

# 第一章 序論

## 第一節 金屬環錯合物(Metallacycle)

過渡金屬與有機配子形成的金屬環錯合物，結構特殊，性質有趣，可應用於磁性、氧化還原反應、發光材料、分離材料上<sup>1-3</sup>。金屬環錯合物易設計官能基，使具有仿效異位酵素(allosteric enzyme) 特性之異位催化(allosteric catalyst)能力<sup>2</sup>。因具有孔洞特性，可用於分子辨識，分離，製程化學，生物感測器等<sup>3-4</sup>；又由於電荷可在金屬中心與有機配子之間轉移，具特殊光電性質，可用於發光材料。

在製備方面，金屬環的合成有下述方法：晶體工程法(crystal engineering)<sup>5-7</sup>、利用方向性鍵結(directional bonding)<sup>1b-f</sup>、對稱作用力 (symmetry interaction)<sup>1i-j</sup>及弱鍵結導引(weak-link approach)<sup>8</sup>等方法。

Peter J. Stang 與其團隊於 2000 年在 *Chem. Rev.*發表一篇文獻，以晶體工程法合成金屬環錯合物，起始物金屬離子與有機配子由於角度、位向與使用的比例的不同，即可形成不同單體形狀的金屬環化物，甚至是具 3D 結構之單體<sup>1b</sup>。如下圖：

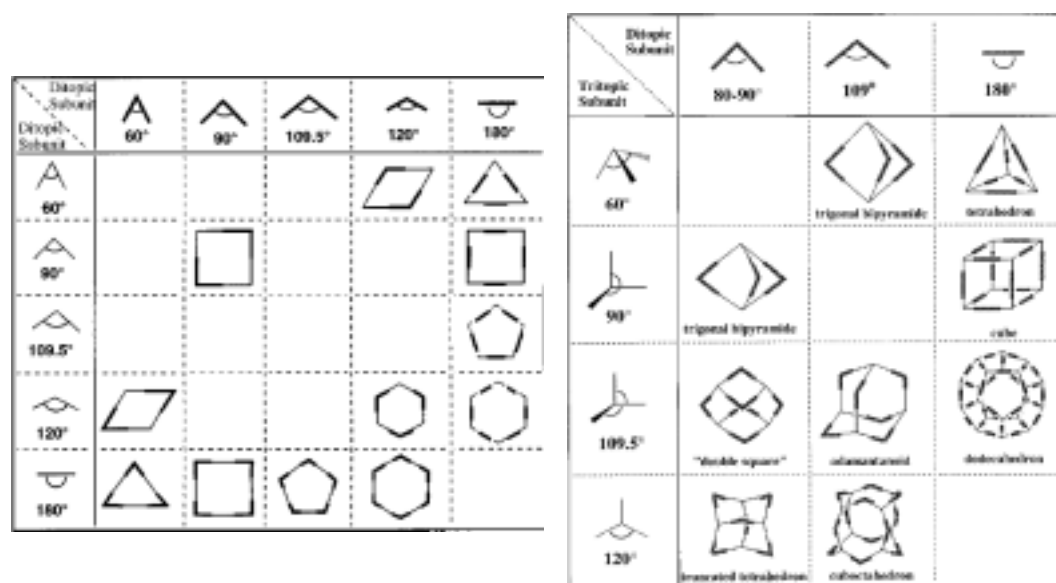


圖 1-1 金屬和有機配子不同的角度所形成之金屬環化物<sup>1b</sup>

Peter J. Stang 於 2007 年提出以 60 度角金屬離子 Pt 為起始物，所設計之有機配子為 120 度角之配子，配子上帶有不同鏈長之樹狀分枝，而形成一系列具孔洞結構之金屬環化物，孔洞大小約為  $2.3 \times 1.3 \text{ nm}$ ，如圖 1-2。當改變金屬離子 Pt 之角度改為 180 度直線型與相同有機配子反應，則可得像雪花之不同結構形狀產物，其孔洞大小約  $2.9 \times 2.9 \text{ nm}$ 。<sup>9</sup>

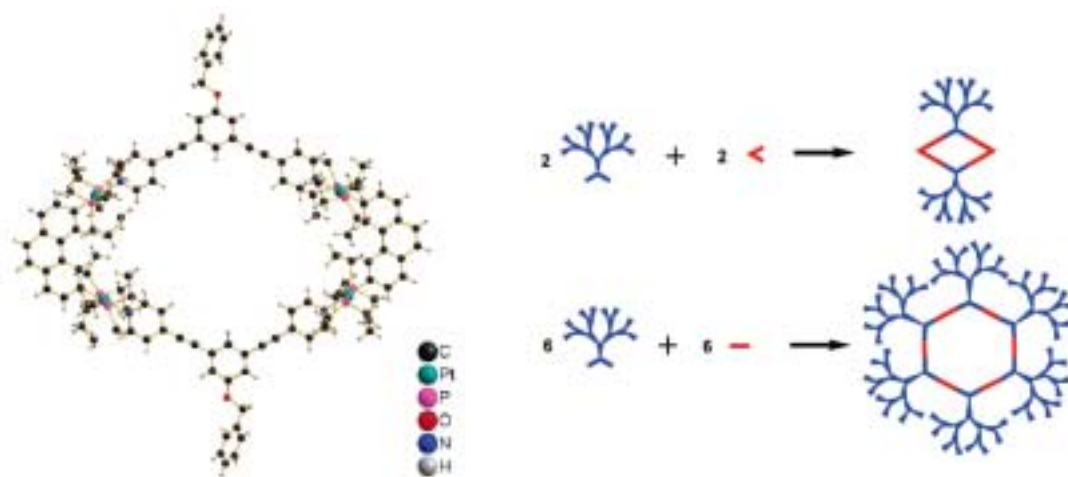


圖 1-2 Pt 離子與 120 度角有機配子形成之金屬環錯合物<sup>9</sup>

Peter J. Stang 又在今(2008)年發表一篇文章<sup>10</sup>，選用金屬離子  $\text{Pt}^{2+}$  為起始物，但其形狀角度則由 60 度改變為 120 度再改變為 180 度之線性金屬結構，設計之有機配子也改變其結構角度，而形成以下一系列大孔洞結構之金屬環化物，孔洞大小為  $3 \text{ nm} \sim 6.2 \text{ nm}$ 。此結構有一特色為持有冠醚(crown ether)部份之結構，可用於辨識 ammonium ions。

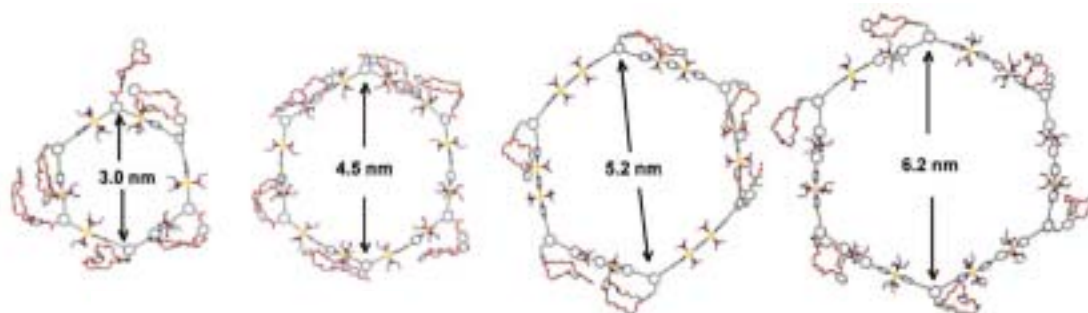


圖 1-3 改變不同形狀之金屬與配子可得不同大小之環化物<sup>10</sup>

下圖之多核環化物為 Makoto Fujita 於 2007 年提出<sup>11</sup>，以 120 度角之有機配子與金屬離子  $\text{Pd}^{2+}$  自組裝成  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  奈米級球狀體，球體直徑大小約為 4.6 nm，作者除了討論其結構外也檢測其電化學與光物理性質。

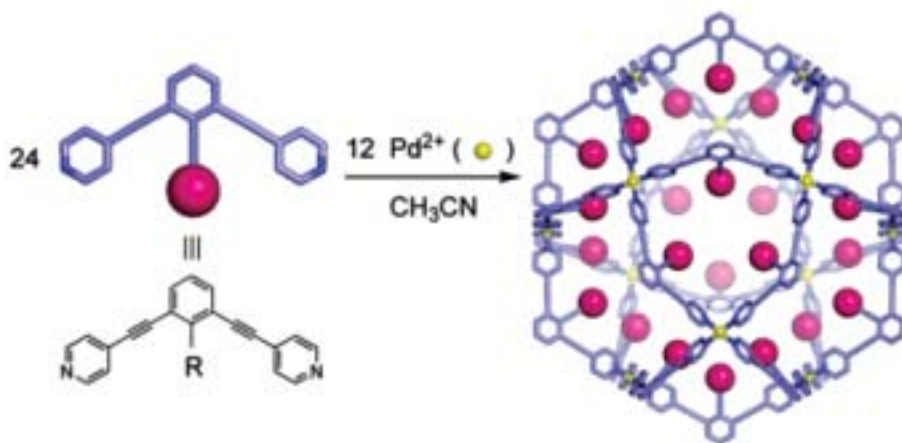


圖 1-4  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  奈米級球狀體<sup>11</sup>

而圖 1-5 也為 Fujita 於 2007 年發表<sup>12</sup>，利用金屬離子  $\text{Pt(II)}$  與帶有 pyridyl group 之配子形成之結構，可用照光分解  $\text{Pt-pyridyl}$  之配位鍵結，而將兩個分子互相扣住，為 photoswitchable molecular lock 性質之分子結構。

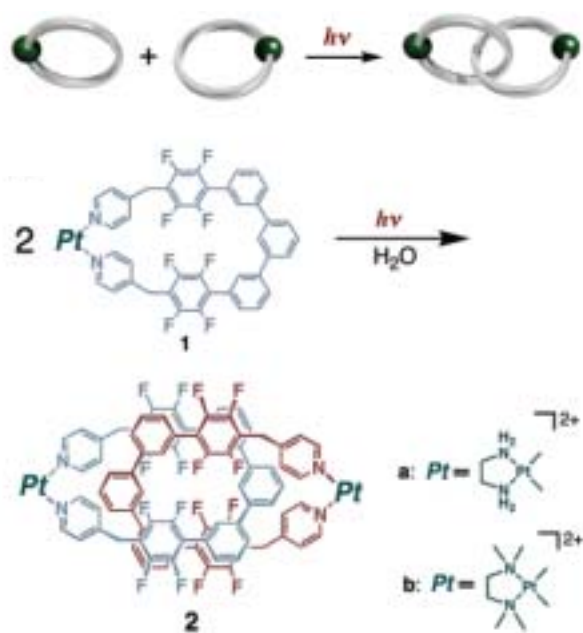


圖 1-5 Photoswitchable molecular lock 性質之分子<sup>12</sup>

圖 1-6 為 Fujita 利用金屬與 3-connected node 之有機配子，加入帶有不同官能基的模板(cartridges)，模版將適當的插入於結構層與層之間，並由於模板上帶有不同之官能基，可利用其氫鍵作用力辨識醇類(alcohol)分子<sup>13</sup>。

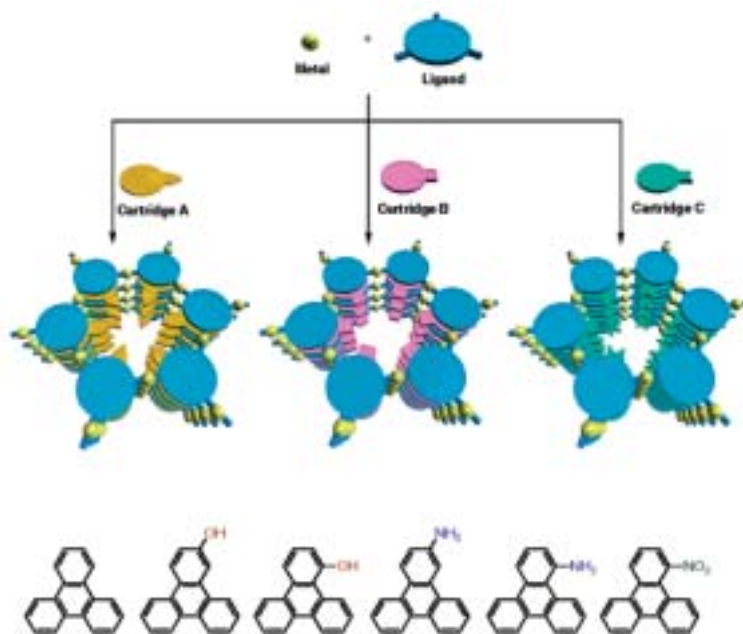


圖 1-6 利用模版上之官能基辨識醇類分子<sup>13</sup>

Mirkin 則以弱鍵結導引法(weak-link approach)<sup>14</sup> 的方式合成金屬環錯合物，當有機配子上分別帶有弱配位點與強配位點，與金屬配位後，加入另一有機配子，配位能力弱之鍵結將會斷裂，金屬中心空出了多的 vacancy site，將由另一有機配子取代，進而而形成更大的金屬環。如圖 1-7。圖 1-8 為作者用 Ruthenium(II) 合成出金屬環錯合物。

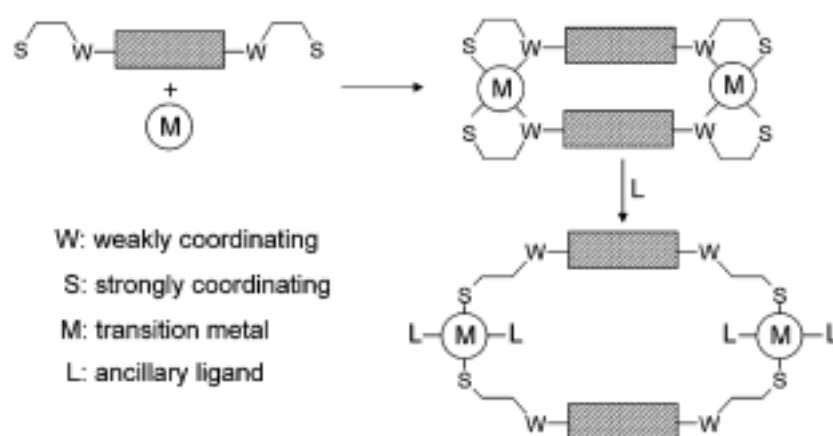


圖 1-7 Weak-link approach

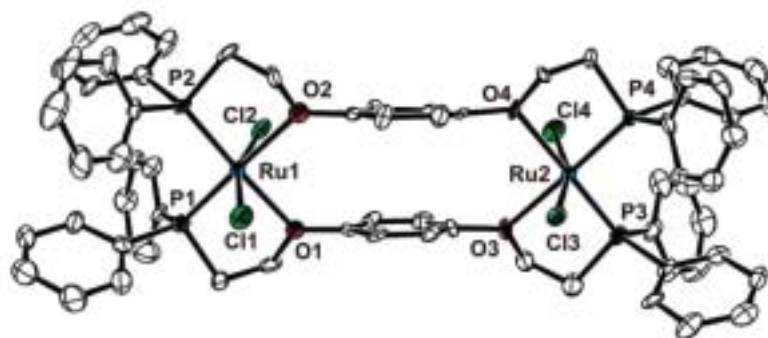


圖 1-8 Ru<sup>2+</sup>金屬環錯合物<sup>14</sup>

Mirkin 和 Hupp 採用有機配子 1,12-dihydroxycarbonyl-1,12-dicarbido-*closo*-dodecaborane 與金屬離子 Zn(II)配位形成 3-D 孔洞之結構，應用於 H<sub>2</sub> 吸附，在 1 atm, 77 K 條件下吸附量達 2.1wt%，此結構為具高吸附量之儲氫材料。<sup>15</sup>

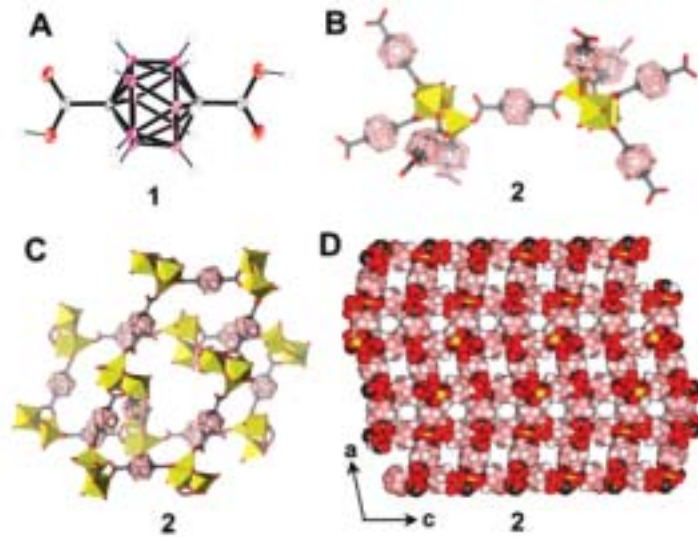


圖 1-9 3-D 孔洞之儲氫材料<sup>15</sup>

在銻金屬的部份，早期由 Hupp 指出，以  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  為起始物，利用一步驟法加入二種不同長度的吡啶分子，因為受到焓的強烈驅使，僅有可能得到二種不同邊長的正方形而無法得到預期之長方形結構(圖 1-10)<sup>16</sup>。

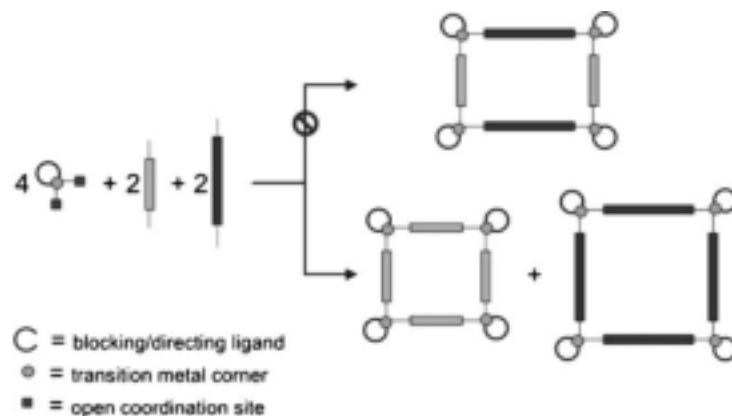


圖 1-10 混合二種不同長度的吡啶分子，僅得到二種不同邊長的正方形<sup>16</sup>

下圖為 Hupp 以  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  與三角形之有機配子形成三角柱狀結構之籠狀物，此分子為一個混價(mixed-valence)的系統<sup>17</sup>，並研究其分子之電化學及光學性質。

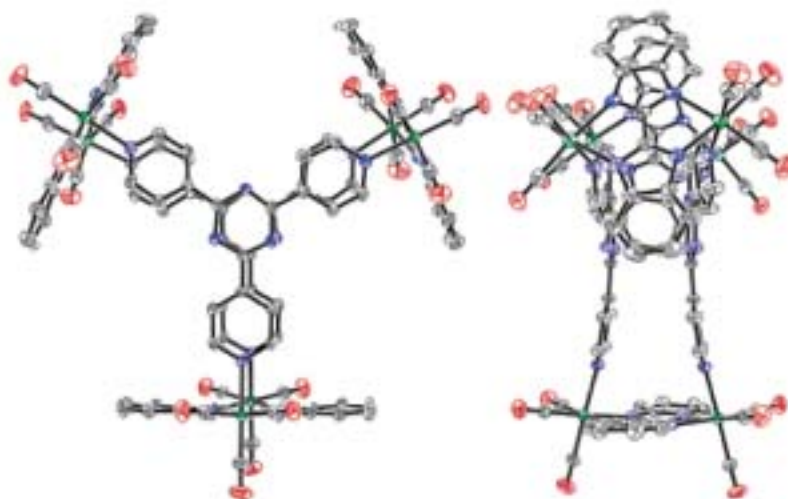


圖 1-11 銻金屬環錯合物<sup>17</sup>

本實驗室在 2000 年發表了以  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  為起始物，以二步驟法合成出混有機配子之長方形金屬環化物<sup>18</sup>，如圖 1-12。

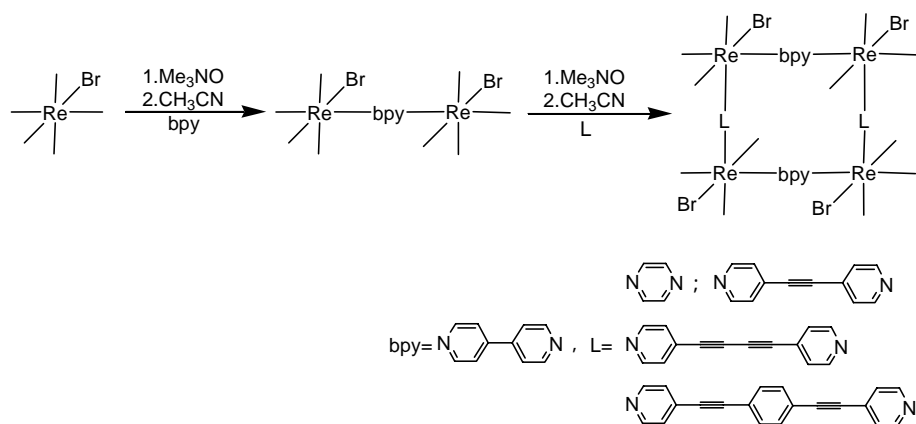


圖 1-12 二步驟合成銠金屬長方形環化物<sup>18</sup>

之後，改變用  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  為起始物，及改變所使用之有機配子形式，用醇類取代其中一邊之吡啶分子，以一步反應可得長方形金屬環化物<sup>19</sup>。

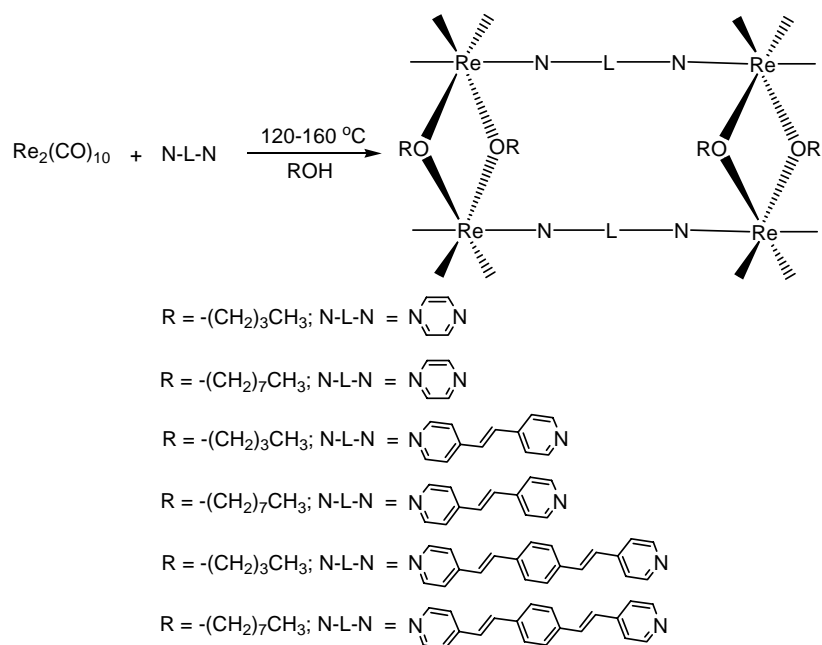


圖 1-13 一步驟合成長方形銠金屬環化物<sup>19</sup>



正交鍵結法是本實驗室最新發展出的概念，以 $fac-(CO)_3Re$ 為前驅物，利用其能提供三個互相垂直的配位點，可加入各種不同長度的剛性(rigid)或半剛性(semi-rigid)有機配子作為橋基，可改變分子的孔洞大小。圖1-14為發表於*Inorg. Chem.* 2006年之文章，利用正交鍵結法混有機配子行成矩形之結構<sup>20</sup>。

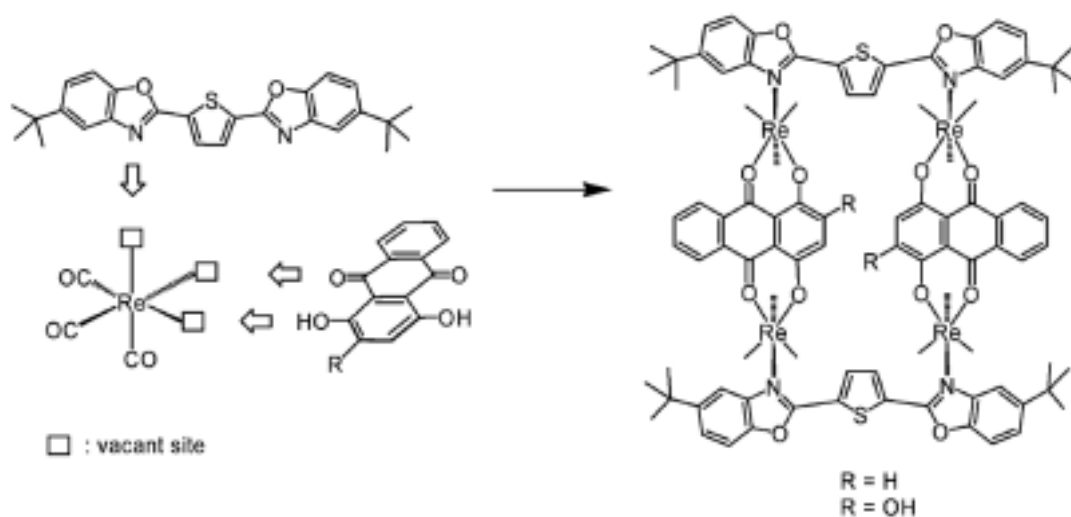


圖 1-14 矩形銻金屬環錯合物<sup>20</sup>

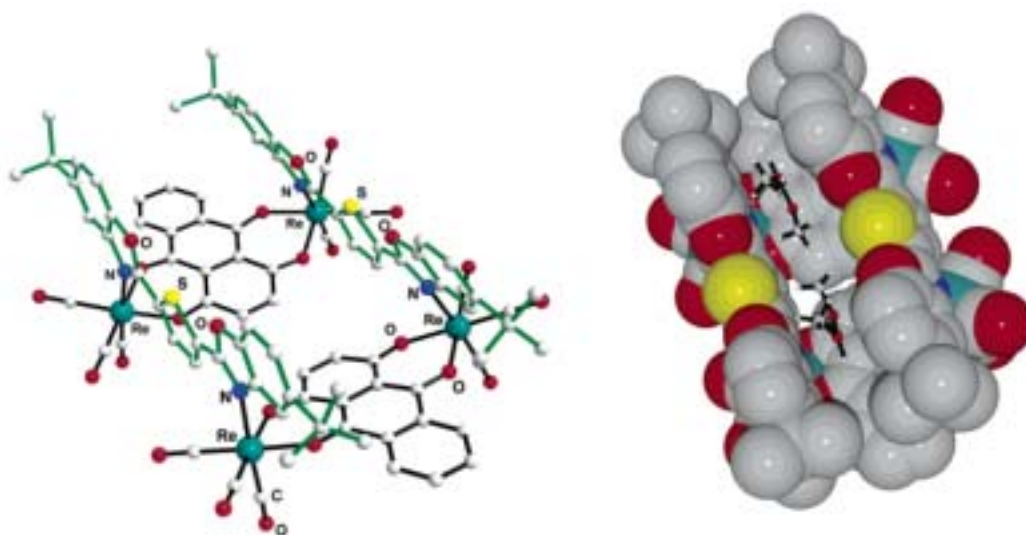


圖 1-15 矩形銻金屬錯合物之晶體結構<sup>20</sup>

此篇為今年發表之文章<sup>21</sup>，以  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  與 4,4'-bipyridine 和 chloranilic acid 形成穩定帶孔洞之矩形結構，此結構有趣之特色為，利用其孔洞可以選擇性的辨識平面芳香環分子 benzene，之間之作用力為  $\pi \cdots \pi$  stacking 和弱的  $\text{C-H} \cdots \pi$  interactions，而其鍵結常數(binding constant)  $K$  為  $1.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ，如圖 1-17。

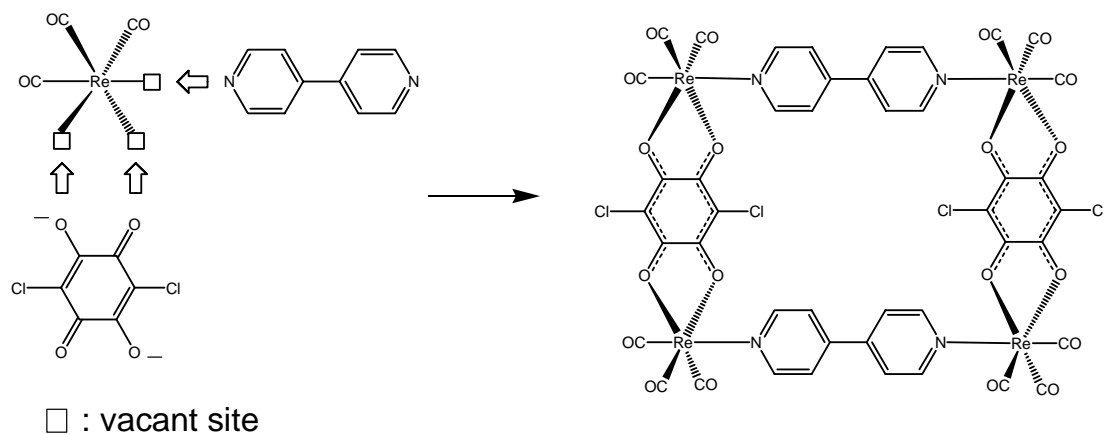


圖 1-16 正交鍵結法合成矩形錯合物<sup>21</sup>

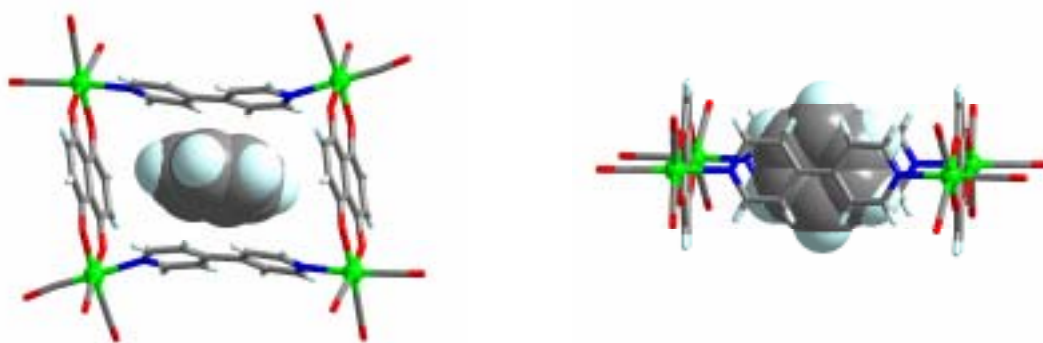


圖 1-17 矩形錯合物可辨識 mesitylene 分子<sup>21</sup>

## 第二節 感測器 (Sensor)

### I. 環境汙染

自然界中有許多金屬離子，如汞、鉛、鎘、砷等金屬，會對環境造成汙染，這些離子由於人類的使用而普遍存在於生活環境中。當這些金屬離子經過生物食物鍊的濃縮作用後，可能對人體造成更深大的影響，其後果是不容忽略的。

例如：汞金屬，俗稱「水銀」，在自然界中常溫下以液態形式存在，具高度揮發性，它可經由多種途徑直接或間接對人體造成傷害。其主要來源為含汞之農藥或肥料、化學工廠之廢水、燃煤發電廠、垃圾焚化爐等等。若汙染了土壤，則會經過飲食影響人體，而汞蒸氣暴露於空氣中，經由鼻腔吸入可直接進到人體；或是經過降雨作用到水庫，由飲用水進入人體，再者影響到海洋中的魚類，再經食物鏈進入到人體中。當汞金屬在水中與微生物作用或進到人體內與生物細胞作用後，會產生比汞金屬更具毒性之有機物甲基汞，其毒性為汞金屬之數百倍，也會滯留於人體中更長的時間。

對環境、對人體都會造成傷害的汙染物，引起眾多人的關注，是人類需共同面對的難題，因此能夠發展出靈敏有效的偵測環境中金屬離子的檢測器，是備受矚目的。

### II. 分子辨識 (Molecular Recognition)

在自然界的生命中，隨處可以看到與分子辨識相關的例子，例如：感官系統、內分泌系統、免疫系統等等，在感官系統中，視覺就像是光感測器，聽覺又猶如壓力感測器，這些系統皆是經由辨識的過程而發揮功能<sup>22</sup>。而由人類發明的第一個人工分子辨識例子是在 1967 年，Charles J. Pedersen 發現了冠醚分子可辨識金屬離子，引起各科學家的注意。1987 年，Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn 及 Charles J. Pedersen 等三人榮獲了諾貝爾化學獎，他們提出了超分子化學 (Supramolecular Chemistry)、主客化學(Host-Guest Chemistry)、等方向，是現在很多人研究的目標。

在分子子辨識<sup>23</sup>過程中，代測物，或稱客體(guest)與主體(host)或受體(receptor)之間之關係式如下：



#### 主體與受體之關係式

Ka 為結合常數(association constant), 主體與客體之間因互相辨識而形成錯合物(complex)。而驅使辨識的主要兩個因素為：(一) 分子間作用力(intramolecular interaction)：包括靜電作用力、氫鍵、凡德瓦爾力、等作用力，(二) 互補的結構(complementary structure)：在一個結構內，所辨識之官能基在空間的排列上非常重要，需要每一個都要配對(match)才能達到最大的吸引力補償，因此幾何形狀大小、距離、構形(conformation)、柔軟度(flexibility)、等等因素都須列入考慮。如下圖所示：

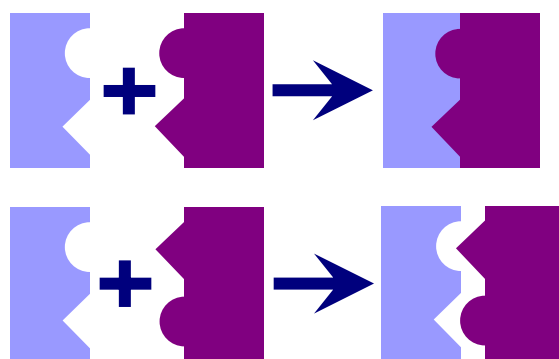


圖 1-18 互補結構示意圖

(上圖為結構互補，有效的親和力；下圖排列無順序，無效的親和力)

### III. 感測器的組成<sup>24</sup>

感測器(sensor)基本上由兩個部分構成：一為分子辨識單元(molecular recognition unit)：用來與待測受質(客體)交互作用的部分，可以吸引受質並捕獲住，接著引起後續的信號傳遞。設計分子辨識單元有兩基本要素：愈高的選擇性(selectivity)及愈強的親和力(affinity)。二為信號轉換單元(signal transduction unit)：由於無法直接判別受質是否被分子辨識單元所辨識，因此感測器中需要讀出單元(readout unit)，即將分子的辨識行為直接轉換為可被讀出的訊號。一般常用的轉換信號方法有兩種：一為電化學訊號(electrochemical signal)：以導電度(conductivity)變化或電位(electric potential)變化來表現，二為光學信號(optical signal)：以有無顏色變化或莫爾吸光係數(molar absorption coefficient)、螢光強度(fluorescence intensity)波長增減或移動來表示。如圖 1-19 所示。

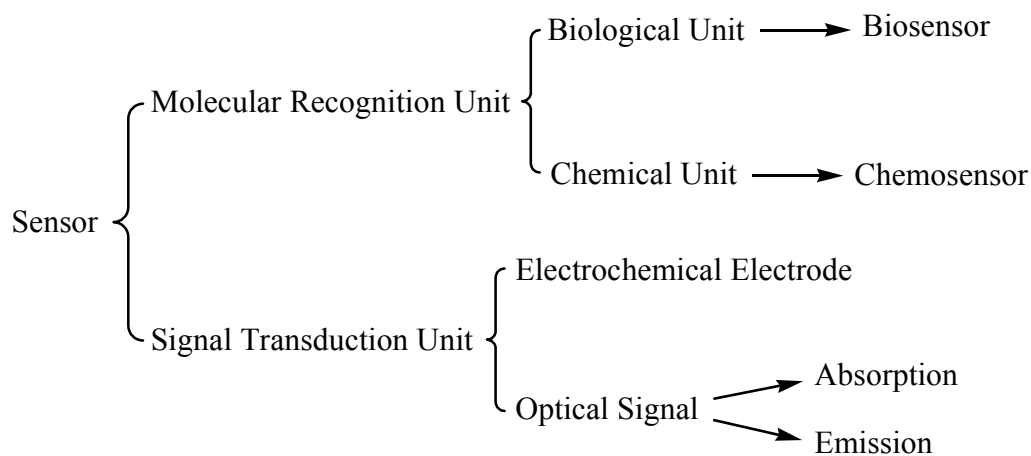


圖 1-19 感測器的組成<sup>24</sup>

Peter J. Stang 利用所設計之有機配子為帶有兩配位點氮之配子，兩配位點氮夾角為 60 度角，但此配位點氮並未與金屬配位，而是用來當辨識點，可抓金屬離子  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$  三種離子。此結構所用之金屬為 Pt。<sup>25</sup>

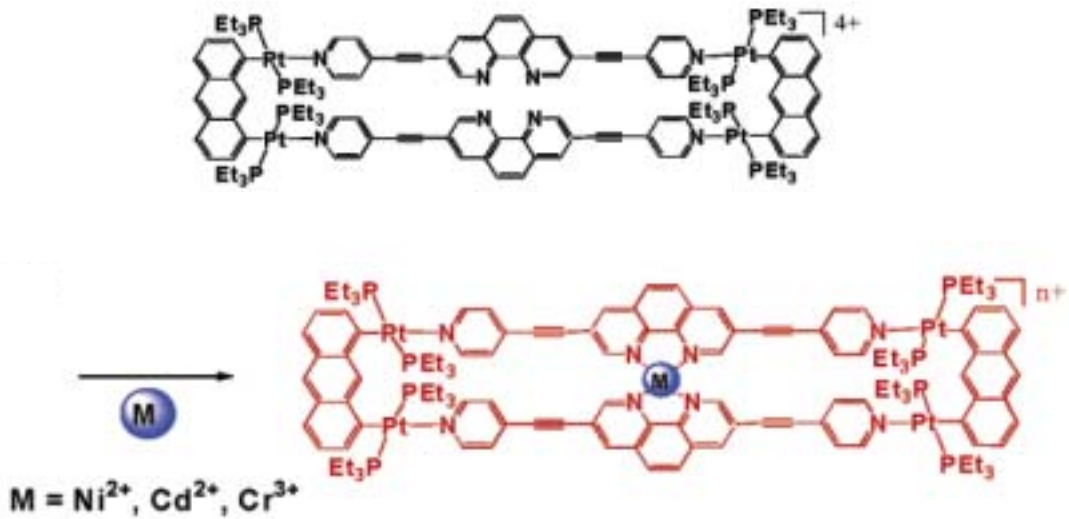


圖 1-20 Pt 金屬環辨識金屬離子示意圖<sup>25</sup>

圖 1-21 為 Isabelle Leray 與 Ve'ronique Michelet 所合成之有機配子 DPPS，此配子有 2 個配位點硫，可用於辨識  $\text{Hg}^{2+}$ ，對  $\text{Hg}^{2+}$  有高度選擇性，利用吸光光譜與放光光譜的變化來觀察，作者也推測此化合物可能形成的結構， $\text{ML}_2$ 、 $\text{ML}$ 、 $\text{M}_2\text{L}$ 。

