

含多芽氮配位基之過渡金屬超分子化學(I)

胡慧玲

化學工程及材料工程系

摘要

本報告主要探討的多芽配位基與過渡金屬的超分子化學。

第一部份：

含茴香胺之多芽配位基的超分子結構，利用間位茴香胺與草醯氯在 CH_2Cl_2 及 $\text{N}(\text{Et})_3$ 中於冰浴下反應，可得到新型多芽配位基 N, N' -bis(3-methoxyphenyl)oxamide，在晶體中該配位基利用醯胺官能基之間 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 的自互補氫鍵形成一維鏈狀超分子結構；利用鄰位茴香胺與原羧酸乙酯加熱可以得到 N, N' -di(2-methoxyphenyl)-formamidine (*o*-HDMophF)，利用此配位基與 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ or Co) 在 CH_2Cl_2 下迴流反應可得到化合物 $[\text{o-H}_2\text{DMophF}][\text{ClO}_4]$ ，罕見的質子化 formamidine 陽離子 $\text{o-H}_2\text{DMophF}^+$ 是以 *s-trans-anti-anti-s-trans* 的形式存在於晶體結構中。

第二部份：

含鉬氧原子簇化合物之研究，利用多芽嘧啶配位基 dipm (2-dipyrimidylamine) 與 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在 THF 下迴流反應可以得到化合物 $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dipm})$ ，接著將它溶在 CH_2Cl_2 中在大氣下與 ether 搭配氣擴養晶，可以得到藍色晶體 $[\text{Hdipm}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ，其中罕見的 Hdipm^+ 質子化嘧啶配位基具有分子內 $\text{N-H}\cdots\text{N}$ 的氫鍵，在晶體結構中 Hdipm^+ 則利用 $\text{N-H}\cdots\text{N}$ 與 $\text{C-H}\cdots\text{N}$ 以 ADAD : DADA 兩種形式的自互補氫鍵形成超分子結構。將 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 HNMe_2 在 THF 下迴流可得到紫色的沉澱物，將此沉澱物溶於 DMF 中在大氣下與 MeOH 搭配液擴養晶，可得到紅色晶體 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{H}_2\text{NMe}_2]_2 \cdot \text{DMF}$ ，在晶體結構中憑藉著 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 及 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氫鍵作用力及離子-離子(ion-ion)，離子-偶極(ion-dipole) 等弱作用力自我組合形成超分子。將 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 與四倍當量的 Lidppap ($\text{dppap} = 2$ -(diphenylphosphino-amino)pyridine) 在 THF 下冰浴反應可得到紅色的 $\text{Mo}_2(\text{dppap})_4$ 化合物，將其以 THF 溶下與 *n*-hexane 搭配在大氣中液擴養晶可得到紅色晶體 $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{dppap})_4$ ，而將其以 CH_2Cl_2 溶下與 ether 搭配在大氣中氣擴養晶可得到紅色晶體 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4$ ，在 asymmetric unit 中存在兩個獨立的 $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$ cubane-like 分子。

第三部份：

含 DMF 或 DMSO 金屬化合物之超分子結構研究，強極性溶劑中二甲基甲醯胺(DMF) 或二甲亞砜(DMSO)因為其分子上的 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{S}=\text{O}$ 官能基極容易與金屬原子鍵結形成新型化合物，利用 $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 在 MeOH 中與 DMF 反應可生成一維鏈狀 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$ 超分子結構及 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$ 三維孔洞超分子結構；利用 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ or Co) 與 DMSO 在 MeOH 中反應則可以生成六配位化合物 $\text{M}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ or Co)，分子間利用 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 及 $\text{C-H}\cdots\text{S}$ 等氫鍵作用力以及離子-離子作用力(ion-ion interaction)形成三維超分子結構。

簡介

藉由配位鍵結 (coordinate bond)、自我組合 (self-assembly) 以形成具有催化、特殊構形、導體、半導體、光學或磁力等特性的環狀、聚合體或網狀結構過渡金屬超分子 (supramolecule)，近年引起廣泛的研究興趣¹⁻⁴。

利用傳統的作法經常可獲得新的化合物，其化學及物理性質也常令人感到有趣，而在晶體工程與超分子研究中，若不具有共價鍵結情形時，常借助於分子間的作用力或氫鍵進行分子的自我組合以得到多維或網狀結構超分子化合物⁵。從許多關於一價銀與其他過渡金屬化合物的研究報告中，可以發現在無機金屬與有機配位基的反應過程中，能夠經由用新設計配位基的構形、配位原子數目與無機金屬起始物中所含陰離子特性、反應中所使用之溶劑等因素建構出許多堅固且具有特色構形如立方體形(cubic)⁶、階梯形(ladder)^{7,8}、蜂巢形(honeycomb)⁹、螺旋梯形(helical staircase)¹⁰和磚牆形(brick-wall)¹¹的化合物¹²⁻¹⁴。

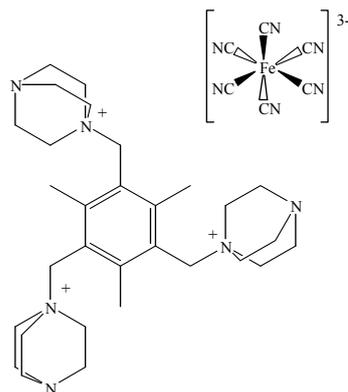
伴隨著超分子化學(supramolecular chemistry)的發展，化學家開始注意到分子之間如何的組合和哪幾種作用力可以讓分子組合。1987年諾貝爾化學獎得主—Jean-Marie Lehn¹⁵，發表了分子組成和分子間的化學，使得「超分子化學」被清楚的定義出來。「超分子化學」—分子間的化學(chemistry beyond the molecule)，是由兩個或多個化學物種藉由分子間作用力聚集組合在一起，形成有系統的多維聚合物，「超分子化學」也可解釋為「非共價鍵化學(noncovalent bond)」或「非分子化學(nonmolecular chemistry)」¹⁶。不同於以往單純利用共價鍵所形成的分子化學(Molecular Chemistry)的地方是，超分子化學所利用的是分子間作用力(intermolecular forces)所形成的化學。而自我組合—即超分子物種由組成成分自我聚合的過程，其中包括利用兩種作用力形成聚合物：一為金屬與配位基間的共價鍵作用力，另一為分子間的非共價鍵作用力，例如：氫鍵、芳香環間 π - π interactions等等。自我聚合最主要的特色是以微弱的作用力產生鍵結，像這樣的作用力通常是可逆的，故最後所形成的產物與其組成物之間呈現熱平衡(thermodynamic equilibrium)狀態。

一般來說，超分子化學利用數種非共價鍵間的弱作用力，這些可形成超分子的弱作用力包含¹⁶：

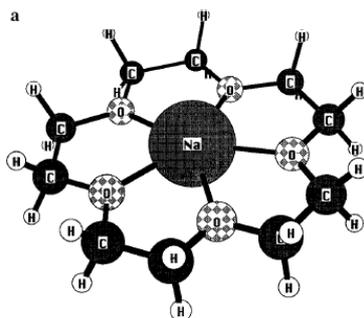
- 一、離子 - 離子作用力(Ion - ion interactions) (圖一)，
- 二、離子 - 偶極作用力(Ion - dipole interactions) (圖二)，
- 三、偶極 - 偶極作用力(Dipole - dipole interactions) (圖三)，
- 四、氫鍵作用力(Hydrogen bonding) (圖四)，
- 五、陽離子 - π 作用力(Cation - π interactions) (圖五)，
- 六、芳香環間的作用力(π - π stacking) (圖六)，
- 七、凡得瓦爾作用力(Van-der Waals forces) (圖七)，
- 八、固態中的分子堆疊作用力(Close packing)和
- 九、親水/疏水性質作用力(Hydrophobic effects) (圖八)。

