

## 含銀金屬配位高分子化合物合成與結構鑑定之研究

王月花

化材系

## 中文摘要

銀化合物  $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{X}]\}_n$  ( $2\text{-Atiae} = \text{N}-(\text{E})-(2\text{-pyridinyl})\text{methylidene}$ ]-4H-1,2,4-triazol-4-amine;  $\text{X} = \text{NO}_3, \text{PF}_6$ ) 的合成，由  $\text{AgNO}_3$  及  $\text{AgPF}_6$  與 2-Atiae 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  $\text{PF}_6^-$  並未鍵結於銀金屬而陰離子  $\text{NO}_3^-$  鍵結於銀金屬，化合物為一維配位高分子結構。化合物 1 的分子鏈經由氧原子與 2-Atiae 配位基碳原子上的氫原子形成氫鍵鍵結，形成三維的配位高分子，化合物 2 的分子鏈經由氟原子與 2-Atiae 配位基碳原子上的氫原子形成氫鍵鍵結及  $\text{Ag}\cdots\text{F}$  的作用力，形成三維的配位高分子。

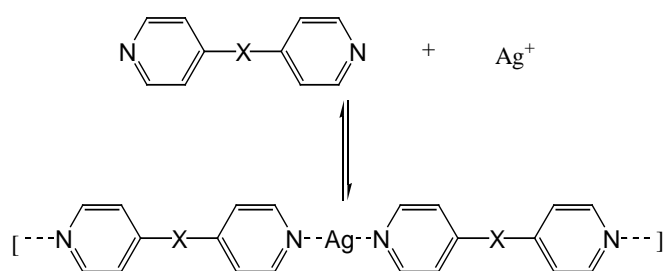
## 一、前言

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。<sup>1</sup>

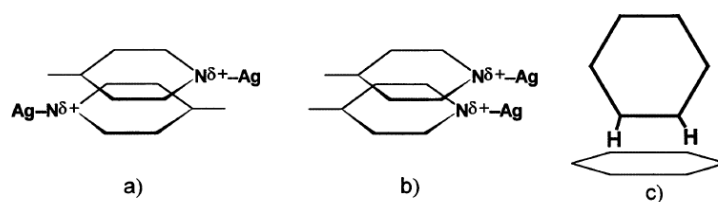
超分子化合物使用共價鍵或氫鍵鍵結，<sup>2</sup> 根據文獻的報導利用自我組合(self-assembly)的方法形成  $\text{Ag}(\text{I})$  金屬化合物的無機超分子(supermolecule)結構時的作用力分為六種類型：<sup>3</sup>

## 一、金屬與配位基間的作用力：

利用  $\text{Ag}(\text{I})$  與配位基中具有 N-donor 的吡啶配位基所形成的作用力，<sup>4</sup> 如下圖配位基與  $\text{Ag}(\text{I})$  的鍵結型式。

圖(1) 配位基與  $\text{Ag}(\text{I})$  的鍵結型式二、 $\pi$ - $\pi$  間的作用力：

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  $\pi$  電子之間有交互作用力存在而結合(如下圖所示)。<sup>5</sup>

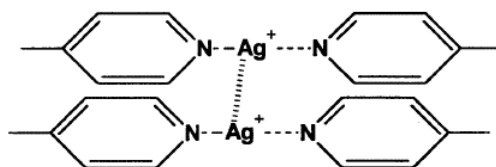


a. head-to-tail ; b. head-to-head ; c. edge-to-face

圖(2) 配位基上的吡啶環或苯環上的  $\pi$ - $\pi$  作用力的型式

### 三、金屬與金屬間作用力：

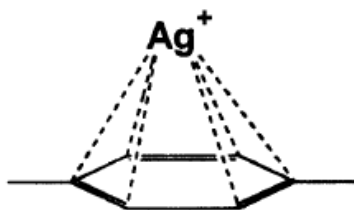
在無機超分子( supermolecule )結構中當配位基與配位基間不具有任何的作用力時，高分子間的連結是藉由金屬與金屬間的作用力而形成(如下圖所示)。



