

配位高分子化合物自我組合研究

王月花

化學工程與材料工程系

摘要

Two novel supramolecules of the Ag(I) complexes of $[\text{Ag}(\text{1,4-Oxa})_{1.5}(\text{ClO}_4)]_n$, **1** and $[\text{Ag}_2(\text{1,4-Oxa})(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$, **2**, (**1,4-Oxa** = 1,4-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene) have been prepared by self-assembly of Ag(I) salts with 1,4-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene (**1,4-Oxa**) in MeOH/H₂O system. Two of complexes have been structurally characterized by X-ray crystallography confirming that complexes **1** are two-dimensional coordination polymeric chains, while complexes **2** are one-dimensional coordination polymeric chains. The bidentate **1,4-Oxa** ligands in complex **1** bind soft acid Ag(I) ions through the oxazolyl groups forming the 2-D polymeric chain, while in complex **2**, **1,4-Oxa** bound to Ag(I) centers in bi-dentate coordination modes. The anions in complexes **1** - **2** play important roles in linking cationic chains or layers into supramolecular structures.

Keywords: Silver, coordination polymer, bidentate ligand, 1,4-bis (4,5-dihydro-2-oxazolyl) benzene

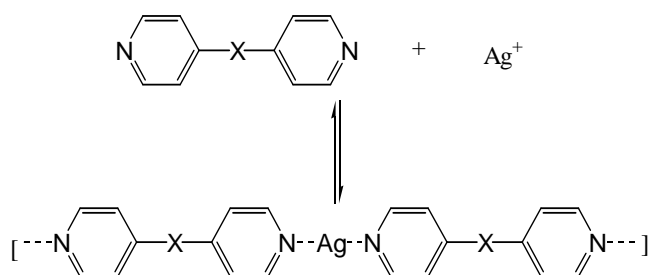
壹、前言

近幾年來，利用自我組合(self-assembly)的方法設計有機及無機超分子已經被廣泛的研究與探討，此種方法可用於設計更多新型態之化合物，並且可控制化合物本身的物理及化學性質。¹

超分子化合物使用共價鍵或氫鍵鍵結，²根據文獻的報導利用自我組合(self-assembly)的方法形成 Ag(I) 金屬化合物的無機超分子(supermolecule) 結構時的作用力分為六種類型：³

一、金屬與配位基間的作用力：

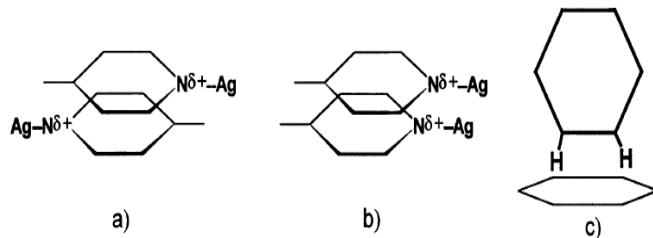
利用 Ag(I) 與配位基中具有 N-donor 的吡啶配位基所形成的作用力，⁴如下圖配位基與 Ag(I) 的鍵結型式。



