

漫談鎘之核磁共振圖譜術

An Introduction of Cadmium NMR Spectroscopy

甘魯生、盧弘捷

Lou-sing Kan, Hung-chieh Lu

鎘是有機、無機及生物化學研究和應用上一種重要元素。由於鎘有二同位素具核自旋，也是適於發展核磁共振的元素。本文就鎘的化學差移、Cd-H 偶繞常數、自旋-晶格弛豫以及實驗方法做一回顧，並推薦 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 在無限稀釋的化學差移數為鎘之化學差移標準。除了無機鎘鹽 (CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) 外，再以二種鎘化合物，一為有機金屬，一為金屬硫蛋白 (metallo thionein)，藉此說明鎘在核磁共振的應用。

The element of cadmium plays an important role in organic chemistry, inorganic chemistry, and biochemistry. The receptivity of cadmium in NMR is more superior than calcium and zinc. Thus, cadmium is also an important element for NMR other than hydrogen and carbon. In this paper, several characters of Cd NMR such as chemical shifts, Cd-H coupling constants, spin-lattice relaxation, and experimental methods were discussed via the studies of CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cd}_2(\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine})_3$, and metallo thionein. The chemical shift of $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ at the infinite dilution is recommended as the standard of Cd NMR universally.

一、前言

鎘是化學元素週期表上第四十八個元素 (原子序為 48)，為德國化學家斯特隆美爾 (Friedrich Stromeyer) 在 1817 年探究為何碳酸鋅會變為黃色時發現它的存在，也因此而得名 (cadmium 一字是由鋅礦的拉丁文 *cadmia* 轉變而來)。鎘為略帶青色的質軟白色金屬，在空氣中會慢慢被氧化而形成緻密的氧化物保護薄層。熔點為 321 °C，沸點為 767 °C，固體的密度為 8.65 g/cm³，外層電子結構 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ ，原子量為 112.41，是由表 1 中八種不同同位素 (isotope) 之平均值。

依核磁共振圖譜的法則，凡原子序及原子量為偶數的同位素皆不具有核自旋量子數。換句話說，所以鎘元素中含核自旋量子數的同位素只有二種：¹¹¹Cd 及 ¹¹³Cd。其他 ^{106,108,110,112,114,116}Cd 都沒有核磁共振現象。表 2 是 ¹¹¹Cd 及 ¹¹³Cd 和常用原子的核磁共振性質比較。¹¹¹Cd 及 ¹¹³Cd 自旋量皆為 1/2。雖然磁矩 (magnetogyric moment) 是負值，它們的核磁共振圖譜的複雜性和 ¹H、¹³C、¹⁵N、¹⁹F 及 ³¹P 這些常用的是相同的，所以也和上述之原子一樣容易處理。令人青睞的它們的自然豐量 (nature abundance) 分別為 12.26% 與 12.75%，這要比 ¹³C (1.07%) 及 ¹⁵N (0.364%) 高。它倆的靈敏度相對於 ¹H，雖然只

有 0.954×10^{-2} 與 1.09×10^{-2} ，比 ^{13}C 要低，但若和自然豐量一起考慮，則是 ^{13}C 的 7.8 倍，所以鎘在核磁共振譜術的應用上很得研究者的青睞。

依表 2 看來 ^{111}Cd 及 ^{113}Cd 在核自旋量 (nuclear spin) 及靈敏度不分軒輊，在化合物中它們的化學差移 (δ) (chemical shift, 也叫化學位移) 也因化學環境相同而沒有不同。且若以 ppm 計時，不論哪一種同位素 δ 值是不變的，所以測量哪一種都是一樣的。這可由圖 1 中 CdCl_2 的 $^{111}\text{Cd}(\Delta)$ 和 $^{113}\text{Cd}(\square)$ 核磁共振圖譜可以證明。同一 CdCl_2 試料不論是 ^{111}Cd 或 ^{113}Cd ，它們的 δ 值是不變的 (圖 1 上)。若將二者仔細評估，不難發現在自然豐量上 ^{111}Cd 雖然小有勝出 (多 0.49%)，但 ^{113}Cd 的磁矩的絕對值較大 (-0.6223005 對 -0.5948857)，所以總結起來， ^{113}Cd 的靈敏度比 ^{111}Cd 高 9%。靈敏度高就表示對同一訊噪比 (signal to noise ratio) 而言，具有所需核磁共振實驗時間較短、(試料) 濃度可較低等優點。因此文獻及報告中大多數研究者選擇 ^{113}Cd 。

