

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中精簡報告

新型多吡啶胺配基及其金屬錯合物之研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2113-M-002-041-

執行期間：91年08月01日至92年07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：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

91 年度【新型多 吡啶胺配基及其金屬錯合物之研究 2/3】之期中報告

隨著計劃目標的執行，在過去一年間，本實驗室的研究進度已有所斬獲，延續之前的研究成果，近期實驗室的研究成果將摘要分述如下：

1. Longer Metal Strings (Ni₁₁, Ni₁₃, Ni₁₇)

利用本實驗室之前所成功合成出的長鏈配基，如：Ni₁₁ (H₅hxppea)、Ni₁₃ (H₆hephxa)、Ni₁₇ (H₈nopoca)，在適當的環境下與鎳金屬鹽類起始物反應，並經由 MALDI-MS 的初步鑑定，可知金屬串錯合物 Ni₁₁(hxppea)₄Cl₂、Ni₁₃(hephxa)₄Cl₂、Ni₁₇(nopoca)₄Cl₂ 已經獲得，不過由於合成步驟的困難及產率極低，使得在單晶的取得上仍有困難。圖 1. 為 Ni₁₁(hxppea)₄Cl₂ 之結構示意圖，圖 2. 為 Ni₁₁(hxppea)₄Cl₂ 之 MALDI-MS 圖譜，圖 3. 為 Ni₁₃(hephxa)₄Cl₂ 之結構示意圖，圖 4. 為 Ni₁₃(hephxa)₄Cl₂ 之 MALDI-MS 圖譜。另外，在此類型長鏈配基之自身互補的氫鍵方面，結果已發表於 *J. Am. Chem. Soc.* 2002，參閱附件一。

