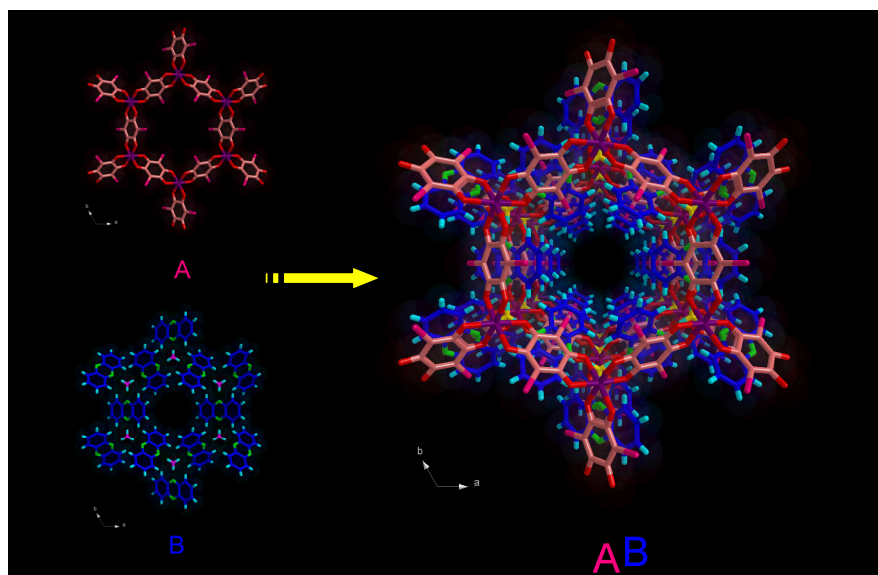


第四章 含配子 CA 之多孔性配位聚合物

圖示和摘要（發表論文二）^[64i]

在本章前半部將描述五個金屬-有機配位聚合物 $\{[M_2(CA)_3][(H_3O)_2(phz)_3] \cdot guests\}_n$ ($M = Cu, Cd, Zn, Co$; $H_2CA =$ chloranilic acid; $phz =$ phenazine) 的合成和結構等性質。此系列化合物的結構都是由兩種具有 (6,3) 拓撲形狀的層狀格子所構成：即陰離子性的金屬-有機配位蜂窩形格子和陽離子性的水合質子-有機蜂窩形格子等兩種。這兩層結構相互間可以藉著完美的 π - π 堆疊作用產生兩端開口、無限延伸的一維孔洞（孔徑約為 8 Å）。這種孔洞結構即使在客分子完全被移除的情況下，主結構仍能維持得相當的完整。



Keywords: Coordination polymers / Hydrogen bonds / Self-assembly / Stacking interactions

第一節 簡介

在晶體工程上，考慮分子建構單元排列時所利用的非共價鍵作用力（例如：配位鍵、氫鍵或 π - π 堆疊等），已經成為設計具有多種結構和性質的配位聚合物時，有效且可調控的合成策略。^[2,5] 文獻上，許多用來合成金屬-有機配位聚合物的成功實例，都是本於這種想法和策略。^[7-35] 例如：孔道的大小和官能基都可調控的多孔性結構、^[8] 可利用客分子的進出子來調控磁性的多孔性結構、^[9f,16] 具有鏡像選擇性催化作用的多孔性結構、^[10-11] 或是具有晶體動力學性質的結構。^[9] 這些可調控式的無機-有機混成物質將成為未來可經設計、製造出來的多變性材料，具有多方面的用途。^[2h] 然而，想要在合成材料時，用兩種以上的成分來組成規則排列的結晶性物質，亂度（entropy）因素總會使得最後結晶的結果更難以預料。^[24a] 不過，從邏輯上來看，要合成具有特殊性質的物質時，將具有不同性質的兩種或兩種以上成分組合起來成為另一種新物質，這會是用來製造新材料、新物質的好辦法。

在合成配位聚合物結構時，採用一種金屬離子和一種僅有一種官能基的有機配子作起始物是最常見的作法；用一種金屬離子和一種具有多種官能基的配子作反應，也相當地常見。隨著自組裝研究的技術和經驗慢慢進步，一種金屬離子加上兩種有機配子

也可以組裝出很好的結構，這種方式漸漸地亦成為相當流行、也很成功的一種作法。^[20a]超過這種組合範圍則因亂度的因素，結果將變得難以控制，這類的例子相較之下就很不常見了。不過，物質的自組裝是千變萬化的，理論上，只要條件合適，這種起始物種類較多、較雜，要都能用來組合成為一種結構的反應仍然可能發生。在晶體工程的策略上，選擇適當的有機配子是相當重要的起始點，這對於產物的反應、結構和性質都具有決定性的影響。本章採用到一種金屬離子和兩種有機配子的方式來作自組裝反應，用以合成更複雜、調控因素更多的配位聚合物結構。

CA (Chloranilate) 是陰離子性的有機配子，雖然在文獻上已經有很多且相當完整的研究結果，這一點從 S. Kitagawa 在 2002 年 *Coord. Chem. Rev.* 期刊上的回顧論文可以看出來。^[63] 由於 CA 配子的配位模式相當多樣化，且具有氫鍵作用的官能基，仍有相當多變化的可能，所以，本章研究的內容就是以這個有機配子為主，搭配數種含氮的中性有機配子，以用來合成一系列的配位聚合物。圖 4.1 為本章研究所使用的數種有機配子。

在電中性時，配子 H_2CA 的苯環上帶有四個 $-\text{OH}$ 官能基；形成配位聚合物時，以帶負兩價的陰離子型態最為常見，此時的 CA 結構可以允許多種共振結構的存在，其配位型態的變化十分可

觀。文獻上已經發現配子 CA 的配位模式一共有五種，如圖 4.2 所示。這種電子容易共振的結構使得含 CA 配子的化合物在氧化還原反應和磁性上有很好的性質。^[63-65] 配位的模式很多使得含有 CA 配子的結構變得十分多樣化，單就常見的兩價負離子型 CA 配

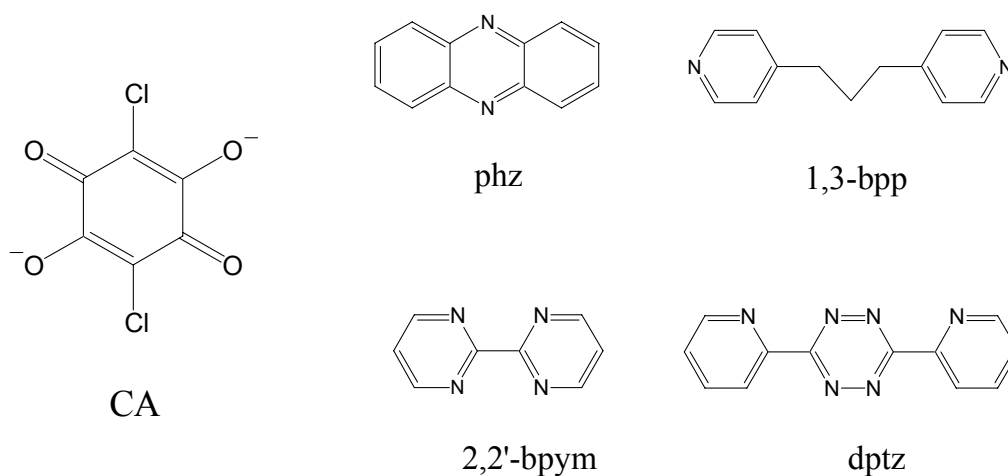


圖 4.1 本章所使用的數種有機配子

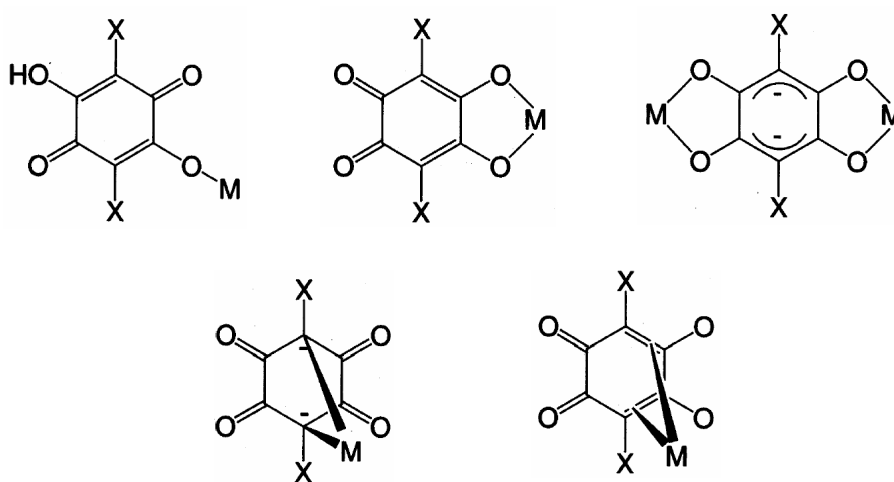


圖 4.2 已知有機配子 CA 的五種配位模式

子來看，可形成單分子型、鏈狀、方格狀、蜂窩型或鑽石型等數種型式的結構（圖 4.3）。^[63] 另外，CA 配子的結構穩固、配位力強、以及對稱性好，能夠形成堅固的多孔性配位聚合物結構。^[63,64i]

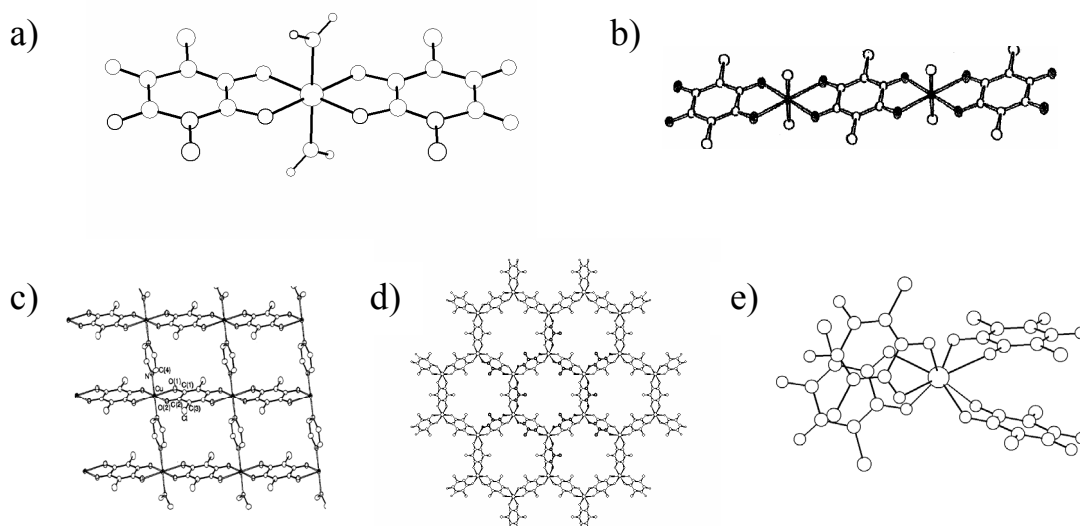


圖 4.3 含 CA 配子化合物的數種結構：a)單分子型、b)鏈狀、c)方格型、d)蜂窩型、e)鑽石型。

由以上分析可知，CA 是相當富有變化性的配子，仍有很大的發展潛力。我們乃選取其他數種含氮的中性有機配子和 CA 配子作組合，（圖 4.1）以期能合成出更多樣性的配位聚合物結構。首先，選取 phz（phenazine）配子的理由有下列三個：

- 一、配子上含有兩個 pyridine 的氮原子，可以用來和金屬配位或是作氫鍵的接受端。
- 二、配子中含有三個芳香環結構，為平面型分子，有很好的 π - π

堆疊效果。

三、 phz 配子的長度和 CA 配子的長度接近，有幾何上的考量。

其次，選取 2,2'-bpym (2,2'-bipyrimidine) 配子的考量有三：

一、 結構具有雙鉗合環效應，對金屬的配位能力較強。

二、 配子的配位模式和配子的大小尺寸和 CA 配子相近。

三、 配子中含芳香環結構，有較好的 π - π 堆疊效果。

選取 1,3-bpp (1,3-bis(4-pyridyl)propane) 配子的考量有二：

一、 配子具有可彎曲式的結構，是有彈性的配子。

二、 配子長度較長，幾何上的變化較多。

最後，因為 dptz (3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine) 是個很特別的

配子，採用的理由如下：

一、 這個配子較不穩定，反應時可能轉變為另一種型態的配子。^[66]

二、 配子的穩定度和反應的條件十分有關，符合自組裝反應所具

有的多種可能性原則。

三、 若結構維持原狀，則具有形成雙鉗合環結構的可能，而且配

子較大，可形成孔洞型單分子^[67]、或是聚合物型態的結構。^[68]

四、 配子中含芳香環結構，有較好的 π - π 堆疊效果。

本於這些考量，在本章一共探討了十個新合成的化合物，含 CA 配子和 phz 配子的五個，屬於電中性、二維層狀結構；含 CA

配子和 2,2'-bpym 配子的一個，屬於電中性、二維層狀結構；含 CA 配子和 1,3-bpp 配子的一個，屬於負電性、二維層狀結構；含 CA 配子和 dptz 配子的一個，屬於中性、二維層狀孔洞性結構；僅含 CA 配子的一個，屬於負電性、三維鑽石型結構；最後一個化合物並未含有 CA 配子，不過特別用來探討 dptz 配子在自組裝反應下所形成的特殊分子型結構。各種反應和結構變化關係，如圖 4.4 所示。

