

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新型多吡啶胺配基及其金屬錯合物之研究(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2113-M-002-035-

執行期間：92年08月01日至93年10月31日

執行單位：國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人：彭旭明

報告類型：完整報告

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

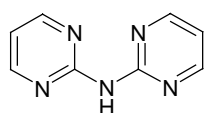
中 華 民 國 94 年 2 月 2 日

九十二年度 成果報告

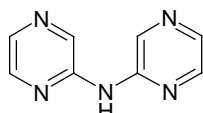
新型多吡啶胺配基及其金屬串錯合物之研究(3/3)

## 1. 新配基的合成及金屬串錯合物電子結構之微調

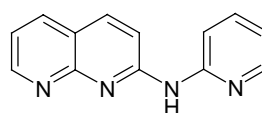
本實驗室除了致力於多吡啶胺配基的研究外，並更進一步開發相關的新型配基，下圖 1. 即為目前實驗室所開發出一系列的新型配基，並利用這些新型配基成功合成出多種直線型多核金屬串錯合物。



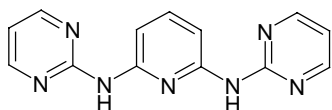
L1 = bis(2-pyrimidyl)amine



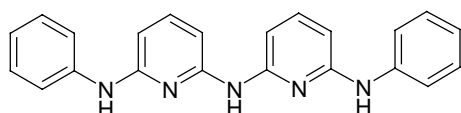
L2 = bis(2-pyrazol)amine



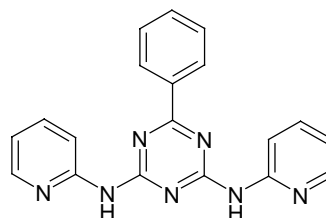
L3 = 2-(2-pyridylamino)-1,8-naphthyridine



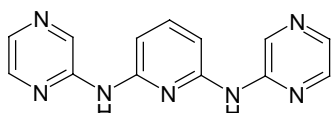
L4 = bis(2-pyrimidyl)-2,6-diaminopyridine



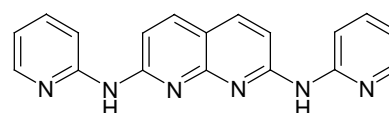
L5 = 6,6'-bis(phenylamino)-2,2'-dipyridylamine



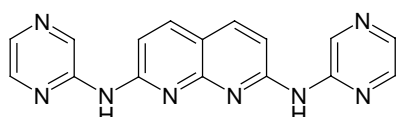
L6 = bis(2-pyridyl)-2,4-diamino-6-phenyl-s-triazine



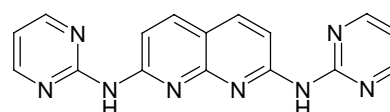
L7 = bis(2-pyrazol)-2,6-diaminopyridine



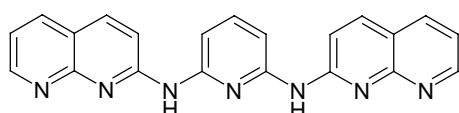
L8 = 2,7-bis(pyridylamino)-1,8-naphthyridine



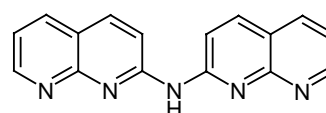
L9 = 2,7-bis(pyrazylamino)-1,8-naphthyridine



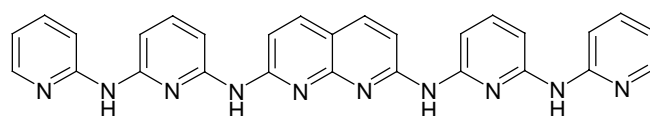
L10 = 2,7-bis(pyrimidylamino)-1,8-naphthyridine



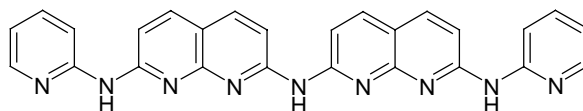
L11 = 2,6-bis(2-amino-1,8-naphthyridyl)pyridine