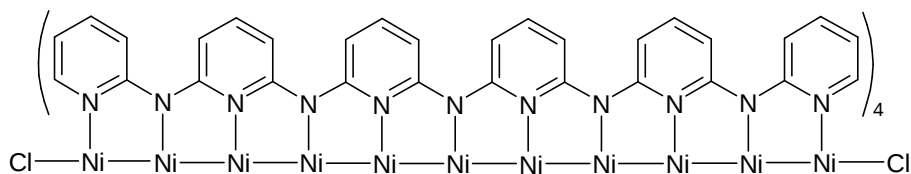


圖 1. [Ni₁₁(hxppea)₄Cl₂]-之結構示意圖

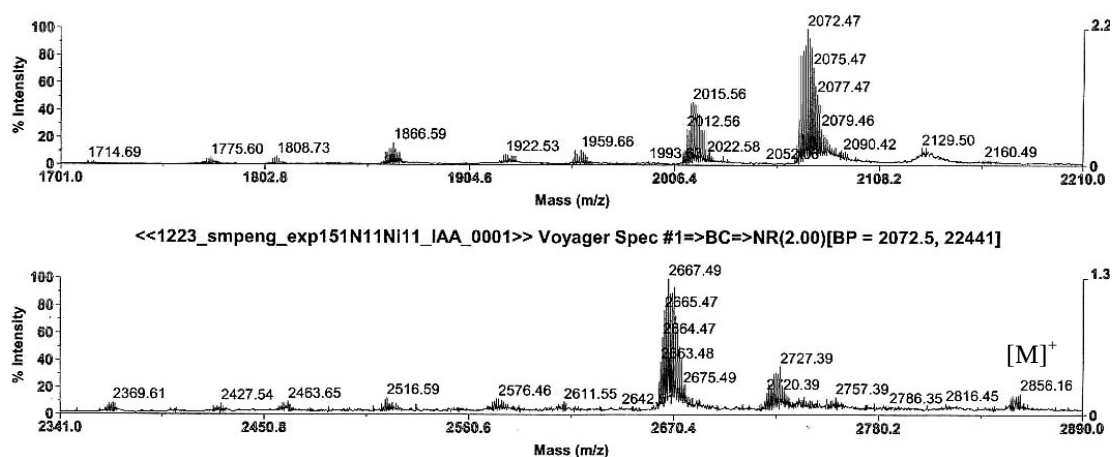


圖 2. [Ni₁₁(hxppea)₄Cl₂]-之 MALDI-MS 圖

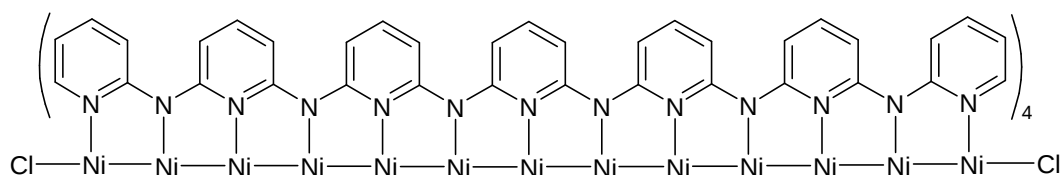


圖 3. $[\text{Ni}_{13}(\text{hephxa})_4\text{Cl}_2]$ 之結構示意圖

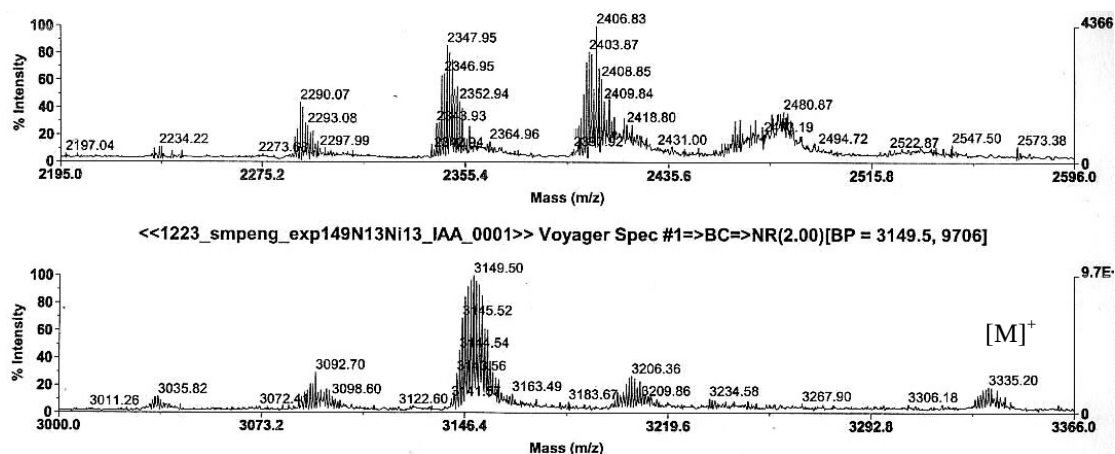


圖 4. $[\text{Ni}_{13}(\text{hephxa})_4\text{Cl}_2]$ 之 MALDI-MS 圖譜

2. Oxidation of the Metal-Strings

在五核鎳金屬串錯合物的研究進展方面，一個電子氧化的直線型五核鎳金屬串錯合物 $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)_2$ 及 $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ ，已成功的經由化學方法獲得，且成功的養出單晶，並由 X-ray 單晶繞射儀解出其結構，如圖 5.所示，為 $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ 之單晶繞射結構圖。此成果並已發表於 *Inorg. Chem.* 2002，參閱附件二。

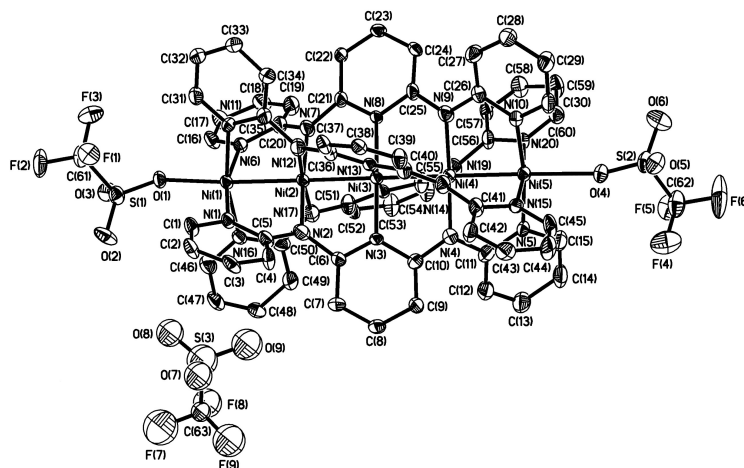


圖 5. $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ 之單晶繞射結構圖

在五核鈷金屬串錯合物的研究方面，多個一電子氧化的直線型五核鈷金屬串錯合物，已成功的經由化學方法獲得，並由 X-ray 單晶繞射儀皆可成功的解出結構，如圖 6.所示，為 $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)$ 之單晶繞射結構圖。此成果並已發表於 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002，參閱附件三。

