

私立東海大學

化學研究所

碩士論文

含腈基之2,2'-聯吡啶與鑰系金屬的原位水熱反應之

配位化合物其結構與性質

Structures and characterizations of lanthanide  
coordination compounds via *in situ* hydrothermal  
synthesis using cyano-containing 2,2'-bipyridines.

研究生: 李佳穎

指導教授: 楊振宜

中華民國一百零四年

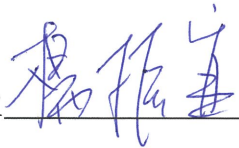


東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 李佳穎 君所提之論文

含腈基之2,2'-聯吡啶與鑰系金屬的原位水熱反應  
之配位化合物其結構與性質

Structures and characterizations of lanthanide coordination compounds via *in situ* hydrothermal synthesis using cyano-containing 2,2'-bipyridines  
係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授  (簽章)

104 年 6 月 26 日



東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 李佳穎 君所提之論文

含腈基之2,2'-聯吡啶與鑰系金屬的原位水熱反應  
之配位化合物其結構與性質

Structures and characterizations of lanthanide  
coordination compounds via *in situ* hydrothermal  
synthesis using cyano-containing 2,2'-bipyridines

論文口試委員會 召集人 蔡惠蓮 (簽章)

委員 楊振宜

羅筆豐

劉彥祥

中華民國 104 年 6 月 26 日



## 致謝

能夠在東海大學順利完成碩士的學業，首先我要感謝指導教授楊振宜老師，感謝老師這兩年來細心與耐心的教導，時時督促我們的實驗狀況、深入地與我們討論實驗中所遇見的各種大小問題，老師對學術研究的認真態度使我欽佩，更是值得學習的良好典範。也要感謝抽空來聆聽我們口試的老師們，感謝成功大學的蔡惠蓮老師、輔仁大學的劉彥祥老師及暨南大學的賴榮豐老師的不吝賜教。還有成大的沈忠佑和陳偉同學，系上的蘭姐，謝謝各位。

還有好用的學長阿東、愛揪吃飯的秉諺、親切可愛的彥文與學姐蕙甄熱心地指點，還有可愛的學弟妹們，會幫忙使力又呆呆的昇龍、培倫、教我羊毛氈的玉琳、俊哲、搞笑無厘頭的峻鴻、總是很配合的明翰、會幫忙烤肉的榮佑、會聊心事的鄉民亦麟跟常常鼓勵我的欣珊，以及我最重要的兩位同學祖禎跟聖博，在實驗室互相打嘴砲的歡樂、還有一起去吃飯看電影、澎湖行還有學業與實驗上共同的砥礪和幫助，還有謝謝化學系讓我有機會結交到暑假遊學團好朋友 remmi，這種種的一切都使我這兩年過得很精彩很難忘，希望畢業以後大家還能保持實驗室情感常常聯絡。





## 摘要

本論文分兩個部分，化合物 **1-9** 皆使用水熱合成法經原位水解反應進行合成。

第一部分，使用 6-腈基-2,2'-聯吡啶(6-cyano-2,2'-bipyridyl, bpCN)通過原位水解反應和在醋酸根(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)的環境下分別與五個鑰系金屬鐿、釵、鉕、鐿和鐿在水熱合成法中得到化合物[Ln(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]<sub>n</sub> (Ln = Dy(**1**), Ho(**2**), Er(**3**), Yb(**4**), Lu(**5**))，其中 bpca 為 6-carboxylate-2,2'-bipyridyl。單晶繞射儀的結果顯示化合物 **1-5** 為等結構，晶系為單斜晶系。為一維鋸齒鏈狀的聚合物，金屬間以醋酸根連接。磁化率的測量結果顯示化合物 **1-4** 皆呈現出反鐵磁性。

第二部分，使用 6,6'-腈基-2,2'-聯吡啶(6,6'-dicyano-2,2'-bipyridyl, bpdCN)通過原位水解反應分別與鑰系金屬釷、釷、鐿和鐿在水熱合成法中得到化合物[Ln<sub>2</sub>(bpdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O (Ln = Gd(**6**), Tb(**7**), Dy(**8**), Lu(**9**); n = 3(**6-9**))，bpdc 為 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate。單晶繞射儀的結果顯示化合物 **6-9** 為等結構，晶系為單斜晶系，為雙核零維化合物，金屬之間以配位子上的羧酸來連接。

化合物 **1-9** 各別利用單晶繞射儀、粉末單晶繞射、熱重分析儀、元素分析儀和超導量子干涉儀進行結構及性質分析。



# Abstract

In this thesis, we focus to design and synthesis of two series of lanthanide coordination compounds through *in-situ* hydrolyzation of cyano groups of 2,2'-bipyridine. We compared these series of new coordination polymers according to structures two parts.

In the first part, the five one-dimensional Ln(III) coordination polymers,  $[\text{Ln}(\text{bpca})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_n$  (Ln = Dy(**1**), Ho(**2**), Er(**3**), Yb(**4**), Lu(**5**)) were synthesized in the presence of  $\text{OAc}^-$  anion. Single-crystal X-ray diffraction analyses reveals that compounds **1-5** are isostructural, crystallize in monoclinic, the achiral  $P2_1/c$  space group and asymmetry units linked by acetate groups to form a one-dimensional zigzag chain.

In the second part, the four compounds  $[\text{Ln}_2(\text{bpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Gd(**6**), Tb(**7**), Dy(**8**), Lu(**9**);  $n = 3(\mathbf{6-9})$ ) were synthesized from the reactions of Ln(III) in  $\text{H}_2\text{O}$  under hydrothermal conditions. Single-crystal X-ray diffraction analyses reveals that compounds **6-9** are isostructural crystallize in monoclinic, the achiral  $P2_1/c$  space group and asymmetry units linked by carboxylate group to form a binuclear complex.

All of compounds **1-9** are characterized by the single crystal X-ray diffraction (XRD), powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis (EA), magnetic susceptibility.

# 目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
英文摘要.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	X
圖目錄.....	XI
<b>第一章 緒論</b>	
1-1 前言.....	1
1-2 自組裝反應.....	2
1-2-1 水熱反應.....	2
1-2-2 室溫自組裝反應.....	3
1-3 超分子簡介.....	4
1-4 金屬的選擇.....	6
<b>第二章 實驗部分</b>	
2-1 實驗儀器.....	7
2-2 實驗設計與動機.....	9
2-3 有機配子 2,2'-bipyridyl-6-cyano (bpCN)之合成.....	12

2-4 有機配子 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicyano (bpdCN)之合成 .....	14
---	----

### 第三章 [Ln(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]<sub>n</sub> 化合物之合成與討論

3-1-1 化合物[Dy(bpca) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> (1)之合成 .....	16
--	----

3-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	17
-----------------------------	----

3-1-3 結構描述.....	20
-----------------	----

3-1-4 粉末繞射.....	22
-----------------	----

3-1-5 熱重分析.....	23
-----------------	----

3-1-6 磁性分析.....	24
-----------------	----

3-2-1 化合物[Ho(bpca) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> (2)之合成 .....	26
--	----

3-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	27
-----------------------------	----

3-2-3 結構描述.....	30
-----------------	----

3-2-4 粉末繞射.....	32
-----------------	----

3-2-5 熱重分析.....	33
-----------------	----

3-2-6 磁性分析.....	34
-----------------	----

3-3-1 化合物[Er(bpca) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> (3)之合成.....	36
---	----

3-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	37
-----------------------------	----

3-3-3 結構描述.....	40
-----------------	----

3-3-4 粉末繞射.....	42
-----------------	----

3-3-5 熱重分析.....	43
-----------------	----

3-3-6 磁性分析.....	44
3-4-1 化合物[Yb(bpca) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> (4)之合成 .....	46
3-4-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	47
3-4-3 結構描述.....	50
3-4-4 粉末繞射.....	52
3-4-5 熱重分析.....	53
3-4-6 磁性分析.....	54
3-5-1 化合物[Lu(bpca) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> (5)之合成 .....	56
3-5-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	57
3-5-3 結構描述.....	60
3-5-4 粉末繞射.....	62
3-5-5 熱重分析.....	63
<b>第四章 [Ln<sub>2</sub>(bpdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O 化合物之合成與討論</b>	
4-1-1 化合物[Gd <sub>2</sub> (bpdc) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O (6)之合成.....	64
4-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	65
4-1-3 結構描述.....	69
4-1-4 粉末繞射.....	71
4-1-5 熱重分析.....	72
4-1-6 磁性分析.....	73

4-2-1 化合物[Tb <sub>2</sub> (bpdc) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O (7)之合成 .....	75
4-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	76
4-2-3 結構描述.....	80
4-2-4 粉末繞射.....	82
4-2-5 熱重分析.....	83
4-2-6 磁性分析.....	84
4-3-1 化合物[Dy <sub>2</sub> (bpdc) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O (8)之合成.....	86
4-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	87
4-3-3 結構描述.....	88
4-3-4 粉末繞射.....	89
4-3-5 熱重分析.....	90
4-3-6 磁性分析.....	95
4-4-1 化合物[Lu <sub>2</sub> (bpdc) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O (9)之合成 .....	97
4-4-2 單晶 X-ray 繞射結構分析 .....	98
4-4-3 結構描述.....	102
4-4-4 粉末繞射.....	104
4-4-5 熱重分析.....	105
<b>第五章 結論 .....</b>	<b>106</b>
參考文獻 .....	107



附錄一 化合物 1 之紅外線光譜 .....	111
附錄二 化合物 2 之紅外線光譜 .....	112
附錄三 化合物 3 之紅外線光譜 .....	113
附錄四 化合物 4 之紅外線光譜 .....	114
附錄五 化合物 5 之紅外線光譜 .....	115
附錄六 化合物 6 之紅外線光譜 .....	116
附錄七 化合物 7 之紅外線光譜 .....	117
附錄八 化合物 8 之紅外線光譜 .....	118
附錄九 化合物 9 之紅外線光譜 .....	119
附錄十 bpCN 之紅外線光譜 .....	120
附錄十一 bpdCN 之紅外線光譜 .....	121
附錄十二 化合物 1 元素分析儀報告書 .....	122
附錄十三 化合物 2 元素分析儀報告書 .....	123
附錄十四 化合物 3 元素分析儀報告書 .....	124
附錄十五 化合物 4 元素分析儀報告書 .....	125
附錄十六 化合物 5 元素分析儀報告書 .....	126
附錄十七 化合物 6 元素分析儀報告書 .....	127
附錄十八 化合物 7 元素分析儀報告書 .....	128
附錄十九 化合物 8 元素分析儀報告書 .....	129

附錄二十 化合物 9 元素分析儀報告書 .....	130
---------------------------	-----

## 表目錄

表 3-1 化合物 <b>1</b> 之單晶繞射數據.....	18
表 3-2 化合物 <b>1</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	19
表 3-3 化合物 <b>2</b> 之單晶繞射數據 .....	28
表 3-4 化合物 <b>2</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	29
表 3-5 化合物 <b>3</b> 之單晶繞射數據 .....	38
表 3-6 化合物 <b>3</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	39
表 3-7 化合物 <b>4</b> 之單晶繞射數據 .....	48
表 3-8 化合物 <b>4</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	49
表 3-9 化合物 <b>5</b> 之單晶繞射數據 .....	58
表 3-10 化合物 <b>5</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	59
表 4-1 化合物 <b>6</b> 之單晶繞射數據 .....	66
表 4-2 化合物 <b>6</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	67
表 4-3 化合物 <b>7</b> 之單晶繞射數據 .....	77
表 4-4 化合物 <b>7</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	78
表 4-5 化合物 <b>8</b> 之單晶繞射數據 .....	88
表 4-6 化合物 <b>8</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	89
表 4-7 化合物 <b>9</b> 之單晶繞射數據 .....	99
表 4-8 化合物 <b>9</b> 之主要鍵長(Å)及鍵角(°) .....	100



## 圖目錄

圖 1-1 功能性 MoFs 於各項應用之合成.....	1
圖 1-2 Teflon 容器與不銹鋼反應器.....	2
圖 1-3 室溫自組裝的分層法.....	3
圖 1-4 室溫自組裝的蒸氣擴散法.....	4
圖 1-5 稀土元素在美國 2013 年應用上的百分比.....	6
圖 2-1 bpCN 水解成 Hbpca .....	9
圖 2-2 Hbpca 不同的配位環境 .....	9
圖 2-3 bpdCN 水解成 H <sub>2</sub> bpdc .....	10
圖 2-4 H <sub>2</sub> bpdc 不同的配位環境.....	11
圖 3-4 化合物 1 的結構 .....	20
圖 3-5 Dy 金屬配位環境 .....	21
圖 3-6 化合物 1 一維鋸齒鏈狀結構圖 .....	21
圖 3-7 化合物 1 粉末繞射理論值和實驗值對照 .....	22
圖 3-8 化合物 1 熱重分析數據.....	23
圖 3-9 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖 .....	25
圖 3-10 化合物 1 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖 .....	25
圖 3-11 化合物 2 的結構.....	30
圖 3-12 Ho 金屬配位環境.....	31

圖 3-13 化合物 2 一維鋸齒鏈狀結構圖 .....	31
圖 3-14 化合物 2 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	32
圖 3-15 化合物 2 熱重分析數據.....	33
圖 3-16 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖.....	35
圖 3-17 化合物 2 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖 .....	35
圖 3-18 化合物 3 的結構 .....	40
圖 3-19 Er 金屬配位環境.....	41
圖 3-20 化合物 3 一維鋸齒鏈狀結構圖 .....	41
圖 3-21 化合物 3 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	42
圖 3-22 化合物 3 熱重分析數據.....	43
圖 3-23 化合物 3 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖.....	45
圖 3-24 化合物 3 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖 .....	45
圖 3-25 化合物 4 的結構 .....	50
圖 3-26 Yb 金屬配位環境.....	51
圖 3-27 化合物 4 一維鋸齒鏈狀結構圖 .....	51
圖 3-28 化合物 4 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	52
圖 3-29 化合物 4 熱重分析數據.....	53
圖 3-30 化合物 4 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖.....	55
圖 3-31 化合物 4 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖 .....	55

圖 3-32 化合物 5 最小不對稱單元.....	60
圖 3-33 Lu 金屬配位環境.....	61
圖 3-34 化合物 5 一維鋸齒鏈狀結構圖.....	61
圖 3-35 化合物 5 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	62
圖 3-36 化合物 5 熱重分析數據.....	63
圖 4-1 化合物 6 的結構.....	69
圖 4-2 (a) Gd1 的配位環境；(b) Gd2 的配位環境.....	70
圖 4-3 化合物 6 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	71
圖 4-4 化合物 6 熱重分析數據.....	72
圖 4-5 化合物 6 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖.....	74
圖 4-6 化合物 6 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖.....	74
圖 4-7 化合物 7 的結構.....	80
圖 4-8 (a) Tb1 的配位環境；(b) Tb2 的配位環境.....	81
圖 4-9 化合物 7 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	82
圖 4-10 化合物 7 熱重分析數據.....	83
圖 4-11 化合物 7 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖.....	85
圖 4-12 化合物 7 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖.....	85
圖 4-13 化合物 8 的結構.....	91
圖 4-14 (a) Dy1 的配位環境；(b) Dy2 的配位環境.....	92

圖 4-15 化合物 <b>8</b> 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	93
圖 4-16 化合物 <b>8</b> 熱重分析數據.....	94
圖 4-17 化合物 <b>8</b> 直流磁化率 $\chi_M$ 和 $\chi_M T$ 對溫度做圖.....	96
圖 4-18 化合物 <b>8</b> 直流磁化率 $\chi_M^{-1}$ 對溫度做圖.....	96
圖 4-19 化合物 <b>9</b> 的結構.....	102
圖 4-20 (a) Lu1 的配位環境；(b) Lu2 的配位環境.....	103
圖 4-21 化合物 <b>9</b> 粉末繞射理論值和實驗值對照.....	104
圖 4-22 化合物 <b>9</b> 熱重分析數據.....	105
圖 5-1 化合物 <b>1-5</b> 的一維結構示意圖.....	106
圖 5-2 化合物 <b>6-9</b> 的零維結構示意圖.....	107



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

最近幾年因為科技的進步，材料的研究逐漸多樣化。在無機材料的發展上，使用有機配位子與金屬配位形成有機金屬配位體的研究漸漸的受人注意。如何合成這些配位材料使其成為可以被利用的替代資源，是目前的重要課題。設計複雜的超分子架構須有多方面的考量，包含對反應環境的掌控及有機配位子的選擇，些微不同的反應條件都可能會產生不同的結構，像是溫度、壓力、反應時間、溶劑及 pH 等等。研究者利用超分子作用的理念合成材料物質，期望可以讓這些物質應用在各個方面。

利用經由設計的配位聚合物可以形成金屬-有機骨架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 為近年來熱門的研究，具有特殊功能的可以應用，例如磁性<sup>1,2</sup>、放光<sup>3</sup>、鐵電性<sup>4,5</sup>、催化<sup>6</sup>或具有孔洞性質的配位聚合物也可以應用於離子交換、分離和氣體儲存<sup>7,8,9</sup>等方面。而現今在磁性的探討也是一項熱門的研究，

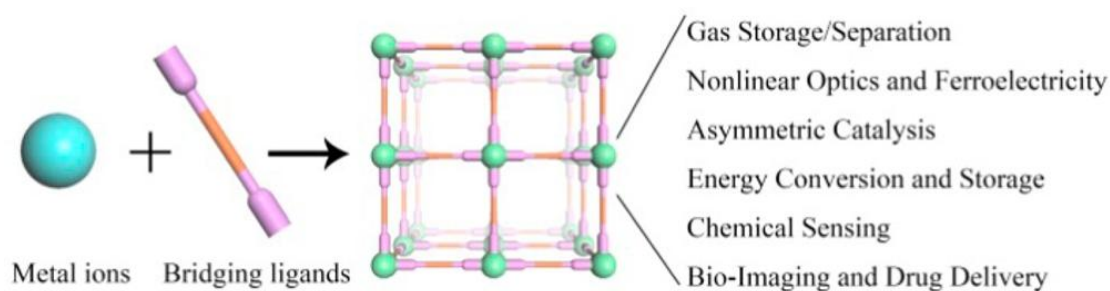


圖 1-1 功能性 MOFs 於各項應用之合成<sup>10</sup>

## 1-2 自組裝反應

合成實驗中，如果反應太快，晶體的品質就不會太好，可能是太小或者是呈現粉末狀，不能滿足單晶繞射實驗的要求；反應太慢，又會影響實驗的速度，所以必須選擇適合的方法來合成品質好、尺寸適合的晶體。合成配位聚合物的方法有很多，常見的有水熱反應及室溫自主裝合成兩種<sup>11</sup>，本論文皆使用水熱自主裝合成，說明如下。

### 1-2-1 水熱反應

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



圖 1-2 Teflon 容器與不鏽鋼反應器

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

溫過程中結晶，提供一個良好的養晶環境。

## 1-2-2 室溫自組裝反應

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

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

### (a)分層法

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

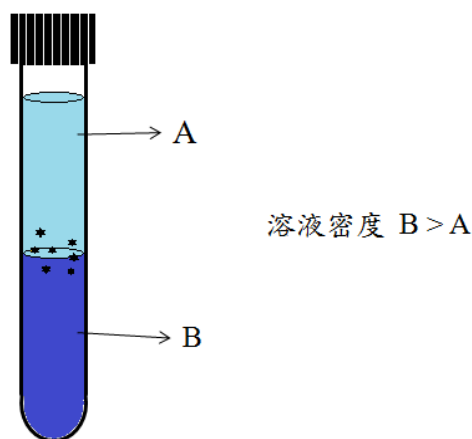


圖 1-3 室溫自組裝的分層法

### (b) 蒸氣擴散法

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

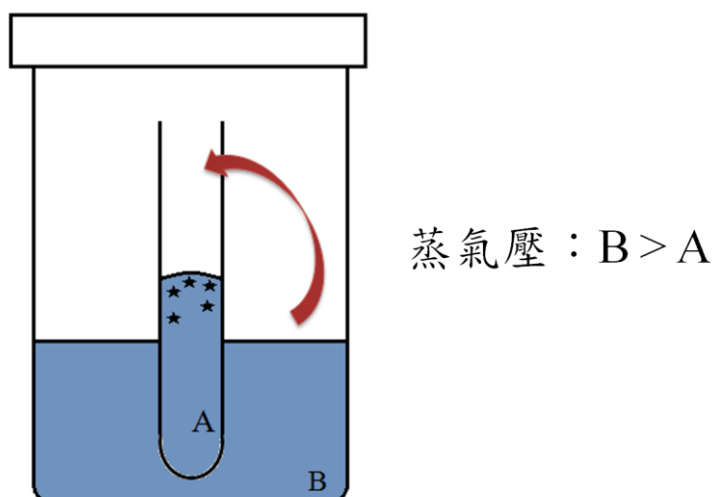


圖 1-4 室溫自組裝的蒸氣擴散法

### 1-3 超分子簡介

早期 D.J. Cram, J.-M. Lehn 和 C.J. Pedersen 三人共同獲頒諾貝爾化學獎，以肯定他們在物種間非共價鍵結(noncovalent bonding)領域的成就。超分子就是分子之間藉由分子間作用力去做連接，形成超分子。Lehn 最早提出超分子一詞，並提出「超分子化學乃分子組合與分子

間鍵結的化學，藉由組合兩種或兩種以上的組合份子構成具有特定構造和功能的完整形式的一種化學。」的論述。分子間非共價吸引力統稱凡得瓦力(Van der Waals forces)，而非共價作用力可以大概地分成三種作用力。

(a) 氫鍵

氫原子與電負度大、半徑小的原子 X(如：氟、氧、氮。)之間以共價鍵連接，如果與電負度大的原子 Y 接近，在 X 與 Y 之間以氫為媒介，形成 X-H...Y 的一種特殊的分子間與分子內相互作用，叫做氫鍵<sup>12,13</sup>，可被視為一種特殊的偶極與偶極作用力 (dipole-dipole interaction, 5~50 kJ mol<sup>-1</sup>)。

(b) 其他非共價引力(如：離子-離子、離子-偶極、陽離子- $\pi$ 、 $\pi$ - $\pi$  堆疊<sup>14,15,16</sup>、凡得瓦力、疏水相互作用)。

(c) 金屬-配位子鍵結

## 1-4 金屬的選擇

本篇論文使用鑰系的主要原因是因為以 2,2'-bipyridyl 作為 C5 的取代基在過去的文獻上發表較少且幾乎為過渡金屬。基於鑰系與過渡金屬不同的特性，使鑰系金屬在最近幾年來更多地被研究開發，在工業上佔有的重要性和實用性逐年上升。除了本身比過渡金屬有更高的配位數和配位靈活性，可以合成出多樣化的有機金屬架構，並且廣於應用，鑰系離子半徑隨著原子序增加而收縮也有利於合成出多樣化的晶體結構。由於具有大的角動量和晶場效應，鑰系元素也被廣泛應用於設計單分子磁鐵(single-molecule-magnet, SMM)<sup>17-22</sup>。

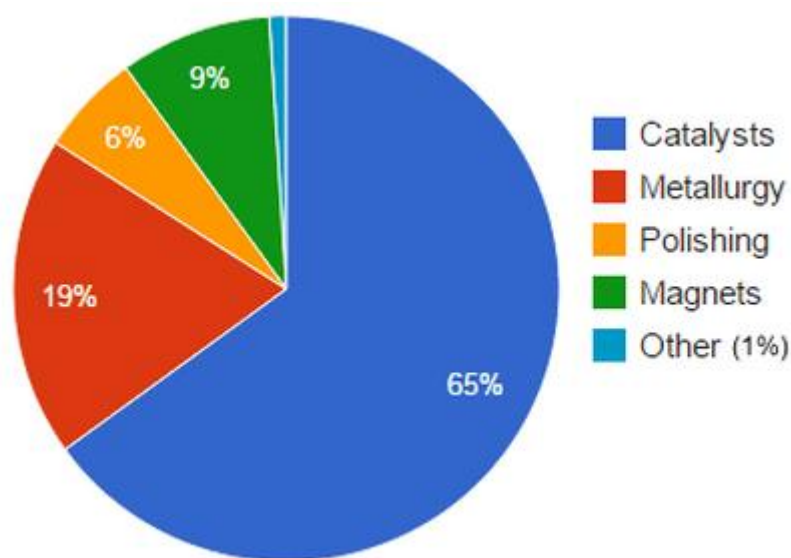


圖 1-5 稀土元素在美國 2013 年應用上的百分比

鑰系有機金屬有獨特的光學<sup>23</sup>和磁性，可應用於生物醫學<sup>24</sup>和免疫來偵測癌症，也可以用於雷射和光纖，且具有高顏色純度和相對長的半生期。基於上述鑰系離子的特性，本篇論文選擇用鑰系來做為金屬。

## 第二章 實驗部分

### 2-1 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  $450-4000\text{cm}^{-1}$ 。

#### 粉末 X-光繞射分析儀

使用 SHIADZU XRD-7000S X-ray diffractometer 進行分析，以 Cu-K $\alpha$  射線 (波長 = 0.1541 nm) 為光源，以一分鐘  $2^\circ$  的速率，從 5 到 50。

#### 熱重分析儀

使用熱重分析儀(EXSTAR 6200)進行量測，使用約 5mg 的樣品，每分鐘上升  $5^\circ\text{C}$ ，於通有氮氣下操作。溫度量測範圍從室溫到  $800^\circ\text{C}$ 。

#### 元素分析

委託中興貴儀中心 陳宜絹 小姐代為量測。所使用的儀器為 Elementar vario EL III，量測元素為碳、氫、氮。

## 單晶 X-光繞射儀

委託台大貴儀中心 李錦祥 博士和台師大 郭頂審 先生，樣品以瓶裝包含母液方式送測。或使用成大儀設中心代為測量。成大與中研院使用的儀器為 Bruker SMART Apex II CCD ；台大和台師大為 Bruker Enraf-Nonius Kappa CCD。

## 磁性測量

測量直流磁化率。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，再使正己二十烷凝固，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):

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。



## 2-2 實驗設計與動機

利用 2,2'-bipyridyl 作為 C5 的取代基在目前文獻中發表較少，所以第一部分本實驗參考 Xiong 等人的實驗方法，利用 6-cyano-2,2'-bipyridyl (bpCN)、醋酸鈉和銅系金屬，於水熱條件下經原位水解反應合成。氰類化合物在酸或鹼的環境下，經水解可生成羧酸，是一種典型的有機反應。利用 bpCN 於水熱合成方法中原位水解形成 6-carboxylate-2,2'-bipyridyl (Hbpca) 為配體的配位化合物，如圖 2-1，並探討其結構與磁性。

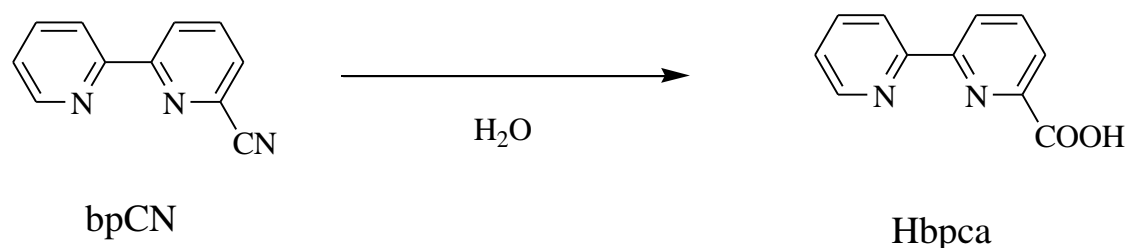


圖 2-1 bpCN 水解成 Hbpca

以 Hbpca 為配體與金屬可能的配位模式如下：

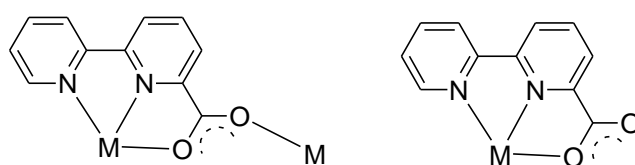


圖 2-2 Hbpca 目前所見之不同配位環境

另外，也有直接以 6-carboxylate-2,2'-bipyridyl<sup>25</sup> 或

6,6'-carboxylate-2,2'-bipyridyl 做為配位子，與過渡金屬配位後在結構<sup>26,27,28</sup>、磁性<sup>29,30,31</sup>、催化<sup>32</sup>和發光<sup>33</sup>方面陸續做過探討在過去的文獻中被發表數量相當多。以 6,6'-carboxylate-2,2'-bipyridyl (H<sub>2</sub>bpdc) 作為配體在與 6-carboxylate-2,2'-bipyridyl 相較之下比先前有更多實驗發表，是因為 6,6'-carboxylate-2,2'-bipyridyl 可以藉由不同配位模式而有較多的配位模式，在化合物的結構上有更多的配位多樣性，不同的電子傳導路徑也會表現出不同的磁性行為，配位環境如圖 2-4。本論文在配體的部分，使用與第一部分相同的方法，先合成出 6,6'-dicyano-2,2'-bipyridyl (bpdCN)，並於水熱合成法中經原位水解反應，將氰基經水解生成羧酸基。

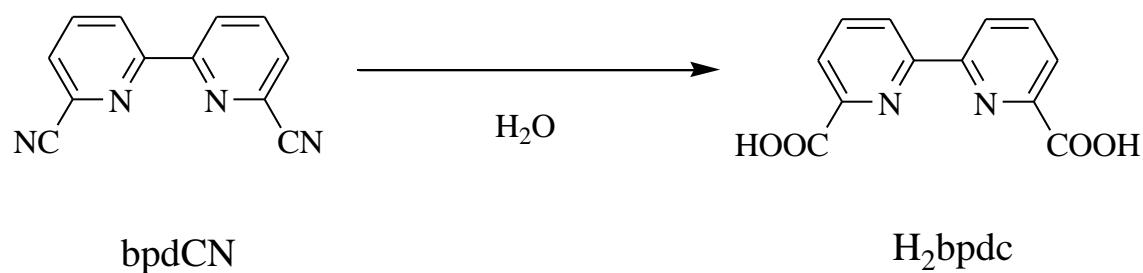


圖 2-3 bpdCN 水解成 H<sub>2</sub>bpdc

以  $H_2bpdC$  為配體與金屬可能的配位模式如下：

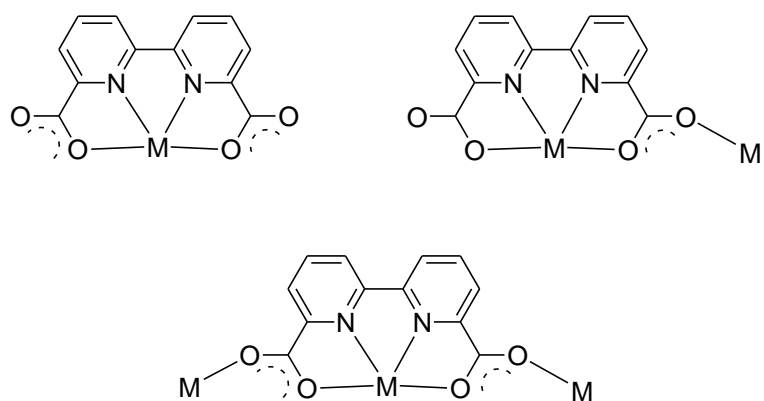
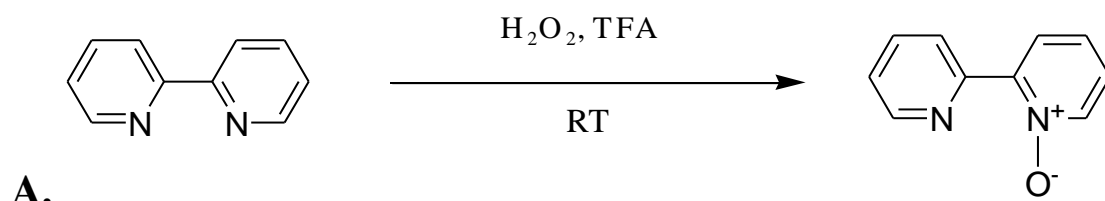
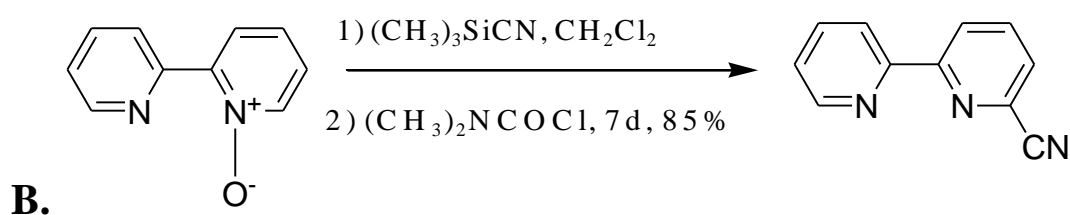


