

微孔化合物的合成與結構化學

中央大學化學系 李光華

具有微孔結構的化合物在離子交換、分離與觸媒有許多重要的應用，例如沸石與一些磷酸鋁，這些化合物的結構完全是由共用頂點的四面體所組成，例如： $[\text{SiO}_4]$ 與 $[\text{AlO}_4]$ 四面體。近年來合成的一些新化合物，包括磷酸鎵、過渡金屬磷酸鹽與矽酸鹽、與有機/無機複合化合物，它們的結構除了四面體之外，也包含六配位的八面體、五配位的多面體或是有機配位基。這些新化合物除了具有沸石的離子交換、分離與觸媒性質外，也包括其它有趣的化學與物理性質，這些化合物的合成、結構與性質研究是一個熱門並且具有高度學術與應用前景的研究領域。

上述的微孔化合物大都是由水熱法合成得到的，我們可將水熱法分成兩類，如果反應溫度在水的臨界溫度（374 °C）之下，稱之為中溫水熱反應，反之在臨界點之上，則稱為高溫高壓水熱反應。幾年前我們利用中溫水熱法合成一些具有微孔結構的有機模板磷酸鐵，並且對合成反應的影響因素作深入探討，近幾年我們已將此研究的成果與心得擴展應用到其它金屬元素，此外也研究有機/無機複合化合物與矽酸鹽，以下分別敘述之。

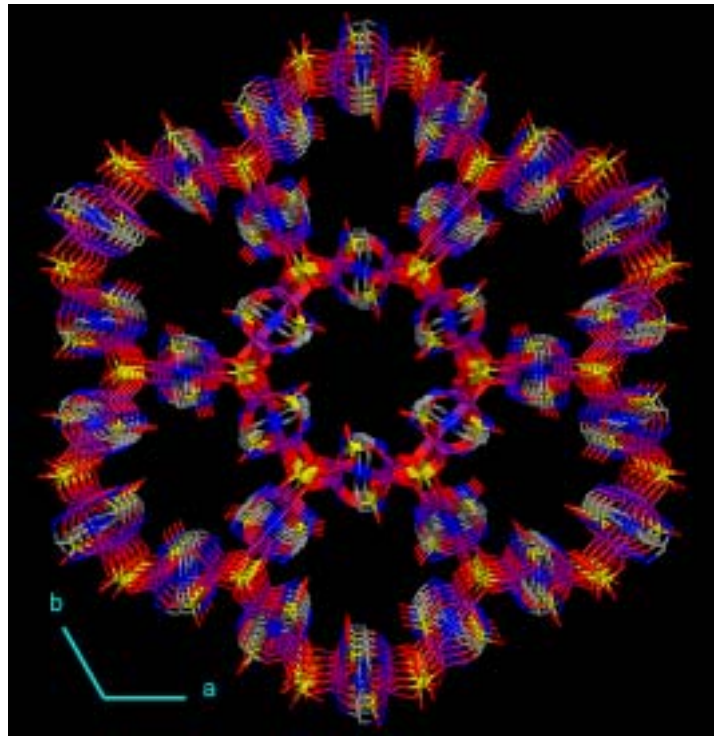
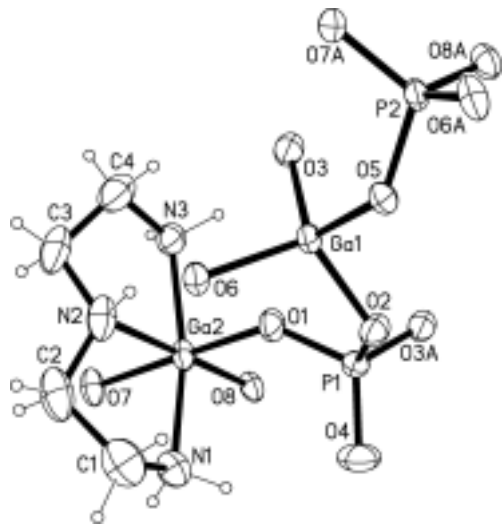
一、有機模板金屬磷酸鹽之合成