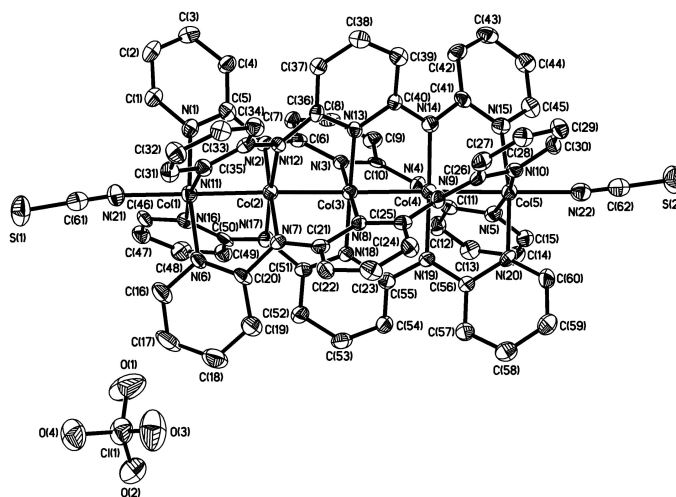


圖 6. $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)$ 之單晶繞射結構圖

另外，在三核鈳金屬串錯合物的研究方面，一個及兩個電子氧化的直線型三核鈳金屬串錯合物，也已經成功的利用化學方法獲得，並由 X-ray 單晶繞射儀皆可成功的解出結構，如圖 7.及 8.所示，分別為 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$ 及 $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4\text{F}_2](\text{BF}_4)_2$ 之晶體結構圖。

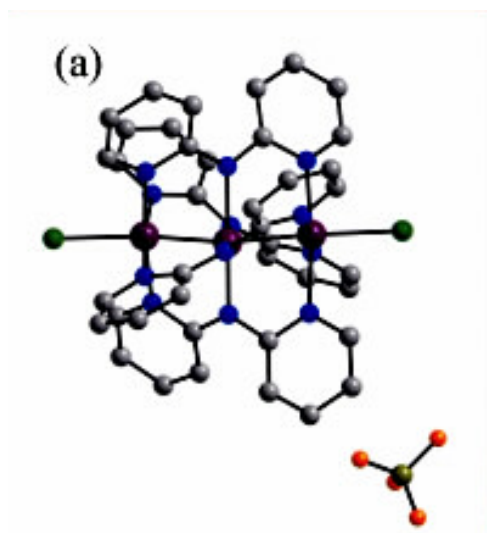


圖 7. $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$ 之單晶繞射結構

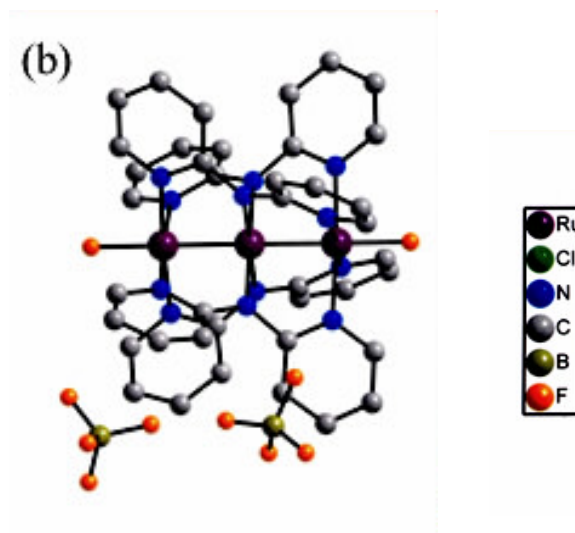


圖 8. $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4\text{F}_2](\text{BF}_4)_2$ 之單晶繞射結構

