

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 金屬錯合物分子磁性與生化活性之研究 (III) 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 96-2113-M-032-002-  
執行期間：96年08月01日至97年07月31日  
執行單位：淡江大學化學系

計畫主持人：魏和祥

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：呂建煒、羅順益、陳芝

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫可公開查詢

中華民國 98 年 01 月 02 日

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

計畫名稱:金屬錯合物分子磁性與生化活性之研究(III)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 96-2113-M-032-002

執行期間：96年8月1日至97年7月31日

計畫主持人：魏和祥

計畫參與人員：呂建煒、羅順益、陳芝佑、吳昭賢、陳明正

成果報告類型：精簡版報告

執行單位：淡江大學化學系

中華民國 97年 12月 14日

## 中文摘要

本年度依研究計畫完成下列項目：

### I. 金屬錯合物分子磁性之研究

1) 有機自由基，R-NO·及其金屬錯合物：完成新的 pyridyl-substituted nitronyl nitroxide 配位基，Cu(II), Ag(I) 形成的錯合物、單晶構造、變溫磁性之測定。

2) 多核金屬錯合物結晶構造與磁性研究：今年度完成(1)Schiff-base 主配位基成功合成四核 Cu(II)及六核銨(III)簇錯合物,之磁構造關連性已也完成。

3) Ln(L)x[Fe(CN)<sub>6</sub>]系列：已完成異四核 Fe-CN-Ln 單分子錯合物，單晶結構與變溫磁性之測定。

### II. 生化活性金屬錯合物之分子設計

反應性：驗全部完成。

1) Catechol dioxygenase Fe(III) 模型錯合物之合成，有初步的成果，已獲得中間產物[Fe(III)L<sup>1-4</sup>(X<sub>4</sub>-cat) (X= Cl, Br)結合錯合物之單晶構造。另改換各種 Catechol 與 Fe(III)L 錯合物在 O<sub>2</sub> 環

境下反應動力與產物之檢測也進行順利，從 GC/MS 及 NMR 測定完成 Catechol 裂解產物之定性與定量。

### 2) 双核 Ni(II)或多核擬尿素酶(Urease) 模型錯合物之研究

利用 Schiff base 架構一具鍵接双核 Ni(II)之配位基再以 RCO<sub>2</sub><sup>-</sup> 酸根架橋双核 Ni(II) 使接近天然 Urease 之活性中心之化學環境。

**關鍵詞：**自由配位基、金屬錯合物、分子構造、磁性、生化活性

## Abstract

### I. Studies of Metal Complexes

#### Molecular Magnetism :

1) Pyridyl-substituted nitronyl nitroxide (NIT-Py) with N<sub>3</sub><sup>-</sup> and N(CN)<sub>2</sub> bridging ligands to formation of mono- di- 1-D, 2-D, and 3-D metal complexes of Ag(I), Cu(II), and Gd (III). X-ray crystallography and variable temperature- dependent magnetic

measurement were made. The results have been published.

**2) Molecular design of polynuclear metal complexes and magnetic property:** Schiff-base and catecholato- bridged tetranuclear Copper(II) and hexanuclear Fe(III) complexes have been prepared and their structure and magnetic properties determined.

**3) Discrete tetranuclear  $\text{Ln}(\text{L})[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  and  $\text{Gd}$ ) complexes** ( where  $\text{Ln}$  = lanthanides,  $\text{L}$ = amine or the other N-containing organic ligands) were prepared and their temperature- dependent magnetic susceptibility have been determined..

## II. The molecular design of

**biochemical model complexes :**

**1) Catechol dioxygenase model Fe(III) complexes :**

Several new intermediate catecholate bonded chelated Fe(III)(salen) complexes (the model intermediate catechol dioxygenase) and iron(III) clusters have been isolated and its X-ray crystal structure, magnetic properties and UV-visible spectrum were determined. The products of the oxidation of catechol by  $\text{O}_2$  are examined by NMR, Mass spectroscopy.

**2) Studies of Di- or polynuclear Ni(II) complexes relevant to model urease:** By using Schiff-base and carboxylato bridging ligands to design two, three

or poly-nuclear Ni(II) complexes which relevant to the active center of native urease.

**Keywords :** Free radical ligands, metal complexes, crystal structures, magnetic properties, catechol dioxygenase, urease .