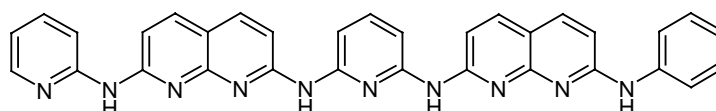
L12 = bis(1,8-naphthyridyl-2-)amine



L13 = 2,7-bis(dipyridyldiamino)-1,8-naphthyridine



L14

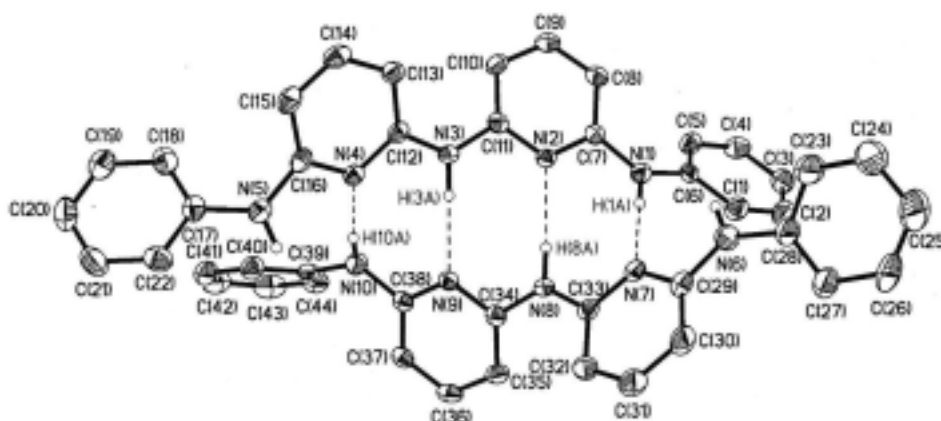


L15

圖 1. 新開發的新型配基

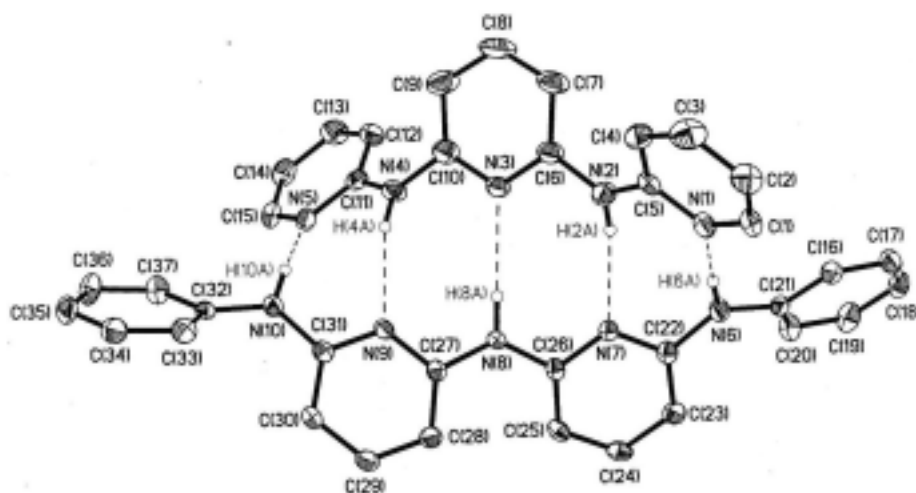
### 1.1 新型五氮配基的氫鍵組裝

設計一新型五氮配基（二吡啶三胺），此新型五氮配基可經由氫鍵的生成，自身組裝成雙螺旋 dimer，由圖 2. 的結構可知共有四組分子間的氫鍵存在。另外，此配基也可與另一種五氮配基（三吡啶二胺）形成互補型的雙螺旋 dimer，且有五組分子間氫鍵生成，如圖 3. 所示。



