

第二章 研究動機

本實驗室運用銻金屬做為其金屬中心，利用此金屬中心配位及配子幾何形狀之設計，導引配子鍵結方向，而自行組裝之特定結構。而選用銻金屬之目的由於 $fac\text{-}(\text{CO})_3\text{Re(I)}$ 的前驅物(如圖 2-1 所示)，能提供三個電子的平面含氮氧配位基，另再同時輔以如 bipyridine 的衍生物，藉兩端吡啶氮基再各提供兩個電子配位，並且具有不同長度的線性狀配位基，即可避開只能合成正方對稱的超分子設計。這是由基本的銻金屬配位化學引導而成：(a)在一步合成法中，必須提供兩個不同的配位基，且共有五個路易士電子供應者，來滿足 $fac\text{-}(\text{CO})_3\text{Re(I)}$ 的銻金屬的十八個電子需求，並考慮到兩個配位基的配位時機。(b)三個 CO 配位基以同向面式配位，與路易士電子供應之配位基環繞銻金屬中心。路易士電子供應配位基，提供一個 90° 配位型態。首先我們先選擇 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 為前驅物，做為金屬直角配位中心，在反應過程中， $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 會先與具有帶負一價的三個配位電子之配位基鍵結，並離去一個 CO 配位基，形成一個具有大面積之平面化合物，當反應中在遇到線性且兩端具有含氮配子之配位基時，會再離去一個 CO 配位基。因此，在銻金屬中心即形成 $fac\text{-}(\text{CO})_3\text{Re}$ 的型式，有助於再配位上含吡啶氮之配位基，故即可合成我們所設計之超分子。

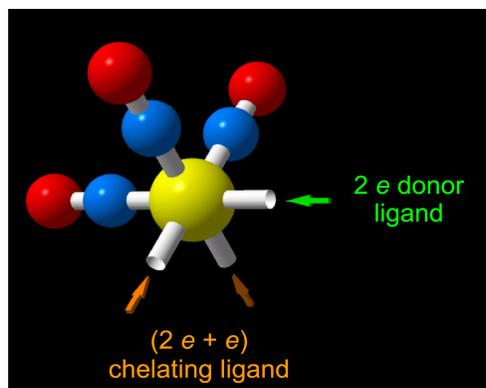


圖 2-1 $fac\text{-}(\text{CO})_3\text{Re}$ 之示意圖

相較於直線狀剛性(rigid)的有機配子，半剛性(semi-rigid)配子較柔軟，以致於擁有較多種不同的結構型態，例如： sp^3 混成軌域的碳原子，其型態的變化，使得進行自組裝反應後所得到的產物可能並非一種。本實驗室利用具有半剛性的有機配子進行自組裝反應，以方向性鍵結(directional-bonding)為概念，中心核 $fac-(CO)_3Re$ 的兩軸與一赤道位置個別與鉗合含氮配子及吡唑基配位，引導出新式的金屬環錯合物(metallacycle)系統³⁶(如圖2-2)。另外則使用以剛性配子調控可動性基團(flexible motif)構形之策略，直接以可動性及剛性建構單元經由一步法自組裝不同之單體結構，且不需要利用模板(template)效應來協助其結構之形成³⁷(如圖2-3，圖2-4)。此類方法有助於改善超分子系統與分子辨識的應用，更具有研究的發展性。