圖 2-4  $H_2bpdC$  目前所見之不同配位環境

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



1. 合成方式參考 F. W.Joachim Demnitz 在 1998 年發表的文獻<sup>34</sup>。
2. 取 2,2'-bipyridine (0.62 g, 4.0 mmol)，加入三氟醋酸 (3 mL, 40 mmol) 內，於室溫下攪拌 10 分鐘，使之完全溶解。
3. 加入 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.6 mL, 6.0 mmol) 後於室溫下反應 2 小時。
4. 反應完後，加入 50 mL 氯仿於反應瓶內，利用 6N NaOH (5× 10mL) 萃取，取水層，再將水層用氯仿萃取，取有機層，無水硫酸鎂乾燥後，過濾並濃縮，得出白色固體產物 2,2'-bipyridine-N-oxide (bpNO) 0.53 g，產率 79%。



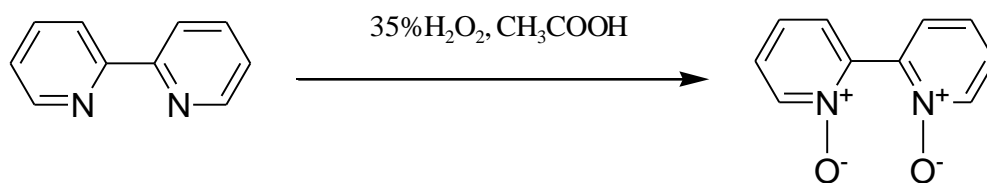
5. 合成方式參考 Björn Åkermark 在 1998 年發表的文獻<sup>35</sup>。
6. 取 2,2'-bipyridine-N-oxide (0.53 g, 3.0 mmol) 和 trimethylsilyl cyanide (0.34 g, 3.3 mmol) 加入二氯甲烷 (10 mL)，在室溫下攪拌 5 分鐘。

7. 加入 dimethylcarbonyl chloride (0.36 g, 3.3 mmol) 後於室溫下反應 7 天。

8. 反應完後加入 80mL 乙醚，利用萃取的方式使用 5% NaHCO<sub>3</sub> 洗有機層，無水硫酸鎂乾燥有機層後，過濾並濃縮，得出白色固體產物 2,2'-bipyridyl-6-cyano (bpCN) 0.48 g，產率 85%。

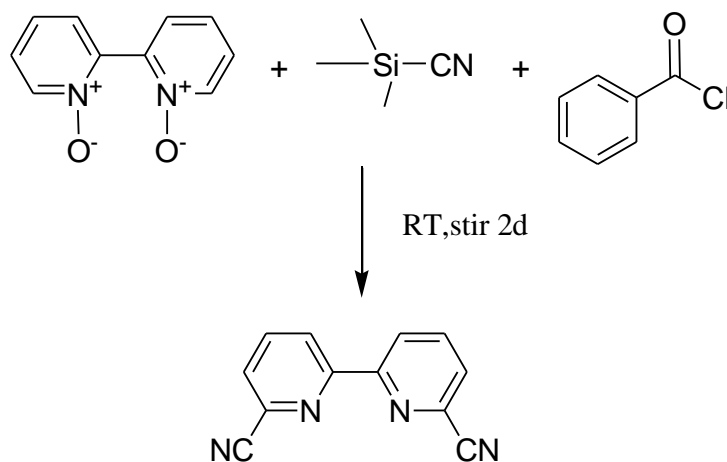
IR 光譜數據(附錄十) (KBr 壓片，cm<sup>-1</sup>)：3444(s)，3066(w)，2234(m)，1634(m)，1583(vs)，1555(m)，1475(m)，1452(m)，1426(vs)，1294(w)，1267(w)，1202(w)，1157(m)，1148(m)，1121(w)，1093(w)，1076(m)，1045(m)，1020(w)，988(s)，967(w)，896(w)，858(w)，826(s)，774(vs)，739(s)，711(w)，645(s)，620(m)，576(w)。

## 2-4 有機配子 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicyano (bpdCN)之合成



**A.**

1. 合成方式參考 Nantka-Namirski 在 1992 年發表的文獻<sup>36</sup>。
2. 取 2,2'-bipyridine (6.24 g, 40 mmol)，將之溶解於乙酸(40 mL, 1.0 mmol)。
3. 在冰浴的狀態下，緩慢地加入 34 mL 的 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。
4. 將反應物維持在 60 °C，以磁石攪拌 5 個小時之後，再次加入 32 mL 的 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，以磁石攪拌反應至 24 個小時。
5. 加入 1000 mL 的丙酮。
6. 於室溫下靜置，即有 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide 晶體產物 5.94 g，產率 79%。



**B.**

7. 合成方式參考 M. Mazzanti 在 2009 年發表的文獻<sup>37</sup>。

8. 取 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide (3.00g, 16 mmol)，加入(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN (6.3g, 64 mmol)與 53 mL 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，於室溫下攪拌 1 小時。
9. 加入 benzoyl chloride (4.5g, 32 mmol)，以磁石攪拌反應 2 天，溶液會呈現淡黃濁狀。
10. 加入 10% 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 100 mL，以磁石攪拌 1 小時。
11. 發現有分層現象，將水層過濾，得到白色固體產物，並以 hexane 清洗，產物重 1.75 g，產率 53%。

IR 光譜數據(附錄十一) (KBr 壓片, cm<sup>-1</sup>): 3435(m), 3094(w), 3079(w), 2235(m), 2009(w), 1929(w), 1853(w), 1737(w), 1670(w), 1577(vs), 1556(s), 1434(vs), 1424(s), 1280(w), 1207(w), 1156(vs), 1100(m), 1080(s), 989(s), 920(w), 803(vs), 787(m), 734(m), 637(m), 592(s), 562(m)。





### 第三章 [Ln(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]<sub>n</sub>

#### (Ln= Dy, Ho, Er, Yb, Lu)化合物之合成與討論

##### 3-1-1 化合物[Dy(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)](1)之合成：

將 bpCN (18.2 mg, 0.1 mmol) 、 Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (43.9 mg, 0.1 mmol)和 Na(CH<sub>3</sub>COO) (40.8 mg, 0.1 mmol )共同放置於鐵氟龍反應器，加入水 6 mL 後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色塊狀晶體為[Dy(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]，以 bpCN 為基準計算所得產率約為 27%。

分子式：C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>DyN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>，元素分析理論值 [C % : 46.50 ; H % : 2.76 ; N % : 9.04]，實際值 [C % : 45.97 ; H % : 2.74 ; N % : 8.94]。IR 光譜數據(附錄一) (KBr 壓片, cm<sup>-1</sup>): 3530(m), 3419(m), 3196(w), 3110(m), 3074(m), 3038(m), 1994(w), 1925(w), 1881(w), 1655(vs), 1595(vs), 1573(s), 1550(s), 1446(vs), 1359(vs), 1303(m), 1266(m), 1246(m), 1192(m), 1154(s), 1111(w), 1086(m), 1056(w), 1045(w), 1015(s), 979(w), 954(w), 911(w), 878(s), 847(m), 805(m), 772(vs), 743(w), 726(m), 685(s), 652(m), 643(m), 628(m), 607(w), 555(w), 471(m), 454(w)。

### 3-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是利用成大儀設中心單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II 收集化合物 **1** 繞射數據，使用鉬靶 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 15973 個繞射點，其中有 5095 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-14 \leq k \leq 19$ ,  $-11 \leq l \leq 11$ 。以重原子法 (Patterson method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的 (atomic position) 位置與熱擾動參數 (thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0411$ ,  $wR_2 = 0.1122$ ,  $GoF = 1.237$ ，剩餘的最大電子密度小於  $3.502 \text{ e \AA}^{-3}$ 。晶體為無色塊狀，大小為  $0.321 \times 0.301 \times 0.275 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ ： $a = 16.0688(19) \text{ \AA}$ ， $b = 15.5907(18) \text{ \AA}$ ， $c = 9.3633(11) \text{ \AA}$ ， $\beta = 99.321(2)^\circ$ 。  $V = 2314.8(5) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D = 1.779 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 3-1。主要鍵長及鍵角數據列於表 3-2。

表 3-1 化合物 1 之單晶繞射數據

Empirical formula	$C_{24} H_{17} Dy N_4 O_6$
Formula weight	619.92
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a$	16.0688(19) Å
$b$	15.5907(18) Å
$c$	9.3633(11) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	99.321(2) °
$\gamma$	90°
Volume	2314.8(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.779 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.276 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1212
Theta range for data collection	1.28 to 27.13°
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20, -14 \leq k \leq 19,$ $-11 \leq l \leq 11$
Reflections collected	15973
Independent reflections	5095 [R(int) = 0.0408]
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Goodness-of-fit on $F^2$	1.237
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0411, wR_2 = 0.1122$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0629, wR_2 = 0.1236$
Largest diff. peak and hole	3.502 and -1.179 e.Å <sup>-3</sup>
$R_1 = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o  \quad wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	

表 3-2 化合物 **1** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Dy(1)-O(13)	2.260(4)	O(2)-Dy(1)-N(1)	78.45(14)
Dy(1)-O(23)#1	2.265(4)	O(13)-Dy(1)-N(4)	140.55(16)
Dy(1)-O(17)	2.287(4)	O(23)#1-Dy(1)-N(4)	83.57(17)
Dy(1)-O(2)	2.290(4)	O(17)-Dy(1)-N(4)	77.24(15)
Dy(1)-N(1)	2.498(5)	O(2)-Dy(1)-N(4)	66.59(14)
Dy(1)-N(4)	2.501(5)	N(1)-Dy(1)-N(4)	126.88(17)
Dy(1)-N(3)	2.601(5)	O(23)#1-Dy(1)-N(3)	75.11(16)
Dy(1)-N(2)	2.600(5)	O(17)-Dy(1)-N(3)	78.06(16)
O(23)-Dy(1)#2	2.265(4)	O(2)-Dy(1)-N(3)	129.44(14)
O(13)-Dy(1)-O(23)#1	92.89(17)	N(1)-Dy(1)-N(3)	137.27(15)
O(13)-Dy(1)-O(17)	89.25(16)	N(4)-Dy(1)-N(3)	62.97(16)
O(23)#1-Dy(1)-O(17)	152.00(16)	O(13)-Dy(1)-N(2)	79.70(16)
O(13)-Dy(1)-O(2)	152.40(15)	O(23)#1-Dy(1)-N(2)	77.83(16)
O(23)#1-Dy(1)-O(2)	96.33(16)	O(17)-Dy(1)-N(2)	129.89(15)
O(17)-Dy(1)-O(2)	94.54(17)	O(2)-Dy(1)-N(2)	76.93(15)
O(13)-Dy(1)-N(1)	78.02(15)	N(1)-Dy(1)-N(2)	63.17(16)
O(23)#1-Dy(1)-N(1)	140.89(16)	N(4)-Dy(1)-N(2)	136.66(15)
O(17)-Dy(1)-N(1)	66.73(15)	N(3)-Dy(1)-N(2)	143.77(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

### 3-1-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **1** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **1** 的最小不對稱單元含有一個鎢金屬離子、兩個 bpca 配位體、一個醋酸和一個配位的水分子所組成。其中，鎢金屬離子呈現八配位，為扭曲的三角十二面體 (trigonal dodecahedron) 幾何形狀 (圖 3-5)。其配位環境由兩個醋酸上的氧原子連接 (O13、O23)、四個配位體上的氮原子 (N1、N2、N3、N4) 及兩個配位體上羧酸的氧原子 (O2、O17) 所連接，如圖 3-4。

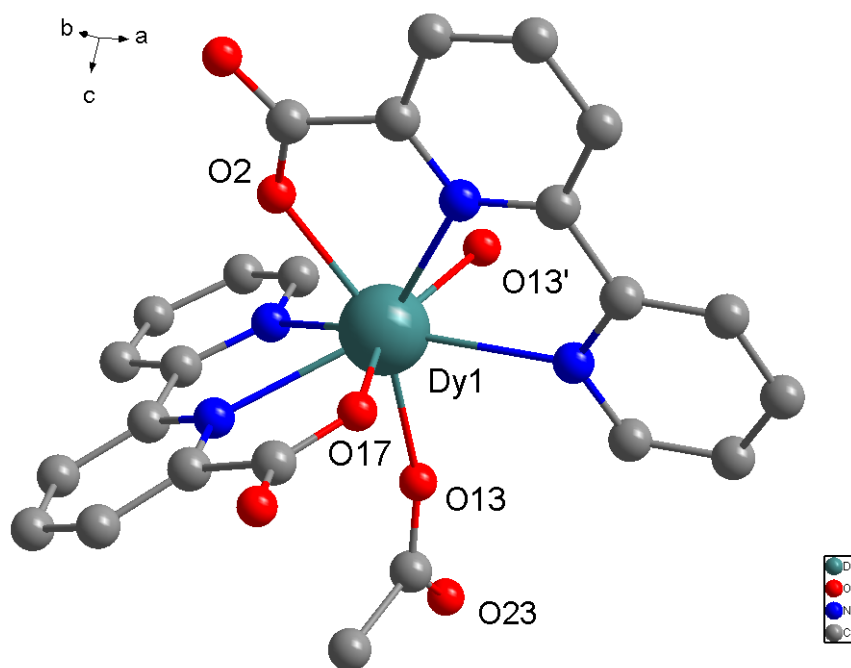


圖 3-4 化合物 **1** 的結構

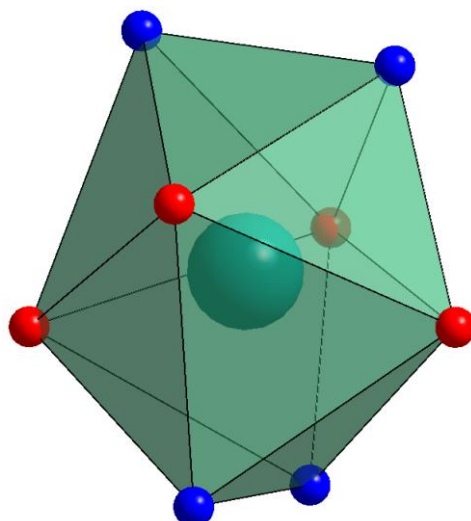


圖 3-5 Dy 金屬配位環境

(周圍原子 N1、N2、N3、N4、O2、O13、O17 與 O23)

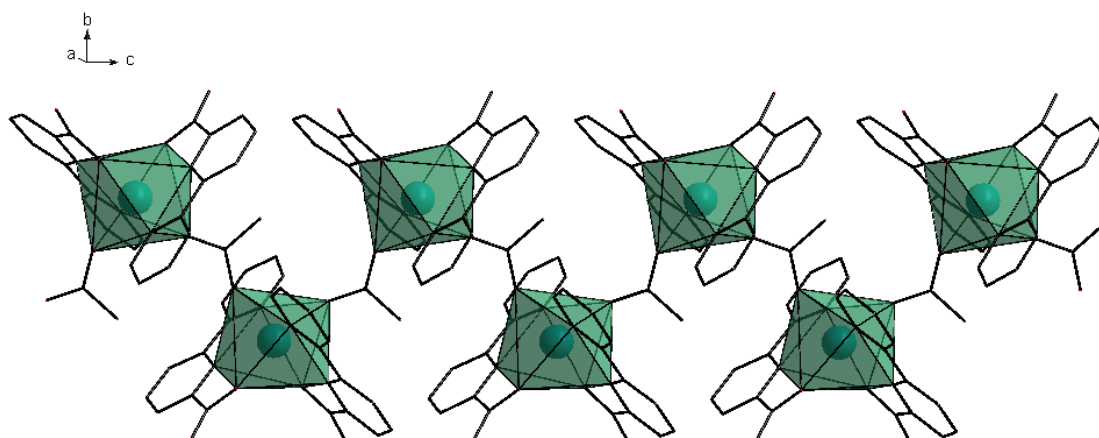


圖 3-6 化合物 1 一維鋸齒鏈狀結構圖

將結構繼續延展，經由醋酸橋接各個單元，可以發現會形成一維鋸齒鏈狀(zigzag)的結構(圖 3-6)。Dy----Dy 金屬之間的距離為 6.648 Å。

### 3-1-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **1** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 3-7 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

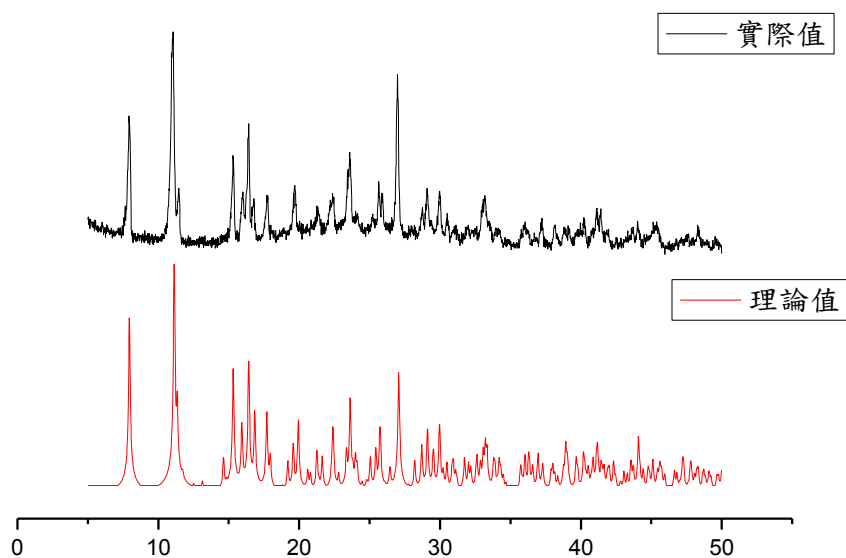


圖 3-7 化合物 **1** 粉末繞射理論值和實驗值對照

### 3-1-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **1** 之熱穩定度，如圖 3-8，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。當此化合物 **1** 開始加熱時，重量百分比對溫度呈現近幾水平的曲線關係，直到加熱溫度到達  $405^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解，可見醋酸所橋接形成的一維結構熱穩定度良好。

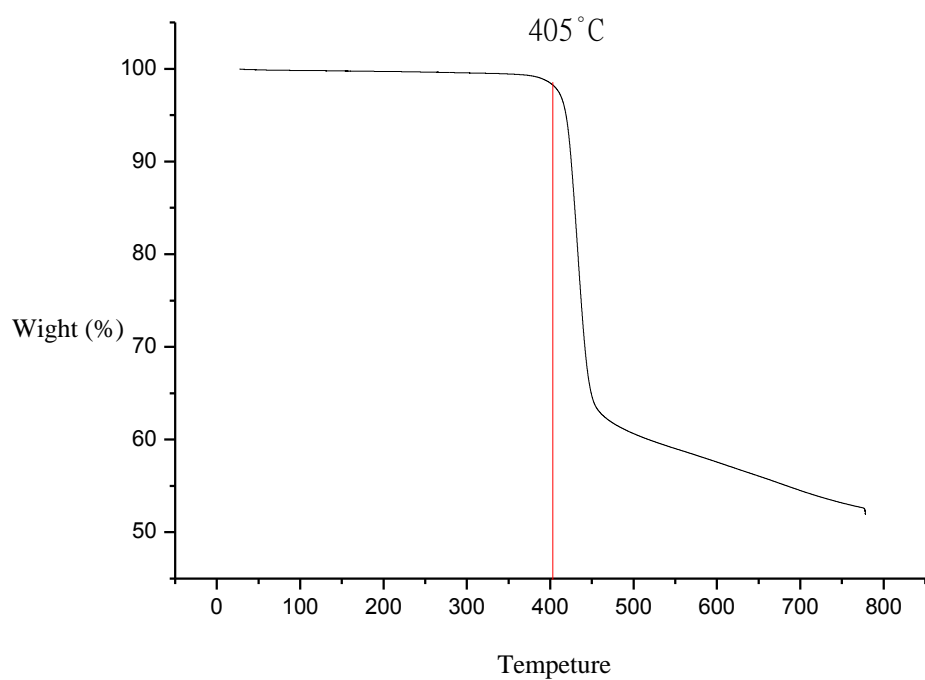


圖 3-8 化合物 **1** 熱重分析數據



### 3-1-6 磁性分析：

取 34.42 mg 的化合物 **1** 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論<sup>38</sup>，對每個 Dy(III)單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁感化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 3-9、3-10。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $15.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $11.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 現象或 Dy(III)離子間的反鐵磁作用所造成曲線下降，單核 Dy(III)化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $14.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值略高於理論值。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於 100-300K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-10 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 15.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -8.57 \text{ K}$ ，為反鐵磁性作用力。

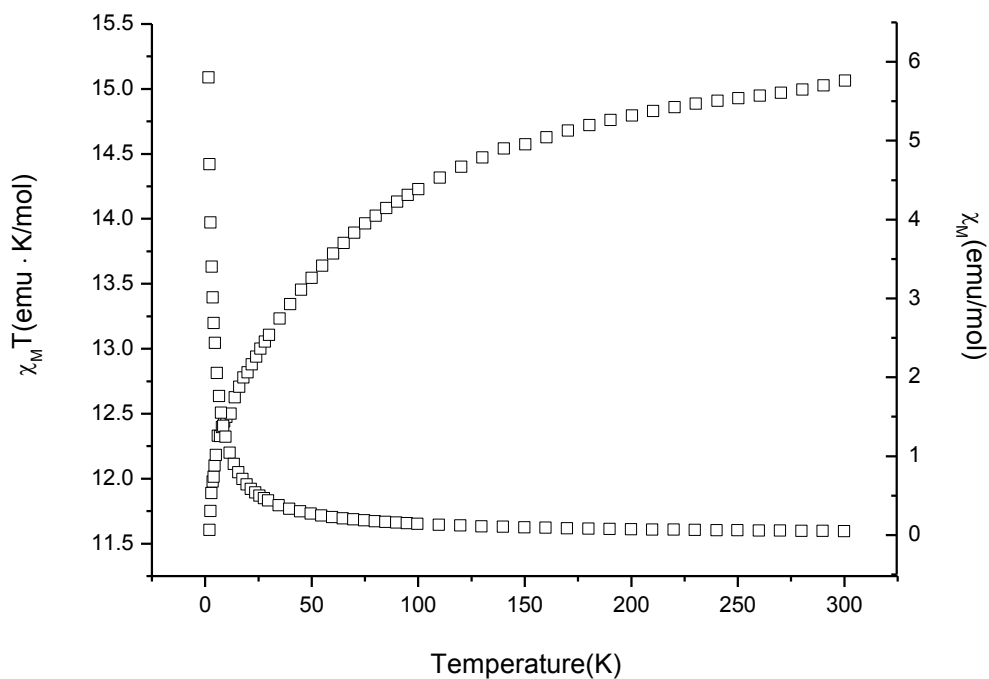


圖 3-9 化合物 1 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

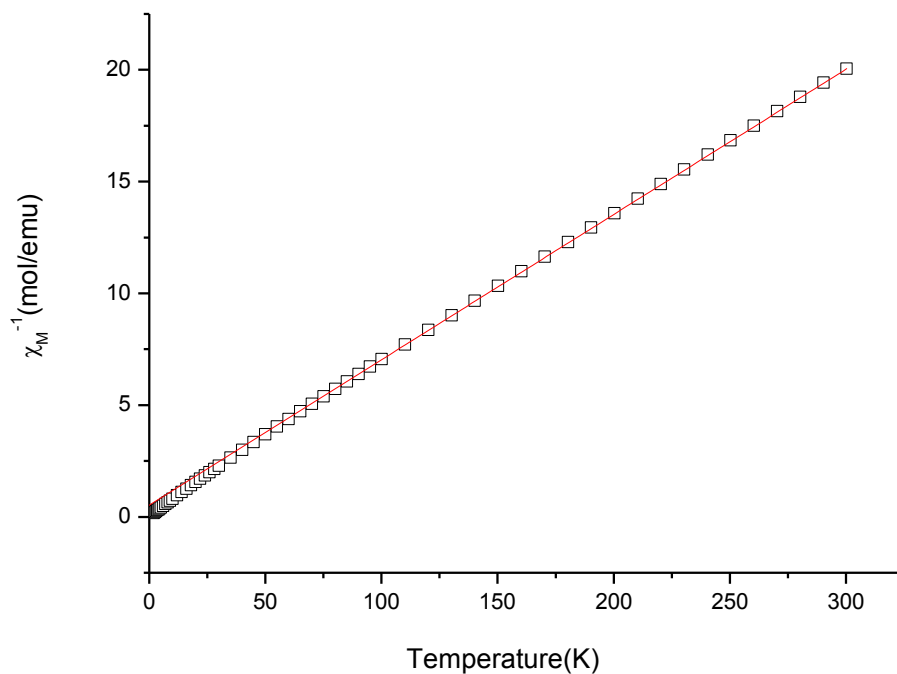


圖 3-10 化合物 1 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖(紅色實線代表用

Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)

### 3-2-1 化合物[Ho(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)](2)之合成：

將 bpCN (18.2 mg, 0.1 mmol) 、Ho (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (44.0 mg, 0.1 mmol)和 Na(CH<sub>3</sub>COO) (40.6 mg, 0.1 mmol )共同放置於鐵氟龍反應器，加入水 6 mL 後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到淡橘色塊狀晶體為[Ho(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]，以 bpCN 為基準計算所得產率約為 27%。

分子式：C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>HoN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>，元素分析理論值 [C % : 45.85 ; H % : 3.08 ; N % : 8.73]，實際值 [C % : 46.32 ; H % : 2.75 ; N % : 9.00]。

IR 光譜數據(附錄二) (KBr 壓片, cm<sup>-1</sup>): 3533(m), 3417(m), 3111(w), 3075(m), 3040(w), 1994(w), 1925(w), 1773(w), 1651(vs), 1595(vs), 1573(w), 1556(w), 1446(vs), 1415(w), 1373(w), 1359(vs), 1313(w), 1303(m), 1267(s), 1246(w), 1193(m), 1155(s), 1112(w), 1094(w), 1087(m), 1057(w), 1045(w), 1015(s), 978(w), 955(w), 910(w), 878(s), 847(m), 806(w), 772(vs), 744(w), 726(m), 685(s), 653(m), 643(m), 629(m), 607(w), 555(w), 472(m), 454(w)。

### 3-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是利用成大儀設中心單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II 收集化合物 **2** 繞射數據，使用鉬靶( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 17508 個繞射點，其中有 5677 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-15 \leq h \leq 21$ ,  $-18 \leq k \leq 20$ ,  $-12 \leq l \leq 11$ 。以重原子法(Patterson method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子的(atomic position)位子與熱擾動參數(thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0272$ ,  $wR_2 = 0.0631$ ,  $GoF = 1.017$ ，剩餘的最大電子密度小於  $1.131 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。晶體為淡橘色塊狀，大小為  $0.321 \times 0.301 \times 0.275 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜(Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ :  $a = 16.0116(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.2868(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4348(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.6240(10)^\circ$ 。  $V = 2276.8(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D = 1.816 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 3-3。主要鍵長及鍵角數據列於表 3-4。

表 3-3 化合物 2 之單晶繞射數據

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> Ho N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	622.35
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i>	16.0116(13) Å
<i>b</i>	15.2868(13) Å
<i>c</i>	9.4348(8) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	99.6240 (10) °
$\gamma$	90°
Volume	2276.8(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.816 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.524 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216.0
Theta range for data collection	1.29 to 28.35°
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	17508
Independent reflections	5677 [R(int) = 0.0311]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0272, wR <sub>2</sub> = 0.0631
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0409, wR <sub>2</sub> = 0.0711
Largest diff. peak and hole	1.131 and -1.056 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 3-4 化合物 **2** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Ho(1)-O(1)	2.260(2)	O(1)-Ho(1)-N(1)	140.90(9)
Ho(1)-O(4)	2.259(2)	O(4)-Ho(1)-N(1)	82.10(9)
Ho(1)-O(5)	2.271(2)	O(5)-Ho(1)-N(1)	66.58(8)
Ho(1)-O(3)	2.280(2)	O(3)-Ho(1)-N(1)	77.92(8)
Ho(1)-N(3)	2.482(3)	N(3)-Ho(1)-N(1)	127.66(9)
Ho(1)-N(1)	2.483(3)	O(1)-Ho(1)-N(2)	77.75(9)
Ho(1)-N(2)	2.584(3)	O(4)-Ho(1)-N(2)	74.42(9)
Ho(1)-N(4)	2.588(3)	O(5)-Ho(1)-N(2)	130.09(8)
O(1)-Ho(1)-O(4)	93.64(9)	O(3)-Ho(1)-N(2)	78.74(8)
O(1)-Ho(1)-O(5)	152.08(8)	N(3)-Ho(1)-N(2)	137.25(8)
O(4)-Ho(1)-O(5)	96.25(9)	N(1)-Ho(1)-N(2)	63.61(8)
O(1)-Ho(1)-O(3)	89.42(9)	O(1)-Ho(1)-N(4)	79.48(9)
O(4)-Ho(1)-O(3)	151.65(9)	O(4)-Ho(1)-N(4)	77.78(9)
O(5)-Ho(1)-O(3)	94.04(9)	O(5)-Ho(1)-N(4)	77.22(8)
O(1)-Ho(1)-N(3)	77.55(9)	O(3)-Ho(1)-N(4)	130.37(8)
O(4)-Ho(1)-N(3)	141.38(9)	N(3)-Ho(1)-N(4)	63.68(8)
O(5)-Ho(1)-N(3)	78.45(8)	N(1)-Ho(1)-N(4)	136.03(8)
O(3)-Ho(1)-N(3)	66.70(8)	N(2)-Ho(1)-N(4)	142.54(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

### 3-2-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **2** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **2** 的最小不對稱單元含有一個鈦金屬離子、兩個 bpca 配位體和一個醋酸所組成。其中，鈦金屬離子呈現八配位，為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何形狀(圖 3-12)。其配位環境由兩個醋酸上的氧原子連接(O1、O4)、四個配位體上的氮原子(N1、N2、N3、N4)及兩個配位體上羧酸的氧原子(O3、O5)所連接，如圖 3-11。

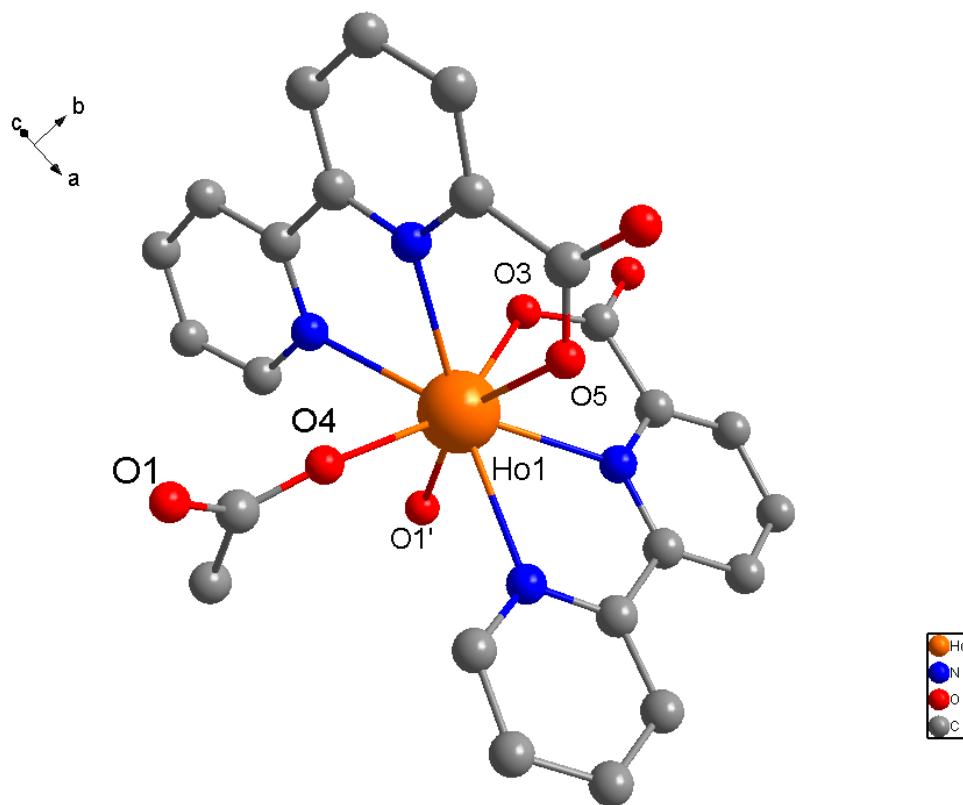


圖 3-11 化合物 **2** 的結構

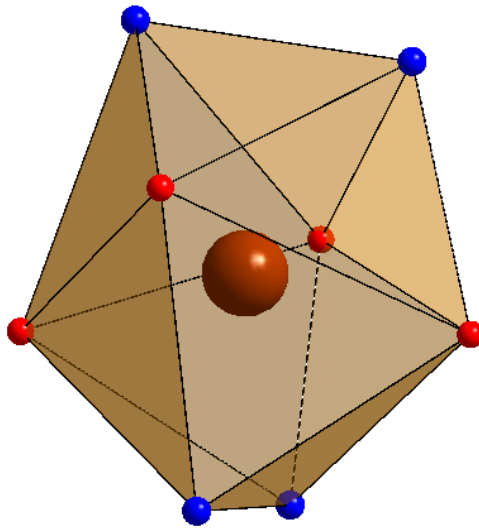


圖 3-12 Ho 金屬配位環境

(周圍原子 O1、O3、O4、O5、N1、N2、N3 與 N4)