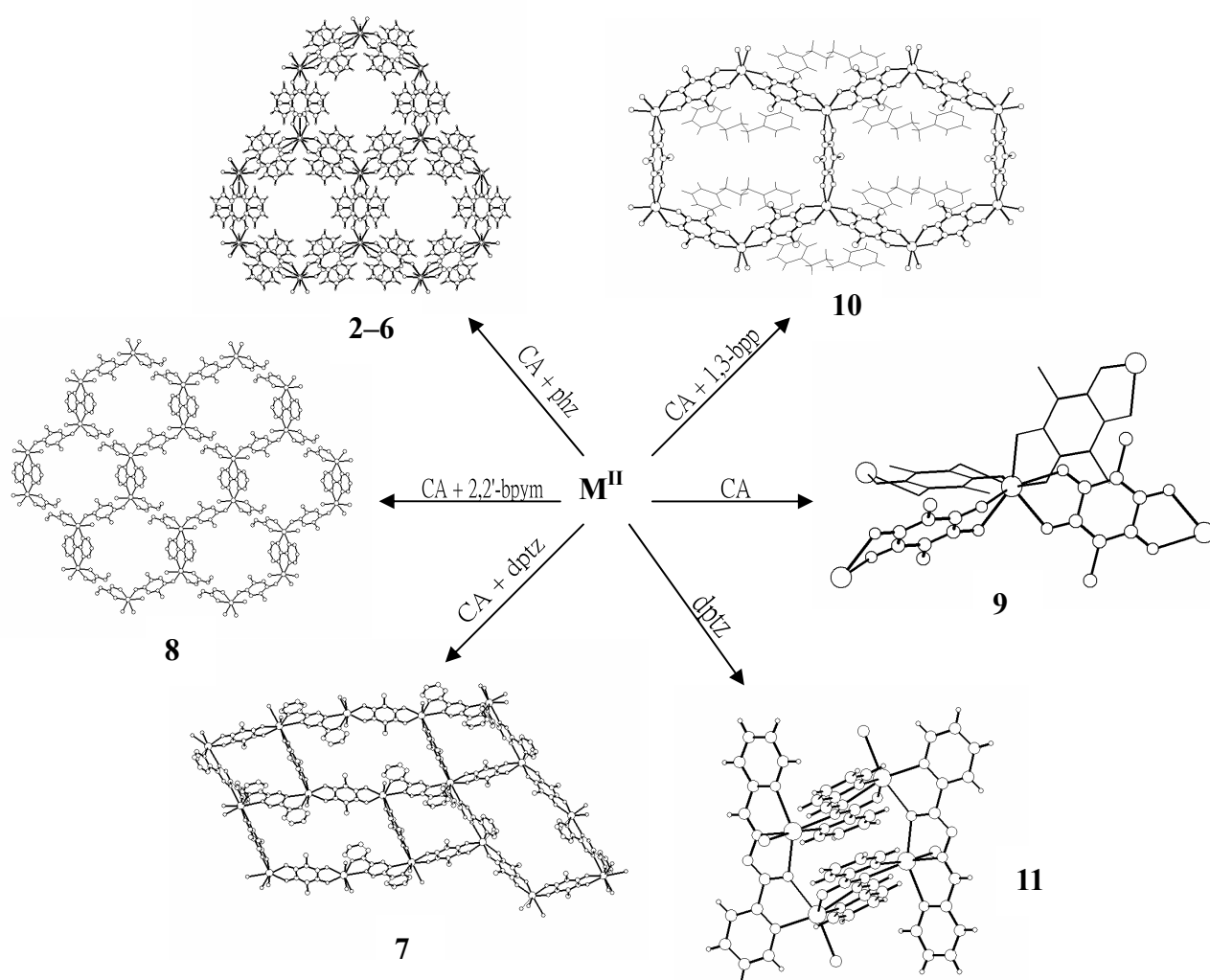


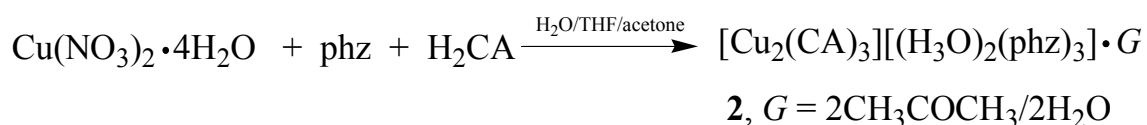
圖 4.4 化合物 2-11 之合成反應和結構的關係圖

第二節 結果和討論

甲、合成：

一、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\cdot G\}_n$ ($2, G = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

配子 CA 除了具有雙鉗合、橋接作用外，和 phz 配子一樣都是很好的 π 堆積建構單元。在室溫下，詳細考量三種反應物的溶解度和反應性，特別設計了一種三層的溶液擴散反應系統。在緩慢的溶液擴散過程中，深紫黑色的化合物 **2** 就會逐漸生成（式 4.1）。經由元素分析、熱重量分析以及單晶繞射結構分析結果，其化學式為 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\cdot G\}_n$ ($2, G = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

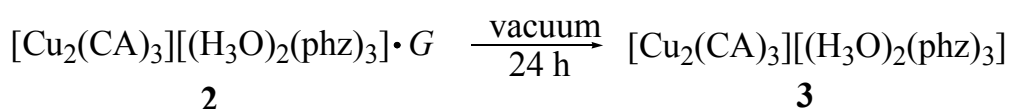


式 4.1 化合物 **2** 的合成反應

因為化合物 **2** 是由三種不同的反應物自組裝得到的產物，令人傷腦筋的是，這三者兩兩之間作組合都可以形成相當穩定的晶體結構。^[64e,69–70] 因此合成時必須考量溶劑和反應物的溶解度、密度、擴散速率等因素。這種三層溶液擴散的反應系統，恰好符合三者擴散自組裝所需要的條件。不過，這個反應系統難免仍然產生了些許其他不明成分的粉末；因此，採用人工作業挑選出正六角柱形晶體的方法來分離產物。

二、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\}_n$ (**3**)

經過 24 小時的真空處理，可將原來化合物 **2** 中的客分子逐漸抽離，得到化合物 **3** (式 4.2)。這個結果可以經由單晶繞射結構分析和熱重量分析鑑定得到。同時也發現這個結構相當的穩定，即使客分子抽離時，結構仍可維持得相當穩定；^[17] 另外，這個結構就算放在空氣中很久，其晶體仍能維持相當好的品質。



式 4.2 化合物 **3** 的處理過程

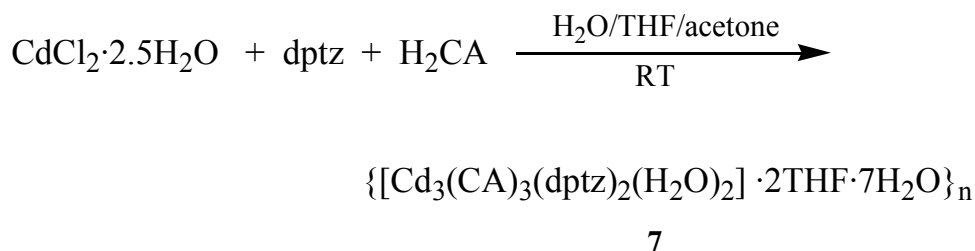
三、 $\{[\text{M}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3] \cdot G\}_n$ ($\text{M} = \text{Cd}$, **4**; $\text{M} = \text{Zn}$, **5**; $\text{M} = \text{Co}$, **6**; $G = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

化合物 **4**、**5**、**6** 和化合物 **2** 的結構類似，所採用的合成方法雷同，差別只在金屬鹽類的種類不同，乃分別取硝酸鎘、過氯酸鋅和硝酸鈷作為起始物，其他溶劑種類和用量皆相似。然而，這種較複雜的擴散系統仍有較難控制的一面。反應物三者兩兩配對仍可長晶的事實還是存在，所以，除了化合物 **4** 產物的晶體稍微可以長得大一點之外，化合物 **5** 和化合物 **6** 的正六角柱晶體就相對小得多了。因此，造成產物很難分離和純化，要得到較大量的產物晶體就相當不容易了，也限制了對這些化合物其他性質的分

析。不過，在單晶繞射結構分析上，仍獲得相當明確的結果，可用作結構比較之用。

四、 $\{[\text{Cd}_3(\text{CA})_3(\text{dptz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7)

有機配子 dptz 除了具有 π 堆疊的效果外，還有雙鉗合環的作用，故較容易直接鉗合在金屬中心上。化合物 7 的合成仍採用類似前述化合物 2–6 系列的方法(式 4.3);不過因為 dptz 配子對 THF 的溶解度較低，要製造多量的產物，不僅等待的時間較久，產量和產率都比較小。



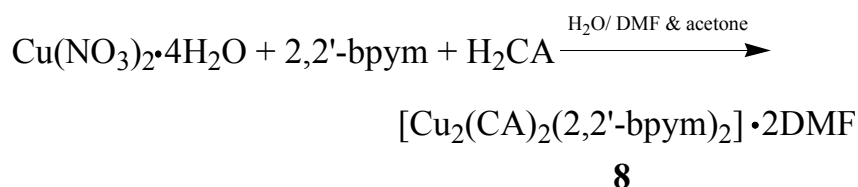
式 4.3 化合物 7 的合成反應

從文獻上來看，有機配子 dptz 總給人一種神秘的感覺，因為在不同的反應條件下，他可能維持原來配子的形狀，也很有可能分解成其他幾種型態。^[66] 目前為止，用 dptz 配子所建構出來的單分子化合物僅有數個例子，^[67] 而能夠形成聚合物的例子就更少了。^[68] 若能夠以混合配子方式形成多孔性的二維網狀結構，化合物 7 是第一個被發現的例子。主要的原因仍在於 dptz 配子特有的

不穩定性，這方面進一步的討論詳見第 111 頁。

五、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_2(2,2'\text{-bpym})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (8)

化合物 8 的合成方法和化合物 7 類似，考量配子的溶解度，採用 2,2'-bpym 和 H_2CA 直接溶在 DMF 和丙酮混合溶液的方式來進行反應（式 4.4）。在經過的時間不是很久時，這個反應可以得到純相的產物，不過時間久了，就會有另外一種穩定的產物逐漸出現（即化合物 10）。^[64e]因為 2,2'-bpym 是具有雙邊鉗合作用的中性配子，和 CA 這個陰離子性的配子有互補的效果，故自組裝後較易形成電中性的配位聚合物結構。結構中的孔洞不是被陰離子或陽離子佔據，取而代之的客分子是大小、性質較合適的電中性溶劑分子。揮發性較小且溶解度較佳的 DMF，在這個反應系統中就是扮演著這種客分子角色。



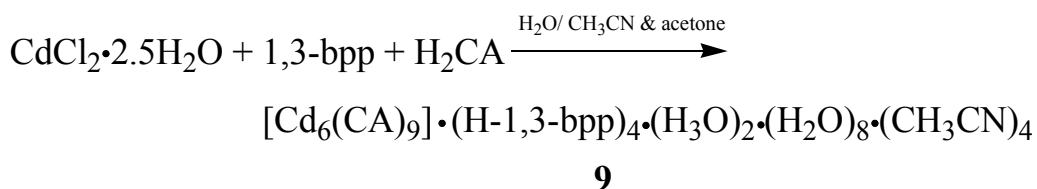
式 4.4 化合物 8 的合成反應

由實驗的結果發現，在本研究的反應系統中，和 CA 配子同時作配對反應時，含有鉗合環的含氮有機配子可以直接配位在金

屬中心上；而單點式的含氮配子會因為配位能力弱，且會在這種酸性的條件下被質子化（protonation），喪失了配位能力。值得一提的是，本研究的反應系統較易使含 CA 配子的配位聚合物形成二維網狀結構。

六、 $\{[\text{Cd}_6(\text{CA})_9] \cdot (\text{H-1,3-bpp})_4 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4\}_n$ (9)

合成化合物 9 的方法類似化合物 8，考量反應物的溶解度和反應性後，採用將配子 1,3-bpp 和 H_2CA 直接溶在 CH_3CN 和丙酮混合溶液的方式來進行（式 4.5）。這個反應系統有更嚴重的問題存在，那就是反應物間任意兩兩成對就長晶的結果會發生，^[64e,69–70]產物就變得非常的複雜，要作單一產物完全的分離是非常困難的。當然，我們嘗試修正反應條件，以使得產物更單純一點，不過，目前尚未能完全解決這個問題。

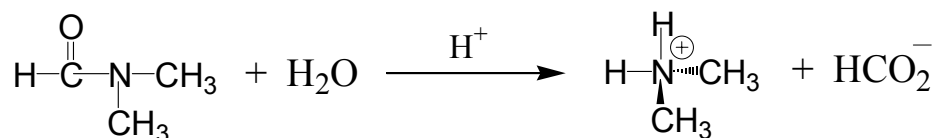


式 4.5 化合物 9 的合成反應

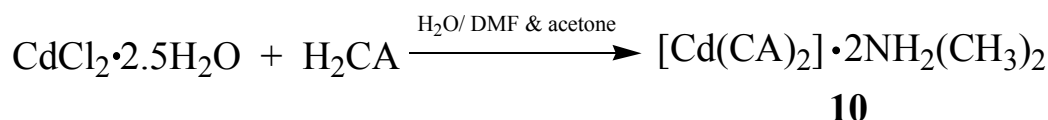
七、 $\{[\text{Cd}(\text{CA})_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\}_n$ (10)

化合物 **10** 是經由一種特別的自組裝反應過程所生成的產物。

在 H_2O 和 DMF/acetone 的溶液擴散系統中， Cd^{II} 和 CA^{2-} 直接配位時，會伴隨著溶劑分子 DMF 的分解反應，結果恰巧產生這個配位聚合物的結構（式 4.6 & 4.7）。化合物 **10** 結構中的二甲胺根陽離子（ $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ ）就是 DMF 分子水解後、再酸化得到一個質子所



式4.6 DMF水解產生二甲胺根的反應



式4.7 化合物 **10** 的自組裝反應

產生的結果。另外也是因為 Cd^{II} 允許較高的配位數，才能完成這個八配位的結構。我們也嘗試不要用 DMF 作溶劑，改用 THF 並加入少許其他胺鹽作陽離子之用；不過這樣並不會得到化合物 **10** 的結構，所產生的是六配位的鏈狀結構，鏈形結構間可藉由氫鍵作用形成很穩定的三維結構（如圖 4.5）。^[64e] 這個結果顯示 DMF

這種溶劑分子對於化合物 **10** 有調控的作用。最近文獻上也有提到在水熱法的條件下，用 DMF 或 DEF 作溶劑進行自組裝反應，藉由水解反應同步產生胺基陽離子，也因此合成出新型的配位聚合物結構。^[71] 比較特別的是『本反應在室溫下就可以完成』！藉由特定的反應物或溶劑才能反應產生特定產物結構的策略已經漸漸受到相當的重視，這是晶體工程上很重要的一種控制觀念。^[34e]

