

自組裝合成孔洞配位聚合物

中央研究院化學研究所 呂光烈

人類觀察生命現象，逐漸瞭解生物體內各種巧妙的高選擇性、專一性及高效率的生命識別皆是透過分子間相互作用力始能完成。師法大自然，選擇適當的建構單元，經分子間弱作用力導引可自發性的相互組合成各種特定結構，性質與功能之材料。近幾年來，我們研究室專注於發展自組裝合成法，透過對前驅物之設計，除了製備一系列長方形、籠形等分子外，也成功合成一系列配位聚合物 (coordination polymer)。本文將以孔洞配位聚合物為主題，介紹我們實驗室的部份研究成果[1-12]。

一、自組裝合成

自組裝合成的精髓是分子前驅物依設計者的期望相互辨識而自動的朝熱力學較安定之狀態組合成特定結構，其成敗常取決於反應條件的調控，如：濃度、溫度、壓力、溶劑、酸鹼度等。在金屬-有機配位聚合物之合成方面，首先應考慮『建構單元的選取』，金屬陽離子常在結構中當作節點 (node)，因具有特定的配位模式，能直接導引鍵結方向；有機配子常作為結構的連接者 (linker)，用以連接節點。金屬-有機配位聚合物之製備常以金屬離子和具 COOH 或 pyridine 官能基的有機配子作用，藉由陽離子配位類型的不同或有機配子幾何形狀及官能基的改變，而製得各種可能的產物。理論上，可任意組合出無限種結構。近幾年雖然文獻已經報導許多有趣的結果，但是這類物質的研究仍有極大的發展空間。

二、孔洞配位聚合物

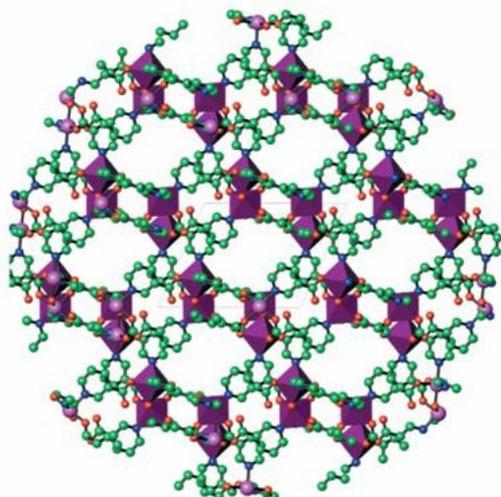
孔洞材料在催化、氣體儲存、分子辨識、離子交換等方面有相當多的應用價值。近年來，採用金屬離子和各式有機配子所建構的『金屬-有機配位聚合物』，因為具有反應條件溫和、結構可調控等特性，這方面的研究逐漸蓬勃發展了起來。金屬-有機配位聚合物可以具有相當好的孔洞性、表面積和穩定度，對小分子更有選擇性，

在光學和磁性上也能夠表現出相當好的性質，其應用範圍和發展潛力無窮，逐漸成為新一代有用的材料。

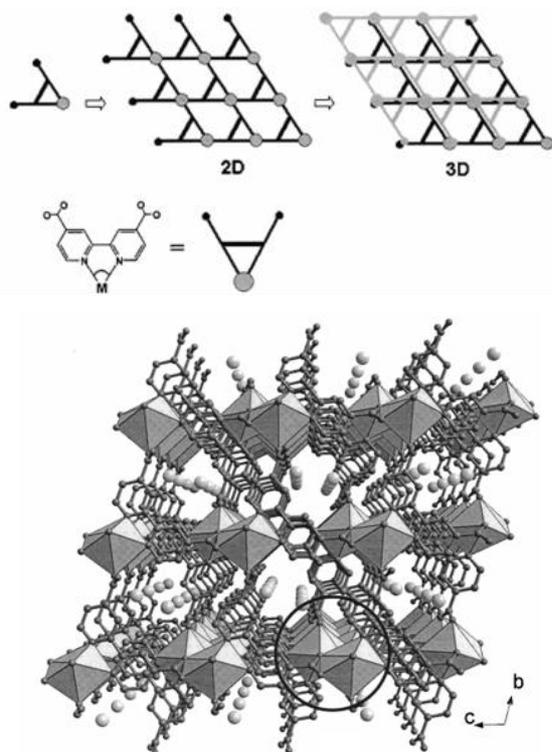
合成孔洞配位聚合物的目標在於製備如沸石般堅固高熱穩定性結構，調整孔洞的形狀、大小和性質，進一步修飾為具有催化、分子辨識或氣體儲存等方面的新材料。在這種背景下，我們製備一個堅固、多孔性配位聚合物 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4]_n$ [3]。這個化合物以雙鈷金屬簇作為建構單元，並以含雙官能基的 nicotinate 為有機配子橋接雙鈷金屬簇，形成堅固、穩定的三維網狀化合物(圖一)。聚合物的主結構非常安定，其晶體在真空中移去客分子後，品質仍十分良好，單晶 X-光繞射法仍可解析出其構造。這個化合物能可逆地進行客分子的吸附脫附，脫去客分子時，主結構體積稍微收縮，吸附客分子時，體積則微幅膨脹。