二、化學差移及化學差移標準化合物

鎘的化學位移範圍至少有 1,000 ppm，比 ^1H 的 10 ppm 和 ^{13}C 的 200 ppm 要大。這麼大的範圍要找一個通用的化學差移標準化合物是有一定的難度。原因不外乎對 δ 產生影響的因素除鎘本身的化學環境之外，其他如濃度、溫度、pH 及有無其他離子存在與否都有很大的影響。比如常見的 CdCl_2 ，其由 0.01 M 到 1.0 M 移動了 27 ppm 之多，而且是非線性的 (圖 1)。另外，它和氯離子濃度也有關。如圖 2 所示，0.01 M 之 CdCl_2 在 0–1.0 M NaCl 溶液中可高達 80 ppm。除了將條件限定得十分嚴格及操作者需相當熟練外，用 CdCl_2 來做 δ 的標準物是很容易產生誤差，所以 CdCl_2 是不適合的。 δ 變化的原因是鎘離子在溶液中呈不同之錯離子存在，水分子本身也是一種鍵結物 (ligand)，所以它和鎘鹽中陰離子競爭，以 CdX_2 (X = 鹵素) 為例，溶於水中則可能有 Cd^{2+} 、 CdX^+ 、 CdX_2 與 CdX_3^- 、 CdX_4^{2-} 等形式存在。它們之間的交換速率很快，要觀察到個別形式的鎘化學差移往往要大費週章，比如說是用低溫把交換機制「冷凍」下來或把鎘鹽溶

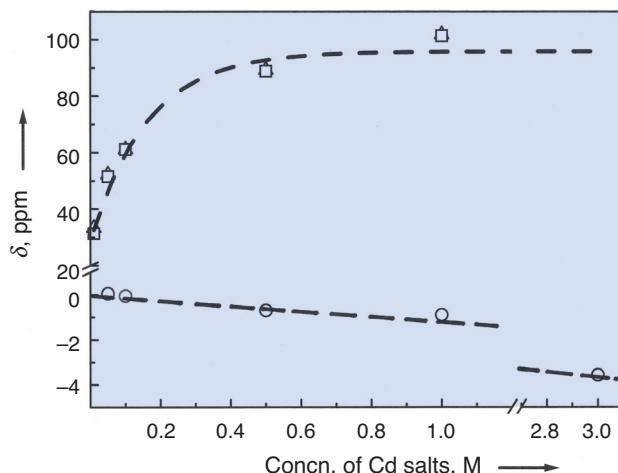


圖 1. $\text{CdCl}_2(\Delta: ^{111}\text{Cd}; \square: ^{113}\text{Cd})$ 及 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\circ)$ 的化學差移 (δ) 和其濃度作圖。它們之間的關係可以數學公式 $\text{CdCl}_2: \delta = 35.29 \log[\text{C}] + 97.88$; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2: \delta = -1.205[\text{C}]$ (註) 表示。(註: 將 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 濃度 (C) 趨近於零之 δ 為鎘之標準值 (即 $\delta = 0$ ppm))

表 1. 中八種不同同位素之平均值。

Cd 同位素	自然豐量 (%)	核自旋量子數 (I)	磁矩 ($\mu/\mu\text{N}$)
106	1.25	0	
108	0.89	0	
110	12.49	0	
111	12.75	1/2	-0.5948857
112	24.13	0	
113	12.26	1/2	-0.6223005
114	28.73	0	
116	7.49	0	

表 2. 是 ^{111}Cd 及 ^{113}Cd 和常用的原子的核磁共振性質比較。

同位素 (I = 1/2)	ν at 14.1T (MHz)	自然豐量 (%)	靈敏度
^1H	600.1	99.98	1
^{13}C	150.9	1.07	1.6×10^{-2}
^{15}N	60.8	0.364	1.0×10^{-3}
^{19}F	564.7	100	8.3×10^{-1}
^{31}P	242.9	100	6.7×10^{-2}
^{111}Cd	127.3	12.75	9.54×10^{-3}
^{113}Cd	133.2	12.26	1.09×10^{-2}

