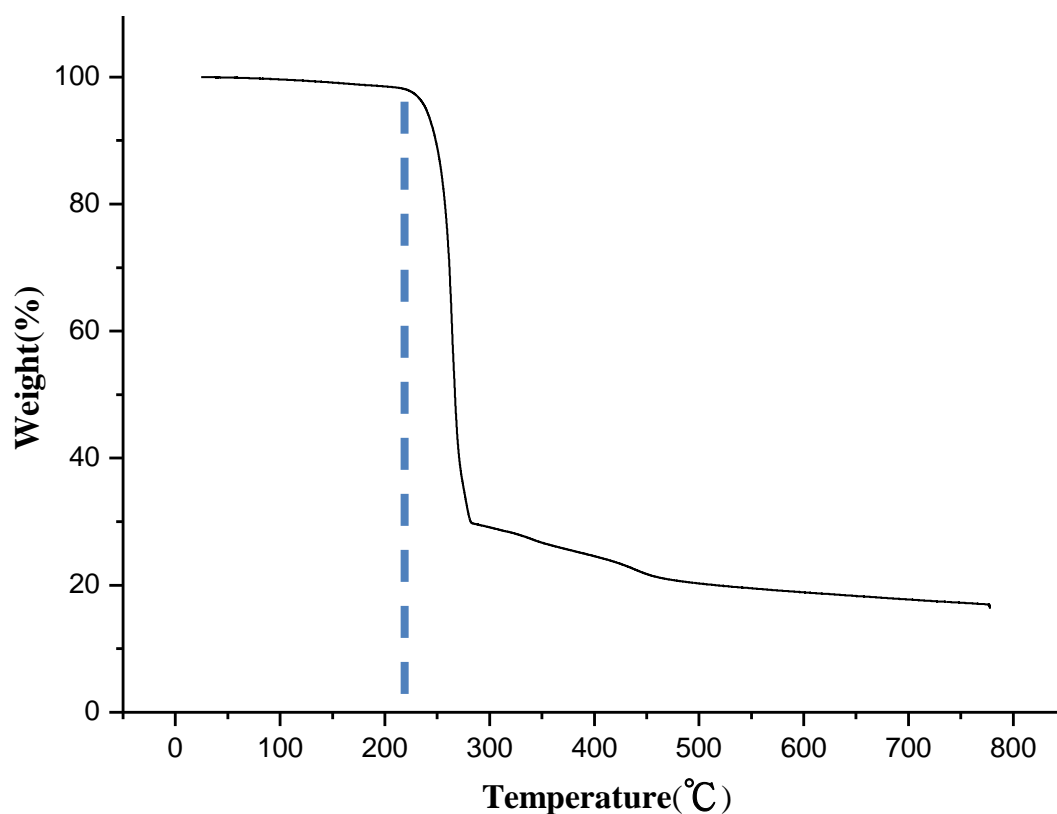


圖 2-3-8 化合物 **3** 之 TGA 圖

2-3-5 粉末繞射：

將所量產的化合物 **3** 晶體在室溫做粉末繞射分析(PXRD)後與單晶 X-ray 結構繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符，確認化合物 **3** 的純度，如圖 2-3-9 所示。

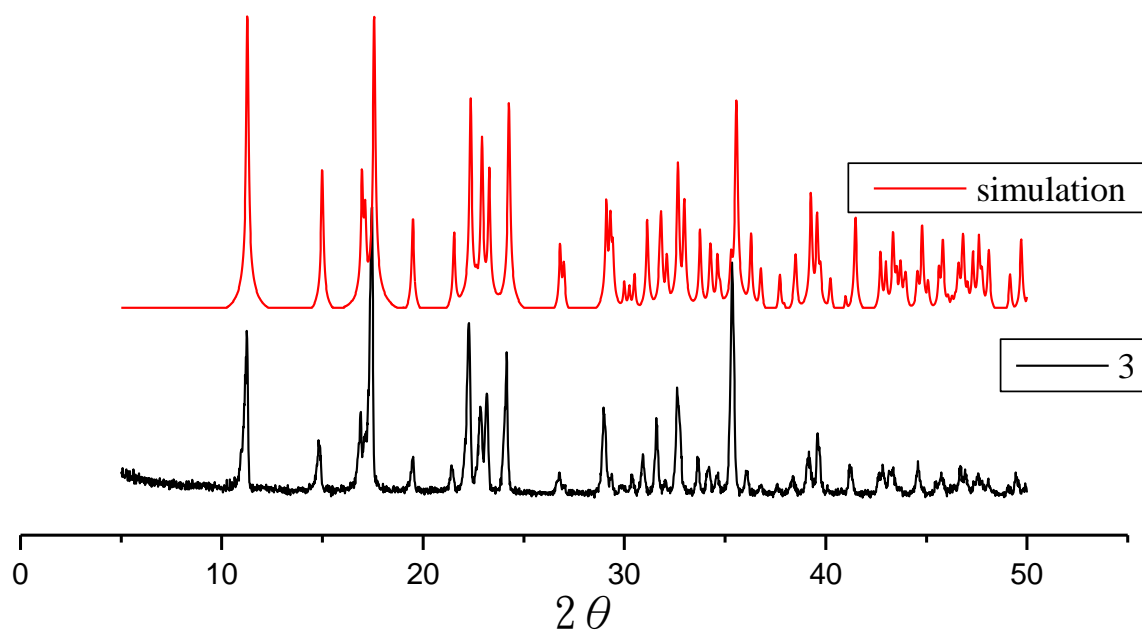


圖 2-3-9 化合物 **3** 之粉末繞射圖 $5^{\circ}-50^{\circ}$

2-3-6 磁性測量：

在外加磁場 1000 G 溫度範圍 2-300 K，測量化合物 **3** 的磁化率，如圖 2-3-10。化合物 **3** 在 300 K 時 $\chi_M T$ 為 $2.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，由公式 1 計算一個二價鈷高自旋(high spin, $S = 3/2$) 下的電子自旋(spin-only, $g = 2$)值 $1.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，與實驗值比較發現，實驗值高於理論計算值，可能是高溫下六配位二價鈷有自旋-軌道耦合(spin-orbit coupling)現象，來自鈷周圍未抵銷的軌域貢獻。

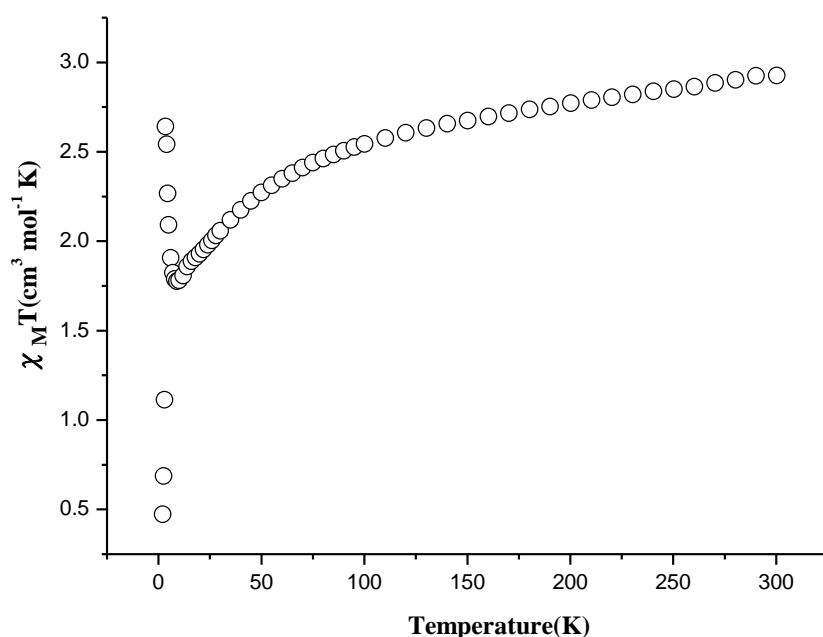


圖 2-3-10 化合物 **3** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖

$\chi_M T$ 值隨溫度下降而逐漸下降到 9 K 最低值 $1.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌道耦合現象或鈷離子間反鐵磁作用所造成曲線下降，然後再 3.5 K 突然增加到最大值 2.64

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ，此現象有可能是反鐵磁系統中有弱的自發磁化 (spontaneous magnetization) 或者是鈷與鈷之間的鐵磁性交互作用所造成的曲線上升。之後隨溫度下降至 2K 其 $\chi_M T$ 值也下降到最低值 $0.4736 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ，可能是零磁場分裂 (zero-field splitting) 或層與層之間微弱的作用力造成反鐵磁的現象發生。由於自旋-軌道耦合的影響，無法藉由擬合來了解金屬間作用力，但可由 Curie-Weiss Law 擬合來了解高溫下磁性現象。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie-Weiss Law 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 2-3-11，擬合結果， $C = 3.17 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ， $\theta = -27.22 \text{ K}$ ，Weiss 常數 (θ) 為負值表示高溫下呈現反鐵磁行為²⁶。

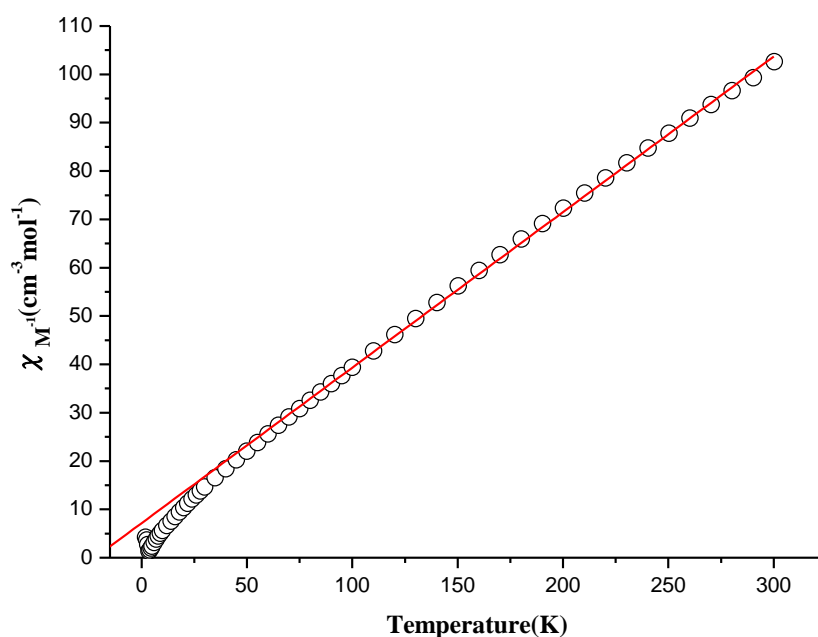


圖 2-3-11 化合物 3 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

為了探討低溫下磁性行為，在 50 Oe 的磁場下，量測化合物 **3** 的磁場冷卻(field-cooled)與零磁場冷卻(zero-field-cooled)，溫度 2–8 K，如圖 2-3-12，在 3.6 K 時，零磁場冷卻與磁場冷卻同時到達最高點，代表化合物 **3** 在低溫下並沒有自發性的磁有序(spontaneous magnetic ordering)現象，可能是自旋傾斜作用力受到層與層之間微弱反鐵磁作用的影响，造成自旋傾斜的作用力無法被觀察到²⁷。

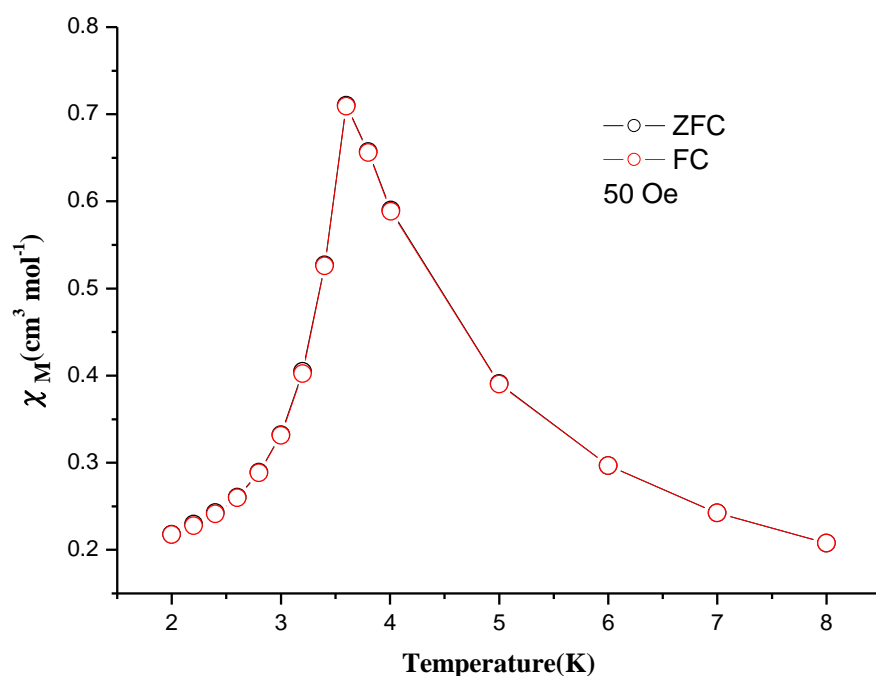


圖 2-3-12 化合物 **3** 在 50 Oe 下磁場冷卻與零磁場冷卻作圖

圖 2-3-13，在 3.5 Oe 的交流磁場與 500、1000 跟 1500 Hz 的頻率下測量化合物 **3** 的零磁場交流磁化率(zero-field ac susceptibility)，所有頻率下，in-phase 與 out-of phase 在 3.6 K，皆有最大值，證明化合物 **3** 低溫下有反鐵磁有序(antiferromagnetic ordering)的行為。

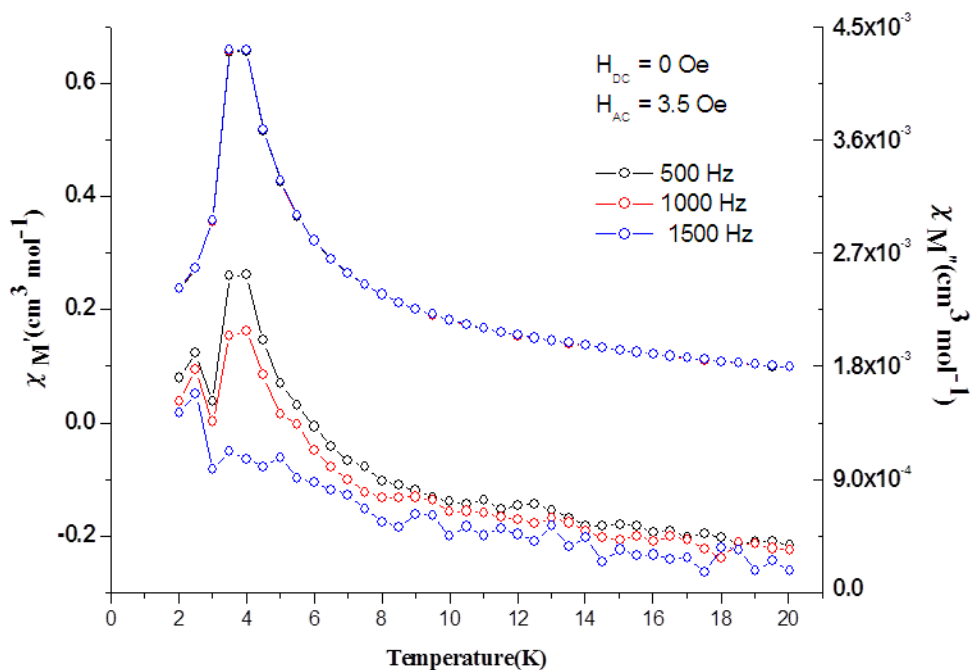


圖 2-3-13 化合物 **3** in-phase 與 out-phase 對溫度作圖

並且，在 2 K 下，磁場由 0 Oe 至 50000 Oe 量測化合物 **3** 的磁化強度，如圖 2-3-14，結果表示，插圖中有明顯的 S 型的磁化曲線，磁場在 2000 Oe 下，磁化強度幾乎為 $0 N\beta$ ，表示化合物 **3** 的磁矩呈現反向平行排列，為反鐵磁行為，推測化合物 **3** 在低溫下因層與層之間微弱反鐵磁被展現出來，導致低溫下的鐵磁性被抵消掉，其磁化強度也趨近於 $0 N\beta$ 。當外加磁場從 2000 Oe 到 10000 Oe，曲線開始急遽上升，磁化強度從 $0.08 N\beta$ 上升到 $1.04 N\beta$ ，推測外加磁場增加到 2000 Oe 時，層與層之間的微弱反鐵磁被克服，同時反鐵磁行為轉變成順磁行為，這種磁場誘導使反鐵磁轉變成順磁的磁相變化，表示化合物 **3** 有變磁性行為，並且臨界磁場(critical field, H_C)於 2000 Oe。磁化強度隨

外加磁場增加而上升，在 50000 Oe 下未飽和，其磁化強度 $1.69 N\beta$ ，低於二價鈷的理論飽和強度($M_s = 2.16 N\beta$)，推測化合物 **3** 無自旋傾斜的作用。

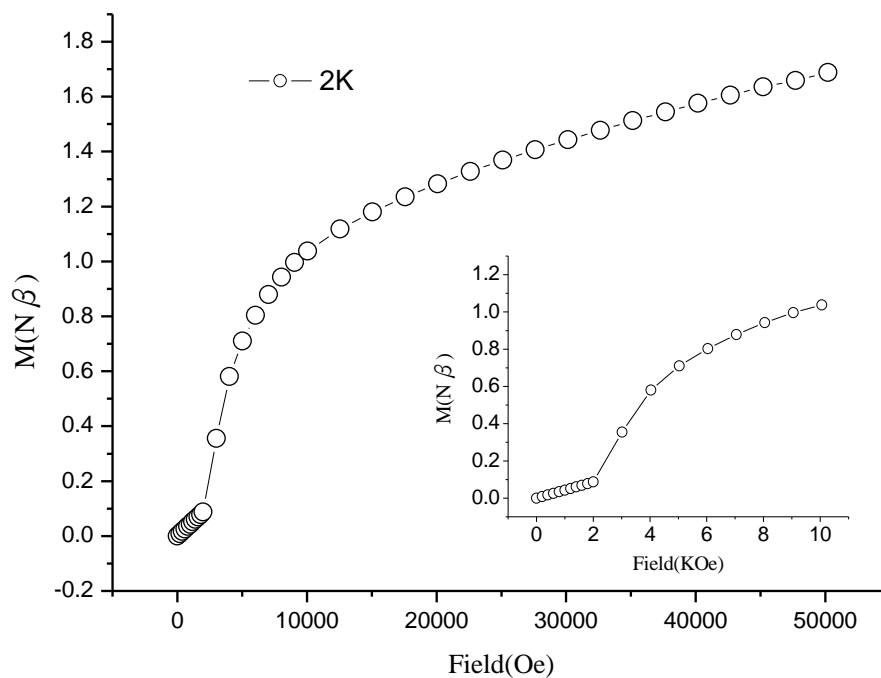


圖 2-3-14 2K 下磁滯曲線，插圖(右)為低磁場範圍

由磁滯曲線可以發現，化合物 **3** 在外加磁場 2000 Oe 以下可能有磁相變化，為了探討此現象，在不同外加磁場下量測磁場冷卻(field cooled)，溫度 2-8 K，如圖 2-3-15，磁場低於 2000 Oe 時，其磁化率在 3.6 K 有最大值，表示有反鐵磁有序(antiferromagnetic ordering)的現象，隨著外加磁場的增加，在大於 2000 Oe 時 χ_M 最大值消失，並且磁化率開始趨向

飽和，表示反鐵磁在磁場的誘導下形成順磁性的一種磁相變化，代表有變磁性的行為。

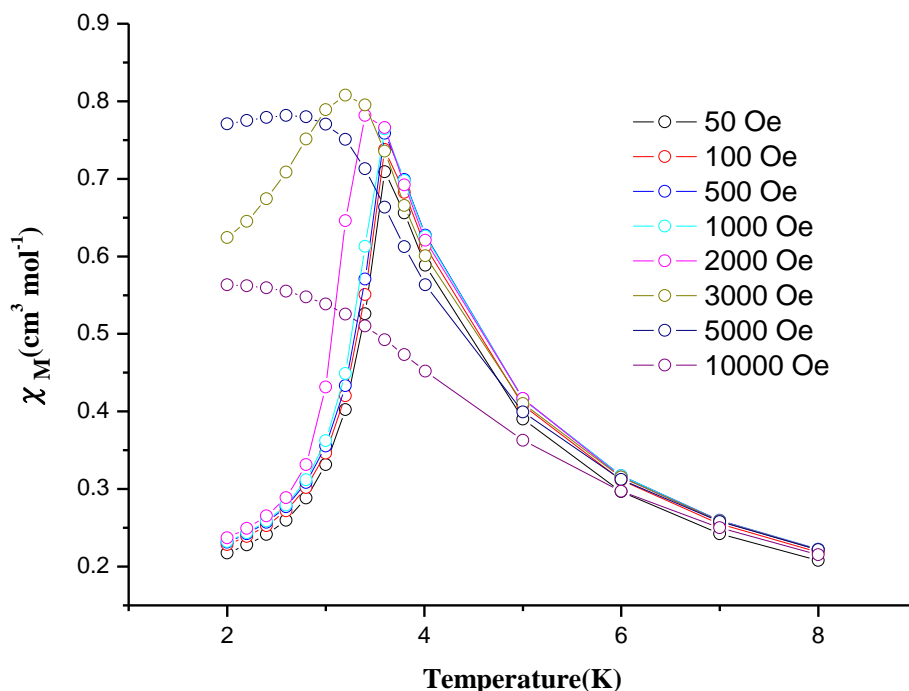


圖 2-3-15 不同磁場下 2-8 K 的磁場冷卻 (field cooled)

由於化合物 **3** 有變磁性的行為，為了探討臨界磁場與溫度的關係，將不同溫度的磁滯曲線 (M vs. H) 跟不同磁場的磁場冷卻 (M vs. T) 以及 inphase (χ_M') 的訊號組合，製作成化合物 **3** 的磁相 (T, H) 圖，如圖 2-3-16，臨界磁場在 2 K 時為 2600 Oe，並隨著溫度增加而下降，最後到達 3.6 K 時，臨界磁場為零，圖中的黑色虛線則為反鐵磁性轉變為鐵磁性的磁場與溫度。

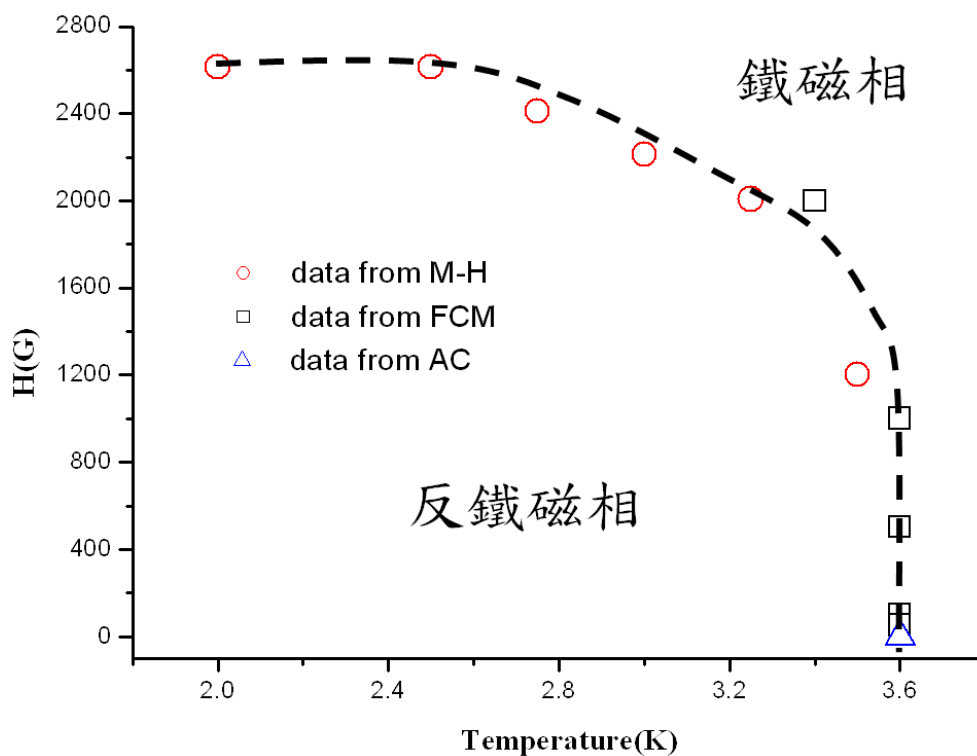


圖 2-3-16 化合物 **3** 磁相圖，數據來自於 dM/dH 對 H (紅色圈形) 以及 χ_M 對溫度作圖 (黑色正方形)，ac 的數據 (藍色三角型)，黑色虛線為變磁性的溫度與磁場

在 2 K 下測量化合物 **3** 的磁滯迴路，如圖 2-3-17，發現無磁滯現象，可以證明化合物 **3** 自旋傾斜的行為受到微弱反鐵磁作用而抵銷，與上述得到的結果相符。

