

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

超分子的分子級科學(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-032-003-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：淡江大學化學系

計畫主持人：王文竹

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 6 月 2 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

超分子的分子級科學(2/3)

計畫編號：NSC 93-2113-M-032-003

執行期限：93年08月01日至94年7月31日

主持人：王文竹 淡江大學化學系

一、中文摘要

在目前的分子級科學領域中，有相當多的研究致力於運用小分子的單元來設計和建造出奈米級的分子元件。對於超分子而言，其利用弱作用力來主導分子結構的方法是非常符合分子級科學的研究。將這些具有獨特性質的超分子藉由晶體工程學可以加以組裝成具有利用價值的分子級元件，應用在各種光電材料和生物科技上。

超分子的螺旋錯合物被設計合成出來後，螺旋結構就一直維持在相當獨特的研究領域，除了在配位化合物上，甚至於在聚合物或是液晶分子的研究中，都可以發現到螺旋結構的型式。而這些具有螺旋結構的分子也潛藏了相當特殊的物理性質，不管是在光學性質或薄膜纖維材料的研究上皆有所探討。在文獻的報導中對於單螺旋、雙螺旋和參螺旋等，這類的錯合物跟結構已經顯示出相當的重要性；不管是在配位子本身的設計，或是間隔單元的控制及陰離子的誘導等。

本計畫擬利用配位子鍵結區的不同和間隔單元的控制來合成多牙基的配位子，使其跟金屬離子反應後形成多核金屬超分子，並利用陰離子的置換來改變其分子間的堆疊，探討其所擁有的超分子行為，如自動辨識，自組裝等模式，並利用各種物理方法，鑑定其組成，結構，及物理化學性質，以期能應用成各種超分子元件。

在本研究中，我們合成以脞基為架橋的配位子，並分別與 Ag(I), Zn(II) 反應形成下列錯合物， $[Ag_4(C2-Me-(Dmenpt)_2)_2](Y)_4$, $[Ag_4(Py-Me-(PdZ-Dmepzo)_2)_2](X)_4$ or $(Y)_4$, $[Ag_5(C2-Me-(PdZ-Dmepzo)_2)_3](Y)_4$, $[Ag_2(m-Ph-Me-(Idz)_2)_2](X)_2$, ($X=ClO_4$, $Y=CF_3SO_3$). L^1Br ($n=4, 8, 10 \sim 18$), $[ZnL^2Cl_2]$ ($n=12, 14, 18$), 並經由單晶 X-ray 繞射得到其固態分子結構，並且利用核磁共振光譜來觀察其溶液態結構，及 ESI-MS 和元素分析確認其

組成。

關鍵詞：奈米、超分子、螺旋、自組裝。

Abstract

Artificial molecular machines have received much attention in recent years because of their potential application in the creation of nanometer-scale molecular devices. Supramolecular chemistry offers an efficient, economical and direct method of generating nanomolecular architectures. This strategy has made successful use of reversible π - π stacking and solvophobic forces, and H-bonding and metal-ion-ligand coordination interactions for the generation of a wide variety of abiological nanostructures.

Many studies on helically arranged complexes have so far served as the foundation of molecular design, synthetic strategy, thermodynamics, kinetics, stereochemistry, and molecular architectonics in metallo-supramolecular chemistry. Recently, helical complexes have been studied not only as a subject in basic chemistry, but also as a useful building block for functional materials.

A series of polydentate ligands contained hydrazone-bridge were synthesized successfully, and complexed with Ag(I) and Zn(II) respectively, $[Ag_4(C2-Me-(Dmenpt)_2)_2](Y)_4$, $[Ag_4(Py-Me-(PdZ-Dmepzo)_2)_2](X)_4$ or $(Y)_4$, $[Ag_5(C2-Me-(PdZ-Dmepzo)_2)_3](Y)_4$, $[Ag_2(m-Ph-Me-(Idz)_2)_2](X)_2$, ($X=ClO_4$, $Y=CF_3SO_3$). L^1Br ($n=4, 8, 10 \sim 18$), $[ZnL^2Cl_2]$ ($n=12, 14, 18$). The crystal structures were confirmed by X-ray diffractometry. The composition of solution states were investigate by NMR, ESI-MS and Element analysis methods.