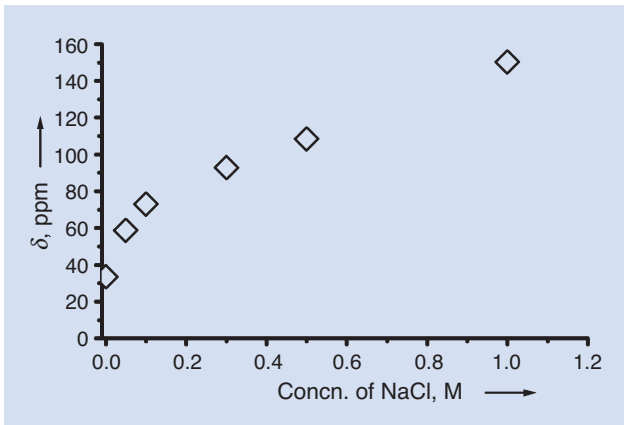


圖 2. 0.01 M CdCl₂ 之化學位移值隨 NaCl 濃度改變的變化。

到非水溶液中。因此吾人在常溫中觀察到的鎘化學差移是一個平均值，也是同一緣故鎘的化學差移往往不但是濃度的函數也是鹵元素離子濃度的函數。這些結果在圖 1 及圖 2 中 CdCl₂ 的 δ 對濃度的改變已充分說明了。

不過研究發現 Cd(ClO₄)₂ 解離後以 Cd(H₂O)₆²⁺ 形式存在，受其他因素影響較小。比如說它不因 pH (1.6–5.7) 而變化，對濃度和溫度的變化也不大。由 0–3 M 之間的變化範圍是 3.6 ppm。而溫度 10–60 度之間線性變化約 10 ppm，也就是 1 度之變化僅 0.2 ppm。這些結果說明了 Cd(ClO₄)₂ 比其他鎘化合物更適合作為鎘 δ 的標準物。在攝氏 25 度下我們以它的濃度趨近零的 δ 為準 (即 $\delta = 0$ ppm)。這頻率在 14.1 T 磁場強度下是 133.084918 (¹¹³Cd)。其他磁場強度及 ¹¹³Cd 同位素的標準 δ 可用這數字換算，比如說磁場強度 9.5 T 時 (400 MHz 核磁共振儀) ¹¹³Cd 的 δ 標準值是 88.723279 MHz。

在金屬有機化合物中鎘可以和碳、氧、氮、硫、磷、硒及碲等元素作鍵結。碳原子在 CdR₂ 化合物中有強去遮蔽 (deshielding) 作用，鎘的化學差移落在 500–680 ppm 之間。去遮蔽作用隨著烷鏈加長而減少。Cd-O 鍵有遮蔽 (shielding) 作用，但在同一族的硫卻呈現去遮蔽作用。鎘和氮的鍵結大都發生在蛋白質中，有寬廣的化學差移範圍 (0–550 ppm)。鎘和磷的鍵結研究大都集中在 CdX₂(PR₃)_n，其化學差移和 X 的電負度呈直線關係，總之，鎘的

表 3. 鎘的化學差移和它的周圍環境有很大的關係，包括化合物的結構、直接鍵結的元素及溶劑等。

		化學差移範圍值 (ppm)
離子	Cd ²⁺	-60–60
	CdX ⁺	20–90
	CdX ₂	30–110
	CdX ₃ ⁻	90–350
	CdX ₄ ²⁻	50–440
鍵結物	氧—供給者	-30–80
	硫—供給者	190–760
	硒—供給者	120–580
	氮—供給者	0–500
	磷—供給者	50–600
聚落	Cd _n	380–700
有機金屬	烷基	320–680
	氧—烷基	270–360
蛋白質	氧—供給者位置	-200–85
	氮—供給者位置	20–420
	硫—供給者位置	440–750

化學差移和它的周圍環境有很大的關係。這其中包括了化合物的結構、直接鍵結的元素及溶劑等，可將已知的資訊歸納成表 3⁽¹⁾。表 3 的內容對尚未研究過的鎘化合物找鎘核磁共振訊號是很有幫助的。

三、偶繞及偶繞常數 (J)

二鍵 (Cd-C-H) 鎘—質子的偶繞常數大約為 50 Hz，三鍵 (Cd-C-C-H) 的範圍在 40–70 Hz 之間。若換成是 Cd-O-C-H 則很快的縮小，只在 7–9 Hz 而已。若換成 Cd-S-C-H，偶繞常數的範圍變化很大，由 0–80 Hz。Cd-S 的鍵結在金屬硫蛋白中有詳盡的研究，將在下節說明。

一鍵 Cd-C 的偶繞常數在 495–540 Hz 之間。Cd-X-C (二鍵) 則迅速縮小到小於 20 Hz。Cd-X-Y-C (三鍵) 在 5–45 Hz 之間。一鍵之 Cd-¹⁵N 偶繞常數在坡菲林環 (porphyrine ring) 及甘氨酸衍生物中是在 137–170 Hz 之間。若是 EDTA 則縮小到 83–125 Hz，這可能和電子軌道的型態有關。

