

第二章 實驗部分

第一節 儀器和程式軟體

1. 元素分析儀（委託中研院化學所）

Perkin-Elmer 240 EA

2. X 光單晶繞射儀

荷蘭 Nonius Kappa CCD diffractometer

3. 單晶結構解析套裝軟體

WinGX Program System^[44]（含 Shelx97,^[45] Platon,^[42] Sir92 等軟體）

4. 結晶結構繪圖軟體

Diamond 3.1/Crystal Impact^[46]

5. 粉末 X 光繞射儀

Siemens D-5000 diffractometer

6. 磁性分析儀（委託成大化學系）

Squid magnetometer (Quantum Design, MPMS-7)

7. 熱重量分析儀

Perkin-Elmer TGA-7 analyzer

第二節 藥品

試藥	化學式	供應廠商
氯化銅 Copper(II) chloride dihydrate	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Jessen
硝酸銅 Copper(II) nitrate tetrahydrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros
硝酸鈷 Cobalt(II) nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros
氯化亞鈷 Cobalt(II) chloride hexahydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
硝酸鎘 Cadmium(II) nitrate tetrahydrate	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros
氯化鎘 Cadmium(II) chloride hemipentahydrate	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Acros
過氯酸鋅 Zinc(II) perchlorate hexahydrate	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros
H_2CA (chloranilic acid)	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$	Acros
dptz (3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine)	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6$	Aldrich
phz (phenazine)	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Acros
2,2'-bpym (2,2'-bipyrimidine)	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4$	陳香吟合成
1,3-bpp (1,3-bis(4-pyridyl)propane)	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Acros
4-H-ptz (5-(4-pyridyl)tetrazole)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5$	葉達夫博士合成

DMF (dimethylformamide)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Lancaster
THF (tetrahydrofuran)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Acros
丙酮 (acetone)	CH_3COCH_3	Acros
乙醇 (ethanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Mallinckrodt
氯苯 (chlorobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Acros
氯仿 (chloroform)	CHCl_3	Acros
己烷 (hexane)	C_6H_{12}	Acros
氰甲烷 (acetonitrile)	CH_3CN	Acros
二氯乙烷 (dichloromethane)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	Acros

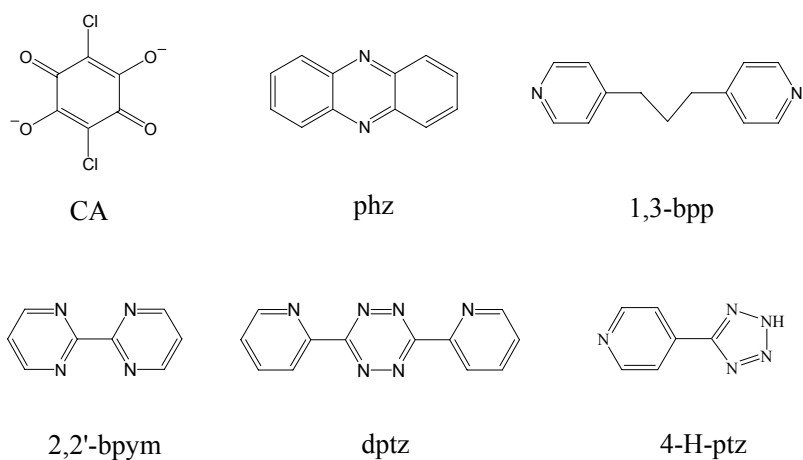


圖 2.1 本論文所用有機配子的結構圖

第三節 通用的實驗過程

配子 4-H-ptz 是根據文獻發表方式所合成的，^[59] 其餘化學藥品皆為直接向廠商購買得到，使用前沒有做更進一步純化的工作。熱重量分析儀（Perkin-Elmer TGA-7 analyzer）是在氮氣下操作完成。粉末繞射儀（Siemens D-5000 diffractometer）是在 40 kV (30 mA) 下，使用 Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 為光源，以 θ 角每次 0.02° 、掃描 1 秒的條件下進行。磁性測量儀（SQUID magnetometer (Quantum Design, MPMS-7)）的測量條件為：取結晶性的待測物在磁場強度 1.0 kG 下，溫度在 2.0–300.0 K 範圍內測量。樣品浸在蠟油（eicosane wax）中，以減少力矩的效應。並用帕斯卡常數（Pascal's constants）作逆磁性的校正（diamagnetic corrections）。

^[s11] 磁性分析結果詳見附錄一。

第四節 合成與鑑定

一、 $\{[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{DMF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)