Keywords: Nanomolecule, Supramolecules, Helical, Hydrazone.

二、研究目的

近年來，含金屬的超分子錯合物已有許多的研究探討配位子的設計對於自組裝形成的分子結構所產生的變化，並且已經能夠成功的設計出各式各樣的分子模型，進而開發出許多新穎的分子結構。

目前對於超分子的自組裝過程，科學家們已經能夠藉由物理性質的研究了解其反應機制，因此如何將分子的自組裝原理加以利用來達到分子機器或分子引擎的構想，成為現在相當熱門的研究領域。

對於分子機器的研究不外乎是利用溫度、壓力的改變，酸鹼性質的探討，電化學氧化還原的控制和光化學的激發來達到結構上的可逆變化，進而達成可以加以利用的分子機器。這個創新的構想使得研究金屬超分子的目的更加重要。

而在金屬超分子中，自我組裝之螺旋錯合物(self-assembled helicate)是擁有最豐富的分子訊息體系且最被感興趣的。因此研究多核金屬螺旋體錯合物的重要性不待多言。

在本實驗室我們已經合成出一系列銀(I)、銅(I)、鋅(II)和鎳(II)的螺旋錯合物，並且中心金屬部分從2到5核皆可以得到其固態結構，因此我們將藉由改變配位子末端及中心的鍵結區，來設計不一樣的分子結構，並且利用各種溫度、壓力、酸鹼值的改變，電化學氧化還原的控制和光化學的激發來研究其對於分子構型上的變化。我們預期當其形成螺旋錯合物時，一定更具有較令人讚嘆的結構跟性質，由於過渡金屬具有豐富的物理及化學性質，當其形成螺旋超分子時，其會更具有應用性的價值。

三、結果與討論

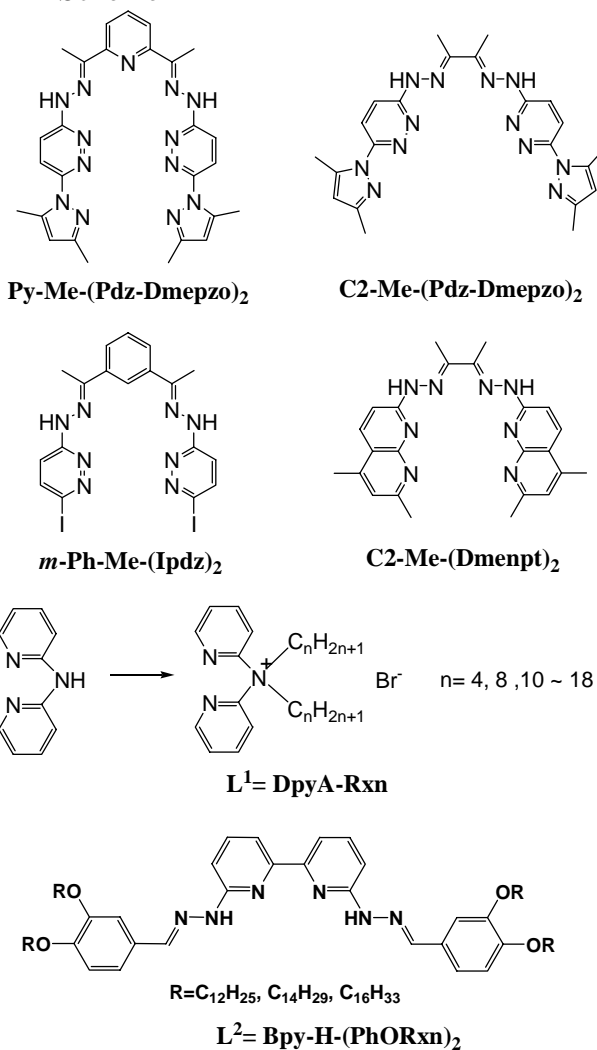
3-1 合成:

本研究中，配位子的分類是依配位子的核心建結區和手臂建結區來區分，其命名、縮寫及結構表列於下，其合成是利用含聯氨的前驅物與醛基或酮基的分子進行縮合反應來得到所欲合成的配位子，此反應

的優點在於合成容易、產物純度高且產率相當高，大約有80%以上。

其錯合物的合成，完全藉由配位子與金屬鹽自組裝而得到，先將配位子置於硝基甲烷溶液中再將銀鹽或鋅鹽加入，當配位子與金屬反應時溶液變為澄清，再用乙醚擴散法得到晶體。

Scheme I



3-2 結構鑑定:利用上述 Scheme I 中的前面四個合成之配位子與金屬鹽錯合後，得到許多有趣的新穎螺旋結構，有四核金屬團簇之雙螺旋超分子，有五核平行排列之螺旋超分子，此一分子並用其 Pi-Pi 作用力結合堆疊，形成一維之平行柱狀排列，但此堆積中銀銀之距離稍遠，未能形成金屬線，並示於下圖之 Figure 1 到 Figure 7;Scheme I 中之第五個配子，可形成 Lyotropic 之液晶，第六個配子與金屬錯合

後，可得到 Thermotropic 液晶，並示於下圖之 Figure 8 到 Figure 10;

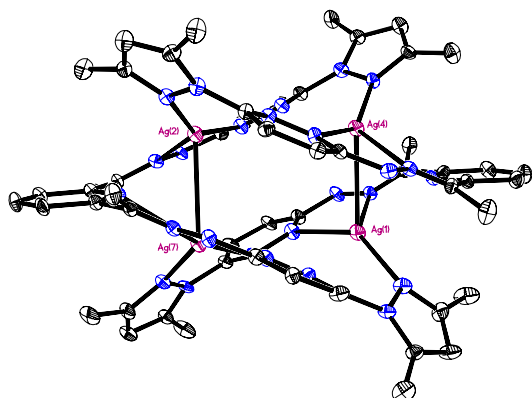


Figure 1. ORTEP projection of tetranuclear helical silver(I) complex of $[Ag_4(L)_2](Otf)_4$ L=Py-Me-(Pdz-Dmepzo)₂

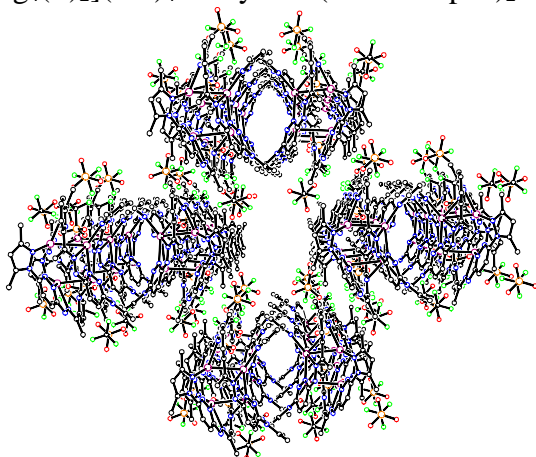


Figure 2. Packing projection of helical complex, $[Ag_4(L)_2](Otf)_4$ L=Py-Me-(Pdz-Dmepzo)₂

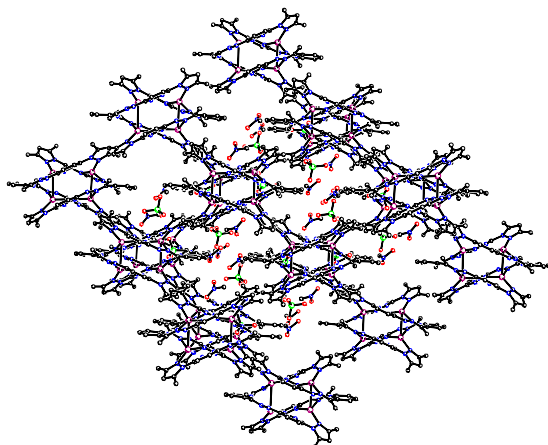


Figure 3. Packing projection of helical complex, $[Ag_4(L)_2](ClO_4)_4$ L=Py-Me-(Pdz-Dmepzo)₂

