

# 目次

致謝		I
中文摘要		II
英文摘要		III
目次		IV
圖目錄		V
表目錄		X
第一章	序論	1
	第一節 前言	1
	第二節 奈米科技	2
	第三節 超分子化學 (Supramolecular Chemistry)	3
	第四節 自組裝 (self-assembly method)	11
	第五節 水熱反應 (hydrothermal reaction)	14
	第六節 單體環型超分子	16
第二章	研究動機	22
第三章	實驗部分	26
	第一節 儀器	26
	第二節 藥品	27
	第三節 有機配子 2,2'-bisbenzimidazole 合成	29
	第四節 銻金屬超分子之合成	30
	第五節 晶體數據與 ORTEP	37
第四章	結果與討論	52
	第一節 結構與性質分析	52
	第二節 化合物 1-7 結構探討	94
第五章	結論	96
參考文獻		97
附錄		101

## 圖目錄

圖 1-1	分子自組裝成超分子示意圖	3
圖 1-2	(a) 帶正三價的 tris(diazabicyclooctane)藉 ion-ion interaction 產生主客作用;(b)NaCl 離子晶格示意圖	5
圖 1-3	(a)鈉離子和水之間的離子-極作用力，(b)鹼金族離子與巨環分子間的離子-極作用力，(c)金屬離子與含鹼基配子產生的配位共價鍵	5
圖 1-4	(a) 偶極-偶極作用力示意圖；(b) 酮基以不同的位向產生偶極-偶極作用力	6
圖 1-5	氫鍵作用圖	6
圖 1-6	DNA 中四個鹼基 A、T、C、G 的相互配對	7
圖 1-7	(a) 1,4-丁二烯 $\pi$ 電子以 $\eta^4$ 與 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 鍵結；(b) $\text{Me}_5\text{C}_5$ 與 Re 的鍵結	8
圖 1-8	苯環與苯環間的三種 $\pi$ - $\pi$ 堆疊示意圖	9
圖 1-9	三種 $\pi$ - $\pi$ 堆疊發生時 $\pi$ 電子之間的交互作用	9
圖 1-10	由凡得瓦爾作用力所形成的 inclusion complex	10
圖 1-11	特定的分子前驅物經由自組裝合成特定結構的超分子	11
圖 1-12	經由設計合成出特定之結構示意圖	12
圖 1-13	示意圖模擬高溫高壓反應器內所進行的反應情形	14
圖 1-14	雙核金屬環狀分子結構之示意圖	16
圖 1-15	(A)結構在稀釋的溶液中，其環形分子會轉變成雙環微分子串聯之結構(B)	17
圖 1-16	超分子三角形與四邊形分子平衡關係圖	17
圖 1-17	一步合成法之反應示意圖	18
圖 1-18	硫醇或醇類之矩形分子之示意圖	18

圖 1-19	長方形分子的合成步驟	19
圖 1-20	利用一步合成法合成一系列的長方形超分子	20
圖 1-21	含氧橋銻金屬長方柱超分子	21
圖 1-22	3D 籠狀超分子合成圖與晶體結構	21
圖 2-1	<i>fac</i> -(CO) <sub>3</sub> Re 之示意圖	22
圖 2-2	向性鍵結法形成金屬環化錯合物	23
圖 2-3	可動性有機配子與剛性建構單元	24
圖 2-4	動性基團的構型控制金屬嵌入環化錯合物	24
圖 2-5	1,2-Bis(4-pyridyl)ethane (bpe)的二種構型: (a) <i>gauche</i> 構型; (b) <i>anti</i> 構型	25
圖 2-6	1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp)的四種構型	25
圖 3-1	有機配子 BiBzIm 合成示意圖	29
圖 3-2	化合物[Re <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> (bpe) <sub>2</sub> (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ] (1)合成反應示意圖	30
圖 3-3	化合物[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpe)(BiBzIm)] (2)合成反應示意圖	31
圖 3-4	化合物[Re <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> (bpe) <sub>2</sub> (THBQ)] · (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (3)合成反應示意圖	32
圖 3-5	化合物[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4)與 [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(ox)] (5)合成反應示意圖	34
圖 3-6	化合物[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(BiBzIm)] · 0.25(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) (6)合成反應示意圖	35
圖 3-7	化合物[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(DHBQ)] (7)合成反應示意圖	36
圖 3-8	[Re <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> (bpe) <sub>2</sub> (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ] (1)晶體之 ORTEP	38
圖 3-9	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpe)(BiBzIm)] (2)晶體之 ORTEP	40
圖 3-10	[Re <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> (bpe) <sub>2</sub> (THBQ)] · (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (3)晶體之 ORTEP	42
圖 3-11	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4)晶體之 ORTEP	44
圖 3-12	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(ox)] (5)之晶體 ORTEP	46
圖 3-13	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (bpp)(BiBzIm)] · 0.25(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) (6)之晶體 ORTEP	48