在眾多非共價鍵中作用力—氫鍵在化學及生物科學上扮演重要的角色，因為氫鍵可導致分子間的聚集與超分子的形成，且氫鍵具有方向性，對於分子辨識有

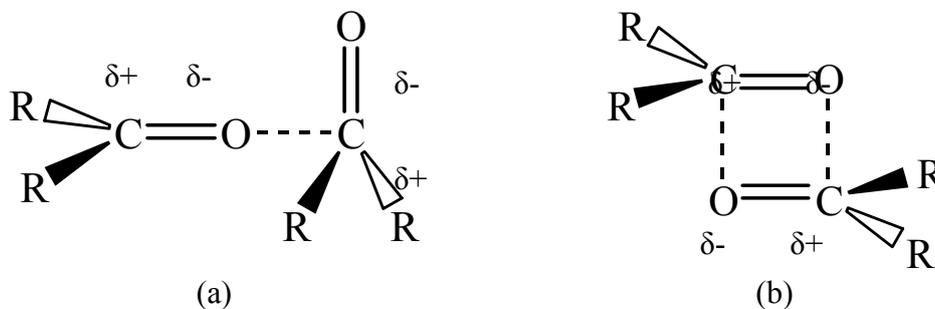
相當的重要性。此外，不同型態的氫鍵結構也可以被開發做為液晶材料。而氫鍵的強度、方向、以及特異性的增加,是由於引入提供者(Donor)或接受者(Acceptor)的位置排列所導致。Brönsted-Lewis acid 質子提供者 D (proton donor)和質子接受者 A (proton acceptor)是使用於氫鍵提供者(hydrogen bond donor)和氫鍵接受者(acceptor atoms)。接受者 A 必須有孤對電子(lone-pair electrons)或是極性電子(polarizable electrons)與提供者 D 形成 D-H 鍵結作用力。然而我們應該要了解氫鍵的配位模式(圖九)，鍵長(bond length)和鍵角(bond angle) (圖十)以及特性(properties) (表一)。¹⁷



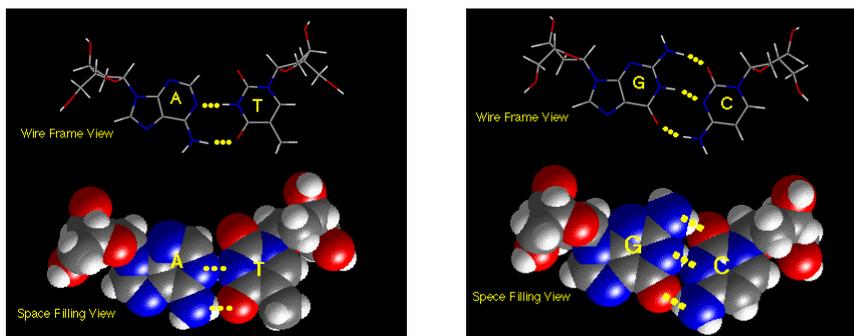
圖一 利用有機陽離子[tris(diazabicyclooctane)]³⁺ 和陰離子 Fe(CN)₆³⁻ 的作用力為超分子離子-離子間作用力(Ion - ion interactions)



圖二 鈉離子 - 冠狀醚(crown ether)錯合物的離子 - 偶極作用力(ion - dipole interactions)

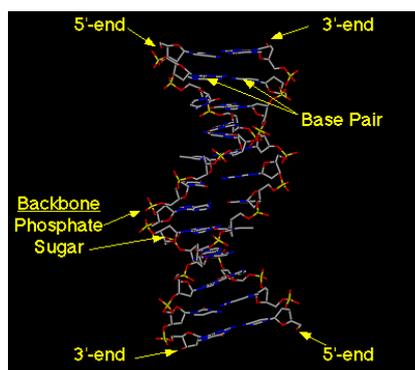


圖三 含羰(醯)基化合物間的兩種偶極 - 偶極作用力(dipole - dipole interactions)



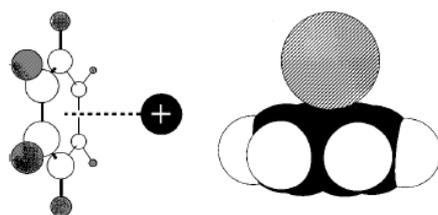
(a) Adenine-Thymine (DAD:ADA)

(b) Guanine-Cytosine(DDA:AAD)

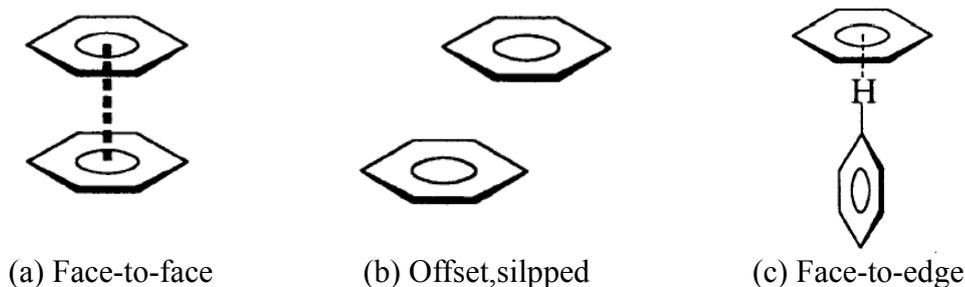


(c) DNA helix

圖四 (a) Adenine-Thymine (DAD : ADA)與(b) Guanine-Cytosine (DDA : AAD)為生化中 DNA 的三重氫鍵系統。氫原子作為提供者(Donor : D)，氫原子為接受者(Acceptor : A)，(c)DNA 的雙股螺旋鏈結構示意圖



圖五 陽離子 - π 作用力(cation - π interaction)

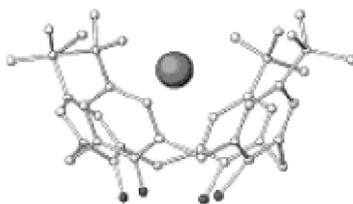


(a) Face-to-face

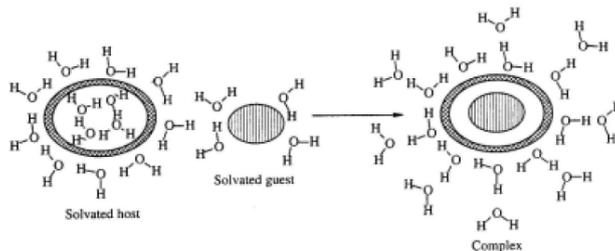
(b) Offset, slipped

(c) Face-to-edge

圖六 芳香環間的作用力示意圖(π - π stacking)



圖七 典型的凡得瓦爾作用力示意圖：*p-tert-butylcalixarene-xenon* 錯合物的 X-ray 晶體結構



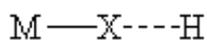
圖八 在水溶液中有機客體(organic guests)所展現的親水-疏水效應(Hydrophobic binding)。

表一 氫鍵的特性

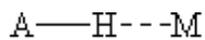
	強氫鍵	中氫鍵	弱氫鍵
D—H···A interaction	mostly covalent	mostly electrostatic	electrostatic
Bond lengths	D—H ≈ H···A	D—H < H···A	D—H ≪ H···A
H···A (Å)	~1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	2.2 – 3.2
D···A (Å)	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	3.2 – 4.0
Bond angles (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
¹ H chemical shift downfield (ppm)	14 – 22	< 14	—

氫鍵配位模式

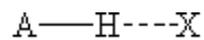
1. 雙中心氫鍵：線型(Liner)



(a)

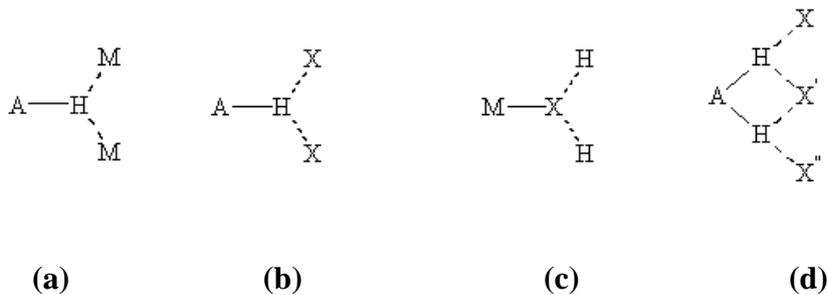


(b)



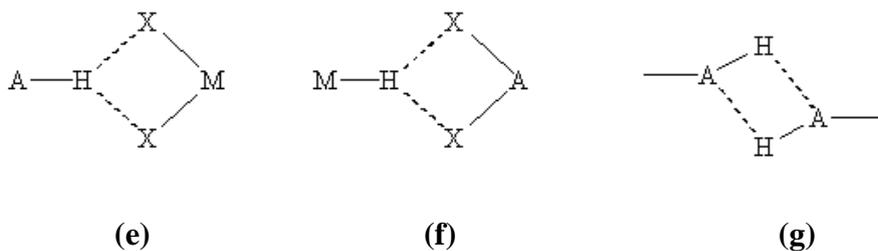
(c)

2. 三中心氫鍵：分支型(Bifurcated)

