

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 (IV) 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 97-2113-M-032-005-
執行期間：97年08月01日至98年07月31日
執行單位：淡江大學化學系

計畫主持人：魏和祥
共同主持人：高惠春

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 98 年 11 月 24 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-032-005

執行期間：97年8月1日至98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 98年 11月 20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) 多核金屬錯合物結晶構造與磁性研究：今年度完成(1)Schiff-base 與 catecholate 主配位基成功合成四核 Cu(II)及雙核、四核、六核鐵(III)簇錯合物,之磁構造關連性已也完成。

2) Ln(L)_x[Fe(CN)₆]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)L¹⁻⁴(X₄-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 O₂ 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) 雙核 Ni(II) 或多核擬尿素酶(Urease)

模型錯合物之研究

利用 Schiff base 架構一具鏈接雙核 Ni(II)之配位基再以 RCO₂⁻ 酸根架橋雙核 Ni(II) 使接近天然 Urease 之活性中心之化學環境。已有新的發現、有三核 Ni(II)含有(NH₂)₂CO 配位存在。

關鍵詞：金屬錯合物、分子構造、磁性、生化活性

Abstract

I. Studies of Metal Complexes and Molecular Magnetism :

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

2) **Discrete tetranuclear and 3-D Ln(L)[Fe(CN)₆] (Ln =Nd and Gd) complexes (where Ln = lanthanides,**

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 O₂ are examined by NMR, Mass spectroscopy.

2) Catecholase activity model Fe(III) complexes :

A new system of Fe(III)L'(Salen) complexes has been prepared and found that these complexes exhibit of very high catecholase-like activity.

3) 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. It has been prepared a new trinuclear Ni(II) complex with urea molecule ligand.

Keywords : metal complexes, crystal structures, magnetic properties, catechol

dioxygenase, catecholase, urease .

計畫緣由與目的

I. 金屬錯合物分子磁性之研究

1) 多核金屬錯合物及單分子磁性之研:

多核金屬錯合物之晶體構造與磁性關連性之研究- 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[1]。一般巨大分子之形成，從小分子聚合 (polymerization) 或群集 (coagulation) 成簇團 (Clusters) 錯合物。一般可利用架橋及自我集結 (self-assembly) 建構，可獲得多核單分子，簇團 或 1-D、2-D、到 3-D 的晶體結構。其中，利用分子間辨認 (molecular recognition) 也可形成聚集成超分子。功能性金屬錯合物分子，要聚合成巨大分子最重要，在於配位子的選擇與建造。其中，由於金屬間架橋之特性如 M-O-M 鍵角或兩 M 配位面之夾角與 $2J$ 之間的依存性 [2-17]。另探究單分子磁體 (Single Molecular Magnet (SMM)) 之磁性。本研究將利用配位基具架橋特性，如 μ -oxo-，合成一系列多核之 $[(M)_n(L)_m]$ clusters (M = Cu(II), Fe(III), Ni(II), Mn(II), L = μ -alkoxo, μ -catecholato μ -carboxylato)，並探討其磁與構造之關連性。

2) 稀土金屬錯合物配位化學

4f 金屬元素在材料化學方面如發光材料 [18] 是熱門題目，而在磁性化 方面，與 3d 金屬形成異核 核或 1-D 錯合物也被重視 [19-20]，原因是 3d-4f 磁軌域電子相互作用之機制，有待進一步探討之必要。本研究室最近合成了一系列 $[LnL][Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ 核、多核

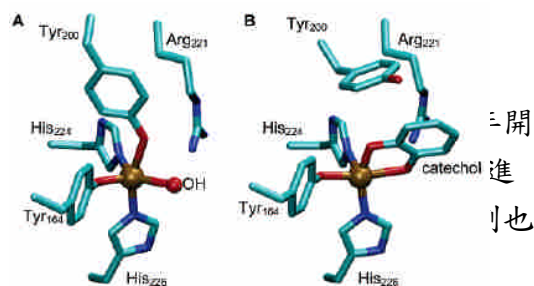
金屬錯合物，其磁性行為相當有趣。另一方面，由於合 $[LnL][Fe(CN)_6]xH_2O$ 方法相當分歧，結果往往也因Ln與配位子(L)之特性與使用溶劑之差別，而祈獲得之錯合物之晶體構造，也千差萬別。本研究利用Ligand + Solvent 控制 Ln-N-C-Fe(III) 形成不同構造之錯合物，如單雙核 Ln-Fe、四核 (Ln-Fe)₂、1-D 與 3-D 結構。

