

# 含 Re 過渡金屬二維結構 之超分子化合物

黃秉炘\*

## 摘要

本實驗研究的目標，在於以共軛鏈連接過渡金屬，藉以合成超分子化合物 (supramolecules) 並探討其物性。Supramolecules 是由一些分子單元以非共價鍵 (如氫鍵，配位鍵， $\pi$ - $\pi$  堆疊力等) 自組裝 (Self-assembly) 所產生較大分子量，且有特定幾何形狀之化合物。由於與生化方面之分子辨識，反應催化，以及主、客化學之密切關聯，引起了眾多化學家對超分子化學的研究興趣。近年來，超分子在材料化學方面的應用也頗受重視，特別是含有過渡金屬者。因為 d 軌域上存在的電子可能導致化合物具光、電或磁之性質，成為有用之光、電或磁材料。

**關鍵詞：**超分子化合物、自組裝

---

\*康寧醫護暨管理專科學校 通識教育中心講師

# Synthesis of Supramolecules with Re Metal Complexes

Ping-Hsin Huang\*

## Abstract

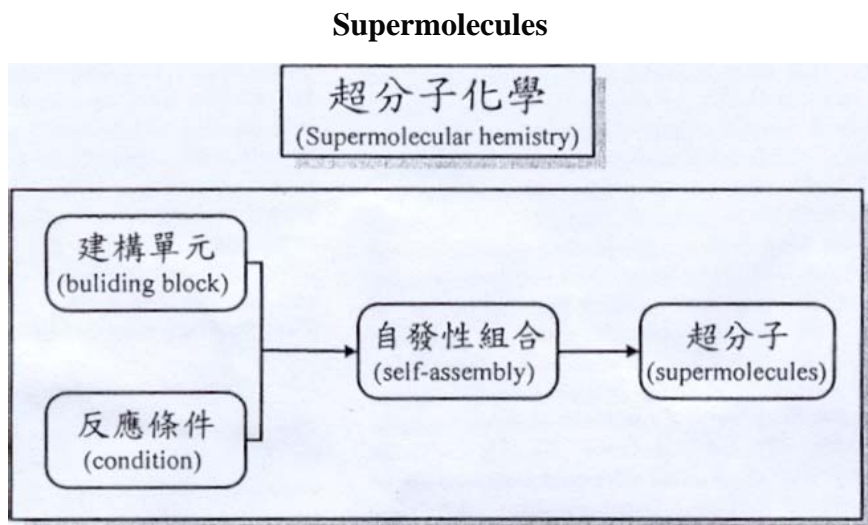
Conjugated compound-bridged dipyrityl or dicyano ligands potentially useful for the construction of supramolecules by self-assembly processes have been synthesized by palladium-catalyzed cross-coupling reactions. They undergo facile ring closure reaction with  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  to form molecular geometries of varied dimensions. We have been interested in metal -containing macrocycles in which metals are linked by conjugated spacers only. Such macrocycles are attractive in sensing technology (probe and detector), photoactive materials, electrochromic materials and electrochemical materials.

**Key Words** : supramolecules、self-assembly

---


















\* Lecturer, Center of General Education, Kang-Ning Junior College of Medical Care and Management

## 壹、緒論 (Introduction)





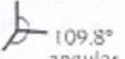












**超分子化學之反應流程圖**

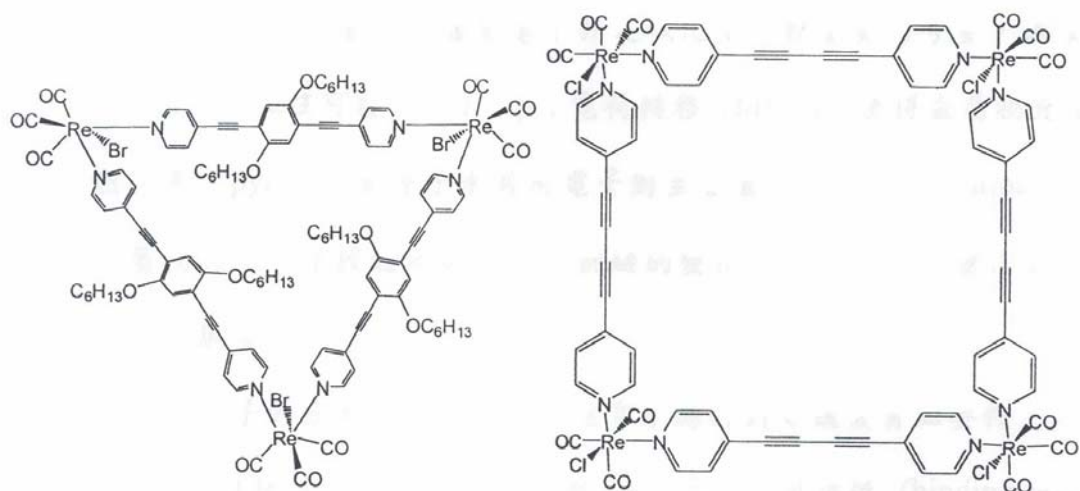
在過渡金屬化合物中，我們特別感興趣的是 Stang<sup>(1)</sup>，Fujita<sup>(2)</sup>，Hupp<sup>(3)</sup> 等人發展出來的自發性組合 (self-assembly) 之二維或三維環形化合物。構成此類自發性組合超分子有兩個相當重要的因素需要考慮，其一是建構單元 (buliding block) 的角度及尺寸，將對環之形狀及孔洞之大小有所影響，如<sup>(2)</sup>圖一所示，乃為二維的環形化合物，多屬於平面的多邊形；另如圖二所示，為三維的多面體，它們的組成，乃兩種分子團，依據其分子結構角度的不同，使得超分子化合物幾何形狀有所差異。又因分子團本身的大小和鏈長差異，使得分子環範圍及孔洞大小可呈多樣性的改變。孔洞範圍比較大的超分子，可辯識的分子大小範圍理應相對增大，孔洞達到奈米尺寸 (nanoscale) 並不是很難之事<sup>(4)</sup>。當然些許差異是可能發生的，例如 Lees<sup>(5)</sup> 最近報導直線型 dipyrindine 配子與“fac-Br (CO)<sub>3</sub> Re”自發組合產物可能為三角形三銻核或方形四銻核化合物，如圖三：