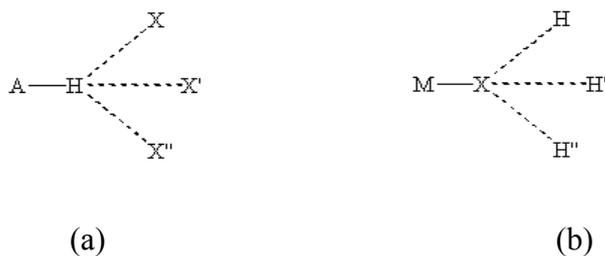


螯合(Chelate)

串聯(Tandem)

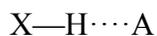


3. 四中心氫鍵：三叉型(Trifurcated)



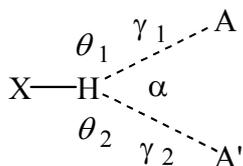
圖九 氫鍵結構型態

雙中心氫鍵



$\angle X-H \cdots A \approx 180^\circ$

三中心氫鍵

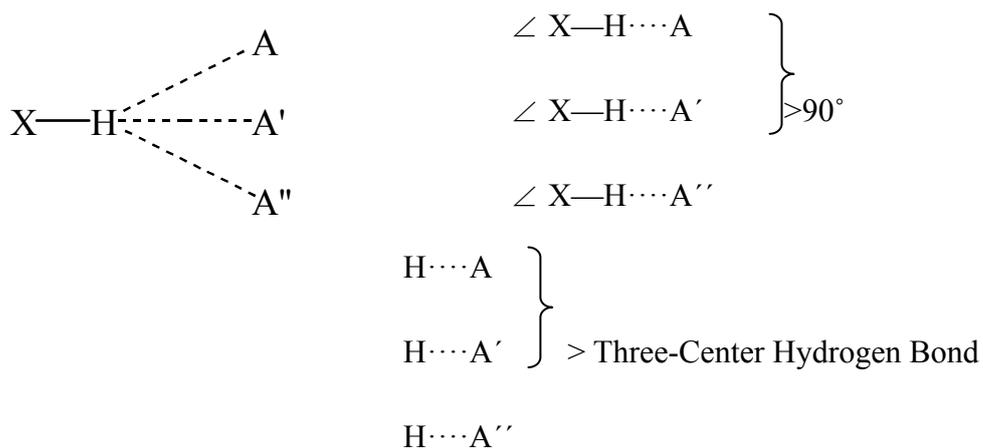


$\theta_1 + \alpha + \theta_2 \approx 360^\circ$

Symmetry: $\theta_1 \approx \theta_2$; $\gamma_1 = \gamma_2$

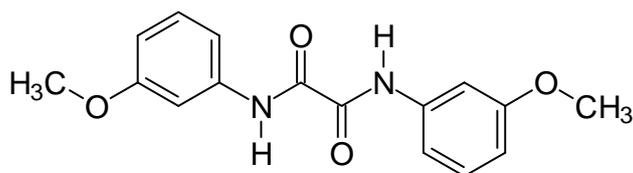
Asymmetry: $\theta_1 \neq \theta_2$; $\theta_1 \approx 180^\circ$, $\theta_2 \approx 90^\circ$

四中心氫鍵

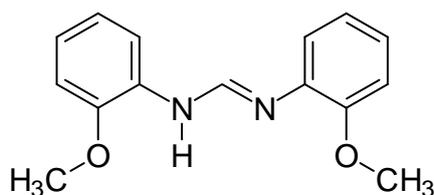


圖十 氫鍵角度不同的範圍

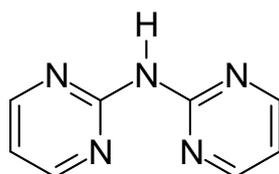
本報告中將使用以下多種多芽配位基(Scheme 1)與一系列過渡金屬反應，並討論該無機超分子化合物的自我組合過程。



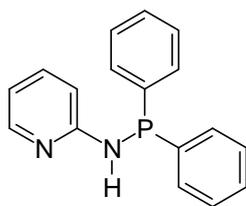
N, N'-Bis(3-methoxy-phenyl)oxamide



N, N'-di(2-methoxyphenyl)formamidinium (*o*-HDMophF)

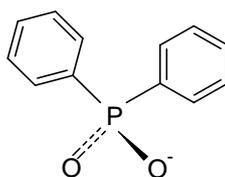


2-dipyrimidylamine (dipm)

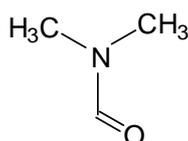


2-(diphenylphosphinoamino)pyridine (Hdppap)

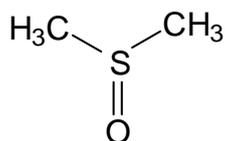
Scheme 1



(Diphenylphosphino)oxyl (O₂PPh₂)



N, N'-dimethylformamide (DMF)



Dimethyl sulfoxide (DMSO)

Scheme 1 (續)

實驗部分

儀器部份

元素分析儀(EA):是使用元素分析儀(Element Analytore) PE 2400 series II CHNS/O Analyzer 來測量。電子吸收光譜儀(UV-VIS):是使用 Hitachi U-2000 儀器來測量。FT-IR 光譜使用 Shimadzu8000 型儀器記錄。晶體之 X-ray 繞射資料的收集¹⁸, 是由 Bruker AXS P4 繞射儀在 25 °C 下收集, 使用 MoK α ($\lambda_{\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) 作為輻射源。

操作手續

使用 Schlenk 技術，所有操作過程皆在除水除氧的氮氣中進行。溶劑在使用前也經過迴流除水除氧處理：THF、diethyl ether、*n*-Hexane 經由 Na \ benzophenone 處理蒸餾；CH₂Cl₂ 由 P₂O₅ 蒸餾；CH₃OH 經由 Mg 處理蒸餾；CH₃CN 由 CaH₂ 來蒸餾。

藥品部份

藥品名稱	藥品廠商
Methyle Alcohol	Aldrich(試藥級)
2-Aminopyridine	ACROS(試藥級)
Triethyl amine	Riedel-de Haen (試藥級)
Oxalyl chloride	ACROS (試藥級)
Dichloromethane	MERCK(試藥級)
<i>n</i> -Hexanes	MERCK(試藥級)
Mo(CO) ₆	STREM(試藥級)
Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	STREM(試藥級)
chlorodiphenylphosphine	ACROS (試藥級)
DMF	Riedel-de Haen (試藥級)
Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	STREM(試藥級)
DMSO	Riedel-de Haen (試藥級)
Isonicotinic acid	MERCK(試藥級)
Picolinic acid	MERCK(試藥級)
2-aminopyrimidine	Aldrich(試藥級)
2-choloropyrimidine	Aldrich(試藥級)
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	STREM(試藥級)

養晶的方法—養晶的過程皆在氮氣下處理。

- 是利用「氣體擴散養晶法」來養晶，分內外層，內層小試管置入高濃度的化合物，外層養晶管加入適量的溶劑以此方式靜置擴散養晶。
- 是利用「液體擴散養晶法」來養晶，共分為上、中、下三層，體積比為 1:1:3，養晶管底層為化合物與可溶溶劑，中間層為可溶溶劑與不可溶溶劑為 1:1 的混合液，最上層是不可溶溶劑，以此方式靜置擴散養晶。
- 是利用「合成養晶法」來養晶，共分為上、中、下三層，體積比為 1:2:1，養晶管底層為起始物與可溶溶劑，中間層為可溶溶劑與不可溶溶劑為 1:1 的混合液，最上層是配位基與可溶溶劑，以此方式靜置擴散養晶。

實驗步驟

製備 *N,N'*-Bis(3-methoxyphenyl)oxamide

取 *m*-Anisidine 5.39 g (57.33 mmol)和 CH₂Cl₂ 100 mL 及 triethyl amine 10

mL (72.14 mmol)，置於雙頸反應瓶中，在氮氣系統下經等壓緩滴管將 oxalyl chloride 3.70g (28.66 mmol)及 CH₂Cl₂ 10mL 溶液以 30 分鐘緩慢加入反應瓶，因反應劇烈需小心，並保持在冰浴中，攪拌 3 小時，得到黃褐色固體，再以大量 hexanes 強迫沈澱、過濾、再以大量一度水洗滌至產物呈象牙白色，抽乾即是化合物 *N,N'*-Bis(3-methoxyphenyl)oxamide。

製備 *N,N'*-di(2-methoxyphenyl)formamide (*o*-HDMophF)

取 *o*-Anisidine 11.28 g (120 mmol)和 triethyl orthoformate 8.88 g (60 mmol)，置於雙頸反應瓶中，在氮氣系統下加熱迴流，攪拌 12 小時，得到黃褐色固體與副產物 EtOH10mL，再以大量 hexanes 強迫沈澱、過濾、再以大量 hexanes 洗滌至產物呈象牙白色，抽乾即是化合物 *N,N'*-di(2-methoxyphenyl)formamide。