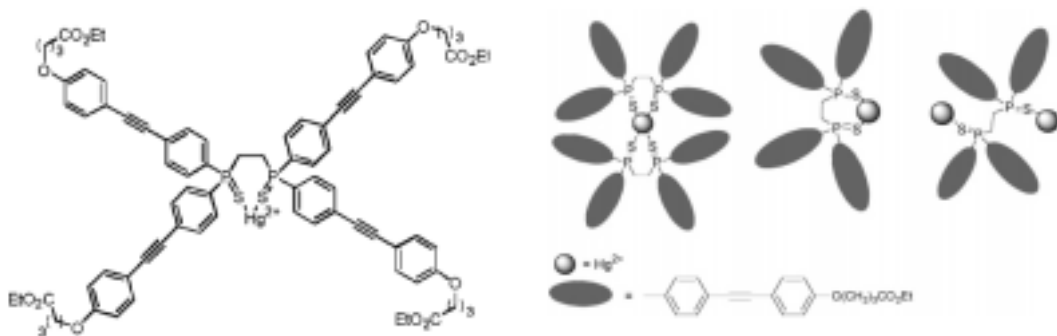


圖 1-21 配位點硫辨識金屬離子  $\text{Hg}^{2+}$ <sup>26</sup>

下圖為 M. Manuela M. Raposo 與 Carlos Lodeiro 於 2007 年發表<sup>27</sup>，作者合成下圖所示之有機配子，當有機配子未去質子化前，無螢光現象，加入氟化物去質子化後，有螢光現象產生，利用配子上的鍵結點(binding site)氮與氧，可用於辨識  $\text{Hg}^{2+}$  與  $\text{Cu}^{2+}$ ，當鍵結點抓住金屬離子後，光譜恢復為無螢光現象。

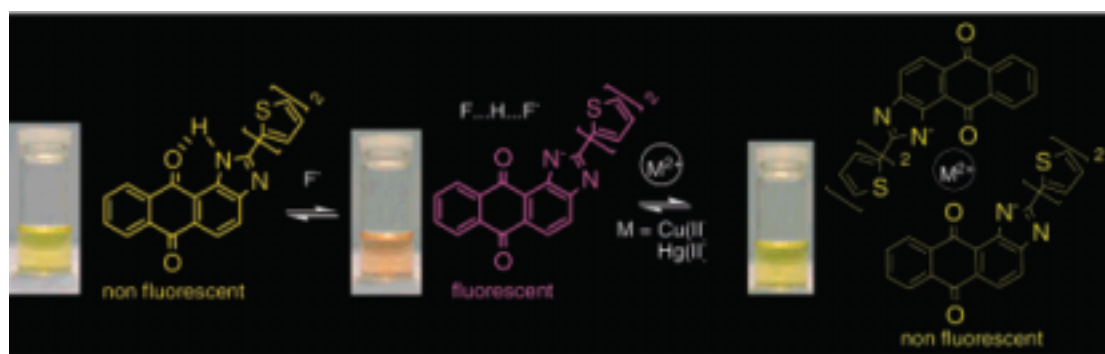


圖 1-22 辨識金屬離子之螢光現象<sup>27</sup>

### 第三節 研究動機

本實驗室已成功合成出一系列銻金屬錯合物，包含矩形、椅形、籠狀等形狀之結構。所使用之有機配子，多半為帶有氧配位點(-COOH)或氮配位點(-N、-NH)，能提供孤對電子對與金屬離子配位，以本研究室發展出的正交鍵結法(orthogonal-bonding)方式合成銻金屬錯合物，*fac*-(CO)<sub>3</sub>Re 為前驅物，其能提供三個互相垂直的配位點，可加入各種不同長度的剛性(rigid)或半剛性(semi-rigid)有機配子作為橋基，可改變分子的孔洞大小。

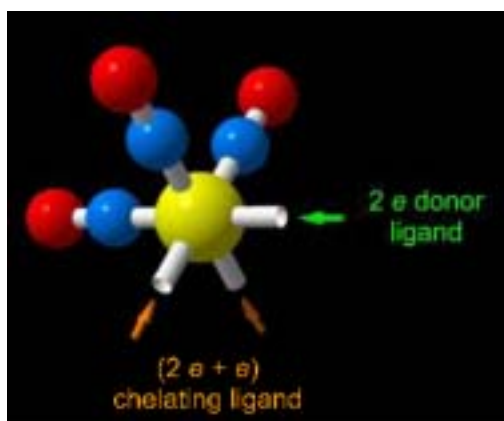


圖 1-23 正交鍵結法



圖 1-24 為本實驗室所使用過之有機配子，這些有機配子接設計為 bis(chelating)，由兩邊的配位點氮或配位點氧與銻金屬以正交鍵結法方式配位而成雙核、三核、四核等結構，圖 1-25 為本實驗室所合成之錯合物<sup>28</sup>。

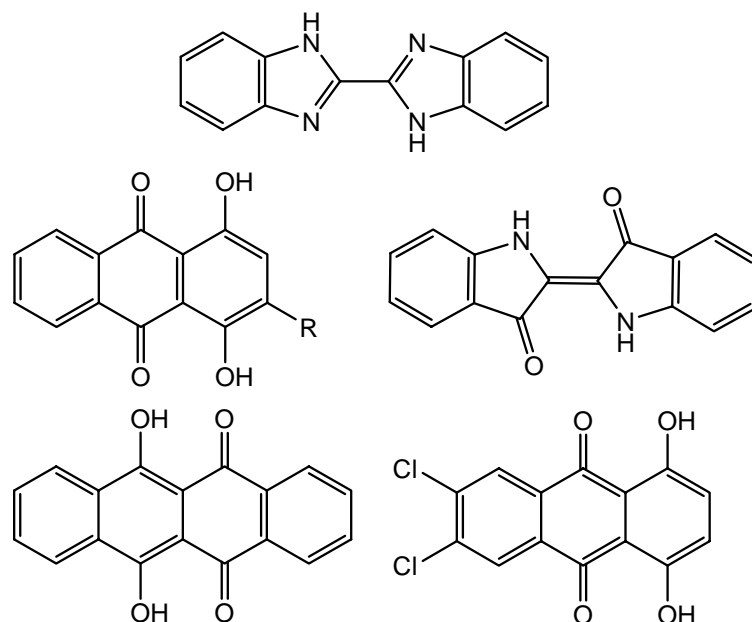


圖 1-24 Bis(chelating) ligand

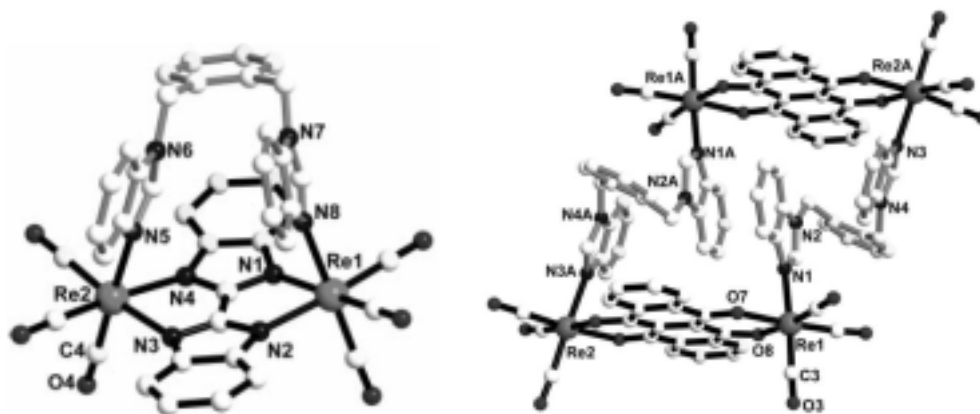


圖 1-25 雙核、四核錯合物<sup>28</sup>

而本論文主要有機配子選用了 2-(2-pyridyl)-benzimidazole，圖 1-26，利用正交鍵結法預期銻金屬能與配位點氮配位，形成雙核錯合物，而留下另一邊未配位氮，可當作辨識點，應用於辨識金屬離子。

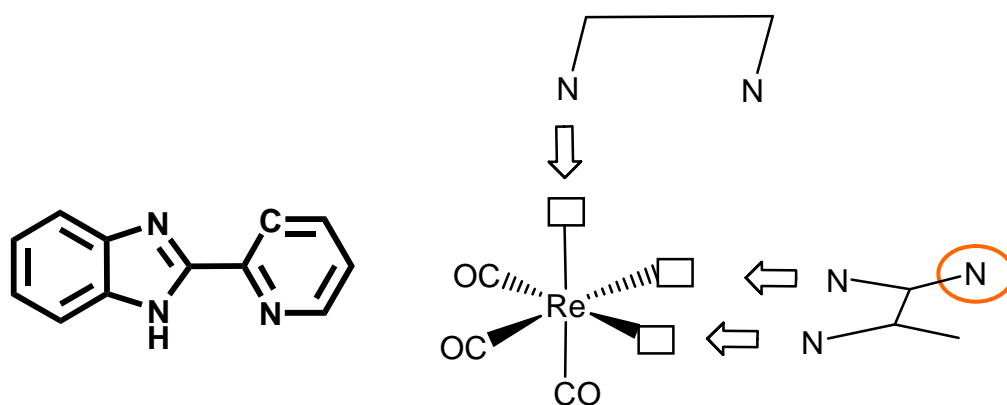


圖 1-26 有機配子 2-(2-pyridyl)-benzimidazole 與本論文設計之方式

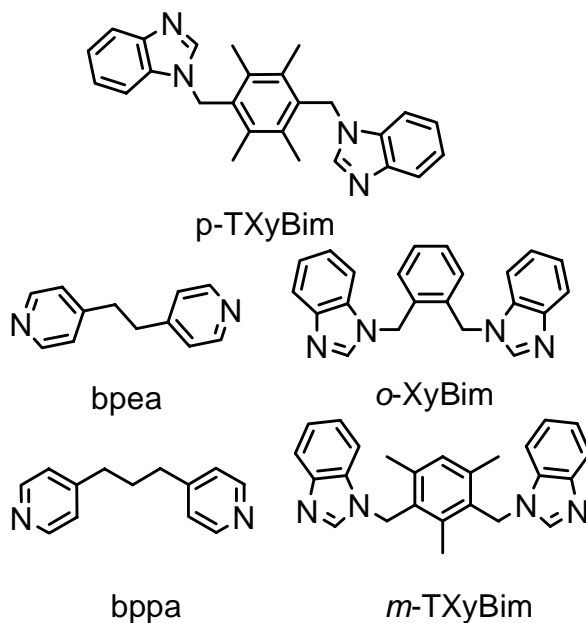


圖 1-27 本論文所使用之有機配子

下圖為本實驗室所發表之文獻<sup>20</sup>，以正交鍵結法(orthogonal-bonding)為概念合成銻金屬環錯合物，此方法以方向性鍵結(directional-bonding)的方法，中心核  $fac-(CO)_3Re$  的兩軸與一赤道位置個別與鉗合含氮配子及吡唑基配位，而空出了配位點氧與硫，用於辨識金屬離子  $Hg^{2+}$ 。

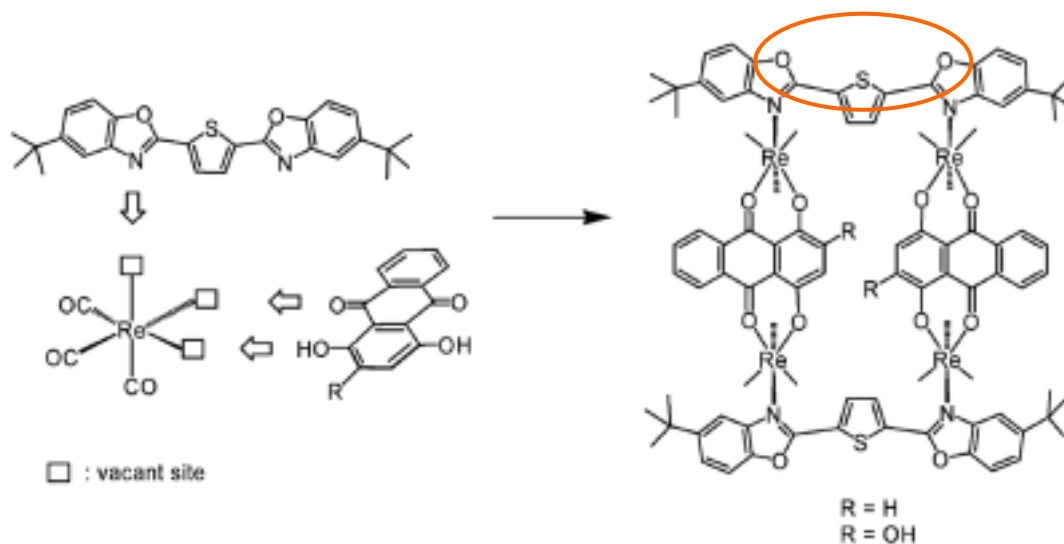


圖 1-28 正交鍵結(orthogonal-bonding)法形成金屬環化錯合物<sup>20</sup>

## 第二章 實驗部份

### 第一節 儀器設備及實驗藥品

#### I. 儀器設備

1.核磁共振光譜儀 (NMR) :

Bruker AV 400 型(德國)

Bruker AMX 400 型(德國)

2.紅外線光譜儀 (IR) : Perkin-Elmer PARAGON 1000 FT-IR(美國)

3.元素分析儀 (EA) : Perkin-Elmer 2400 CHN

Elemental Analyzer(美國)

4.質譜儀 (Mass) : VG Platform Electrospray

ESI/MS

5.X 光單晶繞射儀 : Siemens SMART CCD XRD(德國)

Enraf-Nonius CAD4 diffractometer

Mo-K $\alpha$  radiation( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )

(委託中研院代測)

Kappa CCD (委託師大貴儀中心代測)

6.紫外光/可見光光譜儀 : Hewlett Packard 8453(美國)

7.螢光光譜儀 : Hitachi F4500(日本)

8.天平 : AX 504 ; PJ-3000(德國)

9.高溫爐 : Lindberg/Blue-M(美國)

## II. 實驗藥品

Dirhenium decacarbonyl :  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , Aldrich

Mercury( ) nitrate dihydrate :  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Acros

Silver( ) nitrate :  $\text{AgNO}_3$ , Merck

Copper( ) nitrate trihydrate :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Acros

Cadmium( ) nitrate tetrahydrate :  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Fluka

Cobalt( ) nitrate hexahydrate :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Acros

Lead( ) nitrate :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , Acros

Zinc( ) nitrate hexahydrate :  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Showa

2-(2-Pyridyl)-benzimidazol :  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ , Aldrich

4,4-Trimethylene-dipyridine :  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , Aldrich

1,2-Bis(4-pyridyl)ethane :  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , Aldrich

Benzimidazole :  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , Acros

5,6-Dimethylbenzimidazole :  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ , Acros

1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)-benzene :  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ , Aldrich

Potassium hydroxide :  $\text{KOH}$ , Acros

Pyridine :  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , Aldrich

*o*-Xylene :  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , Acros

*p*-Xylene :  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , Acros

Toluene :  $\text{C}_7\text{H}_8$ , Aldrich

Tetrahydrofuran (THF) :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , Aldrich

Dimethylformamide (DMF) :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , Acros

Dimethylformamide (spectrophotometric grade) :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , Echo

Methanol :  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Tedia

Water :  $\text{H}_2\text{O}$ , RO 純水機

Hexane :  $C_6H_{14}$ , Acros

Chloroform :  $CHCl_3$ , Tedia

Dichloromethane :  $CH_2Cl_2$ , Acros

Acetone :  $C_3H_6O$ , Acros

Acetone- $d_6$  :  $C_3D_6O$ , Acros

Dimethyl sulfoxide (DMSO) :  $C_2H_6OS$ , Mallinckrodt

Dimethyl-  $d_6$  sulfoxide (DMSO- $d_6$ ) :  $C_2D_6OS$ , Acros

## 第二節 水熱合成法介紹

水熱反應是目前廣泛應用於有機-無機配位高分子化合物的方法，因為其反應狀態、條件與自然界許多礦物在水熱狀態下產生的因素很類似，水熱狀態是指水在 100 °C 與大於 1 大氣壓的狀態下進行反應。水的臨界溫度是 374 °C，臨界壓力是 220 bar，臨界填充度 32%。而在一般實驗室中，水熱反應是在密閉的高壓反應器內，在高溫高壓的條件下進行。依照反應溫度的不同可分為以下二類：

### (1) 高溫高壓水熱反應

以石英管或金管當反應器，將反應物密封在石英管或金管中，其反應溫度在 275–700°C，而壓力可由數百到數千大氣壓，其中壓力可因為反應器的填充度不同而改變。將反應物密封在石英玻璃管中，置於反應器內，在管外加入適量的水以平衡管內的液體因升溫而產生的壓力。反應器接頭以下部分置於管狀高溫爐中加熱。

### (2) 中溫高壓水熱反應

反應溫度在 100–275°C 之間，反應容器為鐵氟龍(Teflon) 材質的杯子，將反應物置於高壓反應器內(圖 2-1)，使用時可將整個反應器置於高溫爐(圖 2-2)中。其中鐵氟龍(Teflon)材質杯子的反應溫度和壓力上限為 275 °C 與 125 大氣壓。反應時的壓力是由加熱溫度與鐵氟龍杯內的填充度決定。

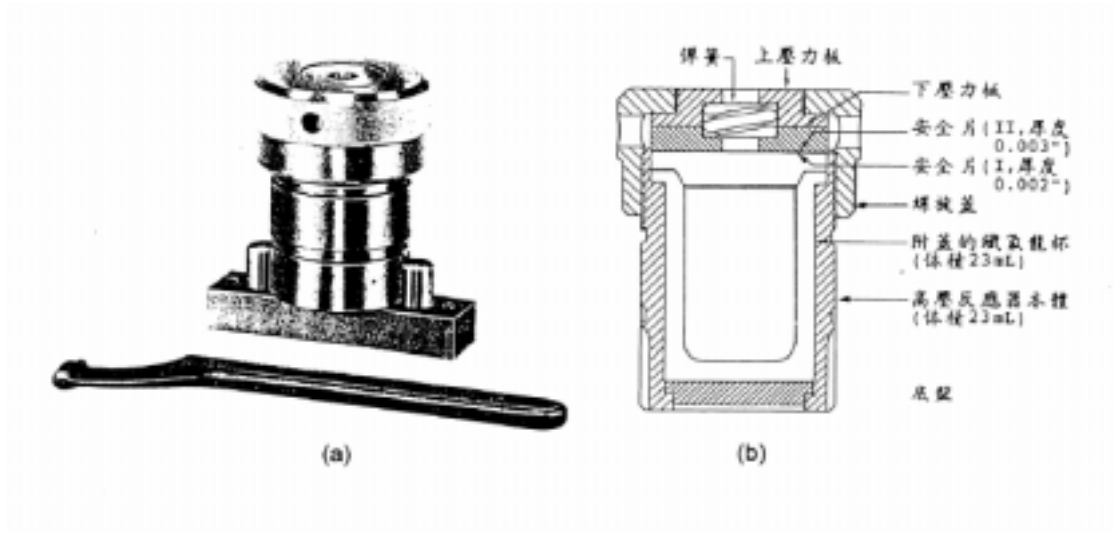


圖 2-1 中溫水熱法所用之高壓反應器



圖 2-2 高溫爐



### 第三節 有機配子介紹

I. 有機配子 2-(2-pyridyl)-benzimidazol (L)、1,2-bis(4-pyridyl)ethane (L4)、1,3-bis(4-pyridyl)propane (L5) 直接購買使用。

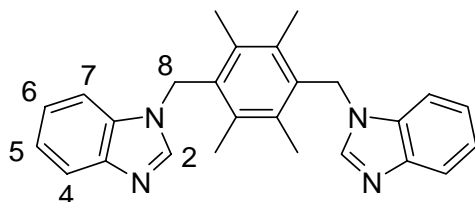
II. 1,4-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (*p*-TXyBim)

(L1) 之合成：

將 benzimidazole (1.217 g, 10.3 mmol), KOH (1.154 g, 20.6 mmol), and 1,4-bis(bromomethyl)-2,3,5,6-trimethylbenzene (1.380 g, 4.3 mmol) 混和置於 THF 溶劑中，攪拌 overnight 後，以 H<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取數次，迴旋濃縮去除溶劑，可得白色粉末。Yield : 1.52 g, 75% (3.8 mmol)。

鑑定：

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.71 (2 H, s, H<sup>2</sup>), 7.66 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, H<sup>4</sup>), 7.61 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, H<sup>4</sup>), 7.25 (4 H, m, H<sup>5,6</sup>), 5.50 (4 H, s, H<sup>8</sup>(CH<sub>2</sub>)), 2.20 (12 H, s, CH<sub>3</sub>)。

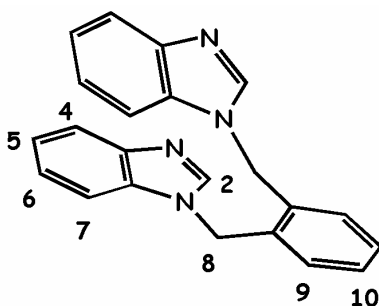


### III. $\alpha,\alpha'$ -bis(benzimidazol-1-yl)-*o*-xylene (*o*-XyBim) (L2) 之合成：

將 benzimidazole (1.217 g, 10.3 mmol), KOH (1.153 g, 20.6 mmol), and 1,2-bis(bromomethyl)-benzene (1.360 g, 5.2 mmol) 混和置於 THF 溶劑中，攪拌 overnight 後，以 H<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取數次，迴旋濃縮去除溶劑，可得白色粉末。Yield : 1.35 g, 77% (4.0 mmol)。

鑑定：

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta$  8.35 (2 H, s, H<sup>2</sup>), 7.71 (2 H, m, H<sup>4</sup>), 7.39 (2 H, m, H<sup>5</sup>), 7.20 (4 H, m, H<sup>6,7,9</sup>), 6.71 (1 H, m, H<sup>10</sup>), 5.72 (4 H, s, H<sup>8</sup>)。

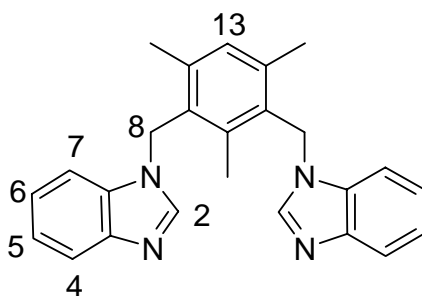


### IV. 1,3-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (*m*-TXyBim) (L3) 之合成：

將 benzimidazole (1.082 g, 9.1 mmol), KOH (1.021 g, 18.2 mmol), and 1,3-bis(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (1.380 g, 4.5 mmol) 混和置於 THF 溶劑中，攪拌 overnight 後，以 H<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取數次，迴旋濃縮去除溶劑，可得白色粉末。Yield : 1.13 g, 70% (3.0 mmol)。

鑑定：

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta$  7.75 (2 H, s, H<sup>2</sup>), 7.64 (2 H, m, H<sup>4</sup>), 7.42 (2 H, m, H<sup>7</sup>), 7.19 (4 H, m, H<sup>5,6</sup>), 7.13 (1 H, s, H<sup>13</sup>), 5.46 (4 H, s, H<sup>8</sup>(CH<sub>2</sub>)), 2.28 (12 H, s, CH<sub>3</sub>)。



## 第四節 銻金屬錯合物之合成步驟

### I. [ $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})$ ] (1)

將起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (213.5 mg, 0.33 mmol)、2-(2-pyridyl)-benzimidazol (**L**, 120.0 mg, 0.62 mmol)、1,4-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (**L1**, 130.0 mg, 0.33 mmol) 溶於 toluene/acetone (14 mL,  $v/v = 6:1$ ) 中，再放進高壓反應器中，置於控溫加熱爐反應，反應溫度由室溫開始，以每小時  $22.5\text{ }^\circ\text{C}$  之上升速率升溫至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ，恆溫 48 小時後，每小時  $1.9\text{ }^\circ\text{C}$  之速率降溫至室溫，反應結束後，取出產物抽氣過濾，以 hexane 沖洗數次，烘乾，可得黃綠色針狀結晶產物。Yield: 310.7 mg, 71.63% (0.23 mmol)。

鑑定：

IR (KBr, pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2015、1922、1891。

Mass (FAB+,  $^{187}\text{Re}$ )：質譜分析在  $m/z$  為 1325 有斷裂峰，代表為  $[\text{M}]^+$  的斷裂訊號。

元素分析 ( $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Re}_2$ )：理論值 [C%: 50.678; H%: 3.318; N%: 10.558]，

實際值 [C%: 50.962; H%: 3.376; N%: 10.386]。

UV-vis (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  349 (MLCT), 266、275、283、307 (LIG)。

Emission (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  569 (MLCT)。

**[{Re(CO)<sub>3</sub>(μ-Bim-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N)}<sub>2</sub>(μ-L1)] (1) 晶體資料**

Identification code	i9331	
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>44</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>	
Formula weight	1325.41	
Temperature	293(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 14.808(3) Å	α = 90°
	<i>b</i> = 9.850(2) Å	β = 128.98(3)°
	<i>c</i> = 22.756(5) Å	γ = 90°
Volume	2580.2(9) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.706 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.749 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1296	
Reflections collected	19183	
Independent reflections	5877 [R(int) = 0.0407]	
Final R indices [ <i>I</i> > 2 ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0967, wR2 = 0.2551	
R indices (all data)	R1 = 0.1374, wR2 = 0.2867	

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

## II. [ $\text{Re}(\text{CO})_3$ ] $_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})$ (2)

將起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (213.3 mg, 0.33 mmol)、2-(2-pyridyl)-benzimidazol (**L**, 64.5 mg, 0.33 mmol)、 $\alpha,\alpha'$ -bis(benzimidazol-1-yl)-*o*-xylene (**L2**, 113.2 mg, 0.33 mmol) 溶於 toluene/acetone (14 mL,  $v/v = 6:1$ ) 中，再放進高壓反應器中，置於控溫加熱爐反應，反應溫度由室溫開始，以每小時 22.5 °C 之上升速率升溫至 160 °C，恆溫 48 小時後，每小時 1.9 °C 之速率降溫至室溫，反應結束後，取出產物抽氣過濾，以 hexane 沖洗數次，烘乾，可得黃色針狀結晶產物。Yield: 180.0 mg, 45% (0.15 mmol)。

鑑定：

IR (KBr, pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2021、1998、1917、1885、1871。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  8.60 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8.40 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.63-6.86 (m, 13H,  $\text{H}^2, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^6, \text{H}^7, \text{H}^b, \text{H}^{b'}, \text{H}^c, \text{H}^{c'}, \text{H}^d, \text{H}^{d'}, \text{H}^e, \text{H}^{e'}$ ), 6.65 (s, 1H,  $\text{H}^a$ ), 6.54 (s, 1H,  $\text{H}^{a'}$ ), 5.61 (s, 2H,  $\text{H}^f$ ), 5.13 (s, 2H,  $\text{H}^{f'}$ )。

Mass(FAB+,  $^{187}\text{Re}$ ): 質譜分析在  $m/z$  為 1073 有斷裂峰，代表為 ( $\text{M}^+$ ) 的斷裂訊號。

元素分析 [ $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_6\text{Re}_2 \cdot 0.5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8)$ ] : 理論值 [C %: 47.11; H %: 2.81; N %: 8.55]，實際值 [C %: 46.88; H %: 2.62; N %: 8.77]。

UV-vis (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  354 (MLCT), 269、276、284、302 (LIG)。

Emission (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  522 (MLCT)。

**[{Re(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)(μ-L2)] (2) 晶體資料**

Identification code	7689
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Re <sub>2</sub>
Formula weight	1222.28
Temperature	200(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pnma</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.0604(3) Å <i>b</i> = 15.2102(4) Å <i>c</i> = 27.2689(8) Å
Volume	4587.5(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.770 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.333 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	2376
Reflections collected	12395
Independent reflections	4185 [R(int) = 0.1372]
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0956, wR2 = 0.2459
R indices (all data)	R1 = 0.1286, wR2 = 0.2759

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = [\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$$

### III. [ $\text{Re}(\text{CO})_3$ ] $_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})$ (3)

將起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (216.7 mg, 0.33 mmol)、2-(2-pyridyl)-benzimidazol (**L**, 65.5 mg, 0.34 mmol)、1,3-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene(**L3**, 127.9 mg, 0.34 mmol)溶於 toluene/acetone (14 mL,  $v/v = 6:1$ )中，再放進高壓反應器中，置於控溫加熱爐反應，反應溫度由室溫開始，以每小時  $22.5\text{ }^\circ\text{C}$  之上升速率升溫至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ，恆溫 48 小時後，每小時  $1.9\text{ }^\circ\text{C}$  之速率降溫至室溫，反應結束後，取出產物抽氣過濾，以 hexane 沖洗數次，烘乾，可得黃色塊狀結晶產物。Yield: 254.4 mg, 68.7% (0.23 mmol)。

鑑定：

IR (KBr, pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2020、1995、1917、1895、1870。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  8.65 (d,  $J = 5.1\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^1$ ), 8.53 (d,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.70 (m, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ,  $2\text{H}^b$ ), 7.50 (m, 2H,  $2\text{H}^c$ ), 7.22 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $2\text{H}^b$ ,  $\text{H}^d$ ), 6.86 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $2\text{H}^c$ ), 6.75 (m, 2H,  $\text{H}^a$ ,  $\text{H}^a$ ), 5.52 (m, 2H,  $2\text{H}^f$ ), 5.26 (m, 2H,  $2\text{H}^f$ ), 2.44 (s, 9H,  $9\text{H}^e$ )。

Mass(FAB+,  $^{187}\text{Re}$ ): 質譜分析在  $m/z$  為 1116 有斷裂峰，代表為  $[\text{M}+\text{H}]^+$  的斷裂訊號。

元素分析( $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_6\text{Re}_2$ ): 理論值[C %: 46.35; H %: 2.80; N %: 8.80]，實際值[C %: 46.36; H %: 2.86; N %: 8.80]。

UV-vis (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  363 (MLCT), 268、274、279、310 (LIG)。

Emission (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  534 (MLCT)。

**[{Re(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)(μ-L3)] (3) 晶體資料**

Identification code	ic12837	
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>	
Formula weight	1114.15	
Temperature	295(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.6324(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 21.9646(16) Å	$\beta = 108.866(1)^\circ$
	<i>c</i> = 10.7844(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1934.9(2) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.912 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.310 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1072	
Reflections collected	16647	
Independent reflections	4526 [R(int) = 0.0423]	
Final R indices [ <i>I</i> > 2 ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0810	
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0879	

$$^a R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}, wR2 = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$



#### IV. [ $\text{Re}(\text{CO})_3$ ] $_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})$ (4)

將起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (211.6 mg, 0.32 mmol)、2-(2-pyridyl)-benzimidazol (**L**, 63.5 mg, 0.33 mmol)、1,2-bis(4-pyridyl)ethane (**L4**, 60.8 mg, 0.33 mmol) 溶於 toluene (12 mL) 中，再放進高壓反應器中，置於控溫加熱爐反應，反應溫度由室溫開始，以每小時 22.5 °C 之上升速率升溫至 160 °C，恆溫 48 小時後，每小時 1.9 °C 之速率降溫至室溫，反應結束後，取出產物抽氣過濾，以 hexane 沖洗數次，烘乾，可得咖啡色塊狀結晶產物。Yield: 210.6 mg, 70.7% (0.23 mmol)。

鑑定：

IR (KBr, pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2018、1997、1907、1887、1861。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  8.58 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8.43 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.88 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{H}^a, \text{H}^{a'}$ ), 7.69–7.65 (m, 3H,  $\text{H}^4, \text{H}^7, \text{H}^d$ ), 7.60 (d,  $J = 5.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^d$ ), 7.44–7.41 (m, 2H,  $\text{H}^5, \text{H}^6$ ), 7.34 (dd,  $J = 7.2, 5.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.86 (d,  $J = 5.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^b$ ), 6.82 (d,  $J = 5.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^c$ ), 6.76 (d,  $J = 5.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^b$ ), 6.70 (d,  $J = 5.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^c$ ), 3.34–2.94 (m, 4H,  $\text{H}^e$ )。

Mass (FAB+,  $^{187}\text{Re}$ ): 質譜分析在  $m/z$  為 919 有斷裂峰，代表為  $(\text{M}^+)$  的斷裂訊號。

元素分析 ( $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{Re}_2$ ): 理論值 [C %: 39.21; H %: 2.19; N %: 7.62]，實際值 [C %: 39.43; H %: 2.08; N %: 7.57]。

UV-vis (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  363 (MLCT), 273、303 (LIG)。

Emission (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  524 (MLCT)。

**[{Re(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)(μ-L4)](4) 晶體資料**

Identification code	i9282
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>
Formula weight	917.90
Temperature	293(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Cmcm</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 17.1620(7) Å <i>b</i> = 13.1057(7) Å <i>c</i> = 12.7641(7) Å
Volume	2870.9(2) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	2.124 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	8.478 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1728
Reflections collected	13904
Independent reflections	1744 [R(int) = 0.0537]
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0799
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.0907

$$^a R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}, wR2 = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

## V. [ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})$ ] (5)

將起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (210.4 mg, 0.32 mmol)、2-(2-pyridyl)-benzimidazol (**L**, 63.3 mg, 0.32 mmol)、1,3-bis(4-pyridyl)propane (**L5**, 64.6 mg, 0.33 mmol) 溶於 toluene/acetone (14 mL,  $v/v = 6:1$ ) 中，再放進高壓反應器中，置於控溫加熱爐反應，反應溫度由室溫開始，以每小時 22.5 °C 之上升速率升溫至 160 °C，恆溫 48 小時後，每小時 1.9 °C 之速率降溫至室溫，反應結束後，取出產物抽氣過濾，以 hexane 沖洗數次，烘乾，可得黃綠色針狀結晶產物。Yield: 239.1 mg, 79.5% (0.26 mmol)。

鑑定：

IR (KBr, pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2024、2000、1923、1890、1869。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  8.62 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8.47 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.71-7.69 (m, 4H,  $\text{H}^a$ ,  $\text{H}^{a'}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ), 7.48-7.37 (m, 5H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^d$ ,  $\text{H}^{d'}$ ), 6.94 (s, 2H,  $\text{H}^b$ ,  $\text{H}^c$ ), 6.84 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^b$ ,  $\text{H}^{c'}$ ), 2.64-2.60 (m, 4H,  $2\text{H}^f$ ,  $2\text{H}^f$ ), 2.15-2.02 (m, 2H,  $2\text{H}^e$ )。

Mass (FAB+,  $^{187}\text{Re}$ ): 質譜分析在  $m/z$  為 934 有斷裂峰，代表為  $[\text{M}+\text{H}]^+$  的斷裂訊號。

元素分析( $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6\text{Re}_2 \cdot 0.75\text{toluene}$ ): 理論值[C %: 43.49; H %: 2.72; N %:

7.00]，實際值[C %: 43.59; H %: 2.88; N %: 7.17]。

UV-vis (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  371 (MLCT), 269、301 (LIG)。

Emission (DMF, nm):  $\lambda_{\text{max}}$  550 (MLCT)。

**[{Re(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)( $\mu$ -L5)] (5) 晶體資料**

Identification code	a7555a	
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>	
Formula weight	931.93	
Temperature	293(2) K	
Crystal system	Trigonal	
Space group	P3 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	$a = 11.6980(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.6980(17) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 48.265(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Volume	$5719.8(16) \text{ \AA}^3$	
Z	6	
Density (calculated)	1.623 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.384 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	2640	
Reflections collected	38185	
Independent reflections	6255 [R(int) = 0.0308]	
Final R indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1816	
R indices (all data)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.2013	

$$^a R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}, wR2 = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

### 第三章 結果與討論

#### 有機配子的合成及鑑定

有機配子 1,4-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (*p*-TXyBim, **L1**) 及 1,3-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (*m*-TXyBim, **L3**)之合成方法及策略是參考 Hans-Conrad zur Loye 在 *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8595 發表製備類似型態的有機配子之反應條件<sup>29</sup>。在 KOH 的強鹼條件下將 benzimidazole 脫去氫離子後，分別加入相對應之雙溴取代之亞甲基化合物 1,4-dibromomethyl-2,3,5,6-tetramethylbenzene 及 1,3-dibromomethyl-2,4,6-trimethylbenzene，在常溫下攪拌，即可分別成功製備有機配子 1,4-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (*p*-TXyBim, **L1**) 及 1,3-bis(benzimidazole-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (*m*-TXyBim, **L3**)。另一方面， $\alpha,\alpha'$ -bis(benzimidazol-1-yl)-*o*-xylene (*o*-XyBim, **L2**)之合成策略是參考 Shi, Z. 與 Thummel, R. P. 在 *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5935 所發表的反應條件<sup>30</sup>，在 KOH 的強鹼條件下將 benzimidazole 脫去氫離子後，分別加入相對應之雙溴取代之亞甲基化合物 1,2-bis(bromomethyl)-benzene，在常溫下攪拌，即可分別成功製備有機配子  $\alpha,\alpha'$ -bis(benzimidazol-1-yl)-*o*-xylene (*o*-XyBim, **L2**)。NMR 光譜鑑定數據寫於第二章實驗部份。

#### 銻金屬錯合物之合成及鑑定

銻金屬錯合物  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$  (1)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})]$  (2)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})]$  (3)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})]$  (4)及 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})]$  (5)之製備是將錯化合物組成之雙有機配子與  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  混合後，在 160 °C 下利用溶劑熱法反應條件下以一步驟合成，可分別成功得到銻金屬錯化合物 1-5，其詳細條件如第二章所述。再者，該系列之銻金屬錯化合物均完成 single-crystal X-ray

diffraction、UV-vis、Infrared、 $^1\text{H}$  NMR 光譜及 FAB-MS 與 elemental analysis 之鑑定，並且分別進行放射光譜的量測與探討，進而進行分子辨識的研究與應用。其中化合物 **1** 如預測的為雙核結構，有一個辨識點氮，可以辨識金屬離子。而化合物 **2-5** 則發現有趣的碳氫鍵活化(C-H activation)現象。