Building Blocks					
60°					
90°					
109.5°					
120°					
180°					

圖一 表不同角度之二維超分多邊形幾何形狀

Building Blocks					
120° planar					
109.8° angular					
90° angular					
180°					
S+90°					

圖二 表不同角度之三維超分子多面體幾何形狀



圖三 Lees 發表直線型 dipyridine 與“fac-Br (CO)<sub>3</sub>Re”自發組合可能的化合物

值得一提的是，在生化方面 oligopyridine 除了可與金屬化合物構建成類似 DNA 之雙螺旋<sup>(6)</sup>及三螺旋<sup>(7)</sup>超分子外，也可構建如柵欄式超分子<sup>(8)</sup>。

第二個因素是反應條件，包含使用之溶劑對起始物或中間產物之溶解度、反應之溫度及起始物之選擇等。以“fac-Br (CO)<sub>3</sub>Re”為例，我們可以利用“fac-Br (CO)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>Re”也可利用“Br (CO)<sub>5</sub>Re”為前驅物，前者當較有助於環型化合物之迅速生成，如選擇後者，需在較劇烈的條件下反應，但有可能得到非環型較大聚合物。

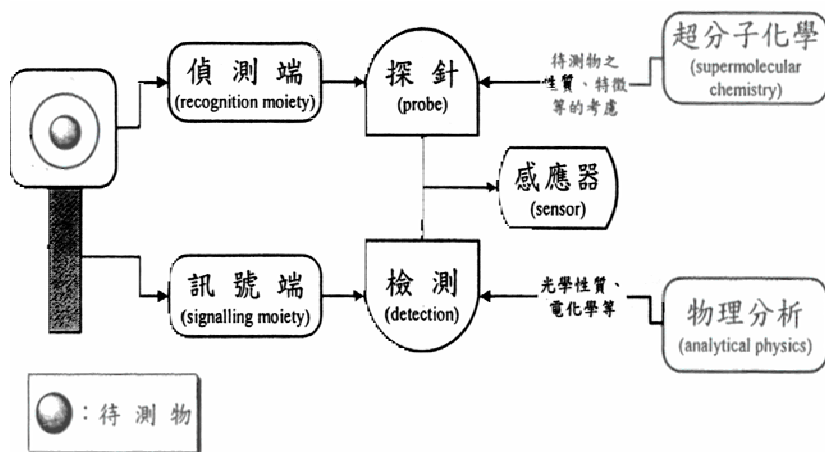
由於 pyridine 可配位眾多金屬原子產生錯合物，在構建過渡金屬環型化合物中，利用 pyridine 之配位引入金屬是很常見的策略<sup>(2)</sup>，<sup>(9)</sup>，中研院化學所林建村老師研究室近幾年開發一些含 pyridine 之共軛化合物，因此我們將其概念延伸至 dipyridine 配子，並以此類配子與適當之金屬物反應以其得到環型超分子，這樣的化合物最大的特色是電子在環上有可能成非定域性，至少金屬、金屬間或金屬、環間可有相當程度的電子交流。我們對這些化合物未來在光、電材料上可能的應用極感興趣，可能的範疇敘述如下：

## 一、三次非線性光學材料：

雖然研究的起步較有機物要晚，但有機金屬化合物在三次非線性光學材料的應用也深具潛力<sup>(10)</sup>。不似二次非線性光學材料有非中心對稱結構之要求，通常電子非定域化是比較重要的考量。過渡金屬與 pyridine 間往往可發生  $d\pi \rightarrow p\pi^*$  電荷轉移 (MLCT) 使得金屬物充當電子授體角色，pyridine 氮原子未共用電子對至金屬原子之  $\sigma$ -donation 也可能導致金屬物扮演電子授體之角色。共軛鏈的變化以及金屬物的變化都是未來我們可以調變的因子。

