

## 第五章 具體的研究成果和未來的研究展望

### 第一節 具體的研究成果

金屬-有機配位聚合物的自組裝、及其結構和性質的分析是目前相當熱門的研究題材，並已經成為發展新材料上重要的研究方向。在此背景下，本篇論文做出以下具體的研究貢獻：

- 一、以室溫自組裝的方法合成出稀有的金屬-有機配位聚合物結構，此結構以具有連接數為八的三銅金屬簇作為連結中心，配合直線型的有機配子 4-ptz 形成世界上第一個以金屬簇為建構單元的體心立方類型結構。對這個化合物的合成、結構、和性質，本論文作了相當深入的分析。這個結果補足了晶體工程發展上配位聚合物拓撲結構研究的斷層，也證明了具有 tetrazole 官能基的有機配子，在配位聚合物的合成上將具有很好的發展前景。
- 二、儘管 CA 配子在配位聚合物的合成上已經有相當深入的研究和發展，並已經達到被整理成回顧論文的程度。然而，本論文仍然發展了較複雜、更有效的室溫自組裝反應系統，一共合成出九個含有 CA 配子的配位聚合物，分屬五種結構類型。在含 CA 配子配位聚合物的研究上，這系列成果具有相當好的開創性。

## 第二節 未來的研究展望

### 甲、本論文的研究發展：

本論文中，化合物 1 的衍生物可藉由相同的反應條件，保留原來有機配子 4-ptz 兩端的官能基，僅將配子的長度增加，如圖 5.1 所示。這樣的設計結果將可能合成出類似的體心立方結構，不過因為配子的長度加長，所以結構中所具有的三維互穿孔道將會更大。也可以調整配子中間結構部分的官能基，用以調整孔洞所具有的性質。這系列化合物可再作深入的結構分析，並可在氣體儲存和催化反應方面作進一步的應用研究。

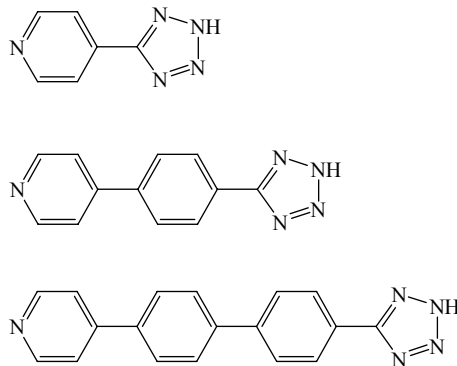


圖 5.1 由 4-ptz 所衍生的加長型配子

化合物 2-6 具有一維管狀的孔道，結構十分類似分子篩，且相當穩定，可用來發展催化反應和氣體吸附脫附性質方面的研究。化合物 7 結合了 CA 和 dptz 兩種配子，形成多孔性的二維層狀結構，可以發展成為具有分子辨識或晶體動力性的材料；此外，

化合物 7 也是目前第一個能混合 dptz 配子和 CA 配子而建構的配位聚合物。化合物 8 具有類似化合物 7 的特性。化合物 9 是比較稀奇的結構，含 CA 配子的陰離子性二維網狀結構可以包含或夾住他種配子。採用不同的含氮陽離子，將可有效調整層狀結構和層狀結構之間的排列關係，進而改變物質結構的性質。化合物 11 雖然沒有含 CA 配子，但是我們發現 dptz 這個有機配子，能夠在室溫下發生反應，自動轉變為另一種型態的配子，能夠穩定地形成四核的矩形分子，這種在自組裝反應過程中所伴隨額外的化學變化，往往會產生讓人驚奇的結果，也十分有趣！<sup>[72]</sup>

## 乙、未來的研究展望：

最精妙、最神奇的物質結構，仍當屬生命體的結構。同樣是由原子和分子所構成的結構，生命體可以作自我的自組裝反應，自我作調整，自己控制周圍可以利用的物質。仔細想想，這樣才是最高等的自組裝反應系統。本論文主要是針對金屬-有機配位聚合物方面的發展作研究，對於發展新一代的功能性配位聚合物有許多展望，念念不忘的仍是自組裝反應精義之所在『Chemists look to biology lead』。<sup>[2b]</sup> 因此，直接以生物構造上的基本分子作為配子，用以組裝新的配位聚合物，這將是最直接、最有效的研究發展方向。近年來，這些構造生命體的基本分子單元，例如：氨基

