

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

研究計畫名稱: 金屬錯合物磁構造關連性與模擬生物化學反應性之

研究(Magnetostructural Correlations and Mimetic
Biochemical Reactivities of Metal Complexes (III))

計畫編號: NSC 89-2113-M-032-009

執行期限: 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人: 魏和祥 執行機構及單位: 淡江大學化學系

參與研究人員: 李綺縑、高嘉宏、鐘雲鶴、陳蔚璇、徐惠麗。

一、中文摘要

本計畫是分三年完成, 以下是今年份所完成研究成果之報告. I. 金屬錯合物之磁構造關連性方面: 完成(1)NITPy 系列之氧化氮自由基(nitroxideradicals)之合成與其 Cu(II)X₂, Zn(II)X₂, Cd(II)X₂ (X = hfac) 金屬錯合物之磁性與分子構造之研究. (2) Cu₂(μ-RCO₂)₂(RCO₂)₂(NITPy)₂, Cu(RCC₂)₂(NITpPy)₂ and Cu(RCO₂)₂(NITmPy)₂ (R= CCl₃, Cl₂CH, ClCH₂, Py = pPy, mPy)之磁性與 R 及 NITPy 自由基之改變構造之關連性. II. 金屬錯合物生化反應活性之研完成: (1) M(salen's)Cl (M =Mn(III),Fe(III)), 在 NaOCl, 氧化劑存在下, 進行 cis-PhCH=CHPh 之環氧化反應(Epoxidation). (2) 多核 Fe(III)(Salen's)錯合物之 catalase-like 活性研究. (3) 雙銅(II)錯合物之 catecholase-like 活性之研究.

關鍵詞: 氧化氮自由基、金屬錯合物、結晶構造、磁性、生化活性.

Abstract

This research project is a three years period, here the report of the finished works for the first year is presented. The report has divided into two major parts: I. Magnetostructural correlation of the metal complexes, finished (1) preparations, structure, and magnetic properties of NITPy and their Cu(II)X₂, ZnX₂(II) and CdX₂(II) complexes

(X = Cl, hfac). (2) Magneto-structural correlation of $\text{Cu}_2(\mu\text{-RCO}_2)_2(\text{RCO}_2)_2(\text{NITPy})_2$, (R = CCl_3 , Cl_2C , ClCH_2 , Py = pPy, mPy) have been achieved. Part II. Biochemical reactions of metal complexes: finished (1) the epoxidation of cis-stilbene by the oxidants of NaOCl, with M(salen's)Cl (M = Mn(III), Fe(III)) complexes, (2) the catalase-like activity ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) of dinuclear Fe(III)- Salen's complexes, and (3) magneto-structural correlation and catecholase-like activity of binuclear copper(II) complexes have been observed.

Key words: Nitroxide radicals, metal complexes, crystal structures, magnetic properties, biochemical reactivity.

計畫緣由與目的

金屬錯合物的分子設計,具材料與生物活性功能,是最近無機配位化學的發展趨勢.本研究計畫,分成金屬錯合物磁性分子之設計與生化反應活性兩大部份進行:
I. 錯合物之磁性與分子構造之關連性方面,也分成三個子題: (1) NITPy 自由基及其 Zn (II), Cu(II), Cd(II)金屬錯合物.因為 NITPy 有机分子中有 NO·基(有不成對 π^* -電子)及吡啶的氮原子可以與順磁性金屬與反磁性金屬形成錯合物,而呈現有趣的磁性行為,成為設計分子磁性體的主流之一[1]. (2). $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2$, $\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2$, $\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2$, $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CO})_2$ 系列,主要因 $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ [2], 利用 RCO_2 與 Cu 鍵結特性與自由基分子結合,則產生多樣性之磁作用,從 RCO_2 之 R 之改變來看其磁構造的關連性.

在 II. 金屬錯合物之生化反應活性研究方面: (1) 以 M(III)(salen's)Cl (M = Fe, Mn,) 進行 cis-stilbene 之環氧化反應(epoxidation). 在生物體中, 利用 Cytochrome-P450 進行各種氧化反應是重要的生化反應[3],因而發展成對 olefins 的 epoxidation 及不對稱 epoxidation 之合成應用[4].本研究主要利用改變 Schiff-base 的 salen 配位子之取代基改變,試圖對 cis 與 trans-環氧產物選擇性之探討. (2) 以雙核鐵(III)-Salen's 錯合物進行對 H_2O_2 分解成 O_2 與 H_2O 之 catalase 活性. 錳金屬在生物體中的酵素作用相當重要[5].本研究擬合成類似 catalase 活性中心, 據錳錯合物之配位子改變, 對 catalase 活性之影響探討. (3) 雙核銅(II)錯合物之 catecholase-like 活性之研究, tyrosinase 或 catecholase 在生體內氧化合成各種 catechols 與 quinones 等[6]. 本研究利用 Schiff-base(L) 配位子及負離子 X 效應; Cu_2LX_2 , 探討分子構造與磁性及對 catechol 之氧化成 quinone 之活性關連性.

