

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 87-2113-M-032-004

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：王文竹 執行機構及單位名稱：淡江大學化學系

一、中文摘要

我們以多吡啶類之配位子為主，分別和鈦、鈹、錳、鈷、鎳、銅、銀等過渡金屬離子反應，進行數個主題的研究，分別是(i)以鈦錯合物電催化二氧化碳反應(ii)鈹錯合物的催化有機反應。(iii)鈷、錳錯合物的催化氧化反應。(iv)銀、銅錯合物的自組超分子研究。

在這個計畫裏，我們合成一系列雙羰基鈦錯合物 $Ru(L)(CO)_2X_2$ [L = bipyridyl ligand]於此類錯合物分二類探討，分別為 $Ru(L1)(CO)_2X_2$ (L1 為 bpy, CB, AB, phen, CP, AP, PPA 等)，與 $Ru(L2)(CO)_2X_2$ (L2 為 NO_2 -phen, pdon, PTA, bpd, bpbq 等)；L2 為比 L1 具有較低的 p^* 軌域。計劃中我們以微調的觀念於 bpy 和 phen 在不同位置上做不同官能基取代，並配合不同類型的配位子探討此類錯合物於電化學生成薄膜的機構與此薄膜電化學活化 CO_2 的能力。

低價態的銅與鈹金屬具有活化二氧化碳的能力所以在工業催化製程與合成高價質化學品上具有極高的潛力我們已合成出一系列具有活化二氧化碳能力的錯合物 $(MeO)Cu(PPh_3)_2$, $[(acac)Cu(OMe)_2]_2$, 及 $Pd(PR_3)_4$ ，並逐次檢視它們與二氧化碳及有機小分子的反應。我們預期與金屬鍵結前後的環氮類物質，與二氧化碳的反應性將有所不同。

六氮大環錯合物, MHAPP 能形成穩定的自由配配位子與受子的性質,其化性與電子性質除了運用理論計算方法,我們能將深入至催化反應的應用上.我們合成了一系列的六氮大環錯合物(錳,鈷,銅),預計進行以下研究:(1)模擬生化系統的攜氧功能(2)攜氧錯合物的催化氧化反應及電催化還原反應(3)催化烯類的環氧化反應.

我們將合成含多金屬多吡啶型配位子的雙螺旋超分子系統,並利用金屬或氫鍵作為結構的控制及金屬間偶合強弱的調整,並研究這些化合物之物理及化學性質,如氧化催化,磁交換作用,自動組合程序,自動辨識能力.

關鍵詞：鈦錯合物、超分子、雙螺旋、大環錯合物

Abstract

In this project we will study transition metal complexes containing polypyridyl type ligands. The

transition metal will be ruthenium, palladium, manganese, cobalt, copper and silver ion. We will focus on the following areas: (i) electrochemical catalytical reactions of carbon dioxide, (ii) organic reaction catalyzed by palladium complexes, (iii) oxygenation epoxidation catalyzed by cobalt complexes, (iv) self-assembly supramolecules of silver and copper complexes.

Polypyridyl ligands such as 2,2'-bipyridine have found application in homogeneous catalysis of metal complexes. In which, they have been shown to play a role for electron "reservoirs" in the reduction of CO_2 . Certain polypyridyl complexes of the second- and third-row transition metals have been reported to act as catalysts for the electrochemical reduction of CO_2 . Ruthenium polypyridines have been widely studied in the reduction of CO_2 . In these processes the catalytic cycles and the structure of probably intermediates have been proposed. In the ruthenium polypyridine complexes $Ru(CO)_2(bpy)Cl_2$ is known as an excellent catalyst for the photochemical and electrochemical reduction of CO_2 into formate and CO.

The low valent copper and platinum complexes can activate carbon dioxide so that own great potential in industrial catalytic processes and synthesis of fine chemicals. We synthesized a series of complexes (for example $(MeO)Cu(PPh_3)_2$, $[(acac)Cu(OMe)_2]_2$ and $Pd(PR_3)_4$) that have

already been confirmed can activate carbon dioxide; the reactions of these complexes with carbon dioxide and small organic molecules are under investigation.

In copolymerization of carbon dioxide with aziridines, products are formed which possess urethane linkages. We found that aziridine reacted with organometallic ruthenium complex $Cp(PPh_3)_2RuCl$ will form an aziridine-added but ring-opened complex. This complex is highly reactive and its reaction with carbon dioxide will be examined in the forthcoming future. We expect that the reactivities between metal bonded and free aziridines with carbon dioxide may be different in some cases.