圖(3) 金屬與金屬原子間的作用力型式

### 四、金屬與 $\pi$ 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  $\pi$  電子，因而形成穩定的有機金屬分子，如下圖所示  $\text{Ag(I)}$  陽離子可與芳香族分子形成弱作用力。

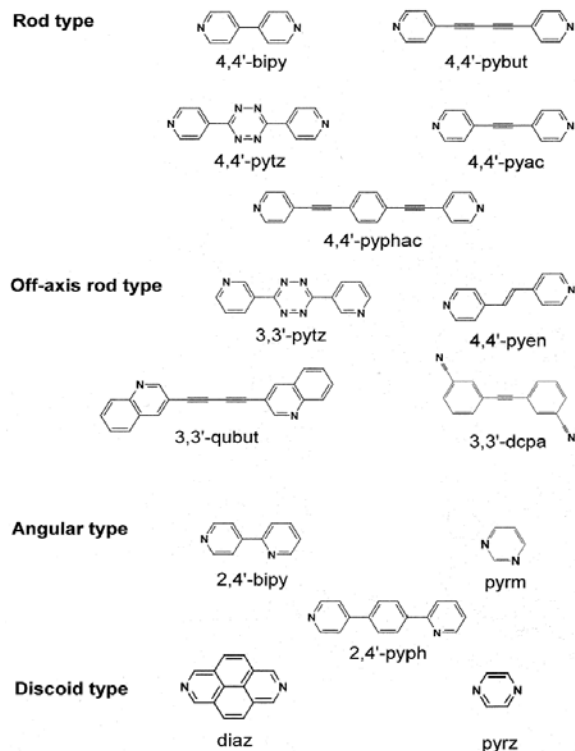
圖(4)  $\text{Ag(I)}$  陽離子可與芳香族分子形成弱作用力型式

### 五、庫侖作用力：

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  $\text{PF}_6^-$  或  $\text{BF}_4^-$ )使其形成電中性，對於兩個相鄰超分子間的庫侖排斥力的平衡非常重要。

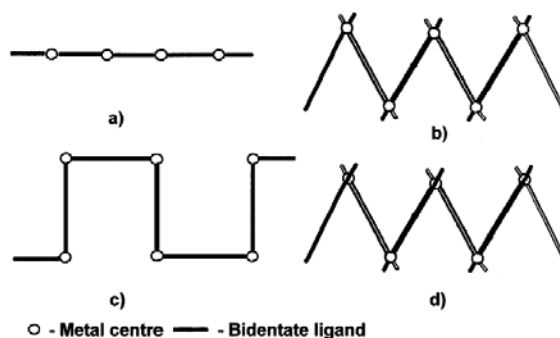
六、陰離子的橋接：

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。

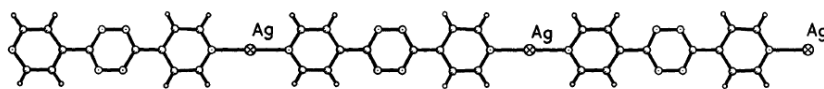


圖(6) 配位鏈之四種類型

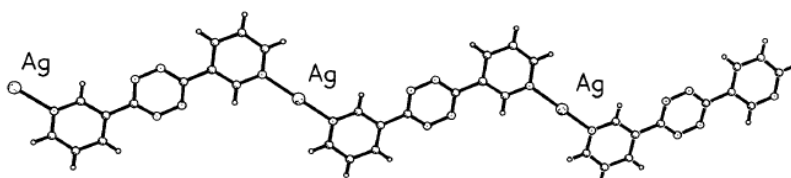
(a)直線型(b)鋸齒型(c)矩型(d)螺旋型結構

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。 $\{[Ag(4,4'\text{-pytz})]BF_4\}_\infty$  (圖(7))<sup>9a</sup>為直線鏈， $\{[Ag(3,3'\text{-pytz})]BF_4\}_\infty$  (圖(8))<sup>10,11</sup>為鋸齒鏈。