將 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mmol) 和 5-(4-pyridyl)tetrazole (4-H-ptz , 0.13 mmol) 溶於 DMF (8 mL) 中，並攪拌約十五分鐘。室溫下，將此溶液靜置數天得深藍色、斜角形的晶體。將晶體過濾後，以去離子水和乙醇清洗，並在空氣中自然乾燥，產率 61 % (以 4-H-ptz 用量為準)。元素分析(%), 實驗值: C, 33.59; H, 4.51; N 25.66, (理論值: C, 33.27; H, 4.31; N, 27.04, 以實驗式 $\text{Cu}_3\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{N}_{23}\text{O}_{10} = [\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{DMF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 做基準)。經粉晶繞射測量發現繞射圖譜和單晶繞射結構分析結果十分吻合。經溶解度測試發現，這些深藍色晶體並不溶於一般的溶劑，如：水、乙醇、丙酮、THF、或 DMF 等。另外也發現，這些晶體會因為緩慢失去孔洞中的客分子，結晶性會漸漸地變差。由 X-光單晶繞射實驗分析很容易可以決定多孔性的聚合主結構 $\{[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ；然而，由於排列位置的規則性不足，客分子的位置無法由此準確定出。經過熱重量分析，找出客分子的含量比例，分析結果顯示：加熱至 220 °C 時，會有 26 % 的重量漏失，符合每單位化學式中含有 3 個 DMF 和 5 個 H_2O 分子。因此，我們結合元素分析、熱重量分

析和晶體繞射分析等實驗結果，將化合物 1 的化學式定為



二、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\cdot G\}_n$ (2, $G = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

在室溫下，很小心地將以下三種溶液依序分層隔開放置（上層溶液：取 chloranilic acid (H_2CA , 0.6 mmol) 溶於丙酮 (6 mL) 中；中層溶液：取 phenazine (phz, 0.6 mmol) 溶於 THF (2 mL) 中；下層溶液：取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol) 溶於 2.5 mL 的水中）。將此三層的溶液擴散反應系統靜置約一個星期，黑紫色的六角柱狀晶體就會產生，但是，產物旁邊附有一些未知成分的黑色粉末。經人工分離，得到六角柱狀晶體，以去離子水和乙醇清洗後，在空氣中自然乾燥，產率 65 %（以 H_2CA 為基準）。經粉晶繞射測量，發現繞射圖譜和單晶繞射結構分析結果十分吻合。元素分析(%)：實驗值：C, 49.24; H, 2.94; N, 5.55, (理論值：C, 48.73; H, 3.14; N, 5.68, $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{18} = [\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 做基準)。經溶解度測試，發現這些黑紫色晶體不溶於一般的溶劑，如：水、乙醇、丙酮、THF、或 DMF 等。若遇到鹼性的物質，如氫氧化鈉水溶液，則結構立刻崩解！曝置在空氣中，晶體的穩定度相當好，雖然經過相當長，其結晶性和形狀都能維持

得很好。經 X-光單晶繞射結構分析顯示，主結構 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\}_n$ 十分明確，而客分子則位置不規則，其種類和數目無法由此定出。由熱重量分析發現，加熱至 200 °C 左右，會有約 9.5% 的客分子的重量漏失，符合每單位化學式中含有 2 個丙酮和 2 個水分子存在的推論。因此，結合元素分析、熱重量分析和單晶繞射結構分析等實驗結果，將化合物 **2** 的化學式定為 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。

三、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\}_n$ (**3**)

在化合物 **2** 的晶體中，選取一個品質優良、外型完整的單晶。略微清洗後，很小心地將這個單晶黏在細玻璃棒上，並注意 AB 膠只能黏在晶體下端。將此單晶置於真空系統下 (Schlenk tube)，用以抽離孔洞中的客分子。經過 24 小時後，取出晶體並立刻以 AB 膠裹住，以隔絕空氣和濕氣；隨即上機，進行單晶繞射儀的分析。單晶結構分析結果顯示，孔洞中的客分子大幅減少了。另外也準備一些未含客分子的化合物 **2** (即化合物 **3**)，以進行熱重量分析，分析結果亦符合單晶繞射分析的結果(詳見於第四章討論)。

四、 $\{[M_2(CA)_3] [(H_3O)_2(phz)_3] \cdot G\}_n$ ($M = Cd, 4; M = Zn, 5; M = Co, 6; G = 2CH_3COCH_3 \cdot 2H_2O$)

製備化合物 4–6 的方法和條件類似化合物 2 的製備過程，僅差在起始物分別改成 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ；但是，這三種產物的晶體比較小，而且混雜了更多量的不明成分黑色粉末。這三個化合物可以找到品質很好的單晶作晶體結構分析，但是，要能夠完全分離出足量的晶體就變得十分困難了。故這三個化合物僅進行晶體結構分析。由單晶繞射結構分析結果來看，這三個化合物和化合物 2 一樣，屬於同型結構(isostructures)，只差在金屬中心的種類不同而已。

