

## 無機超分子化合物之合成與結構研究

胡慧玲  
化學工程系

## 摘要

利用多芽氮配位基 2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine與一價銀鹽類利用水/乙醇系統進行合成養晶，成功的得到三種新型一價銀化合物  $\{[\text{Ag}(\text{L})](\text{BF}_4)\}_\infty$ , **1**； $\{[\text{Ag}(\text{L})](\text{NO}_3)\}_\infty$ , **2**； $\text{Ag}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_\infty$ , **3**。其結構均利用X-ray、IR、EA等儀器進行鑑定及分析，以下是其晶體資料。晶體 **1**：晶系 Monoclinic，空間群  $P2_1/c$ ， $a = 12.3354(10)\text{\AA}$ ， $b = 10.8381(7)\text{\AA}$ ， $c = 15.2790(12)\text{\AA}$ ， $\beta = 95.138(7)^\circ$ ， $V = 2034.5(3)\text{\AA}^3$ ， $z = 8$ ， $R1 = 0.0409$ ， $wR2 = 0.0987$ 。晶體 **2**：晶系 Monoclinic，空間群  $P2_1/c$ ， $a = 9.2373(10)\text{\AA}$ ， $b = 12.2537(11)\text{\AA}$ ， $c = 8.8925(11)\text{\AA}$ ， $\beta = 107.17(6)^\circ$ ， $V = 961.66(18)\text{\AA}^3$ ， $z = 4$ ， $R1 = 0.0311$ ， $wR2 = 0.0721$ 。晶體 **3**：晶系 Orthorhombic，空間群  $P2_12_12_1$ ， $a = 6.7825(7)\text{\AA}$ ， $b = 17.444(2)\text{\AA}$ ， $c = 29.925(5)\text{\AA}$ ， $V = 3540.6(8)\text{\AA}^3$ ， $z = 8$ ， $R1 = 0.0349$ ， $wR2 = 0.0880$ 。化合物 **1** 與 **2** 均利用銀離子與配位基上嘧啶環上的兩個氮原子鍵結，形成一維配位高分子鏈，化合物 **3** 則是與配位基形成單核金屬化合物，但化合物 **1** ~ **3** 分子間均利用  $\text{CH}\cdots\text{F}$ 、 $\text{NH}\cdots\text{F}$ 、 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 、 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 、 $\text{CH}\cdots\text{Ag}$ 、 $\text{NH}\cdots\text{N}$ 、 $\text{NH}\cdots\text{O}$  等氫鍵作用力以及  $\text{Ag}\cdots\text{O}$ 、 $\text{Ag}\cdots\text{F}$ 、 $\text{Ag}\cdots\text{N}$  等弱作用力，以及 ion-ion interaction、ion-dipole interaction、dipole-dipole interaction 等多種超分子作用力形成多維超分子結構。

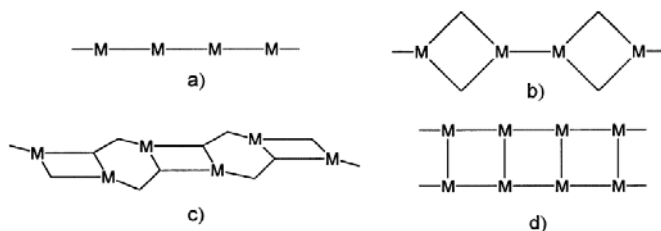
## 前言

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<sup>1-4</sup>。

依據過去的研究，含  $\text{Ag}(\text{I})$  超分子的產生，乃藉由下列作用力： $\langle 1 \rangle$  金屬原子與配位基配位原子 (如：N、S、P、O 等) 之間的共價鍵<sup>5</sup>， $\langle 2 \rangle$  如含芳香環配位基與金屬原子鍵結時，相對的芳香環上  $\pi$  電子間具有  $\pi$ - $\pi$  相互作用力<sup>6</sup>； $\langle 3 \rangle$  金屬與金屬原子間的作用力<sup>7</sup>； $\langle 4 \rangle$  金屬陽離子與含芳香環配位基中不飽和有機分子提供的  $\pi$  電子間的作用力<sup>8,9</sup>； $\langle 5 \rangle$  陰陽離子間的橋接或螯合作用<sup>10</sup> 及  $\langle 6 \rangle$  有機酸、鹼間的偶合作用 (coupling)<sup>11</sup>。

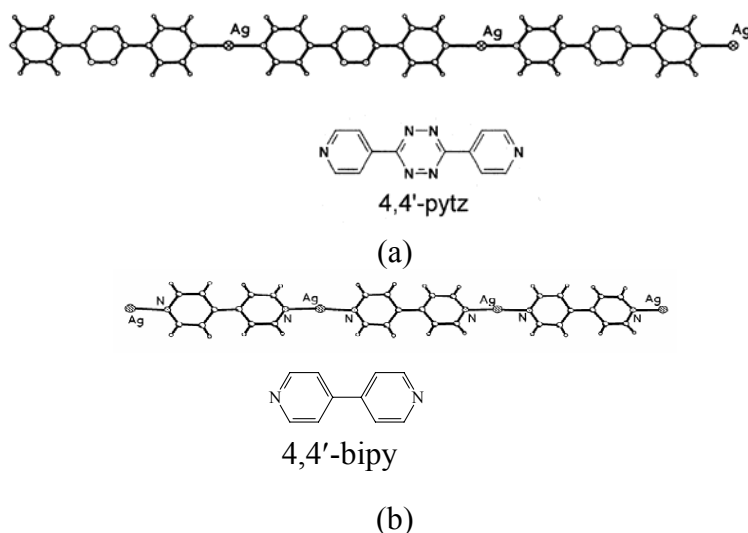
利用傳統的作法經常可獲得新的化合物，其化學及物理性質也常令人感到有趣，而在晶體工程與超分子研究中，若不具有共價鍵結情形時，常借助於分子間的作用力或氫鍵進行分子的自組合以得到多維或網狀結構超分子化合物<sup>12</sup>。從許多關於一價銀與其他過渡金屬化合物的研究報告中，可以發現在無機金屬與有機配位基的反應過程中，能夠經由用心設計配位基的構形、配位原子數目與無機金屬起始物中所含陰離子特性、反應中所使用之溶劑等因素建構出許多堅固且具有特色構形如立方體形 (cubic)<sup>13</sup>、階梯形 (ladder)<sup>14,15</sup>、蜂巢形 (honeycomb)<sup>16</sup>、螺旋梯形 (helical staircase)<sup>17</sup> 和磚牆形 (brick-wall)<sup>18</sup> 的化合物<sup>19-21</sup>。大體而言，這些過渡金屬與配位基配位構成的幾何網狀多樣化結構化合物，除決定於金屬原子與配位基間的配位反應外，有不少是受到其中的陰離子<sup>17</sup> 與芳香環間的  $\pi$ - $\pi$  堆疊作用力<sup>21</sup> 之影響。