化合物 **1-5** 之單晶結構、重要晶體資料及其重要鍵長分別如圖 3-1~3-5、表 3-1 及表 3-2 所示。

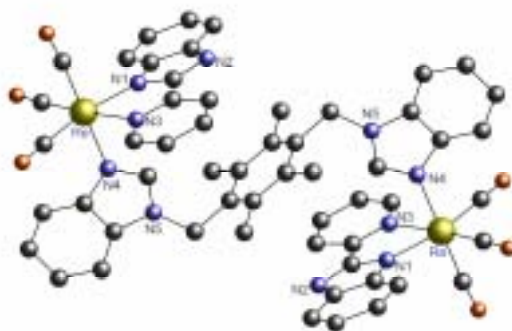


圖 3-1 化合物 **1** 之晶體結構

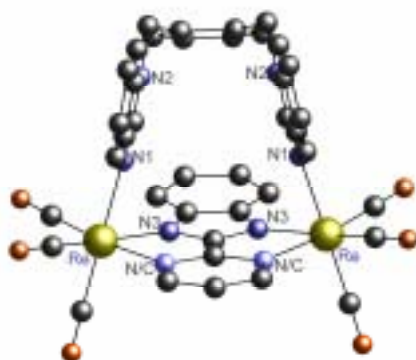


圖 3-2 化合物 **2** 之晶體結構

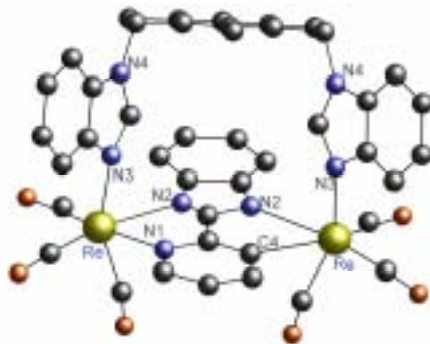


圖 3-3 化合物 3 之晶體結構

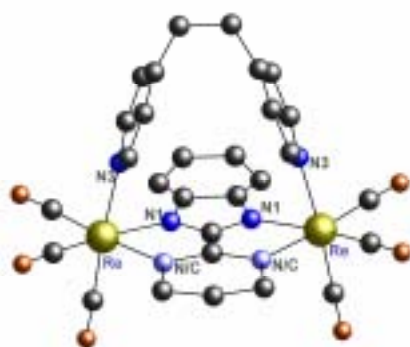


圖 3-4 化合物 4 之晶體結構

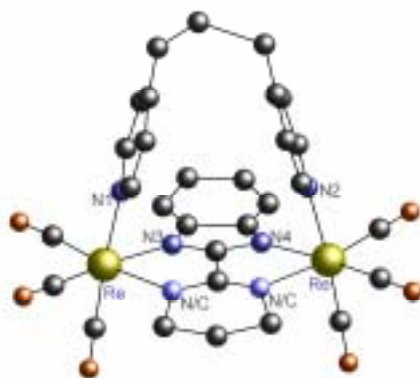


圖 3-5 化合物 5 之晶體結構

表 3-1 化合物 1-5 之重要晶體資料

	1	2	3	4	5
formula	C <sub>56</sub> H <sub>44</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>
formula weight	1325.41	1222.28	1114.15	917.90	931.93
crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Trigonal
space group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<i>Cmcm</i>	<i>P3<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> , Å	14.808(3)	11.0604(3)	8.6324(6)	17.1620(7)	11.6980(17)
<i>b</i> , Å	9.850(2)	15.2102(4)	21.9646(16)	13.1057(7)	11.6980(17)
<i>c</i> , Å	22.756(5)	27.2689(8)	10.7844(8)	12.7641(7)	48.265(10)
$\alpha$ , deg	90	90	90	90	90
$\beta$ , deg	128.98(3)	90	108.866(1)	90	90
$\gamma$ , deg	90	90	90	90	120
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2580.2(9)	4587.5(2)	1934.9(2)	2870.9(2)	5719.8(16)
<i>Z</i> value	2	4	2	4	6
$\rho_{\text{calc}}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.706	1.770	1.912	2.124	1.623
<i>F</i> <sub>000</sub>	1296	2376	1072	1728	2640
<i>T</i> , K	293(2)	200(2)	295(2)	293(2)	293(2)
GOF	1.046	1.210	1.044	1.074	1.073
<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0967	0.0956	0.0391	0.0374	0.0599
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.2551	0.2459	0.0810	0.0799	0.1816

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = [\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$$

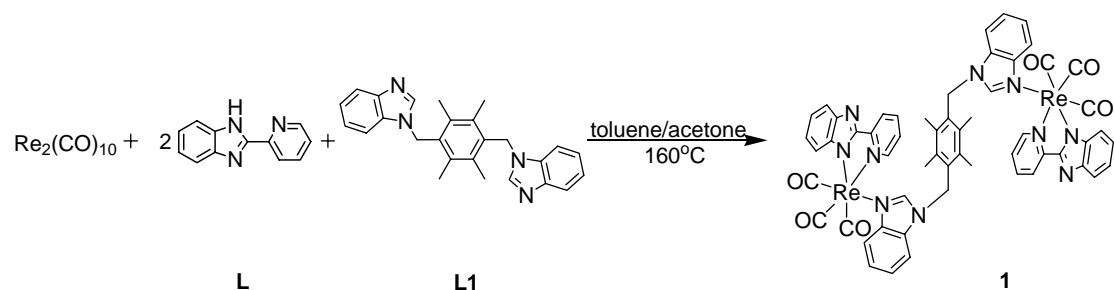


表 3-2 化合物 1-5 之重要鍵長(Å)

	1	2	3	4	5
Re-N1	2.120(13)	2.212(14)	2.220(4)	2.217(7)	2.190(14)
Re-N2	2.222(15)	2.193(14)	2.200(10)	2.170(18)	2.199(19)
Re-C(N3)	2.193(12)	2.179(15)	2.29(2)	2.25(4)	2.199(19)
Re-N1'	2.120(13)	2.212(14)	2.216(4)	2.217(7)	2.190(14)
Re-N2'	2.222(15)	2.193(14)	2.177(9)	2.170(18)	2.199(19)
Re-N3'	2.193(12)	2.179(15)	2.251(12)	2.170(18)	2.17(2)

## Rhenium Complex in Molecular Recognition

化合物 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$  (**1**)之紅外光譜及質譜鑑定及光物理



這一個部份，以起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ，加入 2 種不同的有機配子(L, L1)，形狀結構如預測為雙核非環狀結構，銻金屬中心為六配位，而在有機配子 L 上空出了未與金屬配位之配位點氮，此配位點可當作辨識點(recognition site)辨識不同之金屬離子。而圖 3-6 為化合物 **1** 之堆疊圖，可以看到晶體之間有  $\text{CH}\cdots\pi$  interaction，長度為 2.53 Å，此作用力使其結構更穩定。

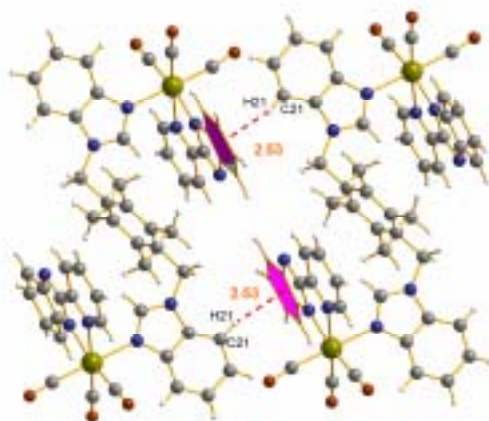


圖 3-6 化合物 **1** 晶體間  $\text{CH}\cdots\pi$  interaction

圖 3-8 為化合物 **1** 之固態 FTIR 圖譜。可以由圖譜看到此化合物的  $\text{Re-CO}$  吸收峰在  $2015\text{ cm}^{-1}$ 、 $1922\text{ cm}^{-1}$ 、 $1892\text{ cm}^{-1}$ 。根據參考文獻 *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8707, T. Hupp 以  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ 、2,2'-bisbenzimidazole、4-phenylpyridine 合成出 *cis* 與 *trans* 形式之化合物，以 IR 光譜來鑑定區分，如圖 3-7 所示，可以看見 *cis* form

結構之 IR 圖譜在  $2020\text{ cm}^{-1}$  附近有 2 根吸收峰，因為其結構為  $C_{2v}$  對稱，而 *trans* form 只有 1 根吸收峰，結構為  $C_{2h}$  對稱<sup>31</sup>。本實驗室所合成之化合物 **1** 為 *trans* form，為  $C_{2h}$  對稱，在 IR 圖譜上， $2020\text{ cm}^{-1}$  左右只有一根吸收峰。

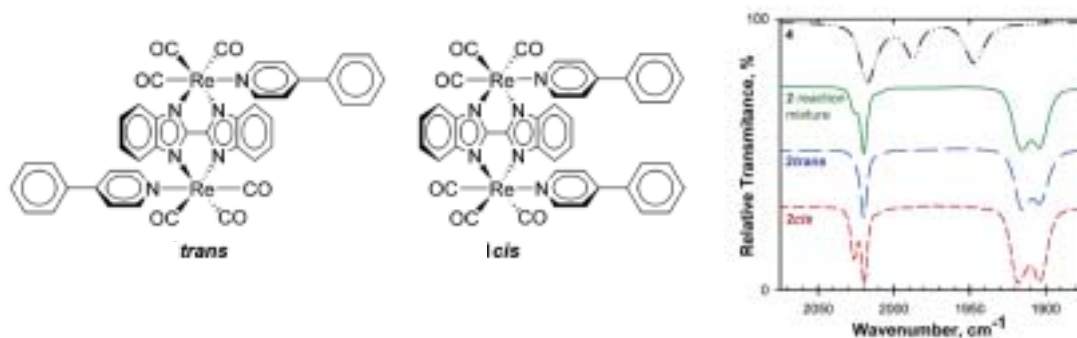


圖 3-7 *cis* form 與 *trans* form 之 FTIR 圖譜<sup>31</sup>

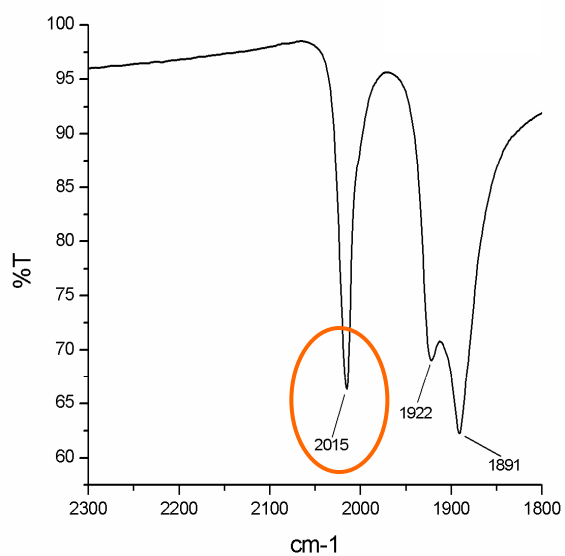


圖 3-8 化合物 **1** 之固態 FTIR 圖譜

圖 3-9 為化合物 1 之液態 FTIR 圖譜，使用溶劑為 DMF，可以看見其 Re-CO 吸收峰在  $2062\text{ cm}^{-1}$ 、 $2045\text{ cm}^{-1}$ 、 $1997\text{ cm}^{-1}$ 、 $1957\text{ cm}^{-1}$ ，而在  $2050\text{ cm}^{-1}$  左右之 Re-CO 吸收峰分裂為兩根，表示在溶液中，化合物 1 可能有 *cis form* 與 *trans form* 兩種結構。

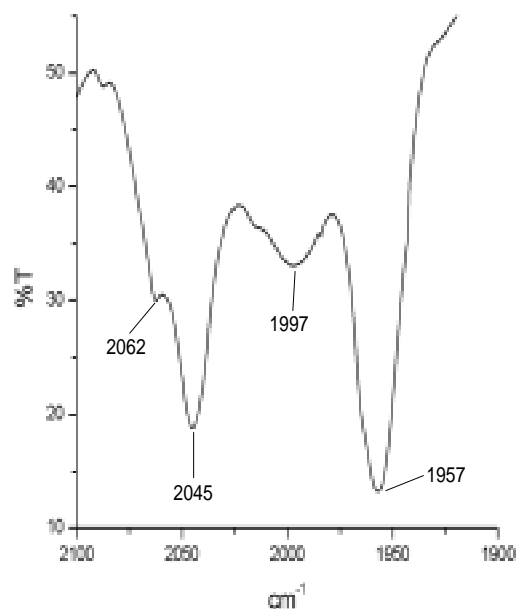


圖 3-9 化合物 1 之液態 FTIR 圖譜

圖 3-10 為化合物 1 之 mass 圖譜，質譜分析在  $m/z$  為 1325 有斷裂峰，代表為  $[M]^+$  的斷裂訊號。因為 FAB 的能量大，銻金屬上的 C=O 官能基被打掉，可觀察到部份碎片訊號，如  $m/z = 1295 (M^+ - CO)$ ， $m/z = 1268 (M^+ - 2CO)$ 。

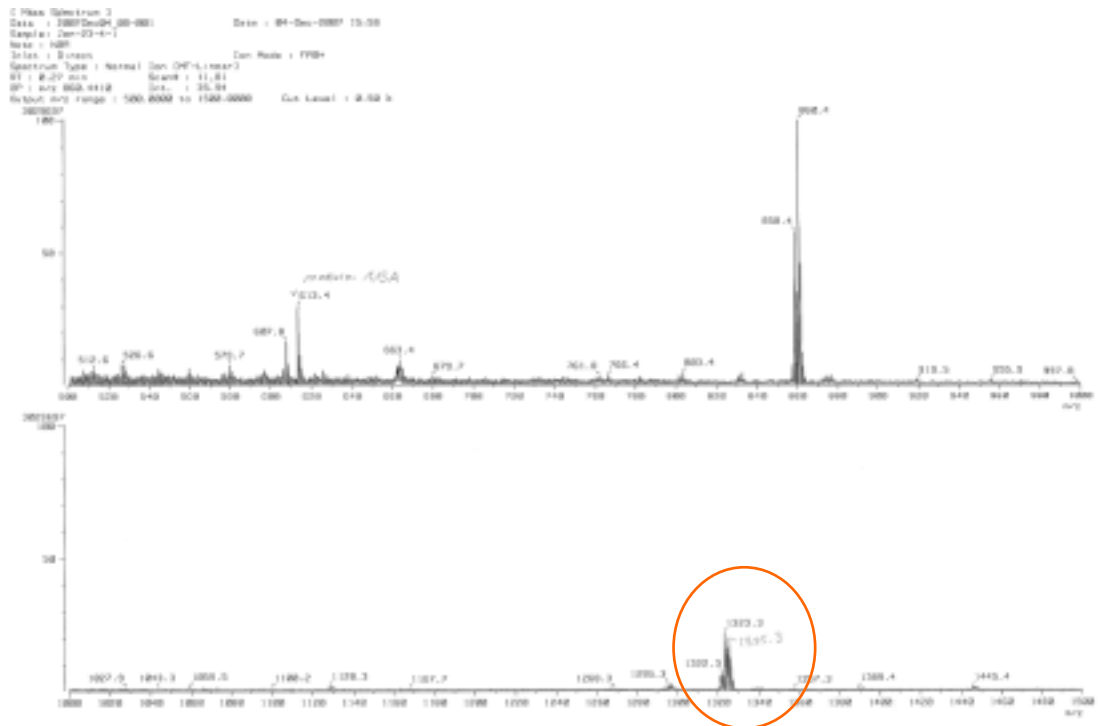


圖3-10 化合物1之質譜分析圖

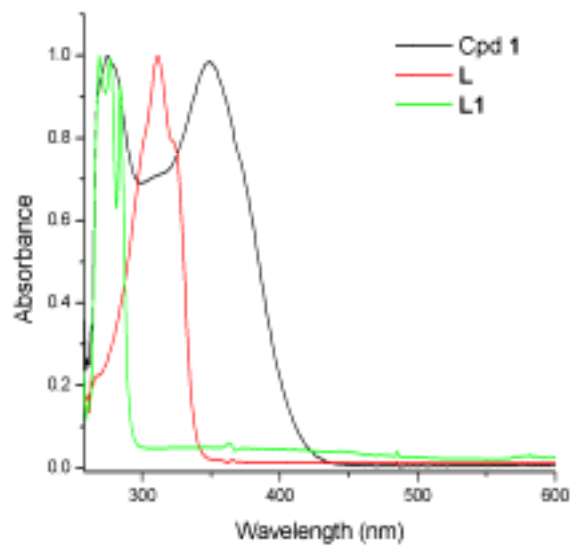


圖 3-11 化合物 1 之紫外光/可見光光譜

圖 3-11 為化合物 **1** 之紫外光/可見光光譜，與起始物有機配子做比較，將其溶於光譜級 DMF 溶劑中檢測，可以看到其吸收帶介於 255-400 nm<sup>-1</sup> 之間，其中 266 nm、275 nm、283 nm、307 nm 為有機配子 **L** 與 **L1** 之  $\pi-\pi^*$  能階躍遷，吸收波長 349 nm 為 metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，電子由銻金屬至有機配子之躍遷( $Re \rightarrow L, L1, d-\pi^*$ )。

圖 3-12 為化合物 **1** 之液態螢光光譜，將化合物 **1** 溶於光譜級 DMF 中所測得之圖譜，皆與所使用之有機配子做比較。化合物 **1** 以 380 nm 為激發波長，可以觀察到二種有機配子(**L**，**L1**)皆無放光現象，而化合物 **1** 之放光波長在 569 nm，為綠光範圍。放光的過程為 metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，來自於銻金屬 (4d) 到有機配位基 ( $\pi^*$ ) 的躍遷。

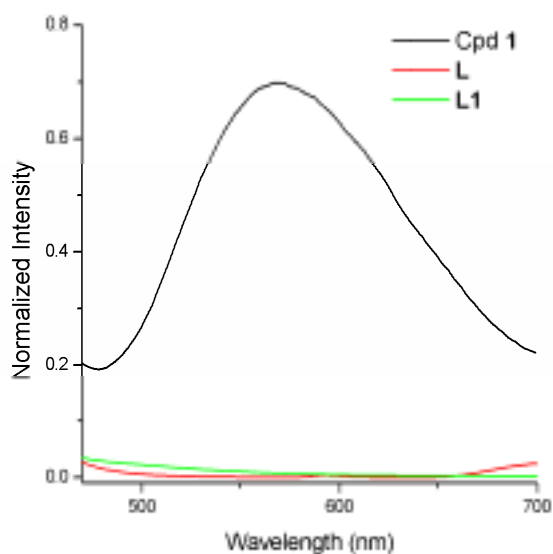


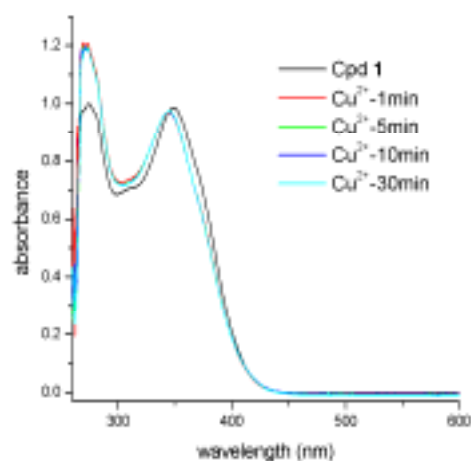
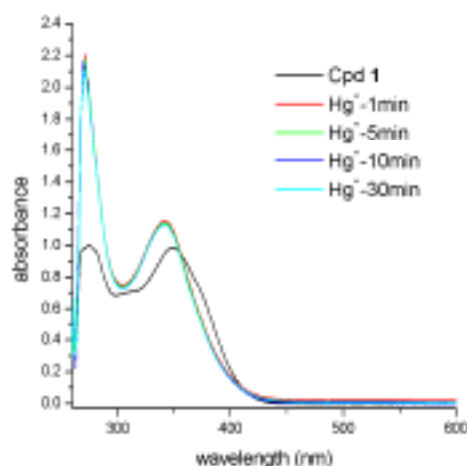
圖 3-12 化合物 **1** 之液態螢光光譜

## 化合物 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$ (1)之分子辨識

由於化合物 1 之結構有未完全配位之性質，因此空出了配位點氮，可將化合物 1 可應用於離子辨識。在這選用了 7 種金屬硝酸鹽類，以紫外光/可見光光譜 (UV-vis spectrophotometer) 的變化來判定金屬離子是否可被化合物 1 辨識。進行測試的陽離子為： $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 。

定性實驗:

改變條件為時間，實驗在光譜級 DMF 下測定，所使用之主分子化合物 1 的濃度為  $2.5 \times 10^{-6}$  M，客分子的濃度為  $1.67 \times 10^{-4}$  M，將每一個金屬離子分別加入化合物 1 中，測定 1 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、30 分鐘之紫外光/可見光光譜的變化。如下圖所示：



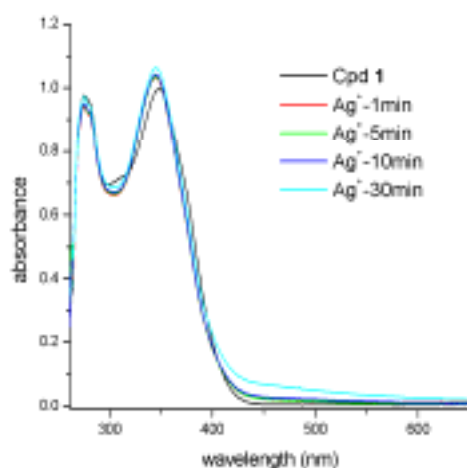


圖 3-13 化合物 1 辨識  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  之吸收光譜

由圖 3-13 圖 3-14 可以看到，化合物 1 可以辨識  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  三種金屬離子，吸收曲線與強度都有明顯的變化，而對於  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  這四種金屬離子其吸收光譜則無明顯變化，化合物 1 不能辨識這四種金屬離子，可能之因素與客分子金屬離子之配位數與配位位向有關。在辨識汞離子這部份，可以明顯看到 275 nm 吸收峰強度明顯增強，307 nm 吸收峰消失不見，而吸收波長 349 nm 的 MLCT，有藍位移現象到 342 nm。銅離子的部份，275 nm 吸收峰強度明顯增強，307 nm 吸收峰消失不見，而吸收波長 349 nm 的 MLCT，有藍位移現象到 345 nm。銀離子部份，307 nm 吸收峰消失不見，而吸收波長 349 nm 的 MLCT，有藍位移現象到 345 nm，在 454 nm 左右出現另一根吸收峰，應為 MLCT，電子由銀金屬至有機配子之躍遷( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{L}, \text{L1}$ )。



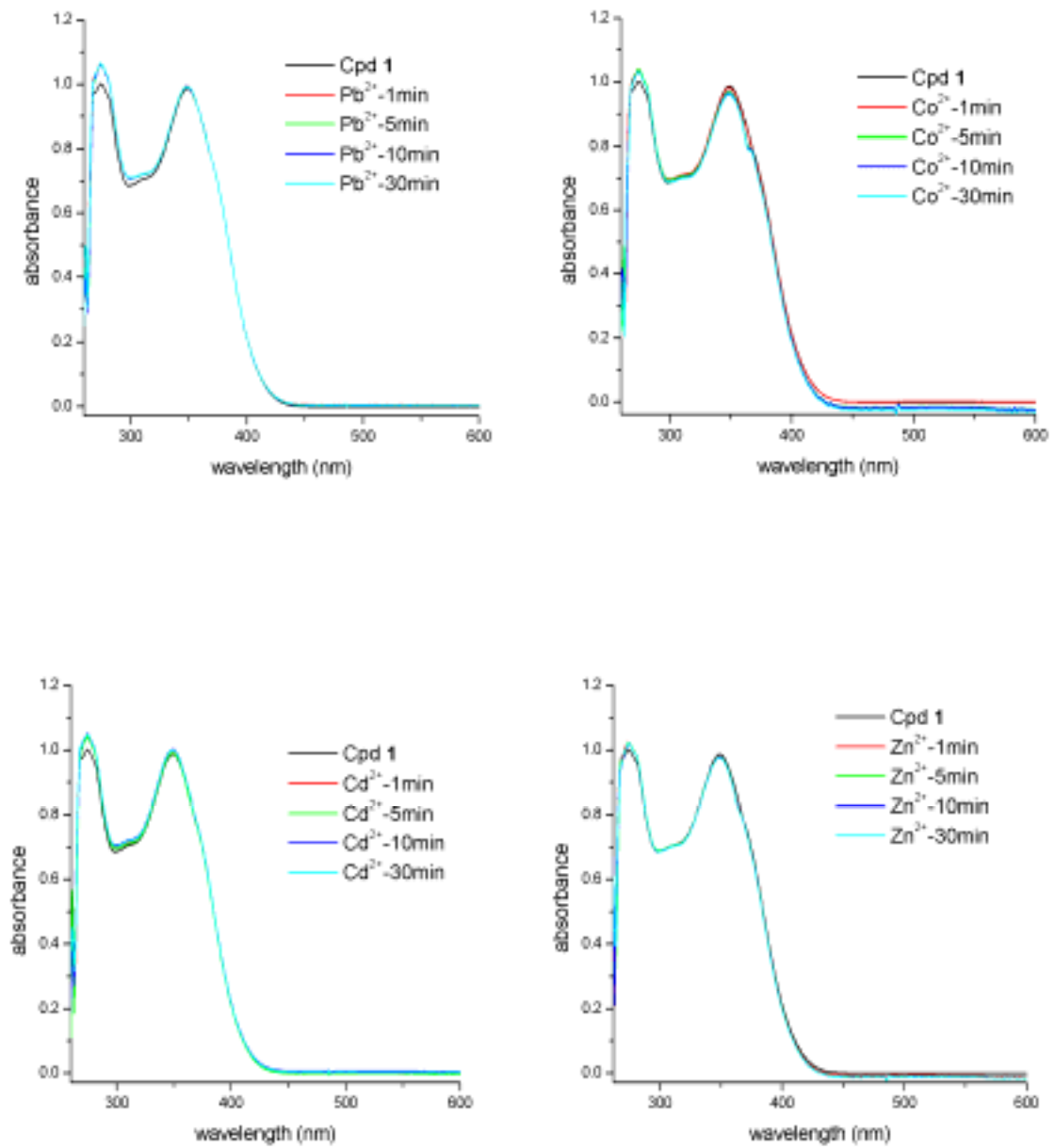


圖 3-14 化合物 1 加入  $Pb^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  之吸收光譜

圖 3-15 為化合物 1 加入七種金屬陽離子後 30 分鐘所測之圖譜比較，主分子化合物 1 的濃度為  $2.5 \times 10^{-6}$  M，客分子的濃度為  $1.67 \times 10^{-4}$  M，可明顯看到吸收圖譜有變化的為  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  三種金屬離子。

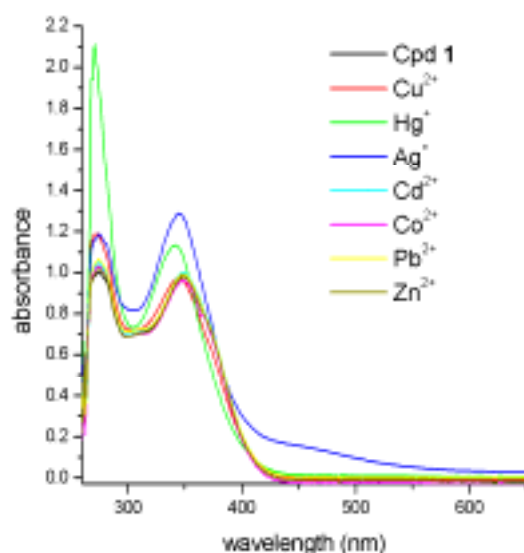


圖 3-15 化合物 1 加入七種金屬離子之吸收光譜(t = 30 min)

#### 定量實驗:

化合物 1 只對  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  三種金屬離子有辨識的能力，因此在這個部份，對於  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  做定量的實驗，改變的因素為客分子  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  的濃度。主分子化合物 1 的濃度為  $4.0 \times 10^{-5}$  M，客分子  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  配置的濃度為  $4.0 \times 10^{-5}$  M、 $6.0 \times 10^{-5}$  M、 $8.0 \times 10^{-5}$  M、 $1.0 \times 10^{-4}$  M、 $1.2 \times 10^{-4}$  M、 $1.6 \times 10^{-4}$  M、 $2.0 \times 10^{-4}$  M、 $2.4 \times 10^{-4}$  M。實驗使用光譜級 DMF 為溶劑，將配置好之客分子加入於主分子中，由紫外光/可見光光譜來測量觀察其變化。

(1)  $\text{Hg}^+$  定量實驗：

由圖 3-16 可以觀察到，隨著客分子  $\text{Hg}^+$  濃度增加，275 nm 吸收峰強度慢慢增強，307 nm 吸收峰消失不見，而吸收波長 349 nm 的 MLCT，有逐漸的藍位移現象。

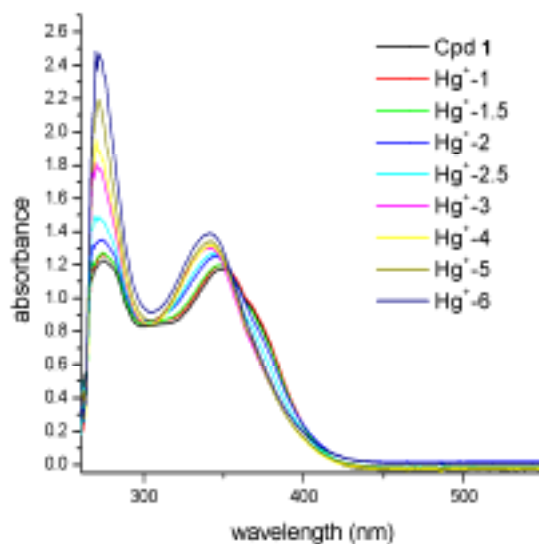


圖 3-16 化合物 1 辨識  $\text{Hg}^+$  之定量吸收光譜

(2)  $\text{Ag}^+$  定量實驗：

由圖 3-17 可以看見，當化合物 1 辨識  $\text{Ag}^+$  時，吸收波長 275 nm 與 349 nm 的 MLCT 強度緩慢的變化，吸收波長 307 nm 則隨著濃度的改變而消失不見，而在 454nm 左右出現了另一根吸收峰，應為電子由銀金屬至有機配子之躍遷 ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{L}$ , L1, MLCT)。

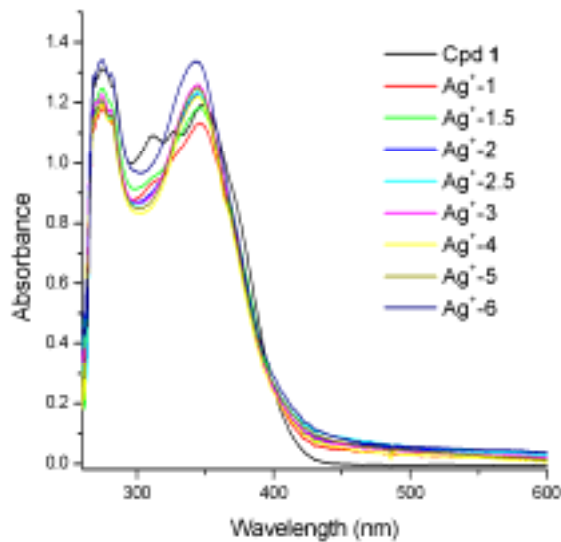


圖 3-17 化合物 1 辨識  $\text{Ag}^+$  之定量吸收光譜

### (3) 計算結合常數(binding constants)

利用紫外光/可見光光譜分析主客分子間結合常數(binding constants)，可做為分子辨識之用。在 1949 年 Benesi 與 Hildebrand<sup>32</sup> 所推導出來之 Benesi-Hildebrand 方程式，可推導主客分子間之交互作用<sup>33</sup>，方程式如下：

$$1/\Delta A = 1/(\Delta\varepsilon[G]_0) + 1/(\Delta\varepsilon K_1[G]_0[H]) \quad (1)$$

此方程式中， $K_1$ ：結合常數

$\Delta A$ ：主分子增加時之吸收度(absorbance)A 之改變量

$\Delta\varepsilon$ ：鍵結與自由客分子間之標準差摩爾係數

$[G]_0$ ：全部溶液中之客分子濃度( $\text{M}^{-1}$ )

$[H]$ ：全部溶液中之主分子濃度( $\text{M}^{-1}$ )

在此定量實驗中，主分子濃度是固定的，改變條件為客分子濃度，將測量 UV 光吸收之光譜數據，計算出吸收度之倒數( $1/\Delta A$ )與濃度之倒數( $1/[C]$ )，做曲線圖，一次方程式  $Y = SX + I$ ，求出斜率與截距帶入下列方程式，即可求出結合常數  $K_1$ 。

$$K_1 = \frac{1/(\Delta\varepsilon[G]_0[H])}{1/\Delta A - 1/(\Delta\varepsilon[G]_0)} = \frac{I}{S}$$

$$Y = 1/\Delta A$$

$$S = \text{斜率} = 1/(\Delta\varepsilon K_1 [G]_0)$$

$$X = 1/[C] = 1/[G]_0$$

$$I = \text{截距} = 1/(\Delta\varepsilon [G]_0)$$

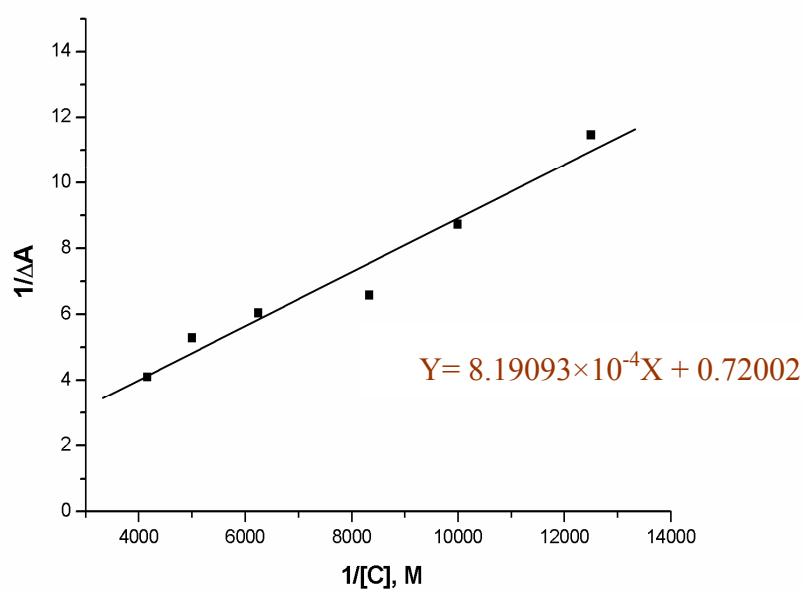


圖 3-18  $\text{Hg}^+$  定量實驗  $1/\Delta A$  與  $1/[C]$  之曲線

$$Y = 8.19093 \times 10^{-4} X + 0.72002;$$

$$I = 0.72002 \text{ (M)};$$

$$S = 8.19093 \times 10^{-4} \text{ (M)}$$

$$K_1 = 879 \text{ (M}^{-1}\text{)}$$

因此，由圖 3-18 化合物 1 辨識  $\text{Hg}^+$  之定量吸收光譜得到之吸收度與已知的濃度，做圖，可得 binding constant ( $K_1$ ) = 879 ( $\text{M}^{-1}$ )。

## Preparation of Metallacyclophanes via C-H activation

在這一個部份，以起始物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ，加入二種不同的有機配子，發現了一個有趣之現象，銻金屬活化了有機配子(HBim- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ )上 2-pyridyl 3 號位置的 C-H bond，形成以 *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$  為中心核的金屬環化物(metallacyclophane)，銻金屬為六配位，分別與有機配子上的氮與碳配位鍵結，而此四個單體結構類似，Re-Re 之距離分別為 5.76，5.78，5.81 和 5.79 Å。

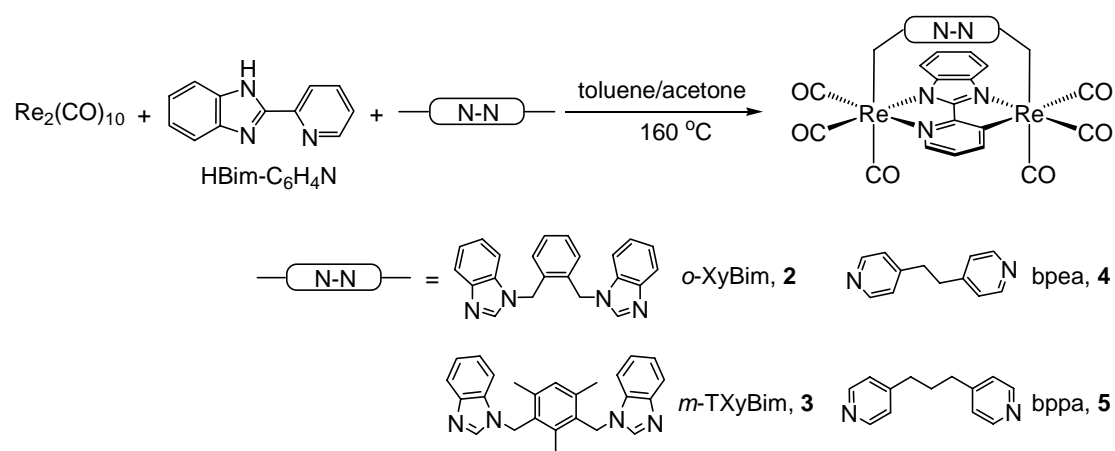


圖 3-19 為金屬化合物 2-5 之固態 FT-IR 圖譜，主要目的在觀察 Re-CO 官能基的吸收峰，可判定銻金屬是否與有機配子配位成功，而配位 Re-CO 之特性峰約在  $1850\text{-}2125\text{ cm}^{-1}$  之間。可以由圖譜看到化合物 2 的 Re-CO 吸收峰在  $2021\text{ cm}^{-1}$ 、 $1998\text{ cm}^{-1}$ 、 $1917\text{ cm}^{-1}$ 、 $1885\text{ cm}^{-1}$ 、與  $1871\text{ cm}^{-1}$ 。化合物 3 的 Re-CO 吸收位置在  $2020\text{ cm}^{-1}$ 、 $1995\text{ cm}^{-1}$ 、 $1917\text{ cm}^{-1}$ 、 $1895\text{ cm}^{-1}$ 、與  $1870\text{ cm}^{-1}$ 。化合物 4 的 Re-CO 吸收位置在  $2018\text{ cm}^{-1}$ 、 $1997\text{ cm}^{-1}$ 、 $1907\text{ cm}^{-1}$ 、 $1887\text{ cm}^{-1}$  與  $1861\text{ cm}^{-1}$ 。化合物 5 的 Re-CO 吸收位置在  $2024\text{ cm}^{-1}$ 、 $2000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1923\text{ cm}^{-1}$ 、 $1890\text{ cm}^{-1}$  與  $1869\text{ cm}^{-1}$ 。

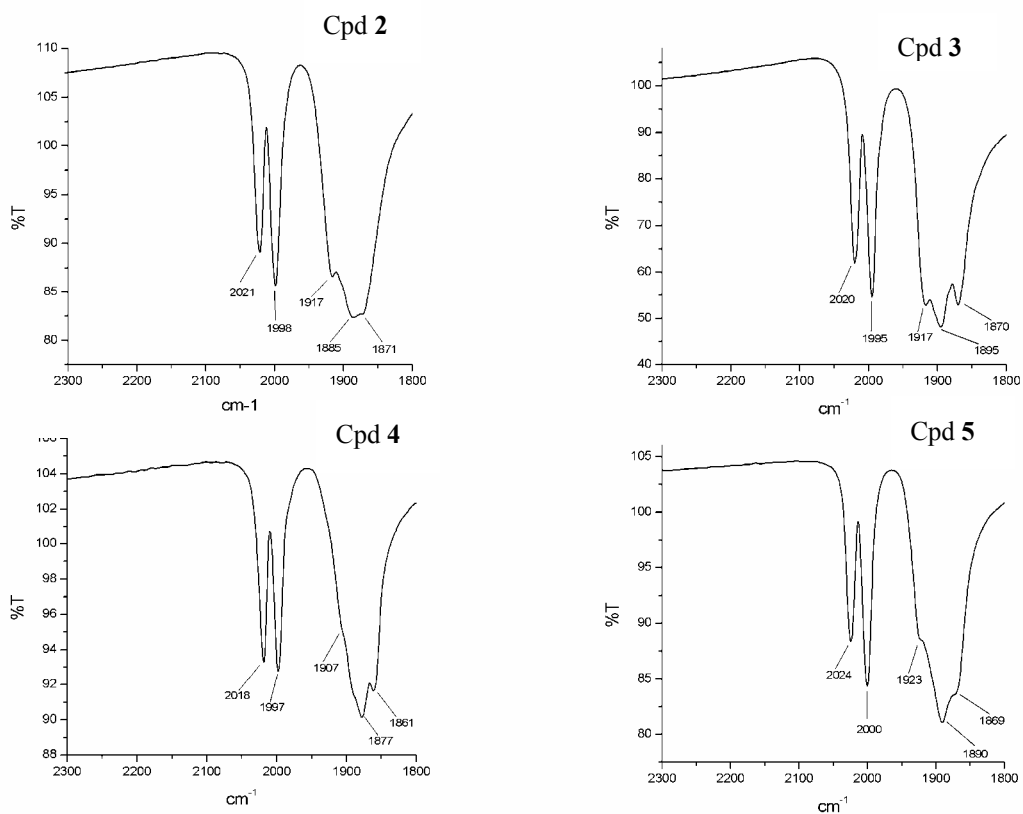


圖 3-19 化合物 2-5 之固態 FTIR 圖譜

表3-3 CO與金屬鍵結模式不同所造成IR吸收位置之比較

Type of CO	Approximate Range for $\nu_{(\text{CO})}$ in Neutral Complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )
Free CO	2143
$\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$	1850-2120
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{M} \quad \quad \text{M} \end{array}$	1700-1890
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\ / \quad   \quad \backslash \\ \text{M} \quad \quad \text{M} \quad \quad \text{M} \end{array}$	1600-1700