N(1)-H(1A)...N(7)	3.094 Å	N(3)-H(3A)...N(9)	2.931 Å
N(2)...H(8A)-N(8)	2.961 Å	N(4)...H(10A)-N(10)	3.047 Å

圖 2. 新型五氮配基（二吡啶三胺, L5）之自身組裝氫鍵圖



N(1)...H(6A)-N(6)	2.980 Å	N(4)-H(4A)...N(9)	2.948 Å
N(2)-H(2A)...N(7)	3.019 Å	N(5)...H(10A)-N(10)	2.944 Å
N(3)...H(8A)-N(8)	3.074 Å		

圖 3. 新型五氮配基（二吡啶三胺）與三吡啶二胺之分子間氫鍵圖

## 1.2 微調之三氮及五氮配基的金屬串錯合物

圖 4.為使用微調之三氮配基 bis(2-pyrazol)amine，所合成之直線型三核鎳金屬串錯合物，其基本的結構特性與以往之三核鎳金屬串錯合物並無多大差異，兩端的  $\text{Ni}^{2+}$  皆為 high-spin，中間的  $\text{Ni}^{2+}$  為 low-spin，配基的扭轉角約為 45 度。圖 5.則是利用新型微調之五氮配基 bis(2-pyridyl)-2,4-diamino-6-phenyl-s-triazine，所合成之五核鎳金屬串錯合物。