一些具有微孔結構的化合物含有很大的孔洞而呈現沸石的特性，譬如 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 是一個具有 20 環孔洞的磷酸鐵，有些化合物含則含有罕見的金屬簇，或含有手性有機胺而具有手性結構。最近，我們合成了第一個具有 24 環孔洞的磷酸鎵[1]（圖一），此研究結果突破了多年來在鎵/鋁磷酸鹽微孔結構的極限[2]。此外，我們合成一個含有單離的 double four-ring (D4R)單元的磷酸鎵，而且此 D4R 單元的中心原子是氧而不是氟原子（圖二）。D4R 單元是許多金屬磷酸鹽晶體結構的基本組成單元，而且一直被認為中心原子是氟，文獻曾報導含有單體分離的 D4R 單元的磷酸鎵，

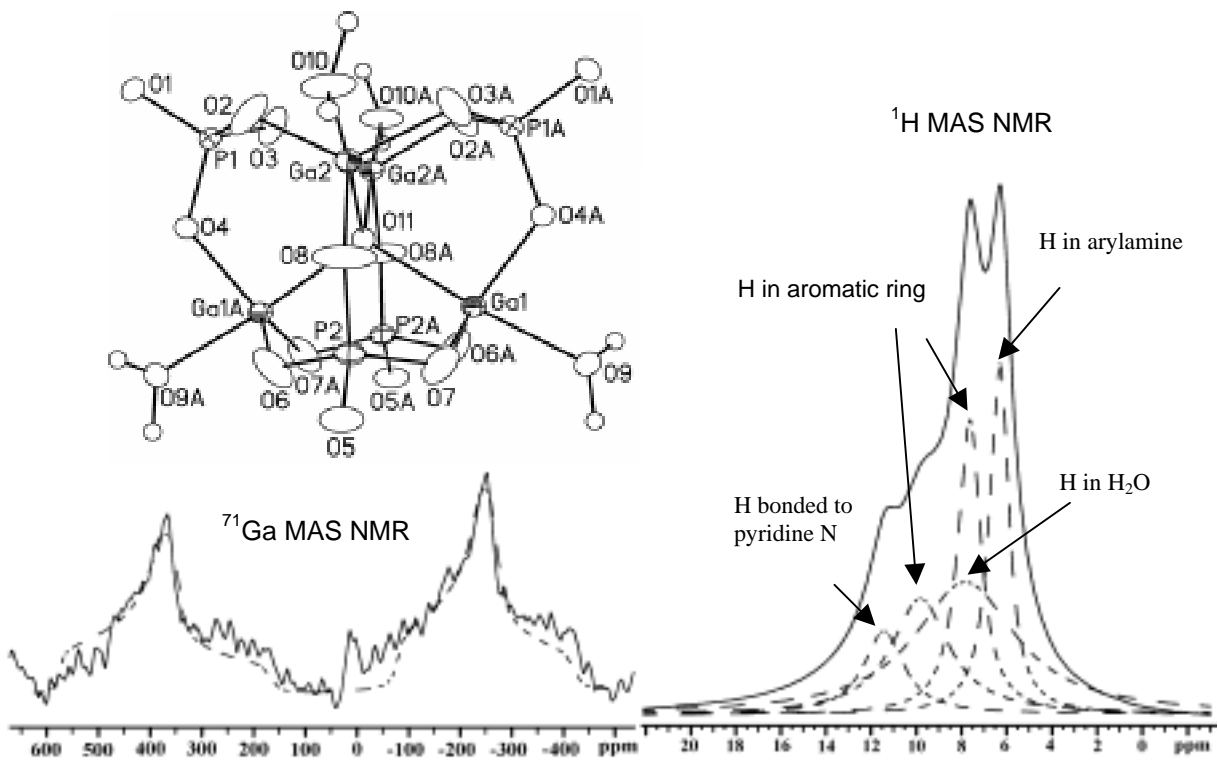
但是因為沒有選擇適當的有機胺模板，所以無法得到單晶或純相以深入研究其結構與 NMR 光譜。我們的研究不但深入而且完整，主要歸功於使用適當的有機胺模板 4-aminopyridine，此化合物的結構圖被選為該期 *Chem. Mater.*的封面[3]。