文獻曾報導過的過渡金屬化合物包含有一維、二維及三維的高分子結構，一維化合物的構型通常有單鏈( simple chains )、圈與鏈( loop and chains )、混合圈( fused loops )及階梯型( ladder )等四種類型，如圖(1)所示。



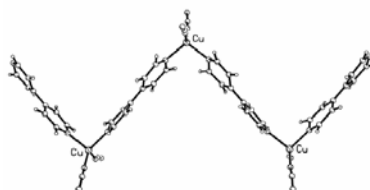
圖(1) (a)單鏈 (b)圈與鏈 (c)混合圈 (d)階梯型

而鏈型往往受配位基的構形設計或是陰離子及溶劑分子的鍵結與否影響，呈現出直鏈、zig-zag 及 helical 的構形。例如圖(2)



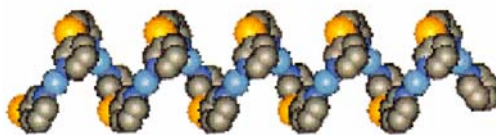
圖(2) (a)化合物  $\{[Ag(4,4'\text{-pytz})]^+\}_\infty$  及配位基 (b) 化合物  $\{[Ag(4,4'\text{-bipy})]BF_4\}_\infty$  及配位基

化合物  $\{[Ag(4,4'\text{-pytz})]BF_4\}_\infty$ <sup>17</sup> 與  $\{[Ag(4,4'\text{-bipy})]BF_4\}_\infty$ <sup>22</sup> 均因為配位基的配位原子在  $180^\circ$  的對位方向，以配位基與 Ag(I) 中心原子作交錯且規則的排列而形成直鏈狀化合物。在化合物  $\{[Cu(MeCN)_2(4,4'\text{-bipy})]BF_4\}_\infty$  如圖(3)<sup>23</sup> 中，因 Cu(I) 中心原子除了橋接兩個配位基 4,4'-bipy 吡啶環的氮端外，還鍵結了兩個 MeCN 溶劑分子成為四配位的四面體形，最後形成了 zig-zag 構形的化合物。



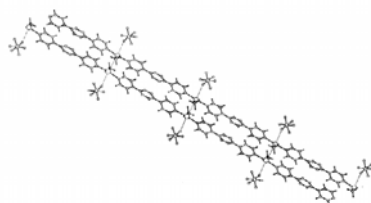
圖(3) 化合物  $\{[Cu(MeCN)_2(4,4'\text{-bipy})]BF_4\}_\infty$

而helical鏈型分為單股螺旋鏈、雙股螺旋鏈及三股螺旋鏈三種型式，化合物 $[\text{Ag}(3,3'\text{-Py}_2\text{S})][\text{X}]$  ( $3,3'\text{-Py}_2\text{S} = 3,3'\text{-thiobispyridine}$ ;  $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ )顯示單股螺旋鏈<sup>24</sup>如圖(4)。

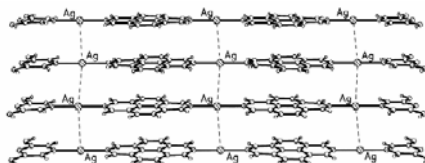


圖(4) 化合物 $[\text{Ag}(3,3'\text{-Py}_2\text{S})]\text{PF}_6$ 單股螺旋鏈

此外，藉由陰離子與金屬之間的作用力或是利用配位基中的芳香環在分子之間產生 $\pi$ - $\pi$ 作用力，形成了雙鏈化合物，如圖(5)化合物 $\{[\text{Ag}(4\text{-pytz})]\text{X}\}_\infty$ <sup>17</sup> ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ )。而同樣的藉由配位基的設計、中心金屬原子間的作用力與芳香環間的 $\pi$ - $\pi$ 作用力等自然組合方式，亦可使成對的鏈狀化合物相聯形成了階梯般的二維層狀化合物，如圖(6)化合物 $\{[\text{Ag}(\text{diaz})]\text{BF}_4\}_\infty$ <sup>21</sup>。



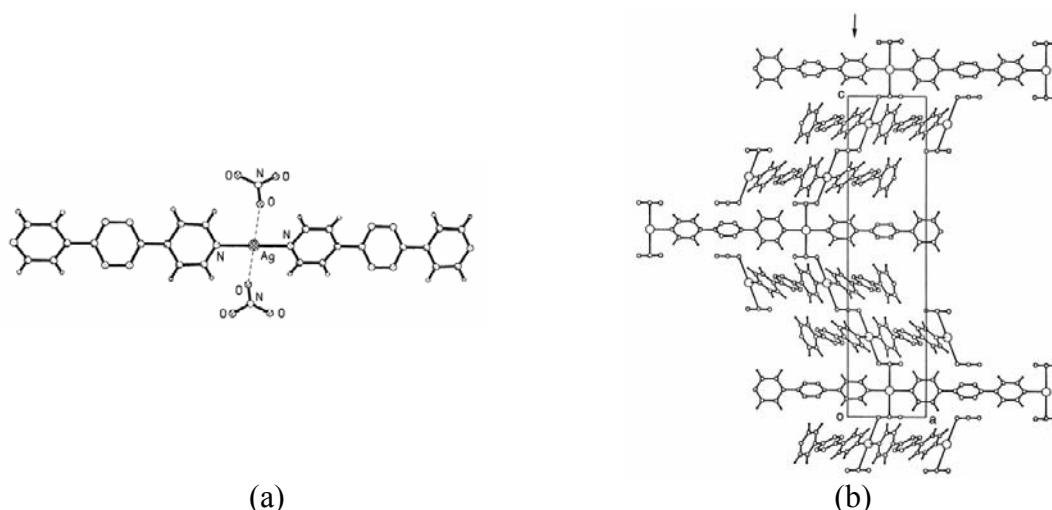
圖(5) 化合物 $\{[\text{Ag}(4\text{-pytz})]\text{X}\}_\infty$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ )



圖(6)化合物 $\{[\text{Ag}(\text{diaz})]\text{BF}_4\}_\infty$

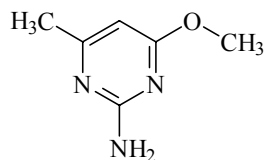
探討陰離子對於 $\text{Ag}(\text{I})$ -bipyridyl化合物的影響時，發現當以具有強配位能力的 $\text{NO}_3^-$ 取代金屬起始物中配位能力較弱的 $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ 等良好離去基將進一步形成了網狀幾何結構的化合物。

在圖(7)<sup>17</sup>中可發現到 $\text{Ag}(\text{I})$ 中心原子橋接了兩個配位基 4-pytz吡啶環的氮端並與兩個 $\text{NO}_3^-$ 氮上各一個氧原子以 $\text{Ag} \cdots \text{O}$ 距離  $2.787(2)\text{\AA}$ 微弱的作用力形成四配位的偽平面四方形，並因為 $\text{NO}_3^-$ 氮原子與三個氧原子間的  $60^\circ$  夾角，導致化合物形成三維helical的構形。



圖(7) (a)化合物 $\{[Ag(4-pytz)]NO_3\}_\infty$  (b)化合物 $[Ag(4-pytz)]NO_3$ 分子堆疊圖

由前面的文獻整理，因為一價銀原子對於含氮的配位基而言是良好的電子接受者，比較容易產生配位鍵結。所以我們選擇具有不同陰離子的銀起始物 $AgX$  ( $X = BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ) 分別與配位基 L 進行反應。本計畫利用配位基 2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine (246-amp) [結構如圖(8)所示]，先與一些單核的過渡金屬反應，期待合成新的化合物，藉以探討其配位模式及利用氫鍵作用力、 $\pi$ - $\pi$  stacking等弱作用力進行自我組合所形成化合物之種類及鍵結方式。結果得到超分子聚合物： $\{[Ag(L)](BF_4)\}_\infty$ , **1**； $\{[Ag(L)](NO_3)\}_\infty$ , **2**； $Ag(L)_2(ClO_4)_\infty$ , **3**。



圖(8) 配位基 2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine (246-amp)之結構示意圖

## 實驗部份

### 3.1 操作手續

利用一般合成養晶法來養晶，共分為上、中、下三層，體積比為1:1:1，養晶管底層為金屬鹽類與溶劑，中間緩衝層為金屬與配位基的溶劑分別以1:1混合液，最上層是配位基與其溶劑，以此方式靜置室溫大氣下藉著緩慢地擴散養晶。

### 3.2 藥品部份

藥品名稱	藥品廠商
Ethyl Alcohol	Aldrich(試藥級)
Silver perchlorate, anhydrous	STREM(試藥級)
2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine	Aldrich(試藥級)
Silver tetrafluoroborate	STREM(試藥級)

溶劑利用不同的試劑迴流作除水處理，Dichloromethane利用P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>處理，Hexanes在Na及benzophenone處理，一度水為RO逆滲透處理。

### 3.3 儀器部份

3.3.1 紫外-可見光光譜儀(UV-vis)：是使用 Hitachi U-2000 儀器測量。

3.3.2 紅外線光譜儀(FT-IR)：是使用 JASCO FT/IR-460plus 儀器測量。

3.3.3 元素分析儀(EA)：是使用元素分析儀 PE 2400 series II CHNS/O Analyzer 測量。

3.3.4 X-ray 單晶繞射儀：是使用 Bruker AXS P4 單晶繞射儀。

3.3.5 NMR：是使用 Bruker Avance 300MHz 儀器。

### 3.4 實驗步驟與光譜數據

#### 3.4.1 $\{[Ag(L)](BF_4)\}_\infty, 1$

將AgBF<sub>4</sub>溶於一度水，配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)溶於ethyl alcohol中，利用合成養晶法依比重將AgBF<sub>4</sub>水溶液置於螺旋試管的下層，配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)乙醇溶液置於螺旋試管上層，兩種澄清液在室溫下經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明薄片狀結晶。晶體產率: 0.0253g (56.0%)。元素分析: C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>AgBF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O (MW = 333.84)，理論值: C = 21.59%，H = 2.72%，N = 12.59%；實際值: C = 22.00%，H = 2.46%，N = 13.28%。IR (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3446 (w), 3172 (br), 1685 (s), 1593 (s), 1576 (s), 1499 (s), 1434 (s), 1305 (s), 1084 (w), 777 (m), 626 (w), 551 (w), 484 (w)。UV-vis: 301.0 nm (DMSO)。

#### 3.4.2 $\{[Ag(L)](NO_3)\}_\infty, 2$

將AgNO<sub>3</sub>溶於一度水，配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)溶於ethyl alcohol中，利用合成養晶法依比重將AgNO<sub>3</sub>水溶液置於螺旋試管的下層，配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)乙醇溶液置於螺旋試管上層，兩種澄清液在室溫下經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明薄片狀結晶。晶體產率: 0.0253g (56.0%)。元素分析: C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>AgN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (MW = 333.84)，理論值: C = 23.32%，H = 2.94%，N = 18.13%；實際值: C = 23.20%，H = 2.86%，N = 18.28%。IR (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3446 (w), 3174 (br), 1685 (s), 1594 (s), 1578 (s), 1500(s), 1436 (s), 1305 (s), 1084 (w), 777 (m), 627 (w), 551 (w), 485 (w)。UV-vis: 307.0 nm (DMSO)。