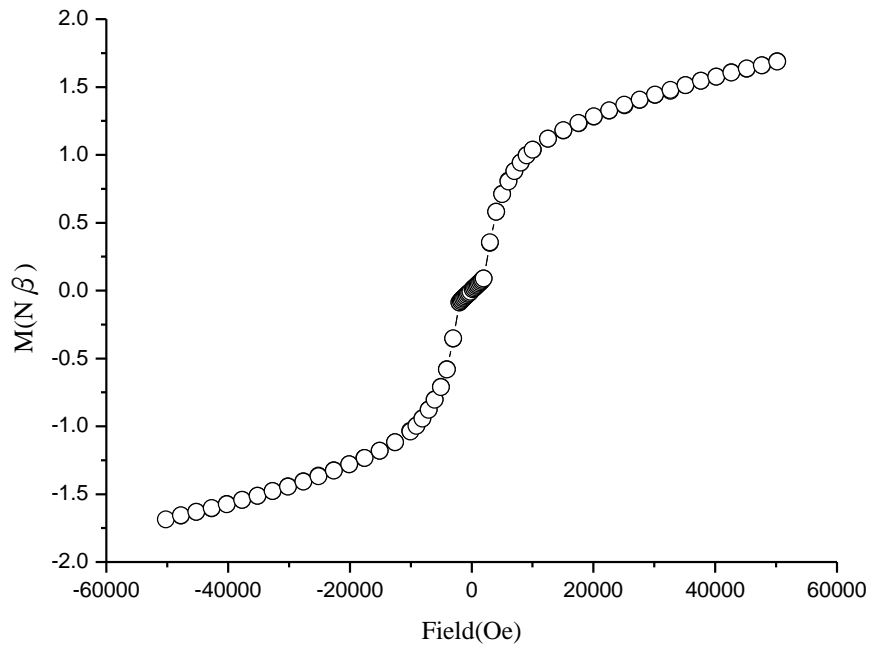


圖 2-3-17 合物 3 在 2 K 下磁滯迴路

第三章

3-1 化合物 $\{[\text{Ni}_3(\text{bpm})_3(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4)

3-1-1 合成：

將 bpm (10.2 mg, 0.064 mmole) 與 NaN_3 (16.3 mg, 0.2483 mmole) 溶入水(5 mL)中，再將 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36.3 mg, 0.1247 mmole) 溶入水(5 mL)中，完全溶解之後，將上述兩溶液混合至試管中，形成淡綠色溶液，於 60°C 下靜置，約 6 天後，會產生綠色晶體，抽氣過濾收集，重量 7.1 mg (0.008 mmole) 產率約為 38 %。(以 bpm 為基準計算)

分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_{30}\text{Ni}_3\text{O}_2$ ，元素分析實驗值 (理論值)：C%：30.71 (30.70)；N%：44.76 (44.49)；H%：2.36 (2.11)。IR 光譜數據(附錄)(KBr 壓片， cm^{-1})：3269(w)，3386(w)，3321(w)，3083(w)，3051(w)，2078(vs)，2054(vs)，1606(w)，1583(s)，1566(s)，1452(w)，1415(vs)，1366(s)，1351(s)，1292(s)，1199(vs)，1137(w)，1059(w)，1018(s)，934(w)，911(s)，718(vs)，689(s)，673(w)，657(vs)，605(s)

3-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析:

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 單晶 X-光繞射儀收集化合物 **4** 繞射數據，使用鉬靶。 h 、 k 、 l 的範圍是 $-9 \leq h \leq 9$ ， $-12 \leq k \leq 12$ ， $-12 \leq l \leq 12$ 。以直接法(direct method)解初其相位，在依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0389$ ， $wR_2 = 0.1080$ ， $G.O.F. = 1.056$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.972 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為綠色長方形晶體，其晶系為三斜(triclinic)，空間群為 $P\bar{1}$ ： $a = 7.912(4) \text{ \AA}$ ， $b = 10.297(6) \text{ \AA}$ ， $c = 10.861(6) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 106.636(7)^\circ$ ， $\beta = 90.289(8)^\circ$ ， $\gamma = 100.046(8)^\circ$ ， $V = 833.4(4) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 1$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.870 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 3-1-1。主要鍵長及鍵角列於表 3-1-2。

表 3-1-1 化合物 **4** 之單晶繞射數據表

Empirical formula	$C_{24} H_{22} N_{30} Ni_3 O_2$	
Formula weight	938.79	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
a (Å)	7.912(4)	$\alpha = 106.636(7)^\circ$
b (Å)	10.297(6)	$\beta = 90.289(8)^\circ$
c (Å)	10.861(6)	$\gamma = 100.046(8)^\circ$
V (Å ³)	833.4 (4)	
Z	1	
T (K)	150 (2)	
D (Mg/m ³)	1.870	
μ (mm ⁻¹)	1.758	
F (000)	476	
θ range for data collection	1.96 to 25.00°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	7487	
Independent reflections	2907 [$R_{int} = 0.0367$]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.056	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0389$, $wR_2 = 0.1080$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0507$, $wR_2 = 0.1196$	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.972 and -0.898	

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

表 3-1-2 化合物 4 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Ni(1)-N(9)#1	2.092(3)	N(9)#1-Ni(1)-N(9)	180.000(1)
Ni(1)-N(9)	2.092(3)	N(9)#1-Ni(1)-N(1)#1	90.30(13)
Ni(1)-N(1)#1	2.099(4)	N(9)-Ni(1)-N(1)#1	89.70(13)
Ni(1)-N(1)	2.099(4)	N(9)#1-Ni(1)-N(1)	89.70(13)
Ni(1)-N(13)#1	2.099(4)	N(9)-Ni(1)-N(1)	90.30(13)
Ni(1)-N(13)	2.099(4)	N(1)#1-Ni(1)-N(1)	180.000(1)
Ni(2)-N(2)	2.076(3)	N(9)#1-Ni(1)-N(13)#1	87.80(14)
Ni(2)-N(18)	2.086(2)	N(9)-Ni(1)-N(13)#1	92.20(14)
Ni(2)-N(6)	2.103(3)	N(1)#1-Ni(1)-N(13)#1	92.67(14)
Ni(2)-N(8)	2.105(3)	N(1)-Ni(1)-N(13)#1	87.33(14)
Ni(2)-N(3)#2	2.108(3)	N(9)#1-Ni(1)-N(13)	92.20(14)
Ni(2)-N(3)	2.140(3)	N(9)-Ni(1)-N(13)	87.80(14)
N(1)-N(17)	1.175(4)	N(1)#1-Ni(1)-N(13)	87.33(14)
N(2)-N(5)	1.178(5)	N(1)-Ni(1)-N(13)	92.67(14)
N(3)-N(10)	1.208(4)	N(13)#1-Ni(1)-N(13)	180.000(1)
N(5)-N(13)	1.166(5)	N(2)-Ni(2)-N(18)	96.50(11)
N(6)-C(10)	1.336(5)	N(2)-Ni(2)-N(6)	85.63(13)
N(6)-C(8)	1.341(5)	N(18)-Ni(2)-N(6)	88.26(11)
N(8)-C(9)	1.334(5)	N(2)-Ni(2)-N(8)	88.91(13)
N(8)-C(13)	1.349(5)	N(18)-Ni(2)-N(8)	89.95(11)
N(9)-C(7)	1.346(5)	N(6)-Ni(2)-N(8)	174.03(12)
N(9)-C(6)	1.342(5)	N(2)-Ni(2)-N(3)#2	94.55(13)
N(10)-N(16)	1.152(5)	N(18)-Ni(2)-N(3)#2	168.73(10)
N(11)-C(6)	1.330(5)	N(6)-Ni(2)-N(3)#2	90.40(13)
N(11)-C(11)	1.338(5)	N(8)-Ni(2)-N(3)#2	92.45(13)
N(12)-C(10)	1.325(5)	N(2)-Ni(2)-N(3)	172.91(13)
N(12)-C(12)	1.340(4)	N(18)-Ni(2)-N(3)	90.47(11)
C(13)-C(5)	1.385(5)	N(6)-Ni(2)-N(3)	93.33(12)
N(15)-C(9)	1.326(5)	N(8)-Ni(2)-N(3)	92.38(12)
N(15)-C(3)	1.343(5)	N(3)#2-Ni(2)-N(3)	78.43(13)
C(1)-C(7)	1.386(5)	N(17)-N(1)-Ni(1)	127.1(3)
C(1)-C(11)	1.392(6)	N(5)-N(2)-Ni(2)	127.7(3)
C(1)-C(5)#3	1.476(5)	N(10)-N(3)-Ni(2)#2	123.6(3)
C(2)-C(8)	1.383(6)	N(10)-N(3)-Ni(2)	124.5(3)
C(2)-C(12)	1.393(4)	Ni(2)#2-N(3)-Ni(2)	101.57(13)
C(2)-C(2)#4	1.481(7)	N(13)-N(5)-N(2)	177.1(4)

C(3)-C(5)	1.387(6)	C(10)-N(6)-C(8)	117.3(3)
C(5)-C(1)#3	1.476(5)	C(10)-N(6)-Ni(2)	122.6(2)
O(1)-H(1B)	0.9649	C(8)-N(6)-Ni(2)	120.2(3)
N(17)-N(18)	1.1666	C(9)-N(8)-C(13)	117.1(3)
C(13)-N(8)-Ni(2)	123.5(3)	C(9)-N(8)-Ni(2)	119.3(2)
C(7)-N(9)-C(6)	116.9(3)	C(12)-C(2)-C(2)#4	123.1(4)
C(7)-N(9)-Ni(1)	122.5(3)	N(15)-C(3)-C(5)	123.3(4)
C(6)-N(9)-Ni(1)	120.6(2)	C(13)-C(5)-C(3)	115.9(3)
N(16)-N(10)-N(3)	179.2(4)	C(13)-C(5)-C(1)#3	122.4(4)
C(6)-N(11)-C(11)	116.4(3)	C(3)-C(5)-C(1)#3	121.7(3)
C(10)-N(12)-C(12)	116.4(3)	N(9)-C(7)-C(1)	121.6(4)
N(5)-N(13)-Ni(1)	125.2(3)	N(6)-C(8)-C(2)	122.1(4)
N(8)-C(13)-C(5)	121.6(4)	N(15)-C(9)-N(8)	126.0(3)
C(9)-N(15)-C(3)	115.8(3)	N(11)-C(6)-N(9)	125.9(3)
C(7)-C(1)-C(11)	116.5(3)	N(12)-C(10)-N(6)	125.5(3)
C(7)-C(1)-C(5)#3	121.2(4)	N(11)-C(11)-C(1)	122.7(4)
C(11)-C(1)-C(5)#3	122.3(4)	N(12)-C(12)-C(2)	123.1(3)
C(8)-C(2)-C(12)	115.5(3)	N(18)-N(17)-N(1)	176.27(19)
C(8)-C(2)-C(2)#4	121.5(4)	N(17)-N(18)-Ni(2)	128.10(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x+2,-y+2,-z+2 #3 -x+1,-y+1,-z+1
#4 -x+2,-y+3,-z+2

3-1-3 結構描述：

化合物 4 屬於三斜(triclinic)晶系，單晶繞射數據於表 3-1-1 所示。化合物 4 的最小不對稱單元是由一個 Ni1 與半個 Ni2 以及一個晶格水所組成，如圖 4-1-1。

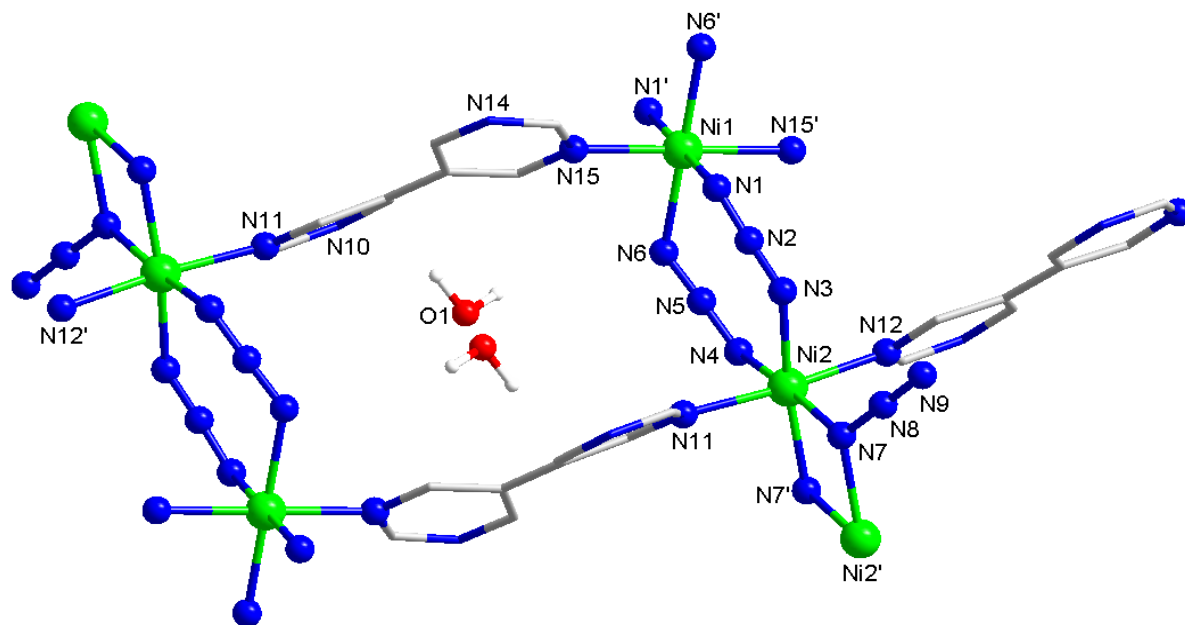


圖 3-1-1 化合物 4 中心金屬環境配置圖

Ni1 為六配位，連接著六個氮原子，軸位由 bpm 上的一個氮原子(Ni1-N15)與另一個 bpm 上的一個氮原子(Ni1-N15')來配位，鍵長皆為 2.092 Å，水平面上是由兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Ni1-N1、Ni1-N6)與另兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Ni1-N1'、Ni1-N6')，鍵長分別為 2.099 Å、2.100 Å、2.099 Å 和 2.100 Å 形成一個扭曲的八面體幾何結構。

Ni2 為六配位，連接著六個氮原子，軸位由 bpm 上的一個氮原子(Ni2-N11)與另一個 bpm 上的一個氮原子(Ni2-N12)來配位，鍵長分別為 2.105 Å 和 2.104 Å，水平面上是由兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Ni2-N3、Ni2-N4)與兩個 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Ni2-N7、Ni2-N7')，鍵長分別為 2.086 Å、2.077 Å、2.140 Å 和 2.108 Å 形成一個扭曲的八面體幾何結構。

圖 3-1-2 簡化化合物 4 觀察連接模式，在 *ac* 平面下 Ni1 與 Ni2 之間由疊氮配位基以雙 $\mu_{1,3}$ 的模式連接，二面角(dihedral angle)為 20.84°，Ni1 與 Ni2 之間的距離為 5.058 Å，Ni2 與 Ni2'之間由疊氮配位基以雙 $\mu_{1,1}$ 的模式連接，鍵角 Ni2-N7-Ni2' 為 101.57°，Ni2 與 Ni2'之間的距離為 3.292 Å，藉由兩種疊氮配位基的連接化合物 4 會呈現鏈狀排列，如圖 3-1-3，Ni 與疊氮配位基形成一個鏈，會藉由 bpm 上下鏈個連接一個鎳離子形成二維層，如圖 3-1-4，並且可以發現 Ni1 與 Ni2 之間 bpm 旋轉 24.5°，以 trans- μ_2 -bpm-*T*-mode 連接，Ni2 與 Ni2 之間 bpm 是以 trans- μ_2 -bpm-*P*-mode 連接，鏈之間 Ni1 與 Ni2 之間距離為 9.798 Å，鏈之間 Ni2 與 Ni2 之間的距離為 9.774 Å。

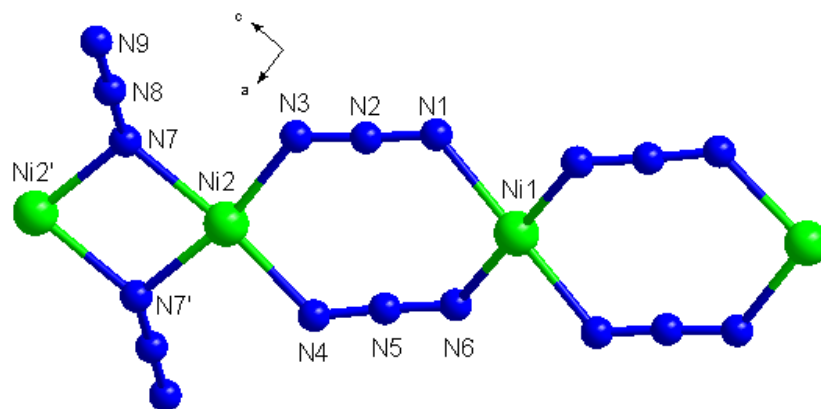


圖 3-1-2 簡化化合物 4 觀察連接模式(省略 bpm)

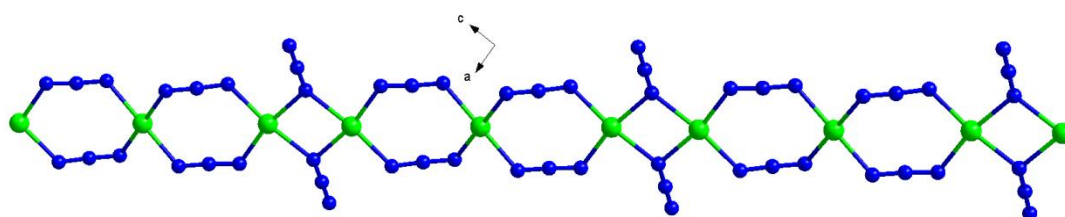


圖 3-1-3 化合物 4 鏈狀排列(省略 bpm)

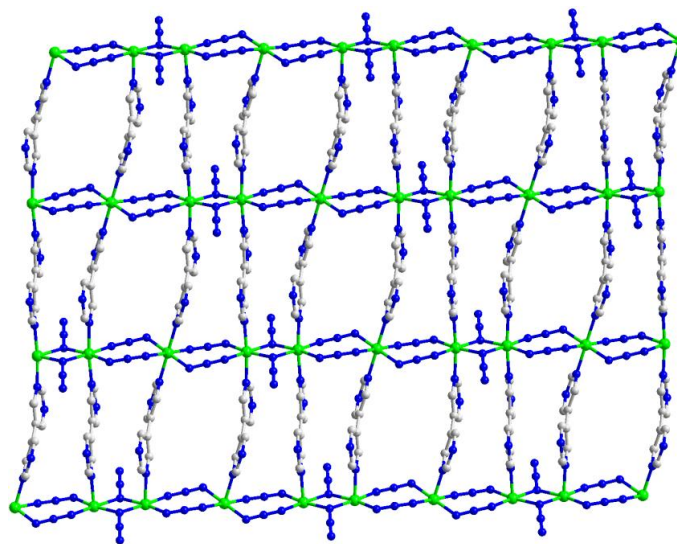


圖 3-1-4 化合物 4 二維結構圖

化合物 4 鏈與鏈之間用來連接的 bpm 上，其嘓啖環與鄰近的嘓啖環，有 π - π 堆疊做用力，經平型堆疊，其環中心至環中心的

距離為 3.490 Å，而化合物 4 的晶格水會跟鄰近的晶格水上的
氫產生氫鍵，如圖 3-1-6。

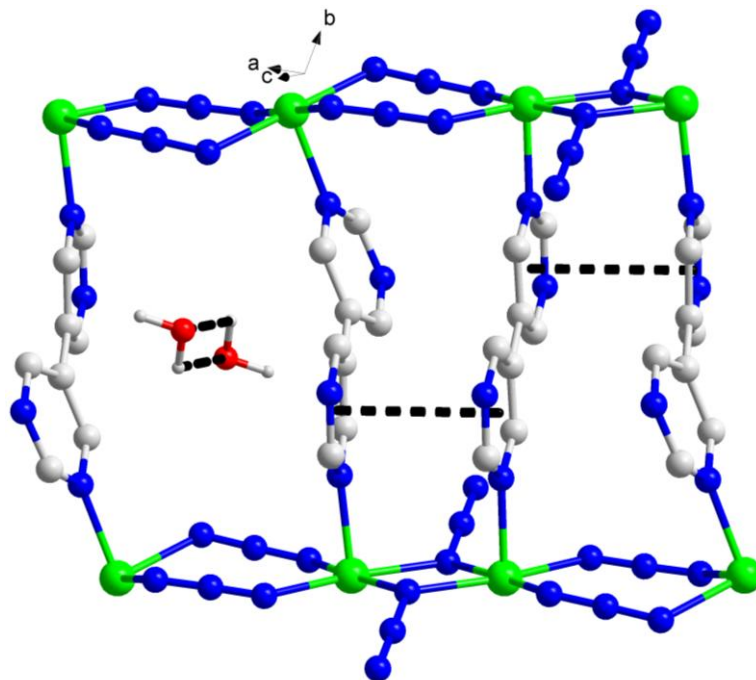


圖 3-1-6 化合物 4 π - π 堆疊作用力與氫鍵

化合物 4 層與層之間會藉由氫鍵的連接來堆疊，如圖 3-1-7，化
合物 4 會藉由 bpm 上的氫原子以及雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的氮原子連
接形成氫鍵(N2-H6、N18-H9、N1-H10)，鍵長分別為 2.400、2.577
以及 2.651。

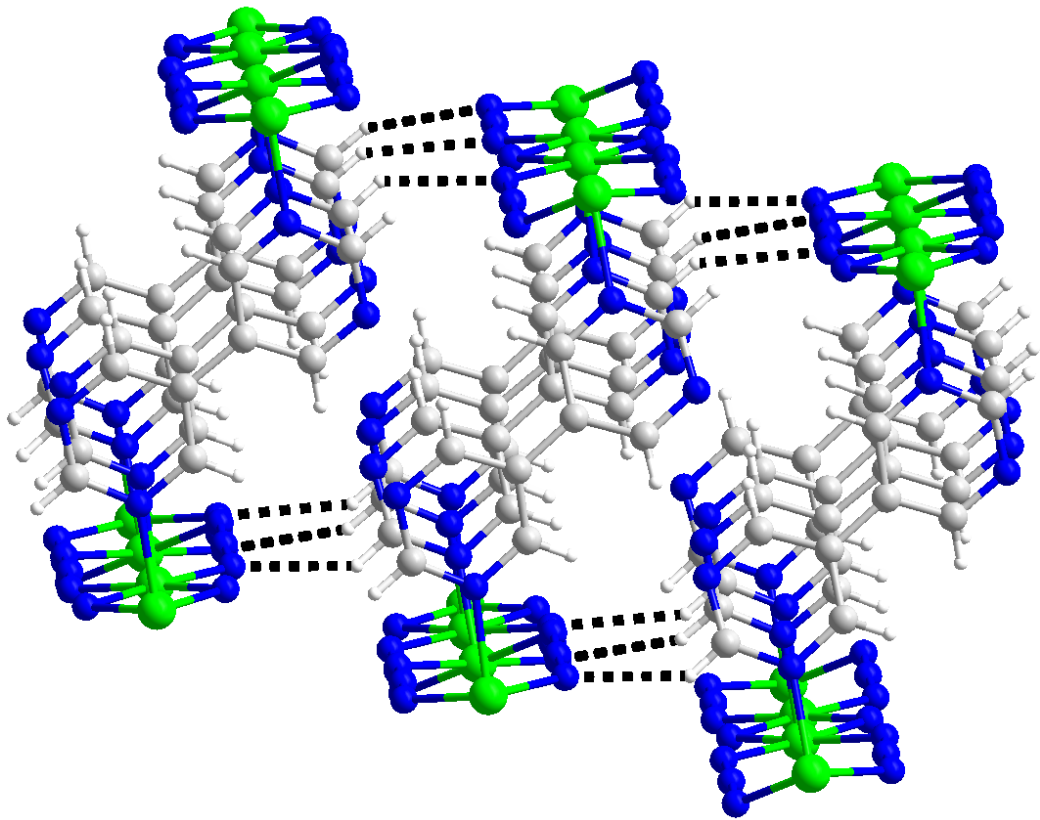


圖 3-1-7 化合物 4 層與層之間氫鍵

3-1-4 熱重分析：

利用熱重損失分析儀(TGA)測量化合物 4 之熱穩定性，在氮氣下操作，家熱裂解升溫速率為 5°C/min，從室溫升至 800°C。如圖 3-1-8 所示，升溫至約 210°C-250°C 時，重量損失 3.77%，與理論計算晶格水佔有的 3.83% 接近，至 280°C 化合物 4 產生爆炸，因此殘存重量接近 0%。