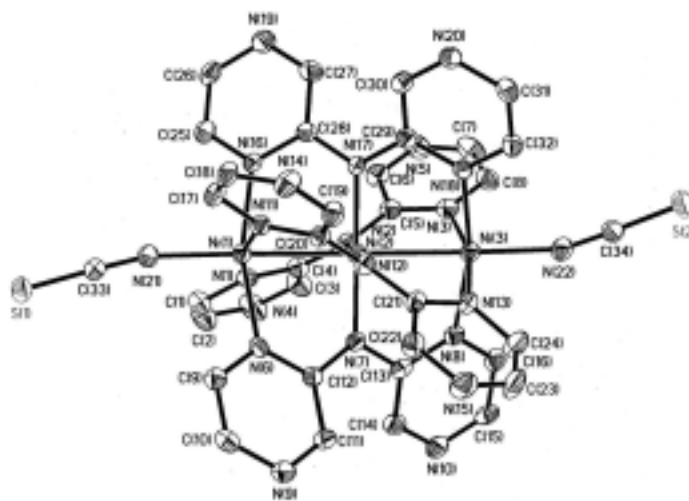


圖 4.  $[\text{Ni}_3(\text{L4})_4(\text{NCS})_2]$ 之單晶繞射結構圖

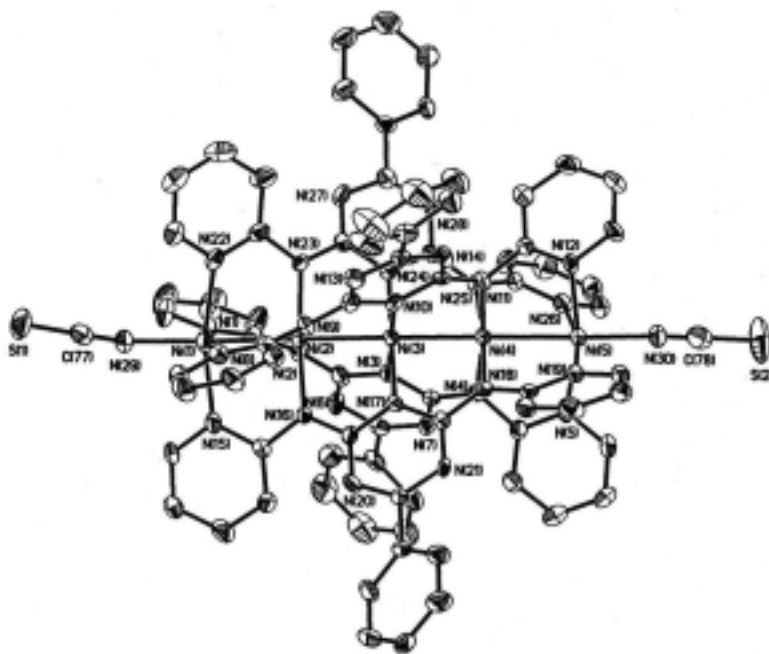


圖 5.  $[\text{Ni}_5(\text{L}6)_4(\text{NCS})_2]$ 之單晶繞射結構圖

### 1.3 2,7-Bis(2-pyridylamino)-1,8-naphthyridine (L8)配基

此新一類型含萘啶之六氮配基，已成功合成出直線型六核鎳及六核鈷金屬串錯合物，其結構性質將分述如下。

六核鎳部份，兩端  $\text{Ni}^{2+}$  配位環境為 square pyramidal，且為 high-spin ( $S=1$ )，中間的四個  $\text{Ni}^{2+}$  為 square planar 之構形，為 low-spin ( $S=0$ )。磁性方面，在常溫下 (300 K) 之有效磁矩為 4.04 B.M.。電化學方面，則有一氧化還原對  $E^{\circ}(1^{\text{st}} \text{ red}) = -0.187 \text{ V}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing 0.1 M TBAP at  $0.10 \text{ Vs}^{-1}$  using a glassy carbon electrode.)。

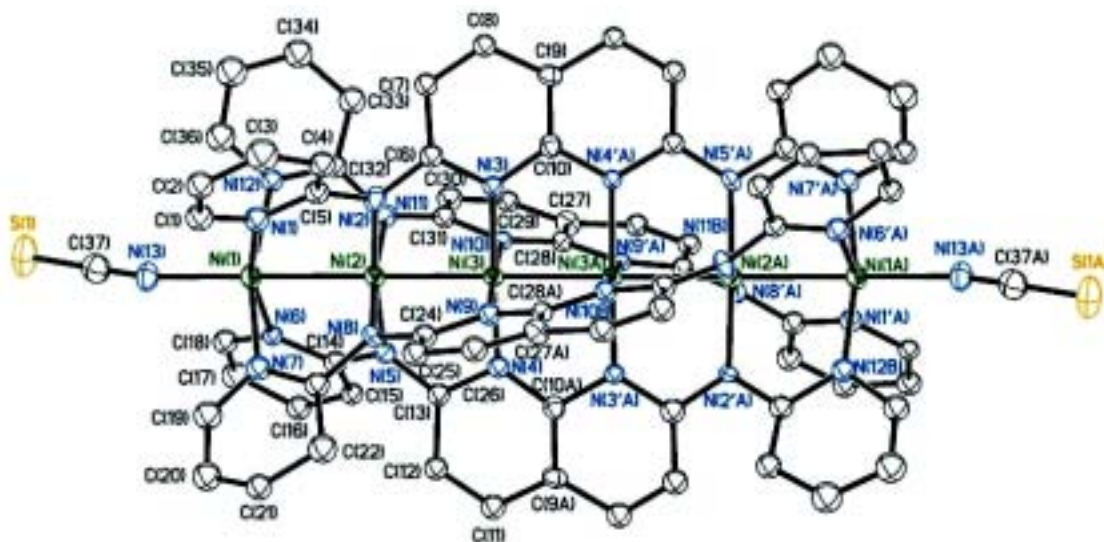


圖 6.  $[\text{Ni}_6(\text{bpyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ 之單晶繞射結構圖

