

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

金屬錯合物的超分子化學研究

計畫編號：NSC 96-2113-M-032-004

執行期限：96年08月01日至97年7月31日

主持人：王文竹 淡江大學化學系

一、中文摘要

本研究超分子金屬錯合物研究計畫中，我們合成一系列以亞胺脒基為連接區的多牙基配位子，鍵結單元以塔肼和茶啉和聯吡啶為主。經由單晶X-ray繞射得知配位子與Ag(I)皆能形成金屬簇螺旋錯合物。固態結構中有四銀雙金屬軸的雙螺旋錯合物，五銀不對稱三螺旋錯合物及六銀格子狀的雙螺旋錯合物。配位子再與Ag(I)金屬進行反應。利用核磁共振光譜方法，如：H-H COSY和NOESY等方法來觀察其溶液態結構。此外藉由FAB和電灑質譜技術與元素分析確認其組成。

分子自組裝方面，利用UV-Vis及核磁共振光譜滴定方法探討螺旋錯合物溶液態結構及自組裝過程並建立其反應結構，求得其熱力學穩定常數。並且藉由酸鹼滴定來檢視亞胺脒基的去質子化的過程，顯示本系統的螺旋錯合物具有形成中性螺旋的能力。

關鍵詞：螺旋、自組裝。

Abstract

In this research, a series of new ligands containing hydrazone and derivative polypyridyl moiety and complexes with Ag(I) to formed cluster helicates were synthesized successfully. The crystal structures were confirmed by X-ray diffractometry. The composition and solution structures were examined by FAB, ESI Mass and NMR method, the results confirmed the solid state is maintained in the solution state.

Self-assembling and self-recognition process were be studied by spectrophotometric and NMR titration experiments. The self-assembling process and reaction mechanism were investigated by means of systematic measurement of step-wise and

overall stability constant.

Keywords: Helical and Self-assemble.

二、研究目的

近年來，含金屬的超分子錯合物已有許多的研究探討配位子的設計對於自組裝形成的分子結構所產生的變化，並且已經能夠成功的設計出各式各樣的分子模型，進而開發出許多新穎的分子結構。

目前對於超分子的自組裝過程，科學家們已經能夠藉由物理性質的研究了解其反應機制，因此如何將分子的自組裝原理加以利用來達到分子機器或分子引擎的構想，成為現在相當熱門的研究領域。

對於分子機器的研究不外乎是利用溫度、壓力的改變，酸鹼性質的探討，電化學氧化還原的控制和光化學的激發來達到結構上的可逆變化，進而達成可以加以利用的分子機器。這個創新的構想使得研究金屬超分子的目的更加重要。

而在金屬超分子中，自我組裝之螺旋錯合物(self-assembled helicate)是擁有最豐富的分子訊息體系且最被感興趣的。因此研究多核金屬螺旋體錯合物的重要性不待多言。

在本實驗室我們已經合成出一系列銀(I)的多核螺旋錯合物，因此我們將藉由改變配位子末端及中心的鍵結區，來設計不一樣的分子結構。在這些銀(I)錯合物，我們預期當其形成螺旋錯合物時，一定更具有較令人讚嘆的結構跟性質，由於過渡金屬具有豐富的物理及化學性質，當其形成螺旋超分子時，其會更具有應用性的價值。

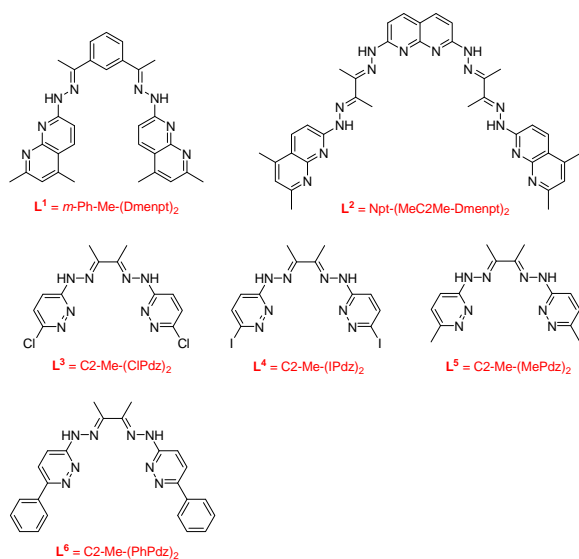
三、結果與討論

3-1 錯合物合成:

本研究中，配位子的分類是依配位子

的核心建結區和手臂建結區來區分，其命名、縮寫及結構表列於下，其合成是利用含聯氨的前驅物與醛基或酮基的分子進行縮合反應來得到所欲合成的配位子，此反應的優點在於合成容易、產物純度高且產率相當高，大約有 80% 以上。

其錯合物的合成，完全藉由配位子與金屬鹽自組裝而得到，先將配位子置於硝基甲烷溶液中再將銀鹽加入，當配位子與金屬反應時溶液變為澄清，最後再用乙醚擴散法得到晶體。



3-2 錯合物結構鑑定：

經由Scheme I 中的配位子與銀鹽金屬合成出之錯合物以單晶 X-ray 繞射法解析，得到下列單晶，結構如下：

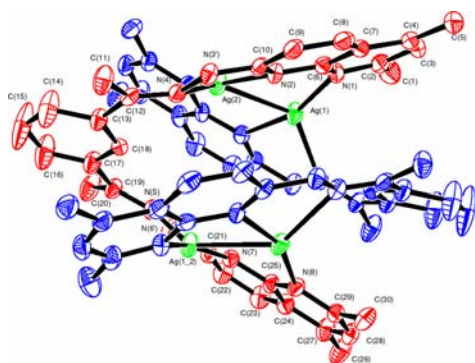


Figure 1. ORTEP representation of $[Ag_4L^1]_2(CF_3SO_3)_4$
 $L^1 = m\text{-Ph-Me-(Dmenpt)}_2$

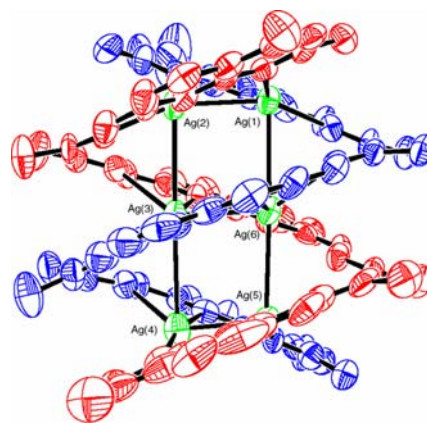


Figure 2. ORTEP representation of $[Ag_6L^2]_2(CF_3SO_3)_6$
 $L^2 = \text{Npt-(Me-C2Me-Dmenpt)}_2$

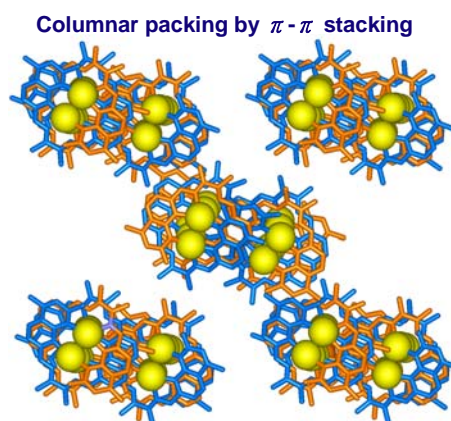


Figure 3. Crystal packing diagram of $[Ag_6L^2]_2(CF_3SO_3)_6$ viewed along the b axis.

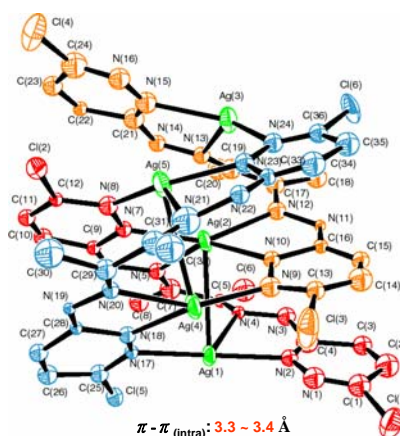


Figure 4. ORTEP representation of $[Ag_5L^3]_3(CF_3SO_3)_5$
 $L^3 = \text{C2-Me-(Clpdz)}_2$

