

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※

※ 含多硫電荷轉移錯合物之製備、物性及結構研究 (IV) ※

※

※ Preparative, Physical, and Structural chracterization of ※

※ Multi-Sulfur on Charge-Transfer Complexes (IV) ※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計劃類別： 個別型計劃

計劃編號： NSC 89 - 2113 - M - 032- 010

執行期間： 88 年 8 月 1 日 - 89 年 7 月 31 日

個別型計劃： 計畫主持人： 李 榮 熹

處理方式： 可立即對外提供參考

執行單位： 淡 江 大 學 化 學 系

中 華 民 國 九 十 年 二 月 日

摘要

本研究製備了一系列的大環鎳金屬錯合物 $[\text{NiL}^{\text{R}}]\text{Cl}_2$ ($\text{L}^{\text{R}} = 1,8\text{-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}, \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)，然後用之與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{dpt} = \text{cis-1,2-diphenylethene-1,2-dithiolate}$) 反應，生成一系列 hexaaza 大環金屬陽離子和 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 自由基陰離子的錯合物。並以 X-ray 單晶繞射法決定出四個錯合物的晶體結構，即： $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \mathbf{1}; \text{C}_2\text{H}_5, \mathbf{2}$)， $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \mathbf{3}$) and $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}, \mathbf{4}$)。此外，還製備出 $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \mathbf{5}; \text{CH}_3, \mathbf{6}$)。我們對這一系列的錯合物做了一些物性測量，包括：紅外線光譜，溶液紫外-可見光譜以及 SQUID 磁感率等。其紅外線光譜顯示 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 物種，在所有的錯合物中，皆以電荷為 -1 之陰離子的形式存在。晶體結構亦顯示：四個錯合物中的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子的幾何結構，基本上相同。錯合物 $\mathbf{1}$ 、 $\mathbf{2}$ 和 $\mathbf{3}$ 之陽離子的中心金屬處於四配位之接近正方平面的 NiN_4 環境中；錯合物 $\mathbf{4}$ 之陽離子中心金屬則處於六配位之扭曲八面體的 NiN_6 環境中。錯合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{2}$ 中的陽離子和陰離子，經由 $\text{N}\cdots\text{S}$ 的短接觸連結起來；錯合物 $\mathbf{3}$ 和 $\mathbf{4}$ 的陽離子和陰離子，則分離的相當遠。磁感率測量顯示：所有的錯合物皆遵守 Curies-Weiss's 定律，並具有小的 θ 值。這表示在低溫下，錯合物內有微弱的反鐵磁作用。此反鐵磁作用可能是由， $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ 陰離子間的 $\text{Ni}\cdots\text{S}$ 接觸所引起的。

關鍵詞： 多硫化物，大環鎳金屬錯合物，電荷轉移錯合物，晶體結構，磁性。

ABSTRACT

Macrocyclic metal complexes $[\text{NiL}^{\text{R}}]\text{Cl}_2$ ($\text{L}^{\text{R}} = 1,8\text{-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}, \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) have been synthesized and reacted with $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{dpt} = \text{cis-1,2-diphenylethene-1,2-dithiolate}$) to form various complexes of the hexaaza macrocyclic metal cations with the $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ radical anion. Four structures of the complexes have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, *i.e.* $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, **1**; C_2H_5 , **2**), $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, **3**), and $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, **4**). In addition, $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, **5**; CH_3 , **6**) have been prepared. Physical properties of the complexes, including infrared spectra, solution uv-visible spectra, and SQUID magnetic susceptibilities have been measured. The infrared spectra suggest that the $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ species in the complexes exist only as monoanion. The crystal structures shows that the geometries of the $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ anions are essentially identical in the four complexes. The metal atoms of the cations are four-coordinated with a nearly square-planar NiN_4 environment in **1**, **2**, and **3**, but is six-coordinated with a distorted octahedral NiN_6 geometry in **4**. The cations and anions are connected through short $\text{N}\cdots\text{S}$ contacts, however, are well-separated in **3** and **4**. The magnetic susceptibility measurements reveal that all the complexes obey Curies-Weiss's law with small negative θ values, indicating weak antiferromagnetic interactions at low temperatures. The antiferromagnetic interactions might result from $\text{Ni}\cdots\text{S}$ contacts between $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^-$ anions.

