

銀金屬配位化合物合成與結構之研究

王月花

化學工程與材料工程系

中文摘要

銀化合物 $[\text{Ag}(1,3\text{-Oxa})(\text{NO}_3)]$, **1**, 及 $[\text{Ag}(1,3\text{-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$, **2** (**1,3-Oxa** = 1,3-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene) 的合成, 由 AgNO_3 及 AgBF_4 分別與 **1,3-Oxa** 配位基反應得到, 所有化合物經由 X-Ray 鑑定, 其中化合物的陰離子 NO_3^- 及 BF_4^- 並未鍵結於銀金屬, 化合物 **1** 為雙核化合物, 經由 C-H...O 氫鍵鍵結及 Ag...O 鍵結形成三維配位高分子結構, 化合物 **2** 為一維高分子化合物, 經由 C-H...F 氫鍵鍵結及 Ag...B 鍵結形成三維配位高分子結構。

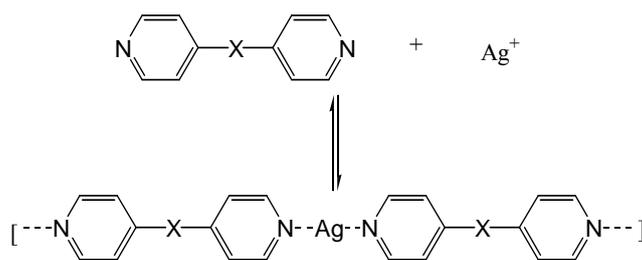
一、前言

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：

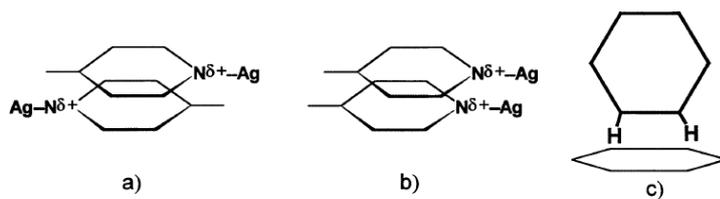
利用 Ag(I) 與配位基中具有 N-donor 的吡啶配位基所形成的作用力,⁴ 如下圖配位基與 Ag(I) 的鍵結型式。



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

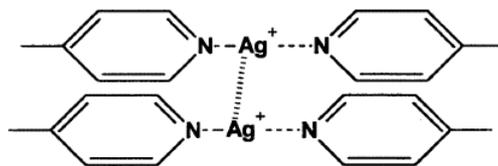


a. head-to-tail ; b. head-to-head ; c. edge-to-face

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：

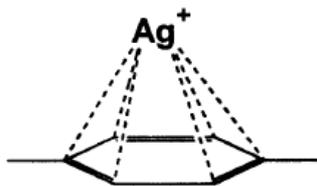
在無機超分子(supermolecule)結構中當配位基與配位基間不具有任何的作用力時，高分子間的連結是藉由金屬與金屬間的作用力而形成(如下圖所示)。
6-7