酸、<sup>[74]</sup> 核酸、<sup>[75]</sup> 糖、<sup>[76]</sup> 咖啡因、<sup>[77]</sup> 藥物分子、<sup>[78]</sup> 等 (圖 5.2 和 5.3)，在晶體工程的應用上，已經漸漸受到研究者的重視，並發表出很好的研究成果。<sup>[74-78]</sup> 藉著這些研究成果我們會更瞭解生物結構所具有的特有性質，也可以因此發展出具有更高應用價值的新

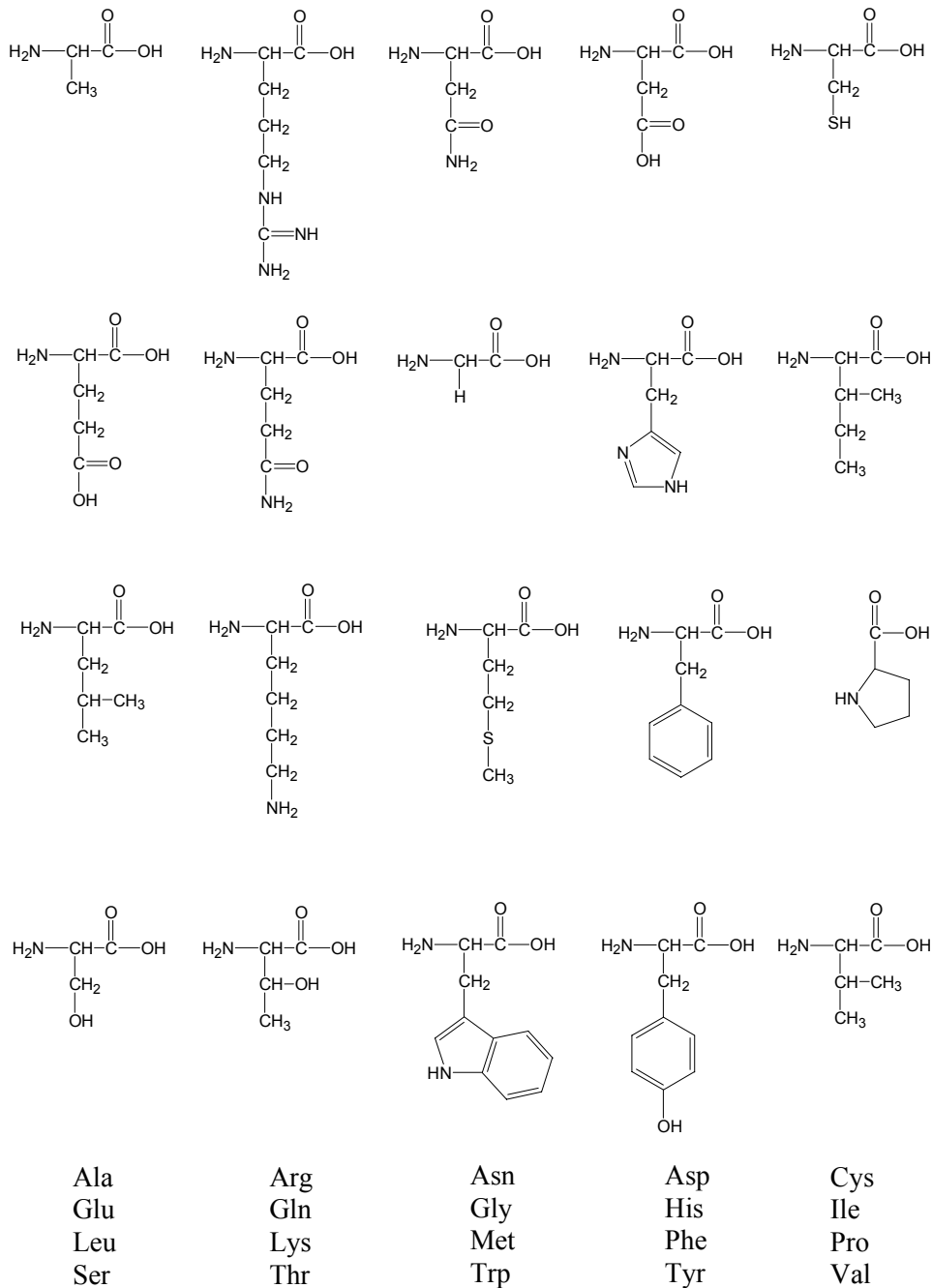


圖 5.2 二十種天然氨基酸的結構

物質和新材料。<sup>[79]</sup> 這種研究將可以模擬生物體結構，並可以發展成為特殊的『人造類生物系統』。目前這方面的研究仍屬於初期階段，不過我們相信將來這方面的發展將是前端、而且重要的研究課題。