II. 生化活性金屬錯合物之分子設計:

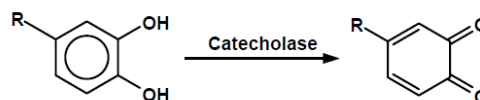
1) 生化活性金屬錯合物之分子設計:

1) Catechol dioxygenase 與

Catecholase-like 分子設計及其生化反應性---Catechol dioxygenase 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[21]下: 而後者也在1995[22]決定。



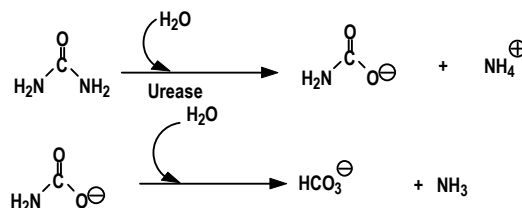
這方面模型錯合物之研究從1982 年開始[23],但做反應性探討不多,只進行構造及磁性研究[24-25]。另一方面, 本研究室初步發現, Fe(III) 錯合成除有Catechol dioxygenase 行為之外也有與雙核Cu(II)-Cu(II) Catecholase [文獻參考去年計劃]之反應活姓。



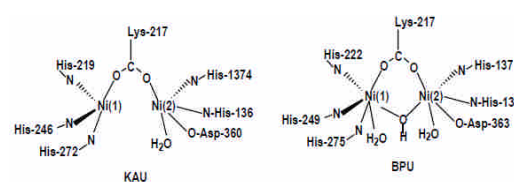
本研究計劃也將設計具2(N/O)配位基之salen's Fe(III)與 catechol 形成錯合物,除構造及磁性解料研究之外,其生化反應性也會探討。

3) Dinuclear Ni(II) Urease-like (擬

素酶)model complexes 分子設計及其生化反應性---Urease catalyzes the hydrolysis of urea in plants, algae, fungi, and several microorganisms [26-30], in the final step of organic nitrogen mineralization to produce ammonia and carbamate or bicarbonate.



The report of the X-ray crystal structure of urease from *Klebsiella aerogenes* urease (KAU) [31] and

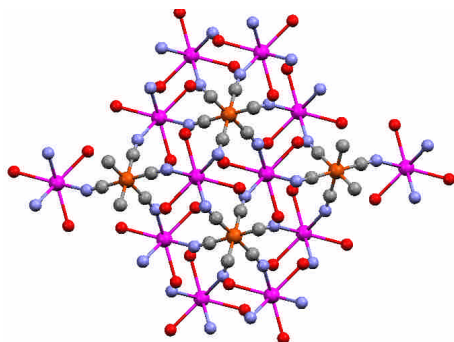
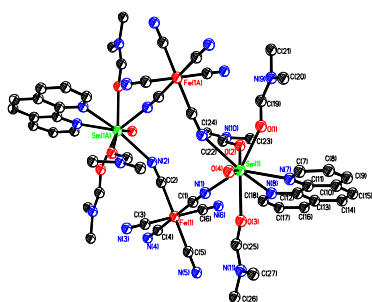


Bacillus pasteurii urease (BPU)[32] provided a detailed 3-D structural model of the active sites as shown at below: As mentioned above, the resulted coordination cores of Ni(II) are Ni(1)(N₃O) with Ni(2)(N₂O₃) for **KAU** and Ni(1)(N₃O₂) with Ni(2)N₂O₄ for **BPU**. In addition, only a few example of