Key Words: Bis(dithiolato)metalates; hexaaza macrocyclic metal cations; charge-transfer complexes; crystal structures; magnetic properties.

壹、緒論

材料科學一直是國內外科學家所熱衷的研究領域之一，他們期望能瞭解、掌握材料的物性與結構之間的關係，進而能充分應用材料的特性。材料分子表現出高導電性或特殊磁性··等等方面的現象，直接反映出其應用的潛在性。而針對具有高導電性、甚至於超導現象、或是具有磁性的分子材料研究，直至今日仍持續發展中。磁性材料在電子工程方面以至於日常生活上，都是不可或缺的物質。依其使用的範圍，可分成軟性與硬性兩類。軟性磁性物質具有易於磁化與易於去磁化的特性，可作為製造馬達、發電機核心或作為記錄(磁片、CD、卡帶)方面的材料；相對地硬性磁性物質具有不易於磁化與不易去磁化的特性，可用於製造電話、擴大器、接收器方面的材料。正因為磁性材料的應用範圍如此廣泛，所以近來有許多的科學家紛紛投入了磁性物質的研究領域。

自從 1962 年 Melby⁽¹⁾等人發現了 TCNQ (TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane)的一些鹽類具有導電性質後，從此便加速了有機導體材料方面的發展。就在試圖製備新的有機導體材料之時，Miller⁽²⁾等人發現具有 1-D(一度空間)結構的 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$ 具有變磁性之後，使得科學家嘗試去製備以分子為基礎的鐵磁性物質 (molecular-based ferromagnets)。首先 Miller 等人改用較小的陰離子來製備，如：DDQ⁻⁽³⁾、 $[\text{C}(\text{CN})_3]^{-(4)}$ ，但可惜都無法得到具有鐵磁性的化合物，在一些理論支持下改用較小的陰離子 $[\text{TCNE}]^{-(5)}$ (TCNE = tetracyanoethylene)，終於合出第一個具有鐵磁性的分子物質

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ [\text{TCNE}]^-$ ，發現具有 $\cdots\text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^- \cdots$ 之 1-D 交錯堆疊和在低於 5K 時具有 3-D 的鐵磁基態。

而當時指引 Miller 等人的理論基礎有三個⁽⁶⁾：

1. 由 McConnell⁽⁷⁾在 1963 年所提出的：若自由基擁有較大正或負的 π -自旋密度，則可能經由相鄰分子間的 Heitler-London 自旋交換，而使得系統具有鐵磁基態。
2. 也是由 McConnell 提出，但經由 Breslow 加以擴充的模型：一個由陽離子自由基和陰離子自由基所形成的 1-D 交錯堆疊直鏈，若具有虛 (virtual) 的三重 (triplet) 激發態可和基態混合 (admixing)，則系統可能呈現鐵磁性偶合。
3. 由 Mataga 和 Ovchinnikov 所提議的理論⁽⁸⁾：具有非常高之自旋多重度 (very high spin multiplicity) 的大分子，可能分子本身即形成鐵磁性磁疇 (domain)，而顯現出 3-D 的整體 (bulk) 鐵磁性。

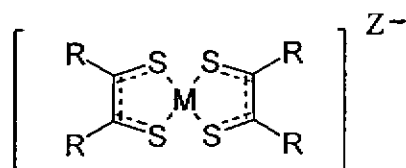
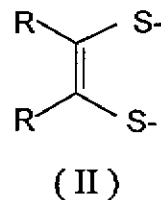
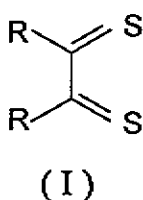
1989 年 Miller⁽⁶⁾ 等人又將陰離子換成 $[\text{M}(\text{mnt})_2]^-$ ($\text{mnt}^{2-} = \text{maleonitriledithiolate}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pt}$)，合成出具有 $\cdots\text{D}^+ \text{A}^- \text{A}^- \text{D}^+ \cdots$ 一維堆疊的晶體結構，且具有鐵磁交換的現象。

此雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物與之前的 TCNQ、TCNE 在分子和電子結構上有些共同特徵，分別為：

- (1) 陽離子或陰離子甚至於二者具有平面的分子結構以及垂直分子平面的 π 或 d_z^2 軌域。
- (2) 在固體中有“低維”的堆疊構造存在。

而 $[\text{M}(\text{mnt})_2]^-$ 是雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物的一種，所謂雙