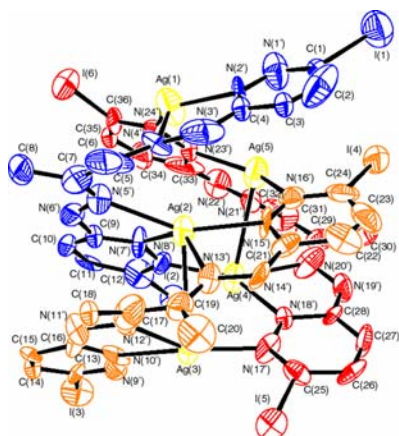
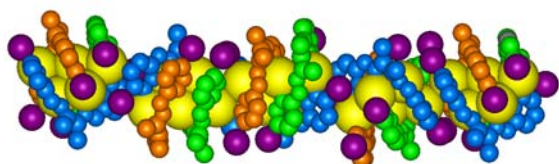


Figure 5. ORTEP representation of $[\text{Ag}_5\text{L}^4_3](\text{ClO}_4)_5$ $\text{L}^4 = \text{C2-Me-(Ipdz)}_2$

Columnar packing by π - π stacking



Pdz π - π (intra): 3.39 – 3.72 Å

Pdz π - π (inter): 3.2 Å

Figure 6. Crystal packing diagram of $[\text{Ag}_5\text{L}^4_3](\text{ClO}_4)_5$ viewed along the a axis.

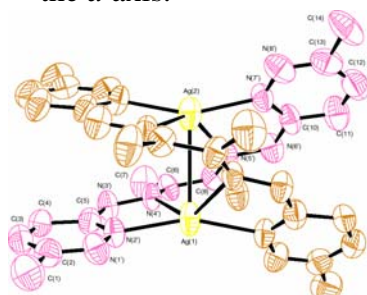


Figure 7. ORTEP representation of $[\text{Ag}_2\text{L}^5_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ $\text{L}^5 = \text{C2-Me-(Mepdz)}_2$

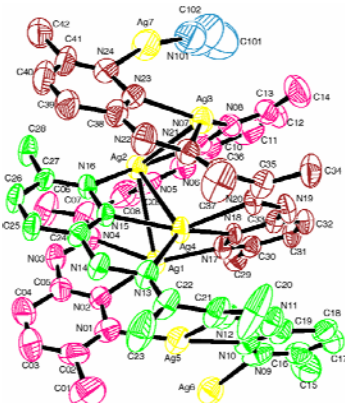


Figure 8. ORTEP representation of

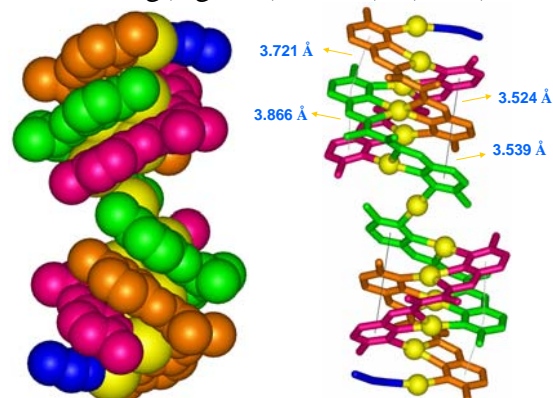
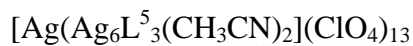


Figure 9. Space-filling model (left) and ball-and-stick representation of $[\text{Ag}(\text{Ag}_6\text{L}^5_3(\text{CH}_3\text{CN})_2)(\text{ClO}_4)_{13}]$, with the three strands of L in orange, green and pink.