圖(3) 金屬與金屬原子間的作用力型式

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



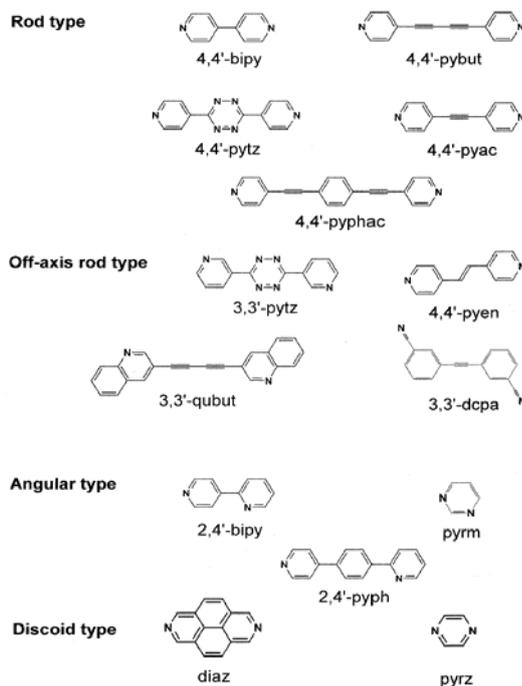
圖(4) Ag(I) 陽離子可與芳香族分子形成弱作用力型式

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。

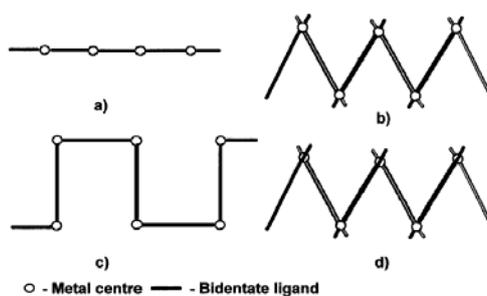
六、陰離子的橋接：

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。



圖(5) 常用的多芽氮配位基結構示意圖

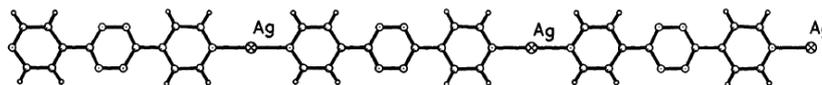
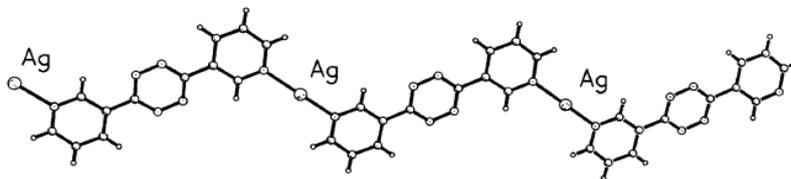
一維配位高分子單鏈結構依其配位基、金屬中心、溶劑及陰離子，可以由直線型變化至螺旋型。配位基配位單元間之特性影響配位高分子形成之結構，配位鏈有四種類型(如圖(6)所示)包括(a)直線型(b)鋸齒型(c)矩型及(d)螺旋型結構。



圖(6) 配位鏈之四種類型

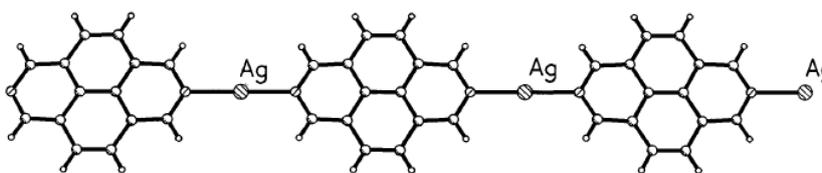
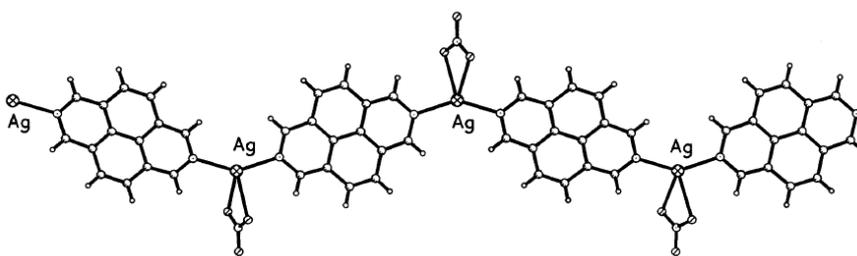
(a)直線型(b)鋸齒型(c)矩型(d)螺旋型結構

如4,4'-pytz及3,3'-pytz (圖(5))，此兩結構為異構物，其結構僅是N-donor的位置不同；第一個配位基為直線鍵結，第二個配位基為非軸向鍵結 (off-axis)，各鍵結兩個金屬中心。 $\{[Ag(4,4'-pytz)]BF_4\}_\infty$ (圖(7))^{9a}為直線鏈， $\{[Ag(3,3'-pytz)]BF_4\}_\infty$ (圖(8))^{10,11}為鋸齒鏈。

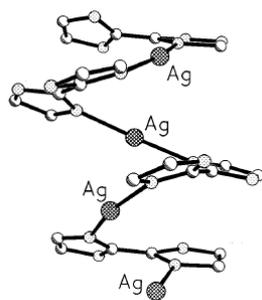
圖(7) 化合物 $\{[Ag(4,4'-pytz)]^+\}_\infty$ 之晶體結構圖(8) 化合物 $\{[Ag(3,3'-pytz)]^+\}_\infty$ 之晶體結構

此外；配位基與配位基、配位基與金屬及配位基與陰離子間皆會影響分子鏈之結構。配位基 2,7-diazapyrene (diaz) (圖(5)) 的一維配位高分子化合物，受配位陰離子之影響 $\{[Ag(diaz)]BF_4\}_\infty$ 化合物中 BF_4^- 未配位至金屬，使得 Ag(I) 之幾何結構為直線狀 ($N-Ag-N = 180^\circ$) (圖 (9))。^{9b} 相對的，化合物 $\{[Ag(diaz)NO_3]\}_\infty$ 每個陰離子鍵結至金屬，使得 Ag(I) 之幾何結構如波狀 ($N-Ag-N = 144.2^\circ$) (圖(10))。