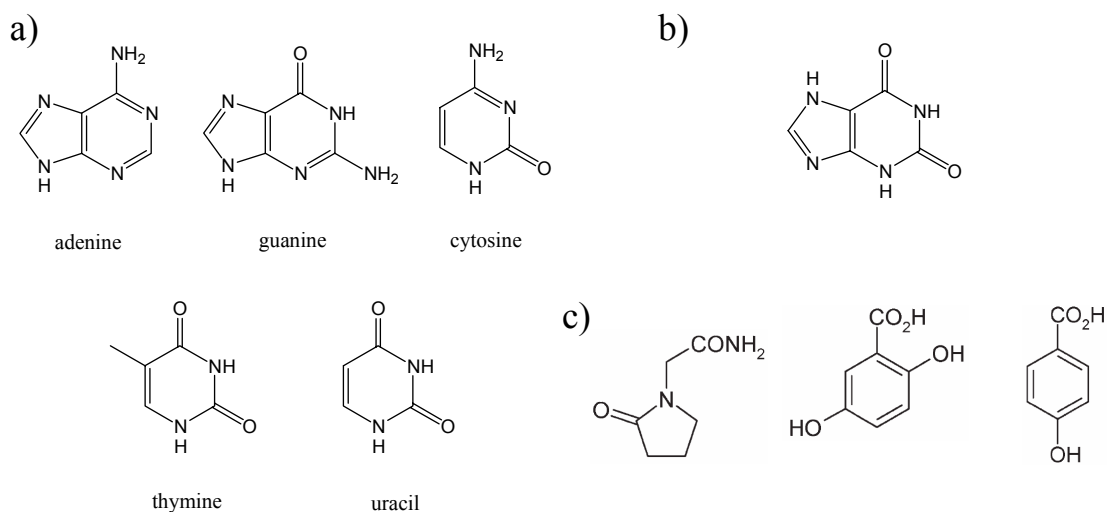


圖 5.3 a)核酸所含的五種鹼基，b)咖啡因，c)一些藥物分子。

最近，本實驗室發現了一個以天然氨基酸作配子所建構的異金屬配位聚合物，<sup>[40]</sup> 其晶體結構十分特別，孔道中含有一維的水分子鏈，這些水分子很容易就可以離開主結構（圖 5.4）。當水分子離去時，晶體的結晶性會完全喪失而成為非晶型粉末，不過，這些粉末在重新吸收水分後，就可以回復成相當好的結晶性結構。重複操作數次發現，這種『結晶型-非結晶型』的變化可達非

常多次，這種現象在晶體結構中是相當罕見的。這個結果顯示晶體可以具有類似生物體結構構形的變化機制，藉由水分子的有無，可以調整晶體主結構作規則和不規則的交替變化。最近的文獻上也發表了第一個以核酸鹼基作為配子所建構的三維配位聚合物結構，<sup>[75b]</sup> 這個結構也可以幫助我們瞭解鹼基配子上複雜的官能基對配位聚合物結構的影響（圖 5.5）。這些成果的發現將漸漸導引『類生物配位聚合物結構』成為晶體工程上極重要的研究方向。