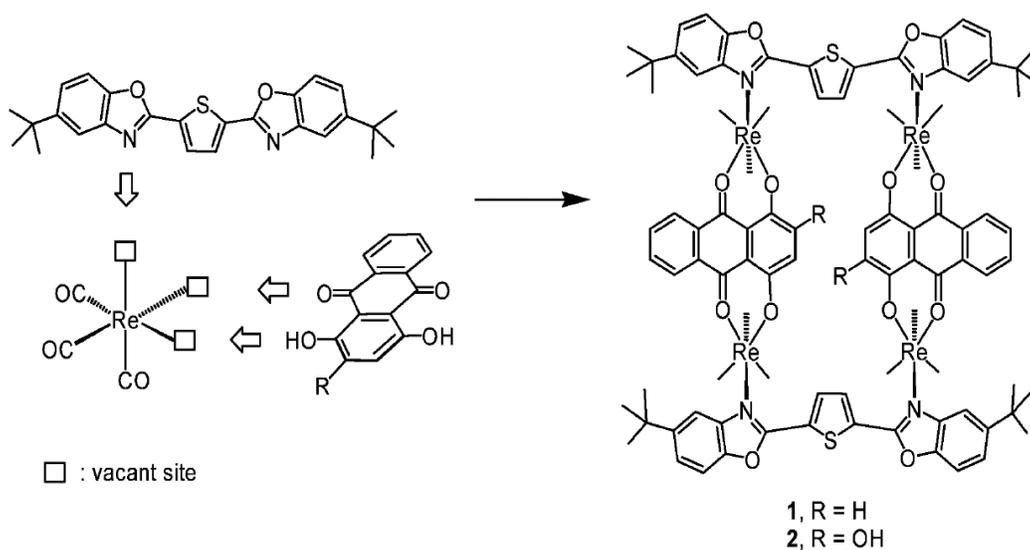


圖 2-2 方向性鍵結(directional-bonding)法形成金屬環化錯合物³⁶

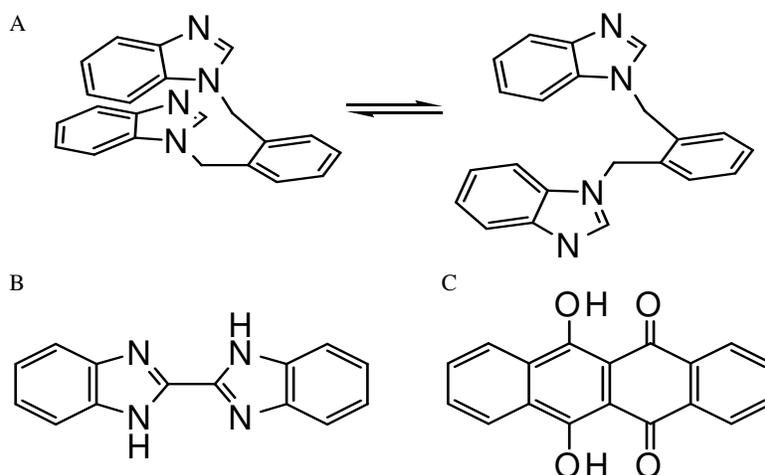


圖 2-3 可動性有機配子與剛性建構單元

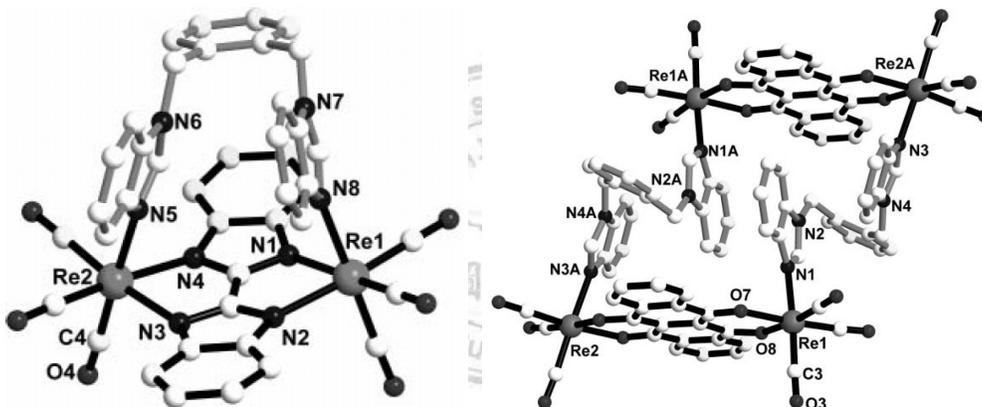


圖 2-4 可動性基團(flexible motif)的構型控制金屬嵌入環化錯合物³⁷

本論文所使用的有機配子為 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) 與 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp)，利用其不同長度線性的含氮有機配子，並都具有 sp^3 混成軌域的碳-碳原子，利用其可動性基團(flexible motif)的特性，搭配 $Re_2(CO)_{10}$ 作為前驅物，經由一步自組裝形成多樣性的單體結構。