The hexaazamacrocyclic ligand has a similar feature as the porphyrin and phthalocyanine but different properties. The researches related to this hexaazamacrocyclic complexes are under development and are potential. It is interested of the formation of radical ligand and π -acceptor properties.

We synthesize a series of hexaazamacrocyclic complexes (Mn, Co, Cu) to investigate the reactions below : (1) mimic the oxygen-carrier function. (2) catalyzed-oxidation reaction and electrochemical-catalyzed reduction of oxygen. (3) olefin epoxidation.

Self-assembly supramolecules controlled by metal ions and hydrogen-bondings will be synthesized and characterized . We designed a series of supramolecules containing polypyridyl type binding unit and hydrazone linker group, these ligands will self-assembled by silver and copper ions. The chemical and physical properties, such as magnetic exchange, degree of self-assembly, structure and catalysis will be examined by physical methods.

二、緣由與目的

由於過渡金屬中心，先天就具有許多不同於一般有機物的物理或化學性質，因此可賦與超分子更多樣之特性。例如磁性、催化性質、光電化學性質，使之更具應用價值。因此含過渡金屬之無機超分子(Metallosupramolecules)系統是我們最感興趣的。而以建立金屬超分子基本演算法而言，自動組合之雙股螺旋(self-assembled double helicate)是擁有最豐富的分子訊息體系。因此研究多核金屬螺旋體錯合物的的重要性不待多言。

無機超分子的研究目的之一是建立出配位子與金屬作用的原則，並了解配位子的內蘊性質，才能進化到以設計程式般地建造無機分子。而達此境界前要对模型系統有深入的研究，分子間各種作用的定性、定量指標。探索分子層次的解答是相當有挑戰性的。由於我們對分子的了解是基於巨觀性質，因此我們必須收集各種來自分子間的作用的指標，對螺旋錯合物系統而言，穩定常數是一重要參考數據，許多分子內、分子間作用都同時表現於期內。因此建立系統性的螺旋錯合物，並取得完整之熱力學資訊，將結構與熱力學表現關聯，才能慢慢解出分子設計之原理，進而達到‘分子程式化’的目標。

為了進行系統性的合成，配位子的合成有幾項要求：(a)具相似之鍵結區。(b)容易進行修飾或移植。(c)配位子要能容易延伸。我們根據文獻的報導及以上考量選擇利用具有聯胺及雙聯胺 啉(Bpy)及雜菲(Phen)來做為鍵結之主體，其反應性高，可與大量之醛、酮衍生物反應為 基(Hydrazone)，為一具有相當自由度之三原子架橋。宗基不為環系統，在合成上可較容易延伸成為多金屬鍵結之配位子。文獻中雖有數個以 基形成之螺旋錯合物，但卻未能成為體系。而我們考慮 基架橋還有更多的因素，我們希望 基不只扮演架橋的角色，還希望

基能善用其亞胺基用於輔助形成螺旋體。將可再原本的二個金屬中心再多一個金屬的可能，使金屬間距變短，加強金屬-金屬作用。

因此我們將研究的重心聚焦在多核金屬雙螺旋系統上，配位子的鍵結單元是採用多 啉的類似物，其與多 啉最大差異是將兩個 啉環拆散，將 C-N=C 結構改為 N-N=C。保留原本的原子數及鉗合環大小，但大大的改變了配位子的撓曲性，此系列配位子與過渡金屬結合將有一致的結構表現，也就是生成吸引人的雙螺旋體。此外此系列配位子本身即具光物理、化學等特性，由此點切入，更可開啟多核金屬雙螺旋系統在應用上的一道大門。

三. 結果與討論

I. 配位子的合成

本研究成功的合成出含宗基之新穎配位子共三十餘個，並將配位子依結構分為下列幾類(a) Bpy-Arm + Phenyl Core(b) Bpy-Arm + Heterocyclic Core(c) Bpy-Arm + Cn Aliphatic Core(d) Phen-Arm(e) Bpy-Core + 6-Heterocyclic Arm(e) Bpy-Core + 5-Heterocyclic Arm 分類是依配位子的核心鍵結區及手臂鍵結區來分，並利用 基來連接不同的鍵結區，在我們的研究裡橋基就是固定不變的,這也是我們配位子的特色之一。 基有 N-N=C 或 C=N-N 的排列位向，當核心區為雙酮或雙醛時， 基由末端朝內排列是呈 N-N=C 組態。而當核心區改為 DHzBpy 雙聯胺時， 基由末端朝內排列是呈 C=N-N 組態。