有關偶繞常數的符號也順便一提，由於鎘的磁矩是負的，質子及 ^{13}C 是正的，所以它們一鍵和三鍵之偶繞常數是負的，二鍵是正的。 ^{15}N 的磁矩也是負的，因此結果剛好和上面相反。

一鍵之 $\text{Cd}-^{31}\text{P}$ 之偶繞常數不但在化合物間有大的變化，也對溶劑及溫度非常敏感。 $\text{Cd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2(\text{PBu})$ 以 CH_2Cl_2 溶劑在 -70°C 條件下一鍵之偶繞常數是 2630 Hz。若換成甲醇為溶劑則立刻增加 100 Hz 成 2730 Hz。有趣的是， $\text{Cd}-\text{P}$ 一鍵偶繞常數也和鎘原子上的鍵結數有關。一個鍵為 2500–3000 Hz，二個鍵為 1370–2500 Hz，三個鍵則為 1650–1750 Hz。可見鍵結數愈多，偶繞常數愈小。由於這些偶繞常數太大了，以 600 MHz 磁場強度的核磁共振儀為例， ^{113}Cd 之 1 ppm = 133.2 Hz。所以 $\text{Cd}-\text{P}$ 之偶繞常數可達 22.5 ppm。這比一般熟悉的質子或 ^{13}C 的偶繞常數要大得多，做實驗時要特別留意⁽¹⁾。

四、金屬有機化合物 $\text{Cd}_2(\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine})_3$ 之鎘核磁共振圖譜研究

以上的敘述僅是一般的通則而已，再以 $\text{Cd}_2(\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine})_3$ (CdFo3) 化合物說明之， CdFo3 的化學式如圖 3 所示。

CdFo3 分子的構造是每一 $\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine}$ 和二個鎘原子連接。每一鎘原子卻和三個 $\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine}$ 連接。三個 $\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine}$ 在鎘—鎘軸上呈 120° 對稱(圖 3)⁽²⁾，因此三個 CaH 是化學全等(chemical equivalent)的， $\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine}$ 上的兩個吡啶環則與三個 CaH 所形成的面對稱(圖 3)，因此二個鎘原子也是化學全等的。那麼鎘和三個質子偶繞 ($\text{Cd}-\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{H}_3$)，所以 CdFo3 中鎘的核磁共振圖譜呈四峰(quartet)組。如圖 4 所示，鎘的訊號共有四條線，而且它們的面積比為 1:3:3:1，是一標準的四峰組，因此可以量出 $\text{Cd}-\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{H}_3$ 偶繞常數。在 ^{111}Cd 是 42.1 Hz，在 ^{113}Cd 則是 44 Hz。這兩個數字的差異是由於磁旋比之不同而引起的。 ^{113}Cd 之(絕對)值較大 ($|-0.6223005| > |-0.5948857|$)，所以偶

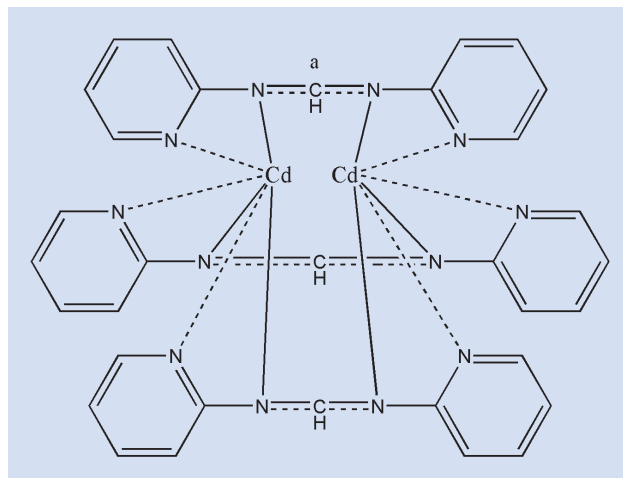


圖 3. $\text{Cd}_2(\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine})_3$ (CdFo3) 分子構造示意圖。在中間那個 $\text{bis}(2\text{-pyridyl})\text{formamidine}$ 的 $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ 被刻意拉長。Ca 的位置如圖所示。