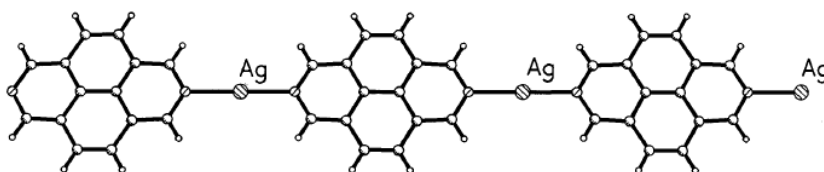


圖(7) 化合物 $\{[Ag(4,4'\text{-pytz})]^+\}_\infty$ 之晶體結構

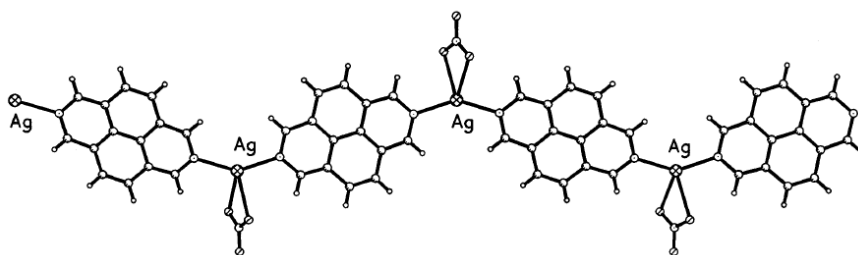


圖(8) 化合物 $\{[Ag(3,3'\text{-pytz})]^+\}_\infty$ 之晶體結構

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°)(圖(9))。<sup>9b</sup>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°)(圖(10))。<sup>12</sup>

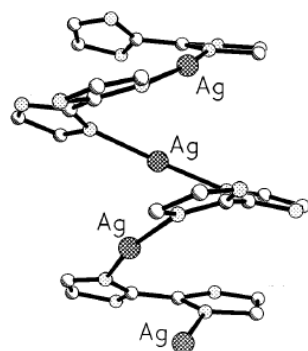


圖(9) 化合物 $\{[Ag(diaz)]^+\}_\infty$ 之晶體結構

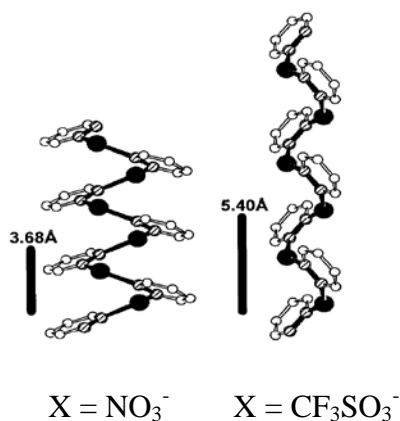


圖(10) 化合物 $\{[Ag(diaz)NO_3]\}_\infty$ 之晶體結構

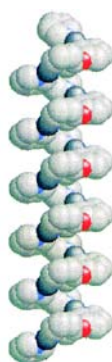
理論上任何非線性鏈存在於螺旋構形，單股螺旋配位高分子有許多例子<sup>13,14,15</sup>，有些非線性配位基有cisoid 構形，其陡峭的螺旋間有不同之間距(圖(11))。<sup>15a,16</sup>

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

pyridazine (prdz)配位基與Ag(I)鹽反應形成螺旋高分子<sup>16a</sup>，由於陰離子的類型不同，使螺旋的間距由3.68Å ( $\text{NO}_3^-$ )增至5.40Å ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )(圖(12))。

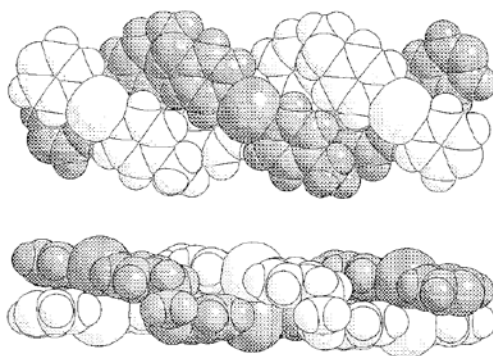
圖(12) 不同陰離子螺旋物  $\{[Ag(\text{prdz})(X)]\}_\infty$  之間距