## 二、分子與離子的感應器 (sensors)：

通常感應材料之構成有四要件，即探針 (probe)、選擇性 (selectivity)、檢測 (detection)、可逆性 (binding reversibility)。二維或三維環型結構本身所具備之孔洞可如分子篩般限制特定分子之進出，即可充當探索與選擇功能，分子進出孔洞後將可利用金屬中心氧化電位之改變或光學性質變化 (吸收、放射光譜之變化或螢光之消長) 作為檢測功能，此類以形狀限制分子者往往有較佳之可逆性，較能符合在經濟上或環保方面之考量。我們也可將探索官能基，如 crown ether (可與鹼金屬離子結合)、bipyridine (可與過渡金屬物結合) 等，置於共軛鏈中，並藉由共軛鏈很快將訊息傳導至負責檢測之金屬中心。



感應器的構成條件

### 三、發光二極體：

雖然重金屬原子可能因 spin-orbit coupling 而降低 singlet excited state 發光效率，最近一些導顯示過渡金屬化合物也可成爲不錯之發光體<sup>(11)</sup>。更有報導指出過渡金屬化合物之 triplet excited state 可利用爲很有效的發光機制<sup>(12)</sup>。在此範疇內，我們可以設法將具不同功能之片段（電洞傳輸體、發光體、電子傳輸體）同時引入超分子中，則可減少元件所需蒸鍍或塗佈之層數。事實上，文獻上已有環型結構化合物在固態時可作爲發光體之報導<sup>(13)</sup>。

#### 磷光的發展過程

有很多重金屬化合物可發射磷光，特別是4d、5d的金屬錯化物，如：銱(Os)、銱(Ir)、鉑(Pt)、鎔(Eu)、鈦(Ru)等。

這些重原子有強烈的spin-orbit coupling，會容易發生增加三重激態形成的機會，造成單重態與三重態能階的混合，此也可以稱爲重原子效應。

我們在本實驗研究中以含酮基之 dipyridyl 及 dicyano ligand 爲有機建構單元。選擇  $\text{Br}(\text{CO})_5\text{Re}$ ，是因有些報導指出 Re 化合物具發光特性<sup>(4)</sup>。我們並在共軛吡啶上作了一些變化。因共軛橋除了影響環之孔洞大小，也可能影響金屬發光特性<sup>(4a)</sup>。

## 貳、實驗 (Experimental)

### 一、實驗儀器：

- (一) 真空系統 ( Vacuum Line & Schlenk Line )。
- (二) 核磁共振光譜儀 ( Nuclear Magnetic Resonance , NMR )：Burker AC 400 型與 Burker AC-300 型。

將待測之樣品溶於  $d_3$ -chloroform 中，利用所測得之  $^1\text{H}$  或  $^{13}\text{C}$  光譜判斷化合物之結構及純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以  $\text{CDCl}_3$  為內標 (  $^1\text{H} \delta = 7.24 \text{ ppm}$  ,  $^{13}\text{C} \delta = 77.0 \text{ ppm}$  )。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, q 代表 quartet, m 代表 multiplet, dd 代表 doublet of doublet。

- (三) 紫外光—可見光光譜儀 ( Ultraviolet—Visible Spectrophotometer )：Varian Cary 50 型。

紫外光—可見光吸收光譜可以用來偵測軌域中之電子被激發而產生躍遷的情況，所以放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為先將溶劑放入方形的石英管且放入儀器的樣品槽中，並設定好儀器參數作基線掃描，再將溶劑倒掉。放入樣品溶液進行掃描，即得所要之光譜。

- (四) 螢光光譜儀 ( Fluorescence Spectrometer )：Hitachi F-4500。

螢光光譜可以用來偵測發光團分子之電子被激發後以發光的形式回到基態的情況，所以放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為配製適當的濃度並設定其激發波長，再放入螢光光譜儀進行掃描，先測量參考溶液再測量樣品溶液，即得所要之光譜。兩者曲線下的面積比即為樣品之量子產率。

- (五) 元素分析儀 ( Elemental Analyzer )：Perkin—Elmer 2400 型。
- (六) 質譜儀 ( Mass Spectrometer )：Hewlett—Packard GC/MS 5995 型，即用快速原子撞擊 FAB 或 EI 取得圖譜。