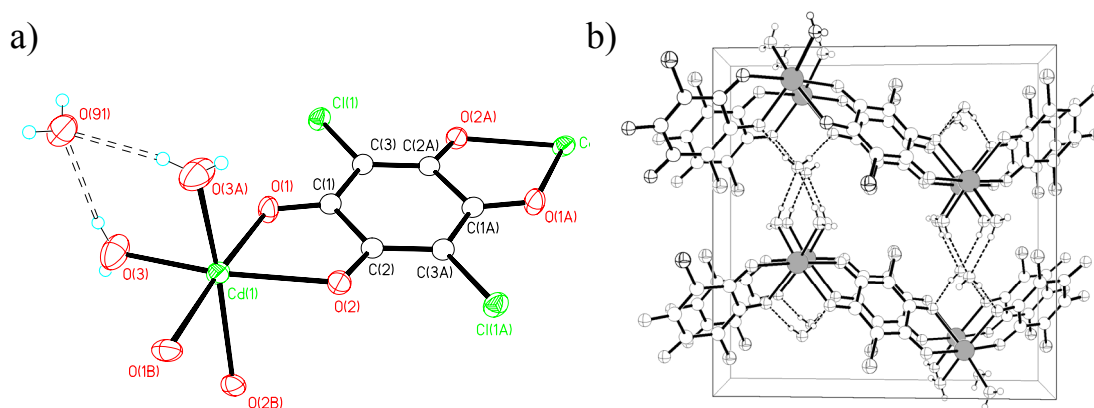
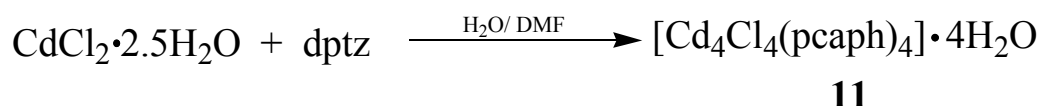


圖 4.5 無 DMF 時， Cd^{II} 和 CA^{2-} 反應所得到的結構，a) Cd^{II} 的配位模式、b) 藉氫鍵作用所形成的三維結構。^[64e]

八、 $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{pcaph})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

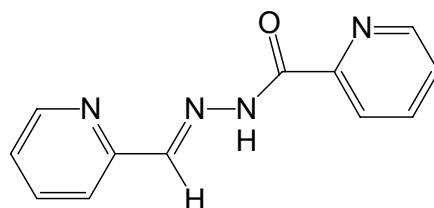
室溫下，藉著 Cd^{II} 和 dptz 配子緩慢擴散混合後，溶液會漸漸由深紫紅色轉為淡黃色；經過兩個多月後，就會有幾顆品質還不錯的晶體產生，不過產率並不高（式 4.8）。曾經嘗試改進合成的方法，

例如：加入少量雙氧水、放在光線充足的地方、更換溶劑種類等；
 試圖得到較多量的產物。但是，這個反應耗時甚久，影響的因素
 又不是很清楚，目前仍無法量產出來。



式4.8 化合物 **11** 的自組裝反應

因為 dptz 配子中間的芳香環上含有四個氮原子，這部分的結構比較不穩定，在室溫下就會發生變化，文獻上已經探討過相關的變化。^[66]在此背景下，本研究發現另外一種新型的變化，且藉由配子的轉變，產生一種含有多種官能基的新型態配子（圖 4.6）。



Pyridine-2-carboxylic acid pyridin-2-ylmethylene-hydrazide (H-pcaph)

圖 4.6 含多種官能基的新型配子 H-pcaph

今將文獻上所發現配子 dptz 的各種變化型態，整理如圖 4.7，
 以作比較；配子變化的反應機構詳見各參考資料。^[66]

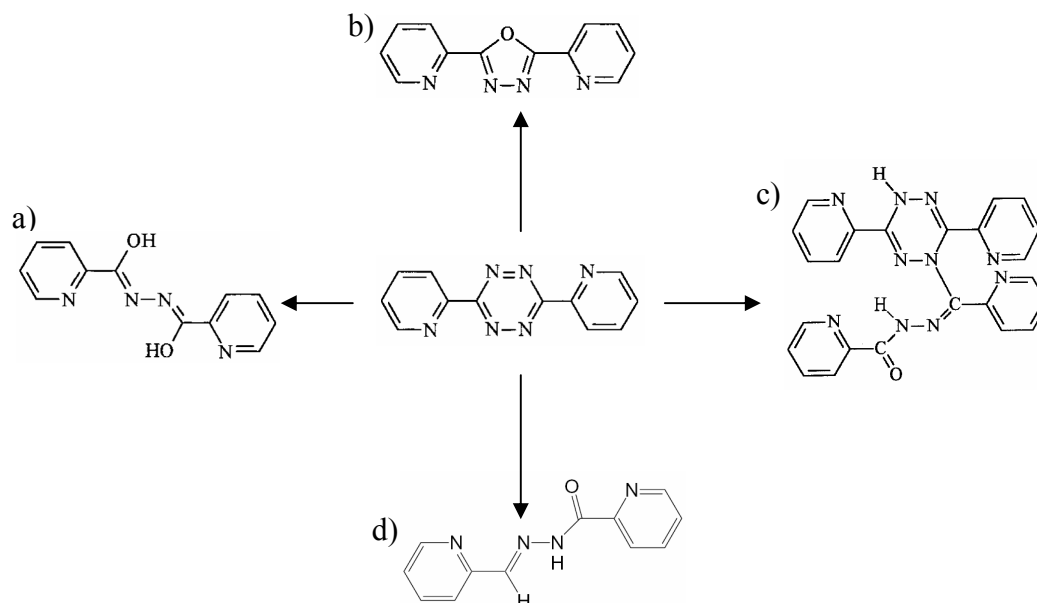


圖 4.7 配子 dptz 所變化的各種相關型態：a) ^[66a]、b) ^[66a]、c) ^[66b] 和 d)

文獻上，用水熱法或照光法來進行配位聚合物的反應時，也偶爾會發現配子轉變成另一種型態的現象，並同時成功地生成有趣的產物。這種同時、同步的 (*In situ*) 反應現象已經受到相當的重視，漸漸地成為一種合成含新型配位聚合物的有效方法。^[17,56,58c,72] 像最近的文獻上就有一些有趣的例子，^[72] 如圖 4.8 所示其中一個特別的例子。^[72a]

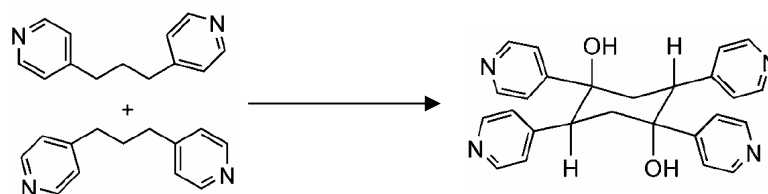


圖 4.8 配子 1,3-bpp 在水熱法反應中變成新型的配子

乙、結構分析和性質討論：

一、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]\cdot G\}_n$ (**2**, $G = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **3**, 不含 G)

經由 X-光單晶結構分析顯示：化合物 **2** 屬於三角晶系 (trigonal crystal system)、空間群為 $P\bar{3}1m$ 。化合物 **3** 和化合物 **2** 的結構類似，差別僅在客分子的有無。化合物 **4-6** 的結構也和化合物 **2** 類似，僅作結構分析。茲將化合物 **2** 和 **3** 的相關重要鍵長和鍵角列於表 4.1。

表 4.1 化合物 **2** 和 **3** 的重要鍵長和鍵角 (Å, deg)

2		3	
Cu1–O(1)	2.088(3)	Cu(1)–O(1)	2.088(2)
Cl(1)–C(2)	1.734(4)	Cl(1)–C(2)	1.734(3)
C(1)–O(1)	1.247(4)	C(1)–O(1)	1.251(2)
C(1)–C(2)	1.394(4)	C(1)–C(2)	1.395(2)
C(1)–C(1)#1	1.536(6)	C(1)–C(1)#1	1.531(4)
C(3)–N(1)	1.344(4)	C(3)–N(1)	1.341(2)
O(2)–H(3)	0.92(8)	O(2)–H(3)	1.08(7)
O(1)#1–Cu(1)–O(1)	77.6(1)	O(1)#1–Cu(1)–O(1)	77.76(7)
O(1)–Cu(1)–O(1)#2	175.4(1)	O(1)–Cu(1)–O(1)#2	175.37(8)
O(1)–Cu(1)–O(1)#3	98.90(9)	O(1)–Cu(1)–O(1)#3	98.76(5)
O(1)–Cu(1)–O(1)#5	84.8(1)	O(1)–Cu(1)–O(1)#5	84.87(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+y+1, y, -z$; #2: $-y+1, -x+1, -z$; #3: $-y+1, x-y, z$; #4: $-x+y+1, -x+1, z$; #5: $x, x-y, -z$; #6: $x-y, -y, z$; #7: y, x, z ; #8: $-y+1, -x+1, -z-1$.

分析了每一個銅金屬中心後得知，銅離子位於特殊的對稱點上 ($\text{SOF} = 0.33$)，有沿 c 軸方向的三轉軸和相互垂直的兩轉軸通過。每一個銅離子都被三個 CA 配子鉗合住了，因為有三轉軸的對稱關係， CuO_6 八面體的配位模式看起來就像螺旋槳的構形 (propeller-like arrangement, 圖 4.9)。

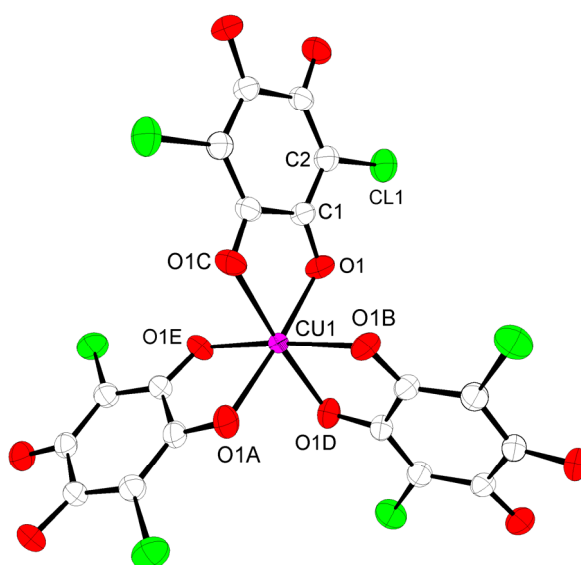


圖 4.9 化合物 2 中所含銅離子的配位環境 (30 % 的橢圓球)

水合質子 (hydronium, H_3O^+) 上的氧原子亦位於和銅離子完全相同的對稱位置上 ($\text{SOF} = 0.33$)，只是相對平移了 $4.593 \text{ \AA}$ (c 軸長的一半)。 H_3O^+ 上的三個氫原子有三轉軸的對稱關係，因為這種對稱關係，水合質子能直接和三個 phz 配子形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 強氫鍵的作用 ($\text{O}\cdots\text{N}$ 的距離為 $2.58(1) \text{ \AA}$ ， $\text{O}-\text{H}$ 的距離為 $0.92(8) \text{ \AA}$ ， $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 的角度為 $180.0(1)^\circ$)。^[31] 由於這種很強的氫鍵作用，所以

水合質子和三個 phz 配子的幾何關係也同樣形成像螺旋槳的構形了（圖 4.10）。

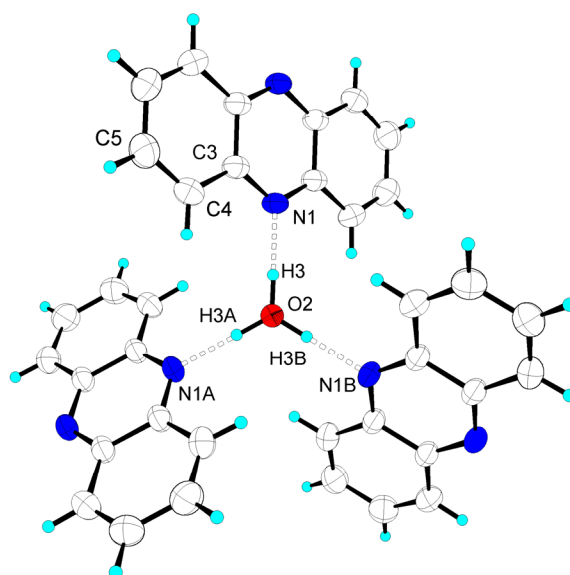


圖 4.10 化合物 2 中所含以水合質子為中心的螺旋槳構形

由於 Cu-CA 的配位鍵和 H_3O^+ -phz 的強氫鍵作用關係，兩種二維的 (6,3) 拓撲網狀結構就相映分別產生了^[37d]（圖 4.11a 和 4.11b）。Cu-CA 層是陰離子性的金屬-有機配位層 $[\text{Cu}_2(\text{CA})_3]^{2-}$ ； H_3O^+ -phz 層是藉氫鍵結合的陽離子性有機層 $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]^{2+}$ ，並各自形成規則的六角形蜂窩狀結構。又因為 CA 和 phz 的大小和長度相近，所以這兩種分別帶陰、陽離子性的二維網狀結構能夠很規則地交替堆疊成三維結構（圖 4.11c 和 4.11d）。這兩層很巧妙地藉由很完美的 π - π 堆疊關係，在延著 *c* 軸方向形成規則的一

維管狀孔道 (channels)，其孔徑大約有8 Å。由於形成了非常整齊的 π - π 堆疊關係，使得堆疊面和堆疊面之間的距離僅有約3.29 Å，這是一種很強的 π - π 堆疊作用力。[5b,65a]