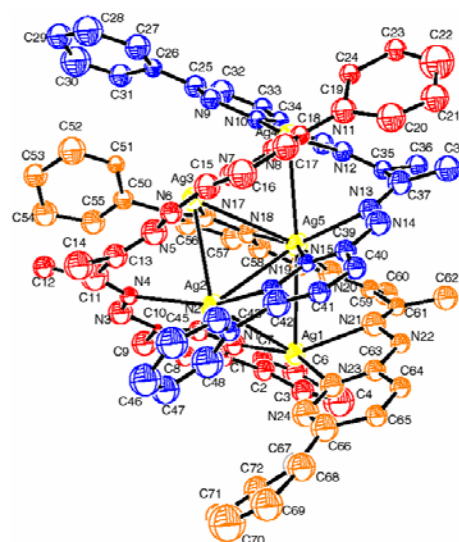


Figure 10. ORTEP representation of $[\text{Ag}_5\text{L}^6_3](\text{ClO}_4)_5$ $\text{L}^6 = \text{C2-Me-(Phpdz)}_2$

Layer by π - π stacking

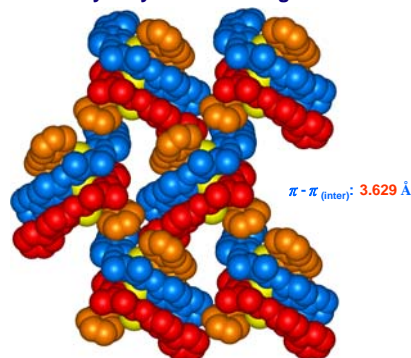


Figure 11. Crystal packing diagram of $[\text{Ag}_5\text{L}^6_3](\text{ClO}_4)_5$ viewed along

the *c* axis.

對於螺旋超分子而言，理解其自組裝程序，配位子哪個鍵結區先與金屬離子配位，反應機制是怎樣進行，可能的中間物種會是什麼，這些問題都是值得探討的地方。以下將分別利用各種物理方法，以定性及定量的方式來分析形成螺旋超分子在溶液中形成多物種的平衡情形。

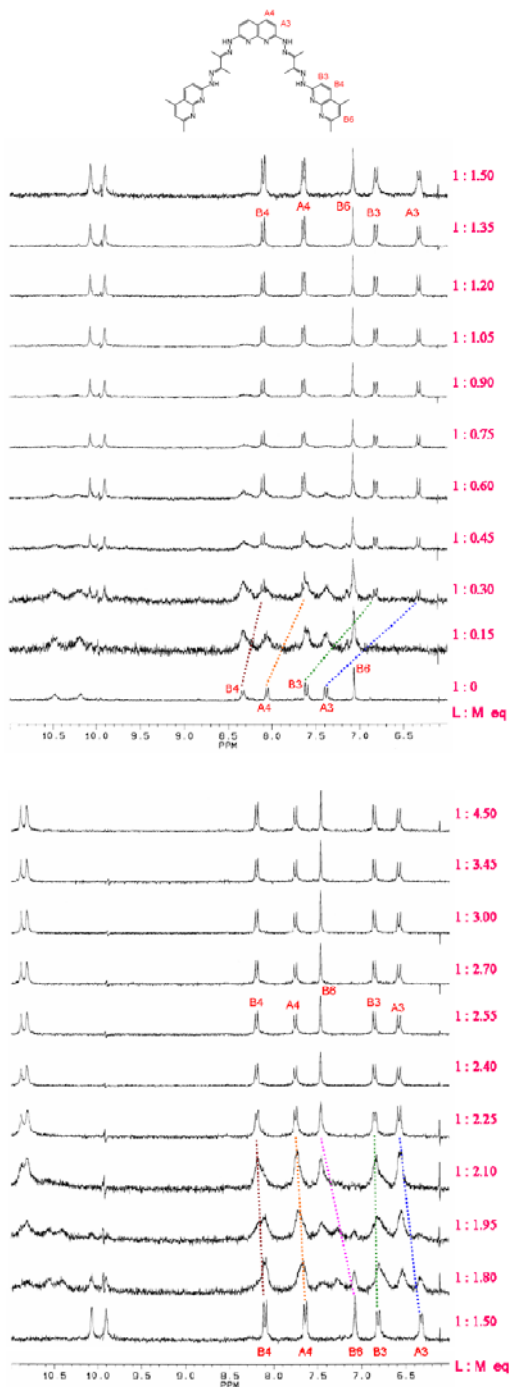
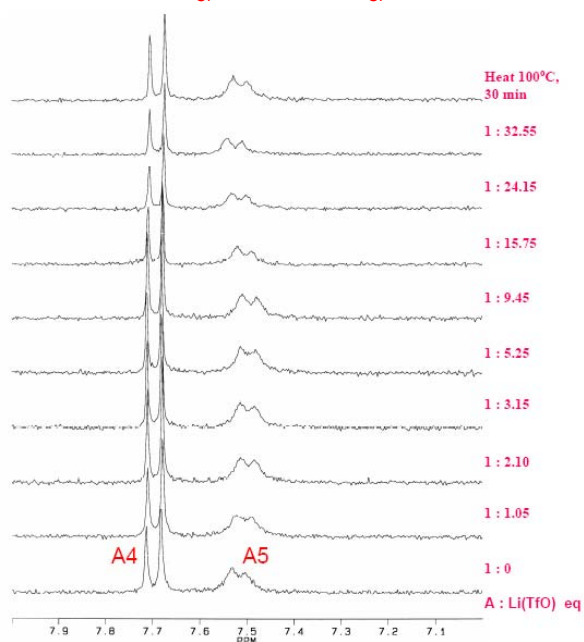