二、有機/無機複合化合物之合成

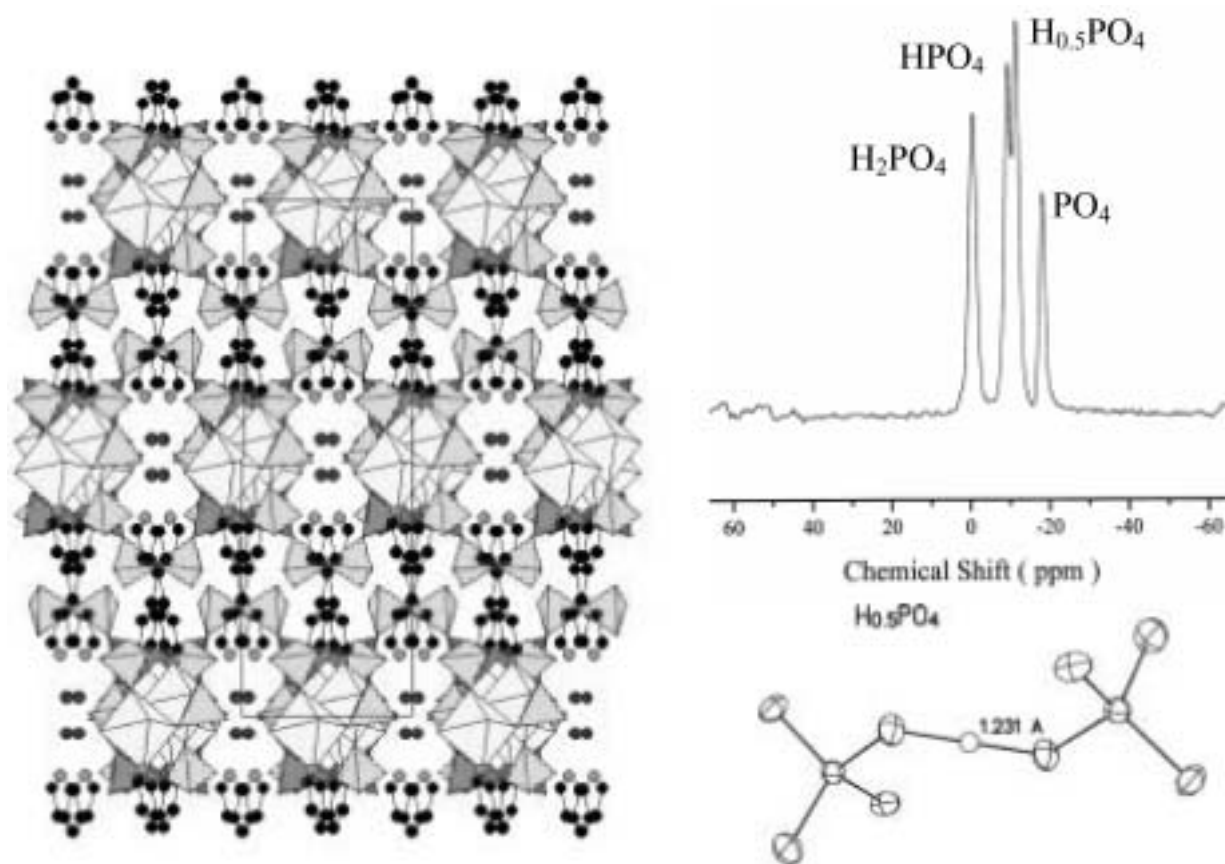
近來我們積極開發有機/無機複合化合物，因為有機配位基可以有較多的選擇與可設計性，結合無機配位基的熱穩定性，期望得到的化合物不但具有新穎的結構，而且有高度學術價值。針對此目標，我們已合成一系列具有新穎結構的金屬磷酸/草酸鹽，譬如：合成文獻中第一個有機模板過渡金屬磷酸/草酸鹽，與一個含有三種不同 Ga-O 多面體的磷酸鎵，並且研究它的 ^{71}Ga MAS NMR 光譜[4]。我們也研究磷酸/4,4'-bipyridine 系統[5]，譬如：我們得到一個在結構化學上極為特殊的化合物 $[\text{Ga}_4(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_{0.5}\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ （圖三），它含有四種不同的磷酸根，磷酸的三個 pKa 值相差很大[6]，此化合物竟然可以容納四種不同的磷酸根在同一結構中，在許許多多合成的或是天然礦物磷酸鹽中，目前這是唯一的例子，我們也利用 ^{31}P MAS NMR 光譜證實四種不同磷酸根的存在。此外，我們得到第一個具有交錯結構（interpenetrating network）的金屬磷酸鹽，它含有二個互相交錯的子結構，一個是二維網狀結構，另一個是罕見的三維 CdSO_4 結構[7]，這兩個結構具有相同的組成，但是因為互相交錯，三維結構的孔洞被二維結構佔據。如何在此系統中設計、合成一個開闊的三維結構，避免互相交錯，則是一項具挑戰性的研究。最近，我們合成兩個磷酸鈷 $[\text{Co}_3(4,4'\text{-bpy})(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 與 $[\text{Co}_3(\text{pyz})(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2]$ （圖四），這兩個化合物含有組成與結構完全相同的二維層狀磷酸鈷，層間經由 4,4'-bipyridine 或是 pyrazine 連接，這個特殊的結構促使我們深入研究它們的磁性。它們呈