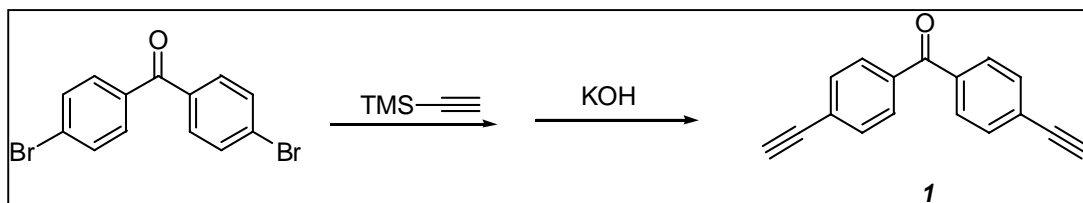
## 二、實驗藥品及溶劑：

實驗所使用之化學藥品皆購自於 Acros、Strem、Aldrich、Merck、SOWA、Janssen、Lancaster、J.T.Baker 等公司，試藥屬分析級 ACS 規格，均可直接使用無須任何純化步驟。催化劑  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  的合成方法均參考文獻。

Acetone、dichloromethane、hexane、methanol、ethyl acetate (EA)、toluene、benzene、dimethyl sulfoxide (DMSO)、dimethylformamide (DMF)、triethylamine ( $\text{Et}_3\text{N}$ )、diethylamine ( $\text{Et}_2\text{NH}$ )、diisopropylamine [ $(i\text{-pr})_2\text{NH}$ ] 所有溶劑均經由蒸餾除水、除氧後氮氣下保存。

## 三、實驗步驟

### 合成 Bis-(4-ethynyl-phenyl)-methanone (1)



取化合物 bis (4-bromophenyl) methanone (5.0 克, 14.7 毫莫耳) 和  $\text{CuI}$  (114 毫克, 6 mmol%)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (211 毫克, 3 mmol%)、 $\text{PPh}_3$  (65.5 毫克, 2.5 mmol%) 置於 500 毫升反應瓶中抽換氮氣數次，加入除氧除水過的二異丙胺 30 毫升及 THF 70 毫升及 trimethylsilylacetylene (4.6 毫升, 32.3 毫莫耳)，加熱迴流反應至 16 hr，並以 TLC 追蹤，待反應完畢後冷卻至室溫，以真空系統抽乾溶液。殘餘固體以二氯甲烷和飽和食鹽水萃取數次，有機層經無水硫酸鎂除水，減壓蒸餾揮發溶劑，再經過矽膠 (silica gel) 管柱層析，以正己烷/二氯甲烷 (4:1) 為沖提液，得白色固體 5.3 克。

取上述固體化合物和  $\text{NaOH}$  (0.85 克, 14.2 毫莫耳) 和甲醇 30 毫升二氯甲烷 30 毫升共置於 250 毫升反應瓶中，在室溫下反應 3 hr，並以 TLC 追蹤。

待反應完畢後，以二氯甲烷和飽和食鹽水萃取數次，有機層經無水硫酸鎂除水，減壓蒸餾揮發溶劑，得白色固體化合物 (1) 3.18 克，產率為 94%。

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ ; 400 MHz ):

$\delta$  3.23 ( s, 2H, acetylene  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  ); 7.51 ( d,  $J = 8.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  ); 7.71 ( d,  $J = 8.4$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  )

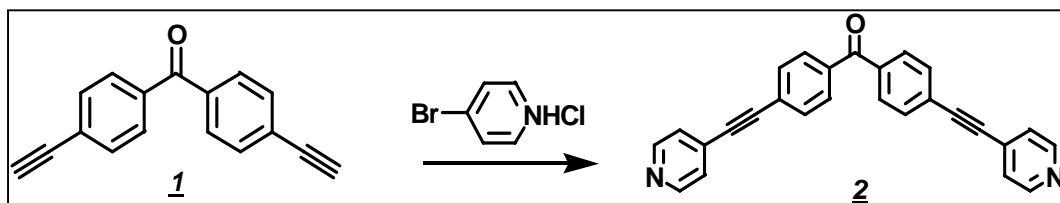
IR (  $\nu$  ( CO ),  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ) : 1658 s

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$ , FW : 230.26, MS ( EI ) : 230 (  $\text{M}^+$  )

EA : Calad : C, 88.67% ; H, 4.38%

Found : C, 88.52% ; H, 4.10%

### 合成 Bis ( 4- ( 2- ( pyridin-4-yl ) ethynyl ) phenyl ) methanone ( 2 )



取化合物 Bis-( 4-ethynyl-phenyl ) -methanone ( 1 ) 230 毫克 ( 1 毫莫耳 ) 和化合物 4-bromopyridine hydrochloride 467 克 ( 2.4 毫莫耳 )、CuI ( 11.7 毫克, 6 mmol% )、Pd (  $\text{PPh}_3$  )  $_2\text{C}_2$  ( 21.1 毫克, 3 mmol% )、 $\text{PPh}_3$  ( 4.5 毫克, 2.5 mmol% ) 置於 250 ml 反應瓶中抽換氮氣數次，加入除氧除水過的二異丙胺 10 ml 及 20 ml THF，加熱迴流反應 16 hr，並以 TLC 追蹤，待反應完畢後冷卻至室溫，以真空系統抽乾溶液。殘餘固體以二氯甲烷和飽和食鹽水萃取數次，有機層經無水硫酸鎂除水，減壓蒸餾揮發溶劑，續溶於乙醚，過濾抽乾。再經過氧化鋁管柱層析，先以己烷，慢慢加入二氯甲烷為沖提液，得白色固體化合物 (2) 0.28 克，產率為 73 %。