(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物是由金屬與具有1,2-雙取代乙二硫酮(1,2-disubstituted ethyldithiodiketone) (I)或順-1,2-雙取代烯-1,2-雙硫醇(cis-1,2-disubstituted ethylene-1,2-dithiolate)雙陰離子(II)的配位基所構成。一般是以(III)式表示之：



(III)

其中R可以是H, CF₃, CN, C₆H₅, CH₃, C₂H₅等, R-C=C-R也可以是苯環或雜環的一部份。在雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物中我們很難去決定中心金屬的氧化態(oxidation state), 例如: 在[Ni(S₂C₂R₂)₂]中金屬的形式氧化態為"+4"或"0", 完全視配位基是(I)式或(II)式而定。

早在1955年Bähr及Schleitzer就已成功合出R=CN之鈹的雙硫代烯錯合物, 即[Pd(mnt)₂]²⁻, 但當時尚未能瞭解其結構, 所以這類錯合物並不被科學家所注意。直到1962年Schrauzer⁽⁹⁾等人成功製備出R=C₆H₅之鎳的雙硫代烯錯合物Ni(dpt)₂之後, Schrauzer⁽¹⁰⁾、Gray⁽¹¹⁻¹²⁾和Davison⁽¹³⁻¹⁴⁾等三個研究群又陸續合成出一系列各種金屬(M = Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Fe)及不同的取代基(R=CH₃, C₆H₅, CN, H, CF₃)的雙

(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物之後，這類錯合物才逐漸受到重視，並對於錯合物性質加以研究⁽¹⁵⁻¹⁶⁾。

許多金屬的1,2-雙硫代烯錯合物 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-Z}$ (M=Ni、Pd、Pt)具有平面的結構，並可以擁有不同的價態(Z=0~4，較常見的為Z=0, 1, 2)。而且不同價態之間可以相當容易地互相轉變，它們能與多種有機和無機分子或陽離子形成錯合物。許多這類的錯合物有著“低維”的固態結構和混合價態的電子結構⁽¹⁷⁾，在導電性⁽¹⁷⁻¹⁹⁾及磁性⁽¹⁹⁾等物理性質上也有引人注目的表現。

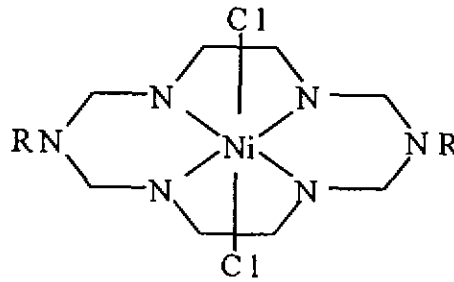
雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物在光譜上的另一特性是：在近紅外光範圍內有較強的吸收⁽¹⁵⁾(例如：R=H, CF₃, Alkyl；z=0, 1； $\lambda_{max} = 715-780nm^{(19)}$)，使得應用在光電材料上有潛在的發展性。自從1982年光碟唯讀記憶體(CD-ROM；Compact Disc Read Only Memory)成功運用在雷射唱片及碟影片等電子視聽器材上，使得科學家著手開始發展及研究可以寫和讀的WORM(Write Once Read Many)和EDRAW(Erasable Direct Read After Write)光學儲存媒體。光學儲存媒體較目前廣泛使用的磁碟可有更大的儲存密度和容量，由於需要藉著半導體雷射(發射約780-840nm的雷射光)來作為訊號記錄與讀取的工具，所以必須使用在雷射光波長有強烈吸收的物質⁽¹⁹⁻²⁰⁾來做為光學儲存媒體的材料，由於許多雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物在近紅外光區均有強烈吸收發生⁽²¹⁻²²⁾，基於此方面的可應用性已經引起科學家們的注意，其中又以取代基為R=C₆H₅之鎳的1,2-雙硫代烯錯合物研究較多。

取代基為 $R=C_6H_5$ 之鎳的 1,2-雙硫代烯錯合物在近年來的一些後續研究⁽²³⁾中發現，在其取代基苯環上接不同的取代基時可調整它在近紅外光區的吸收波長，如此在作為光學儲存媒體上比其它的雙硫代烯錯合物的應用範圍更寬廣。並且它還有其他方面的特性，如：作為抗氧化劑或接長碳鏈使之成為液晶等，所以雖然其取代基苯環所引起的立體障礙問題⁽²⁴⁻²⁶⁾，限制它形成分子間具面對面(face-to-face)堆疊的固態結構，且離子間的排列呈分離狀態，使得它呈現與具平面構形的雙(1,2-雙硫代烯)金屬錯合物(如： $[Ni(mnt)_2]^{-z}$)相異的性質，我們還是因它的後續發展性對它產生興趣。