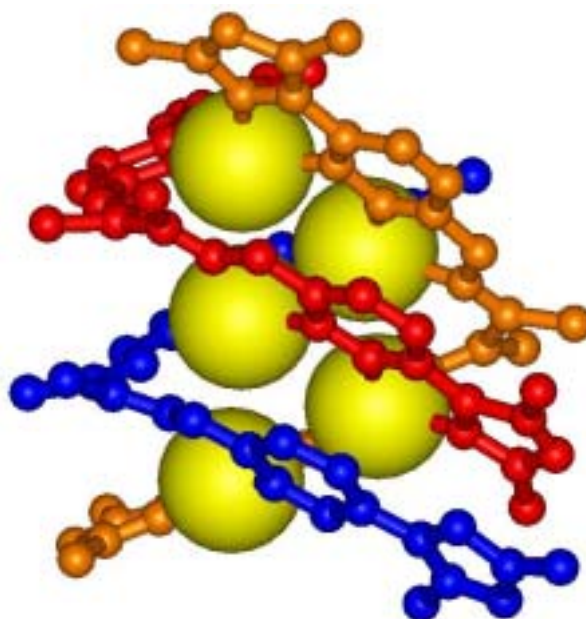


Figure 4. Structure plot of a pentanuclear triple helical complex, $[Ag_5(L)_3](Otf)_5$ L=C2-Me-(Pdz-Dmepzo)₂

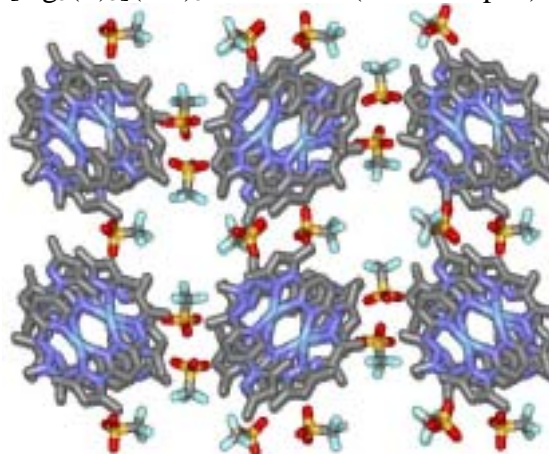


Figure 5. Packing plot of $[Ag_5(L)_3](Otf)_5$ L=C2-Me-(Pdz-Dmepzo)₂

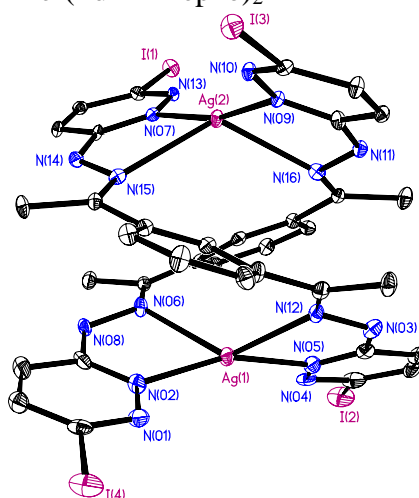


Figure 6. ORTEP view of helical complex $[Ag_2(L)_2](ClO_4)_2$ L= *m*-Ph-Me-(Ipdz)₂.