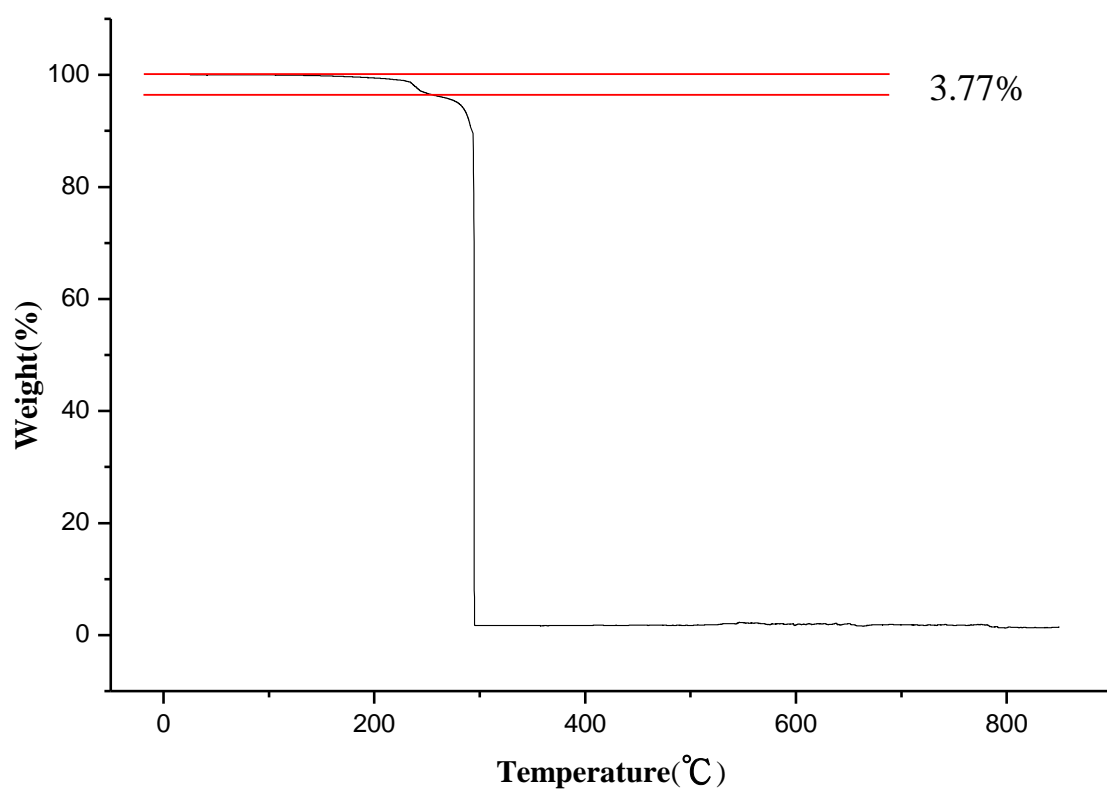


圖 3-1-8 化合物 4 之 TGA 圖

3-1-5 粉末繞射：

將所量產的化合物 **4** 晶體在室溫做粉末繞射分析(PXRD)後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符，確認化合物 **4** 的純度，如圖 3-1-9 所示。

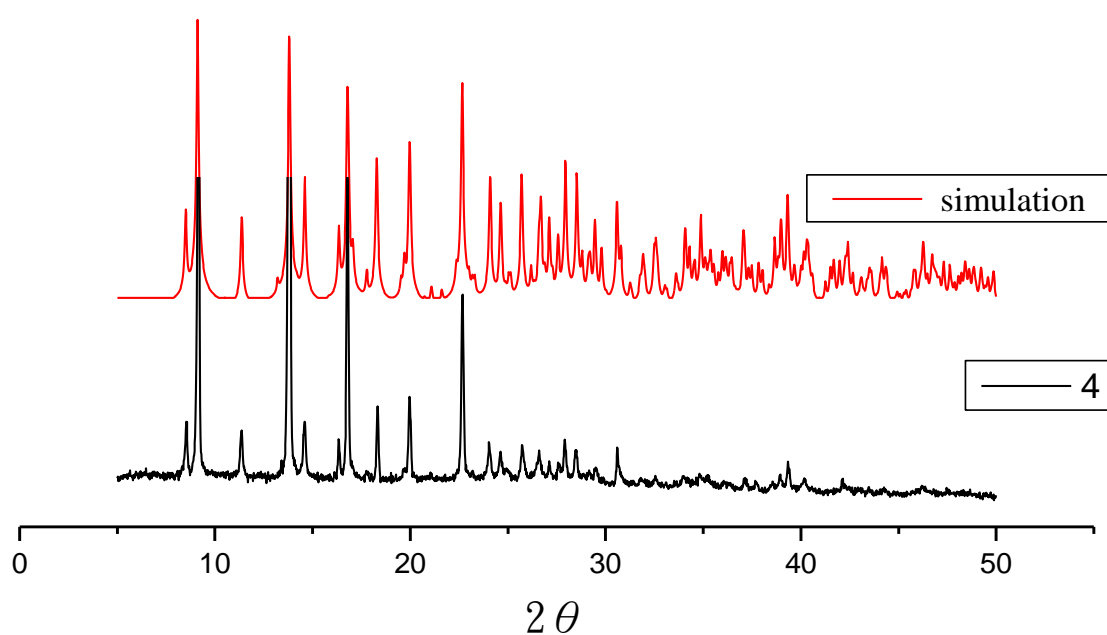


圖 3-1-9 化合物 **4** 之粉末繞射圖 5° – 50°

3-1-6 磁性測量：

在外加磁場 1000 G 溫度範圍 2-300 K，測量化合物 **4** 的磁化率，如圖 3-1-10。化合物 **4** 在 300K 時 $\chi_M T$ 為 $2.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，由公式(1)計算三個二價鎳高自旋 (high spin, $S = 1/2$) 下的電子自旋 (spin-only, $g = 2$) 值 $3.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，與實驗值比較發現，實驗值低於理論計算值，推測是由於金屬間反鐵磁性所造成。

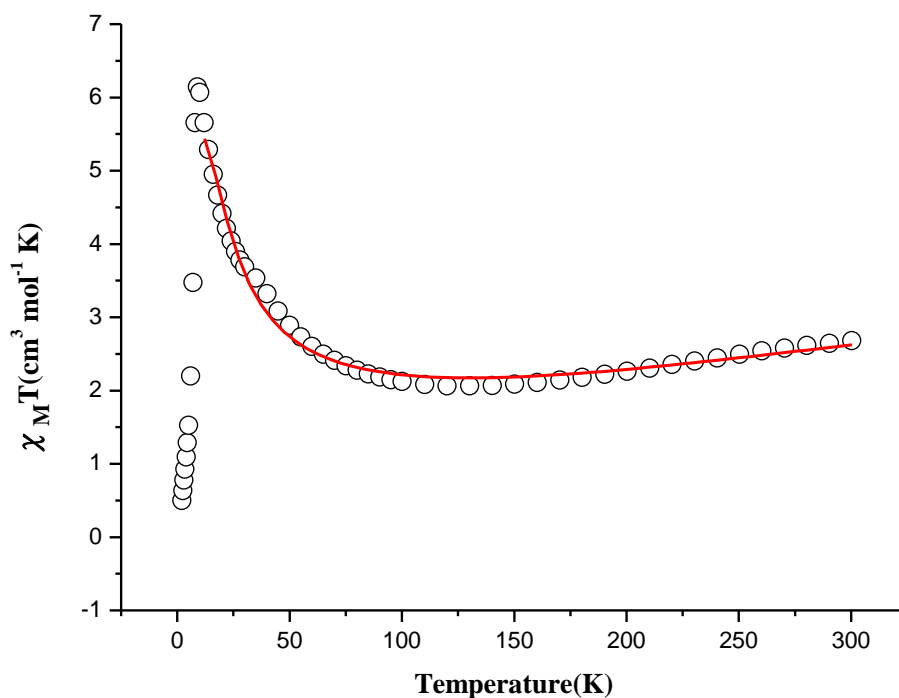


圖 3-1-10 化合物 **4** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

$\chi_M T$ 值隨溫度下降而逐漸下降到 130 K 最低值 $2.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是鎳金屬間反鐵磁性作用所造成 $\chi_M T$ 值下降，隨後 $\chi_M T$ 值在低於 120 K 之後迅速上升，到達 9 K 最大

值 $6.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，顯示具殘存磁矩，溫度低於 8 K 之後 $\chi_M T$ 值迅速下降至溫度為 2 K 時最小值 $0.500 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是零磁場分裂 (zero-field splitting) 或鏈與鏈之間和層與層之間的反鐵磁作用力所造成的。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie Weiss Law 於 130 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-1-11，擬合結果， $C = 3.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -115.62 \text{ K}$ ，Weiss 常數 (θ) 為負值表示高溫下呈現反鐵磁性行為，可能來自於鎳金屬之間雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的貢獻。

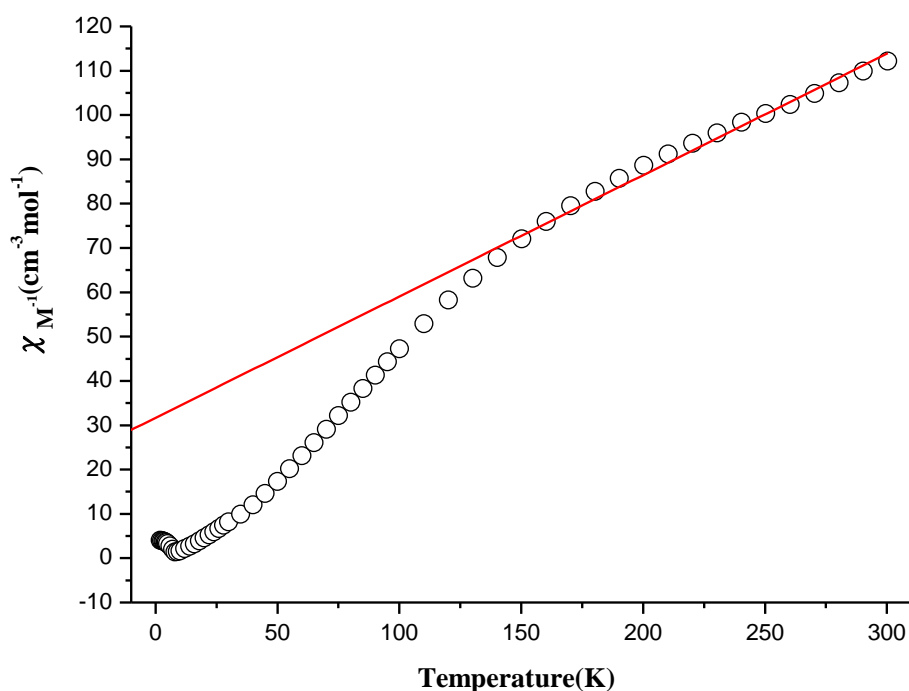


圖 3-1-11 化合物 4 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

為了解化合物 4 中對於一維鎳之間的磁作用力，化合物 4 鎳之間有兩種磁作用路徑，假設 J_1 為雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基做連接； J_2 為雙 $\mu_{1,1}$ -

疊氮配位基做連接，形成 J_1 - J_1 - J_2 的均勻鏈，如下圖 3-1-12 為鎳之間作用力，但是鏈與鏈之間會有 π - π 作用力，故利用均場理論(mean field)，如公式(3)，以 zJ 來表示。

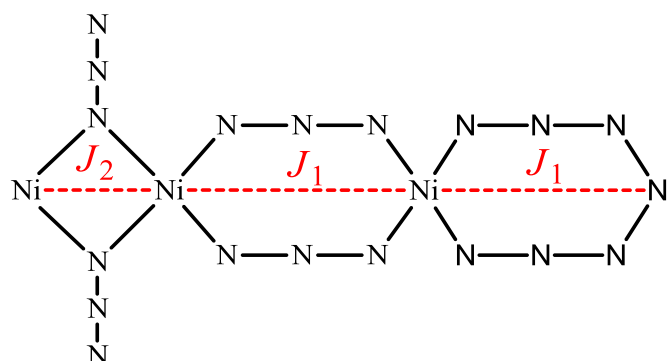


圖 3-1-12 鎳之間作用力表示

利用 Spin Hamiltonian $H = -J_1 \sum (S_{3i} S_{3i+1} + S_{3i+1} S_{3i+2}) - J_2 \sum S_{3i-1} S_{3i}$ Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian²⁸ :

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \left\{ \frac{[3(1-\mu_1^4\mu_2^2)+4\mu_1(1-\mu_1^2\mu_2^2)+2\mu_2(1+\mu_1)^2(1-\mu_2^2)+2\mu_1^2(1-\mu_2^2)]}{(1-\mu_1^2\mu_2)^2} \right\}$$

公式(2)

其中 χ_M 為莫耳磁化率 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)，T 為絕對溫度 (K)，g 為 Landé 常數(Landé factor)，N 為亞弗加厥常數(Avogadro's number)， β 為波耳磁子(Bohr's magneton)，k 為波茲曼常數(Boltzmann's constant)， J_1 和 J_2 為相鄰鎳之間的磁作用力(magnetic coupling)， u 為 Langevin 公式：

$$\mu_1 = \coth\left(\frac{J_1}{kT}\right) - \frac{kT}{J_1}, \quad \mu_2 = \coth\left(\frac{J_2}{kT}\right) - \frac{kT}{J_2}$$

$$\chi_m = \frac{\chi_{chain}}{1 - (zJ/Ng^2\beta^2)\chi_{chain}} \quad \text{公式(3)}$$

將化合物 **4** 直流磁化率做曲線擬合帶入公式(2)及公式(3)，溫度範圍 300-12 K，擬合結果如圖 3-1-9 紅色實線所示，最佳擬合參數 $J_1 = -34.5 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_2 = 2.47 \text{ cm}^{-1}$ ， $zJ = -0.46 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.02$ 。文獻指出， J_2 為 Ni-($\mu_{-1,1}$ -azido)-Ni 連接模式的作用力，其 Ni-N-Ni 夾角在磁性判斷鐵磁性強度中是很重要的指標⁶⁰，當夾角越接近理論計算的 104° 時，鐵磁性的強度越高，越偏離 104° 時則鐵磁性的強度減弱，由圖 3-1-12 可發現化合物 **4** 中 Ni-N-Ni 夾角為 101.6° ，會產生較弱的鐵磁性，與找到相關文獻中的磁作用力與化合物 **4** 符合，如表 3-1-3。 J_1 為 Ni-(μ_{-13} -azido)-Ni 連接模式的作用力，其 $(\text{N}_3)_2$ 平面與 N-Ni-N 平面之間的夾角，也就是二面角(Dihedral angle, δ)為判斷作用力大小的依據⁶⁰，當二面角越接近平面其軌域重疊度越好，反鐵磁的作用力越大，反之二面角越大，反鐵磁的作用力則降低，由圖 3-1-13 可發現化合物 **4** 中二面角為 20.8° ，會產生反鐵磁的作用力，與找到相關文獻中的磁作用力與化合物 **4** 符合，如表 3-1-4。

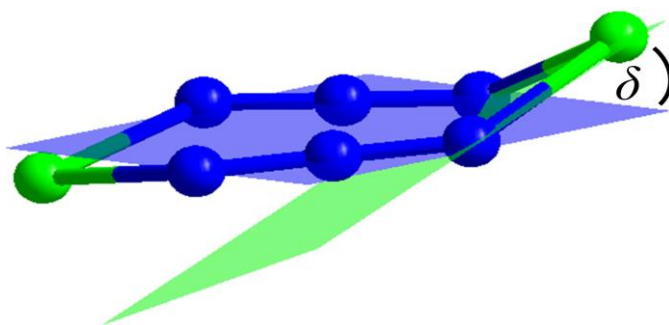


圖 3-1-13 二面角(Dihedral angle)示意圖

為了探討低溫下磁性行為，在 2 K 下，磁場由 0 Oe 至 50000 Oe 量測化合物 **4** 的磁化強度，如圖 3-1-14，結果表示，插圖中有明顯的 S 型的磁化曲線，磁場在 4600 Oe 下磁化強度幾乎為 0，表示磁場在 4600 Oe 下，化合物 **4** 的磁矩呈現反向平行排列，為反鐵磁行為，推測化合物 **2** 在低溫下因層與層之間與鏈與鏈之間的微弱反鐵磁被展現出來，導致導致低溫下殘存磁矩呈反向平行排列，使平均淨磁矩為 0，其磁化強度也趨近於 $0 N\beta$ 。當外加磁場從 4600 Oe 到 10000 Oe，曲線開始急遽上升，磁化強度從 $0.163 N\beta$ 上升到 $1.03 N\beta$ ，推測外加磁場增加到 4600 Oe 時，微弱反鐵磁被克服，使原先在 4600 Oe 以下的反鐵磁行為轉變成順磁行為，這種因為磁場誘導從反鐵磁到順磁的磁相變化，可見化合物 **4** 有變磁性行為，並且臨界磁場(critical field, H_C) 於 4600 Oe。磁化強度隨外加磁場增加而上升，在 50000 Oe 下達到飽和，其磁化強度 $1.88 N\beta$ ，稍微低於一個二價鎳的理論飽和強度($M_s = 1.95 N\beta$)，發現化合物 **4** 在低溫下的殘存磁矩為一個鎳，由圖 3-1-15 可以說明。

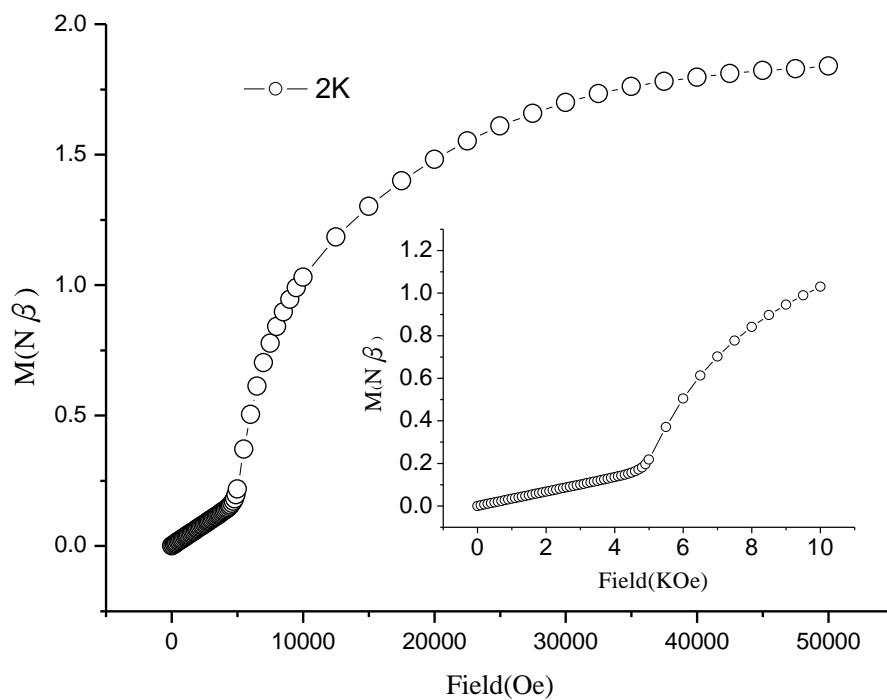


圖 3-1-14 2K 下磁曲線，插圖(右)為低磁場範圍

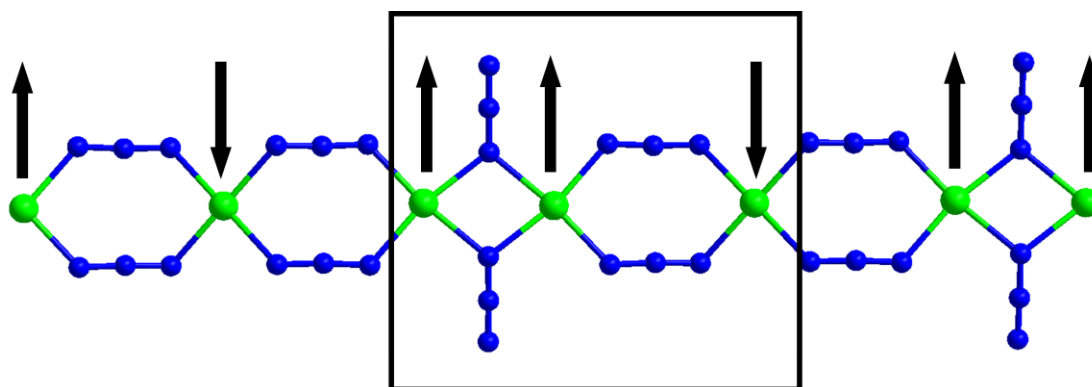


圖 3-1-15 化合物 4 磁矩方向示意圖，箭頭代表磁矩方向

為了瞭解在 9K 下的磁性行為，在磁場 100 Oe 下量測化合物 4 的磁場冷卻(field-cooled)跟零磁場冷卻(zero-field cooled)，如圖 3-1-16 所示，在 9K 達到最大值，代表化合物 4 在低溫下並沒自發性的磁有序現象，證明化合物 4 並不存在自旋傾斜(spine canting)的行為。

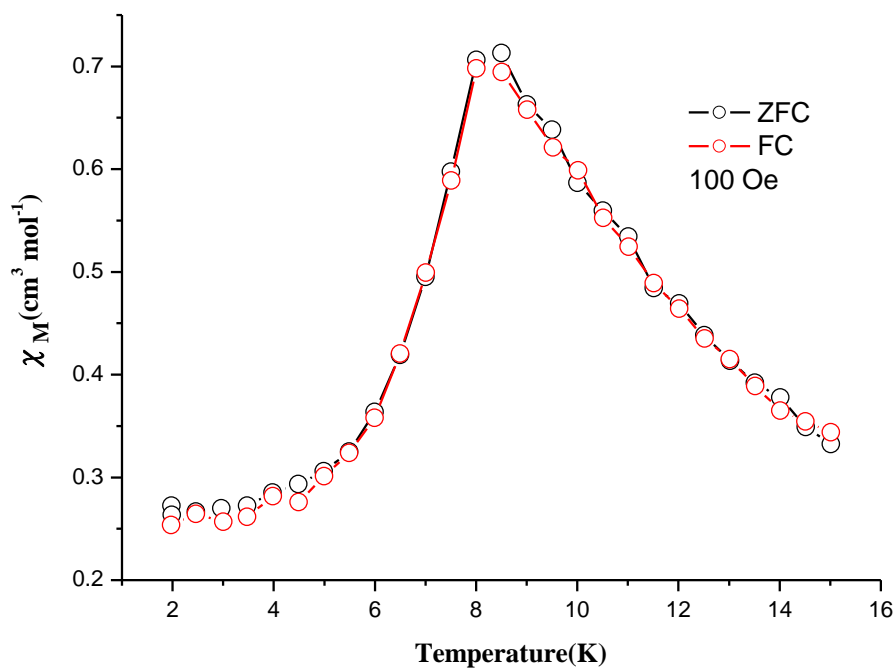


圖 3-1-16 化合物 4 磁場冷卻跟零磁場冷卻對溫度做圖

在 2 K 下測量化合物 4 的磁滯迴路，如圖 3-1-17，發現無磁滯現象，可以證明說化合物 4 並沒有出現自旋傾斜的行為，與上述得到的結果相符。

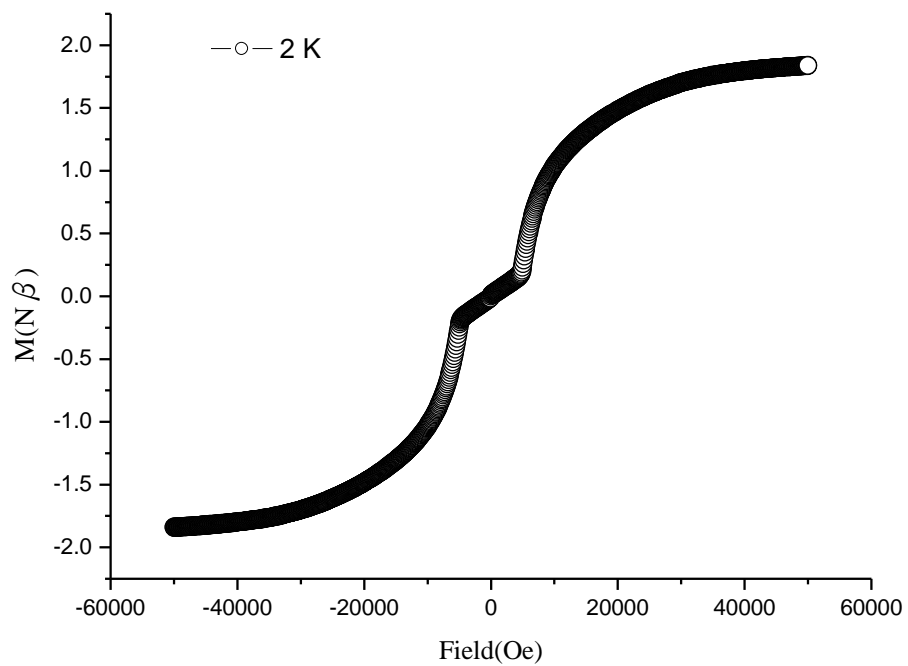


圖 3-1-17 化合物 4 在 2 K 下磁滯迴路

表 3-1-3 鎳與鎳之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料

Compounds	Ni-N (Å)	Ni-N-Ni(°)	τ (°)	J(cm ⁻¹)	Reference	
[Ni ₂ (biq) ₂ (N ₃) ₂ (N ₃) ₂]	2.068	2.078	105.2	1.02	21.6	29
[Ni ₂ (dmbpy) ₂ (N ₃) ₂ (N ₃) ₂]	2.068	2.060	105.1	4.96	22.6	29
[Ni ₂ (biq) ₂ (N ₃) ₂ Cl ₂]	2.028	2.060	104.9	3.65	24.6	29
(N ₃) ₂ [Ni(232-tet)] ₂ (PF ₆) ₂	2.183	2.177	104.6	4.69	34.3	30
[Ni ₂ (en) ₄ (m-N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	2.144	2.123	104.3		43.3	31
[Ni ₂ (Medpt) ₂ (N ₃) ₂ (m-N ₃) ₂]	2.207	2.197	104.0		46.7	32
[Ni ₂ (bedmpza) ₂ (N ₃) ₂ (N ₃) ₂]-1.5H ₂ O	2.120	2.138	103.9	17.4	50.0	33
[Ni ₂ (Me ₃ N ₃) ₂ (m-N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	2.092	2.067	103.8		43.9	34
cis-[Ni(N-Eten)($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂]n	2.105	2.127	103.3	8.05	57.3	35
[Ni ₂ (pbdiim) ₄ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂]-2(N ₃)-6(H ₂ O)	2.138	2.138	103.0	0	27.9	36
[Ni(N,N'-dmen)(N ₃) ₂]	2.123	2.161	102.9	4.47	37.0	37
[Ni(L ₁ -OMe) ₂ (N ₃)(N ₃) ₂]	2.082	2.130	102.6	25.9	39.0	38
[Ni ₂ L ₂ (N ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]	2.096	2.143	101.6	9.00	33.9	39
[{Ni(terpy)(N ₃) ₂] ₂]-H ₂ O	2.039	2.184	101.6	16.1	22.8	40
[Ni ₂ (terpy) ₂ (N ₃) ₃ (H ₂ O)]ClO ₄ ·H ₂ O	2.069	2.068	101.6	22.3	13.6	40
[Ni(bipy)(N ₃) ₂]n	2.080	2.115	101.5	5.3	26.0	41
[Na ₂ Ni ₂ (μ -L ₃) ₂ (μ N ₃) ₂ (CH ₃ OH)(N ₃)]-4CH ₃ OH	2.207	2.189	101.3	44.5	26.5	42
[Ni(N,N'-dmen)(N ₃) ₂]	2.111	2.146	101.2	17.4	20.0	37
[Ni(SMeaaiNEt)($\mu_{1,1}$ -N ₃)(N ₃) ₂]	2.085	2.136	100.7	38.4	33.7	43
cis-[Ni(N-Eten)($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂]n	2.138	2.172	100.6	51.7	29.0	35