在 Miller⁽²⁾、Hoffman⁽²⁷⁻²⁸⁾等人發現一些二環戊二烯金屬與 TCNQ 的錯合物具有特殊磁性之後。在一些後續學者的研究當中，Ballester 等人又將陽離子換成大環陽離子(macrocyclic cation)，包括 cyclam⁽²⁹⁾ 和 L^R ⁽³⁰⁻³¹⁾ 兩種(cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane ; L^R = 1,8-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane)來和 TCNQ 進行反應。

1996 年 Shan⁽³²⁾等人又以大環金屬錯合物和 $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ 合成出 $[NiL^R][Ni(mnt)_2](R=C_2H_4OH)$ 。其實大環金屬錯合物早在 1988 年 Wang 等人就已成功合出，這類錯合物常在側鏈氮原子上接一些官能基，如：amine, hydroxyl, carboxylic, nitrile 等，通常不同的官能基會影響錯合物的性質⁽³³⁻³⁵⁾。而接於大環結構碳原子上的取代基(如：phenyl, pyridyl, amine . .)亦會影響金屬離子的配位。這類的大環鎳金屬錯合物的特性是在反應中相當高的熱穩定性(thermodynamic

stability)，另外大環上的鎳在配位上仍有兩個位置可供配位基鍵結，而在鎳之平面配位與六配位環境當中的平衡可能是配位基是否能鍵結到金屬的軸位置的重要因素之一。在本研究選擇具六個不同的取代基 ($R = C_2H_4OH, C_2H_5, C_3H_6OH, C_2H_4CN, CH_2C_6H_5, CH_3$) 之一系列的大環錯合物 $[NiCl_2L^R](IV)$ 與雙(順-1,2-雙苯基乙烯-1,2-雙硫醇基)鎳(-1)



(IV)

(bis (cis-1,2-diphenylethylene-1,2-dithiolato) nickelate (- 1) ; $[Ni(dpt)_2]^{-1}$) 反應，而獲得 $[NiL^R]^{2+}$ 與 $[Ni(dpt)_2]^{-1}$ 的錯合物。並對這些錯合物的物性，包括結構、磁性、紅外線光譜及紫外-可見光光譜等性質，加以測量及討論。

貳、實驗

一、試劑

本實驗所使用的藥品依序列於表一。

表一、使用化學藥品之中英文名稱及廠牌

中文名稱	英文名稱	廠牌
安息香	benzoin	日本和光
十硫化四磷	phosphorus pentasulfide	日本和光
1,4-二氧雜環己烷	1,4-dioxine	日本和光
六水合氯化鎳	nickel chloride hexahydrate	日本和光
二氯甲烷	dichloromethane	皓峰
甲苯	toluene	皓峰
二甲基亞砷	dimethyl sulfoxide	日本和光
對-苯二胺	p-phenylenediamine	日本和光
溴化肆-正-丁基銨	tetra-n-butylammonium bromide	Fluka
甲醇	methanol	中國石油
丙酮	acetone	中國石油
乙二胺	ethylenediamine	日本和光
甲醛	formaldehyde	Acros
乙醇胺	ethanolamine	日本和光
苯甲胺	benzylamine	日本和光
乙胺	ethylamine	日本和光
3-胺基丙腈	3-aminopropionitrile	日本和光

續表一、使用化學藥品之中英文名稱及廠牌

3-胺基-1-丙醇	3-amino-1-propanol	日本和光
甲胺	methylamine	日本和光
乙醚	ether	純正化學
二甲基甲醯胺	N,N-dimethyl formamide	日本和光
氰甲烷	acetonitrile	皓峰

以上均採用一級試藥，直接應用於合成。而溶劑如：甲醇、丙酮則蒸餾後再使用。溶液光譜分析所使用的二甲基亞砜，採用HPLC級之試藥。

二、合成步驟

(1) (1,8-disubstituted-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane) nickel

(II) ($\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, C_2H_5 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) :