3. New Coordination Mode

在 N_9 ($H_4peptea$) 基配的研究方面也有所突破，在過去我們一直認為 N_9 基配的配位方式只有兩種形式，即全反向式 (all-*anti* forms) 和全順向式 (all-*syn* forms)，然而，再近一步的探究，我們發現了 N_9 基配的新配位形式，順向-順向-反向-反向-反向-反向-順向-順向式 (*syn-syn-anti-anti-anti-anti-syn-syn* forms) 的存在，如圖 9.所示，利用兩個這種型式的 N_9 基配可鉗合住三個鎳金屬離子，且三個鎳金屬離子以直線的方式排列，兩組 Ni-Ni 鍵距分別為 2.382 Å 及 2.383 Å，單晶繞射結構如圖 10.所示，此反應的產率極高，且重複九核鎳金屬串錯合物的實驗，我們也發現，極大量的產物為三核鎳金屬串錯合物 $[Ni_3(H_2peptea)_2](OAc)(BPh_4)$ ，只有少部分為九核鎳金屬串錯合物 $[Ni_9(peptea)_4Cl_2]$ ，此結果的發現，使我們更進一步的推判，九核鎳金屬串錯合物的低產率，極可能是因為此種形式的三核鎳金屬串錯合物的生成所造成。類似的情形也發生在更長鏈之金屬串，例如： $[Ni_{13}(hephxa)_4]^{2+}$ 與 $[Ni_5(H_2hephxa)_2]^{2+}$ (hephxa 為七 啖六胺) 及 $[Ni_{17}(nopoca)_4]^{2+}$ 與 $[Ni_7(H_2nopoca)_2]^{2+}$ (nopoca 為九 啖八胺)。

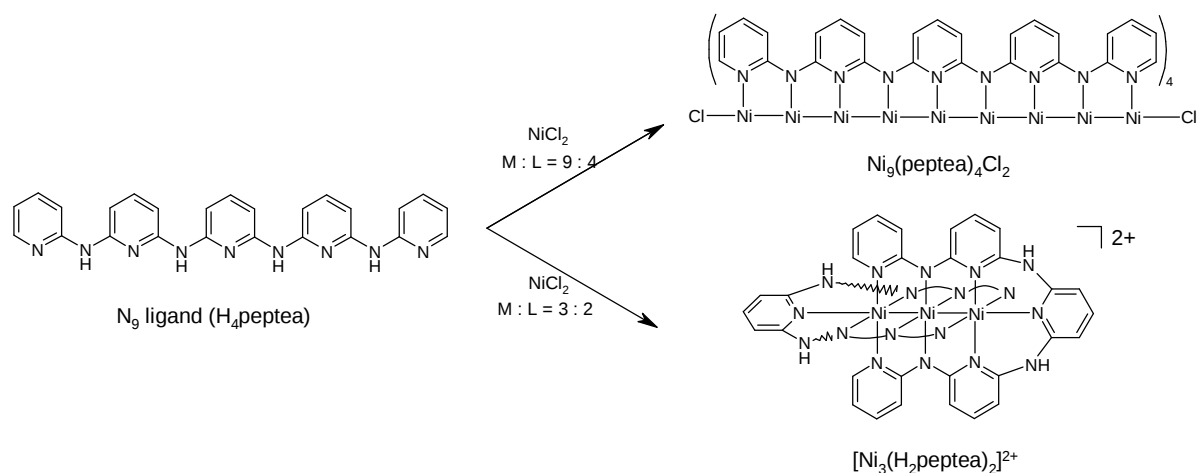


圖 9. N_9 基配之兩種金屬串錯合物合成示意圖

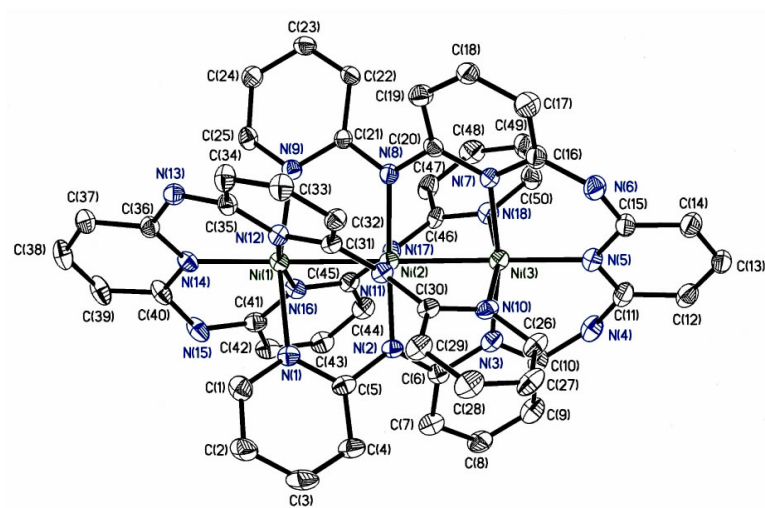


圖 10. $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{peptea})_2]^{2+}$ 之單晶繞射結構