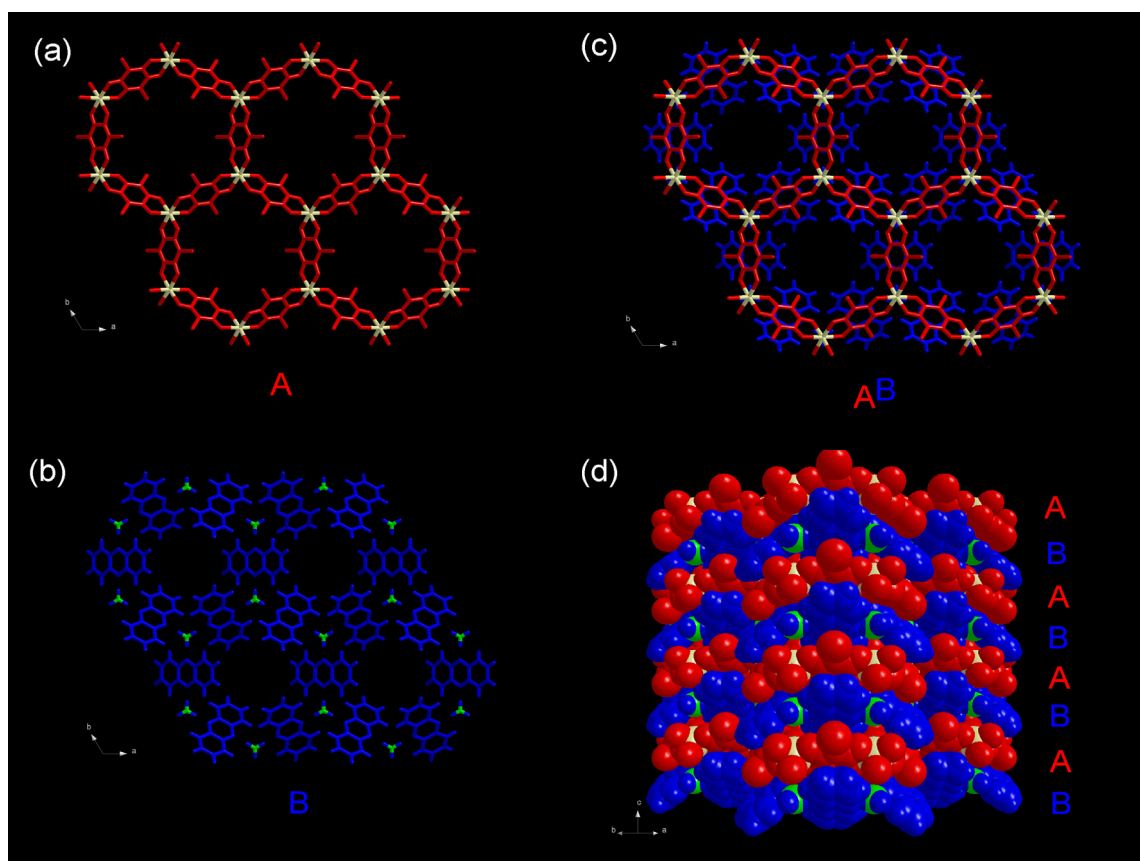


圖 4.11 化合物 2 的結構：a) $[\text{Cu}_2(\text{CA})_3]^{2-}$ ，金屬-有機配位層；
b) $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]^{2+}$ ，氫鍵-有機層； c) 沿 c 軸方向的前視圖； d) 側
視圖以顯示陰、陽離子層的 π - π 交互堆疊排列關係。 $\{ [\text{Cu}_2(\text{CA})_3]^{2-}$ ：
紅色層； $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]^{2+}$ ：藍色層； Cu^{II} ：黃色； H_3O^+ ：綠色}

仔細分析這兩層的結構，發現這兩種層狀結構的大小尺寸都很相近，各配子的芳香環間剛好能夠上、下卡在一起，形成

ABABAB 交互堆疊的模式 (圖 4.11c 和 4.11d)。這個結果顯現一種在晶體結構中相當特別的堆疊機制，這種特殊的關係，我們再以圖 4.12 表示，更清楚地呈現 Cu^{II} 和 H_3O^+ 的立體堆疊關係。

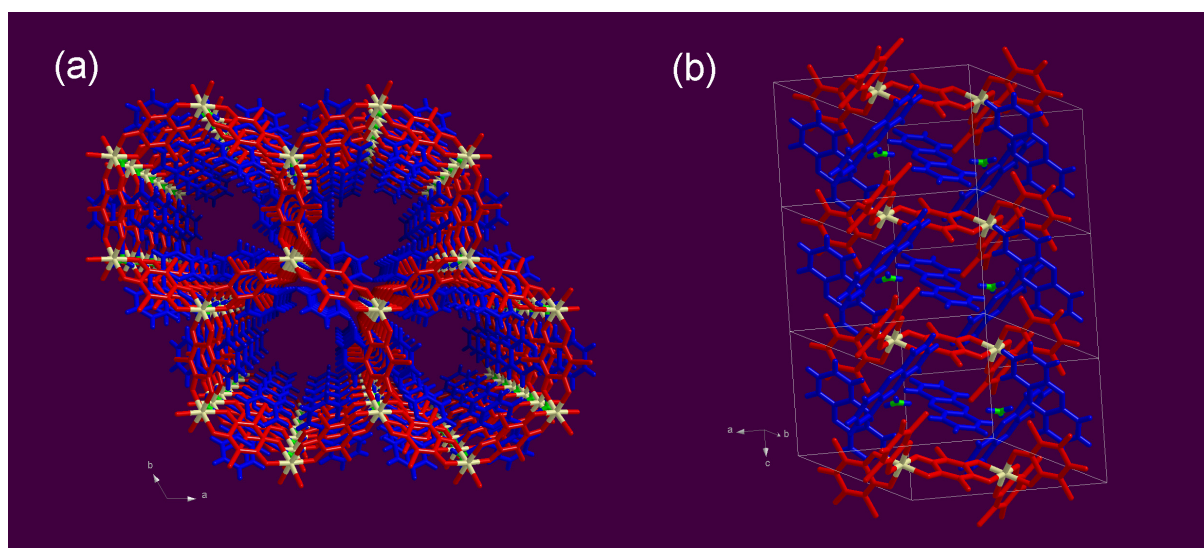


圖 4.12 化合物 2 的晶體堆積圖，用以表示近於完美的 π - π 堆疊關係：a) 延 c 軸方向顯示出的蜂窩狀孔道系統 (honeycomb channel system)； b) 以側視圖顯示 Cu^{II} 和 H_3O^+ 的立體堆疊關係。

從單晶結構分析只可以得到完整的主結構部分。由於孔徑較大的緣故，孔道中所含的客分子就較不規則了，這一點可以在殘餘電子密度圖 (D-map) 上看出結果。因此，再用熱重量分析法，對結構中所含客分子的種類和多寡作合理的推測。

經由熱重量分析 (TGA) 結果顯示，將樣品從室溫緩慢上升到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，約有 9.5 % 的重量減少，這是客分子先行失去所

造成的現象；而溫度上升超過約 200 °C 後，晶體結構就會快速分解了（圖 4.13）。

綜合以上結果，推測每單位化學式所含的客分子應為 $2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。不過，這種大孔道結構中所包含的客分子，在合成和長晶的時候就已經同時進入到結構中。所以，對每個不同的晶體來說，其結構中可能都會含有不同成分比例的溶劑分子，如丙酮、水、THF 等。

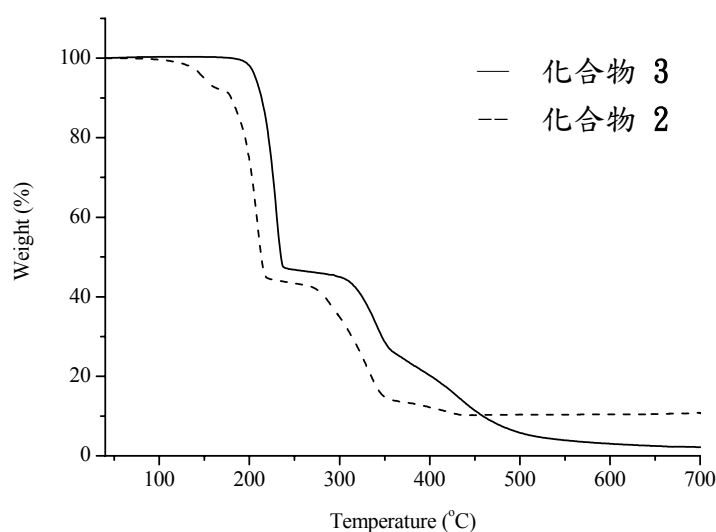


圖 4.13 化合物 2 和 3 的熱重量分析圖

由於化合物 2 的結構穩定並具有直徑達到約 8 Å 的大孔道，因此適合進行客分子的吸附和脫附實驗。選取一個形狀規則、品質良好的單晶，置於高度真空中，用以脫去孔道中的客分子。經過 24 小時後，觀察到晶體仍然保持著原來的六角柱狀，這即成為

化合物 **3**。經單晶結構分析結果得知，化合物 **3** 中的殘餘電子密度明顯下降了，顯示客分子確實離去很多。另外，取真空處理過所得到的化合物 **3**，並進行熱重量分析，結果直到約 190 °C，並沒有明顯的重量減輕，顯示客分子可以在高度真空下被脫去了（圖 4.13）。我們嘗試將真空處理過的化合物 **3** 之單晶，分別浸入各種溶劑中，例如：苯、甲苯、氯苯、正己烷或氯仿等，試圖得到含有不同客分子的化合物單晶結構。也想藉此探知這種結構對形狀和性質不同的客分子，是否具有分子辨識的效果。然而，因為孔洞大的緣故，從單晶結構分析結果來看，孔洞中的殘餘電子密度仍然無法顯示是否含有規則排列的其他種分子。這種結果應該是一種規則主結構中含有不規則部分的結構，即晶體結構中含有類似液態的結構。

最後我們也對這種特殊排列的結構進行磁性測量，分析的結果顯示銅離子和銅離子間有弱的反鐵磁交互作用，詳見附錄一。

綜合來看，化合物 **2** 具有很牢固、穩定的結構，由蜂窩形的二維網狀陽離子層和陰離子層交互堆疊而成。結構含有一維、兩端開口的孔道，並允許在客分子移除後，主結構仍維持得十分完整。這種孔洞結構具有客分子的吸附和脫附、或是催化反應方面應用的發展。

二、 $\{[M_2(CA)_3][(H_3O)_2(phz)_3] \cdot G\}_n$ ($M = Cd$, 4; $M = Zn$, 5; $M = Co$, 6; $G = 2CH_3COCH_3 \cdot 2H_2O$) 和化合物 2–3 的結構比較

雖然這一系列化合物的結構大體上是類似的，差別只在陰離子層的金屬配位中心不同而已；然而，可顯示出來這一系列結構是可以更換不同的金屬中心，其結構和性質是可以調控的。現在將化合物 2–6 的重要鍵長和鍵角整理如表 4.2。從表中顯示，若金屬中心改為 Cd^{II} ，則孔洞的直徑可以稍微加大一點，或許可以容許更多或種類不同的客分子進入。而換了其他的金屬中心，磁性可以稍被調整，這方面的性質變化可以在未來作進一步的研究。

表 4.2 化合物 2–6 的重要鍵長和鍵角比較 ($\text{\AA}$, deg)

化合物(M)	2 (Cu)	3 (Cu)	4 (Cd)	5 (Zn)	6 (Co)
M1–O(1)	2.088(3)	2.088(2)	2.264(3)	2.099(3)	2.096(3)
Cl(1)–C(2)	1.734(4)	1.734(3)	1.737(4)	1.738(5)	1.732(6)
C(1)–O(1)	1.247(4)	1.251(2)	1.247(4)	1.250(4)	1.258(5)
C(1)–C(2)	1.394(4)	1.395(2)	1.393(4)	1.389(4)	1.401(5)
C(1)–C(1)#1	1.536(6)	1.531(4)	1.539(6)	1.546(7)	1.527(8)
C(3)–N(1)	1.344(4)	1.341(2)	1.343(4)	1.345(5)	1.320(5)
O(2)–H(3)	0.92(8)	1.08(7)	0.88(7)	0.9300	0.9300
O(1)–M(1)–O(1)'	77.6(1)	77.76(7)	72.9(1)	78.0(1)	77.8(2)
O(1)–M(1)–O(1)''	175.4(1)	175.37(8)	173.7(1)	174.4(1)	175.7(2)
O(1)–M(1)–O(1)'''	98.90(9)	98.76(5)	102.21(8)	97.9(1)	98.9(1)
O(1)–M(1)–O(1)''''	84.8(1)	84.87(9)	82.9(1)	86.5(2)	84.5(2)

三、 $\{[\text{Cd}_3(\text{CA})_3(\text{dptz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{THF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7)

經由 X-光單晶結構分析顯示：化合物 7 屬於單斜晶系 (monoclinic crystal system)、空間群為 $C2/c$ 。每個非對稱單元含有 1.5 個 Cd^{II} 、1.5 個 CA、1 個 dptz 配子、1 個配位水、1 個 THF 和 3.5 個水分子。分析兩種鎘金屬中心顯示，Cd1 在普通位置上 (general position)，而 Cd2 則位於特殊位置上 ($\text{SOF} = 0.5$)，並有一個兩轉軸通過。Cd1 被兩個 CA 配子和一個 dptz 配子鉗合住，另外又含一個配位水，形成 CdN_2O_5 的七配位模式；Cd2 則被兩個 CA 配子和兩個 dptz 配子共同鉗合住，形成 CdN_4O_4 的八配位型態 (圖 4.14)。

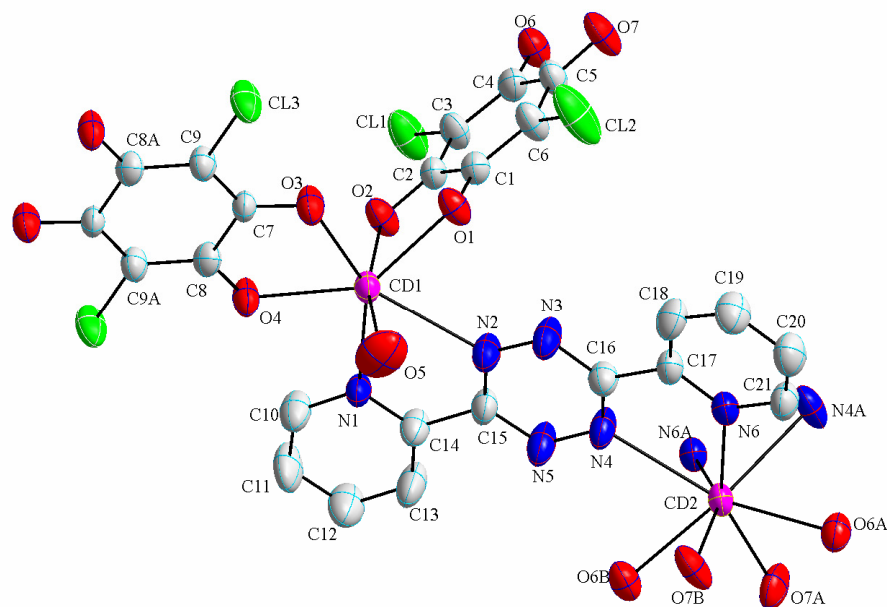


圖 4.14 化合物 7 中，鎘離子的配位環境 (30 % 的橢圓球)