採用較對稱、較大型的配子是合成高穩定性、較大孔洞結構的一種策略。我們也報導一個具有高熱穩定性的化合物 $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{bpdc})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{H}_2\text{bpdc} = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)，由三角型狀之 bpdc 配子作建構單元，先導引出二維的格子層，層與層間再組裝成穩定三維結構(圖二)。其一維孔道系統可以容納客分子水，熱重量分析結果顯示客分子水脫附後，其結構仍能穩定至 440°C [4]。

常見的鑽石型結構具有很好的三維交錯孔道系統，然而，由於結構間易彼此互穿，常使得孔道變小。研究鑽石型結構的互穿次數，進而發展減少互穿次數的方法，可以使結構所具有的孔洞體積大幅增加。我們設計一個同時具質子授予與接受者之雙官能基配子 imidazole-4-acrylate (IA)和鎘離子反應，製備出一個具有四次互穿型式的鑽石型結構 $[\text{Cd}(\text{IA})_2\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}]_n$ [5]，和常見的五次互穿情形不同，在互穿的網狀結構間，因設計了氫鍵之故，有效的減少互穿的次數(圖三)，因而形成了孔洞體積達 36 % 的三維交錯的孔



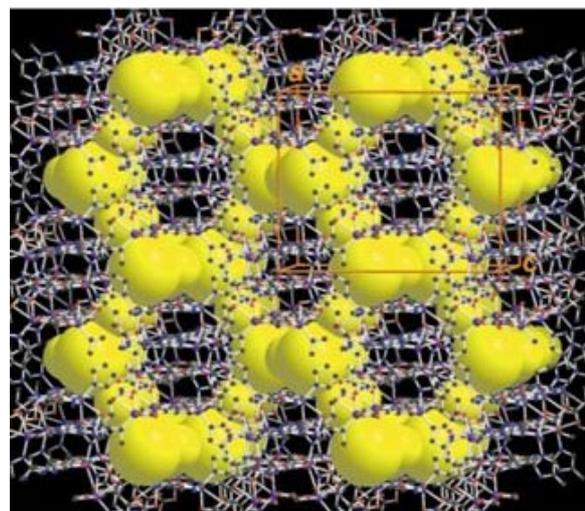
圖一 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4]_n$ 的局部和三維結構圖



圖二 $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{bpdc})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 的建構關係與結構圖

道系統。

採用含有芳香環的配子是合成穩定多孔性結構的重要策略。利用兩種有機配子 chloranilate (CA) 和 phenazine (phz)，我們很巧妙地以室溫自組裝的方法組合了一個具有類似分子篩構形的結構 $[\text{Cu}_2(\text{CA})_3][(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]_n$ 。由於這兩種配子的尺寸大小相近，結構中形成了負電性的金屬-有機配位層和正電性的氫鍵-有機層，層與層間

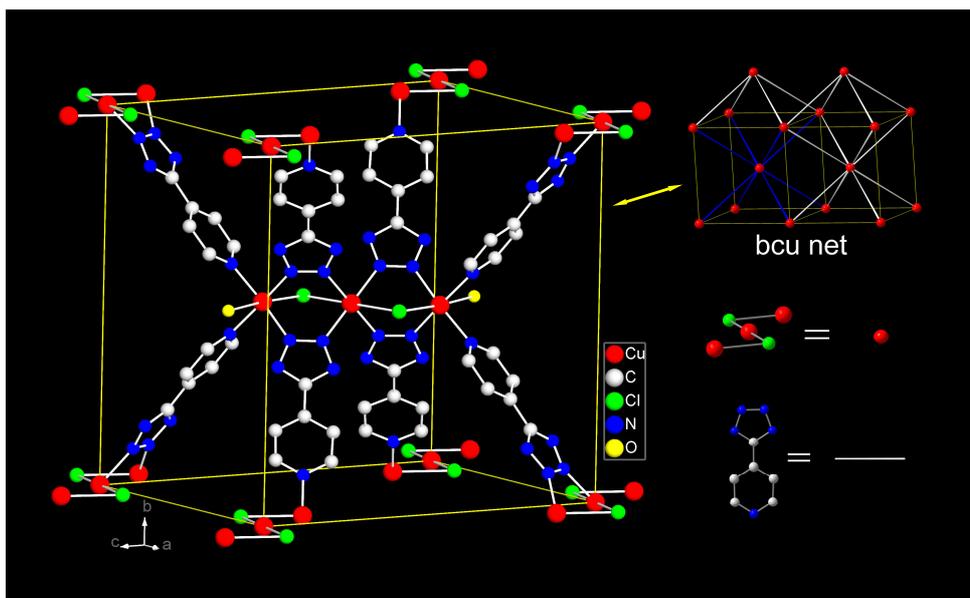


圖三 化合物 $[\text{Cd}(\text{IA})_2]_n$ 之三維孔道系統

藉由完美的芳香環 π - π 堆疊作用，形成了具有孔徑 8\AA 的三維穩定結構。此化合物可以在真空下脫去客分子，而主結構仍能維持相當的完整 [6]。

以自組裝法建構仿天然無機鹽類的化合物，維持類似的拓樸構形，但是將結構的尺寸放大，形成具有特性的孔洞與性質，這種合成策略是目前相當吸引人的研究方向。我們成功地製備類黑銅石 (tenorite) 的化合物，其結構尺寸和天然黑銅石相比放大超過三倍。這種結構放大的結果產生的孔洞體積達 53%，熱穩定度也可超過 350°C [7]。