4. New Ligand Systems for Metal-Strings

本實驗室除了致力於多 吡啶胺配基的研究外，並更進一步的開發相關新型的配基，下圖 11. 即為目前實驗室所開發出的新型配基，且正努力在嘗試合成線型多核金屬串錯合物，其中利用六氮配基【 H_2bpyan 】已成功合成出六核鎳金屬串錯合物，圖 12. 即為 $[\text{Ni}_6(\text{bpyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ 之單晶繞射結構圖，相關晶體資料也摘要其下。

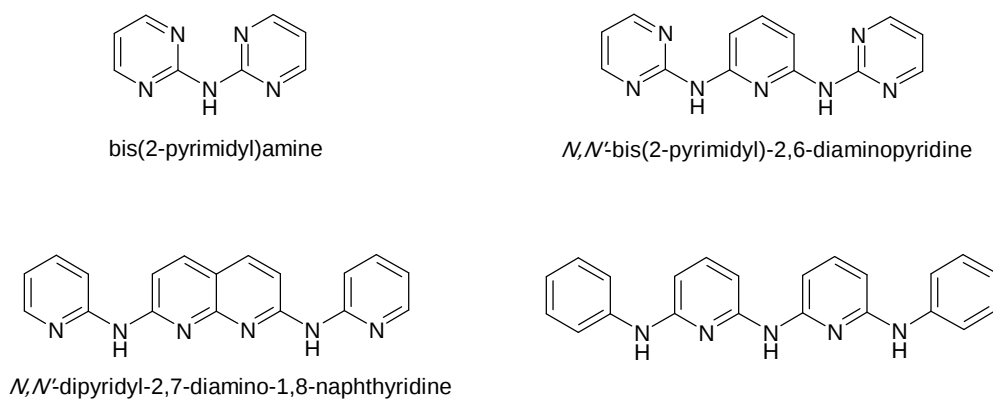


圖 11. 新開發的相關新型配基

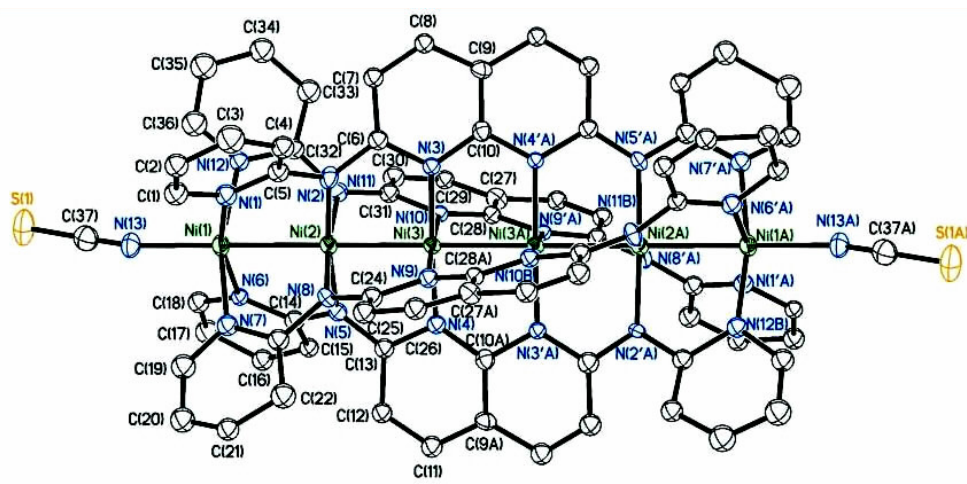


圖 12. $[\text{Ni}_6(\text{bpyan})_4(\text{NCS})_2]^{2+}$ 之單晶繞射結構圖

Orthorhombic $Pbca$	Selected bond distances (Å) and angles (deg)			
$a = 22.0967(2)$ Å				
$b = 18.7432(2)$ Å	Ni(1)-Ni(2)	2.403(1)	N(13)-Ni(1)-Ni(2)	179.5(2)
$c = 29.3512(2)$ Å	Ni(2)-Ni(3)	2.314(1)	Ni(1)-Ni(2)-Ni(3)	179.34(5)
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ni(3)-Ni(3A)	2.295(1)	Ni(2)-Ni(3)-Ni(3A)	179.89(7)
$V = 12156.18(19)$ Å ³	Ni(1)-N(13)	2.020(6)		