本合成方法是仿照 Hay et al.⁽³⁶⁾和 Suh et al.⁽³⁷⁾等人之合成方法。

先將六水合氯化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (11.5 克 , 0.049 莫耳) , 溶於 50 毫升的甲醇中。在冰浴攪拌的條件之下, 將乙二胺 (ethylenediamine) (6.8 毫升 ; 0.1 莫耳) , 甲醛 (formaldehyde) (20 毫升 ; 36%) 及各取代基所需的胺類 (amine) (0.1 莫耳 ; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, CH_3) 慢慢地依序加入。然後讓溶液迴餾 24 小時, 得到粉紅色的沉澱物。過濾後以少許甲醇沖洗, 乾燥之。產率大約在 72~80 % 之間。

(2) $\text{Ni}(\text{dpt})_2$ 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$:

本合成是仿照 Schrauzer 和 Mayweg⁽³⁸⁾的方法製備。

取 50 克 (0.24 莫耳) 的安息香 (benzoin) 及 75 克 (0.34 莫耳) 的十硫化四磷 (phosphorus pentasulfide) 在 350 毫升的 1,4-二氧雜環己烷 (1,4-dioxane) 中迴餾二小時, 冷卻至室溫後過濾, 得一溶液。再取 25 克 (0.1 莫耳) 六水合氯化鎳 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) , 溶於 50 毫升的水中。兩者混合迴餾二小時, 冷卻至室溫後過濾, 得黑色沉澱物。以甲苯 (toluene) 或二氯甲烷 (dichloromethane) 再結晶, 可得黑色晶體 $\text{Ni}(\text{dpt})_2$ 。產率

35%，熔點 288~289 °C(文獻值：292 °C)。

再將 Ni(dpt)_2 (0.57 克) 和對-苯二胺(p-phenylenediamine)(0.3 克) 溶於 2 毫升熱的二甲基亞砜(DMSO) 溶劑中，得到一紅棕色的溶液。再將此溶液逐滴滴入 0.767 克的溴化肆-正-丁基銨(tetra-n-butylammonium bromide) 溶在 50 毫升甲醇溶液中，立即可得到紅棕色沉澱。冷卻至室溫並過濾，再以丙酮(10 毫升) 和甲醇(25 毫升) 再結晶。過濾並乾燥之，即得 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 之紅棕色細小晶體。產率為 80 %。

(3) $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni(dpt)}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5$) :

將 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) 42 毫克(0.1 毫莫耳) 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 157.2 毫克(0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氰甲烷：甲醇 = 1 : 1) 加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的一半，在室溫下靜置冷卻。一至二天後過濾，得紅棕色針狀晶體，可用乙醚清洗之。

$\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) 38.8 毫克以相同步驟反應亦可得紅棕色針狀晶體。

(4) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni(dpt)}_2]_4$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) :

將 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$) 44.8 毫克(0.1 毫莫耳) 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni(dpt)}_2]$ 157.2 毫克(0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氰甲烷：甲醇 = 1 : 1) 加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的

一半，在室溫下靜置冷卻。一至二天後可得紅棕色針狀晶體，過濾並用乙醚沖洗之。

(5) $[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ (R=CH₂C₆H₅, CH₃)

將 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ (R=CH₂C₆H₅) 51.2 毫克 (0.1 毫莫耳) 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 157.2 毫克 (0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氯甲烷：甲醇 = 1:1)加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的一半，在室溫下靜置冷卻。一至二天後過濾，並用乙醚沖洗，得紅棕色針狀晶體。

$\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ (R=CH₃) 36 毫克以相同步驟反應亦可得紅棕色針狀晶體。

(6) $[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2$ (R=C₂H₄CN) :

將 $\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$ (R=C₂H₄CN) 43.8 毫克 (0.1 毫莫耳) 及 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 157.2 毫克 (0.2 毫莫耳)，分別以適量溶劑(氯甲烷：甲醇 = 1:1)加熱溶解之。混合兩溶液，得一澄清溶液。將溶液加熱蒸發至原體積的一半，在室溫下靜置冷卻，一至二天後過濾，並用乙醚沖洗之，得紅棕色針狀細小晶體。要得到較好的晶體必須在溶劑中加入 2~3 毫升的二甲基甲醯胺 (DMF)，使晶體能慢慢生成。

三、儀器設備

(1)紅外線光譜(Infrared Spectroscopy)