製備 [*o*-H₂DMophF][ClO₄]

取 *o*-HDMophF 0.50g (1.98mmole)與 Cu(ClO₄)₂·6H₂O 0.37g (1.00mmole)或 Zn(ClO₄)₂·6H₂O 0.37g (1.00mmole)置於雙頸反應瓶中，加入 30mL CH₂Cl₂ 迴流 12 小時，可得到黃色沉澱，將其溶在 MeOH 中與 ether 氣擴養晶，得到淡黃色針狀晶體。

製備 dipm (dipyrimidylamine)

取 2-Aminopyrimidine (1.0 g, 1.1×10⁻² mol)與 2-Chloropyrimidine (1.2 g, 1.1×10⁻² mol)及 K₂CO₃ (3.0 g, excess)，以 160°C 的高溫加熱，冷卻回到室溫後得固體。加入 200ml 蒸餾水攪拌溶解，經抽氣過濾後得濾液，再利用 200ml CH₂Cl₂ 萃取，收集有機層溶液。在有機層溶液中加入適量 MgSO₄ 除水攪拌後再過濾。將所得溶液濃縮，經過濾、抽乾，可得產物。即化合物 dipyrimidylamine。產量：0.32 g，產率：16.82%，C₈H₇N₅ (M.w=173.00)。¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 9.65(s, NH); δ 8.68(d, 4H, H^{para or meta}, J_{H-H} = 4.83); δ 6.92(t, 2H^{ortho}, J_{H-H} = 4.85)。

製備 [Mo₆O₁₉][Hdipm]₂

將 Mo(CO)₆ (0.26 g, 1mmol)與 dipm(0.17 g, 1mmol)置於雙頸圓底燒瓶中，抽灌氮三次，注入 Toluene 15 ml 迴流反應 6 hr 後得到橘紅色溶液，冷卻回溫後，將溶劑 Toluene 抽掉，使溶液至飽和狀態後，此時注入大量 Hexane 強迫沉澱得橘黃色固體。經過濾後固體以 Ether 洗滌後抽乾，以適量 THF 溶下固體，將溶液與 Ether 做擴散養晶。

製備 [Mo₈O₂₆][HNMe₂]₂·DMF

將 Mo₂(OAc)₄ (0.43 g, 1mmol)、CuCl₂·2H₂O(0.17g, 1mmol)與 HNMe₂(0.09 g, 2mmol)置於雙頸圓底燒瓶中，抽灌氮三次，注入 DMF 15 ml 迴流反應 6 hr 後得到紫紅色溶液，冷卻回溫後，將溶劑 DMF 抽掉，使溶液至飽和狀態後，此時注入大量 Hexane 強迫沉澱得紫紅色固體。經過濾後固體以 Ether 洗滌後抽乾，以

適量 DMF 溶下固體，將溶液與 Ether 做擴散養晶。

製備 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine

將 2-aminopyridine (7.07 g, 75.2 mmol) 置入雙頸圓底燒瓶內，加入 200mL THF 及 triethylamine(10.8 mL, 77.5 mmol)，待完全溶解後冰浴，此時緩慢加入 Chlorodiphenylphosphine(13.5 mL, 75.2 mmol)，回溫，室溫下反應 24 小時後過濾鹽類，以 80 mL THF 清洗鹽類，將濾液與洗液以濃縮機濃縮，得一黃色油狀溶液，靜置於低溫下會自動結晶，將粗產物以 80 mL methanol 及 100 mL ether 洗滌，真空下抽乾。產率：16.3 g(78%)。元素分析: Calc. for $C_{17}H_{15}N_2P$ (MW = 1382.99): C, 72.99; H, 5.44; N, 9.97 Found: C, 72.56; H, 5.41; N, 9.88

製備 $Mo_2(dppap)_4$

配位基 dppap(0.29 g, 0.93 mmol)置入含有 20 mL THF 的單頸反應瓶中，低溫下加入 BuLi(1.6M, 0.7 mL)，反應 30 分鐘後回到室溫，利用橋針將 Lidppap 加至含有 $Mo_2(OAc)_4$ (0.1 g, 0.23 mmol)的雙頸圓底燒瓶中，迴流反應 24hr 後冷卻，可得到紅色微晶狀固體及濾液。固體以 10 mL hexanes 及 10 mL ether 洗滌後在真空下抽乾。產率：0.12 g(39.86%)。元素分析: Calc. for $C_{68}H_{56}N_8P_4Mo_2$ (MW = 1301.02): C, 62.78; H, 4.34; N, 8.61 Found: C, 62.31; H, 4.56; N, 8.44, UV-Vis(THF) 吸收光譜為 457, 529 nm; ^{31}P -NMR($CDCl_3$): 24.12 ppm; 1H -NMR($CDCl_3$): δ 7.89(d, 1H, pyC[6]H), 7.44(m, 3H, aromatics), 7.14(m, 8H, aromatics), 6.88(d, 1H, aromatic), 6.07(m, 1H, aromatic). FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}): 1610.5(m), 1556.6(w), 1465.4(s), 1421.9(s), 1324.7(s), 1294.3(w), 1261.4(w), 1169.6(w), 1071.3(w), 1025.9(m), 933.2(m), 792.3(m), 780.0(m), 755.9(m), 744.1(m), 716.3(m), 651.4(w), 640.7(w), 527.2(w).

製備 $Mo_4O_8(O_2PPh_2)_4 \cdot CH_2Cl_2$

配位基 Hdppap(0.29 g, 0.93 mmol)置入含有 20 mL THF 的單頸反應瓶中，低溫下加入 BuLi (1.6M, 0.7mL)，反應 30 分鐘後回到室溫，利用橋針將 Lidppap 加至含有 $Mo_2(OAc)_4$ (0.1 g, 0.23 mmol)的雙頸圓底燒瓶中，迴流反應 24hr 後冷卻，可得到紅色微晶狀固體及濾液。固體以 10 mL hexanes 及 10 mL ether 洗滌後在真空下抽乾。固體以 15 mL CH_2Cl_2 溶下，與 hexanes 在空氣下做液體擴散養晶，可得紅色晶體。

製備 $CdCl_2(DMF)_2$

將 $CdCl_2 \cdot xH_2O$ (0.20g)與 10mL DMF、10mL MeOH 加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得無色塊狀晶體。

製備 $Co(SCN)_2(DMF)_4$

將 $Co(SCN)_2$ (0.20g)與 10mL DMF、10mL MeOH 加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得綠色針狀晶體。

製備 $\text{Co}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$

將 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.20g) 與 10mL DMF、10mL MeOH 加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得藍紫色塊狀晶體。

製備 $\text{Zn}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$

將 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.20g) 與 10mL DMF、10mL MeOH 加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得無色片狀晶體。

X-ray 晶體結構解析

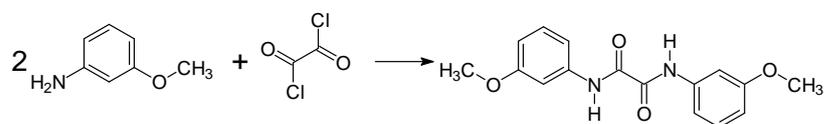
晶體之 X-ray 繞射資料的收集，是由 Bruker AXS P4 或 Simens CCD 單晶繞射儀在 22°C 下收集，使用 $\text{MoK}\alpha$ ($K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) 做為輻射源，資料的還原使用電腦化的步驟和標準方法。所有的晶體皆由類似的方法解出，繞射點強度經由 Lorentz 和極化 (polarization) 校正後，得到結構因子 (structure factors)，再利用直積法 (direct method) 或派特森法 (Patterson method) 得到重原子的位置，其他的原子則由一連串的傅立葉轉換與最小平方法計算得到。¹⁸⁻²¹

結果與討論**1. 含茴香胺配位基化合物的合成與結構探討**

<1> 合成

 N, N' -Bis(3-methoxy-phenyl)oxamide 配位基：

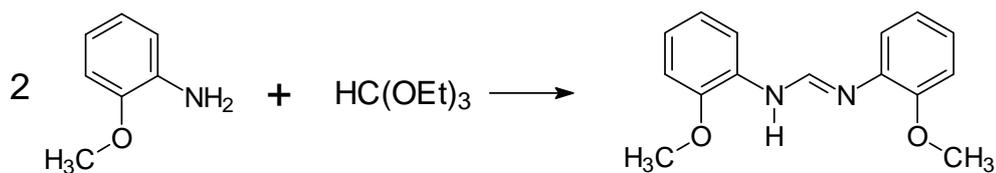
將 oxalyl chloride 與二當量的 *m*-Anisidine 置於雙頸反應瓶中，並保持在冰浴下，加入 CH_2Cl_2 及 triethyl amine 混合溶液，攪拌 3 小時，可得黃褐色固體，即化合物 N, N' -Bis(3-methoxyphenyl)oxamide。其反應路徑如圖十一所示。