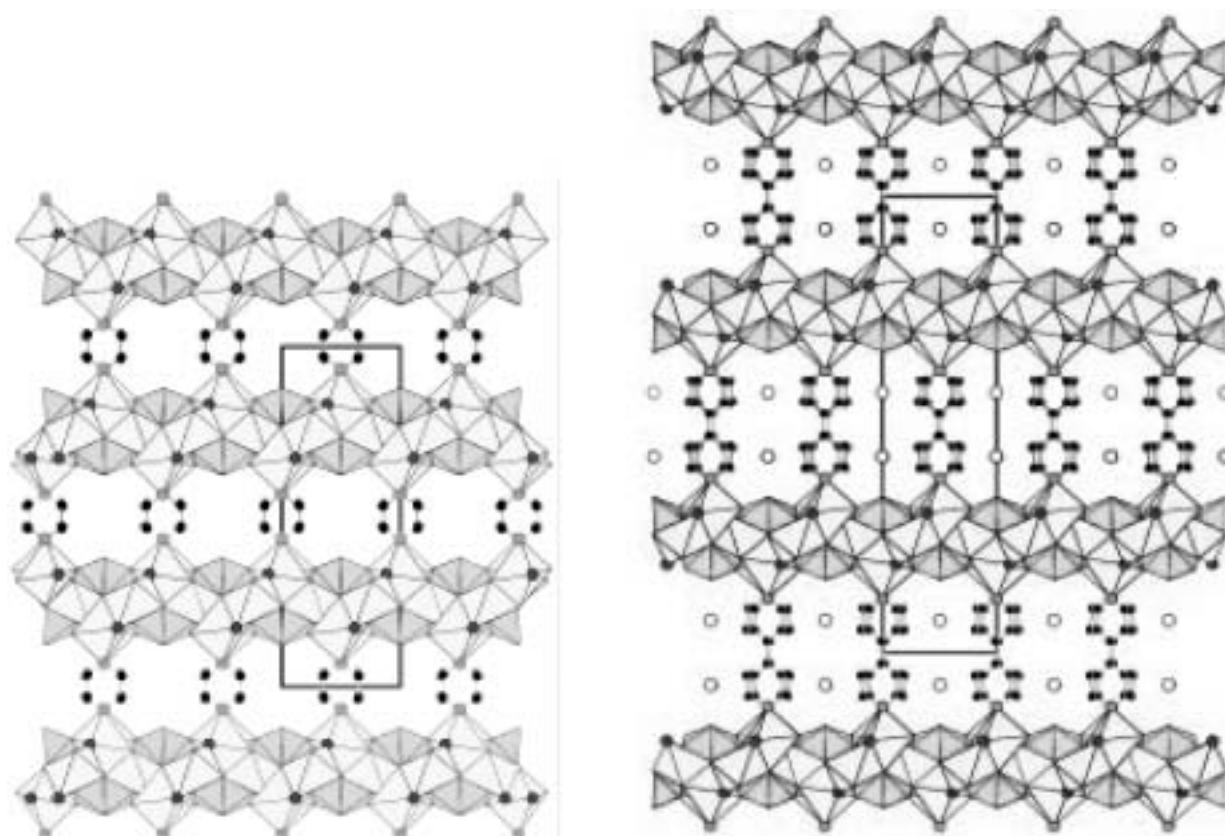
圖一 $[Ga_2(N_3C_4H_{13})(PO_4)_2] \cdot 2H_2O$ 的局部與整體結構圖