II. 雙螺旋錯合物的合成及結構

利用以上所合成之配位子，可分別與過渡金屬進行自組裝反應形成單一產物，螺旋錯合物之溶液結構由 FAB 質譜及各種 NMR 方法來推定，本系統之雙螺旋錯合物由雙核開始發展已成功拓展到三核及四及五核.最特別的是，五核螺旋為目前第一個結構確認之五核錯合物。

III 配位子自我辨識之研究

自我辨識為自發程序中，二個或以上的成分進行選擇性的作用，自我辨識發生在性質或結構互補區域。為了試驗配位間自我辨識的能力，我們選擇配位子 *m*-Ph-M-(Bpy)₂ 及 Py-M-(Bpy)₂ 來進行分子辨識的性質測試，並以 NMR 光譜滴定方法來觀察分子辨識程序。此二配位的差別在於核心區，*m*-Ph-M-(Bpy)₂ 的核心為一苯環，而另一配位子 Py-M-(Bpy)₂ 則為 啉環，除核心外，其餘分子結構都完全相同，由先前的研究已知他們與銀錯合之後，分別形成雙銀雙螺旋及三銀雙螺旋。

滴定實驗是將自由配位子以莫耳比 1:0.9 溶於

DMSO-d₆ 溶液中，銀鹽總當量為 5 當量，先溶於 DMSO-d₆ 溶液，而後以 0.3 當量為間隔進行滴定實驗。銀鹽滴入配位子溶液後以超音波反應五分鐘，再記錄光譜。Fig. 6-43 中為所有滴定過程的氫光譜圖，其中(A)是 9.5-5.5 ppm 光譜範圍，而(B)則是全光譜範圍。由於吸收峰數目相當多，芳香環部份的氫會位移並加寬，而使光譜解釋較不容易。因此我們僅就三組相當特徵之吸收來討論滴定過程光譜的變化。這三組分別是 NH、甲基 Me 及 *m*-Ph-M-(Bpy)₂ 配位子的 C2 氫。

由 Fig. 6-43-A 來看，當銀鹽由 0.3 增加到 1.2 時，NH 會迅速寬化並由 9.4 ppm 消失而轉移到 9.18 ppm，此吸收峰不是以位移方式出現而與 9.4 ppm 之吸收峰有消長關係。而另一組在 9.2 ppm 吸收的 NH 峰並無大改變，僅在 1.2 當量時於 8.9 ppm 處生成新 NH 吸收。同時 Fig. 6-43-B 中 2.6 ppm 的甲基消失很快並在 1.8 ppm 出現新的甲基峰，而另一組甲基則由 2.4 ppm 慢慢消失而於 1.5 ppm 左右出現。而當量由 1.5 增加到 3.0 時，9.18 ppm 處的 NH 吸收由寬廣吸收慢慢變為尖銳吸收，同時另一組 NH 則持續進行消長。而 C2 吸收在 0.15 當量後就出現，但隨銀鹽增加其吸收愈大且譜線愈狹窄。二組甲基的吸收在 1.5-3.0 當量中第一組在 1.8 ppm 處譜線變窄，而 1.5 ppm 的甲基仍持續成長，大約到 3.0 當量才完全轉換。過 3.0 當量後光譜大體已不再有吸收峰消失或長成，而是譜線寬細的變化而已。

由滴定光譜的變化可以看出生成的物種非常有限，反應前甲基及 NH 只有二組，反應後也只有二組，且滴定過程中甲基及 NH 是先後以消長方式出現。而滴定後的光譜也十分簡單，可用錯合物 5 及錯合物 12 的氫光譜疊加即可。因此我們認為在滴定的過程只有二個物種的產生，若有第三種物種出現，甲基或其它特徵吸收不會呈現出如此之高對稱及簡單的吸收。由二組不同甲基及 NH 基來看，配位子 Py-M-(Bpy)₂ 先與加入的銀鹽反應，再慢慢進行另一個配位子 *m*-Ph-M-(Bpy)₂ 進行錯合。二個配位子雖在同一溶液中同一時間滴入銀鹽，但並不同時地進行錯合，而是先進行 Py-M-(Bpy)₂ 的與銀的錯合反應，這可能是 Py-M-(Bpy)₂ 具有更多連續而具配位能力的氮原子，這在動力學上較有利，而且前一節熱力學的計算發現以 logK₁₁ 而言，錯合物 12 較 5 來得大，因此不論由動力學或熱力學來看 Py-M-(Bpy)₂ 反應較 *m*-Ph-M-(Bpy)₂ 快是合理的。