在六核鈷部份，已得到 $[\text{Co}_6(\text{bpyan})_4(\text{NCS})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ 的單晶結構，如圖 7.所示。六氮配基 ( $\text{bpyan}^{2-}$ ) 仍為螺旋形的纏繞鈷金屬結構，在電化學方面，如圖 8.所示，當 counter anion  $\text{X} = \text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ 時，有三對的氧化還原對， $E^{\circ}(2^{\text{nd}} \text{ox}) = + 0.86 \text{ V}$ ， $E^{\circ}(1^{\text{st}} \text{ox}) = + 0.34 \text{ V}$ ， $E^{\circ}(1^{\text{st}} \text{red}) = - 0.59 \text{ V}$ ；而當 counter anion 為  $\text{BPh}_4^-$ 時，只有二對氧化還原對， $E^{\circ}(1^{\text{st}} \text{ox}) = + 0.35 \text{ V}$ ， $E^{\circ}(1^{\text{st}} \text{red}) = - 0.58 \text{ V}$ ，與 $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$ 有類似的電化學性質。

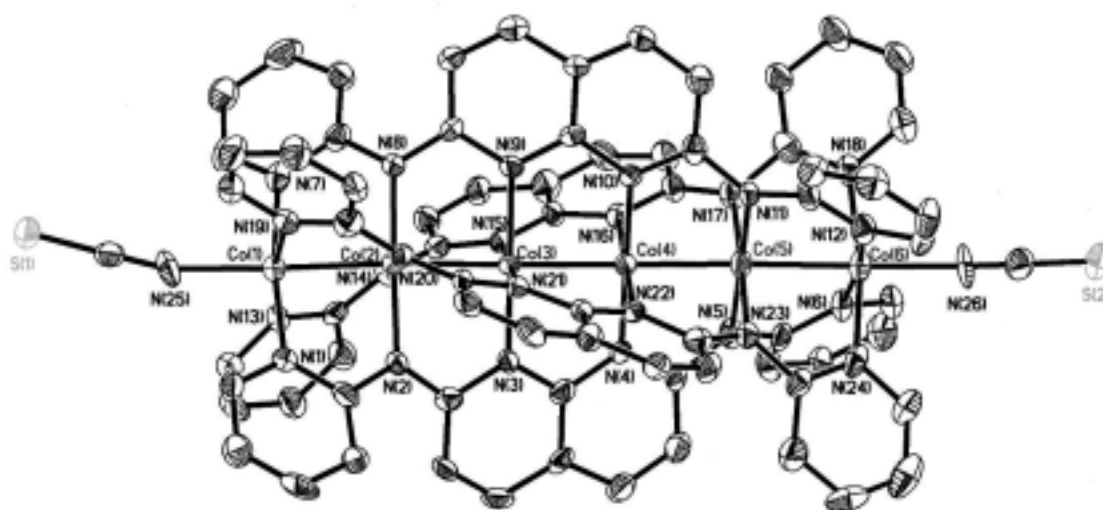


圖 7.  $[\text{Co}_6(\text{bpyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ 之單晶繞射結構圖

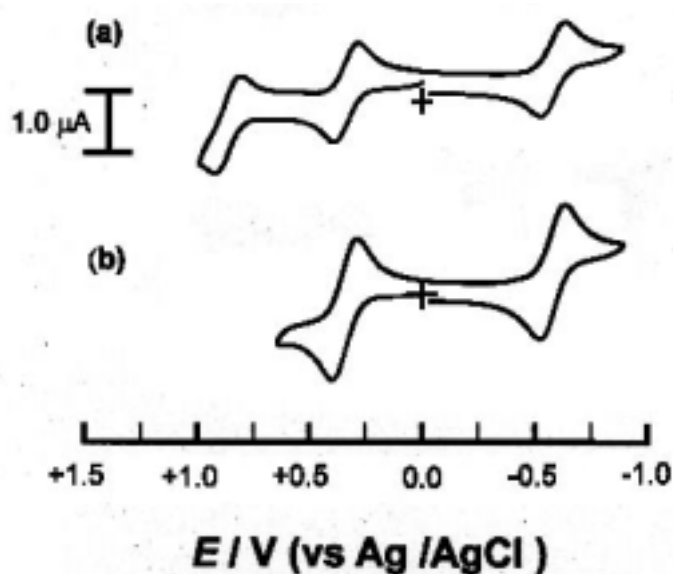


圖 8. The Cyclic voltammograms of the complexes  $[\text{Co}_6(\text{bpyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}(\text{X})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing 0.1 M TBAP at  $0.10 \text{ V s}^{-1}$  using a glassy carbon electrode.