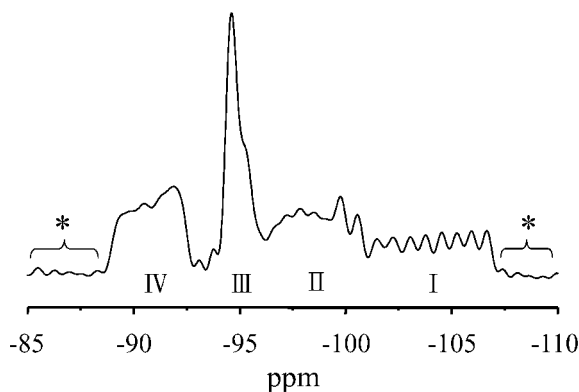
圖二 $(4-HAP)_2[Ga_4O(PO_4)_4(H_2O)_4]$ (AP = aminopyridine) 中的 D4R 單元與其 NMR 光譜



圖三 $[Ga_4(4,4'\text{-HBpy})_2(PO_4)(H_{0.5}PO_4)_2(HPO_4)_2(H_2PO_4)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$ 的結構圖與 NMR 光譜



圖四 (a) $[Co_3(pyzy)(HPO_4)_2F_2]$ 與(b) $[Co_3(4,4'\text{-bpy})(HPO_4)_2F_2]\cdot xH_2O$ 的結構圖

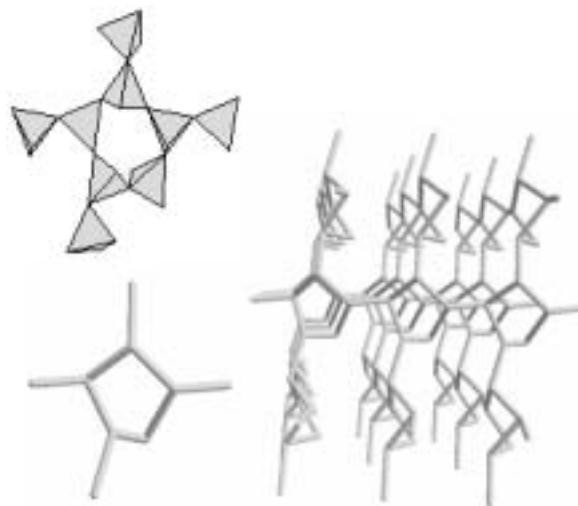


圖五 $\text{Rb}_4(\text{NbO})_2\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 的 ^{29}Si MAS NMR 光譜

現非常複雜而有趣的 metamagnetism 現象[8]，爲了證實我們從磁性測量推論出來的磁結構模型，我們已與中大物理系的李文獻教授進行合作擬利用中子繞射證實之。