圖 3-14	$\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpp})(\text{DHBQ})$ (7)之晶體 ORTEP	50
圖 4-1-A	化合物1晶體結構圖	52
圖 4-1-B	化合物1結構間距圖	53
圖 4-1-C	化合物1之space filling圖	53
圖 4-1-D	呂光烈老師實驗室合成之化合物(a)化合物 $[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-OC}_7\text{H}_7)_2\text{-Re}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-bpe})_2$ (b)使用之配位基trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (b) space filling圖	54
圖 4-1-E	化合物 1 之晶體堆疊圖(a)單層及(b)雙層	54
圖 4-1-F	化合物1之紅外線吸收光譜圖	55
圖 4-1-G	化合物1之熱重量分析曲線圖	55
圖 4-1-H	化合物1之紫外光/可見光光譜圖	56
圖 4-1-I	化合物1之螢光光譜圖	56
圖 4-2-A	化合物2晶體結構圖	57
圖 4-2-B	化合物2結構間距圖與示意圖	58
圖 4-2-C	化合物2之space filling圖	58
圖 4-2-D	(a)化合物2之晶體堆疊圖; (b)化合物2之晶體堆疊示意圖	59
圖 4-2-E	化合物2分子間作用力-錯開式 $\pi\text{-}\pi$ 堆疊	59
圖 4-2-F	化合物2之紅外線吸收光譜圖	60
圖 4-2-G	化合物2之熱重量分析曲線圖	60
圖 4-2-H	化合物2之紫外光/可見光光譜圖	61
圖 4-2-I	化合物2之螢光光譜圖	62
圖 4-3-A	化合物3晶體結構圖	63
圖 4-3-B	化合物3中間平面示意圖	64
圖 4-3-C	化合物3結構間距圖	64
圖 4-3-D	化合物3之space filling圖	65

圖 4-3-E	化合物 <b>3</b> 之晶體堆疊圖	65
圖 4-3-F	化合物 <b>3</b> 之晶體堆疊圖(沿 a 軸方向); (b) 苯客分子與主結構 CH... $\pi$ 作用力	66
圖 4-3-G	化合物 <b>3</b> 之紅外線吸收光譜圖	66
圖 4-3-H	化合物 <b>3</b> 之熱重量分析曲線圖	67
圖 4-4-A	化合物 <b>4</b> 晶體結構圖	68
圖 4-4-B	化合物 <b>4</b> 結構間距圖	69
圖 4-4-C	(a)化合物 <b>4</b> 之 space filling 圖; (b)太空梭示意圖	69
圖 4-4-D	化合物 <b>4</b> 之晶體堆疊圖(a)單層及(b)雙層	70
圖 4-4-E	化合物 <b>4</b> 之紅外線吸收光譜圖	70
圖 4-4-F	化合物 <b>4</b> 晶體粉末繞射圖(上)與理論繞射圖(下)	71
圖 4-4-G	化合物 <b>4</b> 之熱重量分析曲線圖	71
圖 4-4-H	化合物 <b>4</b> 之紫外光/可見光光譜圖	72
圖 4-4-I	化合物 <b>4</b> 之螢光光譜圖	72
圖 4-4-J	化合物 $[Zn_2(bpp)(pht)_2]_n$ 結構與鍵長示意圖	73
圖 4-4-K	化合物 $[Cu(NO_3)_2(bpp)]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ 結構與鍵長示意圖	74
圖 4-5-A	化合物 <b>5</b> 晶體結構圖	75
圖 4-5-B	化合物 <b>5</b> 結構間距圖	76
圖 4-5-C	化合物 <b>5</b> 之 space filling 圖	76
圖 4-5-D	(a)化合物 <b>5</b> 之晶體堆疊圖(由 a 軸看); (b)化合物 <b>5</b> 之晶體堆疊圖(由 c 軸看)	79
圖 4-5-E	化合物 <b>5</b> 之紅外線吸收光譜圖	80
圖 4-5-F	化合物 <b>5</b> 晶體粉末繞射圖(上)與理論繞射圖(下)	80
圖 4-5-G	化合物 <b>5</b> 之熱重量分析曲線圖	81
圖 4-5-H	化合物 <b>5</b> 之紫外光/可見光光譜圖	81