#### 3.4.3 $Ag(L)_2(ClO_4)_\infty, 3$

將AgClO<sub>4</sub>溶於一度水，配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)溶於ethyl alcohol中，利用合成養晶法依比重將AgClO<sub>4</sub>水溶液置於螺旋試管的下層，配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)乙醇溶液置於螺旋試管上層，兩種澄清液經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明薄片狀結晶。晶體產率: 0.046g (75.4%)。元素分析: C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>N<sub>10</sub>O<sub>11</sub>Ag<sub>2</sub>Cl<sub>1</sub> (MW = 485.64)，理論值: C = 29.68%，H = 3.74%，N = 17.21%；實際值: C = 29.90%，H = 3.65%，N = 17.33%。IR (KBr Disk, cm<sup>-1</sup>): 3410 (w), 3180 (br), 1684 (s), 1593 (s), 1575 (s), 1498 (s), 1434 (s), 1305 (s), 1145<sup>25</sup> (s), 777 (m), 627 (w), 551 (w), 484 (w)。UV-vis: 352 nm (DMSO)。

## 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 單晶繞射儀在 22°C下收集，使用 MoK $\alpha$  (K $\alpha$  = 0.71073 Å) 做為輻射源，資料的還原是使用電腦化的步驟和標準方法<sup>26</sup>。所有的晶體皆由類似的方法解出<sup>27</sup>，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)得到銀原子的位置，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。

4.1 {[Ag(L)](BF<sub>4</sub>)}<sub>∞</sub>, 1

將AgBF<sub>4</sub>和配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)，利用合成養晶法藉由緩慢擴散於中間緩衝層反應形成無色透明薄片狀結晶。將此晶體放在玻璃纖維管內，以AB膠固定，然後以X-ray偵測，其晶系為Monoclinic，空間群為P2<sub>1</sub>/c，每單位晶格中有 8 個分子。使用 $\omega$ 方法收集繞射資料，所有繞射點的收集範圍在 4.62 ≤ 2 $\theta$  ≤ 49.98，最後的結果R1 = 0.0409，wR2 = 0.0987。表(1)是晶體 1 的資料，表(2)是晶體 1 的鍵長，表(3)是晶體 1 的鍵角。

表(1) Crystal data and structure refinement for complex 1.

formula	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> AgBF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O
fw	333.84
crystal system	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c
a, Å	12.3354(10)
b, Å	10.8381(7)
c, Å	15.2790(12)
$\beta$ , °	95.138(7)
V, Å <sup>3</sup>	2034.5(3)
Z	8
d <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2.180
F(000)	1296
cryst size, mm	0.6 × 0.2 × 0.2
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	2.021
data colln instrum	Bruker AXS P4
radiation monochromated	
in incident beam( $\lambda$ (Mo K $\alpha$ ), Å)	0.71073
range(2 $\theta$ ) for data collection, deg	4.62 ≤ 2 $\theta$ ≤ 49.98
temp. °C	25
limiting indices	-1 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 1, -18 ≤ l ≤ 18
reflections collected	4542
independent reflections	3549 [R(int) = 0.0416]
refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
data / restraints / parameters	3549 / 0 / 289
quality-of-fit indicator <sup>c</sup>	1.029
final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)] <sup>a,b</sup>	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0987
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1166
largest diff. peak and hole, e/Å <sup>3</sup>	0.841 and -0.953

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}}{[\sum w(F_o^2) + (ap)^2 + (bp)]} \quad p = \frac{[\max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2)] / 3}{\sum w(F_o^2) - |F_c^2|} \quad ^c \text{quality-of-fit} = \frac{[\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2 / N_{\text{observed}} - N_{\text{parameters}}]^{1/2}}{}$$

表(2) Selected bond distances(Å) for complex 1.

Ag(1)-N(3)	2.175(4)	Ag(1)-N(4)	2.188(4)
Ag(2)-N(6)	2.186(4)	Ag(2)-N(1)#1	2.201(4)
N(1)-Ag(2)#2	2.201(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1: x+1, y, z; #2: x-1, y, z.

表(3) Selected bond angles(deg) for complex 1.

N(3)-Ag(1)-N(4)	161.75(16)	N(6)-Ag(2)-N(1)#1	163.85(17)
-----------------	------------	-------------------	------------

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1: x+1, y, z; #2: x-1, y, z.

#### 4.2 {[Ag(L)](NO<sub>3</sub>)}<sub>∞</sub>, 2

將AgNO<sub>3</sub>和配位基L(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine), 利用合成養晶法藉由緩慢擴散於中間緩衝層反應形成無色透明薄片狀結晶。將此晶體放在玻璃纖維管內, 以AB膠固定, 然後以X-ray偵測, 其晶系為Monoclinic, 空間群為P2<sub>1</sub>/c, 每單位晶格中有4個分子。使用 $\omega$ 方法收集繞射資料, 所有繞射點的收集範圍在 $4.61 \leq 2\theta \leq 50.02$ , 最後的結果R1 = 0.0311, wR2 = 0.0721。表(4)是晶體2的資料, 表(5)是晶體2的鍵長, 表(6)是晶體2的鍵角。

表(4) Crystal data and structure refinement for complex 2.

formula	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> AgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
fw	309.04
crystal system	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c
a, Å	9.2373(10)
b, Å	12.2537(11)
c, Å	8.8925(11)
$\beta$ , °	107.176
V, Å <sup>3</sup>	961.66(18)
Z	4
d <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2.135
F(000)	608
cryst size, mm	0.3 × 0.2 × 0.1
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	2.098
data collcn instrum	Bruker AXS P4
radiation monochromated	
in incident beam( $\lambda$ (Mo K $\alpha$ ), Å)	0.71073
range(2 $\theta$ ) for data collection, deg	4.61 ≤ 2 $\theta$ ≤ 50.02
temp, °C	25
limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 1, -1 ≤ l ≤ 10
reflections collected	2233
independent reflections	1685 [ R (int) = 0.0220]
refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
data / restraints / parameters	1685 / 0 / 136
quality-of-fit indicator <sup>c</sup>	1.038
final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)] <sup>a,b</sup>	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0721
R indices (all data)	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0780
largest diff. peak and hole, e/Å <sup>3</sup>	0.497 and -0.452

<sup>a</sup>R1 =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>wR2 =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + (bp)]$ ,  $p = [\max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2)] / 3$ .  $a = 0.0401$ ,  $b = 0.7198$ . <sup>c</sup>quality-of-fit =  $[\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2 / (N_{\text{observed}} - N_{\text{parameters}})]^{1/2}$

表(5) Selected bond distances(Å) for complex 2.