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  $\{[Ag(\text{obp})](X)\}_\infty$ ，<sup>16b</sup>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  $\{[Ag(\text{obp})](\text{PF}_6)\}_\infty$ 。<sup>16</sup>

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))，<sup>17</sup>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 (Ag---Ag = 3.089Å)形成。<sup>17</sup>



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 **2-Atiae** (**2-Atiae** = N-[(E)-(2-pyridinyl)methylidene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine) 反應時，共同建構出自我組合(self-assembly)型態的高分子結構。

### 三、實驗部份

#### 起始物

AgNO<sub>3</sub> 及 AgPF<sub>6</sub> 是 Aldrich Chemical 公司出產，N-[(E)-(2-pyridinyl)methylidene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine 是參考文獻方法合成。

#### 製備



AgNO<sub>3</sub> (0.17 g, 1 mmol) 及 2-Atiae (0.17 g, 1 mmol) 置入單頸反應瓶中，再注入 10ml CH<sub>3</sub>OH。在室溫下攪拌 0.5hr 後，得到白色固體，白色固體過濾，CH<sub>3</sub>OH 洗滌，抽乾，得到 0.23 g (68%)。元素分析 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>AgN<sub>5</sub>O<sub>4</sub> 理論值：C: 27.98%；H: 2.04%；N: 20.04%，實際值：C: 27.93%；H: 2.01%；N: 20.14%。



AgPF<sub>6</sub> (0.21 g, 1 mmol) 及 2-Atiae (0.17 g, 1 mmol) 置入單頸反應瓶中，再注入 10ml CH<sub>3</sub>OH。在室溫下攪拌 0.5hr 後，得到白色固體，白色固體過濾，CH<sub>3</sub>OH 洗滌，抽乾，得到 0.35 g (82%)。元素分析 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>AgF<sub>6</sub>N<sub>5</sub>P 理論值：C: 22.53%；H: 1.64%；N: 16.43%，實際值：C: 22.50%；H: 1.64%；N: 16.45%。

### 四、X-ray 晶體結構解析



晶體**1**之X-ray繞射資料的收集，是由Siemen CCD繞射儀在25°C下收集，使用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。藍色 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{BF}_4]\}_n$ 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 $4.68 \leq 2\theta \leq 56.64$ 。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 $R1 = 0.0171$ ， $wR2 = 0.0454$ 。表(1)表示晶體的相關資料，表(2)表示晶體**1**的部份鍵長及鍵角。



晶體 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atia})][\text{PF}_6]\}_n$ 的X-ray繞射資料收集與上述方法相同，晶體**2**最後計算結果 $R1 = 0.0426$ 及 $wR2 = 0.1677$ ，表(1)為晶體的相關資料，表(3)為晶體**2**的部份鍵長及鍵角。

## 五、結果與討論

### 合成

由 $\text{AgNO}_3$ 和一當量的**2-Atiae**於 $\text{CH}_3\text{OH}$ 中反應可製 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{NO}_3]\}_n$ 。 $\text{AgPF}_6$ 和一當量的**2-Atiae**於 $\text{CH}_3\text{OH}$ 中反應可製備 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{PF}_6]\}_n$ 。將**2-Atiae**配位基溶於甲醇中放在 $\text{AgX}$  ( $X = \text{NO}_3^-$ , **1**, 及  $\text{PF}_6^-$ , **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



無色晶體 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{NO}_3]\}_n$ 的空間群為Cc，每單位晶格中有四個分子，圖(1)表示 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{NO}_3]\}_n$ 的ORTEP圖，由圖(1)可知一個銀原子配位一個**2-Atiae**配位基之氮原子， $\text{Ag}(1)\text{-N}(1)$ 之鍵長為 $2.161(4)\text{\AA}$ ， $\text{N}(5)\#1\text{-Ag}(1)\text{-N}(1)$ 之鍵角為 $167.63(12)^\circ$ ， $\text{Ag}\text{---}\text{Ag}$ 之距離為 $6.793\text{\AA}$ ，圖(3)顯示平面一維高分子之圖形，圖(4)表示 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{NO}_3]\}_n$ 的堆疊圖，由圖可得知分子鏈經由氧原子與**2-Atiae**配位基碳原子上的氫原子形成氫鍵鍵結 ( $\text{O}\text{---}\text{H} = 2.415\text{--}2.454\text{\AA}$ ;  $\angle\text{C-H}\text{---}\text{O} = 144.9^\circ$ 、 $148.0^\circ$ 及 $152.4^\circ$ )，形成三維的配位高分子。



