

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

超分子的分子級科學(3/3)

計畫編號：NSC 94-2113-M-032-001

執行期限：93年08月01日至94年7月31日

主持人：王文竹 淡江大學化學系

一、中文摘要

本計畫主要的目的在於開發螺旋超分子錯合物磁性材料與液晶材料。利用脞基當作固定橋基而與醛酮官能基進行鍵結來合成配位子，所得之配位子再與鎳(II)、銅(II)、鋅(II)形成錯合物，並經由x-ray單晶分析為螺旋結構。此外合成之錯合物亦經過核磁共振光譜儀，電灑質譜與紫外光可見光光譜分析等技術來分析液態中自組裝過程。由於使用的中心金屬有不成對電子，於SQUID實驗中發現此類錯合物於磁性方面會有特殊表現，藉此了解螺旋錯合物結構與磁性之間的關連。

於新穎液晶材料合成方面，利用合成出具脞基之雙芽基配位子前驅物DHZBpy與已經掛上長鏈的醛基衍生物反應，形成一個具有配位能力又可擾動的配位子。利用鈷、鎳、銅、鋅等過渡金屬具有四配位的性質，與配位子錯合期望形成螺旋的結構。藉由初步的合成設計與核磁共振光譜儀，電灑質譜，紫外光可見光光譜，x-ray粉末繞射儀(XRD)，偏光顯微鏡(polarizing optical microscopy, POM)，熱插式掃描分析儀儀(differential scanning calorimetry, DSC)，元素分析鑑定發現所合成之錯合物具堆疊形成柱狀結構，且具備液晶相的性質，創造出新型態的液晶分子材料。

關鍵詞：磁性材料、液晶超分子、螺旋、自組裝。

Abstract

Novel polypyridyl type multi-binding domains ligands containing hydrazone linker for study magnetic properties of supermolecules were synthesized successfully, after complexed with binding

Ni (II), Cu (II) and Zn (II) respectively, gives dinuclear helicates. Solid state structures of complexes above were confirmed by X-ray diffractometry. The composition and Solution structures were also examined by ESI-Mass, the results confirmed the dinuclear structures is maintained in the solution state. The self-assembling process and reaction mechanism were studied by UV-Vis titration, and were investigated by means of systematic measurement of step-wise and overall stability constant. The magnetic properties of complexes were also examined by SQUID.

In the part of study supermolecule liquid crystals, synthesis of new metal complexes based on hydrazones derived from 6,6'-dihydrazine- 2,2'-bipyridine has been carried out, and use different lengths of alkyl chains to modify the ligands (L1-Cn~L3-Cn). The complexes were prepared by adding the metal salts included of cobalt, nickel, copper and zinc. The molecular structure and purity of these novel compounds have been verified by NMR, ESI-Mass, elemental analysis, and the single crystal of [Zn(L1-C2)Cl₂] were also obtained, and the phase behavior and mesogenic properties of these compounds were determined by polarizing optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and powder x-ray diffraction techniques.

Keywords: Magnetic materials, Supermolecule liquid crystals, Helical, Self-assemble.

二、研究目的

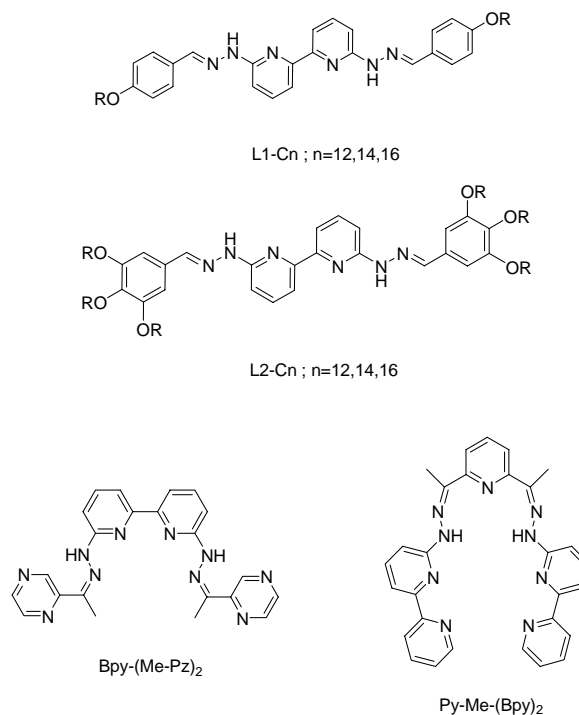
文獻中報導化學家常利用化合物本身的自身組裝(self-assembly)特性來合成一些結構特殊的錯合物。分子自組裝的原理是利用分子與分子或分子中某一片段與另一