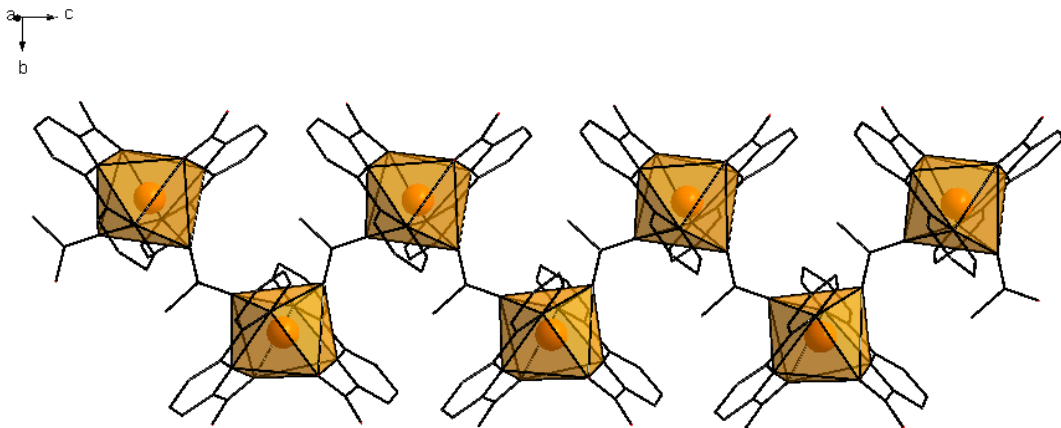


圖 3-13 化合物 2 一維鋸齒鏈狀結構圖

將結構繼續延展，經由醋酸橋接各個單元，可以發現會形成一維鋸齒鏈狀(zigzag)的結構(圖 3-13)。Ho----Ho 金屬之間的距離為 6.645 Å。



### 3-2-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **2** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 3-14 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

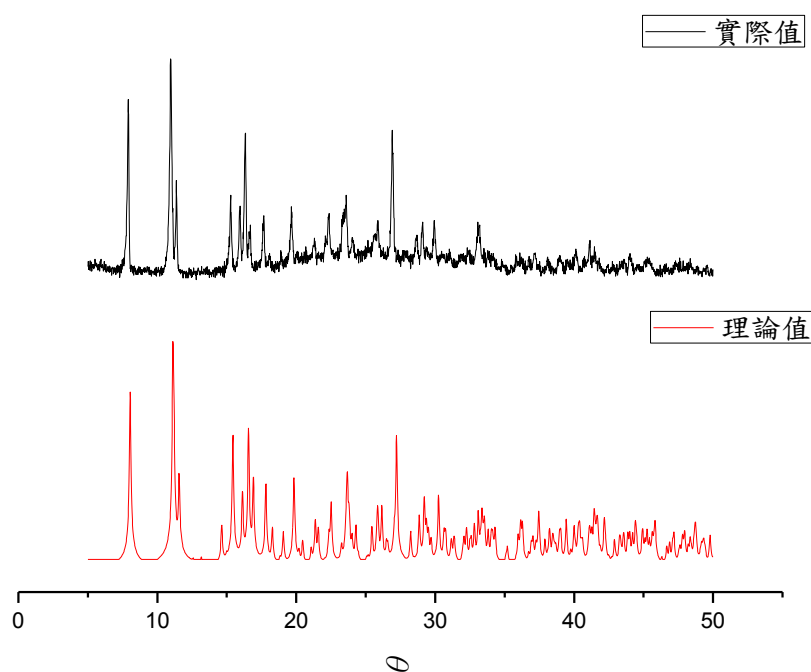


圖 3-14 化合物 **2** 粉末繞射理論值和實驗值對照

### 3-2-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **2** 之熱穩定度，如圖 3-15，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。當此化合物 **2** 開始加熱時，重量百分比對溫度呈現近幾水平的曲線關係，直到加熱溫度到達  $431^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解，可見醋酸所橋接形成的一維結構熱穩定度良好。

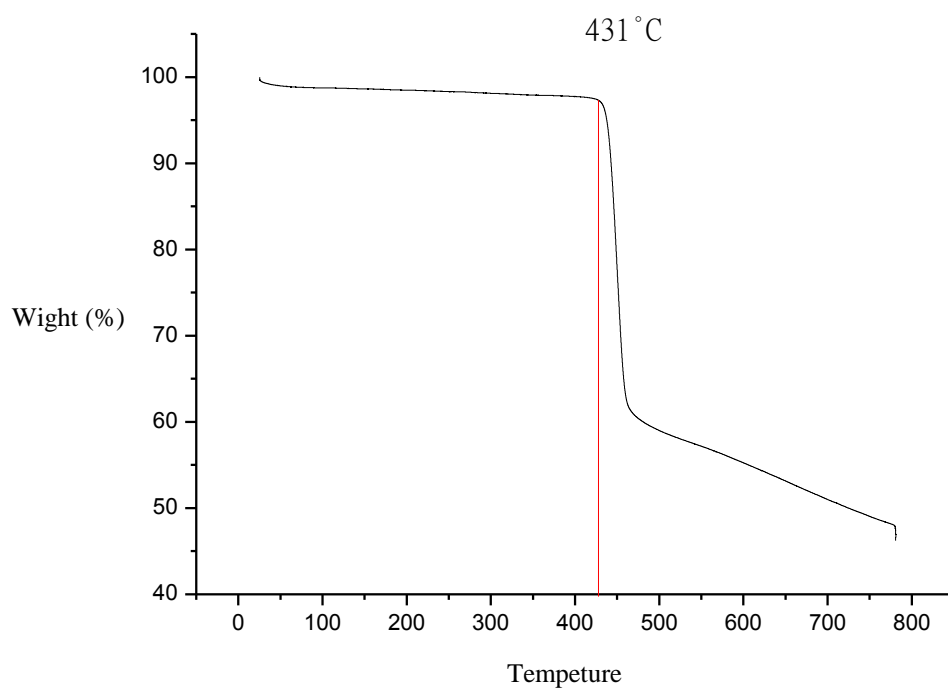


圖 3-15 化合物 **2** 熱重分析數據

### 3-2-6 磁性分析：

取 37.91 mg 的化合物 2 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論，對每個 Ho(III) 單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁感化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 3-16、3-17。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $14.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $2.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 現象或 Ho(III) 離子間的反鐵磁作用所造成曲線下降，單核 Ho(III) 化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $14.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值理論值相當接近。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於 100-300K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-17 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 14.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -2.93 \text{ K}$ ，為反鐵磁性作用力。

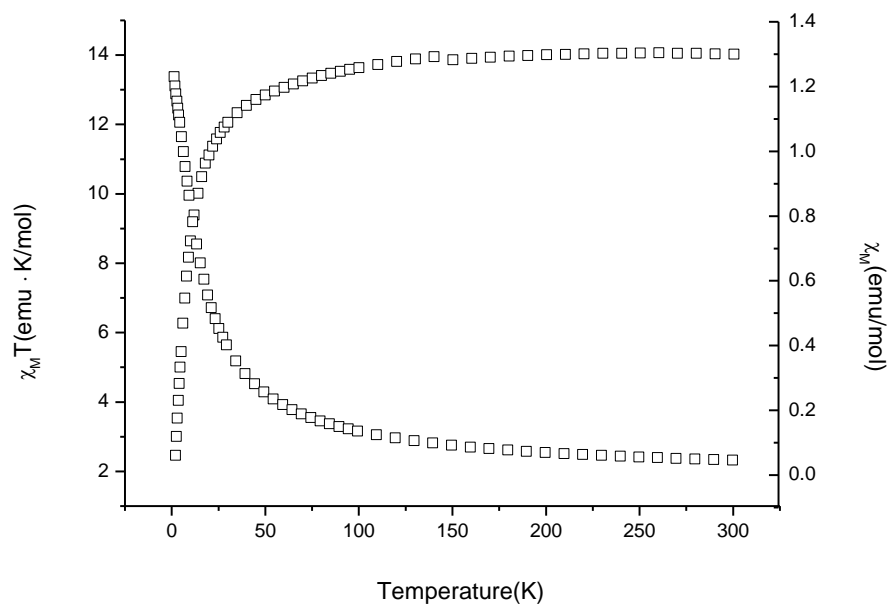


圖 3-16 化合物 2 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

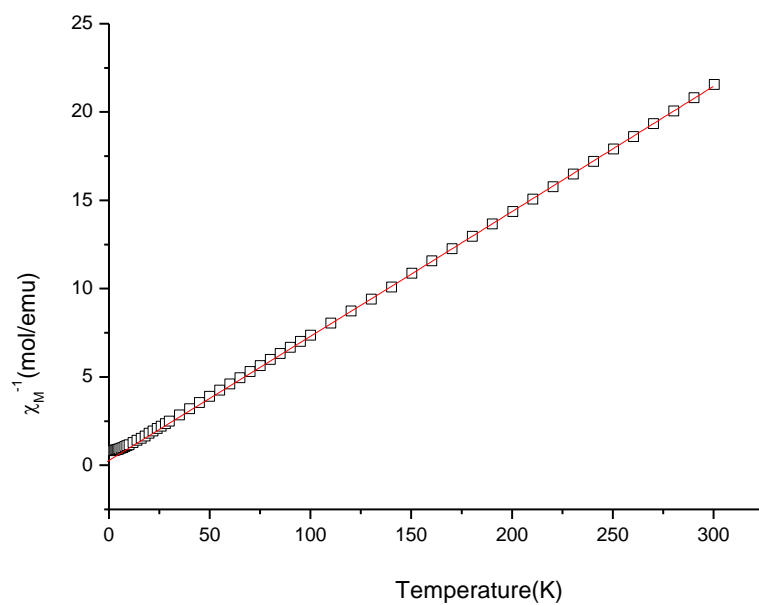


圖 3-17 化合物 2 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖 (紅色實線代表用 Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)

### 3-3-1 化合物 $[\text{Er}(\text{bpca})_2(\text{CH}_3\text{COO})](3)$ 之合成：

將 bpCN (18.3 mg, 0.1 mmol)、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (44.5 mg, 0.1 mmol) 和  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$  (40.7 mg, 0.1 mmol) 共同放置於鐵氟龍反應器，加入水 6 mL 後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到粉紅色塊狀晶體為  $[\text{Er}(\text{bpca})_2(\text{CH}_3\text{COO})]$ ，以 bpCN 為基準計算所得產率約為 27%。

分子式： $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ErN}_4\text{O}_6$ ，元素分析理論值 [C % : 46.15 ; H % : 2.74 ; N % : 8.97]，實際值 [C % : 45.99 ; H % : 2.70 ; N % : 8.98]。

IR 光譜數據(附錄三) (KBr 壓片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3532(m), 3419(m), 3197(w), 3111(w), 3075(m), 3040(w), 1994(w), 1925(w), 1880(w), 1658(vs), 1596(vs), 1573(w), 1551(w), 1446(vs), 1417(w), 1360(vs), 1313(w), 1303(m), 1267(m), 1246(m), 1193(m), 1154(s), 1112(m), 1094(w), 1086(m), 1057(w), 1045(w), 1016(s), 979(w), 955(w), 910(w), 879(s), 847(m), 805(m), 772(vs), 743(m), 726(m), 685(s), 653(m), 643(m), 628(m), 607(w), 556(w), 673(m), 454(w)。

### 3-3-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是利用成大儀設中心單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II 收集化合物 **3** 繞射數據，使用鉬靶 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 15344 個繞射點，其中有 5651 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-19 \leq h \leq 21$ ,  $-18 \leq k \leq 20$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ 。以重原子法 (Patterson method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的 (atomic position) 位子與熱擾動參數 (thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0353$ ,  $wR_2 = 0.0709$ ,  $GoF = 0.990$ ，剩餘的最大電子密度小於  $1.259 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。晶體為粉紅色塊狀，大小為  $0.321 \times 0.301 \times 0.275 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ ： $a = 15.992(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.234(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3933(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.296(2)^\circ$ 。  $V = 2258.4(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D = 1.837 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 3-5。主要鍵長及鍵角數據列於表 3-6。

表 3-5 化合物 3 之單晶繞射數據

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> Er N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	624.68
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i>	15.992(2) Å
<i>b</i>	15.234(2) Å
<i>c</i>	9.3933(12) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	99.296(2) °
$\gamma$	90°
Volume	2258.4(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.837 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.765 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1222.0
Theta range for data collection	1.29 to 28.38°
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	15344
Independent reflections	5651 [R(int) = 0.0465]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.990
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0353, wR <sub>2</sub> = 0.0709
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0659, wR <sub>2</sub> = 0.0831
Largest diff. peak and hole	1.259 and -1.242 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 3-6 化合物 **3** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Er(1)-O(1)	2.237(3)	O(2)-Er(1)-N(2)	67.17(13)
Er(1)-O(6)#1	2.244(3)	O(1)-Er(1)-N(4)	82.04(13)
Er(1)-O(4)	2.258(3)	O(6)#1-Er(1)-N(4)	141.07(14)
Er(1)-O(2)	2.262(3)	O(4)-Er(1)-N(4)	66.96(13)
Er(1)-N(2)	2.462(4)	O(2)-Er(1)-N(4)	77.55(12)
Er(1)-N(4)	2.466(4)	N(2)-Er(1)-N(4)	127.51(12)
Er(1)-N(3)	2.564(4)	O(1)-Er(1)-N(3)	74.52(14)
Er(1)-N(1)	2.576(4)	O(6)#1-Er(1)-N(3)	77.75(13)
O(6)-Er(1)#2	2.244(3)	O(4)-Er(1)-N(3)	130.62(12)
O(1)-Er(1)-O(6)#1	93.56(15)	O(2)-Er(1)-N(3)	78.03(13)
O(1)-Er(1)-O(4)	96.32(14)	N(2)-Er(1)-N(3)	137.06(13)
O(6)#1-Er(1)-O(4)	151.56(13)	N(4)-Er(1)-N(3)	63.75(14)
O(1)-Er(1)-O(2)	150.99(14)	O(1)-Er(1)-N(1)	77.74(13)
O(6)#1-Er(1)-O(2)	89.61(14)	O(6)#1-Er(1)-N(1)	79.29(14)
O(4)-Er(1)-O(2)	94.42(13)	O(4)-Er(1)-N(1)	76.89(13)
O(1)-Er(1)-N(2)	141.56(14)	O(2)-Er(1)-N(1)	131.06(12)
O(6)#1-Er(1)-N(2)	77.64(13)	N(2)-Er(1)-N(1)	63.89(13)
O(4)-Er(1)-N(2)	78.07(12)	N(4)-Er(1)-N(1)	135.99(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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



### 3-3-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **3** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **3** 的最小不對稱單元含有一個鉕金屬離子、兩個 bpca 配位體和一個醋酸所組成。其中，鉕金屬離子呈現八配位，為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何形狀(圖 3-19)。其配位環境由兩個醋酸上的氧原子連接(O1、O6)、四個配位體上的氮原子(N1、N2、N3、N4)及兩個配位體上羧酸的氧原子(O2、O4)所連接，如圖 3-18。

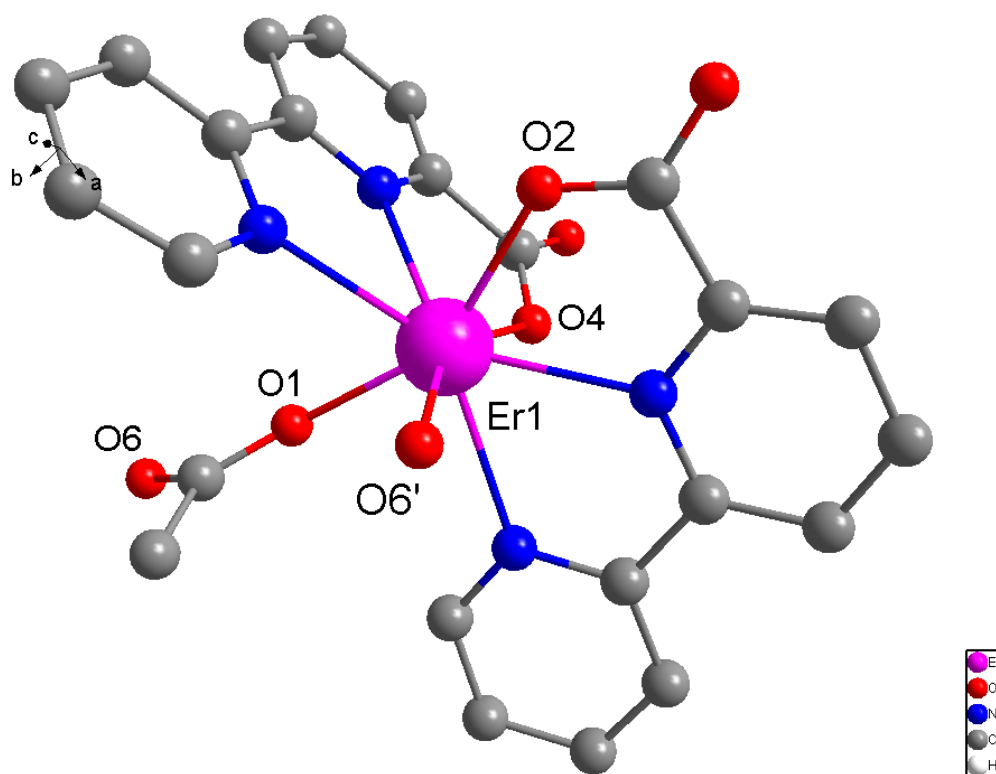


圖 3-18 化合物 **3** 的結構

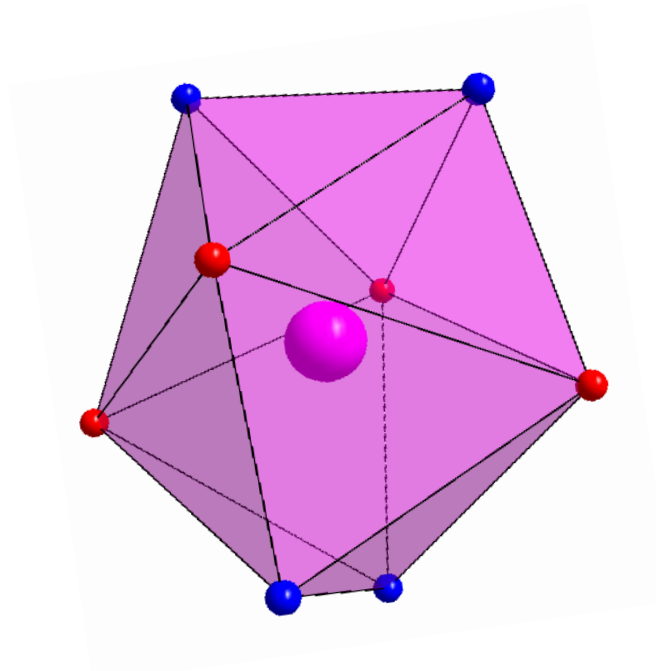


圖 3-19 Er 金屬配位環境

(周圍原子 O1、O2、O4、O6、N1、N2、N3 與 N4)

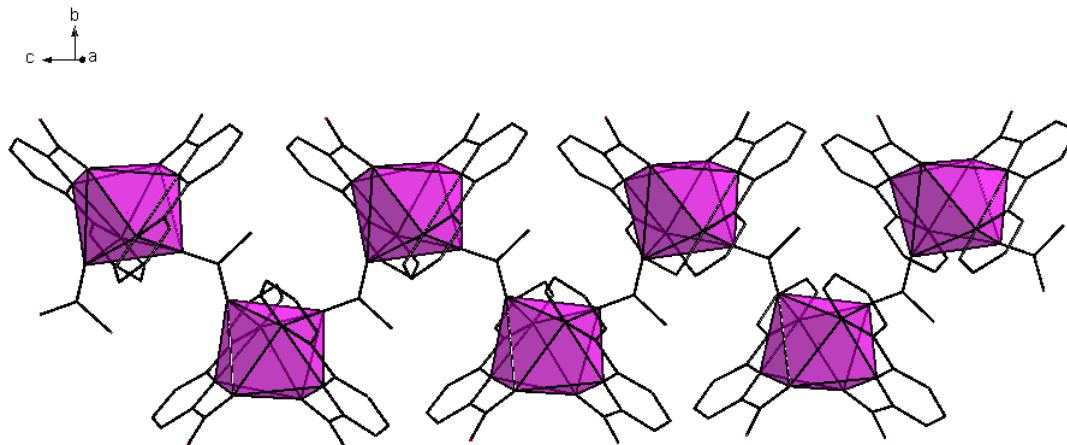


圖 3-20 化合物 3 一維鋸齒鏈狀結構圖

將結構繼續延展，經由醋酸橋接各個單元，可以發現會形成一維鋸齒鏈狀(zigzag)的結構(圖 3-20)。Er--- Er 金屬之間的距離為 6.615 Å。

### 3-3-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **3** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 3-21 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

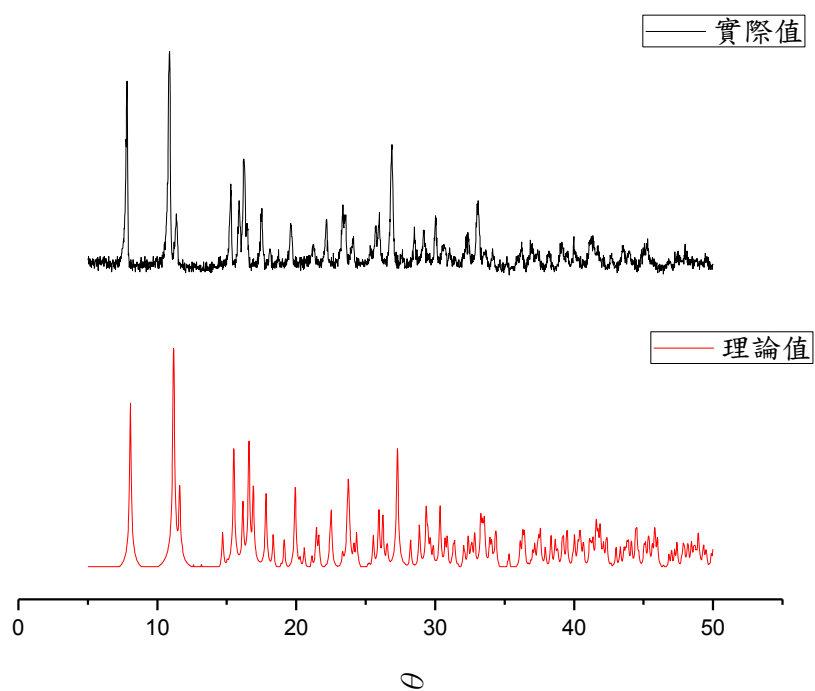


圖 3-21 化合物 **3** 粉末繞射理論值和實驗值對照

### 3-3-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **3** 之熱穩定度，如圖 3-22，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。當此化合物 **3** 開始加熱時，重量百分比對溫度呈現近幾水平的曲線關係，直到加熱溫度到達  $420^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解，可見醋酸所橋接形成的一維結構熱穩定度良好。

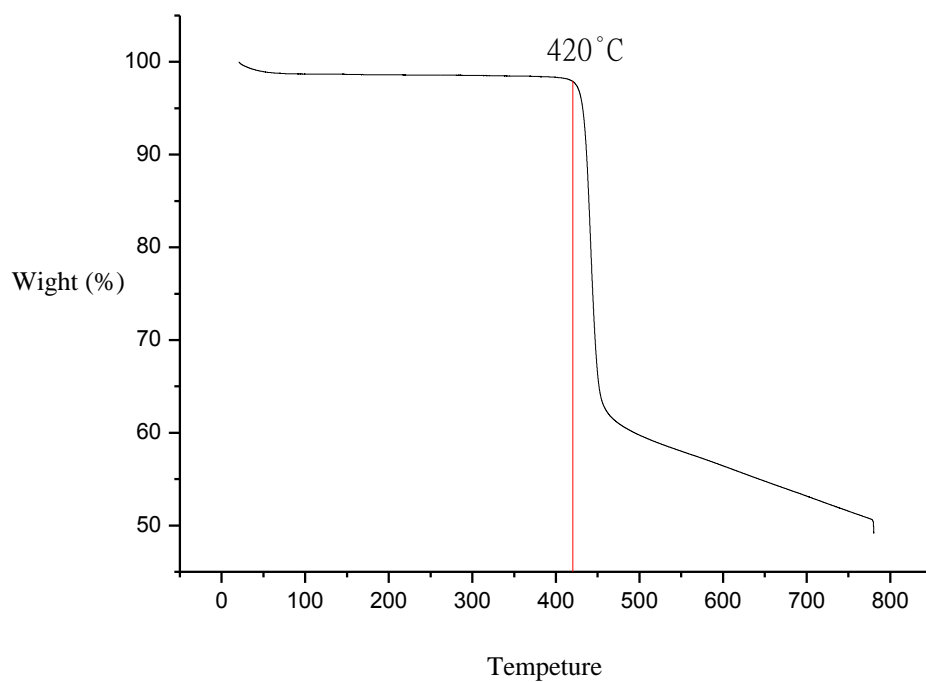


圖 3-22 化合物 **3** 熱重分析數據

### 3-3-6 磁性分析：

取 46.65 mg 的化合物 **3** 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論，對每個 Er(III) 單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁感化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 3-23、3-24。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $11.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $5.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 現象或 Er(III) 離子間的反鐵磁作用所造成曲線下降，單核 Er(III) 化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $11.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值略高於理論值。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於 100-300K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-24 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 12.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -18.41 \text{ K}$ ，為反鐵磁性作用力。

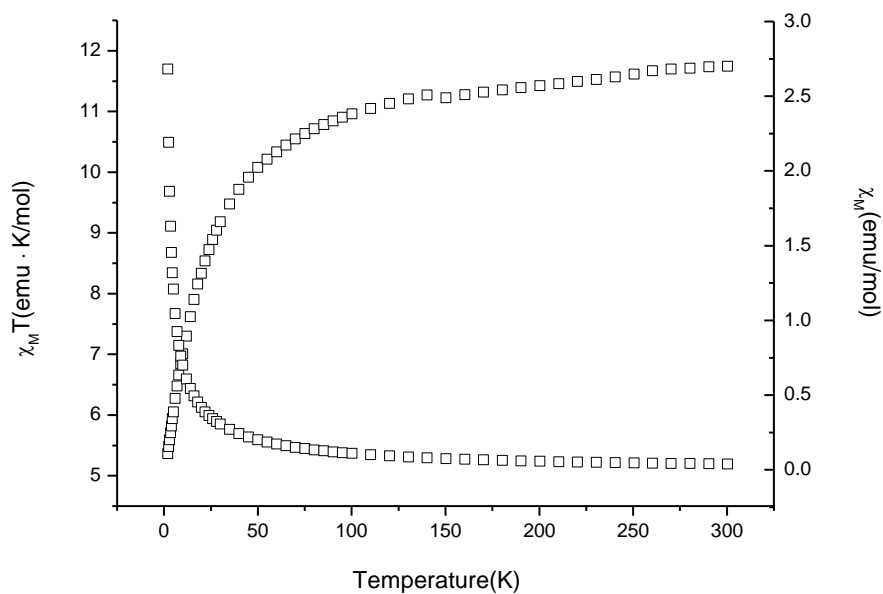


圖 3-23 化合物 3 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

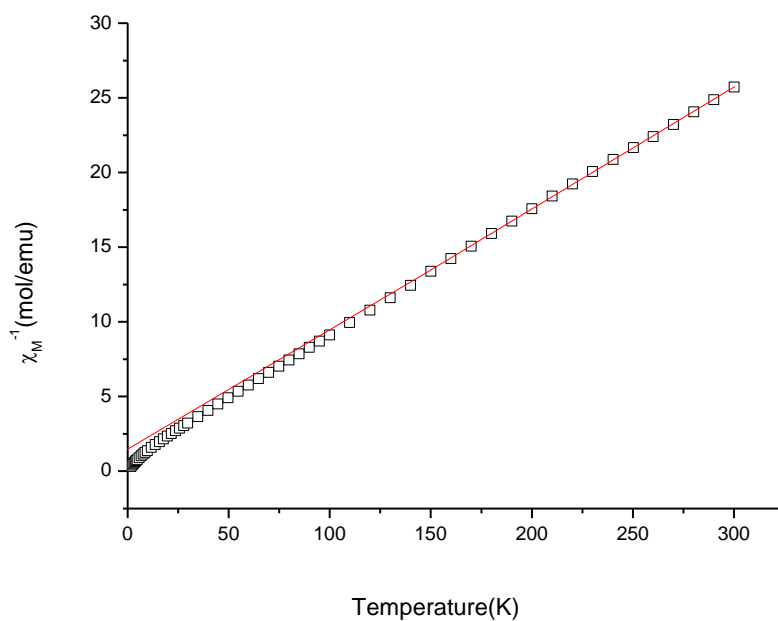


圖 3-24 化合物 3 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖 (紅色實線代表用 Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)

### 3-4-1 化合物[Yb(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)](4)之合成：

將 bpCN (18.0 mg, 0.1 mmol) 、Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (44.8 mg, 0.1mmol) 和 Na(CH<sub>3</sub>COO) (40.8 mg, 0.1mmol) 共同放置於鐵氟龍反應器，加入水 6 mL 後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色塊狀晶體為[Yb(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]，以 bpCN 為基準計算所得產率約為 24%。

分子式：C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>YbN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>，元素分析理論值 [C % : 45.72 ; H % : 2.72 ; N % : 8.89]，實際值 [C % : 44.55 ; H % : 2.83 ; N % : 8.40]。

IR 光譜數據(附錄四) (KBr 壓片, cm<sup>-1</sup>): 3532(m), 3419(m), 3112(w), 3076(m), 3041(w), 1994(w), 1925(w), 1870(w), 1773(w), 1659(vs), 1597(vs), 1574(m), 1552(s), 1446(s), 135(m), 1360(s), 1314(w), 1302(w), 1268(m), 1246(w), 1194(m), 1155(m), 1112(w), 1094(w), 1086(m), 1058(w), 1045(w), 1016(s), 979(w), 957(w), 909(w), 880(s), 847(m), 805(w), 771(vs), 743(w), 726(m), 685(m), 653(m), 644(m), 628(w), 606(w), 557(w), 473(m), 454(w)。

### 3-4-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是委託成大貴重儀器中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II 收集化合物 **4** 繞射數據，使用鉬靶 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 8911 個繞射點，其中有 4559 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-23 \leq h \leq 24$ ,  $-21 \leq k \leq 21$ ,  $-10 \leq l \leq 12$ 。以重原子法 (Patterson method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的 (atomic position) 位子與熱擾動參數 (thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0600$ ,  $wR_2 = 0.1493$ ,  $GoF = 1.080$ ，剩餘的最大電子密度小於  $4.698 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。晶體為無色塊狀，大小為  $0.321 \times 0.301 \times 0.275 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ ： $a = 17.306(8) \text{ \AA}$ ， $b = 15.191(7) \text{ \AA}$ ， $c = 9.458(4) \text{ \AA}$ ， $\beta = 113.920(6)^\circ$ 。 $V = 2272.9(17) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D = 1.842 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 3-7。主要鍵長及鍵角數據列於表 3-8。



表 3-7 化合物 4 之單晶繞射數據

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> Yb N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	630.46
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i>	16.0325(11) Å
<i>b</i>	15.4455(10) Å
<i>c</i>	9.3482(6) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	98.2522(12)°
$\gamma$	90°
Volume	2272.9 (17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.842 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.164 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1228.0
Theta range for data collection	1.86 to 30.59°
Index ranges	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	8911
Independent reflections	4559 [R(int) = 0.0552]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.080
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0600, wR <sub>2</sub> = 0.1493
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0674, wR <sub>2</sub> = 0.1588
Largest diff. peak and hole	4.698 and -1.598 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 3-8 化合物 **4** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Yb(1)-O(5)	2.175(11)	O(12)#1-Yb(1)-N(1)	140.4(2)
Yb(1)-O(6)	2.235(7)	O(5)-Yb(1)-N(3)	143.8(3)
Yb(1)-O(2)	2.235(6)	O(6)-Yb(1)-N(3)	66.6(2)
Yb(1)-O(12)#1	2.254(8)	O(2)-Yb(1)-N(3)	77.4(2)
Yb(1)-N(1)	2.415(7)	O(12)#1-Yb(1)-N(3)	80.0(2)
Yb(1)-N(3)	2.464(5)	N(1)-Yb(1)-N(3)	127.77(17)
Yb(1)-N(4)	2.552(8)	O(5)-Yb(1)-N(4)	78.2(3)
Yb(1)-N(2)	2.581(6)	O(6)-Yb(1)-N(4)	132.2(2)
O(12)-Yb(1)#2	2.254(8)	O(2)-Yb(1)-N(4)	76.5(2)
O(5)-Yb(1)-O(6)	149.5(3)	O(12)#1-Yb(1)-N(4)	78.3(3)
O(5)-Yb(1)-O(2)	93.9(4)	N(1)-Yb(1)-N(4)	135.6(3)
O(6)-Yb(1)-O(2)	94.82(19)	N(3)-Yb(1)-N(4)	65.6(2)
O(5)-Yb(1)-O(12)#1	94.1(3)	O(5)-Yb(1)-N(2)	74.9(3)
O(6)-Yb(1)-O(12)#1	92.0(3)	O(6)-Yb(1)-N(2)	77.4(2)
O(2)-Yb(1)-O(12)#1	151.4(2)	O(2)-Yb(1)-N(2)	131.2(2)
O(5)-Yb(1)-N(1)	78.2(3)	O(12)#1-Yb(1)-N(2)	77.4(2)
O(6)-Yb(1)-N(1)	78.1(2)	N(1)-Yb(1)-N(2)	63.0(2)
O(2)-Yb(1)-N(1)	68.2(2)	N(3)-Yb(1)-N(2)	136.3(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