繞常數也比較大。它們的關係可由下列說明。

$$J_{111}/\gamma_{111} = J_{113}/\gamma_{113}$$

所以 $J_{113} = 1.0461 \times J_{111}$ ，若將 J_{111} 代入上式可算出 J_{113} 之值 ($1.0461 \times 42.1 = 44.0$)，反之亦然。

因此這個簡單的實驗得到 CdFo3 的三鍵 $\text{Cd}-\text{H}$ 偶繞常數和預測值相吻合。另外也證明了核自旋量相同的同位素其偶繞常數和它們的磁旋比成正比。

同樣的偶繞關係由質子核磁共振觀察如圖 5 所示是一五峰(quintet)組。這是因為鎘只有 ^{111}Cd (12.75%) 及 ^{113}Cd (12.26%) 有核自旋，其餘 74.99% 沒有。所以第三號(中間)峰就是因 CaH 和沒有核自旋的鎘相鄰而造成的(發生率為 56.2%)。第二及四號峰是因為二個鎘原子中之一為 ^{111}Cd 或 ^{113}Cd (發生率為 37.5%)，它們分別成二峰(doublet)組，距離分別是 42.1 或 44 Hz。由於這兩項值很近似，兩者就合而為一，和第三峰的距離和約 22 Hz。如果二個鎘原子皆為 ^{111}Cd 和/或 ^{113}Cd (發生率為 6.3%)，那麼第二及第四峰再次被分為距離 42.1 或 44 Hz 的二峰組。這二個二峰組在內的二個峰和第三峰位置相同，被遮蔽，不過在外側的二個則顯出來，是圖 5 中第一及五峰。這就為什麼 CaH 呈現

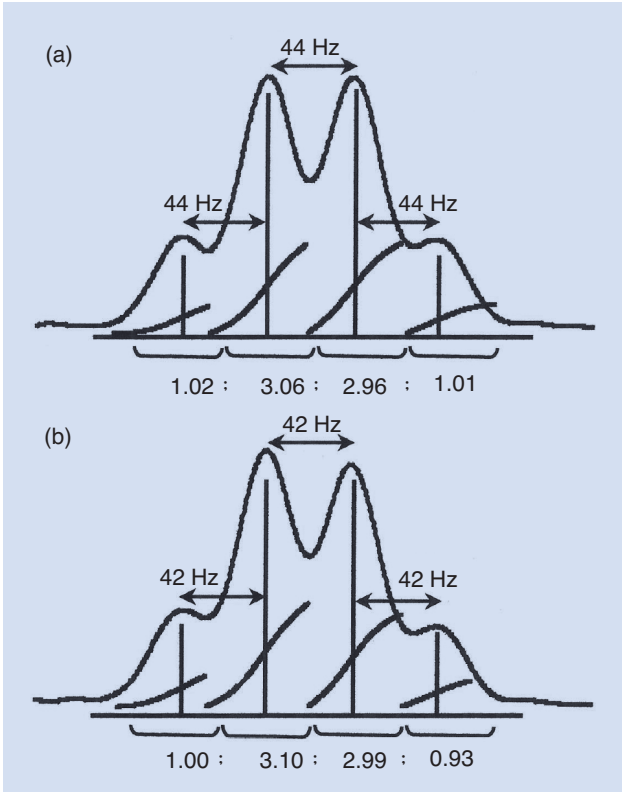


圖 4. CdFo3 之 ^{113}Cd (a) 及 ^{111}Cd (b) 核磁共振圖譜。線訊號面積分列在訊號下方。子峰的半高線寬 (linewidth at half height) 約 40 Hz，比同樣狀態下的無機鎘鹽的半高線寬大，可能是受了 ^{14}N 偶極作用所致。

一五峰組，中間的距離皆為 22 Hz 的緣故，以上的論述可以峰的面積比證明。第二及四峰的面積比應是 37.5% 的一半，即 18.8%。第一及五峰的面積則是 6.3% 的四分之一，即 1.6%。至於第三峰則為 56.2% + 1.6% + 1.6% (= 59.4%)。圖 5 中一至五峰的面積比是 1.61 : 18.8 : 59.4 : 18.6 : 1.60，和上述的理論值非常接近。圖 4 及 5 的內容使得我們得一窺鎘-質子偶繞的奧妙。

五、自旋-晶格弛豫常數 (T_1)