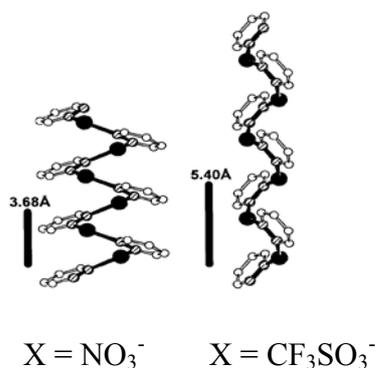
12

圖(9) 化合物 $\{[Ag(diaz)]^+\}_\infty$ 之晶體結構圖(10) 化合物 $\{[Ag(diaz)NO_3]\}_\infty$ 之晶體結構

理論上任何非線性鏈存在於螺旋構形，單股螺旋配位高分子有許多例子^{13,14,15}，有些非線性配位基有 cisoid 構形，其陡峭的螺旋間有不同之間距(圖(11))。^{15a,16}

圖(11) 化合物 $\{[Ag(\text{bisimidazole})\text{NO}_3]\}_\infty$ 之晶體結構

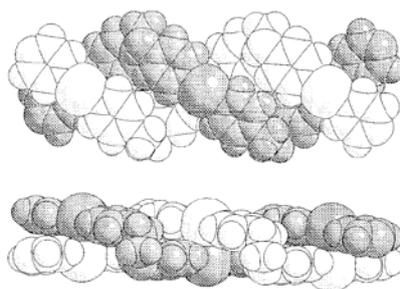
pyridazine (prd) 配位基與 Ag(I) 鹽反應形成螺旋高分子^{16a}，由於陰離子的類型不同，使螺旋的間距由 3.68 Å (NO_3^-) 增至 5.40 Å (CF_3SO_3^-) (圖(12))。

圖(12) 不同陰離子螺旋物 $\{[Ag(\text{prd})(X)]\}_\infty$ 之間距

3,3'-oxybispyridine (obp) 配位基依陰離子之不同而形成不同之螺旋狀結構 $\{[Ag(\text{obp})](X)]\}_\infty$ ，^{16b} 發現最短之螺旋間距為化合物 $\{[Ag(\text{obp})](\text{NO}_3)]\}_\infty$ (圖(13))，而最長之螺旋間距為化合物 $\{[Ag(\text{obp})](\text{PF}_6)]\}_\infty$ 。¹⁶

圖(13) $\{[Ag(\text{obp})](\text{NO}_3)]\}_\infty$ 之晶體結構

化合物 $\{[Ag(\text{bis}(4\text{-pyridyl})\text{propane})](\text{CF}_3\text{SO}_3)]\}_\infty$ (圖(14))，¹⁷ 有明顯雙股螺旋之構形，以向左向右形成類似 DNA 的雙螺旋結構，而此雙螺旋結構是經由 Ag---Ag 作用 ($\text{Ag}\cdots\text{Ag} = 3.089\text{Å}$) 形成。¹⁷



圖(14) 雙股螺旋化合物 $\{[\text{Ag}(\text{bis}(4\text{-pyridyl})\text{propane})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\}_\infty$

在本論文中，Ag(I) 與含有配位基 **1,3-Oxa** (**1,3-Oxa** = 1,3-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl) benzene) 反應時，共同建構出自組態 (self-assembly) 型態的高分子結構。

三、實驗部份

起始物

AgNO_3 及 AgBF_4 是 Aldrich Chemical 公司出產，1,3-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl) benzene 是 TCI 公司出產。

製備



AgNO_3 (0.169 g, 1 mmol) 及 **1,3-Oxa** (0.21 g, 2 mmol) 置入單頸反應瓶中，再注入 10ml CH_3OH 。在室溫下攪拌 0.5hr 後，得到白色固體，白色固體過濾， CH_3OH 洗滌，抽乾，得到 0.278 g (72%)。



AgBF_4 (0.39 g, 2 mmol) 及 **1,3-Oxa** (0.21 g, 2 mmol) 置入單頸反應瓶中，再注入 10ml CH_3OH 。在室溫下攪拌 0.5hr 後，得到白色固體，白色固體過濾， CH_3OH 洗滌，抽乾，得到 0.62 g (76%)。