## 計畫緣由與目的

### I. 金屬錯合物分子磁性之研究

**(1). 有機 nitronyl nitroxide (NITR)**

**自由基金屬錯合物之分子設計及磁性研究:** 這方面之研究歷史久遠，早期重於有機合成及做為 EPR 標識用。

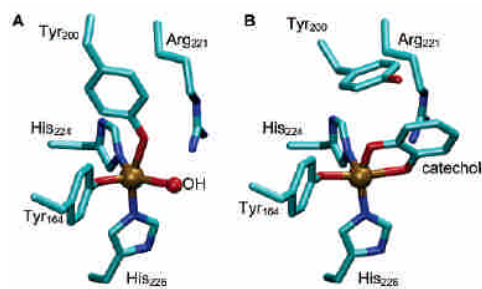
1980 年代才開始以磁性材料之目的大量被研究，大致分為純有機自由基之分子設計由 Iwamura et al., 與 Inoue[1] 的努力推展，另一方面從 NIT-R 與金屬形成錯合物也由意大利的 Gatteschi, Rey, et al.[2] 及法國的 Kahn[2] 推展。本研究室, 也在過去幾年研究, 也有些成果發表[4]。但是到目前為止, 真正獲得  $T_c (< 10)$  較高的鐵磁材, 尚未成功; 主要原因在於 spin 間的作用及集合度不夠。亦即 NO 在固體內, 經 spin-coupling 形成 multi-spin states 要高, 而且要集合化、聚合化、超分子化, 方能提高  $T_c$ 。本研究計劃, 從此觀點, 做分子設計, 將 R-NO 中的 R 可以設計成多配位基; 如 substituted-pyridyl, NITPy 或 Ph-CO<sub>2</sub>H-nitronyl nitroxide 自由基與金屬(可為 Ag(I), M(II) (過渡金屬、或稀土金屬(Ln))及 N<sub>3</sub>, N(CN)<sub>2</sub> 架橋基形成巨型化、或異構化鐵磁交換體, 產生多樣性之磁作用之改變來看其磁構造的關連性。

**2) 多核金屬錯合物及單分子磁性之研**

究- 最近幾年超分子或單分子磁性體之研究變成化學尖端領域之一，原因是它在探討分子生物及功能性材料科學上，有其特殊意義[5]。一般巨大分子之形成，從小分子聚合(polymerization)或群集(coagulation)。一般可利用架橋及自我集結(self-assembly)建構，可獲得多核單分子或 1-D、2-D、到 3-D，甚至螺旋性(helicity)的晶體結構。其中，利用分子間辯認(molecular recognition)也可形成聚集成超分子。功能性金屬錯合物分子，要聚合成巨大分子(1-, 2-, 3-D)，最重要，在於配位子的選擇與建造。例如；要有 a) 對位、架橋 2,2-dipyridine、b) 四配位座：bipyrimidine 甚至 c) 三配位座  $N(CN)_2$  與金屬結合的機能。最近、利用 c 架橋配位子與 Cr 合成 3-D rutile-like 的鐵磁性體，其 Tc 達 47 K [6]。而另外也可利用多配位方式，如  $N_3^-$  可以有 Bridge 及 terminal 方式與其他配位子(如 b)混合使用，也獲得巨大分子[7]。本研究室五年來，也基於架橋與末端(terminal) 配位子之設計，來建構 1-D, 2-D, 3-D 超分子金屬錯合物，目的仍然以開發磁性體為主。

## II. 生化活性金屬錯合物之分子設計：

1) **Catechol dioxygenase** 方面則是在生體中，Fe 為活性中心的芳香環切開的重要酵素，分為 Fe(III) 的 Intradiol Catechol Dioxygenase 及 Fe(II) 的 Extradiol Catechol Dioxygenase，前者在 1988, 1994 年從 *Pseudomonas* 中構造決定[8]，如下：而後者也在 1995[9] 決定。

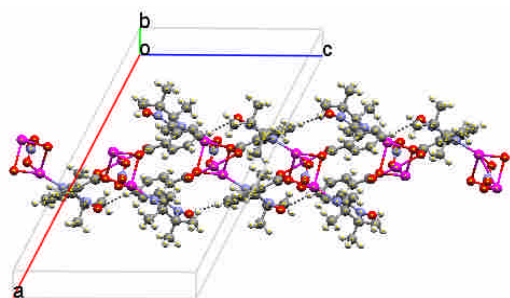
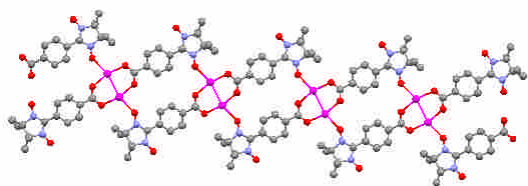