Ag-N(1)	2.278(3)	Ag-N(3)#1	2.292(3)
N(3)-Ag#2	2.292(3)		

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

表(6) Selected bond angles(deg) for complex 2.

N(1)-Ag-N(3)#1	149.64(12)
----------------	------------

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

### 4.3 Ag(L)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub>, 3

將AgClO<sub>4</sub>和配位基(2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)，利用合成養晶法待兩種澄清液經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明薄片狀結晶。將此晶體放在玻璃纖維管內，以AB膠固定，然後以X-ray偵測，其晶系為Orthorhombic，空間群為P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>，每單位晶格中有 8 個分子。使用 $\omega$ 方法收集繞射資料，所有繞射點的收集範圍在  $4.68 \leq 2\theta \leq 49.96$ ，最後的結果R1 = 0.0349，wR2 = 0.0880。表(7)是晶體 3 的資料，表(8)是晶體 3 的鍵長，表(9)是晶體 3 的鍵角。

表(7) Crystal data and structure refinement for complex 3.

formula	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> AgClN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
fw	485.64
crystal system	Orthorhombic
space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a, Å	6.7825(7)
b, Å	17.444(2)
c, Å	29.925(5)
V, Å <sup>3</sup>	3540.6(8)
Z	8
d <sub>calc</sub> :g/cm <sup>3</sup>	1.822
F(000)	1952
cryst size, mm	0.6 × 0.4 × 0.2
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ),mm <sup>-1</sup>	1.333
data colln instrum	Bruker AXS P4
radiation monochromated	
in incident beam( $\lambda$ (Mo K $\alpha$ ),Å)	0.71073
range(2 $\theta$ ) for data collection,deg	4.68 ≤ 2 $\theta$ ≤ 49.96
temp.°C	25
limiting indices	-1 ≤ h ≤ 8, -1 ≤ k ≤ 20, -1 ≤ l ≤ 35
reflections collected	4559
independent reflections	4318 [ R (int) = 0.0190]
refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
data / restraints / parameters	4318 / 0 / 470
quality-of-fit indicator <sup>c</sup>	1.044
final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)] <sup>a,b</sup>	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0880
R indices (all data)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0990
largest diff. peak and hole,e/Å <sup>3</sup>	0.359 and -0.451

<sup>a</sup>R1 =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>wR2 =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + (bp)]$ ,  $p = [\max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2)] / 3$ .  $a = 0.540$ ,  $b = 1.9341$ . <sup>c</sup>quality-of-fit =  $[\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2 / N_{\text{observed}} - N_{\text{parameters}}]^{1/2}$



表(8) Selected bond distances(Å) for complex 3.

Ag(1)-N(1)	2.150(3)	Ag(1)-N(4)	2.172(3)
Ag(2)-N(7)	2.127(3)	Ag(2)-N(10)	2.147(3)

表(9) Selected bond angles(deg) for complex 3.

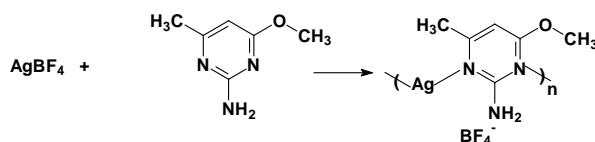
N(1)-Ag(1)-N(4)	164.86(13)	N(7)-Ag(2)-N(10)	163.04(13)
-----------------	------------	------------------	------------

## 結果與討論

### 5.1. 合成

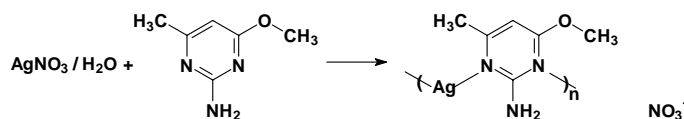
#### 5.1.1. 化合物 1 的合成

將 $\text{AgBF}_4$ 和配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxy- pyrimidine)，分別置入兩個單頸反應瓶中，將 $\text{AgBF}_4$ 溶於一度水，配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxy- pyrimidine)溶於ethyl alcohol中，利用合成養晶法依比重將 $\text{AgBF}_4$ 水溶液置於螺旋試管的下層，配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)乙醇溶液置於螺旋試管上層，兩種澄清液在室溫下經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明薄片狀結晶，反應如下所示。



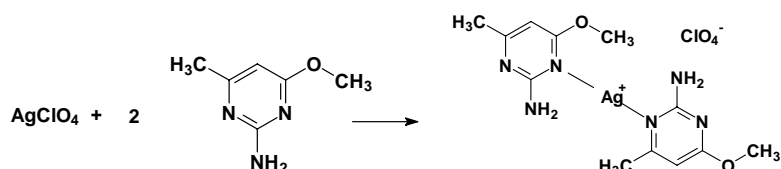
#### 5.1.2. 化合物 2 的合成

將 $\text{AgNO}_3$ 和配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxy- pyrimidine)，分別置入兩個單頸反應瓶中，將 $\text{AgNO}_3$ 溶於一度水，配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxy- pyrimidine)溶於ethyl alcohol中，利用合成養晶法依比重將 $\text{AgNO}_3$ 水溶液置於螺旋試管的下層，配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)乙醇溶液置於螺旋試管上層，兩種澄清液在室溫下經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明針狀結晶，反應如下所示。