四、X-ray 晶體結構解析

晶體 **1** 之 X-ray 繞射資料的收集，是由 Siemens P4 繞射儀在 22°C 下收集，使用 $\text{MoK}\alpha$ ($K\alpha = 0.71073\text{\AA}$) 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 $[\text{Ag}(1,3\text{-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ 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 $3.62 \leq 2\theta \leq 50.00$ 。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法計算得到，最後的結果 $R1 = 0.0286$ ， $wR2 = 0.0693$ 。表(1)表示晶體的相關資料。

五、結果與討論

合成

由 AgNO_3 和一當量的 **1,3-Oxa** 於 CH_3OH 中反應可製備 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$ 。 AgBF_4 和二當量的 **1,3-Oxa** 於 CH_3OH 中反應可製備 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ 。將 **1,3-Oxa** 配位基溶於甲醇中放在 AgX ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, **1**, 及 BF_4^- , **2**) 溶於水中之上，得到適合 X-ray 解析之晶體，並解析其結構。化合物 **1-2** 不溶於大部分之有機溶劑包括甲醇、乙醇、三氯甲烷、苯、甲苯及丙酮，但溶於 DMSO 及 DMF。

結構

$[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$

無色晶體 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$ 的空間群為 P-1，每單位晶格中有二個分子，圖(2)表示 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$ 的 ORTEP 圖，由圖(2)可知一個銀原子配位一個 **1,3-Oxa** 配位基之氮原子，而 NO_3 離子則未配位，Ag-N 之鍵長為 2.188(3) – 2.198(3) Å，N(11)-Ag(1)-N(31A) 的鍵角為 142.78(11)，Ag(1)---Ag(1A) 的距離為 8.407 Å，配位基採用順式構形如圖(1)所表示，化合物 **1** 鍵結配位基中 oxazolyl 環及苯環之雙面夾角為 13.4°，oxazolyl 環之雙面夾角為 149.0°，圖(3)所表示 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$ 的堆疊圖，經由 C-H---O [$\text{H}---\text{O} = 2.561 \text{ \AA}$ ， $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 133.4^\circ$] 氫鍵鍵結及 Ag---O [$\text{Ag}---\text{O} = 2.844 - 3.445 \text{ \AA}$] 鍵結形成三維配位高分子結構。

$[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$

無色晶體 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ 的空間群為 Cc，每單位晶格中有十六個分子，圖(1)表示 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ 的 ORTEP 圖，由圖(4)可知一個銀原子配位二個 **1,3-Oxa** 配位基之氮原子，而 BF_4 離子則未配位，Ag-N 之鍵長為 2.111(5) – 2.090(6) Å，N(11)-Ag(1)-N(41) 的鍵角為 176.5(2)，N(61)-Ag(2)-N(71) 的鍵角為 168.6(2)，配位基採用順式構形如圖(1)所表示，化合物 **2** 鍵結配位基中 oxazolyl 環及苯環之雙面夾角為 21.9°，圖(5)顯示平面一維之圖形，其中形成 Z 字型，Ag(1)---Ag(2) 的距離為 3.988 Å，在同一配位基中二個氮原子的距離為 5.604 Å，圖(6)表示 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ 的堆疊圖，經由 C-H---F [$\text{H}---\text{F} = 2.444 \text{ \AA}$ ， $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 121.2^\circ$] 氫鍵鍵結及 Ag---B [$\text{Ag}---\text{B} = 2.2.695 - 2.948 \text{ \AA}$] 鍵結形成三維配位高分子結構。

六、結論

我們成功的合成新的化合物 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$ 及 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ ，其中化合物 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})(\text{NO}_3)]$ 的 **1,3-Oxa** 配位基的氮原子配位至銀原子形成雙核化合物，經由 C-H---O 氫鍵鍵結及 Ag---O 鍵結形成三維配位高分子結構，其中化合物 $[\text{Ag}(\text{1,3-Oxa})_2(\text{BF}_4)]_n$ 的 **1,3-Oxa** 配位基的氮原子配位至銀原子形成一維高分子，經由 C-H---F 氫鍵鍵結及 Ag---B Å 鍵結形成三維配位高分子結構。