由以上 NMR 滴定實驗發現，配位子僅在結構上的一點小差異，就可以相互辨識進而相互區別，在進行自組裝時相同的配位子只會找相同配位子結合，因此只生成雙核及三核錯合物，而不會有第三種物種以混合配位子錯合物出現，完全符合「自組裝」精神。

計畫成果自評

我們成功地設計並合成一系列具宗基架橋的多比啉配位子，及其與銀(I)或銅(I)形成之多核金屬雙股螺旋錯合物。其中有雙核螺旋錯合物 [Ag₂(*m*-Ph-M-(Bpy)₂)₂](X)₂, [Ag₂(Bpy-(M-Pz)₂)₂](Z)₂, [Ag₂(Bpy-(M-Thio)₂)₂](Z)₂, [Ag₂(Bpy-(H-MThio)₂)₂](Z)₂, 參核螺旋錯合物, [Ag₃(Py-M-(Bpy)₂)₂](X), [Ag₃(Py-M-(Bpy)₂)₂](Y), [Ag₃(C2-M-(Bpy)₂)₂](Z)₃, [Ag₃(C2-Ph-(Bpy)₂)₂](Z)₃, [Ag₃(Bpy-(H-M2Py)₂)₂](Z)₃, [Cu₃(Bpy-(H-M2Py)₂)₂](Z)₃, [Ag₃(Bpy-(M-Pz)₂)₂](Z)₃, 及五核螺旋錯合物 [Ag₅(Bpy-(HC2HBpy)₂)₂](Z)₅, (X=C10₄, Y=PF₆, Z=CF₃SO₃) 分別由 X-光單晶繞射得到固態分子結構，並證實其以雙螺旋結構存在。而無法由 X-光單晶繞射直接探知固態結構之錯合物，我們利用 FAB 及 ESI 等質譜方法及核磁共振光譜方法，如 HH-COSY 及 NOESY，亦可確認螺旋結構存在於溶液態中。

我們所合成一系列雙螺旋系統，是目前最有系統的金屬雙螺旋研究，在結構方面有許多共同點，銀-銀距離在 3Å 左右，三銀系統中三金屬軸在 177° 左右，呈現接近完美的螺旋性。螺旋長度因配位子不同而改變，但螺旋週期都在 9Å 左右，螺旋直徑也都相當接近，約在 9.2Å 左右。

除此之外，此系列螺旋錯合物在結構上尚有許多獨到之處，第一，我們已成功合成出五銀螺旋錯合物，不僅在溶液態中仍保持五銀雙螺旋結構，在固態結構中更發現了五銀螺旋-螺旋間有明顯的銀-銀作用，藉著銀-銀作用及 π-π 作用，將五銀螺旋沿螺旋軸上下串接形成一維無限雙螺旋的分子陣列。三銀螺旋錯合物 [Ag₃(C2-M-(Bpy)₂)₂](Z)₃ 亦觀察到類似的分子間堆疊作用而形成一維無限雙螺旋結構，但其三銀-三銀錯合物間主要是以 π-π 作用來掌控。此二者在金屬螺旋體的最大研究貢獻是達成了以有機配位子為螺旋外殼纏繞無限延伸的金屬螺旋軸，形成含線性金屬陣列的分子結構。第二，三銀錯合物 [Ag₃(Bpy-(M-Pz)₂)₂](Z)₃，利用位在螺旋外側的氮原子來與上下兩個三銀單元連接，形成以配位鍵連接的一維 Zig-Zag 無限鏈之獨特結構。

結構探討之後，藉著 UV/Vis 光譜滴定，NMR 滴定及 ESI Mass 滴定方法來更深入的探討雙螺旋錯合物的自組裝程序。除建立反應方程及反應機構，並利用全光譜分析方法求得逐步穩定常數，雙股配位子間的合作效應模式也根據此熱力學參數來評估。除相同分子間的合作效應外，我們也嘗試混合不同配位子，以 NMR 滴定來檢驗分子的自我辨識能力，結果發現，相同的配位子會相互辨識結合，而不同的配位子則會排斥，終產物只發現同配位子錯合物而未見混合配位子錯合。