5. Multi-arms of α -aminopyridines

我們選擇原本就具有二種 chiral form [R(+), S(-)] 的 Binaphthyl 分子，與本實驗室所開發的多 吡啶胺配基進行偶合反應，成功的合成出兩種 chiral form 的 two-arms 多 吡啶胺配基 (oligo- α -pyridine)，其合成步驟示意圖如圖 13. 所示。

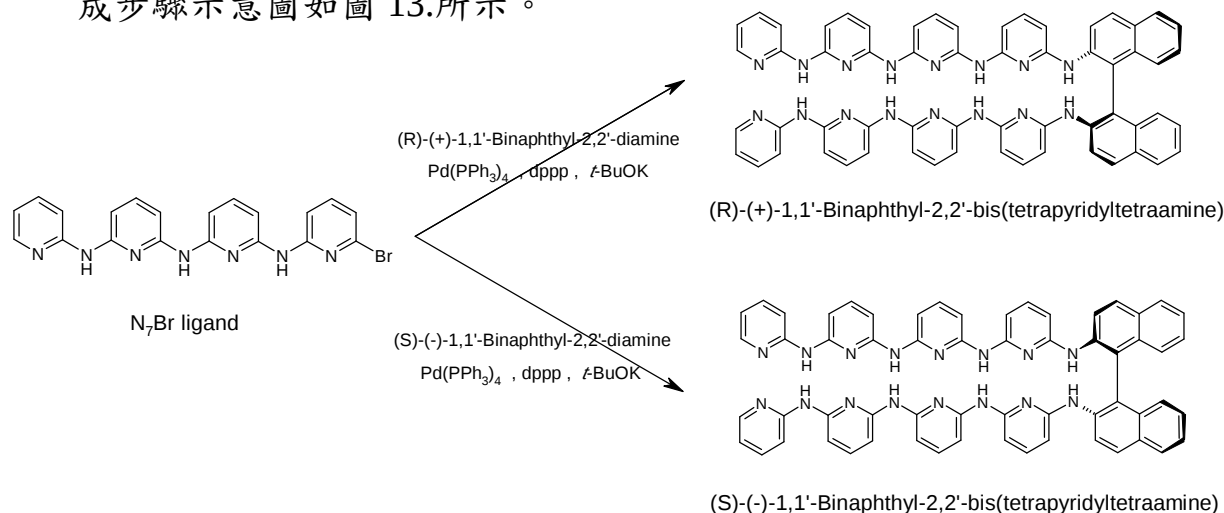
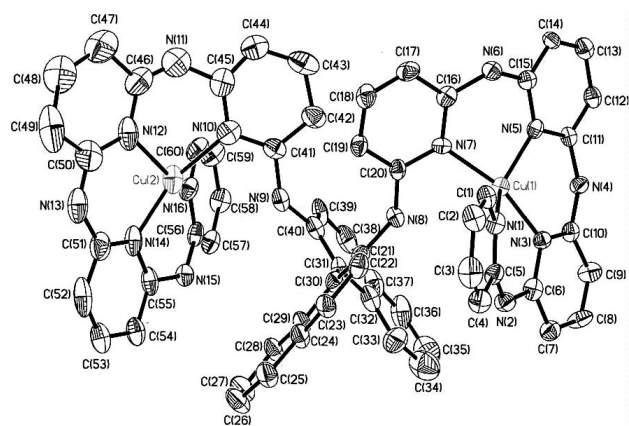
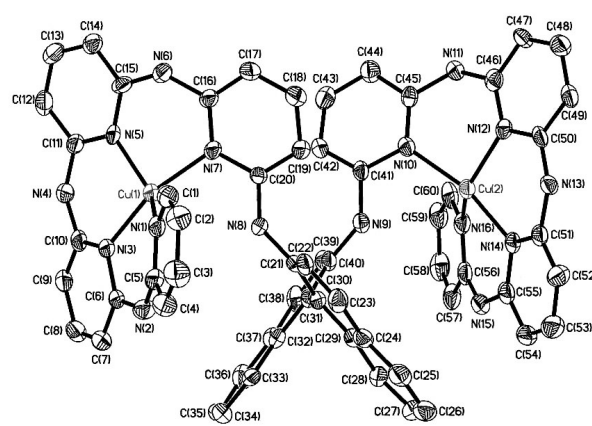


圖 13. chiral form 的 two-arms 多 吡啶胺配基合成示意圖

利用這兩種 form 的長鏈多 吡啶胺配基與第一週期過渡金屬鹽類反應，如： $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可形成兩種含有三個 chiral center 的雙核金屬錯合物，如圖 14.及 15.所示，而圖 16.為兩種不同 chiral form 的雙核銅金屬錯合物之 CD 光譜圖。