五、 $\{[Cd_3(CA)_3(dptz)_2(H_2O)_2] \cdot 2THF \cdot 7H_2O\}_n$ (7)

在室溫下，很小心地將兩種溶液依序分層隔開放置（上層溶液：取 H_2CA (0.1 mmol) 和 $dptz$ (0.1 mmol) 溶於丙酮和 THF (6 mL/6mL) 的混合溶液中；下層溶液：取 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (0.1 mmol) 溶於 2 mL 的水中）。將此兩層的溶液擴散反應系統靜置，約三個星期後，深紅色的斜方狀晶體就漸漸產生。將產物過濾，並用去離子水和乙醇清洗，放在空氣中自然乾燥，產率約 30 %（以 H_2CA 為基準）。元素分析(%)：實驗值：C, 34.72 ; H, 3.20; N, 9.36,（理

論值：C, 34.53; H, 3.01; N, 9.67，以實驗式 $C_{50}H_{52}Cd_3Cl_6N_{12}O_{23} = [Cd_3(CA)_3(dptz)_2(H_2O)_2] \cdot 2THF \cdot 7H_2O$ 做基準)。經過溶解度測試，發現這些深紅色晶體不溶於一般的溶劑，如：水、乙醇、丙酮、THF、或 DMF 等。經 X-光單晶繞射分析，即可決定化學式為 $\{[Cd_3(CA)_3(dptz)_2(H_2O)_2] \cdot 2THF \cdot 7H_2O\}_n$ 。

六、 $\{[Cu_2(CA)_2(2,2'-bpym)] \cdot 2DMF\}_n$ (8)

在室溫下，很小心地將兩種溶液依序分層放置（上層溶液：取 H_2CA (0.2 mmol) 和 $2,2'-bpym$ (0.1 mmol) 溶於丙酮和 DMF (6 mL/6mL) 的混合溶液中；下層溶液：取 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.2 mmol) 溶於 2 mL 的水中)。將此兩層的溶液擴散反應系統靜置，經過約四個星期，深紅色的塊狀晶體就會產生了。產物經過濾分離後，用去離子水和乙醇清洗，在空氣中自然乾燥，產率約 45 %（以 H_2CA 為基準）。元素分析(%), 實驗值：C, 36.82 ; H, 2.15; N, 9.78, (理論值：C, 36.94; H, 2.38; N, 9.94，以實驗式 $C_{26}H_{20}Cl_4Cu_2N_6O_{10} = [Cu_2(CA)_2(2,2'-bpym)] \cdot 2DMF$ 為基準)。經過溶解度測試發現，這些深紅色晶體並不溶於一般的溶劑，如：水、乙醇、丙酮、THF、或 DMF 等。經 X-光單晶繞射分析，即可決定化學式為 $\{[Cu_2(CA)_2(2,2'-bpym)] \cdot 2DMF\}_n$ 。

七、 $\{[\text{Cd}_6(\text{CA})_9] \cdot (\text{H}-1,3\text{-bpp})_4 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4\}_n$ (9)

在室溫下，很小心地將兩種溶液依序分層放置（上層溶液：取 H_2CA (0.2 mmol) 和 1,3-bpp (0.1 mmol) 溶於丙酮和 CH_3CN (6 mL/6mL) 的混合溶液中；下層溶液：取 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) 溶於 2 mL 的水中）。將此兩層的溶液擴散反應系統靜置，約經過四個星期後，紅黑色的柱狀晶體就會產生，產率並不高，約 $< 5\%$ ，而且不明成分黑色粉末仍很多。挑選適合上機的單晶，經 X-光單晶繞射分析，將化學式定為 $\{[\text{Cd}_6(\text{CA})_9] \cdot (\text{H}-1,3\text{-bpp})_4 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4\}_n$ ；不過，這顆晶體結構的客分子部分仍有位置不規則 (disordered) 的情形。另外，因為這個反應系統所產生的產物另外還會含有多量不明成分黑色粉末物體，分離較為困難，所以要得到足量的樣品並不容易，故僅得晶體結構分析資料，以作結構比較之用。

八、 $\{[\text{Cd}(\text{CA})_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\}_n$ (10)

在室溫下，很小心地將兩種溶液依序分層放置（上層溶液：取 H_2CA (0.5 mmol) 溶於丙酮和 DMF (6 mL/6mL) 的混合溶液中；下層溶液：取 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) 溶於 2 mL 的水中）。將此兩層的溶液擴散反應系統靜置，約經過三個星期後，黑色、鑽