無色晶體 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{PF}_6]\}_n$ 的空間群為 $P 2_1/c$ ，每單位晶格中有四個分子，圖(2)表示 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{PF}_6]\}_n$ 的ORTEP圖，由圖(2)可知一個銀原子配位一個**2-Atiae**配位基之氮原子， $\text{Ag}(1)\text{-N}(1)$ 之鍵長為 $2.234(3)\text{\AA}$ ， $\text{N}(5)\#1\text{-Ag}(1)\text{-N}(1)$ 之鍵角為 $160.97(13)^\circ$ ， $\text{Ag}\text{---}\text{Ag}$ 之距離為 $6.889\text{\AA}$ ，圖(3)顯示平面一維高分子之圖形，圖(5)表示 $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{BF}_4]\}_n$ 的堆疊圖，由圖可得知分子鏈經由氟原子與

**2-Atiae**配位基碳原子上的氫原子形成氫鍵鍵結( $F\cdots H = 2.523 \text{ \AA}$ ;  $\angle C-H\cdots F = 141.1^\circ$ )及 $Ag\cdots F$ ( $Ag\cdots F = 2.978$  及 $3.137 \text{ \AA}$ )的作用力，形成三維的配位高分子。

## 六、結論

我們成功的合成新的化合物 $\{[Ag(2-Atiae)][X]\}_n$  ( $X = NO_3, PF_6$ )為配位高分子化合物，其中化合物 $\{[Ag(2-Atiae)][X]\}_n$  ( $X = NO_3, PF_6$ )的**2-Atiae**配位基的氮原子配位至銀原子形成一維高分子，而化合物**1**的分子鏈經由圖可得知分子鏈經由氧原子與**2-Atiae**配位基碳原子上的氫原子形成氫鍵鍵結，形成三維的配位高分子，化合物**2**的分子鏈經由氟原子與**2-Atiae**配位基碳原子上的氫原子形成氫鍵鍵結及 $Ag\cdots F$ 的作用力，形成三維的配位高分子。

## 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. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- 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.
- R. Sneider, M.W. Hosseini, J. M. Planeix, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1998**, 1625.
- A. 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.
- (a) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117.  
(b) S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4561, and references cited therein.
- M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, Wan-Sheung Li, M. Schröder, *Cryst. Eng.* **1999**, 2
- L. Carlucci, C. Ciani, D.M. Proserpio, *Chem. Commun.* **1999**, 449.
- 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.
- M. L. Tong, X. M. Chen, B. H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5278.
- H. P. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 183.
- (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.
- (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.



17. 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 <sub>8</sub> H <sub>7</sub> AgN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> AgF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> P
fw	343.07	426.03
crystal system	Monoclinic	Monoclinic
space group	Cc	P 2 <sub>1</sub> /c
a, Å	9.5044(16)	13.7491(8)
b, Å	16.580(2)	10.8426(6)
c, Å	7.7942(4)	8.8097(5)
β, °	101.257(2)	101.5640(10)
V, Å <sup>3</sup>	1183.67(10)	1286.66(13)
Z	2	4
d <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2.135	2.199
F(000)	744	824
cryst size, mm	0.20×0.17×0.09	0.72×0.27×0.23
μ(Mo K α), mm <sup>-1</sup>	1.947	1.764
data collcn instrum	CCD	CCD
radiation monochromated in incident beam( λ Mo K α), Å)	0.71073	0.71073
range(2 θ) for data collection, deg	4.68 ≤ 2 θ ≤ 56.64	4.82 ≤ 2 θ ≤ 52.00
temp. °C	25	25
limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 23, -10 ≤ l ≤ 8	-16 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 13, -6 ≤ l ≤ 10
reflections collected	6407	7022
independent reflections	2463 [R(int) = 0.0185]	2527 [R(int) = 0.0340]
refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
data/restraints/parameters	2463 / 2 / 172	2527 / 0 / 203
quality-of-fit indicator <sup>c</sup>	1.064	1.260
final R indices [I > 2 σ (I)] a,b	R1 = 0.0171, wR2 = 0.0454	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1677
R indices (all data)	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0461	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1744
Largest diff. peak and hole, e/Å <sup>3</sup>	0.439 and -0.312	0.952 and -0.831