在溶液中鎘鹽的鎘離子大都以偶極矩-偶極矩及化學差移異向性遲緩機制鬆弛，磁場強度愈高，後者的作用則愈明顯。由於鎘離子在水溶液中相當

孤立的，所以鎘離子的核磁共振弛豫常數 T_1 常以秒計。圖 6 是 1.0 M CdCl_2 在 298 K 下反轉恢復法中峰的強度和 τ 的作圖。 T_1 是 5.5 秒。 ^{111}Cd 的 T_1 也可以同樣方法求得，它是 6.0 秒。後者稍高是因為共振的頻率較低，反映了 CdCl_2 在溶液中是以偶極矩-偶極矩弛緩機制鬆弛。不過也不能將化學差移的貢獻忽略，有待更進一步的觀察。在金屬有機物中的鎘之 T_1 因有明顯質子的偶極矩-偶極矩作用， T_1 則大為降低。CdFo3 中鎘的 T_1 降低至 0.3 秒。

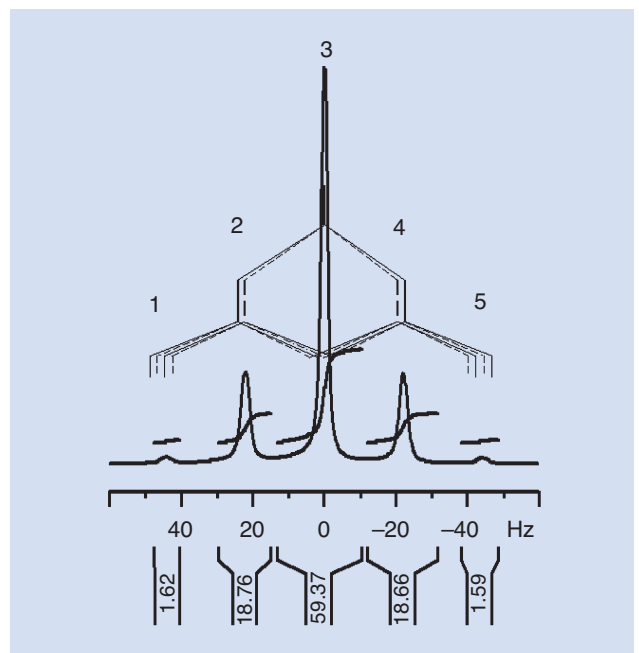


圖 5. CdFo3 化合物中 CaH 的 Cd-H 偶繞圖譜。第三峰是 CaH 的 δ (9.85 ppm)。它被 ^{111}Cd 或 ^{113}Cd 各自分裂成 42 及 44 Hz 的二峰組，由於線寬的關係只有二個訊號 (第二及四峰)，這二個峰再被第二個 ^{111}Cd 或 ^{113}Cd 分裂成二峰，共有四種組合 (^{111}Cd - ^{111}Cd 、 ^{111}Cd - ^{113}Cd 、 ^{113}Cd - ^{111}Cd 及 ^{113}Cd - ^{113}Cd)，同樣由於線寬的關係，四個峰也合而為一，外面二個顯現出來 (第一及五峰)。靠中間的二個和中間的峰位置相同，看不到，因此形成了一個五峰組。它們的面積比列在峰的下方，和 ^{111}Cd 或 ^{113}Cd 的自然豐量相吻合 (見本文)。各訊號面積積分比列在圖譜下方。

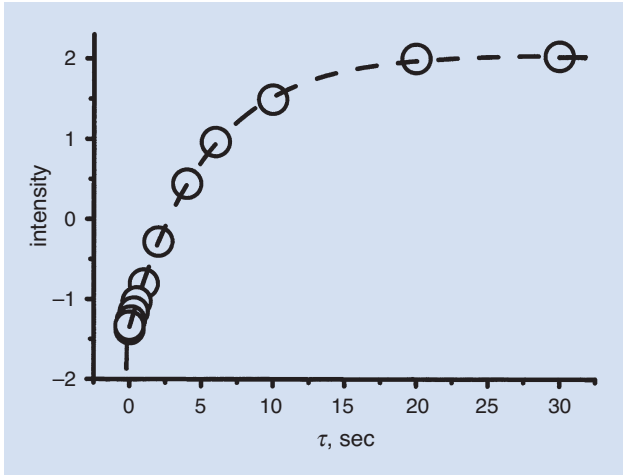


圖 6. 1.0 M CdCl₂ Cd 在 298 K 下反轉恢復脈衝法 (180°-τ-90°) 中峰的強度和 τ 的作圖。

六、實驗方法

觀察鎘之核磁共振無論是一維或 T_1 和其他具核自旋量子數 1/2 的原子核並無多大差別，只是在脈衝核磁共振圖譜 (pulse NMR) 發展之後才比較普遍，這是由於靈敏度低的關係。在二維核磁共振圖譜方面則以二維異核多量子及二維異核多量子核磁共振譜應用得較多。前者可以看到三鍵鎘-質子 (或其他原子核) 的連結性。圖 7 就是一個例子。後者則可以看到三鍵以上的一質子 (或其他原子核) 的連結性。