Δ-R(+)-Δ form



Δ-S(-)-Δ form

圖 14. Δ-R(+)-Δ 銅錯合物之單晶繞射結構圖

圖 15. Δ-S(-)-Δ 銅錯合物之單晶繞射結構圖

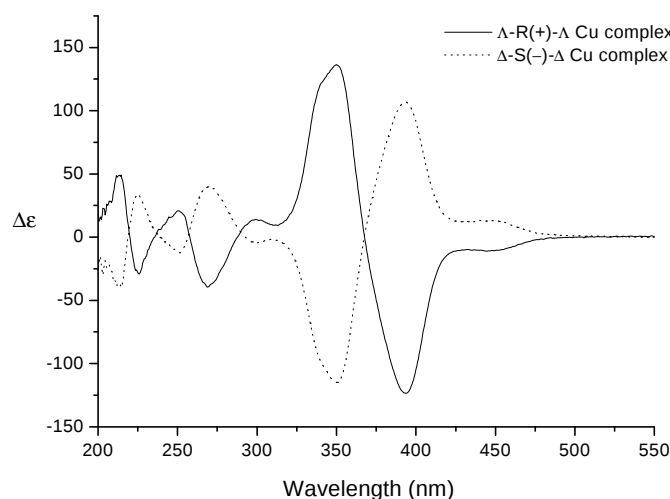


圖 16. 不同 chiral form 雙核銅金屬錯合物之 CD 光譜圖

此方面在未來可以發展更多 arms 的 dendrimers，即以多 吡啶胺配基與不同 cores 進行偶合反應，將會形成有趣之多核金屬錯合物。

6. Supramolecular Chemistry

另一方面，本實驗室也將三核鎳金屬串錯合物置換了適當的軸向配基，並利用此新型的三核鎳金屬串錯合物來作為分子自組裝（self-assembly）元件，進而與不同之金屬紫質分子反應，形成新奇的似輪軸狀分子與一維無限延展之金屬鏈，合成示意圖，如圖 17.所示。此成果也將發表於 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 期刊，參閱附件四。

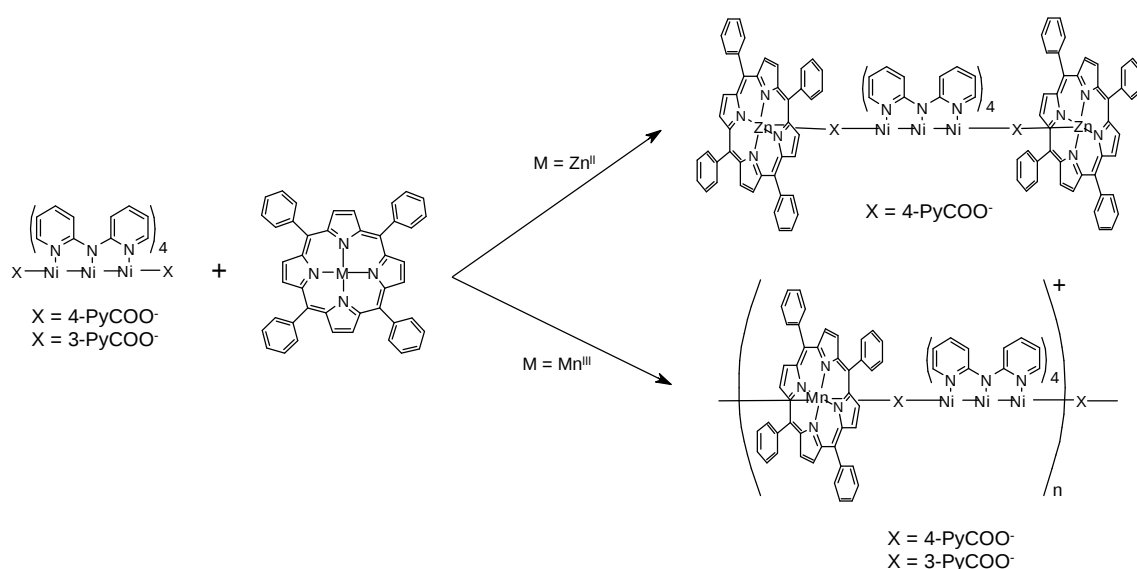


圖 17. $[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(\text{PyCOO})_2]$ 與 MTPP 之分子組裝示意圖