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

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

$$w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + (bp) ], p = [ \max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2) ] / 3. a = 0.0317, b = 0.2917. \text{ for } 1; a = 0.1250, b = 0.0000. \text{ for } 2$$

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

表(2). 化合物  $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{NO}_3]\}_n$  重要部分的鍵長(Å)和鍵角(°)

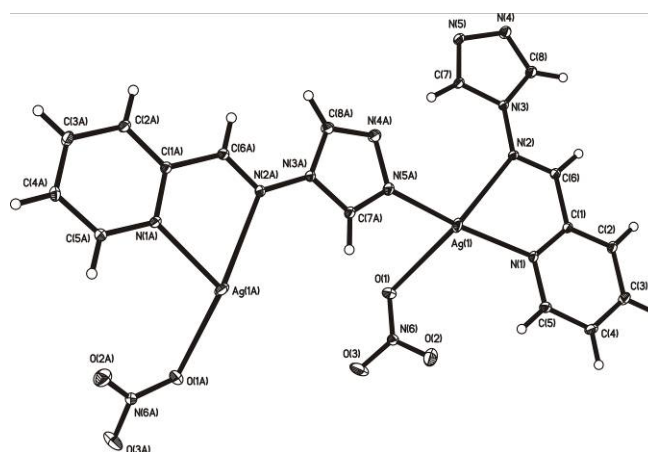
鍵長			
Ag(1)-N(5)#1	2.161(4)	Ag(1)-N(1)	2.203(3)
Ag(1)-O(1)	2.598(4)	Ag(1)-N(2)	2.623(3)
鍵角			
N(5)#1-Ag(1)-N(1)	167.63(12)	N(5)#1-Ag(1)-O(1)	80.99(13)
N(1)-Ag(1)-O(1)	107.75(13)	N(5)#1-Ag(1)-N(2)	110.74(11)

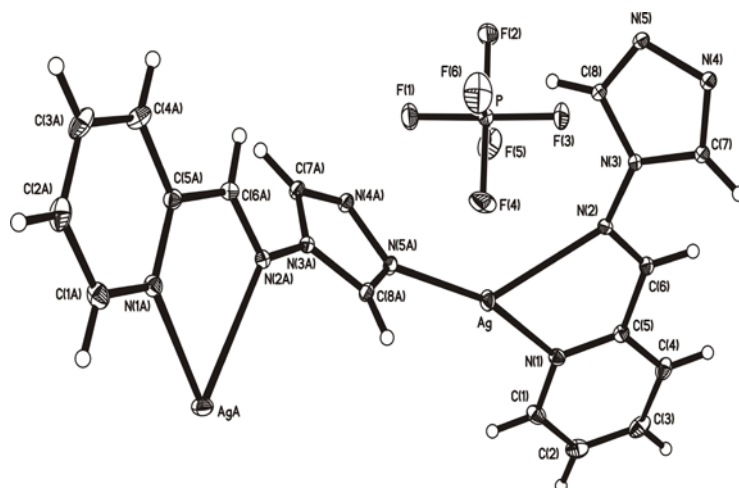
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ 表(3). 化合物  $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{PF}_6]\}_n$  重要部分的鍵長(Å)和鍵角(°)