由兩個鎘金屬中心的配位環境來看，配位數愈高，配子所受的立體障礙就愈大。在八配位的環境下，Cd–O 和 Cd–N 的鍵長明顯比七配位時要長。茲將化合物 **7** 的相關重要鍵長和鍵角列於表 4.3，以作為比較之用。除了配位數的高低會產生立體障礙外，無論是 CA 或 dptz 配子都雙鉗合橋接在不同的鎘金屬中心上，以形

表 4.3 化合物 **7** 的重要鍵長和鍵角(Å, deg)

Cd(1)–O(1)	2.272(4)	Cd(2)–O(6)	2.395(4)
Cd(1)–O(2)	2.307(4)	Cd(2)–O(7)	2.347(5)
Cd(1)–O(3)	2.402(4)	Cd(2)–N(4)	2.621(5)
Cd(1)–O(4)	2.295(4)	Cd(2)–N(6)	2.442(5)
Cd(1)–O(5)	2.297(4)	C(1)–O(1)	1.249(7)
Cd(1)–N(1)	2.439(5)	C(2)–O(2)	1.270(7)
Cd(1)–N(2)	2.598(5)	C(4)–O(6)	1.244(7)
C(1)–C(2)	1.539(9)	C(5)–O(7)	1.238(7)
C(1)–C(6)	1.383(9)	C(7)–O(3)	1.248(7)
C(2)–C(3)	1.391(8)	C(8)–O(4)	1.268(7)
C(4)–C(5)	1.557(9)	C(7)–C(8)	1.509(8)
C(4)–C(3)	1.386(9)	C(7)–C(9)	1.388(8)
C(5)–C(6)	1.381(9)	C(8)–C(9)#1	1.378(8)
O(1)–Cd(1)–O(2)	71.7(2)	O(6)#1–Cd(2)–O(7)#3	68.2(2)
O(3)–Cd(1)–O(4)	68.7(1)	N(4)–Cd(2)–N(6)	64.1(2)
N(1)–Cd(1)–N(2)	65.3(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 1$ #2 $x, y + 1, z$ #3 $-x + 1, y - 1, -z + 3/2$
#4 $x, y - 1, z$ #5 $-x + 1, y, -z + 3/2$

成聚合狀態的結構，這樣的結果會使得整體配子的立體障礙更大。由表 4.3 可以看出來，對長度較長、且可以略微旋轉的 dptz 配子來說，其中 Cd–N 的鍵長較長、且並不對稱{Cd1–N1 = 2.439 Å, Cd1–N2 = 2.598 Å, Cd2–N6 = 2.442 Å, Cd2–N4 = 2.621 Å}。這樣的扭曲結果會造成局部的鉗合作用較弱，不過也因為形成聚合結構的緣故，結構仍然能穩定存在。

由於 CA 和 dptz 兩種配子均能以雙鉗合、橋接方式將鎘金屬中心連結住的緣故，化合物 7 就形成了具有孔洞的二維網狀結構（圖 4.15）。這個二維網狀結構含有兩種孔洞，大小分別為 $16.31 \text{ Å} \times 8.48 \text{ Å}$ 和 $8.48 \text{ Å} \times 7.90 \text{ Å}$ （Cd–Cd 的最短距離），屬於微孔洞的大小。

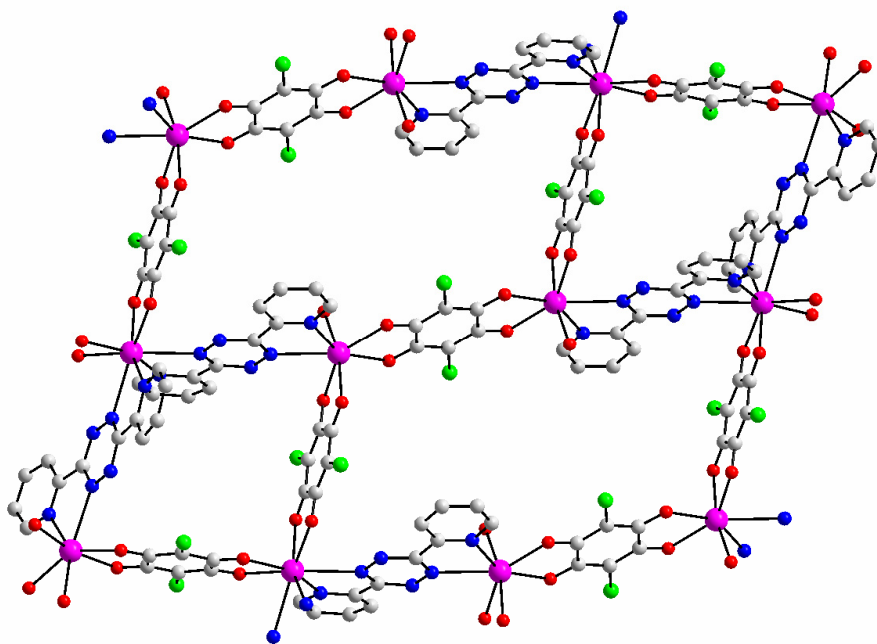


圖 4.15 化合物 7 的二維網狀結構

分析這個二維網狀結構的拓撲關係發現：這是包含了兩種連接點（nodes）的結構，連接數（connectivities）分別為 3 和 4。一般來說，含一種連接點的網狀結構是很常見的，無論是連接點數為 3 或 4 都是如此（圖 4.16）；^[23b] 然而，這種同時含有這兩種連

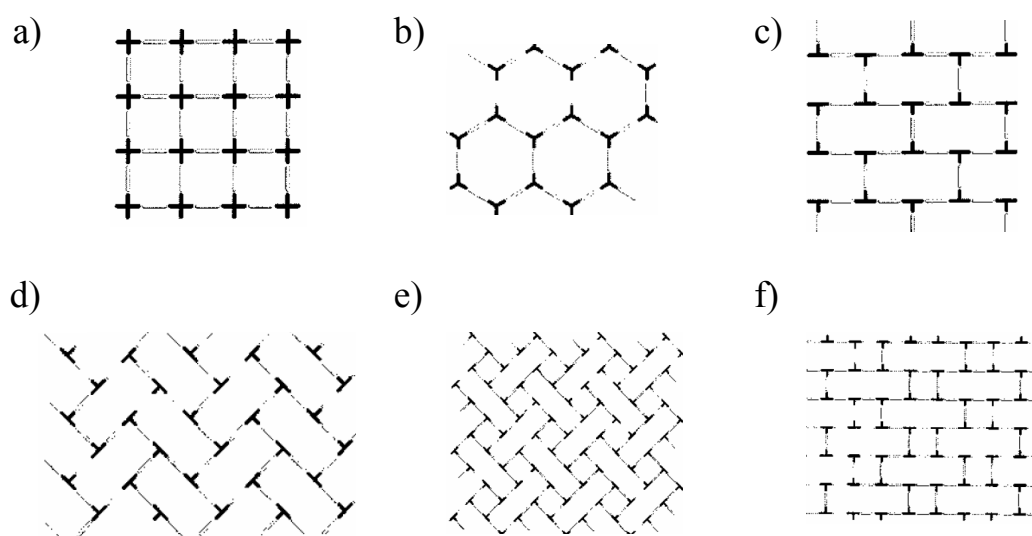


圖 4.16 常見的二維網狀拓撲結構：a)方格型，b)蜂窩型，c)磚牆型，d)鯪魚骨型，e)互織型，f)長短磚型。

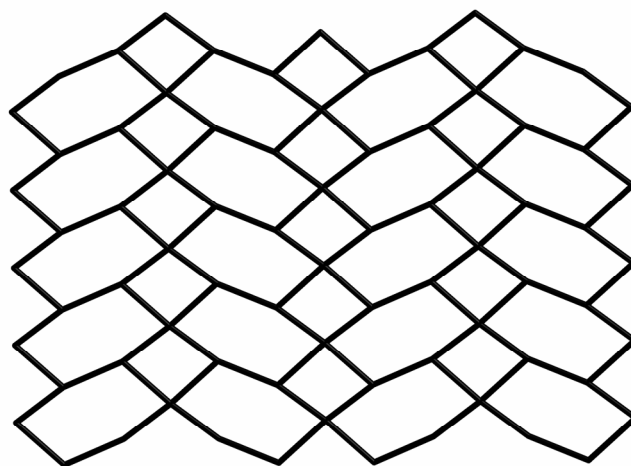


圖 4.17 化合物 7 的簡化拓撲結構

接點的二維結構卻是很不常見的。化合物 7 的結構簡化後，其拓撲結構可以表示如圖 4.17。^[23b]

這種二維層狀結構相互堆疊後，就形成了三維的結構（圖 4.18）。由於每一層的結構都含有兩種大小不同的孔洞，在層與層堆疊時，孔洞是相互交錯的，以滿足最穩定的堆疊結構。仔細分析層和層的堆疊情形，並未發現層和層之間有明顯的 π - π 堆疊關係，由各層孔洞結構相互嵌合就可以穩定結構了。

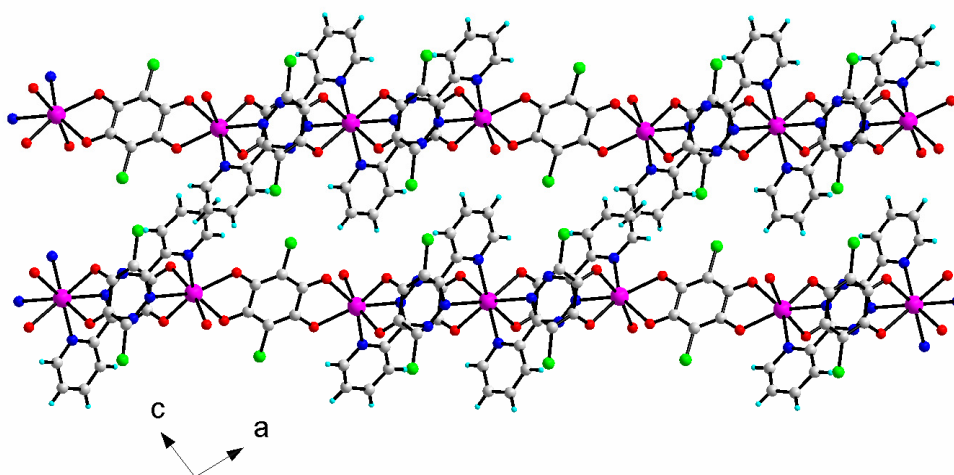


圖 4.18 化合物 7 的二維層狀結構堆疊圖（沿 b 軸方向）

雖然層和層之間的堆疊會使得孔道被遮蔽掉一部份，然而堆疊後的孔道大小仍有約 $8.48 \text{ \AA} \times 7.90 \text{ \AA}$ （圖 4.19a）。若沿著和孔道平行的方向看過去，這個結構的孔洞可以容納相當多的溶劑客分子（每個單元晶格含有 8 個 THF 分子和 28 個水分子），如圖 4.19b 所示。值得注意的是，較大的 THF 分子皆位於較大的孔洞之中，

而較小的水分子則可以分別存在於大孔洞或小孔洞的空隙中；這是孔洞對客分子產生辨識效果所造成的現象。

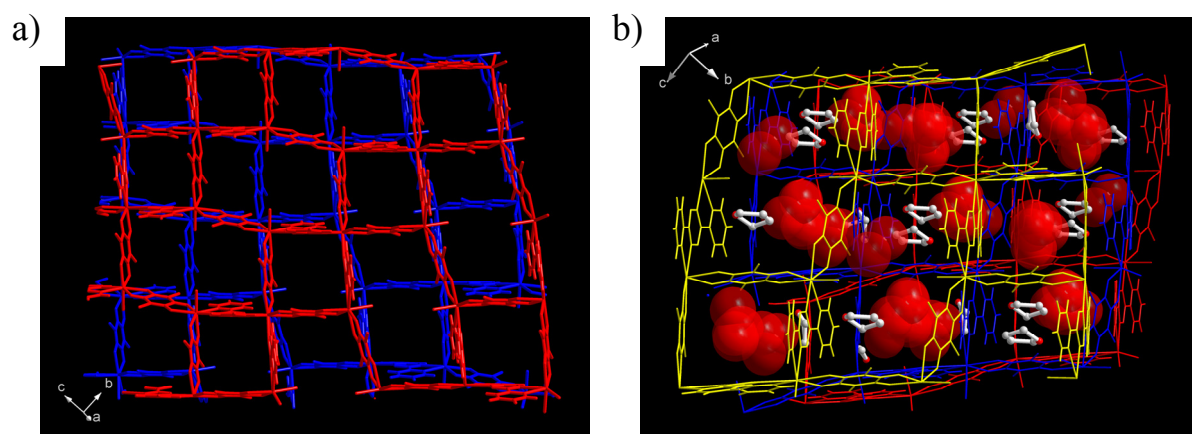


圖 4.19 化合物 7 的堆疊圖，a)被半遮蔽的孔道，b)孔道中的客分子。

利用 PLATON 程式分析顯示，在化合物 7 中，每個單元晶格含有 $3063 \text{ \AA}^3$ 的孔洞空間體積 (extra-framework volume)，佔單元晶格總體積 $7241 \text{ \AA}^3$ 的 42.3 %。另外用 PLATON/CAVITY 程式計算發現，局部的孔洞結構中容許許多直徑達 $5.14 \text{ \AA}$ 的凡得瓦球填入其中。

綜合來說，化合物 7 是一個多孔性的二維網狀配位聚合物，其中含有兩種大小不同的孔洞，具有客分子吸附-脫附、晶體動力學或分子辨識方面應用的發展潛力。

四、 $\{[\text{Cu}_2(\text{CA})_2(2, 2'\text{-bpym})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (8)