以下為有機配子L與化合物2-5的2D-NMR。有機配子L上的氫在1-D NMR圖譜上之位置太相近，1-D NMR無法判定，因此需要2-D NMR來輔助判定氫的位置。在有機配子L上，互相影響之氫為 $1 \leftrightarrow 2$ ， $2 \leftrightarrow 3$ ， $5(6) \leftrightarrow 4(7)$ 。

化合物2圖譜中，有機配子L(Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)會互相影響的氫為 $1 \leftrightarrow 2$ ， $2 \leftrightarrow 3$ ， $5(6) \leftrightarrow 4(7)$ ，而有機配子(*o*-XyBim)上會互相影響的氫為 $b(b') \leftrightarrow c(c')$ ， $d(d') \leftrightarrow e(e')$ 。

化合物3圖譜中，有機配子L(Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)會互相影響的氫為 $1 \leftrightarrow 2$ ， $2 \leftrightarrow 3$ ， $5(6) \leftrightarrow 4(7)$ ，而有機配子(*m*-TXyBim)上會互相影響的氫為 $b(b') \leftrightarrow c(c')$ ， $f \leftrightarrow f'$ 。

化合物4圖譜中，有機配子L(Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)會互相影響的氫為 $1 \leftrightarrow 2$ ， $2 \leftrightarrow 3$ ， $5(6) \leftrightarrow 4(7)$ ，而有機配子(*bpea*)上會互相影響的氫為 $a(a') \leftrightarrow b(b')$ ， $c(c') \leftrightarrow d(d')$ 。

化合物5圖譜中，因為有機配子結構與化合物4相似，NMR圖譜極為相似，有機配子L(Bim-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)會互相影響的氫為 $1 \leftrightarrow 2$ ， $2 \leftrightarrow 3$ ， $5(6) \leftrightarrow 4(7)$ ，而有機配子(*bppa*)上會互相影響的氫為 $a(a') \leftrightarrow b(b')$ ， $c(c') \leftrightarrow d(d')$ 。

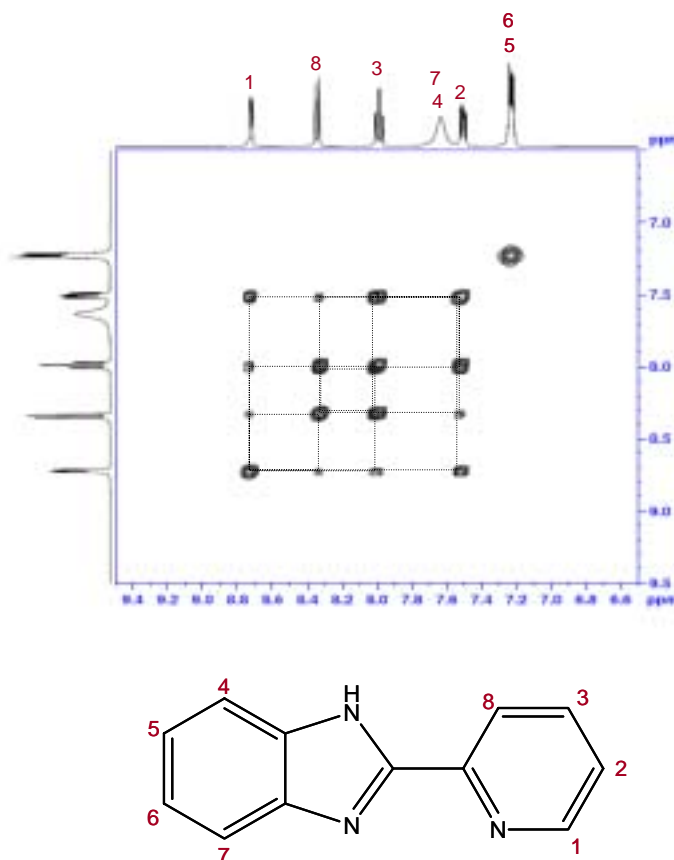


圖 3-20 有機配子 L 的二維  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  核磁共振光譜



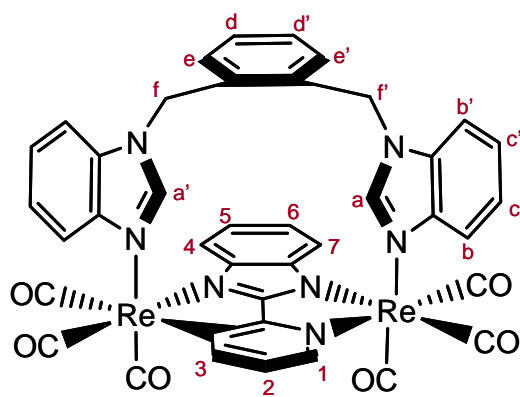
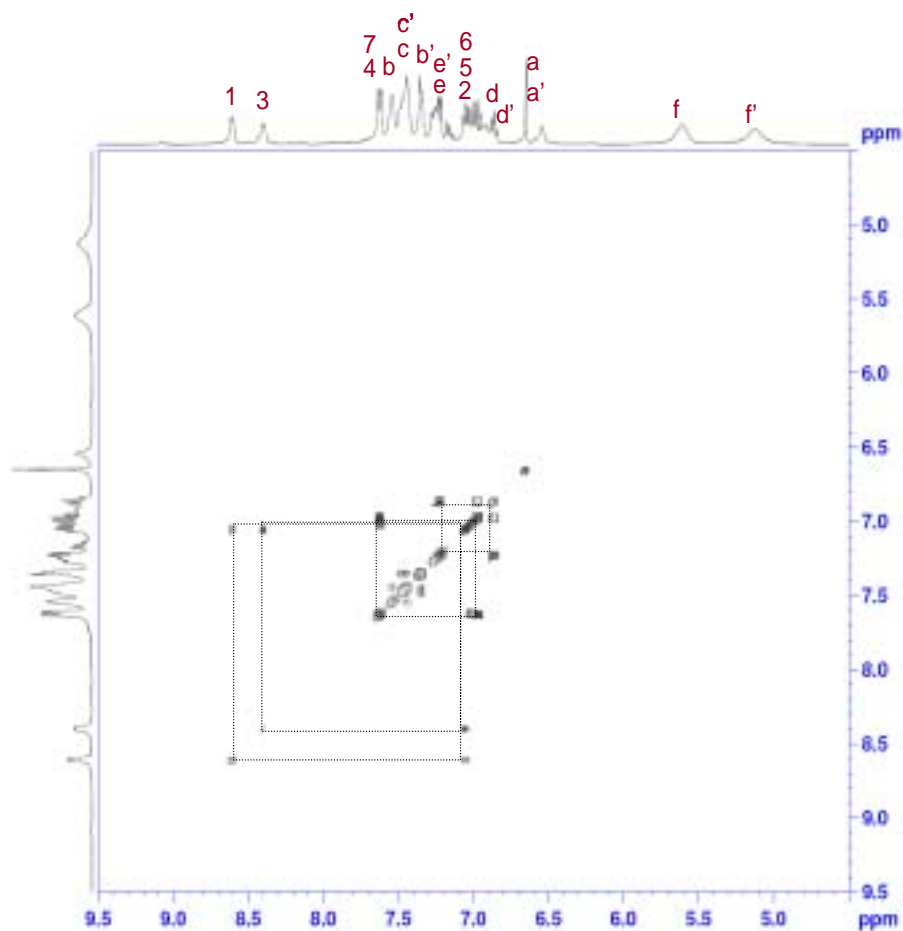


圖 3-21 化合物 2 的二維  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  核磁共振光譜

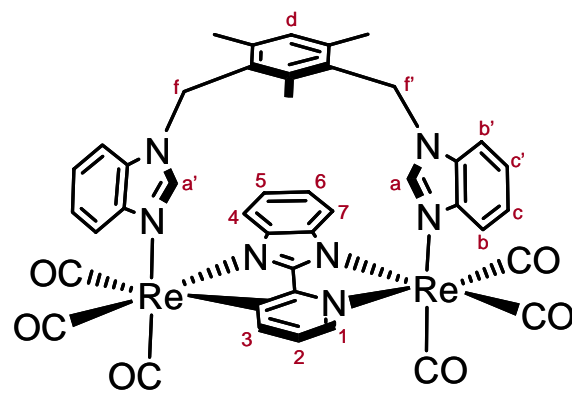
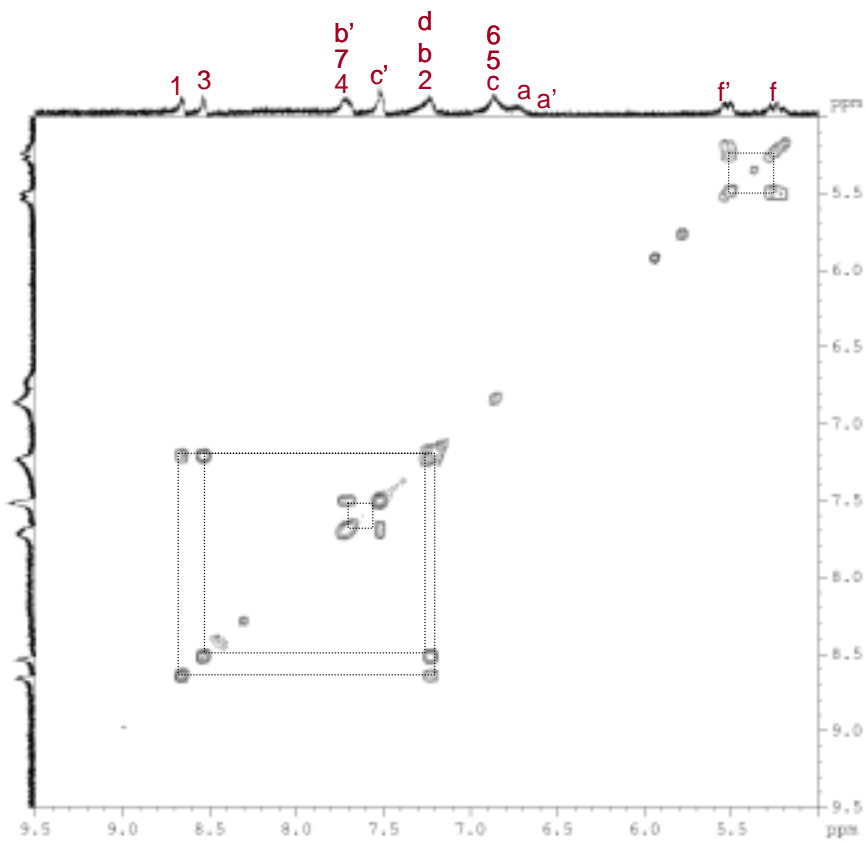


圖 3-22 化合物 3 的二維  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  核磁共振光譜

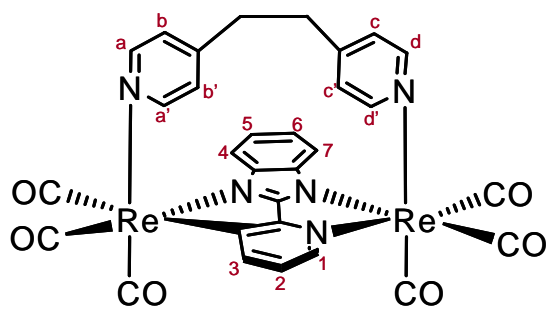
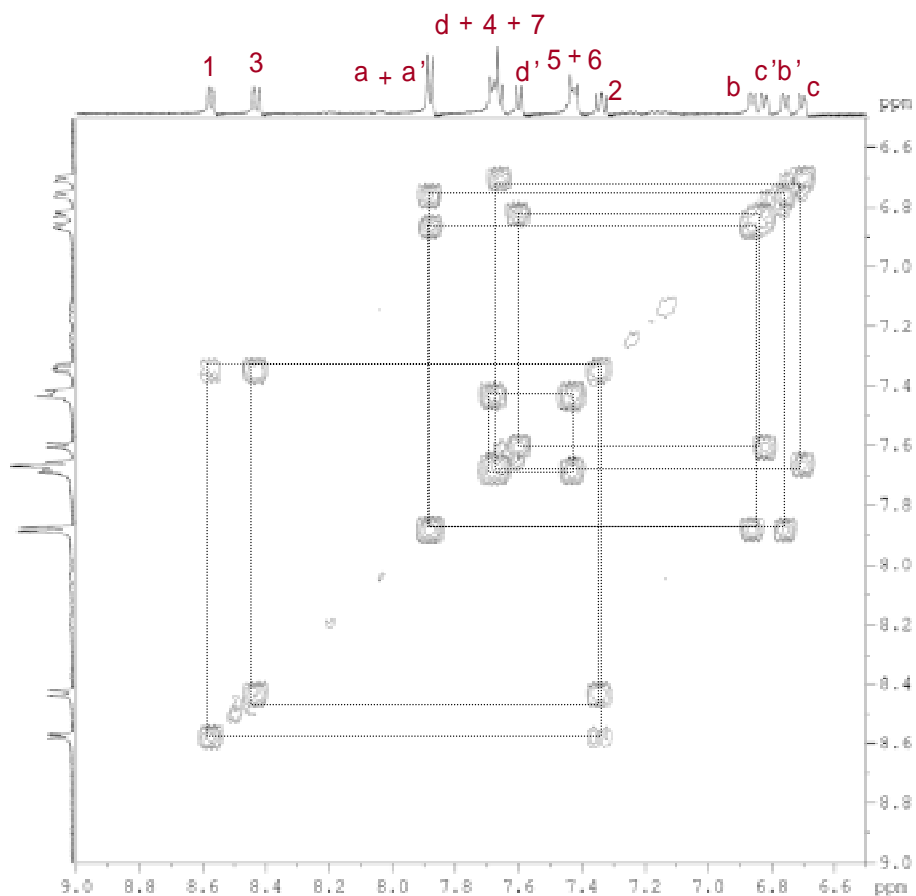


圖 3-23 化合物 4 的二維  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  核磁共振光譜

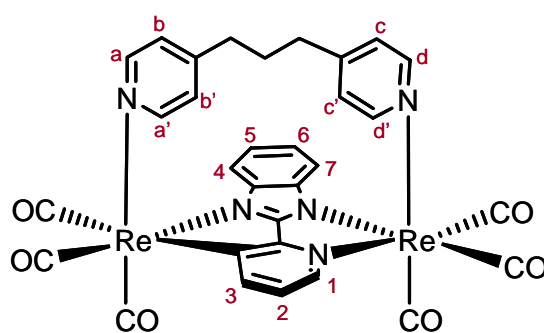
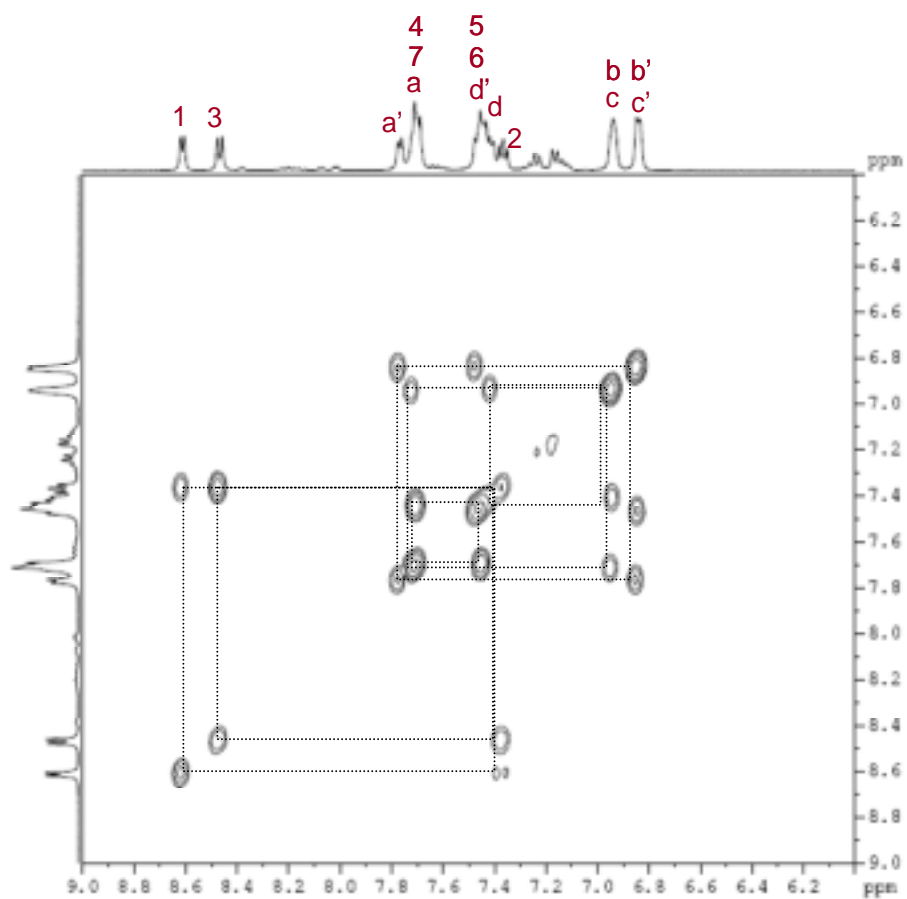


圖 3-24 化合物 5 的二維  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  核磁共振光譜

以下為化合物 2-5 之質譜圖，化合物 2 之質譜分析在  $m/z$  為 1073 有斷裂峰，代表為  $(M^+)$  的斷裂訊號，而  $m/z = 1043$  ( $M^+ - CO$ ) 為部份碎片訊號；化合物 3 之質譜分析在  $m/z$  為 1116 有斷裂峰，代表為  $[M+H]^+$  的斷裂訊號，而  $m/z = 1085$  ( $M^+ - CO$ ) 為部份碎片訊號；化合物 4 之質譜分析在  $m/z$  為 919 有斷裂峰，代表為  $(M^+)$  的斷裂訊號，而  $m/z = 889$  ( $M^+ - CO$ ) 為部份碎片訊號；而化合物 5 之質譜分析在  $m/z$  為 934 有斷裂峰，代表為  $[M+H]^+$  的斷裂訊號，而  $m/z = 903$  ( $M^+ - CO$ ) 為部份碎片訊號。

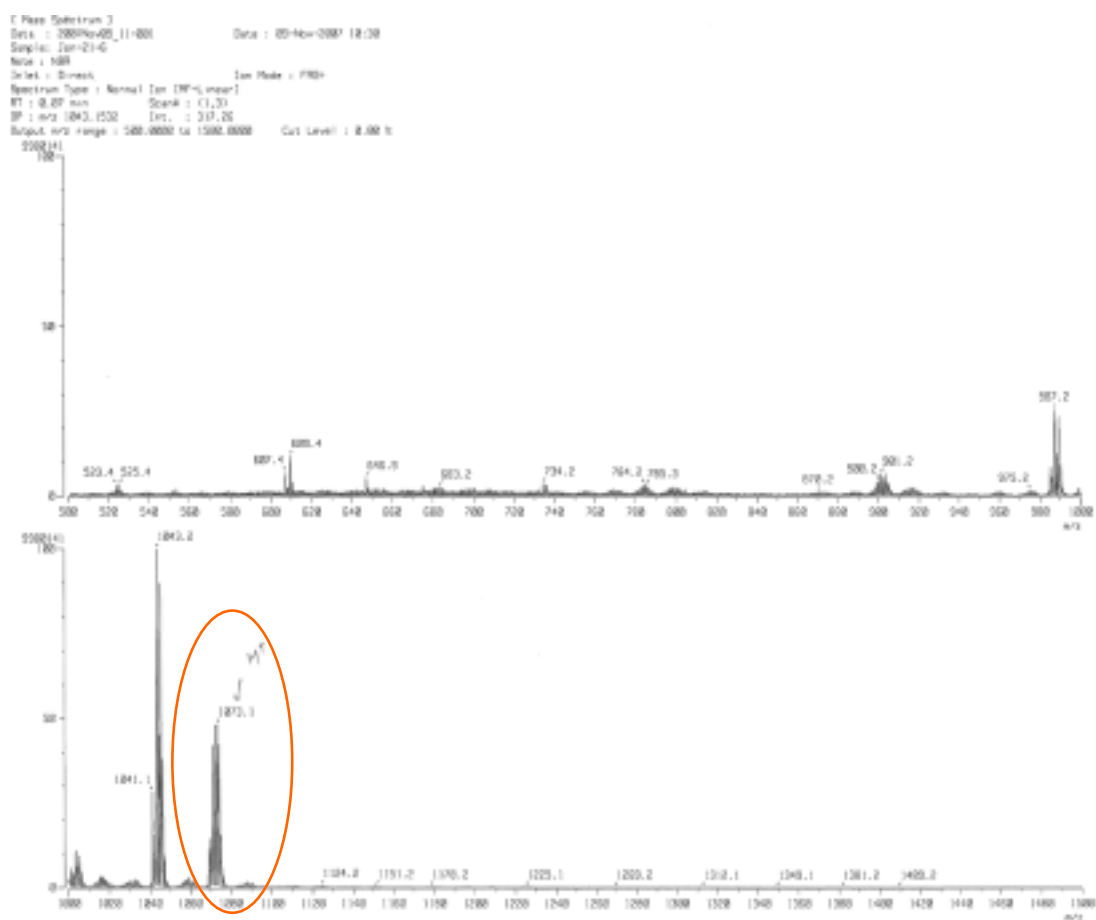
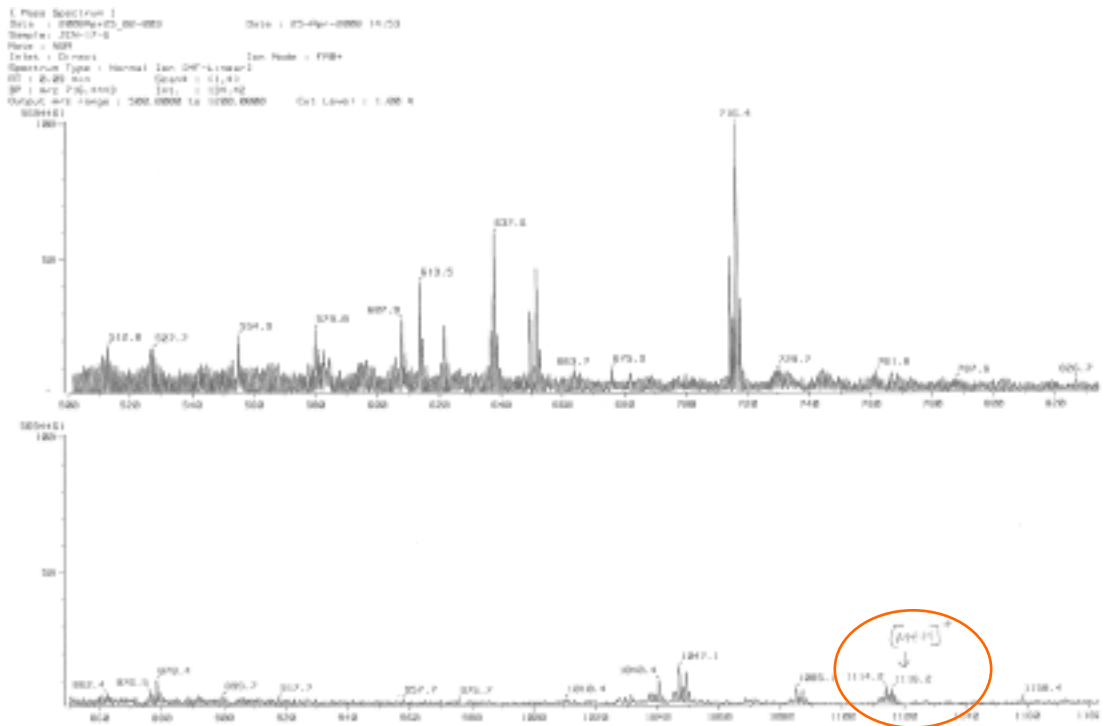


圖 3-25 化合物 2 的質譜分圖



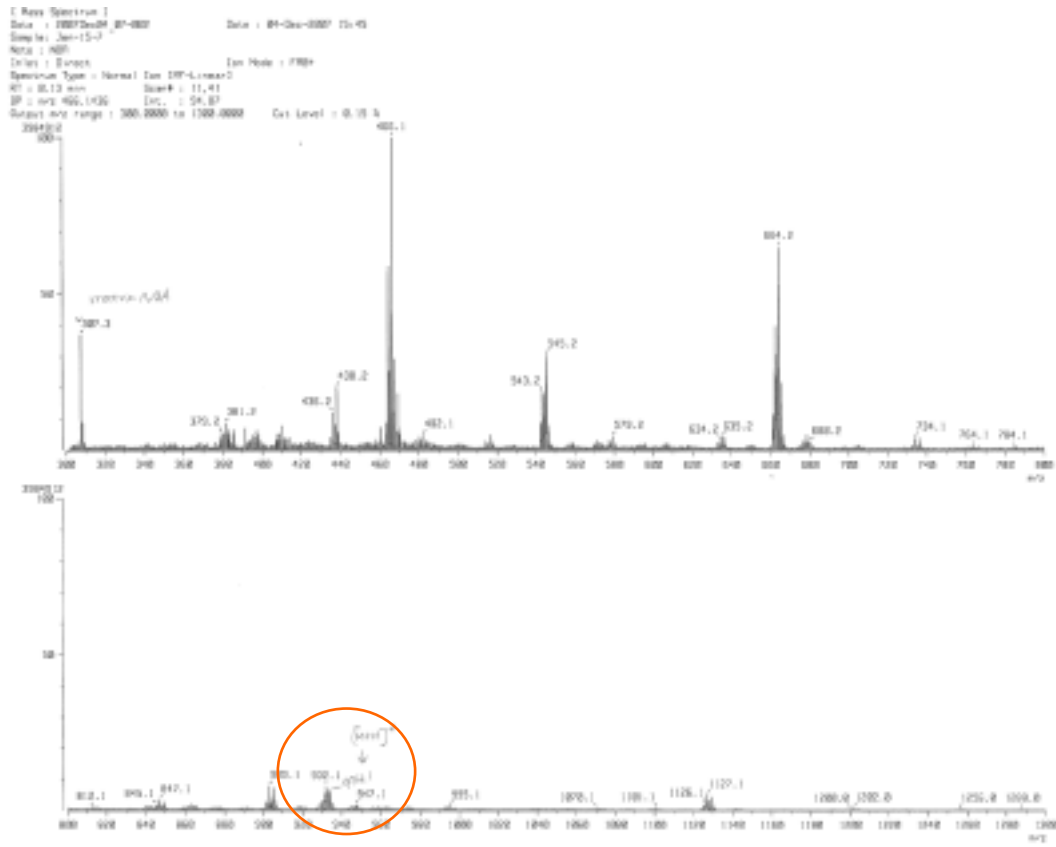


圖 3-28 化合物 5 的質譜分析圖

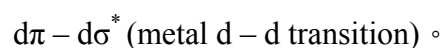
## 化合物 2-5 之光物理探討

### 紫外光/可見光光譜分析:

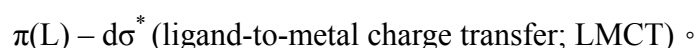
對金屬配位化合物而言，中心過渡金屬軌域分裂情形會受結構的不同與配位基的影響，其紫外光/可見光之吸收光譜的吸收峰數目，頻率，強度與寬度亦隨著改變，故可利用一般可見吸收光譜的分析過渡金屬離子與配位基的電子組態分布，了解其結構。

金屬的配位化合物可能發生的電子吸收有下列四種:

1. 配位場中金屬離子內的 d-d 電子躍遷:



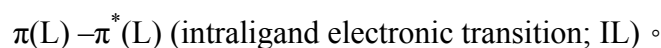
2. 配位基至金屬離子的電荷轉移:



3. 金屬離子至配位基的電荷轉移:



4. 配位基內的電子躍遷:



其中 d-d 電子躍遷的能量範圍落在可見光區(visible region)，另外配位基內的電子躍遷常發生在紫外光區 (UV region)，而電荷轉移之吸收則常發生在紫外光區 (UV region) 或可見光區 (visible region)，倘若金屬易被氧化且配位基亦被還原，則 MLCT 較可能發生；反之，則是 LMCT 較易發生。



以下圖譜為化合物**2-5**之紫外光/可見光光譜。在化合物**2**中，將其溶於DMF中檢測，可以看到其吸收帶介於255-400 nm之間，其中269 nm、276 nm、284 nm、302 nm為有機配子**L**與**L2**之 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷，吸收波長354 nm為metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，電子由銻金屬至有機配子之躍遷( $\text{Re}\rightarrow\text{L}$ ，**L2**,  $d-\pi^*$ )。

在化合物**3**中，將其溶於DMF中檢測，其有機配子結構與化合物**2**類似，因此紫外光/可見光光譜圖譜也很相近，可以看到其吸收帶介於255-400 nm之間，其中268 nm、274 nm、279 nm、310 nm為有機配子**L**與**L3**之 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷，吸收波長363 nm為metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，電子由銻金屬至有機配子之躍遷( $\text{Re}\rightarrow\text{L}$ ，**L3**,  $d-\pi^*$ )。

在化合物**4**中，將其溶於DMF中檢測，其中273 nm、303 nm為有機配子**L**與**L4**之 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷，吸收波長363 nm為metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，電子由銻金屬至有機配子之躍遷( $\text{Re}\rightarrow\text{L}$ ，**L4**,  $d-\pi^*$ )。

在化合物**5**中，將其溶於DMF中檢測，其有機配子結構與化合物**4**類似，因此紫外光/可見光光譜圖譜也很相近，其中269 nm、301 nm為有機配子**L**與**L5**之 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷，吸收波長371 nm為metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，電子由銻金屬至有機配子之躍遷( $\text{Re}\rightarrow\text{L}$ ，**L5**,  $d-\pi^*$ )。

圖 3-30 為化合物**2-5**之吸光光譜比較圖，可以看到此四個化合物之MLCT在350-375 nm之間。

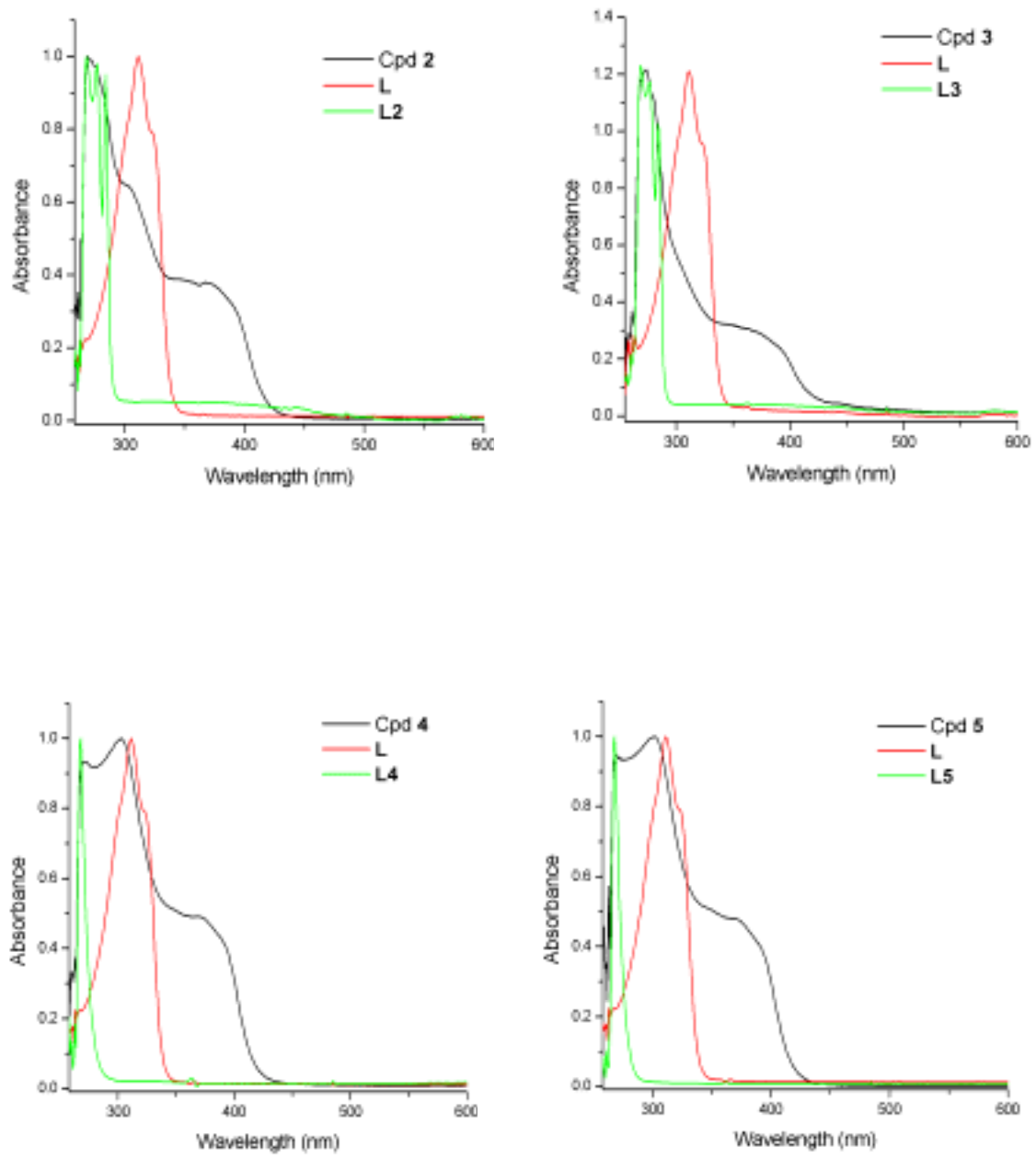


圖 3-29 化合物 2-5 之紫外光/可見光光譜

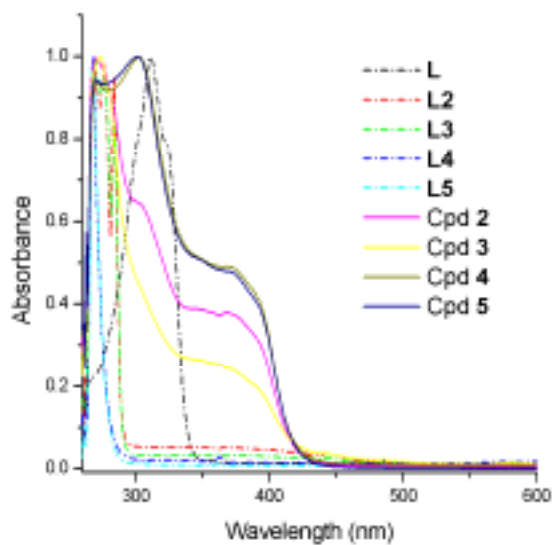


圖 3-30 化合物 2-5 之吸光光譜比較

### 螢光光譜分析：

螢光光譜之激發機制為，激發態原子，通過輻射衰變的方式由第一激發單重態回到基態( $S_1 \rightarrow S_0$ )，一被激發便會在很短的時間內發射螢光，而由第一激發三重態回到基態( $T_1 \rightarrow S_0$ )，長時間放出之放光為磷光。螢光現象如下圖所示，步驟為分子吸光後經過輻射衰變後放出螢光：

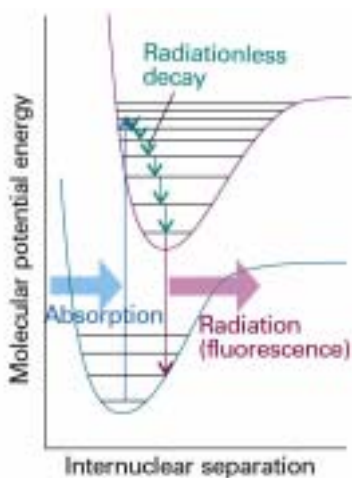
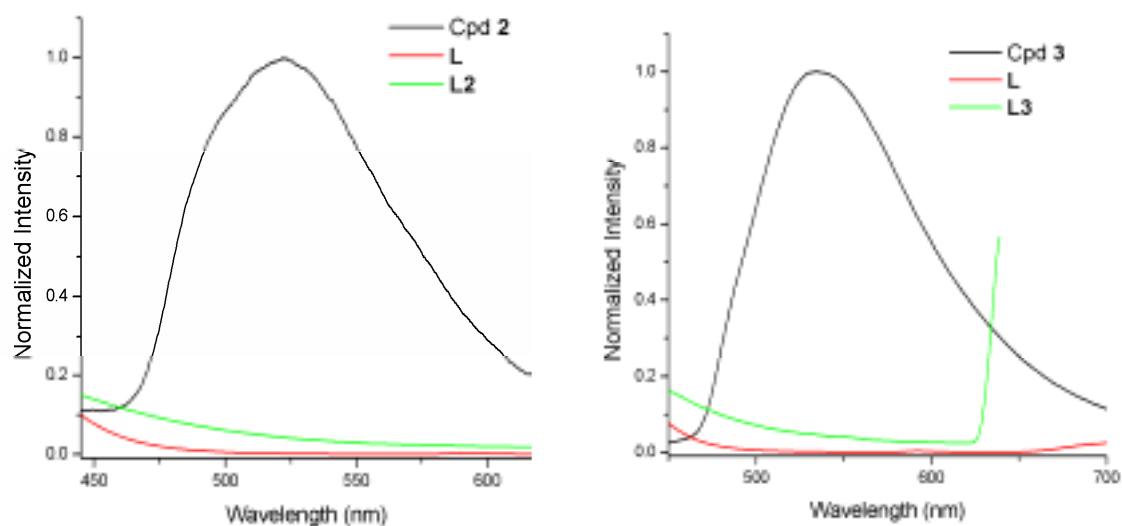


圖 3-31 螢光現象示意圖

在液態螢光光譜部份，以下為化合物 2-5 溶於光譜級 DMF 中所測得之圖譜，皆與所使用之有機配子做比較。化合物 2，以 315 nm 為激發波長，可以觀察到二種有機配子皆無放光現象，而放光波長在 522 nm，為綠光範圍。化合物 3，以 400 nm 為激發波長，化合物之放光為 534 nm，同為綠光範圍。在化合物 4 中，以 320 nm 為激發波長，而化合物之放光波長在 524 nm，為綠光範圍。在化合物 5 中，以 370 nm 為激發波長，可以看到化合物 5 之放光波長在 550 nm，為綠光範圍。放光的過程應該是 metal-to-ligand charge transfer (MLCT)，因此，化合物 2-5 可能放光 (MLCT) 的區域範圍應是來自於銻金屬 (4d) 到有機配位基 ( $\pi^*$ ) 的躍遷。