Fe 原子是以  $N_2O_2$  配位圈狀態。這方面模型錯合物之研究從 1982 年開始[10]，但做反應性探討不多[11]，只進行構造及磁性研究[12]。本研究計劃也將設計具 2(N/O)配位基之 salen's Fe(III) 與 catechol 形成錯合物，除構造及磁性研究之外，其生化反應性也會探討。

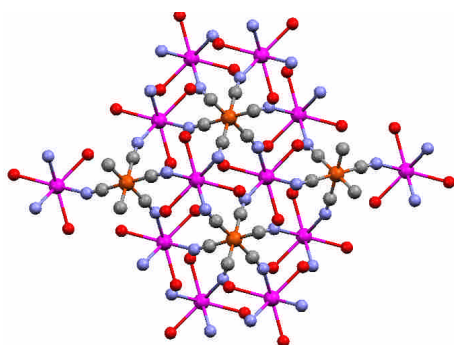
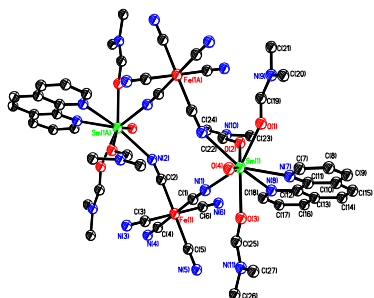
3) **双核 Ni(II) 或多核擬尿素酶(Urease) 模型錯合物之研究** Urease catalyzes the hydrolysis of urea in plants, algae, fungi, and several microorganisms [13-17], in the final step of organic nitrogen mineralization to produce ammonia and carbamate or bicarbonate. The present research project is molecular design the model Ni(II) complexes for the target relevant to urease active center.

## 結果與討論

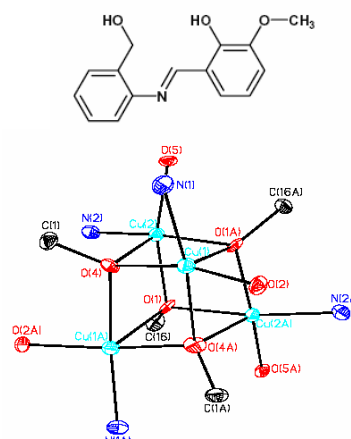
(1).  $AgNO_3$  和  $NIT-Ph-2-CO_2H$ ，或  $Im-Ph-4-CO_2H$  在  $CH_3OH$  溶劑中反應下分別生成  $[Ag(NIT-Ph-4-CO_2)(NO_3)]$  (1) 與  $[Ag(Im-Ph-2-CO_2)(NO_3)]$  (2)，晶體，X-ray 單晶解析，呈現是一  $NO_3$  架橋及 self-assembled 1-D 多核鐵磁交換。



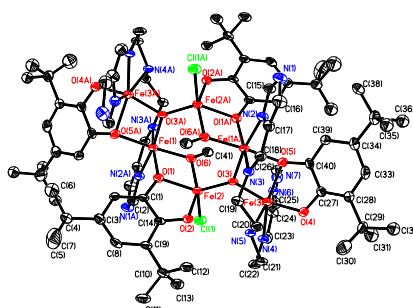
(2)  $\text{LnX}_3$  在 dmf, 或 o-phen 存在下, 與  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液, 合成三種四核  $[\text{Sm}(\text{phen})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $[\text{Gd}(\text{o-phen})(\text{dmf})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , and  $[\text{Nd}(\text{dmf})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、及三種 1-D  $[\text{Gd}(\text{o-phen})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Fe}(\text{CN})_6]_n$   $3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Gd}(\text{o-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ 、 $[\text{Sm}(\text{bpy})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$  與 3-D net works:  $[\text{Ln}-\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$  皆具 Ln-NC-Fe 架。單晶結構與變溫磁性皆依 Ln 之電子配置不同, 磁性也因而變化。



(3) 另完成合成及磁性研究 i) cubane 型四核  $\text{Cu}(\text{II})$  錯合物並發表論文 (*Inorg. Chem. Commun.* 2007, 10, 1210-1213)



ii) 由  $\mu\text{-O}$  及 atecholato-birdged 六核  $\text{Fe}(\text{III})$  cluster 具  $S = 5$  磁性。已發表論文 (*Inorg. Chem. Commun.* 2008, 11, 388-391)