參考文獻

1. (a) G. R. Desiraju *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
(b) G. R. Desiraju *Chem. Commun.* **1997**, 1475.
2. G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, vol. 5, p. 786.
3. M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393.
4. P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
5. A. 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.
6. R. Sneider, M.W. Hosseini, J. M. Planeix, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1998**, 1625.
7. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., *Clarendon Press, Oxford*, **1984**.
8. M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327.
9. (a) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117.
10. (b) S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4561, and references cited therein.
11. M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, Wan-Sheung Li, M. Schröder, *Cryst. Eng.* **1999**, 2
12. L. Carlucci, C. Ciani, D.M. Proserpio, *Chem. Commun.* **1999**, 449.
13. A. 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.
14. M. L. Tong, X. M. Chen, B. H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5278.
15. H. P. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 183.
16. (a) C. A. Hester, R. G. Baughman, H. L. Collier, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2893.
(b) C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B.W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 920.
17. (a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5941.
(b) O. K. Jung, Y. J. Kim, Y. A. Lee, J. K. Park, H. K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *122*, 9921.

18. L. Carlucci, G. Ciani, D.W. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3812.

表(1). 化合物 1-2 的晶體資料

formula	C ₁₂ H ₁₂ AgN ₃ O ₅	C ₁₂ H ₁₂ AgBF ₄ N ₂ O ₂
fw	386.12	410.92
crystal system	Triclinic	Monoclinic
space group	P-1	Cc
a, Å	6.7126(8)	19.369(4)
b, Å	8.5740(9)	13.114(2)
c, Å	11.2775(18)	23.628(4)
α, °	93.378(12)	90
β, °	93.467(13)	110.198(16)
γ, °	92.541(12)	90
V, Å ³	646.00(15)	5632.4(17)
Z	2	16
d _{calc} , g/cm ³	1.985	1.938
F(000)	384	3232
μ(Mo Kα), mm ⁻¹	1.587	1.484
radiation monochromated in incident beam(λ(Mo K α), Å)	0.71073	0.71073
range(2θ) for data collection, deg	3.62 ≤ 2θ ≤ 50.00	4.48 ≤ 2θ ≤ 60.00
temp. °C	25	25
limiting indices	0 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -13 ≤ l ≤ 13	0 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 26
reflections collected	2485	7435
independent reflections	2270 [R(int) = 0.0171]	7435 [R(int) = 0.0000]
refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
data / restraints / parameters	2270 / 0 / 249	7435 / 21 / 791
quality-of-fit indicator ^c	1.040	1.024
final R indices [I > 2σ(I)] ^{a,b}	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0687	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0708
R indices (all data)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0693	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0734
largest diff. peak and hole, e/Å ³	0.820 and -0.793	1.272 and -0.606

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

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

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + (bp)], p = [\max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2)] / 3. a = 0.0000, b = 2.0420. \text{ for } 1; a = 0.0000, b = 22.7840. \text{ for } 2$$

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

表(2). 化合物[Ag(1,3-Oxa)(NO₃)]重要部分的鍵長(Å)和鍵角(°)

鍵長			
Ag(1)-N(11)	2.188(3)	Ag(1)-N(31)#1	2.198(3)
鍵角			
N(11)-Ag(1)-N(31)#1	142.78(11)	O(2)-N(1)-O(3)	121.8(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

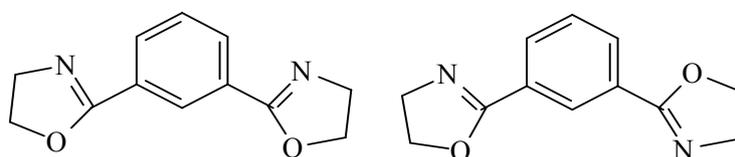
$$\#1 -x+1, -y+1, -z+1$$

表(3). 化合物[Ag(1,3-Oxa)₂(BF₄)_n]重要部分的鍵長(Å)和鍵角(°)

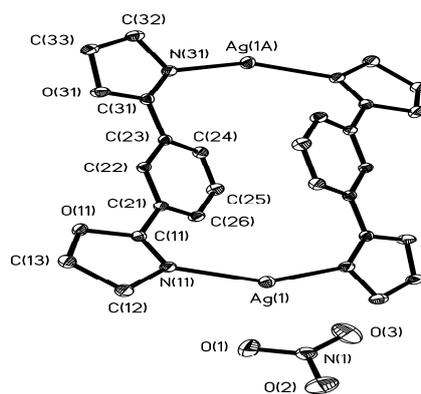
鍵長			
Ag(1)-N(11)	2.110(5)	Ag(1)-N(41)	2.111(5)
Ag(2)-N(61)	2.090(6)	Ag(2)-N(71)	2.099(5)
Ag(3)-N(101)	2.094(6)	Ag(3)-N(91)	2.111(6)
Ag(4)-N(121)	2.109(5)	Ag(4)-N(31)#1	2.110(5)
鍵角			
N(11)-Ag(1)-N(41)	176.5(2)	N(61)-Ag(2)-N(71)	168.6(2)
N(101)-Ag(3)-N(91)	177.3(2)	N(121)-Ag(4)-N(31)#1	173.2(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