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ ; 400 MHz ):

$\delta$  7.39 ( d,  $J = 6.2$  Hz, 4H, pyridyl  $H$  meta to N ); 7.66 ( d,  $J = 8.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  ) ; 7.80 ( d,  $J = 8.2$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  ); 8.62 ( d,  $J = 5.8$  Hz, 4H,

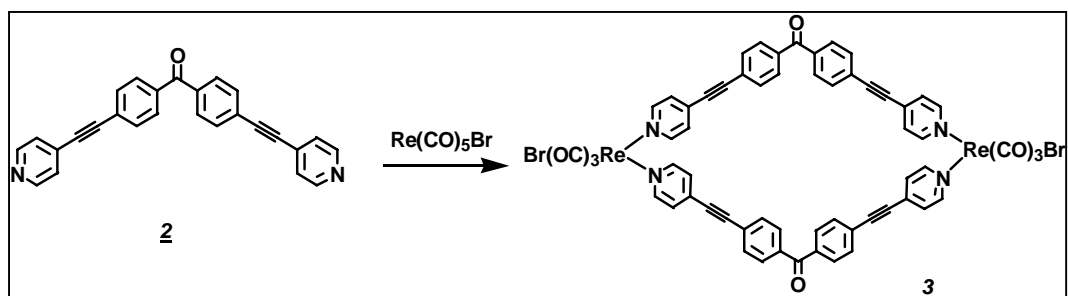
BrCCH ) ; 7.67 ( d ,  $J = 2.2$  Hz , 2H , pyridyl *H* ortho to N )

$C_{27}H_{16}N_2O$  , FW : 384.43 , MS ( FAB ) : 385.6 (  $M+H$  ) <sup>+</sup>

EA : Calad : C , 84.36% ; H , 4.20% ; N , 7.29%

Found : C , 84.45% ; H , 4.11% ; N , 7.42%

合成化合物 [  $Re(CO)_3Br(Py\equiv Ph)_2CO$  ]<sub>2</sub> ( 3 )



取 2.6mmol ( 1.06 g ) 的  $Re(CO)_5Br$  溶於 50ml THF 中加熱迴流 48hr 後，氮氣下加入 化合物 ( 2 ) 2.6mmol ( 1 g ) / THF ，再加熱迴流 24hr ，冷卻後過濾，抽乾溶劑，續以  $CH_2Cl_2$  和 Hexene 再結晶，即可得橘色固體 ( 1b ) 3.34 克，產率 89%

<sup>1</sup>H NMR (  $CDCl_3$  ; 400MHz ) :

$\delta$  7.41 ( d ,  $J = 6.6$  Hz , 4H , pyridyl *H* meta to N ) ; 7.67 ( d ,  $J = 8.2$  Hz , 4H ,  $C_6H_4$  ) ; 7.81 ( d ,  $J = 8.0$  Hz , 4H ,  $C_6H_4$  ) ; 8.82 ( d ,  $J = 5.9$  Hz , 4H , BrCCH ) ; 7.67 ( d ,  $J = 2.2$  Hz , 2H , pyridyl *H* ortho to N )

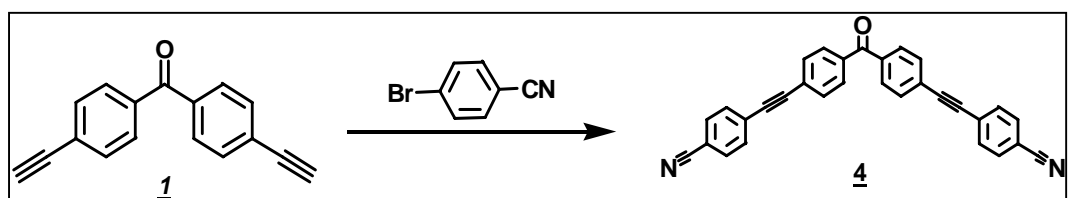
$C_{60}H_{32}Br_2N_4O_8Re_2$  , FW : 1469.1 , MS ( FAB ) : 1468 (  $M$  ) <sup>+</sup>

EA : Calad : C , 49.05% ; H , 2.20% ; N , 3.81%

Found : C , 49.42% ; H , 2.38% ; N , 3.67%

IR (  $\nu$  ( CO ) ,  $cm^{-1}$  ,  $CH_2Cl_2$  ) : 2028 s , 1928m , 1893m

合成 Bis ( 4- ( 2- ( 4-cyanophenyl ) ethynyl ) phenyl ) methanone ( 4 )