經由 X-光單晶結構分析顯示：化合物 **8** 屬於三斜晶系(triclinic crystal system)、空間群為 $P\bar{1}$ 。每個非對稱單元含有 1 個 Cu^{II} 、1 個 CA、0.5 個 2, 2'-bpym 配子和 1 個 DMF 客分子。銅金屬配位中心位於一般位置上，由兩個 CA 配子和一個 2,2'-bpym 配子鉗合住，形成 CuN_2O_4 六配位、扭曲八面體的型態（圖 4.20），這種六配位的結構是較為常見的。相較於化合物 **7** 所具有的高配位數，這個結構顯示的立體障礙就較小了，相關重要的鍵長和鍵角整理如表 4.4 所示。這種連接節點均為三的結構，很自然地形成了二維、蜂巢狀的孔洞構形，這種構形類似化合物 **2** 的拓撲結構（即屬於(6,3)-topology），圖 4.21a）。

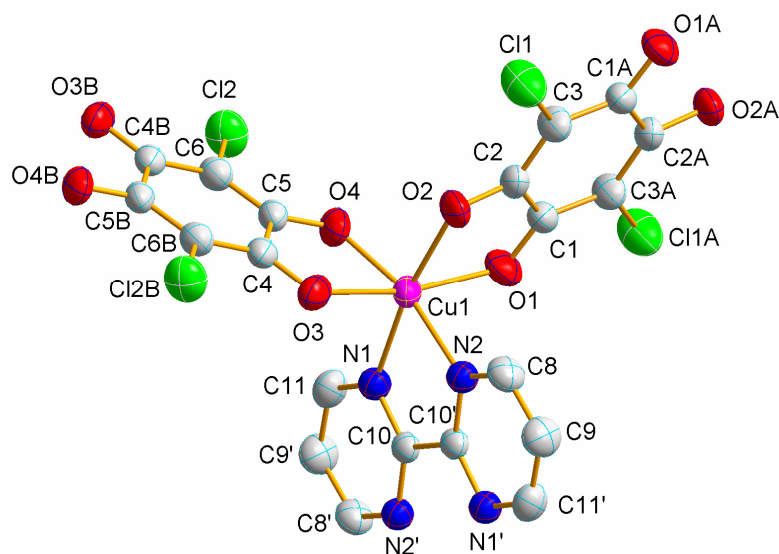


圖 4.20 化合物 **8** 中，銅離子的配位環境（30 % 的橢圓球）。

表 4.4 化合物 **8** 的重要鍵長和鍵角(Å, deg)

Cu(1)–O(1)	2.135(3)	Cu(1)–O(4)	2.015(3)
Cu(1)–O(2)	2.034(4)	Cu(1)–N(1)	2.108(4)
Cu(1)–O(3)	2.134(3)	Cu(1)–N(2)	2.086(3)
C(1)–C(2)	1.532(6)	C(1)–C(3)#3	1.400(6)
C(1)–O(1)	1.250(5)	C(2)–C(3)	1.382(6)
C(2)–O(2)	1.266(5)	C(4)–C(6)#2	1.399(6)
C(4)–C(5)	1.536(6)	C(5)–C(6)	1.377(6)
C(4)–O(3)	1.258(5)	C(3)–Cl(1)	1.731(5)
C(5)–O(4)	1.259(5)	C(6)–Cl(2)	1.734(4)
O(1)–Cu(1)–O(2)	78.3(1)	N(1)–Cu(1)–N(2)	79.4(1)
O(3)–Cu(1)–O(4)	79.3(1)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

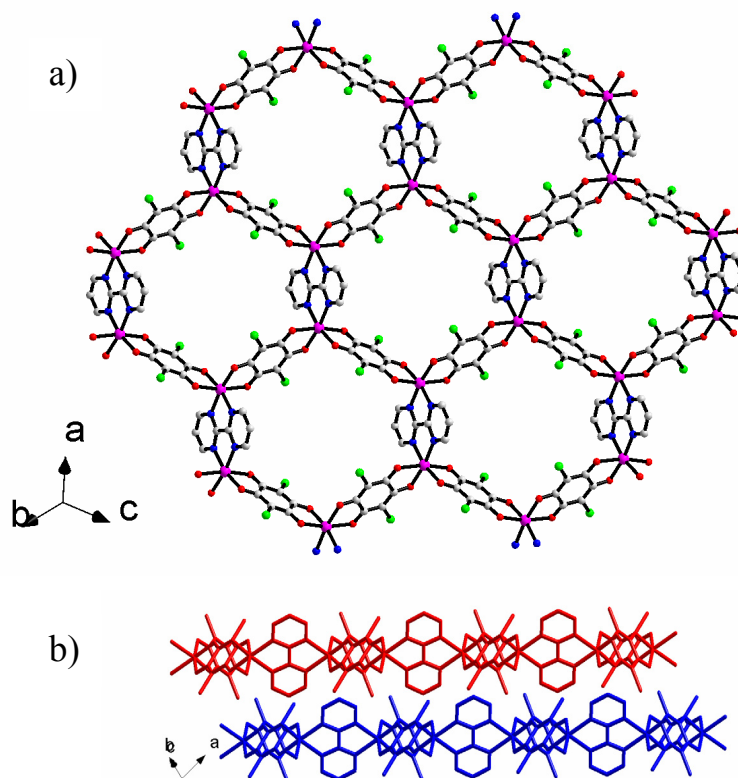


圖 4.21 化合物 **8** 的結構，a)二維蜂巢型，b)層層堆疊圖。

從圖 4.21 可以發現，因為金屬配位中心被兩種尺寸大小不同的配子鉗合住，所以形成的六角形孔洞會略有扭曲；由 CA 相連的 Cu–Cu 距離為 7.92 Å，而由 2,2'-bpym 相連的 Cu–Cu 距離為 5.60 Å，整體來說，結構形狀仍維持得相當好。這個二維層狀結構可相互堆疊形成三維的結構（圖 4.21b），這個結構的堆疊情況和化合物 **7** 不同，層和層彼此間不會錯開，而會作完全重複上下的堆疊。這樣堆疊的結果產生了很規則的一維孔道，其直徑約為 6 Å（考慮凡得瓦半徑後）；電中性的 DMF 分子就規則地排列在孔道中（圖 4.22）。不過因為層和層之間距離較遠（約 9 Å），在結構中並未現有較明顯的 π - π 堆疊作用關係。

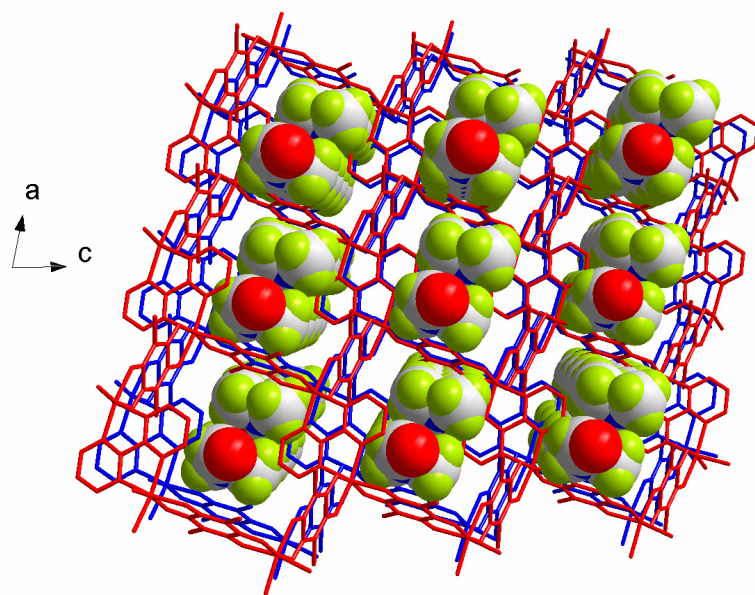


圖 4.22 化合物 **8** 中填充 DMF 客分子後的結構堆積圖，顯示層和層之間規則的上下完全重疊之排列關係。

文獻上已經發現和化合物 **8** 同型的結構，差別只是在金屬離子不同而已，不過僅了作磁性和結構方面的研究。^[64f] 我們可以進一步探知這種結構在分子辨識、客分子吸附和脫附等方面應用的潛力。

五、 $\{[\text{Cd}_6(\text{CA})_9] \cdot (\text{H-1,3-bpp})_4 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4\}_n$ (**9**)

經由 X-光單晶結構分析顯示：化合物 **9** 屬於單斜晶系 (monoclinic crystal system)、空間群為 $C2/m$ 。每個非對稱單元含有 1.5 個 Cd^{II} 、2.25 個 CA 配子、1 個未配位的 H-1,3-bpp 配子、1 個

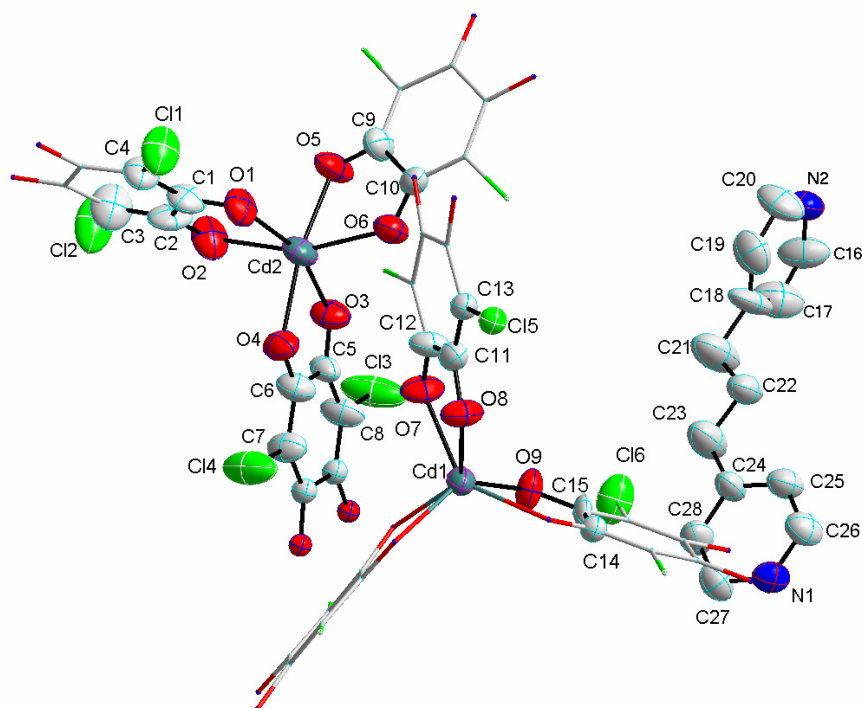


圖 4.23 化合物 **9** 中所含鎘離子的配位環境和 1,3-bpp 配子 (30 % 的橢圓球)

CH₃CN、0.5 個 H₃O⁺ 和 2 個水分子。分析兩種鎘金屬中心顯示，Cd1 位在特殊位置上 (SOF = 0.5)，並有一個兩轉軸通過，而 Cd2 則位於普通位置上。無論 Cd1 和 Cd2 都被三個 CA 配子鉗合住，形成 CdO₆ 六配位、扭曲的八面體型態 (圖 4.23)。化合物 9 的相關重要鍵長和鍵角，整理於表 4.5。

表 4.5 化合物 9 的重要鍵長和鍵角(Å, deg)

Cd(1)–O(7)	2.26(1)	C(5)–O(3)	1.27(2)
Cd(1)–O(8)	2.316(9)	C(6)–O(4)	1.28(2)
Cd(1)–O(9)	2.250(9)	C(11)–C(12)	1.53(2)
Cd(2)–O(1)	2.27(1)	C(11)–O(8)	1.27(2)
Cd(2)–O(2)	2.27(1)	C(12)–O(7)	1.25(2)
Cd(2)–O(3)	2.28(1)	C(1)–C(4)	1.39(2)
Cd(2)–O(4)	2.27(1)	C(2)–C(3)	1.40(2)
Cd(2)–O(5)	2.27(1)	C(9)–C(10)	1.55(2)
Cd(2)–O(6)	2.28(1)	C(9)–O(5)	1.24(2)
C(1)–C(2)	1.57(2)	C(10)–O(6)	1.24(2)
C(1)–O(1)	1.26(2)	C(14)–C(14)#1	1.53(3)
C(2)–O(2)	1.24(2)	C(14)–O(9)	1.28(2)
C(5)–C(6)	1.51(2)	C(14)–O(9)#	1.28(2)
O(7)–Cd(1)–O(8)	71.7(3)	O(3)–Cd(2)–O(4)	72.3(4)
O(9)–Cd(1)–O(9) #1	68.7(1)	O(5)–Cd(2)–O(6)	71.8(4)
O(1)–Cd(2)–O(2)	72.9(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x + 1, y, -z$ #2 $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$ #3 $x - 1/2, -y + 1/2, z$
 #4 $x, -y, z$ #5 $x, -y + 1, z$ #6 $x + 1/2, -y + 1/2, z$

由於 Cd-CA 所具有的六配位模式，所以化合物 **9** 形成了和化合物 **2** 相同的陰離子層結構，同樣是具有 (6,3) 拓撲形式的二維網狀結構；而前述化合物 **2** 的二維結構恰巧有 H_3O^+ -phz 所形成的陽離子層共同作堆疊。在化合物 **9** 中，則無法以這種機制堆疊，產生規則的一維孔道結構系統。配子 1,3-bpp 被質子化，形成 H-1,3-bpp 陽離子存在於結構的孔洞中，孔洞中也含有 H_3O^+ 以共同平衡電荷。所以化合物 **9** 是一種陰離子性的層狀孔洞結構，而陽離子則位在孔洞之中（圖 4.24）。