圖十一 N, N' -Bis(3-methoxyphenyl)oxamide 反應路徑圖

***o*-HDMophF 配位基：**

將 triethyl orthoformate 與二當量的 *o*-Anisidine 置於雙頸反應瓶中，經攪拌迴流反應 12 小時，可得黃褐色固體，以及 10 毫升的乙醇為副產物，即化合物 N, N' -di(2-methoxyphenyl)formamidine。其反應路徑如圖十二所示。

圖十二 *N,N'*-di(2-methoxyphenyl)formamide 反應路徑圖

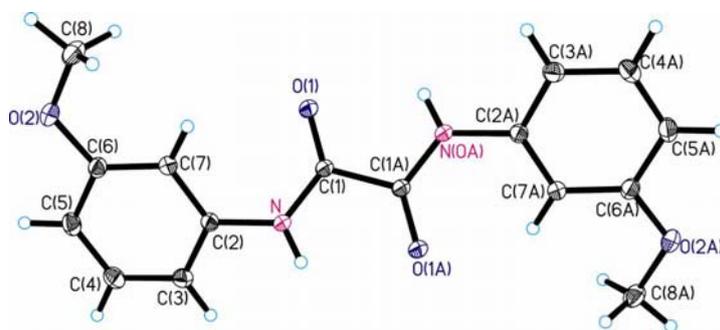
<2> 結構探討

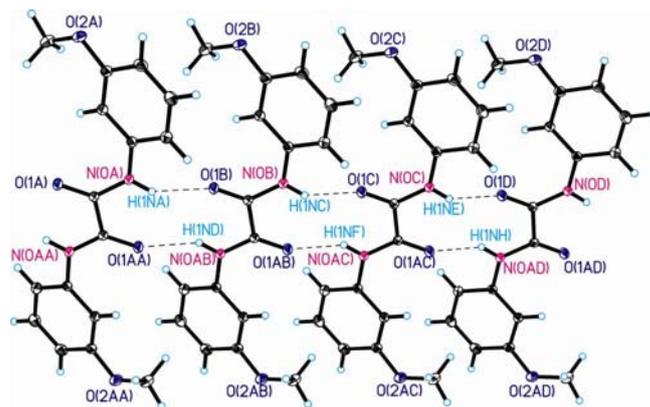
化合物 *N,N'*-Bis(3-methoxy-phenyl)oxamide

圖十三為配位基 *N,N'*-Bis(3-methoxy-phenyl)oxamide 的 ORTEP 圖此為新型的多芽配位基，乙二醯二胺化合物中其利用醯胺官能基之間 N-H---O 的自互補氫鍵形成一維鏈狀超分子結構，如圖十四所示。

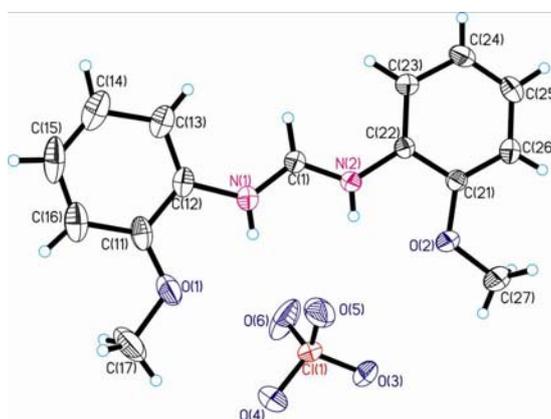
化合物 [*o*-H₂DMophF][ClO₄]

圖十五為化合物 [*o*-H₂DMophF][ClO₄] 的 ORTEP 圖，罕見的質子化 formamide 陽離子 *o*-H₂DMophF⁺ 是以 *s-trans-anti-anti-s-trans* 的形式存在於晶體結構中，在 2005 年 Yeh 等人於 Polyhedron 文獻中曾經討論過陽離子 *o*-H₂DMophF⁺ 是以 *s-trans-anti-anti-s-trans* 與 *s-cis-syn-anti-s-trans* 兩種構型存在於 [*o*-H₂DMophF]₂[CoX₄] (X = Cl or Br) 等化合物晶體結構中(如圖十六)，是此陽離子有可能存在的十種可能的構型中的二種(如 Scheme 2)；在此化合物中其陰離子與陽離子間利用 N-H---O (O···H = 2.240, 2.252Å, ∠N-H···O = 148.3, 154.6°) 以及 C-H---O (O···H = 2.519, 2.536Å, ∠C-H···O = 163.1, 163.5°) 的分子間氫鍵進行鏈結，如圖十七所示。

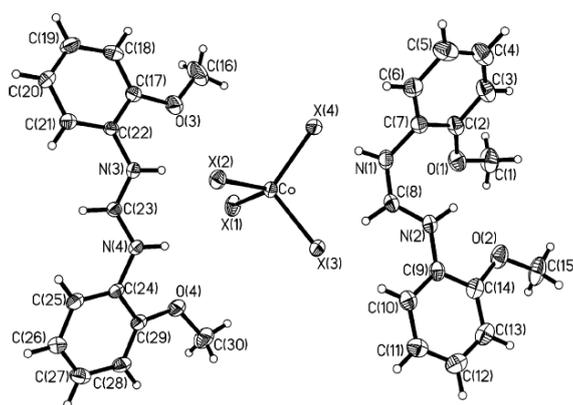
圖十三 配位基 *N,N'*-Bis(3-methoxy-phenyl)oxamide 的 ORTEP 圖



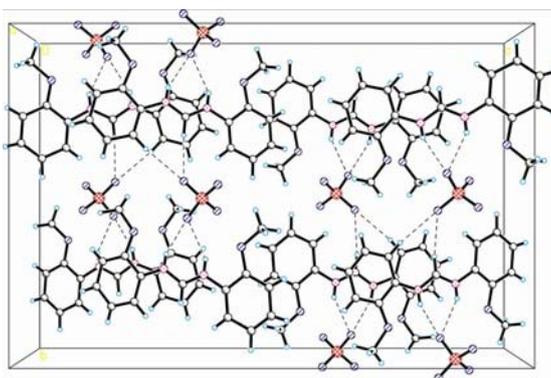
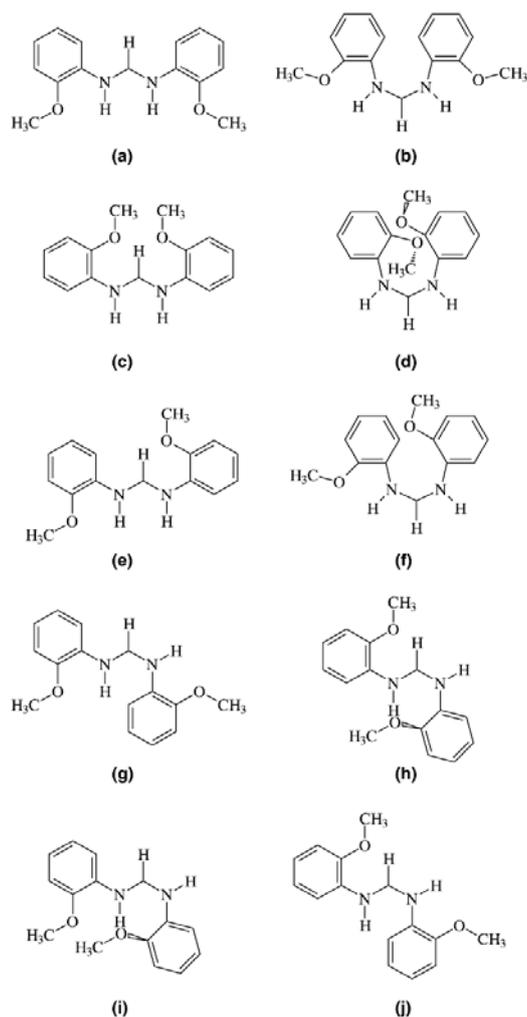
圖十四 配位基 *N,N'*-bis(3-methoxy-phenyl)oxamide 分子間利用 N-H...O=C 的自互補氫鍵形成一維的超分子鏈



