

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

多比啉類配位之過渡金屬錯合物(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC90-2113-M-032-016-

執行期間：90年08月01日至91年10月31日

執行單位：淡江大學化學研究所

計畫主持人：王文竹

報告類型：精簡報告

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 92 年 5 月 12 日

一、中文摘要

在此研究中，我們將酸化後的 CP (2-chloro-1,10-phenanthroline) 直接於氫氣下加熱，得到配位子 $[H_2DPA]Cl$ (DPA= bis(1,10-phenanthroline-2-yl) amine)。在不同的 pH 下解得 HDPA 與 H_2DPA 單晶結構，並使用半經驗方法 MOPAC 中 PM3 參數對於 HDPA 兩種可能的異構物 inner 以及 outer 兩結構做幾何最佳化計算。

以氯化亞鐵和 $[H_2DPA]Cl$ 配位子進行反應可得到鐵錯合物，並以質譜、紅外光譜及元素分析進行鑑定，在電子吸收光譜的研究中發現錯合物會有水解效應形成雙核錯合物並且受到溫度提高的影響而加速。在錯合物水溶液的電化學行為中，觀察出錯合物兩組可逆的氧化還原峰，與電子吸收光譜的結果互相吻合。此外利用 x-ray 晶體繞射法分別解出單核及氧架橋雙核鐵錯合物的晶體結構

使用氯化鈦和配位子 HDPA 於氫氣下進行反應可得到鈦錯合物，並以質譜、紅外光譜、核磁共振光譜加以鑑定。藉由酸鹼滴定結果可推出 $pK_a=7.6$ ，為環上氫原子脫離之結果。電子吸收光譜之氧化滴定發現此錯合物確實為三價錯合物，利用過氧酸銀改變軸向配位，希望藉由軸向配位的變換，使得有機會合成出高氧化態具有 $Ru=O$ 結構之催化劑，以利進行各式有機物催化反應之用。

關鍵字：環狀分子、含氮雜菲化合物、鐵錯合物、鈦錯合物、氧架橋雙核鐵錯合物。

Abstract

By heating the CP solid in the ammonia atmosphere to $240^\circ C$, we can get the Bis(1,10-Phenanthroline-2-yl) amine ligand. The ligand adapted different forms when different pH values. We used semi-empirical Hamiltonian PM3 parameter in MOPAC to investigate two geometry isomer of ligand.

An Iron complex have been synthesized by adding $FeCl_2$ into ligand solution which was characterized by EA、MASS and IR. The pK_a of the complex was 8.4 and high pH value would lead to the formation of dimer species. The cyclic voltammograms (CV) of the complex in aqueous solution showed two reversible redox peaks. The X-ray diffraction analysis showed the $\angle Fe-O-Fe$ was 180° and there were μ -oxo iron complex.

The ruthenium complex that we synthesis mix with ligand HDPA and $RuCl_3$ which was characterized by Mass, IR and H^1 -NMR. We found at pK_a of the complex was 7.6. In UV-vis titration spectrum we found the Ru complex can oxidize back to Ru^{II} . Add silver perchloride to change axis ligand than use strong oxidizer to Ruthenium complex in aqueous solution, make a new catalysis reagent that has $Ru=O$ structure, will be a good catalysis reagent for organic cpd.

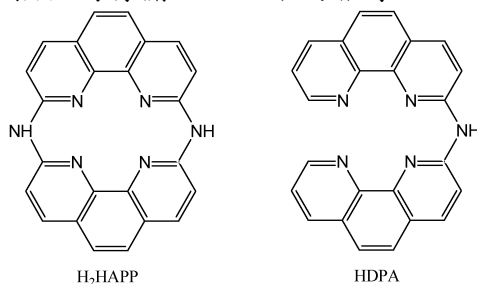
Key word: macrocycle, phenanthroline, iron complex, ruthenium complex, μ -oxo iron complex.