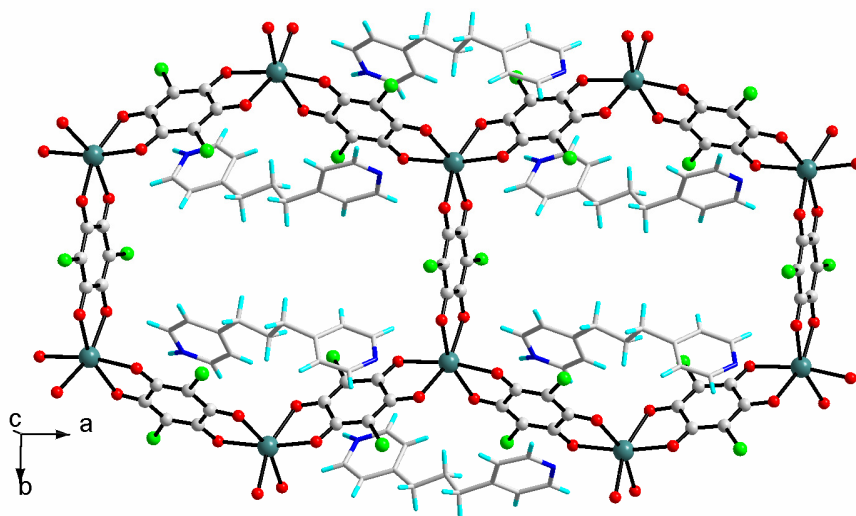


圖 4.24 化合物 **9** 的孔洞中含有 H-1,3-bpp 配子

因為二維網狀的主結構均為陰離子性，故在相互堆疊時，蜂窩狀的孔洞會錯開，以減少負電荷間的排斥力。而配子 H-1,3-bpp

則是以兩兩成對 (dimers)、藉由氫鍵的作用相互連接在一起 (圖 4.25)。為了平衡電荷，孔洞中還必須含有 H_3O^+ 才行，也允許其他種的客分子在孔洞中，不過這一部分就較難用晶體繞射的方式作完全的瞭解了。

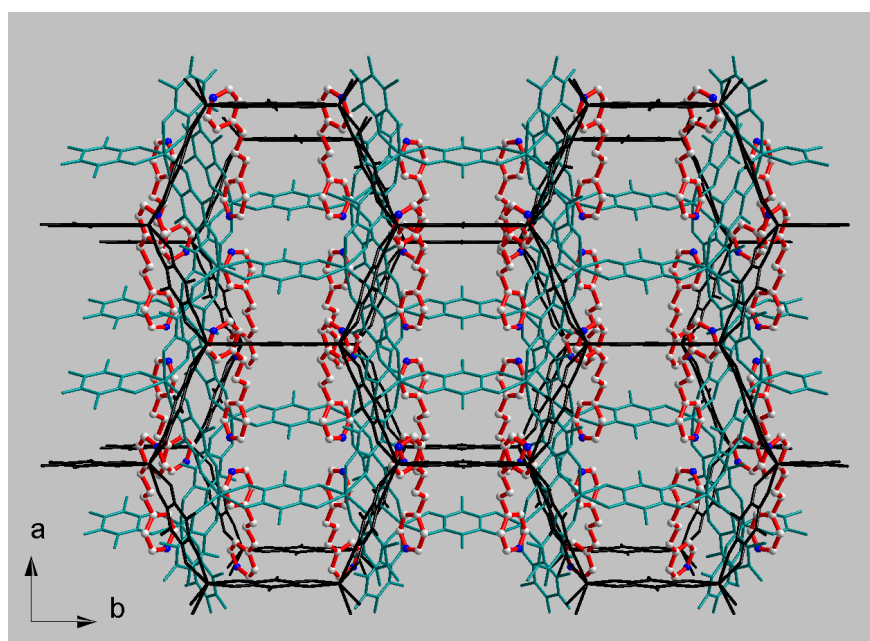


圖 4.25 化合物 9 中錯開的二維網狀結構、和其中所含 H-1,3-bpp 配子的二聚合體。

再仔細分析這個純陰離子性的層狀聚合物結構發現，每兩層會相互重疊在一起，兩層的孔洞中會有 H-1,3-bpp 配子在其中；而再向上或向下一層則是相互錯開的，且其孔洞中並不含 H-1,3-bpp 配子 (圖 4.25–26)。這種層和層堆疊的方式為 ABBABBABB 的型態，其調控的因子似乎就是 H-1,3-bpp 配子雙聚物是否存在孔洞之中了。

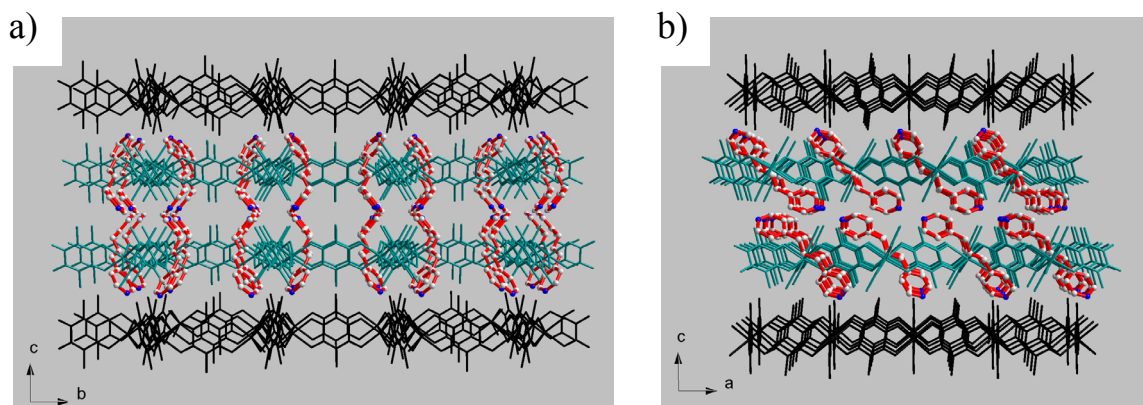


圖 4.26 化合物 9 中 ABBABB 的堆疊結構，a) 沿 *a* 軸，b) 沿 *b* 軸。

這種層狀結構的堆疊機制是比較不常見的！晶體工程上，能利用孔洞中所含有的離子或中性客分子當作模版（templates），用以調控結構形態的機制是晶體結構設計時相當重要的一種方法。

六、 $\{[\text{Cd}(\text{CA})_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\}_n$ (10)

經由 X-光單晶結構分析顯示：化合物 **10** 屬於四方晶系 (tetragonal crystal system)、空間群為 $I4_1/a$ 。每個非對稱單元含有 0.25 個 Cd^{II} 、0.5 個 CA 配子和 0.5 個 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ 陽離子。鎘金屬配位中心位於特殊位置上 ($\text{SOF} = 0.25$)，有一個四轉軸通過，並被四個 CA 配子鉗合住，形成 CdO_8 的八配位型態 (圖 4.27)。這種高配位型態所產生的立體障礙較大， $\text{Cd}-\text{O}$ 的鍵長相較於六配位的結構都是比較長的。文獻上，這種含 CA 配子的八配位配位聚合物結構是較少見的。^[63] 相關重要的鍵長和鍵角整理如表 4.6 所示。

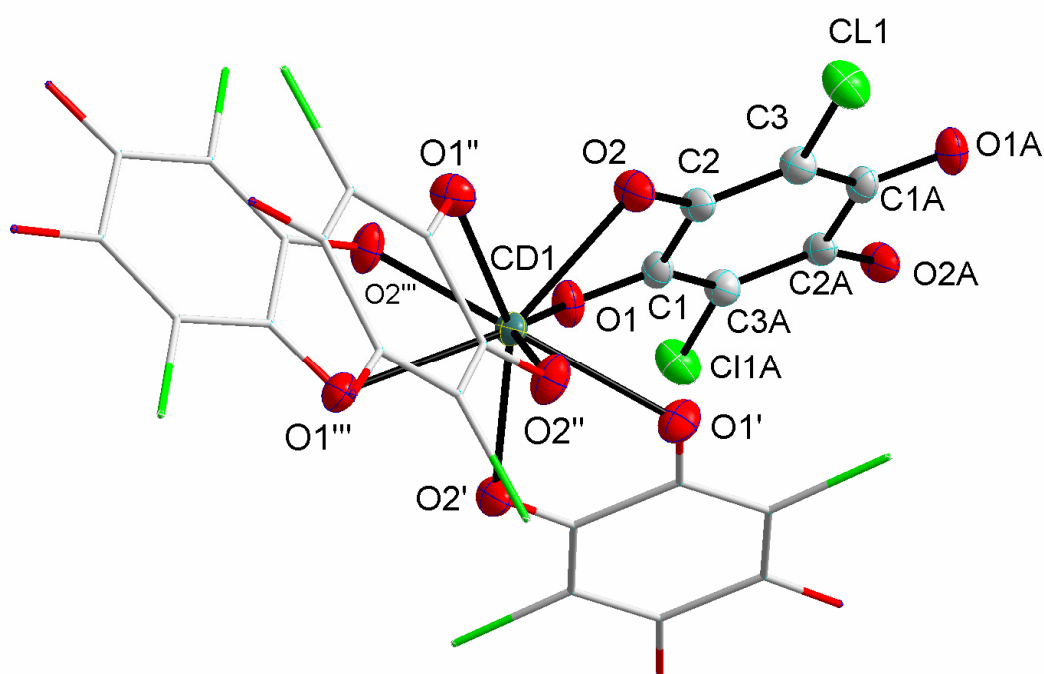


圖 4.27 化合物 **10** 中所含鎘離子的配位環境 (30 % 的橢圓球)

表 4.6 化合物 **10** 的重要鍵長和鍵角(Å, deg)

Cd(1)–O(1)	2.443(2)	Cd(1)–O(2)	2.355(2)
C(1)–C(2)	1.533(3)	C(2)–C(3)	1.382(3)
C(1)–O(1)	1.243(3)	C(3)–Cl(1)	1.741(2)
C(2)–O(2)	1.268(2)		
O(1)–Cd(1)–O(2)	66.98(6)		

CA 配子皆以雙鉗合橋接的方式和 Cd^{II} 相連接，這樣的結果使得化合物 **10** 成為一個三維、鑽石型的網狀結構，結構中每六個 Cd^{II} 會被 CA 相連成一個環狀結構（圖 4.28）。這種連接點為四的鑽石型結構具有三維、互穿的孔道系統，屬於多孔性的結構類型（圖 4.29）。化合物 **10** 這個結構是陰離子性的，孔道中只含有二甲胺根陽離子，並無其他容易吸附或脫附的電中性客分子存在其中（圖 4.30）。

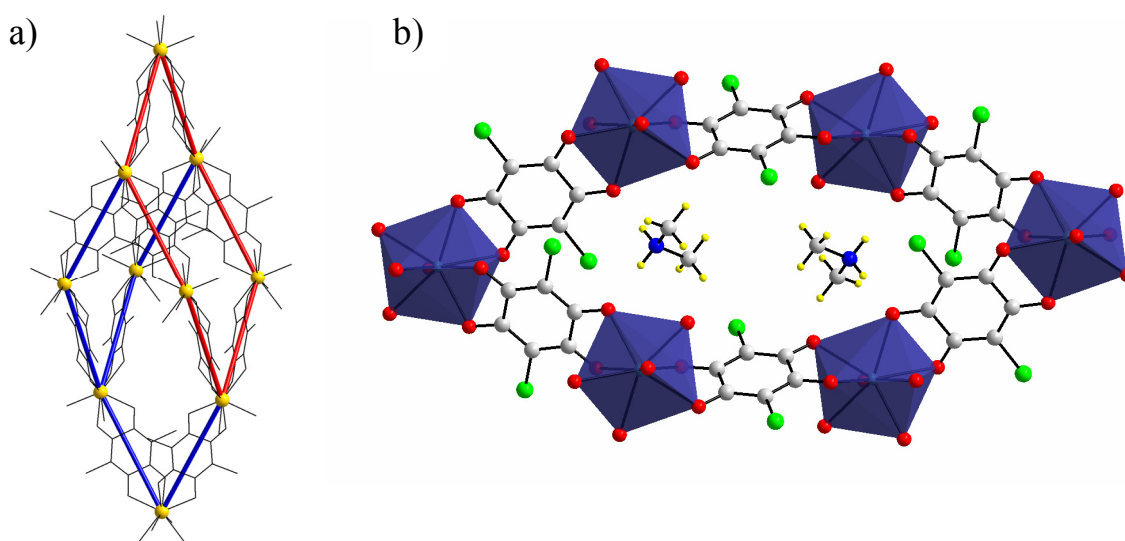


圖 4.28 化合物 **10** 的局部結構，a) 鑽石型孔洞、b) 六環部分結構和其中的二甲胺根陽離子。

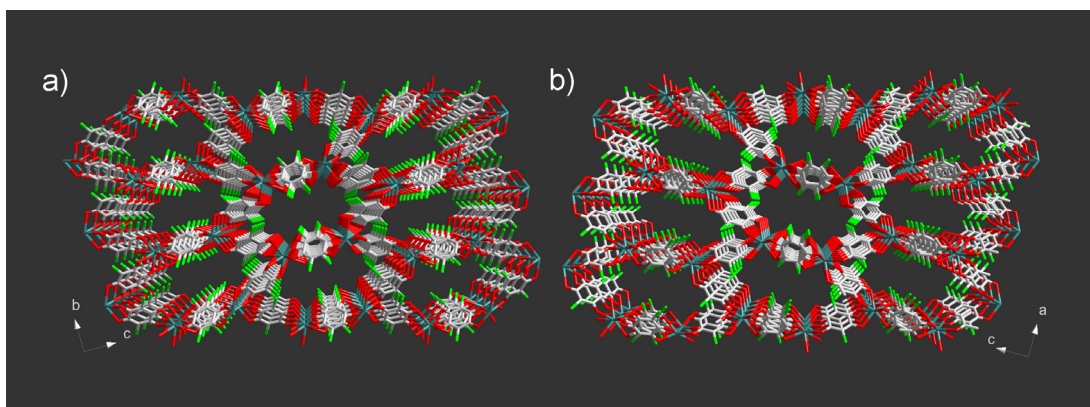


圖 4.29 化合物 **10** 所具有的互穿孔道系統，a)沿 a 軸，b)沿 b 軸。

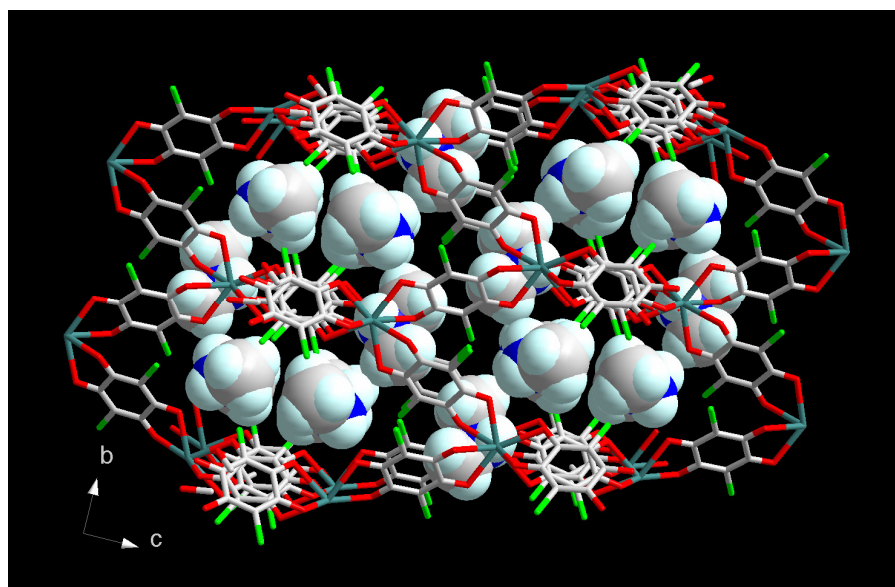


圖 4.30 化合物 **10** 所具有的陰離子性主結構和孔道中的二甲胺根陽離子（沿 a 軸）。

這種三維互穿孔道系統四通八達，類似多孔性的泡沸石結構，其中所含的陽離子可能具有離子交換的作用，這一點是可以進一步作研究的。

七、 $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{pcaph})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