圖(1) 配位基與 Ag(I) 的鍵結型式

二、 π - π 間的作用力：

當含有芳香族之配位基與金屬鍵結時，配位基上的吡啶環或苯環上的 π 電子之間有交互作用力存在而結合(如下圖所示)。⁵

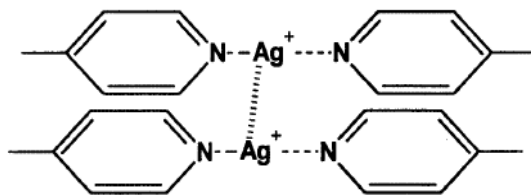


a. head-to-tail; b. head-to-head; c. edge-to-face

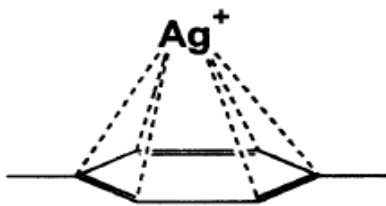
圖(2) 配位基上的吡啶環或苯環上的 π - π 作用力的型式

三、金屬與金屬間作用力：

在無機超分子(supermolecule)結構中當配位基與配位基間不具有任何的作用力時，高分子間的連結是藉由金屬與金屬間的作用力而形成(如下圖所示)。⁶⁻⁷

四、金屬與 π 電子的作用力：

許多的過渡金屬陽離子能接受由不飽和有機分子所提供的 π 電子，因而形成穩定的有機金屬分子，如下圖所示 Ag(I)陽離子可與芳香族分子形成弱作用力。⁸



圖(4) Ag(I)陽離子可與芳香族分子形成弱作用力型式

五、庫倫作用力：

金屬陽離子是利用其正電荷配位形成高分子結構，正電荷可經由配位的陰離子(如未參與鍵結的 PF_6^- 或 BF_4^-)使其形成電中性，對於兩個相鄰超分子間的庫倫排斥力的平衡非常重要。

六、陰離子的橋接：

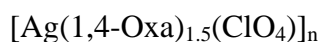
化合物中陰離子的鍵結與否影響高分子的構形，即使是一個微弱的架橋作用力亦可能導致整體的高分子結構產生扭曲。在本論文中，Ag(I)與含有配位基 **1,4-Oxa** (**1,4-Oxa** = 1,4-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene)反應時，共同建構出自我組合(self-assembly)型態的高分子結構。

貳、實驗方法

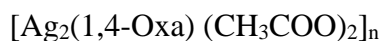
起始物

AgClO₄ 及 AgOAc 是 Aldrich Chemical 公司出產，1,4-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene 是 TCI 公司出產。

製備



AgClO₄ (0.42 g, 2 mmol)及 **1,4-Oxa** (0.63 g, 3 mmol)置入單頸反應瓶中，再注入 10ml CH₃OH。在室溫下攪拌 0.5hr 後，得到白色固體，白色固體過濾，CH₃OH 洗滌，抽乾，得到 0.66 g (78 %)。



AgOAc (0.33 g, 2 mmol)及 **1,4-Oxa** (0.21 g, 1 mmol)置入單頸反應瓶中，再注入 10ml CH₃OH。在室溫下攪拌 0.5hr 後，得到白色固體，白色固體過濾，CH₃OH 洗滌，抽乾，得到 0.42 g (77 %)。

參、X-ray 晶體結構解析

晶體 **1** 之 X-ray 繞射資料的收集，是由 Siemens CCD 繞射儀在 25°C 下收集，使用 MoK α (K α =0.71073Å)作為輻射源，資料的還原是使用電腦化的步驟和標準方法，表(1)表示晶體結構的相關資料。無色[Ag₂(**1,4-Oxa**)(CH₃COO)₂]_n 晶體放在玻璃纖維的頂端，以 AB 膠固定，使用 Hemisphere 方法收集，繞射資料，收集範圍 4.50 < 2 θ < 52.24°繞射點強度經由 Corentz 和極化(polarization)校正後得到結構因子(structure factors)，利用直積法(direct method)得到一個銀原子的位置，其他的原子則是由一連串的傅立葉轉換與最小平方方法計算得到，最後的結果 R1=0.0529，wR2 = 0.1799。表(1)表示晶體的相關資料，表(2)表示晶體 **1** 的重要的鍵長和鍵角，表(3)表示晶體 **2** 的重要的鍵長和鍵角。

肆、結果與討論

結構

[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO₄)_n]

無色晶體[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO₄)_n]的空間群為 P2₁/c，每單位晶格中有四維個分子，圖(1)表示[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO₄)_n]的 ORTEP 圖，由圖(1)可知一個銀原子配位三個 1,4-Oxa 配位基之氮原子，而過氯酸根離子則未配位，Ag-N 之鍵長為 2.159(3) - 2.466(3) Å，N(3)-Ag(1)-N(1)的鍵角為 158.29(11)，圖(2)顯示平面二維之圖形，其中大孔洞由六個銀金屬及六個配位基形成，五十四元環之孔洞，孔洞中存在過氯酸根離子，圖(3)表示[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO₄)_n]的堆疊圖。