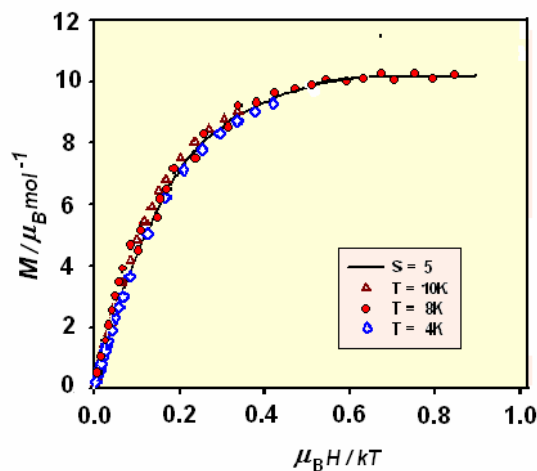
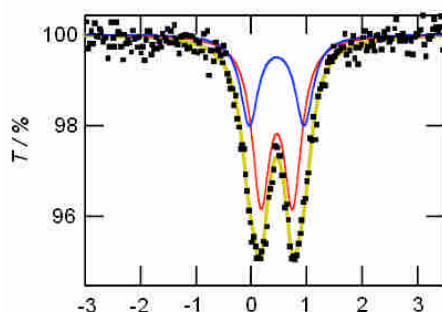
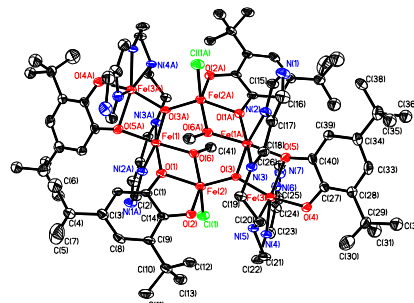
urease inhibitor Ni(II) complexes (coordinated with urea ligand) has been reported. In the presented project, we will deal with the preparation of urease-like model binuclear Ni(II) complexes with urea ligand and without urea ligand, magneto-structural characterizations, and biochemical reaction.

結果與討論

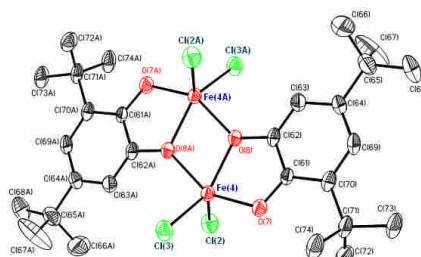
1) LnX_3 在 dmf, 或 o-phen 存在下, 與 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 合成三種四核 $[\text{Sm}(\text{phen})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $[\text{Gd}(\text{o-phen})(\text{dmf})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, and $[\text{Nd}(\text{dmf})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、及三種 1-D $[\text{Gd}(\text{o-phen})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ $3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Gd}(\text{o-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ 、 $[\text{Sm}(\text{bpy})-\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ 、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。

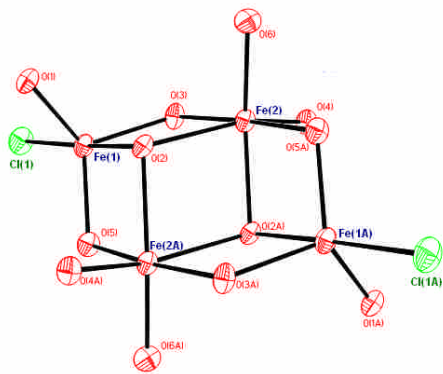
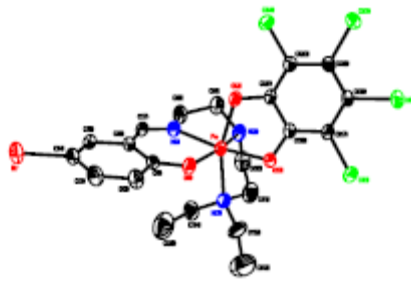
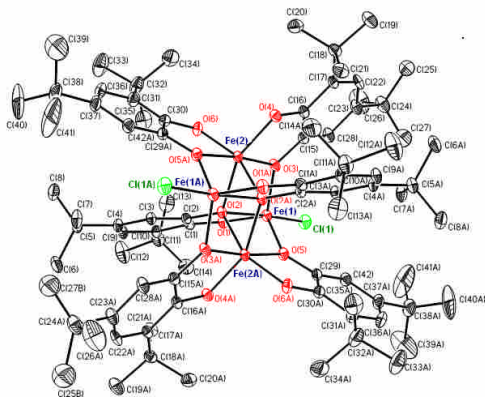