#### 5.1.3. 化合物 3 的合成

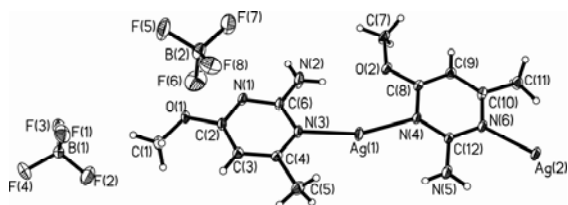
將 $\text{AgClO}_4$ 和配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6- methoxypyrimidine)，分別置入兩個單頸反應瓶中，將 $\text{AgClO}_4$ 溶於一度水，配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxy- pyrimidine)溶於ethyl alcohol中，利用合成養晶法依比重將 $\text{AgClO}_4$ 水溶液置於螺旋試管的下層，配位基 $\text{L}$ (2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine)乙醇溶液置於螺旋試管上層，兩種澄清液經由緩慢擴散於中間緩衝層形成無色透明薄片狀結晶，反應如下所示。



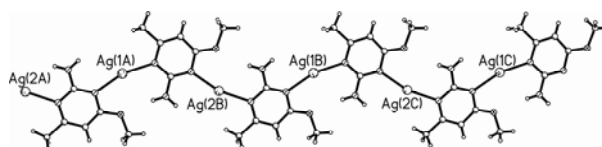
## 5.2. 結構

### 5.2.1. 化合物 1 的結構

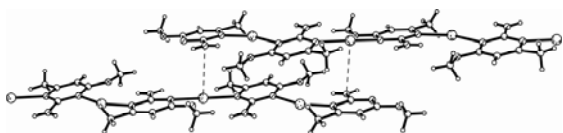
晶體 **1** 的空間群為  $P2_1/c$ ，每單位晶格中有 8 個分子，圖(9)表示晶體 **1** 的 asymmetric unit(非對稱單位)的 ORTEP 圖形，中心金屬銀原子由兩個中性的配位基所橋接。該晶體具有兩個獨立的金屬銀原子 Ag(1) 與 Ag(2)，兩個獨立的配位基分子，兩個  $BF_4^-$  陰離子，配位基均利用嘓啶環上的氮原子與金屬鍵結 ( $Ag(1)-N(3) = 2.175(4)$ ,  $Ag(1)-N(4) = 2.188(4)$ ,  $Ag(2)-N(6) = 2.186(4)$ ,  $Ag(2)-N(1)\#1 = 2.201(4)\text{\AA}$ )，形成接近線型的 bent 二配位模式 ( $N(3)-Ag(1)-N(4) = 161.75(16)$ ,  $N(6)-Ag(2)-N(1)\#1 = 163.85(17)^\circ$ )，圖(10)是一維高分子鏈狀化合物之示意圖，嘓啶配位基利用其環上的氮原子與一價銀金屬形成高分子的結構，且陰離子並未與中心金屬銀產生鍵結配位；圖(11)是鏈與鏈之間藉由  $Ag\cdots N$  的 weak interaction 相互連結的作用力示意圖，其中  $Ag\cdots N$  的距離維  $3.141\text{\AA}$ ；圖(12)是晶體的作用力及氫鍵示意圖，分子間藉由  $CH\cdots F$ 、 $NH\cdots F$  以及  $Ag\cdots F$  等作用力相互連結，其中  $CH\cdots F$  的鍵長範圍是  $2.248 \sim 2.518\text{\AA}$ ，鍵角範圍是  $128.7 \sim 161.0^\circ$ ， $NH\cdots F$  的鍵長範圍是  $2.033 \sim 2.229\text{\AA}$ ，鍵角範圍是  $132.3 \sim 159.4^\circ$ ，以及  $Ag\cdots F$  之間的作用力是  $2.963\text{\AA}$ ；圖(13)是由 a 軸所視之分子堆疊圖，一維高分子鏈狀化合物與陰離子是以相互交錯堆形式，陰離子穿插在鏈狀層之間，圖(14)是其由 c 軸所視的分子堆疊圖，陰離子與陽離子之間利用上述各種作用力相互連結，形成三維超分子結構。



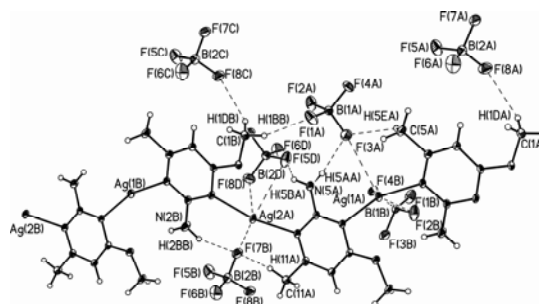
圖(9) 化合物 1 的 asymmetric unit 的 ORTEP 圖



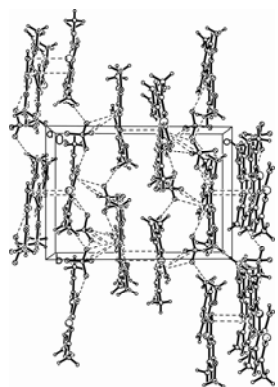
圖(10) 化合物 1 的一維配位高分子的陽離子結構



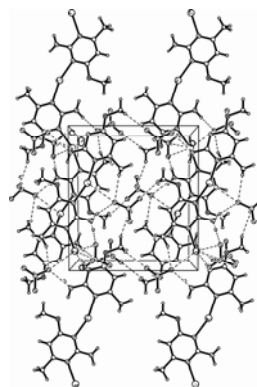
圖(11) 化合物 1 的一維鏈狀結構間利用  $Ag\cdots N$  等弱作用力相互連結