取化合物 Bis-(4-ethynyl-phenyl)-methanone (1) 800 毫克 (3.47 毫莫耳) 和化合物 4-bromobenzonitrile 1264 克 (6.95 毫莫耳)、CuI (81.3 毫克, 6 mmol%)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (147 毫克, 3 mmol%) 置於 250 ml 反應瓶中抽換氮氣數次, 加入除氧除水過的二異丙胺 10 ml 及 20 ml THF, 加熱迴流反應 16 hr, 並以 TLC 追蹤, 待反應完畢後冷卻至室溫, 以真空系統抽乾溶液。殘餘固體以二氯甲烷和飽和食鹽水萃取數次, 有機層經無水硫酸鎂除水, 減壓蒸餾揮發溶劑, 續溶於乙醚, 過濾抽乾。再經過氧化鋁管柱層析, 先以己烷, 慢慢加入二氯甲烷為沖提液, 得白色固體化合物 (4) 3 克, 產率為 85 %。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz):

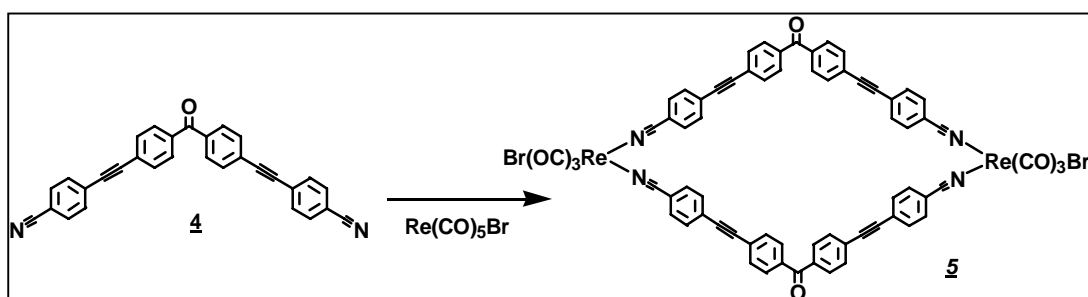
δ 7.64 (q, *J* = 7.8 Hz, 12H, aromatic); 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, aromatic *H* ortho to N)

C<sub>31</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O, FW: 432.47, MS (FAB): 404 (M-CN)<sup>+</sup>

EA: Calcd: C, 86.09%; H, 3.73%; N, 6.48%

Found: C, 86.49%; H, 3.85%; N, 6.31%

合成化合物 [Re(CO)<sub>3</sub>Br(NC-Ph≡-Ph-CN)<sub>2</sub>CO]<sub>2</sub> (5)



取 2.6mmol (1.06 g) 的 Re(CO)<sub>5</sub>Br 溶於 50ml THF 中加熱迴流 48hr 後, 氮氣下加入化合物 (4) 2.6mmol (1.124 g) / THF, 再加熱迴流 24hr, 冷卻後過濾, 抽乾溶劑, 續以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 Hexene 再結晶, 即可得橘色固體 (5) 3.34 克, 產率 73%

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz):

δ 7.65 (m, 12H, aromatic); 7.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, aromatic *H* ortho to N)

$C_{68}H_{32}Br_2N_4O_8Re_2$ , FW : 1565.2, MS ( FAB ) : 1535.8 ( M-CN )<sup>+</sup>

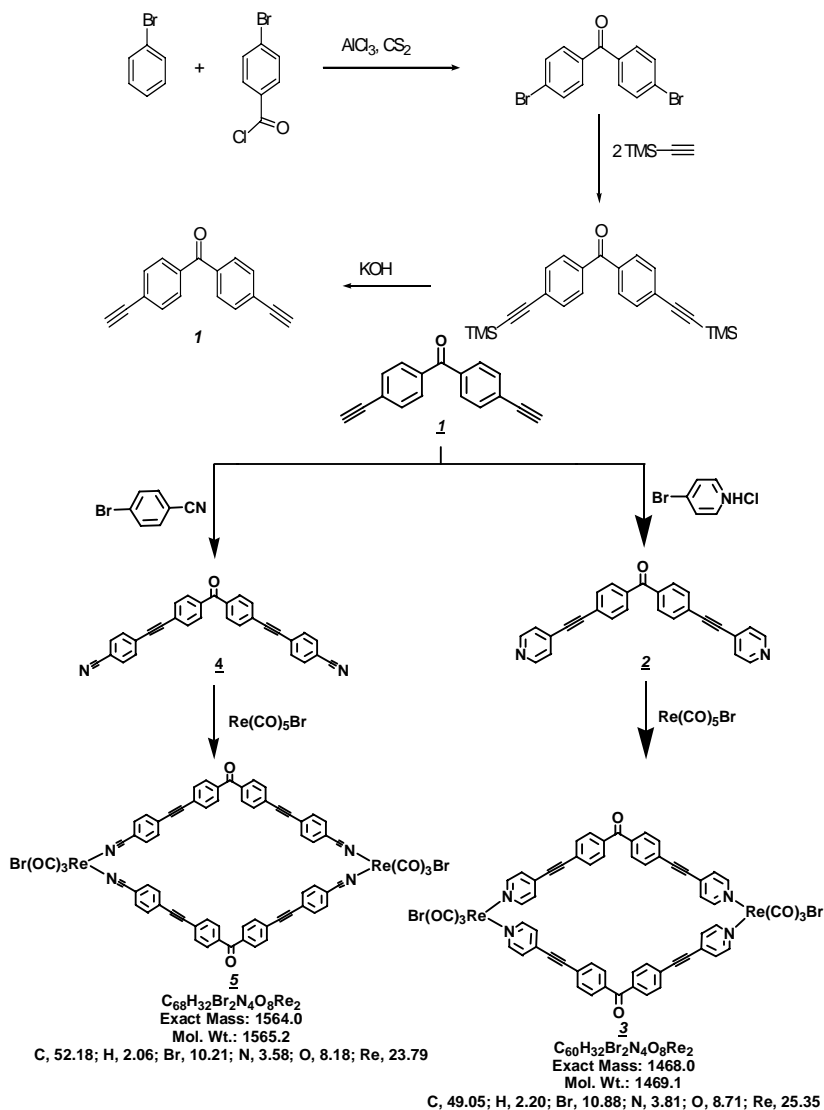
EA : Calad : C, 52.18% ; H, 2.06% ; N, 3.58%