2) 由 $\mu\text{-O}$ 及 catecholato-birdged i) 六核 $\text{Fe}(\text{III})$ cluster 具 $S = 5$ 磁性。已發表論文 (Inorg. Chem. Commun. 2008, 11, 388-391)

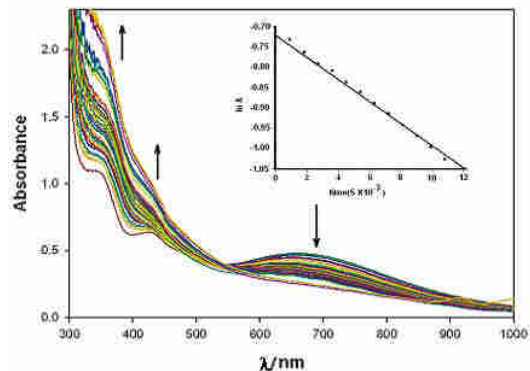


ii) Catecholato-birdged Dinuclear and four mononuclear $\text{Fe}(\text{III})$ complexes





在1,2-Dioxygenase Activity 之研究成果如下圖Uv-visible spectra 因 catechol 開環呈現 Fe-Cate 之 LMCT (catechol to Fe(III) charge-transfer) absorption (~600-700 nm)之減衰情形,並得求其反應速率與 Schiff-base 之取代基不同而異:(成果發表: *Inorg. Chim. Acta.* 2007, 360, 2944-2952.)

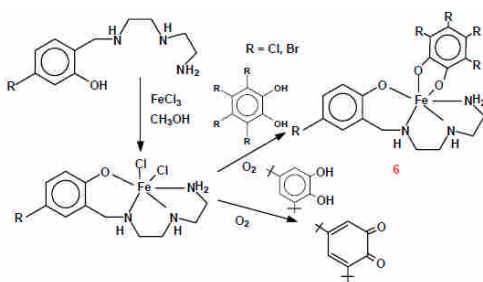


II. 生化活性金屬錯合物之分子設計:

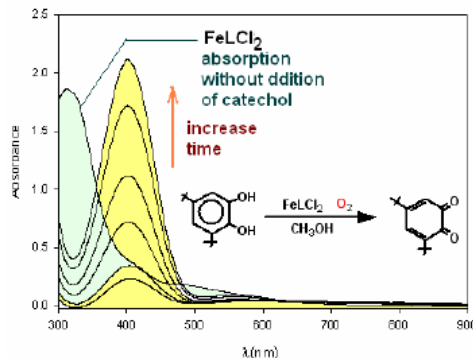
1) catechol dioxygenase model Fe(III) 分子設計及其生化反應性---

Model Fe(III)-(L¹⁻⁴)(Cl)₂ 錯合物與 3,5-tert-butylcatechol(3,5-tdbc)