石形的晶體就會產生。產物過濾分離後，用去離子水和乙醇清洗後，在空氣中自然乾燥，產率 75 %（以 H_2CA 為基準）。元素分析 (%), 實驗值: C, 30.96; H, 2.79, N, 4.89 (理論值: C, 31.07; H, 2.61; N, 4.53, 以實驗式 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CdCl}_4\text{N}_2\text{O}_8 = [\text{Cd}(\text{CA})_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ 作計算)。經溶解度測試，發現這些黑色晶體並不溶於一般的溶劑之中，如：水、乙醇、丙酮、THF、或 DMF 等。經 X-光單晶繞射分析，即可決定化學式為 $\{[\text{Cd}(\text{CA})_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\}_n$ 。有趣的是，這個反應中的部分溶劑分子 DMF 在反應中會分解掉，再經過酸化後成為結構中的陽離子；也唯有經過如此的步驟，這個結構才能產生（詳見於第四章討論）。

九、 $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{pcaph})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

在室溫下，很小心地將兩種溶液依序分層放置（上層溶液：取 dptz (0.1 mmol) 溶於 10 mL 的 DMF 中；下層溶液：取 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) 溶於 2 mL 的水中）。將此兩層的溶液擴散反應系統靜置在通風良好、光線充足的地方，經緩慢擴散反應後，溶液漸漸混合。起初，溶液為深紅色，約經過兩個多月，溶液慢慢轉為淺黃色，並有很少量黃色的斜角形晶體產生，產率不高，約 $< 3\%$ 。挑出適合的單晶，經 X-光單晶繞射分析，即可決

定化學式為 $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{pcaph})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。因為反應產物的產率很低，且反應條件不好控制，耗時甚久，故僅完成晶體的結構分析。另外在反應的中期，也可以發現到另外一種晶體，是配子 dptz 的衍生物，這個結果可以配合用來解釋 dptz 配子在反應中所能產生的變化（詳見第四章討論）。

第五節 X-光單晶結構解析作業

甲、簡要的單晶結構解析流程

- 一、選取品質好、大小適中的單晶 ($0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$)。
- 二、用 AB 膠將晶體固定在細玻璃棒上，待乾燥後上機。
- 三、初步收集繞射數據，決定晶格常數 (晶系和 $a b c \alpha \beta \gamma$)。
- 四、決定收集繞射數據的條件和範圍。
- 五、開始收集繞射點強度數據 (hkl & intensity)。
- 六、數據處理 (Integration & Data reduction 等)。
- 七、依強度數據的系統消失 (Systematic absence) 決定空間群。
- 八、以直接法 (direct methods) 找出相位。
- 九、經富立葉合成 (Fourier synthesis) 得到粗略結構模型。
- 十、精算粗略模型，得到粗略模型的 R 值 (reliability factors)。
- 十一、再經富立葉合成得到 different Fourier map，並找出其餘的部分結構。
- 十二、判定是否為合理的正確結構，若不合理，則需再考慮空間群、相位是否有誤，才能再作嘗試。
- 十三、若結果仍合理，則重複步驟十一和步驟十，直到得到完整合理的結構。
- 十四、調整精算的變數，得到最後結構的精算數據。

乙、Nonius Kappa CCD 簡要上機流程：

一、Position goniometer : zero/start

二、Mount a crystal (with A & B glues, on a glass fiber)

三、Crystal mounting position/center

四、Determinate unit cell (crystal system, a b c α β γ)

1. [ccd@nonius]\$cd diska
2. [ccd@nonius]\$mkdir chxxxx
3. [ccd@nonius]\$cd chxxxx
4. determine unit cell/ make scan set/ strategy OK/OK/OK
determine cell (4 min to go) / run index succeeded
5. run DENZO-SMN
AUTO Dark Curr calculation
set up data files {i01####.kcd(1-10)}
Add set/ select/ display/ peak search/ frame (ten times) OK
Index/ refine/ integrate
6. Index (indexing)
Fit all/ refine/ integrate sets/ quit/ quit/ quit/ quit/ save

五、Collect data (images)

1. [ccd@nonius]\$supergui
collect images (peak searching)
OK (overflows ? second)
Make scan set (max θ 27.5)
OK/ apply/ cancel/ more options
OK (i010001.x) Strategy/ OK
Calculating strategy OK/ OK
Collect data
Finish/ OK/ save

六、Solve the structure (maXus program)

scale raw data import kappacd.CIF
determine space group
determine raw structures/shelx92, shelx97, sir92 ... etc.