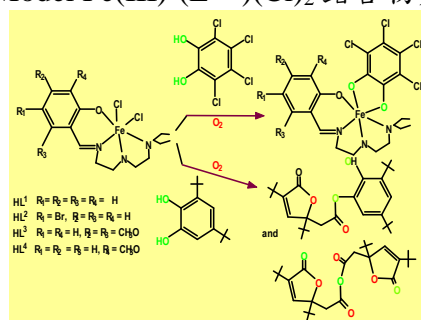


## II. 生化活性金屬錯合物之分子設計:

### 1) catechol dioxygenase model $\text{Fe}(\text{III})$

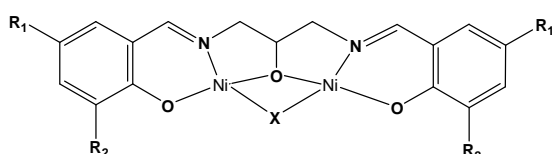
分子設計及其生化反應性---

Model  $\text{Fe}(\text{III})-(\text{L}^{1-4})(\text{Cl})_2$  錯合物與

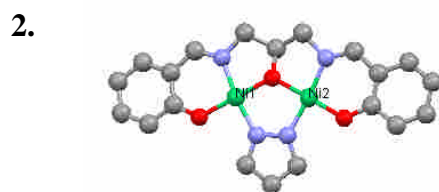
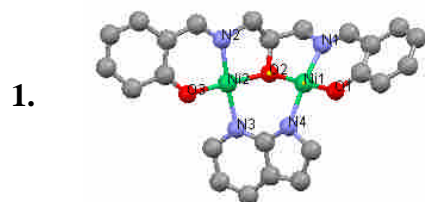


3,5-tert-butylcatechol(3,5-tdbc) 在 CH<sub>3</sub>OH 溶液中反應，由 UV-Visible, NMR 光譜解析求得反應速率及產物。而與 Cl<sub>4</sub>-catechol 反應形成 Fe(L<sup>1-4</sup>)(Cl<sub>4</sub>-cate) 中間產物，單離出四種錯合物之單晶構造之取得，顯示與原生物中相似。由 atecholato-birdged 六核 Fe(III) cluster 具 S = 5 磁性。

2) 双核 Ni(II) 或多核擬尿素酶(Urease) 模型錯合物之研究: 合成以 Schiff-base H<sub>3</sub>L ligand 双核 Ni(II) 錯合物 1 及 2: 但與 Urea 並無反應活性，也沒獲得 Urea 配位。



H<sub>3</sub>L



### 參考文獻

[1]. Iwamura et al, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1990, **26**, 179. *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 346. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5550. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, 69, 1483. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7168. Inoue, K. and Hayami, S. *Chem. Letters* **1999**, 545. [2] Gatteschi, et al.,

*Prog. Inorg. Chem.*, 1991, 39, 331. *Curr. Opin. Solid state Mater. Sci.* 1996, **1**, 192. Rey, P. et al *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4518, 4524. Caneschi, A.; Gateschi, D. and Rey, P. *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, **29**, 1032. Guler, M.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6703. [3] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, 1993. *Magnetism: Surramolecular Function*; NATO ASI. Series C, Kluwer: Dordrecht 1996. [4] H. H. Wei, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2750. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1584. [5] a) Lehn, J. M. “*Supramolecular Chemistry*”, VCH: Weiheim, 1995. b) Robson, R., *Supramolecular Architecture*, ACS Publications, Washington DC, 1992. [6] Miller, J. S. et al., *Inorg. Chem.*, 1999, **37**, 2552. [7] a) Romero, A. et al., *Inorg. Chem.* 1997, **37**, 4988. b) Munno, De. Et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1807. [8] *Nature*. 1988, 336, 403. *J. Mol. Biol.* 1994, **244**, 586. [9] *Science* 1995, **270**, 976. [16] Que et al. *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 676. [10] Que et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5373. [11] a) Hanson et al. *Inorg. Chem.*, 1996, **35** 3568. 12) Pierpont et al. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1033. 13) Waite et al. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 7572. [26] (a) Merkel et al., *Inorg. Chim. Acta.*, **2002**, 337, 308. (b) Merkel et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 783. [14] Velusamy et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**, 8283. [15] R.P. Hausinger, *Microbiol. Rev.*, **1987**, **51**, 22. [16] H.L.T. Mobley,

R.P.Hausinger, *Microbiol. Rev.*, **1989**,  
**53**, 85.[17] S. Ciurli, S. Benini, W.R.  
Rypniewski, K.S.Wilson, S. Miletta,  
S. Mangani, *Coord. Chem. Rev.*,  
**1999**, **190-192**, 331.