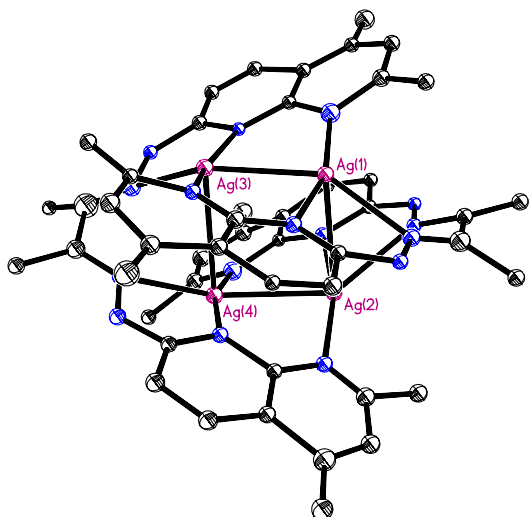
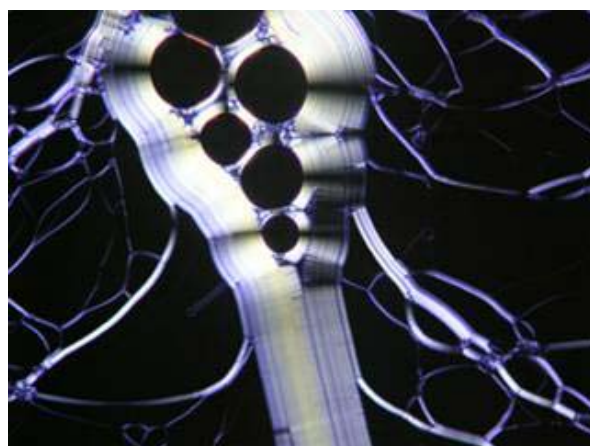


Figure 7. ORTEP view of helical complex from $[Ag_4L_2](Otf)_4$ $L=C2-Me-(Dmenpt)_2$



100X

Figure 8. Polarized optical micrographs of Cholesteric liquid crystal phase. LC phases of L^1 ($n=14$) on cooling at $78.3^\circ C$.

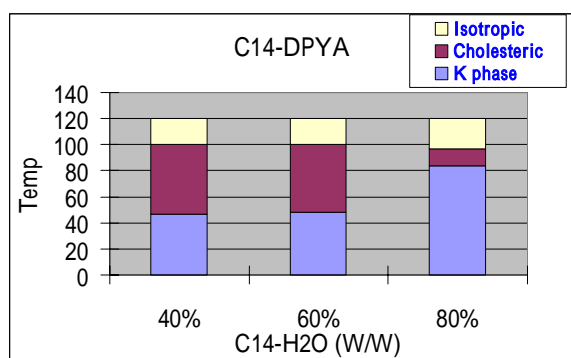
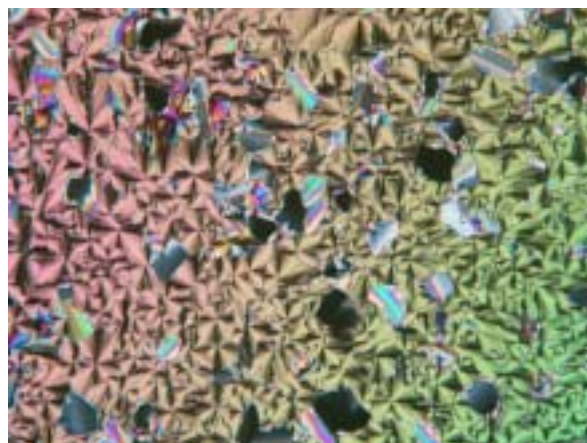


Figure 9. Temperature range of Cholesteric liquid crystal phase observed by Polarized optical micrographs.



20X

Figure 10. Polarized optical micrographs of thermotropic LC phases of ZnL^2Cl_2 ($n=14$) on cooling at $196^\circ C$.

四、計畫結果自評

在本研究中，我們成功的合成一系列含脘基架橋的多牙基配位子，並將其與銀(I)的過渡金屬離子反應後可以形成雙螺旋或參螺旋的錯合物，藉由改變配位子末端取代基的類型以及配位子鍵結區的種類，可以控制微調所形成的螺旋結構和金屬間的距離，其中 $Py-Me-(PdZ-Dmepzo)_2$ 配位子跟不同陰離子的銀鹽反應，可以得到不同的分子堆疊的結構，此現象是弱作用力行為極佳的表現，而 $C2-Me-(Dmenpt)_2$ 配位子與銀(I)反應所形成的四核雙螺旋結構，其銀-銀間的距離縮小到只有 2.7 \AA ，相當於具有金屬鍵的存在。

此外將我們所合成出來的配位子加以修改，可以容易得到一些新穎的具有液晶性質的分子，且其液晶相的種類隨著前驅物的不同可以加以設計及改良，來達到所想要的目的。