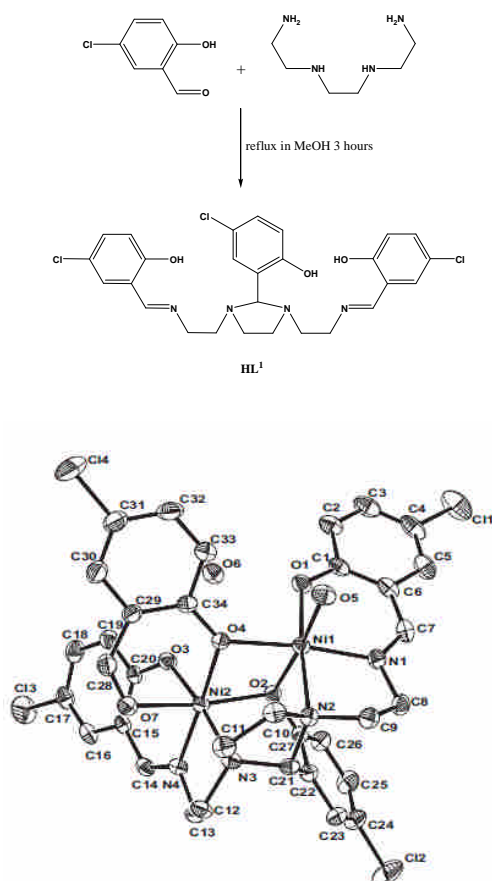
在 CH₃OH 溶液中反應,由 UV-Visible, NMR 光譜解析求得反應速率及產物。而與 Cl₄-catechol 反應形成 Fe(L¹⁻⁴)(Cl₄-cate)中間產物,單離出四種錯合物之單晶構造之取得,顯示與原生物中相似。



2) Catecholase-like reaction: 是利用形成 3,5-DTBQ 之UV在~400 nm特定吸收,從時間增長、吸收強度上升之定量,求出反應速率常數。



2) 双核 Ni(II) 或多核拟尿素酶(Urease) 模型錯合物之研究: 已合成新 Schiff-base H₃L ligand(如下圖) 三個双核 Ni(II) 錯合物 : 但與 Urea 反應活性不高, 也沒獲得 Urea 配位。



但在合成反應及與 Urea 反應得到 urea 配位之三核 Ni(II) 錯合物。另也獲得 DMF 水解成 HCO₂⁻ 架橋之 trinuclear Ni(II) complexes., 其磁性及生化活性詳細於明年度再報告。

參考文獻

[1] a) Lehn, J. M. “*Supramolecular Chemistry*”, VCH: Weinheim, **1995**. b) Robson, R., *Supramolecular Architecture*, ACS Publications, Washington DC, 1992.
[2] Miller, J. S. et al., *Inorg. Chem.*,

1999, **37**, 2552.

[3] (a) S. F. Huang, Y. C. Chou, P. Misra, C. J. Lee, S. Mohanta, H. H. Wei, *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, **357** 1627. (b) Y. C. Chu, S. F. Huang, R. Koner, G. H. Lee, Yu.

Wang, S. Mohanta, H. H. Wei, *Inorg. Chem.* **2004**, **43**, 2759 (c) C.J. Lee, S.C. Cheng, H. H. Lin, H.H. Wei, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, **8** .235.

[4] Y. Nishida, M. Takeuchi, K. Takahashi, S. Kida, *Chem. Lett.* (**1985**) 631.

[5] Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1986**) 2633.

[6] W. Mazurek, B. J. Kennedy, K. S. Murray, M. J. O’Connor, J. R. Rodgers, M. R. Snow, A. G. Wedd, P. R. Zwack, *Inorg. Chem.* **1985**, **24**, 3258.

[7] (a) G. Christou, S. P. Perlepes, E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1990**, **29**, 3657. (b) H. Nie, S. M. J. Aubin, M. S. Mashuta, R. A. Porter, J. F.

Richardson, D. N. Hendrickson, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1996**, **35**, 3325.

[8] (a) S. Meenakumari, S. K. Tiwari, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*

(**1993**) 2175. (b) K. S. Bürger, P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1996**) 247.

[9] (a) P. E. Kruger, B. Moubaraki, G. D. Fallon and K. S. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**2000**) 713. (b) M. Zaręba, K. Drabent, Z. Ciunik, S. Wołowicz, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, **7**, 82.