圖 4-5-I	化合物 <b>5</b> 之螢光光譜圖	82
圖 4-6-A	化合物 <b>6</b> 晶體結構圖	83
圖 4-6-B	化合物 <b>6</b> 結構間距圖	84
圖 4-6-C	化合物 <b>6</b> 之space filling圖	84
圖 4-6-D	(a)化合物 <b>6</b> 之晶體堆疊圖(由 a 軸看); (b)化合物 <b>7</b> 之晶體堆疊圖(由 c 軸看)(皆省略氫原子, 灰色為對二甲苯)	85
圖 4-6-E	化合物 <b>6</b> 之紅外線吸收光譜圖	86
圖 4-6-F	化合物 <b>6</b> 之熱重量分析曲線圖	86
圖 4-6-G	化合物 <b>6</b> 之紫外光/可見光光譜圖	87
圖 4-6-H	化合物 <b>6</b> 之螢光光譜圖	88
圖 4-7-A	化合物 <b>7</b> 晶體結構圖	89
圖 4-7-B	化合物 <b>7</b> 結構間距圖	90
圖 4-7-C	化合物 <b>7</b> 之space filling圖	90
圖 4-7-D	(a)化合物 <b>7</b> 之晶體堆疊圖; (b)化合物 <b>7</b> 之晶體堆疊示意圖	91
圖 4-7-E	化合物 <b>7</b> 之紅外線吸收光譜圖	92
圖 4-7-F	化合物 <b>7</b> 之熱重量分析曲線圖	92
圖 4-7-G	化合物 <b>7</b> 之紫外光/可見光光譜圖	93
圖 4-7-H	化合物 <b>7</b> 之螢光光譜圖	93

## 表目錄

表 1-1	氫鍵的鍵長與強度	7
表 3-1	$[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{bpe})_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ (1) 晶體數據	39
表 3-2	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpe})(\text{BiBzIm})]$ (2) 晶體數據	41
表 3-3	$[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{bpe})_2(\text{THBQ})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (3) 晶體數據	43
表 3-4	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpp})(\text{OCH}_3)_2]$ (4) 晶體數據	45
表 3-5	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpp})(\text{ox})]$ (5) 晶體數據	47
表 3-6	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpp})(\text{BiBzIm})] \cdot 0.25(\text{C}_8\text{H}_{10})$ (6) 晶體數據	49
表 3-7	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpp})(\text{DHBQ})]$ (7) 晶體數據	51
表 4-1	化合物 1 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	52
表 4-2	化合物 2 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	57
表 4-3	化合物 3 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	64
表 4-4	化合物 4 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	68
表 4-5	化合物 5 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	75
表 4-5-1	酸性環境下之影響關係表	77
表 4-5-2	增加碳源之影響關係表	78
表 4-5-3	通入乾冰及 $\text{CO}_2$ 之影響關係表	78
表 4-6	化合物 6 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	83
表 4-7	化合物 7 之重要氫鍵距離(Å)及鍵角(deg)示意表	89
表 4-A	化合物 4-7 之重要鍵長	95