表 3-1-3 鎳與鎳之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料(續)

Compounds	Ni-N (Å)	Ni-N-Ni(°)	τ (°)	J(cm ⁻¹)	Reference
[NiNa($\mu_{1,1}$ -N ₃)(μ -hmb) ₂ (DMF) ₂]	2.092 2.111	100.6	30.6	10.1	44
[Ni(phen)(N ₃) ₂] <i>n</i>	2.093 2.139	100.5	29.6	28.1	45
[Ni($\mu_{1,1}$ -N ₃)($\mu_{1,3}$ -N ₃ (N,N,N'-Me ₃ en)) <i>n</i>]	2.130 2.136	100.5	32.4	99.0	46
[Ni ₂ L ₄ (N ₃) ₂ (N ₃) ₂]CH ₃ OH	2.142 2.200	100.3	36.9	1.91	47
[Ni ₂ (L ₅) ₂ (N ₃) ₂ (μ -N ₃) ₂]	2.160 2.097	99.0	37.8	24.1	48
[{Ni ₂ Na ₂ (pic) ₄ (N ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (MeOH)}·MeOH·3H ₂ O] <i>n</i>	2.083 2.123	98.9	23.1	10.3	49
[{Ni ₂ (Medien) ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃)} <i>n</i>][ClO ₄] <i>n</i>	2.112 2.114	98.6	41.5	38.2	50
[Ni ₂ (L ₆) ₂ (N ₃) ₂ (μ -N ₃) ₂]	2.087 2.192	98.4	34.8	39.3	48
[{Ni ₂ Na ₂ (pic) ₄ (N ₃) ₂ (H ₂ O) ₄ }·2DMF·H ₂ O] <i>n</i>	2.119 2.115	98.1	46.0	10.4	49
[Ni ₄ (μ -L ₃) ₂ (μ -N ₃) ₄ (CH ₃ OH) ₂]·2CH ₃ OH	2.162 2.102	92.7	38.5	17.4	42
[Ni ₂ (L ₈) ₂ (N ₃) ₂]	2.092 2.164	90.8	42.8	-1.77	50
[Ni ₃ (bpm) ₃ (N ₃) ₆]·2H ₂ O	2.108 2.140	101.6	27.9	2.47	化合物 4

biq = 2,2'-biquinoline, dmbpy = 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine, 232-tet = N,N'-bis-(2-ethaneamine)-1,3-propanediamine, en = ethylenediamin, Medpt = methylbis-(3-aminopropyl)amine, bedmpza = bis(2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl)amine, Me₃N₃ = 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene, N-Eten = N-Ethylethylenediamine, pbdiim = 5,5''-dimethyl-2,2',2''-terpyridine, dmen = N,N-dimethylethylenediamine, L₁ = Me₂N(CH₂)₂NCHC₆H₃N, L₂ = (2-[(3-Methylamino-propylimino)-methyl]-phenol), terpy = 2,2':6',2''-terpyridine, bipy = bipyridine, L₃ = N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)ethylenediamine, SMeaaINEt = 1-methyl-2-[(o-thioethyl)phenylazo]imidazole, hmb = 2-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde, phen = Phenanthroline, N,N,N'-Me₃en = N,N,N'-trimethylethylenediamine, L₄ = N,N-dimethyl-N'-(pyrid-2-ylmethyl)-ethylenediamine, L₅ = N,N-diethyl-N'-((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)ethane-1,2-diamine, pic = pyridine-2-carboxylate, Medien = bis(2-aminoethyl)methylamine, L₆ = N-((1H-pyrazol-1-yl)methyl)-N',N'-diethylethane-1,2-diamine, L₈ = N-(2-pyridyl)methyl)-N,N-bis(2'-hydroxy-3',5'-dimethylbenzyl), bpm = 5,5'-bipyrimidine

表 3-1-4 鎳與鎳之間利用雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的文獻資料

Compounds	Ni-N (Å)	N-Ni-N(°)	Dihedral (°)	J(cm ⁻¹)	Reference	
[Ni(<i>N,N</i> -dimethylethylenediamine)(N ₃) ₂]	2.096	2.115	94.8	2.73	-187.1	51
[Ni ₂ L ₁ (N ₃) ₃] _n (ClO ₄) _n	2.163	2.096	90.2	2.74	-84.6	52
[($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂ {Ni(1,3-pn) ₂ } ₂ {B(C ₆ H ₅) ₄ } ₂]	2.167	2.144	91.3	3.0	-114.5	53
[{($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂ [Ni(dl-cth)] ₂ (ClO ₄)}]	2.141	2.098	87.7	3.3	-113	54
[Ni ₂ (trpn) ₂ (N ₃) ₂ (ClO ₄) ₂	2.169	2.179	87.3	8.3	-64	55
{($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂ [Ni(dl-cth)] ₂ (PF ₆) ₂ ·DMF}	2.128	2.143	86.6	11.5	-75.1	54
[L ₂ Ni ₂ (N ₃)(N ₃) ₂]	2.111	2.118	93.2	15.6	-36.4	56
[Ni ₂ (tren) ₂ (N ₃) ₂](B(C ₆ H ₅) ₄) ₂	2.069	2.196	91.7	20.7	-35.1	57
[Ni(<i>N</i> -Metn) ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃) ₂ (ClO ₄) ₂	2.132	2.202	89.0	24.8	-70	58
[Ni(2-aminoethylpyridine)(N ₃) ₂]	2.138	2.146	90.4	28.6	-28.5	51
[Ni ₂ (2(aminoethyl)pyridine) ₄ (N ₃) ₂](PF ₆) ₂	2.128	2.130	88.3	34.6	-29.1	59
[Ni(bipy)(N ₃) ₂] _n	2.115	2.145	89.3	34.7	-6.3	41
[Ni(phen)(N ₃) ₂] _n	2.117	2.163	89.1	39.0	-4.8	45
[($\mu_{1,3}$ -N) ₂ [Ni(en) ₂] ₂ (PF ₆) ₂]	2.181	2.183	90.6	43.5	-4.6	53
[Ni ₃ (bpm) ₃ (N ₃) ₆] · 2H ₂ O	2.099	2.100	96.5	20.8	-34.5	化合物 4
	2.086	2.077	92.7			

L¹ = (E)-N¹,N¹,2,2-tetramethyl-1-N³-((pyridin-2-yl)methylene)propane-1,3-diamine, 1,3-pn = 1,3-diaminopropane, dl-cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyltetraazacyclotetradecane, trpn = tris(3-aminopropyl)amine, L² = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, tren = 2,2',2''-triaminotriethylamine, N-Metn = N-methylpropanediamine, bipy = 2,2'-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline, en = ethylenediamine

3-2 化合物[Mn(bpm)(N₃)₂]_n(5)

3-2-1 合成:

將 bpm (0.0100 mg, 0.063 mmole) 與 NaN₃ (0.0172 mg, 0.262 mmole) 溶入甲醇(5 mL)中，再將 Mn(NO₃)₂·4H₂O (31.0 mg, 0.124 mmole) 溶入甲醇(5 mL)中，完全溶解之後，將上述兩溶液混合至試管中，形成淡黃色溶液，於室溫下靜置，約 7 天後，會產生淡黃色塊晶，抽氣過濾收集，重量 10.2 mg (0.034 mmole) 產率約為 55 %。(以 bpm 為基準計算)

分子式 C₈H₆MnN₁₀，元素分析實驗值 (理論值)：C%：32.08 (32.33)；N%：47.23 (47.13)；H%：2.13 (2.04)。IR 光譜數據(附錄)(KBr 壓片，cm⁻¹)：3471(w)，3420(w)，3409(w)，3064(w)，3045(w)，3033(w)，2114(vs)，2088(vs)，1583(vs)，1557(vs)，1455(w)，1407(vs)，1351(s)，1322(w)，1188(s)，1139(s)，1057(w)，1008(vs)，935(w)，911(s)，801(w)，722(vs)，685(s)，650(vs)，630(vs)，604(s)

3-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析:

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II Single-Crystal X-Ray Diffractometer 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 $-19 \leq h \leq 20$ ， $-10 \leq k \leq 10$ ， $-24 \leq l \leq 28$ 。以直接法(direct method)解初其相位，在依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0297$ ， $wR_2 = 0.0655$ ， $G.O.F. = 1.027$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.379 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為綠色長方形晶體，其晶系為正交(orthorhombic)，空間群為 $Pbca$ ： $a = 14.6469(11) \text{ \AA}$ ， $b = 7.5253(6) \text{ \AA}$ ， $c = 20.2225(15) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 2229.4(4) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 8$ ， $D(\text{calcd.}) = 1.771 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 3-2-1。主要鍵長及鍵角列於表 3-2-2。

表 3-2-1 化合物 5 之單晶繞射數據表

Empirical formula	C ₈ H ₆ Mn N ₁₀	
Formula weight	297.17	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
<i>a</i> (Å)	14.6469(11)	$\alpha = 90^\circ$
<i>b</i> (Å)	7.5253(6)	$\beta = 90^\circ$
<i>c</i> (Å)	20.2225(15)	$\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	2229.4 (4)	
<i>Z</i>	8	
<i>T</i> (K)	150 (2)	
<i>D</i> (Mg/m ³)	1.771	
μ (mm ⁻¹)	1.188	
<i>F</i> (000)	1192	
θ range for data collection	2.01 to 30.60°	
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 28	
Reflections collected	18239	
Independent reflections	3363 [<i>R</i> _{int} = 0.0452]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0297, <i>wR</i> ₂ = 0.0655	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0440, <i>wR</i> ₂ = 0.0720	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.379 and -0.311	
$R_1 = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $ $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		

表 3-2-2 化合物 5 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Mn(1)-N(5)	2.1874(14)	N(5)-Mn(1)-N(8)	88.65(5)
Mn(1)-N(8)	2.1911(14)	N(5)-Mn(1)-N(7)	177.68(5)
Mn(1)-N(7)	2.1999(13)	N(8)-Mn(1)-N(7)	90.67(5)
Mn(1)-N(3)	2.2031(14)	N(5)-Mn(1)-N(3)	90.21(5)
Mn(1)-N(1)	2.2970(13)	N(8)-Mn(1)-N(3)	177.10(6)
Mn(1)-N(2)	2.3227(13)	N(7)-Mn(1)-N(3)	90.56(5)
N(6)-N(5)	1.1725(18)	N(5)-Mn(1)-N(1)	90.18(5)
N(6)-N(8)#1	1.1753(18)	N(8)-Mn(1)-N(1)	93.57(5)
C(1)-N(2)	1.340(2)	N(7)-Mn(1)-N(1)	87.64(5)
C(1)-C(3)	1.394(2)	N(3)-Mn(1)-N(1)	89.11(5)
N(4)-N(7)#2	1.1755(18)	N(5)-Mn(1)-N(2)	95.18(5)
N(4)-N(3)	1.1784(18)	N(8)-Mn(1)-N(2)	87.86(5)
N(2)-C(8)	1.340(2)	N(7)-Mn(1)-N(2)	87.01(5)
C(2)-N(1)	1.338(2)	N(3)-Mn(1)-N(2)	89.58(5)
C(2)-C(4)	1.389(2)	N(1)-Mn(1)-N(2)	174.49(5)
N(7)-N(4)#3	1.1755(18)	N(5)-N(6)-N(8)#1	176.85(15)
N(9)-C(8)	1.330(2)	N(2)-C(1)-C(3)	121.96(14)
N(9)-C(5)	1.338(2)	N(7)#2-N(4)-N(3)	177.46(16)
N(10)-C(7)	1.335(2)	N(4)-N(3)-Mn(1)	128.98(11)
N(10)-C(6)	1.338(2)	C(8)-N(2)-C(1)	116.56(14)
N(1)-C(7)	1.342(2)	C(8)-N(2)-Mn(1)	119.35(11)
C(3)-C(5)	1.390(2)	C(1)-N(2)-Mn(1)	123.53(10)
C(3)-C(4)#4	1.475(2)	N(1)-C(2)-C(4)	122.34(14)
C(4)-C(6)	1.398(2)	N(4)#3-N(7)-Mn(1)	128.15(11)
C(4)-C(3)#5	1.475(2)	C(8)-N(9)-C(5)	115.97(14)
N(8)-N(6)#6	1.1753(1)	C(7)-N(10)-C(6)	116.07(14)
		C(2)-N(1)-C(7)	116.50(14)
		C(2)-N(1)-Mn(1)	121.12(10)
		C(7)-N(1)-Mn(1)	121.74(11)
		N(6)-N(5)-Mn(1)	137.04(12)
		C(5)-C(3)-C(1)	116.01(14)
		C(5)-C(3)-C(4)#4	122.26(14)
		C(1)-C(3)-C(4)#4	121.74(14)
		C(2)-C(4)-C(6)	116.04(14)
		C(2)-C(4)-C(3)#5	121.73(14)
		C(6)-C(4)-C(3)#5	122.20(14)

N(9)-C(5)-C(3)	123.01(15)
N(10)-C(6)-C(4)	122.66(15)
N(10)-C(7)-N(1)	126.33(15)
N(6)#6-N(8)-Mn(1)	131.47(11)
N(9)-C(8)-N(2)	126.46(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1/2, y+1/2, z$ #2 $-x, y+1/2, -z+1/2$ #3 $-x, y-1/2, -z+1/2$
#4 $x, -y+1/2, z-1/2$ #5 $x, -y+1/2, z+1/2$ #6 $-x+1/2, y-1/2, z$

3-2-3 結構描述：

化合物 **5** 屬於正交(orthorhombic)晶系，單晶繞射數據於表 3-2-1。化合物 **5** 中心金屬為六配位的錳，如圖 3-2-1，連結六個氮原子，軸位由 bpm 上的氮原子(Mn1-N2)與另一個 bpm 上的氮原子(Mn1-N1')來配位，鍵長分別為 2.323 Å 和 2.297 Å，水平面上是由兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Mn1-N3、Mn1-N5)與另兩個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Mn1-N7'、Mn1-N8')，鍵長分別為 2.203 Å、2.187 Å、2.200 Å 和 2.191 Å 形成一個扭曲的八面體幾何結構。

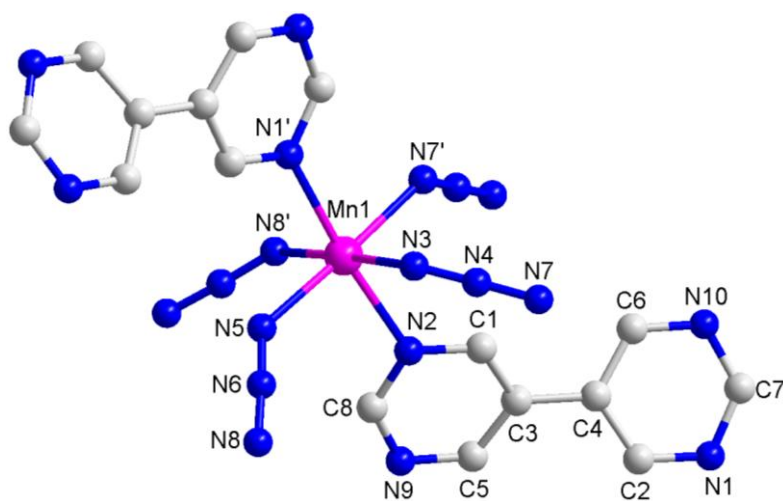


圖 3-2-1 化合物 **5** 中心金屬錳的配位環境

簡化化合物 **5** 觀察連接模式，一個中心金屬錳靠著四個 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接周圍四個錳，如圖 3-2-2，之後繼續向外延伸在 *ab* 平面上錳會藉由 $\mu_{-1,3}$ 疊氮配位基連接，形成一個二維波浪狀結構，

如圖 3-2-3， $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的錳與錳(Mn1-N3-N4-N7-Mn1'、Mn1-N5-N6-N8-Mn1')之間距離分別為 5.640 Å 和 5.708 Å。

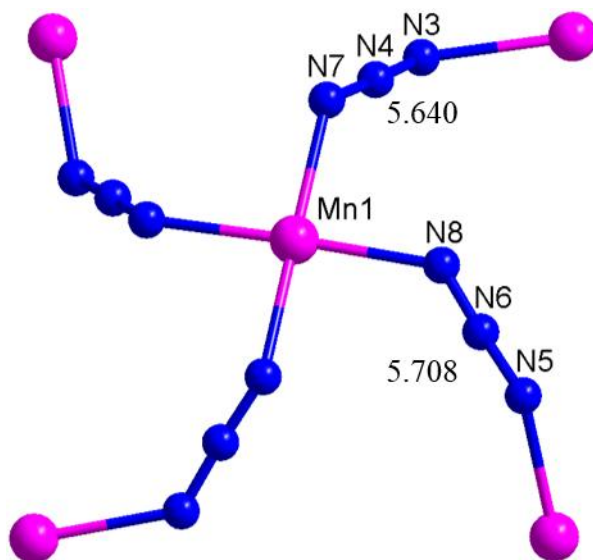


圖 3-2-2 化合物 5 錳與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基的連接模式

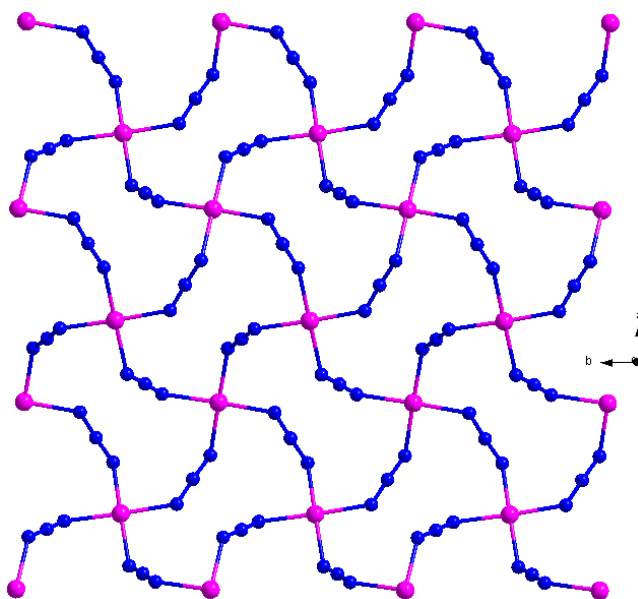


圖 3-2-3 化合物 5 二維波浪狀結構(省略 bpm)

在錳與 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基所連結起的二維平面，可以發現平面呈

現波浪狀(wavy)排列，平面與平面之間由 bpm 以 $\text{trans-}\mu_2\text{-bpm-T-mode}$ 連接，在圖 3-2-4 裡，bpm 旋轉 33.7° ，並呈現鋸齒狀(zigzag)排列，錳與 $\mu_{1,3}$ -疊氮基為層，bpm 則是柱子，形成三維層柱結構，層之內錳與錳之間的距離為 5.640 \AA 和 5.708 \AA ，層之間不靠 bpm 連接的錳與錳之間的距離為 9.148 \AA ，靠 bpm 連接的錳與錳之間的距離為 10.159 \AA ，因為 2 維平面呈現波浪狀(wavy)排列，不呈直線排列。

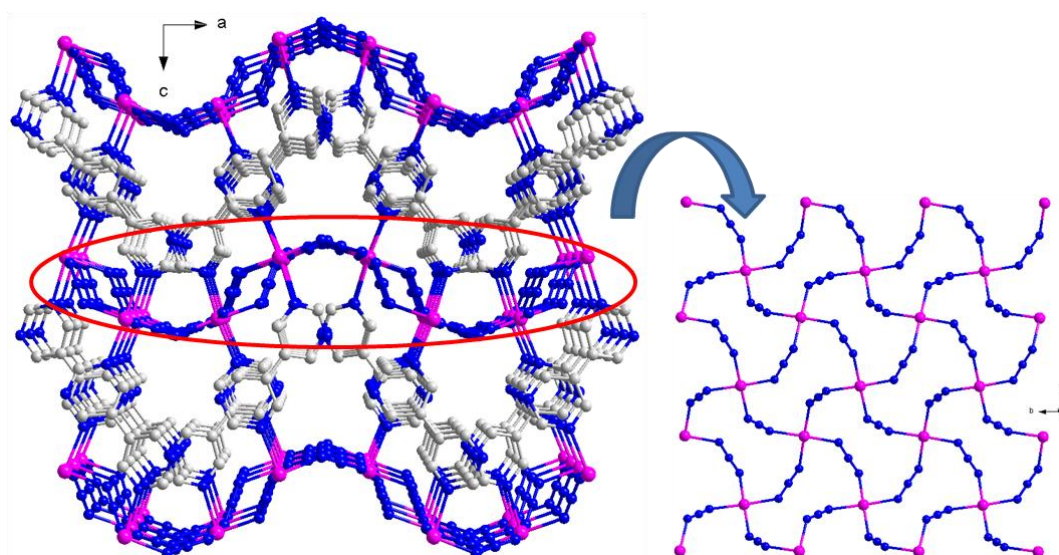


圖 3-2-4 化合物 5 三維結構

將金屬之間連接起來簡化形成四邊形，在進行延伸，如圖 3-2-5 形成一個 ab 平面的拓樸圖，在將 bpm 簡化成為一個棒狀，如圖 3-2-6 形成一個三維層柱結構的拓樸圖。

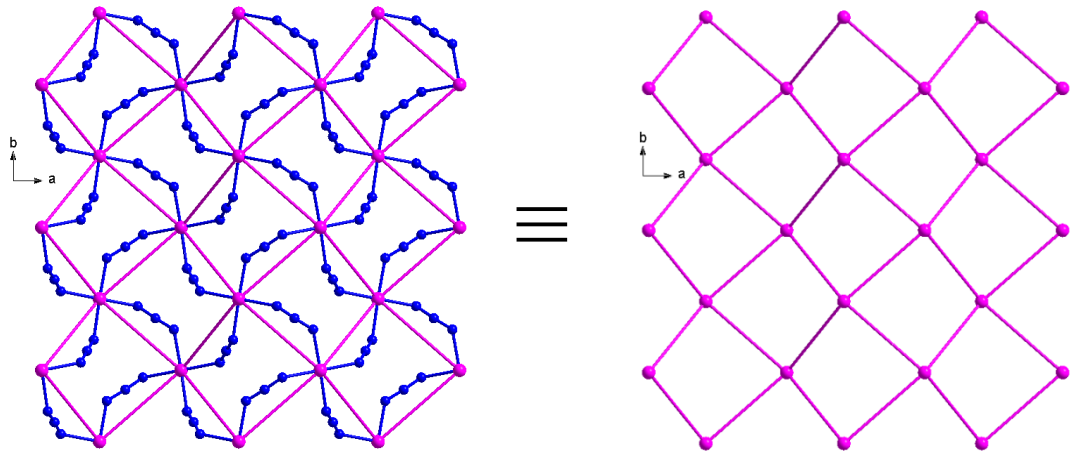


圖 3-2-5 化合物 5 二維結構拓樸圖

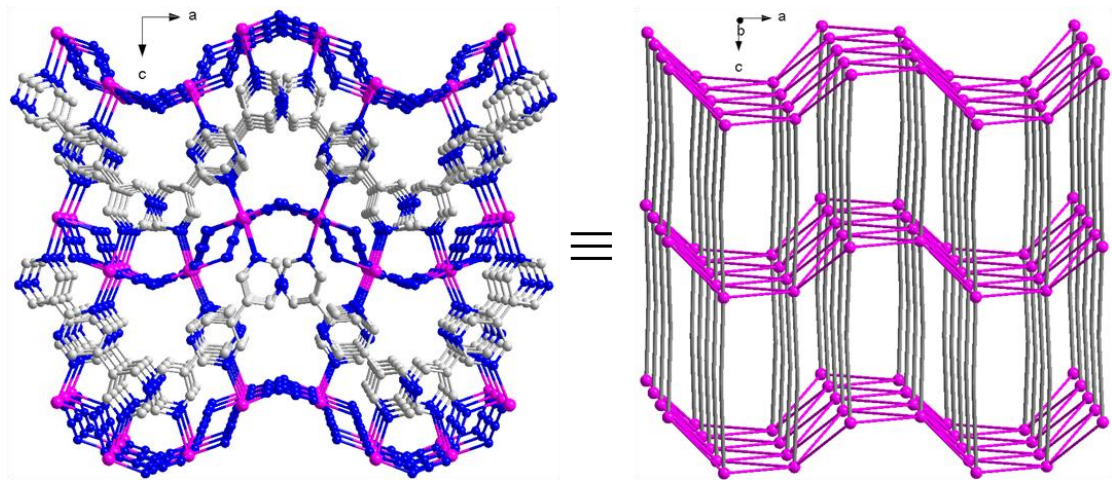


圖 3-2-6 化合物 5 三維結構與拓樸圖

3-2-4 熱重分析：

利用熱重損失分析儀(TGA)測量化合物 5 之熱穩定性，在氮氣下操作，加熱裂解升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從室溫升至 800°C 如圖 3-2-7 所示，升溫至 220°C 之後，化合物 5 結構開始大幅裂解。