### 3-4-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **4** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **4** 的最小不對稱單元含有一個鑿金屬離子、兩個 bpca 配位體和一個醋酸所組成。其中，鑿金屬離子呈現八配位，為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何形狀(圖 3-26)。其配位環境由兩個醋酸上的氧原子連接(O5、O12)、四個配位體上的氮原子(N1、N2、N3、N4)及兩個配位體上羧酸的氧原子(O2、O6)所連接，如圖 3-25。

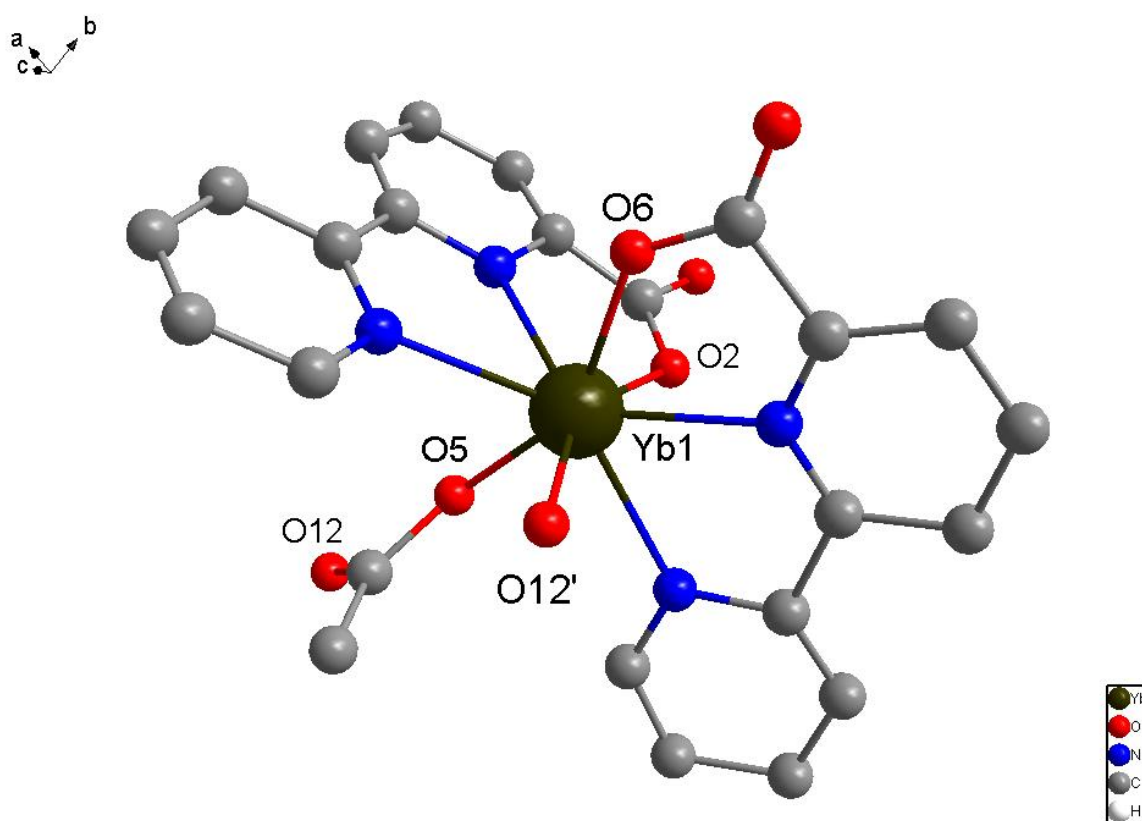


圖 3-25 化合物 **4** 的結構

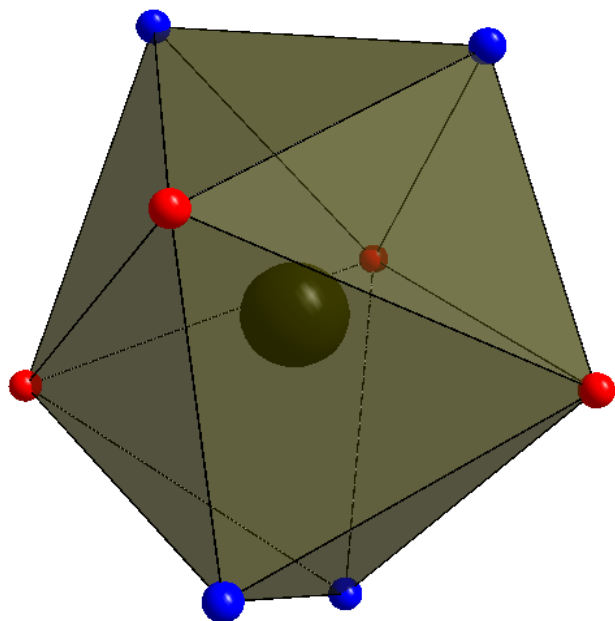


圖 3-26 Yb 金屬配位環境

(周圍原子 O2、O5、O6、O12、N1、N2、N3 與 N4)

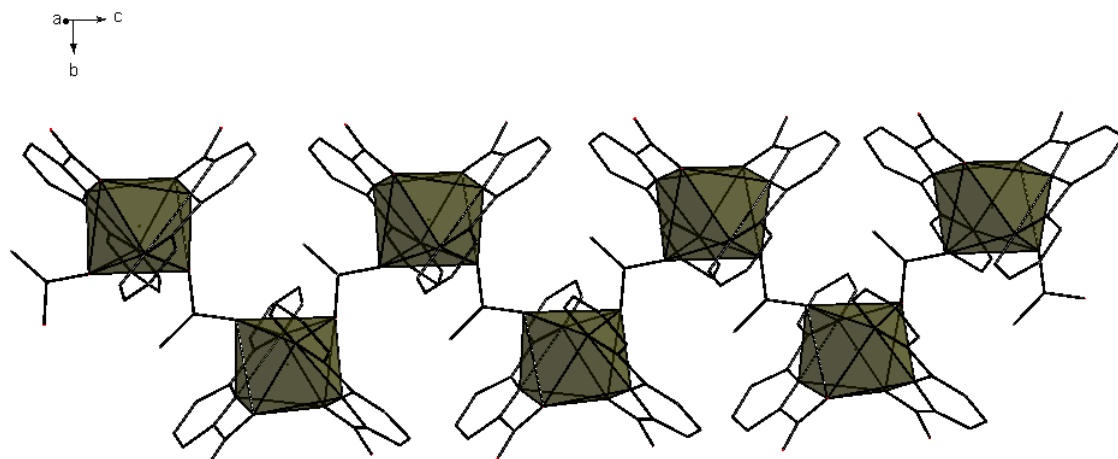


圖 3-27 化合物 4 一維鋸齒鏈狀結構圖

將結構繼續延展，經由醋酸橋接各個單元，可以發現會形成一維鋸齒鏈狀(zigzag)的結構(圖 3-27)。Yb---- Yb 金屬之間的距離為 6.620 Å。

### 3-4-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **4** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 3-28 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

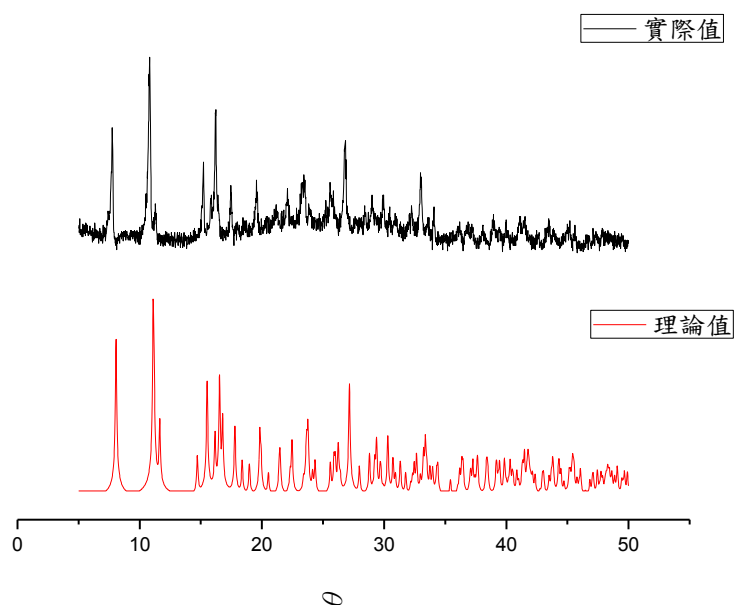


圖 3-28 化合物 **4** 粉末繞射理論值和實驗值對照

### 3-4-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **4** 之熱穩定度，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。當此化合物 **4** 開始加熱時，重量百分比對溫度呈現近幾水平的曲線關係，直到加熱溫度到達  $415^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解，可見醋酸所橋接形成的一維結構熱穩定度良好。

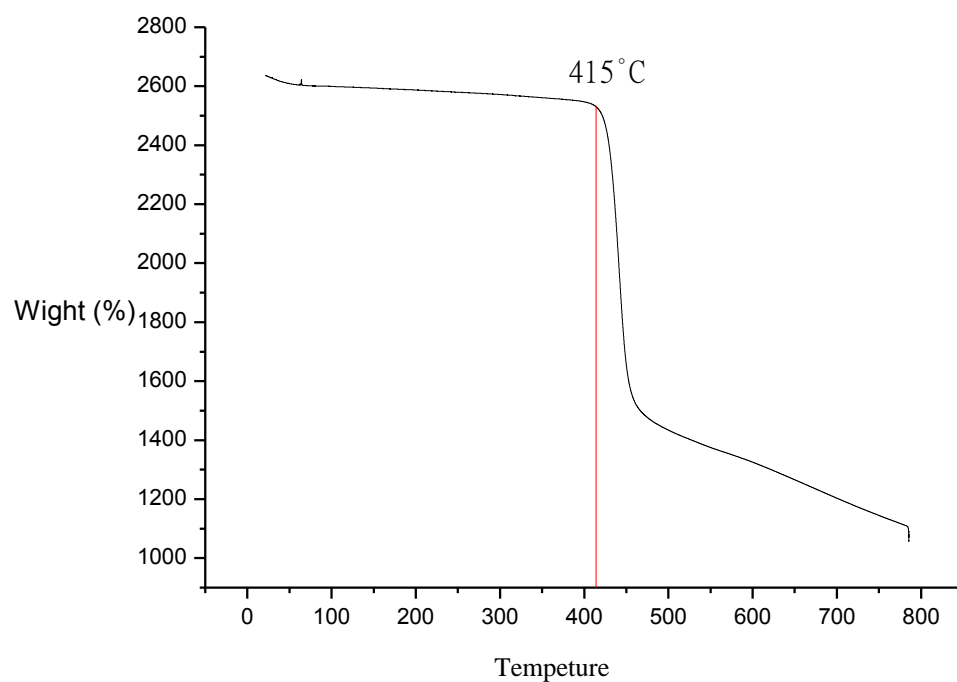


圖 3-29 化合物 **4** 熱重分析數據

### 3-4-6 磁性分析：

取 48.85 mg 的化合物 **4** 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論，對每個 Yb(III) 單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁感化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 3-30、3-31。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $2.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $1.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 現象或 Yb(III) 離子間的反鐵磁作用所造成曲線下降，單核 Yb(III) 化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $2.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值符合理論值。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於 100-300K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 3-31 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 2.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -19.58 \text{ K}$ ，為反鐵磁性作用力。

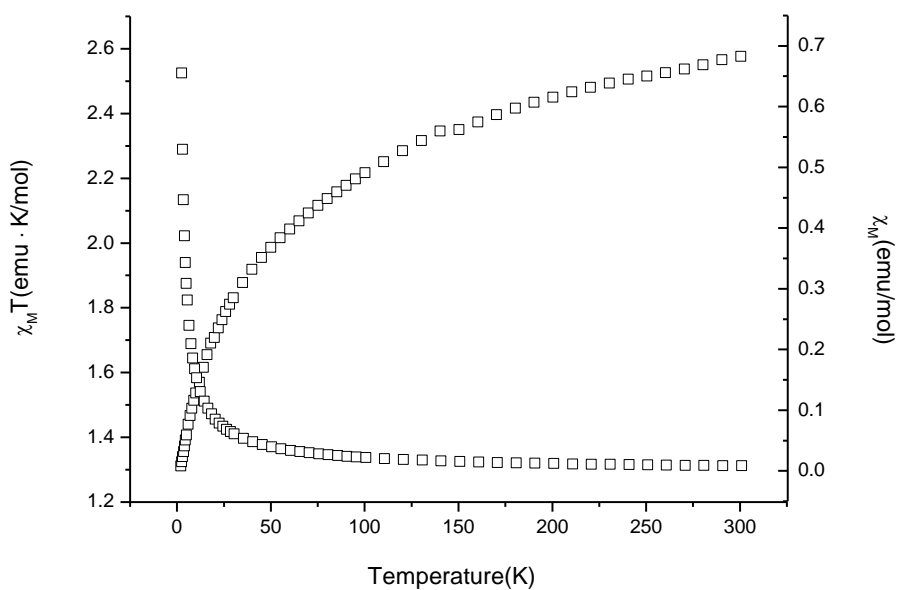


圖 3-30 化合物 4 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

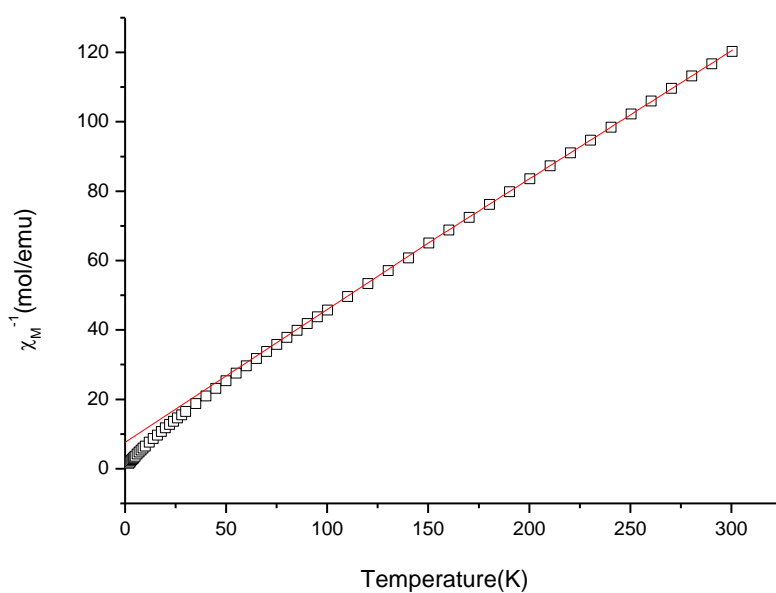


圖 3-31 化合物 4 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖 (紅色實線代表用 Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)



### 3-5-1 化合物[Lu(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)](5)之合成

將 bpCN (18.0 mg, 0.1 mmol) 、Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (36.1 mg, 0.1 mmol)和 Na(CH<sub>3</sub>COO) (40.8 mg, 0.1 mmol )共同放置於鐵氟龍反應器，加入水 6 mL 後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色塊狀晶體為[Lu(bpca)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]，以 bpCN 為基準計算所得產率約為 24%。

分子式：C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>LuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>，元素分析理論值 [C % : 45.59 ; H % : 2.71 ; N % : 8.86]，實際值 [C % : 45.90 ; H % : 2.83 ; N % : 8.91]。IR 光譜數據(附錄五) (KBr 壓片，cm<sup>-1</sup>): 3534(m)，3418(s)，3113(w)，3076(m)，3041(w)，2541(w)，1992(w)，1923(w)，1869(w)，1660(s)，1645(m)，1632(w)，1598(vs)，1574(w)，1567(w)，1552(s)，1446(vs)，1417(w)，1361(vs)，1315(w)，1302(m)，1268(m)，1247(m)，1194(m)，1155(s)，1113(w)，1086(m)，1058(w)，1045(w)，1016(s)，979(w)，957(w)，926(w)，910(w)，880(s)，847(m)，805(w)，771(vs)，743(w)，726(m)，685(m)，653(m)，628(m)，606(w)，557(w)，474(m)，454(w)。

### 3-5-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是委託中央研究院代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker Bruker X8 APEX CCD 單晶繞射儀收集化合物 5 的繞射數據，使用鉬靶 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 79193 個繞射點，其中有 5577 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-21 \leq h \leq 21$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ 。以直接法 (direct method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的 (atomic position) 位子與熱擾動參數 (thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 2.081$ ,  $wR_2 = 0.0462$ ,  $GoF = 1.096$ ，剩餘的最大電子密度小於  $0.855 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。

晶體為無色塊狀，大小為  $0.30 \times 0.22 \times 0.10 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ ： $a = 15.9972(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1058(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3850(3) \text{ \AA}$ ， $\beta = 98.749(2)^\circ$ 。 $V = 2241.50(11) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D = 1.874 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 3-9。主要鍵長及鍵角數據列於表 3-10。

表 3-9 化合物 5 之單晶繞射數據

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> Lu N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	632.39
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i>	15.9972(4) Å
<i>b</i>	15.1058(4) Å
<i>c</i>	9.3850(3) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	98.749(2) °
$\gamma$	90°
Volume	2241.50(11) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.874 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.454 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1232
Theta range for data collection	1.29 to 28.30°
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	79193
Independent reflections	5577 [R(int) = 0.0385]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.096
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0208, wR <sub>2</sub> = 0.0462
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0264, wR <sub>2</sub> = 0.0498
Largest diff. peak and hole	2.081 and -0.855 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 3-10 化合物 5 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Lu(1)-O(6)	2.2163(19)	O(6)-Lu(1)-N(1)	141.68(7)
Lu(1)-O(5)	2.2185(19)	O(5)-Lu(1)-N(1)	80.78(7)
Lu(1)-O(1)	2.2352(19)	O(1)-Lu(1)-N(1)	67.60(7)
Lu(1)-O(3)	2.2354(19)	O(3)-Lu(1)-N(1)	77.57(7)
Lu(1)-N(3)	2.433(2)	N(3)-Lu(1)-N(1)	127.77(7)
Lu(1)-N(1)	2.439(2)	O(6)-Lu(1)-N(2)	77.46(7)
Lu(1)-N(2)	2.552(2)	O(5)-Lu(1)-N(2)	74.51(7)
Lu(1)-N(4)	2.557(2)	O(1)-Lu(1)-N(2)	131.98(7)
O(6)-Lu(1)-O(5)	93.74(8)	O(3)-Lu(1)-N(2)	77.18(7)
O(6)-Lu(1)-O(1)	150.55(7)	N(3)-Lu(1)-N(2)	136.50(7)
O(5)-Lu(1)-O(1)	95.47(7)	N(1)-Lu(1)-N(2)	64.47(7)
O(6)-Lu(1)-O(3)	90.35(8)	O(6)-Lu(1)-N(4)	78.62(7)
O(5)-Lu(1)-O(3)	149.74(7)	O(5)-Lu(1)-N(4)	77.76(7)
O(1)-Lu(1)-O(3)	95.54(7)	O(1)-Lu(1)-N(4)	76.12(7)
O(6)-Lu(1)-N(3)	77.72(7)	O(3)-Lu(1)-N(4)	132.34(7)
O(5)-Lu(1)-N(3)	142.24(7)	N(3)-Lu(1)-N(4)	64.53(7)
O(1)-Lu(1)-N(3)	77.90(7)	N(1)-Lu(1)-N(4)	135.44(7)
O(3)-Lu(1)-N(3)	67.83(7)	N(2)-Lu(1)-N(4)	141.75(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

### 3-5-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **5** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **5** 的最小不對稱單元含有一個鎳金屬離子、兩個 bpca 配位體和一個醋酸所組成。其中，鎳金屬離子呈現八配位，為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何形狀(圖 3-33)。其配位環境由兩個醋酸上的氧原子連接(O5、O6)、四個配位體上的氮原子(N1、N2、N3、N4)及兩個配位體上羧酸的氧原子(O1、O3)所連接，如圖 3-32。

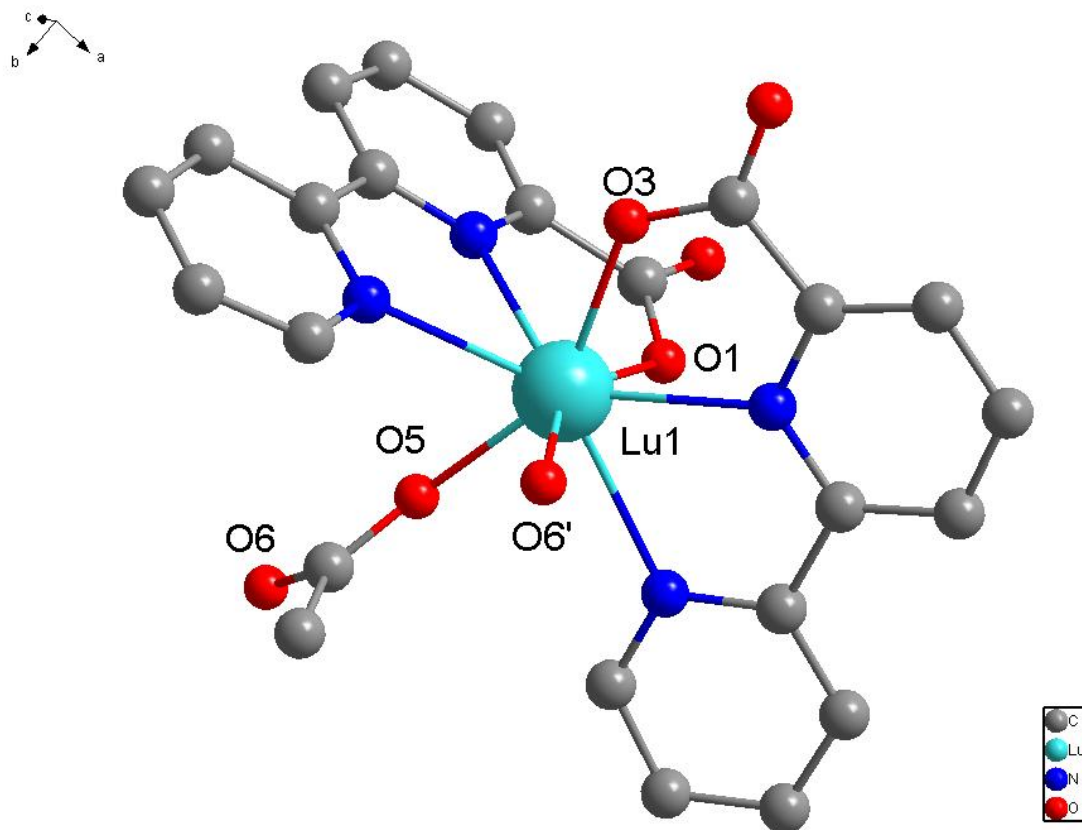


圖 3-32 化合物 **5** 最小不對稱單元

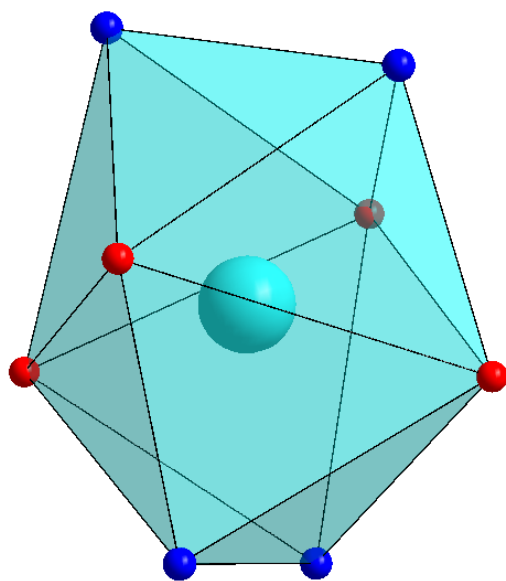


圖 3-33 Lu 金屬配位環境

(周圍原子 O1、O3、O5、O6、N1、N2、N3 與 N4)

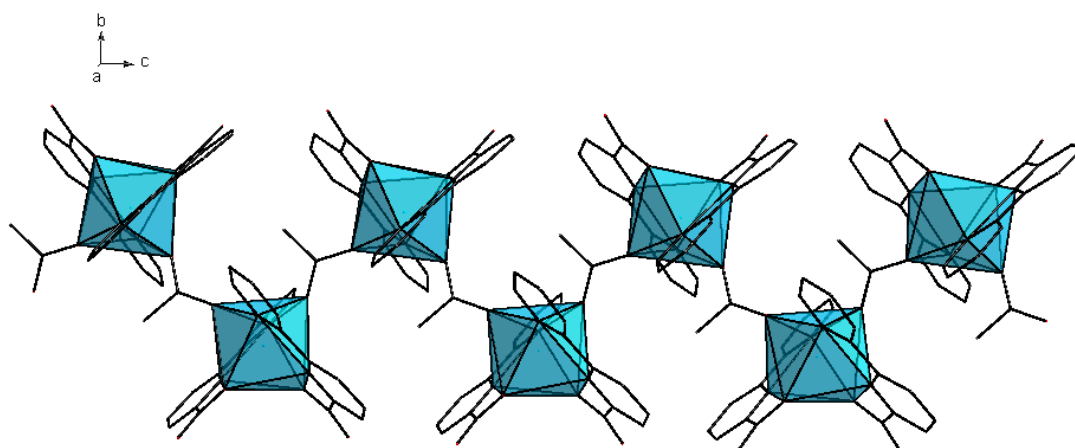


圖 3-34 化合物 5 一維鋸齒鏈狀結構圖

將結構繼續延展，經由醋酸橋接各個單元，可以發現會形成一維鋸齒鏈狀(zigzag)的結構(圖 3-34)。Lu---- Lu 金屬之間的距離為 6.591 Å。

### 3-5-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **5** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 3-35 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

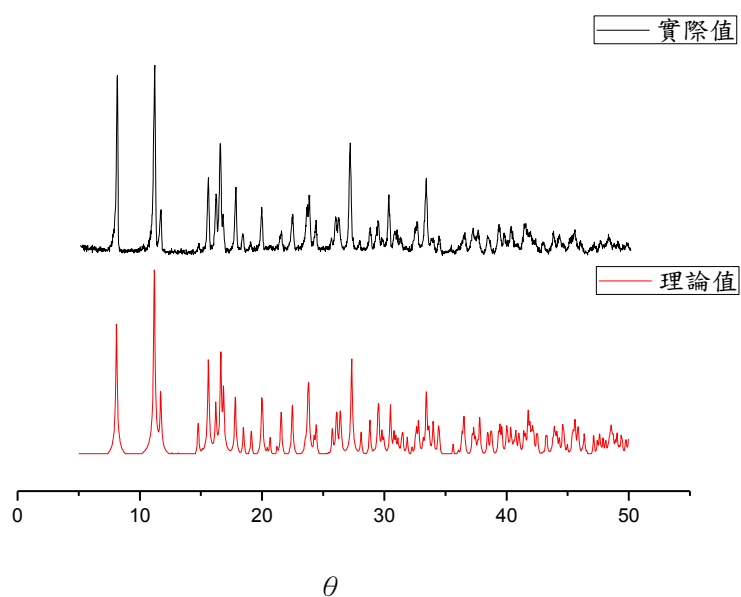


圖 3-35 化合物 **5** 粉末繞射理論值和實驗值對照

### 3-5-5 熱重分析

利用熱重分析儀測量化合物 5 之熱穩定度，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。當此化合物 5 開始加熱時，重量百分比對溫度呈現近幾水平的曲線關係，直到加熱溫度到達  $422^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解，可見醋酸所橋接形成的一維結構熱穩定度良好。

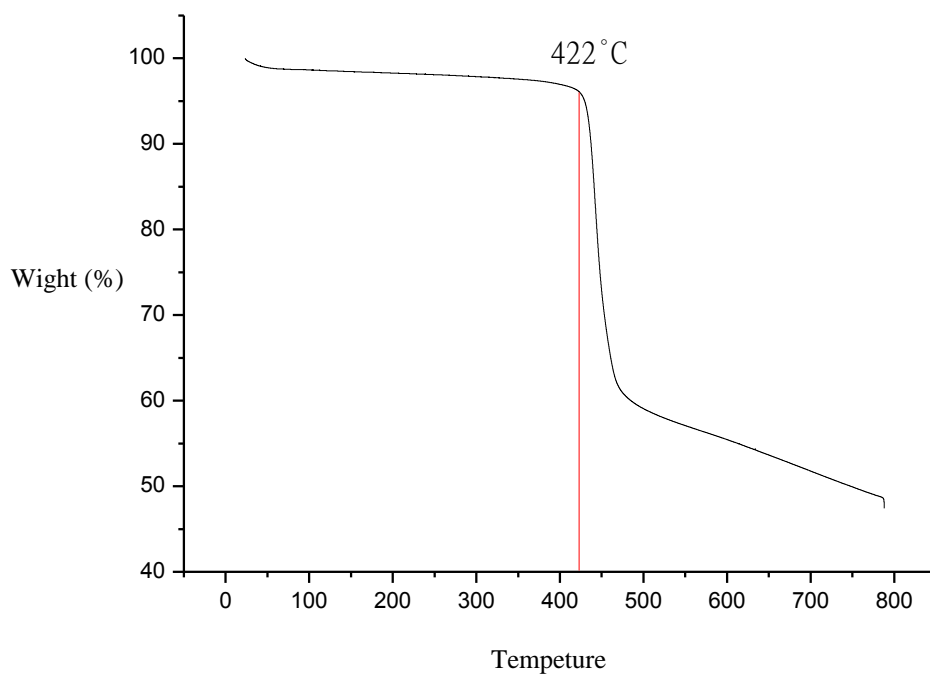


圖 3-36 化合物 5 熱重分析數據



## 第四章 [Ln<sub>2</sub>(bpdC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

### (Ln= Gd, Tb, Dy, Lu) 化合物之合成與討論

#### 4-1-1 化合物[Gd<sub>2</sub>(bpdC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(6)之合成

將 bpdCN (20.8 mg, 0.1 mmol)、Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (45.1 mg, 0.1 mmol)和 Na(CH<sub>3</sub>COO) (40.8 mg, 0.1 mmol)共同放置於鐵氟龍反應器，加入 6 mL H<sub>2</sub>O 後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色片狀晶體為[Gd<sub>2</sub>(bpdC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O，以 bpdCN 為基準計算所得產率約為 23%。

分子式：C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub>，元素分析理論值 [C % : 38.00 ; H % : 2.11 ; N % : 7.31]，實際值 [C % : 37.70 ; H % : 2.43 ; N % : 7.66]。IR 光譜數據(附錄六) (KBr 壓片, cm<sup>-1</sup>): 3307(vs), 3093(w), 1626(vs), 1594(s), 1571(s), 1461(m), 1418(s), 1372(vs), 1312(w), 1273(m), 1264(w), 1190(m), 1156(m), 1089(m), 1018(s), 912(m), 854(m), 775(s), 745(w), 721(m), 702(m), 674(m), 642(w), 574(w), 473(w)。

#### 4-1-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是委託中央研究院代測單晶X-ray繞射，利用 Bruker Bruker X8 APEX CCD單晶繞射儀收集化合物5的繞射數據，使用鉬靶( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到153654個繞射點，其中有8423個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 的範圍是 $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-37 \leq l \leq 37$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子的(atomic position)位子與熱擾動參數(thermal parameters)。最後精算 $I > 2\sigma(I)$ 的 $R_1 = 0.0468$ ,  $wR_2 = 0.1108$ ,  $GoF = 1.030$ ，剩餘的最大電子密度小於  $2.860 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。晶體為無色片狀，大小為  $0.321 \times 0.301 \times 0.275 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜(Monoclinic)，空間群為 $P2_1/c$ ： $a = 13.210(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.880(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 29.410(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.32(3)^\circ$ 。  $V = 3815.1(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D = 2.001 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表4-1。主要鍵長及鍵角數據列於表4-2。