圖十五 化合物 $[o\text{-H}_2\text{DMophF}][\text{ClO}_4]$ 的 ORTEP 圖



圖十六 化合物 $[o\text{-H}_2\text{DMophF}]_2[\text{CoX}_4]$ (X = Cl or Br) 的 ORTEP 圖



圖十七 化合物 $[o\text{-H}_2\text{DMophF}][\text{ClO}_4]$ 的氫鍵示意圖表現出陰離子與陽離子間利用 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{H} = 2.240, 2.252\text{\AA}$, $\angle\text{N-H}\cdots\text{O} = 148.3, 154.6^\circ$) 以及 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{H} = 2.519, 2.536\text{\AA}$, $\angle\text{C-H}\cdots\text{O} = 163.1, 163.5^\circ$) 連結

2. 含鉬氧原子簇化合物之合成與結構探討：

<1> 合成

化合物[Hdipm]₂[Mo₆O₁₉]

將 Mo(CO)₆ 與 dipm 置於雙頸圓底燒瓶中，在 Toluene 溶液中迴流反應 6 hr，可得橘黃色固體，以 THF 溶解並將溶液與 Ether 做擴散養晶。其反應方程式如下所示。



化合物[H₂NMe₂]₂[Mo₈O₂₆]·DMF

將 Mo₂(OAc)₄、CuCl₂·2H₂O 與二當量的 HNMe₂ 置於雙頸圓底燒瓶中，在 DMF 溶液中迴流反應 6 hr，可得紫紅色固體，以 THF 溶解並將溶液與 Ether 做擴散養晶。其反應方程式如下所示。



化合物 Mo₄O₈(O₂PPh₂)₄·CH₂Cl₂

將四當量的配位基 Hdppap 置入含有 THF 的單頸反應瓶中，低溫下加入 BuLi，反應 30 分鐘後回到室溫，利用橋針將 Lidppap 加至含有 Mo₂(OAc)₄ 的雙頸圓底燒瓶中，迴流反應 24hr 後冷卻，可得到紅色微晶狀固體，以 CH₂Cl₂ 溶解之，並與 hexanes 在空氣下做液體擴散養晶，可得紅色晶體。其反應方程式如下所示。



<2> 結構探討

化合物[Hdipm]₂[Mo₆O₁₉]

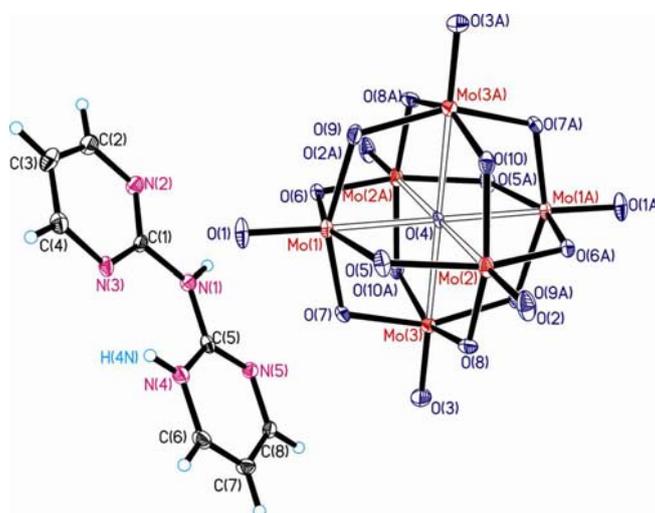
圖十八為化合物[Mo₆O₁₉][Hdipm]₂ 的 ORTEP 圖，包含一個 Mo₆O₁₉ 分子以及一個陽離子 Hdipm⁺，如圖十九所示，此陽離子 Hdipm⁺ 具有 N-H···N 的分子內氫鍵(N···H = 1.949 Å，∠N-H···N = 132.1°)，圖二十為化合物的分子堆疊圖，利用陽離子 Hdipm⁺ 間 DADA:ADAD 排列方式的 N-H···N 及 C-H···N 自互補氫鍵，以及 Mo₆O₁₉ 分子與陽離子 Hdipm⁺ 間微弱的 C-H···O 及 C-H···Mo 等作用力相互堆疊形成二維超分子層狀結構。

化合物 $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot \text{DMF}$

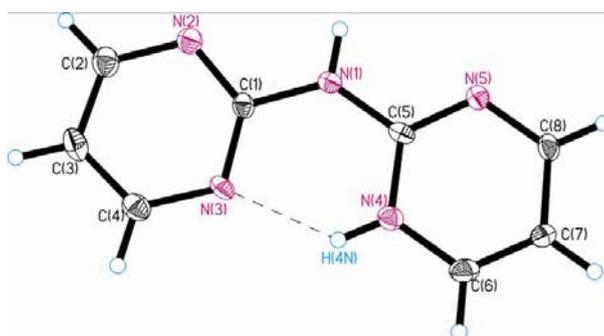
圖二十一為化合物 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{H}_2\text{NMe}_2]_2 \cdot \text{DMF}$ 的 ORTEP 圖，包含一個 Mo_8O_{26} 分子、二個 H_2NMe_2 分子以及一個 DMF 溶劑分子，其利用 Mo_8O_{26} 分子與 H_2NMe_2 分子間的 $\text{N-H} \cdots \text{O}$ 及 $\text{C-H} \cdots \text{O}$ 等作用力相互堆疊形成三維超分子結構，如圖二十二所示。

化合物 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

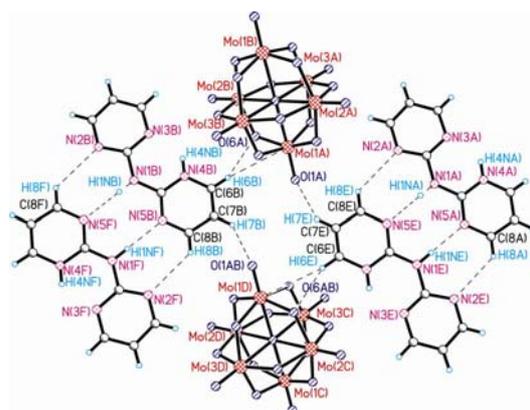
圖二十三為化合物 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的 asymmetric unit 中含有兩組獨立的 $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$ cubane-like 的分子結構，圖二十四為化合物 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4$ 兩組獨立分子 $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$ cubane-like 的 ORTEP 圖，化合物利用分子間的 $\text{C-H} \cdots \text{O}$ 自互補氫鍵形成三維超分子堆疊，如圖二十五所示。



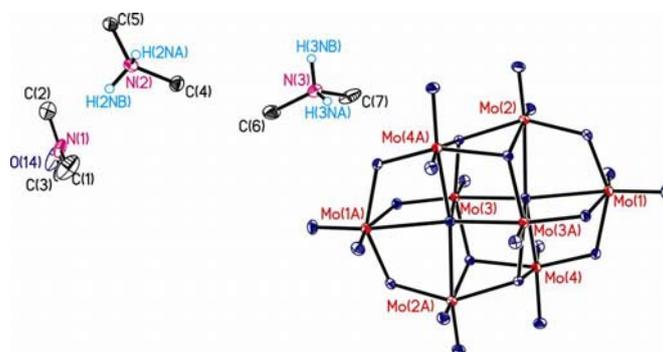
圖十八 化合物 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][\text{Hdipm}]_2$ 的 ORTEP 圖



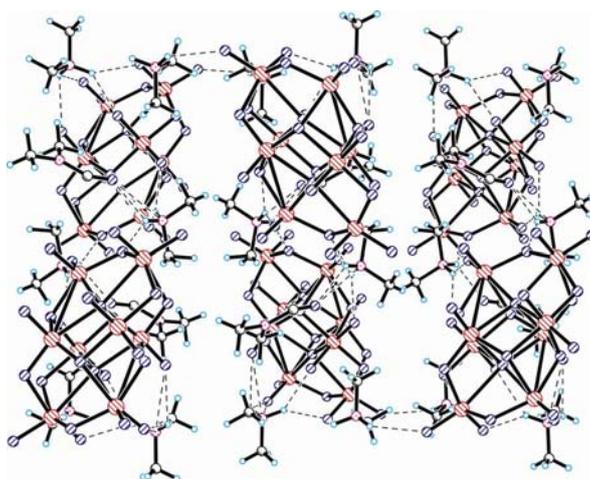
圖十九 陽離子 Hdipm^+ 的 ORTEP 圖表現出 $\text{N-H} \cdots \text{N}$ 的分子內氫鍵 ($\text{N} \cdots \text{H} = 1.949 \text{ \AA}$, $\angle \text{N-H} \cdots \text{N} = 132.1^\circ$)