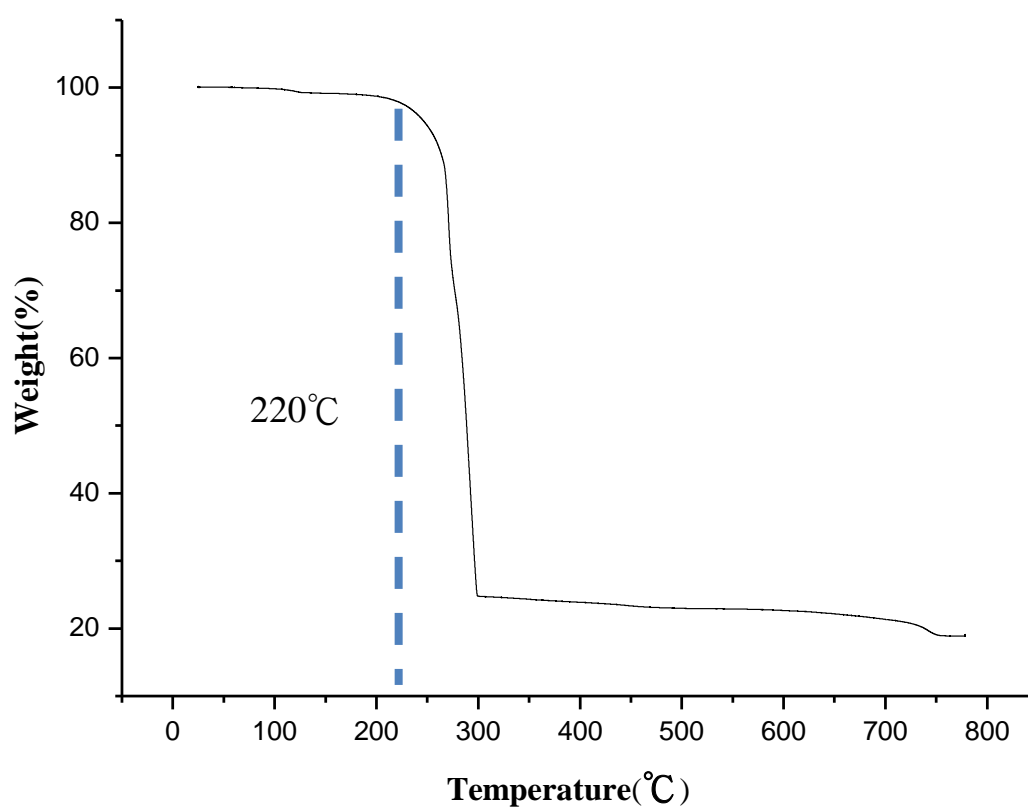


圖 3-2-7 化合物 5 之 TGA 圖

3-2-5 粉末繞射：

將所量產的化合物 **5** 晶體在室溫做粉末繞射分析(PXRD)後與單晶 X-ray 繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符，確認化合物 **5** 的純度，如圖 3-2-8 所示。

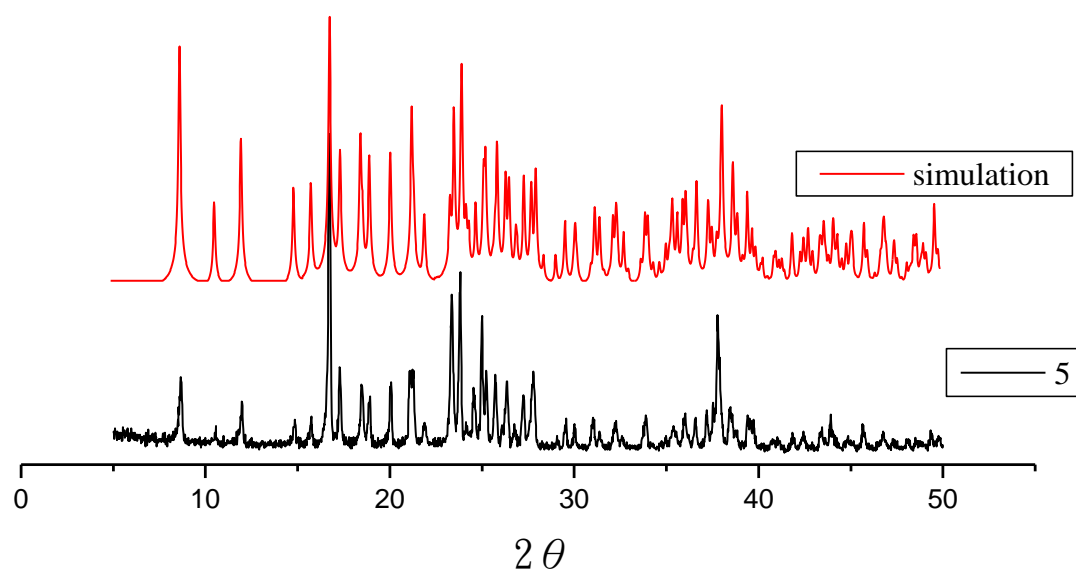


圖 3-2-8 化合物 **5** 之粉末繞射圖 5° – 50°

3-2-6 磁性測量：

在外加磁場 1000 G 溫度範圍 2-300 K，測量化合物 **5** 的磁化率，如圖 3-2-9。化合物 **5** 在 300K 時 $\chi_M T$ 為 $3.56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，由公式(1)計算一個二價錳高自旋(high spin, $S = 5/2$)下的電子自旋(spin-only, $g = 2$)值 $4.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，與實驗值比較發現，實驗值低於理論計算值，推測是由於金屬間反鐵磁性所造成。

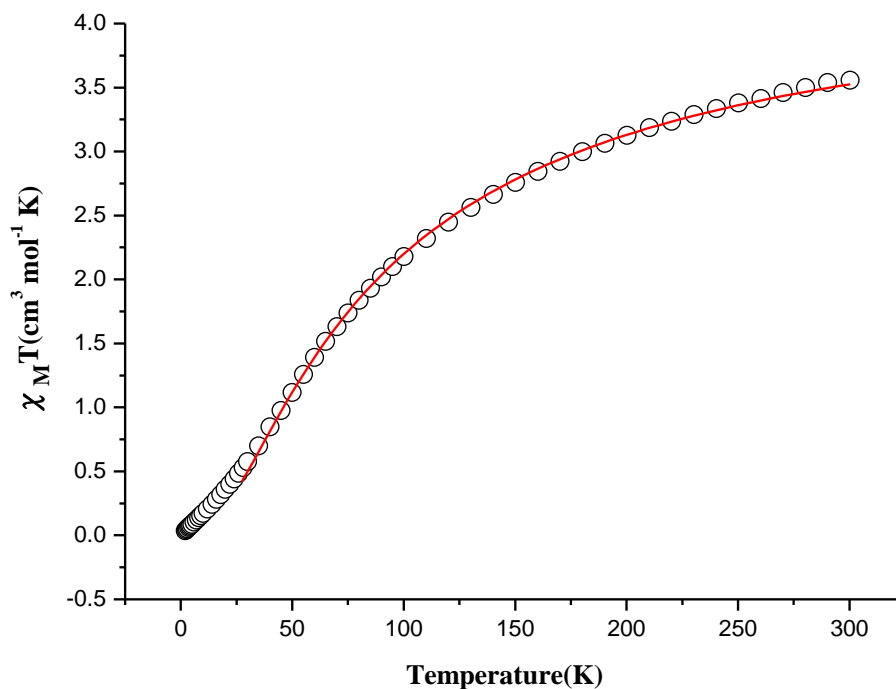


圖 3-2-9 化合物 **5** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

$\chi_M T$ 值隨溫度下降而逐漸下降到 2 K 最低值 $0.0345 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，這個行為主要是錳金屬間反鐵磁性作用所造成曲線下降。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie Weiss Law 於 100 K 以

上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-2-10，擬合結果， $C = 5.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -129.5 \text{ K}$ ，Weiss 常數(θ)為負值表示高溫下呈現反鐵磁性行為，可能來自於錳金屬之間 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的貢獻。

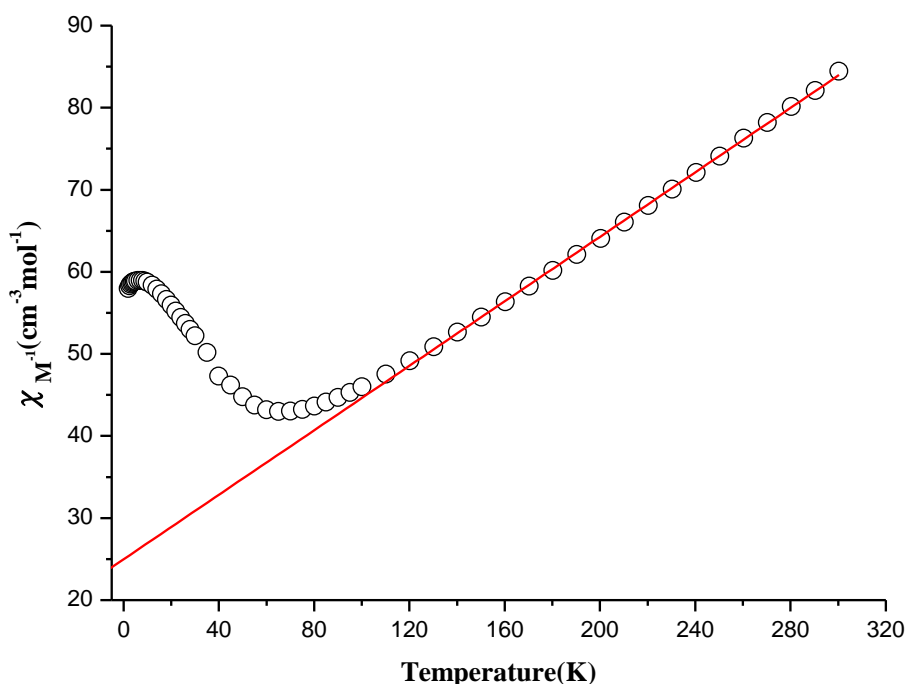


圖 3-2-10 化合物 5 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

為了解化合物 5 中錳與 $\mu_{-1,3}$ 疊氮配位基連接起的磁作用力，假設 J 以 $\mu_{-1,3}$ 疊氮配位基為傳遞路徑，如圖 3-2-11。

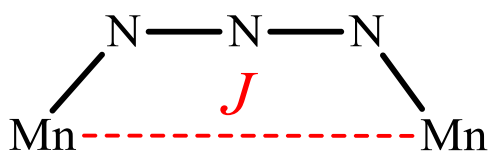


圖 3-2-11 錳之間作用力表示

磁化率數據由 Curély 公式來進行曲線擬合⁶⁹，利用 Spin Hamiltonian $H = \sum_{nm} JS_i S_j$ ：

$$\chi_m = [Ng^2\beta^2 S(S+1)(1+u)^2] \div [3kT(1-u^2)] \quad \text{公式(4)}$$

其中 χ_M 為莫耳磁化率 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)，T 為絕對溫度 (K)，g 為 Landé 常數 (Landé factor)，N 為亞弗加厥常數 (Avogadro's number)，S 為自旋值， β 為波耳磁子 (Bohr's magneton)，k 為波茲曼常數 (Boltzmann's constant)，J 為相鄰錳之間的磁作用力 (magnetic coupling)，u 為 Langevin 公式：

$$u = \coth[JS(S+1)/kT] - [kT/JS(S+1)]$$

將化合物 **5** 直流磁化率做曲線擬合帶入公式(4)，溫度範圍 300-25 K，擬合結果如圖 3-2-8 紅色實線所示，最佳擬合參數 $J = -4.26 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.02$ ，其值結果與文獻上吻合。文獻指出，Mn-($\mu_{-1,3}$ -azido)-Mn 化合物，其扭轉角 (Torsion angle) 的角度越接近 0° 跟 180° 以及 Mn-N-N 的鍵角越小，軌域重疊度越高，反鐵磁的作用力越強⁶⁰，由圖 3-2-12 可發現化合物 **5** 的 Mn-N-N-Mn 的扭轉角為 74.5° 跟 Mn-N-N 的鍵角為 $128-137^\circ$ ，會產生反鐵磁性，與找到相關文獻中的磁作用力與化合物 **5** 符合，如表 3-2-3。由於 25 K 之後會有層與層之間的作用力，所以沒有繼續擬合下去。

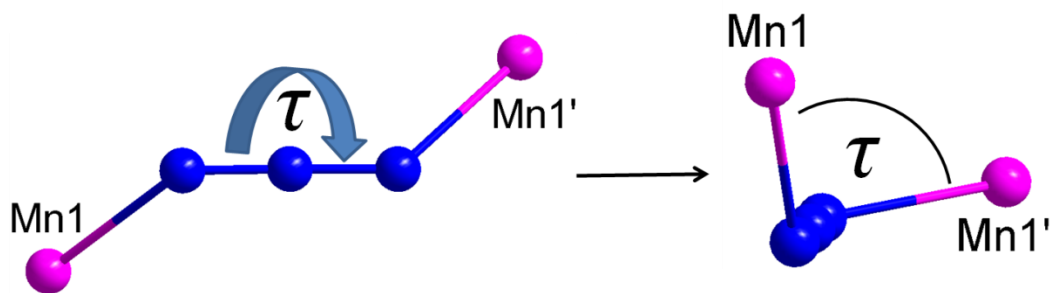


圖 3-2-12 化合物 5 扭轉角示意圖

量測化合物 5 在 2 K 下 0 到 50000 Oe 下的磁化率，其磁化強度隨外加磁場而增加，如圖 3-2-13，到 50000 Oe 飽和在 $0.19 N\beta$ ，與布里淵方程式擬合遠小於理論飽和值 $4.97 N\beta$ ($g = 2.02, S = 5/2$ 代入)。
證實化合物 5 整體展現出反鐵磁性。

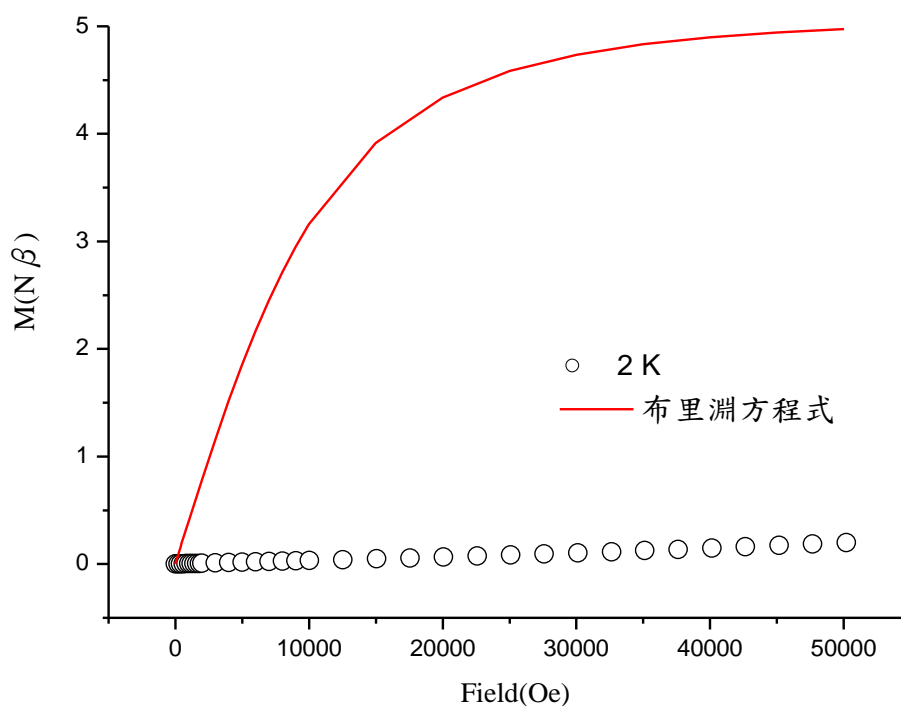


圖 3-2-13 2K 下磁滯曲線，紅色實線代表布里淵方程式擬合曲線

表 3-2-3 錳與錳之間利用 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接的文獻資料

Compounds	Mn-N (Å)	Mn-N-N (°)	Torsion (°)	J (cm ⁻¹)	Reference
[{Mn ₂ (3-ampy) ₄ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃)(N ₃)(H ₂ O) 4H ₂ O}] _n	2.188 2.188	133.1 133.1	156.1	-6.01	61
[{Mn ₂ (3-Et,4-Mepy) ₆ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ ($\mu_{1,3}$ -N ₃)}] _n [PF ₆] _n	2.164 2.164	150.5 150.5	180.0	-5.16	61
[Mn(N ₃) ₂ (2,6-DiMepyz)(H ₂ O)] _n	2.267 2.216 2.193 2.189	134.7 118.1 124.9 130.3	121.7 59.1	-4.9	62
{(MV)[Mn(N ₃) ₄]} _n	2.251 2.219	132.5 126.7	180.0	-4.4	63
[Mn(N ₃) ₂ (Etpyz)(H ₂ O)] _n	2.198 2.218 2.207 2.226	127.7 124.2 123.6 132.2	65.7 108.4	-4.4	62
[Mn(N ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (2,3-DiMepyz) _n	2.239 2.250	122.5 129.0	63.3	-3.9	62
[Mn(N ₃) ₂ (btr) ₂] _n	2.200 2.233	166.9 128.4	11.2	-3.35	8
[Mn(3,5-daba)(N ₃)] _n	2.238 2.184	167.2 130.5	101.4	-2.5	64
[Mn(4-PMK)(N ₃) ₂] _n	2.191 2.215	146.1 128.6	85.3	-2.5	65
[Mn(minc) ₂ (N ₃) ₂] _n	2.224 2.201	149.7 128.3	85.2	-2.24	66
[Mn(4,4-bipy)(N ₃) ₂] _n	2.195 2.210	151.8 129.6	73.6	-1.92	67
[Mn(N ₃) ₂ (pzdo)] _n	2.171 2.250	136.6 119.7	142.9	-1.16	68
[Mn(bpm)(N ₃) ₂] _n	2.200 2.203 2.187 2.191	128.2 128.9 137.0 131.5	64.14 84.94	-4.26	化合物 5

3-ampy = 3-aminopyridine, 3-Et,4-Mepy = 3-ethyl-4-methylpyridine, 2,6-DiMepyz = 2,6-dimethylpyrazine, MV²⁺ = methylviologen dication, Etpyz = ethylpyrazine, 2,3-DiMepyz = 2,3-dimethylpyrazine, btr = 4,4-bi-1,2,4-triazole, 3,5-daba = 3,5-diaminobenzoate, 4-PMK = 4-pyridylmethylketazine, minc = methyl isonicotinate, 4,4-bipy = 4,4-bipyridine, pzdo = pyrazinedioxide,

3-3 化合物 $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{N}_3)_4]_n(\mathbf{6})$

3-3-1 合成：

化合物 **6** 使用分層法合成，先將 bpm (10.1 mg, 0.0638 mmole) 與 NaN_3 (16.6 mg, 0.2529 mmole) 放置於試管中，加入水(5 mL)將其溶解，當下層液，再將水與甲醇混合液(2.5 mL+2.5 mL)緩慢加入於上述試管中，當緩衝層，最後再將 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (32.5 mg, 0.1347 mmole) 溶入甲醇(5 mL)中，完全溶解之後，將它倒入上述溶液中為上層液，之後靜置於室溫，約 10 天後，會產生黑色晶體，抽氣過濾收集，重量 21.4 mg (0.0472 mmole) 產率約為 74 %。

(以 bpm 為基準計算)

分子式 $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cu}_2\text{N}_{16}$ ，元素分析實驗值 (理論值)：C%：21.04 (21.19)；N%：49.40 (49.43)；H%：1.29 (1.33)。IR 光譜數據(附錄)(KBr 壓片， cm^{-1})：3446(w)，3058(w)，3035(w)，2072(vs)，2029(vs)，1590(w)，1566(w)，1455(w)，1408(vs)，1327(w)，1281(vs)，1182(s)，1144(w)，1058(w)，1026(s)，930(w)，921(w)，717(vs)，690(s)，663(vs)，588(w)

3-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析:

結構解析是利用成大貴儀中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II 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 $-20 \leq h \leq 19$ ， $-5 \leq k \leq 8$ ， $-18 \leq l \leq 17$ 。以直接法(direct method)解初其相位，在依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子位置(atomic position)與熱擾動參數(anisotropic displacement parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0229$ ， $wR_2 = 0.0557$ ， $G.O.F. = 1.068$ ，剩餘的最大電子密度小於 $0.431 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶形為黑色晶體，其晶系為單斜(monoclinic)，空間群為 $C2/c$ ： $a = 16.0377(8) \text{ \AA}$ ， $b = 6.1184(7) \text{ \AA}$ ， $c = 14.2463(16) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 92.031(2)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 1397.0(3) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 8$ ， D (calcd.) = $2.156 \text{ (Mg/m}^3\text{)}$ 。其晶體繞射數據列於表 3-3-1。主要鍵長及鍵角列於表 3-3-2。

表 3-3-1 化合物 **6** 之單晶繞射數據表

Empirical formula	C ₈ H ₆ Cu ₂ N ₁₆	
Formula weight	453.38	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
<i>a</i> (Å)	16.0377(8)	$\alpha = 90^\circ$
<i>b</i> (Å)	6.1184(7)	$\beta = 92.031(2)^\circ$
<i>c</i> (Å)	14.2463(16)	$\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	1397.0 (3)	
<i>Z</i>	8	
<i>T</i> (K)	150 (2)	
<i>D</i> (Mg/m ³)	2.156	
μ (mm ⁻¹)	3.084	
<i>F</i> (000)	896	
θ range for data collection	2.54 to 27.90°	
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Reflections collected	4917	
Independent reflections	1668 [<i>R</i> _{int} = 0.0213]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.068	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0229, <i>wR</i> ₂ = 0.0557	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0273, <i>wR</i> ₂ = 0.0580	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.431 and -0.399	

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

表 3-3-2 化合物 **6** 之主要鍵長 (Å) 及鍵角 (°)

Cu(1)-N(6)	1.9661(18)	N(6)-Cu(1)-N(1)	98.93(7)
Cu(1)-N(1)	1.9970(16)	N(6)-Cu(1)-N(1)#1	170.56(8)
Cu(1)-N(1)#1	2.0311(16)	N(1)-Cu(1)-N(1)#1	79.68(7)
Cu(1)-N(8)	2.0421(16)	N(6)-Cu(1)-N(8)	90.05(7)
N(2)-N(3)	1.137(2)	N(1)-Cu(1)-N(8)	169.75(7)
N(2)-N(1)	1.222(2)	N(1)#1-Cu(1)-N(8)	92.26(6)
N(5)-N(4)	1.148(2)	N(3)-N(2)-N(1)	176.6(2)
N(5)-N(6)	1.204(2)	N(4)-N(5)-N(6)	176.4(2)
N(7)-C(4)	1.330(2)	C(4)-N(7)-C(6)	116.58(16)
N(7)-C(6)	1.344(2)	N(2)-N(1)-Cu(1)	123.71(14)
N(1)-Cu(1)#1	2.0311(16)	N(2)-N(1)-Cu(1)#1	120.02(13)
C(6)-C(7)	1.394(3)	Cu(1)-N(1)-Cu(1)#1	100.32(7)
C(7)-C(5)	1.385(2)	N(7)-C(6)-C(7)	121.62(17)
C(7)-C(7)#2	1.484(3)	N(5)-N(6)-Cu(1)	124.42(15)
C(4)-N(8)	1.340(2)	C(5)-C(7)-C(6)	117.35(16)
N(8)-C(5)	1.345(2)	C(5)-C(7)-C(7)#2	121.6(2)
		C(6)-C(7)-C(7)#2	120.79(19)
		N(7)-C(4)-N(8)	126.16(17)
		C(4)-N(8)-C(5)	116.95(16)
		C(4)-N(8)-Cu(1)	117.55(12)
		C(5)-N(8)-Cu(1)	125.44(13)
		N(8)-C(5)-C(7)	121.22(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1/2, -y+5/2, -z+2$ #2 $-x, y, -z+3/2$

3-3-3 結構描述：

化合物 **6** 屬於單斜(monoclinic)晶系，單晶繞射數據於表 3-3-1 所示。化合物 **6** 中心金屬為五配位的銅，如圖 3-3-1，連結五個氮原子，軸位由 bpm 上的一個氮原子(Cu1-N7')配位，鍵長分別為 2.529 Å，水平面上是由兩個 $\mu_{-1,1}$ 疊氮配位基上的兩個氮原子配位(Cu1-N1、Cu1-N1')與做為終端(terminal)的疊氮配位基上的一個氮原子(Cu1-N6)，以及 bpm 上的一個氮原子(Cu1-N8)配位，鍵長分別為 1.997 Å、2.031 Å、1.966 Å 和 2.042 Å 形成一個扭曲的四方角錐幾何結構。