表 4-1 化合物 6 之單晶繞射數據

Empirical formula	$C_{36} H_{30} Gd_2 N_6 O_{18}$
Formula weight	1149.16
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a$	13.210(3) Å
$b$	9.880(2) Å
$c$	29.410(6) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	96.32(3) °
$\gamma$	90°
Volume	3815.1(13) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.001 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.537 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2240.0
Theta range for data collection	1.39 to 27.12°
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 12,$ $-37 \leq l \leq 37$
Reflections collected	153654
Independent reflections	8423 [R(int) = 0.1344]
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Goodness-of-fit on $F^2$	1.030
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0468, wR_2 = 0.1108$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0621, wR_2 = 0.1214$
Largest diff. peak and hole	2.819 and -2.860 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 4-2 化合物 **6** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Gd(1)-O(6)	2.298(6)	O(2)-Gd(1)-N(2)	135.0(2)
Gd(1)-O(3)	2.331(6)	O(6)-Gd(1)-N(1)	127.4(3)
Gd(1)-O(11)	2.350(5)	O(3)-Gd(1)-N(1)	66.9(3)
Gd(1)-O(1)	2.369(6)	O(11)-Gd(1)-N(1)	72.8(2)
Gd(1)-O(4)	2.374(5)	O(1)-Gd(1)-N(1)	138.8(3)
Gd(1)-O(2)	2.440(6)	O(4)-Gd(1)-N(1)	74.6(2)
Gd(1)-N(2)	2.527(7)	O(2)-Gd(1)-N(1)	129.4(2)
Gd(1)-N(1)	2.531(8)	N(2)-Gd(1)-N(1)	62.6(3)
Gd(2)-O(14)	2.330(5)	O(14)-Gd(2)-O(10)	94.68(17)
Gd(2)-O(10)	2.345(5)	O(14)-Gd(2)-O(13)	165.18(16)
Gd(2)-O(13)	2.355(5)	O(10)-Gd(2)-O(13)	86.34(17)
Gd(2)-O(8)	2.359(5)	O(14)-Gd(2)-O(8)	94.56(16)
Gd(2)-N(3)	2.499(5)	O(10)-Gd(2)-O(8)	164.05(16)
Gd(2)-N(6)	2.506(5)	O(13)-Gd(2)-O(8)	88.04(17)
Gd(2)-N(5)	2.515(5)	O(14)-Gd(2)-N(3)	128.14(16)
Gd(2)-N(4)	2.521(5)	O(10)-Gd(2)-N(3)	78.56(17)
O(6)-Gd(1)-O(3)	165.5(3)	O(13)-Gd(2)-N(3)	66.57(17)
O(6)-Gd(1)-O(11)	95.2(2)	O(8)-Gd(2)-N(3)	85.51(16)
O(3)-Gd(1)-O(11)	86.4(2)	O(14)-Gd(2)-N(6)	80.53(17)
O(6)-Gd(1)-O(1)	80.5(3)	O(10)-Gd(2)-N(6)	65.97(17)
O(3)-Gd(1)-O(1)	86.0(3)	O(13)-Gd(2)-N(6)	86.44(17)
O(11)-Gd(1)-O(1)	75.2(2)	O(8)-Gd(2)-N(6)	128.54(16)
O(6)-Gd(1)-O(4)	94.4(2)	N(3)-Gd(2)-N(6)	136.68(17)
O(3)-Gd(1)-O(4)	92.4(2)	O(14)-Gd(2)-N(5)	83.17(16)

O(11)-Gd(1)-O(4)	144.91(18)	O(10)-Gd(2)-N(5)	128.45(17)
O(1)-Gd(1)-O(4)	139.7(2)	O(13)-Gd(2)-N(5)	84.63(17)
O(6)-Gd(1)-O(2)	89.7(3)	O(8)-Gd(2)-N(5)	65.67(16)
O(3)-Gd(1)-O(2)	80.9(2)	N(3)-Gd(2)-N(5)	140.10(17)
O(11)-Gd(1)-O(2)	144.9(2)	N(6)-Gd(2)-N(5)	62.88(17)
O(1)-Gd(1)-O(2)	71.3(2)	O(14)-Gd(2)-N(4)	65.34(16)
O(4)-Gd(1)-O(2)	68.7(2)	O(10)-Gd(2)-N(4)	83.22(17)
O(6)-Gd(1)-N(2)	64.8(3)	O(13)-Gd(2)-N(4)	129.37(17)
O(3)-Gd(1)-N(2)	129.4(3)	O(8)-Gd(2)-N(4)	88.87(16)
O(11)-Gd(1)-N(2)	77.23(18)	N(3)-Gd(2)-N(4)	62.80(17)
O(1)-Gd(1)-N(2)	132.9(2)	N(6)-Gd(2)-N(4)	131.74(17)
O(4)-Gd(1)-N(2)	76.60(19)	N(5)-Gd(2)-N(4)	137.99(17)

### 4-1-3 結構描述

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **6** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **6** 這個雙核零維的錯合物含有兩個釓離子、三個配位子、三個配位的水分子及三個結晶的水分子所組成。其中，Gd1 金屬離子其配位環境由兩個配位子上的氮原子(N1、N2)、兩個配位子上的氧原子(O1、O6、O11) 及三個配位水的氧原子(O1、O2、O4)所連接成；Gd2 金屬離子的配位環境則由四個配位子上的氮原子(N3、N4、N5、N6) 及四個來自配位子上的氧原子(O8、O13、O14、O10)所連接，如圖 4-1。Gd1 金屬離子及 Gd2 金屬離子呈現八配位，皆為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何構形(圖 4-2(a)、圖 4-2(b))。

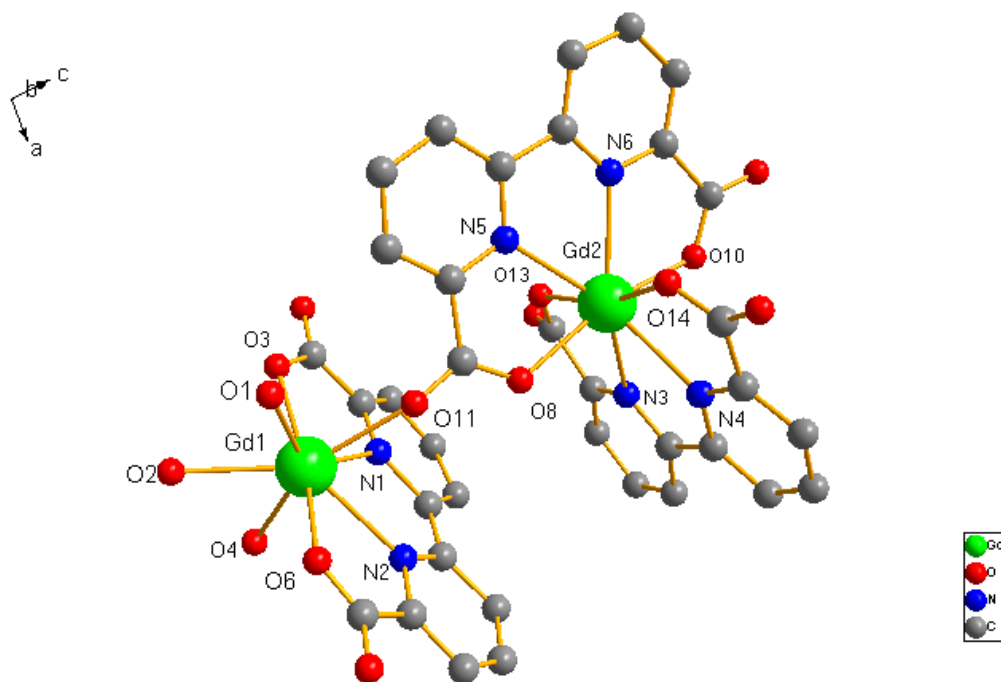


圖 4-1 化合物 **6** 的結構

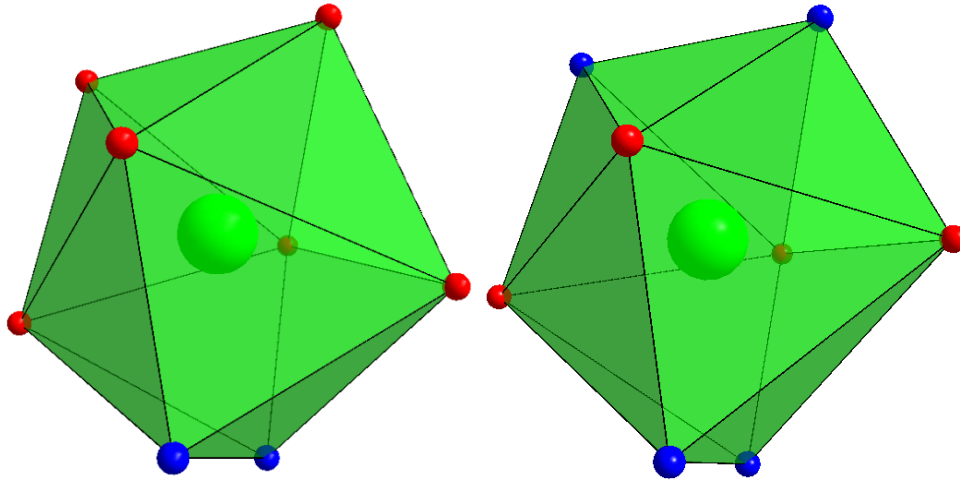


圖 4-2 (a) Gd1 的配位環境；(b) Gd2 的配位環境

兩個金屬離子藉由配位子上羧酸根的 O8 和 O11 以 *anti-anti* 的模式來連接。Gd---Gd 金屬之間的距離為 6.558 Å。

#### 4-1-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **6** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 4-3 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

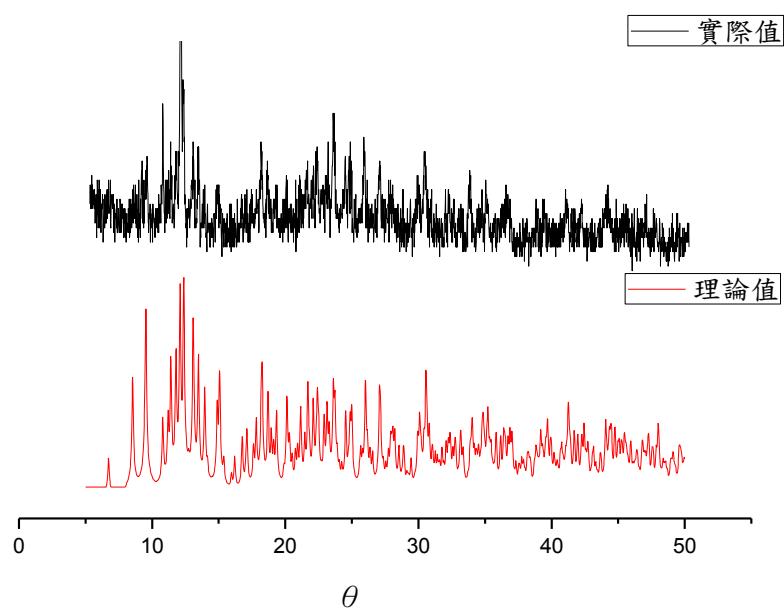


圖 4-3 化合物 **6** 粉末繞射理論值和實驗值對照



#### 4-1-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **6** 之熱穩定度，如圖 4-4，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。

當此化合物 **6** 開始加熱時，推測外圍結晶水首先因受熱移除，第一階段重量損失百分比為 4.33%(三個水的理論重量百分比為 4.69%)，持續加熱到達約  $100^{\circ}\text{C}$  時有第二階段重量損失百分比為 4.60%，應為三個配位的水分子，直到加熱溫度到達  $447^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解。

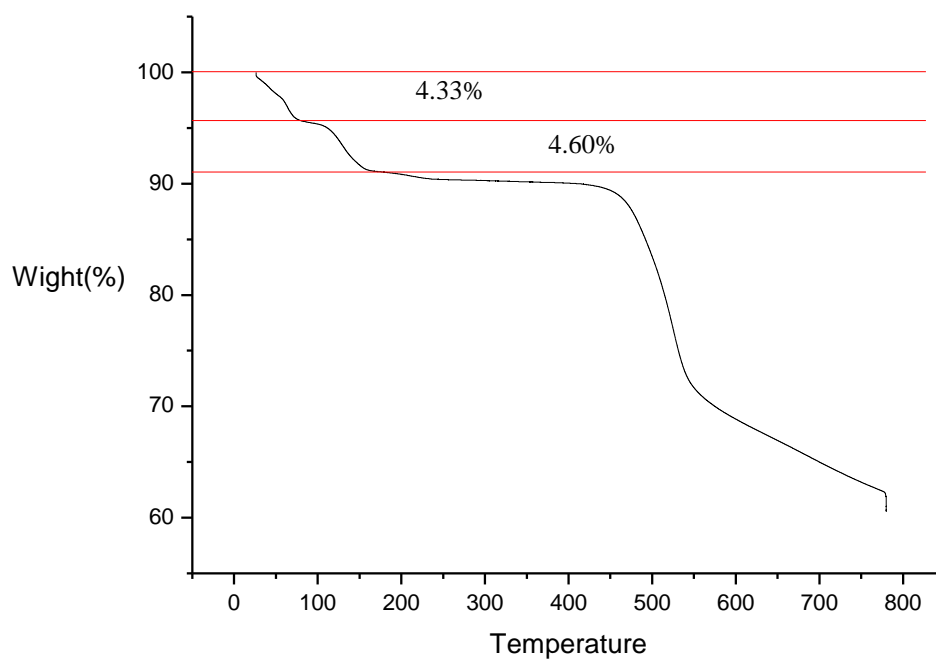


圖 4-4 化合物 **6** 熱重分析數據

#### 4-1-6 磁性分析：

取 36.51 mg 的化合物 **6** 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論，對每個 Gd(III) 單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 4-5、4-6。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $16.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $16.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，發現與其他化合物不同，在降溫的過程中幾乎是呈現平緩的曲線，這是因為 Gd(III) 的電子在軌域中為半滿狀態， $L=0$ ，不像其他鑰系金屬離子、並無自旋-軌域耦合現象。雙核 Gd(III) 化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $15.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值略高於理論值。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於 50-300 K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 4-6 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 16.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -1.51 \text{ K}$ ，呈現微弱的反鐵磁性。

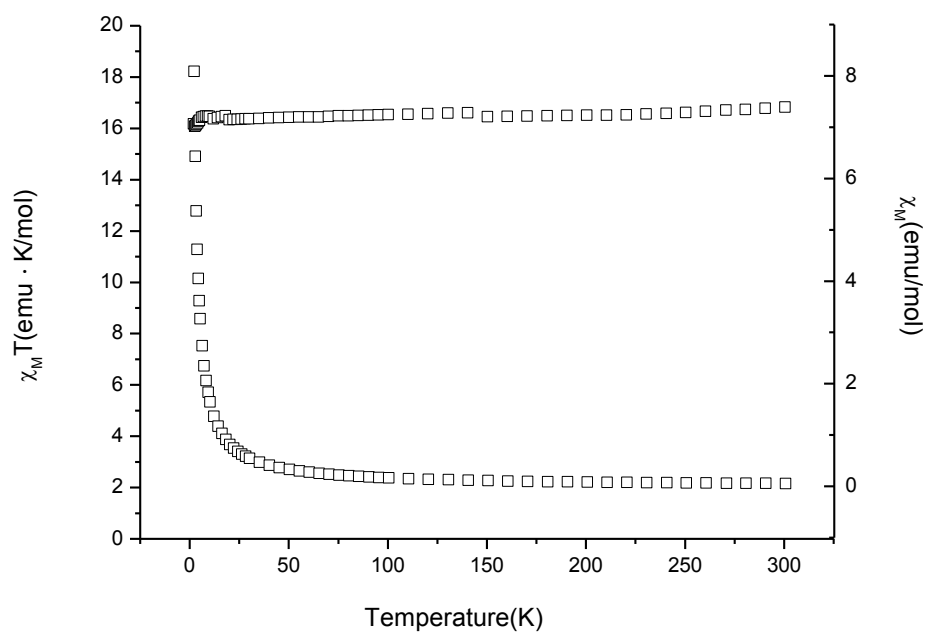


圖 4-5 化合物 **6** 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

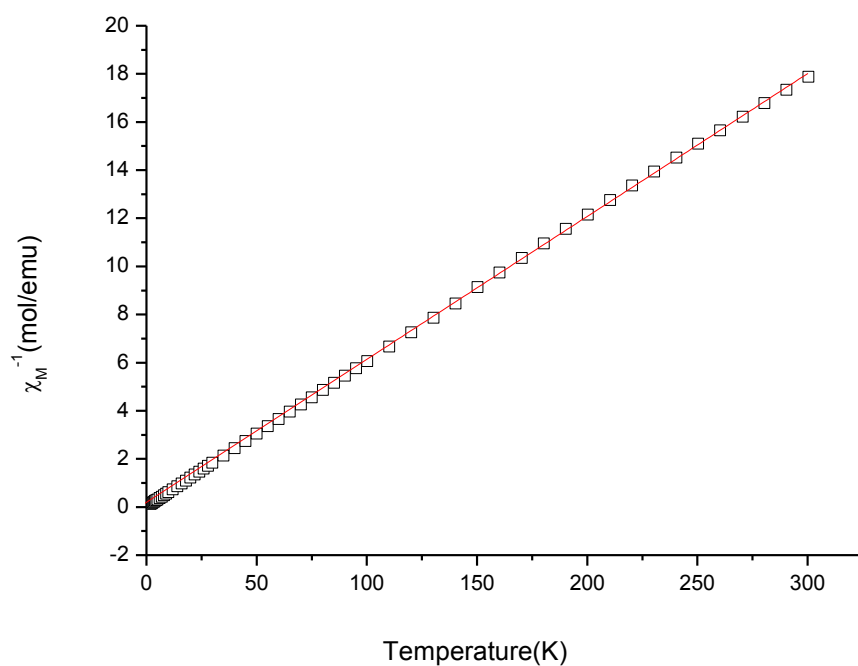


圖 4-6 化合物 **6** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖 (紅色實線代表用 Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)

#### 4-2-1 化合物 $[\text{Tb}_2(\text{bpdC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7)之合成

將 bpdCN (20.8 mg, 0.1 mmol)、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (34.5 mg, 0.1 mmol)和  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$  (40.7 mg, 0.1 mmol)共同放置於鐵氟龍反應器，加入水 6 mL  $\text{H}_2\text{O}$  後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色塊狀晶體為 $[\text{Tb}_2(\text{bpdC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，以 bpdCN 為基準計算所得產率約為 19%。

分子式： $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Tb}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$ ，元素分析理論值 [C % : 38.08 ; H % : 2.49 ; N % : 7.40]，實際值 [C % : 38.08 ; H % : 2.46 ; N % : 7.36]。IR 光譜數據(附錄七) (KBr 壓片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3293(vs), 3093(w), 1650(vs), 1632(vs), 1596(s), 1573(s), 1462(m), 1417(m), 1409(m), 1372(s), 1313(w), 1275(s), 1192(m), 1156(m), 1125(w), 1089(m), 1077(w), 1020(s), 913(m), 855(m), 780(s), 773(s), 746(w), 720(m), 703(m), 676(m), 642(w), 575(w), 476(w)。

#### 4-2-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是委託台師大貴重儀器中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker Enraf-Nonius Kappa CCD 單晶繞射儀收集化合物 **7** 的繞射數據，使用鉬靶 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 25653 個繞射點，其中有 6861 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-14 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-35 \leq l \leq 35$ 。以直接法 (direct method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的 (atomic position) 位子與熱擾動參數 (thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0349$ ,  $wR_2 = 0.0800$ ,  $GoF = 1.047$ ，剩餘的最大電子密度小於  $2.299 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。晶體為無色片狀，大小為  $0.18 \times 0.17 \times 0.14 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ :  $a = 13.2526(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8608(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 29.6820(16) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.570(2)^\circ$ 。  $V = 3860.60(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D = 1.952 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 4-3。主要鍵長及鍵角數據列於表 4-4。

表 4-3 化合物 7 之單晶繞射數據

Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> Tb <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>17</sub>
Formula weight	1134.48
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i>	13.2526(7) Å
<i>b</i>	9.8608(4) Å
<i>c</i>	29.6820(16) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	95.570(2) °
$\gamma$	90°
Volume	3860.6(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.952Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.720 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2208
Theta range for data collection	2.85 to 25.18°
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Reflections collected	25653
Independent reflections	6861[R(int) = 0.0249]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Final R indices [ <i>I</i> >2sigma( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0349, wR <sub>2</sub> = 0.0800
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0817
Largest diff. peak and hole	2.299 and -1.325 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 4-4 化合物 7 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

N(1)-Tb(1)	2.491(4)	N(3)-Tb(1)-N(4)	63.21(14)
N(2)-Tb(1)	2.513(4)	O(4)-Tb(1)-N(2)	65.52(14)
N(3)-Tb(1)	2.498(4)	O(5)-Tb(1)-N(2)	81.68(14)
N(4)-Tb(1)	2.503(4)	O(1)-Tb(1)-N(2)	129.97(14)
N(5)-Tb(2)	2.497(5)	O(7)-Tb(1)-N(2)	89.27(13)
N(6)-Tb(2)	2.504(5)	N(1)-Tb(1)-N(2)	63.18(15)
O(1)-Tb(1)	2.332(4)	N(3)-Tb(1)-N(2)	131.00(14)
O(4)-Tb(1)	2.315(4)	N(4)-Tb(1)-N(2)	138.46(14)
O(5)-Tb(1)	2.329(4)	O(12)-Tb(2)-O(9)	164.6(2)
O(7)-Tb(1)	2.351(4)	O(12)-Tb(2)-O(8)	94.61(15)
O(8)-Tb(2)	2.335(4)	O(9)-Tb(2)-O(8)	87.24(16)
O(9)-Tb(2)	2.322(5)	O(12)-Tb(2)-O(13)	81.14(19)
O(12)-Tb(2)	2.291(4)	O(9)-Tb(2)-O(13)	84.6(2)
O(13)-Tb(2)	2.363(4)	O(8)-Tb(2)-O(13)	74.92(15)
O(14)-Tb(2)	2.428(4)	O(12)-Tb(2)-O(15)	93.94(16)
O(15)-Tb(2)	2.367(4)	O(9)-Tb(2)-O(15)	93.23(18)
O(4)-Tb(1)-O(5)	94.65(15)	O(8)-Tb(2)-O(15)	144.96(14)
O(4)-Tb(1)-O(1)	164.43(14)	O(13)-Tb(2)-O(15)	140.05(15)
O(5)-Tb(1)-O(1)	87.18(15)	O(12)-Tb(2)-O(14)	88.49(18)
O(4)-Tb(1)-O(7)	94.12(14)	O(9)-Tb(2)-O(14)	81.41(18)
O(5)-Tb(1)-O(7)	163.48(13)	O(8)-Tb(2)-O(14)	144.97(15)
O(1)-Tb(1)-O(7)	88.13(14)	O(13)-Tb(2)-O(14)	71.12(16)
O(4)-Tb(1)-N(1)	128.70(14)	O(15)-Tb(2)-O(14)	69.13(15)
O(5)-Tb(1)-N(1)	78.47(14)	O(12)-Tb(2)-N(5)	128.6(2)

O(1)-Tb(1)-N(1)	66.82(15)	O(9)-Tb(2)-N(5)	66.5(2)
O(7)-Tb(1)-N(1)	85.12(13)	O(8)-Tb(2)-N(5)	73.42(16)
O(4)-Tb(1)-N(3)	80.69(14)	O(13)-Tb(2)-N(5)	137.6(2)
O(5)-Tb(1)-N(3)	66.21(14)	O(15)-Tb(2)-N(5)	74.72(17)
O(1)-Tb(1)-N(3)	85.95(14)	O(14)-Tb(2)-N(5)	129.53(18)
O(7)-Tb(1)-N(3)	129.20(14)	O(12)-Tb(2)-N(6)	65.1(2)
N(1)-Tb(1)-N(3)	136.33(14)	O(9)-Tb(2)-N(6)	130.0(2)
O(4)-Tb(1)-N(4)	82.77(14)	O(8)-Tb(2)-N(6)	77.13(15)
O(5)-Tb(1)-N(4)	129.10(14)	O(13)-Tb(2)-N(6)	133.65(18)
O(1)-Tb(1)-N(4)	84.09(14)	O(15)-Tb(2)-N(6)	75.91(15)
O(7)-Tb(1)-N(4)	66.00(13)	O(14)-Tb(2)-N(6)	134.25(17)
N(1)-Tb(1)-N(4)	139.78(14)	N(5)-Tb(2)-N(6)	63.5(2)



### 4-2-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **7** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **7** 這個雙核零維的錯合物含有兩個銩離子、三個配位子、三個配位的水分子及三個結晶的水分子所組成。Tb1 金屬離子的配位環境則由四個配位子上的氮原子(N1、N2、N3、N4)及四個來自配位子上的氧原子(O1、O4、O5、O7)所連接；Tb2 金屬離子其配位環境由兩個配位子上的氮原子(N5、N6)、兩個配位子上的氧原子(O8、O9、O12) 及三個配位水的氧原子(O13、O14、O15)所連接成，如圖 4-7。其中，Tb1 金屬離子及 Tb2 金屬離子呈現八配位，皆為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何構形(圖 4-8(a)、圖 4-8(b))，

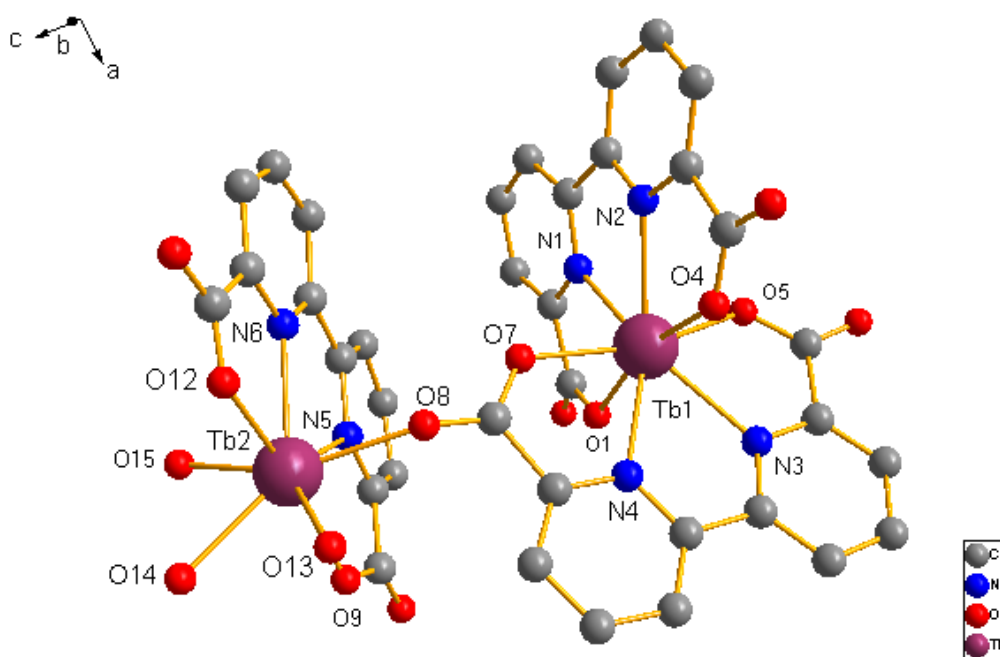


圖 4-7 化合物 **7** 的結構

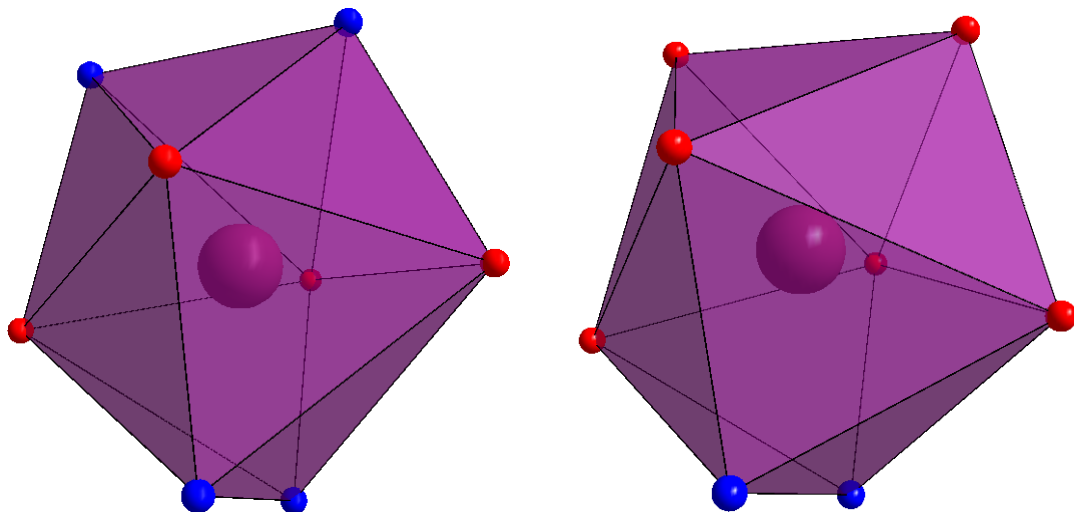


圖 4-8 (a) Tb1 的配位環境；(b) Tb2 的配位環境

兩個金屬離子藉由配位子上羧酸根的 O7 和 O8 以 *anti-anti* 的模式來連接。Tb---Tb 金屬之間的距離為 6.530 Å。

#### 4-2-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 7 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 4-9 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

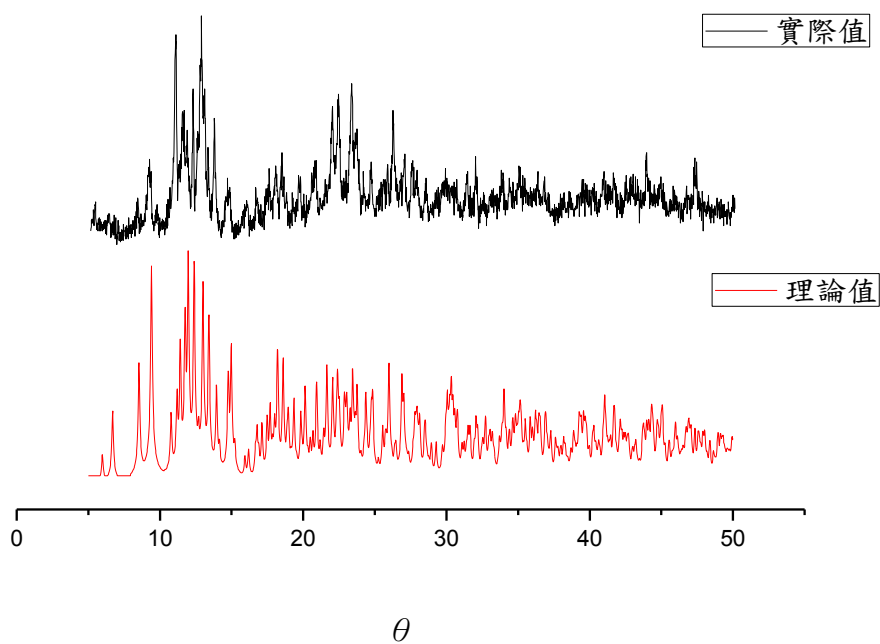


圖 4-9 化合物 7 粉末繞射理論值和實驗值對照

#### 4-2-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 7 之熱穩定度，如圖 4-10，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。

當此化合物 7 開始加熱時，推測外圍結晶水首先因受熱移除，第一階段重量損失百分比為 4.5% (三個水的理論重量百分比為 4.76%)，持續加熱到達約  $100^{\circ}\text{C}$  時有第二階段重量損失百分比為 4.6%，應為三個配位的水分子，直到加熱溫度到達  $451^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解。

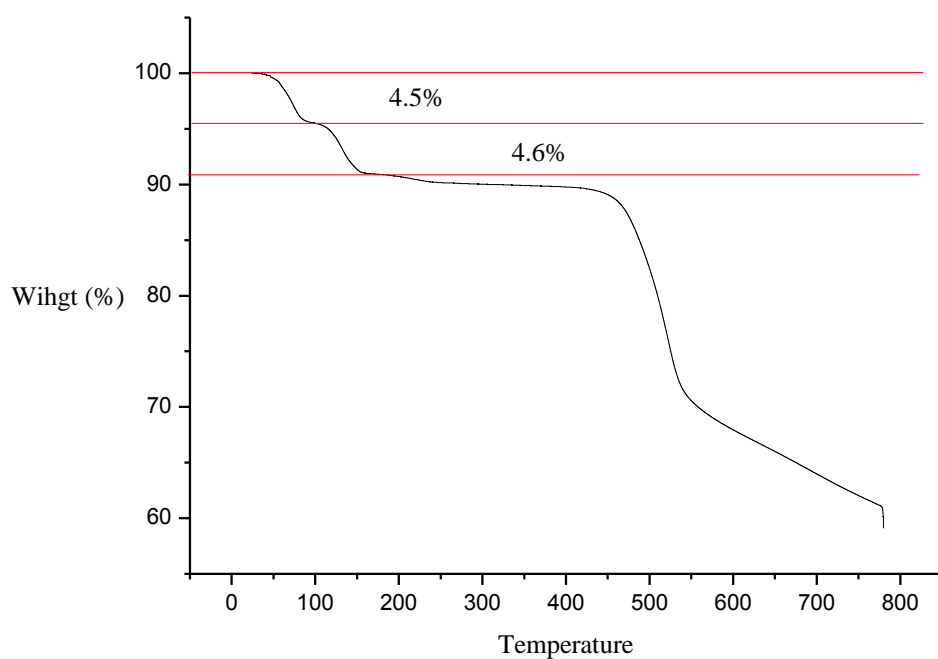


圖 4-10 化合物 7 熱重分析數據

#### 4-2-6 磁性分析：

取 34.20 mg 的化合物 7 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論，對每個 Tb(III) 單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 4-11、4-12。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $23.62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $12.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 現象或 Tb(III) 離子間的反鐵磁作用所造成曲線下降，雙核 Tb(III) 化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $23.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值與理論值相符合。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於 100-300K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 4-12 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 24.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -8.024 \text{ K}$ ，為反鐵磁性作用。