圖 3-33 為化合物 2-5 之液態螢光光譜比較圖，此四個化合物放光波長皆於 500-650 nm 之間。



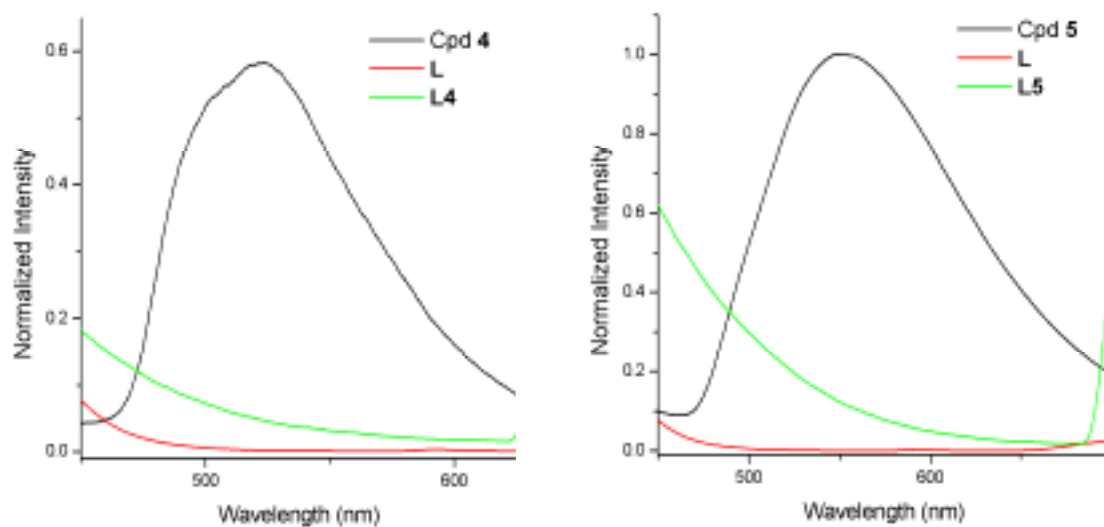


圖 3-32 化合物 2-5 之液態螢光光譜

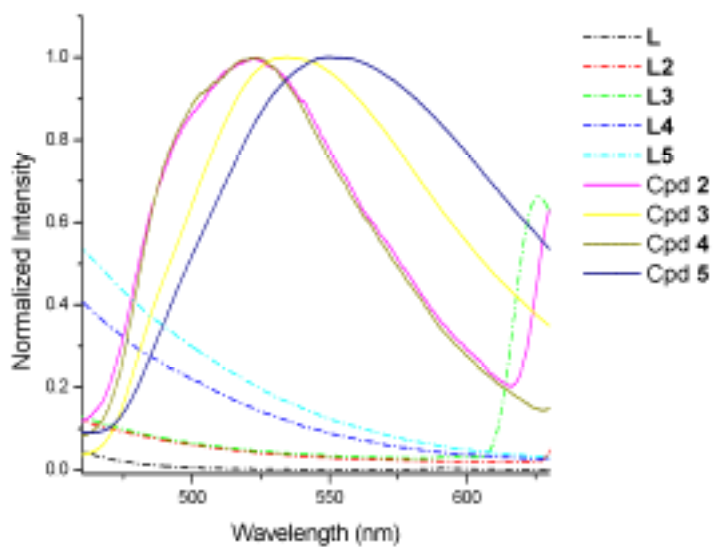


圖 3-33 化合物 2-5 之螢光光譜比較

## 第四章 結論與未來展望

本論文在第一部分採用對位位置的雙芽有機配子，與雙鉗合並帶有三配位點氮與一配位點碳之配子自組裝形成超分子化合物  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})]$  (**1**)。因為雙鉗合配子上只有二個氮的配位點與金屬作用，如此一來，未配位之氮原子提供了可供辨識之辨識點。由定性實驗結果可知：當改變因素為時間時，由可見-紫外光吸收光譜實驗得知化合物 **1** 可辨識的金屬離子為  $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  三種離子，而對  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  四種離子則無顯著變化；另一方面，在定量實驗的過程中可藉由改變客分子( $\text{Hg}^+$ )的濃度，並經由吸收度與濃度作圖可計算得結合常數  $K_1 = 879 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ 。

另一方面，當選用鄰、間位位置的雙芽有機配子或 bis(monodentate)橋接有機配子分別與雙鉗合有機配子時，可經由自組裝過程形成雙核金屬環狀物化合物  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})]$  (**2**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})]$  (**3**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})]$  (**4**)、 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})]$  (**5**)。此四個錯合物本身具放光性質，其放光波長在 500–650 nm 之間，且由結構解析發現該系列分子內的一個銻金屬中心具有活化雙鉗合有機配子上之碳-氮鍵的特性。

在本論文的研究中已成功合成出一系列銻金屬錯合物，未來期望可以更深入探討並提昇化合物 **1** 之金屬離子辨識功能。再者，化合物 **2–5** 除了將更詳盡探討其光物理性質外，其磁性與電化學的性質皆有其研究價值。

## 參考文獻

- (a) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, **1995**. (b) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853. (c) Jones, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289. (d) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483. (e) Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusakawa, T.; Biradha, K. *Chem. Commun.* **2001**, 509. (f) Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611. (g) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022. (h) Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759. (i) Caulder, D. L.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975. (j) Ruben, M.; Rojo, J.; Romero-Salguero, F. J.; Uppadine, L. H.; Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644. (k) Severin, K. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 3. (l) Navarro, J. A. R.; Lippert, B. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 653. (m) Albrecht, M.; Janser, I.; Frohlich, R. *Chem. Commun.* **2005**, 157.
- (a) Gianneschi, N. C.; Masar, M. S.; Mirkin, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 825. (b) Kovbasyuk, L.; Kramer, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3161. (c) Sanders, J. K. M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1378. (d) Hof, F.; Rebek, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4775. (e) Vriezema, D. M.; Aragonés, M. C.; Elemans, J. A. A. W.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445. (f) Yoshizawa, M.; Tamura, M.; Fujita, M. *Science* **2006**, *312*, 251. (g) Amijs, C. H. M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Dalton Trans.* **2006**, 308.
- (a) Thanasekaran, P.; Liao, R. T.; Liu, Y. H.; Rajendran, T.; Rajagopal, S.; Lu, K. L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1085. (c) Dinolfo, P. H.; Hupp, J. T. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3113. (b) Sun, S. S.; Lees, A. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 171. (d) Slone, R. V.; Benkstein, K. D.; Belanger, S.; Hupp, J. T.; Guzei, I. A.;

- Rheingold, A. L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221. (e) Woessner, S. M.; Helms, J. B.; Shen, Y.; Sullivan, B. P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5406. (f) Lee, S. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4554. (g) Sun, S. S.; Lees, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, 103.
4. (a) Schmittel, M.; Lin, H.-W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 893 (b) Yoon, S.; Miller, E. W.; He, Q.; Do, P. H.; Chang, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6658 (c) Huang, C.-C.; Yang, Z.; Lee, K.-H.; Chang, H.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6824 (d) Komatsu, K.; Urano, Y.; Kojima, H.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13447 (e) Ha-Thi, M.-H.; Penhoat, M.; Michelet, V.; Leray, I. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1133 (f) Batista, R. M. F.; Oliveira, E.; Costa, S. P. G.; Lodeiro, C.; Raposo, M. M. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3201 (g) Ray, D.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2252.
5. (a) Fujita, M.; Tominaga, M.; Hori, A.; Therrien, B. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 371 (b) Takaoka, K.; Kawano, M.; Hozumi, T.; Ohkoshi, S.-I.; Fujita, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3976 (c) Yoshizawa, M.; Kusukawa, T.; Kawano, M.; Ohhara, T.; Tanaka, I.; Kurihara, K.; Niimura, N.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2798 (d) Tashiro, S.; Tominaga, M.; Kawano, M.; Therrien, B.; Ozeki, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4546 (e) Yoshizawa, M.; Ono, K.; Kumazawa, K.; Kato, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10800 (f) Tominaga, M.; Suzuki, K.; Murase, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11950.
6. (a) Fujita, K.-I.; Yamashita, M.; Puschmann, F.; Alvarez-Falcon, M. M.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9044 (b) Yamashita, K.-I.; Kawano, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1850 (c) Kamiya, N.; Tominaga, M.; Sato, S.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3816 (d) Nishioka, Y.; Yamaguchi, T.; Yoshizawa, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000 (e) Suzuki, K.; Kawano, M.; Sato, S.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.*



- 2007**, *129*, 10652 (f) Yamauchi, Y.; Yoshizawa, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.*  
**2008**, *130*, 5832.
7. (a) Kaim, W.; Schwederski, B.; Dogan, A.; Fiedler, J.; Kuehl, C. J.; Stang, P. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4025 (b) Zheng, Y.-R.; Yang, H.-B.; Northrop, B. H.; Ghosh, K.; Stang, P. J. *Inorg. Chem.* ASAP (c) Deak, A.; Megyes, T.; Tarkanyi, G.; Kiraly, P.; Biczok, L.; Palinkas, G.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12668 (d) Yang, H.-B.; Ghosh, K.; Northrop, B. H.; Zheng, Y.-R.; Lyndon, M. M.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14187 (e) Kuehl, C. J.; Huang, S. D.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9634 (f) Yang, H.-B.; Ghosh, K.; Zhao, Y.; Northrop, B. H.; Lyndon, M. M.; Muddiman, D. C.; White, H. S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 839 (g) Li, S.-S.; Yan, H.-J.; Wan, L.-J.; Yang, H.-B.; Northrop, B. H.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9268 (h) Jude, H.; Sinclair, D. J.; Das, N.; Sherburn, M. S.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4155 (i) Chi, K.-W.; Addicott, C.; Moon, M.-E.; Lee, H. J.; Yoon, S. C.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6662 (j) Huang, F.; Yang, H.-B.; Das, N.; Maran, U.; Arif, A. M.; Gibson, H. W.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6623 (k) Yang, H.-B.; Ghosh, K.; Arif, A. M.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9464 (l) Yang, H.-B.; Das, N.; F. H.; Hawkridge, A. M.; Diaz, D. D.; Arif, A. M.; Finn, M. G.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6644 (m) Northrop, B. H.; Glockner, A.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1787 (n) Das, N.; Ghosh, A.; Singh, O. M.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1701 (o) Yang, H.-B.; Ghosh, K.; Northrop, B. H.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1561 (p) Yang, H.-B.; Ghosh, K.; Das, N.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3991 .
8. (a) Dixon, F. M.; Eisenberg, A. H.; Farrell, J. R.; Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3432 (b) Liu, X.; Eisenberg, A. H.; Stern, C. L.; Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2940 (c) Gianneschi, N. C.; Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*,

- 5326 (d) Masar, M. S.; Mirkin, C. A.; Stern, C. L.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4693 (e) Holliday, B. J.; Farrell, J. R.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6316 (f) Jeon, Y.-M.; Heo, J.; Brown, A. M.; Mirkin, C. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 2729 (g) Brown, A. M.; Ovchinnikov, M. V.; Stern, C. L.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14316 (h) Gianneschi, N. C.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1644 (i) Yoon, H. J.; Heo, J.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14182 (j) Holliday, B. J.; Arnold, F. P.; Mirkin, C. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2737 (k) Eisenberg, A. H.; Dixon, F. M.; Mirkin, C. A.; Stern, C. L.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2001**, *20*, 2052.
9. Yang, H.-B.; Hawkrigde, A. M.; Huang, S. D.; Das, N.; Bunge, S. D.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2120.
  10. Ghosh, K.; Yang, H.-B.; Northrop, B. H.; Lyndon, M. M.; Zheng, Y.-R.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5320.
  11. Suzuki, K.; Kawano, M.; Sato, S.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10652.
  12. Yamashita, K.-I.; Kawano, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1850.
  13. Kawano, M.; Kawamichi, T.; Haneda, T.; Kojima, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15418.
  14. Khoshbin, M. S.; Ovchinnikov, M. V.; Mirkin, C. A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 496.
  15. Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Mulfort, K. L.; Hawthorne, M. F.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12680.
  16. (a) Slone, R. V.; Benkstein, K. D.; langer, S. B.; Hupp, J. T.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221. (b) Benkstein, K. D.; Hupp, J. T.; Stern, C. L. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5404.

17. Dinolfo, P. H.; Coropceanu, V.; Bredas, J.-L.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12592.
18. (a) Rajendran, T.; Manimaran, B.; Lee, F.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Wang, C. M.; Lu, K.-L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2016 (b) Rajendran, T.; Manimaran, B.; Liao, R.-T.; Lin, R.-J.; Thanasekaran, P.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, Y.-H.; Chang, I.-J.; Rajagopal, S.; Lu, K.-L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6388.
19. Manimaran, B.; Rajendran, T.; Lu, Y.-L.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Lu, K.-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 515.
20. Sathiyendiran, M.; Liao, R.-T.; Thanasekaran, P.; Luo, T.-T.; Venkataramanan, N. S.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Lu, K.-L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10052
21. Liao, R.-T.; Yang, W.-C.; Thanasekaran, P.; Tsai, C.-C.; Sathiyendiran, M.; Liu, Y.-H.; Rajendran, T.; Lin, H.-M.; Tseng, T.-W.; Lu, K.-L., *Chem. Commun.* **2008**, Accepted
22. Dugas H. *Bioorganic Chemistry - A Chemical Approach to Enzyme Action*; Springer, 1996.
23. <http://www.chemedu.ch.ntu.edu.tw/lecture/molecular/2.htm>
24. (a) Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201 (b) Valeur, B.; Leray I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3.
25. Resendiz, M. J. E.; Noveron, J. C.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 651.
26. Ha-Thi, M.-H.; Michelet, M. P. V.; Leray, I. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1133.
27. Batista, R. M. F.; Oliveira, E.; Costa, S. P. G.; Lodeiro, C.; Raposo, M. M. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3201.
28. Sathiyendiran, M.; Chang, C.-H.; Chuang, C.-H.; Luo, T.-T.; Wen, Y.-S.; Lu, K.-L. *Dalton Trans.* **2007**, 1872.
29. Su, C.-Y.; Cai, Y.-P.; Chen, C.-L.; Smith, M. D.; Kaim W.; zur Loye, H.-C.; J.

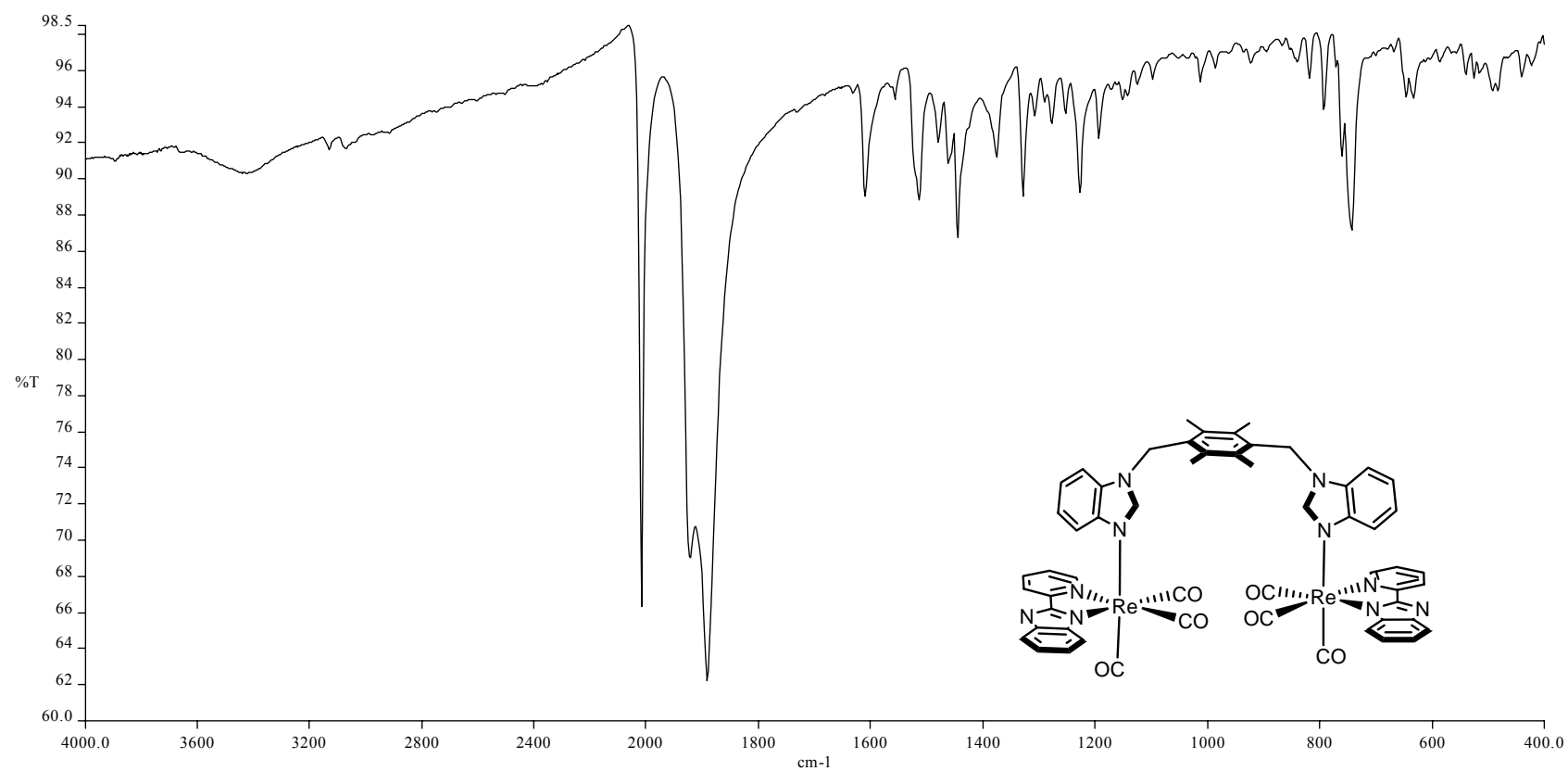
- Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8595.
30. Shi, Z.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5935
31. Dinolfo, P. H.; Benkstein, K. D.; Stern, C. L.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8707
32. Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
33. Murakami, Y.; Kikuchi, J. I.; Suzuki, M.; Matsuura, T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1988**, 1289.

## 附錄

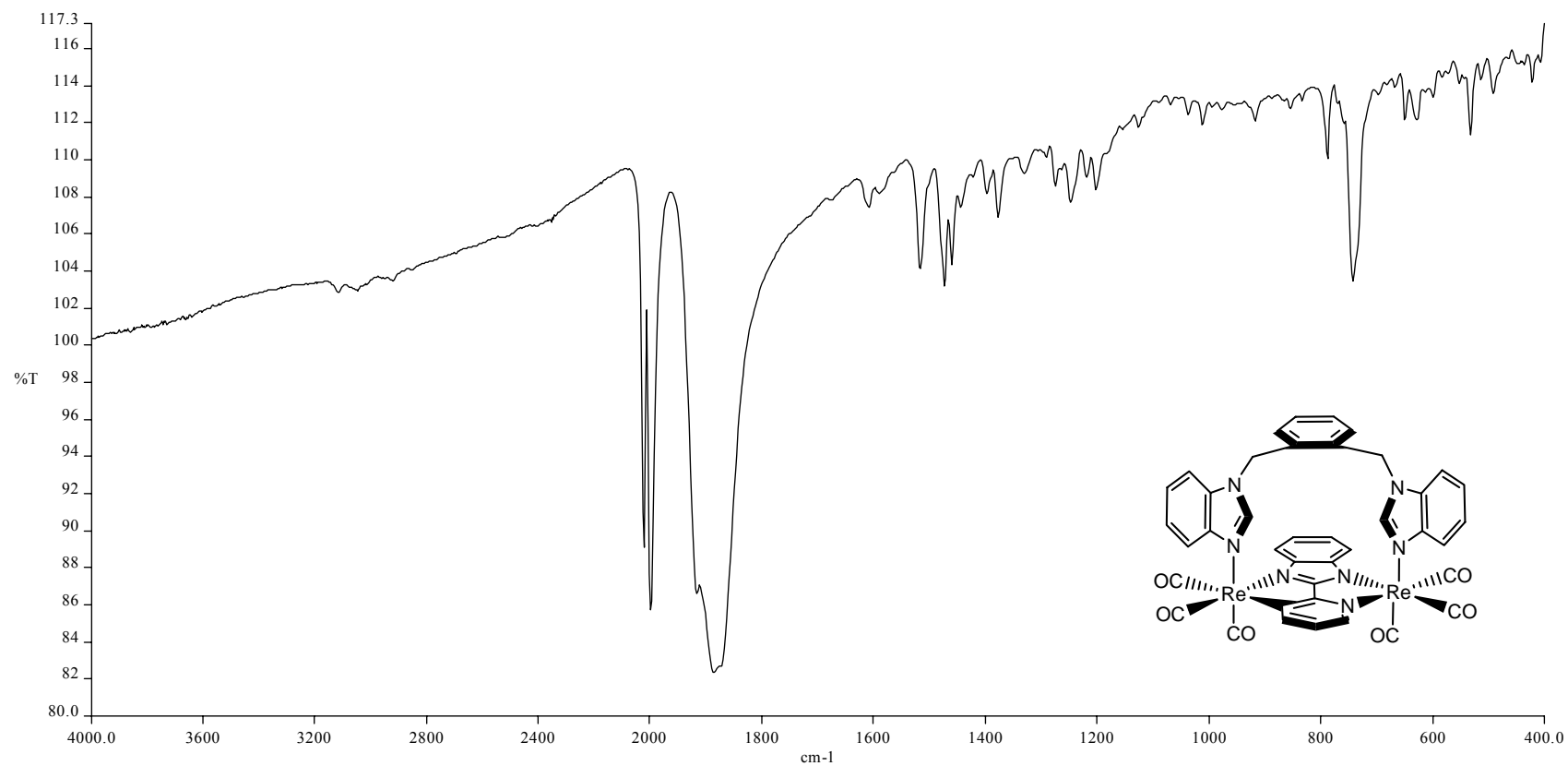
- 附錄一 化合物 1-5 之 FTIR 圖譜
- 附錄二 有機配子 L, L1, L2, L3, 化合物 2-5 之 NMR 圖譜
- 附錄三 有機配子 L, 化合物 2-5 之 COSY 圖譜
- 附錄四 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})$ ] (1)的原子參數、熱參數、鍵長  
鍵角與平移參數
- 附錄五 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})$ ] (2)的原子參數、熱參數、鍵  
長鍵角與平移參數
- 附錄六 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})$ ] (3)的原子參數、熱參數、鍵長  
鍵角與平移參數
- 附錄七 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})$ ] (4)的原子參數、熱參數、鍵長  
鍵角與平移參數
- 附錄八 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})$ ] (5)的原子參數、熱參數、鍵長  
鍵角與平移參數