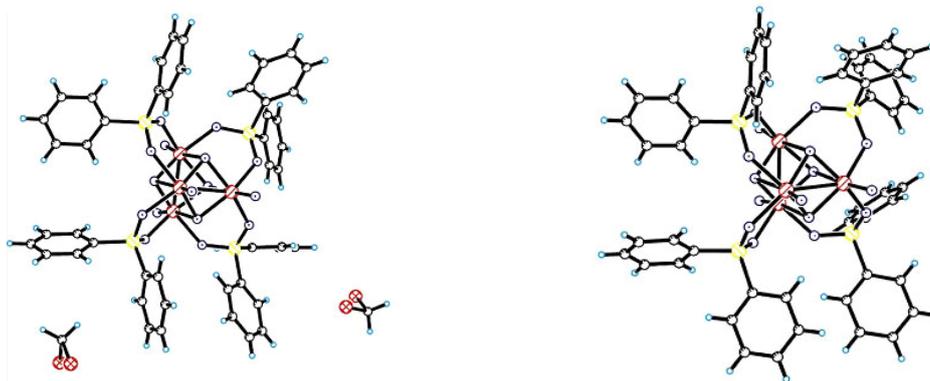
圖二十 化合物 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][\text{Hdipm}]_2$ 的分子堆疊圖表現出分子間利用 DADA:ADAD 的 N-H \cdots N 及 C-H \cdots N 自互補氫鍵以及微弱的 C-H \cdots O 或 C-H \cdots Mo 等作用力相互堆疊形成二維超分子層狀結構



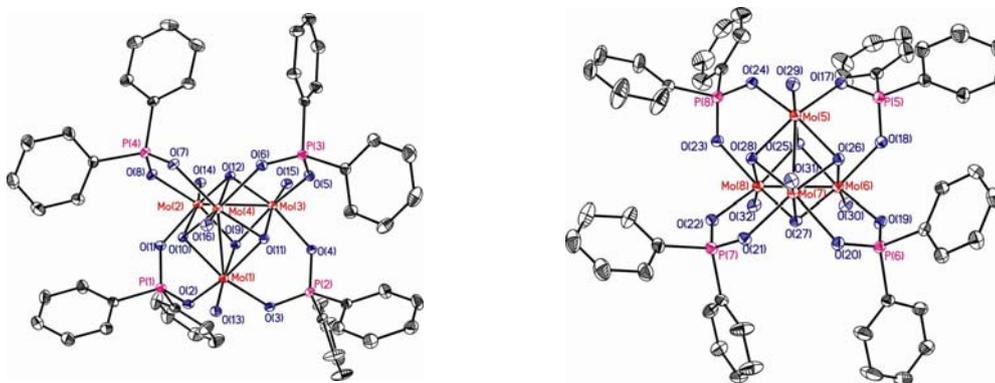
圖二十一 化合物 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{H}_2\text{NMe}_2]_2 \cdot \text{DMF}$ 的 ORTEP 圖



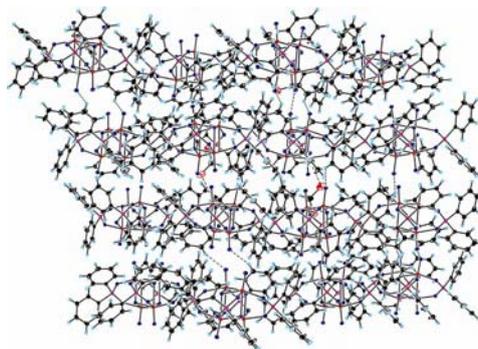
圖二十二 化合物 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{H}_2\text{NMe}_2]_2$ 的分子堆疊圖表現出分子間利用 N-H \cdots O 及 C-H \cdots O 等作用力相互堆疊形成三維超分子結構



圖二十三 化合物 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的 asymmetric unit 中含有兩組獨立的 $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$ cubane-like 的分子結構



圖二十四 化合物 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4$ 兩組獨立分子 $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$ cubane-like 的 ORTEP 圖



圖二十五 化合物 $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的分子堆疊圖

3. 含 DMF 或 DMSO 金屬化合物之合成與結構探討：

<1> 合成

化合物 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$

將 $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在 DMF 與 MeOH 溶液中加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得無色塊狀晶體。其反應方程式如下所示。



化合物 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$

將 Co 在 DMF 與 MeOH 溶液中加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得綠色針狀晶體。其反應方程式如下所示。



化合物 $\text{Co}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$

將 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 DMF 與 MeOH 溶液中加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得藍紫色塊狀晶體。其反應方程式如下所示。



化合物 $\text{Zn}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$

將 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 DMF 與 MeOH 溶液中加熱迴流 3 小時，過濾後濾液搭配 ether 氣擴，可獲得無色片狀晶體。其反應方程式如下所示。



<2> 結構探討

化合物 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$

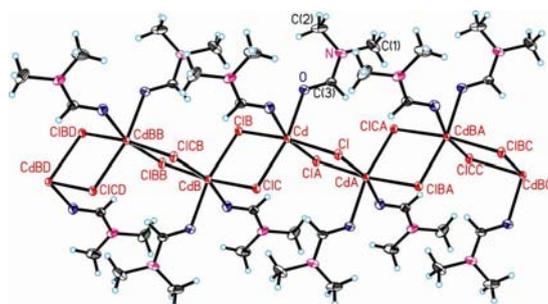
圖二十六為化合物 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$ 的 ORTEP 圖，中心金屬 Cd 原子與四個氯原子及二個 DMF 溶劑分子上的氧原子配位，形成六配位的扭曲八面體結構，並利用二個氯原子分別與另一個分子橋接，構成一維鏈狀結構，圖二十七為沿 c 軸所視之化合物 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$ 的分子堆疊圖，化合物層與層之間以渠道式的規則排列形成三維超分子結構。

化合物 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$

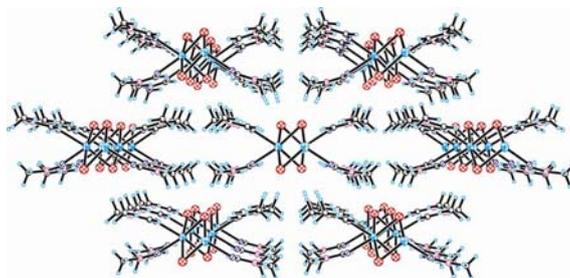
圖二十八為化合物 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$ 的 ORTEP 圖，中心金屬 Co 原子與四個氧原子及二個氮原子配位，形成六配位的八面體結構，圖二十九為沿 b 軸所視之化合物 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$ 的分子堆疊圖，化合物層與層之間以渠道式的規則排列形成三維超分子結構。

化合物 $M(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ ($M = \text{Co}$ or Zn)

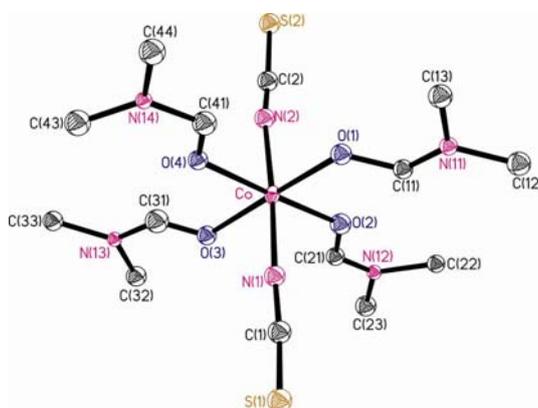
圖三十為化合物 $\text{Co}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ 的 ORTEP 圖，圖三十一為化合物 $\text{Zn}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ 的 ORTEP 圖，中心金屬 Co 或 Zn 均與六個 DMSO 溶劑分子上的氧原子進行配位，形成六配位的八面體結構，並有二個陰離子 ClO_4^- 與其共結晶，圖三十二為沿 c 軸所視之化合物 $M(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ ($M = \text{Zn}$ or Co) 的分子堆疊圖，化合物利用分子間 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 與 $\text{C-H}\cdots\text{M}$ 的氫鍵作用力，形成三維超分子結構。



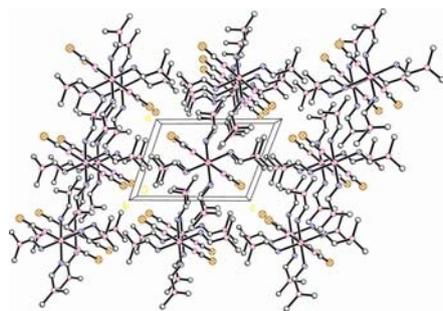
圖二十六 化合物 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$ 的 ORTEP 圖表現出 Cd 原子的配位模式