結果與討論

I. 金屬錯合物之磁性與構造關連性: (1) 在 NITPy 自由基與金屬錯合物的磁性研究,發現, $\text{Cd}_4(\text{NIToPy})_4(\text{Cl})_8$, 是一擬方型四核簇錯合物結構, 而且呈變溫鐵磁性

作用。(2) $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2$ 中, 發現 Cu-Cu 間透過 Cl_3CO_2 架橋之反鐵磁作用相當強, ($J = -170 \text{ cm}^{-1}$), 致 Cu 與 NITPy 之間的磁作用幾乎可忽略。另外 $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_2(\text{NITpPy})_2$ 及 $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2$ 結構上相似, 易透過 $\text{NO}\cdots\text{Cu}\cdots\text{ON}$ 進行弱反鐵磁交換作用 ($J \sim -13 \text{ cm}^{-1}$)。而 $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2(\text{NITmPy})_2$ 卻是透過 $\text{NO}\cdots\text{Cu}\cdots\text{ON}$ 進行鐵磁性交換作用 ($J = 17 \text{ cm}^{-1}$)。

II. 過渡金屬錯合物的分子構造與磁性及模擬生物化學反應性: (1)

$\text{Fe(III)(salen's)Cl}$, 錯合物之合成與生化活性, 發現單核 Fe(III) 及之 Schiff-base 衍生配位子錯合物之磁性, 金屬本身在 C_{4v} 配位場上, 其 spin dipole-dipole interaction 的 zero-field splitting (D) 貢獻較重, 但對 cis-stilbene 之 NaOCl epoxidation 反應觸媒活性之探討, 發現因 salen 配位基之化學修飾之改變, 形成對掌性配位錯合物, 對環氧化產物以 trans 為主 (80-90%)。 (2) 雙核 Fe(III)-(Salen's) 錯合物, 從結晶構造, 發現是以 phenolate 當架橋形成雙核 Fe(III) 錯合物, 呈反鐵磁性作用。對 H_2O_2 之分解之 catalase-like 反應, 皆呈現活性。從動力學研究獲得反應速率為 $\text{rate} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{complex}]$ 。 (3) 雙核銅(II)錯合物之磁性與 catecholase-like 活性與分子構造之關連性。在 alkoxyamine (L_1) 與 salicylaldehyde 與 ethylamine 縮合物 Schiff-base 配位子 (L_2) 形成 $[\text{Cu}(L_1)_2X_2]$ (1) ($X = \text{N}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{NCS}^-, \text{NCO}^-$), 與 $[\text{Cu}(L_2)_2X_2]$ (2) ($X = \text{N}_3^-, \text{NO}_3^-, \text{NCS}^-, \text{Cl}^-$) 兩系列。結果發現 (1) 系列中, 依 X 之改變, 從 N_3^- , NCO^- 的鐵磁性之交換作用, 到 NO_2^- 及 NCS^- 的反鐵磁性交換, 同時發現 $2J$ 值與 Cu-O-Cu 鍵角成線性關係。而在系列 2, 也發現 $X = \text{N}_3^-$ 時, 易促成鐵磁性作用, 而 NCS^- 容易形成分子間作用, 而使 Cu-O-Cu 夾角變大。而在 catecholate 形成 quinone 之反應活性, 不管系列 1 或 2, 反應活性是與 Cu-Cu 原子間距有關, 當 Cu-Cu 2.9-3.0Å 時活性最高, 這結果與原生物體內之 catecholase 活性中心一致。

一計畫成果自評

本計畫內容雖然較繁多, 但也在同學的努力與國科會之支助, 及貴儀中心協助之下, 總算有些成果, 而且也順利完成三年計畫之研究工作。但並未盡理想, 除有些雙錳雙鐵之有機酸根架橋錯合物之合成, 並不太成功, 而且未能在理論計算方面來輔助實驗結果, 是一點遺憾, 也是未來要加強的。

參考文獻

- [1] Caneschi, A.; Gateschi, D. and Rey, P. *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, **39**, 331.
- [2] a) Mehrotra, C. and Bohra, R.C. *Metal Carboxylates*, Academic Press, New York, 1983. b) Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **42**, 259. c) Kato, M. and Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.*, 1988,

92, 45.

[3]. a) Dunbar, K.R. and Heintz, R.A. *Enzymes*, VCH: New York, 1992.

[4] a) Groves, J.T.; Neomo, T.E. and Myer, R.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1032. b) Jacobsen, E.N.; Zhang, W. and Guler, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 6703. c) Katzuki, T. *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 189.

[5] a) Carlin, K.D. and Tyeklar, Z. *Bioinorganic Chemistry of Copper*: New York, 1993. b) Kitajima, N. *Adv. Inorg. Chem.* 1992, **35**, 1-77. c) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A. and Hashimoto, K. *Science*, 1996, **271**, 49.

[6] a) Cowan, J.A. *Inorganic Biochemistry*, VCH: New York, 1993. b) Lippard, S. J. and Berg, J.M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, Univ. Science Book, 1994. c) Sono, et al. *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2841-87.