Found : C, 52.51% ; H, 2.36% ; N, 3.42%

IR (  $\nu$  ( CO ),  $cm^{-1}$ ,  $CH_2Cl_2$  ) : 2036 s, 1945m, 1914m

IR (  $\nu$  ( CN ),  $cm^{-1}$ ,  $CH_2Cl_2$  ) : 2229w

## 參、結果與討論 ( Results and Discussion )



流程圖一

首先是化合物合成步驟探討。如流程圖一所示，含 Re 金屬雙核超分子化合物(3)、(5)，經五個步驟合成。首先依文獻報導合成 bis(4-bromophenyl) methanone，再以 Pd 金屬催化 Sonogashira 偶合反應，使三甲矽乙炔和前述化合物偶合，產生化合物(1)的前驅物，再由 NaON (KOH) 或氟化物去保護，及可得化合物(1)。接下來含 dipyridyl ligand 的化合物(2)和具有 dicyano ligand 的化合物(4)也依相同的反應製備。在這些反應中，有機 ligands 的核心 (ketone) 具有很強的拉電子效應，所以造就 Pd 金屬催化 Sonogashira 偶合反應具有很高產率。

接下來的反應，透過含 dipyridyl ligand 的化合物(2)和具有 dicyano ligand 的化合物(4)的特定鍵角和 Re (CO)<sub>5</sub>Br 兩相鄰 CO 角度的搭配，以 THF 作為溶劑，使有機化物和 Re 金屬化物產生配位鍵結，自組裝 (self-assembly) 成雙核的超分子結構 (supramolecular architectures)，化合物(3)和化合物(5)。

在分子鑑定方面，我們一直企圖利用養晶的方式，以 X-ray 來鑑定分子構形，可惜一直未能如願。另一個分子形狀的佐證利器即是透過 Mass 的鑑定。表一即是化合物(1)至(5)的 Mass 鑑定結果。

表一 化合物(1)至(5)的質譜數據

	Formula Mol.Wt.	Mass (FAB)
1	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O, FW: 230.26	230 (M) <sup>+</sup>
2	C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O, FW: 384.43	385.6 (M+H) <sup>+</sup>
3	C <sub>60</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Re <sub>2</sub> , FW: 1469.1	1468 (M) <sup>+</sup>
4	C <sub>31</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O, FW: 432.47	404 (M-CN) <sup>+</sup>
5	C <sub>68</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Re <sub>2</sub> , FW: 1565.2	1535.8 (M-CO) <sup>+</sup>

紅外線光譜亦提供另一佐證 (表二)。依文獻記載, Re 金屬的雙取代化物, *fac*-Re(LL)(CO)<sub>3</sub>X 的三個 CO, 紅外線吸收光譜落於 1886-2028 cm<sup>-1</sup> 的區域,<sup>14</sup> 亦如我們所見。

表二 化合物 (3)、(5) 的紅外線光譜

IR ( cm <sup>-1</sup> )	v ( CN )	v ( CO )
	1	
2		1660 ( s )
3		2028 ( s ) , 1926 ( m ) , 1893 ( m )
4	2230	
5	2209	2036 ( s ) , 1945 ( m ) , 1914 ( s )

在 NMR 的光譜上, 我們也看到有機 ligands 配位前後  $\alpha$ 、 $\beta$  位置的 H 發生的改變。配位後  $\alpha$ 、 $\beta$  位置的 H 明顯往 down field 移動 (表三), 這也代表了有機 ligands 上的 N, 其 lone pair 配位至 Re ( I ) 金屬上。