圖(12) 化合物的氫鍵及作用力示意圖



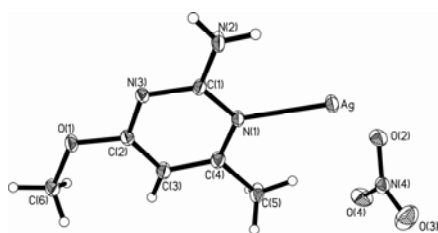
圖(13) 化合物 1 沿 a 軸所視的分子堆疊圖



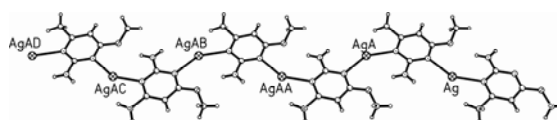
圖(14) 化合物 1 沿 c 軸所視的分子堆疊圖

### 5.2.2. 化合物 2 的結構

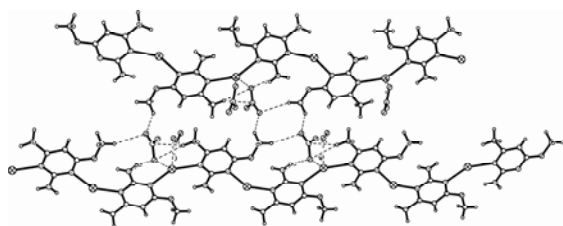
晶體 2 的空間群為  $P2_1/c$ ，每單位晶格中有 4 個分子，圖(15)表示晶體 2 的 asymmetric unit 的 ORTEP 圖形，中心金屬銀原子與一個中性的配位基鍵結。該晶體配位基均利用嘓啶環上的氮原子與金屬鍵結 ( $Ag(1)-N(1) = 2.278(3)$ ,  $Ag(1)-N(3)\#1 = 2.292(3)$  Å)，形成接近線型的 bent 二配位模式 ( $N(3)\#1-Ag(1)-N(1) = 149.64(12)^\circ$ )，圖(16)是一維高分子鏈狀化合物之示意圖，嘓啶配位基利用其環上的氮原子與一價銀金屬形成高分子的結構，且陰離子並未與中心金屬銀產生鍵結配位；圖(17)是鏈與鏈之間藉由  $CH\cdots O$ 、 $NH\cdots O$  以及  $Ag\cdots O$  的 weak interaction 相互連結的作用力示意圖，其中  $CH\cdots O$  的鍵長範圍是 2.468 ~ 2.562 Å，鍵角範圍是 137.2 ~ 161.2°， $NH\cdots O$  的鍵長是 2.062 Å，鍵角是 154.9°，以及  $Ag\cdots O$  之間的作用力是 2.603、2.660、2.681 Å；圖(18)是由 a 軸所視之分子堆疊圖，一維高分子鏈狀化合物與陰離子是以相互交錯堆形式，陰離子穿插在鏈狀層之間，圖(19)是由 b 軸所視之分子堆疊圖，化合物利用  $NO_3^-$  陰離子互相連結，圖(20)陰離子與陽離子之間利用上述各種作用力相互連結，形成三維超分子結構。