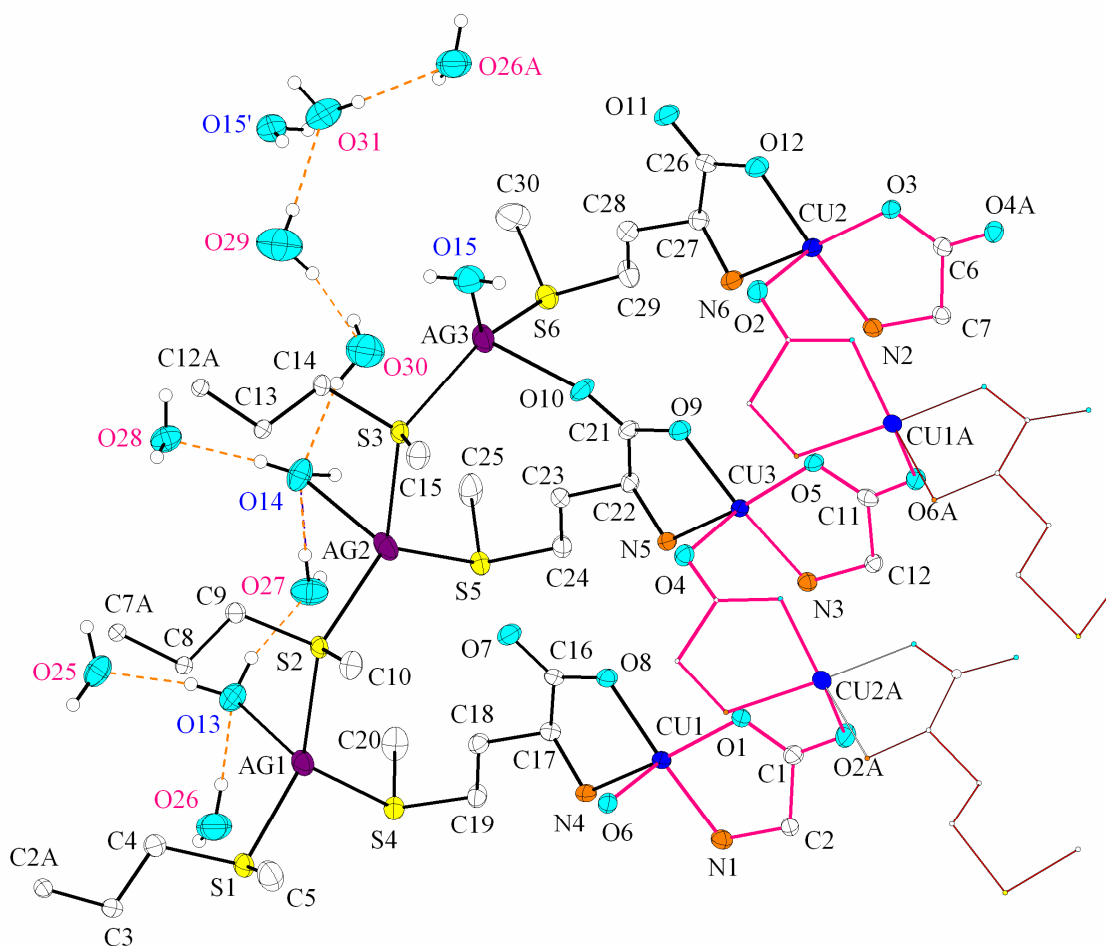


圖 5.4 奇特的 Cu/L-met/Ag 含氨基酸配位聚合物

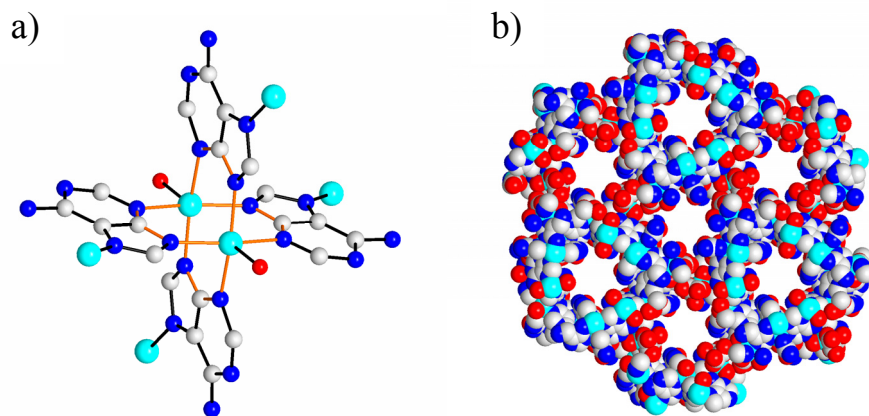


圖 5.5 具有鹼基配子 adenine 的配位聚合物：a)局部的配位結構，b)三維、多孔性結構。