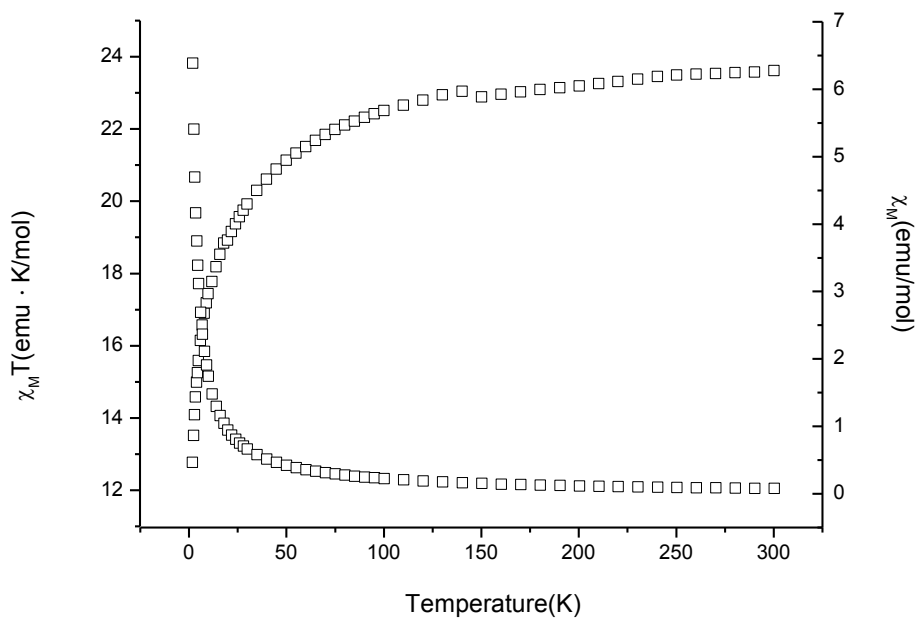


圖 4-11 化合物 7 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

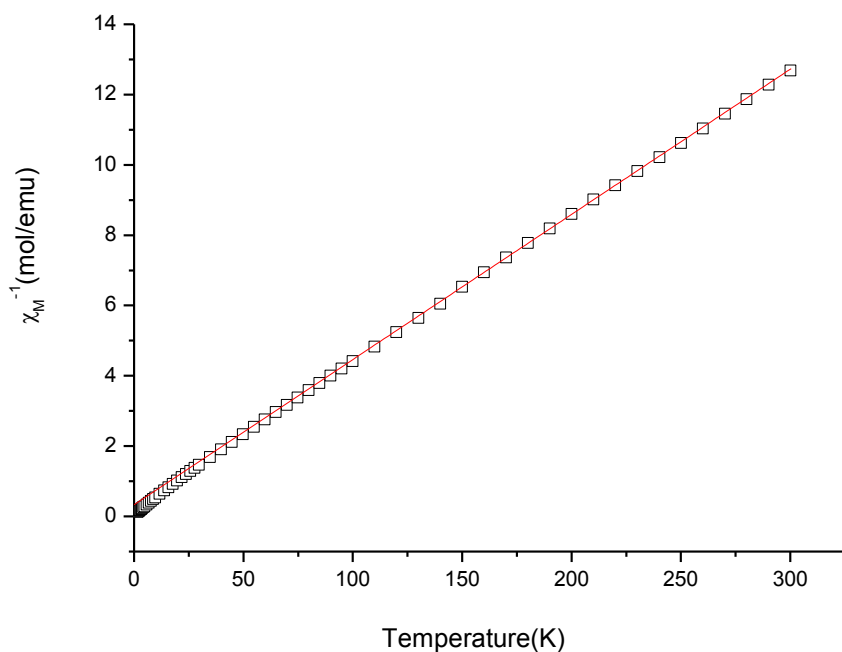


圖 4-12 化合物 7 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖(紅色實線代表用

Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)

### 4-3-1 化合物 $[\text{Dy}_2(\text{bpdC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8)

將 bpdCN (20.9 mg, 0.1 mmol)、 $\text{Dy}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (41.1 mg, 0.1 mmol) 共同放置於鐵氟龍反應器，加入 6 mL  $\text{H}_2\text{O}$  後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色片狀晶體為

$[\text{Dy}_2(\text{bpdC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，以 bpdCN 為基準計算所得產率約為 37%。

分子式： $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Dy}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$ ，元素分析理論值 [C % : 37.25 ; H % : 2.69 ; N % : 7.24]，實際值 [C % : 37.25 ; H % : 2.70 ; N % : 7.31]。IR 光譜數據(附錄八) (KBr 壓片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3293(vs), 3093(w), 1650(vs), 1632(vs), 1596(vs), 1573(vs), 1462(m), 1417(s), 1409(s), 1372(vs), 1313(w), 1275(s), 1192(m), 1156(m), 1125(w), 1089(m), 1077(w), 1020(s), 913(m), 855(m), 780(m), 773(m), 746(w), 720(m), 703(m), 676(m), 642(m), 575(w), 476(w)。

### 4-3-2 化合物 8 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是利用成大儀設中心單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker SMART APEX II 收集化合物 8 繞射數據，使用鉬靶( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 28695 個繞射點，其中有 9546 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-14 \leq h \leq 17$ ,  $-13 \leq k \leq 12$ ,  $-39 \leq l \leq 38$ 。以直接法(direct method)解出其相位，再依結構因子(structure factors)，以全矩陣最小平方法(full matrix least-squares method)精算原子的(atomic position)位子與熱擾動參數(thermal parameters)。最後精算  $I > 2 \sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0637$ ,  $wR_2 = 0.1330$ ,  $GoF = 1.021$ ，剩餘的最大電子密度小於  $2.758 \text{ \AA}^{-3}$ 。晶體為無色片狀，大小為  $0.321 \times 0.301 \times 0.275 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜(Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ ： $a = 16.06886(19) \text{ \AA}$ ， $b = 15.5907(18) \text{ \AA}$ ， $c = 9.3633(11) \text{ \AA}$ ， $\beta = 99.321(2)^\circ$ 。  $V = 2314.8(5) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ， $D = 1.779 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 4-5。主要鍵長及鍵角數據列於表 4-6。



表 4-5 化合物 **8** 之單晶繞射數據

Empirical formula	$C_{36} H_{30} Dy_2 N_6 O_{18}$
Formula weight	1159.66
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a$	13.2274(16) Å
$b$	9.8699(12) Å
$c$	29.410(4) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	96.251(2) °
$\gamma$	90°
Volume	3828.8(8) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.012 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.963 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2256.0
Theta range for data collection	1.39 to 28.40°
Index ranges	$-14 \leq h \leq 17$ , $-13 \leq k \leq 12$ , $-39 \leq l \leq 38$
Reflections collected	28695
Independent reflections	9546 [R(int) = 0.1111]
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0637$ , $wR_2 = 0.1330$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1245$ , $wR_2 = 0.1611$
Largest diff. peak and hole	2.758 and -1.915 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 4-6 化合物 **8** 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

Dy(1)-O(13)	2.276(8)	O(6)-Dy(1)-N(2)	134.7(3)
Dy(1)-O(12)	2.298(8)	O(13)-Dy(1)-N(1)	128.0(4)
Dy(1)-O(11)	2.340(7)	O(12)-Dy(1)-N(1)	68.3(4)
Dy(1)-O(7)	2.346(7)	O(11)-Dy(1)-N(1)	73.7(3)
Dy(1)-O(5)	2.348(8)	O(7)-Dy(1)-N(1)	74.3(3)
Dy(1)-O(6)	2.415(8)	O(5)-Dy(1)-N(1)	139.1(4)
Dy(1)-N(2)	2.507(13)	O(6)-Dy(1)-N(1)	129.2(3)
Dy(1)-N(1)	2.517(12)	N(2)-Dy(1)-N(1)	63.8(5)
Dy(2)-O(15)	2.304(7)	O(15)-Dy(2)-O(14)	163.2(2)
Dy(2)-O(14)	2.321(7)	O(15)-Dy(2)-O(9)	93.9(3)
Dy(2)-O(9)	2.322(7)	O(14)-Dy(2)-O(9)	87.5(3)
Dy(2)-O(10)	2.349(7)	O(15)-Dy(2)-O(10)	94.9(2)
Dy(2)-N(4)	2.478(8)	O(14)-Dy(2)-O(10)	88.4(2)
Dy(2)-N(5)	2.479(8)	O(9)-Dy(2)-O(10)	162.7(2)
Dy(2)-N(6)	2.486(8)	O(15)-Dy(2)-N(4)	79.9(2)
Dy(2)-N(3)	2.489(8)	O(14)-Dy(2)-N(4)	85.4(3)
O(13)-Dy(1)-O(12)	163.4(4)	O(9)-Dy(2)-N(4)	66.2(3)
O(13)-Dy(1)-O(11)	94.1(3)	O(10)-Dy(2)-N(4)	130.1(2)
O(12)-Dy(1)-O(11)	87.4(3)	O(15)-Dy(2)-N(5)	129.4(3)
O(13)-Dy(1)-O(7)	94.3(3)	O(14)-Dy(2)-N(5)	67.3(3)
O(12)-Dy(1)-O(7)	93.8(3)	O(9)-Dy(2)-N(5)	77.9(3)
O(11)-Dy(1)-O(7)	145.0(3)	O(10)-Dy(2)-N(5)	85.0(2)
O(13)-Dy(1)-O(5)	79.8(4)	N(4)-Dy(2)-N(5)	135.7(3)
O(12)-Dy(1)-O(5)	84.6(4)	O(15)-Dy(2)-N(6)	66.1(2)

O(11)-Dy(1)-O(5)	75.1(3)	O(14)-Dy(2)-N(6)	130.6(2)
O(7)-Dy(1)-O(5)	140.0(3)	O(9)-Dy(2)-N(6)	81.7(3)
O(13)-Dy(1)-O(6)	89.6(3)	O(10)-Dy(2)-N(6)	88.4(3)
O(12)-Dy(1)-O(6)	79.7(3)	N(4)-Dy(2)-N(6)	131.2(3)
O(11)-Dy(1)-O(6)	144.4(3)	N(5)-Dy(2)-N(6)	63.3(3)
O(7)-Dy(1)-O(6)	69.5(3)	O(15)-Dy(2)-N(3)	83.3(2)
O(5)-Dy(1)-O(6)	70.8(3)	O(14)-Dy(2)-N(3)	83.0(2)
O(13)-Dy(1)-N(2)	64.3(4)	O(9)-Dy(2)-N(3)	129.6(3)
O(12)-Dy(1)-N(2)	132.0(5)	O(10)-Dy(2)-N(3)	66.3(2)
O(11)-Dy(1)-N(2)	77.4(3)	N(4)-Dy(2)-N(3)	63.8(3)
O(7)-Dy(1)-N(2)	75.9(3)	N(5)-Dy(2)-N(3)	139.3(3)
O(5)-Dy(1)-N(2)	132.4(4)	N(6)-Dy(2)-N(3)	138.5(3)

### 4-3-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **8** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **8** 這個雙核零維的錯合物含有兩個鎢離子、三個配位子、三個配位的水分子及三個結晶的水分子所組成。其中，Dy1 金屬離子其配位環境由兩個配位子上的氮原子(N1、N2)、兩個配位子上的氧原子(O11、O12、O13) 及三個配位水的氧原子(O5、O6、O7)所連接成；Dy2 金屬離子的配位環境則由四個配位子上的氮原子(N3、N4、N5、N6) 及四個來自配位子上的氧原子(O9、O10、O14、O15)所連接，如圖 4-13。Dy1 金屬離子及 Dy2 金屬離子呈現八配位，皆為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何構形(圖 4-14(a)、圖 4-14(b))。

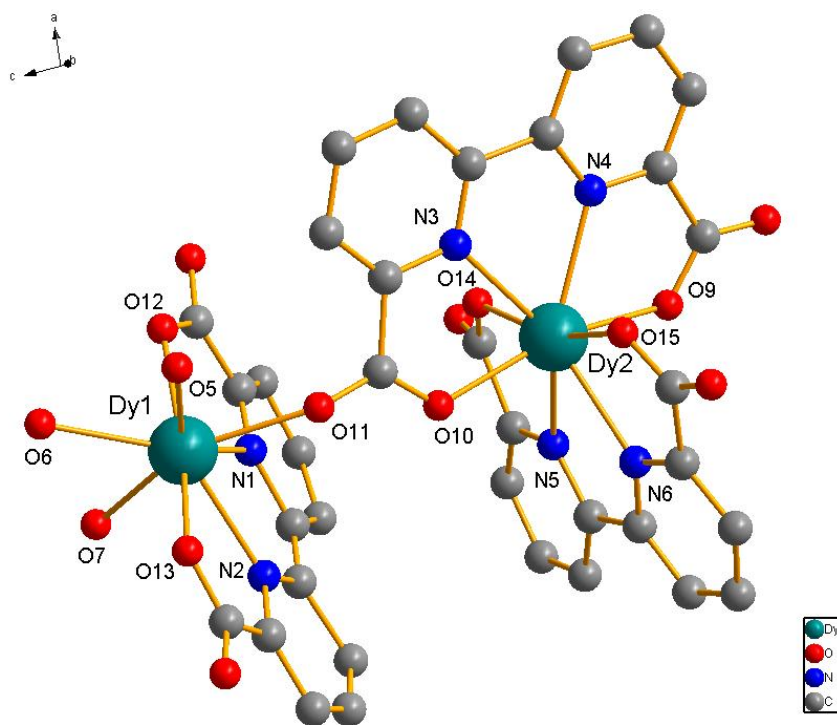


圖 4-13 化合物 **8** 的結構

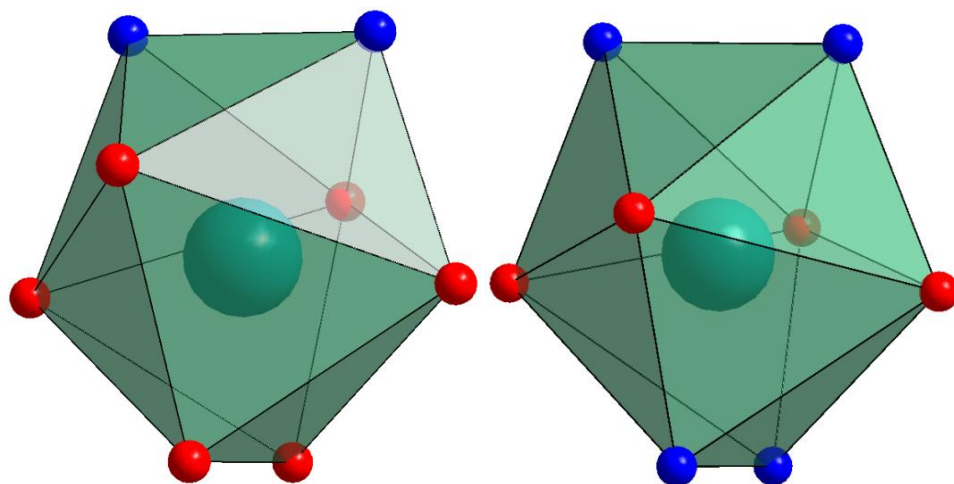


圖 4-14 (a) Dy1 的配位環境；(b) Dy2 的配位環境

兩個金屬離子藉由配位子上羧酸根的 O10 和 O11 以 *anti-anti* 的模式來連接。Dy---Dy 金屬之間的距離為 6.591 Å。

#### 4-3-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **8** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 4-15 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

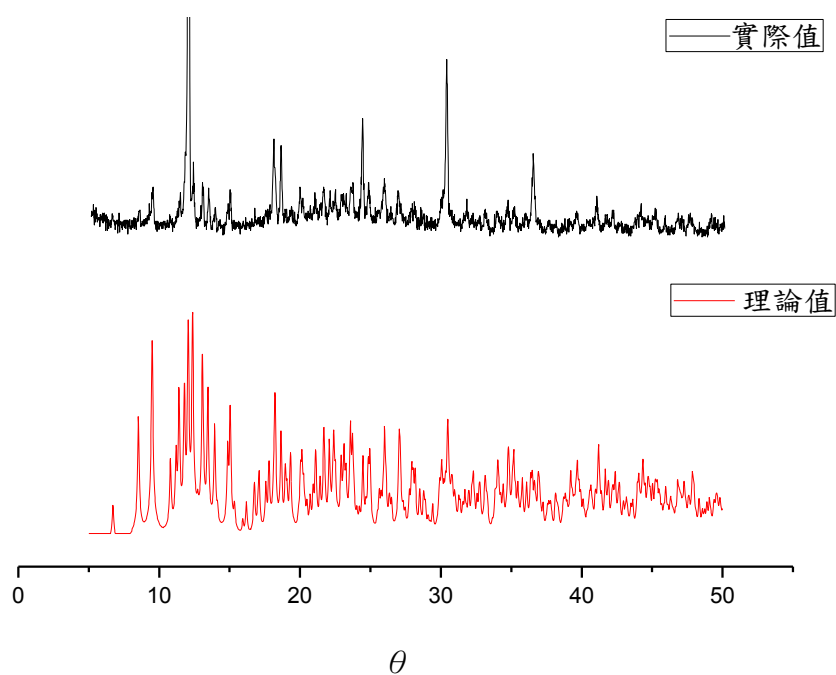


圖 4-15 化合物 **8** 粉末繞射理論值和實驗值對照

#### 4-3-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **8** 之熱穩定度，如圖 4-16，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。

當此化合物 **8** 開始加熱時，推測外圍結晶的水首先因受熱移除，第一階段重量損失百分比為 4.23% (三個水的理論重量百分比為 4.65%)，持續加熱到達約  $100^{\circ}\text{C}$  時有第二階段重量損失百分比為 4.46%，應為三個配位的水分子，直到加熱溫度到達  $470^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解。

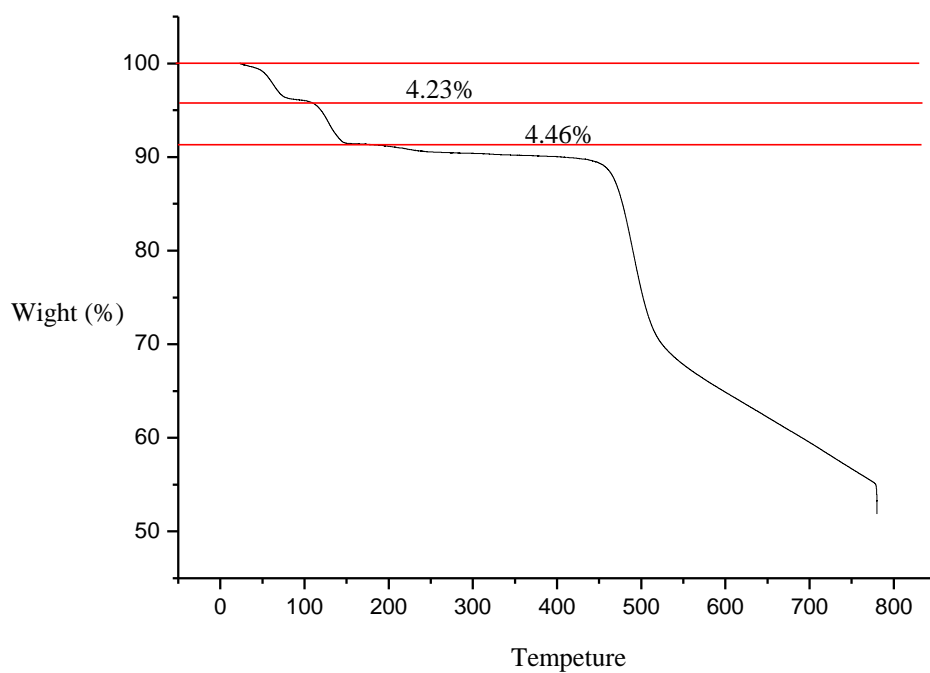


圖 4-16 化合物 **8** 熱重分析數據

#### 4-3-6 磁性分析：

取 54.62 mg 的化合物 **8** 樣品測量磁性，將磁場固定在 1000Oe，測量 2~300K 的磁化強度  $M$  的變化。參考 Selwood 理論，對每個 Dy(III) 單元做逆磁性校正，得到較為準確的莫耳順磁磁化率  $\chi_M$ 。再分別以  $\chi_M^{-1}$ 、 $\chi_M T$  及  $\chi_M$  對溫度  $T$  來做圖，結果如圖 4-17、4-18。從  $\chi_M T$  對  $T$  做圖觀察，發現  $\chi_M T$  隨著溫度下降而下降， $\chi_M T$  值的變化從 300K 時的  $25.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  下降到 2K 時的  $19.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，可能是自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 現象或 Dy(III) 離子間的反鐵磁作用所造成曲線下降，雙核 Dy(III) 化合物的理論  $\chi_M T$  值為  $28.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，而測量 300K 所得的  $\chi_M T$  值略高於理論值。以  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖，並利用 Curie-Weiss Law 於範圍 100-300 K 做擬合來了解高溫下磁性現象，如圖 4-18 的紅色實線，擬合結果得到  $C = 26.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ， $\theta = -6.73 \text{ K}$ ，為反鐵磁性作用。



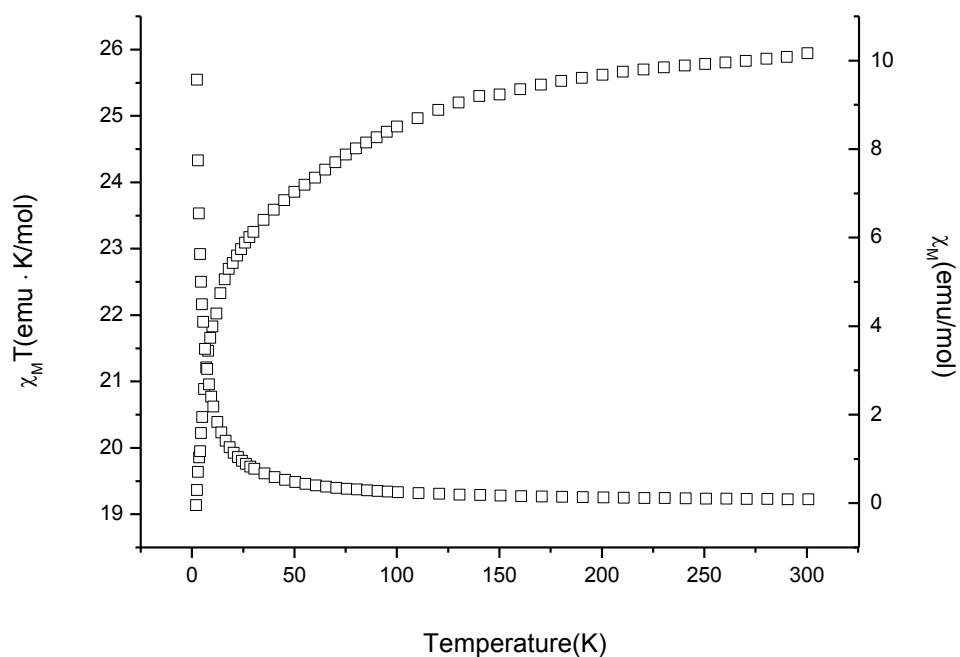


圖 4-17 化合物 **8** 直流磁化率  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  對溫度做圖

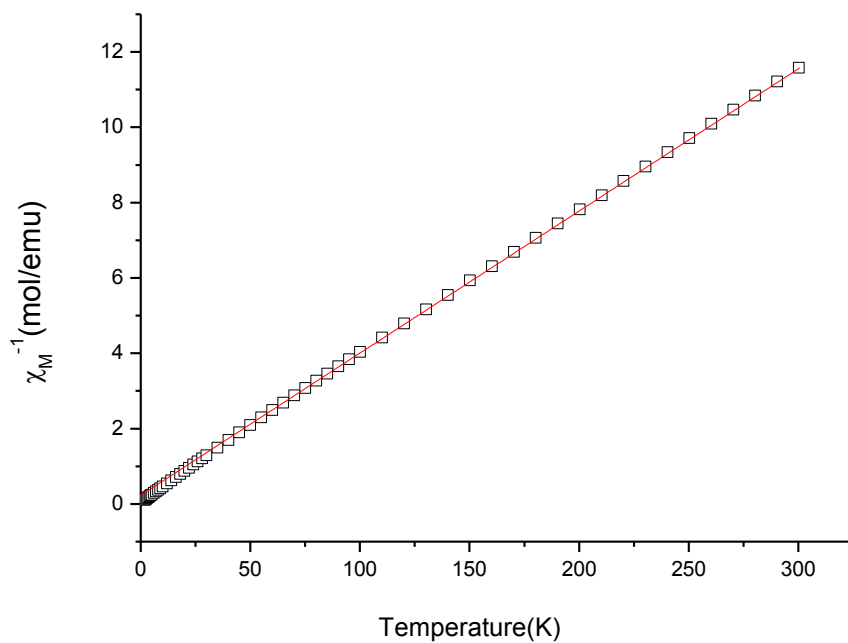


圖 4-18 化合物 **8** 直流磁化率  $\chi_M^{-1}$  對溫度做圖(紅色實線代表用 Curie-Weiss Law 做曲線擬合結果)

#### 4-4-1 化合物 $[\text{Lu}_2(\text{bpdC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9)之合成

將 bpdCN (20.8 mg, 0.1 mmol)、 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (36.1 mg, 0.1 mmol)和  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$  (40.8 mg, 0.1 mmol)共同放置於鐵氟龍反應器，加入 6 mL  $\text{H}_2\text{O}$  後，密封於控制加溫爐，先在 6 小時內加溫到 140 °C，在 140 °C 下恆溫 3 天後，再經 2 天緩慢降溫至室溫，抽氣過濾後收集得到無色片狀晶體為 $[\text{Lu}_2(\text{bpdC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，以  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  為基準計算所得產率約為 29%。

分子式： $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Lu}_2\text{N}_6\text{O}_{17}$ ，元素分析理論值 [C % : 37.03 ; H % : 2.40 ; N % : 7.20]，實際值 [C % : 36.50 ; H % : 2.75 ; N % : 6.69]。IR 光譜數據(附錄九) (KBr 壓片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3353(vs), 3101(m), 1991(w), 1924(w), 1868(w), 1657(w), 1644(vs), 1621(vs), 1597(vs), 1573(s), 1462(m), 1418(m), 1406(m), 1374(vs), 1313(w), 1275(s), 1253(w), 1188(m), 1157(m), 1123(w), 1081(m), 1020(vs), 934(w), 910(m), 854(m), 773(s), 720(m), 703(m), 677(m), 643(w), 574(w), 477(w)。

#### 4-4-2 單晶 X-ray 繞射結構分析：

結構分析是委託台師大貴重儀器中心代測單晶 X-ray 繞射，利用 Bruker Enraf-Nonius Kappa CCD 單晶繞射儀收集化合物 **9** 的繞射數據，使用鉬靶 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。共收集到 25787 個繞射點，其中有 6754 個獨立繞射點。 $h$ 、 $k$ 、 $l$  的範圍是  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-35 \leq l \leq 33$ 。以直接法 (direct method) 解出其相位，再依結構因子 (structure factors)，以全矩陣最小平方法 (full matrix least-squares method) 精算原子的 (atomic position) 位子與熱擾動參數 (thermal parameters)。最後精算  $I > 2\sigma(I)$  的  $R_1 = 0.0304$ ,  $wR_2 = 0.0939$ ,  $GoF = 1.047$ ，剩餘的最大電子密度小於  $1.529 \text{ e. \AA}^{-3}$ 。晶體為無色片狀，大小為  $0.18 \times 0.17 \times 0.14 \text{ mm}^3$ ，晶系為單斜 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ :  $a = 13.2146(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.7817(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 29.7328(18) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.330(2)^\circ$ 。  $V = 3826.7(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D = 2.025 \text{ Mg/m}^3$ 。其晶體繞射數據列於表 4-7。主要鍵長及鍵角數據列於表 4-8。

表 4-7 化合物 9 之單晶繞射數據

Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> Lu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>17</sub>
Formula weight	1166.58
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i>	13.2146(7) Å
<i>b</i>	9.7817(5) Å
<i>c</i>	29.7328(18) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	95.330(2) °
$\gamma$	90°
Volume	3826.7(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.025Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.216 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2256
Theta range for data collection	1.38 to 25.09°
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Reflections collected	25787
Independent reflections	6754[R(int) = 0.0249]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.170
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0304, wR <sub>2</sub> = 0.0939
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0356, wR <sub>2</sub> = 0.0959
Largest diff. peak and hole	1.529 and -1.125 e.Å <sup>-3</sup>

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

表 4-8 化合物 9 之主要鍵長(Å)及鍵角(°)

N(1)-Lu(1)	2.428(5)	N(1)-Lu(1)-N(4)	137.52(17)
N(2)-Lu(1)	2.434(5)	O(4)-Lu(1)-N(2)	67.44(16)
N(3)-Lu(1)	2.427(5)	O(5)-Lu(1)-N(2)	78.82(17)
N(4)-Lu(1)	2.430(5)	O(1)-Lu(1)-N(2)	132.68(16)
N(5)-Lu(2)	2.427(6)	O(8)-Lu(1)-N(2)	87.65(16)
N(6)-Lu(2)	2.438(6)	N(3)-Lu(1)-N(2)	130.45(17)
O(1)-Lu(1)	2.269(4)	N(1)-Lu(1)-N(2)	64.58(17)
O(4)-Lu(1)	2.258(4)	N(4)-Lu(1)-N(2)	138.94(17)
O(5)-Lu(1)	2.268(4)	O(12)-Lu(2)-O(9)	159.6(2)
O(7)-Lu(2)	2.287(4)	O(12)-Lu(2)-O(7)	93.46(17)
O(8)-Lu(1)	2.305(4)	O(9)-Lu(2)-O(7)	89.10(17)
O(9)-Lu(2)	2.258(5)	O(12)-Lu(2)-O(13)	79.8(2)
O(12)-Lu(2)	2.240(5)	O(9)-Lu(2)-O(13)	81.3(2)
O(13)-Lu(2)	2.296(4)	O(7)-Lu(2)-O(13)	74.89(17)
O(14)-Lu(2)	2.373(5)	O(12)-Lu(2)-O(15)	94.07(17)
O(15)-Lu(2)	2.313(4)	O(9)-Lu(2)-O(15)	95.41(18)
O(4)-Lu(1)-O(5)	94.63(18)	O(7)-Lu(2)-O(15)	145.03(15)
O(4)-Lu(1)-O(1)	159.79(16)	O(13)-Lu(2)-O(15)	140.08(17)
O(5)-Lu(1)-O(1)	88.85(18)	O(12)-Lu(2)-O(14)	86.7(2)
O(4)-Lu(1)-O(8)	94.37(16)	O(9)-Lu(2)-O(14)	79.86(19)
O(5)-Lu(1)-O(8)	159.43(15)	O(7)-Lu(2)-O(14)	145.49(16)
O(1)-Lu(1)-O(8)	89.06(16)	O(13)-Lu(2)-O(14)	71.18(18)
O(4)-Lu(1)-N(3)	79.84(17)	O(15)-Lu(2)-O(14)	69.10(16)
O(5)-Lu(1)-N(3)	67.52(16)	O(12)-Lu(2)-N(5)	132.0(2)

O(1)-Lu(1)-N(3)	83.16(17)	O(9)-Lu(2)-N(5)	68.1(2)
O(8)-Lu(1)-N(3)	132.43(16)	O(7)-Lu(2)-N(5)	74.39(16)
O(4)-Lu(1)-N(1)	132.01(17)	O(13)-Lu(2)-N(5)	136.4(2)
O(5)-Lu(1)-N(1)	77.39(16)	O(15)-Lu(2)-N(5)	75.27(16)
O(1)-Lu(1)-N(1)	68.17(16)	O(14)-Lu(2)-N(5)	128.8(2)
O(8)-Lu(1)-N(1)	82.85(16)	O(12)-Lu(2)-N(6)	66.9(2)
N(3)-Lu(1)-N(1)	134.82(17)	O(9)-Lu(2)-N(6)	133.2(3)
O(4)-Lu(1)-N(4)	81.83(16)	O(7)-Lu(2)-N(6)	76.46(17)
O(5)-Lu(1)-N(4)	132.14(16)	O(13)-Lu(2)-N(6)	134.0(2)
O(1)-Lu(1)-N(4)	81.10(17)	O(15)-Lu(2)-N(6)	75.32(17)
O(8)-Lu(1)-N(4)	67.57(15)	O(14)-Lu(2)-N(6)	133.60(19)
N(3)-Lu(1)-N(4)	64.87(17)	N(5)-Lu(2)-N(6)	65.2(3)