而 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) 有機配子是中間含有二個碳-碳單鍵的對邊直線吡啶分子，由於碳-碳單鍵可以旋轉，而產生二種不同的構型: gauche 構型與 anti 構型³⁸⁻⁴¹(如圖 2-5)。

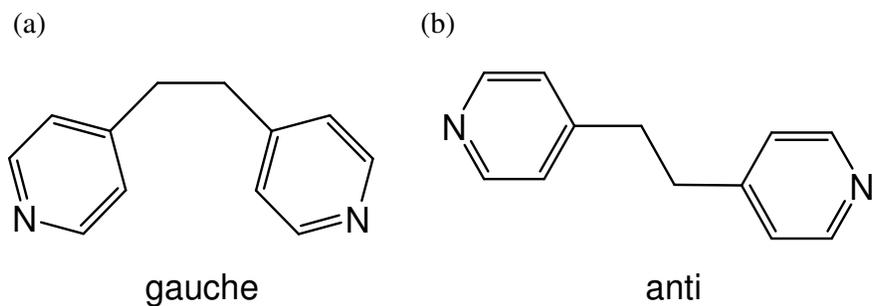


圖 2-5 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane (bpe)的二種構型:(a) gauche 構型;(b)anti 構型

1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp)有機配子則是中間含有三個碳-碳單鍵的直線對邊吡啶分子，由於碳-碳單鍵可以旋轉，而產生不同的構型，分別以 T 和 G 表示出四種構型，T 為 trans 構型，G 為 gauche 構型，如圖 2-6 所示⁴²⁻⁴⁵。

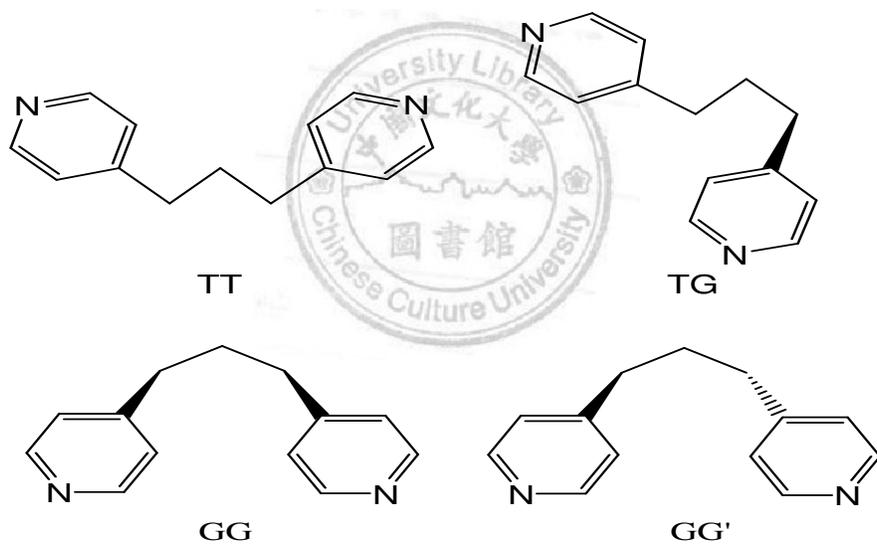


圖 2-6 1,3-bis(4-pyridyl) propane (bpp)的四種構型