使用儀器：BIO-RAD FTS-40 傅氏紅外線光譜儀。

測量方式：待測樣品經乾燥後與適量的溴化鉀均勻研磨後壓片測之。

使用範圍：波長範圍由 4000cm^{-1} 至 400cm^{-1} 。

(2)元素分析(Elemental Analysis)

使用儀器：Heraeus Elemental Analysis(國科會南部貴重儀器使用中心)。

使用範圍：測定化合物中碳、氫、氮三種元素的含量。

(3)紫外-可見-近紅外光譜(UV-VIS-NIR Spectroscopy)

使用儀器：Shimadzu UV3101 PC UV/VIS/NIR

測量方式：精稱樣品後，溶入二甲基亞砷中以體積量瓶標定，以光徑為一公分之石英槽吸收光譜。

測量條件：

測量方式	吸收
波長範圍	1100nm~260nm
狹縫選擇	2
掃描速度	240 nm/min
基線校正	二甲基亞砷

(4)X-ray 晶體結構測定

使用儀器：Siemens P4 單晶 X-RAY 繞射儀

使用波長：0.71073Å

繞射資料收集使用程式(data collection)：XSCAN Ver. 2.1⁽³⁹⁾

繞射資料計算(solution)程式：SHELXS-86⁽⁴⁰⁾

繞射資料校正(refinement)程式：SHELXS-93⁽⁴¹⁾

(5)磁感率(Magnetic Susceptibility)

使用儀器：Quantum Design MPMS SQUID Magnetometer(國科會新竹貴重儀器使用中心)

測量方式：研磨成粉末測量磁性。

使用範圍：溫度範圍 2-300K 。

使用條件：5000 高斯。

計算方法⁽⁴²⁻⁴³⁾：

$$\chi_g = M / (H \cdot g)$$

$$\chi_m = \chi \cdot M_w$$

$$\chi_c = \chi_m - \chi_{dia}$$

$$\mu_{eff} = 2.282(\chi_c T)^{1/2}$$

以上各項所代表之意義及其單位：

M：樣品的磁化強度(emu)(intensity of magnetization)

H：外加磁場(高斯)

g : 測試樣品重量(克)

M_w : 分子量

χ_g : 樣品的克磁感率(emu/克)

χ_m : 莫耳磁感率(emu/克)

χ_{dia} : 由 pascal 常數計算得之磁感率(emu/莫耳)

χ_c : 校正之莫耳磁感率(emu/莫耳)

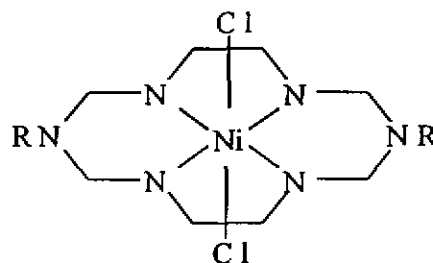
T : 溫度(K)

μ_{eff} : 有效磁距(B.M.)

參、結果與討論

一、一般性質：

本研究所製備的一系列做為起始物之大環鎳金屬錯合物 ($\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$) 的基本架構如下圖所示：



各個大環鎳金屬錯合物之 IUPAC 命名均已列在表二，其顏色、外觀及熔點等一般性質則列在表三。這些大環鎳金屬錯合物均易溶於水和甲醇。在水溶液中，錯合物會由粉紅色的八面體錯合物 (octahedral complex) ($\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}$) 解離成橘黃色的平面錯合物 (planar complex) ($[\text{NiL}^{\text{R}}]^{2+}$)⁽³⁶⁾。

大環鎳金屬錯合物和 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 反應所生成的錯合物之一般性質列於表四。生成物為顏色深淺不同的紅棕色固體，可溶於丙酮和氟甲烷等溶劑，在這些溶劑中呈現與固體相近的顏色。

金屬雙硫代烯錯合物在外觀顏色上一般會因其所帶電荷價數的不同而有不同的顏色，就本研究所討論的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-z}$ 而言，當 $z=0$ 時為綠色，當 $z=1$ 時為紅棕色，而本研究所合出的 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 之大環鎳金屬錯合物的顏色在晶體時為暗黑色，磨成粉末時偏向於 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$