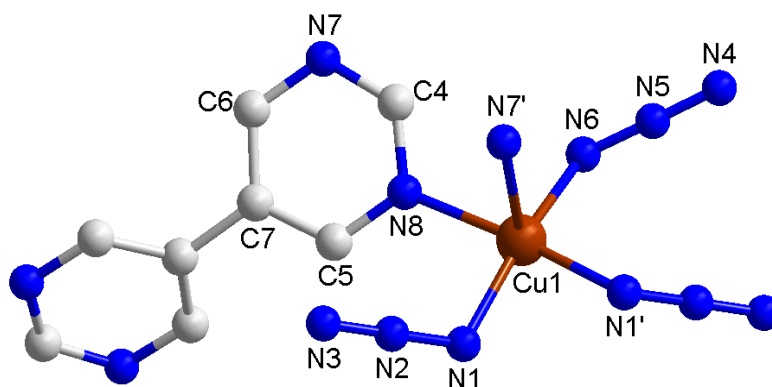


圖 3-3-1 化合物 **6** 中心金屬銅的配位環境

銅與銅之間有兩種連接模式，第一，藉由 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基做架橋連接，如圖 3-3-2，鍵長 Cu1-N1 和 Cu1'-N1 分別為 1.997 Å 和 2.031 Å，鍵角 Cu1-N1-Cu1' 為 100.32°，銅與銅之間距離為

3.093 Å。第二，藉由 μ -N₁,N₃-bpm (N8-C4-N7) 做為架橋連接，如圖 3-3-3，由 N7 以及 N8 來連接 Cu1 跟 Cu1'，鍵長 Cu1-N8 和 Cu1'-N7 分別為 2.042 Å 和 2.529 Å，而銅與銅之間的距離為 6.204 Å。

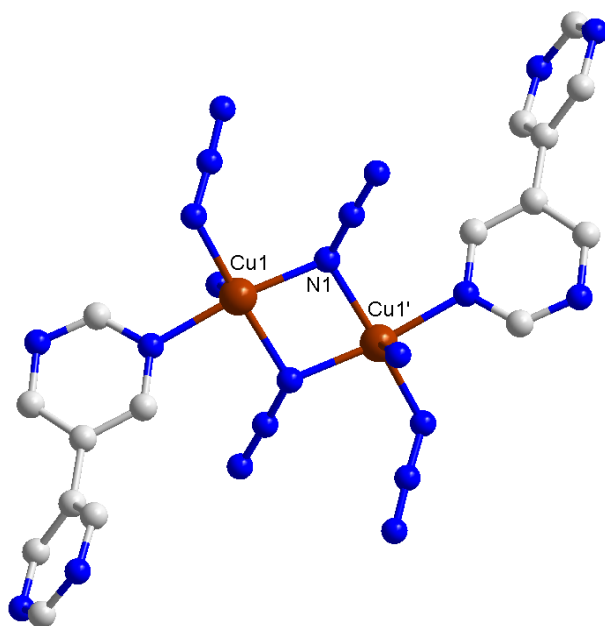


圖 3-3-2 化合物 6 銅與 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接模式

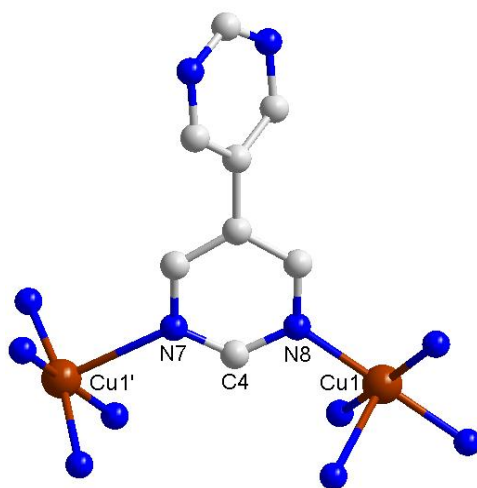


圖 3-3-3 化合物 6 銅與 N8-C4-N7 連接模式

圖 3-3-4 簡化化合物 **6**，保留銅與銅之間的 $\mu\text{-N}_1\text{,N}_3\text{-bpm}$ (N8-C4-N7)，以及 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基，並延伸觀察連接模式，在 bc 平面可以發現銅會與 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基跟 $\mu\text{-N}_1\text{,N}_3\text{-bpm}$ (N4-C4-N5) 連接並形成二維平面。

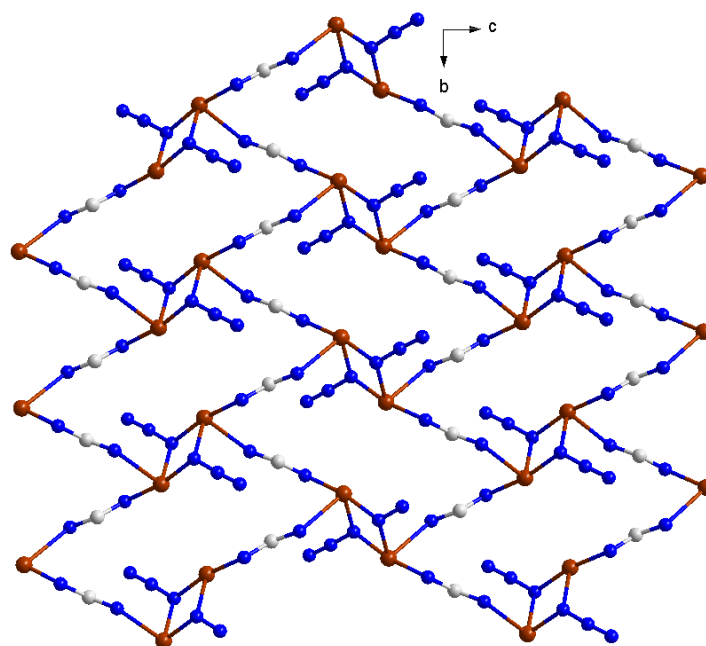


圖 3-3-4 化合物 **6** 二維平面結構

在銅與 $\mu\text{-N}_1\text{,N}_3\text{-bpm}$ (N8-C4-N7) 以及 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連結起的二維平面，可以發現平面呈現直線排列，平面與平面之間由 bpm 旋轉 49.4° ，並以 $\mu_4\text{-bpm-T-mode}$ 連接，在圖 3-3-5 裡，銅所連結起的面為層，bpm 則是柱子呈現水平排列連接上層與下層各兩個銅離子，層之內銅與銅之間的距離為 6.204 \AA 和 3.093 \AA ，層之間銅與銅之間的距離為 8.582 \AA 。

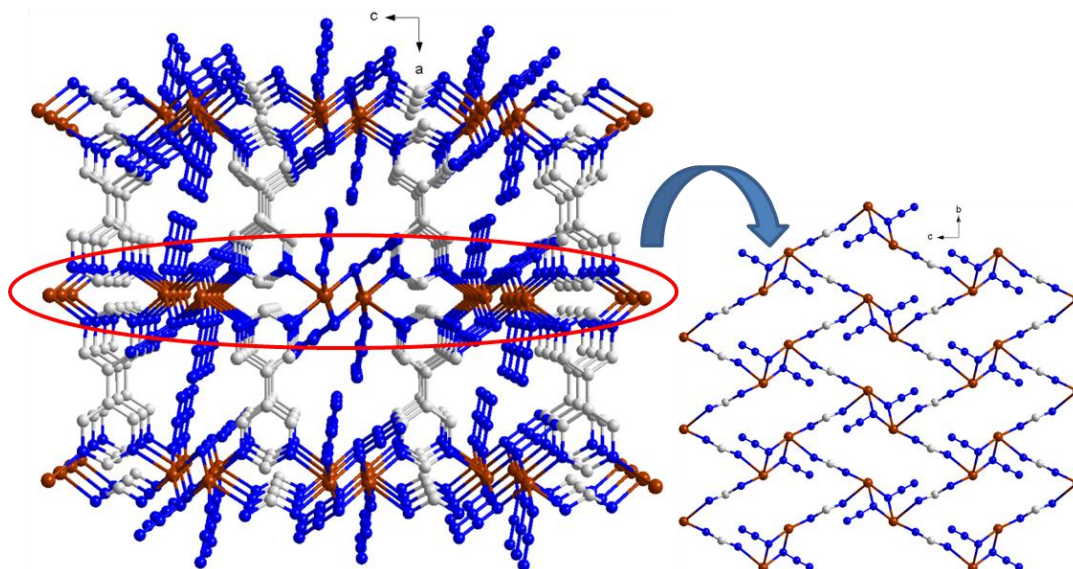


圖 3-3-5 化合物 6 三為結構圖

將金屬之間連接起來簡化形成六邊形，在進行延伸，如圖 3-3-6 形成一個 bc 平面的拓樸圖，在將 bpm 簡化成為一個棒狀，如圖 4-3-7 形成一個三維層柱結構的拓樸圖。

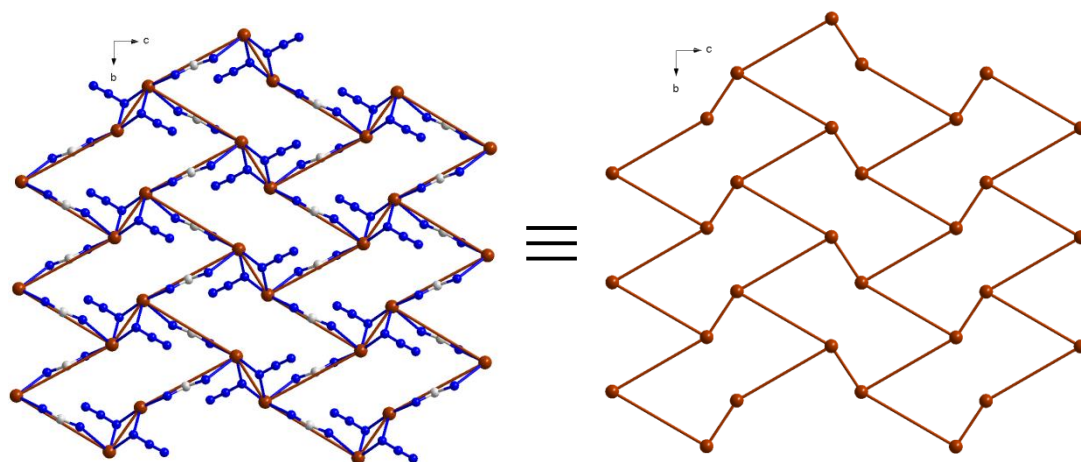


圖 3-3-6 化合物 6 二維拓樸圖

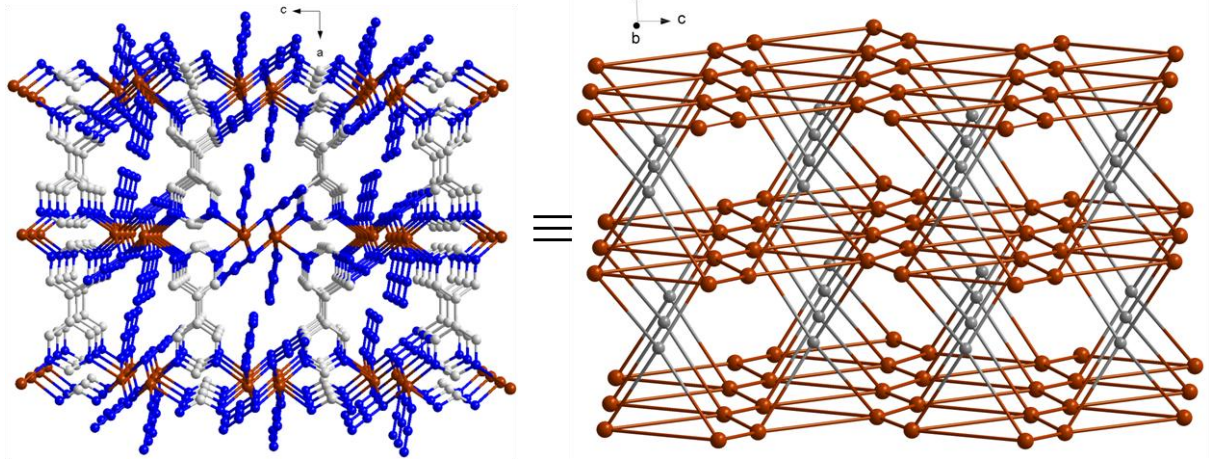


圖 3-3-7 化合物 6 三維結構與拓樸圖

3-3-4 熱重分析：

利用熱重損失分析儀(TGA)測量化合物 **6** 之熱穩定性，在氮氣下操作，家熱裂解升溫速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從室溫升至 800°C 如圖 3-3-8 所示，升溫至 160°C 之後，化合物 **6** 結構開始大幅裂解。

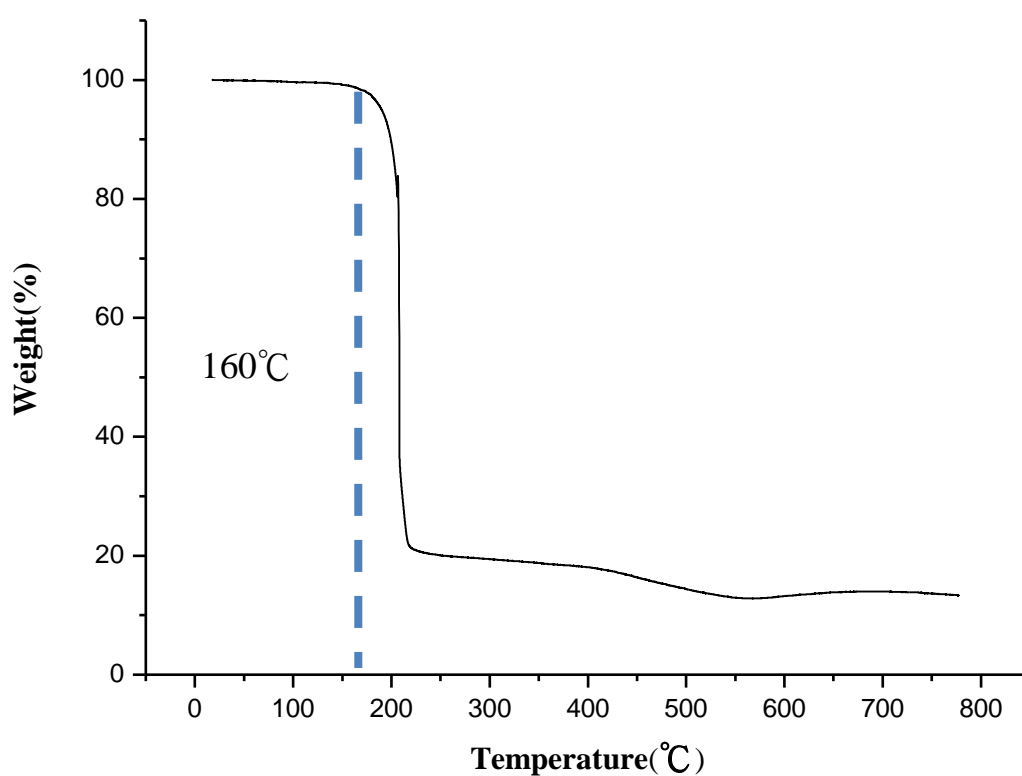


圖 3-3-8 化合物 **6** 之 TGA 圖

3-3-5 粉末繞射：

將所量產的化合物 **6** 晶體在室溫做粉末繞射分析(PXRD)後與單晶 X-ray 結構繞射模擬圖比較，可發現主要的訊號位置與單晶模擬的訊號位置相符合，證明晶體的結構與模擬值相符，確認化合物 **6** 的純度，如圖 3-3-9 所示。

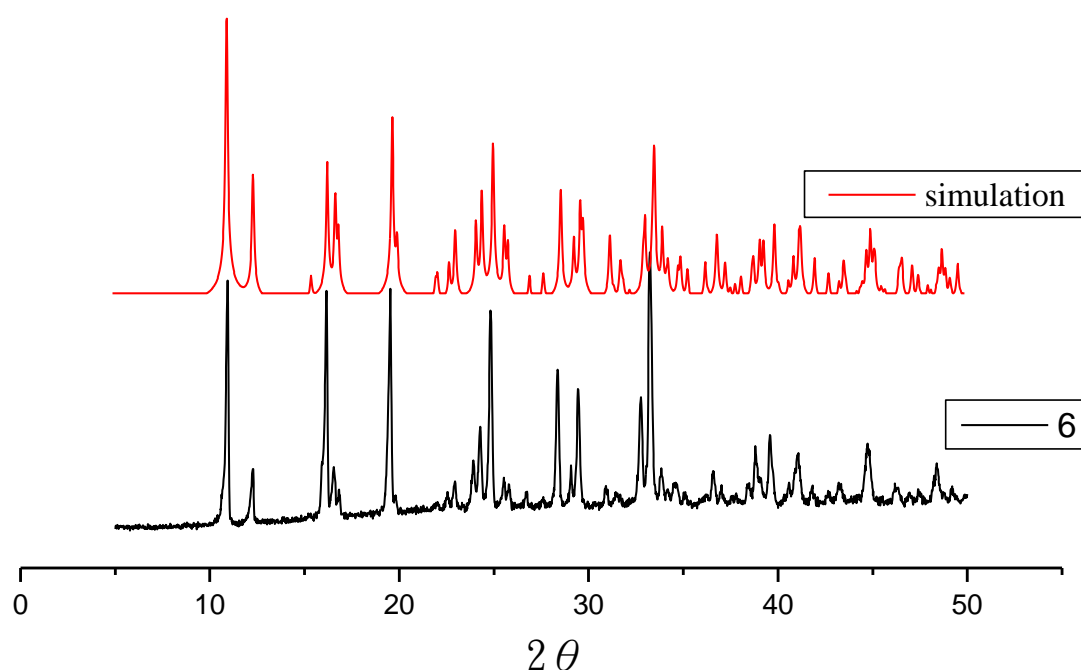


圖 3-3-9 化合物 **6** 之粉末繞射圖 5° – 50°

3-3-6 磁性測量：

在外加磁場 10000 G 溫度範圍 2-300 K，測量化合物 **6** 的磁化率，如圖 3-3-10。化合物 **6** 在 300K 時 $\chi_M T$ 為 $0.986 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，由公式(1)計算兩個二價銅高自旋(high spin, $S = 1/2$)下的電子自旋(spin-only, $g = 2$)值 $0.750 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，與實驗值比較發現，實驗值高於理論計算值，推測是由於金屬間鐵磁作用所造成。

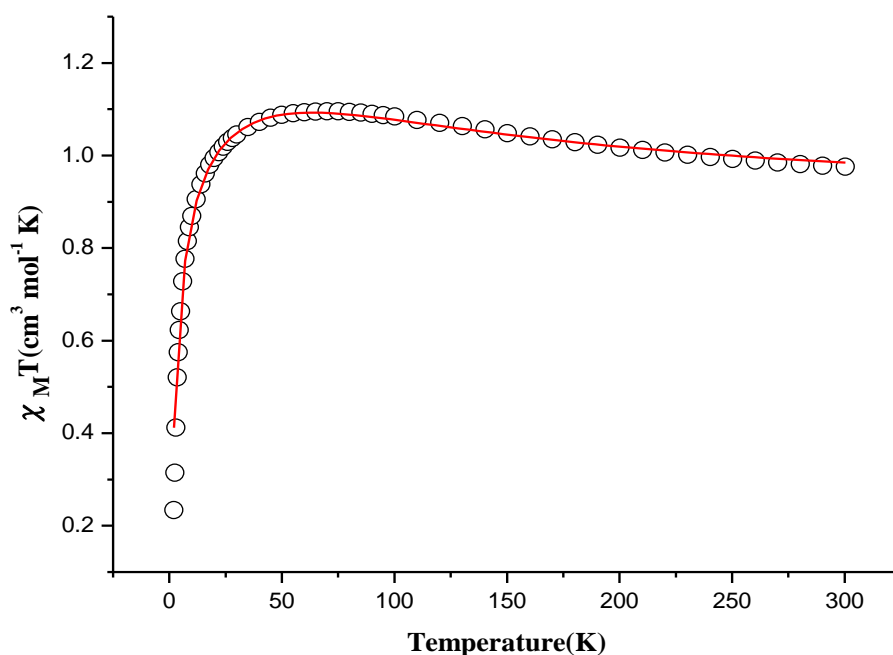


圖 3-3-10 化合物 **6** 直流磁化率 $\chi_M T$ 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

$\chi_M T$ 值隨溫度下降而逐漸上升到 70 K 最高值 $1.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是銅金屬間鐵磁性作用所造成曲線上升，隨後 $\chi_M T$ 值在低於 65 K 之後迅速下降，到達 2 K 最低值 $0.243 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是零磁場分裂(zero-field splitting)或銅金屬

離子間 μ_4 -bpm 連接所造成的微弱的反鐵磁作用力。以 χ_M^{-1} 對溫度做圖並利用 Curie Weiss Law 於 100 K 以上做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-3-11，擬合結果， $C = 1.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = 15.79 \text{ K}$ ，Weiss 常數(θ)為正值表示高溫下呈現鐵磁性行為，可能來自於銅金屬之間雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基與銅之間以 μ_4 -bpm 連接所貢獻。

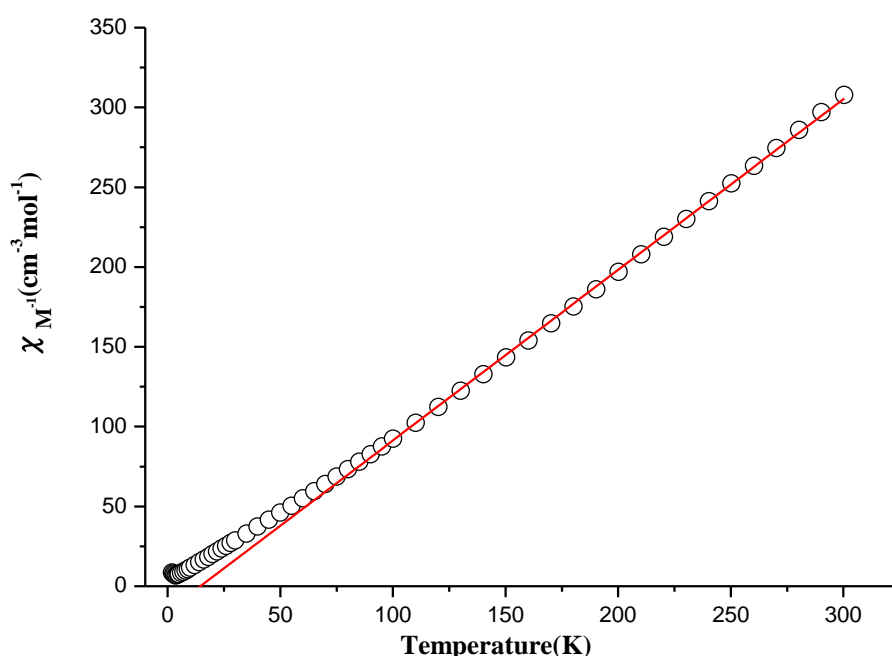


圖 3-3-11 化合物 **6** 直流磁化率 χ_M^{-1} 對溫度做圖(紅線代表擬合結果)

為了解化合物 **6** 中銅之間的磁作用力，化合物 **6** 銅之間有兩種磁作用路徑，一是雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基做連接設為 J ；二是以 μ -N₁,N₃-bpm 連接，但因為後者電子傳遞的路徑較長，故利用均場理論 (mean field)，如公式(3)，以 zJ 來表示，下圖 3-3-12 為銅之

間作用力。

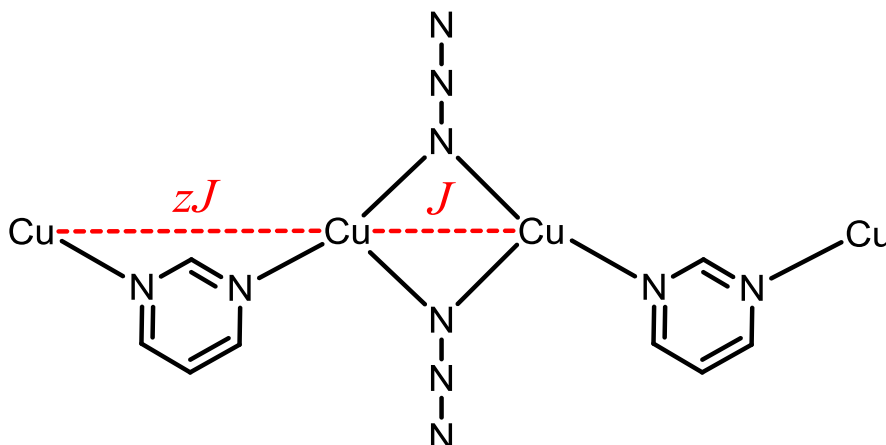


圖 3-3-12 銅之間作用力表示

並利用二核公式⁷⁰ Spin Hamiltonian $H = -JS_1S_2$:

$$\chi_m = (2Ng^2\beta^2) \times \left[kT - \left(\frac{2zJ'}{(3+e^x)} \right) \right]^{-1} \times [3+e^x]^{-1} \quad \text{公式(5)}$$

$$x = -J/(k \times T)$$

$$\chi_m = \frac{\chi_{dimer}}{1 - (zJ/Ng^2\beta^2)\chi_{dimer}} \quad \text{公式(3)}$$

其中 χ_M 為莫耳磁化率 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)，T 為絕對溫度 (K)，g 為 Landé 常數 (Landé factor)，N 為亞弗加厥常數 (Avogadro's number)， β 為波耳磁子 (Bohr's magneton)，k 為波茲曼常數 (Boltzmann's constant)，J 為相鄰銅之間的磁作用力 (magnetic coupling)。