# 附錄 1.1 化合物 1 之 FTIR 圖譜

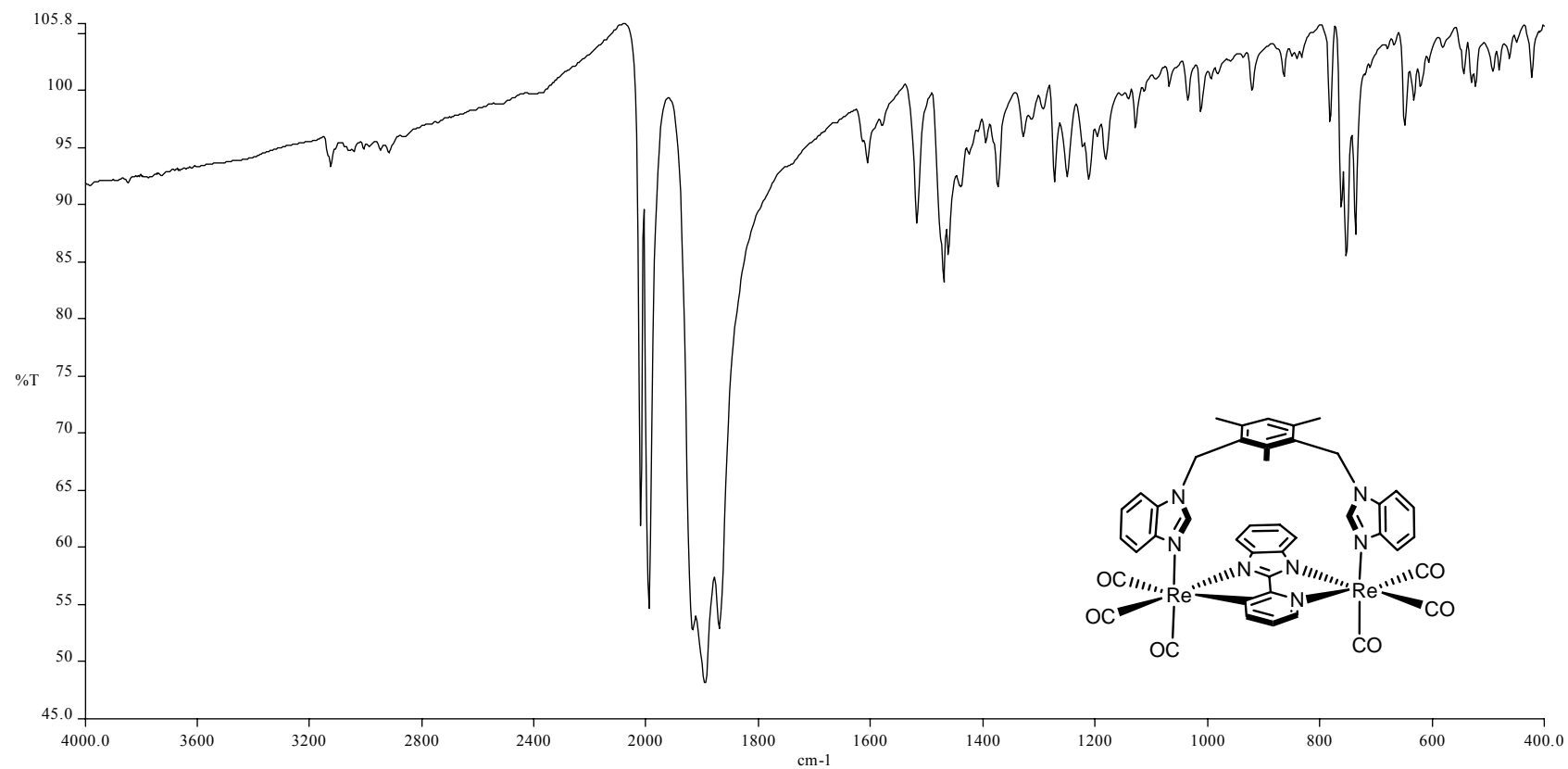


附錄 1.2 化合物 2 之 FTIR 圖譜

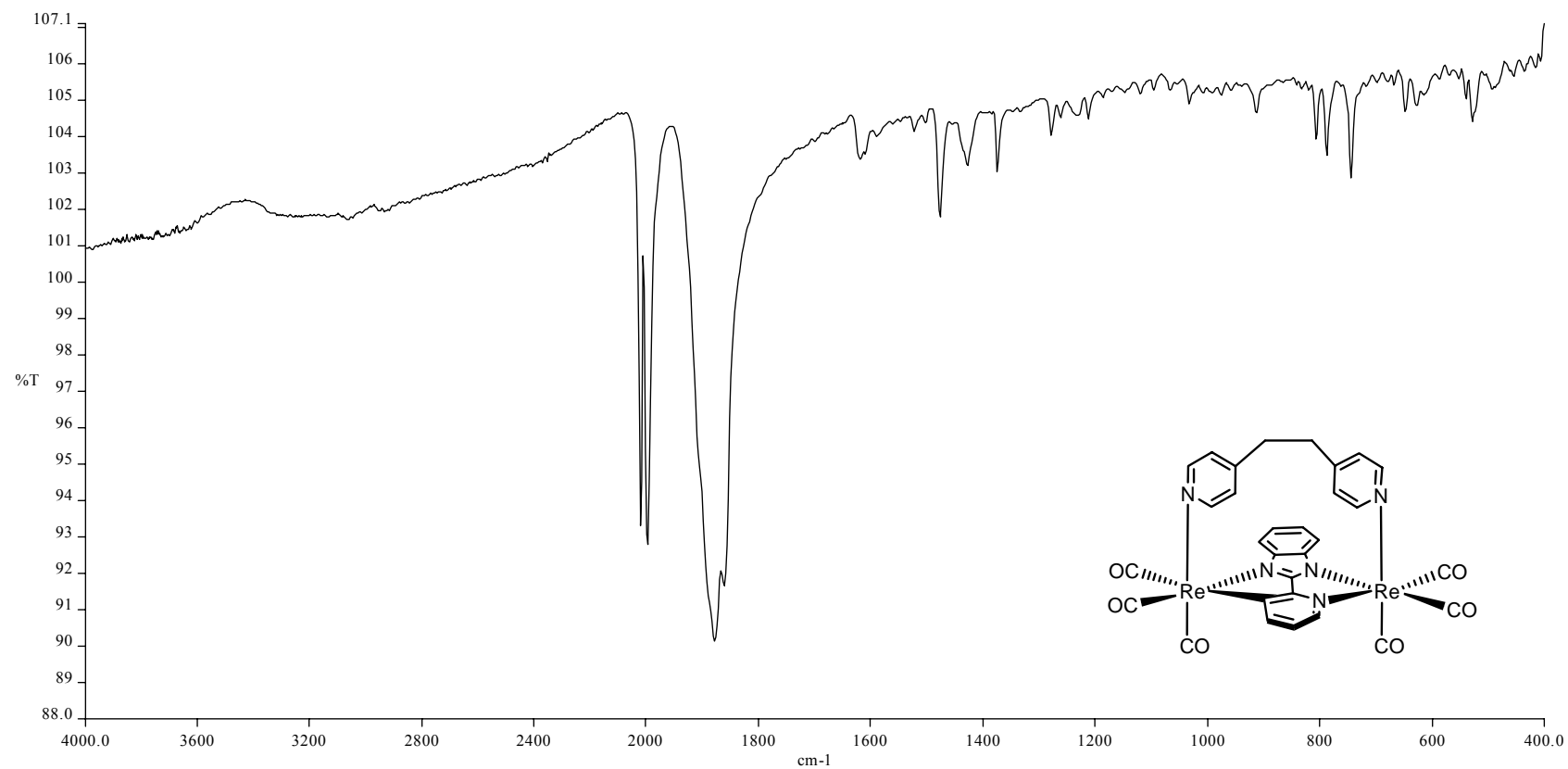




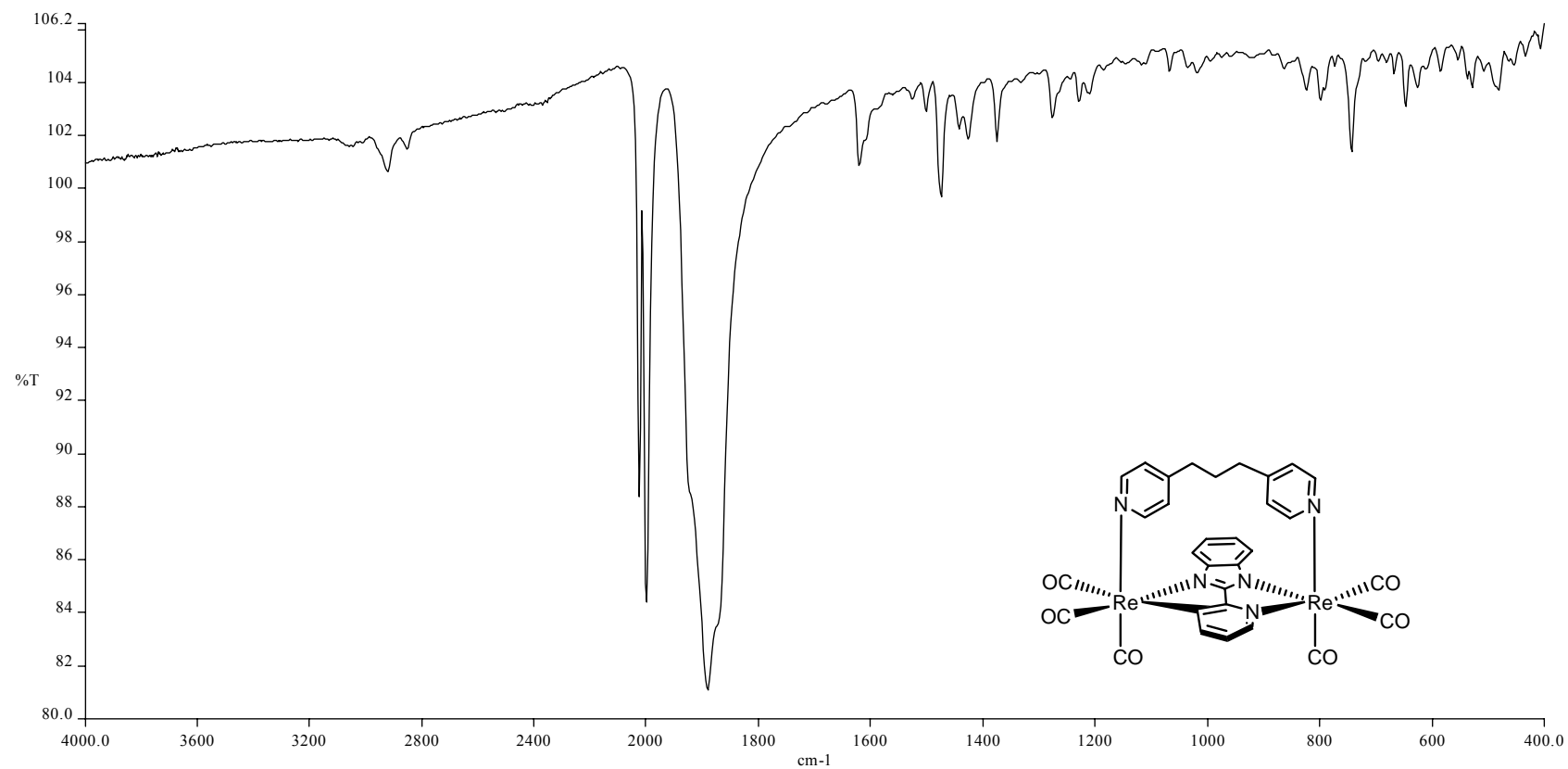
附錄 1.3 化合物 3 之 FTIR 圖譜



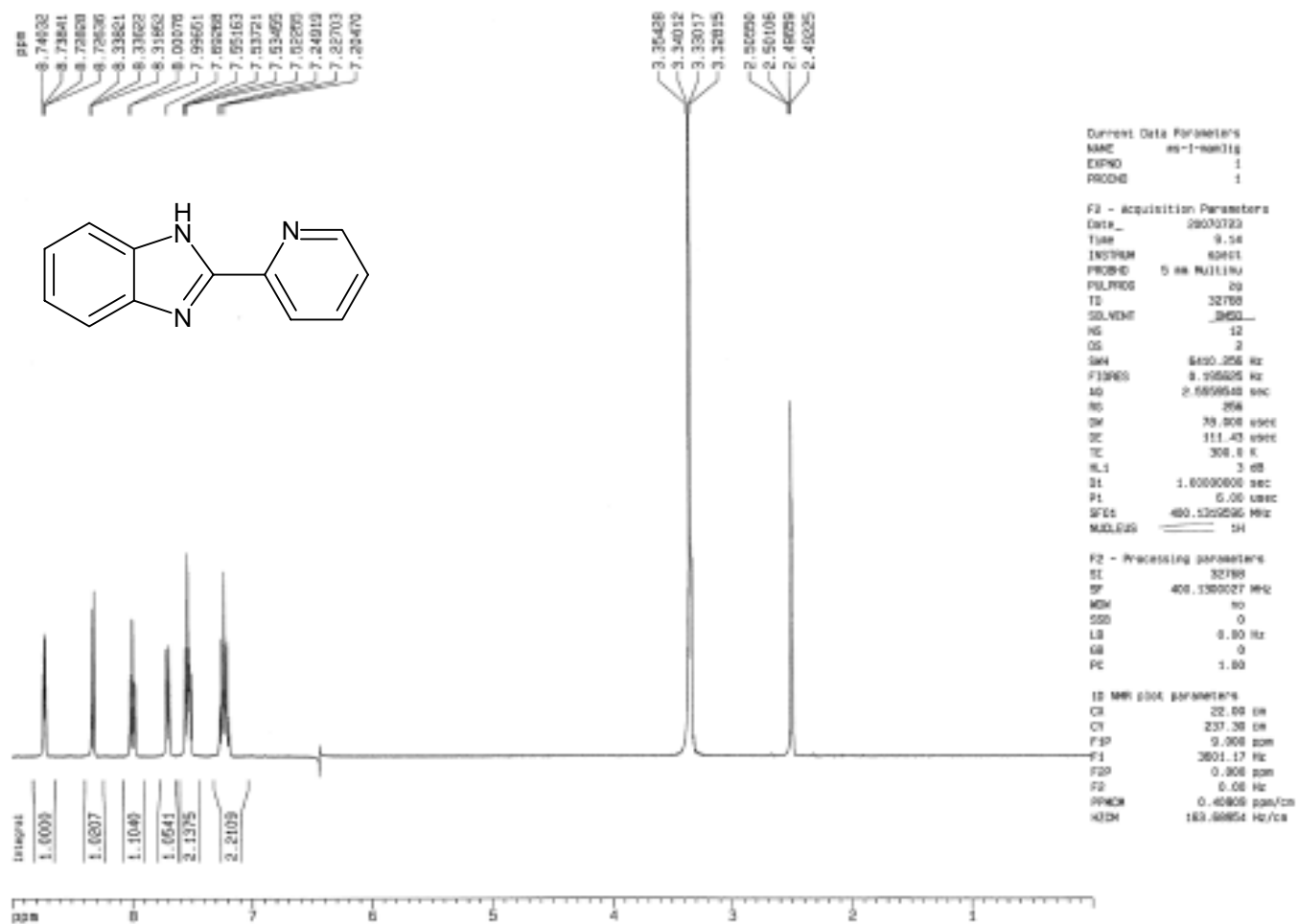
### 附錄 1.4 化合物 4 之 FTIR 圖譜



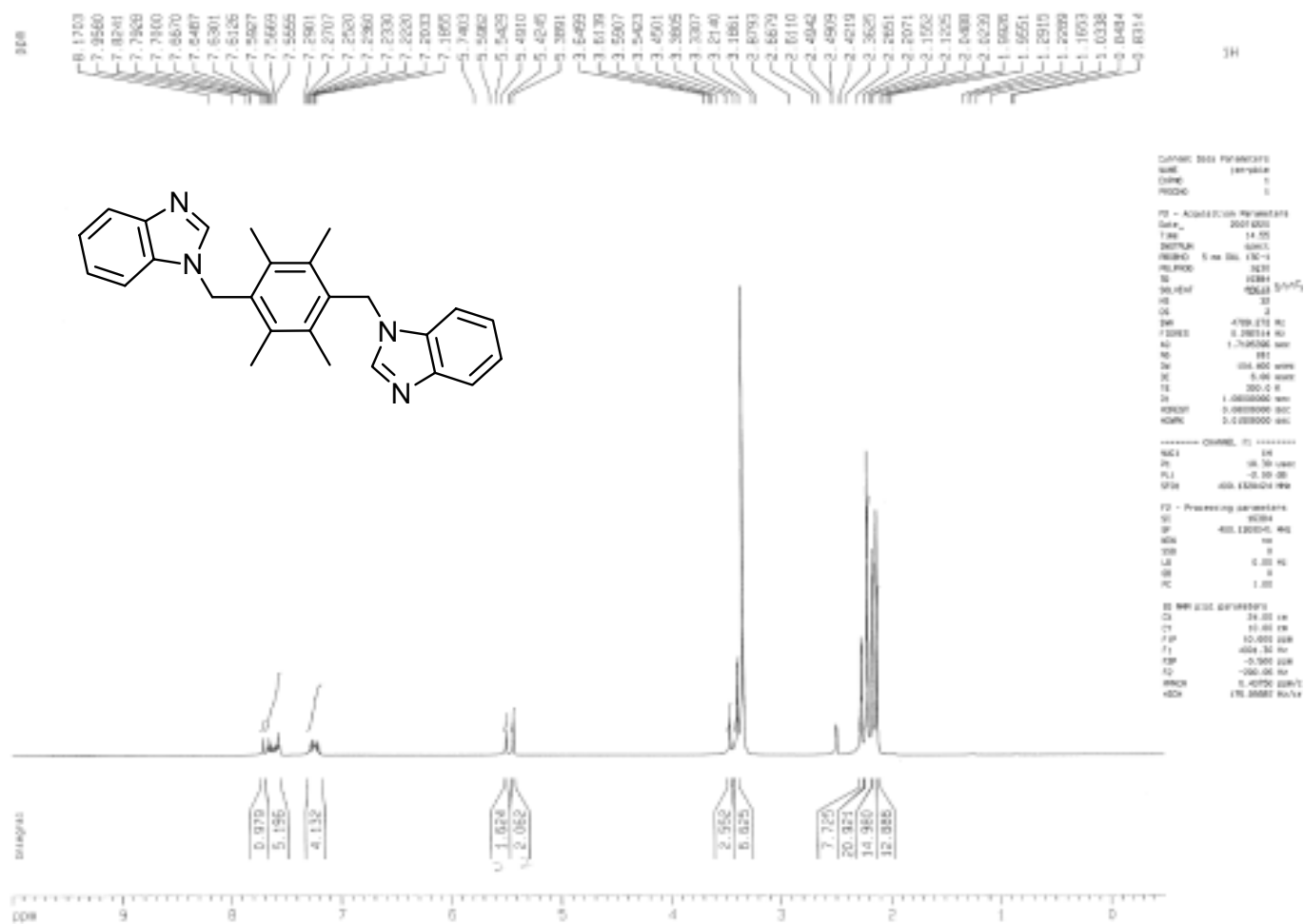
附錄 1.5 化合物 5 之 FTIR 圖譜



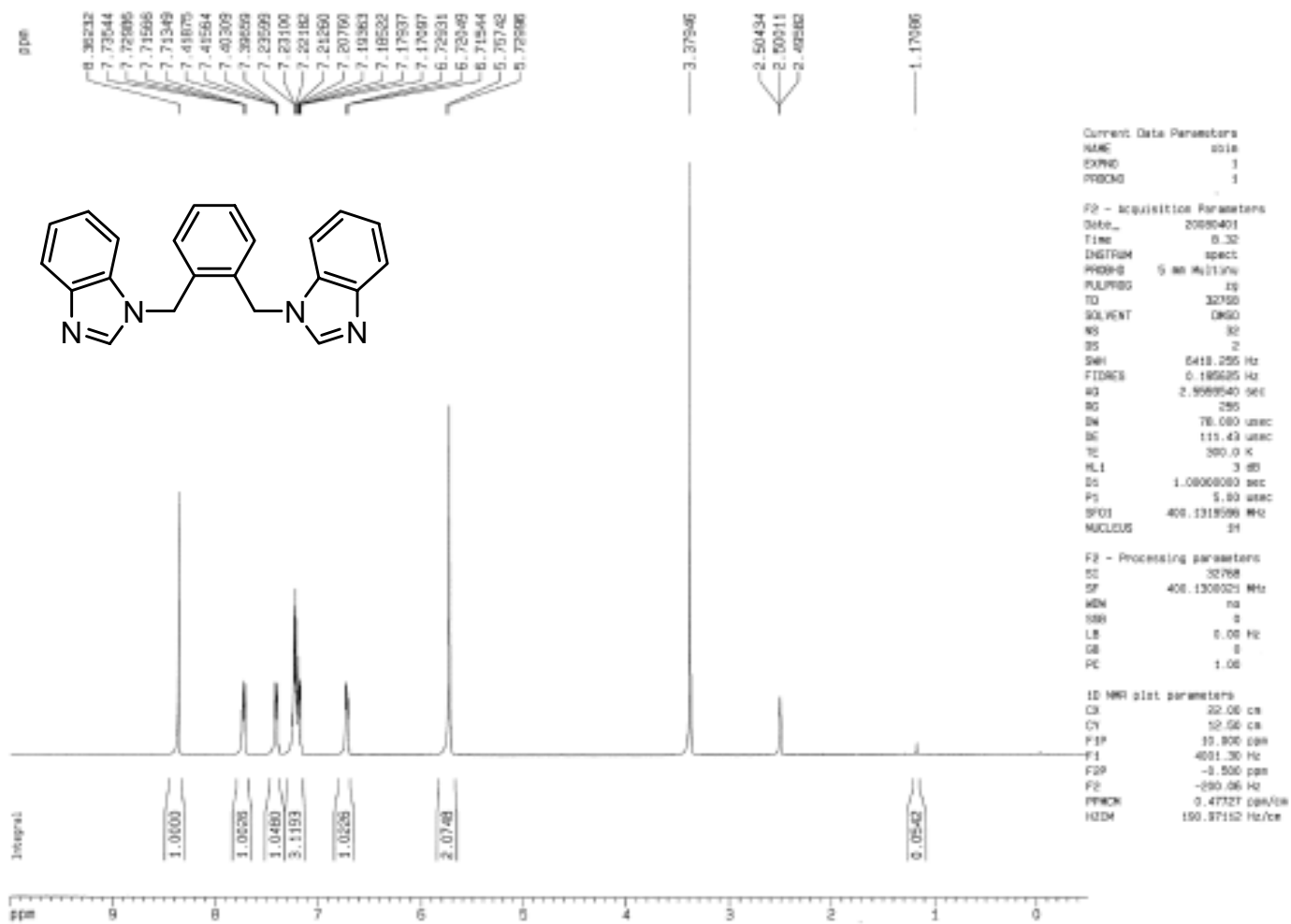
附錄 2.1 有機配子 L 之 NMR 圖譜



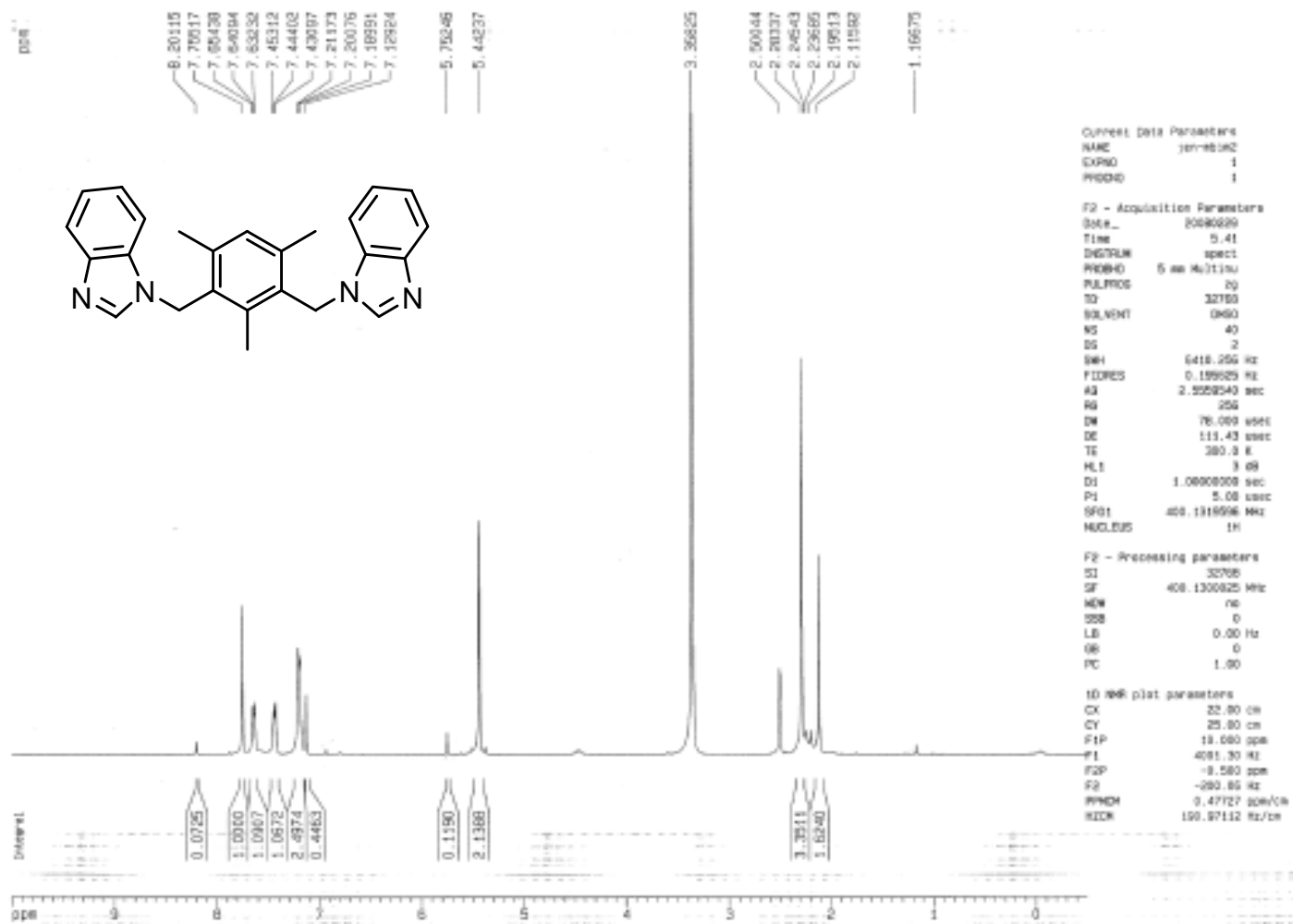
## 附錄 2.2 有機配子 L1 之 NMR 圖譜



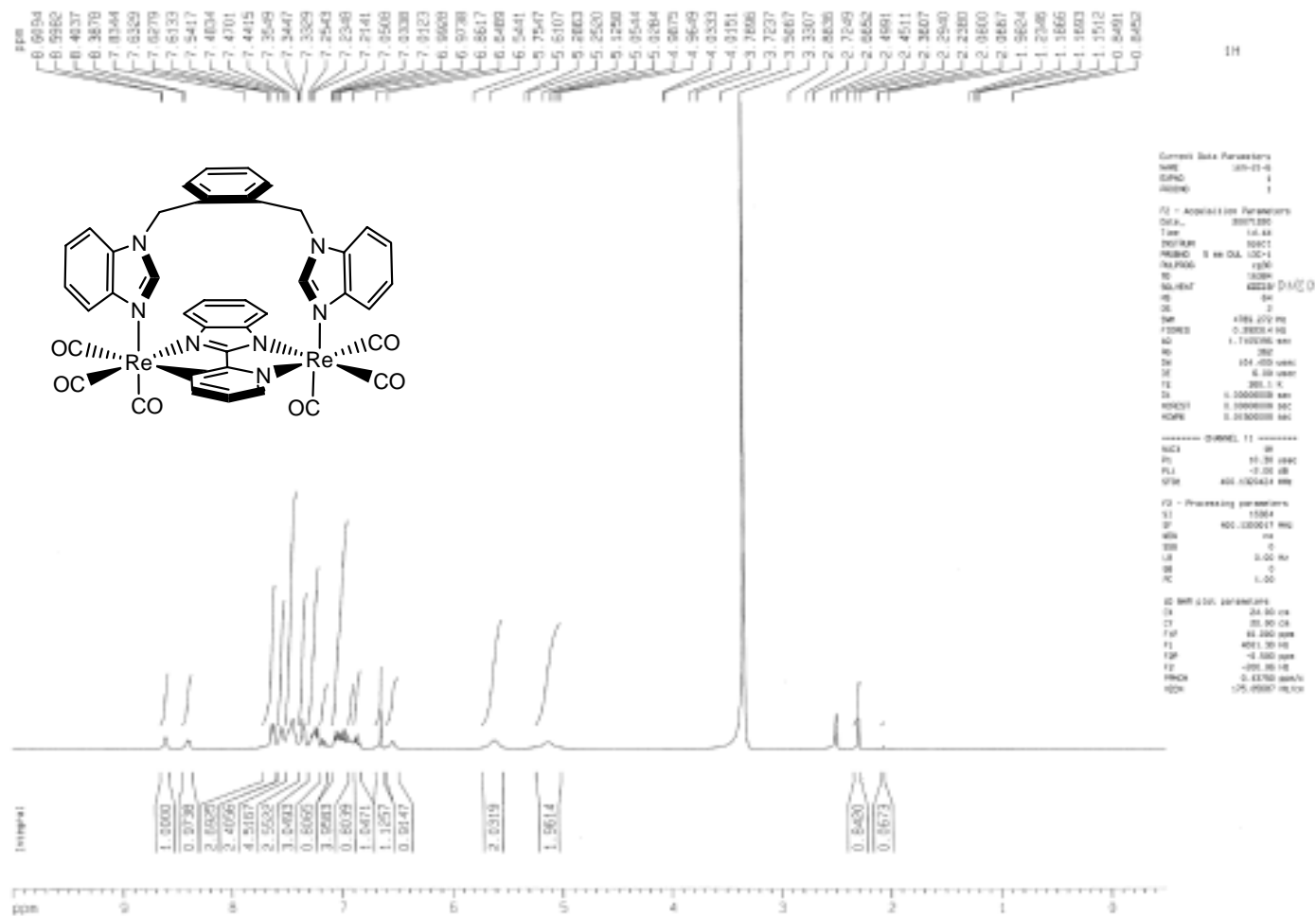
### 附錄 2.3 有機配子 L2 之 NMR 圖譜



附錄 2.4 有機配子 L3 之 NMR 圖譜

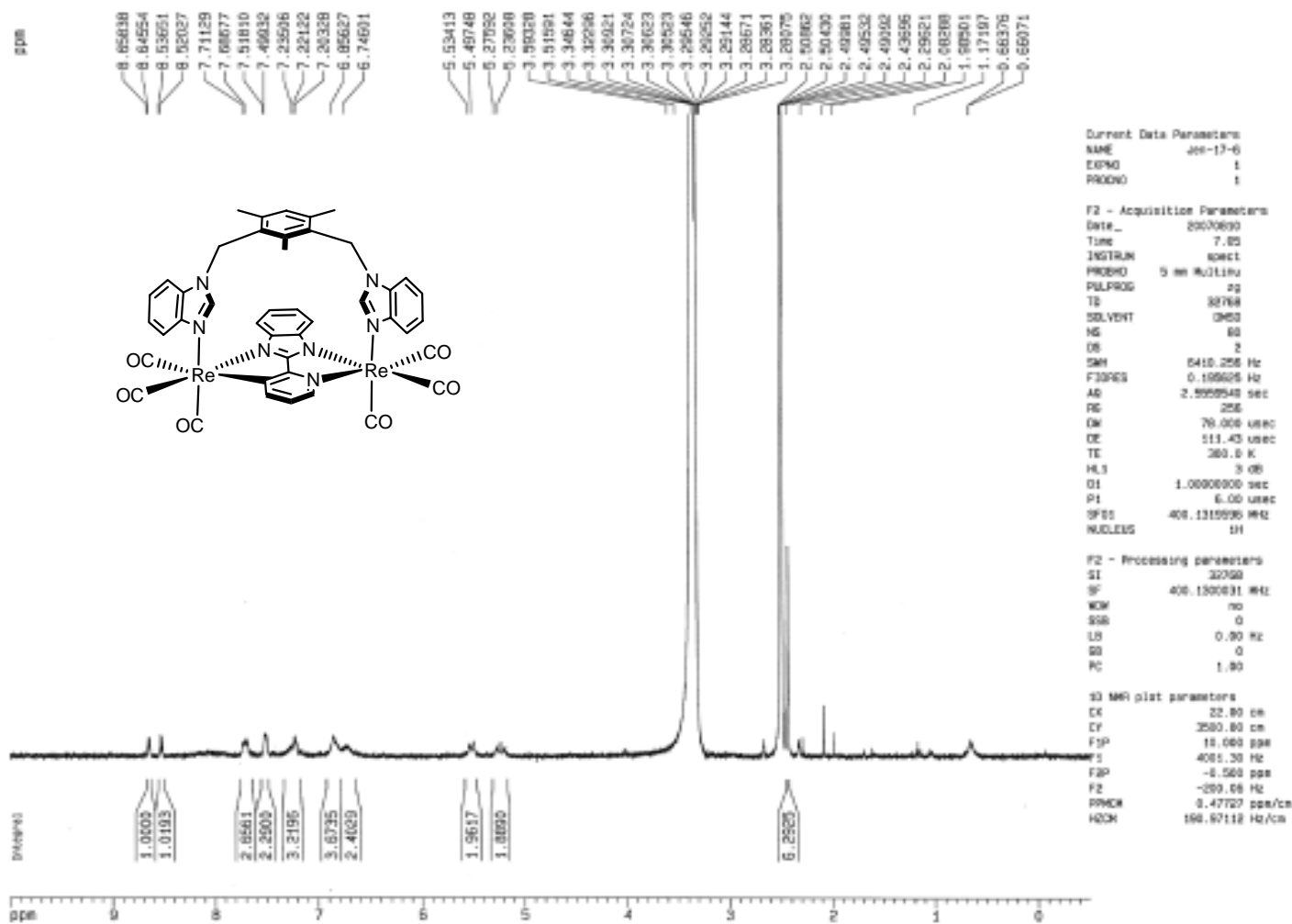


## 附錄 2.5 化合物 2 之 NMR 圖譜

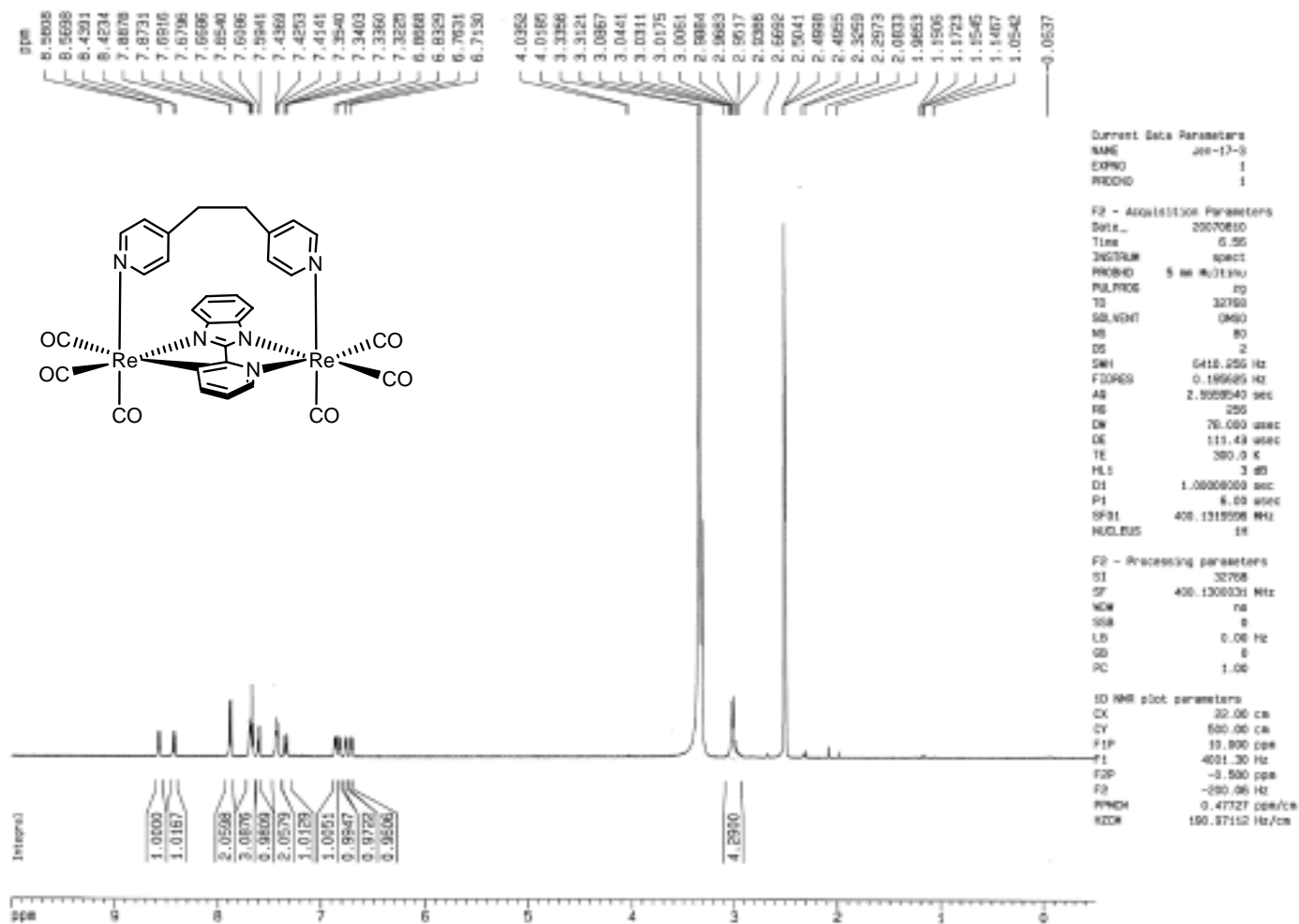




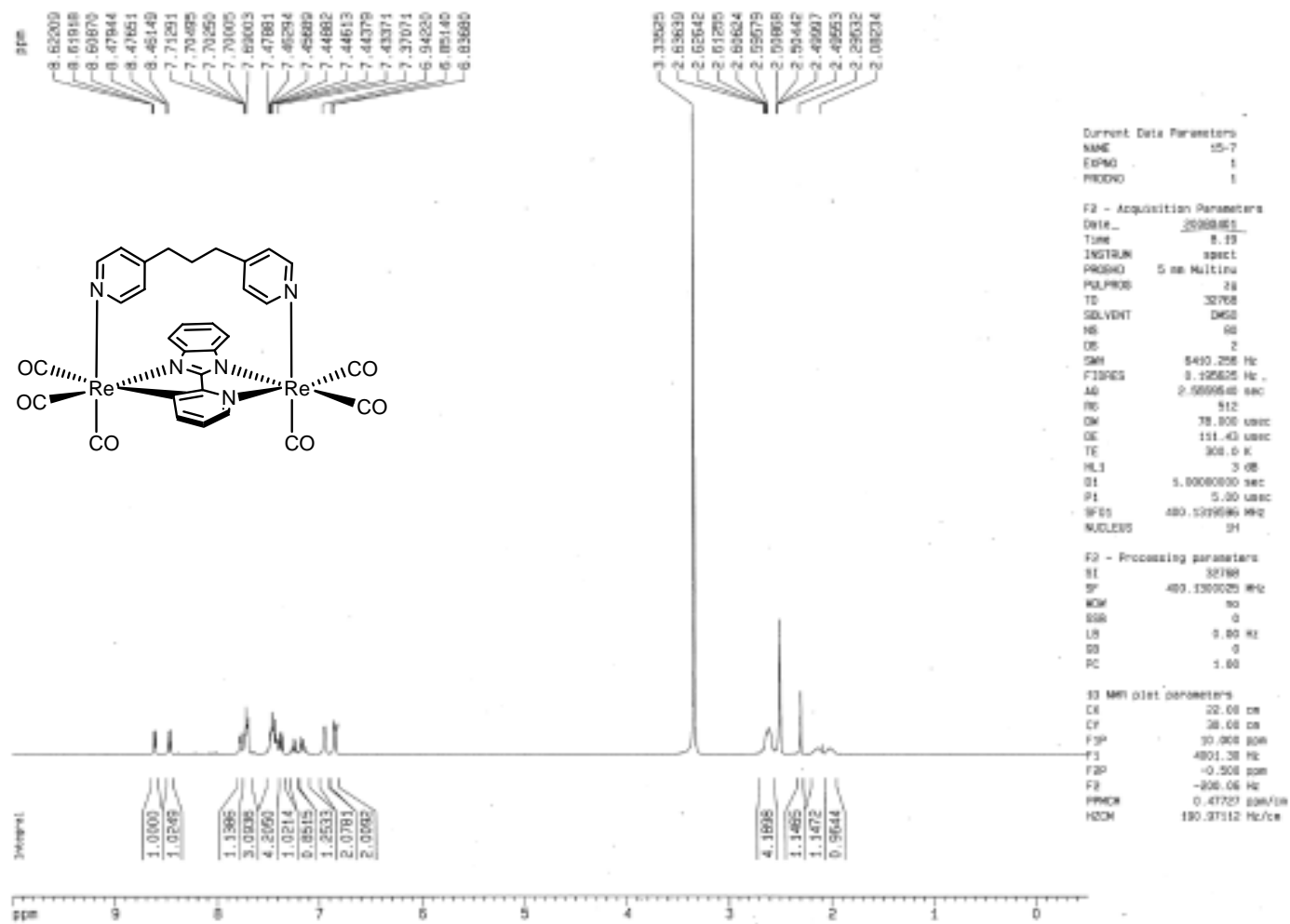
附錄 2.6 化合物 3 之 NMR 圖譜



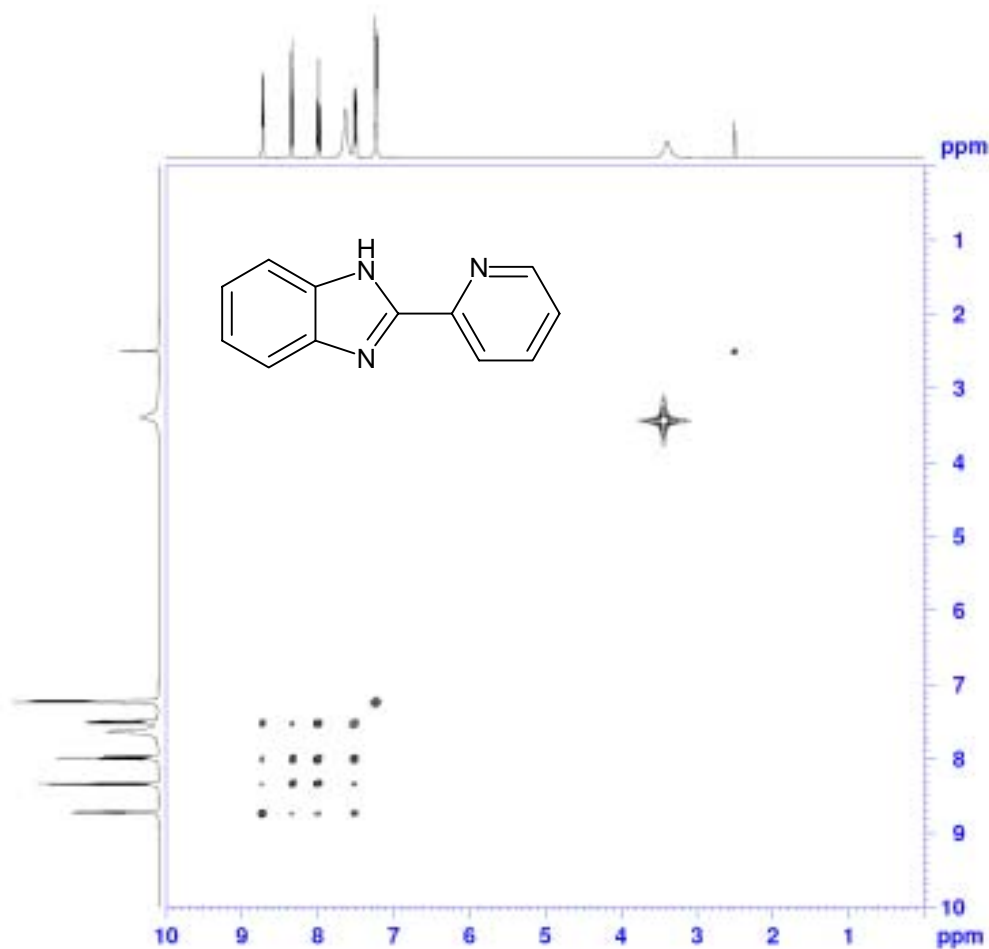
### 附錄 2.7 化合物 4 之 NMR 圖譜



附錄 2.8 化合物 5 之 NMR 圖譜



附錄 3.1 有機配子 L 之 COSY 圖譜



```

Current Data Parameters
NAME      jmr-1
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110511
Time     15.25
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 125-1
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  dms
NS       2
DS       4
SWH      200.120 MHz
FIDRES   1.307165 MHz
AQ       4.181040 sec
RG       34.7
DM       102.500 MHz
DE       1.00 MHz
TE       296.1 K
AQ       0.0000100 sec
SI       1.5000000 sec
GL       0.0000000 sec
SLS      0.0000000 sec
SI2      0.0000000 sec
SOLVENT  DMS
SCHEDT   0.0000000 sec
SCHEDB   1.0000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
PR       0.00 MHz
P1       11.00 MHz
P2       -2.00 MHz
SFO1     400.1010001 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  zgpg30
NUC2      13C
PR       0.00 MHz
P1       11.00 MHz
P2       -2.00 MHz
SFO2     400.1010001 MHz

F1 - Acquisition parameters
EXPNO    1
PROCNO   1
TD       65536
SOLVENT  DMS
NS       2
DS       4
SWH      200.120 MHz
FIDRES   1.307165 MHz
AQ       4.181040 sec
RG       34.7
DM       102.500 MHz
DE       1.00 MHz
TE       296.1 K

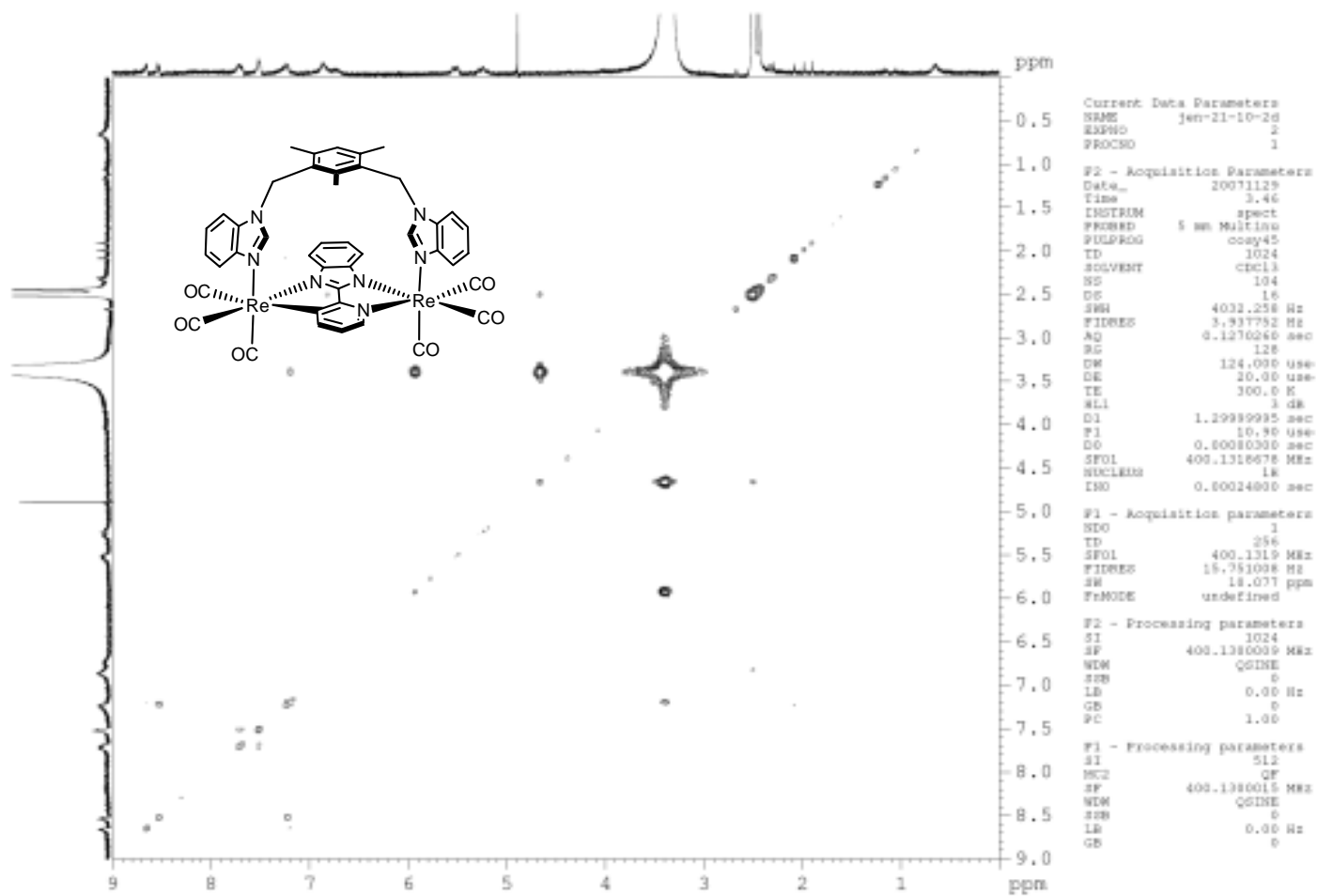
F2 - Processing parameters
SI       1024
SF       400.1010001 MHz
SOLVENT  DMS
SI2      0
SLS      0.00 MHz
SI2      0
PC       1.00

F1 - Processing parameters
SI       1024
SF       400.1010001 MHz
SOLVENT  DMS
SI2      0
SLS      0.00 MHz
SI2      0

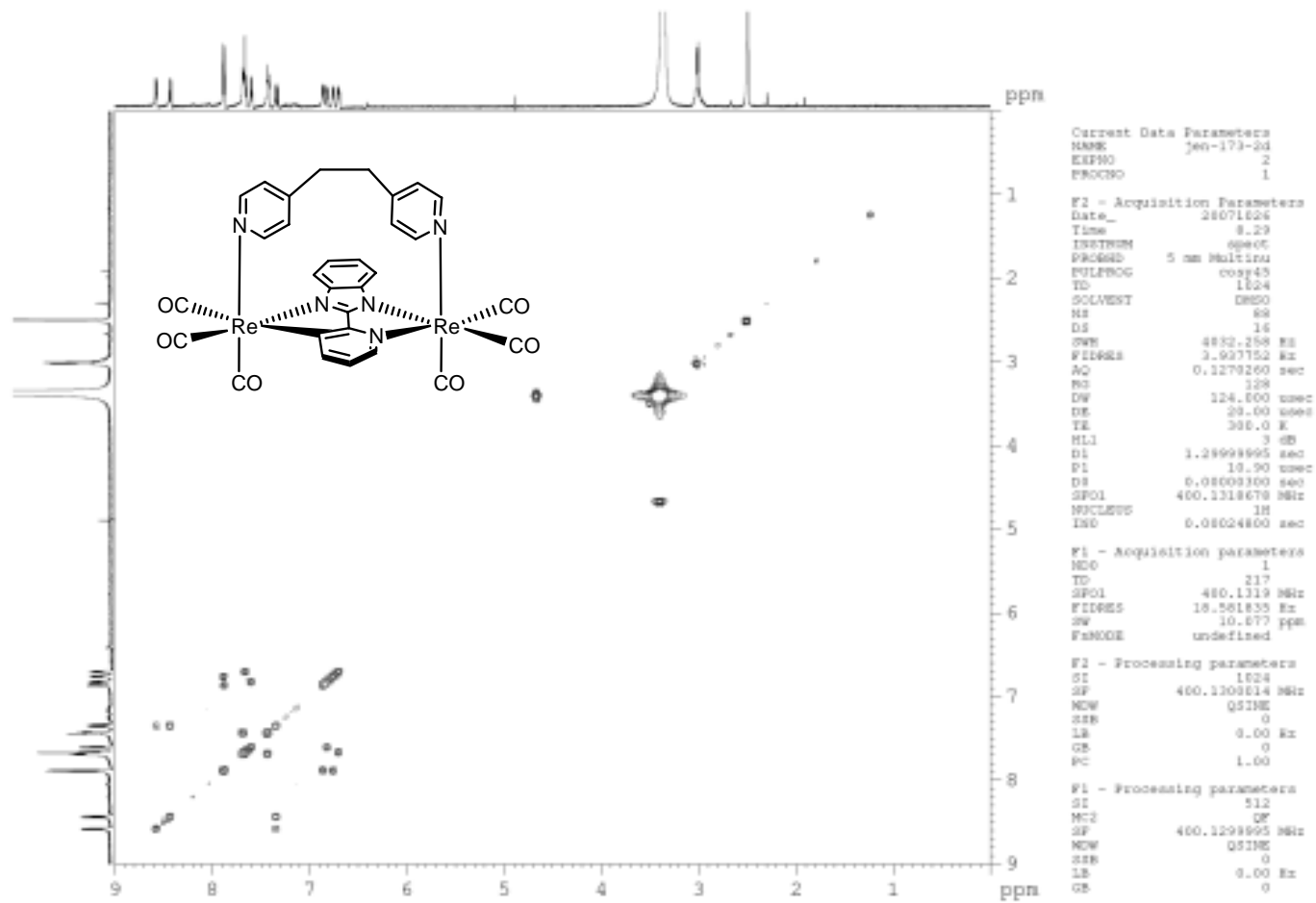
```



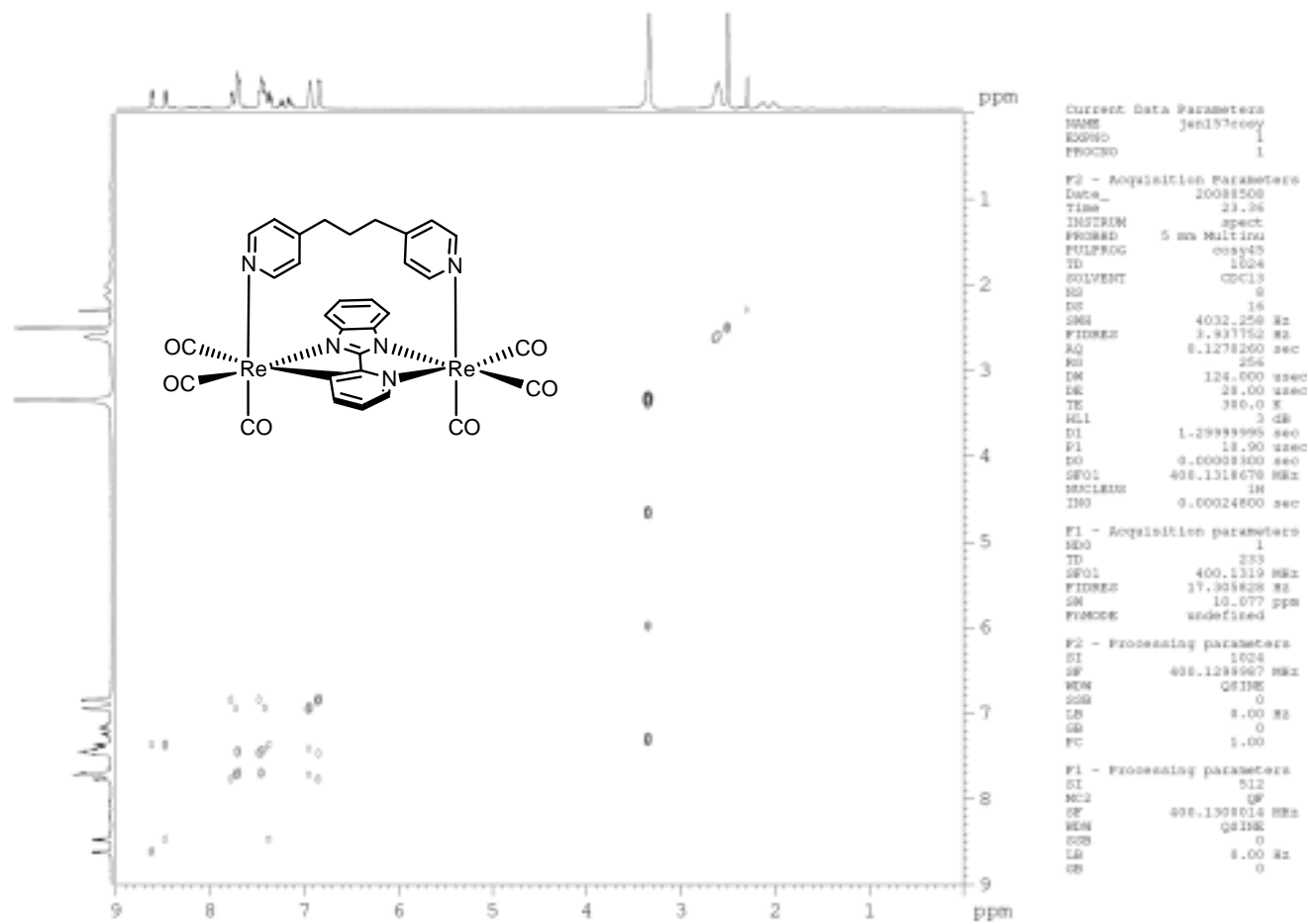
附錄 3.3 化合物 3 之 COSY 圖譜



附錄 3.4 化合物 4 之 COSY 圖譜



附錄 3.5 化合物 5 之 COSY 圖譜





附錄四 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_4\text{N})\}_2(\mu\text{-L1})$ ] (1)的原子參數、熱參數、鍵長

鍵角與平移參數

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **1** (i9331).