二、研究目的：

卜林(Porphyrin)分子及其衍生物在生物系統中扮演很重要的地位，於各種植物或動物中扮演十分重要的角色。於過去文獻中發現此配位子金屬錯合物在於光化學及催化反應中具有良好表現，研究此種具高度組織的系統將有助於了解生物體內藉由電子傳遞達成將光能轉換成化學能的反應機構。

由於此類具 α -Diimine Moeity 架構之錯合物它能夠提供一個高度共振之系統，帶來一個很好的電子緩衝空間能夠穩定過渡金屬不同價態，對於開發新型態之催化劑具有高度參考價值。因此配位子中若能夠具備環形系統特徵以及 α -Diimine Moeity 架構則在合成錯合物時會大大有利。類似 1,10-phenanthroline、bipyridine 結構之配位子常具有極低的 π^* 軌域，其 pyridine 環能夠以未成對電子提供良好的配位環境藉由鉗合效應(chelate effect)與中心金屬形成錯合物，若能發展此類型之配位子的衍生物將有助於錯合物之合成。

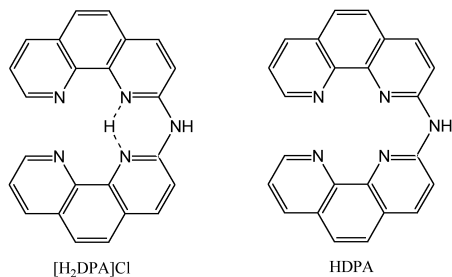
在 1971 年 Ogawa 先報導了 Bis-(1,10-phenanthroline-2-yl)-amine (HDPA) 的合成。其使用 2-chloro-1,10-phenanthroline (CP) 與 1,10-phenanthroline-2-yl-amine (AP) 和氧化鈹於硝基苯中進行縮合反應，所得之產物產率不甚理想，因此於其後並無任何有關此配位子的報導。配位子結構如圖所示：



為解決 H₂DPA 產率不高的問題，於實驗室中找到一簡單的固態反應方式可以大量合成得到具高純度高產率 H₂DPA 配位子，以利於合成其錯合物，希望能夠對金屬錯合物其在氧化還原特性、光化學、電化學以及配位能力作一全新的研究。

三、結果與討論：

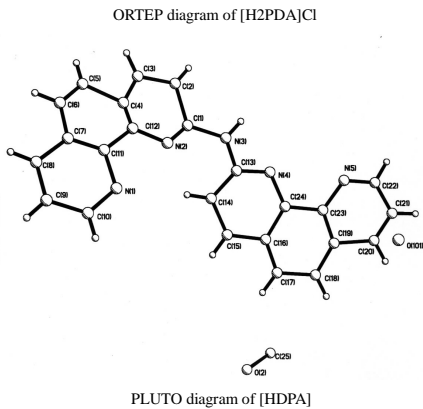
於實驗室中使用固態反應方式進行 [H₂DPA]Cl 與 HDPA 配位子的合成。於高溫氫氣下反應可得高純度高產率之分子 [H₂DPA]Cl，使用此方法可以改善先前文獻報導中產率不佳的情形。將晶體收集後，溶於甲醇溶液中使其揮發，可得到黃色針狀單晶。於實驗室中使用 FAB-MASS、核磁共振光譜、紅外光譜與 x-ray 單晶結構進行配位子結構鑑定，如下圖所示：



發現配位子經由 pH 值的調整可以控制配位子結構具有兩種互變異構物(tautomerism) inner form 以及 outer form 於核磁共振光譜圖與兩者之 x-ray 單晶結構：

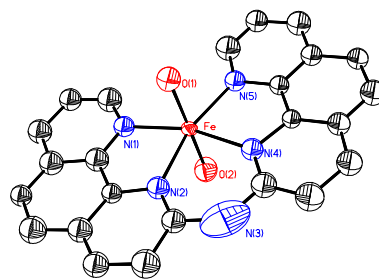
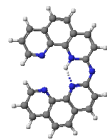
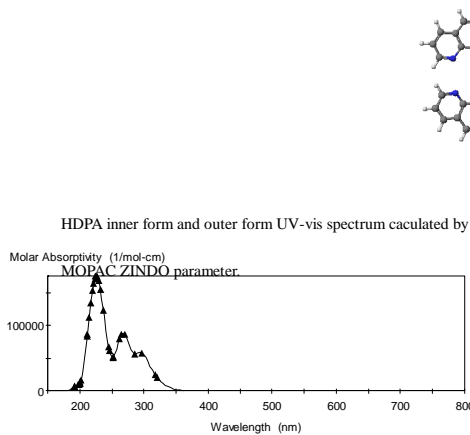
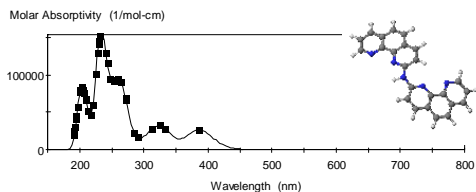