[Ag₂(1,4-Oxa)(CH₃COO)₂]_n

無色晶體[Ag₂(1,4-Oxa)(CH₃COO)₂]_n的空間群為 P-1，每單位晶格中有一個分子，圖(1)表示[Ag₂(1,4-Oxa)(CH₃COO)₂]_n的 ORTEP 圖，由圖(1)可知一個銀原子配位一個 1,4-Oxa 配位基之氮原子及二個醋酸根離子，Ag-N 之鍵長為 2.329(5) Å，Ag-O 之鍵長為 2.297(5) - 2.289(4) Å，Ag-Ag 之鍵長為 2.719(12) - 2.985(3) Å，O(2)#1-Ag-O(1)的鍵角為 138.99(17)，N-Ag-O(1)#2 的鍵角為 104.74(17)，圖(2)顯示平面一維之圖形，其中一個 [Ag₂(CH₃COO)₂]，一個 1,4-Oxa 配位基，串聯成一維配位高分子，圖(3)表示[Ag₂(1,4-Oxa)(CH₃COO)₂]_n的堆疊圖。

伍、結論

我們成功的合成新的化合物[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO₄)_n]及[Ag₂(1,4-Oxa)(CH₃COO)₂]_n為配位高分子化合物，其中化合物[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO₄)_n]的 1,4-Oxa 配位基的氮原子配位至銀原子形成二維高分子，而[Ag₂(1,4-Oxa)(CH₃COO)₂]_n的 1,4-Oxa 配位基的氮原子配位至銀原子形成一維高分子。

參考文獻

- (a) G. R. Desiraju *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.
(b) G. R. Desiraju *Chem. Commun.* 1997, 1475.
- G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1987, vol. 5, p. 786.
- M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 393.
- P. Pyykko, *Chem. Rev.* 1997, 97, 597.
- J. Blake, G. Baum, N. R. Champness, S. S. M. Chung, P. A. Cooke, D. Fenske, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W. S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 4285.
- R. Sneider, M.W. Hosseini, J. M. Planeix, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* 1998, 1625.
- F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2327.

八、附錄

表(1). 化合物 $[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO_4)]_n$, **1** 和 $[Ag_2(1,4-Oxa)(CH_3COO)_2]_n$, **2** 的晶體資料

| | | |
|---|--|--|
| formula | $C_{18}H_{18}AgClN_3O_7$ | $C_{16}H_{18}Ag_2N_2O_6$ |
| fw | 425.34 | 550.06 |
| crystal system | Monoclinic | Triclinic |
| space group | $P2_1/c$ | P-1 |
| a, Å | 10.1626(11) | 5.441(3) |
| b, Å | 13.5816(11) | 8.743(5) |
| c, Å | 14.6658(19) | 9.258(5) |
| β , ° | 102.428(8) | 81.143(11) |
| V, Å ³ | 1976.8(4) | 80.835(10) |
| Z | 4 | 86.545(11) |
| d_{calc} , g/cm ³ | 1.786 | 429.3(4) |
| F(000) | 1068 | 1 |
| μ (Mo K α), mm ⁻¹ | 1.202 | 2.317 |
| range(2 θ) for data collection, deg | $4.10 \leq 2\theta \leq 55.00$ | $4.50 \leq 2\theta \leq 52.24$ |
| limiting indices | $-1 \leq h \leq 13, -1 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 18$ | $-6 \leq h \leq 6, -10 \leq k \leq 9, -11 \leq l \leq 7$ |
| reflections collected | 5730 | 2346 |
| independent reflections | 4527 [R(int) = 0.0283] | 1656 [R(int) = 0.0464] |
| data/restraints/parameters | 5237/ 0 / 386 | 1656 / 0 / 127 |
| quality-of-fit indicator ^c | 4527 / 0 / 271 | 1.302 |
| final R indices [I > 2 σ (I)] _{a,b} | 1.057 | R1 = 0.0529, wR2 = 0.1799 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0410, wR2 = 0.0755 | R1 = 0.0546, wR2 = 0.1812 |
| Largest diff. peak and hole, e/Å ³ | R1 = 0.0717, wR2 = 0.0847 | 1.181 and -1.050 |

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

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

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + (bp)], p = [\max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2)] / 3. a = 0.0000, b = 1.9076. \text{ for } 1; a = 0.1350, b = 0.0000. \text{ for } 2.$$

$$^c \text{quality-of-fit} = \left[\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{N_{\text{observed}} - N_{\text{parameters}}} \right]^{1/2}$$