我們合成出一個稀有的金屬-有機配位聚合物 $\{[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{DMF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [8]。雖然體心立方結構 (bcu) 常見於教科書中，但在金屬-有機配位聚合物結構的研究上，這種拓樸型態是十分罕見的。本化合物為第一個由連接數為八的三銅金屬簇作為建構單元所形成的體心立方型結構(圖四)。由氯化銅(II)和 5-(4-pyridyl) tetrazolate (4-ptz) 配子在常溫下經一步驟自組裝反應生成本化合物。具有五項特點：1) 三維、電中性、具體心立方型態的結構、2) 具有連接模式為八的三銅金屬簇作為建構單元、3) 有很大的八面體形孔洞、4) 銅離子可產生活性中心、5) 具三維互穿孔道系統，孔洞約佔總體積的 57%。儘管具有大的孔洞和孔道系統，化合物仍是非互穿型式，這主要是因為體心立方類型的結構本身是不會、或是很難互穿的。獨特連接模式為八的三銅金屬簇建構單元使得化合物具有



圖四 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的結構建構圖

bcu 型的結構，由於幾何的互依關係，化合物具有 nbo (氧化銻網狀結構) 型的孔道系統，因此具有高度孔洞性質。

除了孔洞配位聚合物外，採用可繞曲的有機配子，可以使得產物結構具有多變性。依此觀念，我們也成功地合成出一個特殊的含銀金屬鏈化合物[9]。此外，在水溶液中進行反應，符合綠色化學環保理念，然而含水量的控制在金屬-有機配位聚合物的研究領域，卻很少被提及。最近，我們發現藉由控制自組裝反應系統含水量的多寡，可以直接調控不同的產物結構[10]。自組裝合成研究結果常出人意料，而配位聚合物豐富多變，驚喜處處，令人欲罷不能。蒙國科會與中央研究院經費支持，謹此致謝。

參考資料

- [1] Y. H. Liu, C. S. Lin, S. Y. Chen, H. L. Tsai, C. H. Ueng and K. L. Lu, *J. Solid State Chem.*, **157**, 166 (2001).
- [2] Y. H. Liu, Lu, Y. L. Lu, H. L. Tsai, J. C. Wang and K. L. Lu, *J. Solid State Chem.*, **158**, 315 (2001).
- [3] Y. H. Liu, H. L. Tsai, Y. L. Lu, Y. S. Wen, J. C. Wang and K. L. Lu, *Inorg. Chem.*, **40**, 6426 (2001).
- [4] Y. H. Liu, Y. L. Lu, H. C. Wu, J. C. Wang and K. L. Lu, *Inorg. Chem.*, **41**, 2592 (2002).
- [5] Y. H. Liu, H. C. Wu, H. M. Lin, W. H. Hou and K. L. Lu, *Chem. Commun.*, 60 (2003).
- [6] T. T. Luo, Y. H. Liu, H. L. Tsai, C. C. Su, C. H. Ueng and K. L. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4253 (2004).
- [7] K. L. Lu, Y. F. Chen, Y. H. Liu, Y. W. Cheng, R. T. Liao and Y. S. Wen, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 403 (2005).
- [8] T. T. Luo, H. L. Tsai, S. L. Yang, Y. H. Liu, R. D. Yadav, C. C. Su, C. H. Ueng, L. G. Lin and K. L. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6063 (2005).
- [9] T. T. Yeh, J. Y. Wu, Y. S. Wen, Y. H. Liu, J. Twu, Y. T. Tao and K. L. Lu, *Dalton Trans.*, 656 (2005).
- [10] Y. L. Lu, J. Y. Wu, M. C. Chan, S. M. Huang, C. S. Lin, T. W. Chiu, Y. H. Liu, Y. S. Wen, C. H. Ueng, T. M. Chin, C. H. Hung and K. L. Lu, *Inorg. Chem.*, **45**, 2432 (2006).
- [11] J. Y. Wu, T. T. Yeh, Y. S. Wen, J. Twu and K. L. Lu, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 467 (2006).
- [12] H. C. Wu, P. Thanasekaran, C. H. Tsai, J. Y. Wu, S. M. Huang, Y. S. Wen and K. L. Lu, *Inorg. Chem.*, **45**, 295 (2006).