的紅棕色。

在合成錯合物時，有些取代基(如 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 CH_3 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$)的大環鎳金屬錯合物與 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 的反應，只要溶液一經混合大約三到四個小時就有沉澱生成，往往得到的針狀晶體太小、太薄，而不能測晶體結構。在溶劑中加入一些高沸點的二甲基甲醯胺(DMF)後，取代基為 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ 的反應就能使沉澱出產物的時間變慢，但 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 和 CH_3 的取代基仍很快就沉澱出產物，這也是 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 和 CH_3 的取代基反應無法得到好的晶體來測結構的緣故。

表二、大環鎳金屬錯合物 $[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]$ 之 IUPAC 命名

取代基 (R)	IUPAC 命名
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Dichloro-[3,10-bis(2-hydroxyethyl)-1,3,5,8,10,12-hexahazaazacyclotetradecane]nickel(II)
C_2H_5	Dichloro-[3,10-bis(ethyl)-1,3,5,8,10,12-hexahazaazacyclotetradecane]nickel(II)
$\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	Dichloro-[3,10-bis(3-hydroxypropyl)-1,3,5,8,10,12-hexahazaazacyclotetradecane]nickel(II)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$	Dichloro-[3,10-bis(2-cyanoethyl)-1,3,5,8,10,12-hexahazaazacyclotetradecane]nickel(II)
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Dichloro-[3,10-bis(benzyl)-1,3,5,8,10,12-hexahazaazacyclotetradecane]nickel(II)
CH_3	Dichloro-[3,10-bis(methyl)-1,3,5,8,10,12-hexahazaazacyclotetradecane]nickel(II)

表三、大環鎳金屬錯合物之一般性質

化合物	顏色	外觀	熔點(°C)
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	粉紅色	粉末	251~252
$[\text{NiCl}_2\text{L}_\text{R}](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	粉紅色	粉末	250~251
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	粉紅色	粉末	260~261
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	粉紅色	粉末	238~239
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	粉紅色	粉末	271~272
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{CH}_3)$	粉紅色	粉末	254~255

表四、大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Ni}(\text{dpt})_2]^{-1}$ 形成錯合物之一般性質

化合物	顏色	外觀	熔點(°C)
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	紅棕色	針狀	272
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	紅棕色	針狀	268
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	紅棕色	針狀	240
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	紅棕色	針狀	251
$[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	紅棕色	片狀	261
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$	紅棕色	片狀	225

二、元素分析：

本研究所製備的大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 起始物的元素分析結果列於表五。其中，部分之大環鎳金屬錯合物可能含有結晶水。在比較時，需加入適當數目的結晶水，才能使計算值與實驗值相符合。

大環鎳金屬錯合物與 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 所生成的最終產物之元素分析結果列於表六。從元素分析的結果可以知道計算值與實驗值相符合，含有氰甲烷溶劑之錯合物是由已解出的 X-ray 結構得知溶劑的存在。

表五、 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$ 與大環鎳金屬錯合物之元素分析結果

化合物	C %		H %		N %	
	計算	實驗	計算	實驗	計算	實驗
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]$	67.25	67.45	7.18	7.05	1.78	1.75
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	34.32	34.00	7.20	7.23	20.01	19.84
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}](\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	51.59	51.42	6.69	6.79	16.41	16.47
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	36.30	36.43	7.87	7.81	21.17	21.33
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	36.08	36.02	7.79	7.82	18.03	18.30
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	37.62	37.27	6.54	6.58	25.07	25.17
$[\text{NiCl}_2\text{L}^{\text{R}}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{R}=\text{CH}_3)$	32.55	32.80	7.38	7.42	22.78	23.01

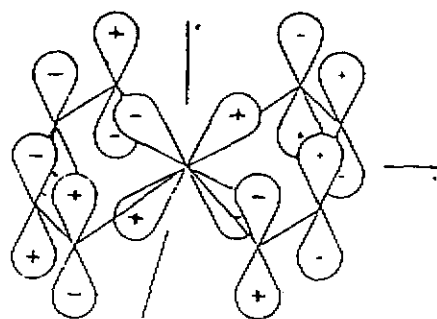
表六、錯合物之元素分析結果

錯合物名稱	C %		H %		N %	
	計算	實驗	計算	實驗	計算	實驗
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	56.97	56.88	5.05	5.03	7.38	7.21
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	61.31	61.20	4.86	4.81	5.50	5.42
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$	58.20	57.96	5.15	5.11	7.54	7.38
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_4(\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	62.51	62.39	6.18	6.33	3.69	3.66
$[\text{NiL}^{\text{R}}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})$	57.86	57.55	4.86	4.84	9.12	9.06
$[\text{NiL}^{\text{R}}][\text{Ni}(\text{dpt})_2]_2(\text{R}=\text{CH}_3)$	57.62	57.41	4.83	4.82	6.11	5.89