Identification code	i9331	
Empirical formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Re}_2$	
Formula weight	1325.41	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 14.808(3)$ Å	脉 $\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.850(2)$ Å	角 $\beta = 128.98(3)^\circ$
	$c = 22.756(5)$ Å	角 $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2580.2(9)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	$1.706$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$4.749$ mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	1296	
Crystal size	$0.12 \times 0.10 \times 0.10$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.77 to 27.49°.	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 19, -9 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 29$	
Reflections collected	19183	
Independent reflections	5877 [R(int) = 0.0407]	
Completeness to theta = 27.49°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	5877 / 0 / 336	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.046	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0967, wR2 = 0.2551	
R indices (all data)	R1 = 0.1374, wR2 = 0.2867	
Largest diff. peak and hole	9.771 and -2.111 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **1** (i9331).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2815(1)	8085(1)	3358(1)	63(1)
O(1)	3053(15)	9595(17)	4613(9)	108(5)
O(2)	3071(15)	5475(14)	4179(8)	107(5)
O(3)	5426(18)	7844(18)	4278(13)	130(7)
N(1)	2205(15)	7181(13)	2321(8)	76(4)
N(2)	683(17)	6291(17)	1167(8)	91(5)
N(3)	887(13)	8111(13)	2618(9)	69(4)
N(4)	2711(12)	9972(13)	2806(7)	65(3)
N(5)	2133(13)	11421(14)	1896(7)	74(4)
C(1)	2988(17)	9053(19)	4164(10)	81(5)
C(2)	2933(17)	6416(18)	3839(9)	75(5)
C(3)	4453(14)	7960(20)	3936(10)	80(6)
C(4)	1060(20)	6938(17)	1797(10)	80(5)
C(5)	2660(20)	6641(15)	1971(10)	71(5)
C(6)	3810(30)	6660(20)	2246(17)	111(8)
C(7)	3990(30)	6040(30)	1770(20)	130(11)
C(8)	3000(40)	5440(30)	1080(20)	140(13)
C(9)	1850(30)	5460(30)	799(17)	128(10)
C(10)	1730(30)	6137(18)	1286(12)	94(7)
C(11)	320(17)	7457(17)	1958(11)	75(5)
C(12)	-910(20)	7340(20)	1420(14)	129(12)
C(13)	-1500(20)	7960(30)	1640(20)	118(10)
C(14)	-890(30)	8650(30)	2330(20)	116(9)
C(15)	270(20)	8680(20)	2782(15)	101(7)
C(16)	1997(19)	10201(17)	2077(9)	84(6)
C(17)	3369(12)	11163(16)	3152(9)	59(4)
C(18)	4238(15)	11505(17)	3871(9)	67(4)
C(19)	4740(20)	12748(19)	4034(11)	87(6)
C(20)	4334(16)	13696(17)	3442(10)	77(5)
C(21)	3483(16)	13382(16)	2697(10)	71(4)
C(22)	3008(15)	12094(15)	2561(9)	63(4)
C(23)	1460(30)	12030(20)	1122(11)	131(12)
C(24)	701(18)	10972(18)	540(8)	76(5)

C(25)	1162(16)	10120(20)	267(9)	79(5)
C(26)	424(19)	9162(19)	-277(9)	81(5)
C(27)	2400(20)	10300(40)	587(14)	154(13)
C(28)	980(40)	8270(30)	-560(20)	172(16)

---

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for compound **1** (i9331).

---

Re(1)-C(3)	1.901(17)
Re(1)-C(2)	1.921(18)
Re(1)-C(1)	1.94(2)
Re(1)-N(1)	2.120(13)
Re(1)-N(4)	2.193(12)
Re(1)-N(3)	2.222(15)
O(1)-C(1)	1.10(2)
O(2)-C(2)	1.14(2)
O(3)-C(3)	1.13(2)
N(1)-C(4)	1.35(3)
N(1)-C(5)	1.43(2)
N(2)-C(4)	1.33(2)
N(2)-C(10)	1.40(3)
N(3)-C(15)	1.32(3)
N(3)-C(11)	1.34(2)
N(4)-C(16)	1.31(2)
N(4)-C(17)	1.408(19)
N(5)-C(16)	1.326(19)
N(5)-C(22)	1.394(19)
N(5)-C(23)	1.50(2)
C(4)-C(11)	1.44(3)
C(5)-C(10)	1.37(3)
C(5)-C(6)	1.41(3)
C(6)-C(7)	1.41(3)
C(7)-C(8)	1.44(4)
C(8)-C(9)	1.39(4)
C(9)-C(10)	1.40(3)
C(11)-C(12)	1.43(3)
C(12)-C(13)	1.40(4)
C(13)-C(14)	1.39(4)
C(14)-C(15)	1.34(3)
C(17)-C(18)	1.34(2)
C(17)-C(22)	1.43(2)
C(18)-C(19)	1.36(2)
C(19)-C(20)	1.42(3)
C(20)-C(21)	1.37(2)

C(21)-C(22)	1.39(2)
C(23)-C(24)	1.49(2)
C(24)-C(26)#1	1.38(3)
C(24)-C(25)	1.44(3)
C(25)-C(26)	1.39(3)
C(25)-C(27)	1.50(3)
C(26)-C(24)#1	1.38(3)
C(26)-C(28)	1.59(3)
C(3)-Re(1)-C(2)	86.1(8)
C(3)-Re(1)-C(1)	91.4(9)
C(2)-Re(1)-C(1)	88.4(7)
C(3)-Re(1)-N(1)	102.0(8)
C(2)-Re(1)-N(1)	95.6(6)
C(1)-Re(1)-N(1)	166.2(8)
C(3)-Re(1)-N(4)	92.8(7)
C(2)-Re(1)-N(4)	178.6(7)
C(1)-Re(1)-N(4)	92.6(6)
N(1)-Re(1)-N(4)	83.8(5)
C(3)-Re(1)-N(3)	175.4(7)
C(2)-Re(1)-N(3)	93.2(7)
C(1)-Re(1)-N(3)	93.1(7)
N(1)-Re(1)-N(3)	73.6(6)
N(4)-Re(1)-N(3)	87.8(5)
C(4)-N(1)-C(5)	102.4(15)
C(4)-N(1)-Re(1)	118.4(13)
C(5)-N(1)-Re(1)	139.2(14)
C(4)-N(2)-C(10)	100.6(17)
C(15)-N(3)-C(11)	117.9(18)
C(15)-N(3)-Re(1)	125.6(16)
C(11)-N(3)-Re(1)	116.4(13)
C(16)-N(4)-C(17)	106.7(12)
C(16)-N(4)-Re(1)	125.5(11)
C(17)-N(4)-Re(1)	127.8(10)
C(16)-N(5)-C(22)	108.3(13)
C(16)-N(5)-C(23)	127.5(14)
C(22)-N(5)-C(23)	124.1(13)
O(1)-C(1)-Re(1)	178(2)
O(2)-C(2)-Re(1)	174.4(15)

O(3)-C(3)-Re(1)	178(2)
N(2)-C(4)-N(1)	118(2)
N(2)-C(4)-C(11)	125(2)
N(1)-C(4)-C(11)	116.5(16)
C(10)-C(5)-C(6)	126(2)
C(10)-C(5)-N(1)	106(2)
C(6)-C(5)-N(1)	128(2)
C(5)-C(6)-C(7)	115(3)
C(6)-C(7)-C(8)	117(3)
C(9)-C(8)-C(7)	128(3)
C(8)-C(9)-C(10)	112(3)
C(5)-C(10)-C(9)	123(3)
C(5)-C(10)-N(2)	112.3(18)
C(9)-C(10)-N(2)	125(3)
N(3)-C(11)-C(12)	124(2)
N(3)-C(11)-C(4)	114.5(17)
C(12)-C(11)-C(4)	121(2)
C(13)-C(12)-C(11)	114(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120(3)
N(3)-C(15)-C(14)	124(3)
N(4)-C(16)-N(5)	113.0(14)
C(18)-C(17)-N(4)	133.4(15)
C(18)-C(17)-C(22)	119.5(14)
N(4)-C(17)-C(22)	107.0(12)
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(16)
C(18)-C(19)-C(20)	120.0(17)
C(21)-C(20)-C(19)	122.4(16)
C(20)-C(21)-C(22)	115.1(15)
C(21)-C(22)-N(5)	132.2(15)
C(21)-C(22)-C(17)	122.8(14)
N(5)-C(22)-C(17)	105.0(12)
C(24)-C(23)-N(5)	109.5(14)
C(26)#1-C(24)-C(25)	121.8(16)
C(26)#1-C(24)-C(23)	119(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120(2)
C(26)-C(25)-C(24)	117.4(17)
C(26)-C(25)-C(27)	124(2)

C(24)-C(25)-C(27)	119(2)
C(24)#1-C(26)-C(25)	120.8(17)
C(24)#1-C(26)-C(28)	124(2)
C(25)-C(26)-C(28)	115(2)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **1** (i9331). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Re(1)	80(1)	51(1)	45(1)	0(1)	33(1)	-10(1)
O(1)	144(14)	113(11)	86(10)	-4(9)	82(10)	15(10)
O(2)	156(14)	70(8)	78(9)	12(7)	66(10)	-21(8)
O(3)	116(15)	102(12)	157(18)	20(11)	79(14)	2(10)
N(1)	112(12)	50(7)	47(7)	-6(6)	41(8)	-11(7)
N(2)	119(14)	66(9)	57(9)	-1(7)	41(10)	-17(9)
N(3)	64(9)	62(8)	80(10)	8(7)	44(8)	-5(6)
N(4)	82(9)	54(7)	46(7)	3(5)	33(7)	-8(6)
N(5)	98(10)	54(7)	35(6)	-1(5)	25(7)	-18(7)
C(1)	88(13)	70(11)	51(9)	8(8)	27(9)	-3(10)
C(2)	94(13)	63(9)	44(8)	-3(7)	33(9)	-12(9)
C(3)	33(8)	100(14)	60(10)	14(9)	7(7)	11(8)
C(4)	114(16)	58(9)	57(10)	-6(8)	48(11)	-19(10)
C(5)	117(15)	46(8)	61(10)	3(7)	61(11)	-4(9)
C(6)	130(20)	89(15)	130(20)	19(14)	85(18)	-20(14)
C(7)	220(30)	97(17)	200(30)	5(19)	190(30)	13(19)
C(8)	280(50)	73(15)	160(30)	-1(16)	180(30)	-20(20)
C(9)	200(30)	103(19)	120(20)	-6(15)	110(20)	-30(20)
C(10)	170(20)	53(10)	75(12)	-2(9)	85(15)	-14(12)
C(11)	83(12)	49(8)	74(11)	11(8)	41(10)	2(8)
C(12)	108(19)	63(12)	96(17)	23(12)	6(15)	-22(13)
C(13)	82(16)	96(18)	170(30)	43(18)	80(20)	20(14)
C(14)	110(20)	103(18)	150(30)	46(19)	90(20)	26(16)
C(15)	82(14)	99(15)	140(20)	52(14)	76(15)	21(12)
C(16)	135(16)	52(8)	48(9)	-9(7)	49(10)	-34(10)
C(17)	49(8)	62(9)	56(8)	-7(7)	28(7)	-10(7)
C(18)	84(11)	62(9)	54(9)	-2(7)	42(9)	-4(8)
C(19)	105(15)	70(11)	59(10)	-9(9)	39(11)	-22(10)
C(20)	82(12)	50(8)	76(11)	-13(8)	39(10)	-16(8)
C(21)	81(11)	57(9)	61(10)	7(7)	38(9)	-13(8)
C(22)	74(10)	57(8)	46(8)	-15(6)	32(8)	-20(7)
C(23)	190(30)	77(13)	44(10)	0(9)	34(13)	-55(15)
C(24)	94(13)	67(10)	35(7)	9(7)	25(8)	-25(9)



C(25)	79(12)	100(14)	47(9)	12(9)	34(9)	-9(10)
C(26)	112(15)	72(11)	50(9)	13(8)	46(10)	28(11)
C(27)	81(15)	270(40)	79(15)	-20(20)	36(13)	-10(20)
C(28)	300(50)	170(30)	190(30)	10(20)	220(40)	40(30)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **1** (i9331).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	4414	7055	2706	133
H(7)	4721	6017	1894	156
H(8)	3140	4978	791	168
H(9)	1232	5064	344	154
H(12)	-1289	6883	962	154
H(13)	-2310	7917	1333	141
H(14)	-1289	9077	2469	139
H(15)	659	9141	3240	121
H(16)	1451	9574	1723	101
H(18)	4495	10891	4259	81
H(19)	5355	12979	4532	104
H(20)	4657	14561	3567	92
H(21)	3240	13987	2309	85
H(23A)	980	12773	1073	157
H(23B)	1986	12396	1047	157
H(27A)	2777	9435	731	230
H(27B)	2790	10882	1023	230
H(27C)	2421	10708	213	230
H(28A)	462	7549	-877	258
H(28B)	1708	7902	-135	258
H(28C)	1111	8837	-848	258

附錄五 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L2})$ ] (**2**)的原子參數、熱參數、鍵

長鍵角與平移參數

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **2** (7689).

Identification code	7689	
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_7\text{Re}_2$	
Formula weight	1222.28	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pnma</i>	
Unit cell dimensions	$a = 11.0604(3)$ Å	脈 $\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.2102(4)$ Å	角 $\beta = 90^\circ$
	$c = 27.2689(8)$ Å	角 $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4587.5(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$1.770$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$5.333$ mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	2376	
Crystal size	$0.40 \times 0.18 \times 0.02$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.37 to 25.02°.	
Index ranges	$-7 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 18$ , $-32 \leq l \leq 30$	
Reflections collected	12395	
Independent reflections	4185 [R(int) = 0.1372]	
Completeness to theta = 25.02°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5467 and 0.3443	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	4185 / 0 / 282	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.210	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0956, wR2 = 0.2459	
R indices (all data)	R1 = 0.1286, wR2 = 0.2759	
Largest diff. peak and hole	1.399 and -5.259 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **2** (7689).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2052(1)	607(1)	1177(1)	34(1)
O(1)	934(18)	-759(11)	459(7)	88(6)
O(2)	68(14)	61(11)	1893(6)	76(5)
O(3)	3812(15)	-709(10)	1646(7)	74(5)
O(4)	2309(19)	7500	702(8)	69(7)
N(1)	3437(12)	1022(10)	639(5)	31(3)
N(2)	5274(12)	1359(11)	375(5)	40(4)
N(3)	2753(12)	1759(10)	1568(4)	32(3)
N(4)	995(11)	1672(10)	858(5)	36(4)
C(1)	1382(19)	-204(10)	742(7)	44(3)
C(2)	806(16)	257(12)	1630(7)	40(4)
C(3)	3157(18)	-206(10)	1490(8)	44(3)
C(4)	3421(17)	1059(13)	135(6)	39(4)
C(5)	2451(19)	916(15)	-208(7)	50(5)
C(6)	2700(20)	990(20)	-691(8)	75(8)
C(7)	3870(20)	1150(20)	-861(8)	88(10)
C(8)	4840(20)	1316(17)	-526(6)	58(6)
C(9)	4594(17)	1252(15)	-46(7)	52(6)
C(10)	4591(16)	1212(13)	749(6)	41(5)
C(11)	6594(15)	1508(13)	365(7)	42(5)
C(12)	7001(13)	2042(15)	806(7)	48(5)
C(13)	7415(19)	1580(20)	1214(8)	80(10)
C(14)	7865(18)	2080(20)	1621(9)	92(5)
C(15)	5304(16)	2036(14)	2441(6)	48(5)
C(16)	4468(14)	1563(12)	2175(6)	35(4)
C(17)	3666(14)	2053(11)	1903(5)	29(4)
C(18)	2270(20)	2500	1407(8)	27(5)
C(19)	1390(20)	2500	1029(8)	33(6)
C(20)	79(14)	1709(16)	504(6)	45(5)
C(21)	-340(20)	2500	335(9)	53(9)
C(22)	2240(40)	7500	1563(14)	88(9)
C(23)	1680(40)	7500	1072(12)	75(11)
C(24)	380(40)	7500	1064(14)	88(9)

C(25)	2000(40)	5650(30)	2820(20)	69(14)
C(26)	2050(20)	6550(20)	2850(10)	78(8)
C(27)	3100(30)	7070(20)	2896(11)	103(11)
C(28)	960(30)	7103(18)	2804(10)	89(9)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for compound **2** (7689).

---

Re(1)-C(1)	1.865(19)
Re(1)-C(2)	1.925(18)
Re(1)-C(3)	1.94(2)
Re(1)-N(4)	2.179(15)
Re(1)-N(3)	2.193(14)
Re(1)-N(1)	2.212(14)
O(1)-C(1)	1.25(2)
O(2)-C(2)	1.13(2)
O(3)-C(3)	1.14(2)
O(4)-C(23)	1.23(4)
N(1)-C(10)	1.34(2)
N(1)-C(4)	1.38(2)
N(2)-C(10)	1.29(2)
N(2)-C(9)	1.38(2)
N(2)-C(11)	1.48(2)
N(3)-C(18)	1.321(18)
N(3)-C(17)	1.43(2)
N(4)-C(20)	1.40(2)
N(4)-C(19)	1.411(17)
C(4)-C(9)	1.42(3)
C(4)-C(5)	1.44(3)
C(5)-C(6)	1.35(3)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)	1.40(3)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.43(3)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.34(3)
C(8)-H(8)	0.9300
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.52(3)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-C(12)#1	1.39(5)
C(12)-C(13)	1.39(3)
C(13)-C(14)	1.44(4)
C(13)-H(13)	0.9300

C(14)-C(14)#1	1.27(6)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.38(3)
C(15)-C(15)#1	1.41(4)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.38(2)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(17)#1	1.36(3)
C(18)-N(3)#1	1.321(18)
C(18)-C(19)	1.42(3)
C(19)-N(4)#1	1.411(17)
C(20)-C(21)	1.37(2)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-C(20)#1	1.37(2)
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-C(23)	1.47(5)
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-C(24)	1.44(6)
C(24)-H(24A)	0.9600
C(24)-H(24B)	0.9600
C(24)-H(24C)	0.9600
C(25)-C(26)	1.37(5)
C(25)-H(25A)	0.9600
C(25)-H(25B)	0.9600
C(25)-H(25C)	0.9600
C(26)-C(27)	1.42(4)
C(26)-C(28)	1.47(4)
C(27)-C(27)#2	1.31(6)
C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-C(28)#2	1.21(5)
C(28)-H(28)	0.9300
C(1)-Re(1)-C(2)	86.6(8)
C(1)-Re(1)-C(3)	96.2(8)
C(2)-Re(1)-C(3)	89.5(8)
C(1)-Re(1)-N(4)	91.4(7)
C(2)-Re(1)-N(4)	94.5(7)

C(3)-Re(1)-N(4)	171.6(6)
C(1)-Re(1)-N(3)	168.0(7)
C(2)-Re(1)-N(3)	99.3(6)
C(3)-Re(1)-N(3)	94.2(7)
N(4)-Re(1)-N(3)	77.9(5)
C(1)-Re(1)-N(1)	92.4(7)
C(2)-Re(1)-N(1)	178.1(7)
C(3)-Re(1)-N(1)	92.1(7)
N(4)-Re(1)-N(1)	83.9(5)
N(3)-Re(1)-N(1)	81.3(5)
C(10)-N(1)-C(4)	103.0(15)
C(10)-N(1)-Re(1)	124.9(12)
C(4)-N(1)-Re(1)	131.7(12)
C(10)-N(2)-C(9)	108.5(15)
C(10)-N(2)-C(11)	128.3(16)
C(9)-N(2)-C(11)	122.8(15)
C(18)-N(3)-C(17)	103.3(14)
C(18)-N(3)-Re(1)	112.2(10)
C(17)-N(3)-Re(1)	143.9(12)
C(20)-N(4)-C(19)	114.5(17)
C(20)-N(4)-Re(1)	133.9(14)
C(19)-N(4)-Re(1)	111.5(11)
O(1)-C(1)-Re(1)	178.6(17)
O(2)-C(2)-Re(1)	179(2)
O(3)-C(3)-Re(1)	175.6(19)
N(1)-C(4)-C(9)	110.1(17)
N(1)-C(4)-C(5)	130.7(18)
C(9)-C(4)-C(5)	119.1(17)
C(6)-C(5)-C(4)	118(2)
C(6)-C(5)-H(5)	121.1
C(4)-C(5)-H(5)	121.1
C(5)-C(6)-C(7)	122(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.0
C(7)-C(6)-H(6)	119.0
C(6)-C(7)-C(8)	121(2)
C(6)-C(7)-H(7)	119.6
C(8)-C(7)-H(7)	119.6
C(9)-C(8)-C(7)	117(2)



C(9)-C(8)-H(8)	121.3
C(7)-C(8)-H(8)	121.3
C(8)-C(9)-N(2)	134(2)
C(8)-C(9)-C(4)	123(2)
N(2)-C(9)-C(4)	103.5(15)
N(2)-C(10)-N(1)	114.7(16)
N(2)-C(10)-H(10)	122.6
N(1)-C(10)-H(10)	122.6
N(2)-C(11)-C(12)	111.2(14)
N(2)-C(11)-H(11A)	109.4
C(12)-C(11)-H(11A)	109.4
N(2)-C(11)-H(11B)	109.4
C(12)-C(11)-H(11B)	109.4
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(12)#1-C(12)-C(13)	120.2(18)
C(12)#1-C(12)-C(11)	122.3(11)
C(13)-C(12)-C(11)	117(2)
C(12)-C(13)-C(14)	118(3)
C(12)-C(13)-H(13)	121.2
C(14)-C(13)-H(13)	121.2
C(14)#1-C(14)-C(13)	122.2(17)
C(14)#1-C(14)-H(14)	118.9
C(13)-C(14)-H(14)	118.9
C(16)-C(15)-C(15)#1	121.5(11)
C(16)-C(15)-H(15)	119.3
C(15)#1-C(15)-H(15)	119.3
C(17)-C(16)-C(15)	115.7(17)
C(17)-C(16)-H(16)	122.2
C(15)-C(16)-H(16)	122.2
C(17)#1-C(17)-C(16)	122.8(10)
C(17)#1-C(17)-N(3)	108.2(9)
C(16)-C(17)-N(3)	129.0(16)
N(3)#1-C(18)-N(3)	117.0(19)
N(3)#1-C(18)-C(19)	121.3(10)
N(3)-C(18)-C(19)	121.3(10)
N(4)-C(19)-N(4)#1	126(2)
N(4)-C(19)-C(18)	116.8(10)
N(4)#1-C(19)-C(18)	116.8(10)

C(21)-C(20)-N(4)	121(2)
C(21)-C(20)-H(20)	119.6
N(4)-C(20)-H(20)	119.6
C(20)#1-C(21)-C(20)	123(2)
C(20)#1-C(21)-H(21)	118.6
C(20)-C(21)-H(21)	118.6
C(23)-C(22)-H(22A)	109.5
C(23)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(23)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
O(4)-C(23)-C(24)	124(4)
O(4)-C(23)-C(22)	120(4)
C(24)-C(23)-C(22)	116(3)
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(26)-C(25)-H(25A)	109.5
C(26)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(26)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(25)-C(26)-C(27)	127(3)
C(25)-C(26)-C(28)	122(3)
C(27)-C(26)-C(28)	111(3)
C(27)#2-C(27)-C(26)	124.1(18)
C(27)#2-C(27)-H(27)	117.9
C(26)-C(27)-H(27)	117.9
C(28)#2-C(28)-C(26)	125.1(16)
C(28)#2-C(28)-H(28)	117.5
C(26)-C(28)-H(28)	117.5

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **2** (7689). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Re(1)	22(1)	38(1)	43(1)	-6(1)	5(1)	-2(1)
O(1)	94(14)	67(11)	103(14)	-52(10)	-18(11)	-19(10)
O(2)	62(10)	73(11)	93(12)	13(10)	52(10)	-13(9)
O(3)	69(11)	53(9)	100(13)	23(9)	23(10)	38(8)
O(4)	41(12)	110(20)	50(13)	0	11(10)	0
N(1)	16(6)	36(8)	42(8)	-12(7)	5(6)	3(6)
N(2)	21(7)	62(10)	38(8)	8(8)	15(7)	-2(7)
N(3)	30(7)	48(9)	19(6)	1(6)	-8(5)	-2(7)
N(4)	11(6)	57(10)	41(8)	-17(7)	9(6)	-4(6)
C(1)	60(9)	5(5)	67(9)	2(6)	20(7)	-10(6)
C(2)	39(10)	29(9)	51(11)	-13(9)	8(9)	-5(8)
C(3)	60(9)	5(5)	67(9)	2(6)	20(7)	-10(6)
C(4)	43(10)	36(10)	38(10)	-3(8)	5(8)	11(9)
C(5)	38(10)	78(15)	35(10)	-7(10)	-9(9)	18(11)
C(6)	53(14)	130(20)	44(12)	1(15)	3(11)	23(16)
C(7)	62(16)	160(30)	40(12)	-12(15)	5(12)	32(18)
C(8)	52(13)	98(18)	23(9)	10(10)	6(9)	31(13)
C(9)	38(11)	79(16)	40(11)	2(10)	16(9)	24(11)
C(10)	31(9)	63(13)	29(9)	-14(9)	1(8)	-4(9)
C(11)	21(8)	40(10)	64(12)	9(9)	21(9)	-7(8)
C(12)	10(7)	93(16)	43(10)	12(10)	10(7)	-11(8)
C(13)	26(10)	160(30)	57(14)	33(17)	11(10)	19(15)
C(14)	31(11)	173	70(15)	31(17)	-5(10)	1(13)
C(15)	34(9)	75(14)	37(10)	-9(9)	-1(8)	17(9)
C(16)	18(8)	45(11)	41(9)	20(8)	-4(7)	-2(7)
C(17)	24(8)	40(9)	24(7)	10(7)	1(6)	-7(7)
C(18)	27(12)	34(13)	22(11)	0	-5(9)	0
C(19)	26(13)	49(16)	23(11)	0	7(10)	0
C(20)	12(8)	93(17)	30(9)	-12(10)	2(7)	-3(9)
C(21)	3(10)	130(30)	23(12)	0	3(10)	0
C(22)	90(20)	100(20)	73(18)	0	39(17)	0
C(23)	110(30)	80(30)	38(18)	0	10(20)	0
C(24)	90(20)	100(20)	73(18)	0	39(17)	0

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **2** (7689).

	x	y	z	U(eq)
H(5)	1676	779	-101	60
H(6)	2080	924	-917	90
H(7)	4022	1158	-1196	105
H(8)	5611	1460	-637	69
H(10)	4875	1236	1070	49
H(11A)	6810	1817	66	50
H(11B)	7009	946	365	50
H(13)	7399	970	1223	95
H(14)	8166	1788	1893	110
H(15)	5881	1737	2624	58
H(16)	4447	952	2179	42
H(20)	-248	1190	382	54
H(21)	-941	2500	95	63
H(22A)	3101	7500	1530	132
H(22B)	1987	6985	1739	132
H(22C)	1987	8015	1739	132
H(24A)	99	7500	731	132
H(24B)	81	8015	1229	132
H(24C)	81	6985	1229	132
H(25A)	1173	5468	2776	104
H(25B)	2312	5397	3116	104
H(25C)	2471	5454	2545	104
H(27)	3842	6781	2928	124
H(28)	222	6821	2773	107

附錄六 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L3})$ ] (**3**)的原子參數、熱參數、鍵長

鍵角與平移參數

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **3** (IC12837).

Identification code	ic12837	
Empirical formula	$\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_6\text{Re}_2$	
Formula weight	1114.15	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/m$	
Unit cell dimensions	$a = 8.6324(6)$ Å	脉 $\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.9646(16)$ Å	角 $\beta = 108.866(1)^\circ$
	$c = 10.7844(8)$ Å	角 $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1934.9(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	$1.912$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$6.310$ mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	1072	
Crystal size	$0.25 \times 0.22 \times 0.15$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.85 to 27.49°.	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 10, -28 \leq k \leq 27, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	16647	
Independent reflections	4526 [R(int) = 0.0423]	
Completeness to theta = 27.49°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4512 and 0.3015	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	4526 / 4 / 342	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.044	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0810	
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0879	
Largest diff. peak and hole	0.931 and -0.548 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **3** (IC12837).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Re	1910(1)	1303(1)	1060(1)	51(1)
C(4)	3340(30)	2868(9)	720(20)	54(4)
N(2)	928(11)	2081(5)	1851(8)	36(2)
Re'	1661(1)	1071(1)	1144(1)	46(1)
N(1)	3167(17)	1827(6)	708(12)	46(3)
N(2')	806(10)	1885(4)	1874(8)	36(2)
N(3)	3605(5)	1139(2)	3073(4)	68(1)
N(4)	4507(5)	1192(2)	5248(4)	59(1)
C(1)	830(30)	642(11)	1590(20)	83(8)
C(2)	2910(20)	752(9)	140(16)	82(6)
C(3)	171(14)	1406(5)	-533(11)	57(3)
O(1)	230(30)	219(7)	1760(30)	99(7)
O(2)	3500(16)	487(6)	-468(11)	107(4)
O(3)	-997(11)	1481(5)	-1444(9)	79(3)
C(1')	350(40)	496(11)	1690(30)	89(9)
C(2')	2540(20)	459(10)	431(17)	77(6)
C(3')	-85(12)	1154(5)	-433(9)	45(2)
O(1')	-390(20)	124(9)	1920(20)	88(6)
O(2')	3117(15)	72(6)	-79(14)	108(4)
O(3')	-1204(10)	1194(4)	-1351(8)	61(2)
C(5)	5174(18)	2324(16)	-34(14)	88(13)
C(6')	4570(30)	2869(10)	180(20)	72(7)
C(6)	4470(30)	1792(8)	203(17)	64(5)
C(7)	2730(13)	2369(14)	969(10)	52(10)
C(8)	1479(10)	2383(8)	1582(7)	36(5)
C(9)	-301(5)	2173(2)	2401(4)	49(1)
C(10)	-1316(6)	1856(2)	2909(5)	59(1)
C(11)	-2345(6)	2184(2)	3407(5)	62(1)
C(12)	3359(7)	1357(3)	4139(5)	85(2)
C(13)	5056(5)	804(2)	3549(4)	45(1)
C(14)	5932(6)	485(2)	2894(5)	51(1)
C(15)	7307(7)	195(3)	3648(5)	70(2)

C(16)	7819(7)	220(3)	5007(5)	72(2)
C(17)	6993(6)	535(2)	5666(5)	53(1)
C(18)	5593(5)	831(2)	4909(4)	43(1)
C(19)	4544(7)	1355(3)	6576(5)	65(1)
C(20)	1297(8)	2500	6584(6)	53(2)
C(21)	2058(6)	1949(2)	6592(4)	53(1)
C(22)	3685(6)	1950(2)	6594(4)	53(1)
C(23)	4489(8)	2500	6590(6)	56(2)
C(24)	1110(8)	1373(3)	6532(6)	74(2)
C(25)	6238(9)	2500	6554(8)	83(3)

---

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for compound **3** (IC12837).

Re-C(3)	1.895(11)
Re-C(1)	1.909(9)
Re-C(2)	1.933(17)
Re-N(2)	2.200(10)
Re-N(3)	2.220(4)
Re-C(4)#1	2.29(2)
Re-C(7)	2.46(3)
Re-C(8)	2.496(16)
C(4)-C(7)#1	0.84(2)
C(4)-C(7)	1.28(4)
C(4)-C(6')	1.37(3)
C(4)-C(4)#1	1.62(4)
C(4)-Re#1	2.29(2)
N(2)-C(8)	0.917(14)
N(2)-C(8)#1	1.335(19)
N(2)-C(9)	1.387(10)
N(2)-N(2)#1	1.84(2)
Re'-C(2')	1.83(2)
Re'-C(3')	1.881(10)
Re'-C(1')	1.913(9)
Re'-N(2')	2.177(9)
Re'-N(3)	2.216(4)
Re'-N(1)	2.251(12)
N(1)-C(7)	1.31(3)
N(1)-C(6)	1.40(3)
N(1)-C(7)#1	1.85(3)
N(2')-C(8)	1.324(17)
N(2')-C(9)	1.409(9)
N(2')-C(8)#1	1.771(18)
N(3)-C(12)	1.324(6)
N(3)-C(13)	1.400(6)
N(4)-C(12)	1.333(6)
N(4)-C(18)	1.364(5)
N(4)-C(19)	1.467(6)
C(1)-O(1)	1.106(10)
C(2)-O(2)	1.117(18)



C(3)-O(3)	1.169(12)
C(1')-O(1')	1.110(9)
C(2')-O(2')	1.20(2)
C(3')-O(3')	1.142(11)
C(5)-C(6')#1	0.76(2)
C(5)-C(5)#1	0.77(7)
C(5)-C(6')	1.35(4)
C(5)-C(6)	1.38(4)
C(6')-C(5)#1	0.76(2)
C(6')-C(6')#1	1.62(4)
C(7)-C(7)#1	0.57(6)
C(7)-C(4)#1	0.84(2)
C(7)-C(8)	1.438(14)
C(7)-C(8)#1	1.54(2)
C(7)-N(1)#1	1.85(3)
C(8)-C(8)#1	0.51(3)
C(8)-N(2)#1	1.335(19)
C(8)-C(7)#1	1.54(2)
C(8)-N(2')#1	1.771(18)
C(9)-C(10)	1.364(7)
C(9)-C(9)#1	1.438(10)
C(10)-C(11)	1.380(7)
C(11)-C(11)#1	1.387(10)
C(13)-C(14)	1.380(6)
C(13)-C(18)	1.389(6)
C(14)-C(15)	1.361(7)
C(15)-C(16)	1.389(7)
C(16)-C(17)	1.350(7)
C(17)-C(18)	1.382(6)
C(19)-C(22)	1.506(7)
C(20)-C(21)	1.375(6)
C(20)-C(21)#1	1.375(6)
C(21)-C(22)	1.404(6)
C(21)-C(24)	1.497(7)
C(22)-C(23)	1.393(6)
C(23)-C(22)#1	1.393(6)
C(23)-C(25)	1.523(9)
C(3)-Re-C(1)	92.4(7)

C(3)-Re-C(2)	87.9(6)
C(1)-Re-C(2)	91.2(12)
C(3)-Re-N(2)	88.1(4)
C(1)-Re-N(2)	100.8(11)
C(2)-Re-N(2)	167.5(6)
C(3)-Re-N(3)	170.0(4)
C(1)-Re-N(3)	79.4(6)
C(2)-Re-N(3)	98.0(5)
N(2)-Re-N(3)	87.8(2)
C(3)-Re-C(4)#1	94.0(6)
C(1)-Re-C(4)#1	172.2(9)
C(2)-Re-C(4)#1	93.6(9)
N(2)-Re-C(4)#1	74.9(7)
N(3)-Re-C(4)#1	93.8(5)
C(3)-Re-C(7)	90.2(4)
C(1)-Re-C(7)	155.6(11)
C(2)-Re-C(7)	113.2(7)
N(2)-Re-C(7)	55.0(5)
N(3)-Re-C(7)	94.9(3)
C(4)#1-Re-C(7)	20.0(6)
C(3)-Re-C(8)	87.6(4)
C(1)-Re-C(8)	122.1(11)
C(2)-Re-C(8)	146.5(6)
N(2)-Re-C(8)	21.3(3)
N(3)-Re-C(8)	91.9(2)
C(4)#1-Re-C(8)	53.7(7)
C(7)-Re-C(8)	33.7(4)
C(7)#1-C(4)-C(7)	21(2)
C(7)#1-C(4)-C(6')	142(2)
C(7)-C(4)-C(6')	121(2)
C(7)#1-C(4)-C(4)#1	52(2)
C(7)-C(4)-C(4)#1	31.1(13)
C(6')-C(4)-C(4)#1	90.0(13)
C(7)#1-C(4)-Re#1	91(2)
C(7)-C(4)-Re#1	111.7(15)
C(6')-C(4)-Re#1	126.8(16)
C(4)#1-C(4)-Re#1	142.6(6)
C(8)-N(2)-C(8)#1	15.3(10)