Figure 1. ORTEP drawing of [H₂DPA]Cl



可見當 pH 值的改變產生結構上重大轉變。

合環化合物理論計算方面，由於解得 HDPA 與 H₂HDPA 單晶結構，因此推測 HDPA 分子具有兩種可互換之結構異構物，在使用半經驗方法 MOPAC 中 PM3 參數對於 HDPA 兩種可能的異構物 inner 以及 outer 兩結構做幾何最佳化計算出 HOMO 能階(inner form: -6.935ev, outer form: -7.492ev)之差異此外由計算出之兩者電子吸收光譜比較有顯著之不同。



ORTEP Diagram of [Fe^{III}(HDPA)(OH)₂](ClO₄)

的催
鐵和

「得到以氣

化

合物

[Fe(HDPA)(OH)(ClO₄)₂] 由於此類化合物對各種常用溶劑的溶解度不佳再利用過氯酸銀進行軸向配位子取代反應，可得到[Fe^{III}(HDPA)(ClO₄)(OH)] (ClO₄)，並利用質譜，紅外光譜以及元素分析的量測對兩種錯合物進行鑑定。

對於[Fe(HDPA)(OH)(ClO₄)₂]以 FAB-Mass 分析之結果顯示主要的分子離子峰

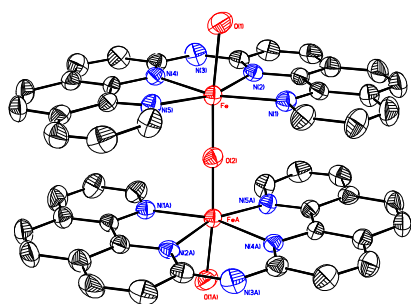
為 m/e 428 是屬於 $[\text{Fe}(\text{HDPA})]^{n+}$ ，在 m/e 444 與 m/e 528 分別為 $[\text{Fe}(\text{HDPA})(\text{OH})]^{n+}$ 及 $[\text{Fe}(\text{HDPA})(\text{ClO}_4)]^{n+}$ 的分子離子峰。此一質譜的結果間接說明軸向配位子的置換。

在 $[\text{Fe}(\text{HDPA})(\text{OH})(\text{ClO}_4)]$ 的紅外光譜中，與 $[\text{Fe}(\text{HDPA})(\text{Cl})(\text{OH})]$ 的光譜進行比較，可以發現新生成 1087.26 、 1114.06cm^{-1} 屬於 $[\text{ClO}_4]$ 的吸收峰。由於過氯酸根的離子狀態在結構上具有高度的對稱性 (T_d)，此時 IR 的吸收峰將可以觀察到在 $1050\sim 1170\text{cm}^{-1}$ 之間具一個沒有分裂的特徵吸收峰。但是當過氯酸根的對稱性對稱性由 T_d 降為 C_{3v} 時，吸收峰分裂為二，因此由紅外光譜的結果顯示過氯酸根可能以單芽基的形式與鐵配位。

以 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HDPA})(\text{ClO}_4)(\text{OH})](\text{ClO}_4)$ 溶解於甲醇中，利用乙醚在攝氏四度的溫度下擴散得到淡紅色的片狀晶體，利用 x-ray 晶體繞射法解出的晶體結構如圖顯示：

配位子是以近乎平面的結構與鐵配位。單位晶格中有兩種分子 Disorder 的現象。藉由電子吸收光譜氧化還原性質的研究，可判定錯合物可以具有二價與三價兩種形式穩定的存在。而在電子吸收光譜酸鹼性質的研究上，得到錯合物之酸解離常數 $\text{pK}_a=8.4$ ，且在高 pH 值範圍，錯合物會形成雙核物種。