### 4-4-3 結構描述：

經由 X-ray 單晶繞射分析得知，化合物 **9** 之晶體屬於單斜晶系 (Monoclinic)，空間群為  $P2_1/c$ 。結構分析出化合物 **9** 這個雙核零維的錯合物含有兩個鎳離子、三個配位子、三個配位的水分子及三個結晶的水分子所組成。其中，Lu1 金屬離子的配位環境則由四個配位子上的氮原子(N1、N2、N3、N4) 及四個來自配位子上的氧原子(O1、O4、O5、O8)所連接；Lu2 金屬離子其配位環境由兩個配位子上的氮原子(N5、N6)、兩個配位子上的氧原子(O7、O9、O12) 及三個配位水的氧原子(O13、O14、O15)所連接成，如圖 4-19。Lu1 金屬離子及 Lu2 金屬離子呈現八配位，皆為扭曲的三角十二面體(trigonal dodecahedron)幾何構形(圖 4-20(a)、圖 4-20(b))，

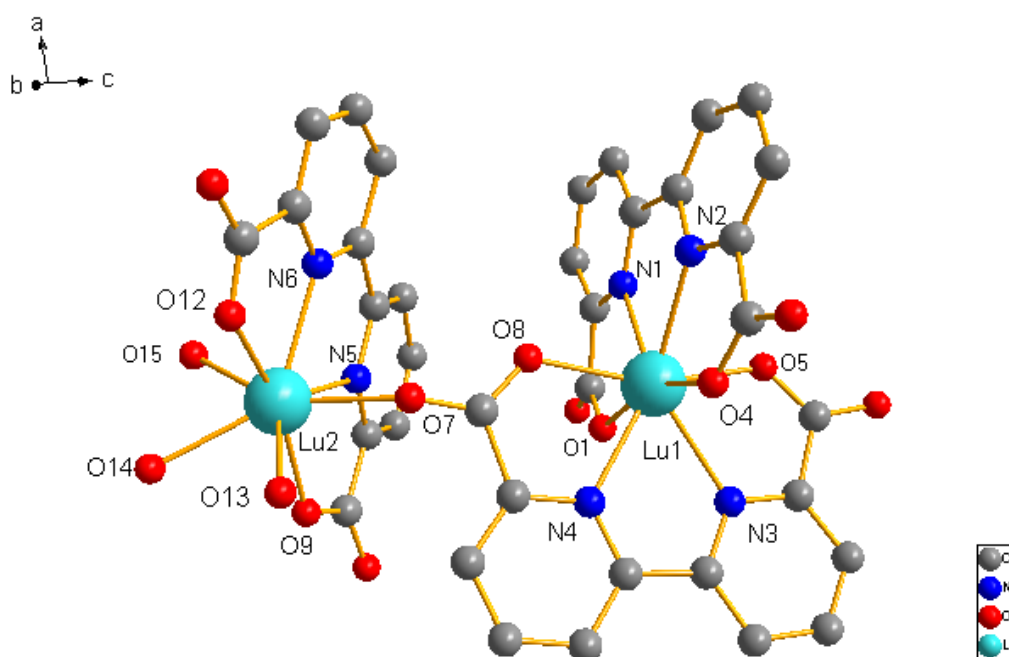


圖 4-19 化合物 **9** 的結構

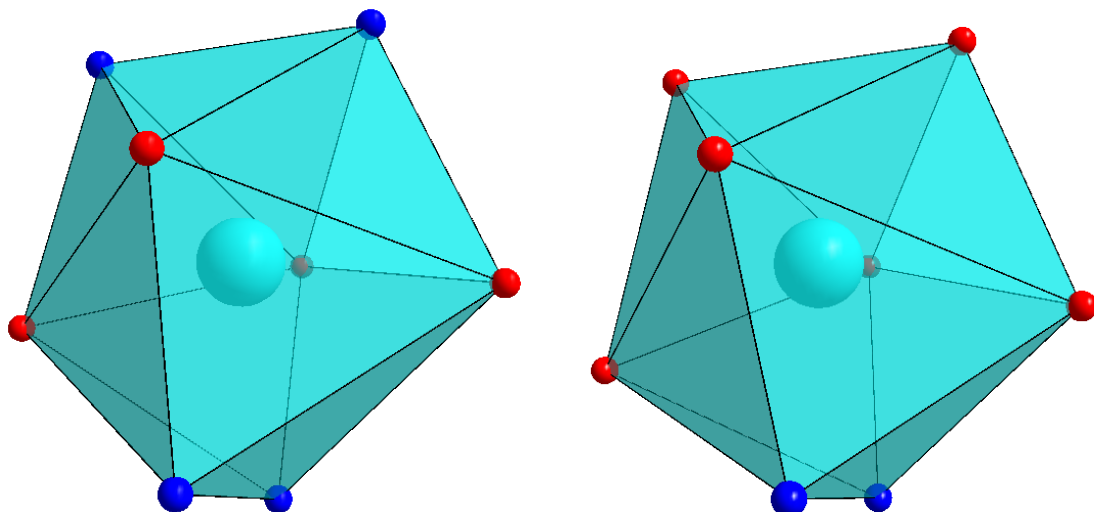


圖 4-20 (a) Lu1 的配位環境；(b) Lu2 的配位環境

兩個金屬離子藉由配位子上羧酸根的 O7 和 O8 以 *anti-anti* 的模式來連接。Lu---Lu 金屬之間的距離為 6.429 Å。



#### 4-4-4 粉末繞射：

將所量產的化合物 **9** 量測粉末繞射與 X-ray 單晶繞射模擬值做比較，以確認其純度。如圖 4-21 發現主要的訊號位置與單晶模擬訊號的位置相符合，證明晶體的結構和模擬值相符。

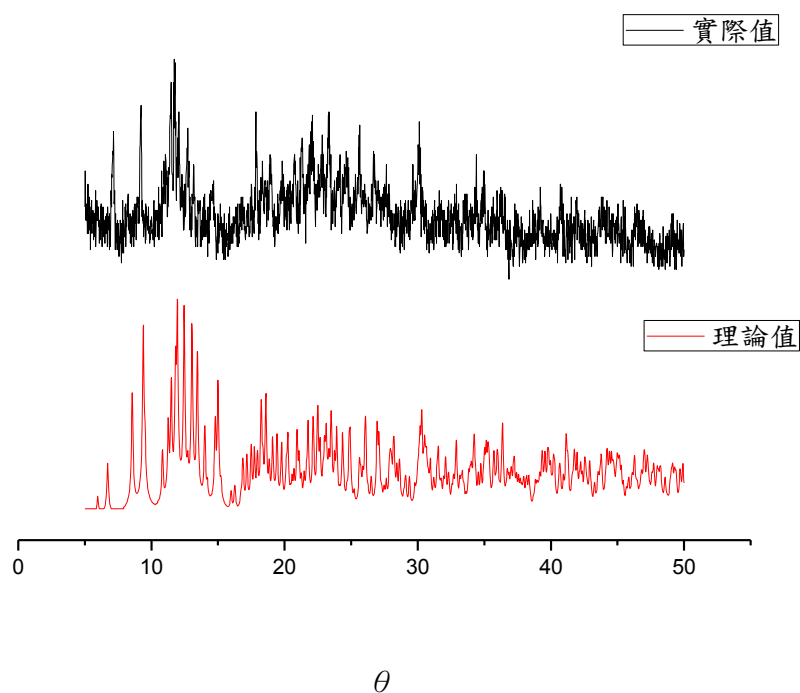


圖 4-21 化合物 **9** 粉末繞射理論值和實驗值對照

#### 4-4-5 熱重分析：

利用熱重分析儀測量化合物 **9** 之熱穩定度，如圖 4-22，在氮氣操作下，加熱裂解升溫速度為  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $25^{\circ}\text{C}$  加熱到  $800^{\circ}\text{C}$ 。

當此化合物 **9** 開始加熱時，推測外圍結晶的水首先因受熱移除，第一階段重量損失百分比為 4.4%(三個水的理論重量百分比為 3.08%)，持續加熱到達約  $100^{\circ}\text{C}$  時有第二階段重量損失百分比為 4.6%(三個水的理論重量百分比為 4.62%)，應為三個配位的水分子，直到加熱溫度到達  $452^{\circ}\text{C}$  之後結構崩解。

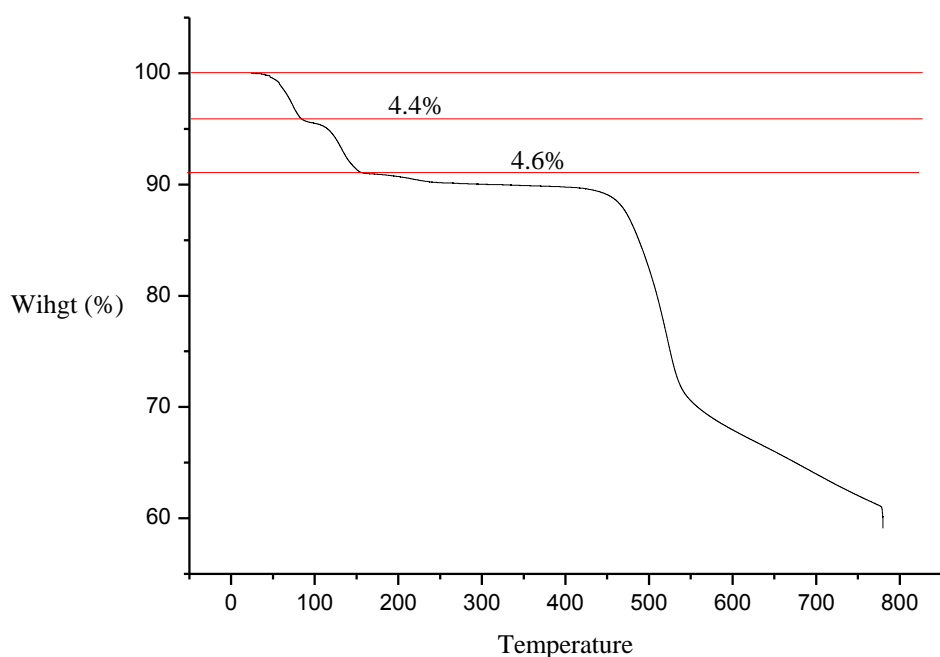


圖 4-22 化合物 **9** 熱重分析數據

## 第五章 結論

本實驗利用原位反應使 2,2'-bipyridyl-6-cyano (bpCN) 與 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicyano (bpdCN) 分別水解成 2,2'-bipyridine-6-carboxylate (bpca) 與 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate (bpdca) 和鑷系金屬配位，成功合成出兩個系列化合物。

依照有機配位體 2,2'-bipyridyl-6-cyano (bpCN)、2,2'-bipyridyl-6,6'-dicyano (bpdCN) 與最後所形成結構的不同可以區分為二部分：第一部分化合物 **1-5**；第二部分化合物 **6-9**。

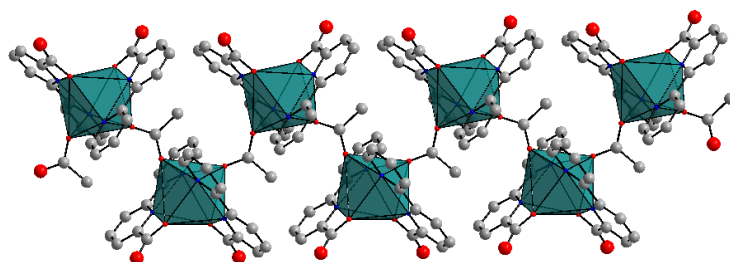


圖 5-1 化合物 **1-5** 的一維結構示意圖

化合物**1-5**是以水熱方式合成，以配位體bpCN分別加入一系列鑷系金屬(Dy、Ho、Er、Yb、Lu)，可得到此一系列isostructure化合物，經由單晶X-ray繞射解析顯示化合物**1-5**其結構為一維配位聚合物，分子式皆為 $[\text{Ln}(\text{bpca})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_n$  (Ln = Dy(**1**), Ho(**2**), Er(**3**), Yb(**4**), Lu(**5**))，配位體上的羧酸與金屬連接，並藉由醋酸根以 $\mu_2$ - $\eta^1:\eta^1$ 的模式來橋接各個金屬。

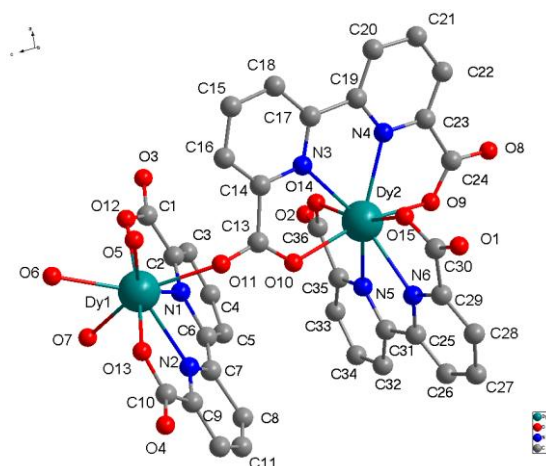


圖 5-2 化合物 **6-9** 的零維結構示意圖

化合物 **6-9** 也是以水熱方式合成，以配位體 bpdCN 分別加入一系列鐳系金屬(Gd、Tb、Dy、Lu)，可得到一系列 isostructure 化合物，經由單晶 X-ray 繞射解析顯示化合物 **6-9** 其結構為雙核零維錯合物。所加入的鹽類陰離子皆沒有參與配位，以配位體上的羧酸根與金屬配位。其中一個配位體上的羧酸根以 *anti-anti* 的模式連接 Ln1 與 Ln2。

在直流磁化率的測量部分，化合物 **1-4** 與化合物 **7-8** 皆呈現反鐵磁作用，且有強烈的自旋軌域耦合作用。化合物 **6** 則呈現微弱的反鐵磁作用力。

## 參考文獻

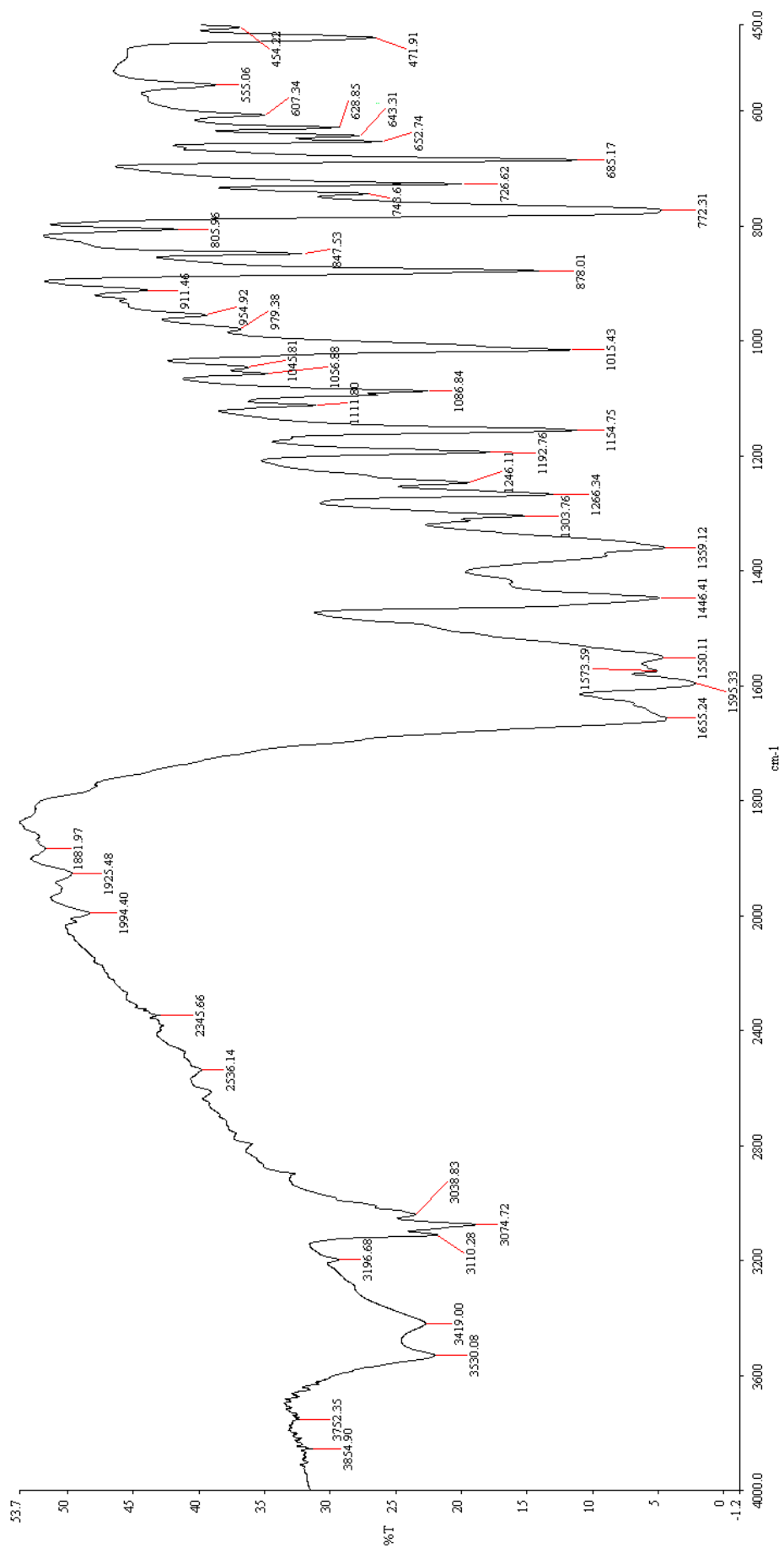
1. Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1353
2. Beltran, L. M. C.; Long, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 325
3. (a) Ma, L.; Evans, O. R.; Foxman, B. M.; Lin, W. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5837; (b) Cui, Y. J.; Yue, Y. F.; Qian, G. D.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1126; (c) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330
4. Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13625
5. Silva, C. G.; Corma, A.; Garcia, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3141
6. (a) Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, 404, 982; (b) Wu, C. D.; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8940; (c) Cho, S. H.; Ma, B.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem. Commun.* **2006**, 2563; (d) Hasegawa, S.; Horike, S.; Matsuda, R.; Furukawa, S.; Mochizuki, K.; Kinoshita, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2607; (e) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450; (f) Ma, L.; Falkowski, J. M.; Abney, C.; Lin, W. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 838; (g) Song, F.; Wang, C.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8256
7. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 469
8. Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 869
9. Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M. *J. Am.*

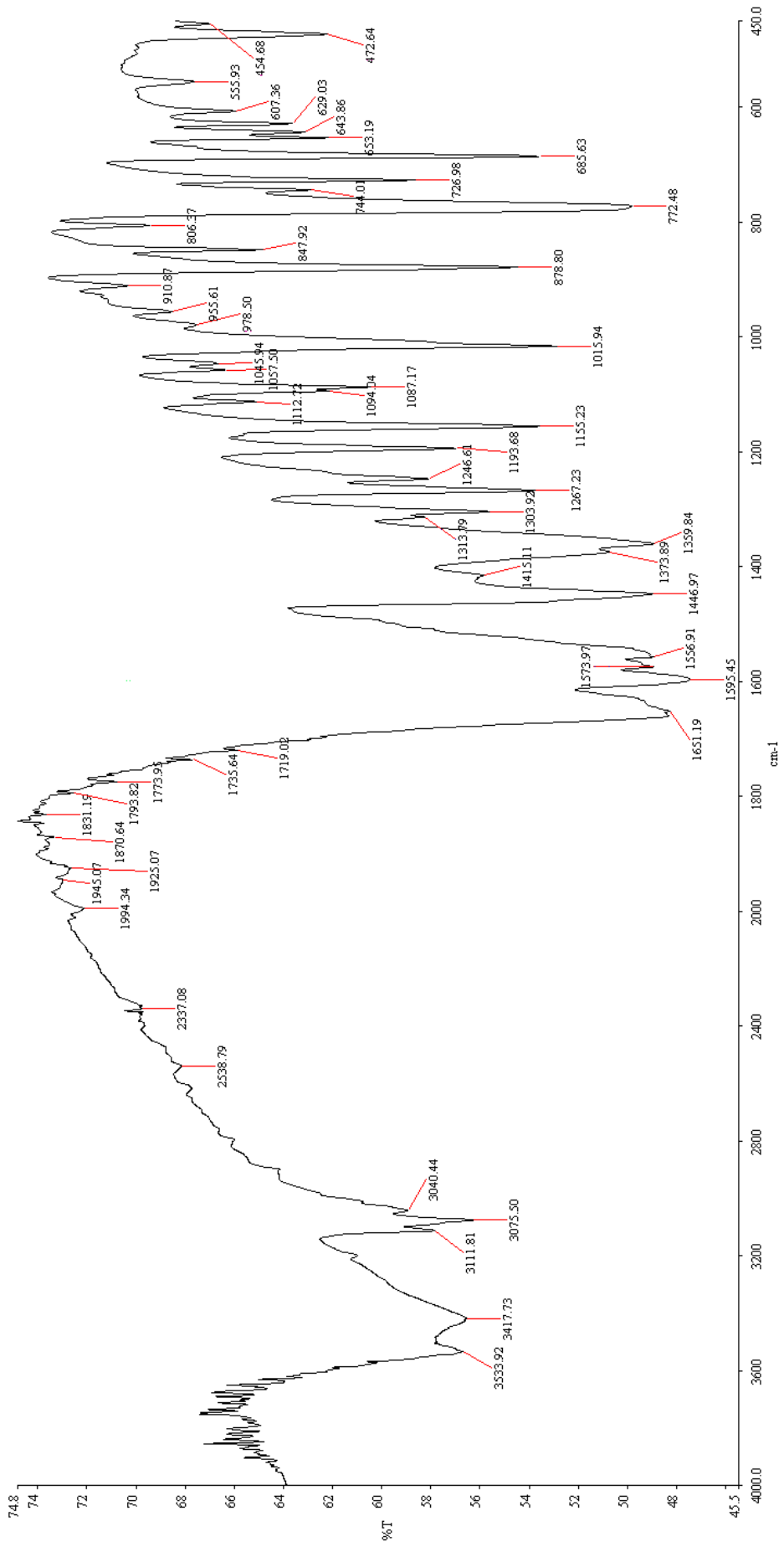
- Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666
10. Wang, C., Liu, D., and Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13222–13234
- 11.(a) Sun, A. W.; Lauher, J. W.; Goroff, N. S. *Science* **2006**, *312*, 1030–1034. (b) Shirman, T.; Arad, T.; van der Boom, M. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 926–929 (c) Peuronen, A.; Valkonen, A.; Kortelainen, M.; Rissanen, K.; Lahtinen, M. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4157
12. Goldberg, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3863
13. Akiri, K.; Cherukuvada, S.; Rana, S.; Nangia, A. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4567.
14. Zheng, Y.-Z.; Speldrich, M.; Kögerler, P.; Chen, X.-M. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1057.
15. Reger, D. L.; Horger, J. J.; Debreczeni, A.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10225
16. He, L.; Ma, D.-X.; Duan, L.; Wei, Y.-G.; Qiao, J.; Zhang, D.-Q.; Dong, G.-F.; Wang, L.-D.; Qiu, Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4502
17. R. Sessoli and A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2328.
18. J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 2078.
19. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bunzli, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1165.
20. L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3092.
21. J. Luzon and R. Sessoli, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13556.
22. J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru and M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8538.

23. Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511
24. (a) Rieter, W. J.; Taylor, K. M. L.; An, H. Y.; Lin, W. L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024; (b) Taylor, K. M. L.; Rieter, W. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14358; (c) deKrafft, K. E.; Xie, Z.; Cao, G.; Tran, S.; Ma, L.; Zhou, O. Z.; Lin, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9901; (d) Liu, D.; Huxford, R. C.; Lin, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3696
25. Bai, F.; Xu, J.; Su, H. and Gu, R. Z., *Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, *638*, 2361–2364
26. Margaret, M. H. J., *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3905-3910
27. Y-Guang Sun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *14*, 2365-2369
28. Duan L.; Fischer A., Xu Y., and Sun L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10397-10399
29. J.-Z. Gu; D.-Y. Lv, Z-Q. Gao; J.-Z. Liu; W. Dou, *Transition Met. Chem.*, **2011**, *36*, 53-58
30. X. Shan; A.O. Ibrahim; Zhou Y.; Zhang H.; Jie Ma; F. Jiang; Hong M., *Inorg. Chem.* **2012**, *22*, 149-153
31. Li, Q.-W.; Liu, J.-L.; Jia, J.-H.\*; Leng, J.-D.; Lin, W.-Q.; Chen Y.-C.; Tong, M.-L., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 11262-11270
32. L. Wang, L. Duan, B. Stewart, M. Pu, J. Liu, T. Privalov, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 18868-18880
33. J.W. Dai and M.L. Tong, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 2124
34. Joachim Demnitz, F.W.; D'Henri, M.B. *Org. Prep. Proced. Int.* **1998**, *30*, 467
35. Norrby, T.; Börje, A.; Zhang, L.; Åkermark, B.; Wagenknecht, J.H;

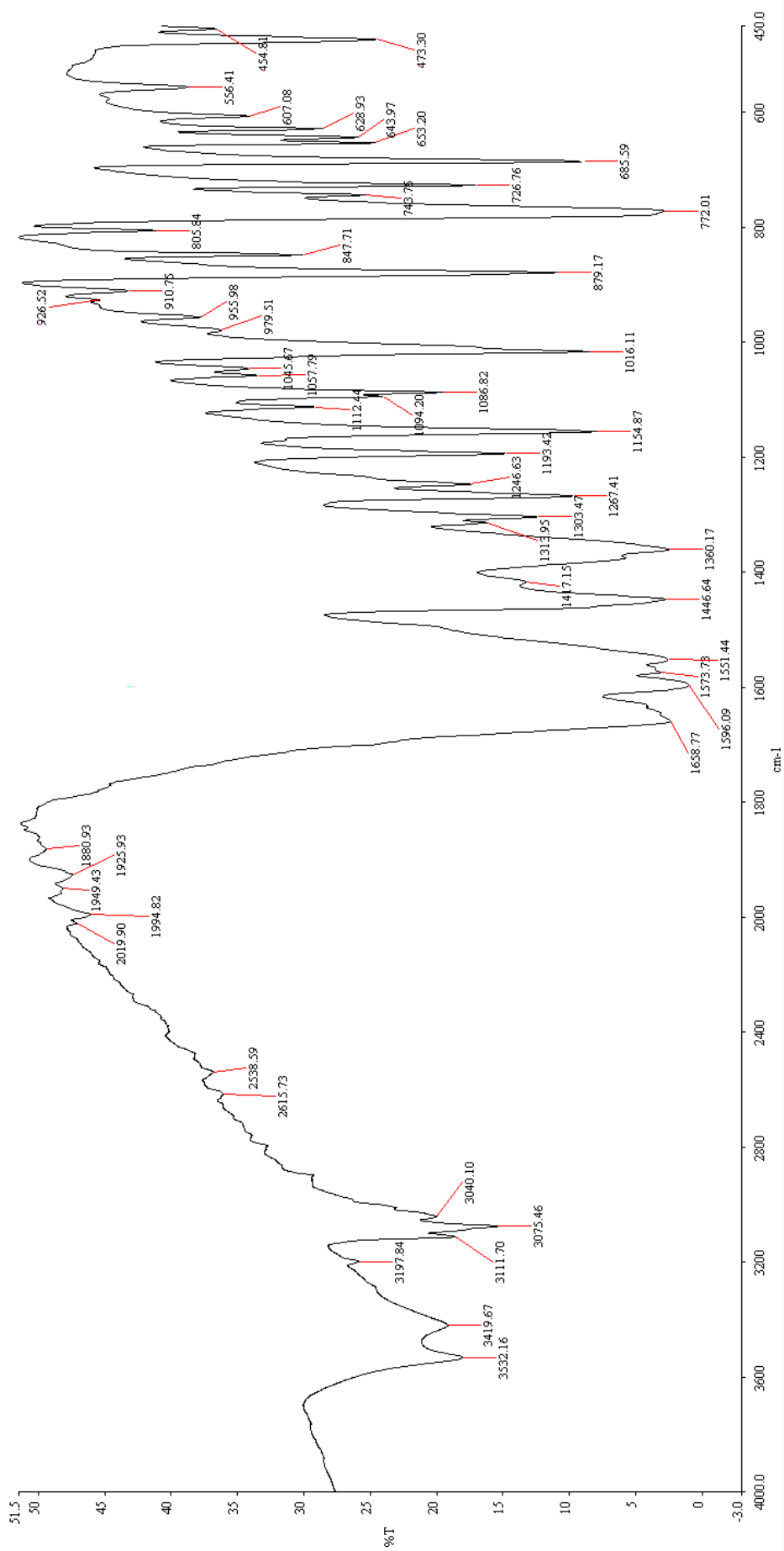
- Francis, G. W.; Szúnyog, J.; Långström, B. *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 77
- 36.K. Lukasz; B. Roman; N.-N. Pawel, *Chemische Berichte*, **1992**, 125, 1965-1966
- 37.E. S. Andreiadis, R. Demadrille, D. Imbert, J. Pecaut and M. Mazzanti, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 9458-9476
- 38.Selwood, P. W. *Magnetochemistry*, 2nd ed.; Interscience Pub.: New York, 1956