經由 X-光單晶結構分析顯示：化合物 11 屬於三斜晶系 (triclinic crystal system)、空間群為 $P\bar{1}$ 。每個非對稱單元含有 2 個 Cd^{II} 、2 個 Cl^- 和 2 個 pcaph^- 配子。每個鎘金屬配位中心分別都被兩個 pcaph 配子鉗合住，分別形成 $\text{Cd}(1)\text{ClN}_4\text{O}$ 和 $\text{Cd}(2)\text{ClN}_3\text{O}_2$ 六配位、扭曲的八面體型態。每個 pcaph 配子都具有五個可用來配位的原子，加上配子中間的單鍵又可以旋轉，因此配子能夠分別以順型 (syn-) 和反型 (anti-) 與 Cd^{II} 配位，形成一個四核矩形分子 (molecular rectangle, 圖 4.31)。這個矩形分子的中心點含有一個對稱中心 (inversion center)，故非對稱單元僅為整個分子的一半。相關重要的鍵長和鍵角整理如表 4.7 所示。

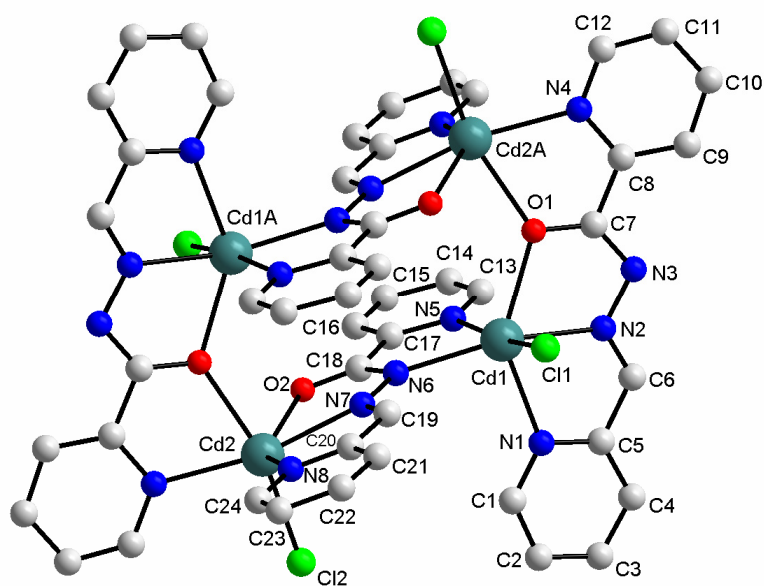


圖 4.31 化合物 11 的四核矩形分子結構

表 4.7 化合物 **11** 的重要鍵長和鍵角(Å, deg)

Cd(1)–N(1)	2.425(9)	Cd(2)–N(4)	2.326(8)
Cd(1)–N(2)	2.320(9)	Cd(2)–N(7)#1	2.336(7)
Cd(1)–N(5)	2.40(1)	Cd(2)–N(8)#1	2.428(9)
Cd(1)–N(6)	2.286(8)	Cd(2)–O(1)	2.336(7)
Cd(1)–O(1)	2.368(6)	Cd(2)–O(2)#1	2.365(8)
Cd(1)–Cl(1)	2.508(3)	Cd(2)–Cl(2)	2.476(3)
C(1)–N(1)	1.33(2)	C(13)–N(5)	1.33(2)
C(5)–N(1)	1.34(1)	C(17)–N(5)	1.35(1)
C(5)–C(6)	1.47(2)	C(17)–C(18)	1.51(2)
C(6)–N(2)	1.26(1)	C(18)–N(6)	1.34(1)
N(2)–N(3)	1.38(1)	N(6)–N(7)	1.36(1)
C(7)–N(3)	1.24(2)	C(19)–N(7)	1.28(1)
C(7)–C(8)	1.50(1)	C(19)–C(20)	1.45(2)
C(8)–N(4)	1.36(1)	C(20)–N(8)	1.34(1)
C(12)–N(4)	1.34(1)	C(24)–N(8)	1.32(1)
C(7)–O(1)	1.29(1)	C(18)–O(2)	1.25(1)
N(1)–Cd(1)–N(2)	68.7(3)	N(7)–Cd(2)–N(8)	69.5(3)
N(2)–Cd(1)–O(1)	67.1(3)	N(7)–Cd(2)–O(2)	66.4(4)
N(5)–Cd(1)–N(6)	70.6(3)	N(4)–Cd(2)–N(4)	69.8(3)
N(5)–Cd(1)–Cl(1)	172.0(2)	O(1)–Cd(2)–Cl(2)	163.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

比較 pcaph 配子的兩種配位構型顯示，順型以 NNO 和 ON 的方式分別鉗合住兩個金屬離子，反型則以 NNO 和 NN 的模式與兩個金屬離子鉗合（圖 4.32）。由於單鍵可以旋轉，加上氧原子可以橋接在兩個金屬離子上，順型和反型配子很自然地就在結構中產生了。比較這兩種構型的結構發現，氮原子或氧原子是否有配位

在金屬離子上，會影響到與其相連原子間的鍵長。有配位在金屬離子時，氮原子或氧原子會有提供電子給金屬離子的效果，使得其他相鄰共價鍵的鍵長變長。詳細的鍵長比較，如圖 4.32 所示。這個結果可以顯示出配子 pcaph 的結構變化情形。

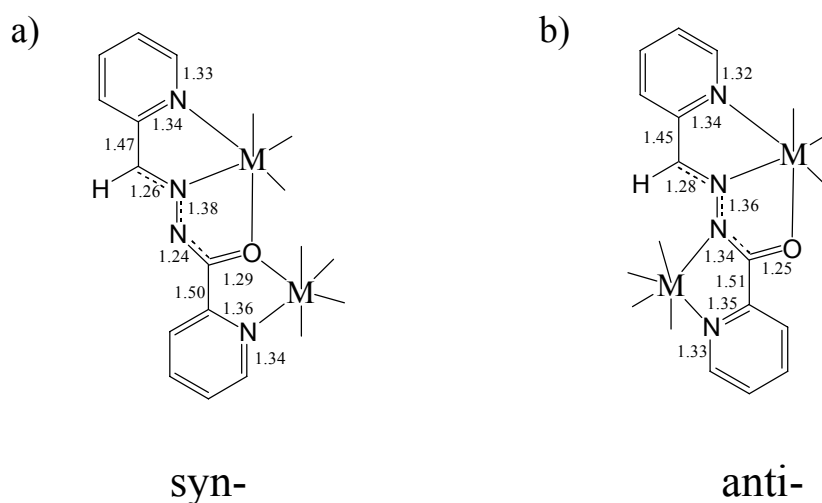


圖 4.32 配子 pcaph 的配位模式和鍵長比較，a)順式，b)反式。

再詳細分析這個矩形分子結構得知，順式 pcaph 配子以近乎共平面的方式位於分子的左右兩側，而反式的 pcaph 配子則以近於平行的方式將兩側結構連接在一起（圖 4.33a）。由順式 pcaph 配子的氧原子所橋接的 Cd–Cd 距離為 4.22 Å，另一種由反式 pcaph 橋接的 Cd–Cd 距離為 5.48 Å。若以凡得瓦球的填充模型來看，整個分子的形狀也像是差了兩根棍子的平行四邊形板子（圖 4.33b）。因為分子上有許多個芳香環結構，在晶體堆積時，分子和

分子之間會產生很強的 π - π 堆疊作用力，使得分子和分子的堆積更穩定。經過分析，芳香環面和面之間最短的距離僅約 3.26 Å，屬於很強的 π - π 作用力（圖 4.34）。^[5b] 類似這種形狀的大分子，目前可發展用作表面的光學或多孔性的塗料。^[73]

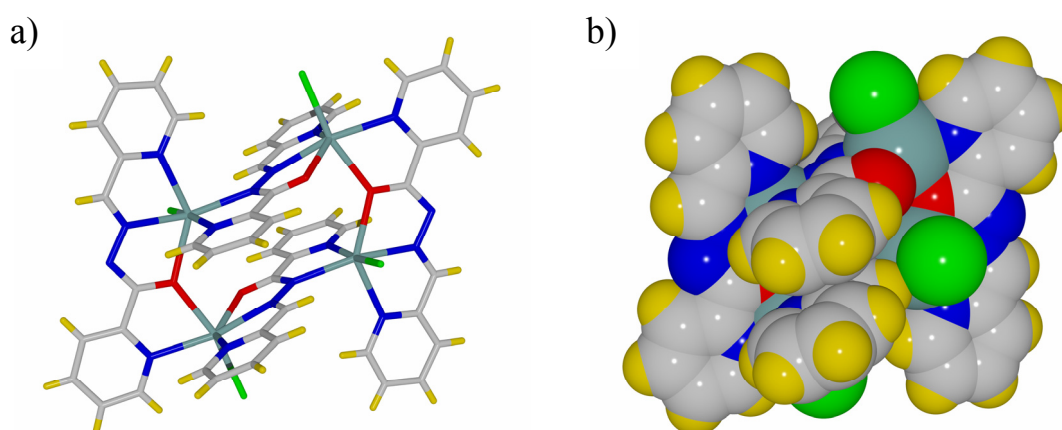


圖 4.33 化合物 **11** 的分子結構，a)線棒模型，b)填充模型。

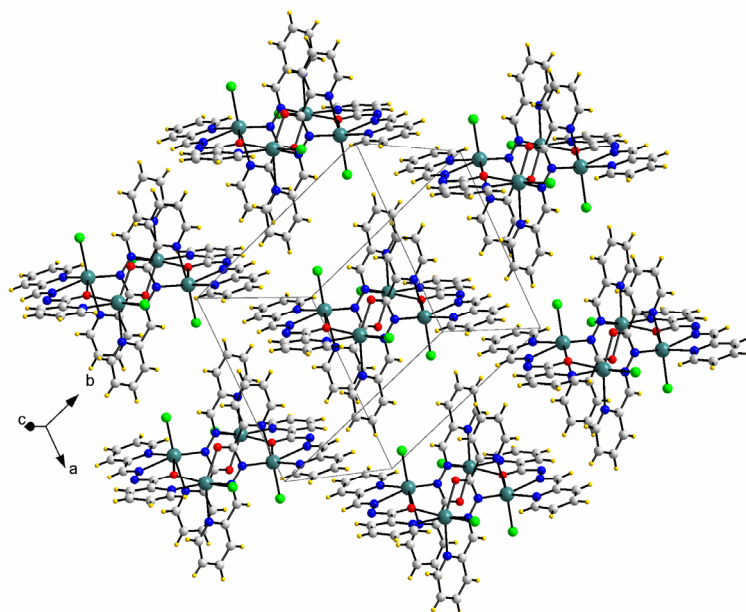
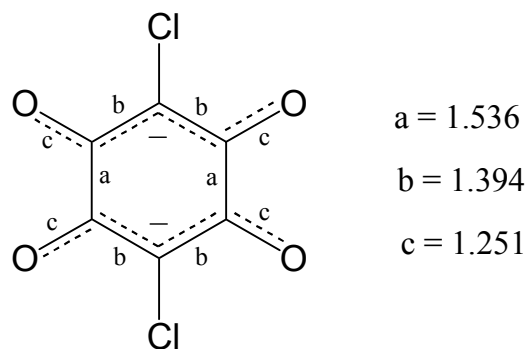


圖 4.34 化合物 **11** 的分子堆積圖

丙、配子的共振結構討論：

本部分化合物 2-10 各結構中所含有的 CA 配子來說，皆為雙鉗合、橋式的配位模式。仔細分析各 CA 配子結構的鍵長關係可以發現，其主



要鍵長都可以分為三類，今舉化合物 2 為例（圖 4.35），以作為說明：

a 類為很明確的單鍵形式，而 b 和 c 類則為共振結構式；代表 CA 配子在配位時並非以芳香環的模式是存在，而是以上下兩部分作電子共振的方式存在。這種結果和文獻上所發現的結構相吻合。^[63]

丁、綜合討論：

在本章一系列配位聚合物的研究中，我們綜合出下列重要的研究結果：

一、本研究的合成方法非常容易導致含 CA 配子的配位聚合物形成二維層狀結構。

二、含有雙鉗合橋接作用的含 N 配子可以直接和 CA 配子一起配位在金屬中心上，形成混合配子的二維層狀結構。

三、對單接式的含 N 配子來說，配子容易被質子化成為陽離子，

或和 H_3O^+ 以氫鍵相連，用來平衡電荷、並穩定結構。

四、我們特別發現，當使用 DMF 作溶劑，並用 Cd^{II} 作金屬配位中心時，不論加入何種含 N 配子，都很容易形成化合物 **10** 的結構。

五、CA 配子對金屬的配位能力很強，反應物稍微接觸得快一點，就很容易形成一大堆沈澱物。而本研究所發展的「丙酮-THF-水」三層溶液擴散系統恰好是合成含 CA 配子配位聚合物的好方法。

六、應用類似改良的擴散反應系統，也可以成功合成出含 dptz 和 CA 混合配子的配位聚合物。

七、儘管含 CA 配子的配位聚合物已經發展到相當成熟的程度，應用本研究的合成方法仍然能發展許多新的結構。^[64]

八、雖然目前對於 dptz 這個多變的配子尚沒有完整和清楚的研究結果，不過，我們更能深入瞭解到 dptz 配子的多變性和發展潛力。