片段之間的分子辨識，相互通過非共價作用形成具有特定排列順序的分子聚合體。發生自組裝的關鍵是分子自發地通過無數非共價鍵的弱相互作用力的協同作用。螺旋自組裝系統由於其高度自組裝特性與其結構與生物系統中DNA相仿，這類材料開發於近年來廣泛受到討論與研究。此類雙核或多核的螺旋錯合物，由於配位基通常都是具有 π 電子系統的多芽基，因此其順磁金屬間的磁交換作用大都經由架橋分子的 σ - π 路徑來完成磁交換作用，另外若配位基有共軛 π 電子系統參與，使得電子非定域化到整個分子，會增加磁交換作用的現象。此外由於螺旋結構具有特別之結構以及光學性質，近年來，有關超分子液晶的研究越來越受到矚目，利用氫鍵、 π - π 作用力、配位作用力等等，特別是配位作用力，可用來形成metallomesogens。

三、結果與討論

3-1 配位子合成：

選用的配位子，合成的方法皆是以Schiff base的反應為主，先將聯吡啶經過氧化後，再以磷醯氯氯化，將氯化後的產物與聯胺反應得到我們的前驅物DhzBpy。利用芳香環上之amine與carbonyl官能基進行親核加成反應，脫去水分子後形成具有配位能力imine官能基，即完成配位子的合成，另外也合成出以醛基為官能基之不同碳鏈數目的衍生物，所得之產物利用氫核磁共振光譜做初步鑑定。於錯合物的合成方面，將配位子 Bpy-(Me-Pz)₂ 與 Py-Me-(Bpy)₂ 與含過氯酸根之過渡金屬鹽類溶於CH₃CN溶液中，以甲苯揮發滲透溶液得各錯合物單晶，於液晶分子合成方面，將上述合成具長碳鍊的配位子溶於二氯甲烷中，金屬鹽類則溶於甲醇溶液中，以Metal : Ligand = 1.2 : 1 的比例將金屬溶液緩慢滴入配位子的溶液當中，靜置約一天，再以甲醇將多餘金屬鹽類洗掉，即可得到產物。



Scheme 1

3-2 錯合物結構鑑定：

經由Scheme I中的配位子與金屬合成出之錯合物以X光繞射法解析，發現錯合物 [Ni₂(Py-Me-(Bpy)₂)(OH)(CH₃CN)(H₂O)](ClO₄)₃，[Zn₂(Py-Me-(Bpy)₂)(OH)(CH₃CN)(H₂O)](ClO₄)₃ 為單股螺旋錯合物，[Ni₂(Bpy-(Me-Pz)₂)](ClO₄)₄，[Cu₂(Bpy-(Me-Pz)₂)](ClO₄)₄，[Zn₂(Bpy-(Me-Pz)₂)](ClO₄)₄ 為雙股螺旋錯合物，[Ni₂(Py-Me-(Bpy)₂)](ClO₄)₄ 為同邊型之盒子型錯合物。