將化合物 6 直流磁化率做曲線擬合帶入公式(3)以及公式(5)，溫度範圍 300-5 K，擬合結果如圖 3-3-10 紅色實線所示，最佳擬合參數 $J = 118.08 \text{ cm}^{-1}$ ， $zJ = -1.30 \text{ cm}^{-1}$ ， $g = 2.17$ ，

其值結果與文獻上吻合。文獻指出， J 為 $\text{Cu}-(\mu_{-1,1}\text{-azido})\text{-Cu}$ 的作用力，水平面對水平面連接模式的 Cu-N-Cu 角度在磁性判斷鐵磁與反鐵磁中是很重要的指標⁷¹，當夾角越小，軌域重疊度越低，較易呈現鐵磁性性值。一般當角度小於理論計算的 104° 時，會呈現鐵磁性性質；反之大於 104° 呈現反鐵磁性性質，由圖 3-3-12 可發現化合物 **6** 中 Cu-N-Cu 夾角為 100.3 度，與找到相關文獻中的磁作用力與化合物 **6** 符合，如表 3-3-3。在 $\text{Cu}-(\mu_4\text{-bpm})\text{-Cu}$ 磁行為中，由於銅與銅之間是以軸對水平(axis-equatorial)，作用力較為微弱，並且與文獻中有相關性的行為的目前只有一篇被報導出來⁸⁵，其行為與化合物 **6** 比較後皆呈現微弱反鐵磁行為。

表 3-3-3 銅與銅之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料

Compounds	Cu-N (Å)	Cu-N-Cu(°)	τ (°)	J(cm ⁻¹)	Reference	
[Cu ₆ (N ₃) ₁₂ (en) ₄] _n	2.063	2.015	100.3	37.5	208.0	71
	2.020	2.002	102.6	26.5		
[Cu ₄ (N ₃) ₆ (L ¹) ₂] _n	2.025	1.999	102.2	3.0	129.9	72
	2.003	1.965	100.3	18.5		
[Cu ₃ (py) ₂ (N ₃) ₆] _n	2.013	1.994	100.2	9.2	125.5	73
	1.984	1.998	101.3	36.4		
[Cu ₃ (pyz) ₂ (N ₃) ₆] _n	2.002	1.991	100.5	5.2	118.8	73
	2.019	1.995	101.3	34.3		
[Cu ₄ (L ³) ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₄ (μ -CH ₃ COO) ₂]	2.003	2.001	100.7	28.7	117.0	74
[Cu ₄ (N ₃) ₆ (L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	2.017	1.973	102.1	6.1	112.4	72
[Cu ₅ (N ₃) ₁₀ (N ₄ -dmen) ₂] _n	2.027	2.017	101.0	36.3	88.6	75
	1.990	1.960	99.6	26.3		
[Cu ₃ (N ₃) ₄ (C ₄ H ₃ S-COO) ₂ (DMSO) ₂] _n	2.013	1.974	102.3	37.4	80.0	76
[Cu ₂ (N ₃) ₄ (btzb)] _n	1.998	1.992	102.9	9.4	78.1	77
[Cu ₂ (N ₃) ₄ (btze)] _n	2.007	1.992	103.1	13.0	71.3	77
[Cu ₄ (N ₃) ₈ (L ³) ₂] _n	1.989	2.004	102.8	6.0	64.9	72
[Cu ₂ (dpyam) ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂]	1.997	2.142	101.2	27.6	63.8	78
[Cu ₂ (dpyam) ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ (O ₂ CH) ₂]	1.991	2.143	101.1	51.5	63.3	78
[Cu ₄ (N ₃) ₈ (men) ₂] _n	2.039	2.027	102.2	5.6	58.0	77
	1.992	1.990	99.3	36.8		
[Cu ₄ (N ₃) ₈ (mapy) ₂] _n	2.005	1.972	103.4	4.5	55.1	79

表 3-3-3 銅與銅之間利用雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接的文獻資料(續)

Compounds	Cu-N (Å)	Cu-N-Cu(°)	τ (°)	J(cm ⁻¹)	Reference
[Cu ₃ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₄ (N ₃) ₂ (Meinic) ₂ (DMF) ₂]	2.044 1.988	100.8	39.3	47.5	80
	2.019 2.012	99.2	37.8		
[Cu ₄ (N ₃) ₈ (Me-hmpz) ₂] _n	2.042 1.993	101.0	5.7	40.6	75
	1.996 1.990	102.7	22.3		
[Cu ₄ (N ₃) ₈ (N,N-dmen) ₂] _n	2.019 2.011	103.3	11.9	31.3	79
	2.025 2.025	100.3	36.1	28.0	81
[Cu ₄ (N ₃) ₈ (N,N-deen) ₂] _n	2.128 1.992	101.3	13.5	27.2	79
Cu ₄ (cmpy) ₄ (N ₃) ₅ Cl ₃	1.996 1.995	103.8	4.8	17.0	81
	2.023 2.014	101.6	10.3		
[Cu ₃ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₆ (dmp) ₂] _n	1.981 1.956	101.1	15.6	8.36	82
	2.000 2.004	104.0	15.4	-12.0	83
[Cu ₂ (PymPz) ₂ (N ₃) ₄]					
[Bu ₄ N] ₂ [Cu ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ (N ₃) ₄]	2.006 1.952	104.3	5.8	-36	84
[Cu ₂ (bpm)(N ₃) ₄]	2.031 1.997	100.3	33.7	118.1	化合物 6

Abbreviations : en = ethylenediamine, L¹ = N¹-methyl-N²-((pyridin-2-yl)methylene)ethane-1,2-diamine, py = pyridine, pyz = pyrazine, L² = 2-(diethylamino)ethylimino-methyl)-6-methoxyphenol, N,N-dmen = N,N-dimethylethylenediamine, btzb = 1,4-bis-(tetrazol-1-yl)butane, btze = 1,2-bis(tetrazol-1-yl)ethane, L³ = 2-(ethylamino)ethylimino-methyl-6-methoxyphenol, dpyam = di-2-pyridylamine, men = N-methylethylenediamine, Mapy = 2-[2-(methylamino)ethyl]pyridine, meinic = methylisonicotinate, Me-hmpz = 1-methylhomopiperazine, N,N-dmen = N,N-dimethylethylenediamine, cea = 2-chloroethyl-amine, N,N-deen = N,N-diethylethylenediamine, cmpy = 2-chloromethyl-pyridine, dmp = 3,5-Dimethylpyrazole, PymPz = 2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-4,6-dimethylpyrimidine,

化合物 **6** 在 2 K 下量測 0 到 50000 Oe 下的磁化率，其磁化強度隨外加磁場而增加，如圖 3-3-13，到 50000 Oe 未達飽和，其磁化強度為 $1.46 N\beta$ ，與布里淵方程式擬合小於理論飽和值 $2.09 N\beta$ ($g = 2.17$ ， $S = 1$ 代入)。證實化合物 **6** 整體展現出反鐵磁性。

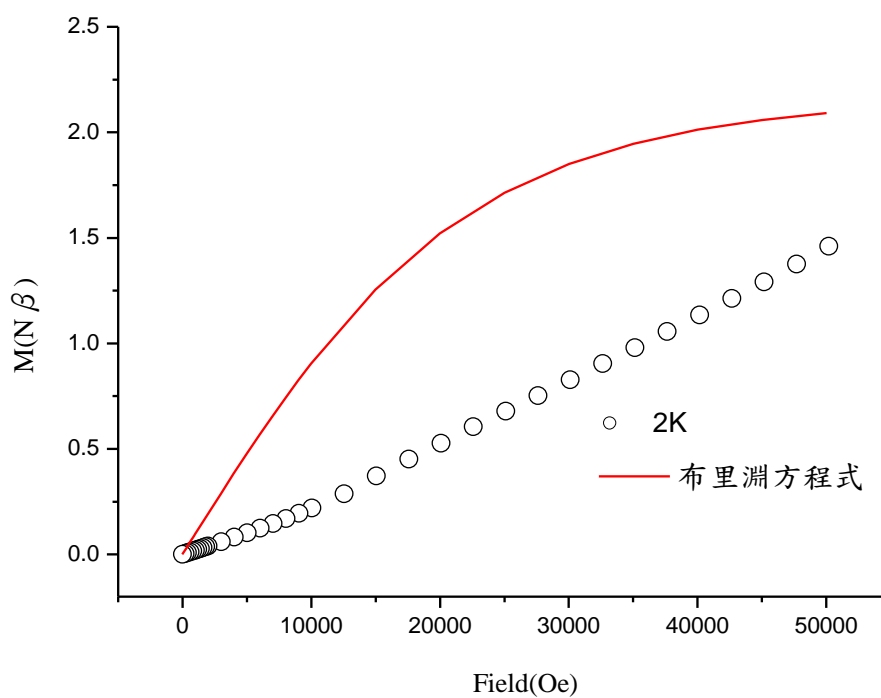


圖 3-3-13 2K 下磁滯曲線，紅色實線代表布里淵方程式擬合曲線

第四章 總結

化合物(1)-(3)皆是使用疊氮鈉與 bpm 當起始物，加入硝酸鈷進行合成，得到的結構皆為三維骨架結構，其中化合物(1)是以 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基形成二維層結構，層與層之間再以 bpm 連接形成三維結構，化合物(2)是以 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基以及雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基形成二維層結構，層與層之間以 bpm 連接形成三維結構，化合物(3)則是只藉由 bpm 的連接形成三維結構。

磁性的部分化合物(1)藉由 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接，在高溫下產生反鐵磁性，從零磁場冷卻跟磁場冷卻可以發現在 11.5 K 時有自旋傾斜的行為，並且也發生零磁場開裂的作用。化合物(2)以 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基以及雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接，在高溫下會產生反鐵磁性，並且同時出現自旋傾斜、變磁性以及矯頑現象。化合物(3)在高溫下會產生反鐵磁性，到低溫時，會產生鐵磁性以及變磁性的作用，從零磁場冷卻跟磁場冷卻可以發現它並不存在自旋傾斜現象。

化合物(4)-(6)皆是使用疊氮鈉與 bpm 當起始物，並加入含有硝酸根的鎳、錳、銅金屬進行合成，得到的結構化合物(4)是以罕見的雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基跟雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基形成一維鏈，並以 bpm 連接形成二維層，化合物(5)是以 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基形成二維層結構，層與層之間再以 bpm 連接形成三維結構，化合物(6)是以雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基形成一

個二聚體(dimer)再以 bpm 連接形成三維結構。

磁性部分化合物(4)是以雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基跟雙 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接，分別產生鐵磁性與反鐵磁性，從磁滯曲線可以發現，在 2 K 時會殘存一個鎳的磁矩，在低溫下有變磁性的行為，化合物(5)以 $\mu_{1,3}$ -疊氮配位基連接，產生反鐵磁性，化合物(6)以雙 $\mu_{1,1}$ -疊氮配位基連接，並且 Cu-N-Cu 夾角為 100.3° 呈現反鐵磁性，在低溫時會有零磁場開裂的作用力。

第五章 參考文獻

1. Wang, S.; Wang, J.; Cheng, W.; Yang, X.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Liu, H.; Wu, Y.; Fang, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8049.
2. Hou, C.; Bai, Y. L.; Bao, X.; Xu, L.; Lin, R. G.; Zhu, S.; Fang, J.; Xu, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7770.
3. Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.
4. Tseng, T.-W.; Luo, T.-T.; Tsai, C.-C.; Wu, J.-Y.; Tsai, H.-L.; Lu, K.-L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3750.
5. Weng, D.-F.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3157.
6. Boonmak, J.; Nakano, M.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Youngme, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7324.
7. Yang, C.; Wang, Q. L.; Ma, Y.; Tang, G. T.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Yang, G. M.; Cheng, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2047.
8. Wang, X.-Y.; Wang, L.; Wang, Z.-M.; Su, G.; Gao, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6369.
9. 呂光烈, 羅左財 中央研究院週報 第 1142 期
10. De Munno, G.; Poerio, T.; Julve, M.; Lloret, F.; Viau, G. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 299.
11. De Munno, G.; Viterbo, D.; Caneschi, A.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg.*

- Chem.* **1994**, *33*, 1585.
12. De Munno, G.; Poerio, T.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J.; Caneschi, A.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1998**, 1679.
13. Marino, N.; Armentano, D.; De Munno, G.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve,
M. *Dalton Trans.* **2015**.
14. Cortés, R.; Urtiaga, M. K.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.;
Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5016.
15. Colacio, E.; Lloret, F.; Navarrete, M.; Romerosa, A.; Stoeckli-Evans,
H.; Suarez-Varela, J. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1189.
16. Kar, P.; Drew, M. G.; Gomez-Garcia, C. J.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.*
2013, *52*, 1640.
17. Zhang, L.; Ling, Y.; Hu, A.-X.; Yao, T.-T.; Li, J. *Inorg. Chim. Acta*
2009, *362*, 4867.
18. Zhang, Y.; Wang, X. T.; Zhang, X. M.; Liu, T. F.; Xu, W. G.; Gao, S.
Inorg. Chem. **2010**, *49*, 5868.
19. Lee, K.; Lee, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4302.
20. Li, R.-Y.; Wang, X.-Y.; Liu, T.; Xu, H.-B.; Zhao, F.; Wang, Z.-M.;
Gao, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8134.
21. Wang, X.-Y.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5720.

22. Wang, X.-Y.; Wang, L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 674.
23. Boonmak, J.; Nakano, M.; Youngme, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1254.
24. Mautner, F. A.; Ohrstrom, L.; Sodin, B.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6280.
25. Liu, D.; Sui, Y.; Wang, T.; Huang, C.; Chen, J.; You, X. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5301.
26. Jia, L.; Xie, J.-C.; Zhang, J.; Sun, H.-L.; Li, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *16*, 33.
27. Tian, L.; Niu, Z.; Liu, Z.-Y.; Zhou, S.-Y.; Cheng, P. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10094.
28. Ghosh, A. K.; Ghoshal, D.; Zangrando, E.; Ribas, J.; Ray Chaudhuri, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1786.
29. Kou, H.-Z.; Hishiya, S.; Sato, O. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2396.
30. Escuer, A.; Vicente, R.; Salah El Fallah, M.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 85.
31. Ribas, J.; Monfort, M.; Diaz, C.; Bastos, C.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 484.

32. Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1793.
33. Massoud, S. S.; Louka, F. R.; Obaid, Y. K.; Vicente, R.; Ribas, J.; Fischer, R. C.; Mautner, F. A. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3968.
34. Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; el Fallah, M. S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920.
35. Monfort, M.; Resino, I.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Stoeckli-Evans, H. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 280.
36. Lin, X.-J.; Shen, Z.; Song, Y.; Xu, H.-J.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1963.
37. Ribas, J.; Monfort, M.; Resino, I.; Solans, X.; Rabu, P.; Maingot, F.; Drillon, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2520.
38. Dey, S. K.; Mondal, N.; El Fallah, M. S.; Vicente, R.; Escuer, A.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Matsushita, T.; Gramlich, V.; Mitra, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2427.
39. Mukherjee, P.; Drew, M. G.; Gomez-Garcia, C. J.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5848.
40. Gotzone Barandika, M.; Cortes, R.; Lezama, L.; Karmele Urtiaga, M.; Isabel Arriortua, M.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**,

2971.

41. Viau, G.; Grazia Lombardi, M.; De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J.; Caneschi, A.; Modesto Clemente-Juan, J. *Chem. Commun.* **1997**, 1195.
42. Botana, L.; Ruiz, J.; Mota, A. J.; Rodriguez-Dieguez, A.; Seco, J. M.; Oyarzabal, I.; Colacio, E. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13509.
43. Nandi, S.; Bannerjee, D.; Wu, J.-S.; Lu, T.-H.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.; Ribas, J.; Sinha, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3972.
44. Zhang, S. H.; Li, N.; Ge, C. M.; Feng, C.; Ma, L. F. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3000.
45. Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Yan, S. *Polyhedron* **2000**, 19, 1575.
46. Monfort, M.; Resino, I.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *New J. Chem.* **2001**, 25, 1577.
47. Bian, H.-D.; Gu, W.; Yu, Q.; Yan, S.-P.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Cheng, P. *Polyhedron* **2005**, 24, 2002.
48. Solanki, A.; Monfort, M.; Kumar, S. B. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1050, 197.
49. Mondal, K.; Gole, B.; Song, Y. O. U.; Batten, S.; Turner, D.; Mukherjee, P. *J. Chem. Sci.* **2011**, 123, 807.

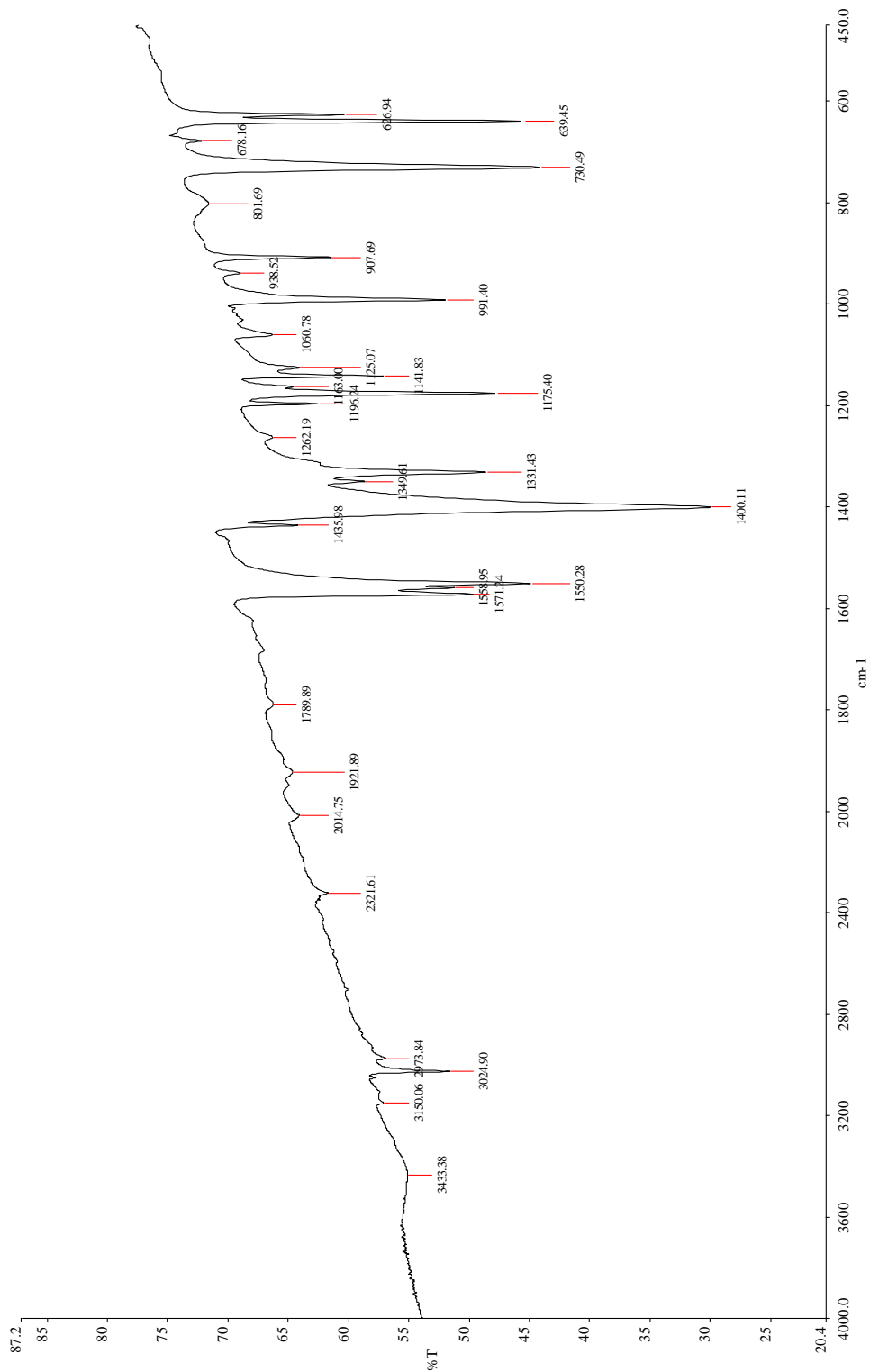
50. Escuer, A.; Vicente, R.; Salah El Fallah, M.; B. Kumar, S.; A. Mautner, F.; Gatteschi, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3905.
51. Monfort, M.; Resino, I.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Rabu, P.; Drillon, M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2572.
52. Manna, S. C.; Konar, S.; Zangrando, E.; Drew, M. G. B.; Ribas, J.; Ray Chaudhuri, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1751.
53. Ribas, J.; Monfort, M.; Diaz, C.; Bastos, C.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3557.
54. Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 1027.
55. Escuer, A.; Vicente, R.; Salah El Fallah, M.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 278, 43.
56. Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R.; Gallo, A. A.; Ducasse, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1091.
57. Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252, 195.
58. Pierpont, C. G.; Hendrickson, D. N.; Duggan, D. M.; Wagner, F.; Barefield, E. K. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 604.
59. Monfort, M.; Resino, I.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.;

- Stoeckli-Evans, H. *New J. Chem.* **2002**, 26, 1601.
60. Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 1027.
61. Ribas, J.; Monfort, M.; Ghosh, B. K.; Cortés, R.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 864.
62. Youssef, M. A.; Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 413.
63. Bitschnau, B.; Egger, A.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Sodin, B.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 868.
64. Ma, Y.; Cheng, A.-L.; Sun, W.-W.; Zhang, J.-Y.; Gao, E.-Q. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 412.
65. Chen, Z. L.; Jiang, C. F.; Yan, W. H.; Liang, F. P.; Batten, S. R. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4674.
66. Gao, E.-Q.; Wang, Z.-M.; Yan, C.-H. *Chem. Commun.* **2003**, 1748.
67. Escuer, A.; Vicente, R.; A. S. Goher, M.; A. Mautner, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4431.
68. Martín, S.; Barandika, M. G.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Serna, Z. E.; Ruiz de Larramendi, J. I.; Arriortua, M. I.; Rojo, T.; Cortés, R. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4109.

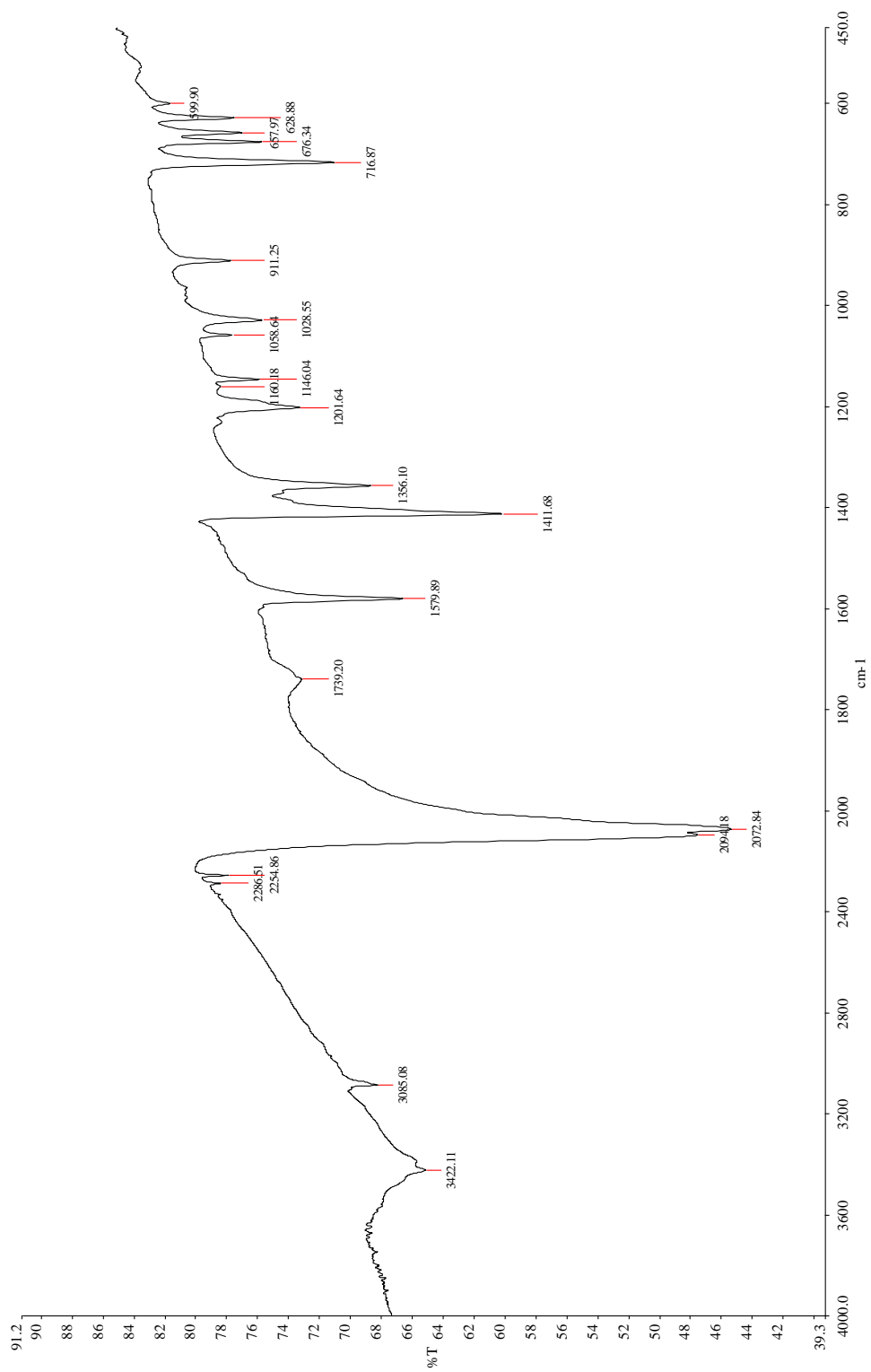
69. (a) Curély, J. *Physica B* **1998**, 245, 263. (b) Curély, J. *Physica B* **1998**, 254, 277. (c) Curély, J.; Rouch, J. *Physica B* **1998**, 254, 298.
70. Youngme, S.; Chotkhun, T.; Leelasubcharoen, S.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; van Albada, G. A.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2007**, 26, 725.
71. Ma, B.-Q.; Sun, H.-L.; Gao, S.; Su, G. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1946.
72. Mondal, K. C.; Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4215.
73. Mukherjee, S.; Mukherjee, P. S. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4019.
74. Sengupta, O.; Gole, B.; Mukherjee, S.; Mukherjee, P. S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7451.
75. Biswas, C.; Drew, M. G.; Ruiz, E.; Estrader, M.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7474.
76. Mukherjee, S.; Patil, Y. P.; Mukherjee, P. S. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 54.
77. Tangoulis, V.; Panagoulis, D.; Raptopoulou, C. P.; Dendrinou-Samara, C. *Dalton Trans.* **2008**, 1752.
78. Liu, P.-P.; Cheng, A.-L.; Liu, N.; Sun, W.-W.; Gao, E.-Q. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2724.
79. Youngme, S.; Chotkhun, T.; Leelasubcharoen, S.; Chaichit, N.;

- Pakawatchai, C.; van Albada, G. A.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 725.
80. Mukherjee, S.; Gole, B.; Song, Y.; Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3621.
81. Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
82. Shi, W.-B.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3436.
83. Zhang, L.-F.; Yu, M.-M.; Ni, Z.-H.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1006*, 629.
84. Saha, S.; Koner, S.; Tuchagues, J.-P.; Boudalis, A. K.; Okamoto, K.-I.; Banerjee, S.; Mal, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6379.
85. Gaponik, P. N.; Degtyarik, M. M.; Lyakhov, A. S.; Matulis, V. E.; Ivashkevich, O. A.; Quesada, M.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3949.