#### 1.4 2-(2-pyridylamino)-1,8-naphthyridine (L3)配基

本實驗室也設計一新型非對稱四氮配基【Hpyan】，利用此配基也成功合成出直線型四核鎳金屬串錯合物，此四核鎳金屬串最大特色是具有四種構形異構物，其中(4,0)和(3,1)兩種異構物已成功獲得單晶結構，如圖9和10所示。

此四核鎳金屬串，兩端的  $\text{Ni}^{2+}$  皆為 high-spin，中間兩個  $\text{Ni}^{2+}$  為 low-spin，三組 Ni-Ni 距離分別為 Ni(1)-Ni(2) 2.4177(16)Å，Ni(2)-Ni(3) 2.3335(16)Å，Ni(3)-Ni(4) 2.4044(17)Å。

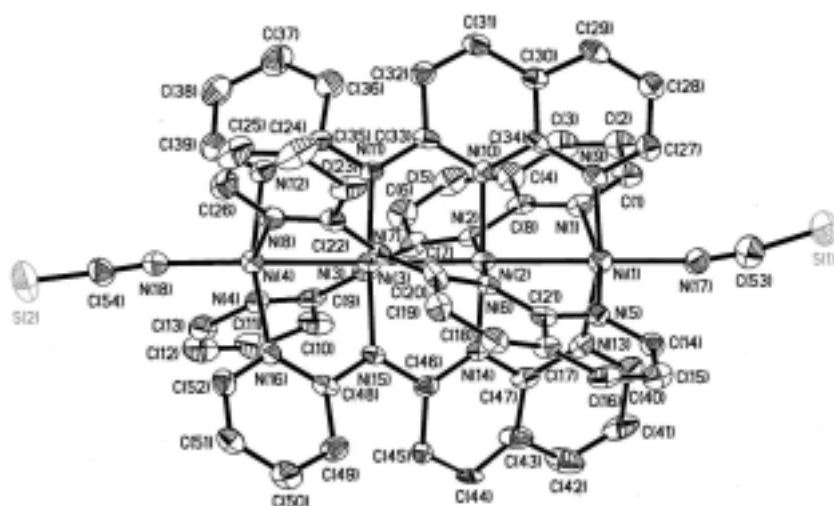


圖 9. (4,0) form  $[\text{Ni}_4(\text{pyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  之單晶繞射結構圖

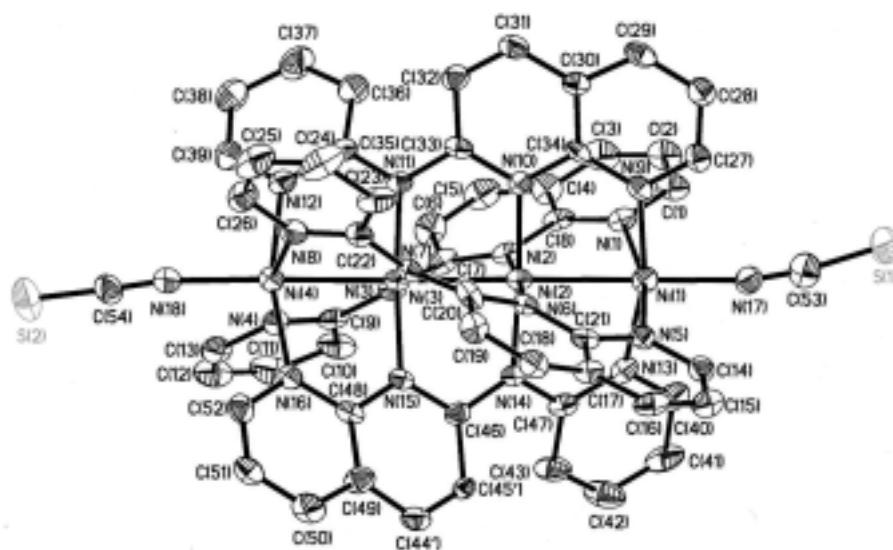


圖 10. (3,1) form  $[\text{Ni}_4(\text{pyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$  之單晶繞射結構圖