Figure 12. $^1\text{H-NMR}$ titration spectrum of L^2 by AgCF_3SO_3 in DMSO-d_6 .

Figure 13. $^1\text{H-NMR}$



titration spectrum of $[\text{Ag}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_2$ by $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DMSO-d_6 .

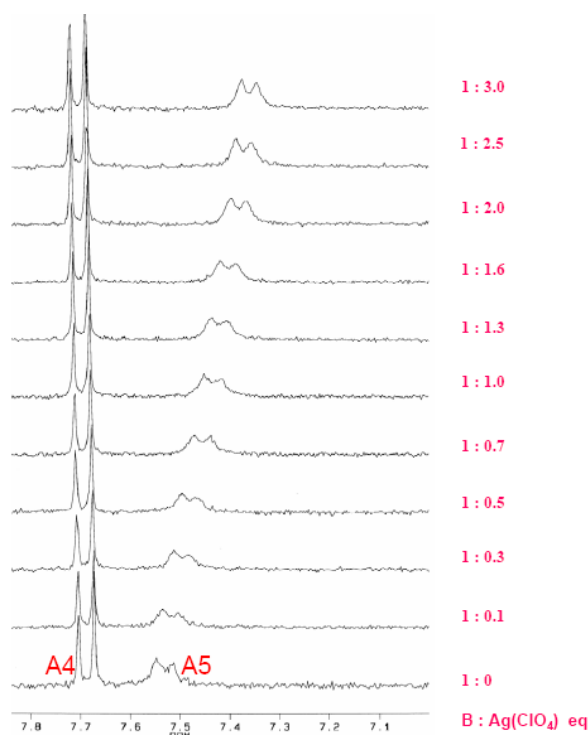


Figure 14. $^1\text{H-NMR}$ titration spectrum of $[\text{Ag}_2\text{L}^3](\text{ClO}_4)_2$ contain $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ by $\text{Ag}(\text{ClO}_4)$ in DMSO-d_6 .

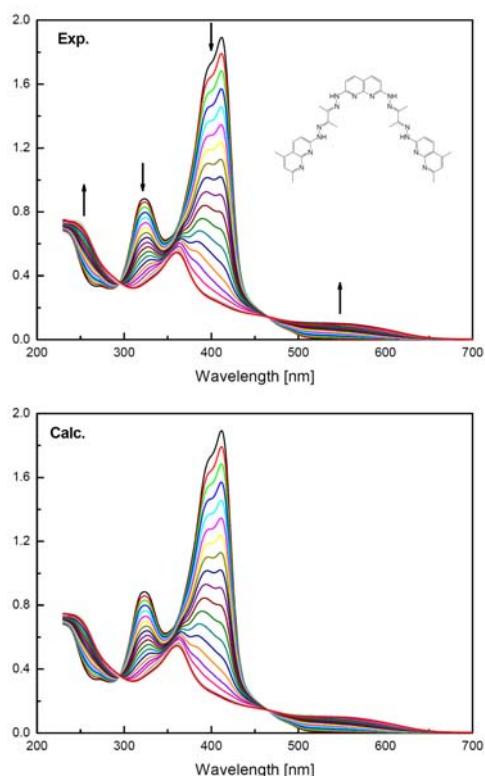


Figure 15. UV-Vis spectrum for titration of L^2 with $AgCF_3SO_3$ in CH_2Cl_2/CH_3CN .