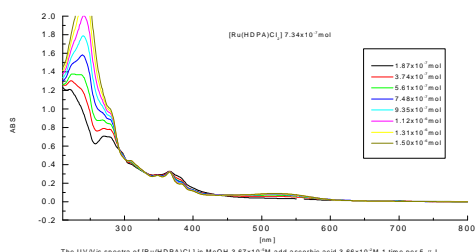
在水溶液系統下，錯合物會有水解效應，並形成雙核錯合物。由電子吸收光譜的研究中可知此一現象會受到溫度提高的影響而加速，在錯合物水溶液的電化學行為中，我們可以觀察出 0.1V ($\text{Fe}_1^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Fe}_1^{\text{II}}$)， -0.89V ($\text{Fe}_2^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Fe}_2^{\text{II}}$) 兩組可逆的氧化還原峰，與電子吸收光譜的結果互相吻合，此外利用 x-ray 晶體繞射法解出雙核錯合物的晶體結構：



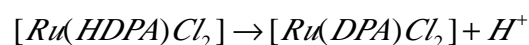
鍵角 Fe-O-Fe 為 180 度，兩個鐵中心皆為三價的鐵原子。形成具有氧架橋基 (μ -OXO) 的雙核鐵錯合物，是鐵錯合物在攜帶氧氣時非常重要的一個反應中間物，在本篇報導中我們已經確定 $[\text{Fe}(\text{HDPA})(\text{OH})(\text{ClO}_4)]$ 可形成此一重要結構，並充分了解其機制，我們期望此一化合物在催化反應與氧化還原現象上能夠有更多的研究與探討。

於鈦金屬開環錯合物合成方面，於氫氣環境之下先將氯化鈦金屬鹽類與過量之氯化鋰溶於乙醇溶劑中，在攝氏九十度迴流兩天後，逐滴加入配位子 HDPA

於乙醇溶液中，再持續迴流經過八小時反應結束，冷卻後離心取出褐色固體以冰乙醇清洗[Ru(HDPA)(Cl₂)]錯合物，經真空乾燥後可得鈦錯合物，產率 20%。所得的鈦錯合物使用核磁共振光譜儀與 FAB-MASS 進行結構鑑定。由於配位子 HDPA 在其架橋的胺基上之氫離子可隨溶液中酸鹼度變化結合或解離，因此可利用酸鹼滴定來探討架橋的胺基上的氫離子轉移機制。圖為使用 TEAOH(Tetraethylammonium hydroxide)酸鹼滴定電子吸收光譜：



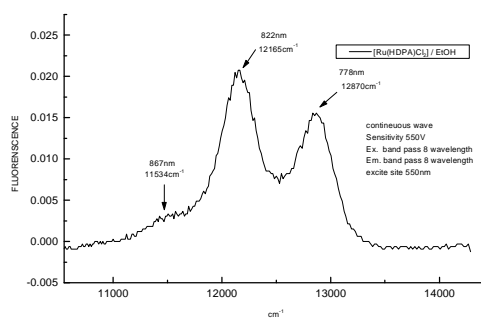
計算基態時錯合物解離常數，所求得值為 pKa=7.6，推斷此為[Ru(HDPA)Cl₂]錯合物於配位子上之氫離子解離常數。



...pKa

經由配位子 HDPA 的酸鹼滴定光譜比對，由於配位子 HDPA 為雙雜菲系統，因此在不同酸鹼性質之下可去質子化以中性或以陰離子型式存在，其解離常數 pKa₁ 為 5.4，pKa₂ 為 8.0。

於鈦錯合物的螢光光譜性質研究方面，使用甲醇與乙醇 1 比 4 之混合溶劑來進行光譜測量，使用 490nm、550nm、618nm 激發所得[Ru^{II}(HDPA)Cl₂]冷光光譜圖如圖所示：



所得之放射光譜與激發光譜於形狀上互為鏡像。於放射光譜中可以發現，若將 x 軸波長轉換為波數時，822nm 與 788nm 之間能量差距接近 750cm⁻¹，於 1,10-phenanthroline IR 光譜中屬於環上振動，因此這組分裂峰是由於環上振動所構成。

四、結論：

在本研究中使用固態反應可得高純度、高產率之開環配位子 HDPA，並可藉由 pH 值改變觀察到其分子幾何結構的互換。利用此配位子成功合成出鐵與鈦之錯合物，發現其催化能力與光化學性質上具有特殊表現，所得之結果將對於生物中氧氣傳遞、氧催化性質以及研究生物體中電子轉移機制研究上具有極高的潛力