丙、結構解析細部作業：

化合物 1–11 的晶體數據和精算結果，列於表 2.1–2.11，各化合物的解析作業敘述如下：

一、 將 Nonius Kappa CCD 繞射儀所收集到的繞射數據以 DENZO^[47] 程式積分成 SHELX 格式的繞射點檔案，並進行數據的校正（Lorentz and Polarization effect）。

二、 利用 WINGX, PLATON 和 SHELX 套裝軟體，以 Multiscan^[48] 方法進行吸收校正，採用直接法解出各結構，再用全矩陣最小平方法（full-matrix least squares technique）對結構因子的平方(F^2)進行精算。

三、 結構解析精算處理：

1. 化合物 1：非氫原子皆以非均向熱震動參數（anisotropic displacement parameters）來精算，芳香環上的氫原子以理論模型（riding model）進行精算。由 D-map 上可以找到數個殘餘電子密度，其位置皆位於結構的孔洞中；這些電子密度均用氧原子來標定，並以均向熱震動參數作最後的精算。水分子和客分子的任何氫原子，因位置難以定出，所以這些氫原子並不包含在最後的精算中，但仍列於簡式。

2. 化合物 2：主結構的非氫原子以非均向參數進行精算，其

中的氫原子以理論模型 (riding model) 進行精算；水合質子 (hydronium ion) 上的氫原子由 D-map 上找出，並以均向熱震動參數來精算。除此之外，在最終的 D-map 上仍有一個較大的殘餘電子密度，並位於結構的孔洞之中，但無法定出合理確定的客分子結構。客分子的種類和數目乃藉由熱重量分析和元素分析得知，列在簡式內。

3. 化合物 **3**：處理的方式同化合物 **2**，唯經過抽真空處理，其殘餘電子密度最大僅有 $0.78 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ，明顯小了很多，結果顯示，客分子可能被大幅抽離。這個結果另以熱重量分析加以佐證（詳見第四章討論）。

4. 化合物 **4-6** 和化合物 **2** 為同型結構 (isostructures)，處理方式相近。

5. 化合物 **7**：主結構的所有非氫原子皆以非均向參數進行精算，芳香環上的氫原子以理論模型 (riding model) 處理。孔洞中的客分子可以明確定出為水和 DMF，非氫原子部分以非均向參數作精算，而客分子的氫原子則仍無法由 D-map 上找到，所以不列入精算，但仍列入簡式內。

6. 化合物 **8**：所有非氫原子皆以非均向參數進行精算，所有的氫原子也均以理論模型 (riding model) 處理。孔洞中的客

分子可以很明確地定出為 DMF 分子。最終精算完畢後，由 D-map 來看，並無其他有意義的電子密度存在。

7. 化合物 **9**：主結構的所有非氫原子都以非均向參數進行精算。孔洞的客分子種類較多，依種類作個別處理：1,3-bpp 配子上非氫原子以非均向參數進行精算，其氫原子以理論模型 (riding model) 處理；CH₃CN 客分子，非氫原子以非均向參數精算，氫原子以理論模型 (riding model) 處理；其餘幾個殘餘電子密度以氧原子標定，其上的氫原子則無放入。雖然欲對孔洞中的客分子作解析，然而，不規則的現象仍然很嚴重，故這個結構的 *R* 值依然很大。

8. 化合物 **10**：結構的所有非氫原子皆以非均向參數進行精算，氫原子以理論模型 (riding model) 處理。此結構十分明確，孔洞中的陽離子也可以確定為 NH₂(CH₃)₂。殘餘電子密度亦非常的小。

9. 化合物 **11**：主結構的所有非氫原子皆以非均向參數進行精算，其餘氫原子以理論模型 (riding model) 處理。主結構之外仍有少許殘餘電子密度，但無法確定為何種分子，不列入精算之中。

表 2.1 化合物 **1** 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	[Cu ₃ Cl ₂ (4-ptz) ₄ (H ₂ O) ₂] $\cdot$ 3DMF $\cdot$ 5H ₂ O _n	
Empirical formula	C ₃₃ H ₅₁ Cl ₂ Cu ₃ N ₂₃ O ₁₀	
Formula weight	1191.49	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Pn</i> <i>mn</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.3305(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 15.5069(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 15.6412(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2990.72(9) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.323 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.209 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1222	
Crystal size	0.12 $\times$ 0.10 $\times$ 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	4.12 to 27.49°	
Index ranges	-16 $\leq$ <i>h</i> $\leq$ 11, -20 $\leq$ <i>k</i> $\leq$ 20, -20 $\leq$ <i>l</i> $\leq$ 16	
Reflections collected	19921	
Independent reflections	3538 [<i>R</i> (int) = 0.0512]	
Completeness to theta = 27.49°	99.4%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8158 and 0.744	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3538 / 0 / 147	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.060	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0579, <i>wR</i> 2 = 0.1716	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0725, <i>wR</i> 2 = 0.1830	
Extinction coefficient	0.0056(18)	
Largest diff. peak and hole	0.679 and -0.574 e.Å ⁻³	