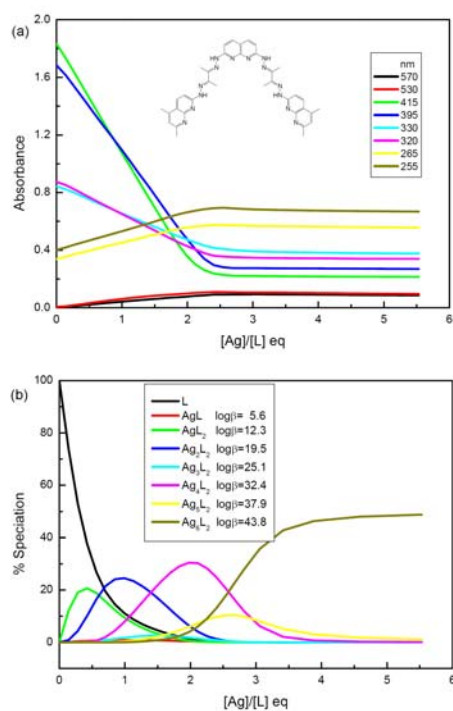


Figure 16. (a) Variation of observed absorption. (b) Corresponding speciation of L^2 for the

spectrophotometric titration with $AgCF_3SO_3$ in CH_2Cl_2/CH_3CN .

四、計畫結果自評

本研究中成功地利用亞胺脲基為架橋，合成一系列含嗒肼和茶啖鍵結區的配位子，與銀(I)反應後皆可形成多核金屬簇螺旋錯合物的結構。

以嗒肼和吡唑為鍵結區時，當配位子中心為吡啶，可以形成雙金屬軸的四核雙螺旋；當配位子中心為C2直鏈碳，則可以形成五核金屬簇不對稱三螺旋，當配位子中心為苯環，也可以形成不對稱三螺旋。若是以茶啖為鍵結區時，當配位子中心為C2直鏈碳，可以形成格子狀金屬簇雙螺旋，有效地拉近金屬間的距離。當增加茶啖單元時，更成功的得到第一個六核格子狀金屬簇的雙螺旋錯合物。因此對於要發展金屬簇螺旋的系統，使用亞胺脲基連接區搭配茶啖鍵結單元和C2直鏈碳間隔子是相當不錯的選擇。

對於調控超分子的弱作用力而言，藉由改變陰離子的種類或是修飾配位子末端的取代基，皆可以改變螺旋本身的結構，並且影響分子間堆疊的模式。

當陰離子為 ClO_4^- 時，配位子末端為氯原子，可以形成雙核雙螺旋，分子間堆疊為一維螺旋金屬串並且呈現三維的交錯排列。當配位子末端為碘原子，可以形成五核金屬簇不對稱三螺旋，分子間堆疊為柱狀螺旋金屬串。當配位子末端為甲基，可以形成六核金屬簇不對稱三螺旋，並無分子間堆疊存在。當配位子末端為苯環，可以形成五核金屬簇不對稱三螺旋，分子間堆疊為層狀形式。

當陰離子為 $CF_3SO_3^-$ 時，配位子末端為氯原子，可以形成五核金屬簇不對稱三螺旋，並無分子間堆疊存在。當配位子末端為甲基，可以形成雙核雙螺旋，分子間堆疊的為柱狀螺旋，並且利用氫鍵主導形成層狀形式。

此系列銀錯合物除了在固態結構上有相當特別的表現外，藉由質譜和 NMR 的研究觀察，可以得到溶液態中的分子組成和結構仍維持和固態時相同的型式。

分子自組裝上，藉由 UV-Vis 和核磁共振光譜的滴定，深入探討配位子在組裝成螺旋結構時的反應過程。利用 UV-Vis 光譜的滴定數據，建立起反應方程式和反應機構，並藉由 SPECIFIT 光譜分析方法更進一步瞭解。