三、紅外線光譜

這類 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ 錯合物的紅外線光譜，在 Schrauzer 和 Mayweg⁽⁴⁴⁾ 的研究中，發現 $\nu(C=C)$ 會隨著錯合物負電荷的增加而增加。而 Adams 和 Cornell⁽⁴⁵⁾ 的研究中指出 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ ($R=H, CF_3$) 的 $\nu(Ni-S)$ 亦隨著錯合物負電荷的增加而減少，Siimann 和 Fresco⁽⁴⁶⁾ 甚至完成了 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ ($M=Ni, Pd, Pt$) 的 normal-coordinate analysis，但對於 $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ 中改變 z 和 R 對紅外線光譜的影響仍沒有一個有系統的方法。直到 Schläpfer 和 Nakamoto⁽⁴⁷⁾ 才以彈性係數 (force constant; K) 形式對改變 z 和 R 對紅外線光譜的影響有所陳述。

Schrauzer 和 Mayweg⁽⁴⁴⁾ 曾以分子軌域的觀點來對不同價數之鎳的雙硫代烯錯合物 $[Ni(S_2C_2R_2)_2]^{-z}$ ($z=0, 1, 2$) 的紅外線振動光譜加以解釋，標定其中中性錯合物最低能量未佔有電子的分子軌域 (the lowest unoccupied MO; LUMO) 為 $3b_{2g}$ 軌域



$3b_{2g}$ 軌域圖

$3b_{2g}$ 軌域是由金屬的 $3d_{xz}$ 軌域和配位基的 π 軌域所組成，其中的 C、C 之間為鍵結形式 (bonding type) 而 C、S 之間與 Ni、S 之間則為反鍵結形式 (antibonding type)。當還原時，增加的電子填入 $3b_{2g}$ 軌域，會使得 C、C 之間的鍵結增強，而 C、S 之間與 Ni、S 之間的鍵結減弱，所以相對地 $\nu(C=C)$ 增加，反之 $\nu(C-S)$ 和 $\nu(Ni-S)$ 減少。而 Schläpfer 和 Nakamoto⁽⁴⁷⁾ 的研究中，當中性錯合物還原時會使得 $K(C=C)$ 增加而 $\nu(C=C)$ 增加； $K(C-S)$ 、 $K(Ni-S)$ 減少而 $\nu(C-S)$ 和 $\nu(Ni-S)$ 減少，在這兩種的方法中可得到相同的結果。

而本研究中對於起始物及製備的大環陽離子之 $[Ni(dpt)_2]^{-1}$ 錯合物所測量的紅外線光譜，則列於附錄之圖 S 一~圖 S 十四。

對於錯合物一些振動頻率主要是依據 Schläpfer 和 Nakamoto⁽⁴⁷⁾ 所作的計算來加以標定，在錯合物中 $\nu(C=C)$ 大約是在 $1454\sim 1458\text{cm}^{-1}$ 之間(見表七)，與起始物 $\{Bu_4N[Ni(dpt)_2]\}$ 所得到的值 1456cm^{-1} (文獻值： 1459.9cm^{-1}) 相近；而 $\nu(C-S)$ 大約是在 $864\sim 870\text{cm}^{-1}$ 之間，與起始物 $\{Bu_4N[Ni(dpt)_2]\}$ 所得到的值 868cm^{-1} (文獻值： 870cm^{-1}) 相近。與中性錯合物 $[Ni(dpt)_2]$ 比較， $\nu(C=C)$ 有增加的趨勢，而 $\nu(C-S)$ 有減少的趨勢，與前面所討論的相符合。所以錯合物中 $Ni(dpt)_2$ 分子是以 -1 價態存在於結構中，所以相對的大環陽離子應為 +2 價態。

此外，在錯合物中的 $1166\sim 1168\text{cm}^{-1}$ 之間的吸收峰應為 $\nu(C-Ph) + \nu(C-S)$ 之吸收標定(文獻值： 1172cm^{-1})。