C(8)-N(2)-C(9)	125.3(12)
C(8)#1-N(2)-C(9)	109.9(11)
C(8)-N(2)-N(2)#1	43.6(9)
C(8)#1-N(2)-N(2)#1	28.3(7)
C(9)-N(2)-N(2)#1	81.7(5)
C(8)-N(2)-Re	97.8(9)
C(8)#1-N(2)-Re	113.0(7)
C(9)-N(2)-Re	136.2(7)
N(2)#1-N(2)-Re	141.0(3)
C(2')-Re'-C(3')	90.7(6)
C(2')-Re'-C(1')	90.8(10)
C(3')-Re'-C(1')	87.9(13)
C(2')-Re'-N(2')	171.9(6)
C(3')-Re'-N(2')	88.9(4)
C(1')-Re'-N(2')	97.3(9)
C(2')-Re'-N(3)	98.7(6)
C(3')-Re'-N(3)	169.9(3)
C(1')-Re'-N(3)	95.6(12)
N(2')-Re'-N(3)	81.2(2)
C(2')-Re'-N(1)	96.1(7)
C(3')-Re'-N(1)	95.0(5)
C(1')-Re'-N(1)	172.5(9)
N(2')-Re'-N(1)	75.9(5)
N(3)-Re'-N(1)	80.4(3)
C(7)-N(1)-C(6)	117.2(12)
C(7)-N(1)-C(7)#1	7.4(8)
C(6)-N(1)-C(7)#1	109.9(12)
C(7)-N(1)-Re'	113.7(9)
C(6)-N(1)-Re'	129.1(11)
C(7)#1-N(1)-Re'	120.9(10)
C(8)-N(2')-C(9)	97.6(8)
C(8)-N(2')-C(8)#1	9.4(6)
C(9)-N(2')-C(8)#1	88.2(7)
C(8)-N(2')-Re'	111.5(7)
C(9)-N(2')-Re'	150.2(6)
C(8)#1-N(2')-Re'	120.8(6)
C(12)-N(3)-C(13)	104.3(4)
C(12)-N(3)-Re'	123.6(4)

C(13)-N(3)-Re'	128.7(3)
C(12)-N(3)-Re	123.4(3)
C(13)-N(3)-Re	132.3(3)
Re'-N(3)-Re	14.79(4)
C(12)-N(4)-C(18)	107.1(4)
C(12)-N(4)-C(19)	125.8(4)
C(18)-N(4)-C(19)	127.2(4)
O(1)-C(1)-Re	170(3)
O(2)-C(2)-Re	172.5(19)
O(3)-C(3)-Re	173.5(10)
O(1')-C(1')-Re'	173(2)
O(2')-C(2')-Re'	177.4(18)
O(3')-C(3')-Re'	176.0(10)
C(6')#1-C(5)-C(5)#1	124(4)
C(6')#1-C(5)-C(6')	96(4)
C(5)#1-C(5)-C(6')	27.7(10)
C(6')#1-C(5)-C(6)	24(3)
C(5)#1-C(5)-C(6)	147.9(11)
C(6')-C(5)-C(6)	120.2(13)
C(5)#1-C(6')-C(5)	28(3)
C(5)#1-C(6')-C(4)	146(4)
C(5)-C(6')-C(4)	118(2)
C(5)#1-C(6')-C(6')#1	56(4)
C(5)-C(6')-C(6')#1	27.7(10)
C(4)-C(6')-C(6')#1	90.0(13)
C(5)-C(6)-N(1)	118.9(16)
C(7)#1-C(7)-C(4)#1	128(2)
C(7)#1-C(7)-C(4)	31.1(13)
C(4)#1-C(7)-C(4)	97(3)
C(7)#1-C(7)-N(1)	155.7(7)
C(4)#1-C(7)-N(1)	28(2)
C(4)-C(7)-N(1)	124.7(13)
C(7)#1-C(7)-C(8)	88.8(13)
C(4)#1-C(7)-C(8)	143(3)
C(4)-C(7)-C(8)	120(2)
N(1)-C(7)-C(8)	115.5(17)
C(7)#1-C(7)-C(8)#1	69.3(12)
C(4)#1-C(7)-C(8)#1	162(3)

C(4)-C(7)-C(8)#1	100(2)
N(1)-C(7)-C(8)#1	134.9(17)
C(8)-C(7)-C(8)#1	19.5(12)
C(7)#1-C(7)-N(1)#1	17.0(7)
C(4)#1-C(7)-N(1)#1	111.5(18)
C(4)-C(7)-N(1)#1	14.4(13)
N(1)-C(7)-N(1)#1	138.7(12)
C(8)-C(7)-N(1)#1	105.7(19)
C(8)#1-C(7)-N(1)#1	86.2(18)
C(7)#1-C(7)-Re	162.3(4)
C(4)#1-C(7)-Re	69(2)
C(4)-C(7)-Re	165.2(16)
N(1)-C(7)-Re	41.1(8)
C(8)-C(7)-Re	74.5(11)
C(8)#1-C(7)-Re	93.9(11)
N(1)#1-C(7)-Re	173.3(7)
C(8)#1-C(8)-N(2)	136.4(9)
C(8)#1-C(8)-N(2')	145.8(6)
N(2)-C(8)-N(2')	9.5(9)
C(8)#1-C(8)-N(2)#1	28.3(7)
N(2)-C(8)-N(2)#1	108.1(13)
N(2')-C(8)-N(2)#1	117.5(8)
C(8)#1-C(8)-C(7)	91.2(13)
N(2)-C(8)-C(7)	132.4(18)
N(2')-C(8)-C(7)	123.0(16)
N(2)#1-C(8)-C(7)	119.5(17)
C(8)#1-C(8)-C(7)#1	69.3(12)
N(2)-C(8)-C(7)#1	154.3(18)
N(2')-C(8)-C(7)#1	144.9(16)
N(2)#1-C(8)-C(7)#1	97.6(16)
C(7)-C(8)-C(7)#1	22(2)
C(8)#1-C(8)-N(2')#1	24.9(5)
N(2)-C(8)-N(2')#1	111.5(10)
N(2')-C(8)-N(2')#1	120.9(9)
N(2)#1-C(8)-N(2')#1	3.5(6)
C(7)-C(8)-N(2')#1	116.1(15)
C(7)#1-C(8)-N(2')#1	94.2(14)
C(8)#1-C(8)-Re	162.0(2)

N(2)-C(8)-Re	60.9(9)
N(2')-C(8)-Re	51.4(6)
N(2)#1-C(8)-Re	167.6(8)
C(7)-C(8)-Re	71.7(13)
C(7)#1-C(8)-Re	93.5(12)
N(2')#1-C(8)-Re	170.0(6)
C(10)-C(9)-N(2)	141.0(7)
C(10)-C(9)-N(2')	122.7(6)
N(2)-C(9)-N(2')	18.4(5)
C(10)-C(9)-C(9)#1	120.6(3)
N(2)-C(9)-C(9)#1	98.3(5)
N(2')-C(9)-C(9)#1	116.6(4)
C(9)-C(10)-C(11)	117.9(5)
C(10)-C(11)-C(11)#1	121.5(3)
N(3)-C(12)-N(4)	113.5(4)
C(14)-C(13)-C(18)	120.8(4)
C(14)-C(13)-N(3)	130.7(4)
C(18)-C(13)-N(3)	108.6(4)
C(15)-C(14)-C(13)	116.6(5)
C(14)-C(15)-C(16)	122.0(5)
C(17)-C(16)-C(15)	122.2(5)
C(16)-C(17)-C(18)	116.2(5)
N(4)-C(18)-C(17)	131.3(4)
N(4)-C(18)-C(13)	106.5(4)
C(17)-C(18)-C(13)	122.2(4)
N(4)-C(19)-C(22)	111.7(4)
C(21)-C(20)-C(21)#1	123.2(6)
C(20)-C(21)-C(22)	118.3(5)
C(20)-C(21)-C(24)	119.3(5)
C(22)-C(21)-C(24)	122.3(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.0(5)
C(23)-C(22)-C(19)	120.3(5)
C(21)-C(22)-C(19)	119.6(5)
C(22)-C(23)-C(22)#1	120.2(6)
C(22)-C(23)-C(25)	119.9(3)
C(22)#1-C(23)-C(25)	119.9(3)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **3** (IC12837). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Re	56(1)	61(1)	32(1)	-11(1)	6(1)	15(1)
C(4)	44(9)	75(15)	40(7)	2(10)	10(6)	6(10)
Re'	48(1)	59(1)	31(1)	-9(1)	10(1)	3(1)
N(1)	29(5)	86(10)	20(4)	-8(7)	2(3)	-3(7)
N(3)	57(3)	107(4)	33(2)	-13(2)	5(2)	33(2)
N(4)	52(2)	89(3)	32(2)	-6(2)	8(2)	23(2)
C(1)	89(18)	85(16)	41(8)	-15(9)	-24(9)	12(11)
C(2)	65(11)	142(18)	40(7)	-17(9)	18(6)	47(11)
O(1)	75(14)	100(19)	100(14)	-53(16)	-2(10)	24(13)
O(2)	110(9)	140(11)	61(6)	-42(7)	14(6)	49(9)
C(1')	69(14)	72(18)	103(17)	-79(17)	-2(10)	3(15)
C(2')	49(8)	131(17)	45(9)	-27(9)	5(6)	-9(9)
O(1')	101(15)	79(8)	93(8)	-6(6)	45(10)	-19(9)
O(2')	82(7)	138(11)	97(10)	-69(9)	21(6)	18(8)
C(5)	48(8)	180(40)	37(6)	-1(8)	14(5)	-23(13)
C(6')	47(12)	100(20)	58(9)	-1(13)	9(7)	-27(15)
C(6)	57(8)	108(15)	25(5)	0(9)	12(5)	6(11)
C(7)	41(5)	80(30)	31(4)	0(6)	8(4)	-4(7)
C(8)	44(4)	32(15)	27(3)	-5(4)	6(3)	-4(4)
C(9)	40(2)	71(3)	31(2)	0(2)	6(2)	4(2)
C(10)	62(3)	64(3)	53(3)	-3(2)	20(3)	3(3)
C(11)	60(3)	74(3)	59(3)	3(3)	30(3)	0(3)
C(12)	73(4)	140(6)	34(3)	-15(3)	6(3)	54(4)
C(13)	42(2)	53(3)	42(2)	0(2)	14(2)	10(2)
C(14)	59(3)	49(3)	47(3)	-3(2)	22(2)	7(2)
C(15)	76(4)	72(4)	65(4)	-8(3)	28(3)	27(3)
C(16)	68(4)	77(4)	65(4)	1(3)	12(3)	31(3)
C(17)	63(3)	46(3)	44(3)	3(2)	10(2)	7(2)
C(18)	42(2)	48(3)	38(2)	-1(2)	12(2)	2(2)
C(19)	59(3)	96(4)	36(3)	-7(3)	13(2)	21(3)
C(20)	45(4)	72(5)	49(4)	0	24(3)	0
C(21)	53(3)	73(4)	35(2)	-4(2)	16(2)	-3(2)
C(22)	51(3)	80(4)	25(2)	-3(2)	10(2)	9(2)

C(23)	39(3)	107(6)	21(3)	0	10(3)	0
C(24)	77(4)	72(4)	80(4)	-3(3)	33(3)	-2(3)
C(25)	43(4)	151(8)	54(5)	0	15(4)	0

---



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **3** (IC12837).

	x	y	z	U(eq)
H(5)	6084	2313	-361	106
H(6')	5003	3238	-59	86
H(6)	4902	1407	55	76
H(10)	-1314	1433	2919	71
H(11)	-3054	1977	3750	74
H(12)	2471	1601	4116	102
H(14)	5599	470	1984	61
H(15)	7923	-27	3240	84
H(16)	8764	12	5480	87
H(17)	7345	553	6576	63
H(19A)	5672	1386	7140	77
H(19B)	4020	1036	6919	77
H(20)	215	2500	6572	64
H(24A)	-1	1471	6458	111
H(24B)	1598	1141	7315	111
H(24C)	1124	1139	5784	111
H(25A)	6939	2705	7316	124
H(25B)	6274	2708	5780	124
H(25C)	6604	2088	6542	124

附錄七 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L4})$ ] (4)的原子參數、熱參數、鍵長

鍵角與平移參數

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound 4 (i9282).

Identification code	i9282	
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{Re}_2$	
Formula weight	917.90	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Cmcm</i>	
Unit cell dimensions	$a = 17.1620(7)$ Å	脉 $\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.1057(7)$ Å	角 $\beta = 90^\circ$
	$c = 12.7641(7)$ Å	角 $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2870.9(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$2.124$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$8.478$ mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	1728	
Crystal size	$0.12 \times 0.10 \times 0.08$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.96 to 27.41°.	
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	13904	
Independent reflections	1744 [R(int) = 0.0537]	
Completeness to theta = 27.41°	98.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	1744 / 0 / 136	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.074	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0374, wR2 = 0.0799$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0681, wR2 = 0.0907$	
Largest diff. peak and hole	$1.527$ and $-1.474$ e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **4** (i9282).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	3307(1)	3606(1)	2500	54(1)
O(1)	3010(5)	5900(6)	2500	142(5)
O(2)	2048(4)	3388(4)	4188(5)	91(2)
N(1)	4374(11)	3730(20)	1599(16)	39(5)
N(2)	4239(16)	3660(30)	1260(30)	78(11)
N(3)	3606(4)	1960(5)	2500	46(2)
C(1)	3129(5)	5041(8)	2500	87(5)
C(2)	2533(4)	3450(5)	3547(7)	62(2)
C(3)	5000	3740(20)	2185(14)	20(5)
C(4)	4582(11)	3686(13)	554(17)	51(5)
C(5)	4209(6)	3659(6)	-125(12)	91(3)
C(6)	4593(9)	3613(8)	-1255(11)	55(4)
C(7)	5000	3670(20)	1693(18)	37(7)
C(8)	5000	3670(13)	-431(18)	60(5)
C(9)	3733(4)	1448(5)	1619(6)	59(2)
C(10)	4003(4)	461(5)	1595(6)	68(2)
C(11)	4183(5)	-47(7)	2500	59(3)
C(12)	4594(7)	-1072(8)	2500	105(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for compound **4** (i9282).

Re(1)-C(2)#1	1.895(9)
Re(1)-C(2)	1.895(9)
Re(1)-C(1)	1.905(11)
Re(1)-N(1)#1	2.170(18)
Re(1)-N(1)	2.170(18)
Re(1)-N(3)	2.217(7)
Re(1)-N(2)#1	2.25(4)
Re(1)-N(2)	2.25(4)
O(1)-C(1)	1.144(12)
O(2)-C(2)	1.169(9)
N(1)-C(3)	1.31(2)
N(1)-C(4)	1.38(3)
N(1)-C(3)#1	1.89(3)
N(2)-C(7)	1.42(2)
N(2)-C(5)	1.77(3)
N(3)-C(9)	1.328(8)
N(3)-C(9)#1	1.328(8)
C(3)-C(7)	0.633(19)
C(3)-C(3)#1	0.80(3)
C(3)-N(1)#2	1.31(2)
C(3)-C(7)#1	1.43(3)
C(3)-N(2)#2	1.76(2)
C(3)-N(1)#3	1.89(3)
C(3)-N(1)#1	1.89(3)
C(4)-C(5)	1.08(2)
C(4)-C(4)#2	1.43(4)
C(5)-C(8)	1.412(11)
C(5)-C(6)	1.587(18)
C(6)-C(6)#2	1.40(3)
C(7)-N(1)#2	1.083(19)
C(7)-N(2)#2	1.42(2)
C(7)-C(3)#1	1.43(3)
C(7)-C(4)#2	1.62(3)
C(8)-C(6)#2	1.26(2)
C(8)-C(5)#2	1.412(11)
C(8)-C(4)#2	1.45(3)

C(9)-C(10)	1.374(9)
C(10)-C(11)	1.369(8)
C(11)-C(10)#1	1.369(8)
C(11)-C(12)	1.517(13)
C(12)-C(12)#2	1.39(2)
C(2)#1-Re(1)-C(2)	89.7(4)
C(2)#1-Re(1)-C(1)	89.7(3)
C(2)-Re(1)-C(1)	89.7(3)
C(2)#1-Re(1)-N(1)#1	166.9(6)
C(2)-Re(1)-N(1)#1	103.1(6)
C(1)-Re(1)-N(1)#1	93.4(7)
C(2)#1-Re(1)-N(1)	103.1(6)
C(2)-Re(1)-N(1)	166.9(6)
C(1)-Re(1)-N(1)	93.4(7)
N(1)#1-Re(1)-N(1)	64.0(11)
C(2)#1-Re(1)-N(3)	93.3(2)
C(2)-Re(1)-N(3)	93.3(2)
C(1)-Re(1)-N(3)	175.8(3)
N(1)#1-Re(1)-N(3)	83.1(7)
N(1)-Re(1)-N(3)	83.1(7)
C(2)#1-Re(1)-N(2)#1	175.7(9)
C(2)-Re(1)-N(2)#1	90.3(6)
C(1)-Re(1)-N(2)#1	94.6(9)
N(1)#1-Re(1)-N(2)#1	12.8(8)
N(1)-Re(1)-N(2)#1	76.7(7)
N(3)-Re(1)-N(2)#1	82.4(9)
C(2)#1-Re(1)-N(2)	90.3(6)
C(2)-Re(1)-N(2)	175.7(9)
C(1)-Re(1)-N(2)	94.6(9)
N(1)#1-Re(1)-N(2)	76.7(7)
N(1)-Re(1)-N(2)	12.8(8)
N(3)-Re(1)-N(2)	82.4(9)
N(2)#1-Re(1)-N(2)	89.4(11)
C(3)-N(1)-C(4)	109.9(14)
C(3)-N(1)-C(3)#1	20.4(10)
C(4)-N(1)-C(3)#1	130.3(12)
C(3)-N(1)-Re(1)	112.9(14)
C(4)-N(1)-Re(1)	136.5(14)

C(3)#1-N(1)-Re(1)	92.5(9)
C(7)-N(2)-C(5)	115(2)
C(7)-N(2)-Re(1)	112(2)
C(5)-N(2)-Re(1)	133.0(12)
C(9)-N(3)-C(9)#1	115.8(8)
C(9)-N(3)-Re(1)	122.0(4)
C(9)#1-N(3)-Re(1)	122.0(4)
O(1)-C(1)-Re(1)	178.9(8)
O(2)-C(2)-Re(1)	177.7(6)
C(7)-C(3)-C(3)#1	173(5)
C(7)-C(3)-N(1)	55.4(12)
C(3)#1-C(3)-N(1)	124.9(11)
C(7)-C(3)-N(1)#2	55.4(12)
C(3)#1-C(3)-N(1)#2	124.9(11)
N(1)-C(3)-N(1)#2	110(2)
C(7)-C(3)-C(7)#1	170(7)
C(3)#1-C(3)-C(7)#1	3(2)
N(1)-C(3)-C(7)#1	124.8(11)
N(1)#2-C(3)-C(7)#1	124.8(11)
C(7)-C(3)-N(2)#2	47.8(13)
C(3)#1-C(3)-N(2)#2	132.1(13)
N(1)-C(3)-N(2)#2	103.0(14)
N(1)#2-C(3)-N(2)#2	7.8(19)
C(7)#1-C(3)-N(2)#2	131.7(14)
C(7)-C(3)-N(1)#3	144.7(11)
C(3)#1-C(3)-N(1)#3	34.7(6)
N(1)-C(3)-N(1)#3	159.6(10)
N(1)#2-C(3)-N(1)#3	90.2(15)
C(7)#1-C(3)-N(1)#3	34.8(6)
N(2)#2-C(3)-N(1)#3	97.4(9)
C(7)-C(3)-N(1)#1	144.7(11)
C(3)#1-C(3)-N(1)#1	34.7(6)
N(1)-C(3)-N(1)#1	90.2(15)
N(1)#2-C(3)-N(1)#1	159.6(10)
C(7)#1-C(3)-N(1)#1	34.8(6)
N(2)#2-C(3)-N(1)#1	166.5(18)
N(1)#3-C(3)-N(1)#1	69.3(12)
C(5)-C(4)-N(1)	128.7(18)

C(5)-C(4)-C(4)#2	126.4(12)
N(1)-C(4)-C(4)#2	104.9(10)
C(4)-C(5)-C(8)	69.7(15)
C(4)-C(5)-C(6)	119.1(15)
C(8)-C(5)-C(6)	49.4(10)
C(4)-C(5)-N(2)	34.8(14)
C(8)-C(5)-N(2)	104.4(16)
C(6)-C(5)-N(2)	153.7(14)
C(6)#2-C(6)-C(5)	114.5(7)
C(3)-C(7)-N(1)#2	95.8(16)
C(3)-C(7)-N(2)	112.8(17)
N(1)#2-C(7)-N(2)	150(2)
C(3)-C(7)-N(2)#2	112.8(17)
N(1)#2-C(7)-N(2)#2	17(2)
N(2)-C(7)-N(2)#2	134(3)
C(3)-C(7)-C(3)#1	4(3)
N(1)#2-C(7)-C(3)#1	96.2(16)
N(2)-C(7)-C(3)#1	113.0(17)
N(2)#2-C(7)-C(3)#1	113.0(17)
C(3)-C(7)-C(4)#2	152.7(17)
N(1)#2-C(7)-C(4)#2	57.4(14)
N(2)-C(7)-C(4)#2	93(2)
N(2)#2-C(7)-C(4)#2	40.8(16)
C(3)#1-C(7)-C(4)#2	153.5(8)
C(6)#2-C(8)-C(5)	139.5(18)
C(6)#2-C(8)-C(5)#2	72.5(9)
C(5)-C(8)-C(5)#2	148(2)
C(6)#2-C(8)-C(4)#2	116.7(11)
C(5)-C(8)-C(4)#2	103.6(19)
C(5)#2-C(8)-C(4)#2	44.2(10)
N(3)-C(9)-C(10)	123.4(7)
C(11)-C(10)-C(9)	121.0(8)
C(10)-C(11)-C(10)#1	115.1(9)
C(10)-C(11)-C(12)	122.4(5)
C(10)#1-C(11)-C(12)	122.4(5)
C(12)#2-C(12)-C(11)	117.7(5)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **4** (i9282). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Re(1)	26(1)	47(1)	89(1)	0	0	2(1)
O(1)	63(5)	52(5)	312(16)	0	0	16(4)
O(2)	60(4)	120(5)	92(5)	13(4)	17(4)	14(3)
N(1)	0(6)	45(10)	73(13)	5(9)	-4(9)	0(6)
N(2)	51(15)	39(8)	150(20)	-9(11)	-82(14)	-9(9)
N(3)	32(4)	41(4)	65(6)	0	0	-3(3)
C(1)	25(5)	59(7)	178(15)	0	0	-3(4)
C(2)	38(4)	63(4)	84(6)	-1(4)	-11(4)	6(3)
C(3)	20(8)	37(8)	3(15)	-18(9)	0	0
C(4)	53(11)	42(7)	60(12)	5(9)	16(9)	5(7)
C(5)	72(6)	47(4)	152(11)	8(6)	32(7)	4(4)
C(6)	73(9)	46(7)	47(8)	8(7)	-12(7)	8(6)
C(7)	65(19)	25(9)	21(16)	-4(13)	0	0
C(8)	58(13)	60(12)	61(15)	-3(11)	0	0
C(9)	50(4)	56(4)	69(5)	-4(4)	-3(4)	-3(3)
C(10)	74(5)	53(4)	79(6)	-16(4)	4(5)	-3(4)
C(11)	40(5)	37(5)	101(9)	0	0	-6(4)
C(12)	83(8)	43(5)	189(16)	0	0	-17(5)



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **4** (i9282).

	x	y	z	U(eq)
H(9)	3635	1774	985	70
H(10)	4064	133	954	82
H(12A)	4420	-1448	3112	126
H(12B)	4420	-1448	1888	126

附錄八 化合物[ $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Bim-C}_6\text{H}_3\text{N})(\mu\text{-L5})$ ] (**5**)的原子參數、熱參數、鍵長

鍵角與平移參數

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **5** (a7555a).

Identification code	a7555a	
Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6\text{Re}_2$	
Formula weight	931.93	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	$P3_12_1$	
Unit cell dimensions	$a = 11.6980(17)$ Å	脉 $\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.6980(17)$ Å	角 $\beta = 90^\circ$
	$c = 48.265(10)$ Å	角 $\gamma = 120^\circ$
Volume	$5719.8(16)$ Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Density (calculated)	$1.623$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$6.384$ mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	2640	
Crystal size	$0.38 \times 0.18 \times 0.04$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.18 to 25.00°.	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -57 \leq l \leq 56$	
Reflections collected	38185	
Independent reflections	6255 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	6255 / 0 / 339	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.073	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1816	
R indices (all data)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.2013	
Absolute structure parameter	0.96(4)	
Largest diff. peak and hole	1.955 and -1.950 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **5** (a7555a).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1300(20)	7594(17)	4959(5)	93(6)
C(2)	1310(30)	9140(20)	4523(4)	98(7)
C(3)	3260(30)	8690(20)	4598(6)	119(9)
C(4)	1300(30)	2140(30)	3809(4)	106(8)
C(5)	1300(20)	3703(18)	3371(5)	95(6)
C(6)	3250(30)	4550(30)	3745(5)	111(8)
C(7)	1520(30)	5750(30)	4168(7)	49(6)
C(7')	2010(90)	6100(100)	4130(20)	180(40)
C(8)	1580(20)	4940(20)	4641(4)	38(5)
C(8')	1620(30)	7650(30)	3916(6)	60(7)
C(9)	1510(20)	4760(20)	4875(5)	102(6)
C(10)	1450(30)	3530(30)	5008(6)	68(8)
C(10')	1540(30)	8930(30)	3514(7)	72(8)
C(11)	1570(30)	2610(40)	4819(7)	75(8)
C(11')	1450(30)	7900(40)	3321(7)	78(9)
C(12)	1520(20)	3000(20)	4509(5)	100(6)
C(13)	1610(30)	3960(30)	4425(5)	51(6)
C(13')	1550(30)	6640(20)	3692(5)	43(5)
C(14)	1550(30)	6240(30)	4028(6)	52(6)
C(14')	1560(20)	5310(30)	4300(5)	46(5)
C(16)	1520(20)	8540(30)	3823(5)	106(7)
C(17)	1620(50)	7940(50)	3575(10)	109(13)
C(17')	1590(40)	3700(40)	4758(9)	96(11)
C(18)	1490(20)	6750(20)	3446(5)	106(6)
C(19)	-1350(20)	5190(30)	4642(5)	102(7)
C(20)	-2660(30)	4230(30)	4593(6)	129(9)
C(21)	-3360(20)	4390(20)	4388(4)	95(6)
C(22)	-2660(20)	5420(20)	4233(4)	94(6)
C(23)	-1340(20)	6340(20)	4289(4)	93(6)
C(24)	-1340(20)	3480(20)	3688(5)	100(6)
C(25)	-2630(30)	3100(30)	3728(5)	114(8)
C(26)	-3360(20)	2250(20)	3940(5)	99(6)
C(27)	-2670(20)	1880(20)	4103(4)	99(6)

C(28)	-1320(20)	2310(20)	4047(4)	95(6)
C(29)	-4800(30)	3500(30)	4349(6)	127(8)
C(30)	-5190(60)	2270(60)	4302(12)	124(16)
C(30')	-5230(60)	2550(60)	4042(12)	125(16)
C(31)	-4800(30)	1690(30)	3981(5)	121(8)
N(1)	-658(14)	6222(13)	4496(3)	69(3)
N(2)	-660(14)	3108(13)	3839(3)	68(3)
N(3)	1570(20)	5800(20)	4522(4)	111(6)
N(4)	1590(20)	4300(20)	4216(4)	109(5)
N(5)	1568(19)	7270(20)	4116(4)	103(5)
N(6)	1550(20)	5780(20)	3811(4)	103(5)
O(1)	1282(19)	7693(17)	5197(3)	122(6)
O(2)	1200(30)	10030(18)	4509(4)	170(10)
O(3)	4450(20)	9400(20)	4621(4)	140(7)
O(4)	1210(30)	1160(20)	3818(4)	170(10)
O(5)	1293(19)	3601(18)	3135(3)	126(6)
O(6)	4440(20)	5060(20)	3711(4)	141(7)
Re(1)	1450(1)	7588(1)	4562(1)	85(1)
Re(2)	1449(1)	3862(1)	3772(1)	85(1)

---

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for compound **5** (a7555a).

C(1)-O(1)	1.16(3)
C(1)-Re(1)	1.92(3)
C(2)-O(2)	1.11(3)
C(2)-Re(1)	1.91(2)
C(3)-O(3)	1.22(3)
C(3)-Re(1)	1.86(3)
C(4)-O(4)	1.10(3)
C(4)-Re(2)	1.95(2)
C(5)-O(5)	1.14(3)
C(5)-Re(2)	1.94(3)
C(6)-O(6)	1.23(3)
C(6)-Re(2)	1.84(3)
C(7)-C(14)	0.87(4)
C(7)-N(3)	1.71(4)
C(7)-N(4)	1.75(4)
C(7')-C(14')	1.15(10)
C(7')-N(6)	1.60(10)
C(7')-N(5)	1.69(10)
C(8)-C(9)	1.15(3)
C(8)-N(3)	1.16(3)
C(8)-C(13)	1.56(3)
C(8')-N(5)	1.05(3)
C(8')-C(16)	1.19(4)
C(8')-C(13')	1.57(4)
C(9)-C(17')	1.41(5)
C(9)-C(10)	1.55(4)
C(10)-C(11)	1.47(5)
C(10')-C(11')	1.49(5)
C(10')-C(16)	1.56(4)
C(11)-C(12)	1.57(4)
C(11')-C(18)	1.49(4)
C(12)-C(13)	1.16(3)
C(12)-C(17')	1.43(5)
C(13)-N(4)	1.09(3)
C(13')-N(6)	1.16(3)
C(13')-C(18)	1.20(3)

C(14)-N(6)	1.18(3)
C(14)-N(5)	1.26(3)
C(14')-N(3)	1.21(3)
C(14')-N(4)	1.27(3)
C(16)-C(17)	1.42(5)
C(17)-C(18)	1.46(5)
C(19)-N(1)	1.28(3)
C(19)-C(20)	1.39(4)
C(20)-C(21)	1.35(3)
C(21)-C(22)	1.31(3)
C(21)-C(29)	1.49(4)
C(22)-C(23)	1.41(3)
C(23)-N(1)	1.32(3)
C(24)-N(2)	1.31(2)
C(24)-C(25)	1.35(3)
C(25)-C(26)	1.39(3)
C(26)-C(27)	1.34(3)
C(26)-C(31)	1.48(3)
C(27)-C(28)	1.42(3)
C(28)-N(2)	1.33(2)
C(29)-C(30)	1.30(6)
C(29)-C(30')	1.77(6)
C(30)-C(31)	1.83(6)
C(30')-C(31)	1.35(6)
N(1)-Re(1)	2.190(14)
N(2)-Re(2)	2.190(14)
N(3)-Re(1)	2.17(2)
N(4)-Re(2)	2.19(2)
N(5)-Re(1)	2.199(19)
N(6)-Re(2)	2.19(2)
O(1)-C(1)-Re(1)	175.1(18)
O(2)-C(2)-Re(1)	178(2)
O(3)-C(3)-Re(1)	180(3)
O(4)-C(4)-Re(2)	177(2)
O(5)-C(5)-Re(2)	175.2(19)
O(6)-C(6)-Re(2)	175(3)
C(14)-C(7)-N(3)	139(4)
C(14)-C(7)-N(4)	137(3)

N(3)-C(7)-N(4)	83(2)
C(14')-C(7')-N(6)	122(7)
C(14')-C(7')-N(5)	117(7)
N(6)-C(7')-N(5)	87(5)
C(9)-C(8)-N(3)	129(3)
C(9)-C(8)-C(13)	123(2)
N(3)-C(8)-C(13)	109(2)
N(5)-C(8')-C(16)	135(3)
N(5)-C(8')-C(13')	110(3)
C(16)-C(8')-C(13')	114(3)
C(8)-C(9)-C(17')	75(2)
C(8)-C(9)-C(10)	124(2)
C(17')-C(9)-C(10)	49(2)
C(11)-C(10)-C(9)	116(2)
C(11')-C(10')-C(16)	112(3)
C(10)-C(11)-C(12)	111(3)
C(10')-C(11')-C(18)	117(3)
C(13)-C(12)-C(17')	77(3)
C(13)-C(12)-C(11)	128(3)
C(17')-C(12)-C(11)	51(2)
N(4)-C(13)-C(12)	132(3)
N(4)-C(13)-C(8)	110(3)
C(12)-C(13)-C(8)	117(2)
N(6)-C(13')-C(18)	128(3)
N(6)-C(13')-C(8')	107(2)
C(18)-C(13')-C(8')	126(3)
C(7)-C(14)-N(6)	113(4)
C(7)-C(14)-N(5)	110(3)
N(6)-C(14)-N(5)	137(3)
C(7')-C(14')-N(3)	112(6)
C(7')-C(14')-N(4)	107(5)
N(3)-C(14')-N(4)	136(3)
C(8')-C(16)-C(17)	79(3)
C(8')-C(16)-C(10')	129(3)
C(17)-C(16)-C(10')	49(2)
C(16)-C(17)-C(18)	146(4)
C(9)-C(17')-C(12)	146(4)
C(13')-C(18)-C(17)	72(3)

C(13')-C(18)-C(11')	122(3)
C(17)-C(18)-C(11')	50(2)
N(1)-C(19)-C(20)	126(2)
C(21)-C(20)-C(19)	120(2)
C(22)-C(21)-C(20)	114(2)
C(22)-C(21)-C(29)	122(2)
C(20)-C(21)-C(29)	123(2)
C(21)-C(22)-C(23)	122.3(19)
N(1)-C(23)-C(22)	123.7(19)
N(2)-C(24)-C(25)	125(2)
C(24)-C(25)-C(26)	122(2)
C(27)-C(26)-C(25)	114(2)
C(27)-C(26)-C(31)	121(2)
C(25)-C(26)-C(31)	125(2)
C(26)-C(27)-C(28)	121(2)
N(2)-C(28)-C(27)	123(2)
C(30)-C(29)-C(21)	116(3)
C(30)-C(29)-C(30')	47(3)
C(21)-C(29)-C(30')	114(3)
C(29)-C(30)-C(31)	123(4)
C(31)-C(30')-C(29)	124(4)
C(30')-C(31)-C(26)	118(3)
C(30')-C(31)-C(30)	45(3)
C(26)-C(31)-C(30)	113(3)
C(19)-N(1)-C(23)	112.7(19)
C(19)-N(1)-Re(1)	124.1(14)
C(23)-N(1)-Re(1)	123.2(13)
C(24)-N(2)-C(28)	114.6(18)
C(24)-N(2)-Re(2)	122.6(14)
C(28)-N(2)-Re(2)	122.6(13)
C(8)-N(3)-C(14')	92(2)
C(8)-N(3)-C(7)	119(2)
C(14')-N(3)-C(7)	26.8(16)
C(8)-N(3)-Re(1)	145.1(19)
C(14')-N(3)-Re(1)	123(2)
C(7)-N(3)-Re(1)	96.1(16)
C(13)-N(4)-C(14')	93(2)
C(13)-N(4)-C(7)	119(2)



C(14')-N(4)-C(7)	26.2(14)
C(13)-N(4)-Re(2)	147(2)
C(14')-N(4)-Re(2)	119.8(18)
C(7)-N(4)-Re(2)	93.6(14)
C(8')-N(5)-C(14)	94(3)
C(8')-N(5)-C(7')	113(4)
C(14)-N(5)-C(7')	27(3)
C(8')-N(5)-Re(1)	145(2)
C(14)-N(5)-Re(1)	121.2(19)
C(7')-N(5)-Re(1)	100(3)
C(13')-N(6)-C(14)	92(2)
C(13')-N(6)-C(7')	115(4)
C(14)-N(6)-C(7')	29(4)
C(13')-N(6)-Re(2)	145.2(19)
C(14)-N(6)-Re(2)	122(2)
C(7')-N(6)-Re(2)	99(4)
C(3)-Re(1)-C(2)	87.9(12)
C(3)-Re(1)-C(1)	88.7(10)
C(2)-Re(1)-C(1)	92.5(8)
C(3)-Re(1)-N(3)	94.2(10)
C(2)-Re(1)-N(3)	169.2(8)
C(1)-Re(1)-N(3)	98.1(8)
C(3)-Re(1)-N(1)	175.9(8)
C(2)-Re(1)-N(1)	94.4(9)
C(1)-Re(1)-N(1)	94.5(7)
N(3)-Re(1)-N(1)	82.9(7)
C(3)-Re(1)-N(5)	93.5(9)
C(2)-Re(1)-N(5)	96.3(8)
C(1)-Re(1)-N(5)	171.0(8)
N(3)-Re(1)-N(5)	73.1(7)
N(1)-Re(1)-N(5)	82.9(6)
C(6)-Re(2)-C(5)	90.0(10)
C(6)-Re(2)-C(4)	87.2(12)
C(5)-Re(2)-C(4)	92.0(8)
C(6)-Re(2)-N(4)	91.7(9)
C(5)-Re(2)-N(4)	171.6(8)
C(4)-Re(2)-N(4)	96.3(8)
C(6)-Re(2)-N(2)	175.2(8)

C(5)-Re(2)-N(2)	94.6(7)
C(4)-Re(2)-N(2)	94.1(9)
N(4)-Re(2)-N(2)	83.5(6)
C(6)-Re(2)-N(6)	95.1(10)
C(5)-Re(2)-N(6)	98.1(7)
C(4)-Re(2)-N(6)	169.6(8)
N(4)-Re(2)-N(6)	73.6(7)
N(2)-Re(2)-N(6)	82.8(6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **5** (a7555a). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	90(14)	62(10)	134(18)	-18(10)	14(12)	42(10)
C(2)	140(20)	76(13)	80(11)	-9(9)	5(12)	59(14)
C(3)	130(20)	76(14)	126(18)	-31(13)	27(16)	36(15)
C(4)	160(20)	111(18)	81(12)	-20(12)	-6(13)	94(18)
C(5)	95(14)	56(10)	137(19)	-34(11)	-14(12)	41(10)
C(6)	111(18)	130(20)	128(18)	-26(15)	-12(14)	91(17)
C(19)	85(15)	130(20)	106(15)	9(14)	15(12)	63(15)
C(20)	110(20)	110(20)	140(20)	33(16)	33(17)	33(17)
C(21)	99(15)	115(17)	82(12)	14(12)	14(11)	62(14)
C(22)	108(16)	110(16)	85(12)	13(11)	-5(11)	69(14)
C(23)	115(18)	90(14)	86(12)	10(10)	20(12)	59(14)
C(24)	94(16)	78(13)	101(14)	19(11)	-6(12)	23(12)
C(25)	102(18)	130(20)	101(15)	16(15)	-5(13)	54(17)
C(26)	88(14)	94(15)	107(15)	7(12)	-10(12)	39(12)
C(27)	118(17)	75(13)	90(12)	9(10)	-5(12)	39(12)
C(28)	102(16)	95(14)	86(12)	-8(11)	-6(11)	48(13)
N(1)	80(9)	68(9)	67(8)	14(6)	16(7)	42(7)
N(2)	86(9)	58(8)	68(8)	-9(6)	-14(7)	41(7)
O(1)	174(17)	112(12)	87(9)	-23(8)	9(10)	76(12)
O(2)	320(30)	89(12)	147(15)	-9(10)	-9(17)	134(18)
O(3)	134(15)	120(15)	138(14)	-29(11)	-9(12)	43(13)
O(4)	320(30)	135(15)	156(16)	-21(12)	-17(17)	190(20)
O(5)	171(17)	136(14)	91(10)	-37(10)	-10(10)	93(13)
O(6)	148(17)	171(19)	124(13)	-12(12)	8(12)	94(16)
Re(1)	97(1)	63(1)	92(1)	-29(1)	5(1)	37(1)
Re(2)	97(1)	84(1)	93(1)	-34(1)	-5(1)	59(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for compound **5** (a7555a).

	x	y	z	U(eq)
H(19)	-946	5066	4796	122
H(20)	-3057	3470	4702	155
H(22)	-3065	5558	4080	113
H(23)	-907	7079	4175	112
H(24)	-911	4055	3542	120
H(25)	-3031	3424	3610	137
H(27)	-3075	1341	4255	118
H(28)	-883	2020	4163	114