表(2). 化合物 $[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO_4)]_n$ 重要部分的鍵長(Å)和鍵角(°)

| 鍵長 | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Ag(1)-N(3) | 2.159(3) | Ag(1)-N(1) | 2.174(3) |
| Ag(1)-N(2)#1 | 2.466(3) | | |
| 鍵角 | | | |
| N(3)-Ag(1)-N(1) | 158.29(11) | N(3)-Ag(1)-N(2)#1 | 106.78(11) |
| N(1)-Ag(1)-N(2)#1 | 93.70(11) | | |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

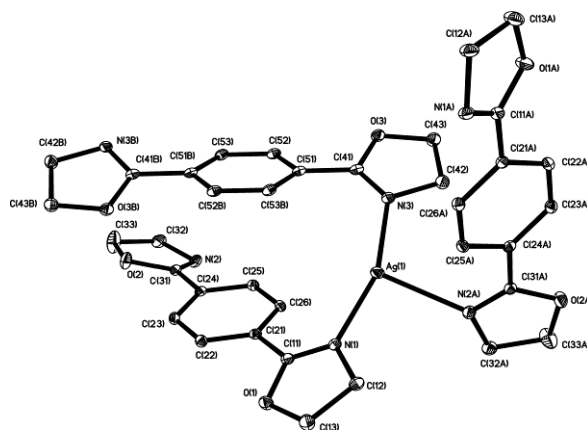
#1 -x, y-1/2, -z+1/2 #2 -x, y+1/2, -z+1/2 #3 -x, -y+1, -z+1

表(3). 化合物 $[Ag_2(1,4-Oxa)(CH_3COO)_2]_n$ 重要部分的鍵長(Å)和鍵角(°)

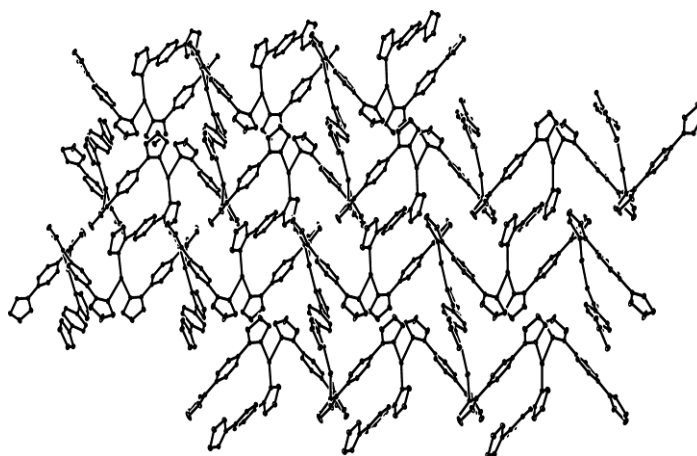
| 鍵長 | | | |
|----------------|------------|------------------|------------|
| Ag-O(2)#1 | 2.297(4) | Ag-O(1) | 2.289(4) |
| Ag-N | 2.329(5) | Ag-O(1)#2 | 2.460(4) |
| Ag-Ag#1 | 2.985(3) | | |
| 鍵角 | | | |
| O(2)#1-Ag-O(1) | 138.99(17) | O(2)#1-Ag-N | 100.08(16) |
| O(1)-Ag-N | 118.14(17) | O(2)#1-Ag-O(1)#2 | 107.75(14) |
| O(1)-Ag-O(1)#2 | 77.79(15) | N-Ag-O(1)#2 | 104.74(17) |
| O(2)#1-Ag-Ag#1 | 81.2(2) | O(1)-Ag-Ag#1 | 72.6(2) |
| O(2)#1-Ag-Ag#1 | 79.97(12) | O(1)-Ag-Ag#1 | 72.21(12) |
| N-Ag-Ag#1 | 112.88(12) | O(1)#2-Ag-Ag#1 | 139.68(12) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