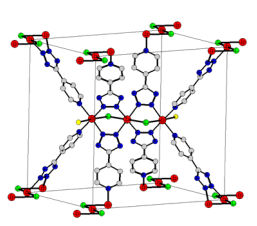


表2.2 化合物 2 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$	
Formula weight	1478.81	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	$P\bar{3}1m$	
Unit cell dimensions	$a = 13.7593(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.7592(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 9.1869(2)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	1506.22(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.630 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.052 mm ⁻¹	
$F(000)$	752	
Crystal size	0.38 × 0.38 × 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	4.44 to 27.48°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	4953	
Independent reflections	1233 [$R(\text{int}) = 0.0381$]	
Completeness to theta = 27.48°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.77 and 0.6348	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1233 / 0 / 70	
Goodness-of-fit on F^2	1.290	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.1973$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0585$, $wR2 = 0.2017$	
Extinction coefficient	0.021(8)	
Largest diff. peak and hole	1.247 and -0.454 e.Å ⁻³	

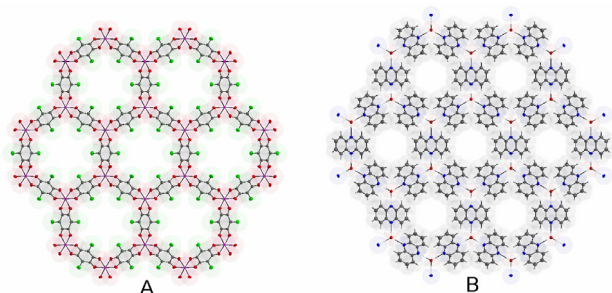


表2.3 化合物 **3** 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$[\text{Cu}_2(\text{CA})_3(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{14}$	
Formula weight	1326.62	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	$P\bar{3}1m$	
Unit cell dimensions	$a = 13.7565(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.7564(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 9.1544(5)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	1500.3(1) Å ³	
<i>Z</i>	1	
Density (calculated)	1.468 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.042 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	668	
Crystal size	0.28 × 0.28 × 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	4.08 to 27.46°	
Index ranges	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −9 ≤ <i>l</i> ≤ 11	
Reflections collected	6458	
Independent reflections	1225 [<i>R</i> (int) = 0.0641]	
Completeness to theta = 27.46°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8417 and 0.7255	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1225 / 0 / 70	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.127	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0472, <i>wR</i> 2 = 0.1502	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0570, <i>wR</i> 2 = 0.1580	
Extinction coefficient	0.029(8)	
Largest diff. peak and hole	0.780 and −0.518 e.Å ⁻³	

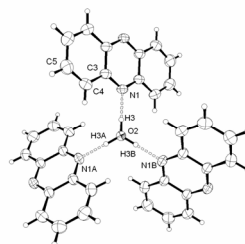
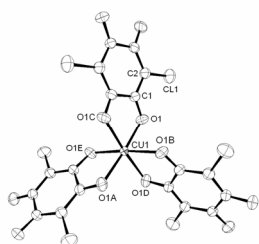


表2.4 化合物 4 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Cd}_2(\text{CA})_3(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$		
Empirical formula	$\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$		
Formula weight	1576.58		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	$P\bar{3}1m$		
Unit cell dimensions	$a = 14.359(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 14.359(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 8.651(2)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
Volume	1544.7(4) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.695 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.013 mm ⁻¹		
$F(000)$	706		
Crystal size	0.25 × 0.15 × 0.15 mm ³		
Theta range for data collection	4.34 to 27.46°		
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 10		
Reflections collected	3839		
Independent reflections	1259 [$R(\text{int}) = 0.0324$]		
Completeness to $\theta = 27.46^\circ$	98.7 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	1259 / 0 / 70		
Goodness-of-fit on F^2	1.137		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0477$, $wR2 = 0.1512$		
R indices (all data)	$R1 = 0.0582$, $wR2 = 0.1602$		
Extinction coefficient	0.019(5)		
Largest diff. peak and hole	1.526 and -0.445 e.Å ⁻³		