表三 化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 的 <sup>1</sup>H NMR 光譜

NMR	<sup>1</sup> H NMR ( CDCl <sub>3</sub> ; 400MHz )
1	$\delta$ 3.23 ( s, 2H, acetylene -C $\equiv$ C-H ); 7.51 ( d, $J$ = 8.3 Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.71 ( d, $J$ = 8.4 Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
2	$\delta$ 7.39 ( d, $J$ = 6.2 Hz, 4H, pyridyl H meta to N ); 7.66 ( d, $J$ = 8.3 Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.80 ( d, $J$ = 8.2 Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.62 ( d, $J$ = 5.8 Hz, 4H, BrCCH ) ; 7.67 ( d, $J$ = 2.2 Hz, 2H, pyridyl H ortho to N )
3	$\delta$ 7.41 ( d, $J$ = 6.6 Hz, 4H, pyridyl H meta to N ); 7.67 ( d, $J$ = 8.2 Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.81 ( d, $J$ = 8.0 Hz, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.82 ( d, $J$ = 5.9 Hz, 4H, BrCCH ) ; 7.67 ( d, $J$ = 2.2 Hz, 2H, pyridyl H ortho to N )
4	$\delta$ 7.64 ( q, $J$ = 7.8 Hz, 12H, aromatic ); 7.80 ( d, $J$ = 8.2 Hz, 4H, aromatic H ortho to N )
5	$\delta$ 7.65 ( m, 12H, aromatic ); 7.81 ( d, $J$ = 8.2 Hz, 4H, aromatic H ortho to N )

所有的光物理資料 (photophysical data) 皆整理於表四中。在 UV 吸收光譜中, dipyrityl ligand 在近紫外光區 (near-UV region) 出現很強的  $\pi - \pi^*$ , 而 dipyrityl ligand 接上 Re 金屬形成超分子後, 除了原有的  $\pi - \pi^*$  外, 在較長波長處亦出現 Re d $\pi \rightarrow$  pyridine p $\pi^*$  的 MLCT 吸收,<sup>(4a), (4b)</sup> 不過  $\pi - \pi^*$  和 MLCT 有相當程度的重疊, 接上 Re 金屬形成超分子後也稍有紅位移的現象 (Stokes shift) 產生 (圖六)。至於 dicyano ligand 所形成的環狀超分子則看不見明顯的 MLCT 吸收峰。

有機 ligand 亦做了螢光放射光譜的測量, 此螢光來自於 ligand-localized  $\pi - \pi^*$  fluorescence。而超分子由於 Re ( I ) 的 spin-orbital coupling 及  $^1\pi - \pi^* \rightarrow ^3\text{MLCT}$  或  $^3\pi - \pi^*$  單重態至三重態的 intersystem crossing 而損失 quantum yield 及 lifetime, 所以寄望於未來測量低溫磷光時能有所表現。

表四 化合物 (2)、(3)、(4)、(5) 的 UV 吸收和螢光放射光譜

	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ ( nm )	Emission $\lambda_{\text{em}}$ ( nm )
2	308	502
3	316 341 (sh)	
4	317	501
5	330	

## 肆、結論 (Conclusion)

我們預期未來應可合成一系列含共軛鏈的超分子化合物藉由共軛鏈長度的改變, 探討超分子化合物性的影響, 包括螢光 (磷光) 強度的變化, 氧化還原電位的變化, 並希望能更進一步作為光電材料的運用。

改變過渡金屬的種類 (如 Pt complexes), 對上述性質的影響亦可嚐試。



## 參考文獻

- Lehn, J.M. Ed., *Supramolecular Chemistry*, VCH: New Year, 1995.
- (a) Olenyuk, B.; Frchtenkötter, A.; Stang, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 1707-1728. (b) Stang, P. J. and Olenyuk, B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, **1707**.
- (a) Kusukawa, T.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 3142. (b) Fujita, M.; Yu, S. Y.; Kusukawa, T.; Funaki, H.; Ogura, K.; Yamaguchi, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, **2082**.
- (a) Benkstein, K. D.; Hupp, J. T.; Setrn, C. L.; *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5404. (b) Stone, R. V.; Hupp, J. T.; Setrn, C. L.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 4096. (c) Stone, R. V.; Yoon, D. I.; Callhoun, R. M.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, **11813**.
- Manna, J.; Kuehl, C. J.; Whiteford, J. A.; Stang, P. J.; Muddiman, D. C.; Hofstadler, S. A.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, **11619**.
- Sun, S. S.; Lees, A. J. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4181.
- Lehn, J. M.; Rigault, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 27, **1095**.
- Youinou, M. T.; Ziessel, R.; Lehn, J. M. *Inorg. Chem.* **1997**, 30, **2144**.
- Baxter, P. N. W.; Lehn, J. M.; Fischer, J.; Youinou, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, **2284**.
- Slone, R. V.; Benkstein, K. D.; Bélanger, S.; Hupp, J. T.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, **221**.
- Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, **349**.
- (a) Handy, E. S.; Pal, A. J.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, **3525**.  
 (b) Wong, C. T.; Chan, W. K. *Adv. Mater.* **1999**, 11, **455**. (c) Gong, X.; Ng, P. K.; Chan, W. K. *Adv. Mater.* **1998**, 10, **1337**.
- Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, **4**.
- (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759. (b) Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 711.