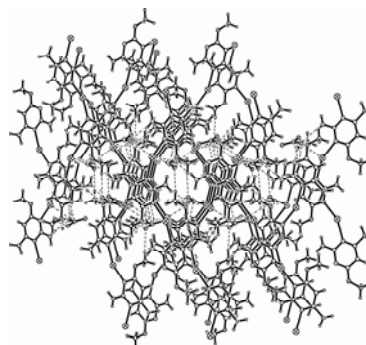
圖(15) 化合物 2 的 asymmetric unit ORTEP 圖



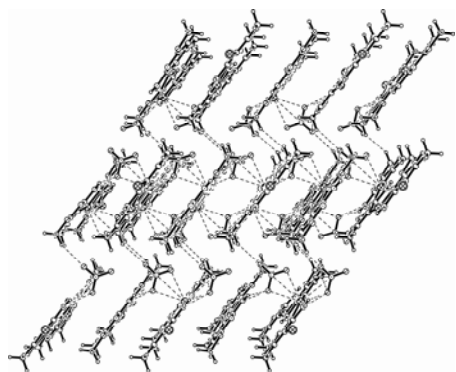
圖(16) 化合物的一維配位高分子結構 ORTEP 圖



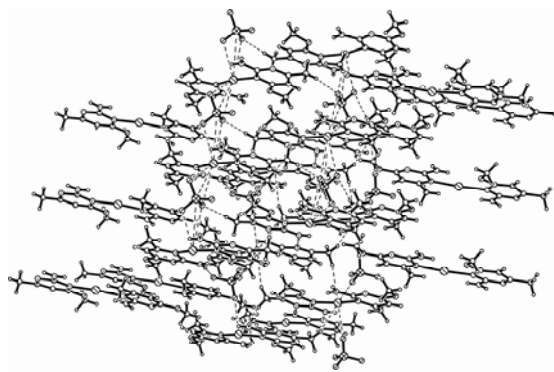
圖(17) 化合物鏈與鏈之間的作用力示意圖



圖(18) 化合物 2 由 a 軸所視的分子堆疊圖



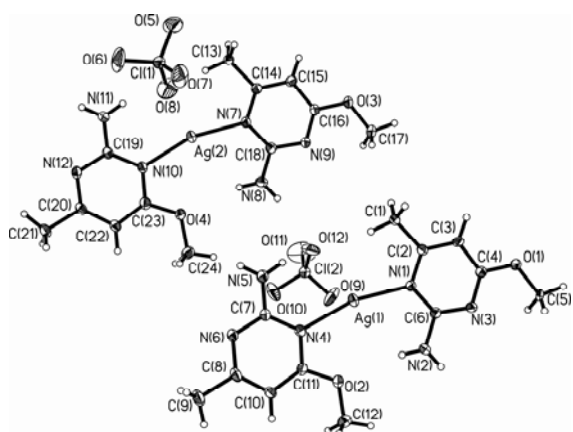
圖(19) 化合物 2 由 b 軸所視之分子堆疊圖



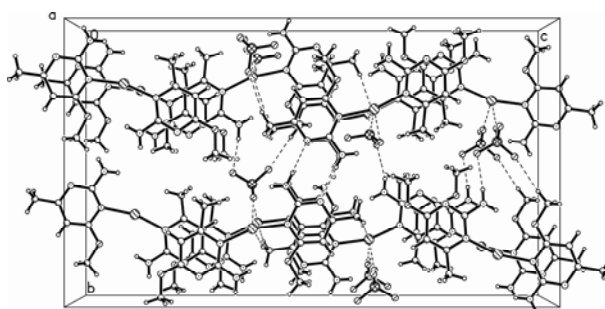
圖(20) 化合物 2 的三維超分子結構示意圖

### 5.2.3. 化合物 3 的結構

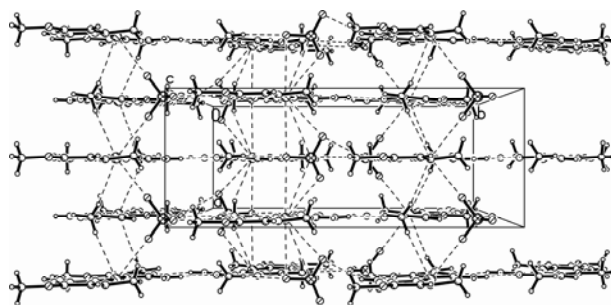
晶體 **3** 的空間群為  $P2_12_12_1$ ，每單位晶格中有 8 個分子，圖(21)表示晶體 **3** 的 ORTEP 圖形，中心金屬銀原子與兩個中性的配位基鍵結。該晶體配位基均利用嘓啶環上的氮原子與金屬鍵結 ( $\text{Ag}(1)\text{-N}(1) = 2.150(3)$ ,  $\text{Ag}(1)\text{-N}(4) = 2.172(3)$ ,  $\text{Ag}(2)\text{-N}(7) = 2.127(3)$ ,  $\text{Ag}(2)\text{-N}(10) = 2.147(3)$  Å)，形成接近線型的 bent 二配位模式 ( $\text{N}(4)\text{-Ag}(1)\text{-N}(1) = 164.86(13)$ ,  $\text{N}(7)\text{-Ag}(2)\text{-N}(10) = 163.04(13)^\circ$ )，圖(22)分子之間藉由  $\text{CH}\cdots\text{Ag}$ 、 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 、 $\text{NH}\cdots\text{N}$ 、 $\text{NH}\cdots\text{O}$  以及  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  的 weak interaction 相互連結的作用力示意圖，其中  $\text{CH}\cdots\text{Ag}$  的鍵長範圍是 2.859 ~ 2.947 Å，鍵角範圍是 161.3 ~ 167.3°， $\text{CH}\cdots\text{O}$  的鍵長是 2.570 Å，鍵角是 168.5°， $\text{NH}\cdots\text{N}$  的鍵長範圍是 2.175 ~ 2.270 Å，鍵角範圍是 175.7 ~ 177.4°， $\text{NH}\cdots\text{O}$  的鍵長是 2.458 Å，鍵角是 153.4° 以及  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  之間的作用力是 2.855、2.923、3.029、3.436 Å；圖(23) 是由 c 軸所視之分子堆疊圖，化合物與陰離子是以相互交錯堆形式，陰離子穿插在鏈狀層之間。



圖(21) 化合物 3 的 ORTEP 圖



圖(22) 化合物 3 的氫鍵及作用力示意圖



圖(23) 化合物 3 的分子堆疊圖

### 結論

在本報告中，成功地利用多芽氮嘧啶配位基 2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine 與一價銀鹽類利用水/乙醇系統進行合成養晶，成功的得到三種新型一價銀化合物  $\{[\text{Ag}(\text{L})](\text{BF}_4)\}_\infty$ , **1**;  $\{[\text{Ag}(\text{L})](\text{NO}_3)\}_\infty$ , **2**;  $\text{Ag}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_\infty$ , **3**。其結構均利用 X-ray、IR、EA 等儀器進行鑑定及分析。化合物**1**與**2**均利用銀離子與配位基上嘧啶環上的兩個氮原子鍵結，形成一維配位高分子鏈，化合物**3**則是與配位基形成單核金屬化合物，但化合物**1**~**3** 分子間均利用 CH---F、NH---F、CH---O、NH---O、CH---Ag、NH---N、NH---O 等氫鍵作用力以及 Ag---O、Ag---F、Ag---N 等弱作用力，以及 ion-ion interaction、ion-dipole interaction、dipole-dipole interaction 等多種超分子作用力形成多維超分子結構。

### 參考文獻

- (a) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, New York, **1995**.  
(b) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, New York, **1995**.
- (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.
- Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 759.
- (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.
- Wilkinson, G.; *Comp. Coord. Chem.*, **1987**, *5*, 786.
- Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F.; *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 393.
- Pyykko, P.; *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 597.
- Blake, A. J.; Baum, G.; Champness, N. R.; Chung, S. S. M.; Cooke, P. A.; Fenske, D.; Khlobystov, A. N.; Lemenovskii, D. A.; Li, W. S.; Schröder, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 4285.
- Sneider, R.; Hosseini, M. W.; Planeix, J.-M.; Cian, A. D.; Fischer, J.; *Chem. Commun.*, **1998**, 1625.
- Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- Shan, N.; Bond, A. D.; Jones, W.; *Crystal Engineering*, **2002**, *5*, 9.
- Batachelor, E.; Klinowski, J.; Jones, W.; Mater, J.; *Chem.* **2000**, *10*, 839.

13. Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2127.
14. Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A. N.; Lemenovskii, D. A.; Li, W.-S.; Schroder, M. *Chem. Commun.*, **1997**, 2027.
15. Losier, P. and Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2779.
16. Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S. *Nature*, **1995**, *374*, 792.
17. Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Schröder, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2327.
18. Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Sasaki, O.; Yamaguchi, K.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7287.
19. Desiraju, G. R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
20. Desiraju, G. R.; *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, New York, **1995**.
21. Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A. N.; Lemenovski, D. A.; Li, W.-S.; Schroder, M., *Chem. Commun.*, **1997**, 1339.
22. Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Withersby, M. A.; Schröder, M. *Coord. Chem. Reviews*, **1999**, *183*, 117.
23. Batsanov, A. S.; Begley, M. J.; Hubberstey, P.; Stroud, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, **1947**.
24. Jung, O.-S.; Kim, Y.-J.; Lee, Y. A.; Chae, H. K.; Jang H. G.; Hong, J. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2105.
25. Sebastian, M. Y. John, H. K.; Vittal, J. J. *Chem. Soc. Dalton Trans*, **2002**, 4561.
26. XSCANS, Release 2.21, Siemens Energie and Automation Inc., Madison, Wisconsin, WI, **1995**.
27. SHELXTL 5.10, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Karlsruhe, Germany, **1997**.