## 出席國際會議報告

報告人：魏和祥

日期：2008 年 8 月 1 日

國際會議名稱：第 38 屆國際配位化學會議(38<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry) 38<sup>th</sup> ICC

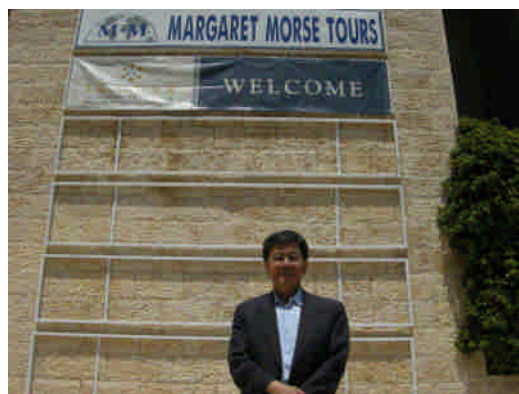
開會地點及期間：Jerusalem, Isreal, July 20 –25, 2008



### 與會之經過及重要內容：

第 38 屆國際配位化學會議，是每隔兩年召開一次。今年在以色列耶路撒冷(Jerusalem)之 Renaissance Jerusalem Hotel 召開。

會議從 7 月 20 日到 25 日期間，參加人數(包括眷屬)：來自 60 幾個國家約 700 多人。原本此會議，往往上千人參加，但這次參加人數減少，原因有些與其他會議時間衝突，另一重要原因是中東軍事情勢緊張。參加人數除當地以色列人佔多數，俄羅斯相當最多，其次是歐美國家，很意外的，亞洲國家參加人數相當少，日本約 8 位、中國 4 位、韓國 3 位、香港只有 C.M. Che，台灣也只有我與學生呂健緯及台大化工系的吳紀聖教授三位參加。



。由於領域寬廣，研討子題大致分為 1.Coordination Chemist's Toolbox, 2. Organometallic Chemistry, 3) Metals in Biology and Medicine, 4). Selective Catalysis by Metal Complexes.5) Rational Design of functional materials/metals in the nano. 都在同主會場舉口頭報告與壁報論文。從這五大子題之之口頭或壁報論文內容(供達 250 篇)可以看出配位化學研究大致朝生命與材料科學兩大方向。報到是在 7 月 20 日下午在會議中心，在當天 5:45 pm 就有一場演講，是由 H.Gray (曾來台訪問)，講題: Bioinorganic Solar Photochemistry.然後舉行見面酒會。在此會期間，遇到舊識的學者：如 H. Gray, C.M. Che,L. Que, 松本和子與伊



藤翼（前日本配位化學會長）。

六天會議的重要內容及心得，可以概括如下：

在生物無機化學方面，除 H.Gray 針對光合作用之用於能源研究，希望發展出太陽能之光化學反應之電能轉換，尤其利用金屬錯合物當光敏劑之新探討，試圖利用他長年唱導的 hopping 之電子移動機制，來設計分子光電導系統。另一方面，令我印象深刻的是 L. Que (郭氏) 教授的 The nonheme oxoiron(IV) reaction landscape，再深入探討他的研究群所發現之重要 Fe=O 之氧化基，除合成並成功獲得含 Fe=O 單晶結構之模型錯合物，從基本生化應之多項結果，深入推測其他重要生物體內 Fe-蛋白酵素之解毒或氧化反應之機制；成果相當可觀。

超分子及奈米方面，分子設計相當進步。由配位子之設計及 self-assembly 方法控制合成 1-D、2-D、3-D 多核金屬錯合物。同時已經進入多層球狀之金屬錯合物，已接近藝術層面，尤其壓軸演講最後一位從德國來的 A. Mueller 之演講:Prous nanocapsules: coordination chemistry at the surfaces, in the pores and the cavities 中分子設計不同孔洞及內徑大小不同之重疊球狀金屬錯合物，利用電腦動態模擬，相當優美表現出分子世界之美。

本人的壁報論文於 21-24/7 間發表：P250: Catechol dioxygenase model Fe(III) complexes with strong catecholase-like activity。



23/7 天下午，大會安排到古城週邊

參訪，對俱 3000 多年歷史之 Jerusalem 古城，尤其西城牆所謂[哭牆]深刻印象。Jerusalem 城是猶太教、基督教、回教共同的聖地，但是現代他們之間相處並不很和諧，尤其猶太人(~60%)與阿拉伯人(40%)雖然相處於此地，但彼此依然處於緊張狀態。

這次出國從簽證、出入以色列國境之安全檢查相當嚴格，是印象深刻之一。