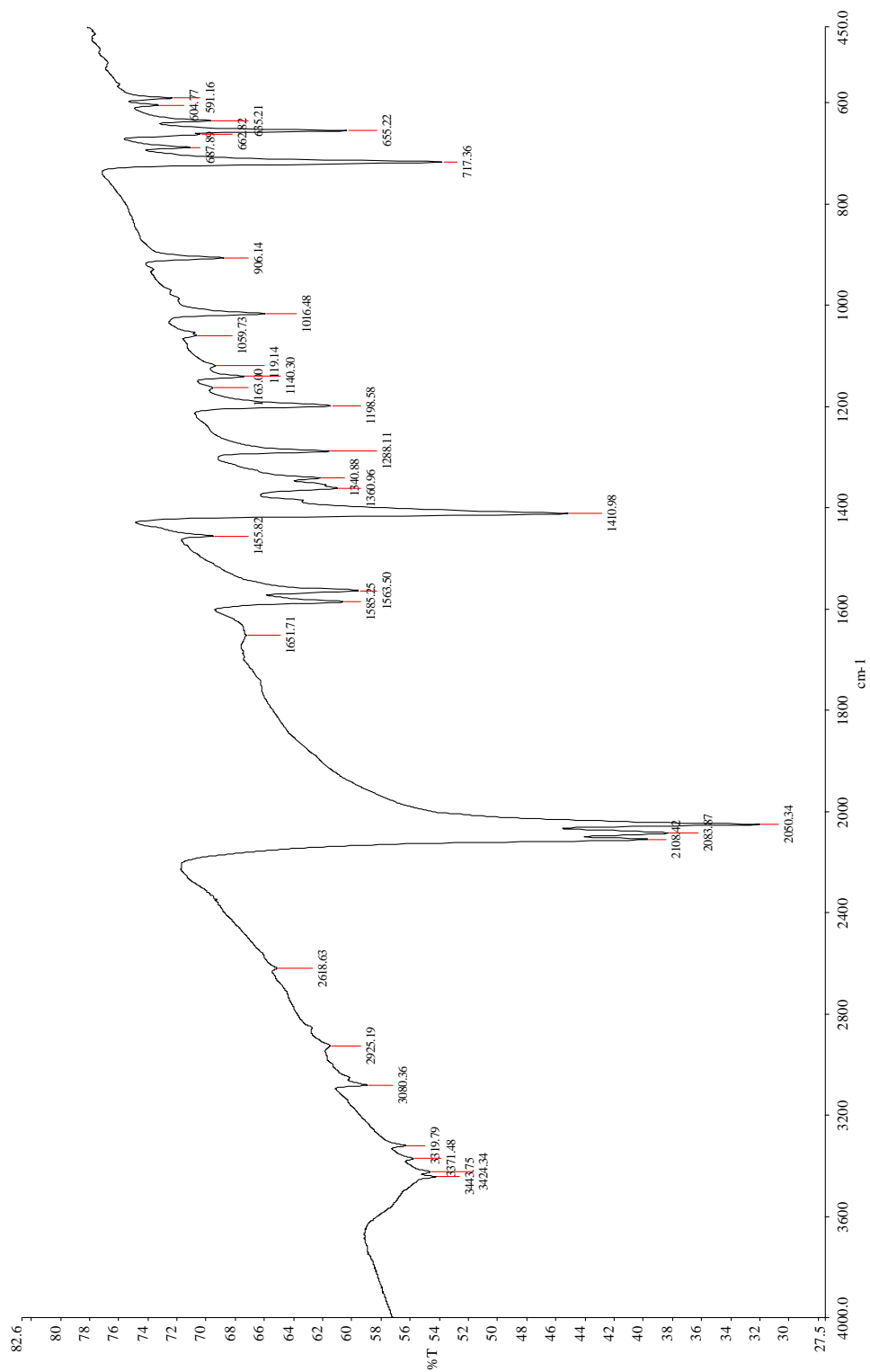
附錄



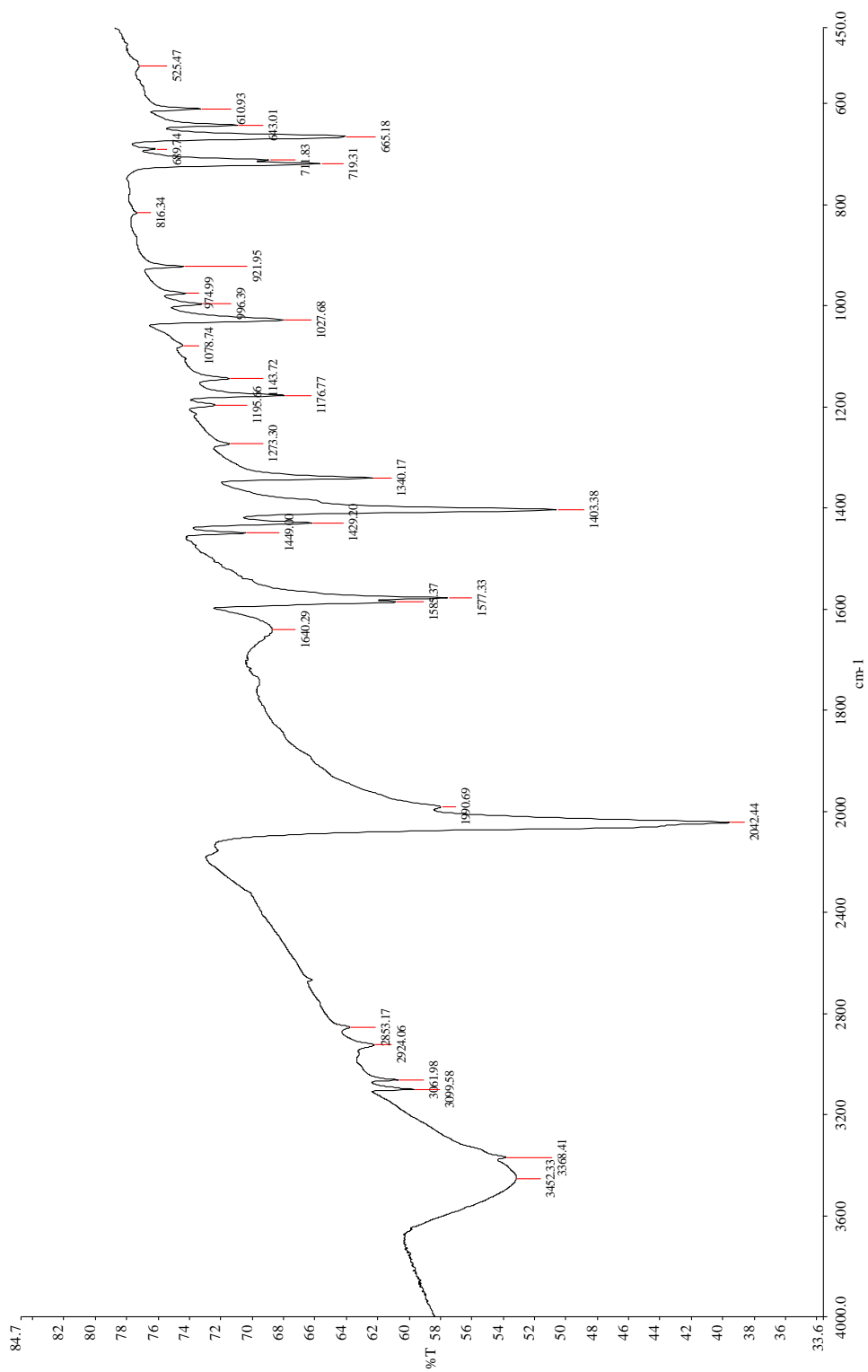
附錄一、5,5'-bipyrimidine 之紅外線光譜



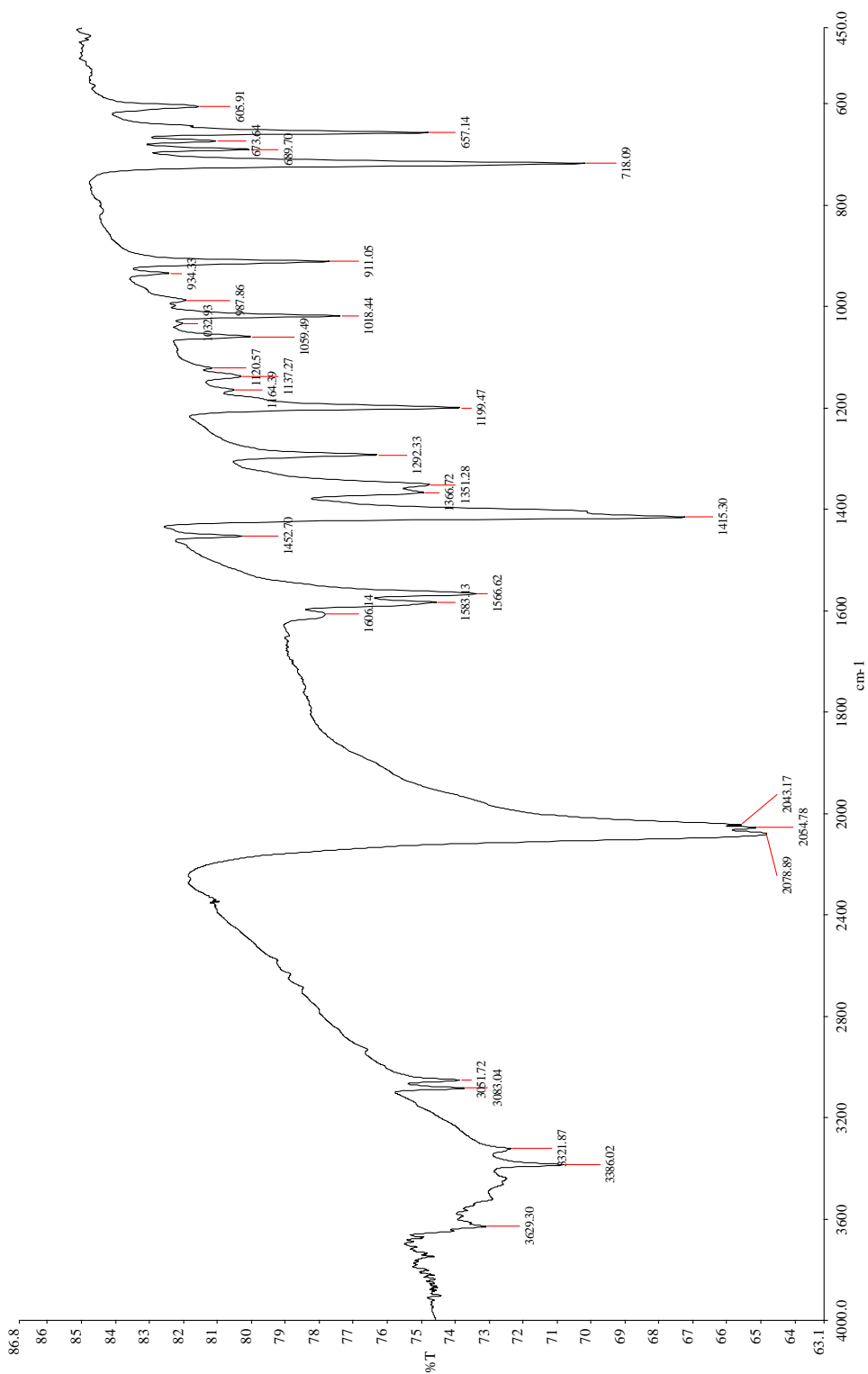
附錄二、化合物 1 之紅外線光譜



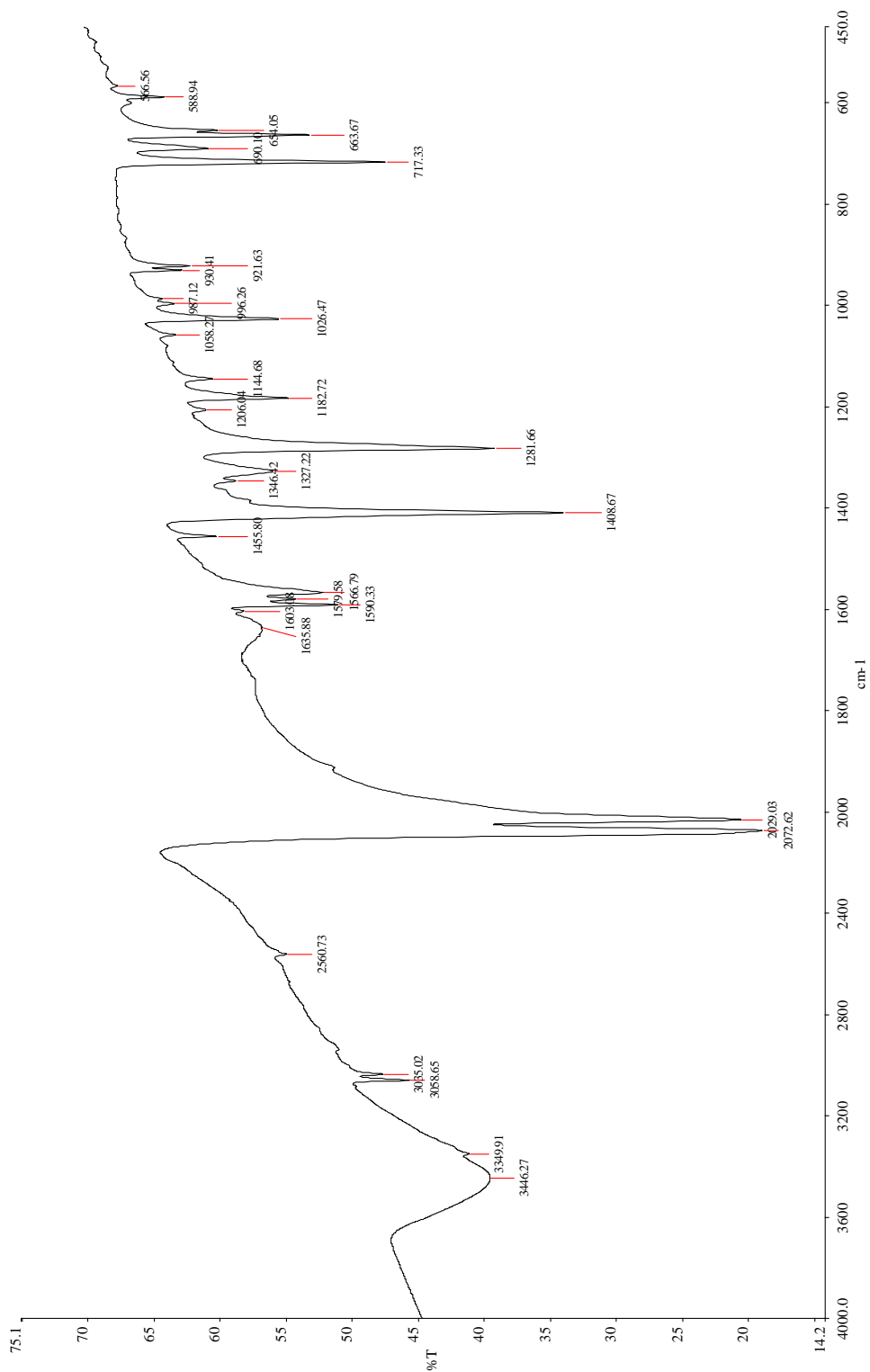
附錄三、化合物 2 之紅外線光譜



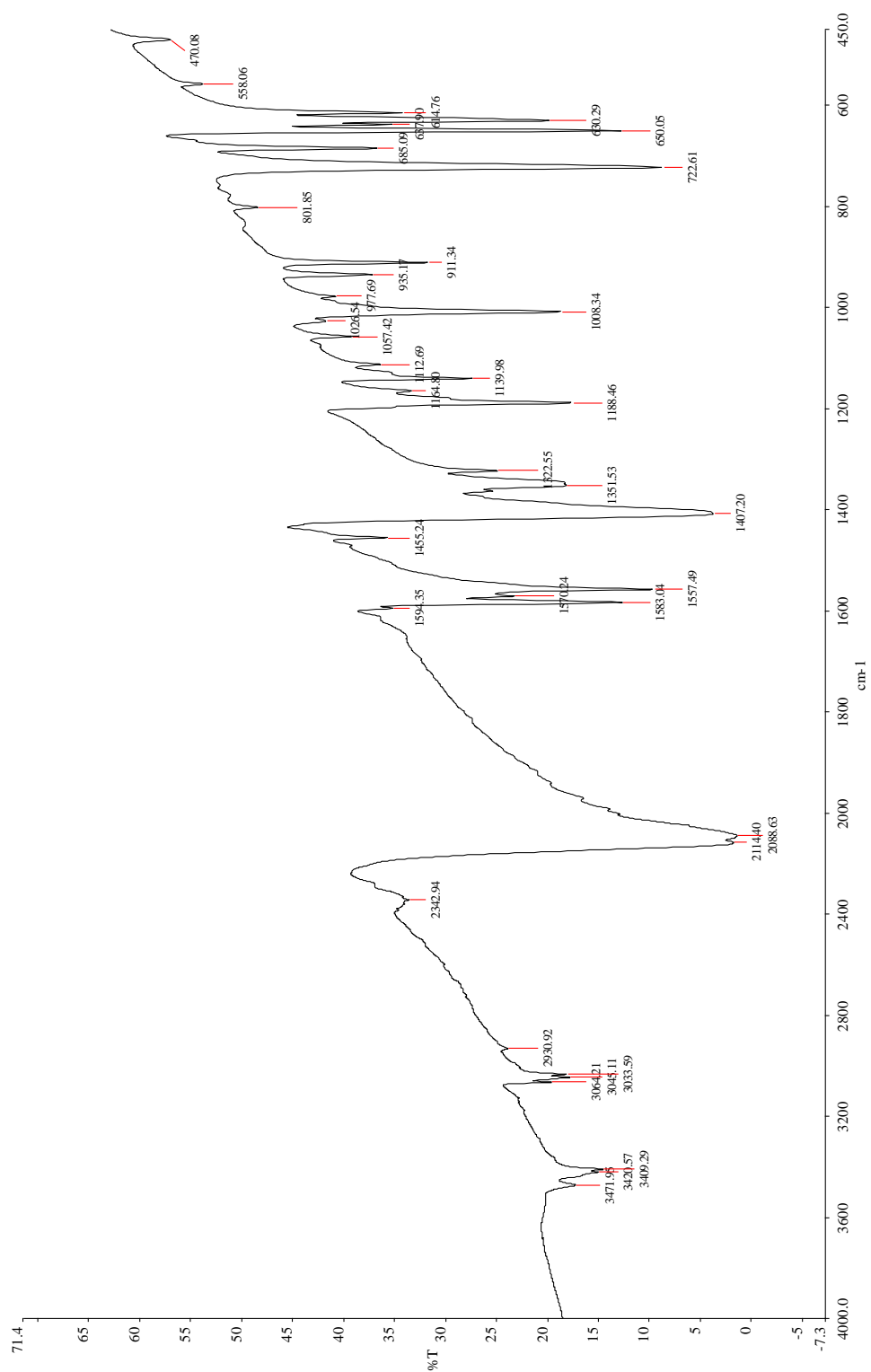
附錄四、化合物 3 之紅外線光譜



附錄五、化合物 4 之紅外線光譜



附錄六、化合物 5 之紅外線光譜



附錄七、化合物 6 之紅外線光譜

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	SEA0001002014120144	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2015.01.07
Supervisor	楊振宜	分析日	2015.01.07
User name	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
JZJ-249	3.287	49.40	21.04	1.29				\$ 1,500
推測值		49.43	21.19	1.33				
JZJ-282	2.109	49.07	24.74	2.04			1	\$ 1,500
	2.138	48.92	24.71	2.02				
推測值		48.33	25.11	1.88				
DSS-059-1	3.164	19.98	64.63	3.88			1	\$ 1,500
	3.197	19.92	64.90	3.76				
推測值		20.80	64.19	3.89				

註：JZJ-282，分子式為 C₁₀ H₉ Co₂ N₁₇ 理論值
為 N：49.07%，C：24.75%，H = 1.87%。

備註:

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
★ Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.35	71.14	6.65		

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

附錄八、化合物 1 之元素分析(sample code : JZJ-282)

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	SEA0001002014100140	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2014.10.16
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2014.10.16
User name:	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY218-4	3.094	7.31	37.46	2.55			1	\$ 1,500
	3.099	7.34	37.25	2.70				
推測值		7.24	37.25	2.69				
LZJ244-1	3.136	46.45	31.36	2.10			1	\$ 1,500
	3.155	46.32	31.60	2.00				
推測值		46.51	31.91	2.01				
LZJ251-1	3.061	46.15	31.55	2.13			1	\$ 1,500
	3.072	46.07	31.32	2.06				
推測值		46.51	31.91	2.01				

備註:

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
★ Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.31	71.16	6.62		

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

附錄九、化合物 2 之元素分析(sample code : LZJ-244-1)

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	SEA0001002014100140	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2014.10.16
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2014.10.16
User name:	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY218-4	3.094	7.31	37.46	2.55			1	\$ 1,500
	3.099	7.34	37.25	2.70				
推測值		7.24	37.25	2.69				
LZJ244-1	3.136	46.45	31.36	2.10			1	\$ 1,500
	3.155	46.32	31.60	2.00				
推測值		46.51	31.91	2.01				
LZJ251-1	3.061	46.15	31.55	2.13			1	\$ 1,500
	3.072	46.07	31.32	2.06				
推測值		46.51	31.91	2.01				

備註:

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
★ Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.31	71.16	6.62		

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

附錄十、化合物 3 之元素分析(sample code : LZJ-251-1)

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	SEA00010020140030124	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2014.03.13
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2014.03.13
User name:	李佳穎		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
JZJ-95-1	5.414	44.48	30.86	2.09			1	\$ 1,500
	5.390	44.49	30.70	2.11				
推測值		44.76	30.71	2.36				

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	10.39	71.05	6.63		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 1 件, 總計金額新台幣: 1,500 元

附錄十一、化合物 4 之元素分析(sample code : JZJ-95-1)

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>103-04-067</u>			
服務單位: <u>東海化學</u>	樣品名稱: <u>JZJ-135</u>			
收件日期: <u>103</u> 年 <u>04</u> 月 <u>08</u> 日	完成日期: <u>103</u> 年 <u>04</u> 月 <u>16</u> 日			
分析結果:				
樣品重量: 1. <u>4.025</u> mg	2. <u>4.083</u> mg	3. <u>-----</u> mg		
實驗值:	N%	C%	H%	S%
1.	<u>47.23</u>	<u>32.08</u>	<u>2.13</u>	<u>-----</u>
2.	<u>47.24</u>	<u>32.05</u>	<u>2.12</u>	<u>-----</u>
3.	<u>-----</u>	<u>-----</u>	<u>-----</u>	<u>-----</u>
推測值:	<u>47.13</u>	<u>32.33</u>	<u>2.04</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>22.98</u>	<u>59.04</u>	<u>5.00</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>04</u> 月 <u>18</u> 日			預約序號: <u>030147</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 5 之元素分析(sample code : JZJ-135)

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	SEA0001002014050119	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2014.05.09
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2014.05.09
User name:	李佳穎		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
JZJ-138	2.416	49.80	21.59	1.62			1	\$ 1,500
	2.405	49.83	21.53	1.65				
推測值		49.43	21.19	1.33				

備註:

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
★ Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.30	71.00	6.79		

特殊建議: 無

★本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 1 件, 總計金額新台幣: 1,500 元

附錄十三、化合物 6 之元素分析(sample code : JZJ-138)