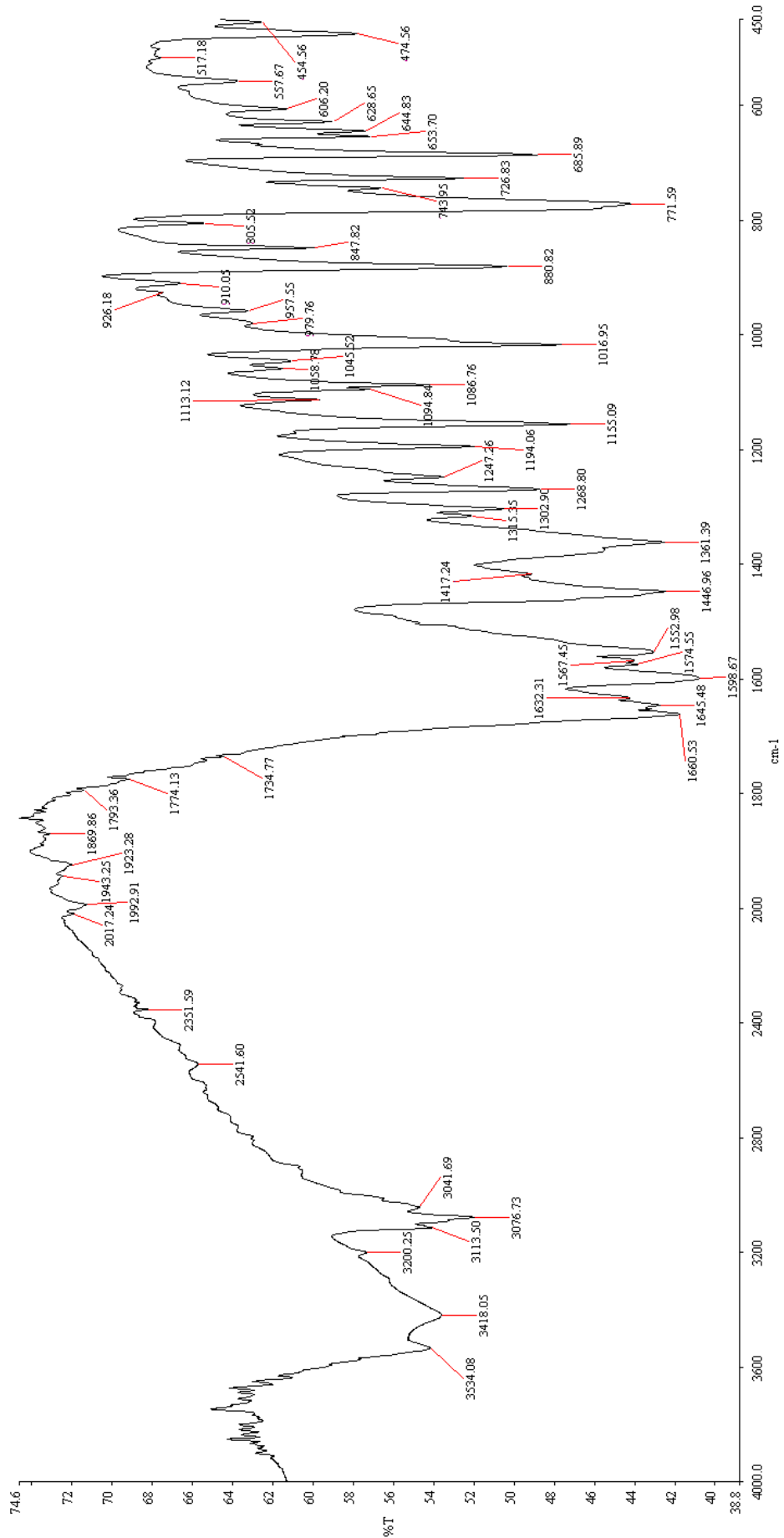


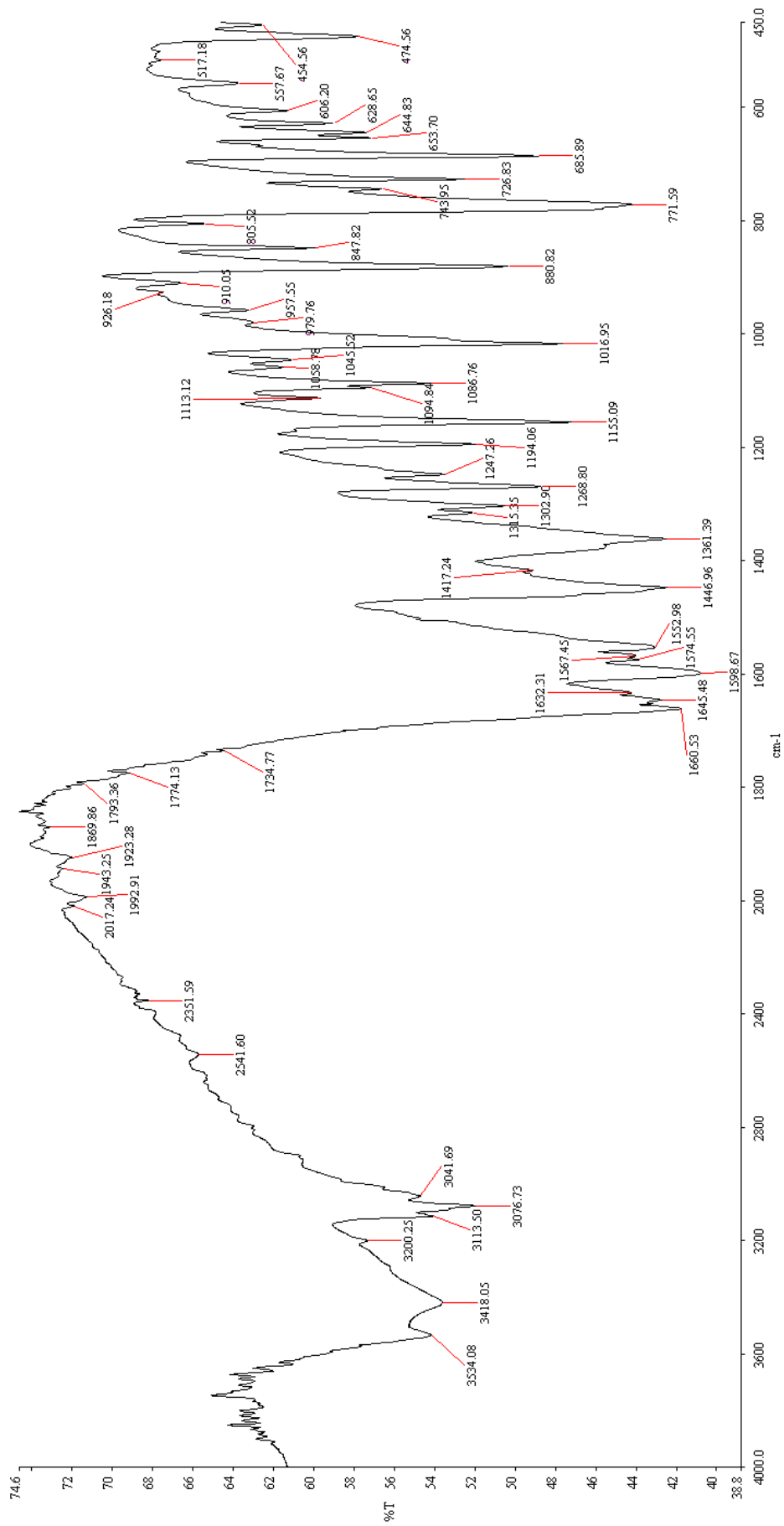


附錄二 化合物 2 之紅外線光譜

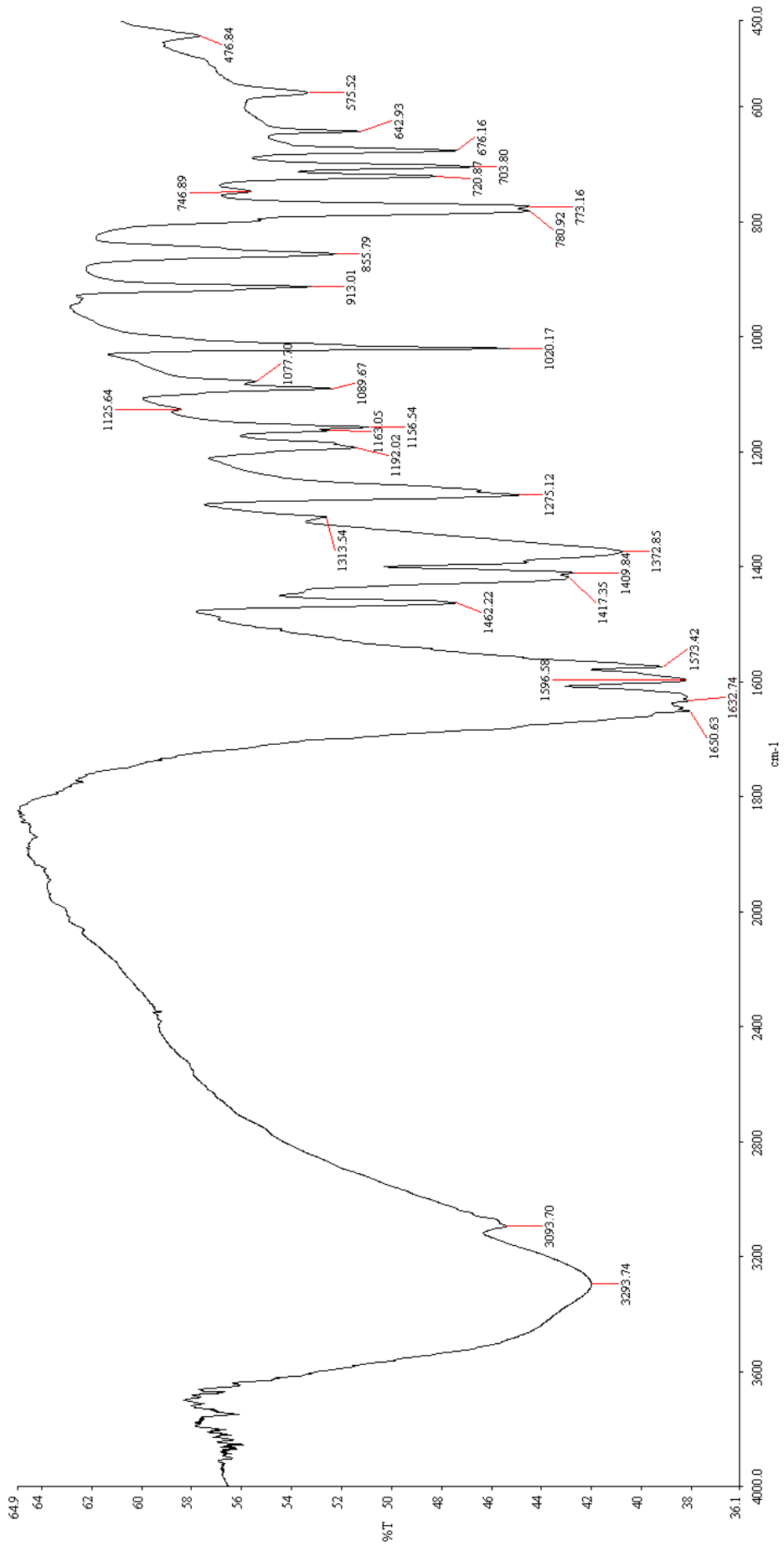


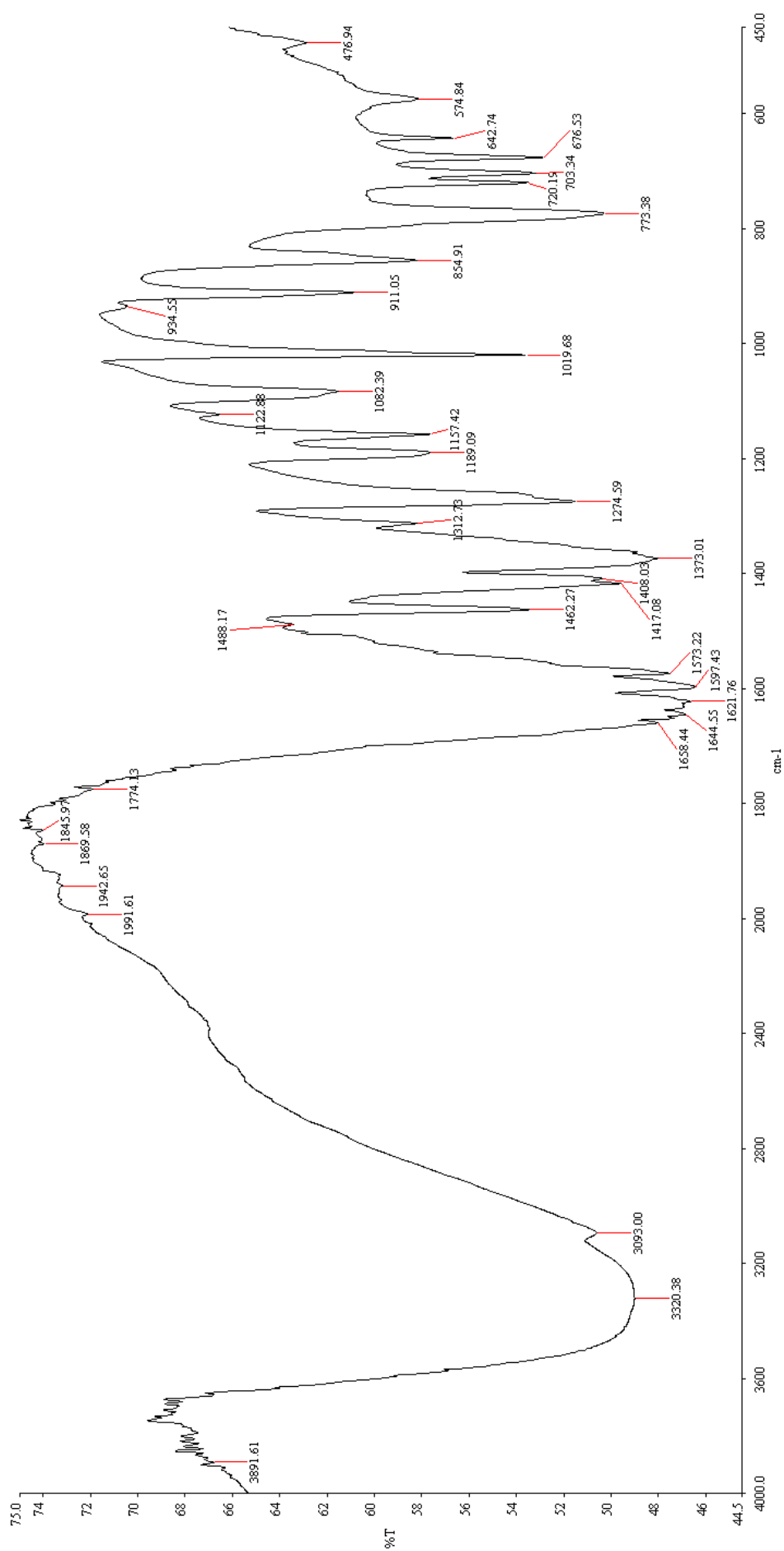
附錄三 化合物 3 之紅外線光譜



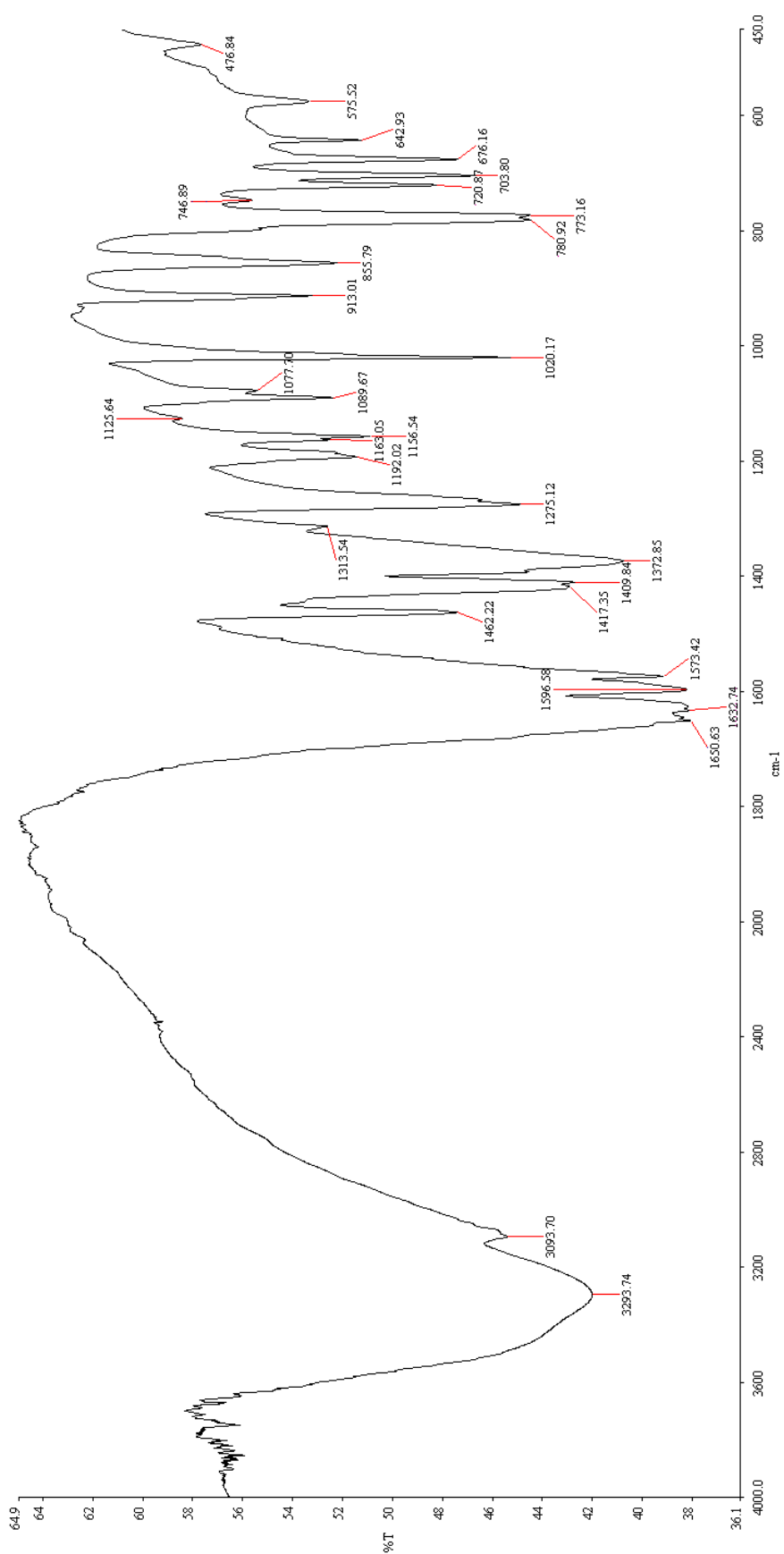


附錄五 化合物 5 之紅外線光譜 116



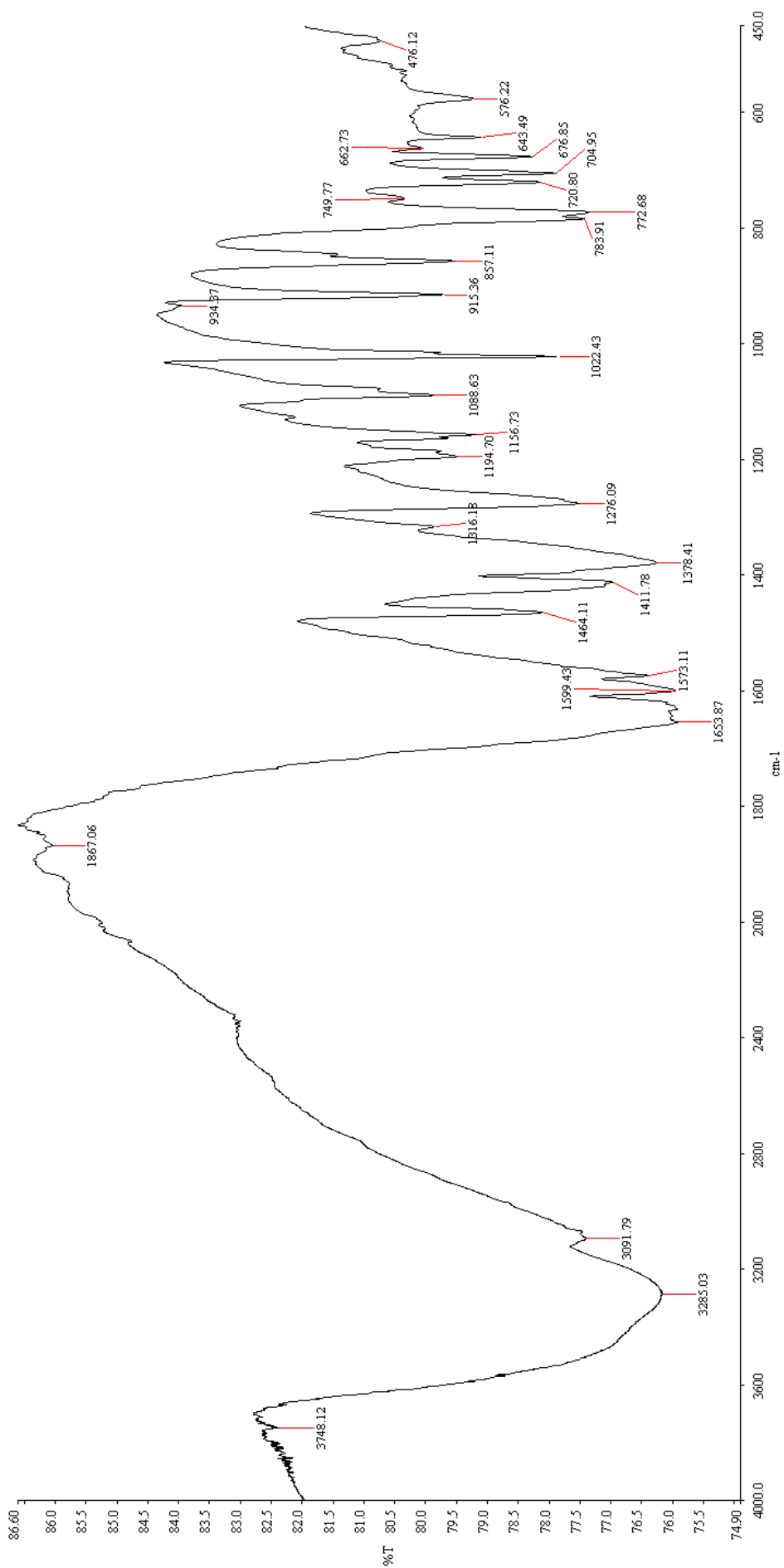


附錄七 化合物 7 之紅外線光譜 118

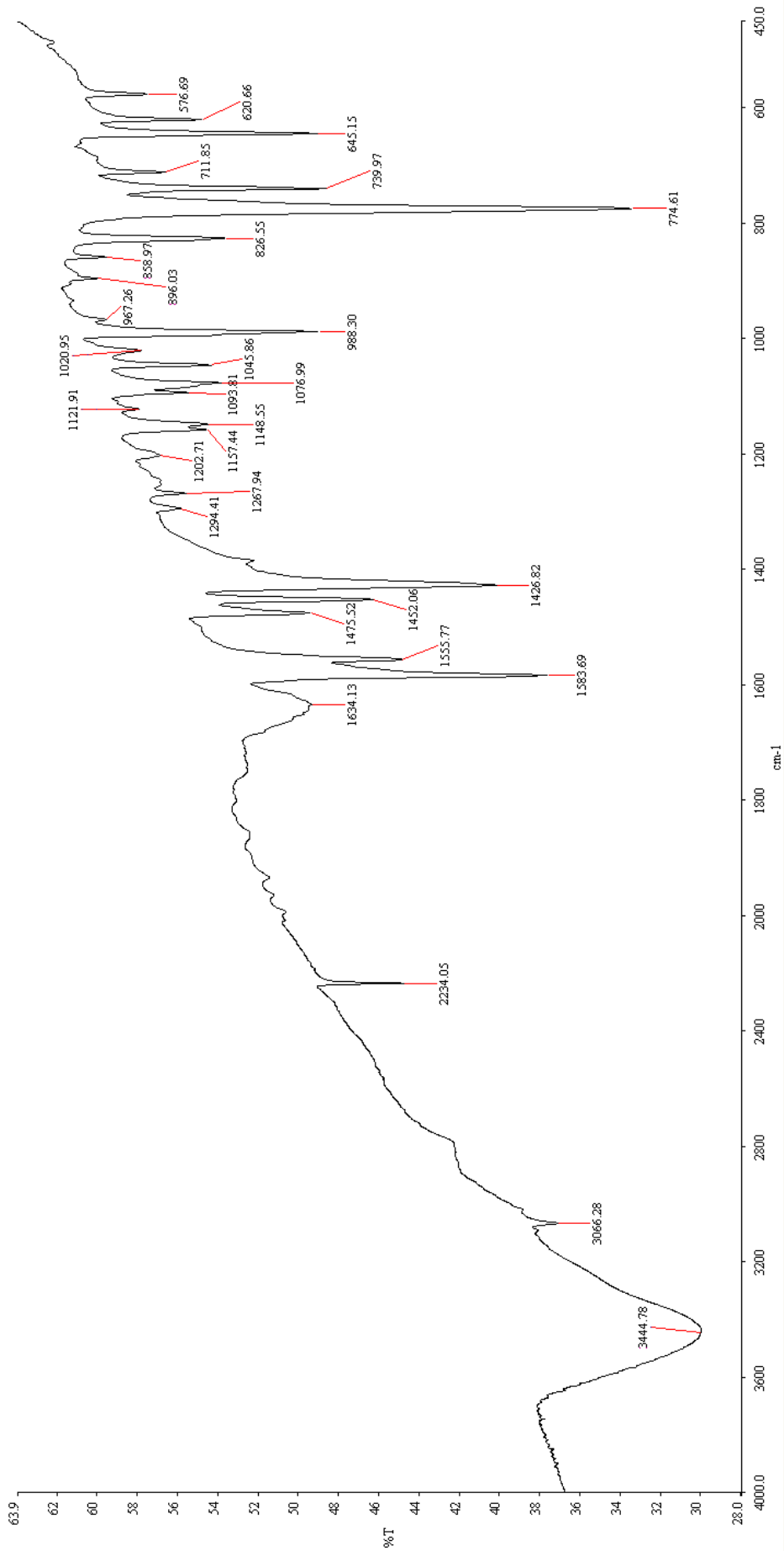


附錄八 化合物 8 之紅外線光譜

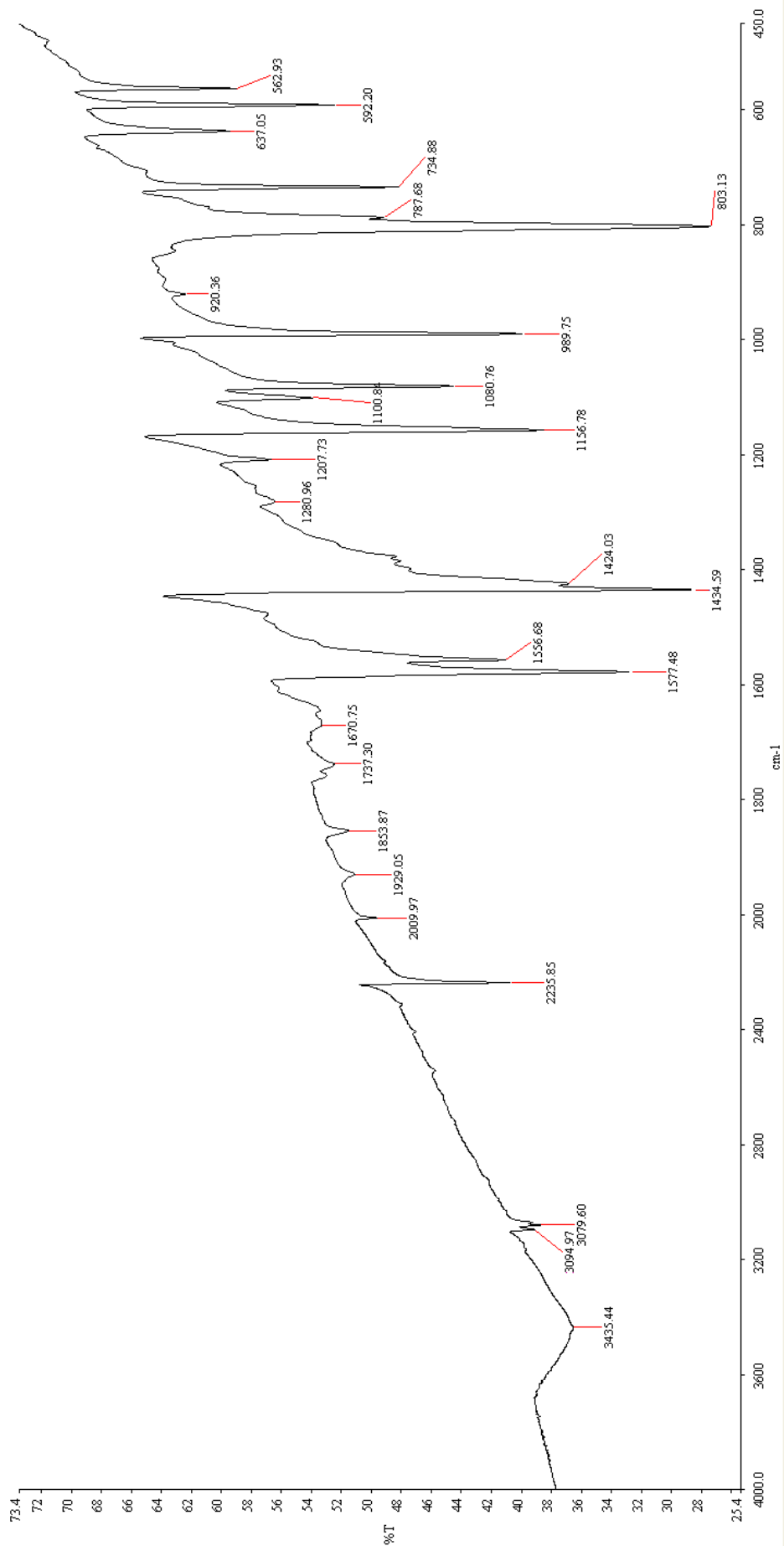




附錄九 化合物 9 之紅外線光譜



附錄十 bpCN 之紅外線光譜



附錄十一 bpdCN 之紅外線光譜 122

附錄十二 化合物 1 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY210-1

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

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002014090157	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2014.10.30
Supervisor	楊振宜	分析日	2014.10.31
User name	王培倫		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY210-1	3.275	8.94	45.97	2.74			1	\$ 1,500
	3.105	8.88	45.79	2.68				
推測值		9.04	46.50	2.76				

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	10.29	71.16	6.69		

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 2 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY243-4

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明：

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

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002014110169	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2014.12.09
Supervisor	楊振宜	分析日	2014.12.09
User name	王培倫		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY243-4	5.530	8.71	45.85	3.08			1	\$ 1,500
	5.324	8.73	45.77	3.15				
推測值		9.00	46.32	2.75				

備註：

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
* Acetamid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.38	71.16	6.78		

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

附錄十四 化合物 3 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY247-1

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

樣品資訊：

Web NO	預留款	DATE
Department	東海化研所	收件日：2015.03.27
Supervisor	楊振宜	分析日：2015.03.27
User name	王培倫	

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY261-1	3.152	8.98	45.99	2.83				\$ 1,500
	3.105	8.91	45.90	2.93				
推測值		8.86	45.59	2.71				
LJY247-1	3.882	8.75	45.99	2.70				\$ 1,500
	3.812	8.98	45.91	2.83				
推測值		8.97	46.15	2.74				

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	10.40	71.13	6.76		

特殊建議：無

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

附錄十五 化合物 4 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY253-6

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

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002015020129	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2015.03.02
Supervisor	楊振宜	分析日	2015.03.03
User name	王培倫		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY256-1	3.442	6.04	32.16	2.56				\$ 1,500
	3.505	6.03	32.09	2.59				
推測值		5.69	31.69	2.35				
LJY253-6	3.151	8.28	44.47	2.83				\$ 1,500
	3.108	8.40	44.55	2.64				
推測值		8.89	45.72	2.72				

備註：

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

標準品	N%	C%	H%	O%	S%
* Acetamid	10.36	71.09	6.71		
Benzoic acid				26.20	
Sulfamic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
Daily standard	10.32	71.12	6.64		

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：3,000 元

附錄十六 化合物 5 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY261-1

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

樣品資訊：

Web NO	預留款		
Department	東海化研所	DATE	
Supervisor	楊振宜	收件日	2015.03.27
User name	王培倫	分析日	2015.03.27

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY261-1	3.152	8.98	45.99	2.83				\$ 1,500
	3.105	8.91	45.90	2.93				
推測值		8.86	45.59	2.71				
LJY247-1	3.882	8.75	45.99	2.70				\$ 1,500
	3.812	8.98	45.91	2.83				
推測值		8.97	46.15	2.74				

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	10.40	71.13	6.76		

特殊建議：無

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



附錄十七 化合物 6 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY276-1

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

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002015030116	DATE
Department	東海化研所	收件日：2015.04.17
Supervisor	楊振宜	分析日：2015.04.17
User name	王培倫	

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY262-2	2.176	8.48	40.66	3.07				\$ 1,500
	2.106	8.55	40.52	3.02				
推測值		8.57	42.23	3.08				
LJY276-1	2.838	7.68	37.70	2.43				\$ 1,500
	2.840	7.66	37.62	2.50				
推測值		7.31	38.00	2.11				

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	10.35	71.16	6.77		

特殊建議：無

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

附錄十八 化合物 7 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY288-1

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明:

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

樣品資訊:

Web NO	SEA00010020150040153	DATE	
Department:	東海化研所	收件日:	2015.05.01
Supervisor:	楊振宜	分析日:	2015.05.05
User name:	王培倫		

分析結果:

Sample code	Weight(mg)	N %	C %	H %	O %	S %	Repeat	Charge
LJY277-2	3.059	7.50	37.55	2.52				\$ 1,500
	3.022	7.39	37.28	2.60				
推測值		7.30	37.59	2.61				
LJY290-5	3.537	6.99	33.72	3.04				\$ 1,500
	3.514	6.97	33.55	3.10				
推測值		7.20	37.03	2.40				
LJY267-4	3.674	7.40	35.32	2.86				\$ 1,500
	3.666	7.25	35.15	2.74				
推測值		7.21	37.09	2.40				
LJY288-1	3.245	7.30	38.05	2.55				\$ 1,500
	3.206	7.36	38.11	2.46				
推測值		7.40	38.08	2.47				

備註:

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

	標準品	N %	C %	H %	O %	S %
*	Acetanilid	10.36	71.09	6.71		
	Benzoic acid				26.20	
	Sulfanilic acid	8.09	41.60	4.07		18.50
	Daily standard	10.43	71.15	6.77		

特殊建議: 無

\*本服務報告書共 1 頁, 本次實驗共計 10 件, 總計金額新台幣: 10,500 元

附錄十九 化合物 8 元素分析儀報告書，樣品編號 LJY218-4

國立中興大學研發處貴重儀器使用中心  
元素分析儀服務報告書



說明：

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

附錄二十 化合物 9 元素分析儀報告書，樣品編號

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

樣品資訊：

Web NO	SEA0001002015050148	DATE	
Department	東海化研所	收件日	2015.06.03
Supervisor	楊振宜	分析日	2015.06.03
User name	王培倫		

分析結果：

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	H%	O%	S%	Repeat	Charge
LJY290-1	3.858	6.55	36.50	2.89				\$ 1,500
	3.905	6.69	36.23	2.75				
推測值		7.20	37.03	2.40				

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	10.30	71.17	6.65		

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