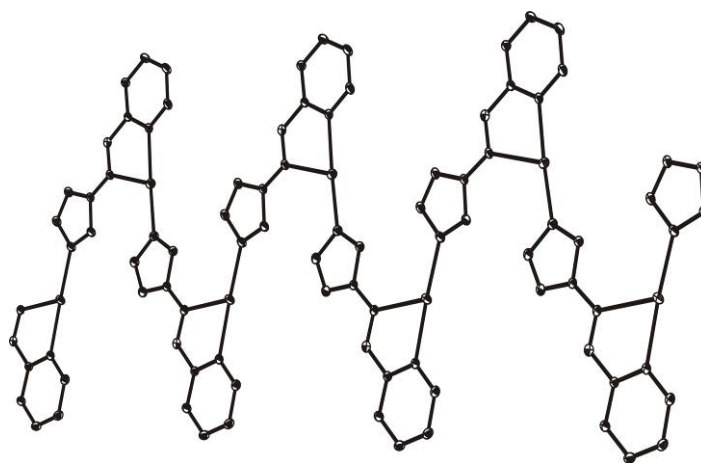
鍵長			
Ag-N(5)#1	2.176(3)	Ag-N(1)	2.234(3)
Ag-N(2)	2.566(3)		
鍵角			
N(5)#1-Ag-N(1)	160.97(13)	N(5)#1-Ag-N(2)	128.83(12)
N(1)-Ag-N(2)	69.13(12)	C(1)-N(1)-C(5)	117.6(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

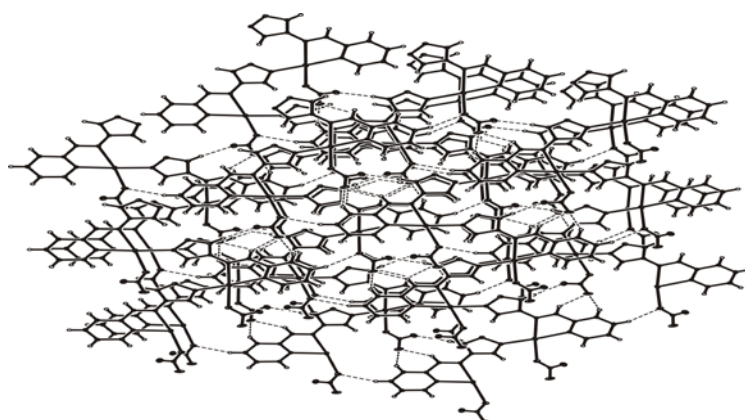
#1  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$  #2  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ 圖(1). 化合物  $\{[\text{Ag}(2\text{-Atiae})][\text{NO}_3]\}_n$  的ORTEP圖



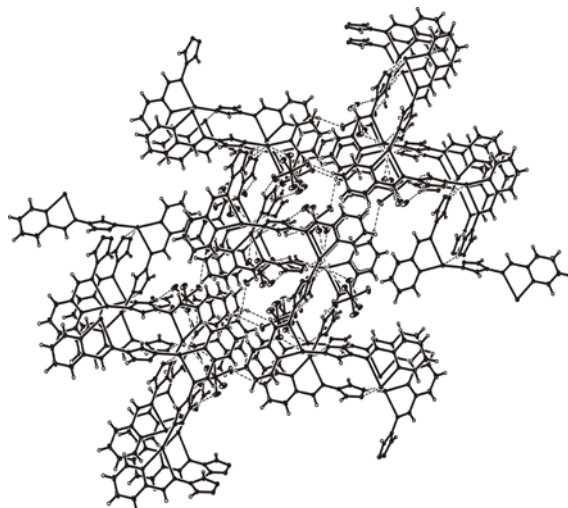
圖(2). 化合物  $\{[Ag(2-Atiae)][PF_6]\}_n$  的 ORTEP 圖



圖(3). 化合物  $\{[Ag(2-Atiae)][X]\}_n$  ( $X = NO_3, PF_6$ ) 的一維圖形



圖(4). 化合物  $\{[Ag(2-Atiae)][NO_3]\}_n$  的 Packing 圖



圖(5).化合物 $\{[Ag(2-Atiae)][PF_6]\}_n$ 的 Packing 圖