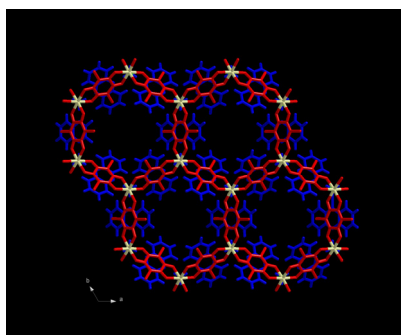


表2.5 化合物 5 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Zn}_2(\text{CA})_3(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Zn}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$	
Formula weight	1482.53	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	$P\bar{3}1m$	
Unit cell dimensions	$a = 13.7520(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.7520(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 9.1950(5)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	1506.0(1) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.635 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.129 mm ⁻¹	
$F(000)$	670	
Crystal size	0.10 × 0.05 × 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	4.08 to 27.47°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	4026	
Independent reflections	1234 [$R(\text{int}) = 0.0416$]	
Completeness to theta = 27.47°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1234 / 0 / 70	
Goodness-of-fit on F^2	1.195	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0598$, $wR2 = 0.1862$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0731$, $wR2 = 0.1973$	
Extinction coefficient	0.038(8)	
Largest diff. peak and hole	1.202 and -0.375 e.Å ⁻³	

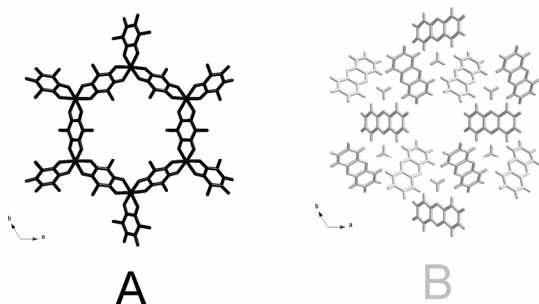


表2.6 化合物 6 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Co}_2(\text{CA})_3(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$		
Empirical formula	$\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$		
Formula weight	1469.62		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	$P\bar{3}1m$		
Unit cell dimensions	$a = 13.7930(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 13.7930(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 9.1310(7)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
Volume	$1504.4(2)$ Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.723 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.884 mm ⁻¹		
$F(000)$	664		
Crystal size	$0.05 \times 0.03 \times 0.03$ mm ³		
Theta range for data collection	6.83 to 27.47°		
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-14 \leq k \leq 14$, $-11 \leq l \leq 10$		
Reflections collected	3835		
Independent reflections	1211 [$R(\text{int}) = 0.1051$]		
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	97.7 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	1211 / 0 / 70		
Goodness-of-fit on F^2	1.021		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0669$, $wR2 = 0.1635$		
R indices (all data)	$R1 = 0.1158$, $wR2 = 0.1907$		
Extinction coefficient	$0.012(5)$		
Largest diff. peak and hole	0.741 and -1.067 e.Å ⁻³		

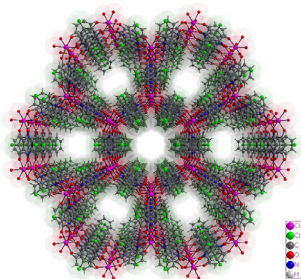


表2.7 化合物 7 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Cd}_3(\text{CA})_3(\text{dptz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{O}_{23}$	
Formula weight	1738.94	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C 2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 32.5331(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.3363(1)$ Å	$\beta = 96.431(1)^\circ$
	$c = 21.6692(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$7240.9(2)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.595 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.171 mm ⁻¹	
$F(000)$	3464	
Crystal size	$0.2 \times 0.1 \times 0.08$ mm ³	
Theta range for data collection	4.09 to 25.03°	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 38, -11 \leq k \leq 12, -25 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	18278	
Independent reflections	6355 [$R(\text{int}) = 0.0521$]	
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.723 and 0.646	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6355 / 0 / 390	
Goodness-of-fit on F^2	1.052	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0500, wR2 = 0.1457$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0827, wR2 = 0.1578$	
Largest diff. peak and hole	0.757 and -0.657 e.Å ⁻³	

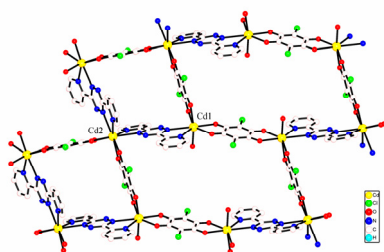


表2.8 化合物 **8** 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_2(2,2'\text{-bpym})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$	
Formula weight	845.36	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	$P-1$	
Unit cell dimensions	$a = 8.6160(7)$ Å	$\alpha = 88.919(5)^\circ$
	$b = 9.2600(8)$ Å	$\beta = 77.433(6)^\circ$
	$c = 10.1900(7)$ Å	$\gamma = 81.812(3)^\circ$
Volume	785.4(1) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.787 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.760 mm ⁻¹	
$F(000)$	424	
Crystal size	0.10 × 0.15 × 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	4.29 to 27.12°	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	4660	
Independent reflections	3229 [$R(\text{int}) = 0.0341$]	
Completeness to $\theta = 27.12^\circ$	93.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3229 / 0 / 203	
Goodness-of-fit on F^2	1.074	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0526, wR2 = 0.1336$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0733, wR2 = 0.1512$	
Extinction coefficient	0.016(6)	
Largest diff. peak and hole	0.629 and -0.479 e.Å ⁻³	