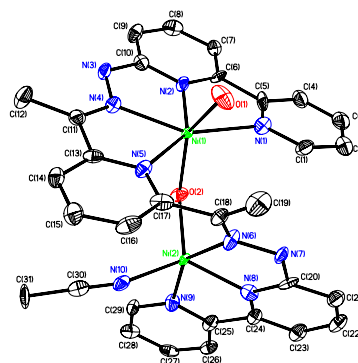


Figure 1.
[Ni₂(Py-Me-(Bpy)₂)(OH)(CH₃CN)(H₂O)](ClO₄)₃ 原子標號之ORTEP圖 (30% thermal ellipsoids)

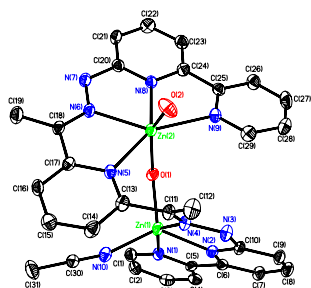


Figure 2.
 $[\text{Zn}_2(\text{Py-Me-(Bpy)}_2)(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_3]$ 原子標號之 ORTEP 圖
 (30% thermal ellipsoids)

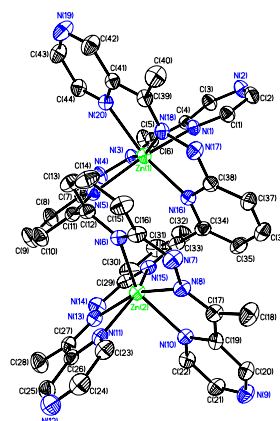


Figure 5.
 $[\text{Zn}_2(\text{Bpy-(Me-Pz)}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ 原子標號之 ORTEP 圖
 (30% thermal ellipsoids)

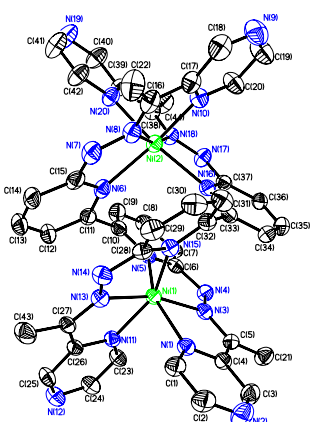


Figure 3.
 $[\text{Ni}_2(\text{Bpy-(Me-Pz)}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ 原子標號之 ORTEP 圖
 (30% thermal ellipsoids)

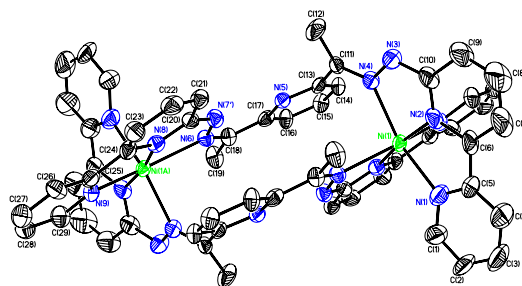


Figure 6.
 $[\text{Ni}_2(\text{Py-Me-(Bpy)}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ 原子標號之 ORTEP 圖
 (30% thermal ellipsoids)

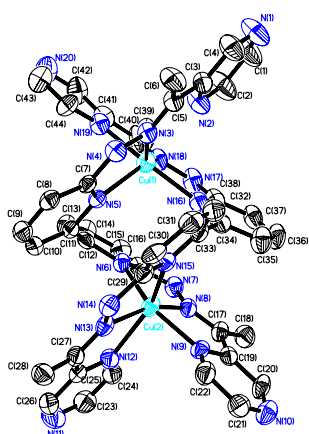


Figure 4.
 $[\text{Cu}_2(\text{Bpy-(Me-Pz)}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ 原子標號之 ORTEP 圖
 (30% thermal ellipsoids)