七、以金屬硫蛋白為例說明鎘核磁共振圖譜術在生物系統的應用^(3,4)

在生物體中有豐富的鋅和鈣離子，它們在許多生物系統中扮演重要的角色。但是鋅和鈣的核磁共振十分難測。二價的鎘離子的半徑 (0.97 Å) 和鈣 (0.99 Å) 及鋅 (0.88 Å) 離子非常相近，所以可將蛋白質中 (如金屬硫蛋白) 的離子以鎘取代之後以核磁共振術研究之。金屬硫蛋白是一種分子量低且富含半胱氨酸 (cysteine) 的金屬結合蛋白，對金屬離子如汞、鉛、鋅、銅等具有高度親合力。生物體以它來調節及解毒。

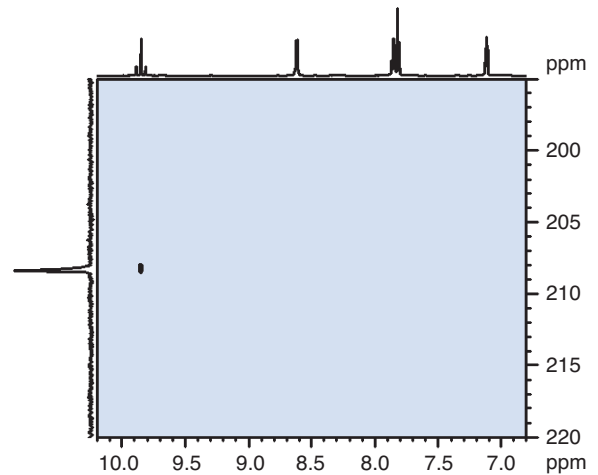


圖 7. CdFo₃ 之二維異核異核多量子核磁共振圖譜。上方是質子一維圖譜，CaH ($\delta = 9.85$ ppm) 的位置在最左邊。左邊是鎘 ($\delta = 208$ ppm) 的圖譜，它只和 CaH 有一個交叉點，表示兩者有偶繞連結。

金屬硫蛋白通常有六十一 (或六十二) 個氨基酸 (圖 8)，一分子可和七個金屬離子結合。這七個鎘離子在鎘核磁共振各呈一個訊號峰 (圖 9)。此蛋白的結構經由其質子及質子-鎘的核磁共振圖譜可以將 α 及 β 區域的結構解出 (圖 10)，整個金屬硫蛋白的結構如圖 11，和晶體結構非常相似。

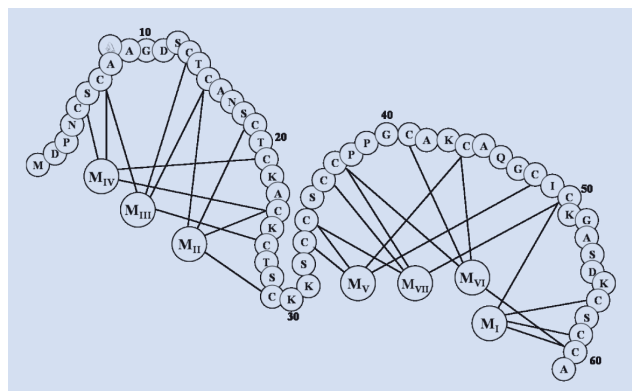


圖 8. 金屬硫蛋白一級結構。有六十一個和六十二個氨基酸的差別在於突出的 A (靠近第 10 個氨基酸 G 顏色較淡者)。20 個半胱氨酸和七個金屬 (鎘) 離子 (以羅馬數字表示) 鍵結關係以直線表示。