## 1-5 2,6-Bis(2-amino-1,8-naphthyridyl)pyridine (L11)配基

最近，實驗室也設計出一新的配基，此配基可成功合成出雙核鎳金屬錯合物，如圖 11.所示，其中鎳-鎳距離為 2.467Å，而兩個 Ni-N<sub>axial</sub> 距離分別為 1.991 Å 和 2.013 Å。此錯合物的物性之量測正在進行中

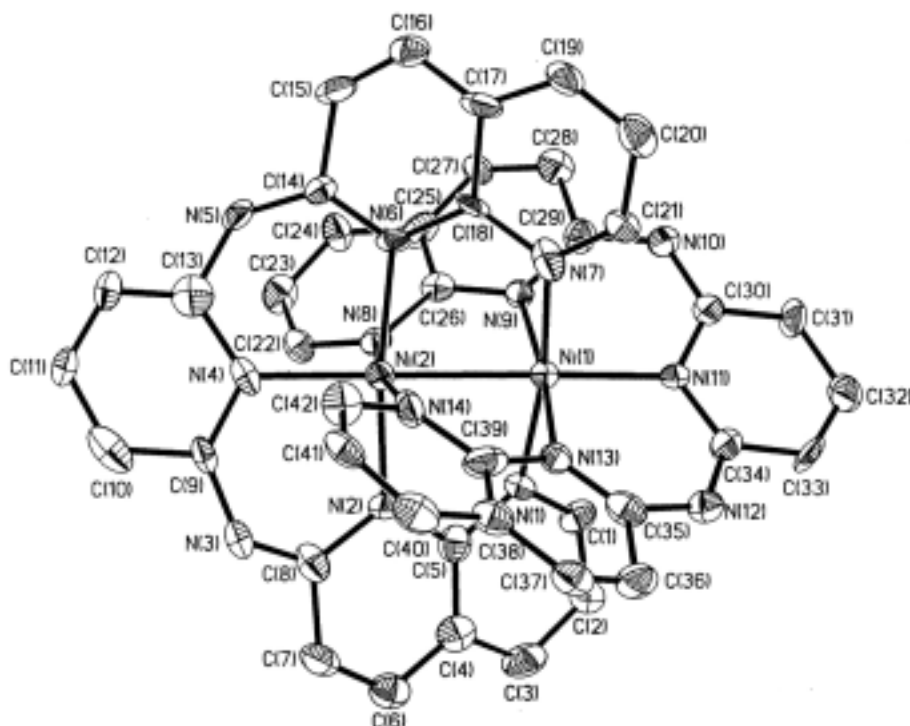


圖 11. [Ni<sub>2</sub>(L11)<sub>2</sub>]-之單晶繞射結構圖

## 2. 金屬串錯合物導電度之量測

在金屬串錯合物導電度研究上，我們以掃描式穿遂顯微鏡 (STM) 來量測吸附在金 (111) 表面的金屬串錯合物與烷硫醇之相對導電度，由實驗結果也初步證實三核金屬串錯合物導電度依序為 [Cr<sub>3</sub>(dpa)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] > [Co<sub>3</sub>(dpa)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] > [Ni<sub>3</sub>(dpa)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]，符合預期其平均鍵級大小：Cr<sub>3</sub> (B.O.=1.5) > Co<sub>3</sub> (B.O.=0.5) > Ni<sub>3</sub> (B.O.=0)，五核金屬串錯合物的導電度 [Cr<sub>5</sub>(tpda)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] > [Co<sub>5</sub>(tpda)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] > [Ni<sub>5</sub>(tpda)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]。