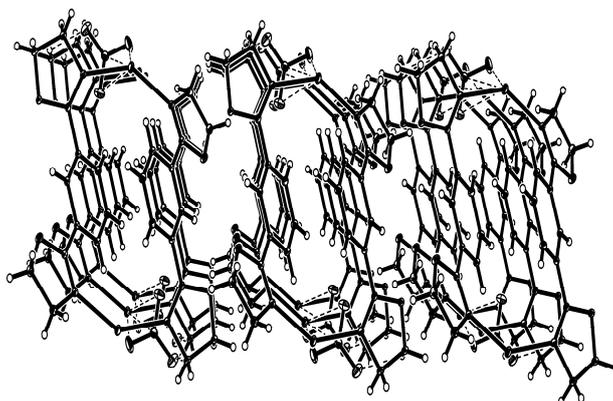
$$\#1 x-1/2, y+1/2, z \quad \#2 x+1/2, y-1/2, z$$



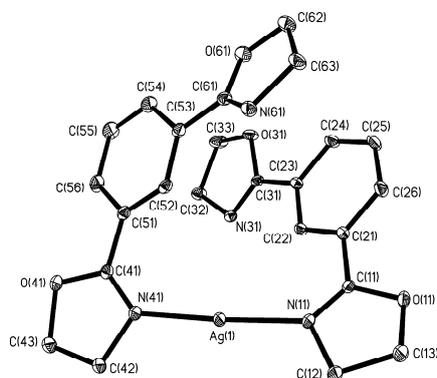
圖(1). 配位基的構形



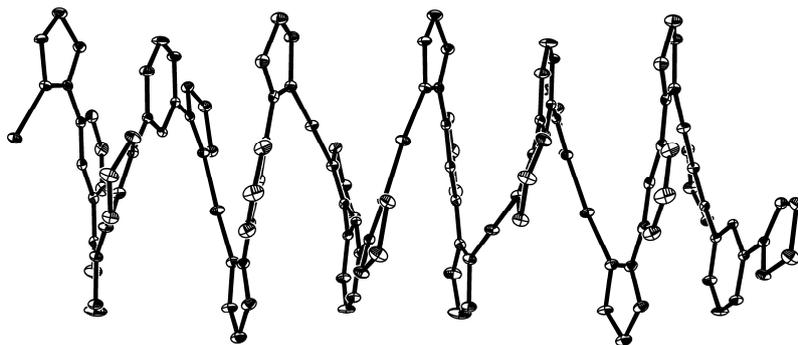
圖(2). 化合物[Ag(1,3-Oxa)(NO₃)]的ORTEP圖



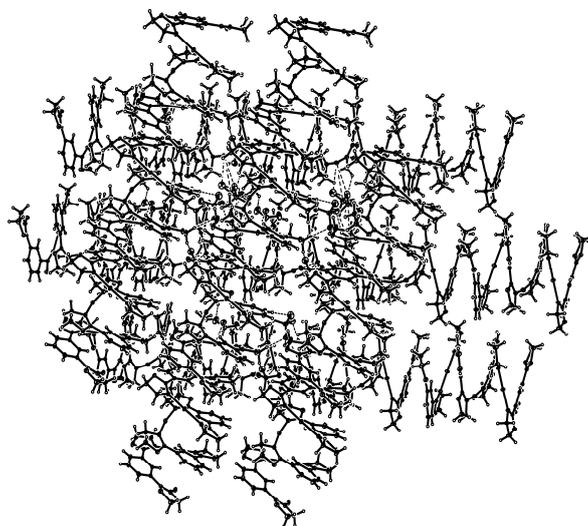
圖(3). 化合物[Ag(1,3-Oxa)(NO₃)]的 Packing 圖



圖(4). 化合物[Ag(1,3-Oxa)₂(BF₄)_n]的 ORTEP 圖



圖(5). 化合物 $[Ag(1,3-Oxa)_2(BF_4)]_n$ 的一維圖形



圖(6). 化合物 $[Ag(1,3-Oxa)_2(BF_4)]_n$ 的 Packing 圖