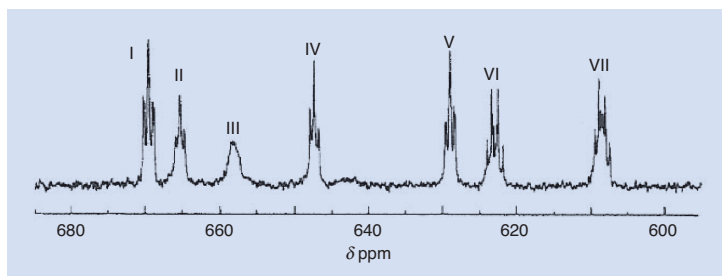


圖 9. Cd₇-金屬硫蛋白的鎘核磁共振圖譜。磁場強度 5.875 T。由低磁場到高磁場共有七組鎘核磁共振訊號峰 (I 至 VII) (取自參考文獻 3)。

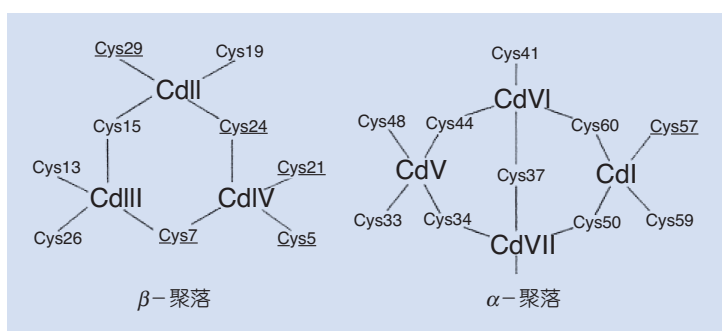


圖 10. α -區域及 β -區域結構圖。半胱胺酸的位置見圖 8。鎘離子的指認見圖 9。

八、結論

此文提供了鎘核磁共振圖譜術一個簡單的回顧，可以看出鎘在核自旋量子數 (1/2) 及自然豐量上確實比別的金屬為優，所以自有核磁共振就有人研究鎘，不過要等到脈衝方法普及之後研究量才大增，可見這方面研究的重要性。在生物系統中，金屬硫蛋白是以鎘核磁共振研究最多，收穫最豐的蛋白質。本文除了提供了一個化學差移的標準物之外，就化學差移、偶繞常數、晶格-自旋弛豫常數及實驗方法都略加介紹。希望對研究鎘核磁共振的同好們有所助益。

誌謝

筆者感謝磊葳公司吳英彥先生提供 Cd₂(bis(2-pyridyl)formamidine)₃，同時也感謝行政院國家科學

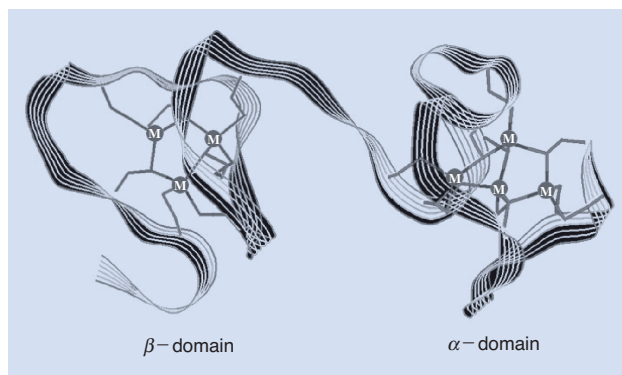


圖 11. 金屬硫蛋白結構。上圖是以緞帶表示金屬硫蛋白氨基酸鏈。M 代表金屬離子 (Cd)。

委員會「基因體醫學國家型科技計畫之核心設施」高磁場核磁共振核心提供 Bruker AVANCE 600 核磁共振儀及中央研究院化學研究所提供 Bruker AVANCE 400 核磁共振儀。並向基因中心張七鳳博士、吳文晉博士及中央研究院化學研究所陳美滿小姐的技術協助致最深的謝意。

參考文獻

1. *Transition metal NMR*, P. S. Prosser, ed., Elsevier (1991).
2. W.-B. Lin, H.-C. Liang, J.-D. Chen, T. C. Keng, and J.-C. Wang, *Inorganica Chimica Acta*, **336**, 157 (2002).
3. J. D. Otvos, H. R. Engeseth, and S. Wehrli, *Biochemistry*, **24**, 6735 (1985).
4. D. Neuhaus, *Magn. Reson. Chem.*, **41**, S70 (2003).

- 甘魯生先生為美國杜肯大學化學博士，現任中央研究院化學研究所研究員。
- 盧弘捷先生為國立中央大學化學碩士，現任中央研究院化學研究所研究助理。
- Kan Lou-Sing received his Ph.D. in chemistry from Duquesne University, USA. He is currently a research fellow at the Institute of Chemistry, Academia Sinica.
- Lu Hung-chieh received his M.S. in chemistry from National Central University. He is currently a research assistant at the Institute of Chemistry, Academia Sinica.