- [10] R. Gupta, R. Hotchandrani, R. Mukherjee, *Polyhedron*. **2000**, **19**, 1429.
- [11] S. Meenakumari, S. K. Tiwari, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 2175.
- [12] T. Kawata, M. Yamanaka, S. Ohba, Y. Nishida, M. Nagamatsu, T. Tokii, M. Kato, O. W. Steward, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, **65**, 2739.
- [13] C. J. Boxwell, R. Bhalla, L. Cronin, S. S. Turner, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2449.
- [14] T. Kawata, S. Ohba, Y. Nishida, T. Tokii, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 2070.
- [15] (a) M. F. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucrece-Abaul, J. Martin-Frere, *Inorg. Chem.* **1979**, **18**, 1675. (b) M. F. Chatlot, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeanin, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1410.
- [16] A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2002**, **41**, 3769.
- [17] M. Rodriguez, A. Llobet, M. Corbella, A. E. Martell and J. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, **38**, 2328.
- [18] a) Romero, A. et al., *Inorg. Chem.* **1997**, **37**, 4988. b) Munno, De. Et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 1807. c) Stuart R. Batten and Keith S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, **246**, 103-130
- [19] B. H. Bakker, M. Goes, N. Hoebe, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, M. H. V. Werts and J. W. Hofstraat, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **208**, 1-371 .
- [20] Masatomi Sakamoto, Kazuhiro Manseki and Hisashi kawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, **219-221**, 311-378.
- [21] (a) Arciero, D. M. ; Lipscomb, J. D. ; Huynh, B. H. ; Kent, T. A. ; Munck, E., *J. Biol. Chem.* **1983**, **258**, 14981. (b) Orville, A. M. ; Lipscomb, J. D. ; Ohlendorf, D. H., *Biochem.* **1997**, **36**, 10052. (c) Que, L. Jr. ; Lipscomb, J. D. ; Mu'nck, E. ; Wood, J. M., *Biochim. Biophys. Acta.* **1977**, 485, 60.
- [22] D. H. Ohlendorf, et. Al. *Nature.* **1988**, 336, 403. *J. Mol. Biol.* **1994**, **244**, 586. *Science* **1995**, **270**, 976. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 939.
- [23] Que et al. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**, 676. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**, 2607.
- [24] Que et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 5373.
- [25] Raffard et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2249.
- [26] (a) Merkel et al., *Inorg. Chim. Acta.*, **2002**, 337, 308. (b) Merkel et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 783.
- [27] Velusamy et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**, 8283.
- [28] R.P. Hausinger, *Microbiol. Rev.*, **1987**, **51**, 22.
- [29] H.L.T. Mobley, R.P. Hausinger, *Microbiol. Rev.*, **1989**, **53**, 85.
- [30] S. Ciurli, S. Benini, W.R.

Rypniewski, K.S.Wilson, S. Miletta, S.
Mangani, Coord.
Chem. Rev., **1999**, **190-192**, 331.
[31] E.Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger,
P.A. Karplus, *Science* **1995**, **268**, 998.
[32] S. Benini, S Ciurli, W. Rypniewski,
K.S. Wilson, S.Mangani, *Acta*.
Crystallogr.
1998, **D54**, 409.

行政院國家科學委員會補助專家學者出席國際會議報告

98 年 6 月 15 日

報告人姓名	高惠春	服務機關名稱 ※ 及 職 稱	淡江大學化學系教授
會議期間及地點	98 年 5 月 13-16 日 中國北京市	本 會 核 定 補 助 文 號	NSC97-2113-M-032-005
會 議 名 稱	(中文) 第七屆超導新理論、發現和應用以及相關材料國際會議 (英文) Seventh International Conference on New Theories, Discoveries, and Applications of Superconductors and Related Materials		
發表論文題目	(中文) $(La_{2-x}Sr_x)(Mn_{0.5}Co_{0.5})O_4$ 的製備和物性研究 (英文) Preparation and magnetic properties of $(La_{2-x}Sr_x)(Mn_{0.5}Co_{0.5})O_4$		
<p>報告內容應包括下列各項：</p> <p>一、參加會議經過</p> <p>二、與會心得</p> <p>三、建議</p> <p>四、攜回資料名稱及內容</p> <p>五、其他</p>			