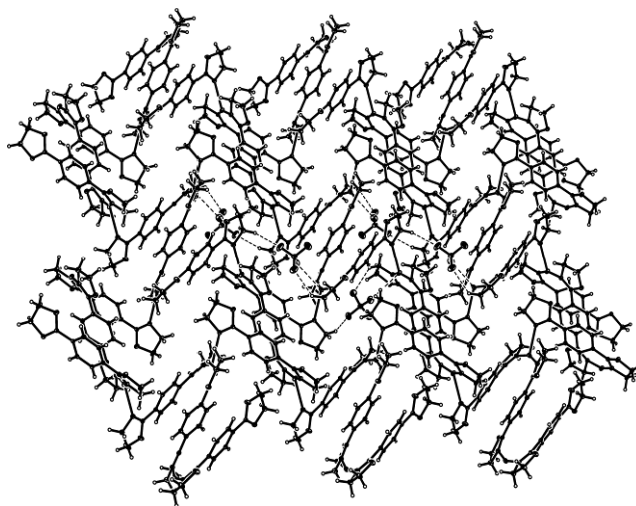
#1 -x,y+1/2,-z+1/2 #2 -x,y-1/2,-z+1/2 #3 -x,-y,-z+1



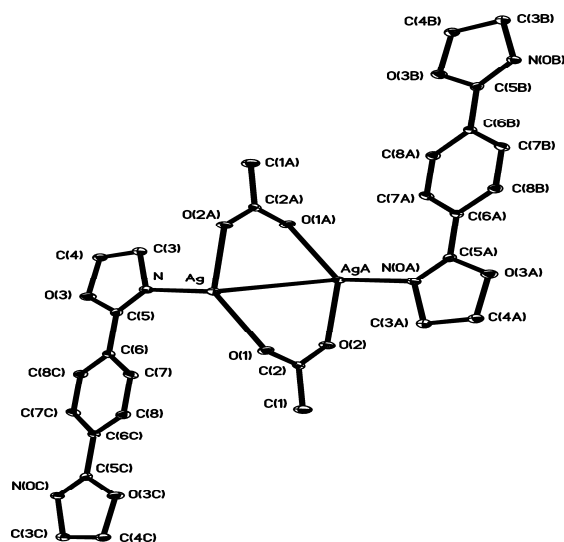
圖(1). 化合物 $[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO_4)]_n$ 的 ORTEP 圖



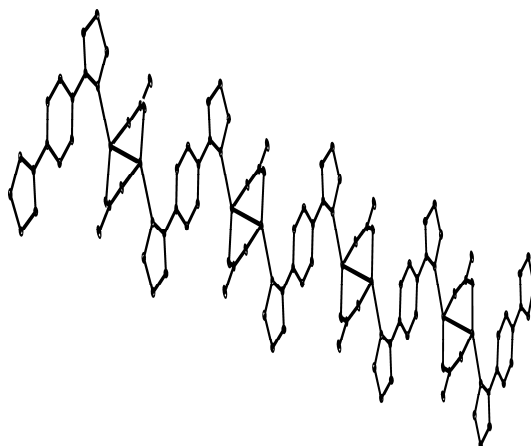
圖(2). 化合物 $[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO_4)]_n$ 的二維圖形



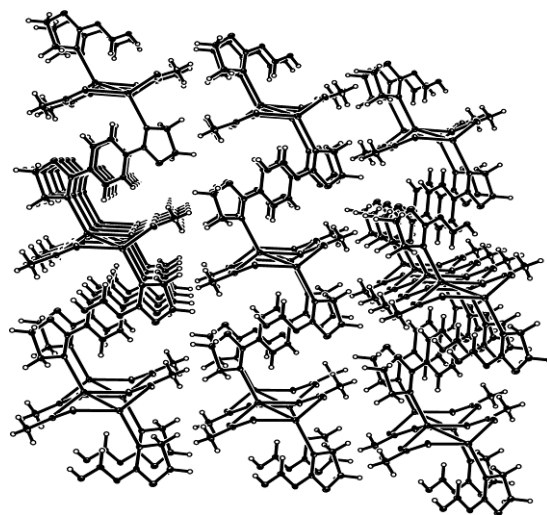
圖(3). 化合物 $[Ag(1,4-Oxa)_{1.5}(ClO_4)]_n$ 的 Packing 圖



圖(4). 化合物 $[Ag_2(1,4-Oxa)(CH_3COO)_2]_n$ 的 ORTEP 圖



圖(5). 化合物 $[Ag_2(1,4-Oxa)(CH_3COO)_2]_n$ 的一維圖



圖(6). 化合物 $[Ag_2(1,4-Oxa)(CH_3COO)_2]_n$ 的 packing 圖