三、高溫高壓水熱法與熔鹽法合成具有新穎結構的金屬矽酸鹽

許多無法由高溫固態反應長晶的化合物，或是介穩相可用高溫高壓水熱法或熔鹽法生長單晶，也可以利用這個方法合成許多具有新穎結構的新化合物。我們結合熔鹽法的概念，利用高溫高壓水熱法合成金屬磷酸鹽、砷酸鹽與矽酸鹽，甚至可用濃硫酸或發煙硫酸當作溶劑在高溫下合成金屬硫酸鹽，更可擴展至氟化物與氧化物之合成。此研究在國內或是國外都算是很特殊的，而且它有十分寬廣的前景。除了一些開拓性的學術研究外，我們累積的經驗與技術也能勝任利用高溫高壓水熱法或熔鹽法生長公分級的大晶體以作爲實際應用所需。最近我們利用高溫高壓水熱法合成一些新的過渡金屬與 13 族元素矽酸鹽，除了有趣的結構化學，我們也研究它們的離子導電與固態核磁共振光譜。譬如我們發現文獻中第一個固態化合物[9]，它的固態核磁共振呈現 1/2 自旋核與四偶極核間的 two-bond J -coupling， $\text{Rb}_4(\text{NbO})_2\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 的 ^{29}Si MAS NMR 光譜顯示因爲 $^{93}\text{Nb}(\text{spin-9/2})$ - ^{29}Si J -coupling 而產生的精細結構(圖五)。此外， $\text{Rb}_3\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{Si}_5\text{O}_{13})$ 的結構中含有 Si_5O_{13} 五元環的基本單元[10]，這個組成單元在空間中以 CdSO_4 結構型式連結(圖六)，這是一種罕見的結構型式，尤其是在矽酸鹽系統中。此外，此化合物的晶體屬於非中心對稱空間群，並且呈現很大的二次倍頻訊號。最



圖六 $\text{Rb}_3\text{In}(\text{H}_2\text{O})(\text{Si}_5\text{O}_{13})$ 中的三維矽酸鹽結構

近，我們已從文獻中找到適當的熔鹽可在高溫下合成與生長新的過渡金屬矽酸鹽晶體，預期這會是一個具有寬廣遠景的研究。

無機固態化合物的合成與結構化學是一個具有高度學術價值與應用前景的領域，它涵蓋的化合物非常廣泛，包括高溫超導銅氧化物、 MgB_2 超導體、 LaCaMnO 巨磁阻氧化物、磷酸鈦倍頻晶體、鋁矽酸鹽觸媒材料...等。目前我們仍無法仿效有機化學家設計合成這些無機固態化合物，即使合成得到並且得知該化合物的組成與結構，也通常不易或無法預測它們的化性與物性。這是個充滿機會與驚喜的研究領域，回想我自研究生開始便從事無機固態化合物的合成與結構化學之研究，這 20 多年來雖然換過幾個研究課題，但是我對此領域的好奇與喜悅心情與當年比較絲毫不減。

參考資料

- [1] K.-H. Lii and Y.-F. Huang, *Chem. Commun.*, **9**, 839 (1997); K.-H. Lii and Y.-F. Huang, *Chem. Commun.* 1311 (1997); K.-H. Lii et al., *Chem. Mater.*, **10**, 2599 (1998).
- [2] C.-H. Lin, S.-L. Wang and K.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4649 (2001).
- [3] M.-C. Hsien, H.-M. Kao and K.-H. Lii, *Chem. Mater.*, **13**, 2584 (2001).
- [4] H.-M. Lin, K.-Ho. Lii, Y.-C. Jiang and S.-L. Wang, *Chem. Mater.*, **11**, 519 (1999).
- [5] C.-Y. Chen, P. P. Chu and K.-H. Lii, *Chem.*

- Commun.*, **11**, 1473 (1999).
- [6] C.-Y. Chen, F.-R. Lo, H.-M. Kao and K.-H. Lii, *Chem. Commun.*, **12**, 1061 (2000).
- [7] Y.-C. Jiang, Y.-C. Lai, S.-L. Wang and K.-H. Lii, *Inorg. Chem.*, **40**, 5320 (2001).
- [8] W.-K. Chang, R.-K. Chiang, Y.-C. Jiang, S.-L. Wang, S.-F. Lee and K.-H. Lii, *Inorg. Chem.*, **43**, 2564 (2004).
- [9] L.-I. Hung, S.-L. Wang, S.-P. Szu, C.-Y. Hsieh, H.-M. Kao and K.-H. Lii, *Chem. Mater.* **16**, 1660 (2004).
- [10] H.-M. Kao and K.-H. Lii, *Inorg. Chem.*, **41**, 5644 (2002).