單晶也可在適當的溶劑比例下獲得，並由 X-ray 單晶繞射儀可成功的解出結構，圖 18.為 $[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(4\text{-PyCOO})_2][\text{ZnTPP}]_2$ 之單晶繞射結構圖，圖 19.及 20.則分別為 $\{[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(4\text{-PyCOO})_2][\text{MnTPP}]\}_n(\text{ClO}_4)_n$ 及 $\{[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(3\text{-PyCOO})_2][\text{MnTPP}]\}_n(\text{ClO}_4)_n$ 之單晶繞射結構圖。

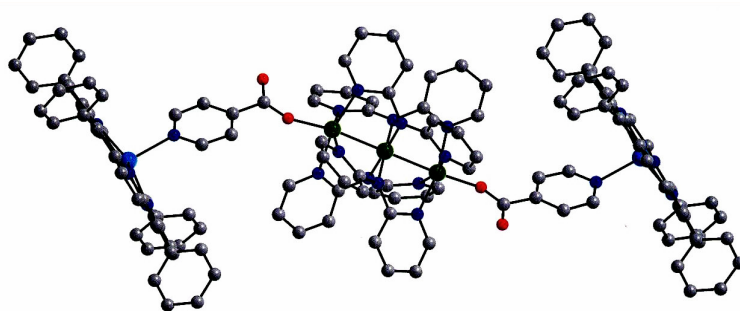


圖 18. $[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(4\text{-PyCOO})_2][\text{ZnTPP}]_2$ 之單晶繞射結構圖

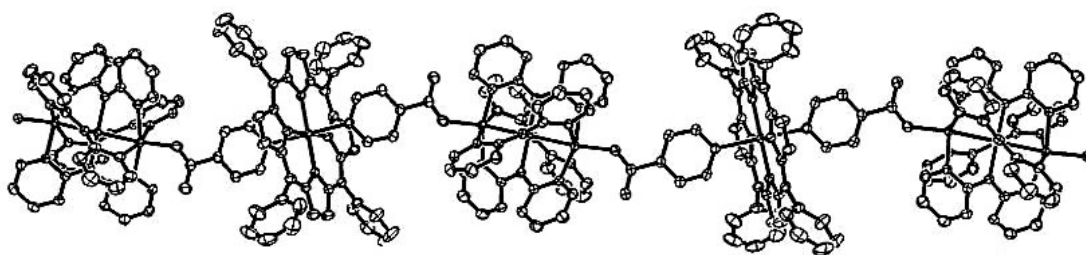


圖 19. $\{[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(4\text{-PyCOO})_2][\text{MnTPP}]\}_n(\text{ClO}_4)$ 之單晶繞射結構圖

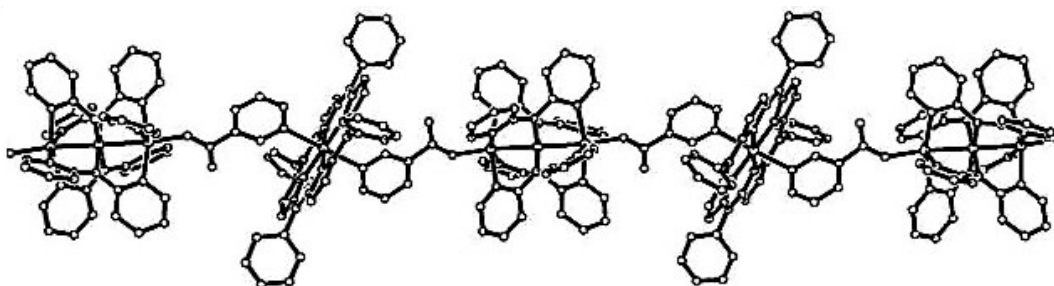


圖 20. $\{[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(3\text{-PyCOO})_2][\text{MnTPP}]\}_n(\text{ClO}_4)$ 之單晶繞射結構圖

還有以氫鍵組合及以金屬串為 building blocks 的結果亦發表於 *Inorg. Chem. Commun.* 2003，參閱附件五。

附件：

- 一. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4287-4298 (2002)
- 二. *Inorg. Chem.* **41**, 4096-4098 (2002)
- 三. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2670-2677 (2002)
- 四. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1465-1471 (2003)
- 五. *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 1-4 (2003)