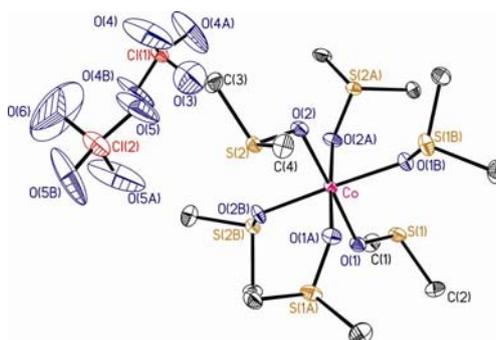
圖二十七 沿 c 軸所視之化合物 $\text{CdCl}_2(\text{DMF})_2$ 的分子堆疊圖



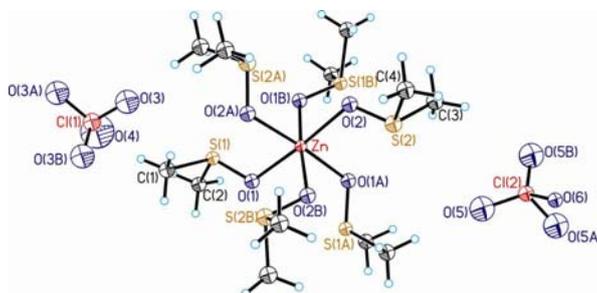
圖二十八 化合物 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$ 的 ORTEP 圖



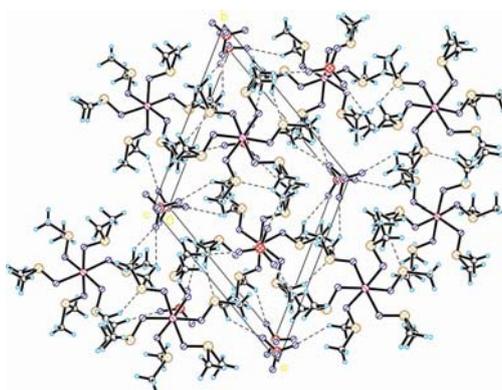
圖二十九 沿 b 軸所視之化合物 $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{DMF})_4$ 的分子堆疊圖



圖三十 化合物 $\text{Co}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ 的 ORTEP 圖



圖三十一 化合物 $\text{Zn}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ 的 ORTEP 圖



圖三十二 沿 c 軸所視之化合物 $\text{M}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ or Co) 的分子堆疊圖

結 論

本報告主要探討的多芽配位基與過渡金屬的超分子化學以及無機化合物利用共價鍵與非共價鍵等多種若作用力自我組合型成超分子化合物。

我們成功地利用間位茴香胺與草醯氯得到新型多芽配位基 *N,N'*-bis(3-methoxyphenyl)oxamide，在晶體中該配位基以 N-H---O 的自互補氫鍵形成一維鏈狀超分子結構；利用鄰位茴香胺與原羧酸乙酯得到 *o*-HDMophF，並利用此配位基與 $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn}$ or Co) 反應可得到新型有機-無機混成化合物 [*o*-H₂DMophF][ClO₄]⁻，罕見的質子化 formamidinium 陽離子 *o*-H₂DMophF⁺ 是以 *s-trans-anti-anti-s-trans* 的形式存在於晶體結構中。含茴香胺之多芽配位基可利用 NH---O 及 CH---O 等多種氫鍵作用力及 ion-ion interaction 等弱作用力形成超分子結構。

多芽嘧啶配位基 dipm(2-dipyrimidylamine) 與 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 得到化合物 $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dipm})$ ，接著將它溶在 CH_2Cl_2 中在大氣下與 ether 搭配氣擴養晶，可以得到藍色晶體 [**Hdipm**]₂[**Mo₆O₁₉**]，其中罕見的 Hdipm⁺ 質子化嘧啶配位基具有分子內 N-H---N 的氫鍵，在晶體結構中 Hdipm⁺ 則利用 N-H---N 與 C-H---N 以 ADAD:DADA 兩種形式的自互補氫鍵形成超分子結構。 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 HNMe_2 可得到紫色的沉澱物，將此沉澱物溶於 DMF 中在大氣下與 MeOH 搭配液擴養晶，可得到紅色晶體 [**Mo₈O₂₆**][**H₂NMe₂**]₂·DMF，在晶體結構中憑藉著 N-H...O 及 C-H...O 氫鍵作用力及離子-離子 (ion-ion)，離子-偶極 (ion-dipole) 等弱作用力自我組合形成超分子。將 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 與四倍當量的 Lidppap (dppap = 2-(diphenylphosphino- amino)pyridine) 反應可得到紅色的 $\text{Mo}_2(\text{dppap})_4$ 化合物，而將其以 CH_2Cl_2 溶下與 ether 搭配在大氣中氣擴養晶可得到紅色晶體 **Mo₄O₈(O₂PPh₂)₄**，在 asymmetric unit 中存在兩個獨立的 {Mo₄O₄} cubane-like 分子。此類含鉬氧原子簇化合物可利用 NH---N、CH---O、CH---N、CH---Mo、NH---O、CH---Cl 等多種氫鍵作用力以及 ion-dipole interaction、ion-ion interaction 等多種弱作用連結分子，形成二維層狀或三維孔洞的超分子結構。

二甲基甲醯胺 (DMF) 或二甲亞砜 (DMSO) 極容易與金屬原子鍵結形成新型化合物，利用 $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 與 DMF 反應可生成一維鏈狀 **CdCl₂(DMF)₂** 超分子結構及 **Co(SCN)₂(DMF)₄** 三維孔洞超分子結構；利用 $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn}$ or Co) 與 DMSO 生成六配位化合物 **M(DMSO)₆(ClO₄)₂** ($M = \text{Zn}$ or Co)，含 DMF 或 DMSO 金屬化合物之超分子結構，分子間利用 C-H---O 及 C-H---S 等氫鍵作用力以及離子-離子作用力 (ion-ion interaction) 形成一維螺旋超分子鏈或三維超分子孔洞結構。

參考文獻

1. (a) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, New York, **1995**. (b) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, New York, **1995**.
2. (a) Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusukawa, T.; Biradha, K. *Chem. Commun.*, **2001**, 509. (b) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2022. (c) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 853.
3. Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 759.
4. (a) Archer, R. D. *Inorganic and Organometallic Polymers*, New York, **2001**. (b) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629. (c) Chen, C.-T.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 293.
5. Batachelor, E.; Klinowski, J.; Jones, W.; Mater, J.; *Chem.* **2000**, *10*, 839.
6. Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2127.
7. Blake, A. J.; Champaness, N. R.; Khlobystov, A. N.; Lemenovskii, D. A.; Li, W.-S.; Schroder, M. *Chem. Commun.*, **1997**, 2027.
8. Losier, P. and Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2779.
9. Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S. *Nature*, **1995**, *374*, 792.
10. Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Schröder, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2327.
11. Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Sasaki, O.; Yamaguchi, K.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7287.
12. Desiraju, G. R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
13. Desiraju, G. R.; *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, New York, **1995**.
14. Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A. N.; Lemenovski, D. A.; Li, W.-S.; Schroder, M., *Chem. Commun.*, **1997**, 1339.
15. Jean-Marie Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 89
16. (a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89. (b) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, England. **2000**. (c) Lehn, J.-M. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1961. (d) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525. (e) Gdaniec, M.; ankowski, W.; Milewska, M. J.; Połoński, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3903. (f) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T.; Okamura, T.; Ueyama, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1239. (g) Carlson, S. J.; Lu, T.; Luck, R. L. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 455. (h) Roesky, H. W.; Andruh, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 91.
17. (a) Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding* Oxford University Press, New York, **1997**. (b) Schowen, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1434. (c) Cooke, G.; Rotello, V. M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 275.
18. (a) XSCANS, Release 2.10b, Siemens Energy and Automation Inc., Madison, Wisconsin, WI, **1994**. (b) SMAR/SAINT/ASTRO, Release 4.03, Siemens Energy and Automation Inc., Madison, WI, **1995**.
19. XSCANS, Release 2.21, Siemens Energy and Automation Inc., Madison, Wisconsin, WI, **1995**.
20. SADABS, Siemens Area Detector Absorption Correction Program; G. M. Sheldrick, University of Göttingen: Germany, **1996**.
21. SHELXTL 5.10, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Karlsruhe, Germany, **1997**.