於螺旋超分子液晶材料研究方面，發現錯合物 $[\text{Zn}(\text{L1-C2})\text{Cl}_2]$ 的晶體結構，如 Figure 7. 所示其中 Zn 是屬於五配位的環境，並由結構得知是屬於 distorted trigonal bipyramidal。另外 POM、DSC、XRD 的研究發現，錯合物 $[\text{Co}(\text{L2-Cn})\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Ni}(\text{L2-Cn})\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Zn}(\text{L2-Cn})\text{Cl}_2]$ 系列是六角柱狀堆疊的盤型液晶。由液晶性質測量所得到的結果，推測分子的排列是由兩個半盤型的分子，堆疊成一盤型結構，再堆疊成 Col_h 的排列。

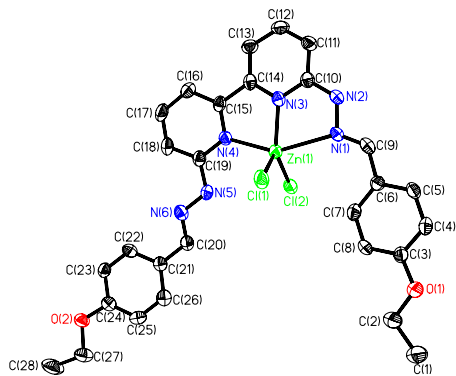


Figure 7.
錯合物[Zn(L1-C2)Cl₂]之ORTEP圖
(30% thermal ellipsoids)。

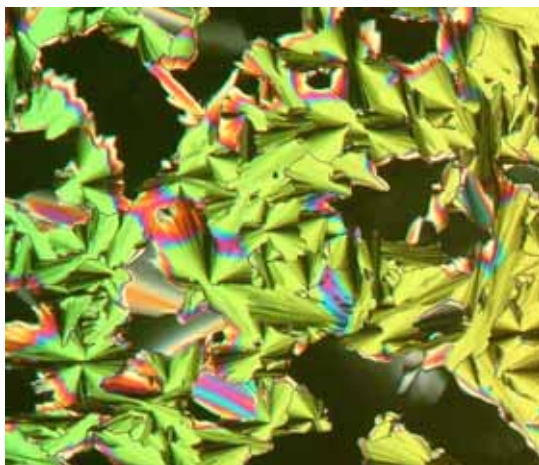


Figure 8.
錯合物[Zn(L2-C12)Cl₂]於175度下之
液晶紋理圖



Figure 9.
錯合物[Co(L2-C12)Cl₂]於175度下之液
晶紋理圖



Figure 10.
錯合物[Ni(L2-C16)Cl₂]於165度下之液
晶紋理圖

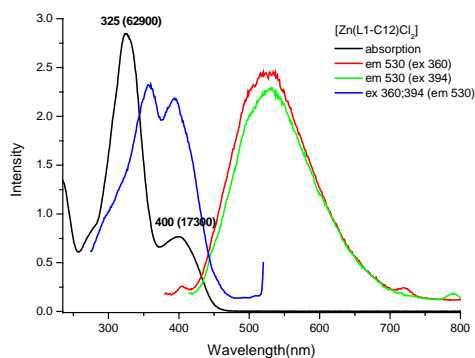


Figure 11.
錯合物[Zn(L1-C12)Cl₂]之吸收與放射
光譜,溶於CH₂Cl₂,濃度 2.5×10^{-5} M,溫度
25度下測量

四、計畫結果自評

計畫中使用含脛基之配位子得到了雙核單股螺旋錯合物及雙核雙股螺旋錯合物和side-by-side之盒子型錯的晶體，在本研究中發現溶液態組成中，單晶錯合物的組成確實穩定的存在於溶液態內。另外藉由磁性的量測，得知此系列的錯合物具有反鐵磁性作用。當配位子增長碳鍊的擺動後，可合成出錯合物[Co(L2-Cn)Cl₂]、[Ni(L2-Cn)Cl₂]、[Zn(L2-Cn)Cl₂]系列以六角柱狀堆疊形成盤型液晶，並藉由POM以及DSC來進一步驗證所得液晶之性質。