※服務機關若係大專院校，請註明科系名稱。

※報告內容請另以稿紙書寫工整，俾本部輯印成冊送各相關單位參考應用

第七屆超導新理論、發現和應用以及相關材料國際會議 出席會議報告

一、參加會議經過、與會心得

5月13日搭乘長榮和港龍班機經香港飛抵北京，參加第七屆超導新理論、發現和應用以及相關材料國際會議。晚上抵達北京，住進希爾頓系統的 Double Tree Hotel，並辦理註冊手續。此會的主辦單位是美國的 JD Duz Institute for Superconductivity。協辦單位有美國的 Southern University and A & M College、英國的 Oxford Instruments、北京超導園科技企業孵化器有限公司和北京美爾斯通科技發展股份有限公司。

5月14日一整天排了14場 Plenary talk，很特別。每人30分鐘，時間不長、不短，想講的內容足以充分表達，也不會聽到煩。其中包含清華大學的古煥球教授、加州理工學院的葉乃裳教授、寫過超導書的 Pavuna、近期發現含鐵超導體的日本教授：Miyakawa 等。另有超導機制、Josephson 效應、穿隧效應、三重態超導性、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超導理論、STM、ARPES 和光譜上看到的一些新結果等，相當精采。

高溫超導研究在1987年代開始瘋狂，歷經二十餘年，理論部分沒有重大突破，超導轉變溫度達到133 K之後，也停滯不前，研究人口一直在萎縮，台灣方面也是一樣。去年發現了鐵系超導體，給超導研究注入一攤活水，研究的人又增多了。

1957年 Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 發表 BCS 超導理論，可以解釋當時所發現的超導體的超導現象，因而在1973年獲得諾貝爾物理獎。1986年出現了「高溫超導體」，其超導轉變溫度遠超出 BCS 超導理論所預測的範圍。因此，需要新的超導理論來解釋新的超導體。二十多年來，經過許多學者們的努力，尚未得到適合的解釋。2008年的鐵系超導體一舉推翻了 BCS 超導理論所說的鐵磁性元素對超導性的傷害。鐵系超導體的出現不僅使實驗學者大受鼓舞；理論學家也有很多事情可做了。所以這一回的會議比起上一屆可說是有趣多了。參加的人也幾乎多了一倍。

本次會議尚有113篇的壁報和107篇的口頭論文發表。全部的議程排在2天半中相當緊湊。Parallel sections 共分4組同時進行，從早上8點開始，到晚上9點結束，沒有 Conference tour，我就一直待在旅館內。這是一個小

而美的會議，議程緊湊，大家可以充分的溝通，彼此認識。與上千人的會議比起來，小會可以齊聚一堂，有不同的收穫。

壁報論文分成 11 個主題，包含超導機制、超導性的模型和計算、超導體的物理性質、新的超導體、超導性的應用和元件、冷凍科學和技術、非均勻結構、鐵電材料、磁阻材料、奈米材料的特性和超導性以及相關材料。

口頭論文發表的分組方式與壁報論文差不多。演講時間是邀請講席每場 20 分鐘；自行投稿者 15 分鐘。時間還滿充裕，想說的也可以充分表達。可惜有時候會無法聽到一些想聽的論文，因為在不同會場。我是屬於是邀請講席，講題是「Preparation and magnetic properties of $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_4$ 」，屬於磁性材料。我們使用 Sr 取代 La 並以 Mn 取代 Co，希望可以獲得具有 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 混合原子價的磁性材料。實驗結果發現 Sr 取代 La 的範圍是 $1.0 \leq x \leq 1.4$ 。 $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_4$ 在室溫時具有順磁性與超順磁性，低溫時有弱的鐵磁性。以 ZFC 和 FC 法量測磁化率時，在低溫時會有不可逆現象。它們的磁性比未含 Co 的 $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_4$ 豐富有趣。

本次會議，台灣學者及學生共來了 10 幾位。除了古教授和我之外，其餘都選擇以壁報論文發表研究結果。這是一個規模相對很小的超導會議（註：大的超導會議出席者常常超過兩千人），與會者有許多面對面討論問題的機會，幾天下來，大家都熟了，整個開會的氣氛與大型會議很不一樣。與會者對學問的追求也多很熱誠，在此會議上發表的論文將集結出版於 *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer Netherlands 中。

二、攜回資料名稱及內容

大會手冊一本。