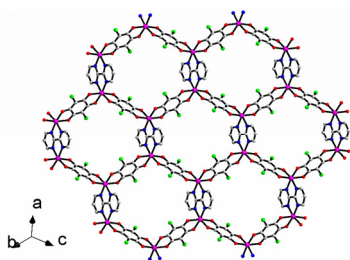


表2.9 化合物 9 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Cd}_6(\text{CA})_9] \cdot (\text{H}-1,3\text{-bpp})_4 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4\}_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{112}\text{H}_{90}\text{Cd}_6\text{Cl}_{18}\text{N}_8\text{O}_{46}$	
Formula weight	3242.03	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C 2/m$	
Unit cell dimensions	$a = 15.0190(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.917(1)$ Å	$\beta = 91.054(2)^\circ$
	$c = 22.782(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$8182.1(6)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.467 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.132 mm^{-1}	
$F(000)$	4904	
Crystal size	$0.25 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	4.15 to 24.12°	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-25 \leq k \leq 27$, $-26 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	11051	
Independent reflections	6501 [$R(\text{int}) = 0.0308$]	
Completeness to $\theta = 24.12^\circ$	97.1 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6501 / 0 / 427	
Goodness-of-fit on F^2	1.213	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1196$, $wR2 = 0.2535$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1350$, $wR2 = 0.2602$	
Extinction coefficient	$0.00037(10)$	
Largest diff. peak and hole	1.258 and -1.761 e.Å^{-3}	

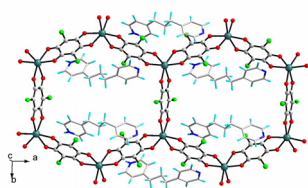


表2.10 化合物 **10** 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	$\{[\text{Cd}(\text{CA})_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\}_n$	
Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CdCl}_4\text{N}_2\text{O}_8$	
Formula weight	618.51	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	$I4_1/a$	
Unit cell dimensions	$a = 8.7130(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.7130(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 28.622(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2172.9(1) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.891 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.544 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1224	
Crystal size	0.4 × 0.2 × 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	4.26 to 27.48°	
Index ranges	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, −7 ≤ <i>k</i> ≤ 8, −37 ≤ <i>l</i> ≤ 33	
Reflections collected	2356	
Independent reflections	1245 [<i>R</i> (int) = 0.0218]	
Completeness to theta = 27.48°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1245 / 0 / 88	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.089	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0256, <i>wR</i> 2 = 0.0567	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0289, <i>wR</i> 2 = 0.0588	
Extinction coefficient	0.0027(4)	
Largest diff. peak and hole	0.480 and −0.406 e.Å ⁻³	

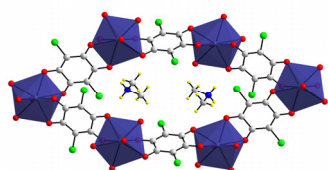


表2.11 化合物 **11** 的晶體數據和精算結果

Chemical formula	[Cd ₄ Cl ₄ (pcaph) ₄].4H ₂ O	
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₄ Cd ₄ Cl ₄ N ₁₆ O ₈	
Formula weight	1564.38	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.7707(2) Å	α = 99.621(1)°
	<i>b</i> = 12.6731(2) Å	β = 108.631(1)°
	<i>c</i> = 13.3953(2) Å	γ = 109.988(1)°
Volume	1691.58(5) Å ³	
<i>Z</i>	1	
Density (calculated)	1.534 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.453 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	768	
Crystal size	0.25 × 0.10 × 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.07 to 27.45°	
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Reflections collected	17266	
Independent reflections	7676 [<i>R</i> (int) = 0.0670]	
Completeness to theta = 27.45°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8526 and 0.7784	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	7676 / 0 / 364	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.052	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0748, <i>wR</i> 2 = 0.2229	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1253, <i>wR</i> 2 = 0.2405	
Extinction coefficient	0.0035(9)	
Largest diff. peak and hole	1.472 and -0.835 e.Å ⁻³	

